

有機・無機ハイブリッドフィラーの透明プラスチックへの適用

～ フィラーの耐熱性 ～

足立茂寛^{*1)}

Application of organic-inorganic hybrid fillers to transparent polymers

Shigehiro ADACHI^{*1)}

透明なプラスチックは、ガラスと比較して軽量かつ割れにくく加工が容易で柔軟性があるなどの多くの利点を有するが、耐熱性に劣るという欠点がある。有機・無機ハイブリッドフィラーを用いて透明性を維持しつつ機能性を向上できれば更なる利用拡大が期待できる。本研究では、有機・無機ハイブリッド材料であるかご型シルセスキオキサン (POSS : Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) をフィラーとして用い、熔融混練するとき必要となる POSS フィラーの耐熱性について調査した。

1. 緒言

プラスチックは成形性や加工性に優れているほか、軽量で錆びないといった優れた特徴を有し、身の回りでも多くのプラスチック製品や部品が利用されている。とくに透明なプラスチックは、光学材料としても利用が拡大している。

透明性を有するプラスチックは、ディスプレイ、レンズ、光ディスク、光ファイバーなど様々な用途に使用されているが、基本的な物性である強度や耐熱性だけでなく、用途に応じた様々な物性の付与が求められている。たとえばディスプレイの画質を高めるためには高透明化が必要であり、反射を抑えるためには屈折率制御が必要となる。用途によっては光の散乱を制御することもある。電子部品の一部として透明性を有するプラスチックを使用する場合には、耐熱性や熱膨張率が問題になることもある。透明性を維持しつつ上記のような様々な物性を付与できる手法を確立できれば、更なる用途拡大につながると考えられる。

2. 透明プラスチック材料

物質の透明性を左右するのは光の吸収と散乱である。一般に光が物質に照射されると、電子の運動などによりエネルギーが変換されて吸収が起こる。分子骨格が共有結合で形成されているプラスチックは光を吸収する自由電子がないため、散乱がなければ透明になる可能性がある。実際にポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリカーボネートなどは透明なプラスチックである。

一方、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) など透明ではないプラスチックもある。これらが透明でないのは散乱の影響である。ある屈折率の物質の中に別の粒子 (屈折率が異なる) が存在すると、それが散乱体となり透明にならない。PE、PPなどの結晶性プラスチックは、分子

が規則的に配列した結晶部分があるため、それにより光が散乱して不透明な状態になる。

粒子による散乱には、粒子の大きい方から順に幾何散乱、回折散乱、ミー散乱、レイリー散乱がある。光の波長より十分小さな粒子の場合にはレイリー散乱を考えればよい。レイリー散乱は光の波長の半分以下の領域において粒径の6乗に比例して急激に小さくなる。すなわち、異なる粒子を混合しても、光の波長の半以下の粒子として分散することができれば、透明性を維持できると考えられる。

3. 有機・無機ハイブリッド材料

有機・無機ハイブリッド材料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、双方の特長を兼ね備えた物性や機能を発現できると期待されている。

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り、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が行われている。通常の汎用プラスチックは有機物であり、有機物にはない特性を実現するために無機成分のフィラーを加えることがよく行われているが、有機物と無機物は相性が悪いことが多い。また、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、フィラーとして最も適した材料であると考えられる。

4. かご型シルセスキオキサン

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) を検討した。POSS は有機・無機ハ

^{*1)}基盤技術・ソリューショングループ (現 機械・計測・ITグループ)

イブリッド材料のひとつである。分子構造を図1に示す。

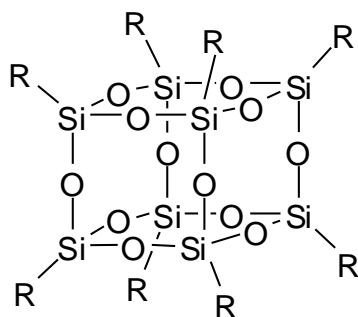


図1 POSSの分子構造

POSSは、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(R)が結合した構造をしている。POSSをプラスチックのフィラーとして用いる場合、POSSの中央部に剛直な無機骨格を持つことが耐熱性や機械的強度の向上に寄与すると考えられ、POSS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が有機物との親和性の向上に寄与すると考えられる。また、POSSの周囲を取り囲んでいる有機置換基の構造を変えることによって、プラスチックの機能性やPOSSの分散性を向上させることができる。

