

シルセスキオキサン微粒子を基盤とした 自己修復有機-無機ハイブリッド材料

山形大学 大学院有機材料システム研究科

佐々木 佑輔, 森 秀晴

Self-healing Organic-Inorganic Hybrids Based on Silsesquioxane Nanoparticles

Yusuke Sasaki, Hideharu Mori

Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

硬い無機材料であるガラスは透明性や耐薬品性等に優れた特性を持つが靱性が低く一般に修復機能はない。近年、筆者らはケイ素原子に1個の有機成分と3個の酸素原子が結合したTユニットからなり、粒径分布が比較的均一なシルセスキオキサン (SQ) 微粒子「 $(R-SiO_{1.5})_n$, $n = 8-24$, $R =$ 有機部位, 粒径 < 10 nm」と結合組み換え部位としてイミダズール/亜鉛配位結合を融合させることでガラス状態での自己修復能力と力学物性を併せ持つ有機-無機ハイブリッド材料を開発した(図1)^{1,2}。本稿では、このSQ微粒子を基盤とした機能性自己修復ハイブリッド材料の概要を紹介する。

高分子科学の分野では1990年代頃から数多くの自己修復材料が開発され、外部から修復剤を導入する外在的自己修復材料、結合の組み換

わりを利用する内在的自己修復材料、さらに修復に熱や光などの外部刺激を要する非自律的自己修復材料や外部刺激を要さない自律的自己修復材料などが報告されている^{3,5}。しかしながら、修復性の観点からゴムやゲル状の柔らかい高分子材料が主に用いられており、特に自律的自己修復材料では修復過程において分子鎖の拡散を要するため材料の分子設計は柔らかい分子鎖に限定される。一方、熱運動性が著しく低いガラスのような硬い無機材料では自己修復は困難であると考えられていた。そのため、自己修復材料において分子鎖の動きやすさに由来する自己修復性と運動性の制限により生じる材料の硬さは互いに相反する性質であり、このトレードオフを解消し両特性を同時に獲得することは困難であった。近年、このジレンマ解消に向けた画期的な取り組みとしてポリエーテルチオ尿素を用いた自己修復ガラスが報告され注目を集めている⁶。この系では水素結合に由来する可逆的な相互作用を分子鎖間で高密度に形成させることで力学強度を獲得する一方、比較的短い分子

〒992-8510

山形県米沢市城南4-3-16

TEL 0238-26-3765

FAX 0238-26-3749

E-mail: h.mori@yz.yamagata-u.ac.jp

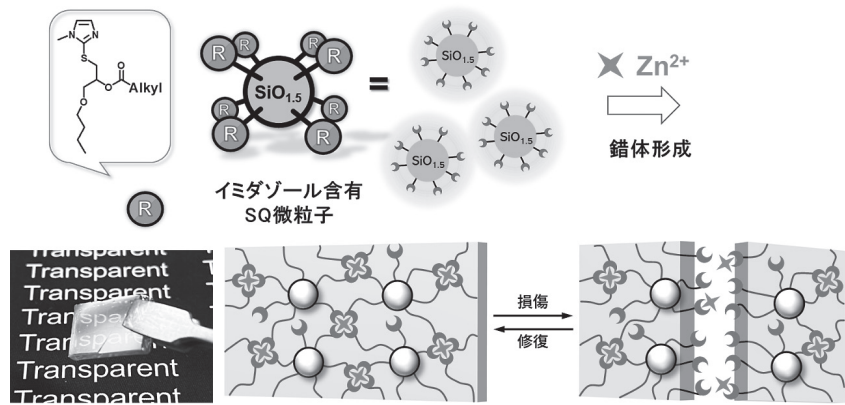


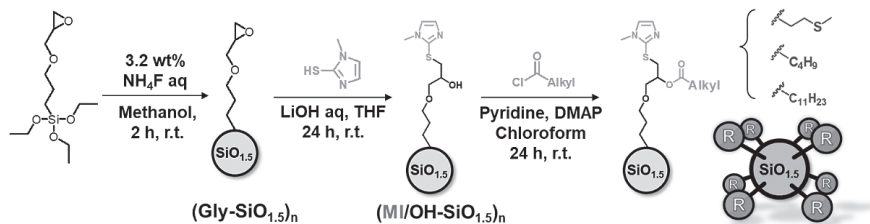
図1 シルセスキオキサン (SQ) 微粒子を基盤とした自己修復有機-無機ハイブリッド材料

