

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19030

研究課題名（和文）規則性メソ孔を有するシロキサン系エラストマーの創製

研究課題名（英文）Creation of siloxane-based elastomers with ordered mesopores

研究代表者

下嶋 敦（SHIMOJIMA, ATSUSHI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：ナノ細孔を有するシロキサン(Si-O-Si)系材料は、高い熱的、化学的安定性と高比表面積、大細孔容積を有することから、触媒、吸着・分離など幅広い応用がある。本研究では、柔軟な骨格と規則性メソ孔を有する新しい有機シロキサン材料を創出した。シリカナノ粒子のコロイド結晶を鋳型として用い、粒子間空隙における有機シロキサンの架橋構造の精密制御や鋳型除去のための塩基処理条件の最適化により、細孔径が55 nm以下の規則性細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製に成功した。圧縮による可逆的な変形が可能であることを確認し、外力によって細孔形状、細孔径、空隙率をシームレスに制御できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機多孔体は“固い”という固定概念を覆し、ゴムのような柔軟性と規則性メソポーラス構造を両立できれば、細孔の形やサイズを変化させることによって、細孔内部のゲスト種の吸脱着制御や、配向制御、特異な反応などへの利用が期待できる。さらに、ナノ空間は材料の屈折率、誘電率、熱伝導率とも深く関わるため、これらの物性のシームレスな制御も可能となる。さらに、アゾベンゼンなどを組み込むことで、光などの外部刺激をトリガーとして変形を誘起することも期待できる。このように、メソポーラスエラストマーの創製は新しい機能性材料としての魅力的な展開と、幅広い分野への波及効果が見込まれ、大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：Nanoporous siloxane (Si-O-Si)-based materials have a wide range of applications, such as catalysis, adsorption, and separation, due to their high thermal and chemical stability, high surface area, and large pore volume. In this study, a new organosiloxane material with a flexible framework and a regular mesoporous structure was prepared. Colloidal crystals of silica nanoparticles were used as a template. Precise control of the cross-linking structure of organosiloxane within the interparticle voids and optimization of the conditions for the template removal, an organosiloxane-based elastomer with regular pores of diameter less than 55 nm was successfully obtained. This material underwent reversible deformation under compression, demonstrating the potential for seamless control of the pore shape, pore diameter, and porosity using external forces.

研究分野：無機合成化学

キーワード：多孔体 シロキサン エラストマー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

規則的に配列した直径 2~50 nm のメソ孔を有するシロキサン(Si-O-Si)系材料は、高い熱的・化学的安定性と高比表面積・大細孔容積を有することから、触媒、吸着・分離材料、低屈折率材料、断熱材料、薬剤キャリアなど、幅広い応用がある。従来の枠を越えた高度な機能創出に向けたアプローチとして、細孔骨格への柔軟性付与が挙げられる。オルガノアルコキシシラン($R'-Si(OR)_3$, $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$, $R, R' = \text{有機基}$)を前駆体として用いてシリカ骨格中に有機基を導入することにより、骨格の柔軟性が高まることが知られている。しかしながら、従来の界面活性剤ミセルを鋳型とするソフトプレート法では、骨格の構造と組成に制限があり、外力によってサイズが目に見えて(>数十%)変化するようなメソポーラスエラストマー材料の合成は困難であった。

無機多孔体は“固い”という固定概念を覆し、ゴムのような柔軟性と規則性メソポーラス構造を両立できれば、細孔の形やサイズを変化させることによって、細孔内部のゲスト種の吸脱着制御や、配向制御、特異な反応などへの利用が期待できる。さらに、ナノ空間は材料の屈折率、誘電率、熱伝導率とも深く関わるため、これらの物性のシームレスな制御も可能となる。さらに、アゾベンゼンなどを組み込むことで、光などの外部刺激をトリガーとして変形を誘起することも期待できる。このように、メソポーラスエラストマーの創製は新しい機能性材料としての魅力的な展開と、幅広い分野への波及効果が見込まれ、大きな意義がある。

