ナノ粒子を分散させたポリスチレンメルトの調製と線形粘弾性の測定

草田　慧

要旨

アインシュタインの粘度則によると流体中に粒子を分散させたとき、その粘度は上昇する. 近年、このアインシュタインの粘度則に反する実験結果が報告された。その研究では高分子にナノサイズの粒子を分散させることで粘度の減少が起きることがわかった. しかし未だそのメカニズムはわかっていない.

本研究では 2 種類のナノ粒子を用いて実験を行った。1 つ目は先行研究でも使われていた PS ゲル粒子である。もうひとつは Polyhedral Oligomeric SilSesquioxanes (POSS) と呼ばれる Si-O 結合を骨格にもつ粒子を用いた. これら 2 種類の粒子を用いてポリスチレンに分散させた試料の調整を行い、その試料を用いて粘弾性の測定を行った。動的粘弾性測定の結果から周波数分散のマスターカーブを作成し、ナノ粒子が高分子のどの運動スケールに影響を及ぼしているかを検討した.

その結果、ナノ粒子の重量分率によって粘度減少の振る舞いに違いが表れることが分かった。低重量分率のときはナノ粒子が溶媒のように働いており、高重量分率になると高分子の遅い運動に影響を及ぼすことが分かった。この結果から、ナノ粒子の凝集が高分子ダイナミクスに影響を及ぼしていると考えられる.

目次

要旨 i

第 1 章　序論 1
1.1 はじめに 1
1.2 粒子分散系における粘度増加の研究 2
1.3 ナノ粒子分散系における粘度減少の研究 2
1.4 POSS 分散高分子の粘弾性に関する研究 3
1.5 高分子粘弾性の基礎 4
1.6 本研究の目的 9

第 2 章　実験方法 10
2.1 実験の概要 10
2.2 ナノ粒子の合成 10
2.3 ナノ粒子のサイズ 12
2.4 ナノ粒子分散系ポリスチレンの作成 13
2.5 DSC によるガラス転移温度の測定 13
2.6 動的粘弾性測定 14

第 3 章　実験結果 15
3.1 ナノ粒子の評価 15
3.2 DSC によるガラス転移温度測定 16
3.3 動的粘弾性測定 17

第 4 章　考察 24
4.1 本研究から得られた結果 24
4.2 先行研究との比較 28
4.3 まとめ 30
4.4 今後の展望 30

第 5 章　結論 32

謝辞 33

付録 34

参考文献 40

第 1 章

序論

1.1　はじめに

現在，ペットボトルから車まで幅広い分野でプラスチックが利用されているように，我々の生活の中でプラスチックは欠かせない存在となっている．プラスチック製品を作る時，プラスチック材料に形状を与えるため柔らかくするところから始まる．プラスチックを柔らかくするには，加熱して温度をあげ，溶融，可塑化させる方法が取られる [1)]. しかし，炭化水素系の高分子からなるプラスチック材料では，流動性を得るために温度を上昇させていくと，やがて分解・炭化してしまう．ゆえに下図 1.1 のようにプラスチックの成形加工可能な温度域は狭い範囲に限られてくる [1)]. この領域を広げるためにもプラスチック材料の粘度を下げることが重要となる．プラスチックの粘度を下げるためには低分子の有機溶媒が一般的に用いられるが，有害性を指摘されている．例えば，フタル酸系エステルは内分泌かく乱作用を有する可能性が指摘され [2)]，玩具などの使用に規制がかけられている [3)]．これらのことから粘度を下げる可塑剤の代替品が求められている．

