

2009年3月修了

高温高压水を用いたポリシロキサン系ハイブリッド材料の合成

環境システム学専攻 大島研究室

76779 渡邊 潤 (指導教官：大島義人教授)

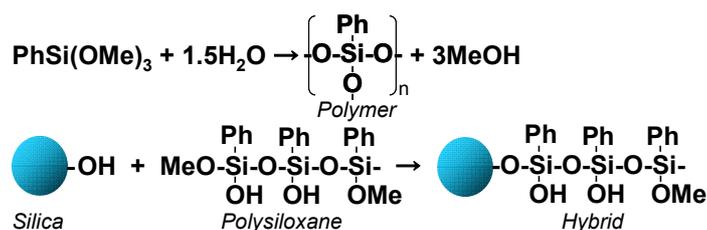
Keywords : supercritical water, hybrid silica, surface modification

1. 緒言

近年、有機化合物と無機化合物をナノスケールで複合化し、既存材料に見られる特性のトレードオフがない高機能性材料を創出する研究が活発に行われている。有機成分の柔軟性や無機成分の強度を生かしたコーティング材料への応用、透明で屈折率の高い光学材料への応用など、様々な分野で研究が行われている。通常ポリマー中に導入されたナノ粒子は高い表面エネルギーによって凝集するため、複合材料の性能を最大限に引き出すためにはナノ粒子の均一分散・安定化がポイントとなる。その手法としてはナノ粒子表面の有機修飾やポリマー重合過程でナノ粒子を析出させる *in-situ* 法が有効とされており、その代表的な方法は *Sol-Gel* 法である¹⁾²⁾。しかし、有機溶媒を大量に使用する上、プロセスに時間がかかるという欠点を有しているため、これに代わる新規な複合材料合成法の開発が求められている。

一方、環境調和型溶媒として注目される超臨界水をはじめとした高温高压水中での材料合成技術の研究も活発に行われている。高温高压水を用いた手法は、温度・圧力をパラメータとすることで流体の溶媒物性を任意に操作できるため反応場を選択でき、有機溶媒を代替することも可能となるので、環境負荷の少ない方法といえる。水は安価な溶媒であり発火などの心配もなく、工業的な見地からも水溶媒の使用は大きなメリットがある。近年、この高温高压水中でのポリシロキサンの合成³⁾や有機修飾金属酸化物及び金属ナノ粒子の合成⁴⁾についての研究が報告されている。

本研究では、高温高压水を用いてフェニルトリメトキシシラン(*PTMS*)からポリシロキサンを合成すると同時にシリカ粒子にポリシロキサンを複合化させたハイブリッド粒子を合成することを目的とする。*PTMS*の加水分解・縮合反応とポリシロキサンのシリカ粒子へのグラフト反応を *Scheme1* に示す。まず、ハイブリッド粒子の合成条件依存性や生成物構造に関して検討を行った。さらに、得られたハイブリッド粒子をポリマー中に均一分散・安定化したシリカ粒子分散ポリシロキサンの調製を行った。



Scheme1 *PTMS*の加水分解・縮合反応とポリシロキサンのシリカへのグラフト反応

2. 実験方法

2.1 高温高压水を用いたハイブリッド粒子の合成

実験は、SUS316製、外径 1/2 inch、内容積約 10 ml の耐圧回分式反応器を用いて行った。反応器にポリシロキサンの前駆体である *PTMS* とシリカナノ粒子分散液を所定量封入し、予め 220-380°C に加熱しておいたソルトバスに投入して反応を開始させた。そのまま所定時間反応させた後、水浴に投入して反応を停止させた。生成した粒子の大きさや形状確認を *TEM*、シリカ粒子表面の有機基については *FT-IR*、シリカ粒子表面上に結合したポリシロキサンの定量を *TG-DTA* により行った。

2.2 ハイブリッド粒子分散ポリシロキサン合成

生成したハイブリッド粒子をポリシロキサンへの充填材として用い、ハイブリッド粒子分散ポリシロキサンを調製してその粘度をレオメーターによって測定した。さらに、ハイブリッド粒子分散ポリシロキサンを 150°C で加熱して得られた硬化物の評価も行った。

