

有機-無機ナノハイブリッド材料の創製

Organic-Inorganic Nano-Hybrid Materials

中條 善樹

Yoshiki CHUJO, Dr.

京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 教授

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering,

Kyoto University, Professor

1. はじめに

最近、「ハイブリッド」という言葉をよく見かける。ハイブリッドカーやコンピューターソフトのハイブリッド版などはその例であり、ハイブリッド型ボールペンやハイブリッド携帯電話、ハイブリッド型投資信託などというものまである。「ハイブリッド」という言葉を広辞苑で引くと、「雑種」あるいは「異種のものの混成物」とある。それでは、材料科学でいう「ハイブリッド」とは、いったいどういうものであろうか。文字通り「異種材料を混ぜ合わせたもの」であり、かつ「雑種」と呼ぶべき別の材料に生まれ変わったものである。従って、有機-無機ハイブリッドと言え、有機材料と無機材料の組み合わせということになる。特に高分子成分が関与した場合を強調して、ポリマーハイブリッドと呼ぶこともある。ただし、従来から知られているコンポジットのような単なる混合物とは区別して、その混ざり合いがナノオーダー、時には分子オーダーのものを、特にハイブリッド材料と呼ぶべきであろう。図1にドメインサイズのスケールを示したが、図中の実線部分が特にハイブリッド材料と呼ばれ

る領域である。このようなハイブリッド材料には、有機ポリマーあるいは無機物単独では見られない興味深い特性が期待できる。例えば、プラスチックのようにフレキシブルでありながら機械的強度や耐熱性に優れている、などの特長である。

このようなハイブリッド材料が注目されてきた背景として次のようなことがあげられよう。

- (1) ナノメートルでも精密な分子設計（構造制御）ができるようになってきた。
- (2) ナノメートルあるいはそれ以下のサイズのキャラクターゼーションが可能な装置が開発されてきた。
- (3) ナノメートルの領域でのエネルギー移動や光化学など、興味深い特異な現象が次々と見つかってきた。
- (4) 全く新しい素材を開発するというのではなく、従来の複合材料をもう少し細かい分子レベルで制御することにより、結果としての材料特性が飛躍的に向上する可能性が示されてきた。

本講演では、最近注目されている有機-無機ポリマーハイブリッド材料について、その調製の原理、新し

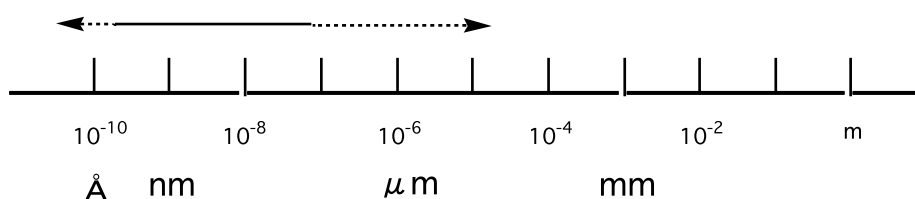
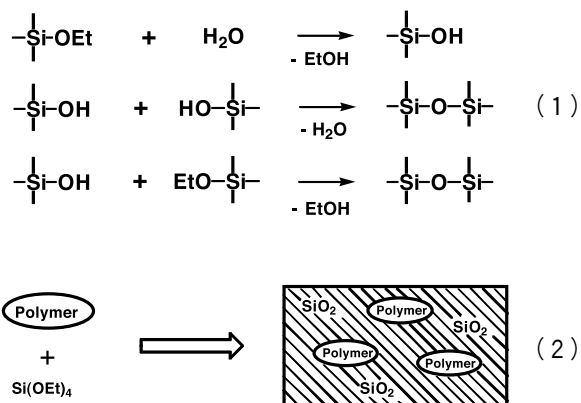


