

プラスチックのように硬いシリコーン ～1億倍の弾性率変化を示すシリコーン素材の開発～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の原 光生 助教、関隆広 教授、飯島 雄太 博士前期課程大学院生、立教大学理学部の永野 修作 教授らの研究グループは、プラスチックのように硬く、湿度の変化で1億倍も弾性率が変化するシリコーン^{注1)}素材を開発しました。

直鎖状シリコーン^{注2)}は、一般に室温で流動性を示し、オイルなどの柔軟材料の主成分として利用されています。しかし、本研究にて開発した直鎖状シリコーン材料は乾燥状態で合成樹脂（レジン）^{注3)}と同等に硬くなることを初めて見出しました。この機能性シリコーンは吸湿性^{注4)}を示し、湿潤状態と乾燥状態では弾性率が1億倍も変化します。さらに、乾燥状態ではガラスを強く接着させる機能を持ちます。これらの特性は従来の直鎖状シリコーンでは実現できないものばかりであり、本研究の成果によって材料の設計指針が広がりました。市販のモノマーを酸と混ぜるだけで簡単に合成できる点も特徴です。モノマーの原料が、豊富に存在するケイ酸塩鉱物^{注5)}であることから、SDGs^{注6)}への貢献も期待できます。

本研究成果は、2021年9月3日18時(日本時間)付英国科学誌「Scientific Reports」に掲載されました。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究(研究領域提案型)「水圏機能材料：環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」(領域代表：加藤隆史)(JP20H05217)、基盤研究(S)(JP16H06355)、若手研究(JP18K14283)の支援を受けて行われたものです。

【ポイント】

- ・湿度に応じて弾性率が1億倍も変化する機能性の直鎖状シリコーン材料を開発。
- ・“乾燥状態ではプラスチックのような硬さ”、“ラメラ状のナノ^{注7)}周期構造”、“接着剤の機能発現”という、直鎖状シリコーンとして新奇な機能をもつ。
- ・広く工業的に表面改質に用いられるシランカップリング剤^{注8)}をモノマーとして用い、酸と混ぜるだけで簡便に合成可能。
- ・酸の添加量や他のモノマーの添加などで、今後様々な機能化と特性のチューニングが可能。

【研究背景と内容】

シリコーンは、1940年代に工業化が始まった、歴史ある材料です。柔軟性や耐熱性、耐候性、気体透過性、消泡性、剥離性、透明性、生体適合性などに優れており、現代に至るまでに様々に産業展開されてきました。シリコーンのなかでも、主鎖が一次元に伸びた直鎖状シリコーンは特に柔軟で、一般に室温で流動性を示します。そのため、オイルやグリース、シャンプーなどの柔軟材料の主成分として利用されています。PDMSというシリコーンが有名です(図1a)。

本研究では、直鎖状シリコーンの全モノマー単位^{注9)}にアミン塩酸塩を導入することで、直鎖状シリコーンでありながら合成樹脂(レジン)と同等の硬さを示すことを見出しました。

本研究で開発した直鎖状シリコーン $PS_x(NH_3^+Cl^-)$ は、二官能性シランカップリング剤を塩酸と混ぜるだけで簡便に合成できます(図1b)。比較試料として、イオン化されていない直鎖状シリコーン $PS_x(NH_2)$ も合成しました。どちらのシリコーンも吸湿性を示し、特にイオン化されたシリコーンの方が高い吸湿能力を示しました。

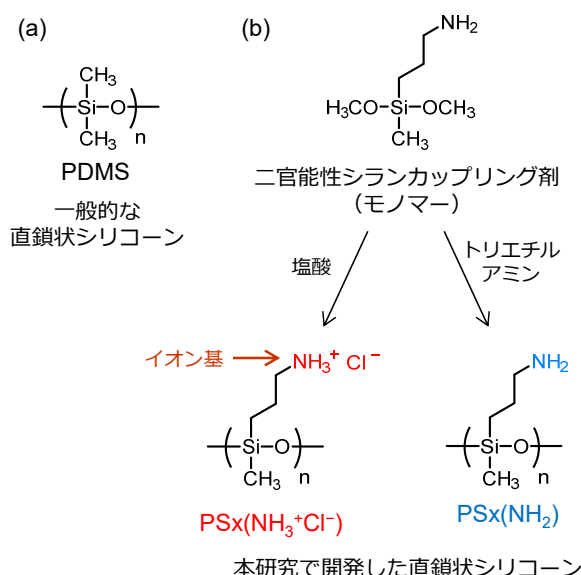


図 1. (a) 一般的な直鎖状シリコーン、(b) 本研究にて開発した直鎖状シリコーン；左側が全モノマー単位にイオン基をもつ、乾燥時にプラスチックの硬さになるシリコーン。

