

ゾル-ゲル法による有機無機ハイブリッド コート材の開発

日本合成ゴム株式会社

花岡 秀行

Development of inorganic-organic hybrid coatings by the sol-gel technology

Hideyuki Hanaoka

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD

1. はじめに

「開発秘話」とは申しまして、開発に係わる技術内容につきましては、確かに秘話的部分が多いのですが、残念ながらこの部分は本当の秘密である場合が多くて秘話として書きにくいのです。そこで、ここでは我々に取っては、それほど秘密でもないが、単に世に知られていないと言う意味で書いてみました。

ご存じの様に、ゾル-ゲル法とは、溶液から出発して、微粒子を含む〔ゾル〕の状態をとおり、固体の骨組みの隙間に液体あるいは空気を含む〔ゲル〕の状態を経てガラスあるいはセラミックスを作る方法です。

ゾル-ゲル法の出発原料としては、本来有機物、無機物いずれでもよいのですが、金属アルコキシドが使用されることが多く、従って酸化物の固体を作るひとつの方法となっています。

ゾル-ゲル法による無機材料の合成は、1940年代から研究され、1960年代からは金属アルコキシドから金属酸化物の薄膜を形成する研究

が行われてきました。ゾル-ゲル法が、今日のようにさかんに研究されるようになったのは、1970年代の H. Dislich, K. S. Mazdhyasni らの研究以降と言われています。さらに1980年代半ばに Schmidt らの ORMOCERs, Wilkess らの CERAMER に代表される有機-無機複合材料の研究が発表され、現在ではゾル-ゲル化学の中で大きな研究分野を占めるに至っています。

当社では、1975年からケイ素化学の一環として、界面重縮合を用いたシリコンラダーポリマー（梯子状構造を有するポリオルガノシロキサン）の開発に着手していました。しかし、シリコンラダーポリマーも限界膜厚は1 μ mであり、汎用性に乏しい素材でした。

ゾル-ゲル法の特徴は、①低温加熱でセラミックスが生成 ②高純度セラミックスが生成 ③分子レベルの均質化 ④新しい組成のセラミックスが得られる ⑤スパッタリングや化学蒸着法（CVD）よりも生産性が高いなどがあげられます。一方、欠点としては、①原料が比較的高価である ②ゲル化、乾燥、熱処理に時間がかかる ③水分、有機物が残留しやすい ④ゲルの乾燥、熱処理の段階で割れやすい ⑤ゾ

ルの安定性が悪いなどがあげられます。そのため、一部の限定した用途以外は実用化に至っていないのが現状でした。

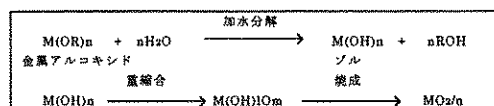
我々はゾル-ゲル法のこのような特徴を生かし、かつ欠点を取り除いた新規な材料を開発すべく研究に着手致しました。

2. 研究開発に着手

我々が、ゾル-ゲル法による有機無機ハイブリッドコート材の開発に着手したのは、1985年からです。ゾル-ゲル法では、100℃以下の熱処理で得られる乾燥ゲルは多孔質で多数の架橋欠陥を有し、非常に脆く実用性に乏しいために、高温熱処理によって緻密化をはかり高強度化しています。我々は、シリコンラダーポリマーの知見から、ガラスの耐久性はその構造（構成元素と架橋密度）に由来しており、熱処理に代えて有機分子で緻密化、架橋欠陥の封鎖を行うことで高強度のみならず靱性付与も期待できると考えました。そこで、分子レベルで有機と無機とのハイブリッド化を行い、無機材料の耐久性と有機材料の加工性を併せ持った材料の開発に取り組みました。材料開発に当たっては、広範囲な用途への適用を計るために、耐熱性や硬度など無機的特性を重視した側鎖修飾型と可撓性、厚膜性など有機的特性を重視したポリマーハイブリッド型の2種の素材開発を行いました。

3. 側鎖修飾型の開発

ゾル-ゲル法は、下式に示すようにSi, Ti, Zrなどの金属アルコキシドの加水分解、重縮合によって生成されるメタロキサンオリゴマー溶液（ゾル）を経由して金属酸化物を合成する手法です。