図1 ハイブリッド材料におけるドメインサイズ

い合成方法，材料として期待される可能性について述べることにする¹⁾。

2. 水素結合を利用した有機-無機ポリマーハイブリッド

有機-無機ポリマーハイブリッドの無機成分としては，シリカ，アルミナ，チタニア，ジルコニア等の種々のものが可能であるが，ここではその代表的な例としてシリカの場合について述べる。シリカゲルをいくら細かく粉碎しようとしても，分子レベルにまですることは不可能である。ところが，ゾル-ゲル法という手法を用いると分子分散が可能となる。ゾル-ゲル法とは，式(1)に示すように，シリケートの加水分解とそれに続くシラノール基の縮合反応という素反応からなっており，結果としてケイ素-酸素結合を繰り返し単位とする三次元架橋したシリカゲルマトリックスを形成する反応である。このゾル-ゲル反応に有機高分子を共存させることにより，有機ポリマーとシリカゲルが分子分散した有機-無機ポリマーハイブリッドを合成することができる^{2,3)}。この反応を模式的に示すと式(2)のようになる。



ただし，この手法で全ての有機ポリマーから均一なポリマーハイブリッドが得られるというわけではない。有機ポリマーとしてポリ(2-メチル-2-オキサゾリン) [1]，ポリ(N-ビニルピロリドン) [2]，ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド) [3]などを用いた場合には，これら有機成分がほぼ0%から100%の幅広い範囲の組成で無色透明均一なガラス状の材料が得られた。別な言い方をすると，ガラスからプラスチックまで，どのような組成でも無色透明均一な材料が得られるということになる。[1]-

[3]以外の有機ポリマーでは，数%程度ならシリカゲルと均一に混ぜることができるが，ある組成以上になると不均一となり，見た目には白濁してしまうのが普通である。[1]-[3]を用いたポリマーハイブリッドの優れた均一性は，図2に[1]の場合について模式的に示すように，有機ポリマーのアミドカルボニル基とシリカゲルマトリックス中のシラノール残基との水素結合による相互作用が強く，結果的に有機ポリマーがシリカゲル中に分子レベルで均一に分散しているためであると考えられる。この水素結合による相互作用は，FT-IRの測定において，有機ポリマーのみの場合と比べてアミドカルボニル基の伸縮振動がハイブリッド化によって低波数側にシフトすることにより確かめられる^{4,5)}。また，有機ポリマーがハイブリッド中で均一に分散していることは，ハイブリッドの焼成により分子オーダーの細孔を有する多孔質シリカが得られることによっても確かめることができる⁶⁾。

水素結合の受容基として働く官能基としては，[1]-[3]の有機ポリマーの繰り返し単位であるアミド基以外にも種々考えることができる。例えば，ポリ尿素，ポリウレタン，ポリアミド⁷⁾，ポリイミド⁸⁾，ポリカーボネートなどでも，シリカゲルとの均一なポリマーハイブリッドが得られやすいことがわかっている。ただし，これらの官能基はアミド基と比べて水素結合受容性が弱く，[1]-[3]のようにシリカゲルと0%から100%まで自由に均一混合できるというわけにはいかない。

