研究助成研究成果報告書

令和 8 年 9 月 28 日

公益財団法人江野科学振興財団
理 事 長　 江 野 眞 一 郎　 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

三ツ石　方也　　印

記

1.研究課題名

和 文 両親媒性シロキサンビルディングブロックによる自立型 2Dエラストマーの創出
英 文 Preparation of Freestanding 2D Elastomers with Amphiphilic Siloxane Building Blocks

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 三ツ石　方也	ローマ字表記 MITSUISHI MASAYA
所属大学・機関名 東北大学	英訳表記 Tohoku University
学部・部課名 工学研究科	英訳表記 Graduate School of Engineering
役職名 教授	英訳表記 Professor

3.共同研究者（下段　英訳表記）

氏　　名	所属機関名・学部名・役職
(氏　名) 朱　慧娥 (英訳表記) Huie Zhu	東北大学・工学研究科・客員教授 (英訳表記) Tohoku University, Graduate School of Engineering, Visiting Professor
(氏　名) 柏崎　亜樹 (英訳表記) Aki Kashiwazaki	東北大学・工学研究科・助教 (英訳表記) Tohoku University, Graduate School of Engineering, Assistant Professor
(氏　名) 瀬和　直哉 (英訳表記) Naoya Sewa	東北大学・工学研究科・修士課程学生 (英訳表記) Tohoku University, Graduate School of Engineering, Master-Course Student
(氏　名) (英訳表記)	(英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

Crosslinkable cyclosiloxanes were synthesized. After reacting four Si–H groups of 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCS) with pentafluorophenyl vinyl benzoate (PFVB) through hydrosilylation, PFVB groups underwent activated ester - amine reaction with allylamine, yielding vinyl-terminated cyclosiloxanes (TMCS-AAs). The chemical structure was confirmed by NMR, FT-IR, and MALDI-TOF/MS measurements. The monolayer behavior on the water surface was examined; TMCS-AA took an expanded monolayer formation at the initial stage and self-assembled under further compression mode. The onset surface area was 2.6 nm^2, which corresponds to the cross-section area of TMCS-AA molecule in the cyclosiloxane plane direction. The result indicates that TMCS-AA molecules take a face-on orientation on the water surface at the initial stage. The monolayer at the condensed state was transferred on solid substrates by vertical dipping, and the monolayer thickness was determined as 1.37 nm by using atomic force microscopy. To examine crosslinking reaction capability, TMCS-AA was mixed with pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PETMP) in THF and photo-induced thiol-ene reaction was performed with 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) as initiator. Dumbbell-shaped samples were prepared by irradiating the solution in a Teflon mold with UV lamp. Strain-stress measurements revealed that photo-crosslinked TMCS-AA behaves as glassy materials: the stress increased almost linearly as the strain increased. TMCS-AA was demonstrated with having a tensile strength of 1.9 MPa and an elongation at break of 20 %. Results suggest that TMCS-AA is a good crosslinker for thiol-ene reaction with a good molecular planarity for two-dimensional crosslinking reaction. Further work on the crosslinking reaction on the water surface is now in progress.

5.研究目的

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの深化は高分子の世界にも及んでいる。精密重合にみられる分子量や一次構造の制御、高分子の集合状態，すなわち，結晶状態やブロック共重合体による相分離構造などのナノ構造制御である。学術的な基礎研究だけではなく，ウェアラブルデバイスなど，体に密着し，体の大きさ・動きに合わせて自在に機能する新材料の開発，およびエレクトロニクスやライフサイエンスといった分野の融合にみられるように応用においても，高分子に寄せられる期待は大きい。

