

表面性状の異なるフュームドシリカを
混合添加したポリスチレンコンポジットの
粒子分散状態とレオロジー特性

令和 5 年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

福浦 桃奈

目次

第一章 緒言	1
第二章 実験	4
2.1 試料・試薬	4
2.1.1 高分子マトリックス	4
2.1.2 フィラー	5
2.1.3 溶媒	6
2.2 実験方法	8
2.2.1 サスペンションの調製	8
2.2.2 高分子コンポジット試料の作製	9
2.2.3 作製した高分子コンポジット試料の種類	10
2.2.4 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察	11
TEM 観察用超薄切片の作製	12
2.2.5 超小角・小角 X 線散乱 (USAXS・SAXS) 測定	13
X 線散乱測定の原理	14
USAXS 法と SAXS 法の違い	16
使用装置および解析ソフト	18
フラクタル構造と解析方法	19
2.2.6 動的粘弾性測定	21
動的粘弾性測定の原理	21
粘弾性の角周波数依存性	23
使用装置と測定条件	24
ディスク状の高分子コンポジット試料の作製方法	25

第三章 結果	26
3.1 TEM 観察	26
3.2 USAXS・SAXS 測定	42
3.2.1 単独添加系	42
3.2.2 混合添加系	48
3.3 動的粘弾性測定	53
3.3.1 単独添加系	53
3.3.2 混合添加系	58
第四章 考察	64
4.1 単独添加系	64
4.1.1 一次粒子径の違いによる影響	64
4.1.2 FS の添加量（体積分率）が及ぼす影響	65
4.1.3 表面性状の違いによる FS の分散性への影響	66
4.1.4 表面性状の違いによるレオロジー特性への影響	67
4.2 混合添加系	70
4.2.1 一次粒子径および表面性状が異なる FS を混合添加した場合の 分散性とレオロジー特性の関係	70
4.2.2 一次粒子径および表面性状が異なる FS を混合添加した場合の 表面性状の違いによる影響	72
4.2.3 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した場合の 分散性とレオロジー特性の関係性	74
4.2.4 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した場合の PS と FS の相互作用	76

第五章 総括	77
5.1 単独添加系	77
5.2 混合添加系	78
第六章 今後の展望	79
参考文献	80
謝辞	85

第一章 緒言

私たちは多くの高分子材料を、その利便性からありとあらゆる場面で日常的に使っている。それらは日々進化し、優れた機能や特性を備え、私たちの生活に欠かせないものとなった。高分子コンポジット材料もその一つである。高分子コンポジット材料とは、高分子をマトリックス (母材) とし、フィラー (充填剤) を添加した複合材料である。フィラーを添加することで、高分子単独と比べ、機械的^{1,2}、電氣的¹およびレオロジー特性³といった物理的特性が向上することが知られており、少量の添加でもその効果は大きい。向上させたい性能や新たに付与したい特性、あるいは製品のコスト削減などを考慮し、最適なフィラーを選択することで、ポリエチレンテレフタレートやエポキシ樹脂といった汎用性がある既存の高分子に望みの機能を持たせることが可能である。フィラーには金属、カーボンブラック、シリカが用いられるほか、近年ではカーボンナノチューブ⁴やフラーレン¹などのナノカーボン材料が注目されており、実用化に向けた研究が進められている。このような高分子コンポジット材料は、高耐熱、高耐久および高剛性といった特徴をもつ金属の代替としての役割だけではなく、プラスチックの特徴である高靱性や易加工性、軽量性を併せ持った新たな機能性材料として、自動車産業をはじめ、航空宇宙産業、および、環境、医療といった幅広い分野での応用が期待されている⁵。

実用化に向け重要なことは、物理的特性を制御することである。一般的に、高分子コンポジット材料をはじめとする分散系では系全体にわたってフィラーが三次元ネットワーク構造を形成すると、微小変形に対して弾性的な応答を示すことが知られている⁶。すなわち、レオロジー特性はフィラーの三次元ネットワーク構造の形成と対応しており⁷、高分子コンポジット材料の物理的特性の向上には、フィラーの分散状態を制御し、マトリックス中でフィラーが最適な三次元ネットワーク構造を形成することが望まれる。実際、高分子コンポジット材料の特性が、高分子やフィラーが本来持っている性質だけではなく、フィラーの分散状態や凝集構造の影響を受けることがこれまでの研究で明らかになっている⁸。また、フィラーの分散状態は、高分子中でのフィラーの体積分率 (添加量)⁹、フィラーの一次粒子径^{10,11}や形状^{12,13}、高分子鎖とフィラーとの絡み合い¹⁴、およびフィラー間相互作用¹⁵に影響されることもわかっており、様々な要因を考慮していく必要がある。

特に、フィラーとしてよく用いられるシリカなどの無機ナノ粒子は、有機物であるポリマーとの親和性がないため、マトリックス中でのフィラーの分散状態

を制御することが困難である。そこで、高分子中でのフィラーの分散状態を制御するために様々な取り組みが行われている。例えば、フュームドシリカは粒子表面に多くのシラノール基があり極性が高く、ヒドロキシ基を介した粒子間の強力な水素結合のために凝集する傾向がある。そこで、このようなナノ粒子表面にポリマー鎖または炭化水素を吸着させて表面修飾を行い、フィラーの分散の制御を行う。Shahrezaei¹⁶らは、ポリスチレンに親水性のフュームドシリカと、様々な疎水化処理を施したフュームドシリカをそれぞれ単独で添加した際に、疎水化処理をしたものの方がポリスチレン中でよく分散したことを報告している。これは、表面処理を行うことでシラノール基による水素結合の代わりに、炭化水素基間の弱い van der Waals 相互作用が生じ、粒子表面の炭化水素基が立体反発を引き起こして粒子凝集を弱めるためである。さらに、レオロジー特性は、疎水化処理を施したフュームドシリカを添加したポリスチレンコンポジットの方が、粒子間および高分子鎖と粒子間の相互作用が弱くなるために弾性率が低下し、シリカの表面特性が高分子コンポジットの構造とレオロジー特性に大きく影響することも示唆した。

また、近年では二種類以上のフィラーを混合添加する高分子コンポジット材料が注目されている。例えば、Amrollahi¹⁷らの、カーボンブラックとシリカを混合し、スチレンブタジエンゴムに添加した高分子コンポジット材料の研究が挙げられる。彼らは、シリカを少量加えることで、スチレンブタジエンゴム中でのカーボンブラックの凝集を抑制し、機械的強度と耐摩耗性の改善が可能であると報告している。

このように、様々なフィラーや高分子を使用した高分子コンポジットに関する研究は数多く行われているものの、詳細な条件やメカニズムは未だ解明されていない部分も多く、さらなる研究が求められている。

当研究室では、フィラーとして、主にカーボンブラック^{18,19}やシリカ（フュームドシリカおよびコロイダルシリカ）を用いた高分子コンポジット材料の研究を行っている。高分子コンポジット材料の、高分子コンポジット中でのフィラーの分散状態や凝集構造、および粘弾性特性の比較評価を行っているが、単に材料の物性を調査するだけでなく、構造観察を行うことで発現機構を理解することに努めている。フュームドシリカを用いたこれまでの研究では、形状の異なるフュームドシリカとコロイダルシリカを混合添加したポリスチレンコンポジット材料²⁰や、一次粒子径が異なるフュームドシリカを混合添加したポリスチレンコンポジット材料²¹などの研究が行われてきた。その中でも、一次粒子径の異なるフュームドシリカを混合添加した高分子コンポジット材料の研究では、混合添加したフュームドシリカの比表面積が大きくなるほど弾性率が増加し、特に一次粒子径が小さいフュームドシリカの影響が大きいことがわかった。

本研究では、これまでの研究をさらに発展させ、親水性と疎水性の表面性状の異なるフュームドシリカをポリスチレンに単独もしくは混合添加したポリスチレンコンポジットの、粒子分散状態とレオロジー特性の関係性を明らかにすることを目的とする。使用した親水性および疎水性のフュームドシリカは日本アエロジル株式会社のものを使用した。疎水性フュームドシリカは親水性フュームドシリカの表面にポリジメチルシロキサンを化学吸着することで疎水化されている。一般的に、高分子コンポジット材料の作製方法には、熔融混練法と溶媒キャスト法がある。熔融混練法は、熔融状態の高分子とフィラーを混合させる方法で、混合順序や時間などの混練条件によってフィラーの分散状態が決まる。一方、溶媒キャスト法は、有機溶媒中で高分子とフィラーを混合したサスペンションを調製した後、有機溶媒のみを揮発させる方法で、高分子、フィラーおよび有機溶媒の各相互作用によってフィラーの分散状態が決まる。よって、当研究室では、フィラーの分散制御が可能な点に着目し溶媒キャスト法を採用している。高分子コンポジット中でのフュームドシリカの分散状態の評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と、超小角 X 線散乱 (USAXS) および小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により行った。TEM では μm スケールでの視覚的なフィラーの分散状態の観察、USAXS・SAXS 測定では nm スケールでの定量的なフィラーの分散状態の観察を行った。さらに、レオメータを用いた動的粘弾性測定により熔融状態におけるポリスチレンコンポジットの力学的特性の評価を行い、フィラーの分散状態がレオロジー特性に与える影響について調査した。

第二章 実験

2.1 試料・試薬

本実験では、高分子マトリックスとしてポリスチレン (PS) を使用した。マトリックスに添加するフィラーには、表面性状の異なる親水性と疎水性のフェュームドシリカを使用し、これらを単独もしくは混合して実験に用いた。分散媒にはクロロホルムを用いた。以下に詳細を示す。

2.1.1 高分子マトリックス

高分子マトリックスには、ポリスチレン (polystyrene, PS) を使用した。PS は Polymer Source 社から購入し、精製等を行わずに使用した。使用した PS の分子特性を Table 1 に、構造式を Fig. 1 に示す。

Table 1 PS の分子特性値

数平均分子量 (M_n)	重量平均分子量 (M_w)	PDI (M_w/M_n)	密度 [g/cm^3]
112,500	118,500	1.05	1.06

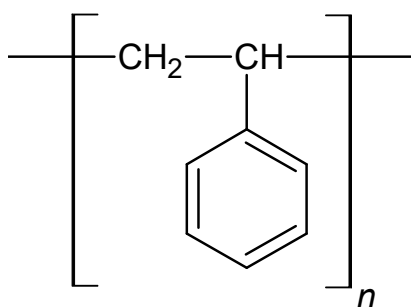


Fig. 1 PS の構造式

2.1.2 フィラー

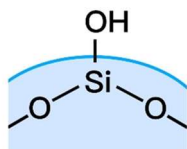
フィラーとして、日本アエロジル株式会社のフュームドシリカ (FS) を使用した。フュームドシリカ AELOSIL®は高純度の二酸化ケイ素の微粒子である。使用した FS は、一次粒子径が異なる二種類の親水性 FS と、二種類の疎水性 FS で、それらの特性を Table 2 に示す。

Table 2 FS の特性

フュームドシリカ		一次粒子径 [nm]	BET 比表面積 [m ² /g]	炭素含有率 [%]	密度 [g/cm ³]
親水性 FS	AELOSIL® 200	12	200 ± 25	—	2.2
	AELOSIL® VP SG 40	70	040 ± 10	—	
疎水性 FS	AELOSIL® RY 200	12	100 ± 20	4.0 – 6.5	
	AELOSIL® VP RY 40 S	70	020 ± 10	3.4	

親水性 FS と疎水性 FS の表面性状の違いを Fig. 2 に示す。親水性 FS はシラノール基とシロキサン結合からなり、水酸基のシラノール基 (Si - OH) が粒子表面を覆っているため親水性を示す (Fig. 2 (a))。それに対し、疎水性 FS は親水性 FS の水酸基 (シラノール基) にポリジメチルシロキサン (PDMS) をあらかじめ化学吸着することで粒子表面が疎水化されている (Fig. 2 (b))。PDMS の構造式を Fig. 3 に示す。

(a) 親水性 FS



(b) 疎水性 FS

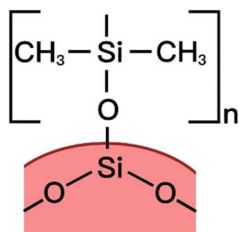


Fig. 2 親水性 FS と疎水性 FS の表面性状の違い

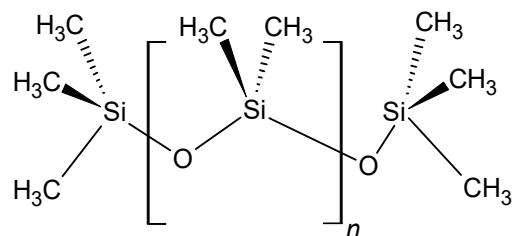


Fig. 3 PDMS の構造式

2.1.3 溶媒

分散媒には、富士フイルム和光純薬工業株式会社から購入した純度 99.7 % のクロロホルム (CHCl_3) を、精製等を行わずに使用した。分散媒にクロロホルムを選択した理由は、一般的な有機溶媒と比べて蒸気圧が高いため揮発しやすく、また、有機溶媒の中でもクロロホルムの密度は比較的高いことから、有機溶媒中で FS の沈降が起こりにくいためである。クロロホルムの分子特性を Table 3 に示す。

Table 3 クロロホルムの分子特性

分子量	蒸気圧 (25°C) [mmHg]	密度 [g/ml]
119.38	197	1.49

クロロホルムと PS および、クロロホルムと PDMS との親和性を Hansen 溶解度パラメータ (Hansen Solubility Parameter : HSP) を用いて評価する。

HSP とは、溶媒中での高分子の溶解性や溶質の分散性の予測に用いられるパラメータである。溶媒中に高分子や溶質を入れると、溶媒－高分子間、溶媒－溶質間などの分子間に London 分散力、双極子間力、水素結合力などの様々な相互作用力が働くと考えられる。Hansen は、主にこれら 3 つの相互作用力が作用しているとし、HSP をこれら 3 つの相互作用項に分割した溶解度パラメータ (δ_T) を提案した^{22,23}。

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

ここで、 δ_d は分散性溶解度パラメータ、 δ_p は極性溶解度パラメータ、 δ_h は水素結合溶解度パラメータである。高分子の溶解度や溶質の分散性は、Hansen 空間 (三次元空間) 内での「高分子や溶質」と「溶媒」との距離 (R) によって定量的に評価できる。Hansen 空間内での「高分子や溶質」の位置を A、「溶媒」の位置を B とすると、 $R_{A,B}$ (HSP 値) は次式で表される。

$$R_{A,B} = \left\{ (\delta_{d,A} - \delta_{d,B})^2 + (\delta_{p,A} - \delta_{p,B})^2 + (\delta_{h,A} - \delta_{h,B})^2 \right\}^{1/2} \quad (2)$$

一般的に、 $R_{A,B}$ (HSP 値) の値が小さいほど、高分子の溶解性や溶質の分散性が高いことを示す。

PS、PDMS、およびクロロホルムの各 δ_d 、 δ_p 、 δ_h の値を式 (2) に代入し、 $R_{A,B}$ (HSP 値) を求めた。PS (A) とクロロホルム (B)、および、PDMS (A) とクロロホルム (B) との Hansen 空間内での距離 $R_{A,B}$ を Table 4 に示す。

Table 4 Hansen 溶解度パラメータ

	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	$R_{A,B}$ [MPa ^{1/2}]
PS ²⁴	18.5	4.5	2.9	3.4
PDMS ²⁴	15.9	0.1	4.7	4.9
クロロホルム ²³	17.8	3.1	5.7	—

PS の $R_{A,B}$ の値は 3.4 MPa^{1/2} と小さく、これはクロロホルム中で PS が溶解しやすいことを意味する。また、PDMS の $R_{A,B}$ の値も 4.9 MPa^{1/2} と小さく、PDMS の分散性が高いことから、疎水性 FS はクロロホルム中で分散しやすいことがわかる。

2.2 実験方法

2.2.1 サスペンションの調製

はじめに FS を設定した体積分率および混合比になるように秤量し、クロロホルムを加え FS サスペンションを調製した。FS は凝集力が強いため、FS がクロロホルム中で均一に分散するように、75 分間超音波分散機 (UH-600S, 株式会社エスエムテ) にかけた。

次に、この FS サスペンションに、クロロホルムに PS を溶かした PS 溶液を加えサスペンションを調製した。調製したサスペンションは、サスペンション中で PS と FS を分散させるため 1,000 rpm で 24 時間高速振とう (ASCM-1, アズワン株式会社) を行った。

サスペンションの調製に使用したクロロホルムの量は、高分子 (PS) 溶液の絡み合い臨界濃度 C^* をもとに計算により求めた。絡み合い臨界濃度とは、高分子鎖が互いに離れている領域 (希薄領域) から高分子鎖が重なり合っている領域 (準希薄領域) への移り変わりのしきい値で、分子 1 個が持つ濃度のことである²⁵。絡み合い臨界濃度 C^* は、次式で定義される²⁶。

$$C^* \sim \left(\frac{M}{N_A} \right) \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R_g^3} \quad (3)$$

M は高分子 (PS) の分子量、 N_A はアボガドロ定数、 R_g は高分子鎖の回転半径である。また、回転半径 R_g は、式 (4)²⁷ より求めた。

$$\langle R_g \rangle = \langle S \rangle = \sqrt{(1.47 \pm 0.05) \times 10^{-18} \overline{M}_w^{1.19 \pm 0.01}} \quad (4)$$

これらの式で C^* (≈ 0.026) を求めた後、濃度全体 (FS サスペンションと PS 溶液の濃度) で $3C^*$ になるようにクロロホルム (溶媒) の量を調整した。

2.2.2 高分子コンポジット試料の作製

高分子コンポジット試料の作製には溶媒キャスト法を用いた。2.2.1 項で調製したサスペンションをテフロンビーカーに入れ、常温、常圧条件下のドラフト内で約 20 時間放置することで、溶媒であるクロロホルムを揮発させ、Fig. 4 のような膜厚が約 0.2 mm、直径が約 2.3 cm の高分子コンポジット膜を作製した。

その後、高分子コンポジット膜中の空気と残留溶媒の除去、および、溶媒キャスト時の非平衡因子を取り除くため、アニーリング (熱処理) を行った。真空条件下で 150°C まで徐々に温度を上げ、150°C に達した後は 150°C を保持しながら 24 時間熱処理を施した。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。このときのアニーリング温度は、PS のガラス転移温度 105°C を参考にした。

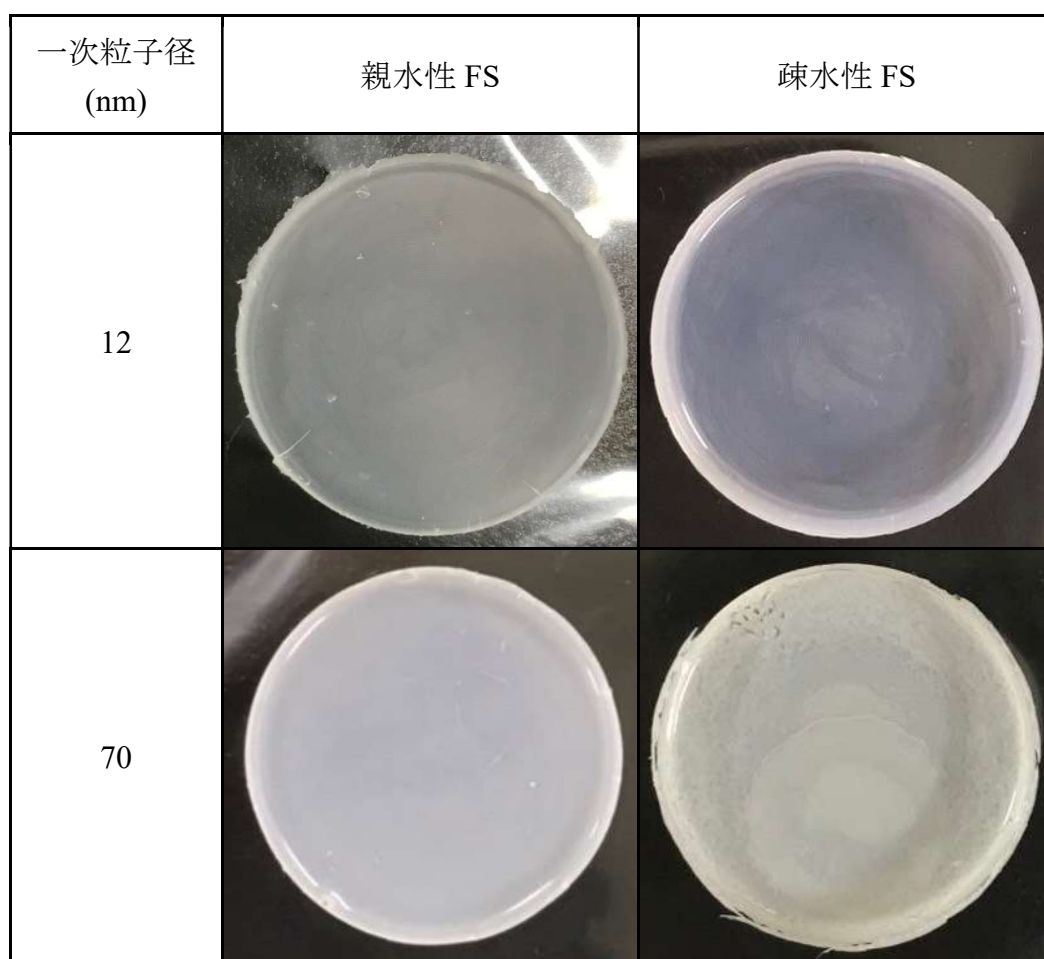


Fig. 4 作製したコンポジット膜 (5 vol%)

2.2.3 作製した高分子コンポジット試料の種類

高分子コンポジット試料は、PS に親水性 FS と疎水性 FS を単独添加もしくは混合添加した試料を作製し実験に用いた。

単独添加系では、FS の総添加量を PS に対して 1～8 vol%または 5～20 vol%に変化させ単独添加した試料を作製した。混合添加系では、PS に対する FS の総添加量を 5 vol%に固定し、各 FS の混合比を変化させて混合添加した試料を作製した。作製した試料の種類とそれぞれの実験項目の詳細は以下の通りである (Table 5)。

ただし、単独添加した試料の TEM 画像は、FS 総添加量が 5 vol%の試料のみのため、混合添加系に含める。

Table 5 作製した高分子コンポジット試料の種類と実験項目

	一次粒子径 (nm)	表面性状	FS 総添加量 (vol%)	TEM 観察	USAXS・ SAXS 測定	動的粘弾性 測定
単独添加系	12	親水性	1～08	—	○	○
		疎水性		—	○	○
	70	親水性	5～20	—	○	○
		疎水性		—	○	○
混合添加系	12	親水性	5	○	○	○
	70	疎水性				
	12	疎水性	5	○	○	○
	70	親水性				
	12	親水性	5	—	○	○
	70	疎水性				
	12	親水性	5	—	—	○
	70	疎水性				
	12	親水性	5	—	—	○
	70	疎水性				

2.2.4 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

作製した高分子コンポジット試料中でのFSの分散状態のマイクロメートルスケールでの観察には、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) を使用した。TEM は、高分子材料内部の構造を視覚的に観察する装置である。高電圧で加速された波長の短い電子線を試料に照射し、透過した電子線の透過率の違いを利用する。試料の観察場所によって電子密度が異なるため、試料の外形とサイズ、粒子分布、表面構造、凝集の度合いなどを視覚的に観察することが可能である。

実験に使用した TEM は、三重大学電子顕微鏡センター所有の JEM-1011 (日本電子株式会社 (JEOL)、Fig. 5) で、測定における加速電圧は 80 eV で行った。



Fig. 5 透過型電子顕微鏡 (JEM-1011)

TEM で観察するためには、高分子コンポジット試料を超薄切片にする必要がある。超薄切片にする際に試料を固定する目的で、高分子コンポジット膜をエポキシ樹脂で包埋した後、ウルトラミクロトーム (Leica EM UC7, ライカ マイクロシステムズ株式会社) を用いて TEM 観察用超薄切片を作製した。以下、その手順である。

TEM 観察用超薄切片の作製

1) エポキシ樹脂による高分子コンポジット膜の包埋

2.2.2 項で作製した高分子コンポジット膜をエポキシ樹脂で包埋した。Quetol-812 (日新 EM 株式会社) を主成分とし、ドデセニルコハク酸無水物 (DDSA, 日新 EM 株式会社) およびメチルナジン酸無水物 (MNA, 日新 EM 株式会社) を硬化剤として、それぞれ 6.02 g、1.54 g、4.64 g になるよう秤量し、マグネチックスターラーを用いて 30 分間攪拌した。その後、反応加速剤として 0.25 g の 2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (DMP-30, 日新 EM 株式会社) を加えさらに 30 分間攪拌し、高分子コンポジット膜を入れた包埋版に流し込み、60°C のオーブンで 72 時間加熱し樹脂を硬化させた。

2) TEM 観察用超薄切片の切り出し

エポキシ樹脂で包埋した高分子コンポジット試料を、ウルトラミクロトームを用いて、ガラスナイフにより室温で 90 ~ 200 nm の膜厚に削り出した。切り出された超薄切片は水面に浮遊しているため、銅メッシュ (日新 EM 株式会社) ですくい取り、乾燥させた後、TEM 観察に用いた。超薄切片をすくい易くする目的で事前に銅メッシュに親水化処理を施した (HDT-400, JEOL)。

2.2.5 超小角・小角 X 線散乱 (USAXS・SAXS) 測定

超小角 X 線散乱 (Ultra-Small-Angle X-ray Scattering : USAXS) 測定、および小角 X 線散乱 (Small-Angle X-ray Scattering : SAXS) 測定を行い、高分子コンポジット試料中での FS の分散状態を定量的に評価した²⁸。

X 線のエネルギーは他の電子線よりも高いため、X 線を試料に照射すると物質内部の電子が散乱を引き起こす。測定により検出された散乱波の干渉パターンを読み取ることで物質の構造情報を得ることができる (Fig. 6)。

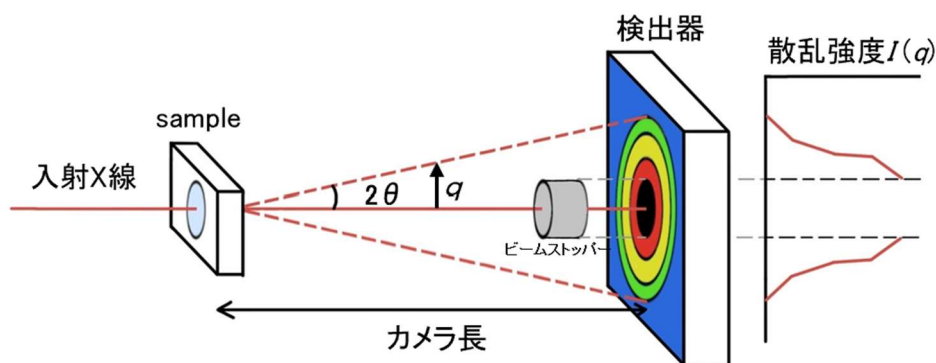


Fig. 6 X 線散乱測定の原理

USAXS・SAXS 測定では、散乱する X 線のうち角度が小さい X 線の散乱強度を二次元の散乱パターン (Fig. 7) として検出して記録する。次に、記録された等方的な二次元の散乱パターンを円環平均する。二次元の散乱パターンには不感領域が存在するため不感領域のマスクを行い、その後空気散乱および暗電流を補正し、一次元の散乱強度プロファイル (Fig. 8) に変換する。この変換された一次元の散乱強度プロファイルを解析することにより物質中のナノメートルスケールの平均粒子径や形状といった構造情報を得ることができる。

