

PDMS の単独重合可能な条件下で作
製した TEOS/PDMS ハイブリッドの
耐熱性



平成 21 年度
三重大学大学院工学研究科 博士前期課程
先進物質・先進材料領域
分子素材工学専攻

坂本 祐一

目次

第 1 章 序論	1
1.1 TEOS/PDMS 系ハイブリッド	1
1.2 ゼル - ゲル法による無機・有機ハイブリッドの作製	2
1.3 本研究の目的	4
参考文献	5
第 2 章 PDMS 単独重合触媒の探索	8
2.1 緒言	8
2.2 実験	8
2.2.1 ゼル - ゲル法による PDMS ゲルの作製	8
2.2.1.1 原料	8
2.2.1.2 触媒の影響	9
2.2.1.3 超音波照射の影響	9
2.2.1.4 加水分解に用いた水の量の影響	10
2.2.1.5 溶媒の影響	10
2.2.2 ゲル化時間とゲルの特性の評価	11
2.2.3 反応スキーム	11
2.3 結果	12
2.3.1 触媒の影響	12
2.3.2 超音波照射の影響	12
2.3.3 加水分解に用いた水の量の影響	13
2.3.4 溶媒の影響	13
2.3.5 FT-IR スペクトル	14

2.4	考察	15
2.4.1	触媒の影響	15
2.4.2	超音波照射の影響	16
2.4.3	加水分解に用いた水の量の影響	16
2.4.4	溶媒の影響	16
2.4.5	FT-IR スペクトル	17
2.5	結言	18
	参考文献	19

第3章	TEOS/PDMS ハイブリッドの作製と評価	32
3.1	緒言	32
3.2	実験	32
3.2.1	TEOS/PDMS ハイブリッドゲルの作製	32
3.2.1.1	TP0.5系ハイブリッドゲルの作製	32
3.2.1.2	TP1系ハイブリッドゲルの作製	34
3.2.2	ゲル化の反応スキーム	35
3.2.3	ハイブリッドゲルの耐熱性の評価	36
3.2.4	ハイブリッドゲルのラマン分光測定	36
3.3	結果	37
3.3.1	TP0.5系ハイブリッド	37
3.3.1.1	ハイブリッドゲルの性状	37
3.3.1.2	ハイブリッドゲルの耐熱性の評価	37
3.3.1.3	酸触媒の金属に対する腐食性の評価	38
3.3.2	TP1系ハイブリッド	39
3.3.2.1	ハイブリッドゲルの性状	39
3.3.2.2	ハイブリッドゲルの耐熱性の評価	39
3.3.2.3	ハイブリッドゲルのラマンスペクトルの変化	40

3.4	考察	41
3.4.1	TP0.5系ハイブリッド	41
3.4.1.1	ハイブリッドゲルの性状	41
3.4.1.2	ハイブリッドゲルの耐熱性の評価	42
3.4.1.3	酸触媒の金属に対する腐食性の評価	42
3.4.2	TP1系ハイブリッド	43
3.4.2.1	ハイブリッドゲルの性状	43
3.4.2.2	ハイブリッドゲルの耐熱性の評価	43
3.4.2.3	ハイブリッドゲルのラマンスペクトルの変化	46
3.5	結言	47
	参考文献	49

第4章	総括	70
	謝辞	73

第 1 章 序論

1.1 TEOS/PDMS 系ハイブリッド

近年、機械の部材、電子写真の定着部材や非線形光学材料、化学センサー、保護コーティング等の材料として優れた機械的特性と高い熱的安定性を併せ持った新しい材料の開発が期待されている[1,2]。

新素材の開発は、主に新しい材料の探求による。しかし、様々な材料が検討されている今日、新しい材料は、希少元素を含んでいたり、複雑な化合物であったり、コストやリサイクルの問題から実用化が難しいことが多い。そのため、既存の材料の複合化により、設計仕様に耐える部材を構築しようという試みが盛んになってきた。材料の複合化により開発された素材は、しばしば“ハイブリッド”や“ハイブリッド材料”と呼ばれる[3]。

近年、プラスチック系複合材料において、無機成分をナノスケールで有機高分子マトリックス中に分散させた無機・有機ハイブリッド材料の研究が盛んになっており、無機成分の優れた特徴を効率よく引き出し、相乗効果的な特性を発現させるべく検討が行われている。このような無機・有機ハイブリッド材料の 1 つとして TEOS/PDMS 系ハイブリッドが広く研究されている。ポリジメチルシロキサン（以下 PDMS と表記）は優れた化学的、機械的安定性といった特性を備えており、柔軟性や加工性に富むが光や熱によって分解、重合等を起こしやすい。これに対しテトラエチルオルソシリケート（TEOS）前駆体から誘導されるシリカは 1000 °C 以上の高い熱的安定性を有するが、柔軟性には欠け、衝撃にも弱い。TEOS/PDMS ハイブリッドはこれらの特徴を併せ持つこと（シナジー効果）によって、双方の弱点を補い長所を発現させた有効な材料を得ることが可能となる[1]。

1.2 ゼル - ゲル法による無機・有機ハイブリッドの作製

ゼル - ゲル法は、Si、Ti、Zrなどの金属アルコキシドの加水分解、重縮合反応によって生成されるメタロキサンオリゴマーを経由してセラミックス、ガラスを合成する手法であり、低温合成が可能、高純度化が容易、組成の均一性が高い等の特徴があり、コーティング膜、ファイバー、微粒子等の種々の形態を得る応用例が研究されている[4]。

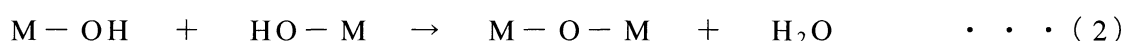
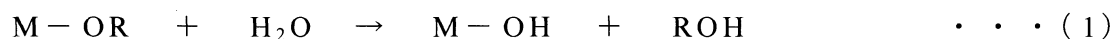
近年、このゼル - ゲル法による加水分解、重縮合反応を利用し、有機物と無機物のシナジー効果を発現させたハイブリッド材料が研究されてきた。ゼル - ゲル法による無機・有機ハイブリッド合成については、無機物と有機物の結合状態によって、共有結合型と水素結合型に大別され、種々の研究が続けられている[5-7]。

共有結合型の無機・有機ハイブリッドのこれまでの研究では有機成分として PDMS を用いた研究報告がある。このハイブリッドは、しなやかさと比較的高い熱的安定性を有するという特徴を持つ。TEOS と末端シラノール基を有する PDMS から合成される無機・有機ハイブリッドについては、ゴムのような興味深い特性も明らかにされている[6,8-11]。これらの材料において無機成分は分子レベルで有機シロキサン骨格に化学的に取り込まれる。この種のハイブリッド材料は無機成分と有機成分の長所を併せ持たせることができる。Mackenzie らの研究では、酸・塩基、TEOS の分量、PDMS の分子量といった合成条件によって、無機・有機ハイブリッドの機械的強度が変化することが明らかになっている[12]。TEOS と PDMS からなる無機・有機ハイブリッド材料は、無機成分の架橋、もしくは分子レベルでの分散の効果によって、純粋なゴム、エラストマーより熱的に安定な材料となる。また FeCl_3 を添加することによる熱的安定性の改良についての報告もある[13]。

無機成分については TEOS を用いるものが殆どであったが、TEOS 以外の無機成分を用いた合成も活発に行われるようになった。片山らによる Ti、Al、Ta、Zr といった無機成分の導入は、ハイブリッドの柔軟性や耐熱性、機械的強度といった特性を制御することを可能

としている[14-16]。また、片山らは、無機フィラーを分散させることにより、ゴム弾性を有するフレキシブルシートを作製しており、実用化に近い材料として報告している[17]。これらの研究開発されてきた PDMS と金属アルコキシドによる無機・有機ハイブリッド材料は、高い離型性と耐熱性を有した弾性材料として期待されている。

ゾル-ゲル法では、金属有機化合物、主として金属アルコキシド $M(OR)_n$ (M : 金属、 R : 有機基) が出発原料として用いられる。金属アルコキシドは容易に加水分解(式(1))を受け、さらに脱水縮合反応(式(2))によって $M-O-M$ 結合の無機骨格を低温で形成する。



実際には、金属の種類によってこの反応性が異なり、Si系アルコキシド (TEOS 等) については、反応が遅く取り扱いが容易だが、それ以外の金属アルコキシドは活性が強く、有機前駆体と反応する前に無機の3次元骨格が形成され、酸化物や水酸化物粒子となって析出してしまう[18]。そのため、金属アルコキシドの反応を制御するため 3-オキソブタン酸エチル (EAcAc) 等のキレート剤によって金属アルコキシドを化学修飾し反応を制御する方法がとられている[19]。また、アルコキシドの取り扱いには、この化学修飾処理以前では、窒素雰囲気下での取り扱いが望まれている。この酢酸エステル類による化学修飾処理によって、水を添加しても無機成分の凝集による沈殿は発生しない。この後、水の添加による加水分解と共に重合・縮合反応が起こり、無機クラスターが成長する。その過程で PDMS と脱水・縮合するため、無機粒子の析出までにはいならず無機・有機ハイブリッドが生成される。

1.3 本研究の目的

一般的にハイブリッド素材の合成には塩酸が触媒として用いられるが、塩酸触媒による合成ではPDMSの反応性が低い。そのため、TEOS-PDMS間の反応やPDMS-PDMS間の反応がTEOS-TEOS間の反応に比べて極端に遅く、反応の大きな速度差からハイブリッド素材の構造が不均一になってしまう。その結果、素材の耐熱性は理想的な均一ハイブリッドと比較して、より低く、より脆いものになってしまうと考えられる。

PDMS単独での重合が速くなれば、TEOS-PDMSハイブリッド素材の合成においては、TEOS-PDMS間の反応も速くなり、TEOS-TEOS間の反応とTEOS-PDMS間の反応との相対的な速度差の小さい、より均一なハイブリッド素材を作製でき、耐衝撃性、柔軟性といった性質がより良いものになると考えられる。

本研究では、ゾル-ゲル法により、PDMSの重合に有効な触媒を探索し、その触媒を用いてTEOS/PDMSハイブリッドを合成することによって、優れた機械的特性と高い熱的安定性を併せ持つハイブリッド素材を作製することを目的とした。

参考文献

- [1] 信藤卓也、“ゾル - ゲル法を用いて調製した無機・有機ハイブリッドの表面特性の研究及び新規耐熱部材への応用”、博士論文（2004）
- [2] S. Duo, M. Li, M. Zhu, Y. Zhou, “Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting Kapton from atomic oxygen attack”, *Mater. Chem. Phys.*, **112**(2008)1093
- [3] 新素材・新材料のすべて編集委員会、“新素材・新材料のすべて第5版”、日刊工業新聞社（2006）
- [4] 作花済夫、“ゾル - ゲル法の応用”、アグネ承風社（1997）
- [5] H. Schmidt, “New Type of Non-Crystalline Solids between Inorganic and Organic Materials”, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**(1985)681
- [6] G.L. Wilkes, B. Orlor and H. Huang, “Ceramer: Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species into Inorganic Glasses utilizing a Sol-Gel Approach”, *Polym. Prep.*, **26**(1985)300
- [7] 足立馨、中條善樹、“有機 - 無機ポリマーハイブリッドの剛性と機能”、*未来材料*, Vol.3, No.3, 18-24 (2003)
- [8] Y. J. Chung, S.-J. Ting and J.D. Macackenzie, “Rubbery Ormosils”; 981-986 in *Better Ceramics Through Chemistry IV, Proceeding of the Materials Research Society Symposium 180* (San Francisco, CA, April 1990). Edited by B. J. J. Zelinski, C. J. Brinker, D. E. Clark, and D.R. Ulrich. Materials Research Society, Pittsburg, PA (1990)

- [9] T. Iwamoto, K. Morita, and J.D. Mackenzie, "Liquid state ^{29}Si NMR study on the sol-gel reaction mechanisms of ormosils", *J. Non-Cryst. Solids*, **159**(1993)65
- [10] H. Huang, B. Orlor and G.L. Wilkes, "Structure-Properties Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of Acid Content, Tetraethoxysilane Content, and Molecular Weight of Poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules*, **20**(1987)1322
- [11] J.D. Mackenzie, "Structures and properties of ormosils", *J.Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**(1994)81
- [12] J.D. Mackenzie, Q. Huang, and T. Iwamoto, "Mechanical properties of ormosils", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **7**(1996)151
- [13] J.D. Mackenzie, Q. Huang, F. Rubio-Alonso and S. J.Kramer, Effects of Temperature on Properties of Ormosils; 229-236 in *Better Ceramics Through Chemistry VII*, Proceeding of the Materials Research Society Symposium 435(San Francisco, CA, April 1996). Edited by B. K. Coltrain, C.Sanchez, D. W. Schaefer and G.L. Wilkes. Materials Research Society, Pittsburg, PA (1990)
- [14] N. Yamada, I. Yoshinaga, and S. Katayama, Synthesis of Inorganic-Organic Hybrids by Incorporation of Inorganic Components into Organic Polymer Using Metal Alkoxides, *J. Mater. Chem.*, **7**(1997)1491
- [15] N. Yamada, I. Yoshinaga, and S. Katayama, Effects of Inorganic Components on The Mechanical Properties for Inorganic/Organic Hybrids Prepared from Metal Alkoxides and Polydimethylsiloxane, *J. Mater. Res.*, **14**(1998)1720

- [16] N. Yamada, I. Yoshinaga, and S. Katayama, Formation behavior and optical properties of transparent PDMS-based inorganic/organic hybrids, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **17**(2000)123
- [17] S. Katayama, K. Kawakami, and N. Yamada, Flexible Sheets of Dimethylsiloxane-Based Inorganic/Organic Hybrids, *Ceramic Transactions*, **123**(2001)99
- [18] D. C. Bradly, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, (Academic Press, London, 1978)
- [19] D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schmidt and E. Arpac, On the Hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al-, Ti- and Zr-Alkoxide Complexes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **10**(1997)115

第 2 章 PDMS 単独重合触媒の探索

2.1 緒言

ハイブリッド素材の合成に一般的に用いられる塩酸触媒による合成では PDMS の反応性が低い。PDMS の重合が速くなれば、均一なハイブリッド素材を作製でき、耐衝撃性、柔軟性といった性質がより良いものになると考えた。そのため PDMS 単独での重合に有効な触媒を探索した。

2.2 実験

2.2.1 ゼルーゲル法による PDMS ゲルの作製

2.2.1.1 原料

原料として両末端シラノール、分子量 1000 のポリジメチルシロキサン (X-21、信越化学工業株式会社製、以下 PDMS)、イオン交換水、触媒として塩酸 (ナカライテスク株式会社製、試薬特級)、酢酸 (ナカライテスク株式会社製、試薬特級)、硝酸 (ナカライテスク株式会社製、試薬特級)、硫酸 (ナカライテスク株式会社製、試薬特級)、強酸性のイオン交換樹脂であるアンバーリスト 31WET (オルガノ株式会社製)、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 (ナカライテスク株式会社製、試薬特級) の中から一種類を使用した。また、一部の実験では溶媒として 2-プロパノールとエタノールを用いた。

2.2.1.2 触媒の影響

触媒の違いによるゲル化時間とゲルの特性について調べた。

ゲルの作製のフローチャートを図 1 に示す。まず原料である PDMS に一種類の触媒、水を加え、容器を密閉して 30 分間室温で撹拌を行った。その後、容器を開放して 80 °C で加熱・撹拌した。

触媒には塩酸、酢酸、硝酸、硫酸、強酸性のイオン交換樹脂であるアンバーリスト 31WET、*p*-トルエンスルホン酸一水和物を使用した。ゾルの溶液組成は PDMS/H₂O をすべてモル比で 0.2 とした、また触媒の量は PDMS に対してモル比で、塩酸、硝酸、硫酸では 0.01、酢酸では 0.1 とし、*p*-トルエンスルホン酸では 0.01 と 0.1 の二通りの量で重合を行った。また、アンバーリスト 31WET では PDMS 1 mol あたり 18 g とした。この実験での溶液組成、ゲル化時間、ゲルの pH を表 1 に示す。

2.2.1.3 超音波照射の影響

超音波照射によるゲル化時間とゲルの特性について調べるため、溶液を作製した直後の 30 分間の撹拌を超音波照射に置換えての重合を試みた。

ゲルの作製のフローチャートを図 2 に示す。まず原料である PDMS にアンバーリスト 31WET、水を加え、容器を密閉して 30 分間室温で撹拌、または超音波照射を行った。その後、容器を開放して 80 °C で加熱・撹拌した。超音波を照射している間、温度の上昇を防ぐため超音波洗浄器の中に反応容器とともに保冷剤を入れ、温度を 30 °C 程度に保った。

ゾルの溶液組成は PDMS/H₂O をモル比で 0.2 とし、触媒にはアンバーリスト 31WET を PDMS 1 mol あたり 18 g 使用した。この実験での溶液組成とゲル化時間を表 2 に示す。

2.2.1.4 加水分解に用いた水の量の影響

加水分解に用いた水の量によるゲル化時間とゲルの特性の変化について調べた。

ゲルの作製のフローチャートを図3に示す。まず原料であるPDMSにアンバーリスト 31WET、水を加え、容器を密閉して30分間室温で超音波照射を行った。その後、容器を開放して80℃で加熱・攪拌した。

ゾルの溶液組成は、アンバーリスト 31WETはPDMS 1 molあたり18 gで固定し、水の量をPDMSに対してモル比で0、5、10とした。この実験での溶液組成とゲル化時間を表3に示す。

2.2.1.5 溶媒の影響

溶媒によるゲル化時間とゲルの特性の変化について調べた。

溶媒を使用していない組成では、ゾル溶液は攪拌を止めるとPDMS相と水相に分離し、下層に水が溜まり、アンバーリスト 31WETも水相の中に集まってしまう。これを均一に混合することができれば、アンバーリスト 31WETとPDMSが直接接触することができ、触媒としての効果を高めることが出来ると考えた。

ゲルの作製のフローチャートを図4に示す。まず原料であるPDMSにアンバーリスト 31WET、水、さらに2-プロパノール、または2-プロパノールとエタノールの混合溶媒を加え、容器を密閉して30分間室温で超音波照射を行った。その後、溶媒がすぐに揮発してしまうのを防ぐため、容器を密閉したまま、80℃で加熱・攪拌し、加熱を開始してから24時間後に容器を開放した。

ゾルの溶液組成は、PDMS/H₂Oをモル比で0.2、アンバーリスト 31WETはPDMS 1 molあたり18 gに固定し、2-プロパノールをPDMSに対してモル比で0、2、5として行った。

また、PDMSと水のそれぞれと親和性の高い二種類の溶媒を混合することで、より少ない量の溶媒でPDMSと水を均一に混合できるのではないかと考え、PDMSと親和性の高い2-プロパノールと、水

と親和性の高いエタノールの混合溶媒を使用した重合を行った。PDMS:H₂O:(CH₃)₂CHOH:C₂H₅OH=1:5:1:1 とした組成についても重合を行った。この実験での溶液組成とゲル化時間を表 4 に示す。

2.2.2 ゲル化時間とゲルの特性の評価

ゲル化時間の観察は 80 °C での加熱・攪拌を開始した時点から始めた。ゲル化の判定は目視で行い、生成物が流動性を失い表面の粘着性がなくなった状態をゲル化とした。ゲル化時間の観察は最大で 14 日間行った。ゲルの特性についても目視と手触りで評価した。また触媒を比較した実験ではゲルが得られた場合にはゲルの pH を測定した。

PDMS の重合を確認するため、原料の PDMS とアンバーリスト 31WET を触媒に用い重合を行ったゲルの FT-IR 測定を行った。測定装置には日本分光工業社製 FT/IR-550 装置を用い、波数範囲 4000-400 cm⁻¹、分解能 4 cm⁻¹ で行った。

