

N-18

ポリメタクリル酸メチル/シリカハイブリッドの物性に与える SiO<sub>2</sub> の分散モルフォロジーの影響  
Effect of Morphology of SiO<sub>2</sub> on Physical Properties of PMMA/SiO<sub>2</sub> Hybrid

○小野寺直希<sup>1</sup>, 大室泰典<sup>1</sup>, 大嶽亜季<sup>2</sup>, 前田智則<sup>2</sup>,  
星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>, 矢野彰一郎<sup>4</sup>

\*Naoki Onodera<sup>1</sup>, Yasunori Omuro<sup>1</sup>, Aki Otake<sup>2</sup>, Tomonori Maeda<sup>2</sup>,  
Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>, Shoichiro Yano<sup>4</sup>

Abstract: We have studied on the preparation of the transparent hybrid materials by blending SiO<sub>2</sub> nano-particle with poly (methyl methacrylate)(PMMA). In this study, we prepared PMMA/SiO<sub>2</sub> hybrid films with different morphologies of nano-colloidal silica and investigated the physical properties of their PMMA/SiO<sub>2</sub> hybrid films.

### 1. 緒言

有機高分子は一般的に柔軟性に優れ、高成形性ではあるが、強度、弾性率、耐熱性等が劣る。一方、無機材料は、強度、弾性率、耐熱性に優れるが柔軟性、成形性に劣る。この両者をナノレベルで複合化させることにより得られる有機-無機ハイブリッド材料は、両者の特性を併せもつ新規な材料として期待されている。我々はコロイダルナノシリカ(SiO<sub>2</sub>)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブレンドにおいて、ポリマーと SiO<sub>2</sub> の濃度がハイブリッドサスペンション中の SiO<sub>2</sub> の分散-凝集現象及びハイブリッドフィルムの透明性に与える影響について研究を行ってきた<sup>1)</sup>。その結果、透明なサスペンションが急激に白濁する臨界ポリマー濃度(C\*)が存在し、C\*以下の濃度のサスペンションから調製したハイブリッドフィルムは、SiO<sub>2</sub> の二次凝集が抑制されランダムに分散し PMMA の透明性を維持していることが見出された。本研究では、SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分散状態(モルフォロジー)がハイブリッドフィルムの物性に与える影響を検討した。

### 2. 実験方法

SiO<sub>2</sub> は、扶桑化学工業(株)製有機溶媒分散コロイダルナノシリカを用いた。SiO<sub>2</sub>(PL-07-methyl)は、平均一次粒径 7nm でひも型で表面がメチル修飾されており、IPA に約 4.3wt%で分散している。また、SiO<sub>2</sub>(PL-1SL-non)は、平均一次粒径 15nm でまゆ型、表面未修飾であり、IPA に約 12wt%で分散している。まず、SiO<sub>2</sub> を所定量採取し、THF で希釈した。その分散液に、PMMA(Mw=9.6×10<sup>4</sup>, Mw/Mn=1.9; Mw=8.5×10<sup>4</sup>, Mw/Mn=1.8)を PMMA/SiO<sub>2</sub> の重量比 100/5 で添加し溶解させ、室温で 3 時間攪拌後、ハイブリッドサスペンションを得た。ポリマー濃度はブレンド溶媒量で調整した。このハイブリッドサスペンションを大量の非溶媒ヘキサンに少量ずつ滴下してサスペンションの分散状態を再沈殿凍結した。沈殿物は回収後、減圧乾燥し、ハイブリッド粉末とし、ヒートプレスを用いて 190℃, 40MPa でハイブリッドフィルムを得た。ハイブリッドサスペンション及びフィルムの透過率は UV-vis スペクトルによって測定し、必要に応じて熱物性(TG 及び DSC)及び力学物性(引張及び動的粘弾性)を評価した。

### 3. 結果及び考察

Fig. 1 に異なるブレンド溶媒(THF, トルエン)で調製した PMMA(Mw=9.6×10<sup>4</sup>)/ SiO<sub>2</sub>(PL-07-methyl)ハイブリッドフィルムの TEM 写真を示す。IPA に分散している SiO<sub>2</sub> は、トルエン溶媒中では二次凝集が起こりやすいことが知られている。TEM 写真より明らかなように THF 溶媒を用いて調製したハイブリッドフィルムは SiO<sub>2</sub> が良好に分散しているのに対してトルエン溶媒で調製したハイブリッドフィルムは 500nm 以上の大きな凝集体が確認された。

Fig. 2 に UV-vis スペクトルの透過率を示す。Fig. 1 で二次凝集体が確認されたハイブリッドフィルム(トルエン)は透過率が全体的に著しく低下したのに対し、THF 溶媒で調製したハイブリッドフィルムは PMMA 単体と同程度の高い透過率を維持した。このことより、UV-vis スペクトルによって SiO<sub>2</sub> の分散状態は評価できることが確認された。

1: 日大理工・院・応化、2: 日大理工・学部・応化、3: 日大理工・教員・応化

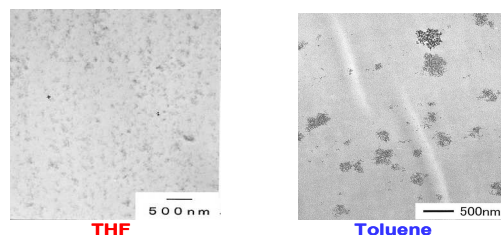


Fig.1 TEM images of the film of PMMA/PL-07-methyl SiO<sub>2</sub> hybrids prepared in THF and Toluene.

