

## 種々の置換基を有する Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)

### ナノ材料の相転移挙動

## Phase Transition Behavior of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) with Various Substituents

穂坂 直<sup>a</sup>、宮本郷太<sup>a</sup>、野間弘道<sup>a</sup>、松野亮介<sup>a</sup>、佐々木園<sup>b</sup>、加藤健一<sup>b</sup>、高原 淳<sup>a,c</sup>

Nao Hosaka<sup>a</sup>, Kyota Miyamoto<sup>a</sup>, Hiromichi Noma<sup>a</sup>, Ryosuke Matsuno<sup>a</sup>, Sono Sasaki<sup>b</sup>,

Ken-ichi Kato<sup>b</sup>, Atsushi Takahara<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>九州大学大学院工学府、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター、<sup>c</sup>九州大学先導物質化学研究所

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Kyushu University,

<sup>b</sup> JASRI, <sup>c</sup> Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) は SiO<sub>2</sub> 骨格からなる無機コアの表面を有機的な官能基 R が覆った構造から、有機 - 無機ハイブリッドを形成するナノ材料として注目を集めている。ここでは、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 における粉末 X 線回折測定より種々の置換基を有する POSS の凝集構造の温度依存性を評価した。POSS は結晶相転移を起こし、その相転移挙動は表面置換基の化学構造および純度に依存することが明らかとなった。

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), which is one of nanosized materials with a silica core and organic substituents on the surface, meets increasing interest as building units for inorganic-organic hybrid materials. In this study, the temperature dependence of aggregation states of POSS with various substituents was investigated by powder X-ray diffraction using BL02B2 beam line at SPring-8. POSS showed a phase transition, and the transition behavior depended on the substituents of POSS and the purity of the materials.

### 背景

本研究では、種々の置換基を有する有機珪素系のナノ粒子である Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS; Figure 1)の固相転移現象を、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。POSS は 3 官能性シランの加水分解により得られ、SiO<sub>2</sub> 骨格からな

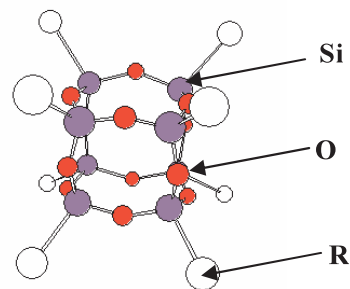


Fig. 1 Structure model of POSS.

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、分子設計が容易なナノ材料として注目を集めている<sup>1)</sup>。また、近年では、POSS を用いたポリマーナノハイブリッド中における POSS の凝集構造がハイブリッドの物性に寄与する要因として重視されている<sup>2)</sup>。本研究では、これら POSS を用いたナノ材料設計の基礎となる、POSS の分子凝集構造およびその温度変化を、BL02B2 における粉末 X 線回折測定により評価した。

## 実験

POSS は、表面置換基 R としてシクロペンチル基を有する 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15- octacyclopentylpentacyclo [9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>] octasiloxane (CpPOSS)、イソブチル基を有する 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15- octaisobutylpentacyclo [9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>] octasiloxane (*i*-BuPOSS)、フェネチル基を有する 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15- octaphenethyl pentacyclo [9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>] octasiloxane

(Ph-POSS) 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 ( $\phi = 0.5 \text{ mm}$ ) に充填して測定した。X 線の波長は  $0.1 \text{ nm}$  であった。また、温度変化測定は窒素ガス吹きつけ型ヒーターを用い、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、CpPOSS の WAXD の温度依存性である。CpPOSS は、室温以上では菱面体由来の回折パターン<sup>3)</sup>を示したが、270 K で相転移を起こし、より低温の領域では三斜晶と考えられる回折パターンへと変化した。一方、不純物を含有する CpPOSS では、室温では同様に結晶を形成するものの、結晶相転移は不明瞭で、温度の低下に伴いピーク強度が減少しており、構造規則性の低下が示唆された (Figure 3)。*i*-BuPOSS は、CpPOSS と同様に結晶相転移を起こし、転移温度は 333 K であった。一方、Ph-POSS の場合、100-300 K の温度領域においては、 $q = 5.1 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.2 \text{ nm}$ ) にハローが観測されるのみで、今回の測

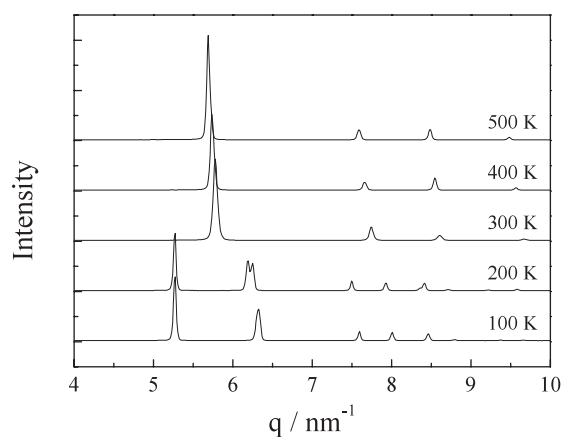


Fig.2 WAXD profiles of CpPOSS at various temperatures.

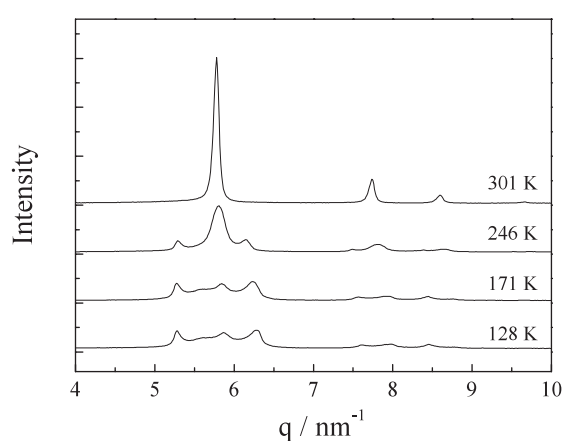


Fig.3 WAXD profiles of unpurified CpPOSS at various temperatures.

定では結晶化を確認することはできなかった。

今回観測された種々の置換基を有する POSS の凝集構造と熱的性質は、ポリマー／ナノハイブリッド中における POSS 凝集構造を予測する上で重要な知見である。また、今回は不純物の存在が POSS の相転移を阻害するという、重要な知見も得ることができた。今後は、他の置換基を有する POSS の相転移挙動についても検討を行うと同時に、ポリマー／ナノハイブリッド中におけるポリマー／POSS 界面の性質と POSS 凝集構造、またハイブリッド物性を評価することで、より系統的な知見を得ることができると考えられる。

### 参考文献

- 1) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409-1430 (1995).
- 2) G. Li, L. Wang, H. Ni, C. U. Pittman Jr, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **11**, 123-154 (2001).
- 3) J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone, J. W. Gilkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4248-4252 (1955)

### 発表論文状況

- [1] Nao Hosaka, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Effect of the Dispersion Structure of Silsesquioxane Nanofiller on the Dewetting of Polymer Thin Films, 2005 *Kyushu-Seibu/Pusan Kyeongnam Joint Symposium on High Polymers and Fibers*, Kitakyushu, November (ポスター発表)
- [2] Nao Hosaka, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Effects of Silsesquioxane Nanofillers on the Dewetting Dynamics of Polystyrene-based Nanohybrid Thin Films, *The International Chemical Congress of*

*Pacific Basin Societies*, Honolulu, December  
(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、SiO 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。