

論文の内容の要旨

氏名：只 野 剛

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：透明高分子／シリカナノ粒子ハイブリッドの調製

近年、透明高分子に金属あるいは金属酸化物のナノ粒子を均一に分散させたハイブリッド材料の創製に関する研究が盛んに行われている。しかし、これらを応用した製品の流通は僅かであり、未だ研究の多くが開発段階を脱していない。その理由として、ナノ粒子はミクロンオーダーのフィラーと比較して圧倒的に比表面積が大きく、粒子間距離が近づくため、一般的な熔融混練法で調製すると、ナノ粒子の凝集が起りやすく、透明なハイブリッドを調製することが極めて難しいことが挙げられる。

コロイド粒子の分散－凝集転移に関する理論として DLVO 理論が古くから支持されている。また、ポリマーとナノ粒子の間に相互作用がほとんどない系における分散－凝集理論としては、枯渇凝集理論が適用され議論されているが、どちらも実用性に乏しい。多くの有機／無機ハイブリッドの研究は、ナノ粒子の表面を種々の方法で処理し、マトリックスポリマーとの親和性を高めることでテクニックもしくはノウハウとしてナノ粒子の凝集を抑制しているのが現状である。

本論文では、新しいナノ粒子の分散－凝集転移機構を提唱し、この方法に基づいて透明高分子／ナノ粒子ハイブリッド材料を調製することを目的とした。この論文は、序論および総括を含めて5つの章から構成されている。

第1章 序論

本章では、有機／無機ハイブリッド材料の背景と課題について述べた。また、これらの課題を解決するため、分散－凝集転移の挙動を理解する上で欠かせないいくつかの理論について説明を行った。さらに、高分子／金属酸化物ナノ粒子ハイブリッドに関する最近の研究と課題を取り上げ、本研究の目的を明らかにした。

第2章 ポリメタクリル酸メチル／シリカナノ粒子によるハイブリッドサスペンションの調製

本章ではモデルケースとして、透明高分子であるポリメタクリル酸メチル（PMMA）と相互作用に乏しいシリカナノ粒子とのハイブリッドを採用した。イソプロピルアルコールに分散したシリカナノ粒子（直径約 15nm、表面未修飾）をシリカナノ粒子の分散媒であり PMMA の良溶媒であるテトラヒドロフラン（THF）で 0.4wt% に希釈した後、多分散 PMMA（ $M_w=0.3 \times 10^4$ および $M_w=9.6 \times 10^4$ ）を添加し、ハイブリッドサスペンションを調製した。このサスペンション中の PMMA 濃度を変化させ、紫外可視分光光度計（UV-vis）にて透過率測定を行った。その結果、 $M_w=9.6 \times 10^4$ の PMMA では、400nm における透過率は約 95% であるにもかかわらず、PMMA 濃度が 5 wt% 付近を超えると急激に低下した。これはシリカナノ粒子が凝集したことによりサスペンションが白濁したと考えられ、この時のポリマー濃度を臨界ポリマー濃度 C^* とした。しかし、 $M_w=0.3 \times 10^4$ の PMMA ではポリマー濃度が高くなっても C^* は現れなかった。PMMA 鎖は THF 中に希薄濃度で溶解している場合、ランダムコイルの状態で孤立鎖として存在している。ランダムコイル鎖が単位体積中で六方最密充填された濃度（ C_0^* ）より濃くなると、ランダムコイル鎖は互いに相互侵入し、絡み合う。この PMMA ランダムコイル鎖の有効な絡み合い効果が発現する臨界分子量 M_c は、約 3×10^4 と報告されている。PMMA（ $M_w=9.6 \times 10^4$ ）/THF 溶液の相対粘度曲線を用いて C^* と C_0^* を比較したところ、 C^* はランダムコイル鎖の絡み合い形成領域付近にあることが明らかとなった。

また、みみず鎖モデルから PMMA の平均二乗回転半径 $\langle S_0^2 \rangle$ を求め、 θ 溶媒中の PMMA 鎖の臨界ポリマー濃度 C_0^* を推算し、実験から得られた C^* と比較した。全体的に C^* が大きい値となったが、これは用いた良溶媒中のランダムコイル鎖が θ 溶媒中に比較して膨張するため、有効な絡み合い効果が高濃度側で出現するという報告で矛盾なく説明できる。 θ 溶媒と良溶媒 (ϕ) でそれぞれ $C_{0\theta}^* \propto M^{-0.5}$ 、 $C_{0\phi}^* \propto M^{-0.5} \sim^{-0.8}$ の分子量依存性が知られており、単分散 PMMA の実験で得られた C_c^* のべき乗値 -0.68 は $-0.5 \sim -0.8$ の範囲内であった。このことから、 C^* と C_0^* は同様の分子量依存性を示すことが明らかとなった。

