

# かご型シルセスキオキサン有機無機ハイブリッド透明材の強靱化

## Toughening of Cubic Silsesquioxane Organic-Inorganic Hybrid Transparent Materials

篠谷 賢一\* ・ 宮崎 恵美\* ・ 林 隆夫\*\* ・ 高畑 昌弘\*\*

Ken-ichi Shinotani Emi Miyazaki Takao Hayashi Masahiro Takahata

かご型シルセスキオキサン有機無機ハイブリッド材料において、靱性低下の主要因が、架橋反応中に発生する反応性の低い部位へのビニル官能基の転位による架橋反応率低下であることを明らかにした。また透明性と耐光性を損なうことなく、短所である低靱性を改善するため、量子計算シミュレーションによりビニル官能基の転位を抑制する構造を見いだした。

さらに、転位が起こりにくい構造を有する系としてテトラキス（ジシクロペンタジエニルジメチルシロキシ）テトラキス（ヒドリドジメチルシロキシ）シルセスキオキサンを合成し、その自己架橋反応で得られる有機無機ハイブリッド材料を用いて、120℃熱時引張試験において強度が約4倍、破断伸度が約3.5倍に向上していることを検証した。

It is clarified that brittleness which is the drawback of cubic silsesquioxane organic-inorganic hybrid materials is attributed to the reduction in ratio of cross-linking reaction due to rearrangement of vinyl functional group to lower functionality position. The structure which can avoid the rearrangement of vinyl functional group while keeping high transparency as well as UV exposure durability those are the feature of the material is estimated by quantum computational simulation.

Tetrakis (dicyclopentadienyldimethylsiloxy) tetrakis (hydridodimethyl-siloxy) octasilsesqui-oxane, is then synthesized as the estimated structured material and improve in strength by approximately 4 times, in elongation at break by approximately 3.5 times is confirmed by using its self cured hybrid material.

## 1. ま え が き

かご型等で構造規制されたシルセスキオキサン骨格をビルディングブロックとし、ボトムアップで有機無機ハイブリッド材料を創製する各種のアプローチがなされている<sup>1), 2), 3)</sup> (図1)。このアプローチでは有機と無機が分子レベルで均一に混ざり合った構造が形成され、有機無機の大きなハイブリッド効果を発現できることから新機能材料の創造が可能となる。

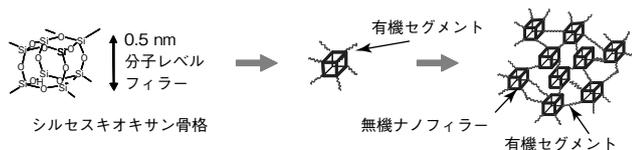


図1 かご型シルセスキオキサンハイブリッド材料概念図

たとえば、かご型シルセスキオキサンをビルディングブ

ロックとし、これにビニル基とシリル基を官能基として付加させた自己付加架橋型ハイブリッド材料から、透明性や耐光性という無機材料の機能と、低温硬化プロセスという有機材料の機能を兼備した特徴ある材料を創造できる<sup>4)</sup>。

しかし、この有機無機ハイブリッド材料は、靱性が低くもろいという欠点があり、用途展開を進めるうえで大きな足かせとなっている。そこで筆者らは、その長所である透明性と耐光性を損なうことなく短所であるもろさを克服し、従来にない高機能有機無機ハイブリッド材料を開発したので報告する。

## 2. ア プ ロ ー チ

図2(a)に示すテトラキス（シクロヘキセニルエチルジメチルシロキシ）テトラキス（ヒドリドジメチルシロキシ）シルセスキオキサン（以下、TCHSと記す）の自己架橋反応で得られる有機無機ハイブリッド材料の透明性、耐光性、および靱性について評価した。得られた材料で樹脂

\* 新規商品創出技術開発部 New Product Technologies Development Department

\*\* 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory

板を作製し、光学特性は透過率の波長依存性と UV 光耐性を評価し、靱性は動的粘弾性試験と熱時 (120 °C) 引張試験により評価した。

次に、ラマン分光測定で硬化体内の未反応残基を定量し、本系の靱性が低い要因を分析した。また分析結果にもとづき、量子計算シミュレーションにより靱性を改善する構造の予測を行った。さらに予測した構造を有する系として図 2 (b) のテトラキス (ジシクロペンタジエニルジメチルシロキシ) テトラキス (ヒドリドジメチルシロキシ) シルセスキオキサン (以下、TDCPDS と記す) の自己架橋反応で得られる有機無機ハイブリッド材料を創製し、TCHS と同様の評価を行い、靱性の改善効果を検証した。

