ナノ構造制御による有機－無機ナノ複合材料の開発

山田 保治*

Development of Organic-Inorganic Nanocomposites and Hybrid Materials by Controlling the Nanostructures

Yasuharu YAMADA (Techno-Innovation Center, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan)

Preparation and properties of nanocomposite and hybrid materials based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) and silica were reviewed. The materials are mainly prepared by intercalation, sol-gel and in-situ polymerization methods, and generally have improved thermal and thermo-oxidative stability, mechanical properties, and hardness by incorporating silica component into polymer matrix. Good transparency is obtained when silica nanoparticle is used and finely dispersed in polymer matrix or the strong interaction exists between organic and inorganic phases to enhance the phase miscibility. The strong interaction between two phases is caused by the formation of covalent bonds between PMMA and silica moieties and hydrogen bonds between carbonyl group in PMMA and silanol group in silica surface. The materials are defined as nanocomposites without any or weak interaction and as hybrids with strong interaction between two components respectively.

Surface-functionalized silica is also prepared by reacting silica nanoparticle and silane coupling agents, followed by sol-gel or in-situ polymerization to afford hybrid materials. Properties of the materials varies by controlling the nanostructures and morphologies of the materials. These materials have potential for molding, coating, optical device, and separation applications, and are expected further new applications by controlling the nanostructure and introducing functionality into the molecule.

Key Words : Nanocomposite, Hybrid, PMMA, Sol-gel reaction, In-situ polymerization, Nanostructure

1. はじめに

次世代のキーテクノロジーとして期待されるナノテクノロジーは、日米欧でエレクトロニクス、情報通信、バイオ、環境・エネルギー、材料など幅広い分野で研究開発が行われている。我が国でも2001年より発足した第2次科学技術基本計画の4大重点分野にナノテクノロジー・材料が取り上げられ、その研究成果に大きな期待が寄せられている。高分子材料分野でも近年、有機化合物(ポリマー)と無機化合物をナノレベルで複合化した新規な有機－無機ナノ複合材料の開発が盛んに行われている¹⁻³⁾。これらの材料はナノコンポジットあるいはナノハイブリッド(有機－無機ハイブリッド)とも言われ先端機能材料のひとつとして注目されているが、有機、無機両成分を原子・分子レベル(ナノスケール)で複合化し、ポリマーがもつ柔軟性(成型性)や機能性と無機化合物がもつ耐熱性、耐薬品性や硬度を兼

ね備えた高機能材料を創製しようとするものである。表1にポリマーとシリカを複合化したときの複合材料の一般的な特性の変化をまとめた。複合化することによって向上する特性と低下する特性があり、開発目標を明確に最適な分子設計(材料設計)を行うことが重要である。

有機－無機ナノ複合材料は1980年代に層間挿入法(層剥離法)を中心に開発が進められ、90年代にゾル－ゲル法の開発研究が進められ今日に至っている。これらの中には既にいくつかの有機－無機ナノ複合材料が工業化されている

*名古屋工業大学テクノイノベーションセンター(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)教授、工博。昭和48年、京都大学大学院工学研究科石油化学専攻修了。同年、住友化学工業株式会社入社。平成12年、名古屋工業大学教授、現在に至る。専門は、高分子材料科学、機能性高分子合成。

表1 シリカと複合化することによる特性変化

特 性	効 果
熱 特 性	
熱分解温度	↑
ガラス転移温度	↑
熱膨張係数	↓
機 械 特 性	
引張強度	↑ (↓*)
引張弾性率	↑
伸び	↓
耐摩耗性	↑
その他の特性	
表面硬度	↑
耐薬品性	↑
比誘電率	↑
密着・接着性(ガラス, SUS, フィルム)	↑
気体透過性	↑

ベース樹脂と比較した場合の各特性値の変化(↑:向上, ↓:低下)

*シリカ含有量の少ない(<10wt%)場合は若干向上するが, 多い場合(>10wt%)は低下する

表2 工業化された代表的な有機-無機ナノ複合材料

ポリマー	無 機 成 分	用 途
アクリル樹脂 (PMMA)	SiO ₂	塗料, コーティング剤
エポキシ樹脂	SiO ₂	電気・電子材料
ウレタン樹脂	ポリアルコキシシロキサン	接着剤, 塗料, 電子材料
ポリイミド(PI)	ポリアルコキシシロキサン	接着剤, 電子材料
ポリカーボネート (PC)	カーボンナノチューブ	導電性材料, 成形材料
シリコーンゴム (PDMS)	炭素粒子/ セラミックス微粒子	センサー
ポリアミド (ナイロン)	カーボンナノファイバー	成形材料
ポリアミド (ナイロン)	クレー	成形材料

