

# ゾル-ゲル法による新しい材料の合成と高分子化学との接点

日本合成ゴム(株) 開発センター 山田 欣司

## Syntheses of new materials by sol-gel process based on polymer science

Kinji Yamada

Development Center, Japan Synthetic Rubber

### 1. 高分子化学とゾル-ゲル法

高分子化学の歴史は、天然高分子の発見に始まり、半合成高分子の時代を経て、現在合成高分子の時代に至っている。ことに1960年代以降、石油化学工業の隆盛にともない高分子化学は実用面でも理論面でも高度な発展を遂げている。

一方、ゾル-ゲル法はファインセラミックス、ニューガラスの合成法として、低温合成が可能、高純度化が可能、組成の均一性が高い、などの特徴を有することから近年脚光を浴びている。ゾル-ゲル法に関して現在、反応制御、生成物の構造及び特性、有機ポリマーとの境界領域、などの研究が活発に行われている。

一般に有機材料と無機材料の特性は対照的であり、それゆえ両者の境界領域的な研究が幅広い分野で行われている。ゾル-ゲル法は反応過程で無機高分子を経由しており、この手法自体が有機・無機の境界領域に属すると考えられる。本稿ではゾル-ゲル法と高分子化学との接点として、高分子化学の考え方のゾル-ゲル法への応用とゾル-ゲル法で得られる無機ポリマーと有機ポリマーとの複合化について述べる。

### 2. 高分子手法のゾル-ゲル法への応用

ゾル-ゲル反応のプロセスと高分子合成技術とはFig.1の様に対応づける事が出来る。ゾル-ゲルプロセスにおける粗原料から金属アルコキシドを得る過程、これの加水分解・重縮合による可溶

性重合体を得る過程、可溶性重合体のゲル化により硬化塗膜・乾燥ゲルを得る過程は、それぞれ高分子合成におけるモノマー合成、重縮合、熱硬化の過程と直接的に対応する。Fig.2に有機ポリマーの重縮合反応の実例を示す。ゾル-ゲル法で得られる無機重合体と有機ポリマーとは主鎖骨格と架橋密度は異なるが、素反応(縮合反応)は極めて類似している。

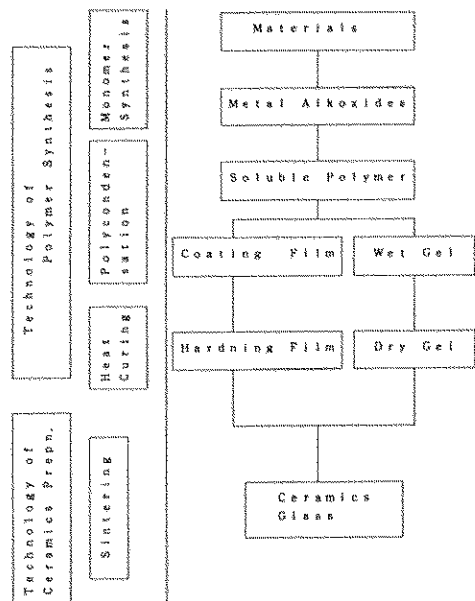


Fig. 1 Relation of sol-gel process with polymer science.

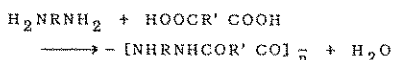
以下には高分子の手法をゾル-ゲル法に応用した研究例を紹介する。

## 2.1 金属アルキコキシドの化学修飾

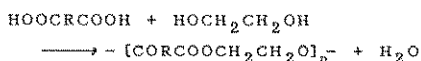
高分子合成では所望の反応を実現するためにモノマーを化学修飾する場合がある。著者ら<sup>1)</sup>はテトラブトキシジルコニウム(TBZR)の化学修飾について検討した。TBZRを単に加水分解すると沈澱が生ずるがTBZR中のブトキシ基をβ-ジカル

ボニル化合物で配位子交換すると、沈澱を生ぜずに透明な加水分解液が得られる。このゾル溶液のコーティングおよび低温熱処理(60°C)で無色透明の塗膜が得られる。Fig.3はこの塗膜のFT-IRスペクトルであるが、低温熱処理で有機分をほとんど含まないアモルファスなジルコニア膜が生成している事を示している。推定反応機構をScheme 1に示す。

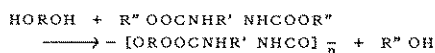
### Synthesis of polyamide



### Synthesis of polyester



### Synthesis of polyurethane



### Synthesis of polysiloxane

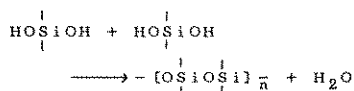


Fig. 2 Syntheses of polymers by polycondensation reactions.

