

博 士 論 文

透明複合材料の創製と物性

2 0 1 2 年

名古屋工業大学大学院工学研究科

西 野 剛

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始適切な御指導、御助言を賜りました名古屋工業大学、中西英二教授、猪股克弘教授、杉本英樹准教授に心から御礼申し上げます。

本論文の審査の労を賜り、数多くの有益な御助言を頂きました名古屋工業大学、鈴木将人教授に厚く御礼申し上げます。

本論文の実験における技術的援助を賜りました名古屋工業大学、永田研究室の先生方、皆様方に厚く御礼申し上げます。

本論文に関わる実験や解析に多大なるご協力を頂いた加藤幸子様、大松一喜様、小山治規様、都築直紀様、竹内拓様、神田瞬様、伊藤宏和様、山盛浩明様、畑和幸様、ならびに研究のご協力を頂いた中西研究室の皆様にも厚くお礼申し上げます。

本学での研究に終始温かい支援をして頂いたアイカ工業株式会社の皆様にも深く感謝申し上げます。

最期に、大学生活を送る上で多大な援助を頂いた家内に深厚なる謝意を表します。

2012年3月

西野 剛

目次

第1章 序論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 透明高分子材料.....	1
1.3 シリコーン複合材料.....	3
1.4 透明複合材料の創製.....	5
第2章 PDMS-PMMA 透明複合材料の開発.....	11
2.1 緒言.....	11
2.2 実験.....	13
2.2.1 試薬.....	13
2.2.2 反応性シリコーンマクロモノマーの合成.....	13
2.2.3 MMA と反応性シリコーンマクロモノマーの共重合.....	14
2.2.4 測定.....	14
2.2.4.1 FT-IR 測定.....	14
2.2.4.2 ゲル分率測定.....	15
2.2.4.3 可視光透過率測定.....	15
2.2.4.4 ¹ H-NMR 測定.....	15
2.2.4.5 SEM 観察.....	16
2.2.4.6 AFM 観察.....	16
2.2.4.7 接触角測定.....	17
2.2.4.8 XPS 測定.....	17
2.2.4.9 吸水率測定.....	17
2.2.4.10 体積収縮率測定.....	18
2.2.4.11 三点曲げ試験.....	18
2.2.4.12 DMA 測定.....	18
2.2.4.13 TGA 測定.....	19
2.3 結果と考察.....	19
2.3.1 キャラクターゼーション.....	19
2.3.2 透明性.....	21
2.3.3 モルフォロジー評価.....	23
2.3.3.1 反応率測定.....	23
2.3.3.2 表面状態観察.....	28
2.3.4 物性解析.....	29
2.3.4.1 撥水性.....	29
2.3.4.2 吸水性.....	31

2.3.4.3	寸法安定性.....	31
2.3.4.4	力学特性.....	32
2.3.4.5	熱特性.....	33
2.4	結言.....	35
第3章	PDMS-親水性アクリル透明複合材料の開発.....	39
3.1	緒言.....	39
3.2	実験.....	41
3.2.1	試薬.....	41
3.2.2	反応性シリコンマクロモノマーの合成.....	41
3.2.3	親水性モノマーと反応性シリコンマクロモノマーの共重合.....	43
3.2.4	測定.....	44
3.2.4.1	FT-IR 測定.....	44
3.2.4.2	可視光透過率測定.....	44
3.2.4.3	SEM 観察.....	45
3.2.4.4	¹ H-NMR 測定.....	45
3.2.4.5	含水率測定.....	46
3.2.4.6	酸素透過度測定.....	47
3.2.4.7	密度測定と自由体積分率.....	47
3.2.4.8	引張試験.....	47
3.3	結果と考察.....	48
3.3.1	反応性シリコンマクロモノマーの合成確認.....	48
3.3.2	透明性.....	49
3.3.3	共重合性.....	53
3.3.4	吸水性.....	57
3.3.5	酸素透過性.....	59
3.3.6	力学特性.....	61
3.4	結言.....	62
第4章	PDMS-メラミン縮合型透明複合材料の開発.....	67
4.1	緒言.....	67
4.2	実験.....	68
4.2.1	試薬.....	68
4.2.2	アクリルメラミンの調製.....	69
4.2.3	シリコン含有アクリルメラミンの調製.....	71
4.2.4	測定.....	74
4.2.4.1	FT-IR 測定.....	74
4.2.4.2	¹ H-NMR 測定.....	74

4.2.4.3	GC 測定.....	75
4.2.4.4	GPC 測定.....	75
4.2.4.5	窒素元素量測定.....	75
4.2.4.6	SEM 観察および EPMA 測定.....	75
4.2.4.7	可視光透過率測定.....	76
4.2.4.8	屈折率測定.....	76
4.2.4.9	表面硬度測定.....	76
4.2.4.10	反り測定.....	77
4.2.4.11	屈曲性試験.....	77
4.2.4.12	引張試験.....	77
4.2.4.13	接触角測定.....	78
4.2.4.14	密着性試験.....	78
4.2.4.15	DMA 測定.....	78
4.3	結果と考察.....	79
4.3.1	アクリルメラミン誘導体 (AMs).....	79
4.3.1.1	キャラクターゼーション.....	79
4.3.1.2	光学的性質.....	82
4.3.1.3	物理的性質.....	83
4.3.2	シリコーン含有アクリルメラミン誘導体 (SiAMs).....	87
4.3.2.1	キャラクターゼーション.....	87
4.3.2.2	光学的性質.....	90
4.3.2.3	物理的性質.....	94
4.4	結言.....	98
第5章 総括.....		102
Publication.....		104
Presentation.....		105

第1章 序論

1.1 はじめに

商業的にプラスチックと呼称される合成高分子は、天然高分子とは全く異なった新しい化合物で新しい性格をもち、しかも天然高分子物の長所をもつ優れた素材である。軽量、透明性、耐水性、耐トラッキング性、絶縁性、成形加工性などの優れた特性が我々の生活の向上に大きく寄与し、大量にそしてふんだんに使われるようになった。我々の日常生活でこのプラスチックを使わない生活は考えることの出来ない時代になっており、身の回りにものは電子機器、家庭用品、自動車、塗料、建材、包装材など至る分野で広く使用されている⁽¹⁾。多くの用途に用いられる要因として、高分子の性質が高分子の一次構造とそれに基づく分子の集合体の構造（高次構造）が基本となって発現しているため、多種多様な機能を有する材料の開発が可能であることが挙げられる。さらに、無機材料や金属と比べ、成型加工性に優れることや軽量なことも優位性のある特長の一つとして挙げられる。このような背景により高分子材料は我々の生活からは切り離せない重要な材料となった。また、材料は使用環境に応じて様々な特性が要求されるが、その要求はますます高度化、複雑化していく傾向があり、それに対応できる新材料の開発や従来材料の改良が求められる。

1.2 透明高分子材料

透明なプラスチックという観点で考えると、40種類程度の大量に市販されているプラスチックのなかでも、塩化ビニル (PVC)、メタクリル樹脂 (PMMA)、ポリスチレン (PSt)、ポリカーボネート (PC) などの一部の樹脂に限られる。Table 1-1 に各種透明プラスチックの光学的性質を示す^{(1), (2)}。プラスチックが透明であるということは、ポリマーの表面および内部の不均一性による可視光線の吸収と反射がないということである。ポリエチレン、ナイロンの透明性の悪さは結晶相と非晶相が共存し、その

屈折率が異なり境界で反射が起こるためである。また、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン (ABS) ⁽³⁾⁻⁽⁴⁾ 樹脂のような複合材料の場合、結晶化はないがゴム相とガラス相から成り立ち、屈折率も異なるため透明にならない。しかし、メチルペンテン樹脂のように結晶性が高くても透明のものもある。これは非晶相と結晶相の屈折率がほぼ等しく、屈折、反射が起こらないためである。塩化ビニル樹脂が透明なのは、ガラス相中の結晶相が少なく、またガラス相と屈折率の差が小さいためであると考えられる。

以上の結果より、透明性の高い高分子材料とする手法として、結晶性ポリマーの場合は、①球晶を小さくする、②球晶を消滅させる、③結晶領域を消滅させる、④結晶の屈折率を下げるなどの指針が挙げられる。一方、多成分系の場合は、①異種ポリマー相を微細化する、②異種ポリマーと屈折率を合わせる、③異種ポリマーとの相溶性をよくするなどの対策が挙げられる。その他にも表面を平滑にし、表面での乱反射を抑制することも重要である。

Table 1-1 各種透明材料の光学的性質⁽³⁾

	メタクリル樹脂	ポリスチレン (一般用)	AS 樹脂	ポリカーボネート	硬質塩化ビニル	ソーダガラス
全光線透過率(%)	>92.0	88.6	86.8	86.8	83.8	90.2
ヘーズ(%)	3.0	9.7	8.2	7.1	13.0	—
紫外線透過最短波長(nm)	252	298	296	300	305	310
屈折率	1.49	1.58	1.57	1.58	1.54	—
分散値	0.0067	0.0188	0.0181	0.0197	0.0104	—
アッベ数	74.4	30.6	31.4	29.6	51.8	—

これらの透明プラスチックの中でもポリメタクリル酸メチル (PMMA) に代表されるアクリル系樹脂は非晶質であり、可視光領域の吸収が少ないため、ガラスに匹敵するほど抜群に光線透過率が高く、耐候性、加工性に優れ、成形加工時の流動配向や残

留応力による複屈折率が生じ難いことより、レンズ、自動車テールランプ、水槽、導光板、ディスプレイなど様々な分野で用いられている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。欠点としては、表面に傷がつきやすい、加熱・吸水による膨張、剛性が小さい、脆く割れやすい、耐溶剤性に劣る、可燃性などが挙げられる⁽⁴⁾。そこで、アクリル樹脂の透明性を落さずに、これらの欠点を改善した複合材料が求められている。

1.3 シリコン複合材料

本研究では、透明性に優れるアクリル樹脂と複合化させる素材として **Si-O-Si** 結合を主鎖骨格としたシリコン樹脂に着目した。シリコン及びその共重合体は、撥水性、離型性、耐候性、耐熱性、気体透過性などの特有の性質を持っており、これらの性質を利用して、整形用注入剤、LED 封止材、塗料やコーティング剤、ポリマーアロイなどの高分子材料の設計に広く利用されている⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。

ポリマーブレンドによる高分子材料は、ブレンドによって物性の加成性が期待出来る反面、互いのホモポリマーの相溶性が大きく影響し、相分離系では各成分が異なる相を形成し、相界面での接着が悪くなってしまう^{(12),(13)}。そのため、IPN(Interpenetrating Polymer Network ; 相互侵入高分子網目)のような化学反応を利用したポリマーブレンドによって、相界面の接着性を高めるなど力学物性の向上が期待でき、現在この技術を利用した複合材料や機能性材料の研究も盛んに行われている⁽¹⁴⁾⁻⁽²¹⁾。しかし、逐次網目形成法による IPN 構造化は、1 段階目で形成した網目ポリマーに 2 つ目のモノマーを浸漬させて重合させるため、工程が複雑化してしまうという懸念点があり、また、アクリルと同等の透明性を維持することは困難である^{(14)-(18),(20)}。同時網目形成による IPN 構造化の研究も成されているが、異なる重合機構を同時に行う必要がある。エポキシ/アクリル⁽¹⁹⁾ や架橋ポリウレタン/アクリル⁽²¹⁾ などのアクリル以外の硬化機構を利用するため、やはりアクリルと同等の透明性を維持することが困難である。

一方、二成分以上のモノマーのブロック・グラフト共重合体は異なる成分鎖間の偏析力によって各成分が凝集した数 μm ～数百 μm のマイクロドメインからなるマイクロ相分離構造が形成される^{(22), (23)}。しかし、異なるホモポリマーが1本の分子鎖中に存在しており、各セグメントがそれぞれ独立した挙動を示すため、性質の異なるポリマー同士を結合させることにより相反する機能を同時に満たす新しい材料となる可能性が期待されている⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾。このような特性を生かしたシリコン含有ポリマーブレンドやブロック・グラフト共重合体について多くの研究が行われ、その諸物性やモルフォロジーについて報告されている⁽²⁷⁾⁻⁽⁶³⁾。

McGrath らは、PMMA-g-PDMS のキャスト膜を調製し、モルフォロジーや諸物性について報告している⁽³²⁾。特に PDMS のドメインサイズと撥水性についての関係性を評価しており、PDMS の分子量および PDMS 含率によって撥水性が向上し、シリコンのドメインサイズが大きくなっている。井上らは P(MMA-g-PDMS) と PMMA をブレンドすることによって PDMS を導入した PMMA を得たが、透明性に関しては 0.5mm 厚の試料で白濁し、PMMA の透明性を維持することが出来なかった⁽³⁴⁾。また、Kim らはスチレン(St)とビニル基を導入した PDMS とを共重合することによって撥水性が向上したと報告しており、SEM 観察によって $2\mu\text{m}$ のシリコンドメインが観察されている⁽³⁵⁾。

これらの報告のようにプラスチックに PDMS を導入することによって機能が向上したという報告は多数あるが、いずれもアクリル樹脂と同程度の高い透明性を維持することは出来ず白濁した試料である。これは、アクリルなどの樹脂とシリコンの溶解度パラメータおよび共重合した際の重合速度が異なるため、重合過程での相溶性が著しく低下していることが原因である。そのため、共重合体を形成しても異なる成分鎖間の偏析力が大きくなり、各成分鎖が凝集した大きなドメインが形成してしまう⁽⁶⁴⁾⁻⁽⁶⁵⁾。

1.4 透明複合材料の創製

本研究ではアクリル樹脂の透明性を維持したまま PDMS を複合化させることを目的とした。マトリックスと PDMS との相溶性を考慮し、PDMS にウレタン結合を介して(メタ)アクリロイル基を導入したシリコンマクロモノマーを合成した。そして、モノマーとの相溶性や共重合性などを考慮してシリコンの孤立化・凝集を抑制することで透明かつ高機能性を有する複合材料の開発を検討した。

以下、第2章ではプラスチックの防汚性向上を目指し、撥水性を付与させた透明バルク体の開発を行った。側鎖にカルビノール基を持つ PDMS に MOI を数当量反応させた架橋型シリコンマクロモノマーを準備し、MMA との塊状重合によって共重合体を作製した。シリコンマクロモノマーのメタクリロイルユニット数とシリコン添加量がドメインサイズおよび透明性に与える影響を調査し、各種物性評価を行った。

第3章では親水性アクリルモノマーと疎水性の PDMS を複合化した材料開発を目的とした。親水性モノマーにヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、ジメチルアクリルアミド (DMAA) を選定した。シリコンには片末端および両末端に水酸基を有する PDMS を 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (MOI) で変性したシリコンマクロモノマーを合成した。これら親水性モノマーと合成した反応性シリコンの配合比および官能基数が諸物性に与える影響と共重合性に関する調査を行った。

第4章では、紫外線硬化型の高架橋密度型透明複合材料を目的とした。縮合型のメラミン樹脂をアクリロイル変性したラジカル重合型のアクリルメラミンは高硬度、低収縮、高屈折率など様々な特長を持つ。そのアクリルメラミンにシリコンを導入した透明ハイブリッド材料の開発を検討した。メラミン濃度、シリコン濃度が各種物性に及ぼす影響と、多機能性の両立について調査を行った。

最終の第5章では、第2章から第4章の総括を示す。

(References)

1. 廣恵章利, 本吉正信, プラスチック物性入門(第2版) (1983)
2. 住友化学工業スミペックス-B, 技術資料 (1~3)
3. 高分子学会「ポリマーアロイ」, 東京化学同人 (1981); ”ポリマーアロイ特集,” 化学工業, 34, No.5 (1983)–エラストマーブレンドの分子設計 (西敏夫), エンジニアリングプラスチック (伊沢慎一), ポリマーアロイ分子論 (橋本竹治)
4. 古川淳二, 高分子新材料 (1987)
5. X. W. He, J. M. Widmaier, J. E. Herz and G. C. Meyer, *Polymer*, **30**, 364 (1989)
6. Jian Dong, Zonglin liu, Nianfeng Han, Qin Wang, Yiran Xia, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, 3542 (2004)
7. 高薄一弘, 光学用透明樹脂 (2002)
8. 伊藤邦夫, シリコンハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990)
9. 山下雄也, マクロモノマーの化学と工業, アイピーシー (1989)
10. ユージン G. ロコー, ケイ素とシリコン, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1990)
11. 東レリサーチセンター, 高撥水材料の最新動向–超撥水材料から最新の応用まで– (2001)
12. L. A. Utracki, 西敏夫訳, ポリマーアロイとポリマーブレンド, 東京化学同人 (1991)
13. 秋山三郎他, ポリマーブレンド: 相溶性と界面, シーエムシー (1981)
14. J. S. Turner, Y.-L. Cheng, *Macromolecules*, **33**, 3714 (2000)
15. J. S. Turner, Y.-L. Cheng, *Macromolecules*, **36**, 1962 (2003)
16. F. Abbasi, H. Mirzadeh, A. A. Katbab, *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 1825 (2002))

17. F. Abbasi, H. Mirzadeh, *international Journal of Adhesion & Adhesive*, 24, 247 (2004)
18. Takashi Miyata, Jun-ichi Higuchi, Hiroshi Okuno, Tadashi Uragami, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1315 (1996)
19. Robert Vabrik, Istvan Czajlik, Gabor Tury, Istvan Rusznak, Attila Ille, Andras Vig, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 111 (1998)
20. Jing-jing Wang, Xin-song Li, *Chinese Journal of Polymer Science*, 28, 849 (2010)
21. J. L. Stanfold, *Polymer International*, 9, 1035 (2001)
22. G. Riess, G. P. Hurtrez, P. Bahadur, In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2, H. F. Mark, J. I. Kroschwitz, Eds.; John Wiley & Sons: New York, 324 (1985)
23. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford Univ. Press, New York (1998)
24. 庵野祐亮, 修士論文, 名古屋工業大学 (2007)
25. 高分子学会編, ポリマーアロイ, - 基礎と応用 -, 東京化学同人 (1981)
26. 高分子学会編, 高性能ポリマーアロイ, 丸善 (1991)
27. Masatoshi Ohata, TECHNO-COSMOS 2002 Feb.
28. Junji Shimada, TECHNO-COSMOS 2003 Mar. Vol.16
29. Eri Yoshida, Sachiko Tanimoto, *Macromolecules*, 30, 4018 (1997)
30. Hosei Shinoda, Peter J. Miller, Krzysztof Matyjaszewski, *Macromolecules*, 34, 3186 (2001)
31. 前田佳治, 結城康夫, 高分子論文集, 48, 514 (1991)
32. 前田佳治, 結城康夫, 高分子論文集, 49, 433 (1992)
33. S. D. Smith, J. M. DeSimone, H. Huang, G. York, D. W. Dwight, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, *Macromolecules*, 25, 2575 (1992)
34. Hiroshi Inoue, Akihiro Matsumoto, Kimihiro Matsukawa, Akira Ueda, Susumu Nagai, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 1815 (1990)
35. Mi Sun Kim, Gyu Ho Lee, Jae-Min Hong, Hyunjung Lee, *Materials Science and*

Engineering C, 27, 1247 (2007)

36. Tadashi Uragami, Tadahiro Ohshima, Takashi Miyata, *Macromolecules*, 36, 9430 (2003)

37. G. Gordon Cameron, Michael S. Chisholm, *Polymer*, 26, 437 (1985)

38. Sheng-Shu Hou, Yen-Pin Chung, Cheng-Kuang Chan, Ping-Lin Kuo, *Polymer*, 41, 3263 (2000)

39. Chengzhi Chuai, Shu Li, Kristoffer Almdal, Jan Alstrup, Jorgen Lyngaae-Jorgensen, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 898 (2004)

40. Chengzhi Chuai, Shu Li, Kristoffer Almdal, Jan Alstrup, Jorgen Lyngaae-Jorgensen, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3542 (2004)

41. Jiang Dong, Zonglin Liu, Nianfeng Han, Qin Wang, Yiran Xia, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3542 (2004)

42. Jiang Dong, Zonglin Liu, Yongbin Feng, Chao Zheng, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1547 (2006)

43. Jiang Dong, Zonglin Liu, Xiaoqun Cao, Changjun Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2565 (2006)

44. Yoshiki Chujo, Hiroshi Samukawa, Yuya Yamashita, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 27, 1907 (1989)

45. S. D. Smith, T. E. Long, J. E. McGrath, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1747 (1994)

46. Hosei Shinoda, Krzysztof Matyjaszewski, Lidia Okrasa, Michal Mierzwa, Tadeusz Pakula, *Macromolecules*, 36, 4772 (2003)

47. Yongjun Lee, Isamu Akiba, Saburo Akiyama, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1736 (2002)

48. Yongjun Lee, Isamu Akiba, Saburo Akiyama, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 375 (2003)

49. David Rosati, Michel Perrin, Patrick Navard, Valeria Harabagiu, Mariana Pinteala, Bogdan C. Simionescu, *Macromolecules*, 31, 4301 (1998)
50. Niranjana M. Patel, David W. Dwight, James L. Hedrick, Dean C. Webster, James E. McGrath, *Macromolecules*, 21, 2689 (1988)
51. Mingtao Lin, Fuxiang Chu, Alain Guyot, Jean-Luc Putaux, Elodie Bourgeat-Lami, *Polymer*, 46, 1331 (2005)
52. Todd R. Williams, *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 1293 (1986)
53. Wen-Yen Chiang, Wey-Jye Shu, *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 1293 (1986)
54. M. Mazurek, D. J. Kinning, T. Kinoshita, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 159 (2001)
55. Chen-Chi M. Ma, Yi-Chang Du, Feng-Yih Wang, Hui-Chung Wang, Jen-Chang Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1875 (2002)
56. Ruei-Shin Chen, Chin-Jen Chang, Yih-Her Chang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 3482 (2005)
57. Arun Anand Prabu, Muthukaruppan Alagar, *Polymer Journal*, 36, 848 (2004)
58. Feng Zhao Qingchi Sun, Dong Pu Fang, Kang De Yao, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1683 (2000)
59. Mitsukazu Ochi, Shinzi Shimaoka, *Polymer*, 40, 1305 (1999)
60. 越智光一, 山田英生, 高分子論文集, 49, 499 (1992)
61. Gabriela Savin, Nico Bruns, Yi Thomann, Joerg C. Tiller, *Macromolecules*, 38, 7536 (2005)
62. Nico Bruns, Jonas Scherble, Laura Hartmann, Ralf Thomann, Bela Ivan, Rolf Mulhaupt, Joerg C. Tiller, *Macromolecules*, 38, 2431 (2005)
63. Heather D. Maynard, Su-Ping Lyu Glenn H. Fredrickson, Fred Wudl, Bradley F. Chmelka, *Polymer*, 42, 7567 (2001)

64. Emel Yilgor, Iskender Yilgor, *Polymer*, 42 (1998)

65. Chen-Chi M. MA, Yi-Chang Du, Feng-Yih Wang, Hui-Chung Wang, Jen-Chang Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1875 (2002)

第2章 PDMS-PMMA 透明複合材料の開発

2.1 緒言

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、高い透明性を有し、かつ高強度高弾性率、加工性に優れることから、レンズや車のテールランプ、水槽、看板など様々な分野で用いられている¹⁾⁻³⁾。しかし、PMMA は撥水性に優れてはいないため、水汚れがつきやすいという欠点がある。そのため、PMMA に、撥水性を付与する事が出来れば、水汚れに強い材料となり、掃除の手間やコストを削減することが出来る⁴⁾⁻⁵⁾。

一方、ポリジメチルシロキサン(PDMS)は、撥水材料として広く知られている。PDMS はシロキサン結合を主骨格とし、側鎖をメチル基で覆われている物質で、この特有な構造から PDMS は、撥水性に優れる物質である⁶⁾⁻¹⁰⁾。現在の PDMS の使用方法としては、PDMS 化合物をコーティング剤やスプレー剤として、プラスチックの表面に塗布する使用方法が主である。この使用方法の問題点として、PDMS 化合物とプラスチック表面の密着性が挙げられ、撥水機能を持続する事が困難である¹¹⁾。このためプラスチックと PDMS を直接ブレンドした材料を開発する研究が行なわれるようになった¹²⁾⁻²⁴⁾。

第1章の1.3で述べたように、MMA と PDMS の共重合^{(25), (26)}、St と PDMS の共重合⁽²⁷⁾のように、撥水性を付与する先行研究は多数報告されている。しかし、これらの報告は、PMMA や PSt の透明性は維持出来ず白濁した試料である。これは、プラスチックと PDMS の溶解度パラメーターが大きく異なるために、試料の透明性は低下し、白濁した試料になってしまう²⁸⁾⁻²⁹⁾。この様な問題点から、プラスチックに PDMS を導入し、プラスチックの透明性を維持しながら、撥水性を付与する事は非常に困難である。

大松らは、St と片末端にウレタン結合を介したメタクリロイル基を持つ PDMS(SiUMA)($M_n \approx 1550$)を塊状重合したところ、白濁したバルク体を形成したが、

架橋剤であるエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)を数 wt%添加することによって、無色透明なバルク体を得ることに成功した。透明な試料が得られた要因として、重合中におけるモノマー反応率を調査した所、EGDMA を添加していない系では、St の重合速度に比べ、SiUMA の重合速度は遅く、PDMS が凝集し、試料が白濁した事が考えられた。しかし、EGDMA を添加することによって、SiUMA の反応性が促進され、St の重合速度に近づいた。このことから EGDMA の添加によって、St と SiUMA がランダムに共重合しやすくなり、PDMS の凝集が抑制され、PDMS ドメインが PSt の透明性を維持できるまで小さくなり、透明な PDMS を導入した PSt を得ることが出来た。また、水接触角の値も SiUMA を 10wt % 添加した P(St-co-SiUMA-co-EGDMA)で、90° 以上を示した³⁰⁾。

本研究では、EGDMA のような架橋効果のあるモノマーを用いずに PDMS と PMMA を複合化させる方策を検討した。すなわち、側鎖にカルビノール基を持つ変性シリコーンに、イソシアネート基と重合基であるメタクリロイル基を持つ2-メタクリロイルエチルイソシアネート(MOI)を数当量反応させたものを合成し、これを架橋剤兼シリコーンマクロモノマーとして用いることとした。このマクロモノマーと PMMA を共重合させることで無色透明なハイブリッド材料が調製出来ないかと考えた。そこで、ウレタン結合を介し、メタクリロイル基を数当量有する PDMS ($M_n \approx 3,500$)を合成した。この PDMS を MMA と各割合混合し、塊状重合によって共重合体を調製することで撥水性を付与した無色透明なハイブリッド材料を調製した。透明な試料が得られた要因として、¹H-核磁気共鳴測定によって、重合中におけるモノマーの反応性を調査し、さらに、原子間力顕微鏡からマイクロ相分離構造の PDMS ドメインのサイズを調査した。また、水接触角と X 線光電子分光測定による表面特性の評価を行なった。

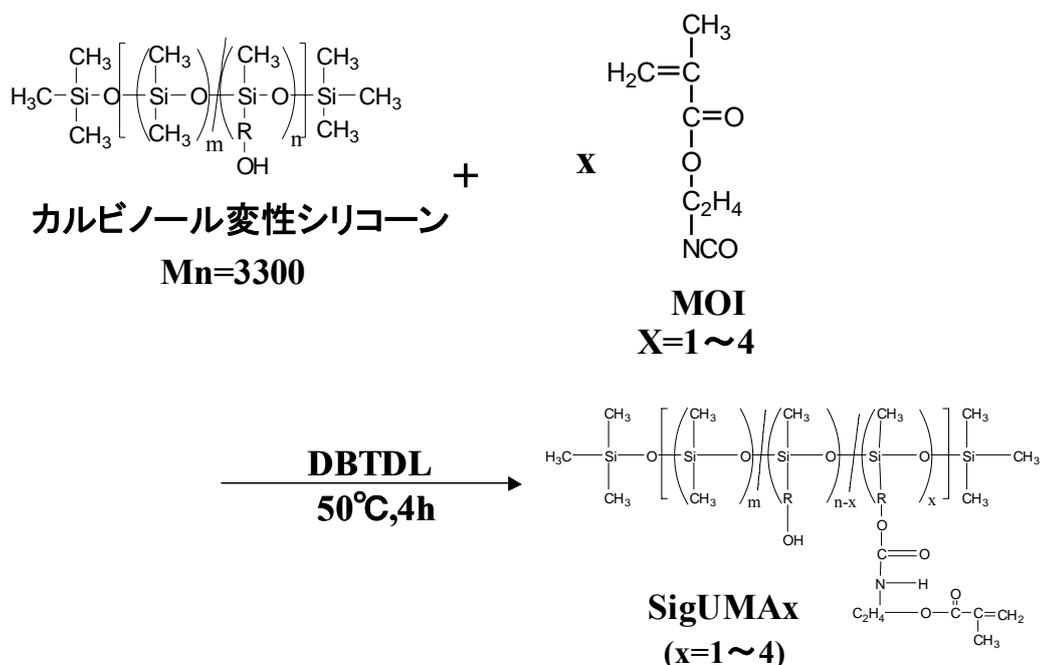
2.2 実験

2.2.1 試薬

シリコーンには側鎖に水酸基を持つ Carbinol-modified polydimethylsiloxane (商品名：X-22-4039、Mn=3,399、mgKOH / g=58、信越化学株式会社製) を用いた。メタクリレートモノマーに 2-Methacryloyloxyethyl isocyanate (カレンズ MOI、昭和電工株式会社製)、ウレタン反応触媒は Di-n-butyl tin dilaurate (DBTDL、東京化成工業株式会社製) を用いた。また共重合には Methyl methacrylate (MMA、三菱レイヨン株式会社製) を、ラジカル重合開始剤には Benzoyl peroxide (BPO、日油株式会社製) を用いた。

2.2.2 反応性シリコーンマクロモノマーの合成

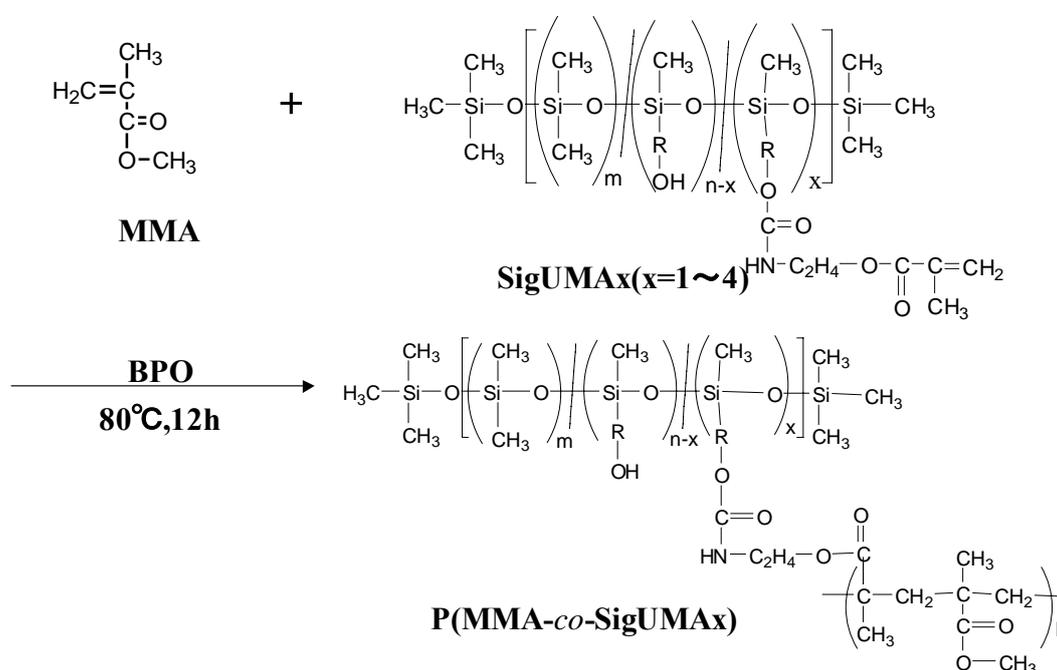
側鎖に水酸基を持つカルビノール変性シリコーン(X-22-4039)と MOI を PDMS に対して 1~4 当量仕込み、反応触媒として DBTDL を 250~500ppm 加え、50°C、4 時間反応させ、シリコーンマクロモノマー[SigUMAx (x=1~4)]を合成した(Scheme 2-1)。例えば、MOI を 1 当量反応させたものを SigUMA₁ と示す。



