

光刺激で遠隔的に剥離・解体可能なシリコンエラストマーの合成と構造解析

岡美奈実¹, 本多智¹

¹ 東京大学大学院総合文化研究科

Synthesis and structural characterization of photocleavable regenerative silicone elastomers

Minami OKA¹, Satoshi HONDA¹

¹Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

Abstract

光解体・再生式網目状物質 (PRN) は, 解体性粘接着剤やリサイクル可能なエラストマー材料への応用が期待されている。本研究では, 網目状ポリジメチルシロキサン (PDMS) 由来の PRN を開発し, 溶媒を必要とせず市販のレーザーポインターで遠隔的に剥離可能な光解体性粘着剤として応用することに成功した。また, ナノスケールにおける PRN 内部構造の均一性を放射光小角散乱 (SAXS) 法によって明らかにすることができたので紹介する。

1. はじめに

共有結合で連結された三次元網目構造を持つ高分子すなわち網目状高分子は, 粘接着剤, タイヤなどのエラストマー (ゴム), さらに 3D プリンティング材料に至るまで, 様々な場面で日常生活に利用されている [1]。網目状高分子は, ひとたび生成すると不溶・不融な性質ゆえに物性を制御することが困難になることから, 解体・再利用可能な素材・システムを開発することが持続可能な社会を創る観点から切望されてきた [2-3]。これまで, 網目状高分子を解体・再利用する様々な方法論が提案されてきた [3]。その多くは熱を外部刺激として利用するもので, 熱刺激には材料全体に及ぼして性質を変化させることができる利点がある。しかし, 熱刺激は周囲に伝播するため, 一般に局所的に作用させることは難しい。それに対して, 光刺激には任意の場所やタイミングで材料の特性を変化させることができる時間的および空間的局所性があるため, 必要なタイミングで狙った場所の網目構造だけを制御できる新たな解体・再利用法に繋がる可能性がある。そこで本研究では, 光刺激に応答して解離・再結合可能な共有結合を含む光応答性分子に着目し, 主鎖を自在に切断・再生できる光解体・再生式網目状物質 (PRN) の創製を目指した。また, 粘接着剤やゴム材料として広く応用されてきたポリシロキサン (PDMS) を基本骨格とする PRN を開発し, PRN の光解体性粘接着剤としての応用可能性を明らかにすることを目的とした。

これらの目的を達成するために, 第一に, PRN の前駆体となる星型 PDMS の精密合成に取り組んだ。より均一な網目はより優れた力学物性を示すことで知られることから, 網目状 PDMS の前駆体となる星型 PDMS の分子量・分子量分布および分岐数を制御することは, 優れた光応答

性を示す PRN 創製の鍵になるだろう。第二に, PRN 内部における網目の形成および光応答性部位と PDMS の相溶状態を放射光 X 線小角散乱 (SAXS) 法によって明らかにする分析に取り組んだ。PRN 内部の高分子鎖や末端基の集合状態は, 光刺激によって切断された分子鎖の運動性を左右し, 相溶性の高い組合せであるほど光刺激を与えた際には大胆な力学物性の変化を示すだろう。本報では, 最近著者らが報告したこれらの取り組み [4] の詳細, 開発した PRN の光解体性粘着剤への応用について紹介する。

2. PRN の合成と光応答性評価

著者らはこれまで, 光応答性ヘキサアリアルビイミダゾール (HABI) によって主鎖が連結された PDMS を合成してきた [5-6]。HABI は光照射により一対のトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) を生成し, 生成した TPIR は暗所で再び HABI に戻る (Fig. 1a) [7]。TPIR は空気中でも安定であることから, この光反応は空気中で PRN の力学物性および解体・リサイクル性を制御するための仕掛けとして魅力的である。著者らは過去に, 最も単純な四官能性アルコールのペンタエリスリトールを開始剤とするヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3) の開環重合 (ROP) により星型 PDMS を合成した [5]。ところが, ペンタエリスリトールと D3 の重合溶媒への溶解性は大きく異なるため, 重合を制御することが困難だった。また, 開始点由来のアルコールはシリルエーテルに変換されて PDMS に組み込まれることになるが, 加水分解を受けやすいシリルエーテルの存在が保存安定性を低下させる原因となっていた (Fig. 1b, top)。それに対して本研究では, 尿素アニオンを触媒として [8], シラノールを開始剤とする D3 の ROP を実施した。この設計によれば開始点由来のシラノールはシ