3. 結果及び考察

3.1 ハイブリッド粒子の合成

反応器に PTMS 0.38 ml とシリカナノ粒子分散液 2.0 ml を封入後、300°C に加熱したソルトバスに投入して 10 分間反応させた。得られた粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。Fig.1 より、ポリマー中に 10-20 nm のシリカ粒子が凝集を起こすことなく分散していることが分かった。続いて、得られた粒子表面の有機基について検討するために、トルエンで抽出を行った。トルエン抽出後の残渣の IR スペクトルを Fig.2 に示す。Fig.2 より、得られた粒子には、700 cm⁻¹、740 cm⁻¹、1430 cm⁻¹、3075 cm⁻¹ 付近にフェニル基に由来する吸収が、2955 cm⁻¹ 付近にメチル基に由来する吸収が見られた。これらの吸収はシリカ粒子には見られないことから、実験で得られた粒子表面上にポリシロキサンが結合していることが分かった。つまり、本手法によりハイブリッド粒子が合成できることが確認できた。

次に、シリカ粒子表面上に結合したポリシロキサン量(グラフト化ポリマー量)を定量するため TG-DTA 測定を行ったところ、ハイブリッド粒子は熱分解によりポリシロキサン中のフェニル基が切れて重量減少が起きていることを確認した。この重量減少率から計算したグラフト化ポリマー量は約 18% であることが分かった。

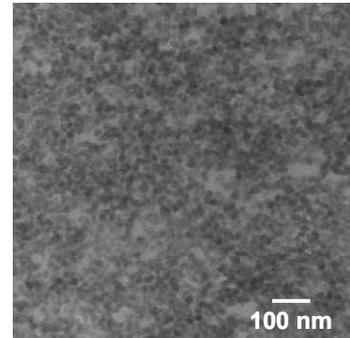


Fig.1 ハイブリッド粒子のTEM像

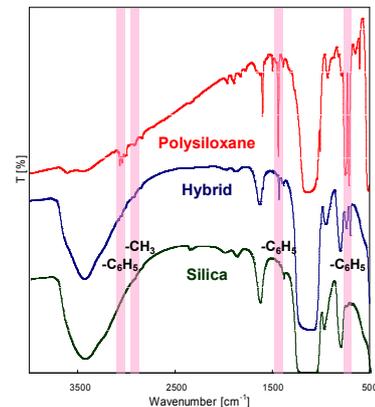


Fig.2 トルエン抽出残渣のIRスペクトル

3.2 ハイブリッド粒子合成の条件依存性

3.2.1 [シリカ]/[ポリシロキサン]比率の影響

分散液中のシリカ粒子の重量を一定とし、PTMS の添加量を変化させて実験を行った。実験結果を Fig.3 に示す。Fig.3 より、[シリカ]/[ポリシロキサン]比率が増加することでグラフト化ポリマー量は単調に減少することを確認した。

3.2.2 反応温度の影響

反応温度を 220°C から 380°C に変化させて実験を行った。実験結果を Fig.4 に示す。Fig.4 より、220°C、250°C、300°C、380°C ではグラフト化ポリマー量はほぼ一定で、350°C のときのみグラフト化ポリマー量は増加していた。ここで、水の臨界温度は 374°C であるが水とアルコールの混合した系では臨界温度が 374°C よりも低下するという報告がある⁵⁾。一方、本実験では PTMS の加水分解・縮合反応が進行する際に副生成物としてメタノールが生成するため反応器内は水とメタノールの混合した系になり、臨界温度が 350°C 付近になることが考えられる。詳細については不明であるが、臨界点近傍の溶媒物性の特異性が反応に影響することでグラフト化ポリマー量が増加した可能性がある。また、反応温度が 350°C のときに

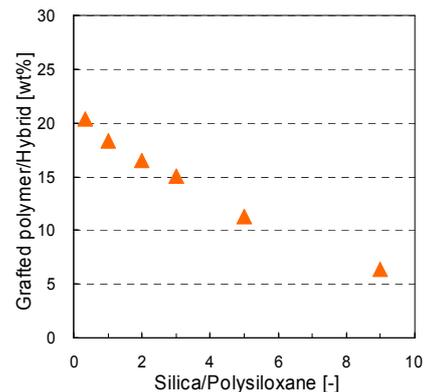
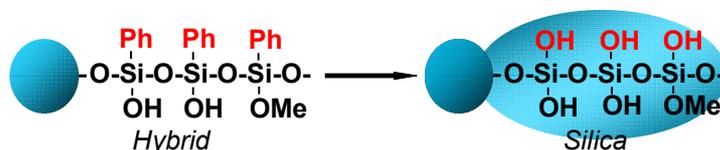


