

一次粒子径の異なるフュームドシリカの混合による
粒子分散状態とコンポジット粘弾性への影響

令和3年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科

分子素材工学専攻

池田 莉紗子

目次

第1章 緒言.....	1
第2章 実験.....	3
2.1 試料・試薬.....	3
2.2 高分子コンポジットの調製.....	5
2.3 透過型電子顕微鏡.....	6
2.4 超小角・小角 X 線散乱測定.....	7
2.5 動的粘弾性測定.....	15
第3章 結果.....	17
3.1 一次粒子径の異なるフェームドシリカの単独添加.....	17
3.2 一次粒子径の異なるフェームドシリカの混合添加I(総添加量固定).....	30
3.3 一次粒子径の異なるフェームドシリカの混合添加II(一次粒子径の小さいフェームドシリカの添加量固定).....	38
第4章 考察.....	44
4.1 一次粒子径の異なるフェームドシリカの単独添加.....	44
4.2 一次粒子径の異なるフェームドシリカの混合添加.....	47
第5章 総括.....	53
第6章 今後の展望.....	54
参考文献.....	55
謝辞.....	58

第1章 緒言

近年、高分子材料は自動車や航空宇宙、電気、エネルギー・環境、医療等の様々な分野で応用されている。これらの分野の更なる発展のためには、軽量かつ高強度、高耐熱性、高導電性等の機能を有する材料が求められる。その中の一つとして、高分子コンポジット材料が注目されている。

高分子コンポジット材料は、高分子をマトリックスとして無機固体粒子(フィラー)を添加した複合材料であり、単一の高分子材料と比較すると機械的特性¹⁴や熱的特性⁵⁻⁷、電気的特性^{8,9}等の物性が向上することが知られている。これらの物性の向上は、無機固体粒子の表面性状や形状、粒子や高分子の種類および組み合わせだけでなく、高分子マトリックス中の粒子の分散・凝集状態に大きく影響されることが知られている¹⁰。従って、高機能を持つ高分子コンポジット材料の開発に向けて、無機固体粒子の分散制御と物性に関する研究¹¹⁻¹³が行われてきた。特に、粘弾性は大きく向上することが知られており、高分子コンポジットの貯蔵弾性率 G' は、低角周波数 ω 領域での ω 依存性がフィラー添加量の増加に伴って減少する。この現象の詳細は未だ解明されていないが、その中の一つとして、マトリックス全体にフィラー凝集体のネットワークが形成されるパーコレーションに起因すると考えられている¹⁴。

高分子マトリックスに添加するフィラーとしては、シリカやカーボンブラック等の nm サイズの粒子がよく用いられるが、その中の1つにフェームドシリカがある。フェームドシリカは、気化された四塩化ケイ素を酸素-水素炎中で高温加水分解する乾式法によって製造される二酸化ケイ素(SiO_2)であり、一次粒子径が小さく粒子同士の相互作用が強いため、孤立粒子として存在せず、緩い凝集体を形成する特徴を持つ。フェームドシリカの工業利用の例としては、ゴム等のエラストマーの補強、塗料等の液体製品の増粘およびチキソトロピーの調整、粉体製品の流動性改善が主に挙げられる¹⁵。

これまで、高分子コンポジットの研究の多くは、単一の固体粒子を添加した系について多く調査されてきた。Hao らは、一次粒子径が異なる三種のフェームドシリカを単独で添加したコンポジットを作製し、小さい粒子であるほど比表面積が大きく、マトリックスや他の粒子と相互作用しやすいため、粘弾性が大きく向上することを示した¹⁶。Shahrezaei らは、表面性状の異なる親水性および疎水性のフェームドシリカを各々単独で用いたポリスチレンコンポジットを作製し、レオロジー特性の違いを調査したところ、疎水性の粒子は分散性が著しく良いため、ネットワークを形成しない傾向があることを結論づけた¹⁷。Zhao らは、形状の異なる粒子であるフェームドシリカとコロイダルシリカから成るコンポ

ジットを作製し、同様に粘弾性について比較、評価を行った。フラクタル形状のフュームドシリカの方が粒子同士で繋がる事が出来るため、よく分散する球状のコロイダルシリカよりも低いパーコレーションしきい値を示すと述べた¹⁸。

同様に、二種の異なるフィラーを用いた高分子コンポジット材料についても研究が行われている。天然ゴムに湿式シリカとカーボンブラックの両方を添加した系¹⁹では、単独で粒子を添加した場合よりも弾性率、引張強度、耐摩耗性をさらに向上させた。また、フュームドシリカとカーボンナノチューブの両方をシリコーンゴムに添加した系での物性向上についても調査されている²⁰。シリコーンゴムと界面で強く相互作用するフュームドシリカと非常に高いアスペクト比を持つカーボンナノチューブの相乗効果により、シリコーンゴムのヤング率、引張強度、引裂強度等の機械的特性を向上させた。

本研究室においても、孤立粒子として存在可能である球状のコロイダルシリカと予め凝集構造を有するフュームドシリカ、すなわち、形状の異なるシリカを混合し添加した高分子コンポジットを作製し、高分子マトリックス中での粒子の分散・凝集状態と高分子コンポジットの粘弾性特性に関する研究が行われた。フュームドシリカにコロイダルシリカを少量添加した場合、フュームドシリカ同士の凝集が阻害され粒子全体の分散性が改善されることやコロイダルシリカの添加量を多くした場合、コロイダルシリカ同士が凝集するため、元々のフュームドシリカの分散状態および貯蔵弾性率 G' に近づくことが明らかにされた²¹。

一方、同じ種類のフィラーで、サイズや表面性状等が異なる粒子を混合し添加した場合の各粒子の分散・凝集状態や高分子コンポジット材料の特性にどのように影響するかについては殆ど明らかにされていない。

そこで本研究では、一次粒子径の異なるフュームドシリカを混合して添加した高分子コンポジットにおける粒子の分散・凝集状態と粘弾性の関係性を明らかにすることを目的とする。一般的に、高分子コンポジット材料は高温で熔融状態となっている高分子に粒子を添加した後、機械的な混合(熔融混練法)によって作製されるが、本研究室では固体粒子を有機溶媒等に分散させ、サスペンション状態を経ることで、コロイド相互作用による粒子の分散・凝集制御が可能な溶媒キャスト法を用いた高分子コンポジットの研究を行っている²²。従って、本研究においても、溶媒キャスト法を用いて、固体粒子に一次粒子径の異なる二種のフュームドシリカを用いたコンポジット試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)および超小角 X 線散乱(USAXS)・小角 X 線散乱(SAXS)を用いて各フュームドシリカ粒子の分散・凝集状態を観察、レオメーターを用いて熔融状態における貯蔵弾性率と損失弾性率を測定し粘弾性特性を調査した。

第2章 実験

2.1 試料・試薬

本研究において、高分子マトリックスに polystyrene、固体粒子(分散質)に親水性フュームドシリカ、分散媒に chloroform を用いた。

2.1.1 高分子マトリックス

高分子マトリックスとして、polystyrene(PS)を用いた。PS は Polymer Source 社から購入し、使用の際、精製等を行わなかった。用いた PS の物性値を Table 2.1 に、Fig. 2.1 に PS の構造式を示す。

Table 2.1 PS の物性値

数平均分子量(M_n)	M_w/M_n	C^* [g/mL]	SP 値 [$\text{MPa}^{1/2}$] ²³
1.0×10^5	1.05	0.02	26.9

Table 2.1 中における、 C^* は高分子の絡み合いが始まる濃度(絡み合い臨界濃度)を示し、(2.1)式より算出を行った²⁴。

$$C^* = \frac{M_n/N_A}{4\pi R_g^3/3} \quad (2.1)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 R_g は高分子の回転半径であり、(2.2)式より算出した²⁵。

$$R_g = 0.0121M_n^{0.595} \quad (2.2)$$

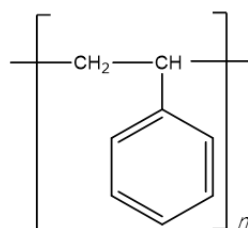


Fig. 2.1 PS の構造式

2.1.2 固体粒子(分散質)

添加する固体粒子として、日本アエロジル株式会社から提供された一次粒子径の異なる二種の親水性フュームドシリカ(AEROSIL 130、VP-SG 40)を用いた。一次粒子径の小さいフュームドシリカ(small fumed silica ; 以下、s-FS)および大きいフュームドシリカ(large fumed silica ; 以下、l-FS)の物性値を Table 2.2 に示す。

Table 2.2 固体粒子の物性値

固体粒子	一次粒子径 [nm]	密度 [g/mL]	比表面積 [m ² /g]
s-FS (AEROSIL 130)	16	2.2	130±25
l-FS (VP-SG 40)	70	2.2	40±10

2.1.3 分散媒

フュームドシリカの分散媒として、富士フィルム和光純薬株式会社から購入したクロロホルムを使用した。このクロロホルムは、インフィニティピュア(∞Pure)の試薬であった。物性値を Table 2.3 に示す。

Table 2.3 分散媒の物性値

	密度 [g/mL]	蒸気圧 [mmHg (25°C)]	SP 値 [MPa ^{1/2}] ²³
クロロホルム	1.48	197	18.9

2.2 高分子コンポジットの調製

2.2.1 一次粒子径の異なるフュームドシリカサスペンションの調製

二種のフュームドシリカを目的の体積分率および混合比率になるように秤量し、各試験管に入れた後、分散媒であるクロロホルムをマトリックス高分子 PS の最終濃度が 3C*になるように加えた。タッチミキサーで粒子を混合させた後、試験管を超音波分散機 UH-600S に 1 時間 15 分かけ、混合フュームドシリカサスペンションを調製した。マトリックス高分子である PS を濃度が 5.5C*になるようにクロロホルムに溶解させ、マトリックス高分子溶液を調製した後、混合フュームドシリカサスペンションに加え、高速振とう機 ASCM-1 を用いて、1,000rpm で 24 時間混合した。

2.2.2 高分子コンポジット膜の作製

高分子コンポジット膜の作製には、溶媒キャスト法を用いた。

調製したサスペンションをテフロンビーカーに注ぎ、常温・常圧のドラフト内で溶媒を蒸発させ、Fig. 2.1 のような直径約 2.2 cm、厚さ約 0.2 mm であるフィルム状の高分子コンポジットを作製した。

また、高分子コンポジット膜中における溶媒キャスト時の非平衡因子を取り除くためにアニーリングを行った。様子を確認しながら、室温から 150°Cまで徐々に温度を上げていき、150°Cに達した後は温度 150°Cを保持しながら 24 時間、真空条件下で加熱を施した。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。このアニーリング温度は、PS のガラス転移温度 $T_g=105^{\circ}\text{C}$ を参考にした。

本研究において、高分子コンポジット膜は PS に対して FS の総添加量が 5.0vol%になるようにし、混合比率を s-FS : l-FS=100 : 0 から 0 : 100 に変化させて調製した。同様に、同じ混合比率で s-FS の添加量を 5.0vol%に固定した(総添加量は 5.0-10vol%に変化する)高分子コンポジット膜も作製した。

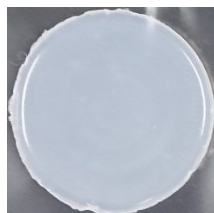


Fig. 2.1 作製したコンポジット膜

2.3 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)は、観察対象に高電圧で加速された電子線を照射し、透過した電子線の強弱の違いから観察対象の電子透過率の空間分布を観察することが出来る。本研究では、作製した高分子コンポジット膜中におけるフュームドシリカ粒子の分散・凝集状態を μm スケールで観察するために使用した。三重大学電子顕微鏡センターの JEOL JEM-1011 を使用し、測定における加速電圧は 80kV で行った。コンポジット膜の測定にあたっては、ウルトラマイクロトーム(ULTRACUT E : Leica 社)で試料を超薄切片に切り出した。

(a) エポキシ樹脂での高分子コンポジット膜の包埋

コンポジット膜をウルトラマイクロトームで超薄切片にする際に、膜を保持するためにエポキシ樹脂を用いて包埋を行った。Quetol-812 を主成分とし、DDSA、MNA を硬化剤として、それぞれ 6.02g、1.54g、4.34g になるように秤量し、30 分間マグネチックスターラーを用いて攪拌した。その後、反応加速剤として DMP-30 を 0.26g 加え、さらに 30 分間攪拌した。得られた液状のエポキシ樹脂を高分子コンポジット膜を固定した包埋板に流し込み、60°Cのオーブンで 72 時間加熱し、樹脂を硬化させた。

(b) 観察用の超薄切片の作製

ウルトラマイクロトームを用い、ガラスナイフで膜厚が 120nm-140nm になるように超薄切片を作製した。水面に切り出された超薄切片を 100-A 銅グリッドメッシュで回収し乾燥させた後、TEM 観察に用いた。

(c) コロジオン膜貼付メッシュを用いた試料の作製

サスペンション中で超音波分散を施した後のフュームドシリカの凝集構造の状態を観察するために、コロジオン膜貼付メッシュ(日進EM株式会社)を用いた。濃度を 0.001g/mL に調製したフュームドシリカ/クロロホルムサスペンションの中腹部をパスツールピペットで吸い取り、コロジオン膜貼り付けメッシュに 1 滴垂らして乾燥させ、観察に用いた。

2.4 超小角・小角 X 線散乱測定

(a) 概要

超小角および小角 X 線散乱 (Ultra-Small-Angle and Small-Angle X-ray Scattering : USAXS and SAXS)測定法は、測定対象試料中の電子密度の揺らぎにより散乱された小角($2\theta < 10^\circ$)の X 線の干渉を計測し、得られた二次元散乱パターンから物質の数 nm-数百 nm スケールの構造を評価する手法である。この範囲に対応している高分子の構造は、結晶高分子のラメラ構造やブロック共重合体の周期の大きさ等が挙げられる。また、本研究においては、高分子材料中のフィラーの構造・分散状態が測定可能である。測定の概略図と二次元散乱パターンの例をそれぞれ Fig. 2.2 と Fig.2.3 に示す。

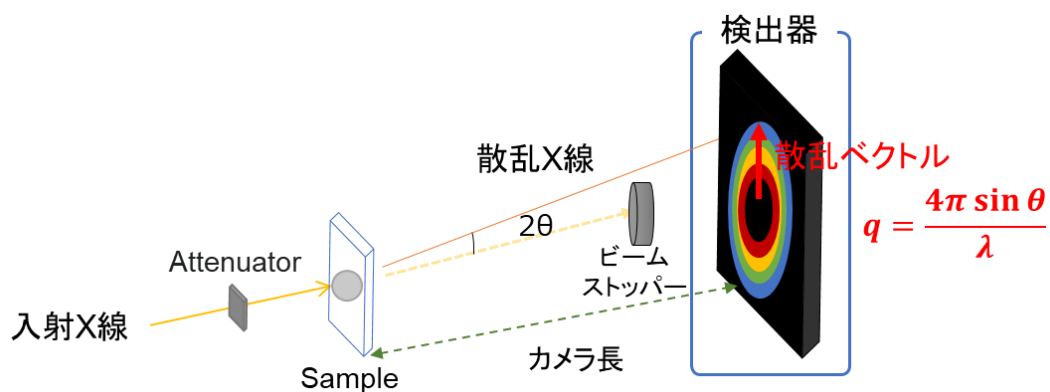


Fig. 2.2 USAXS および SAXS 測定の概略図

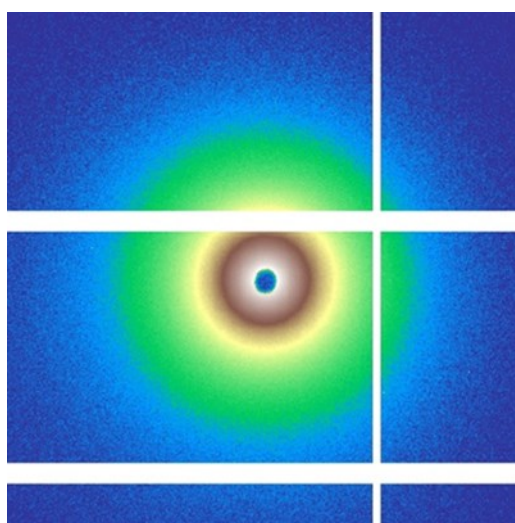


Fig. 2.3 USAXS および SAXS 測定で高分子コンジット試料に対して得られる
二次元散乱パターンの例

(b) 原理²⁶

物質(散乱体)に X 線(電磁波)が入射すると、物質の電荷の振動が誘起され、入射 X 線と同じ振動数を持つ電磁波が球面波状に散乱される。散乱測定では、入射波から散乱角 2θ の所で、この散乱波の重ね合わせを検出器で観測する。

Fig. 2.4 に示すように、散乱 X 線が生じる任意の点 O から $|r|$ だけ離れた点 A を X 線が入射する場合、入射波と散乱波の単位ベクトルを s_0 および s_1 とすると、 2θ 方向で検出される O および A 点を通る波の間には、行路差 $\Delta(=(s_1-s_0) \cdot r=s \cdot r)$ が生じる。2 つの波の位相差は $(2\pi/\lambda)s \cdot r=q \cdot r$ と表されるが、位相差は観測されず、干渉した波の強度が観測される。ここで、 q を散乱ベクトル、 2θ を散乱角、 λ を波長とすると、次式のように定義される。

$$q = |q| = \frac{2\pi}{\lambda} |s| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (2.3)$$

また、Bragg の法則 $2d\sin\theta=\lambda$ と合わせると、次のように表すことができる。

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} \quad (2.4)$$

このとき、 d を構造の大きさとする、大きな構造は Low- q 領域に、小さな構造は High- q 領域に情報が得られる。Fig. 2.5 に凝集構造を有するナノ粒子を観察対象としたときの構造の大きさと散乱ベクトルの関係の概略図を示す。

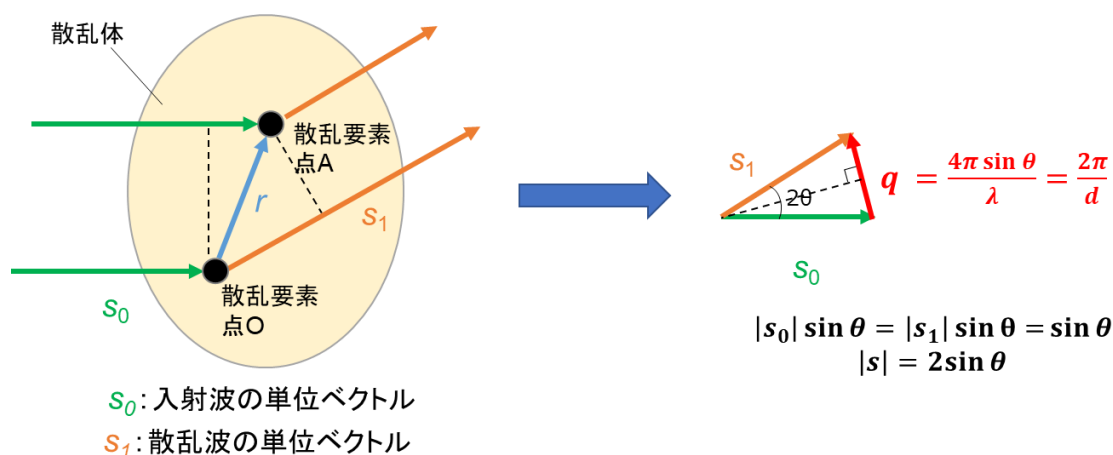
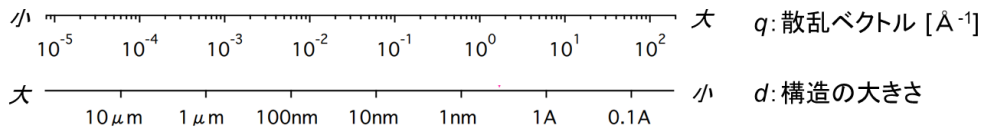