2.2.3 反応スキーム

PDMS の単独重合は、PDMS 鎖の末端シラノール基が、他の PDMS 鎖の末端シラノール基と脱水縮合することで起こる。この反応の式を図 5 に示す。

2.3 結果

2.3.1 触媒の影響

各種の触媒を用いて重合を行った結果、塩酸、酢酸、硝酸では、14日間では粘度がほとんど上昇せず、ゲル化しなかった。

一方、硫酸、アンバーリスト 31WET ではそれぞれ 2日、7日で弾力のあるゴムのようなゲルが得られた。

また、*p*-トルエンスルホン酸では加えた量によって異なった結果が得られた。PDMS に対してモル比 0.01 では、14日ではほぼゲル化し、硫酸やアンバーリスト 31WET で得られたゲルに比べ、すこし柔らかい水飴状のゲルが得られた。しかし、PDMS に対してモル比 0.1 では重合しないだけでなく、PDMS が揮発した。得られたゲルの pH は硫酸では 3、アンバーリスト 31WET と *p*-トルエンスルホン酸 0.01 では 6 だった。硫酸、アンバーリスト 31WET、*p*-トルエンスルホン酸（モル比 0.01）で得られたゲルの写真を図 6 に示す。

PDMS の重合に有効だった触媒の中で、アンバーリスト 31WET は、硫酸と比較して中性に近いゲルが得られ、製品化した際の使用上の安全性が優れていると考えた。よって、以降の、超音波照射、含水量、溶媒による影響を調べた実験では、すべてアンバーリスト 31WET を触媒として用いた。

2.3.2 超音波照射の影響

攪拌を超音波照射に置換えることで、ゲル化時間が短縮できた。攪拌でゲル化時間が 7日だったものが、超音波照射ではゲル化時間が 4日に短縮された。作製されたゲルは、超音波照射を行った物の方がより弾性の高いものが得られた。

超音波照射により重合速度が向上したので、以降の、含水量と溶媒による影響を調べた実験では、すべての組成で溶液を作製した直後に超音波照射を行った。

2.3.3 加水分解に用いた水の量の影響

水の量を PDMS に対してモル比で 0、5、10 として比較した結果、ゲル化時間は 0 では 2 日、5 では 4 日、10 では 8 日となり、水が少ないほどゲル化時間が短かった。また、作製されたゲルは水が少ないほど弾性の高いものが得られた。水を 0 として作製したゲルは、少し濁っており、黄色に着色していた。

2.3.4 溶媒の影響

PDMS に対してモル比で 5 倍の水を PDMS と均一に混合するためには、PDMS に対してモル比で 9 倍以上の 2-プロパノールが必要であった。

2-プロパノールを PDMS に対してモル比で 0、2、10 倍として重合を行った結果、2 倍では溶液を均一に混合できず、10 倍では溶液を均一に混合できた。しかし、ゲル化時間は 0 倍では 4 日、2 倍と 10 倍では 6 日となり、溶液を均一に混合できた場合にも重合は遅くなった。

2-プロパノールとエタノールを PDMS に対してそれぞれモル比で 1 倍加え、溶媒の総量を PDMS に対してモル比で 2 倍として重合を行った結果、ゲル化時間は 6 日となり、2-プロパノール 2 倍とほぼ同程度であった。二種類の溶媒を混合して使用した場合にも、溶媒を使用しない反応に比べて重合は遅くなった。

2.3.5 FT-IR スペクトル

原料の PDMS とアンバーリスト 31WET を触媒に用い重合を行ったゲルの FT-IR スペクトルを図 7 に示す。これらのスペクトルに見られるおもなピークの帰属を次に示す[1-3]。

800 cm^{-1} 付近 : Si に結合したメチル基の C-H の伸縮振動

1090 cm^{-1} 付近 : Si-O-Si 非対称伸縮振動

1260 cm^{-1} 付近 : Si に結合したメチル基の C-H の対称変角振動

2900 cm^{-1} 付近 : メチル基の C-H の対称伸縮振動

2960 cm^{-1} 付近 : メチル基の C-H の非対称伸縮振動

3100-3500 cm^{-1} 付近 : O-H 伸縮振動

原料の PDMS と重合後のゲルのスペクトルには、800 cm^{-1} 付近、1090 cm^{-1} 付近、1260 cm^{-1} 付近のピークにはほとんど差はなかった。しかし、2900 cm^{-1} 付近、2960 cm^{-1} 付近、3100-3500 cm^{-1} 付近のピークにおいて違いが見られた。

2.4 考察

2.4.1 触媒の影響

塩酸、酢酸、硝酸では PDMS は重合せず、硫酸、アンバーリスト 31WET、*p*-トルエンスルホン酸では重合した。これは、硫酸やアンバーリスト 31WET、*p*-トルエンスルホン酸のようにスルホ基を持つ物質から生成されるアニオンが優れた脱離基であり、PDMS 鎖の末端のシラノール基を、他の PDMS 鎖の末端に置換するためであると考えられる。また、硫酸は強い脱水作用を持つことが知られている [4]。PDMS の重合は脱水縮合であるため、硫酸を用いると、さらに脱水縮合が促進されると考えられる。例として、硫酸を触媒とした場合に起こると考えられる反応機構を図 8 に示す。

また、*p*-トルエンスルホン酸の量を PDMS に対してモル比で 0.1 とした際に PDMS が揮発したことから、酸触媒の量が多すぎると、ゾルの酸性度が高すぎるために、PDMS が分解されて低分子化すると考えられる。

硫酸や *p*-トルエンスルホン酸、アンバーリスト 31WET と同様にスルホ基を持つイオン交換樹脂であるアンバーリスト 15 は、カルボン酸とアルコールのエステル化において触媒として用いられており [5-7]、このことから脱水縮合に有効であることが伺われる。

また、硫酸や *p*-トルエンスルホン酸はゾルーゲル法によるホスフィンオキシド含有オルガノシリカハイブリッドの合成において、TEOS やメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (MAPTMS) などの、メトキシ基やエトキシ基を持つ化合物の加水分解に用いられている [8]。よって、TEOS/PDMS 系ハイブリッドの合成においても、硫酸や *p*-トルエンスルホン酸、ならびにこれらと同様にスルホ基を持つアンバーリスト 31WET も、TEOS の加水分解に対して有効であると考えられる。

2.4.2 超音波照射の影響

超音波照射を行うことで、アンバーリスト 31WET からのプロトンの放出が促進され、アニオンが多く生成するために PDMS の重合が促進される。また、攪拌に比べて、アンバーリスト 31WET の粒子や、そこから溶出するアンバーリスト 31WET の低分子成分が溶液中に広く分散しやすいため、さらに PDMS の重合が促進されると考えられる。

2.4.3 加水分解に用いた水の量の影響

TEOS/PDMS ハイブリッドの合成では、水は TEOS の加水分解のために不可欠である。しかし、PDMS の単独での重合では加水分解は起こらず、水は必要ではない。また、脱水縮合であるため重合に伴い水が生成するため、水の存在は重合を促進することではなく、むしろ阻害してしまうと考えられる。

2.4.4 溶媒の影響

触媒の成分の多くは水相に存在すると考えられるため、溶媒によって水と PDMS を均一に混合することで触媒の成分が溶液中に広く分散し、重合が速くなると考えた。しかし、実際には重合は遅くなった。これは、溶媒を加えたことで溶液全体の量が多くなり、PDMS 分子間の距離が離れたためであると考えられる。

2-プロパノールの量が PDMS に対してモル比と 2 倍と 10 倍では、溶媒量が違うにも関わらずゲル化時間はどちらも 6 日だった。2 倍では、溶液は均一に混合されておらず、また、2-プロパノールは PDMS 相に混合するので、PDMS 分子間の距離が広がり重合が阻害されると考えられる。10 倍では、PDMS 分子間の距離をさらに遠ざけ重合を阻害する一方、溶液が均一に混合されるので、触媒の成分が溶液中に広く分散し重合が促進される、この両方の作用によって、結果的に 2 倍での場合と同程度のゲル化時間になったと考えられる。

2-プロパノールとエタノールの混合溶媒を使用した場合にも PDMS と水を均一に混合するのに必要な溶媒量はほとんど変わらず PDMS に対して 2 倍の溶媒では PDMS と水を均一に混合できなかったために重合を阻害し、重合速度が低下した。

2.4.5 FT-IR スペクトル

PDMS の重合前後で、 800 cm^{-1} 付近、 1090 cm^{-1} 付近、 1260 cm^{-1} 付近の Si-O-Si、Si-CH₃ といった PDMS 骨格によるピークに対し、 $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 付近の O-H 基によるピーク強度が減少し、 2900 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 付近のメチル基によるピーク強度が増加した。

$1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に水分子の O-H による吸収が見られないことから、 $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 付近の O-H 基によるピークは PDMS の末端シラノール基によるものであると考えられる。重合後にこのピークの強度が減少していることから、PDMS が脱水縮合し、PDMS 骨格に対してシラノール基が相対的に減少していることがわかる。

また、脱水縮合の際、水分子として酸素原子が一つ失われ、PDMS 骨格が酸素原子一つ分短くなる。そのため、PDMS 骨格に対してメチル基が相対的に増加したことになり、 2900 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 付近のメチル基によるピーク強度が増加したと考えられる。

2.5 結言

本研究では、ゾル-ゲル法による PDMS の重合を行い、その重合速度を向上させるため、PDMS の重合触媒を探索し、重合条件の最適化を試み、以下のような結果を得た。

- ・塩酸、酢酸、硝酸では PDMS は重合しない。一方、硫酸、アンバーリスト 31WET、*p*-トルエンスルホン酸は PDMS の重合触媒として有効である。中でも硫酸が最も重合が速かった。
- ・硫酸、アンバーリスト 31WET では弾力のあるゴムのようなゲルが得られた。また、*p*-トルエンスルホン酸では、水飴状のゲルが得られた。

以下、アンバーリスト 31WET を触媒とした重合では

- ・溶液を作製した直後に、超音波の照射を行うことで、より重合が速くなった。
- ・水や溶媒を使用しない場合に PDMS の重合が速かった。

参考文献

- [1] A.D. Cross、“赤外線吸収スペクトル入門”、東京化学同人(1966)
- [2] 堀口博、“赤外吸収図説総覧”、三共出版株式会社(1973)
- [3] 川合麻衣子、“植物共存下のゾル-ゲル法により調製したシリカゲルの構造解析”、卒業論文、三重大学(2004)
- [4] 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭、“化学大辞典”、東京化学同人(1989)
- [5] Yijun Liu, Edgar Lotero, James G. Goodwin Jr., “Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification”, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **245**(2006)132
- [6] Xin Chen, Zheng Xu, Toshio Okuhara, “Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **180**(1999)261
- [7] Jing Ma, Minhua Zhang, Lianyu Lu, Xin Yin, Jing Chen, Zhongyi Jiang, “Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan-TEOS hybrid membranes”, *Chem. Eng. J.*, **155**(2009)800
- [8] Sevim Karatas, Zuhail Hosgor, Nilhan Kayaman-Apohan, Atilla Gungor, “Preparation and characterization of phosphine oxide containing organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol-gel process”, *Prog. Org. Coat.*, **65**(2009)49

Table 1 Effect of catalyst on gelation time

PDMS	H ₂ O	Catalyst		Gelation time / day	pH
1	5	HCl	0.01	—	—
1	5	CH ₃ COOH	0.1	—	—
1	5	HNO ₃	0.01	—	—
1	5	H ₂ SO ₄	0.01	2	3
1	5	Amberlyst 31WET	18 g / mol PDMS	7	6
1	5	<i>p</i> -toluenesulfonic acid	0.01	14	6
1	5	<i>p</i> -toluenesulfonic acid	0.1	—	—

Table 2 Effect of stirring and ultrasonication on gelation time

	PDMS	H ₂ O	Amberlyst 31WET	Gelation time / day
Without U.S.*	1	5	18 g / mol PDMS	7
With U.S.*	1	5	18 g / mol PDMS	4

* U.S. : Ultrasonication befor heating sol at 80°C

Table 3 Effect of water content on gelation time

PDMS	H ₂ O	Amberlyst 31WET	Gelation time / day
1	0	18 g / mol PDMS	2
1	5	18 g / mol PDMS	4
1	10	18 g / mol PDMS	8

Table 4 Effect of solvent content on gelation time

PDMS	H ₂ O	(CH ₃) ₂ CHOH	C ₂ H ₅ OH	Amberlyst 31WET	Gelation time / day
1	5	0	—	18 g / mol PDMS	4
1	5	2	—	18 g / mol PDMS	6
1	5	10	—	18 g / mol PDMS	6
1	5	1	1	18 g / mol PDMS	6

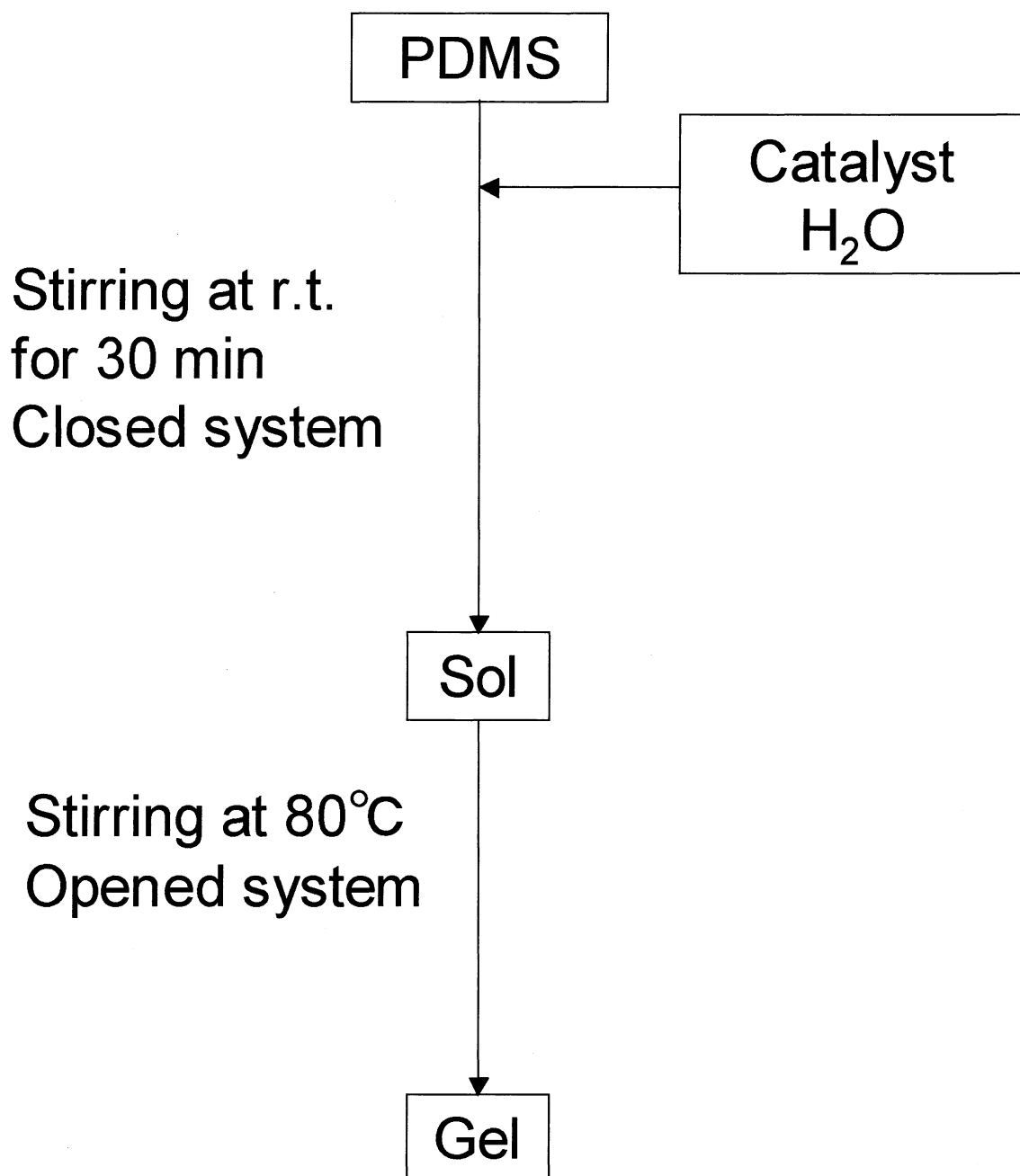


Fig.1 Flowchart for polymerization of PDMS.
(Effect of catalyst on gelation time)

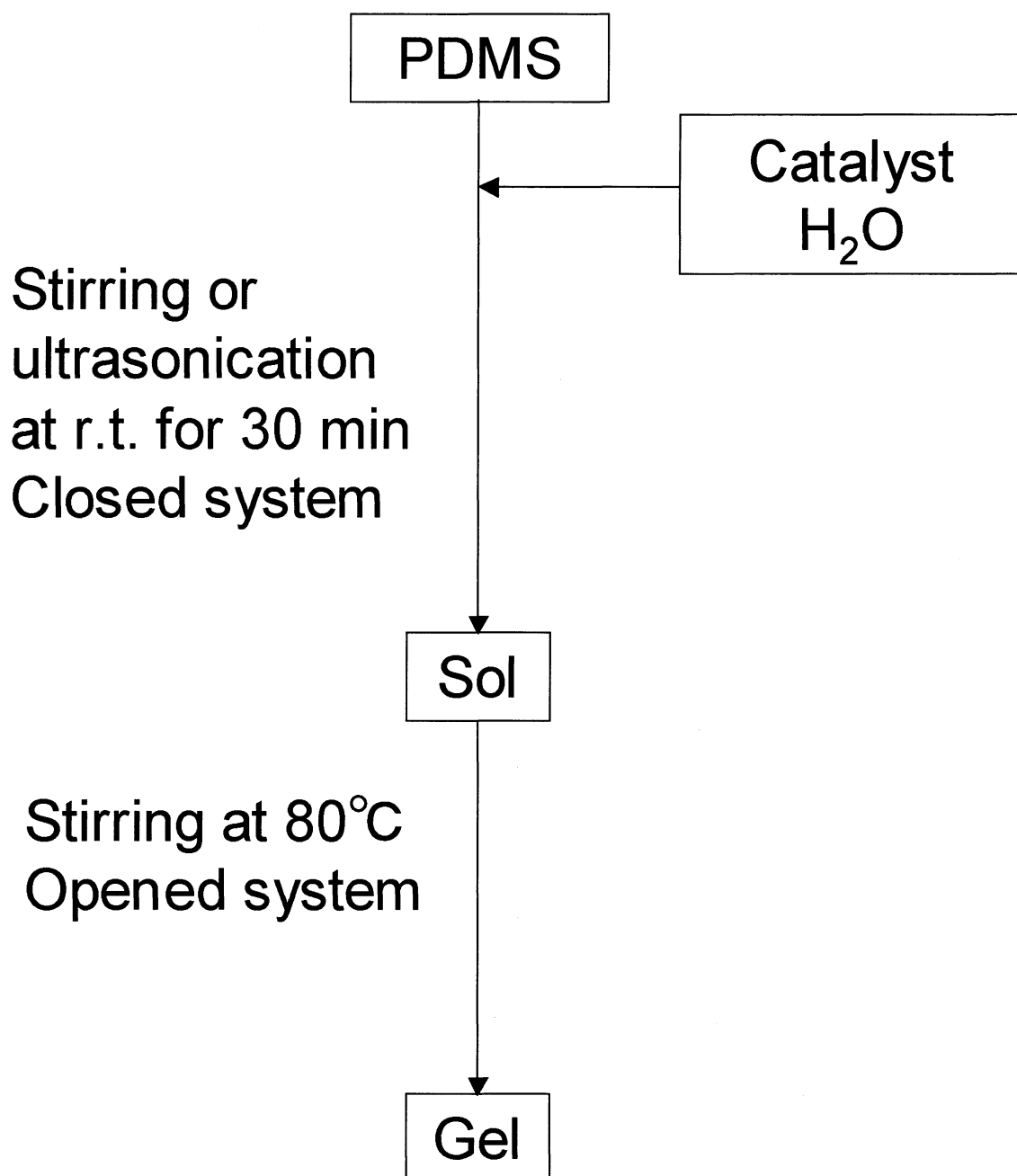


Fig.2 Flowchart for polymerization of PDMS.
(Effect of stirring and ultrasonication
on gelation time)