(表2)。

本稿では, ゴル-ゲル法および微粒子分散法によるポリメチルメタクリレート (PMMA) を有機成分とするシリカとのナノ複合材料の現状と今後の展望について述べる。

2. 有機-無機ナノ複合材料の合成

有機-無機ナノ複合材料には多くの合成法が報告されているが, 大別して表3に示した方法が挙げられる。

これらの方法で最も簡易な合成法は, 無機超微粒子をポリマーと溶液中直接混合(溶液混合法)または溶融混練(溶融混練法)する方法であるが, 溶液混合法はコストが高くつくため大量生産の工業プロセスには適さず, 溶融混練法は超微粒子を二次凝集させず, 均一に分散させることが困難である。また, ポリマー溶液中で金属アルコキシドをゾル-ゲル反応させる合成法(ゾル-ゲル法)や無機微粒子存在下にモノマーを重合させる合成法(In-Situ 重合法)も, 溶液混合法や溶融混練法に比べると無機成分(超微粒子)を

表3 有機-無機ナノ複合材料の合成法

1. 層間挿入法(層剥離法)
クレーやマイカなどの無機層状化合物をアルキル4級アンモニウム塩などの有機変性剤で変性し, モノマーと重合(重合法)またはポリマーと溶融混練(溶融混練法)し, 層剥離と分散を起こさせる方法
2. ゴル-ゲル法
ポリマー溶液中で金属アルコキシドをゾル-ゲル反応させ, 無機酸化物を分散させる方法
3. 超微粒子分散法
・無機超微粒子とポリマーを溶液中直接混合(溶液混合法)または溶融混練(溶融混練法)させる方法
・無機超微粒子存在下にモノマーを重合させる方法(In-Situ 重合法)

より均一にポリマー中に分散させる比較的容易な合成法としてよく利用される。

一般に, ポリマーと無機超微粒子は表面エネルギーの違いが大きく相容性がない。また, 無機超微粒子は表面エネルギーが大きく, 表面積も大きいため二次凝集を起こしやすい。このため, 超微粒子の表面をシランカップリング剤などで化学処理(カップリング処理)して表面エネルギーを低下させ, 二次凝集を防止するとともにポリマーとの相互作用を高め複合化することも行われる。

ゾル-ゲル法やIn-Situ 重合法では, 合成法によってポリマーと無機成分(超微粒子)間に相互作用のないナノ複合材料と共有結合や水素結合など両成分間に強い相互作用のあるナノ複合材料が創製できる。相互作用のない有機-無機ナノ複合材料を(ナノ)コンポジット(NC), 相互作用のある有機-無機ナノ複合材料を(ナノ)ハイブリッド(HBD)と言うこともあるが, 明確な定義は未だなされていない。

いずれの方法にしる, 高性能・高機能な有機-無機ナノ複合材料の合成は, ポリマーと無機成分との相互作用を高め, いかに無機成分(超微粒子)をポリマー中にナノスケールで均一に分散させるかが鍵となる。

2.1 ゴル-ゲル法

ゾル-ゲル反応はケイ素, チタン, ジルコニウム, アルミニウムなどの金属アルコキシドと水とを酸あるいは塩基触媒とともに反応させ, 比較的低温で金属酸化物(無機ガラス)を合成する反応である⁴⁾。ポリマー存在下にゾル-ゲル反応を行うと有機-無機ナノ複合材料が合成できる。

ゾル-ゲル法による有機-無機ナノ複合材料の合成では, その反応条件によって生成する無機酸化物の粒子サイズや微細構造が大きく異なり, 有機-無機ナノ複合材料の物性も変化する(表4)。高性能・高機能な有機-無機ナノ複合材料を合成するためには, この反応条件を最適化することが重要であり, 反応条件によって有機-無機ナノ複合材料の物性を制御することができる。

