

セルロースマイクロ繊維の高分子マトリックス中
での分散状態と粘弾性特性

平成 30 年度

三重大学大学院工学研究科

分子素材工学専攻

鈴木 秀至

目次

第1章 緒言.....	1
第2章 実験.....	4
2-1 試料・試薬	4
2-2 サスペンションの調製	6
2-3 高分子コンポジットの調製	7
2-4 光学顕微鏡	8
2-5 透過型電子顕微鏡	8
2-6 超小角および小角 X 線散乱	9
2-7 動的粘弾性測定	11
第3章 結果.....	12
3-1 光学顕微鏡	12
3-2 サスペンション状態の目視観察	16
3-3 分散媒中のセルロース繊維の凝集状態の観察	22
3-4 超小角および小角 X 線散乱測定の結果	26
3-5 動的粘弾性測定の結果	34
第4章 考察.....	42
第5章 結論.....	45
第6章 今後の展望.....	46
参考文献.....	47
謝辞.....	50

第1章 緒言

高分子コンポジットは、高分子マトリックス中にフィラーとして固体粒子が分散された材料で、コンポジット化によってポリマー単独では得られない特性の付与や、引張強さ、曲げ強さ、弾性率、熱変形温度などの物性の向上が期待される。高分子材料の高性能化、高機能化のため様々なフィラーが実用化され、航空宇宙や自動車産業などの幅広い分野で需要が高まっている。高分子コンポジット材料の特性、機能は、フィラーの分散状態や凝集構造の形成によって決定される⁽¹⁾。このことから、シリカやカーボンブラックなどを分散質とし、マトリックス中での分散状態と高分子コンポジットの物性との関係は盛んに研究されている⁽²⁻⁵⁾。

少量の繊維の添加でプラスチックの機械的特性を大幅に改善することが期待できるため、これまでガラス繊維⁽⁶⁾、炭素繊維⁽⁷⁻⁹⁾、およびカーボンナノチューブ^(10, 11)を使用する多くの種類の繊維強化複合材料が報告されてきた。しかしながら、これらの充填剤の主な欠点は、高い製造コスト、製造中の高いエネルギー消費、およびリサイクルが困難であることである。したがって、再生可能で環境に優しい補強材料を使用する可能性は、近年、新たな関心を集めている。

セルロースは、地球上で最も豊富で再生可能な炭素資源であり、セルロースマイクロフィブリルと呼ばれる繊維状の結晶状態で天然に存在し⁽¹²⁾、持続可能なポリマー強化材料として有望な候補の一つである。また、植物由来のセルロースマイクロフィブリルは幅が 4 nm 以下、長さが 1 μ m 以上の高アスペクト比である⁽¹³⁾。これらの性質は、高い透明性および高い機械的性質を有する複合材料を設計することにおいて潜在的な用途を提供する。

Fujisawa らは、様々な重量比を有する TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルで強化されたポリスチレン複合材料についての研究結果から、ナノセルロースの高アスペクト比、高結晶性、ナノ分散性が高分子コンポジットの特性が向上したと明らかにした⁽¹⁴⁾。また、異なるアスペクト比をもつセルロースを用いて比較し、アスペクト比の高いセルロースを用いた高分子コンポジットがより高い機能性の向上を示した。

他の異方性充填剤を用いた高分子コンポジットの研究として、Cipiriano らは、カーボン

ナノチューブ/ ポリスチレン (CNT) のレオロジー挙動を研究し、アスペクト比が高い CNT は、アスペクト比が低い CNT と比較して、貯蔵弾性率が非常に高いことを見出した⁽¹⁵⁾。このことから高いアスペクト比を持つマイクロサイズのセルロース繊維もまた高分子コンポジットの特性の向上につながると考えられる。

高分子コンポジットの製造はフィラーを均一に分散させ、良好な界面接着が要求されるが、セルロース繊維がマトリックス高分子材料に不溶性であることと、調和性が低いため均一分散が困難である。一般に、高分子コンポジットは高温での熔融状態の高分子に粒子を添加し、機械的に混練することで調製される。しかし、この方法では粒子の分散状態は機械的な混練条件でのみ決定される。一方、溶媒キャスト法ではサスペンション状態で働く種々のコロイド相互作用による制御が可能であり、分散媒の選択も重要な因子の一つとなる。溶媒が揮発する過程で、高分子濃度が増加し、高分子鎖の絡み合いによりフィルム状の高分子コンポジットが調製される。

本研究室においても、溶媒キャスト法により調製された高分子コンポジットに関する研究が行われている。カーボンブラック (CB) を固体粒子として、高分子コンポジット中の CB の分散・凝集状態の制御を目的とし、異なる溶媒 (クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエン) のポリスチレン (PS) 溶液を分散媒とするサスペンションから調製された高分子コンポジット中の CB の分散・凝集状態を透過型電子顕微鏡 (TEM)、超小角 (USAXS) および小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて観察、評価した⁽¹⁶⁾。TEM 観察では、異なるキャスト溶媒を用いて調製した高分子コンポジット中で CB はサイズおよび分布の異なる凝集構造を形成し、CB 表面の PS 吸着量の増加に伴い凝集体サイズの減少を示した。SAXS 解析では、異なるキャスト溶媒を用いて調製した高分子コンポジットでは質量フラクタル及び表面フラクタル次元ともにキャスト溶媒の違い及び PS 吸着量による顕著な差は見られなかった。

本研究では溶媒に不溶で分散が困難な低置換度ヒドロキシプロピルセルロースに高圧を印加することによって解繊調製した水性サスペンションから、異なる溶媒 (テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン) に置換したサスペンションから溶媒キャストによりコンポジッ

ト試料を作製し、分散媒やサスペンション調製時の高圧の印加回数によるセルロースの解繊度合いの違いに着目し、高分子コンポジット中のセルロースマイクロ繊維の凝集状態を超小角 X 線散乱 (USAXS) および小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて観察した。また、動的粘弾性測定によってセルロース繊維の分散、凝集構造が高分子コンポジットの力学的特性に与える影響を調査した。

第 2 章 実験

2-1 試料・試薬

分散質

・低置換度ヒドロキシプロピルセルロース (L-HPC)

信越化学工業株式会社の HPC をサンプルとして用いた。物性を以下に示す。化学構造は Fig. 1 に示す。

モル置換度：0.26

分子量： 1.2×10^5 g/mol

密度：1.3 g/cm³

ここでモル置換度は、単位ピラノース環あたりの単位ヒドロキシプロピル基の分子数であり、最大で3つ入り得る。

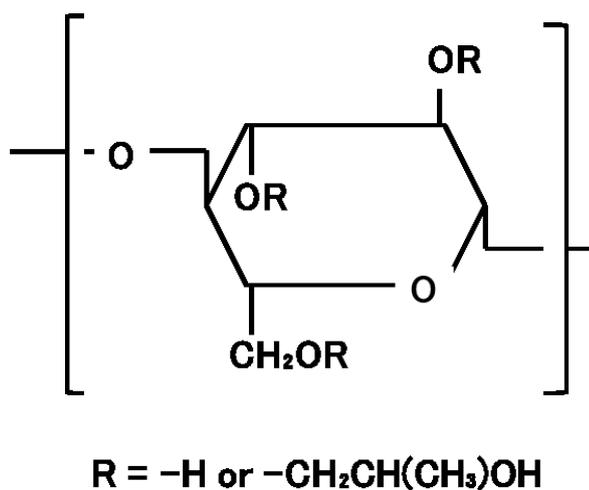


Fig. 1 HPC の構造式

分散媒

・水 (Milli-Q 水)

水道水を Millipore 社製の 4 連式純水構造システムに通して得られた脱イオン水を使用した。

有機溶媒

- ・ THF(富士フィルム和光純薬株式会社)
- ・ 1,4-ジオキサン(富士フィルム和光純薬株式会社))

各分散媒の物性値を Table 1 に示す。

Table 1 分散媒（有機溶媒）の物性値

	密度 (g/ml)	蒸気圧 (kPa)	粘度 (Pa・s)	SP 値 (MPa) ^{1/2}
THF	0.889	19.7	0.460	19.4
1,4-ジオキサン	1.03	4.9	1.2	20.5

2 種は水との混和性がよく PS に対して良溶媒のものを用いた。

高分子マトリックス

- ・ ポリスチレン (PS) (Polymer Source 社)

コンポジットのマトリックスとしてアタクチック PS を用いた。

Table 2 高分子物性値

M _n	PDI	C* (g/mL)	SP 値
1.0×10 ⁵	1.06	0.02	8.6-9.7

高分子溶液の絡み合い臨界濃度、C*は次式より算出した。

$$C^* = \frac{M_n/N_A}{4\pi R_g^3/3} \quad (1)$$

ここで、N_Aはアボガドロ定数であり、M_nは高分子鎖の数平均分子量を示す。

R_gは高分子の回転半径で、次式より算出した⁽¹⁷⁾。

$$R_g = 0.0121M_n^{0.595} \quad (2)$$

2-2 サスペンションの調製

真空定温乾燥機 DP-22 (ヤマト科学株式会社) で真空乾燥させた L-HPC を Milli-Q 水 100ml あたり 0.9g 秤量し、高速脱泡機 HM-500 (株式会社キーエンス) を用いて 5 分攪拌した。その後、HPC を解繊し分散させるために湿式微粒化装置 NV-200-D (吉田機械興業株式会社) を用いて、圧力 190~200MPa で 0~20 回圧力をかけた (pass 2, 8, 20)。高圧を印加した回数を以後、pass 回数と表記する。当研究室の行った研究により水中に分散した L-HPC のサスペンションは 0.9g/100ml の濃度では始め pass 回数を増やすごとに粘度が上がり pass 回数が 8 回を超えたあたりで粘度が下がることが明らかにされている。今回は粘度の高い pass8 と粘度が低く、細かい繊維の多い pass20 を調製した^[13]。また、試料を湿式微粒化装置に通すことによって試料が熱を持つため、高圧をかけるごとに氷水につけて試料の温度を 25℃まで下げた後に再び高圧をかける操作を繰り返した。pass 回数 0 から 1 回を除き、機械の特性より pass 回数が増すごとに初めに吐出される 8ml は一つ前の pass 回数の残液になるため取り分けた。

調製したサスペンションの分散媒を水から今回用いた有機溶媒である THF、または 1,4-ジオキサンへと置換した。水中に分散した L-HPC を遠心分離により沈降させ上澄み液の一部を取り出し、これと同じ量の有機溶媒を追加した。有機溶媒を追加した後、キュートミキサーで HPC を再分散させた。有機溶媒の割合を一度に増やすと L-HPC の再分散が難しいため有機溶媒の割合を少しずつ増やし同じ手順を 8 回繰り返しサスペンション中の有機溶媒の割合を 99%以上まで上げた。溶媒置換の手順の図を Fig. 2、5ml のサスペンションの溶媒置換の実験条件を Table 3 に示す。有機溶媒の割合が高くなると、遠心分離の回転数が低くても、L-HPC は沈降しやすくなった。

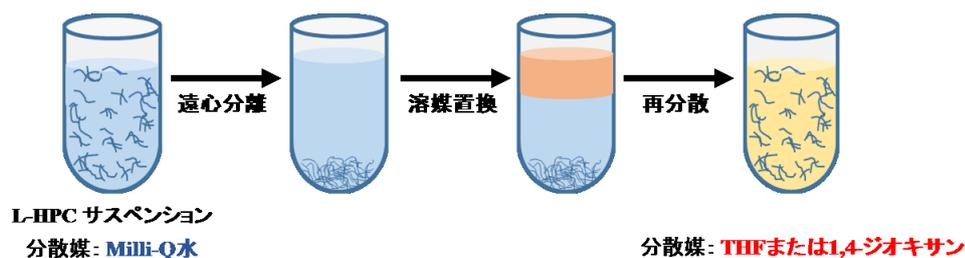


Fig. 2 溶媒置換の手順

Table 3 5ml の L-HPC/水サスペンションの溶媒置換

回数	遠心分離 (rpm)	置換した上澄み液の量 (ml)	振とう時間 (minute)	有機溶媒の割合 (%)
1	18,000	1	60	20.0
2	12,000	1	60	36.0
3	8,000	2	30	61.6
4	5,000	2	30	77.3
5	4,000	3	30	90.9
6	3,000	3	30	96.4
7	3,000	3	30	98.5
8	3,000	3	30	99.4
8	3,000	3	30	99.4

2-3 高分子コンポジットの調製

L-HPC を各溶媒（分散媒）（THF、1,4-ジオキサン）中に分散させたサスペンションを所定の濃度のポリスチレン溶液と混合し、25℃に保った恒温槽内においてキュートミキサーで 1,000 rpm、24 時間浸とうさせた。ポリスチレンの濃度が 0.02 g/mL となるようにサスペンションを調製した。

調製したサスペンションを 24 時間浸とう後、速やかにテフロンビーカーに移し、常温・常圧下、ドラフト内で溶媒を蒸発させ、フィルム状の高分子コンポジットを得た。溶媒キャストにはフロンケミカル社の内径 25 mm のテフロンビーカーを用いた。

高分子コンポジット中の残留溶媒を除去し、また試料の非平衡因子を取り除くためにアニーリングを行った。予備加熱は 30℃から 90℃まで 4 時間かけて行い、その後 150℃まで様子を確かしながら温度を上げていった。アニーリングは 150℃で 24 時間、真空加熱した。アニーリング終了後は真空状態のままゆっくりと温度を下げた。また、アニーリング温度はポリスチレンのガラス転移温度 105℃を参考にした。

2-4 光学顕微鏡

分散質に L-HPC、分散媒に Milli-Q 水、THF、1,4-ジオキサンを用いた pass 回数 2,8,20 で調製したサスペンションをそれぞれの分散媒で 3 倍に希釈した。希釈したサスペンションをスライドガラスの上にパスツールピペットを用いて一滴垂らし、カバーガラスを被せ、メイジテクノ株式会社の光学顕微鏡 MX-4000 を用いてサスペンションの状態を観察した。また、分散媒が THF、1,4-ジオキサンの場合には PS を加えたサスペンションも調製した。

2-5 透過型電子顕微鏡

観察対象に電子線を照射し、透過してきた電子線の強弱から観察対象内の電子透過率の空間分布を観察することができる。本研究では、サスペンション中での L-HPC が形成する凝集構造を観察するために使用した。

装置には、三重大学電子顕微鏡センター所有の JEOL101（日本電子株式会社）を使用した。測定における加速電圧は、80eV で行なった。分散質に L-HPC、分散媒に THF を用いた pass 回数 2,8,20 で調製したサスペンションをそれぞれの分散媒で 3 倍に希釈した。希釈したサスペンションをコロジオン膜貼付銅グリッド上にパスツールピペットを用いて一滴垂らし、観察した。

2-6 超小角および小角 X 線散乱

対象物質に X 線を照射して散乱する X 線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を二次元散乱パターンとして得ることができる。本研究では調製した高分子コンポジット中で L-HPC が形成する nm スケールの凝集構造を評価するために使用した。Fig. 3 に測定の大略図を示す。

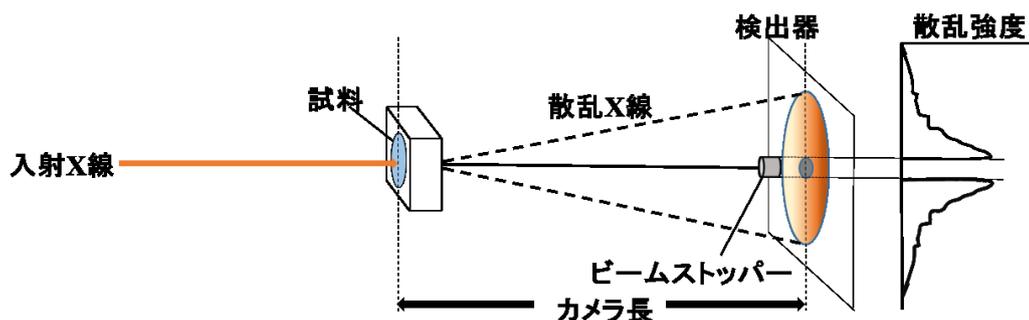


Fig. 3 USAXS / SAXS 測定の大略図

超小角 X 線散乱 (USAXS) および小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は、大型放射光施設 (SPring-8、兵庫県佐用町) の BL03XU に設置されたフロンティアソフトマター開発専用ビームライン (FSBL) の第二実験ハッチで行なった⁽¹⁸⁾。