PSx(NH₃⁺Cl⁻) の外観写真を図 2 に示します。相対湿度 80%(RH=80%) の湿潤状態では流動性を持ちますが、5%以下の乾燥状態ではピンセットで掴んだり刺したりできるまで硬化しました。動的粘弾性測定^{注 10)} の結果からは、湿潤状態から乾燥状態になることで貯蔵弾性率が 1 億倍も変化することが明らかとなりました。貯蔵弾性率^{注 11)} の最大値は 5×10⁸ Pa でした。一方で、PSx(NH₂) は 100 倍の変化量でした。PSx(NH₃⁺Cl⁻) の乾燥状態の弾性率は、イオン基^{注 12)} が多点で凝集体を形成し、それが架橋基として作用することによる効果だと考えられます。なお、5×10⁸ Pa という値は、PTFE^{注 13)} のような汎用合成樹脂の値に匹敵します。すなわち、“直鎖状シリコン=柔軟材料” というこれまでの常識を覆し、直鎖状ポリシロキサンがプラスチックになることを見出しました。

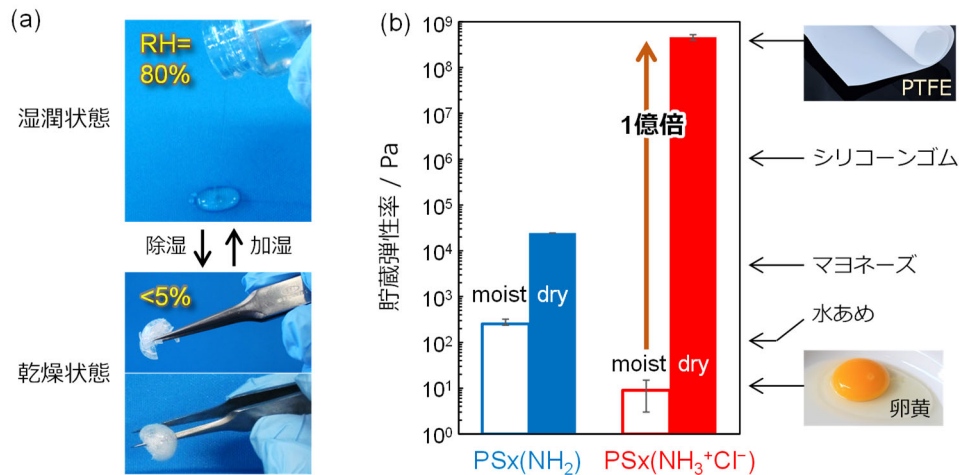


図 2. (a) PSx(NH₃⁺Cl⁻) の外観写真。湿潤状態では流動性を持つが、乾燥状態では硬化。(b) 貯蔵弾性率の結果。PSx(NH₃⁺Cl⁻) は乾燥することで 1 億倍も変化。身近な物質の貯蔵弾性率も載せた。

PSx(NH₃⁺Cl⁻) を詳細に解析したところ、図 3 に示すような、イオン凝集体とシロキサン主鎖が交互に積層したラメラ状ナノ周期構造の存在が明らかとなりました。直鎖状シリコンは一般に室温でアモルファス^{注 14)} であり、PSx(NH₂) もナノ周期構造をもちませんでした。このことから、イオン基を持つことでこのようなナノ周期構造が形成されることがわかります。一方で、PSx(NH₃⁺Cl⁻) と類似の側鎖で主鎖が炭素骨格からなる PAH においては、ナノ周期構造を形成しませんでした。よって、PSx(NH₃⁺Cl⁻) のナノ周期構造形成には主鎖のシロキサン結合も重要な役割を果たしているという興味深い知見が得られました。長いアルキル鎖を持たない単純な高分子でナノ構造が形成されることは極めて特異な現象です。ナノ構造形成が今回の力学特性と関わっていると思われるが、説明は今後の重要な課題です。