Fig. 2.4 小角散乱における散乱ベクトル q の定義



○ 凝集構造を有するナノ粒子

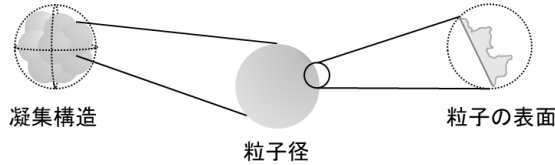


Fig. 2.5 凝集構造を有するナノ粒子を観察対象としたときの構造の大きさ d と散乱ベクトル q の関係(概略図)

電子密度分布 $\rho(r)$ を持った試料から散乱される波の振幅(構造振幅) $F(q)$ は、以下で示される。

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (2.5)$$

実際の実験においては、散乱強度を観測する。 $F^*(q)$ は、 $F(q)$ の複素共役とすると、単位体積当たりの散乱強度 $I(q)$ は次のようになる。

$$I(q) = \frac{F(q)F^*(q)}{V} \quad (2.6)$$

次に、単位体積当たりの電子密度分布の自己相関関数 $\gamma(r)$ を以下のように示す。

$$\gamma(r) = \frac{1}{V} \int_V \rho(r_0)\rho(r_0 + r)dr \quad (2.7)$$

散乱強度 $I(q)$ は、電子密度分布 $\rho(r)$ の自己相関関数 $\gamma(r)$ のフーリエ変換として、次のように定義出来る。

$$I(q) = \int_V \gamma(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (2.8)$$

(c) 使用した装置

超小角 X 線散乱(USAXS)および小角 X 線散乱(SAXS)測定は、大型放射光実験施設(SPring-8)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)²⁷ の第二実験ハッチで行った。どちら測定においても、検出器には PILATUS-1M を用いた。

USAXS ではより大きな構造を示す Low- q 領域のデータを、SAXS では小さな構造を示す High- q 領域のデータの測定が可能となる。波長とカメラ長は、USAXS 測定では 2Å と 8m、SAXS 測定では、1Å と 4m で行った。

(d) 解析

USAXS・SAXS 測定から得られた二次元散乱パターンの解析には、Igor 上で解析ソフト NIKA²⁸ を使用した。二次元散乱パターンをバックグラウンドの補正を経て円環平均し、散乱強度 $I(q)$ の一次元プロファイルへの変換を行った。測定におけるカメラ長は標準物質であるコラーゲンの Bragg ピーク (64.0nm) を基に算出した。これら 2 つのデータを組み合わせることで広域な散乱ベクトル q での散乱強度を得た。USAXS と SAXS の違いを Fig. 2.6 に、USAXS・SAXS 測定から得られた散乱強度を q に対して両対数プロットした結果を Fig. 2.7 示す。Fig. 2.7 において、SAXS の散乱プロファイルは、 $q=0.01\sim 0.05$ [\AA^{-1}] の領域で USAXS の散乱プロファイルに重なるように縦軸方向にシフトしてある。

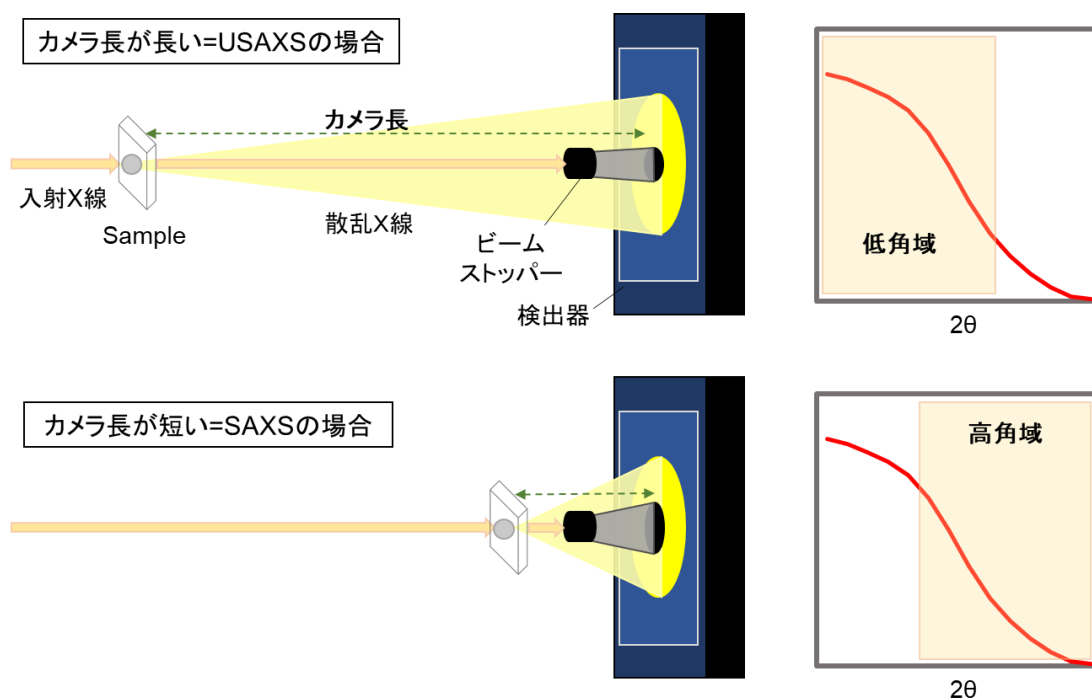


Fig. 2.6 USAXS と SAXS のカメラ長による測定範囲の違い

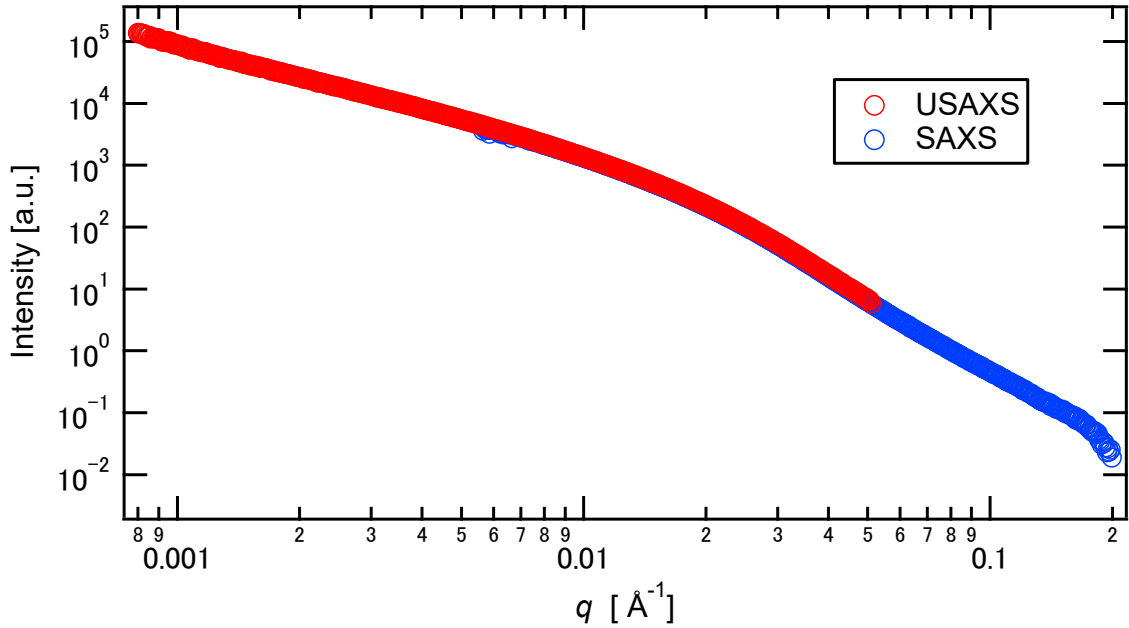


Fig. 2.7 典型的な USAXS・SAXS プロファイル

○fitting 解析に用いる式

本研究で得られる散乱プロファイルは、フェームドシリカが形成する凝集構造をフラクタル構造と仮定して解析する。このフラクタル構造を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 で評価する。これらの情報を得るために以下の式を用い fitting 解析を行った。

・Beaucageの統一式

一次粒子径の異なるフェームドシリカ粒子を単独で添加した系について、USAXS および SAXS 測定から得られるフラクタル次元およびフェームドシリカの一次粒子径を見積もるために fitting を行った。fitting 式には Beaucage の統一式を使用した²⁹。

$$\begin{aligned}
 I(q) = & A \exp(-q^2 R_{gg}^2 / 3) q^{-p_1} + B \exp(-q^2 R_{gg}^2 / 3) \\
 & + C \exp(-q^2 R_{ss}^2 / 3) \times [\operatorname{erf}(q R_{gg} / \sqrt{6})]^{3D_m} q^{-D_m} \\
 & + D \exp(-q^2 R_{ss}^2 / 3) + E [\operatorname{erf}(q R_{ss} / \sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)}
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

ここで、A~E は比例定数、 R_{gg} は凝集体の大きさ、 R_{ss} は一次粒子径、 D_m は質量フラクタル次元、 D_s は表面フラクタル次元の値を示している。質量フラクタル次元 $D_m(1 < D_m < 3)$ は、一次凝集体の疎密の指標で、 D_m が 1 に近いほど疎であり、3 に近いほど密な構造を持つことを示す。また、表面フラクタル次元 $D_s(2 < D_s < 3)$ は、粒子表面の粗さの指標で、 D_s が 2 に近いほど滑らかで、3 に近いほど粗いことを示す³⁰。Fig. 2.8 に質量フラクタル次元と表面フラクタル次元について図で表す。

R_{gg} を含む項は、より Low- q 領域のデータにおける fitting となる。本研究における USAXS・SAXS 測定では、Low- q 領域が充分でないため、 $R \rightarrow \infty$ と近似できる。この近似により、(2.9)式の第1項と第2項、第3項の一部を取り除き以下の式で fitting 式を定義できる。

$$I(q) = C \exp(-q^2 R_{ss}^2 / 3) q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2 / 3) + E [\operatorname{erf}(q R_{ss} / \sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (2.10)$$

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。Fig. 2.9 に散乱プロファイルに対応する質量フラクタル次元 D_m 、一次粒子径 R_{ss} 、表面フラクタル次元 D_s について、Fig. 2.10 に散乱プロファイルに対する fitting における(2.10)式の各項について破線で示した図を示す。

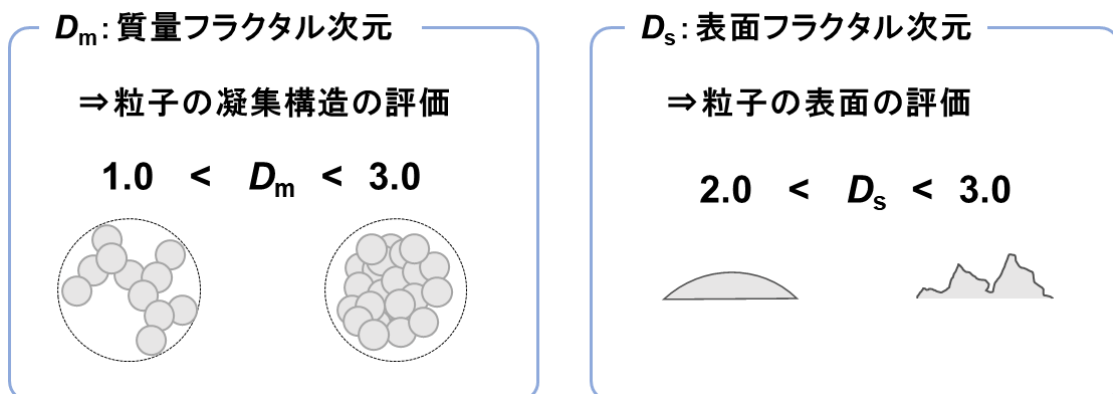


Fig. 2.8 質量フラクタル次元 D_m と表面フラクタル次元 D_s

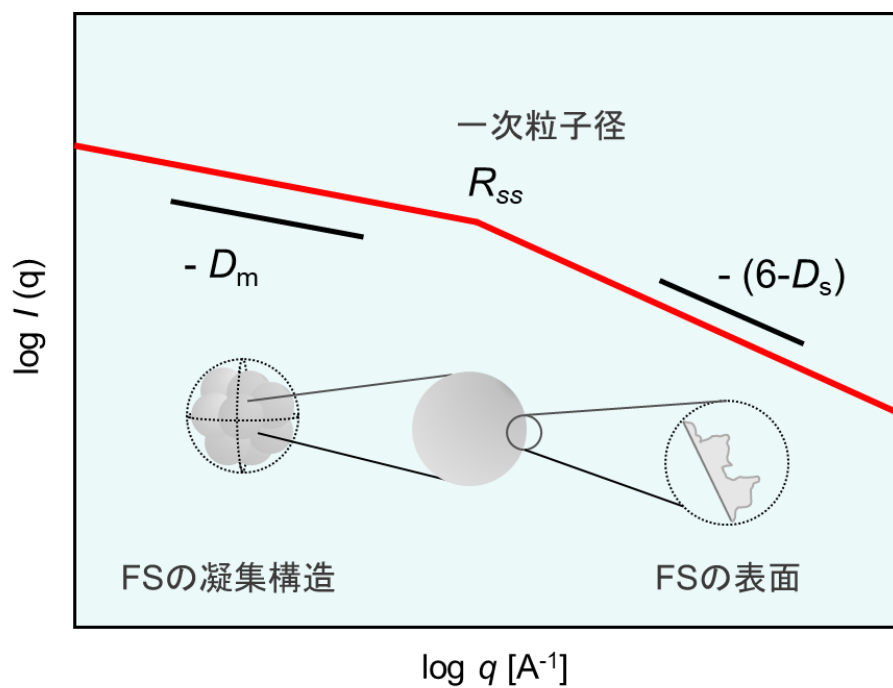


Fig. 2.9 散乱プロファイルに対応する
質量フラクタル次元 D_m 、一次粒子径 R_{ss} 、表面フラクタル次元 D_s

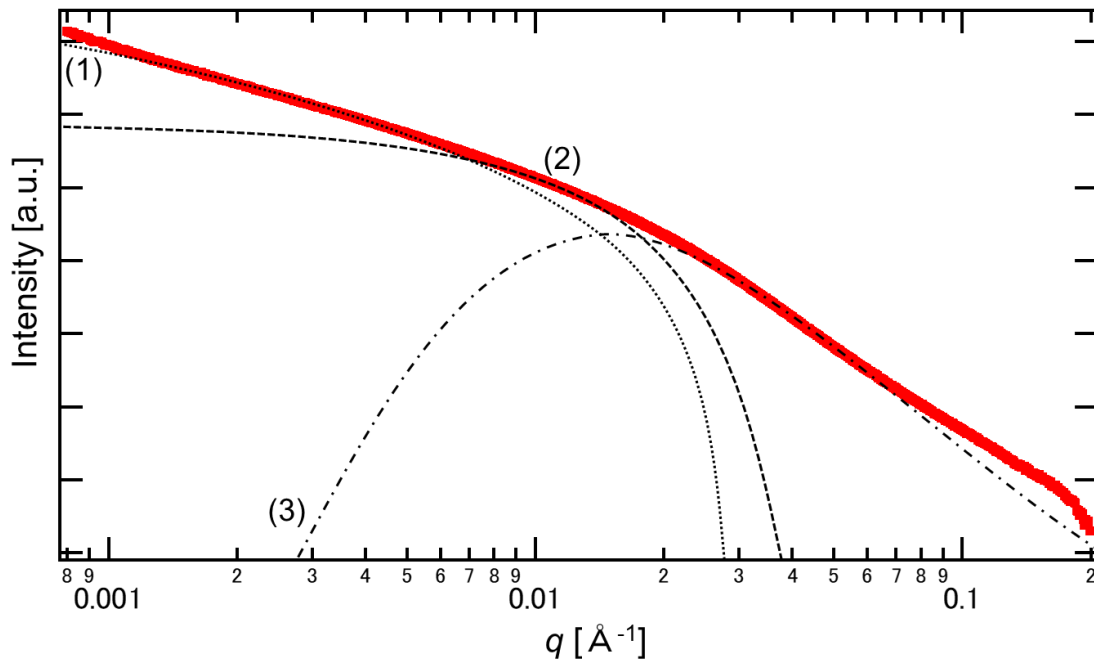


Fig. 2.10 散乱プロファイルと Beaucage の統一式の fitting
(1)~(3)の破線は(2.10)式 1~3 項を反映する)

・べき指数を求める式(Power 関数)

一次粒子径の異なるフェームドシリカを混合添加した系では、二つの変曲点が見られるため、Beaucage の統一式の適用が困難であった。従って、Beaucage 統一式の質量フラクタル次元 D_m に対応する q 範囲を各粒子について選択し、べき指数を求めた。Power 関数による fitting 式を以下に示す。

$$I(q) = I_0 + \alpha q^{-\beta} \quad (2.11)$$

ここで、 I_0 は $I(0)$ の値、 α は比例定数、 β は回帰分析によって得られるプロファイルのべき指数の値を示す。本研究においては、上式の β の値を Beaucage の統一式における質量フラクタル次元 D_m に近似して扱い、評価を行った。

2.5 動的粘弾性測定

試料の力学的特性を評価するために、レオメータMCR302(Anton-Paar GmbH)を用いて動的粘弾性の測定を行った。動的粘弾性測定では、試料に時間によって変化(振動)するせん断を与え、それにより発生する応力を測定することが可能である。

(a) 原理³¹

サンプルを上下のプレートで挟み、正弦波振動を与えて動的粘弾性を測定する。周波数が低い場合には試料を長時間でゆっくりと変形させた場合の測定となり、高い周波数では短時間で素早く試料を変形させた場合の測定となる。Fig. 2.11 にレオメータの模式図を示す。

物体と外力との歪みにより生じたエネルギーのうち、物体内部に保存する成分、(弾性的な蓄積エネルギー)を貯蔵弾性率(G')、外部へ発散する成分(損失エネルギー)を損失弾性率(G'')といい、(2.12)式で定義される³¹。

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \quad , \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta \quad (2.12)$$

σ は応力、 γ はひずみ、 δ は位相角を示す。 G'' は一周期の振動の間に生じる歪みと応力との $\pi/2$ の位相差による、物体中で熱として失われるエネルギーに比例する。Fig. 2.12 に振動ひずみと応力の位相の関係を図で示す。

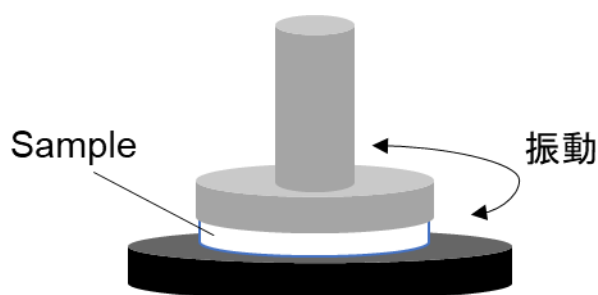


Fig. 2.11 振動型レオメータの模式図

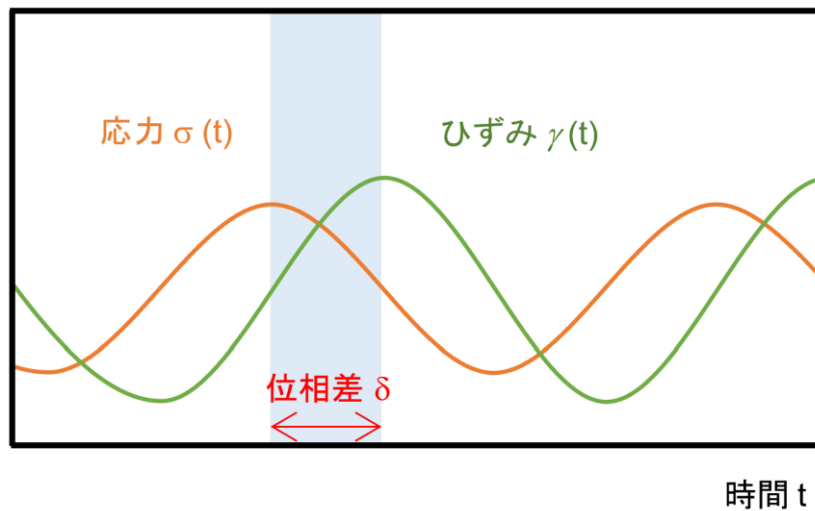


Fig. 2.12 振動ひずみと応力の位相の関係

(b) ディスクの作製

動的粘弾性測定を行うために、作製したコンポジット膜をディスク状に成型した。銅板に厚み 1mm、直径 8mm のワッシャーをのせ、ナフロンシート、粉碎した試料、ナフロンシートの順に上に乗せ、170°Cの小型熱プレス機 HC300-01 (アズワン株式会社)でプレスすることにより、直径 8mm、厚み 1.0mm のディスクを作製した。

