

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2926 年 5 月 27 日

研究課題	将来の社会実装に資する革新的エントロピー駆動型表面偏析法の開拓	助成金額
		1200 万円
助成名	特別長期研究助成	
ふりがな	なか けんすけ	研究助成申請年度
研究者氏名	中 建 介	2023 年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
		(採用期間 2023 年～ 2025 年)
役 職	教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

本研究では剛直な無機クラスター骨格であるかご型シルセスキオキサン (POSS) に柔軟な親水性有機鎖を各頂点に有するナノ構造が制御された単一有機無機ハイブリッド分子が単純なキャスト法で表面偏析による表面親水化が達成できるという新規技術を基盤した従来にない概念による将来の社会実装に資する革新的表面偏析法を開拓することを目的とした。研究期間内において、種々の POSS 誘導体を少量添加したポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) を用いた表面偏析挙動を調査した。さらに、反応性官能基を有する POSS 誘導体を用いた高分子表面改質法の開拓を行なった。一方で、表面偏析が効果的に進行させることが困難である場合は、添加する POSS 誘導体がポリマーマトリックス中にフィラーとして分散していることが考えられ、パッケージ業界における様々なニーズに応える物性改質法への可能性を探った。以下に研究成果を示す。

1) 親水性チオエーテルで表面改質された高分子膜の作製

表面偏析による高分子膜表面官能基化を目的として、親水性チオエーテル基を有する POSS 誘導体 (S-POSS1) (図 1) を用いた PMMA における表面偏析挙動とその機能評価に関する検討を行なった。PMMA に対して S-POSS1 をテトラヒドロフラン (THF) およびクロロホルム溶液をガラス基板上へキャストすることで PMMA コンポジット膜を作製した。水に対する接触角を評価したところクロロホルム溶液から得られたコンポジット膜

では PMMA 単独膜と変化がないことから、PMMA 膜の表面に偏析していないことが示唆された。一方、THF 溶液から得られたコンポジット膜では、接触角が低下したことから、表面偏析したことが示された。

次にクエン酸で被覆した金ナノ粒子分散水溶液に得られた PMMA コンポジット膜を浸漬させた。それぞれの膜に対して UV-vis 測定を行うと、THF で成膜したコンポジット膜において表面プラズモン共鳴に起因した吸収強度が最も大きくなるとともに長波長シフトが確認された。金ナノ粒子分散液は水溶液を用いたため、膜と水で

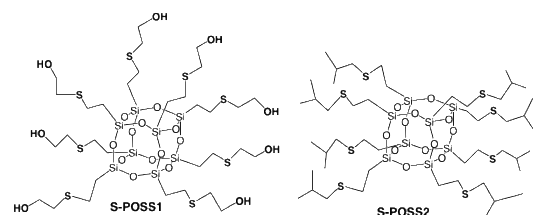


図 1 親水性および疎水性チオエーテル基を有する POSS 誘導体

の界面において水素結合性の置換基がより水溶液側に配向すると考えられる。疎水性の対照としてオクタ[2-(エチルチオ)イソブチル]-オクタシルセスキオキサン (S-POSS2) を含む PMMA 複合フィルムを調製し、ポリマー表面への AuNP の固定化を効果的に促進するには、親水性の硫黄含有置換基が必要であることを確認した。

2) 四つ葉クローバー型 POSS 誘導体の合成と表面偏析挙動

ジメチルシリル基でキャッピングしたダブルデッカー型シルセスキオキサン(DDSQ)と アリルヘプタフェニル POSS(1a)、ヘキセニルヘプタフェニル POSS (1b)、アリルヘプタイソブチル POSS

(1c)、またはヘキセニルヘプタイソブチル POSS(1d) のヒドロシリル化反応により、それぞれ対応する C3 および C6 架橋の四つ

葉クローバー型フェニル基およびイソブチル基置換巨大分子(Ph-C3、Ph-C6、iBu-C3、iBu-C6)を合成した (図2)。PMMA マトリックスに異なる長さの脂肪族鎖と有機置換基を持つクローバー型 POSS 誘導体を少量添加して表面偏析挙動を調査した。イソブチル基を置換したもの(iBu-C3、iBu-C6)は表面偏析して PMMA 表面を疎水化し、フェニル基を置換したもの(Ph-C3、Ph-C6)は表面