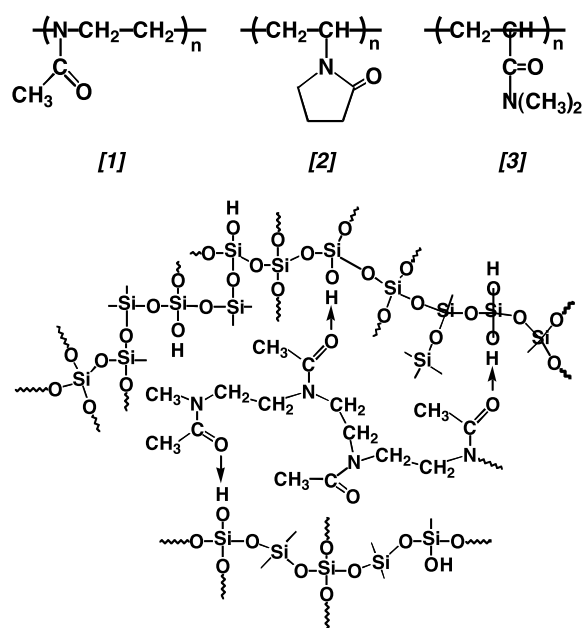


図2 ハイブリッド中の水素結合

3. ポリマーハイブリッドの In-Situ 合成法

3.1 In-Situ 重合法によるポリマーハイブリッドの合成

ゾル-ゲル反応で無機マトリックスを形成させるのと同時に有機モノマーを重合させる、いわゆる「In-Situ 重合法」によっても、均一なポリマーハイブリッドが合成できる。例えば、ゾル-ゲル反応（重縮合と考えられる）と同時に有機モノマーをラジカル重合させると、結果として有機ポリマーと無機物が均一に分散したハイブリッド材料が得られる。この手法のメリットは、有機ポリマーに比べてモノマーの方が溶解性や分散性に優れており、より均一なハイブリッドが得られやすいという点である。この「In-Situ 重合法」により、ポリジメチルアクリルアミド⁹⁾やポリスチレン¹⁰⁾とシリカゲルとのポリマーハイブリッドが合成できる。特にポリスチレンの場合には、有機ポリマーを出発物質とする方法では均一なハイブリッドを得ることは困難である。

さらに、有機モノマーとして例えばジメチルアクリルアミドとメチレンビスアクリルアミドのような二官能性のものを組み合わせることにより、有機マトリックスに架橋構造をもたせることもできる。有機のゲルと無機のシリカゲルが、お互いに共有結合はしていないが絡み合っている、いわゆる IPN（相互侵入網目）ハイブリッドと呼ぶべき材料となる。不溶の有機ゲルを出発原料としてハイブリッドを合成しようとするとう不均一になってしまうことを考慮すると、IPN ハイブリッドは「In-Situ 重合法」を用いてはじめて得ることができたと言えよう。

このような IPN ハイブリッドは、通常の直鎖状有機ポリマーのハイブリッド材料に比べて耐溶剤性に非常に優れているという特徴がある^{11),12)}。

3.2 In-Situ 加水分解法によるポリビニルアルコールハイブリッドの合成

有機ポリマーとしてポリビニルアルコールを用いてポリマーハイブリッドを合成しようとするとき、通常はポリビニルアルコールの水酸基どうしの水素結合による会合のため、相分離が起これ、不均一な材料しか得られない。そこで、ポリ(酢酸ビニル)を出発原料として、ゾル-ゲル反応において酸触媒を用いることを利用して、無機マトリックスの形成と同時に有機ポリマーのエステル官能基の加水分解（酸触媒）を行うこ

とによって、結果としてポリビニルアルコールとシリカゲルの均一透明なポリマーハイブリッドが得られることになる¹³⁾。このような有機化学における保護基の考え方は、ポリビニルアルコール以外の有機ポリマーに対しても適用できることは言うまでもない。

4. ポリマーハイブリッド合成のための相互作用

4.1 π - π 電子相互作用を利用したポリマーハイブリッドの合成

これまでは、ポリマーハイブリッド中の有機ポリマーと無機マトリックスとの相互作用として、主として水素結合を利用した例を中心に述べてきたが、相互作用としては、それ以外にも当然考えることができる。要するに、有機ポリマーと無機物との間に相互作用が生じるように構造設計してやれば、均一なハイブリッドが得られやすくなると思われる。その例の一つとして、フェニル基間のスタッキング、すなわち π - π 電子相互作用を利用してハイブリッドを合成した例を述べる。例えば、ポリスチレンを有機ポリマーとして用いた場合、ゾル-ゲル反応の出発原料としてフェニルトリメトキシシランのようなフェニル基を有するものを用いると、図 3 に示すように、ポリスチレンと無機マトリックスとの間で π - π 電子相互作用が起これ、結果として均一透明なポリマーハイブリッドが得られることになる¹⁴⁾。水素結合を利用したポリマーハイブリッドの場合には一般に親水性の有機ポリマーを用いることが多く、耐水性に問題があるということを考えると、ポリスチレンなどの疎水性のポリマーハイブリッドは興味深い。この π - π 電子相互作用を利用すれば、ポリスチレン以外にも、ポリ(ジアリルフタレート)やポリカーボネートなどのベンゼン環を含むポリマーのハイブリッド材料が容易に得られることになる。

