

N-34

## ポリメタクリル酸メチル/アルミナハイブリッドサスペンションおよびフィルムにおける分散-凝集転移

### Dispersion-Agglomeration Transition in Poly (methyl methacrylate)/Alumina Hybrid Suspension and Film

○黄麗華<sup>1</sup>, 喬揚業<sup>2</sup>, 佐々木大輔<sup>3</sup>, 星徹<sup>4</sup>, 萩原俊紀<sup>4</sup>, 澤口孝志<sup>4</sup>\*Lihua Huang<sup>1</sup>, Yangye Qiao<sup>2</sup>, Daisuke Sasaki<sup>3</sup>, Toru Hoshi<sup>4</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>4</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>4</sup>

**Abstract:** In this study, we prepared poly (methyl methacrylate) (PMMA)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid suspension in THF, and examined the dispersion-agglomeration transition behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the suspension and film, and the adsorption interaction between PMMA and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 1. 緒言.

高分子材料は、柔軟性や成形性と低密度の特性を持っているが耐熱性や機械的強度に劣る。一方、無機材料は耐熱性、高表面硬度、高弾性率の特性を有している。高分子材料と無機微粒子をハイブリッドすることで両者の材料の特性を併せ持つ、新規な有機-無機ハイブリッド材料の創製が期待される。我々は、これまで互いの相互作用が弱いポリメタクリル酸メチル (PMMA) とコロイダルナノシリカ (SiO<sub>2</sub>) を用いた有機溶媒系ハイブリッドサスペンションにおいて、ポリマーが SiO<sub>2</sub> の分散-凝集転移挙動に与える影響について研究を行ってきた。その結果、透明なサスペンションがポリマー鎖の絡み合いによって SiO<sub>2</sub> が凝集し急激に白濁する臨界ポリマー濃度 (C\*) が存在すること<sup>[1]</sup>、C\* が良溶媒中の PMMA ランダムコイル鎖の接触濃度の分子量依存性と良好に相関すること<sup>[2]</sup> 及び C\* 以下の濃度で調製したハイブリッドフィルムでは、SiO<sub>2</sub> の二次凝集が抑制され PMMA 中の SiO<sub>2</sub> が良好に分散し PMMA の透明性を維持していることを明らかにした。

アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はアルミニウムアルコキシドを原料としてゾル-ゲル法により合成されたもので、SiO<sub>2</sub> よりも高い耐熱性と硬度が期待できると考えられる。また、本実験で使用する繊維状の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は真球状の SiO<sub>2</sub> と比べて比表面積が小さいため SiO<sub>2</sub> より凝集しにくくなると考えられる。本研究では、PMMA と有機溶媒分散のアルミナゾル (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いた有機溶媒系ハイブリッドサスペンション及びフィルムにおいて、ポリマー鎖が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分散-凝集転移挙動に与える影響について検討する。

#### 2. 実験方法

アルミナゾルは川研ファインケミカル (株) 製繊維状オルガノゾル (MIBK ゾル-F3) であり、メチルイソブチルケトン (MIBK) 中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 2.5wt% 分散している微白色サスペンションである。PMMA はラジカル重合で合成した。重量平均分子量は  $9.4 \times 10^4$  であり、分散度は 2.1 である。

MIBK 分散 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を PMMA の良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) で希釈して、初期 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の異なる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> サスペンションを調製した。この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> サスペンションに PMMA 粉末を少量ずつ添加し、室温で攪拌して PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドサスペンションを得た。PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドサスペンションの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分散-凝集転移挙動は UV-vis スペクトルの変化から検討した。

所定重量比の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と PMMA に THF を所定量添加し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と PMMA の濃度を調整したハイブリッドサスペンションを調製し、室温で攪拌後、混合溶液を混合溶液の 5 倍以上のヘキサンに滴下し再沈殿処理を行った。その後、沈殿物 (ハイブリッド粉末) は吸引ろ過回収し、一週間減圧乾燥した。得られたハイブリッド粉末をホットプレス (180°C) で 30MPa の加圧と除圧を 10 回繰り返し、30MPa で 1 分間加圧しフィルム化した。

#### 3. 結果及び考察

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の THF サスペンションの UV-vis スペクトルの初期濃度依存性を Fig. 1 に示す。供試された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゾル (初期濃度 2.5wt%) の透過率は低かったが、THF での希釈によって初期 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が低くなるとともに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> サスペンションの透過率が上昇したことから、THF は MIBK 分散 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゾル良好な分散媒であることが明らかになった。

Fig. 2 に THF 系 PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドサスペンションにおける透過率 (400 nm) のポリマー濃度依存性を示す。PMMA は全波長領域で高い透過率を保持している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> サスペンションは全波長領域で初期 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が高くなるとともに、透過率が低下した。一方、PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドサスペンションでは、PMMA/SiO<sub>2</sub> ハイブリッドサスペンション<sup>[1]</sup>と同様にポリマー濃度 2.5wt% 付近で透過率は急激に減少し、臨界ポリマー濃度 (C\*) が出現したと考えられる。また、C\* は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 初期濃度によってほとんど変化しなかった。このように、PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドサスペンションにおいては、PMMA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間の相互作用よりもポリマー間の相互作用の方が強く現れ、ポリマー鎖間の絡み合いによって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が凝集したと考えられる。

1 : 日大理工・学部・応化 College 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・客員研究員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

4 : 日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ.

