SPECIAL ISSUE

有機—無機ハイブリッド材料

東京理科大学 創域理工学部 先端化学科 教授 郡司（ぐんじ） 天博（たかひろ）

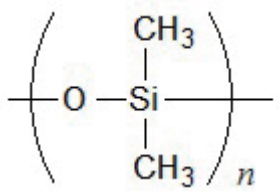
1 はじめに

高分子材料というとポリエチレンやポリスチレンのような有機高分子が思い浮かべられる．ガラスやセラミックスに代表される無機高分子は，有機高分子に比べるとなじみが薄いものの日常生活には不可欠な材料である．これらの有機高分子と無機高分子を分子レベルで複合化させることにより，それぞれの性質を併せもつ新しい機能性材料が開発されており，有機—無機ハイブリッドといわれる．本稿では，ポリシロキサンやポリシルセスキオキサンなどのケイ素系高分子を利用した有機—無機ハイブリッド材料を紹介する．

2 有機—無機ハイブリッドとは

有機—無機ハイブリッドは有機材料と無機材料が複合化した材料である．文字通り化学を二分する有機と無機の材料が複合化するので，比較的古くから興味をひく研究対象になっており，1978年には「有機—無機ハイブリッド」の記載が見られる．[1)]

有機—無機ハイブリッドは時代とともに概念が変化しており，初期の頃は有機成分と無機成分が化学結合している化合物を指していたようで，たとえば【図1】に示すシリコーンとして知られるポリ（ジメチルシロキサン）が有機—無機ハイブリッドとして紹介されている．[1)] その後，2007年に国際純正・応用化学連合（IUPAC）により hybrid material が Material composed of an intimate mixture of inorganic components, organic components, or both types of component. Note: The components usually interpenetrate on scales of less than 1 μm. と定義され，また，chemically bonded hybrid (material), clay hybrid, hybrid polymer, polymer-clay hybrid, polymer-clay composite が hybrid material の分類も定義されている．[2)]



【図1】 ポリ（ジメチルシロキサン）

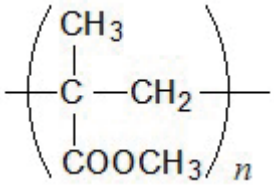
IUPACの定義によらず有機—無機ハイブリッド材料は有機成分と無機成分が複合化することを特徴としている．有機高分子と無機高分子は化学結合を形成している必要はなく，分子間水素結合，π電子の相互作用，ファンデルワールス力などの物理的相互作用により複合化することもある．

Sanchezは有機成分と無機成分の結合状態により有機—無機ハイブリッドを2つのグループに分類することを提案している[3)]．Class Iは有機成分と無機成分が弱く相互作用するハイブリッドであり，両成分がファンデルワールス力，水素結合，静電引力により複合化することを特徴とする．Class IIは有機成分と無機成分が強く相互作用するハイブリッドであり，両成分が共有結合やイオン結合などにより複合化することを特徴とし，あらかじめ有機成分と無機成分に結合がある原料から合成する方法や，有機成分と無機成分を混合してから結合を形成する方法が提案されている．

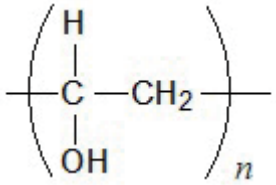
ポリシロキサン系有機—無機ハイブリッド材料は無機成分としてポリシロキサンを含有する材料である．有機高分子とポリシロキサンを混合する，または，それらを化学結合により混成して調製される．

3 有機成分と無機成分が弱く相互作用するハイブリッド

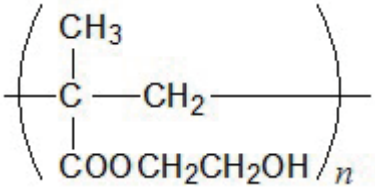
この型の有機—無機ハイブリッドは有機成分と無機成分の間に化学結合を生成しないことを特徴とし，有機高分子のマトリックスに無機高分子をフィラーとし



