

有機-無機ハイブリッドフィラーの効果

～PS, PMMA の熱機械特性に対する影響～

足立茂寛^{*1)}, 安田則彦^{*1)}, 田中一生^{*2)}, 中條善樹^{*2)}

Effect of organic-inorganic hybrid fillers

～Thermal and mechanical properties of PS and PMMA～

ADACHI Shigehiro ^{*1)}, YASUDA Norihiko ^{*1)}, TANAKA Kazuo ^{*2)}, CHUJO Yoshiki ^{*2)}

ポリスチレン (PS), ポリメタクリル酸メチル (PMMA) にかご型シルセスキオキサン (POSS) を加えて, 熱機械特性に対する影響を調べた. 置換基が異なる 8 種類の POSS を用いて, 置換基とコンポジットの特性の関連を調べた. POSS を加えることにより耐熱性, 貯蔵弾性率が増加する傾向がみられた. 耐熱性や貯蔵弾性率の変化の程度は POSS の置換基によって違いが見られ, 長いアルキル鎖や不飽和結合をもつ置換基の効果が大きくなる傾向が見られた.

1. 緒言

有機-無機ハイブリッドとは有機成分と無機成分を分子レベルやナノレベルで複合化した材料であり, 有機成分と無機成分を中間の効果というだけではなく, 単独の物質では得られない物性・機能を発現することが期待されており, 活発な研究が行われている.

有機物, 無機物ともに多くの物質があり, 有機-無機の組み合わせは多種多様である. 組み合わせを変えることにより目的に応じた新規の機能性材料を開発できる可能性があり, 期待される応用範囲も広い. 電子材料, 光学材料, 機械材料など様々な分野で研究が進められている.

プラスチックは身の回りで最も多く利用されている材料の一つである. 用途に応じて特性を変えるために, フィラーなどの様々な添加剤の開発も行われている. プラスチックは有機物であり, 成形性・加工性に優れていることに加え, 軽い, 錆びない等の利点も合わせ持っている. しかし耐熱性, 硬さ, 強さなどは金属・セラミックなどの無機材料に比べて劣る部分も多く, そのことが工業材料として用いるにあたっての制約になってきた.

この欠点を解消するために, プラスチックに無機成分のフィラーを加えることがよく行われるが, 有機物と無機物は相性が悪いことが多い. フィラーが効果を発揮するためには均一に分散しなければならず, 無機物の特性と有機物との親和性を両立する必要がある. 有機-無機ハイブリッド材料は有機構造と無機構造を併せ持つ物質であることから, これらを両立に適した材料であると考えられる.

2. かご型シルセスキオキサン (POSS)

本研究ではフィラーとしてかご型シルセスキオキサン (以下, POSS という) を用いた. かご型シルセスキオキサンは有機-無機ハイブリッド材料のひとつであり, Fig.1 のような分子構造をしている.

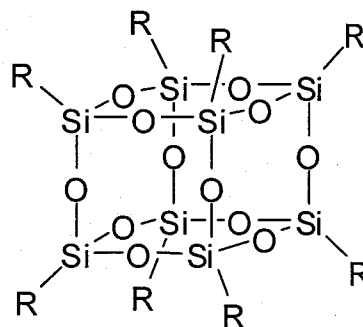


Fig. 1 Molecular structure of POSS.

中央部に Si と O からなる立方体状の無機骨格を持ち, その立方体の頂点に有機置換基が結合した構造をしている. このような構造は他のシルセスキオキサンやシロキサン系ポリマーには見られず, POSS の特徴となっている.

POSS をプラスチックのフィラーとして考えてみると, 中央部に剛直な無機骨格を持つことは, 耐熱性や機械的強度の向上に効果があると期待され, さらにその周囲を取り囲むように有機置換基が結合していることから有機物との親和性も高いことが期待できる. また, 有機置換基の種類をかえることにより, 機能性やポリマー中での分散性を変えることができる可能性もあり, フィラーとして有望であると考えられる.