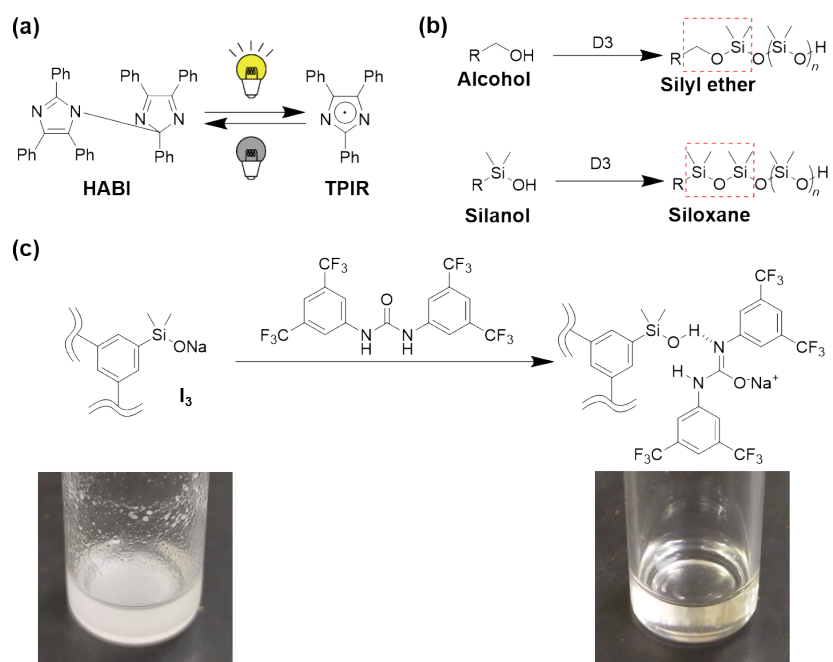


Figure 1 (a) Photochemistry of HABI. (b) ROP of D3 initiated from either alcohol (top) or silanol (bottom). (c) Addition of U(4CF₃) to the silanolate form of I₃ and the corresponding photographs of the mixtures.