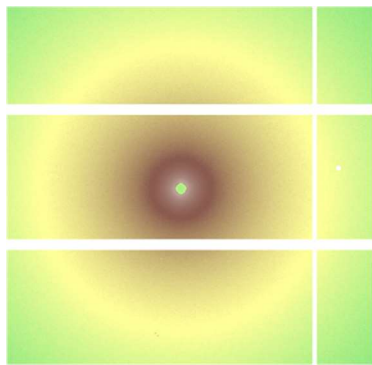


Fig. 7 二次元の散乱パターンの例

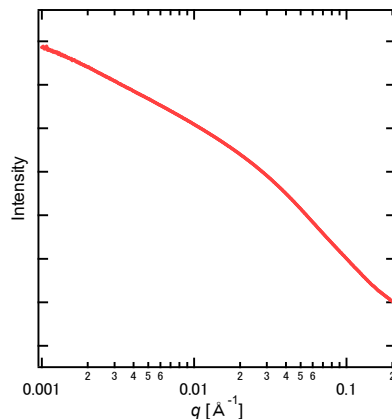


Fig. 8 一次元の散乱強度プロファイルの例

X 線散乱測定の原理 ^{29, 30}

物質に X 線を照射すると物質中の電子は振動し、それ自身が新たな波源として散乱する。この散乱波が干渉することにより散乱 X 線が生じる。

例えば、点 A (原点) と点 A から $|\vec{r}|$ だけ離れた点 B にある微小体積要素 (電子もしくは電子集合体) に X 線が入射し、 2θ の角度をもって散乱した場合を考える (Fig. 9)。

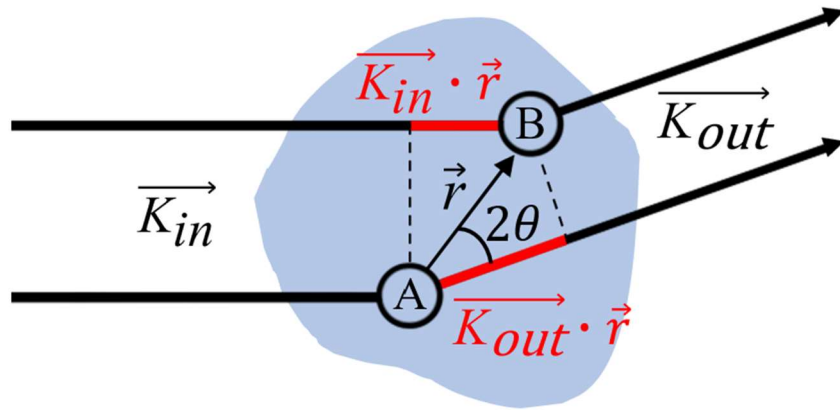


Fig. 9 X 線散乱の原理

大きさ $|\vec{K}_i| = 2\pi/\lambda$ (λ : 入射 X 線の波長) をもつ入射波と散乱波の波数ベクトルをそれぞれ \vec{K}_{in} 、 \vec{K}_{out} とすると、点 A と点 B を通る X 線の間には光路差 Δ が生じる。

$$\Delta = (\vec{K}_{out} - \vec{K}_{in}) \cdot \vec{r} \quad (5)$$

また、位相差 ϕ も考慮すると次式で表され、観測される散乱 X 線は位相差 ϕ を持った波の重ね合わせとなって観測される。

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{K}_{out} - \vec{K}_{in}) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (6)$$

ここで、 \vec{q} は散乱ベクトルであり、散乱ベクトル \vec{q} の大きさは次式で表される。

$$|\vec{q}| = 2 \sin \theta |\vec{K}_i| = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (7)$$

電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ をもった試料から散乱する波の振幅（構造振幅） $F(\vec{q})$ は、位相差を考慮し、電子密度分布をフーリエ変換することで得られる。

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (8)$$

しかし、実際に観測するのは散乱振幅 $F(\vec{q})$ ではなく散乱強度 $I(\vec{q})$ である。 $F(\vec{q})$ の複素共役を $F^*(\vec{q})$ とすると、単位体積当たりの散乱強度 $I(\vec{q})$ は、

$$I(q) = \frac{F(\vec{q}) \cdot F^*(\vec{q})}{V} = \frac{1}{V} \left| \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (9)$$

USAXS 法と SAXS 法の違い

USAXS 法と SAXS 法では散乱角 (カメラ長) が異なる (Fig. 10)。

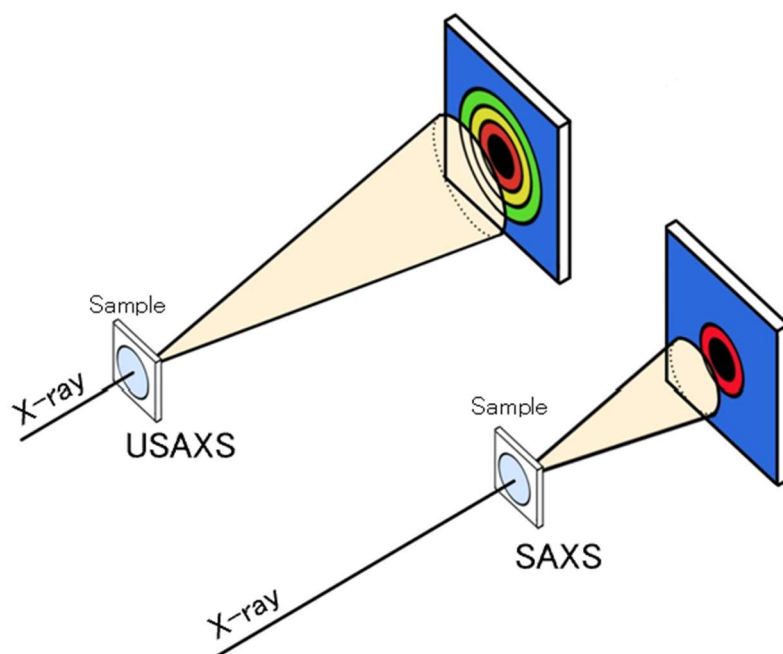


Fig. 10 USAXS 法と SAXS 法の違い

Fig. 10 より、USAXS 法では、SAXS 法に比べ、より小さい散乱角 θ (長いカメラ長) で測定する。また、式 (6) より、USAXS 法では Low- q 領域のデータを測定し、SAXS 法では High- q 領域のデータを測定していることがわかる。構造サイズを d とすると、波長 λ と散乱角 2θ との関係は次のようになる。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

小さい散乱角 θ の測定では、大きな構造 d を見ることができる。つまり、より小さい散乱角で測定する USAXS 法では、より大きな構造の情報を得ることが可能となる。

以上により、USAXS 法ではより大きな構造体の情報を得ることができる Low- q 領域のデータを、SAXS 法ではより小さな構造体や表面構造などの情報を示す High- q 領域のデータを測定する。これら 2 つの測定で得られたデータを組み合わせることで広域な q 領域での散乱強度が得られる。

Fig. 11 に USAXS および SAXS 測定で得られた一次元の散乱強度プロファイルの一例を示す。それぞれの散乱強度は $0.01 \sim 0.05 (\text{\AA}^{-1})$ の範囲で重なっている。この範囲内で USAXS および SAXS 測定を組み合わせることで広域な q 領域 ($0.001 \text{\AA}^{-1} \sim 0.2 \text{\AA}^{-1}$) での散乱強度が得られる。

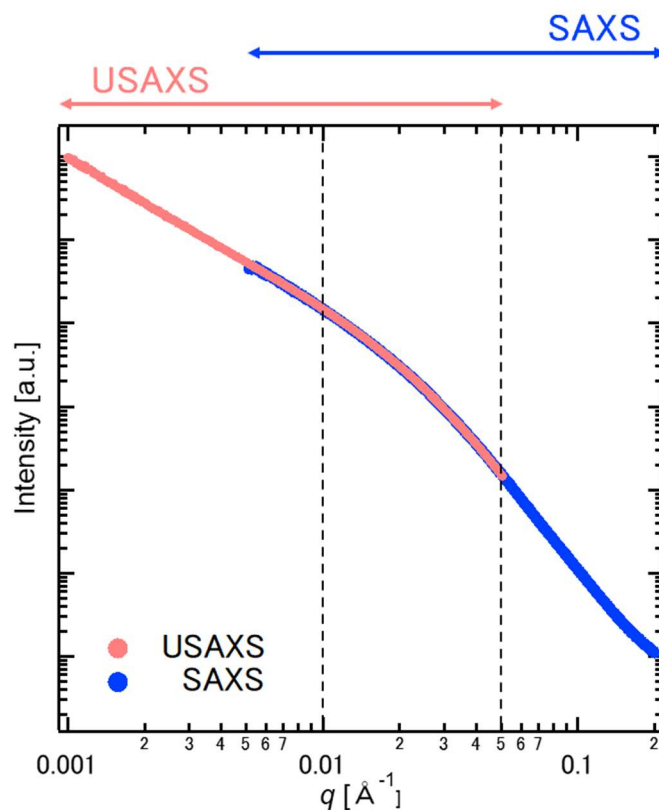


Fig. 11 USAXS および SAXS 測定による一次元の散乱強度プロファイルの例

使用装置および解析ソフト

USAXS・SAXS 測定は、大型放射光実験施設 (SPring-8, 兵庫県佐用郡佐用町) 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 (Frontier Softmaterial Beamline : FSBL)³¹ の第二実験ハッチ (Fig. 12) で行った。散乱 X 線の強度は PILATUS 1M を用いて検出した。入射 X 線の波長 λ_0 およびカメラ長 (試料から検出器までの距離) は、USAXS 測定ではそれぞれ 2.0 Å、約 8.0 m、SAXS 測定ではそれぞれ 1.0 Å、約 2.0 m で行った。

なお、USAXS・SAXS 測定によって得られた二次元の散乱パターンから一次元の散乱強度プロファイルへの変換には、Igor 上で動作する NIKA³² を使用した。



Fig. 12 フロンティアソフトマター開発専用ビームライン (FSBL) 第二実験ハッチ

フラクタル構造と解析方法

FS は、水素結合や van der Waals 力による FS 間の相互作用が強いため一次粒子としては存在せず、一次粒子が凝集した凝集体 (aggregate) として存在する。その凝集体同士が凝集することで凝集塊 (agglomerate) になる。このような階層構造をフラクタル構造 (Fig. 13) という。

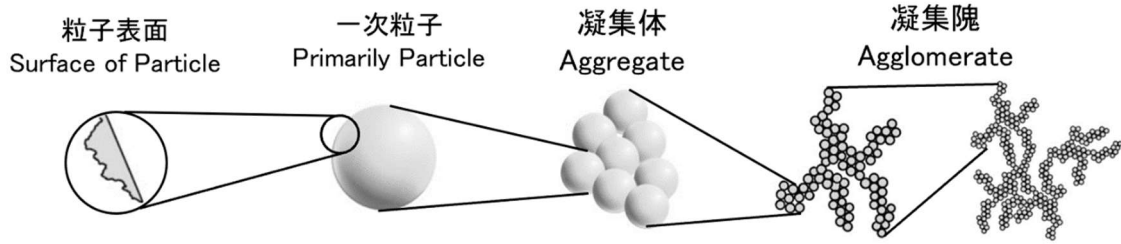


Fig. 13 FS のフラクタル構造

USAXS および SAXS 測定の組み合わせによって得られた散乱強度プロファイルから FS のフラクタル構造の評価をすることができる³³⁻³⁴。フラクタル構造は質量フラクタル次元 D_m と表面フラクタル次元 D_s により評価を行う。質量フラクタル次元 D_m ($1 \leq D_m \leq 3$) は体積中にどの程度質量が詰まっているかを評価するもので、一次凝集体の凝集の程度 (疎密) を定量化することができる。 D_m 値が 1 に近いほど凝集体の密度は低く (疎な構造)、3 に近いほど凝集体の密度が高い (密な構造) ことを示す。表面フラクタル次元 D_s ($2 \leq D_s \leq 3$) は粒子の表面粗さを評価するもので、 D_s 値が 2 に近いほど平滑な表面、3 に近いほど粗い表面である。

このフラクタル次元の評価を行うため、Beaucage の統一式 (式 (11)) を用いて解析を行った³²。

$$\begin{aligned} I(q) = & A \exp(-q^2 R_{gg}^2 / 3) q^{-p_1} + B \exp(-q^2 R_{gg}^2 / 3) \\ & + C \exp(-q^2 R_{ss}^2 / 3) \times [\operatorname{erf}(q R_{gg} / \sqrt{6})]^{3D_m} q^{-D_m} \\ & + D \exp(-q^2 R_{ss}^2 / 3) + E [\operatorname{erf}(q R_{ss} / \sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで A~E は比例定数、 q は散乱ベクトル、 p_1 はべき乗則指数、 d はユークリッド次元 (本研究では $d=3$)、 R_{ss} は一次凝集体のサイズ (粒子径)、 R_{gg} は凝集体のサイズ、 D_m は質量フラクタル次元、 D_s は表面フラクタル次元である。

今回行った USAX および SAXS 測定では、凝集体のサイズ R_{gg} を見積もることが可能な q 領域までカバーできないので、 $R_{gg} \rightarrow \infty$ とし、第三項の誤差関数を考慮しない Fitting 式を定義する。

$$I(q) = C \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) + E [\text{erf}(q R_{ss}/\sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (12)$$

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 、 C 、 D 、 E を係数として回帰分析を行い、 R_{ss} 、 D_m および D_s の評価を行った。

これらの値は、得られた散乱強度プロファイルの変曲点の q 値に一次粒子径 R_{ss} 、変曲点前の Low- q 領域の q 依存性に質量フラクタル次元 D_m (式 (13))、変曲点後の High- q 側の q 依存性に表面フラクタル次元 D_s (式 (14)) が反映される³² (Fig. 14)。

$$I(q) \propto q^{-D_m} \quad (13)$$

$$I(q) \propto q^{-(6-D_s)} \quad (14)$$

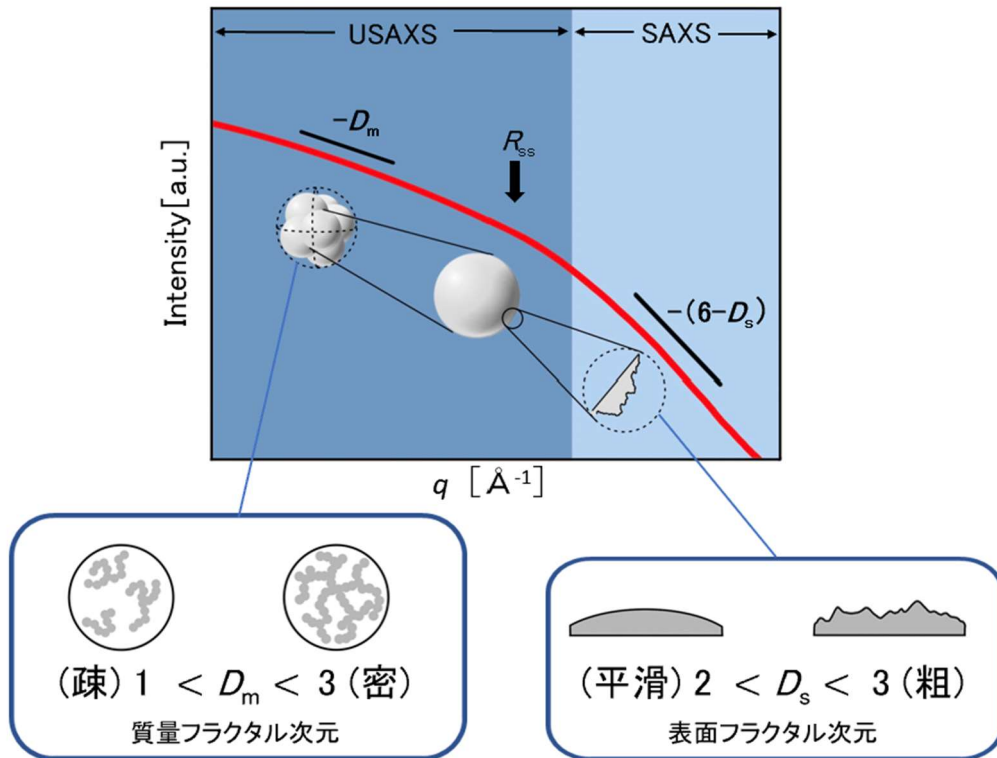


Fig. 14 散乱強度プロファイルとフラクタル次元

2.2.6 動的粘弾性測定

高分子の力学的特性は、温度や圧力、ひずみなどの状態変数によって可逆的に変化する特性と、測定時間によって応答が変化する不可逆的な特性の 2 つに分類することができる。前者はゴム弾性、後者は弾性と粘性が共存した粘弾性と呼ばれる。高分子中での FS の分散・凝集状態が、高分子が本来持つ力学的特性、とりわけ粘弾性にどのような影響を与えるのかについて調査するため動的粘弾性測定を行った。

動的粘弾性測定の実験原理 ^{25, 26, 35}

サンプルを平坦プレートの上に挟み、片側のプレートに正回転と逆回転の正弦波振動を与えて、それによって発生するひずみ、および、応力を測定する (Fig. 15)。

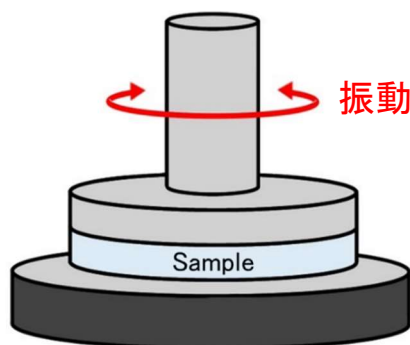


Fig. 15 振動型レオメータ測定

高分子 (粘弾性体) に正弦波ひずみ $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ を与えると、応力 σ は角周波数 ω が同じで位相 δ ($0 < \delta < \pi/2$) だけずれた応答を示す。

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (15)$$

Fig. 16 に応力 σ とひずみ γ の関係性を示す。

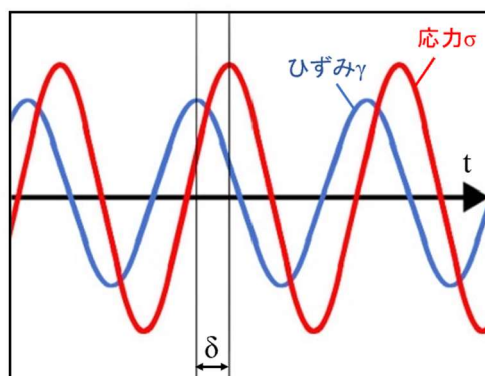


Fig. 16 応力 σ とひずみ γ の関係

式 (15) を弾性項 ($\sin \omega t$) と粘性項 ($\sin(\omega t + \pi/2)$) でまとめると次のようになる。

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \right) \gamma_0 \sin \omega t + \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \right) \gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad (16)$$

この式から、貯蔵弾性率 G' 、および損失弾性率 G'' が定義される。

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (17)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (18)$$

貯蔵弾性率はひずみによって貯えられるエネルギーの尺度で、物質の弾性的な性質の評価を行うために用いられる。損失弾性率はエネルギー散逸の尺度で、物質の液体的な性質の評価を行うために用いられる。

粘弾性の角周波数依存性^{26, 35}

粘弾性には角周波数依存性があり、そこから様々な情報が得られることから、一般的に動的粘弾性測定の結果は角周波数 ω の関数として表される。角周波数は時間に置き換えて考えることが可能であり、高角周波数領域では正弦波振動を与える速度が速いため短時間での動きの測定に、低角周波数領域では正弦波振動を与える速度が遅いため長時間の動きの測定に対応する。

Fig. 17 に典型的な高分子における弾性率の角周波数依存性の概略図を、Fig. 18 に固体粒子を添加した材料における弾性率の角周波数依存性の概略図を示す。固体粒子を添加した材料では流動領域 (Terminal flow region) において貯蔵弾性率が一定になる領域 (第2プラトー領域) が現れる。この第2プラトー領域の出現には高分子の絡み合いが影響している。低角周波数領域では正弦波振動を与える速度は遅いものの、絡み合った高分子鎖がほどけるにはまだ十分な時間ではなく、実質的に網目構造のように振る舞うためプラトー (一定値) を示す。低角周波数領域 (長時間領域) における測定では、架橋網目全体に対応した運動についての情報が得られることから、低角周波数領域における粘弾性の ω 依存性をもとに高分子中での粒子の分散性や凝集構造といった情報を得ることができる。また、正弦波振動を与え続けると高分子鎖がほどけ液体的になることから、低角周波数では液体的な挙動を、逆に高角周波数領域では固体的な挙動を測定しているともいえる。

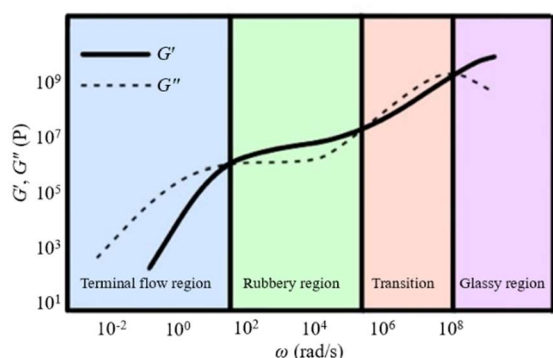


Fig. 17 典型的な高分子における弾性率の角周波数依存性

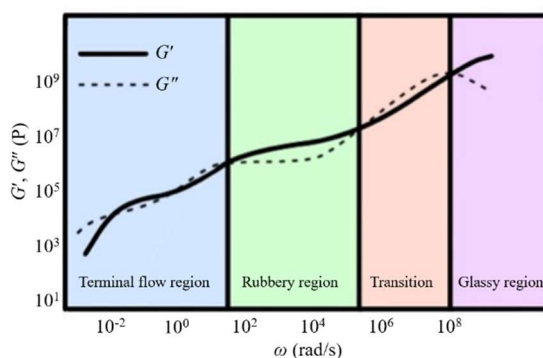


Fig. 18 固体粒子を添加した材料における弾性率の角周波数依存性

使用装置と測定条件

動的粘弾性測定は、三重大学所有のレオメータ (MCR302, Anton Paar 社) を用いて行った (Fig. 19)。測定装置に固定した直径 8 mm のインセットプレート上にディスク状の高分子コンポジット試料をセットし、7 mm のシャフトで挟む平行プレート測定を行った。測定は、窒素雰囲気下で行い、測定温度は 150°C、ギャップは 0.6 mm に設定した。

はじめに、線形粘弾性領域の最大ひずみを決定するために、角周波数を 1 Hz に固定してひずみ分散測定を行い、その後に角周波数分散測定を行った。角周波数分散測定では、線形領域 (最大ひずみ以下) におけるひずみを与えて角周波数 ω を 0.01~100 rad/s で変化させ、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を求めた。例として、PS に対して 5 vol% の親水性 FS (12 nm) を単独添加した試料におけるひずみ分散測定の結果を示す (Fig. 20)。この試料の場合、ひずみを 0.4% に設定し、その後に角周波数分散測定を行った。



Fig. 19 レオメータ MCR302
(Anton Paar 社)

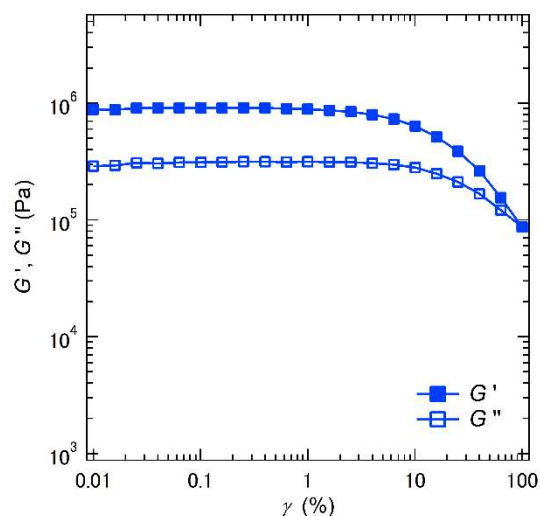


Fig. 20 PS に対して 5 vol% の親水性 FS (12 nm) を単独添加した場合におけるひずみ分散測定結果

ディスク状の高分子コンポジット試料の作製方法

動的粘弾性測定を行うにあたり高分子コンポジット膜をディスク状に成型する必要がある。Fig. 21 に示したように、銅板上に、厚さ 1 mm、内径 8 mm のシムリングを置き、型とする。その上にテフロンシートに挟んだ、粉碎した高分子コンポジット試料を置き、小型プレス機 (H300-01, アズワン株式会社) を用いて温度 170°C、圧力 8 MPa の条件でプレスした。完全なディスク試料になるまでこの作業を 3～5 回繰り返した。

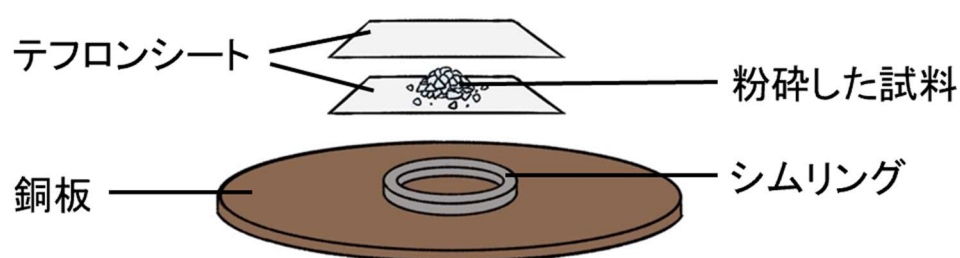


Fig. 21 ディスク状の高分子コンポジット試料の作製

第三章 結果

3.1 TEM 観察

PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、一次粒子径が 70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の TEM 画像を Figs. 22 - 28 に示す。親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) の混合比率は、Fig. 22 (100 : 0)、Fig. 23 (90 : 10)、Fig. 24 (70 : 30)、Fig. 25 (50 : 50)、Fig. 26 (30 : 70)、Fig. 27 (10 : 90)、Fig. 28 (0 : 100) である。

同様に、PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、一次粒子径が 70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の TEM 画像を Figs. 29 - 35 に示す。疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) の混合比率は、Fig. 29 (100 : 0)、Fig. 30 (90 : 10)、Fig. 31 (70 : 30)、Fig. 32 (50 : 50)、Fig. 33 (30 : 70)、Fig. 34 (10 : 90)、Fig. 35 (0 : 100) である。

すなわち、12 nm の親水性 FS の単独添加の TEM 画像は Fig. 35、12 nm の疎水性 FS の単独添加の TEM 画像は Fig. 28、70 nm の親水性 FS の単独添加の TEM 画像は Fig. 22、70 nm の疎水性 FS の単独添加の TEM 画像は Fig. 29 となる。

各画像の倍率は、(a) 2×10^3 倍、(b) 5×10^3 倍、(c) 10×10^3 倍、(d) 30×10^3 倍である。

TEM では、試料に照射した電子線の透過率の違いを利用して観察する。電子密度が高いものほど電子線が透過しにくいため、コントラストが強く黒色に写る。今回使用した FS および PS では、一次粒子径が 70 nm の FS、12 nm の FS、PS の順に電子密度が高く、より黒く写る。一次粒子径が異なる FS を PS に混合添加した場合、コントラストの違いからそれぞれの FS および PS を区別することが可能である。

