

堅硬なシリコン素材の開発

名古屋大学 大学院工学研究科 助教
原 光生

1. テーマ設定の背景

SDGsへの貢献や低炭素社会の実現は、現在世界中で重要な目標として掲げられており、それゆえ石油由来ポリマーの代替材料が強く求められている¹⁾。代替材料の候補としてよく名前が挙がるのは植物由来ポリマーであるが、資源面で豊富なケイ酸塩鉱物を原料とするポリシロキサン（シリコン）も石油由来ポリマーに比べて有利とされる。しかしながら、シリコンは柔軟材料として広く知られており、石油由来ポリマーの代替とするにあたり、その力学物性の低さが問題とされてきた。そのため、高強度なシリコンの開発は、持続可能な社会実現に向けた重要な課題となっている。本研究では、石油由来ポリマーと同様の堅さを示すシリコンを開発し、新奇な素形材の創製を目指す。

2. 素形材分野との関連性

シリコンは、高い熱安定性、主鎖の柔軟性、気体透過性、生体適合性など、石油由来ポリマーでは得られない特性を複数もつ。したがって、高強度のシリコンは、従来にない機能性素材を提供する可能性を秘めている。シリコンの一部を変性させることにより、表面処理剤としても使用することが可能である。また、新奇な機能性素材の開発は、マテリアルズ・インフォマティクス of 材料探察技術と組み合わせることで、さらに新しい物性や機能をもつ素形材の創製につながる可能性もある。シリコンが化学分野に留まらず、機械、バイオ、化学工学などの様々な分野で広く利用されていることから、堅硬なシリコンの開発は、様々な分野での新素形材開発に密接に関係する。

3. 研究開発の成果

図1に示すスキームにしたがい、市販のシランカップリング剤を出発原料として使用し、全モノマー単位にイオン基を含む直鎖状シリコンを合成した。このシリコンは、石油由来のレジンと同等の弾性率 ($10^8 \sim 10^9$ Pa) を示した (図2a)²⁾。また、このシリコンは吸湿性をもち、湿度に応じて弾性率が1億倍変化する特性があった (図2b)。さらに、1.6 nmの周期でラメラ状に自己集合する特性や接着特性 (図2c) など、柔軟材料として利用されてきたシリコンの新機能を複数見いだした。さらに、当該シリコンの自己集合構造の秩序が加湿によって向上することも見だし、この特異的な現象を“湿度誘起自己集合”と名付けた³⁾。材料設計の様々な側面を検討し、これらの機能が分子内および分子間での多点イオン架橋によって生じることを明らかにした。

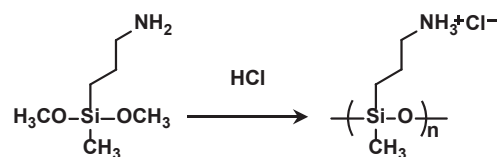


図1 全モノマー単位にイオン基をもつシリコンの合成

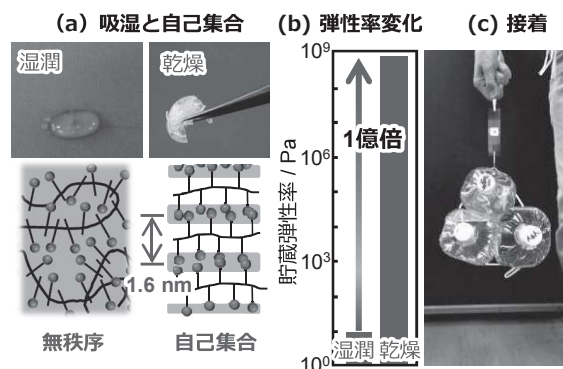


図2 堅硬なシリコンが示す様々な機能

4. 訴求点

今回筆者が開発したシリコンは、湿度に応じて1億倍の範囲で弾性率を変化させる能力をもっている。特筆すべきは、一般的に柔軟材料として考えられているシリコンが、石油由来のレジンと同等の堅硬性を示すことである。そして、このシリコンの弾性率変化は含水量に依存しており、湿度の変化によって材料の柔軟性と堅硬性が可逆的に変化する。乾燥状態は、除湿だけではなく加熱によっても達成可能であり、吸湿状態のシリコンを100℃以上に保持することで脱水し、堅硬なシリコンにすることが可能である。加熱を停止し、シリコンを大気圧下に曝露させておくと、自然に吸湿して再び軟化する。すなわち、“加熱による硬化、冷却による軟化”という、従来の熱硬化性樹脂にはない物性操作が可能な点も、今回開発したシリコンの特徴の一つといえる。筆者の成果をまとめた論文はSci. Rep.誌に掲載され²⁾、その年の9月に出版されたにも関わらず、年間ダウンロード数が同年掲載のSci. Rep.誌Chemistry分野とMaterials Science分野でそれぞれトップ100に入った。また、Macromolecules誌に報告した論文³⁾は、Supplementary coverに選ばれた。これらの実績からも、本研究が独創性を持ち、学術分野での先進性が高いことは明らかである。

シリコンが石油由来レジンと同等の堅硬性を示すという筆者の研究結果は、低炭素社会を実現するための新たな材料設計の方向性を示している。一般的に、材料は温度が上昇すると分子の運動が活発化し、その結果、材料の堅硬性が低下する。しかし、筆者が開発したシリコンは、高温になると硬化し、接着力が増すという非常に特異な性質をもっている。この特性は新たな機能性製品の開発に応用可能だと考えられる。また、シリコンの吸湿性に加えて、その気体透過性も利用すれば、高感度な湿度センサー材料の開発も期待できる。さらに、湿度の迅速な可視化やマッピングなども可能になるであろう。

直鎖状シリコンが合成樹脂と同等の弾性率

を示すという新たな知見は、材料設計の新たなパラダイムを開く可能性を秘めている。近年、マテリアルズ・インフォマティクスを利用した材料開発が飛躍的に進んでおり、新たな物性値を実験的に得ることはデータライブラリの充実と材料探索の発展にとって重要な役割を果たす。

筆者が開発したシリコンは、広く工業で表面改質剤として用いられるシランカップリング剤をモノマーとして使用し、酸と混ぜるだけで合成が可能である。その合成手順の簡便さと素直な材料設計は、実用性が高いといえる。モノマーと酸の混合比を変化させたり、他のシランカップリング剤を添加したりすることで、様々な新奇機能性シリコンの合成も可能である。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を考慮に入れると、本研究は持続可能な社会への貢献が期待でき、その影響力は大きいと考えられる。

参考文献

- 1) I. T. Horváth, Introduction: sustainable chemistry, Chem. Rev., Vol. 118, No. 2, pp. 369-371 (2018)
- 2) M. Hara, Y. Iijima, S. Nagano, T. Seki, Simple linear ionic polysiloxane showing unexpected nanostructure and mechanical properties, Sci. Rep., Vol. 11, Article number: 17683 (2021)
- 3) M. Hara, A. Kodama, S. Washiyama, Y. Fujii, S. Nagano, T. Seki, Humidity-Induced Self-Assembled Nanostructures via Ion Aggregation in Ionic Linear Polysiloxanes, Macromolecules, Vol. 55, No. 11, pp. 4313-4319 (2022)