T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	コア径分布が広い高分子グラフトナノ粒子の構造と動力学
Title(English)	Structure and dynamics of polymer-grafted nanoparticles with broad size distribution
著者(和文)	岩田直人
Author(English)	Naoto Iwata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10767号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:戸木田 雅利,安藤 慎治,大塚 英幸,中嶋 健,松本 英俊
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10767号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

論文要約

Structure and dynamics of polymer-grafted nanoparticles with broad size distribution

（コア径分布が広い高分子グラフトナノ粒子の構造と動力学）

高分子ナノコンポジット材料は, 無機材料の高機能性と高分子材料の特徴（柔軟性, 軽量性, 加工性）をあわせもつ材料である．高分子単独では発現が困難な物性（高誘電率, 高複屈折など）を有する無機ナノ粒子を高分子材料に添加することで, その物性を容易に付与できる．ところが, 無機粒子添加量の増加でコンポジット材料の物性は単調に向上しないうえ, 力学物性（破断伸び, 破断強度）や透明性の低下を招くこともある．その原因は, 表面エネルギーの高い無機粒子が親和性の低い有機高分子マトリックス中で凝集しやすいことにある．無機粒子を偏析させ, 規則的ドメインの形成によって, 新たな機能性付与が可能であるが, 無機粒子が均一に分散しなければ, 実現は困難である．無機材料の機能性を最大限に引き出しながら高分子材料の特徴をあわせもつコンポジット材料を創製するには高分子マトリックス中に無機粒子を均一に分散することが不可欠である．本論文は, 無機ナノ粒子表面に高密度に高分子鎖をグラフトした無機ナノ粒子（PGNP）の合成, PGNP フィルムの構造, 高誘電率透明 PGNP フィルムの創製, PGNP の粘弾性, 凹凸パターニングによる高分子マトリックス中での PGNP の偏析について記述されており, 英文で書かれ, 全 5 章から構成されている．以下に論文の構成を示す.

第 1 章「Introduction (序論)」では, 本研究の背景, 概要をまとめた．コンポジット材料の課題, 高分子グラフト粒子(PGNP)の合成方法, 粒子上の高分子鎖(ポリマーブラシ)の構造, PGNP を利用した材料など, PGNP に関するこれまでの研究例を紹介した.

第 2 章「Transparent and high permittivity films of poly(methyl methacrylate)-grafted 7 nm barium titanate particles prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization (表面開始 ATRP 法で合成したポリメチルメタクリレート・グラフト・チタン酸バリウムナノ粒子による透明高誘電率フィルム)」では, PGNP を利用した透明かつ高誘電率性のコンポジットフィルムの調製について述べた．コア径 7±3 nm のチタン酸バリウム($BaTiO_3$, BT)粒子に高密度にポリメタクリル酸メチル(PMMA)鎖をグラフトし, 熱重量分析(TGA), 拡散反射赤外分光法(DR-IR), X 線光電子分光法(XPS)により, BT コア表面に PMMA 鎖が存在することを確認した．PMMA 鎖をグラフトしたチタン酸バリウム粒子(BT-PMMA)をメルトプレスして, 自立したコンポジットフィルム(マトリックスフリーコン

ポジット)を得た．フィルムの超小角・小角 X 線散乱(USAXS-SAXS)測定と透過型電子顕微鏡(TEM)観察により，BT コアが PMMA グラフト鎖からなるマトリックス中でランダムに分散していることを確認した. コンポジットフィルムの可視光透過率は 80%以上となった．また，PMMA フィルムの比誘電率(ε_r)が 3.1（25 ^{o}C, 1 kHz）であったのに対し，BT-PMMA コンポジットフィルムの ε_r は BT コアの体積分率の増加に伴い上昇し，BT コアの体積分率が 10 vol%のフィルムでは 4.1 となった．コンポジットフィルムの ε_r の BT 体積分率依存性は，Lichtenecker の対数混合則で説明され，BT コアの比誘電率は 47 と見積もられた.

第 3 章「Linear Rheology of Self-Suspended Polymer-Grafted Nanoparticles with Broad Core Size Distribution (コア径分布の広い高分子グラフトナノ粒子の線形粘弾性)」では，直径 10 ± 3 nm のシリカ粒子表面に 0.4–0.9 本/nm^2 の密度で数平均分子量（M_n）が 13K–134K のポリスチレン（PS）をグラフトした PGNP の線形粘弾性について述べた．すべての PGNP でコアはグラフト PS のマトリックス中にランダムに分散していた．貯蔵ずり弾性率（G'），損失ずり弾性率（G''）の合成曲線はグラフト鎖の M_n に依存した特徴を示した. $M_n \geq 28$K の PGNP は周波数 ω が減少する順に，ゴム状平坦領域と流動領域がある，からみ合った PS メルトと類似した合成曲線を示した．ただし，これら 2 つの領域の間で新たな緩和モードに起因する G'曲線の肩と tan δ のピークを示した．その緩和周波数 ω_d は粘度 G'' (ω_d)/ω_d の媒体中の直径 10 nm の球の運動の時間スケールに対応したことから, この緩和はコアの運動によるものと考えた. M_n の減少に伴い ω_d は増加する一方，tan δ ピーク値は増加の後，コアの分率が増加するにもかかわらず減少し，M_n が 13K まで減少すると PGNP はゲル様のレオロジー挙動（$G' \approx G'' \sim \omega^{0.5}$）を示した．このレオロジー挙動の変化は, 伸びきったグラフト鎖を有する PGNP の間の反発相互作用によってコアの運動が制限されるために生じると結論した.

第 4 章「Controlling the location of PGNPs in polymeric matrices by channel patterning (凹凸パターニングによる高分子マトリックス中での PGNP の位置の制御)」では，ナノ粒子が規則的に偏析したドメイン構造を有するコンポジットフィルムの創製を試みた. PS グラフトシリカ（SiO_2）粒子（数平均分子量 M_n = 14K，24K，40K, コア径 10 ± 3 nm)を PS マトリックス(M_n = 35K, 24K) にコアの体積分率が 2 vol%となるように添加し，SiO_2 コアがランダムに分散したコンポジットフィルムを調製した. このフィルムに表面に凹凸パターンを持つポリジメチルシロキサン（PDMS）モールドを押し付けながら，160 ^{o}C で熱処理を行うと，コンポジットフィルムにモールドの凹凸が転写されるとともに，SiO_2 コアが凹部から凸部に移動し，凹部に存在する SiO_2 コアの数が熱処理時間の増加に伴い減少した．フィルム凹部に存在する SiO_2 コア数は，グラフト鎖の M_n と凹部のフィルム厚に依存した．凹部のフィルム厚が 15 nm のフィルムでは，凹部に存在するコア

数は，グラフト鎖の M_n が 14K の PGNP のほうが M_n = 24K, 40K の PGNP よりも多かった．グラフト鎖の M_n が 40K の PGNP と PS マトリックスからなるコンポジットフィルムで，凹部フィルム厚が 15 nm から 35 nm または 110 nm に厚くすると，凹部に存在するコア数が増加した．凹凸パターニングによるコンポジットフィルム中の SiO_2 コアの移動は，コアの体積分率が 4 vol%のコンポジットフィルムでも観察されること，凹部に残ったコア径分布は添加した PGNP のコア系分布と変わらないことを確認した．このような PGNP の凹部から凸部への移動は，PGNP が狭い空間に閉じ込められることによるグラフト鎖のエントロピー的な束縛によるものであると結論づけた．

第 5 章「Conclusion(結論)」では，本研究の結果を総括し，結論を述べた．