PMMA/Silica ハイブリッドの調製とその材料性能評価†

傅 雅 琴* 倪 慶 清**
倉 鋪 憲** 岩 本 正 治**

Development of PMMA/Silica Hybrid and Its Material Properties

by

Yaqin Fu*, Qing-Qing Ni**, Ken KURASHIKI** and Masaharu IWAMOTO**

PMMA/Silica hybrids were innovated by in-situ polymerization from methyl methacrylate and tetraethyl orthosilicate with hydroxypropyl acrylate as a coupling agent. The obtained PMMA/silica innovation materials were investigated from material structure, transparency and thermal/mechanical properties. The hardness, elasticity modulus, wear and thermal properties of the materials deeply depend on the situation with or without a catalyst. This was resulted from bond type formed during the hybridization. Based on FT-IR analysis, it was shown that the covalent bonds were formed between organic matrix and silica under an acid catalyst, while the covalent bonds and hydrogen bonds were formed if there was no catalyst. These results indicated that changing catalyst and the amount of silica could control the material properties and the inner structures.

Key words: Poly (methyl methacrylate)/Silica hybrid, Sol-gel, No catalyst, Acid catalyst

1 緒 言

ゾル-ゲル法^{1)~5)}を用いて In-situ 重合により調製された有機・無機ハイブリッド材料は有機高分子の柔軟性、軽量、成形性などの長所と無機材料の高強度、耐食性、耐熱性などの長所が兼備でき、それに新たな機能を持たせることも可能であるため、多くの分野に期待される。その応用は、コンタクトレンズ⁶⁾、高い屈折率材料⁷⁾、光学デバイス⁸⁾、光変性材料⁹⁾、導波管材料¹⁰⁾、バイオ材料¹¹⁾など多くの分野に亘る。

これらの有機・無機ハイブリッド材料の中で、近年特に注目されているのは PMMA/Silica ハイブリッド材料である。^{11)~23)} Wei ら¹⁵⁾ は酸触媒条件下でモノリシック PMMA/シリカ材を調製した。Huang ら^{22), 23)} は In-situ により透明均一な PMMA/シリカハイブリッドを調製し、ポリマーの側鎖とシリカネットワーク間に生じる相互作用が相構造に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。また Coltran ら¹⁷⁾ は異なるアクリルポリマーと TEOS または TMOS を用い、ハイブリッド材料を調製した。しかしながら、これらの研究で報告された PMMA/Silica ハイブリッド材料について透明均一なものはほとんど酸触媒の条件下で調製されたものであり、^{12)~21)} pH > 6 の条件下では不透明である。¹⁸⁾ 一方、これらの有機・無機ハイブリッド材料の性能は材料の物質構造によって決定づけられ、物質構造と調製条件の間に強い依存関係がある。特に、触媒条件の有無をはじめとする調製条件による材料物性への影響が非常に大きいと考えられる。

そこで、本研究ではモノマーシステムを基づいて、¹⁸⁾

MMA に有機相と無機相との反応点を持つアクリル酸 2-ヒドロキシポロビルをカップリング剤として選択し、ゾル-ゲル法を用いて In-situ 重合により、酸触媒および無触媒の二つの条件下で透明均一な PMMA/Silica ハイブリッドの調製を試み、触媒条件の有無と材料の物質構造との関係、材料の透明性、熱的および力学的特性を調べた。

2 実 験

2.1 試薬

モノマーにメタクリル酸メチル (ALDRICH CHEMICAL COMPANY 製、分子量: 100.21, 以下 MMA と略記) 開始剤に過酸化ベンゾイル (関東化学製、分子量: 242.23, 以下 BPO と略記)、カップリング剤にはアクリル酸 2-ヒドロキシポロビル (ALDRICH CHEMICAL COMPANY 製、分子量: 130.14, 以下 HPA と略記) を用いた。溶剤にエタノール (関東化学製、分子量: 46.07) とテトラヒドロフラン (関東化学製、分子量: 72.11, THF と略記) およびフッ化水素酸 (関東化学製、分子量: 20.1, HF と略記)、シランアルコキシドにオルト硅酸テトラエチル (和光薬製、分子量 208.3, 以下 TEOS と略記) を用いた。これらの試薬は市販品をそのまま実験に供した。触媒には、塩酸特級試薬を蒸留水で 0.1mol/L に希釈した 0.1N/L 塩酸水を用いた。

2.2 試料の調製

PMMA 材は、MMA モノマーに BPO を加えて混合し、75℃で粘度 1 まできく拌した後、パッキングを挟んだ 2 枚のガラス板の間に注入して加熱硬化成形した。Poly

† 原稿受理 平成 14 年 8 月 9 日 Received Aug. 9, 2002

* 学生会員 京都工芸繊維大学大学院 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Graduate Student, Kyoto Inst. of Tech. Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正会員 京都工芸繊維大学大学院先端ファイブ科学専攻 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Division of Advanced Fibro Sci., Kyoto Inst. of Tech. Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

Table I. Starting compositions and silica content in PMMA/Silica hybrids.