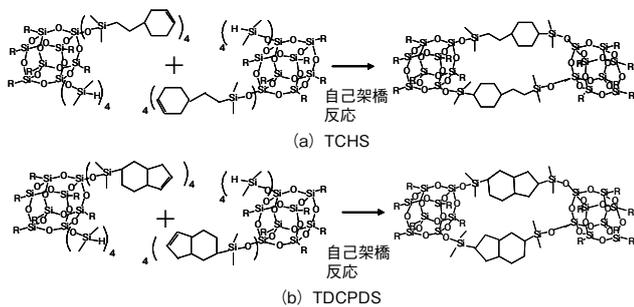


図2 検討した有機無機ハイブリッド材料の構造

### 3. 評価試料の作製と評価方法

#### 3.1 評価試料の作製

TCHS と TDCPDS を図 3 に示すフローに沿って合成した。テトラメチルアンモニウム塩の存在下、エトキシシランの加水分解でオクタアニオンアンモニウム塩 (以下、OA と記す) を合成した。得られた OA にクロルシランを付加し、オクタキス (ジメチルシロキシ) シルセスキオキサン (以下、OHS と記す) を合成した。この OHS にジメチルビニルシクロヘキセンを付加して TCHS を合成した。

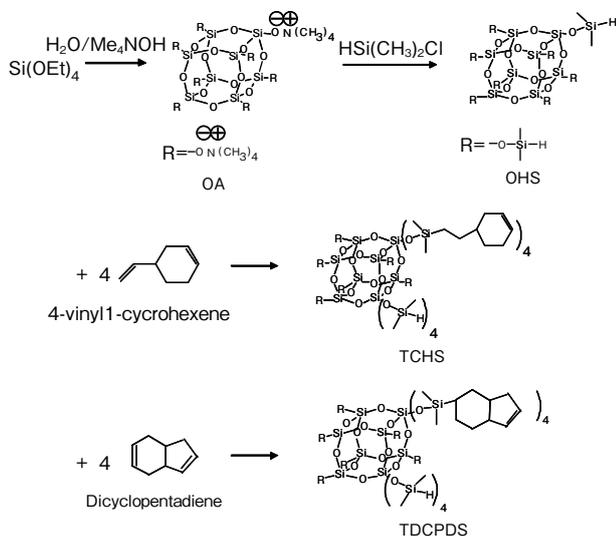


図3 TCHSとTDCPDSの合成

また、OHS にジシクロペンタジエンを付加して TDCPDS を合成した。

得られた TCHS と TDCPDS を、FTIR、GPC、<sup>29</sup>SiNMR、<sup>1</sup>HNMR、および TG/DTA (空気中) を用いて構造解析した。その結果、TCHS の同定において、FTIR では予測される化学結合に帰属される吸収のみが確認された。GPC では相当する分子量に帰属できる単一ピークのみが観測された。<sup>29</sup>SiNMR (SGNON) では、かごを構成する Q8 Si に基づくピーク (-108 ppm 付近) と、かごに付加したシラン基の Si に基づくピーク (0.48 ppm, -3.08 ppm 付近)、シクロヘキセン基を付加した Si に基づくピーク (13.4 ppm 付近) の 3 種類のみが観測された (図 4)。そしてそれらの強度の比、および <sup>1</sup>HNMR (図 5) で得られるシクロヘキセンの H (5.7 ppm 付近) とシランの H (4.8 ppm 付近) のスペクトル強度比から、Q8 かごにシクロヘキセン基:シラン基が 4:4 の割合で付加していることを確認した。また TG/DTA から、焼成収率が 66.9 % であり、理論収率の 65.2 % とほぼ一致することがわかった。これらの結果から、図 2 (a) に示す構造の TCHS が合成されたことが確認できる。