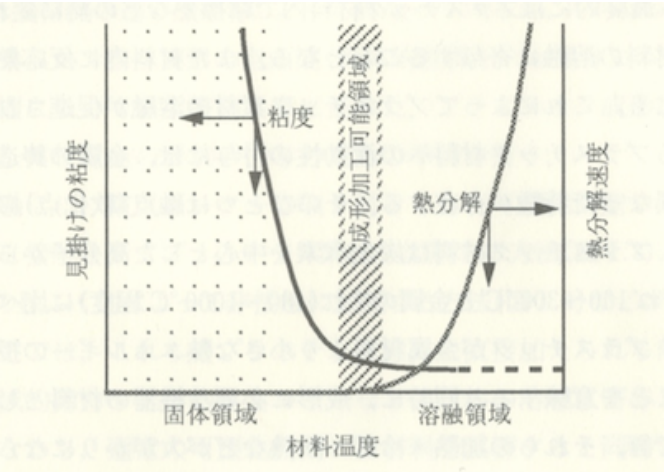

図 1.1　プラスチックの成形加工可能領域. 参考文献 [1)] より引用

近年，Mackay らによってポリスチレン (PS) メルト中にナノ粒子を分散させることで，粘度が下がることが報告された [4)]．この結果はナノ粒子が従来の可塑剤の代替として利用できる可能性を示している．しかし従来の粒子分散の粘度に関する理論 [5)6)] では説明することができず，未だそのメカニズムは分かっていない．

1.2　粒子分散系における粘度増加の研究

一般的に流体中に固体粒子を分散させると粘度が上がる．この法則をアインシュタインの粘度則 [7] と呼び，$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi)$ に従うとされている．(η,η_0,ϕ はそれぞれサスペンジョンの粘度，純溶媒の粘度，固体粒子の体積分率)．アインシュタインの粘度則は, 図 1.2 のようにせん断をかけた際に生じる層流を固体粒子が乱すことで，分散系の粘度が上昇するという理論である [8]. この法則は，粒子の体積分率が低いときの粘度の上昇を予測するものであるが，その後，高濃度領域に適用できるよう，粒子間での流体力学的相互作用を取り入れた Batchelor の式 $\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2)$ などが提案されている [6][9]．いずれの式にしても固体粒子の増加に伴い粘度が上昇するとされている．

図 1.2　固体粒子による粘度上昇機構の概念図. 粒子の分散により，層流が乱れ粘度が上がる．

1.3　ナノ粒子分散系における粘度減少の研究

一方で近年，アインシュタインの粘度則に反する現象が報告された．Mackay[4] や Tuteja[10] らによると，絡み合い PS に Harthe らが報告した方法 [11] を用いて作成した PS ゲル粒子 (PGP) を分散させると粘度の減少が起きることが分かった．彼らの実験では，非絡み合い PS にナノ粒子を分散させた系では粘度が減少しないこと，絡み合い PS にナノ粒子を分散させた系では PS の遅い運動に影響を及ぼすことで粘度が下がることが分かっている．このことから，粘度の減少が起きるのはナノ粒子が高分子のレプテーション運動に影響を及ぼしているためであると考察している．しかし具体的にナノ粒子が PS にどのように作用して粘度を下げているのかは明らかになっていない．

