研究内容および成果
所属：東北大学
氏名：三ツ石 方也
研究課題：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

はじめに

これまで環状シロキサンに両親媒性を付与することで、液状から粉末状へと性状変化をもたらし、Langmuir-Blodgett(LB)法による超薄膜やファイバー構造を有するナノ構造体が形成されること [1], および超分子接着剤としての機能 [2] を見出している。環状シロキサンを含むシロキサンは，優れた物理・化学的特性を有し．日用品から工業製品まで幅広い用途に利用されている材料である。このシロキサンを二次元材料とすることで，その特性に加え，層数制御や異種二次元材料との積層など，二次元ならではの自由度の高い材料設計が可能になり，新規機能性材料の創出につながると考えられる。そこで，本研究では，LB 法を用い，二次元で架橋反応を行うことでシロキサン材料による伸縮自在なエラストマーの作製を目指した。具体的には，環状構造により平面的なネットワーク形成が期待できる環状シロキサンに着目し，両親媒性環状シロキサンを合成し，複数の極性基及び反応性官能基を導入することで，界面への安定な吸着と分子間架橋可能な両親媒性環状シロキサンの作製，及び特性評価を行った．

実験

PFVB の合成

窒素置換した 500 mL 三つ口フラスコに，4-vinylbenzoic acid(VBA)(>97.0%, 東京化成工業株式会社 (TCI)) 5.000 g(33.75 mmol)， pentafluorophenol(PFP)(>98.0%, TCI) 6.252 g(33.97 mmol)， 4-dimethylaminopyridine(DMAP)（≧98.0%, ナカライテスク株式会社）0.44026 g(3.604 mmol)，*N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N*'-ethylcarbodimide hydrochloride(EDC･HCl)（≧99.0%, ナカライテスク株式会社） 7.199 g(37.55 mmol)を加え，超脱水アセトニトリル(ACN)(99.8%, 富士フイルム 和光純薬株式会社)80 mL に溶解した。室温で 3 時間反応後，1.2 mol/L 塩酸を 150 mL 加え 1 時間攪拌した(Fig. 1)。反応後，酢酸エチルを用い有機層の抽出を 3 回行った。抽出した有機層を，飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて 2 回洗浄し，硫酸マグネシウム（無水）を加えて 1 時間乾燥した。硫酸マグネシウムを自然濾過によって取り除き，濾液を濃縮後，一晩 40 ℃で真空乾燥を行うことで粗生成物を得た。得られた粗生成物は hexane を用いて–20 ℃で再結晶を行い精製した(収率 90.2 %)。

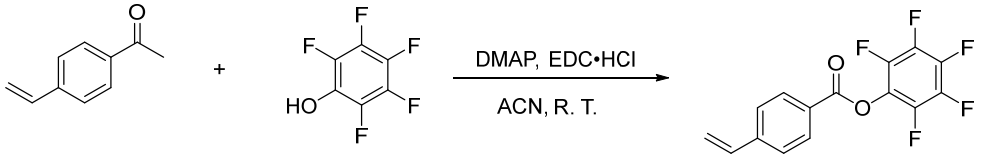


Fig. 1　PFVB の合成

TMCS-PFVB の合成

窒素置換した 500 mL 三つ口フラスコに TMCS 1.546 μL(6.365 mmol)，Karstedt 触媒(Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution, in xylene, Pt~2%, Sigma-Aldrich)280 μL(0.05 mol%/PFVB)，PFVB 7.999 g(25.46 mmol)を加え，超脱水トルエン(99.5%, 富士フイルム和光純薬株式会社) 60 mL に溶解し，60 ℃オイルバス中で 72 時間反応を行った(Fig. 2)。反応後，オイルバスを取り外し反応停止のために活性炭を加え 1 時間攪拌した。活性炭は吸引濾過を 3 回行うことで取り除き，濾液を濃縮後，一晩真空乾燥(40 ℃)を行い粗生成物を得た。粗生成物は，hexane を用いた洗浄によって未反応物を取り除くことで精製した(収率 62.0 %)。