鎖を用いて局所的な運動性を保持することで室温での自己修復性を実現している。

近年、筆者らは多官能性 SQ 微粒子を基盤とした新たな分子設計手法により力学強度と自己修復機能といった相反する特性を併せ持つ有機-無機ハイブリッド材料の開発を実現した。具体的には、SQ 微粒子表面にイミダゾール基を導入し、微粒子間を亜鉛との可逆的配位結合で架橋させることで硬いガラス状態においても自己修復機能を発揮するハイブリッド材料を構築した。直径 1-10 nm のアモルファス SQ 微粒子を利用することで修復過程において好ましくない結晶化や絡み合いによる分子運動性の低下を抑制する一方で、有機成分に可逆的結合であるイミダゾール/亜鉛配位結合を導入することで修復性を付与している。金属-配位子相互作用(金属-配位結合)は分子設計の容易さや金属-配位子の豊富な選択性から広く自己修復材料の開発に用いられてきた。中でもイミダゾール/亜鉛 (Zn^{2+}) は、イミダゾールが単座配位子で

結合定数が低く、四面体の錯体構造を取り立体的障害も小さいといった特徴から金属配位子間の交換反応速度が速く可逆的結合として高い修復能力を発現する⁷。また、多官能/多機能性といった SQ 微粒子特有の構造的特徴から高密度の架橋が可能となり高い力学強度が実現できる。さらに、基本骨格が Si-O 結合である無機成分の特性から透明性、耐擦傷性、機械特性、耐熱性、難燃性等が期待でき、諸物性と自己修復機能の両立が可能となる。

目的のイミダゾール含有 SQ 微粒子は、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランを出発原料としたエポキシ基含有 SQ 微粒子 [(Gly-SiO_{1.5})_n] の合成、2-メルカプト-1-メチルイミダゾールとのチオール-エポキシ型クリック反応によるイミダゾール部位の導入、反応後に得られる水酸基のエステル化によるアルキル鎖の導入といった3段階の反応で合成した(式1)。機能や鎖長の異なるアルキル鎖を導入することで、微粒子のガラス転移温度 ($T_g = -29 \sim$



式1 イミダゾール基含有シルセスキオキサン (SQ) 微粒子の合成

-51℃)を調整した。分子量が低く単分散性 ($M_n = 2400 \sim 3500$, $M_w/M_n = 1.04 \sim 1.12$) で、比較的均一なナノサイズ (X線回折測定から算出された粒子径 = 1.56 ~ 2.89 nm) を持つ球状ハイブリッドの形成を各種測定より確認した。また、 ^{29}Si NMR スペクトルから SQ 微粒子のコアが籠型骨格を形成していることが示唆された。

配位結合による自己修復有機-無機ハイブリッドの合成では、金属塩として ZnCl_2 を初めに選択した。得られたイミダゾール/アルキル基含有 SQ 微粒子の DMF 溶媒中、 ZnCl_2 とイミダゾールユニットを 1:1 の比率で 8 時間反応させたのち、反応溶液をメタノールにて再沈殿することで金属錯体ハイブリッドを得た。錯体形成前後における熱重量分析 (TGA) 測定の残存重量差分から亜鉛導入量を算出したところ得られた金属錯体ハイブリッド内における ZnCl_2 /イミダゾールのモル比はそれぞれ 0.51 ~ 0.71 であった。錯体形成物の示差走査熱量 (DSC) 測定では T_g (57 ~ 43℃) の上昇がいずれのサンプルにおいても観察されたことから、SQ 微粒子間の配位結合に由来する架橋構造の形成が示唆された。3 点曲げ試験による機械的特性の評価試験では、得られた金属錯体ハイブリッドは応力歪曲線において急激な応力の上昇を示し、比較的小さなひずみ領域で試験片が破断した。曲げヤング率は 0.56 ~ 2.13 GPa であり、高架橋密度でのハイブリッドネットワーク形成に由来

する優れた弾性率を示した。自己修復試験は、サンプル片を 2 つに破断させた後に破断面を接触させて修復し、破断前後における機械的特性を比較することで修復効率を算出した。その結果、金属錯体ハイブリッドは良好な自己修復性能 (50℃, 24 時間の処理で本来の機械的特性の 80% を回復) も同時に発揮することが見出された¹。また、SQ 微粒子に導入するアルキル鎖の構造により弾性率と修復性を調整できることも明らかにした。

さらに堅牢性および自律的自己修復能力の向上に向けて、修復メカニズムと物性との相関解明を目指した。配位子 (L) と金属イオン (M) の比率 ($L/M = 2.0 \sim 6.0$)、対イオンの構造などの金属錯体ハイブリッドを構成する様々な要素を系統的に変化させ諸特性に与える影響について検討した (図 2)²。対イオンとしては、性質とサイズが大きく異なる 3 つの亜鉛塩 (ZnCl_2 , $\text{Zn}[\text{OTf}]_2$, $\text{Zn}[\text{NTf}_2]_2$) を選択し、それぞれの対イオンが配位性や構造に与える影響を評価した。対イオンの性質は、硬い塩基 (Cl^-) や柔らかい塩基 (NTf_2^-) といったアニオンの種類に応じてイミダゾールと亜鉛の相互作用に影響を与えると考えられる。引張試験やずり粘弾性測定等を用いた自己修復特性の評価により、①配位子を過剰に組み込むことで自己触媒的に配位結合の組み換え反応を促進する (NTf_2 および OTf 系の場合, $L/M = 6.0 \sim 4.5$)、②対イオ

