

水溶性酸化ケイ素材料の合成

——ナノ高次構造を持つロッド状ポリシロキサン——

*鹿児島大学大学院 理工学研究科 ナノ構造先端材料工学専攻
**独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所

金子 芳郎*・井伊 伸夫**

Synthesis of water-soluble silicon oxide material

——Rodlike polysiloxane with higher-ordered nanostructure——

Yoshiro Kaneko*, Nobuo Iyi**

Department of Nano-structured & Advanced Materials,

**Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University*

***Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science*

1. はじめに

ガラスやシリカゲルなど、ケイ素 (Si) 原子と酸素 (O) 原子から構成された骨格をもつ物質“酸化ケイ素”は、通常、水に溶解しない。これは、Si 原子と O 原子の化学結合 (シロキサン結合) からなる構造が三次元的に巨大なためである。シロキサン結合を骨格に持つこれらの物質は、無毒であり透明性にも優れているため、食品等の乾燥剤 (シリカゲル) や容器 (ガラス) 等、広く一般に利用されている。そして、これらの特性をいかして、様々な機能を持つ有機化合物とハイブリッド化することが近年強く望まれている。しかし、上記のように水をはじめとする各種溶媒に溶解しないため、ハイブリッド化するための化学反応を均一溶液中で行うことができず、穏和な条件下では均一な材

料になりにくいという問題がある。

水に溶解する酸化ケイ素材料の開発は、この問題を解決する 1 つの方法であろう。今回、我々は、通常三次元方向にシロキサンネットワーク結合が生長する酸化ケイ素合成プロセスである“ゾル-ゲル反応”を改良し、一次元方向にのみ生長させることでロッド状のポリシロキサンを生成し、水など溶媒中への溶解を可能にした¹⁾。ロッド状ポリシロキサンの合成法および構造、さらにその水溶性・イオン交換性を利用した有機化合物とのハイブリッド化について解説する。

2. 水溶性酸化ケイ素材料 (ロッド状ポリシロキサン) の合成と構造解析

合成は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) に酸 (塩酸あるいは硝酸) 水溶液を加え、加熱することによって行った (図 1)。ここで、酸の量は APTMS に対して過剰に加える必要がある。これについては形成

〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

鹿児島大学大学院理工学研究科ナノ構造先端材料工学専攻

TEL 099-285-7843

FAX 099-285-7856

E-mail: ykaneko@eng.kagoshima-u.ac.jp

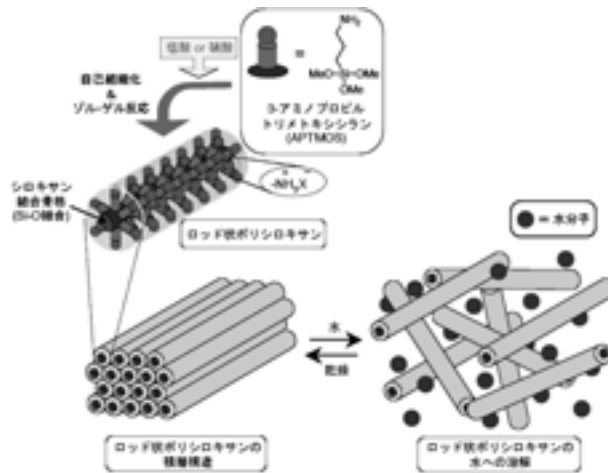


図1 3-アミノプロピルトリメトキシシランの“ゾルゲル反応”によるロッド状ポリシロキサン合成と水への溶解を表したイメージ図。

メカニズムのところで述べる。生成物は水溶性を示し、その水溶液は無色透明であった（図2）。また、この水溶液を凍結乾燥させることで、再び元の白色固体が再生した。これは、この固体生成物がある程度の大きさを持った高分子が非共有結合性相互作用によって構築したものであり、水中ではこの相互作用が弱まり分散して水溶性を示したものであると考えられる（図1参照）。すなわち生成ポリシロキサンの非共有結合性相互作用による高次構造が水溶性に参与しているものと思われる。そこで生成物の構造解析を、IR および ^{29}Si CP/MAS NMR スペクトル、X線回折（XRD）、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡測定（SEM）により行った。