単独添加系について、70 nm の親水性 FS (Fig. 22) と疎水性 FS (Fig. 29) を単独添加した画像を比較すると、疎水性 FS (70 nm) の方が凝集体が小さくコンポジット全体に FS が分散している様子が確認できた。一方、12 nm の親水性 FS (Fig. 35) と疎水性 FS (Fig. 28) を単独添加した画像を比較すると、マイクロメートルスケールでの分散性に大きな違いは見られなかった。また、70 nm の FS (Fig. 22, Fig. 29) と 12 nm の FS (Fig. 35, Fig. 28) を単独添加した画像を比較すると表面性状に関係なく一次粒子径が小さい 12 nm の FS の方がコンポジット全体に分散した。

混合添加系について、70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料 (Figs. 22 - 28) では、親水性 FS (70 nm) と疎水性 FS (12 nm) は互いに混じり合わなかった。一方、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料 (Figs. 29 - 35) は、分散した親水性 FS (12 nm) の中で疎水性 FS (70 nm) が分散している様子が確認でき、2 つの系で分散性に違いが見られた。また、70 nm の疎水性 FS を単独添加した試料 (Fig. 29) では、一部大きな凝集塊を確認したが、12 nm の親水性 FS を少量添加することで凝集塊がなくなり分散性の改善が見られた (Fig. 30)。2 つの系ともに、12 nm の FS の添加割合の増加に伴いコンポジット全体に FS が分散する傾向があった。

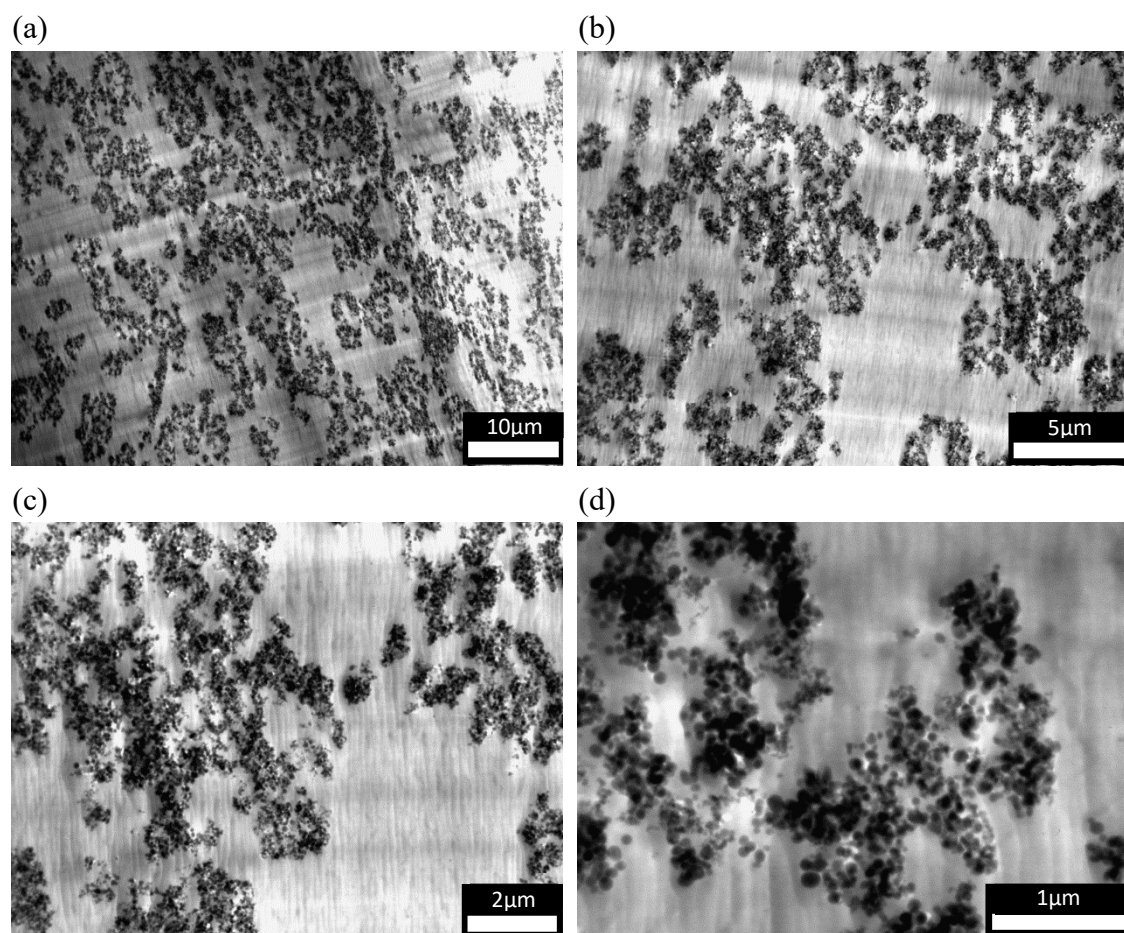


Fig. 22 70 nm の親水性 FS を単独添加した PS コンポジットの TEM 画像
(親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) = 100 : 0)

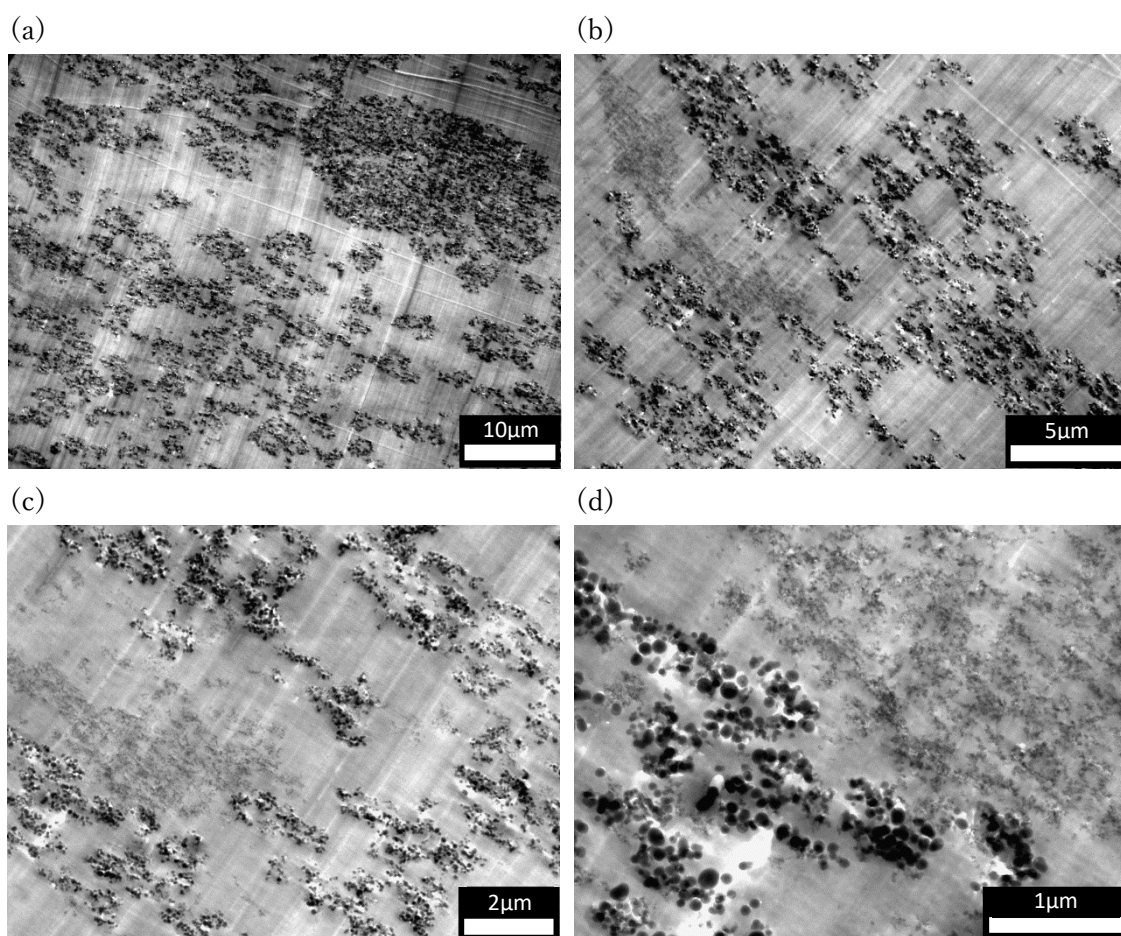


Fig. 23 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) = 90 : 10)

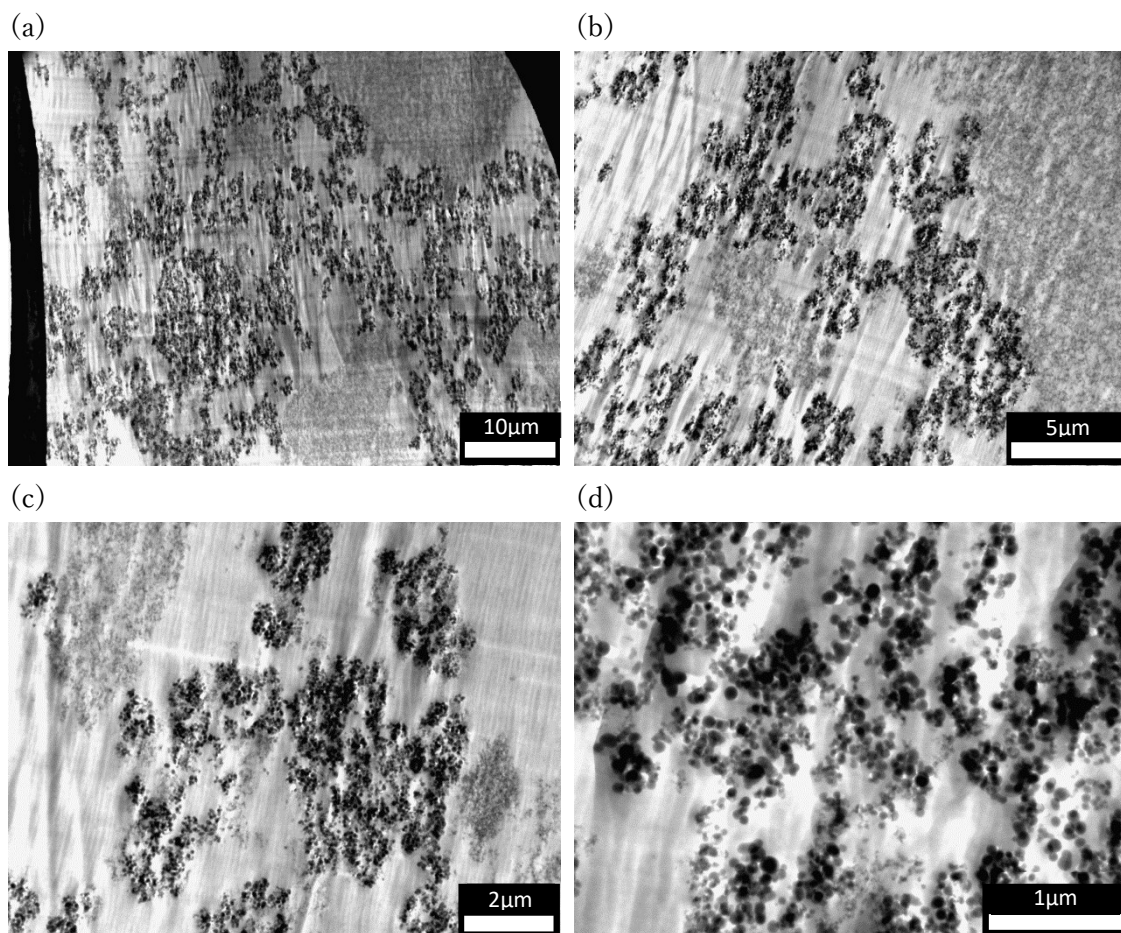


Fig. 24 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) = 70 : 30)

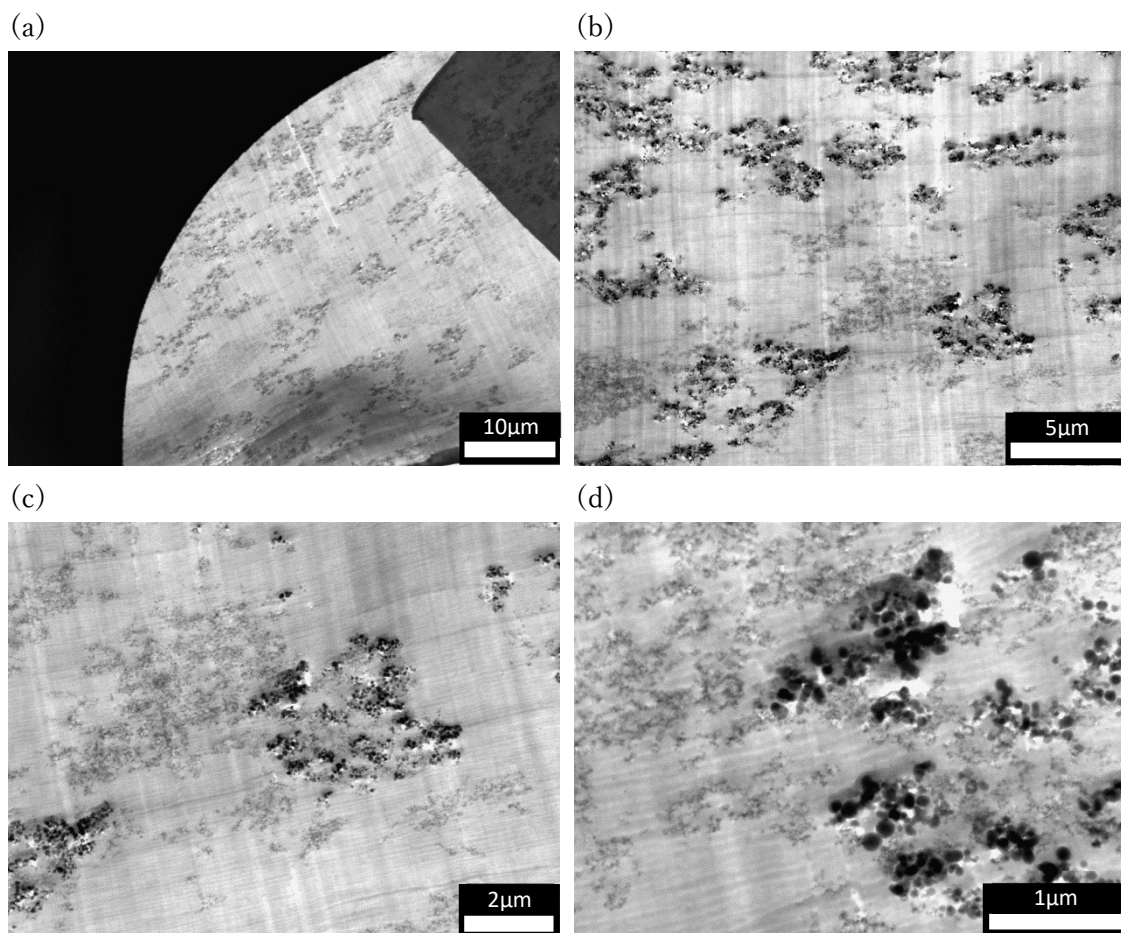


Fig. 25 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) = 50 : 50)

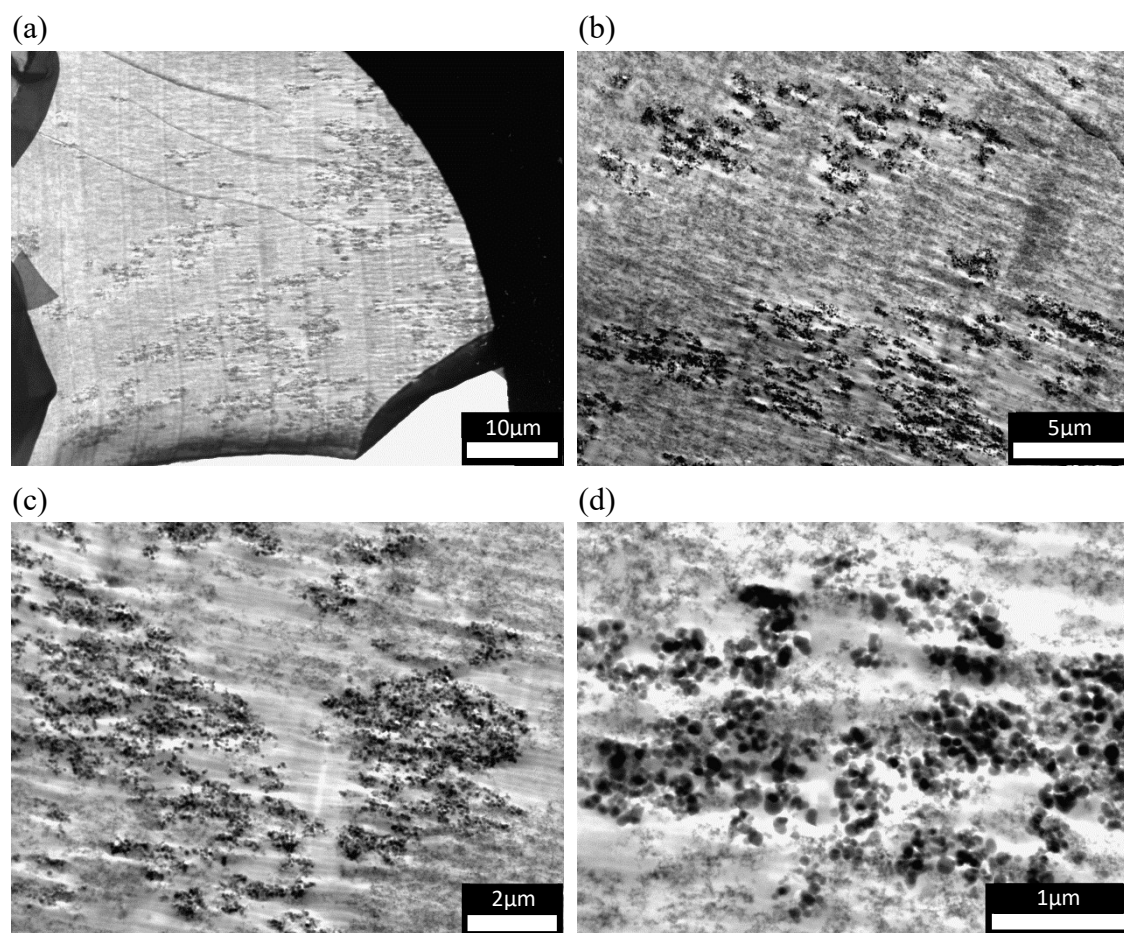


Fig. 26 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) = 30 : 70)

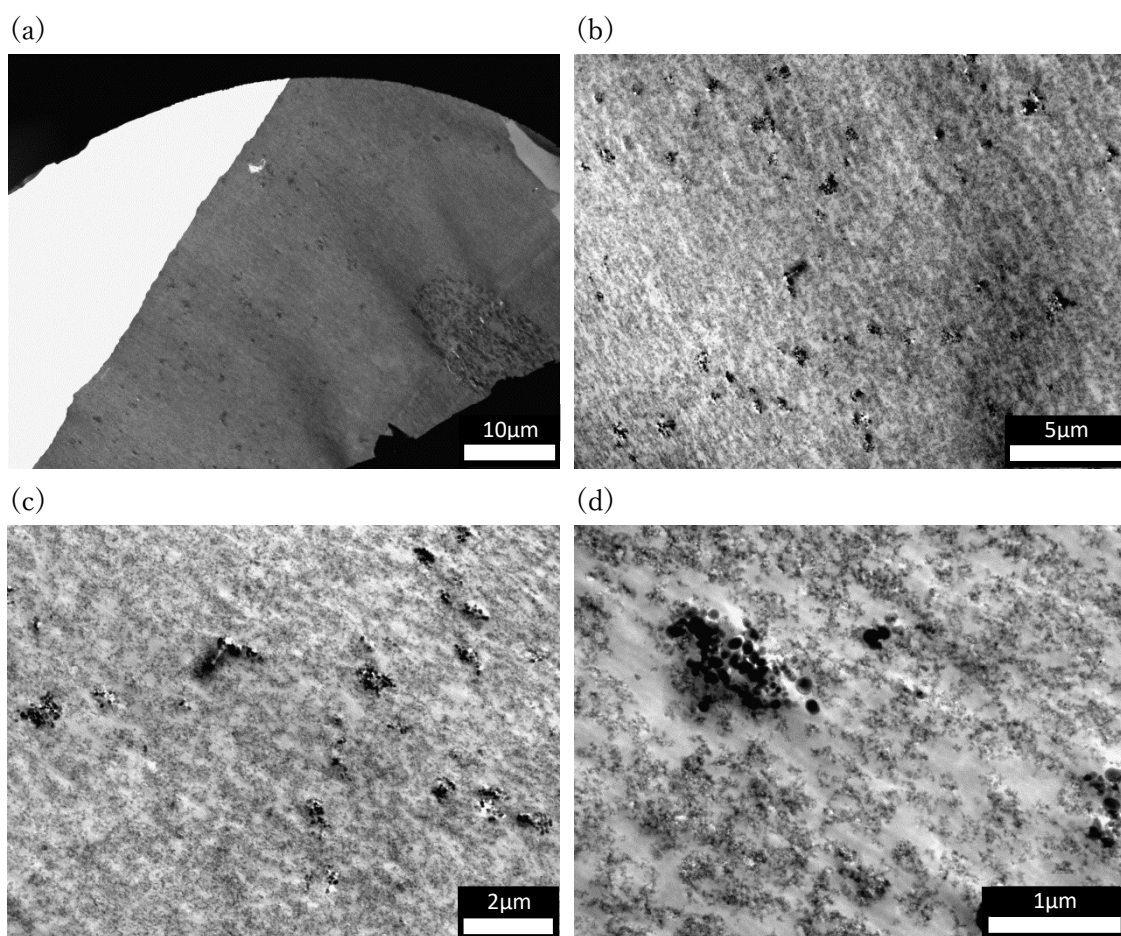


Fig. 27 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) = 10 : 90)

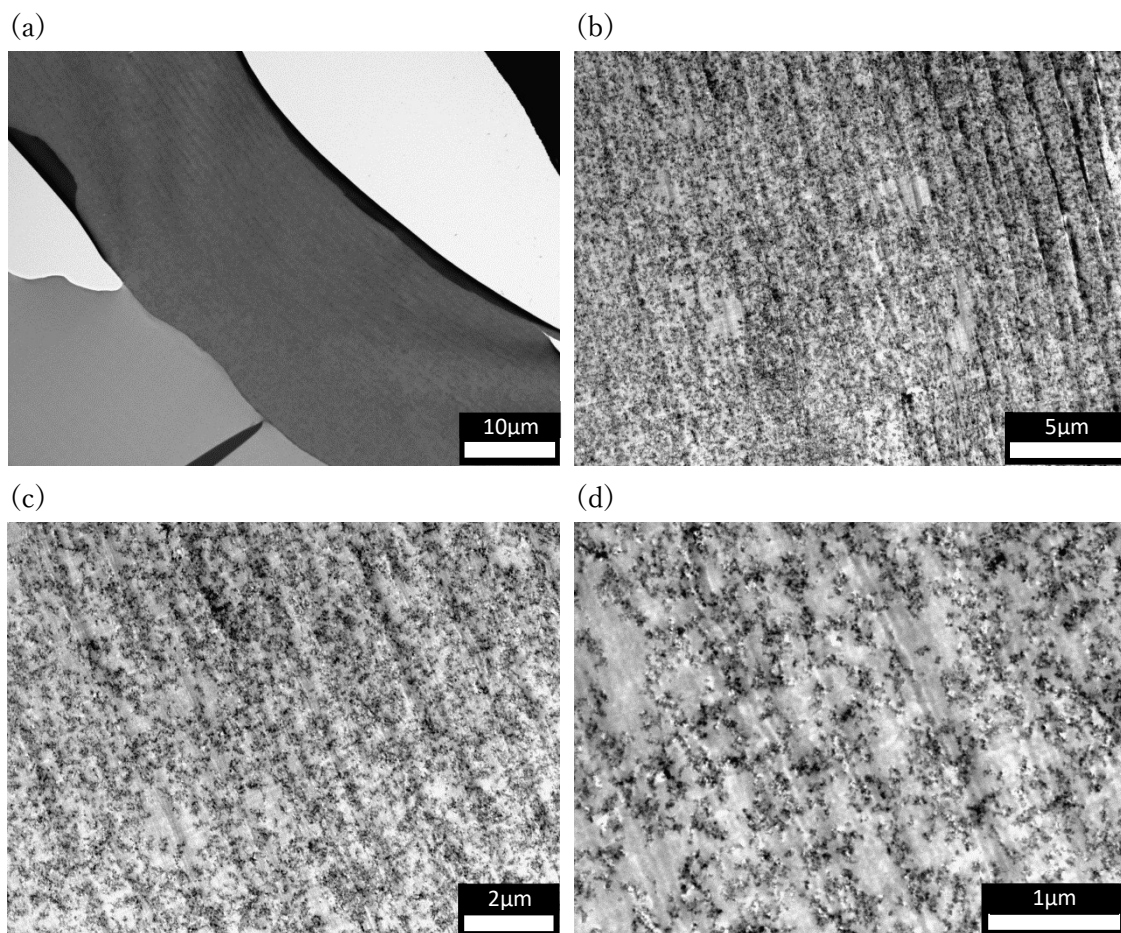


Fig. 28 12 nm の疎水性 FS を単独添加した PS コンポジットの TEM 画像
(親水性 FS (70 nm) : 疎水性 FS (12 nm) = 0 : 100))