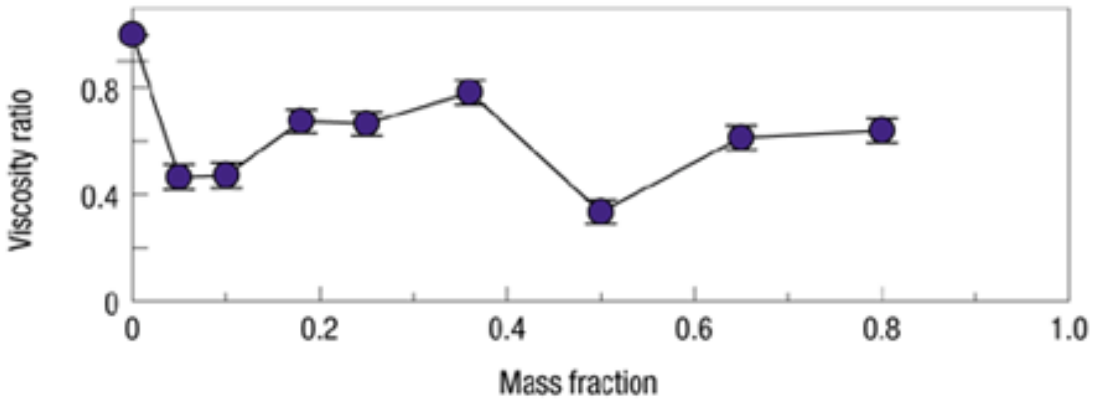

図 1.3　粘度のナノ粒子体積分率依存性. リニアのポリスチレン (Mw=75k) にポリスチレンで作成したナノ粒子 (Mw=52k) の粒子を分散させると粘度の減少がみられた．参考文献 [4] より引用.

1.3.1　ナノ粒子の高分子液体への分散に関する研究

次に本研究ではポリスチレンにナノ粒子を分散させるため，ナノ粒子の分散についての研究を紹介する．ナノ粒子とは文字通りナノサイズの粒子を表すもので，低濃度でも粒子間の距離が著しく減少し，粒子間相互作用が増大する．そのため，粒子の凝集が起きやすく，安定なナノ分散系を作り出すことは難しいと考えられてきた [12]. そこで本研究ではナノ粒子を PS に分散させる方法として，Mackay らが報告している急速沈殿法 (Rapid Precipitation Method,RP 法)[13] を用いた．この方法はポリマーコンポジットの調製によく使われる，溶媒蒸発法 (Solvent Evaporatin Method,SE 法) よりも粒子の凝集が起きにくいとされている．PS-フラーレン分散系の調製に SE 法を用いると 1% で凝集が起きるが，RP 法を用いると 2% でも凝集が起きないことが報告されている [13].

1.4　POSS 分散高分子の粘弾性に関する研究

本研究ではナノ粒子として，先行研究と同様の粒子，PGP の他に Polyhedral Oligomeric SilSesquioxanes(POSS) と呼ばれるナノサイズの粒子を利用した (下図 1.4)．POSS は 1-2nm ほどの大きさの粒子で，Si-O 結合を骨格に持つ．また各頂点には種々の官能基をつけることが可能である．本研究ではポリスチレンとの相互作用が少ないと考えられる，フェニル基を持つ POSS を使用した.

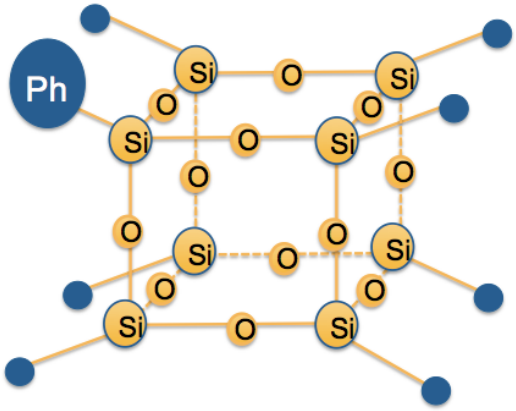

図 1.4　POSS の化学構造．Si-O 結合を骨格に持ち，立方体のような形をしている．本研究では各頂点にフェニル基を持っている POSS を使用した．

POSS はナノサイズの充填材料として使われており，POSS 分散 PS フィルム,[14] や POSS 分散 PI,PEP,PDMS メルト [15]，PS を主鎖に，POSS を側鎖にもつ高分子 [16][17] の粘弾性の研究などが行われている．POSS 分散フィルムの研究 [14] ではガラス転移温度，E', E'' が上がること，POSS 分散 PI,PEP,PDMS メルト [15] の研究では，高分子と粒子のハンセン溶解度パラメータ (HSP) の値が近いと粘度が減少することなどが報告されている．

1.5　高分子粘弾性の基礎

本研究では高分子や粒子のダイナミクスの解析に粘弾性測定を用いる．粘弾性測定を用いることで，弾性と粘性を同時に測定ができる. また温度-時間換算則 [18] を用いることで，広範囲の高分子のダイナミクスを解析することが可能になる [19]. 以下では粘弾性の基礎について述べる [20].

