

# 架橋高分子からにじみ出さない 多環状高分子を特長とする制振材料

北海道大学 大学院工学研究院

教授 佐藤 敏文

2023年12月8日

## 従来技術とその問題点

- シリコーンゴムやシリコーンレジンでは、機械特性、表面特性、制振性等を改質するため、架橋シリコーンゴムに潤滑性に富む線状や小さな環状のシリコーンオイルの添加が行われている。
- しかし、通常シリコーンオイルは樹脂材料から経時的に「ブリードアウト（にじみ出し）」してしまいうため、これを抑制しなければ機能を長期間維持することが出来ない。

## 新技術の特徴

- ポリジメチルシロキサン(PDMS)のリングが複数つながった「多環状PDMS」を用いた、シリコーン系添加剤
- 多環状PDMSはリングの数とリングの大きさを調節することが可能
- 添加した多環状PDMSは架橋PDMSからにじみ出さず、従来技術の問題点であった添加剤のブリードアウト抑制が可能

# 通常シリコーン系添加剤との比較

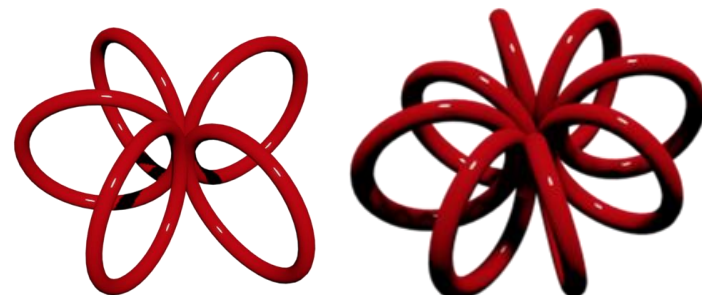


線状PDMS

樹脂材料の可塑剤として  
使用されている



(単環状PDMS)



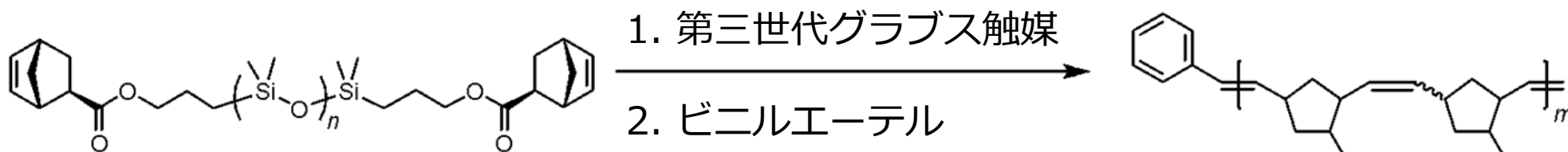
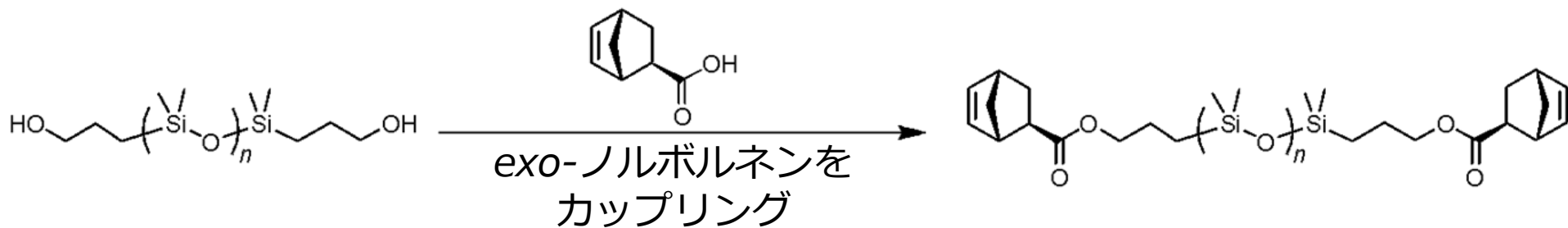
例) 5環状 例) 8環状