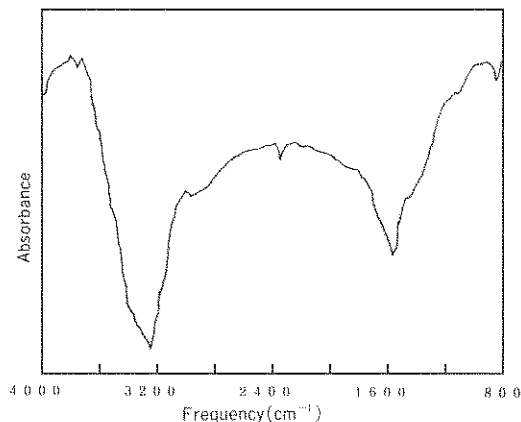
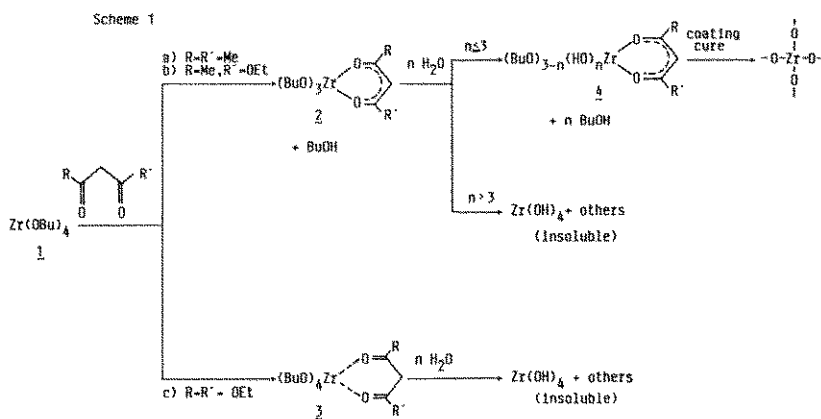


Fig. 3 Ft-IR spectrum of the dried film obtained from sample 4b: see scheme 1.

Fig. 2 Syntheses of polymers by polycondensation reactions.



## 2.2 曳糸性とポリマー構造

ゾル-ゲル法ではゾル溶液からバルク、ファイバー、膜などを作成することが可能であるが、合成条件を選ばないと所望の形態に加工することができない。作花ら<sup>2)</sup>は高分子溶液の粘度と分子量に関する理論式を用いて、ゾル溶液中のシロキサンポリマーの形態と曳糸性との関係について検討した。

高分子溶液の固有粘度 $[\eta]$ と分子量 $M$ との間には次の関係があることが知られている。

$$[\eta] = KM^a$$

ここで $K$ ,  $a$ は高分子の種類、溶媒、温度によって決まる定数である。 $a$ は0~2.0の値をとり高分子の形状によって変化する。球状剛体粒子で $a=0$ 、鎖状高分子で $a=0.5\sim 1.0$ 、剛体棒状高分子で $a=1.0\sim 2.0$ である。

種々の条件で合成したテトラエトキシシランの加水分解物について固有粘度と分子量を測定した結果、 $a=0.5\sim 1.0$ すなわちシロキサンポリマーが線状に成長したときのみ、ゾル溶液は曳糸性を示し、ファイバーが作製可能なことを示した。