Scheme 2-1 Synthesis of reactive silicone (SigUMAx, x=1~4)

2.2.3 MMA と反応性シリコンマクロモノマーの共重合

MMA と SigUMAx(x=1~4)を様々な重量比で混合し、開始剤として BPO を 0.3wt% 添加した。このモノマー溶液を、厚さ 2 mm のテフロン樹脂枠に、両側からアルミ板をシリコン接着剤（シーラント KE45、信越化学工業株式会社製）で貼り合わせた型に流し込み、80°C、12 時間塊状重合させ、P(MMA-co-SigUMAx)を得た。離型した板を常温放置後に切り出し、各測定試料とした(Scheme 2-2)。以後、SigUMAx を MMA に 10wt% 添加した試料を、P(MMA-co-SigUMAx)=90/10 と示す。



Scheme 2-2 Preparation scheme of P(MMA-co-SigUMAx)

2.2.4 測定

2.2.4.1 FT-IR 測定

3.2.2 で合成したウレタン結合を持つ反応性シリコンマクロモノマー(SigUMAx)の合成確認を行なうために、フーリエ変換赤外分光光度計(ニコレー・ジャパン株式会社製 AVATAR320S 型 FT-IR)を使用した。測定方法は液体用 KRS セルを用いた液膜法とし、分解能 8cm⁻¹、積算回数 64 回とした。

2.2.4.2 ゲル分率測定

塊状重合における、未反応モノマーの有無を確認するために行なった。24 時間、室温真空乾燥させた試料をヘキサン(*n*-hexane：関東化学株式会社製)で 12 時間ソックスレー抽出し、試料を乾燥させ、抽出前後の重量(それぞれ W_b 、 W_a)からゲル分率 A を以下の式より算出した。

$$A(\%)=100 \times \{1-(W_b-W_a)/W_b\}$$

2.2.4.3 可視光透過率測定

調製した試料の透明性を評価するために、紫外・可視分光光度計(株式会社日立ハイテクノロジーズ製日立分光光度計 U-3310)を使用した。可視光領域(400~800nm)において各試料の光線透過率を測定した。また、透明性の評価には、600nm の波長の値を用いて比較した。

2.2.4.4 $^1\text{H-NMR}$ 測定

各組成比でブレンドしたモノマーの重合時の各残存モノマーを定量するために、重合中における所定時間の残存モノマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定を行なった。さらに、共重合曲線の作成とモノマー反応比の算出を行なった。装置にはフーリエ変換核磁気共鳴装置(BRUKER 製 ADVANCE2000 (200MHz) FT-NMR スペクトロメーター)を使用した。また、測定溶媒には重水素化クロロホルム(CDCl_3 :アクロス株式会社製、TMS 不含)を用い、試料濃度 0.02g/ml で測定した。

(反応率の算出方法)

各組成比でブレンドしたモノマー 1g を規格瓶に入れ、重合条件と同じ 80°C のオイルバス中に浸し、この時間を測定開始とする。その後、所定時間毎に、規格瓶を取り出し、氷浴中にクエンチする。この時点で重合が停止したと仮定する。そして、ヘキ

サンを 1ml 加え、モノマーを溶解させ、モノマーが溶解したヘキサンを別の規格瓶に移す。さらに、試料濃度が厳密に 0.02g/ml になるように CDCl_3 を加え、測定試料を調製し、 $^1\text{H-NMR}$ を行なう。経時における各モノマー(MMA、SigUMAx)の二重結合($\text{C}=\text{C}$)のピークは重なってしまうため、定量の際には MMA はメチルエステル($-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)に起因する 3.75ppm のピーク、SigUMAx はメチレン基($-\text{COO}\underline{\text{C}}_2\text{H}_4-$)に起因する 4.22ppm のピークの CDCl_3 に対する積分値の減少から、各モノマーの残存率を算出し、その値から反応率を定量した。

(共重合曲線の作成方法)

様々な SigUMAx のモル分率で、MMA が 20%程度反応した時間の MMA と SigUMAx の反応率を算出し、共重合体における組成比を算出した。また、モノマーの仕込みモル分率を算出し、共重合曲線を作成した。

2.2.4.5 SEM 観察

調整した試料の表面状態を観察するため、白金を蒸着コートした測定用試料を作製し、日本電子製の Scanning electron microscopy (SEM) FE-SEM JSM-7001FF を用いて加速電圧 5kV にて常温で測定を行った。

2.2.4.6 AFM 観察

試料の表面の状態(相分離構造)を調査するために、AFM (Nanoscope IIIA、日本 Veeco 株式会社製)で観察した。AFM 観察はフォースモジュレーションモードで行なった。以下に測定条件を示す。

カンチレバー : FM(共振周波数 : 215-254kHz、曲率半径 : <15nm)

Image : Scan rate(1Hz : 512×512pixels)、Scan size(1×1 μm)

2.2.4.7 接触角測定

調製した試料の表面特性を評価するために、乾燥状態での接触角測定を行なった。装置には協和界面化学株式会社製 Drop Master300 を使用し、溶媒には蒸留水とヨウ化メチレン(シグマアルドリッチ社製)を用い、液滴法によって接触角を求めた。液滴は 2 μ l に調整した。また、バルク体の表面自由エネルギーを算出するために、Owens の方法を用い、次式で求めた。表面自由エネルギー(γ)が非極性の分散力成分(γ_d)と極性の水素結合成分(γ_h)から成るとすると、表面自由エネルギー(γ_L)が既知液体(今回は水とヨウ化メチレン)で接触角を測定し、 $\cos \theta$ を求め、以下の二つの式より、固体の表面自由エネルギー(γ_s)を求めた。

$$\gamma_L(1+\cos \theta)=2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2}+2(\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2}$$
$$\gamma_s=\gamma_s^d+\gamma_s^h$$

2.2.4.8 XPS 測定

調製した試料の表面の構成元素を分析するために、XPS 測定を行なった。装置は、Surface Science Instruments 社製 X-probe SSK-100 型 X 線光電子分光装置を使用した。入射角は 30° で測定した。

2.2.4.9 吸水率測定

24 時間、室温で真空乾燥させた試料を 25°C の条件下、蒸留水に 2 週間浸漬し、試料の湿潤時及び乾燥時の重量(それぞれ W_w 、 W_d)を測定することにより、次式から吸水率(Q_w)を算出した。

$$Q_w(\%)=100 \times (W_w-W_d)/W_d$$

2.2.4.10 体積収縮率測定

各試料の 25°Cでのモノマー密度(ρ_m)をゲーリュサック比重瓶により求めた。また、ポリマー密度は(ρ_p)は、アルキメデス法により求めた。アルキメデス法には METTLER TOLEDO 製固体密度測定器を用いた。このモノマー密度とポリマー密度から、以下の式を用いて体積収縮率(V.C)を算出した。

$$V.C.(\%)=100 \times (1 - \rho_m / \rho_p)$$

2.2.4.11 三点曲げ試験

得られた試料の力学特性を評価するため、試料を 50mm×10mm×2mm に切り出し、室温、支点間距離 32mm、たわみ速度 50mm/min の条件で 3 点曲げ試験を行なった。一定速度のたわみを加え、その応答として応力を測定した。得られた荷重とたわみの関係からたわみ F、曲げ強度 σ_f 、曲げ弾性率 E_f を次式より算出した。測定には株式会社オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-1250A を使用した。B は試験片の幅(mm)、h は試験片の厚さ(mm)を表す。

$$E_f=L^3F/4bh^3$$

$$\sigma_{f,max}=3F_{max}L/2bh^2$$

2.2.4.12 DMA 測定

得られた試料の熱的性質を評価するため、50mm×10mm×2mm に切り出した試料を用いて測定を行なった。測定装置として、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製粘弾性測定装置(DMS6100)を用いた。応力(σ)とひずみ(ε)の最大値の比で表される複素弾性率(E^*)と動的粘弾性率(E')、損失弾性率(E'')との関係は次式で示される。 δ は位相差を表す。測定条件は、測定モードは両持ち曲げモード、温度領域は-130°C～180°C、昇温速度は 2°C/min、周波数は 1Hz とした。

$$|E^*|=(E'^2+E''^2)^{1/2}=\sigma_{\max}/\varepsilon_{\max}$$

$$E'=|E^*|\cos\delta$$

$$E''=|E^*|\sin\delta$$

$$\tan\delta=E''/E'$$

2.2.4.13 TGA 測定

ポリマーの分解温度を調査するために、熱重量分析(TGA)測定を行なった。測定装置は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製示差熱/熱重量同時測定装置(TG/DTA6200)を用いた。標準試料にはアルミナ(Al_2O_3 ;和光純薬工業株式会社製)を使用した。試料をそれぞれアルミ製の容器に約 10mg 秤量し、加熱後の試料の残渣を計測した。測定条件は、測定温度 $30^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気下で行なった。

2.3 結果と考察

2.3.1 キャラクターゼーション

初めに、SigUMAx の合成確認を IR 測定によって行なった。Fig.2-1 に SigUMA₃ の反応前後の IR スペクトルを示す。MOI のイソシアネート基($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)に起因する 2270cm^{-1} のピークが消失し、ウレタン結合の NH 変角振動に起因する 1540cm^{-1} のピークが出現していることから合成を確認した。

次に、合成した SigUMAx を用いて重合した P(MMA-co-SigUMAx)の未反応のモノマーが存在しないかを調査するために、ゲル分率を測定し、その結果を Fig.2-2 に示す。重合基を増加させることによりゲル分率は増加し、また、SigUMAx の添加量を増加させるとゲル分率は低下した。P(MMA-co-SigUMA₁)に関してゲル分率は、SigUMA₁ が 10wt%添加で 99.3%であったものの、30wt%添加では 89.4%まで低下していた。これは重合基が少ないことから、SigUMA₁ の転化率が低く、ヘキサンに可溶な

未反応モノマーや PDMS 成分の多いコポリマー、ならびに PDMS ホモポリマーが存在している可能性が考えられる。これに対し、SigUMAx を 30wt% 添加したものは、P(MMA-co-SigUMA₂) で 94.9%、P(MMA-co-SigUMA₃) で 96.8%、P(MMA-co-SigUMA₄) では 99.8% と重合基を増加させることでゲル分率の向上が見られた。反応点が多くなることで共重合体への取り込まれやすさが向上したと考えられる。

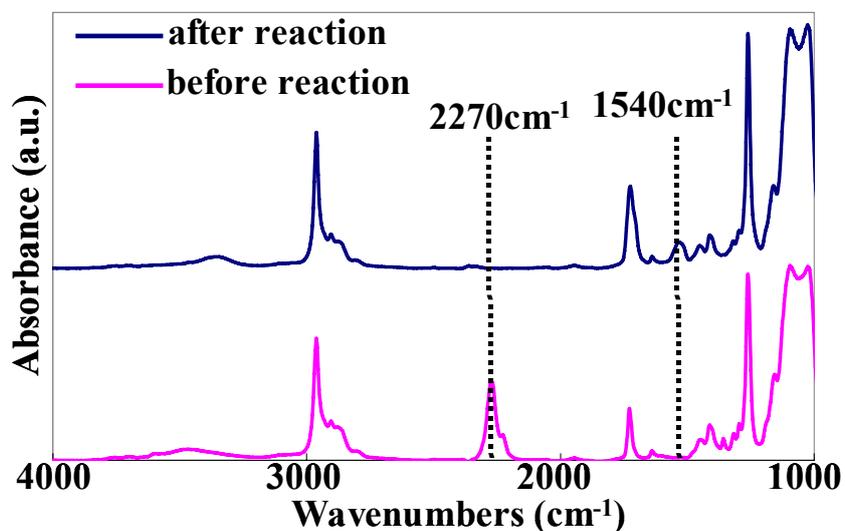


Fig. 2-1 FT-IR spectra of SigUMA₃

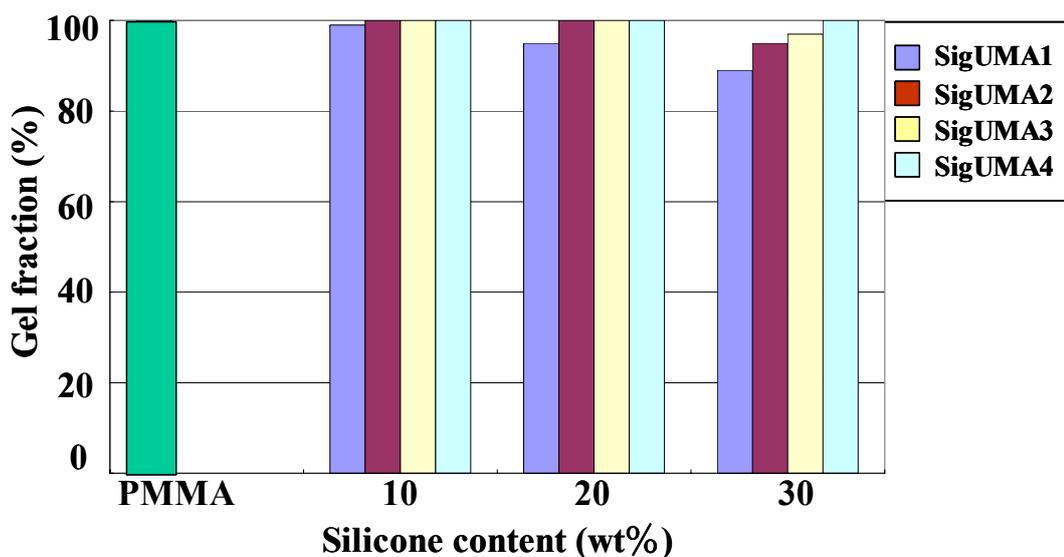


Fig. 2-2 Gel fraction of P(MMA-co-SigUMAx) at various PDMS content

2.3.2 透明性

調製した P(MMA-co-SigUMAx)の可視光透過率測定の結果を Table 2-1 に、また SigUMAx を 10wt%添加した写真を Fig.2-3 に示す。透過率は可視光波長 600nm での値である。これらの結果より P(MMA-co-SigUMA₁)と P(MMA-co-SigUMA₂)は不透明な試料であることが分かる。また、P(MMA-co-SigUMA₂)の方が、P(MMA-co-SigUMA₁)よりも、透明性が高い結果も得られた。一方、SigUMA₃、SigUMA₄ を添加した P(MMA-co-SigUMA₃)、P(MMA-co-SigUMA₄)は、無色透明な試料を得ることが出来た。Table 2-1 の結果より、透明性はシリコーンの導入量による差異よりも、重合基数による影響の方が大きいことが分かる。2.3.1 の結果と比較してみると、ゲル分率との相関はそれほど無いことが分かる。このことから、数%程度の未反応モノマーや PDMS 成分の多いコポリマー・ホモポリマーの存在は透明性に影響を及ぼすほどでは無いことが分かる。よって、透明化が得られた要因としては PDMS に導入する重合基が増加することによって、PDMS が MMA とランダムに共重合体内に取り込まれやすくなったこと、PDMS 自体が架橋構造を形成し、PDMS が孤立することの 2 点から、PDMS の凝集を抑制し、透過率が上昇したと考えられる³⁰⁾。

Table 2-1 Transmittance of P(MMA-*co*-SigUMAx) at various SigUMAx content

Sample code	Appearance	Transmittance (%)
		$\lambda=600\text{nm}$
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₁) = 90/10	Opaque	0.8
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₁) = 80/20	Opaque	0.5
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₁) = 70/30	Opaque	0.3
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₂) = 90/10	Translucent	78.7
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₂) = 80/20	Translucent	78.4
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₂) = 70/30	Translucent	78.0
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₃) = 90/10	Transparent	90.3
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₃) = 80/20	Transparent	89.8
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₃) = 70/30	Transparent	90.4
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₄) = 90/10	Transparent	90.6
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₄) = 80/20	Transparent	90.1
P(MMA- <i>co</i> -SigUMA ₄) = 70/30	Transparent	90.3



Fig. 2-3 Photographs of pure PMMA and P(MMA-*co*-SigUMAx) at 10 wt% of SigUMAx

2.3.3 モルフォロジー評価

2.3.3.1 反応率測定

無色透明な試料が得られた要因を調査するために、重合中における各モノマーの反応速度や共重合性について、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって評価した³¹⁾⁻³³⁾。MMA、SigUMA₁、SigUMA₃それぞれ単独の反応率を Fig.2-4～Fig.2-6 に示す。

また、P(MMA-co-SigUMA₁)=90/10 と P(MMA-co-SigUMA₃)=90/10 の 0 分～720 分までの反応率を Fig.2-7(a)、(b)に、0 分～90 分までの反応率を Fig.2-8(a)、(b)に示す。Fig.2-4 より、MMA 単独では 60 分から 70 分にかけてラジカル重合が開始している。また、Fig.2-5、Fig.2-6 より、SigUMA₁ は重合がしにくく、SigUMA₃ は、導入した重合基が多いために、SigUMA₁ より単独で重合しやすいことが分かる。

次に、共重合体についての考察を行なう。P(MMA-co-SigUMA₁)=90/10 では 60 分で、試料は白濁し、その時の MMA と SigUMA₁ の反応率が大きく離れていることが分かる。また、無色透明だった P(MMA-co-SigUMA₃)=90/10 は SigUMA₁ の系と比較すると、MMA と SigUMA₃ の反応率が近づいていることが分かる。このことから試料の透明化については、マトリックスとシリコンマクロモノマーの転化率を近づけることが重要であると考えられる。P(MMA-co-SigUMA₁)に関しては、MMA の重合が進むが SigUMA₁ の転化率は低く、SigUMA₁ が凝集し、試料が白濁したと考えられる。一方、P(MMA-co-SigUMA₃)は、MMA が重合するにつれて SigUMA₃ も MMA と重合し、PDMS の凝集が抑制され、無色透明な試料が調製できたと考えられる。

次に、P(MMA-co-SigUMA₁)、P(MMA-co-SigUMA₃)に関して、SigUMA₁、SigUMA₃ を様々なモル分率での共重合性を調査し、共重合曲線を作成した。結果を Fig.2-9(a)、(b)に示す。SigUMA₁ を用いた系の共重合曲線では理想共重合曲線から大きく離れている、一方、SigUMA₃ を用いた系の共重合曲線では、SigUMA₁ と比較すると大きく理想共重合曲線に近づいていることが分かる。このことから、PDMS に導入する重合基を増加させることによって、PDMS が共重合に取り込まれやすくなったことで、

PDMS の凝集を抑制し、無色透明な試料ができたと考えられる。

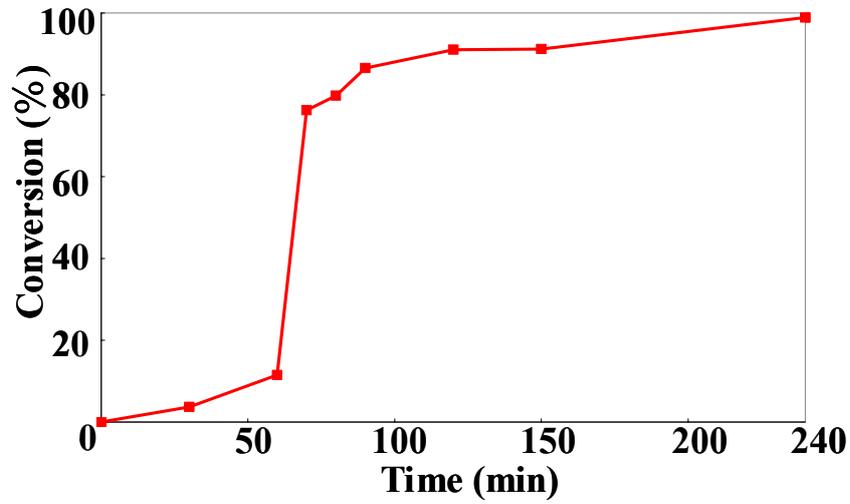


Fig. 2-4 Conversion of MMA

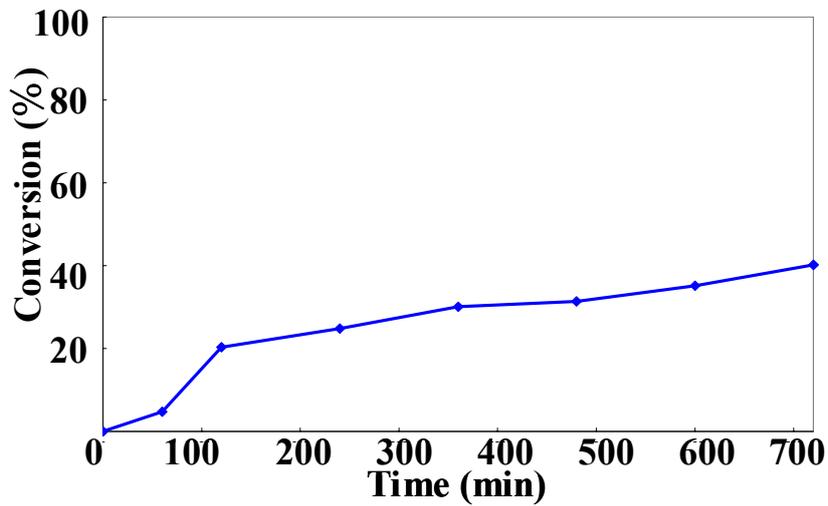


Fig. 2-5 Conversion of SigUMA₁

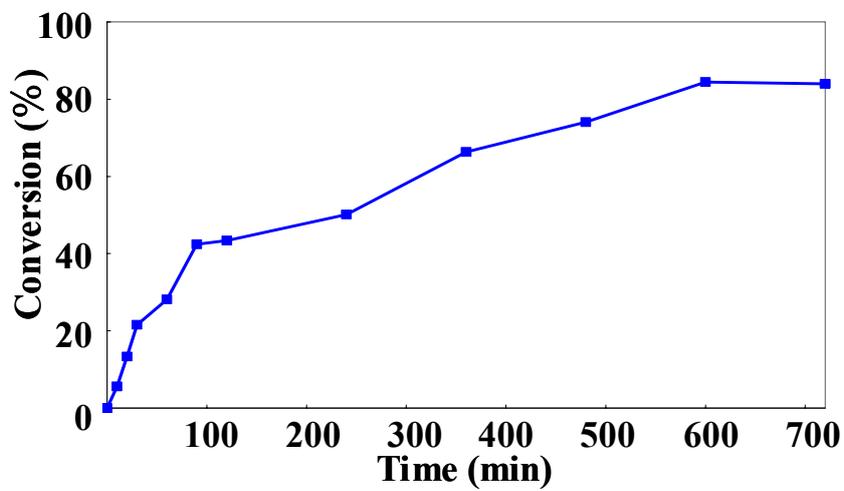


Fig. 2-6 Conversion of SigUMA₃

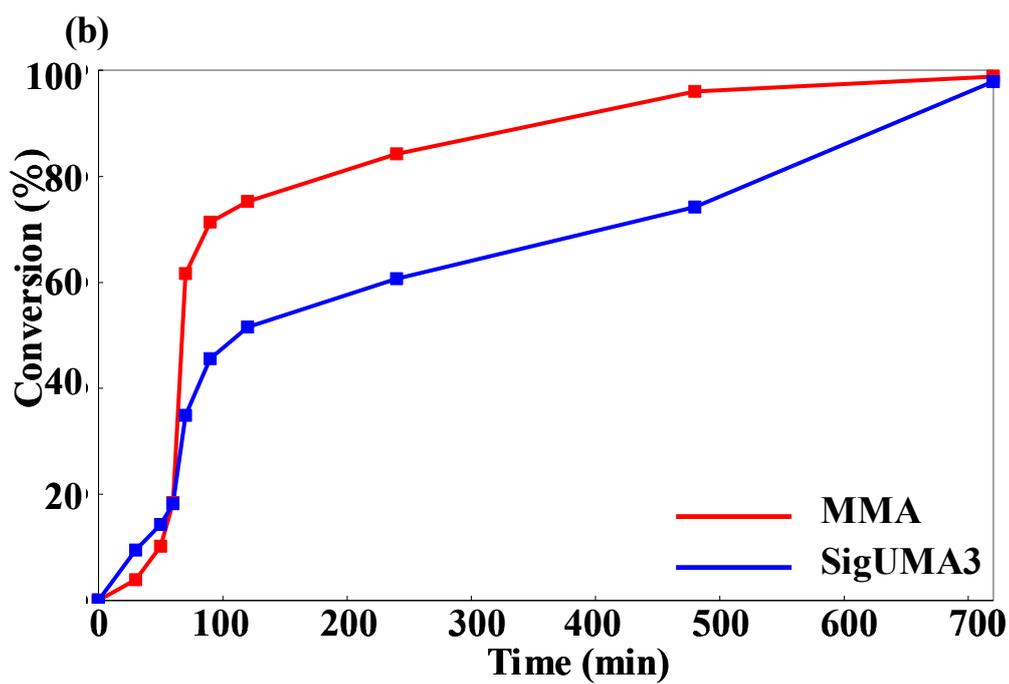
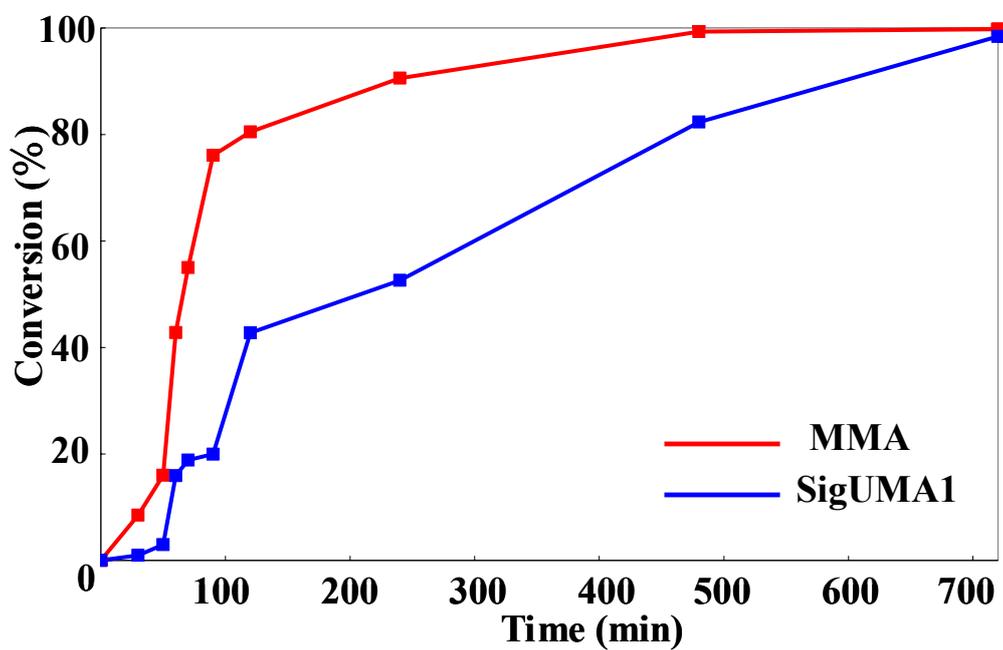


Fig. 2-7 Conversion of each monomer in copolymerization, (a) MMA/SigUMA₁ = 90/10 and (b) MMA/SigUMA₃ = 90/10

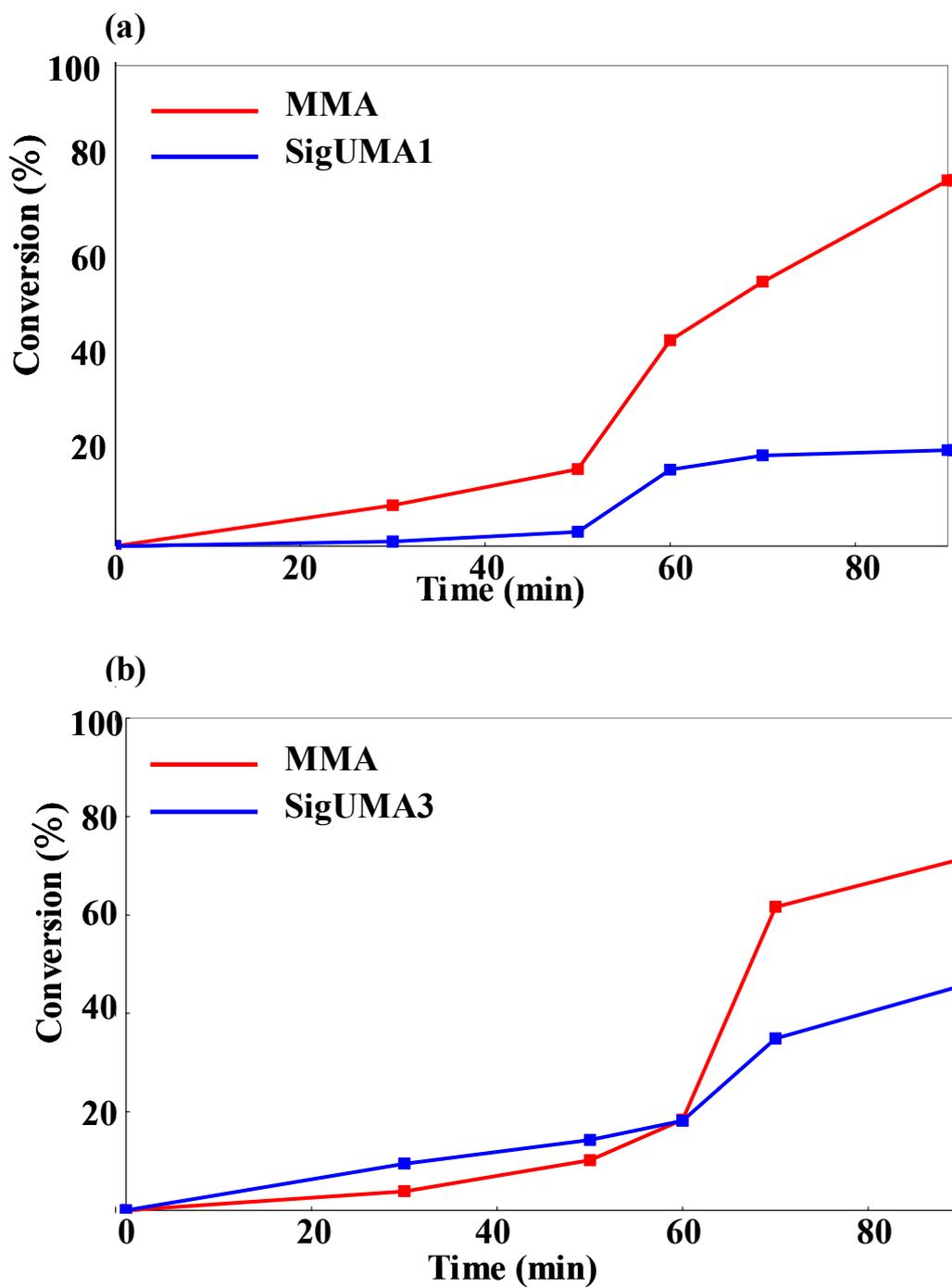


Fig. 2-8 Conversion of each monomer in copolymerization, (a) MMA/SigUMA₁ = 90/10 and (b) MMA/SigUMA₃ = 90/10 at early time