検出器には PILATUS 1M を用いた。測定における波長は USAXS が 2.0 Å、SAXS が 1.0 Å であり、カメラ長は USAXS が約 8.0m、SAXS が約 2.0m であった。

Fig. 4 に典型的な二次元 X 線散乱パターンを示す。白抜きの領域は PILATUS の不感領域となっているためマスクを施し、データ解析には用いなかった。解析ソフト NIKA⁽¹⁹⁾を用いて円環平均し、バックグラウンドの補正を経て、散乱強度 $I(q)$ プロファイルへの変換を行った。ここで示される q は散乱ベクトルで以下の式で定義される。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin \theta \quad (4)$$

ここで、 2θ は散乱角、 λ は波長を表す。

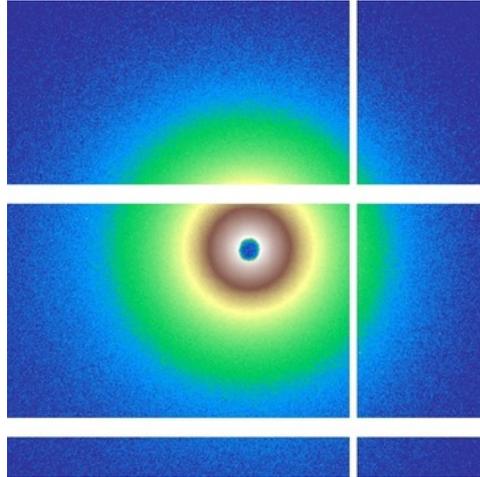


Fig. 4 L-HPC コンポジットの典型的な SAXS の二次元散乱パターン

小角 X 線散乱 (SAXS) では、 $0.05 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ の nm スケールの大きさを観測することができ、散乱プロファイルから L-HPC の表面構造についての情報が得られる。超小角 X 線散乱 (USAXS) では SAXS で観測される構造よりも大きいミクロンスケールの大きさを観測することができ、その散乱プロファイルからは L-HPC 凝集構造についての情報が得られる。

例として Fig. 5 に溶媒キャスト膜の USAXS、SAXS の散乱光強度を q に対して両対数プロットした結果を示す。この図において、USAXS の散乱プロファイルは、 $q=0.06 \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の領域で SAXS 散乱プロファイルに重なるようにシフトしてある。

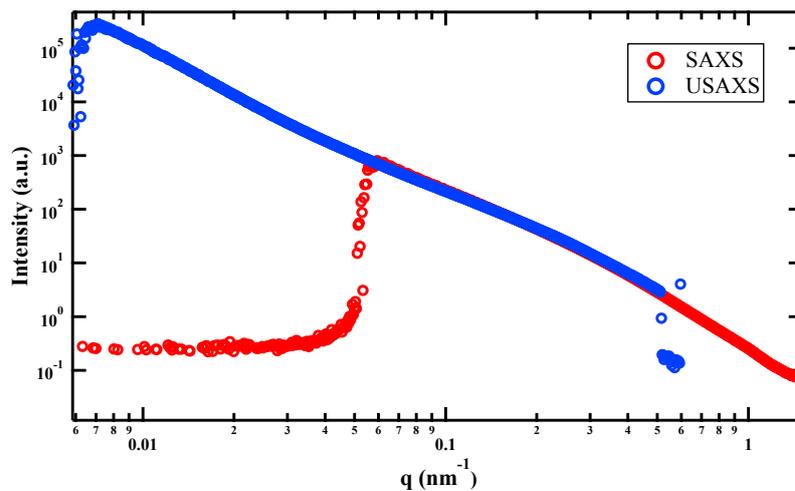


Fig. 5 L-HPC コンポジットの典型的な USAXS/SAXS 散乱プロファイル

2-7 動的粘弾性測定

国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）所有のアントンパール社のレオメーター MCR302 を用いて動的粘弾性測定を行った。動的粘弾性測定では試料に時間によって変化する剪断を与えて、それによって発生する応力を測定することにより、試料の力学的な性質を評価することができる。加える応力とそれに応答するひずみが正弦波となり、応力とひずみの位相(正弦波)が存在し、両方の波形ピーク値と時間軸上における位相差との関係から物体の粘性要素である損失弾性率 G'' と弾性要素である貯蔵弾性率 G' を測定することができる。

本研究では、2-3 の手順に従って調製した直径 25 mm、厚さ 0.1 mm の溶媒キャスト膜を 170°C に加熱したホットプレスで直径 8 mm、厚さ 1.0 mm のディスク状に成形したものを試料として用いた。専用の治具を用いて測定装置に固定したディスパーザブルプレートに試料をセットし、8 mm の平行プレートを用いて、測定温度 150°C、ギャップ 0.6 mm に測定条件を設定した。温度制御には対流式オープン型温度制御システム CTD450 を用いた。

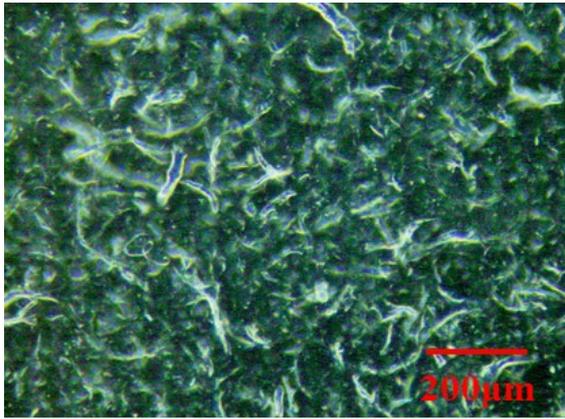
角速度を 10 rad/s に固定し、0.1~100%までのひずみを試料に印加するひずみ分散を用いて試料の線形領域を測定後、試料に印加するひずみを 0.1% に固定し、角速度を 0.01 ~ 100 rad/s まで変化させる周波数分散にて貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' を測定した。

第 3 章 結果

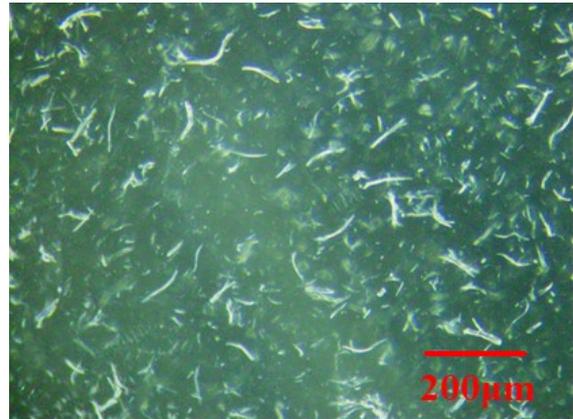
3-1 光学顕微鏡

2-2 に従って調製したサスペンションを 3 倍に希釈した。分散媒が THF、1,4-ジオキサンの場合には PS を添加したサスペンションを準備した。分散媒に Milli-Q 水を用いた異なる Pass 回数のサスペンションの顕微鏡画像を Fig. 6 に、PS の THF, 1,4-dioxane 溶液を用いた異なる Pass 回数のサスペンションの顕微鏡画像を Figs. 7, 8 に示す。

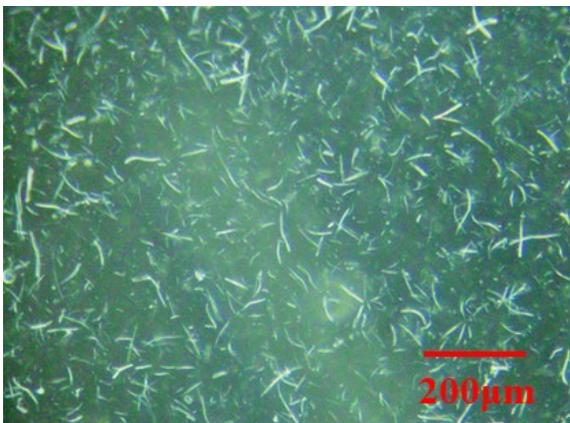
Fig. 6 から、水中に分散している L-HPC サスペンションは L-HPC 繊維同士の顕著な凝集は見られなかった。また、Pass 回数が少ないほど大きいサイズの L-HPC 繊維が多く見られ、Pass 回数が増えるほど小さいサイズの L-HPC 繊維が増加した。Figs. 7,8 から PS 溶液を分散媒に用いた L-HPC サスペンション中では L-HPC 繊維同士が数十から数百 μm に及ぶ凝集体を形成した。また Pass 回数が少ないほど凝集体サイズが増大した。PS の THF, 1,4-dioxane 溶液を用いたサスペンションでは顕著な差は見られなかった。



(a) Pass2



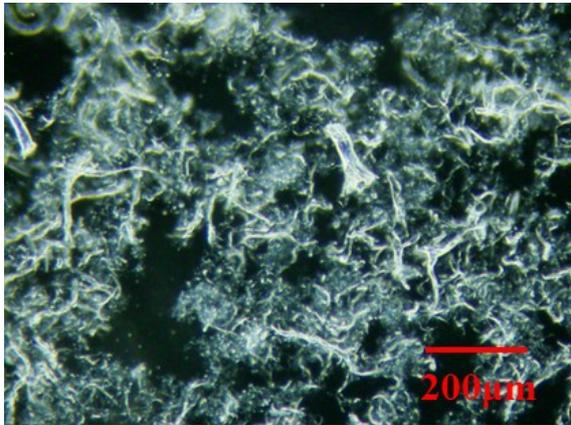
(b) Pass8



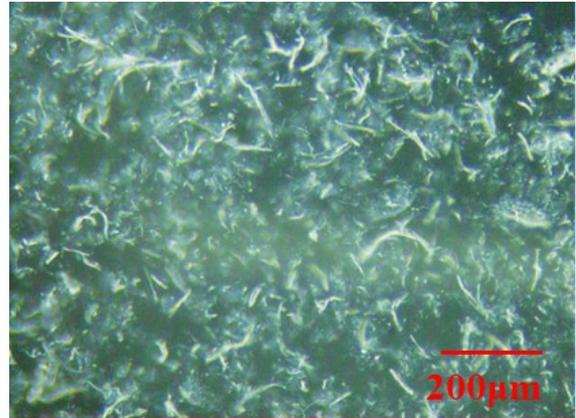
(c) Pass20

Fig. 6 分散媒に水を用いた L-HPC サスペンションの光学顕微鏡画像

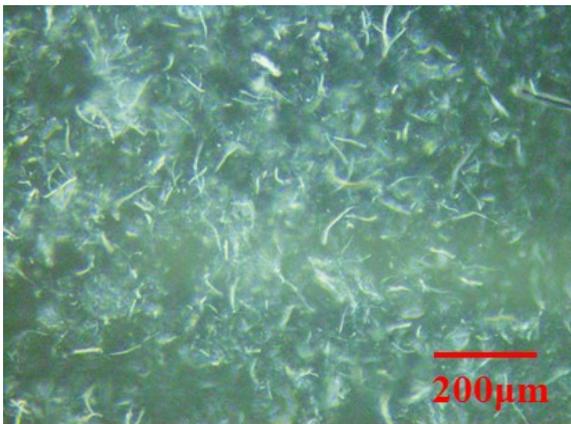
(a) Pass 回数 2 (b) Pass 回数 8 (c) Pass 回数 20



(a) Pass2



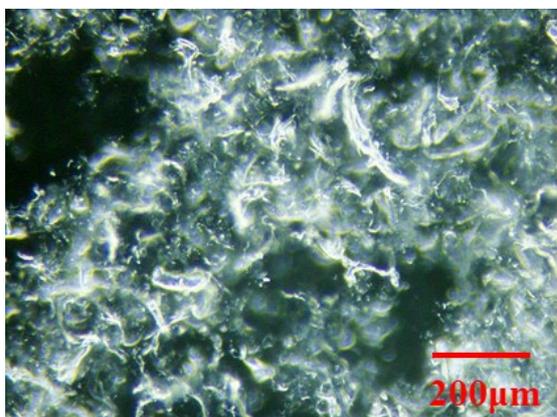
(a) Pass8



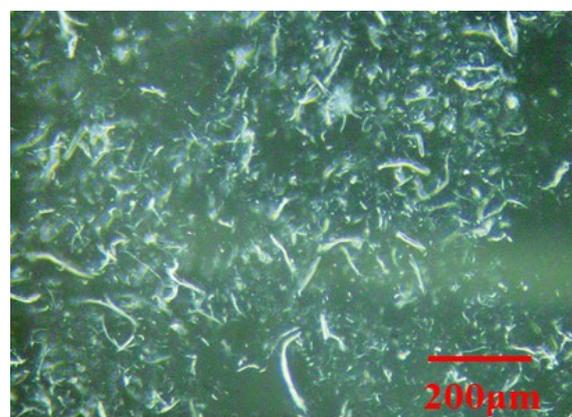
(c) Pass20

Fig. 7 分散媒に PS の THF 溶液を用いた L-HPC サスペンションの光学顕微鏡画像

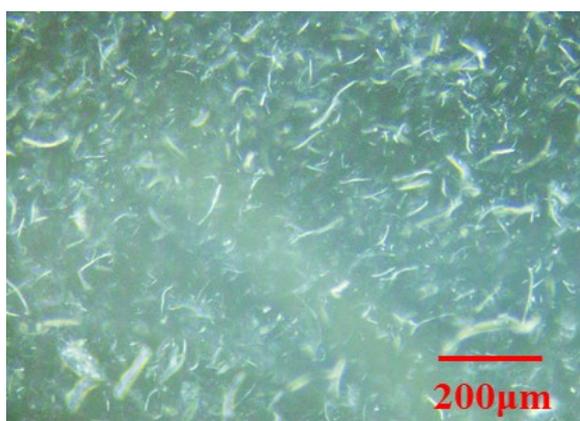
(a) Pass 回数 2 (b) Pass 回数 8 (c) Pass20



(a) Pass2



(b) Pass8



(c) Pass20

Fig. 8 分散媒に PS の 1,4-ジオキサン溶液を用いた L-HPC サスペンションの光学顕微鏡画像

(a) Pass 回数 2 (b) Pass 回数 8 (c) Pass 回数 20

3-2 サスペンション状態の目視観察

試料として、2-2 に従って、分散媒に溶媒のみと PS 溶液を使用した L-HPC 添加量が 12 vol % のサスペンションを準備した。分散媒と Pass 回数の異なる L-HPC サスペンションの目視観察結果を Figs. 9-12 に示す。またそれぞれの結果を図に表したものを Figs. 13, 14 に示す。

Fig. 9 から、THF 中に分散した L-HPC サスペンションでは Pass2 のサスペンションは 15 分後には L-HPC が沈降し、Pass8 と Pass20 では L-HPC の沈降速度に顕著な差は見られず全ての Pass 回数で 24 時間後には L-HPC が完全に沈降していた。Fig. 10 から、全ての Pass 回数において PS を添加することによって L-HPC の沈降速度が低下し、また、Pass 回数が多いほど L-HPC の沈降速度が低下した。

Fig. 11 から、1,4-ジオキサン中に分散した L-HPC サスペンションでは全ての Pass 回数で 24 時間後には L-HPC が完全に沈降し、Pass 回数が多いほど L-HPC の沈降速度が低下した。THF の系と比較すると L-HPC の沈降速度が低下した。Fig. 12 から、THF の系と同様に PS を添加することによって全ての Pass 回数において L-HPC の沈降速度が低下した。

