< 綜 説 >

(受理: 平成 18 年 10 月 28 日)

パーヒドロポリシラザンを用いる有機-無機ナノコンポジット の合成と応用

Synthesis and Application of Organic-Inorganic Nanocomposites Using Perhydropolysilazane

斎藤 礼子*・下 俊久**

Reiko SAITO and Toshihisa SHIMO

1. はじめに

有機ポリマーの耐熱性や導電性などの特性は、金属微粒子や無機材料を複合化することで大きく改善することができる。また、材料の内部構造をナノメートルサイズで厳密に制御することで、さまざまな高機能性を付与することができる。この観点から、複合材料においても、その内部構造制御方法の確立が求められ、さまざまなナノコンポジット材料が研究されている^{1,2,3)}。しかし、複合材料では特性が大きく異なる材料を組み合わせるため、単独材料で行われている内部構造の制御方法が必ずしも複合材料に適するとはいえない。特に、有機ポリマーと無機ないし金属の複合では、有機ポリマーの耐熱性・溶解性およびその比重の違いから、複合方法には大きな制限が伴う。これに対し、ポリマーの形成する自己凝集構造を鋳型とすると、簡便に複合材料のナノ構造を制御することができる。

相溶性の異なるシークエンスからなるブロック・グラフト共重合体は、固体状態や選択性溶媒中でサブミクロンサイズ(数 nm から数百 nm)のオーダーでさまざまな形態で自己凝集(ミクロ相分離)する^{4,5)}。ミクロ相分離構造の形態およびそのサイズは、各シークエンスの体積分率お

よび分子量に依存する。特に、体積分率によるミクロ相分離構造の変化は Molau 則⁵⁾として知られている。これらの構造中、特定の有機ポリマーのドメインを無機や金属と複合化すると、簡便に有機-無機ナノ複合材料を設計することができる。本解説では、有機ポリマーの形成するミクロ相分離構造を利用し、特定の領域にパーヒドロポリシラザン由来のシリカを複合させた有機-無機ナノコンポジットの合成方法および得られる複合体の特性について解説する。

斎藤 礼子

現職: 東京工業大学大学院理工学研究科助教授
略歴: 1989年東京工業大学理工学研究科高分子工学専攻博士課程修了
1990年東京工業大学工学部助手
1999年東京工業大学大学院理工学研究科助教授
専門分野: 高分子設計, 高分子合成
趣味: 読書, 園芸

下 俊久

現職: 株式会社豊田自動織機 研究開発部グループリーダー
略歴: 1987年東京理科大学理学部応用化学科卒
同年株式会社豊田自動織機製作所入所(現社名: 豊田自動織機)
1991年豊田工業大学工学研究科修士課程修了(高分子材料物性)
1998年より研究開発部にて材料開発に従事
専門分野: 材料開発
趣味: マラソン, 空手, 気功

* 東京工業大学大学院理工学研究科
東京都目黒区大岡山 2-12-1-S1-22 〒152-8552
Dept. of Org. & Polym. Materials
Tokyo Institute of Technology
2-12-1-S1-22, Ookayama, Meguroku Tokyo, 152-8552
Japan

** (株) 豊田自動織機 研究開発部
愛知県大府市共和町茶屋 8 〒474-8601
Research & Development Dept.
Toyota Industries Corporation
8, Chaya, Kyowa-cho, Obu-shi, Aichi 474-8601 JAPAN

2. 有機-無機複合体の合成

有機-シリカナノ複合体の最も一般的な合成は、ゾル-ゲル法である⁶⁾。有機-シリカ複合体をゾル-ゲル法で合成する場合、室温～100℃の領域で合成するため、得られる複合体中のシリカは格子欠陥を多く含む⁷⁾。この格子欠陥は、500℃以上の高温でのアニールにより除去が可能であるが、ポリスチレン (PS) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) を初めとする汎用性有機ポリマーとの複合では、500℃以上でのアニールは難しく、格子欠陥のないシリカと有機ポリマーの複合化には適さない。この改善方法としては、ブロック共重合体の一つのシーケンスに格子欠陥のないシリカの構造に類似した構造を有するシルセスキオキサン基を導入し、そのマイクロ相分離膜から有機-シリカ複合体を形成する研究がなされている^{8,9,10)}。しかし、シルセスキオキサンの溶媒への溶解性や、コストの面など、解決すべき課題もある。