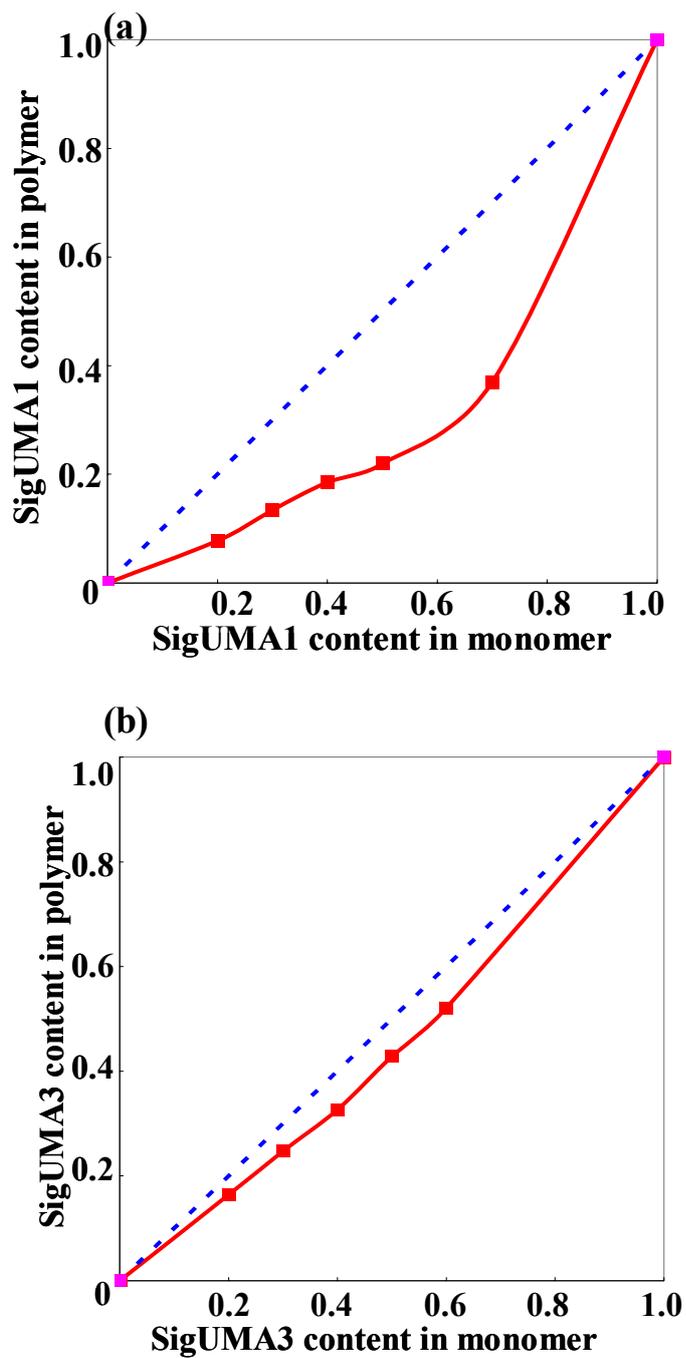


Fig. 2-9 Copolymerization curves, (a) P(MMA-co-SigUMA₁) and (b) P(MMA-co-SigUMA₃)

2.3.3.2 表面状態観察

得られた試料の表面相分離構造の違いを SEM 観察および AFM 観察により評価した。白濁した $P(\text{MMA-co-SigUMA}_1)=90/10$ と無色透明だった $P(\text{MMA-co-SigUMA}_3)=90/10$ の SEM 写真を Fig.2-10(a)、(b)に示す。SEM 写真より $P(\text{MMA-co-SigUMA}_1)=90/10$ は表面に凹凸が見られ、相分離に由来する数百 nm のドメインが確認出来る。対照的に $P(\text{MMA-co-SigUMA}_3)=90/10$ では $P(\text{MMA-co-SigUMA}_1)=90/10$ よりも平滑な表面状態になっており、はっきりした凹凸は確認出来なかった。さらに、両者の AFM 写真を Fig.2-11(a)、(b)に示す。輝度の高い部分は柔らかい部分であり、PDMS 成分である。また、輝度の低い部分は硬い部分であるために、PMMA 成分である。白濁した $P(\text{MMA-co-SigUMA}_1)=90/10$ には 150~200nm の PDMS ドメインが観察され、無色透明だった $P(\text{MMA-co-SigUMA}_3)$ は 30~60nm の PDMS ドメインが観察された。PDMS に導入するアクリロイル重合基を増加させることによって、PDMS と MMA の架橋による効果が生まれ PDMS ドメインが小さくなったため、透明な試料を得る事が出来たと考えられる。

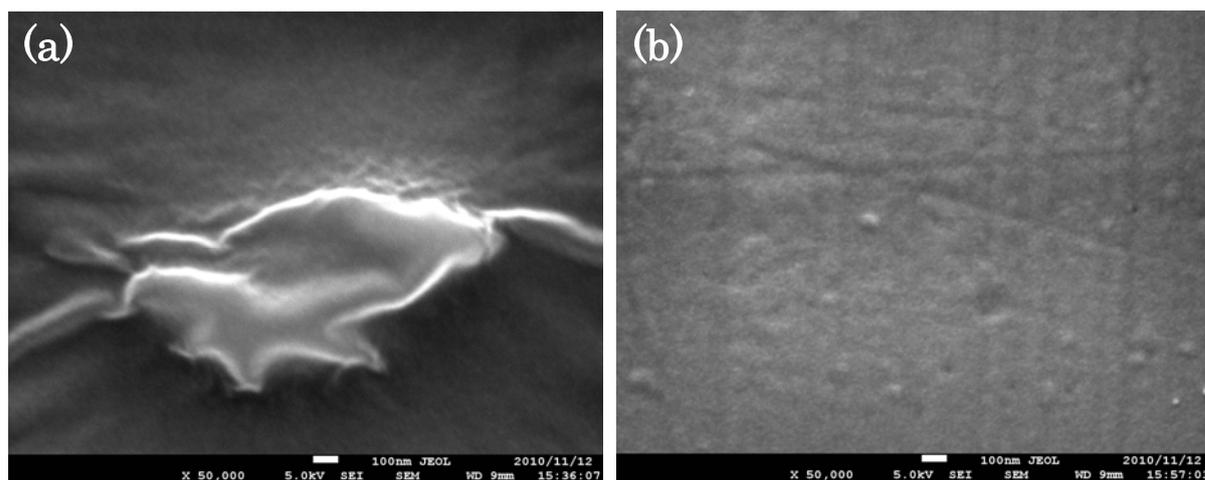


Fig. 2-10 SEM images, (a) $P(\text{MMA-co-SigUMA}_1) = 90/10$ and
(b) $P(\text{MMA-co-SigUMA}_3) = 90/10$

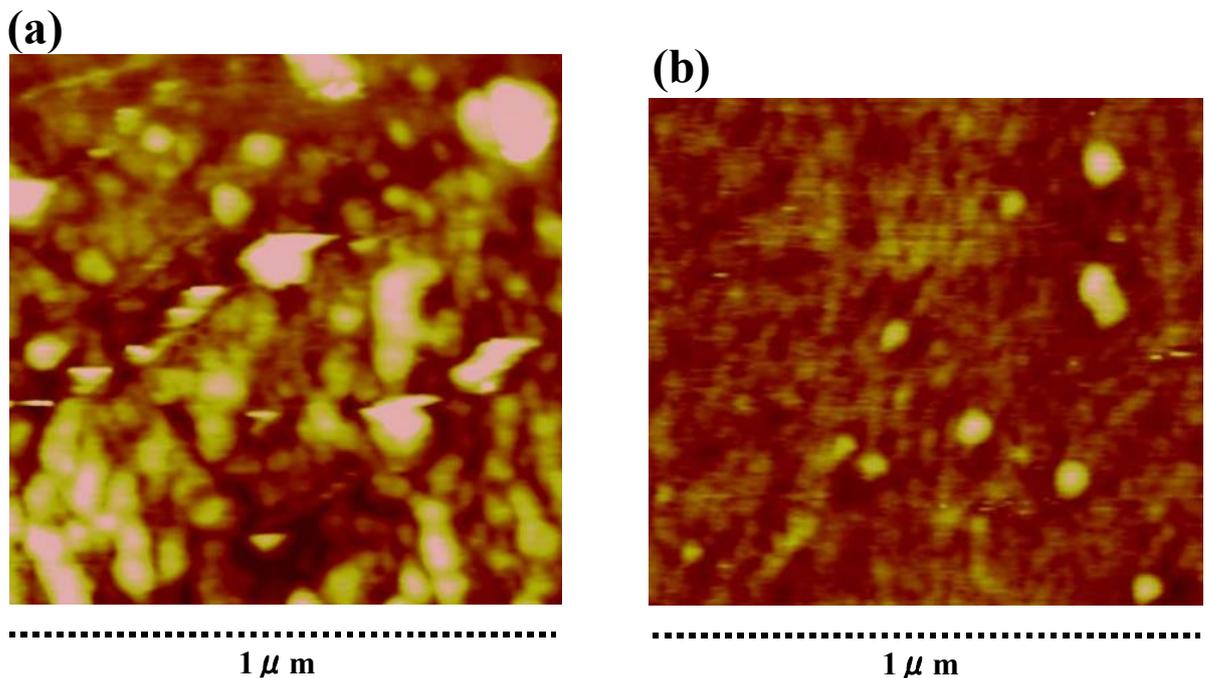


Fig. 2-11 AFM images, (a) P(MMA-*co*-SigUMA₁) = 90/10 and
(b) P(MMA-*co*-SigUMA₃) = 90/10

2.3.4 物性解析

2.3.4.1 撥水性

P(MMA-*co*-SigUMA₃)の表面特性について調査するために、水接触角測定、表面自由エネルギー測定と XPS 測定とを行なった。その結果を Table 2-2、Fig.2-12 に示す。水接触角の値は、SigUMA₃ を 1wt%添加した試料で、PMMA に比べ、約 15° 上昇した。さらに、SigUMA₃ の添加量を増加させるにつれて、水接触角の値は上昇した。しかし、SigUMA₃ を 10wt%以上添加しても、水接触角の値は大きく上昇しなかった。また、表面自由エネルギーも同様の結果を得た。

次に XPS 測定による、表面の元素解析を行なった。結果は、SigUMA₃ を数 wt%添加することで、Si 元素は表面に、大量に偏析している事が分かる。しかし、SigUMA₃ を 10wt%以上添加した試料では、Si 元素の大きな増加は見られなかった。これらの結

果から、SigUMA₃を数 wt%添加するだけで、表面に PDMS が偏析し、撥水性の大きな向上が見られた。また、SigUMA₃を 10wt%以上添加しても、10wt%で、試料の表面は、PDMS で大部分を占有されているので、大きな撥水性の向上が見られないことが考えられた³⁴⁾。

一般的に撥水材料と呼ばれるものは水接触角が 90° 以上の材料を指すため、SigUMA₃を 10wt%以上添加した P(MMA-co-SigUMA₃)は撥水材料であると言える³⁵⁾。

Table 2-2 Contact angle and surface free energy of P(MMA-co-SigUMA₃)

SigUMA3 content (wt%)	Contact angle (°)	Surface free energy (erg/cm²)
PMMA	65	48
1	82	41
3	83	41
5	85	39
10	90	37
20	93	35
30	95	33

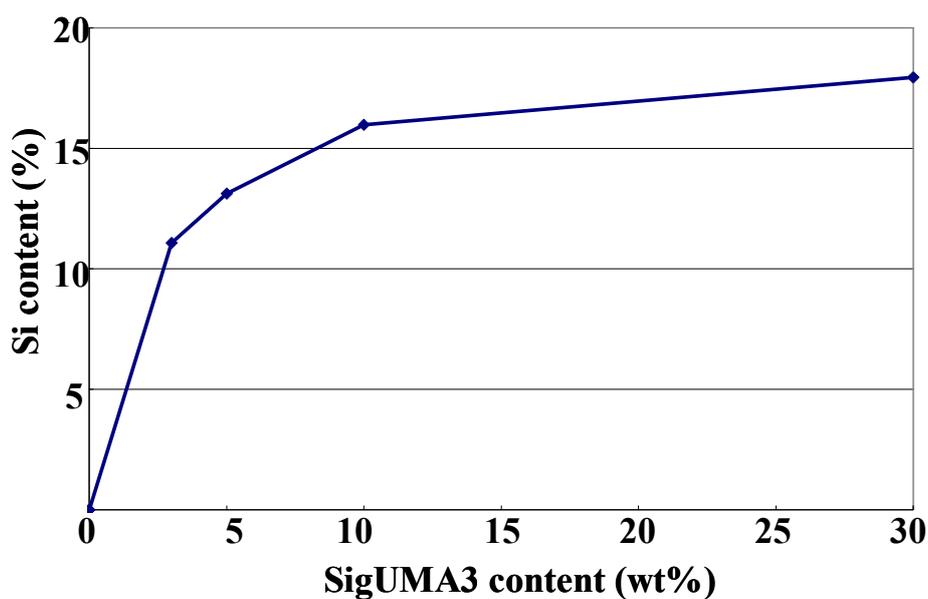


Fig. 2-12 XPS data of P(MMA-co-SigUMA₃)

2.3.4.2 吸水性

P(MMA-*co*-SigUMA₃)の吸水性について調査する為に、吸水試験を行なった。結果を Table 2-3 に示す。PMMA の吸水率は約 1.8%であり、SigUMA₃ の添加量を増加させる事によって、吸水率は低下した。PDMS は疎水性の物質であること、さらに、SigUMA₃ が架橋剤としての効果もあるため、架橋構造を形成し吸水性の低下が見られたと考えられる。この結果から、調製した PDMS 含有 PMMA は耐水性にも優れる材料であると言える。

Table 2-3 Degree of water absorption of P(MMA-*co*-SigUMA₃)

SigUMA3 content (wt%)	Water absorption (%)
PMMA	1.8
1	1.7
3	1.8
5	1.6
10	1.6
20	1.4
30	0.9

2.3.4.3 寸法安定性

各試料のモノマー密度、ポリマー密度、体積収縮率を、Table 2-4 に示す。PDMS を添加することによって、体積収縮率は低下する。また、PDMS の添加量を増加させるにしたがって体積収縮率は低下していく。メタクリロイル基はモノマー状態で、ばらばらに存在していた-C=C の二重結合が、ポリマー状態で-C-C-と共有結合するのでポリマーの密度はモノマーの密度より大きくなる。そこで二重結合成分の少ない SigUMA₃ を添加したことで二重結合成分の多い MMA 成分が減少したことによって、体積収縮を抑えられたと考えられる。

Table 2-4 Monomer density, polymer density and volume contraction of P(MMA-co-SigUMA₃)

SigUMA3 content (wt%)	Monomer density (g/cm³)	Polymer density (g/cm³)	Volume contraction (%)
PMMA	0.93	1.19	21
1	0.94	1.18	21
3	0.94	1.18	21
5	0.94	1.18	20
10	0.94	1.16	19
20	0.95	1.15	17
30	0.96	1.13	15

2.3.4.4 力学特性

P(MMA-co-SigUMA₃)の力学特性の評価を 3 点曲げ試験によって評価した。曲げ強度と弾性率の結果を Table 2-5 に示す。SigUMA₃を添加する事によって強度、弾性率共に低下した。これは、柔軟な PDMS を、PMMA に導入したためである³⁶⁾。

SigUMA₃添加による強度低下を改善するため架橋構造の導入を試みた。架橋剤として Ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA、東京化成工業株式会社製)を選定し、MMA の 5wt%を EGDMA に置換えた (Add EGDMA sample)。その結果、EGDMA を添加することで、曲げ強度および弾性率が PMMA 同等の値まで改善した。

Table 2-5 Mechanical properties of P(MMA-co-SigUMA₃) at various SigUMA₃ content

SigUMA3 content (wt%)	Flexural strength (MPa)	Bending modulus (MPa)
0 (PMMA)	129	3.2
1	114	2.6
3	114	2.4
5	108	2.3
10	98	2.3
20	77	1.8
30	56	1.3
Add EGDMA sample ^a	120	2.9

^a Prepared in weight ratio of MMA/SigUMA₃/EGDMA = 85/10/5

2.3.4.5 熱特性

P(MMA-*co*-SigUMA₃)の熱特性を評価する為に、DMA 測定と TGA 測定を行なった。DMA 測定による損失弾性率 E'' と損失正接 $\tan \delta$ のスペクトルをそれぞれ Fig.2-13、Fig.2-14 に示す。また、 $\tan \delta$ のピーク温度を Table 2-6 に示し、TGA 測定の結果から、5wt%重量減少温度を Table 2-7 に示す。Fig.2-13 と Fig.2-14 から P(MMA-*co*-SigUMA₃) の正接曲線にて-110°C付近に PDMS の Tg に起因するピーク、130°C付近に PMMA の Tg に起因するピークが観察された。また、Table 2-6 から、PMMA の $\tan \delta$ ピークは SigUMA₃ の添加量が増加するにつれて、低温側にシフトした。これは PDMS の Tg が低いために、PMMA の Tg は低温側にシフトした事が考えられる³⁷⁾⁻³⁹⁾。また SigUMA₃ の添加量が増加するにつれて PMMA の Tg に起因するピークが小さくなっている。SigUMA₃ の添加量が増加するにつれて、PMMA 成分が減少する事が原因であると考えられる。Table 2-7 から、SigUMA₃ を添加する事によって、5%重量減少温度は上昇した。これは、PDMS が持つ-Si-O-Si-結合の結合エネルギーが大きいこと、また SigUMA₃ を添加することで架橋構造を形成するため、熱分解温度が上昇したことが考えられる。

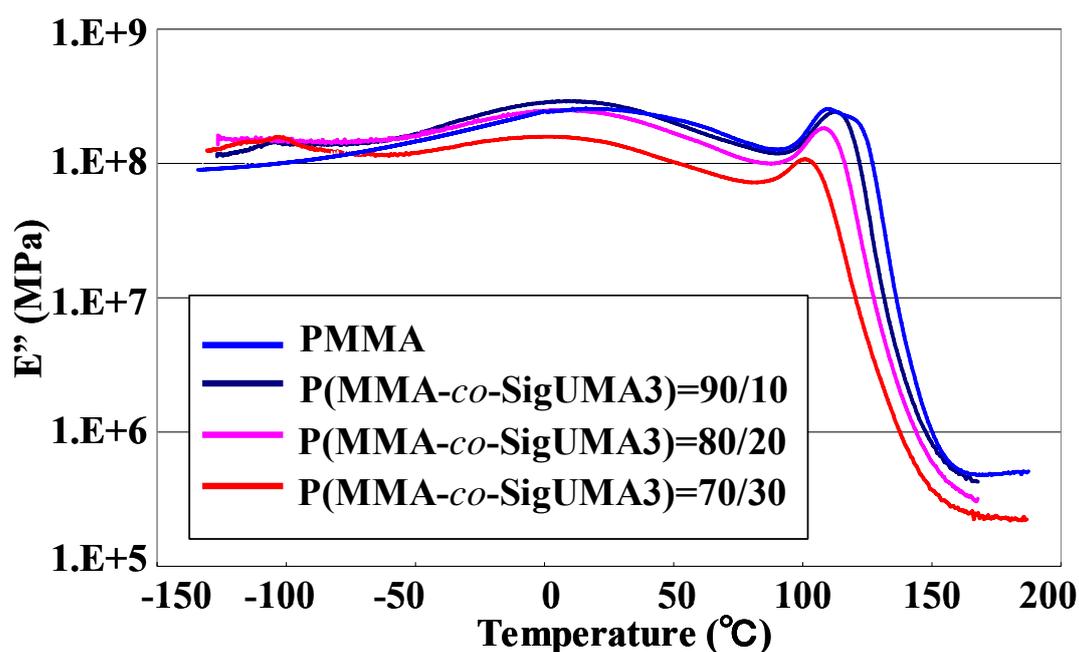


Fig. 2-13 Temperature dependence of E'' of P(MMA-*co*-SigUMA₃)

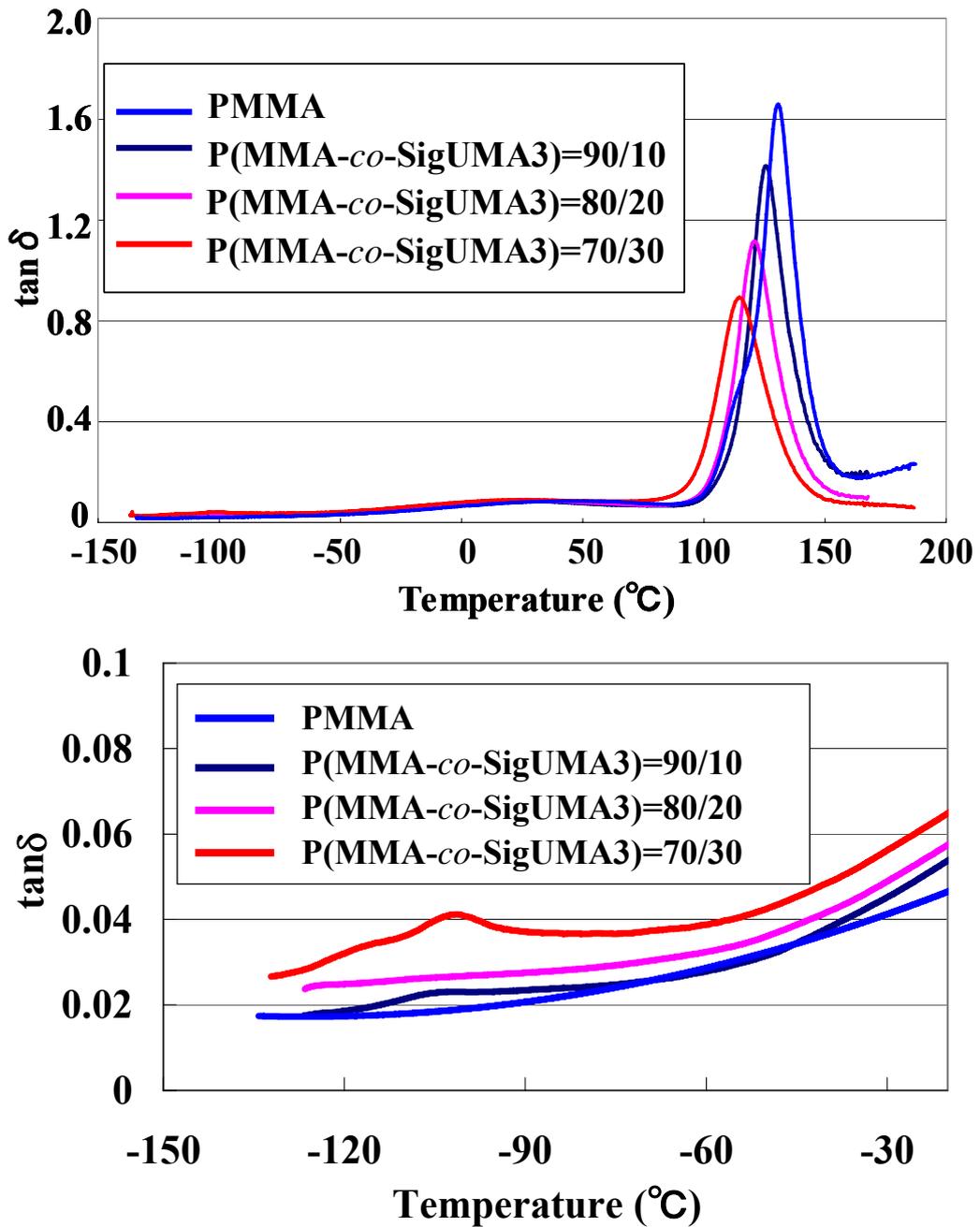


Fig. 2-14 Temperature dependence of $\tan\delta$ of P(MMA-*co*-SigUMA₃), Full scale (upper) and low temperature (bottom)

Table 2-6 $\tan\delta$ peak temperature of P(MMA-*co*-SigUMA₃)

SigUMA3 content (wt%)	$\tan\delta$ peak temperature (°C)
PMMA	131
10	126
20	122
30	116

Table 2-7 5 wt% loss temperature of P(MMA-co-SigUMA₃)

SigUMA3 content (wt%)	5wt% loss temperature (°C)
PMMA	249
1	263
3	260
5	261
10	270
20	268
30	268

2.4 結言

側鎖に水酸基を持つカルビノール変性 PDMS に MOI を 1 当量、2 当量反応させた PDMS と MMA を共重合したバルク体は不透明になったが、MOI を 3 当量、4 当量反応させた PDMS と MMA を共重合したバルク体は無色透明になった。SEM 観察および AFM 観察により、白濁した P(MMA-co-SigUMA₁)では数 100nm のシリコーンドメインが観察された。一方、無色透明な P(MMA-co-SigUMA₃)は数 10nm のシリコーンドメインが観察された。

また重合中における各モノマーの転化率や共重合性を調査したところ、SigUMA₃ は SigUMA₁ に比べ、MMA とランダムに共重合しやすくなっていることが分かった。SigUMA₃ は MOI を 3 当量導入したことで多官能化し、架橋効果が十分に発現したため共重合体への取込効率が向上したといえる。このことから、試料の透明化においては共重合性が重要であり、共重合性が PDMS ドメインの大きさに影響を与えたことが示唆された。

一方、PMMA にシリコーンマクロモノマーを数 wt%導入することで PMMA の撥水性向上が確認された。さらに、10wt%以上シリコーンマクロモノマーを添加しても、それ以上の大幅な撥水性の向上は見られず、表面の Si 濃度も飽和状態となっていた。

シリコンマクロモノマーの添加量は 10wt% で十分な効果を発現出来ると考えられる。また、PDMS を添加することで、吸水性や寸法安定性も向上した。力学特性に関しては柔軟な PDMS を導入したため PMMA より柔軟な材料になったが、MMA の一部を EGDMA に置き換えて架橋構造を導入させることによって、大きく改善することも可能であることが判明した。

(References)

1. X. W. He, J. M. Widmaier, J. E. Herz and G. C. Meyer, *Polymer*, **30**, 364 (1989)
2. Jian Dong, Zonglin liu, Nianfeng Han, Qin Wang, Yiran Xia, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, 3542 (2004)
3. Hideki Sugimoto, Kazuki Daimatsu, Eiji Nakanishi, Yutaka Ogasawara, Takashi Yasumura, Katsuhiko Inomata, *Polymer*, **47**, 3754 (2006)
4. Junji Shimada, *Techno-Cosmos*, **16**, (2003)
5. Kiyohumi Takano, Yutaka Hashimoto, *DIC Technical Review*, **7**, (2001)
6. 伊藤邦夫, シリコンハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990)
7. 山下雄也, マクロモノマーの化学と工業, アイピーシー (1989)
8. L. F. Wang, Q. Ji, T. E. Glass, T. C. Ward, J. E. McGrath, M. Muggli, G. Burns, U. Sorathia, *Polymer*, **41**, 5083 (2000)
9. Partha Majumdar, Dean C. Webster, *Polymer*, **48**, 7499 (2007)
10. Hiroshi Inoue, Akira Ueda, Susumu Nagai, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **26**, 1077 (1988)
11. *AGC New Release*, (2000)
12. S. D. Smith, J. M. Desimone, H. Huang, G. York, D. W. Dweight, G. L. Wilkes, J. E.

- McGrath, *Macromolecules*, **25**, 2575 (1992)
13. B. McGarey, R. W. Richards, *polymer*, **27**, 1315 (1986)
14. Stelian Vlad, Angelica Vlad, Stefan Oprea, *European Polymer Journal*, **38**, 829 (2002)
15. Masatoshi Ohata, *Techno-Cosmos*, **8**, (2002)
16. Zhili Li, Wei Han, Dimitry Kazodaev, Jose C. M. Brokken-Zijp, Gijsbertus de With, Peter C. Thune, *Polymer*, **47**, 1150 (2006)
17. Chengzhi Chuai, Shu Li, Kristoffer Almdal, Jan Alstrup, Jorgen Lyngaae-Jorgensen, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, 2747 (2004)
18. Mark F. Sonnenschein, Steven P. Webb, Benjamin L. Wendt, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **28**, 126 (2008)
19. Jian Dong, Zonglin Liu, Xiaoqun Cao, Changjun Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, 2565 (2006)
20. Jian Dong, Zonglin Liu, Yongbin Feng, Chao Zheng, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 1547 (2006)
21. Heather D. Maynard, Su-Ping Lyu, Glenn H. Fredrickson, Fred Wudl, Bradley F. Chmelka, *Polymer*, **42**, 7567 (2001)
22. Yuanxue Hou, George S. Tulevski, Paul L. Valint, Jr., Joseph A. Gardella, *Macromolecules*, **35**, 5953 (2002)
23. Takashi Miyata, Jun-ichi Higuchi, Hiroshi Okuno, Tadashi Uragami, *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 1315 (1996)
24. Hosei Shinoda, Krzysztof Matyjaszewski, *Macromolecules*, **36**, 4772 (2003)
25. S. D. Smith, J. M. Desimone, H. Huang, G. York, D. W. Dwight, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, *Macromolecules*, **25**, 2575 (1992)
26. Hiroshi Inoue, Akihiro Matsumoto, Kimihiro Matsukawa, Akira Ueda, Susumu Nagai, *Journal of Applied Polymer Science*, **41**, 1815 (1990)

27. Mi Sun Kim, Gyu Ho Lee, Jae-Min Hong, Hyunjung Lee, *Materials Science and Engineering C*, **27**, 1247 (2007)
28. Emel Yilgor, Iskender Yilgor, *Polymer*, **42** (1998)
29. Chen-Chi M. MA, Yi-Chang Du, Feng-Yih Wang, Hui-Chung Wang, Jen-Chang Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 1875 (2002)
30. Kazuki Daimatsu, Yusuke Anno, Hideki Sugimoto, Eiji Nakanishi, Katsuhiro Inomata, Tomoki Ikeda, Kazuki Yokoi, *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 362 (2007)
31. S. K. Duplock, A. G. Awincer, G. A. George, M. S. O'Shea, *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*, **1**, 581 (1991)
32. Michael S. O'Shea, Graeme A. George, *Polymer*, **35**, 4181 (1994)
33. Michael S. O'Shea, Graeme A. George, *Polymer*, **35**, 4190 (1994)
34. X. W. He, J. M. Widmaier, J. E. Herz, G. C. Meyer, *Polymer*, **33**, 866 (1992)
35. 原島朝雄, なになぜ講座 基礎編第4回 「シリコーン撥水材」
36. 庵野祐亮, 修士論文, 名古屋工業大学 (2007)
37. Zhiguang Xu, Sixun Zheng, *Polymer*, **48**, 6134 (2007)
38. Jignsh P. Sheth, Ashish Aneja, Garth L. Wilkes, Emel Yilgor, G.Ekin Atilla, Iskender Yilgor, Frederick L. Beyer, *Polymer*, **45**, 6919 (2004)
39. Chen-Chi M. MA, Feng-Yih Wang, Yi-Chang Du, Chen-Li Wu, Chin-Lung Chiang, Albert Y. C. Hung, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 962 (2002)

第3章 PDMS-親水性アクリル透明複合材料の開発

3.1 緒言

シリコーン樹脂の特長としては前章で議論した撥水性以外にも、離型性、耐候性、耐熱性、耐寒性、気体透過性などが知られている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。本章ではシリコーンの高い気体透過性に着目した。気体透過性が要求される部材としては気体透過選択膜および酸素富化膜⁽⁶⁾⁻⁽¹¹⁾、コンタクトレンズ⁽¹²⁾⁻⁽¹⁷⁾、化粧品⁽¹⁷⁾、電池用セパレータ⁽¹⁸⁾⁻⁽¹⁹⁾などが挙げられる。