POSS分子の大きさは置換基の大きさにもよるが、10nm以下である。その大きさは可視光の波長より十分に小さいことから、良好な分散状態を保つことによってプラスチックの透明性を維持できると考えられる。

5. 実験方法

5.1 POSSの置換基

本研究では6種類のPOSSを使用した。置換基は表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。

表1 POSSの置換基の種類

POSS	置換基
POSS(Me)	メチル基
POSS(Et)	エチル基
POSS(Vi)	ビニル基
POSS(isoBu)	イソブチル基
POSS(Ph)	フェニル基
POSS(amino)	アミノプロピル基塩酸塩

POSS(Me)、POSS(Et)およびPOSS(Vi)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およびビニルトリクロロシランから合成し、POSS(isoBu)およびPOSS(amino)は、それぞれイソブチルトリエトキシシラ

ンおよびアミノプロピルトリエトキシシランから合成した。POSS(Me)およびPOSS(Ph)は、市販のAldrich製のものを使用した。

5.2 POSSのFTIR分析

合成したフィラーの構造を調べるために、赤外分光光度計(日本分光㈱製 FT/IR-6100)を用いてKBr法によりFTIR分析を行った。

5.3 POSSのTG/DTA分析

フィラーの耐熱性を測定するために、熱分析装置(㈱日立ハイテクサイエンス製 STA7300)を用いてTG/DTA分析を行った。測定条件は温度範囲40~800℃、昇温速度10℃/minであり、空気雰囲気下で分析を行った。置換基による耐熱性の違いを調べるために、得られたTG曲線から重量が10%減少する温度(10%重量減少温度)を求めた。

6. 結果および考察

6.1 POSSのFTIR分析結果

図2は、POSSフィラーのFTIR測定の結果を示す。いずれのプロファイルにおいて確認できる1100cm⁻¹付近の強いブロードなピークは、POSS骨格のSi-O結合に起因するピークと推定される。飽和のアルキル基であるメチル基、エチル基、イソブチル基の場合は2800~3000cm⁻¹付近にC-H結合の吸収が確認できる。一方、不飽和のアルキル基であるビニル基に起因するピークは2900~3100cm⁻¹にシフトしており、1600cm⁻¹付近にビニル基のC=C結合に起因する吸収ピークがある。想定されるフィラーの分子構造と矛盾するようなスペクトルは観察されなかった。しかし、POSSになっていることを確認するためには、さらにNMRやMASSなど詳細な測定が必要となる。

6.2 POSSのTG/DTA分析結果

図3は、TG-DTAのチャートを示す。置換基の種類によって加熱による重量減少の違いが確認でき、2種類に大別できる。POSS(Et)およびPOSS(Ph)は250~300℃付近で大幅に重量が減少し、ほぼ全て消失する。DTA信号を見ると吸熱反応が生じていることから、昇華していると考えられる。一方、POSS(Me)、POSS(Vi)、POSS(isoBu)およびPOSS(amino)は、300~600℃の温度範囲で重量減少が確認でき、600℃付近で重量減少が停止している。重量減少時のDTA信号を見ると発熱反応が生じていることから、昇華や蒸発ではなく酸化反応が起きていると考えられる。また、800℃においても残渣が残っていることから、酸化や分解しているのはPOSS分子の一部と考えられる。