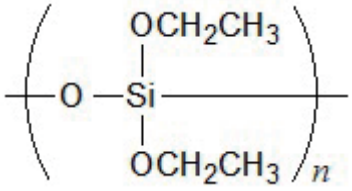
【図 2】 ポリ（メタクリル酸メチル）



【図 4】 ポリ（ビニルアルコール）



【図 3】 ポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）



【図 5】 ポリ（エトキシシロキサン）

て混合することが多い．

たとえば，ハードコンタクトレンズとして使われる材料は，ポリ（メタクリル酸メチル）と【図 2】に示すポリ（ジメチルシロキサン）を混合することで作成される．レンズに必要な屈折率はポリ（メタクリル酸メチル）が，酸素透過性はポリ（ジメチルシロキサン）が担保する．また，ソフトコンタクトレンズとして使われるのは，【図 3】に示すポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）とポリ（ジメチルシロキサン）の有機―無機ハイブリッド材料である．

ポテトチップスの包装には特殊な構造の遮光・遮水性フィルムが用いられている．最低でも 5 層から成り，熱可塑性有機高分子の層に，【図 4】に示すポリ（ビニルアルコール）とポリシロキサンの複合体，アルミニウム，ポリ（ビニルアルコール）とポリシロキサンの複合体，熱可塑性有機高分子をコーティングしている．根可塑性有機高分子は袋を密着するために，ポリ（ビニルアルコール）とポリシロキサンの複合体は酸素と水分を遮断するために，アルミニウムは遮光性のために用いられる．この構造により，食品の長期保存を可能にしている．なお，これらの層間には化学結合を形成する必要はなく，分子間相互作用により接着されている．

飛行機の機体に利用されるようになった炭素繊維の複合体も有機―無機ハイブリッドである．炭素繊維は炭素原子を主成分とする材料なので，炭素を用いているにもかかわらず無機化合物に分類される．炭素繊維で形成した骨格に有機高分子を混合することにより，有機―無機ハイブリッドを形成している．

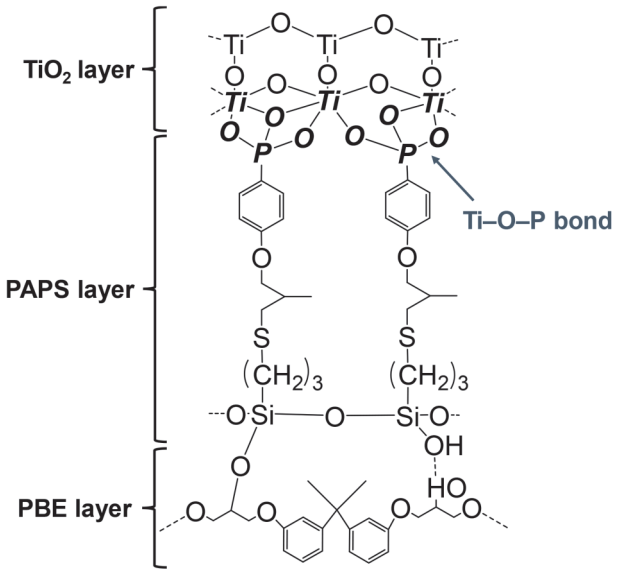
宇宙開発に利用されるロケットにも有機―無機ハイブリッドが利用されている．耐熱性が高い炭化ケイ素繊維にポリ（カルボシラン）を含浸して焼成することにより複合体を調製している．なお，ポリ（カルボシラン）は無機高分子であり窒素雰囲気で焼成すると炭化ケイ素を生成するので，その複合体は厳密にいえば有機―無機ハイブリッドではないが，最新のトレンドとして紹介する．

筆者らは最近，【図 5】に示す熱可塑性のポリ（エトキシシロキサン）を合成した．ポリシロキサンは高粘性液体となることが多く，固体とすることが難しい．しかし，合成過程を厳密に制御することにより熱可塑性のポリ（エトキシシロキサン）を合成することに成功した．たとえば，このポリ（エトキシシロキサン）とポリ（メタクリル酸メチル）を混合して加熱溶融することにより，無溶媒で容易に有機―無機ハイブリッドを調製することができるようになった．