1.5.1　弾性体

バネを引っ張ると伸びと力は比例する．最初の長さ L, 伸び ΔL から得られるひずみ $\epsilon = \Delta L/L$ と，変形後の断面積あたりの力 f の関係

$$f = E\epsilon \quad \text{(フックの法則)} \tag{1.1}$$

が成り立つ (下図 1.2)．ここで E はヤング率と呼ばれ，物体の大きさに関係なく物質によって決まる特性量になる．フックの法則はずり変形でも成立する．ずりひずみ γ，平面に対して移動方向に作用する単位面積あたりの力を σ とすると式 1.1 と同じ形の比例関係

$$\sigma = G\gamma \tag{1.2}$$

が成立する．G は剛性率 (ずり弾性率) と呼ばれ，物質によって決まる定数である．これらの性質を持つ物質を一般に弾性体と呼ぶ.

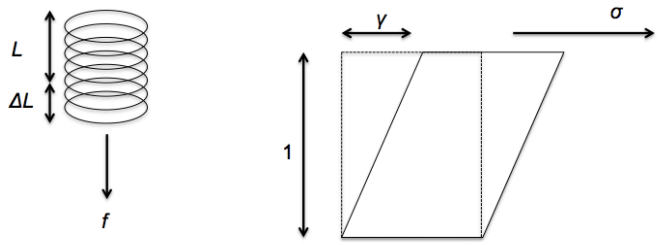

図 1.5　伸長変形とずり変形

1.5.2　粘性液体

弾性体では応力をかけないときに特定の形があり，変形後の形と応力が対応していた．弾性体と対照的に液体は，有限な応力下では限りなく変形し，応力を除くと変形が止まる．この液体の流動を初めて定量的に記述したのがニュートンで，流動の抵抗力が速度勾配に比例することを発見した．

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \tag{1.3}$$

ここで $\dot{\gamma}$ はひずみ速度 $\frac{d\gamma}{dt}$，比例係数 η は粘度である．このような液体を粘性液体 (ニュートン液体) と呼ぶ．

1.5.3　粘弾性体

変形によって分子の位置が平衡状態からずれると，平衡状態に戻ろうとする復元力が発生する．完全弾性体や，純粘性体では，分子の運動が速く，瞬時に平衡状態に戻る．しかし，高分子やコロイド粒子では熱運動が遅く，平衡に戻る時間が観測できる程度に長くなる．復元力は時間とともに減少し (=応力緩和)，弾性率 G や粘度 η などのレオロジー特性は定数ではなく，時間の関数として現れる．このような物質を粘弾性体と呼ぶ．

1.5.4　動的粘弾性試験

応力緩和は粘弾性体に現れる現象であり，粘弾性の基本的な測定として用いられる．ここでは本研究で用いた動的粘弾性試験について触れておく．動的粘弾性試験では，以下の図 1.6 のように試料に対して振動ひずみを与える．

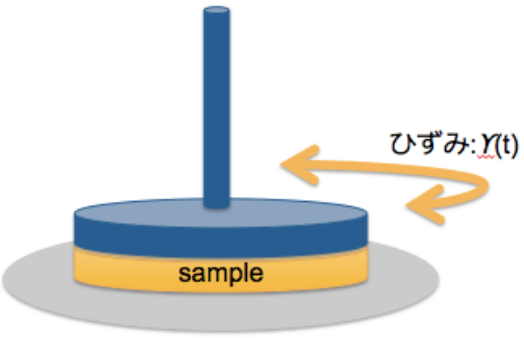

図 1.6　回転型レオメーターの模式図

振動ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ に対して，弾性体では式 (1.1) より $\sigma(t) \propto \cos(\omega t)$，粘性体では式 (1.3) より，$\sigma(t) \propto -\sin(\omega t) = \cos(\omega t + \pi/2)$ となり，同位相または $\pi/2$ だけ位相がずれた応力が発生する．粘弾性体のような弾性体と粘性体の中間の物質では，図 1.7 のように $0 < \delta < \pi/2$ だけ位相のずれた応力が生じる．粘弾性体の応力は