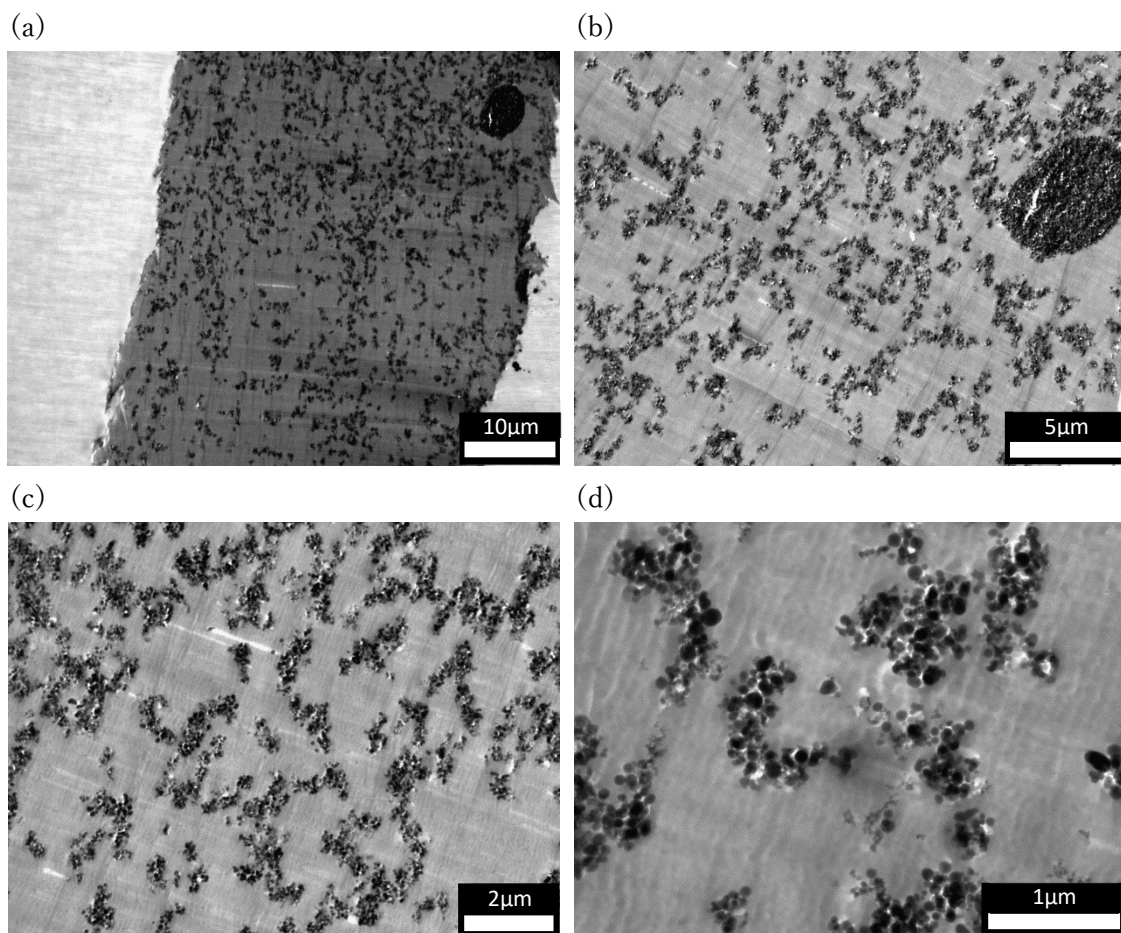


Fig. 29 70 nm の疎水性 FS を単独添加した PS コンポジットの TEM 画像
(疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) = 100 : 0)

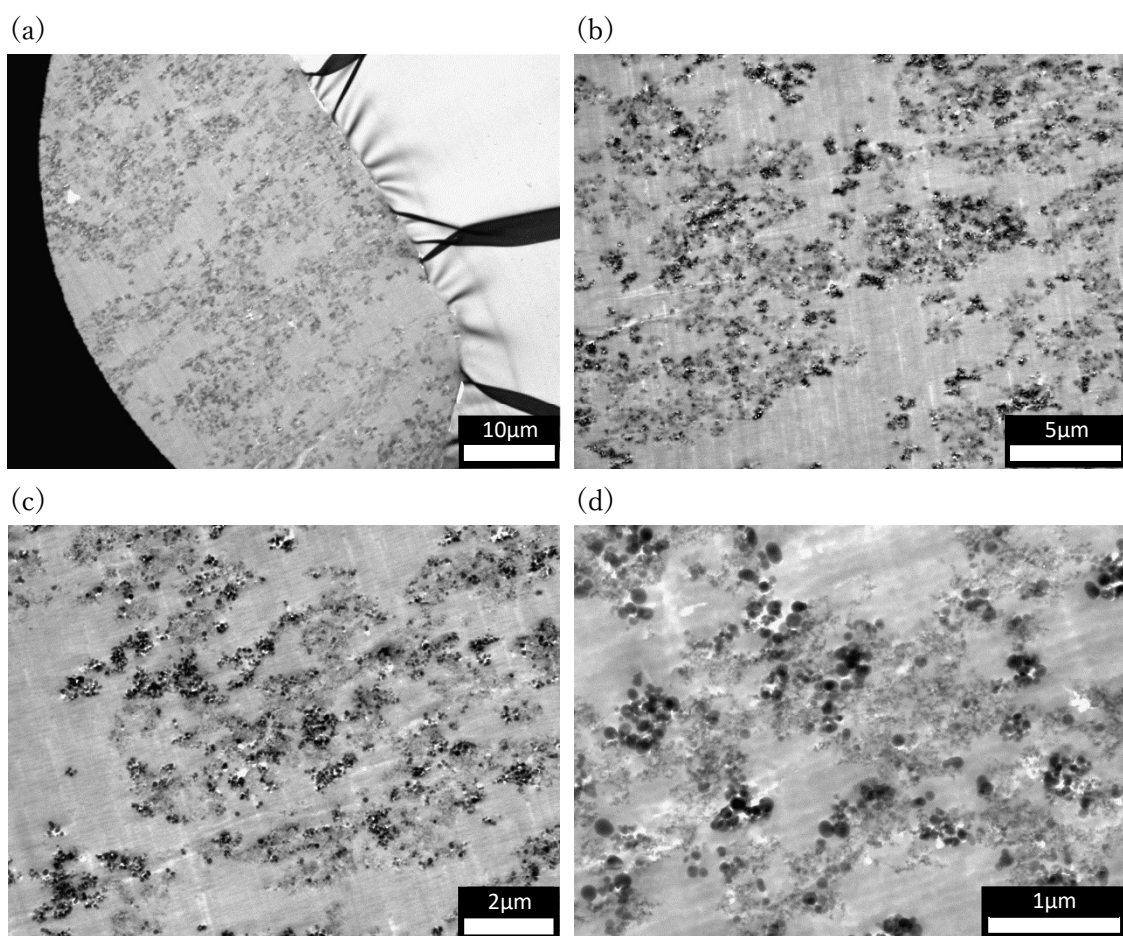


Fig. 30 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) = 90 : 10)

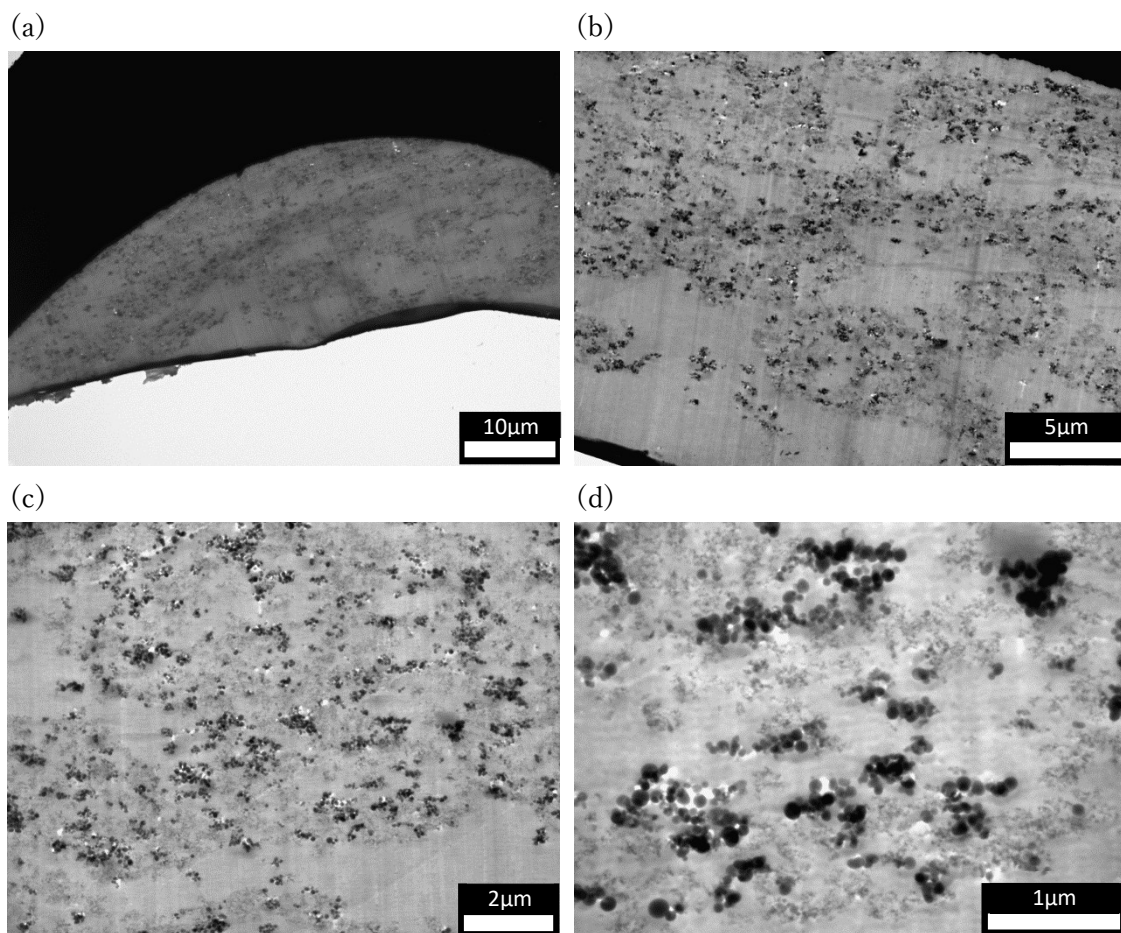


Fig. 31 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) = 70 : 30)

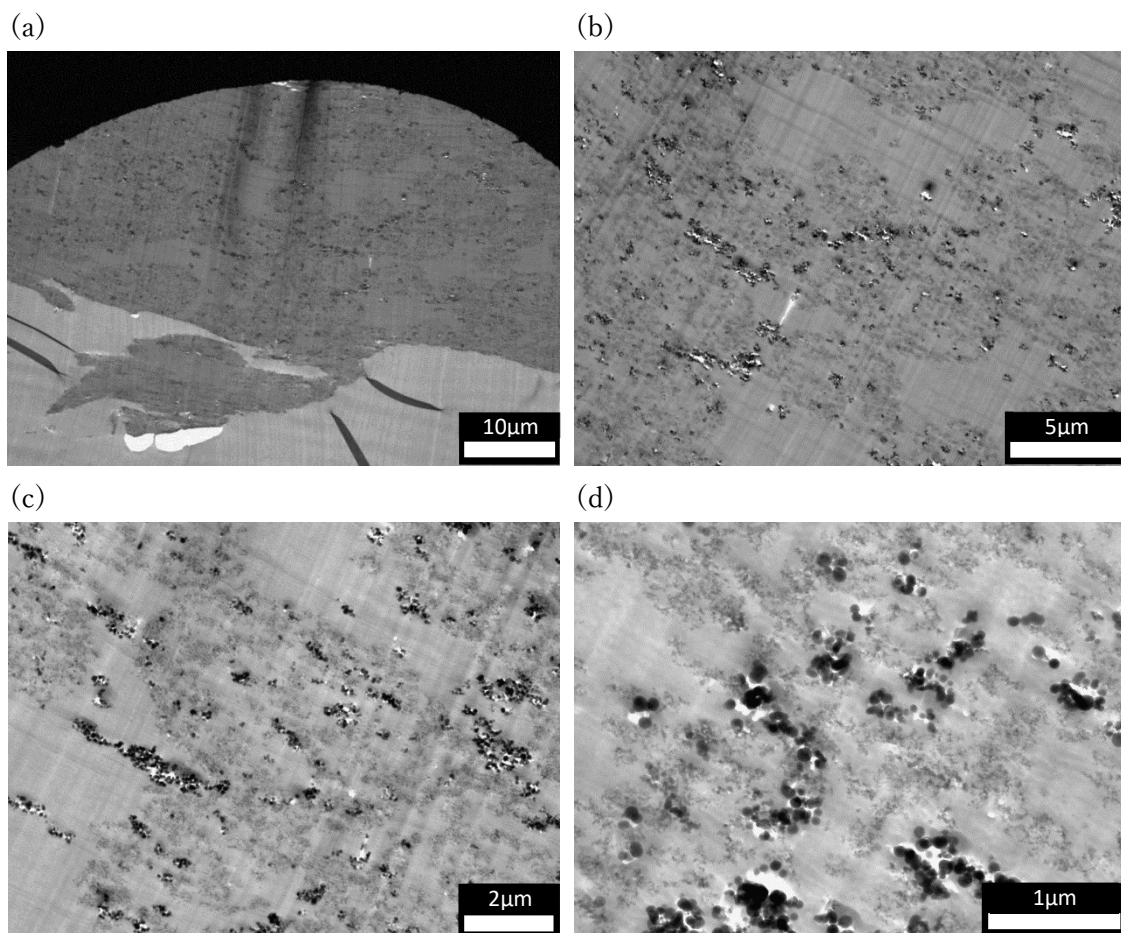


Fig. 32 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) = 50 : 50)

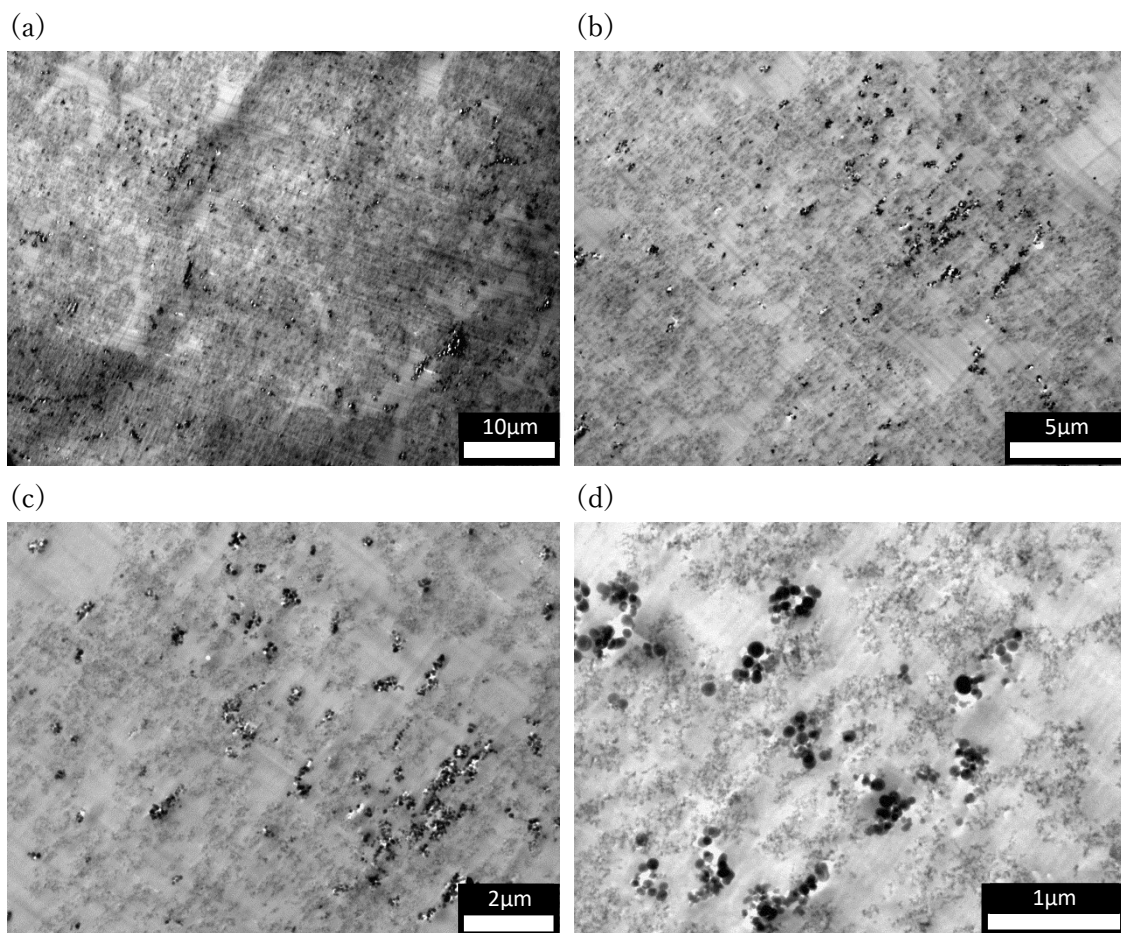


Fig. 33 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) = 30 : 70)

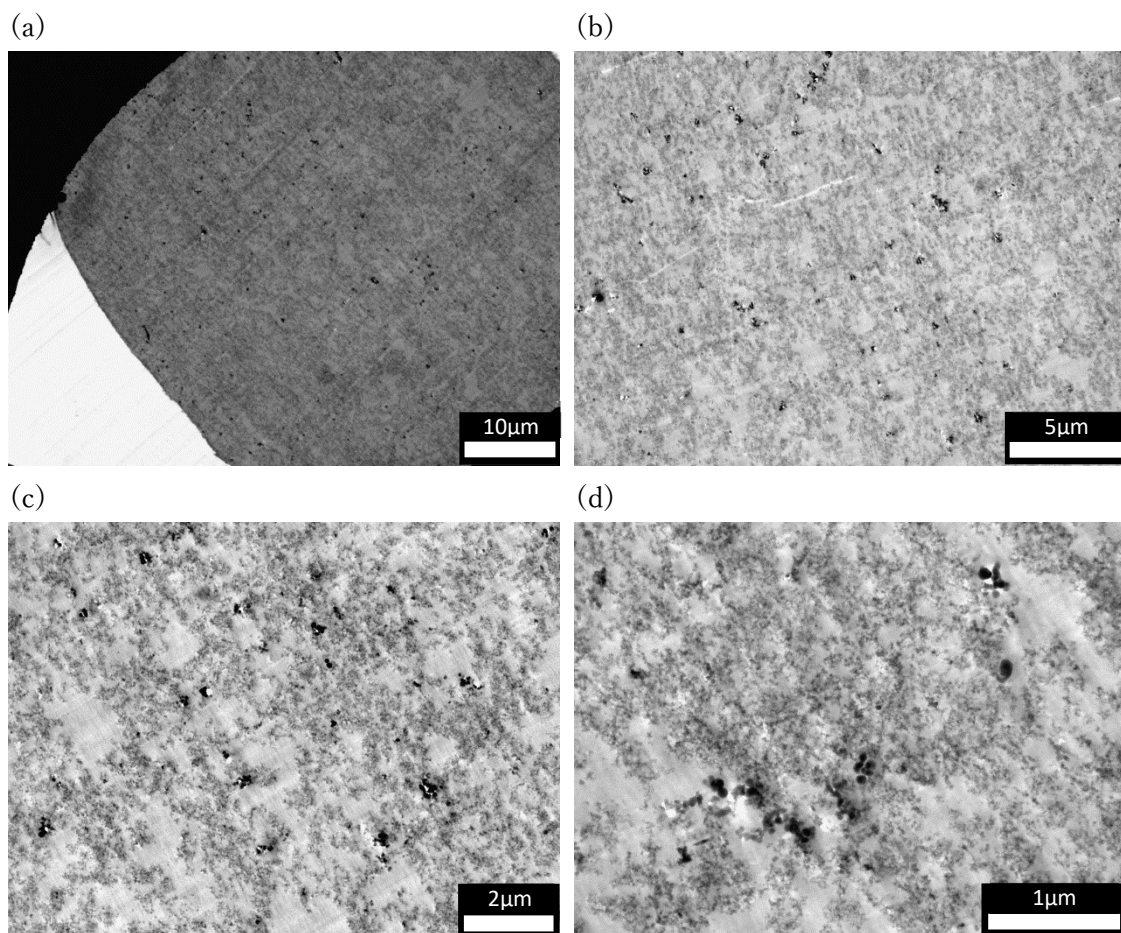


Fig. 34 表面性状の異なる粒子を添加した PS コンポジットの TEM 画像
(疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) = 10 : 90)

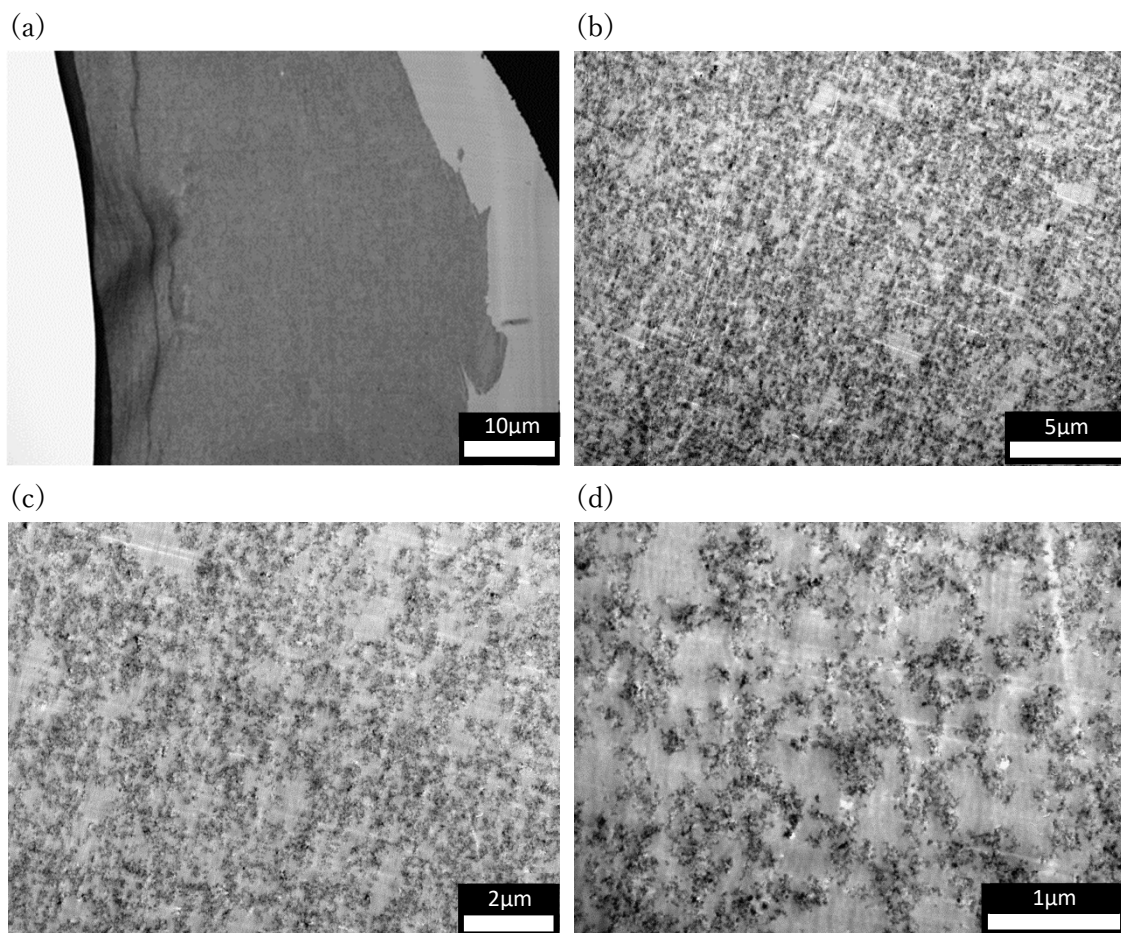


Fig. 35 12 nm の親水性 FS を単独添加した PS コンポジットの TEM 画像
(疎水性 FS (70 nm) : 親水性 FS (12 nm) = 0 : 100)

3.2 USAXS・SAXS 測定

USAXS および SAXS 測定で観測されたそれぞれの二次元の散乱パターンを各々一次元の散乱強度プロファイルに変換する。変換された USAXS 測定の一次元の散乱強度プロファイルと SAXS 測定の一次元の散乱強度プロファイルを繋ぎ合わせ、その結果得られた広域な q 範囲の一次元の散乱強度プロファイルを Beaucage の統一式 (式 (12)) で解析することによって、質量フラクタル次元 D_m 、表面フラクタル次元 D_s 、一次粒子径 R_{ss} を見積もった。

3.2.1 単独添加系

一次粒子径が 12 nm の親水性および疎水性 FS を単独添加し、FS 総添加量を PS に対して 1 ~ 8 vol% に変化させた試料の散乱強度プロファイルを Fig. 36 および Fig. 37 に示す。Fig. 36 は親水性 FS、Fig. 37 は疎水性 FS を添加した試料である。親水性 FS および疎水性 FS とともに、High- q 側 ($q \sim 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) に変曲点が生じた。

同様に、70 nm の親水性および疎水性 FS を単独添加し、FS 総添加量を PS に対して 5 ~ 20 vol% に変化させた試料の散乱強度プロファイルを Fig. 38 および Fig. 39 に示す。Fig. 38 は親水性 FS、Fig. 39 は疎水性 FS を添加した試料である。親水性 FS は $q \sim 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ 、疎水性 FS は $q \sim 0.006 \text{ \AA}^{-1}$ と、ともに Low- q 側に変曲点が生じた。

解析で得られた各試料の FS の体積分率に対する D_m の変化を Fig. 40 に、 D_s の変化を Fig. 41 に、 R_{ss} の変化を Fig. 42 に示す。

D_m からは一次凝集体の凝集の程度 (疎密) を定量化することができる。 D_m 値が 1 に近いほど凝集体の密度が低く、3 に近いほど凝集体の密度が高い。解析の結果、12 nm の FS では親水性 FS、70 nm の FS では疎水性 FS を添加した試料の方が D_m 値が低く、嵩高い構造を形成することがわかった。また、全試料において FS の総添加量が増加するほど D_m 値が低く、嵩高い構造を形成した。

D_s は粒子の表面粗さを評価する指標で、 D_s 値が 2 に近いほど平滑な表面、3 に近いほど粗い表面である。12 nm の FS では親水性 FS を添加した試料の方が D_s 値が低く、平滑な表面であった。また、親水性 FS および疎水性 FS とともに、FS の総添加量増加に伴い D_s 値が低下した。一方、70 nm の FS では親水性 FS と疎水性 FS を添加した試料の D_s 値はほぼ同じ値を示し、FS 総添加量が変わっても D_s 値は変化しなかった。

また、FS 総添加量が増加すると R_{ss} が小さくなる傾向があった。12 nm の FS は表面性状に関係なくほとんど同じ大きさを示したが、70 nm の FS では親水性 FS の方が R_{ss} が大きくなった。

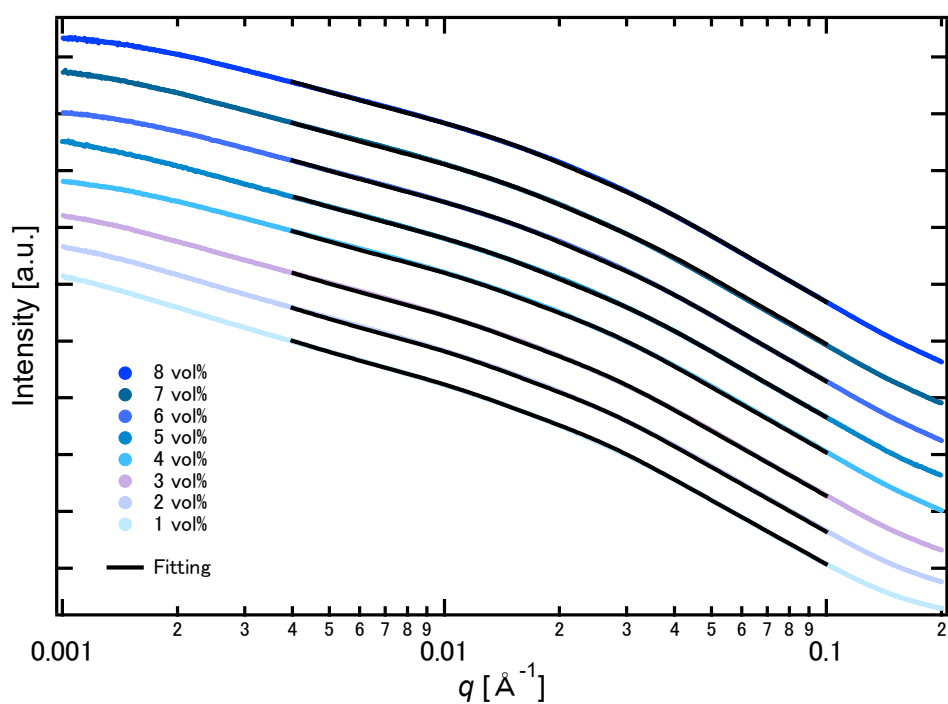


Fig. 36 12 nm の親水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 1 ~ 8 vol% に変化させて単独添加した試料の散乱強度プロファイル

