エポキシ樹脂/シリカハイブリッド材料

松 村 智 行^{*1}・越 智 光 一^{*2}

Epoxy/Silica Hybrids

Tomoyuki MATSUMURA, Mitsukazu OCHI (Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita-shi, Osaka, 564-8680, Japan)

Unique properties of various kinds of organic-inorganic hybrid materials based on epoxy resin were introduced in this review. These hybrid materials were synthesized from an alkoxysilane via a sol-gel process. In these hybrids, inorganic component was dispersed in the organic polymer matrix in the nano-meter or molecular scale. These kinds of organic-inorganic hybrid materials showed higher glass transition temperature (T_g) and lower coefficient of thermal expansion (CTE) than that of the neat epoxy or the epoxy/clay nanocomposite system. These may result from the micro-Brownian motion of the epoxy network was depressed by the finely dispersed silica network.

Key Word : Epoxy, Silica, Hybrid, Sol-Gel process

は じ め に

近年、有機高分子材料の高性能化を試みる研究が広く行われている。その手法の一つとして有機高分子材料中に何らかの無機成分を導入した有機/無機複合材料の創製が注目されている。複合化の方法としては有機材料中にマイクロオーダーもしくはサブマイクロオーダーの無機充てん剤を分散させるといったマクロスコピックなものから、有機成分と無機成分がナノオーダーもしくは分子オーダーで複合化されたナノスコピックなものまで幅広く検討されている。特に後者はナノコンポジット、ナノハイブリッドと称され、有機高分子、無機高分子単独では発現し得ない新たな材料物性を提供するものとしてその学術的検討が強く要求されている。特にシリカ成分を用いた有機/無機ハイブリッド材料の検討は様々な熱可塑性および熱硬化性ポリマーに対して行われており、多岐にわたる。Ouら¹⁾はナイ

ロン-6マトリックス中に微細なシリカ粒子を添加することでナノコンポジットを *in-situ* で合成し、粒子間距離と力学的強度を関連付けた。Ahmadら²⁾ はアルコキシシランのゾル-ゲル反応³⁾ を用いてアラミド/シリカハイブリッドを合成し、有機相-無機相間の化学結合と T_g についての相関を導いた。また、エポキシ樹脂系において、Kangら⁴⁾ はアルコキシシランのゾル-ゲル反応を用いて400nm程度のシリカ粒子を合成し、更にその表面に種々の官能基を付加したナノフィラーをエポキシマトリックス中に添加することでモルフォロジーをコントロールし、耐熱性、熱膨張係数を改善した。Matejkaら⁵⁾ は低 T_g のエポキシ/アミン硬化系において、その硬化物をTEOS(テトラエトキシシラン)/イソプロパノール中に膨潤し、有機ネットワーク内でTEOSのゾル-ゲル反応を行うことによりハイブリッドを調製し、その良好な熱的性質を報告している。これらは一例であるが、ハイブリッド材料の創製に

^{*1} 関西大学大学院工学研究科応用化学専攻(〒564-8680 吹田市山手町3-3-35)。専門は、エポキシ樹脂を中心とした高分子材料物性。

^{*2} 関西大学工学部応用化学科(〒564-8680 吹田市山手町3-3-35)教授、工博。昭和47年関西大学大学院修士課程修了。同年関西大学助手、昭和63年助教授、平成7年教授、現在に至る。専門は、エポキシ樹脂を中心とした高分子材料物性。

加水分解反応

縮合反応

Overall

図1 アルコキシシランのゾルーゲル反応

においてゾルーゲル反応が主に用いられている。ゾルーゲル法とは溶液中で金属アルコシドを加水分解して得られるゾルを、縮合反応を通じてゲル化させ、金属酸化物の被膜やモノリス(塊状物)を得る方法である。その反応機構を図1に示す。一段階目の反応としてアルコキシ基の加水分解によりシラノールが生成する。次いでシラノール間の脱水縮合およびシラノール-アルコキシ間の脱アルコール縮合によってシロキサン結合が形成される。この反応の繰り返しによって比較的低温で非晶性のシリカゲル(ネットワーク)が形成される。反応速度論的に加水分解よりも縮合が速い場合は鎖状成分を多く含み、一方、縮合よりも加水分解が速い場合は分岐の多いクラスター状に成長することが知られている。また、これらの反応速度は水の添加量、pH、触媒、温度等によって大きく変化し、様々な形態のシリカネットワークが形成される⁶⁾。

このようなゾルーゲル反応を応用することで筆者ら⁷⁻⁹⁾はシリカ、アルミナ、チタニアをナノもしくは分子オーダーで複合化したエポキシ樹脂系-有機/無機ハイブリッド材料を合成し、その材料物性について検討してきた。

ここでは主に *in-situ* 法およびシリコンオリゴマー添加法による二種のエポキシ/シリカハイブリッド系のユニークな材料特性を相構造、熱的・機械的性質の観点から紹介する。

