

ナノフィラーとその高分子ナノハイブリッドの凝集構造解析

**Analyses of Aggregation Structure of Nanofillers and
Their Polymer Nanohybrids**

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

^a九州大学大学院工学府、^b九州大学工学研究院、^c高輝度光科学研究センター、

^d九州大学先導物質化学研究所、

^aGraduate School of Engineering, ^bFaculty of Engineering, Kyushu University,

^cJASRI, ^dInstitute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

ナノフィラーと高分子ハイブリッド系中におけるナノフィラーの凝集構造を大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 に設置された粉末 X 線回折の温度依存測定より評価した。試料としてケイ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ナノチューブのイモゴライトとそのポリビニルアルコールとのハイブリッドを用いた。温度依存広角 X 線回折測定を行うことで、ナノ粒子の熱的性質や高分子とナノフィラーの相互作用などナノハイブリッドを調製する上で重要な知見を得ることが出来た。

The molecular aggregation structures of nanofiller and the polymer hybrid system were investigated by powder X-ray diffraction at various temperatures using BL02B2 beam line at SPring-8. The samples used in this study were silicate nanoparticle, silsesquioxane and aluminosilicate nanotube, imogolite and (imogolite/polymer) hybrids. The thermal properties of nanofiller and the interaction between polymer and nanofiller were precisely analyzed by X-ray diffraction measurement.

背景

本研究は天然物及び合成したアルミニウム珪酸塩ナノチューブであるイモゴライト、また種々の置換基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)の凝集構造の温度依存性とそれらの高分子とのハイブリ

ッドの凝集構造を、X 線回折測定に基づき明らかにすることを目的としている。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 μ m 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。一方、POSS は 3 官能性シラン

の加水分解により得られ、Figure 1 に示すように 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。イモゴライトと POSS は特異的なナノ構造を有しているため、ナノフィラー及びナノ空間を利用した機能材料として期待される。本研究では、ナノ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、ナノ粒子の分子凝集構造およびその温度変化、およびポリマー溶液中で合成したナノファイバーのマトリクス中における凝集構造評価を行うことを目的とし BL02B2 にて粉末 X 線回折測定を行った。

実験

イモゴライトは天然のゲルから精製、および合成物を使用した。またポリビニルアルコール (PVA:Pn=630) 水溶液中にアルミニウムイオンとモノケイ酸を加え、加熱することでその場合合成を行い、ポリマーを再沈殿することでイモゴライト/PVA ハイブリッドを調製した。また POSS

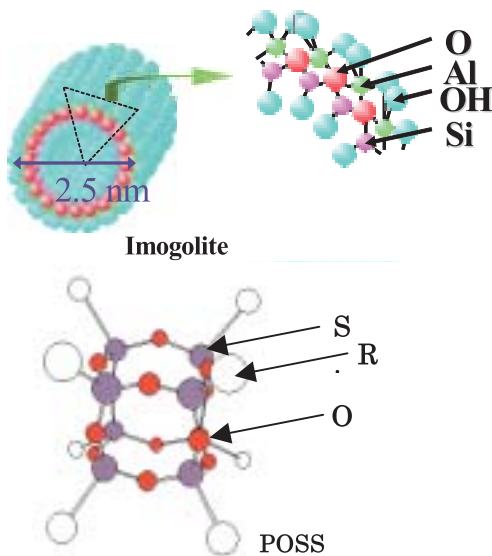


Figure 1 Structure model of imogolite and POSS.

は、官能基が異なる3種の

1,3,5,7,9,11,13,15-octacyclopentylpentacyclo
[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}] octasiloxane (cPOSS)
1,3,5,7,9,11,13,15-octaisobutylpentacyclo
[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}] octasiloxane (iPOSS)
1,3,5,7,9,11,13,15-octaphenylpentacyclo
[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}] octasiloxane (pPOSS) を使用
した。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、試料を
ガラスキャピラリー ($\phi=0.3, 0.5$ mm) に充填し
て測定した。X 線の波長は 0.1nm であった。ま
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て測定温度にて 5 分間保持
後、測定を行った。それぞれのサンプルの測定
時間は 5 分間であった。

結果および考察

Figure 2 はその場合合成法により調製した約 50 wt% のイモゴライトを含む (イモゴライト/PVA) ハイブリッドの WAXD の温度依存性である。ここで q / nm^{-1} は $4\pi \sin\theta / \lambda$ で定義された散乱ベクトルとする。イモゴライトファイバーが配列したバンドル部分からの回折 $d=2.1$ nm 及び $d=0.99$ nm が観測された。このピークはこれまでに報告されたイモゴライトの回折と比較して鋭くなっており、また合成イモゴライトと比較して低角側にシフトしている¹⁾。一方、 $d=0.45$ nm に結晶性 PVA のピークが観測されることから PVA が部分的に結晶化していると考えられる。

また、573 K まで昇温しても $d=2.1$ nm の回折が変化しなかった (天然および合成イモゴライトのみではこの領域のピークの形状が変化する)。これらの結果より、PVA 水溶液中でイモゴライトを合成することで、イモゴライトバンドル表面ではなく、イモゴライト分子間に PVA が

