

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02826

研究課題名(和文) シリカ系自己修復機能材料の設計と展開

研究課題名(英文) Design and development of silica-based self-healing materials

研究代表者

下嶋 敦 (Shimojima, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：シロキサン(Si-O-Si)系材料は、透明性、高い耐候性、熱的・化学的安定性などの特徴から、幅広い分野で利用されている無機高分子材料である。シロキサン系材料への自己修復機能の付与は、長寿命化や信頼性向上の観点から重要である。本研究では、クラックの自己修復能を有するラメラ構造の有機シロキサン薄膜の分子レベルの設計により、従来の課題であった硬度や密着性、耐溶剤性の向上を達成した。さらに、カゴ型シロキサン/ゲルモキサン化合物を架橋剤かつ修復剤として用いた全く新しい自己修復機構に基づくシリコンエラストマーの創出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機シロキサン材料の分子レベルからナノレベルでの精密構造制御により、従来のシロキサン系自己修復材料の課題を克服し、クラック等の損傷の高い修復能力と、高い熱的・化学的安定性、優れた機械的特性を兼ねそろえたシロキサン系自己修復機能材料を創出した。クラックの自己修復能を有するラメラ構造の有機シロキサンに関する成果は、保護コーティングなどとしての実用化に向けて重要な知見を与えるものである。また、カゴ型シロキサンやゲルモキサンを用いた修復機構は新規性が高く、今後の幅広い展開が期待できる。これらの研究成果は学術のみならず社会的にも大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：Siloxane (Si-O-Si) based materials are widely used in various fields due to their characteristics such as high thermal and chemical stability. Imparting self-healing functionality to siloxane-based materials is an important issue for increasing their lifetime and reliability. In this study, we designed lamellar organosiloxane films with a crack-healing ability and with improved hardness, adhesion to the substrate, and solvent resistance. Furthermore, we successfully created silicone elastomers based on new self-healing mechanisms by using cage-type siloxane/germoxane compounds as crosslinkers and healing agents.

研究分野：無機合成化学

キーワード：自己修復材料 シロキサン ナノ構造制御

3) フッ化物イオンを内包したかご型ゲルモキサンを用いた自己修復性シリコンエラストマーの作製

フッ化物イオンはシロキサン結合の組み換えの触媒となることが知られており、ポリシロキサン材料に生じたクラックなどの損傷の修復に利用できると考えられる。本研究では、フッ化物イオンをポリシロキサン材料中に均一に導入し、また外部への溶出を抑制するために、フッ化物イオンを内包したかご型ゲルモキサンを利用した。かご型ゲルモキサン骨格は頂点 GeOH 基のシリル化によってビニル基などの官能基修飾が可能であることから、ヒドロシリル化反応などを用いてポリシロキサン材料中に分子レベルで組み込むことが可能である。また、Ge-O-Ge 結合は加水分解により比較的容易に開裂することから、クラックなどの発生時に空気中の水分に曝されることで、内包されたフッ化物イオンが放出されると期待される。かご型ゲルモキサン骨格の頂点にジメチルビニルシリル基を修飾した後、末端 SiH 基を有する PDMS とのヒドロシリル化反応によって、透明なシロキサンエラストマーを得た。このエラストマーを切断した後、切断面を密着させた状態で高湿度の雰囲気下で静置したところ、切断面が接着された(図2)。高湿度雰囲気下でかご型ゲルモキサン骨格が開裂し、フッ化物イオンが放出されたことが確認された。フッ化物イオンを含まないかご型シロキサンを用いて作製したエラストマーでは同様の修復は起こらなかったことから、フッ化物イオンの作用によるシロキサン結合の再配列が修復に寄与していると推定された。

