

無機・有機ハイブリッド材料の研究開発

Processing and Properties of Inorganic/Organic Hybrid Materials

山田 紀子^{*(1)}
Noriko Yamada吉永 郁子^{*(2)}
Ikuko Yoshinaga片山 真吾^{*(1)}
Shingo Katayama

抄 録

無機骨格中に有機成分を分子レベルで導入した無機・有機ハイブリッドについて研究を行い、無機材料と有機材料との性質を兼ね備えたり、これらの性質の相乗効果(シナジー効果)を有する新規材料を探索している。化学反応によってセラミックスやガラスを低温で作製できるゾル・ゲル法において使用される金属アルコキシドを適切に化学改質することにより、有機成分の前駆体であるポリジメチルシロキサンと反応させて無機成分の異なる種々の無機・有機ハイブリッドの合成に成功した。合成したハイブリッドは、透明で均質であり、柔軟性を備えている。これらのハイブリッドは、無機成分によって弾性率などの性質を変えることが可能であることを明らかにした。

Abstract

Nippon Steel has investigated the incorporation of organics into inorganic oxide networks at a molecular level to synthesize inorganic/organic hybrid materials, which have not only both properties of inorganic and organic materials but also the possibility of providing novel properties (synergistic properties) unknown in the conventional materials. Monolithic and homogeneous inorganic/organic hybrids including various inorganic components were synthesized by sol-gel processing, which provides an inorganic oxide network at low temperatures through chemical reactions of alkoxide precursors. The incorporation of various inorganic components into the hybrids was realized by the chemical modification of metal alkoxides. The hybrids are transparent and flexible. The inorganic component derived from metal alkoxides was found to affect the mechanical properties of the hybrids.

1. 緒 言

新しい性能を持った材料を開発しようとするときの研究アプローチの一つとして、全く性質の違う材料を組み合わせることでそれらの特長を活かそうとする方法が昔から行われている。すなわち、複合材料であり、セラミックス、金属、プラスチックなどすべての分野で多くの例が見られる。材料分野を無機材料と有機材料に大きく分けて考えると、これらの複合材料として、ベンガラ(Fe₂O₃)やチタニア(TiO₂)などの無機顔料を分散した有機塗料は、古くから行われている一例である。また、セラミックスの製造過程で使用される有機バインダー(最終的には焼成時に熱分解してしまうのだが)はセラミックスの成形性に重要な役割を果たしており、これも無機と有機の機能を複合的に利用している。

このように無機物と有機物を複合化して特性を改善することは以前から行われてきたが、それらの複合相の単位は、当初、ミリやマイクロ以上であった。しかし、より高い付加価値を有する高機能・高性能な材料の開発へと研究がシフトするに伴い、複合相の単位がだんだん小さくなってナノレベル(ナノコンポジット)あるいはそれ以下になってきている。このような流れの中から無機・有機ハイブ

リッドの概念が出てきている。複合相の単位がナノメートル以下になって分子レベルに近づいてくると、単純な機械的混合では複合化が不可能になってくる。

セラミックスやガラスの新しい合成法として知られているゾル・ゲル法^{1,2)}は、金属-酸素(…M-O-M…)結合から成る無機骨格を低温で形成できるので、その無機骨格に有機物を分子レベルから導入することができる。ゾル・ゲル法を応用して合成された無機・有機ハイブリッドは、ORMOSILs(organically modified silicate³⁾)やceramers⁴⁾と呼ばれて1985年頃から研究が始まっている。しかし、無機・有機ハイブリッドが注目され始め、研究が盛んに行われるようになったのはごく最近である。

著者らは、ゾル・ゲル法によるセラミックス合成の研究のみならず、既に数年前から無機・有機ハイブリッドの研究も行ってきた。1994年からは通商産業省産業科学技術研究開発制度のもとで始まった“シナジーセラミックス”プロジェクトに参加し、分子レベルからマイクロレベルまで制御して無機酸化物ネットワーク中に有機成分を導入する技術の開発を進めている。これによって、無機材料と有機材料との性質を兼ね備えたり、あるいはこれらの性質の相乗効果(シナジー効果)^{5,6)}を有する新規材料を探索している。