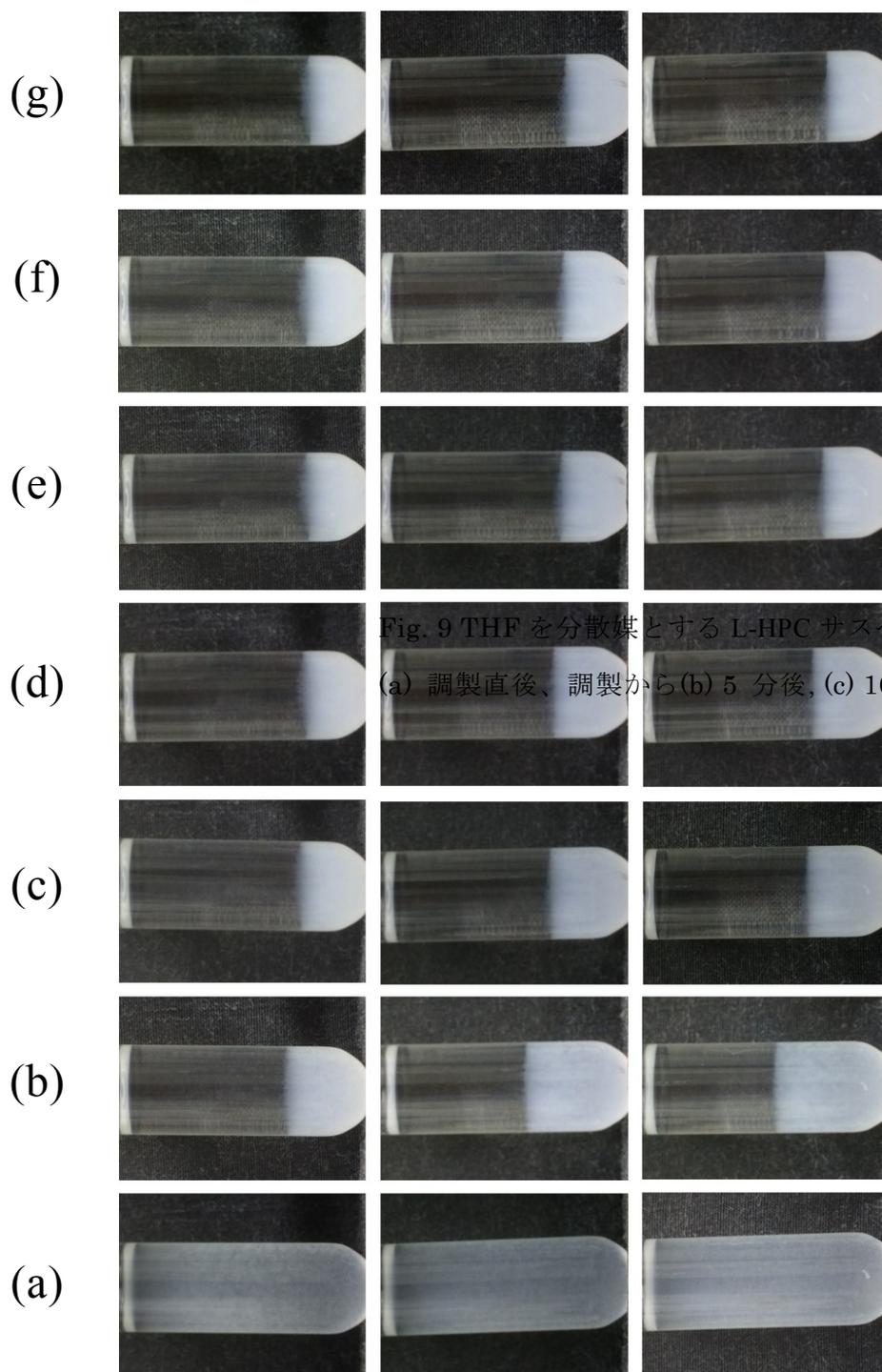
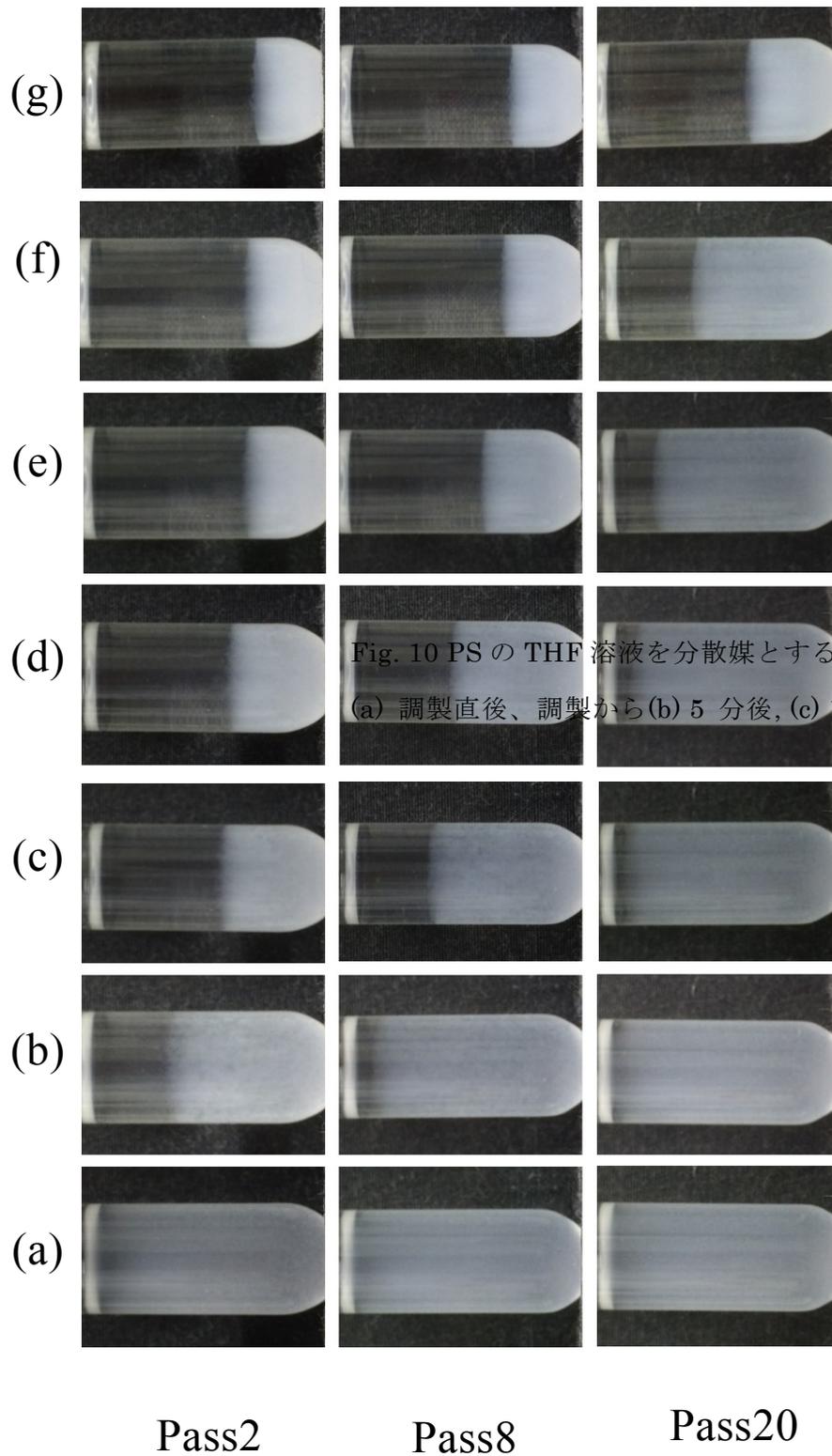


Fig. 9 THF を分散媒とする L-HPC サスペンションの目視観察結果
 (a) 調製直後、調製から (b) 5 分後, (c) 10 分後, (d) 15 分後, (e) 30 分後

Pass2

Pass8

Pass20



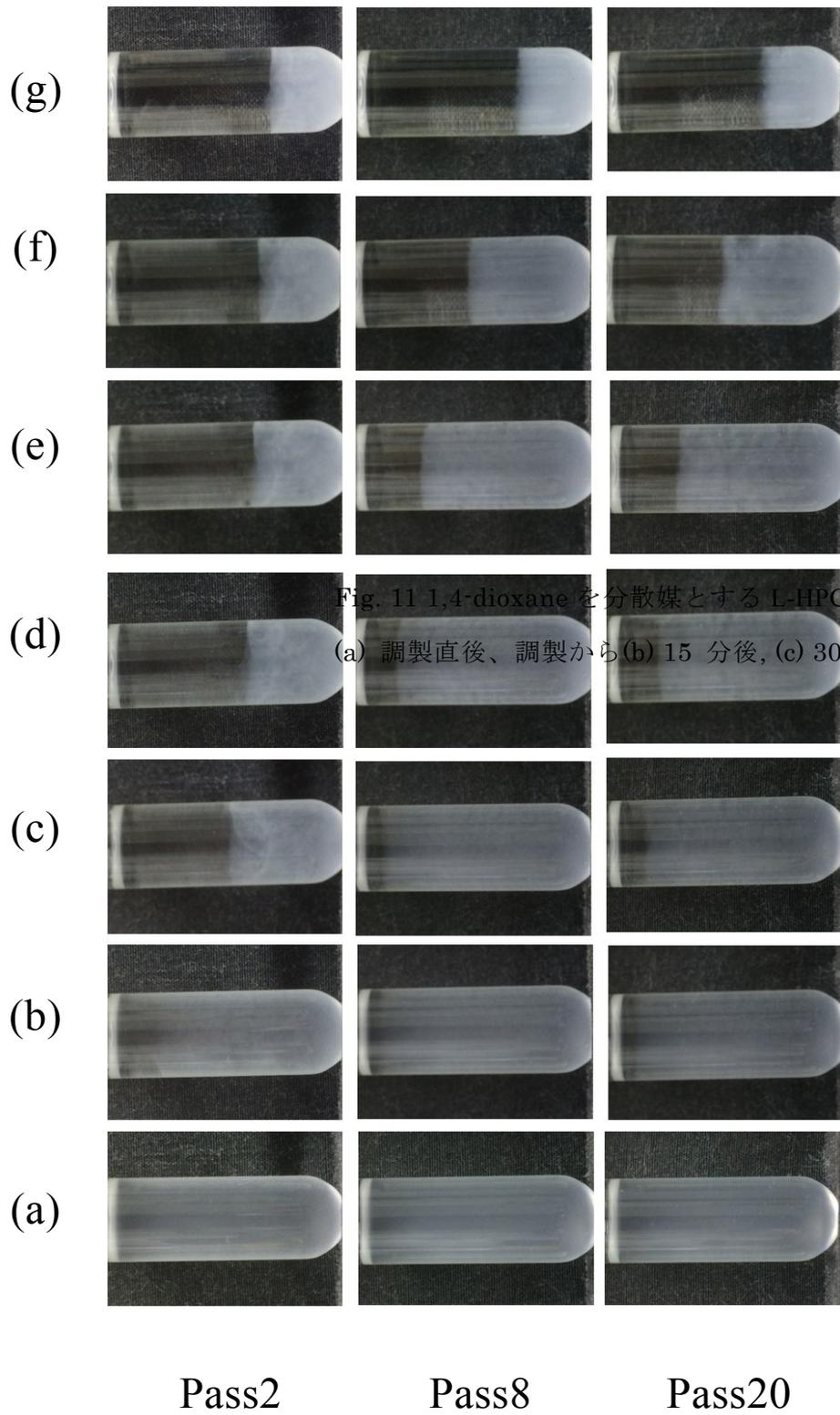
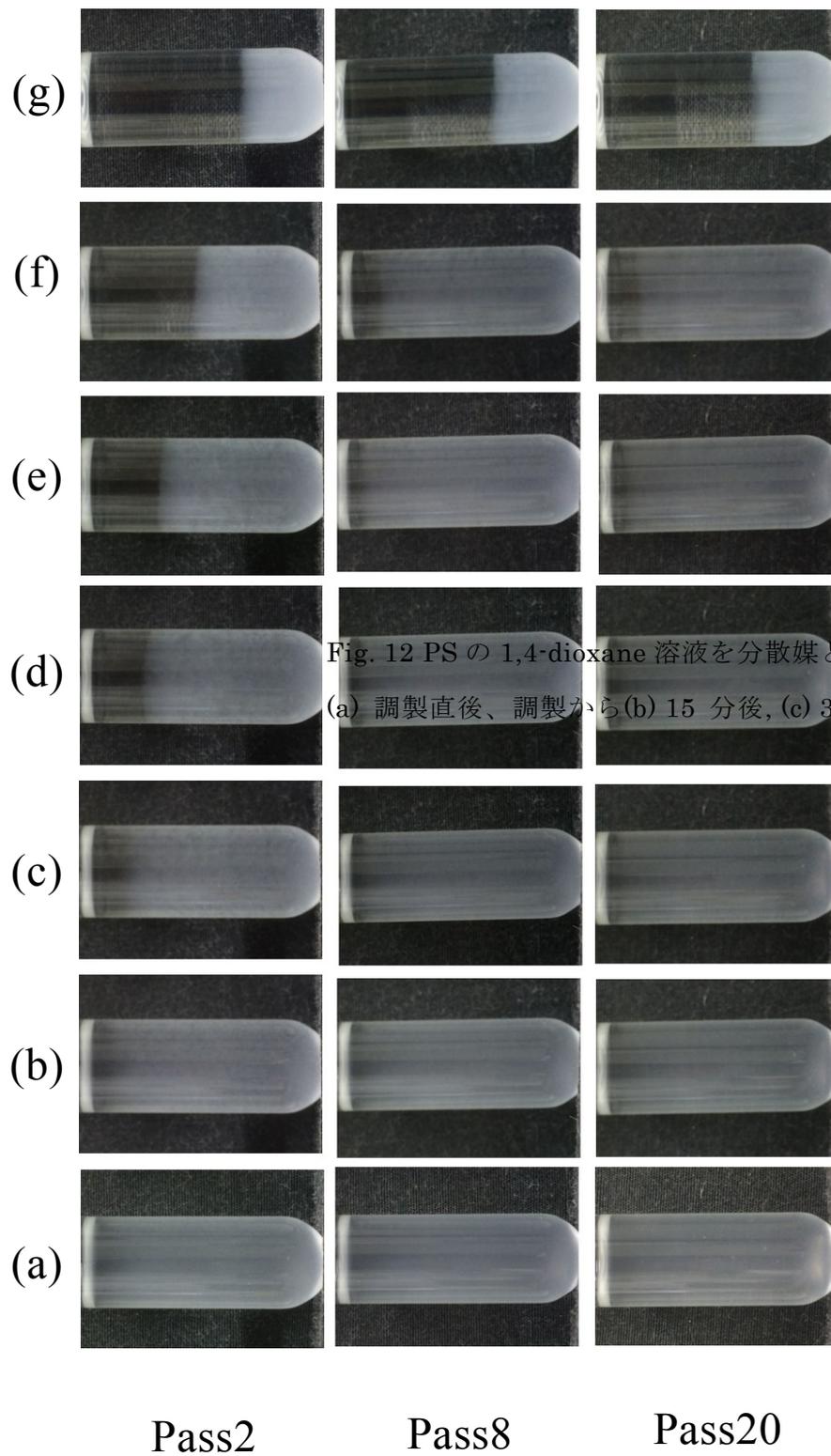


Fig. 11 1,4-dioxane を分散媒とする L-HPC サスペンションの目視観察
 (a) 調製直後、調製から (b) 15 分後, (c) 30 分後, (d) 45 分後, (e) 60 分後