## 2.3 ハシゴ状ポリマーの合成

有機高分子の特徴として、分子量が非常に大き

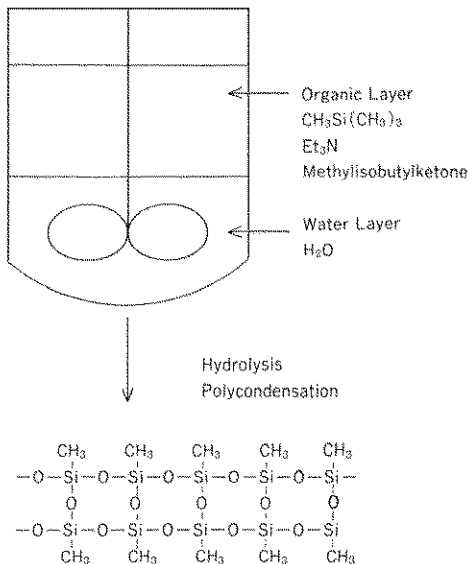


Fig. 4 Synthesis of silicone ladder polymer by interfacial polycondensation.

いにもかかわらず溶媒に可溶なことが挙げられる。

ここではメタロキサン骨格をハシゴ状(二重鎖)に成長させて有機溶媒可溶性の高分子量体を合成した例を紹介する。

有機合成の手法に有機層と水層との界面で反応を行う界面重縮合法がある。松村ら<sup>3)</sup>はこの手法を応用してハシゴ状の高分子量シロキサンポリマーを合成した。すなわちメチルトリメトキシシラン(MTMS)、トリエチルアミン(TEA)、メチルイソブチルケトン(MIBK)からなる有機層と水層の二層を形成し、この界面でMTMSの加水分解、重縮合を行うことでゲル化を伴わずに重量平均分子量が10万以上のポリシロキサンが得られる(Fig.4)。この反応液は液々分離による水と触媒の除去により、長期間ゲル化を生ぜず、コーティング材として有用である。得られたシロキサンポリマーの赤外スペクトルをFig.5に示す。ハシゴ状シロキサンポリマー特有の<sup>4)</sup>2本にスプリットしたシロキサン結合の吸収( $1130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$ )を示すことから、ハシゴ状構造と推定している。

また、磯崎ら<sup>5)</sup>もアルキルトリアルコキシシランの二段階反応によって、ゲル化を伴わずに高分子量シロキサンポリマーを合成している。すなわち、アルコキシ基を弱酸触媒によってシラノール

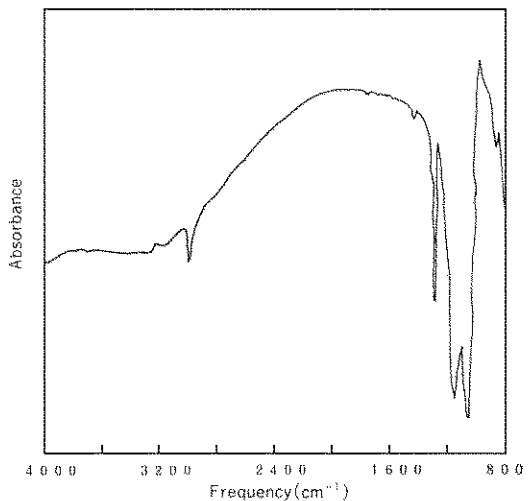


Fig. 5 Ft-IR spectrum of the film obtained from silicone ladder polymer.

基とした後、塩基性触媒によって生成したシラノール基を縮合させて、線状構造部分とハシゴ状構造部分とを有する高分子量体を得ている。これらのシロキサンポリマー溶液はコーティングに用いられるが、縮合が高度に行われているため硬化時の収縮が小さく、クラックが生じにくいという特徴を有している。

ケイ素以外の金属アルコキシドに関して、高分子量のメタロキサンポリマーを得たという研究は少ないが、森ら<sup>9)</sup>はテトラアルコキシチタンから比較的高分子量のチタノキサンポリマーを得ている。アルコキシチタンに対し1.0~1.7倍モルの水を用いて加水分解し、次に低沸点物を留去することで分子量1,000~20,000のハシゴ状チタノキサンポリマーが得られる(Fig.6)。このチタノキサンポリマーは側鎖のアルコキシ基を他の有機基に変換することで有機ポリマーとの親和性が強くなり、無機粒子と有機ポリマーとのカップリング剤として有用とされている。