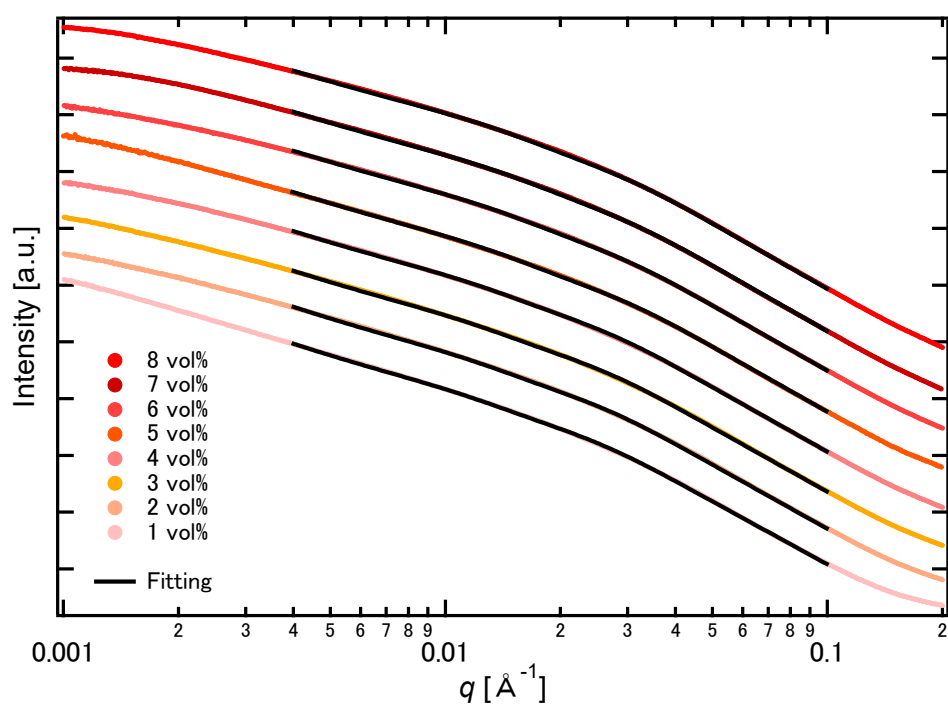


Fig. 37 12 nm の疎水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 1 ~ 8 vol% に変化させて単独添加した試料の散乱強度プロファイル

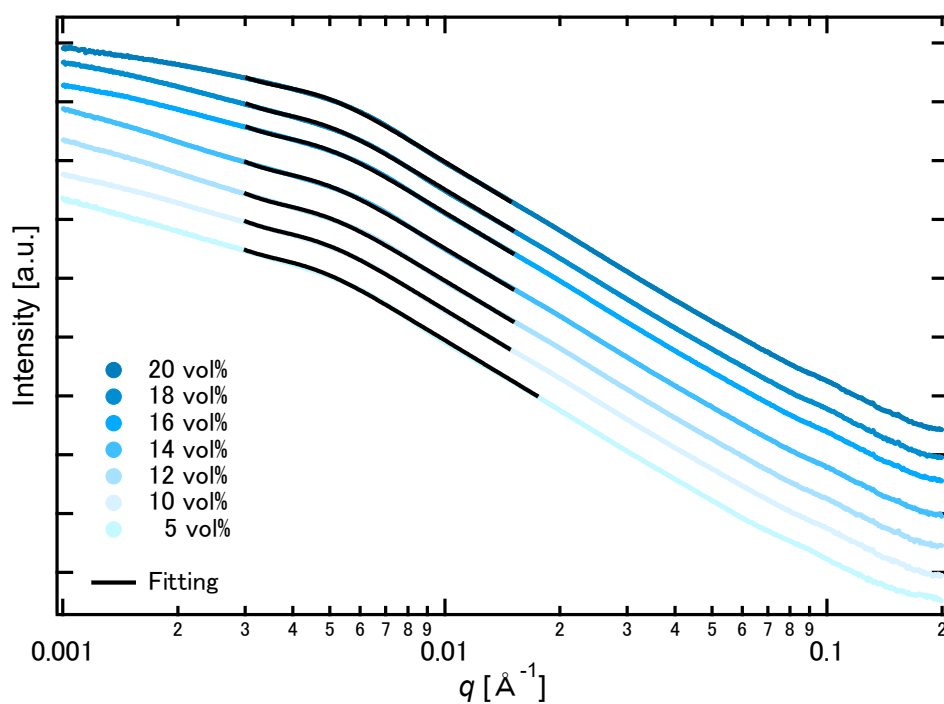


Fig. 38 70 nm の親水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 5 ~ 20 vol% に変化させて単独添加した試料の散乱強度プロファイル

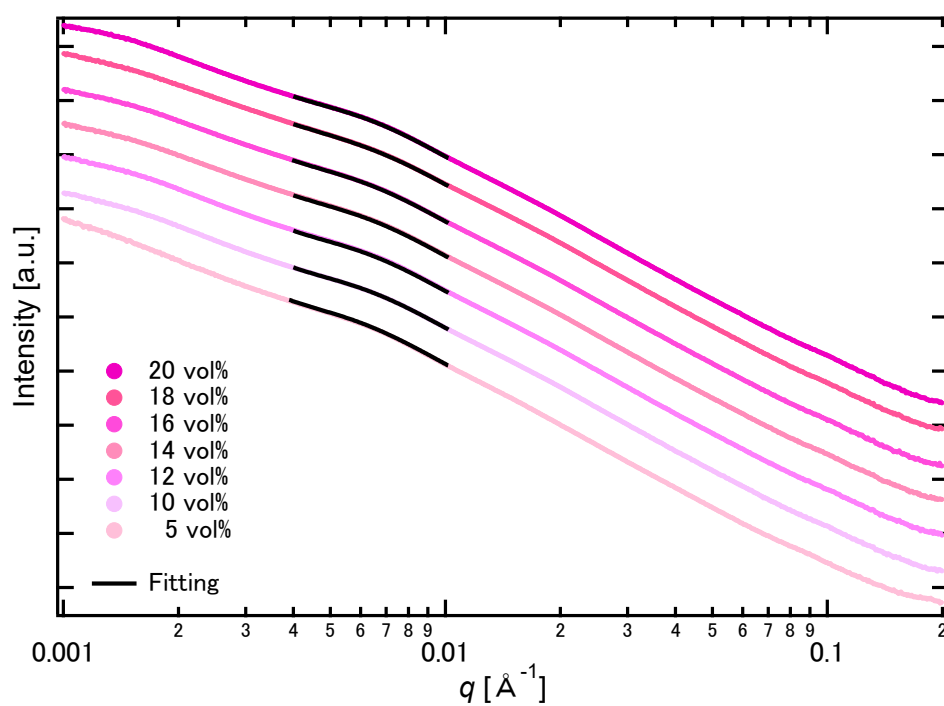


Fig. 39 70 nm の疎水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 5 ~ 20 vol% に変化させて単独添加した試料の散乱強度プロファイル

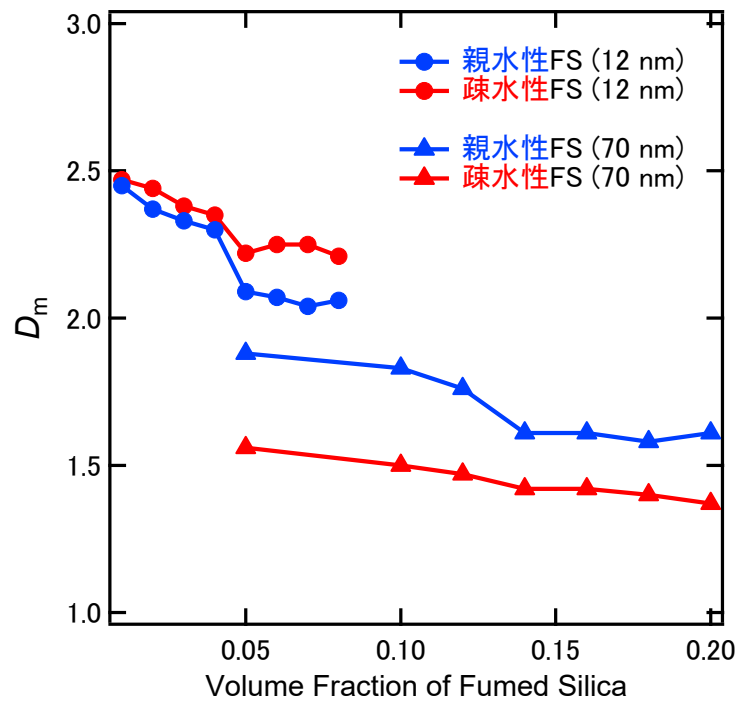


Fig. 40 単独添加系におけるFSの体積分率に対する質量フラクタル次元 D_m の変化

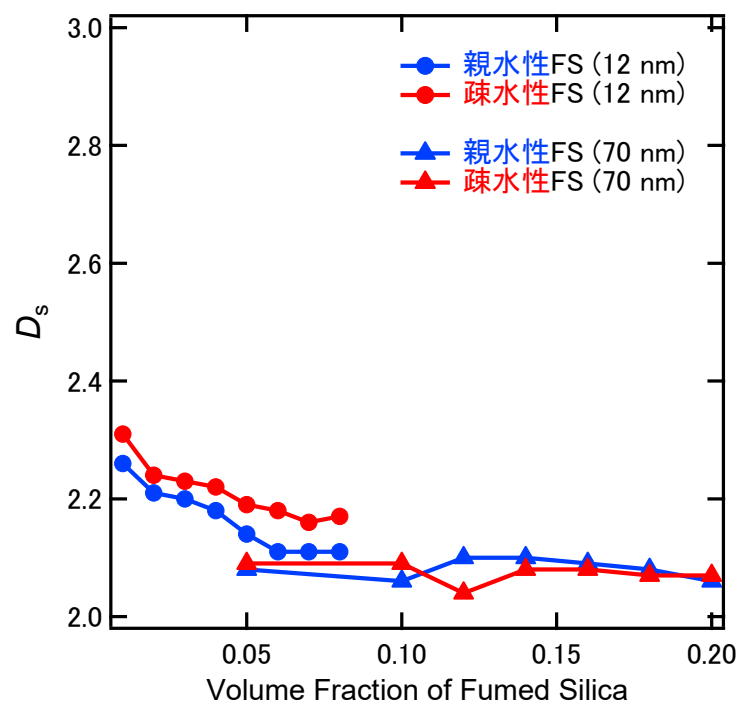


Fig. 41 単独添加系におけるFSの体積分率に対する表面フラクタル次元 D_s の変化

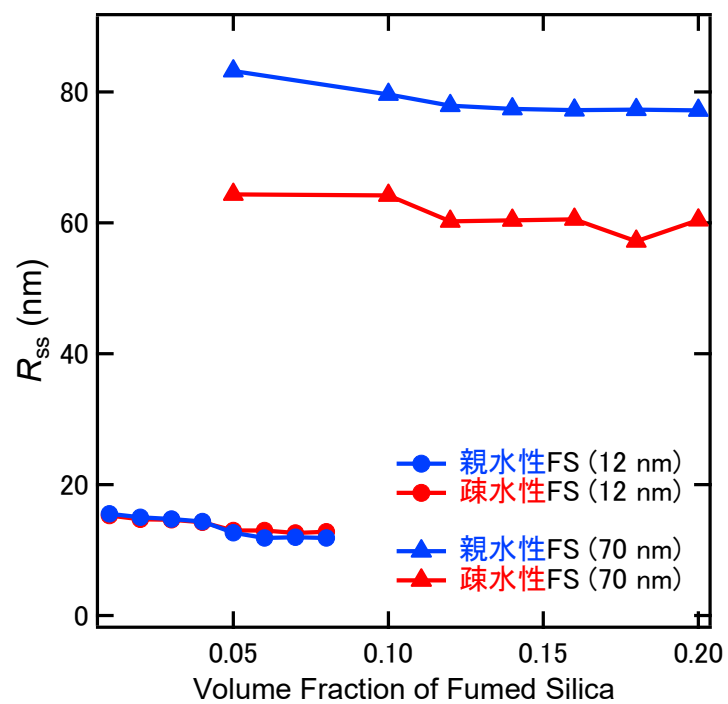


Fig. 42 単独添加系における FS の体積分率に対する一次粒子径 R_{ss} の変化

3.2.2 混合添加系

70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の散乱強度プロファイルを図. 43 に、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の散乱強度プロファイルを図. 44 に示す。FS 総添加量は 2 つの系ともに 5 vol% である。一次粒子径が異なる FS を混合添加したため、Low- q 側に 70 nm の FS の変曲点、High- q 側に 12 nm の FS の変曲点が生じた。70 nm の FS の D_s が反映される領域と 12 nm の FS の D_m が反映される領域では、それぞれの FS の影響を受けていると考えられるため、2 つの変曲点が生じた場合、 D_m 値は 70 nm の FS の情報、 D_s 値は 12 nm の FS の情報を読み取った。解析で得られた 12 nm の FS の体積分率に対する D_m 値の変化を図. 45、 D_s 値の変化を図. 46 に示す。 D_m 値は 70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の方が低いことがわかった。また、 D_s 値は 2 つの系ともに、混合添加することで高くなった。

次に、12 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の散乱強度プロファイルを図. 47 に示す。FS 総添加量は 5 vol% である。一次粒子径が同じ FS を混合させたため、High- q 側に 1 つの変曲点が生じた。解析で得られた親水性 FS の体積分率に対する D_m 値の変化を図. 48、 D_s 値の変化を図. 49 に示す。これらの D_m 値および D_s 値に大きな差は見られなかった。

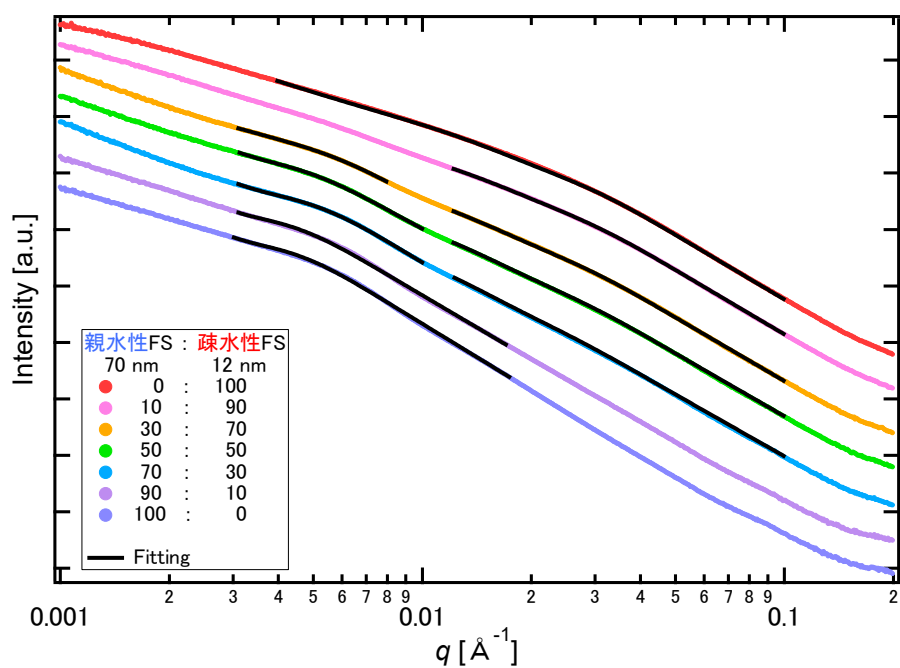


Fig. 43 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の散乱強度プロファイル

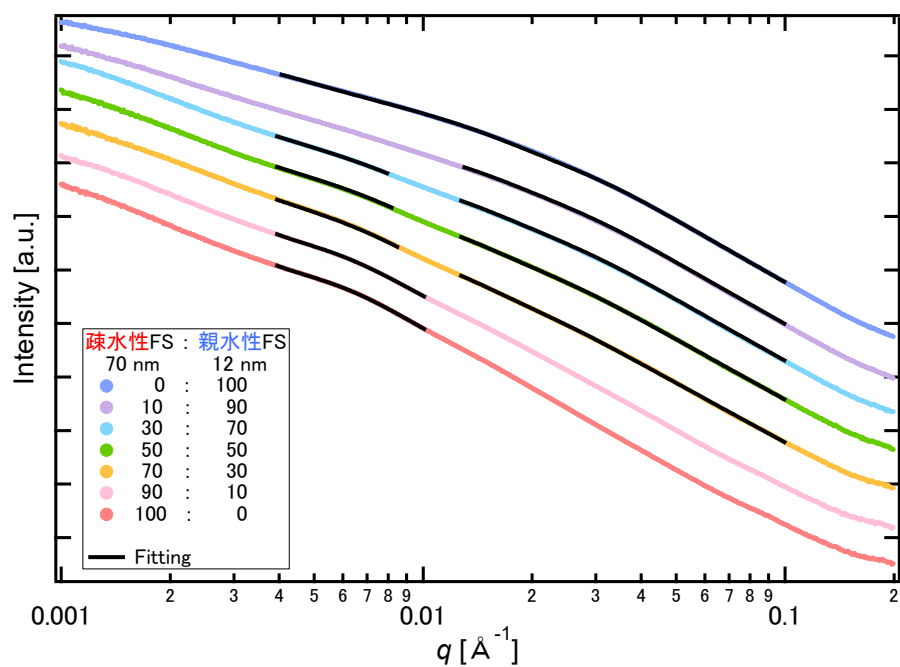


Fig. 44 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の散乱強度プロファイル

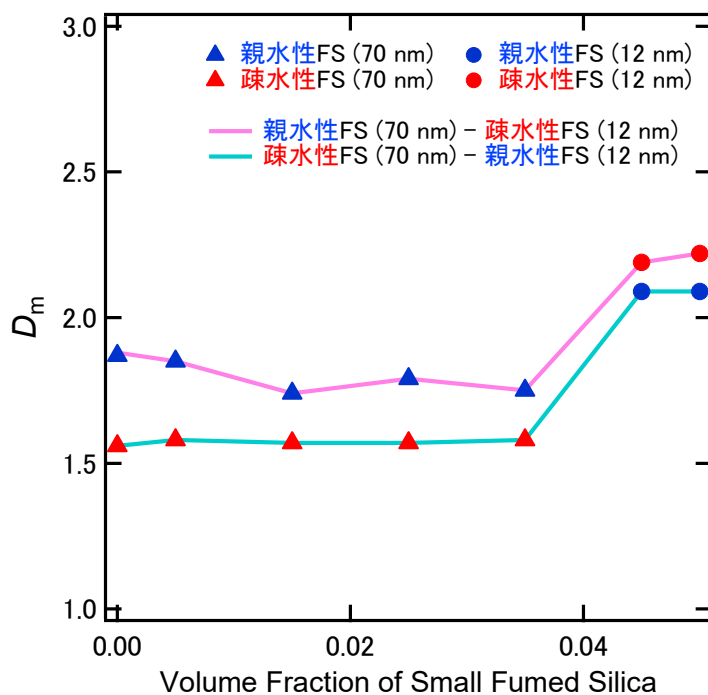


Fig. 45 一次粒子径および表面性状が異なる粒子を混合添加した場合における 12 nm の FS の体積分率に対する質量フラクタル次元 D_m の変化

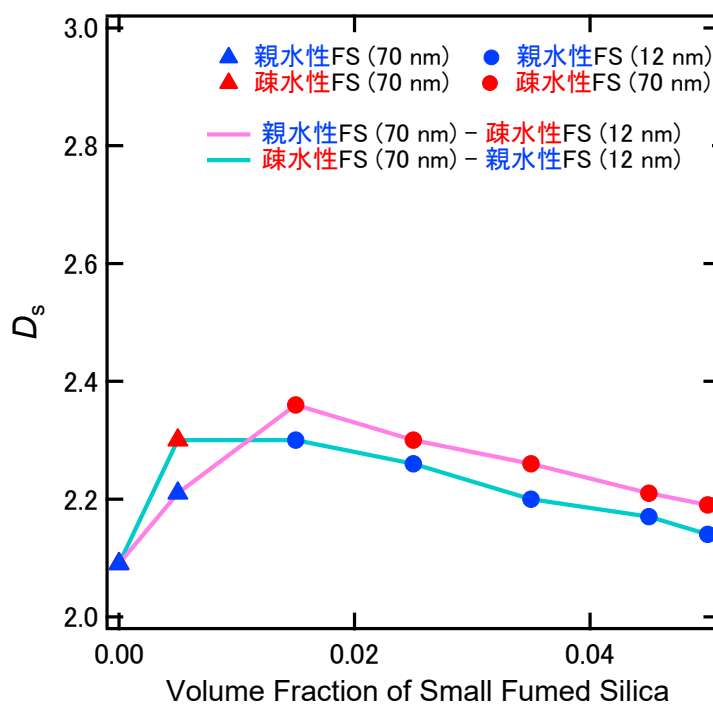


Fig. 46 一次粒子径および表面性状が異なる粒子を混合添加した場合における 12 nm の FS の体積分率に対する表面フラクタル次元 D_s の変化

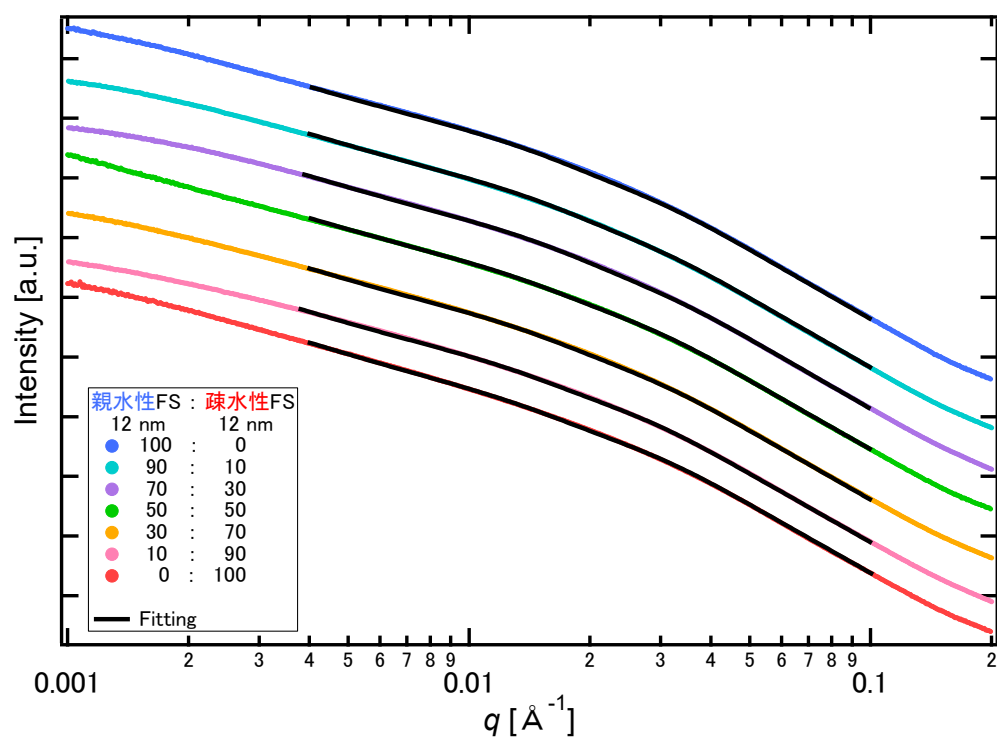


Fig. 47 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、12 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の散乱強度プロファイル

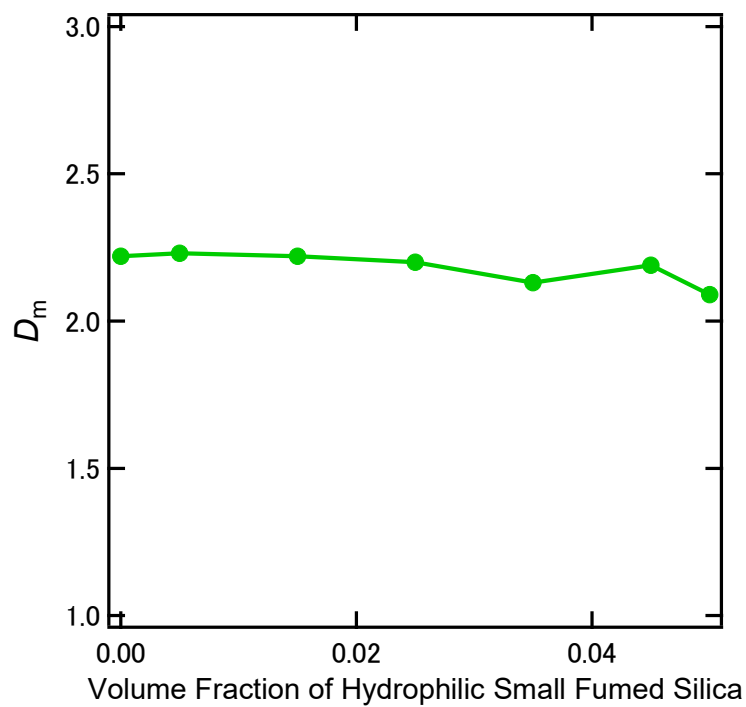


Fig. 48 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる粒子を混合添加した場合における親水性 FS の体積分率に対する質量フラクタル次元 D_m の変化

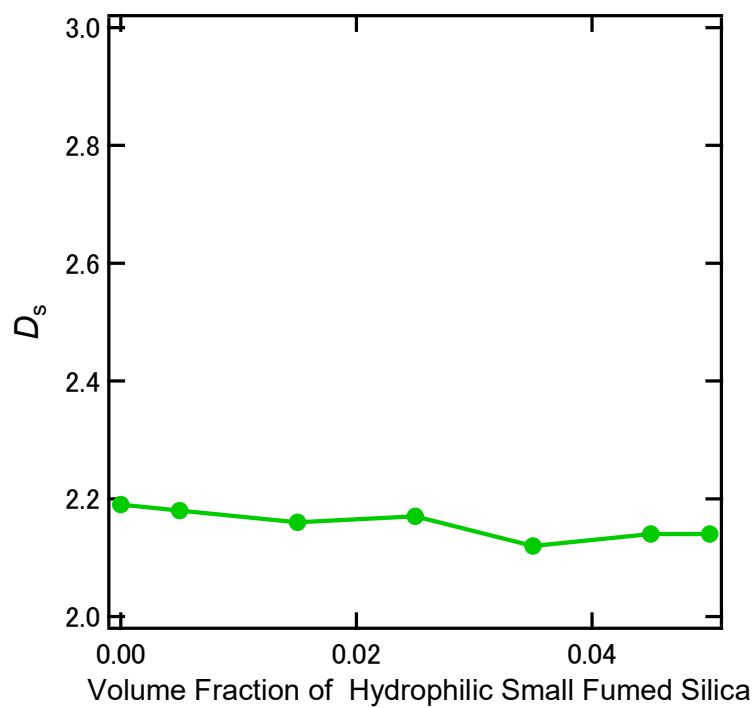


Fig. 49 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる粒子を混合添加した場合における疎水性 FS の体積分率に対する表面フラクタル次元 D_s の変化

