

# 屈折率傾斜材料作成のための デンドリマー型ナノフィラーの開発

## Development of Dendritic Nanofillers for Functional Graded Materials with the Gradient of Refractive Indices

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 助教 田中 一生

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,

Kazuo Tanaka

### 1. 緒言

シリカ化合物の中で、かご型シルセスキオキサン (POSS) は図1のように  $(\text{RSiO}_{1.5})_8$  で表され、T8 と呼ばれる一辺が 0.3 ナノメートルのシリカの立方体構造を中心に、各頂点に有機官能基を持つ物質の総称である。剛直な立方体核から放射線状に側鎖が配置されており、ネットワークポリマーやデンドリマーなど、多分岐型高分子材料構築のビルディングブロックとして有用である。また、官能基 R に修飾を加えることで多種多様な機能の付与が可能である。これらの修飾により、溶媒や他の媒質中において高い分散性を付与することが可能であることから、分子レベルで無機成分と有機高分子をハイブリッド化した材料の作成が容易となる。以上の特性から、POSS は様々な機能性材料構築に応用が図られている。本研究では、POSS をフィラーとして用い、プラスチックの屈折率制御を行うことを目的とした。まず、POSS によるプラスチック材料の熱物性に及ぼす影響を述べる。次に、屈折率に及ぼす影響について詳述する。また、本研究テーマ遂行に当たり偶然見出した POSS イオン液体という物質と、その特異な熱力学について説明する。

### 2. 高分子の耐熱・機械的特性向上<sup>1)</sup>

フィラー (添加剤) を用いた材料特性の向上や機能の付与は簡便で有効な戦略である。従来からシリカナノ微粒子や粘土などのシリカ化合物は、高分子の熱安定性や機械的特性を向上させるためのフィラーとして汎用的に使用されて

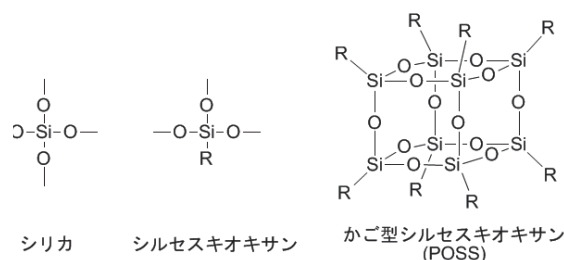


図1. ケイ素—酸素結合を含む化合物の名称。

いる。特に、シリカナノ微粒子は分散性が高いことや、異方性がなく均一性の高い製品が得られること、材料の透明性も維持できるなど、フィラーとして様々な優れた性質を併せ持つ有用な素材である。ここで、少量の添加で効果を得るためにはより粒径の小さいシリカナノ微粒子が好ましい。ここで、POSS のシリカ骨格を分子サイズのシリカ微粒子とみなせば、効率のよいフィラーになると期待される。また、POSS のそれぞれの頂点に導入された置換基を変化させることで、材料に合わせて相溶性などの特性を調節することが可能であると考えられる。実際、POSS をプラスチックにフィラーとして添加することで、粘土やカーボンブラックなどの既知の物質と比べてより熱的・機械的特性を向上させることが可能であることが報告されている。筆者らは、より詳細に POSS のフィラーとしての効果を検証するために、置換基が異なる数種類の POSS をフィラーとして添加することで、ポリスチレン (PS)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の熱的・機械的特性の変化について調べた。

表1に示す様々な構造を有する八置換 POSS

を合成し、汎用高分子の熱・機械特性向上のためのフィラーとしての評価を行った。高分子への混合方法は、高分子と POSS を様々な濃度で混合し、クロロホルムに溶解させて攪拌した。さらに、室温で乾燥させることで POSS 含有薄膜を作成した。これらの試料を用いて示差走査熱量測定、熱重量測定、動的粘弾性測定を行い、構造との相関について調べた。

表 1. 本研究で用いた POSS 類縁体

R	Chemical structure
Me	
t	
vinyl	
soBu	
Octyl	
Octa	
p	
h	

DSC により POSS 添加によるガラス転移点 ( $T_g$ ) の変化を調べた。PS の場合、全ての POSS 含有フィルムにおいて PS 単体よりも  $T_g$  は上昇した。このことは、POSS が PS マトリックス中でよく分散していることだけでなく、PS 分子鎖と POSS 分子の間で疎水性相互作用による熱的安定化が引き起こされたことを示している。一方、PMMA では POSS の置換基の種類によっては  $T_g$  の低下が見られた。このことは、ポリマー分子鎖と POSS 分子間の相互作用が PS ほど強くないと考えられる。

