

透明高分子／シリカナノ粒子

ハイブリッドの調製

**Preparation of Transparent Polymer/
Silica Nanoparticle Hybrid**

平成 26 年 9 月

只野 剛

目 次

第 1 章 序論.....	5
1.1 背景.....	6
1.1.1 粒子の分散－凝集に関する研究	
1.1.2 DLVO 理論	
1.1.3 粒子間距離	
1.1.4 枯渇効果	
1.1.5 その他の相互作用	
1.1.6 高分子溶液論	
1.1.7 高分子溶液、ハイブリッドサスペンションの評価	
1.2 高分子／ナノ粒子ハイブリッド材料に関する研究と課題.....	26
1.3 本研究の目的.....	28
参考文献	
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.....	33
2.1 緒言.....	34
2.2 実験.....	36
2.2.1 試料	
2.2.2 ハイブリッドサスペンションの調製	
2.2.3 シリカ分散性の評価	
2.3 結果および考察.....	41
2.3.1 シリカナノ粒子の凝集と臨界ポリマー濃度 (C^*)	
2.3.2 C^* のシリカ濃度依存性	
2.3.3 C^* の多分散 PMMA 濃度および分子量依存性	
2.3.4 C_0^* の推算結果と実験値 C^* との比較	
2.3.5 C^* の単分散 PMMA 濃度および分子量依存性	

2.3.6	ハイブリッドサスペンションにおける新しい 分散－凝集転移機構	
2.4	結言.....	56
	参考文献	
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.....	59
3.1	緒言.....	60
3.2	実験.....	63
3.2.1	試料	
3.2.2	ハイブリッドサスペンションおよびフィルムの調製	
3.2.3	測定	
3.3	結果および考察.....	67
3.3.1	多分散 PMMA ハイブリッドフィルムにおけるシリカ粒子の 分散－凝集	
3.3.2	TEM イメージ	
3.3.3	ハイブリッドフィルムのシリカナノ粒子の粒子間距離と SAXS 解析	
3.3.4	多分散 PMMA／シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの 連続加熱	
3.3.5	単分散 PMMA／シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの 連続加熱	
3.3.6	単分散 PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの耐熱性 および熱分解性	
3.3.7	新しい分散－凝集転移機構	
3.4	結言.....	93
	参考文献	

第 4 章	水溶性高分子／シリカナノ粒子による透明ハイブリッド の調製.....	97
4.1	緒言.....	98
4.2	実験.....	100
4.2.1	試料	
4.2.2	ハイブリッドサスペンションおよびフィルムの調製	
4.2.3	測定	
4.3	結果および考察.....	103
4.4	結言.....	108
	参考文献	
第 5 章	総括.....	111
5.1	結論.....	112
5.2	課題と今後の展望.....	115
5.2.1	課題	
5.2.2	今後の展望	
	略号	
	研究業績	
	謝辞	

第 1 章

序 論

1.1 背景

近年、有機／無機ハイブリッドに関する研究が注目を浴びている。この「ハイブリッド」という言葉は、本来は異種の植物や動物を掛け合わせて生まれた子孫という意味だが、最近では植物や動物以外にも転用され、「異種のものを組み合わせたもの」という意味で使用されている。有機／無機ハイブリッドはポリマーと無機フィラーをブレンドすることで、ポリマーと無機フィラーの両方の特徴を併せ持つ新規の材料を創製する技術である。この有機／無機ハイブリッド材料に関する研究は、1980年頃より自動車の部品や部材の軽量化やリサイクルなどを目的に盛んに行われるようになった。1990年代に入ると、最少の添加で最大の効果を得るために無機フィラーの直径がナノメートルオーダーのナノ粒子をハイブリッド化する研究が多くなった。また、2001年にナノテクノロジーが米国で国家的戦略研究目標に掲げられると、直ぐに日本でも注目されるようになり、2002年東京で世界に先駆けて第1回国際ナノテクノロジー総合展が行われた。いわゆる「ナノテク」は、物理、化学、機械、電子、材料、生物、医学などある分野に特化した技術ではなく、あらゆる分野に複合的、総合的に新たな価値を生み出す技術として期待されている。特に、化学や材料の分野では、有機／無機ナノハイブリッドに関する研究が盛んに行われている。

有機／無機ナノハイブリッドに関する報告を表1.1にまとめた[1]。高分子／ナノ粒子ハイブリッドはポリマー中に適正なナノ粒子を適量かつ均一に分散させることによって、それまでの考え方の延長では不可能であったポリマーの機能化が実現できる可能性を秘めている。例えば、力学的機能として引張強さや耐衝撃性を付与する場合は50～100nmの炭酸カルシウム、タルク、シリカを10～30%充填するとすぐれた向上効果が期待できる。また、電氣的機能には金属粉、CB(カーボンブラック)、CNT(カーボンナノチューブ)などが配合される。その他、熱、光、難燃、音、振動、ガスバリアなどの分野でも、ナノハイブリッドによるポリマーの機能化が研究されている。このようなポリマーの機能化を実現するため、層間挿入法、In-Situ法、モレキュラーコンポジット法、超微粒子直接分散法などによるポリマーへのナノ粒子の分散方法が検討され、また、実用化されている。

表 1.1 Examples of polymer type nanohybrid.

※充填量とサイズは目安。

機能	特性	フィラー	充填量(%)	サイズ (nm)
力学的機能	引張強さ	炭酸カルシウム、タルク、シリカ	10 ~ 30	50 ~ 100
	弾性率	モンモリナイト、合成マイカ	4 ~ 6	
	耐衝撃性	炭酸カルシウム、タルク、シリカ	10 ~ 30	50 ~ 100
電氣的機能	導電性	金属粉、CB	2 ~ 10	50 ~ 300
	ESD 静電気放電	CNT、CMC、CB	2 ~ 5	
	EMC 電磁両立性	CNT、CMC	3 ~ 6	
熱的機能	熱伝導性	AlN、BN、アルミナ	10 ~ 20	100 ~ 300
	HDT 荷重たわみ温度	モンモリナイト、合成マイカ	4 ~ 6	
光機能	光透過性	シリカ、炭酸カルシウム、その他	4 ~ 6	50 ~ 300
	光遮断性	モンモリナイト、合成マイカ	4 ~ 6	
	光触媒	酸化チタン、酸化亜鉛	4 ~ 6	50 ~ 100
難燃機能	難燃化性	水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム	20 ~ 30	100 ~ 300
音・振動機能	制振性	モンモリナイト、合成マイカ	4 ~ 6	
	スピーカー特性	CNT、CMC	5 ~ 10	
ガスバリア機能		モンモリナイト、合成マイカ	4 ~ 6	

出所：矢崎文彦 工業材料 61(7) p85 2013

例えば、トヨタ自動車は 1991 年に自動車バンパー用に開発した「TSOP : Toyota Super Olefin Polymer」(PP コポリマー/EPR/PE+タルク)がある。自動車用の樹脂部品としては、当初、高剛性や耐衝撃性が重視され開発されてきた。しかし、環境問題がクローズアップされるようになるとリサイクルしても劣化しにくい特性も併せて求められるようになり、開発された TSOP 樹脂は従来の PP 樹脂に比べてリサイクル性が高められている。この樹脂は高級車「クラウン」から採用が始まり、現在では大衆車の内外装部品にまで幅広く展開され、採用が進んでいる [2]。また、ユニチカも自動車用樹脂部品としてナイロン樹脂 (PA6) に層状珪酸塩を独自の技術で分散させた「ナノコンポジットナイロン M1030DH」を開発している。この「ナノコンポジットナイロン M1030DH」は剛性、耐熱性、成形加工性に優れた複合材料で、レクサスのエンジンカバー用として採用されている [3]。さらに、東芝は温室効果ガスである六フッ化硫黄 (SF₆) を用いない固体絶縁方式による開閉装置 (スイッチギヤ) や変圧器などの電力機器を開発した。エポキシ樹脂を

用いた固体材料の絶縁性能は SF_6 ガスよりも 3 倍優れているが、硬化物内部に欠陥があると絶縁性能が著しく低下してしまう。よって、エポキシ樹脂をナノコンポジット化することで絶縁性能が向上することを初めて見出した [4]。最近では水谷ペイント株式会社がアクリルシリコン樹脂をベースに超微粒子シリカをブレンドした外壁用塗料「ナノコンポジットW防藻+」をリリースしている [5]。この塗料は超微粒子シリカを配合することにより、ベースのアクリルシリコン塗料に比べて、超低汚染性、難燃性、耐候性に優れているとされている。

このように、従来のポリマー材料にナノ粒子をブレンドさせた新規の材料や製品が流通し始めている。しかしながら、未だその量はごくわずかでこれらの技術が十分に認知され、採用されているとは言いがたい。その理由の一つには、ナノ粒子はこれまでのミクロンオーダーのフィラーと比較すると圧倒的に比表面積が大きいため粒子同士の凝集力の強さから均一に分散することが極めて難しいことが挙げられる。従って、高分子/シリカナノ粒子ハイブリッド材料の調製については、どのようなナノ粒子をいかに安定的に、均一に、安く分散させるかが、研究テーマの 1 つになっている。

ナノ粒子は大気中では著しく凝集しやすいので通常は液中で分散処理されることが多い。ただし、液中であっても本質的には凝集しやすいため高分子/ナノ粒子ハイブリッド材料の調製には、DLVO 理論、London van der Waals 力、静電相互作用、立体障害効果、枯渇効果などに代表される粒子の分散-凝集転移に関する理論やベースになる高分子の溶液または融解状態における挙動、およびそれらを評価する手法、等について理解することが必須であり、次項よりそれらについて概説する。

1.1.1 粒子の分散－凝集に関する研究

1860年 Thomas Graham は、一般にコロイド粒子は 1~1000nm の範囲の大きさをもつ粒子であると定義し[6]、このコロイド粒子が分散している系では粒子表面の電荷による静電反発により電解質の濃度が低い時は安定化するが、ある一定濃度以上になると粒子表面の電荷が中和されることにより分散質が凝集することを見出した。その後、Schulze と Hardy は、電解質がコロイド分散液の安定性に関与すること[7,8]、粒子間の静電的な斥力がコロイド分散液の安定に影響すること[9]について報告しており、また、Schulze-Hardy 則は液中に分散している粒子イオンと対の電解質イオンの価数が大きいほど、凝集が起こりやすい現象として良く知られている。1938年 Langmuir が静電ポテンシャルを有す2枚の平板が電気二重層の重なり合いによって平板間に反発力を生じること示唆した[10]。さらに、Hamaker が電気二重層の重なり合いによる反発力を粒子間の相互作用として解釈を拡張した[11]。これらの研究が現在でも粒子の分散－凝集に関する理論として通用している DLVO 理論の基礎となっている。

1.1.2 DLVO 理論

DLVO 理論は Derjaguin と Landau および Verwey と Overbeek らが、粒子間の電気二重層による反発エネルギー V_R とファンデルワールス引力による引力エネルギー V_A を定量的に扱う理論として提唱し、今でも広く支持されている [12]。この電気二重層の重なり合いによる反発力は、表面ポテンシャルエネルギー、粒子間距離、電解質濃度の各要素によって決まると考えられ、以下の式で示される。

$$V_R = \frac{\varepsilon a \varphi_0^2}{2} \ln [1 + \exp(-\kappa H_0)] \quad (1.1)$$

ここで、 ε は媒質の誘電率、 a は粒子半径、 φ_0 は粒子の表面電位、 κ は電気二重層の厚さ、 H_0 は粒子間距離を表している。この式から、反発力は粒子間距離に対して指数関数的に減少すると同時に、粒子が表面に電位を持つことから電解質の関数であると考えられる。

また、2つのコロイド粒子間の引力ポテンシャルエネルギー V_A は、次式で表される。

$$V_A = -\frac{A \cdot a}{12H_0} \quad (1.2)$$

ここで、 A は Hamaker 定数であり、 $A = \pi^2 q^2 \Lambda$ で与えられ、 q はコロイド粒子の単位体積中の分子数、 Λ は London 定数である。従って、粒子間に働く全相互作用のポテンシャルエネルギー V_T は以下の式で表される。

$$V_T = V_R + V_A \quad (1.3)$$

すなわち(1.3)式は(1.1)式と(1.2)式から、以下のように導くことができる。

$$V_T = \frac{\varepsilon a \phi_0^2}{2} \ln [1 + \exp(-\kappa H_0)] - \frac{A \cdot a}{12H_0} \quad (1.4)$$

図 1.1 は DLVO 理論における粒子間距離とポテンシャルエネルギーの関係をモデル的に示したものである。電気二重層による反発エネルギー V_R とファンデルワールス引力による引力エネルギー V_A のうち V_R の寄与の方が大きい場合は、 V_T には障壁が現れる。この全相互作用のポテンシャルエネルギー障壁は、高ければ高いほど粒子同士は凝集が起こりにくく、安定して分散状態を保持することが可能となる。一般に、粒子間相互ポテンシャルエネルギー V_{max} は $15 kT$ 程度以上であれば系中でコロイド粒子は安定化し、分散状態を保持できる。

(1.4)式より、全相互作用のポテンシャルエネルギー障壁は媒質の誘電率、粒子径、表面電位、電解質のイオン濃度や原子価、および粒子間距離などによって決まることがわかる。

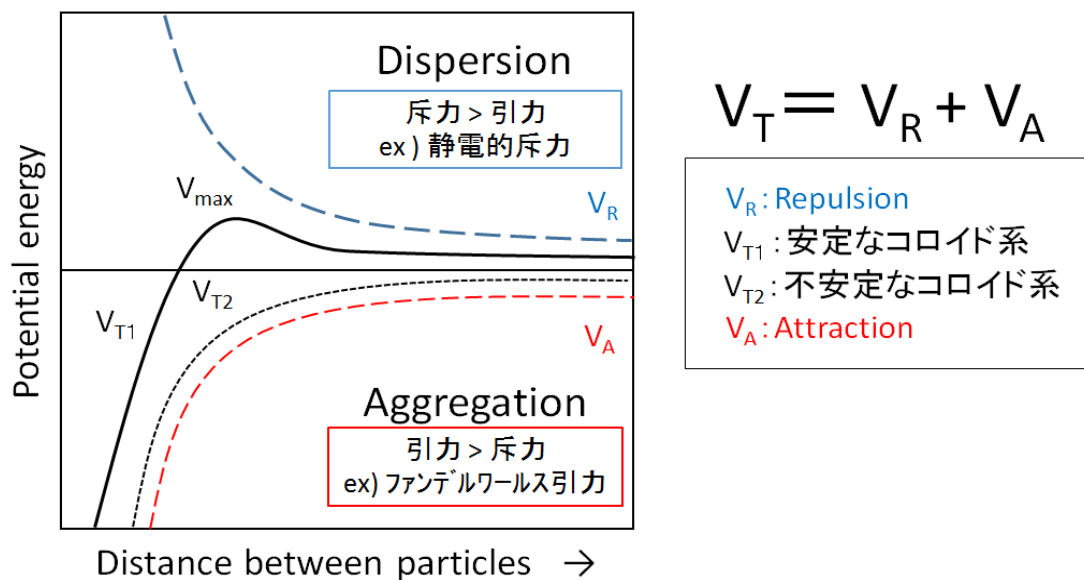
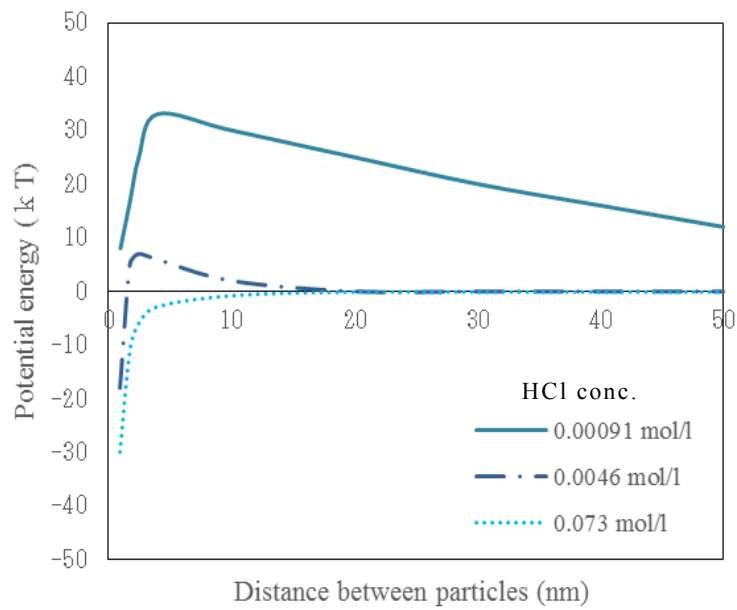


図 1.1 Relation between distance between particles and potential energy on DLVO theory.

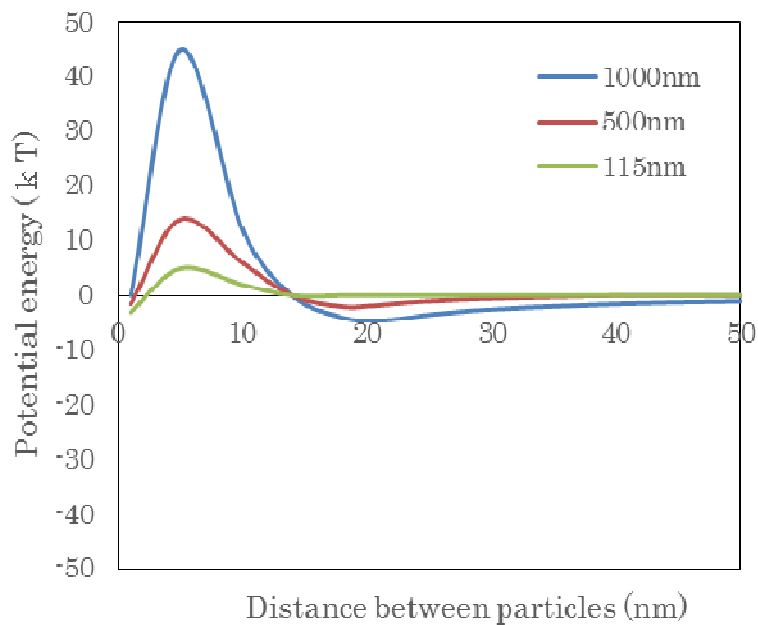
粒子同士が何らかの駆動力によって接近し、この障壁を乗り越えて凝集したとすると、ポテンシャルエネルギーは深い谷へ落ち込むため、再び山を越えて安定な分散状態に戻ることは難しく、いったん凝集した粒子同士は簡単には解凝集しない。ただし、粒子同士が究極に接近し、その距離が 0.5nm 程度まで近づくと原子雲同士の重なり合い(Born 斥力)が生じ、再び粒子同士には反発の力が働くと言われている。

Iwasaki らは、ブタジエン約 50%、スチレン約 25%のコポリマーゴム成分にメチルメタクリレート (MMA) 約 25%をグラフト重合して多層構造を有す MBS ポリマーのエマルジョンをベースにして、①塩酸 aq を添加した凝集実験、②MBS の粒径の違いを仮定した粒子間ポテンシャルエネルギーをシミュレーションしている[13]。その結果を、図 1.2 に示す。

図 1.2(a)から明らかなように、電解質濃度 9.1×10^{-4} mol/l (pH7.7) の場合はポテンシャル障壁が大きく安定な分散系であり、粒子の凝集は起こらない。電解質濃度 4.6×10^{-3} mol/l (pH4.0) になると分散系の安定性は低下する。ポテンシャル障壁は小さくなり、粒子は緩凝集が起こるようになる。さらに電解質濃度を 7.3×10^{-2} mol/l に調製し pH が 1.2 まで下がると、ポテンシャル障壁はなくなり分散系は不安定な状態となる。この状態では急激な凝集が起こると考えられる。図 1.2 (b)のシミュレーションでは、MBS ポリマーエマルジョンの一次粒子(粒子径 115nm)を仮定し、粒子径 500nm や 1000nm は二次粒子を想定している。また、電解質濃度： 4.6×10^{-3} mol/l、Hamaker 定数： 1.725×10^{-20} J、粒子表面電位：20mV として計算している。これらの結果から粒子が一次粒子で存在し粒子径が小さい場合、ポテンシャル障壁は数 kT であり、粒子同士は凝集が起こり易い状態である。これに対し、粒子径 500nm や 1000nm ではポテンシャル障壁が増大するとともに-2~3 kT 程度の谷が現れる。これらの条件下で生成する凝集体は二次粒子同士が一次粒子で架橋され、三次元的に緩凝集が形成された状態と考えられる。



(a) Influence of an electrolyte concentration versus potential energy between particles.



(b) Change of potential energy on the difference in particle diameter.

☒ 1.2 Influence of an electrolyte concentration or particle diameter versus potential energy.

このように粒子間に働く相互作用は DLVO 理論によれば、電気二重層の重なり合いによる反発力（表面ポテンシャルエネルギー、粒子間距離、電解質濃度など）と粒子間の引力（ファンデルワールス引力）のバランスによって決まることがわかる。ただし、有機溶媒系のサンプルについては、水溶媒系のようにイオンや電解質濃度などを計算することは難しくこれらの適用には課題がある。最近ではそもそも DLVO 理論で考慮されておらず、この理論では説明することのできない粒子間の相互作用を非 DLVO 理論として取り扱う考えが提唱されている。

1.1.3 粒子間距離

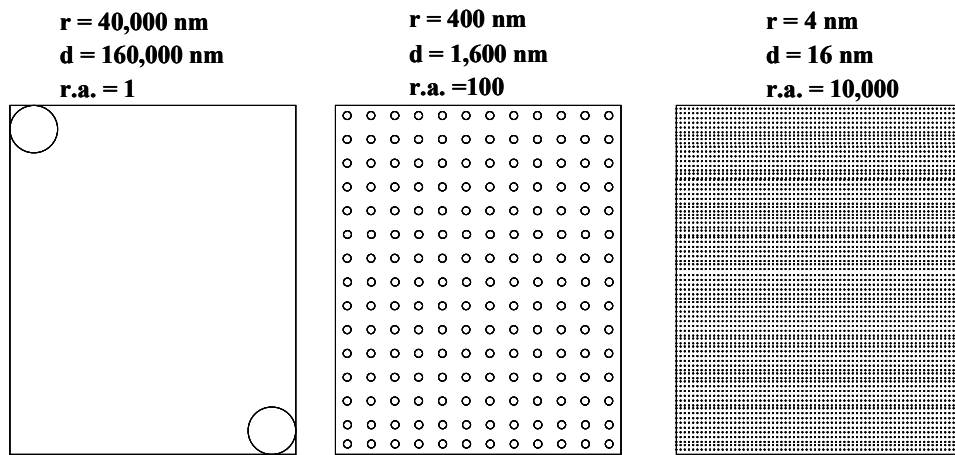
直径がナノメートルオーダーであるナノ粒子は、マイクロメートルオーダーの粒子と比較して比表面積が著しく大きいため、新しい機能の発現が期待されている。ただし、上述の DLVO 理論からも明らかなように粒子の分散-凝集は、①粒子表面の状態、②粒子間の距離が重要なファクターであることがわかる。

ある体積中に存在している粒子の粒子間距離は次のように算出することが可能である。例えば、比重が 1 である半径 r の球が体積分率 V 、マトリクス中に均一に分散した系を仮定すると、粒子間距離 d と系中粒子の全表面積 A は次式で与えられる [14]。

$$d = \left[\left(\frac{4\pi\sqrt{2}}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} - 2 \right] r \quad (1.5)$$

$$A = \frac{3V}{100r} \quad (1.6)$$

ここで、 $V=0.02$ の球状粒子において、 $r=40000\text{nm}$ ($40\mu\text{m}$)、 $r=400\text{nm}$ および $r=4\text{nm}$ とすると、図 1.3 に示されるように、粒子の全相対表面積 (r.a.) は、それぞれ、1、100 および 10000 となる。また、粒子間距離は、それぞれ、 $d=160000\text{nm}$ ($160\mu\text{m}$)、 $d=1600\text{nm}$ ($1.6\mu\text{m}$) および $d=16\text{nm}$ となる。このシミュレーションによれば、ある体積中に直径の異なる同一濃度の粒子が存在する場合、粒子の直径が大きければ大きい程粒子間距離は遠くなり、粒子径が小さくなると粒子は接近することが解る。これは、ナノ粒子がマイクロサイズの粒子に比べて凝集が起こり易いことを示しており、均一に分散させることが難しいことを意味している。



☒ 1.3 Relationship model among the radius(r) of spherical particles, distance(d) between particles, and relative superficial area($r.a.$) for a volume fraction(V) of 0.02 in the matrix.

1.1.4 枯渇効果 depletion effect

枯渇効果は 1940 年代に朝倉らにより提唱された微粒子の凝集に関する理論である(枯渇凝集理論とも呼ばれることがある)[15,16]。図 1.4 にモデル図を示す。非吸着性ポリマーのランダムコイル鎖の直径があまり小さくない時、粒子が互いに接近すると非吸着性ポリマーは粒子間から排除され(Phase1)、ポリマーが枯渇した領域が存在する(Phase2)。この時の粒子間は溶媒のみとなり、粒子の外側と非吸着性ポリマーの濃度差が生じる。このことにより、粒子間に浸透圧が働き、粒子がまわりから押されることで凝集を引き起こす(Phase3)。この時、浸透圧を受ける断面積 A と 2 粒子間に働く力 F は次式で与えられる[17]。

$$A = \frac{\pi}{4} [(D+d)^2 - r^2] \quad (1.7)$$

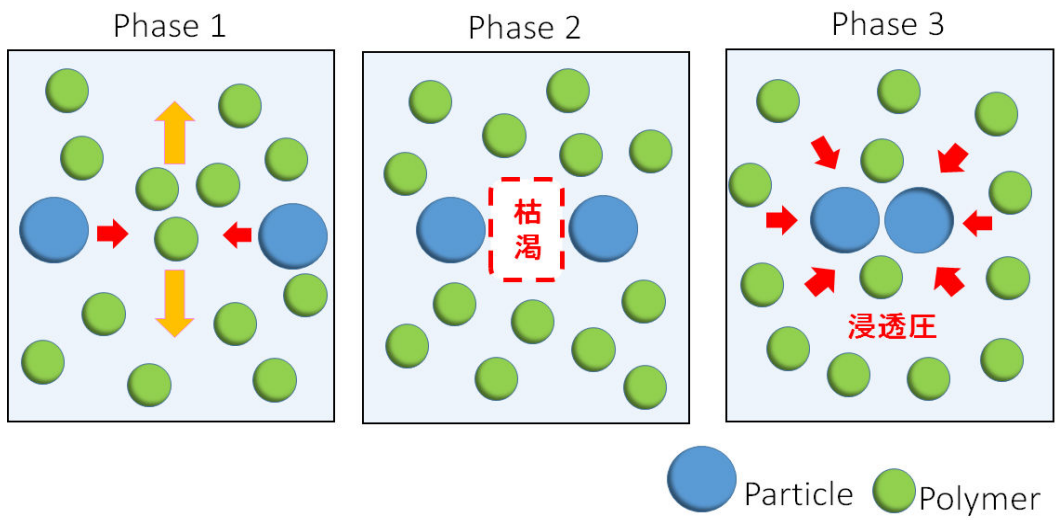
$$F = \Pi_0 A = -\frac{\pi}{4} \Pi_0 [r^2 - (D+d)^2] \quad (1.8)$$

ここで、 D は粒子の直径、 d は溶存ポリマーの直径/広がり、 r は球状粒子の中心間距離、 Π_0 は浸透圧を示す。また、2 粒子間に働くポテンシャルエネルギー ΔG は次式で表される。

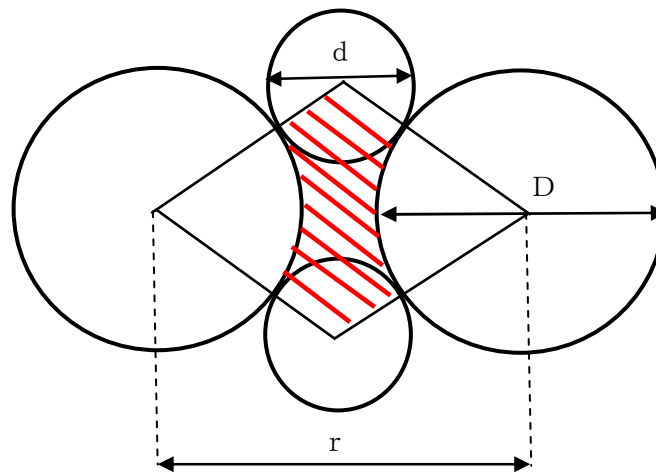
$$\Delta G = \frac{NkT \pi c}{2M_n} (D+d-r)^2 (2D+2d+r) \quad (1.9)$$

ここで、 c はポリマー濃度、 M_n は溶存ポリマーの分子量を示す。(1.9)式より、非吸着性ポリマーによって生じる粒子間引力は、

- ① 溶存ポリマーの濃度に比例
 - ② 粒子径 D と溶存ポリマーの直径 d の 3 乗に比例
- することがわかる。



(a) Explanation drawing of depletion agglomeration.