1. エポキシシランを無機源とするエポキシ/シリカ *in-situ* ハイブリッドの特性

ビスフェノールA型エポキシ樹脂にシランカップリング剤の一つであるエポキシシラン(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン, GPTMS)を添加し、エポキシ樹脂の硬化と同時にエポキシシランを *in-situ* 重合⁷⁾ するとエポキシ樹脂中にシリカ成分が分子オーダーで相溶したハイブリッド体を調製することができる。GPTMSは分子内にエポキシ基とメトキシ基をもつため、有機ネットワーク-無機ネットワーク間に化学結合を形成し、両者を分子オー

図2 エポキシ樹脂/シリカハイブリッドの動的粘弾性挙動
シリカ含有量(wt%) ; (●)0, (○)4, (▲)6, (△)14

ダーで相溶することが可能と考えられる。この *in-situ* ハイブリッド系の材料特性をはじめに紹介する。

得られた硬化物は均一・透明である。その微細構造を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察すると、シリカ添加率が増加しても(0~14wt%)有機成分と無機成分が分子オーダーで相溶した相構造が見られる。このタイプのハイブリッド材料の動的粘弾性挙動を図2に示す。GPTMSを添加していない未変性エポキシ樹脂硬化物ではガラス転移温度付近で貯蔵弾性率が急激に低下する。これに対してGPTMSをハイブリッド化した硬化系では、GPTMSの添加に伴い弾性率の低下が緩やかになり高温領域まで非常に高い弾性率を維持した。また同時にtan δピークの高温側へのシフトおよびその強度の減少が観察される。またシリカ換算の含有量14wt%系ではガラス転移に伴う弾性率およびtan δの変化はほとんど消失する。これらの結果は、GPTMSとのハイブリッド化によって有機ネットワークを構成するエポキシ網目のミクロブラウン運動がほぼ完全に抑制されることを示している。これらのハイブリッド系と同量もしくは高濃度でシリカ粒子を添加しても、Tgの消失は観察されないことからハイブリッド体ではGPTMSがほぼ分子オーダーでエポキシ樹脂と相溶するため、その界面が飛躍的に増大し、有機ネットワークの分子運動が強く拘束されガラス転移現象が消失したものと考えられる。またAhmadら^{2,10)}のアラミドをベースとしたシリカハイブリッドにおいてもそのTgの上昇、tan δ面積の減少が観察されているが、ガラス転移の消失にまでは至っていない。エポキシ/シリカハイブリッド材料の熱膨張係数はエポキシネットワークのミクロブラウン運動を抑制することで、従来のエポキシ樹脂硬化物に比べ高温領域で大幅に低下したが、室温付近では増加する傾向を示した。またこのハイブリッド材料の力学的強度は未変性系に比べ室温付近では低下するものの、高温領域では比較的高い力学的強度が維持された。

図3 GPTMSを無機源としたエポキシ樹脂/シリカ *in-situ* ハイブリッドのモデル構造

図4 縮合反応による有機-無機相間の相互作用

エポキシ/シリカ *in-situ* ハイブリッド系における系内シリカネットワークの結合状態を固体 ^{29}Si NMRを用いて調べたところ、系内にはシロキサン結合がほとんど存在せず、 Si-OH 、もしくは Si-O-C 結合が大半を占めることが確認された¹¹⁾。すなわちGPTMSは系内で発達したシリカネットワークを形成せず、多官能の硬化剤として作用したと考えられる。このハイブリッド材料のモデル構造を図3に示す。Matejka⁵⁾らはエポキシ樹脂とTEOSのハイブリッド系において、オキシラン環の開環により生じた水酸基と、TEOSの加水分解で生じたシラノール間の脱水縮合により有機相-無機相間に共有結合を形成し(図4)、強い相互作用が生じると報告している。本ハイブリッド系における固体 ^{29}Si NMR測定の結果はMatejkaらの提案する反応とよく符合する。しかしながらこのような系では無機成分本来の特性を効果的に付与することは非常に困難であると考えられる。そこでエポキシマトリックス中に導入する無機成分をオリゴマー化することにより、ハイブリッド系内のシリカネットワークをより剛直にする試みを行った。