有機ポリマーとシリカとの複合材料作成では、シリカの前駆体であるパーヒドロポリシラザン ($-(\text{SiH}_2\text{NH})_n-$: PHPS) を用いる方法がある。PHPS は、シリカやチッカ珪素の前駆体であり、100℃以下の低温、水蒸気雰囲気下でシリカガラスに類似したシリカへの転化が可能である (図1)。更に有機溶媒に可溶であり、水酸基等の活性水素

がポリマーにグラフトされ、グラフト共重合体となることから、前駆体の有機ポリマーとして、構造が制御されたブロック、および、グラフト共重合体に加え、構造制御されていないランダム共重合体を用いることができる。

この複合体の合成方法では、以下の2点が重要な因子となる。水酸基の濃度および、グラフト溶液の乾燥速度である。PHPS は多官能性であるため、溶液全体のみならず、ポリマー鎖中の水酸基濃度が高い場合には、PHPS によりブレンド溶液がゲル化する。ポリマー濃度が1wt%以下と低い場合でも、PHPS の平均分子量が700では、ポリマー中の水酸基間距離が4nm以下では、ゲル化が起きる。このため、水酸基間の距離はPHPS の分子サイズよりも広い4nm以上とする必要がある。このことは、用いるポリマー中の水酸基分率には上限があり、水酸基を有するモノマー単独からなるホモポリマーやブロックシーケンスを持つポリマーは、本方法には適さないことを示している。水酸基を持つモノマーのシーケンスからなるブロック共重合体とPHPSとの複合化では、溶液中での合成ではなく、固-液反応を利用した方法が可能である。この方法については他の参考文献¹³⁾を参照されたい。以上のように、本方法では、系全体の水酸基濃度のほか、ポリマー中の水酸基の偏在化濃度も重要な因子となる。

もうひとつの注意すべき点は乾燥過程における焼結であ

図1 パーヒドロポリシラザンの構造と焼結

を含む基と高い反応性を示す¹¹⁾ことから、これらの反応基を含む有機ポリマーにグラフトすることが可能である。このことは、PHPS と水酸基を有するポリマーから有機-シリカナノ複合材料を簡便に合成できる事を示している。

図2にはPHPSを用いた有機-シリカナノ複合体合成の概念図¹²⁾を示した。はじめに溶液中で水酸基を有する有機ポリマーとPHPSとをブレンドし、有機-PHPSグラフト共重合体を合成する。この溶液をキャスト、製膜すると、マイクロ相分離構造を有する有機ポリマー-無機前駆体 (PHPS) ナノ複合体が得られる。これを室温～100℃で焼成すると、有機-シリカナノ複合体となる。焼成時、有機ポリマーのガラス転移温度がPHPSの焼成温度よりも高ければ、有機ポリマー-PHPS ナノ複合体中のマイクロ相分離は焼成中も保持され、簡便に秩序性の高いナノ構造体を合成することができる。更に、この方法では、PHPS

図2 有機-無機複合体合成の概念図

図3 PMMA-P2VP-PHPS (NN-110) 複合体のFT-IR スペクトル。(a) ランダム共重合体, (b) グラフト共重合体, (c) グラフト共重合体未焼結キャスト膜, (d) グラフト共重合体焼結キャスト膜