D: 粒子の直径

d: 溶存ポリマーの広がり

r: 球状粒子の中心間距離

赤斜線部分: 枯渴領域

(b) Model drawing of depletion area.

図 1.4 Model of depletion agglomeration.

しかし、有機／無機ナノハイブリッドの調製で課題となっているナノ粒子の凝集は粒子が小さくなればなるほど凝集しやすいのは前述のとおりであるが、(1.9)式から読みとれる“②粒子径 D と溶存ポリマーの直径 d の3乗に比例すること”は全く反対のことを示している。これは、枯渇効果理論では枯渇領域が広ければ広いほど粒子間に働く引力 F が強くなる、つまり、粒子を凝集させる駆動力が強くなるので枯渇効果としては成立していると言える。しかしながら、有機／無機ハイブリッドで処方する無機粒子の直径を小さくする程、凝集は明らかに起こりやすくなるので、この点で矛盾している。このことは、非吸着性溶存ポリマーが低分子量のため分子の広がりが小さい場合や非吸着性ポリマーが θ 溶媒中に溶解していて広がりが小さい場合、また、粒子の大きさに対して溶存ポリマーの広がりが小さい場合は、この理論では限界があることを示しており、特に注意する必要がある。

1.1.5 その他の相互作用

高分子／ナノ粒子ハイブリッドの調製で起こるナノ粒子の分散－凝集転移挙動について、高分子－粒子表面－溶媒との間で発生する引力や斥力、すなわちクーロン力(静電力)、ファンデルワールス力、水素結合、電荷移動、疎水効果などの相互作用[18]を理解することは極めて重要である。

金属や金属酸化物のナノ粒子は、ミクロンオーダーの粒子に比べて比表面積が大きく、またその表面には OH 基を有するため粒子間の凝集が起り易い。溶媒中に分散しているナノ粒子を安定化する方法のひとつとして、ナノ粒子の表面を化学的に修飾する方法がある。例えば、シリカナノ粒子の表面に界面活性剤や高分子ポリマーを吸着させることで、溶媒との親和性を高めたり(溶媒和)、粒子間相互作用を阻害(立体障害効果)することで粒子同士の凝集を防ぐことができる。また、末端にアクリレートやグリシジルエーテル、アミンなど反応性を有すシランカップリング剤等をシリカナノ粒子の表面に化学的に結合させることで、反応性を有すナノ粒子を調製できる。この反応性ナノ粒子をポリマー中に均一に分散させた後、ポリマーマトリックス中で反応させることで、ナノ粒子は安定に固定され、凝集挙動を抑制することが可能になる。このように有機／無機ハイブリッドにおけるナノ粒子の凝集を抑制する目的でナノ粒子の表面を修飾するテクニックやノウハウは古くから検討され、一般的に利用されている。しかし、これらの方法ではナノ粒子の表面に目的の物質を物理吸着させたり、化学反応させたりするため、その分の反応プロセスが必要になりコストアップとなることが必至である。

本論文では、あえて表面を修飾していない未修飾のシリカナノ粒子を用いて、最も簡便な直接ブレンド法をベースにハイブリッドサスペンションからハイブリッドフィルムを調製する方法を検討した。

1.1.6 高分子溶液論

1949年 Flory によって見いだされた排除体積効果[19,20]はインパクトが大きく、その後の希薄溶液中におけるポリマー鎖の広がりや形態に関する研究対象として数多く取り上げられた[21]。良溶媒に溶解した高分子鎖1本の広がりや、溶けにくい θ 溶媒の時と比較して大きく、膨潤した状態となる。これは、溶媒と高分子の相互作用によるが、この現象は分子内排除体積効果と呼ばれる。また、1本の高分子鎖が隣に存在している高分子鎖の領域に入り込みにくくなることを分子間排除体積効果という。

溶液中の高分子は、図 1.5 のようにランダムコイル状に溶解している[22]。高分子の濃度が希薄溶液(a)の場合、コイル鎖は孤立して存在している。高分子の濃度が上昇すると、ランダムコイルが重なり合い始める(b)。この重なり合いのしきい値(C_0^*)を超えたところから、ランダムコイルは接触、相互侵入し、最終的に絡み合いながら密に充填される。この C_0^* は明確なものではなく、ランダムコイルの領域の移り変わりとして解釈するのが妥当である。

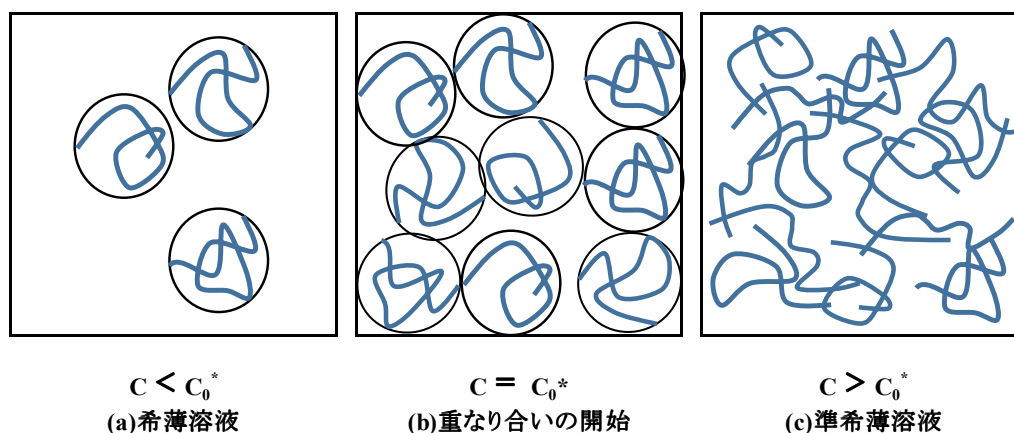


図 1.5 Change from the thin solution to the semi-thin solution.

このランダムコイル状高分子の極限粘度 $[\eta]$ や回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は高分子の分子量 M と次式の関係にあることが知られている。

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (1.10)$$

$$K \propto \left(\frac{\langle S^2 \rangle}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.11)$$

(1.10)式は、Mark-Houwink-桜田の式と呼ばれ、 K と a は高分子と溶媒の関係で決まる定数である。 a は高分子鎖が溶液中でどのような分子形態をとっているのか？を知る上での指数となる。 θ 溶媒中では0.5であり、溶媒を良溶媒に変化させると分子内排除体積効果によって増大し(0.6～)、極限值として0.8となる[23]。

高分子／ナノ粒子ハイブリッドではナノ粒子の凝集が起こり易く、この凝集をいかに抑制するかが課題になっている。本論文ではナノ粒子の分散－凝集挙動に対して、溶存するポリマーがどのように作用し影響を及ぼすのか、高分子溶液論に基づいて検討を行う。

1.1.7 高分子溶液、ハイブリッドサスペンションの評価

一般に高分子の希薄溶液における極限粘度は無限希釈状態での粘性率を示しており、高分子 1 分子の特性として評価される。コイル状の高分子は流体の場におかれた場合、剛体球と同じような挙動を示すことが明らかになっており、Stokes は巨視的な球が粘性流体中で受ける摩擦力 f を次式のように示した[24]。

$$f = 6 \pi R \eta \frac{dx}{dt} \quad (1.12)$$

(1.12)式は Stokes の法則と呼ばれ、 R は粒子の半径、 η は粘性率、 dx/dt は速度である。溶液に溶解しているランダムコイル状の高分子鎖に働く摩擦力は、ランダムコイルの半径、粘度(液体中の溶質濃度)、球が液体中を動く速さに比例することがわかる。

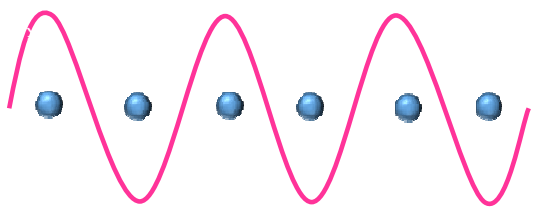
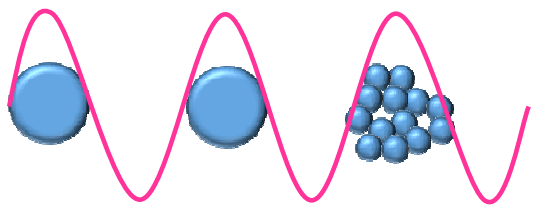
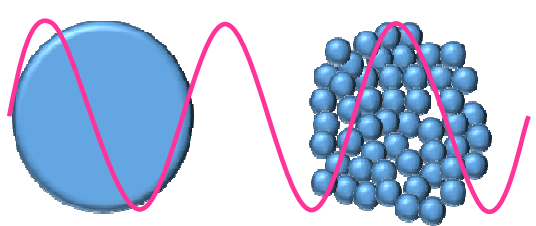
一方、高分子/ナノ粒子ハイブリッドサスペンションにおけるナノ粒子の分散-凝集状態とそれらの評価については、粒子の大きさから表 1.2 のように分類できる。

表 1.2 Evaluation of nanoparticle in suspension.

	粒子サイズ*		
	< 1nm	1~100nm	100nm <
外観(目視)	透明	透明~半透明	半透明~白濁
光学顕微鏡	見えない	見えない	見える
電子顕微鏡	存在がわかる	見える	見える
透明度	目視, 紫外可視分光光度計(UV-vis)		
分散状態	透過型電子顕微鏡(TEM), 走査型電子顕微鏡(SEM)		
粒子径	動的光散乱法(DLS), レーザー回折法, 遠心沈降法		
高分子の広がり 分子量	静的光散乱法(SLS)		
粒子間距離	X線小角散乱(SAXS)		

物質の透明性は光の反射、散乱、吸収の3要素で決定され、最終的には分子構造、混合物の組成や性状、モルフォロジーなどにより決まる。つまり、ハイブリッドサスペンションではナノ粒子（一次粒子）の大きさやそれらの凝集状態により、外観の透明度が異なる。特に微粒子では、そのナノ粒子の粒径や凝集状態が光散乱と隠蔽力に大きく影響する。ハイブリッドサスペンション中に分散している粒子の大きさと可視光の波長および外観の関係は表1.3のとおりである[25,26]。ハイブリッドサスペンション中に分散している粒子径が可視光の波長の半分($\lambda/2$)より十分に小さい時、光は透過しサスペンションは透明に見える。また、ナノ粒子が凝集しその直径がおおよそ可視光の $\lambda/2$ の大きさに成長すると、光は遮断されサスペンションは不透明になる。このような関係から、本論文ではナノ粒子の凝集状態を紫外可視分光分析(UV-vis)による光の透過率で評価した。

表 1.3 Relation between particle size in suspension and appearance by wavelength of visible light.

領域	粒子径	粒子径と光の波長	外観
Rayleigh領域	$\ll \lambda/2$		透明
Mie領域	$\approx \lambda/2$		不透明
幾何光学領域	$\gg \lambda/2$		不透明

ハイブリッドサスペンション中のナノ粒子の評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) で直接観察したり、光散乱法によって溶存ポリマーの分子量や回転半径などが求められる。特に、光散乱法は、溶液中のナノメートルからサブミクロンサイズの高分子鎖やコロイドの構造を知るうえで有力な手法である。動的散乱法 (DLS) は液体中のランダムコイル状の高分子鎖がブラウン運動により拡散する速さ (拡散係数 D) が計測できる。拡散係数 D はランダムコイル状高分子の大きさ (半径 R)、溶媒の粘度、温度の関数であり、次式により求められる。

$$D = \frac{kT}{6\pi R\eta} \quad (1.13)$$

一方、静的散乱法 (SLS) では、重量平均モル質量 (分子量)、鎖の広がりや形状を反映する平均二乗回転半径 S_0^2 、粒子散乱関数 $P(q)$ 、また、高分子間相互作用に基づく第二ビリアル係数 A_2 が決定される。回転半径 (粒子径) は、構成要素が重心からどれくらい離れた距離に平均的に存在するかを表す量として解釈され、代表的な散乱体の形状モデルとしては、①半径 R の球状粒子、②長さが L の棒状粒子、③結合長が b で結合数が n のガウス鎖、④剛直性パラメーターが λ^{-1} のみみず鎖がある。ここで、③ガウス鎖は屈曲性の線状高分子の代表的なモデルであり、④みみず鎖は棒状から屈曲性までをカバーする一般的な高分子鎖モデルとして使用できる。本論文では、みみず鎖の計算パラメーターである経路長 (L) と持続長 ($1/2\lambda$) を用いて推算した。

さらに、より波長の短い X 線を使用した X 線小角散乱では、高分子鎖内部の情報、つまり、結晶構造 (ドメイン間、粒子間の距離など) が推察できる。本論文では、ハイブリッドフィルム中に分散しているシリカナノ粒子の粒子間距離を X 線小角散乱測定で得られた散乱ベクトル q 値より求め、計算値と比較検討した。

1.2 高分子／ナノ粒子ハイブリッドに関する研究と課題

高分子／ナノ粒子ハイブリッドの研究の多くは、ポリマーマトリックス中にナノ粒子を均一にかつ安定的に分散させることで、①高分子の特性を飛躍的に向上させること、②新しい機能を発現させることを目的としている。また、これらの技術を新素材や様々な新製品の開発に利用することを目指している。しかし、直径が100nm以下のナノ粒子を有機／無機ハイブリッドに採用すると、ポリマー中に均一に分散させることが極めて困難になる。ポリマーマトリックス中にナノ粒子を均一に分散安定化させる方法としては、図1.6にあるとおり、ナノ粒子の表面を分散剤、界面活性剤、ポリマーなどによって化学的もしくは物理的に表面修飾する技術が良く用いられる。

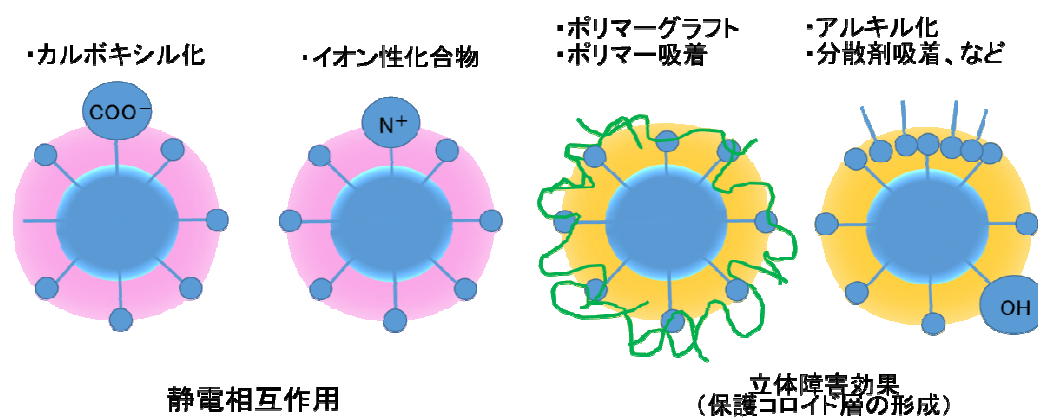


図 1.6 Surface treatment of colloid.

例えば、Mouriらはコロイド粒子を規則正しく配列した材料の調製方法について研究している[27]。エタノールに単分散コロイダルシリカ(粒子径: 78nm,135nm)を15wt%分散させ、予め調製したトリメトキシシリル基を有すポリメタクリル酸メチル(PMMA)を加えて共沸還流下で3時間程度加熱することで、シリカナノ粒子の表面にPMMAをグラフトした。このPMMA修飾シリカをMMAモノマーと一緒に有機溶媒中で二段階のラジカル重合による固定化により、シリカナノ粒子を含有するPMMAフィルムの調製方法を確立している。

またKamiyaらは、アルミナ/エタノール系サスペンションにおいて、ポリエチレンイミン(PEI,分子量300~70000)系高分子分散剤がアルミナ粒子(7~600nm)の分散性に与える影響について調査した[28]。コロイドプローブによる分離時のフォースカーブを検討した結果、7nmのアルミナに分子量300,1200のPEIを吸着させた場合、付着力はほぼ消滅したが、分子量10000以上のPEIでは数十nmと非常に遠距離まで引力が観察された。これは、シングルナノ粒子の場合、分散剤の分子量が大きすぎると引力が80nm付近まで働くことを示している。つまり、ナノ粒子を分散安定化させるには適正な分子量の分散剤を選定する必要があるといえる。

このように、高分子/ナノ粒子ハイブリッドの研究は本質的に凝集の起こり易い金属系酸化物を何らかの方法で表面を修飾し、凝集を抑制することによって系全体を安定化させようとする研究が多い。本論文では、高分子/ナノ粒子ハイブリッドの研究において表面未修飾のナノ粒子とほとんど相互作用を示さない非吸着性ポリマーの組み合わせで、共存する高分子がナノ粒子の凝集に与える因子について評価した基礎的な研究がほとんど見受けられないことに着目し、研究を行った。

1.3 本研究の目的

前述のとおり、ナノ粒子はミクロンオーダーの粒子と比較して比表面積が大きいことからポリマー中に均一にかつ安定に分散させることは極めて難しい。DLVO 理論によれば、粒子の分散－凝集転移挙動は①粒子間距離と②粒子の表面状態(斥力と引力のバランス)で説明できる。しかし、この理論は水溶液中での適用がほとんどで、分散媒体が有機溶媒やポリマーネットワークの場合に適用して議論するには未知の部分が多く、いささか無理がある。ポリマーとナノ粒子の間に相互作用がほとんどなく有機溶媒中で分散しているケースでは、枯渇効果が古くから適用され、議論されている。この理論では、ポリマー濃度差に起因した浸透圧によりナノ粒子同士が接近する。つまり、この浸透圧がナノ粒子同士を接近させる駆動力として働き、ナノ粒子同士が数 nm 程度まで近づくと凝集が起こればと考えられている。この枯渇効果におけるナノ粒子の凝集挙動は、溶存するポリマー分子の広がり分散している粒子に対して十分に大きいケースで良くあてはまり、臨界ポリマー濃度の分子量依存性などについて説明がされている。しかし、ポリマーの分子量が小さい場合は粒子を接近させるための駆動力となる浸透圧が働かないため、ナノ粒子の凝集は起こらない。この点について理論との不一致が明らかになっているが、十分な考察がなされていないのが現状である。

本論文ではポリマーとナノ粒子の相互作用がほとんどなく、有機溶媒中に溶質が分散している系において、ポリマーがナノ粒子の分散－凝集挙動に与える因子について評価することを目的とした。ハイブリッドサスペンションのポリマー濃度を徐々に増量させるとサスペンションが急激に白濁するが、この時のポリマー濃度（臨界ポリマー濃度, C^* ）の分子量依存性およびナノ粒子の分散－凝集転移挙動について高分子溶液論の視点から考察した。従来の DLVO 理論や枯渇効果では説明が困難であった有機溶媒系におけるナノ粒子の分散－凝集挙動に対し、溶存するポリマーが作用する因子について評価した。また、透明高分子／ナノ粒子ハイブリッドサスペンションから透明ハイブリッドフィルムを調製する新しい方法を開発した。また、得られたハイブリッドフィルムの物性評価を行った。さらに、TGA を用いてフィルムの耐熱性の向上とその分解スキームについて考察を行った。最後に、比較実

験として、強い相互作用が期待される水溶性高分子／ナノ粒子ハイブリッドにて、ハイブリッドサスペンションからハイブリッドフィルムを調製する際のシリカナノ粒子の分散－凝集転移挙動について、ハイブリッドサスペンションの組成比率や純水を常温常圧で揮発させた濃度が増加する時のハイブリッドフィルム形成過程における状態変化について考察を行った。

参考文献

- [1] 矢崎文彦 工業材料, 61, 7, 84-89(2013)
- [2] 自研センターニュース 2004 年 4 月号
- [3] UNITIKA ホームページ ナイロン樹脂 ナノコンポジットナイロン 6
<http://www.unitika.co.jp/plastics/products/nylon/nano-nylon6/nn6-01.html>
- [4] 今井隆浩,小宮玄,村山聖子,尾崎多文,澤史雄,清水敏夫,原田美由紀,
越智光一,大木義路, ネットワークポリマー, 31, 1 (2010)
- [5] 水谷ペイント株式会社 ホームページ ナノコンポジットW防藻+
http://www.polyma.co.jp/newproducts/nanocomposite_plus/index.html
- [6] Graham, T., *Phill. Trans.*, 151 183(1861)
- [7] Schulze, H., *J.pract. Chem.*, 25, 431 (1882)
- [8] Hardy, W.B., *Proc. Roy. Soc.*, A66, 110 (1900)
- [9] Hardy, W.B., *Phys. Chem.*, 33. 385 (1900)
- [10] Langmuir, I., *J.Chem.Phys.*, 6, 873 (1938)
- [11] Hamaker, H.D., *Physics*, 4, 1058 (1937)
- [12] Verwey, E.J.W., Overbeek, J.TH.G., Vannes, K., “Theory of the stability
of lyophobic colloids”, *Elsevier Amsterdam*, 9 (1948)
- [13] 高分子加工 One Point-7 ポリマー粒子をつくる, 高分子学会編集,
共立出版, 28-41 (1994)
- [14]中条 澄 ナノコンポジットの世界 工業調査会 20-23 (2000)
- [15] Asakura, S., Oosawa, F. *J. Chem. Phys.* 22, 1255-1256 (1954)
- [16] Asakura, S., Oosawa, F. *J. Polym. Sci.* 33, 183-192 (1958)
- [17] コロイド科学 I 基礎および分散・吸着 日本化学会編 p203 東京化学
同人 (1995)
- [18] 浅原照三ほか編 溶剤ハンドブック 講談社サイエンティフィック (1976)
- [19] Flory, P.F., *J. Chem. Phys.*, 17, 303 (1949)
- [20] Flory, P.F., Fox, T.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1904 (1951)
- [21] 桑原信弘 高分子 18, 122 (1969)

- [22] P. G. de Gennes *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1979)
- [23] 基礎高分子 高分子学会編 東京化学同人 第1版 (2006)
- [24] 野田春彦訳 Gordon M. Barrow 生命科学のための物理化学 第2版 東京化学同人 (1983)
- [25] 福井 寛 工業材料, 62, 8, 53-59 (2014)
- [26] 透明性を損なわないフィルム・コーティング剤への機能性付与剤 技術情報協会 p64-71, 793-796 (2012)
- [27] 毛利恵美子, 吉永耕二 高分子論文集, 64, 1, 21-28 (2007)
- [28] 神谷秀博 第54回理論応用力学講演会講演論文集, 45-48 (2008)

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

2.1 緒言

コロイド分散系におけるコロイド粒子間の相互作用に関する定量的な理論は DLVO 理論として良く知られている[1,2,3]。DLVO 理論では、全相互作用エネルギー V_T が粒子間距離で示され、分散要因（静電的斥力や立体的斥力）と凝集要因（ファンデルワールス引力）の総和で表される。例えば、粒子間距離が非常に小さくなり 0.5nm 以下にまで近づくと、Born 斥力が働き 0.5nm 付近でエネルギー極小値 (V_{pmin}) が現れ、密に凝集した状態となる。この状態は不可逆的な凝集状態であるため再分散は難しくなる。従って、粒子を安定的に分散させるためには、0.5nm 以上の粒子間距離において、室温で 15kT（ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度）程度のエネルギー障壁（極大値 V_{pmax} ）をいかにして設定できるかが重要になる[4]。

コロイド粒子が溶媒中に分散した系では、粒子はブラウン運動により拡散や接近を繰り返し、相互作用を生じる。主な相互作用には、粒子表面に存在する電気二重層の重なり合いによる静電的な反発（静電相互作用）、コロイド粒子表面の溶媒和、界面活性剤による吸着、ポリマーグラフトによる化学修飾などによる斥力（立体障害効果）に基づいた相互作用がある。これまでポリマーマトリクス中にナノ粒子を均一に分散させるため、様々な手法について研究がなされてきた。高分子/ナノ粒子ハイブリッドを調製するための効果的な方法のひとつに有機溶媒ブレンドがあり、最近の成功例として Meth らの報告がある [5]。有機溶媒に分散したコロイダルシリカ(SiO_2)を透明高分子であるポリスチレン (PS) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) に均一分散安定化させるため、平均粒径 $28.6 \pm 0.3 \text{ nm}$ のシリカナノ粒子表面のシラノール (SiOH) 基とフェニルトリメチルメトキシシランとのゾル-ゲル反応により、表面をフェニル基でキャップした。このフェニル修飾されたコロイダルナノシリカは、ごく微量の水を含むジメチルフォルムアミド (DMF) に比較的高濃度で均一に分散させることができる。このオルガノコロイダルシリカと DMF に溶解した 2 種の高分子量 PMMA あるいは 2 種の高分子量 PS をロールミルで攪拌にてブレンドした後、ガラス板またはポリイミド (Kapton) シートにキャストし、表面温度 110°C として、真空下で溶媒を留去した。これらのコンポジットフィルムの厚さは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、

含有するシリカナノ粒子は用いたポリマー試料が高分子量であったこともあり、その含有量が 50vol%まで均一に分散安定化しガラス転移温度はほとんど変化しなかった。これらは、コロイダルシリカの表面が修飾されたことにより用いたポリマーとの親和性が增大し有機溶媒中で分散安定化した、と考えられる。

コロイド粒子と非吸着性ポリマーが有機溶媒中に分散したサスペンションにおけるコロイド粒子間の凝集挙動では、枯渇効果が適用され議論されている[6,7]。Vrij らは、球状のシリカナノ粒子と分子量の異なる単分散ポリスチレンのシクロヘキサンを溶媒とするサスペンションを用い、枯渇効果によって引き起こされるシリカナノ粒子が凝集する臨界ポリマー濃度とその分子量依存性を評価した[8,9]。その結果、臨界濃度は分子量が高いほど、つまり回転半径が大きいほど低濃度側に出現していること、また、シリカナノ粒子の大きさや初期濃度を増加させると枯渇効果が顕著になり凝集はより明確に起こることを明らかにした。しかしながら、枯渇効果を誘起する臨界ポリマー濃度に関する高分子溶液論や枯渇効果の限界、特に、有機／無機ハイブリッドでは無機粒子の直径が小さくなると凝集が起こり易くなるが、枯渇効果では粒子が大きくなると凝集し易くなるという矛盾点があるにもかかわらず、これらに関連する明快な実験結果や報告は見当たらない。

Sawaguchi らは、透明高分子／ナノ粒子ハイブリッドにおけるシリカナノ粒子の凝集に作用する高分子の特性因子を明らかにするため、テトラヒドロフラン(THF)中にランダムに分散したシリカナノ粒子と PMMA のハイブリッドサスペンションにおけるシリカナノ粒子の凝集挙動について評価を行っている。その結果、用いた試料が多分散 PMMA にも関わらず、シリカナノ粒子が凝集する臨界ポリマー濃度の特異な分子量依存性を見いだした[10]。

本章では、工業的に利用価値の高い透明高分子である PMMA とシリカナノ粒子によるハイブリッドサスペンションでみられる特異な分散－凝集挙動および臨界ポリマー濃度の分子量依存性について高分子溶液論から考察し、枯渇凝集理論の限界と新しい凝集機構について検討した。

2.2 実験

2.2.1 試料

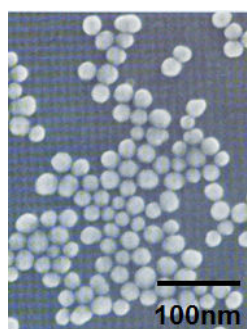
2.2.1.1 シリカナノ粒子

シリカナノ粒子は、ゾルーゲル法で調製された扶桑化学工業(株)製コロイダルシリカ（表面:未修飾, メチル修飾, 直径 d:平均 15nm, 35nm(真球型のみ), 形状:真球型, まゆ型, 会合型)を用いた。これらのコロイダルシリカはイソプロピルアルコール (IPA) に 12 wt%分散した懸濁液に調製されている。表 2.1 に、扶桑化学工業(株)から提供されたこれらのシリカナノ粒子の形状、直径に対応した製品名と形状のイメージ画像を示した。表中の略記号-non はコロイダルナノシリカ表面に存在するシラノール (SiOH) 基が未修飾であり、-methyl は SiOH 基の大部分がメチル基で化学修飾されていることを表している。

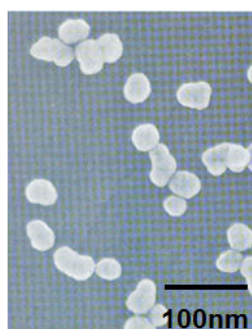
表2.1 Characteristics of SiO₂.

shape	Particle size	
	15nm	35nm
spherical	PL-2SL-non	PL-3L-methyl
cocoon-shaped	PL-1SL-non PL-1SL-methyl	
aggregated	PL-1-non PL-1-methyl	

※ -non : non-modification
-methyl : methyl-modification



spherical



cocoon-shaped



aggregate

2.2.1.2 多分散 PMMA

多分散 PMMA は溶液重合により合成した。メタクリル酸メチルは、市販品(MMA,和光純薬工業(株) Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan 製)を精製せず、そのまま使用した。重合開始剤は α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN, Kanto Chemical Co., Inc. Japan 製)をメタノールで精製してから使用した。低分子量体は付加開裂型連鎖移動剤として α -メチルステン二量体を併用し、種々の分子量に調製した。溶媒はメチルエチルケトン(MEK)を用いた。ラジカル重合によって調製した PMMA 試料の分子量は示差屈折計を装備し THF を溶離液としたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC, 東ソー(株)製 HLC-8220GPC, カラム: TOSOHTSK gel GMHxL-G3000HxL-G2000HxL column system)で測定した。調製した PMMA の分子量特性を表 2.2 に示す。なお、基準物質としてはポリスチレン(PS)を用いた。表中の MW_{\max} は GPC 曲線の最大分子量を表す。PMMA の分子量分布の不均一度(分散度) M_w/M_n (数平均分子量)は、どの試料も広い分布を有している。本来、分散-凝集転移挙動に与えるポリマーの分子量依存性を明らかにするためには、分子量分布の狭い単分散試料を用いることが望ましいが、ここでは調製の簡単な多分散試料を用いて検討した。PMMA 分子鎖の有効な絡み合い効果が現れる臨界分子量 (M_c) は、ゼロ剪断熔融粘度の分子量依存性から M_w 約 3×10^4 と報告されている[11]。表中の赤字は M_c 以上の PMMA 分子を含んでいることを示している。

表 2.2 Molecular weight characteristics of polydisperse PMMA.