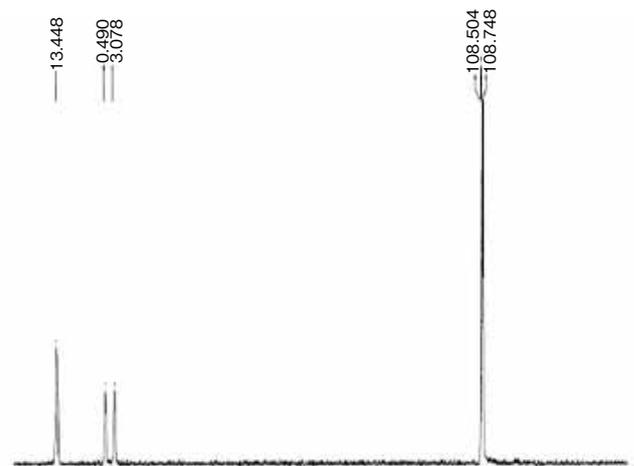


図4 合成したTCHSの<sup>29</sup>SiNMRスペクトル

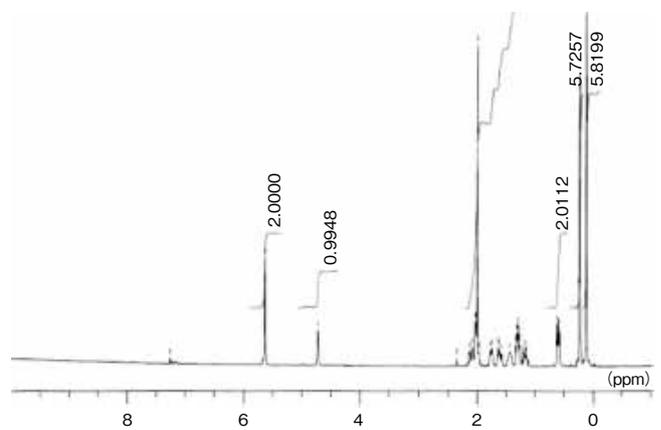


図5 合成したTCHSの<sup>1</sup>HNMRスペクトル

次に、TCHS（粉末状）、およびTDCPDS（粘調液状）をそれぞれのテフロン製の型に所定量入れて90℃に加熱し、減圧状態（3386 Pa）で溶融脱気した。その後、減圧を保った状態で5℃/minの昇温速度で180℃まで昇温し、その温度で1時間加熱硬化させて厚み1.0～1.2 mmの樹脂板を作製した。

### 3.2 試験方法

Tgは粘弾性測定で得られるtan δの温度依存性曲線のピークトップで評価した。なお、測定はセイコーインスツル社製のDMS110を用いて、昇温速度5℃/min、曲げモード、周波数10 Hzで行った。透過率の波長依存性は、スペクトロメータ（島津製作所社製）で厚み1.0 mmの樹脂板について測定した。UV光耐性は、高圧水銀灯（370 mW/cm<sup>2</sup>）の照射を行い、照射時間に対する透過率の変化を測定した。120℃での引張試験は、長さ70 mm、厚み1.2 mm、幅はくびれ部で5 mm、チャック部で10 mmのダンベル状サンプルを作製し、n = 4で破断時の強度と歪を測定した。試験はクロスヘッドスピード3 mm/min、ゲージ長30 mmで行い、クロスヘッドの変位を材料の変形量とした。

## 4. TCHSハイブリッド透明材

### 4.1 光学特性

図6はTCHSを硬化して得られた樹脂板のUV-visスペクトルを、他の透明材料と比較して示したものである。図からわかるように、脂環式エポキシ樹脂では波長450 nm付近から吸収が起こり、300 nm以下の光はまったく透過しないのに対し、TCHSハイブリッド透明材は300 nmの光に対しても90%近い透過率を示しており、より短波長域まで高い透明性を有していることがわかる。TCHSハイブリッド透明材はシリコーン樹脂よりもさらに短波長域まで高い透過率を示し、溶融シリカ等の無機ガラスに匹敵する透明性を有している。