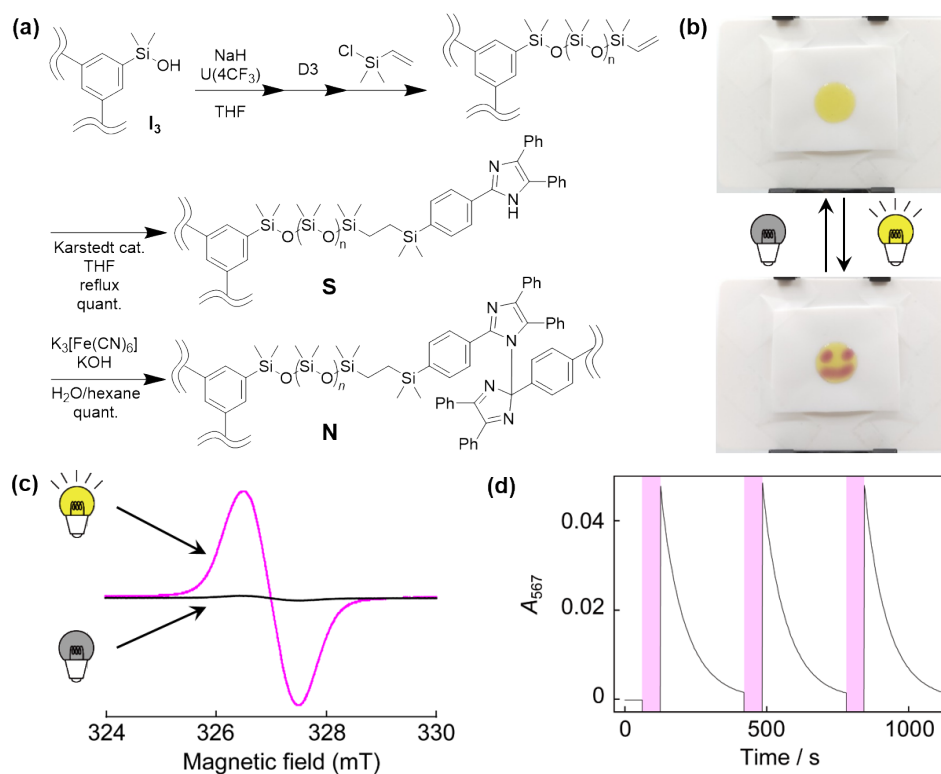


Figure 2 (a) Synthetic route for network PDMS having HABIs in the chains (N). (b) Photographs of a film prepared from N on a PTFE sheet without (top) and with (bottom) photoirradiation ($\lambda \sim 410$ nm). (c) ESR spectra of N before (black curve) and after (pink curve) photoirradiation ($\lambda \sim 410$ nm). (d) Time-course plots of A_{567} upon ON-OFF cycles of photoirradiation ($\lambda \sim 365$ nm). The sample was irradiated during pink-shaded time ranges.

ロキサンに変換されるため、保存安定性の問題を解消できる (Fig. 1b, bottom)。また尿素アニオンは、ベンゼン環上の置換基により溶媒への溶解性が変化することから、反応混合物の溶解性の問題を克服できると期待した。実際に

種々の置換基を持つ尿素誘導体の三官能性シラノラート (I₃) に対する可溶化能を調べたところ、置換基を4つ導入した尿素アニオン U(4CF₃) がシラノラートに対する高い可溶化能を持つことを見いだした (Fig. 1c)。

そこで次に、 $U(4CF_3)$ 存在下、 I_3 を開始剤とする D3 の ROP を試みた。その結果、ROP は均一系で進行し、分子量 ($MW = 10000$) および分子量分布 ($D = 1.05$) の制御された星型 PDMS を与えた (Fig. 2a, top)。また、末端にトリフェニルイミダゾール (TPI) を導入して網目状 PDMS の前駆体となる星型 PDMS (S) を合成し、次いで TPI を HABI に変換することで網目状 PDMS (N) を得た (Fig. 2a, bottom)。得られた N は黄色透明なゴム状固体で (Fig. 2b, top)、レーザーポインター ($\lambda = 410$ nm) の光を照射すると照射された部分のみがピンク色に変化し (Fig. 2b, bottom)、光の照射をやめると元の黄色に戻った。光照射直後の試料に対して電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを測定したところ、照射前にはみられないラジカル種由来のシグナルが 327 mT に明確に出現した (Fig. 2c)。このシグナルは TPIR 由来のものとして一致しており [9]、光照射によって HABI 中のイミダゾール間の結合が解離して TPIR が生成したことが裏付けられた。また、HABI の解離と TPIR の再結合反応の速度を明らかにするために紫外可視 (UV-vis) 分光光度計を利用してタイムコース測定をおこなった。光照射の有無に伴う TPIR 由来 ($\lambda = 567$ nm) の吸収 (A_{567}) の変化を調べたところ、 A_{567} は光照射に伴って瞬時に増加し、光の照射をやめると 4 分程度でほぼ元の値に減少した (Fig. 2d)。また、光の照射を繰り返すと A_{567} も増減を繰り返したことから、この光反応が可逆的であることが示された (Fig. 2d)。