る。図3はランダム共重合体 [PMMA-ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル (PHEMA) ランダム共重合体] とPHPSとの複合体のFT-IR結果である¹²⁾。この系では、PHPSはHEMA中の水酸基にグラフトする。(b)はブレンド後24時間のランダム共重合体を溶液から回収したものである。図より明らかなように、PHPSとブレンドした後のランダム共重合体には、 840cm^{-1} 付近にSi-N結合が観察され、溶液中で容易にグラフト共重合体が合成されている。この溶液をキャスト、乾燥しナノ複合体を作成する。均一なマイクロ相分離構造の発現には、乾燥過程において、系は熱力学的に平衡に近い状態であることが望ましい。このため、溶媒の蒸発速度は遅い必要がある。一方、PHPSは室温においても徐々にシリカへと転化することから、乾燥中においても焼結が進行する。48時間かけ乾燥したPMMA-PHPS複合膜(図3(c))では、PHPS由来のSi-Nによるピーク(840cm^{-1} 付近)は消失し、新たに 750cm^{-1} 付近にSi-O結合によるピークが現れ、PHPSが乾燥過程で焼結することを示している。このように、有機ポリマー-PHPSナノ複合体では、マイクロ相分離の発現と焼結を平行して行うことが可能なことから、プロセスの点からも、本方法は有用性が高い。乾燥後の複合体を 100°C で焼結した結果(d)では、加熱焼結前とは変化せず、焼結により、複合体が劣化することはない。

3. 有機-シリカ複合体の構造と特性

3.1 ミクロ相分離構造

図4は、ブロック共重合体(PS-ポリビニルフェノール(PVP_h)ブロック共重合体)を用いたナノ複合体の透過型電子顕微鏡による断面写真¹⁴⁾である。いずれも黒色部分

図4 ポリスチレン-シリカ複合体の透過型電子顕微鏡写真¹⁴⁾ (a) シリカ 22.5wt%, (b) シリカ 37.3wt%, (c) シリカ 47.2wt%

がシリカドメインである。写真より明らかなように、シリカの体積分率が増加するに従い、シリカが球からマトリックスへとMolau則⁵⁾に従い変化していくことがわかる。また、いずれの相分離構造も均一である。ランダム共重合体をナノ複合材料の原料として用いた場合でも、マイクロ相分離構造を得ることができ、簡便性の観点から有用である¹²⁾。しかし、得られる相分離構造の形態は少ない。一方、ブロック共重合体を用いる場合、得られる相分離構造はMolau則⁵⁾に従い、様々な相分離形態が得られ、そのサイズも精密に制御できるという特徴を持つ。

3.2 耐熱性

一般に、シリカを複合することによって、有機ポリマーの耐熱性は向上する。ここでは、PHPSを複合することによる耐熱性の変化について示す。図5にはPMMA-PHEMA系のポリマーとPHPSとを用いて作成したPMMA-シリカナノ複合体のTGA曲線¹³⁾を示す。PMMA-PHEMAランダム共重合体を用い溶液中で合成した複合体では、耐熱性はわずかに向上し、シリカがポリマー中に分散していることを示している。一方、PMMA-PHEMAブロック共重合体を用い、固-液反応より合成した複合体

図5 有機ポリマーおよびPMMA-シリカナノ複合体の熱的安定性¹³⁾。

では、耐熱性はまったく向上しないのみならず、有機ポリマー部分は、前駆体であるブロック共重合体とは異なり、PMMA 単独の分解挙動を示す。これは、固-液反応により合成した場合、PHPS は PHEMA ドメインにのみ偏在し、PMMA ドメインにはまったく存在しないためである。しかし、いずれの方法においても、PHPS と有機ポリマーの複合体では、有機ポリマーとシリカのドメインがナノサイズで明確に相分離しているため、耐熱性の大幅な改善はできないという特徴をもつ。

3.3 透明性・表面硬度

PHPS 由来のシリカは高透明性、高硬度を示す。このため、PHPS と有機ポリマーの複合化により、高透明性・高硬度の複合体を作ることが可能である。図6にはPHPS由来によるPMMA-シリカ系のナノ複合体の透過率を示した。参考として、ゾル-ゲル法により作成したPMMA-シリカ複合体の結果も併せ示した。図より明らかなように、ゾル-ゲル法により合成した場合とは異なり、PHPS由来のPMMA-シリカナノ複合体の透過率はPMMAと同様、広い波長領域で高い透明性を示す。また、透過率はシリカ分率には依存しない。これは、1) PHPS由来のシリカの持つ高い透明性、および、2) ナノ複合体内部の相分離構造のサイズが200nm以下であるため、光が散乱せず、透明性を維持しているのである。