室温以下のガラス転移温度を有するゴム(エラストマー)は，これまで無定形の代表格として，バルク状態で使用されている。体に密着し，大きさや動きの変化に追随できる高分子材料を考えた場合，表面・界面でのエラストマーの材料としての役割がますます重要になると考える。そこで，従来架橋性高分子に架橋剤を混合することでバルクとして使用されてきたゴムの革新的な高機能化・高性能化を達成すべく，構成要素の両親媒性化と 2 次元界面の利用により，2 次元面方向で高弾性(変形に対する形状回復)を示し，ハンドリングが可能な 2 次元(2D)ナノエラストマーを創出することを目的とする。炭素-炭素結合よりも柔軟なシロキサン結合を有する構成要素の両親媒性化により，気水界面や液液界面を利用したシロキサンポリマーの次元配列制御さらには同一平面内での架橋を可能とする究極の薄さを有する 2D ナノエラストマーを創出することに挑戦する。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。（冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください）

7.今後の研究の見通し

本研究をとおし，従来機能化が困難であったシロキサン化合物に，活性エステルを組み合わせることで様々なアミン誘導体を機能団として導入することが可能となった。本研究ではおもにビニル基とチオール基に着目して実験を進めてきたが，エラストマーとしてのネットワーク形成には様々な機能団が用いられており，今後シロキサン化合物の機能化の一環として着手していきたいと考える。

pentafluorophenyl vinyl benzoate と環状シロキサン周辺部の Si–H 基とのヒドロシリル化反応により活性エステルを導入し，allylamine とのアミド化反応によりビニル基を有する環状シロキサン TMCS-AA を合成した。これまでの知見よりアミド結合を有し，親水性と疎水性のバランスがとれた両親媒性化合物は，アミド結合間の水素結合ネットワークにより水面上で安定な単分子膜を形成すると考えていたが，凝縮膜ではなく伸縮自在なエラストマーの設計となると，考慮すべき因子がいくつかあると感じている。今回合成した 4 官能性の環状シロキサンが，圧縮初期段階で膨張性を示したことは， 2 次元エラストマーを作製するうえで分子の配向が重要であることを考えると大切な要素の 1 つと思われ，この視点からの 2 次元エラストマー形成に関する研究を進めていく。

TMCS-AA とチオール基を有する 4 官能性の pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PETMP)とのチオール・エン反応により破断ひずみ 20 %のネットワーク体を作製することができた。チオール基を有するポリマー，さらには両親媒性を有する反応性ポリマーへと拡張していくことで，3 次元から疑似的な 2 次元，最終的には究極の薄さを示す 2 次元での架橋反応によるエラストマーの作製につなげたいと考える。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

発表論文

M. Chen; H. Zhu, M. Mitsuishi, Cyclosiloxane-Based AIE Molecular Assemblies for Fluorescent Superhydrophobic Surfaces, ACS Appl. Polym. Mater. 8(4), 2632–2641 (2026).

成果発表

瀬和 直哉，入江 優樹，朱 慧娥，柏﨑 亜樹，三ツ石 方也，二次元シロキサン材料作製へ向けた両親媒性多官能シロキサンの合成，ラドテック研究会第 1 回若手ポスター発表会，東京 11 月 4 日 (2025).(優秀賞受賞)

M. Mitsuishi, Tohoku Univ. Chemistry Summer School 2026 (Plenary Lecture), Sendai Aug. 28 (2026).

瀬和 直哉，入江 優樹，朱 慧娥，柏﨑 亜樹，三ツ石 方也，二次元シロキサン材料作製へ向けた両親媒性多官能シロキサンの合成，第 75 回高分子討論会，東京 9 月 4 日 (2026).

［注１］本報告書は、助成金を受けた翌年９月末までに必ず提出してください。

［注２］**（お願い）印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。**〈E-Mail：enozaidan@kokoku-intech.com〉

［注３］**この報告書を当財団のﾎｰﾑﾍﾟｰｼﾞに掲載させていただきますので、予めご了承ください。**

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

この度は助成いただき，誠にありがとうございました。使用使途が柔軟であるため，研究遂行にどれほど役に立ったか言葉で表現することは難しく,ただただ感謝申し上げます。今後助成される方のことを念頭に記述します。募集要項等に「応募者が所属する機関の間接経費，一般管理費（オーバーヘッド）は，助成の対象になりません」といった記載がありますと，研究に集中して使用できるのでは？と思います。最後になりますが，本当にありがとうございました。今後ともよろしくお願いいたします。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以 上