*⁽¹⁾ 先端技術研究所 未来領域研究部 主任研究員
神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 ☎211-0035 ☎(044)797-1292

*⁽²⁾ 先端技術研究所 未来領域研究部 研究員

2. 国家プロジェクト“シナジーセラミックスの研究開発”^{5,6)}

本プロジェクトでは、多様な材料構造の制御技術の開発を“高次構造制御”という観点から包括的に行い、従来では困難であった相反する特性・機能の高度な共生や相乗効果を実現させたセラミックス材料“シナジーセラミックス”の創製を目指している。

従来の材料開発を構造制御の観点からみると、機能性材料では主に原子レベルの制御により、また構造材料では主にマイクロレベルの制御により、それぞれ特性や機能の発現を目指してきた。これらは制御する階層が異なるものの、おおむね単一階層の制御と捉えることができる。このような単一階層の制御は、特定の特性や機能の高度化が期待できる半面、一見相反する特性を高度に共生させたり、複数の機能を同時に付与することには限界があると考えられる。材料を構成する構造要素は一つの階層だけではなく、複数の階層レベルにまたがって存在している。また、目的とする特性や機能を発現する階層レベルは必ずしも同一ではない。

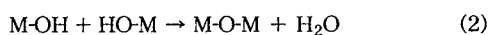
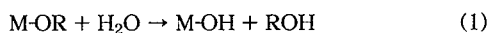
これらのことに注目すると、相反する特性の共生や機能間の相乗効果の発現を可能にするには、それぞれの階層に組み込む物質を選択するとともに、構造要素の大きさと形態を複数の階層にまたがって同時に制御することが不可欠と考えられる。このような構造制御が“高次構造制御”である。また、“シナジーセラミックス”とは、高次構造制御を行った結果、従来の材料では困難であったさまざまな特性・機能の高度な共生や機能間の相乗効果(“シナジー効果”)が発現できるセラミックスである。

このような概念のもとに、著者らは、セラミックスの構造制御に有機質までを導入する新たな発想を提案している。セラミックスは、金属や有機材料とは異なる多くの長所を有しているが、脆さのためにその利用範囲が限定されている。このようなセラミックスなどの無機質にプラスチックなどの有機質を分子レベルから結合してハイブリッド化できれば、両方の長所を兼ね備えた新しい材料系を期待することができる。例えば、元来硬いセラミックスの無機骨格中に有機質の柔軟性を組み込ませることができれば、従来セラミックスには無い可撓性(柔軟性)を発現する可能性がある。また、分子レベルから材料設計を行うことから、機能の融合あるいは相乗効果による新規機能の発現(シナジー効果)が期待できる。したがって、著者らの研究では、分子レベルからマイクロレベルまで制御して、無機骨格中に有機成分を導入した無機・有機ハイブリッド構造を実現するプロセス技術を開発することを目的としている。

3. 無機・有機ハイブリッドの合成

3.1 ゾル・ゲル法によるセラミックス低温合成

ゾル・ゲル法は、セラミックスやガラスの新しい化学合成法として1970年頃から研究が行われてきている。ゾル・ゲル法では、金属有機化合物、中でも主として金属アルコキシド $M(OR)_n$ (M =金属, R =有機基)が出発原料(前駆体)として用いられる。金属アルコキシドは容易に加水分解(1)してさらに脱水縮合反応(2)によって $M-O-M$ 結合の無機骨格を低温で形成する。