3-3 分散媒中のセルロース繊維の凝集状態の観察

試料は、各分散媒 3mL に対して L-HPC を 0.003g 添加した L-HPC サスペンションの液滴をコロジオン膜貼付銅グリッド上で乾燥させて調製した。Figs. 15-20 に分散媒に THF および PS の THF 溶液を用いた異なる Pass 回数の L-HPC の凝集状態を示す。

Figs. 15, 16 から、Pass2 のサスペンションの試料では大きいサイズの L-HPC 繊維が絡み合った大きいサイズの凝集体が多く存在していた。Figs. 17, 18 から Pass8 のサスペンションの試料では、大きいサイズの L-HPC 繊維の凝集体も確認できたが小さいサイズの L-HPC 繊維が増加し、凝集体を形成していた。Figs. 19, 20 から、Pass20 のサスペンションの試料では、Pass8 同様に小さいサイズの L-HPC 繊維が増加し、凝集体を形成していた。

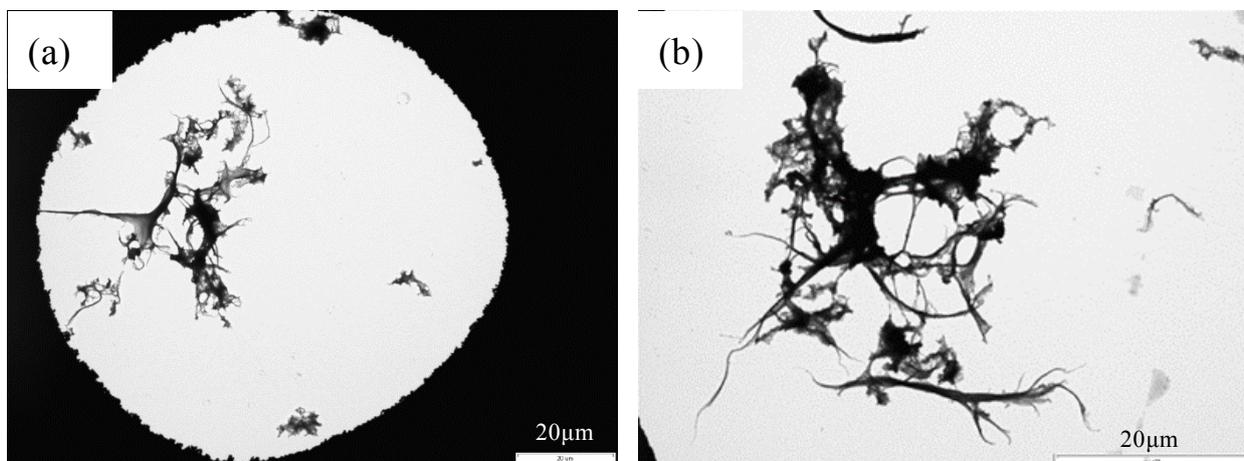


Fig. 15 THF 中の L-HPC (Pass2) の凝集状態 (a) 倍率: 1k 倍, (b) 倍率: 2k 倍

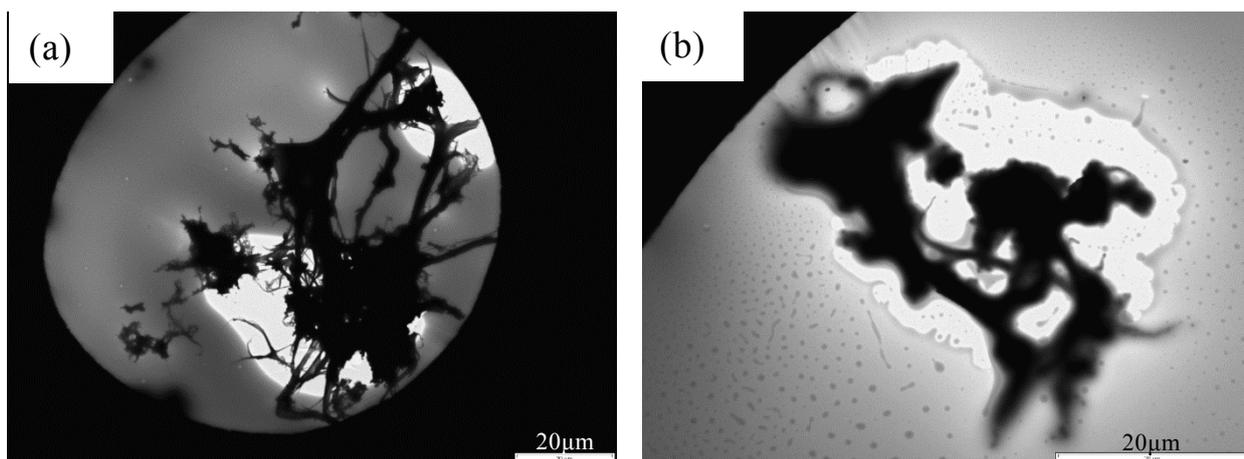


Fig. 16 PS の THF 溶液中における L-HPC (Pass2) の凝集状態 (a) 倍率: 1k 倍, (b) 倍率: 2k 倍

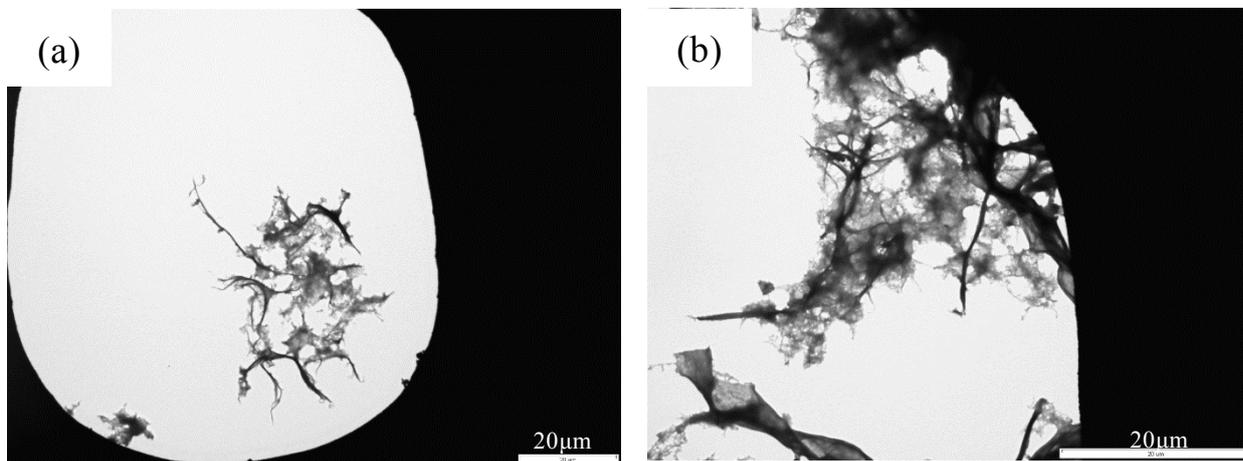


Fig. 17 THF 中における L-HPC (Pass8) の凝集状態 (a) 倍率: 1k 倍, (b) 倍率: 2k 倍

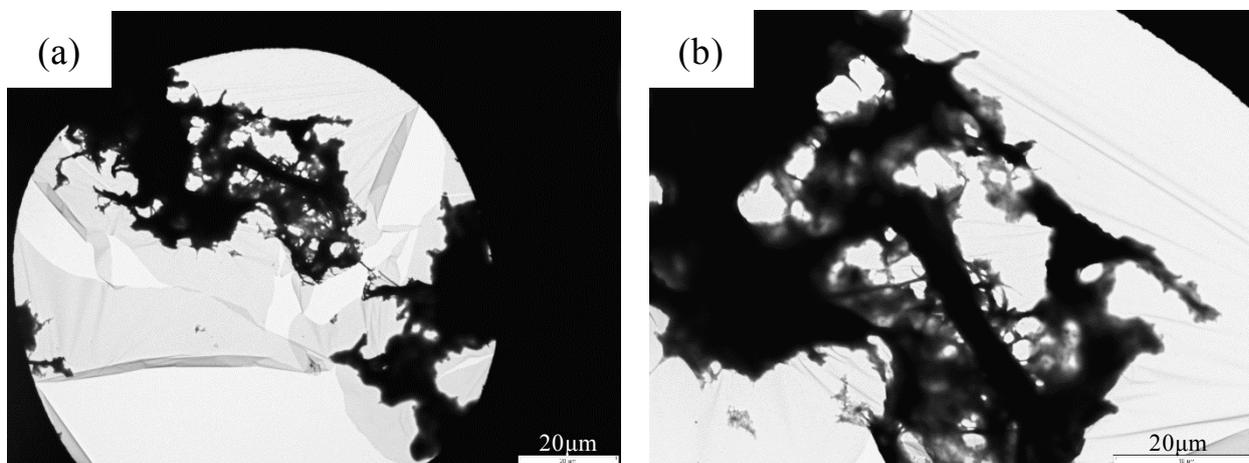


Fig. 18 PS の THF 溶液中における L-HPC (Pass8) の凝集状態 (a) 倍率: 1k 倍, (b) 倍率: 3k 倍

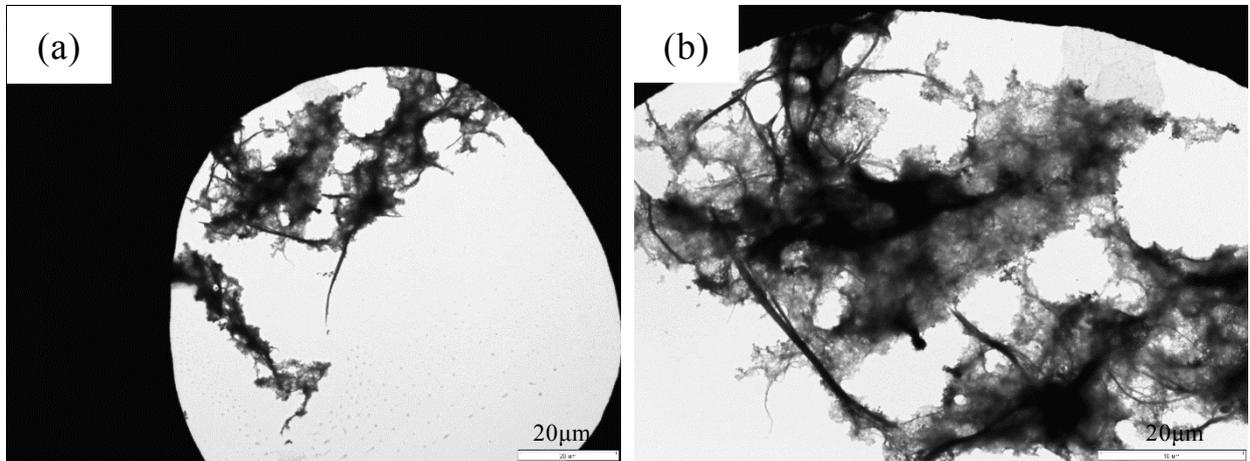


Fig. 19 THF 中における L-HPC (Pass20) の凝集状態 (a) 倍率: 1k 倍, (b) 倍率: 3k 倍

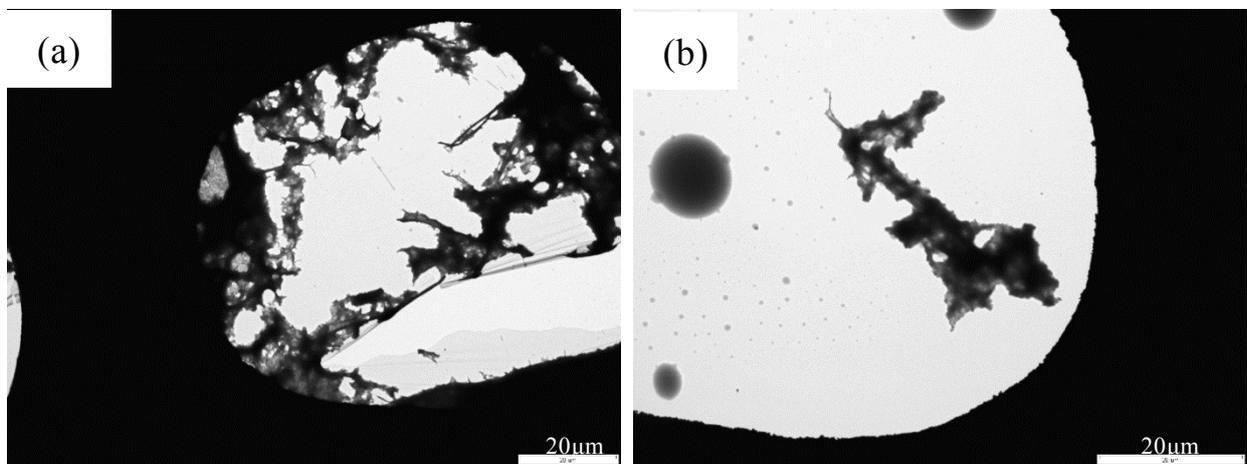


Fig. 20 PS の THF 溶液中における L-HPC (Pass20) の凝集状態 (a) 倍率: 1k 倍, (b) 倍率: 3k 倍

3-4 超小角および小角 X 線散乱測定の結果

分散媒及びサスペンション調製時の高圧の印加回数の異なる L-HPC サスペンションから作製した溶媒キャスト膜について、L-HPC 凝集体のフラクタル次元などの微視的な構造を調べるために SPring-8 で同一の試料に対して USAXS、SAXS 測定を行った。試料として、高圧の印加回数の異なるサスペンション及び異なるキャスト溶媒 (THF、1,4-ジオキサン) から調製した溶媒キャスト膜を用いた。

USAXS, SAXS より得られる散乱強度プロファイルには L-HPC 繊維が形成する凝集体のフラクタル構造に関する情報を含む。フラクタル構造の評価として質量フラクタル次元と表面フラクタル次元がある。質量フラクタル次元 (D_m 、 $1 \leq D_m \leq 3$) は体積中にどれくらい質量が詰まっているかを評価するものである。 D_m が 1 に近いほど凝集体は粗な構造で、3 に近いほど密な構造を持つと考えられる。また、表面フラクタル次元 (D_s 、 $2 \leq D_s \leq 3$) は凝集体表面の粗さを評価する。 D_s が 2 に近いほど凝集体表面は滑らかで、3 に近いほど粗くなると考えられる。散乱プロファイルから質量フラクタル次元、表面フラクタル次元を見積もるために fitting を行った。Fitting 式として、Beaucage の統一式^{(20), (21)}を用い、式は次に従った。

$$I(q) = A \exp(-q^2 R_{gg}^2/3) q^{-p_1} + B \exp(-q^2 R_{gg}^2/3) + C \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) \times [\operatorname{erf}(q R_{gg}/\sqrt{6})]^{3D_m} q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) + E [\operatorname{erf}(q R_{ss}/\sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (5)$$

ここで R_{ss} は、一次凝集体サイズ、 R_{gg} は、二次凝集体サイズ、 D_m は、質量フラクタル次元、 D_s は、表面フラクタル次元、 $A \sim E$ は、比例定数である。

SPring-8 で行なった SAXS、USAXS 測定では二次凝集体サイズ R_{gg} を見積もれる q 領域までカバーできないので、 $R_{gg} \rightarrow \infty$ とする。このとき、第三項の誤差関数も無視すれば、以下の式を得る。

$$I(q) = C \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) \times [\operatorname{erf}(q R_{gg}/\sqrt{6})]^{3D_m} q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) + E [\operatorname{erf}(q R_{ss}/\sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (6)$$

R_{ss} 、 D_m 、 D_s 、 C 、 D 、 E を係数として回帰分析を行い、得られたデータのうち R_{ss} 、 D_m 、 D_s を評価した。

