

架橋ポリシルセスキオキサン系多孔体

京都大学大学院工学研究科

*科学技術振興事業団 さきがけ研究 21

中西 和樹*・大和 貴充

Porous Materials in Bridged Polysilsesquioxane System

Kazuki Nakanishi*, Takamitsu Yamato

Graduate School of Engineering, Kyoto University

*PRESTO, JST

はじめに

無機系材料を扱うことの多かったゾル-ゲル法と有機高分子分野との融合・発展が進むに伴って、有機無機ハイブリッド組成をもつ多孔体が近年高い注目を集めている^{1,2)}。比較的長い歴史をもつかご型 8 量体構造を含む重合体 (POSS: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) は、米国を中心とした精力的な開発の結果、新しいシロキサン系材料として高価ではあるが市販が開始されている。かご型の構成単位 (building block) を適当な有機架橋部分によって連結した構造は、柔軟性や耐熱性などにおいて、既存材料の限界を打破する可能性を秘めている。他方、複数のアルコキシシリル基を炭化水素鎖で架橋した分子構造をもつ多官能アルコキシドは、実質的に炭化水素網目の性質をもつ弾性体を、シロキサン結合の多官能架橋体として提供できる点において、興味深い。これまでも比較的長い炭化水素鎖をもつ同種の前駆体を利用された例はあったが、このような前駆体

から得られる架橋ポリシルセスキオキサン材料は、近年より広い範囲の分子量・分子構造を架橋部に導入して、低誘電率薄膜などの応用を目指した研究の発展がめざましい。筆者らは相分離とゾル-ゲル転移を組み合わせたポリシロキサン系の多孔体合成に取り組んできたが³⁾、架橋ポリシルセスキオキサン組成においても多様な多孔構造制御が可能であることが明らかになってきた。本稿では、上記組成において特にマクロ孔構造を制御する原理と指針を解説する。

出発物質と実験方法

架橋ポリシルセスキオキサン系ゲルの前駆体として、本稿ではビス (トリメトキシシリル) ヘキサン (以下、BTMH と略す) を取り上げる。直鎖あるいは芳香環を含む有機架橋部分を含むアルコキシドは近年多種市販されているが、重合度変化による相分離という現象を研究する目的には、市販品の純度やロット間のばらつきは満足できる現状にはない。一連の試料作製に必要な量のめどがつかずならば、同一のロットで実験することが無難である。

BTMH を酸性条件下、水およびメタノールの共存濃度を変えて加水分解を行い、密閉容器

〒606-8501 京都市左京区吉田本町
京都大学大学院工学研究科
TEL 075-753-5551
FAX 075-753-3345
E-mail: kazuki@bisco1.kuic.kyoto-u.ac.jp

中 40℃ あるいは 60℃ で静置してゲル化させる。メタノールの少ない組成では加水分解がある程度進行するまでかくはんを続けて、徐々に均一な溶液を得る。ゲル化時間は系のアルコール濃度に依存するが、比較的低いアルコール濃度の範囲では数時間以内であった。相分離による多孔構造はゲル化時にほぼ完成しているが、架橋密度の低いハイブリッド系ではゲルの構造を強固にするために、1 日程度同じ反応温度で密閉状態のまま静置して熟成を行う。乾燥は 60~100℃ において溶媒を除去することができれば十分であるが、経験的に疎水性の高いゲル多孔体では水銀圧入による細孔分布測定をうまく行うことが難しく、その場合には有機部分を分解・燃焼して実質的に多孔体の骨格をシリカガラスに転化して測定を行うことになる。

出発組成とマクロ孔構造の関係

メチルトリメトキシシラン（以下 **MTMS** と略す）など加水分解性の官能基 3 つとケイ素—炭素結合による有機官能基を含む前駆体を酸性下で加水分解すると、メチル基などの存在によって比較的高い疎水性の低い（極性の低い）シロキサンオリゴマーが生成し、高濃度の酸や極性の高い溶媒の共存下では、極性の低いシロキサンオリゴマーが溶媒相に対する相分離を起こし、スピノーダル分解の過渡状態を多孔構造として凍結したゲルを得ることができる。環状あるいはかご状の多量体の構造から類推されるように、3 官能アルコキシドから生じるオリゴマーは分子構造の外側に疎水基を有するため、溶媒の極性が比較的低い組成領域（水/ケイ素（モル比）= 5 以下）で相分離とゲル化の競合が観察される。炭素を 3 つ以上含む炭化水素鎖が結合したアルコキシシランでは、相分離傾向が非常に強くなって、ゾル-ゲル転移との競合によって多孔構造の凍結されたゲルを得ることそのものが困難になる。