ポリマーと無機成分が共有結合した有機-無機ハイブリッドを合成するには, ポリマー分子内あるいは分子末端に

トリアルコキシ基を導入し、金属アルコキシ化合物とゾルーゲル反応を行わせて合成する。具体的には、(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニルやスチレンなどのビニル化合物とビニルトリアルコキシシランやメタクリロキシプロピルトリアルコキシシランを共重合する方法や、ポリマーと図1に示すようなシランカップリング剤を反応させ、分子内あるいは分子末端にアルコキシシリル基を導入する方法がよく使用される⁵⁾。

このようにして分子内(あるいは分子末端)に導入したアルコキシシリル基がゾルーゲル反応によって無機成分との結合部位(架橋点)になり、ポリマーと無機化合物の間に金

表4 ゾルーゲル法による粒子サイズ・ナノ構造の制御

1. 加水分解と重縮合は並行して進行
2. 置換基(アルコキシ基)の大きさにより加水分解速度が異なる
3. 触媒(酸・塩基)により加水分解機構が異なり、ゲル構造が変化 酸触媒：アルコキシ基の酸素がプロトン化される段階(親電子反応)が律速 塩基触媒：金属(ケイ素)への求核攻撃(求核反応)が律速
4. 加水分解条件(濃度、水分濃度、温度、触媒)によりゲルの微細構造が変化 酸触媒・水分が少ない条件：架橋密度が低い 酸触媒・水分が多い条件：架橋密度が高く、均一性の高い網目構造 塩基触媒・水分が少ない条件：不均一な網目構造 塩基触媒・水分が多い条件：架橋密度が高く、3次元的な粗い網目構造
5. 熱処理(乾燥)条件の違いによりコンポジット(ハイブリッド)物性が変化 高い熱処理温度：ゲル内部・表面の水酸基濃度が減少(金属-酸素結合(シロキサン結合)の増加)

属-酸素結合(シロキサン結合など)が形成される。

2.2 In-Situ 重合法

無機超微粒子存在下でモノマーを重合させ複合化する方法は最も簡易で安価な方法の一つであるが、ポリマーと無機化合物との間に水素結合や共有結合などの相互作用がなければ複合化の効果が十分に得られない。このため、無機超微粒子の表面を末端にビニル基などの重合性基をもつ化学修飾剤(シランカップリング剤など)で表面処理し、無機超微粒子とポリマーとの間に結合部位(架橋点)をもたせる方法が使用される。無機超微粒子表面には多くの水酸基が存在するため、この水酸基と反応する置換基(アルコキシシリル基、水酸基、カルボン酸、酸ハライド、グリシジル基、イソシアネート基など)をもつ化合物が化学修飾剤として使用される。このようにして調製した表面改質超微粒子存在下にモノマーを重合させ、無機成分とポリマー間に共有結合を形成させ、いわゆるコア-シェル構造をもつ有機-無機ハイブリッドを合成する。

3. ポリメチルメタクリレート-シリカ複合材料

PMMAは透明性、耐候性、成型性に優れた樹脂で有機ガラスとも言われ、自動車部品、ディスプレイ材料やプラスチックレンズなど工業的に広く使用されている。しかしながら、耐熱性や耐衝撃性が低く、表面に傷がつきやすいなどの欠点をもっている。このため、PMMAの透明性を低下させず耐熱性、機械的強度や表面特性を向上させたPMMA-シリカ複合材料が数多く開発されている。特に、

図1 代表的なシランカップリング剤

図2 PMMAの高性能化・高機能化

PMMAの屈折率(1.49)はシリカの屈折率(1.4~1.5)に比較的近く、両成分間の屈折率の違いから起こる光の界面反射が起こりにくい。そのため、粒子径が光の波長よりも極めて小さなナノ粒子を複合化することによって透明な複合材料を合成することが容易である。図2にPMMAの高性能化・高機能化の観点から有機-無機ナノ複合材料の開発についてまとめた。

3.1 ゼル-ゲル法によるPMMA-シリカハイブリッドの合成

ゼル-ゲル法を利用したPMMA-シリカハイブリッド(PMMA-SiO₂HBD)は、一般にMMAとビニルトリメトキシシランやメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPS)などのアルコキシシリル基をもつビニル化合物とを共重合させポリマー主鎖にアルコキシシリル基を導入

し、その後シリケートと水を加え、酸触媒(塩酸、硝酸など)または塩基触媒(アンモニアなど)の存在下にゾル-ゲル反応させて合成する。このようにして合成されたHBDはPMMAとシリカとの間に共有結合をもった相容性の高いものである。PMMA溶液中で直接シリケートをゾル-ゲル反応させて合成する方法もあるが、PMMAとシリカ間に相互作用がないため、得られる複合材料は一般に不透明でもろい。

我々は、MMAとMPSをラジカル開始剤(AIBN, BPOなど)で共重合後、テトラメトキシシラン(TMOS)と水(触媒として塩酸を使用)を加え、ゾル-ゲル法によってPMMA-SiO₂HBDを合成した。また、MMA, アクリル酸エステル(RA)とMPSを共重合させたゴム変性PMMAを合成し、同様にゾル-ゲル法によってP(MMA-co-RA)-

図3 ゼル-ゲル法によるP(MMA-RA-MPS)-SiO₂HBDの合成

図4 P(MMA-MA10-MPS3)-SiO₂ハイブリッド(SiO₂: 30wt%)の固体²⁹Si MAS NMRスペクトルと波形解析

SiO₂HBDも合成した。いずれのHBDもシリカ含有量が30 wt %程度までは透明でフィルム形成が可能なHBDが合成でき、耐熱性、機械的強度、表面硬度を改良できることを明らかにした⁶⁾。図3にP(MMA-co-RA)-SiO₂HBDの合成法を示す。

ゾル-ゲル法で合成されたHBDの特性は、HBDの熱処理温度によって変化する。一般に、ゾル-ゲル反応は室温付近の低温で反応させるが、このとき生成するシリカゲルは分子内に多くの水酸基を含有し、シロキサン結合の形成が十分に進行していない。このため、反応後熱処理することによってゲル中のシロキサン結合の形成を進行させ、架橋構造(シリカネットワーク)を完結させることが必要である。ゾル-ゲル法で合成後、80℃(ベースポリマーのT_g以下の温度)で熱処理したPMMA-SiO₂HBDおよびP(MMA-co-RA)-SiO₂HBDの引張強度と伸びはシリカ含有量とともにやや低下し、引張弾性率はシリカ含有量とともに若干向上した。HBDの熱分解温度(T_d)、ガラス転移温度(T_g)、密度、表面硬度、接触角はシリカ含有量の増加および熱処理温度の上昇とともに向上した。HBDのシリカゲル中の水酸基濃度が比較的高くシロキサン結合が不完全なHBDでは、シリカによるポリマーの可塑化が起こり、力学特性を低下させる要因になる。

我々はまた、P(MMA-MA10-MPS3)-SiO₂HBD(数字は共重合体中の組成(モル%)を示す)中のシリカの結合状態をFT-IRおよび固体²⁹Si MAS NMRで解析し、HBD中のシリカ微細構造と特性の関係を明らかにした。図4にP(MMA-MA10-MPS3)-SiO₂ HBDの固体²⁹Si MAS NMRスペクトルを、表5に化学シフト値および相対面積強度をまとめた。HBD中のシロキサン結合の割合はシリカ含有量の増加および熱処理温度の上昇とともに増加し、シリカの縮合反応が進行するとともにシリカネットワークがより強固に形成されていることがわかる。

PMMA-シリカHBDでは、シリカ含有量の少ない領域においてはシリカドメインによるPMMAへの束縛効果が小さい上、シリケートの縮合反応が不十分な場合は強固なシリカネットワークが形成されず、残存する運動性の高い

シラノール基によるポリマーへの可塑化効果が起こりHBDの特性を十分に得られない。したがって、ゾル-ゲル法によるHBD合成においては、ポリマーと無機成分間の相互作用を高め、HBD中にナノレベルの強固なシリカネットワークを形成することが重要である。

Changらは、MMAとMPS共重合体にシリケートと種々のトリアルコキシシランを加え、ゾル-ゲル法によって合成したHBDの²⁹Si NMR測定からHBD中のシリカ構造を解析し、シリカ含有量の増加にしたがってシリカの縮合度が減少すると報告している⁷⁾。また、測定結果から算出したスピン拡散距離は約3.6 nmであり、HBD中のPMMAとシリカ成分はナノメートルスケールで相容していることを明らかにしている。

Chanらは、PMMA存在下にテトラエトキシシラン(TEOS)をゾル-ゲル反応させてPMMA-SiO₂HBDを合成し、180℃で熱処理したPMMA-SiO₂HBDが高い相容性を示すこと、およびPMMAのカルボニル基とシリカのシラノール基との間に水素結合が存在し、この水素結合と熱処理が高い相容性を発現させていると述べているが、HBDの透明性については示していない⁸⁾。

一般に、ゾル-ゲル法によるHBDの合成においては、分子レベルで有機、無機成分を分散、複合化できるため両成分間の相互作用が大きく、また、ゾル-ゲル反応条件を選択することによってシリカの微細構造が制御できることなど、優れた特性をもったHBDを合成することができる。

3.2 In-Situ 重合法によるPMMA-シリカナノコンポジットの合成

近年、粒子径が10~20nmのシリカ超微粒子(コロイダ

図5 PMMA-SiO₂ NCのTEM写真(SiO₂: 10wt %)

表5 P(MMA-MA10-MPS3)-SiO₂ HBDフィルムの固体²⁹Si MAS NMR測定結果

Sample	SiO ₂ contents	Heat treatment	Chemical Shifts[ppm]			Relative Proportions[%]		
			Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ²	Q ³	Q ⁴
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	10wt %	80℃	-91.97	-101.69	-110.37	6.0	59.2	34.9
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	20wt %	80℃	-93.00	-102.27	-111.17	3.1	68.5	28.4
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	30wt %	80℃	-93.43	-102.61	-111.55	1.1	65.4	33.6
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	10wt %	120℃	-93.00	-101.92	-110.18	3.4	44.3	52.2
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	20wt %	120℃	-91.14	-101.71	-110.16	1.2	66.9	31.9
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	30wt %	120℃	-92.99	-102.43	-110.74	0.2	63.9	35.9
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	10wt %	150℃	-91.74	-101.48	-109.55	1.8	45.0	53.2
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	20wt %	150℃	-91.74	-101.41	-109.27	0.2	66.0	33.8
P(MMA-MA10-MPS3)-SiO ₂	30wt %	150℃	-92.64	-101.79	-109.61	0.2	56.9	42.9

ルシリカ)が工業的に製造され容易に入手できるようになった。この超微粒子シリカを直接PMMAと複合化し、透明で諸特性に優れたナノコンポジットが合成できれば、安価で工業的に製造可能な工業材料が製造できる。

我々は、表面改質をしていないコロイダルシリカ(粒子径: 10~20nm)をMMA中に分散させ、ラジカル開始剤でバルク重合、あるいはMMAとRAをバルク共重合させ、透明性を低下させずに耐熱性、機械的強度、表面硬度を改良したPMMA-シリカナノコンポジット(PMMA-SiO₂ NC)が合成できることを報告した⁹⁾。これらのナノコンポジットはシリカ含有量が30 wt%程度までは高い透明性を示す。図5にPMMA-SiO₂ NCのTEM写真を示す。シリカ粒子が凝集することなくPMMA中に均一に分散していることが分かる。コロイダルシリカ存在下でのラジカル重合では、生成するポリマーの分子量はシリカ含有量とともに増加する。これは生成ラジカルがシリカ表面にトラップされ、重合系内のラジカル実効濃度が低下するためと考えられる¹⁰⁾。引張強度はシリカ含有量が10 wt%程度までは向上したが、10 wt%を超えるNCでは低下した。これは複合化したシリカの表面積が大きく、シリカ含有量の増加にしたがってPMMAとシリカとの接触界面が増大し、PMMAとシリカ粒子間の空隙が全体として増加するためと考えられる。PMMAとシリカ粒子間には水素結合が形成されると考えられるが、FT-IRからはPMMA中のカル

ボニルおよびシリカ表面のシラノールの吸収ピークはほとんどシフトしておらず、In-Situ重合法で合成したPMMA-SiO₂ NCでは水素結合は存在していてもごく弱いものであると思われる(図6)。一方、引張弾性率はシリカ含有量とともに向上し、伸びは低下した。表面硬度はシリカ含有量の増加とともに硬くなり、In-Situ重合法によるPMMA-SiO₂ NCの合成がPMMAの透明性を低下させず、機械的強度、表面改質に有効であることがわかる。さらに、MMAにRA(アクリル酸メチル(MA)、アクリル酸エチル(EA)およびアクリル酸ブチル(BA))を共重合し、NCをゴム変性することによって弾性率を制御しNCの耐衝撃性を改良することを試みた。RA含有量が30モル%程度までは透明で良好なP(MMA-co-RA)-SiO₂ NCが得られたが、40モル%(BAでは30モル%)ではゲル化した。P(MMA-co-RA)-SiO₂ NC中のRA含有量が10モル%までは生成ポリマーの分子量の低下は見られないが、20モル%以上では生成ポリマーの分子量は大きく低下した。一般に、RAのバルク重合ではRAの不均化反応が起こり、分子量の低下と分岐構造を有するポリマーが生成する結果、架橋して3次元網目構造を有するゲルが生成することが知られている¹¹⁾。P(MMA-co-RA)-SiO₂ NCでは、RA含有量が10モル%程度までは引張強度の低下がなく、伸びの増加と引張弾性率の低下が見られ良好なNCが合成できた。しかしながら、RAの導入によって表面硬度はPMMA-SiO₂ NCに比べ低下した。この方法で合成したNCは熔融流動性を有し、PMMAと同様に射出成形などが可能な成形材料となる。また、PMMA-シリカナノ複合材料の透明性(可視光透過率)を図7に、表面硬度を図8にまとめた。

Huらはシリカ表面の疎水性を高めたアルキル(メチルおよびオクチル)修飾シリカ微粒子(アエロジル: 粒子径は明示されていない)をMMA中に分散させ、バルク重合によってPMMA-SiO₂ NCを合成し、熱安定性と弾性率が向上することを報告している¹⁰⁾。熱安定性の向上はシリカ中の多数の活性点がPMMA熱分解中のラジカルをトラップするためと推論している。NCの熱分解性についてはMor-

図6 PMMA, PMMA-SiO₂ NCのIRスペクトル

図7 PMMA-SiO₂ HBDおよびNCの可視光透過率

図8 PMMA-SiO₂ HBDおよびNCの表面硬度

gan からも同様にシリカのラジカルトラッピング効果を提唱している¹²⁾。しかし、NC中のシリカ含有量は4 wt%までで、シリカ含有量の高いNCについては検討しておらず、NCの透明性も明らかにしていない。Aruchamyらは、表面処理をしていないシリカ微粒子を用いてPMMA-SiO₂ NCを合成し、PMMA中のカルボニル基とシリカ表面のシラノール基との水素結合の形成が熱安定性を向上させると論じている¹³⁾。また、Kashiwagiらは、コロイダルシリカ(粒子径: 約12 nm)が均一に分散した透明なPMMA-SiO₂ NCを合成し、シリカナノ粒子の添加は熱安定性に顕著な効果は見られないが弾性率と難燃性が向上することおよびそのメカニズムを報告している¹⁴⁾。シリカ粒子添加による難燃性の発現は、NC表面近傍での粒子の凝集と粗粒子の堆積による保護層の形成によるものと考察している。この他、PMMA中へのシリカ微粒子の均一な分散性を高めるため、PMMAを超音波中で重合させる方法や超臨界炭酸ガス中で重合させる方法などが提案されている¹⁵⁾。

3.3 In-Situ 重合法による PMMA-シリカハイブリッドの合成

シリカ微粒子とポリマーとの相互作用を高めるため、シリカ表面をシランカップリング剤などで表面処理した後、MMAをIn-Situ重合法によって重合しPMMAとシリカとを共有結合させたPMMA-SiO₂HBDを合成する方法も数多く報告されている。シリカの表面処理が必要であり、製造コストは高くなるがPMMA-SiO₂NCに比べ特徴あるHBDが合成できる。

MPSで表面改質した単分散コロイダルシリカとMMAからIn-Situ重合法によって透明性、表面平滑性、熱安定性、硬度に優れたPMMA-SiO₂HBDフィルムを合成し、光デバイスへの応用が報告されている¹⁶⁾。また、ビスフェノールA、アリルグリシジルエーテルおよびグリシジル