表2は、10%重量減少温度を示す。置換基によって耐熱性が大きく異なっていることがわかる。POSS(Me)および

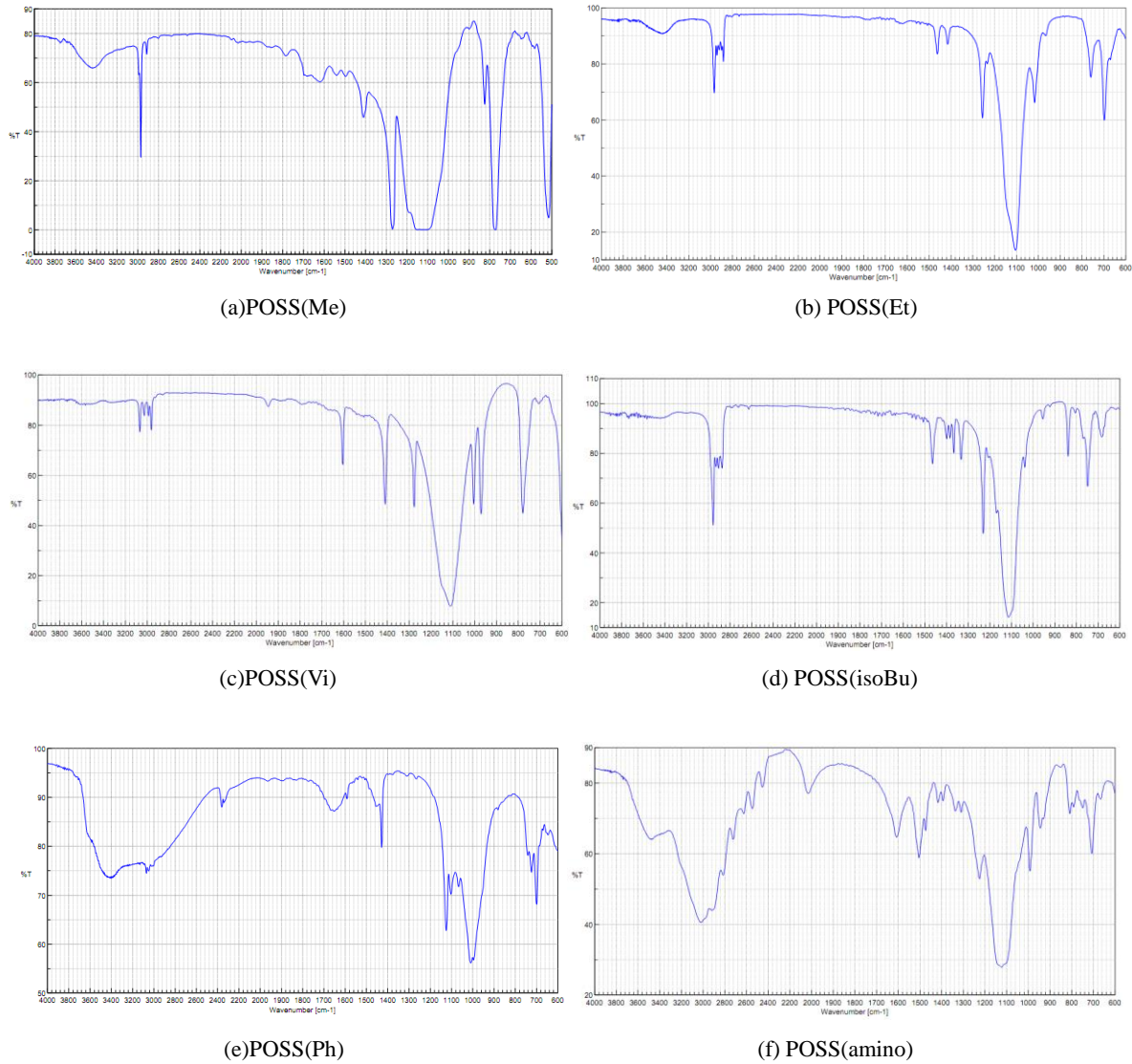


図2 POSS フィラーの FTIR 分析結果

POSS(amino)の場合、10%重量減少温度は 330℃以上であり、ほとんどの熱可塑性樹脂と熔融混練が可能である。一方、POSS(Vi)、POSS(isoBu) および POSS(Ph) の場合、10%重量減少温度は 245℃以上であり、ポリカーボネート

などの一部のポリマーを除いた樹脂材料と熔融混練および射出成形が可能と考えられる。

POSS(Et)の場合、10%重量減少温度は約 215℃であり、熔融混練時に制約があるものの、代表的な透明材料であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリスチレン (PS) との混練が可能であると考えられる。

表2 POSS フィラーの 10%重量減少温度

POSS の種類	温度 (℃)
POSS(Me)	452.3
POSS(Et)	215.6
POSS(Vi)	264.2
POSS(isoBu)	245.0
POSS(Ph)	259.4
POSS(amino)	337.8

7. 結言

置換基の異なる 6 種類のかご型シルセスキオキサン (POSS) について、フィラーとして熔融混練するときに必要となる耐熱性および熱分解挙動について検討した。その主な結果は、次のとおりである。

