「ポリマーアロイ」特集

高分子マイクロハイブリッド

矢野 彰一郎

1. はじめに

FRPやファイラー充填複合材料のような従来からの複合材料は、分散相の大きさが、数 $10\mu\text{m}$ 以上の組織をもつマクロなオーダーの混合であるといえる。しかしながら、分散相がマイクロ化され、組織が微細化されると、界面相の特性が材料全体に大きな影響を及ぼすようになり、構成素材の特性とは異なった性質を有する材料が得られることが知られている。そこで最近では、複合材料の分散相の寸法をnmレベルあるいは分子レベルで制御することにより、高機能材料や高性能材料を得ようとする試みが高分子だけでなく、金属やセラミックス等を相互に組み合わせた広範な系でなされている¹⁾。有機高分子同士をブレンドした微細組織複合材料は、ポリマーアロイや分子複合材料としてよく知られているが、近年有機高分子を無機高分子と組み合わせた微細組織をもつ複合体が、高性能、高機能材料を創出するための新しい技術として注目されている。本稿では、可逆的な相溶-非相溶の相図をもたないので、本質的にはポリマーアロイの範疇には入らないが、有機高分子と無機高分子または無機化合物との微細組織をもつ複合体、マイクロハイブリッド材料についての研究の動向を概説する。

2. ゾルーゲル法による有機高分子と無機高分子のマイクロハイブリッド

シリカゲルのようなセラミックスは、三次元網状構造をもつ無機高分子と考えることができるが、表面硬度、透明性、耐熱性、耐薬品性等に優れた特性を持っている。一方有機高分子は、低密度で靱性があり成形性が良いといった特徴をもつ。このような有機高分子を無機高分子と複合化することにより有機高分子同士のブレンド

とは異なった機能をもつ材料の創製が期待される²⁾。

2.1 ゾルーゲル法

最近、セラミックスを低温で合成する方法として、金属アルコキシドの加水分解、重縮合反応を利用するゾルーゲル法が行われている³⁾。このようなゾルーゲル法を用いると、熱に弱い有機化合物をシリカゲル系無機高分子と分子レベルでハイブリッド化することができ、非線型光学材料、エレクトロニクスデバイス^{4,5)}、光ホールバーニング素子⁶⁾などの機能性材料を得る試みが多くなされている⁷⁾。

ゾルーゲル法の出発原料は、金属アルコキシド $\text{M}(\text{OR})_n$ であり、均一なゾルを作るためにアルコール等に溶解することが必要である。金属アルコキシドは、水と反応して加水分解し、金属水酸化物とアルコールになる。

金属アルコキシドとしては、Siのアルコキシドがよく使われる。金属水酸化物 $\text{M}(\text{OH})_n$ は、反応性に富み、脱水縮合（ゲル化）して $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 結合をもつ網状無機高分子になる。湿潤ゲルを乾燥し、更に適当な温度（ $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ）で加熱するとガラス化する。ゾルーゲル法を利用することにより、板やロッドのようなバルクシリカ体やガラスファイバーを得ることができる³⁾。

2.2. 有機高分子と金属アルコキシドの混合によるマイクロハイブリッド化

有機高分子をセラミックス系の無機高分子とマイクロハイブリッド化するためには、有機高分子を金属アルコキシドと共通水溶性溶媒に溶解混合し、水と酸や塩基のような触媒を加えて加水分解、重縮合させる。すると金属

Polymeric Micro-Hybrid Materials

筆者紹介 SHOICHIRO YANO

Industrial Products Research Institute

工業技術院 製品科学研究所 構成性能部複合工学課、課長、工学博士

筆者は、高分子物性工学を専門としておられる。趣味は、自転車の分解、組み立て及び自転車旅行。

本稿では、有機/無機の高分子系マイクロハイブリッド材料の最近の研究動向を、ゾルーゲル法や粘土鉱物層間化合物を含めて紹介いただいた。

トリックス中に有機ポリマーを分散させた。得られたミクロハイブリッドの引張特性を測定した結果、 TiO_2 の含有量とともに破断伸びは減少したが、弾性率と引張強度は増大した。

Glaser と Wilkes¹⁸⁾は、ポリテトラメチレンオキサイド (PTMO) をあらかじめ TEOS で処理しておき、Al, Zr, Zn, Ti 等の金属アルコキシドでハイブリッド化し、その特性を比較した。引張特性はエラストマー的挙動を示し、伸びは $\text{Ti} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Zr}$ 、強度は $\text{Zn} > \text{Al} > \text{Zr} > \text{Ti}$ 、弾性率は $\text{Zr} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Ti}$ の順に大きかった。また 50°C 付近に動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークがみられたが、Al や Zn がシャープなピークを示す一方、Ti や Zr はブロードで、ピーク高さも低く、高温側にショルダーを生じた。