これらの反応式は、あくまで形式的であり、実際には複雑な反応を経由する。ゾル・ゲル法は、いくつかの優れた特徴を有するが、

中でも上記反応が室温付近で進み、無機骨格の大部分が形成されることが特筆される。したがって、通常より低い温度で焼成すれば、 $M=Si$ の場合はガラスが得られ、 M が遷移金属などの Si 以外では酸化物が得られる。さらに、金属アルコキシドの加水分解と縮合反応を精密に制御すれば、室温付近でも結晶性酸化物が生成する。例えば、単純な TiO_2 ^{7,8)}などに始まって $BaTiO_3$ ⁹⁾や複合ペロフスカイト酸化物^{10,11)}などの複雑な酸化物まで、結晶性の微粒子として直接生成することが報告されている。

このように、ゾル・ゲル法は極めて低温でセラミックスやガラスを作製できる可能性を有するために、今までは加水分解や縮合反応を制御して最終的にはいかに残留有機物を完全に除去して無機化するかに努力が注がれてきた。

3.2 無機・有機ハイブリッド合成へのゾル・ゲル法の展開

無機成分と有機成分をハイブリッド化するためには、有機成分の特性を損なわないように、無機骨格を低温で合成する必要がある。したがって、無機・有機ハイブリッドの無機骨格の形成には、従来セラミックスの焼成プロセスではなく、前述したゾル・ゲル法の前駆体である金属アルコキシドの化学反応を応用している。

テトラエトキシシラン($Si(OC_2H_5)_4$: TEOS)の加水分解・縮合反応から低温で形成されるシロキサン($\cdots Si-O-Si \cdots$)ネットワーク中に有機成分を導入することから、無機・有機ハイブリッドの合成が始まった。この際の有機成分の前駆体としては、オルガノアルコキシシラン($SiR'_n(OR)_{4-n}$)あるいは末端シラノール型ポリジメチルシロキサン($HO(Si(CH_3)_2O)_nH$: PDMS)が用いられてきた。特に、TEOSとPDMSから合成される無機・有機ハイブリッドは、組成と合成条件によれば柔軟性に富むことが知られている^{12,13)}。ここで、無機・有機ハイブリッドの無機成分に注目してみると、今まで合成されたハイブリッドの無機成分はTEOS等から誘導されたシロキサンがほとんどであった。

著者らは、シロキサン以外の無機成分を導入した無機・有機ハイブリッドが合成できれば、無機元素特有の配位や電子構造などによって性質のさらなる多様化が期待できると考えて、 Si 以外の金属アルコキシドとPDMSの反応から、種々の無機成分を含む無機・有機ハイブリッドの合成を検討してきた^{14,15)}。金属アルコキシドは、反応式(1)および(2)に示したような加水分解・縮重合反応が容易に起こり、低温で無機骨格が形成されることを述べたが、実際は、金属の種類によってアルコキシドの反応性が大きく異なってくる。TEOSなどの Si 系のアルコキシドは反応が遅くて扱い易いが、遷移金属などの Si 以外のアルコキシドは反応性が高く、そのまま使用すればPDMSと反応する前に酸化物や水酸化物の粒子となって析出してしま(図1参照)。

そこで、ハイブリッドを合成する過程における金属アルコキシドの反応性を制御するために、 Al , Ti , Ta 等のアルコキシドについてアセト酢酸エチル(EAcAc)を中心としたキレート配位子の化学改質効果を系統的に検討した。それには、ラマン分光法、赤外分光法、核磁気共鳴法等を用いて、化学改質されたアルコキシドの分子構造および加水分解挙動を解析した。図2はチタニウムエトキシドの例であるが、EAcAcで化学改質すると水を滴下しても図1でみられたような沈殿は生じない。すなわち、金属アルコキシドの加水分解・縮重合反応が抑制されている。図2に示すように、EAcAcはアルコキシ基と置換してキレート配位しているために加水分解され難く、縮重合反応で形成する三次元骨格が大きく成長しない。