(d) 測定

本研究では、線形領域における周波数分散を行った。測定は全て窒素雰囲気下で行った。測定装置の試料台に作製したディスク試料をセットし、8mm の平行プレート用いて、測定温度 150°C、ギャップ 0.6mm になるまで一定時間保持した。その後、ひずみを線形領域内になるように設定した上で、角周波数を 0.01~100 [rad/s]に変化させ、熔融状態における高分子コンポジットの粘弾性特性について、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を測定した。

第3章 結果

3.1 一次粒子径の異なるフェームドシリカの単独添加

3.1.1 フェームドシリカサスペンションの透過型電子顕微鏡(TEM)観察

超音波分散を施すことによって、クロロホルム中に一旦分散させた s-FS および l-FS の凝集構造の TEM 画像を Fig. 3.1 および Fig. 3.2 に示す。フェームドシリカは双方において、大きな凝集体を形成していることが判った。

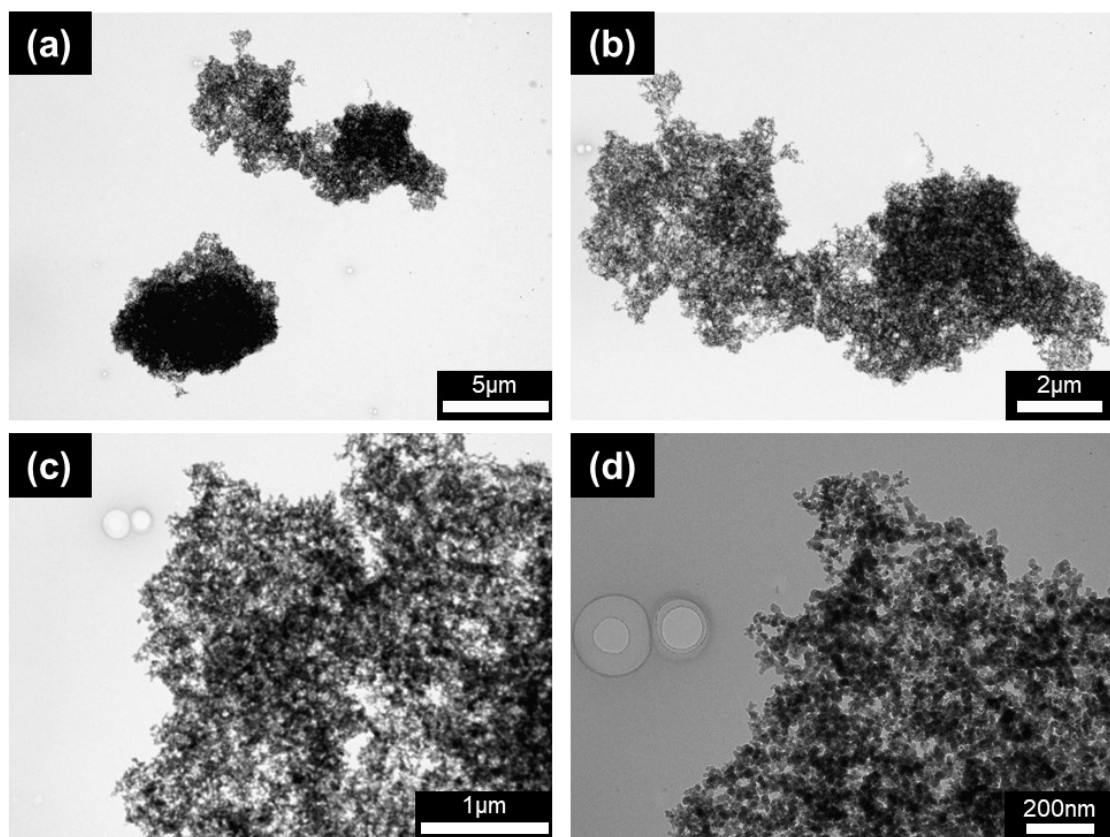


Fig. 3.1 s-FS(AEROSIL 130)の凝集構造の TEM 画像
(a) 5,000 倍、(b) 10,000 倍、(c) 30,000 倍、(d) 80,000 倍

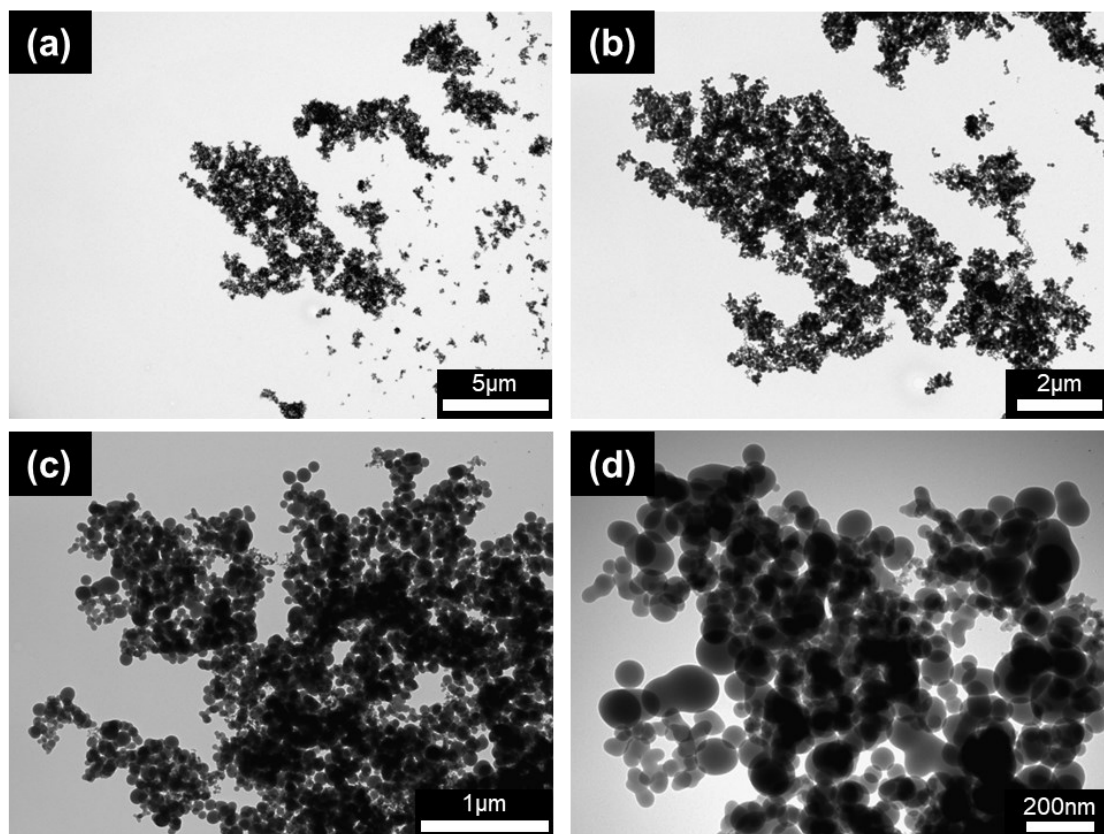


Fig. 3.2 1-FS(VP-SG 40)の凝集構造の TEM 画像
(a) 5,000 倍、(b) 10,000 倍、(c) 30,000 倍、(d) 80,000 倍

3.1.2 高分子コンポジット膜の透過型電子顕微鏡(TEM)観察

s-FS を 1.0、2.5、4.0、5.0、7.5vol% 単独添加した系の TEM 画像を Figs. 3.3-3.7 に示す。l-FS を 2.5、5.0、10、15、20、25、30vol% 単独添加した系の TEM 画像を Figs. 3.8-3.14 に示す。

TEM 画像において、電子密度差によりコントラストの暗い部分が s-FS および l-FS、明るい部分がマトリックスである PS を表している。

s-FS を 1.0vol% 添加した場合、様々なサイズの凝集体が分散していたが、2.5vol% 以上では膜全体に粒子が均一に存在していた。一方、l-FS では 2.5vol%-10vol% で μm スケールの凝集体が分散していたが、15vol% 以上で膜全体に広がって存在していた。

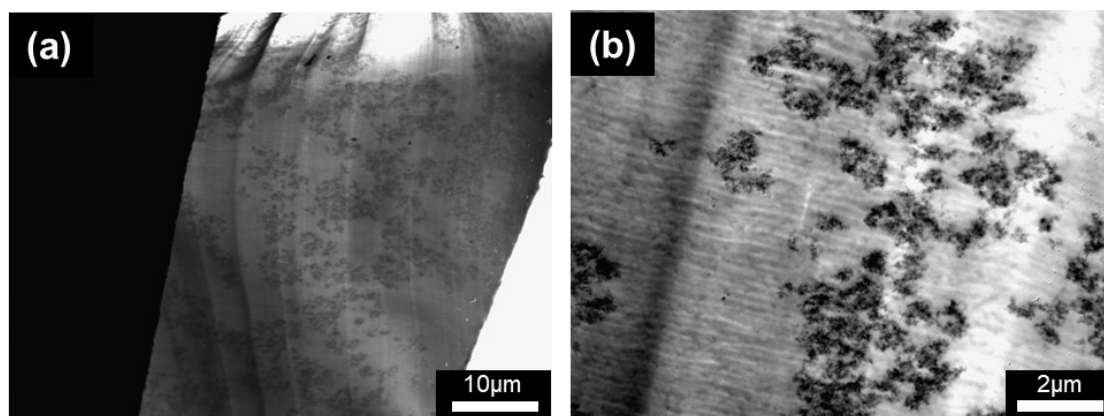


Fig. 3.3 PS マトリックス中の s-FS 1.0vol% の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

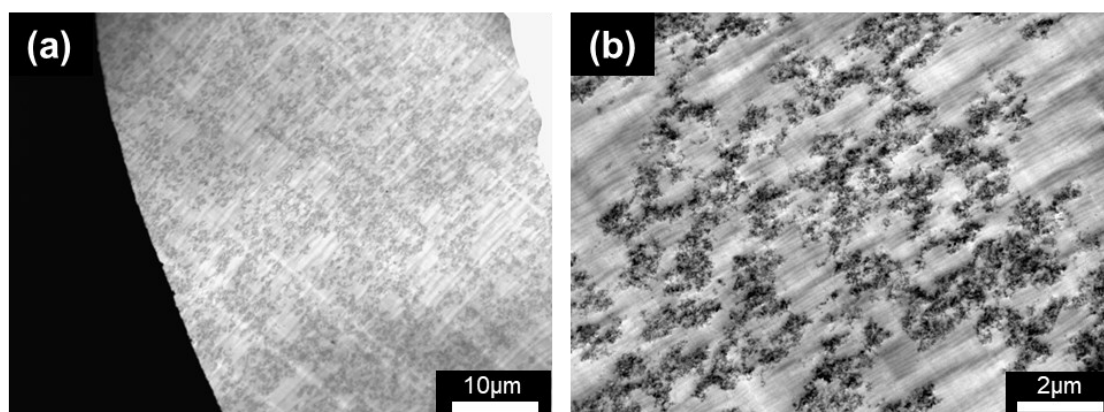


Fig. 3.4 PS マトリックス中の s-FS 2.5vol% の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

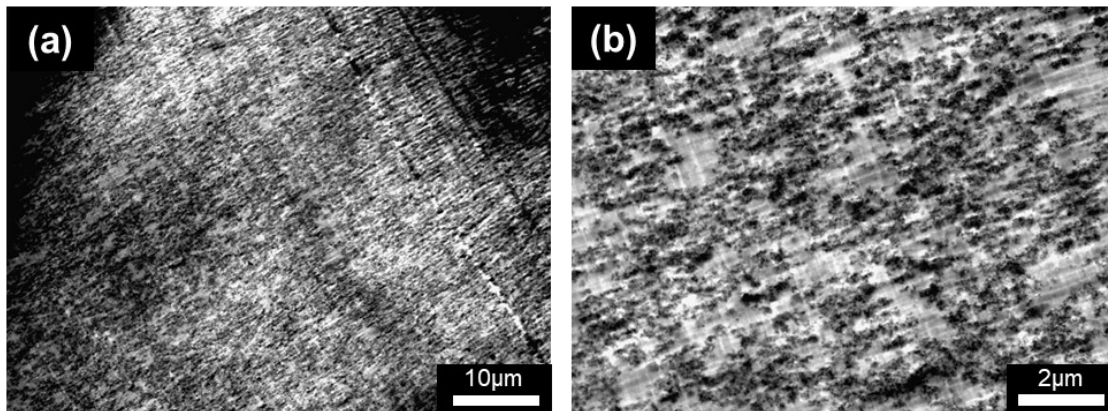


Fig. 3.5 PS マトリックス中の s-FS 4.0vol%の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

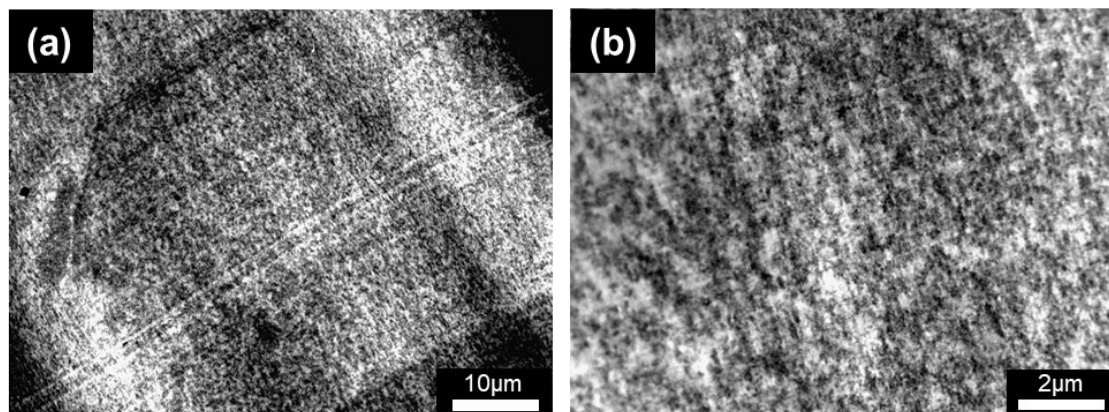


Fig. 3.6 PS マトリックス中の s-FS 5.0vol%の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

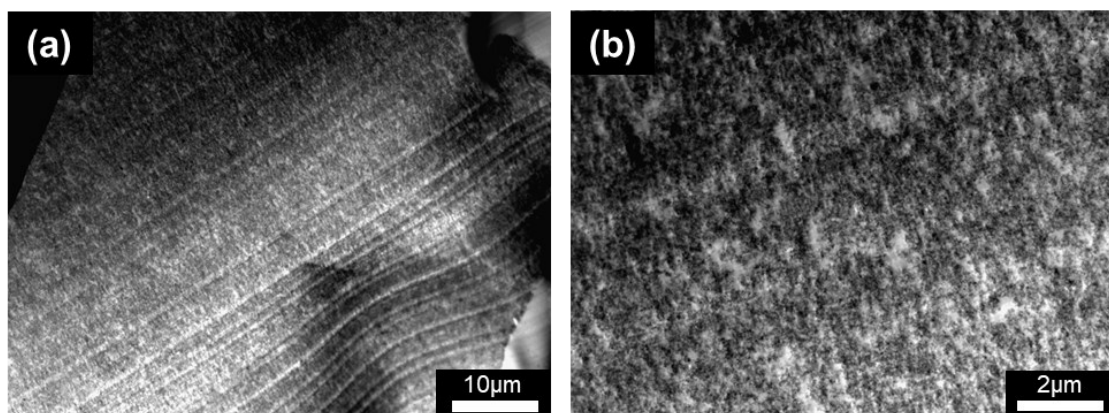


Fig. 3.7 PS マトリックス中の s-FS 7.5vol%の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

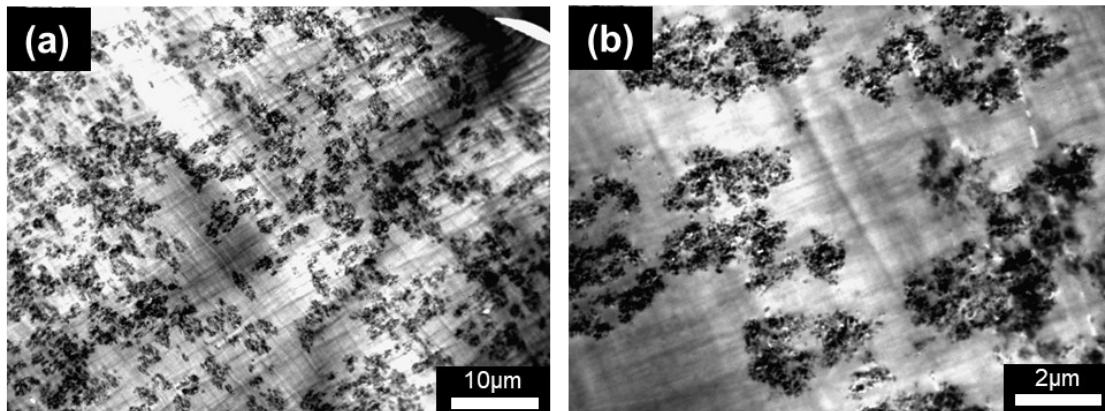


Fig. 3.8 PS マトリックス中の I-FS 2.5vol% の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

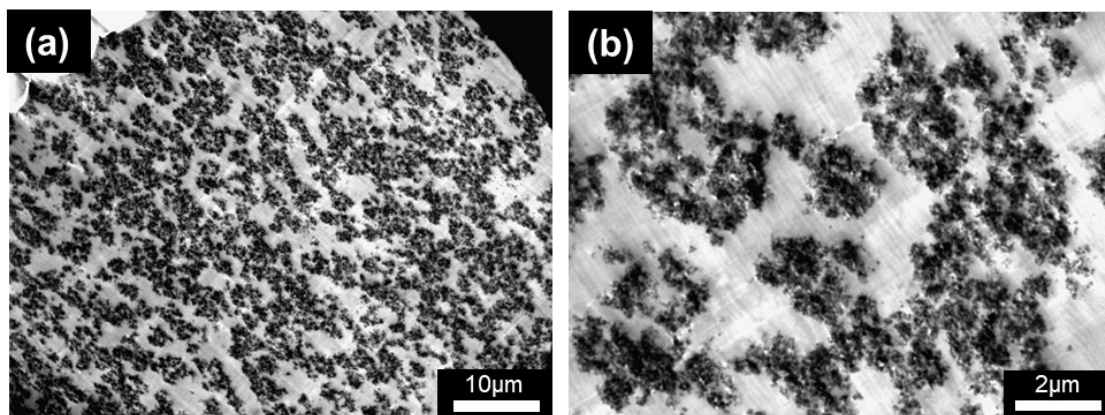


Fig. 3.9 PS マトリックス中の I-FS 5.0vol% の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