Sample Code	Starting composition (mol)						Silica content (wt%)
	MMA	TEOS	HPA	HCl	H ₂ O	EtOH	
PMMA	1	0	0	0	0	0	0
PMHA	1	0	0.33	0	0	0	0
PMHS-1a	1	0.33	0.33	0	1	2	12.7
PMHS-1b	1	0.50	0.5	0	1	2	18.5
PMHS-2a	1	0.33	0.33	0.005	1	2	12.6
PMHS-2b	1	0.50	0.5	0.01	1	2	18.8

(MMA-co-HPA) 材 (PMHA と略記) は、HPA モノマーに BPO を加え、45℃ 4 時間かく拌後、さらに MMA と BPO を加え、同様に成形した。ハイブリッド材料は以下の手順で調製した。即ち、100ml の 3 つ口フラスコに所定量の TEOS と等モルの HPA を入れ、45℃ で 4 時間かく拌し、できた混合物に所定量の MMA モノマーと開始剤 BPO を加え、70℃ で 3 時間かく拌した。この混合物に 40℃ で所定量の水、エタノールと塩酸水（酸触媒の場合のみ）を加え、さらに 20 分間かく拌した。得られた均一なゾルをテフロンバットに入れ、ゾルからゲル化および乾燥硬化処理により、透明均一な材料が得られた。触媒の酸の有無、シリカ含有量の変化により全部で 14 種類の試料を調製した。代表的調製条件およびマッフル炉を用いて 800℃ で焼成により得られた材料のシリカ含有量を Table I に示す。

2・3 測定

2・3・1 IR 測定 サンプルの IR スペクトル測定は FT-IR（日本分光(株) JASCOFT-IR-4100）を用い、KBr ペレットで測定した。

2・3・2 透明度測定 島津製作所の UV-265FW で試料の透明度試験を行った。試料の厚さは 100μm である。

2・3・3 熱重量分析 (TGA) 熱重量分析には熱重量分析装置 (TGD9600 真空理工(株)製) を用い、試料の初期重量は 20～30mg とし、30ml/min の窒素雰囲気下で昇温速度は 10℃/min、温度範囲は室温～750℃である。

2・3・4 表面硬さ測定 各材料の表面硬さ測定は、ビッカース硬さ計（島津(株)製）を用い、室温条件下で測定を行った。試料の厚さは 2mm である。

2・3・5 引張試験 試験片の形状を Fig. 1 に示す。JIS 規格におけるプラスチックの引張試験方法 (K7113-1995) の 4 号形試験片に準じた。引張り試験はインストロン 4466 型機を用い、クロスヘッド速度 0.50mm/min、20±2℃、60±5%RH の条件下で行った。

2・3・6 曲げ試験 小型卓上試験機 (JT トーシ(株)製、LSC/300-D) を用い、JIS 規格 K7203-1982 に準じて 3 点曲げ試験より曲げ強度と曲げたわみ量を測定した。試験片の形状は 100×10×2mm、支点間距離は 60mm、クロスヘッド速度は 1mm/min である。

Fig. 1. The geometry of a tensile specimen.

2・3・7 テーパー摩耗テスト テーパー式摩耗試験は研摩紙に CS-17、荷重 1kg、回転数 1000rpm で行った。試料厚さは 3mm である。

3 実験結果および考察

3・1 調製条件と物質構造の関係

Fig. 2 (a) に有機 PMMA バルク材、(b) に無触媒条件下で調製した有機・無機ハイブリッド材、(c) に酸触媒で調製した有機・無機ハイブリッド材、(d) に 100% 無機シリカ材を示す。(b)、(c) ではカップリング剤 HPA

Fig. 2. FT-IR Spectrum of samples, (a) PMMA, (b) PMHS-1b, (c) PMHS-2b, (d) SiO₂.