Fig. 3 に PMMA (Mw=8.5×10<sup>4</sup>)/SiO<sub>2</sub>(PL-1SL-non)ハイブリッドサスペンション及びそのハイブリッドフィルムの波長400nmでの透過率を示す。まず、サスペンションでは6wt%付近で急激に透過率が減少した。このときのポリマー濃度を臨界ポリマー濃度(C\*)と呼ぶ。これは、ポリマー濃度の増加に伴って、ポリマー鎖が絡み合いを起こし、SiO<sub>2</sub>粒子が二次凝集したことにより、透過率が減少したと考えられる。さらに、サスペンションと同様にフィルムの透過率は6wt%付近で急激に減少し、サスペンションの透過率の変化をほとんど保持している。つまり、PMMA/SiO<sub>2</sub>(PL-1SL-non)ハイブリッドフィルムは、サスペンションでのSiO<sub>2</sub>の分散凝集状態を保持していることを示している。

Fig. 4 に PMMA (Mw=8.5×10<sup>4</sup>)/SiO<sub>2</sub>(PL-1SL-non)ハイブリッドサスペンション(THF)から作製したフィルム及びPMMAフィルムのTG曲線(窒素雰囲気下)を示す。PMMA単体の重量減少(熱分解)は、ラジカル重合によって生じた異種結合の結合解離エネルギーに対応して、200℃付近から段階的に開始している<sup>2)</sup>。しかし、ハイブリッドフィルムにおいて、6, 9及び13wt%では、200℃での減量率が著しく減少し、2wt%では、200℃の減量が消失しただけでなく、240℃付近の減量は高温側へシフトした。これらの結果から、ハイブリッド化によって結合解離エネルギーの低い結合の耐熱性が向上したと考えられる。

C\*以下の2及び6wt%のサスペンションから調製したハイブリッドフィルムは、PMMAと同程度の高い透過率を保持しており、良好に分散しているが、C\*以上の9及び13wt%のサスペンションから得たフィルムの透過率はFig. 2に示されるように低下しており、二次凝集体が形成している。フィルムサスペンション中の粒子の存在割合を一定とし、そのサイズを小さくすると表面積が著しく増大し、粒子間の距離が短くなるので、ナノ粒子の場合、粒子間の相互作用のみならず、ポリマー・粒子間の強い相互作用が期待される。

以上、Fig. 4に示されたハイブリッド化の効果は、良好な分散状態を保持することによってSiO<sub>2</sub>粒子間の相互作用が抑制されPMMA鎖とSiO<sub>2</sub>粒子間の相互作用点が増加したことによると考えられる。

#### 4. 参考文献

- 1) 大巾ら, 高分子学会予稿集, **55**(2), 5171(2006)
- 2) T.Kashiwagi, et al., *Macromolecules*, **19**, 2160-2168(1986)

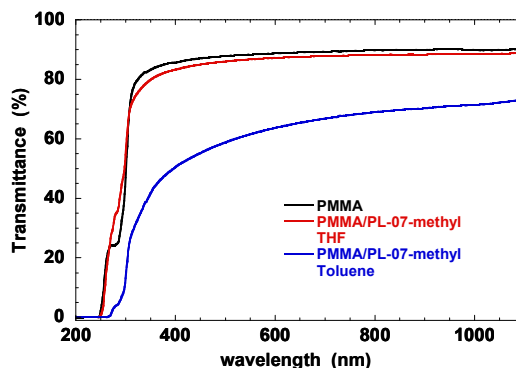


Fig.2 UV-vis spectra of the film of PMMA/PL-07-methyl SiO<sub>2</sub> hybrids prepared in THF and Toluene.

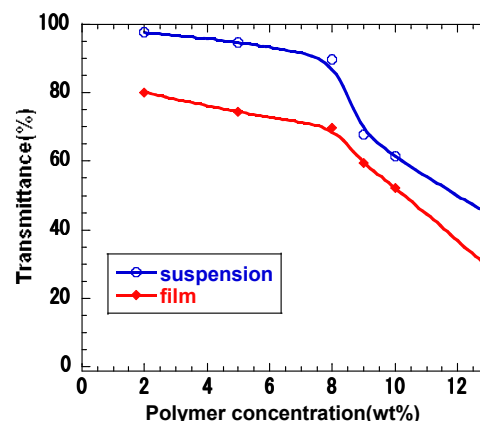


Fig.3 Polymer concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of the suspension and the film of PMMA/PL-1SL-non SiO<sub>2</sub> hybrids prepared in THF

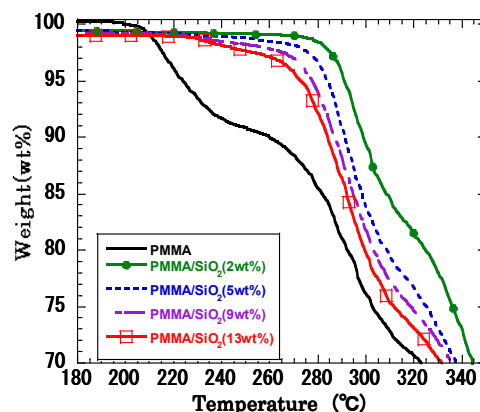


Fig.4 TG curves of the film of PMMA /PL-1SL-non SiO<sub>2</sub> hybrids prepared in THF (N<sub>2</sub> flow).