2. シリコンオリゴマーを無機源とするエポキシ/シリカハイブリッドの特性

熱的・化学的に安定なシロキサン骨格をもつシリコン

図5 シリコンオリゴマー(ESO)の合成経路

図6 ESOを無機源としたエポキシ樹脂/シリカハイブリッドのモデル構造

オリゴマーの合成はGPTMSの加水分解および縮合反応を溶媒中で進行させることにより行った(図5)。得られたエポキシ基グラフトシリコンオリゴマー(ESO)はGPC, FT-IR, ^1H および ^{29}Si NMRによって同定し、分子量3300で鎖状のシロキサン骨格をもつことが確認された。ESOをビスフェノールA型エポキシ樹脂中に添加し、硬化することによりハイブリッド材料が得られる。このハイブリッド材料も上述の*in-situ*ハイブリッド系と同様に可視光レベルでは均一・透明であったが、観察の結果、この系ではシリカリッチと思われるドメインが5~10nmで微細に分散したナノ複合体構造を有することが確認された。また固体 ^{29}Si NMR測定の結果、ESOはエポキシマトリックスの硬化段階で更に縮合し、系内で三次元的なシリカネットワークを形成したことが確認された。すなわちESOハイブリッド系ではエポキシネットワークおよびシリカネットワークが三次元的に混在していると考えられる。そのモデル構造を図6に示す。

*in-situ*系およびシリコンオリゴマー系での相構造の相違は次のことに起因すると考えられる。一般的にハイブリッド材料において、有機相-無機相間の親和性、特に両相間の化学結合がその材料特性、モルフォロジーに大きく影響を及ぼすことが知られている。Matejkaら¹²⁾はエポキシ樹脂とTEOSのハイブリッド系において、有機相-無機相間の相互作用により、相構造およびモルフォロジーが大きく変化することを電子顕微鏡および小角X線散乱により確認した。このような相互作用は両相間の親和性に依存すると考えられる。ここで無機成分の有機相に対する親和性におけるパラメーターは大きく分けて①無機成分の官能数②分子サイズであると考えられる。①とは前述のシラノールや、その他の有機相と反応し得る官能基の絶対数である。すなわち有機相とより多くの反応点を有することに

図7 フェノール樹脂/シリカハイブリッド系におけるシリカ凝集構造

図8 エポキシ樹脂/シリカハイブリッドの熱膨張係数
シリカ含有量(wt%) ; (●)0, (○)2.7, (▲)6.8, (△)13.7

より両相がより分子レベルで複合化することが可能と考えられる。相形態としては有機相/無機相の相溶が期待できる。一方、②の分子サイズは特に有機/無機ネットワークの空間的な分散位置を決定すると考えられる。すなわち分子サイズが増大すると相溶性は低下する傾向を示すと考えられる。これらに加え両成分の反応速度等によっても複合系では図7に示すような種々の相構造を形成するとHaraguchiら¹³⁾は提案している。特に①および②のパラメーターを本ハイブリッド系に適用するとGPTMSを添加した*in-situ*系では官能数が多く、分子サイズが非常に小さいためエポキシネットワーク中に無機成分が非常に細かな単位、すなわち分子レベルで分散したと考えられ、一方、ESO添加系では官能数が少なく、分子サイズが比較的大きいためシリカネットワークが部分的に相分離した相構造を示したと考えられる。

また、動的粘弾性測定からESOを添加したハイブリッド系においても T_g の消失が観察された。また、熱膨張係数は、未変性系と比較して200℃以上での高温領域およびガラス状領域ともに低下することが観察された(図8)。高温領域での熱膨張係数の低下はエポキシ網目鎖のミクロブラウン運動がシリカネットワークによって抑制されたこと

図9 エポキシ樹脂/クレイナノコンポジットの熱膨張係数
クレイ含有量0~15wt%

図10 エポキシ樹脂/シリカハイブリッドの熱分解挙動
シリカ含有量(wt%) ; (●)0, (○)2.7, (▲)6.8, (△)13.7
N₂雰囲気下

に起因すると考えられる。また、ナノコンポジットの分野においては層間にアミンなどをインターカレーションしたクレイ¹⁴⁾の導入によってもエポキシ樹脂硬化物の熱膨張係数の低下が報告されている(図9)。ガラス状領域においてはエポキシ/シリカハイブリッドが、ナノフィラー(クレイ)充てん系とほぼ同等の低下割合を示したことから、系内のシリカリッチドメインがガラス状領域での熱膨張係数低下に寄与している可能性が非常に高いと推察される。すなわち、無機ネットワークの剛直性によって熱膨張係数が低下したと考えられる。

また、ESOを添加したハイブリッド系は優れた熱安定性を示す。図10には窒素雰囲気下における熱重量分析の結果を示す。未変性系およびいずれのハイブリッド系においても試料重量が10%減少した温度($T_{10\%Loss}$)はほぼ同等であることが、またこれよりも高温側では、ESO含有量の増加に伴う分解挙動の高温側へのシフトが観察された。特に試料重量が50%となった温度($T_{50\%Loss}$)はESO 50wt%添加系では未変性系に対して約150℃高温側へシフトした。また、試料重量が恒量となる温度(T_{end})についてもESO含有量の増加に伴う高温側への移動が確認され

図11 エポキシ樹脂/クレイナノコンポジットの熱分解挙動
(A) 未変性エポキシ, (B), (C) クレイ含有量20wt%系, (D), (E) 有機修飾クレイ単独