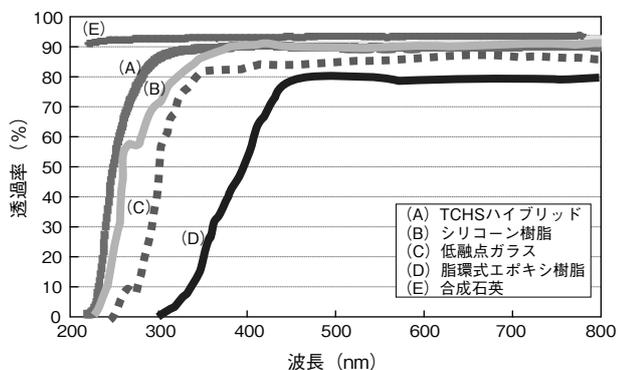


図6 各種透明材料の光透過特性

図7はTCHSハイブリッド透明材の高圧水銀灯（370

mW/cm<sup>2</sup>）照射時の耐久性を、他の代表的な透明材料と比較評価した結果である。この図から、脂環式エポキシ樹脂は初期の透過率が低く、照射によりそれがさらに低下することがわかる。また、ポリカーボネートは初期透過率が高いが、照射とともに急速に低下することがわかる。一方、TCHSハイブリッド透明材は照射に伴い若干の劣化はみられるが、初期の高い透過率を長時間の照射後も維持しており、高いUV光耐性があることがわかる。このことは、当該ハイブリッド透明材の短波長光応用光学デバイスへの適用の可能性を示唆している。

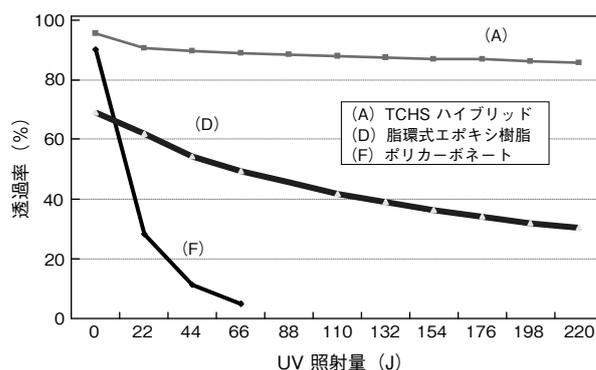


図7 UV光耐性試験結果

以上のように、TCHSハイブリッド透明材はガラスに匹敵する短波長域までの高い透明性と、優れた耐光性を有している。一方、この新規透明材料の製造にはエポキシ樹脂等と同じ低温硬化の低コストプロセスが使える。このように無機と有機の長所の発現は、無機成分と有機成分を分子レベルで均一に混ぜ合わせるにより高いハイブリッド効果が引き出した証左である。

### 4.2 低靱性の要因分析

図8はTCHS硬化体の120℃での引張試験における、応力-歪曲線をエポキシ樹脂硬化体と比較したものである。図からわかるように、TCHS硬化体は熱時破断強度も伸度も極端に低い。

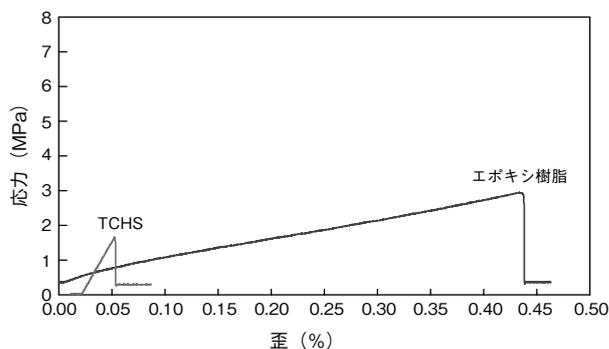


図8 引張試験結果（120℃）

また、図9は動的粘弾性試験の結果であり、TCHS 硬化体は加熱により貯蔵弾性率が急激に低下し、80℃以上ではゴム状態になり極端に低い弾性率を示す。また、 $\tan \delta$  ピークで評価する  $T_g$  は70℃と低い。これらの結果から、TCHS ハイブリッド透明材は靱性がとくに熱時に著しく低下することがわかる。このことは成形する際の大きな問題であり、材料の用途展開や工業化の障害となる。

