

毛管浸透法による表面張力測定を利用したポリスチレンと ヒドロキシベンゾフェノン固定化シリカゲルフィラー間の 界面エネルギーの見積もり

保田 昌秀¹⁾・西川 僚寛²⁾・日高 貴弘³⁾・千田 芳也⁴⁾・松本 仁⁵⁾・白上 努⁶⁾

Evaluation of Interfacial Adhesion Energy between Polystyrene and Silica Gel-filler Immobilizing Hydroxybenzophenone by Use of Surface Tension Analysis by Wicking Method

Masahide YASUDA, Tomohiro NISHIKAWA, Takahiro HIDAHA, Yoshiya SENDA, Jin
MATSUMOTO, Tsutomu SHIRAGAMI

Abstract

Hydroxybenzophenone group (Hbp)-immobilized silica gel-fillers (**1**) acting as UV-absorber were prepared. Surface tensions (γ) of **1** were measured by the wicking method. The interfacial adhesion energy (W) of the composites (**1**/PS) between **1** and the polystyrene (PS) was calculated using the dispersive component (γ^D) and the polar component (γ^P) of γ according to the equation described below where subscripts m and f mean matrix and filler, respectively. The W values of the **1**/PS composites were considerably smaller than those of the parent SiO₂/PS composite. A good correlation between W and glass transition temperature (T_g) showed that an introduction of Hbp groups on SiO₂ was effective for enhancement of adhesion between the **1** and matrix polymer.

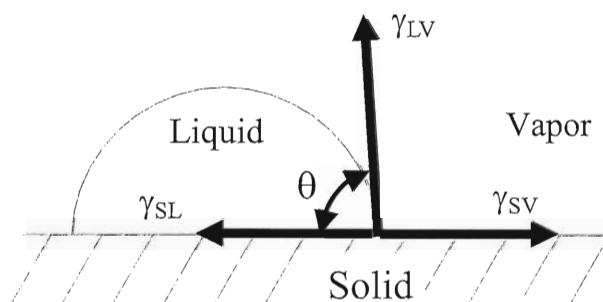
$$W = 2\sqrt{\gamma_f^D \cdot \gamma_m^D} + 2\sqrt{\gamma_f^P \cdot \gamma_m^P}$$

Key words: Surface tension, Wicking method, Silica gel-filler, Adhesion energy, Glass transition temperature

1. はじめに

1.1 表面張力

表面張力 (γ) は材料の界面での現象を研究する上で、不可欠のパラメータである。一般に、固体上に乗せた液滴の接触角 (θ) は、液-気間の界面張力 (γ_{LV}) が固-液間の界面張力 (γ_{SL}) および固-気間の界面張力 (γ_{SV}) と釣り合うようにして決まる (スキーム 1)。したがって、固体の表面張力 (γ_{SV}) は、 γ_{LV} が既知の測定用液体を用いて、液滴の θ を測定することによってヤング-デュプレの式 (式 1) から求めることができる¹⁾。これを液滴法と言う。しかし、粉体の場合、粉体の粒子表面に形成する液滴の θ を測定することができない。そこで、粉体を細管に充填して、その中を液体が浸透するときの速度を測定し、Washburn's 式 (式 2) から接触角を求める毛管浸透法が採用されている (スキーム 2)²⁾。



スキーム 1. 接触角 (θ) と気、液、固間の表面張力 (γ) の関係。

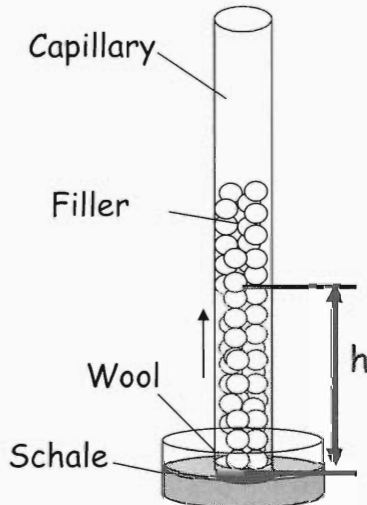
$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (\text{式 1})$$

