

# 無機高分子：高分子材料からセラミックス材料までを俯瞰できる概念

早稲田大学 理工学術院

菅原 義之

## Inorganic polymers: a concept providing an overview covering from polymer materials to ceramic materials

Yoshiyuki Sugahara

Faculty of Science and Engineering, Waseda University

### 1. はじめに

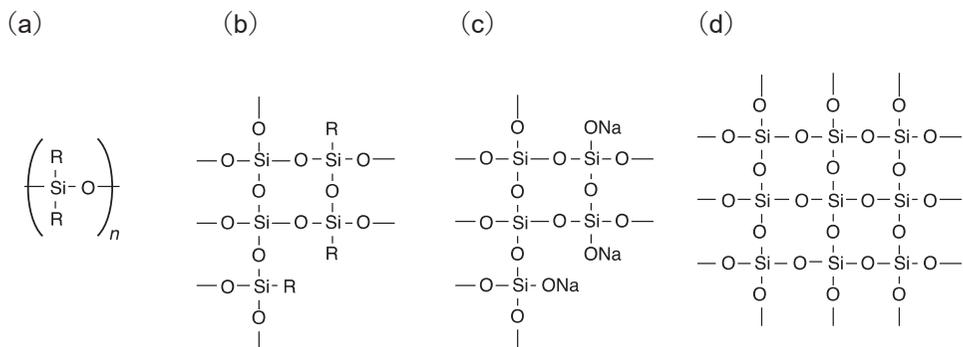
本稿は、本特集「無機高分子と応用展開」のトップバッターである。そこで、Si-O 結合を骨格にもつ材料を取り上げて、高分子材料からセラミックス材料までを俯瞰できる概念としての無機高分子について概説したい。

### 2. 無機高分子とは何か？

標準化学用語辞典[1]での無機高分子の定義は以下の通りである。「確立した定義はないが、ふつうは、無機化合物からなる高分子を指す。主鎖構造が同一元素のもの（C, Si, Ge, N, P, S, As, Zn, Sb など）と、異なるものがあり、前者にはダイヤモンド、黒鉛、後者にはボラゾール、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、それらの

水和物、ゲルなどがある。」前者に分類されているダイヤモンドや黒鉛は巨大分子と称されることもあるが、現在の無機化学では共有結合性固体として取り扱われている。これに対して、後者の多くは一般に無機化合物に分類されている。一方、無機高分子に対応する Inorganic Polymers に関する海外の書籍を見てみると、Si-O 結合を主鎖とするポリシロキサン、Si-Si 結合を主鎖とするポリシラン、P-N 結合を主鎖とするポリフォスファゼン等が取り上げられており、高分子の一領域として扱われている。[2-3] また、Geopolymer という用語もセラミックス科学を中心に使用されており、アルミノケイ酸塩系の材料を対象にしている。[4]「無機高分子」は高校化学の教科書にも取り上げられている用語であるが、無機物質を高分子として捉える考え方とヘテロ原子を主鎖骨格に有する高分子を無機高分子とする考え方が現在は共存しており、Si-O 結合を骨格にもつ材料としては下記のような幅広い物質が対象となる。(図 1)

〒169-8555  
東京都新宿区大久保 3-4-1  
TEL 03-5286-3204  
FAX 03-5286-3204  
E-mail: ys6546@waseda.jp



ケイ素系高分子

シリカ

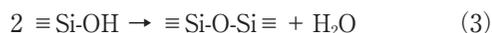
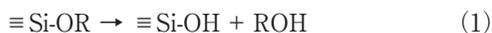
R：有機基

図1 高分子材料からセラミックス材料までをつなぐ無機高分子の概念

### 3. Si-O 結合を骨格にもつ無機高分子の 高分子化学的合成アプローチ

#### 3.1. ケイ素を含む単量体とそれらの反応 [5,6]

高分子化学的合成アプローチでは、ケイ素アルコキシド ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ : R は一般にアルキル基)、オルガノアルコキシシラン ( $\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ : R は一般にアルキル基, R' は有機基)、四塩化ケイ素 (テトラクロロシラン,  $\text{SiCl}_4$ )、オルガノクロロシラン ( $\text{R}_x\text{SiO}_{4-x}$ : R は有機基) が代表的な単量体であり、分子構造中の Si-OR 基や Si-Cl 基が加水分解を受けるとシラノール (Si-OH) 基が生成し (式 (1), (2)), 主に生成したシラノール基間で脱水縮合反応が起こる (式 (3))。