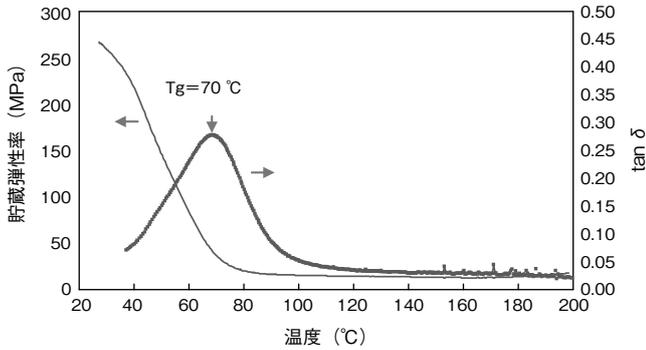


図9 動的粘弾性試験結果

次に、TCHS ハイブリッド透明材の靱性が低い要因の分析結果を記す。TCHS 硬化過程のラマン分光測定結果を図10に示す。この図から、硬化過程で官能基であるビニル基がより反応性の低い部位に転位し、転位したビニル基は反応に関与せずに未反応残基として最後まで系内に留まることがわかる。その結果、硬化終了後も約50%近くの転位ビニル基が残基として残り、架橋反応率が著しく低くなる。架橋反応率が低いと靱性を発現させるための十分な架橋点、さらには架橋構造が形成されず、材料の靱性が低下すると考える。この転位による架橋反応率の低下は、TCHS 硬化体が低靱性になる主要因であることを示唆している。

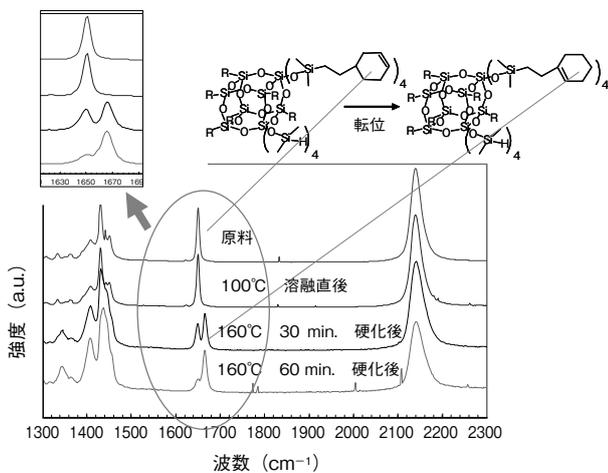


図10 TCHS 硬化過程のラマン分光測定結果

## 5. TDCPDSハイブリッド透明材

架橋反応率を向上させて靱性を改善することをねらいに、

架橋反応時に転位が起こらないビニル基を GAMESS による量子計算シミュレーション<sup>5)</sup>で予測した結果を図11に示す。この図は、TCHS において、シクロヘキセンのビニル基が転位後により低エネルギーの安定した状態となり、転位が起こりやすいことを示唆している。これに対し、TDCPDS はシクロペンタジエンのビニル基が転位した場合でも、そのエネルギーがより高い側にあることから転位が起こりにくいことがわかる。これらの結果から、転位を抑制することで架橋反応が促進されて靱性を改善できる系としてシクロペンタジエンを付加した TDCPDS 系を選定する。

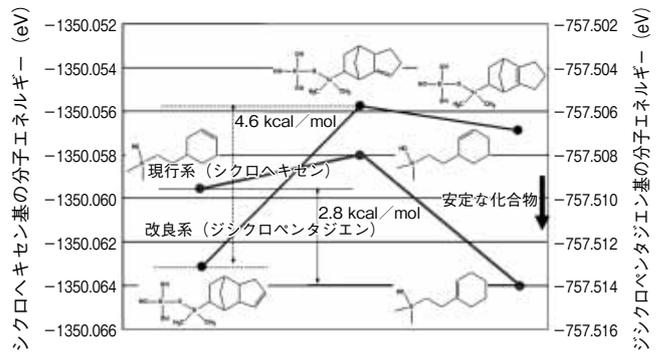


図11 量子計算による転位シミュレーション

次に、TDCPDS を合成し、その自己付加架橋反応で得られる硬化体のラマン分光測定を行った。その結果を図12に示す。TDCPDS では硬化反応中にビニル基の転位は