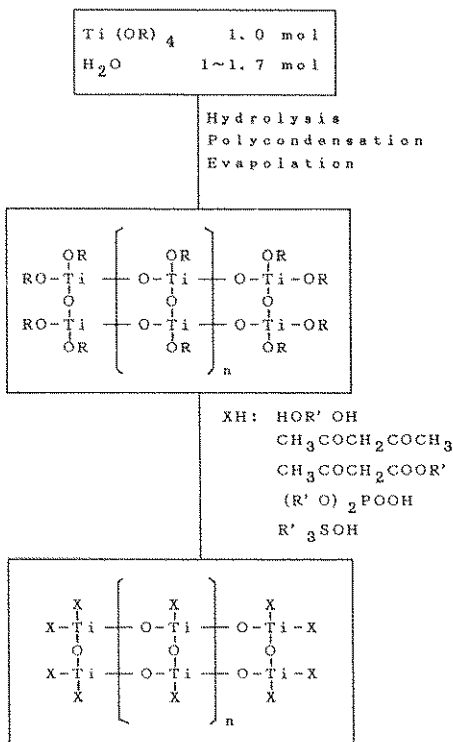


Fig. 6 Block diagram showing preparation of titanium ladder polymers.

### 3. 無機・有機複合材料

種々の産業分野で有機ポリマーに無機物を分散・複合させた材料が使われている。この場合、無機物と有機ポリマーとの親和性が物性に大きく寄与することは周知の通りである。そのため、無機成分と有機成分とを化学結合させた材料に関する研究が注目されている。ゾル-ゲル法は有機溶媒中で無機重合体を合成する手法であり、有機ポリマーとの反応を均一系で行うことが出来る。そのため、金属アルコキシド、特にシリコンアルコキシドへの有機反応性の官能基の導入、有機ポリマーへの無機官能基の導入により無機成分と有機成分との間でネットワークを形成する事が比較的容

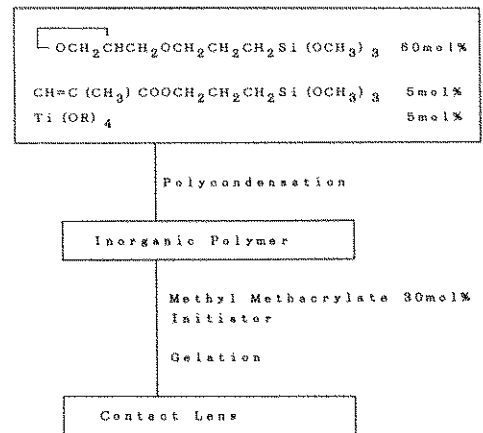


Fig. 7 Block diagram showing preparation of inorganic-organic hybrid material.

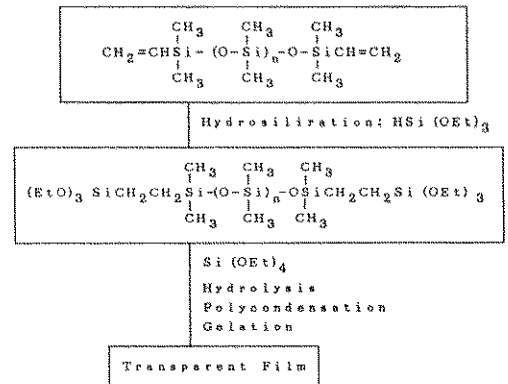


Fig. 8 Block diagram showing preparation of polymer-modified silica glass.

易である。ゾル・ゲル法を応用した無機・有機複合材料には、(1)比較的低温で(〜200°C)緻密な材料が合成できる、(2)無機ゲルのもろさが改善されフレキシブルで高強度の材料が合成できる、という特長が期待できる。

ここではこのような無機・有機複合材料の研究を紹介する。

### 3.1 ORMOSIL

Schmidt らはこの種の材料を ORMOSIL (Organic Modified Silicate) と命名し精力的に研究を進め、コンタクトレンズ、シーリング剤、コーティング材などに応用している。ORMOSIL の代表例としてコンタクトレンズ材料合成<sup>9)</sup>について述べる。メタクリロキシシランを含む金属アルキコキシド混合物の重縮合で無機重合体を合成し、これにアクリルモノマーを加えラジカル共重合により無機重合体とアクリルポリマーとのネットワークを形成させる。さらに加熱硬化させることによりコンタクトレンズ材料が得られる (Fig. 7)。これは無機重合体単独の硬化物に比べ硬度がほぼ同じで引っ張り強度が2倍以上になる。