このように、 M_c 以上の PMMA を含む系では、急激な透過率の低下 (C^*) が現れるが、 M_c 以上の PMMA

を含まない系では明瞭な C^* が観察されなかった。この実験事実は“枯渇凝集理論”では説明できない。つまり、 C^* の出現には非吸着性ポリマーのランダムコイル鎖の有効な絡み合い形成が関与したことに依るものと考察し、この現象を“絡み合い凝集”として提唱した。

第3章 ポリメタクリル酸メチル/シリカナノ粒子による透明ハイブリッドフィルムの調製と物性

PMMA 濃度が 2~8wt%、かつ、PMMA とシリカナノ粒子が重量比で 100:5 の割合になるようにブレンドし、THF を用いてハイブリッドサスペンションを調製した。その後、n-ヘキサンで溶質を再沈殿してハイブリッドパウダーを得た。このハイブリッドパウダーを 190°C で熱プレスすることで、透明ハイブリッドフィルム（膜厚約 250 μm ）を調製した。これらの透過率（400nm）を測定した結果、多分散 PMMA ($M_w=9.6 \times 10^4$) で調製したサスペンションの C^* は約 5wt% であり、ハイブリッドフィルムにおいてもサスペンションで観測された C^* が保持された。これは、サスペンションにおけるシリカの分散-凝集状態がハイブリッドフィルム中でほとんどそのまま保持されたことによる。

また、多分散 PMMA ($M_w=9.6 \times 10^4$ および 0.3×10^4) の透明ハイブリッドフィルムを PMMA のガラス転移温度以上の 140 °C で長時間熱処理した。その結果、PMMA の分子量が M_c より高いフィルム (PMMA $M_w=9.6 \times 10^4$) では経過時間とともに透過率が低下、フィルムは白濁した。一方、 M_c より分子量が低いフィルム (PMMA $M_w=0.3 \times 10^4$) は高い透過率を保持し、フィルムは白濁しなかった。これらの現象は、フィルム中でもナノ粒子の絡み合い凝集が起こることを示唆している。

さらに、ハイブリッドフィルムの熱重量減少を熱重量分析 (TGA) で評価した。シリカナノ粒子が凝集した不透明なフィルムは 200°C 付近から重量減少が始まるのに対し、シリカナノ粒子が均一に分散した透明フィルムは 270°C 付近から重量減少が始まった。この透明フィルムでは 200°C 付近から起こる PMMA の頭-頭結合の切断による重量減少が消失し、末端ビニリデン二重結合のアリル位結合の切断による重量減少と正規構造である頭-尾結合の切断による重量減少が増加した。一方、不透明なフィルムの TG/DTG 曲線は、PMMA とほぼ一致した。透明ハイブリッドフィルムの熱分解挙動に関する詳細な反応スキームについては、検討中である。

第4章 水溶性ポリマー/シリカナノ粒子による透明ハイブリッドの調製

マトリックスポリマーとナノ粒子の強い相互作用が期待されるハイブリッドのモデルとして、主鎖の繰り返し単位に 3 個の水酸基を有するヒドロキシプロピルセルロース (HPC, $M_w=1.0 \times 10^5$) とシリカナノ粒子（直径約 12nm）を採用した。これらを重量比 100/0~0/100 の割合で混合した固形分 3g を総固形分濃度が 10 w/v% となるように水 30mL を加え、水分散サスペンションを調製した。その後、シャーレに展開しフィルムを調製後、UV-vis 測定を行った。このハイブリッドサスペンションはシリカナノ粒子の重量比に関係なく、透過率（400nm）は 76~86% であり目視で透明であった。また、HPC/シリカが 100/0~70/30 からなるハイブリッドフィルムの透過率は 45~20 % となり、シリカナノ粒子の組成が 30wt% を超えると急激に上昇し始め、50~80wt% で 90 % 付近を示すことがわかった。

さらに、サンプル瓶にサスペンションを注ぎ、水の蒸発による液量と外観の変化を観察した。HPC 単独およびシリカナノ粒子が 10~30wt% のサスペンションの固形分濃度は、60 日目ですれぞれ約 33wt% および 45~50wt% となり高い粘性を呈した。外観はどの場合も目視で透明であったが 70 日目頃からは黄色~緑と紫の混色となった。この発色は HPC 鎖の液晶形成に起因すると考えられる。シリカナノ粒子単独では粘度の上昇は見られず、固形分濃度は 55 日目ではほぼ 100wt% に達しガラス化した。シリカナノ粒子が 50~80wt% のサスペンションは HPC 分子鎖中の OH 基とシリカナノ粒子表面の SiOH 基が水素結合を形成することで強い相互作用が発現し、サスペンション全体が透明なままゲル化した。この透明なヒドロゲルは水の蒸発によるフィルム形成過程においてもシリカナノ粒子の二次凝集を誘起することなく、良好なネットワークを保持したままシリカナノ粒子が HPC 分子鎖中に均一に分散した透明な HPC/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムを生成することが見出された。

第5章 総括

本章では第2章から第4章で得られた結果と考察について、本論文の目的に沿ってまとめを行った。また、本研究にて達成出来ていない課題と今後の展望について言及した。