$M_w \times 10^{-4}$	$MW_{\max} \times 10^{-4}$	M_w/M_n
0.3	1.3	1.3
0.7	10	2.1
2.3	17	2.2
9.6	120	1.9
31	390	3.2

2.2.1.3 単分散 PMMA

単分散 PMMA 試料は、市販品（SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製）をそのまま使用した。

表 2.3 Molecular weight characteristics of monodisperse PMMA.

$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
1.79	1.10
5.06	1.02
6.82	1.13
10.1	1.09
17.8	1.08
29.8	1.02

2.2.1.4 テトラヒドロフラン

テトラヒドロフラン（THF）は、関東化学(株)（Kanto Chemical Co., Inc. 製）を精製せず、そのまま使用した。

2.2.2 ハイブリッドサスペンションの調製

図 1. にハイブリッドサスペンションの調製法を示す。コロイダルシリカを THF でシリカ分が 0.4wt% になるように添加し、攪拌した。得られたサスペンションを攪拌しながら PMMA 粉末を少量ずつ添加し、室温で 1 時間以上攪拌し溶解させ、分子量別に PMMA 濃度の異なるサスペンションを調製した。

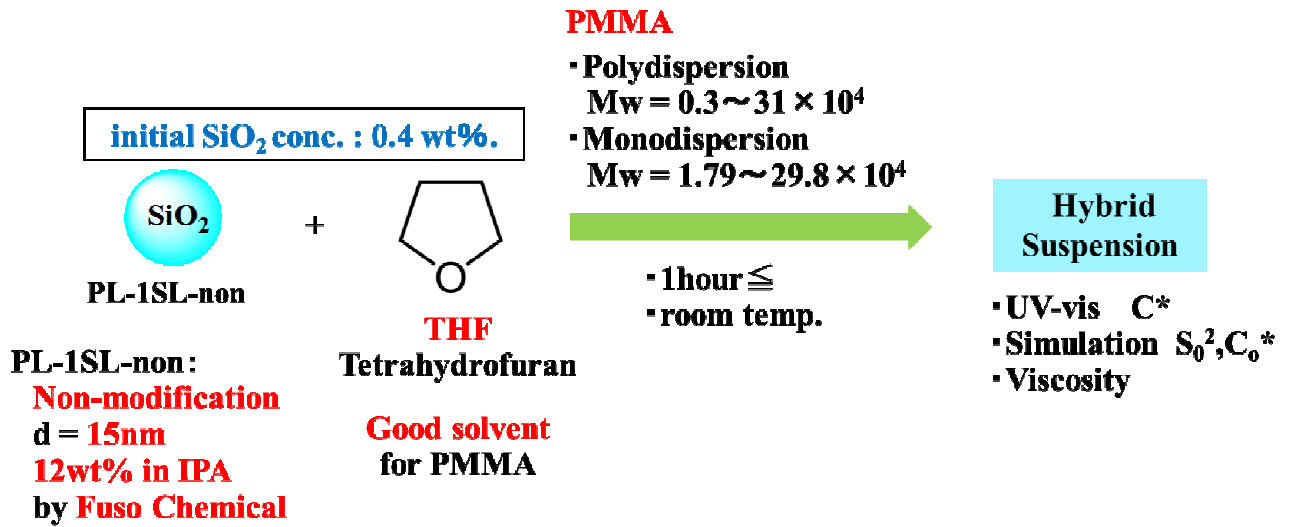


図 2.1 Preparation of hybrid suspension

2.2.3 シリカ分散性の評価

2.2.3.1 透過率測定

シリカの分散性はサスペンションの透過率を測定することにより評価した。サスペンションの透過率は紫外可視分光光度計(UV-Vis,日本分光製 MODEL:V630)を用い、試料は石英セルに注入し光路長 10mm にて室温で測定した。

2.2.3.2 相対粘度測定

相対粘度は、ウベローデ改良型毛細管式自動粘度測定装置 ((株)柴山科学器械製作所 SHIBAYAMA SCIENTIFIC CO., LTD.製)を用いて測定した。粘度計を精密恒温水槽に鉛直に静置し、精密恒温水槽の温度 $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で各種溶液の標線間の流下時間を測定した。今回使用した粘度計は THF の流下時間が 15.73 秒である。相対粘度の算出法は溶媒流下時間を (t_0)、ポリマー濃度を (C)、ポリマー溶液流下時間を (t)、相対粘度を (η_{rel}) [t/t_0]として、

$$\text{相対粘度}(\eta_{rel}) = \text{ポリマー溶液流下時間} (t) \div \text{溶媒流下時間} (t_0)$$

より求める。横軸を $\{\text{LOG}(C)\}$ 、縦軸を $\{\text{LOG}(\eta_{rel})\}$ として、ポリマー濃度に対する相対粘度の変化を図示し、相対粘度曲線を作成した。

2.3 結果および考察

2.3.1 シリカナノ粒子の凝集と臨界ポリマー濃度 (C*)

まゆ型未修飾シリカ (PL-1SL-non SiO₂, d=15nm) を THF で 0.4wt% に希釈し、その後、PMMA 粉末 ($M_w=9.6\times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$) を添加してポリマー濃度を変化させた時の透過率の変化を図 2.2 に示す。ポリマー濃度 0.0~4.3wt% では全波長域で高い透過率を示した。しかし、ポリマー濃度 5.3~7.3wt% ではポリマー濃度が高くなるともに全波長域で透過率が低下した。とくに、低波長域における透過率の低下率が顕著であった。この透過率の減少はポリマー (PMMA, $M_w=9.6\times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$) の濃度に依存したシリカナノ粒子の凝集によるものと考えられる。

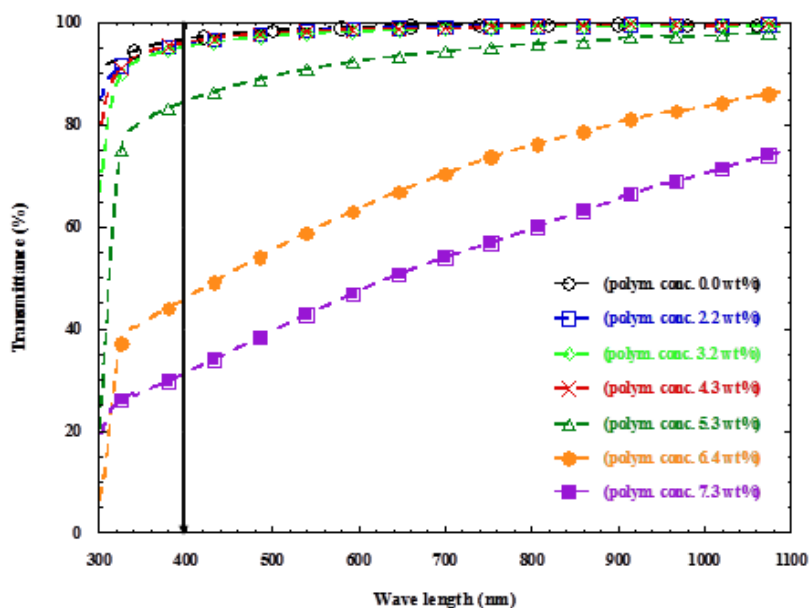


図 2.2 UV-Vis spectra of PMMA/PL-1SL-non SiO₂ hybrid suspension in THF as a function of polymer concentration ($M_w=9.6\times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$).

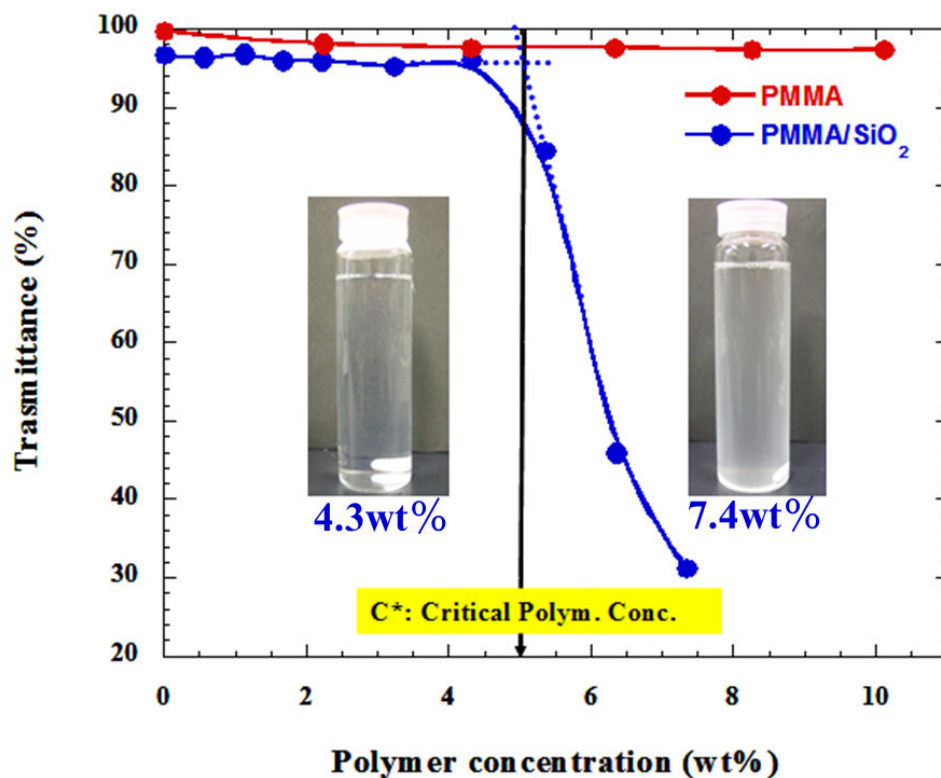


図 2.3 Comparison of transmittance of PMMA/PL-1SL-non SiO₂ and PMMA in THF.

(PMMA: $M_w=9.6 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$, Wavelength: 400nm)

図 2.3 は、図 2.2 中の波長 400nm における透過率をポリマー濃度に対してプロットしたものである。初期シリカ濃度 0.4wt%におけるナノ粒子間の距離は、1.1.3 粒子間距離の項で述べた Chujo ら[12]のモデルを適用して計算すると、約 100nm になる。PMMA 単独の THF 溶液 (2 成分系) の透過率 (図中赤色) はポリマー濃度に依存せず、高濃度となっても高い透過率を維持した。一方、PL-1SL-non SiO₂($d=15\text{nm}$)/PMMA($M_w=9.6 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$)/THF の 3 成分系では、PMMA 濃度が 5wt%付近になると透過率が急激に低下した。この透過率が急激に低下する PMMA の濃度を臨界ポリマー濃度 (C*) とする。この C*は、シリカ粒子が存在しない系 (2 成分系) ではみられなかった。

また、 C^* 以上のポリマー濃度で白濁したサスペンションを長時間静置すると凝集したコロイダルシリカの量に応じて沈降するが、THFで再希釈して濃度を C^* 以下にすると透明なサスペンションに戻ることがわかった。つまり、 C^* は先に述べたようにシリカナノ粒子間距離が約100nm離れているが、PMMA鎖の濃度が増加することによってポリマー鎖間の何らかの相互作用または駆動力により、シリカナノ粒子の二次凝集を誘発したと考えられる。

2.3.2 C*のシリカ濃度依存性

C*の分子量依存性に対する初期シリカ濃度の影響を評価するため、初期シリカ濃度を変えてPMMA添加実験を行った。試料はまゆ型のPL-1SL-non SiO₂ (d=15nm)を初期シリカ濃度 0.4, 1.0 および 2.0wt%に調製し、PMMA(M_w=9.6×10⁴, M_w/M_n=1.9)を少しずつ加えてサスペンションを調製した。図 2.4 に波長 400nm における透過率の変化を示す。PMMA 濃度 0wt% の時、初期シリカ濃度が増加すると透過率は徐々に低下したが、いずれも高い透過率を維持した。

図 2.4 から明らかなように、初期シリカ濃度に関係なく PMMA 濃度 5wt% 付近にすべてのサスペンションの C*が現れた。また、初期シリカ濃度が高い程、透過率は急激に低下した。この C*以上の PMMA 濃度に対する透過率の低下率は、シリカ粒子の凝集体の生成速度に相当するので、サスペンション中のシリカ濃度が高くなるとシリカ粒子間の距離が近くなることから、シリカ粒子は接触する機会が増え、凝集が起りやすくなったと考えられる。これら結果は、本条件下において、PMMA とシリカナノ粒子の相互作用がシリカ同士の相互作用よりも弱いことを示している。

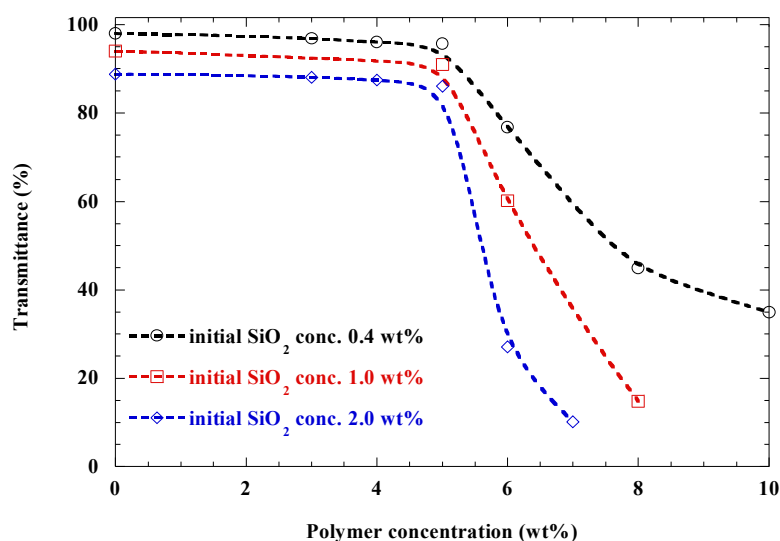


図 2.4 Polymer concentration dependence of transmittance of PMMA/PL-1SL-non SiO₂ hybrid suspension in THF. (Wavelength: 400nm; M_w of PMMA: 9.6×10⁴)

2.3.3 C*の多分散 PMMA 濃度および分子量依存性

図 2.5 は、PMMA/PL-1SL-non SiO₂/THF のハイブリッドサスペンションにおける C*の PMMA 分子量依存性を示している。図から明らかなように、M_c以上の分子鎖から成る M_w=31×10⁴、9.6×10⁴および M_c以上の分子鎖を多く含む 2.3×10⁴の PMMA は、ポリマー濃度が増加すると透過率はある濃度 C*で急激に低下し、その C*はそれぞれ 3.0、5.0 および 9.0wt%に現れた。PMMA の分子量が小さくなるとともに C*は高濃度側にシフトした。しかしながら、M_c以上の分子鎖を僅かしか含まない分子量 M_w=0.7×10⁴の PMMA については、ポリマー濃度約 20wt%付近で若干低下したものの、その後は減少せずに透過率を保持した。また、M_c以上の分子鎖をまったく含まない 0.3×10⁴の PMMA では、ポリマー濃度 50wt%でさえ透過率はほとんど変化せず高い値を維持した。このような特異な C*の分子量依存性について、ポリマー溶液中の高分子溶液論から考察を試みた。

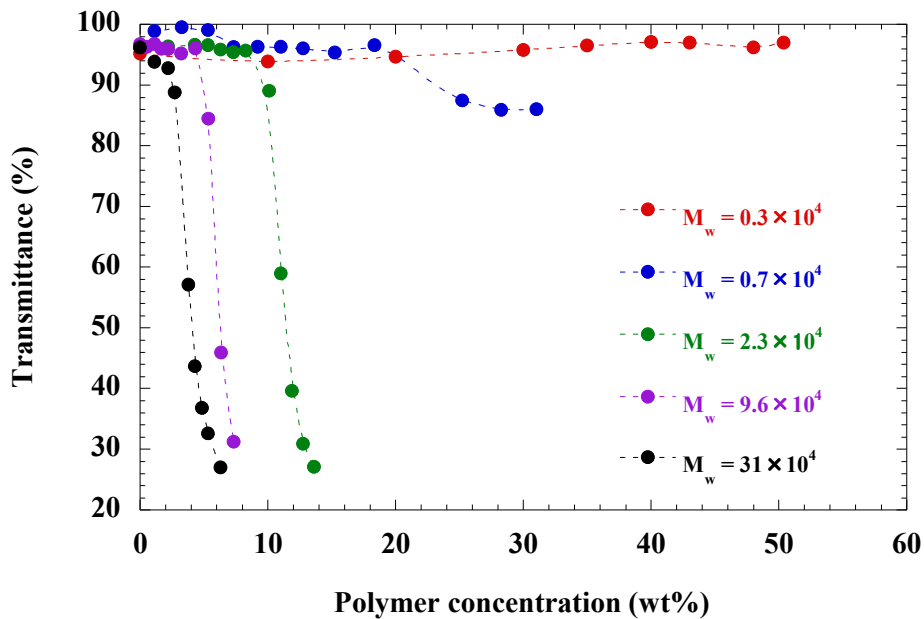


図 2.5 Polymer concentration and molecular weight dependence of C* of PMMA/PL-1SL-non SiO₂ hybrid suspension in THF. (Wavelength: 400nm; Initial SiO₂ conc.: 0.4wt%)

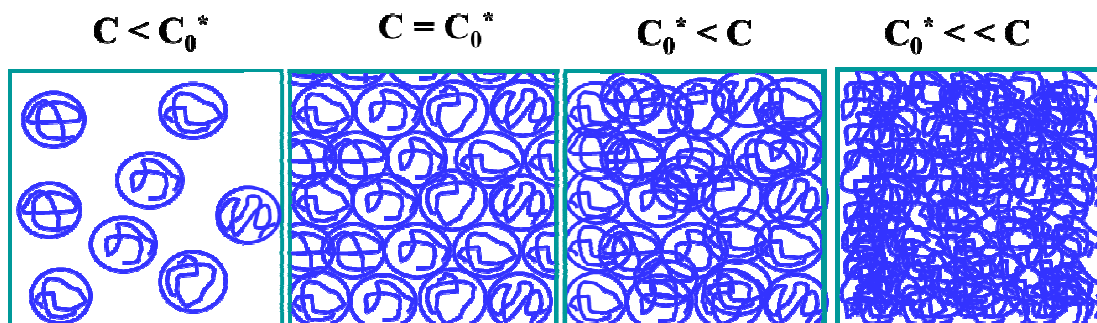


図 2.6 Morphology model of polymer chain in solution where the molecular weight of polymer is above M_c .

M_c 以上の分子量を有すポリマー溶液中の高分子（ランダムコイル）鎖のモルフォロジー（模式図）を図 2.6 に示す。この模式図は θ 溶媒を用いた理想溶液、良溶媒を用いた実在溶液どちらにおいても受け入れられている[13]。 C_0^* は溶液中の高分子（ランダムコイル）鎖が互いに接触しオーバーラップし始めるポリマー濃度を表す。つまり、その状態（ $C=C_0^*$ ）は理想形としてランダムコイルが六方最密充填の状態をとる。 $C < C_0^*$ で示されるポリマー濃度領域（希薄溶液）では、高分子鎖は互いに独立したランダムコイル鎖（孤立鎖）として存在する。 $C_0^* < C$ の濃度領域では分子鎖は互いに相互侵入し、ある分子鎖長（臨界分子量： M_c ）以上では分子鎖の絡み合いを起こすことが知られている。 $C_0^* \ll C$ では有効な絡み合い効果が出現していることを表している。一方、 M_c 以下の分子量のポリマーでは C_0^* 濃度を越えた $C_0^* < C$ 、さらには $C_0^* \ll C$ であっても有効な絡み合い効果は現れない。

PMMA 添加実験の結果(図 2.5)と比較すると、 M_c 以上の分子鎖から成る $M_w=31 \times 10^4, 9.6 \times 10^4$ および M_c 以上の分子鎖を多く含む 2.3×10^4 の PMMA は、ポリマー濃度が増加すると透過率はある濃度 C^* で急激に低下し、その C^* はそれぞれ 3.0, 5.0 および 9.0wt% に現れた。ただし、 M_c 以上の成分をほ

とんど含まない $M_w=0.7 \times 10^4$ の PMMA 試料および M_c 以上の成分を全く含まない $M_w=0.3 \times 10^4$ の PMMA 試料では、明瞭な C^* が現れず、後者の場合、ポリマー濃度 50wt% でさえも透過率は減少しなかった。シリカナノ粒子と PMMA 分子鎖の相互作用が弱い場合、良く知られている枯渇効果にて議論される。高分子の広がりが大きい(分子量が大きい)場合、枯渇効果でよく説明できるが、高分子の広がりが小さい(分子量が小さい)場合は誤差が大きく、枯渇効果では説明できないことが明らかになった[13]。また、初期シリカ濃度 0.4wt% でナノ粒子同士が 100nm 程度離れ、ランダムに分散しているサスペンションにおいてナノ粒子が凝集するほどの距離まで接近するための駆動力の発現についても同様と考えられる。PMMA の添加実験で観測された C^* と PMMA ランダムコイル鎖が溶液中で接触しオーバーラップし始めるポリマー濃度 C_0^* は、それぞれ濃度依存性および分子量依存性があり、特に分子量依存性については臨界分子量 M_c が存在する。よって、これら C^* と C_0^* の関係について C_0^* を計算により求め、 C^* と比較を行った。

2.3.4 C_0^* の推算結果と実験値 C^* との比較

ポリマーのランダムコイル鎖が溶液中で接触しオーバーラップし始めるポリマー濃度 C_0^* (g/cm^3) は次式で与えられる[14,15]。

$$C_0^* = \frac{3M}{4\pi \langle S_0^2 \rangle^{\frac{3}{2}} A_v} \quad (2.1)$$

ここで、(2.1) 式の $\langle S_0^2 \rangle$ は平均二乗回転半径 (\AA)、 A_v はアボガドロ定数、 M はポリマーの分子量を表わしている。溶液中の $\langle S_0^2 \rangle$ は光散乱法によって測定可能であるが、ここでは理想溶液 (θ 溶液) 中の高分子鎖の仮想モデルとして利用されているみみず鎖の計算パラメーターである経路長 (L) と持続長 ($1/2\lambda$) を用いて (2.2) 式より推算した[16]。

$$\langle S_0^2 \rangle = \frac{L}{6\lambda} = \frac{L}{3} \times \frac{1}{2\lambda} \quad (2.2)$$

PMMA の持続長 ($1/2\lambda$) は中性子散乱データから得られた非摂動コイルの文献値 (8\AA) を用いた[17]。また、経路長 (L) はポリマーの分子量 M と単位経路長当りのモル質量 M_L との比 (M/M_L) で概算した[18]。つまり、 L は次式で与えられる。

$$L = \frac{M}{M_L} = \frac{M}{\frac{m}{c}} = c \times \frac{M}{m} \quad (2.3)$$

ここで、 c はポリマー主鎖の Zig-Zag 骨格中の一つの C-C 結合による伸長距離、 M はポリマーの分子量、 m はモノマーの分子量を表している。 c は PMMA の伸び切り鎖モデルより、主鎖 C-C の結合距離 (1.53\AA) と結合角度 (109.5°) から 2.5\AA と算出した。

これらの計算結果より、本実験で用いた単独 PMMA 試料の重量平均分子量 M_w に対応する C_0^* 値は、 $M_w=31\times 10^4$, 9.6×10^4 , 2.3×10^4 , 0.7×10^4 および 0.3×10^4 で、それぞれ 4.2(0.042), 7.3(0.073), 15(0.15), 28(0.23) および 43(0.43) g/dL (g/cm^3) であった。 C_0^* 値は、分子量の低下とともに高濃度側にシフトした。シリカの分散-凝集実験に用いた溶媒 THF は、PMMA に対し良溶媒であるため[19]、良溶媒中の実在鎖の $\langle S_0^2 \rangle$ は理想鎖より広がりが大きくなり、結果として良溶媒中の C_0^* 値は、理想鎖より低濃度になると考えられる[20]。

一方、図 2.5 において、 M_c 以上の成分を有する $M_w=31\times 10^4$, 9.6×10^4 , 2.3×10^4 の PMMA 試料の C^* 値はそれぞれ 3.0, 5.0, 9.0wt% であり、 $M_w=0.7\times 10^4$ および 0.3×10^4 の PMMA 試料では、明瞭な C^* が現れなかった。