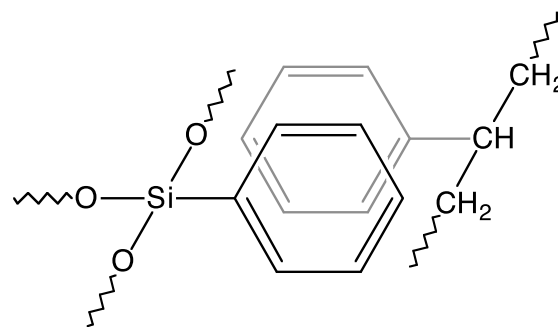


図 3 ハイブリッド中での π - π 電子相互作用

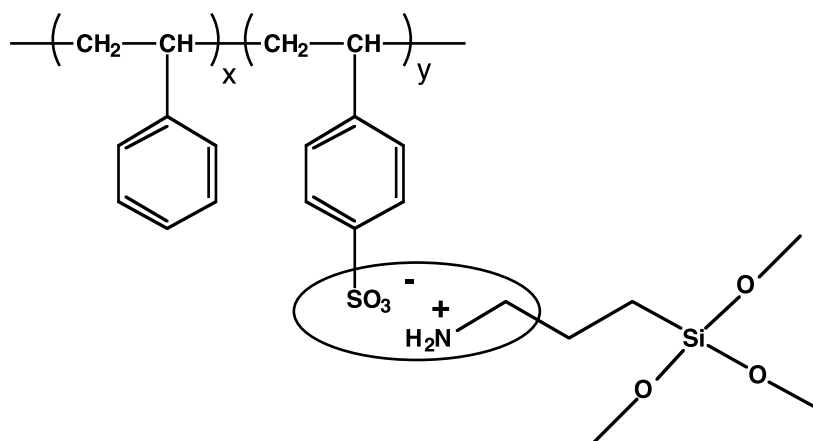


図4 ハイブリッド中でのイオン間相互作用

4.2 イオン間相互作用を利用したポリマーハイブリッドの合成

有機ポリマーと無機物の間の相互作用として、カチオンとアニオン、すなわちイオン間相互作用も考えることができる。例えば図4に示すように、ポリスチレンスルホン酸を有機ポリマーとした場合、無機マトリックス中にアミノ基を導入すると、ハイブリッド中ではスルホン酸基とアミノ基がそれぞれアニオン・カチオンの相互作用をして、結果として均一透明な材料が得られることになる¹⁵⁾。

ポリマーハイブリッド中での相互作用としては、他にも、疎水性相互作用、金属とリガンドの配位結合、ドナーとアクセプター間の電子移動などを考えることができ、これによってハイブリッド材料となる有機ポリマーと無機物の組み合わせが益々広がっていくものと期待される。

5. ハイブリッド材料に期待される特性

5.1 表面コーティング

有機ポリマーと無機マトリックスが分子レベルで分散した材料には、種々の興味ある特性が期待できる。例えば、プラスチックの表面ハードコーティングを考えると、通常シリカコーティングと比較して、基材であるプラスチックとより高い親和性を示すことになる。ハイブリッド化することで表面がより緻密になり、表面硬度や耐摩耗性が向上した例もあり、特に機能性を持たせた表面コーティングを行う際には重要な技術であろう。

5.2 ハイブリッドフィラー

無機フィラーを添加することにより、プラスチックの機械的強度や熱安定性を改善しようという試みはよく行われている。この無機フィラーの代わりに有機・無機ポリマーハイブリッドを用いると、有機成分であるプラスチックとの親和性が向上することが当然期待でき、結果としてより分散性の高いフィラーとして利用できることになる。高性能フィラーとして、少量で大きな効果の発現が考えられ、今後さらに注目される手法となるであろう。

5.3 ガスバリアー性

有機ポリマーと無機マトリックスが分子レベルで分散すると、結果としてより緻密な高密度の材料が得られることになる。このような材料は、ガスの透過に対して優れたバリアー性が期待できる。気体、特に酸素に対するバリアー性が向上すれば、同時に難燃性も付与できると考えられ、興味深い。

5.4 耐溶剤性

ハイブリッド化することにより、有機ポリマー自身と比べて耐溶剤性が向上すると言われている。これは、無機成分が有機ポリマーマトリックスに分散している効果に加えて、より高密度化された材料となっている影響であると考えられる。さらに、先に述べた通り、有機ゲルと無機ゲルが相互に絡み合ったIPN構造のハイブリッド材料は、非常に優れた耐溶剤性を示すことは言うまでもない。