γ_{LV} : 液-気間の界面張力 γ_{SL} : 固-液間の界面張力
 γ_{SV} : 固-気間の界面張力 θ : 接触角

1.2 フィラーの開発

高分子材料 (ポリマー) は多方面で利用されている汎用性材料である。多くのポリマーにはタルク、アルミナ、シリカ、ウォラストナイトなどの無機フィラー^{3,4)} が添加され、ポリマーの機械的強度の向上、軽量化、耐摩耗性などが図られている。最近、それ以外の機能も付与した高機能

1) 物質環境化学科教授
2) 物質環境化学科学部生
3) 物質環境化学専攻大学院生
4) 旭有機材工業㈱
5) 物質環境化学科助教
6) 物質環境化学科准教授



スキーム 2. 毛管浸透法

$$\frac{h^2}{t} = \frac{R\gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} \quad (\text{式 2})$$

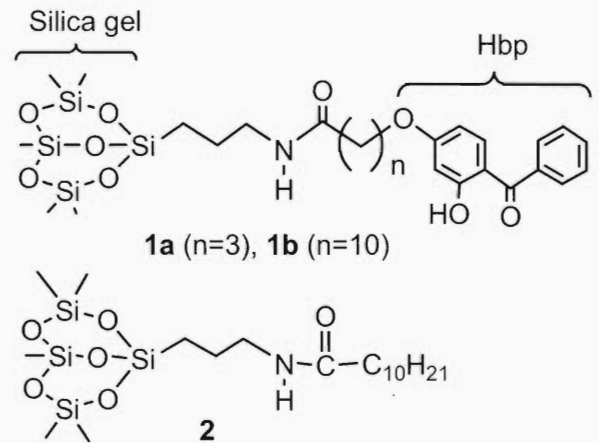
h ; 毛管上昇した高さ R ; 円筒状毛管半径
 η ; 液体の粘性 γ_{LV} ; 液体の表面張力
 θ ; 接触角 t ; 時間

フィラーが注目されている。フィラーの高機能化の多くは、無機フィラーに有機分子を固定化することで達成されている。例えば、ゼオライトおよびウォラストナイトにアルキル基を導入したフィラーは、ポリマーとフィラーの密着性向上のために合成されている^{5,6)}。我々も、ポリマーの光劣化防止のために、紫外線吸収機能を持つ2-ヒドロキシベンゾフェノン(Hbp)をシリカゲルに固定したフィラー(1)を開発している(スキーム 3)⁷⁾。また、フィラーとポリマーの高密着性と加工性向上のために長鎖アシル化シリカゲルフィラー(2)も開発している⁸⁾。

1.3 研究目的

我々は、ポリマーとフィラーの密着性の評価のために、毛管浸透法によって測定したフィラーの表面張力を用いた解析を行っている。2の表面張力分析においては、フィラーの疎水性が高くなるほど、表面張力が低下して、ポリスチレン(PS)と複合体を形成した時、界面エネルギーが低下して、PS-フィラー間の密着性が向上することを見出している⁸⁾。しかし、Hbpのような極性基を持つフィラー(1)とポリマー間の界面エネルギーについては明らかにされていない。

そこで、本研究では、1の表面張力分析、示差走査熱量分析(DSC)、および走査電子顕微鏡(SEM)観察を行い、1とPSの密着性に対するHbpの影響について検討したので報告する。

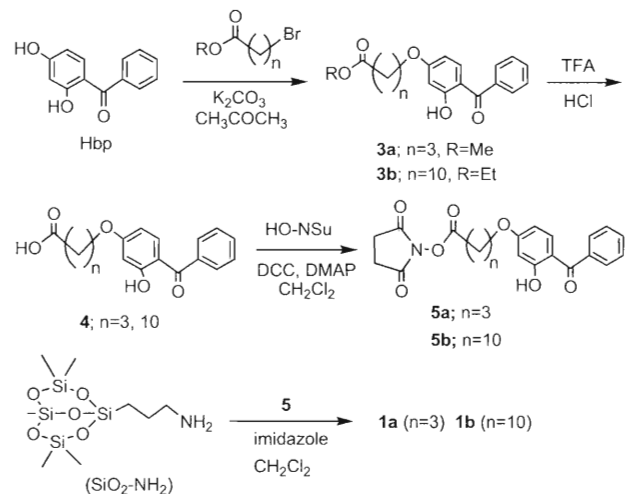


スキーム 3. Hbp-固定化シリカゲルフィラー(1)およびアシル固定化シリカゲルフィラー(2)。

2. 実験

2.1 試料の合成

Hbpのエステル体(3)の合成は文献の方法⁶⁾にしたがって行った(スキーム4)。2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(1当量)を脱水アセトンに溶解させ、ブロモエステル(1当量)および炭酸カリウム(3当量)をフラスコに入れ、室温にて3日間攪拌した。反応追跡は、TLCによって行った。反応混合溶液のろ過によって塩を除去し、ろ液を濃縮した。反応混合物の $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (100/1)を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって3を得、NMRにて同定を行った。