本来、 C^* の分子量依存性に関する PMMA の添加実験は分子量分布の狭い単分散試料を用いて行って、高分子溶液論との整合性を議論するべきである。よって、次項では単分散試料を用いたデータを提示し、検証する。

2.3.5 C^* の単分散 PMMA 濃度および分子量依存性

図 2.7 にまゆ型未修飾 SiO_2 (PL-1SL-non SiO_2 , $d=15\text{nm}$)を THF で 0.4wt% に希釈し、その後、単分散 PMMA 粉末を添加してポリマー濃度を変化させた時の UV-vis 測定結果 (波長 400nm) を示す。

図から明らかなように、 M_c 以上の分子鎖から成る $M_w=29.8\times 10^4$, 17.8×10^4 , 10.1×10^4 , 6.82×10^4 , および 5.06×10^4 の単分散 PMMA 試料では、ポリマー濃度が増加すると透過率はある濃度 (C^*) で急激に低下し、 C^* はそれぞれ 4.0, 7.0, 8.5, 12 および約 14wt% に現れた。一方、 M_c 以上の分子鎖を含まない単分散 PMMA 試料 ($M_w=1.79\times 10^4$) では、ポリマー濃度 30wt% まで透過率の著しい減少は見られず、明確な C^* は現れなかった。

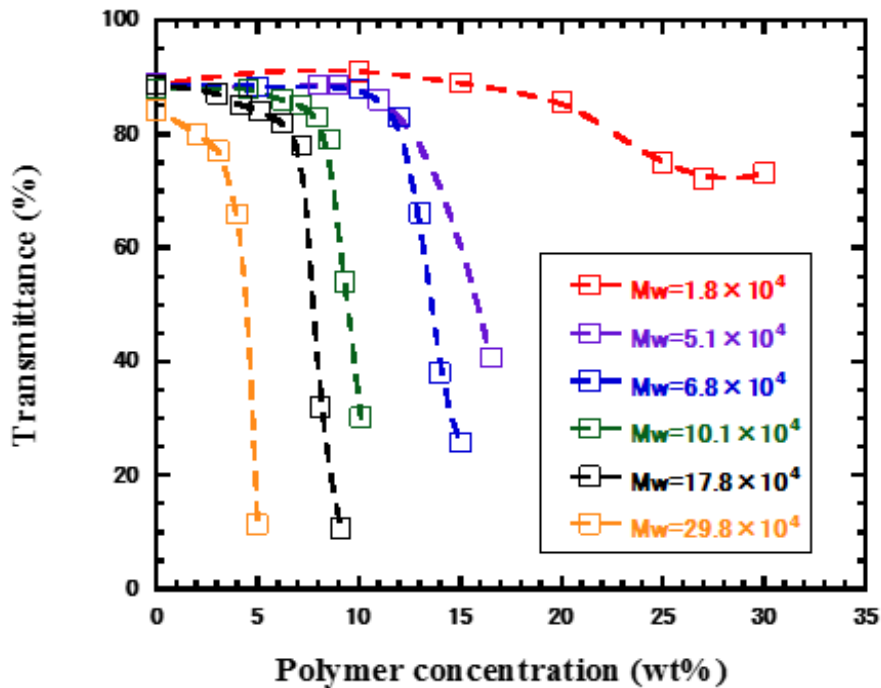


図 2.7 polymer concentration and molecular weight dependence of C_0^* of PMMA/PL-1SL-non SiO_2 hybrid suspension in THF. (Wavelength: 400nm, Initial SiO_2 conc.: 0.4wt%)

表 2.4 に単分散 PMMA 試料の重量平均分子量 (M_w) を用いて、(2.2) 式で求めた PMMA 分子鎖の直径 ($2\langle S_0^2 \rangle^{0.5}$)、(2.1) 式で求めた臨界ポリマー濃度 C_0^* 、および実験から得たシリカナノ粒子が急激に凝集する臨界ポリマー濃度 C^* を纏めた。表 2.4 に示されるように、ポリマーの分子量が高くなるとランダムコイル鎖の直径 $2\langle S_0^2 \rangle^{0.5}$ は大きくなり、 C_0^* は低下する。シリカナノ粒子の凝集濃度 C^* は、 M_c 以上の PMMA 鎖から成る単分散 PMMA 試料では、分子量が高くなるとともに減少するが、 M_c 以上の PMMA 鎖が含まれていない単分散 PMMA ($M_w=1.79 \times 10^4$) では、ランダムコイル鎖が互いに接触しオーバーラップし始める濃度 C_0^* (17.2 g/dL) 付近においても透過率の著しい減少が観測されず、緩やかな減少に留まり、それ以上の濃度では 30wt% 付近までその値を保った。これらの結果は、多分散 PMMA 試料の場合と同様の傾向を示していることがわかる。このようにシリカナノ粒子は、 M_c 以上の PMMA が溶存する場合、 C^* 濃度付近で急激に凝集するが、 M_c 以下の PMMA では明瞭な凝集が起こらずクリアな C^* が出現しないことが明らかとなった。

表 2.4 Comparison of calcd. concentration C_0^* (in θ solvent with obsd. critical polymer concentration C^* in good solvent and the diameter of PMMA with narrow molecular weight distributions in θ solvent.

$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$2\langle S_0^2 \rangle^{0.5}$ nm	Calcd. C_0^* g/dL	Obsd. C_G^* wt%
1.79	1.10	6.9	17.2	— ^{*1}
5.06	1.02	11.6	10.2	14
6.82	1.13	13.5	8.8	12
10.1	1.09	16.4	7.2	8.5
17.8	1.08	21.8	5.5	7.0
29.8	1.02	28.2	4.2	4.0

*1 weak distickt transition

次に、 C^* に対する単分散 PMMA の分子量依存性について検討する。平均二乗回転半径 $\langle S_0^2 \rangle$ の分子量依存性は(2.3)式から M^1 で表されることより、(2.1)式における $C_{0\theta}^*$ の分子量依存性は、次式で与えられる。

$$C_{0\theta}^* \propto M^{-0.5} \quad (2.4)$$

つまり、 θ 溶液中でランダムコイル鎖同士が接触しオーバーラップし始める濃度 $C_{0\theta}^*$ は、(2.4) 式で示されるように、ポリマー分子量の-0.5 乗に比例する。

図 2.8 に θ 溶媒中での推算値 $C_{0\theta}^*$ および良溶媒中での実験値 C_G^* の分子量依存性をそれぞれ両対数プロットで比較した。

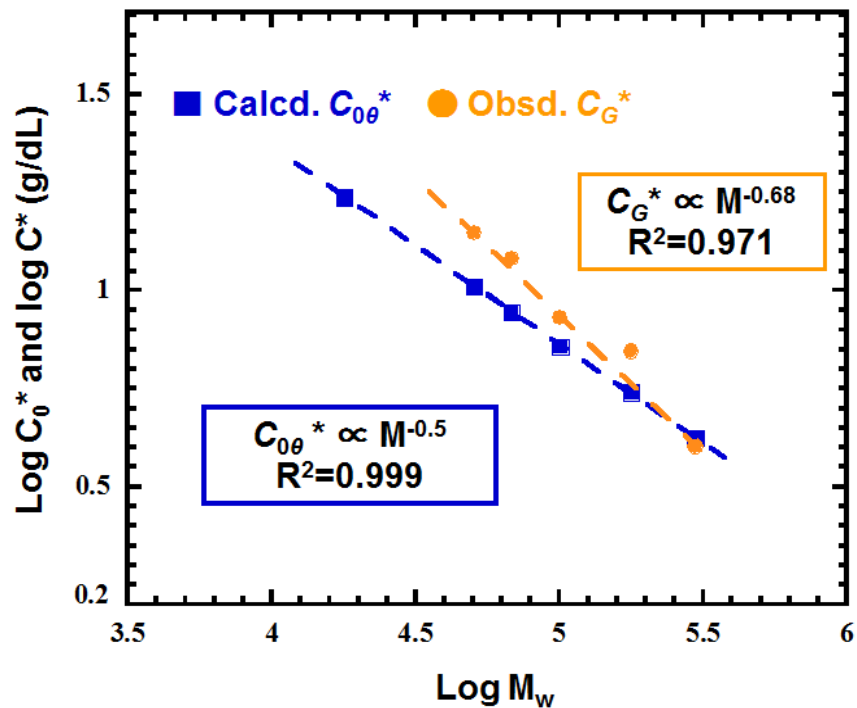


図 2.8 Double logarithmic plots of M_w vs. $C_{0\theta}^*$ (θ solvent) and C_G^* (good solvent).

C_{0G}^* は(2.4)式に示されるように M の-0.5乗に比例するが、 C_G^* は、 $M^{-0.68}$ (決定係数 $R^2 = 0.971$) に比例した。ここでシリカの分散-凝集実験に用いた THF が PMMA の良溶媒である。良溶媒に溶解しているポリマーは θ 溶媒に比較して膨潤することが知られており、実在鎖の $\langle S_0^2 \rangle$ は次(2.5)式に示される。

$$\langle S_0^2 \rangle = \alpha^2 \langle S_0^2 \rangle \quad (2.5)$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \Psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{0.5} \quad (2.6)$$

ここで、 α は膨潤係数、 θ はフローリー温度、 T は実験温度、 $C_M \Psi_1$ は定数である。よって、実在鎖の C_{0G}^* は(2.7)式で与えられる。

$$C_{0G}^* = \frac{3M}{4\pi(\alpha^2 \langle S_0^2 \rangle)^{\frac{3}{2}} A_v} \quad (2.7)$$

(2.7)式を簡便に評価するために、排除体積効果が大きい場合を想定すると $\alpha^5 \gg \alpha^3$ が適用できる[21,22]ので、 $\alpha^5 \propto M^{0.5}$ から $\alpha \propto M^{0.1}$ となり、(2.7)式にこれを代入して、良溶媒中の C_{0G}^* の分子量依存性は上限べき数-0.8 ($M^{-0.8}$) で表される(2.8)式が導かれる。

$$C_{0G}^* \propto M^{-0.8} \quad (2.8)$$

従って、良溶媒中の C_{0G}^* の分子量依存性は諸条件を考慮すると $M^{-0.5} \sim -0.8$ で与えられる。

以上、図 2.8 に示されるように実測値 C_G^* の分子量依存性が $M^{-0.68}$ で得られたことから、シリカナノ粒子の急激な凝集は、良溶媒中のランダムコイル鎖が接触しオーバーラップを始める C_{0G}^* の分子量依存性に密接に関連していることを裏付けられた。良溶媒中のランダムコイルの直径は θ 溶媒中に

比較して膨潤し大きくなっていることから、 C_{0c}^* 値は θ 溶媒中の $C_{0\theta}^*$ 値より低濃度になると予想される。しかしながら、表 2.4 および図 2.7 から明らかのように、 θ 溶媒中の推算 $C_{0\theta}^*$ 値と比較して、 $M_w=29.8 \times 10^4$ ではほぼ同値を示したが、分子量が低下するとともに大きな値となった。Nodaらは単分散ポリスチレンおよび単分散ポリ(α -メチルスチレン)の θ 溶媒および良溶媒中のポリマー溶液のゼロ剪断粘度の分子量依存性を詳細に検討した[23,24,25]。その結果、有効な絡み合い効果により粘度の急激な上昇となって現れる濃度 (C/C_0^*) は、 θ 溶媒中では $C/C_0^* \approx 1$ で出現するが、良溶媒中では $C/C_0^* \approx 10$ になることを明らかにした。つまり、良溶媒中のランダムコイルは、 θ 溶媒中より膨潤しているため M_c 以上のPMMA鎖であっても絡み合いの解きほぐれ (disentanglement) が起こり、分子量が低下するとともに解きほぐれの程度はより顕著になることを意味する。結果として、 θ 溶媒に比較してより高濃度でなければ有効な絡み合いの効果が現れないことを示している。この点を考慮すると、本実験で得たクリアな C^* の出現は、PMMA鎖の有効な絡み合いが形成されたことによって引き起こされる極めて特異な現象であると解釈できる。また、 M_c 以上のPMMA鎖を含まない、つまり有効な絡み合いを形成できない M_c 以下のPMMA鎖 ($M_w=1.79 \times 10^4$) では、明確な C^* が現れなかった実験事実も上述した同じ理由で説明できる。

2.3.6 ハイブリッドサスペンションにおける新しい分散-凝集転移機構

図 2.9 に単分散 PMMA ($M_w=29.8\times 10^4$) / THF 溶液の相対粘度の濃度依存性を示す。図より、溶液の相対粘度はポリマー濃度 1wt% 付近から急激に上昇し始めることから、この濃度領域で PMMA (ランダムコイル鎖) 鎖は互いに接触およびオーバーラップが始まり、ポリマー濃度が更に増加するとランダムコイル鎖は相互に進入し、絡み合いが形成される。図には、凝集実験から得た C^* と理想溶液中の推算 C_0^* 値を示した。これらの値はどちらも PMMA 鎖が接触し始める 1wt% 以上の濃度領域、即ち、オーバーラップ領域から絡み合いが形成する領域で出現している。従って、シリカナノ粒子の二次凝集に相当する C^* は、PMMA 鎖が C_0^* 付近で互いに接触しオーバーラップし、その後ポリマー同士が相互侵入し有効な絡み合いを形成する。その絡み合い形成が駆動力となって C^* が出現したと結論される。

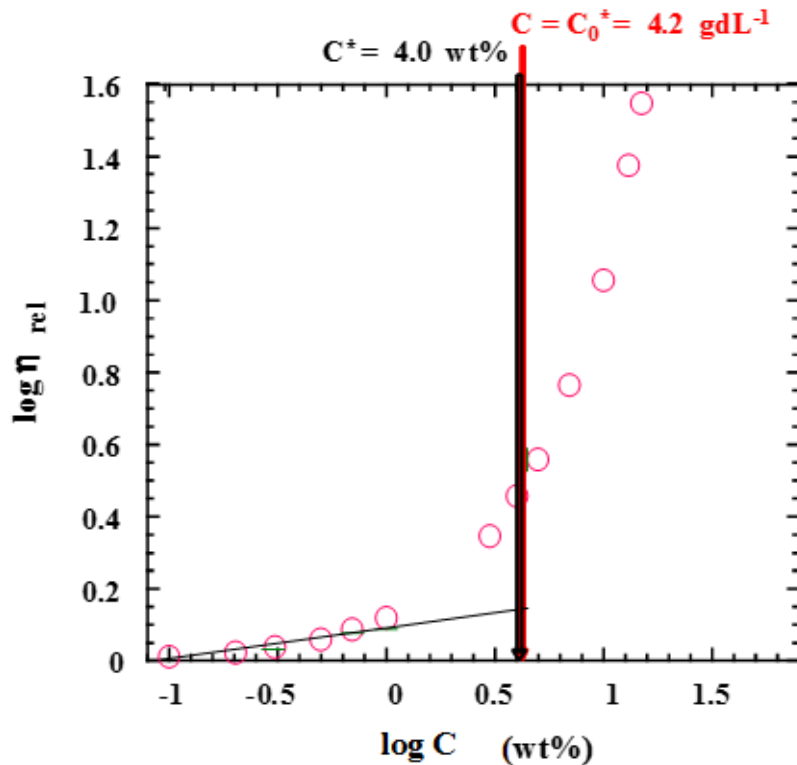


図 2.9 Polymer concentration dependence of the viscosity of monodisperse PMMA/THF solution (PMMA: $M_w=29.8\times 10^4$).

2.4 結言

M_c 以上の高分子量成分を含む PMMA/THF 溶液では、希薄溶液中で孤立した PMMA 分子のランダムコイル鎖が接触しオーバーラップする濃度 C_0^* を超えると孤立したランダムコイル鎖同士が相互侵入し絡み合いを形成するので、この領域で PMMA/シリカナノ粒子サスペンション中のシリカナノ粒子は高密度化する高分子ドメインから排除され急激に接近し凝集することが示唆された。つまり、シリカナノ粒子が凝集し、サスペンションの透過率が急激に減少する C^* の分子量依存性は、サスペンション中でのランダムコイル鎖の直径に由来するポリマーの接触～オーバーラップ開始濃度 C_0^* 、および、それ以上の濃度で起こる絡み合いの効果に密接に関係している。

一方、 M_c 以上のポリマー (PMMA) を含まないサスペンションの系においては、ランダムコイル鎖の接触や絡み合いが形成されないためシリカ粒子を凝集させる駆動力が働かないと考えられ、また、明確な C^* が観察されず、安定な分散状態を保持している。本実験で示した分散－凝集挙動は、従来より支持されてきた枯渇凝集理論だけでは説明できず、高分子鎖の絡み合い形成が駆動力となる“絡み合い凝集”が重要であることを示唆している。

参考文献

- [1] Derjaguin, B.; Landau, L., *USSR*, 14, 633 (1941)
- [2] Verwey, E.J.W. *Chem. Weekbl.*, 39, 563-566 (1942)
- [3] Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam* (1948)
- [4] 高分子加工 One Point-7 ポリマー粒子をつくる, 高分子学会編集, 共立出版, 17 (1994)
- [5] Meth, J. S., Zane, S.G., Chi, C., Londono, J.D., Wood, B.A., Cotts, P., Keating, M., Guise, W., Weigand, S. *Macromolecules*, 44, 8301-8313 (2011)
- [6] Asakura, S., Oosawa, F., *J. Chem. Phys.* 22, 1255-1256 (1954)
- [7] Asakura, S., Oosawa, F., *J. Polym. Sci.* 33, 183-192 (1958)
- [8] De Hek, H., Vrij, A., *J. Colloid Interface Sci.*, 70, 592-594 (1979)
- [9] De Hek, H., Vrij, A., *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 409-422 (1981)
- [10] Sawaguchi, T., *J. Polymer Preprints*, 61, 2, 4689-4690 (2012)
- [11] Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers". John Wiley & Sons, New York, 378 (1980)
- [12] Chujo, K., Harada, Y., *Kolloid-Z. and Z. Polym.*, 201, 1, 66-68 (1965)
- [13] コロイド科学 I 基礎および分散・吸着 日本化学会編 東京化学同人, 205 (1995)
- [14] De Gennes, P.G., *Scaling Concept in polymer Physics*, Cornell university Press, Ithaca, New York, 76-77 (1979)
- [15] Muroga, Y., Noda, I., Nagasawa, M., *Macromolecules*, 18, 1576-1579 (1985)
- [16] Muroga, Y., Hayashi, K., Fukunaga, M., Kano, T., Shimizu, S., Kurita, K., *Bio. Chem.*, 121, 96 (2006)
- [17] 梶 慶輔, 材料科学, 25, 1, 43-51 (1988)
- [18] Bnoit, H., Dory, P., *J. Phys. Chem.* 57, 958-963 (1953)
- [19] Katime, I., Cesteros, L.C., Ochoa, J.R., *Polym. Bull.* 6, 447-453 (1982)

- [20] Kato, T., Miyaso, K., Noda, I., Fujimoto, T., Nagasawa, M.,
Macromolecules, 3, 777-786 (1970)
- [21] Flory, P. J. *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press,
Ithaca, New York (1953)
- [22] Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solution*, Harper & Row
Publishers, New York (1971)
- [23] Takahashi, Y., Isono, Y., Noda, I., Nagasawa, M. *Macromolecules*, 18,
1002-1008 (1985)
- [24] Takahashi, Y., Noda, I., Nagasawa, M. *Macromolecules*, 1985, 18,
2220-2225 (1985)
- [25] Noda, I., *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in
Condensed System*, Elsevir Amsterdam, 85-106 (1998)

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

3.1 緒言

金属や金属酸化物などのナノメートルオーダーから成るナノ粒子は、マイクロメートルオーダーの粒子と比較して著しく大きな比表面積を有するため、新しい機能の発現が期待されている。しかしながら、DLVO 理論に [1,2,3,4,5] によると、ナノ粒子間の距離がサブナノメートルオーダーになると、粒子間に強い引力が働き不可逆的な凝集が起こるとされる。シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、ジルコニア (ZrO_2) などのナノ粒子は、一般にそれらの前駆体のゾルーゲル反応によって合成されるが、表面に水酸 (OH) 基を有するので粒子間の水素結合による凝集が起こりやすい。近年、ポリマーマトリックスにこれらのナノ粒子が凝集せず均一に分散安定化したブレンド系、即ち、高分子/ナノ粒子ハイブリッドが広く研究されている [6,7,8]。高分子/ナノ粒子ハイブリッドは、高分子を熔融状態にしナノ粒子を直接ブレンドする簡便で工業的な方法を利用して調製できるが、上述した理由で、ナノ粒子の二次凝集体を解凝集した (一次粒子の) 状態でポリマーに均一分散させることは極めて難しい。

高分子/ナノ粒子ハイブリッドの調製において、ナノ粒子の凝集を抑制するため、多くの技術が検討されてきた。有機溶媒ブレンドは、ナノ粒子をマトリックスポリマー中に均一に分散安定化させる効果的な高分子/ナノ粒子ハイブリッドの調製方法の一つである。この方法では通常、シリカナノ粒子の表面を化学的もしくは物理的に修飾することにより、溶存する高分子や溶媒との親和性を増大させ分散安定化すると考えられる。Sugimoto らは、重合性シリカナノ粒子をシリカ表面 OH の化学修飾によって合成後、メタクリル酸メチル (MMA) モノマーとのラジカル開始剤を用いた *in-situ* 塊状共重合によって、透明 PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドを調製した [9]。酢酸エチルに分散した直径 12nm のシリカ粒子表面のシラノール (SiOH) 基と 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (MOI) とのウレタン化反応によって調製した重合性シリカナノ粒子が、MMA モノマーとの共重合によって PMMA 主鎖に導入されている。ここで用いられたウレタン化前のシリカナノ粒子は、予め表面の OH 基が僅かにメチル基に変換され、極性溶媒である酢酸エチルに安定に分散させている。

有機溶媒に分散したコロイド粒子とそのコロイド粒子と相互作用を示さない非吸着性ポリマーを用いたサスペンションにおけるコロイド粒子間の凝集挙動は、枯渇効果[10,11]が適用され古くから議論されている。この理論は、コロイド粒子に挟まれた高分子（ランダムコイル）鎖がコロイド粒子の接近に伴って高分子鎖がコロイド粒子間からはじき出され、高分子の枯渇した領域が発生する。この時、高分子鎖の濃度差が生じるとともに浸透圧が働く。この浸透圧が駆動力となってコロイド粒子を接近させ凝集させる、というシンプルなモデルである。コロイド粒子の凝集は2粒子間に働くポテンシャルエネルギー ΔG であらわされ（(1.9)式）、この式によれば、非吸着性ポリマーによって生じるコロイド粒子間引力は、①溶存ポリマーの濃度に比例し、また、コロイド粒子濃度が高くなると、②粒子径 D と溶存ポリマーの直径 d の3乗に比例する。Vrijらは、球状シリカナノ粒子と分子量の異なる単分散ポリスチレンのシクロヘキサンサスペンションを用い、枯渇効果によって引き起こされるシリカナノ粒子が凝集する臨界ポリマー濃度とその分子量依存性を評価した[12,13]。その結果、①臨界濃度は分子量が高いほど、つまり回転半径が大きいほど低濃度側に出現していること、②シリカナノ粒子の大きさや初期シリカ濃度を増加させると枯渇効果が顕著になり、凝集はより明確になることを明らかにした。しかしながら、枯渇効果を誘起する臨界ポリマー濃度（ C^* ）に関する高分子の溶液論や枯渇効果の限界などに関する明快な実験結果および考察がなされていない。

前章では、透明高分子/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションにおいて、シリカナノ粒子の分散-凝集挙動に与える溶存ポリマーの物性因子を明らかにするために、テトラヒドロフラン(THF)中にランダムに分散したシリカナノ粒子とPMMAのハイブリッドサスペンションを調製し、シリカナノ粒子の凝集挙動を評価した。その結果、用いた試料が多分散PMMAにも関わらず、シリカナノ粒子が急激に凝集する C^* の特異な分子量依存性を見いだした。また、単分散PMMAを用いた特異な分散-凝集転移挙動における C^* の分子量依存性について、高分子溶液論から考察した。さらに、枯渇集理論の限界を明らかにし、新しい凝集機構の考え方として非吸着性高分子による“絡み合い凝集”を提唱した。

本章では、工業的に利用価値の高い透明高分子とシリカナノ粒子を用い、ハイブリッドフィルムの新しい調製方法の提供、および、得られたハイブリッドフィルムの物性について評価した。ガラスは透明性、耐熱性、剛性などの利点から透明材料として最も利用されているが、その反面、重さ、割れやすさ、加工のしにくさなどの欠点もある。これらの欠点を補うため、様々な分野で透明高分子によるガラスの代替が検討されている。代表的な透明高分子には、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、シクロオレフィンポリマー(COP)などがある。本研究では、汎用性が高く、単分散試料の入手が可能な PMMA を選択した。既に PMMA は、建材や商品ディスプレイ、自動車のヘッドライトカバー、水族館の水槽など、まさにガラスの代替として利用されている。最近では、スマートフォンやタブレット PC、タッチパネルなどのディスプレイ用として高透明、高表面硬度を有す透明フィルムへの応用研究が行われている。また、従来、偏光板の保護膜として TAC フィルム(トリアセチルセルロース)が用いられていたが、LED をバックライト光源として利用した液晶テレビが開発されると偏光板の多様化が急速に進んだ。LED テレビは、LED の利用で発熱が抑えられているものの、大画面化で発熱量は逆に増えている。この発熱により従来の TAC フィルムでは画質が低下することがあるため、TAC よりも高耐熱性および高耐久性を有す透明高分子であるアクリルや COP に関心が集まっている。PMMA にシリカなどのナノ粒子を配合する有機/無機ナノハイブリッドは、耐熱性や表面硬度を改善できる可能性を秘めており、これらの透明フィルムは工業的に非常に価値の高い応用研究分野のひとつであると考えられる。

よって、第3章では PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの新しい調製方法について検討し、得られたハイブリッドフィルムの透明性および熱特性を中心に評価を行った。

3.2 実験

3.2.1 試料

3.2.1.1 シリカナノ粒子

シリカナノ粒子は、ゾルーゲル法で調製された扶桑化学工業(株)製高純度コロイダルシリカ(表面:未修飾, 直径 d :15nm(平均), 形状:真球型、まゆ型、会合型)であり、イソプロピルアルコール (IPA) に 12wt%分散した懸濁液を用いた。扶桑化学工業(株)から提供されたこれらのシリカナノ粒子の形状、直径および表面修飾の状態に関するデータは、前章に詳述した。

3.2.1.2 ポリメタクリル酸メチル

多分散 PMMA 試料は前章に記述したように、ラジカル重合で調製した。詳細は 2.2.1.2 項に示している。PMMA 分子鎖の有効な絡み合い効果が現れる臨界分子量 (M_c) は、ゼロ剪断熔融粘度の分子量依存性から M_w 約 3×10^4 と報告されているので、ここでは M_c 以上の高分子 ($MW_{max}=120 \times 10^4$) を含んでいる重量平均分子量 (M_w) 9.6×10^4 , 分散度 (M_w/M_n) 1.9, および M_c 以下の高分子 ($MW_{max}=1.3 \times 10^4$) から成る $M_w = 0.3 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.3$ を用いた。 MW_{max} は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) から求めた試料中に含まれる高分子の最大分子量を表す。

単分散 PMMA 試料は、市販品 (SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製) をそのまま使用した。重量平均分子量 (M_w) および分散度 (M_w/M_n) は表 2.3 に示している。

3.2.2 ハイブリッドサスペンションおよびフィルムの調製

図 3.1 にハイブリッドサスペンションとハイブリッドフィルムの調製方法を示す。PMMA とシリカナノ粒子を重量比で 100/5 となるように秤量し、THF を所定のポリマー濃度になるように加え攪拌し、目的のハイブリッドサスペンションを調製した。この方法では、PMMA とシリカナノ粒子の濃度が同時に変化する。このハイブリッドサスペンションの透明性を評価するため、紫外可視分光光度計 UV-vis にて透過率の測定を行った。その後、n-ヘキサンにハイブリッドサスペンションを少量ずつ加え、PMMA を再沈殿させた。この再沈殿物を濾別し、室温減圧下で十分に乾燥させ、ハイブリッド粉末を得た。このハイブリッド粉末をヒートプレス機で 190℃、5～10 分間加熱し、目視でポリマーが熔融したことを確認した。その後、40～50MPa で加圧および除圧を 10 回程度繰り返すことによって脱気し、最後に 25MPa で 1 分間加圧した。その後、徐冷してハイブリッドフィルムを調製した。フィルムの厚さは、どの場合も約 250μm であった。

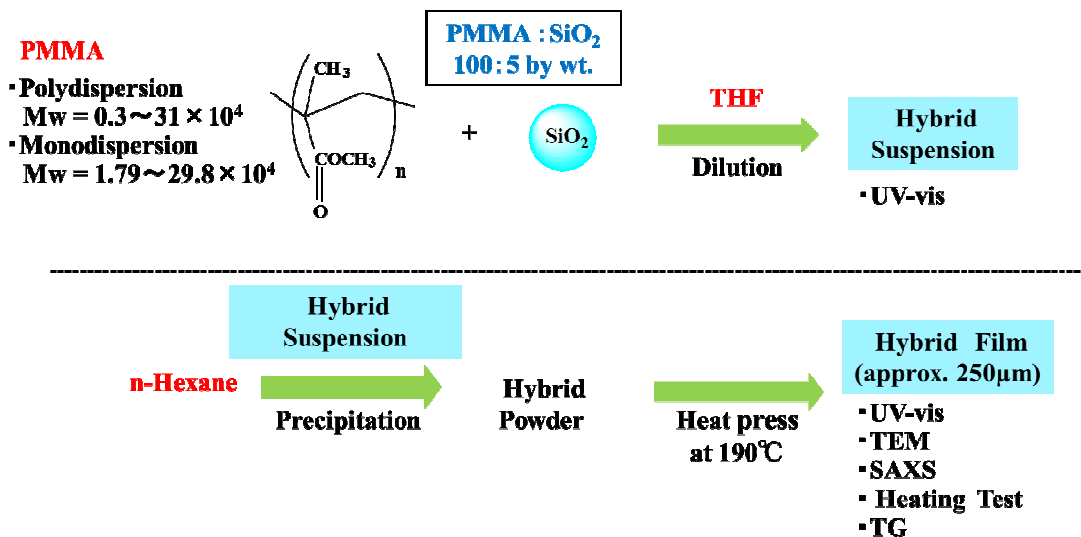


図 3.1 Preparation of hybrid film from hybrid suspension.