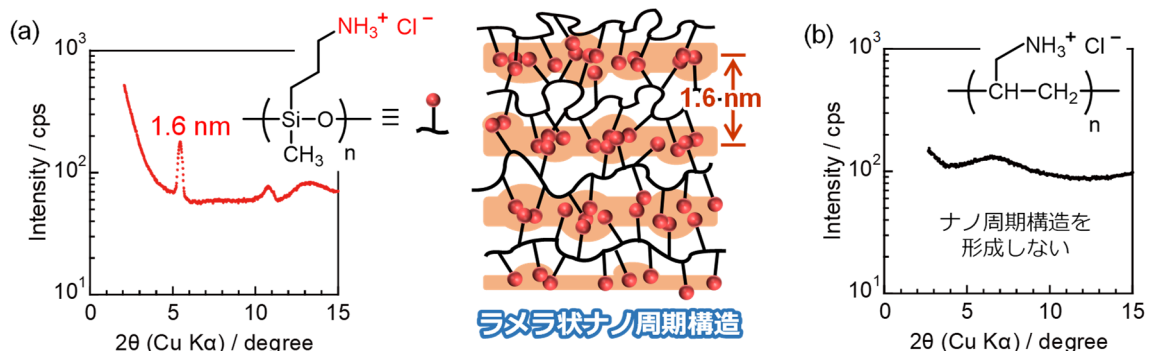


図 3. (a) PSx(NH₃⁺Cl⁻) の X 線回折プロフィール。PSx(NH₃⁺Cl⁻) は 1.6 nm 間隔のラメラ状ナノ周期構造を形成する。(b) 比較化合物 PAH の X 線回折^{注 15)} プロフィール。PAH はナノ周期構造を形成しない。

湿潤状態の $\text{PSx}(\text{NH}_3^+\text{Cl}^-)$ をスライドガラスに挟んだのちに乾燥させると、約 1.6 MPa の引張せん断接着強さ^{注16)} を示し、約 28 mm² (6 mm 径) の接着面積で 6 kg の重りを持ち上げることができました。これも柔軟材料として扱われてきた直鎖状シリコーンにとって、興味深い結果といえます。

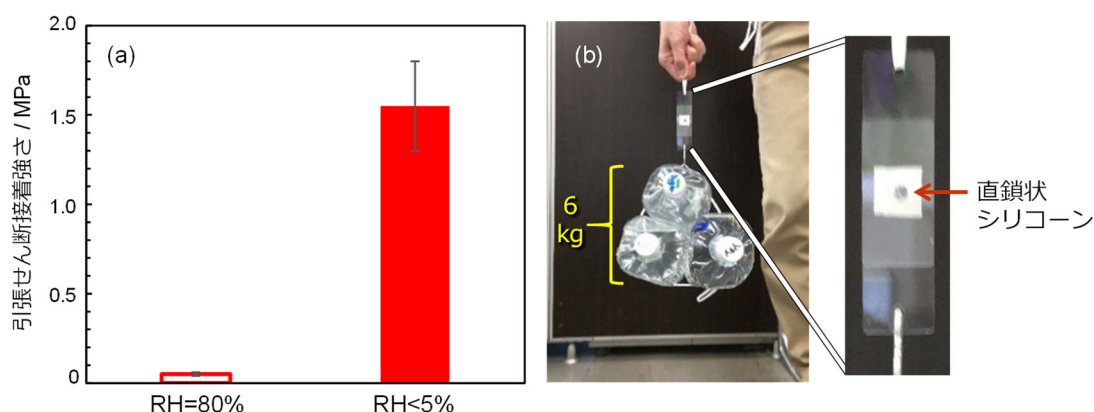


図 4. (a) 湿潤状態と乾燥状態の引張せん断接着強さ、(b) スライドガラスの間にシリコーンを挟み、6 kg の重りを持ち上げている瞬間の写真。

【成果の意義】

今回、湿潤状態と乾燥状態で弾性率が 1 億倍も変化する現象を、直鎖状ポリシロキサンにおいて見出しました。この弾性率変化は、含水量に応じて可逆に起こります。乾燥状態は、除湿だけではなく加熱によっても達成でき、加熱をやめて大気圧下に試料を置いておけば自然吸湿により再び軟化します。すなわち、“加熱で硬化、冷却で軟化”という、従来の熱硬化性樹脂^{注17)}にはない材料の操作が可能です。高温時の方が硬化し、接着力が増すという特性は、シリコーンに限らず高分子材料全般において珍しい性質です。これらの特性は、新奇機能性製品の創製に展開できます。単純に吸湿性に着目する場合も、シリコーンの気体透過性と組み合わせることで、高感度な湿度センサーとしての応用が期待できます。

また、直鎖状シリコーンであっても材料設計によって合成樹脂と同等の弾性率を示すという新たな知見は、材料の設計指針を広げる可能性も秘めています。近年マテリアルズ・インフォマティクス^{注18)}を活用した材料開発が著しく発展していますが、材料の新たな物性値を実験にて得ることは、データライブラリの充実化に寄与し、マテリアルズ・インフォマティクスの発展に重要な役割を果たします。

市販のモノマーを酸と混ぜるだけで簡便に合成できる点も特徴で、モノマーと酸の混合比を変化させたり、他のモノマーを添加したりと、今後様々な新奇機能性高分子の創製が可能です。モノマーの原料が豊富に存在するケイ酸塩鉱物であることから、SDGs への貢献が期待できます。