3.3 動的粘弾性測定

単独添加系および混合添加系の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を Figs. 50-58 に示す。すべての試料において、PS 単独と比べ、FS を添加することにより弾性率が高くなった。

3.3.1 単独添加系

一次粒子径が 12 nm の親水性および疎水性 FS を単独添加し、FS 総添加量を PS に対して 1～8 vol% に変化させた試料の G' (a) と G'' (b) を Fig. 50 および Fig. 51 に示す。Fig. 50 は親水性 FS、Fig. 51 は疎水性 FS を添加した試料である。弾性率は、表面性状に関係なく、FS の総添加量の増加に伴い高くなった。また、親水性 FS を添加した試料は疎水性 FS を添加した試料よりも弾性率上昇の程度が大きかった。

同様に、70 nm の親水性および疎水性 FS を単独添加し、FS 総添加量を PS に対して 5～20 vol% に変化させた試料の G' (a) と G'' (b) を Fig. 52 および Fig. 53 に示す。Fig. 52 は親水性 FS、Fig. 53 は疎水性 FS を添加した試料である。疎水性 FS を添加した試料の弾性率は FS 総添加量の増加に伴い高くなった。しかし、親水性 FS を添加した試料では、FS の総添加量が 14 vol% 以上になると、FS 総添加量に依存した弾性率の上昇がなくなった。

また、12 nm の FS を添加した試料 (Figs. 50 - 51) と 70 nm の FS を添加した試料 (Figs. 52 - 53) を比較すると、12 nm の FS を添加した試料の方が、FS 総添加量が少ないにもかかわらず高い弾性率を示した。

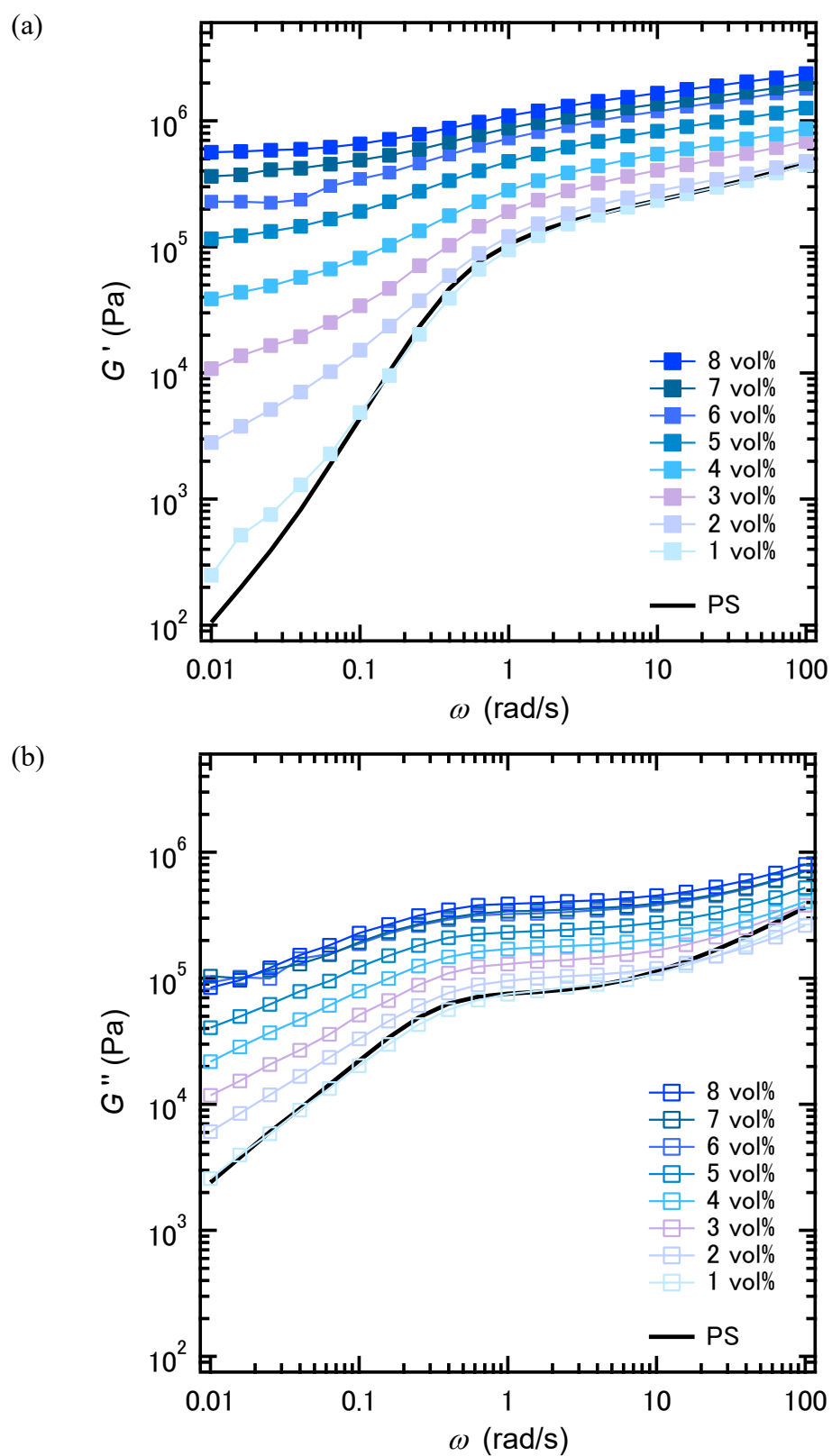


Fig. 50 12 nm の親水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 1 ～ 8 vol% に変化させて単独添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

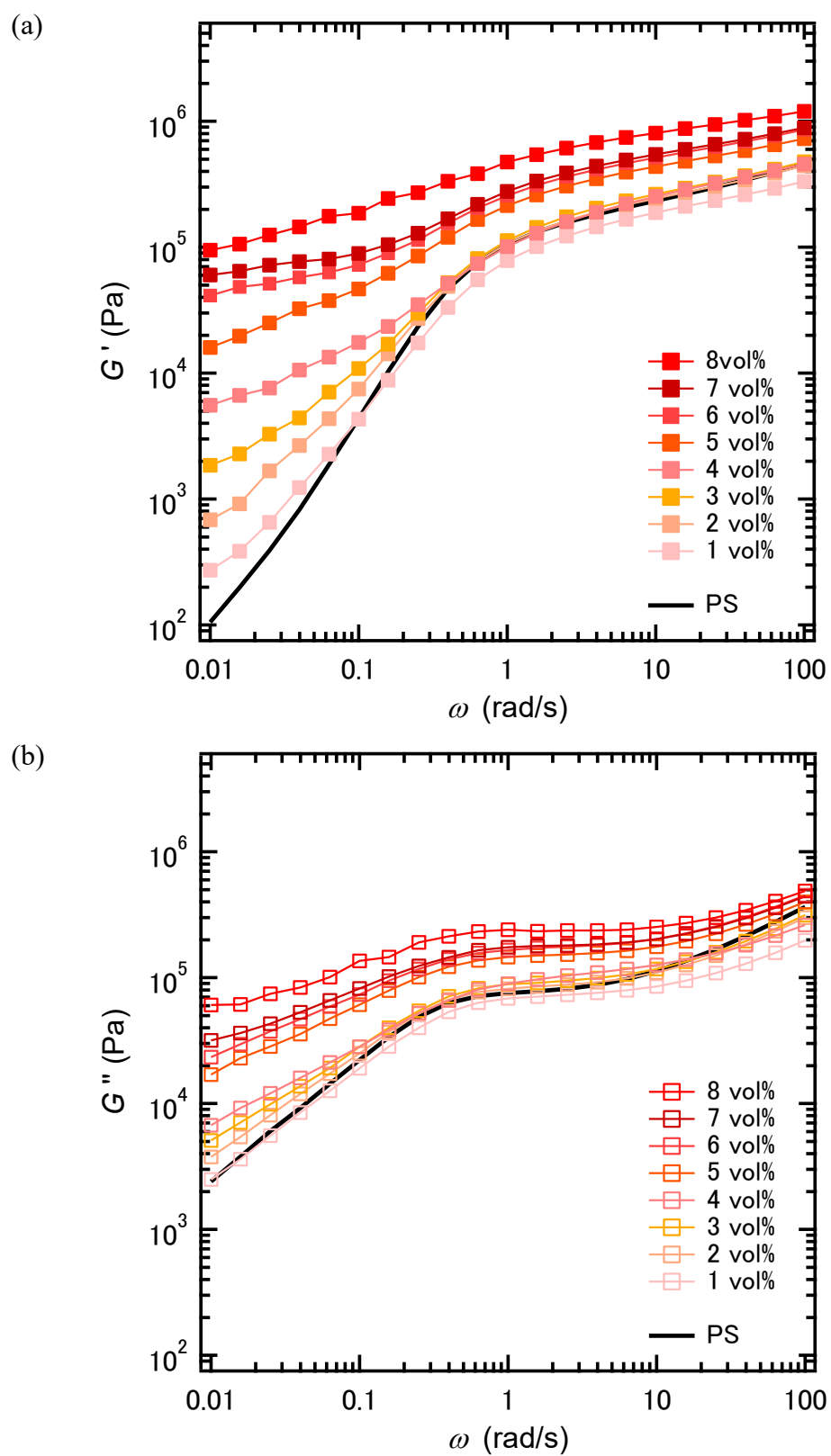


Fig. 51 12 nm の疎水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 1 ~ 8 vol% に変化させて単独添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

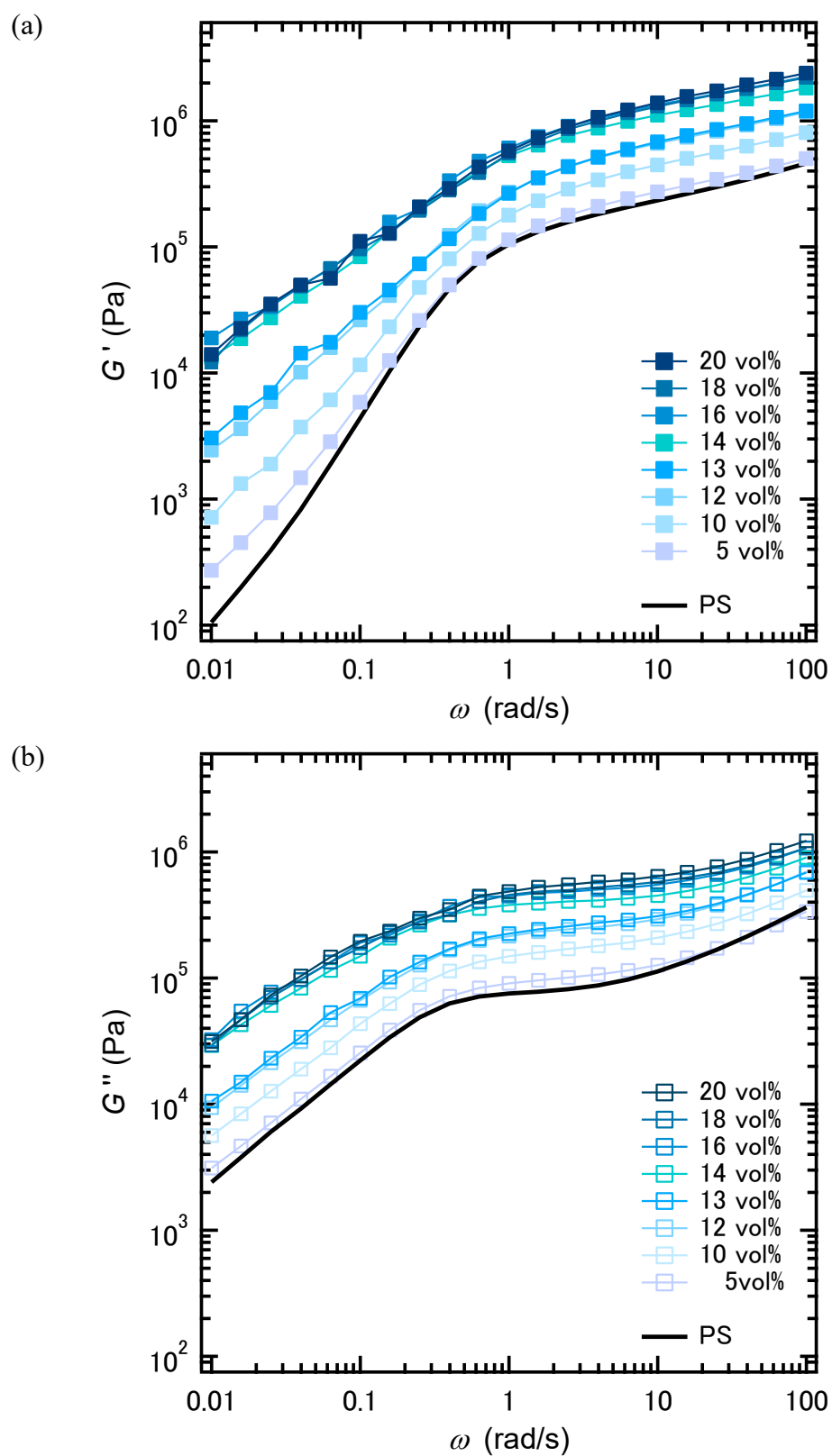


Fig. 52 70 nm の親水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 5 ~ 20 vol% に変化させて単独添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

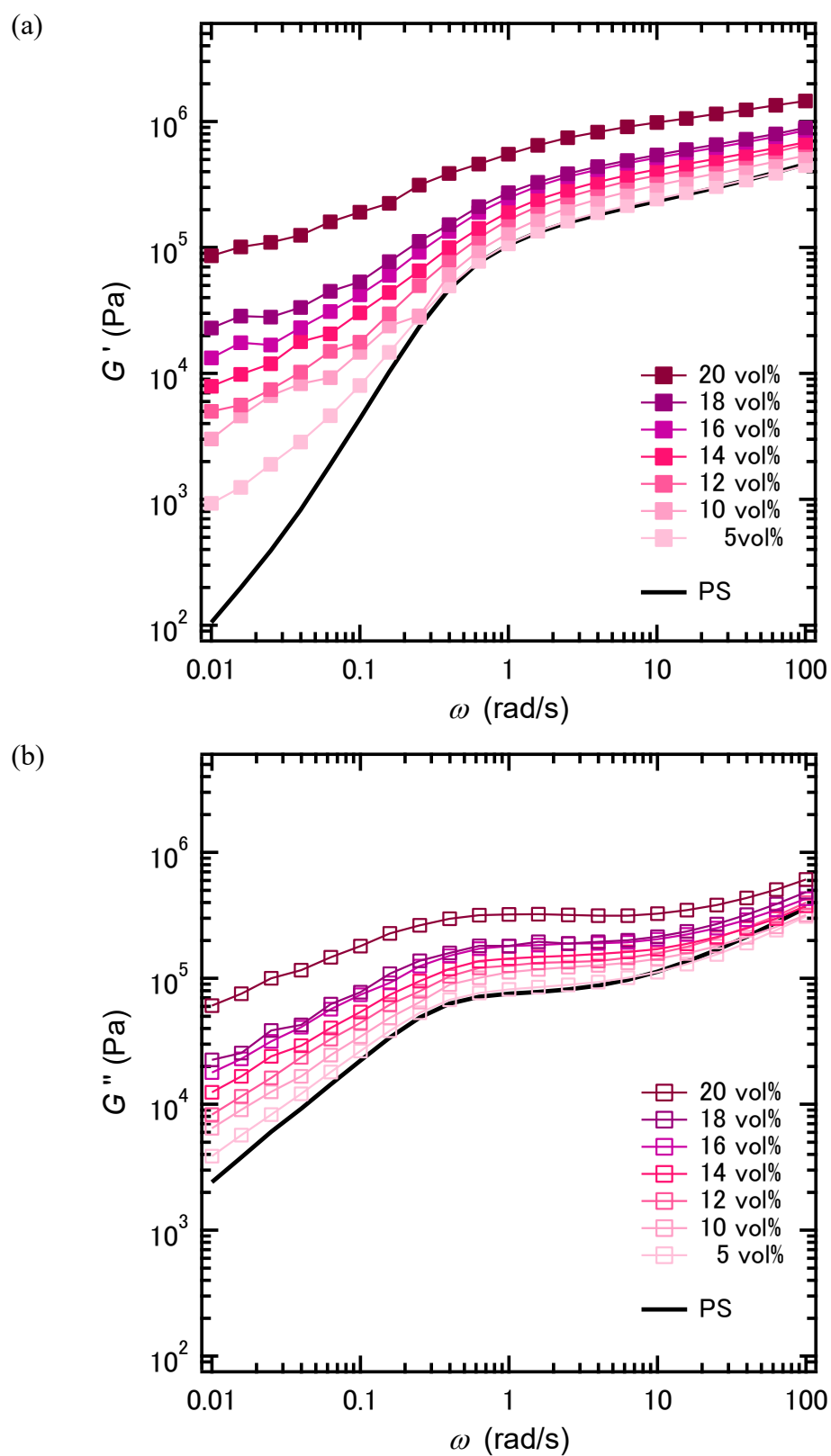


Fig. 53 70 nm の疎水性 FS の FS 総添加量を、PS に対して 5~20 vol%に変化させて単独添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

3.3.2 混合添加系

70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の G' (a) と G'' (b) を Fig. 54 に、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の G' (a) と G'' (b) を Fig. 55 に示す。FS 総添加量は 5 vol% である。Fig. 54 および Fig. 55 より、弾性率は、2 つの系ともに一次粒子径が小さな FS の混合組成の増加に伴い高くなった。

次に、12 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の G' (a) と G'' (b) を Fig. 56 に示す。FS 総添加量は 5 vol% である。このとき、組成に依存した弾性率の変化はなかった。

最後に、70 nm の親水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の G' (a) と G'' (b) を Fig. 57 に、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の G' (a) と G'' (b) を Fig. 58 に示す。FS 総添加量は 5 vol% である。Fig. 57 および Fig. 58 より、弾性率は、2 つの系ともに一次粒子径が小さな FS の混合組成の増加に伴い高くなった。

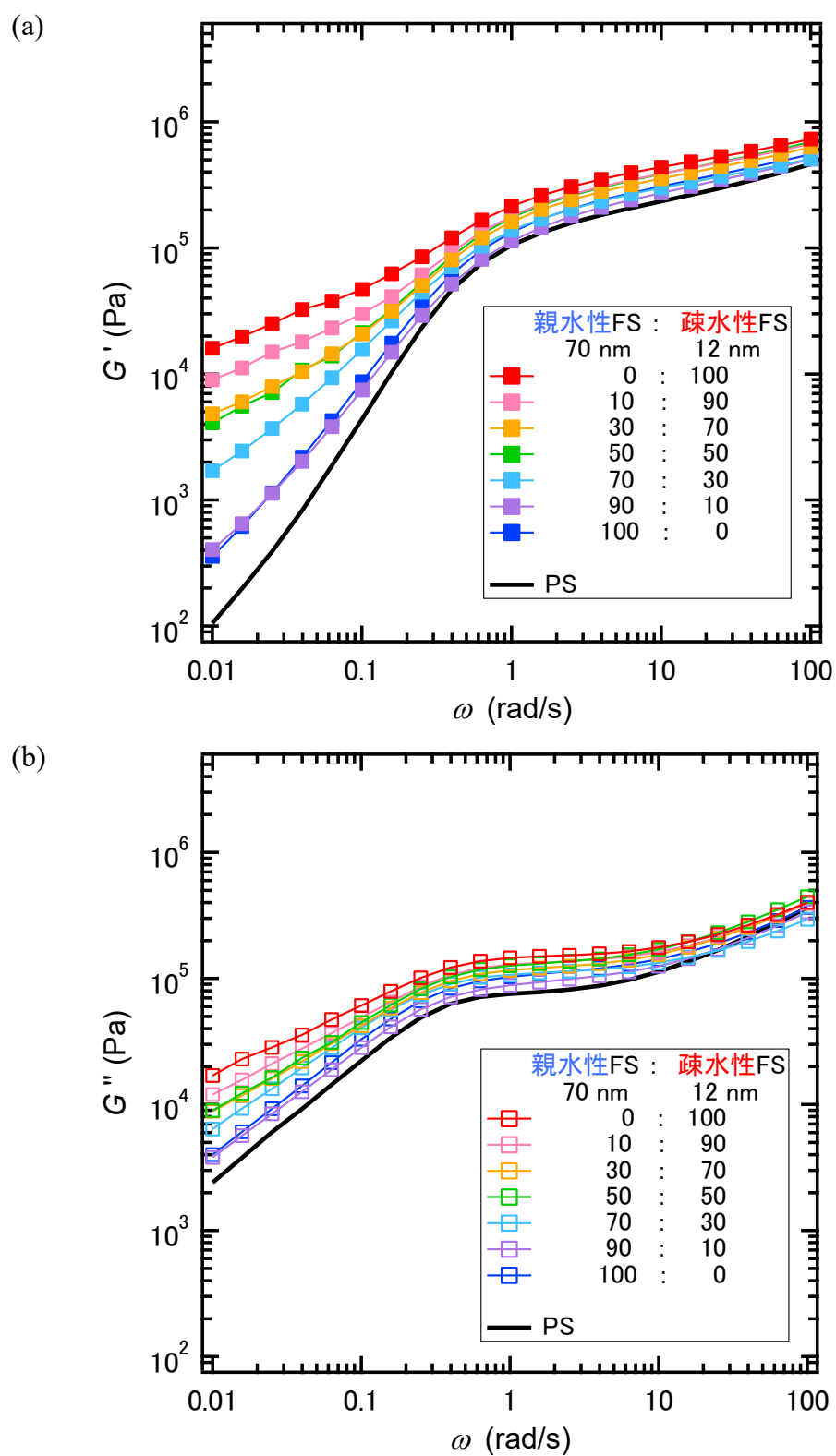


Fig. 54 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

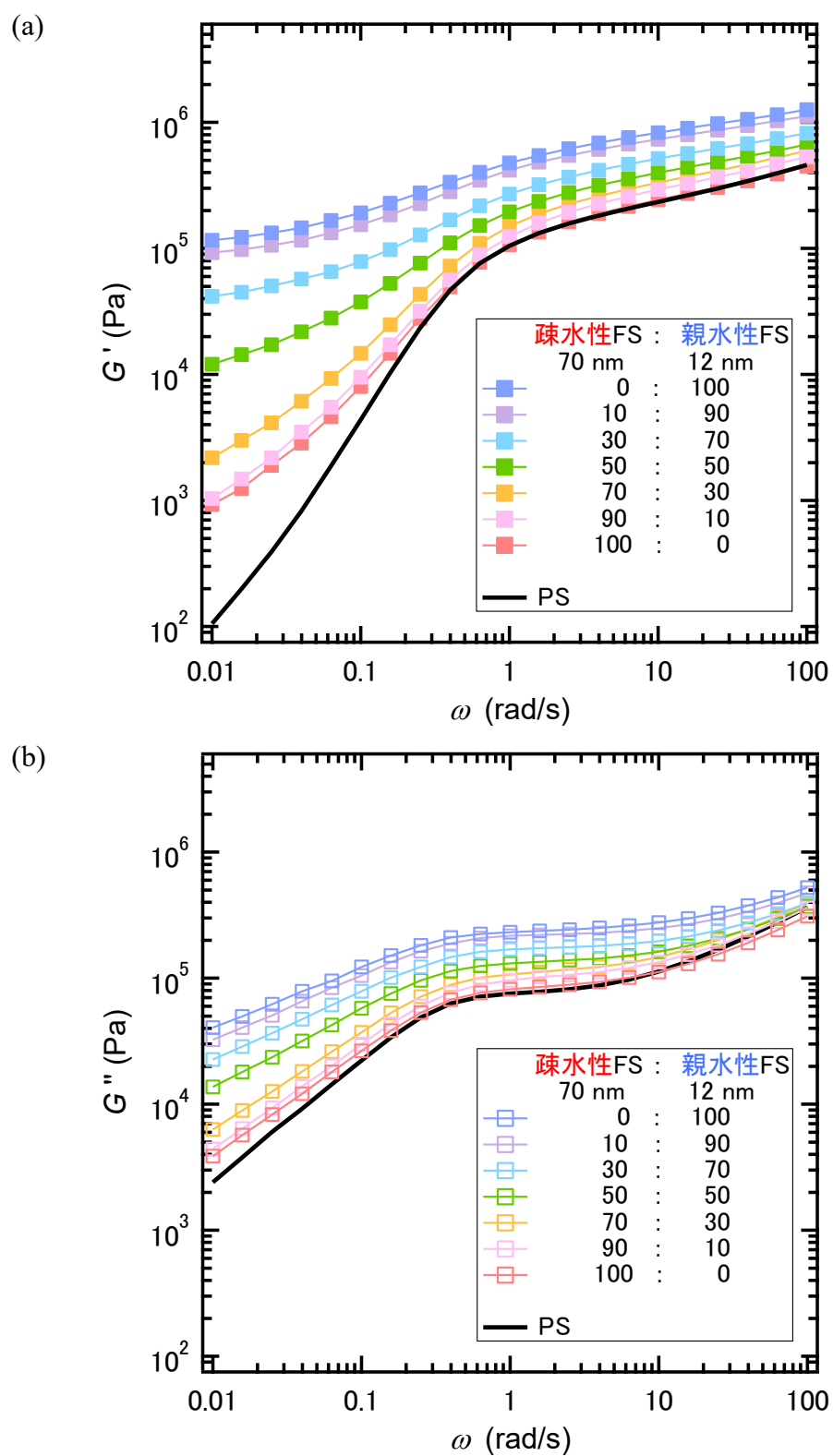


Fig. 55 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

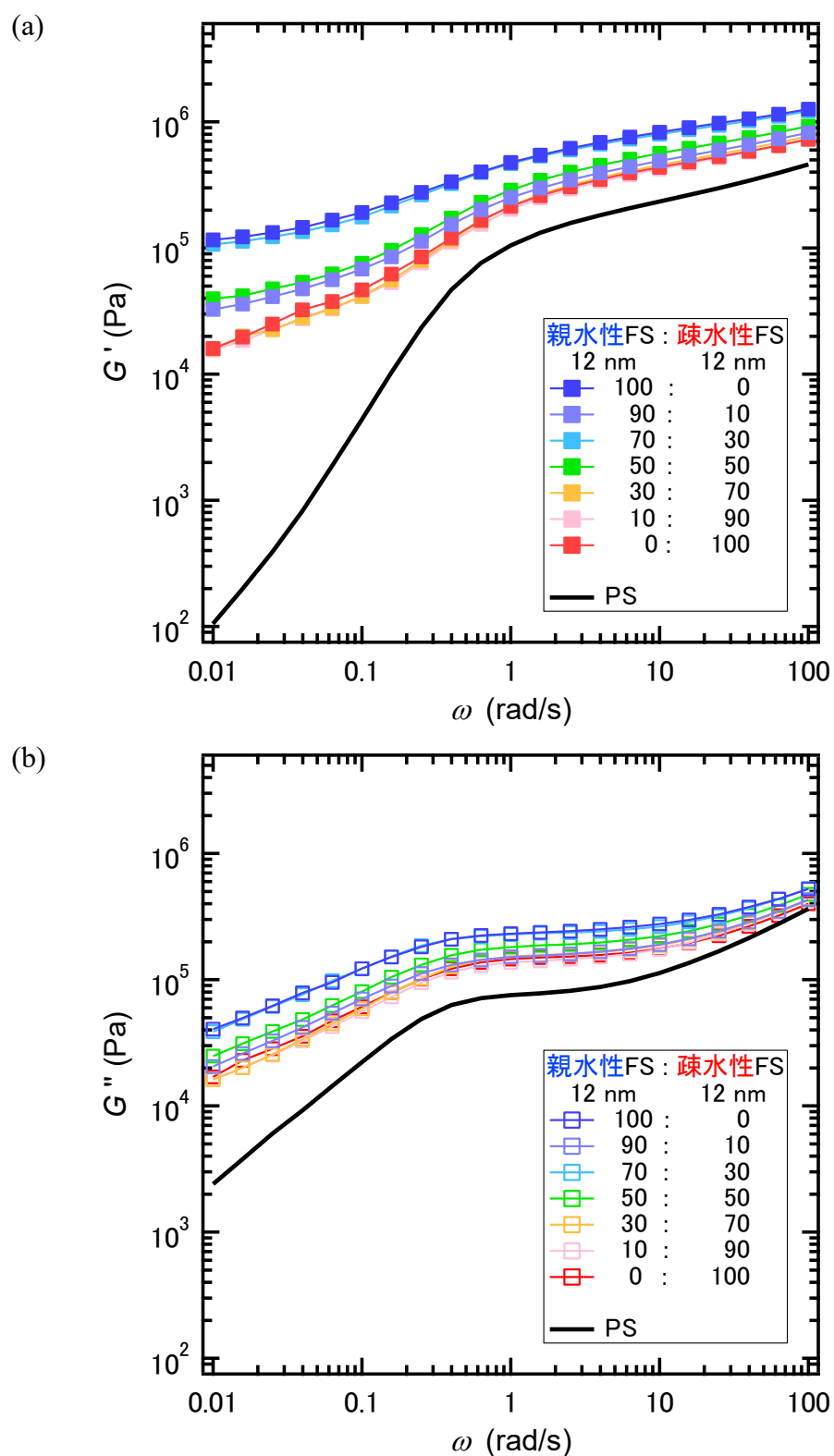


Fig. 56 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、12 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