我々は、この手法を用いオルガノアルコキシシランを出発原料としてソーダガラスの類似構造であるオルガノシルセスキオキサンを基本骨格とする側鎖修飾型コート材の開発を行いました。開発当初は、反応制御の方法が見いだせず合成反応の再現が得られない、できたポリマーが1日でゲル化するなど保存安定性が極端に悪い、数μmの厚さしかコート出来ず厚くなると割れる、硬化温度が200℃以上必要など数々の問題点がありました。反応制御については、塗膜物性がGPC法のポリスチレン換算分子量と相関することを見だし、反応条件の最適化を計り適切な分子量範囲に制御することで再現よく均一透明膜が得られるようになりました。また分子量の再現にはオルガノアルコキシシラン中の僅かなイオン性不純物量が重要因子であることがわかりました。

保存安定性については、メインのオルガノアルコキシシランに縮合速度の遅いオルガノアルコキシシランを組み合わせることでシラノールの末端を封止することができ、長期の保存安定性を実現することが出来ました。また厚膜化については、塗膜乾燥時の体積収縮による内部応力を緩和・分散させるべく種々の金属酸化物微粒子を導入した結果、透明性を維持しながら限界膜厚を20μm以上と大幅に向上されることが出来ました。更に硬化温度を下げるために、特殊なシラン化合物を硬化触媒に用いることでコート材の持つ特性を損なうことなく、120℃×10分程度での硬化が可能になりました。

このように、いくつかの課題を解決して1987年に「グラスカ」の名で上市致しました。グラスカは主として塗料分野、特に高耐久性のニーズが高まりつつある建築外装用途で、フッ素塗料を凌ぐ耐候性と耐汚染性が両立する材料として認められています。実住宅の外壁材でも10年以上経過していますが、劣化は認められません。

4. ポリマーハイブリッド型の開発

有機ポリマーの靱性、加工性に分子量効果が大きいことは周知であり、有機材料同様の加工性付与のために有機ポリマーとのハイブリッド化を行いました。開発当初は単なるブレンドからスタートしましたが、むしろ有機ポリマーと無機ポリマーとの欠点が強調される形となり、我々の目標には到達しませんでした。そこで、特殊な触媒を用いて、有機ポリマーとオルガノアルコキシシランとを共縮合させることにより、分子レベルでハイブリッド化する手法を取ったところ、構造、物性、品質について明らかにブレンドとは異なることがわかりました。分子量分布では、単なるブレンド系では、有機ポリマーとオルガノアルコキシシランの縮合物であるオルガノポリシロキサンとの分子量が異なるため、双山となりますが、ハイブリッド系では単一ピークとなり、単純ブレンドとは明らかに異なることがわかりました。また、DMTA（動的粘弾測定機）による粘弾性測定においても両者の $\tan \delta$ のピークが異なり、ブレンド系では有機ポリマーのピーク温度位置にショルダーを有するブロードなピークを示しますが、ハイブリッド系では、オルガノポリシロキサンと合致する単一ピークとなりました。さらに硬化物の透過型電子顕微鏡（TEM）観察で、ブレンド系は典型的な海-島構造でありましたが、ハイブリッド系は均一であり、TEM レベルでは相分離構造は認められませんでした。

単純ブレンド系とハイブリッド系の硬化塗膜の物性も異なり、ハイブリッド系はブレンド系と比べ耐アルカリ性、耐候性の点ではるかに優れ、共有結合を介したハイブリッド化の効果が顕著であることがわかりました。

このように、分子レベルでポリマーハイブリッド化させることにより、新しい境界領域の材料を開発することが出来ました。このポリマーハイブリッド型コート材の塗料用途への応用に当たっては、ハイブリッドする有機ポリマーの

選定、最適化（ T_g 、分子量、モノマー種）をはかり、無機ポリマーの持つ耐候性、耐汚染性を維持しながら、柔軟性を大幅に拡大することが出来ました。また、塗料の使用方法により、工場塗装の場合と、現場塗装の場合とでは、乾燥性、作業性で要求内容が異なり、工場塗装の場合は、 $80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で10分以下の乾燥時間が要求され、これに対しては熱潜在型触媒を、また現場塗装の場合は、常温で硬化が進む加水分解型触媒をそれぞれ硬化触媒として開発しました。このようにメカニズム異なる二種の硬化触媒を開発して幅広い実用性を実現することができました。我々が開発したこのポリマーハイブリッド型コート材はグラスカの新グレードとして1993年に上市し、側鎖修飾型同様有機塗料よりも高硬度で耐久性に優れることが認められるようになりました。