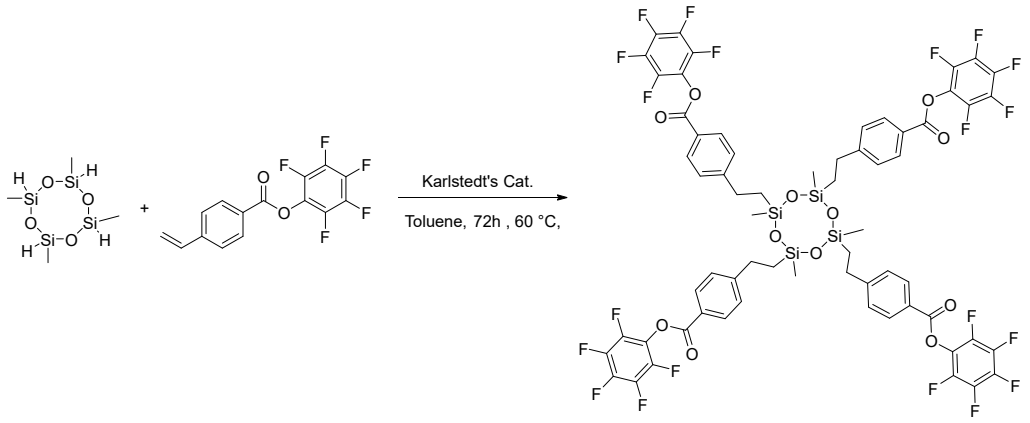


Fig. 2　TMCS-PFVB の合成

TMCS-AA の合成

褐色スクリュー管瓶に TMCS-PFVB 0.5001 g (0.3340 mmol)を加え dichloromethane(DCM) 10 mL に溶解し，攪拌を開始した。そこへ、allylamine を滴下し，室温での反応を 72 時間行った(Fig. 3)。反応後，メンブレンフィルタで沈殿物を除き，濾液をエバポレーターを用いて濃縮し，一晩真空乾燥(40 ℃)を行い生成物を得た(収率 79.3%)。生成物の化学構造は、重溶媒 に $CDCl_3$ を用いた ^{1}H NMR 測定, KBr 錠剤法による FT-IR 分光分析、さらに、マトリックスに dithranol, カチオン化剤に sodium trifluoroacetate を用いた MALDI-TOF/MS によって確認した。

