

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550252

研究課題名(和文)コロイド化学的アプローチによる高分子ナノコンポジットの粒子分散と物性の制御

研究課題名(英文) Particle Dispersion and Physical Properties for Polymer Nanocomposites Produced by Colloid Chemical Approach

研究代表者

鳥飼 直也 (TORIKAI, Naoya)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70300671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)： サスペンションから溶媒キャストにより得た高分子コンポジット試料について、高分子を予め表面に物理吸着させることで、ポリスチレン(PS)中での親水性フュームドシリカの分散性が著しく向上することが判った。また、PSと同種よりも、非相溶なポリ(2-ビニルピリジン)を吸着させた方が、PSマトリックス中でのシリカの分散性が高かった。フュームドシリカが本来有するミクロな凝集構造は高分子中に分散させても変わらなかった。カーボンブラックを粒子として用いた系では、分散媒によるサスペンション状態における安定性が、PSマトリックス中での粒子の分散状態に反映されることが判った。

研究成果の概要(英文)： The dispersion of hydrophilic fumed silica in polystyrene (PS) was much improved by polymer pre-adsorption on the silica for the composite specimens produced by solvent-cast from the suspensions. The adsorption of poly(2-vinylpyridine) incompatible with PS rather than PS made the silica well dispersed in PS matrix. The inherent microstructure of fumed silica estimated as mass fractal dimension was not changed much even in the polymer matrix. When carbon black was used as solid particle, dispersion of the carbon black in PS matrix reflects its stability in a suspension state according to the characteristics of the solvents used.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子コンポジット サスペンション 溶媒キャスト 固体粒子 高分子吸着 分散状態 凝集構造
高分子薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年、さまざまな有機材料(ソフトマター)に有機・無機の固体ナノ粒子を添加し分散させたナノコンポジット材料の開発、研究が盛んに行われている。このような固体粒子を構成成分の1つとする複合材料の性質は、それを構成する材料個々の性質に加えて、系内の粒子の分散・凝集形態あるいは材料同士の相互作用による相乗効果(シナジー効果)によって大きく異なる。例えば、古くからエマルション(液滴)の安定化(Pickering エマルション)、ゴム・エラストマーや近年の炭素繊維複合材料 CFRP 等の実用材料に見られる機械的強度の増強、さらに機械的・光学特性に優れた新規なナノコンポジットゲルの合成等、様々な有機材料に対して固体粒子の添加による機能化がなされている。一方、添加する固体粒子についても、昨今のナノテクノロジーの発展により、機能性を具備するだけでなく、量子サイズ効果を見逃せない nm スケールの粒径を有し、かつ、それら粒径や形状が均一なナノ粒子の合成が可能になっている。添加する固体粒子が微小化し、複合材料中に占める粒子の表面積が大きくなることで、固体粒子の表面特性を僅かに変えることが、複合材料としての物性をドラステックに変化させ得る。

従来、高分子ナノコンポジットに関する研究の多くでは、高温で溶融した高分子に固体粒子を機械的に混練して試料を調製し、系内の固体粒子の分散・凝集構造は混練条件でしか変わり得ないバルク材料中での物性、機能を明らかにすることに重点が置かれてきた。一方、それとは独立に、コロイド化学の見地から、主に水を分散媒とするサスペンション中において、固体粒子の分散・凝集形態が調べられている。本研究代表者が所属する三重大学の有機素材化学研究室(川口正美教授)では、固体・液体表面への高分子の吸着挙動、水溶性高分子を吸着させたシリカを分散質とするサスペンションやエマルションの物性について数多くの成果を挙げている。

2. 研究の目的

本研究では、高分子溶液中に固体粒子が懸濁したサスペンション状態において、分散媒の違い、高分子吸着による立体作用や枯渇作用等のコロイド化学的な相互作用を利用して、固体粒子の分散・凝集形態の違いを作り出し、それらサスペンションから溶媒キャスト及びスピコートによって得られるバルク及びシリコン基板上の薄膜の高分子コンポジット試料について、固体粒子の分散状態と凝集構造を明らかにし、それらを制御することを目的とする。