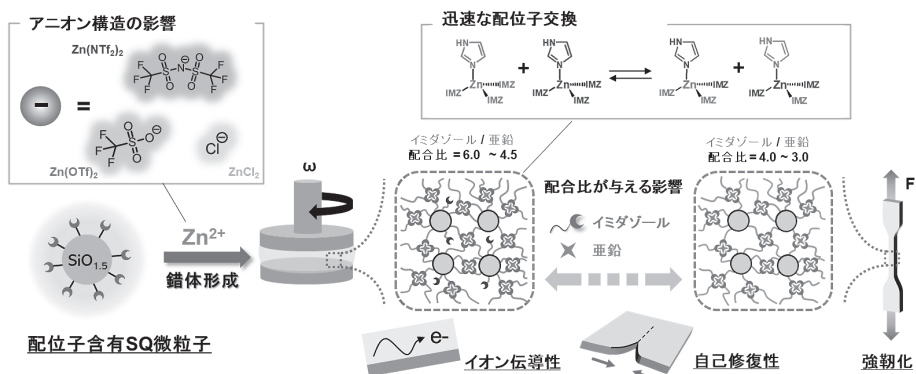


図2 配位子/金属イオン比率 (L/M 比) および対イオン構造による自己修復性・諸特性の制御

ンを介して Zn^{2+} -イミダゾールが組み換わる(緩和時間や配位子交換の活性化エネルギーが対イオンの種類やL/Mにより大きく変化する), ③表面編析がガラス状態における破断面修復の鍵となる(破断界面には自由エネルギーの高い解離したイミダゾール部位が多く分布する)ことを見出した。特に, これら3つの要素が協奏的に作用することで自律的な修復性が発揮されることを明らかとした。最適化されたサンプル片(SQ/ $Zn[OTf]_2$, L/M = 4.5)は, 優れた材料の硬さ(弾性率; 0.58 GPa)と強度(破断応力; 15.0 MPa)を示しながら, 室温下での修復で機械的強度が破断前と同等の値にまで回復する修復性を示した。さらに, 迅速な結合の組み換えが起こるSQ/ $Zn[NTf_2]_2$ では配位子交換に由来するイオン伝導性の発現も見出した。

以上のように, SQ微粒子を用いることで有機分子鎖の絡み合いによる分子運動性の低下を最大限に抑制し, 多官能性に基づく高い架橋密度(粒子間での可逆的な配位結合の高密度形成)により材料の弾性率を犠牲にすることなく, 室温で速やかに破断面が修復する有機-無機ハイブリッド材料の設計を可能とした。このガラスの新しい可能性を切り拓くSQ微粒子を基盤とした有機-無機ハイブリッド材料は, 比較的安価な原料を用い, 温和な条件下で大量合成も可能で分子設計の自由度も高いことから汎用性の高い自己修復材料の設計指針を提供できる。損傷した場合, 通常は破棄されていたガラスが自己修復できる有機-無機ハイブリッドを利用することで修復・再利用可能となり, 最終的にはSDGs(持続可能な開発目標)やグリーンイノベーションへ貢献できる技術として発展することを期待したい。

文献

- (1) Sasaki, Y.; Mori, H.: Self-healing hybrids fabricated by metal complexation with imidazole-containing silsesquioxane nanoparticles. *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, *4*, 2655-2664.
- (2) Sasaki, Y.; Yamamoto, T.; Mori, H.: Mechanically robust, ion-conductive, self-healing glassy hybrid materials via tailored Zn/imidazole interaction. *Materials Today Chemistry* **2021**, *22*, 100611.
- (3) Campanella, A.; Dohler, D.; Binder, W. H.: Self-Healing in Supramolecular Polymers. *Macromol Rapid Commun* **2018**, *39*, 1700739.
- (4) Kim, C.; Yoshie, N.: Polymers healed autonomously and with the assistance of ubiquitous stimuli: how can we combine mechanical strength and a healing ability in polymers? *Polymer Journal* **2018**, *50*, 919-929.
- (5) Yang, Y.; Urban, M. W.: Self-Healing of Polymers via Supramolecular Chemistry. *Advanced Materials Interfaces* **2018**, *5*, 1800384
- (6) Yanagisawa, Y.; Nan, Y.; Okuro, K.; Aida, T.: Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking. *Science* **2018**, *359*, 72-76.
- (7) Zechel, S.; Hager, M. D.; Priemel, T.; Harrington, M. J.: Healing through Histidine: Bioinspired Pathways to Self-Healing Polymers via Imidazole-Metal Coordination. *Biomimetics* **2019**, *4*, 20.