ところが図 1 に示したように、**BTMH** を出

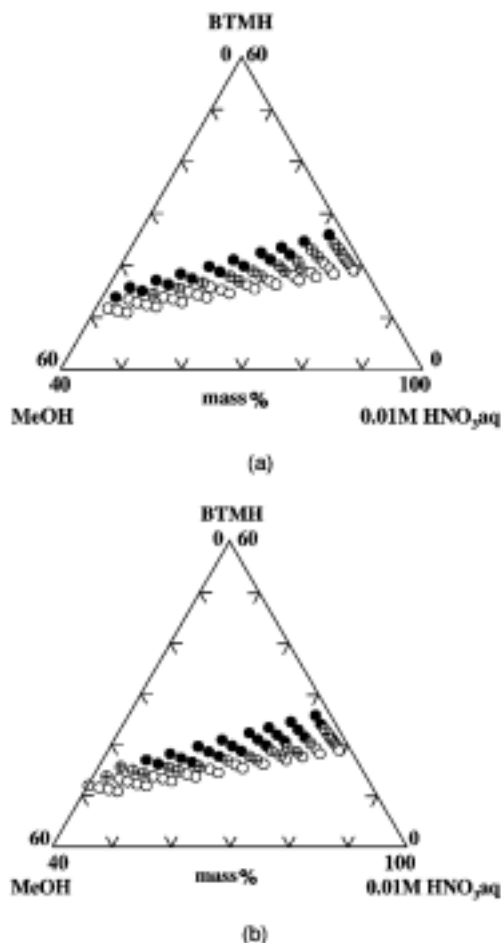


図 1 ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン（**BTMH**）を出発アルコキシドとするゾル-ゲル系の出発組成と、マイクロメートル領域のモルフォロジーの関係。(a)：反応温度 40℃, (b)：60℃。⊕：共連続構造，○：球状粒子凝集体，●：マクロ孔なし。

発物質とする系の相分離は、**MTMS**をはじめとする非有機架橋ハイブリッド系⁴⁾とは異なり、水の濃度の非常に高い領域で観察される。スピノーダル分解による共連続構造がゲル構造として凍結される条件としては、ゾル-ゲル転移と相分離が並行して起こるに加えて、マクロ孔による気孔率を決める溶媒相の体積分率が比較的高いことも重要である。さもないければ、架橋密度の低いゲル網目が乾燥に伴って収

縮する際に、マクロ孔領域の構造は崩壊・萎縮してしまう。BTMH系では出発物質の分子量が約300であり、ゲル網目中で占める体積を見積もるとケイ素原子1個あたりMTMSの2～3倍となるので、水/ケイ素比で15程度がMTMSと同等な構造に対応するが、実際にははるかに多い溶媒分率で相分離構造が凍結されている。

相分離傾向はほぼ溶液組成中の水の濃度によってのみ決まる。メタノール濃度の増加は相対的にゾル-ゲル転移を減速するが、相分離も並行して抑制されるため、結果としてメタノール濃度によるゲルのモルフォロジーへの影響はほとんど認められない。反応温度が高い場合には、相分離傾向が抑制されてゾル-ゲル転移が加速されるため、ゲル構造として凍結される構造は同一組成では高温ほど細かくなり、共連続構造の得られる組成範囲としては、40℃よりも60℃の場合の方がわずかに溶媒相の多い組成領域へ移動する。また、ゾル-ゲル転移による構造凍結が速やかに起こることにより、少し広い組成範囲で共連続構造を得ることができる。このような特徴は、比較的水の多い組成で得られるテトラエトキシシラン-ポリアクリル酸共存系の相分離およびゲル形成の挙動に共通する部分が多い³⁾。