スキーム 4. 1の合成

3(1.0 mmol) およびトリフルオロ酢酸(TFA; 20 ml)を反応フラスコに入れ、濃塩酸(20 ml)を加え、ドラフト内で室温にて約1日攪拌した。反応追跡はTLCによって行った。反応混合溶液を分液ロートへ移し、 CHCl_3 で抽出し

た。有機層を分液ロートへ移し、蒸留水にて pH=7 になるまで水洗した。洗浄した有機層に無水硫酸ナトリウムを加え、約 1 時間乾燥後、濃縮し **4** を得た。

4 (1 当量)、*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC; 1.2 当量)、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP; 1 当量) および *N*-ヒドロキシコハク酸イミド (HO-NSu; 1.2 当量) をフラスコ内で脱水 CH_2Cl_2 に溶解させ、室温にて約 1 日間攪拌した。 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (100/1) を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフおよびそれに続く EtOH/ヘキサン(100/1)混合溶媒からの再結晶により **5** を得た。

Hbp 修飾シリカゲル (**1**) は、任意の当量の **5**、3-アミノプロピルシリカゲル ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$; 1 当量; 表 1)、イミダゾール (1 当量)、および脱水 CH_2Cl_2 を反応管に入れ、室温にて 3 日間振とうすることで合成した。反応後、 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (5/1) の混合溶媒を用いて、十分に洗浄し、同混合溶媒中で、室温で 24 時間振とうした。振とう後、十分に洗浄し、吸引ろ過後、結晶乾燥機にて一晩乾燥させることで **1** を得た。赤外分光光度法にて固定化の確認および固定化量を算出した。

表 1. $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ の性質

比表面積 (m^2/g)	270
細孔体積 (ml/g)	0.59
バルク密度 (g/ml)	0.56
pH	9.9
平均粒径 (μm)	8.3
アミノ基量 (mmol/g)	1.5

2.2 接触角の測定

PS の表面張力 γ_{SV} は、液滴法によって液滴の θ を測定し、(1) 式により算出した。方法は、室温 23°C 下で、測定溶媒 (表 2) としてヨウ化メチレン (MI)、水、ホルムアミド (FA) を PS 上に乗せ、10 秒後の液滴の接触角 θ を測定することで行った。また、この操作を 5 回繰り返して、その平均を接触角 θ として、 γ_{SV} を算出した⁵⁾。

粉体である **1** は、毛管浸透法⁶⁾により θ の測定を行った。以下に、詳細を示す。

- 1) 内径 1 mm のキャピラリー管に脱脂綿を 5 mm 程度詰め、**1** を 10 cm 程度充填した (スキーム 1)。
- 2) 接触角の小さい ($\theta \approx 0$, $\cos \theta = 1$) 測定溶媒 (ヘキサン、ヘプタン、オクタン) を用い、各時間における液体の毛管上昇した高さを測定した。 h^2 と t との直線関係から得られた傾き (h^2/t) を縦軸に γ_{LV}/η を横軸にプロットし、Washburn's 式 (2) を変形した式 (3) より得られた直線の傾きから円筒状毛管半径 (R) を求めた。

$$\frac{h^2}{t} = R \frac{\gamma_{\text{LV}}}{2\eta} \quad (\text{式 3})$$

- 3) $\theta > 0$ の液体 (MI、水、FA) の **1** に対する h^2 と t との関係測定し、式 (2) から接触角 θ を求めた。各溶媒の γ_{LV} および η 値は表 2 に示す。

表 2. 測定溶媒の性質 (20°C)