式 (3) の反応は縮合重合反応 (縮重合反応・重縮合反応) であり、シロキサン (Si-O-Si) 結合形成を繰り返すことにより高分子化が進行する。従って、直鎖状ポリシロキサン合成では、 $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  から式 (2) と式 (3) を経由して重合反応が進行し、理想的には図 1 (a) の構造をもつ高分子が得られる。一方、シリカは  $\text{Si}(\text{OR})_4$  や  $\text{SiCl}_4$  から得られる三次元に架橋した無機高分子と考えられる。 $\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$  から得られる材

料の中で、 $\text{R}'_3\text{Si}(\text{OR})_3$  や  $\text{RSiCl}_3$  から得られる生成物  $\text{RSiO}_{1.5}$  ( $\text{R}'_3\text{Si}(\text{OR})_3$  環境中の 3 つの酸素は 2 つのケイ素と結合しているためそれぞれ 0.5 個とカウントする) は、特にシルセスキオキサンと呼ばれている。[7] 関連する単量体として、2 つあるいはそれ以上のトリアルコキシシリル ( $-\text{Si}(\text{OR})_3$ ) 基を有する分子 ( $\text{R}'_n[\text{Si}(\text{OR})_3]_n$ ) があり、得られる生成物は架橋型シルセスキオキサンと呼ばれている。[8]

#### 3.2. ゴル-ゲル法によるシリカ作製とその応用 [5, 6]

金属アルコキシドを用いたセラミックスやハイブリッド材料の手法としてゾル-ゲル法があり、 $\text{Si}(\text{OR})_4$  を用いたゾル-ゲル法によりシリカガラスが作製可能である。このプロセスは、一般に式 (1) と式 (3) を経由して進行する。 $\text{Si}(\text{OR})_4$  の加水分解では、一般に酸あるいは塩基を触媒として加える。 $\text{Si}(\text{OR})_4$  中のケイ素の電子密度はアルコキシ (OR) 基が水酸基に置き換わる毎に低下する。これは、酸触媒の反応においては、加水分解されたケイ素アルコキシド ( $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_{4-x}$ ) がより加水分解を受け難くなることを意味する。従って、加水分解条件を制御することにより、アルコキシ基が結合したまま高分子化させることで、分岐が少なく有機溶

媒に溶解する構造を生成させることができる。そこで、この高分子溶液を用いれば、曳糸性を利用したファイバー作製が可能となる。一方、塩基触媒存在下では、 $\text{Si}(\text{OR})_4$  が加水分解を受けた場合、加水分解に対する反応性は増加するため、塩基触媒を用いた合成は、シリカ粒子の作製に適している。

ゾル-ゲル法のシリカ作製法としての特徴は、高温を必要とせずに固体作製が可能である点にある。従って、色素や酵素など様々な有機分子を共存させることで、これらを閉じ込めながらマトリクスを形成させ、ハイブリッド材料を作製することが可能である。一方、高濃度界面活性剤の共存下でゾル-ゲル反応を進行させると、棒状ミセル等の周りでネットワーク形成が起こるため、界面活性剤を除去すると、界面活性剤が存在していたところが細孔となり、メソポーラスシリカを作製できる。

### 3.3. 構造制御されたオリゴマーの形成

シロキサン形成反応は、条件を適切に選択することで制御することが可能であり、共存物質の選択や合成戦略の最適化により、構造制御されたオリゴマーの合成が可能となる。代表的事例として、かご型八量体オリゴマー ( $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ ) の合成があげられる。テトラメチルアンモニウムイオン等の適切な有機イオンの共存下でケイ素アルコキシドの加水分解・重縮合反応を進行させると、かご型八量体オリゴマー ( $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ ) を選択的に合成できる。[9] 同様の構造を有するシルセスキオキサンは、 $\text{RSi}(\text{OR})_3$  から作製が可能である。[7] また、ラダー (はしご) 型のポリシロキサンオリゴマーの合成も報告されている。[10]

## 4. 無機高分子としてのケイ酸塩ガラス、ハイブリッド材料、ポリシロキサン

本誌の読者をご承知のことであるが、ポリオルガノシロキサンとの比較のためにケイ酸塩ガラスの成分について述べる。ケイ酸塩ガラス成

分の中で  $\text{SiO}_2$  は  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  環境を形成することから網目形成酸化物と呼ばれている。これに対して、 $\text{Si-O-Si}$  結合の生成を阻害し、 $\text{Si-ONa}$  のような末端を形成させるのが網目修飾酸化物である。従って、例えば  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系ガラス中の環境は  $\text{Si}(\text{ONa})_x(\text{OSi})_{4-x}$  と表すことができる。(図 1 (c))