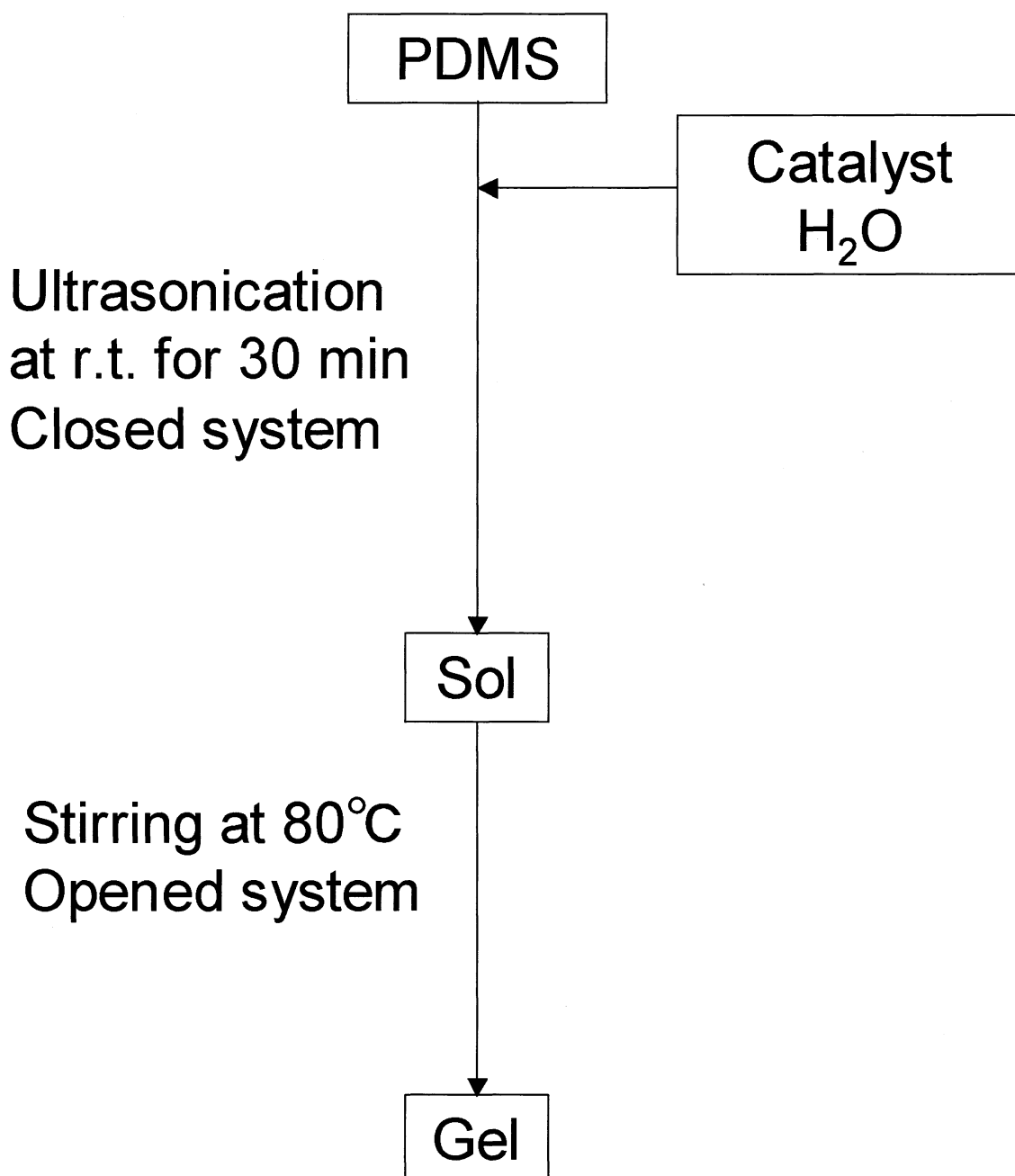


Fig.3 Flowchart for polymerization of PDMS.
(Effect of water content on gelation time)

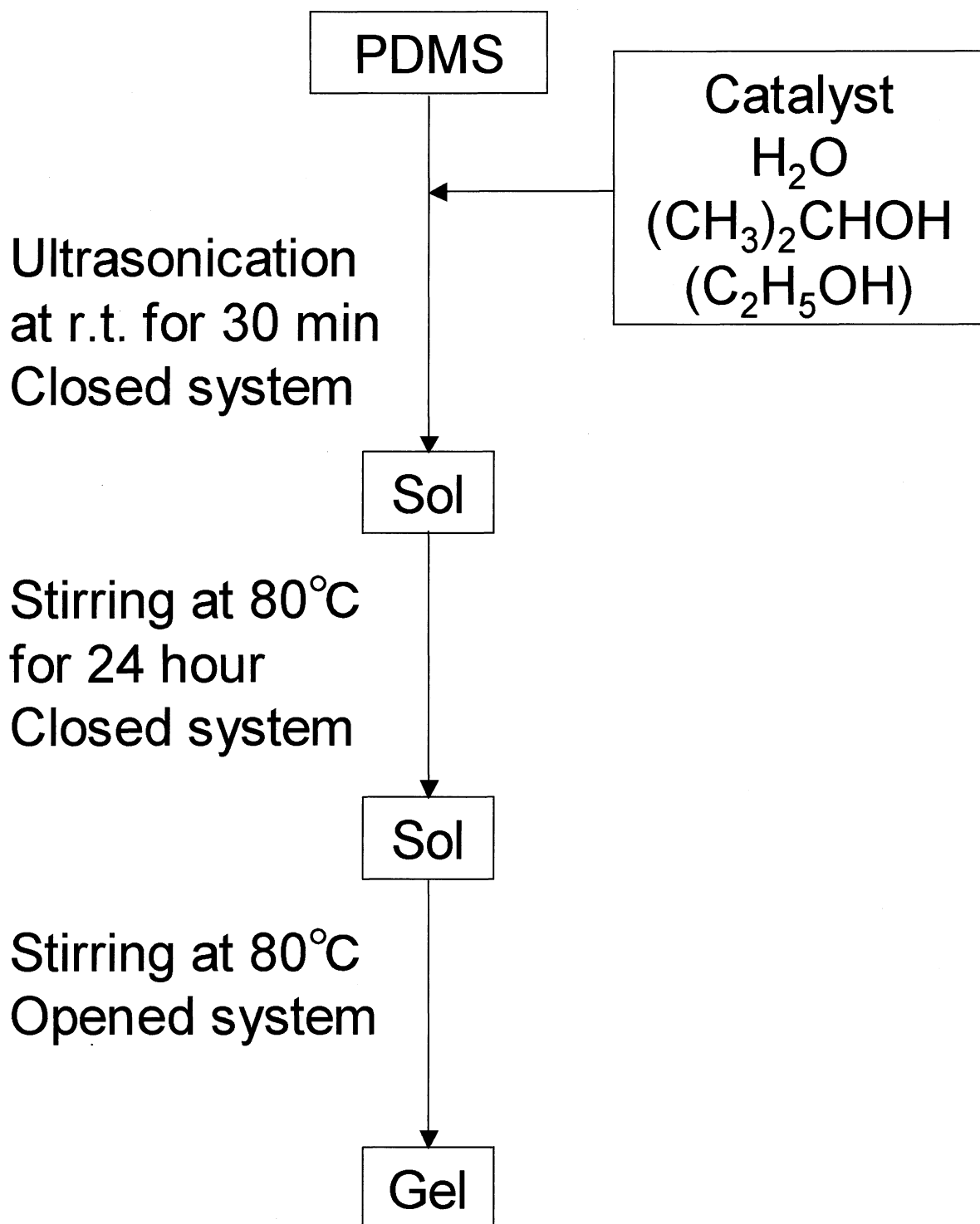


Fig.4 Flowchart for polymerization of PDMS.
(Effect of solvent content on gelation time)

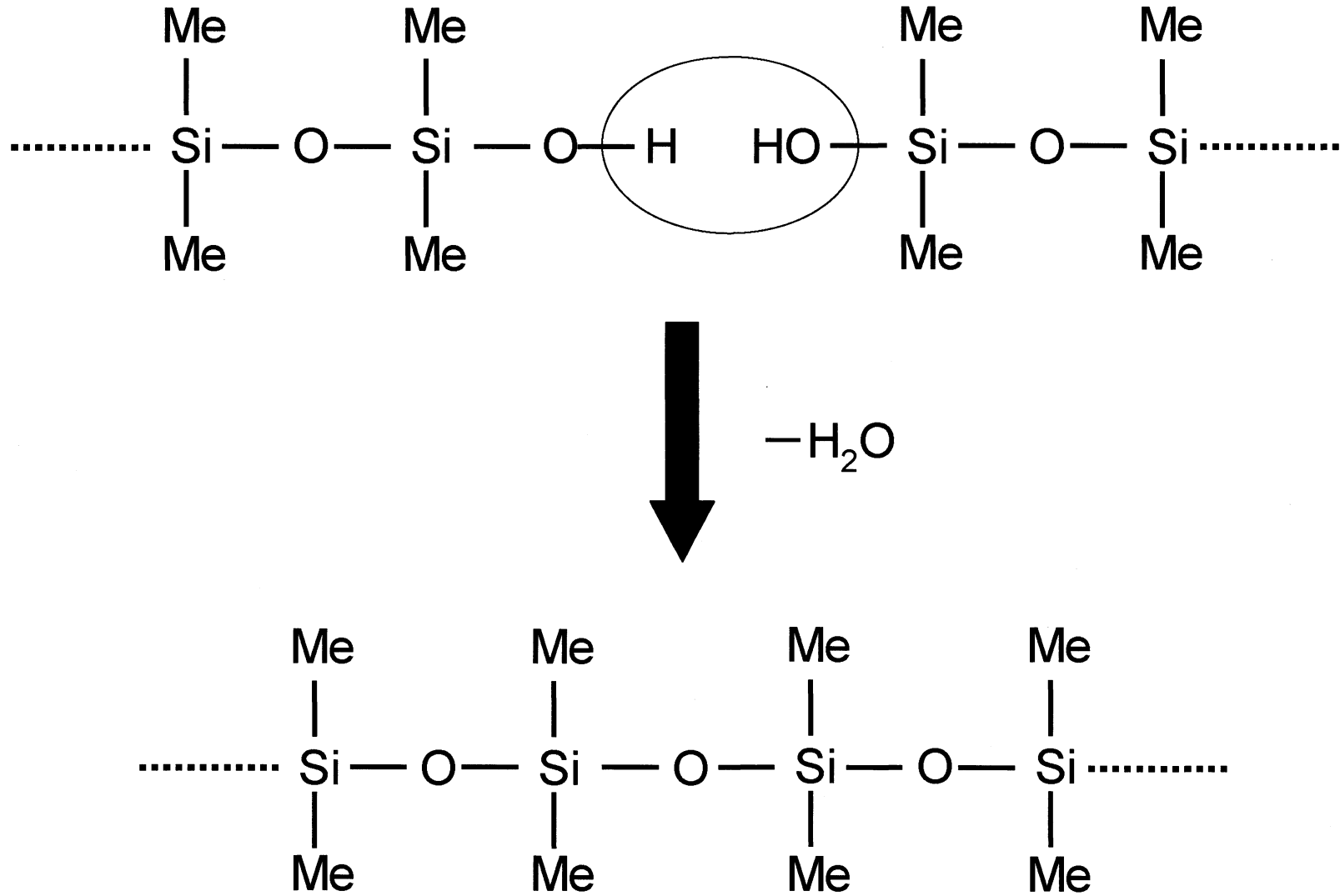
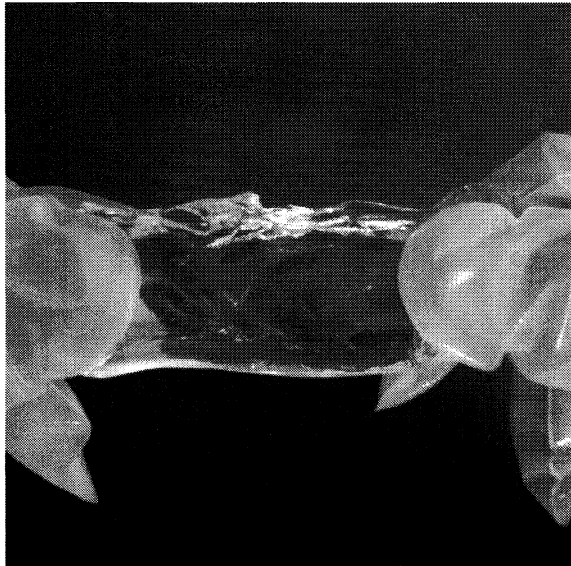
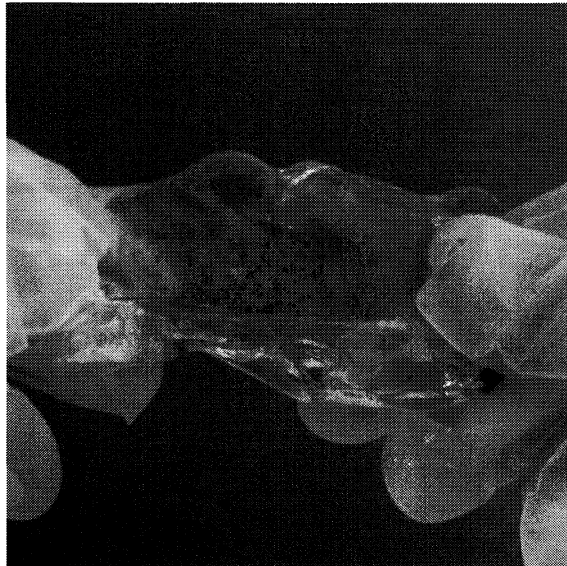


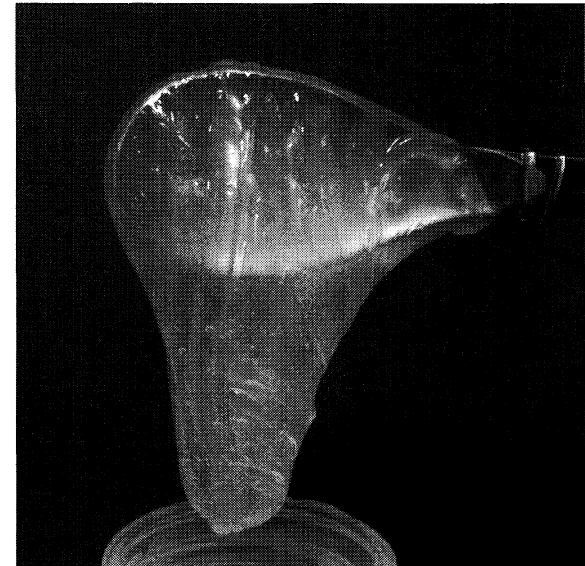
Fig.5 Homopolycondensation of PDMS.



Sulfuric acid



Amberlyst 31WET



p-toluenesulfonic acid

Fig.6 Photographs of PDMS gel prepared under various catalysts.

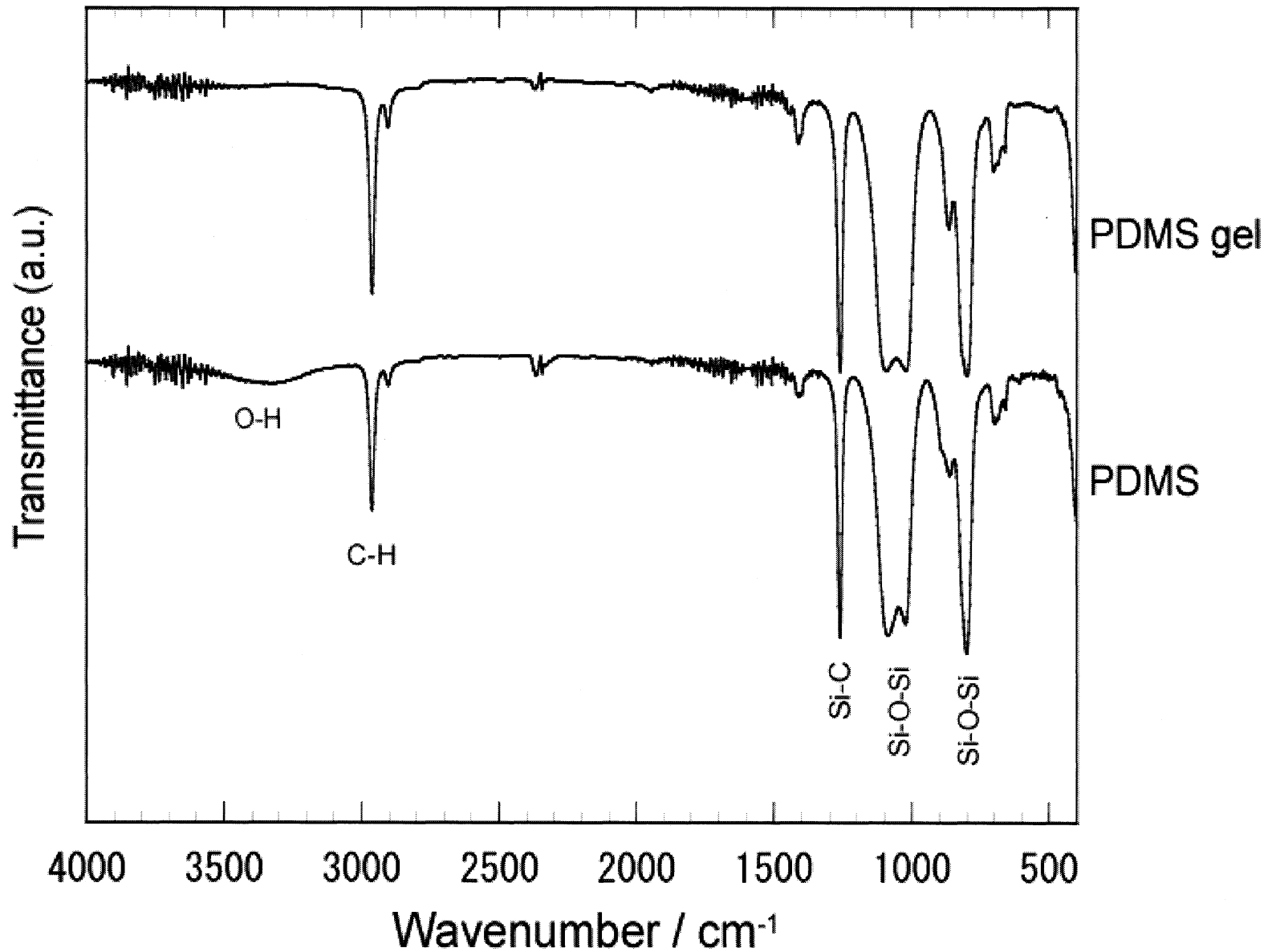


Fig.7 IR spectra of PDMS and PDMS gel.
(PDMS:H₂O=1:5 , Cat.: Amberlyst 31WET , With U.S.)