のビニル基に帰属される 1650cm^{-1} のピークは見られなかったことにより, HPA のビニル基の付加重合反応が進行していることがわかる. (b), (c), (d) では $1071 \sim 1091\text{cm}^{-1}$ のピーク (図中△) があり, これらの材料に無機シリカが共通に存在していることにより, これらのピークは Si-O-Si の吸収によるものと考えられる. 一方, (b), (c) では 1153cm^{-1} のピーク (図中▲) がともに存在している. これは Si-O-C の吸収ピークに対応している. しかしながら, (b) でのピークは (c) のそれより弱い. これは (b) PMHS-1b 材における Si-O-C の無機成分と有機成分の共有結合は (c) PMHS-2b 材より少ないことを示している. また, (b) には 1739cm^{-1} の吸収ピークがあり, 水素結合が存在している²⁴⁾ことが伺える. Table I に示した (b), (c) 材の調製条件によりこの 2 材におけるスペクトルピークの差異は無触媒条件と酸触媒条件が異なるために生じたものと考えられる.

以上の結果に基づき, 出発溶液, ゼルからゲル化および硬化過程に伴い, 縮合, 分解と重合反応は次のように生じているものと考えられる. 即ち,

① TEOS と HPA は 45°C で縮合反応が生じる.¹⁸⁾ この反応により, Si-O-C の一部分に結合が形成される.

② TEOS と HPA および上記の生成物の混合物に MMA と開始剤を入れたとき, 下記の重合反応が生じる.

③ 水と溶剤エタノール (酸触媒場合に塩酸を含む) を加えると, ゼルおよびゲル化過程に以下の加水分解および縮合反応が生じる. これらの反応により, Si-O-Si および Si-O-C の結合が形成される.

Fig. 3は酸触媒および無触媒条件下で調製した PMMA/Silica ハイブリッドの写真である. サンプルの下文字がはっきり見える.

Table II に波長 = 750nm および波長 = 700nm における同試料の透明度を示す. 酸触媒と無触媒の条件下で調製したハイブリッドは優れた透明性を持ち, PMMA バルク材に近い透明度の値を有し, 無触媒条件下でも透明均一な PMMA/Silica ハイブリッド材料が調製できたことがわかる.

PMHS-1b と PMHS-2b 材に対して 700°C で熱処理を行うと, PMHS-1b 材は黄土色固体となった (Fig. 4a) が, PMHS-2b 材は黒い固体となった (Fig. 4b). その原因には, PMHS-1b 材は前述のように共有結合が比較的に少ないため, 熱分解に対して比較的に弱く, 有機成分が分解され, 残留物がほとんど白いシリカであるため, 黄土色となった. 一方, PMHS-2b は共有結合が PMHS-1b 材より多く存在し, それらは熱分解しにくい. そのため, 試料全体に有機成分が PMHS-1b 材より多く残存され, 黒色となっていると考えられる.

以上の結果から無触媒条件下で調製した PMHS-1b 材では無機成分と有機成分の間に水素結合が存在し, 共有結合も存在している. 一方, 酸触媒条件下で調製した PMHS-2b 材では無機成分と有機成分の間に主に共有結合が存在していると考えられる. 無触媒条件下で上記第 1 反応式における生成物の一部は次の加水分解反応が生じるものと考えられる.

次にハイブリッド材の耐溶剤性能を調べるために, PMMA の良溶剤 THF とシリカの良溶剤 HF を選択し, これらの溶剤でサンプルの溶解性実験を行った.

Fig. 5 に室温における THF 溶液中に対する各試料の溶解曲線を示す. 試料と THF 溶液の重量比は 1 : 100 で

Fig. 3. Photographs of the transparent in PMMA/Silica hybrids.

Table II. Transparency of samples.

Sample code	Transmittance (%)	
	750nm	700nm
PMMA	91.6	91.6
PMHS-1a	90.2	88.1
PMHS-2a	90.1	87.8

(a) PMHS-1b

(b) PMHS-2b

Fig. 4. Photographs of the samples after heating treatment at 700°C.

Fig. 5. Solubility curve of PMMA/silica hybrid with THF, $\triangle$ PMHS-1a, $\circ$ PMHS-2a.

ある。PMMA は THF 溶液の中で非常に溶解しやすく、50 時間以内で全部溶解されたが、PMHA 材は 72 時間での溶解量が 48.3% である。これに比べ、図に示すように PMMA/Silica ハイブリッド材は PMMA よりかなり溶解しにくく、THF 溶剤に対して優れた耐食性を有している。また、酸触媒の条件下で調製したハイブリッド材料は THF 溶液において 72 時間での溶解量がわずか 8.38% であるが、無触媒の条件下で調製したハイブリッド材料の溶解量は同 72 時間でさらに小さく、わずか 4.23% である。Table III にこれらのハイブリッド材料の未溶解物を 800°C で 1 時間熱処理した後の残留物の量を示している。

一方、シリカと PMMA/Silica ハイブリッド材料はそれぞれ HF 溶液の中で室温 36 時間処理された。得られた各混合物をそれぞれ濾過し、蒸留水で PH = 7 まで洗い、

Table III. Solubility of PMMA and PMHS with THF and HF.