次に、TGA により薄膜の熱分解温度の測定を行った。その結果、POSS 添加によりほとんどの試料で耐熱性が向上したが、その程度には POSS の置換基によって違いが観られた。まず、octyl 基、octadecyl 基のような嵩高いアルキル鎖の置換基をもつ POSS が耐熱性向上の効果が高いという傾向が観られた。このことは、嵩高い置換基は高い疎水性相互作用を有しており、したがってポリマー鎖との相互作用が増大したためと考えられる。同様の傾向が PS、PMMA に共通して観られた。また、phenyl 基

などの不飽和結合を含む置換基を有する POSS も耐熱性向上の効果が高いことがわかった。

DMA の結果から、POSS フィラーは貯蔵弾性率 ( $E'$ ) に大きな影響を与えることが分かった。TGA で耐熱性向上の効果が顕著であった octyl 基、octadecyl 基のような嵩高い置換基、あるいは phenyl 基のような不飽和結合を含む置換基をもつ POSS は、 $E'$  の増加に対しても影響が大きい傾向が観られた。このことから、POSS の置換基とポリマー分子鎖との相互作用が大きくなると、POSS フィラーがポリマー鎖の動きを拘束する効果が大きくなり  $E'$  が増加すると考えられる。また、vinyl 基を有する POSS における  $E'$  の増加は、POSS の置換基と高分子主鎖との相互作用だけでなく、POSS の硬い無機骨格も高分子の剛直性向上に寄与していることを示唆している。以上のことをまとめると、POSS 添加により汎用高分子の熱的安定性と剛直性を増加させることができた。POSS の剛直な立方体構造が効率的に主鎖の分子運動を抑制することで分解を防ぐためと考えられる。

### 3. 高分子の低屈折率化<sup>2)</sup>

有機 EL の光取り出し効率の向上などにおいて、高分子材料を低屈折率化することは重要な要素技術である。特に、効率のよい低屈折率化フィラーを得ることができれば、支持体となる材料の他の性質を変えずに素子作成を行うことが可能となる。ここで、シリカ材料は分極率が低いことから、低屈折率材料として多用されている。特に POSS はシリカの立方体構造を有するが、高い分極率を持つシラノール基を持たないため、低屈折率化に効果が高いと予想される。また、POSS は上記で述べたように、シリカの無機骨格に由来した機械的強度の増加や熱的安定性の向上が可能である。そのため、材料の低屈折率化に伴う熱・機械特性の低下という相反関係の両立が期待できる。以上のように POSS はフィラーとして様々な利点を有している。本研究では、置換基が異なる数種類の POSS をフィラーとして高分子に添加し、得ら

れた薄膜の屈折率がどのように変化するかについて検討を行った。

混合物の屈折率は Lorentz-Lorenz 式を元にして、成分 1(高分子)と成分 2(POSS フィラー)それぞれのモル分率 ( $\alpha$ )、モル屈折 ( $R$ )、分子体積 ( $V$ )、ファンデルワールス体積 ( $V_{VDW}$ )、パッキング係数 ( $K_p$ ) を使って式 1 のように表せる。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \alpha_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + \alpha_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}$$

$$= \alpha_1 \frac{R_1}{V_1} + \alpha_2 \frac{R_2}{V_2} = \alpha_1 \frac{K_{p1}R_1}{V_{VDW,1}} + \alpha_2 \frac{K_{p2}R_2}{V_{VDW,2}} \quad (1)$$

$n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  はそれぞれ材料全体、高分子、フィラーの屈折率を表す。ここで、 $R$  と  $V_{VDW}$  は化学式より固有値として計算が可能である。 $K_p$  は式 2 で表される様に、分子の凝集の程度を示すパラメータである。

$$K_p = \frac{V_{VDW}}{V_{int}} \quad (2)$$

$V_{int}$  は分子の見かけ上の実効体積を表し、分子体積と等しいとみなせる。すなわち、物質内部に疎な領域を作り出す物質は、ファンデルワールス体積よりも見かけ上の実効体積が大きく増加することから、従って  $K_p$  値は小さいものになると予想される。ここで、以前の研究より、非晶質系の高分子では  $K_p$  値は 0.68 となることが知られている。実際に我々も PMMA 単体のフィルムを用いて屈折率を測定し、 $K_p$  値を算出したところ、0.677 と文献値に近い値が得られた。よって、本系では  $K_{p1}$  は 0.677 とした。以上の結果より、コンポジットの屈折率を測定することにより、POSS フィラーの高分子内部でのパッキングの程度を表す  $K_{p2}$  を算出することができるようになった。

