

自己修復性層状シロキサン薄膜の設計

早稲田大学大学院 先進理工学研究科 応用化学専攻

宮本 佳明, 下嶋 敦

Design of Self-healing Layered Siloxane-Based Thin Films

Yoshiaki Miyamoto, Atsushi Shimojima

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University

1. はじめに

シロキサン系材料は高い熱的・化学安定性を有し、さらに有機化合物との複合化により多彩な特性を付与できることから、幅広い分野で利用されている。シロキサン系材料への自己修復機能の付与は高寿命化、耐久性や安全性向上の観点から重要である。特に、物性・機能の完全回復や繰り返し修復性を保証するには、修復剤を用いずに自発的に分子レベルでの修復を可能とする材料設計が望まれる。本稿では、自己修復機能を有するシロキサン系薄膜の作製について筆者らの研究を中心に紹介する。

2. 研究の背景

近年、水素結合や動的共有結合などの可逆性を利用した自己修復ポリマーの合成が注目され

ており、ポリジメチルシロキサン (PDMS) やカゴ型シルセスキオキサン (POSS) とハイブリッド化させた報告もある^[1,2]。シロキサン (Si-O-Si) 結合も可逆性を有しており、分子レベルでの修復に利用することができる。例えば、シラノレート (Si-O⁻) 末端を有する PDMS 系エラストマーは、シラノレート基が他の Si 原子に求核攻撃をすることでシロキサン結合が組み変わる動的な性質を有するため、切断面の接着が可能である^[3]。この修復機構は、鎖状のシロキサン鎖の高い可動性に依存しているため、高度に架橋された 3 次元骨格を有するシリカ (SiO₂) やシルセスキオキサン (RSiO_{1.5}, R = 有機基) 系材料へ適用することは困難である。一般に自己修復の対象となる損傷には変形、欠損、クラックがあるが、剛直な骨格を有する材料においてはクラックの発生に起因する脆性破壊が問題となり、微小なクラックの修復が特に重要である。しかしながら、一般的なソーダガラスでは微細なクラックでもその修復に 600℃ 以上での高温かつ長時間の熱処理が必要となる^[4]。シリカや

〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

TEL 03-5286-3281

FAX 03-5286-3281

Email: shimojima@waseda.jp

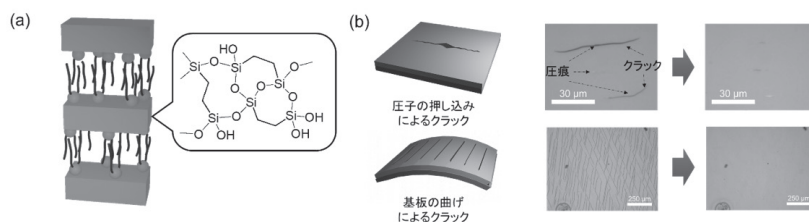
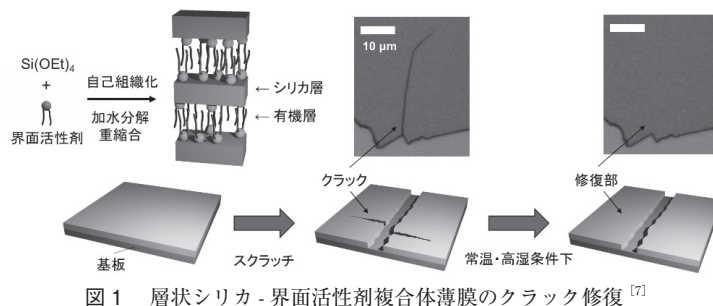
シルセスキオキサン系材料に生じたクラックを温和な条件下で自己修復させるには新しい材料設計が必要である。

3. クラックの自己修復能を有する層状シロキサン系薄膜の作製

筆者らは、シロキサン骨格のナノレベルでの構造制御に着目した。界面活性剤とケイ酸種の自己組織化により様々なメソ構造体を得られることが知られている^[5]。なかでもラメラ構造は1～2 nm程度の薄く柔軟なシリカ層からなり、また層間が膨張・収縮可能といった動的な性質を有する。筆者らは、テトラエトキシシラン (TEOS) と2鎖型のカチオン性界面活性剤を用いて作製したラメラ構造を有する層状シリカー界面活性剤メソ複合体薄膜^[6]が室温下におけるクラック修復能を有することを見出した^[7]。膜表面を引っ掻き、膜の欠損部から派生するクラックを修復の対象とした。クラックを付与した膜を相対湿度90%程度の水蒸気に曝露することによって、クラックが速やかに修復される様子が観察された(図1)。X線回折分析により、ラメラ構造が吸湿により膨潤しており、また光学顕微鏡観察によって薄膜がマイクロメートル