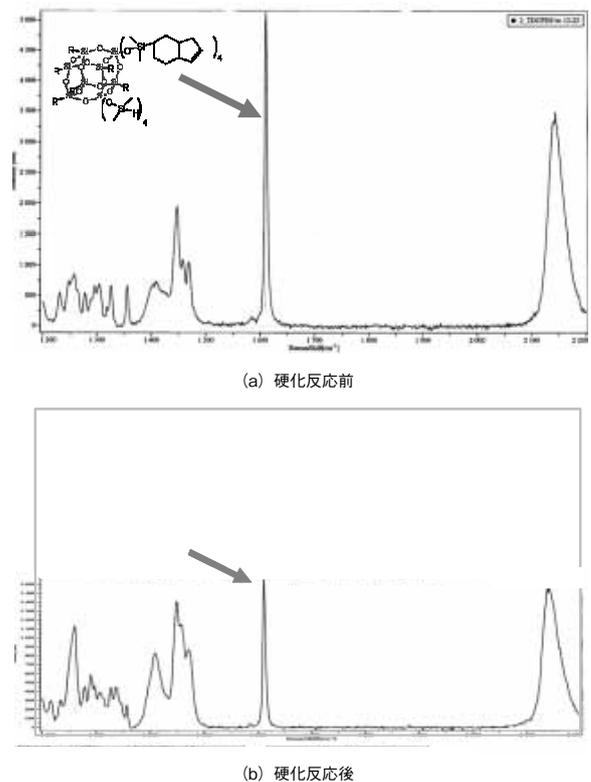


図12 TDCPDS 硬化前後ラマン分光測定

なく、反応前後のビニル基の量から架橋反応率が76%に向上しており、シミュレーション予測と一致している。

TDCPDS硬化体の120℃での引張試験の応力-歪曲線をTCHS硬化体およびエポキシ樹脂硬化体と比較して図13に示す。また、動的粘弾性試験の結果をTCHSと比較して図14に示す。

これらの図から、TDCPDSではTCHSに比較して、破断強度が約4倍、破断伸びが約3.5倍、および熱時貯蔵弾性率が大幅に向上しており、靱性が大きく改善されていることがわかる。破断強度は、既存のエポキシ樹脂を大幅に上回るレベルに達している。またT<sub>g</sub>が170℃近くまで大幅に向上し、耐熱性も著しく改善されている。

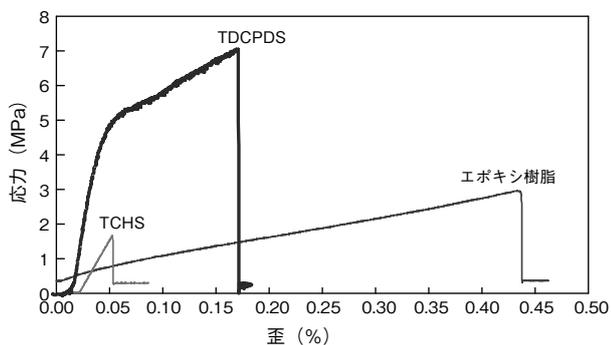


図13 引張試験結果(120℃)

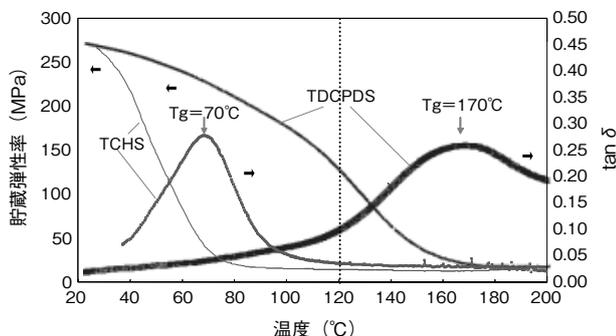


図14 ハイブリッド硬化体の動的粘弾性試験

TDCPDS硬化体の透過率の波長依存性と耐光性試験の結果をTCHSと比較して図15と図16に示す。これらの図から、TDCPDSでは透明性も耐光性もTCHSと比較して大差なく、その特性が維持されていることがわかる。