偏析せず PMMA 表面を疎水化しないことが明らかになった。これは置換基によりポリマーマトリックス中での表面偏析挙動を制御

できることが明らかになった。添加する POSS 誘導体の媒体中での分散度に強く影響され、表面偏析する過程で凝集体を形成する

と運動性が低下し、表面偏析が阻害されると考えている。表面偏析しなかったフェニル基置換クローバー型 POSS(Ph-C3、Ph-C6)の場合は、ポリマーマトリックス中にフィラーとして分散していることが考えられる。そ

こで、得られたフェニル基置換クローバー型 POSS を少量添加した PMMA フィルムは、熱分解に対する安定性を向上することがわかった。PMMA 単独膜よりも、熱分解に対する安定性やガラス転移点が向上した。

3) オクタアルコキシ基表面化フィルムの作製

オクタヒドリド POSS に触媒として酢酸亜鉛を用いてエタノールおよびイソプロパノールを作用させることでオクタエトキシ置換 POSS(EtO-POSS)またはオクタイソプロ

ポキシ置換 POSS(iPrO-POSS)を合成した (図3)。これらを用いて表面偏析による PMMA フィルム表面の反応性官能基化

の検討を行った。PMMA に対して EtO-POSS または iPrO-POSS を 1~4wt%含む THF およびクロロホルム溶液を調製し、キャストフィルムを作製した。水接触角測定より、EtO-POSS

または iPrO-POSS どちらにおいても 3 wt%のときに接触角が最も増加し、X線光電子分光法 (XPS) 測定より EtO-POSS よりも iPrO-POSS の方がより表面に偏析し、溶媒は THF よりもクロロホルムの方が偏析しやすいことがわかった。iPrO-

POSS の方がより表面に偏析した要因は、置換基による疎水性や分岐構造の増加により表面偏析しやすくなったためだ

と考えられる。iPrO-POSS の THF およびクロロホルム溶液の動的光散乱 (DLS) 測定から、溶液中に凝集体が存在し、THF 中の凝集体のサイズがクロロホルム中のものよりも大きいことが示唆された。THF と比較してクロロホルム中での 1b の分散性が向上していることが、PMMA フィルム上での iPrO-POSS の表面偏析が促進されたと考えられる。

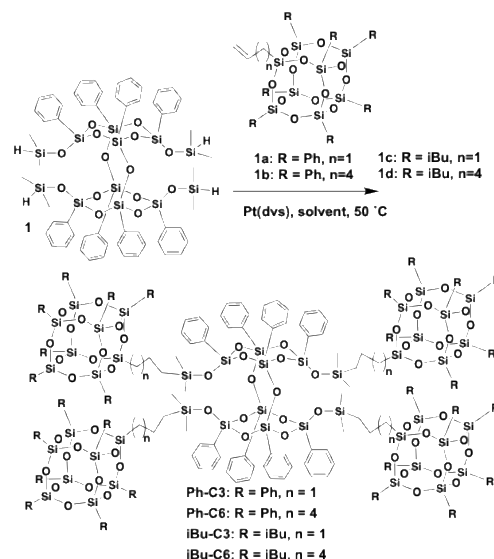


図2 C3 および C6 架橋の四つ葉クローバー型フェニル基およびイソブチル基置換巨大分子の合成

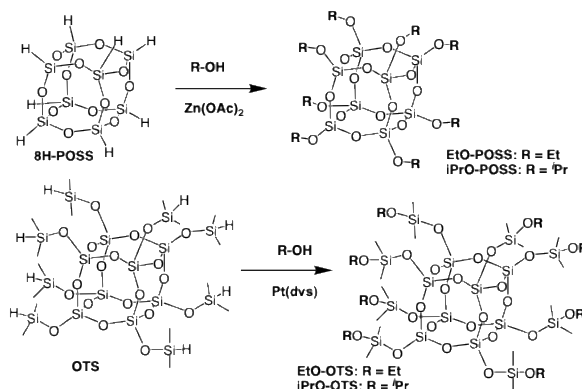


図3 オクタエトキシ置換およびオクタイソプロポキシ置換 POSS および OTS の合成

次にクロロホルムから作製した **iPrO-POSS** を 3 wt%含有する PMMA フィルムを、90℃で 5 時間、1M HCl 蒸気または 1M NH₃ 水溶液に曝露した。1M HCl に曝露したフィルムでは水の接触角に変化は見られなかったが、1M NH₃ に曝露した場合は水の接触角が 77.8°まで低下し、加水分解が進行したことが示唆された。

