

ポリメタクリル酸メチル/コロイダルナノシリカハイブリッドの  
分散形態と熱物性

Dispersive Form and Thermal Properties of Poly(methyl methacrylate)/Nano-colloidal Silica Hybrid

○笠原貴彰<sup>1</sup>, 竹内直希<sup>2</sup>,  
星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 矢野彰一郎<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>  
\*Takaaki Kasahara<sup>1</sup>, Naoki Takeuchi<sup>2</sup>,  
Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Shoichiro Yano<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>

Abstract: We have been studying 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 dispersire form of nano-colloidal silica and evaluated the effect of the morphology on the thermal 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熱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)製水分散コロイダルナノシリカ(PL-1SL)を用いた。平均一次粒径 12.3nm でまゆ型で表面が未修飾であり、水に約 20.1wt%で分散している。

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=1.1×10<sup>5</sup>, Mw/Mn=1.8 及び Mw=8.5×10<sup>4</sup>, Mw/Mn=1.8)を PMMA/SiO<sub>2</sub>の重量比 100/5, 100/10, 100/20, 100/30 で添加し溶解させ、室温で攪拌後、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°C, 30MPa 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, DTA)を評価した。

### 3. 結果及び考察

Fig.1 に Mw=8.5×10<sup>4</sup>, Mw/Mn=1.8 の PMMA で調製した PMMA/SiO<sub>2</sub>の重量比 100/5 のハイブリッドサスペンション及びハイブリッドフィルムの波長 400nm における透過率の PMMA 濃度依存性を示す。まず、ハイブリッドサスペンションには 4wt%付近で急激に透過率が減少した。これはポリマー濃度

1:日大理工・学部・応化, Collage of Science and Technology, Nihon Univ. 2:日大理工・院・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3:日大理工・教員・応化, Collage of Science and Technology, Nihon Univ.

の増加に伴って、ポリマー鎖が絡み合いを起し、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。このときのポリマー濃度を臨界ポリマー濃度(C\*)と呼ぶ。さらに、サスペンションと同様にフィルムの透過率も 4wt%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> 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。

Figs.2 及び 3 にそれぞれハイブリッドフィルム及び PMMA フィルムの窒素雰囲気下での TG 及び DTA 曲線を示す。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、1 段階目(頭頭結合の切断)は 200°C 付近に、2 段階目(末端二重結合のアリル位の切断)は 250°C 付近で、そして 3 段階目(頭尾結合の切断)は 300°C 付近に重量減少が現れる<sup>2)</sup>。これらの段階的な重量減少は、対応する DTA 曲線(Fig.3)の吸熱ピークとして現れた。しかし、透明なフィルムでは、200°C の減量が消失しただけでなく、250°C 付近の減量は高温側へシフトした。一方、不透明なフィルム(ポリマー濃度 9wt%)では 1 段階目の減量が減少した。フィルムが透明になるとともに減少し、ついには消失する。1 段階目の吸熱ピークは高温側(2 または 3 段階目)にシフトしたと考えられる。つまり、透明なフィルムの場合、フィルム中の SiO<sub>2</sub> が良好に分散しており、PMMA-SiO<sub>2</sub> 間や SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 間での相互作用が強く働くが、不透明なフィルムになると、SiO<sub>2</sub> が凝集してしまい、PMMA-SiO<sub>2</sub> 間や SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 間での相互作用が弱くなることによる。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頭頭結合の耐熱性が向上したと考えられる。

これらの傾向は PMMA/SiO<sub>2</sub> の重量比(100/10, 100/20, 100/30) を変化させても確認されたが、詳細は当日述べる。

#### 4. 結言

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 PMMA 鎖と SiO<sub>2</sub> 粒子間及び SiO<sub>2</sub> の相互作用点が増加し、物性の向上に現れる。

#### 5. 参考文献

- 1)最近では、澤口, 表面, 48(2), 31(2010), 48(3), 65(2010)
- 2)T. Kashiwagi, et al., Macromolecules, 19, 2160-2168(1986)

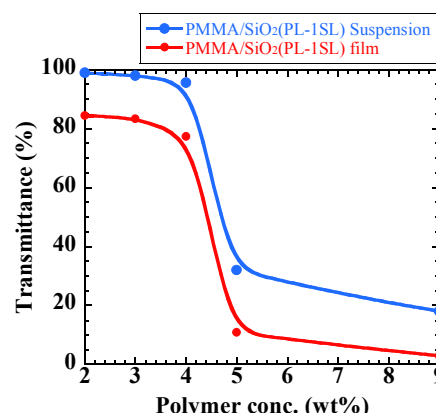


Fig.1 Polymer concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of the suspension and the film of PMMA/PL-1SL SiO<sub>2</sub> (100/5) hybrids prepared in THF.

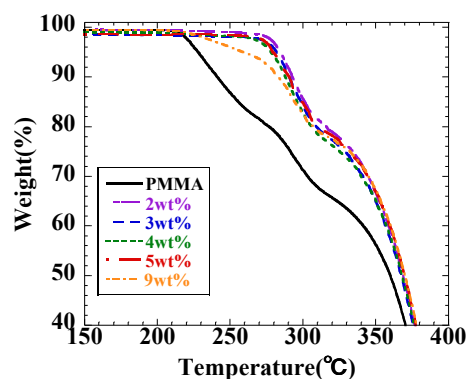


Fig.2 TG curves of the film of PMMA /PL-1SL SiO<sub>2</sub> (100/5) hybrids prepared in THF (N<sub>2</sub> flow).

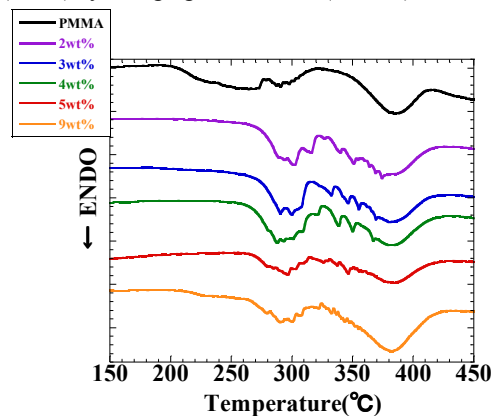


Fig.3 DTA curves of the film of PMMA /PL-1SL SiO<sub>2</sub> (100/5) hybrids prepared in THF (N<sub>2</sub> flow).