以上のことから、シルセスキオキサンプロックに付加させる官能基の最適化により、転位反応を抑制して架橋反応率を向上させ、光学特性を損なうことなく有機無機ハイブリッド硬化体の靱性を大幅に改善できることが検証された。

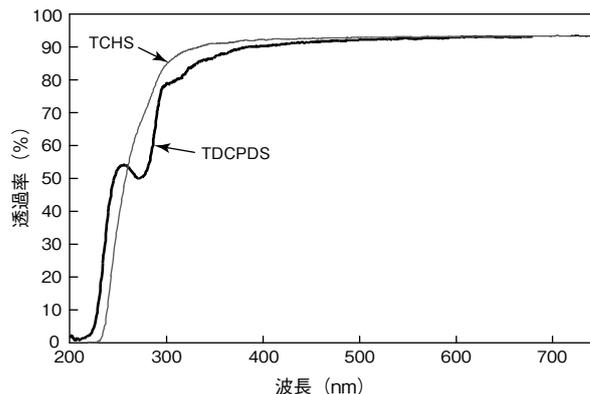


図15 ハイブリッド硬化体の光透過特性

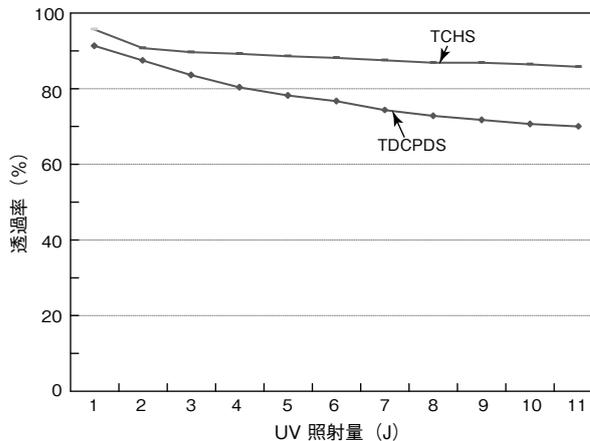


図16 ハイブリッド硬化体のUV光耐性試験

## 6. あとがき

かご型シルセスキオキサン有機無機ハイブリッド材料において、靱性低下の主要因が反応性の低い部位への架橋性官能基の転位による架橋反応率低下であることを明らかにし、転位が起こりにくい官能基を量子計算シミュレーションで予測することによって、透明性、耐光性を損なうことなく、短所である靱性を向上できることを見いだした。

さらに、転位が起こりにくい構造を有する系としてTDCPDSを合成し、その自己架橋反応で得られる有機無機ハイブリッド材料を用いて、120℃熱時引張試験において強度が約4倍、破断伸びが約3.5倍に向上していることを検証した。

最後に、NMR分析で協力いただいたパナソニック(株)マテリアルサイエンス解析センターの島村 敏夫 主任技師、宮本 佳子 主任技師に深く感謝の意を表します。

また、熱時引張試験で協力いただいた東京工業大学 塩谷 正俊 准教授および研究室各位に深く感謝の意を表します。

## \*参考文献

---

- 1) P. A. Agaskar : Organolithic macromolecular materials derived from vinyl-functionalized spherosilicates : novel potentially microporous solids, J. Am. Chem. Soc., Vol. 111, p. 6858-6859 (1989)
- 2) Dagobert Hoebbel, Klaus Endres, Thomas Reinert, Irene Pitsch : Inorganic-organic polymers derived from functional silicic acid derivatives by additive reaction, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 176, p. 179-188 (1994)
- 3) Isao Hasegawa : Building block approach to organic/silica hybrid materials, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 5, No. 2, p. 93-100 (1995)
- 4) 篠谷 賢一, 高村 徳宏, Richard M. Laine : ナノビルディングブロックを用いた新規有機無機ハイブリッド材料の開発, ネットワークポリマー, Vol. 28, No. 2, p. 106-113 (2007)
- 5) M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery : General Atomic and Molecular Electronic Structure System, J. Comput. Chem., Vol. 14, p. 1347-1363 (1993)

## ◆執筆者紹介

---



篠谷 賢一

新規商品創出技術開発部  
工学博士



宮崎 恵美

新規商品創出技術開発部



林 隆夫

先行技術開発研究所



高畑 昌弘

先行技術開発研究所