



シリカ含有ポリマーの相構造調査

林 幹大, 木村 崇寛

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命応用化学専攻

キーワード：コンポジット, シリカ粒子, 架橋樹脂, SAXS

1. 背景と研究目的

近年、「Vitimer」と総称される新規機能性架橋材料が注目されている。網目構造内に結合交換性の動的共有結合が組み込まれ、特定の刺激下において分子内結合交換反応が起こることでリサイクル性などのサステナブル機能を発現する^[1,2]。本研究では、粒子表面に豊富なヒドロキシ基が存在しているシリカ粒子とポリエステル間でエステル交換反応を進行させることで、ポリエステル/シリカ複合ネットワークが得られると考えた。エステル交換触媒を添加しておく、高温でエステル交換反応を介した結合交換が活性化させられ、ビトリマー的性質を示す。本課題では、ポリエステル/シリカ複合樹脂に対して小角X線散乱（SAXS）測定を行い、シリカ粒子の分散状態を評価した。

2. 実験内容

構成ポリエステル（PE）は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸とセバシン酸、ジオール成分としてエチレングリコールとネオペンチルグリコールを用いたものを用いた。本PEは、数平均分子量が36kDaで、非晶性である。シリカ粒子には表面にヒドロキシ基を有する親水性シリカ（Si-OH）を用いた（20wt%）。PEとSi-OHをともにエステル交換触媒と4官能エポキシ化合物（4-epo, 10wt%）をTHFを用いた溶媒キャスト法により均一混合した。その後、200°Cで24時間加熱をすることでPEとSi-OH間でのエステル交換反応およびエポキシ開環反応によるネットワーク形成を進行させた。得られた試料に対し、室温でSAXS測定を行った（X線照射時間1分）。

3. 結果および考察

構成PEは、THFで溶解するものの、架橋反応後では、ゲル分率が90%を超える架橋体を得られた（Fig. 1左上図）。また動的粘弾性測定では、網目構造の形成に由来する安定なゴム状平坦領域が観察された。引っ張り試験においても、ヤング弾性率0.4 GPa、最大応力30 MPa、破断伸び約50%を示し、高強度樹脂が得られたことを確認した。

架橋樹脂中のシリカの分散状態を、SAXS測定によって調査した（Fig. 1下図）。散乱ベクトル（ q ） $\sim 0.35 \text{ nm}^{-1}$ に頂点を有する電子密度ゆらぎがみられ、シリカ粒子がおおよそ18 nm間隔で分散していることがわかった。この結果から、シリカ粒子は樹脂内で大きな凝集体を形成しておらず、比較的良好に分散していることが明らかとなった。なお、この結果は、SEM観察よりサポートされている。

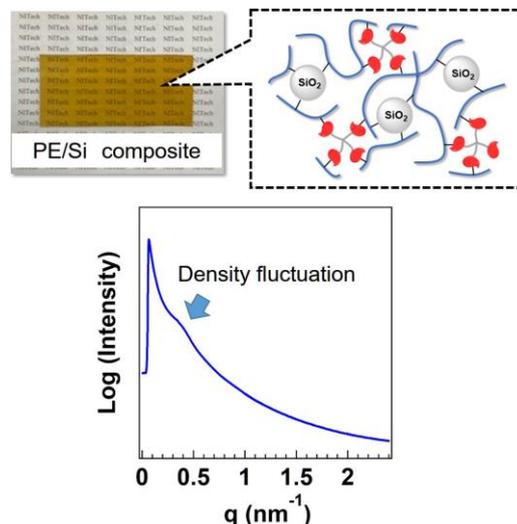


Figure 1. SAXS profile for the silica composite, where the appearance and schematic of network structure are also shown.

4. 参考文献

1. D. Montarnal, et al., *Science*, 2011, 334, 965-968.
2. M. Hayashi, et al., *Polym. Chem.*, 2019, 10, 16, 2047-2056.