### 3.2 ポリマー複合シリカガラス

Mark ら<sup>9)</sup>はポリメチルシロキサンとアルコキシシランとの反応でポリマー複合シリカガラス

を合成している (Fig.8)。ポリメチルシロキサンの両末端ビニル基をヒドロシリル化反応でトリエトキシシリル基に変換し、これとテトラエトキシシランとの共加水分解・重縮合によって透明フィルムが得られる。このフィルムの硬度はポリメチルシロキサンの含有量と分子量によって大きく変化する。ポリマーの分子量増大に伴う硬度の低下は、ポリマーの相分離によるものと推定されている。Fig.9はフィルム硬度とR/Si比(ポリメチルシロキサン含有量に対応)との関係であるが、ポリマー量の増加によりフレキシビリティが大きくなっている。

### 3.3 CERAMER

Wilkes ら<sup>10)</sup>は有機ポリマーとアルコキシシランとから得られる複合材料を“CERAMER”と名付けている。両末端がトリエトキシシリル化されたPTMO (ポリテトラメチレンオキサイド) の存在下でテトラエトキシシランの加水分解・重縮合を行うことで透明フィルムが得られる (Fig.10)。このフィルムの物性へのPTMOの含有量と分子量の寄与は大きく、破断伸びが60~150%、破断強度が1~30MPaのもよが得られる。末端変性していないPTMOとテトラエトキシシランの複合系に比べ破断強度、ヤング率共に大幅に向上しており、無機成分と有機成分とのネットワークが物性向上に貢献している事を示している。

### 3.4 無機・有機複合粒子

磯崎ら<sup>11)</sup>は無機・有機複合粒子の新しい合成法を報告している。シロキサンポリマーを安定剤として用いた有機溶媒中でのアクリルモノマーの析

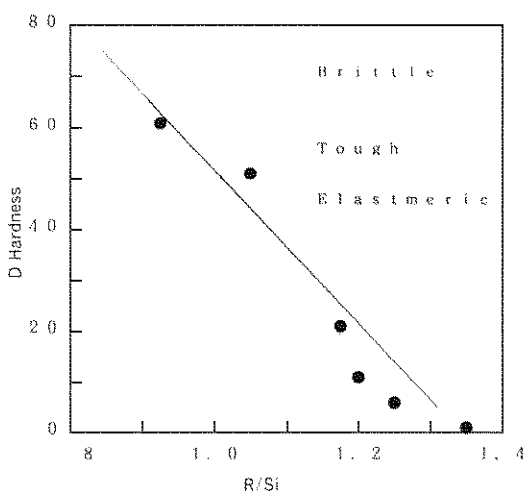


Fig. 9 The dependence of the hardness on the molar ratio of alkyl groups to silicone atoms in the glass.

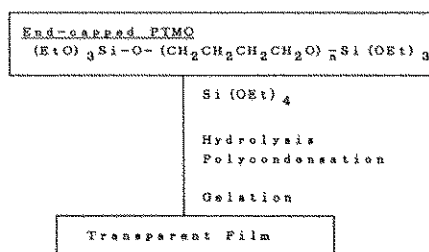


Fig. 10 Block diagram showing preparation of PTMO hybrid silica film.

出重合により、有機ポリマー粒子の表面がシロキサンポリマーで覆われたコアシェル構造の粒子の分散液が得られる (Fig.11)。この分散液は塗布すると空気中の水分によって架橋し、硬い無機(ポリシロキサン)マトリックス中に軟質の有機(アクリルポリマー)ドメインが分散した塗膜となる。この塗膜はポリシロキサン単独に比べてフレキシビリティがあり、100  $\mu\text{m}$  以上の膜厚でもクラックを生じない、しかもポリシロキサンに近い耐炎性、耐光性を示すので不燃建材用コーティング材として期待されている。