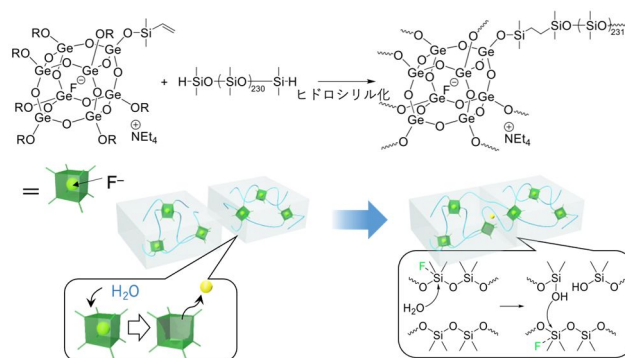


図2 フッ化物イオンを内包したかご型ゲルモキサンを用いた自己修復性シリコンエラストマーの作製

4) 中空の有機シロキサンナノ粒子の作製

中空構造のナノ粒子は修復剤のカプセルとして有用である。本研究では、直径 20~30 nm の球状シリカナノ粒子を鋳型として用いることで、直径 50 nm 未満で、シェルにミクロ孔、メソ孔を有する中空有機シロキサンナノ粒子を作製する新規手法を開発した。今後、これらの粒子をナノカプセルとして用いた新たな自己修復材料の創製が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taiki Hayashi, Nanako Murase, Naoto Sato, Koki Fujino, Natsuhiko Sugimura, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima	4. 巻 41
2. 論文標題 Fluoride Ion-Encapsulated Germoxane Cages Modified with Organosiloxane Chains as Anionic Components of Ionic Liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1454-1463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.2c00174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Kodama, Yoshiaki Miyamoto, Shun Itoh, Takashi Miyata, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima	4. 巻 3
2. 論文標題 Self-Healing Lamellar Silsesquioxane Thin Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Polym. Mater.	6. 最初と最後の頁 4118-4126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.1c00592	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Taiki Hayashi, Naoto Sato, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, Kazuyuki Kuroda	4. 巻 50
2. 論文標題 Variation of counter quaternary ammonium cations of anionic cage germanoxanes as building blocks of nanoporous materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 8497-8505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT01122G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tenkai Watanabe, Eisuke Yamamoto, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, Kazuyuki Kuroda	4. 巻 94
2. 論文標題 Preparation of Colloidal Monodisperse Hollow Organosiloxane-based Nanoparticles with Double Mesoporous Shell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1602-1608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naho Muramoto, Tomoaki Sugiyama, Takamichi Matsuno, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima	4. 巻 12
2. 論文標題 Preparation of Periodic Mesoporous Organosilica with Large Mesopores Using Silica Colloidal Crystals as Templates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 21155-21164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR03837G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 下嶋 敦
2. 発表標題 自己組織化を利用したシロキサン系自己修復材料の創製
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Design of Self-healing Siloxane-based Nanomaterials
3. 学会等名 Solgel2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Design of Nanostructured Siloxane-based Materials with Self-healing Functions
3. 学会等名 Japan-US Workshop on Organic/Inorganic Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Design of Layered Organosiloxane Films with a Crack Healing Ability
3. 学会等名 The 5th International Conference on Nanospace Materials (ICNM2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮本佳明, 下嶋 敦
2. 発表標題 ブロックポリマーを用いた有機シロキサン系ナノ構造体薄膜の作製と自己修復特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下嶋 敦
2. 発表標題 ナノ構造制御に基づくシロキサン系自己修復材料の設計
3. 学会等名 第40回無機高分子シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Design of Self-healing Siloxane-based Nanomaterials
3. 学会等名 International Workshop on Materials Science (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Nanostructured Organosiloxane Materials with Dynamic Functions
3. 学会等名 PacifiChem2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Nanostructured Silica-based Materials with Self-healing Functions
3. 学会等名 International symposium on chemical design of functional coating and interface (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 舞, 岸 雅史, 和田 宏明, 黒田 一幸, 下嶋 敦
2. 発表標題 フッ化物イオンを利用したシリコン系自己修復材料の設計
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本佳明、池田垣沙弥、和田宏明、黒田一幸、下嶋 敦
2. 発表標題 有機架橋アルコキシシランを用いた自己修復性有機シロキサン薄膜の設計
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下嶋 敦
2. 発表標題 シリカ系無機-有機ハイブリッドの構造制御に基づく機能性材料の創製
3. 学会等名 日本化学会R&D懇話会211回
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima, Satoshi Kodama, Yoshiaki Miyamoto, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Self-healing of Layered Organosiloxane Thin Films
3. 学会等名 The 4th Asian Clay Conference (ACC-2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関