多環状PDMS  
~20環程度まで調節可能

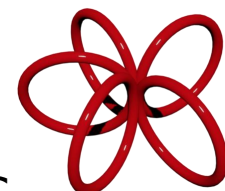
最大数十グラムスケールの  
合成まで可能

# 多環状PDMSの合成法

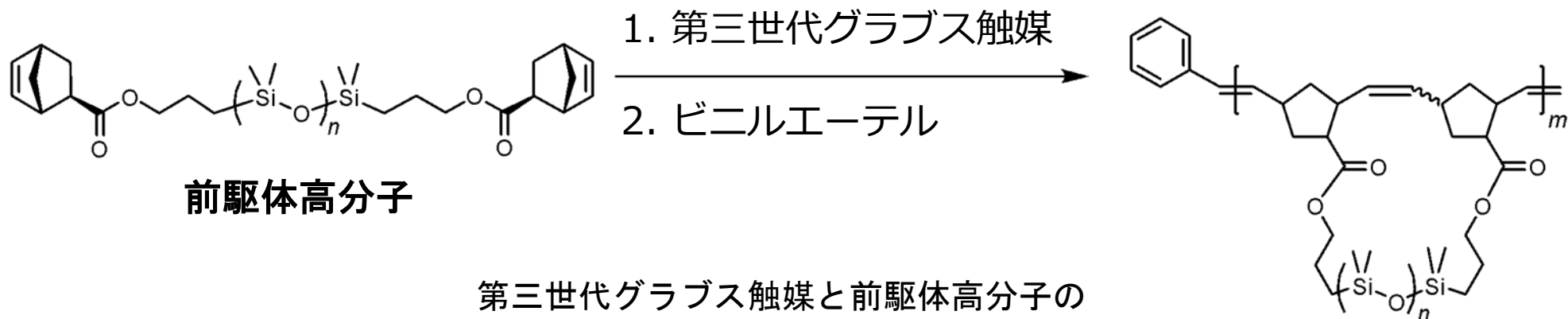
- 両末端にカルビノール基を有するPDMSから2ステップで合成可能



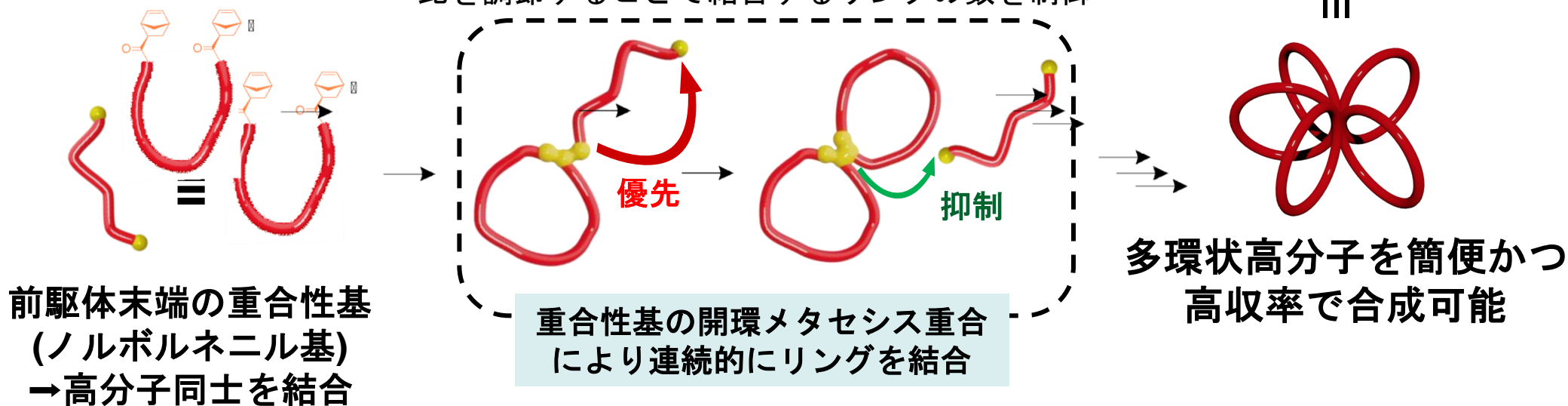
多環状PDMS  
(例: 5環状)