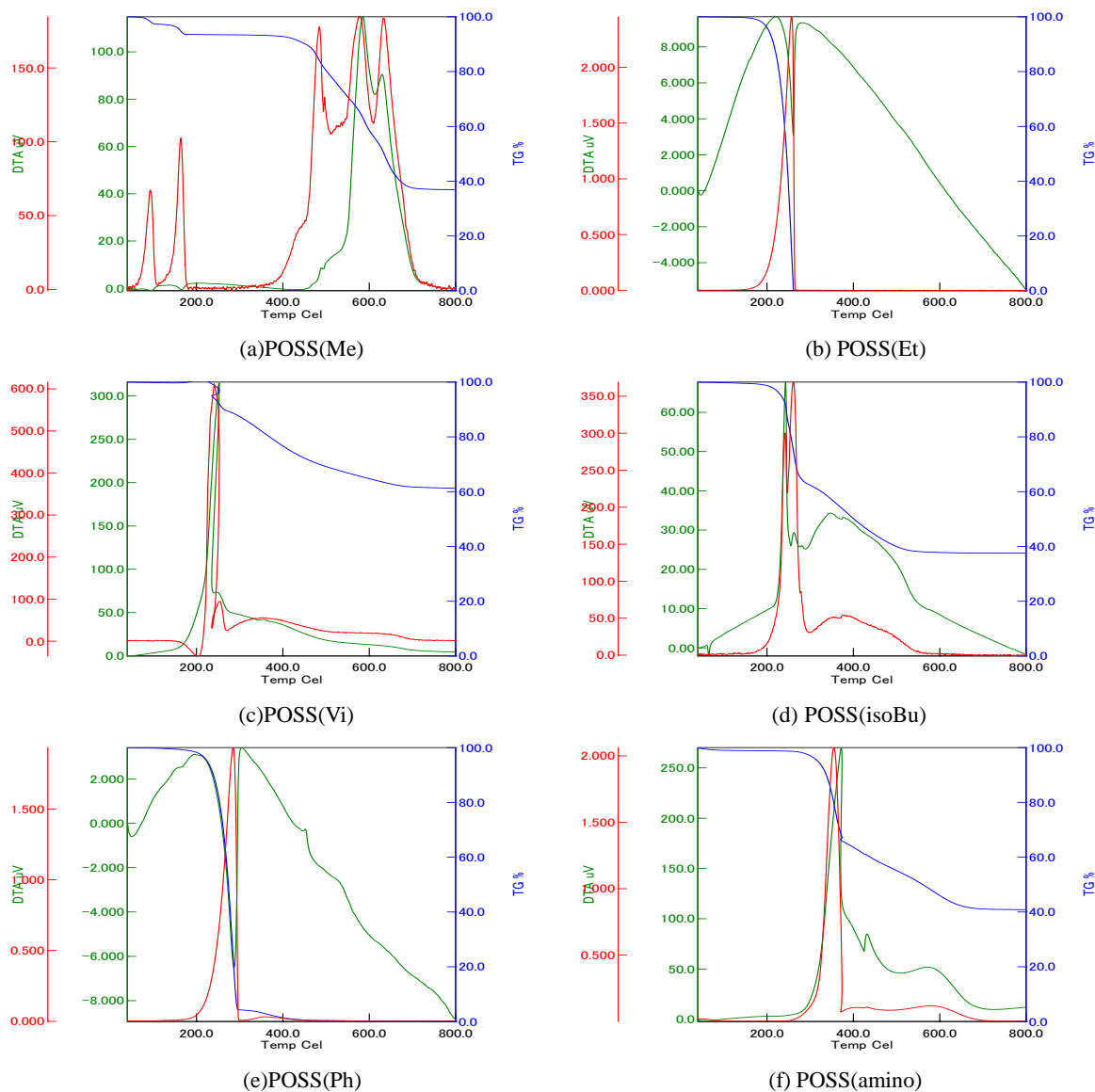


図3 POSS フィラーの FTIR 結果

- (1) POSS(Et) , POSS(Vi) , POSS(isoBu) および POSS(amino)を合成した。FTIR 測定の結果、想定している構造と矛盾した吸収ピークを確認できなかった。
- (2) POSSは十分な耐熱性があり、フィラーとして熔融混練が可能であることがわかった。とくに POSS(Me) および POSS(amino) の耐熱性は高く、ほとんどの汎用樹脂との熔融混練および成形が可能であることを確認した。
- (3) 高温環境下において POSS は、昇華するものと酸化するものがあり、どちらが起るかは置換基によって異なることがわかった。分解挙動の詳細については GCMS による分析および残渣分析などが必要となる。
- (4) 今後は、実際に熔融混練したときの樹脂との相性や分散特性について検討するとともに、コンポジットの物性に与えるフィラーとしての効果を調べる必要がある。

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.