

直鎖状から環状への高分子形状の組換えによるポリジメチルシロキサン流動性の顕著な変化にナノ構造が及ぼす効果の小角 X 線散乱法による解析 Small-angle X-ray scattering analysis for linear and corresponding cyclic poly(dimethyl siloxane)s with dramatically different physical properties

本多智^{1*}, 岡美奈実¹

¹ 東京大学, 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

Satoshi HONDA^{1*}, Minami OKA, and Taro TOYOTA¹

¹The University of Tokyo, 3-8-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8902, Japan

1 はじめに

近年、光刺激による物質の粘弾性制御を目指した研究が急速に進展している^[1]。物質全体に伝わりやすい熱刺激に対し、光刺激には局所的に作用させられる特徴があることから、次世代の成形加工技術や接粘着技術を切り拓くと期待されている。それに対して我々は、無溶媒下での分子鎖の切断・再生に基づく粘弾性制御を構想し、ヘキサアリールビイミダゾール (HABI)^[2]の光反応に着目した(図 1a)。HABI に紫外光 (UV) を照射すると結合が開裂して一対のトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) となり、照射をやめると TPIR 同士が再結合して HABI に戻る。HABI の開裂に伴って流動性のない網目状高分子が切断されて流動的な分岐高分子を生成すれば、光粘弾性制御を達成できると期待した。

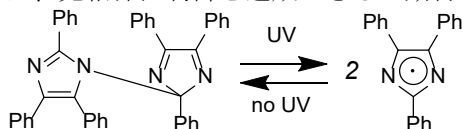


図 1. HABI の光反応

実際に我々は 2,4,5-triphenylimidazole (ロフィン) を末端にもつ星型ポリジメチルシロキサン (PDMS) を前駆体に、分子鎖中に HABI を持つ網目状 PDMS を合成した。また、この網目状 PDMS に UV を照射すると、流動化・非流動化を繰り返すことが出来た^[3]。しかし、分子鎖の切断・再生という官能基レベルでの変化とナノスケールでの構造の変化とを連関させて現象を理解することが、合理的に分子を設計するための課題となっていた。そこで本研究では、最も単純化されたモデルとなる一本の高分子鎖の官能基の違いが粘弾性に及ぼす効果を明らかにすることを目的に、分子鎖中に HABI を持つ環状 PDMS (C_{mix}) とその前駆体に対する放射光小角 X 線散乱 (SAXS) 分析を実施した。

2 実験

分子鎖中に HABI を持つ C_{mix} ($M_n = 41800$) は、対応する末端ロフィン型直鎖状 PDMS (L) ($M_n = 3400$, $D = 1.28$) を前駆体とする酸化反応により合成された。 L と C_{mix} の SAXS による分析は BL-10C に