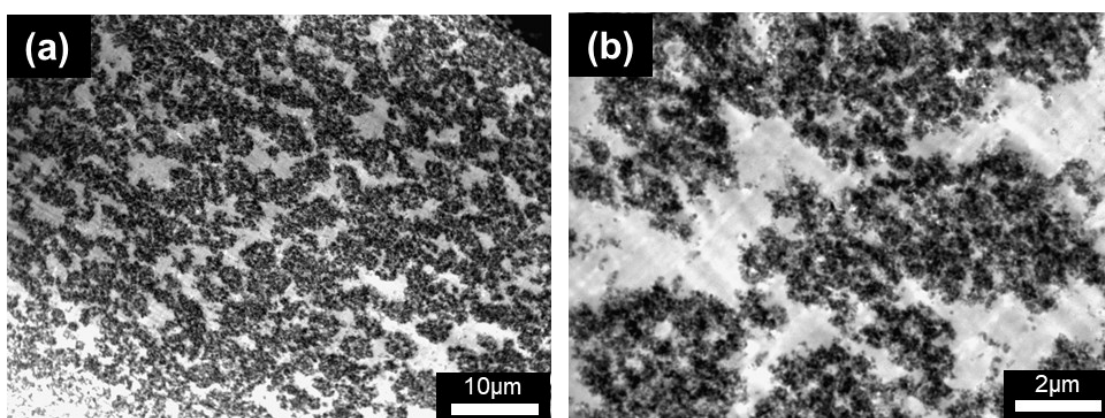


Fig. 3.10 PS マトリックス中の I-FS 10vol% の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

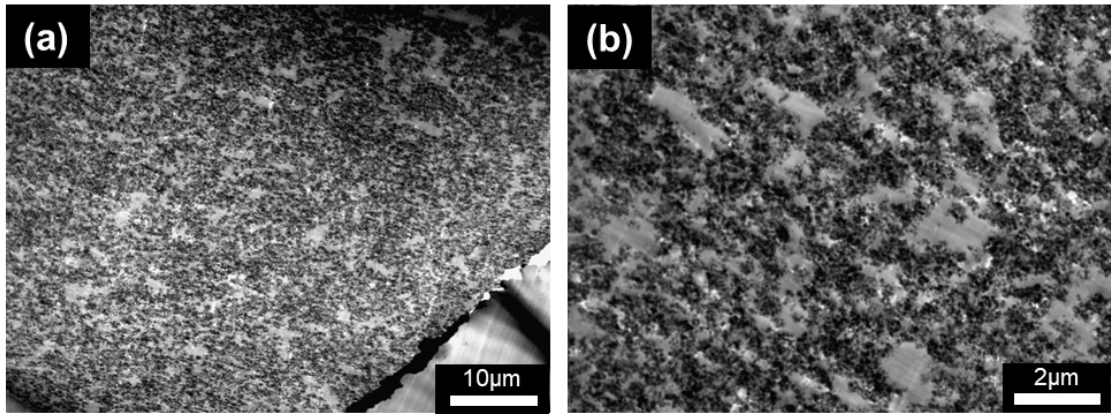


Fig. 3.11 PS マトリックス中の 1-FS 15vol%の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

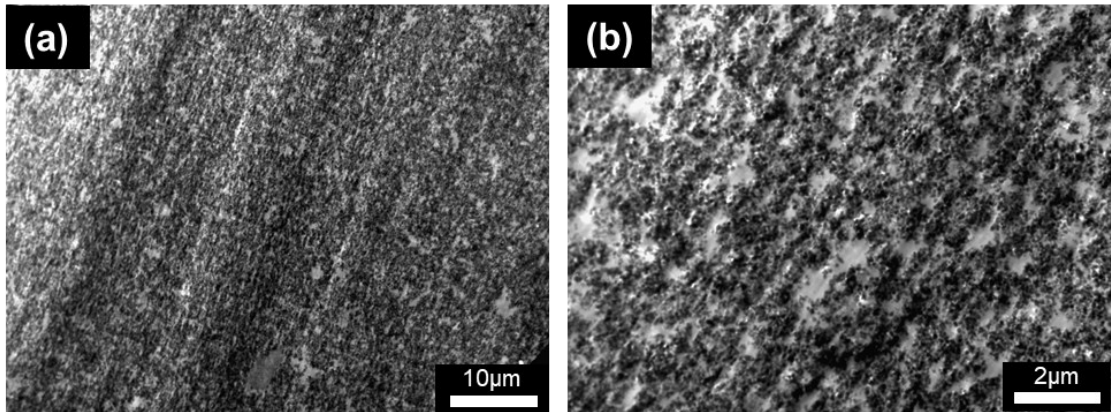


Fig. 3.12 PS マトリックス中の 1-FS 20vol%の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

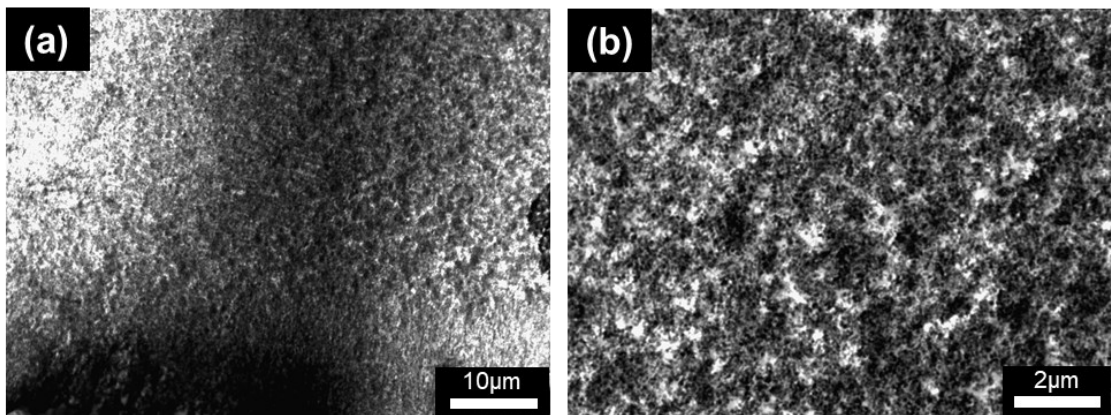


Fig. 3.13 PS マトリックス中の 1-FS 25vol%の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

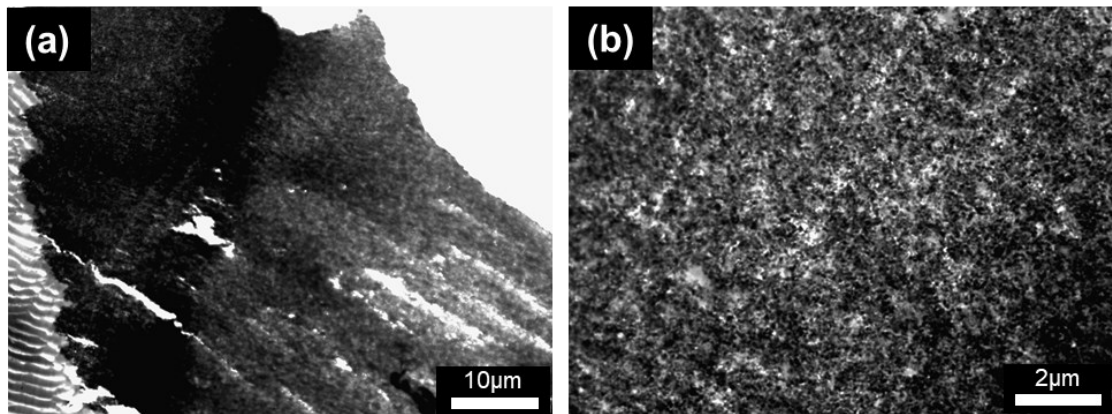


Fig. 3.14 PS マトリックス中の 1-FS 30vol% の TEM 画像
(a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

3.1.2 超小角 X 線散乱(USAXS)・小角 X 線散乱(SAXS)測定

得られた散乱プロファイルを Beaucage の統一式で fitting することによって、一次粒子径 R_{ss} 、質量フラクタル次元 D_m 、質量フラクタル次元 D_s を求めた。Figs. 3.15-3.16 と Tables 3.1-3.2 に各フュームドシリカを異なる量で添加したコンポジット試料の散乱プロファイルおよび解析結果を示す。

s-FS の場合、Beaucage の統一式の fitting によって求めた R_{ss} は、添加量による傾向が見られず、実際の一次粒子径より大きい 19-21nm を推移した。 D_m は 1.0vol% から 5.0vol% まで単調に減少し、7.5vol% で増加した。特に、2.5vol% から 5.0vol% にかけて D_m は大きく減少した。 D_s も D_m と同様に 1.0vol% から 5.0vol% にかけて減少し、7.5vol% で増加した。

l-FS の場合、Beaucage の統一式の fitting によって求めた R_{ss} は、実際の一次粒子径より大きい 77-79nm を示し、5.0vol% から 10vol% にかけて増加し、その後減少した。 D_m は添加量による傾向は見られず、1.61-1.69 を推移した。 D_s は添加量によって大きく差が生じなかった。

s-FS と l-FS を比較すると、 D_m は l-FS の方が小さくなる傾向が見られ、 D_s は大きく変わらなかった。

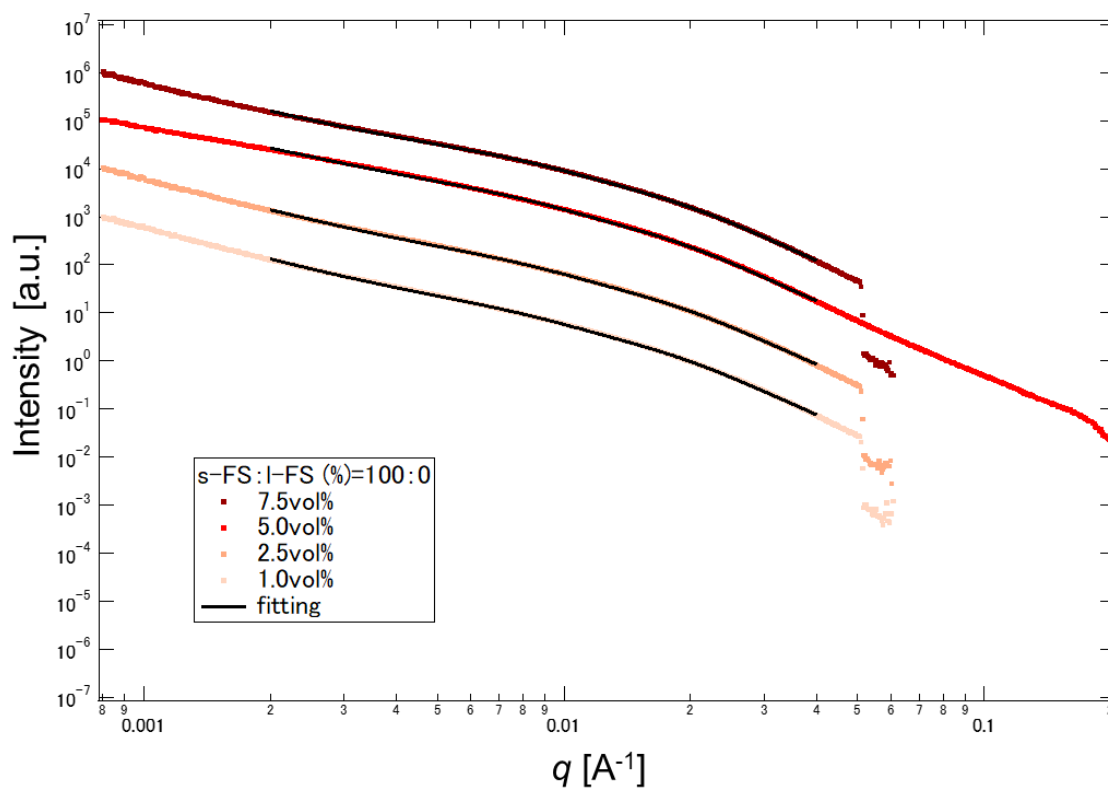


Fig. 3.15 s-FS を異なる量で単独で添加した場合における散乱プロファイルと fitting

Table 3.1 s-FS を異なる量で単独で添加した場合における fitting の結果

添加量 [vol%]	R_{ss} [nm]	D_m	D_s
7.5	19.63 ± 0.235	2.21 ± 0.004	2.06 ± 0.0026
5.0	20.42 ± 0.168	2.13 ± 0.003	2.05 ± 0.0016
2.5	20.27 ± 0.265	2.33 ± 0.003	2.11 ± 0.0027
1.0	20.44 ± 0.293	2.36 ± 0.004	2.11 ± 0.0030

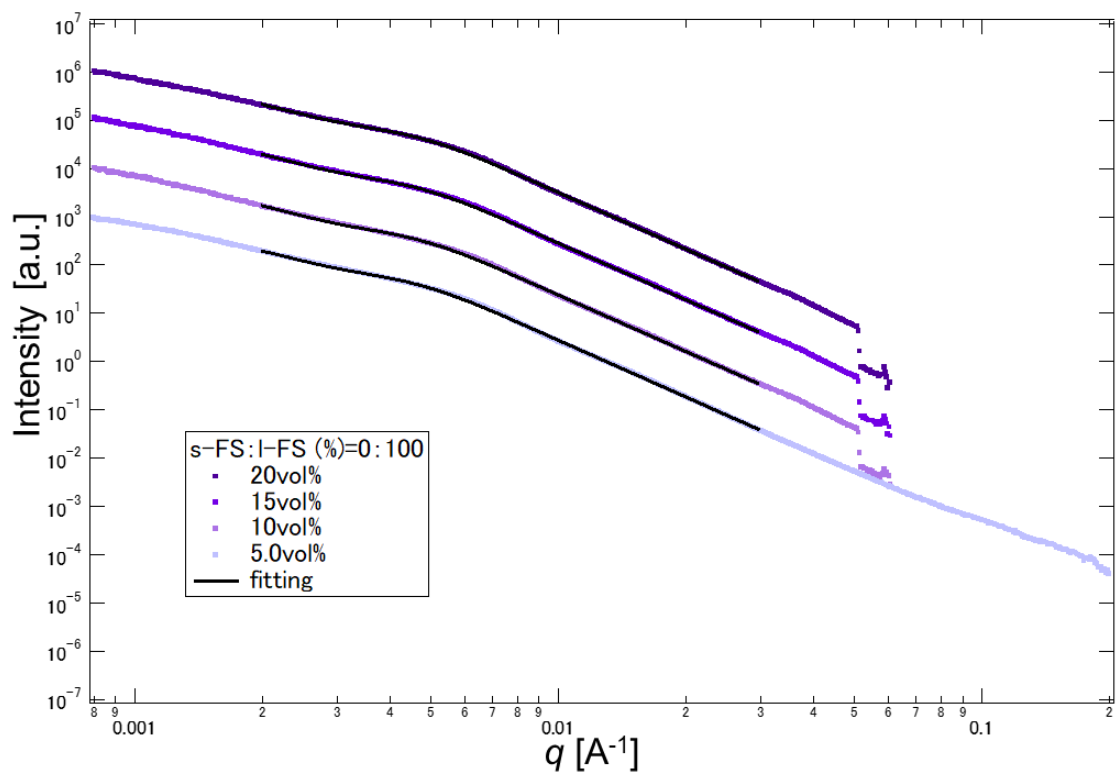


Fig. 3.16 l-FS を異なる量で単独で添加した場合における散乱プロファイルと fitting

Table 3.2 l-FS を異なる量で単独で添加した場合における fitting の結果

添加量 [vol%]	R_{ss} [nm]	D_m	D_s
20	77.47 ± 1.05	1.61 ± 0.206	2.11 ± 0.0004
15	78.08 ± 1.09	1.67 ± 0.193	2.11 ± 0.0005
10	78.41 ± 1.12	1.63 ± 0.187	2.11 ± 0.0005
5.0	78.24 ± 1.02	1.69 ± 0.193	2.10 ± 0.0005

3.1.3 動的粘弾性測定

添加粒子が s-FS の場合の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の測定結果を Figs. 3.17-3.18 に、同様に l-FS の測定結果を Figs. 3.19-3.20 に示す。

どちらの粒子においても、粒子を添加することによって PS 単独の場合よりも G' が増加した。また、添加量が大きくなるほど、 G' と G'' は増加した。

s-FS の場合では、l-FS と比較して少ない添加量で低角周波数 ω の領域において、高い G' 値を示す傾向が見られた。

一方、l-FS の場合では、添加量の増加によって s-FS ほどの G' の急激な上昇は見られなかった。

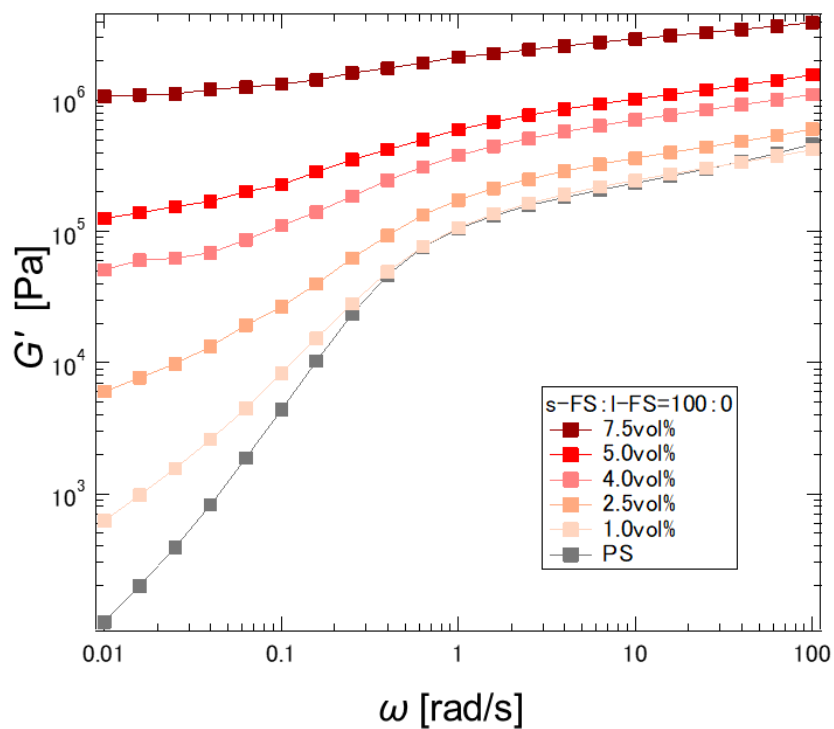


Fig. 3.17 s-FS の各添加量における G'

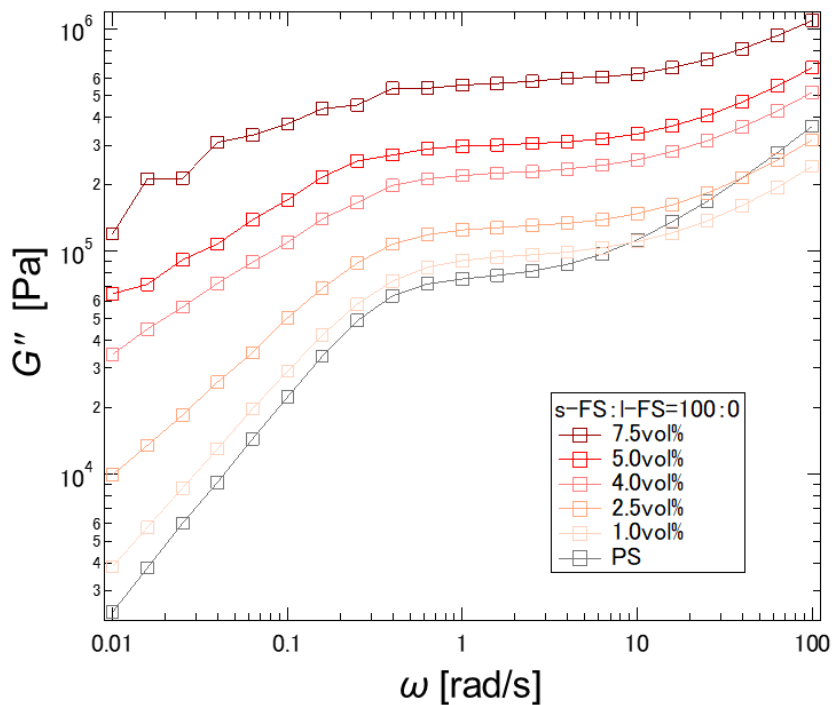


Fig. 3.18 s-FS の各添加量における G''

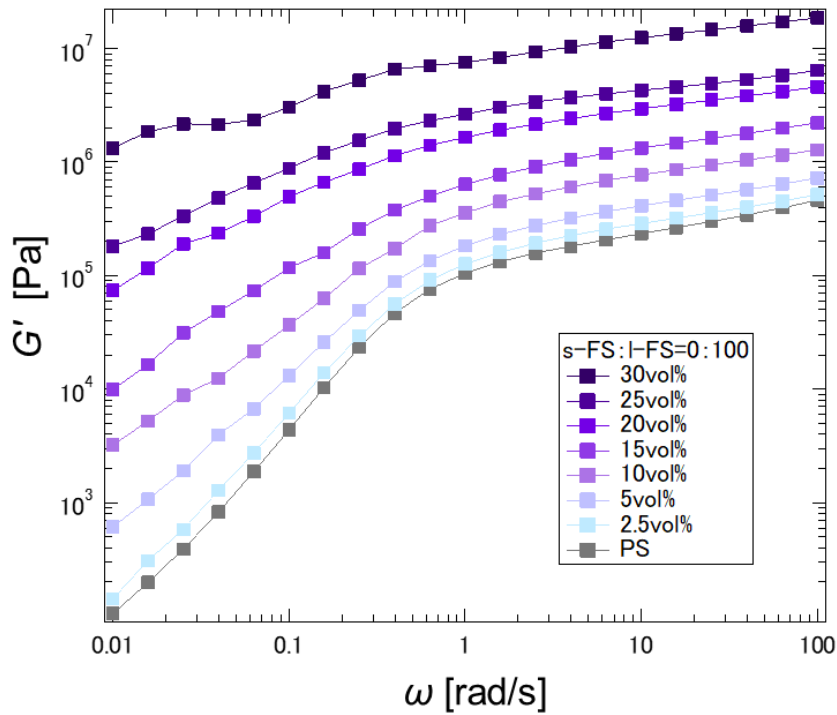


Fig. 3.19 I-FS の各添加量における G'

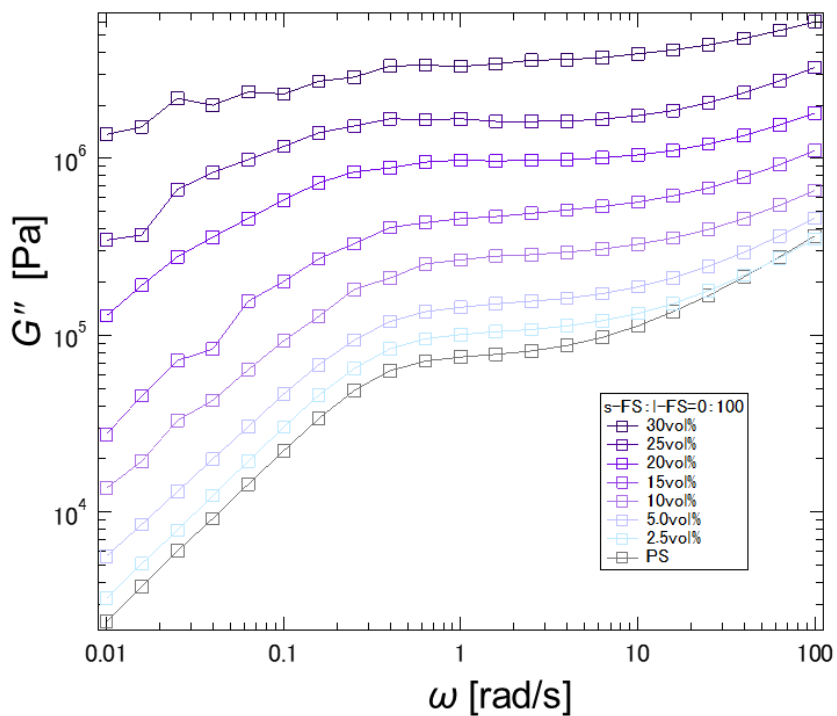


Fig. 3.20 I-FS の各添加量における G''

3.2 一次粒子径の異なるフュームドシリカの混合添加 I (総添加量固定)

3.2.1 混合フュームドシリカサスペンションの透過型電子顕微鏡(TEM)観察

一次粒子径の異なる二種のフュームドシリカを s-FS : l-FS = 50 : 50 の比率で秤量し、超音波分散を施すことによって、クロロホルム中に一旦分散させた混合フュームドシリカの凝集構造の TEM 画像を Fig. 3.21 に示す。TEM 画像中では、一次粒子径の違いを反映して、コントラストの暗い大きい粒子が l-FS、コントラストの明るい小さい粒子が s-FS を示している。

混合フュームドシリカは単独で添加した場合と同様に、大きな凝集体を形成した。また、この大きな凝集体は s-FS と l-FS の凝集体によって形成されていた。

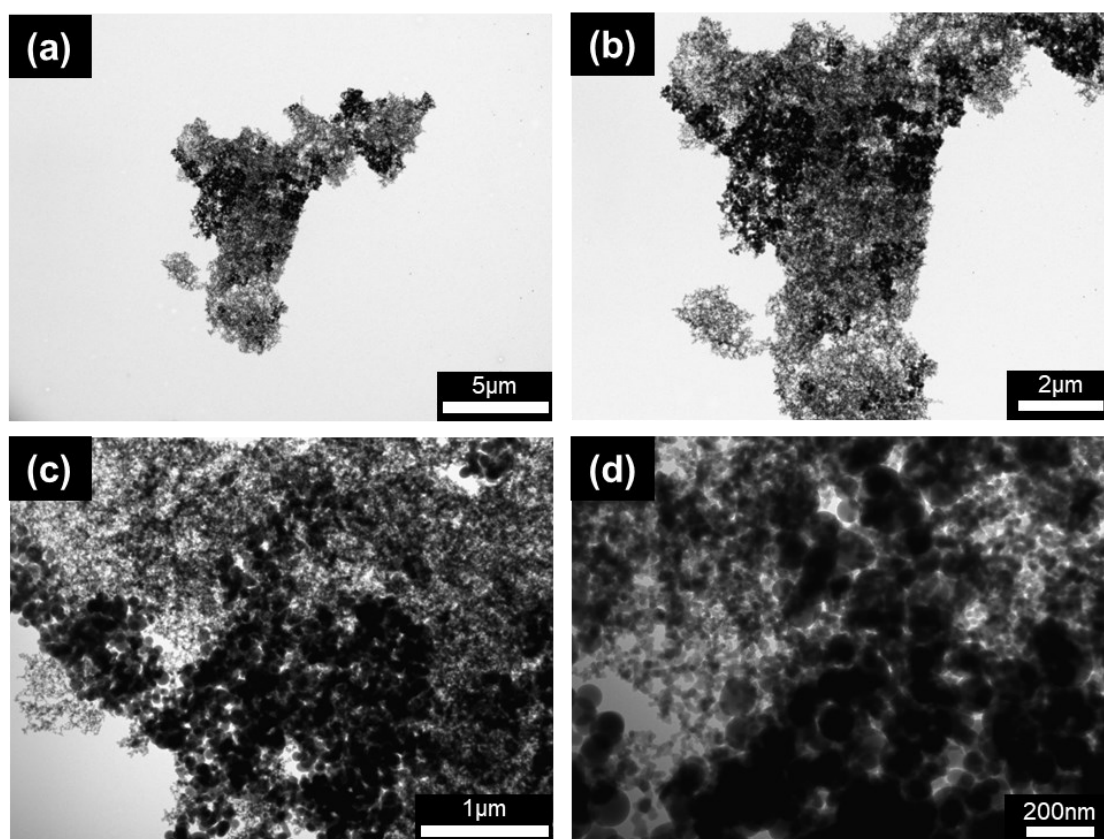


Fig. 3.21 混合フュームドシリカ(混合比率 s-FS : l-FS=50 : 50)の凝集構造の TEM 画像

(a) 5,000 倍、(b) 10,000 倍、(c) 30,000 倍、(d) 80,000 倍

3.2.2 高分子コンポジット膜の透過型電子顕微鏡(TEM)観察

フュームドシリカの総添加量を 5.0vol%に固定し、混合比率を s-FS : l-FS=91 : 9、83 : 17、75 : 25、67 : 33、50 : 50、25 : 75 としたときの TEM 画像を Figs. 3.22-3.27 に示す。TEM 画像中における最も暗い部分が l-FS、その次に暗い部分が s-FS、明るい部分が高分子マトリックスである PS を表している。

s-FS の比率が高い系では膜に混合フュームドシリカ粒子が広がり、s-FS と l-FS の凝集体が混合している様子が見られた。l-FS の比率が高くなるにつれて、フュームドシリカ粒子が様々な大きさの凝集体を形成して点在するようになっていった。

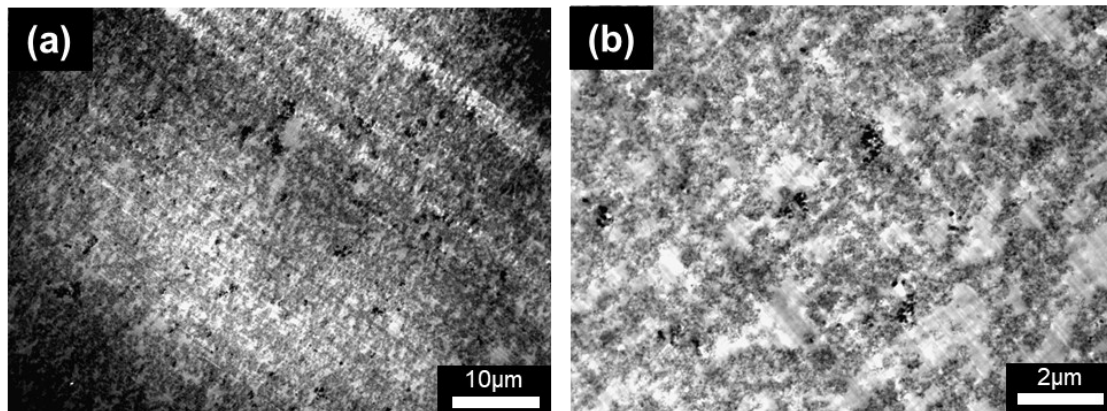


Fig. 3.22 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(5.0vol%、s-FS : l-FS=91 : 9)の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

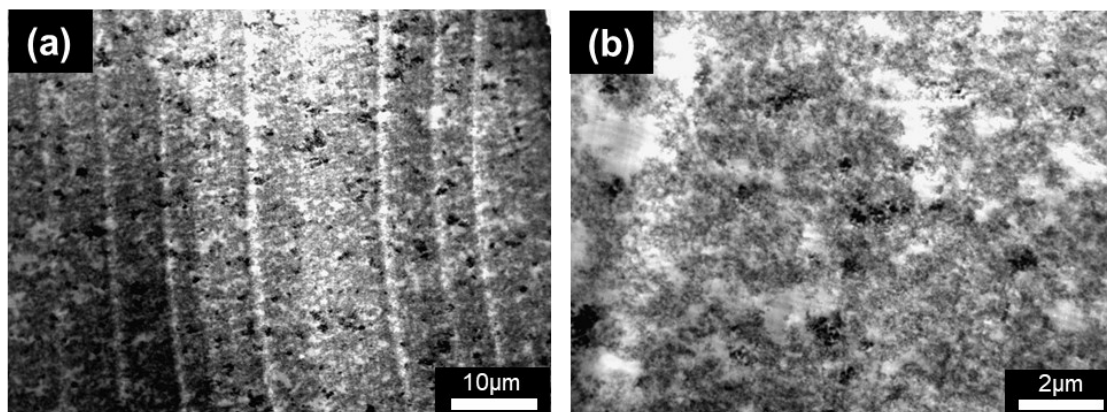


Fig. 3.23 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(5.0vol%、s-FS : l-FS=83 : 17)の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

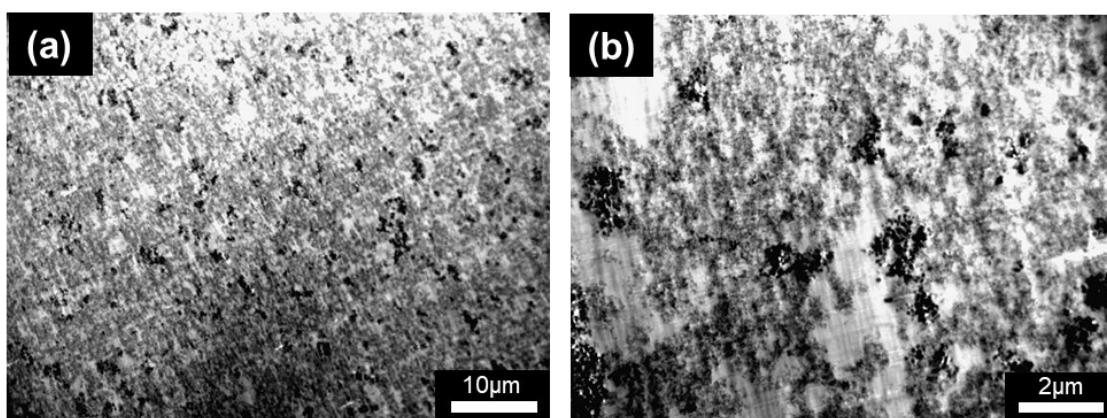


Fig. 3.24 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(5.0vol%、s-FS : l-FS=75 : 25)の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

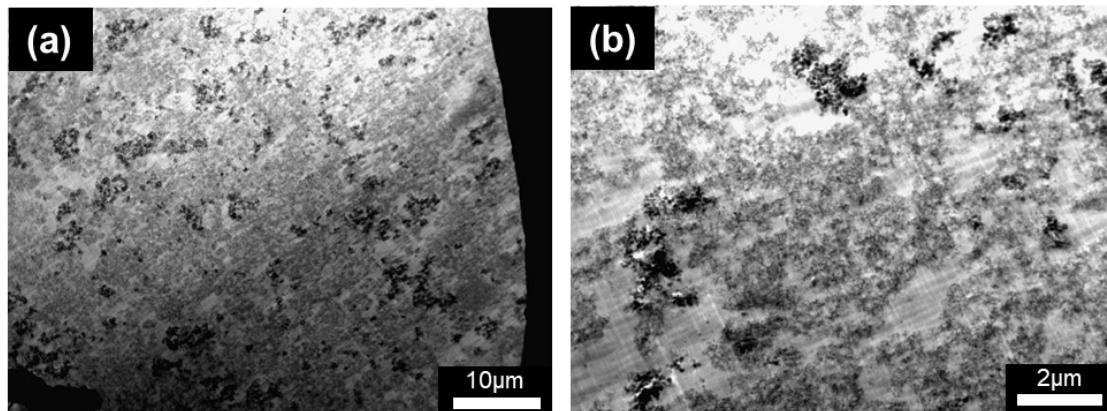


Fig. 3.25 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(5.0vol%、s-FS : l-FS=67 : 33)の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

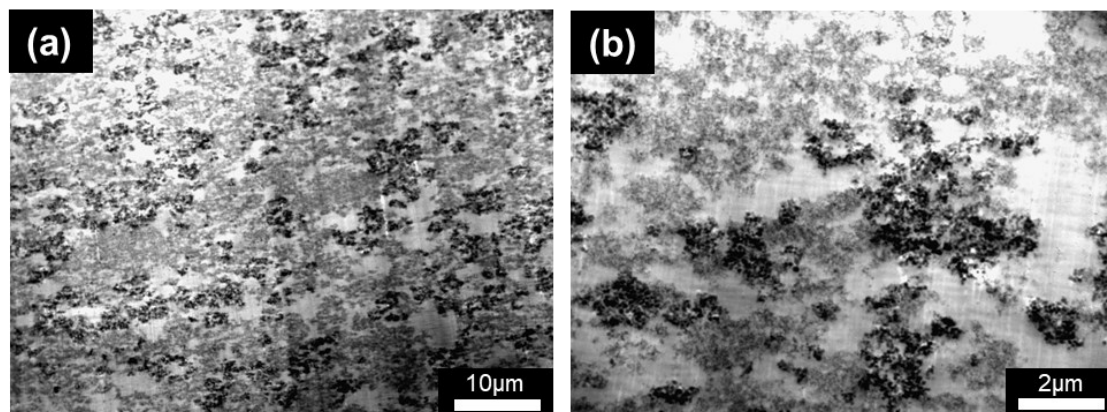


Fig. 3.26 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(5.0vol%、s-FS : l-FS=50 : 50)の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

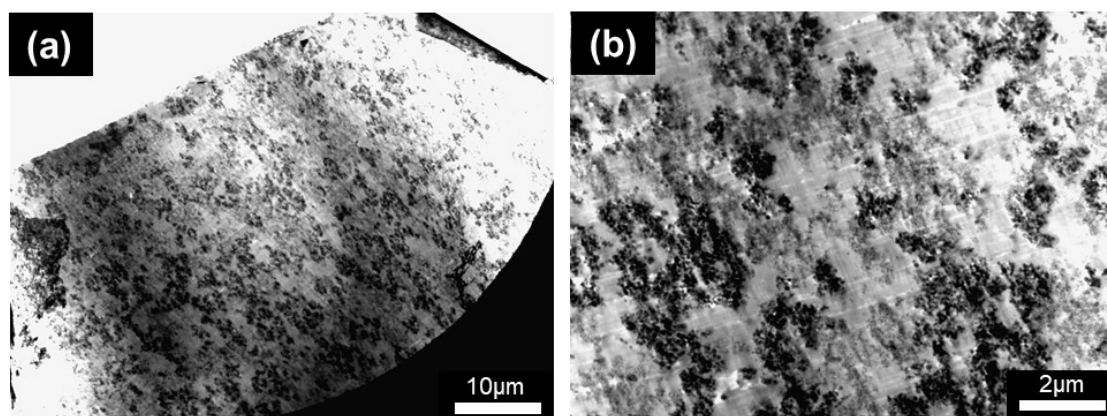


Fig. 3.27 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(5.0vol%、s-FS : l-FS=25 : 75)の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

3.2.3 超小角 X 線散乱(USAXS)・小角 X 線散乱(SAXS)測定

得られた散乱プロファイルにおいて、混合系では s-FS および l-FS からなる二つの変曲点が見られ、混合比率に従って強度に変化が見られた。

散乱プロファイルのべき指数から、Beaucage の統一式における質量フラクタル次元 D_m の値を各粒子について $l-D_m$ 、 $s-D_m$ として算出した。Fig. 3.28 と Table 3.3 に混合フェームドシリカの総添加量を 5.0vol% に固定し、混合比率 s-FS : l-FS を変化させた系の散乱プロファイルと fitting の結果を示す。左の fitting 線が $l-D_m$ 、右の fitting 線が $s-D_m$ を示している。なお、参考値として s-FS : l-FS=100 : 0、0 : 100 の $l-D_m$ と $s-D_m$ を同条件で求めた結果も()内に示す。25 : 75 については、s-FS の比率が低く、l-FS の散乱の方が優位になるため $s-D_m$ が Beaucage の質量フラクタル次元の範囲($1 < D_m < 3$)を超えた。

l-FS の比率が増加するにつれて、 $l-D_m$ は 1.66-1.88、 $s-D_m$ は 1.92-3.67 の値を示し、概ね増加していく傾向が見られた。

