

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教 授 澤 口 孝 志

（副査） 教 授 清 水 繁

客員教授 岩 村 秀

客員教授 角 五 正 弘

金属酸化物のナノ粒子が均一に分散した透明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、粒子径が小さくなると、比表面積が大きくなり粒子間距離が近づくため、ハイブリッド材料を工業的に有利な溶融混練法で調製すると、ナノ粒子の凝集が起り、透明なハイブリッドを調製することが極めて難しい。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調製に関する研究は、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て、ナノ粒子の凝集を抑制しているのが現状である。

申請者は、金属酸化物のナノ粒子のモデルとしてシリカナノ粒子を用い、ナノ粒子がポリマーと吸着相互作用を有するか否かによってナノ粒子の分散-凝集転移挙動が全く異なることをクリアな実験データで示し、その機構を高分子の物性論で明快に論じ、その結果として、透明高分子/シリカナノ粒子ハイブリッドの新規調製技術を確立した。この論文は、序論および総括を含めて5章で構成されている。

### 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、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詳述し、透明高分子/金属酸化物ナノ粒子ハイブリッドの調製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ている。

### 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取り上げ、イソプロピルアルコールに分散したナノ粒子 (直径約 15nm, 表面未修飾) を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、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ている。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 5wt% 付近を超えると急激に低下した。これは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。一方、 $M_w=0.3 \times 10^4$  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。申請者は、PMMA 鎖が THF 中に希薄濃度で溶解している場合、ランダムコイル状の孤立鎖として存在しているが、ランダムコイル鎖が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、絡み合い、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  $3 \times 10^4$  であることに注目した。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出現することを明らかにし、また、みみず鎖モデルを適用し、PMMA の結合距離と持続長から平均二乗回転半径を求め、 $\theta$  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  $C^*$  と比較している。 $C^*$  は全体的に  $C_0^*$  より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  $\theta$  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と解釈している。 $\theta$  溶媒と良溶媒 (G) でそれぞれ  $C_{0\theta}^* \propto M^{-0.5}$ 、 $C_{0G}^* \propto M^{-0.5 \sim -0.8}$  の比例関係が知られており、単分散 PMMA の実験で得られた  $C_0^*$  のべき乗値 -0.68 は -0.5 ~ -0.8 の範囲内であった。このことから、 $C_0^*$  と  $C_{0G}^*$  は同様の分子量依存性を示すと結論している。このような、 $M_c$  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実験事実は“枯渇凝集理論”では説明できないとし、 $C^*$  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“絡み合い凝集理論”として提唱している。

### 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

本章では、PMMA 濃度が2~8wt%、かつ、PMMA と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後、溶質を再沈殿してハイブリッド粉末を得、この粉末を190℃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250μm）を調製して、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、フィルムにおいてもサスペンションで観測された $C^*$ が保持されたことを明示した。これらの結果は、サスペンションにおけるシリカの分散-凝集状態がフィルム中でほとんどそのまま凍結されたことによると結論している。また、多分散PMMA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℃で長時間熱処理した結果、分子量が $M_c$ より高いフィルム（PMMA  $M_w=9.6 \times 10^4$ ）では加熱時間とともに透過率が低下し、白濁したが、 $M_c$ 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、白濁しなかったことを明らかにし、フィルム中でもナノ粒子の「絡み合い凝集」が起こっていることを指摘している。これらの結果は、注目に値する。

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）で評価している。表面未修飾のナノ粒子が凝集した不透明なフィルムは220℃から重量減少が始まるのに対し、ナノ粒子が均一に分散した透明フィルムは270℃で重量減少が始まることを明示し、この透明フィルムでは200℃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することを明らかにしている。不透明なフィルムのTG/DTG曲線が、PMMAとほぼ一致したことから、透明ハイブリッドフィルムの熱分解挙動は、主鎖中の頭-頭結合の切断によって生成した3級末端マクロラジカルがPMMA中に均一に分散したナノ粒子表面のシラノール基と何らかの相互作用することによってβ切断が抑制されたと考察している。

### 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とその特性

本章では、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,  $M_w=1.0 \times 10^5$ ）とナノ粒子（直径約12nm）を採用している。これらを100/0~0/100wt%の割合で混合し、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後、シャーレに展開しフィルムを調製し、UV-Vis測定を行っている。このサスペンションは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100/0~70/30wt%からなるハイブリッドフィルムの透過率は45%~約20%となり、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%付近を保持することを見だし、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、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日目それぞれ約33wt%および45~50wt%となり高い粘性を呈し、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~緑と紫の混色となることから、この発色がHPC鎖の液晶形成に起因すると考察している。シリカナノ粒子が50~80wt%のサスペンションはHPC中のOH基とナノ粒子表面の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が生成すると結論している。

### 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い、本研究の次の発展の方向について述べている。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、またはその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力およびその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以上

平成27年2月19日