なお、3.3.6 項の熱特性および熱分解性の評価に使用したハイブリッド試料は、PMMA 粉末とシリカナノ粒子を重量比 100/10 で採取した後、THF によってポリマー濃度を変化させた。サスペンション中のポリマー濃度 0.5～4wt%は、シリカナノ粒子濃度 0.05～0.4wt%に対応する。シリカナノ粒子間距離はナノ粒子濃度に依存する。

これらのハイブリッドフィルムをサンプルとして、UV-vis、TEM、SAXS (小角 X 線散乱)、連続加熱テスト(エージングテスト)および TGA を行い評価した。また、対照試料として上述した PMMA/シリカナノ粒子の重量比を 100/5 としたサスペンションを C*以下のポリマー濃度に調製した後、シャーレに展開し、溶媒キャストしてフィルム(溶媒キャスト法)を作成し、調製方法の違いによるフィルムの透明性について比較を行った。

3.2.3 測定

3.2.3.1 紫外可視分光光度(UV-vis)

ハイブリッドサスペンションやハイブリッドフィルムの透過率は、日本分光(株)製紫外可視分光光度計(UV-vis) V630 を用い、石英セル、光路長 10mm、室温で測定した。

3.2.3.2 透過型電子顕微鏡(TEM)

透過型電子顕微鏡(TEM)写真は、クラレ(株)の好意により提供された。

3.2.3.3 小角散乱(SAXS)

X 線小角散乱(SAXS)は、つくば市高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設のビームライン BL-10C を利用して測定した。X 線の波長は 0.1488nm であり、散乱強度は 512 チャンネルの一次元 PSPC で検出した。

3.2.3.4 連続加熱テスト

透明ハイブリッドフィルムを 140℃(PMMA の T_g (一般に 120℃) 以上) で連続加熱し、熔融ポリマー中の絡み合い形成によるシリカナノ粒子の凝集挙動を UV-vis スペクトル (透過率) の時間依存性によって評価した。

3.2.3.5 熱重量減少分析(TGA)

ハイブリッドフィルムの熱重量分析は、セイコーインスツルメント(株)製 TG/DTA6200 を用い、試料量約 5mg を白金パンに採取した後、窒素気流中 (200mL/min), 30~800℃まで昇温速度 10℃/min で行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 多分散 PMMA ハイブリッドフィルムにおけるシリカ粒子の分散-凝集

図 3.2 は PMMA ($M_w=9.6\times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$) と真球型 (spherical) 未修飾オルガノシリカゾル (PL-1SL-non, 平均粒径 15nm) を 100/5 (重量比) で混合し THF でポリマー濃度を調製して得たハイブリッドサスペンションとハイブリッドフィルムの 400nm における透過率の変化をプロットしたものである。

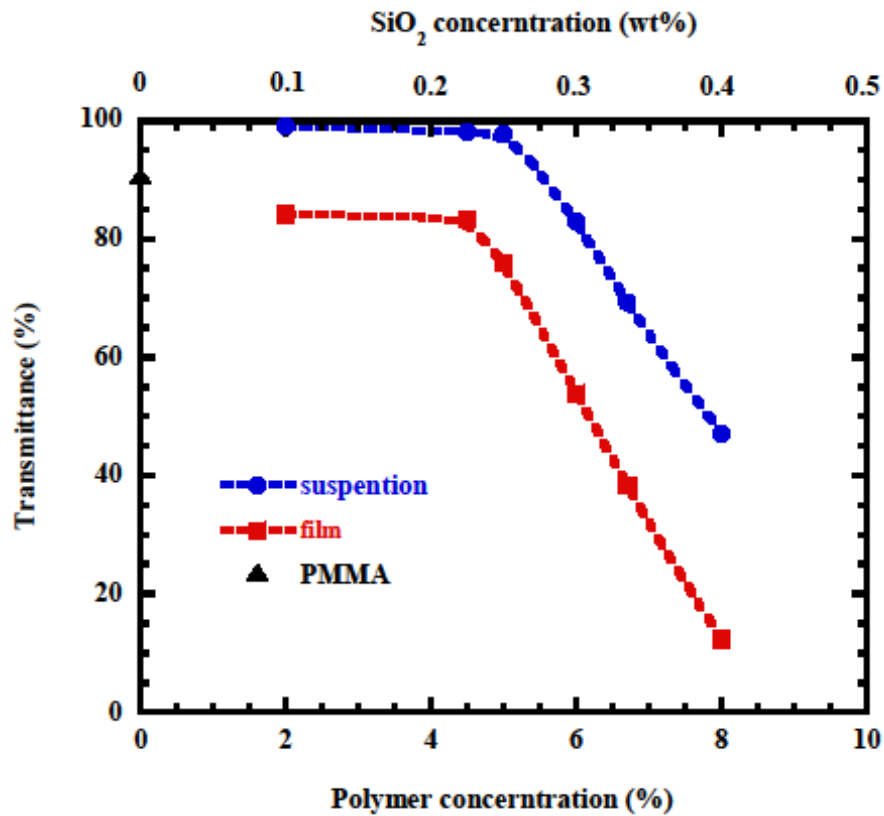
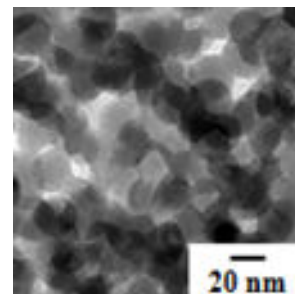
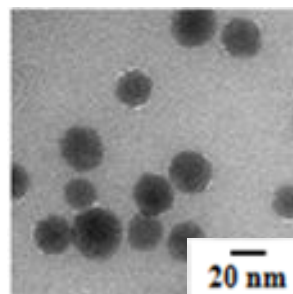
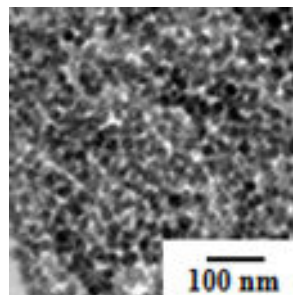
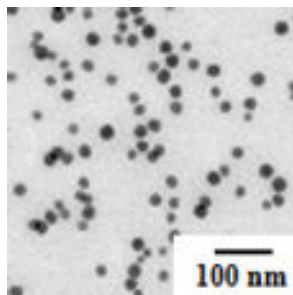
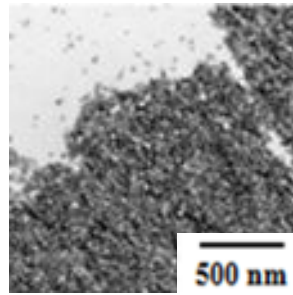
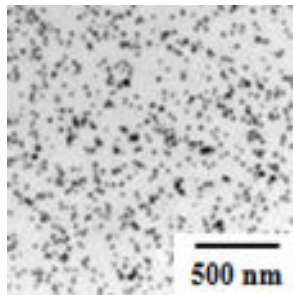


図 3.2 Changes in transmittance for PMMA/PL-1SL-non SiO₂ (100/5) hybrid suspension in THF and hybrid film as a function of polymer concentration at the time of the hybrid suspension preparation.

(Wavelength:400nm, $M_w=9.6\times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$).

ハイブリッドサスペンションはポリマー濃度 5wt% 付近までは高い透過率を保持しシリカナノ粒子はサスペンション中で均一に分散した状態であったが、ポリマー濃度が 5wt% を超えると透過率は急激に低下した。これはシリカナノ粒子が凝集したことによると考えられる。この現象は前章で見いだされた分散-凝集転移挙動と同様の結果を示した。前章までは予め調製したコロイダルシリカに PMMA を徐々に加えていくポリマー添加法による調製方法であり、初期シリカ濃度 0.4~2.0wt% のサスペンションにおいてシリカナノ粒子が急激に凝集する臨界ポリマー濃度 (C^* 値) は 5wt% であった(図 2.4 参照)。図 3.2 に示されるように初期シリカ濃度が変化するブレンド法においても C^* 値は 5wt% (SiO_2 濃度 0.25wt%) となった。これらのことは、ハイブリッドサスペンションの凝集挙動は初期シリカ濃度ではなく、ポリマー濃度に依存することを示している。

ハイブリッドフィルムの透過率は PMMA 単独フィルムおよびハイブリッドサスペンションと比較して、すべてのポリマー濃度において低い値となった。Hsu らは、PMMA の塗膜がより平滑な表面を持っているほど光を透過し、ラフな表面では透過率が減少することを立証した[14]。再沈殿操作の際に PMMA/シリカナノ粒子の二次凝集がいくぶん起こっていると考えられるが、ハイブリッドフィルムにおける C^* 値はハイブリッドサスペンションで確認された C^* 値とほぼ同じ濃度に現れた。図 3.3 にポリマー濃度 2 および 8 wt% のサスペンションから調製したハイブリッドフィルムの TEM イメージを示す。画像から明らかなように、 C^* 以下の 2 wt% のポリマーを含有するサスペンションから調製したフィルム中のシリカナノ粒子は概ね平均粒径 15 nm の一次粒子が良好に分散していることを示している。一方、8 wt% の場合、TEM イメージでは、シリカナノ粒子の二次凝集が進行しマイクロメータサイズの凝集体が生成していることを明瞭に示している。これらの結果から、適正なポリマーの沈殿剤(非溶媒)を選択することによってハイブリッドサスペンションの分散-凝集状態をほとんどそのまま凍結できることが明らかになった。



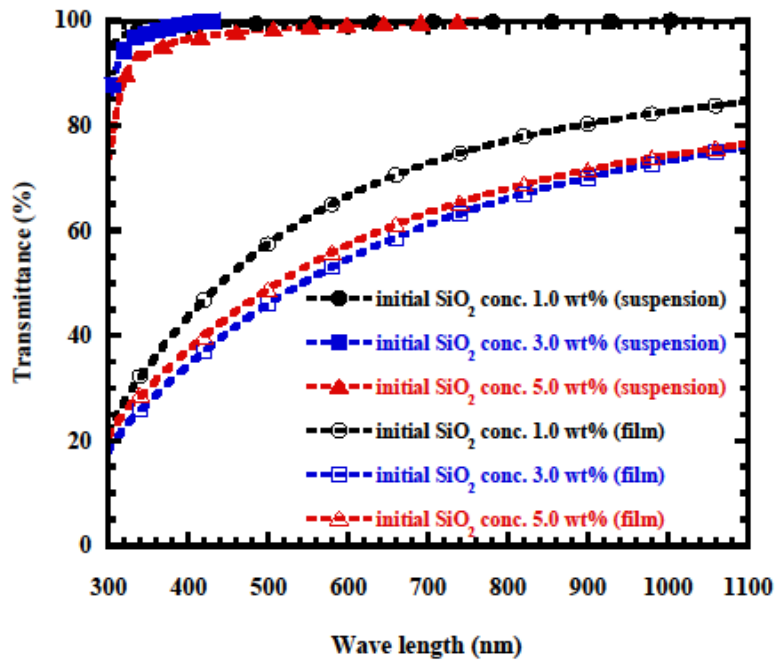
a

b

☒ 3.3 TEM images of PMMA/PL-2SL-non SiO₂ (100/5) hybrid films with polymer concentration of 2 and 8 wt%. (a: 2 wt%, b: 8 wt%)

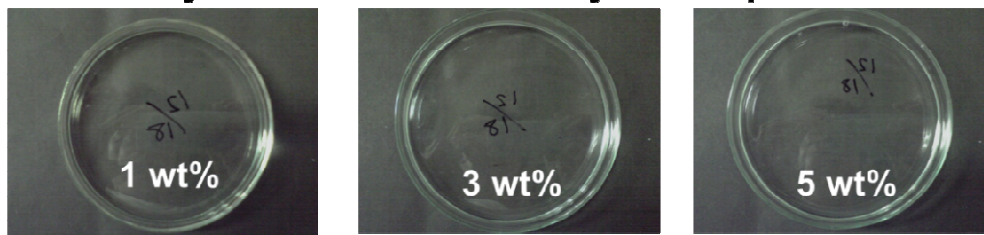
図 3.4 は対照実験として PMMA/PL-1SL-non SiO₂/THF ハイブリッドサスペンションの溶媒キャスト法にて調製したハイブリッドフィルムの UV-vis 測定結果(a)と画像(b)を示している。初期シリカ濃度 1、3 および 5 wt% で調製したハイブリッドサスペンションは全波長領域で高い透過率をしているが、ハイブリッドフィルムは、どの濃度においても全領域で著しく低下した。これは、サスペンション中の溶媒が徐々に揮発し、サスペンション中のポリマー濃度が増加し C* に達するとシリカナノ粒子が凝集したことによると考えられる。

このように溶媒キャスト法と再沈殿法でそれぞれ調製されるハイブリッドフィルムの透明性に差が生じたことから、再沈殿法は透明フィルムを調製する有効な手段であると考えられる。よって、ハイブリッドフィルムがサスペンション中のナノ粒子の分散状態を瞬時に凍結し、そのまま保持している現象は、一般的な溶媒キャスト法として知られる溶媒が揮発してフィルム化する現象と比較すると、極めて特異な現象であることが裏付けられた。



a : Transmittance of hybridsuspension and hybrid film.

Polymer Concentration in hybrid suspension



Solvent removal at room temperature



b : Change from hybrid suspension to hybrid film.

☒ 3.4 Hybrid film prepared by solvent cast method.

以上のように、 C^* 以下のポリマー濃度で調製した透明なハイブリッドサスペンションからハイブリッドパウダーを回収し、このパウダーをヒートプレス加工することによって、透明なハイブリッドフィルムが調製できることが明らかになった。透明ハイブリッドフィルム中のPMMA鎖は、 C^* 以下のポリマー濃度のサスペンション中で絡み合いを形成していない孤立(ランダムコイル)鎖として存在していることから、フィルム中のPMMA鎖は絡み合いをほとんど形成していない単分子鎖が集合した状態(単分子鎖集合体)であると考えられる(図 3.5)。従って、シリカナノ粒子はPMMA単分子鎖粒子集合体中に均一に分散していると推察される。

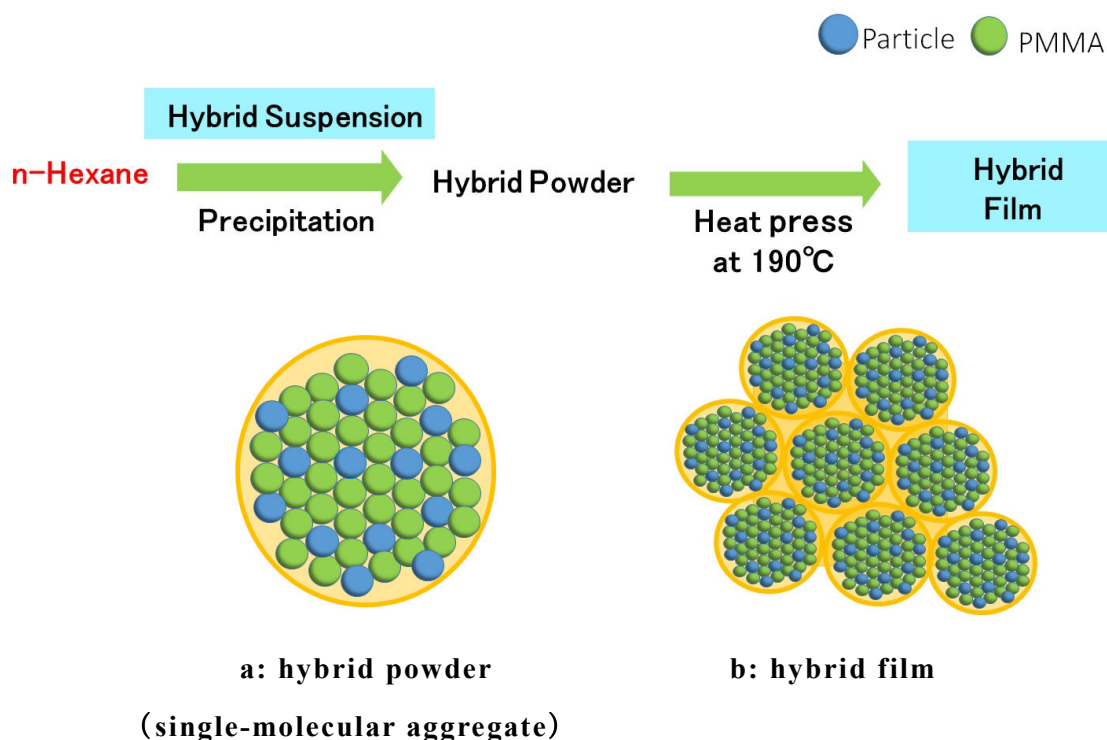


図 3.5 Drawing of hybrid powder (single-molecular aggregate) and hybrid film.

3.3.3 ハイブリッドフィルムのシリカナノ粒子の粒子間距離と SAXS 解析

ハイブリッドフィルムに用いたシリカナノ粒子は、真球型で平均粒径 15nm である。C*以下の濃度で調製したハイブリッドフィルム中のシリカナノ粒子は均一に分散していることから、マトリックスポリマー (PMMA) 中の体積分率が解るならば、(1.5)式よりシリカナノ粒子間の距離が算出できる。また、系中粒子の全表面積 A は(1.6)式により導き出せる。

PMMA およびシリカナノ粒子の比重として、それぞれ一般的によく知られている 1.2 および 2.2 を適用すると、PMMA/シリカナノ粒子 (重量比) =100/5 は、体積比で 83.33/2.27 となり、マトリックスポリマーPMMA 中のシリカナノ粒子の体積分率は 0.027 (2.7vol%) と見積もることができる。よって、この場合、シリカナノ粒子間距離 d は約 30nm と推算される。

図 3.6 は図 3.1 に示した方法で調製した PMMA ($M_w=9.6 \times 10^4$)/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムのローレンツ補正小角 X 線散乱強度 $I(q)q^2$ vs. 散乱ベクトル q のプロットを示している。PMMA は非晶性であり、散乱強度は q に対し単調に減少しているがハイブリッドフィルムでは、 q 値が 1 nm^{-1} 以下の小角側で明瞭なピーク ($q_{\text{max}}=0.2 \text{ nm}^{-1}$) が出現し、そのピークは PMMA 濃度が C* (5 wt%) まで変化しないが、C*を超えると濃度の増加とともに徐々に広角側にシフトした。 q と Bragg のスペーシング d の関係は (3.1)式で表される。

$$d = \frac{2\pi(n)}{q} \quad n=1,2,3\dots \quad (3.1)$$

q_{max} 値を用いて、 $n = 1$ とし Bragg のスペーシング d を計算すると、マトリックスポリマー中でシリカナノ粒子が分散安定化している C*以下の $q_{\text{max}} = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の d 値は 31nm となり、上述した真球モデルによるシリカナノ粒子間の距離 30 nm とほぼ一致した。さらに C*を超えて 8.0wt% ($q_{\text{max}} = 0.38 \text{ nm}^{-1}$) では、19nm となり、シリカナノ粒子の凝集によりスペーシングが平均的に狭くなったと考えられる。サスペンションにおいて PMMA の濃度が 5 wt% を超えると、シリカナノ粒子が凝集したドメインが増加するため q_{max} 値が

徐々に広角側にシフトしたと推察される。

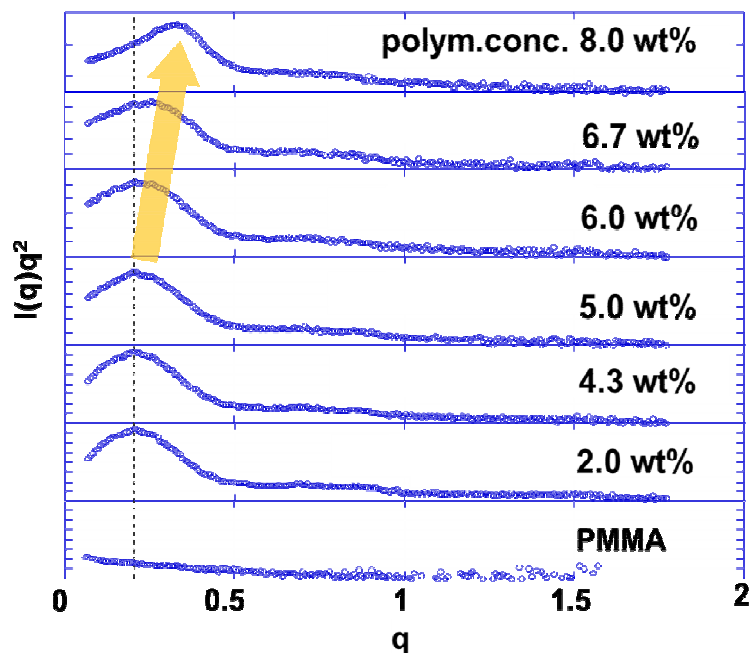


図 3.6 Plots of $I(q)q^2$ against q for PMMA/PL-1-non SiO_2 hybrid films with different polymer concentrations and PMMA. (PMMA $M_w = 9.6 \times 10^4$)

3.3.4 多分散 PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの連続加熱

ハイブリッドサスペンションの調製に使用した IPA 分散シリカナノ粒子は、IPA によって溶媒和され分散安定化している。このコロイダルシリカを THF にて希釈して初期シリカ濃度を調製したが、溶媒和は変化するものの、凝集は起こらない。しかし、前章で述べたように、PMMA が添加されるとそれらの溶媒は PMMA の溶解に消費され、PMMA 濃度の増加とともにシリカナノ粒子の溶媒和が崩壊し、臨界ポリマー濃度 C^* で PMMA 鎖の絡み合い形成によって急激な凝集に至る。ここでは、溶媒の存在しない 2 成分（シリカナノ粒子 - PMMA）系における絡み合い形成による分散 - 凝集転移挙動を明らかにするため、透明ハイブリッドフィルムの連続加熱実験を行った。PMMA の場合、ポリマーの有効な絡み合い効果が現れる M_c は 3×10^4 程度であることから、ベースの PMMA サンプルは M_c 以上の $M_w = 9.6 \times 10^4$ と M_c 以下の $M_w = 0.3 \times 10^4$ の PMMA およびシリカナノ粒子（PL-1-non, 平均粒径 $d=15$ nm）を用いて PMMA/SiO₂ 重量比 100/5（体積分率比 97.3/2.7）とし、絡み合いが形成していない C^* 以下のポリマー濃度でハイブリッドサスペンションを調製した。そのサスペンションから再沈殿によって得たハイブリッド粉末をヒートプレス加工することで絡み合い形成がほとんど進行していない透明ハイブリッドフィルムを調製した。その後、PMMA の T_g （一般に 120°C ）以上の 140°C で連続加熱することで、シリカナノ粒子の凝集挙動に対する PMMA 鎖絡み合い再形成の寄与について検討を行った。測定は 140°C で連続加熱した透明ハイブリッドフィルムを経過時間毎に紫外可視分光光度計 UV-vis にて測定を行い、透過率の時間依存性を評価した。

図 3.7 にハイブリッドフィルムの UV-vis スペクトル（透過率）における加熱時間の影響を示す。(a)は、 M_c 以上の分子量 ($M_w = 9.6 \times 10^4$) をもつ PMMA 試料であり、(b)は M_c 以下の分子量 ($M_w = 0.3 \times 10^4$) をもつ PMMA 試料である。図 3.7(a)から明らかなように、 M_c 以上の PMMA 試料では、加熱前のハイブリッドフィルムは 400nm における透過率が 85% で透明であったが、 140°C 加熱で 45 分後には全体的に減少し始め、透過率 (400nm) は 24 時間後に 50%、48 時間後には 40% まで減少し、フィルム全体が白濁した。透明ハイブリッドフィルムは、サスペンション調製時に、ポリマー鎖の絡み

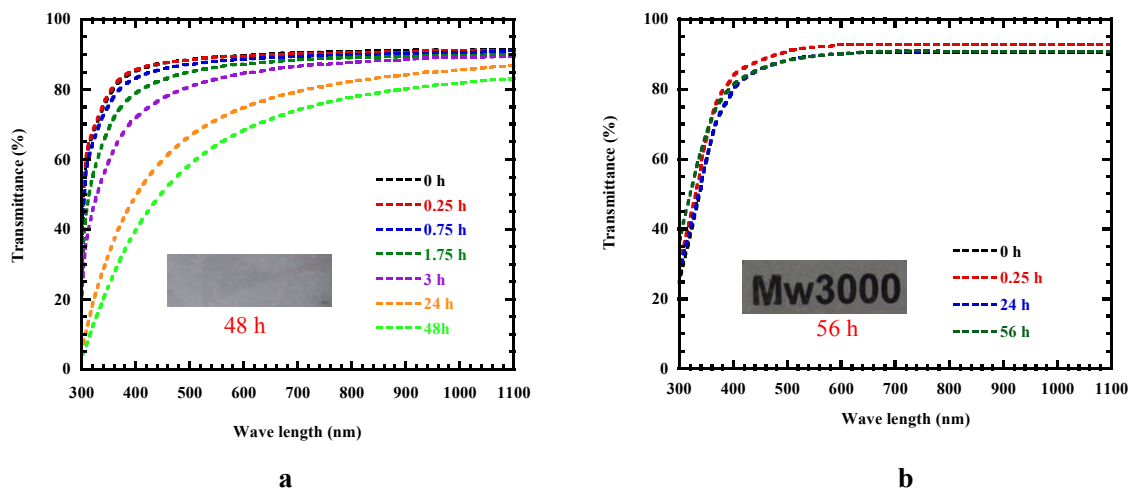


図 3.7 Effect of heating time on the UV-vis spectra (transmittance) of the polydispersed PMMA/PL-1SL-non SiO₂ hybrid films.
(a: Mw=9.6×10⁴, b: Mw=0.3×10⁴)

