

# 有機・無機ハイブリッド微粒子を基盤とした自己修復型 ハードコート材料の開発

山形大学 大学院有機材料システム研究科 森 秀晴

Self-healing Hard Coatings Based on Organic-inorganic Hybrid Nanoparticles

Hideharu Mori

Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

シルセスキオキサン有機・無機ハイブリッド微粒子を用いた自己修復型ハードコート材料を開発した。3種類のアシル鎖を有するイミダゾール含有シルセスキオキサン微粒子(SQ-NPs)を合成し、部位選択的亜鉛錯体形成により自己修復型ハイブリッド膜を作成した。特に、チオアシル基を有するハイブリッドにおいては良好な自己修復特性を確認した。イミダゾール基とアクリレート基を有するシルセスキオキサン微粒子を用いた光硬化型ハイブリッド膜の作成にも成功した。

In this study, we developed self-healable hard coatings based on organic-inorganic silsesquioxane nanoparticles (SQ-NPs) hybrids. Three SQ-NPs having imidazole and different alkyl groups were synthesized, which were used for the site selective complexation with zinc species to afford self-healable hybrid films. In particular, the zinc/imidazole-based hybrid prepared from the methylimidazole/thioether-containing SQ-NP exhibited good self-healing properties. Photocurable hybrid films were successfully prepared from the methylimidazole/acrylate-containing SQ-NP.

## 1. はじめに

自己修復材料は、安全性や製品耐久性の向上、省資源、省エネルギーへ繋がる技術として実用化を視野に入れた研究が盛んに行われている。高分子・有機材料は、金属材料、セラミックス材料と並ぶ3大材料の一角を占める重要な物質群であり、エラストマーやゲルも含め様々な自己修復高分子材料が開発されている。従来、修復成分を内部から供給するマイクロカプセル導入型やポリマー主鎖・側鎖にジスルフィド結合や水素結合、配位結合などの可逆的結合を導入し修復成分の供給を必要としない材料群が報告されているが、いずれも修復性の観点から柔らかい高分子材料が主に用いられていた<sup>1,2)</sup>。一方、プラスチックは耐擦傷性が低いために一般にハードコート処理がなされており、コート材料により耐候性、耐薬品性、透明性などが付与され、電子機器から光学・自動車部品まで多様な分野で利用されている。近年の低環境負荷の流れや安全面・利便性の観点から、ハードコート材料の分野でも自己修復機能の付与が切望されているが、材料の硬さや耐擦傷性と自己修復機能はトレードオフの関係であり相反する特性を併せ持つコート材料の開発は困難であった。

本研究では、このような背景を踏まえ有機・無機シルセスキオキサン微粒子(SQ-NPs)を基盤とした新規自己修復型ハードコート材料として2つの材料群を開発した。具体的には

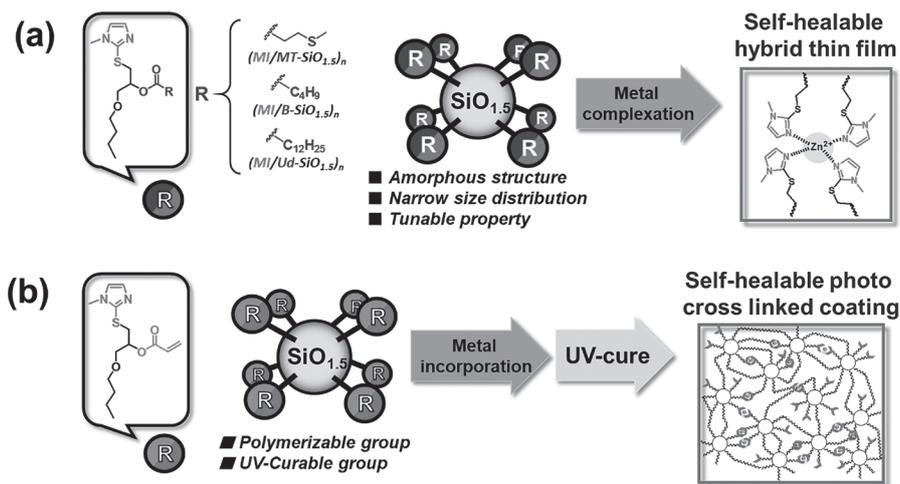


Fig. 1 Strategy to fabricate self-healing hybrids using imidazole-containing dual-functionalized silsesquioxane nanoparticles (SQ-NPs): (a) synthesis of SQ-NPs having various alkyl chains and metal complexation, and (b) synthesis of UV-curable SQ-NPs and SQ based hard coating.