表 1 に示す POSS について、屈折率制御のためのフィラーとしての評価を行った。上記と同様に POSS 含有薄膜を作成した。これらの試料を用いてアッペ屈折率計により屈折率の測定を行い、構造との相関について調べた。特に、

POSS のパッキング係数を求めることで、側鎖が材料中に疎な部分を作り出す効果について検証した。

表 2 に POSS をモノマーに対して 1 mol% 含有する薄膜の屈折率と、式 1 を用いて算出した  $K_{p2}$  値を示す。まず、ethyl-POSS と次いで vinyl-POSS が顕著に屈折率の低下を起こすことが分かった。また、それぞれの  $K_{p2}$  も小さな値となった。これは、ethyl 基と vinyl 基を有する POSS は、高分子内に疎な部分を作り出す能力が高いことを示している。炭素鎖が短いために高分子主鎖との相互作用が小さく、運動性が確保されているためと考えられる。また、phenyl-POSS を除いて、どの POSS も PMMA のパッキング係数よりも小さな値となった。これは POSS 自体が大きな排除体積を有していることを示している。POSS の立方体構造の内部や各頂点上の側鎖の運動が、高分子鎖を効率的に押しのけることができると考えられる。また、分子鎖の長いものでは  $K_{p2}$  はあまり低下しなかった。これは高分子鎖との絡み合いが増大したために、排除体積が失われたことに起因すると考えられる。Phenyl-POSS で屈折率が増大し、 $K_{p2}$  も高い値が算出された。この原因として、ベンゼン環の不飽和結合と高分子鎖との高い相互作用により、凝集状態が形成されたためと考えられる。

表 2. POSS 含有 PMMA 膜の屈折率とパッキング係数

POSS filler	Refractive Index	$K_{p2}$
none	1.4931	0.677
methyl-POSS	1.4916	0.565
ethyl-POSS	1.4901	0.383
vinyl-POSS	1.4910	0.457
isobutyl-POSS	1.4922	0.572
octyl-POSS	1.4926	0.610
octadecyl-POSS	1.4917	0.550
cyclopentyl-POSS	1.4917	0.461
phenyl-POSS	1.4956	0.764



#### 4. POSS イオン液体<sup>3)</sup>

イオン液体は、融点が100℃以下である塩として定義されており、世界中で活発に研究が行われている材料の一つである。イオン液体が注目されている大きな要因として、カチオン種およびアニオン種の多様な組み合わせにより、物理化学的性質を容易に調節できることが挙げられる。特に、アニオンの構造は、得られるイオン液体の物性に多大な影響を及ぼすことが知られている。しかし、現在までに1価イオン同士の組み合わせは多数研究されている一方で、1分子に複数の電荷を有するイオン液体に関する研究はあまり行われていない。これは、複数電荷を有すると、融点が上昇する傾向にあることが知られているためである。そこで今回我々は、1分子に複数電荷を有するアニオンとして、POSSのオクタカルボン酸誘導体を用いた。POSS分子では、官能基が剛直な骨格の各頂点に存在しているため、それぞれの分子鎖は互いに引き離され異なる方向に伸び、その結果、結晶性が低下し、低融点化することが期待される。よって、1分子に8つの負電荷を有するアニオンからなる化合物を設計した。カチオンとしては、イオン液体の中でも広範に研究されている、イミダゾリウムカチオンを用いた。また、イミダゾリウムとPOSSの組成比を変化させることで、置換数の異なるデンドリマー型カルボン酸塩の合成を行うと共に、その物性について調べることが目的とした。

イオン液体の合成は、酸塩基中和反応を用いて行った。まず、ブチルメチルイミダゾリウム塩の臭化物イオンを、イオン交換カラムを用いて水酸化物イオンに交換した。その後、このイミダゾリウム塩をPOSSカルボン酸と中和反応させることで、目的とする化合物を合成した(図2)。また、イミダゾリウムカチオンとPOSSカルボン酸の混合比を変化させることで、イオン対を形成するカルボン酸の比率が異なる化合物も合成した。さらに、POSS骨格の効果を調べるために、POSSの腕の部分と同一の構造を有する化合物に関しても、同様の手法により合成した。得られた化合物の含水率は全

て1.5%以下であった。また、元素分析においてBrが検出されなかったことから、原料のイミダゾリウム塩の臭化物イオンは、全て水酸化物イオンに交換されたと考えられる。さらに、<sup>29</sup>Si NMRにおいてシャープな1本のピークが確認されたことから、POSS骨格の解裂は生じていないことが確認された。