# 多環状PDMSの合成法



第三世代グラブス触媒と前駆体高分子の  
比を調節することで結合するリングの数を制御



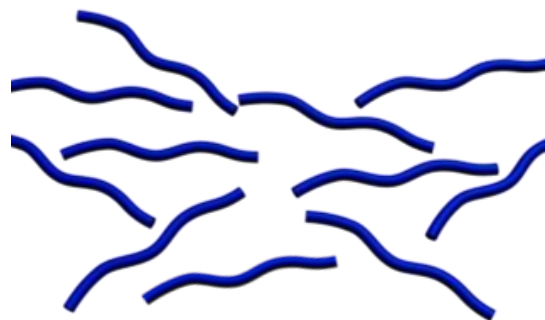
Ref. Satoh, T. *et al. Macromolecules* **2018**, *51*, 3855–3864.  
Satoh, T. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202304493.

# 多環状PDMSの合成法

リングの 数	リングの 分子量	(参考) 全体の分子量
8		34,000
9		38,000
12	4,000	51,000
25		108,000
<hr/>		
4		56,000
11	14,000	156,000
<hr/>		
6		145,000
10	26,000	245,000
<hr/>		
5	43,000	218,000

前駆体と触媒の比で  
リングの数を  
調節可能  
+  
前駆体の分子量で  
リングの大きさを  
調節可能

# 架橋PDMS中に多環状PDMSをトラップ



末端架橋型線状PDMS



多環状PDMS  
(対線状PDMS ~50重量%)



4官能性架橋剤  
(1.5倍程の過剰量)