2. 研究の目的

本研究では、シロキサン骨格のミクロ構造と架橋密度を精密制御することで、柔軟な骨格と規則性メソ孔を有する新しいシロキサン材料(図1)を創出することを目的とする。

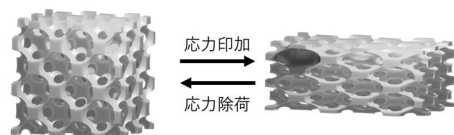


図1. 規則性メソポーラスエラストマーのイメージ図

3. 研究の方法

シロキサン系エラストマーとしては、部分架橋ポリジメチルシロキサン(PDMS)が知られているが、架橋密度が低いナノレベルの細孔の保持は期待できない。柔軟かつナノ細孔を維持可能な骨格を形成するには有機シロキサンの架橋構造の制御が重要である。本研究では、メルカプトプロピル基を有する鎖状シロキサンとビニル基を有する環状シロキサンのチオールエン反応を用いて、3次元かつ柔軟な骨格の形成を行った。

規則的なメソ孔形成には、応募者らが最近報告した、シリカ(SiO_2)と有機シロキサン($RSiO_{1.5}$)の塩基水溶液中での溶解速度の差を利用する手法(N. Muramoto et al., *Nanoscale*, 12, 21155 (2020))を用いた。シリカナノ粒子は nm オーダーでのサイズ制御が容易であり、その規則集積体(コロイド結晶)を鋳型として用いることで、逆オパール型構造を有し、均一な細孔・連結孔が規則配列した高空隙率の多孔体を得る。

4. 研究成果

はじめに、比較的大きい 100 nm 程度の規則的なナノ細孔を有する多孔質シロキサンの合成を行った。既報(K.-M. Choi and K. Kuroda, *Chem. Commun.*, 47, 10933 (2011))を参考に、直径約 100 nm のシリカナノ粒子のコロイド結晶を作製した。コロイド結晶の粒子間隙に 3-メルカプトプロピル基を有する鎖状ポリシロキサン(PMMS)とビニル基を有する環状シロキサン(D4V)を含浸し、加熱によりチオール-エン反応を行い架橋シロキサン骨格を形成した。その後、KOH 水溶液中での塩基処理によってシリカ鋳型を溶解除去し、凍結乾燥することによって、規則的なナノ細孔を有する多孔質有機シロキサンの合成に成功した(図2)。

ラマンスペクトルからビニル基由来のバンドが消失し、チオール基由来のバンド強度が減少したことから、チオール-エン反応により PMMS と D4V が架橋されたことが示唆された。 ^{29}Si MAS NMR からシリカ由来のシグナルが消失したため、鋳型除去を確認した。走査型電子顕微鏡(SEM)と小角X線散乱(SAXS)、窒素吸脱着測定の結果から、鋳型の fcc 構造を転写した三次元規則的な細孔構造を確認した。

試料粉末に応力を加えることによって弾性変形する様子が光学顕微鏡によって観察された。また、簡易的に応力を印加して小角X線散乱測定を行ったところ、規則的なナノ細孔に由来する構造周期を示すリングパターンが異方的となり、細孔が異方的に変形していることが直接的に示唆された。

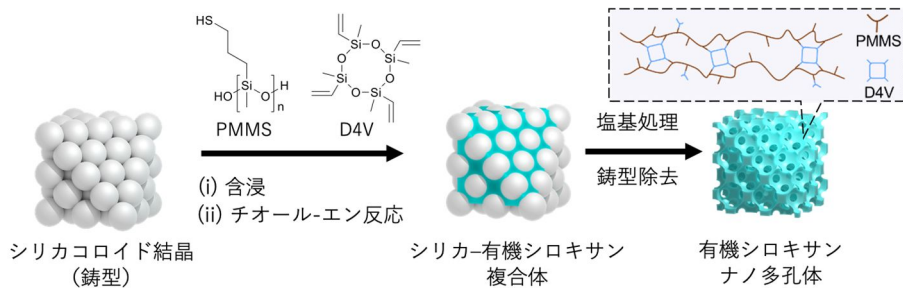


図2. 規則性有機シロキサン多孔体の合成スキーム

次に、細孔径を数十ナノメートルの領域に縮小するための検討を行った。粒子径 57 nm のシリカナノ粒子からなるコロイド結晶を鋳型として用い、鋳型除去の際に低濃度かつ少量の KOH 水溶液を用いて有機シロキサンの溶解を抑制することを試みた。その結果、規則性細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製に成功した。