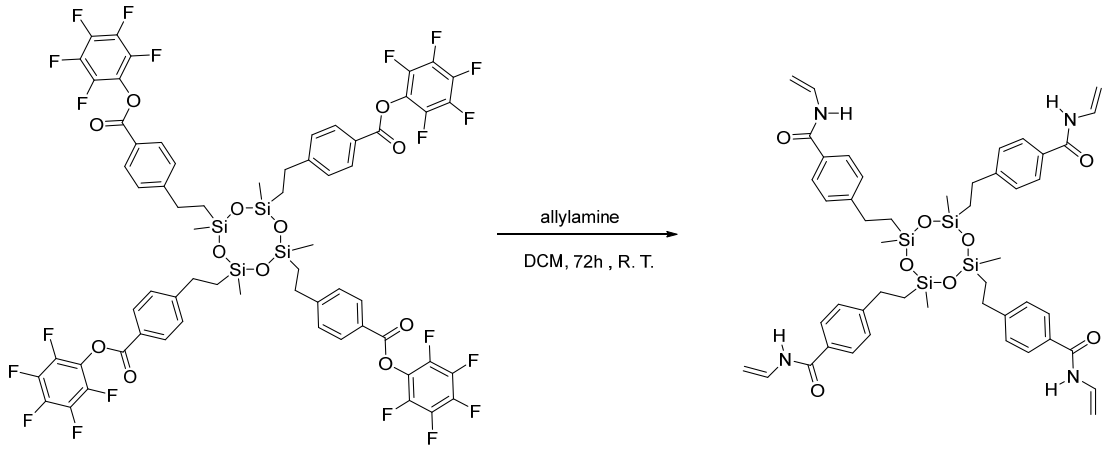


Fig. 3 TMCS-AA の合成

気水界面上での単分子膜挙動考察および超薄膜作製

1mM TMCS-AA ジクロロメタン(DCM)(鹿 1 級，>99.0%, 関東化学)溶液(40 μL)をトラフ(FSD-220, USI Inc.)水面に展開し，下部水相を 20 °C に保ち，表面圧(π)-面積(A)等温線測定を行った。テフロンバリアによる圧縮速度は 15 cm^2 min^{-1} とした。LB 膜作製には LB LIFT CONTROLLER(FSD-21，USI Inc.)を用い、設定表面圧は 15 mN m^{-1} で一定，下降・上昇時の浸漬速度は共に 10 mm min^{-1} として，垂直浸漬法 により疎水処理を施した基板に累積を行った。基板上昇・下降に際し，リフト上部待機では 5 分，浸漬時は 200 秒の待ち時間とした。

紫外可視吸収スペクトル測定

疎水処理を施した石英基板を 2 回浸漬した後，基板表面が乾燥したことを確認し紫外可視吸収スペクトル測定を行った。その後さらに同様の浸漬，測定を 4 回行うことで，浸漬回数による吸光度の変化を記録した。測定には，紫外可視近赤分光光度計(V-670, JASCO)を使用した。

膜厚測定

2 回～16 回の浸漬を行った両面研磨 Si ウェハ表面を，走査型プローブ顕微鏡(SPA-400, Seiko Instruments Inc. (SII))を用いて，ダイナミック・フォース・モード (DFM)で膜厚測定を行った。DFM 用マイクロカンチレバーは SI-DF3-R(SII, バネ定数 2.0 N m^{-1}，共振周波数 30 Hz) を使用した。

架橋反応の検討

TMCS-AA 0.2 g に pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PETMP)(Aldrich)を反応部位が 1:1 となるように THF400 μL と 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) (>98.0%, 東京化成)1wt%とあわせて混合した(Fig. 4)。ダンベル型の鋳型に流し込み，UV ランプ(1 mW cm^{-2}@360 nm)を 30 分照射した。

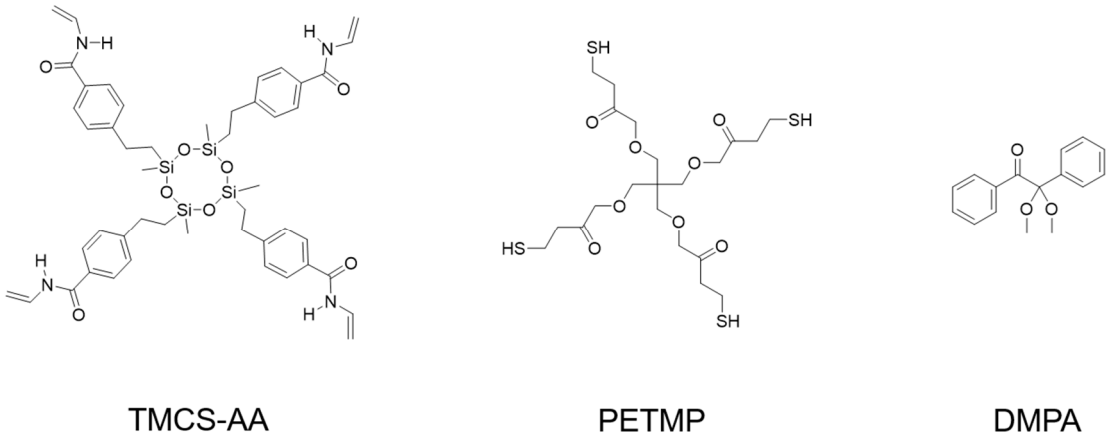


Fig. 4　TMCS-AA，PETMP，DMPA の化学構造

結果と考察

3 段階の反応を経て合成した TMCS-AA は常温で淡褐色粉末であった。TMCS-AA はクロロホルムやメタノール，ジクロロメチレンに容易に溶解し溶液として調製することができた。