形態的な特徴

図2に代表的な多孔構造のSEM写真を示す。一般に同一の出発組成では反応温度が高くなると、重合反応が加速され相分離傾向が抑制されて細かい多孔構造が得られ、同じ温度で水の濃度が上がると、溶媒の極性が上がって相分離傾向が助長されて粗い多孔構造が得られる。有機架橋シロキサン重合体からなる骨格構造は細長い円柱形状の部分が多く、骨格の太さに比べてマクロ孔の直径が相当大きい構造が見られる。

図3に水銀圧入法による細孔径分布測定

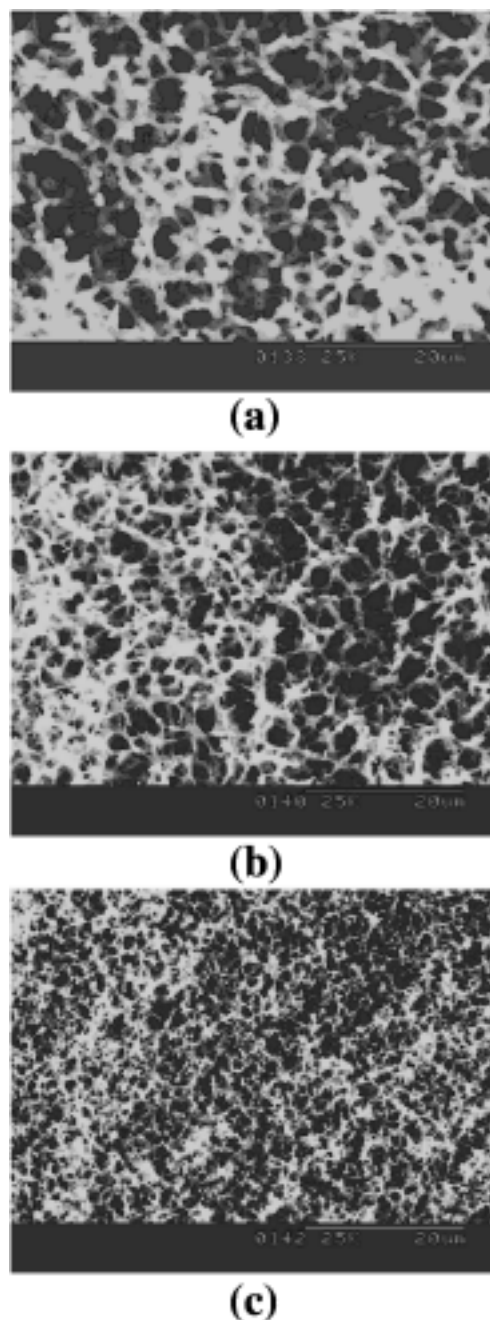


図2 60℃で得られたBTMH系ゲルの多孔構造のSEM像。出発組成：(a) BTMH : Methanol : 0.01MHNO₃aq=1 : 1 : 66, (b) 1 : 1 : 64, (c) 1 : 1 : 62.

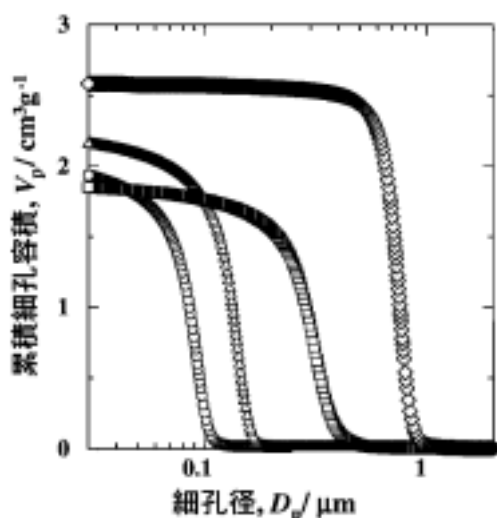


図3 60℃で得られたBTMH系熱処理ゲルの細孔径分布。出発組成：(a) BTMH : Methanol : 0.01M HNO₃aq = 1 : 1 : 64 (◇), (b) 1 : 1 : 62 (□), (c) 1 : 1 : 60 (△), (d) 1 : 1 : 58 (○)。