おいて実施された (波長: 1.0 Å, カメラ長: 1.0 m, 検出器: PILATUS3 2M)。

3 結果および考察

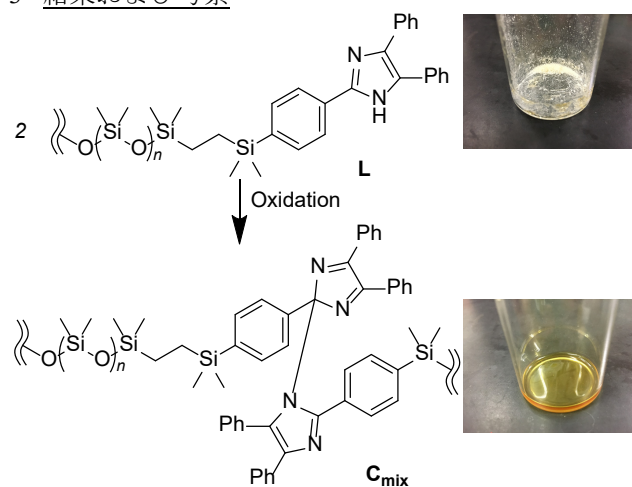


図 2. L および C_{mix} の分子構造と外観の写真

L と C_{mix} には水素原子二つ分に相当する組成上の違いしかなく (図 2 左)、 C_{mix} の分子量は L よりも大きかった。それにもかかわらず、合成された L は固体であったのに対し、 C_{mix} は液体であった (図 2 右)。また、粘弾性試験を実施したところ、光照射時・非照射時の違いに関わらず C_{mix} の損失弾性率が貯蔵弾性率を上回った。我々は、これらの差異がロフィン間に働く水素結合によるものと考え、赤外吸収スペクトル分析および走査型示差熱分析を実施した。その結果、 L にのみ水素結合が存在することが示唆された。これらの事前検討をもとに、 L および C_{mix} の SAXS による分析を試みたところ、 L には末端基の集合によると考えられる散乱 ($q^* = 1.01$) が出現し、既報と対応した (図 3、青線)^[4,5]。それに対して C_{mix} には、一般にブロック共重合体の無秩序状態における濃度ゆらぎに起因して出現する相関空隙に対応するような散乱が出現した (図 3、赤線)。^[6] これらのことから、ロフィンから HABI への変換に伴って水素結合を駆動に形成するナノ構造が消失

したことが、**L** と **C_{mix}** の顕著な粘弾性の差異に繋がったと考えられる。

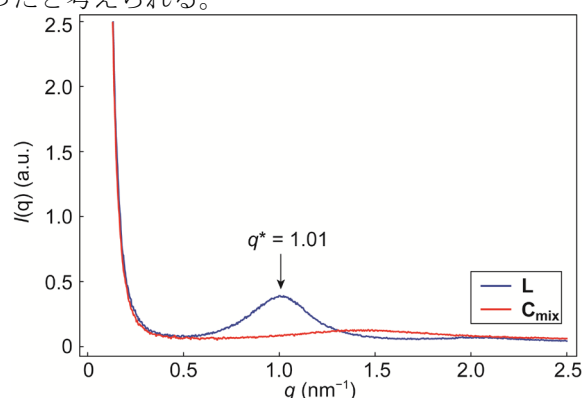


図 3. **L** および **C_{mix}** の SAXS プロファイルおよび **L** 内部における分子鎖の集合状態のイメージ図

4 まとめ

L から **C_{mix}** への変換に伴う組成上の変化は、**L** の鎖末端にあるロフィンに由来する二つの水素原子の消失分に過ぎない。しかし、このことによって水素結合が働かなくなると末端基の集合に伴うナノ構造の形成が阻害され、結果として環状 PDMS が流動性を示すようになることがわかった。

謝辞

研究の遂行にあたり、実験条件の検討から分析・解析に至るまで御協力頂いた高木秀彰博士 (KEK-PF) に心より御礼申し上げます。また、PF スタッフによる日頃からの御助力にも感謝致します。本研究は、JSPS 科研費 (18H04479、18K14071、および 16K14074)、東京大学卓越研究員プログラム、および東京大学 GAP ファンドプログラムの助成を受けて行われました。

参考文献

- [1] H. Zhou, C. Xue, P. Weis, Y. Suzuki, S. Huang, K. Koynov, G.K. Auernhammer, R. Berger, H.-J. Butt, S. Wu, *Nat Chem* **9**, 145 (2017).
- [2] T. Hayashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **33**, 565 (1960).
- [3] S. Honda, T. Toyota, *Nat. Commun.* **8**, 502 (2017).
- [4] T. Yan, K. Schröter, F. Herbst, W.H. Binder, T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules* **50**, 2973 (2017).
- [5] J. Cortese, C. Soulié-Ziakovic, M. Cloitre, S. Tencé-Girault, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19672 (2011).

成果

論文

1. S. Honda, M. Oka, H. Takagi, T. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 144 (2019).

特許出願

2. 本多智、豊田太郎、特願 2018-95708、2018 年 5 月 17 日国内出願 (PCT/JP2019/18895、2019 年 5 月 13 日国際出願)

新聞掲載

3. 日本経済新聞、「東大と高エネ研、高分子形状をリセットする「T・レックス」により液体状態のまま流動性が変わるシリコーン材料を開発」、2018 年 11 月 30 日

*c-honda@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp