# 超臨界二酸化炭素を用いたナノポーラスシリコーンゲルの 合成とその構造特性

京都大学化学研究所高分子機能化学研究領域

妹尾 政宣

Three-dimensional crosslinked silicone gels were synthesized using Poly (dimethylsiloxane) (PDMS) macromonomers with the polymeric functional groups in both ends as crosslinked agents. The distance between crosslink points in the gel was increased with an increase of molecular weights of PDMS. We confirmed that the degree of swelling in toluene was increased with an increase in the distance between crosslink points of gels. Silicon gels were treated by supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) at 40°C , 11MPa for 2 hours. We observed that the degree of swelling of treated gels was little different from the untreated one, though unreacting monomers in gels were efficiently extracted by scCO<sub>2</sub>. This is a first preliminary result on the treatment of the silicone gel by scCO<sub>2</sub>, which shows the unique behavior unlike foaming technique. Additionally, a silicone gel was also obtained from a homogeneous solution consisting of s-PS and PDMS in dichloroethane (DCE) when it was cooled at the rate of 5°C /min from 155°C to room temperature. After drying gelated samples at 70°C for 24 hours, a novel polymer blend type of the physical gel consisting of s-PS and PDMS was obtained. DMA measurements revealed that the novel type of a physical gel had a strong mechanical property and a high thermal stability. The crystallite of s-PS not only plays a role of the network junction in the physical gel but also prevents the macroscopic phase separation between s-PS and PDMS.

### 1. 緒言

シリコーンゲルはスキンケアやヘアケアなどの化粧品に おける基質材料として最も幅広く用いられている<sup>1)</sup>。通常、 シリコーンゲルと各種用途に用いるための化合物を有機溶 媒中で機械的に分散させることにより、新油性のシリコー ン含有製品が得られる<sup>2)</sup>。シリコーンゲルはそれ自身が親 油性化合物であるため、皮膚や角質層に浸透しやすい性質 を有している。しかしながら、耐溶媒性や耐酸化性に劣る ため、各種用途に用いるための化合物との配合ブレンドが 不安定になり、均一な分散を得ることは難しく、シリコー ンゲルを用いた配合用途は限られるのが現状である。また、 ポリスチレンなどの炭化水素系化粧品原料とは相溶性が悪 く配合技術の更なる進歩が待たれている。

そこで本研究では超臨界二酸化炭素(seCO<sub>2</sub>)を溶媒と して用いてシリコーンゲルを合成することにより、有害な 有機溶媒を使用せず、かつ、ナノスケールの多孔を有する 新規な機能性ゲルを創製することを目的とする。また、得 られるナノポーラスシリコーンゲル中の多孔構造はゲスト 分子を包接出来るため、更なる反応場として利用できるこ とが期待される。このような高性能ゲルはナノメートルサ イズの多孔が均一に分散しているので滑らかでしっとりと



Synthesis and characterization of nanoporous silicone gel using supercritical carbon dioxide

Kazunobu Senoo

Kyoto University, Institute for Chemical Research

した肌触りだけでなく、耐薬品性、薬品混和性などが著し く上昇することが期待され、次世代のコスメトロジーを支 えていく基盤技術になり得る。さらに、ナノポーラスシリ コーンゲルの合成と同時に seCO2 で低温抽出された天然香 料などをワンポットで孔の中に均一に分散できれば、配合 プロセスの面においても革新的な影響が期待される。また、 ポリジメチルシロキサン (PDMS) マトリックス中でシン ジオタクト立体規則性ポリスチレン (s-PS) の包接結晶を 架橋点として分散させた新しいタイプのナノポーラスゲル の合成も試みた。本プロセスは均一溶液からの s-PS の結 晶化によるシリコーンポリマーとのブレンド物理ゲル形成 の新しい試みであり、得られた物理ゲルは通常では見られ ない特異な粘弾性挙動を示したので報告する。

#### 2. 実験

## 2-1 シリコーンゲルの合成

本目的のため、まず分子量の異なる3種の両末端メタク リレート型ポリジメチルシロキサンテレケリックマクロモ ノマー(MA-PDMS-MA-1450, 6100, 10500)を用いて、2, 2'-アゾビスイゾブチロニトリル(AIBN)を開始剤として 60℃にて真空中で架橋反応を行うことにより、架橋密度 の異なるシリコーンゲルを合成した(スキーム1)。MA-PDMS-MA-1450, 6100, 10500 はチッソ(株より提供して頂い



たものを用いた。AIBN はメタノールからの再結晶法によ り精製したものを用いた<sup>3-5)</sup>。

#### 2-2 超臨界二酸化炭素(SCO2)を用いた膨潤実験

3種類の架橋密度の異なるシリコーンゲルを二酸化炭素 溶媒中に封入し、圧力および温度を増加させることにより、 40℃,111MPaの超臨界状態の条件に設定し2時間制置し た。その後、室温まで戻し、注意深く二酸化炭素ガスを開 放した後、重量を測定した。

#### 2-3 膨潤度測定試験

真空中で得られた3種のシリコーンゲルおよび超臨界二 酸化炭素にて処理を施した3種のシリコーンゲルについて、 和光純薬工業の脱水トルエン中に24時間浸漬した後、そ の前後の質量を測定した。それぞれの膨潤度は(1)式に より求めた.ここで,値が100%とは,膨潤前後で変化し ないことを意味する.

質量膨潤度 = (膨潤後質量 / 膨潤前質量)×100 ……(1)

#### 2-4 s-PS と PDMS からなるナノポーラスゲルの合成

s-PS は  $M_w = 1.12 \times 106$ ,  $M_w/M_n = 2.41$  のものをアモ ルファスに調製して用いた。揮発性溶媒として1,2-ジク ロロエタン (DCE)を、不揮発性物質として M. W. 410 の PDMS (Alfa Aesar, Johnson Matthey 社製)を用いた。 s-PS を種々の重量比の DCE と PDMS とともに耐圧容器 に封入し、窒素置換したのち 155℃で1時間保持すること により均一な溶液とした。その後、室温になるまで放冷し、 48時間真空乾燥した。形成したゲル状化合物を、70℃で 72時間真空乾燥させたものについて、-200~300℃,周 波数1Hz にて動的粘弾性測定試験 (DMA)を行った。ま た、ゲル状化合物について、ドライアイス/メタノール浴 中で24時間凍結乾燥させたものを、アセトン・メタノー ル抽出により粉末状にした後、室温で WAXD 測定を行い、 s-PS の結晶構造を観察した。

## 3. 結果と考察

#### 3-1 シリコーンゲルの合成

表1に用いた3種の両末端メタクリレート型ポリジメ チルシロキサンテレケリックマクロモノマー (MA-PDMS-MA-1450, 6100, 10500) のゲル浸透クロマトグラフィーに

表1 ポリジメチルシロキサンテレケリックマクロモノマー

	M <sub>n</sub>	$M_w/M_n$	粘度(cSt)	比重 (25/4℃)
MA-PDMS-MA-1450	1450	1.33	15.4	0.976
MA-PDMS-MA-6100	6100	1.13	67.9	0.976
MA-PDMS-MA-10500	10500	1.08	146	0.976

よる分子量測定およびキャラクタリゼーションの結果を示 す。最も分子量の小さいマクロモノマーは微黄色の透明液 体であり、他のマクロモノマーは無色透明液体であった。 図1に合成されたシリコーンゲルの写真を示す。ほぼ2時 間で流動性を失い、完全にゲル化したことが観察された。 いずれの分子量のマクロモノマーを用いた場合にも透明な ゲルが形成されたが、多くの気泡が確認された。これは真 空中で合成したことにより、気泡が発生し、ゲル化点で流 動性を失ったため気泡が固定化されたことに起因する。ま た、定性的ではあるが、分子量の小さいものから得られた ゲルは比較的硬く、分子量の大きなものから得られたゲル は軟らかいものとなった。このことから、分子量の増加に 依存して架橋点間距離が増加したため、架橋密度が減少す ることが示唆された<sup>6-9)</sup>。

#### 3-2 <sup>sc</sup>CO₂ を用いた膨潤実験

図2にシリコーンゲルの <sup>sc</sup>CO<sub>2</sub> を用いた膨潤実験におけ る測定条件を示す。3種類のゲルはいずれも同様の温度お よび圧力条件(40℃,11MPa)で処理を行った。二酸化炭



図1 架橋点間分子量の異なるシリコーンゲル a) MA-PDMS-MA-1450, b) MA-PDMS-MA-6100, and c) MA-PDMS-MA-10500



素の臨界温度および圧力がおよそ 31.1℃,7.38MPa なので 超臨界状態中での処理であることが分かる。また、図より 温度が増加するにつれて、圧力がほぼ直線的に増加するこ とから、再現性よく実験がなされたことが分かった。

MA-PDMS-MA-1450, 6100 および 10500 から得られた ゲルは超臨界処理前後において、それぞれ 0.9, 2.5, および 4.6%の質量の減少が確認された。このことから<sup>se</sup>CO<sub>2</sub> によ り未反応のマクロモノマーが生成ゲル中から効率よく抽 出されたことがわかった。ポリジメチルシロキサン鎖は <sup>se</sup>CO<sub>2</sub> に溶解することが知られている<sup>10-12)</sup>。そのため、ゲ ルは<sup>se</sup>CO<sub>2</sub> により膨潤した後、架橋反応に寄与していない PDMS 鎖が抽出されたものと考えられる。

#### 3-3 膨潤度測定試験

図3に架橋点間分子量の異なる3種のシリコーンゲルお よびその <sup>sc</sup>CO<sub>2</sub>処理後のゲルについての膨潤度測定の結果 を示す。いずれのゲルにおいても、トルエンにより著しく 膨潤した。また、<sup>sc</sup>CO<sub>2</sub>処理前のシリコーンゲルは膨潤に より透明になったのに対して、<sup>sc</sup>CO<sub>2</sub>で処理したシリコー ンゲルは膨潤後も多数の内包が存在した。

図3からいずれの場合においても用いたマクロモノマー の分子量の増加につれて、膨潤度は160%から250%まで 直線的に増加したことがわかった。このことから、ゲルの 架橋点間距離の増加は膨潤度を増加させることが確かめら れた。また、scCO2による処理前後ではほとんど膨潤度の 違いは見られなかった。seCO2 によるポリスチレンやポリ プロピレンの発泡化技術13)や可塑化効果14)は知られてい るが、シリコーンゲルの scCO2 処理ではこれらに起因する 膨潤度の違いは観察されなかった。それにも関わらず重量 減少や内泡が確認できたことから、シリコーンゲルはいっ たん SCO2 により膨潤し、ガスの開放により発泡するが、 ゲル独特の収縮性より元の構造に戻ったものと考えられる。 さらに、架橋点間距離が最も小さいゲルサンプルの膨潤度 が SCO2 により処理した方が小さいことは、収縮性の小さ いゲルが未反応モノマーの抽出によりさらにリジットにな ったためであると考えられる。

### 3-4 s-PS と PDMS からなるナノポーラスゲルの合成

s-PSの $\delta$ 型包接結晶形は、ゲスト化合物として揮発性 溶媒 (DCE) および不揮発性溶媒 (1-クロロテトラデカ ン (CTD))を用いて膨潤させると、ポリマーリッチ相 が DCEを包接し、ポリマープア相は CTD のような巨大 分子が取り込まれた構造になる。さらに揮発性溶媒を揮 発させると、s-PS と CTD からなるゲル状化合物が形成さ れ、強い力学的性質を有することが報告されている  $^{15-16}$ 。 そこで、s-PS を DCE と不揮発性物質である PDMS とと もに膨潤させた後、DCE を揮発させることにより s-PS