【用語説明】

注 1) シリコーン：

主鎖がシロキサン結合 (Si-O) の繰り返しで構成される有機ケイ素高分子の総称。学術用語ではポリシロキサンという。シロキサン結合の特徴の一つに運動性の高さが

挙げられ、炭素-炭素結合や炭素-酸素結合を主鎖とする高分子に比べて、シリコーンはやわらかい。他にも、耐熱性や耐候性、気体透過性、消泡性、剥離性、透明性、生体親和性など、シリコーンに特有の性質がある。これらの特性によって、シリコーンは身の回りの様々な柔軟製品の素材となっている。

注2) 直鎖状シリコーン：

主鎖が分岐せず、一次元に伸びたシリコーンを指す。直鎖状シリコーンは、シリコーン材料の中でも特にやわらかく、室温で流動性を示す。そのため、直鎖状シリコーンはオイルやシャンプーなどの主成分として利用されている。一方、化学架橋したシリコーンはエラストマー（シリコーンゴム）として広く利用されている。

注3) 合成樹脂：

石油原料から合成される、炭素-炭素結合や炭素-酸素結合を主鎖とする高分子の総称で、レジンともいう。

注4) 吸湿性：

自発的に大気中の水分を吸収する現象のこと。水となじみやすい、親水基やイオン基を含む化合物は吸湿性を示すことが多い。液状になるまで吸湿する性質を潮解性といい、身近な物質として砂糖や塩が挙げられる。

注5) ケイ酸塩鉱物：

二酸化ケイ素（SiO₂）と金属酸化物の塩からなる鉱物の総称で、シランカップリング剤製造の原料になる。地上に豊富に存在する。

注6) SDGs：

国連総会で採択された17個の持続可能な開発目標の略称。

注7) ナノ：

ミリやキロ、メガのような、接頭辞の一つ。1ナノメートルは10⁻⁹メートルに相当する。ナノメートルサイズで繰り返される規則的な構造をナノ周期構造という。

注8) シランカップリング剤：

ケイ素（Si）に一つ以上のアルコキシ基あるいはハロゲンが付いた化合物の総称。シリカ粒子の合成原料に用いられる他、表面改質剤やバインダーなどの用途でも用いられる。

注9) モノマー単位：

高分子主鎖の最小繰り返し単位を指す。モノマーが数十～数百個と化学結合で連結されることで、高分子となる。

注 10) 動的粘弾性測定 :

試料にある周期の歪みあるいは応力を与えたときに、試料から発生する応力あるいは歪みを測定する手法のこと。試料の力学物性を評価する際に用いられる。

注 11) 貯蔵弾性率 :

試料の変形のしにくさを表す物性値のことを弾性率といい、動的粘弾性測定にて求まる弾性率は動的弾性率と定義される。動的弾性率は実数部と虚数部から表現され、前者を貯蔵弾性率、後者を損失弾性率という。

注 12) イオン基 :

電子の過剰あるいは欠損により電荷を帯びた原子をイオンといい、イオンを含む官能基のこと。親水性を示し、化合物に吸湿性を付与する起源となる。

注 13) PTFE :

ポリテトラフルオロエチレン。デュポン社商標のテフロンで広く知られている。炭素原子とフッ素原子のみからなるフッ素樹脂の略称。

注 14) アモルファス :

結晶のような長距離秩序はないが、短距離秩序はある物質の状態を指す。非晶質ともいう。アモルファス物質はX線回折においてピークをもたない。

注 15) X線回折 :

X線が結晶格子で回折する現象のこと。この現象を利用することで、物質中のナノ周期構造の情報を得ることができる。

注 16) 引張せん断接着強さ :

接着力の強さの指標。貼り合わせた対面の基板を平行にずらそうとするときの応力によって接着接合部が破断するときの強さが、引張せん断接着強さに相当する。

注 17) 熱硬化性樹脂 :

加熱により化学架橋が進行し、硬化する樹脂のこと。一般に熱硬化は不可逆過程であるため、一度硬化した樹脂は光分解や熱分解等で化学結合を切断しない限りは軟化しない。

注 18) マテリアルズ・インフォマティクス :

機械学習などの情報科学を通じて新材料や新素材を効率的に探索する手法のこと。

【論文情報】

雑誌名 : Scientific Reports (2021年9月3日付けの電子版)

論文タイトル : Simple Linear Ionic Polysiloxane Showing Unexpected Nanostructure and Mechanical Properties

著者 : 原 光生 (名大院工・助教)、飯島 雄太 (名大院工修了生)、永野 修作 (立教大理・教授)、関 隆広 (名大院工・教授)

DOI: 10.1038/s41598-021-97204-8

URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-97204-8>