また、本研究で対象とする高分子コンポジットに関する研究から派生して、系内の固体粒子とマトリックス高分子との間の界面のモデル系として、平らな固体基板上で

の高分子吸着による複合高分子薄膜への影響を明らかにして、薄膜物性としてだけでなく、バルクの高分子コンポジットの材料設計の一助とする。

3. 研究の方法

(1) 高分子コンポジットの固体粒子の分散および凝集構造

親水性フュームドシリカの表面に存在するシラノール基との相互作用を利用して、ポリスチレン(PS)あるいはポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)を物理吸着させたシリカを調製した。それぞれ高分子吸着シリカを PS のクロロホルム溶液を分散媒として分散させたサスペンションから溶媒キャストによってコンポジット試料を得た。PS マトリック中のシリカの分散状態については三重大学所有の透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、シリカの凝集構造(質量および表面フラクタル次元)は大型放射光施設 SPring-8(兵庫県佐用町)のフロンティアソフトマター開発専用ビームライン FSBL(BL03XU)で超小角 X 線散乱(USAXS)および小角 X 線散乱(SAXS)測定により評価した。

固体粒子としてカーボンブラック(CB)を添加した系では、異なる溶媒の PS 溶液を分散媒とするサスペンションを調製し、サスペンション及びそれから溶媒キャストにより得たコンポジット試料中の CB の分散状態と凝集構造を TEM 及び USAXS・SAXS 測定で評価した。

(2) 高分子コンポジット薄膜中の粒子凝集と表面構造

異なる溶媒の PS 溶液を分散媒としてフュームドシリカ及びコロイダルシリカのサスペンションを調製し、シリコン基板上にスピコートによって得た高分子コンポジット薄膜について、その表面構造を光学顕微鏡、また粒子の凝集構造を SPring-8 の FSBL で微小角入射小角 X 線散乱(GISAXS)測定により評価した。

(3) 固体基板上の複合高分子薄膜に対する吸着鎖の影響

分子量の異なる PS のブレンド薄膜をスピコートによりシリコン基板上に作製し、熱処理後の表面状態の違いを光学顕微鏡で観察するとともに、重水素化試料を利用して、大強度陽子加速器施設 J-PARC(茨城県東海村)の SOFIA(BL16)での中性子反射率測定により、高温下での構成成分鎖の深さ分布の変化を時分割で観測した。

また、シリコン基板の表面に PS を物理吸着あるいは末端で化学吸着させ、その上にスピコートで作製したブロック共重合体薄膜について、溶媒雰囲気下でのミクロ相分離構造の形成過程を国立放射光センター NSRRC(台湾新竹市)の小角散乱ビームラインで、その場 GISAXS 測定により時分割で観測した。

4. 研究成果

(1) 高分子コンポジットの固体粒子の分散および凝集構造

PS あるいは P2VP を飽和吸着させることで、高分子未吸着の場合と比べて、親水性フュームドシリカの PS マトリックス中での分散が著しく向上した。また、PS と非相溶な P2VP を吸着させた方が、PS を吸着させたよりも均一にシリカが PS マトリックス中に分散することが判った。これらの結果は、マトリックス分子の分子量を変えても、顕著な差異は見出せなかった。SAXS 及び USAXS 測定より見積もった PS 中のフュームドシリカの凝集構造を反映した質量フラクタル次元及び表面フラクタル次元は吸着分子の違いに依らずほぼ一定であった。見積もられた質量フラクタル次元は、以前に PS の trans-デカリン溶液を分散媒とするサスペンション中に見積もられた値と変わらず、フュームドシリカが本来有する凝集構造は強固であり、高分子中に分散させても容易に壊れないためと考えられる。また、表面フラクタル次元については、上記サスペンション中に見積もられたよりも、やや高い値を示した。