分散媒に PS の THF 溶液を用いた L-HPC の添加量が異なるサスペンションから作製した溶媒キャスト膜の散乱プロファイルを図 21-23、fitting 結果を Table 4-6 に、分散媒に PS の 1,4-ジオキサン溶液を用いた L-HPC の添加量が異なるサスペンションから作製した溶媒キャスト膜の散乱プロファイルを図 24-26、fitting 結果を Table 7-9 に示す。

全ての系において L-HPC の添加量が低い場合、high- q 領域におけるプロファイルの立ち上がりが顕著に見られた。また、Pass 回数が少ないほど low- q 領域における散乱強度の立ち上がりが大きかった。

溶媒キャスト膜の USAXS/SAXS プロファイルの fitting より、一次凝集体サイズ R_{ss} 、質量フラクタル次元 D_m および表面フラクタル次元 D_s を求めた。

すべての散乱プロファイルの high- q 領域における傾きの変化は Fitting 式が想定する構造よりも高次の凝集構造に起因し、反対に low- q 領域では想定される構造よりも小さな構造を反映しているため Fitting 曲線がプロファイルから逸脱する。

R_{ss} は 1,4-ジオキサンの系における L-HPC 添加量 8.0vol%、Pass2 の試料を除いて約 11-18nm と見積もられ、分散媒、高圧の印加回数、L-HPC の添加量の影響を受けなかった。

質量フラクタル次元 D_m について分散媒、高圧の印加回数、L-HPC の添加量の違いによる顕著な差は見られなかったが、表面フラクタル次元について、分散媒、高圧の印加回数の違いによる顕著な差は見られなかったが全ての系において L-HPC の添加量が十分に多い 12vol%の系では他の系と比べて値が増大した。

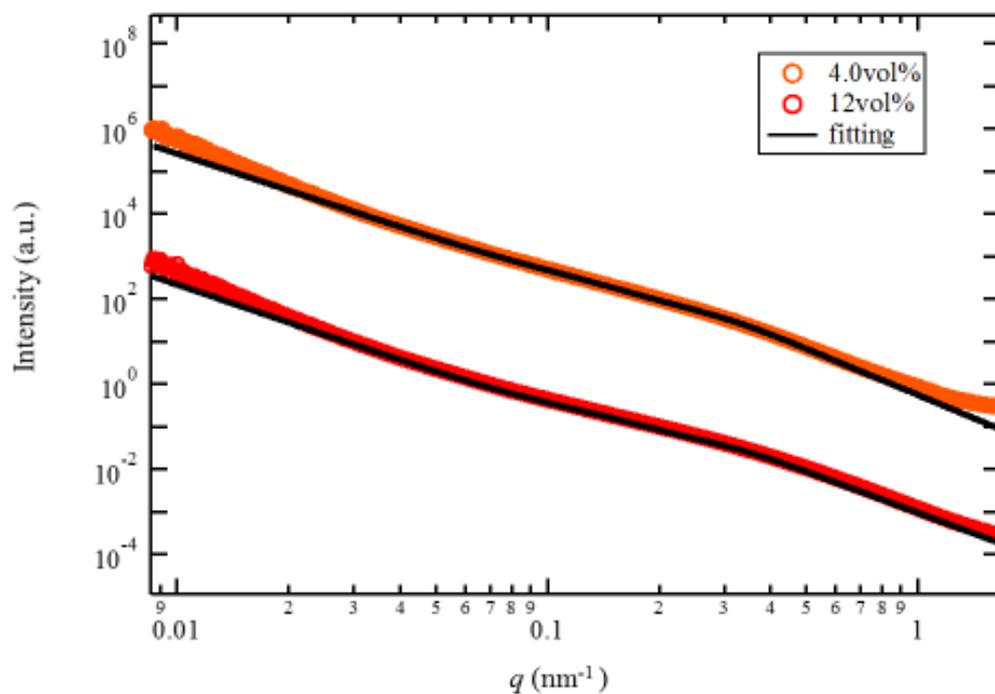


Fig. 21 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイル
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 2)

Table 4 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジット (分散媒 : THF、Pass 回数 : 2) の
USAXS/SAXS プロファイルの Fitting 結果

φ (vol%)	R_{ss} (nm)	D_m	D_s
4.0	12.59 ± 0.37	2.853 ± 0.012	2.391 ± 0.242
12	11.64 ± 0.34	2.895 ± 0.025	2.742 ± 0.119

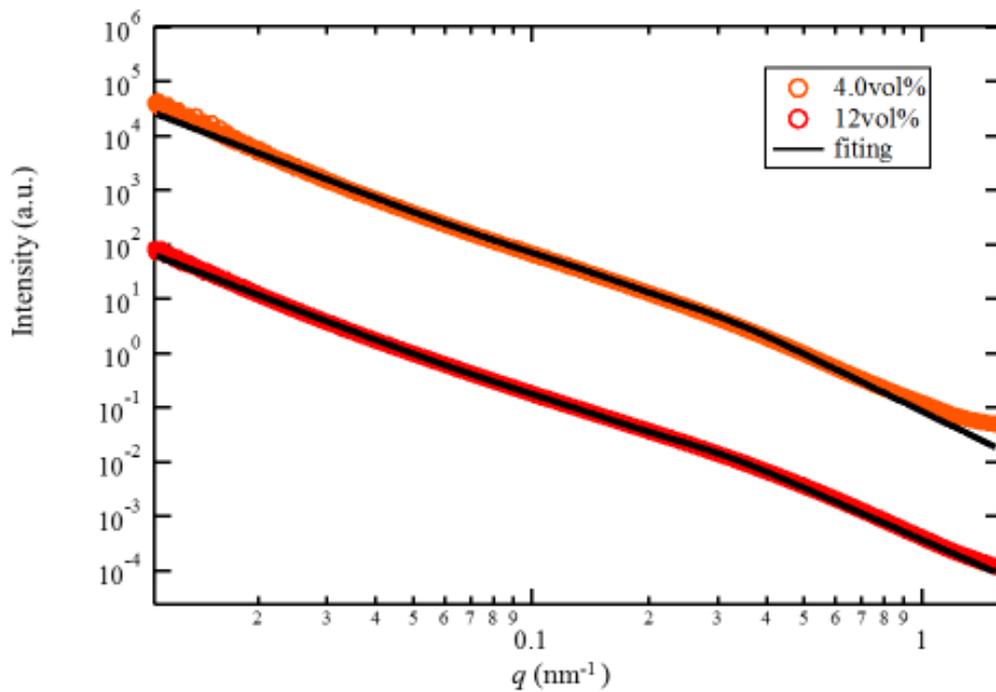


Fig. 22 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイル
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 8)

Table 5 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジット (分散媒 : THF、Pass 回数 : 8) の
USAXS/SAXS プロファイルの Fitting 結果

ϕ (vol%)	R_{ss} (nm)	D_m	D_s
4.0	12.56 ± 0.36	2.752 ± 0.022	2.493 ± 0.143
12	13.25 ± 0.46	2.840 ± 0.042	2.863 ± 0.090

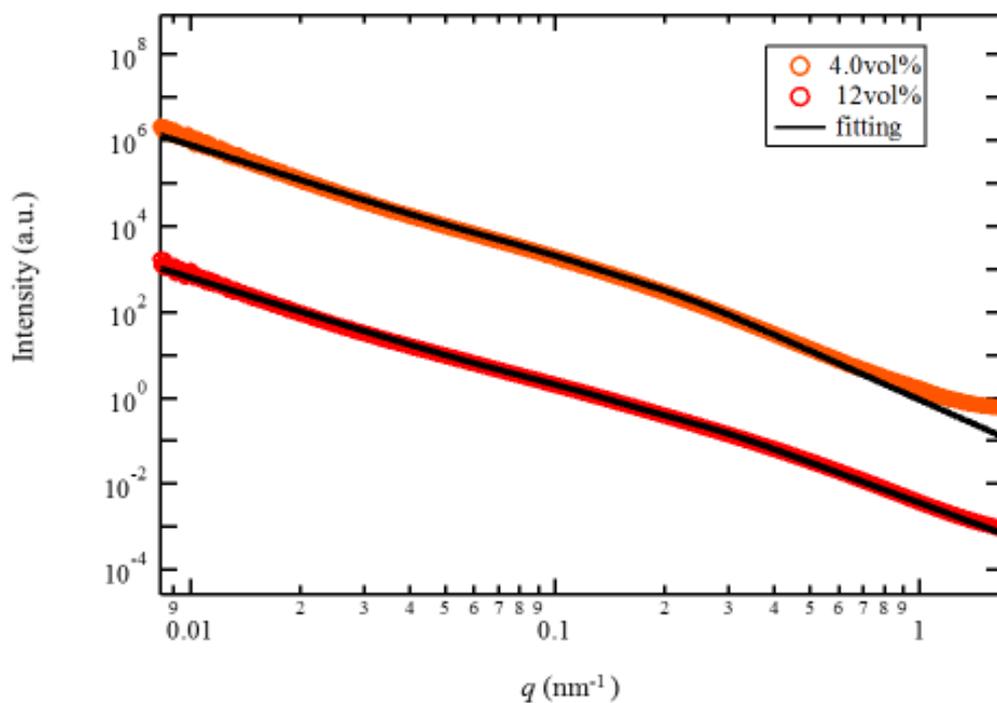


Fig. 23 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイル
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 20)

Table 6 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジット (分散媒 : THF、Pass 回数 : 20) の
USAXS/SAXS プロファイルの Fitting 結果

ϕ (vol%)	R_{ss} (nm)	D_m	D_s
4.0	17.86 ± 0.71	2.691 ± 0.061	2.218 ± 0.143
12	14.57 ± 0.33	2.619 ± 0.032	2.863 ± 0.053

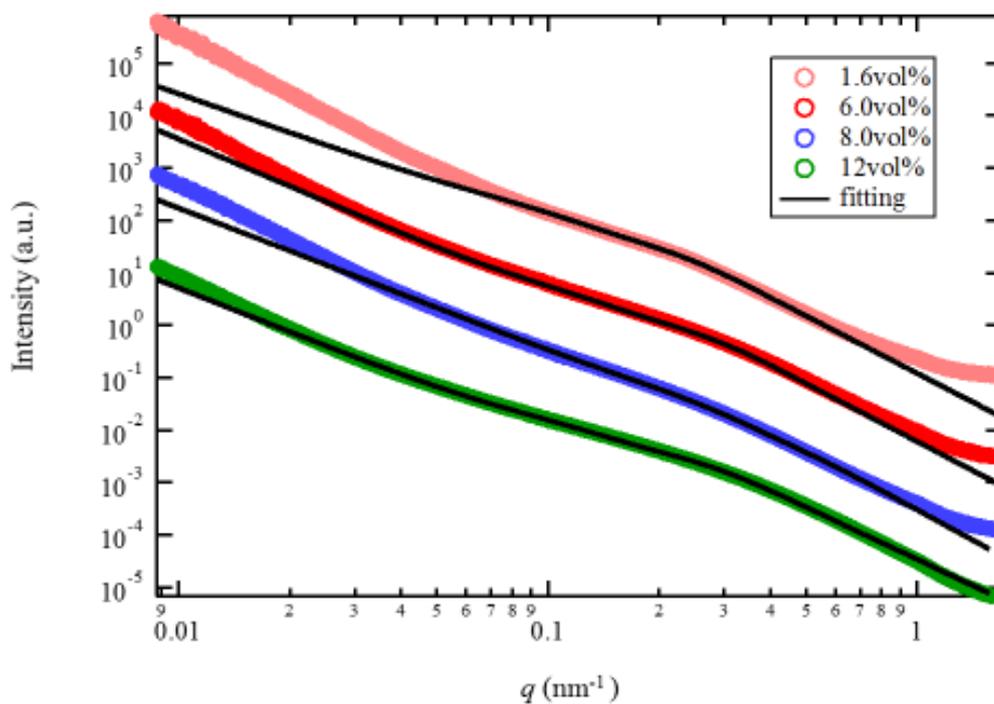


Fig. 24 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイル
(分散媒：1,4-ジオキサン、Pass 回数：2)

Table 7 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジット (分散媒：1,4-ジオキサン、
Pass 回数：2) の UAXS/SAXS プロファイルの Fitting 結果

ϕ (vol%)	R_{ss} (nm)	D_m	D_s
1.6	16.33 ± 0.35	2.478 ± 0.386	2.356 ± 0.063
6.0	13.55 ± 0.35	2.984 ± 0.012	2.320 ± 0.205
8.0	7.56 ± 0.46	2.717 ± 0.203	2.165 ± 0.085
12	13.66 ± 0.33	2.778 ± 0.030	2.680 ± 0.101

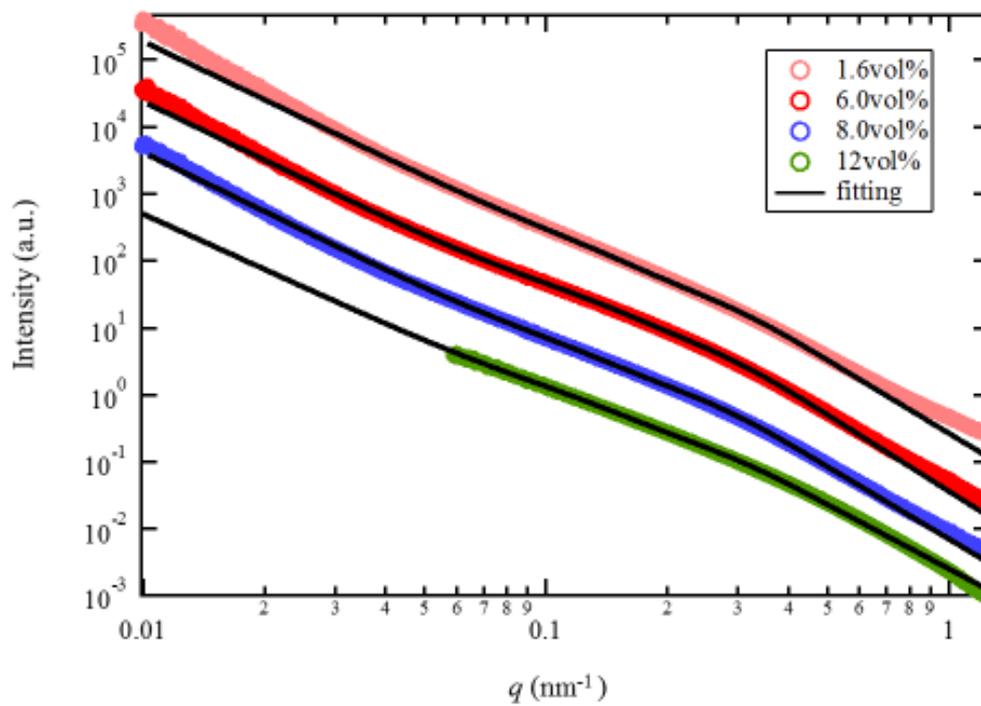


Fig. 25 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイル
 (分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 8)

Table 8 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジット (分散媒 : 1,4-ジオキサン、
 Pass 回数 : 8) の USAXS/SAXS プロファイルの Fitting 結果

ϕ (vol%)	R_{ss} (nm)	D_m	D_s
1.6	13.81 ± 0.65	2.908 ± 0.043	2.433 ± 0.170
6.0	13.46 ± 0.61	2.87 ± 0.093	2.247 ± 0.166
8.0	14.11 ± 0.73	2.895 ± 0.079	2.399 ± 0.191
12	13.64 ± 0.91	2.738 ± 0.138	2.817 ± 0.162