❹ 有機成分と無機成分が強く相互作用するハイブリッド

この型の有機―無機ハイブリッドは有機成分と無機成分の間に化学結合を生成することを特徴とする．

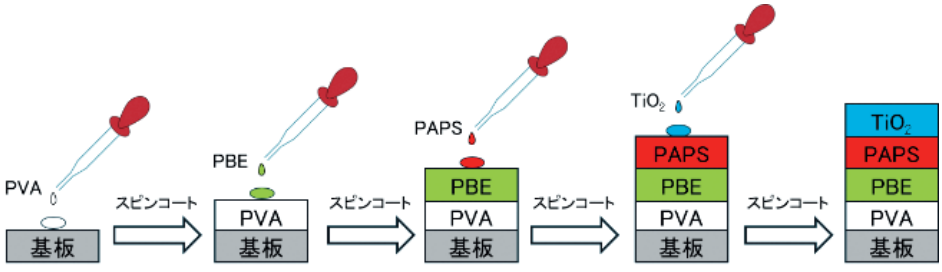
ここでは，最近の研究例として，光触媒材料として利用できる柔軟性を有する光応答性親水セルフクリーニングフィルムを紹介する．[4)]



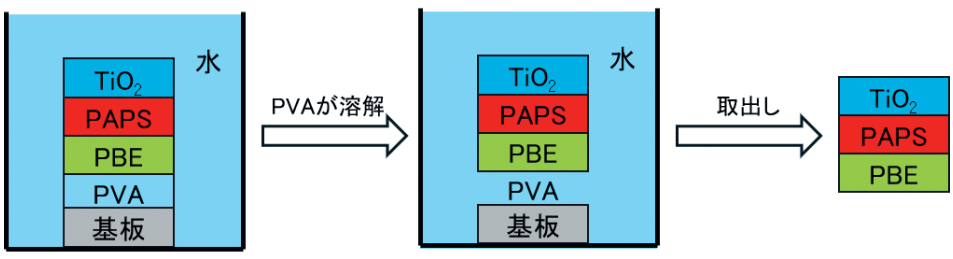
【図 6】 セルフクリーニングフィルムの分子構造.

酸化チタンを用いた光応答性親水セルフクリーニングフィルムは多岐に渡り応用されている．それに伴い，より多様な基板への利用を目指して，原料やコーティング方法が長年研究されてきた．中でも，シリカに酸化チタン粒子を分散させた前駆体を焼成する方法が広く用いられている．この方法では層間の密着性が不十分で柔軟性も低く，Class I に属する有機—無機ハイブリッド材料になる．そこで，Class II に属する有機—無機ハイブリッド材料を設計した．【図 6】に示すようにチタニア層，バインダー層，有機高分子層の三成分の層間に化学結合を形成し，柔軟性と耐久性を有するセルフクリーニングフィルムを調製した．

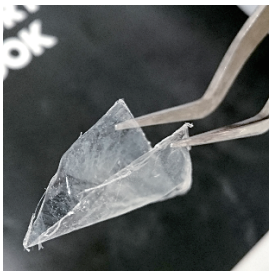
ホスホン酸修飾ポリシルセスキオキサン（PAPS）は 4–ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチルから 4 段階で合成した．チタニア（TiO_2）ゾルは既報を参考に調製した．【図 7】に示すように，ポリビニルアルコール（PVA），ポリ（ビスフェノール A-*co*-エピクロロヒドリン（PBE），PAPS，チタニアゾルをスピンコーティング法により，基板（ガラスまたはシリコンウェハ）上にコーティングし，焼成することで，TiO_2/PAPS/PBE/PVS フィルムを調製した．調製したフィルムの性能評価として，波長 254 nm，365 nm の紫外線照射による水接触角変化の観察を行った．また，【図 8】に示すようにコーティングフィルムを水中に静置すると PVA が溶解してコーティングフィルムと基板が分離した．そのフィルムをすくい上げて乾燥することにより，【図 9】に示すような高い透明性と柔軟性を有する剥離フィルムを得た．なお，耐候性試験はシリコンウェハ上に PVA 層を除いて作成した TiO_2/PAPS/PBE フィルムについて行い，キセノンウェザーメーターにより紫外線・降雨を繰り返すシミュレーションにより評価した．また，同様の手法により PAPS も除いた TiO_2/PAPS フィルムを作成し



【図 7】 セルフクリーニングフィルムの調製方法



【図 8】 セルフクリーニングフィルムの剥離.