CB の場合には、クロロホルム及びテトラヒドロフラン (THF) 中で安定に分散し、またそれらの PS 溶液中の方が溶媒単独中よりも分散安定性が高いことが判った。一方、トルエンの場合には、PS の有無に関わらず、CB の分散安定性が低く、攪拌停止とともに CB が沈降を始めた。これらサスペンションを速乾させた試料について TEM 観察を行い、クロロホルム中では CB の凝集サイズが比較的小さく数百 nm であったのに対して、トルエン中では非常に大きな数 μm の凝集体が観察された。このことはサスペンション中での CB の分散安定性の結果に反映された。また、溶媒キャストにより得た試料中での CB 凝集サイズ及び溶媒キャスト膜下部に局在した CB 量にも分散媒の違いが反映された。CB のミクロな凝集構造は、PS 溶液を分散媒とするサスペンション中と溶媒キャスト膜中で大きく変わらないことが判った。

(2) 高分子コンポジット薄膜中の粒子凝集と表面構造

親水性フュームドシリカ及びコロイダルシリカの分散安定性は、p-ジオキサンを溶媒とする PS 溶液中では高く、トルエン、シクロヘキサンの場合には低かった。それぞれのサスペンションからシリコン基板上にスピンコートで得たコンポジット薄膜の表面構造は、サスペンションの分散安定性を反映して、p-ジオキサンでは表面粗さの小さい比較的均一な構造が形成されたのに対して、トルエン、シクロヘキサンではかなり大きな表面粗さが形成された。フュームドシリカの質量フラクタル次元を GISAXS 測定より薄膜中に見積り、その値はバルク中で示す値と大きな違いがないことを明らかにした。

(3) 固体基板上の複合高分子薄膜に対する

吸着鎖の影響

スピンコートによりシリコン基板上に作製した分子量の異なる PS のブレンド薄膜について、熱処理を行い、高分子量成分の添加が薄膜の脱濡れを抑制 (遅延) 効果があることを確認した。このメカニズムを理解するために、高分子量成分として、重水素化 PS を用いたブレンド薄膜について、高温下でのその場合中性子反射率測定により、構成成分鎖の深さ分布の時間変化を明らかにした。熱処理による反射率プロファイルの変化は PS の分子量の差が大きい方が顕著で、それら反射率曲線のモデル解析から、薄膜の空気表面において高分子量成分の濃度が低い枯渇層が形成されることを見出した。これは平らな界面において分子の形態エントロピー損を小さくするために高分子量成分が空気界面より枯渇したと考えている。一方、基板との界面においては、高分子量成分の濃度は膜内部との差異は認められなかった。酸処理によって、シリコン基板の表面に形成されたシラノール基との相互作用により、分子が基板界面上に物理吸着したことが薄膜の脱濡れ抑制に寄与していると考えられる。

また、シリコン基板上に PS を物理吸着および末端で化学吸着させ、それらの上にスピンコートにより作製したブロック共重合体薄膜について、溶媒雰囲気下でのその場合 GISAXS 測定を実施して、ミクロ相分離構造の形成過程を時分割で観測し、PS の吸着様式の違いによる影響を調べた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

K. Azuma, N. Hariyama, N. L. Yamada, N. Torikai, M. Kawaguchi, Depth Distribution of Component for the Thin Films of Binary Polystyrene Blends with Different Molecular Weights, JPS Conf. Proc., 査読有, 掲載確定, 2015

Y. Kamata, A. J. Parnell, P. Gutfreund, M. W. A. Skoda, A. Dennison, R. Barker, S. Mai, J. R. Howse, A. J. Ryan, N. Torikai, M. Kawaguchi, R. A. L. Jones, Hydration and Ordering of Lamellar Block Copolymer Films under Controlled Water Vapor, Macromolecules, 査読有, Vol. 47, No. 24, 2014, pp. 8682-8690

[学会発表](計 17 件)

吉村健太郎, 鳥飼直也, 川口正美, 異なる分散媒により作り出されたポリスチレン中のカーボンブラックの分散および凝集構造, 第 64 回(2015 年)高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター (北海道札幌市)