高い透過性を示す高分子膜の中でもポリジメチルシロキサン (PDMS) は工業的に生産されている合成高分子の中でも最も高い透過性を示すとされており、広範囲な研究が成されている⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。又、改質ポリシロキサンの気体透過膜に関する検討も多く成されており、側鎖に3級アミノ基やピリジン基を有する脂肪族、又は芳香族の残基からなるポリシロキサン膜⁽²³⁾、さらには他の非 Si 系高分子との共重合体膜などがある^{(8), (23)-(24)}。Stern ら⁽²⁵⁾らによれば PDMS のメチル基の代わりに大きな基を導入した場合は高分子鎖隙間が狭くなり、拡散性の減少に基づき気体透過性が減少してしまい、PDMS 以上の透過性を有する高分子膜単体は得られないのではないかと考えられていたが、1983年に増田、東村らによって合成されたポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) [PMSP]^{(26), (27)}は PDMS よりも1桁高い透過係数を有することが見出された。PMSP 以外にもポリ(ビニルトリメチルシラン)と PDMS のブレンド膜やポリ(ジ-トリメチルシリルフマレート)⁽²⁸⁾はトリメチルシリル基という球状を形成する巨大な基に起因する拡散性の増加により高い透過性を示すという興味深い結果が報告されている。このように Si 含有高分子膜は各方面から気体透過膜としての研究が成されているが、そのほとんどが透明性という観点には着目していなかった。

一方、親水性を有するアクリルモノマーとしてはヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、N,N-ジメチルアクリルアミド (DMAA)、N-ビニルピロリドン (NVP) な

どが知られており、粘着剤・接着剤、防曇コート剤、コンタクトレンズ、化粧品材料などに広く使用されている。これらの親水性モノマーと疎水性の PDMS とを複合化しようとするともモノマー段階で分離が起こり、この状態でバルク化しても不透明な材料となってしまう。このため、過去に親水性モノマーと PDMS の透明ハイブリッド材料の研究はほとんどされていない⁽²⁹⁾。親水性アクリルモノマーに短鎖の Si 含有物質を複合化させたハイドロゲルなどが一部知られているのみである⁽³⁰⁾⁻⁽³⁴⁾。しかし、これらの研究で用いている短鎖のシリコーンは、PDMS と比較すると酸素透過性に劣るため、機能発現のためには添加量を増やす必要があり、力学特性の低下につながってしまう。

そこで本章では、2 章での結果をふまえて、Sp 値が大きく異なる疎水性の PDMS と親水性アクリルモノマーとのハイブリッドについて研究を行った。PDMS と親水性モノマーの親和性を高めるために、極性基であるウレタン結合を介して PDMS に重合基を導入する分子設計を採った。また、片末端に重合基を導入した反応性シリコーン(SiUMA)に加え、重合性を高める目的から両末端に重合基を導入した反応性シリコーン (SiUDMA) を合成した。一方、親水性モノマーには 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)を用いた。これら親水性モノマーと合成した反応性シリコーンマクロモノマーを各割合で混合し、塊状重合によって試料を調製した。試料の透明化を目指す上で、当研究室の先行研究で示されたマトリックスと反応性シリコーンの共重合性に着眼を置くために、重合中におけるモノマーの反応性を調査し、架橋剤の添加効果について検討を行った。また、得られた試料については、透明性、吸水性、酸素透過性、力学特性の評価を行った。

3.2 実験

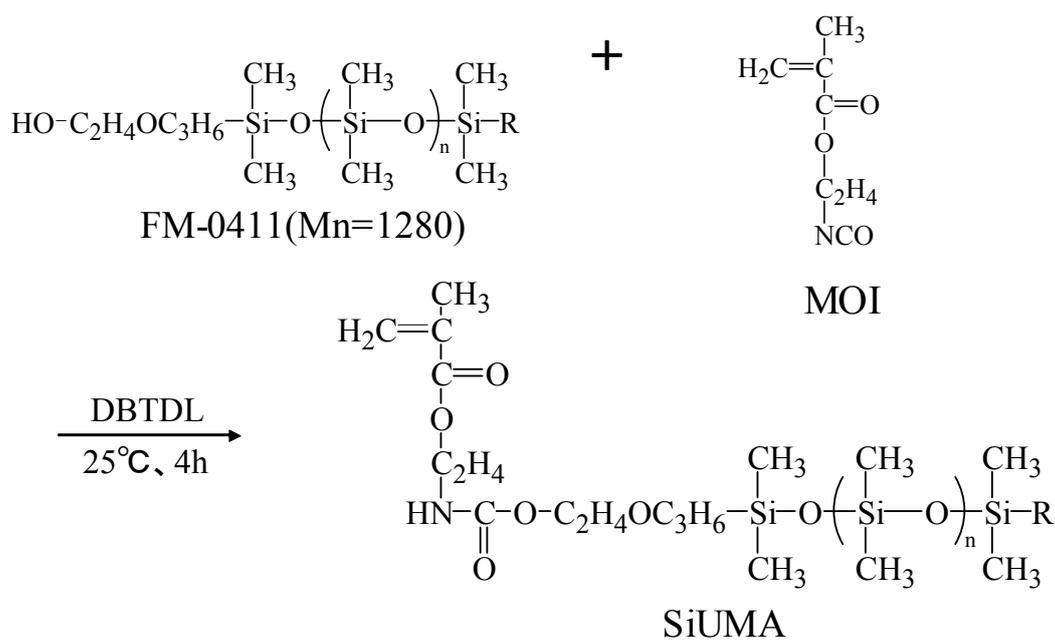
3.2.1 試薬

親水性モノマーは 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA、関東化学株式会社製)と、N,N-dimethyl acrylamide (DMAA、株式会社興人製)を用いた。シリコーンには、片末端に水酸基を有する Polydimethyl siloxane (FM-0411 : Mn≒1280、チッソ株式会社製)、および、両末端に水酸基を有する Polydimethyl siloxane (FM-4411 : Mn≒1280、チッソ株式会社製)を用いた。メタクリレートモノマーは 2-Methacryloyloxyethyl isocyanate (カレンズ MOI、昭和電工株式会社製)、架橋剤は Ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA、東京化成工業株式会社製)を用いた。また、開始剤は Benzoyl peroxide (BPO、日油株式会社製)、Di-t-butylperoxyde (DTBPO、ナカライテスク株式会社製)、反応触媒は Di-n-butyl tin dilaurate (DBTDL、東京化成工業株式会社製)を用いた。

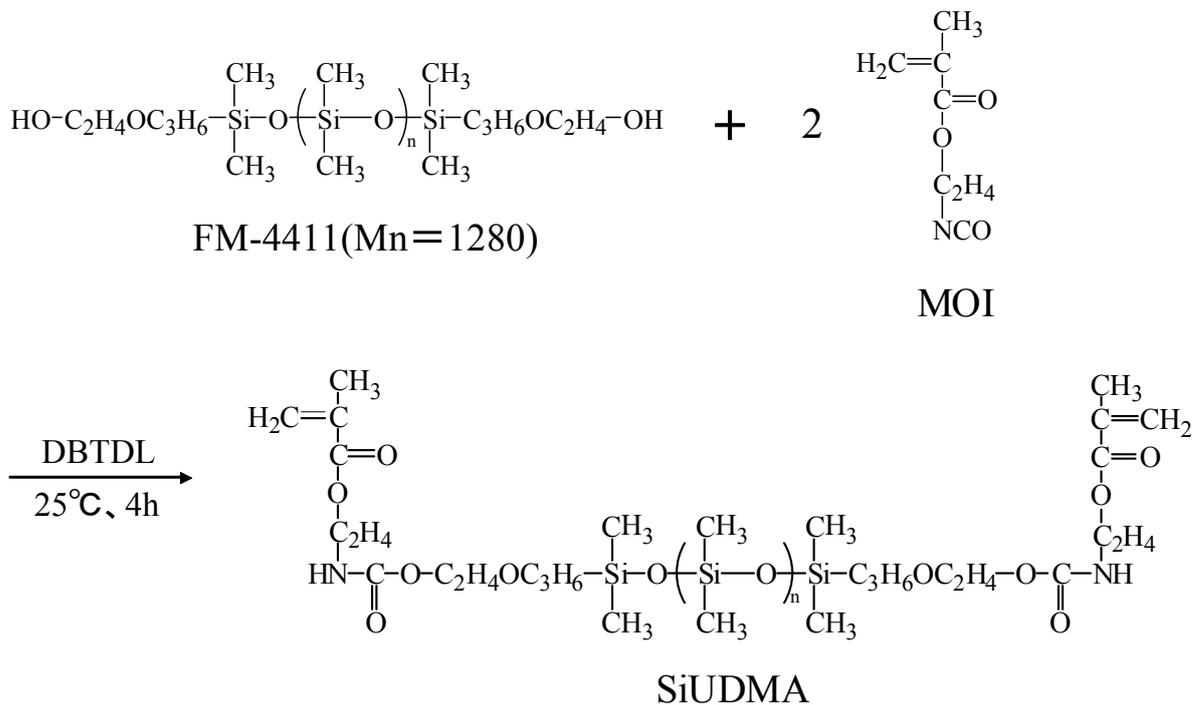
3.2.2 反応性シリコーンマクロモノマーの合成

片末端に水酸基を有するポリジメチルシロキサン(FM-0411)に MOI を 1 当量仕込み、反応触媒に DBTDL を用いて、25°C で 4 時間反応させることで、片末端に重合基を有する反応性シリコーン、SiUMA を合成した (Scheme 3-1)。

また、両末端に水酸基を有するポリジメチルシロキサン(FM-4411)に MOI を 2 当量仕込み、DBTDL を用いて 25°C、4 時間反応させることで、両末端に重合基を有する反応性シリコーン、SiUDMA を合成した (Scheme 3-2)。



Scheme 3-1 Synthesis of reactive silicone macromonomer (SiUMA)

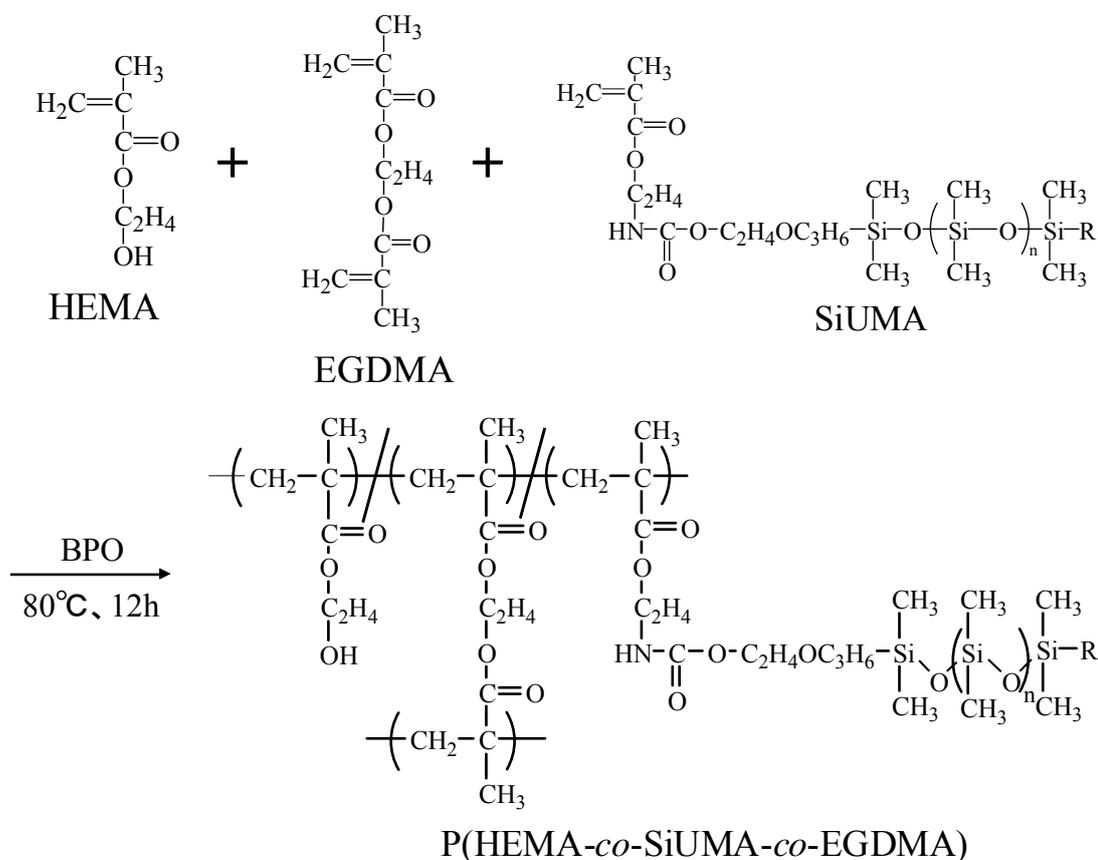


Scheme 3-2 Synthesis of reactive silicone macromonomer(SiUDMA)

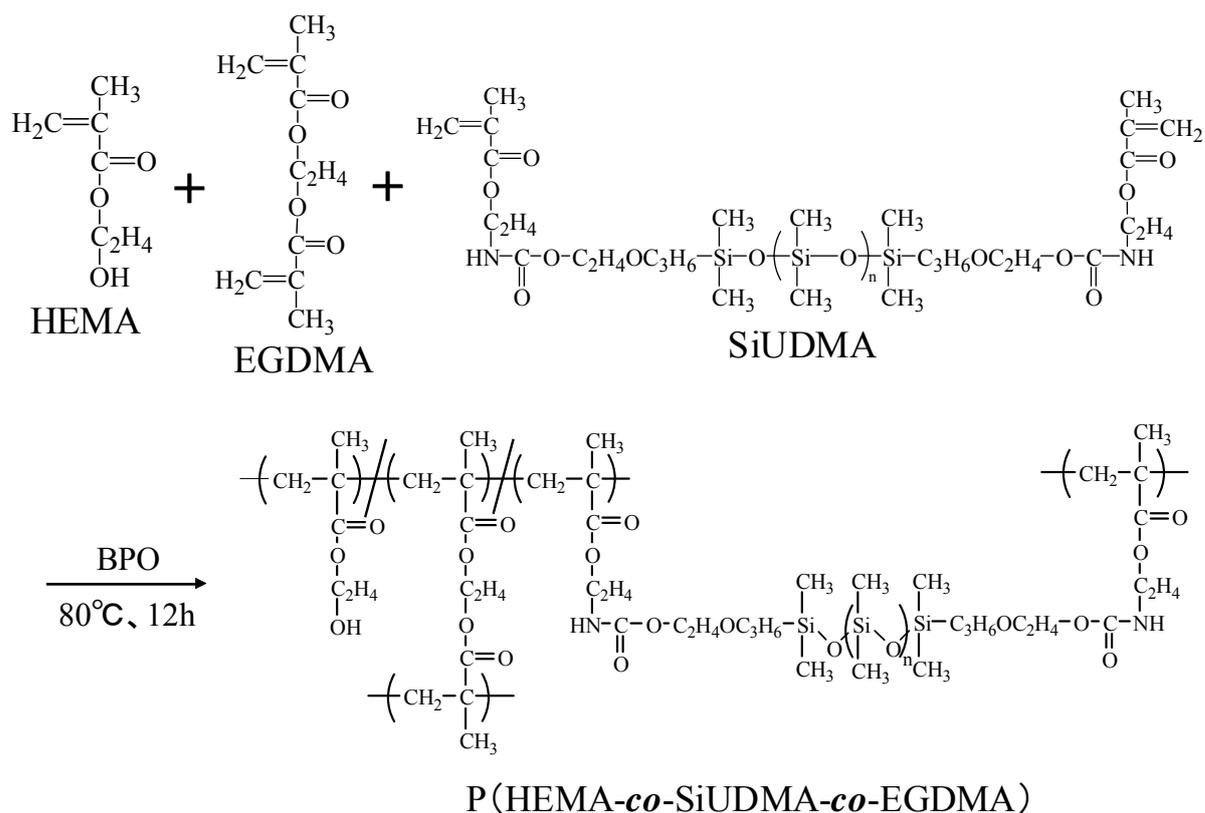
3.2.3 親水性モノマーと反応性シリコンモノマーの共重合

親水性モノマーの HEMA と、反応性シリコンとして SiUMA もしくは SiUDMA を様々な重量比で混合し、架橋剤に EGDMA を用いて、開始剤として BPO を 0.3wt% 添加した。このモノマー溶液を、厚さ 0.5mm のテフロン樹脂枠に、両側からアルミ板をシリコン接着剤(シーラント KE45、信越化学工業株式会社製)で張り合わせた型に流し込み、80°C、12 時間塊状重合させることで試料を調製した(Scheme 3-3, 3-4)。離型した板を常温放置後に切り出し、各測定試料とした。親水性モノマーに DMAA を用いた場合も HEMA と同様の条件で試料を調製した。

以後、SiUMA を 10wt%、EGDMA を 10wt%、HEMA に添加した試料を、P(HEMA-*co*-SiUMA-*co*-EGDMA)=80/10/10 のように表記する。



Scheme 3-3 Preparation scheme of P(HEMA-*co*-SiUMA-*co*-EGDMA)



Scheme 2-4 Preparation scheme of P(HEMA-co-SiUDMA-co-EGDMA)

3.2.4 測定

3.2.4.1 FT-IR 測定

2.2.2 で合成した反応性シリコーン SiUMA、SiUDMA の合成確認を行うために、赤外吸収スペクトルを測定した。測定方法は液体用 KRS-5 セルを用いた液滴法とし、分解能 8cm^{-1} 、積算回数 64 回とした。測定装置はフーリエ変換赤外分光光度計(ニコレー・ジャパン製 AVATAR320S 型 FT-IR)を使用した。

3.2.4.2 可視光透過率測定

調製した試料の透明性を評価するために、可視光透過率を測定した。可視光領域 (400nm~800nm) における可視光吸収スペクトルを測定し、評価には波長 600、400nm の値を用いた。測定装置は U-3310 型紫外・可視光分光光度計(日立ハイテクノロジー

ズ株式会社製)を使用した。

3.2.4.3 SEM 観察

調整した試料の表面状態を観察するため、白金を蒸着コートした測定用試料を作製し、日本電子製の Scanning electron microscopy (SEM) FE-SEM JSM-7001FF を用いて加速電圧 3~15kV にて常温で測定を行った。

3.2.4.4 ¹H-NMR 測定

各組成比でブレンドした P(HEMA-co-SiUMA)、P(HEMA-co-SiUDMA)、P(DMAA-co-SiUMA)について、モノマーの重合時の各残存モノマーを定量し、反応率を算出するために、重合中における所定時間の残存モノマーの ¹H-NMR 測定を行なった³⁵⁾⁻³⁷⁾。さらに、共重合曲線の作成とモノマー反応比の算出を行なった。装置にはフーリエ変換核磁気共鳴装置(BRUKER 製 ADVANCE2000 (200MHz) FT-NMR スペクトロメーター)を使用した。また、測定溶媒には重水素化クロロホルム(CDCl₃;アクロス株式会社製、TMS 不含)を用い、試料濃度 0.02g/ml で測定した。

(反応率の算出方法)

各組成比でブレンドしたモノマー1g を規格瓶に入れ、重合条件と同じ 80℃のオイルバス中に浸し、この時間を測定開始とした。その後、所定時間毎に規格瓶を取り出し、氷浴中にクエンチした時点を重合が停止したと仮定した。次に、アセトン 1ml 中にモノマーを溶解させ、モノマーが溶解したアセトンを別の規格瓶に移した。さらに、試料濃度が 0.02g/ml になるように CDCl₃ を加え、測定試料を調製し、¹H-NMR を行った。経時における各モノマーの残存率の定量は、HEMA のヒドロキシエチル (-CH₂CH₂OH)に起因する 3.9ppm のピーク、DMAA のアクリルの二重結合(CH₂=CH-)に起因する 6.6ppm のピーク、SiUMA、SiUDMA のメタクリルの二重結合(CH₂=C)に

起因する 6.1ppm のピーク、および、メチレン基(-COOC₂H₄-)に起因する 4.22ppm のピークのそれぞれについて、CDCl₃ に対する重合開始時(0 分)からの積分値の減少率から評価し、その値からモノマーの反応率を算出した。

(共重合曲線の作成方法)

様々な反応性シリコーンのモル分率で、HEMA および DMAA が 20%程度反応した時間の HEMA と反応性シリコーン、DMAA と反応性シリコーンの反応率をそれぞれ算出し、共重合体における組成比を算出した。また、モノマーの仕込みモル分率を算出し、共重合曲線を作成した。

(モノマー反応比の算出)

上記の方法で仕込みモノマー組成比(F)と共重合体組成比(f)を用いて、Fineman-Ross の式^(38, 39)を用いて算出した。r₁ を親水性モノマーのモノマー反応比、r₂ を反応性シリコーンのモノマー反応比とした。r₁=k₁₁/k₁₂、r₂=k₂₂/k₂₁ であり、k₁₂ は親水性モノマーのラジカルが反応性シリコーンに反応する時の反応速度定数である。

$$F(f-1)/f=r_1F^2/f-r_2 \text{ (Fineman-Ross の式)}$$

3.2.4.5 含水率測定

室温で真空乾燥した試料を 25°C の条件下、1 日間蒸留水に浸漬することで、浸漬前後の試料の質量(乾燥時 ; W_a、湿潤時 ; W_b)を測定し、含水率(EWC)を次式から算出した。

$$EWC(\%)=100 \times (W_b - W_a)/W_b$$

3.2.4.6 酸素透過度測定

調製した試料の酸素透過性を評価するために酸素透過度を測定した。厚さ 0.5mm、 58Φ の円状に切り出したものを測定用の試料とし、測定は、温度 36°C、透過面積 15.2cm²、測定時間 2 もしくは 30min の条件で行った。また、測定から得られた酸素の圧力差 Δp 、酸素の透過量 V の関係から酸素透過度(GTR)を次式より算出した。

$$\text{GTR}(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}) = 273kV/TAAt\Delta p$$

k は装置定数、 T は測定温度、 A は透過面積、 t は測定時間を表す。測定装置にはガス透過率測定装置(GTR テック株式会社製)を使用し、測定は JIS K-7126-1 に基づいて実施した。

3.2.4.7 密度測定と自由体積分率

各試料の 25°Cでのポリマー密度(ρ_p)をアルキメデス法により求めた。アルキメデス法には METTLER TOLEDO 製固体密度測定器を、溶媒には tetradecane(和光純薬工業株式会社製)を使用し、次式よりポリマー密度を算出した。

$$\rho_p = \rho_1 \times W_a / (W_a - W_1)$$

ρ_1 は溶媒の密度、 W_a は試料の空気中での質量、 W_1 は試料の溶媒中での試料である。

また、ポリマーの自由体積分率(FFV)は次式より算出した⁽⁴⁰⁻⁴³⁾。

$$\text{FFV} = (V - V_0) / V$$

V は任意の温度におけるモル体積、 V_0 は占有体積である。モル体積 V は高分子の繰り返し単位の分子量 M とポリマー密度 ρ_p より、 $V = M / \rho_p$ から算出され、占有体積 V_0 は Bondi による近似式^(44, 45)から、 $V_0 = 1.3 \times V_w$ より算出される。ここで、 V_w とはファンデルワールス体積のことであり、官能基ごとに既知の固有値が存在する^(44, 45)。

3.2.4.8 引張試験

試料の力学物性を評価するために引張試験測定を行った。試料は 60mm × 10mm ×

0.5mm に切り出し、25℃の条件下、1 日間蒸留水に浸漬させたものを測定用の試料とし、測定中は乾燥しないように霧吹きで湿潤状態を維持させた。測定は測定温度 25℃、チャック間距離 L=40mm、試験速度 2mm/min の条件で行い、荷重フルスケール(N)は試料によって、適宜調整した。また、応力-歪み曲線より、初期弾性率と引張強度を算出した。測定装置にはテンシロン万能試験機 RTC-1250A(オリエンテック株式会社製)を使用した。

3.3 結果と考察

3.3.1 反応性シリコーンの合成確認

3.2.2 で合成した反応性シリコーン SiUMA、SiUDMA の合成確認を IR 測定によって行った。Fig.3-1 に SiUDMA の反応前後の IR スペクトルを示す。IR スペクトルにより、MOI のイソシアネート基(-N=C=O)に起因する 2270cm^{-1} のピークが消失し、ウレタン結合の NH 変角振動に起因する 1530cm^{-1} のピークが出現している事から合成を確認した。

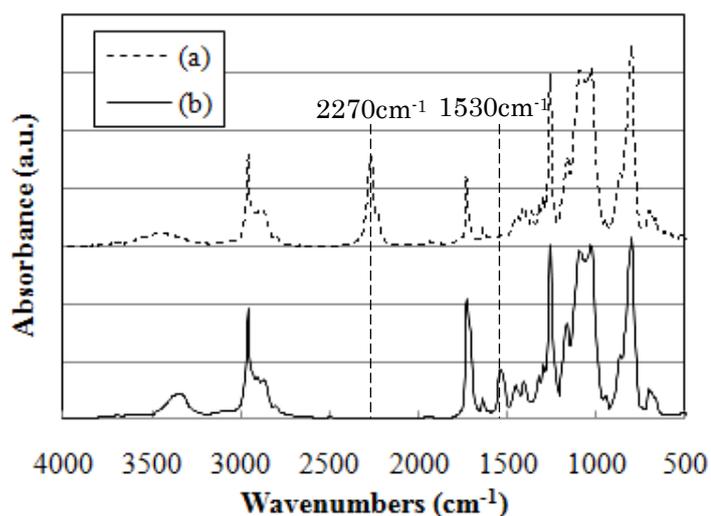


Fig.3-1 FT-IR spectra of the reaction between FM-4411 and MOI, (a) before reaction and (b) after reaction

3.3.2 透明性

親水性モノマーと共重合した試料の写真を Fig. 3-2 に、可視光線透過率を Table 3-1 に、また SEM 写真を Fig. 3-3 にそれぞれ示す。

調製した P(HEMA-co-SiUMA)は白濁した不透明なバルク体を形成し、架橋剤である EGDMA を添加した P(HEMA-co-SiUMA-co-EGDMA)もまた不透明なバルク体となった。Fig.3-3 (a)の SEM 写真からも表面に凹凸が見られ、相分離による $10\mu\text{m}$ 以上の大きなドメインが確認出来る。反応性シリコーンに SiUMA を用い、EGDMA を添加しても不透明であることは先のスチレン系の研究^(46,47)では見られず、マトリックスに親水性の PHEMA を用いたことで、モノマー、ポリマー段階での相溶性が悪くなり、PDMS が凝集しやすいことが影響していると考えられる。

一方、P(HEMA-co-SiUDMA)は白濁化せず、P(HEMA-co-SiUMA)と比較して透過率の向上したバルク体となった。Fig.3-3 (b)の SEM 写真において、表面に凹凸が見られたもののドメインサイズは数 μm 程度であり、先の P(HEMA-co-SiUMA)よりはドメインサイズが小さくなっていることが確認出来る。PDMS に導入する重合基の増加に伴う透明性の向上については前章の PMMA/PDMS ハイブリッド材料の研究においても確認されている。これは反応性シリコーンの重合基を片末端から両末端に増加させたことで、PDMS が共重合体に取り込まれやすくなり、PDMS 同士の凝集が抑制されたのではないかと考えられる。EGDMA を添加した P(HEMA-co-SiUDMA-co-EGDMA)では可視光透過率が PHEMA と同等の透明なバルク体を得られ、ドメインサイズは 100nm 程度の小さな値であることが SEM 写真より観察された (Fig.3-3 (c))。架橋剤の EGDMA についても、PSt/PDMS ハイブリッド材料の研究において、架橋剤の添加による透明性の向上が確認されており、共重合性の観点から考察がなされている^(46,47)。

また、P(DMAA-co-SiUMA)、P(DMAA-co-SiUDMA)は架橋剤 EGDMA を加えなくても無色透明なバルク体となり、Table 3-1 のように PDMAA と同等の高い可視光透過率を示した。Fig.3-3(d),(e)の SEM 写真においてもシリコーンのドメインはほとんど観察

されず表面が平滑となっていた。これは PDMS に極性基であるウレタン結合を介して重合基を導入したことで、モノマー時の DMAA と PDMS が相溶することが要因の一つと考えられる。なぜなら、PDMS にウレタン結合を介さずに重合基を導入した反応性シリコーンでは DMAA とモノマー段階で分離が起こり、不均一なバルク体となるからである。つまり、親水性モノマーと PDMS の相溶性を改善することが試料の透明化を目指す上での前提となる。しかし、HEMA/PDMS ハイドロゲルでは、モノマー段階で相溶する SiUMA を用いても白色のバルク体となっており、大きく異なる結果となった。この点に関して考察するために、各共重合体における共重合性を調査していく。

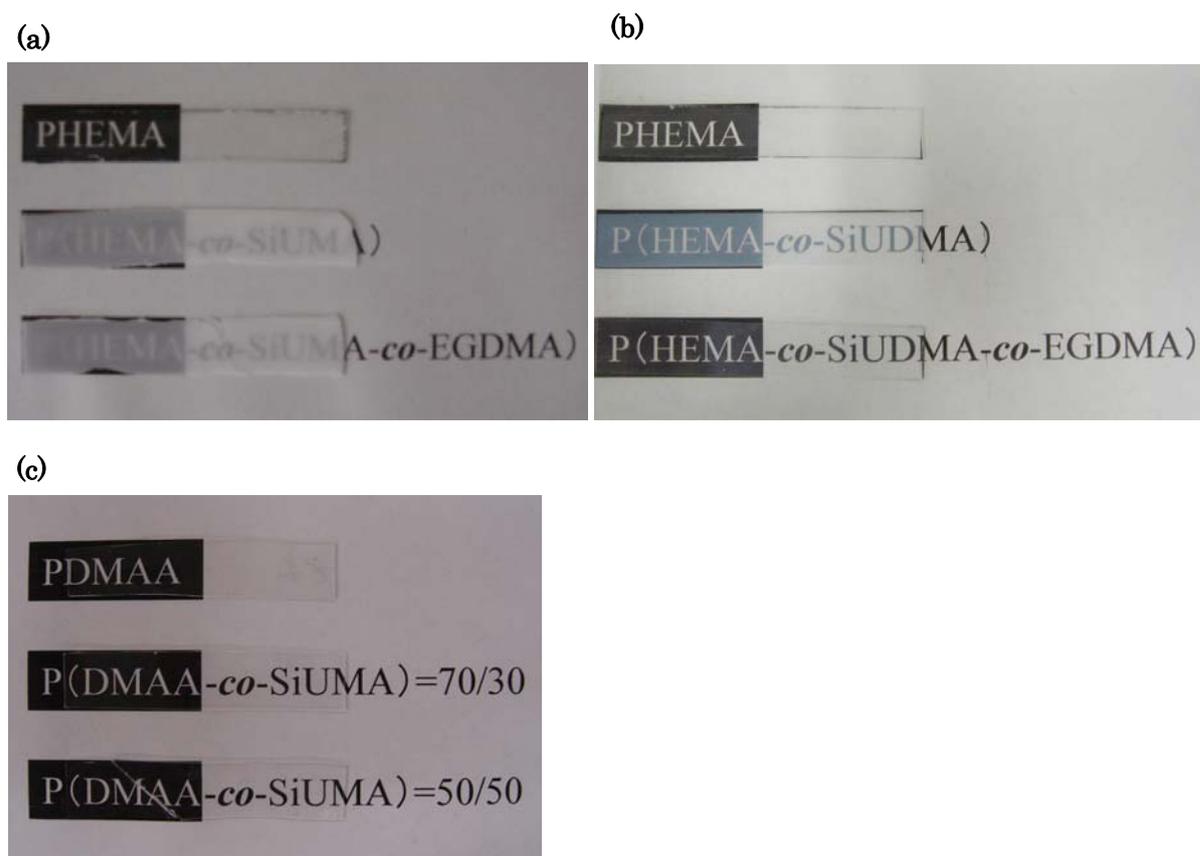


Fig.3-2 Photographs of hybrid materials

- (a) PHEMA, P(HEMA-co-SiUMA), and P(HEMA-co-SiUMA-co-EGDMA),
 (b) PHEMA, P(HEMA-co-SiUDMA), and P(HEMA-co-SiUDMA-co-EGDMA)
 (c) PDMAA, P(DMAA-co-SiUMA)=70/30, and P(DMAA-co-SiUMA)=50/50,