錯体形成能を持つイミダゾール部位と鎖長や官能基の異なるアルキル鎖を1つの腕部分に有するSQ-NPsの亜鉛錯体形成によるハイブリッド膜 (Fig. 1a) と光硬化型SQ-NPsを利用したハイブリッド膜 (Fig. 1a) を創製した。金属と配位子の組み合わせの中でもイミダゾール/亜鉛系は、亜鉛イオンの配位数が少なく立体障害小さいこと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の発現が期待できる。機能や特性の異なるアルキル鎖を付与する事で柔軟性、溶解性・相溶性、錯体形成能等の精密制御が可能となり、一般にはトレードオフの関係にある自己修復能力と材料の硬さや力学物性の同時獲得が可能となる (Fig. 1a)。一方で、イミダゾール基と重合性・硬化性官能基であるアクリレート部位を有するSQ-NPsを合成し、光硬化型ハードコート材料を作製し自己修復機能を評価した (Fig. 1b)。特に、自己修復機能を保持しつつ、光硬化による材料特性の向上を目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 イミダゾール含有シルセスキオキサン微粒子 (SQ-NP) の合成

エポキシ部位を最表面に有するSQ-NPは概報に従い合成した<sup>3)</sup>。得られたSQ-NPのチオール-エポキシクリック反応・エステル化反応<sup>4)</sup>によりイミダゾール基とアルキル鎖を導入した (Fig. 2)。得られた生成物の構造はNMR、粒径や形状はXRD、AFM、TGA、DSC測定等にて評価した。

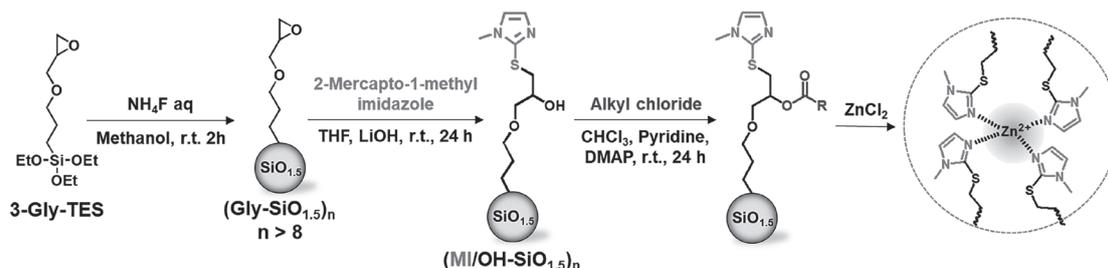


Fig. 2 Synthesis of imidazole-containing dual-functionalized silsesquioxane nanoparticles (SQ-NPs) and fabrication of self-healing hybrids by complexation with ZnCl<sub>2</sub>.

## 2.2 金属錯体の形成と自己修復機能の評価

イミダゾール含有 SQ-NPs と塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ) を所定条件で混合し亜鉛錯体ハイブリッドを合成した。次に得られた亜鉛錯体ハイブリッドを DFM 溶媒中 10wt% に調整し、ガラス基板にドロップキャスト後、室温にて 24 時間乾燥させ、減圧下、 $110^\circ\text{C}$  で終夜アニーリングを行い有機・無機ハイブリッドフィルムを得た。

## 3. 自己修復型ハードコート材料の開発

### 3.1 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膜

本研究で目指す SQ-NPs 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 ユニットからなるケイ素系ナノ粒子であり、POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)<sup>5, 6)</sup> として知られるかご状 SQ とは異なり、直径 1-10 nm の粒子構造とアモルファス構造有来の特徴を持つ。基本骨格が Si-O 結合である無機材料の特性から耐熱性、難燃性、機械的強度等が期待でき、有機成分に可逆的な配位結合の配位子を導入することで自己修復機能の獲得が可能となり諸物性と自己修復機能の両立が実現できる。

