HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design and Synthesis of Multicyclic Poly(dimethylsiloxane) to Study Their Properties in Melt State and Cross-Linked Network [an abstract of entire text]
Author(s)	江部, 陽
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16378号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98947
Type	doctoral thesis
File Information	EBE_Minami_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　　氏名　江部　陽

学 位 論 文 題 名

Design and Synthesis of Multicyclic Poly(dimethylsiloxane)

to Study Their Properties in Melt State and Cross-Linked Network

（溶融状態および架橋ネットワーク中における

物性研究のための多環状ポリジメチルシロキサンの設計と合成）

分子内に末端を持たない環状高分子は、高分子トポロジーに由来した低い粘度や高い密度などの興味深い性質が報告されており、様々な学術研究が進められてきた。また、環状高分子同士がつながったカテナンや環状成分と線状成分からなるロタキサンなどは、バルク材料の弾性率や伸張性を向上することも知られており、産業応用も展開されている。このような背景から、環状高分子を用いた材料特性の向上に高い注目が集まっている。中でも、単一分子内に複数の環構造を有する多環状高分子は、高分子量かつ複雑なトポロジーを有しており、分子パラメータの相乗効果から生じる物性や機能が期待できる。しかし、多環状高分子の合成は一般に非常に煩雑かつ多段階を要することから、材料創製に必要なグラムスケールでの合成はほとんど達成されていない。ゆえに、構造と物性の相関に関する研究は極めて少なく、多環状構造を活かした高分子材料へのアプローチは未踏である。近年、佐藤らは環化重合に基づく多環状高分子の簡便かつ精密な合成法を確立した。そこで本学位論文では、ゴム材料として広く利用されているポリジメチルシロキサン（PDMS）からなる多環状高分子の構造と物性の相関解明を目的とした。具体的には、環数、環サイズの異なる種々の多環状 PDMS を合成し、溶融状態および架橋ネットワーク中における材料特性への影響を評価した。

本学位論文は全五章から構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、溶融状態における動的粘弾性測定により、多環状 PDMS の構造と機械的物性の関係を調査した。まず、Grubbs 第三世代触媒（G3）を触媒に用い、両末端ノルボルネニル化線状 PDMS（前駆体）を環化重合することにより環数（以下、環状ユニット数）や環サイズ（以下、環状ユニット分子量）の異なる種々の多環状 PDMS を合成した。得られた多環状 PDMS の多くは線状 PDMS と同様に常温で液状であったが、一定以上の高分子量の環状ユニット分子量を有する一部の多環状 PDMS は流動性を失った粘弾性固体の様相を呈した。これらの粘弾性固体は有機溶媒に可溶であったことから、化学架橋していないことが確認された。この興味深い現象をより詳細に

調査するため、動的粘弾性測定を行った。その結果、環状ユニットの重量平均分子量が 44,000 以下の場合は粘弾性液体状の応答であり、低角周波数の領域で典型的な終端緩和挙動を示した。一方、分子量が 59,000 以上の場合は実験可能な時間スケールでは貯蔵弾性率が損失弾性率よりも常に優位であり、常に粘弾性固体としての振る舞いを示した。また、得られた粘弾性プロットは周波数依存性のべき乗則に従う臨界ゲルに近い粘弾性挙動を示した。さらに、環状ユニットの重量平均分子量を 59,000 で固定し、環状ユニット数を平均 2 から 26 まで変化させた多環状 PDMS を比較した結果、環状ユニットが平均 4 以上になると臨界ゲルに近い粘弾性挙動を示すことが判明した。この特異的な粘弾性挙動は 300 ℃ から−60 ℃ 程度まで有効であり、高分子量の線状 PDMS よりも熱的に安定であることから広い温度範囲でゴム材料への応用可能性を示した。本研究で明らかにした粘弾性挙動は分子間で環状ユニット同士が絡み合うことにより発現したと考えられる。以上より、高分子量の環状ユニットが単一分子内に複数存在することで特異的な粘弾性挙動が発現することを見出した。この知見は、未架橋かつ有機溶媒に可溶な新たなタイプのシリコーン系粘弾性固体材料としての可能性を示すものである。