Table 3-1 Transmittance of hybrid materials with HEMA and DMAA

Sample code	Transmittance (%)	
	$\lambda=600\text{nm}$	$\lambda=400\text{nm}$
PHEMA	91	88
P(HEMA- <i>co</i> -SiUMA)=(90/10)	4	3
P(HEMA- <i>co</i> -SiUMA)=(70/30)	0.6	0.5
P(HEMA- <i>co</i> -SiUMA)=(50/50)	0.5	0.4
P(HEMA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(80/10/10)	56	18
P(HEMA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	0.6	0.5
P(HEMA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	15	1
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA)=(90/10)	79	57
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA)=(70/30)	62	25
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA)=(50/50)	91	85
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(80/10/10)	91	88
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	89	79
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	91	88
PDMAA	91	88
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA)=(70/30)	90	88
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA)=(50/50)	91	88
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA)=(70/30)	90	88
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA)=(50/50)	91	88

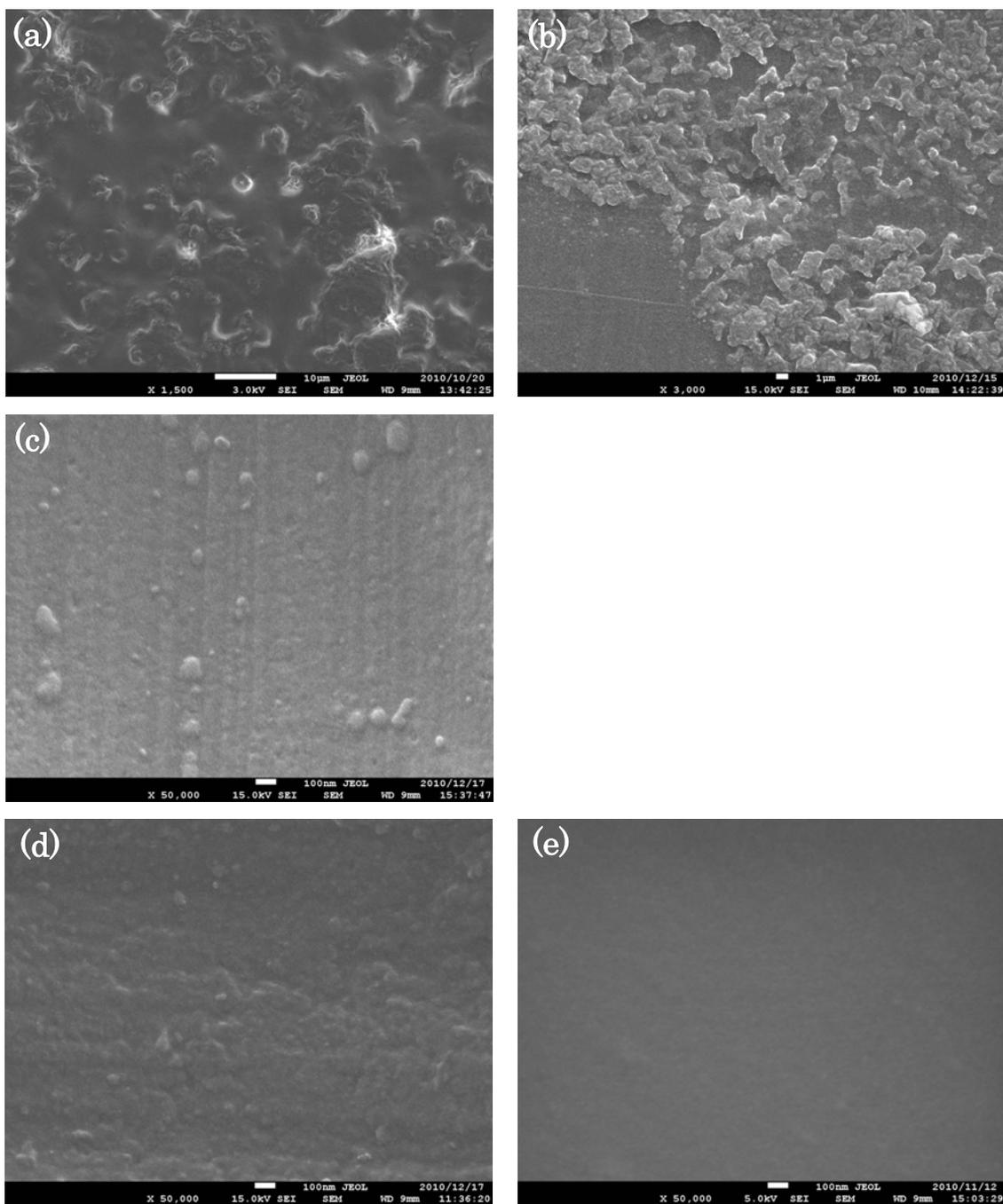


Fig.3-3 SEM Photographs of (a) P(HEMA-co-SiUMA) = (70/30),
 (b) P(HEMA-co-SiUDMA) = (70/30),
 (c) P(HEMA-co-SiUDMA-co-EGDMA)=(60/30/10),
 (d) P(DMAA-co-SiUMA)=(70/30), and
 (e) P(DMAA-co-SiUDMA)=(70/30)

3.3.3 共重合性

反応性シリコンおよび親水性モノマーの違いにより、透明性に相違が生じた要因を検討するために、P(HEMA-co-SiUMA)=(70/30)、P(HEMA-co-SiUDMA)=(70/30)、およびP(DMAA-co-SiUMA)=(70/30)における各モノマーの反応率を評価した。重合初期段階における反応率を Fig. 3-4(a), Fig. 3-5(a), Fig. 3-6(a)に、重合時間 0 分～720 分までの反応率をそれぞれ Fig. 3-4(b), Fig. 3-5(b), Fig. 3-6(b)にそれぞれ示した。

Fig.3-4(a)より、P(HEMA-co-SiUMA)では重合初期段階において、HEMA の重合は進行しているのに対して SiUMA の反応率が上がらないことから、HEMA のホモポリマーが多く重合されているといえる。また、この過程で試料が白濁化していることから、重合初期段階において HEMA の重合のみが進行し、反応していない SiUMA は凝集しているのではないかと考えた。さらに、Fig.3-4(b)より、重合条件である 12 時間が経過しても SiUMA の重合が完全に進行しておらず、実際に調製したバルク体も表面に SiUMA の析出が見られた。これらのことから、HEMA と SiUMA との間の重合は起こりにくく、共重合性が悪いために、PDMS である SiUMA の凝集が起こり、P(HEMA-co-SiUMA)が白濁のバルク体になることが考えられる。

一方、P(HEMA-co-SiUDMA)について、Fig.3-5(a)より、重合初期段階では HEMA の重合の進行に伴い、SiUDMA の反応率も上昇していることがわかる。これは PDMS に導入する重合基を片末端から両末端に増加させたことで SiUDMA の重合性が向上したことが影響していると考えられ、重合初期段階から SiUDMA が共重合体に取り込まれやすくなったことが推察される。つまり、HEMA と SiUDMA との間でも反応が起こりやすくなったことが推察され、これにより SiUDMA の凝集が抑制されることが SiUDMA を用いた P(HEMA-co-SiUDMA)で透過率が向上した要因と考えられる。

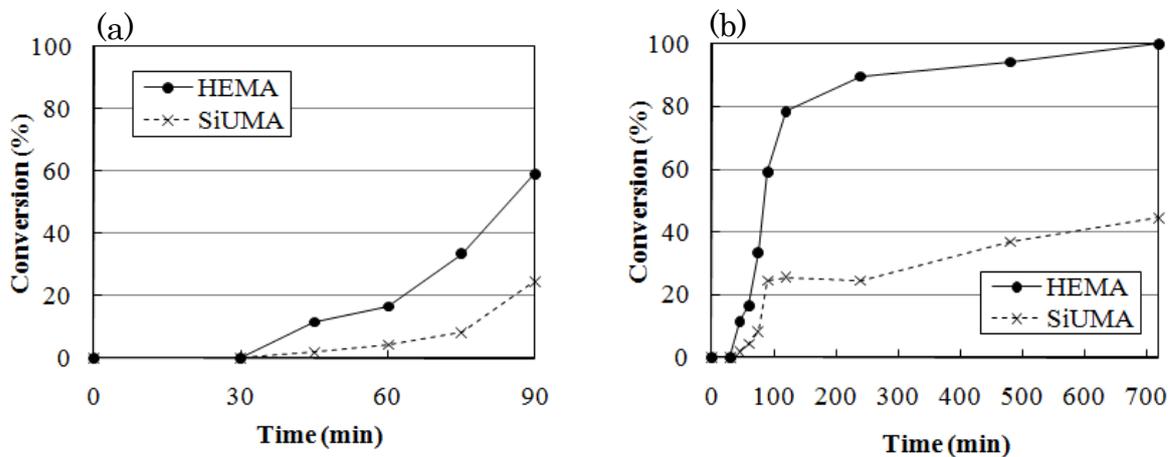


Fig.3-4 Conversion of each monomer in copolymerization
 (a)P(HEMA-co-SiUMA)=(70/30) at early time and (b)P(HEMA-co-SiUMA)=(70/30)

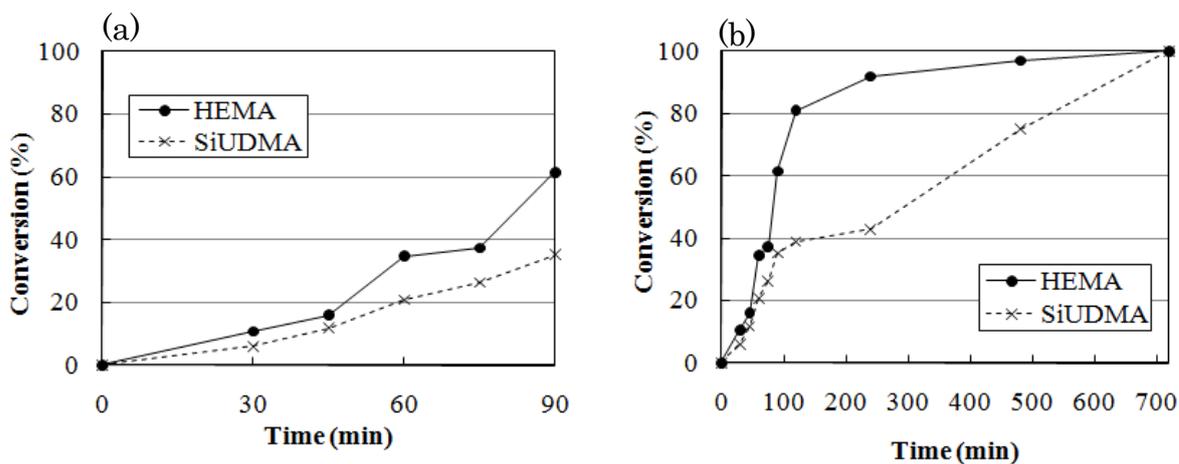


Fig.3-5 Conversion of each monomer in copolymerization
 (a)P(HEMA-co-SiUDMA)=(70/30) at early time and (b)P(HEMA-co-SiUDMA)=(70/30)

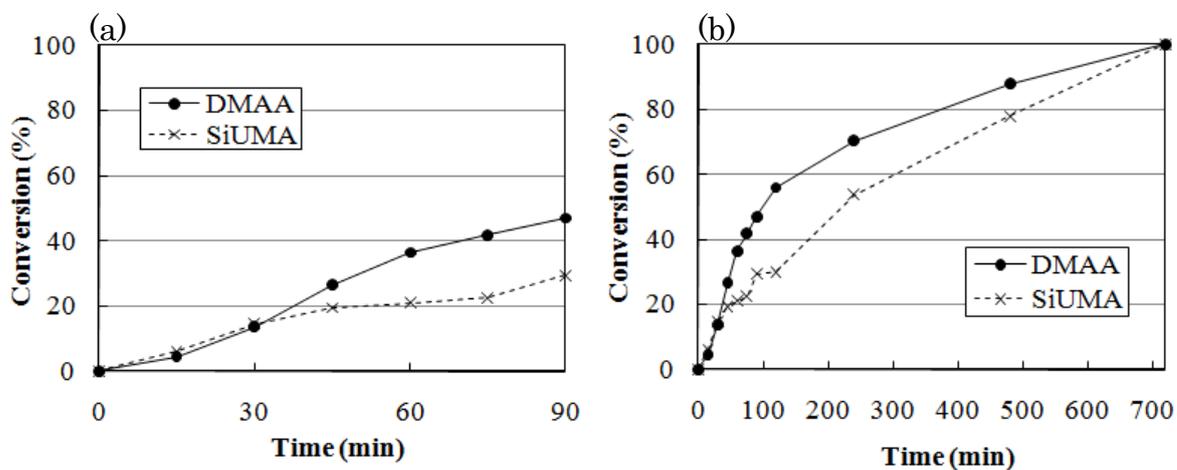
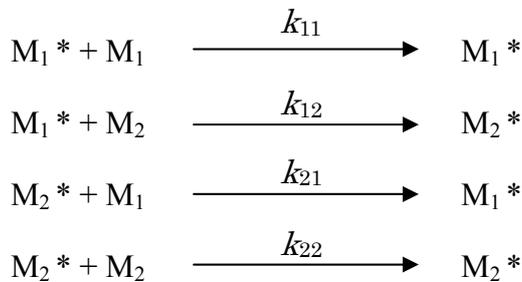


Fig.3-6 Conversion of each monomer in copolymerization
 (a)P(DMAA-co-SiUMA)=(70/30) at early time and (b)P(DMAA-co-SiUMA)=(70/30)

Fig.3-6(a)より、P(DMAA-co-SiUMA)では重合初期段階において、DMAA の重合の進行に伴い、SiUMA の反応率も上昇していることがわかる。Fig.3-4(a)のように、P(HEMA-co-SiUMA)で HEMA と SiUMA の反応率が離れていたことを考慮すると、DMAA と SiUMA との間における反応が HEMA と SiUMA の反応に比べて起こりやすいことが分かる。つまり、P(DMAA-co-SiUMA)では重合初期段階から SiUMA が共重合体に取り込まれやすくなり、これにより PDMS の凝集が抑制されることが無色透明なバルク体となった要因と考えられる。

この DMAA と HEMA の違いについて、まずモノマー状態の親和性を考慮すると、DMAA、HEMA、PDMS の溶解度パラメータ(SP 値)は、DMAA が 22.7⁽⁴⁸⁾、HEMA が 30.1⁽⁴⁹⁾、PDMS が 15.0⁽⁵⁰⁾となっており、HEMA と比較して、DMAA の方が PDMS と SP 値が近く均一になりやすいといえる。次に、HEMA と DMAA の SiUMA との共重合性による解析を行った。ラジカル重合における 2 種のモノマーの反応性を定量する手法として、以下の式が 1947 年に T. Alfrey, C.C. Price によって提案されている⁽⁵¹⁻⁵²⁾。



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp \{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp \{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

ここで、HEMA と DMAA の Q, e 値はそれぞれ、 $Q_{\text{HEMA}}=1.78, e_{\text{HEMA}}=-0.39, Q_{\text{DMAA}}=0.48, e_{\text{DMAA}}=-0.26$ となることが知られている⁽⁵³⁾。ここで仮に MMA との共重合の場合を考

えてみよう。 $Q_{\text{MMA}}=0.74$ 、 $e_{\text{MMA}}=-0.4$ であることから⁽⁵³⁾、HEMA を M_1 とすると $r_1=1.77$ 、 $r_2=0.30$ 、DMAA では $r_1=0.55$ 、 $r_2=1.18$ となることが分かる。この結果より、HEMA とシリコーンマクロモノマーの共重合においても HEMA の重合が優先的に進行すると考えられる。一方、DMAA とシリコーンマクロモノマーの場合は、 r_2 が大きな値を示していることから、シリコーンマクロモノマーが共重合に取り込まれやすいといえる。

それでは、実際に共重合曲線と Fineman-Ross 法によって求めたモノマー反応比を Fig. 3-7 に示す。共重合曲線より、P(HEMA-co-SiUMA)ではランダム共重合の理想曲線から大きく離れており、モノマー反応性比も $r_1=3.38$ 、 $r_2=0.37$ のように差のある値を示した。一方、P(DMAA-co-SiUMA)ではランダム共重合の理想曲線からの乖離は少なく、モノマー反応性比は $r_1=1.48$ 、 $r_2=0.42$ であった。

ここで、理想のランダム共重合におけるモノマー反応性比は $r_1=r_2=1$ であることを考慮すると、親水性モノマーに DMAA を用いた方がモノマー反応性比は $r_1=r_2=1$ に近く、SiUMA との共重合がよりランダム的になることがわかった。つまり、P(HEMA-co-SiUMA)の重合では HEMA のホモポリマーが生じやすく、HEMA の重合が進行する間に反応性の劣る SiUMA が凝集しており、P(DMAA-co-SiUMA)では DMAA 同士の反応とともに、DMAA と SiUMA の間の反応も起こりやすくなり、SiUMA が共重合体に取り込まれやすくなったことで、PDMS の凝集が抑制され、無色透明になることが考えられる。

また、架橋剤を添加することで透明になった P(HEMA-co-SiUDMA-co-EGMDA)について、透明性に対する共重合性の影響を検討する。ここで、同じ架橋剤 EGDMA を用いた PSt/PDMS ハイブリッド材料の研究では、EGDMA の添加によって反応性シリコーンの重合性が上昇し、St と PDMS の反応率が近くなる、つまり、重合初期段階から PDMS が共重合体に取り込まれやすくなるという結果が得られている^{27), 28)}。よって、P(HEMA-co-SiUDMA-co-EGMDA)では、SiUDMA のように両末端に重合基を導入した影響による反応性シリコーンの重合性の上昇と、架橋剤である EGDMA の添加によ

る反応性シリコンの重合性の上昇、という二つの相乗効果により、高い透明性が得られていることが考えられる。以後、透明に調製することが出来た P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)、P(DMMA-*co*-SiUMA)、P(DMMA-*co*-SiUDMA)の試料につき、各種物性評価を行った。

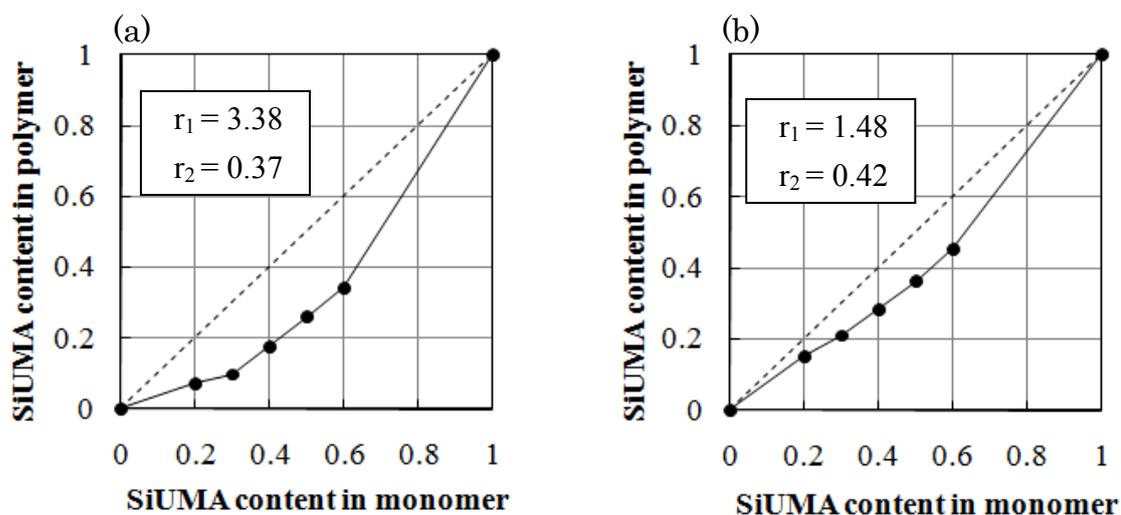


Fig.3-7 Copolymerization curves and monomer reactivity ratios of (a)P(HEMA-*co*-SiUMA) = (70/30) and (b)P(HEMA-*co*-SiUMA)=(70/30)

3.3.4 吸水性

吸水性の評価として、調製した試料の含水率測定の結果を Table 3-2 に示す。PHEMAの系では PHEMA の含水率が 36%であるのに対して、シリコンマクロモノマーと架橋剤を加えた P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)の含水率は SiUDMA の増加とともに低下していった。これは疎水性の PDMS の添加による影響、両末端に重合基を有している SiUDMA の架橋効果の影響が考えられる。さらに、EGDMA を添加することで含水率は大きく低下していた。これは架橋剤の添加によりマトリックスの架橋密度が高くなり、水が保持される領域が減少したことが要因と考えられる。P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)では SiUDMA30wt%の添加で 11%にまで低下しているため、

HEMA/SiUDMA ハイドロゲルにおいて、SiUDMA の高添加は含水率の結果から考えると望ましくないことがわかった。

一方、PDMAA の系においては、PDMAA が水に可溶であるため、架橋剤の EGDMA を添加したものを試料とした。PHEMA の含水率が 36%であったのに対して、P(DMMA-co-EGDMA)=(99/1)の試料は 85%と高い含水率を示した。一方、調製した P(DMAA-co-PDMS-co-EGDMA)の含水率は PDMS の増加とともに低下しており、特に反応性シリコーンに SiUDMA を用いた試料の方が含水率の低下が大きい。これは疎水性の PDMS の添加による影響とともに、SiUDMA では両末端に重合基を有することによる架橋効果の影響が考えられる。また、架橋剤を 1wt%から 10wt%に増加した試料は含水率の低下が大きく、架橋剤の添加量が大きく影響している。

いずれにしても、P(DMAA-co-PDMS-co-EGDMA)では DMAA の吸水性が高いことで、PDMS を 50wt%添加しても含水率 20%以上が維持されており、特に反応性シリコーンに SiUMA を 50wt%、EGDMA を 1wt%添加した試料では、含水率が 41%と、PHEMA と同等の高い値を示した。DMAA/PDMS ハイドロゲルでは、HEMA/PDMS ハイドロゲルと比較して、透明性維持のために架橋剤の添加量を増加する必要がないため、含水率において高い値を示す結果となった。

Table 3-2 Water content of transparent hybrid copolymers

Sample code	Water content (%)
PHEMA	36
P(HEMA- <i>co</i> -EGDMA)=(90/10)	23
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(80/10/10)	17
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	11
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	7
P(DMAA- <i>co</i> -EGDMA)=(99/1)	85
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(69/30/1)	57
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(49/50/1)	41
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(69/30/1)	48
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(49/50/1)	29
P(DMAA- <i>co</i> -EGDMA)=(90/10)	56
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	37
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	21

3.3.5 酸素透過性

P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)の乾燥状態の酸素透過度測定の結果を Table 3-3 に示す。酸素透過度は PHEMA の値が 4 であるのに対し、P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)=(60/30/10)の試料は 1,362、P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)=(40/50/10)の試料は 7,369 となっており、酸素透過度が大きく向上していた。これは酸素透過性に優れる PDMS を導入した影響である。一方で、P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)=(80/10/10)の試料は酸素透過度が 8 と、PHEMA と比較して大きな向上は観られず、酸素透過度の向上には PDMS の添加量がある程度必要であることがわかった。

Table 3-3 Oxygen permeability of PHEMA and P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)

Sample code	Oxygen permeability (cc/m ² · 24hr · atm)
PHEMA	4
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(80/10/10)	8
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	1,362
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	7,369

次に PDMAA 系における乾燥状態の酸素透過度測定の結果を Table 3-4 に示す。酸素透過度は PDMAA の値が 43 であるのに対し、PDMS を添加することで、P(DMAA-*co*-SiUMA-*co*-EGDMA)=(69/30/1)の試料が 4,811 となったように、大きく向上していた。これは酸素透過性に優れる PDMS を導入した影響であると考えられる。また、P(DMAA-*co*-SiUMA-*co*-EGDMA)と P(DMAA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)で酸素透過度を比較すると、反応性シリコーンに SiUMA を用いた P(DMAA-*co*-SiUMA-*co*-EGDMA)の試料の方が酸素透過度は高い。

ところで、高分子材料の気体透過性に関しては、自由体積分率が大きいほど高分子内で気体が拡散しやすく、気体透過性が高くなることが知られている⁽⁴⁰⁻⁴³⁾。よって、反応性シリコーンの違いによる酸素透過度への影響について、自由体積分率から考察したいと思う。Table 3-4 に試料の密度から算出したそれぞれの自由体積分率を示す。試料について自由体積分率を比較すると、PDMS 含率 50wt%、EGDMA 含率 1wt% の試料では SiUMA を用いると 0.1497、SiUDMA を用いると 0.1387 のように、反応性シリコーンに SiUMA を用いた試料の方が自由体積分率は大きくなっており、PDMS 含率 30wt%でも同様である。これは両末端に重合基を有する SiUDMA は架橋効果が生じるため、PDMS の高分子鎖の運動性が抑制されることで自由体積が小さくなり、酸素透過性も低下したのではないかと考えられる。

次に、反応性シリコーンに SiUMA を用いた試料において、架橋剤の添加量を 1wt% から 10wt%に増加した場合も酸素透過性が低下しているが、これも架橋剤の添加量

の増加によって、架橋効果による密度の上昇から自由体積分率が小さくなり、酸素透過性に影響したのではないかと考えている。

DMAA /PDMS ハイドロゲルでは HEMA /PDMS ハイドロゲルと異なり、PDMS に SiUMA を導入できたことで、酸素透過性においても優位性が見られた。また、水単体の酸素透過性を今回の酸素透過度に換算すると約 10,500⁽⁵⁴⁾となるが、反応性シリコーンに SiUMA を用いた P(DMAA-*co*-SiUMA-*co*-EGDMA)ではこの値を超えており、従来のハイドロゲルには実現不可能なほど高い値となっている。

Table 3-4 Oxygen permeability of PDMAA and P(DMAA-*co*-PDMS-*co*-EGDMA)

sample code	Oxygen permeability (cc/m ² · 24hr · atm)	Density (g/ml)	FFV
PDMAA	43	1.1291	0.1061
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(69/30/1)	4,811	1.0819	0.1359
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(49/50/1)	21,350	1.0582	0.1497
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(69/30/1)	—	1.1011	0.1292
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(49/50/1)	3,973	1.0890	0.1387
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	1,926	1.0930	0.1357
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	16,650	1.0696	0.1488

3.3.6 力学物性

調製した試料の力学物性を評価するために行った引張試験の結果を Table 3-5 に示す。HEMA の系も DMAA の系も強度、弾性率の低いシリコーンマクロモノマーの割合が増えるにつれて、引張強度とヤング率の低下が見られた。DMAA の系において SiUMA と SiUDMA を比較すると反応性シリコーンに SiUDMA を用いた P(DMAA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)の方が、強度、弾性率ともに大きくなった。これは両末端に重合基を有する SiUDMA の架橋効果が働いていると考えられる。

Table 3-5 Tensile strength and Young's modulus of transparent hybrid copolymers in the dry state

Sample code	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)
PHEMA	58	1,944
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(80/10/10)	61	2,022
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	36	1,182
P(HEMA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	11	487
P(DMAA- <i>co</i> -EGDMA)=(99/1)	60	2,171
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(69/30/1)	31	1,130
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(49/50/1)	10	467
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(69/30/1)	38	1,322
P(DMAA- <i>co</i> -SiUDMA- <i>co</i> -EGDMA)=(49/50/1)	19	796
P(DMAA- <i>co</i> -EGDMA)=(90/10)	74	2,326
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(60/30/10)	35	1,141
P(DMAA- <i>co</i> -SiUMA- <i>co</i> -EGDMA)=(40/50/10)	12	526

3.4 結言

水酸基を有する PDMS に MOI を反応させることで、片末端に重合基を有する反応性シリコーン(SiUMA)と、両末端に重合基を有する反応性シリコーン(SiUDMA)を合成した。

親水性モノマーの HEMA と SiUMA の共重合では、架橋剤 EGDMA を用いても白濁の不透明なバルク体を形成していたが、反応性シリコーンに SiUDMA を用いた P(HEMA-*co*-SiUDMA)では比較的透過率の高い試料を調製することができ、さらに EGDMA を添加し架橋させた P(HEMA-*co*-SiUDMA-*co*-EGDMA)においては PHEMA 同等の透明なバルク体が得られ 100nm 程度の小さなドメインサイズであった。これは HEMA と SiUMA では共重合性が低く、HEMA 同士が重合する間に SiUMA が凝集して白濁化するのに対し、両末端に重合基を有する SiUDMA を用いることで SiUDMA の重合性が向上し、さらに EGDMA 添加により全体の転化率が上昇したことが起因し

ていると考えられる。

一方、親水性モノマーに DMAA を用いた場合では、反応性シリコーンに SiUMA を用いても無色透明な試料を調製することができ、これは HEMA と SiUMA の場合と比べて共重合性が高く、DMAA と SiUMA がよりランダム的に共重合することで SiUMA の凝集が抑制され、透明な試料となったことが推察された。

今回調製した試料はいずれの系についても PDMS の添加によって含水率は低下していたが、酸素透過性が大きく向上していた。特に、反応性シリコーンに SiUMA を用いた試料の方が酸素透過度は大きい値を示し、これは両末端に重合基を有する SiUDMA では架橋効果により自由体積分率が小さくなることが影響していると考えられる。また、PDMS の添加により引張強度と弾性率の低下が確認された。この点は、2 章と同様に架橋剤の添加割合を変更することで、調製することは可能と考えられる。

本研究より、DMAA/PDMS ハイドロゲルは SiUMA の導入により水単体の酸素透過性を超えるほど高い酸素透過度を有していた。今後、高透過率、高酸素透過度、親水性といった特長を生かして、気体透過選択膜（酸素富化膜）、コンタクトレンズなどへの技術展開が期待される。

(References)

1. 伊藤邦夫, シリコーンハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990)
2. 山下雄也, マクロモノマーの化学と工業, アイピーシー (1989)
3. ユージン G. ロコー, ケイ素とシリコーン, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1990)
4. 東レリサーチセンター, 高撥水材料の最新動向—超撥水材料から最新の応用まで— (2001)

5. 株産業調査会, 実用プラスチック事典 (1999)
6. 浅川史郎, 斉藤幸廣, 川人美登利, 伊東良将, 土屋莊次, 菅田和男, *National Technical Report*, **29**, 93 (1983)
7. 川上雄資, 青木俊樹, 山下雄也 高分子論文集, **43**, 741 (1986)
8. Y. Kawakami, T. Aoki, Y. Yamashita : *Polym. J.*, **18**, 243 (1986)
9. 木下隆利, 滝沢章, 辻田義治, 塚原安久, 山下雄也 高分子論文集, **40**, 493 (1983)
10. 株産業調査会, 実用プラスチック事典 (1999)
11. 鶴田禎二, 高分子機能シリーズ 7 分離・輸送機能材料
12. Michel Guillon, Cecile Maissa, *Contact Lens & Anterior Eye*, **30**, 5-10(2007)
13. Gary N.Foulks, MD, FACS, *American Journal of Ophthalmology*, **141**, 369-373(2006)
14. Caroline C.S. Karlgard, Dilip K. Sarkar, Lyndon W. Jones, Christine Moresoli, K.T. Leung, *Applied Surface Science*, **230**, 106-114 (2004)
15. Nathan Efron, PhD DSc, FAAO, Philip B. Morgan, PhD, FAAO, Ian D. Cameron, BSc, Noel A. Brennan, PhD, FAAO, and Marie Goodwin, BSc, *Optometry and Vision Science*, **84**, 328-337 (2007)
16. 真鍋礼三編 : 『実際コンタクトレンズ』 医学書院 1986
17. 技術情報協会, ケイ素化合物の選定と最適利用技術 -応用事例集-
18. 大田彰, 他 : 電池技術, **11**, 54~59 (1999)
19. 田村英雄, 今注目されているニッケル-水素二次電池のすべて (2001)
20. S. M. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H. B. Hopfenberg, and J. L. Williams, *J. Membrane Sci.*, **2**, 153 (1977)
21. 仲川勤, 化学装置, 7月号, **20** (1988)
22. N. Minoura, S. Tani, and T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 883 (1978)
23. 仲川勤, 高分子, **37**, 832 (1988)
24. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, *J. Membrane Sci.*, **1**, 99 (1976)
25. S. A. Stern, V. M. Shah, B. J. Hardy, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1263 (1987)

26. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983)
27. K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605 (1985)
28. 仲川勤, 山田純男, “機能性有機薄膜” 日本化学会編, 学会出版センター, 93 (1984)
29. Yu-Chan Lai, Paul J. Valint, Jr, US patent no. 5,451,617, (1995)
30. Wen-Fu Lee, Wei-Jiuan Lin, *J. Polym. Res.*, **10**, 31 (2003)
31. Jing-jing wang, Xin-song Li, *Chinese J. of Polym. Sci.*, **28**, 849 (2010)
32. Paul C. Nicolson, Jurgen Vogt, *Biomaterials*, **22**, 3273-3283 (2001)
33. Tatsuro Goda, Junji Watanabe, Madoka Takai, Kazuhiko Ishihara, *Polymer*, **47**, 1390-1396 (2006)
34. Ioannis Tranodis, Nathan Efron, *Contact Lens & Anterior Eye*, **27**, 177-191(2004)
35. Michael S. O'Shea, Graeme A. George, *Polymer*, **35**, 4181-4189 (1994)
36. Michael S. O'Shea, Graeme A. George, *Polymer*, **35**, 4190-4196 (1994)
37. Sean J. Martin, Vincent J. McBrierty, and Dean C. Douglass, *Macromolecules*, **34**, 8934-8943 (2001)
38. 高分子学会編, 高分子科学の基礎 第2版, 東京化学同人 (1994)
39. Nasser Arsalani, Hassan Fattahi, and Ali Akbar Entezami, *Iranian Polymer Journal*, **15**, 997-1005 (2006)
40. Haiqing Lin, Teruhiko Kai, Benny D. Freeman, Sumod Kalakkunnath, and Douglass S. Kalika, *Macromolecules*, **38**, 8381-8393 (2005)
41. X. G. JIAN, Y. DAI, L. ZENG, R. X. XU, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 2385-2390 (1999)
42. Vincente Compan, Pilar Tiemblo, F. Garcia, J.M. Garcia, Julio Guzman, Evaristo Riande, *Biomaterials*, **26**, 3783-3791 (2005)
43. F. A. Ruiz-Trevino, D. R. Paul, *Journal of Applied Polymer Science*, **68**, 403-415 (1998)

44. A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry*, **68**, 441-451 (1964)
45. Van Krevelen, D. W., *Properties of polymers* 3rd ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Tokyo (1990)
46. Kazuki Daimatsu, Yusuke Anno, Hideki Sugimoto, Eiji Nakanishi, Katsuhiro Inomata, Tomoki Ikeda, Kazuki Yokoi, *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 362-369 (2008)
47. 庵野祐亮, 修士論文, 名古屋工業大学, (2007)
48. S. Maiez-Tribut, J. P. Pascault, E. R. Soule, J. Borrajo, and R. J. J. Williams, *Macromolecules*, **40**, 1268-1273 (2007)
49. S.K. Ray, S.B. Sawant, J.B. Joshi, V.G. Pangarkar, *Journal of Membrane Science*, **154**, 1-13 (1999)
50. J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke, *Polymer handbook*, 4th ed., Wiley, New York (1999)
51. T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization", High Polymer Series, Vol. VIII, John Wiley, New York (1952); G. E. Ham, ed., "Copolymerization", High Polymer Series, Vol. X~XVIII, John Wiley, New York (1964), 高分子学会編, "共重合 1 反応解析", 培風館 (1975)
52. 井本稔, "有機電子論 II", 共立出版 (1954)
53. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA (ed) (1999) *Polymer Handbook 4th edn., Vol.1, Section II*, Willey-Interscience, New York.
54. 伊藤邦夫, シリコンハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990)

第4章 PDMS-メラミン縮合型透明複合材料の開発

4.1 緒言

メラミン（2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン）はホルムアルデヒド等でメチロール化した後、酸触媒を用いて重縮合させることで架橋密度の高い重合物が得られる¹⁻³⁾。その特長として透明性、高硬度、高屈折率、耐熱性、耐水性、耐トラッキング性、防汚性能などを有するため、メラミン化粧板、メラミン食器、各種塗装剤、耐熱電気部品などに応用されている。しかし、高硬度である反面脆く、また、重合させるためには高温で長時間を必要とする。

メラミン樹脂の特長を有したままアクリル樹脂の速硬化性を付与することが出来れば、収縮の大きな薄膜フィルムの表面改質や、メラミンの高屈折率を生かしたレンズの表面改質、反射防止フィルム等の高屈折率層を始め、メラミン化粧板、各種塗装剤、耐熱電気部品などの製品の工程短縮化などへの応用が期待出来る。

さらには人が手で触れる最表面部材においては、傷付き性の防止だけではなく防汚性の必要性も高まっている。防汚性を付与するために塗料に撥水性を持たせる研究が広く行われている⁴⁻⁹⁾。一般的に、防汚性はシリコーンやフッ素などの撥水材料を塗料に添加することで得られる¹⁰⁻¹⁶⁾。しかし、ブレンドによって撥水性を付与させる方法ではマトリックスと添加剤との不均一化による物理特性の低下や撥水性の持続安定性が課題となっている。

一方、ブレンド法を用いない塗料として、ゾルーゲル反応、付加反応、有機無機ハイブリッド系などのシリコーンコーティング剤の研究も行われている¹⁷⁻²²⁾。しかしながら、シリコーン系塗料は汎用のアクリル系材料よりも屈折率が低いため、ディスプレイ、レンズ、ホログラムなどへの応用を考えた場合、基材との屈折率差が大きくなり、コントラストの低下や光路の歪みが生じてしまうこと、もしくは光学干渉の調整が困難となってしまうことが懸念され²³⁻³³⁾、またコストも高くなってし

まうことが課題となっている。

そこで、高透明、高硬度、高屈折率などの特長に加え、撥水性を有する材料が開発出来れば表面コーティング剤としての応用化がより現実的なものとなると考え、本研究ではメラミンをメチロール化した後に 2-ヒドロキシエチルアクリレートと縮合させることで、アクリロイル基を含有したアクリルメラミン (AM) を合成し、さらには、第 2 章、第 3 章で得られた知見を基に、アクリルメラミンと反応性シリコーンマクロモノマーの複合化をも目的とした。単純に両者を混合した場合、アクリルメラミンとシリコーンマクロモノマーとの溶解パラメータが離れているために相溶性が悪く、硬化前の状態でもシリコーンのドメインサイズが大きくなることが予想される。そこで、メチロール化メラミンと 2-HEA を縮合させる際、同時に水酸基を含有したカルビノール変性ポリジメチルシロキサン (Ca-PDMS) を縮合系内に取り込ませることで、アクリルメラミンとシリコーンが分子レベルで均一化することを期待して、新規シリコーン含有アクリルメラミン誘導体 (SiAMs) の合成を行い、シリコーンの導入が透明性、表面物性、撥水性に与える影響について調査を行った。

4.2 実験

4.2.1 試薬

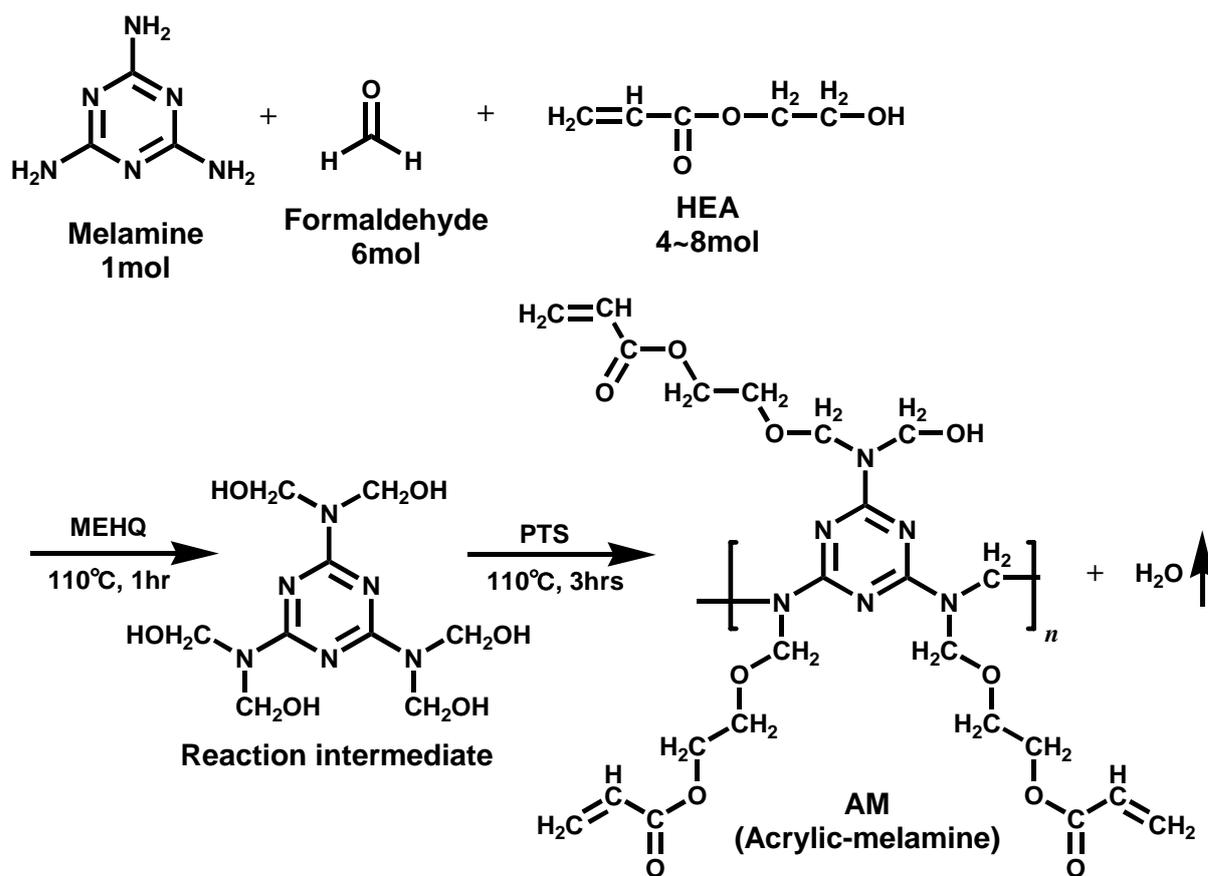
Melamine は日産化学株式会社製、*Para*-formaldehyde (純度 92 %) は三菱瓦斯化学株式会社製、2-Hydroxyethyl acrylate (HEA) は共栄社化学株式会社 (商品名: ライトエステル HOA) 製を用いた。縮合の酸触媒として使用した *Para*-toluenesulfonic acid (PTS) は明友産業株式会社、重合禁止剤の 4-Methoxyphenol (MEHQ) はキシダ化学株式会社製を用いた。ウレタン反応触媒の Dibutyltin dilaurate (DBTDL) は東京化成工業より購入し、光重合開始剤の 1-Hydroxy-1-cyclohexylphenyl ketone (商品名: Irgacure 184、BASF ジャパン株式会社製) を用いた。さらに、シリコーンとして Carbinol-modified

polydimethylsiloxane (Ca-PDMS、商品名 : X-22-4039、Mn=3,399、mgKOH /g = 58、信越化学株式会社製) を用いた。Acryloyloxyethyl isocyanate (AOI) は昭和電工株式会社製をそのまま使用した。その他の溶剤、試薬は関東化学株式会社より購入し、精製せずに用いた。また、比較物質として Dipentaerythritol hexaacrylate (商品名 : DPHA、日本化薬株式会社製) と Pentaerythritol triacrylate (商品名 : PET-30、日本化薬株式会社製) を用いた。

4.2.2 アクリルメラミンの調製

アクリルメラミンの合成スキームを Scheme 4-1 に示す。初めに Melamine (0.1 mol, 12.60 g)、*p*-formaldehyde (0.6 mol, 19.57 g)、2-HEA (0.6 mol, 69.60 g) と MEHQ (0.07g) を加えエアバブリング雰囲気下で攪拌した。110 °C に昇温し 1 時間攪拌することでメラミンのメチロール化を行った。次に、PTS (0.20 g) を加え 3 時間加熱し脱水縮合させることにより目的の生成物 (AM6) を得た。さらに、メラミンに対する 2-HEA のモル比を 4 mol (AM4)、5 mol (AM5)、7 mol (AM7)、8 mol (AM8) と変化させ、同様の手順で合成を行い目的の生成物を得た。詳細の仕込み比は Table 4-1 に示す。

合成した AM に光開始剤 Irgacure 184 を 5wt % 加え、MEK で不揮発分が 50 wt% となるように均一攪拌し塗料の調製を行った。作製した塗料を 100 μ m 厚の PET フィルム (コスモシャイン A4300、東洋紡績株式会社製) 上に、バーコーターを用いて 4 μ m の厚みで塗布し、80 °C で 2 分間熱風乾燥した後、紫外線照射 (Fusion UV systems、H bulb、240 W / cm、200mJ / cm²) によりラジカル重合を行った。比較物質である DPHA と PET-30 も同様の手順で作製した。



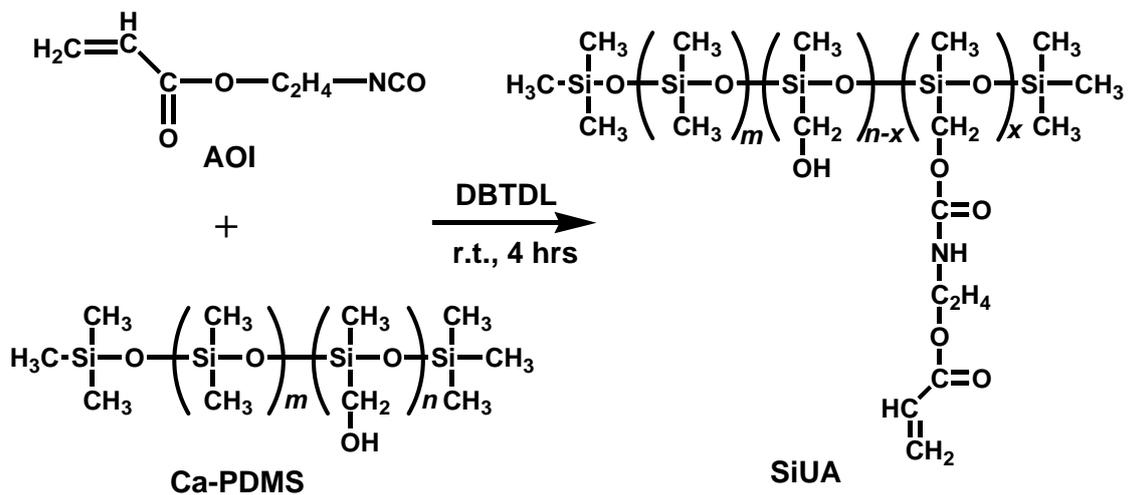
Scheme 4-1 Synthetic route of AM

Table 4-1 Detail composition of each sample

Sample code	Melamine	<i>para</i> -formaldehyde	HEA
	molar	molar	molar
AM4	1	6	4
AM5	1	6	5
AM6	1	6	6
AM7	1	6	7
AM8	1	6	8

4.2.3 シリコン含有アクリルメラミンの調製

まず初めにアクリロイル基で変性したシリコンマクロモノマーの合成を行った。代表的な合成スキームを Scheme 4-2 に示す。Ca-PDMS (mgKOH / g = 58) に適量の AOI を混合し均一になるまで攪拌を行い、触媒として DBTDL (250 – 500 ppm) を加え、室温で 4 時間攪拌することで目的の生成物を得た。仕込み比は Ca-PDMS : AOI = 1 : 1 (5 g : 0.2135 g)、1 : 2 (5 g : 0.4275 g) の 2 種類を合成し、前者を SiUA1、後者を SiUA2 とする。詳細の仕込み比は Table 4-2 に示す。



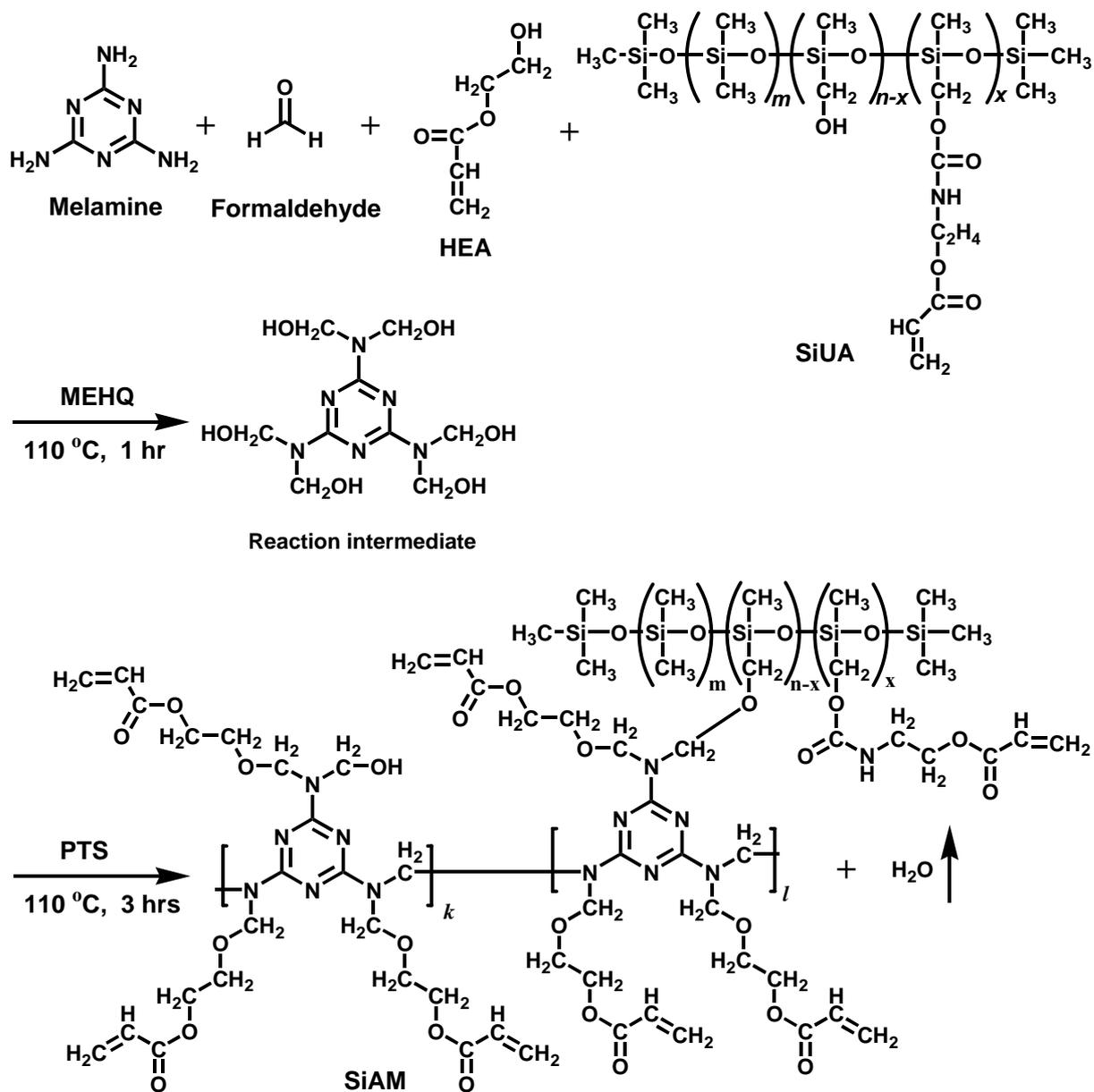
Scheme 4-2 Synthetic routes of Silicone urethane acrylate (SiUAs)

Table 4-2 Feed composition of SiUAs

Sample code	Ca-PDMS	AOI
	molar	molar
Ca-PDMS	1	0
SiUA1	1	1
SiUA2	1	2

次いで、合成した水酸基含有シリコーン (SiUA1、SiUA2、Ca-PDMS) および HEA とメラミンとの縮合反応を行った。代表的な合成スキームを Scheme 4-3 に示す。まず初めに、Melamine と *para*-formaldehyde を 1 : 6 のモル比でフラスコに投入し、適量の HEA、水酸基含有シリコーンと MEHQ を加えエアバブリング雰囲気下で 110 °C に昇温し 1 時間加熱攪拌を行うことでメラミンのメチロール化を行った。次に、酸触媒 PTS を加え 110 °C を維持して 3 時間脱水縮合させることにより目的の生成物 (SiAMs) を得た。仕込みのモル比は Melamine : *para*-formaldehyde : (HEA & 水酸基含有シリコーン) = 1 : 6 : 6 となるように調整した。水酸基含有シリコーンに Ca-PDMS を用いたものを SiAM0、SiUA1 を用いたものを SiAM1、SiUA2 を用いたものを SiAM2 とした。さらに、PDMS 含率を 10 % と 20 % になるよう HEA と水酸基含有シリコーンの割合を調整した。生成物の名称は例えば SiAM1 の場合、10 % のものを SiAM1-10、20 % のものを SiAM1-20 というように呼称する。名称と詳細の仕込み比を Table 4-3 にまとめる。合成した SiAM には未反応の HEA や水酸基含有シリコーンが不純物として存在していたため、メタノールに再沈殿させた後、洗浄・乾燥させることで精製を行った。さらに、比較物質としてシリコーンを含有していない物質として Melamine : *para*-formaldehyde : HEA = 1 : 6 : 6 で合成した後、同様の手順で精製することで比較物質 (AM) を得た。

合成した SiAMs に光開始剤 Irgacure 184 を 5wt % 加え、MEK で不揮発分が 50 wt% となるように均一攪拌し塗料の調製を行った。作製した塗料を 100 μ m 厚の PET フィルム (コスモシャイン A4300、東洋紡績株式会社製) 上に、バーコーターを用いて 4 μ m の厚みで塗布し、80°C で 2 分間熱風乾燥した後、紫外線照射 (Hyper L II、2min、山八歯材株式会社製) によりラジカル重合を行った。さらに、反応させずに混合した比較物質を準備した。MEK 中で AM と SiUA2 を 1 wt%、10 wt% 混合したものをそれぞれ、AM+SiUA2 1wt%、AM+SiUA2 10 wt% として同様の手順で紫外線照射を行うことで塗膜を作製した。



Scheme 4-3 Synthetic routes of Silicone urethane acrylic melamine (SiAMs)

Table 4-3 Feed composition of SiAMs

Sample code	SiUA feed composition	
	variety	wt % ^{*1}
SiAM0-10	Ca-PDMS	10
SiAM0-20	Ca-PDMS	20
SiAM1-10	SiUA1	10
SiAM1-20	SiUA1	20
SiAM2-10	SiUA2	10
SiAM2-20	SiUA2	20

4.2.4 測定

4.2.4.1 FT-IR 測定

アクリルメラミン、シリコーンマクロモノマー、シリコーン含有アクリルメラミンの合成確認を行うため、フーリエ変換赤外吸収光度計（ニコレー・ジャパン製、AVATAR320S 型 FT-IR）を使用し赤外吸収を確認した。測定は液体用 KRS-5 セルを用いた液滴法により、分解能 8cm^{-1} 、積算回数 64 回、 $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ の範囲にて測定を行った。

4.2.4.2 $^1\text{H-NMR}$ 測定

$^1\text{H-NMR}$ 測定には Bruker 製の核磁気共鳴装置 AVANCE200FT-NMR (200 MHz) を使い、試料濃度 0.01 g/ml、積算回数 128 回にて測定を行った。アクリルメラミンの合成確認は重水素化クロロホルム (CDCl_3) を溶媒とし、内部基準物質にテトラメチルシラン (TMS) を用いた。シリコーンマクロモノマーとシリコーン含有アクリルメラミンは TMS 不含有の重水素化クロロホルム (CDCl_3) を溶媒として用いた。また、シリ

コーン含有アクリルメラミンについてはさらに、重水素化クロロホルム (CDCl_3) 中に基準物質 Dimethylformamide (DMF) を所定量加え、そのピーク強度比からシリコーン含率の算出を行った。

4.2.4.3 GC 測定

アクリルメラミンおよびシリコーン含有アクリルメラミン中に残存している未反応の HEA 量を算出するため、ガスクロマトグラフィー (GC、日立ハイテクノロジー株式会社製 G-300) を使用した。Ethylene glycol mono butyl ether 溶媒を用い、HEA を内部標準物質としたピーク面積比により 3.36 min に検出される HEA モノマーの定量を行った。

4.2.4.4 GPC 測定

前駆体モノマーの分子量を測定するために Gel permeation chromatography (GPC、東ソー製、HLC-8020) を用いた。Tetrahydrofuran (THF) を溶媒として用い、単分散ポリスチレンの測定から作成した検量線から分子量を算出した。

4.2.4.5 窒素元素量測定

メラミン含率を測定するために窒素元素量の測定を行った。自動式窒素迅速定量装置 (なかやま理化製、KJEL-AUTO Model No. DTP-4) を用い、Kjeldahl 法により窒素元素量の測定を行った。

4.2.4.6 SEM 観察および EPMA 測定

シリコーン含有アクリルメラミンの表面状態を観察するため、日本電子製の Electron probe microanalyzer (EPMA) JXA-800 を用い、試料表面に白金をスパッタコートした測定用試料を作製し、加速電圧 15 kV にて表面観察を行った。

塗膜表面および内部のシリコン濃度を測定するために、断面観察用の試料を作製した。マイクロセクションの中にコーティングしたフィルムを挿入し、周りにエポキシ樹脂を注入し、脱泡・硬化することでフィルムを固定した。表面を研磨機で研磨した試料を作製し、カーボン蒸着コートした測定用試料を作製し、日本電子製の FE-SEM JSM-7001FF を用いて加速電圧 5 kV で測定し、最表面と内部でのシリコン元素の割合を測定し、その値よりシリコン含率を算出した。

4.2.4.7 可視光透過率測定

調製したフィルム試料の透明性を評価するために、380～780 nm の可視光領域における全光線透過率、ヘーズ、可視光透過スペクトルの測定を行った。全光線透過率は株式会社東洋精機製作所製の HAZE-GARD II を使用し、JIS K7361-1 に準拠し測定を行った。ヘーズは同じく HAZE-GARD II を用いて、JIS K7136-1 に準拠し測定を行った。可視光透過スペクトルは紫外可視分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、U-3310）を用いて 380～780 nm 領域における透過率を測定した。

4.2.4.8 屈折率測定

フィルム試料を 40 mm×10 mm に切り出し屈折率を測定した。測定温度は 25 °C とし、装置には株式会社アタゴ製の他波長アッペ屈折率計 DR-M2 を用いた。光源は D 線（589 nm）、また中間液には 1-Bromonaphthalene ($n_D=1.658$) を用いた。

4.2.4.9 表面硬度測定

塗膜の表面硬度を評価するために、鉛筆硬度試験と耐擦傷性試験を行った。鉛筆硬度試験は鉛筆引掻試験用鉛筆（日本塗料検査協会検査済、三菱鉛筆株式会社製）を使

用し、JIS K5600-5-4 に準拠し測定を行った。判定は塗膜の破れで評価し、5 本引き掻き 3 本以上合格した鉛筆の硬さを記録した。鉛筆硬度試験機には、株式会社東洋精機製作所製の鉛筆引掻塗膜硬さ試験機 型式 P、およびコーテック株式会社製 Wolf wilborn test-dual KT-VF2391 を用い、常温にて測定を行った。

耐擦傷性試験は株式会社東洋精機製作所の平面摩擦試験機を使用し、日本スチールウール株式会社製のボンスタースチールウール#0000 を用いた。1 cm×1 cm のサイズのスチールウールに 500 g の荷重をかけ、13 cm の間を 10 往復し目視で確認出来る傷の本数を記録した。

4.2.4.10 反り測定

各試料の硬化収縮を評価するためにカール評価を行った。フィルム試料を 10 cm×10 cm に切り取り、フィルム 4 片の反りの平均値を記録した。

4.2.4.11 屈曲性測定

塗膜の柔軟性を評価するために屈曲性試験を実施した。円筒型屈曲試験機 (Gardner No.5710、BYK ガードナー製) を使用し、JIS K5600-5-1 に準拠し測定を行った。測定は、フィルム試料のコーティング面を外側にして折り曲げ、塗膜の割れを目視で確認し、クラックが入らない最小の半径を記録した。

4.2.4.12 引張試験

調製したアクリルメラミンの高温での伸び性を評価するために、130 °C で引張試験を行った。基材には 188 μm 厚の易成型 PET フィルム (ソフトシャイン X-1130、東洋紡績株式会社製) を用い、前述と同様の手順で塗工・硬化させたフィルム試料を作製した。フィルム試料を 60 mm×10 mm に切り出し、チャック間距離 40 mm、測定温度 130 °C、引張り速度 2 mm/min の条件で測定した。試料を設置した後、2 分間静置

し、一定速度の伸びを加え、PET フィルム上の塗膜にクラックが入った時点での伸度をチャック間距離 40 mm で除し、伸び率を算出した。測定装置にはインストロン・ジャパン株式会社製の型式 No.5582 を用いた。

4.2.4.13 接触角測定

塗膜表面特性を評価するために接触角測定を行った。測定には協和界面化学株式会社製の接触角測定装置 CA-X を用いた。蒸留水およびオレイン酸の液滴法によって接触角を求めた。

4.2.4.14 密着性試験

塗膜と基材との密着性は JIS K5600-5-6 に準拠して測定を行った。塗膜表面にカッターで 1 mm 間隔で縦横それぞれ 11 本切り目を入れ、カット面にニチバン株式会社製のセロテープ CT-24 を用い、指先でしっかり擦り貼り付けた後、セロテープを剥がし剥離していないマス目の数を記録した。

4.2.5.15 DMA 測定

得られた硬化膜の熱特性を評価するために DMA 測定を行った。測定試料は約 100 μm の厚膜で硬化させた塗膜を準備し、50 mm \times 10 mm のサイズ切り出したものを使用した。測定装置としては DMS6100 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) を用いた。測定は引張りモード、つかみ具間距離 20 mm、周波数 1Hz、昇温速度 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、所定の温度範囲にて大気雰囲気下で行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 アクリルメラミン誘導体 (AMs)

4.3.1.1 キャラクターゼーション

4.2.2 で合成した AM5~8 は MEK、クロロホルム、THF などの汎用の有機溶剤に可溶であった。一方、AM4 はこれらの溶媒には不溶なゲル状物質であった。AM4 は仕込み時の HEA の割合が少ないため、酸触媒を加えた後にメチロール化メラミン同士の縮合が優先的に進行してしまったためと考えられる。AM5~AM8 について、FT-IR 測定、¹H-NMR 測定、GPC 測定、GC 測定によってキャラクターゼーションを行った。代表的な生成物として AM6 について、Fig. 4-1 に IR スペクトル、Fig. 4-2 に ¹H-NMR スペクトルを示す。IR スペクトルにおける 1100cm⁻¹ 付近にエーテル結合に由来するピークの生成より、縮合反応の進行を確認した。AM5、7、8 についても同様にエーテル結合の生成が見られたことより、縮合反応の進行を確認した。また ¹H-NMR 測定によりプロトンピークの帰属を行った。5.20 ppm にエーテル化由来のピーク、4.82 ppm にメチロール化由来のピークが観測された。AM5、7、8 についても同様のピークを確認した。