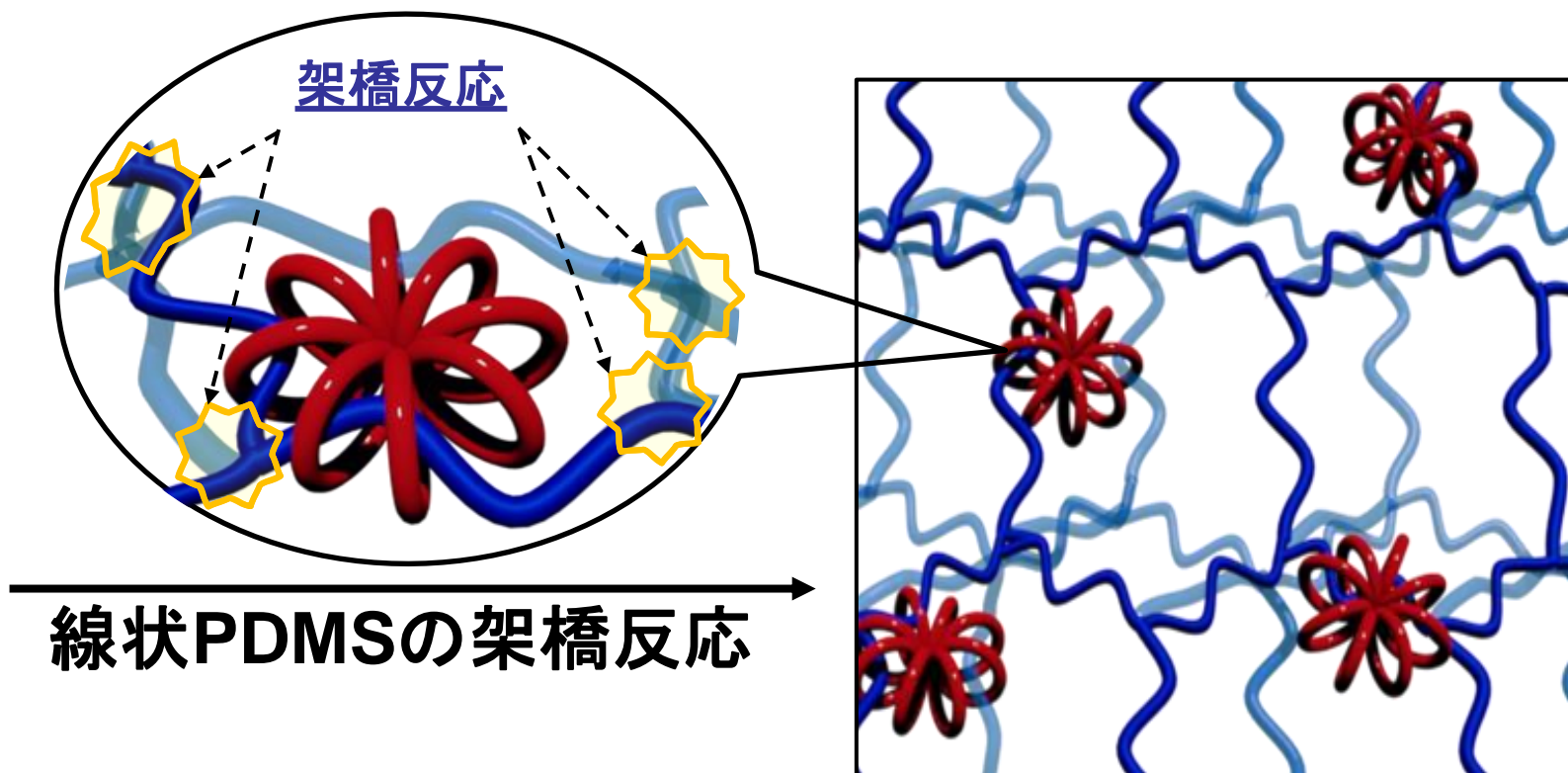
有機溶媒中で混合後、触媒の添加により架橋開始



多環状PDMSと線状PDMSを混合後、架橋するだけで  
多環状PDMSがトラップされた架橋PDMSを構築できる

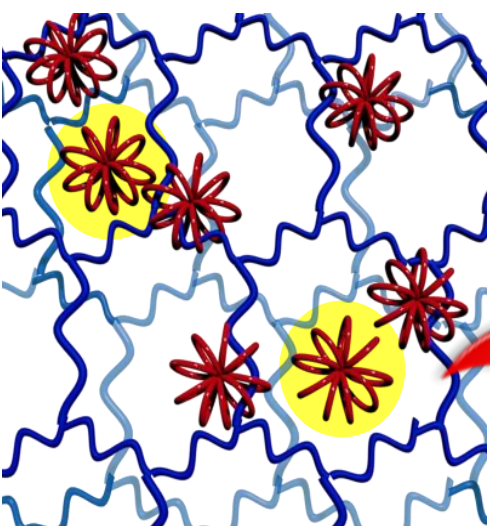


# 架橋PDMS中に多環状PDMSをトラップ

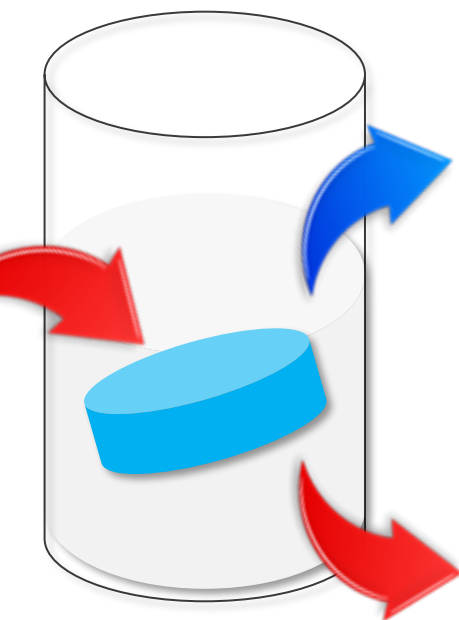


網目状の架橋PDMS内部に  
多環状PDMSがトラップされている

# 多環状PDMSのトラップを確認する実験



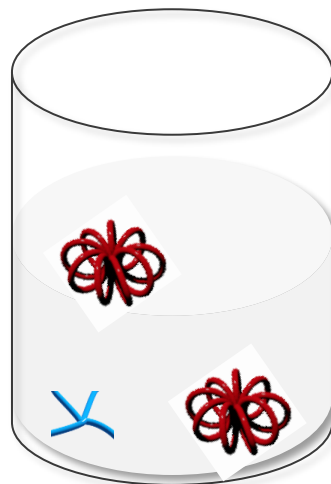
III



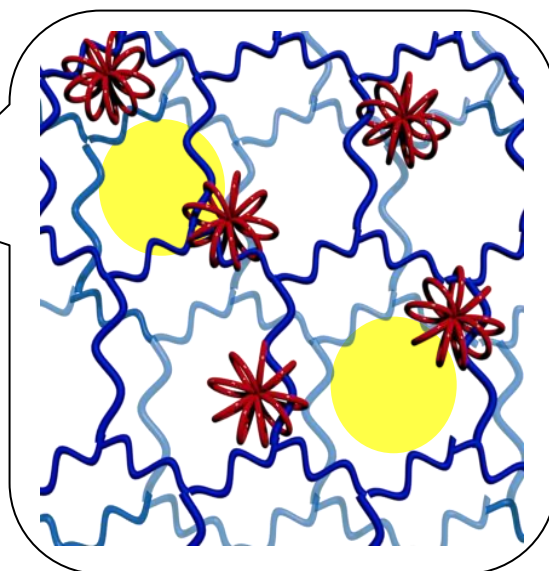
**洗い出し**  
トルエン中へ  
5日間浸漬させる



ゲル成分




溶出成分



溶出成分の割合を定量

 **未トラップの多環状PDMS  
からトラップ率を求める**

 シラノールPDMSに  
由来するゾル分

# 多環状PDMSのトラップを確認する実験

添加したPDMS 10 重量%	リングの数	リングの分子量	トラップ率 (%)
少ない	1	4,000	27
リングの数	9	4,000	79
多い	25	4,000	92

多環状PDMSのリングの数を増やすと、  
架橋PDMS中におけるトラップ率が増加する

# 多環状PDMSのトラップ率を確認する実験

添加したPDMS 10 重量%	リングの数	リングの分子量	トラップ率 (%)
小さい	9	4,000	79
↑ リングの 大きさ	11	14,000	100
↓ 大きい	10	26,000	100

多環状PDMSのリングの分子量を大きくすると、架橋PDMS中におけるトラップ率が増加する

# 多環状PDMSのトラップを確認する実験

添加したPDMS  
10 重量%

リングの数

リングの分子量

トラップ率  
(%)