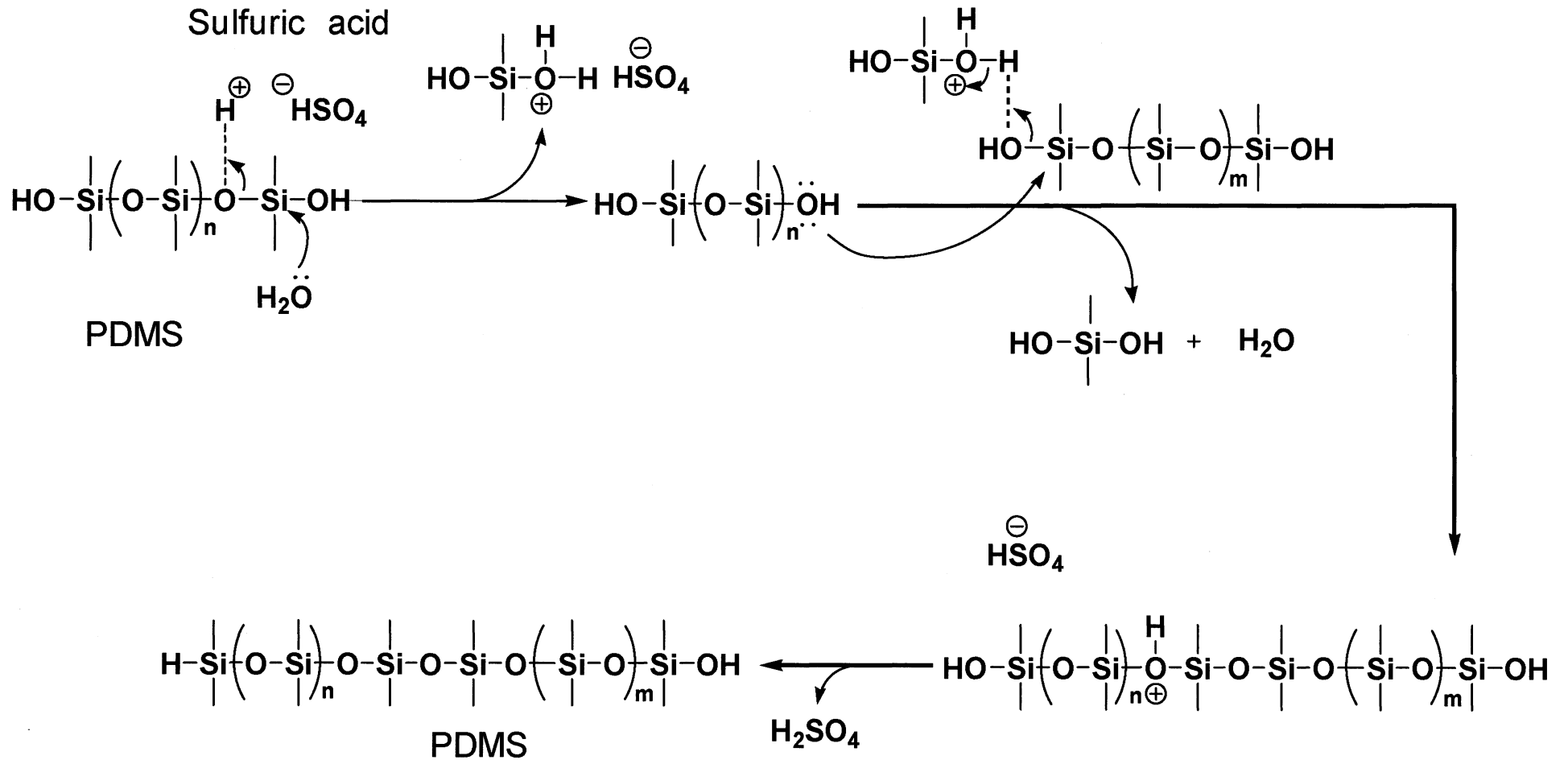


Fig.8 Reaction mechanism with sulfuric acid catalyst.

第 3 章 TEOS/PDMS ハイブリッドの作製と評価

3.1 緒言

1 章でも述べたように、ポリジメチルシロキサン（以下 PDMS と表記）は優れた化学的、機械的安定性といった特性を備えており、柔軟性や加工性に富むが光や熱によって分解、重合等を起こしやすい。これに対しテトラエチルオルソシリケート（TEOS）前駆体から誘導されるシリカは 1000 °C 以上の高い熱的安定性を有するが、柔軟性には欠け、衝撃にも弱い。TEOS/PDMS ハイブリッドはこれらの特徴を併せ持つこと（シナジー効果）によって、双方の弱点を補い長所を発現させた有効な材料を得ることが可能となることから、からさまざまな分野で注目されている [1-3]。

2 章で硫酸が PDMS の単独重合に有効な触媒であることが分かった。よって本章では、塩酸、硫酸を触媒として用い、TEOS/PDMS ハイブリッドを合成し、熱重量（以下 TG）測定により、TEOS/PDMS ハイブリッドの耐熱性の評価を行った。また、ラマンスペクトル測定により、TEOS/PDMS ハイブリッドの化学的構造の観察を行った。

3.2 実験

3.2.1 TEOS/PDMS ハイブリッドゲルの作製

3.2.1.1 TP0.5 系ハイブリッドゲルの作製

原料として SiO_2 の前駆体にはテトラエチルオルソシリケート ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、信越化学工業株式会社製、以下 TEOS)、両末端シラノール、分子量 1,000 のポリジメチルシロキサン ($\text{HO}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{-OH}$ 、信越化学工業株式会社製、以下 PDMS) を用い、その他には溶媒としてエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、ナカライテスク株式会社製、試薬特級) もしくはイソプロピルアルコール ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、ナカライテスク株式会社製、試薬特級、以下 IPA)、

イオン交換水 (H_2O)、触媒として塩酸 (HCl 、ナカライテスク株式会社製、試薬特級) もしくは酢酸 (CH_3COOH 、ナカライテスク株式会社製、試薬特級) もしくは硫酸 (H_2SO_4 ナカライテスク株式会社製、試薬特級) を使用した。

TP0.5系ハイブリッドゲルはゾル-ゲル法により作製した。TEOS、PDMS、溶媒の混合液に、 H_2O 、溶媒、触媒の混合液を1滴/5~10秒の速度で滴下し、反応容器を密閉し室温で30分間攪拌した、その後、触媒が塩酸または酢酸の場合は $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、硫酸の場合は $60\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱した。反応の溶液組成はモル比でTEOS:PDMS: H_2O :溶媒(エタノールもしくはIPA)=1:2:1.5:10とした。触媒濃度は、塩酸の場合はTEOSに対しモル比で 1.0×10^{-1} 、酢酸の場合はTEOSに対しモル比で1.0とし、硫酸の場合はTEOSに対しモル比で 1.0×10^{-2} ~ 1.0×10^{-4} の範囲で変化させた。ゲル作製のフローチャートを図1に示す。

TP0.5系TEOS/PDMSハイブリッドゲルは、作製に用いた触媒の種類と濃度、溶媒の違いによって、以下のようにサンプル名をつけた。

TP0.5-Solv.-Cat.h

Solv.は溶媒の種類を示している。

Et: エタノール、IPA: イソプロピルアルコール

Cat.は触媒の種類を表している。

HA: 塩酸、AA: 酢酸、SA: 硫酸

hは触媒の量(TEOSに対するモル比)を表している。

各サンプル作製時のゾル組成を表1に示す。

また酸触媒の金属に対する腐食性を試験するため、ゾルにステンレス球を入れてゲルを作製した。上に示した方法でゾルを作製し、その後、ゾルを5.6gサンプル瓶に入れ、そこにステンレス球(SUS304、株式会社栄屋理化、直径10.0mm)を入れて $60\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱した。反応の溶液組成はモル比でTEOS:PDMS: H_2O :IPA=1:2:1.5:10とした。触媒濃度は、塩酸の場合はTEOSに対しモル比で 1.0×10^{-1} 、硫酸の場合は 1.0×10^{-1} または 1.0×10^{-3} とした。作製に用いた触媒の種類と濃度によって、以下のようにサンプル名をつけた。

TP0.5-SUS304-Cat.h

Cat.は触媒の種類を表している。

HA : 塩酸、SA : 硫酸

h は触媒の量 (TEOS に対するモル比) を表している。

各サンプル作製時のゾル組成を表 2 に示す。

3.2.1.2 TP1 系ハイブリッドゲルの作製

TP1 系ハイブリッドゲルの作製には、TP0.5 系ハイブリッドゲルを作製した際に用いたものと同じ試薬を使用した。

TP1 系ハイブリッドゲルはゾル - ゲル法により作製した。
-20~80 °C の TEOS、PDMS、IPA の混合液に、H₂O、IPA、H₂SO₄ の混合液を 1 分、または 180 分 (1 滴/5~10 秒の速度) かけて滴下し、反応容器を密閉し室温で 30 分間攪拌した、その後、ゾルをバイアル管 (マイティーバイアル No.1、株式会社マルエム社製) に入れ、80 °C で 72 h 加熱した。加熱には液温感知式ホットドライバス (アズワン株式会社、HDB-GS) を用いた。反応の溶液組成はモル比で TEOS:PDMS:H₂O:IPA:H₂SO₄=1:1:1.5:8:5.0×10⁻³ とした。ゲル作製のフローチャートを図 2 に示す。

TP1 系 TEOS/PDMS ハイブリッドゲルは、滴下の際の TEOS、PDMS、IPA 混合液の温度、滴下に要した時間によって、以下のようにサンプル名をつけた。

TP1-Time-Temp.

Time は H₂O、IPA、H₂SO₄ 混合液を滴下するのにかけた時間 (分)

D1 : 1 分、D180 : 180 分

Temp. は滴下の際の TEOS、PDMS、IPA 混合液の温度 (°C)

t の後に温度を数字で示し、マイナスの場合は数字の前に m をつけた。また、rt の場合は室温 (Room Temperature) であることを表している。

各サンプル作製の滴下時のゾル温度、滴下に要した時間を表 3 に示す。

3.2.2 ゲル化の反応スキーム

ゾル-ゲル法による TEOS/PDMS ハイブリッドの重合過程では次の四種類の反応が起こると考えられる。

- ・ TEOS の加水分解 (hydrolysis reaction)
- ・ TEOS の単独重合 (homopolycondensation)
- ・ TEOS と PDMS の共重合 (co-condensation)
- ・ PDMS の単独重合 (homopolycondensation) (触媒に塩酸、酢酸を用いた場合は無視できる)

これらの反応の式を図 3 に示す。

3.2.3 ハイブリッドゲルの耐熱性の評価

作製したゲルの TG 測定を行った。測定には TG-DTA 測定装置 (SHIMADZU 社製 DTG-60AH) を用いた。十分に粉砕したサンプルを 10 mg 秤量し、白金パンに入れ、昇温速度を 5 °C/min とし、窒素ガスを 200 ml/min で流し、測定を行った。測定は TP0.5 系ハイブリッドでは室温～600 °C、TP1 系ハイブリッドでは室温～1000 °C の範囲で行った。

ゲルに含まれる水分や溶媒の蒸発による影響を取り除くため、TG 測定の前に電気炉を用い 100°C で 24 時間ゲルを加熱し、乾燥させた。

また、本研究で作製したハイブリッドとの比較のため、シリコン栓 (アズワン株式会社、シリコン栓、ゴム高度 69)、シリコンチューブ (アズワン株式会社、ラボランシリコンチューブ)、シール剤 (GE 東芝シリコーン株式会社、TSE389) の三種類の市販シリコンゴムについても室温～1000 °C の範囲で TG 測定を行った。

さらに、TP1-D1-t0 と三種類の市販シリコンゴムについて、一定温度での耐熱性を調べるため、200 °C 保持で 180 分間の TG 測定も行った。

3.2.4 ハイブリッドゲルのラマン分光測定

ハイブリッドゲル作製時の、ゾルーゲル過程における滴下時のゾル温度や滴下速度の違いによる TP1 系 TEOS/PDMS ハイブリッドの化学構造の違いを観測するために、TP1 系ハイブリッドゲルのラマンスペクトル測定を行った。

測定にはラマン分光光度計 (Ocean Optics 社製 NMS-RAMAN) を用い、レーザー波長は 785 nm、出力は 70 mW、分解能は $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ 、波数範囲は 220～2000 cm^{-1} であった。また、露光時間は 30 秒、積算回数は 4 回として測定を行った。測定はゾルを直径 16.5 mm、高さ 40 mm の円柱状のバイアル管 (マイティーバイアル No.1、株式会社マルエム社製) に入れて行った。

3.3 結果

3.3.1 TP0.5系ハイブリッド

3.3.1.1 ハイブリッドゲルの性状

TP0.5-Et-AA1.0は無色透明であり、非常に柔らかく力を加えることにより容易に崩れた。

TP0.5-Et-HA1.0 $\times 10^{-2}$ もまた無色透明であった、このゲルは硬いが脆く、力を加えると割れた。

TP0.5-Et-SA1.0 $\times 10^{-2}$ はゲルが透明な相と白く濁った層に分かれた。透明な部分は弾力があり、やや硬いが力を加えても容易に崩れることはなかった。白く濁った部分は透明な部分よりもさらに硬かった、こちらを加えても容易に崩れることはなかった。

TP0.5-IPA-SA1.0 $\times 10^{-2}$ は全体にやや白く濁っていた。やや硬く弾力があり、力を加えても容易に崩れることはなかった。

TP0.5-IPA-SA5.0 $\times 10^{-3}$ 、TP0.5-IPA-SA1.0 $\times 10^{-3}$ 、TP0.5-IPA-SA5.0 $\times 10^{-4}$ 、TP0.5-IPA-SA1.0 $\times 10^{-4}$ は無色透明であり、TP0.5-IPA-SA1.0 $\times 10^{-2}$ 同様、やや硬く弾力があり、力を加えても容易に崩れることはなかった。これらのゲルは、触媒濃度が減少するにつれ柔らかくなった。

硫酸触媒を用いて作製したTP0.5系ハイブリッドの硬度は、アスカーゴム硬度計C型(高分子計器株式会社)で測定した結果、40~45ポイントであった。

3.3.1.2 ハイブリッドゲルの耐熱性の評価

TG測定の結果得られたTG曲線を図4、5、6に示す。また、各サンプルの性状、50%重量損失を生じる温度(以下 $T_{50\%}$)表1に示す。

触媒の種類の違いによる耐熱性の差

溶媒が同じ場合、ゲルの耐熱性は硫酸触媒、塩酸触媒、酢酸触媒

の順で耐熱性が高かった。TP0.5-Et-HA 1.0×10^{-2} 、TP0.5-Et-AA1.0、TP0.5-Et-SA 1.0×10^{-2} のTG曲線を図4に示す。

溶媒の種類の違いによる耐熱性の差

ゲルの作製に、溶媒としてIPAを用いると、エタノールを用いた場合よりもゲルの耐熱性が高くなった。TP0.5-Et-SA 1.0×10^{-2} 、TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-2} のTG曲線を図5に示す。

触媒の濃度の違いによる耐熱性の差

硫酸触媒を用いた場合において、触媒濃度が高いほど得られたゲルの耐熱性が高くなった。TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-2} 、TP0.5-IPA-SA 5.0×10^{-3} 、TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-3} 、TP0.5-IPA-SA 5.0×10^{-4} 、TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-4} のTG曲線を図6に示す。また、これらの $T_{50\%}$ を図7に示す。

3.3.1.3 酸触媒の金属に対する腐食性の評価

塩酸、硫酸を触媒として用いた場合の、一般的なステンレスであるSUS304への腐食性を試験した。ステンレス球を入れ、塩酸または硫酸を触媒として作製したゲルの写真を図8に示す。

塩酸触媒ではステンレス球が腐食し、ゲルが赤茶色に着色した。一方、硫酸触媒では、触媒の濃度に関わらず、ステンレス球の腐食は見られず、透明なゲルが得られた。

3.3.2 TP1系ハイブリッド

3.3.2.1 ハイブリッドゲルの性状

作製した TP1 系ハイブリッドゲルはすべて無色透明であり、弾力があった。しかし、TP0.5 系ハイブリッドに比べてやや硬く、ゲル化させた後、室温まで冷却する際に亀裂が入ることがあった。

ハイブリッドのゲル化は滴下の際の TEOS、PDMS、IPA 混合液の温度が低くなるほど遅くなった。また、滴下にかけた時間が長くなるほど遅くなった。

アスカーゴム硬度計 C 型（高分子計器株式会社）で測定した TP1 系ハイブリッドの硬度は、TP0.5 系ハイブリッドに比べてやや高く 45~50 ポイントであった。また、TP1-D1-t0 との耐熱性の比較に用いたシリコン栓の硬度は 69 ポイントであった。

3.3.2.2 ハイブリッドゲルの耐熱性の評価

TG 測定の結果得られた TG 曲線を図 9、10 に示す。また、各サンプルのゲル化時間、 $T_{50\%}$ を表 3 に示す。TP1-D1-tm20、TP1-D1-tm10、TP1-D1-t0、の耐熱性は同程度で、TP1-D1-t80 に比べて高かった。また、TP1-D1-t0、TP1-D180-t0、TP1-D180-rt の耐熱性は同程度であった。

また、TP1-D1-t0 の微分熱重量曲線（DTG 曲線）を図 11 に示す。DTG 曲線には二つのピークが観測された。

TP1-D1-t0 と三種類の市販シリコンゴムの、室温～1000 °C の範囲での TG 曲線を図 12 に示す。TP1-D1-t0 の耐熱性はほぼ全ての温度域でシール剤よりも高く、シリコンチューブよりも低かった。シリコン栓との比較では、530 °C 付近までは TP1-D1-t0 のほうが耐熱性が高く、さらに高い温度域では低かった。

TP1-D1-t0 と三種類の市販シリコンゴムの、200 °C、180 分保持での TG 曲線を図 13 に示す。シリコン栓、シリコンチューブは初期に重量損失が生じ、30 分以降はほとんど重量損失なかった。一方、シール

剤と TP1-D1-t0 は 180 分間重量損失し続けた。45 分以降では TP1-D1-t0 は最も重量損失が大きかった。

3.3.2.3 ハイブリッドゲルのラマンスペクトルの変化

作製した TP1 系ハイブリッドゲルのラマンスペクトルを図 14 に、原料として用いた PDMS(X-21)のラマンスペクトルを図 15 に示す。

(図 15 には PDMS との比較のため、TP1-D1-t0 のスペクトルも示す) また、観測されたピークの帰属を表 4 に示す。

全てのサンプルにおいて観測されたピークは位置、強度ともにほぼ同じで、ゾルーゲル過程における滴下時のゾル温度や滴下速度の違いによる、ハイブリッドの構造への影響をラマンスペクトルから観測することはできなかった。

3.4 考察

3.4.1 TP0.5系ハイブリッド

3.4.1.1 ハイブリッドゲルの性状

塩酸、酢酸で得られたゲルは脆かった。一方、硫酸で得られたゲルは弾力があり、力を加えても容易に崩れることはなかった。これは、塩酸、酢酸では PDMS が反応しないため、ハイブリッドゲルが高分子化しなかったためであると考えられる。硫酸では PDMS が重合し、シリカ成分をしっかりと繋ぐため、粘りのあるゲルが得られたと考えられる。

エタノールを溶媒として用いた場合 (TP0.5-Et-SA 1.0×10^{-2})、得られたゲルは相分離し、ゲルの下方に白い塊が生じた、これは、加水分解した TEOS が分離したゾルの水相に集まりシリカの粒子が大きく成長したものであると考えられる。溶媒に IPA を用いた場合 (TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-2} ~TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-4})、得られたゲルは均一だった。IPA はエタノールに比べ大きなアルキル基を持つため、疎水性の PDMS と親水性の加水分解した TEOS がより混じり合いやすいためであると考えられる。

TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-2} ~TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-4} では、触媒濃度が減少するにつれ柔らかくなった。触媒が多いほど重合が良く進み、ゲルが高分子化するためであると考えられる。TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-2} のみゲルがやや白く濁っていたのは、触媒濃度が高すぎると、TEOS の重合も速くなり、シリカ粒子が大きく成長したためであると考えられる。

3.4.1.2 ハイブリッドゲルの耐熱性の評価

硫酸、塩酸、酢酸の順に耐熱性の高いゲルが得られた。硫酸では PDMS が重合し、高分子のゲルが得られたためであると考えられる。酢酸より塩酸のほうが耐熱性の高いゲルが得られたのは、シリカが高重合し、平均の分子量が高くなるためであると考えられる。

エタノールを溶媒として用いた場合、得られたゲルは相分離し、PDMS だけが重合した部分の耐熱性が低いため、溶媒に IPA を用いた場合よりもゲル全体としての耐熱性が低くなったと考えられる。

TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-2} ~ TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-4} では、触媒が多いほど重合が良く進み、ゲルが高分子化したため、耐熱性が高くなったと考えられる。

3.4.1.3 酸触媒の金属に対する腐食性の評価

塩酸と硫酸は共に無機の強酸であるが、塩酸触媒ではステンレス球が腐食し、ゲルが赤茶色に着色した。一方、硫酸触媒では、触媒の濃度に関わらず、ステンレス球の腐食は見られず、透明なゲルが得られた。

一般的に、硫酸は塩酸と比較して腐食性が低く、腐食の速度が 20 分の 1 程度である [4]。研究においても、同濃度で比較した場合でも硫酸は塩酸に比べてステンレス (SUS304) に対する腐食性が低かった。さらに、硫酸を触媒として使用する場合、塩酸よりも低い濃度で触媒活性が得られるため、さらに腐食を低減させることができると考えられる。