スケールで基板と平行方向に膨張する様子が確認されている。修復箇所断面の電子顕微鏡観察と元素マッピング分析により、クラック修復がナノレベルで達成されたことが示された。二次元ヘキサゴナル構造のような他のメソ構造体薄膜ではクラック修復能は発現しなかったことから、吸湿によるラメラ構造の膨潤がクラック閉塞の駆動力となっていると推定された。

上記の層状シリカ系薄膜のクラック修復は、加熱や外力、修復剤を必要としない点が特徴である。しかしながら、クラック修復には高い湿度(90%)が必要であり、また修復可能なクラックは上記の方法で人工的に形成されたもので、かつ幅の狭いものに限定されていた。この課題の解決には、TEOSの代わりに有機架橋型のアルコキシシラン ((EtO)₃-Si-CH₂CH₂-Si-(OEt)₃; BTEE) を用いることが有効であった(図2)^[8]。BTEEを用いて作製した層状有機シロキサン系薄膜では、上記の層状シリカ系薄膜では修復不可能な圧子の押し込みや基板の曲げによって生じた比較的幅の広いクラックも自己修復する。また、50%程度の相対湿度でもクラック修復が起こることが確認された。層状シリカ系薄膜と比べて膜の硬度や弾性率が低いことに加



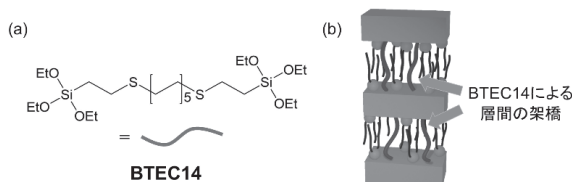


図3 (a) BTEC14の構造式, (b) BTEC14を添加して作製した層状有機シロキサン系薄膜の推定構造

え、吸湿による膨潤能が高いことが明らかとなっており、これらが高い修復能の発現に寄与したと考えられる。架橋有機基がエテニレン(-CH=CH-)基などの場合でもクラック修復が起こることを確認しており、本修復手法が様々な組成の有機シロキサン系薄膜へ応用可能であることが示唆された。

層状シロキサン系薄膜のコーティング応用に向けた課題として、シロキサン層間に共有結合がないことによる機械特性の低さが挙げられる。そこで、層間を架橋するために、界面活性剤層の厚みを越える分子長を有する新規有機架橋型アルコキシシラン (BTEC14, 図3a) を設計し、薄膜作製時に BTEE に対して一定の割合で添加した^[9]。従来の層状薄膜では非極性有機溶媒により大きな膨潤挙動を示したのに対して、BTEC14 を添加して作製した層状薄膜では膨潤挙動を示さなかった。この結果は BTEC14 が層間の架橋剤として働いていることを強く示唆する (図3b)。層間の架橋によって、クラック修復能を保持したまま、従来の層状薄膜と比べて基板との密着性や硬度が大きく向上した。これは層間が架橋されたことで層のずれや剥離による薄膜の崩壊が抑制されたためであると考えられる。

4. おわりに

本稿では、クラック修復能を有する層状シロキサン系薄膜の設計について紹介した。研究はまだ萌芽の段階であり、クラック修復機構の分子レベルでの理解など不十分な点は多い。また、保護コーティングなどへの実用化に向けては機械的強度や熱的・化学的安定性のさらなる向上など多くの課題があり、今後の研究の進展が望まれる。

文献

- [1] C.-H. Li, C. Wang, C. Keplinger, J.-L. Zuo, L. Jin, Y. Sun, P. Zheng, Y. Cao, F. Lissel, C. Linder, X.-Z. You, Z. Bao, *Nat. Chem.* 2016, 8, 618.
- [2] Z. Xu, T. Zhao, X. Wang, T. Lin, *Chem. Commun.* 2013, 49, 6755.
- [3] P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2024.
- [4] R. Girard, A. Faivre, F. Despetis, *J. Am. Ceram. Soc.* 2011, 94, 2402.
- [5] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2821.
- [6] M. Ogawa, *Langmuir* 1997, 13, 1853.
- [7] S. Itoh, S. Kodama, M. Kobayashi, S. Hara, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, *ACS Nano* 2017, 11, 10289.
- [8] 兒玉聡, 伊藤駿, 原慎太郎, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦, 日本セラミックス協会 2018 年年会 1A18.
- [9] 宮本佳明, 池田垣沙弥, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦, 日本セラミックス協会 2020 年年会 1A02.