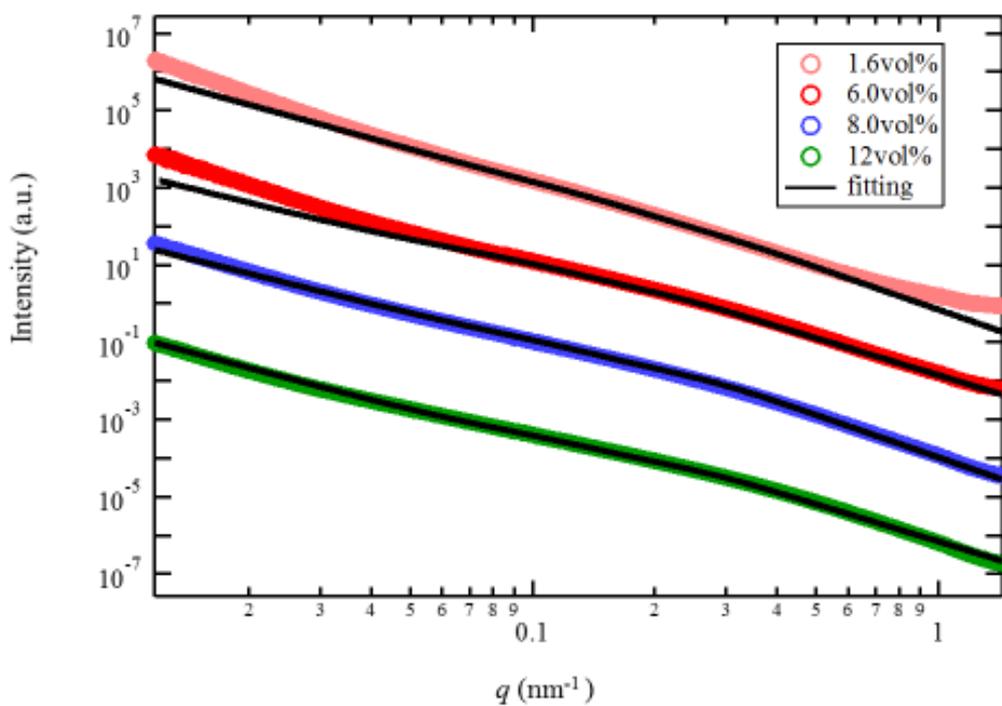


Fig. 26 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイル
(分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 20)

Table 9 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジット (分散媒 : 1,4-ジオキサン、
Pass 回数 : 20) の USAXS/SAXS プロファイルの Fitting 結果

ϕ (vol%)	R_{ss} (nm)	D_m	D_s
1.6	13.55 ± 0.97	2.854 ± 0.094	2.355 ± 0.164
6.0	13.35 ± 0.31	2.970 ± 0.021	2.568 ± 0.223
8.0	13.99 ± 0.34	2.624 ± 0.018	2.363 ± 0.137
12	14.71 ± 0.60	2.603 ± 0.037	2.846 ± 0.098

3-5 動的粘弾性測定の結果

サスペンション調製時の高圧の印加回数 (Pass2,8,20) と異なるキャスト溶媒 (THF, 1,4-ジオキサン) から作製した溶媒キャスト膜について、PS マトリックス中の L-HPC の分散、凝集状態が粘弾性特性に及ぼす影響を調べるためにレオメーターで動的粘弾性測定を行った。

0.01 rad/s から 100 rad/s の範囲で角速度 ω を変化させ、0.1%のひずみを試料に印加した場合(周波数分散)の異なる L-HPC 添加量での L-HPC/PS コンポジットの貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の変化を Figs. 27-38 に示す。 $\omega \leq 1$ rad/s における各曲線の勾配を PS の曲線の勾配で規格化した値を α ($0 < \alpha < 1$)⁽²²⁾ とし、Figs. 39, 40 に示す。

Figs. 27-32 から、THF を分散媒に用いた全ての系で、損失弾性率は低周波領域での貯蔵弾性率よりも大きく、高周波領域での損失弾性率よりも大きく、L-HPC の添加量が増加するにつれて貯蔵弾性率は増加した。高周波領域では、L-HPC の添加は曲線の垂直方向のシフトを引き起こすだけであった。純粋なポリマーは、低い ω で $G'_{ps} \sim \omega^2$ を示し、添加された L-HPC の量が増加するにつれて、PS と比較して G' および G'' が減少した周波数依存を示し、低い ω で明確なプラトーを示した。また、高圧の印加回数の違いで比較したとき、Pass 回数が少ないほど G' が増加し、少量の L-HPC の添加で低周波でのプラトーが顕著に現れた。

Figs. 33-38 から、1,4-dioxane を分散媒に用いた全ての系においても G' および G'' は同様な挙動を示し、Pass 回数が少ないほど G' が増加し、少量の L-HPC の添加で低周波でのプラトーが顕著に現れた。

Figs. 39, 40 から、分散媒に THF, 1,4-dioxane を用いた両方の系において、Pass 回数が少ないほど L-HPC の添加量の増加に伴って α の値が大きく減少した。

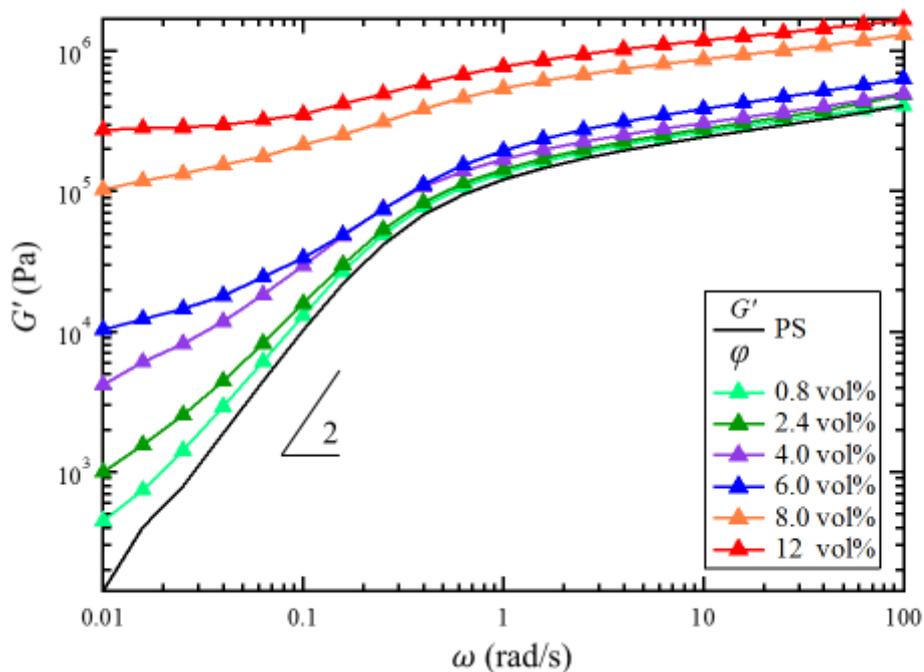


Fig. 27 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの貯蔵弾性率 (G') の角周波数依存性
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 2)

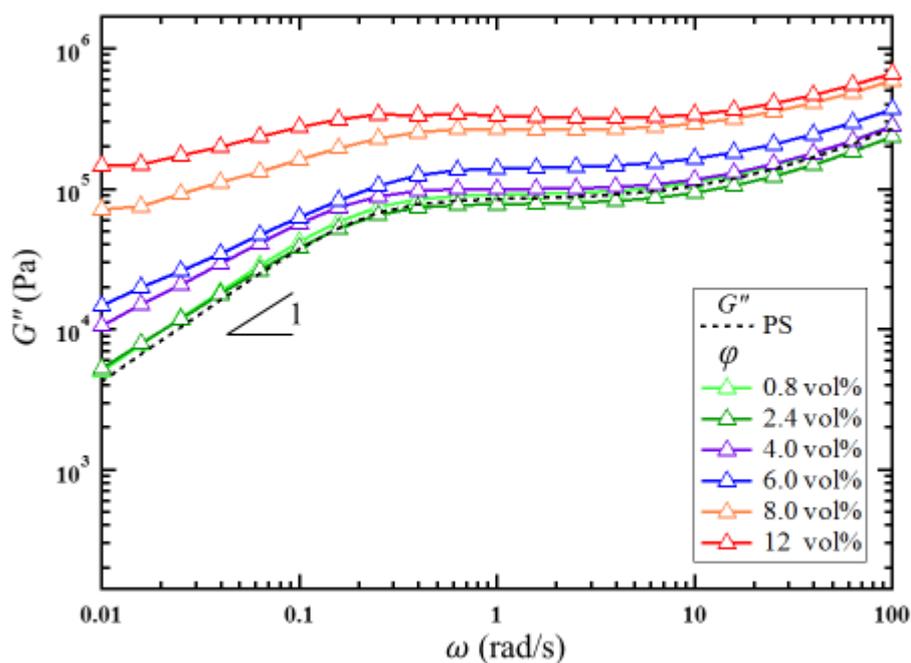


Fig. 28 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの損失弾性率 (G'') の角周波数依存性
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 2)

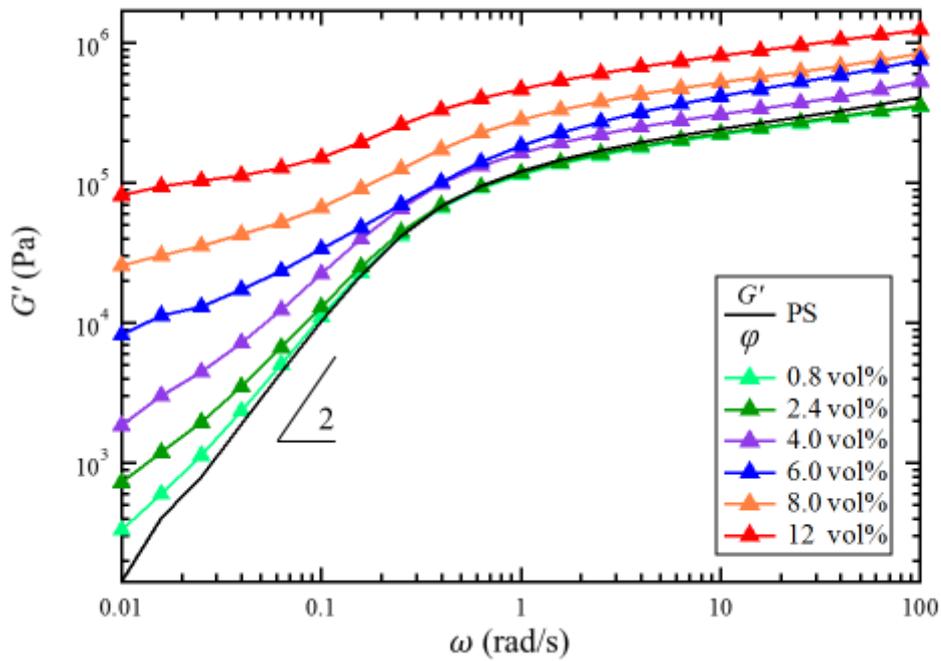


Fig. 29 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの貯蔵弾性率 (G') の角周波数依存性
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 8)

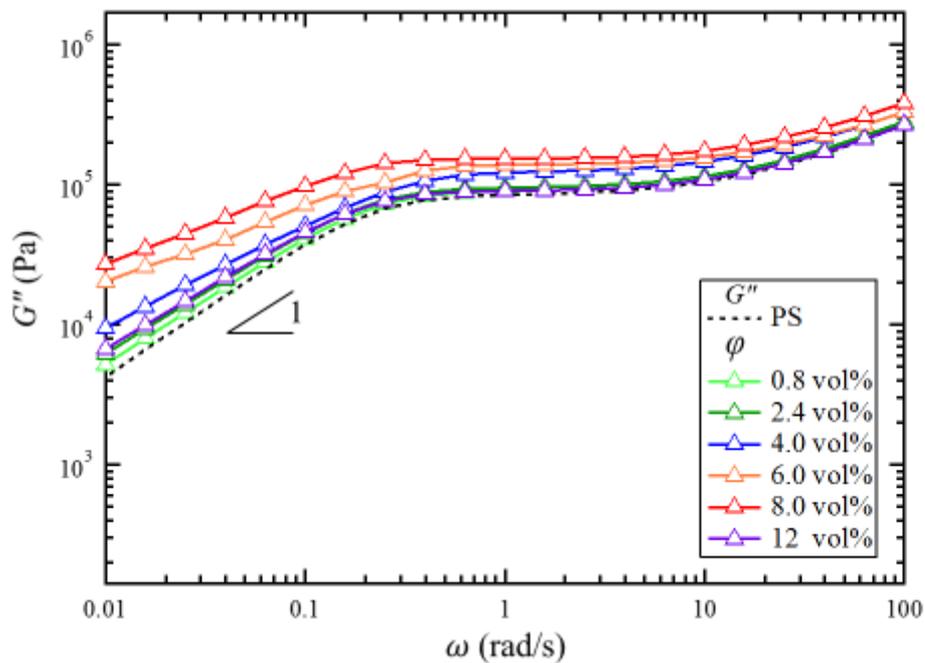


Fig. 30 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの損失弾性率 (G'') の角周波数依存性
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 8)

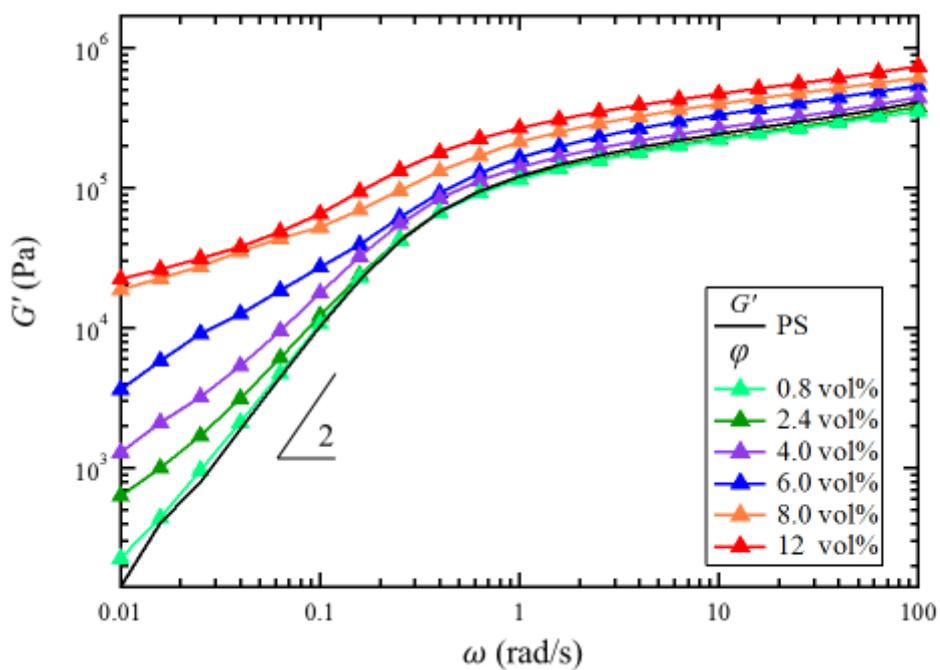


Fig. 31 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの貯蔵弾性率 (G') の角周波数依存性
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 20)

