

分散媒の違いにより作り出されるフュームドシリカ/ポリスチレン複合体薄膜の表面構造とシリカ分散状態

Surface Structure and Silica Dispersion for Fumed Silica/Polystyrene Composite Thin Films Produced by Different Disperse Media

島津 崇¹⁾ 鳥飼直也¹⁾ 浅田光則²⁾ 鎌田洋平²⁾ 石井孝浩²⁾
 Takashi Shimadu¹⁾ Naoya Torikai¹⁾ Mitsunori Asada²⁾ Yohei Kamata²⁾
 Takahiro Ishii²⁾

キーワード

フュームドシリカ、高分子コンポジット薄膜、シリカ分散

1. はじめに

近年、高分子にシリカ、カーボンナノチューブ、クレイ等の無機粒子を添加することで、材料としての機械的強度を改善するだけでなく、新たな機能を付加した種々の高分子コンポジット材料が開発されている。このような高分子コンポジット材料が示す性質や機能は、個々の材料が持つ性質のみならず、材料中に形成される凝集構造の有無、粒子の分散状態に強く依存する。

本研究では、用いる分散媒によって、ポリスチレンとフュームドシリカの凝集状態が異なるサスペンションを調製し、それらをシリコン基板上にスピンドルコートすることにより得た薄膜について、光学顕微鏡観察により薄膜表面構造及び、すれすれ入射小角 X 線散乱法 Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering (GISAXS) により薄膜中のシリカ凝集構造を明らかにする。

2. 実験

2-1. 試料および試薬

試料には、Polymer Source 社の分子量が異なる 2 種類のポリスチレン (PS) を用いた。それら PS の数平均分子量 M_n は 7.5×10^3 (Low-PS) 及び

1.0×10^5 (High-PS) である。なお、PS の絡み合い点間分子量は 1.3×10^3 程度であるため、Low-PS はバルク中においても絡み合いを形成しない。

添加剤には、比表面積が $120 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の旭化成ワッカーシリコーン社のフュームドシリカ H15 を使用した。その表面はメチルクロロシランで疎水化処理され、シラノール基の表面数密度は 0.9 nm^{-2} で、疎水化前のシラノール基の約半分が疎水化された。

分散媒には、シリカに対する PS の脱着剤として知られる p-ジオキサンおよびトルエン、また PS の吸着剤として知られるシクロヘキサンを使用した。

2-2. サンプル調製

各分散媒を用いて濃度が 1 wt% と 10 wt% の PS 溶液を調製し、PTFE フィルター (ポアサイズ $0.2 \mu\text{m}$) で沪過した。それら PS 溶液にフュームドシリカを PS に対して 1wt% と 5wt% 添加し、キュートミキサーで 24 時間、 35°C で振とうさせた。このサスペンションを回転数 3,000rpm でシリコン基板上にスピンドルコートし、薄膜試料を作製した。シクロヘキサンを分散媒に用いる際

1) 三重大学院工学研究科分子素材工学専攻

Department of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University

2) 株式会社クラレ くらしき研究センター

Kurashiki Research Center, Kuraray Co.,Ltd.

は、サスペンションの温度が PS に対する θ 温度（約 35°C）を下回らないことに注意した。

2-3. 測定装置および条件

光学顕微鏡には STM-UM (OLYMPUS 社) を使用し、倍率 50 倍で調製したスピンドルコート薄膜の表面構造を観察した。

GISAXS測定は、SPring-8フロンティアソフトマター開発専用ビームラインFSBL (BL03XU) の第一実験ハッチで、X線の波長0.1 nm、X線のビームサイズは縦 $140\text{ }\mu\text{m} \times$ 横 $170\text{ }\mu\text{m}$ であった。検出器はR-AXIS IV (IP) を使用した。カメラ長は2.129mの条件で行った。測定では、試料表面に対するX線の入射角 θ_{in} を0.05度、0.10度、0.15度と変え、試料中へのX線の侵入深さが異なる条件で小角散乱を観測した。バックグラウンドの補正は、各プロファイルのhigh- q 側に見られる q 依存性を示さない領域の散乱強度をバックグラウンドとして見積もり差し引くことにより行った。