小さい



リングの  
大きさ



大きい

4

14,000

92

6

26,000

100

5

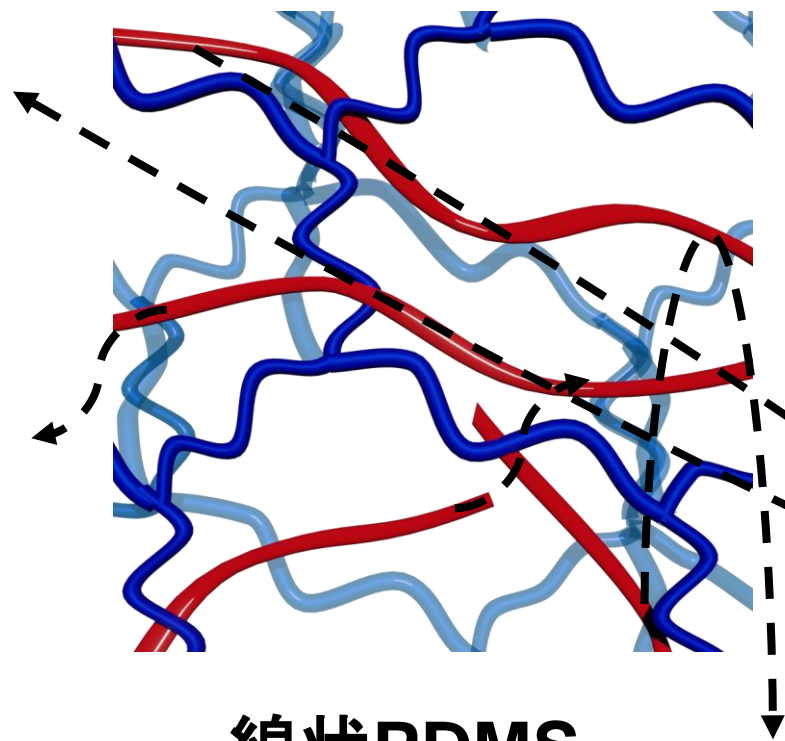
43,000

100

リングの分子量が大きくなっても  
100%のトラップ率を維持できる

