

高分子鎖結合様式の組換えに基づく動的ソフトマテリアルの構造解析 Structural Analyses of Dynamic Soft Materials with Transformable Bonding Modes of Polymer Chains

本多 智^a, 岡 美奈実^a, 豊田 太郎^a, 高木 秀彰^b, 宮澤 知孝^c, 小池 淳一郎^d
Satoshi Honda^a, Minami Oka^a, Taro Toyota^a, Hideaki Takagi^b, Tomotaka Miyazawa^c, Jun-ichiro Koike^d

^a東京大学, ^b高エネルギー加速器研究機構, ^c東京工業大学, ^dDIC 株式会社
^aUniv. of Tokyo, ^bKEK-PF, ^cTokyo Tech, ^dDIC Inc.

本実施課題は、光刺激によって切断・再生可能な結合を連鎖に含む網目状ポリジメチルシロキサン (PDMS) およびそのゲルの内部構造の解明と光刺激に伴う網目の切断・再生過程を観察することを目的とし、小角 X 線散乱 (SAXS) 法および同手法による時分割分析をそれぞれ実施した。その結果、網目状 PDMS のゲル試料は、膨潤溶媒の種類によって網目に由来する明確な散乱を示した。また、光照射に伴って網目に由来する散乱が消失する過程を分析することが出来た。

キーワード: エラストマー、ゲル、SAXS、時間分解測定、構造形成・崩壊、外部刺激応答性評価

背景と研究目的

シリコン材料は、炭素骨格からなる高分子には代替不可能な材料として認知されている。シリコン材料の重要な用途に粘接着剤がある。シリコン製粘接着剤は、耐熱性、耐寒性、および耐候性などの安定性、絶縁性、並びに粘着性に優れることから、エレクトロニクス、自動車、建築、およびヘルスケア分野における異種材料・部品の接合に利用されてきた。従来、接合された複数の部品は使用後には分離されることなく廃棄されてきたが、持続可能な循環型社会の実現に向け、使用後の容易な分離を可能とする解体性接着剤の開発が求められている。既存の解体性粘接着剤の多くは、熱刺激を与えることによって分離を可能とするものである。ところが、熱刺激は周囲に伝わるため局所的に及ぼすことが難しい。また、熱膨張・変形によって再利用できなくなる材料には本質的に熱刺激が適さない。こうした背景から、強い接合強度を持つ一方で光や電気など局所的に作用させられる外部刺激で分離可能となる革新的接合・分離技術を開発することは急務となっている。

一方、自然界に目を向けると興味深い生物の存在に気付く。ある種のナマコは海水から取り出されて力学的刺激を受けると流動化し、海水に戻すとまた非流動化する。最近、この変形・駆動は、コラーゲン繊維が二官能性または単官能性タンパク質と相互作用して架橋・解架橋されることによると説明された[1]。このことに着想を得て著者らは、網目状高分子の分子鎖を可逆的に切断・再生する方策に立脚して等温・無溶媒下で光刺激のみによって流動・非流動する網目状ポリジメチルシロキサン (PDMS) を創製した(図 1)[2]。流動状態の変化は粘着・接着性に深く関わることから、シリコン材料への流動・非流動機能の実装によってこれまで困難であった解体性粘接着剤の開発が可能になるだろう。しかし、この流動・非流動現象をナノスケールで詳細に理解して更なる分子設計にまでフィードバックする

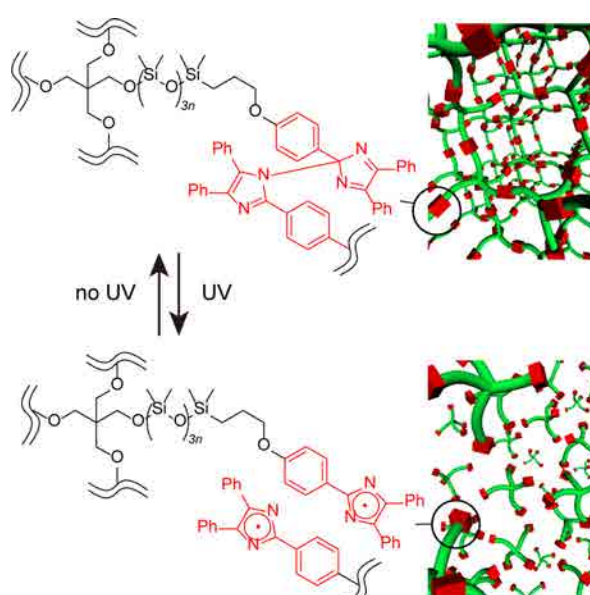


図 1. これまでに報告した光応答性網目状 PDMS の構造と UV 照射による結合の切断・再生。

ことが実用化可能な素材開発に向けた課題となっていた。

そこで本研究では、我々が開発した光刺激によって切断・再生する光応答性網目状 PDMS を小角 X 線散乱(SAXS)法によって分析し、溶媒の有無、溶媒混合比の変化、および光刺激の有無が網目構造に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。

実験

測定試料は、光応答性網目状 PDMS のエラストマー試料と、これを種々の有機溶媒と混合して膨潤したゲル試料とした。ゲル試料における光応答性網目状 PDMS の重量分率を、5、10、20、50wt%の4種類とし、測定直前に作製した。

測定条件は、入射 X 線波長を 0.689 Å、カメラ長を 3 m とし、検出器には PILATUS 2M を用いて自動試料交換ロボット(Hummingbird)を利用した自動分析を実施した。溶媒の蒸発による濃度変化を避ける目的から、測定試料の形態については2種を検討した。一方は、片面にカプトンフィルム、もう片面にはカバーガラスを貼り、直径 1 cm のワッシャー内部に封入した試料形態とした。もう一方は、X 線分析用石英製キャピラリーに詰め、開口部を樹脂で固めて封入した試料形態とした。ワッシャー試料およびキャピラリー試料のいずれもスライドマウントにテープで固定して測定した。