まず初めに、IR および ^{29}Si CP/MAS NMR スペクトル測定より、生成物の一次構造について検討した。生成物のIR スペクトルから、シロキサン結合を表す吸収ピーク（ 1140 cm^{-1} ）が観察され、また ^{29}Si CP/MAS NMR スペクトルから、シロキサン結合を3つ有するSi原子（ T^3 ）が観察された（図3）。これは重合が十分に進行しシロキサンネットワーク結合をもつポリマーが形成されたことを示している。

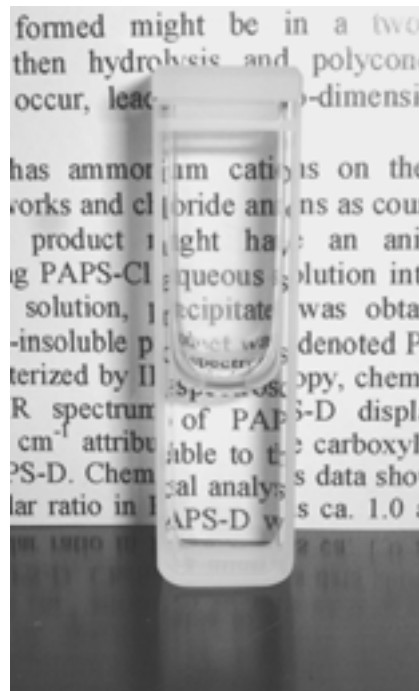


図2 ロッド状ポリシロキサンの20 wt%水溶液。

次に、XRD、TEM および SEM により、生成物の高次構造について検討した。この化合物のXRDパターンより、 d 値の比が $1 : 1/\sqrt{3}$:

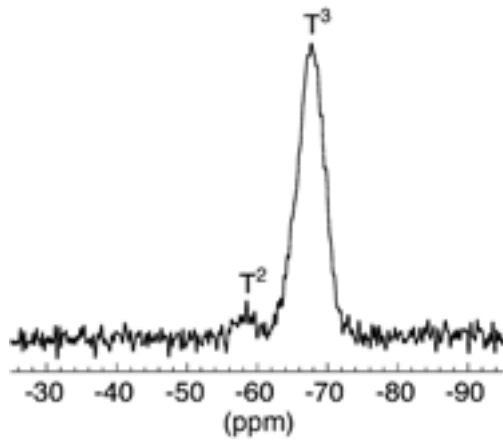


図3 ロッド状ポリシロキサンの ^{29}Si CP/MAS NMR スペクトル。

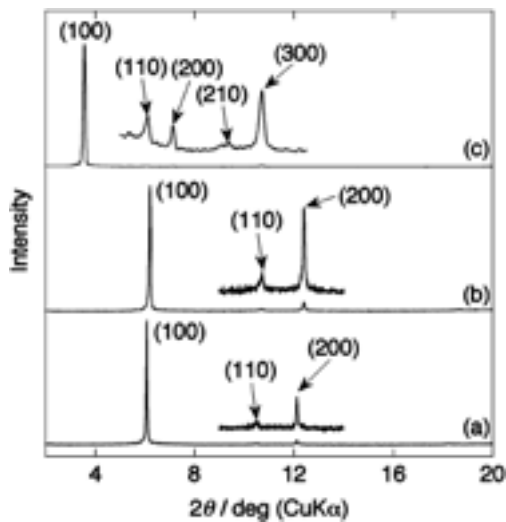


図4 ロッド状ポリシロキサンのXRDパターン：(a)塩酸触媒によって得られた生成物，(b)硝酸触媒によって得られた生成物，(c)生成物(a)とオクタン酸ナトリウムのイオン交換反応によって得られた生成物。