図3 ゲルの膨潤度と架橋点間分子量の関係 (○): 未処理のシ リコーンゲル, (●): ∞CO2 処理のシリコーンゲル

と PDMS からなる新規なゲルを調製し、WAXD および DMA を用いて、その構造と力学的性質との関係を調べた。 その結果、DCE と PDMS の組成比が 9:1 について均一 な溶液からの放冷により、白色のゲル状化合物の形成が確 認できた。s-PS と PDMS のみでは、PDMS の量を変えて もゲルは形成せず、二相に分離した。s-PS と DCE のみで はゲルは形成されるが、室温で真空乾燥させることにより 粉末状の固体となった<sup>17)</sup>。

ゲルおよび二相分離した s-PS について WAXD 測定を 行うと、ゲルが形成するサンプルは s-PS の  $\delta$  型包接結晶 形に起因する回折ピークが見られるのに対して、二相分離 する s-PS はより安定な  $\beta$  型結晶形の回折ピークが確認で きる。このことから、放冷の際に s-PS が DCE を取り込 んだ  $\delta$  型結晶形で結晶化することにより、ゲルが形成され ることが示唆された<sup>18)</sup>。図 4 に 70℃で 72 時間真空乾燥さ せ DCE を取り除いた s-PS と PDMS からなるゲルについ ての DMA 測定結果を示す。貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G' より常に大きく、-130℃から 250℃においてゴム状の 平坦領域が確認されたことから、s-PS と PDMS からなる ゲルが強い力学的性質を持つ物理ゲルであることがわかっ た。

s-PS/DCE/PDMS からなるゲルについて、70°C での72 時間の乾燥は s-PS 結晶構造の  $\delta$ 型から  $\gamma$ 型への転移を伴っ た s-PS/PDMS ゲルを与える。そこで凍結乾燥法を用いて s-PS の結晶構造が  $\delta$ 型から結晶内にキャビティーを有する  $\delta$ e 型へと変化することを利用して、s-PS と PDMS からな るポーラスゲルの調製が成された<sup>19)</sup>。また、s<sup>c</sup>CO<sub>2</sub> を用い ると s-PS の  $\delta$ 型包接結晶構造から完全に DCE を取り除く



図 4 s-PS/PDMS のポリマーブレンドからなる物理ゲルの貯蔵弾性率 G', 損失弾性率 G" および tanδ の温度依存性

ことができ、二層に分離することなく s-PS/PDMS からな るゲルが形成することが期待される<sup>20)</sup>。

## 4. 総括

分子量の異なる両末端に重合性官能基を有する PDMS マクロモノマーを用いて重合を行うと架橋点間距離が異な るシリコーンゲルが合成できることを示した。また架橋点 間距離の増加に伴い膨潤度が直線的に増加することを確認 した。さらに scCO2 で処理を行うと未反応モノマーを効率 よく抽出するが、膨潤度は処理により大きく変化しないこ とがわかった。これはエンジニアリングプラスチックを用 いた発泡化とは異なる挙動であり、シリコーンゲルのよう な収縮性の大きいソフトマテリアルに特有の結果である。 また、PDMSマトリックス中で s-PS の包接結晶を架橋点 として分散させた新しいタイプのナノポーラスゲルの合成 も行った。本プロセスは均一溶液からの s-PS の結晶化に よるシリコーンポリマーとのブレンド物理ゲル形成の新し い試みであり、得られた物理ゲルは通常では見られない特 異な粘弾性挙動を示した。さらに凍結乾燥法により s-PS の包接結晶から効率よく DCE 溶媒のみを取り除くことが 出来る。seCO2による包接結晶からの溶媒抽出法も報告さ れており、今後さらに改良が期待される。

#### 謝辞

3種の両末端メタクリレート型ポリジメチルシロキサン テレケリックマクロモノマー(MA-PDMS-MA-1600, 6100, 10300)を提供して頂いたチッソ(㈱に感謝致します。また、 s-PSを提供して頂いた出光石油化学(㈱に感謝致します。 最後に、本研究に対して助成頂きました財団法人コスメト ロジー研究振興財団に深く感謝致します。