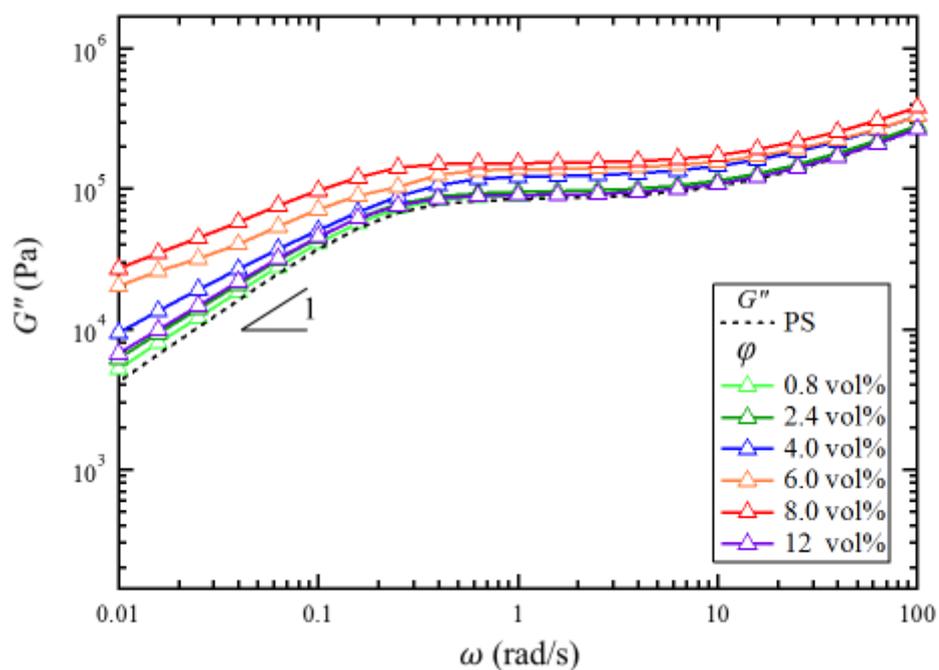


Fig. 32 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの損失弾性率 (G'') の角周波数依存性
(分散媒 : THF、Pass 回数 : 20)

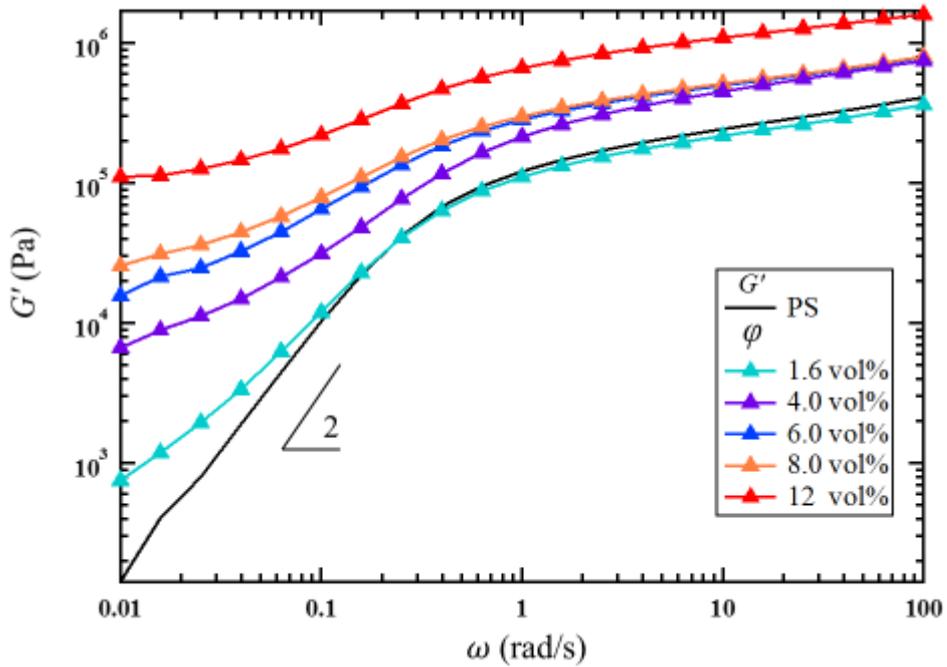


Fig. 33 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの貯蔵弾性率 (G') の角周波数依存性
(分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 2)

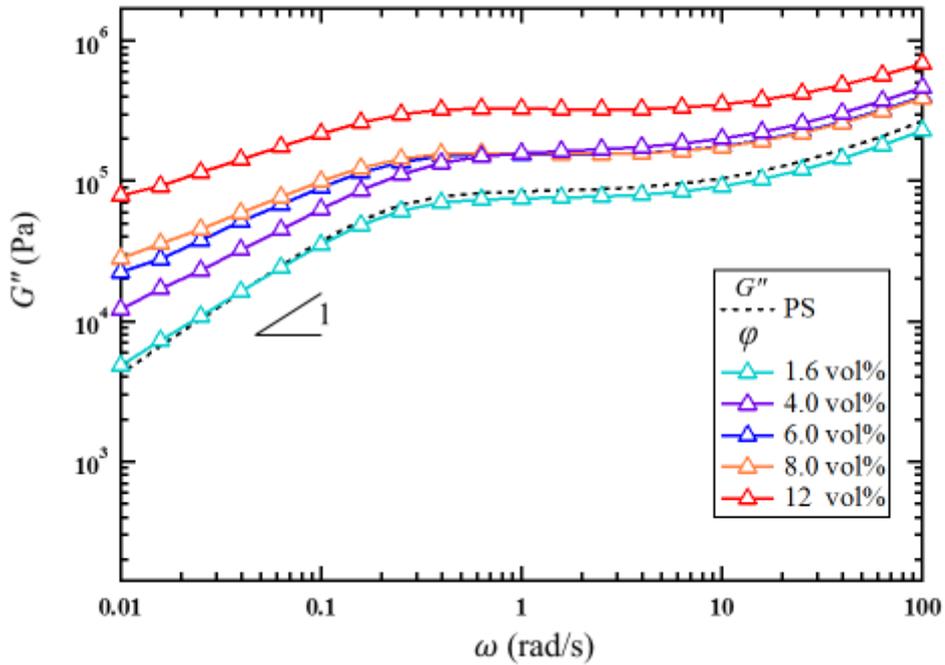


Fig. 34 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの損失弾性率 (G'') の角周波数依存性
(分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 2)

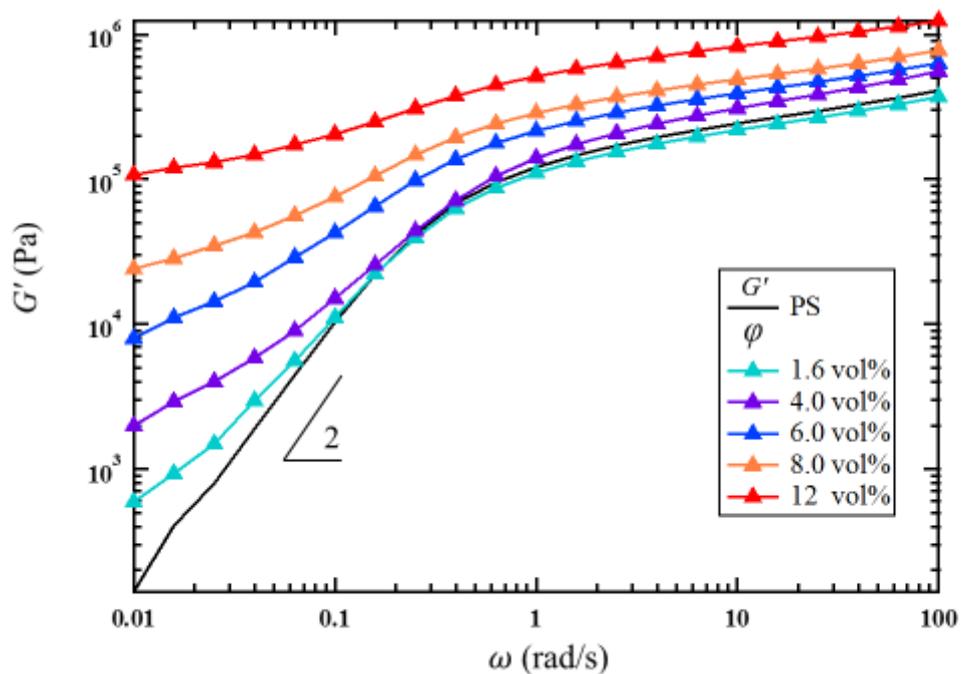


Fig. 35 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの貯蔵弾性率 (G') の角周波数依存性
(分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 8)

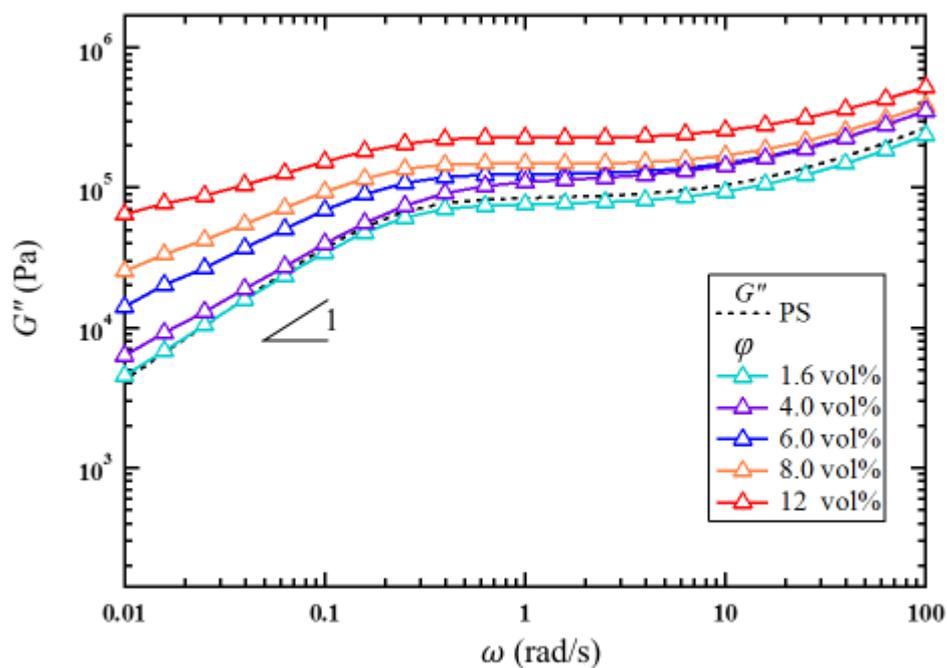


Fig. 36 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの損失弾性率 (G'') の角周波数依存性
(分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 8)

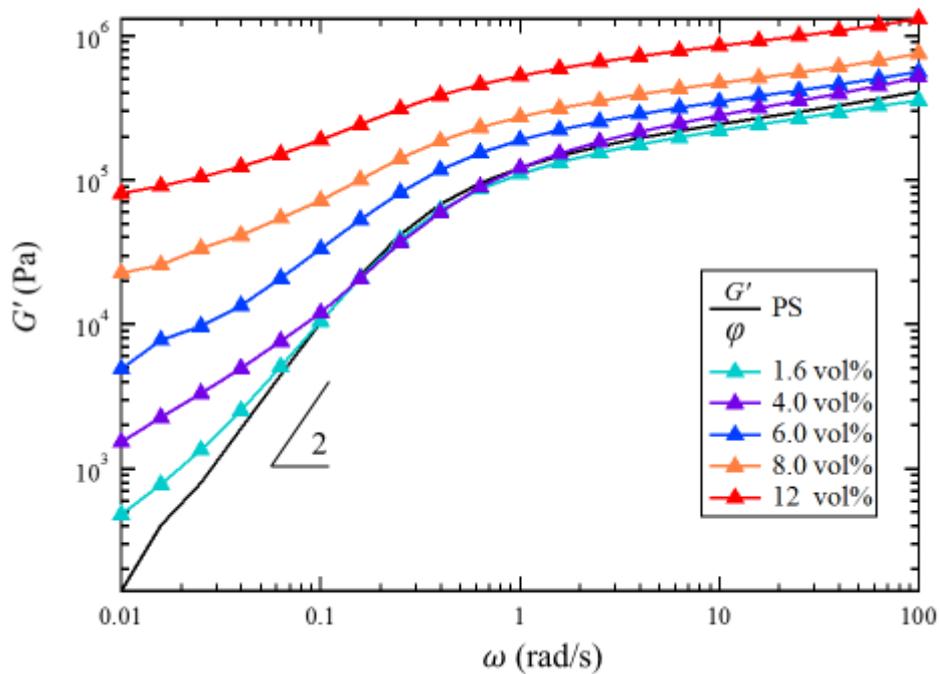


Fig. 37 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの貯蔵弾性率 (G') の角周波数依存性
(分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 20)

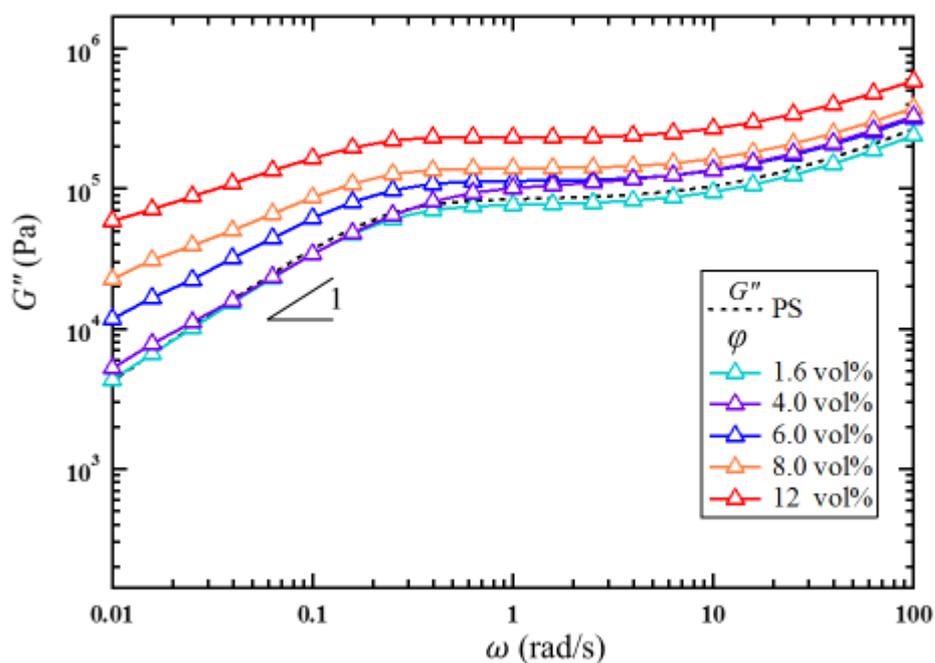


Fig. 38 異なる添加量での L-HPC/PS コンポジットの損失弾性率 (G'') の角周波数依存性
(分散媒 : 1,4-ジオキサン、Pass 回数 : 20)

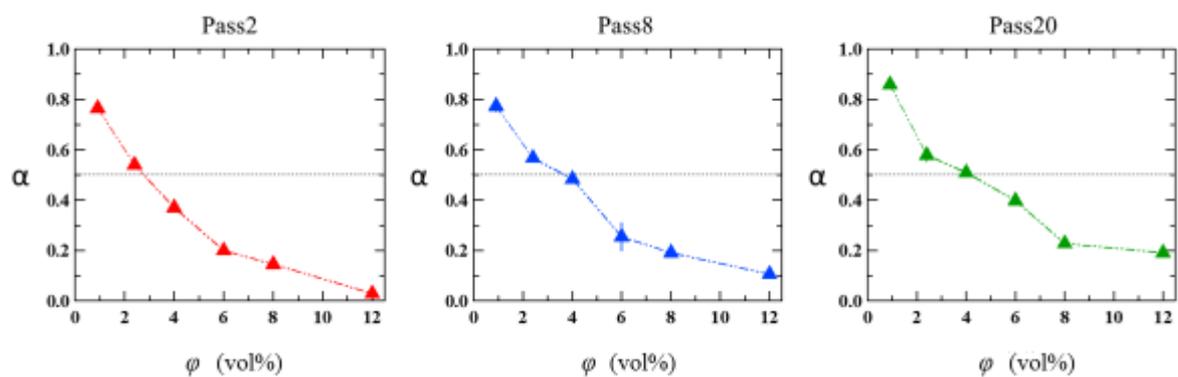


Fig. 39 異なる高圧の印加回数での L-HPC/PS コンポジットの α の ϕ 依存性 (分散媒 : THF)