5.5 異種材料の接着

有機・無機ポリマーハイブリッドが有機ポリマーと無機物の組み合わせであるということは、言うまでもなく有機ポリマーともあるいは無機物とも親和性があることを意味している。すなわち、ハイブリッド材料を異種材料間の接着剤として用いることができる可能性を示している。

5.6 傾斜材料

ハイブリッド材料において、有機ポリマー成分と無機成分の混ざり具合を制御すると、いわゆる傾斜材料が得られることになる。すなわち、「おもて」は有機ポリマーそのものであり、「うら」は無機物、その間は傾斜的にハイブリッド化されている材料を設計することも可能である。このような傾斜型ハイブリッド材料は、その表面機能、接着機能が重視される場合に重要な技術となるであろう。

6. おわりに

以上、有機-無機ポリマーハイブリッドという新しい材料について概説したが、その基本原理は水素結合や π - π 電子相互作用などであり、このことは一般的に多種類の有機ポリマーに適用可能であることを示している。また、このような分子レベルのハイブリッド中での相互作用の原理を異種材料の界面に適用することにより、例えば接着性の向上や機能性界面の形成、傾斜材料への応用など、材料科学的に興味深い知見が得られるものと考えられる。

ハイブリッドの調製の手法は、出発原料を空気中で混ぜ合わせて数日間放置しておくだけという非常に簡便なものであり、その工業的利用を考える上で大きな利点であると思われる。さらに、成膜性や曳糸性に優れたフレキシブルなポリマーハイブリッドも得られており、スピンコーティングやディッピングなどにより、容易に成形可能である点も材料科学的に重要であると思われる。分子レベルの有機-無機ポリマーハイブリッドは、従来の有機ポリマーが材料として用いられている分野、あるいは無機物が利用されている分野のほとんどにその代わりとして用いることが可能であり、その特性は有機ポリマー自身、あるいは無機物自身とは全く異なってくることが期待でき、その可能性は無限である。

文 献

- 1) 総説として (a) Y. Chujo, T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.*, **100**, 11 (1992). (b) Y. Chujo, *Polym. Mater. Encyclopedia*, **6**, 4793 (1996). (c) Y. Chujo, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1**, 806 (1996). (d) Y. Chujo, R. Tamaki, *MRS Bulletin*, **26**, 389 (2001). (e) T. Ogoshi, Y. Chujo, *Composite Interfaces*, **11**, 539 (2005).
- 2) T. Saegusa, Y. Chujo, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A27**, 1603 (1990).
- 3) Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, K. Suzuki, T. Saegusa, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 303 (1991).
- 4) T. Saegusa, Y. Chujo, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **64**, 1 (1992).
- 5) Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, T. Saegusa, *Macromolecules*, **26**, 5681 (1993).
- 6) Y. Chujo, H. Matsuki, S. Kure, T. Saegusa, T. Yazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **635** (1994).
- 7) C. V. Avadhani, Y. Chujo, K. Kuraoka, T. Yazawa, *Polym. Bull.*, **38**, 501 (1997).
- 8) C. V. Avadhani, Y. Chujo, *Appl. Organometal. Chem.*, **11**, 153 (1997).
- 9) R. Tamaki, K. Naka, Y. Chujo, *Polym. J.*, **30**, 60 (1998).
- 10) R. Tamaki, K. Naka, Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **39**, 303 (1997).
- 11) R. Tamaki, Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1113 (1998).
- 12) R. Tamaki, T. Horiguchi, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2749 (1998).
- 13) R. Tamaki, Y. Chujo, *Appl. Organometal. Chem.*, **12**, 1 (1998).
- 14) R. Tamaki, K. Samura, Y. Chujo, *Chem. Commun.*, **1131** (1998).
- 15) R. Tamaki, Y. Chujo, *Chem. Mater.*, **11**, 1719 (1999).

Caption

- Fig. 1 Domain size in hybrid materials.
 Fig. 2 Hydrogen bonding in hybrid materials.
 Fig. 3 π - π Interaction in hybrid materials.
 Fig. 4 Ionic interaction in hybrid materials.