1/2である3つのピークが観察された(図4a, b)。これは典型的なヘキサゴナル相を表す回折パターンである。すなわち、これら3つのピークは(100)，(110)，(200)を表す。これらピークは、湿度の変化によりその d 値の比を変えることなくシフトした(相対湿度8~90%

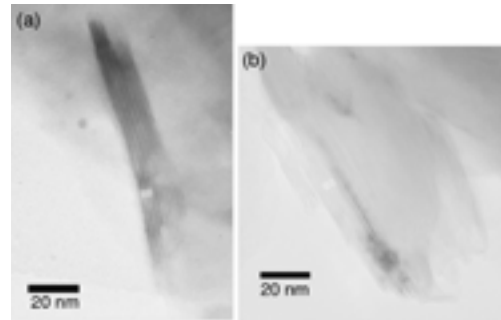


図5 ロッド状ポリシロキサンの透過型電子顕微鏡像：(a)塩酸触媒によって得られた生成物，(b)硝酸触媒によって得られた生成物。

の範囲で、(100)ピークの d 値が1.29~1.54 nm)。この現象から、得られたヘキサゴナル相は、従来の界面活性剤によって合成されたメソポーラスシリカのような構造由来ではなく、中心部分にシロキサン結合骨格を持つロッド状ポリマーが、対イオンや水分子を挟んで規則的に積層された構造由来であると推察される。また、このポリシロキサンのTEM観察を行ったところ、縞模様が観察された(図5)。これは、ロッド状ポリマーが平行に配列していることを示している。また、SEM観察においても、一方向の規則構造が見られた(図6)。ナノオーダーのロッド構造がマイクロオーダーまで影響を及ぼしていることがわかる。

以上の構造解析より、本材料はシロキサンネットワーク構造をもつロッド状ポリマーがヘキサゴナル相をもって積層した構造であることがわかった。このような構造によって水溶性を示したものと推察している。

3. ヘキサゴナル相を構築するロッド状ポリシロキサンの形成メカニズム

以上の構造解析結果を踏まえて形成メカニズムを予想した(図7)。触媒である酸は、アミノ基とのイオン錯体形成のための試薬としても働き、その結果、水溶液中でより親水性の強い

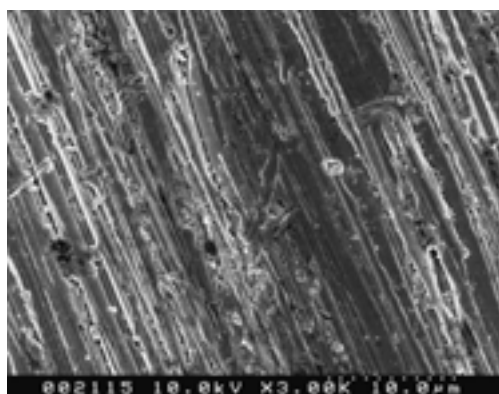


図6 ロッド状ポリシロキサン（塩酸触媒）の走査型電子顕微鏡像。

イオン錯体部位が外側を向いたロッド状ミセルが形成される。この際イオン錯体自体の組織化能もミセルの形成に影響していると思われる。ここで、重縮合が進行し一次元方向のロッド状ポリシロキサンが形成され、さらに乾燥により積層することでヘキサゴナル相を構築するものと推察される。十分に対イオンが存在しない条件で反応を行うと、ヘキサゴナル相は構築しない。これは、この反応においてイオン錯体は重要な役割を演じていることを示している。

4. ロッド状ポリシロキサンと有機化合物のハイブリッド化

これまで、酸化ケイ素（ガラスファイバー、シリカゲル、粘土鉱物など）と有機化合物のハイブリッド化は多数報告されており、それぞれ単独の化合物では達成できなかった機能を発現している^{2),3)}。これらを合成する反応は酸化ケイ素材料が不溶性であるため、固相での反応を行うか、あるいはモノマー（アルコキシシラン）の段階で有機化合物を導入し、その後重合（ゾル-ゲル反応）によって得る手法が知られている。水溶性の酸化ケイ素材料は、液相での有機化合物との反応が可能となるため、効率よくハイブリッド化を行うことができる。本ロッド状