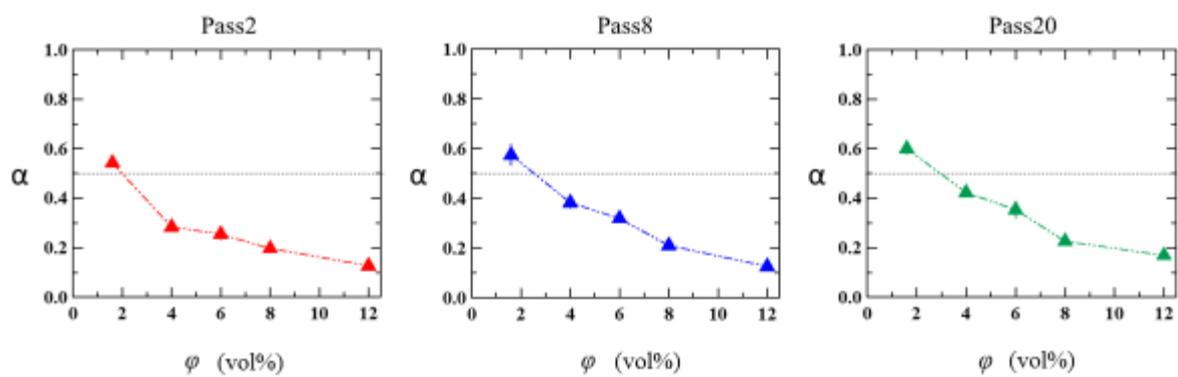


Fig. 40 異なる高圧の印加回数での L-HPC/PS コンポジットの α の ϕ 依存性 (分散媒 : 1,4-ジオキサン)

第4章 考察

L-HPC サスペンションの分散安定性は分散媒、サスペンション調製時の高圧の印加回数の違い、PS の添加の有無によって変化した。サスペンション中では、一般に、分散質の密度が分散媒より高ければ分散質のサイズが大きいほど、また、分散媒の粘度が低いほど沈降が早い⁽²³⁾。高圧の印加回数の違いで比較したとき、その回数が多いほど小さいサイズの HPC 繊維が多く存在するため沈降速度が低下したと考えられる。分散媒の違いで比較したとき、1,4-ジオキサンの方が THF と比較して L-HPC との密度差が小さく、粘度が高いため沈降速度が低下したと考えられる。THF、1,4-ジオキサンの両方の系において PS の添加によってサスペンションの分散安定性は向上した。これは調製した溶液の濃度が絡み合い臨界濃度 C^* 相当であるため、PS の絡み合いによって分散媒である溶液の粘度が増加しサスペンション中の L-HPC 繊維の沈降を遅らせたからであると考えられる。

L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイルの Beacage の統一式を用いた fitting より一次凝集体（フロック）のサイズ R_{ss} 、質量フラクタル次元 D_m および表面フラクタル次元 D_s を求めた。今回測定した濃度の試料の散乱からは孤立した棒状粒子が示す傾きが -1 となる q 依存性⁽²⁴⁾は見られなかった。溶媒キャスト膜中の L-HPC の一次凝集体サイズ R_{ss} は L-HPC 濃度によらず 11-18nm の値を示し、全ての系においてナノメートルスケールではおおよそ同じサイズの一次凝集体が存在していることを示す。質量フラクタル次元 D_m は 2.60-2.98 と顕著な差は見られず、ナノメートルスケールでの凝集体の密度はおおよそ同じであると考えられる。表面フラクタル次元 D_s はどの系においても、L-HPC の体積分率 ϕ が 8.0vol%までは顕著な差は見られなかったが 12vol%の濃度において D_s の値が増加した。THF の系において、Pass 回数が少ないほど low- q 領域におけるプロファイルの傾きが大きかった。これは、Pass 回数が少ないほど大きいサイズの繊維がネットワーク構造を形成しやすく、 μm スケールにおいて大きいサイズの凝集体を形成していると考えられる。

PS マトリックスおよび L-HPC/PS コンポジットについて角周波数 ω の変化に対する貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' を調査した。高 ω 領域 ($\geq 10 \text{ rad/s}$) では、L-HPC の添加は貯蔵弾性率の曲線の垂直方向へのシフトを引き起こすだけであった。溶融状態のポリマーが非ニュートン流体として挙動することで流体力学的寄与を示し、より高い ω 領域でのレオ

ロジックを支配する。よって高 ω 領域において貯蔵弾性率および損失弾性率は単調に増加し、L-HPC の添加量の増加に応じて上昇する。時間が経つにつれて、すなわち低 ω 領域でマトリックスは緩和し、フィラーが粘弾性応答を支配する。低 ω 領域において PS マトリックスは角周波数 ω との間にマクスウェル挙動 ($G' \sim \omega^2$ および $G'' \sim \omega$) を示す。しかしフィラーの添加量の増加に伴い PS マトリックス中でフィラーネットワークが形成されることで非流体力学的応力の寄与を示し G' および G'' はこのスケーリング則から逸脱する⁽²⁵⁾。その挙動は貯蔵弾性率の曲線において顕著であり、L-HPC を十分に添加した系において低 ω 領域でプラトーを示した。これは PS マトリックス全体にネットワーク構造が形成されるパーコレーションに起因することを示唆する。パーコレーションが起きる最小のフィラー体積分率をパーコレーション閾値 (φ_c) とし、各系における φ_c を評価するために低 ω 領域 ($\omega \leq 1$ rad/s) における各曲線の勾配を PS の曲線の勾配で規格化した値 $\alpha(\varphi)$ を求めた。Pass 回数が少ないほど低い φ の値で α の値は減少した。 α の値が 1 に近いほど試料は PS の寄与が大きく、 α の値が 0 に近いほど試料は PS よりも弾性率が増したことを示す。よって $\alpha=0.5$ の時、フィラーがネットワーク構造を形成することによって試料が粘性体から弾性体へと遷移するパーコレーションが起きると仮定し、 $\varphi=\varphi_c$ と定義した。Pass 回数が少ないほど低い φ の値で $\alpha=0.5$ に達するため、小さい φ_c の値を取ると考えられる。L-HPC/PS コンポジットの USAXS/SAXS プロファイルの fitting より、一次凝集体サイズおよび質量フラクタル次元は Pass 回数と L-HPC 添加量の違いによって顕著な差は見られなかった。これはナノスケールで Pass 回数および L-HPC 添加量に依存せずおおよそ同じサイズおよび密度の凝集体を形成していることを示す。今回調製した L-HPC サスペンションでは Pass 回数の違いによって L-HPC 繊維の解繊の度合いが変わり、Pass 回数が少ないほど解繊度合いの低い大きなサイズの L-HPC が多く存在し、Pass 回数が増えるほど解繊度合いの高い小さなサイズの L-HPC が多く存在すると考えられる。その結果、Pass 回数が少ないほど μm スケールにおいてより大きな凝集構造を形成することで粘弾性特性に大きく寄与し、ネットワーク構造を形成しやすく小さい φ_c の値を取ったと考えられる。

サスペンションの分散媒で比較した時、1,4-dioxane の系の方が低い φ の値で $\alpha=0.5$ に達するため、小さい φ_c の値を取ると考えられる。この結果について、今回行った実験の結果からは十分な考察が行えなかったため、分散媒の違いによるサスペンション中での L-HPC の沈降速度の違いによる凝集構造の違いなどに着目しながら考察を進めていきたいと考えている。

今回測定した試料において推定されるパーコレーション閾値 ϕ_c はおよそ 2-5 vol% であると考えられる。これは異なるフィラーを用いた高分子コンポジットのパーコレーション閾値（フェームドシリカの場合 $\phi_c = 1.5\text{vol}\%$ ⁽²⁶⁾、カーボンナノチューブの場合 $\phi_c = 0.0015\text{vol}\%$ ⁽²⁷⁾）と比較して大きい値である。特に同じ異方性であり高アスペクト比をもつカーボンナノチューブと比較すると大きな差を示した。これは今回作製したコンポジットにおいて、L-HPC 繊維は単一の繊維として PS マトリックス中に分散するのではなく、繊維同士が凝集したフロックとして PS マトリックス中に分散することで本来持よりも低いアスペクト比を持つことでパーコレーション閾値に達するまでに多くの L-HPC の添加が必要になったと考えられる。

第 5 章 結論

μm スケール L-HPC サスペンションの観察によってサスペンション調製時の高圧の印加回数が少ないほど大きいサイズの繊維が多く存在しより大きな凝集構造を形成した。

L-HPC サスペンションの分散安定性は高圧の印加回数が多いほど向上した。また、THF の系よりも 1,4-ジオキサンの系の方が分散安定性が向上した。

nm スケールの観察によって高分子コンポジット中の L-HPC はサスペンション調製時の高圧の印加回数および添加量によらず、おおよそ同じ R_{ss} (11-18nm)、 D_m (2.60-2.98)を示した。異なるキャスト溶媒を用いて調製した高分子コンポジットでは顕著な差は見られなかった。

動的粘弾性測定によってサスペンション調製時の高圧の印加回数が少ないほど高い弾性率および低いパーコレーション閾値を示した。サスペンションの分散媒の違いによってパーコレーション閾値の値が変化した。今回調製した L-HPC コンポジットのパーコレーション閾値の値は、球状粒子をフィラーに用いたコンポジットのパーコレーション閾値の値と比較して大きな差はなかった。

第 6 章 今後の展望

高分子マトリックス中におけるサスペンション調製時の高圧の印加回数および分散媒の違いによる μm スケールでの L-HPC 繊維の分散状態の違いを透過型電子顕微鏡 (TEM)、 nm スケールでの L-HPC 繊維の凝集状態の違い超小角 X 線散乱装置 (USAXS) および小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて解明する。

参考文献

- (1) J. Jancar, J. F. Douglas, F. W. Starr, S. K. Kumar, P. Cassagnau, A. J. Lesser, S. S. Sternstein, M. J. Buehler, Current issues in research on structure-property relationship in polymer nanocomposites, *Polymer*, vol. 51, pp. 3321-3343, 2010.
- (2) K. Nusser, G. J. Schneider, D. Richter, Rheology and Anomalous Flow Properties of Poly (ethylene-altpropylene)-Silica Nanocomposites, *Macromolecules*, vol. 46, pp. 6263-6272, 2013.
- (3) P. Akcora, S. K. Kumar, J. Moll, S. Lewis, L. S. Schadler, Y. Li, B. C. Benicewicz, A. Sandy, S. Narayanan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, J. F. Douglas, "Gel-like" Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposite Melts, *Macromolecules*, vol. 43, pp. 1003-1010, 2010.
- (4) N. Jouault, F. Dalmas, S. Said, E. D. Cola, R. Schweins, J. Jestin, F. Boué, Direct Measurement of Polymer Chain Conformation in Well-Controlled Model Nanocomposites by Combining SANS and SAXS, *Macromolecules*, vol. 43, pp. 9881-9891, 2010.
- (5) G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty, J. Oberdisse, Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM, *Macromolecules*, vol. 46, pp. 317-329, 2013.
- (6) G. Nkurunziza, A. Debaiky, P. Cousin, B. Benmokrane, Durability of GFRP bars: a critical review of the literature, *J Prog Struct Engrg Mater*, vol. 7, pp. 194-209, 2005.
- (7) N. Rodriguez, The use of carbon nanofibres as hydrogen storage materials. *Mater. Res*, vol. 8, pp. 3233-3250, 1993.
- (8) G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, and B. P. Rice, A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites, *Composites Sci. Technol.* vol. 67, pp. 1709-1718, 2007.
- (9) M. H. Al-Saleh, , A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites, *U. Carbon*, vol. 47, pp. 2-22, 2009.
- (10) J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Y. K. Carbon*, vol. 44, pp. 1624-1652, 2006.

- (11) J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes, *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 689-706, 2006.
- (12) Y. Nishiyama, Structure of Cellulose Microfibrils in Primary Cell Walls from Collenchyma, *Wood. Sci*, vol. 55, pp. 241-249, 2009.
- (13) I. Saxena, R. Brown, M. Jr., Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts, *Ann. Bott*, vol. 96, pp. 9-21, 2005.
- (14) S. Fujisawa, T. Ikeuchi, M. Takeuchi, T. Saito, and A. Isogai, Superior reinforcement effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in polystyrene matrix: optical, thermal, and mechanical studies, *Biomacromolecules*, vol. 13, pp. 2188-2194, 2012.
- (15) Cipiriano, B. H. Kashiwagi, T. Raghavan, S. R. Yang, Y. Grulke, E. A. Yamamoto, K. Shields, J. R. Douglas, J. F., Effects of aspect ratio of MWNT on the flammability properties of polymer nanocomposites, *Polymer*, vol. 48, pp. 6086-6096, 2007.
- (16) 福永雄大, 平成 29 年度三重大学大学院工学研究科修士論文
- (17) Y. Miyaki, Y. Einaga, H. Adachi, Excluded volume effects in dilute polymer solutions. 7. Very high molecular weight polystyrene in benzene and cyclohexane, *Macromolecules*, vol. 11, pp. 1180-1186, 1978.
- (18) H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, K. Sakurai, K. Tashiro, A. Takahara, Y. Amamiya, K. Horie, M. Takenaka, T. Kanaya, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, A. Okada, Y. Sugihara, Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8, *Polym. J.*, vol. 43, pp. 471-477, 2011.
- (19) J. Ilavsky, Nika: software for two-dimensional data reduction, *J. Appl. Cryst*, vol. 45, pp. 324-328, 2012.
- (20) T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, New Insight into Hierarchical Structures of Carbon Black Dispersed in Polymer

- Matrices: A Combined Small-Angle Scattering Study, *Macromolecules*, vol. 41, pp. 453-464, 2008.
- (21) T. Chatterjee, A. Jackson, R. Krishnamoorti, Hierarchical Structure of Carbon Nanotube Networks, *J. Am. Chem. Soc.* vol. 130, pp. 6934-6935, 2008.
- (22) G. Capuano, G. Filippone, G. Romeo, D. Acierno, Universal Features of the Melt Elasticity of Interacting Polymer Nanocomposites, *Langmuir*, vol. 28, pp. 5458-5463, 2012.
- (23) G. Stokes, On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums, *G. Camb. Phil. Trans*, vol. 9, pp. 8-106, 1851.
- (24) B. J. Bauer, E. K. Hobbie, M. L. Becker, Small-angle neutron scattering from labeled single-wall carbon nanotubes, *Macromolecules*, vol. 39, pp. 2637-2642, 2006.
- (25) G. Filippone, G. Romeo, D. Acierno, Viscoelasticity and Structure of Polystyrene/Fumed Silica Nanocomposites: Filler Network and Hydrodynamic Contributions, *Langmuir*, vol. 26, pp. 2714-2720, 2010.
- (26) G. Filippone, M. Salzano, A Unifying Approach for the Linear Viscoelasticity of Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, vol. 45, pp. 8853-8860, 2012.

謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なるご助言、ご指導をしていただきました鳥飼直也教授に厚くお礼申し上げます。研究だけでなく、研究室での生活面でもご指導していただきました藤井義久准教授に深く感謝いたします。物品の発注や管理などをご手配くださった藤田由紀子技術職員に厚く御礼申し上げます。

透過型電子顕微鏡（TEM）の使用に至り、ご指導、ご説明していただいた小川覚技術専門員に深く感謝いたします。コンポジット試料の動的粘弾性測定に MCR302 を使用させていただきました物質・材料研究機構の内藤昌信博士に厚く御礼申し上げます。SPring-8での貴重なビームタイムの中で USAXS 測定にご協力いただきました株式会社クラレに深く感謝いたします。低置換度ヒドロキシプロピルセルロースを提供していただきました信越化学工業株式会社に深く感謝いたします。

研究室での生活を通してお世話になった先輩方、研究室生活を楽しく、豊かなものにしてくれた同期や後輩の皆さんに心から感謝します。