メタクリレートで表面改質したシリカ微粒子(粒子径: 10-20 nm)をMMAと重合させ、シリカ含有量が70 wt%を超える透明で表面硬度(9 H)、表面平滑性および熱安定性に優れたPMMA-SiO₂ HBDも合成されている^{17, 18)}。

2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)で表面改質したコロイダルシリカ(粒子径: 12 nm)とMMAとの重合によって得られたPMMA-SiO₂HBDは、シリカ含有量が50wt%程度までは透明で、熱安定性、弾性率と表面硬度に優れている^{19, 20)}。

Bourgeat-Lamiらは、スチレンにMPSを乳化重合し、ポリスチレン表面にシラノール基をもったコア-シェル構造を有する複合材料(ポリスチレンラテックス)を合成し、架橋剤やシリコンゴムの室温加硫への応用について検討している²¹⁾。

PMMA-シリカナノ複合材料は、良好な透明性を保ちながら耐熱性、機械強度、表面硬度などを向上させることができ、耐候性塗料²²⁾ やコーティング剤²³⁾ として商品化されている。さらに、要求特性に応じた分子設計や機能性付与を行うことによって成形材料、ハードコーティング剤の他多種多様な機能性工業材料として更なる展開が期待される。

4. お わ り に

有機-無機ナノ複合材料の開発が始まって20年余りが過ぎた。この間に数多くの複合材料が開発され、すでに工業化されたものも多い。今後、有機-無機ナノ複合材料が本格的な展開を図る上で解決しなければならない課題も未だ多く残されている。

有機-無機ナノ複合材料の今後の発展に必要と思われる課題のいくつかを以下に述べて本稿のまとめとしたい。

(1) ナノ構造制御による製造技術確立

これまで多くの有機-無機ナノ複合材料が合成されてき

図9 高機能材料の創製

たが、その合成法、ナノ構造、材料特性との相関関係が包括的に整理され解明されていない。これを行うためには基礎的なデータの集積と整理が必要であり膨大な時間と労力が求められるが、この関係が整理され画一的に理解できれば、要求特性を満足させる材料の設計が容易に行えることになる。

(2) 無機成分の分散・界面制御技術確立

優れた特性を有する有機-無機ナノ複合材料の合成には無機成分の分散・界面制御技術の確立が必要となる。この技術確立によって熱特性や力学特性のみならず、新規な機能をもった高機能材料開発が可能になる。

(3) ナノ微粒子の製造技術確立

長期安定性に優れた無機酸化物微粒子や機能性を有する表面修飾微粒子(特に有機溶媒分散ゾル)の製造技術の確立が必要である。無機酸化物微粒子はケイ酸ソーダ(水ガラス)または金属アルコキシドの加水分解(ゾル-ゲル反応)によって製造されるが、有機溶媒分散ゾルは表面積が大きい表面活性が高く、粒子間の凝集や溶媒の分解を起こすため長期安定性に劣る。Adachiらは超音波を使った非アルコール溶媒中でのゾル-ゲル法球状シリカ微粒子の合成法を報告しており興味ある方法である²⁴⁾。

(4) 機能付与による新規な機能性材料の開発

現在までの有機-無機ナノ複合材料の多くは、熱特性や機械特性、表面特性を応用した成形材料、塗料、コーティング剤など汎用的な工業材料への応用が主なものであった。今後は、有機-無機ナノ複合材料の熱・機械・表面特性などの基本的特性を活かしつつ、光、電気・電子・分離などの機能を付与した新規高機能材料を開発し、新たな応用分野への展開が期待される²⁵⁾(図9)。

References

- 1) "Yuuki-Muki Nanofukugouzairyou no Shinkyokumenn", NTS, Tokyo (2004)
- 2) Chujo, K.: "Polymer kei Nanocomposite", Kogyo Cyosakai, Tokyo (2003)
- 3) "Tokusyu=Yuuki-Muki Haiburiddo" *Kobunshi*, **48**(4), (1999)
- 4) Sakka, S.: "Zol-Gel hou no kagaku", Agunesyofusya, Tokyo (1988)
- 5) Yano, S.: *Kinouzairyou*, **18**(5), 31 (1998)
- 6) Oguchi, T., Sakai, J., Yoshino, A., Suzuki, T., Yamada, Y.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **54**, 704 (2005)
- 7) Chang, T.C., Wang, Y.T., Hong, Y.S., Chiu, Y.S.: *J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem.*, **38**, 1972 (2000)