3. PRN が示す光粘弾性変化とその解体性粘着剤への応用

HABI の光反応に基づいて PRN 内部で分子鎖が切断・再生することが示されたため、次に光照射による力学物性の変化を粘弾性測定によって調べた。はじめに円形状

のフィルム試料 (Fig. 2b) をレオメータにセットし、貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') を調べたところ、 G' および G'' はそれぞれ 65 kPa および 10 kPa と測定された。 $G' > G''$ の関係はこの試料がゴム状固体であることと矛盾しない。光を照射すると HABI から TPIR が生成するとともに網目構造が切断されることから (Fig. 3a)、 G' が低下してより柔らかいゴム状固体に変化すると期待できるだろう。そこで続いて、光照射 ($\lambda = 365$ nm) に伴う粘弾性の変化を調べた。その結果、光照射後 1 分程度で G' が 25 kPa 程度にまで大幅に低下し、 G'' は 20 kPa 程度にまで上昇した (Fig. 3b, pink-shaded region)。古典ゴム論によれば弾性率と架橋密度には比例関係があることから、 G' の低下は架橋密度の低下、すなわち網目の切断を裏付ける結果である。それに対して、 G'' が光刺激を受けて上昇した理由の考察は難しいが、網目の切断に伴って高分子鎖が絡み合うことができるようになったことが理由の一つとして考えられる。その後、光の照射をやめると、4 分程度で G' および G'' ともにほぼ光照射前の値に戻った (Fig. 3b)。すなわち N は、光が照射されている間のみ分子鎖が切断されて弾性率が大幅に低下する PRN であることが実証された。また、この光粘弾性変化は可逆的であり何度も繰り返すことができることから (Fig. 3b)、優れた解体・再利用システムとしての応用可能性も示唆された。

本研究ではさらに、PRN の遠隔操作型光解体性粘着剤への応用可能性を検証した。PRN を介して接合された 2 枚のガラスを壁に固定し (Fig. 3c, left)、レーザーポインターで光 ($\lambda = 410$ nm) を照射した。その結果、PRN は速やかに応答して 2 枚のガラスは剥離した (Fig. 3c, right)。この検証により、光刺激によって自在に力学物性を制御し、さらに解体・再利用可能な粘接着剤として応用可能