3. 結果

3-1. 光学顕微鏡観察の結果

a) PS 単独の場合

PS 単独の場合について、異なる溶媒を使って作製したスピンドルコート薄膜の表面構造を光学顕微鏡により観察した。Fig.1 及び Fig.2 にそれぞれ熱処理していない Low-PS 及び High-PS

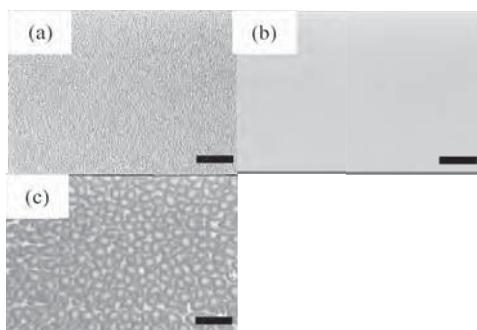


Fig.1 (a) p-ジオキサン、(b) トルエン、(c) シクロヘキサンを溶媒として得た Low-PS 単独薄膜の表面構造。図中のスケールバーは 200 μm に相当する。

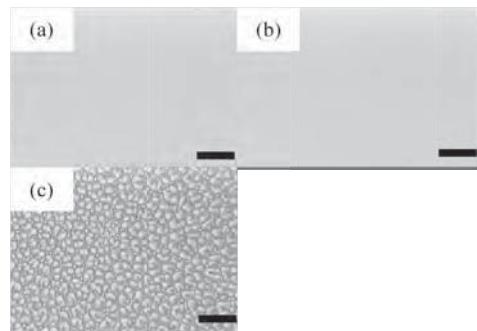


Fig.2 (a) p-ジオキサン、(b) トルエン、(c) シクロヘキサンを溶媒として得た High-PS 単独薄膜の表面構造。

薄膜の結果を示す。トルエン及びシクロヘキサンから調製された PS 薄膜は、いずれも分子量による表面構造の違いは見られず、トルエンでは表面に乱れのない均一な薄膜が得られたのに対し、シクロヘキサンでは数十 μm スケールの大きな液滴状の凹凸が表面全体に見られた。シクロヘキサンの場合では、スピンドルコートする際の溶媒と Si 基板との相互作用によって、PS 溶液が基板上から脱濡れして凹凸構造が形成されたと考えられる。一方、p-ジオキサンでは、PS の分子量によって表面構造が異なり、High-PS ではトルエンと同様に均一な薄膜が形成されたが、Low-PS ではシクロヘキサンよりサイズは小さいが表面全体に凹凸構造が観察された。High-PS では、溶液としての見掛けの粘度が高いために、スピンドルコート時の基板からの溶液の脱濡れが抑制されたと考えられる。

b) PS にフェームドシリカを添加した場合

Fig.3 及び Fig.4 に、濃度が異なる PS 溶液から、フェームドシリカを 5 wt% 添加して調製した薄膜の表面構造の観察結果を示す。

濃度が 1 wt% と低い PS 溶液にシリカを分散させた場合、PS の分子量に依らず薄膜には同様の表面構造が観察されたことから、Fig. 3 には High-PS で得られた結果のみを示す。High-PS 単独では均一な薄膜が形成された p-ジオキサン及びトルエンを分散媒に用いた場合でも、系内に