第三章では、架橋ネットワーク中における多環状高分子のロタキサン形成法確立を目指した。既存のロタキサン構築は分子間の引力的な相互作用が必須であるが、環状高分子は線状高分子との自発的な貫通現象によってロタキサンを形成すると期待される。そこで、多環状高分子の存在下で化学架橋ネットワークを合成することで高分子成分のみからなるロタキサン（以下、マクロロタキサン）の合成を試みた。具体的には、有機溶媒中で両末端シラノール型線状 PDMS に対して多環状 PDMS を 10 wt%混合し、この状態で線状 PDMS 末端の化学架橋を行うことで架橋 PDMS を得た。得られた架橋 PDMS を有機溶媒で洗浄することにより、ネットワーク中に取り込まれなかった多環状 PDMS の除去と定量を行った。その結果、多環状 PDMS は架橋 PDMS 中に概ね 80%以上の高効率で捕捉されており、ロタキサンを形成していることが判明した。続いて、多環状 PDMS の代わりに単環状 PDMS を用いて同様の実験を行った結果、ロタキサン形成効率（トラップ率）は多環状 PDMS に劣ることが判明した。蛍光標識分子を修飾した多環状 PDMS を混合した架橋 PDMS の紫外光下での観察からもロタキサン形成と多環状構造によるトラップ率の増加が確認された。また、様々な構造の多環状 PDMS のトラップ率を算出した結果、環状ユニット数および環状ユニット分子量の増加に伴うトラップ率の向上が見られ、混合した多環状 PDMS が定量的にロタキサン形成する条件を見出した。以上より、環状ユニット数および環状ユニット分子量とロタキサン形成能の相関を明らかにし、定量的なマクロロタキサンの合成法を確立した。

第四章では、マクロロタキサン構造に基づく架橋 PDMS の機械的物性強化を目指した。マクロロタキサンを架橋点とする高分子材料は変形時に架橋点が移動できるため、架橋ネットワーク単体よりも高い応力分散性能を有することが期待できる。本章ではマクロロタキサンの引張物性とダンピング物性を評価した。まず、環状ユニットの数平均分子量が 40,000 程度の多環状 PDMS を 5 wt%添加した状態で数平均分子量が 2,000, 13,000, および 80,000 の両末端シラノール型線状 PDMS の化学架橋を行い、マクロロタキサン含有架橋 PDMS を合成した。多環状 PDMS 無添加の架橋 PDMS と引張物性を比較した結果、いずれの場合も多環状 PDMS の添加に伴って応力が減少する傾向が観察された。興味深いことに、架橋点間分子量が 13,000 の架橋 PDMS を用いた場合のみ、無添加の場合と比較して破壊靭性が約 2 倍向上した。このことから、環状ユニット分子量と架橋網目のループ分子量（線状 PDMS の数平均分子量の 4 倍）が同程度である場合に破壊靭性の向上に寄与することが示唆された。また、様々な環状ユニット数の多環状 PDMS を用いて引張物性を評価した結果、環状ユニット数が 5 程度のときに最も破壊靭性が向上することを見出し、引張物性を改善する最適な多環状構造を見出すことに成功した。次に、多環状 PDMS が取り込まれた架橋 PDMS のダンピング性能評価を行った。一般的に、樹脂や架橋ネットワークに線状高分子を添加すると振動減衰効果が期待される。しかし、線状高分子の添加剤は時間の経過に伴い材料本体から添加剤がにじみ出るブリードアウトが課題であった。一方、マクロロタキサンとして多環状 PDMS を取り込んだ場合にはブリー

ドアウトが起こらないと期待される。ダンピング性能の評価には、引張物性の改善に最適であった多環状 PDMS（環状ユニットの数平均分子量 =40,000 程度、環状ユニット数 =5 程度）を 60 wt%混合した架橋 PDMS を用いた。得られた架橋 PDMS の動的粘弾性測定を行った結果、多環状 PDMS を含有する架橋 PDMS は線状 PDMS を含有する架橋 PDMS と同等のエネルギー分散性を有していることが判明した。この結果から、マクロロタキサンを応用することにより、ダンピング材料の課題であったブリードアウトの解決が期待される。以上より、多環状 PDMS と架橋ネットワークからなるマクロロタキサンを応用することで、ネットワーク材料の物性改善に成功した。

第五章では、本論文において確立した多環状PDMSの溶融状態および架橋ネットワーク中における物性研究について総括するとともに、今後の展望について記した。