Sample Code	Solubility %		Silica content of indissolubility %
	THF	HF	
PMMA	100		
PMHA	48.3		
PMHS-1a	4.23		11.92
PMHS-2a	8.38		10.79
Silica 100%		100	
PMHS-1a		18.4	1.02
PMHS-2a		20.7	1.08

80°C で真空乾燥してから、残留物の重量を測定した。試料と HF 溶液の重量比は 1 : 100 である。この場合のハイブリッド材料の未溶解物を 800°C で 1 時間熱処理した後の残留物の量も Table III に示す。

Table III からわかるように、THF 溶剤で処理した場合、シリカ残存量は無触媒条件下では約 11.92%、酸触媒条件下では 10.79% であり、Table I に示した当初含有量よりやや少ない。これは少量のシリカが有機部分と一緒に溶解されたためと考えられる。また、酸触媒条件下でのシリカ残存量は無触媒条件下でのそれより 1.1% 少ない。これは一部分のシリカは有機成分につられて溶解されたためと考えられる。

一方、試料を HF 溶剤で処理した場合、Silica100% 材ではすべてのシリカが溶解されたが、PMHS 材では 1% ぐらいのシリカが残存された。

3・2 熱的性質

調製した材料の熱的性質を検討するために、窒素雰囲気下で熱重量分析 (TG) の測定を行った。その結果は Fig. 6 および Table IV に示す。

これらの結果からわかるように、PMMA 材は 340°C で熱分解し始め、750°C ですべて分解された。熱分解点 (Td) は PMMA 材、PMHS-1a と PMHS-2a 材の順で大きくなる。残留物の量は PMHS-2a のほうが PMHS-1a より 0.6% 多い。これらの結果から、シリカの混入により調製した

Fig. 6. Thermo-gravimetric analysis curves of PMMA/Silica hybrids; $\bullet$ PMMA, $\triangle$ PMHS-1a, $\blacksquare$ PMHS-2a.

Table IV. Degradation temperatures and indissolubility of PMMA and PMMA/silica hybrids.

Sample code	Degradation (°C)	Indissolubility (%)
PMMA	339.5	0
PMHS-1a	353.7	12.9
PMHS-2a	373.7	13.5

材料は耐熱性が向上したことが明らかであり、また、調製条件によって材料の熱的性能を制御できることが示唆された。

3・3 力学的特性

調製したハイブリッド材料の力学的特性を調べるために、材料の表面硬さ試験、引張り試験、曲げ試験および摩耗試験を行った。

Fig. 7 に無触媒条件下で調製した有機・無機材 (PMHS-1 系列) および酸触媒条件下で調製した有機・無機材 (PMHS-2 系列) の表面硬さの結果を示す。シリカ含有のため、材料表面の硬さが著しく向上されたことが認められた。全体的には酸触媒条件下で調製した材料は無触媒条件下のものより表面硬さが1割以上高くなっていることがわかる。また、酸触媒で調製したハイブリッド材ではシリカ含有率の増加に伴い、表面硬さは大きく増大している。一方、PMHS-1 系列では、表面硬さはシリカ含有率 20% 以下ではシリカ含有量の増加とともに線形的に増加するが、その後増加傾向がやや減少する。これは同系列において前述のように有機相と無機相の間に共有結合が比較的少なく、シリカ含有量の増加に伴い、シリカ相が凝集する可能性が高くなったためと思われる。

Fig. 8 と Fig. 9 にそれぞれ引張り試験と曲げ試験の結果を示す。PMHS-1a と PMHS-2a は PMMA バルク材より、シリカの混入によって引張り強度と曲げ強度が高くなり、また引張り弾性率と曲げ弾性率も大きくなっていることが分かる。しかしながら、これらの材料はいずれの試験において PMMA より伸び率とたわみ量が低下している。また、無触媒条件下で調製した PMHS 材の伸び率とたわみ量は酸触媒条件下のそれらより大きいことが

Fig. 7. Effect of silica content on surface hardness, ● PMHS hybrids without catalyst, ■ PMHS hybrids with acid catalyst.

Fig. 8. Stress-elongation curves in tensile tests, (1) PMHS-2a, (2) PMHS-1a, (3) PMMA.

Fig. 9. Stress-deflection curves in bending tests, (1) PMHS-2a, (2) PMHS-1a, (3) PMMA.