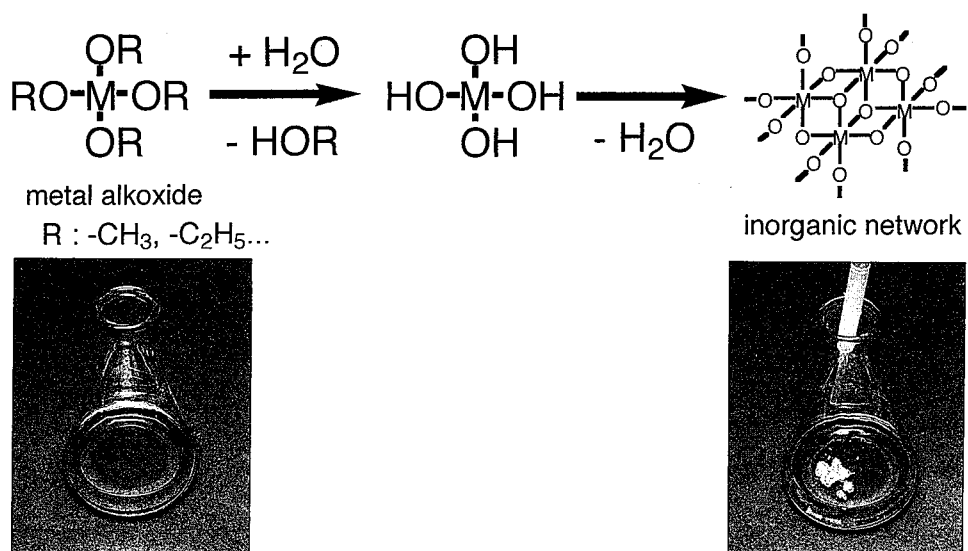


図1 金属アルコキシドの加水分解・縮重合反応

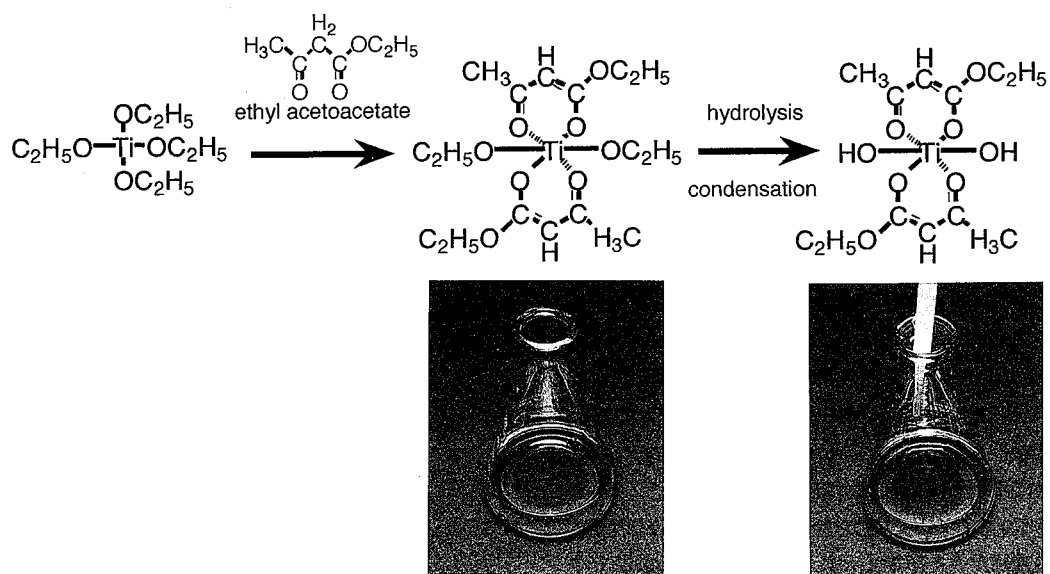


図2 金属アルコキシドの化学改質

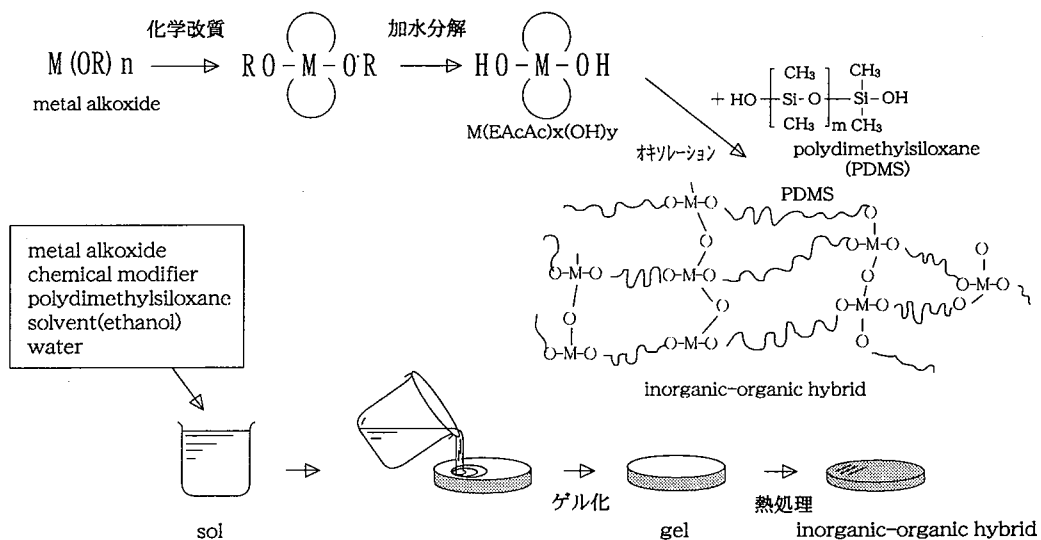
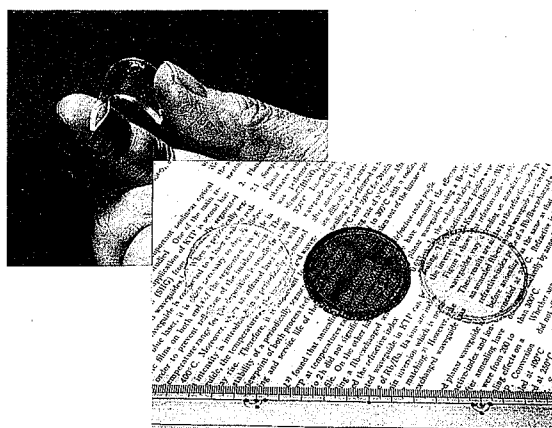


図3 PDMS系無機・有機ハイブリッドの合成反応模式図および合成手順



derived from Al, Ti, and Ta alkoxides from left to right

図4 合成したPDMS系無機・有機ハイブリッドの外観写真

図3にEAcAcで化学改質したアルコキシドを利用した無機・有機ハイブリッド合成の反応模式図および手順を示す。このようにして、酸化物や水酸化物粒子の析出を起こさずにPDMSと脱水縮合させてSi以外の無機成分を含有する種々の無機・有機ハイブリッドの合成に成功した。図4にその典型的なサンプルの写真を示す。無機成分の前駆体として、Al, Ti, Taのアルコキシドを使用した、無機成分の異なる3種類の無機・有機ハイブリッド(Al-O-PDMS, Ti-O-PDMS, Ta-O-PDMSと略記する)の例である。

4. 無機・有機ハイブリッドの特性

合成した無機成分の異なる無機・有機ハイブリッドの諸特性を調べ、無機成分による影響を明らかにすることから始めている。図4に示すように、合成したハイブリッドはいずれも透明で均質である。どのハイブリッドも柔軟性を備えており、指でたわませることができる。この柔軟性を定量的に評価して無機成分の影響を見るために、まず、動的粘弾性測定および引張り試験を行った。

