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)	ケイ素酸化物とのナノ複合材料におけるアクリル系高分子の分子運動性に与える界面の影響
Title(English)	Interfacial Effect on Molecular Motion of Acrylic Polymers in Nanocomposites with Silicon Oxide
著者(和文)	松浦一喜
Author(English)	Kazuki Matsuura
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11952号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:扇澤 敏明,森川 淳子,松本 英俊,淺井 茂雄,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11952号, Conferred date:2021/3/26, 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)

学位論文要約

所属専攻 物質理工学院 材料系
氏名 松浦 一喜

論文題目

Interfacial Effect on Molecular Motion of Acrylic Polymers in Nanocomposites with Silicon Oxide
(ケイ素酸化物とのナノ複合材料におけるアクリル系高分子の分子運動性に与える界面効果)

要約

高分子材料は実用化の際、そのほとんどは物理的性質の向上、新規性質の付与などを目的として異種材料を組み合わせた複合材料として利用されている。この時、高分子材料と異種材料の間には界面領域が形成される。この界面領域の性質は材料全体の性質に大きく影響を及ぼすため、界面領域の性質や発現機構の解明は学術的、工業的に非常に重要な問題として認識されている。

以上のような背景から本博士論文では、高分子/ナノ粒子の界面領域における分子運動性について検討を行った研究について記した。

第 1 章では、本研究の背景および既存の界面研究の問題点について記述し、それらの内容を踏まえて本研究の目的を示した。これまで、高分子/異種物質界面物性研究では多くの場合、無機基板上に作製した高分子薄膜を用いて行われてきた。しかし、薄膜試料は高分子層全体の体積に対する表面領域の体積割合が非常に大きく、表面物性と界面物性が複合した挙動が物性変化として検出されるため、界面領域の性質を正確に測定できていない可能性があった。本研究ではこの問題点の解決策として、高分子に多量のナノ粒子を加えた高分子/ナノ粒子混合試料を作製した。この試料は薄膜試料を用いた従来法と比較し、試料中における界面領域の体積割合が非常に大きいため、界面物性をより顕著に検出することができると予想される。我々はアクリル系高分子とシリカナノ粒子を混合したコンポジット試料を用いて、ポリマーコンポジット中の異種物質界面領域における高分子の分子運動性について検討することを目的とした。

第 2 章では α 位に水素原子を有するアクリル系高分子であるポリアクリレートとシリカナノ粒子の界面領域における分子運動性について議論した。ポリアクリレートとシリカナノ粒子の混合試料はポリアクリレート単体のガラス転移(T_g)に加え、それよりも高温側にガラス転移に似た比熱の変化(sub T_g)が見られた。この結果は、ポリアクリレートがシリカナノ粒子の添加によりバルク領域よりも分子運動性が低い層を形成していることを示唆している。この分子運動性の変化には高分子の側鎖とシリカナノ粒子表面の相互作用が深く関係している。ポリアクリレートは側鎖にカルボニル基を有しており、このカルボニル基がシリカナノ粒子表面のシラノール基と物理的相互作用していることが赤外分光測定の結果から明らかになった。この相互作用によりシリカナノ粒子表面付近の高分子鎖の運動が束縛され、界面層を形成したと考えられる。また、高角 X 線回折測定の結果から、界面層ではバルク領域よりも主鎖間距離が狭いことがわかった。これらの結果から、ポリアクリレートはシリカ

ナノ粒子との相互作用によりバルク領域よりも分子運動性が低い層を形成していることが示唆された。

第 3 章ではポリメチルメタクリレート(PMMA)のシリカナノ粒子界面における分子運動性について議論した。PMMA は 2 章で用いたポリアクリレートと非常に似た構造を持つものの、α位にメチル基を有しており、その物理的性質は大きく異なる。したがって、シリカナノ粒子界面における性質もポリアクリレートとは異なる可能性がある。PMMA/シリカナノ粒子混合試料は PMMA 単体よりも高い温度で T_gを示した。このことは、シリカナノ粒子添加によりコンポジット中の PMMA 鎖の分子運動性が制限されたことを意味している。また、この分子運動性の変化は側鎖のカルボニル基とシリカナノ粒子表面のシラノール基の物理的相互作用によるものであり、これにより PMMA の主鎖間距離が狭く、分子運動しにくい領域を形成している。シリカナノ粒子との相互作用に関係する官能基はポリアクリレートと同じであるものの、ガラス転移挙動は大きく異なった。この挙動の違いは両者の主鎖の回転運動のしやすさの違いに起因していると考えられる。ポリアクリレートはα水素を有するため主鎖の回転運動が容易であり、カルボニル基がシリカナノ粒子表面方向に配向し、その結果、均一な界面層を形成することができる。一方、PMMA はα水素がメチル基に置き換わった構造であるため主鎖の回転運動が困難であり、側鎖が配向しにくいため均一な界面層を形成できない。しかし、相互作用により分子運動が部分的に束縛された高分子鎖が多数存在するため、混合試料の T_g が上昇したと考えられる。

第 4 章では PMMA の立体規則性の違いによる界面物性への影響について議論した。シンジオタクチック成分を多く含む PMMA はシリカナノ粒子添加により T_g が上昇したが、アイソタクチック成分を多く含む PMMA は T_gがあまり変化しなかった。これはシリカナノ粒子表面への PMMA の吸着様式が関係していると考えられる。アイソタクチック成分を多く含む PMMA は分子鎖あたりのカルボニル基の吸着率が高く、シリカナノ粒子と強く相互作用している界面領域に隣接する領域中の分子鎖の運動性はほとんど変化しない。したがって、コンポジット中の多くの分子鎖の運動性は大きく変化せず、T_gがあまり変化しない。一方、シンジオタクチック成分を多く含む PMMA は分子鎖あたりのカルボニル基の吸着率が低く、一部のカルボニル基のみがシリカナノ粒子と相互作用し吸着する。その結果、界面領域に隣接する領域の分子運動性は界面領域で吸着している分子鎖の影響を強く受け、コンポジット中の多くの PMMA 鎖の分子運動性が制限された結果、T_gが大きく上昇したと考えられる。

第 5 章では、PMMA の分子運動性に対する溶媒の影響について議論した。PMMA は溶媒との相互作用により分子内相互作用が弱くなり、分子運動性が高い状態になる。溶媒を含んだ PMMA から残留溶媒を T_g以上の温度で取り除いた場合、溶媒を含まない PMMA の T_gに近い値を示したが、室温で取り除いた場合は T_gが大幅に低下した。室温で PMMA を乾燥させると、PMMA の T_gは残留溶媒量の減少に伴い直線的に増加し、溶媒乾燥過程で T_g が室温を越えると緩和が十分に進行することができない。その結果、室温で溶媒を除去すると、PMMA と溶媒との相互作用による高運動性状態を反映した構造を取ると考えられる。

第 6 章では本研究の結論について述べた。