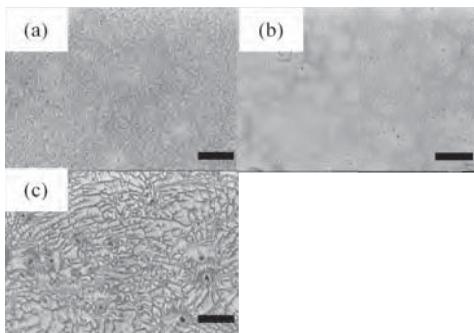


Fig. 3 (a) p-ジオキサン、(b) トルエン、
(c) シクロヘキサンを分散媒として、
PS濃度が1 wt%のHigh-PS溶液にシリカ
を5 wt%添加して得た薄膜の表面構造。

僅かにシリカが存在することで薄膜の表面構造に大きな違いが生じた。いずれの分散媒を用いた場合にも、PSはシリカ表面を濡らさず、シリカの存在によりPSの基板からの脱濡れが助長された。

濃度が高いPS溶液にシリカを分散させた場合、High-PSでは溶液の粘度が高くなり過ぎ、スピンドルコートにより薄膜が作製できなかった。そのため、Fig. 4にはPS濃度が10 wt%のLow-PS溶液にシリカを添加した場合の結果を示す。高い濃度のPS溶液から調製された薄膜では、熱処理の有無により表面形状に大きな違いが見

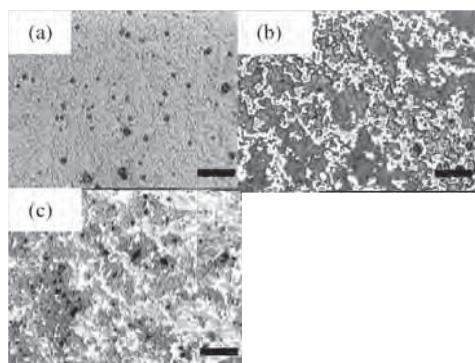


Fig. 4 (a) p-ジオキサン、(b) トルエン、
(c) シクロヘキサンを分散媒として、
PS濃度が10 wt%のLow-PS溶液にシリカ
を5 wt%添加して得た薄膜の表面構造。

られなかつたことから、分散媒にp-ジオキサンおよびトルエンを用いた薄膜(Fig. 4 (a)及び(b))についてはGISAXS測定用の熱処理した試料に対する観察結果が示されている。いずれの分散媒を用いた場合にも、Low-PS単独では見られない表面凝集構造が観察され、それらは分散媒によって異なる様相を示した。また、p-ジオキサン及びシクロヘキサンから作製した薄膜の表面には、疎水性シリカからPSが脱濡れして形成された小さな穴が観察された。

3-2. GISAXS測定の結果

p-ジオキサンを分散媒として、PS濃度が10 wt%のサスペンションから調製したLow-PSコンポジット薄膜についてGISAXS測定を行った。また、比較のために、p-ジオキサンにフェームドシリカのみを分散させたサスペンションをシリコン基板上に滴下し、スピンドルコートせずにそのまま溶媒を揮発させて作製した試料についても測定を行った。

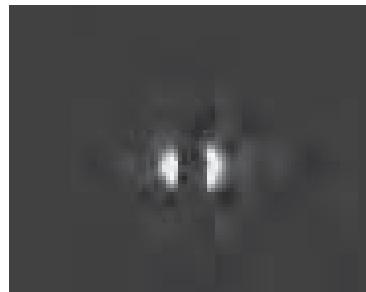


Fig. 5 観測されたGISAXS二次元パターン。

Fig. 5に、Low-PSに対してフェームドシリカを5wt%添加した系について、試料表面に対するX線の入射角 θ_{in} を0.10度として観測されたGISAXSの二次元パターンを示す。この薄膜試料の表面構造を光学顕微鏡により観察した結果がFig. 4 (a)に示されている。検出器の中央付近に据え付けられたビームストップによる縦長の影の両脇に試料の面内方向の構造を反映した小角散乱が対称に観測された。シリカの電子密度はPSより圧倒的に高いため、ここで観