組成M/PDMS=4のハイブリッドにおける貯蔵弾性率およびtan δ (弾性損失率)の温度依存性を図5に示す。-120℃以下の低温では約10¹⁰Paの高い弾性率を示しており、この温度領域では、ハイブリッドは硬いガラス状態である。-120℃から-80℃にかけて弾性率が低下し、このときのtan δがピークを示している。これは、ハイブリッドがガラス転移したことを意味している。-80℃付近より高温側はゴム状態領域で、ハイブリッドはゴムのように柔らかくなる。特に、ゴム状態領域で無機成分の違いによる影響が顕著であり、Al-O-PDMS, Ti-O-PDMS, Ta-O-PDMSの順に弾性率が高くなっている。-100℃付近に見られるtan δのピーク高さは、無機成分に依存しており、Al-O-PDMS, Ti-O-PDMS, Ta-O-PDMSの順に低くなっている。これはガラス転移に伴うエネルギー損失に対応し、網目構造を構成しているPDMS鎖間の摩擦に起因する。PDMS鎖を結合している無機成分の構成元素が、Al, Ti, Taの順に、重くなるほど無機成分によるPDMS鎖の運動を抑制する効果が大きくなり、エネルギー損失は低下する。

図6にハイブリッド(M/PDMS=1)の応力-歪み曲線の一例を示す。曲線の傾きは、Al-O-PDMS, Ti-O-PDMS, Ta-O-PDMSの順に大きく、すなわち、この順にヤング率が大きくなっている。一方、ハイブリッドの伸びに着目してみると、Ta-O-PDMS, Al-O-PDMS, Ti-O-PDMSの順に大きくなり、Ti-O-PDMSが200%を越

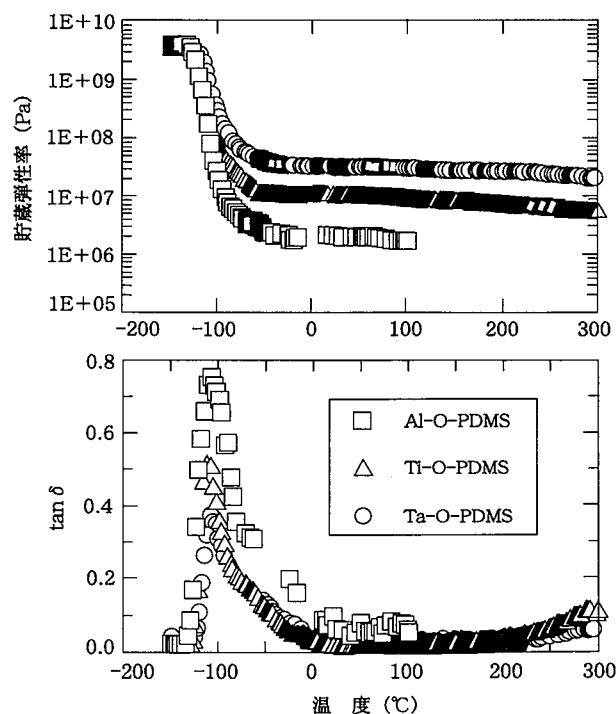


図5 PDMS系無機・有機ハイブリッド(組成M/PDMS=4)における貯蔵弾性率およびtan δの温度依存性

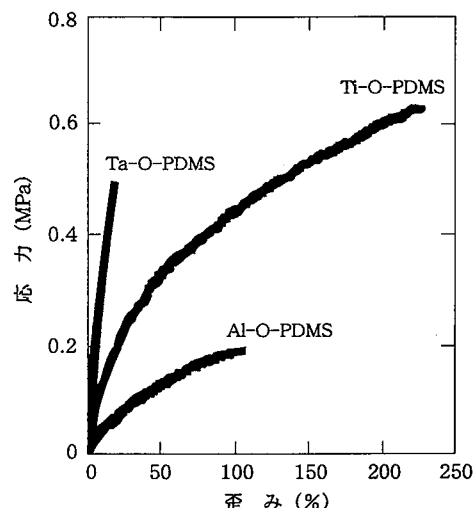


図6 PDMS系無機・有機ハイブリッド(組成M/PDMS=1)の応力-歪み曲線の一例(歪み速度=1mm/min)