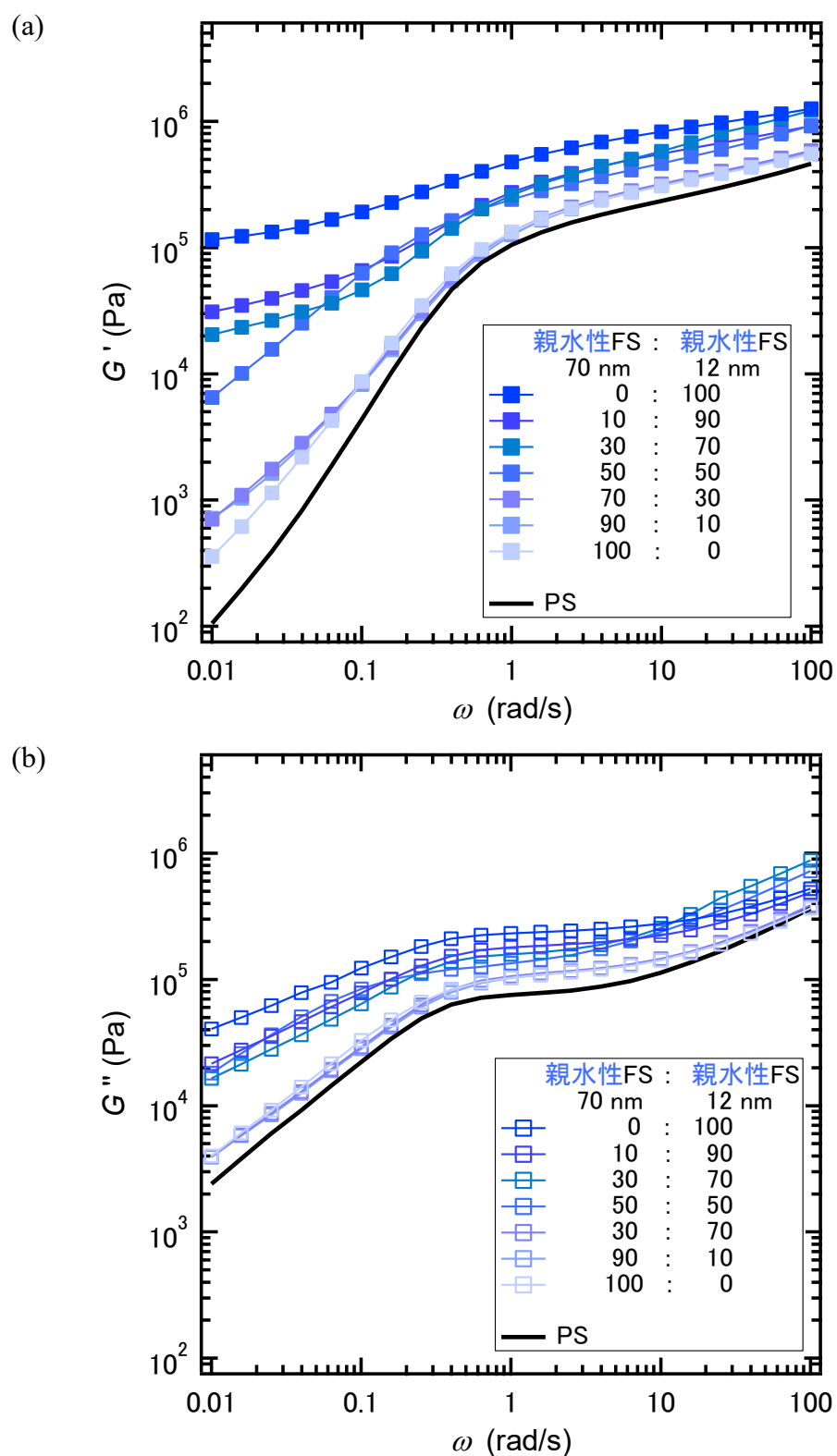


Fig. 57 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、70 nm の親水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

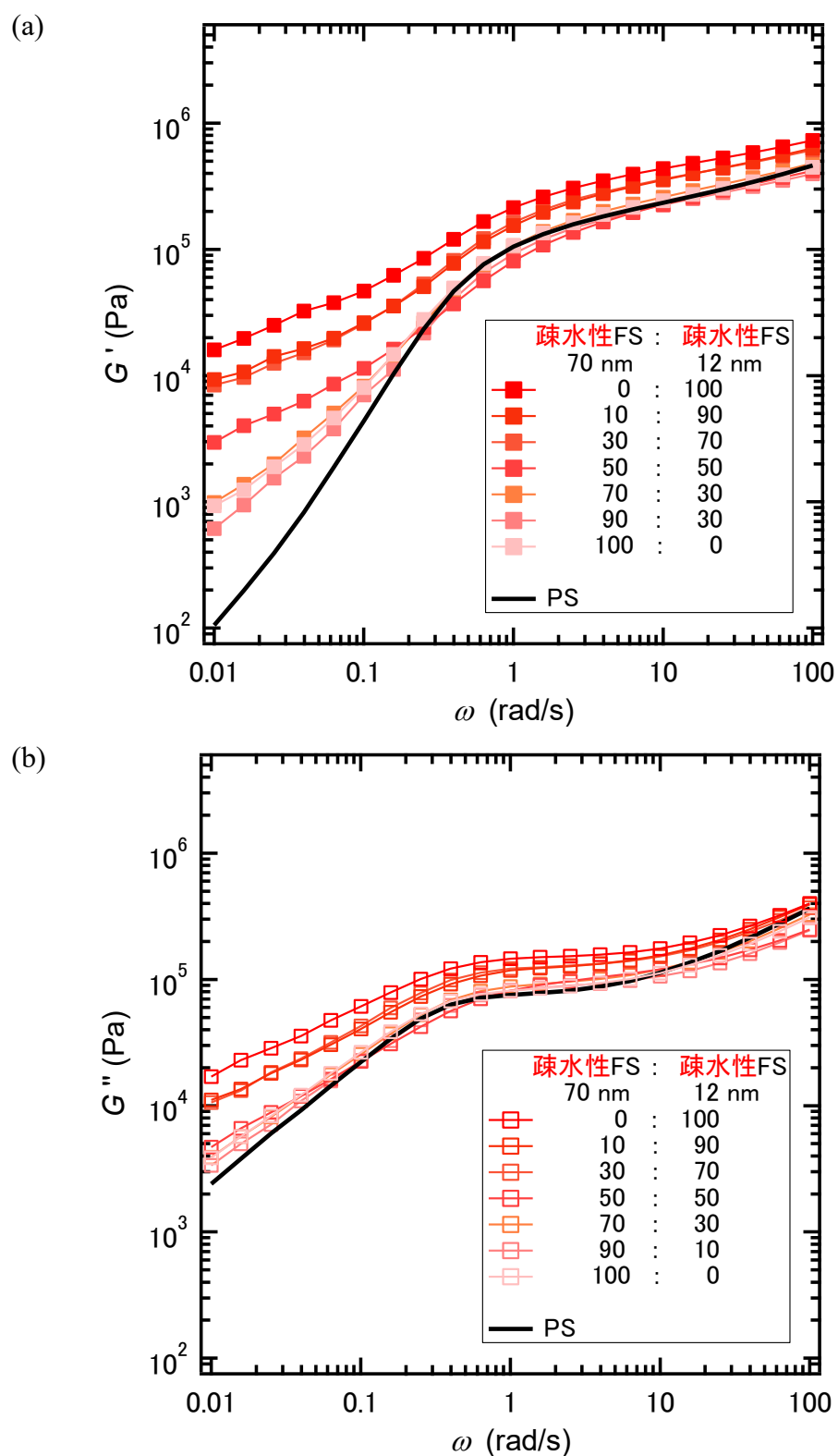


Fig. 58 PS に対する FS の総添加量を 5 vol% に固定し、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料の (a) 貯蔵弾性率 G' と (b) 損失弾性率 G''

第四章 考察

4.1 単独添加系

4.1.1 一次粒子径の違いによる影響

TEM 画像より、12 nm の親水性および疎水性 FS を添加した試料 (Fig. 28, Fig. 35) は、表面性状に関わらずコンポジット全体に FS が分散しているが、70 nm の親水性および疎水性 FS を添加した試料 (Fig. 22, Fig. 29) は凝集する傾向があった。また、各試料の FS 総添加量 5 vol% における弾性率を比較すると、表面性状関係なく、12 nm の FS を添加した試料の方が 70 nm の FS を添加した試料よりも高い弾性率を示した (Fig. 59)。これは、一次粒子径が小さいと比表面積が大きくなることが影響している³⁶。このことから、表面性状の違いよりも一次粒子径の違いの方がコンポジットの特性に及ぼす影響が大きいと考えられる。

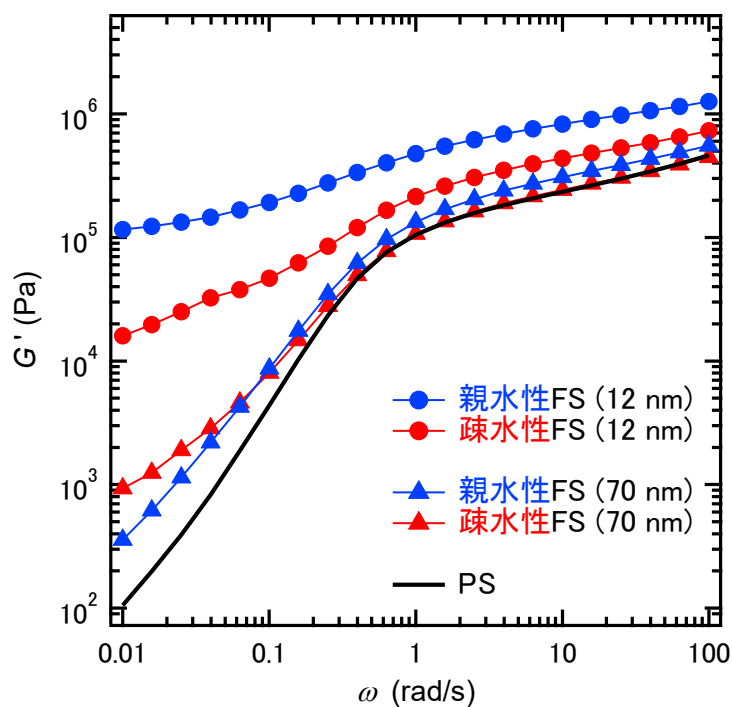


Fig. 59 単独添加系における FS 総添加量 5 vol% での貯蔵弾性率 G' の比較

4.1.2 FS の添加量（体積分率）が及ぼす影響

Fig. 40 より、12 nm の親水性および疎水性 FS、70 nm の親水性および疎水性 FS を単独添加したすべての試料において、FS の添加量（体積分率）が増加すると質量フラクタル次元 D_m が低くなる傾向があった。これは、FS の添加量（体積分率）が増加することで、FS 間相互作用が高まり、FS が三次元的に繋がりやすく、嵩高い構造を形成したためである³⁶。

表面フラクタル次元 D_s については、親水性、疎水性ともに、12 nm の FS においてのみ FS の添加量（体積分率）の増加に伴い D_s 値が低下した (Fig. 41)。Xu³⁶ らによると、親水性シリカおよび疎水性シリカを高分子に添加すると、シリカの表面基が高分子と相互作用し、高分子鎖がシリカ表面に吸着するとされる。そのため、FS の添加量（体積分率）が増加すると PS と FS の相互作用が強くなり³⁶、FS 表面は吸着した PS によって平滑になると考えられる。

一方、70 nm の FS は親水性、疎水性ともに D_s 値に変化は見られなかった。これは、70 nm の FS は 12 nm の FS と比べて比表面積が小さいため (Table 2)、FS の添加量（体積分率）が増加しても PS と FS の相互作用の強さに変化がなく、 D_s 値は低下しなかったと考えられる。

以上の D_m および D_s の結果より、FS の添加量（体積分率）が増加すると、FS 相互作用および PS と FS の相互作用が強くなる傾向があり、それらの相互作用は三次元ネットワークの形成に寄与している^{16,38,39}。また、PS 鎖が FS に閉じ込められることで PS 鎖の運動が制限され、弾性率が高くなったと考えられる^{16,40} (Figs. 50-53)。

ただし、70 nm の親水性 FS を添加した試料に関しては、FS 総添加量 14 vol% 以上になると、弾性率および D_m 値に大きな変化は見られなかった。これは、総添加量 14 vol% までは、FS の添加量（体積分率）の増加に伴い FS ネットワークが形成されるが、総添加量が 14 vol% 以上になると FS ネットワークの形成が止まり、弾性率および D_m 値が変化しなかったと考えられる。

よって、FS の添加量（体積分率）は、FS の三次元ネットワークの形成に影響を与え、FS の添加量（体積分率）の増加が弾性率上昇に繋がると考えられる。

4.1.3 表面性状の違いによる FS の分散性への影響

一次粒子径が 12 nm の FS を添加した試料について、親水性 FS を添加した試料 (Fig. 35) と疎水性 FS を添加した試料 (Fig. 28) の TEM 画像を比較すると、両者の分散性に大きな違いは見られなかった。しかし、親水性 FS を添加した試料の D_m 値の方が疎水性 FS を添加した試料よりも低く、親水性 FS は嵩高い構造を形成した (Fig. 40)。これは、親水性 FS 表面のシラノール基による水素結合の影響であると考えられる。シラノール基同士が水素結合し、その結果、FS 間の相互作用が強くなり、FS が三次元ネットワークを形成したと考える。また、親水性 FS を添加した試料は、疎水性 FS を添加した試料よりも D_s 値が低いことから (Fig. 41)、PS が FS に吸着しやすく PS と FS の相互作用が高いと考えられる。疎水性 FS は、親水性 FS 表面のシラノール基に PDMS を化学吸着させているが、この PDMS と PS の親和性が低いため D_s 値が高くなったと考えられる。

次に、一次粒子径が 70 nm の FS を添加した試料について、親水性 FS を添加した試料 (Fig. 22) と 70 nm の疎水性 FS を添加した試料 (Fig. 29) の TEM 画像を比較すると、親水性 FS は凝集しやすく、疎水性 FS は分散しやすいことがわかる。疎水性 FS は、炭化水素基間に、水素結合よりも弱い van der Waals 相互作用が生じ、FS 表面の炭化水素基が立体反発を引き起こして FS の凝集を弱めるとされている^{16, 39}。そのため、一次粒子径 R_{ss} は、凝集しやすい親水性 FS の方が大きい値を示している (Fig. 42)。また、 D_m 値は 12 nm の FS とは異なり、疎水性 FS を添加した試料の方が低く、疎水性 FS の方が嵩高い構造を形成した (Fig. 40)。この理由として、親水性 FS は FS 間での相互作用が強いため凝集してしまうが、疎水性 FS は適度に分散することで親水性 FS よりも三次元ネットワークを形成しやすいことが考えられる。 D_s 値については、親水性 FS と疎水性 FS に大きな差はなかった (Fig. 41)。70 nm の FS は 12 nm の FS と比べて比表面積が小さいため (Table 2)、PS と FS の相互作用に表面性状の違いによる影響はなかったと考える。

このように、一次粒子径が小さい場合は親水性 FS、一次粒子径が大きい場合は疎水性 FS の方が適度に分散性していることから、一次粒子径だけではなく FS の表面性状の違いが分散性に影響を与えていることがわかった。

4.1.4 表面性状の違いによるレオロジー特性への影響

三次元的にフィラーがネットワークを形成し、機械的強度などの物性の変化が著しくなることをパーコレーションという。このパーコレーションが生じる最小の FS の体積分率 (パーコレーションしきい値) を求め、表面性状の違いによるレオロジー特性への影響を調査した。

はじめに、パーコレーション理論に基づきパーコレーションしきい値を算出する。フィラーの体積分率 ϕ の増加とともにフィラーネットワークが成長し、パーコレーションしきい値 ϕ_c 付近で低角周波数における貯蔵弾性率 G_0' が上昇すると予測される^{16,41}。

$$G_0' = K (\phi - \phi_c)^\nu \quad (19)$$

ここで、 K および ν はフィッティングパラメーターである。単独添加した 12 nm の親水性 FS もしくは疎水性 FS の体積分率 ϕ に対する角周波数 $\omega = 0.01$ [rad/s] における貯蔵弾性率 G_0' および、式 (19) によるフィッティング曲線を Fig. 60 に、フィッティング結果を Table 6 に示す。

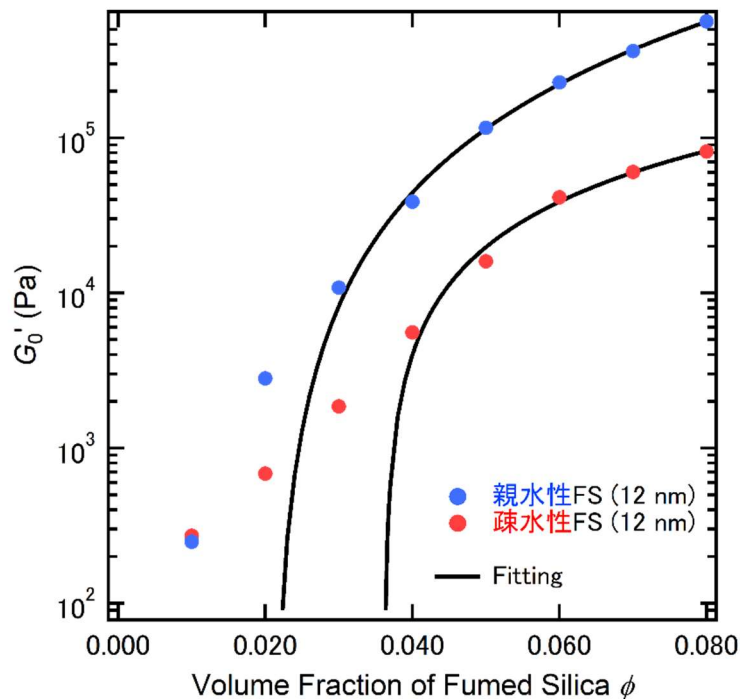


Fig. 60 単独添加した 12 nm の親水性 FS もしくは疎水性 FS の体積分率 ϕ に対する角周波数 $\omega = 0.01$ [rad/s] における貯蔵弾性率 G_0' 、および、式 (19) によるフィッティング曲線

Table 6 式 (19) によるフィッティング結果

	ϕ_c	ν
親水性 FS (12 nm)	0.021	2.2
疎水性 FS (12 nm)	0.036	1.2

この結果から、単独添加した 12 nm の親水性 FS は、疎水性 FS よりも小さい体積分率 ϕ_c でパーコレーションに達していることがわかる (Table 6)。

次に、低角周波数における貯蔵弾性率 G' の傾きにより、弾性率のパーコレーションを調査した。

$$\alpha = \frac{\text{slope } G' \text{ (Composite)}}{\text{slope } G' \text{ (PS)}} \quad (20)$$

$\alpha = 0.5$ のときにパーコレーションしきい値に達し、 $\alpha < 0.5$ のときにパーコレーションが生じたとみなす⁴²。単独添加系における FS の体積分率に対する α の変化を Fig. 61 に示す。

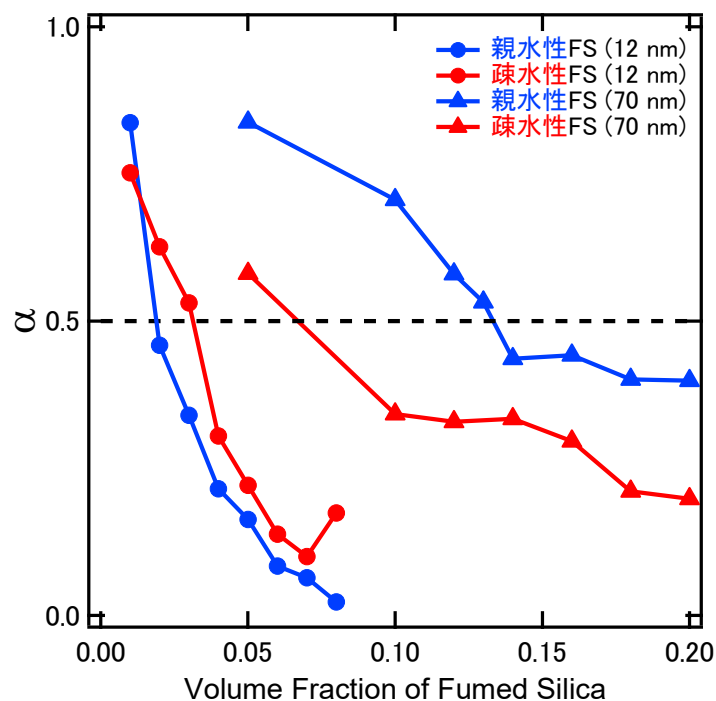
Fig. 61 単独添加系における FS の体積分率に対する α の変化

Fig. 61 より、親水性は体積分率 0.019、疎水性 FS は体積分率 0.031 でパーコレーションが起き、親水性 FS の方が疎水性 FS よりも小さい体積分率でパーコレーションに達したことがわかる。

以上のように、式 (20) で求めたパーコレーションしきい値と、式 (19) のパーコレーション理論に基づき求めたパーコレーションしきい値 (Table 6) は、具体的な数値は異なるものの親水性 FS の方が疎水性 FS よりも小さい体積分率でパーコレーションに達するという傾向は一致している。よって、理論的にパーコレーションしきい値を求めずとも、式 (20) を用いてパーコレーションしきい値を求めることは可能である。また、式 (19) ではフィラーの体積分率を変化させてパーコレーションしきい値を見積もるが、本研究のように FS (フィラー) の総添加量 (体積分率) を固定し、FS の混合比を変化させる混合添加系試料には式 (19) は適用できない。一方、式 (20) では低角周波数における G' の傾きからパーコレーションしきい値を求めるため、混合添加系試料においてもパーコレーションしきい値を求めることが可能である。従って、本研究でのパーコレーションしきい値の算出には式 (20) を採用する。

前述のように、12 nm の親水性 FS の方が、疎水性 FS よりも小さい体積分率でパーコレーションに達したことから、親水性 FS を添加した試料の方が FS ネットワークの形成が容易であると考えられる。これは 4.1.3 項で述べた FS の表面性状の違いによる分散性の違いが影響している。すなわち、親水性 FS 表面にあるシラノール基により PS が FS に吸着しやすく、三次元ネットワークが形成されやすいことが、レオロジー特性に影響を与えたと考える。

一方、70 nm の親水性 FS と疎水性 FS を単独添加した試料を比較すると、親水性 FS よりも、疎水性 FS の方が少ない添加量でパーコレーションに達している。4.1.3 項で述べたように、疎水性 FS は適度に分散することで親水性 FS よりも三次元ネットワークが形成されやすくなると考えられ、70 nm の FS についても表面性状の違いがレオロジー特性に影響していると考ええる。

4.2 混合添加系

4.2.1 一次粒子径および表面性状が異なる FS を混合添加した場合の分散性とレオロジー特性の関係

TEM 画像により、70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料 (Figs. 22 - 28) よりも、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS の混合比を変化させて混合添加した試料 (Figs. 29 - 35) の方がコンポジット全体に FS が分散している様子が確認された。4.1.3 項で述べたように、親水性および疎水性ともに一次粒子径の小さい FS を添加した試料の方が分散しやすいことがわかっているが、混合添加する 12 nm の FS の混合比が同じ場合でも表面性状の違いによりその分散状態に違いが生じている。 D_m 値も同様に、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS を混合添加した試料の方が D_m 値が小さく、嵩高い構造を形成していることがわかる (Fig. 45)。

レオロジー特性については、単独添加系と同様に、式 (20) を用いて弾性率のパーコレーションを調査することで 2 つの系の傾向を確認した。70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS を混合添加した試料と、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS を混合添加した試料の、12 nm の FS の体積分率に対する α の変化を Fig. 62 に示す。

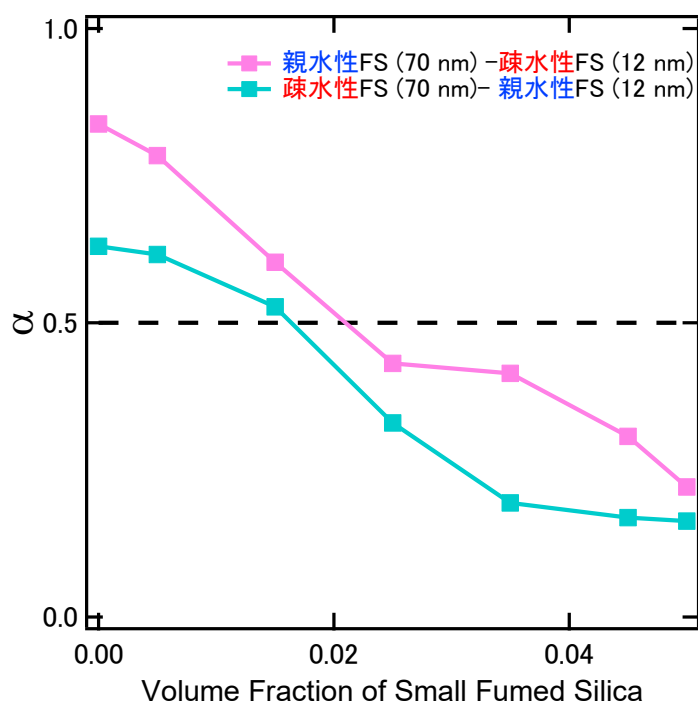


Fig. 62 混合添加系における 12 nm の FS の体積分率に対する α の変化

Fig. 62 より、70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS を混合添加した試料よりも、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS を混合添加した試料の方が、12 nm の FS が低い添加組成でパーコレーションに達したことがわかる。