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t) \tag{1.4}$$

と表せられる．第 1 項は弾性成分，第 2 項は粘性成分を表す．これにより 2 つの粘弾性関数，貯蔵弾性率 $\sigma_1/\gamma_0 \equiv G'(\omega)$ と損失弾性率 $\sigma_2/\gamma_0 \equiv G''(\omega)$ を定義することができる．

また，貯蔵弾性率, 損失弾性率を用いて $\eta'' = \frac{G'}{\omega}$, $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ の 2 つの粘度が求められ，これらから複素粘度 $\eta* = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2}$ が定義される．そして $\omega \to 0$ とした時の複素粘度をゼロせん断粘度 η_0 と呼ぶ．

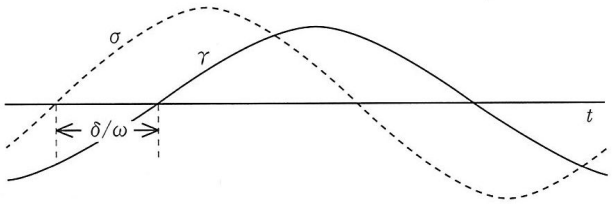

図 1.7　動的粘弾性測定のひずみと応力．参考文献 [20] より引用．

1.5.5　高分子の線形粘弾性

粘弾性と分子の運動

図 1.8 はポリスチレンの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G" を角周波数 ω に対して，両対数プロットしたものである．この測定モードを動的周波数分散と呼び，高分子の種類によって曲線の形はほとんど変わらない．この曲線は大きく 4 つの領域に分けることができる．周波数の最も低い領域は流動領域と呼ばれ，絡み合いをすり抜ける高分子全体の遅い拡散運動に対応する．次の領域では，G' の ω に対する変化が少なく，G" は比較的小さい．ゴム弾性体に似た挙動なのでゴム領域と呼ばれ，鎖全体にわたる大規模な伸縮運動に対応する．続いて，G' も G" も増加し始め，G" は極大を持ち，G' はゴムの値 (∼1MPa) から

ガラスの値 (∼1GPa) へ増加する．この領域をガラス-ゴム転移領域と呼び，高分子の主鎖原子 10〜20 個のセグメントを単位として，伸縮またはねじれによって応力が緩和するのに対応する．ω が最も高い領域では，G' の変化が小さく G" は比較的低い，ガラス状の固体に似た性質なので，この領域をガラス領域とよび，セグメント内部の局所的な伸縮やねじれによる応力緩和に対応する．