【図 9】 剥離したセルフクリーニングフィルム.

て，耐候性を評価した.

PAPS の^{1}H，^{31}P 核磁気共鳴スペクトルからチタニア層と Ti-O-P 結合を形成するホスホン酸の導入率は 50% であると算出された．チタニアゾルを 70℃ で焼成して得た粉末は，X 線回折により，一般的に光触媒機能が高いといわれているアナターゼ型結晶構造をとることがわかった.

紫外線照射前のコーティングフィルムに 254 nm の紫外線照射後の接触角を測定したところ 36.4° であった．紫外線を 4 時間照射すると 5° に低下し，照射をやめて暗所に置くと 4 時間で元の接触角に戻った．この過程を 5 回繰り返しても性能の低下は見られなかった．なお，光照射を繰り返すことで，接触角低下までの時間が短縮され 1 時間で 10° 以下になった．これは初回の照射によってフィルム表面の有機汚れやチタニア層に含まれる有機成分が分解され，超親水化に必要な酸素欠陥がより早く生成されるためと考えられる．光触媒酸化還元作用の試験としてメチレンブルー水溶液中にフィルムを浸漬し紫外線を照射したところ，メチレンブルーが還元分解され水溶液の青色が退色したことで，剥離フィルムの光触媒酸化還元作用を確認した.

TiO_2/PAPS/PBE フィルムと TiO_2/PBE フィルムを用いて耐候性試験を行い，254 nm の光を照射したときの水との接触角の経時変化を測定した．TiO_2/PAPS/PBE のフィルムは耐候性試験により水との接触角が著しく増加したが，254 nm の光の照射時間を増加すると水との接触角が低下し，耐候性試験前と同程度になった．一方，PAPS 層を含まない TiO_2/PBE フィルムも同様の傾向を示したが，水との接触角は 30° 程度と耐候性試験前よりも高い値を示した．また，TiO_2/PAPS/PBE フィルムはメチレンブルーを効率良く分解して耐候性試験前と同程度の性能を示したのに対し，TiO_2/PBE フィルムは分解の能力が低下している様子がみられた．このように二つのフィルムで性能に差が生じたのは PAPS の有無に由来すると考えられ，耐候性試験後のフィルムについて表面を観察したところ TiO_2/PBE フィルムには大きな荒れがみられ，また，部分的にフィルムの剥落が見られたことからも推定される．一方，PAPS 層と TiO_2 層の間に Ti-O-P 結合が形成されるため，耐候性試験後も TiO_2 が表面に保持されていると考えられる．そのため，PAPS が TiO_2 を固定化すること，また，下層を保護することが明らかになった.

さらに，粘着層を有するポリ（テレフタル酸エチレングリコール）（PET）フィルムを基板として光触媒フィルムを作成した．このフィルムは曲面への張り付けることができ，また，剥離や再付着できることを特徴とする．まず，粘着層を有する PET フィルムの表面をオゾンにより処理し，次に PAPS をコーティングして焼成し，さらに TiO_2 ゾルをコーティングして焼成した．このフィルムに 254 nm の紫外線を照射すると水の接触角が低下した．また，メチレンブルーの水溶液にフィルムを浸漬して 254 nm の紫外線を照射するとメチレンブルーの分解が見られた．これらのことから，光触媒を担持した柔軟なフィルムを作成できたことがわかる.

これらの光触媒フィルムは，有機化合物の基板に PAPS という高分子を介して TiO_2 という無機化合物を結合しており，有機成分と無機成分が化学結合を生成して結合しており，Class II の有機―無機ハイブリッドが生成したといえる.

参考文献

1) J. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, and R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.*, 79, 1801 (2007).
2) 椎原庸，高分子，27，393 (1978).
3) F. Mammeri, E. L. Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 15, 3787 (2005).
4) W. Nakamoto, R. Hayami, S. Aizawa, Y. Miyase, S. Fujii, K. Yamamoto, and T. Gunji, *Thin Solid Films*, 714, 138395 (2020).