一方、主に式(1)と式(3)を経由したゾル-ゲル法により、 $\text{Si}(\text{OR})_4$  と  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  からハイブリッド材料が得られる。得られる環境は理想的には  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  と  $\text{RSi}(\text{OSi})_3$  であり、 $\text{R}_x\text{Si}(\text{OSi})_{4-x}$  と表すことができる。従って、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系ガラスと比べると、ネットワーク末端が R 基であるか ONa 基であるかが異なるだけで、両者の構造は同様に理解することができる。

上記のハイブリッド材料中では、有機基は構造中に分散していると想定できる。しかしながら有機基が選択的に表面に存在したほうが適切な応用も多数考えられる。その場合は、シリル化によりシリカナノ粒子表面に有機基を固定化する手法が用いられる。例えば  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  を用いたシリル化の場合、シリカナノ粒子を  $\text{Si}(\text{OR})_4$  が重合して得られた無機高分子として捉えれば (図 1 (d)),  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  の加水分解 (式(1)) で得られる  $\text{R}'\text{Si}(\text{OH})_3$  とシリカ表面のシラノール基間の縮合 (式(3)) による高分子の末端修飾反応とみることができ。従って、環境はやはり  $\text{R}_x\text{Si}(\text{OSi})_{4-x}$  と表すことができる。

次にポリシロキサンの構造を考えてみる。実際の合成では、 $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  以外の単量体も用いられる。原料に  $\text{R}_3\text{SiCl}$  を添加すると、生成する  $\text{R}_3\text{SiOH}$  が高分子鎖末端のシラノール基と反応して (式(3)), 高分子鎖の生長が停止する。一方、架橋構造を導入するため、 $\text{RSiCl}_3$  や  $\text{SiCl}_4$  (重合後は  $\text{RSi}(\text{OSi})_3$  環境や  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  環境となる) を添加する事も多い。従って、ポリシロキサンの環境は図 1 (a) 中の  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OSi})_2$  が主ではあるが、 $\text{R}_x\text{Si}(\text{OSi})_{4-x}$  と表すことがより適切である。上記のハイブリッド材料との違いは、平均構造単位である四面体  $\text{R}_x\text{Si}(\text{OSi})_{4-x}$  においてポ

リシロキサンでは  $x$  が 2 に近いので、 $x$  が 0 と 1 の間となるハイブリッド材料と性質が大きく異なるためであり、無機高分子として捉えることで、ポリシロキサンとハイブリッド材料の構造を同じ切り口で議論することが可能となる。

## 5. さいごに

以上、Si-O 骨格を有する材料の合成反応と構造に着目することで、高分子材料、無機材料、ハイブリッド材料が、無機高分子として統一的に理解できることを述べた。本稿が、無機高分子の概念の有用さを少しでも知っていただく機会となれば幸いである。

### 参考文献

- [1] 日本化学会編, 標準化学用語辞典 第2版, 丸善 (2005).
- [2] R. D. Archer, "Inorganic and Organometallic Polymers", Wiley-VCH New York (2004).

- [3] J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West, "Inorganic Polymers, Second Edition", Oxford University Press, Oxford (2005).
- [4] S.E. Gad, in "Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)", P. Wexler (Editor-in-Chief), Elsevier (2014).
- [5] A. C. Pierre, "Introduction to Sol-Gel Processing, Second Edition", Springer (2020).
- [6] C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press (1990).
- [7] R. H. Baney *et al.*, Chem. Rev. 95(1995)1409.
- [8] 菅原義之, "第4章 架橋型前駆体を用いたゾル-ゲル反応による有機-無機ハイブリッド材料の作製", ゼル-ゲルテクノロジーの最新動向【基礎編: 反応, 構造制御, 構造形成】, 幸塚広光監修, シーエムシー出版, pp.37-45 (2017).
- [9] D. J. Belton *et al.*, FEBS J. 279(2012)1710.
- [10] M. Unno *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 124(2002) 1574.
- [11] 本誌特集, 海野雅史, 刘雨佳「シランカップリング剤の歴史」