結果を示す。この測定ではゲル骨格はほぼ完全なシリカガラスと同等であるので、細孔容積 $0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ で気孔率約 50%, $2.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ で約 80% に相当する。得られる細孔径は直径数ミクロンが最大であるが、0.1 mm 程度まで十分狭い分布と高い気孔率を保っている点が、既に知られているシリカ系と顕著に異なる点である。

架橋ポリシルセスキオキサン系の多孔構造形成

これらの結果は、BTMH 系の有機架橋部を含むシロキサンオリゴマーの極性と、ゲル網目の柔軟性の 2 点から議論することができる。まず、BTMH 系のシロキサンオリゴマーは対応する 3 官能アルコキシド系のオリゴマーに比べて、はるかに極性が高い。架橋アルコキシドの重合体の構造は様々提案されているが、芳香環など特に疎水性相互作用の強い官能基は、分子集合構造を形成しながら重合することが知られている⁵⁾。すなわち、架橋アルコキシドで

は炭化水素鎖は重合体構造の比較的内部で疎水性相互作用によって集合しており、周辺部にシラノール基を含むシロキサン結合単位が位置していると考えられる。平均的にいくつくらいの炭化水素鎖が集合したオリゴマーが生成しているのかは不明であるが、このような構造は超分子鋳型法によるミセルの周囲に酸化物のオリゴマーが引力的に相互作用する場合に類似しており、架橋アルコキシドから得られるゲルが、非極性化合物を担持する性質をもつ可能性が示唆される。

他方、ゲル網目の柔軟性は、明らかに非有機架橋のゲルよりも架橋ポリシルセスキオキサンの方が勝っている。柔軟性に富むゲル網目は、相分離による構造形成とその粗大化・断片化プロセスにおいて、少量相の受ける引張応力を、相領域（ドメイン）の破断ではなく粘弾性的な変形によって吸収し、その結果正負の双曲面の組合せからなる初期構造は、複数の円柱状のドメインとそれらをつなぐ「節」の構造へと転移する。幾何学的には約 25% のパーコレーション限界以下の体積分率において、連続したゲル骨格は破断に至るはずであるが、上記のような変形を伴う粗大化では、ゲル網目の柔軟性が高いほど連続構造を保ったまま気孔率の高い構造が凍結される。

結論として、有機架橋部を含む BTMH 由来のシロキサンオリゴマーの高い極性と、骨格構造内部に含まれる柔軟な有機鎖の寄与によって、上述の系では溶媒の極性が高く体積分率も高い領域で、相分離とゾル-ゲル転移の競合による多孔構造形成が観察されたと考えられる⁶⁾。

おわりに

有機無機ハイブリッド材料の研究は、有機架橋ポリシルセスキオキサン系に限らず、様々なアプローチによるナノ・メソ構造の制御が試みられている。しかしながら酸化チタン関連材料の光触媒機能が広く行き渡った例を除けば、材

料表面を積極的に利用する構造制御技術は乏しく、環境関連材料への展開も含めてまだまだ発掘すべき局面が残されている。従来のガラス・セラミックスの不得手な化学構造の柔軟な多様性や力学的安定性を、ハイブリッド組成を利用して導入しつつ、安定なシロキサン網目をホストとする新しい範疇の材料が開発されることを期待する。

参 考 文 献

- 1) 最近の英文総説として, MRS Bulletin, Material Research Society, vol. 26 (5), 2001, 364-407.
- 2) 最近の和文総説として, 季刊化学総説「無機有機ナノ複合物質」, 日本化学会編, 学会出版センター, 1999 年.
- 3) K. Nakanishi: J. Porous Mater., 4(2), 1997, 67-112.
- 4) A. Itagaki, K. Nakanishi and K. Hirao, J. Sol-Gel Sci. Technol., in press.
- 5) F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu and V. Le Strat, Chem. Mater., 2000, 12 (11), 3249.
- 6) K. Nakanishi, T. Yamato and K. Hirao: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. in press.