鳥飼直也, 東和宏, 山田悟史, 川口正美, 分子量の異なるポリスチレンブレンド薄膜中の熱処理による成分深さ分布の時間発展, 第 63 回 (2014 年) 高分子討論会, 2014 年 9 月 26 日, 長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市)

N. Torikai, In-Situ Neutron Reflectometry on Polymer Thin Films in Different Environments, The 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014), 2014 年 8 月 9 日, Montreal (Canada)

N. Torikai, K. Azuma, N. L. Yamada, M. Kawaguchi, Temporal Change of Component Depth Distribution in Binary Polystyrene Blend Thin Films during Thermal Annealing, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 2014 年 7 月 15 日, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba, Ibaraki)

D. Kieu, 鳥飼直也, 川口正美, 吸着様式の異なるポリスチレン層上でのブロック共重合体薄膜のミクロ相分離構造, 第 63 回 (2014 年) 高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 28 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

キュウ ジェム, 鳥飼直也, 川口正美, 高分子吸着シリコン基板上に作製したブロック共重合体薄膜の相分離構造, 第 62 回 (2013 年) 高分子討論会, 2013 年 9 月 12 日, 金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)

鳥飼直也, 東和宏, 山田悟史, 川口正美, ポリスチレンブレンド薄膜の脱濡れ抑制効果の分子量依存性と成分深さ分布, 第 62 回 (2013 年) 高分子討論会 2013 年 9 月 13 日, 金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)

N. Torikai, K. Azuma, N. L. Yamada, M. Kawaguchi, Time evolution of component depth distribution for binary polystyrene blend thin films by neutron reflectometry, The 1st International Conference on Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS2013), 2013 年 8 月 29 日, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba, Ibaraki)

吉村健太郎, 鳥飼直也, 川口正美, 溶媒キャストにより作り出されるポリスチレン中のカーボンブラックの分散状態, 第 62 回 (2013 年) 高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 30 日, 国立京都国際会館 (京都府京都市)

柳貴之, 鳥飼直也, 川口正美, 分散媒の違いによるポリスチレン複合体薄膜中のコロ

イダルシリカの凝集状態, 第 62 回 (2013 年) 高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 30 日, 国立京都国際会館 (京都府京都市)

近藤雄介, 鳥飼直也, 川口正美, 分子量が異なる高分子マトリックス中での高分子吸着フュームドシリカの分散挙動, 第 62 回 (2013 年) 高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29 日, 国立京都国際会館 (京都府京都市)

鳥飼直也, 張山直宏, 川口正美, 山田悟史, ポリスチレンブレンド薄膜の脱濡れ抑制と構成成分の深さ分布, 日本中性子科学会第 12 回年会, 2012 年 12 月 10 日, 京都大学百周年時計台記念館 (京都府京都市)

T. Shimadzu, N. Torikai, H. Ogawa, M. Kawaguchi, Silica Aggregation in Polystyrene Composite Thin Films Studied by GISAXS, GISAS 2012 KYOTO, 2012 年 11 月 14 日, Kyoto Institute of Technology (Kyoto, Kyoto)

鳥津崇, 鳥飼直也, 川口正美, 小川紘樹, 異なる分散媒から作られたフュームドシリカ / ポリスチレン複合体薄膜中のシリカ凝集状態, 第 61 回 (2012 年) 高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)

鎌田洋平, A. Parnell, A. Dennison, R. Barker, P. Gutfreund, M. Skoda, S. Mai, 鳥飼直也, 川口正美, R. Jones, 両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成, 第 61 回 (2012 年) 高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)

近藤雄介, 鳥飼直也, 川口正美, 高分子の吸着したフュームドシリカの高分子マトリックス中での分散挙動, 第 61 回 (2012 年) 高分子学会年会, 2012 年 5 月 31 日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

鳥津崇, 鳥飼直也, 川口正美, 小川紘樹, 異なる分散媒から作られたフュームドシリカ / ポリスチレン複合体薄膜中のシリカ凝集状態, 第 61 回 (2012 年) 高分子学会年会, 2012 年 5 月 31 日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.oms.chem.mie-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥飼 直也 (TORIKAI, Naoya)

三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70300671