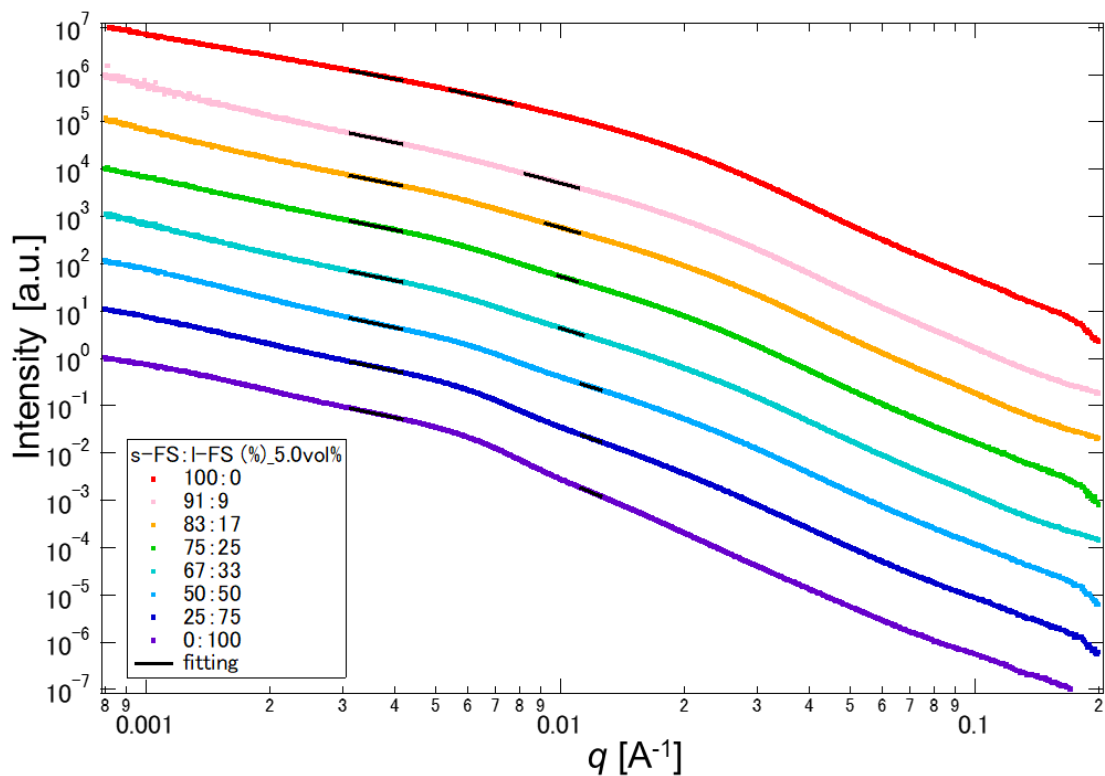


Fig. 3.28 混合フェームドシリカ(総添加量 : 5.0vol%)の各混合比率における散乱プロファイルと fitting

Table 3.3 混合フェームドシリカ(総添加量 : 5.0vol%)の各混合比率における $l-D_m$ および $s-D_m$ の値

s-FS : I-FS	$l-D_m$ (左)	$s-D_m$ (右)
(100 : 0)	(1.66 ± 0.008)	(1.92 ± 0.004)
91 : 9	1.82 ± 0.175	2.32 ± 0.062
83 : 17	1.77 ± 0.156	2.49 ± 0.105
75 : 25	1.78 ± 0.008	2.64 ± 0.014
67 : 33	1.80 ± 0.156	2.67 ± 0.157
50 : 50	1.88 ± 0.008	2.80 ± 0.012
25 : 75	1.81 ± 0.008	3.18 ± 0.013
(0 : 100)	(1.85 ± 0.008)	(3.67 ± 0.013)

3.2.3 動的粘弾性測定

Fig. 3.29 および Fig. 3.30 に混合フェームドシリカの総添加量を 5.0vol%に固定し、混合比率を変化させた系の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の結果を示す。参考として、高分子マトリックス PS のみの場合と s-FS および 1-FS を単独で 5.0vol%添加した系の結果も載せている。混合系の G' および G'' は全て単独で添加した系の間を推移しており、1-FS の比率を高くすると貯蔵弾性率 G' が低下する傾向が概ね見られた。

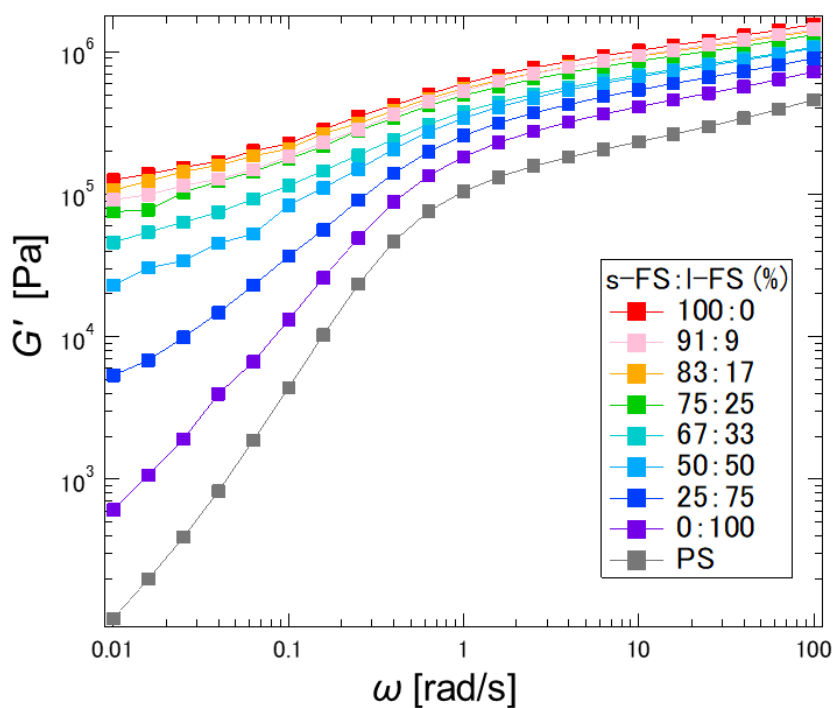


Fig. 3.29 各混合比率における G' (総添加量 : 5.0vol%)

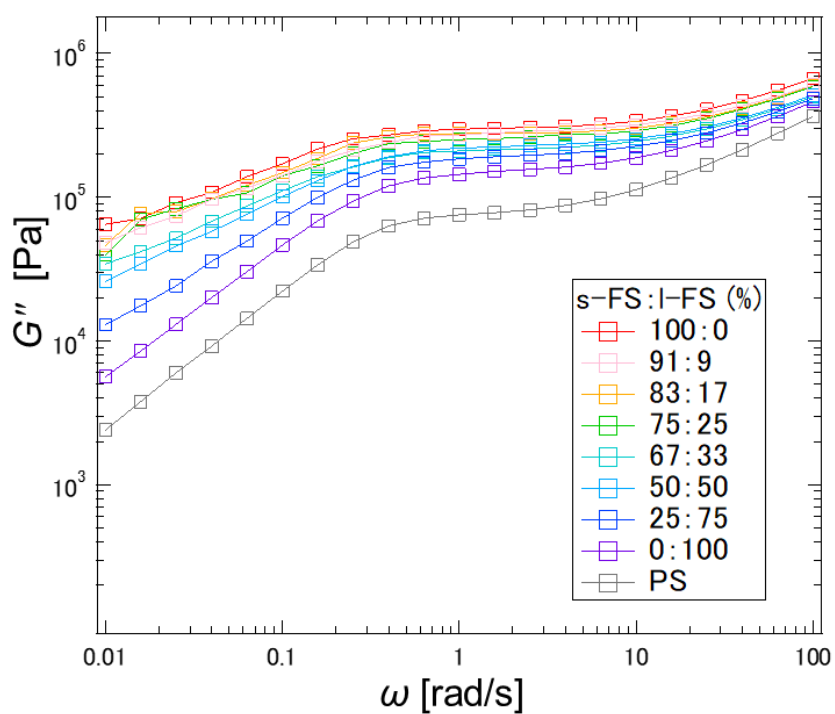


Fig. 3.30 各混合比率における G'' (総添加量 : 5.0vol%)

3.3 一次粒子径の異なるフュームドシリカの混合添加Ⅱ(一次粒子径の小さいフュームドシリカの添加量固定)

3.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

s-FS の添加量を 5.0vol%に固定し、混合比率を s-FS : l-FS [総添加量 vol%]=91 : 9 [5.5vol%]、83 : 17 [6.0vol%]、75 : 25 [6.67vol%]、67 : 33 [7.5vol%]、50 : 50 [10vol%] としたときの TEM 画像を Figs. 3.31-3.35 に示す。

3.2.1 項と同様に、s-FS の比率が高い系では膜全体に混合フュームドシリカ粒子が広がり、s-FS が形成する凝集体に l-FS が入り混んでいるような様子が見られた。

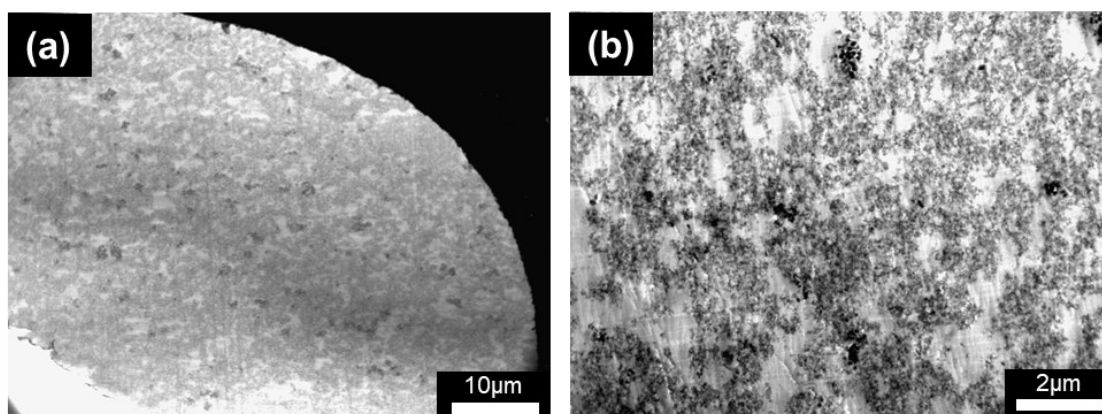


Fig. 3.31 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ (s-FS : l-FS=91 : 9 [5.5vol%])の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

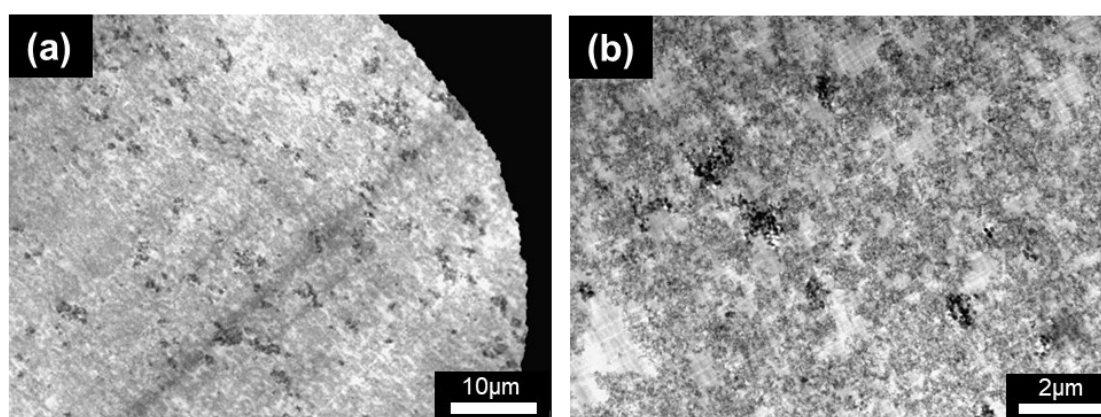


Fig. 3.32 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ (s-FS : l-FS=83 : 17 [6.0vol%])の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

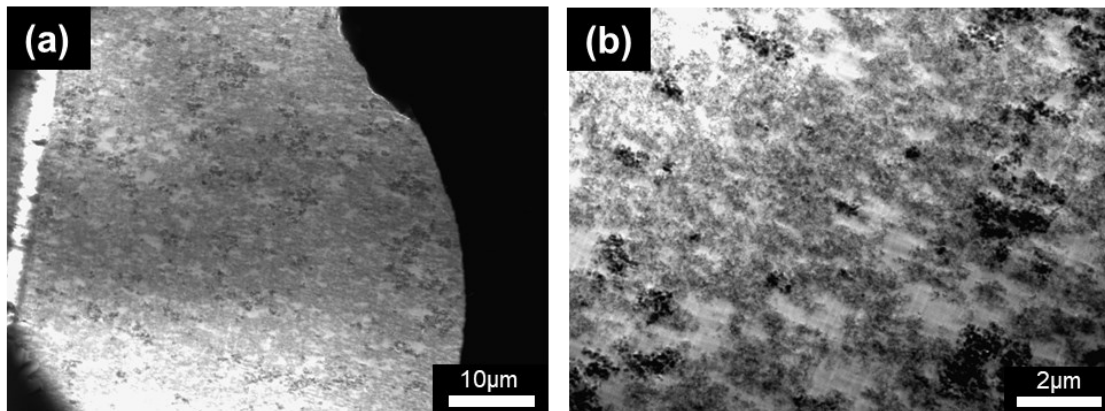


Fig. 3.33 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(s-FS : l-FS=75 : 25 [6.67vol%])の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

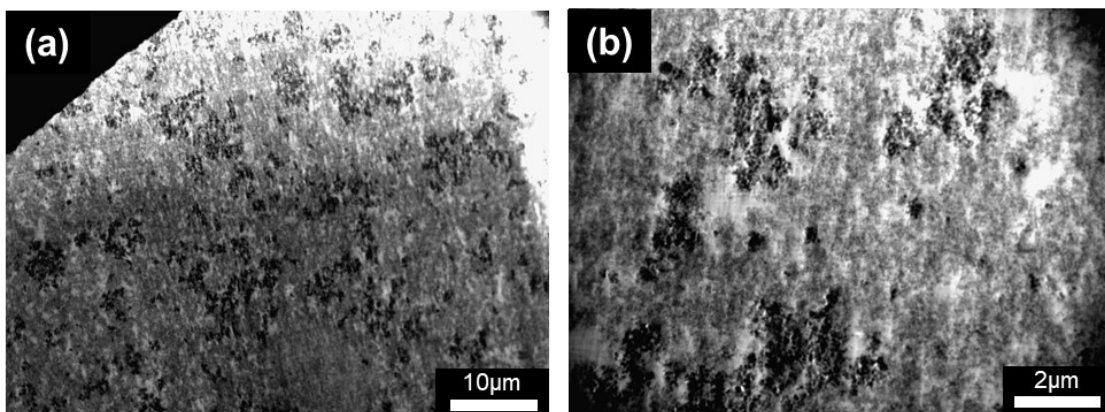


Fig. 3.34 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(s-FS : l-FS=67 : 33 [7.5vol%])の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

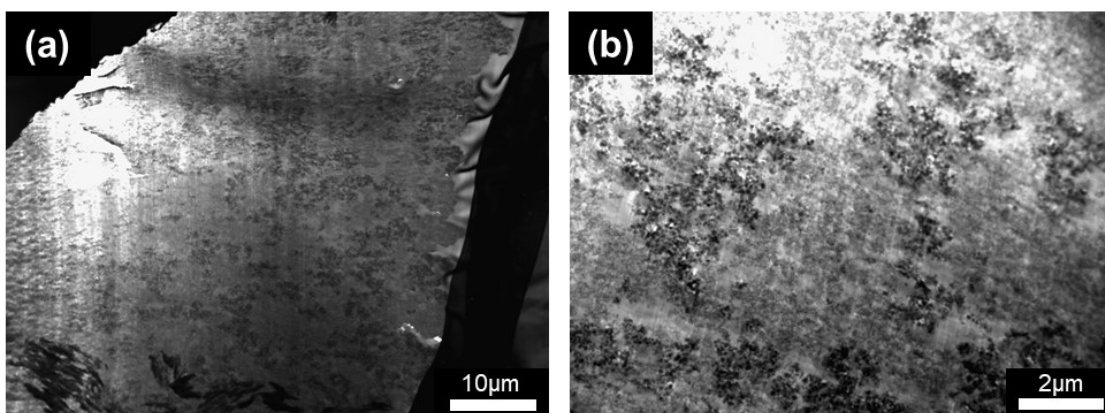


Fig. 3.35 PS マトリックス中の混合フュームドシリカ
(s-FS : l-FS=50 : 50 [10vol%])の TEM 画像 (a) 2,000 倍、(b) 10,000 倍

3.3.2 超小角 X 線散乱(USAXS)・小角 X 線散乱(SAXS)測定

3.2.3 項と同様に得られた散乱プロファイルにおいて、混合系では s-FS および l-FS からなる二つの変曲点が見られ、混合比率の変化に従って l-FS の変曲点付近に強度の変化が見られた。

得られた散乱プロファイルのべき指数から、Beaucage の統一式における質量フラクタル次元 D_m の値を各粒子について $l-D_m$ 、 $s-D_m$ として算出した。Fig. 3.36 と Table 3.4 に s-FS の添加量を 5.0vol% に固定し、混合比率 s-FS : l-FS を変化させた系の散乱プロファイルと総添加量および fitting の結果を示す。左の fitting 線が $l-D_m$ 、右の fitting 線が $s-D_m$ を示している。

l-FS の比率が増加するにつれて、 $l-D_m$ は 1.73-1.76、 $s-D_m$ は 2.35-2.84 の値を示し、l-FS が増加するにつれて、 $l-D_m$ は大きく値が変わらず、 $s-D_m$ は概ね増加していく傾向が見られた。

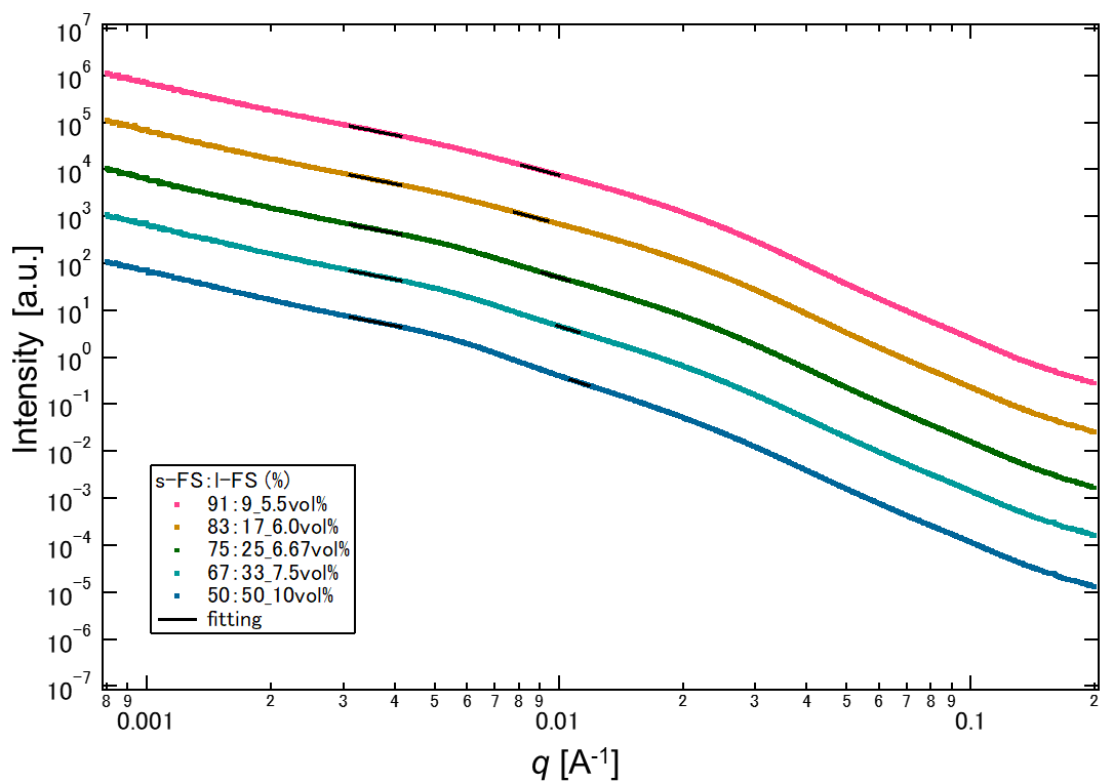


Fig. 3.36 混合フェームドシリカ(s-FS 添加量 : 5.0vol%)の
各混合比率における散乱プロファイルと fitting

Table 3.4 混合フェームドシリカ(s-FS 添加量 : 5.0vol%)の
各混合比率における $l-D_m$ および $s-D_m$ の値

s-FS : l-FS	添加量[vol%]	$l-D_m$ (左)	$s-D_m$ (右)
91 : 9	5.5	1.75 ± 0.156	2.35 ± 0.103
83 : 17	6.0	1.75 ± 0.156	2.35 ± 0.125
75 : 25	6.67	1.73 ± 0.156	2.61 ± 0.165
67 : 33	7.5	1.74 ± 0.156	2.68 ± 0.171
50 : 50	10	1.76 ± 0.156	2.84 ± 0.199