測定 溶媒	η cP	γ_{LV} mJ/m^2	D γ_{LV} mJ/m^2	P γ_{LV} mJ/m^2	+ γ_{LV} mJ/m^2	- γ_{LV} mJ/m^2
ヘキサン	0.326	18.4	18.4	0	0	0
ヘプタン	0.409	20.1	20.1	0	0	0
オクタン	0.542	21.6	21.6	0	0	0
MI ^{a)}	2.80	50.8	50.8	0	0	0
水	1.00	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
FA ^{b)}	4.55	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6

a) ヨウ化メチレン b) ホルムアミド

2.3 1/PS 複合材料の調製

1/ポリスチレン (PS) フィルムの調製は次のように行った。PS ペレット (2 g、密度 = $1.04\text{-}1.05 \text{ g ml}^{-1}$, Japan Polystyrene G590N) をテトラヒドロフラン (THF、7.2 ml) に溶解し、**1** をそれぞれ 10 wt% 混合した。これを、1 日間振とうした。得られた 1/PS の THF 混合溶液をテフロン板上に塗布し、均一にした後、室温にて 2 日間乾燥させた。乾燥後、テフロン板から取り外すことによって 1/PS フィルムを得た。得られた 1/PS フィルムをカミソリで切り、DSC 測定および断面の SEM 観察に用いた。SEM 観察は日立 TM-1000 を用いて行った。

2.4 示差走査熱量分析 (DSC)

示差走査熱量分析 (DSC) は、融点やガラス転移温度などを測定する熱分析の手法であり、測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測する熱量計である。この方法を用いて、1/PS 複合体のガラス転移温度 (T_g) を測定した。測定条件について以下に示す。二回目の昇温で得られた DSC チャートから T_g 値を得た。PS の T_g は 89.9°C であった。

[DSC 測定条件]

基準物質; Al_2O_3 N_2 流速; 100 ml/min

1 回目昇温 室温 \rightarrow 170°C 昇温速度; $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $170 \rightarrow 190^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$. 190°C で 10 分間保持

2 回目昇温 室温 \rightarrow 200°C 昇温速度; $10^\circ\text{C}/\text{min}$

3. 結果と考察

3.1 **1** の固定化の確認および固定化量の算出

IR スペクトルにおいて、 1544 cm^{-1} の N-H 伸縮振動のピ

ークより固定化の確認をした。また、701 cm⁻¹のC-H(芳香核)伸縮振動と、802 cm⁻¹のSiO変角振動のピーク面積比によって固定化量(x_R)を算出した(表3)。反応させる5の量を制御することで、固定化率を約5%刻みで**1a**および**1b**を調製することができた。SiO₂-NH₂のアミノ基量1.5 mmol/gに対して、最大で**1a**では24.4%、**1b**では20.7%までHbpを固定化することが出来た。

表3. **1**に固定化されたHbp量

1	固定化量 (x _R /mmol g ⁻¹)	収率/% ^{a)}
1a	0.07	4.91
	0.15	10.2
	0.22	14.5
	0.30	20.0
	0.37	24.4
1b	0.07	4.68
	0.15	10.3
	0.22	14.9
	0.31	20.7

a) 収率=100×x_R/1.50

3.2 **1**の表面張力(γ_{SV})

ファイラー/マトリクスポリマー間の界面に働く力は、その複合材料にとって最も重要な特性の一つである。そこで、表3に示す固定化量、アルキル鎖長を制御した**1**およびPSの表面張力γ_{SV}の測定を行った。Švabらは、固体の状態における表面張力は、分散(分子間力)成分γ^Dと、極性成分γ^Pにより表すことができると仮定している¹⁾。そこで、**1**の表面張力γ_{SV}、γ^D、γ^Pは式(4)、(5)、(6)を用いる方法で算出した。まず、式(4)にMIの既知の値(表2)と接触角θを代入し、γ^Dを求めた。同様に式(4)に水およびFAの既知の値、θを代入することにより、ル

イス酸成分γ⁻、ルイス塩基成分γ⁺を求め、式(5)によりγ^Pを得た。求めたγ^D、γ^Pの合計からγ_{SV}を算出した(式6)。表4に**1**の界面特性の値の一覧を示す。

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma^D \cdot \gamma_{LV}^D} + \sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma_{LV}^+} + \sqrt{\gamma^- \cdot \gamma_{LV}^-}\right) \quad (式 4)$$

$$\gamma^P = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma_{LV}^+} \quad (式 5)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma^D + \gamma^P \quad (式 6)$$