- 8) Chan, C-K., Peng, S-L., Chu, I-M., Ni, S-C.: *Polymer*, **42**, 4189 (2001)
- 9) Maeno, M., Sakai, J., Oku, J., Suzuki, T., Yamada, Y.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **54**, 1117 (2005)
- 10) Hu, Y-H., Chen, C-T., Wang, C-C.: *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 545 (2004)
- 11) Kawai, M.: *Toa Gosei Kenkyu Nenpou*, **TREND 2002**(5), 2 (2002)
- 12) Morgan, B., Antonucci, M., Vanlandingham, M. R., Harris, R. H., Kashiwagi, T.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **83**, 57 (2000)
- 13) Aruchamy, A., Blackmore, K. A., Zelinski, B. J. J., Uhlmann, D. R., Booth, C.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **249**, 353 (1992)
- 14) Kashiwagi, T., Morgen, A. B., Antonucci, J. M., VanLaqndingham, M. R., Harris, R. H., Award, W. H., Shields, J. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2072 (2003)
- 15) Ito, M., Sawaguchi, T., Hagiwara, T., Yano, S., Muruga, Y.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **53**, 3799 (2004)
- 16) Yu, Y-Y., Chen, C-Y., Chen, W-C.: *Polymer*, **44**, 593 (2003)
- 17) Liu, Y-L., Hsu, C-Y., Hsu, K-Y.: *Polymer*, **46**, 1851 (2005)
- 18) Liu, Y-L., Hsu, C-Y., Wang, M-L., Chen, H-S.: *Nanotechnology*, **14**, 813 (2003)
- 19) Kubo, Y., Suzuki, Y., Nakanishi, E., Sugimoto, H.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 2004-256753 (2004)
- 20) Sugimoto, H., Nakanishi, E., Ogasawara, Y., Ebihara, K., Suzuki, Y., Ogino, T.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **53**, 3723 (2004)
- 21) Bourgeat-Lami, E., Tissort, I., Lefebvre, F.: *Macromolecules*, **35**, 6185 (2002)
- 22) Ukaji, T.: *Kinouzairyou*, **19**(7), 34 (1999)
- 23) Sakagami, T.: *Kougyouzairyou*, **46**(8), 57 (1998)
- 24) Adachi, K., Iwamura, T., Chujo, Y.: *Chem. Lett.*, **33**, 1504 (2004)
- 25) Comez-Romero, P., Sanchez, C. Eds.: "Functional Hybrid Materials", Wiley-VCH (2004)

日本語表記参考文献

- 1) 有機・無機ナノ複合材料の新局面, エヌ・ティー・エス, 東京 (2004)
- 2) 中條澄: ポリマー系ナノコンポジット, 工業調査会, 東京 (2003)
- 3) 特集=有機・無機ハイブリッド, 高分子, **48**, (4) (1999)
- 4) 作花清夫: ゼル-ゲル法の科学, アグネ承風社, 東京 (1988)
- 5) 矢野彰一郎: 機能材料, **18**(5), 31 (1998)
- 6) 小口雅央, 酒井純, 吉野明広, 鈴木智幸, 山田保治: 高分子学会予稿集, **54**, 704 (2005)
- 9) 前野真男, 酒井純, 奥淳一, 鈴木智幸, 山田保治: 高分子学会予稿集, **54**, 1117 (2005)
- 11) 河合道弘: 東亜合成研究年報, **TREND 2002**(5), 2 (2002)
- 15) 伊藤美津子, 澤口孝志, 荻原俊紀, 矢野彰一郎, 室賀嘉夫: 高分子学会予稿集, **53**, 3799 (2004)
- 19) 久保泰男, 鈴木康史, 中西英二, 杉本秀樹: 特開2004-256753 (2004)
- 20) 杉本秀樹, 中西英二, 小笠原裕, 海老原健治, 鈴木康史, 荻野智也: 高分子討論会予稿集, **53**, 3723 (2004)
- 22) 宇加地孝志: 機能材料, **19**(7), 34 (1999)
- 23) 坂上俊規: 工業材料, **46**(8), 57 (1998)

*

*

*

*

*