吸着し、分子径の拡大、および加熱による構造変化が抑制されることが確認された。

Figure 3 (a), (b)は置換基の異なる POSS の WAXD の温度依存性である。cPOSS は、室温以上では菱面体構造²⁾と推測される回折パターンを示したが、iPOSS、pPOSS では異なるピーク構造

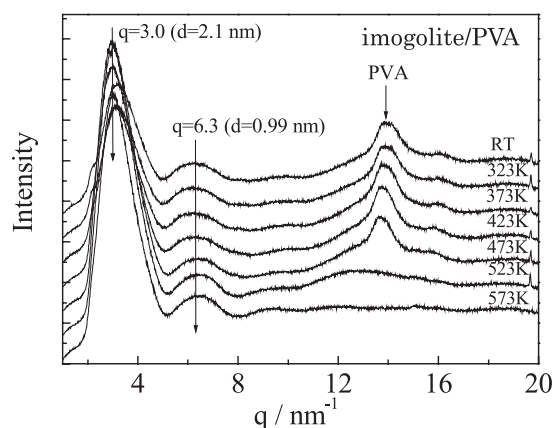


Figure 2 Profiles of X-ray powder diffraction patterns of imogolite/PVA hybrid with 50 wt% imogolite.

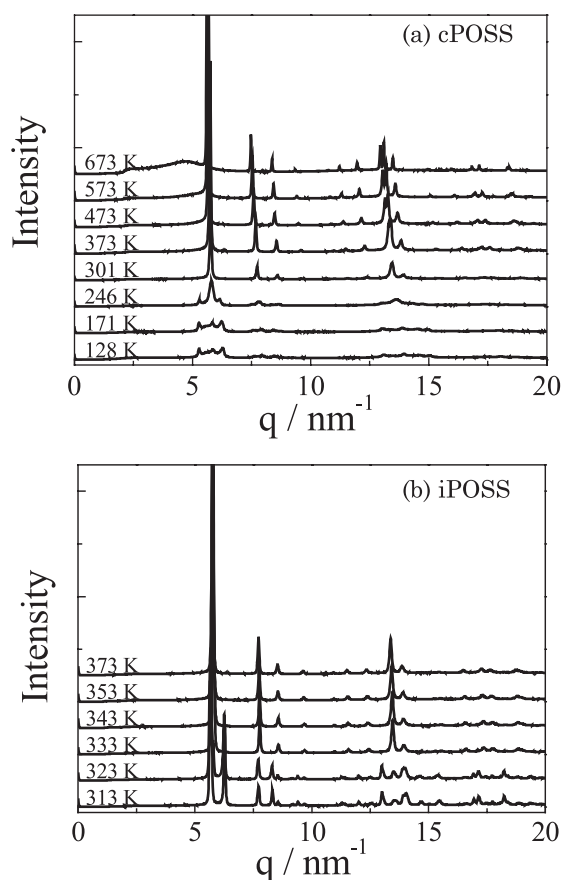


Figure 3 Profiles of X-ray powder diffraction patterns of (a) cPOSS and (b) iPOSS.

造が見られた。しかしながら、iPOSS では、Figure 3(b)に見られるように、示差走査熱量分析において吸熱ピークが観測される 333 K 付近で相転移が起こり、cPOSS 類似のピーク構造への変化が観測された。このような吸熱ピークは、直鎖アルキル置換 POSS などにおいても融点として観測されているが³⁾、今回の測定により、iPOSS の場合では相転移後も明確な回折ピークを与えるような規則構造をとっていることが明らかとなった。この相転移温度は、高分子材料の使用環境で想定される温度領域に存在し、この凝集構造変化は POSS のハイブリッド材料への応用を検討するうえで重要な知見となる。また、cPOSS では温度の低下に伴いピーク強度の減少が見られ、構造規則性の低下が示唆された。この現象は他の 2 種の POSS においては観測されておらず、POSS の組成と熱的性質の関連性はさらに詳しく検討する必要がある。

今後の課題

BL02B2 の WAXD 測定より高分子と複合化したイモゴライトや POSS を微小試料で測定することが可能となりナノファイバー、ナノ粒子の凝集構造評価法として大変有用であることが確認された。今後、高分子と複合化したイモゴライトのより詳細な凝集構造解析を進めていき、また POSS 熱特性の組成依存性を明らかとすると同時に、その純度や高分子材料とのハイブリッド化が POSS 凝集構造に及ぼす影響を評価する。

参考文献

- 1) V. C. Farmaer, M. J. Adams, A. R. Fraser, F. Palmieri, *Clay Miner.*, **18**, 459-472 (1981).
- 2) J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone, J. W. Gilkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4248-4252 (1955).

- 3) C. Bolln, A. Tsuchida, H. Frey, R. Mulhaupt,
Chem. Mater., **9**, 1475-1479 (1997).

発表論文状況

- [1] K. Yamamoto, H. Otsuka, S.-I. Wada, A. Takahara,
Synthesis of Aluminosilicate Nanotube " Imogolite" in the Presence of Polymer Solution,
The 50th AVS Symposium, 2003 (ポスター発表).
- [2] K. Yamamoto, H. Otsuka, S.-I. Wada, A. Takahara,
Preparation of Polymer Nanohybrid via in situ
Synthesis of Inorganic Nanofiber in Polymer
Solution, *Trans. Materials Research Society*,
Japan, in press.

キーワード

・イモゴライト

イモゴライトは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 μ m 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。