3.3 **1**の界面エネルギー(W)

ファイラー/マトリクスポリマー間の界面エネルギー(W)は、ファイラーの表面エネルギー(γ_f)、マトリクスポリマーの表面エネルギー(γ_m)および界面自由エネルギー(γ_{mf})を用いて式(7)で表される²⁾。γ_{mf}はファイラーとマトリクスポリマーのγ_{SV}、γ^D、γ^Pを用いて、式(8)から得られる。式(8)を式(9)に代入することで、ファイラー、マトリクスポリマーのγ^D、γ^Pで表される式(9)が得られ、式(9)からWを算出した。その結果を表4に示す。

$$W = \gamma_f + \gamma_m - \gamma_{mf} \quad (式 7)$$

$$\gamma_{mf} = \gamma_f + \gamma_m - 2\sqrt{\gamma_f^D \cdot \gamma_m^D} - 2\sqrt{\gamma_f^P \cdot \gamma_m^P} \quad (式 8)$$

$$W = 2\sqrt{\gamma_f^D \cdot \gamma_m^D} + 2\sqrt{\gamma_f^P \cdot \gamma_m^P} \quad (式 9)$$

表4. ファイラー(**1**)の円筒状毛管半径(R)、接触角(θ)、表面張力(γ)および界面エネルギー(W)

1 (x _R) mmol g ⁻¹	R 10 ⁻⁵ cm	θ/°			γ _{SV} mJ m ⁻²	γ ^D mJ m ⁻²	γ ^P mJ m ⁻²	γ ⁺ mJ m ⁻²	γ ⁻ mJ m ⁻²	W mJ m ⁻²
		H ₂ O	MI	FA						
SiO ₂ -NH ₂	2.6	39.0	23.7	29.6	54.0	46.6	7.4	0.4	37.6	79.1
1a (0.07)	2.5	43.7	32.2	39.9	47.7	43.3	4.4	0.1	38.6	75.2
1a (0.15)	3.0	70.8	37.5	50.3	45.1	40.9	4.3	0.4	10.5	73.1
1a (0.22)	2.5	72.0	38.3	50.9	44.7	40.5	4.2	0.5	9.6	72.8
1a (0.30)	2.6	79.8	40.6	56.6	42.1	39.3	2.8	0.4	5.3	71.0
1a (0.37)	3.0	86.0	46.0	62.4	38.5	36.5	2.0	0.3	3.3	68.1
1b (0.07)	2.6	58.6	39.9	50.2	42.8	39.7	3.2	0.1	25.4	71.6
1b (0.15)	2.5	87.6	44.8	63.6	38.7	37.1	1.5	0.2	2.8	68.3
1b (0.22)	3.0	90.0	61.2	74.9	28.5	27.9	0.6	0.02	5.4	58.5
1b (0.31)	2.6	90.0	69.9	71.2	26.5	22.9	3.6	0.9	3.6	55.5
PS	-	59.0	67.0	49.6	30.1	29.2	1.0	0.1	2.0	-

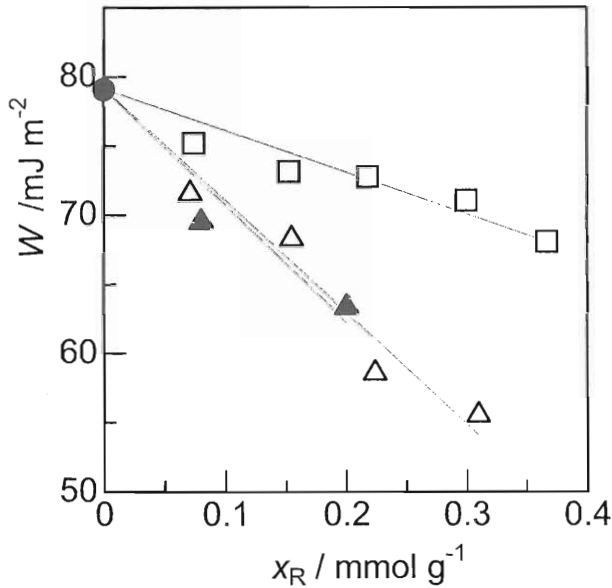


図 1. W と x_R の相関: 1a(□), 1b(△), 2(▲), および SiO₂-NH₂(●).