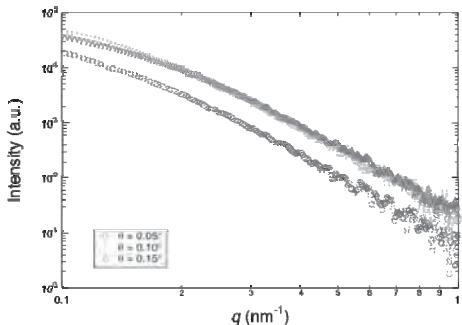


Fig.6 p-ジオキサンを分散媒にLow-PSにシリカが5wt%添加された薄膜に対して、異なる θ_{in} で得られたGISAXSプロファイル。

測される小角散乱にはシリカからの散乱が主に反映されている。

Fig. 6には、Fig. 5と同じ薄膜試料に対して、異なる θ_{in} で得られたGISAXSプロファイルを比較する。X線の入射角 θ_{in} が高いほど、薄膜中のX線の侵入長が深いことに対応する。 θ_{in} が0.05°のプロファイルだけが他の θ_{in} のデータより散乱強度が低いことが判る。これは、 θ_{in} が0.10及び0.15°のデータはX線の侵入長が深くほぼ膜全体の構造情報を反映しているのに對し、 θ_{in} が0.05°のデータは侵入長が浅いことに起因する。いずれも散乱プロファイルは、ほぼ同じ q 依存性を示すが、 θ_{in} が0.15°のデータ

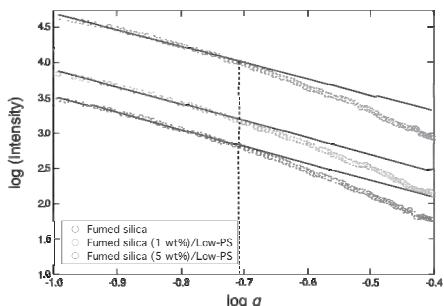


Fig. 7異なるLow-PSコンポジット薄膜に対して、 θ_{in} が0.10°で得られたGISAXSプロファイル。図中の破線は、フュームドシリカの一次粒子径より見積もられたフラクタル領域の q の上限を示す。

はシリコンの全反射臨界角より大きいためにlow- q 側で他よりやや低い q 依存性を示した。

Fig.7に、異なる試料薄膜に対して θ_{in} が0.10°で得られた散乱プロファイルを比較する。フュームドシリカ単独の場合が散乱強度が最も低く、Low-PSへのフュームドシリカの添加量が増えるのに伴い散乱強度が高くなつた。一方、low- q 側での散乱強度は全て同程度の q 依存性を示し、フラクタル領域における q 依存性より、質量フラクタル次元はいずれの試料に対しても2.0~2.3と見積もられた。これら薄膜試料の質量フラクタル次元の値は、溶媒種などの条件は異なるがPSのデカリソ溶液中のフュームドシリカに対してSANS測定より見積もられた質量フラクタル次元~2.0に近い値を示した。[1]

4.まとめ

本研究では、異なる分散媒を用いて調製した、フュームドシリカ/PS複合体薄膜について、光学顕微鏡により表面構造の観察と、GISAXS測定により薄膜中のシリカの分散・凝集状態を調べた。薄膜の表面構造は分散媒の違いによって大きく異なる様相を示したが、薄膜中のシリカの凝集状態を表すフラクタル次元については、見積もられた値に大きな差は見られなかつた。

今後は、フュームドシリカに対するPSの吸着がより顕著な系と、フラクタル構造を有するフュームドシリカの代わりに粒径が单分散なコロイダルシリカを用いた場合について比較検討を行う。

謝辞 本研究で使用したフュームドシリカは旭化成ワッカーシリコーン株式会社のご厚意により提供して頂きました。

参考文献

- 1) M. Kawaguchi, A. Mizutani, Y. Matsushita, T. Kato, *Langmuir* **1996**, 12, 6179-6183.