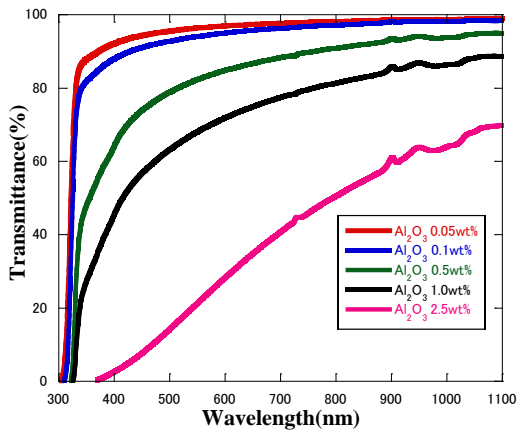


Fig.1 UV-vis spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension in THF.

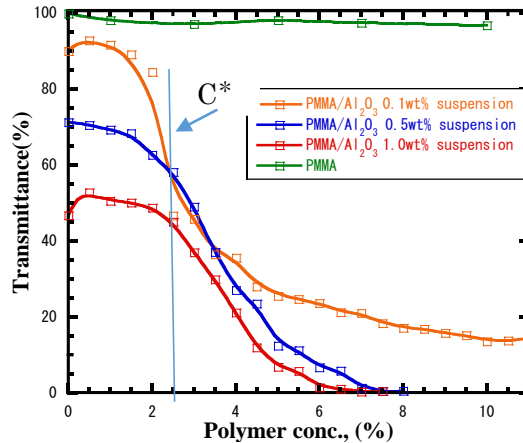


Fig.2 Polymer concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid suspension in THF.

Fig.3 に重量比 PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100/5,100/10 及び 100/20,ポリマー濃度 0.5 及び 3.0wt%, 重量比 100/40 でポリマー濃度 3.0wt%の条件で得たハイブリッド粉末から作製したハイブリッドフィルムの UV-vis スペクトルを示す. ポリマー及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度が高いほど, 全波長領域の透過率が低くなったが 100/20 ではポリマー濃度に依存しなかった. しかし, 重量比 100/40, ポリマー濃度 3.0wt%のハイブリッドフィルムは白濁し, 400 nm での透過率は 0 になった.

作製したフィルムの写真を Fig.4 に示す. PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100/5 は無色透明であるが, 100/40 では黄色半透明となった. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量比が増加すると黄色が濃くなり, 透明度が低下した.

これらハイブリッドフィルムの諸物性は当日示す.

#### 4. 結言

- 有機溶媒系 PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ハイブリッドサスペンションでは PMMA/SiO<sub>2</sub> ハイブリッドサスペンションと同様に臨界ポリマー濃度 (C\*) が出現し, C\*以上の濃度ではポリマーの絡み合いによって急激に凝集し白濁した.
- 有機溶媒ハイブリッドフィルムでは, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量比が高いほど黄変し透過率が低くなった

#### 5. 参考文献

- [1] T. Tadano et al., *Polym. J.* **46**, 342(2014).
- [2] T. Tadano et al., *Chem. Lett.* **43**, ( 5), 705 (2014).

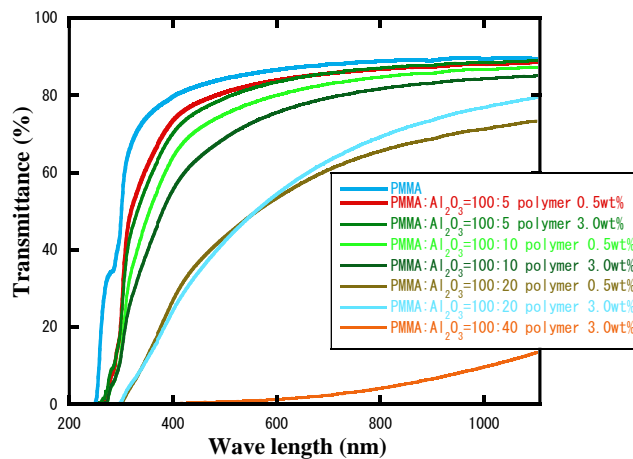


Fig.3 UV-vis spectra of PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid film prepared from hybrid suspension in THF.

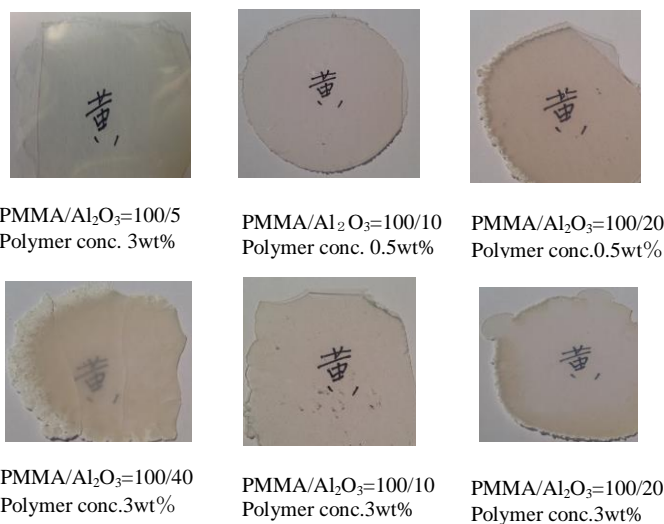


Fig.4 Photographs of the film shown in Fig.3.