表 4 において γ_{SV} および W は SiO₂-NH₂ が最も大きな値を示した。これは、シリカゲル表面のシラノール基 (Si-OH) とアミノ基により、表面のエネルギーが大きくなるからであると考えられる。固定化量 (x_R) と W の関係を図 1 に示す。 x_R が増加するにしたがい W は低下した。また、1 のアルキル鎖長が増加するほど、 W が減少する割合が高いことが分かった。これは、1 の固定化量およびアルキル鎖長の増加に伴い、疎水性が増加し、 W が減少するため、疎水性の PS との界面に働くエネルギーが減少するためだと考えられる。 W の減少から、1 と PS 界面での効果的な密着性を示唆した。ここで、デシル基をもつ 1b と 2⁴⁾ について同等の固定化量時で比較すると、 W は同じような挙動を示した。

以上のように、1 のアルキル鎖、固定化量の増加に伴い、 W が減少する傾向があることが分かった。また、1 の Hbp 由来の極性基は界面特性に影響を及ぼさないことが分かった。全体に占める極性基の割合が少ないので界面特性に影響を及ぼさなかったと考えられる。

3.4 1/PS 複合体の SEM 観察

このように、1/PS の W の減少から、1 と PS の界面での効果的な密着性が示唆された。そこで、1/PS フィルムの SEM 観察によって、1/PS 複合体における 1 と PS の界面での密着性について考察を行った。図 2 に 1a/PS、1b/PS、および SiO₂/PS の各複合体の SEM 像を示す。上段が 600 倍で、下段が 8000 倍を示す。PS とフィラーの界面部分に注目すると、SiO₂/PS では PS との界面部分に大きな隙間が確認されるのに対して、1/PS では PS と 1 との隙間がほぼ無く、効果的な密着が確認された。

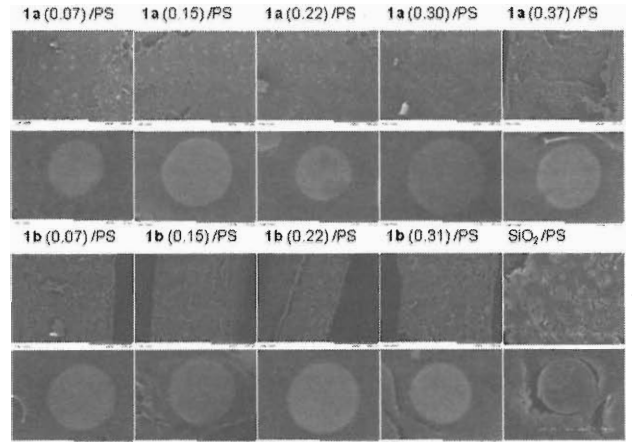


図 2. 1 と PS の複合体の SEM 写真. 括弧内の値は Hbp の固定化量 (x_R) を表す.

3.5 1/PS 複合体の DSC 測定

次に、1/PS フィルムの DSC 測定によって求めた T_g 値から、1/PS 複合体における 1 と PS の界面での密着性を評価した。Herrero⁸⁾ および Vrsaljko⁹⁾ らも、 T_g を W を見積もるためのパラメータとして利用している。固定化量 (x_R) の異なる 1a および 1b と PS の複合体の DSC チャートを図 3 に示す。固定化量が増加するほど PS の T_g を減少させる傾向があることが分かる。 T_g の低い複合体では、界面エネルギーが低いために、PS マトリックスと 1 に固定化したアルキル基の相互作用が大きくなり、PS のガラス転移点の降下が起こったと思われる。

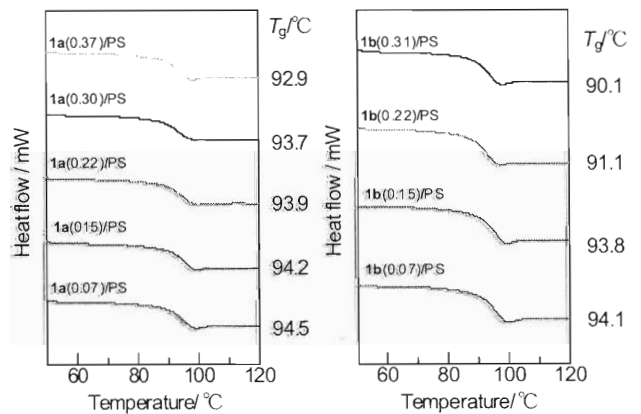


図 3. 1a/PS および 1b/PS 複合体の DSC チャート. 括弧内の値は Hbp の固定化量 (x_R) を表す.