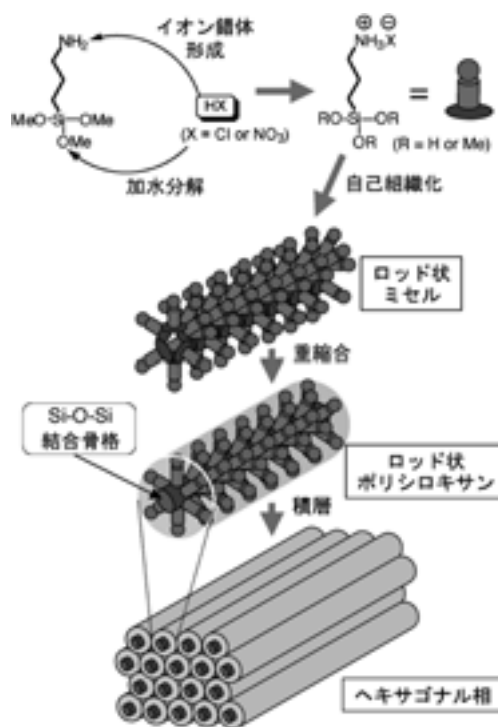


図7 予想される形成メカニズム

ポリシロキサンは液相でのハイブリッド化という新しい手法を提供するとともに、新規高次構造ハイブリッド材料も提供可能であると予想される。上記のように中心部分がシロキサン結合骨格で、その周りにアンモニウムカチオンとその対アニオンが存在しているロッド状ポリマーであれば、イオン交換反応により容易にイオン性の有機分子を導入することができ、ロッド状ポリシロキサンの構造に由来したナノ高次構造をもつハイブリッド材料の創製ができると考えられる。

そこで、脂肪酸塩（たとえば *n*-オクタン酸ナトリウム）とのイオン交換反応を試みた¹⁾。生成物の XRD 測定より、ヘキサゴナル相を表す回折パターンを維持しながら *d* 値の増大が確認された（相対湿度約 40% で (100) ピークの *d* 値が 1.4 から 2.5 nm へ増大）（図 4c）。すなわち、ロッド状ポリシロキサンの周りに *n*-オ

クタン酸イオンが存在するハイブリッド材料が得られた。このように、本ロッド状ポリシロキサンはイオン交換反応により容易に有機分子を取り込むことができ、規則性をもった高次構造をもつハイブリッド材料を形成する。現在、様々な機能性有機分子や有機ポリマー⁴⁾とのイオン交換反応による、ナノ高次構造をもった機能性ハイブリッド材料の合成も検討している。

本ロッド状ポリシロキサンのハイブリッド化は、有機分子との組み合わせだけに留まらず、粘土鉱物のような層状無機化合物とも可能である。一般的な粘土鉱物は、層表面の電荷がマイナスであるため、本ロッド状ポリシロキサン表面のアンモニウムカチオンと相互作用する。粘土鉱物の層電荷密度を制御することで、ロッド状ポリシロキサンの粘土層間への導入量をコントロールすることが可能となり、粘土層間にナノ空間をもたせながらポリマーを挿入することで、ナノポーラス材料（ピラー化粘土）を合成することができる（図8）⁵⁾。XRD測定より、粘土鉱物の底面間隔の増大が観察された（図9a）。これは、粘土層間にロッド状ポリシロキサンが挿入されたことを示している。また、窒素吸脱着測定を行ったところ、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える比表面積が得られた（図10）。このようにポリマーをピラー化剤とするピラー化粘土の合成はこれまで報告例がなく、現在新しいナノポーラス材料として提唱している。