3.4.2 TP1系ハイブリッド

3.4.2.1 ハイブリッドゲルの性状

TP0.5系ハイブリッドの作製により、溶媒の種類や硫酸触媒の量による影響が明らかになった。

そのため、TP1系ハイブリッドの作製にはIPAを溶媒として用い、硫酸触媒の量をTEOSに対してモル比で 5.0×10^{-3} とした。よってハイブリッドは比較的均一なものが得られたために、すべてのTP1系ハイブリッドは透明であったと考えられる。

TP1系ハイブリッドの作製ではゾルーゲル過程における滴下時のゾル温度や滴下速度を変化させたが、それによる影響は目に見える性状を変化させるほど大きくは無かったと考えられる。しかし、後述するように耐熱性には影響を与えている。

また、TP1系ハイブリッドはTP0.5系ハイブリッドに比べやや硬くて脆い性質となったが、これは単純にハイブリッド中の無機成分であるシリカ成分の割合が増えたことが原因であると考えられる。シリコン栓はTP1系ハイブリッドに比べ硬度が高かったが、これもシリカ成分が多いためであると考えられる。

3.4.2.2 ハイブリッドゲルの耐熱性の評価

TP1-D1-tm20、TP1-D1-tm10、TP1-D1-t0、の耐熱性は同程度で、TP1-D1-t80に比べて高かった。また、TP1-D1-t0、TP1-D180-t0、TP1-D180-rtの耐熱性は同程度であった。

TP1-D1-t80に対してTP1-D1-t0の耐熱性が高いこのことから、滴下時のゾル温度が低いほうがより耐熱性が高いゲルが得られることがわかる。これは反応初期に起こるTEOSの加水分解反応が低温により穏やかになったことで、シリカ粒子の成長が抑えられ、ゲルの構造がより均一になったためであると考えられる。初期の反応が遅くなったことがゲル化時間の違いにも表れている。

しかし、滴下時のゾル温度をさらに下げても耐熱性には変化が現れなかった。0 °C 以下の温度域では、温度による TEOS の加水分解反応速度の変化が小さいと考えられる。

また、TP1-D1-t0、TP1-D180-t0 の耐熱性にはほとんど差がなかった。滴下時のゾル温度が低い場合には、滴下速度が速かったとしても TEOS の加水分解反応は穏やかであり、滴下速度はゲルの耐熱性に対してほとんど影響を持たないと考えられる。

同様の理由で、滴下速度が遅い場合には、滴下時のゾル温度によるゲルの耐熱性に対する影響が小さかったため、TP1-D180-t0 と TP1-D180-rt の耐熱性に差がなかったと考えられる。また、0 °C、室温と、温度差が小さいことも理由であると考えられる。

TP1-D1-t0 の DTG 曲線には二つのピークが観測されたことから、TP1 系ハイブリッドには、大きく分けて三つの成分があると考えられる。TG 曲線において、800 °C 以上で残っている重量は、TEOS が単独で縮合したシリカ成分によるものであると考えられる。そして、DTG 曲線において、550 °C 付近に見られるピークは PDMS 成分による、610 °C 付近に見られるピークは TEOS が PDMS を架橋したハイブリッドの成分によるものであると考えられる。PDMS 成分によるピーク的位置は PDMS の重合度が低ければ低温側に、高ければ高温側に移動すると考えられる。

TP1-D1-t0 と三種類の市販シリコンゴムの、室温～1000 °C の範囲での TG 測定において TP1-D1-t0 の耐熱性はほぼ全ての温度域でシール剤よりも高く、シリコンチューブよりも低かった。シリコン栓との比較では、530 °C 付近までは TP1-D1-t0 のほうが耐熱性が高く、さらに高い温度域では低かった。

一般的にシリコンゴムは、PDMS のようなポリシロキサンポリマーに無機化合物フィラーとしてシリカ粒子を混合することで合成される [5]。市販のシリコンゴムの成分には、TEOS が PDMS を架橋したハイブリッドの成分は含まれていないと考えられる。

シリコン栓やシリコンチューブは 800 °C での重量が多いことから、シリカ成分が TP1-D1-t0 よりも多いことがわかる。これは、シリコン栓の硬度が TP1 系ハイブリッドに比べ高かったことからわ

かる。また、シール剤は TP1-D1-t0 と近い量のシリカ成分を含有していることがわかる。ハイブリッドやシリコンゴムの高温域での耐熱性はシリカ成分の量によって決まると考えられる。

一方、350~590 °Cでの耐熱性は PDMS 成分の分子量によって決まると考えられる。この温度域では、TP1-D1-t0 は同程度のシリカ含有量を持つシール剤に比べて高い耐熱性を示したが、これは硫酸触媒を用いてハイブリッドを合成したことによって PDMS が高分子化したためであると考えられる。加えて、ハイブリッドにおいてはシリカがナノスケールで分散することで、PDMS 鎖に組み込まれ、PDMS を三次元的に架橋することで 550~700 °C 付近の耐熱性が向上すると考えられる。

また、シリコン栓では温度－重量損失勾配が急で、重量損失を生じる温度域が狭いが、これは PDMS 成分の分子量の分布が狭いためであると考えられる。

TP1-D1-t0 と三種類の市販シリコンゴムの、200 °C、180 分保持での TG 曲線において。シリコン栓、シリコンチューブは初期に重量損失が生じ、30 分以降はほとんど重量損失しなかった。一方、シール剤と TP1-D1-t0 は 180 分間重量損失し続けた。45 分以降では TP1-D1-t0 は最も重量損失が大きかった。

200 °C 一定での重量損失は、低分子の PDMS が揮発することによって起こると考えられる。TP1-D1-t0 は三種類の市販シリコンゴムと比較して 200 °C 一定での重量損失が大きかったことから低分子の PDMS が多く残っていると考えられる。しかし、350 °C 以上では比較的高い耐熱性を示しているため、分子量のやや小さい PDMS 鎖は重合し、非常に小さい分子量の PDMS だけが反応できずに残っていると考えられる。加えて、シール剤と TP1-D1-t0 は 180 分間重量損失し続けたことから、これらには未反応のシラノール基が残っており、200 °C、180 分保持での TG 測定の間脱水縮合が起こっている可能性もある。

3.4.2.3 ハイブリッドゲルのラマンスペクトルの変化

加水分解を受ける前の TEOS が存在する場合、 657 cm^{-1} 付近に SiO_4 のピークが見られる、そしてこのピークは TEOS 加水分解を受けて Si に結合する OEt 基が OH 基になると消失することが報告されている [6]。全ての TP1 系ハイブリッドゲルにおいてこのピークは観測されなかったか、ごく弱いピークしか観測されなかった。このことから、TEOS がほぼ全て加水分解・縮合し、ハイブリッドに組み込まれていると考えられる。

全てのハイブリッドゲルにおいて、主に 494 cm^{-1} 付近の Si-O-Si によるピーク、 714 cm^{-1} ならびに 792 cm^{-1} 付近の C-Si-C によるピークが観測された、これらは PDMS に関連するものである。

原料の PDMS と作製したハイブリッドのスペクトルに見られるピークはほぼ同じであった。ハイブリッドが形成されると、PDMS に見られる 584 cm^{-1} 付近のピークは 3 員環構造の環状シロキサンによるものであると考えられる [8]、また、 929 cm^{-1} 付近のピークは C-C 対称伸縮によるものであると考えられるが、これらは市販の PDMS に不純物として含まれる環状シロキサンや有機溶媒によるものであり、ハイブリッド作製の加熱の際に揮発するため、作製したハイブリッドゲルにはこれらのピークは見られない。

また、PDMS とハイブリッドのスペクトルで Si-O-Si によるピークの強度に大きな差がない、このことから、PDMS が高分子化し、シロキサン鎖が長くなってもピーク強度に変化がないことがわかる。

TEOS の単独重合によって生じるシリカによっても、Si-O-Si によるピークが観測されるはずであるが、このピークは PDMS の Si-O-Si による 494 cm^{-1} 付近のピークと重なっていると考えられる。そのためラマンスペクトルからシリカの Si-O-Si と PDMS の Si-O-Si を区別することはできず、構造の均一性（シリカ粒子の分散度）を評価することはできなかった。そのため、ゾルーゲル過程における滴下時のゾル温度や滴下速度の違いによる、ハイブリッドの構造への影響をラマンスペクトルから観測することはできなかった。

3.5 結言

本研究では、塩酸、酢酸、硫酸を触媒として用い、PDMS - TEOS ハイブリッドを合成し、TG-DTA 測定、ラマンスペクトルにより、PDMS/TEOS ハイブリッドの耐熱性の評価を行い、研究した結果以下に示す結論を得た。

触媒の種類や量、溶媒の種類による効果の研究において

- ・硫酸触媒を用いて PDMS/TEOS ハイブリッドを作製することで塩酸、酢酸触媒よりも弾力があり、強いゲルが得られた。また、耐熱性も高く、塩酸触媒で作製したハイブリッドと比較して $T_{50\%}$ が約 30°C 向上した。
- ・溶媒に IPA を用いた場合、エタノールを用いた場合よりも均一で耐熱性の高いゲルが得られ、 $T_{50\%}$ が 15°C 向上した。
- ・硫酸触媒を用いた場合、触媒が多いほど硬く、耐熱性の高いゲルが得られた。しかし、硫酸濃度が TEOS に対するモル比で 1.0×10^{-2} 以上になると、シリカと思われる粒子が大きく成長しゲルが不透明になった。

酸触媒の金属に対する腐食性の研究において

- ・同濃度で比較した場合、硫酸は塩酸に比べてステンレス (SUS304) に対する腐食性が低かった。
- ・硫酸を触媒として使用する場合、塩酸よりも低い濃度で触媒活性が得られるため、さらに腐食を低減させることができると考えられる。

ハイブリッドゲル作製時の、ゾルーゲル過程における滴下時のゾル温度、滴下速度による効果の研究において

- ・ 滴下時のゾル温度が低いほうがより耐熱性が高いゲルが得られる。しかし、0 °C 以下の温度域ではゾル温度を下げた効果は小さい。
- ・ 滴下時のゾル温度が低い場合、滴下速度がゲルの耐熱性に与える影響は小さい。
- ・ 滴下速度が遅い場合、滴下時のゾル温度がゲルの耐熱性に与える影響は小さい。
- ・ ラマンスペクトルによるハイブリッド作製時の滴下条件によるハイブリッドの構造の違いを観測することはできなかった。

TP1-D1-t0 の微分熱重量 (DTG) 分析において

- ・ TEOS/PDMS ハイブリッドには三種類の成分が含まれており、シリカ成分は 800 °C 以上、TEOS/PDMS ハイブリッド成分は 550~700 °C、PDMS 成分は 350~590 °C の温度域での耐熱性に関わっていることがわかった。

ハイブリッドゲルの市販シリコンゴムとの耐熱性の比較において

- ・ 本研究で作製したハイブリッド (TP1-D1-t0) は、同程度のシリカ含有量のシリコンゴムと比較して高い耐熱性を示した、これは PDMS が高分子化したことと、シリカがナノスケールで分散したことによると考えられる
- ・ 本研究で作製したハイブリッド (TP1-D1-t0) には、非常に小さい分子量の PDMS が残っていると考えられる。また、未反応のシラノール基が残っている可能性がある。

参考文献

- [1] 信藤卓也、“ゾル - ゲル法を用いて調製した無機・有機ハイブリッドの表面特性の研究及び新規耐熱部材への応用”、博士論文（2004）
- [2] S. Duo, M. Li, M. Zhu, Y. Zhou, “Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting Kapton from atomic oxygen attack”, *Mater. Chem. Phys.*, **112**(2008)1093
- [3] 新素材・新材料のすべて編集委員会、“新素材・新材料のすべて第5版”、日刊工業新聞社（2006）
- [4] P.A. Olubambi, J.H. Potgieter, L. Cornish, “Corrosion behaviour of superferritic stainless steels cathodically modified with minor additions of ruthenium in sulphuric and hydrochloric acids”, *Mater. Design*, **30**(2009)1451
- [5] L. Dewimille, B. Bresson, L. Bokobz, “Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles”, *Polymer*, **46**(2005)4135
- [6] L. Jayes, A.P. Hard, C. Sene, S.F. Parker and U.A. Jayasooriya, “Vibrational Spectroscopic Analysis of Silicones: A Fourier Transform-Raman and Inelastic Neutron Scattering Investigation”, *Anal. Chem.*, **75**(2003)742
- [7] Ph. Colomban, “Raman Studies of Inorganic Gels and of Their Sol-to-Gel, Gel-to-Glass and Glass-to-Ceramics Transformation”, *J. Raman Spectrosc.*, **27**(1996)747

- [8] F.L. Galeener, "Planar rings in vitreous silica", J. Non-Cryst.Solids, **49**(1982)53

Table.1 Compositions of solution for preparation of TP0.5 system TEOS/PDMS hybrid sols.
Aspect and $T_{50\%}$ of gel.

	Molar ratio								aspect of gel*	$T_{50\%}$ (°C)
	TEOS	PDMS	H_2O	solvent		catalyst				
				C_2H_5OH	$(CH_3)_2CHOH$	HCl	CH_3COOH	H_2SO_4		
TP0.5-Et-HA 1.0×10^{-1}	1	2	1.5	10	—	1.0×10^{-1}	—	—	T	488
TP0.5-Et-AA1.0	1	2	1.5	10	—	—	1.0	—	T	476
TP0.5-Et-SA 1.0×10^{-2}	1	2	1.5	10	—	—	—	1.0×10^{-2}	S	519
TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-2}	1	2	1.5	—	10	—	—	1.0×10^{-2}	O	534
TP0.5-IPA-SA 5.0×10^{-3}	1	2	1.5	—	10	—	—	5.0×10^{-3}	T	532
TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-3}	1	2	1.5	—	10	—	—	1.0×10^{-3}	T	512
TP0.5-IPA-SA 5.0×10^{-4}	1	2	1.5	—	10	—	—	5.0×10^{-4}	T	515
TP0.5-IPA-SA 1.0×10^{-4}	1	2	1.5	—	10	—	—	1.0×10^{-4}	T	488

*T : transparent, O : opaque, S : phase separated

Table.2 Compositions of solution for preparation of TP0.5 system TEOS/PDMS hybrid sols on the Metallic corrosion experiment.

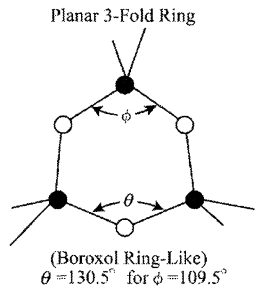
	TEOS	PDMS	H ₂ O	(CH ₃) ₂ CHOH	catalyst	
					HCl	H ₂ SO ₄
TP0.5-SUS304-HA1.0×10 ⁻¹	1	2	1.5	10	1.0×10 ⁻¹	—
TP0.5-SUS304-SA1.0×10 ⁻¹	1	2	1.5	10	—	1.0×10 ⁻¹
TP0.5-SUS304-SA1.0×10 ⁻³	1	2	1.5	10	—	1.0×10 ⁻³

Table.3 Dropping rate and sol temperature at the dropping for preparation of TP1 system TEOS/PDMS hybrid sols. (Gelation time and $T_{50\%}$ of gel.)

	Time spent for dropping(min)	Sol temperature at the dropping($^{\circ}\text{C}$)	Gelation time(h)	$T_{50\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)
TP1-D1-tm20	1	-20	11	561
TP1-D1-tm10	1	-10	10	562
TP1-D1-t0	1	0	7	560
TP1-D1-t80	1	80	6	534
TP1-D180-t0	180	0	6	564
TP1-D180-rt	180	R.T.*	5	558

*R.T. : Room Temperature

Table.4 Observed raman shifts for TP1 system TEOS/PDMS hybrid gels and PDMS.

TP1 hybrid gels	PDMS (X-21)	Assignment	Ref.
Raman shift / cm ⁻¹	Raman shift / cm ⁻¹		
494	494	Si-O sym. str.	[6]
	584		[8]
661	631	SiO ₄ sym. str.	[7]
696(sh)	696(sh)	CH ₃ rock	[6]
796	792	C-Si-C asym. str.	[6]
869	869	CH ₃ rock	[6]
	929	C-C sym. str.	[7]
1269 ~ 1272	1269	C-H sym. bend	[6]
1421	1418	C-H asym. bend	[6]
1458	1458	CH ₃ asym.	[7]
1488 ~ 1491	1488	CH ₂ bend	[7]

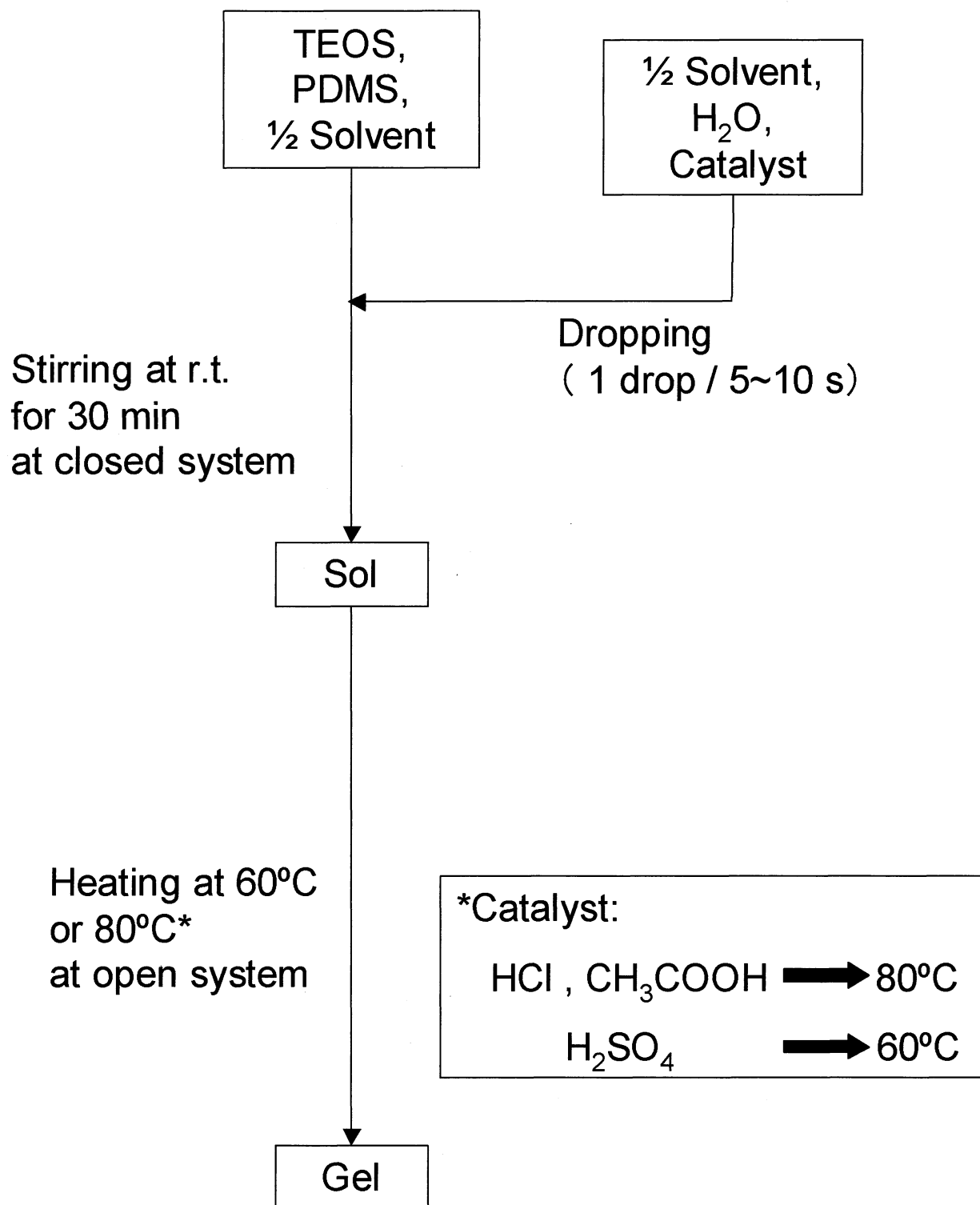


Fig.1 Flowchart for preparation of TP0.5 hybrid gels.