3.3.3 動的粘弾性測定

Fig. 3.37 および Fig. 3.38 に s-FS の添加量を 5.0vol%に固定し、混合比率を変化させた系の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の結果を示す。参考として、高分子マトリックス PS のみの場合と s-FS を単独で 5.0vol% 添加した系の結果も載せている。混合系の G' および G'' は単独で s-FS を添加した系よりも高い値を示し、l-FS の比率を高くする、すなわち、総添加量が増加していくにつれて貯蔵弾性率 G' も上昇する傾向が概ね見られた。

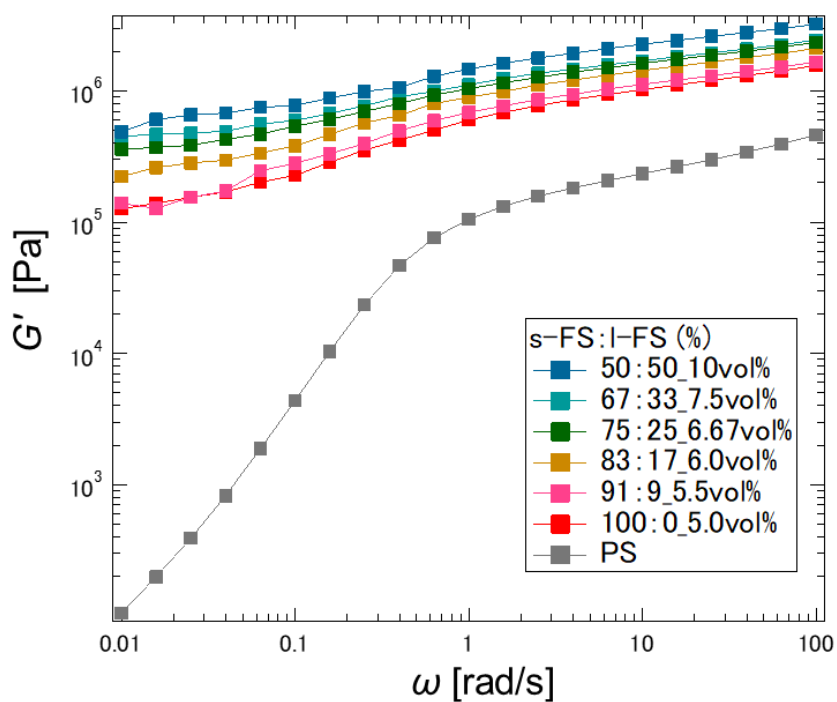


Fig. 3.37 一次粒子径の異なる混合フェームドシリカの各混合比率における G' (s-FS 添加量 : 5.0vol%)

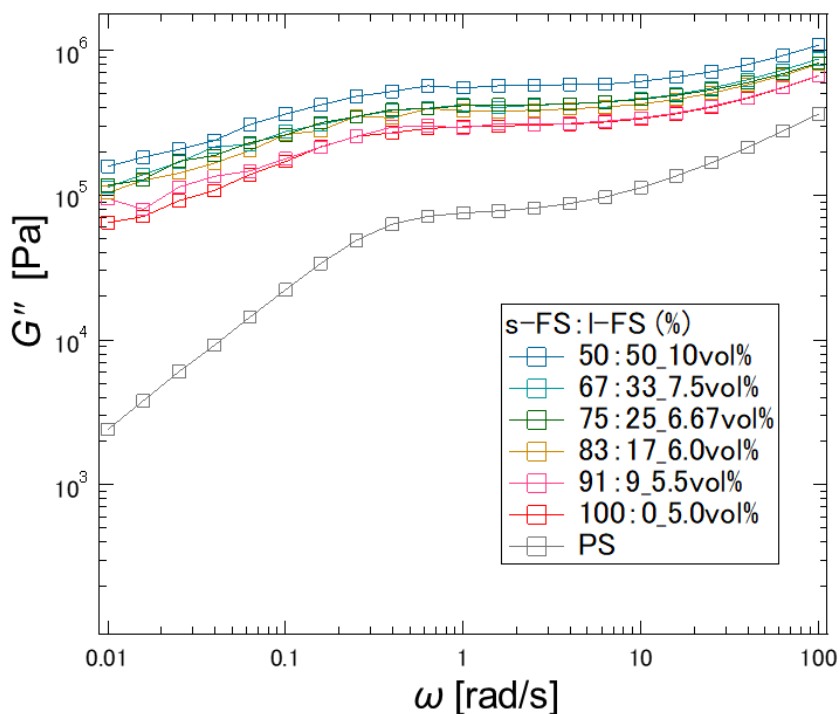


Fig. 3.38 一次粒子径の異なる混合フェームドシリカの各混合比率における G'' (s-FS 添加量 : 5.0vol%)

第4章 考察

4.1 一次粒子径の異なるフェームドシリカの単独添加

s-FS を 1.0vol% 添加した場合、様々なサイズの凝集体が分散していたが、2.5vol% 以上では膜全体に粒子が均一に広がって存在していた。一方、1-FS では 2.5vol% から 10vol% で μm スケールの凝集体が分散していたが、15vol% 以上で膜全体に広がって存在していた。同じ添加量であっても粒子によって分散・凝集状態の違いが生じたのは、s-FS の方が粒子の比表面積が大きく、粒子-粒子間および粒子-高分子マトリックス間の相互作用が大きくなったためと考えられる¹⁶。

単独で添加した系では、得られた散乱プロファイルについて、Beaucage の統一式による fitting により、一次粒子径 R_{ss} 、質量フラクタル次元 D_m 、表面フラクタル次元 D_s を求めた。s-FS の場合では、 D_m は 2.13-2.36 を示し、添加量が増えるほど概ね減少した。従って、添加量が多くなるにつれて凝集構造が疎になると考えられる。一方、1-FS の場合は、 D_m は添加量による傾向は見られず、1.61-1.69 を推移した。 D_s は添加量によって大きく差が生じず、凝集構造の疎密は大きく変わらないことが示唆された。

s-FS と 1-FS を比較すると、 D_m は 1-FS の方が低くなる傾向が見られた。これは、一次粒子径が小さい方が単位体積あたりに粒子を多く詰めることが出来るため、密になったと考えられる。

どちらの粒子を添加した場合でも、マトリックスである PS と比較して高い G' を示した。高 ω 領域では、コンポジットの G' の曲線が垂直方向へシフトした。熔融状態である高分子マトリックスが非ニュートン流体として振る舞うことによって、流体力学的応力の寄与が生じ、高 ω 領域におけるレオロジー応答を支配する。ここに粒子を添加した場合、高分子マトリックスの流動が抑制されるため、その添加量に応じて高 ω 領域で G' が単調に上昇する¹⁴。一方、低 ω 領域では、高分子は緩和するため、粒子がレオロジー応答を支配する。特に、低 ω 領域において高分子マトリックスはマクスウェル挙動($G' \sim \omega^2$ および $G'' \sim \omega$)を示すが、粒子の添加量の増加と共に、高分子マトリックス中に粒子ネットワークが形成され、非流体力学的応力の寄与を示すため、 G' および G'' はこのスケーリング則から逸脱する^{14,32}。特に G' は粒子の影響を受けるため、粒子の添加量が多い場合に低 ω 領域でプラトーを示した。これは、高分子マトリックスである PS 全体に三次元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と考えられる。パーコレーションが起きる最小の体積分率の値(パーコレーションしきい値)を求める。

パーコレーション理論より、粒子の体積分率 Φ の増加とともに成長していくネットワークについて、以下の式が定義出来る¹⁴。

$$G'_0 = K(\Phi - \Phi_c)^\nu \quad (4.1)$$

ここで、 G'_0 は低角周波数における貯蔵弾性率、 K は比例定数、 Φ は各体積分率、 Φ_c は臨界パーコレーション濃度(=パーコレーションしきい値)、 ν は臨界パーコレーション指数とする。

Fig. 4.1 に、各フュームドシリカの体積分率に対する $\omega=0.01$ [rad/s]における貯蔵弾性率 G' の値および fitting を示す。fitting から得られたパーコレーションしきい値は、s-FS で $\Phi_c=0.025$ 、l-FS で $\Phi_c=0.15$ であった。すなわち、s-FS の体積分率が 2.5vol%、l-FS の体積分率が 15vol%以上の時、高分子コンポジット中において、粒子のネットワークが形成されていることが判明した。この結果は、TEM 観察で見られた膜全体にフュームドシリカ粒子が広がって存在していた結果と一致している。また、fitting によって得られた臨界パーコレーション指数は s-FS で $\nu=2.00$ 、l-FS で $\nu=1.96$ であった。これらの値は Capuano らが算出した $\nu=1.8-1.9$ ¹¹と概ね一致した。

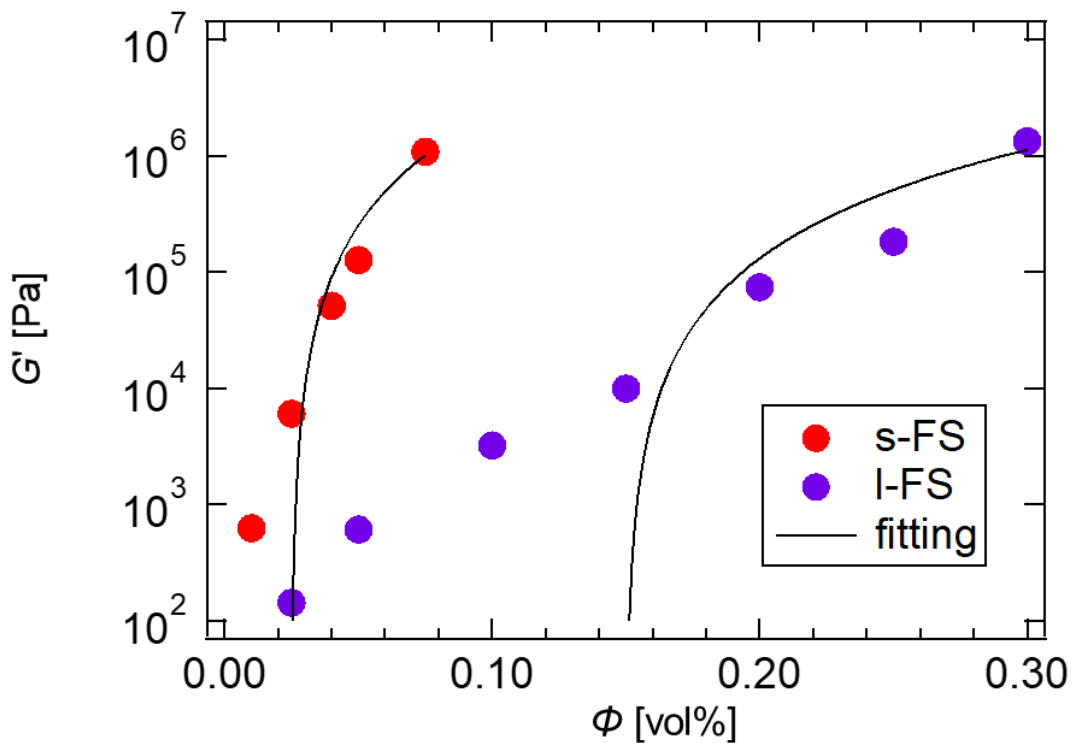


Fig. 4.1 各フュームドシリカの体積分率に対する $\omega=0.01$ [rad/s]における貯蔵弾性率 G' と臨界パーコレーション濃度を求める fitting

次に、 $\omega \leq 0.1$ [rad/s]における各曲線の勾配をマトリックスである PS の曲線の勾配で規格化した値 α ($0 < \alpha < 1$) とし、 $\alpha = 0.5$ の時の $\Phi = \Phi_c$ とする手法¹¹を用いてパーコレーションしきい値を求め、同様に比較を行った。Fig. 4.2 にその結果を示す。このグラフにおいて、s-FS では 1.0-2.5vol%の間で、l-FS では 15-20vol%の間で $\alpha = 0.5$ を超え、これらの範囲内に各粒子のパーコレーションしきい値があることが示されている。この結果は、Fig. 4.1 で求めたパーコレーションしきい値と概ね一致している。

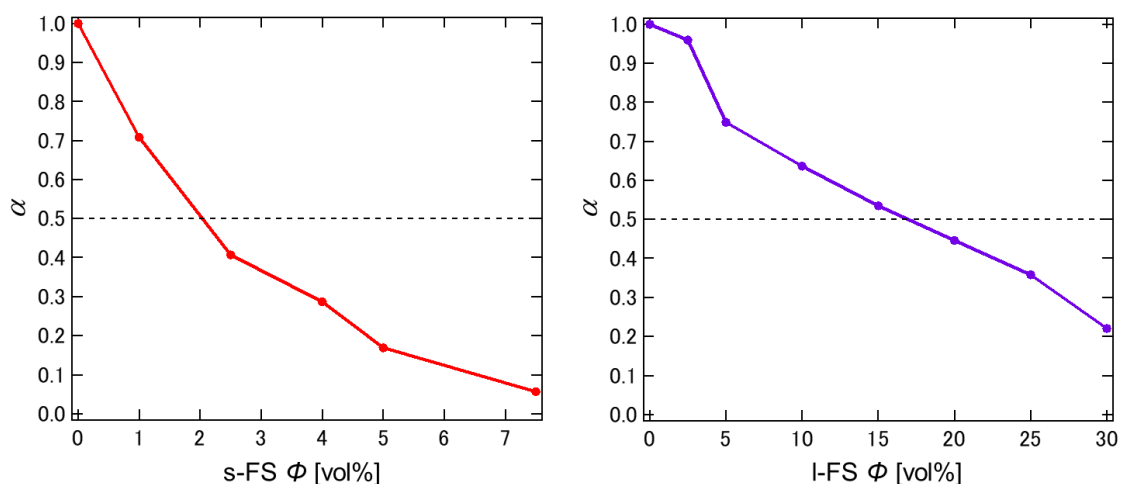


Fig. 4.2 各フュームドシリカに対する体積分率と α 値の関係
(左) s-FS、(右) l-FS

4.2 一次粒子径の異なるフュームドシリカの混合添加

フュームドシリカの総添加量を 5.0vol% に固定した系の TEM 観察において、混合比率 s-FS : l-FS=91 : 9 から 50 : 50 までは、s-FS の凝集に l-FS が入り込み、膜全体に二種のフュームドシリカ粒子が混合しながら広がっている傾向が見られた。また、91 : 9 から 50 : 50 の中で l-FS の比率が高くなると、s-FS の広がり は小さくなっていった。一方、l-FS の比率が高い場合は、 μm スケールの凝集体 サイズが小さくなり、凝集体同士が離れる傾向が見られた。以上の結果は、各粒子を単独で 5.0vol% 加えた際、100 : 0 では s-FS が膜全体に広がり、0 : 100 では l-FS が様々なサイズを有する凝集体となって点在する結果と一致する。

s-FS の添加量を 5.0vol% に固定して混合比率を同様に变化させた系の TEM 観察においても、膜全体に二種のフュームドシリカ粒子が混合しながら広がっていた。また、l-FS の凝集体サイズが大きくなっていく様子が見られた。これは、l-FS の添加量が増加し、l-FS 同士の相互作用が増えたためと考えられる^{33,34}。

混合フュームドシリカを添加した高分子コンポジット膜に X 線を照射した結果のプロファイルから、 $l-D_m$ 、 $s-D_m$ を解析によって求めた。総添加量が 5.0vol% の場合でも、s-FS を 5.0vol% に固定した場合でも、s-FS : l-FS=100 : 0-0 : 100 に混合比率を变化させた時、l-FS の量が増加するにつれて、 $l-D_m$ の値は 1.66-1.85 を推移し、 $s-D_m$ の値が 1.92-3.67 まで増加した。各 D_m 値と混合比率の関係のグラフを Fig. 4.3 に示す。

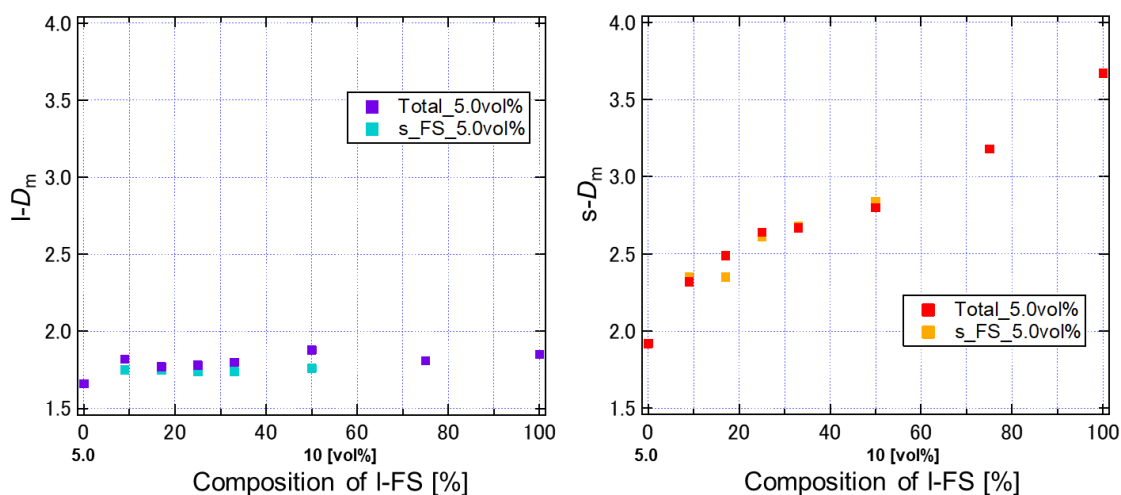


Fig. 4.3 l-FS の比率と各 D_m の関係 (左) $l-D_m$ (右) $s-D_m$

$l-D_m$ は値が大きく変わらず、l-FS が増加しても l-FS から成る凝集構造に大きな変化が見られないことを示唆している。一方、 $s-D_m$ の値は l-FS の比率と共に

増加しているが、 D_m の取り得る最大値 3 を超える部分が存在する。よって、この増加は s-FS の変曲点前に l-FS に関する散乱の情報が一部含まれているために生じた可能性がある。混合比率が変化するに従って各粒子が入る量が変わり、結果として各粒子が示す散乱強度が異なるため、変曲点前の s- D_m が l-FS の比率が高くなるにつれて s- D_m が増加していったと考えられる。従って、本研究において s- D_m の議論は難しい。

Fig. 4.4 に l-FS の比率と角周波数 $\omega=0.01$ [rad/s]における貯蔵弾性率 G' の関係を示す。総添加量を 5.0vol% に固定した場合、l-FS の比率が高いほど G' が減少する傾向が見られた。TEM による粒子分散状態の観察結果から、l-FS が s-FS の凝集に入り込むことにより、s-FS の μm スケールの凝集体サイズが小さくなる傾向が見られたことから、凝集体サイズの大きさが G' に影響すると考えられる。

一方、s-FS の添加量を 5.0vol% に固定した場合では、 G' が増加する傾向が見られた。この場合における TEM による μm スケールでの粒子分散状態の観察結果は、総添加量が 5.0vol% の場合と同様に、l-FS が s-FS の凝集体に入り込んでいた。従って、この系では分散・凝集状態ではなく、添加する粒子の総添加量が G' の増加に起因していると考えられる。