*1) 繊維・高分子技術チーム, *2) 京都大学大学院工学研究科

3. 実験方法

3.1 POSS の合成

本研究で用いた POSS は 8 種類であり、置換基は Table 1 のとおりである。一つの分子に含まれる 8 個の置換基は全て同じである 8 置換体を用いた。

Table 1 Substitution groups of POSS fillers used in this study and their decomposition temperature with 10 wt% LOSS.

| POSS | Substitution group | T _{d10} (°C) |
|----------------|---|--------------------------|
| Methyl-POSS |  | 260.0 |
| Ethyl-POSS |  | 207.2 |
| Vinyl-POSS |  | 339.7 |
| IsoBu-POSS |  | 243.7 |
| Octyl-POSS |  | 343.7 |
| Octadecyl-POSS |  | 366.3 |
| Cp-POSS |  | 323.6 |
| Ph-POSS |  | 373.5 |

Me-POSS, Et-POSS, Vinyl-POSS はそれぞれメチルトリクロロシラン, エチルトリクロロシラン, ビニルトリクロロシランから合成し, isoBu-POSS, octyl-POSS, octadecyl-POSS, Ph-POSS はそれぞれイソブチルトリエトキシシラン, オクチルトリエトキシシラン, オクタデシルトリエトキシシラン, フェニルトリエトキシシランから合成した。Cp-POSS のみ Aldrich 製から購入したものを使用した。

3.2 試験片作成

POSS を含有した PS および PMMA のコンポジットフィルムを作成した。作成方法はクロロホルムにポリマーと POSS を加えて、常温で攪拌、混合して溶液を作成した。その溶液をキャストし、乾燥することで POSS 含有フィルムを作成した。混合割合はポリマー 1g に対して POSS 50mg (5 wt%) である。作成したフィルムは 60°C で乾燥させた後、試験に使用した。

3.3 電子顕微鏡観察

POSS フィラーの PS および PMMA 中での分散状態を確認するため、電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JSM-5000) を用いて作成したコンポジットフィルムの表面観察を行った。

3.4 DSC 測定

熱分析装置 (Seiko Instrument Inc. 製 DSC 6220) を用いて、作成したフィルムの DSC 測定を行った。測定は窒素雰囲気で行った。温度条件は、150°C で 10 分間保持した後、40°C

まで冷却し、その後 10°C/min の速度で昇温し DSC 曲線を得た。得られた DSC 曲線からコンポジットフィルムのガラス転移点 (T_g) を求めた。

3.5 TGA 測定 (熱重量測定)

熱分析装置 (Seiko Instrument Inc. 製 TG/DTA 6220) を用いて、作成したフィルムの TGA 測定を行った。測定は空気中で行い、昇温速度は 10°C/min とした。得られた TGA 曲線から重量が 20% 減少したときの温度を調べた。

3.6 DMA 測定 (動的粘弾性測定)

熱分析装置 (Seiko Instrument Inc. 製 DMS210) を用いて DMA 測定を行った。測定条件は、昇温速度 2°C/min, 測定周波数 1Hz で行った。得られた DMA 曲線から 30°C における貯蔵弾性率 E', 損失弾性率 E'' を調べた。

4. 結果および考察

4.1 電子顕微鏡観察

作成したコンポジットフィルムの表面状態を Fig.2 に示す。POSS フィラーのポリマー中での凝集は見られなかった。

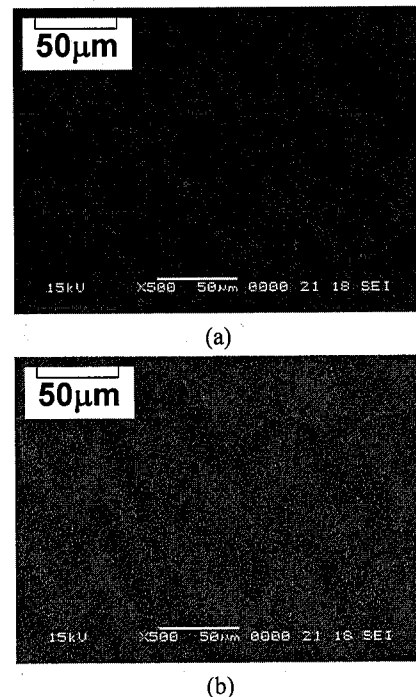


Fig. 2 SEM images of PS/Vinyl-POSS (a) and PS/Octadecyl-POSS (b) composite films.

Fig.2 に示した以外のサンプル (PS に 2 種類以外の POSS を混合したサンプル, PMMA に POSS を混合したサンプル) も同様の観察結果が得られた。このことから POSS はポリ

マー中での分散性が良く, 均一な材料になっていると考えられる。

4.2 DSC 測定

作成した POSS 含有フィルム の DSC 曲線から得られた T_g (ガラス転移点) は Table 2 に示す。PS, PMMA それぞれについて T_g および POSS を添加したことによる T_g の変化を示している。

Table 2 Glass Transition temperature of PS and PMMA containing 5 wt% POSS.