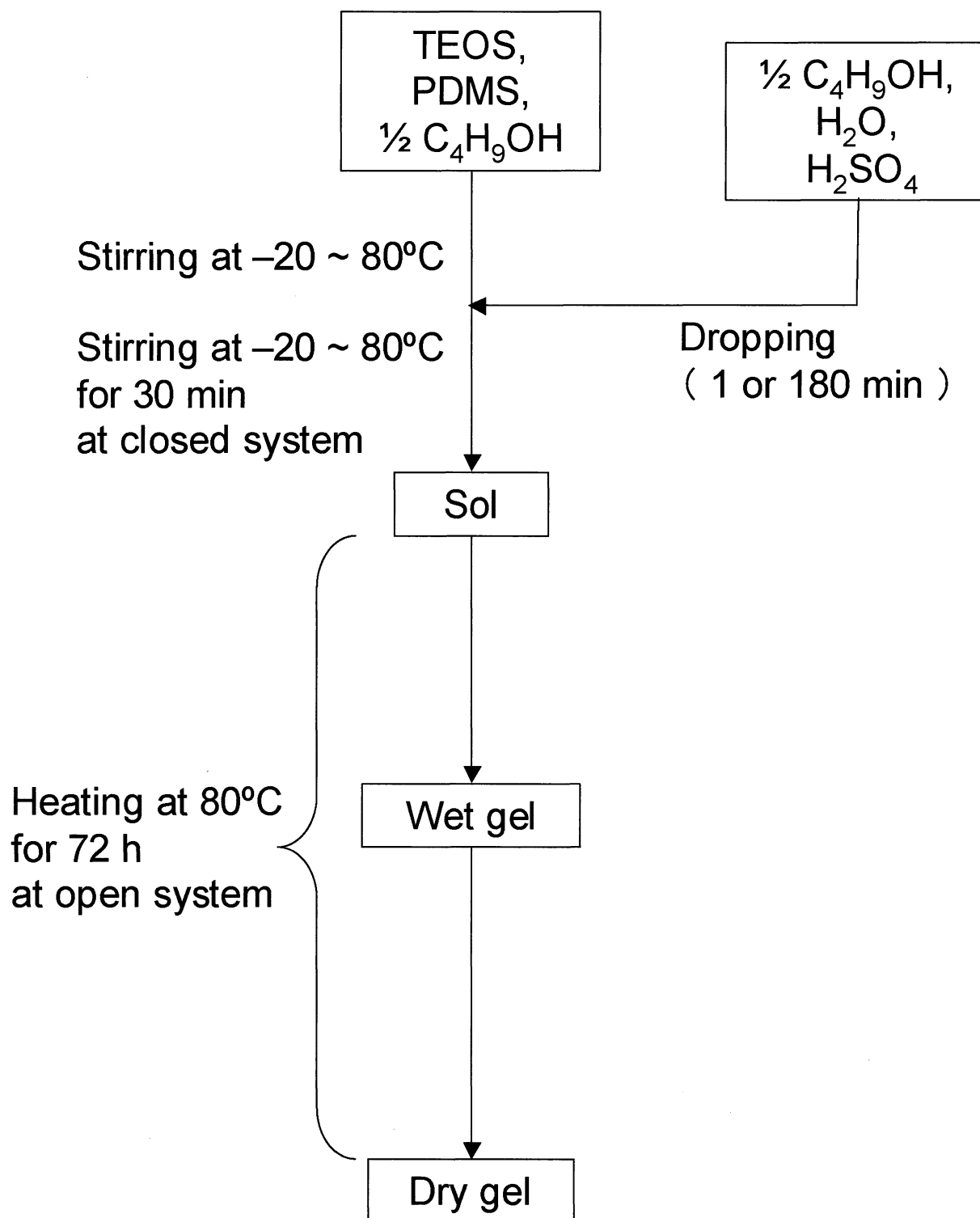
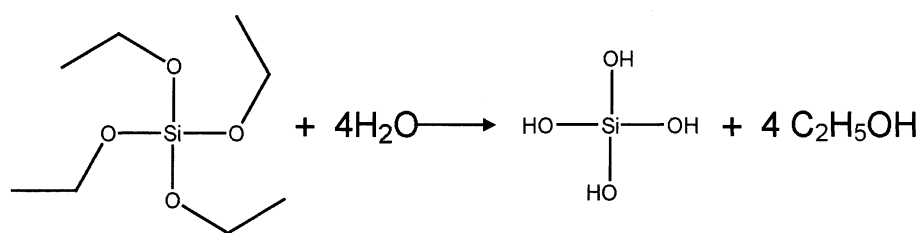
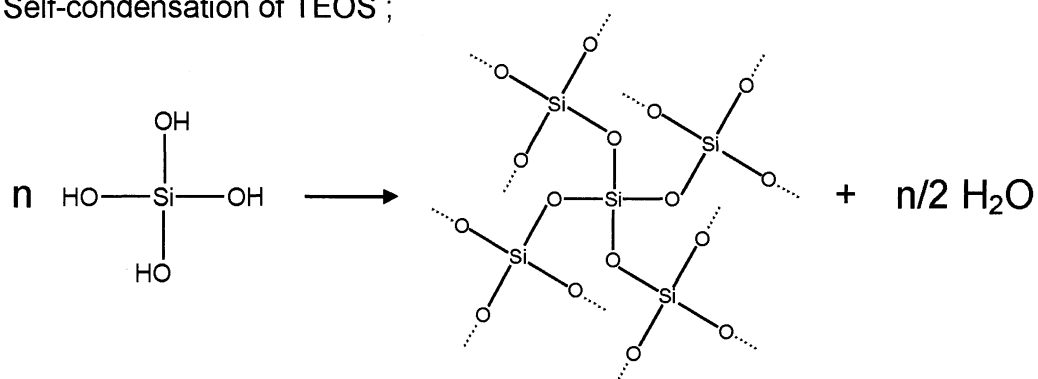


Fig.2 Flowchart for preparation of TP1 hybrid gels.

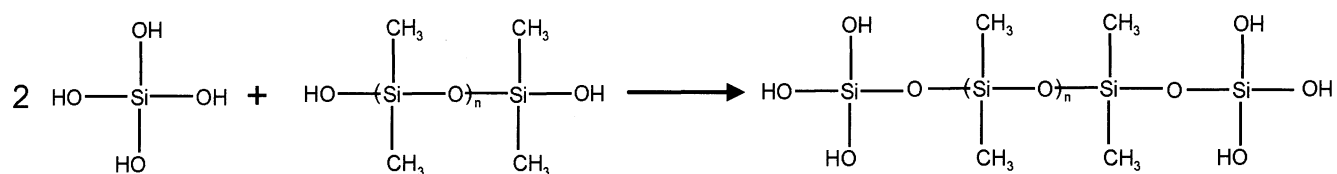
Hydrolysis of TEOS ;



Self-condensation of TEOS ;



Co-condensation of TEOS with PDMS ;



Self-condensation of PDMS ;

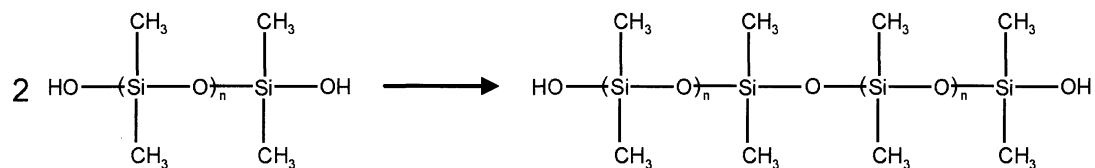


Fig. 3 Reactions of TEOS and PDMS.

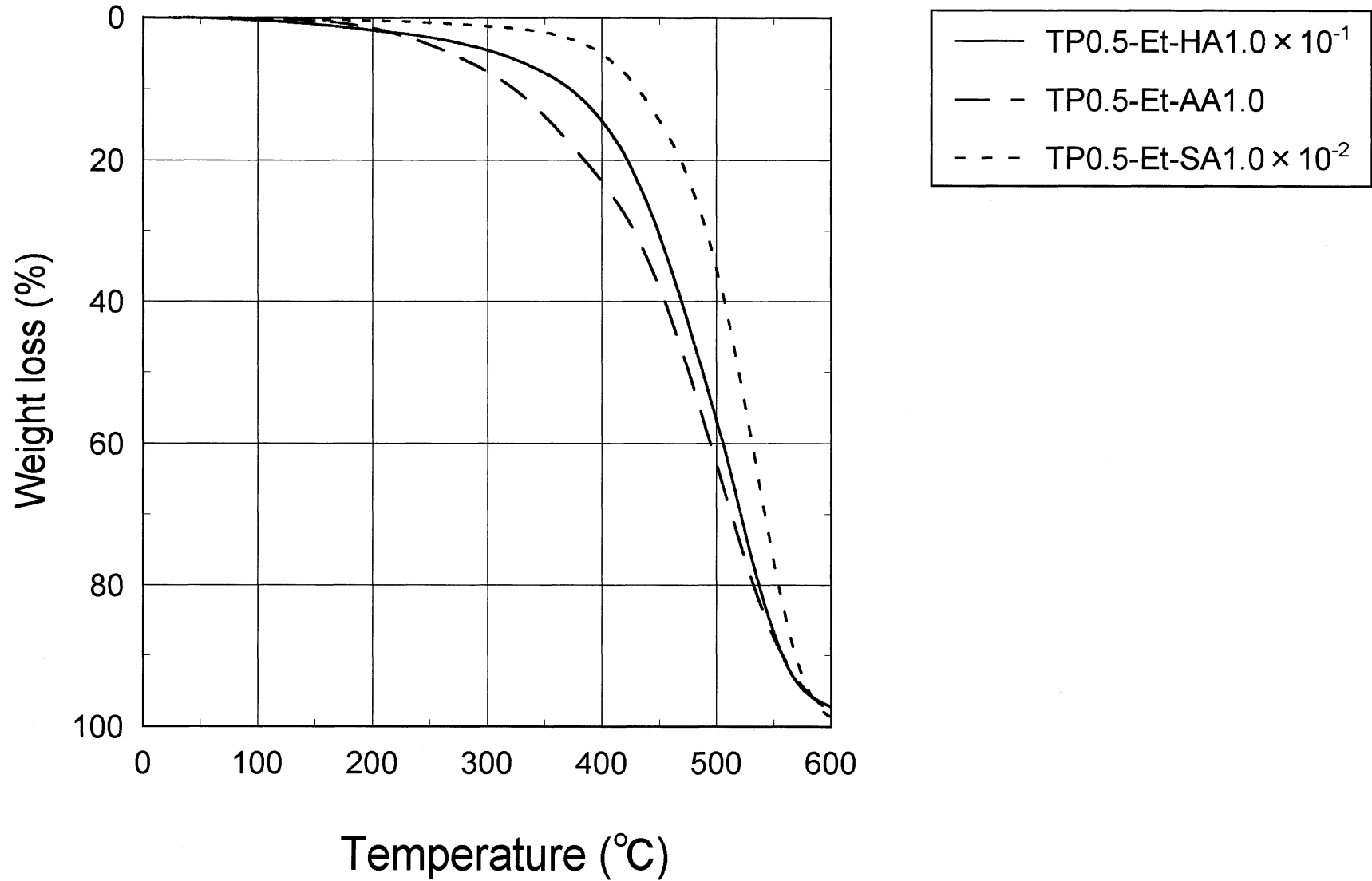


Fig.4 TG curves of TP0.5 hybrids under various catalysts.

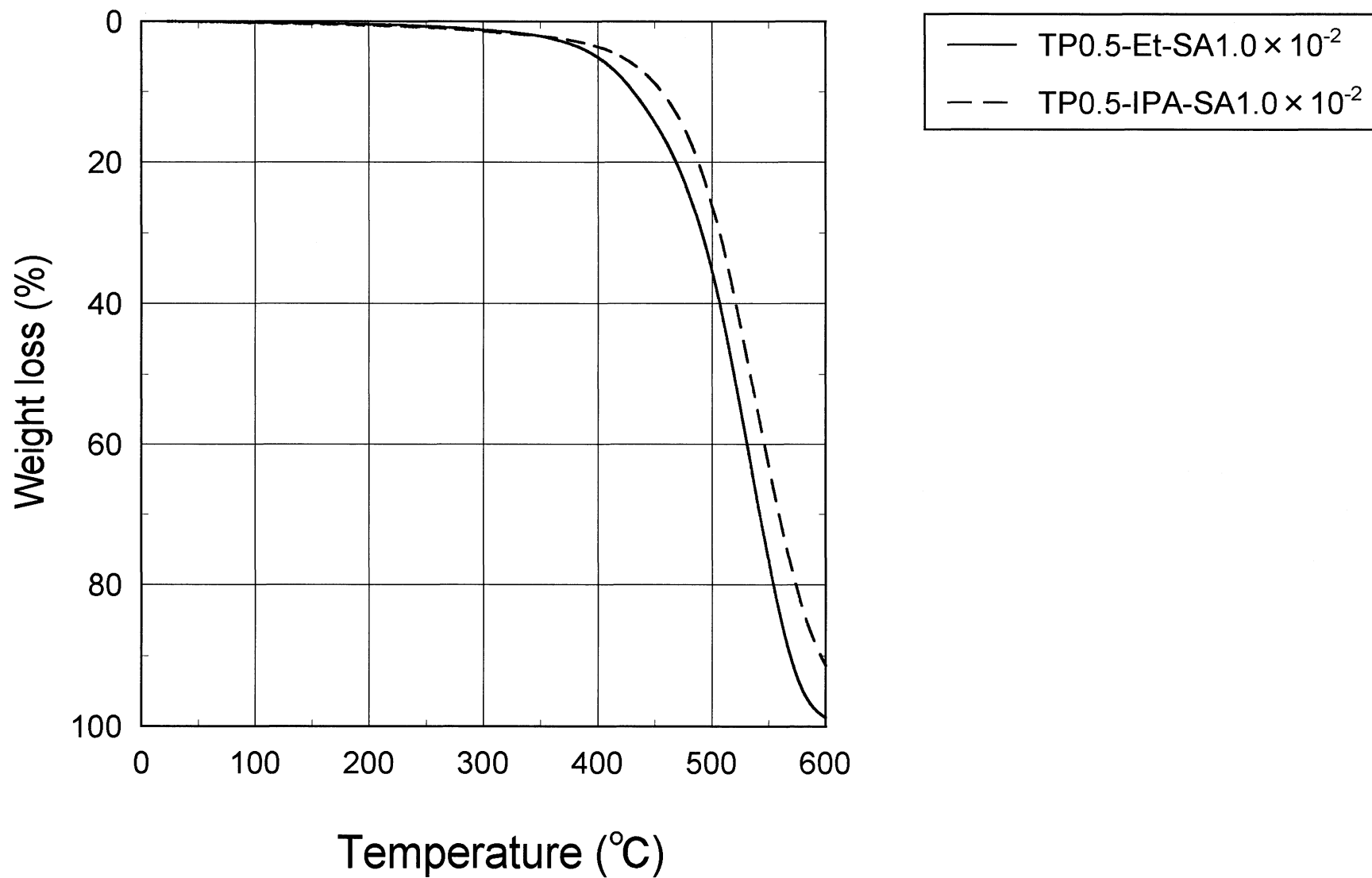


Fig.5 TG curves of TP0.5 hybrids under various solvent.

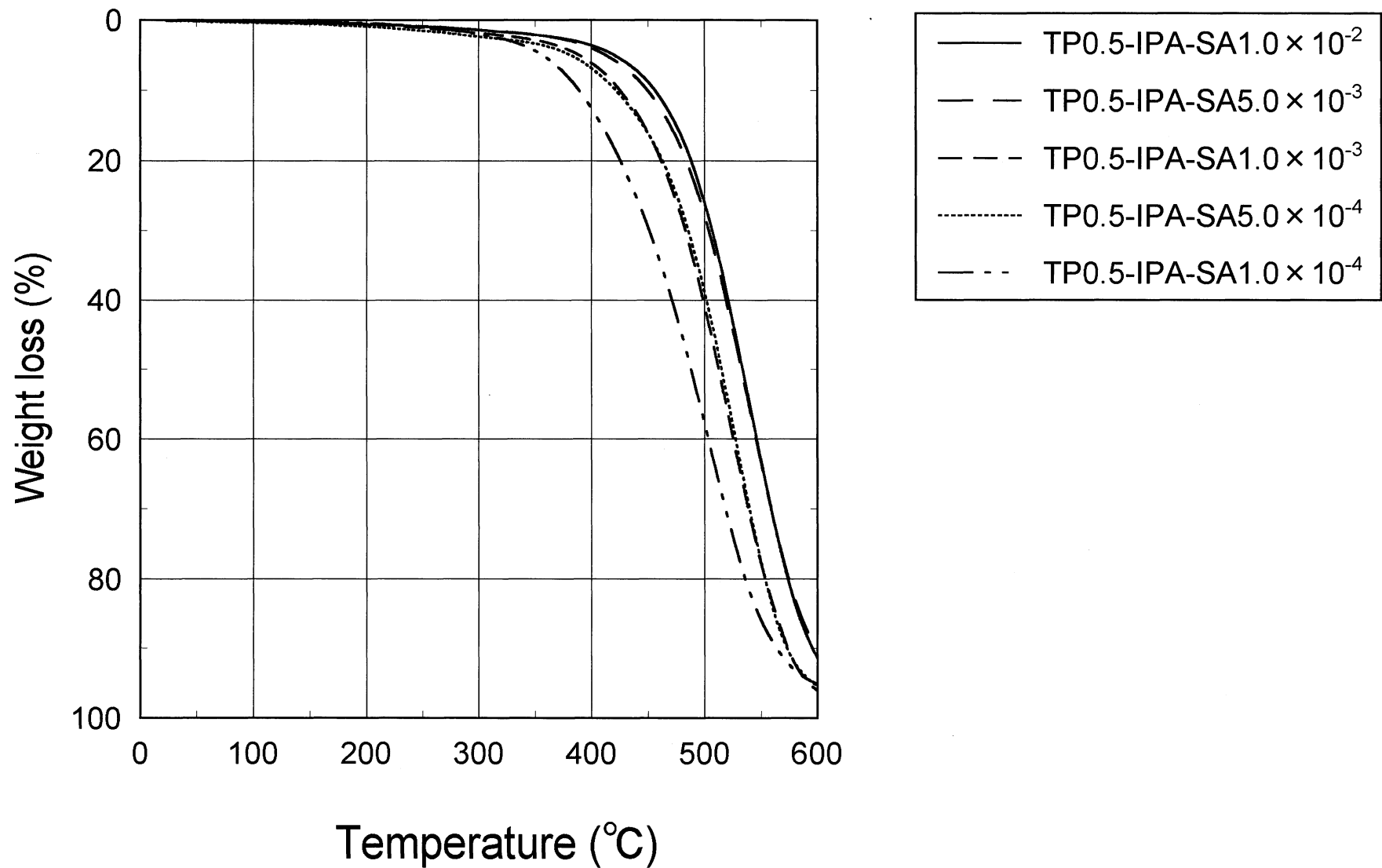


Fig.6 TG curves of TP0.5 hybrids under various concentration of H_2SO_4 .