図12 ラダー状フェニルシルセスキオキサン合成経路

た。熱分解の開始温度において、未変性および各ハイブリッド系で変化が観察されなかったことは硬化物内におけるシリカリッチドメイン外部のエポキシネットワークの本質的な熱分解に起因すると考えられる。しかしながらこの温度以上での熱分解挙動の高温側へシフトは系内にnmオーダーで分散したシリカリッチドメインによる分解の阻害が生じたことを示していると考えられる。すなわち、エポキシ網目中に微細に分散したシリカリッチドメインによって無機ドメイン近傍および内部の有機ネットワークが熱的に補強・保護されたことを示していると考えられる。この結果は、脱ハロゲンでのエポキシ樹脂硬化物の難燃化を示唆するものと考えられる。ナノフィラーであるクレイを導入したエポキシ樹脂硬化物¹⁴⁾の熱分解挙動を図11に示す。クレイコンポジット系では熱分解過程の高温側へのシフトはほとんど観察されないことから微細なクレイの存在のみでは熱安定性の改善効果はそれほどないと考えられる。すなわちエポキシ/シリカハイブリッドは分子オーダーあるいはそれに近いオーダーでシリカネットワークにエポキシ網目が包埋されることにより、その熱分解および酸化が強く抑制されたと考えられる。

最近、シリコンオリゴマーの一種であるシルセスキオキサンの合成が盛んに検討されている。馬ら¹⁵⁾はフェニルトリクロロシランの加水分解-縮合反応を異なる触媒

下、二段階で行うことにより、規則性の高いラダー状フェニルシルセスキオキサンの合成について報告を行っている(図12)。また、出発物質である三官能シラン類は様々なタイプが市販されており、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、オキセタニル基、チオール等の異なる官能基をもつシルセスキオキサンの合成が可能で、マトリックスポリマーに適した無機成分を選択することができる。更に合成条件の適正化により、異なるシラン類のブロックおよび交互共重合が可能であると考えられ、シランの仕込み比によるハイブリッド材料の特性変化が期待される。また、このように無機成分をオリゴマー化することにより従来の*in-situ*法では困難であった、光硬化型ハイブリッドシステムへの応用が可能と思われる。すなわち紫外線もしくは電子線の照射により硬度、耐熱性、寸法安定性等に優れた高性能塗膜が短時間かつ低エネルギーで得られる。今後この分野の検討および発展が期待される。

おわりに

シリカ系無機成分をエポキシマトリックス中にナノ、もしくは分子オーダーで複合化したユニークなハイブリッド材料について筆者らの研究成果を中心に紹介してきた。これらハイブリッド系では無機成分の有機相との親和性や分子量が相構造、熱膨張係数などの熱的性質に大きく影響を及ぼすと考えられる。今後、新たな無機成分の検討、複合体の分子レベルでの材料設計により、これら材料特性の更なる向上が期待される。

参考文献

- 1) Ou, Y., Yang, F., Yu, Z.: *J. Polym. Sci. Part B*, **36**, 789, (1998)
- 2) Ahmad, Z., Sarwar, M. I., Mark, J. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1345, (1997)
- 3) Sharp, K. G.: *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, **2**, 35, (1994)
- 4) Kang, S., Hong, S., Choe, C., Park, M., Rim, S., Kim, J.: *Polymer*, **42**, 879, (2000)
- 5) Matejka, L., Dukh, O.: *J. Kolarik, Polymer*, **41**, 1449, (2000)
- 6) Sakka, S.: "Zoru-geruhou no kagaku", Aguneshoufusha, (1988).
- 7) Takahashi, R., Wakita, M., Ochi, M.: *Koubunshironbunshuu*, **57**, 220, (2000)
- 8) Matsumura, T., Takahashi, R., Nagata, K., Ochi, M.: *Nihonsecchakugakkaishi*, **38**, 78, (2002)
- 9) Ochi, M., Wakao, K., Matsumura, T.: *Nihonsecchakugakkaishi*, **39**, 89, (2003)
- 10) Ahmad, Z., Sarwar, M. I.: *Polymer*, **38**, 4523, (1997)
- 11) Ochi, M., Matsumura, T., Nakayama, K.: *Polym. Preprint, Japan*, in press.
- 12) Matejka, L., Dusek, K., Pleštil, J., Kriz, J., Lednický, F.: *Polymer*, **40**, 171, (1998)
- 13) Haraguchi, K., Usami, Y., Yamamura, K., Matsumoto, S.: *Polymer*, **39**, 6243, (1998)
- 14) Pinnavaia, T. J., Beall, G. W.: *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley & Sons, (2000)
- 15) 馬成煥, Kimura, Y.: *Koubunshironbunshuu*, **58**, 319, (2001)