TEM 画像、 D_m 値およびパーコレーションの調査の結果により、70 nm の親水性 FS と 12 nm の FS の混合比を変化させて混合添加した試料より、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の FS の混合比を変化させて混合添加した試料の方が、FS の分散性がよく弾性率が高くなっていることから、両者には相関関係があると考えられる。

また、 D_s 値に関しては、両試料とも混合添加することで大きくなっており (Fig. 46)、混合添加された FS は単独添加された FS よりも PS が吸着しにくいことがわかった。 D_s 値が大きくなった原因は、PS と FS の相互作用よりも、FS 間の相互作用が分散性およびレオロジー特性に強い影響を与えているためではないかと考える。現に、Shahrezaei¹⁶ らは、PS に親水性と疎水性の表面性状が異なる FS を単独添加した高分子コンポジット材料において、PS と FS の相互作用よりも FS 間の相互作用の方が分散性とネットワーク強度に強い影響を与えると報告している。混合添加した試料では、PS と FS との相互作用は低下したが、弾性率は FS の分散性に依存して変化している (Figs. 54-55)。従って、混合添加した場合においても、PS と FS の相互作用よりも FS 間の相互作用が分散性およびレオロジー特性に強い影響を与えると考えられる。

4.2.2 一次粒子径および表面性状が異なる FS を混合添加した場合の表面性状の違いによる影響

4.1.1 項では、一次粒子径の違いがコンポジットの特性に影響を与えると考察した。そこで、一次粒子径が異なり、表面性状が同じ FS を混合添加した試料、および、一次粒子径と表面性状が異なる FS を混合添加した試料の、弾性率のパーコレーションおよび TEM 画像を比較し、表面性状の違いによる影響を調査した。パーコレーションの調査には、式 (20) を用いた。

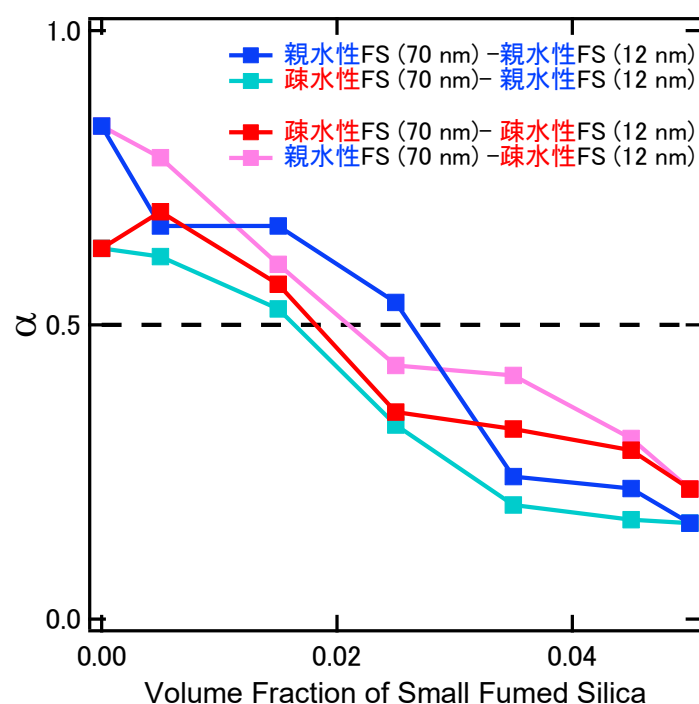


Fig. 63 一次粒子径が異なり、表面性状が同じ FS を混合添加した場合と一次粒子径および表面が異なる FS を混合添加した場合における 12 nm の FS の体積分率に対する α の変化

まず、一次粒子径が異なり、表面性状が同じ FS を混合添加した試料を比較する。Fig. 63 より一次粒子径が 70 nm および 12 nm の親水性 FS を混合添加した試料と、一次粒子径が 70 nm および 12 nm の疎水性 FS を混合添加した試料では、後者の一次粒子径が異なる疎水性 FS を混合添加した試料の方が、12 nm の疎水性 FS が低い添加組成でパーコレーションに達している。しかし、12 nm の FS の添加組成が高くなると、前者の一次粒子径が異なる親水性 FS を混合添加した試

料の方が弾性率は高くなった (Figs. 57-58)。これは、70 nm の親水性 FS は凝集しやすいため (Fig. 22)、12 nm の親水性 FS が高い添加組成になるまでパーコレーションが起こらなかったと考えられる。また、12 nm の親水性 FS は三次元ネットワークを形成する傾向があるため (Fig. 40)、12 nm の FS が高い添加組成では、疎水性 FS を混合添加した試料よりも弾性率が高くなったと考えられる (Figs. 57-58)。

次に、一次粒子径が異なり、表面性状が同じ FS を混合添加した試料と、一次粒子径と表面性状が異なる FS を混合添加した試料を比較する。Fig. 63 より、70 nm および 12 nm の親水性 FS を混合添加した試料と、70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS を混合添加した試料を比較すると、後者の一次粒子径と表面性状の異なる FS を混合添加した試料の方が 12 nm の親水性 FS が低い添加組成でパーコレーションに達した。これは、凝集しやすい 70 nm の親水性 FS を混合添加するよりも (Fig. 22)、分散性のよい 70 nm の疎水性 FS を混合添加する方が適度に分散し (Fig. 29)、三次元ネットワークが形成しやすかったためである。

一方、70 nm の疎水性 FS および 12 nm の疎水性 FS を混合添加した試料と、70 nm の親水性 FS および 12 nm の疎水性 FS を混合添加した試料を比較すると、前者の一次粒子径が異なる疎水性 FS を混合添加した試料の方が、12 nm の疎水性 FS が低い添加組成でパーコレーションに達した。後者の一次粒子径と表面性状の異なる FS を混合添加した試料は、親水性 FS (70 nm) と疎水性 FS (12 nm) が互いに混じり合わず (Figs. 22-28)、FS のネットワークが形成されにくいことが弾性率のパーコレーションに影響していると考えられる。

以上により、単に表面性状が異なる FS を混合添加することでレオロジー特性が向上あるいは改善される訳ではなく、一次粒子径や表面性状の違いに起因する分散、凝集傾向など、様々な要因の影響を受ける。

4.2.3 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した場合の分散性とレオロジー特性の関係性

次に、一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した試料の弾性率の組成依存性を調査した。

12 nm の親水性 FS の体積分率に対する、角周波数 $\omega = 0.01$ rad/s における貯蔵弾性率 G' 、および損失弾性率 G'' の関係を Fig. 64 に示す。 G' 、 G'' とも、組成に依存した変化はなかった。

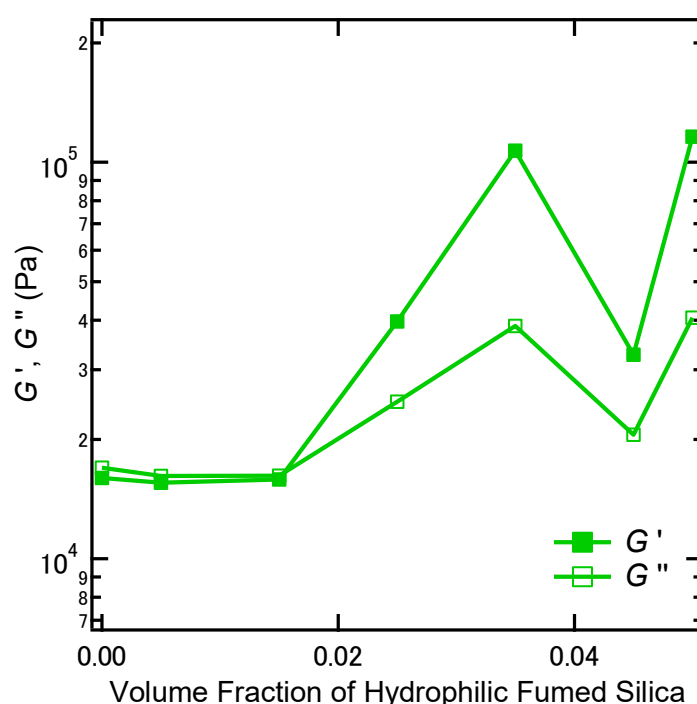


Fig. 64 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した場合における弾性率 ($\omega = 0.01$ rad/s) の組成依存性

一次粒子径が同じ (12 nm) で、表面性状が異なる FS を混合添加した場合における分散性は USAXS・SAXS 測定により評価した。親水性 FS の体積分率に対する D_m の変化を示した Fig. 48 のグラフからは微視的な D_m の変化が読み取れないため、 $2 \leq D_m \leq 2.5$ の範囲での D_m の変化を Fig. 65 に示す。

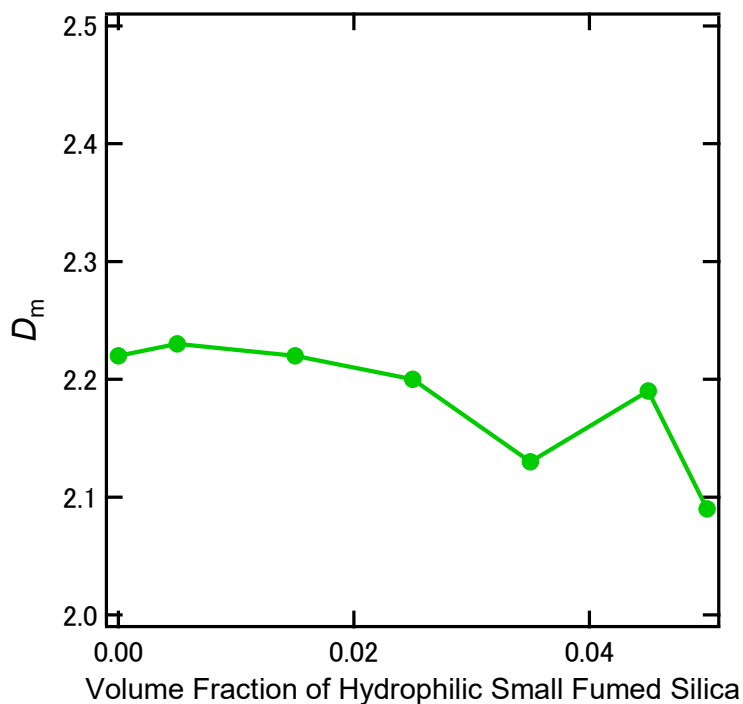


Fig. 65 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した場合における親水性 FS の体積分率に対する質量フラクタル次元 D_m の変化 ($2 \leq D_m \leq 2.5$)

Fig. 64 および Fig. 65 より、弾性率が高い組成では D_m 値が小さいことがわかる。すなわち、一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した場合においても、 D_m 値が小さい試料は弾性率が高く嵩高いという、分散性とレオロジー特性の関係性を確認することができた。しかし、一次粒子径が同じ大きさのため、親水性 FS と疎水性 FS のどちらの FS の影響なのかは確認することはできなかった。

4.2.4 一次粒子径が同じで、表面性状が異なる FS を混合添加した場合の PS と FS の相互作用

PS と FS の相互作用は、 D_s を用いて評価を行った。FS の比表面積に対する D_s 値の変化を Fig. 66 に示す。なお、FS の比表面積は、次式を用いて求めた。

$$\begin{aligned} \text{比表面積 (m}^2\text{/g)} = & (\text{親水性FSの比表面積 (m}^2\text{/g)} \times \text{混合添加比率} \\ & + \text{疎水性FSの比表面積 (m}^2\text{/g)} \times \text{混合添加比率}) \\ & \times \text{体積分率} \end{aligned} \quad (21)$$

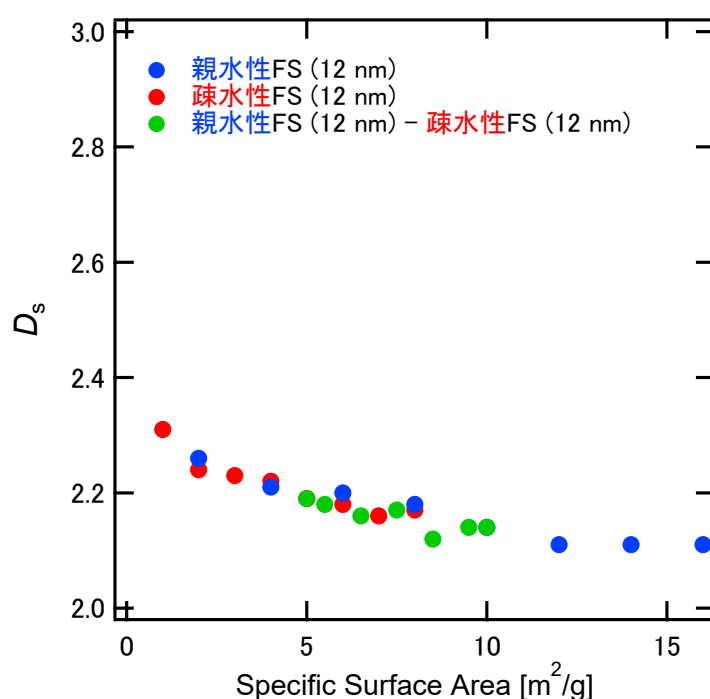


Fig. 66 比表面積に対する表面フラクタル次元 D_s の変化

Fig. 66 より、FS の比表面積が増加すると D_s 値は低下する傾向があった。Table 2 より、12 nm の疎水性 FS より 12 nm の親水性 FS の方が比表面積が大きいいため、混合添加した試料では親水性 FS の添加割合が高くなるほど全体の比表面積が大きくなる。その結果、PS と FS の相互作用も強くなり、PS が FS により吸着し D_s 値が低下したと考える。

第五章 総括

一次粒子径および表面性状の異なるフュームドシリカ (FS) をポリスチレン (PS) に単独もしくは混合添加した PS コンポジットの FS の分散状態とレオロジー特性の関係性を調査した。

FS の分散状態は透過型電子顕微鏡 (TEM) および超小角・小角 X 線散乱 (USAXS・SAXS) 測定を用いた評価を行い、レオロジー特性はレオメータを用いた動的粘弾性測定により評価した。

5.1 単独添加系

12 nm の FS は、表面性状に関わらず、コンポジット全体に FS が分散した。特に、親水性 FS (12 nm) は、FS 表面のシラノール基による水素結合の影響により FS 間の相互作用が強く、三次元ネットワークを形成した。また、親水性 FS (12 nm) は PS と FS 間の相互作用も強いいため、PS が FS に吸着し平滑な表面になることがわかった。レオロジー特性については、これらの FS の相互作用による三次元ネットワークの形成の影響を受けて、親水性 FS (12 nm) は疎水性 FS (12 nm) よりも少ない添加量で弾性率がパーコレーションに達した。

一方、70 nm の FS は分散性が悪く、凝集しやすいことがわかった。親水性 FS (70 nm) は、12 nm の親水性 FS と同様に、水素結合の影響により FS 間の相互作用が強いため大きな凝集体を形成した。疎水性 FS は、FS 表面の炭化水素基間に van der Waals 相互作用が生じ、立体反発を引き起こして FS の凝集を弱めるため、小さな凝集体を形成する。そのため、疎水性 FS (70 nm) は親水性 FS (70 nm) と比べ分散性が良く、親水性 FS (70 nm) よりも少ない添加量で弾性率がパーコレーションした。また、70 nm の FS は 12 nm の FS と比べて比表面積が小さいため、PS と FS の相互作用には、表面性状の違いによる大きな影響はなかった。

よって、FS の一次粒子径および表面性状の違いに起因する FS 間、および、PS と FS 間の相互作用が分散性に影響を与え、その分散性の違いがレオロジー特性に関係していることが確認できた。

5.2 混合添加系

一次粒子径および表面性状の異なる「70 nm の疎水性 FS と 12 nm の親水性 FS を混合添加した試料」と「70 nm の親水性 FS と 12 nm の疎水性 FS を混合添加した試料」を比較した。後者に比べ、前者の方の分散性が良く、嵩高い構造を形成し、12 nm の FS が後者よりも少ない添加組成で弾性率がパーコレーションに達した。後者は、親水性 FS (70 nm) と疎水性 FS (12 nm) が互いに混じり合わない様子が TEM 画像によって確認され、FS の三次元ネットワークの形成がされにくいことが弾性率に影響していると考えられる。よって、単に表面性状が異なる FS を混合添加することでレオロジー特性が改善される訳ではなく、FS の一次粒子径および表面性状の違いによる分散性の違いがレオロジー特性に大きな影響を与えることが示唆された。

また、一次粒子径 (12 nm) が同じで、表面性状の異なる FS を混合添加した場合においても、FS の分散性とレオロジー特性に関係があることが確認された。しかし、一次粒子径が同じ大きさのため、親水性 FS と疎水性 FS のどちらの FS の影響なのかを確認することはできなかった。ただし、比表面積が大きい親水性 FS が多くなる添加組成ほど PS と FS 間の相互作用が強くなったため、疎水性 FS よりも親水性 FS の方がより大きな影響を与えていると考えられる。しかし、親水性 FS の多い添加組成ほど弾性率が高いという結果は示さなかったため、さらなる実験が必要である。

第六章 今後の展望

本研究では、高分子マトリックスに混合添加する親水性 FS と疎水性 FS を区別できるように、添加する FS の一次粒子径を 12 nm と 70 nm にして実験を行った。そのため、表面性状よりも一次粒子径の違いによる影響を大きく受けてしまい、どのように評価をすれば良いのか、その評価方法の選定に非常に難儀した。そこで、「一次粒子径が同じで表面性状が異なる FS を混合添加した試料」を作製し、表面性状の違いによる影響の調査を試みた。しかし、一次粒子径が同じため、試料を透過した電子線や X 線では両 FS の判別はできなかった。従って、本実験の評価方法では、TEM 観察および USAXS・SAXS 測定によって、表面性状の違いによる影響のみを評価することは困難である。今後、一次粒子径が同じ場合でも正確な評価が可能な実験および評価方法の確立が望まれる。

今回は「一次粒子径および表面性状が異なる FS を混合添加した試料」において、その組み合わせや混合添加割合を変えることで、作製したそれぞれの試料の比較評価を行った。しかし、「一次粒子径および表面性状が異なる FS を混合添加した試料」と「一次粒子径が異なり、表面性状が同じ FS を混合添加した試料」との比較評価は、レオロジー特性の比較を行うに留まったため、加えて、分散性の比較を行うことで、表面性状の違いによる影響がより明確になると考えられる。

また、実験には日本アエロジル株式会社の疎水性 FS を使用したが、今回ご提供いただいた疎水性 FS は PDMS で疎水化处理をしているため PS との親和性が低い。そのため、高分子マトリックスと親和性が高い疎水性 FS を用いることで、今回とは異なる分散性やレオロジー特性を示すことが予想される。今後の研究に期待したい。

本研究では、FS の表面性状の違いが高分子コンポジットの分散性やレオロジー特性に影響を与えていることが確認できた。今後、このような表面性状の異なる粒子を混合添加した高分子コンポジット材料の研究が進み、新たな機能の発現や特性の向上の要因が特定されれば、高分子コンポジット材料のさらなる発展が期待できる。

参考文献

1. A. Tuteja, P. M. Duxbury, M. E. Mackay, Multifunctional Nanocomposites with Reduced Viscosity, *Macromolecules* **2007**, 40(26), 9427-9434.
2. C. Genix, V. Bocharova, A. Kisliuk, B. Carroll, S. Zhao, J. Oberdisse, A. P. Sokolov, Enhancing the Mechanical Properties of Glassy Nanocomposites by Tuning Polymer Molecular Weight, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10(39), 33601-33610.
3. N. K. Kwon, H. Kim, T. J. Shin, K. Saalwächter, J. Park, S. Y. Kim, Control of Particle Dispersion with Autophobic Dewetting in Polymer Nanocomposites, *Macromolecules* **2020**, 53(12), 4836-4844.
4. Y. Nonoguchi, T. Miyao, C. Goto, T. Kawai, K. Funatsu, Governing Factors for Carbon Nanotube Dispersion in Organic Solvents Estimated by Machine Learning, *Advanced Materials Interfaces* **2022**, 9(7), 2101723.
5. 永田員也, 〈特集 II〉 ナノパーティクルテクノロジーの応用最前線 高分子系ナノコンポジット材料の開発と応用, *粉砕* **2013**, 56, 48-51.
6. 大坪泰文, 高分子架橋により凝集したコロイド分散系の弾性パーコレーション, *日本レオロジー学会誌* **1991**, 19(3), 111-117.
7. T. Kashiwagi, F. Du, J. F. Douglas, K. I. Winey, R. H. Harris Jr, J. R. Shields, Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites, *Nature Materials* **2005**, 4(12), 928-933.
8. R. Krishnamoorti, Strategies for Dispersing Nanoparticles in Polymers, *MRS Bulletin* **2007**, 32, 341-347.
9. K. Nusser, G. J. Schneider, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, Viscosity Decrease and Reinforcement in Polymer-Silsesquioxane Composites, *Macromolecules* **2011**, 44(19), 7820-7830.

10. S. Y. Fu, X. Q. Feng, B. Lauke, Y. W. Mai, Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites, *Composites Part B: Engineering* **2008**, 39(6), 933-961.
11. E. Senses, S. M. Ansar, C. L. Kitchens, Y. Mao, S. Narayanan, B. Natarajan, A. Faraone, Small Particle Driven Chain Disentanglements in Polymer Nanocomposites, *Physical Review Letters* **2017**, 118(14), 147801.
12. 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(15), 5433-5438.
13. S. T. Knauert, J. F. Douglas, F. W. Starr, The Effect of Nanoparticle Shape on Polymer-Nanocomposite Rheology and Tensile Strength, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, 45(14), 1882-1897.
14. D. N. Voylov, A. P. Holt, B. Doughty, V. Bocharova, H. M. Meyer, III, S. Cheng, H. Martin, M. Dadmun, A. Kisliuk, A. P. Sokolov, Unraveling the Molecular Weight Dependence of Interfacial Interactions in Poly(2-vinylpyridine)/Silica Nanocomposites, *ACS Macro Letters* **2017**, 6(2), 68-72.
15. E. Chabertab, M. Bornertb, E. Bourgeat-Lamic, J.-Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthiera, J. L. Putauxe, A. Zaouib, Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering: A* **2004**, 381(1-2), 320-330.
16. M. A. S. Shahrezaei. F. Goharpey. R. Foudazi, Effect of particle–particle and polymer-particle interactions on nanosilica aggregation in polystyrene, *Polymer Composites* **2018**, 39(8), 2904-2914.
17. A. Amrollahi, M. Razzaghi-Kashani, S. M. Hosseini. N. Habibi, Carbon black/silica hybrid filler networking and its synergistic effects on the performance of styrene-butadiene rubber composites, *Polymer Journal* **2022**, 54(7), 931-942.

18. 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, *Polymer Journal* **2019**, 51(2), 275-281.
19. 小暮準才, 令和 3 年度三重大学大学院工学研究科修士論文 「非相溶な高分子ブレンド中の固体粒子の分散状態と粘弾性特性」.
20. 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 「形状の異なるシリカの混合による高分子コンポジットの粒子分散状態とレオロジー特性」.
21. 池田莉紗子, 令和 3 年度三重大学大学院工学研究科修士論文 「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」.
22. C. M. Hansen, The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their importance in surface coating formulation, *Doctoral Dissertation* **1967**.
23. C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook, *Boca Raton* **2007**.
24. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch, Polymer Handbook, *Wiley-Interscience* **1999**, 4.
25. 長谷川正木, 西敏夫, 高分子基礎化学 (21 世紀の先端科学をになう新化学教科書シリーズ 8), 昭晃堂, **1991**.
26. 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上忠志, 松下裕秀, 高分子の構造と物性, 講談社, **2013**.
27. 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(6), 1180-1186.

28. P. Lindner, Th. Zemb, Scattering Experiments: Experimental Aspects, Initial Data Reduction and Absolute Calibration, *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* **2002**, 23-48.
29. 雨宮慶幸, 篠原佑也, 小角散乱特集 序章 X線小角散乱の基礎と今後の展開, *放射光* **2006**, 19(6), 338-348.
30. 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**.
31. 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, *Polymer Journal* **2011**, 43(5), 471-477.
32. J. Ilavsky, *Nika*: software for two-dimensional data reduction, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, 45(2), 324-328.
33. 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(2), 453-464.
34. T. P. Rieker, S. Misono, F. Ehrburger-Dolle, Small-Angle X-ray Scattering from Carbon Blacks: Crossover between the Fractal and Porod Regimes, *Langmuir* **1999**, 15(4), 914-917.
35. 井上祥平, 宮田清蔵, 高分子材料の化学 第2版, *丸善* **1993**.
36. A. Haghtalab, S. Rahim, Study of viscoelastic properties of nanocomposites of SiO₂-acrylonitrile-butadiene-styrene, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 127(6), 4318-4327.

37. X. Xu, B. Li, H. Lu, Z. Zhang, H. Wang. The effect of the interface structure of different surface-modified nano-SiO₂ on the mechanical properties of nylon 66 composites, *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107(3), 2007-2014.
38. Q. Zhang, L. A. Archer, Structure and rheology of poly (ethylene oxide) /silica nanocomposites, *Langmuir* **2002**, 18(26), 10435-10442.
39. R. Foudazi, H. Nazockdast, Rheology and morphology of nanosilica-containing polypropylene and polypropylene/liquid crystalline polymer blend, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 128(6), 3501-3511.
40. B. Metin, F. D. Blum, Segmental Dynamics in Poly (methyl acrylate) on Silica: Effect of Surface Treatment, *Langmuir* **2010**, 26(7), 5226-5231.
41. G. Filippone, G. Romeo, D. Acierno, Viscoelasticity and Structure of Polystyrene / Fumed Silica Nanocomposites: Filler Network and Hydrodynamic Contributions, *Langmuir* **2010**, 26(4), 2714-2729.
42. G. Capuano, G. Filippone, G. Romeo, D. Acierno, Universal Features of the Melt Elasticity of Interacting Polymer Nanocomposites, *Langmuir* **2012**, 28(12), 5458-5463.

謝辞

三年間、ご指導を賜りました三重大学工学研究科分子素材工学専攻、有機素材化学研究室の鳥飼直也教授に厚く御礼申し上げます。また、日々の研究活動において多くの助言をいただきました同研究室の藤井義久准教授に深謝いたします。

本研究を行うにあたり、実験に使用するフュームドシリカをご提供いただきました日本アエロジル株式会社、ならびに、SPring-8での貴重なUSAXS・SAXS測定の機会を設けてくださいました株式会社クラレに感謝を申し上げますと共に、今後の益々のご発展をお祈りいたします。

また、実験試料を作製するためのミクロトームおよび透過型電子顕微鏡の使用に際し、三重大学電子顕微鏡センター技術専門員の小川覚様には大変お世話になりました。丁寧にご指導くださり本当にありがとうございました。

最後に、当研究室技術職員の藤田由紀子様、ならびに、池田莉紗子さん、小暮準才さんをはじめとする先輩方のサポートと、同期および後輩の皆さんのお陰で充実した研究生生活を送ることができました。心より感謝申し上げます。