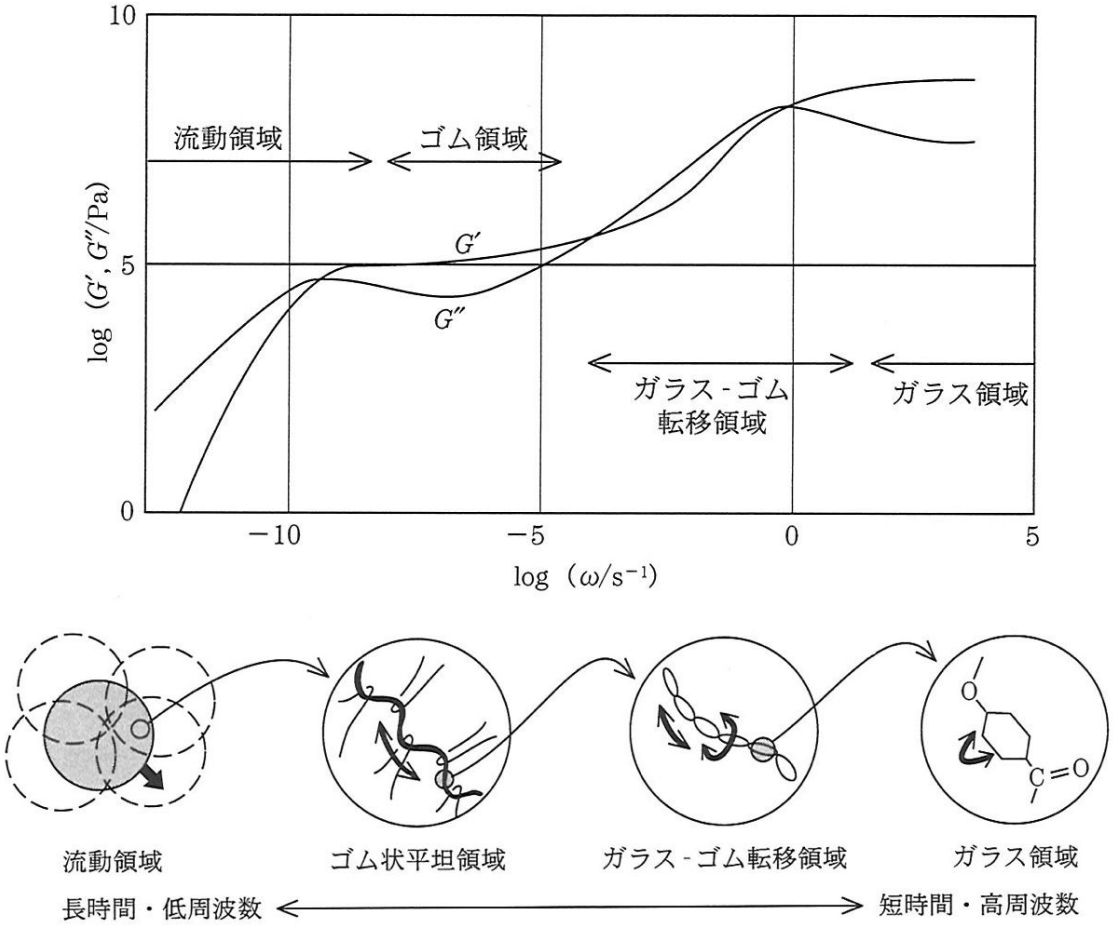

図 1.8　ポリスチレンの動的粘弾性と分子運動の関係. 参考文献 [20] から引用.

温度-時間換算則

通常，図 1.8 のような広い周波数範囲のデータは直接測定では得られない．初期の粘弾性研究で見出された温度-時間換算則によって，種々の温度で得られたデータから作成されたものである．温度が上がると分子運動が早くなり，逆に温度を下げると分子運動が遅くなる．これらはそれぞれ，ビデオの早回しとスロー再生に相当し，温度を変えることで観測時間を変えられることを意味している [21]. これを用いて超長時間での挙動や，超短時間での挙動を観測することが可能となる．実際のグラフの作り方としては，下図 1.9 のように基準温度を決め，種々の温度で得られたデータを周波数 ω 方向に平行移動してグラフを重ねていく [22]．このようにしてできた曲線をマスターカーブと呼ぶ. またこの時のシフト量 a_T は WLF(Williams-Landel-Ferry) の経験式 [18]

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \tag{1.5}$$

でフィッティングすることができる．ここで C_1,C_2 は T_r で決まる定数であり，$T_r = T_g + 50$ のとき $C_1 = 8.86$, $C_2 = 101.6$ であることが知られている [23]．