ミクロハイブリッド化は、通常有機高分子を金属アルコキシドに混合したのち、ゾルゲル法で金属アルコキシドを加水分解、重縮合してセラミックス化することにより行われるが、逆に予めゾルゲル法で多孔質セラミックスを作っておいて、有機モノマーをその中でインサイチュで重合させてハイブリッド化することも可能である。Pope ら¹⁹⁾は、多孔質シリカゲル中に MMA モノマーを含浸させ、過酸化ベンゾイルを用いてインサイチュで重合させてハイブリッドを得た。密度は、混合則にしたがって PMMA の量と共に減少した。透明性も PMMA を含まないものよりも良かった。屈折率は PMMA の量とともに増大したが、弾性率、圧縮強度、ビッカース硬度等は減少する傾向にあった。

2.3 有機高分子と無機高分子との化学的結合によるハイブリッド化

上に述べたように物理的な混合によって有機高分子を無機高分子マトリックス中に容易に分散することができるが、相分離させることなく分子レベルで相溶化させるためには、有機高分子と無機高分子を化学反応により結合し、無機高分子網目に有機高分子を組み込んで行くことが必要である。Noell ら²⁰⁾は、図 2 のようにビスフェノール A、4,4'-di-フルオロベンゾフェノン、パラアミノビスフェノール A から両末端にアミンを有するポリアリレンエーテルケトンを合成し、これにイソシアネートプロピルトリエトキシシランを反応させて、耐熱性のエンジニアリングプラスチックをシリカゲル中に分散させた。同じような試みは、両末端にアミンを持つポリ(アリレンエーテルフォスフィンオキサライド; PEPO) オリゴマーについても行われている²¹⁾。このオリゴマーを 3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランと反応させ、末端にトリエトキシシランを付け、Ti のアルコキシドと反応させてハイブリッド化した。

このような高性能エンジニアリングプラスチックの性能を更に高めるためのセラミックスとのハイブリッド化が、いくつか試みられている。Nandi ら²²⁾は、4,4'-オキシジアニリン (ODA) と 1,2,4,5-ベンゼンテ

図2 ポリアリレンエーテルケトンの合成法とシリカゲルとの反応²⁰⁾

トラカルボキシリク酸無水物 (PMDA) または, 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボキシリク酸無水物 (BTDA) からのポリアミック酸を Ti と Si の金属アルコキシドと混合してポリイミドのマイクロハイブリッドを作った。この場合, ポリアミック酸のカルボキシル基が金属アルコキシドと反応し, マトリックスと分散相が化学的に結合されるといわれている。TiO₂ の場合は 12% の含有率まで, SiO₂ の場合は 32% 迄 1 ~ 1.5nm の大きさのクラスターがポリイミド中に均一に分散され, 黄金色の透明なフィルムが得られた。Morikawa ら²³⁾ も ODA/PMDA 系のポリアミック酸と TEOS を混合し, ポリアミドとシリカゲルとのハイブリッドを得たが, SiO₂ の大きさは, 5 μm 程度で密度, 分解温度, 弾性率は SiO₂ の量と共に増大したが, 引っ張り破断強度と伸びは減少した。ハイブリッドの T_g は, ポリイミドフィルムのそれよりも低くなり, SiO₂ が 8 wt% で極小になった。また SiO₂ の量が 8wt% までは透明なフィルムが得られた。しかしながら, 単なるブレンドでは相分離を起こし, 界面での破壊が起こり易くなると考え, エトキシシリル基を有するポリアミドを合成し, これを TEOS と反応させてシリカゲルに組み込んだ²⁴⁾。その結果, 弾性率が大幅に増大し, SiO₂ の含有量が 22~33% まで透明であった。

著者ら²⁵⁾ は, ポリ酢酸ビニル (PVAc) を高性能化する目的でシリカゲルとのマイクロハイブリッド化を試みた。PVAc をシリカゲルと共有結合させるために, VAc をビニルトリエトキシシラン (CH₂=CHSi(OC₂H₅)₃) と