| POSS | PS | | PMMA | |
|----------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| | T _g (°C) | ΔT _g (°C) | T _g (°C) | ΔT _g (°C) |
| None | 83.3 | - | 86.3 | - |
| Methyl-POSS | 91.1 | +7.8 | 89.8 | +3.5 |
| Ethyl-POSS | 88.3 | +5.0 | 78.8 | -7.5 |
| Vinyl-POSS | 90.9 | +7.6 | 83.7 | -2.6 |
| IsoBu-POSS | 90.3 | +7.0 | 89.2 | +2.9 |
| Octyl-POSS | 93.5 | +10.2 | 86.6 | +0.3 |
| Octadecyl-POSS | 95.7 | +12.4 | 91.2 | +4.9 |
| Cp-POSS | 93.8 | +10.5 | 87.8 | +1.5 |
| Ph-POSS | 90.5 | +7.2 | 86.9 | +0.6 |

PS については, POSS を添加した全てのサンプルにおいて, POSS を添加しないサンプルと比べて T_g が上昇している。このことから, POSS は PS 中での分散性がよく, POSS と PS 分子鎖との間に強い相互作用があると考えられる。

それに対して PMMA は, POSS を添加することによる T_g 上昇の効果は少なく, 一部のサンプルは T_g が低下している。このことから POSS と PMMA との間の相互作用は PS とは違いがあり, 一部は可塑剤と類似した効果になっていると考えられる。

4.3 TGA 測定 (熱重量測定)

TGA 測定の結果は Table 3 のとおりである。T_{d20} は重量が 20% 減少したときの温度を示し, ΔT_{d20} は POSS を添加したことによる T_{d20} の変化を示している。

POSS 置換基の違いによって, コンポジットフィルムの耐熱性 (熱分解性) に違いが見られた。PS/POSS コンポジットでは, 置換基が直鎖状のアルキル鎖の場合で比較すると, アルキル鎖が長いもののほうが耐熱性向上の効果が大きかった。例えば Me-POSS, Et-POSS を加えたときの T_{d20} はそれぞれ 5.5°C 低下, 5.0°C 上昇であるのに大して, 長鎖アルキルを置換基に含む Octyl-POSS, Octadecyl-POSS ではそれぞれ 24.5°C, 28.6°C 上昇している。

また, 置換基に不飽和結合が含まれるときに耐熱性向上の効果が大きい傾向が見られた。例えば PS に Vinyl-POSS,

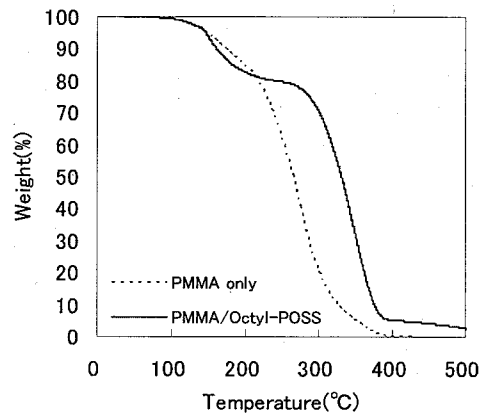
Ph-POSS を加えたときの T_{d20} は, それぞれ 30.1°C, 20.4°C 上昇しており, 高い耐熱性向上の効果が見られる。

Table 3 The Result of TGA for PS and PMMA containing 5wt% POSS.

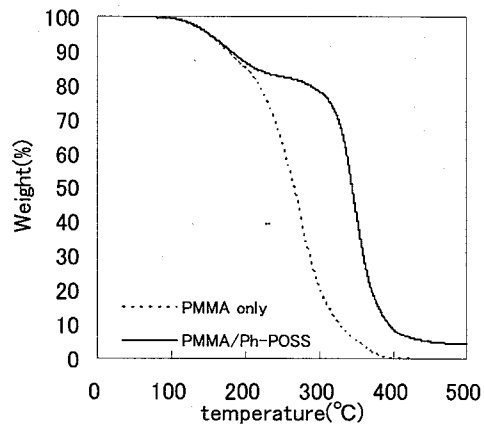
| POSS | PS | | PMMA | |
|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | T _{d20} (°C) | ΔT _{d20} (°C) | T _{d20} (°C) | ΔT _{d20} (°C) |
| None | 329.7 | - | 217.4 | - |
| Methyl-POSS | 324.2 | -5.5 | 221.6 | +4.2 |
| Ethyl-POSS | 334.7 | +5.0 | 223.3 | +5.9 |
| Vinyl-POSS | 359.8 | +30.1 | 231.7 | +14.3 |
| IsoBu-POSS | 343.0 | +13.3 | 218.6 | +1.2 |
| Octyl-POSS | 354.2 | +24.5 | 241.9 | +24.5 |
| Octadecyl-POSS | 358.3 | +28.6 | 230.3 | +12.9 |
| Cp-POSS | 320.1 | -9.6 | 223.6 | +6.2 |
| Ph-POSS | 350.1 | +20.4 | 284.8 | +67.4 |

これらの傾向は PMMA においても共通して見られた。長いアルキル鎖や不飽和結合は, ポリマー鎖との絡み合いや π-π 相互作用によって, POSS 分子とポリマー分子鎖との間に強い相互作用があるためと考えられる。

PMMA で耐熱性向上の効果が大きかった Octyl-POSS,



(a)



(b)

Fig. 3 TGA curves of PMMA/Octyl-POSS(a) and PMMA/Ph-POSS(b) composites containing 5wt% POSS.