認められた。材料の力学的性能は物質構造と強い依存関係があるため、調製条件によりこのような材料性能の制御が可能であることが伺える。

試料の摩耗試験の結果を Fig. 10 に示す。前述の荷重 1kg、回転数 1000rpm 条件下での摩耗量は PMMA バルク材、PMHS-1a 材および PMHS-2a においてそれぞれ 63mg、28mg と 24mg である。PMMA バルク材より酸触媒と無触媒条件下で調製したハイブリッド材の耐摩耗性が著しく向上したことが分かった。PMMA バルク材の主な欠点の1つである低い耐摩耗性が改善された。

Fig. 10. Wear properties of PMMA and PMMA/Silica hybrid materials.

4 結 言

本研究では、MMA モノマーに有機相と無機相との反応点を持つ HPA をカップリング剤に用い、ゾルーゲル反応で In-situ 重合させることにより、無触媒条件下と酸触媒条件下で透明な PMMA/Silica ハイブリッドが調製できた。

また、触媒条件と物質構造の間に強い依存関係があることがわかった。無触媒条件下では無機成分と有機成分の間に水素結合が存在し、共有結合も存在するが、一方、酸触媒条件下では無機成分と有機成分の間に主に共有結合が存在していることを明らかにした。これらのことから同じシリカ含有量でも調製条件によって物性の異なる材料が得られ、調製条件による材料性能の制御が可能であることが示された。

その上、少量のシリカを含有することで調製されたハイブリッド材料は PMMA バルク材より耐溶剤性、表面の硬さ、耐摩耗性、弾性率、耐熱性が大きく改善されたことがわかった。

本研究の遂行にあたり、本学の助教授河原豊氏、助教授森田辰郎氏、院生寺田堂彦氏、小金丸昭洋氏に実験にご支援をいただき、ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学”, p.8 (1988) アグネ承風社.
- 2) M. Nandi, J. A. Conklin, L. Salvati, Jr. and A. Sen, *Chem. Mater.*, **2**, 772 (1990).
- 3) J. Wen and G. L. Wilkes, *Chem. Mat.*, **8**, 1667 (1996).
- 4) M. Ochi, R. Takahashi and A. Terauchi, *Polymer* **42**, 5151 (2001).
- 5) 高村徳宏, 小此木浩史, 郡司天博, 阿部芳首, 高分子論文集, **57**, 198 (2000).
- 6) G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Crystalline solids*, **63**, 283 (1984).
- 7) P. Padimitrakopoulos, P. isniecki and D. Bhagwagar, *Chem. Mater.*, **9**, 2928 (1997).
- 8) G. Cartenuto, Y. S. Her and E. Matijevic, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2929 (1996).
- 9) J. Biteau, F. Chaput, K. Lahli, J. P. Boilot, G. M. Tsivgoulis, J. M. Lehn, B. Drracq, C. Marois and Y. Levy, *Chem, Mat*, **10**, 1945 (1998).
- 10) M. Yoshida and P. N. Prasad, *Chem. Mat.*, **8**, 235 (1996).
- 11) J. M. Yang, C. H. Lu, Y. G. Hsu and C. H. Shih, *J. Biomed Mater Res. (Appl Biomaterial)*, **38**, 143 (1997).
- 12) C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, p.66 (1989) Academic Press San Diego.
- 13) L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990).
- 14) Y. Wei, D. Jin, J. Xu, G. Baran and K.-Y. Qiu, *Polymers for Advanced Technologies*, **12**, 361 (2001).
- 15) Y. Wei, D. Jin, D. J. Brennan and D. N. Rivera, *Chem. Mater.*, **10**, 769 (1998).
- 16) W. C. Chen and S. J. Lee, *Polymer Journal*, **32**, 67 (2000).
- 17) B. K. Coltrain, C. J. T., Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain and G. A. Rekes, *Sedita, Joseph, S. Chem. Mat.*, **5**, 1445 (1993).
- 18) H. L. Wang, T. J. Shi and X. B. Yu, *Polymer Materials Science & Engineering*, **16**, 114 (2000).
- 19) C. J. T. Landry, B. K. Coltrain and J. A. Wesson, *Polymer*, **33**, 1496 (1992).
- 20) C. K. Chan and S. L. Peng, *Polymer*, **42**, 4198 (2001).
- 21) K. F. Silveira, L. Valeria, P. Yoshida and S. P. Nunes, *Polymer*, **36**, 1425 (1995).
- 22) Z. H. Huang and K. Y. Qiu, *Polymer*, **38**, 521 (1997).
- 23) Z. H. Huang and K. Y. Qiu, *Polymer Bulletin*, **35**, 607 (1995).
- 24) H. L. Wang, T. J. Shi and X. B. Yu, *J. Sichuan union university*, **3**, 52 (1999).