図 3 酢酸ビニル-ビニルトリエトキシシラン共重合体の共有結合によるシリカゲルとのマイクロハイブリッド化

図 4 PVAc/シリカゲルマイクロハイブリッド及び VAc-VTES/シリカゲルマイクロハイブリッドの引張特性の比較

共重合させ, 分子鎖の一部にトリエトキシシランをもたせて, 図 3 のようにシリカゲルに組み込んだ。PVAc を単に物理的に TEOS と混合してシリカゲルに組み込んだマイクロハイブリッドと力学特性を比較すると図 4 のようになる。共重合体のハイブリッドの引張り強度は, TEOS の量と共に増大し, 50wt% で極大を示し, PVAc のみのハイブリッドの強度の約 2 倍になる。しかしながら伸びは, TEOS の量と共に減少する。またハイブリッドの弾性率は大きく増大した。このように, 有機高分子とシリカゲルを共有結合で構造的に一体化すると, 有機高分子の高性能化を図ることができる。

2.4 高機能化への展開

上述したような力学特性の向上以外の機能性の発現についても種々研究されている。Ravaine ら²⁶⁾ は, ポリエ

チレンオキシド (PEO) を非水溶媒を用いて TEOS と共に溶解し、酸触媒でゲル化させ、PEO とシリカゲルのマイクロハイブリッド化を行った。その際、PEO の末端の水酸基は TEOS と反応してシリカゲルと化学的に共有結合されるといわれている。このマイクロハイブリッドを LiNO_3 でドーピングすると $3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電性が得られた。また LiClO_4 の場合は用いたドーパントの量や溶媒により異なるが、高いところでは、 $1.2 \times 10^{-5} \sim 7.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

Fujita と Honda²⁷⁾ は、PEO のオリゴマー (重合度 4, 8, 13, 33) を臭化アリルと水素化ナトリウムでアリル化し、 R_3SiH で処理して両末端に $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ を付け TEOS を用いたゾルゲル法でシリカゲルと共有結合でマイクロハイブリッド化した。これを LiClO_4 でドーピングすることによりイオン電導体となることを試みた。その電導度は、組み込む PEO の分子鎖長に依存するが、重合度 13 のもので $1.79 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、33 のもので $3.02 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。またアセトニトリルを膨潤溶媒とすると $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ オーダーまで上げることができたと報告されている。さらに LiClO_4 でドーピングした固体イオン電導体に炭酸プロピレンを含浸させた後、ベルシアンブルーを被覆した電極と WO_3 を被覆した電極の間にはさんでエレクトロクロミック素子とした²⁸⁾。この素子の 550nm の光の透過率は脱色状態で 65%、着色状態で 14% であった。しかしながらそのスイッチングの応答は相当する炭酸プロピレンの液体電池よりも若干遅かった。

このようなポリエーテルとセラミックスを組み合わせて屈折率の高い光学材料を作る試みもなされている。Wang と Wilkes²⁹⁾ は、PTMO の末端にトリエトキシシランを付け、これを Ti 系あるいは Zr 系のアルコキシドと反応させてマイクロハイブリッド化させた。これらのハイブリッドの屈折率は、無機成分が多くなるほど高くなるが、Zr 系よりも Ti 系の方が高く、1.7 にまで増大した。またどちらの系でも透明なものが得られたが、Zr 系の方が紫外線領域の透過性が良かった。

ポリ (p-フェニレンビニレン) (PPV) は、共役ポリマーで応答性の早い (ピコ秒以下) 非線形光学特性を持ち、三次の非線形光学係数が大きい、透明性が悪く不溶、不融であるといわれている。Wung ら³⁰⁾ は、PPV 前駆体を TEOS と混合シランサイチユで PPV とセラミックスとのマイクロハイブリッド化を試みた。得られた複合体は、ウェーブガイドロスが純 PPV よりも小さく、光学導波路への利用の可能性が高いといわれている。

3. その他ミクロのハイブリッド材料

モンモリロナイト等の粘土鉱物の層間に有機高分子を挿入し、ハイブリッド化して新たな材料を創出しようとする試みがなされている。モンモリロナイトは、図 5 のように 2 枚のシリカ 4 面体層がアルミナ 8 面体層をはさんで連結した厚さ 9.6 Å の 3 層格子からなっている。8 面体層の Al^{3+} が一部電荷の低い Mg^{2+} や Fe^{2+} で置換されており、この電荷不足を補って層の間に Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等の交換性陽イオンが存在する。これらの交換性陽イオンには水分子が配位している³¹⁾。層間の交換性陽イオンと極性有機分子が電荷-双極子相互作用により、層間隔を押し広げてインターカレーションする。無極性分子では、このような相互作用が弱い層の間に入り込めない。しかしながら、層間にかさ高い有機陽イオンや金属多核陽イオンをイオン交換により導入し、多核イオンを加熱脱水して安定な酸化物支柱とし、層間隔を広げることができる³²⁾。このようにして広げられた層間に無極性分子が吸着される。酸化物支柱としては、アルミナ、ジルコニア、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン、シリカ等が用いられる。

図 5 モンモリロナイトの構造

●: 水酸基

安達ら³³⁾ は、アミンをモンモリロナイトに吸着してインターカレーションさせた物をエポキシ樹脂と混ぜて硬化し、マイクロ複合体を作った。また、エポキシとアミンを同時にモンモリロナイトに吸着させ、硬化して複合化することも試みられている。このようにして得られた複合材料は、従来のエポキシ系複合材料に比して、引張強度や衝撃強度が著しく向上した。Larsson と Siffert³⁴⁾

は、モンモリロナイトにリゾチウムをインターカレーションさせた。その結果、モンモリロナイトの層間距離は15.4 Åから36-38 Åに広がり、弾性率はリゾチウムの含有率が0から0.35まで増加するにつれて6.5GPaから約10GPaへ増大した。強度も約22MPaから40MPaへ増大した。しかし、0.4以上では弾性率、強度ともに大きく減少した。ポリビニルピロリドン（Viologen）と共にモンモリロナイトにインターカレーションした層間化合物は、紫外線を照射すると無色から青色へ色が変わる。これはポリビニルピロリドンが、モンモリロナイト層間でカチオンの形で存在するバイオローゲンの光化学的還元のための電子供与体として働くためであるとされている³⁵⁾。

このようなインターカレーションのテクニックは、構造材料の β -Sialon ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; $z=0-4.2$)、AlN、SiCなどを合成するための前駆体としても利用されている。これは、粘土鉱物にモノマーをインターカレーションした後重合し、ハイブリッド化したものを N_2 中で1100~1500°Cで焼成して得られる^{31, 36, 37)}。

モンモリロナイト以外に層間化合物を形成する可能性のある粘土鉱物は、ハイデライト、サポナイト、ヘクトライト、フッ素四ケイ素雲母などがある。グラファイト、遷移金属ジカルコゲン化合物、金属リンカルコゲン化合物等も層間化合物を作ることが報告されている³⁸⁾。

イオン交換され間隔を広げられたモンモリロナイト層間にナイロン6を吸着させると、単分子層に分散されるといわれている³⁹⁾。臼杵ら⁴⁰⁾と小島ら⁴¹⁾は、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、マイカ等の粘土鉱物の層間でナイロンを重合し、強度、弾性率、耐熱性、ガスバリアー性に優れたナイロン6-粘土のハイブリッドを得た。モンモリロナイトを用いた系が、最も弾性率、強度、熱変形温度等に優れ、 ^{15}N -NMRの結果からナイロンとの相互作用が大きいことを示した⁴²⁾。

ゾルーゲル法やインターカレーションとは異なるが、最近興味ある天然無機高分子、イモゴライトとのハイブリッドについて報告されている⁴³⁾。イモゴライトは、火山灰中に存在するアミノシリケート系の無機高分子であり、図6のような直径25 Å、長さ100 Åの剛直棒状の管状構造を持っている⁴⁴⁾。分子軸に沿った繰り返し単位の長さは8.4 Åで、酸性側で水溶性である。このようなイモゴライトをヒドロキシプロピルセルロースなどの柔軟高分子とブレンドすると、両成分の間に水素結合が形成され、相溶化して力学的性質の優れた分子レベルの複合体、マイクロハイブリッドとなる⁴³⁾。

図6 天然高分子イモゴライトの構造⁴⁴⁾

(著者の許可を得て繊維学会誌から転載)

4. おわりに

ゾルーゲル法やインターカレーションによる無機化合物と有機高分子のマイクロハイブリッド化の研究の動向について述べた。マイクロハイブリッド材料は、インサイチュで複合化することが従来の複合材料と異なる。この分野の研究は、まだ始められたばかりで、克服されねばならない問題も多くあり、実用化はまだなされていない。しかしながら、最近のめざましい先端技術の進歩に伴い、それを支えるための新しい高性能、高機能材料が多く求められており、今後は光とエレクトロニクスを結合した技術が重要性を増してくるといわれている⁴⁵⁾。マイクロハイブリッドの技術はこのような新しい材料を創出するための技術として期待されるものと考えられる。

参考文献

- 1) 矢野彰一郎, 製品科学研究所報告, No. 118, 25 (1991)
- 2) 三田 達, 海外高分子研究, 38, 1 (1992)
- 3) 作花済夫, 「ゾルーゲル法の科学」, アグネ承風社 (1989)
- 4) "Better Ceramics Through Chemistry III", Ed. J. J. Zetlin, C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania (1988)
- 5) "Better Ceramics Through Chemistry IV", Ed. J. J. Zetlin, C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania (1990)
- 6) T. Tani et al., J. Appl. Phys., 58, 3559 (1985), A. Makishima, J. Am. Ceram. Soc., 69, C 72 (1986)
- 7) 岩元和敏, 妹尾 学, 生産研究, 42, 466 (1990)