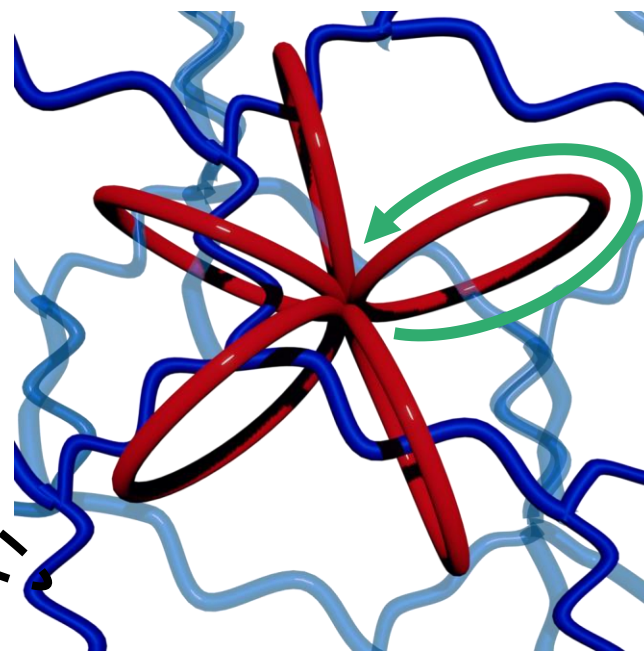
# 添加剤がにじみ出さない振動吸収材料

60重量%までの添加では  
多環状PDMSはほぼ100%架橋PDMSにトラップされる



線状PDMS

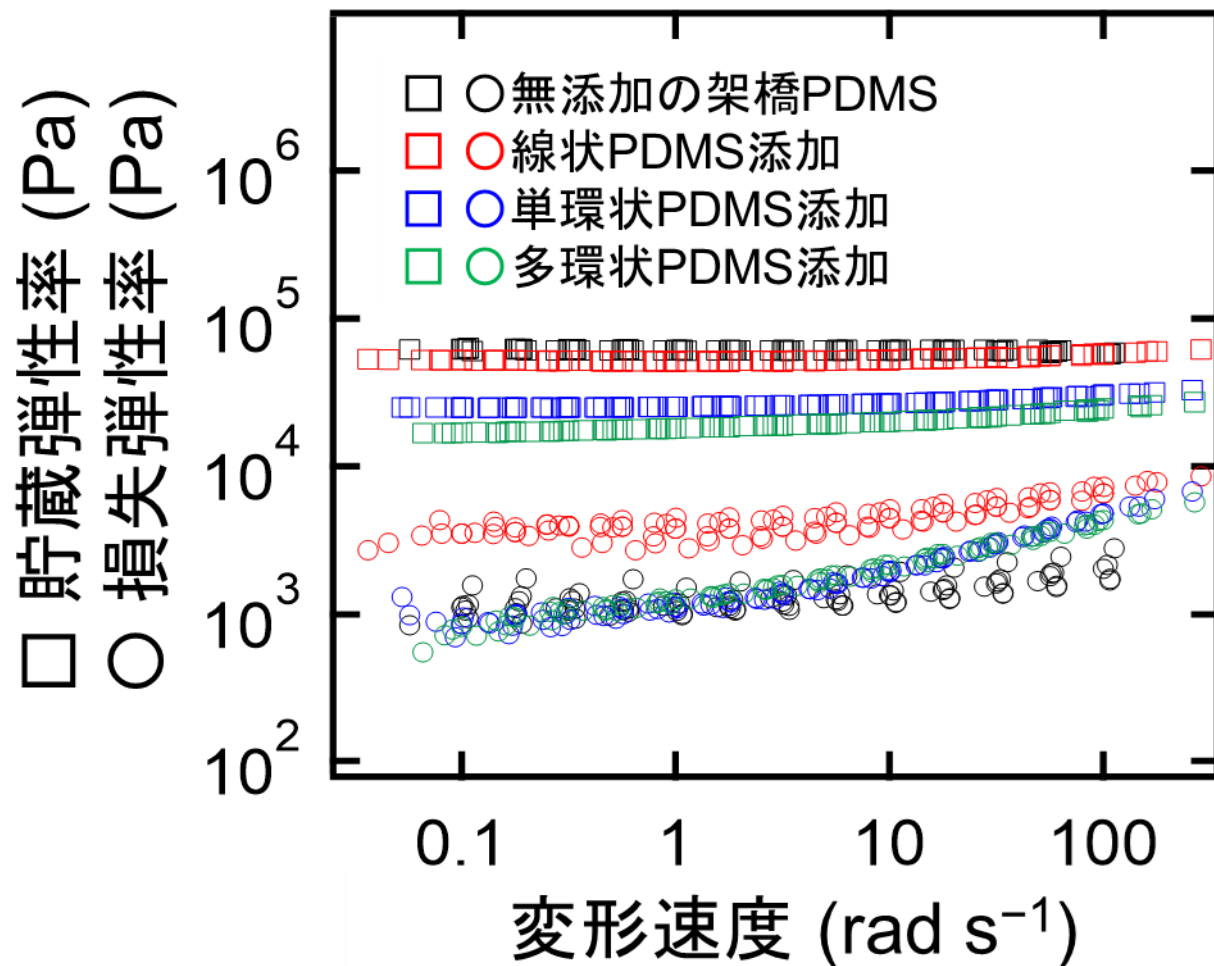
×経時的ににじみ出す  
(ブリードアウト)