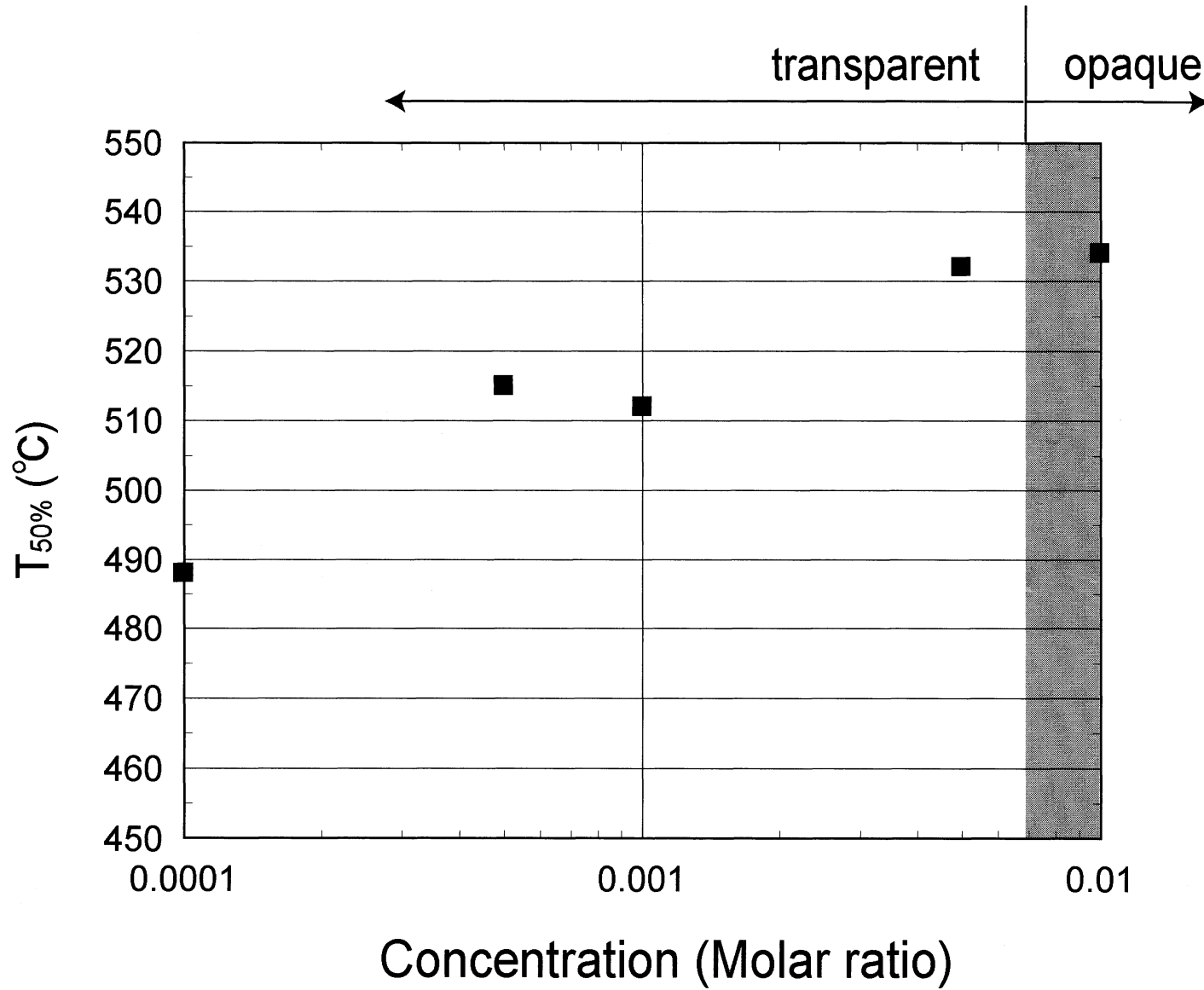
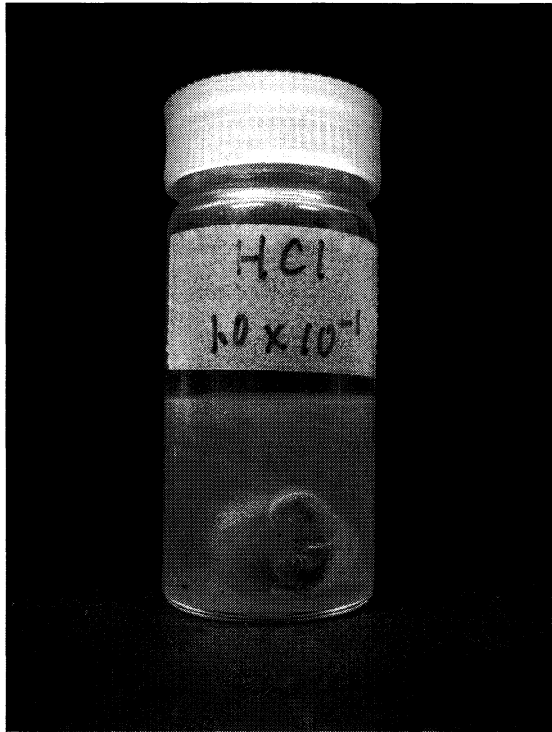
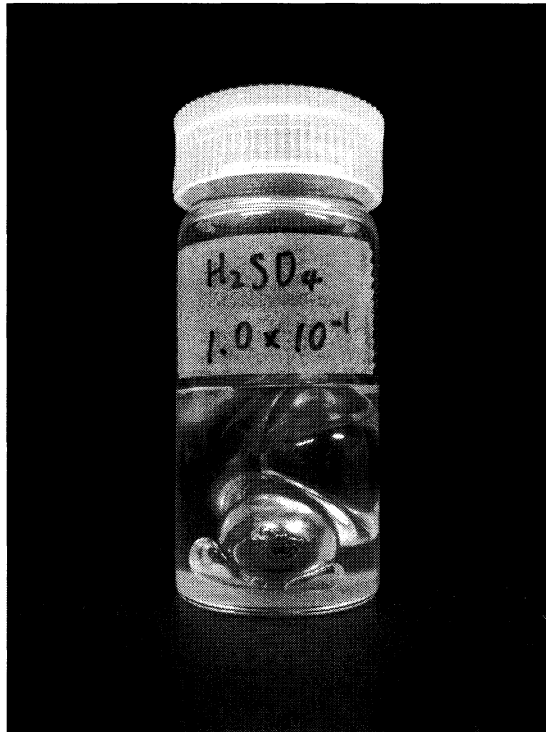


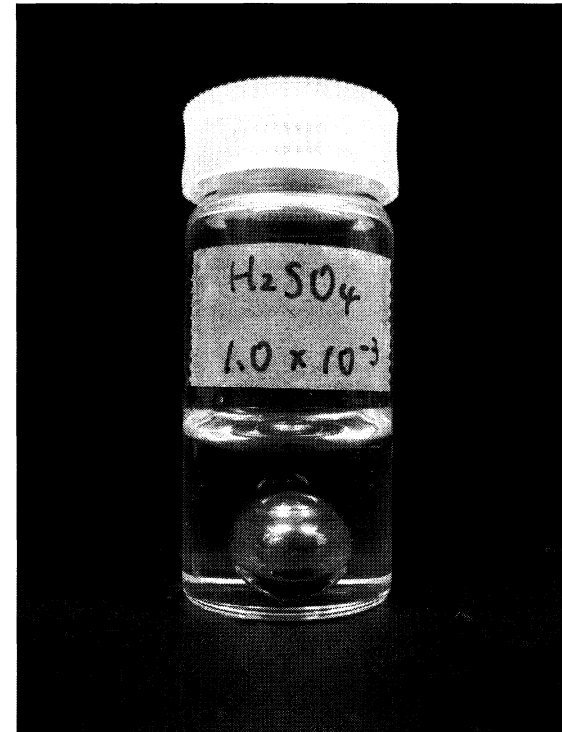
Fig.7 $T_{50\%}$ of prepared samples under various concentration of H_2SO_4 .



TP0.5-SUS304-HA 1.0×10^{-1}



TP0.5-SUS304-SA 1.0×10^{-1}



TP0.5-SUS304-SA 1.0×10^{-3}

Fig.8 Photographs of TP0.5 TEOS/PDMS hybrids which the stainless steel ball was in.

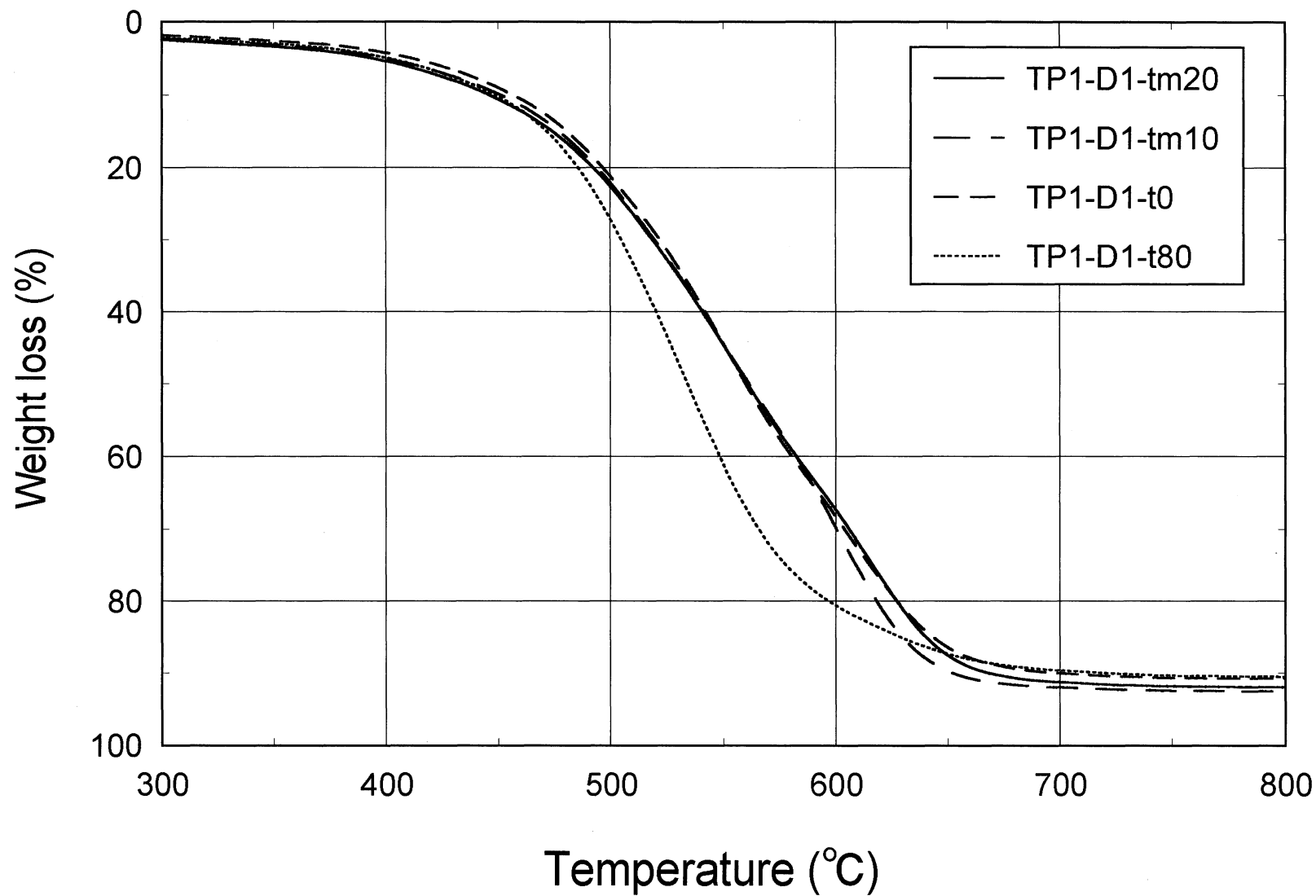


Fig.9 TG curves of TP1 hybrids under various sol temperature at the dripping.

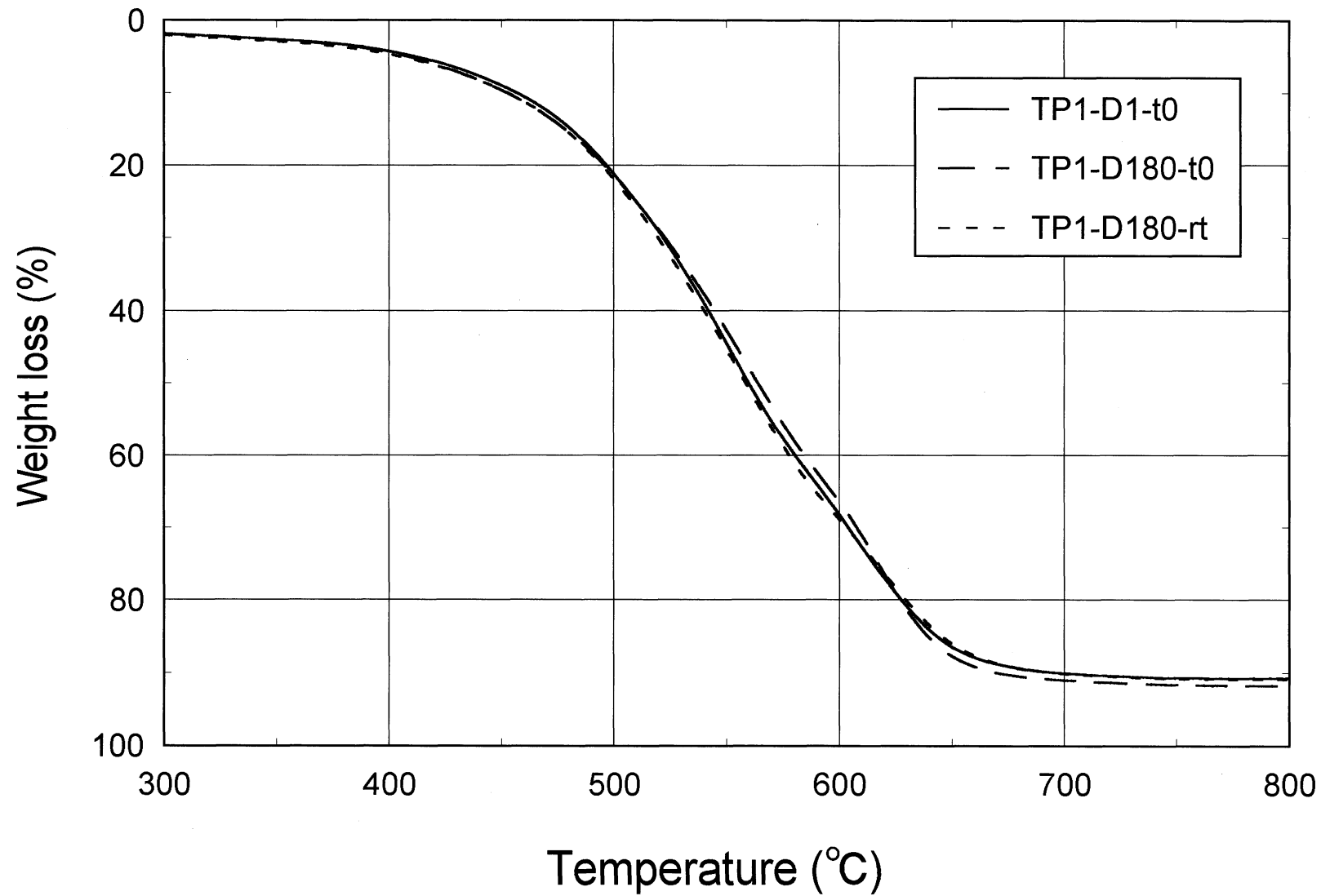


Fig.10 TG curves of TP1 hybrids under various time spent in dropping.

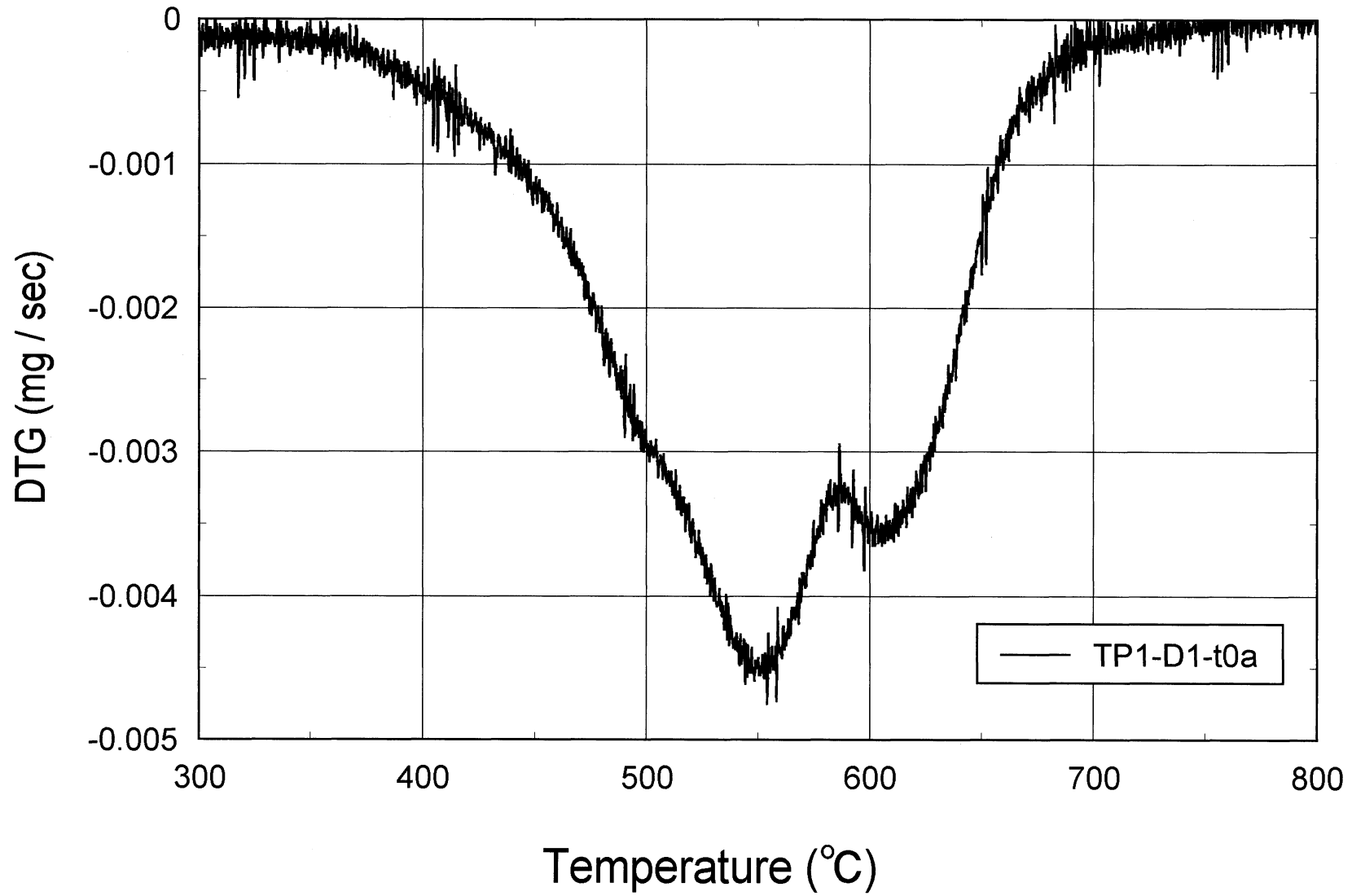


Fig.11 DTG curve of TP1-D1-t0.