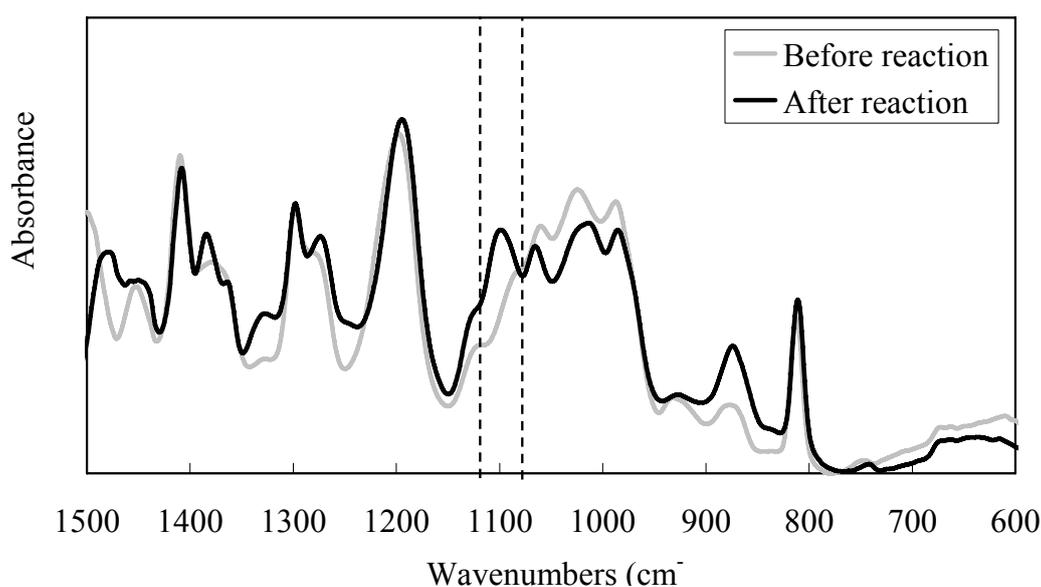


Fig. 4-1 IR spectra of AM6

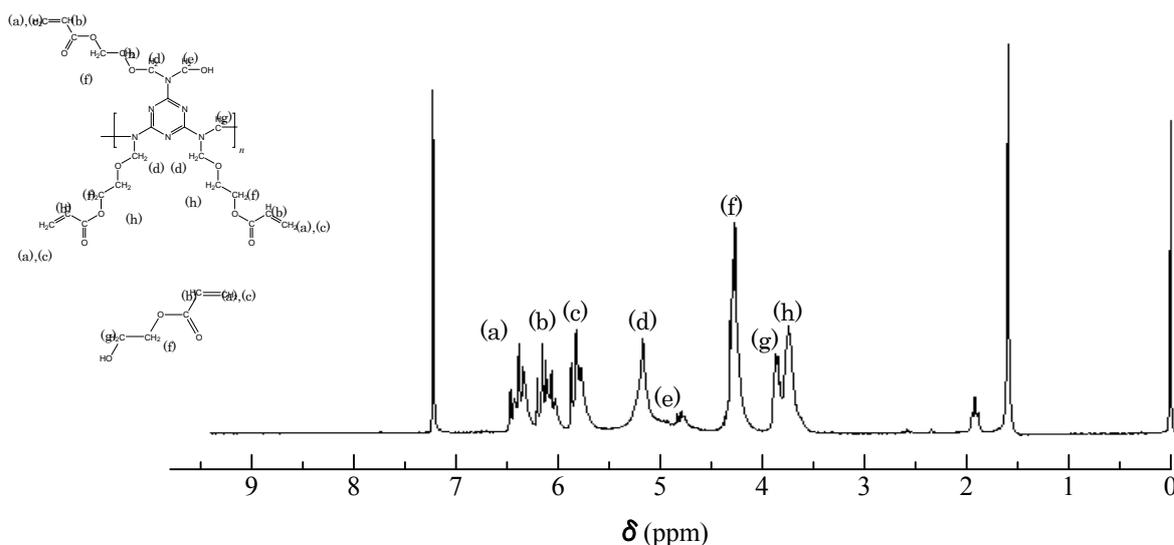
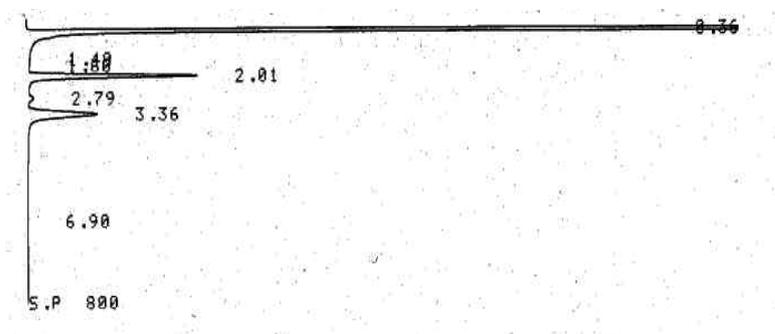


Fig. 4-2 ^1H -NMR spectrum of AM6

次いで、GC 測定結果を Fig. 4-3 に示す。GC により測定した未反応の残存 HEA 量は AM5 : 25.1%、AM6 : 26.4%、AM7 : 36.8%、AM8 : 41.8% となり、仕込み時の HEA 量が多いほど残存量も多い結果となった。この残存 HEA 量の結果より、アクリロイル官能基数とアクリル濃度を算出した。これらの測定および解析結果と、比較物質として使用した DPHA と PET-30 の結果も Table 4-4 に併記する。トリアジン環は 6 官能分メチロール化し、平均的にはその内の 3~4 官能分が HEA と結合しており、残りの 2~3 官能がメラミンの縮合に関与しているといえる。AM5 ではアクリロイル官能基数が 3.3 であったのに対し、AM6 では 3.9 に増加したが、それ以上 HEA の仕込み量を増加 (AM7、AM8) させてもアクリロイル官能基数は 3.8~3.9 で飽和状態となり増加することはなかった。これは、メラミンと HEA の縮合とメラミン同士の縮合などが並行反応しているため、HEA はその立体障害によりある程度の官能基数 (3~4) まで結合すると律速となり、メラミン同士の縮合が優先的に進行してしまうと考えられる。一方、GPC 測定による数平均分子量の測定結果より、平均してトリアジン環一つに対し、3~4 官能アクリロイル基が結合したモノマーユニット (分子量 550~650) が 4 つ程度並んでいるオリゴマーとなっていると判断出来るため、重合度 n は平均で

4 程度となっているといえる。



No.	RE (min)	CONC (%)	BC
1	0.36	1797906	88.581
2	1.40	278	0.014
3	1.60	315	0.016
4	2.01	131815	6.494
5	2.79	4849	0.239
6	3.36	93885	4.626
7	6.90	637	0.031
TOTAL		2029685	100

Fig. 4-3 GC spectrum of AM6

Table 4-4 Synthetic results of AM series

	<i>Mn</i>	Residual HEA (wt%)	Number of functional groups ^a	Density of acryloyl (wt%) ^b
AM5	1,990	25.1	3.3	45.3
AM6	2,386	26.4	3.9	43.7
AM7	2,204	36.8	3.8	41.7
AM8	2,347	41.8	3.9	39.3
DPHA	594	-	6.0	71.7
PET-30	298	-	3.0	71.4

^a Number of acryloyl groups to monomer unit

^b Weight of acryloyl group / molecular weight

4.3.1.2 光学的性質

光学特性を評価するために、全光線透過率、ヘーズ、屈折率の測定を行った。評価結果を Table 4-5 にまとめた。また、紫外線を照射して硬化させた塗膜の写真を Fig. 4-4 に示す。合成した AM は DPHA や PET-30 といった汎用のアクリレートと同程度の透明性を有しており、全光線透過率は 91% と高い値を示し、ヘーズは 0.4% と低い値を示し、無色透明な塗膜として得られた。合成した AM の屈折率は 1.56~1.57 となり、DPHA や PET-30 の 1.53 と比較して高い値を有していた。この高い屈折率はトリアジン環に由来するものであり、汎用のアクリル樹脂よりも高い値であることから、反射防止膜の高屈折率層や光学レンズの表面処理、LED 封止材、液晶部材などへの応用が期待出来る。



Fig. 4-4 Film photographs of AM6 and comparison materials.

Table 4-5 Optical characteristics of AM series

	Tt ^{*1} (%)	H _z ^{*2} (%)	Refractive index n _D
AM5	91	0.4	1.57
AM6	91	0.4	1.56
AM7	91	0.4	1.56
AM8	91	0.4	1.56
DPHA	91	0.4	1.53
PET-30	91	0.4	1.53
PET Film	91	0.7	-

*1 Tt: Total light transmittance

*2 H_z: Haze

4.3.1.3 物理的性質

硬化被膜の物理的性質を Table 4-6 に示す。表面強度を評価するために鉛筆硬度試験、耐擦傷性試験を行った。耐擦傷性試験後のフィルム写真を Fig. 4-5 に示す。AM の鉛筆硬度は DPHA や PET-30 と同等の 2H を示し、耐擦傷性も同等レベルであった。一般的にはアクリロイル官能基数が多く、アクリル濃度が高いほど、硬度も高くなると考えられるが、合成した AM は 3~4 官能でアクリル濃度が 40 wt%前後であるにもかかわらず、アクリル濃度 70 wt%前後で 6 官能の DPHA や 3 官能の PET-30 と同等の鉛筆硬度と耐擦傷性を有していた。これはメラミンが縮合していることによる効果が発現しているためと考えられる。一方で硬化収縮に関与する反りの評価結果に着目すると、AM は DPHA や PET-30 よりも低い値を有していた。一般的には官能基数やアクリル濃度が高くなるほど硬化収縮も大きくなると考えられる。繰り返しになるが、AM の

官能基数は3~4官能、アクリル濃度40 wt%であり、DPHAやPET-30の70 wt%と比較するとアクリル濃度が低いことが伺える。よって、直接ラジカル反応に寄与しないメラミンなどの部位を多く有していることから、硬化収縮が小さかったと考えられる。屈曲性が低い値を示し塗膜に靱性があったことも上述した理由と同様にアクリル濃度が低いことが原因になっていると考えられる。

130 °Cでの伸び率もDPHAやPET-30より優れていた。硬化膜の熱特性を解析するためにDMA測定を行った。測定結果をFig. 4-6に示す。100 °C近辺に非常にブロードなtanδピークが確認され、伸び率を測定した130 °Cでは0.5E+1 (Pa)程度の落ち込みが見られた。以上の結果より、AMはアクリル濃度が低いためにアクリルの剛直さが抑えられており、また90~130 °CにTgを有しているため、130 °Cで加熱した際の柔軟性が優れていたといえる。

Table 4-6 Physical characteristics of AM series

	Pencil hardness	Scratch resistance (piece)	Flexibility (R)	Elongation at 130 °C (%)	Curl (mm)	Tg from tanδ (°C)
AM5	2H	0	1.5	14	0	123
AM6	2H	0	2.5	4	3	91
AM7	2H	0	3.0	7	4	103
AM8	2H	0	2.5	7	5	113
DPHA	2H	0	10.0	1	16	-
PET-30	2H	0	6.0	2	10	-
PET Film	B	Many	-	-	0	-



Fig.4-5 Film photographs of AM6 after scratch resistance test

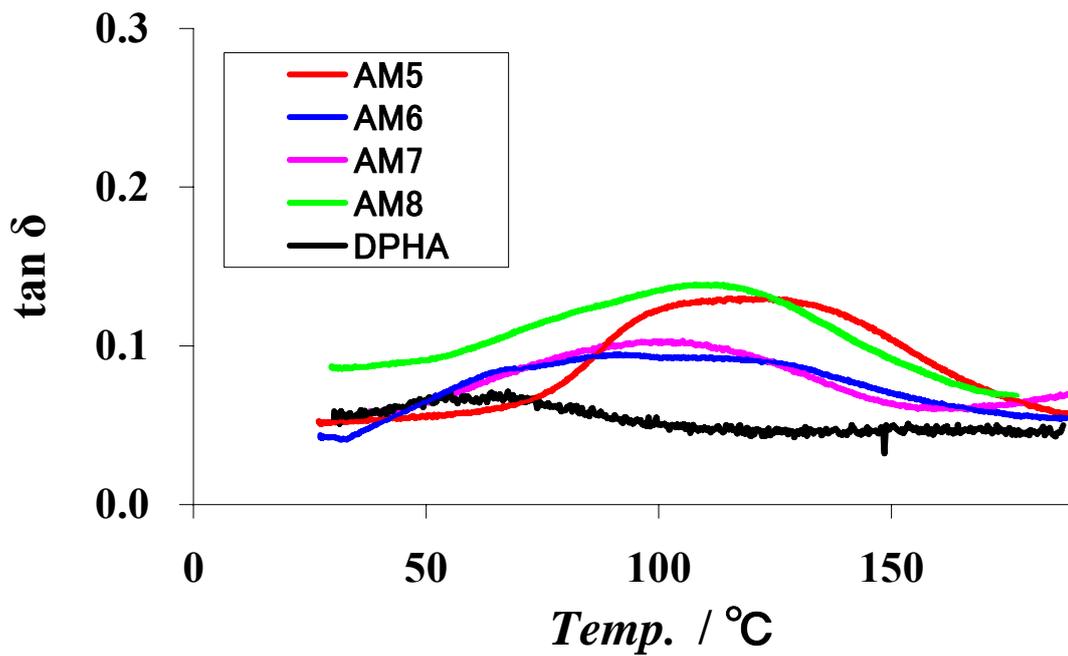
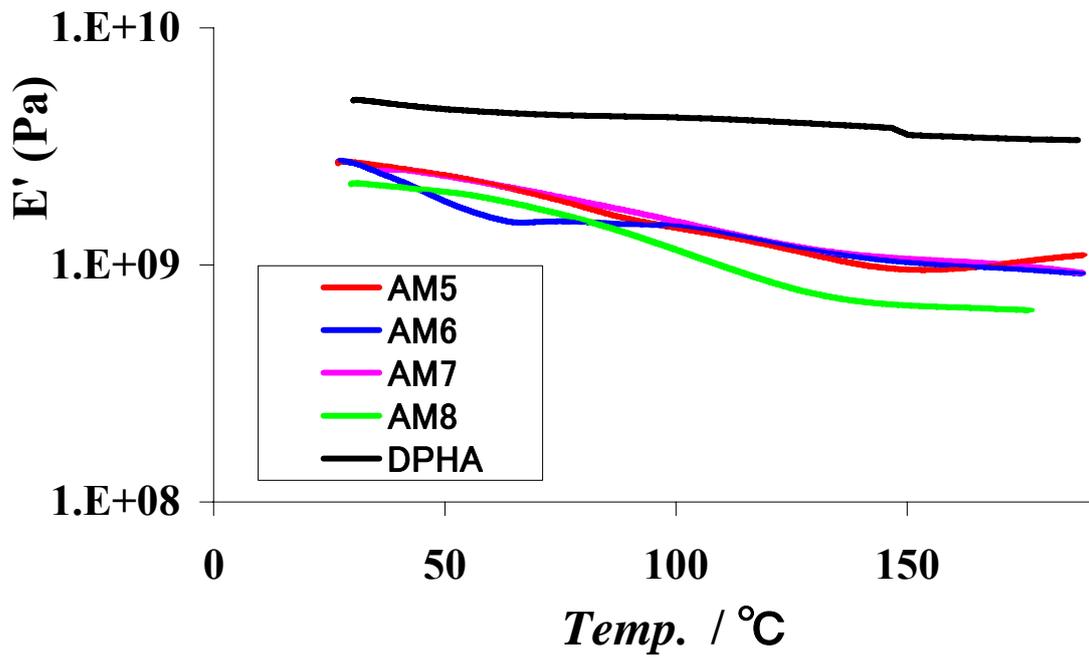


Fig.4-6 E' and $\tan \delta$ of AM series

4.3.2 シリコン含有アクリルメラミン誘導体 (SiAMs)

4.3.2.1 キャラクターゼーション

まず初めに、4.2.3 で合成したシリコンマクロモノマーSiUA につき、 $^1\text{H-NMR}$ 測定と FT-IR 測定によりキャラクターゼーションを行った。Fig.4-7 に SiUA1 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、Fig.4-8 に SiUA1 の FT-IR スペクトルを示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルよりプロトンピークの帰属を行い、反応前後の IR スペクトルにおいて、AOI のイソシアネート基に由来する 2270 cm^{-1} 付近のピークが消失していることより反応を確認した。SiUA2 についても同様のピークを確認し合成出来ていると判断した。

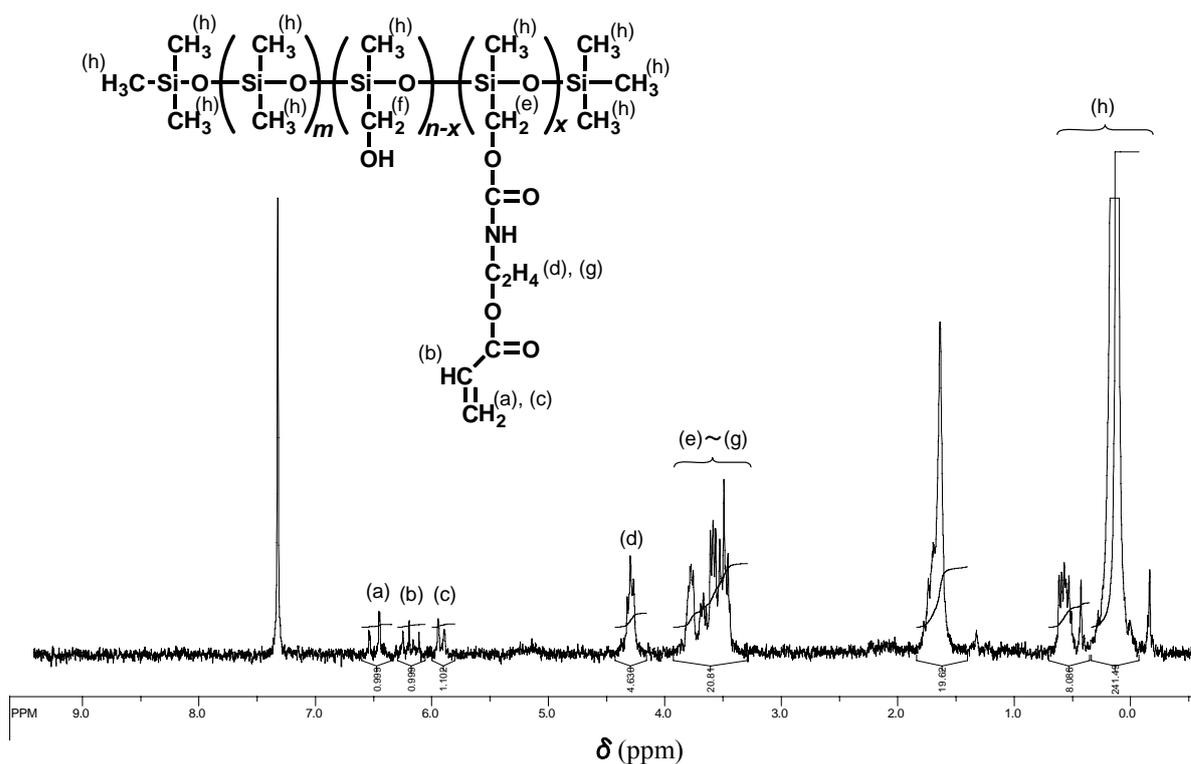


Fig. 4-7 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of SiUA1

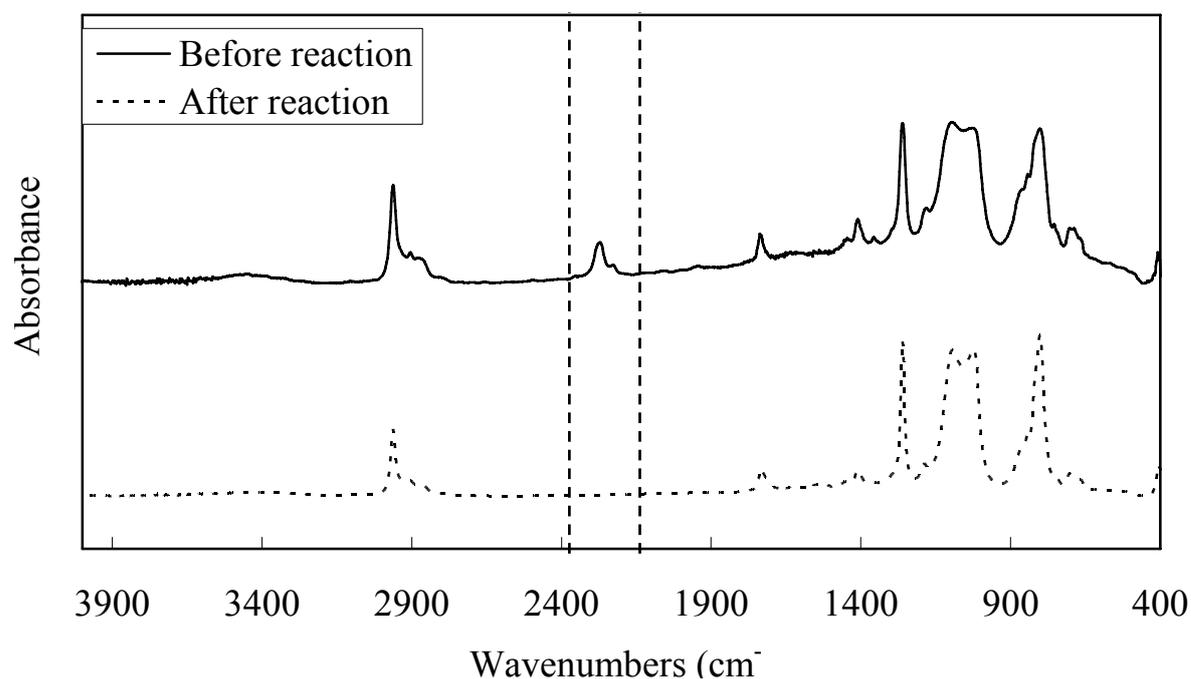


Fig. 4-8 IR spectra of SiUA1

次いで、SiUAs を用いて合成し再沈殿法により精製を行った SiAMs およびシリコーン含有していない AM はいずれも無色透明な高粘稠液体として得られ、MEK、THF、クロロホルムなどの有機溶剤に可溶であった。¹H-NMR 測定、FT-IR 測定、GC 測定、GPC 測定、窒素元素量測定によりキャラクタリゼーションを行った。Fig.4-9 に SiAM1-20 の ¹H-NMR スペクトル、Fig.4-10 に SiAM1-10 の IR スペクトルを示す。¹H-NMR スペクトルよりプロトンピークの帰属を行い、反応前後の IR スペクトルにおいて、エーテル結合に由来する 1100cm⁻¹ 付近のピークが生成していることより、縮合反応の進行を確認した。同様にその他の精製物についても同様のピークを確認し、反応の進行を確認した。次いで、これらの精製物について、GC 測定による残存 HEA の量の同定、GPC 測定による分子量測定、DMF を内部標準とした NMR 測定によりシリコーン含率測定、ならびに Kjeldahl 法による窒素元素量測定によるメラミン含率の測定を行った結果を Table 4-7 に示す。仕込み時の SiUA の種類や量を変更させても精製物のシリコーン含率にはほとんど差が見られなかった。これは小さな分子サイズ

の HEA モノマーと比べ、高張った構造の PDMS は縮合反応に取り込まれにくいと考えられる。また、SiAM は AM と比較して大きな分子量となった。これは仕込み時に、分子量の小さな HEA を減らし、その代わりに嵩高い構造を持つシリコンマクロモノマーを加えたことにより、メチロール化メラミン同士の縮合が進行したためと考えられる。

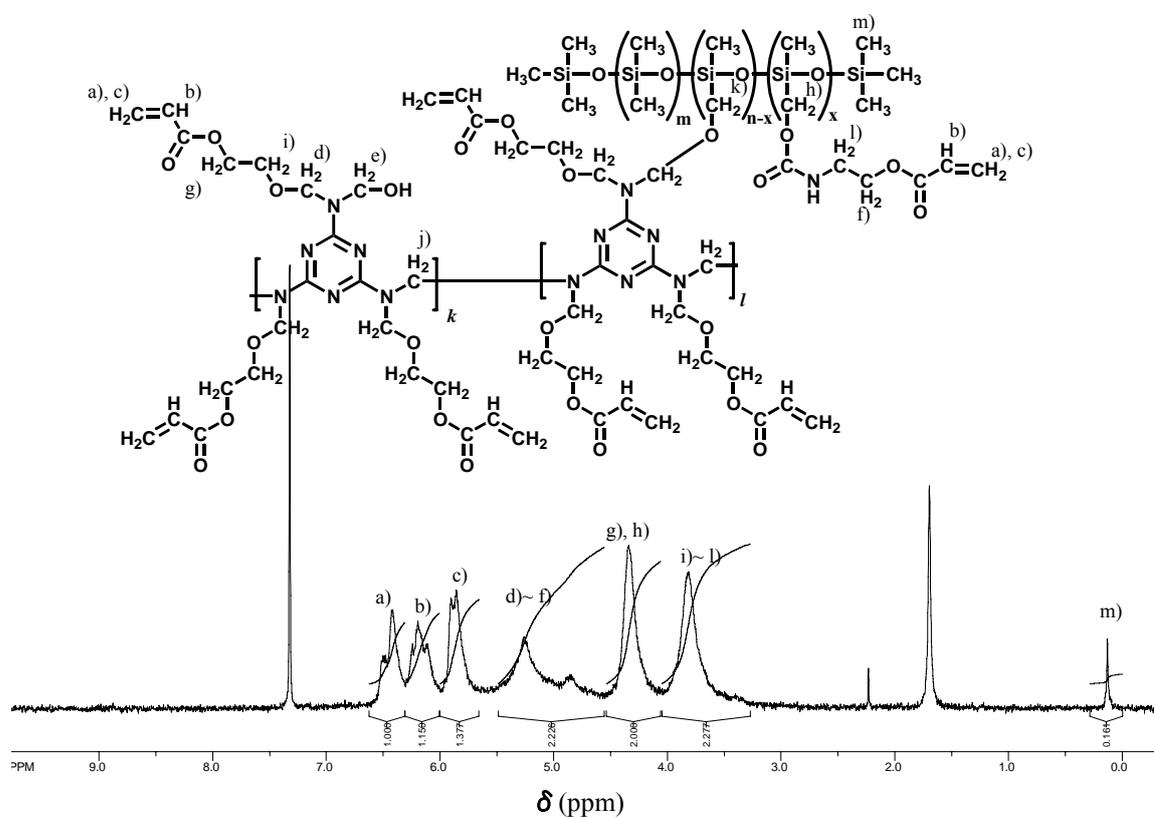


Fig. 4-9 ¹H-NMR spectrum of SiAM1-20

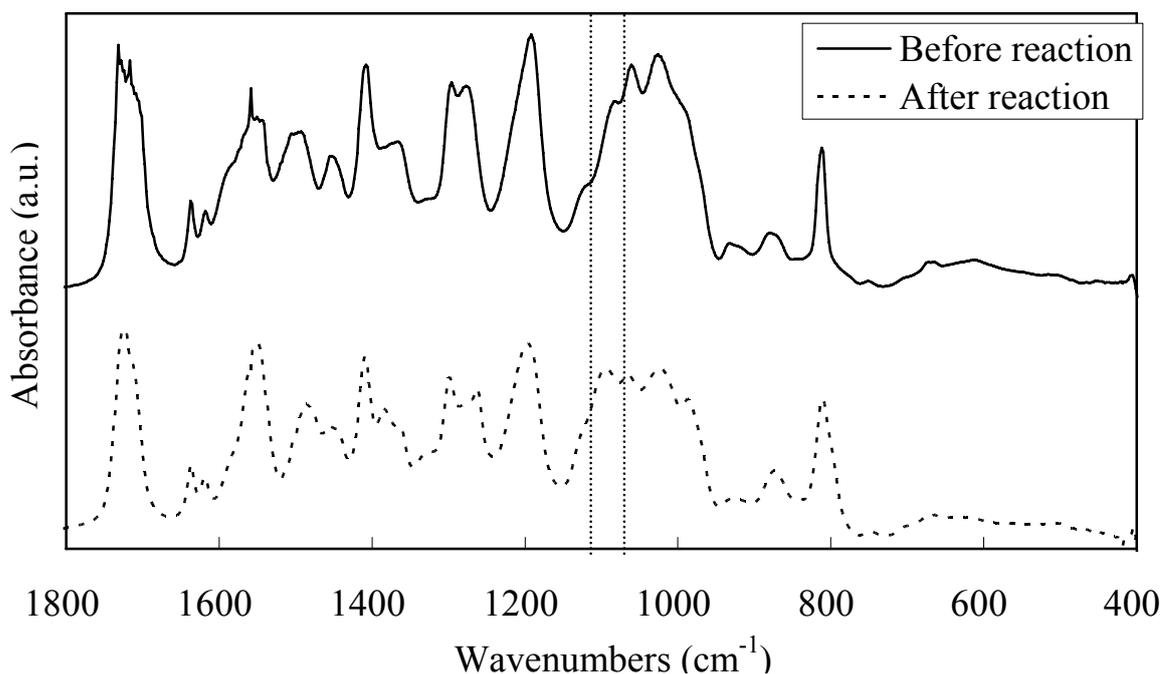


Fig. 4-10 IR spectra of SiAM1-10

Table 4-7 Feed composition and synthetic results of SiAM series

Sample code	SiUA feed composition		<i>M_n</i>	Residual HEA wt%	Melamine content wt%	Silicone content wt%
	Variety	wt %				
SiAM0-10	Ca-PDMS	10	5,574	0.6	23.0	1.0
SiAM0-20	Ca-PDMS	20	3,615	1.8	23.9	0.5
SiAM1-10	SiUA1	10	3,249	3.3	26.6	0.5
SiAM1-20	SiUA1	20	3,919	2.0	26.6	0.4
SiAM2-10	SiUA2	10	5,339	1.3	27.2	0.5
SiAM2-20	SiUA2	20	16,059	3.1	26.7	0.3
AM	-	-	2,386	4.0	19.1	0.0

4.3.2.2 光学的性質

光学特性を評価するために、可視光透過率、ヘーズ、屈折率の測定を行った。評価

結果を Table 4-8 に示す。また塗膜の写真を Fig.4-11 に、可視光透過スペクトルを Fig.4-12 に示す。これらの結果より、合成した SiAM はいずれも透過率 90%前後の高い透過率とヘーズ 0.6%前後の低い曇価を有していた。その一方で、AM と SiUA を混合した塗剤をコートした塗膜は 1%以上のヘーズ値を示した。この現象を調査するために、SEM 観察および EPMA 測定を行った。SEM 写真を Fig.4-13 に示す。写真から確認されるように、混合した塗剤を用いて製膜した場合、表面の白色部分にシリコーンの凝集物と見られるスポットが確認された。これは、AM と SiUA の溶解度パラメータが異なることより、SiUA のドメインサイズが大きくなっているためと考えられる。逆に SiAM では AM と SiUA を結合、すなわち分子レベルで混合しているため、このような凝集体は確認されず、無色透明な塗膜が得られたといえる。また、シリコーン導入量が少なかったために、屈折率は AM とほぼ同等の値を示した。

Table 4-8 Optical characteristics of SiAM series

	T @400 nm	T @600 nm	Haze	Refractive index
	%	%	%	n_D
SiAM0-10	88.3	90.5	0.60	1.564
SiAM0-20	87.9	90.2	0.57	1.569
SiAM1-10	88.1	90.1	0.62	1.574
SiAM1-20	89.1	90.9	0.59	1.568
SiAM2-10	88.2	90.2	0.57	1.568
SiAM2-20	87.9	90.1	0.64	1.565
AM	88.8	90.6	0.60	1.564
SiUA1	64.0	89.5	0.67	1.433
SiUA2	75.9	88.5	0.70	1.448
AM+SiUA2 1wt%	54.3	70.4	2.15	1.562
AM+SiUA2 10wt%	47.6	63.3	25.60	-

