

珪素系ナノフィラーと（高分子／ナノフィラー）ハイブリッド材料 の分子凝集構造解析

Analyses of Molecular Aggregation Structure of Nanofillers and (Polymer/Nanofiller) Hybrids

穂坂 直^a、山本 和弥^a、松野 亮介^a、佐々木 園^b、加藤 健一^b、高原 淳^{a,c}
Nao Hosaka^a、Kazuya Yamamoto^a、Ryosuke Matsuno^a、Sono Sasaki^b、Ken-ichi Kato^b、
Atsushi Takahara^{a,c}

^a九州大学大学院工学府、^b高輝度光科学研究センター、^c九州大学先端物質化学研究所

^aGraduate School of Engineering, Kyushu University,

^bJASRI, ^cInstitute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

珪素系のナノ粒子であるシルセスキオキサンおよびアルミニウムケイ酸塩ナノチューブのイモゴライトをナノフィラーに用いた（ナノフィラー／高分子）ハイブリッドを調製した。大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 における粉末 X 線回折測定よりナノフィラーの凝集構造の温度依存性およびハイブリッド中でのナノフィラーと高分子の凝集状態を評価し、ナノフィラーの結晶転移、ハイブリッド中でのナノフィラーの分散状態や高分子の結晶状態などを明らかにした。

(Polymer/nanofiller) hybrids were prepared through the blend of polymer with silicate nanoparticle “silsesquioxane”, or aluminosilicate nanotube “imogolite”. The temperature dependence of aggregation states of nanofillers and the molecular aggregation states of nanofillers and polymers in the hybrids were investigated by powder X-ray diffraction using BL02B2 beam line at SPring-8.

背景

本研究は珪素系ナノフィラーを用いた（高分子／ナノフィラー）ハイブリッド材料におけるナノフィラーの分散状態とマトリクス高分子の結晶凝集構造を X 線回折測定に基づき評価し、材料特性に対する凝集構造の寄与を解明することを目的としている。ナノフィラーとしては、Figure 1 に示す、種々の置換基

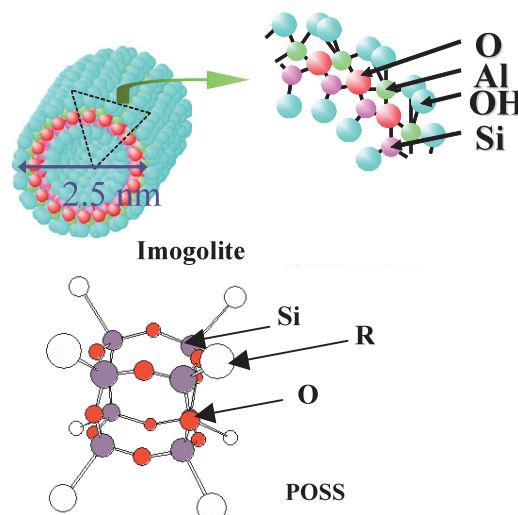


Figure 1 Structure model of imogolite and POSS.

を有する有機珪素系のナノ粒子であるかご型シルセスキオキサン (POSS)、および天然物または合成したアルミニウムケイ酸塩ナノチューブであるイモゴライトを用いた。POSSは、無機コアの表面を有機的な官能基 R が覆った構造となっており、有機材料との親和性が高く、分子設計の容易なナノ材料として注目を集めている。一方、イモゴライトは粘土鉱物の一種であり、直径 2-3 nm、長さが百 nm から数 μm の、粘土としてはユニークな形状のナノチューブある。本研究では、ハイブリッド材料構築のための基礎的な知見を得るため、ナノフィラーの凝集構造の温度依存性、また、ポリマーマトリクスへの直接分散法および *in-situ* 合成法により調製した（高分子／ナノフィラー）ハイブリッド材料中におけるナノフィラーと高分子の凝集状態を SPring-8 のビームライン BL02B2 における粉末 X 線回折測定より評価した。

実験

POSS 系ハイブリッドの作成には、表面官能基としてシクロペンチル基を有する POSS(cPOSS:1,3,5,7,9,11,13,15-octacyclopentyl penta cyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane) を用い、ポリスチレン (PS; $M_n=44,000$) のトルエン溶液に cPOSS を直接分散し、キャスト法により (cPOSS/PS) ハイブリッドを得た。イモゴライト系ハイブリッドにはイモゴライトの *in-situ* 合成法を利用し、ポリビニルアルコール (PVA) とのハイブリッドを調製した。PVA ($D_p=630$) 水溶液中にアルミニウムイオンとモノケイ酸を加え、加熱することで *in-situ* 合成を行い、再沈殿により (イモゴライト/PVA) ハイブリッドを回収した¹⁾。試

料にはイモゴライトと PVA の混合比が 1:5,1:10,1:20 となるよう PVA 水溶液濃度を調整したものを用いた。

試料の広角 X 線回折測定 (WAXD) は SPring-8 のビームライン BL02B2 を用い、フィルム状の試料を固定、または粉末状試料をガラスキャピラリー ($\phi=0.5\text{ mm}$) に充填して測定した。X 線の波長は 0.10 nm であった。温度変化測定は所定温度の窒素ガス吹きつけ型ヒーターを用いた。それぞれのサンプルの測定時間は 5 分間とした。