合いが無い孤立したランダムコイル（孤立）鎖で存在する C*以下の濃度として得たハイブリッド粉末から調製したので、透明ハイブリッドフィルム中の PMMA 鎖は絡み合い形成がほとんど進行していない単分子鎖粒子が集合した状態にあると考えられる。このフィルムを T_g以上の温度で加熱すると、PMMA 鎖の熱運動により分子鎖同士が相互に侵入し、加熱時間の増加とともに絡み合いが再形成し、この絡み合い形成が強い駆動力となって、体積分率 0.027 程度で PMMA 中に均一に分散していたシリカナノ粒子が絡み合った PMMA 鎖のドメインから排斥され、結果として、シリカナノ粒子の急激な二次凝集を誘発し、ハイブリッドフィルムが白濁したものと推察される。一方、図 3.7(b)における分子量が M_c以下の PMMA (M_w = 0.3×10⁴) を用いた透明ハイブリッドフィルムの場合、ハイブリッドフィルムの透過率は、56 時間経過まで全波長領域で低下することなく、熱処理前の透過率をほぼ維持した。

C*以下のポリマー濃度で調製した M_c 以下の PMMA 鎖から成るハイブリッドフィルム中の高分子鎖もまた、 M_c 以上の高分子量 PMMA と同様にして、単分子鎖粒子の集合体として互いに接触はしているものの有効な絡み合いが形成されていない状態にあると考えられる。この透明ハイブリッドフィルムを 140℃で加熱すると、低分子量 PMMA 鎖 (97.3vol%) とシリカナノ粒子 (2.7vol%) は互いにブラウン運動しランダムに拡散する。しかし、 M_c 以下の低分子量 PMMA 鎖は有効な絡み合いが形成しないこと、また、高分子量 PMMA 鎖に比較して分子数が圧倒的に多いなどの理由で、シリカ粒子は互いに接近することなく凝集しなかった、と考えられる。

以上、 M_c 以下の高分子鎖から成る低分子量 PMMA 試料を用いて作製した透明ハイブリッドフィルムは T_g 以上の温度で加熱してもシリカナノ粒子の凝集が起こらず、分散状態を保持することが明らかになった。シリカナノ粒子は透明ハイブリッドフィルム中の低分子 PMMA の孤立(ランダムコイル)鎖の集合体に均一に分散した状態で存在していると考えられる。

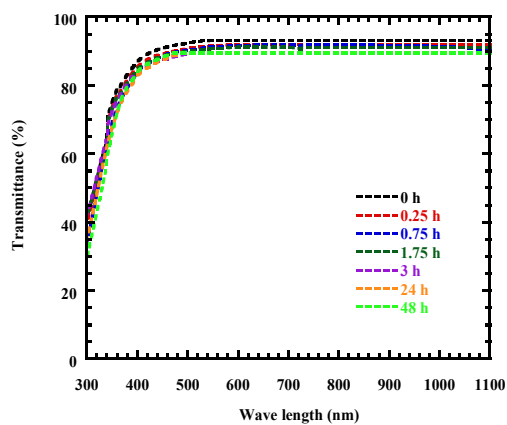
3.3.5 単分散 PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの連続加熱

前節で示した多分散 PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの連続加熱によるシリカナノ粒子の凝集挙動について、分子量依存性を再評価するために分子量分布の狭い単分散 PMMA を用いて同様に実験を行った。シリカナノ粒子は、今までと同様に、平均粒径 15nm の cocoon-shaped type であり IPA に 12wt% 分散した表面未修飾の PL-1SL-non を用いた。単分散 PMMA 試料とシリカナノ粒子の重量比も今までと同様に 100/5 とした。

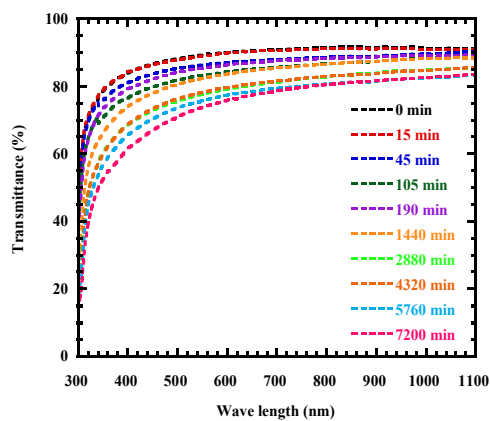
分子量の異なる単分散 PMMA 試料を用いて調製した透明ハイブリッドフィルムを PMMA の T_g 以上の温度 140°C で加熱した時、フィルムの透過率に対する加熱時間の影響を図 3.8(a),(b) および (c) に示す。図 3.8(a) に示されるように、 M_c 以下の高分子鎖で構成されている PMMA 試料 ($M_w=2.1\times 10^4$, $M_w/M_n=1.1$) を用いた場合、フィルムの透過率は 140°C で 48 時間加熱してもいくぶんバラツキが見られるが、透過率は低下することなく全波長域で高い値を維持した。この傾向は、多分散 PMMA を用いた場合の時間依存性(図 3.7(b))と一致した。

一方、図 3.8(b) ($M_w=29.8\times 10^4$, $M_w/M_n=1.1$) および (c) ($M_w=6.8\times 10^4$, $M_w/M_n=1.1$) に示される M_c 以上の高分子鎖から成る PMMA 試料を用いたハイブリッドフィルムにおいては、図 3.7(a) に示した多分散 PMMA (9.6×10^4) を用いたハイブリッドフィルムと同様に 140°C で長時間加熱すると、透過率は全領域で減少し、どの場合もハイブリッドフィルムの白濁が観察された。

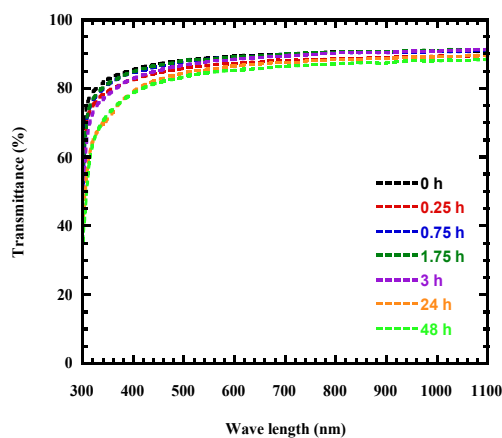
図 3.9 は 140°C で 120 時間加熱したハイブリッドフィルム ($M_w=29.8\times 10^4$, $M_w/M_n=1.1$) の TEM 画像である。図から明らかなように、加熱によってシリカナノ粒子の二次凝集が進行しているのがわかる。また、図 3.8(a),(b) および (c) における透過率(400nm)の加熱時間依存性を図 3.10 に示す。図から明らかなように、 M_c 以下の単分散 PMMA の透明ハイブリッドフィルム(図 3.8(a)) は、 140°C で長時間加熱しても透過率はほとんど変化せずシリカナノ粒子の凝集が発生していないことが明らかになった。 M_c 以上の単分散 PMMA 試料を用いた場合、分子量の増加とともに透過率の減少速度は増加し、減少が収束するのに要する時間が長くなる傾向にある。これらの結果は、絡み合いをほとんど形成していない PMMA 鎖が T_g 以上の温度で加熱される



a



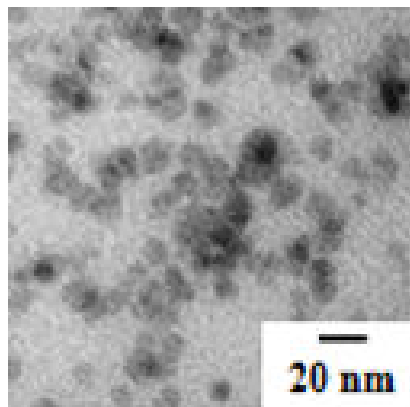
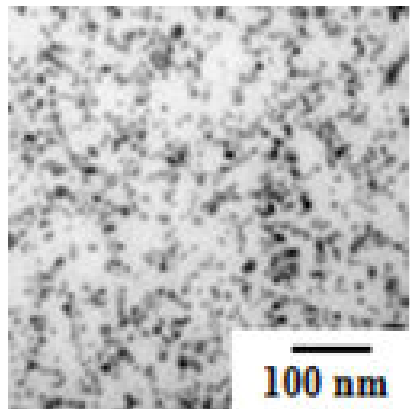
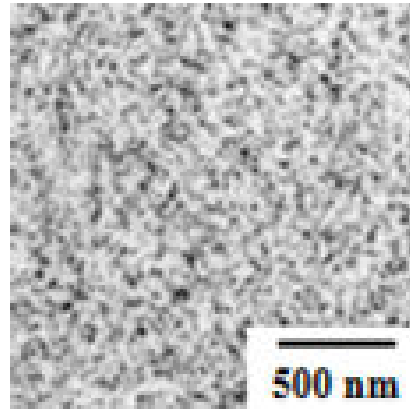
b



c

☒ 3.8 Effect of heating time on the UV-vis spectra (transmittance) of the monodispersed PMMA/PL-1SL-non SiO₂ hybrid films.

(a: $M_w=2.1 \times 10^4$, b: $M_w=29.8 \times 10^4$, c: $M_w=6.8 \times 10^4$)



☒ 3.9 TEM image of the monodispersed PMMA/PL-1SL-non SiO₂ hybrid film. ($M_w = 29.8 \times 10^4$;) after heating at 140 °C for 120 h in Fig. 3.8(b).

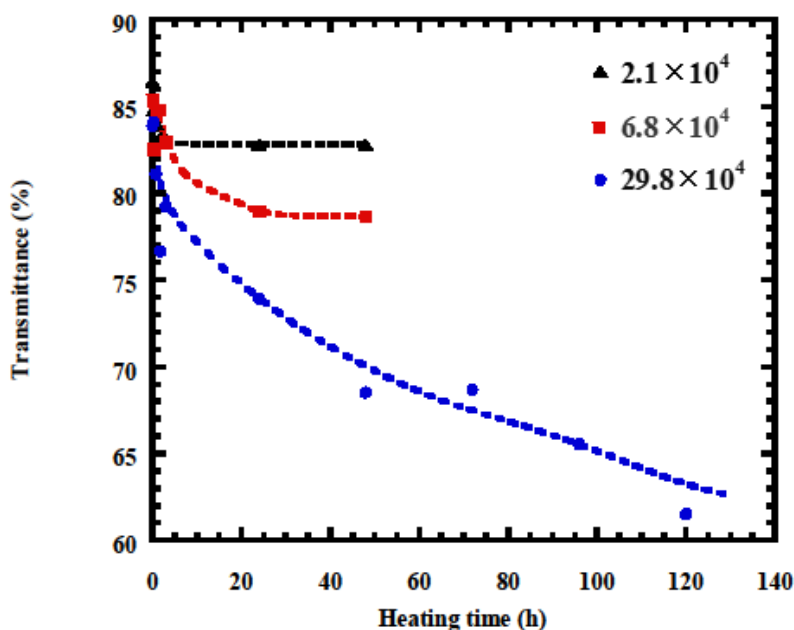


図 3.10 Heating time dependence of transmittance for 400nm of the monodispersed PMMA/PL-1SL-non SiO₂ hybrid films.

ことによって、有効な絡み合いを形成する PMMA の分子量依存性を示していると考えられる。 M_c が 3×10^4 であることから絡み合い点間の分子量は $M_c/2$ [15] で表されるので、 1.5×10^4 となり、各試料の絡み合い点数は、分子量の低下とともに 20 ($M_w = 29.8 \times 10^4$) および 4.5 ($M_w = 6.8 \times 10^4$) の順に低下する。絡み合いは、形成と解きほぐれを繰り返しながら、加熱時間が無限大になると絡み合い平衡状態（熱平衡状態）に達するはずである。絡み合い点数（分子量）が増加すると、ランダムコイル鎖の自己拡散速度が著しく低下する[16]し、また、絡み合いの形成と解きほぐれの平衡は形成側に偏るので透過率減少速度の増加および絡み合い平衡に達する時間の長時間化は絡み合い点数に由来すると推察される。熔融状態における高分子鎖の絡み合いの形成と解きほぐれに関する研究は、今後の検討課題である。

以上、 M_c 以上の PMMA 試料を用いた透明ハイブリッドフィルムは PMMA 鎖の単分子鎖粒子集合体にシリカナノ粒子が分散した状態であるが、PMMA 試料の T_g 以上の温度で加熱することによって、PMMA 鎖の絡み合いの形成が始まると、シリカナノ粒子は緩慢な凝集が起こる(図 3.11)。この絡み合い凝集による透過率の減少速度や安定化までの時間は、分子量によって増加する絡み合い点数に依存することが示唆された。

一方、 M_c 以下の PMMA 試料の場合、PMMA 鎖の有効な絡み合いが起こらないため、 T_g 以上の温度に加熱してもシリカナノ粒子は凝集することなく分散状態を維持しているが明らかとなった。

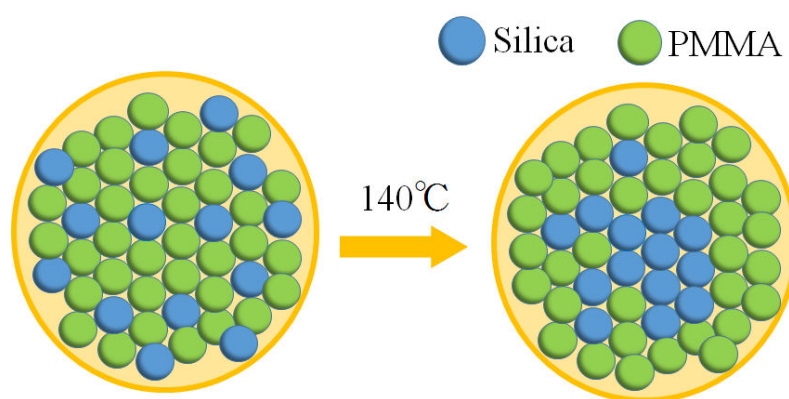


図 3.11 Drawing of agglomeration of SiO_2 nano particles by heat treatment of hybrid film.

3.3.6 単分散 PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの耐熱性 および熱分解性

3.3.6.1 表面未修飾シリカナノ粒子を用いた透明ハイブリッドフィルム

ラジカル重合 PMMA 粉末とシリカナノ粒子を重量比 100/10 で採取した後、THF によってポリマー濃度を変化させた。図 3.12 にサスペンションおよびサスペンションを再沈殿して得たハイブリッド粉末から調製したフィルムの透過率に対するポリマー濃度の影響を示す。サスペンション中のポリマー濃度 0.5~4wt% は、シリカナノ粒子濃度 0.05~0.4wt% に相当する。シリカナノ粒子間距離はナノ粒子濃度に依存する。図から明らかなように、サスペンションはポリマー濃度 2.5wt% 付近まで高い透過率を保持しているが、それ以上では急激に減少した。ポリマー濃度が上昇すると、稀薄溶液中で孤立して存在していた PMMA ランダムコイル鎖が互いに接触し始め、ついには相互侵入し絡み合いを形成する。

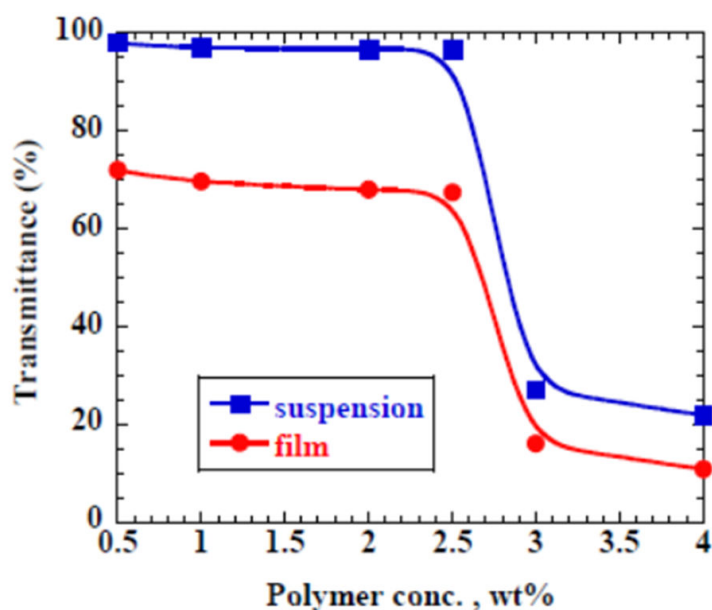


図 3.12 Polymer-concentration dependence of transmittance of PMMA/SiO₂ nano-particle hybrid suspension in THF. (Wavelength: 400nm; M_w of PMMA: 9.6×10⁴)

前章までの説明で、サスペンションの透過率が濃度 2.5wt%付近で急激に低下する現象は、PMMA のランダムコイル鎖が互いに接触し始める濃度付近でシリカナノ粒子が急激に凝集する現象、つまり、“絡み合い凝集機構” [10,11]に従って起こった現象である。一方、再沈殿法で調製したハイブリッドフィルムの透過率は、フィルム調整前のサスペンションにおける透過率と同じ傾向を示した。つまり、ポリマー濃度 2.5wt%以下の透明なハイブリッドサスペンションを用いて調製したハイブリッドフィルムは、シリカナノ粒子が PMMA マトリックスに良好に分散した透明 PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムである。

3.3.6.2 ハイブリッドフィルムの熱重量分析

まず、熱重量分析用に調製したハイブリッドフィルムに用いたシリカナノ粒子の TG 曲線を図 3.13 に示す。シリカナノ粒子は分散媒である水を室温で減圧乾燥した後、TG 測定を行った。図 3.13 において、室温から 200℃付近までの約 5wt%の重量減少はシリカナノ粒子表面のシラノール (SiOH) 基に吸着した水の蒸発に由来する。また、400℃付近から 800℃までの約 3wt%の重量減少は、SiOH 基間の脱水縮合反応によって生成した水の蒸発に起因する。したがって、本研究で注目する温度領域 (200℃から 400℃) では、SiOH 基はその構造をほぼ保持していると考えられる。調製したハイブリッドフィルムの TG/DTG 曲線を図 3.14 に示す。また、スキーム 3.1 に熱分解反応に係わる PMMA の部分構造を示す。ラジカル重合 PMMA 単体の TG/DTG 曲線は、図から明らかなように、明瞭な 3 段階の重量減少を示した。

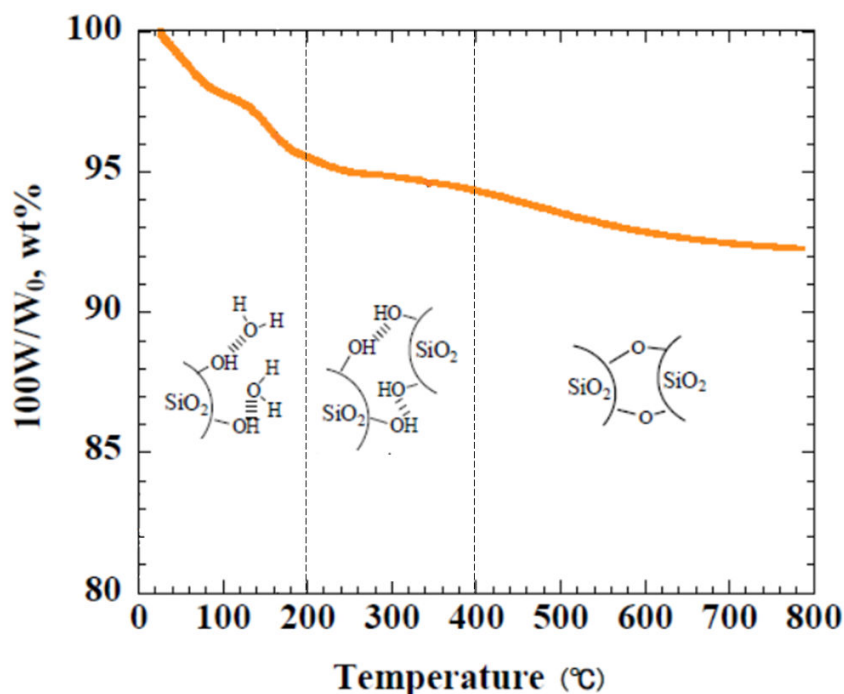


図 3.13 TG curve of SiO₂ nano-particle used in this experiment.

MMA のラジカル重合において、成長末端 3 級マクロラジカルの成長反応によって主鎖はほとんど全てが頭-尾結合 (H-T) となるが、そのマクロラジカルの 2 分子停止によって、再結合の場合、頭-頭結合 (H-H) が生成し、不均化の場合、不飽和末端として末端二重結合と飽和末端が生成する。また、末端マクロラジカルの水素引き抜きが起こると飽和末端が生成する。PMMA の熱分解は、これらの部分構造の切断によって生成した末端マクロラジカルの直接 β 切断 (解重合) によるモノマーの生成が主反応であることは良く知られている。

Kashiwagi らは、AIBN を用いたラジカル重合にて調製した PMMA の TG/DTG 曲線の詳細な解析結果を報告している [17]。図 3.14 で 200°C 付近から始まる 1 段階目は、2 分子再結合停止で生成した H-H の切断に由来する。250°C 付近から始まる 2 段階目は、2 分子不均化停止で生成した末端ビニリデン二重結合のアリル位切断 (Allyl-) に由来する。さらに、300°C 付近から始まる 3 段階目は成長反応で生成した H-T の切断に由来して生成した末端マクロラジカルの解重合によって生成したモノマーの揮発によると解釈される。

一方、ハイブリッドフィルムにおいて、どの場合も 800°C の残渣量は 8wt% 程度となった。図 3.13 のとおり、シリカナノ粒子の脱水縮合による重量減少率 3wt% を考慮すると、PMMA と SiO₂ の仕込み重量組成 (91/9) を保持していることが明らかになった。サスペンション調製時のポリマー濃度 4wt% の場合、そのサスペンションから調製されるハイブリッドフィルムは不透明であるが (図 3.12)、PMMA 単体とほぼ同一の TG 曲線となった。図 3.14 から明らかのように、H-H 結合の切断に由来する重量減少はポリマー濃度が減少するとともに減少し、ポリマー濃度 2wt% 以下で作製したシリカナノ粒子が PMMA マトリックスに一次粒子のまま良好に分散した透明ハイブリッドでは、完全に消失しただけでなく、DTG 曲線の Allyl-切断に由来する重量減少ピークが増大し、さらに、H-T の切断に由来する重量減少ピークの低温度側が増加した。これらの変化をより定量的に評価するために、図 3.15 に、図 3.14 に示したラジカル重合 PMMA の DTA 曲線の各部分構造に由来する DTG ピークの分割曲線とそれらを総和したフィッティング曲線を

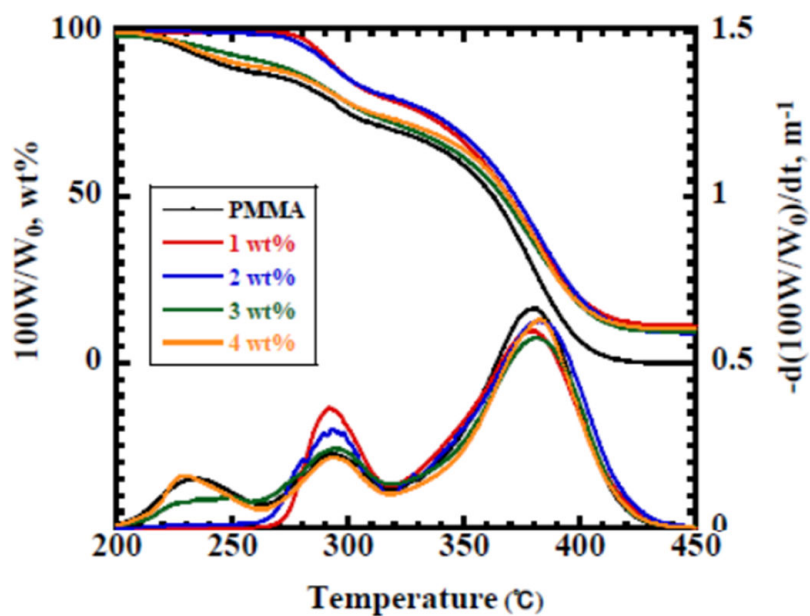
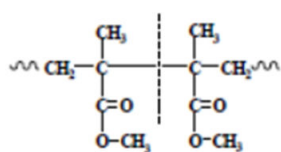
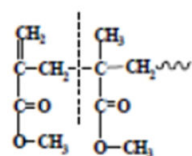


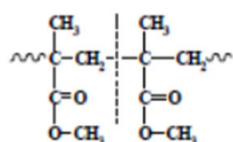
図 3.14 TG curves of PMMA and PMMA/SiO₂ nano-particle hybrid film as a function of polymer concentration in hybrid suspension.



Head-to-head linkage



Terminal vinylidene double bond



Head-to-tail linkage

スキーム 3.1 Partial structures of main chain of PMMA synthesized by radical polymerization.

示す。各分割曲線はガウス曲線に基づいたフリーソフト[18]を用いて作成されているが、これらの4つの分割曲線を総和したフィッティング曲線は実験で得たDTG曲線との非線形最小二乗法によって得た。図に示されるように、これらはよく一致した。これらの推算によって求められた、各部分構造の切断によって生成したマクロラジカルの後続反応〔主に解重合(直接 β 切断)〕による重量減少の重量組成は、サスペンション作製時のポリマー濃度を関数として表3.1に纏めた。ポリマー濃度4wt%のサスペンションから調製したフィルムのH-H、Allyl-およびH-Tの切断に由来する重量減少の重量組成は、PMMA単体フィルムとほぼ一致した。Kashiwagiら[16]によると、AIBNを用いたバルク重合(60°C、0.33時間)によって生成したPMMA($M_w = 4.46 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.67$)中の各部分構造の含量は、ポリマー分子数基準のモル分率でH-Hは0.28およびAllyl-は0.36であり、各結合が全て切断したと仮定すると生成する $R_t\cdot$ の分子数は、PMMA1g当り、それぞれ、 $2 \times 6.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (H-H)および $8.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (Allyl-)となる。一方、H-Tの切断によって生成した $R_t\cdot$ と1級末端マクロラジカル $R_p\cdot$ の分子数は、PMMA1g当りの全モノマーユニット数($2 \times$ モノマーの分子量の逆数 $1/100 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$)で表すことができる。重量減少は、生成した末端マクロラジカルの直接 β 切断(解重合)によって生成したモノマーの蒸発に由来することから、H-T切断に比較してH-HおよびAllyl-切断による生成した末端マクロラジカルの相対濃度が、約 10^{-3} 程度低いにも拘らず、重量減少が多い。つまり、解重合以外の反応が起こりにくく、専ら解重合反応が起こりモノマーの生成量が多いことを意味する。一方、サスペンション中のポリマー濃度が減少するとともに、H-H由来の重量組成が減少し、2wt%以下では消失した。これに対し、H-T由来の重量減少の重量組成は徐々に増加しており、とくに低温度側①のピークの増加が著しく、さらに、Allyl-由来の重量減少は僅かに増加することが明らかになった。これらの結果は、H-Hの切断で生成した3級末端マクロラジカルの β 切断を阻止していることは明らかでシリカナノ粒子表面のシラノール(SiOH)基との化学的相互作用の存在を示唆している。次節で、SiOH基の影響について検討する。

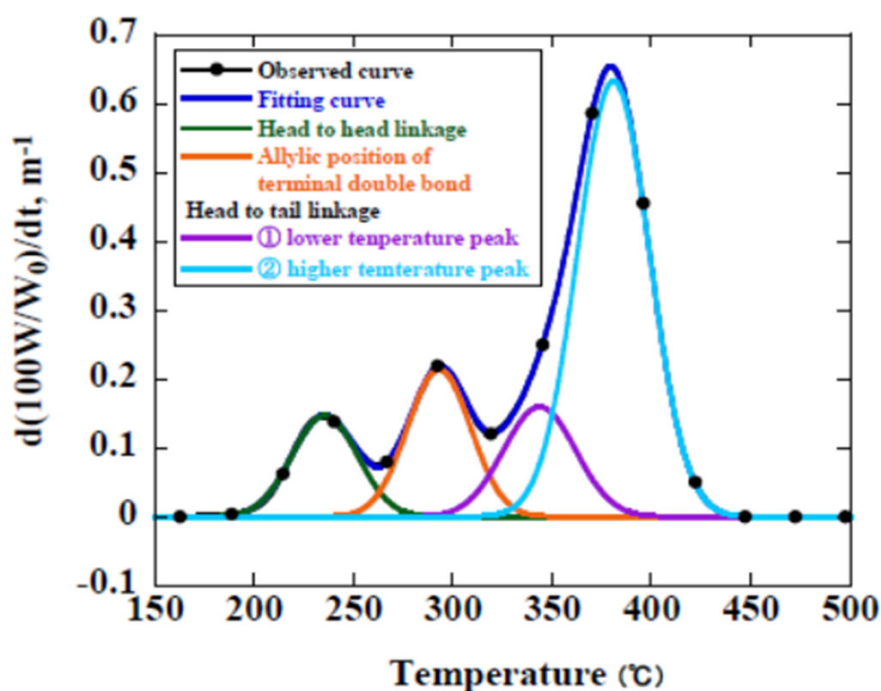


図 3.15 Resolution curve and fitting curve for DTG curve of PMMA film shown in Fig.3.12.