Fig. 5 に π-A 等温線の測定結果を示す。曲線からは，表面圧が 2.6 nm^2 からゆるやかに立ちあがり，1 nm^2 ぐらいから表面圧が一定になった後，0.5 nm^2 で傾きが急激に増大する傾向を示した。曲線の傾きが最大となる部分の接線を $\pi \rightarrow 0$ に外挿することで求められる極限占有面積 A_0 は, 0.67 nm^2 と見積もられた。A_0 は 1 分子あたりが単分子膜中で占める面積に相当する。環状シロキサンの環平面に平行な方向での TMCS-AA 分子断面積は約 2.7 nm^2 と計算され，TMCS-AA はお互いが入れ子になるなどしてかなり押し込まれた状態で単分子膜を形成していることを示唆する。

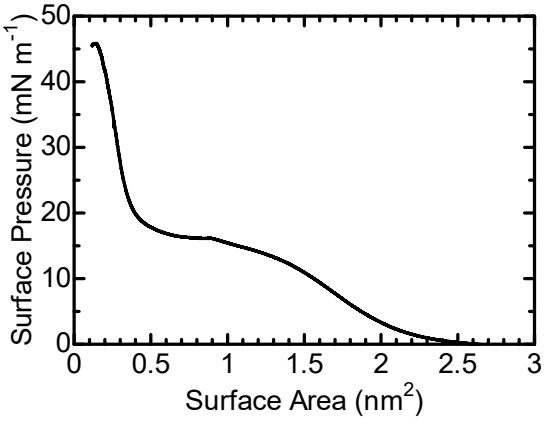


Fig. 5　TMCS-AA の表面圧－面積等温線(20°C)

トポグラフィー像(Fig. 6)から求めた膜厚は約 2.67 nm であり，LB 膜一層当たりの厚さは 1.34 nm と見積もられた。例えば，TMCS-AA 分子が水面に対して垂直に配向した場合，1.34 nm という厚さは，分子が腕部を２組ずつ水面方向に広げた際の分子高さに相当する。以上より，TMCS-AA 分子は水面に対して垂直に配向し，腕部を水面方向に伸ばした形態をとっている可能性が高い。この配向をとることで，アミド結合や π-π スタッキング相互作用などの分子間相互作用が最大化され，水面上で安定した単分子膜を形成していると考えられる。

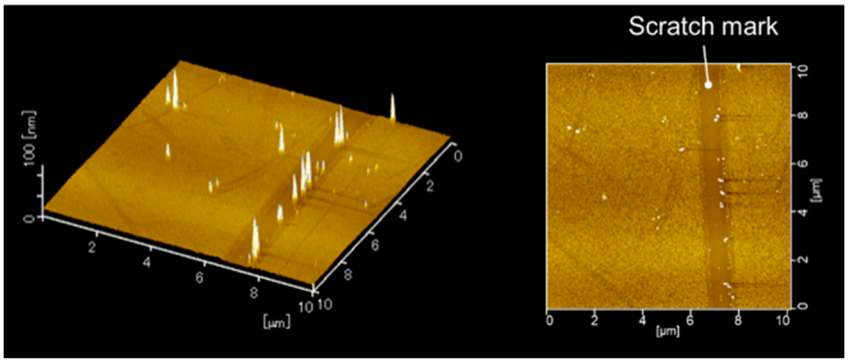


Fig. 6　TMCS-AA 2 層膜の AFM 像

UV-Vis 吸収スペクトルでは(Fig. 7)，いずれの層数においても芳香環の π-π*遷移に由来する約 250 nm に極大を持つ吸収が得られ，吸光度が積層数に比例して線形的に増加していることがわかる。このことから，基板上に各層が均一に積層されており，TMCS-AA 分子が水面上で均一に配向した単分子膜を形成していると考えられる。