Fig.3 [シリカ]/[ポリシロキサン]比率とグラフト化ポリマー量の関係

複数回実験を行ったところ、グラフト化ポリマー量は、35.8%、25.5%、21.5%、21.8%、18.5%とばらつきが見られた。臨界温度付近ではわずかな温度や圧力の違いによって水の誘電率やイオン積が大きく異なる。本系の350℃のときにも、わずかな実験条件の相違によって大きなグラフト化ポリマー量の違いが生じたと推察される。

3.2.3 反応時間の影響

反応時間を1 min から 60 min まで変化させて実験を行った。実験結果を Fig.5 に示す。Fig.5 から、グラフト化ポリマー量は反応時間 1 min から 10 min では16~18%とほぼ一定であり、反応時間 10 min から 20 min では18%から25%へと大きく増加し、その後 60 min まで緩やかに減少していくということが分かった。これは、反応時間 1 min から 10 min の間ではシリカ粒子とポリシロキサンとの反応が支配的に進行し、反応時間 10 min から 20 min の間ではシリカ粒子に結合したポリシロキサンの重合が進行するという2つの過程があることが考えられる。つまり、シリカ粒子とポリシロキサンの反応とポリシロキサン同士の反応に速度差があり、それによって反応が2段階に進行したと推察される。さらに、反応時間 30 min 以降では、Scheme2 のようにポリシロキサン中のフェニル基の一部が加水分解反応を起こしてハイブリッド粒子がシリカ粒子になり、グラフト化ポリマー量が減少したと推察される。



Scheme2 フェニル基の加水分解反応

3.3 シリカ粒子分散ポリシロキサンの調製

本研究で合成したグラフト化ポリマー量の異なるハイブリッド粒子(6 wt%, 11 wt%, 18 wt%, 25 wt%)と、比較のために表面処理をしていないシリカ粒子を充填材として用いてシリカ粒子分散ポリシロキサンを調製した。グラフト化ポリマー量が6 wt%, 11 wt%, 18 wt%のハイブリッド粒子は反応温度 300℃, 反応時間 10 min で一定とし、[シリカ]/[ポリシロキサン]比率を1, 5, 9 に変えて合成したものである。また、グラフト化ポリマー量が25 wt%のハイブリッド粒子は反応温度 300℃, [シリカ]/[ポリシロキサン]比率を1, 反応時間 20 min で合成したものである。さらに、シリカ粒子分散ポリシロキサンを150℃で加熱して得られた硬化物の評価を行った。

得られた硬化物の写真を Fig.6 に示す。Fig.6 より、未処理のシリカ粒子を用いた(a)はもろくてひび割れを起こしてしまっていた。一方、ハイブリッド粒子を用いた(b), (c)は粒子が均一に分散しており、グラフト化ポリマー量が多い(c)の方が(b)よりも外観に優れていた。

ここで、硬化前のシリカ粒子分散ポリシロキサンの粘度を測定したところ、Fig.7 のような結果が得られた。Fig.7 より、グラフト化ポリマー量が25 wt%以外ではグラフト化ポリマー量が増加するにつれて粘度は小さくなる傾向が確認された。