イミダゾール基とアルキル鎖を導入した SQ-NPs は 3 段階の反応で合成した (Fig. 2)。1 段階目の反応では、エポキシ含有トリアルコキシシラン化合物「 $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ 」の加水分解・縮合反応を最適な条件下で行い SQ-NP のサイズ・構造および表面官能基の数を調整した。反応条件により、10 nm 以下の粒径制御、粒子の均一性の獲得、形態・界面制御された安定なナノ粒子の構築などが可能となり自己修復機能の付与に適したエポキシ含有 SQ-NP を得た。2 段階目の反応では、歪んだ三員環構造であるエポキシ基と各種求核剤との反応による求核付加 - 開環反応であり、温和な反応条件、簡便な実験操作、高選択性等の特徴を持つチオールエポキシクリック反応を利用した。メチルイミダゾール部位を有するチオール誘導体 (2-mercapto-1-methylimidazole) を用いることで金属配位能を持つイミダゾール部位を定量的に導入した。最後に、開環時に得られた水酸基を用いてアルキル鎖の異なる酸クロリドとエステル化反応を行いメチルチオ基を有する  $(\text{MI}/\text{MT-SiO}_{1.5})_n$ 、ブチル基を有する  $(\text{MI}/\text{B-SiO}_{1.5})_n$ 、ウンデシル基を有する  $(\text{MI}/\text{Un-SiO}_{1.5})_n$  をそれぞれ合成した。得られた生成物の粒径および粒子形状を XRD 測定および AFM 測定で評価した。XRD 測定では、いずれの SQ-NPs においても  $2\theta = 5^\circ$  付近に粒子に由来するピーク、 $2\theta = 20^\circ$  付近にアルキル基に由来するピークが観察された。粒径はそれぞれ 1.5-3 nm 程度であった。AFM 測定から単分散性の微粒子が観察でき、良好な分散性を有している事が確認された。また、Height 画像のプロファイル断面図から約 1.5 nm の均一な粒子の形成が示唆された。TGA・DSC 測定により、いずれの SQ-NPs も高い耐熱性 (5% 重量減少温度:  $T_{d5} = 220-290^\circ\text{C}$ ) とアルキル鎖に依存するガラス転移点 ( $T_g = -22 \sim -55^\circ\text{C}$ ) が観察された。次に、3 種類のイミダゾール含有 SQ-NPs と塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ) から錯体形成を行った (Fig. 2)。亜鉛錯体ハイブリッドの FT-IR 測定では、約  $1400\text{cm}^{-1}$  付近に見られるイミダゾールの吸収が反応後、わずかに低磁場側にシフトしていることからイミダゾール部位での錯体形成が確認された。また、亜鉛錯体ハイブリッドの TGA 測定における最終残存重量の差から各ハイブリッド中には、約 10~19% の亜鉛イオンが導入されていることを確認した。

得られた亜鉛錯体ハイブリッドの自己修復機能を評価した。特に、アルキル鎖の化学構造や金属との配位構造と自己修復の速さや効率との相関を確認した。その結果、ブチル基を有するものは透明性に乏しく、ウンデシル基を有するものはガラス転移点が低すぎるた