- 8) H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 419 (1989)
- 9) 三枝武夫, 中條善樹, 化学と工業, **43**, 1700 (1990)
- 10) T. Saegusa, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A28**, 817 (1991)
- 11) S. Sato, T. Murakata, T. Suzuki, and T. Ohgawara, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4880 (1990)
- 12) 坂田勘治, 国竹豊喜, 「セラミックデータブック '91」, 工業製品技術協会編, (1991), p. 41
- 13) S. Wang, P. Xu and J. E. Mark, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 746 (1991)
- 14) S. J. Clarson and J. E. Mark, *Polym. Commun.*, **28**, 249 (1987)
- 15) H-H. Huang, B. Orler, and G. L. Wilkes, *Polym. Bull.*, **14**, 557 (1985)
- 16) F. Suzuki, K. Onozato, and Y. Kurokawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 371 (1990)
- 17) K. A. Mauritz and C. K. Jones, *ibid.*, **40**, 1401 (1990)
- 18) R. H. Glaser and G. L. Wilkes, *Polym. Bull.*, **22**, 527 (1989)
- 19) E. J. A. Pope, M. Asami, and J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.*, **4**, 1018 (1989)
- 20) J. L. W. Noell et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1177 (1990)
- 21) S. Wang, G. L. Wilkes, C. D. Smith and J. E. McGrath, *Polym. Commun.*, **32**, 400 (1991)
- 22) M. Nandi, J. A. Conklin, L. Salvati, Jr., and A. Sen, *Chem. Mater.*, **3**, 201 (1991)
- 23) A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, **24**, 107 (1992)
- 24) 森川敦司, 鈴木 豊, 柿本雅明, 今井淑夫, 第40回高分子学会年次大会予稿集, **40**, 311 (1991)
- 25) 矢野彰一郎, 山内直史, 第41回高分子学会年次大会予稿集, **41** (No. 3), 939 (1992)
- 26) D. Ravaine et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 210 (1986)
- 27) M. Fujita and K. Honda, *Polym. Commun.*, **30**, 200 (1989)
- 28) K. Honda et al., *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCI. AND TECHNOL.*, **135**, 315 (1988)
- 29) B. Wang and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **29**, 905 (1991)
- 30) C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad, and F. E. Karaz, *Polymer*, **32**, 605 (1991)
- 31) 京谷 隆, 富田 彰, セラミックス, **26**, 322 (1991)
- 32) R. M. Barrer and D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1290 (1955)
- 33) 安達直祐, 小泉光恵, 金丸文一, 工業材料, **25** (3), 58 (1977)
- 34) N. Larsson and B. Siffert, *J. Coll. Interf. Sci.*, **93**, 424 (1983)
- 35) H. Miyata, Y. Sugahara, K. Kuroda, and C. Kato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 1851 (1987)
- 36) Y. Sugahara, K. Kuroda, and C. Kato, *J. Mater. Sci.*, **23**, 3572 (1988)
- 37) K. Kuroda, and C. Kato, 窯業協会誌, **95**, 117 (1987)
- 38) 菊地英一, 深田 功, 有機合成化学, **42**, 206 (1984)
- 39) Y. Fukushima et al., *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988)
- 40) 臼杵有光ら, 第39回高分子討論会要旨集, **39**, 2427 (1990)
- 41) 小島由継ら, 第39回高分子討論会要旨集, **39**, 2430 (1990)
- 42) 臼杵有光ら, 第41回高分子学会年次大会要旨集, **41**, 1361, 1362 (1992)
- 43) N. Donkai et al., in "Wood Processing and Utilization" Ed. J. F. Kenedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1989), Part 37
- 44) K. Kajiwarra et al., *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **63**, 320 (1985), N. Donkai et al., 繊維学会誌 **47**, 412 (1991)
- 45) 宮田清蔵, 工業材料, **32**, 53 (1984)

(平成4年6月12日受理)

補 筆 訂 正

「繊維と工業」Vol.48, No.6 (1992) pp.378-383 「衣服設計と機能性」尾上正行

本文の最後の行の次の行に, 次の文章を挿入して下さい。

「引用が広くにわたるので, 煩雑になるのを避けるために文献数字は割愛した。また, 文中の図の説明についても同様である。なお, 図およびその説明文のすべては, S. M. Watkins 著, "Clothing" から引用させていただいたものであることをお断りする。」