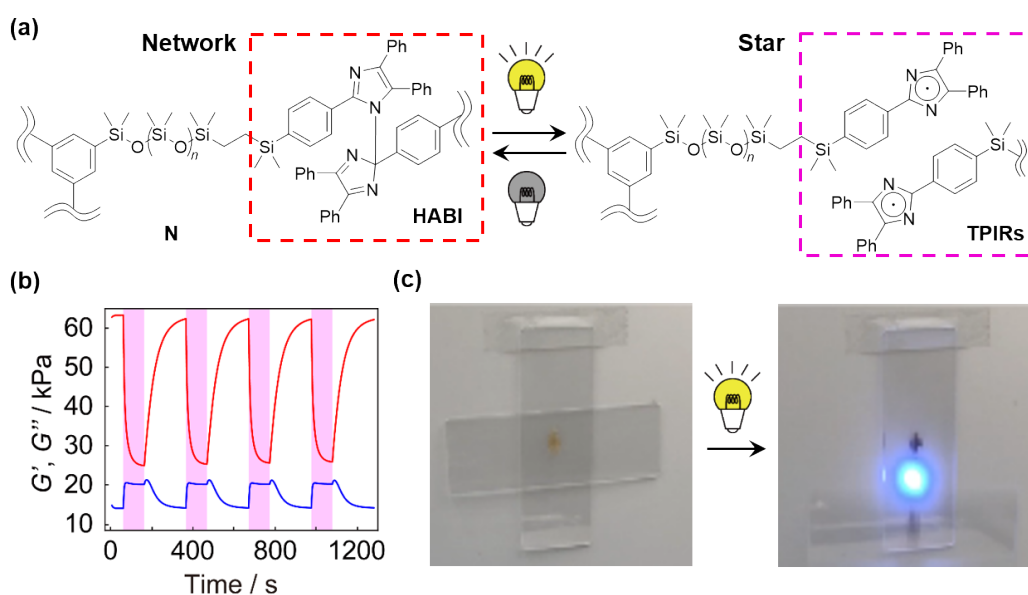


Figure 3 (a) Change in the chemical structure during network cleavage and reformation reactions upon photoirradiation. (b) Time-course plots of G' and G'' upon ON-OFF cycles of photoirradiation ($\lambda \sim 365$ nm) to N. The sample was irradiated during pink-shaded time ranges. (c) Photographs of glass slides attached on a wall with N as an adhesive before (left) and during (right) photoirradiation ($\lambda \sim 410$ nm).

な PRN を開発する、という当初の研究目標は達成された。これらの一連の過程において溶媒を必要としない点は特筆すべきであろう。

4. PRN の放射光 SAXS 分析

さて、ESR および UV-vis 分光法によって網目の切断と再生を可能にする HABI-TPIR 間の分子構造上の変化を分析することができた。また、光照射に伴う分子鎖の切断と再生に立脚したマクロな力学物性の変化を観測することができた。これらは分子スケールとマクロスケールの変化とみることができる。その一方でこれらの測定では、実はナノスケールの網目構造の存在そのものを観測することはできていない。また、一見相分離してもおかしくない PDMS と HABI が、PRN 中でどのように分布しているのか、すなわち相分離状態を分析することも PRN の特徴を明確にするために必須である。

そこでまず、**N** とその前駆体である **S** (Fig. 2a) を SAXS 法により分析し (BL-10C, KEK-PF)、散乱プロファイルと比較した。その結果、**S** の散乱プロファイルには、末端基の相分離に由来する散乱がみられた (Fig. 4a)。この散乱パターンは、過去の研究 [6] とも対応しており、TPI 末端がランダムな球状の凝集構造を形成していることを示す。しかし、**N** のプロファイルには、より高 q 領域において、末端基間の距離に対応する散乱、すなわち相関空孔由来の散乱が現れたのみであった (Fig. 4a)。したがって、HABI は PRN 中で相分離することなく PDMS と相溶して

いることが示唆される。**S** の場合には TPI 末端間の水素結合形成 [10-11] (Fig. 4b) を駆動力とする相分離を引き起こしやすいだろう。その一方で、HABI 形成には水素の消失を伴うため、相分離の駆動力となる水素結合が **N** 中からは失われていることになる。すなわち、この水素結合の消失が **N** のナノスケールにおける均一性を生み出し、光刺激で切断された分子鎖末端の PDMS 中での運動を可能にする一因になっていると考察できる。

一方、PRN 中で確かに網目構造が形成されていることを確認するために、**N** をヘキサンまたは酢酸エチルで膨潤させたゲル試料を作製した。これらのゲル試料に対する SAXS 測定を試みたところ (BL19B2, SPring-8)、PDMS と溶媒の散乱にコントラストがつき、ヘキサン (Fig. 4c) および酢酸エチル (Fig. 4d) のいずれの溶媒を用いた場合にも網目構造に由来するブロードな散乱を確認することができた。また、濃度が低下するほど散乱は明確になり、ゾル化せずにゲル状態を維持できる限界の濃度であった 5wt% で最も顕著な散乱プロファイルを得ることができた。これらのプロファイルに現れた散乱は末端基の凝集によるものとは明確に異なる一方で、既報の星型高分子網目由来のゲルの散乱プロファイルとは対応した [12]。