#### 4. 終わりに

現代は新素材の時代と言われており、種々のニーズに答えるべく各種の材料が開発されている。これらのニーズの中には有機材料または無機材料単独では充足できないものも多い。ゾル-ゲル法は工業的レベルではいまだ萌芽期といえるが、高分子技術を活用して無機・有機複合の新素材が開発

され実用化されていくことを期待する。

#### References

- 1) K. Yamada, et al., J. Non-Cryst. Solids, **100**, 316 (1988)
- 2) 神谷寛一, 横尾俊信, 作花濟夫, 窯協誌, **92**, 242 (1984)
- 3) 公開特許公報, 昭 59-66422
- 4) J. F. Brown, et al., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6194 (1960)
- 5) 磯崎理, 塗料の研究, **114**, 38 (1987)
- 6) 公開特許公報, 平 1-129031
- 7) 公開特許公報, 平 1-129032
- 8) H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, **73**, 681 (1985)
- 9) H. H. Wilkes, Amer. Chem. Soc. Symp.,

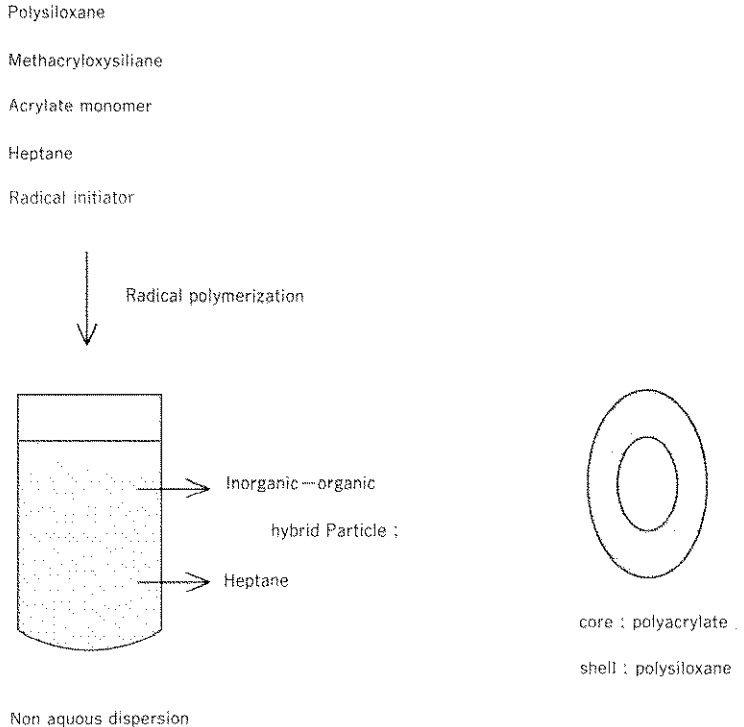


Fig. 11 Synthesis of hybrid particle by suspension polymerization.

354 (1988)

- 10) J. E. Mark, C. C. Sun, Polym. Bull., 18, 259 (1987)
- 11) N. Nakai, M. Isozaki, Polym. Prep. Japan, 36, 1342 (1987)

〔筆者紹介〕



山田 欣司 (やまだ きんじ)

日本合成ゴム株式会社開発センター (510 四日市市川尻町100) 工学博士, 副主任  
研究員。

昭和59年 北海道大学工学部合成化学工学科博士課程終了。

昭和59年 日本合成ゴム入社, 現在に至る。  
有機合成, 有機金属化学, 乳化重合, シリコン  
ポリマーの  
研究開発に従事。

趣味; 読書, 将棋。

Abstract

This review describes recent development of sol-gel technology based on polymer chemistry and organotinorganic hybrid materials. The former involves chelating reagents, relation of spinnability with the shape of siloxane polymers, and synthesis of ladder like metaloxanes with high molecular weight. These studies have contributed to improve industrially usefulness of the products such as shell life, excellent spinnability for silica fiber, high solubility for coatings, and so on.

The latter involves studies on preparation of contact lens using sol-gel process, co-condensation of alkoxy-silane with end-capped organic polymers such as polydimethyldimethylsiloxane and polytetramethyleneoxide, and preparation of organic-inorganic hybrid particles. Since the species produced in the sol state is polymeric, approaches in terms of polymer chemistry to sol-gel process must be versatile and promise further successful applications.