なお、91 : 9 [5.0vol%] では、 G' は減少する傾向が見られた。この系の TEM 画像を見ると、他の混合系に比べて s-FS の凝集体のサイズが小さくなっていた。これにより、 G' が低くなったと考えられる。

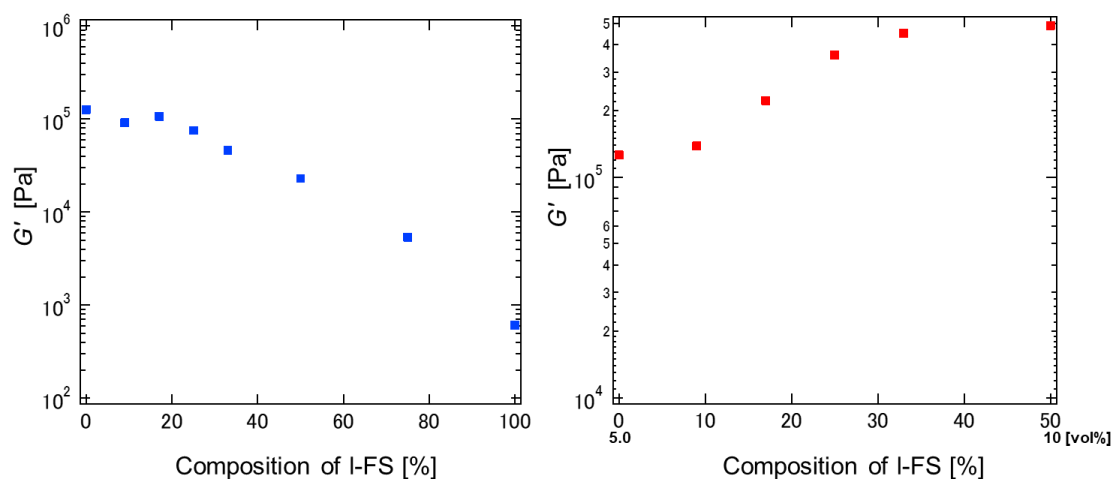


Fig. 4.4 l-FS の比率[%]と $\omega=0.01$ [rad/s]における貯蔵弾性率 G' の関係
(左) 総添加量 5.0vol%、(右) s-FS 5.0vol% に固定した系

高分子コンポジットは、一次粒子径が小さい粒子であるほど比表面積が大きく、高分子マトリックス分子や他の粒子へ相互作用しやすい。従って、一次粒子径が大きい場合よりも粘弾性が向上することが示されている¹⁶。本研究の一次

粒子径の異なるフュームドシリカを混合添加した系における貯蔵弾性率 G' と粒子の表面積の関係について同様に考察する。

まず、各フュームドシリカ粒子の添加量と混合比率、比表面積を用いて、各試料の添加粒子の表面積(Surface area)を算出する。算出式を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{Surface area [m}^2\text{]} = & \text{s-FS の比表面積 [m}^2\text{/g]} \times \text{s-FS の重量[g]} \\ & + \text{l-FS の比表面積 [m}^2\text{/g]} \times \text{l-FS の重量[g]} \end{aligned} \quad (4.2)$$

今回、計算に用いる比表面積の値は、第二章の各フュームドシリカ粒子の基本情報から、s-FS の比表面積=130 [m²/g]、l-FS の比表面積=40 [m²/g]とする。

作製した一次粒子径の異なる混合フュームドシリカおよび各粒子を異なる添加量で単独で添加した高分子コンポジットの全ての試料について上式を用いて計算を行った。その結果を表面積の値が昇順になるように Tables 4.1-4.3 にまとめた。

Table 4.1 混合フュームドシリカの混合比率および総添加量に対する表面積

s-FS [%]	l-FS [%]	総添加量 [vol%]	表面積 [m ²]
0	100	5.0	0.352
25	75	5.0	0.550
50	50	5.0	0.748
67	33	5.0	0.883
75	25	5.0	0.946
83	17	5.0	1.009
91	9	5.0	1.073
100	0	5.0	1.144
91	9	5.5	1.179
83	17	6.0	1.214
75	25	6.67	1.262
67	33	7.5	1.320
50	50	10	1.496

Table 4.2 s-FS の添加量に対する算出した表面積

添加量[vol%]	表面積 [m ²]
1.0	0.229
2.5	0.572
4.0	0.915
5.0	1.144
7.5	1.716

Table 4.3 l-FS の添加量に対する算出した表面積

添加量[vol%]	表面積 [m ²]
2.5	0.176
5.0	0.352
10	0.704
15	1.056
20	1.408
25	1.760
30	2.112

次に、各試料における表面積と前項と同様に、角周波数 $\omega=0.01$ [rad/s]における貯蔵弾性率 G' をプロットしたグラフを Fig. 4.5 に示す。グラフ中における黄緑のプロットが総添加量を 5.0vol%、緑のプロットが s-FS の添加量を 5.0vol% に固定した系、赤のプロットが s-FS および紫のプロットが l-FS を異なる添加量で単独で添加した系の結果を示している。

このグラフから、本研究で作製したコンポジットの貯蔵弾性率 G' は表面積と概ね相関があることが示された。各粒子を単独で添加した系および混合系で増加の度合いに差が生じているのは、粒子によって粒子-粒子間の相互作用の強さ³³、すなわち分散・凝集状態が異なるためであると考えられる。また、混合系では s-FS の相互作用の強さの影響を受けて G' を示していると考えられる。

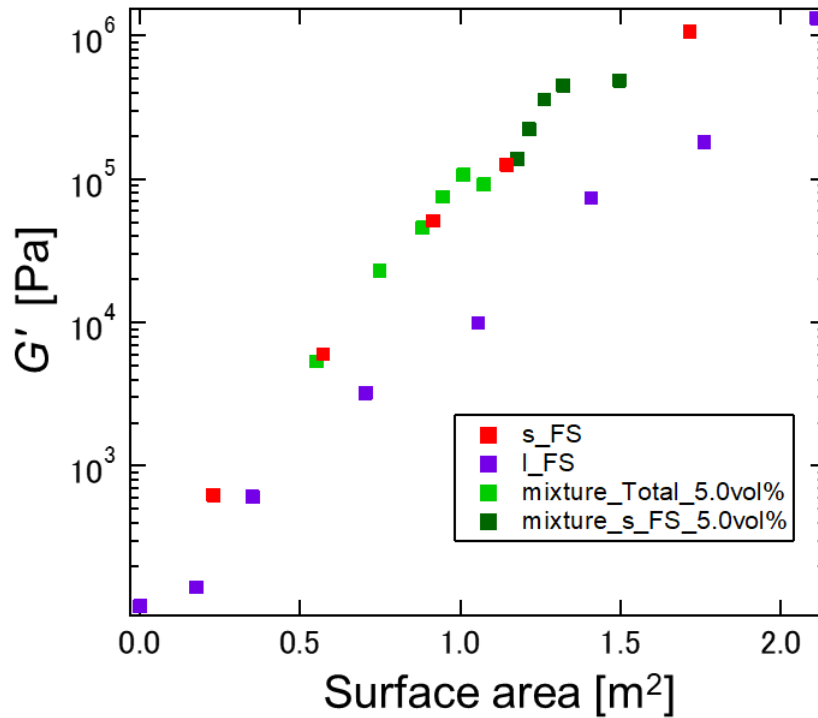


Fig. 4.5 フェームドシリカコンポジットの貯蔵弾性率 G' と表面積の関係

粒子による三次元ネットワークの影響を本研究における混合系において考察する。Fig. 4.1 で示した方法では、本研究における混合系のパーコレーションしきい値の算出が難しい。従って、Fig. 4.2 で行った $\omega \leq 0.1$ [rad/s] における各曲線の勾配をマトリックスである PS の曲線の勾配で規格化した値 $\alpha (0 < \alpha < 1)$ とし、 $\alpha = 0.5$ の時の $\Phi = \Phi_c$ とする手法¹¹を用いて求め、比較を行った。Fig. 4.6 に α と表面積の関係を示す。

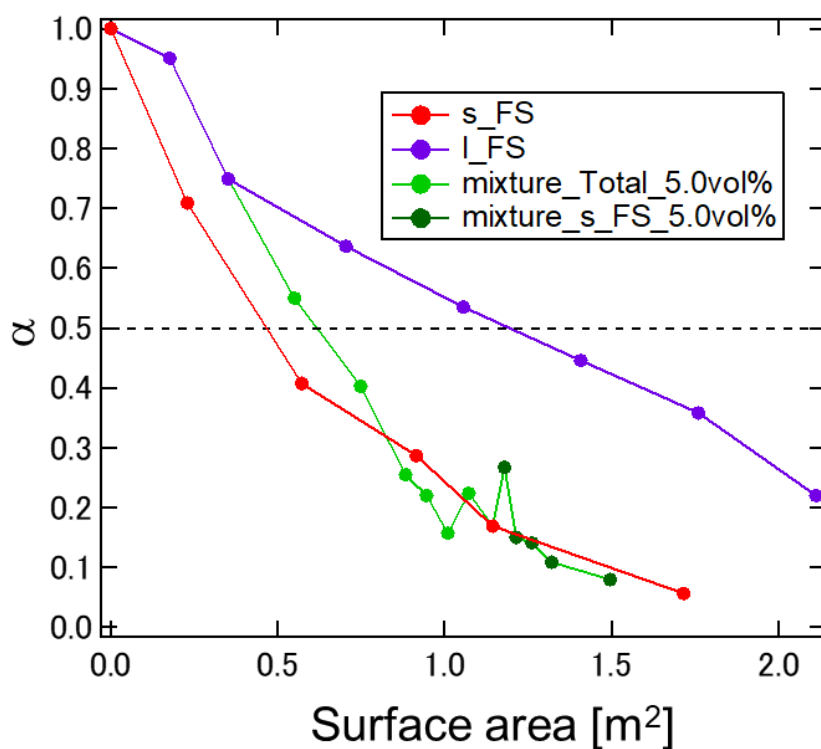


Fig. 4.6 各フュームドシリカの表面積と α 値の関係

混合系では表面積が小さい 0 : 100(すなわち、l-FS 5.0vol%)から s-FS に近い傾きを示しながら減少し、s-FS : l-FS=25 : 75-50 : 50 で $\alpha=0.5$ を超え、その後 s-FS に近い α 値を示した。これにより、本研究における混合フュームドシリカコンポジットでは、s-FS による影響を受けながら、混合比率=25 : 75-50 : 50 でフュームドシリカネットワークを形成し始めることが考えられる。

第5章 総括

本研究では、高分子マトリックス PS 中における一次粒子径の異なる混合フェームドシリカ粒子(s-FS および l-FS)の分散・凝集状態とそのコンポジットの粘弾性特性との関係性を明らかにすることを目的として実験を行った。

動的粘弾性測定では、総添加量を 5.0vol%に固定した場合、l-FS の比率が高くなると貯蔵弾性率 G' が減少する傾向が見られた。分散・凝集状態の観察から、これは l-FS が s-FS の凝集に入り込み、 μm スケールでの s-FS の凝集体サイズを小さくすることと関係があると考えられる。一方、s-FS の添加量を 5.0vol%に固定した系では、l-FS の比率が高くなるにつれて G' が増加する傾向が見られた。l-FS が s-FS の凝集に入り込む点は総添加量を 5.0vol%に固定した場合と同様であるため、総添加量の増加が起因していると考えられる。これらの結果から、各粒子の表面積と貯蔵弾性率 G' の関係をプロットすると、この二つには相関関係が見られ、添加粒子の比表面積が大きいほど貯蔵弾性率 G' に影響することが示唆された。

また、各粒子のパーコレーションしきい値を求め、混合系における粒子ネットワークの形成について調査した。混合系では、s-FS : l-FS=25 : 75-50 : 50 においてネットワークを形成し、s-FS による影響が大きいことが示唆された。

第6章 今後の展望

本研究では、添加粒子として一次粒子径の異なるフュームドシリカを二種用い、マトリックスとしてPSを用いた高分子コンポジットにおける混合粒子の分散・凝集状態と粘弾性特性への影響について調査および考察を行った。

TEM 観察では、s-FS と l-FS が混合して凝集体を形成している様子が見られたが、USAXS および SAXS 測定では s-FS、l-FS の混合から成る凝集体の解析は現段階では困難であったため、混合粒子にも適用できる fitting 解析の方法および式を新しく構築する必要があると考えられる。また、FS に高分子をプレ吸着させた試料に対し中性子小角散乱(SANS)測定を行うことで、凝集体中における各 FS 粒子の分散・凝集状態のより詳細な情報を得られる可能性がある。表面積による影響を実証するために、各粒子について吸着量測定を行う必要がある。さらに、一次粒子径の差をさらに大きくした場合に生じる混合の影響や高分子をプレ吸着させ表面改質を行った混合粒子を添加した高分子コンポジットの分散・凝集状態と粘弾性の調査することが今後の展望として挙げられる。

参考文献

- (1) R.Y. Hong, H.P. Fu, Y. J. Zhang, L. Liu, J. Wang, H. Z. Li, Y. Zheng, Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 105, 2176-2184.
- (2) T.H. Hsieh, A.J. Kinloch, K. Masania, A.C. Taylor, S. Sprenger, The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles, *Polymer*, 2010, 51 6284-6294.
- (3) X.Wang, L.Wang, Q. Su, J. Zheng, Use of unmodified SiO₂ as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites, *Compos. Sci. and Technol.* 2013, 89, 52-60.
- (4) S.P. Thomas, S. Thomas, S. Bandyopadhyay, Polystyrene–Calcium Phosphate Nanocomposites: Preparation, Morphology, and Mechanical Behavior, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 97–104.
- (5) J. Zhang, J. Lou, S. Ilias, P. Krishnamachari, J. Yan, Thermal properties of poly(lactic acid) fumed silica nanocomposites: Experiments and molecular dynamics simulations, *Polymer*, 2008, 49, 2381-2386.
- (6) X. Wen, Y. Wang, J. Gong, J. Liu, N. Tian, Y. Wang, Z. Jiang, J. Qiu, T. Tang, Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon black nanocomposites, *Polym. Degrad. and Stab.*, 2012, 97, 793-801.
- (7) K. Kumar, P.K. Ghosh, A. Kumar, Improving mechanical and thermal properties of TiO₂-epoxy nanocomposite, *Composites B*, 2016, 97 353-360.
- (8) F. Carmona, J.Ravier, Electrical properties and mesostructure of carbon black-filled polymers, *Carbon*, 2002, 40, 151-156.
- (9) F.A. Oliveira, N. Alves, J. A. Giacometti, C. J. L. Constantino, L. H. C. Mattoso, A. M. O. A. Balan, A. E. Job, Study of the thermomechanical and electrical properties of conducting composites containing natural rubber and carbon black, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106, 1001-1006.
- (10) 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 relationships in polymer nanocomposites, *Polymer* 2010, 51, 3321-3343.
- (11) G. Capuano, G. Filippone, G. Romeo, D. Acierno, Universal Features of the Melt Elasticity of Interacting Polymer Nanocomposites, *Langmuir* 2012, 28, 5458-5463.
- (12) M. Giovino, J. Pribyl, B. Benicewicz, S. Kumar, L. Schadler, Linear rheology of polymer nanocomposites with polymer-grafted nanoparticles, *Polymer* 2017, 131,

- 104-110.
- (13) N. Jouault, D. Zhao, S. K. Kumar, Role of Casting Solvent on Nanoparticle Dispersion in Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, 2014, 47, 5246-5255.
- (14) G. Filippone, G. Romeo, D. Acierno Viscoelasticity and Structure of Polystyrene/Fumed Silica Nanocomposites: Filler Network and Hydrodynamic Contributions, *Langmuir*, 2010, 26, 2714–2720.
- (15) 落合満, フュームドシリカ, 日本エアロゾル学会誌「エアロゾル研究」, 1990, 5, 32-43.
- (16) X. Hao, J. Kaschta, D.W. Schubert, Viscous and elastic properties of polylactide melts filled with silica particles: Effect of particle size and concentration, *Composites B*, 2016, 89, 44-53.
- (17) M.A.S. Shahrezaei, F. Goharpey, R. Foudazi, Effect of particle–particle and polymer–particle interactions on nanosilica aggregation in polystyrene, *Polym. Compos.*, 2018, 39, 2904-2914.
- (18) D. Zhao, S. Ge, E. Senses, P. Akcora, J. Jestin, S. K. Kumar, Role of Filler Shape and Connectivity on the Viscoelastic Behavior in Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, 2015, 48, 5433–5438.
- (19) S. Sattayanurak, K. Sahakaro, W. Kaewsakul, W. K. Dierkes, Louis A.E.M. Reuvekamp, Anke Blume Jacques W. M. Noordermeer, Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds, *Polymer Testing*, 2020, 81, 106173.
- (20) J. Kong, J. Sun, Y. Tong, Q. Dou, Y. Wei W. Thitsartarn, J. C. C. Yeo, C. He, Carbon nanotubes-bridged-fumed silica as an effective binary nanofillers for reinforcement of silicone elastomers, *Compos. Sci. and Technol.*, 2019, 169, 232-241.
- (21) 宮本真幸, 令和2年度 三重大学大学院 工学研究科 修士論文
- (22) Y. Fukunaga, Y. Fujii, S. Inada, Y. Tsumura, M. Asada, M. Naito, N. Torikai, Dispersion state of carbon black in polystyrene produced with different dispersion media and its effects on composite rheological properties, *Polym. J.* 2019, 51, 275-281.
- (23) C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, CRC Press: 2007.
- (24) 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志, 「高分子の構造と物性」, 講談社サイエンティフィク, 2013.
- (25) Y. Miyaki, Y. Einaga, H. Fujita, Excluded-Volume Effects in Dilute Polymer, Solutions. 7. Very High Molecular Weight Polystyrene in Benzene and Cyclohexane *Macromolecules*, 1978, 11, 1180-1186.

- (26) 橋本竹治, 「X線・光・中性子散乱の原理と応用」, 講談社サイエンティフィク, 2017.
- (27) 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.*, 2011, 43, 471-477.
- (28) J. Ilavsky, Nika: software for two-dimensional data reduction, *J. Appl. Cryst.*, 2012, 45, 324-328.
- (29) 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*, 2008, 41, 453-464.
- (30) T. Onda, Physics of Wettability and Water Repellency of Fractal-Structure Surfaces, *J. Vac. Soc. Jpn*, 2015, 58, 424-430.
- (31) 中江利昭 監修, 「レオロジー工学とその応用技術」, フジ・テクノシステム, 2001.
- (32) Y. Song, Y. Tan, Q. Zheng, Linear rheology of carbon black filled polystyrene, *Polymer*, 2017, 10, 35-42.
- (33) E. Kontou, G. Anthoulis, The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104, 1723-1731.
- (34) A. Haghtalab, S. Rahim, Study of viscoelastic properties of nanocomposites of SiO₂-acrylonitrile-butadiene-styrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 127, 4318-4327.

謝辞

本研究を進めていくにあたり、直接ご指導していただきました鳥飼直也教授に厚く御礼申し上げます。中間報告会等を通じて様々なアドバイスをいただきました藤井義久准教授に深く感謝致します。試料や試薬、備品の発注・管理等でお世話になりました藤田由紀子技術専門員に厚く御礼申し上げます。

透過型電子顕微鏡(TEM)およびウルトラミクロトームの使用に際し、親切かつ丁寧にご指導いただきました三重大学医学部電子顕微鏡センターの小川覚技術専門員に深く感謝致します。大型放射光実験施設 SPring-8 での超小角 X 線散乱(USAXS)および小角 X 線散乱(SAXS)測定において、貴重なビームタイムを割いてご協力いただきました株式会社クラレに厚く御礼申し上げます。高分子コンポジット試料の動的粘弾性測定の一部にご協力していただきました物質・材料研究機構(NIMS)の内藤昌信博士に厚く御礼申し上げます。フュームドシリカを提供していただきました日本アエロジル株式会社に深く感謝致します。

最後に、研究室での生活を通して大変お世話になりました先輩方、同期、後輩、そして、6年間の大学および大学院生活を支えてくれた家族と友人に心から感謝致します。