網目構造を形成するとともに主鎖と光応答性部位の相分離を避けることが良好な光粘弾性変化を示す物質を創出するための分子設計の鍵になるだろう。たとえ光に反応して主鎖が切断されても、主鎖と光応答性基が相分離する場合には、高分子主鎖の運動が抑制され大きな物性変化を引き

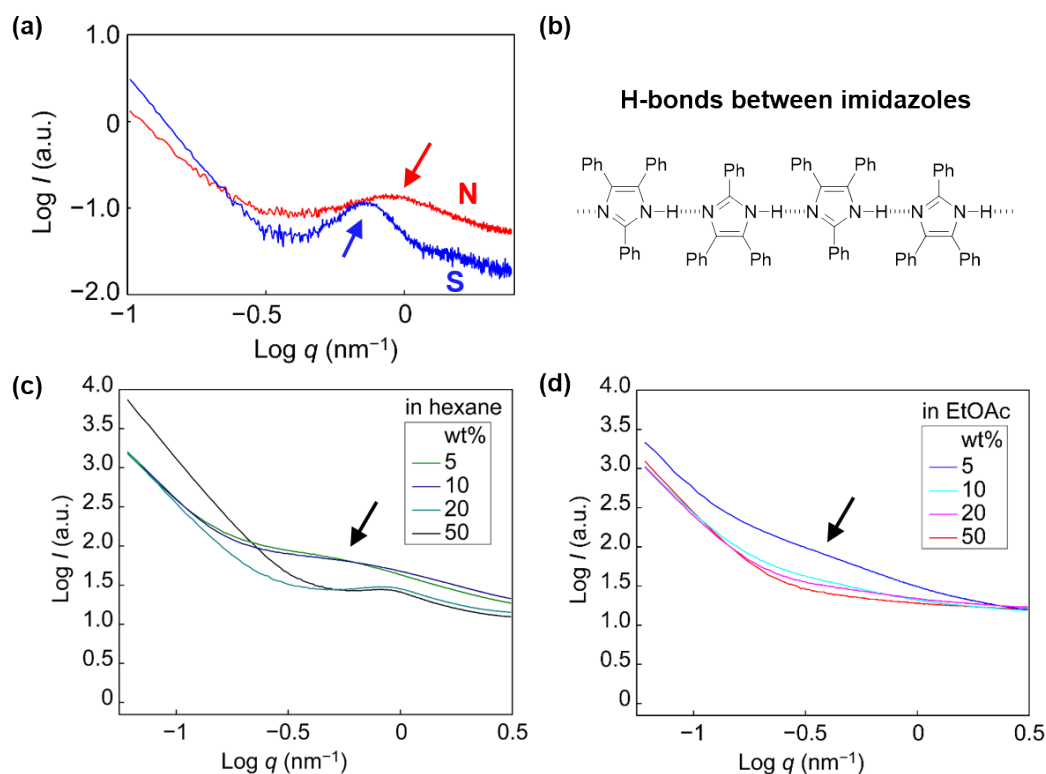


Figure 4 (a) SAXS profiles of **S** and **N** (BL-10C in KEK-PF). (b) Formation of H-bonds between imidazoles in TPIs. Concentration-dependent SAXS profiles of **N** swollen with (c) hexane and (d) EtOAc (BL19B2 in SPring-8).

出すことができないことが多い。したがって、網目構造の形成と相溶状態を明らかにすることは本研究の構造解析上の鍵であった。

5. おわりに

本報では、光刺激に応答して解離・再結合可能な共有結合を含む光応答性基を主鎖中に含む PRN を紹介した。この PRN に光刺激を与えると大きな粘弾性変化を示し、市販のレーザーポインターにも鋭敏に応答することから、遠隔的に剥離可能な光解体性粘着剤としての応用を期待できる。一方、高い光応答性を持つ分子であればどのような物質でも優れた PRN になりうるわけではなく、ナノスケールにおいて高分子鎖と光応答性基とが相分離しない分子設計の重要性が放射光 SAXS 分析を通じて明らかになった。今後、持続可能性の観点から環境に配慮した様々な解体性粘着剤の開発が切望されており、本報の PRN がその一翼と担うことを期待したい。また、こうした動的機能物質の研究分野において、物質内部の構造やその解体に伴う動的な変化を観測可能な放射光分析がますます活躍すると確信している。