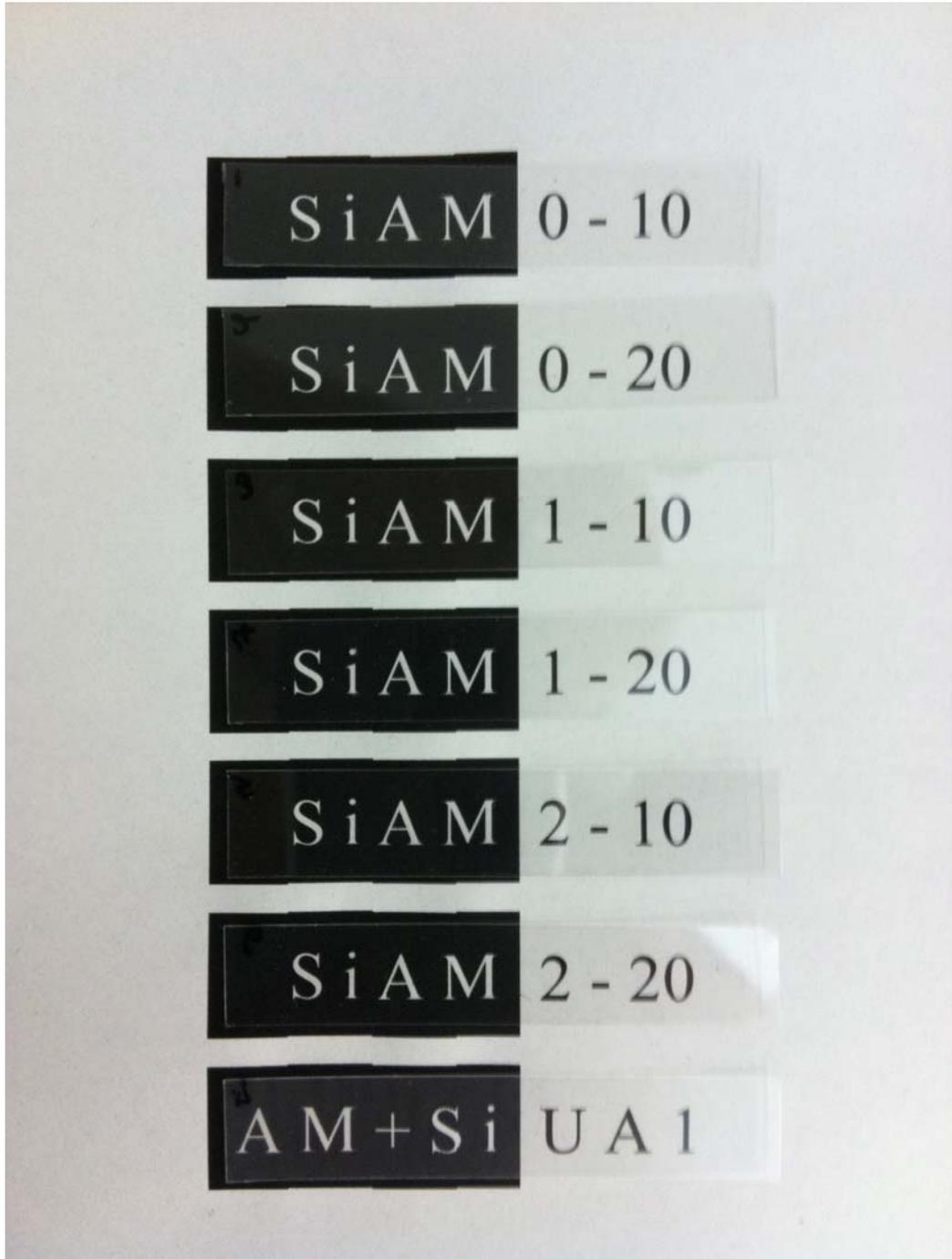


Fig.4-11 Film photographs of SiAMs and comparison material

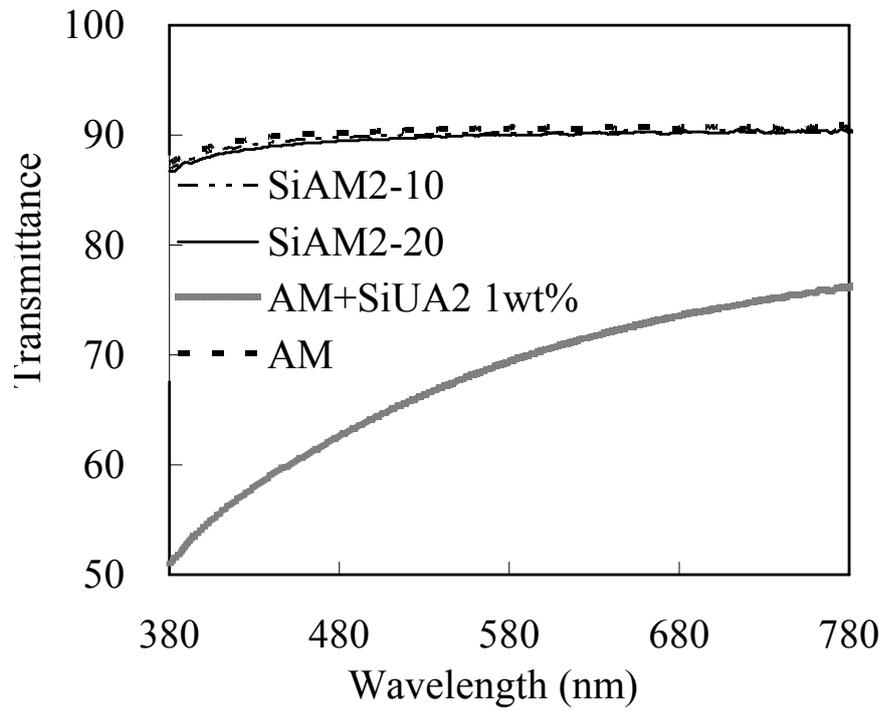


Fig.4-12 Visible light transmittance of SiAM2 series coated film

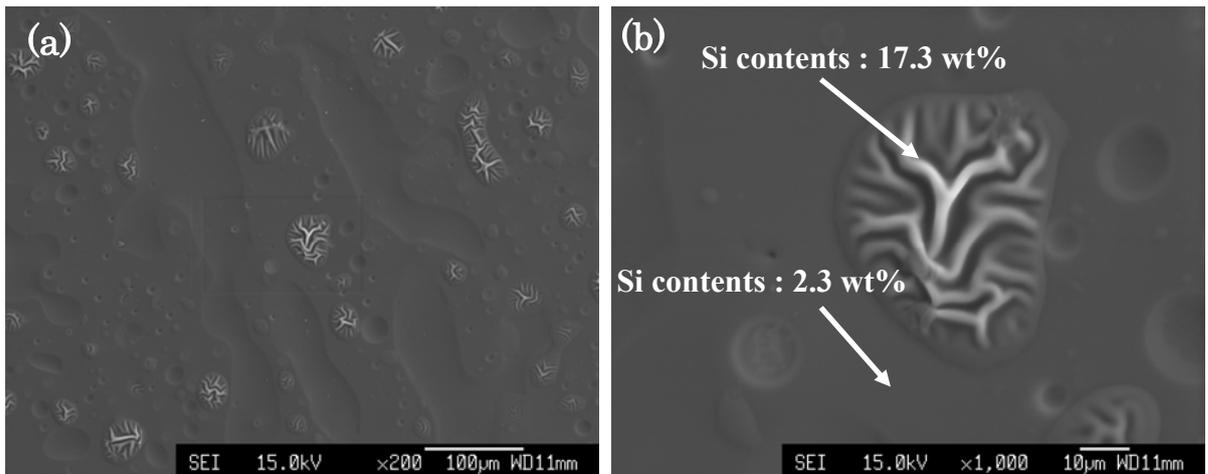


Fig.4-13 SEM photographs of the Mixture coated film, magnification (a) 200, (b) 1000

4.3.2.3 物理的性質

硬化被膜の物理的性質を調査するため、鉛筆硬度試験、耐擦傷性試験、反り、屈曲性、密着性、接触角、DMA 測定を実施した。評価結果を Table 4-9 に示す。PET フィルム上に硬化被膜を形成させた塗工フィルムは未処理の PET フィルムと比較して、鉛筆硬度および耐擦傷性が大きく向上した。SiAM1 と SiAM2 については鉛筆硬度 2H とシリコンを導入していない AM と同等の鉛筆硬度を維持していた。これは縮合時に導入されたシリコン含率が少なく表面硬度に影響を及ぼさない程度であったためと考えられる。しかし、その一方で SiAM0 は鉛筆硬度 1H と低下が見られた。PDMS はアクリロイル基を有していないため、紫外線照射時のラジカル重合において架橋に取り込まれなかった違いが硬度低下の主因として挙げられる。耐擦傷性についてはいずれも AM と同等で差は見られなかった。反りは AM が 0.5mm であったのに対し、SiAM では 0mm となり硬化収縮がほとんど見られず、また屈曲性は AM が 4R であったのに対し、SiAM は 3R となり向上が見られた。これらの結果については、シリコン部位が AM の架橋網目構造の緩和に多少なりとも寄与している可能性が考えられる。また、SiAM は PET フィルムへの密着性も問題無かったが、これも同様にシリコン含率が低く AM の特長を維持していたからといえる。

次いで、塗膜の弾性率、熱安定性を確認するために DMA 測定を行った。評価結果を Fig.4-14 に示す。-100~200 °C の領域において SiAM1 と SiAM2 は AM と同等の高い貯蔵弾性率を示した。この結果から AM と同等の熱安定性と表面硬度を有していることが伺える。一方、SiAM0 については AM よりも低い貯蔵弾性率であり、このことから塗膜の架橋密度が低下し鉛筆硬度が低下していると考えられる。-50 °C と 25 °C における貯蔵弾性率とシリコン濃度の関係を Fig.4-15 に示す。シリコン濃度が高くなるほど貯蔵弾性率は低下する傾向が見られた。興味深いことに SiAM2 は AM よりも高い貯蔵弾性率を有していた。この原因としては、SiAM が AM と比較すると高い分子量となっていることからメラミンの架橋がより進行していることに

起因していること、AM0 や SiAM1 と比較した際にアクリロイル基を多く含有していることの双方の効果に由来していると考えられる。

Table 4-9 Physical characteristics of SiAM coating films

	Pencil hardness	Scratch resistance (piece)	Curl (mm)	Flexibility (R)	Adhesion to PET film	Contact angle (°)		Storage modulus (MPa)	
						Water	Oleic acid	-50 °C	25 °C
SiAM0-10	1H	0	0	3.0	OK	96.1	45.4	1,579	1,424
SiAM0-20	1H	0	0	3.0	OK	96.3	42.3	1,802	1,615
SiAM1-10	2H	0	0	3.0	OK	93.7	41.2	2,551	2,320
SiAM1-20	2H	0	0	3.0	OK	96.9	43.7	2,879	2,581
SiAM2-10	2H	0	0	3.0	OK	93.7	42.6	3,338	3,036
SiAM2-20	2H	0	0	3.0	OK	98.5	46.4	3,131	2,830
AM	2H	0	0.5	4.0	OK	84.2	30.5	2,830	2,557
SiUA1	-	-	-	-	NG	78.4	27.4	-	-
SiUA2	-	-	-	-	NG	90.9	33.1	-	-
AM+SiUA2 1wt%	-	-	-	-	OK	95.4	28.9	-	-
AM+SiUA2 10wt%	-	-	-	-	OK	71.7	19.7	-	-
PET Film	B	Many		-	-	-	-	-	-

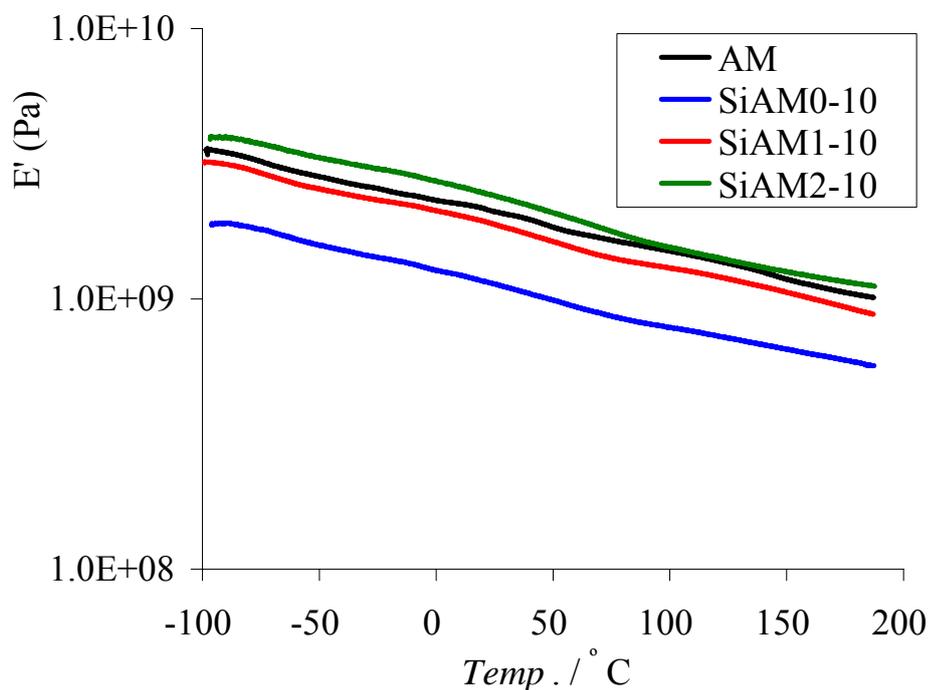


Fig. 4-14 Temperature dependence of storage modulus (E') of SiAM2 series

精製した SiAM はシリコン含率が低かったにも関わらず、水接触角はシリコン含率 0.3 wt% の場合でさえも AM の 84° から 93° 以上まで大きな上昇が見られた。シリコン含率と接触角の関係を Fig.4-16 に示す。オレイン酸の接触角でも同様の傾向が見られ、10° 以上の接触角向上が確認された。またシリコン含率 1.0 wt% まで増加したもの (SiAM0-10) でも、それ以上の接触角上昇は見られなかった。これらの結果より、AM に撥水・撥油性を付与するには 0.3 wt% のシリコン含率で十分に効果があり、それ以上増加しても表面に存在するシリコンは飽和状態になっている可能性がある。表面のシリコン状態と接触角の関係を調査するために、塗膜断面の EPMA 測定を行った。SiAM2-10 において、塗膜表面の Si 元素濃度が 1.8 wt% であったのに対し、塗膜底面では 1.1 wt% の値を示し、表層の Si 濃度が高い値を示した。

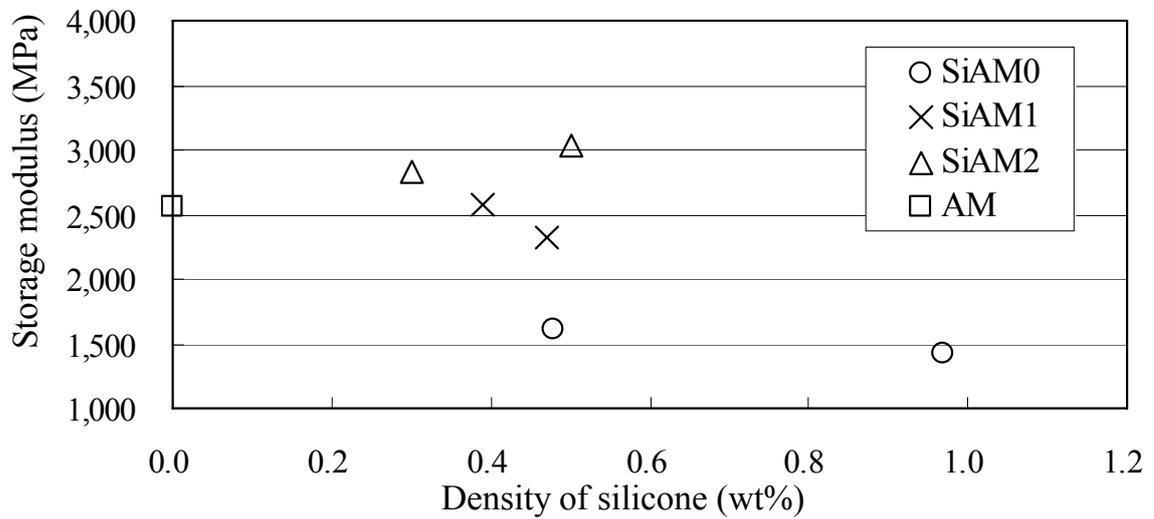
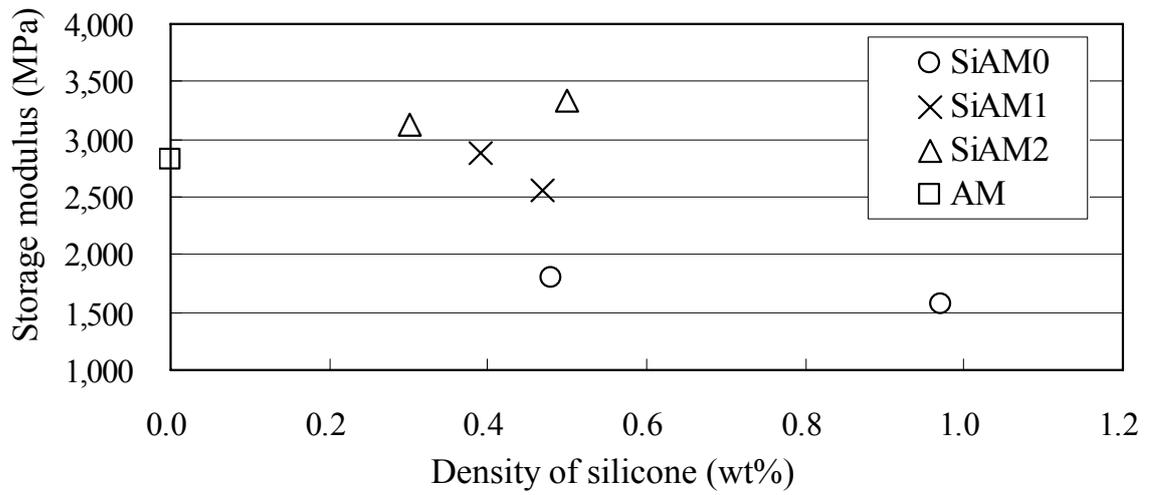


Fig.4-15 Relationship between density of silicone and elastic modulus
at -50 °C (upper) and 25 °C (lower)

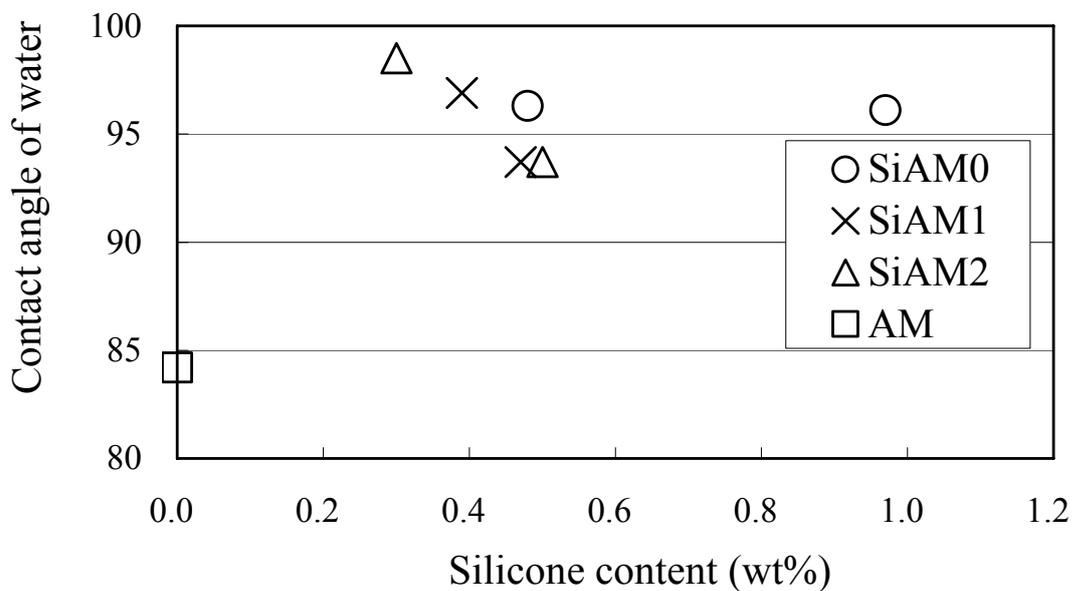


Fig.4-16 Relationship between water contact angle (deg.) and Si content (%)

4.4 結言

本章ではメラミン、アクリル、シリコーンの特長を併せ持たせた新規複合材料の開発を検討した。まず、メラミンとアクリルを複合させたアクリルメラミンは速硬化、高透明、高屈折率、高硬度、低収縮などの特長を有しており、メラミンの特長とアクリルの特長を兼ね備えた材料を調製することが出来た。メラミン樹脂は架橋型高分子とするための縮合反応には高温で長時間を必要としていたが、本材料はメラミンをアクリロイル基で変性することにより、ラジカル重合による常温での短時間硬化が可能となった。また、メラミンの縮合要素を取り込んだオリゴマーとすることで、アクリル濃度が低い値であるにもかかわらず高い鉛筆硬度を有していた。これは、メラミンの架橋効果によって、表面硬度の底上げがあったからと考えられる。さらにアクリル濃度が低いため、硬化時の収縮が少なくなり反りの値が低いという特長も確認された。これらの結果より、アクリルメラミンは各種基材の表面塗装工程の時間短縮だけにな

く、耐熱性の低い基材への表面改質や熱収縮率が大きい材料へのコーティング材料としての応用が期待される。

さらに、このアクリルメラミンにシリコーンを均一に導入した新規透明複合材料の創製と撥水性などの機能発現を目指した。メラミンと PDMS の有機-無機親和性を考慮し、カルビノール変性ポリジメチルシロキサン (Ca-PDMS) の水酸基の一部を AOI で変性したシリコーンマクロモノマー (SiUA) を準備しておき、これをメラミン、HEA と同時に縮合させることで紫外線硬化型のシリコーン含有アクリルメラミンオリゴマー (SiAM) を合成した。

合成した SiAM は透明な塗膜を形成し、分子間結合によるシリコーンの固定化が透明性に大きく影響を与えることが明らかとなった。単純に SiUA と AM を混合すると溶解度パラメータの乖離により硬化前から白濁した膜となっており、当然のことながら共重合させることも不可能であったが、オリゴマー段階でメラミンに SiUA を取り込んでおくことによって、分子レベルで複合化させることができ、硬化前・硬化後のいずれの段階においても無色透明な材料を創製することが出来た。

物性については、高硬度かつ低収縮、高屈折率といった AM の特長は維持しており、シリコーン含率 0.3 wt% という低い値でありながら、ケイ素元素量が表面に偏析していたために、撥水・撥油性が向上するという結果が得られた。

高屈折率基材への表面傷付き・汚れ防止塗装や、屈折率と膜厚のコントロールによる光学干渉調整用途での表面塗装としての応用が期待される。

(References)

1. Blank, W. J.; Hensly, W. J. *J Paint Technol* 1974, 46, 593.
2. Bauer, A. R. *J Coat Technol* 1979, 51, 161.
3. ㈱産業調査会, 実用プラスチック事典 (1999)

4. Zielecka, M.; Bujnowska, E. *Progress in Organic Coatings* 2006, 55, 160.
5. Kumar, S. A.; Balakrishnan, T.; Alagar, M.; Denchev, Z. *Progress in Organic Coatings* 2006, 55, 207.
6. Kanai, T.; Mahato, T. K.; Kumar, D. *Progress in Organic Coatings* 2007, 58, 259.
7. Tiwari, A.; Zhu, J.; Hihara, L. H. *Surface and Coatings Technology* 2008, 202, 4620.
8. Wall LA. Fluoropolymers. New York: *Wiley-Interscience*; 1972.
9. Scheirs J, Burks S, Locaspi A. *Trends Polym Sci* 1995, 3, 74.
10. Z. Yu, Z. Zhang, Q. Yuan, S. Ying, *Adv. Polym. Technol.* 2002, 268, 21.
11. V. Castelvetro, F. Ciardelli, G. Francini, P. Baglioni, *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 6, 278.
12. Q. Zhu, C.C. Han, *Polymer* 2007, 48, 3624.
13. V.C. Malshe, S. Nivedita, Sagaj *Prog. Org. Coat.* 2007, 53, 207.
14. Inoue, H.; Matsumoto, A.; Matsukawa, K.; Ueda, A.; Nagai, S. *Journal of Applied Polymer Science* 1990, 41, 1815.
15. Smith, S. D.; Desimone, J. M.; Huang, H.; York, G.; Dweight, D. W.; Wikes, G. L.; McGrath, J. E. *Macromolecules* 1992, 25, 2575.
16. Kim, M. S.; Lee, G. H.; Hong, J-M.; Lee, H. *Materials Science and Engineering C* 2007, 27, 1247.
17. Li, Z.; Han, W.; Kazodaev, D.; Brokken-Zijp, J. C. M.; Gijsbertus de With.; Thune, P. C. *Polymer* 2006, 47, 1150.
18. Sonnenschein, M. F.; Webb, S. P.; Wendt, B. L. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2008, 28, 126.
19. Dong, J.; Liu, Z.; Feng, Y.; Zheng, C. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100, 1547.
20. H. Jeong, D. Kim, S. Lee, S. Kwon, K. Kadono, J. *Colloid Interf. Sci.* 2001, 235, 130.
21. G. Gu, Z. Zhang, H. Dang, *Mater. Res. Bull.* 2004, 39, 1037.

22. A. Nakajima, K. Abe, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Thin Solid Films* 200, 376, 140.
23. Abeles, F., (1950) Matrix Method, *Ann, de. Physique* 5:596
24. Hayfield, P.C.S. and White, G.W.T., (1964) Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films 25:577
25. .M. Liddell (1969) Computer Aided Techniques for the Design of Multilayer Filters, A. Hilger, Bristol
26. Z.C. Cui, C.L. Lu, B. Yang, J.C. Shen, X.P. Su, H. Yang, (2001) *Polymer* 42:10095
27. S. Wu, G. Zhou, M. Gu, (2007) *Opt Mater* 29:1793
28. Okutsu, R, Ando, S, Ueda, M, (2008) *Chem. Mater* 20:4017
29. B.-T. Liu, W.-D. Yeh, W.-H. Wang, (2010) *J. Appl Polym Sci* 118:1615
30. Olshavsky MA, Allcock HR. (1995) *Macromolecules* 28:6188
31. Kim JH, Koros WJ, Paul DR. (2006) *Polymer* 47:3104
32. Lionvok LM, Cipparone G, Pagliosi P, Lazarec VV, Palto SP. (2006) *Appl Phys Lett* 89:1114
33. Nakayama N, Hayashi T (2008) *Prog Org Coat* 62:274

第5章 総括

各種モノマーの親和性および共重合速度を調整することで、透明性を維持したまま各種材料を複合化させる方法について研究を行い、その物性評価を行った。

第2章ではカルビノール変性PDMSを用いて反応性シリコーンマクロモノマーを合成し、MMAと共重合性を行うことで撥水性に優れる透明バルク体が調製出来た。透明性と共重合性について調査した結果、シリコーンマクロモノマーの重合基数を増加させることによって転化率がMMAに近い値まで向上し、それと共にシリコーンの凝集が抑制され透明性も向上した。試料の透明化にはシリコーンマクロモノマーの転化率、すなわち共重合性が重要な影響を与えていることが示唆された。柔軟なシリコーンマクロモノマーの添加により引張強度や弾性率といった力学特性は低下したが、TGAによる5wt%ロス温度は若干上昇し耐熱性の向上が確認された。さらに、MMAの一部を架橋剤EGDMAに変更することで、力学特性の改善することが判明した。

第3章では親水性モノマーであるHEMAおよびDMAAと疎水性のPDMSとの共重合を検討し、相溶化パラメータが大きく異なる場合での透明化の指針を得ることが出来た。PDMSと親水性モノマーとでは溶解度パラメータが大きく異なることから、透明なバルク体を作製することは困難であった。そこで、マトリックスとPDMSとの有機-無機界面制御、無機成分の分散性向上を期待し、極性基を持つウレタン結合を介してPDMSに重合基を導入したシリコーンマクロモノマーを用いた。HEMAの系では架橋剤としてEGDMAを加えることによって透明な材料が得られ、DMAAの系では架橋剤を使用しなくても透明なバルク体が得られた。この違いはHEMAとDMAAの反応性に起因するものであり、特に、DMAAでは架橋剤を用いなかったために、高い酸素透過度を有していた。

第4章ではメチロール化したメラミン化合物をHEA、ウレタン変性PDMSを共存させて縮合反応を行うことで、撥水性を有する透明複合材料の調製を行った。アクリ

ルメラミンは縮合メラミンを取り込んだことにより、アクリル濃度が低い状態でも高硬度を維持していた。メラミンによる架橋効果によりアクリル単独では成しえることが困難であった相反する物性の両立、すなわち高硬度かつ低収縮といった特長を有していた。

このアクリルメラミンにウレタン結合を介してアクリロイル基を導入した反応性シリコーンマクロモノマーを混合してもモノマー段階からの相溶性が悪く複合させることは困難であったが、メラミンと HEA とを縮合させて生成するオリゴマー段階で、シリコーンマクロモノマーをも同時に縮合させることで透明なオリゴマーとなり、重合させた被膜も透明でかつアクリルメラミン同等の物性を維持しており、かつ、シリコーンの表面偏析により 0.3wt%の少ない導入量で撥水・撥油性を付与させることが出来た。

以上のように透明な複合材料を調製する上では、モノマー成分の相溶性と共重合性を考慮することが重要な指針であることが明らかとなった。また、本論文の技術手法は、今後益々発展すると予測されるプラスチック材料の高機能化への応用が大いに期待される。

PUBLICATIONS

1. "Preparation and Morphology of Transparent Poly(methyl methacrylate)-Poly(dimethyl siloxane) Hybrid Materials Using Multifunctional Silicone Macromonomer"
H. Sugimoto, G. Nishino, H. Koyama, K. Daimatsu, K. Inomata, E. Nakanishi
Journal of Applied Polymer Science,
accepted 1 December 2010 DOI 10.1002 / app.33903
2. "Preparation of high oxygen permeable transparent hybrid copolymers with silicone macro-monomers"
H. Sugimoto, G. Nishino, N. Tsuzuki, K. Daimatsu, K. Inomata, E. Nakanishi
Colloid and Polymer Science, accepted 17 October 2011,
Manuscript ID:CPS-2011-0278.R1
3. "Application of UV-curable organic-inorganic hybrid coatings"
G. Nishino, K. Sato, K. Ebihara, H. Sugimoto, E. Nakanishi
Proceeding in "The 4th Conference of Asia Regional Adhesive Council at 2010.10.27-30"
4. "Preparation and Properties of Acrylic Melamine hard coating"
G. Nishino, H. Sugimoto, E. Nakanishi
Journal of Applied Polymer Science, Vol.123, 307-315 (2012)
5. "Preparation and Coating Properties of Acrylic Melamine Containing Silicone Segments"
G. Nishino, S. Kanda, H. Sugimoto, K. Inomata, E. Nakanishi
Submitted to Polymer Bulletin, Manuscript ID, PB-11-0618

PRESENTATION

1. 2010年10月29日
“Application of UV-curable organic-inorganic hybrid coatings”
The 4th Conference of Asia Regional Adhesive Council (ARAC)
(Haevichi Hotel & Resort Jeju, Korea)
2. 2010年12月10日
“紫外線硬化型有機無機ハイブリッドコーティング剤の応用”
日本接着学会中部支部 第9回産学官接着若手フォーラム
(愛知工業大学 本山キャンパス)
3. 2011年5月26日
“アクリル変性メラミンハードコート材料の合成と性質”
第60回高分子学会年次大会
(大阪国際会議場)
4. 2011年9月28日
“紫外線硬化型有機無機ハイブリッドコーティング剤の合成と性質”
第60回高分子討論会
(岡山大学 津島キャンパス)