#### (参考文献)

- 1)第4章 化粧品工業への応用,東芝シリコーン編,:新・シリコーンとその応用,1994,249-256頁.
- 2)山下雄也,:マクロモノマーの化学と工業,アイピーシ ー出版,1988,225-272 頁
- 3) Hebb AK, Senoo K, Cooper AI: Synthesis of porous cross-linked polymer monoliths using 1,1,1,2-tetrafluor oethane (R134a) as the porogen, Composites Science & Technology, 63, 2379–2387, 2003.
- 4) Hebb AK, Senoo K, Bhat R, Cooper AI: Structural Control in Porous Cross-Linked Poly(methacrylate) Monoliths Using Supercritical Carbon Dioxide as a \* Pressure-Adjustable & Porogenic Solvent, Chem. Materials, 15, 2061–2069, 2003.
- 5) Wood CD, Senoo K, Martin C, Cuellar J, Cooper AI: Polymer Synthesis Using Hydrofluorocarbon Solvents. 1. Synthesis of Cross-Linked Polymers by Dispersion Polymerization in 1,1,1,2-Tetrafluoroethane, Macromolecules, 35, 6743–6746, 2002.
- 6) Urayama K, Kawamura T, Kohjiya S: Elastic modulus and equilibrium swelling of networks crosslinked by end-linking oligodimethylsiloxane at solution state, J. Chemical Phys., 105, 4833–48401996.
- 7) Urayama K, Kawamura T, Hirata Y, Kohjiya S: SAXS study on poly(dimethylsiloxane) networks with

controlled distributions of chain lengths between crosslinks, Polymer, 39, 3827–3833, 1998.

- 8) Kawamura T, Urayama K, Kohjiya S: Multiaxial deformations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. 1. Phenomenological approach to strain energy density function, Macromolecules, 34, 8252–8260, 2001.
- 9) Urayama K, Kawamura T, Kohjiya S: Multiaxial deformations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. 2. Experimental tests of molecular entanglement models of rubber elasticity, Macromolecules, 34, 8261-8269, 2001.
- Giles MR, Hay JN, Howdle SM, Winder RJ: Macromonomer surfactants for the polymerisation of methyl methacrylate in supercritical CO2, Polymer, 41, 6715–6721, 2000.
- Desimone JM, Guan Z, Elsbernd CS: Synthesis of Fluoropolymers in supercritical carbon-dioxide, Science, 257, 945–947, 1992.
- 12) Desimone JM, Maury EE, Menceloglu YZ, Mcclain JB, Romack TJ, Combes JR: Dispersion polymerization in supercritical carbon-dioxide, Science, 265, 356–359, 1994.
- 13) Arora KA, Lesser AJ, McCarthy TJ: Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide, Macromolecules, 31, 4614–4620, 1998.

- 14) Goel SK, Beckman EJ: Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon-dioxide. 1.
  Effect of pressure and temperature on nucleation, Polym.
  Eng. Sci., 34, 1137–1147, 1994.
- 15) Kobayashi, M, Nakaoki, T, Ishihara, N: Molecular conformation in glasses and gels of syndiotactic and isotactic polystyrenes, Macromolecules, 23, 78–83, 1990.
- 16) Daniel, C, Alfano D, Guerra G, Musto P: Physical Gelation of Syndiotactic Polystyrene in the Presence of Large Molar Volume Solvents Induced by Volatile Guests of Clathrate Phases, Macromolecules, 36, 1713–1716, 2003.
- 17) Senoo K, Matsuda S, Kohjiya, S: Preparation of physical gel consisting of syndiotactic polystyrene and poly(ethylene glycol), Polymer, 46, 7819, 2005.
- 18) Senoo K, Matsuda S, Kohjiya S: Physical Gelation of Syndiotactic Polystyrene in the Presence of Poly(ethylene oxide), e-Journal of Soft Material, in press.
- 19) Senoo K, Matsuda S, Kohjiya S: Nanoporous Physical Gel Prepared from Syndiotactic Polystyrene in the Presence of Poly(ethylene oxide) Proceedings of IMTCE2004 in Malaysia, 228–236, 2004.
- 20) Reverchon E, Guerra G, Venditto V: Regeneration of nanoporous crystalline syndiotactic polystyrene by supercritical CO2, J. Appl. Polym. Sci., 74, 2077–2082, 1999.