一方で、**EtO-POSS** および **iPrO-POSS** から得られたコンポジット膜表面に凝集体が多く確認され、それによって表面偏析が阻害されたことが課題となった。ジメチルシリル基を有するかご型オクタシリケート (**OTS**) はジメチルシロキシ基の運動性が高いことからエントロピー駆動型の表面偏析剤として、POSS 誘導体よりも有利であると考えられる。そこでオクタエトキシ置換 **OTS(EtO-OTS)** またはオクタイソプロポキシ置換 **OTS(iPrO-OTS)** を合成した (図 3)。これらを用いて PMMA 中での表面偏析挙動を調査した。その結果、最も高濃度の 4 wt% のいずれの膜においても、ほとんど凝集体は確認されなかった。溶解性向上により凝集体の形成が抑制されたことが示唆された。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

樹脂材料に対して濡れ、接着、生体親和性などの所望する表面特性を付与させる表面改質は、様々な社会ニーズに応える社会実装に必須技術である。表面改質法の中で表面偏析法は少量添加する異種成分の樹脂中での自己組織化を利用しており、他の改質法であるプラズマ処理などの特別な装置や化学処理などの多段階工程が不要な低エネルギープロセスであり、将来の持続的素材産業発展のため重要である。本研究は親水性有機鎖を各頂点に有する剛直な無機クラスター骨格であるかご型シルセスキオキサン (POSS) が単純なキャスト法で ΔH 的不利 (エンタルピー損) を凌駕するエントロピー得によって表面偏析による表面親水化が達成できるという新規技術を基盤としてパッケージ業界における様々なニーズに資する表面改質技術へ展開できる基盤技術の確立に向けた検討を行なった。その結果、表面偏析による高分子膜表面官能基化や反応性官能基であるアルコキシ基を表面に露出させたコンポジットフィルムの作製に成功した。今後はこれらの膜を用いて加水分解や縮合反応を行うことにより、シラノール基による無機材料との接着やシロキサン結合による表面コーティングなど、さらなる表面改質が期待される。これらの知見を基盤としてさらに発展させることで、濡れ性だけでなく表面力学強度や気体・水蒸気透過性などパッケージ業界における様々なニーズに資する表面改質技術へ展開できる基板技術が確立できる可能性が高いと考えている。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績 (現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。)

【学会誌等への論文掲載】

- 1) Hydrophilic thioether-functionalized surface based on segregation of hydrophilic cage octasilsesquioxane in PMMA and its application to gold nanoparticle immobilization
Tokuami, I.; Imoto, H.; Naka, K.
Bull. Chem. Soc. Jpn. (2024), **97**, uoae061. doi:10.1093/bulcsj/uoae061
- 2) “Four-leaf clover-shaped cage silsesquioxane-based giant molecular clusters: Synthesis, properties, and hybridization behavior in poly(methyl methacrylate)”
Tajikawa, R.; Takeuchi, J.; Imoto, H.; Naka, K.
Bull. Chem. Soc. Jpn. (2025), **98**, uoaf060. doi.org/10.1093/bulcsj/uoaf060
- 3) “Surface segregation behavior of octaalkoxy-substituted cage octasilsesquioxanes in poly(methyl methacrylate)”
Okamura, N.; Takeuchi, J.; Iwamoto, T.; Imoto, H.; Naka, K.
Bull. Chem. Soc. Jpn. (2025), **98**, uoaf094. doi.org/10.1093/bulcsj/uoaf094

【学会発表】

- 1) “かご型シルセスキオキサンを基盤とした元素ブロック高分子材料設計”、中 建介
第 33 回ポリマー材料フォーラム、2024 年 11 月 14 日、京都
- 2) “Element-Block Polymeric Material Design Based on Cage Silsesquioxanes”, K. Naka (Plenary lecture)
2nd World Summit and Expo on POLYMERS AND COMPOSITE MATERIALS, 2025 年 10 月 29 日、東京