結果および考察

種々の表面官能基を有する POSS の凝集構造の温度依存性評価では、POSS の結晶相転移が観測され、POSS 結晶構造の安定性に対する知見を得ることができた。しかしながら結晶構造 (晶系、格子定数) は未解明である。シクロペンチル基を有する cPOSS は、室温以上の温度領域においてこのような変化は観測されず、安定な構造を維持していることが確認された。

Figure 2 は粉末状の cPOSS 単体および (cPOSS/PS) ハイブリッドフィルムの WAXD 測定結果である。ここで q は $4\pi\sin\theta/\lambda$

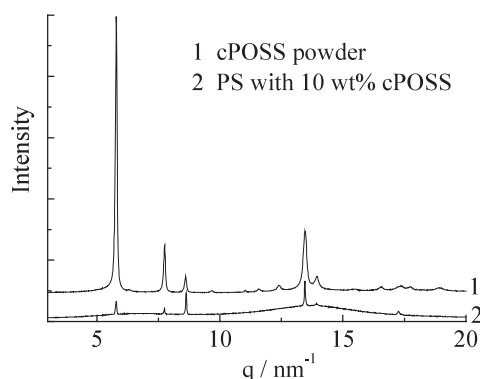


Figure 2 WAXD profiles of cPOSS powder and (cPOSS/PS) hybrid.

で定義された散乱ベクトルとする。ハイブリッドフィルム中においても cPOSS 結晶に起因する回折が観測されている。またそのピーク位置は cPOSS 単体と比較しても変化しておらず、cPOSS がハイブリッド中において高分子と相分離し、結晶化していることが明らかになった。

Figure 3 は PVA および混合比の異なる（イモゴライト/PVA）ハイブリッドの WAXD 測定結果である。試料は一度 523K で熔融後、室温まで冷却した。熔融状態ではすべての試料でアモルファスハローが確認された。PVA のみの試料からは非常に鋭い結晶性ピークが確認された。一方、ハイブリッド試料からは $q=3.27 \text{ nm}^{-1}$ ($d=1.92 \text{ nm}$) にイモゴライトに起因する回折が確認でき、イモゴライトの存在が示唆された。また PVA の結晶からの回折強度は減少しており、イモゴライト:PVA=1:5 の試料からは PVA 結晶からの回折は確認できなかった。イモゴライトは PVA との間に強固な相互作用を有するため、*in-situ* 合成法により調製したイモゴライトが PVA マトリクス中に均一に分散することで PVA の凝集構造に影響を及ぼし、PVA の結晶化を抑制していることが明らかとなった。

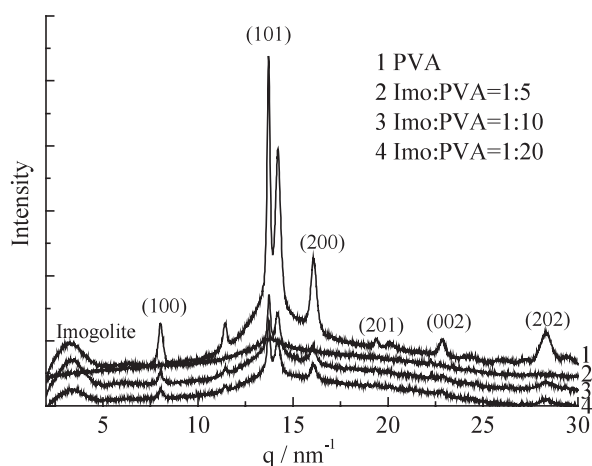


Figure 3 WAXD profiles of (imogolite/PVA) hybrids at various imogolite contents.

今後の課題

BL02B2 の WAXD 測定よりハイブリッド材料中のイモゴライトや POSS を微小試料で測定することが可能となった。今後は、これまでに明らかにされていない POSS の結晶構造を解明し、どのような結晶相転移が起こっているのかを明らかにする。さらにハイブリッド中に分散したナノフィラーが高分子の結晶化のダイナミクスにどのような影響を及ぼすかについて温度依存あるいは時分割 WAXD 測定に基づき解明する。

参考文献

- 1) K. Yamamoto, H. Otsuka, S.-I. Wada, A. Takahara, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **29**[1], 149 (2004).

発表論文状況

- [1] K. Yamamoto, H. Otsuka, S.-I. Wada, A. Takahara, Preparation of Polymer Nanohybrid via in situ Synthesis of Inorganic Nanofiber in Polymer Solution, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **29**[1], 149-152(2004).
- [2] K. Yamamoto, S.-I. Wada, H. Otsuka, A. Takahara, Preparation and Characterization of Novel Polymer Nanocomposites from Inorganic Nanofiber "Imogolite". IUPAC Macro2004 (口頭発表) .
- [3] N. Hosaka, H. Otsuka, A. Takahara, Effects of Silsesquioxane Nanofiller on the Structures and Dewetting Properties of Polystyrene Thin Films, *Polymer Processing Society Asia/Australia Meeting, 2004* (ポスター発表) .

キーワード

POSS : 3 官能性シランの加水分解により得られ、SiO₂ 骨格からなる無機コアの表面を有機的な官能基 R が覆った構造となっている。表面官能基 R にはアルキル基やフェニル基をはじめ様々な置換基の導入が可能で、POSS は有機材料との親和性が高く、分子設計の容易なナノ材料として注目を集めている。

イモゴライト : 粘土鉱物の一種であり、九州地方の火山灰由来土壌の粘土画分中にて発見された、直径 2-3 nm、長さが百 nm から数 μm の、粘土としてはユニークな形状のナノチューブで、それ自身でネットワーク構造を形成する。