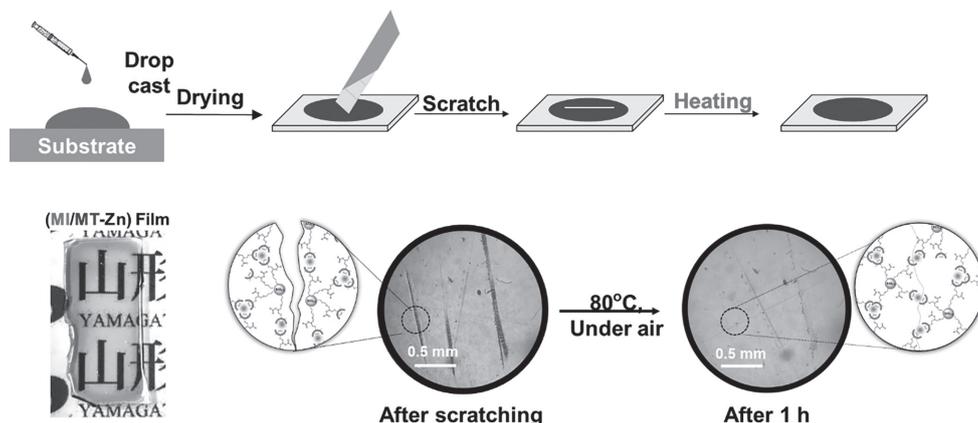


Fig. 3 Formation of zinc-complexed hybrid film and observation of self-healing behavior

め自己修復性の評価は困難であった。一方、チオアルキル基を有する亜鉛錯体ハイブリッド $[(MI/MT-SiO_{1.5})_n-ZnCl_2]$ においては良好な自己修復特性を確認した。簡易的自己修復テストを行うため、得られたフィルムに凹み傷を入れ80°Cの温度をかけながら光学顕微鏡を用いて経過観察を行ったところ約1時間後には傷の修復を確認した(Fig. 3)。さらに、AFMにて定量的評価を行ったところ、深さ方向に対して約98%の修復が確認された。以上の結果から、合成したイミダゾール含有SQ-NPが亜鉛イオンと金属錯体を形成し、得られた亜鉛錯体ハイブリッド膜が自己修復特性を有することを見出した。

### 3.2 光硬化型シルセスキオキサン微粒子の合成と自己修復型ハイブリッド

メチルイミダゾール基とアクリレート基を有する新規光硬化型SQ-NP $[(MI/A-SiO_{1.5})_n]$ は、エポキシ含有SQ-NPのチオール-エポキシクリック反応後、エステル化反応の際にアクリル酸クロライドを用いることにより合成した。アクリレート基を有するSQ-NP単体の架橋反応による光硬化膜の作製は、この光硬化型SQ-NPと開始剤としてDMPAをクロロホルム中で混合したものをガラス基板に塗布し、UV光を照射することで行った(Fig. 4a)。FT-IR測定により、UV照射から30分後、 $1634\text{ cm}^{-1}$ 及び $810\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるア

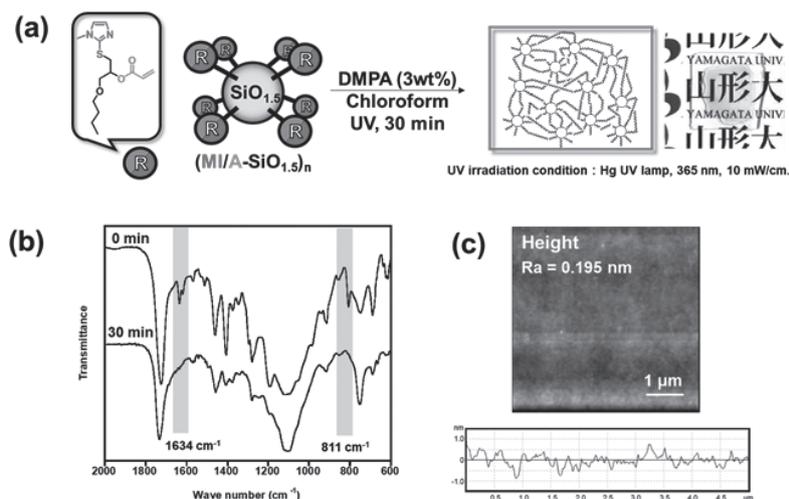


Fig. 4 (a) Preparation of photocured self-healing hybrids using imidazole/acrylate-containing silsesquioxane nanoparticles (SQ-NPs). (b) FT-IR spectra and (c) AFM image of the photocured hybrid.