表 3.1 Volatilization occurred by the homolysis of interest C-C bond of each partial structure in PMMA/SiO₂ nano-particle hybrid film, estimated by relative DTG peak area.

Particle structure	PMMA	Polymer concentration in hybrid suspension, wt%			
		1	2	3	4
Head to head linkage	11.8	0.0	0.0	9.7	11.8
Allylic position of terminal vinylidene double bond	16.5	19.4	19.9	17.9	17.4
Head to tail linkage	71.7	80.6	80.1	72.5	70.8
① lower temperature peak	14.5	24.8	20.6	18.3	15.3
② higher temperature peak	57.2	55.8	59.5	54.2	55.5

3.3.6.3 シラノール基の影響

図 3.16 は、PMMA100 部に対して表面をメチル修飾したシリカナノ粒子 PL-1-methyl の配合比率を 5~100 部とし、固形分が 2wt% になるように調製したハイブリッドサスペンションから得たハイブリッドフィルムの TG 曲線を示している。図から明らかなように、表面をメチル修飾したシリカナノ粒子の場合、250℃においてシリカナノ粒子の組成比が増えるにしたがって重量減少も少なくなった。また、図 3.14 と比較すると、未修飾シリカと比較してメチル修飾シリカで調整したハイブリッドフィルムは重量減少が明らかに大きいことから、シラノール基に覆われている未修飾シリカはシラノール基を僅かに有すメチル修飾シリカよりも H-H の切断で生成した 3 級末端マクロラジカルを瞬時に安定化させる効果があり、耐熱性を向上させることが解った。つまり、シラノール基が何らかの反応により 3 級末端マクロラジカルを安定化させること、また、その効果はシラノール基の数に依存することまでは解ったが、詳細な反応スキームについては検討中である。

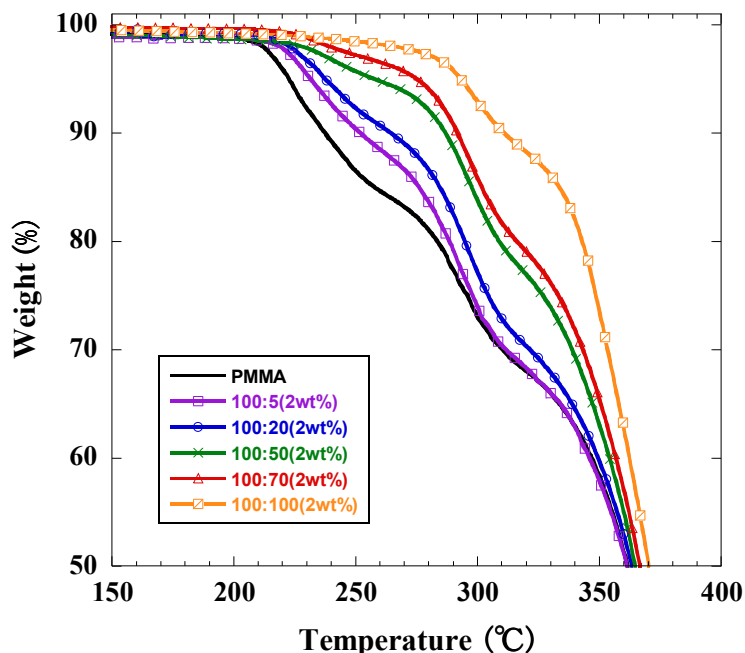
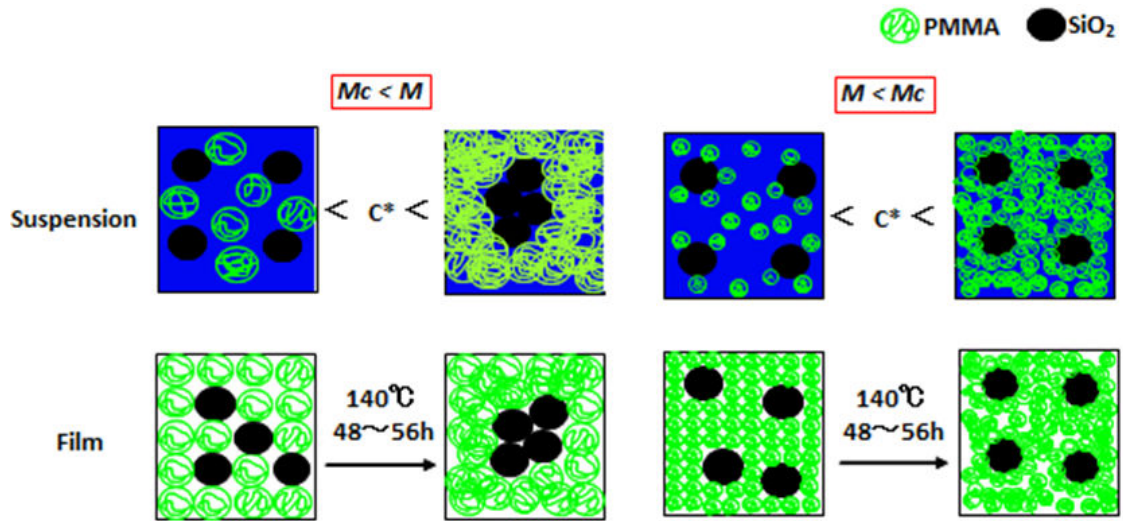


図 3.16 TG curves of the films of PMMA/PL-1-methyl SiO₂ hybrids prepared in THF (N₂ flow).

3.3.7 新しい分散－凝集転移機構

ハイブリッドサスペンション[19,20]およびハイブリッドフィルムにおける分散－凝集転移現象に関する模式図を図 3.17 に示す。まず、ハイブリッドサスペンション中の PMMA の分子量が M_c より大きい ($M_c < M_w$) 場合、ランダムコイル鎖は PMMA 濃度の上昇によって分子鎖同士が接触、相互侵入し、やがて絡み合いを形成する。この分子鎖の絡み合い形成がシリカナノ粒子を凝集する駆動力として働き、急激なサスペンションの白濁を誘発すると思われる。一方、ハイブリッドサスペンション中の PMMA の分子量が M_c より小さい ($M_w < M_c$) 場合、PMMA 濃度が上昇して分子鎖同士が接触はするものの、有効な絡み合いを形成しないので、シリカナノ粒子を凝集させる駆動力が働かないため、ハイブリッドサスペンションは透明性を保持したと考えられる。

C^* 以下の濃度で調製したサスペンションの再沈殿によって生成したハイブリッド粉末をヒートプレスすることによって得た透明ハイブリッドフィルム中の PMMA 分子鎖は、模式図に示されるように、絡み合いのない単分子鎖粒子集合体として互いに接触しているはずである。PMMA 分子量が M_c より大きい ($M_c < M_w$) 場合、PMMA の T_g 以上の温度で長時間加熱し続けることによって、分子鎖同士が徐々に相互に侵入し、絡み合いを形成することで PMMA 鎖のドメインが増加する。これが強い駆動力となってシリカナノ粒子を排除し、シリカ粒子を凝集させる。この結果、連続加熱されたハイブリッドフィルムは透明な状態から白濁したと考えられる。一方、白濁が起こらなかった $M_w < M_c$ のハイブリッドフィルムは、PMMA 鎖が互いに接触し相互に侵入するが、絡み合いの解きほぐれも同時に起こり、有効な絡み合い効果が発現しないため、シリカナノ粒子の凝集が起こらず、ハイブリッドフィルムは透明な状態を維持したと推察できる。



☒ 3.17 Schematic diagram of dispersion-agglomeration transition phenomenon on the hybrid suspension and hybrid film.

3.4 結言

本章では、PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションのうち、溶質成分（PMMA/シリカナノ粒子）を再沈殿させ濾別することでハイブリッドパウダーを回収し、そのパウダーをヒートプレス加工することによってサスペンションの分散-凝集状態をほとんどそのまま保持したハイブリッドフィルムを調製する方法を検討した。また、 M_c ($M_w=3\times 10^4$) 以上のPMMAマトリックスに2.7vol%のシリカナノ粒子を均一に分散した透明なハイブリッドフィルムを140℃で長時間加熱することにより、ハイブリッドフィルム中のシリカナノ粒子が凝集し、フィルム全体が白濁することを見出した。透明ハイブリッドフィルムの白濁は、 T_g 以上の温度での加熱によってPMMA鎖が熱運動により分子鎖同士が徐々に絡み合いを再形成したことで起こると考えられる。この分子鎖の絡み合いの密度が高まるとこれが駆動力となって絡み合いを再形成したPMMA鎖ドメインからシリカナノ粒子が排除され、急激に凝集したと考えられる。また、このシリカナノ粒子の凝集はPMMAの分子量に依存し、透過率低下（凝集）速度は分子量の増加とともに速くなり、透過率低下が安定化する時間も長くなる。これは、分子量が大きくなると絡み合い点数が増加するとともに自己拡散速度が低下することに依ると推察される。一方、 M_c 以下のPMMA試料を用いて調製した透明ハイブリッドフィルムは140℃の加熱を行っても白濁（シリカナノ粒子の凝集）しないことを確認した。これはPMMA鎖の有効な絡み合い効果が発現しないことによると考えられる。

また、透明ナノハイブリッドフィルムの熱分解特性を熱重量分析によって評価した結果、200℃付近で起こるPMMA中の異種構造である頭-頭結合の切断による重量減少がほぼ完全に消失し、また、異種構造の末端ビニリデン二重結合のアリル位切断由来の重量減少が僅かに増加し、さらに、正規構造である頭-尾結合由来の重量減少についても著しく増加した。一方、シリカナノ粒子が数百nm以上のサイズにまで二次凝集した不透明なハイブリッドフィルムのTG/DTG曲線は、PMMAとほぼ一致したことを明らかにした。これらの透明ハイブリッド中のPMMAの熱分解挙動について、シラノール基に覆われている未修飾シリカはシラノール基を僅かに有すメチル修飾シ

リカよりも H-H の切断で生成した 3 級末端マクロラジカルを瞬時に安定化させる効果があり、耐熱性を向上させることが解った。つまり、シラノール基が何らかの反応により 3 級末端マクロラジカルを安定化させること、また、その効果はシラノール基の数に依存すると考察したが、詳細な反応については検討中である。

参考文献

- [1] Derjaguin, B., Landau, L., *Acta Physiconchim USSR*, 14, 633 (1941)
- [2] Verwey, E.J.W. *Chem. Weekbl.*, 39, 563-566 (1942)
- [3] Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.Th.G.; *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Amsterdam* (1948)
- [4] Krishnamoorti, R. & Vaia, R. A. ACS Symposium Series 804 Polymer Nanocomposites – Synthesis, Characterization, and Modeling (ed. American Chemical Society: Oxford University Press (2001)
- [5] Wiley, K., Vaia, R. A. Polymer Nanocomposites (MRS Bulletin: Material Research Society: Pittsburgh, PA, (2007).
- [6] Vaia, R. A. & Maguire, J. F. *Polymer Chem. Mater.* 19, 2736–2751 (2007).
- [7] Bhattachaya, S. N., Gupta, R. K. & Kamal, R.M., *Polymeric Nanoconposites* (ed. Hanser: Cincinanti, OH (2008)).
- [8] Jancar, J., Douglas, J. F., Starr, F. W., Kumar, S. K., Cassagnau, P., Lesser, A. J., Sternstein, S. S. & Buehler, M. *J. Polymer* 51, 3321–3343 (2010)
- [9] Sugimoto, H., Daimatsu, K., Nakajima, E., Ogasawara, Y., Yasumura, T., Inomata, K., *Polymer*, 47, 3754-3759 (2006)
- [10] Asakura, S., Oosawa, F., *J. Chem. Phys.* 22, 1255-1256 (1954)
- [11] Asakura, S., Oosawa, F., *J. Polym. Sci.* 33, 183-192 (1958)
- [12] De Hek, H., Vrij, A., *J. Colloid Interface Sci.*, 70, 592-594 (1979)
- [13] De Hek, H., Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 409-422 (1981)
- [14] Hsu, J. C., Wang, P. W., Lin, Y.H., Chen, H. L., Chen, Y. Y., Yao, Y.D. & Yu, J. C. *Optical Review* 17, 553-556 (2010)
- [15] Ferry, J. D. “Viscoelastic Properties of Polymers”. John Wiley & Sons, New York, 378 (1980)

- [16] De Gennes, P. G. **Scaling Concept in polymer Physics**, Cornell university Press, Ithaca, New York, 76-77 (1979)
- [17] Kashiwagi, T., Inaba, A., Brown, J. E., Hatada, K., Kitayama, T., Masuda, E., *Macromolecules*, 19, 2160-2168 (1986)
- [18] Katsumoto, K., <http://hiroshima-u-ac.jp/katsumoto>
- [19] Tadano, T., Zhu, R., Muroga, Y., Hoshi, T., Sasaki, D. Yano, S., Sawaguchi, T., *Polym. J.* 46, 6, 342-348 (2014)
- [20] Tadano, T., Zhu, R., Muroga, Y., Hoshi, T., Sasaki, D. Yano, S., Sawaguchi, T., *Chem. Lett.* 43, 5, 705-707 (2014)

第 4 章

水溶性高分子／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

4.1 緒言

化粧品や医薬、食品工業などにおいて、ゲル状物質が広く利用されている。寒天やゼラチンのような物理ゲルは、溶液状態ではポリマー鎖がランダムコイル状に分散した分子構造をとっているが、温度変化によって架橋を生じることにより立体的なポリマーのネットワーク構造を構築することによりゲルとなる。また、ゲル内部に水を含んでいるヒドロゲルは、例えば、ポリアクリル酸塩と多価金属塩化合物等の水溶液においてポリアクリル酸塩のカルボキシ基と多価金属イオンが錯体を形成することでヒドロゲルを形成する[1][2]。水溶性高分子の増粘作用を理解するためには、水と水溶性高分子の相互作用を知る必要がある。Woessnerらは、寒天のゾルーゲル転移における水の様態について報告している。ゾルーゲル転移点以上では寒天と水分子はランダムに存在しているが、転移点以下になると水分子は寒天分子に再配向してくることが示唆された[3]。また、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)やポリアクリル酸(PAA)などに代表される温度応答性高分子の水に対する溶解性(相分離)の温度依存性やゼラチン(ポリペプチド鎖)におけるらせん構造のネットワークは、高分子と水との相互作用が重要であると考えられる。Tamaiらは、高分子と水が形成する水素結合ネットワークの構造とダイナミックスを MD シミュレーションで明らかにしようとしており、下限臨界溶液温度以上で相分離を示す PNIPAM 水溶液について高分子-水間の水素結合数の温度依存性を MD シミュレーションにて調査した。その結果、温度上昇とともに水素結合数は減少するが、ある温度(下限臨界溶液温度)で急激に水素結合数が減少することはないと結論づけている[4]。

前章まで述べてきた様に、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)等の金属や金属酸化物などのナノ粒子をポリマーマトリックスに均一に分散安定化させることで既存のポリマーの延長では実現することが難しい物性の向上が期待できる高分子/ナノ粒子ハイブリッドが研究されている[5,6,7,8]。本研究では高分子/ナノ粒子ハイブリッドにおいて、高分子の物性がナノ粒子の分散-凝集転移挙動に与える影響を明らかにするために、溶媒に THF を用いた PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンシ

オンを調製し、シリカナノ粒子の凝集挙動について評価した。その結果、シリカナノ粒子が急激に凝集しサスペンションが白濁する臨界ポリマー濃度 C^* の特異な分子量依存性を見だし、 C^* の分子量依存性を高分子の溶液論から合理的に裏付けた[9,10]。また、枯渇凝集理論[11,12]の限界を明らかにし、新規に提唱した高分子鎖の“絡み合い凝集機構”で説明した。さらに、ハイブリッドサスペンションにおけるシリカナノ粒子の絡み合い凝集で得られた C^* の特異な分子量依存性はハイブリッドフィルムにおいても現れ、高分子鎖の絡み合いの形成によってシリカナノ粒子が急激に凝集することを明らかにした[13]。

最近、化石資源の削減と持続可能な環境調和型循環社会の構築がクローズアップされている中、多種多様な水溶性高分子が開発され応用研究が行われている。特に、セルロースは地球上で最も豊富に存在している高分子材料であり、その利用について広く検討がなされている。Yano はヒドロキシプロピルセルロース(HPC)と表面未修飾のガラスビーズ(SiO_2 , 粒径 20-40 μm) をエチルアルコールでブレンドした後、溶媒キャスト法によってハイブリッドフィルムを調製した。得られたフィルムの熱物性と機械物性の解析結果から HPC 分子鎖中の OH 基と SiO_2 表面のシラノール(SiOH)基との水素結合による弱い相互作用が存在することを見いだした[14]。また、我々は水分散シリカナノ粒子(平均粒径 12.3nm)と HPC の水系サスペンションにおける吸着相互作用を表面張力測定によって評価した。その結果、HPC の臨界ミセル濃度(CMC: モル濃度基準)がシリカナノ粒子の存在によって約 10^2 倍高濃度側にシフトすることが見いだされ[15]、水分散媒中で HPC 分子鎖と SiO_2 ナノ粒子との水素結合によって強い相互作用が発現すると考察した。

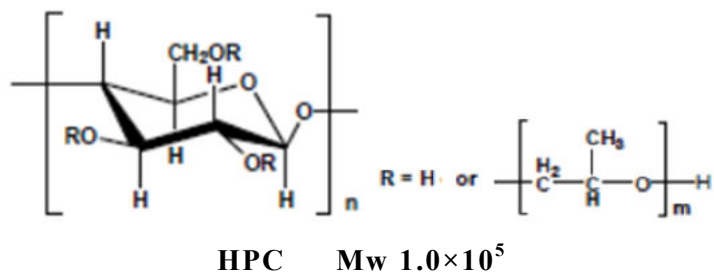
第4章では、HPC/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションを調製し、前章まで検討した有機溶媒系の非吸着性ポリマーとシリカナノ粒子のサスペンションにおける“絡み合い凝集”との対照実験として比較検討を行った。次に、この水系 HPC/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションの特異な分散-凝集挙動に基づいてハイブリッドフィルムを調製し、その形成過程について考察を行った。

4.2 実験

4.2.1 試料

4.2.1.1 ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)

HPC は日本曹達 (株) 製 HPC-SL (重量平均分子量 $M_w 1.0 \times 10^5$) であり、精製せずにそのまま用いた。



4.2.1.2 シリカナノ粒子

シリカナノ粒子は扶桑化学工業 (株) 製水分散 PL-1-SL であり、表面未修飾、繭型の平均粒径 12.3nm、濃度 20.1wt% のアクアゾルを用いた。

4.2.1.3 溶媒

HPC の溶媒およびシリカナノ粒子の分散媒は、イオン交換水を用いた。

4.2.2 ハイブリッドサスペンションおよびフィルムの調製

図 4.1 にハイブリッドサスペンションおよびハイブリッドフィルムの調製方法を示す。サスペンションは、HPC とシリカナノ粒子の固形分総重量 3g(シリカナノ粒子の重量組成 0~100wt%) に対し、総固形分濃度が 10w/v% となるよう水 30mL を添加後、攪拌して調製した。キャストフィルムは、このサスペンションを直径 85mm のポリスチレン製シャーレに展開し、常温常圧で水を蒸発させて得た。ハイブリッドフィルム形成後、フィルム中に残存する水分は、室温下で真空乾燥機を用いてほぼ完全に除去した。サスペンション中の水の蒸発による分散-凝集転移挙動は、このサスペンションの全量を容量 50mL のサンプル瓶に注ぎ、同様の条件下で適宜、目視観察し、および、写真撮影を行った。

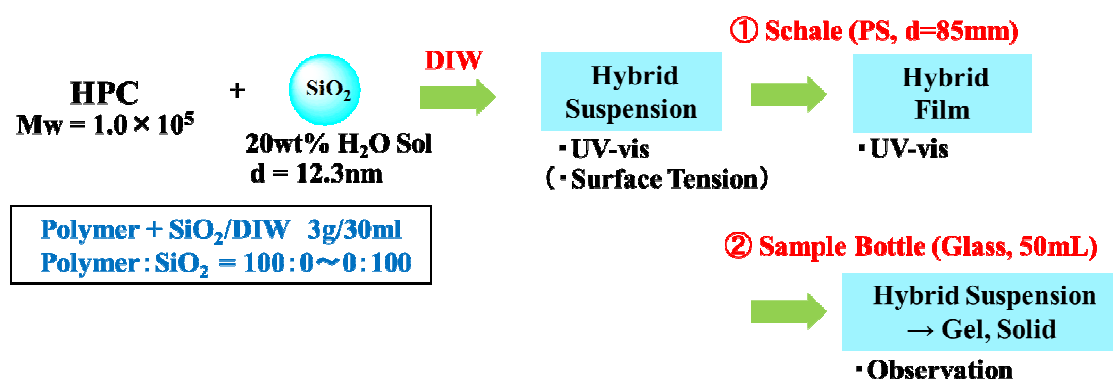


図 4.1 Preparation of HPC/ SiO_2 hybridsuspension and hybrid film.

4.2.3 測定

4.2.3.1 紫外可視分光光度計 UV-vis

ハイブリッドサスペンションとハイブリッドフィルムの透過率は、日本分光（株）製 MODEL V-630 を用い、波長 200~1100nm の範囲を波長移動速度 400nm/min で掃引して測定した。

4.3 結果および考察

図 4.2 にハイブリッドサスペンション調製時のシリカナノ粒子の重量組成に対するハイブリッドサスペンションとそのキャストフィルムの透過率（波長 400nm）の変化、また、表 4.1 には透過率の変化から考察した溶媒キャストによるハイブリッドフィルム形成のモルフォロジーを示す。

総固形分濃度 10w/v%のハイブリッドサスペンションでは、シリカナノ粒子（あるいは HPC）の重量組成が変化しても、透過率は比較的高い値（76～86%）を保持し、目視でも透明であった。前章までの結果で、相互作用の乏しい PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションで観察された PMMA によるシリカナノ粒子の絡み合い凝集は、相互作用の強い HPC/シリカナノ粒子のハイブリッドサスペンションでは全く見られなかった。

シャーレに展開したハイブリッドフィルムの形成には、どの場合も 30 日程度を要した。ハイブリッドフィルムの厚さは 300～350 μm であった。HPC 単体のフィルムの透過率は 45%程度となった。HPC 分子鎖は水溶液中では濃度の増加とともに分子鎖の絡み合い形成により粘度が上昇する。Gray らは、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)は、濃厚水溶液がコレステリック液晶形成能を有することを発見し[16]、分子鎖の半剛直性とキラリティーに由来し 40-50wt%以上ではコレステリックな液晶相を形成することが知られている[17]。

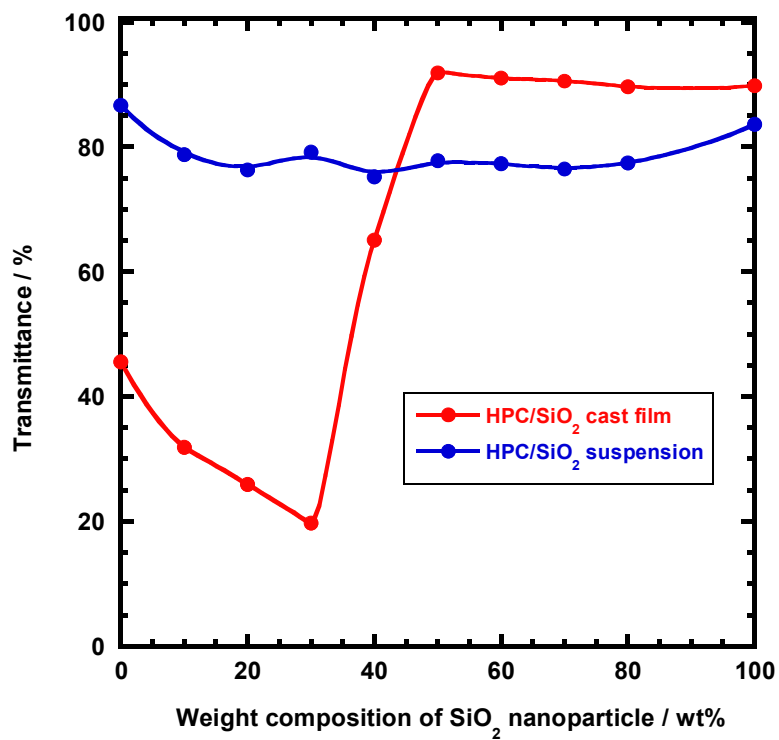

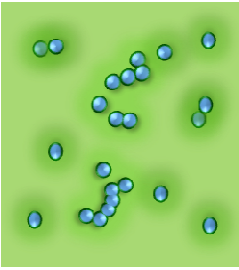
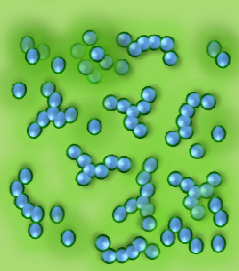
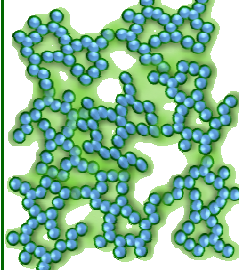
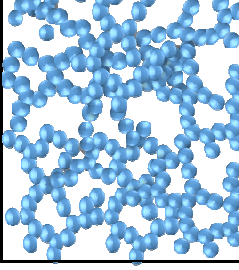


图 4.2 Transmittance of HPC/SiO₂ hybrid suspension and hybrid film.
(Wavelength:400nm)