サンプルへの光照射には小型光学照射装置(浜松製 ホトニクス製 LC8 L9588)を用いた。湾曲可能な専用ライトガイド(光ファイバー:長さ 1 m、浜松ホトニクス製 A10014)を利用して試料斜め方向から UV を照射するようにライトガイド位置を固定した(図 2a)。UV 照射下/非照射下における網目構造の変化を *in-situ* 時分割測定によって追跡した(図 2b)。

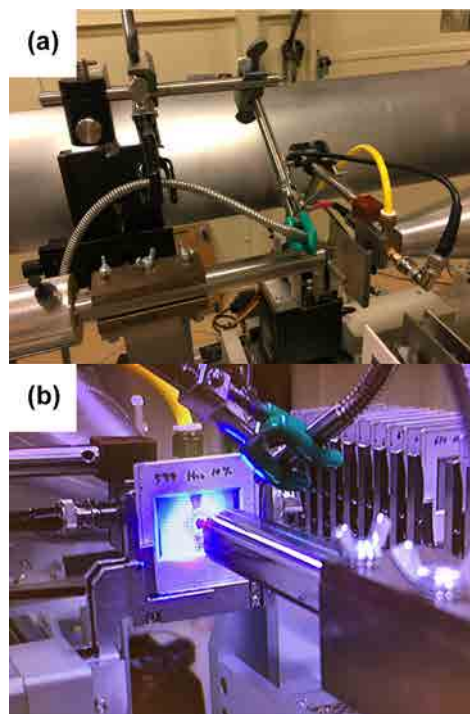


図 2. (a)真空バスと固定された光照射装置の位置関係および(b)光照射下での SAXS 測定の装置系の写真

結果および考察

まず、光応答性網目状 PDMS のエラストマー試料の SAXS 測定を実施し、網目に由来する明確な散乱が現れないことを確認した。網目を構成する PDMS そのものがマトリクスでもあることから、散乱のコントラストを得ることが出来なかったことによると考えられる。

続いて、光応答性網目状 PDMS を各種溶媒で膨潤させることによって得られたゲル試料の SAXS 測定を実施した。その結果、網目に由来する散乱を与えるものとそうでないものをスクリーニングすることが出来た。また、濃度の変化に伴うプロファイルの差異も明確に観測することが出来た。典型的な測定結果を一例示す。例えば、THF を膨潤溶媒とするゲル試料は、いずれの濃度にお

いても SAXS プロファイルに明確な散乱は現れず、濃度の変化による散乱の変化も見られなかった(図 3a)。一方で、ヘキサンを膨潤溶媒とするゲル試料には $\log q = -1-0.5$ に幅広な散乱が現れ、濃度の低下に伴っ

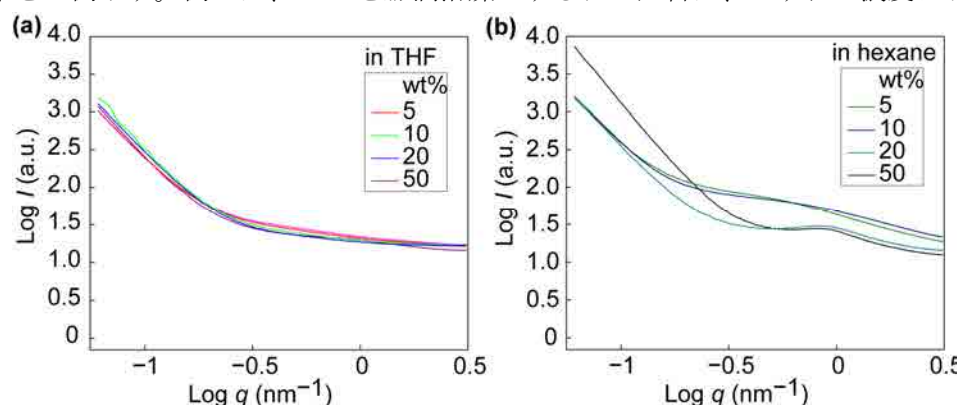


図 3. (a) THF および(b)ヘキサンを膨潤溶媒とする光応答性網目状 PDMS 由来ゲル試料の SAXS プロファイル

て散乱強度は増大した(図 3b)。この散乱は網目を持つゲル試料に典型的にみられるものと対応し、多数のゲル試料のスクリーニングを通じて光応答性網目状 PDMS にも確かに網目構造が存在することが分かった。一方、同じゲル試料であっても、時間の経過に伴って網目由来の散乱は徐々に減少した。このことから、分子鎖中の光応答性基に由来する共有結合が、遅いタイムスケールでは組換わっていることが示唆される。

さらに、ヘキサンにより膨潤した光応答性網目状 PDMS 試料(10wt%)に UV を照射したところ、網目に由来する散乱は 60 秒以内に消失した。また、この応答時間は UV 照射に伴って物質全体が流動する時間と対応した。したがって、光刺激による網目の切断も SAXS によって観測することが出来た。

今後の課題

溶媒を含むゲル試料は、予想以上に保存安定性が低く、事前に予定していた全ての試料を同一条件で測定することは出来なかった。光照射によって網目に由来する散乱が消失することは分かったものの、膨潤直後の試料を毎回作製して光照射実験を行うなど統一的な条件で作製された試料のデータを取得することが今後の課題となっている。

参考文献

- [1] Y. Takehana, et al., *PLOS ONE* **9**, e85644 (2014).
- [2] S. Honda, T. Toyota, *Nat. Commun.* **8**, 502 (2017).