SEM、SAXS 分析より、鋳型の fcc 構造を転写した三次元規則的な細孔構造を確認した (図3)。理想的な fcc 構造である場合を仮定して SAXS パターンの fcc(111) の構造周期から見積もった細孔径は 51 nm と算出され、鋳型粒子径 (57 nm) より小さいことから細孔壁の収縮が示唆された。光学顕微鏡により、試料をガラス板で挟み圧縮すると約 40 % の可逆的な変形が観察されたため、得られた有機シロキサン系ナノ多孔体は弾性を有することが確認された。

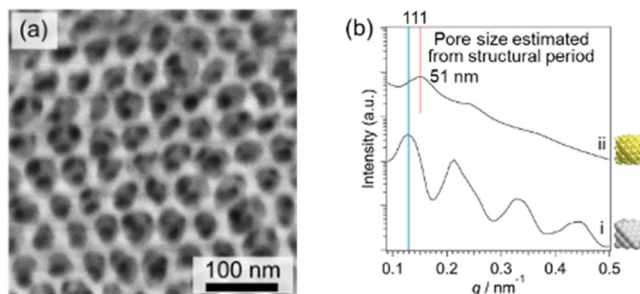


図3 (a) 規則性有機シロキサン多孔体の SEM 像、(b) シリカコロイド結晶 (i) および規則性有機シロキサン多孔体 (ii) の SAXS パターン

最後に、光刺激による細孔構造制御に向けた有機シロキサン骨格の設計についても検討を行った。アゾベンゼン修飾トリアルコキシシラン (Azo-Si(OR)₃) の加水分解・重縮合反応により形成されるラメラ構造の有機シロキサンフィルムは紫外光/可視光照射により可逆的な屈曲挙動を示すことが報告されている (S. Guo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 15434 (2015))。本研究では、官能基数の少ないアゾベンゼン修飾ジアルコキシシラン (Azo-SiMe(OR)₂) を添加し、シロキサン骨格の架橋密度を低下させることで、材料の弾性率や硬度を低下させると同時に、光応答性を向上させることに成功した。今後、シリカコロイド結晶を鋳型に用いてメソ多孔性を付与することで、光による細孔構造制御への展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takehiro Harigaya, Ryota Kajiya, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima	4. 巻 104
2. 論文標題 Photomechanical Organosiloxane Films Derived from Azobenzene-Modified Di- and Tri-alkoxysilanes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 659-665
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10971-022-05825-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Ryoma Uchida, Naho Muramoto, Takehiro Harigaya, Ryosuke Tanaka, Takamichi Matsuno, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Preparation of Organosiloxane Elastomers with Ordered Nanopores
3. 学会等名 The 8th Asian Silicon Symposium（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Controlled Synthesis of Ordered Organosiloxane Materials
3. 学会等名 International Symposium on Chemistry & the 2nd KYUTECH-KKU International Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下嶋 敦
2. 発表標題 シリカ系無機有機ハイブリッドの精密構造制御と機能創出
3. 学会等名 JSTさきがけ「未来材料」領域 第8回 未来材料セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内田諒真, 松野敬成, 村本奈穂, 針ヶ谷壮啓, 田中亮祐, 宮本佳明, 黒田一幸, 下嶋敦
2. 発表標題 三次元規則的なナノ細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製
3. 学会等名 第41回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima and Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Preparation of Ordered Organosiloxane-based Nanoporous Materials with Unique Structures and Properties
3. 学会等名 PacifiChem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Preparation of Organosiloxane-based Nanoporous Materials Using Silica Nanospheres as Template
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室HP https://shimojima-lab.com/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------