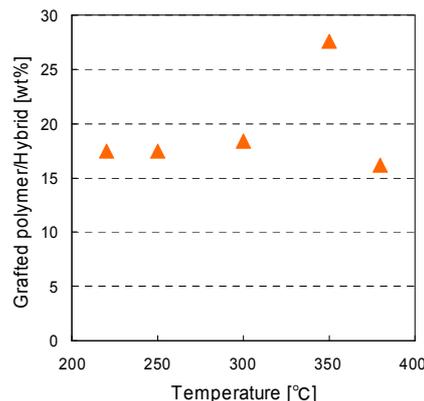


Fig.4 反応温度とグラフト化ポリマー量の関係

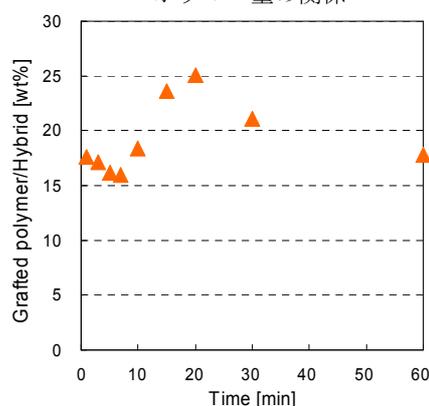


Fig.5 反応時間とグラフト化ポリマー量の関係



(a) 未処理シリカ (b) ハイブリッド粒子 (6 wt%) (c) ハイブリッド粒子 (18 wt%)

Fig.6 粒子分散ポリシロキサン硬化物

これは、グラフト化ポリマー量が少ないハイブリッド粒子では、シリカ粒子表面がポリマーに覆われていない部分が存在し、その部分がシリカ粒子同士の凝集を引き起こして粘度が上昇したと推察される。一方、グラフト化ポリマー量が最も多い 25 wt% では粘度が上昇した。3.2.3 より、反応時間を長くするとポリシロキサン中のフェニル基の加水分解反応の進行が考えられ、反応時間が 10 min と 20 min では異なる反応が進行していることが推察される。このことから、グラフト化ポリマー量が 6 wt%, 11 wt%, 18 wt% のハイブリッド粒子と 25 wt% のハイブリッド粒子ではシリカ粒子表面のポリシロキサンの構造も異なることが考えられる。つまり、グラフト化ポリマー量だけでなくグラフト化ポリマーの構造も粘度に影響を与えるということが推察される。

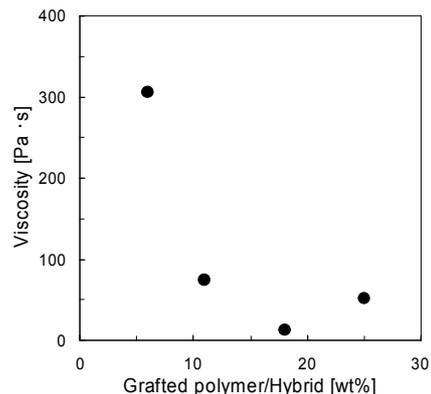


Fig.7 グラフト化ポリマー量と粘度の関係

4. 結言

本研究では、高温高圧水を用いたハイブリッド粒子の合成と生成した粒子分散ポリシロキサンの調製について検討を行った。

まず、本合成方法によってハイブリッド粒子が合成できることを確認し、続いてハイブリッド粒子合成の条件依存性について検討を行った。[シリカ]/[ポリシロキサン]比率の影響に関しては、PTMS の添加量を減らすことでグラフト化ポリマー量が減少することが分かった。反応温度の影響に関しては、350℃ のときのみグラフト化ポリマー量が増加することが実験的に明らかになり、臨界点近傍の溶媒物性の特異性が関係している可能性が示唆された。反応時間の影響に関しては、シリカ粒子とポリシロキサンの反応とポリシロキサン同士の反応に速度差があることに起因して、グラフト化ポリマー量が増加する過程でみかけの増加速度が異なる 2 つの反応時間領域が存在することが明らかになった。

さらに、本実験で合成したハイブリッド粒子を充填材として用いたシリカ粒子分散ポリシロキサンとその硬化物を調製した。ハイブリッド粒子のグラフト化ポリマー量とその粘度には相関があり、未処理のシリカ粒子よりもハイブリッド粒子を充填材として用いたほうが外観の優れた硬化物を調製することができた。以上より、環境負荷の少ない本研究の合成方法によってハイブリッド粒子を合成することができ、その有用性を確認することができた。

【参考文献】 1) 神谷秀博, *Polyfile*, **44**, 30-32 (2007). 2) 中條澄, ポリマー系ナノコンポジットの技術動向, CMC 出版 (2001). 3) 渡邊潤, 東京大学卒業論文 (2007). 4) T. Adschiri, *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **41**, 1445-1448 (2006). 5) 山口敏男, 山本信隆, 下平誠, 吉田亨次, 福岡大学理学集報, **34**, 23-26 (2004).