一方、複合体の表面硬度も大きく向上する。厚み数 μm の有機-シリカ複合体薄膜を基板上に作成し、ナノインデントによって表面硬度を測定した結果を図7^{14,15)}に示した。有機ポリマーであるブロック共重合体の表面硬度は、0.4GPaであるのに対し、シリカナノ複合体では、シリカ分率の増加に伴い、表面硬度は最大2.7GPaまで増加する。一般のシリカハードコート（表面硬度：約0.5GPa）と比較しても、得られる複合体は、充分高硬度である。このよう

図6 PMMA-シリカナノ複合体の透明性。
基盤：ポリカーボネート板。Silica (TEOS) はゾルゲル法によって合成したPMMA-シリカ複合体。

図7 コートフィルム（ポリスチレン-シリカナノ複合体）の表面硬度。(a) 押し込み深さ vs. 表面硬度。
(b) シリカ分率の表面硬度に及ぼす影響

に、本方法で作成した薄膜は、高透明性・高硬度を有しており、また、薄膜の作成方法もブレンド溶液の塗布（展開）・乾燥によるものである。よって、PHPS と有機ポリマーのグラフト化という概念は、塗布による高透明性・高硬度の膜を簡便に作成できるという特徴を有するものである。

4. 終わりに

複合材料におけるナノ構造の厳密かつ簡便な制御は、高機能素材開発の観点からますます重要となっている。ポリマーの相分離挙動を利用する方法は、その精密さのみならず、プロセス的な簡便さゆえ、今後の更なる発展が期待される。

参 考 文 献

- 1) V. Holba, *Colloid. Polym. Sci.*, **267**, 456, (1989)
- 2) S.Sato, H.Sezaki, H.Kishimoto, *Progress in Coll. Polym. Sci.*, **93**, 277, (1993)
- 3) V. C. LaMarcher Jr., K. F. Muller, *Science*, **225**, 1021, (1984)
- 4) I.W.Hamley, *Block copolymers*, Oxford University Press, Oxford, (1999)
- 5) G. E. Molau., *Colloidal and Morphological Behaviour of Block Copolymers*, Prenum Press, New York, (1971)
- 6) T. Saegusa, Y. Chujo, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **13/14**, 1603, (1990)
- 7) 作花済夫, “ゾルーゲル法の応用”, アグネ承風社 (1997)
- 8) G. Z. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. L. Daulton, K. Koyama, C. U. Pittman Jr., *Macromolecules*, **34**, 8686, (2001)
- 9) R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, *J. Coll. & Interface Sci.*, **213**, 438, (1999)
- 10) L. H. Lee, W. C. Chen, W. C. Liu, *J. Polym. Sci., Part A., Polym. Chem.*, **40**, 1560, (2002)
- 11) Y. Iwamoto, K. Kikuta, S. Hirano, *J. Mater. Res.*, **13**, 353 (1998)
- 12) R. Saito, K. Kuwano, T. Tobe, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A39**, 171 (2002)
- 13) Y. Mori, R. Saito, *Polymer*, **45**, 95 (2004)
- 14) R. Saito, S. Kobayashi, T. Hosoya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1835, (2005)
- 15) 林秀高, 下俊久, 斎藤礼子, 特許公開 2005-232275.

図1 平均分子量と平均分子量の関係 (a) 平均分子量と平均分子量の関係 (b) 平均分子量と平均分子量の関係

図2 平均分子量と平均分子量の関係 (a) 平均分子量と平均分子量の関係 (b) 平均分子量と平均分子量の関係

図3 平均分子量と平均分子量の関係 (a) 平均分子量と平均分子量の関係 (b) 平均分子量と平均分子量の関係

図4 平均分子量と平均分子量の関係 (a) 平均分子量と平均分子量の関係 (b) 平均分子量と平均分子量の関係