5. 合成ゴムメーカーのなかでの無機ポリマーの開発

当社は、今でこそフォトレジストを中心とする電子材料関連が大きく成長してきましたが1985年当時は、ジエン系ポリマーのメーカーとしてゴム、樹脂、ラテックスを3本柱としていました。無機ポリマーの開発は、先にも述べたシリコンラダーポリマーの開発経験はありましたが、ゾル-ゲル法による無機系ポリマーの開発さらには工業化は全く未経験でした。今でも多くのユーザーから「なぜJSRが無機ポリマーを開発したのか、また工業化できたのか」と質問されます。要因は多々ありますが、主な理由を挙げてみると次のようになると考えています。

- ① シリコンラダーポリマー開発経験があった。
- ② 金属アルコキシドの加水分解、重縮合というゾル-ゲル法の手法が、原料こそ有機モノマーと無機モノマーの差はあれ、反応そのものはまさに有機反応であった。従っ

て、反応設備、反応条件を考える思考パターンを大きく変えずに（少なくとも開発当初はそう考えていました。）開発に取り組めた。

- ③ 有機ポリマー開発の使用していた GPC、粘弾性測定機、Ft-IR、多核 NMR、分析電顕、ガスマスなどの各種の分析機器が、この無機系ポリマーの開発にも有効であった。
- ④ 新しいものを世に出したいというユーザーである大手ハウスメーカーの熱意。
- ⑤ 10 年以上も研究を支え支援してくれた会社の姿勢

などが挙げられます。我々は、約 10 年かけて開発工業化してきたこの有機無機ハイブリッドコート材を更に広い分野に、広い用途に展開すべく、今新しい素材の開発、実用化技術の検討を急いでいます。

6. 将来への展望

ゾルーゲル法を応用した側鎖修飾型およびポリマーハイブリット型有機無機複合材料は、比較的高硬度で耐候性、耐汚染性に優れており、さらに有機材料と同程度に取り扱えることから、メンテナンスフリーおよび長期景観性維持の社会的要求に応えられる材料として認められ、主に住宅用超耐久性塗料として実用化されてきました。ゾルーゲル法を応用した材料として工業的規模で実用化されたのは、当社の材料が初めてでした。プレハブ住宅のみではなく、ビル・マンション等においても、今後ますます同様のニーズが高まる中で、当社の無機系塗料「グラスカ」が塗料・建築業界で認知され、かつ無機系塗料へのニーズも高まりつつあります。また当社の無機系材料は塩素、フッ素などのハロゲン物質を含まないことから環境面でも

今後期待される材料であると考えています。

さらに、物性面では、透明性、電気絶縁性、耐熱性などの特徴を生かし、光、電子、情報、印刷など広い分野で実用化を検討しており、今後その適用範囲はさらに拡大するものと推測しています。

素材開発については、種々の有機ポリマーとのハイブリッド化、無機ポリマー種の拡大を計り、更に新しいハイブリッド材料の開発を目指しています。また環境安全性を高め、かつユーザーの使用条件より適合した水系化無機系ハイブリッドコート材の研究開発も進めています。また、これらの無機系コート材に新しい機能を付与すべく、光触媒機能、UV カット機能などを付与した従来にない高性能無機系コート材の開発を進めています。

7. おわりに

ゾルーゲル法による有機無機ハイブリッド材料の開発に着手して、既に 13 年目に入った訳ですが、この間幾度と無く、開発の行き詰まり、事業としての伸び悩み、経済環境などによる浮き沈みがありましたが、現在こうして工業化に成功し、技術としても評価され、平成 8 年度の化学技術賞を戴くまでになりましたことは、長年この研究、事業に携わってきた一人として感無量であります。ここに至るまでに、この研究を支えて下さった諸先輩、また同僚に感謝すると共に、この研究・事業を育てて下さったユーザーの皆様へ心から感謝致します。この研究をさらに発展させ、21 世紀には一つの研究分野として、また一つの事業形態として、まとまりのあるものにしていくことこそが、この研究・事業に携わってきた社内外の皆様へのお礼と考えております。