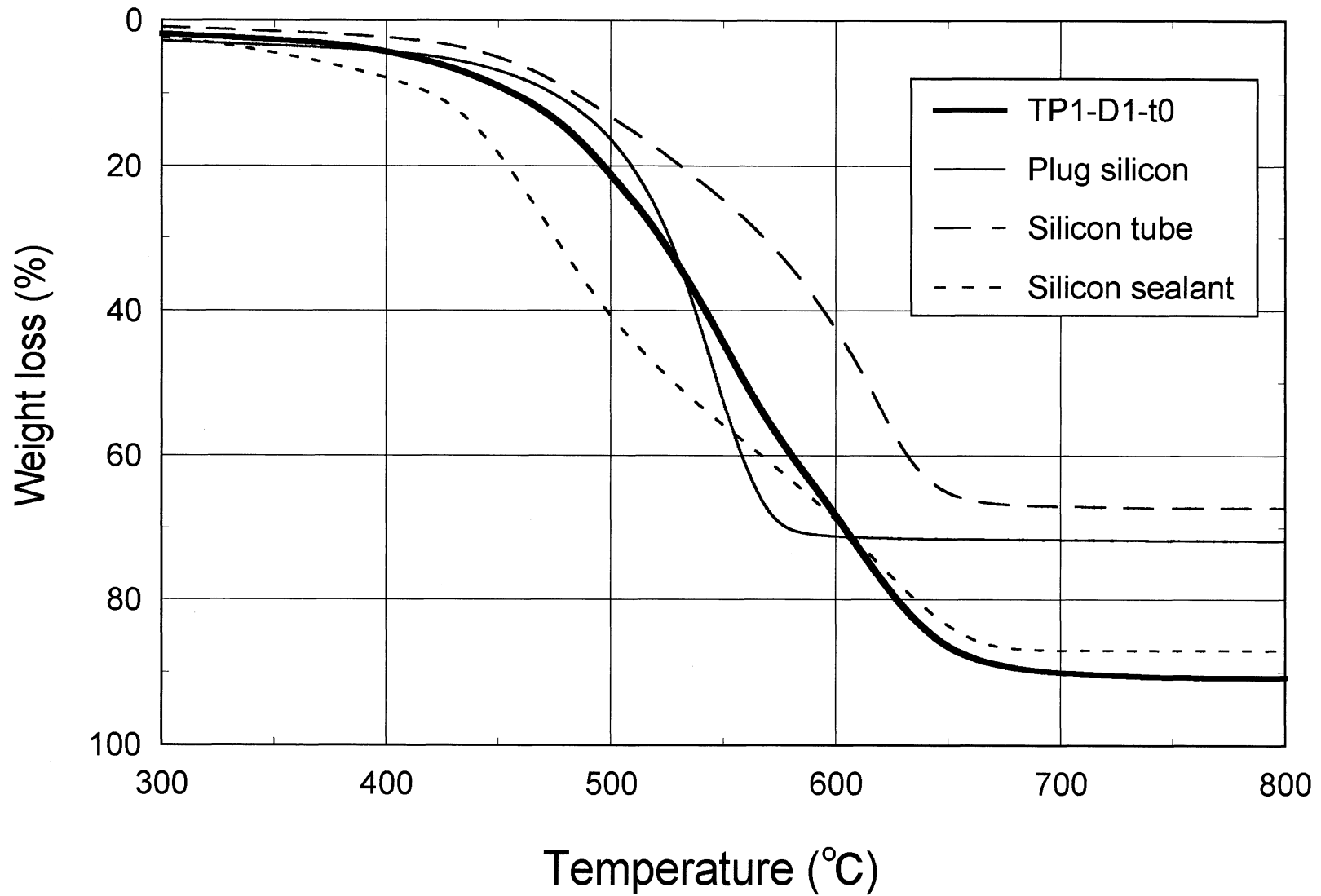


Fig.12 TG curves of TP1-D1-t0 and commercial silicon rubbers.
(Temperature span of 1000°C from room temperature)

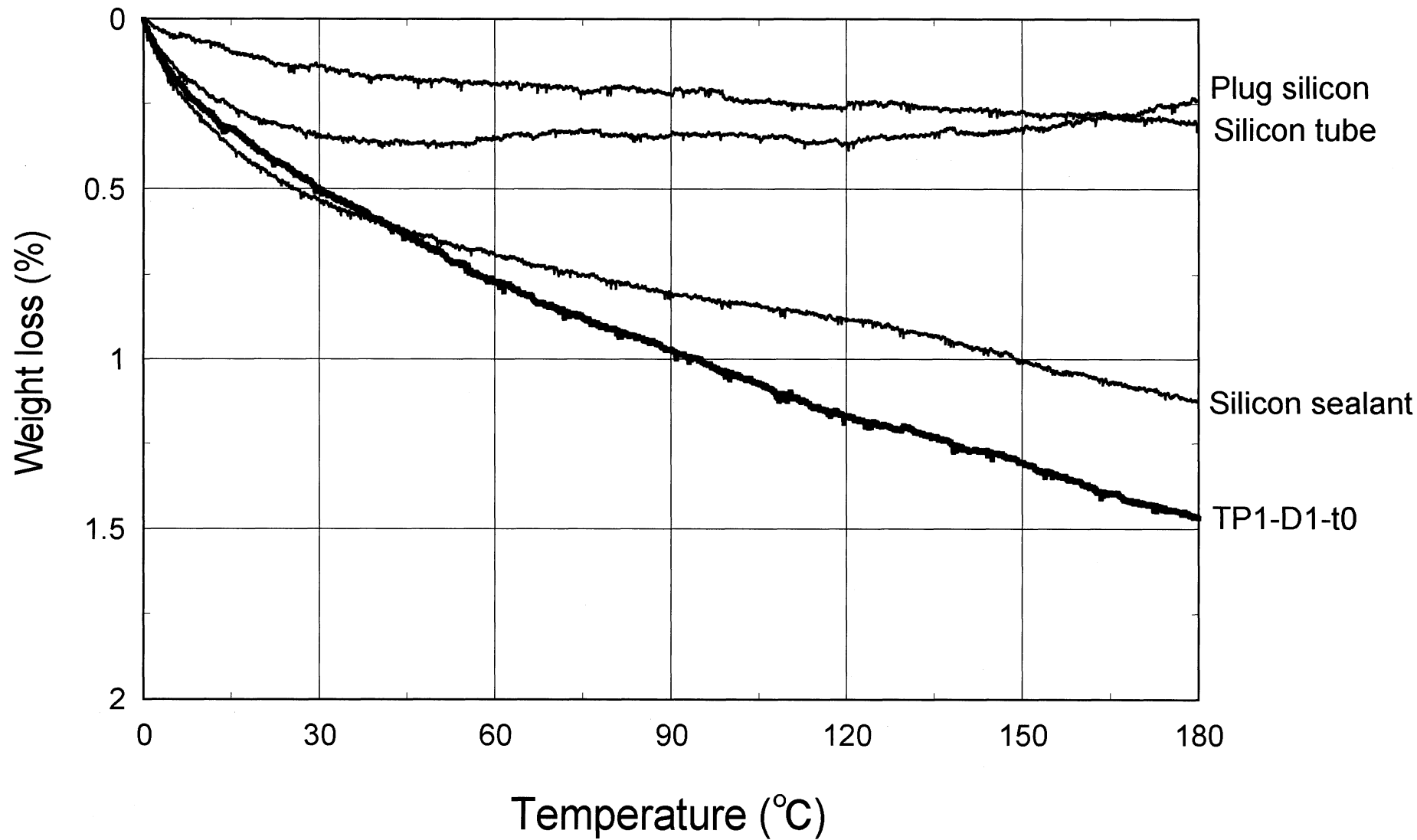


Fig.13 TG curves of TP1-D1-t0 and commercial silicon rubbers.
(Hold at 200°C for 180 minutes)

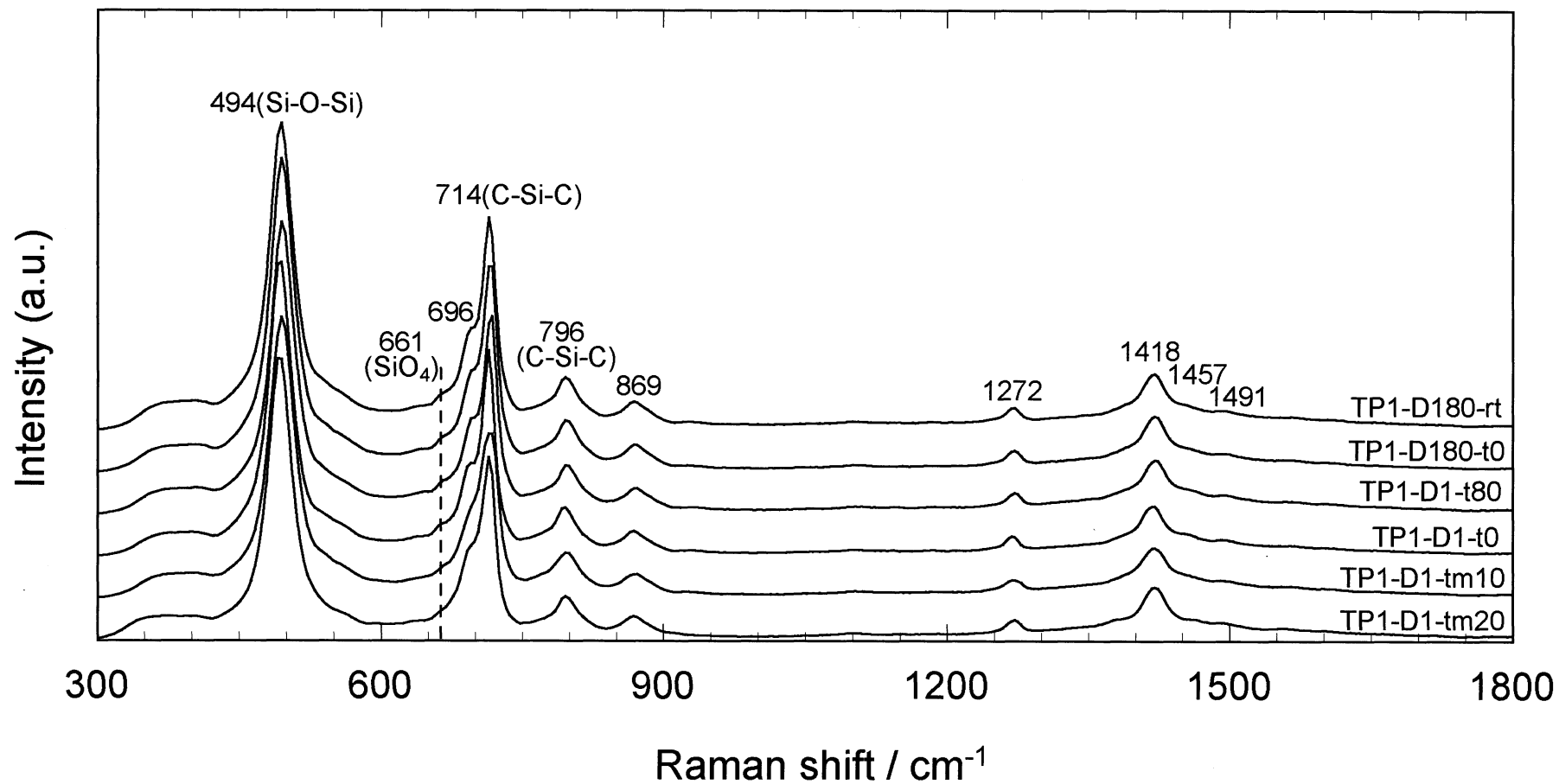


Fig.14 Raman spectra of TP1 hybrids.

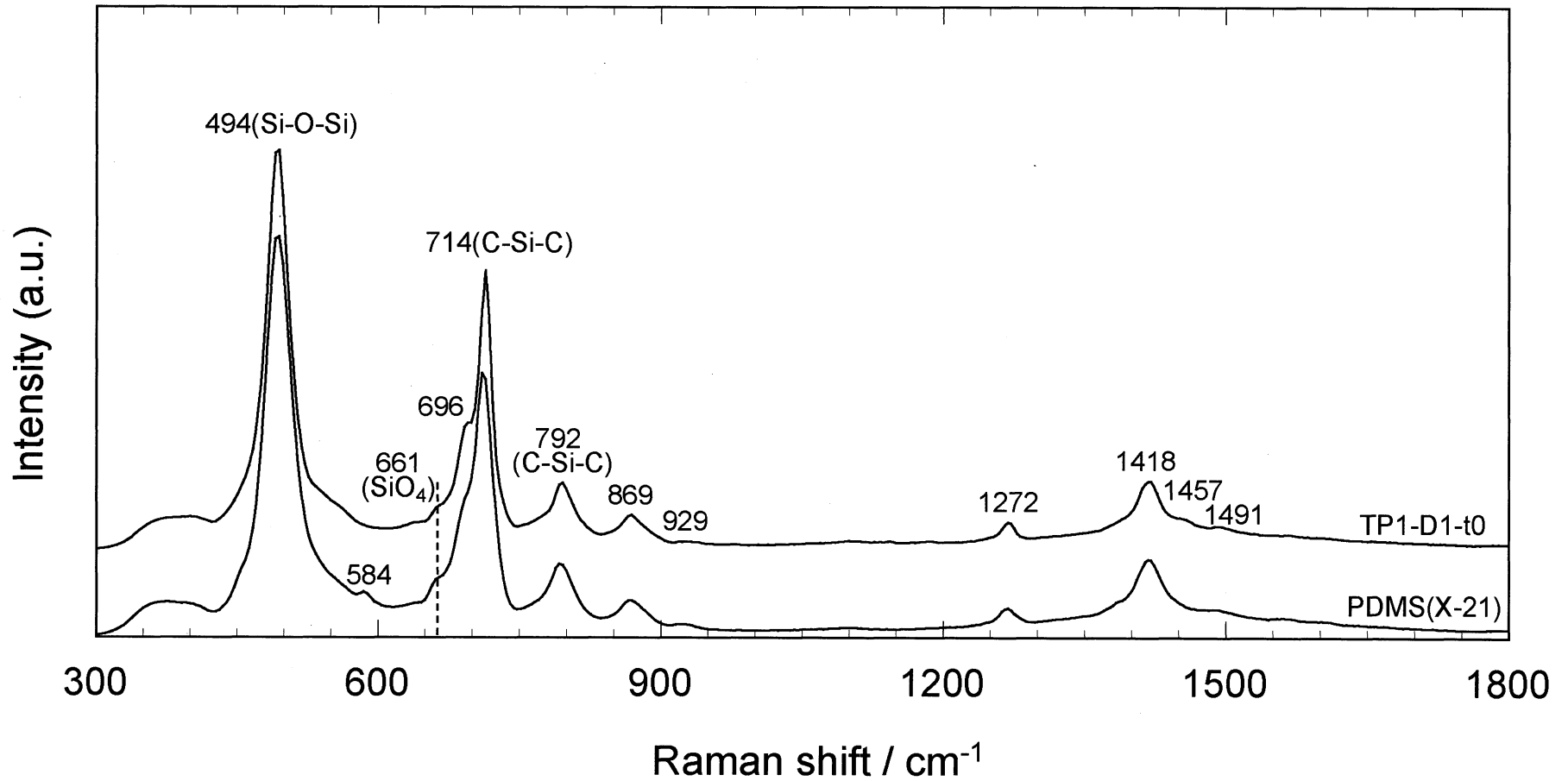


Fig.15 Raman spectra of PDMS.

第 4 章 総括

有機物であり、柔軟で優れた耐衝撃性を有するが熱に弱い PDMS と無機物であり、固く脆いが、1000 °C 以上の高い耐熱性を有する TEOS 前駆体から誘導される SiO₂ との共重合によって生成される無機・有機ハイブリッドは両者の特性である優れた機械的特性と高い熱的安定性を併せ持った新たな材料としてさまざまな分野への応用が期待されている。

一般的にハイブリッド素材の合成には塩酸が触媒として用いられるが、塩酸触媒による合成では TEOS-PDMS 間の反応や PDMS-PDMS 間の反応が TEOS-TEOS 間の反応に比べて極端に遅く、反応の大きな速度差からハイブリッド素材の構造が不均一になってしまう。その結果、素材の耐熱性は理想的な均一ハイブリッドと比較して、より低く、より脆いものになってしまう。

PDMS 単独での重合が速くなれば、TEOS/PDMS ハイブリッド素材の合成においては、TEOS-PDMS 間の反応も速くなり、TEOS-TEOS 間の反応と TEOS-PDMS 間の反応との相対的な速度差の小さい、均一なハイブリッド素材を作製でき、耐衝撃性、柔軟性といった性質がより良いものになる。

そこで、本研究では、ゾル-ゲル法により、PDMS の重合に有効な触媒を探索し、その触媒を用いて TEOS/PDMS ハイブリッドを合成することによって、優れた機械的特性と高い熱的安定性を併せ持つハイブリッド素材を作製することを目的とした。

第 2 章では、均一で、高い熱的安定性を持つ TEOS/PDMS 系ハイブリッドの作製のために、PDMS 単独での重合に有効な触媒を探索した。その結果、以下に示す結論を得た。

塩酸、酢酸、硝酸では PDMS は重合しない。一方、硫酸、アンバーリスト 31WET、*p*-トルエンスルホン酸は PDMS の重合触媒として有効である。中でも硫酸が最も重合が速かった。これは、硫酸やアンバーリスト 31WET、*p*-トルエンスルホン酸のようにスルホ基を持つ物質から生成されるアニオンが優れた脱離基であり、PDMS 鎖の

末端のシラノール基を、他の PDMS 鎖の末端に置換するためであると考えられる。また、PDMS の重合は脱水縮合なので、硫酸のように脱水作用を持つ触媒では、さらに脱水縮合が促進されるためであると考えられる。

第 3 章では、塩酸、硫酸を触媒として用い、TEOS/PDMS ハイブリッドを合成し、TG-DTA 測定により、TEOS/PDMS ハイブリッドの耐熱性の評価を行った。また、ラマンスペクトル測定により、TEOS/PDMS ハイブリッドの化学的構造の観察を行った。その結果、以下に示す結論を得た。

触媒の種類や量、溶媒の種類による効果の研究において

硫酸触媒を用いて作製した TEOS/PDMS ハイブリッドは、塩酸、酢酸触媒を用いて作製した TEOS/PDMS ハイブリッドよりも弾力があり、強かった。また、耐熱性も高く、塩酸触媒で作製したハイブリッドと比較して $T_{50\%}$ が約 30°C 向上した。

溶媒に IPA を用いて作製した TEOS/PDMS ハイブリッドは、エタノールを用いて作製した TEOS/PDMS ハイブリッドよりも均一で耐熱性が高く、 $T_{50\%}$ が 15°C 向上した。

硫酸触媒を用いた場合、触媒が多いほど硬く、耐熱性の高いゲルが得られた。しかし、硫酸濃度が TEOS に対するモル比で 1.0×10^{-2} 以上になると、シリカと思われる粒子が大きく成長しゲルが不透明になった。

酸触媒の金属に対する腐食性の研究において

同濃度で比較した場合、硫酸は塩酸に比べてステンレス (SUS304) に対する腐食性が低かった。

硫酸を触媒として使用する場合、塩酸よりも低い濃度で触媒活性が得られるため、さらに腐食を低減させることができると考えられる。

ハイブリッドゲル作製時の、ゾルーゲル過程における滴下時のゾル温度、滴下速度による効果の研究において

滴下時のゾル温度が低いほうがより耐熱性が高いゲルが得られる。しかし、0 °C 以下の温度域ではゾル温度を下げた効果は小さい。

滴下時のゾル温度が低い場合、滴下速度がゲルの耐熱性に与える影響は小さい。

滴下速度が遅い場合、滴下時のゾル温度がゲルの耐熱性に与える影響は小さい。

ラマンスペクトルによるハイブリッド作製時の滴下条件によるハイブリッドの構造の違いを観測することはできなかった。

TP1-D1-t0 の微分熱重量 (DTG) 分析において

TEOS/PDMS ハイブリッドには三種類の成分が含まれており、シリカ成分は 800 °C 以上、TEOS/PDMS ハイブリッド成分は 550~700 °C、PDMS 成分は 350~590 °C の温度域での耐熱性に関わっていることがわかった。

ハイブリッドゲルの市販シリコンゴムとの耐熱性の比較において

本研究で作製したハイブリッド (TP1-D1-t0) は、同程度のシリカ含有量のシリコンゴムと比較して高い耐熱性を示した、これは PDMS が高分子化したことと、シリカがナノスケールで分散したことによると考えられる

本研究で作製したハイブリッド (TP1-D1-t0) には、非常に小さい分子量の PDMS が残っていると考えられる。また、未反応のシラノール基が残っている可能性がある。

これらの結果から、これまで多くの研究で用いられてきた塩酸触媒やエタノール溶媒はよりも、硫酸触媒と IPA 溶媒でよりよいハイブリッドが形成されることを明らかにすることができた。また、ハイブリッドゲル作製時のゾルーゲル過程における効率的な滴下条件を明らかにすることができた。

謝辞

本研究の遂行並びに本論文の作成に際し、終始並々ならぬ御指導、御鞭撻を賜りました三重大学大学院工学研究科の石原篤教授、那須弘行准教授、橋本忠範助教に心からお礼申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、とても恵まれた環境を用意していただきました。これは諸先生方のご尽力は言うに及ばず、筆者と同時期に無機素材化学研究室に在籍した先輩方、同輩、後輩諸氏のご協力のおかげです。皆様に深く感謝いたします。また、事務をしてくださった成岡真由美さんに感謝いたします。