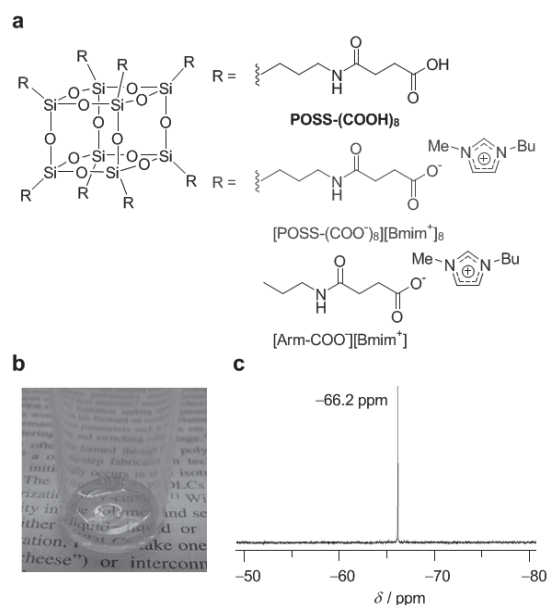


図2. (a) POSS イオン液体の化学構造。(b) 外見。(c) <sup>29</sup>Si NMR のスペクトル。

POSSの8つ全てのカルボン酸でイミダゾリウムカチオンとイオン対を形成させた化合物と、腕のみの化合物とを比較することで、POSS骨格の効果について調べた。熱重量分析(TGA)より、得られた化合物の分解開始温度( $T_d$ )を測定した(表3)。POSS骨格につながることで、分解開始温度が31℃上昇したことから、耐熱性が向上することが明らかとなった。さらに、示差走査熱量測定(DSC)より、得られた化合物のガラス転移点( $T_g$ )、融点( $T_m$ )、融解エンタルピー( $\Delta H_{fus}$ )及び融解エントロピー( $\Delta S_{fus}$ )を測定した。ここで、融解エンタルピー及び融解エントロピーは、イミダゾリウムユニットのモルあたりの値として算出した。ガラス転移点および融点を比較すると、POSS塩は、腕のみの化合物と比較して、それぞれ転移温度が12℃および25℃低下していることが明らかとなった。その結果、POSS

塩は室温イオン液体であることが明らかとなった。また、イミダゾリウムと形成するイオン対数を変化させることで、POSS 1分子あたりのイオン対数による、物性の変化に関して調べた(表3)。その結果、イオン対数が6及び8の化合物では、腕のみの化合物と比較して、耐熱性の向上と共に融点の低下も確認された。

表3. POSS 塩と腕のみの構造の塩との熱力学パラメータの比較

Anion	$T_m$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\Delta H_{\text{fus}}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S_{\text{fus}}$ [J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
POSS	23	234	6.8 ± 2	21
Arm	48	202	15 ± 2	47

融点低下の原因を、融解エンタルピー及び融解エントロピーから考察した。イオン対数が6及び8の化合物では、腕のみの化合物と比較して、融解エンタルピー・融解エントロピーの双方が低下していた。融解エントロピーの減少は、剛直な骨格に繋がれたこと及びイオン間のクーロン反発により、液体状態で取りうるコンフォメーション数が減少したためであると推測される。 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ より、 $T_m = \Delta H / \Delta S$ であるので、融解エントロピーの減少は融点の上昇要因である。一方で、融解エンタルピーの減少は、立方体骨格の頂点に繋がれたことで、結晶状態での安定構造の形成が阻害されたためであると推測される。 $T_m = \Delta H / \Delta S$ より、融解エンタルピーの減少は融点の低下要因である。これらのことから、エンタルピー項の減少幅がエントロピー項の減少幅を上回ったために、つまり結晶性の低下がコンフォメーション

数の減少による効果を上回ったために、融点の低下が生じたと考えられる。

## 6. 結論

今回、POSSを用いることで材料の熱的・機械的特性を上げつつ、屈折率を低下させるという相反関係を両立させるフィラーの開発を行うことができた。また、これらの機構について分子レベルからの知見を得ることができた。今後、ここで得られた分子設計指針を応用することで、さらなる高性能化が期待される。

7. 本研究を進めるにあたり、援助頂きました財団法人近畿地方発明センターに感謝致します。

## 参考文献

1. Structure-Property Relationship of Octa-Substituted POSS in Thermal and Mechanical Reinforcements of Conventional Polymers. Tanaka, K.; Adachi, S.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5690–5697.
2. Side-Chain Effect of Octa-Substituted POSS Fillers on Refraction in Polymer Composites. Tanaka, K.; Adachi, S.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5712–5717.
3. POSS Ionic Liquid. Tanaka, K.; Ishiguro, F.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17649–17651.