

イミダゾール含有シルセスキオキサン微粒子の 亜鉛錯体形成による自己修復ハイブリッドの開発

SATテクノロジー・ショーケース2020

■ はじめに

製品の耐久性の向上や省エネルギー・省資源へ繋がる技術として金属配位結合を利用した自己修復材料の開発が近年、注目を集めている。これまで、動的共有結合や可逆的相互作用を利用した材料系が開発されている。中でも金属配位結合を利用した系は金属塩や配位子の組み合わせにより材料の機械的強度や修復性を幅広い範囲で調整することが出来る。特に、イミダゾール-亜鉛間の可逆的な配位結合は金属-配位子間の交換反応速度が速く、自己修復材料に応用した場合、高い修復機能の発現が報告されている。しかしながら、修復機能と材料の強度や機械特性は一般的にトレードオフの関係にあり、高い修復機能を有するハードな自己修復材料は報告例が少ない。これらの背景を基に本研究ではイミダゾール部位を有し、且つ安定な無機骨格からなるシルセスキオキサン系材料に着目した。有機-無機ハイブリッド材料であるシルセスキオキサンを自己修復材料に応用することで、有機材料単体の場合と比べ機械的強度や耐熱性の向上が期待できる。本研究ではイミダゾール含有シルセスキオキサン微粒子の合成と亜鉛イオンとの錯体形成による自己修復型ハードコート材料の開発を目的とした(Fig. 1)

■ 活動内容

1. イミダゾール含有シルセスキオキサン微粒子の合成
エポキシ基を有するシルセスキオキサン微粒子 ($\text{Gly-SiO}_{1.5}\text{n}$) と2-メルカプト-1-メチルイミダゾールのチオール-エポキシ型クリック反応を行い反応後に得られた水酸基と様々な酸クロリドをエステル化反応させることによりメチルチオ基、ブチル基、ウンデシル基を有するシルセスキオキサン微粒子 ($\text{MI/MT-SiO}_{1.5}\text{n}$)、($\text{MI/B-SiO}_{1.5}\text{n}$)、($\text{MI/Ud-SiO}_{1.5}\text{n}$) をそれぞれ合成した。得られた生成物の構造はNMR、FT-IRにより確認した。AFM測定から生成物は直径1.5 nm程度の微粒子であり、良好な分散性を有していることが観察された。さらにXRD測定では、目的の構造に起因する反射が確認され、直径約1.5 nmの粒子構造を有していることが示唆された。TGA測定の結果から得られた生成物の5%重量減少温度が230-280°Cを超え、合成した微粒子が高い熱安定性を有していることを示した。DSC測定ではいずれの化合物もアモルファス構造由来の低温でのガラス転移点を観測した。

2. 亜鉛錯体の形成及び自己修復評価

得られたイミダゾール含有シルセスキオキサンと亜鉛塩を所定の条件下で反応させ、金属錯体の形成を行った。得られた亜鉛錯体はTGA、DSCにより特性評価を行った。またDMF溶液のドロップキャスト法にて基板上に製膜しハイブリッド薄膜を得た。自己修復特性の評価はハイブリッド薄膜のスクラッチを光学顕微鏡及びAFM測定にて観察することにより行った。得られた薄膜表面上に切り傷を付け80°Cの温度を加え、傷の挙動を観察したところ約10分後に傷の修復が観察された(図2 a, b)。AFMにて定量的評価を行ったところ、深さにして約98%の修復が確認された(図2 c)。以上の結果から、合成したシルセスキオキサン微粒子が、構造中に20wt%以上の無機成分を有しているながら、亜鉛錯体を形成し製膜することで優れた自己修復特性を示すことを見出した。

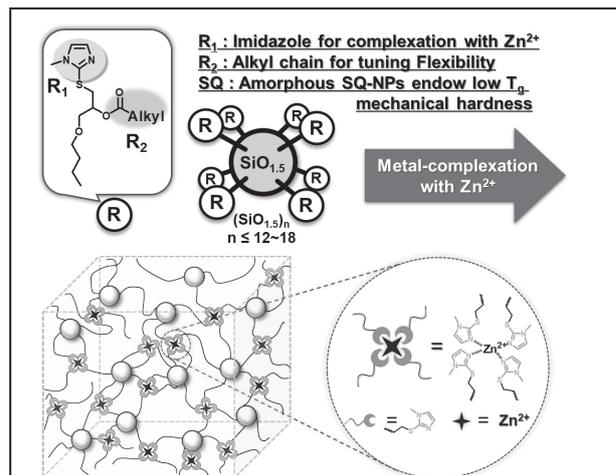


Figure 1. Schematic illustration of preparation of self-healable hybrid based on imidazole-containing SQ-NPs.

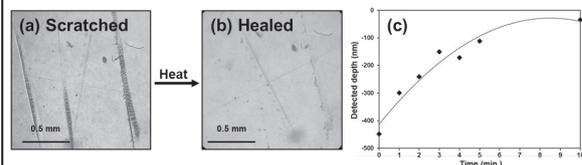


Figure 2. Optical microscope images of (a) before and (b) after the healing process, and (c) time-dependent change of scratch depth obtained from AFM height images.

代表発表者 佐々木 佑輔(ささき ゆうすけ)
 所属 山形大学大学院有機材料システム研究科
 有機材料システム専攻 博士後期課程1年
 問合せ先 〒992-5810
 TEL:0238-26-3749 FAX:0238-26-3749
 山形県米沢市城南4丁目3-16
 2号館108号室
 TEL:0238-26-3749 FAX:0238-26-3749
 twm34413@st.yamagata-uac.jp(佐々木 佑輔/発表者)
 h.mori@yz.yamagata-uac.jp(森 秀晴/指導教官)

■ キーワード: (1) 有機-無機ナノ粒子
 (2) 自己修復ハイブリッド