謝辞

本研究は、高木秀彰助教（高エネルギー加速器研究機構）、宮澤知孝助教（東京工業大学）、および Robert M. Waymouth 教授（スタンフォード大学）との共同研究である。本研究の放射光分析は、KEK-PF の放射光共同利用実験（課題番号 2017G124 および 2019G538）および SPring-8 の一般利用課題（産業利用分野）（課題番号 2018A1746）のもとに実施された。また、本研究の一部は科学研究費補助金・新学術領域研究（研究領域提案型）「次世代物質探索のための離散幾何学」（18H04479）、科学研究費補助金（18K14071, 20K21218, および 21H01632）、公益財団法人花王芸術・科学財団、および公益財団法人 東電記念財団の助成を受けて実施された。

引用文献

- [1] Y. Gu, J. Zhao, J. A. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 5022 (2020).
- [2] M. Shirai, *Polym. J.* **46**, 859 (2014).
- [3] D. J. Fortman, J. P. Brutman, G. X. De Hoe, R. L. Snyder, W. R. Dichtel, M. A. Hillmyer, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6**, 11145 (2018).
- [4] M. Oka, H. Takagi, T. Miyazawa, R. M. Waymouth, S. Honda, *Adv. Sci.* **8**, 2101143 (2021).
- [5] S. Honda, T. Toyota, *Nat. Commun.* **8**, 502 (2017).
- [6] S. Honda, M. Oka, H. Takagi, T. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 144 (2019).
- [7] G. R. Coraor, L. A. Cescon, R. Dessauer, A. S. Deutsch, H. L. Jackson, A. MacLachlan, K. Marcali, E. M. Potrafke, R. E. Read, *J. Org. Chem.* **36**, 2267 (1971).
- [8] B. Lin, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 1645 (2017).
- [9] M. Oka, S. Honda, *React. Funct. Polym.* **158**, 104800 (2021).
- [10] Y. Morita, T. Murata, S. Yamada, M. Tadokoro, A. Ichimura, K. Nakasuji, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 2598 (2002).
- [11] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura, *Nat. Commun.* **3**, 1308 (2012).
- [12] S. Nakagawa, X. Li, H. Kamata, T. Sakai, E. P. Gilbert, M. Shibayama, *Macromolecules* **50**, 3388 (2017).

(原稿受付日：2022年3月18日)

著者紹介

岡美奈実 Minami OKA



東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 博士後期課程3年生
〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1
e-mail: oka-minami927@g.ecc.u-tokyo.ac.jp
略歴：2018年 東京理科大学応用化学科卒業，2020年 東京大学大学院総合文化研究科修士課程修了。2022年 日本学術

振興会特別研究員（DC2）。

最近の研究：リサイクル性と光着脱性を併せ持つ機能性高分子網目の創製

趣味：水泳（バタフライ専門）、スキー、書道（師範）、手芸（アクセサリー製作等）、おしゃべり

本多智 Satoshi HONDA



東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 助教
〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1
e-mail: c-honda@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

略歴：2013年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了，2013年–2015年 東京理科大学嘱託助教，2015年より現職。この間，2018年–2019年 スタンフォード大学化学科訪問研究員。2018年東京大学卓越研究員。2019年より PLOS ONE 誌（PLOS）編集委員，2021年より Communications Chemistry 誌（Springer Nature）編集委員。工学博士。

最近の研究：SF 映画に着想を得た動的機能物質の創製。工学×音楽の融合研究。

趣味：ジャズ（聴く方）とキックボクシング（やる方）。