クリレート基由来のピークが完全に消失していることから光架橋反応の進行を確認した (Fig. 4b)。得られた薄膜の表面粗さを AFM 測定により評価した結果、非常に平滑なハイブリッド表面の形成が観察された (Fig. 4c)。次に、光硬化型 SQ-NP と塩化亜鉛を DMF 溶媒中室温で 5 時間攪拌させ形成した亜鉛錯体フィルムに光照射する事より亜鉛イオンを導入した光硬化薄膜を作成した。FT-IR 測定により約 1450  $\text{cm}^{-1}$  付近に見られるイミダゾール基由来の吸収ピークがシフトしていることからイミダゾール錯体の形成を確認した。光硬化型亜鉛錯体ハイブリッドフィルム表面に凹み傷をつけ、大気中で 100°C の温度を加え、AFM にて薄膜の表面観察を行ったところ、加熱からおおよそ 4 時間後深さにして約 60% の傷の修復を確認した (Fig. 5)。

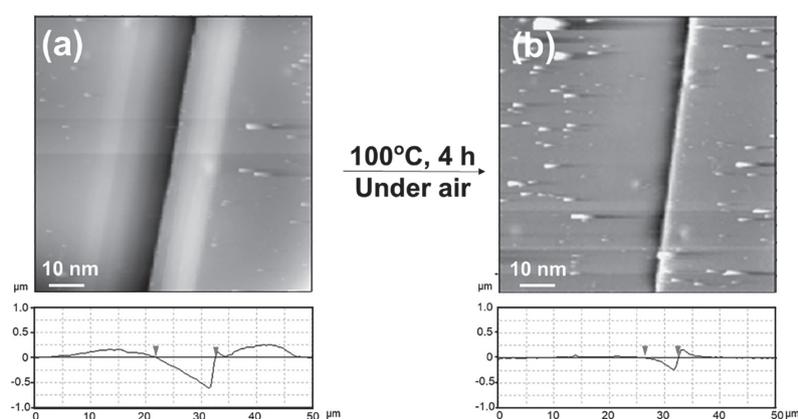


Fig. 5 Time-dependent change in AFM height images (z-range = 1,2 nm) of the zinc incorporated photocured hybrid film in the vicinity of the scratch. The sample was heated at 100°C for (a) 0 min and (b) 4 h.

#### 4. 結論

イミダゾールと亜鉛の可逆的配位を利用した自己修復機能をシルセスキオキサン微粒子 (SQ-NPs) に導入することで有機と無機の両特性を協奏的に発揮する自己修復型ハードコート材料を開発した。この結果を利用して、切断されても空气中 50°C で圧着することで強度が 80% 程度回復する自己修復型有機-無機ハイブリッド材料の開拓にも展開している<sup>7)</sup>。本研究で開発されるハイブリッド材料は、アルキル部位とアモルファス SQ 構造由来の高い柔軟性(低いガラス転移点)、良好な溶解性を持ち簡便に塗布が可能、光硬化プロセスにも適応可能、比較的安価な原料を用い且つ温和な条件下で大量合成が可能などの特徴を持つ。これらの特性を最大限に活用し汎用性の高い自己修復型ハイブリッド材料の設計指針の提供と実用化を目指していく。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) A. Campanella, D. Doehler and W. H. Binder, *Macromolecular Rapid Communications* **39**, 1700739 (2018).

- 2) Y. Yang and M. W. Urban, *Advanced Materials in Interfaces* **5**, 1800384 (2018).
- 3) S. Shibasaki, Y. Sasaki, K. Nakabayashi and H. Mori, *Reactive & Functional Polymers* **107**, 11-19 (2016).
- 4) Y. Sasaki, S. Shibasaki, C.-T. Lo, K. Nakabayashi and H. Mori, *Colloid and Polymer Science* **296** (6), 1017-1028 (2019).
- 5) D. B. Cordes, P. D. Lickiss and F. Rataboul, *Chemical Reviews* **110**, 2081-2173 (2010).
- 6) P. P. Pescarmona and T. Maschmeyer, *Australian Journal of Chemistry* **54**, 583-596 (2001).
- 7) Y. Sasaki and H. Mori, *Materials Chemistry Frontiers* **4**, 2655-2664 (2020).