える伸びを示している。伸びはハイブリッド骨格の緩みによるものと考え、低いヤング率や貯蔵弾性率を持つAl-O-PDMS系のハイブリッドが最も伸びるはずである。しかしながら、Ti-O-PDMS系ハイブリッドが最も大きな伸びを示している。伸びたところでの破断は無機成分とPDMS鎖によって形成されるハイブリッド骨格の強度によるものと考え、伸びはその三次元骨格の発達度および無機成分とPDMS鎖の相互作用の強さの両方によって決定されると考えられる。したがって、Ti-O-PDMS系ハイブリッドが、これら二つの因子をバランスよく兼ね備え、大きな伸びを示したものと考えられる。

このように、無機成分の異なるハイブリッドの動的粘弾性および応力-歪み曲線の比較から、無機成分によって力学的性質が影響を受けることおよびその効果を明らかにしてきた。

5. 結 言

金属アルコキシドの化学改質を行ってその反応性を制御することにより、無機成分の異なる種々の無機・有機ハイブリッドの合成に成功した。動的粘弾性および応力-歪み曲線が示すように、これらのハイブリッドの性質は無機成分によって変えることが可能であることを見出した。もちろん、有機成分によってもその性質を変えることが可能である。例えば、合成したハイブリッドの有機成分はメチル基であるが、フェニル基を含むハイブリッドでは耐熱性が高くなることも調べている¹⁶⁾。このように無機・有機ハイブリッドは、成分、組成、構造等の組み合わせの自由度が大きく、弾性率をはじめ色々な特性を広い範囲で制御できる。また、無機・有機ハイブリッドでは分子・原子レベルで無機と有機が混成化しており、そこに新たな相互作用が生まれて新しい機能が発現することも考えられる。現在、力学的特性のみならず、光学的¹⁷⁾、電磁氣的、化学的特性にも着目して、新しい機能を持った材料の創出に努力している。

本研究は、通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度“シナジーセラミックスの研究開発”の一環として、ファイナセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受け、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである。

参考文献

- 1) 作花清夫：ゾル-ゲル法の科学。アグネ承風社、1988
- 2) Brinker, C. J., Scherer, G. W. : Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego, Academic Press, 1990
- 3) Schmidt, H. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32, 327(1984)
- 4) Wilkes, G. L., Orlor, B., Huang, H. : Polym. Prep. 26, 300(1985)
- 5) 神崎修三, 松原秀彰：セラミックス. 29, 125(1994)
- 6) 神崎修三, 島田昌彦, 米屋勝利, 柘植章彦：月刊 地球環境. (1998.1), 43 (1998)
- 7) Dislich, H. : Angew. Chem. Int. Ed. 10, 363(1971)
- 8) 諏訪佳子, 加藤幸宏, 平野眞一, 中重治：材料. 31, 955(1982)
- 9) Mazdiyasi, K. S., Dolloff, R. T., Smith II, J. S. : J. Amer. Ceram. Soc. 52, 523(1969)
- 10) Katayama, S., Sekine, M. : J. Mater. Chem. 2, 889(1992)
- 11) Katayama, S., Yoshinaga, I., Yamada, N., Nagai, T. : J. Amer. Ceram. Soc. 79, 2059(1996)
- 12) Chung, Y. J., Ting, S. J., Mackenzie, J. D. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 180, 981(1990)
- 13) Machenzie, J. D., Hung, Q., Iwamoto, T. : J. Sol-Gel Sic. & Tech. 7, 151 (1996)
- 14) Katayama, S., Yoshinaga, I., Yamada, N. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 435, 321(1996)
- 15) Yamada, N., Yoshinaga, I., Katayama, S. : J. Mater. Chem. 7, (1997)
- 16) 吉永郁子, 山田紀子, 片山真吾：日本化学会第72回春季年会講演予稿集I, 1997, p.509
- 17) Katayama, S., Yoshinaga, I., Yamada, N. : SPIE Sol-Gel Optics IV. 3136, 134(1997)