表4.1 Morphology of HPC/SiO₂ hybrid film

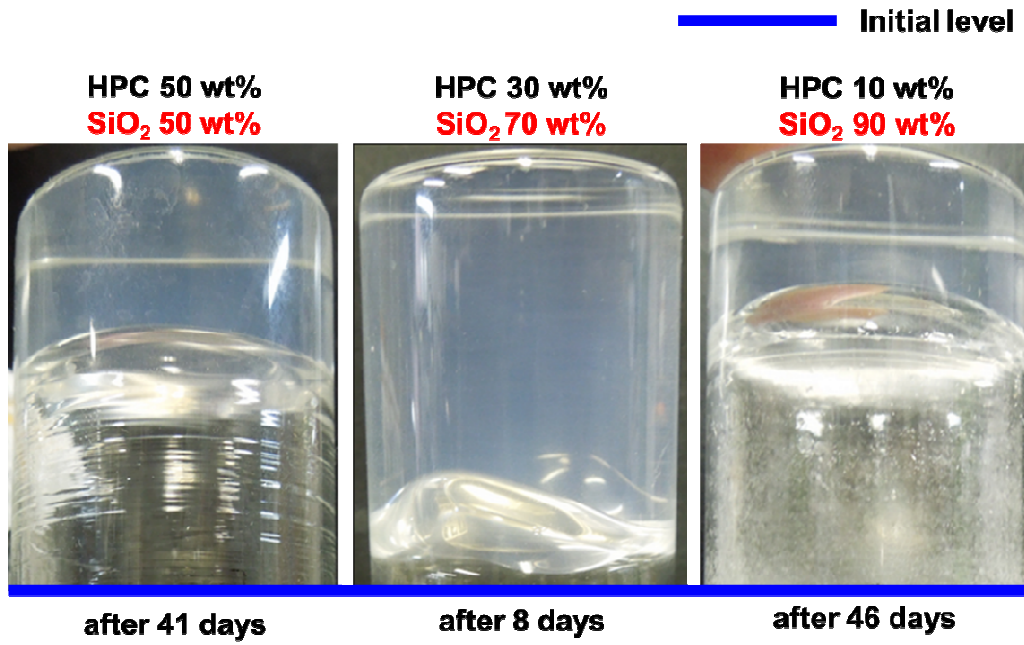
HPC シリカ	100 0	90 ~ 70 10 ~ 30	32 ~ 20	92 ~ 90	50 ~ 20 50 ~ 80	0 100
フィルム 透過率,%	45					90
フィルムの モルフォロジー						
	<ul style="list-style-type: none"> 液晶相と非晶相から形成されている。 	<ul style="list-style-type: none"> シリカナノ粒子の表面にIIPCが吸着し保護コロイドを形成した状態が存在。 →HPCはシリカナノ粒子の分散剤。 HPCの液晶相および非晶相とシリカナノ粒子が3相の状態で共存している。 	<ul style="list-style-type: none"> HPCが表面に吸着したシリカ粒子が立体的にネットワークを形成している状態。 	<ul style="list-style-type: none"> 2次凝集した粒子を1次粒子が架橋して立体的にネットワークを形成し、ガラス化した状態。 		
主な相互作用		水素結合	水素結合	水素結合	水素結合	水素結合

HPC フィルムの透過率は液晶相と非晶相からなるモルフォロジーを形成したことに起因すると考えられる。シリカナノ粒子の重量組成が増加すると、ハイブリッドフィルムの透過率は低下し、シリカナノ粒子組成が 30wt%で約 20%となったが、30wt%を超えると急激に上昇し、50wt%で 90%に到達した。透過率は重量組成 50wt%以上で極僅かに低下するがほぼ 90%付近の高い値を保持した。

サンプル瓶中のサスペンションの液面の高さから、総固形分の濃度の経時変化を推定した。水の蒸発速度は、HPC の重量組成が増加するとともに遅くなった。これは HPC 分子鎖が絡み合いを形成する HPC 濃度以上では水溶液が高い粘性[18]を示すことに起因する。HPC 単独およびシリカナノ粒子重量組成 10~30wt%のハイブリッドサスペンション中の総固形分の濃度は、それぞれ 60 日目で約 33wt%および 45~50wt%であり、高い粘性を呈したが目視で透明であった。しかしながら、66 日付近から液表面から白濁し、約 70 日頃から液色が黄色から緑色・紫色の混色を呈した。この発色は HPC 鎖の液晶の形成に起因し HPC 重量組成の増加とともに紫色が濃くなった。シリカナノ粒子の組成が 100wt%では、粘度の著しい増加も見られず 55 日目で総固形分濃度ほぼ 100wt%に達し、ガラス化した。

図 4.3 にシリカナノ粒子の重量組成 50、70 および 90wt%においてサスペンション全体がゲル化した時の写真を示す。ゲル化に要した時間は、それぞれ 41、8 および 46 日であった。また、重量組成 60 および 80wt%のサスペンションのゲル化時間はそれぞれ 50 および 70wt%の場合とほぼ同時期であった。ゲル化時間が異なるものの、水の蒸発速度はシリカナノ粒子の重量組成の増加とともに速くなったが、透明なヒドロゲルの状態を保ったままフィルム化した。

以上の結果を考察すると、HPC 分子鎖のモノマーユニットであるグルコピラノース環上の 2つの OH 基および 1つのヒドロキシプロピル基とシリカナノ粒子表面の SiOH 基が水分子の介在により HPC-H₂O-SiO₂間で効果的に水素結合を形成することによって、ナノ粒子同士の水素結合による凝集を抑制し、シリカナノ粒子が HPC 分子鎖中に均一に分散し、水分子の蒸発により HPC-SiO₂ナノ粒子間の水素結合が徐々に増加したと考えられる。



☒ 4.3 Appearance of gelled sample in glass bottle.

4.4 結言

前章までの結果で相互作用の乏しい PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションで観察された PMMA によるシリカナノ粒子の絡み合い凝集は、相互作用の強い HPC/シリカナノ粒子のハイブリッドサスペンションではどの組成比でもサスペンションの白濁は起こらず、シリカ粒子の凝集は見られなかった。

よって、この水系ハイブリッドサスペンションでは、HPC 分子鎖中の OH 基とシリカナノ粒子表面の SiOH 基の適正なモル比で水素結合が形成されることによって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固化またはゲル化したと思われる。

また、この透明なヒドロゲルはシリカナノ粒子のガラス化の過程（二次凝集）で HPC が均一なネットワークを構築しながら水を放出し、HPC 分子鎖とシリカナノ粒子とが均一に分散することで透明 HPC/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムが調製できることを見いだした。

参考文献

- [1] Yokoi, H., 高分子加工, 40, 554 (1991)
- [2] Yokoi, H., Mori Y, 表面, 33, 58 (1995)
- [3] Woessner, D.E., Snowden, B.S., Chin, Y.C. *J. Colloid Interfac. Sci.*, 34, 283 (1970)
- [4] Tamai, Y., Tanaka, H., Nakanishi, K., *Macromolecules*, 29,6750 (1996)
- [5] Vaia, R.A., Maguire, J.F., *Chem. Mater.* 19, 2736 (2007).
- [6] Bhattachaya, S.N., Gupta, R.K., Kamal, R.M., “Polymeric Nanocomposites”, Hanser: Cincinnati, OH, (2008)
- [7] Jancar, J., Douglas, J.F., Starr, F.W., Kumar, S.K., Cassagnau, P., Lesser, A.J., Sternstein, S.S., Buehler, M.J., *Polymer*, 51, 3321 (2010).
- [8] Meth, J.S., Zane, S.G., Chi, C., Londono, J.D., Wood, B.A., Cotts, P., Keating, M., Guise, W., Weigand, S., *Macromolecules* 44, 8301 (2011).
- [9] Tadano, T., Zhu, R., Muroga, Y., Hoshi, T., Sasaki, D. Yano, S., Sawaguchi, T., *Polym. J.* 46, 6, 342-348 (2014)
- [10] Tadano, T., Zhu, R., Muroga, Y., Hoshi, T., Sasaki, D. Yano, S., Sawaguchi, T., *Chem. Lett.* 43, 5, 705-707 (2014)
- [11] Asakura, S., Oosawa, F., *J. Chem. Phys.*, 22, 1255 (1954).
- [12] Asakura, S., Oosawa, F., *J. Polym. Sci.*, 33, 183 (1958).
- [13] Tadano, T., Zhu, R., Muroga, Y., Hoshi, T., Sasaki, D. Yano, S., Sawaguchi, T., *Polym. J.*, 00, 1-9, (2015) doi:10.1038/pj.2014.130
- [14] Yano, S., *Polymer*, 25, 5565 (1994).
- [15] Tadano, T., Huang, L., Suzuki, S., Zhu, R., Hoshi, T., Sasaki, D., Hagiwara, T., Sawaguchi, T., unpublished data.
- [16] Werbowyj, R.S., Gray, D.G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 34, 97(1976)
- [17] 西尾嘉之, 材料, 57, 199(2008).
- [18] 二瓶智也, 山縣義文, 山本信之, 日本レオロジー学会誌, 34, 83(2006).

第 5 章

総 括

5.1 結論

本論文では、相互作用の乏しい PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドにおいて、PMMA がシリカの凝集に作用する因子について検討を行った。また、PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションから新しいハイブリッドフィルムの調製方法を開発し、得られた透明フィルムの物性評価を行った。さらに、強い相互作用が期待される HPC/シリカナノ粒子ハイブリッドの系で、ハイブリッドサスペンションからハイブリッドフィルムへ変化する過程におけるシリカの凝集挙動を観察し、PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドの系と比較した。本章では、これらの一連の研究で見出された新しい知見をまとめる。

相互作用の乏しい PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンションに M_c 以上の高分子量成分を含む PMMA を少しずつ添加した。PMMA 分子のランダムコイル鎖がオーバーラップする濃度 C_0^* を超えると、ランダムコイル鎖が相互侵入し絡み合いを形成する。これに伴い、サスペンション中のシリカナノ粒子は高密度化する高分子ドメインから排除され急激に接近し凝集することが示唆された。つまり、PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンション中でシリカナノ粒子が凝集し、サスペンションの透過率が急激に減少する PMMA 濃度 C^* の分子量依存性は、サスペンション中でのランダムコイル鎖の直径に由来するポリマーの接触開始濃度 C_0^* やそれ以上の濃度で起こるランダムコイル鎖の絡み合いと密接に関係している。

一方、 M_c 以上の PMMA を含まないサスペンションにおいては、ランダムコイル鎖の接触や絡み合いが形成されないためシリカナノ粒子を凝集させる駆動力が働かないと考えられる。また、明確な C^* が観察されず、分散状態を保持している。本実験で観られたシリカナノ粒子の分散-凝集挙動は、従来より支持されてきた枯渇凝集理論では説明できず、高分子鎖の絡み合い形成が駆動力となって起こる“絡み合い凝集”であると提唱した。

θ 溶媒および良溶媒中の PMMA ランダムコイル鎖の平均二乗回転半径 $\langle S_0^2 \rangle$ から、ランダムコイル鎖が接触しオーバーラップし始める臨界ポリマー濃度 $C_{0\theta}^*$ の分子量依存性を推算し、分散-凝集実験から得られたシリカナノ粒子が急激に凝集する臨界ポリマー濃度 C^* と比較検討した。その結果、

ランダムコイル鎖の有効な絡み合い効果が現れる臨界分子量 (M_c) 以上の単分散 PMMA 試料において、 C^* は分子量の増加とともに低濃度側にシフトしたが、 θ 溶媒中の $C_{0\theta}^*$ の値より高濃度側に出現する。その差違は分子量が低くなるとともに大きくなった。これは、良溶媒中のランダムコイル鎖は θ 溶媒中に比較して、より膨潤しているが、有効な絡み合い効果が C_0^* の 10 倍程度高い濃度で出現することによって合理的に説明できる。また、実験的に得られた C^* の分子量依存性 ($M^{-0.68}$) は良溶媒中の C_0^* 理論的な予測べき値 ($-0.5 < \sim -0.8$) の範囲内であることが明らかになった。

第 3 章では、PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドサスペンション中のうち、溶質成分 (PMMA/シリカナノ粒子) を再沈殿させ、濾別することでハイブリッドパウダーを回収し、そのパウダーをヒートプレス加工することによってサスペンションの分散-凝集状態をほとんどそのまま保持したハイブリッドフィルムを調製する方法を開発した。また、 M_c ($M_w = 3 \times 10^4$) 以上の PMMA マトリックスに 2.7 vol% のシリカナノ粒子を均一に分散した透明なハイブリッドフィルムを 140°C で長時間加熱することにより、ハイブリッドフィルム中のシリカナノ粒子が凝集し、フィルム全体が白濁することを見出した。透明ハイブリッドフィルムの白濁は、PMMA 鎖が T_g 以上の温度での加熱によって熱運動し、分子鎖同士が徐々に絡み合いを再形成したことに起因すると考えられる。この分子鎖の絡み合いが駆動力となって PMMA 鎖のドメインからシリカナノ粒子が排除され急激に凝集したと考えられる。また、このシリカナノ粒子の凝集は PMMA の分子量に依存する。その凝集する速度は分子量の増加とともに速くなり、透過率低下が収束するまでの時間も長くなる。これは、分子量が増加すると絡み合い点数が増加ことと自己拡散速度が低下することに依ると考えられる。一方、 M_c 以下の PMMA 試料を用いて調製した透明ハイブリッドフィルムは 140°C の加熱を行っても白濁 (シリカナノ粒子の凝集) しないことを確認した。これは、この系では PMMA 鎖の有効な絡み合い効果が発現しないためと考えられる。

また、透明ナノハイブリッドフィルムの熱分解特性を熱重量分析によって評価した結果、 200°C 付近で起こる PMMA 中の異種構造である頭-頭結合の切断による重量減少がほぼ完全に消失し、異種構造の末端ビニリデン二重結

合のアリル位切断由来の重量減少が僅かに増加し、正規構造である頭-尾結合由来の重量減少が著しく増加するが、一方、シリカナノ粒子が数百 nm 以上のサイズにまで二次凝集した不透明なハイブリッドフィルムの TG/DTG 曲線は、PMMA とほぼ一致することを明らかにした。これらの透明ハイブリッド中の PMMA の熱分解挙動につて、シラノール基に覆われている未修飾シリカはシラノール基を僅かに有すメチル修飾シリカよりも H-H の切断で生成した 3 級末端マクロラジカルを瞬時に安定化させる効果があり、耐熱性を向上させるものと考えられる。つまり、シラノール基が何らかの反応により 3 級末端マクロラジカルを安定化させること、また、その効果はシラノール基の数に依存するものが明らかとなった。しかし、その詳細な反応スキームは明らかになっておらず、現在も検討中である。

第 4 章では、強い相互作用が発現すると期待される HPC とシリカナノ粒子との水系ハイブリッドサスペンションは HPC とシリカナノ粒子の組成比がいずれの組成比においても高い透過率を示し、分散状態をとることがわかった。このことから、PMMA/シリカナノ粒子ハイブリッドの調製で観られたシリカナノ粒子の”絡み合い凝集”は発生しないことが明らかとなった。サスペンションのシャーレ中での溶媒キャストから調製されたハイブリッドフィルムの透過率の変化では、HPC が多い時は 45% 以下であったが、シリカナノ粒子の組成比が増加すると急激に上昇しシリカ濃度が 50% 以上では透過率は 90% 付近となった。このことより、構造が相転移していることが示唆されたため、モルフォロジーにて検討した。基本的にどの組成比においても、HPC 分子鎖中の OH 基とシリカナノ粒子表面の SiOH 基が適正なモル比で水素結合を形成し、強い相互作用が発現することでサスペンション全体が透明なまま固化またはゲル化したと考えられる。この透明なハイドロゲルはシリカナノ粒子の二次凝集を誘起することなく水を放出し、シリカナノ粒子が HPC 分子鎖中に均一に分散した透明 HPC/シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムが調製できることを見いだした。

5.2 課題と今後の展望

5.2.1 課題

5.2.1.1 相互作用力の定量化

本論文では、相互作用の乏しい PMMA/シリカナノ粒子系のハイブリッドと強い相互作用が期待できる HPC/シリカナノ粒子のハイブリッドの調製と評価を行った。ただし、これらの相互作用の強弱について判断できる指標が十分であるとは言い難い。この点については、相互作用を評価する目的で利用され実績のある次のような評価機器があり、本研究で得られたハイブリッド試料を分析または観察することで、相互作用の強弱について明瞭な線引きが出来き、新しい知見が得られるのではないかと期待している。

①水晶発振子マイクロバランス法 (Quartz-crystal Microbalance, QCM)

水晶発振子マイクロバランスは、文字通り、ある一定の振動数で振動する水晶振動子をセンサーとした微量天秤のことである。水晶振動子の表面に金属薄膜をつけてセンサーとし、表面上にナノグラムオーダーの微量物質が吸着するとその質量に応じて共鳴振動数が変化(減少)することで、物質の吸着(結合)と脱着(解離)などの情報を読みとれる測定機である。

②原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

原子間力顕微鏡は、探針と試料表面を微小な力で接触させることでカンチレバーをたわませ、このたわみが一定になるように走査させることで表面形状を画像化する顕微鏡である。実際には、探針が試料の上を走査する際、探針と試料との間に作用する原子間力を検出する。この原理を応用して、最近では、高分子ブレンドポリマーの相分離構造の解析、高分子や無機材料などの表面の粘弾性や吸着力のマッピングデータを画像として表示することが可能になっている。

5.2.1.2 PMMA／シリカナノ粒子ハイブリッドフィルムの物性の評価

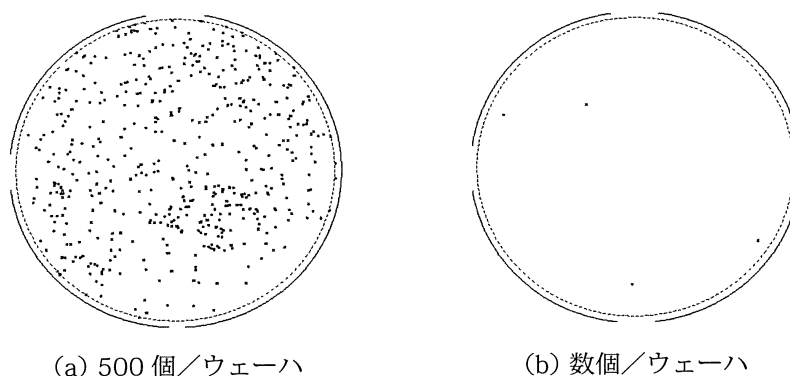
第 3 章の緒言にも記載した通り、PMMA／シリカナノ粒子ハイブリッドはガラス代替としての可能性を秘めているが、本論文では機械的な物性が殆ど評価できていない。PMMA やガラスをリファレンスとして、どの程度の表面硬度、引っ張り強度、曲げ試験、熱変形などを有しているか？評価を行ってみたい。その上で、透明性を維持したまま、物性がどこまで向上でき、ガラスに近づけることが出来るのか、検討する必要があると考える。

5.2.1.3 HPC／シリカナノ粒子のハイブリッドヒドロゲル

HPC／シリカナノ粒子のハイブリッドサスペンションからハイブリッドフィルムへの形成プロセス中に得られたヒドロゲルについて、評価を継続して行いたい。特に HPC は熱ゲル化を起こすことが知られており、得られたヒドロゲルが温度変化させることによって、どのような状態変化を示すのか、大変興味深いところである。

5.2.2 今後の展望

著者が所属する日化精工株式会社では、半導体ウェーハ等の加工で使用されるケミカルを製造販売している。当社が関係する半導体ウェーハの研磨～洗浄のプロセスにおいて、ウェーハ表面への研磨剤(シリカナノ粒子)等の残留が問題となっている(図 5.1)。ウェーハ表面の汚染は、デバイスの品質劣化や歩留まり低下を招く。そのため、これらの汚染を防止するため、シリコンウェーハの洗浄では SC-1 (アンモニア過水) によるパーティクル除去がスタンダードになっている。また、ゼータ電位がマイナスであるシリコンウェーハに対して、洗浄槽にアニオン系界面活性剤を添加しマイナスイオンによる反発を利用してウェーハ表面へのパーティクルの吸着を防いだり、物理的にブラシ等で擦ったり、超音波を当てることでパーティクルを対象とした洗浄プロセスが設けられている。しかし、シリコンウェーハに求められる清浄度は形成されるデバイスウェーハの線幅に依存しており、要求は厳しくなる一方である。直近ではこの線幅は 16nm とされており、これに対応したパーティクルフリーのシリコンウェーハが求められている。



出所：技術情報協会「精密加工と微細構造の形成技術」 p.102

図 5.1 Comparison with particles on 3" SiC wafer

第4章では、水溶性高分子である HPC とシリカナノ粒子からなるハイブリッドサスペンション中で HPC/シリカナノ粒子間に働く強い相互作用について、溶媒キャストに伴う透過率と状態の変化からモルフォロジーを検討した。シリコンウェーハの研磨剤には直径が数十ナノメートルオーダーのコロイダルシリカが使用されており、安定剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) の様な水溶性高分子が配合されていることから、今回のハイブリッドサスペンションの組成は、シリコンウェーハの研磨環境に良く似ている。そのため、今回得られた水溶性高分子とシリカナノ粒子との間に働く相互作用について検討し、考察/結果を応用することで、シリコンウェーハ表面の研磨剤 (シリカナノ粒子) の残留 (吸着) のメカニズムを明らかにするとともに、パーティクルフリーのシリコンウェーハ清浄技術の向上に発展させたいと考えている。

略号

- C^* : 実験で急激な白濁もしくは透過率の低下が観測された臨界ポリマー濃度
- C_G^* : 良溶媒を使用した実験でサスペンションが急激に白濁もしくは透過率の低下が観測された臨界ポリマー濃度
- C_0^* : 溶液中の高分子（ランダムコイル）鎖が互いに接触しオーバーラップし始めるポリマー濃度
- $C_{0\theta}^*$: θ 溶媒中における高分子（ランダムコイル）鎖が互いに接触しオーバーラップし始めるポリマー濃度
- PMMA : ポリメタクリル酸メチル
- THF : テトラヒドロフラン
- HPC : ヒドロキシプロピルセルロース
- UV-vis : 紫外可視分光光度計
- TEM : 透過型電子顕微鏡
- SAXS : X線小角散乱
- TGA : 熱重量測定
- QCM : 水晶発振子マイクロバランス法 (Quartz-crystal Microbalance)
- AFM : 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope)

研究業績

原著論文

1. **Tsuyoshi Tadano, Rui Zhu, Yoshio Muroga, Toru Hoshi, Daisuke Sasaki, Shoichiro Yano and Takashi Sawaguchi**
A New Mechanism for the Silica Nanoparticle Dispersion-Agglomeration Transition in a Poly(methyl methacrylate)/Silica Hybrid Suspension
Polymer Journal Vol.46, No.6, 342-348, 2014
2. **Tsuyoshi Tadano, Rui Zhu, Yoshio Muroga, Toru Hoshi, Daisuke Sasaki, Shoichiro Yano and Takashi Sawaguchi**
Molecular Weight Dependence of SiO₂ Nanoparticle Agglomeration Behavior in Monodisperse PMMA-SiO₂ Hybrid Suspension
Chemistry Letters Vol.43, No.5, 705-707, 2014
3. **Tsuyoshi Tadano, Rui Zhu, Shota Suzuki, Toru Hoshi, Daisuke Sasaki, Toshiki Hagiwara, and Takashi Sawaguchi**
Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate)/Silica Nanoparticle Hybrid Films
Polymer Degradation and Stability, Vol.109, 7-12, 2014
4. **只野剛, 鈴木晶太, 朱睿, 星徹, 佐々木大輔, 萩原俊紀, 澤口孝志**
HPC/SiO₂ ナノ粒子水系サスペンションの分散-凝集転移機構に基づく透明ハイブリッドフィルムの調製
高分子論文集, Vol.71, No.10, 471-474, 2014

5. **Tsuyoshi Tadano, Rui Zhu, Yoshio Muroga, Toru Hoshi,
Daisuke Sasaki, Toshiki Hagiwara and Takashi Sawaguchi**
**Characteristics of Novel Transparent Poly(methyl methacrylate)/
Silica Hybrid Film Prepared on the basis of Entanglement-
Agglomeration Transition Mechanism**
Polymer Journal, doi:10.1038/pj.2014.130

学会発表

1. 黄厦 正木壮介 鈴木晶太 只野剛 星徹 萩原俊紀 矢野彰一郎
澤口孝志
水溶性高分子/SiO₂ ハイブリッドサスペンションにおける SiO₂
の分散-凝集転移
平成 24 年度 第 56 回日本大学理工学部学術講演会

2. 正木壮介 鈴木晶太 黄厦 只野剛 星徹 萩原俊紀
矢野彰一郎 澤口孝志
HPC/SiO₂ ナノハイブリッドサスペンションの分散-凝集転移
平成 24 年度 第 56 回日本大学理工学部学術講演会

3. 鈴木晶太 飯島大貴 只野剛 星徹 萩原俊紀 矢野彰一郎
澤口孝志
ポリ-N-ビニルアセトアミド/ナノシリカ水系ハイブリッド
サスペンションにおけるポリマーとナノシリカ間の吸着相互作用
平成 25 年度 第 57 回日本大学理工学部学術講演会

4. 正木壮介 黄厦 只野剛 星徹 萩原俊紀 矢野彰一郎
澤口孝志
ヒドロキシプロピルセルローズ/SiO₂ ナノハイブリッド
サスペンションの分散-凝集転移
第 62 回高分子学会年次大会 2013 年 5 月

5. 鈴木晶太 飯島大貴 星徹 萩原俊紀 澤口孝志 只野剛
ヒドロキシプロピルセルローズ/SiO₂ ナノハイブリッド
サスペンションの分散-凝集転移
第 62 回高分子討論会 2013 年 9 月

6. 只野剛 鈴木晶太 朱睿 星徹 佐々木大輔 萩原俊紀

澤口孝志

HPC/SiO₂ ナノ粒子の水系サスペンションにおける分散-凝集

転移挙動に基づく透明ハイブリッドフィルムの調製

第 63 回高分子討論会 2014 年 9 月

特許出願

1. 【出願人】 日化精工株式会社 【出願者】 岩崎孝， 中村寛， 只野剛
【発明の名称】 ウェハーの仮着用接着剤
【出願日】 1995年12月5日 【特許出願】 平 7-339910
【特許公開】 平 9-157628

2. 【出願人】 日化精工株式会社， トーヨーエイテック株式会社
【出願者】 只野剛， 河野実， 新城正昭， 半田貫士， 阿部義紀，
藤井勝基， 真田謙郎， 岡本圭司
【発明の名称】 ウェーハの基準面形成方法及びその装置
【出願日】 2005年11月8日 【特許出願】 2005-323228
【特許公開】 2007-134371

3. 【出願人】 日化精工株式会社
【出願者】 廣瀬昌史， 只野剛， 新城正昭， 竹内吉政
【発明の名称】 レーザー加工用保護材
【出願日】 2013年12月20日 【特許出願】 2013-264208
【特許公開】 ー

謝辞

本研究の遂行および本論文を作成するにあたり、長期に渡り、丁寧かつ熱血的なご指導をいただきました日本大学理工学部教授 澤口孝志博士に心より厚く御礼申し上げます。

並びに、学位論文審査の副査として本論文の審査をご担当いただきました、日本大学理工学研究所教授 岩村秀博士、株式会社岩田商会顧問 角五正弘博士、日本大学理工学部教授 清水繁博士に厚く御礼申し上げます。

また、本研究の遂行や原著論文の作成において的確な助言をいただきました、日本大学理工学部助教 星徹博士、株式会社三栄興業 佐々木大輔博士、日本ケミコン株式会社 朱睿博士に心より御礼申し上げます。

さらに、本論文に関わる個々の研究について様々にご協力をいただいた高分子合成研究室の鈴木晶太氏、黄厦氏、正木壮介氏、中西悠輔氏をはじめとする卒業生、在学生の方々に深く感謝致します。

最後に、本研究を行うにあたり、コロイダルシリカ（オルガノゾル）を提供していただきました扶桑化学工業(株)酒井正年様に深く感謝致します。