Ph-POSS を添加したときには、Fig.6 に示すとおり重量減少が2段階でおこる現象が見られた。

この現象は他の POSS を加えたときには見られず、PS/POSS コンポジットにおいても見られなかった。Octyl 基, Phenyl 基は、PMMA 分子鎖との間に他の置換基とは異なる強い相互作用があると推測される。

4.4 DMA 測定 (動的粘弾性測定)

DMA 測定の結果は Table 4 のとおりである。E' は貯蔵弾性率, E'' は損失弾性率を示している。

Table 4 The Results of DMA for PS and PMMA containing 5 wt% POSS.

| POSS | PS | | PMMA | |
|----------------|----------|-----------|----------|-----------|
| | E' (MPa) | E'' (MPa) | E' (MPa) | E'' (MPa) |
| None | 1350 | 146 | 1450 | 144 |
| Methyl-POSS | 1910 | 63 | 1500 | 155 |
| Ethyl-POSS | 1110 | 49 | 1240 | 118 |
| Vinyl-POSS | 2720 | 52 | 1240 | 131 |
| IsoBu-POSS | 2190 | 53 | 1790 | 168 |
| Octyl-POSS | 2150 | 61 | 1880 | 169 |
| Octadecyl-POSS | 1190 | 23 | 1990 | 183 |
| Cp-POSS | 2180 | 69 | 1470 | 156 |
| Ph-POSS | 2230 | 82 | 1940 | 169 |

PS については置換基に不飽和結合をもつ Vinyl-POSS, Phenyl-POSS を加えたときに貯蔵弾性率 E' が大きく増加している。このことはこと、Vinyl 基, Phenyl 基は不飽和結合あるいは芳香環を持つことで POSS と PS 分子鎖との相互作用が強いということに加えて、Octyl 基, Octadecyl 基といった長いアルキル基に比べて変形の自由度が小さく、POSS の無機骨格の剛直さも作用して、PS 分子鎖の運動を制限する効果が大きいためと考えられる。

PMMA の場合は Phenyl-POSS, Octyl-POSS, Octadecyl-POSS を加えたときの貯蔵弾性率 E' が大きくなっている。置換基が高くなると弾性率も高くなる傾向が見られる。置換基が高高いほど PMMA 分子鎖との絡み合いが大きくなり、フィラー作用とポリマー鎖の相互作用が強くなるためと考えられる。

PS, PMMA ともに損失弾性率 E'' には置換基による傾向の違いは見られなかった。

5. 結言

置換基の異なる8種類の POSS を PS および PMMA に添加してコンポジットフィルムを作成し、POSS の添加による熱特性・機械特性への影響を調べた。主な結果は次のとおりである。

- (1) POSS は PS および PMMA 中で良好な分散性を示した。
- (2) POSS を添加することにより PS, PMMA ともに耐熱性が向上した。POSS フィラーの無機骨格の耐熱性の効果と考えられる。耐熱性向上の程度は置換基によって違いがあり、長いアルキル鎖や不飽和結合をもつ置換基が大きな効果を示した。
- (3) POSS フィラーにより PS, PMMA の貯蔵弾性率が増加した。POSS の無機骨格の剛直さが有機置換基を通してポリマー鎖に作用していると考えられる。

参考文献

- 1) Tanaka, K.; Adachi, S.; Chujo, Y. J Polm Sci 2009, 47, 5690-5697.
- 2) Barry, A. J.; Daudt, W.H.; Domicone, J.J.; Gilkey, J.W. J Am Chem Soc 1955, 77, 4248-4252.
- 3) Voronkov, M. G.; Martynova, T. N.; Mirskov, R. G.; Belyi, V. I. Zh Obshch Khim 1979, 49, 1522-1525.
- 4) Bolln, C.; Tsuchida, A.; Frey, H.; Mlhaupt, R. Chem Mater 1997, 9, 1475-1479.
- 5) Bassindale, A. R.; Gentle, T. J Mater Chem 1993, 3, 1319-1325.
- 6) Iyer, S.; Schiraldi, D. A. Macromolecules 2007, 40, 4942-4952.