5. おわりに

本稿では、水溶性酸化ケイ素材料の合成とそのハイブリッド化について紹介した。酸化ケイ素材料を合成する際に、その構造を制御し、一次元方向にのみシロキサンネットワーク結合を広げることで、水溶性を持たせることができた。現在、モノマーの種類を変えて新しい水溶性酸化ケイ素材料（ロッド状ポリシロキサン）の合成も検討している⁶⁾。今後、本材料を用いた多種多様な無機-有機ハイブリッド材料が創

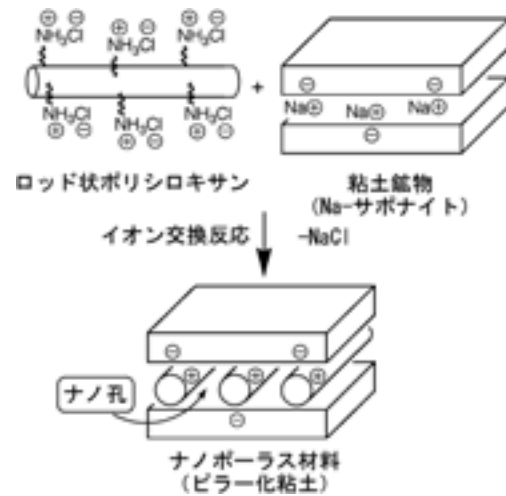


図8 ロッド状ポリシロキサンと粘土鉱物のイオン交換反応によるナノポーラス材料（ピラー化粘土）の合成。

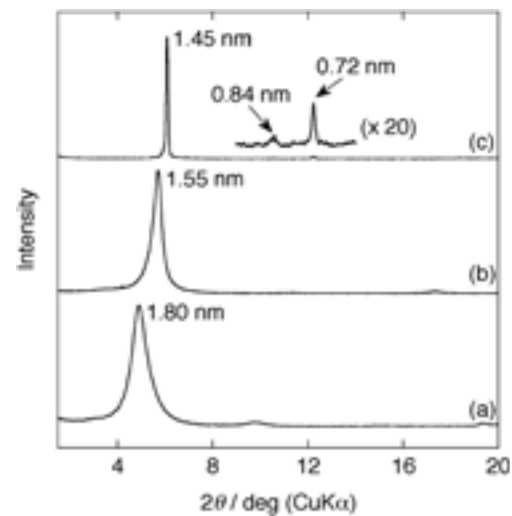


図9 (a)ピラー化粘土, (b)Na-サポナイト, (c)ロッド状ポリシロキサンのXRDパターン。

製されることを期待している。

参考文献

- 1) Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita and K. Kitamura, Chem. Mater. 16, 3417 (2004).

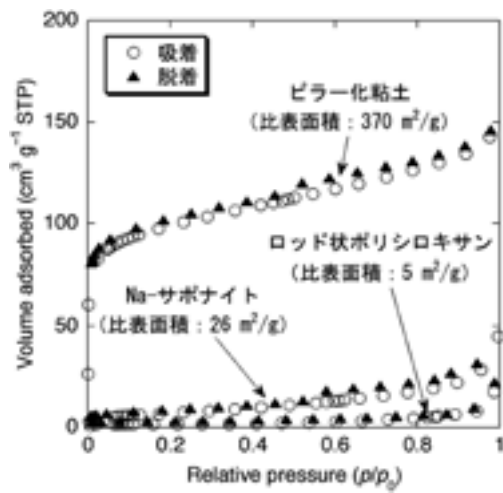


図10 ピラー化粘土, Na-サポナイト, ロッド状ポリシロキサン窒素吸脱着等温線。

- 2) Polymer-Clay Nanocomposites, ed. by T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, John Wiley & Sons, Chichester (2000).
- 3) M. Ogawa and K. Kuroda, Chem. Rev. 95, 399 (1995).
- 4) Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto and K. Kitamura, J. Mater. Chem. in press.
- 5) Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto and K. Kitamura, Chem. Lett. 33, 1486 (2004).
- 6) Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto and K. Kitamura, Polymer in press.