図 4 には 1/PS 複合体の T_g と W の関係を示す。 W と T_g の間にはよい相関性が見られ、 W が低いほどガラス転移温度が低下した。これは、 W が低いほど、1 と PS 間の疎水的相互作用が起こりやすいことを示している。また、1a、1b および 2 は同じ曲線状にプロットされ、

一般に PS にフィラーを練りこむと、 T_g は PS の 89.9°C よりも高くなり、熱加工しにくくなる。今回のフィラーの

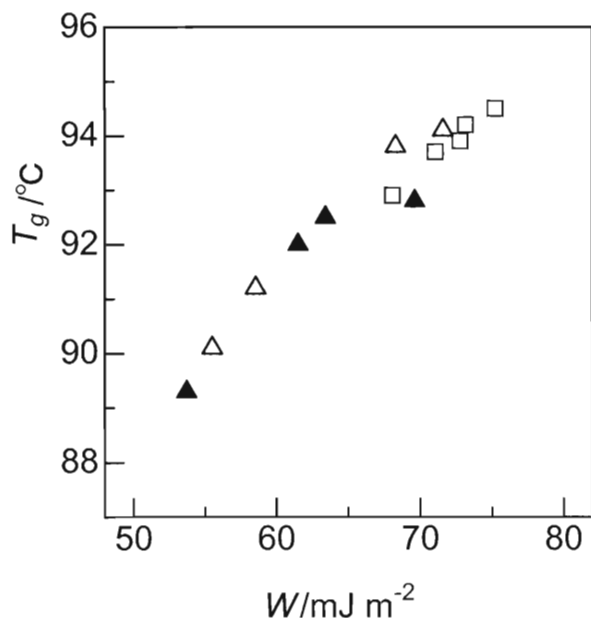


図 4. T_g の W との相関プロット: **1a**(□), **1b**(△), および **2**(▲).

添加が複合材料の T_g を低下させ、より低温での熱加工が可能になることが分かった。

4. 結論

Hbp をシリカゲルに固定化した微粉末のフィラー (**1**) の表面張力を毛管浸透法で測定し、**1** と PS の複合体における **1** と PS マトリックス間の界面エネルギー (W) を見積もることに成功した。Hbp 基のような極性基が導入されても、**1** は疎水基だけからなるアシル置換フィラー (**2**) と同様の挙動を示し、固定化量が多くなるほど界面エネルギーが低下した。また、界面エネルギーが低下すると、密着性の向上およびガラス転移温度 (T_g) の低下をもたらす効果があることが分かった。

以上のことから、**1** は **2** と同程度のポリマーに対する密着性を保ちながら、耐光性、軽量化、加工性改善の効果を付与した高機能化フィラーであることが分かった。

参考文献

- 1) I. Švab, V. Musil, and M. Leskovic; Acta Chem. Solv., 52, 264, 2005.
- 2) S. Wu, Polymer Interface and Adhesion 236-246, Marcel Dekker, New York, 1982.
- 3) R. Rother, Ed., "Particulate-Filled Polymer Composites", Longman Scientific and Technical, Harlow, 1995.
- 4) J. Móczó and B. Pukánszky; J. Ind. Eng. Chem., 14, 535, 2008.
- 5) Y. Senda, T. Hidaka, J. Matsumoto, T. Shiragami, and M.

Yasuda; Bull. Chem. Soc. Jpn., 81, 1518, 2008.

- 6) J.Y. Lee, S.H. Lee, and S.W. Kim; Mater. Chem. Phys., 63, 251-255, 2000.
- 7) Y. Senda, T. Hidaka, J. Matsumoto, T. Shiragami, and M. Yasuda; Polymer J., 42, 489, 2010.
- 8) C. R. Herrero, E. Morales, J. L. Acosta; J. Appl. Polym. Sci. 412, 1189, 1990.
- 9) D. Vrsaljko, M. Leskovic, S. L. Blagojević, and V. Kovačević; Polym. Eng. Sci., 48, 1931, 2008.