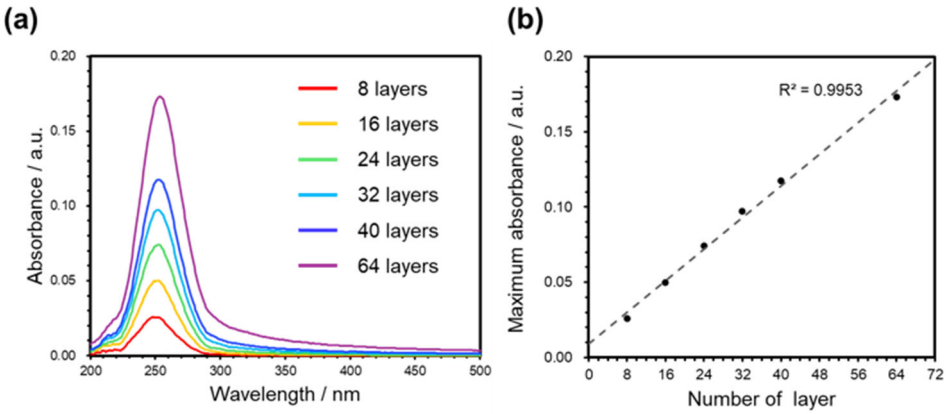


Fig. 7　TMCS-AA LB 膜の(a)吸収スペクトルと(b)250 nm での吸光度の膜厚依存性

続いて，TMCS-AA 分子の架橋反応性について検討した。DMPA を開始剤とした紫外光照射により，ラジカルが発生し，TMCS-AA と PETMP の間にチオール・エン反応が誘起される。ダンベル状の試験片は形状を保つことができ(Fig. 8(左)，引張試験を行ったところ，ひずみに対し応力が直線

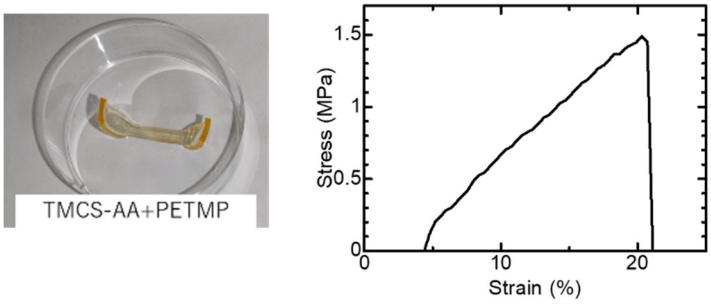


Fig. 8　(左)TMCS-AA からなるダンベル試験片，(右)応力－ひずみ曲線

的に増加する傾向を示した(Fig. 8(右))。4 官能性の TMCS-AA に対し，4 官能性の PETMP を組み合わせた場合，破断強度 1.5 MPa，破断ひずみ 20 %であった。

まとめ

4 官能性環状シロキサンの末端にアミド結合を介した官能基を導入することで，両親媒性の環状シロキサン分子 TMCS-AA を合成した。分子設計の観点から見れば，疎水性の環状シロキサンを中心部とし，周囲にベンゼン環，アミド結合，さらに架橋部位として機能するビニル基と，親水性・疎水性の官能基が複雑に入り組んだ構造を有する。TMCS-AA は水面上で膨張膜の挙動を示し，圧縮が進むと自己組織的に分子配向が促される傾向を示した。分子断面積に相当する表面積より表面圧の立ち上がりを示したことから，当初の予想どおり水面上で TMCS-AA は環平面が水面に平行な状態で存在していると考えられる。さらに，TMCS-AA とチオール末端を有する 4 官能性の PETMP との架橋反応では破断強度 1.5 MPa，破断ひずみ 20 %の弾性体としてふるまうことが示された。

謝辞

本研究を実施するに際し，NMR 測定について，東北大学工学部・工学研究科技術部合同計測分析班，MALDI TOF/MS 測定について，東北大学多元物質科学研究所多元 CAF にお世話になりました。この場を借りて謝意を表します。

参考文献

1. H. Zhu, B. Akkus, Y. Gao, Y. Liu, S. Yamamoto, J. Matsui, T. Miyashita, M. Mitsuishi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9(34), 28144 (2017).
2. H. Zhu, A. Demirci, Y. Liu, J. Gong, M. Mitsuishi, ACS Appl. Polym. Mater. 4(3), 1586–1594 (2022).