多環状PDMS

網目に貫通しているため  
ブリードアウトしない

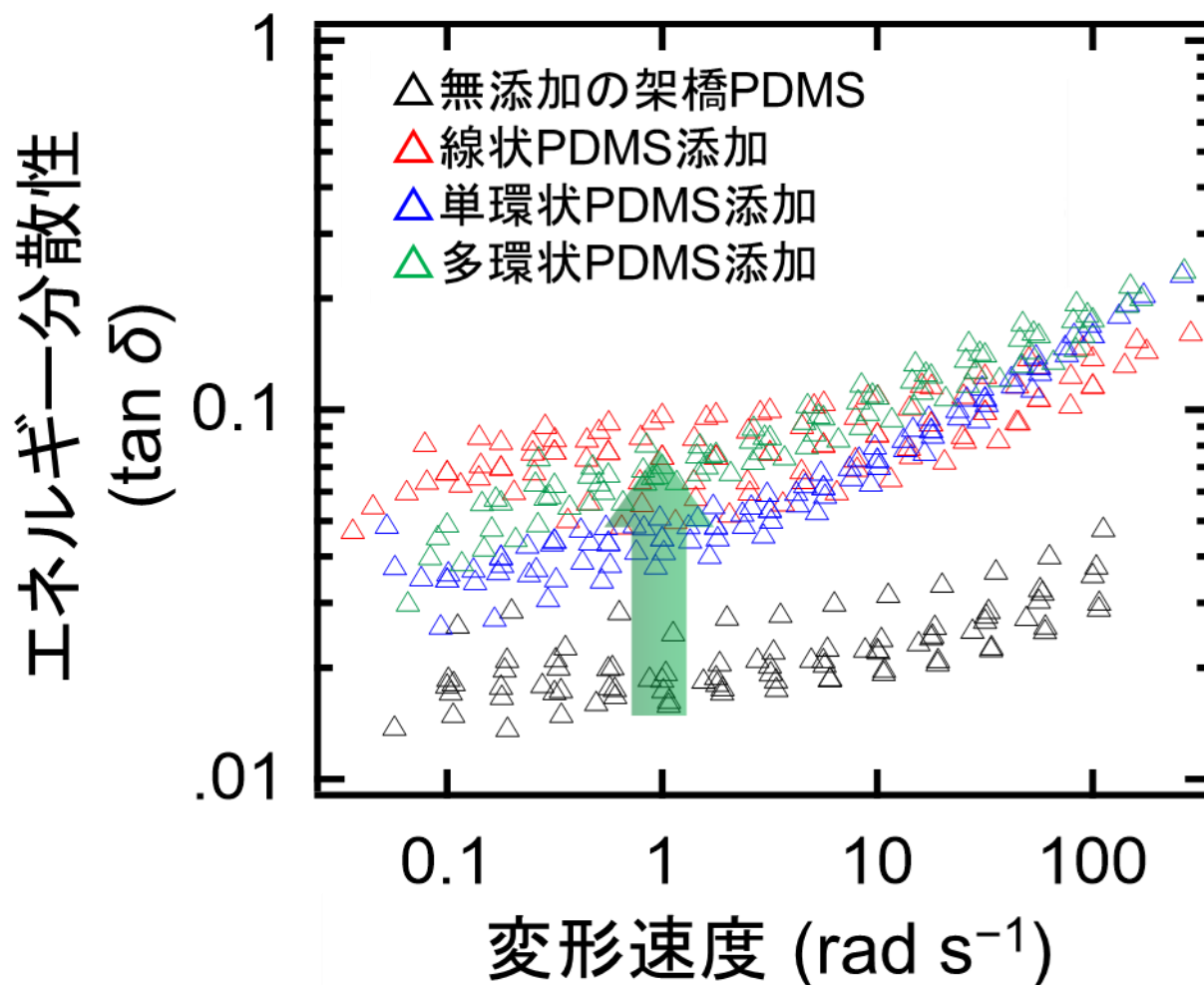
# 添加剤がにじみ出さない振動吸収材料



多環状PDMSを  
60重量%添加すると  
柔らかいゴムが得られ  
る

多環状PDMSは60重量%添加してもブリードアウトしない。  
線状PDMSは60重量%未満でもブリードアウトする。

# 添加剤がにじみ出さない振動吸収材料



多環状PDMSを60重量%添加した架橋PDMS(緑)は、無添加の架橋PDMS(黒)と比較して4倍のエネルギー分散性



# 想定される用途

- 得られた粘弾性挙動の結果から振動吸収材料やコーティング材料への用途が考えられる。
- リングの数と大きさが最適な多環状高分子を設計することで、各用途に応じた組成物の特性制御が可能。

# 実用化に向けた課題

- 多環状PDMSの量産化、工業化。
  - 現状では最大で数十グラムスケールである。
- 適用範囲の拡大
  - 現状では架橋PDMSに限定されるが、そのほかの樹脂やゴム・エラストマーへの利用を検討中。

# 実用化に向けた課題

- 最適組成の検討

- ブリードアウトを引き起こさず、高い制振性能を発揮する条件の最適化。

- リングの数や大きさ、添加量
- 架橋網目の大きさ など

- 用途拡大

- 振動吸収材料にとどまらず、様々な添加剤への応用を目指した用途拡大検討が必要。

## 企業への期待

- 多環状高分子を使用した組成物の開発に興味のある企業と共同研究を希望する。
- ゴム材料、樹脂材料の開発および事業化に興味のある企業に本技術のさらなる用途の開拓を希望する。

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：ポリマー材料、及びダンピング材
- 出願番号：特願2023-107136
- 出願人：北海道大、東北大、お茶の水女子大
- 発明者：佐藤敏文、磯野拓也、リ ホウ、  
江部 陽、出口哲生、陣内浩司

## 産学連携の経歴

- 2014年- 2022年 化学M社と共同研究実施
- 2014年- 現在 化学D社と共同研究実施
- 2016年- 現在 半導体T社と共同研究実施
- 2022年- 現在 化学T社と共同研究実施
- 2023年- 現在 バイオB社と共同研究実施

# お問い合わせ先

北海道大学 産学・地域協働推進機構  
産学協働マネージャー 栗橋 透

産学・地域協働推進機構 ワンストップ窓口  
<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>