

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	岩田 直人		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	戸木田 雅利	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

### 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「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）」と題し、全5章から構成されており、英文で書かれている。

第1章「Introduction（序論）」では、本研究の背景を述べ、本研究の目的と意義を明確にした。高分子ナノ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と構造、物性について述べた。コア径  $7 \pm 3$  nm のチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>, BT)粒子に  $0.2\text{--}0.7$  本/nm<sup>2</sup>の密度で数平均分子量 ( $M_n$ ) が 3 万~4 万のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 鎖をグラフト、これをメルトプレスすることで、可視光透過率 80%以上のコンポジット自立フィルムが調製できること、BT コアの体積分率が 10%のコンポジットフィルムの比誘電率  $\epsilon_r$  (25°C, 1 kHz) が 4.1 となることを見出した。BT コアが PMMA グラフト鎖からなるマトリックス中にランダムに分散することで、フィルムの透明性を損なうことなく、 $\epsilon_r$ を増加させたと結論するとともに、コンポジットフィルムの  $\epsilon_r$ の BT 体積分率依存性を対数混合則で説明し、BT コアの  $\epsilon_r$ を 47 と見積もることができた。

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  $8.1 \pm 3.6$  nm のシリカ・コア表面に  $0.4\text{--}0.9$  本/nm<sup>2</sup>の密度で  $M_n$  が 1 万~13 万のポリスチレン (PS) をグラフトした PGNP の線形粘弾性特性について述べた。PGNP の貯蔵弾性率 ( $G'$ )、損失弾性率 ( $G''$ ) の合成曲線はグラフト鎖の  $M_n$  の減少に伴い、からみあった PS メルトに類似したものから、ゲルに特徴的なものへと変化すること、PGNP に特徴的な緩和モードが存在することを見出した。その緩和周波数  $\omega_d$  は粘度  $G''(\omega_d)/\omega_d$  の媒体中の直径 10 nm の球の運動の時間スケールに対応することから、この緩和はコアの運動によるものと考察した。 $M_n$  の減少に伴い  $\omega_d$  は増加する一方、その強度は増加の後、コアの分率が増加するにもかかわらず減少したことから、 $M_n$  の減少に伴う PGNP 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づけた。

第4章「Controlling the location of PGNPs in polymeric matrices by channel patterning（凹凸パターン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行った。 $M_n$  が 2 万~4 万の PS マトリックスに PS グラフトシリカ粒子（グラフト PS の  $M_n = 1$  万~4 万、コア径  $10 \pm 3$  nm）を添加し、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、フィルム表面に凹凸パターンの型を押し付けながら、160 °C で熱処理を行った。これにより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、凹部に存在するコアの数が熱処理時間の増加に伴い減少すること、残存するコア数は、グラフト鎖の  $M_n$  の増加、凹部のフィルム厚の減少に伴い減少することを見出した。パターンニングによる PGNP 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考えられる。

第5章「Conclusion（結論）」では、本研究の結果を総括し、その結論を述べた。本論文は、PGNP の分散状態と偏析、レオロジー特性を明らかにしたことで、PGNP を利用した材料設計の基礎的指針と知見を与えるものである。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	岩田 直人		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	戸木田雅利
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis is entitled “Structure and dynamics of polymer-grafted nanoparticles with broad size distribution”, written in English and composed of five chapters.

Chapter 1 “Introduction” describes the background and purpose of research. The current problems of polymer composite materials, synthesis of polymer-grafted nanoparticles (PGNPs), the structure of the grafted chains on particle surfaces (polymer brush), and the materials consisting of PGNPs are introduced.

Chapter 2 “Transparent and high permittivity films of poly(methyl methacrylate)-grafted 7 nm barium titanate particles prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization” describes the synthesis, structure and property of transparent high permittivity composite consisting of PGNP. The PGNP was prepared by grafting poly(methyl methacrylate) chains on  $7\pm 3$  nm diameter barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) particles. The dielectric constant of the composite increased up to 4.1 (25 °C, 1 kHz) as increasing the volume fraction of barium titanate particles while maintaining the high transmittance (>80%) and low dielectric loss owing to the well-dispersed BT particles.

Chapter 3 “Linear rheology of self-suspended polymer-grafted nanoparticles with broad core size distribution” describes the linear viscoelasticity of PGNPs consisting of polystyrene(PS)-grafted silica particles. The rheological property of PGNPs changed from polymer melt-like to gel-like as decreasing the molecular weight of grafted chains. This rheological transition was ascribed to the mobility of silica cores caused by the difference of the structure of grafted chains.

Chapter 4 “Controlling the location of PGNPs in polymeric matrices by channel patterning” describes the development of composite, in which nanoparticles are periodically aligned. Due to the entropic penalty of grafted chains, the PGNPs migrated from thin domains to thick domains in the channel-patterned composite film consisting of PS-grafted silica particles and PS homopolymer.

Chapter 5 “Conclusion” summarizes the results of this research.

This thesis demonstrated the dispersion, segregation and rheological properties of PGNP, which will contribute to the development of new materials consisting of PGNPs.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).