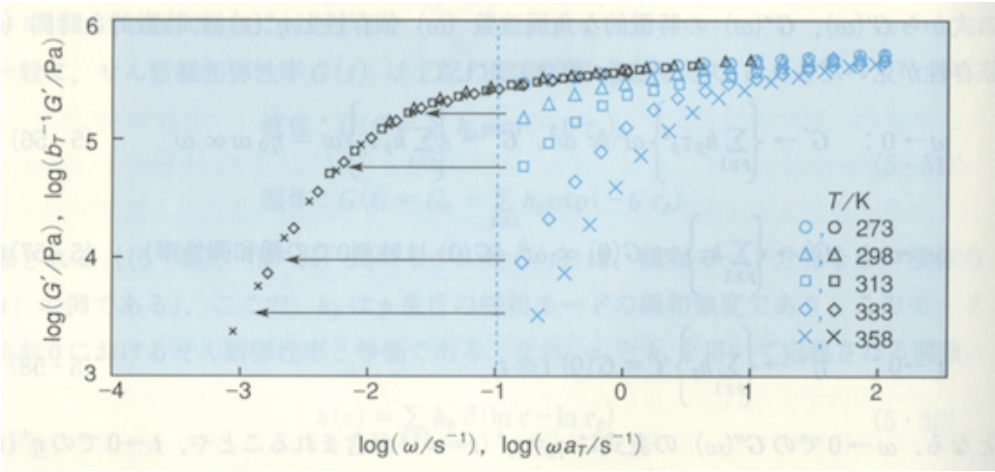

図 1.9　G' に対する温度-時間換算則の適用例. 参考文献 [22] から引用.

1.5.6　絡み合い高分子の運動

分子量が大きくなると，分子同士での絡み合いが生じる．その絡み合いの中を動く一本の高分子の運動を記述するモデルとして，土井-エドワーズの提案した，レプテーションモデルがある [24][22]．このモデルでは，図 1.10 のように直径 a，それと同じくらいの大きさのセグメント a が N 個つながった長さを持つ管を考える．この管が，管に沿った方向に絡み合いの中をミミズのように動くことで，緩和が起こるとするモデルである．このモデルによると，摩擦係数 ζ としてゼロせん断粘度は

$$\eta_0 \propto \zeta N^3 a^2 \tag{1.6}$$

とかける．

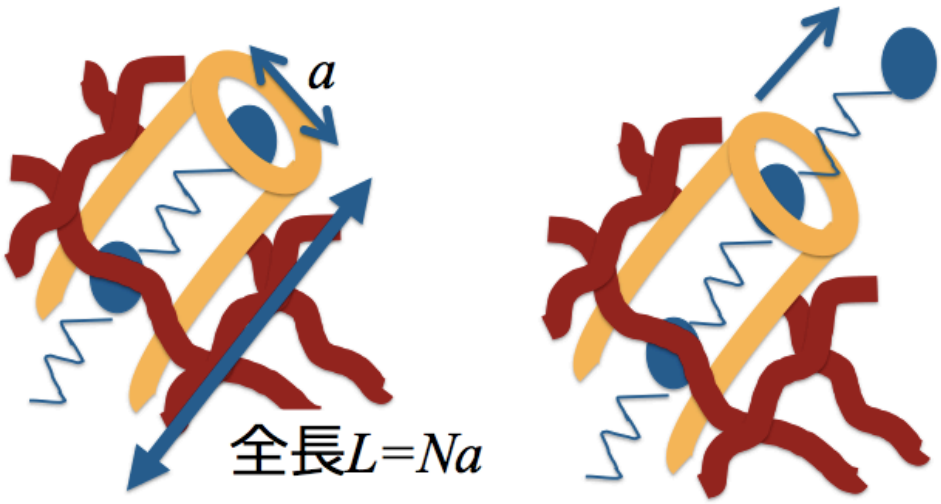

図 1.10　レプテーションモデルの模式図

1.6　本研究の目的

以上に述べたように，ナノ粒子分散による高分子の粘度減少についてはまだ明らかになっていない．本研究では，分散系として，先行研究と同様の PS-PGP と，まだ測定の行われていない PS-POSS の粘弾性を測定する．その測定を用いてマスターカーブを作成しナノ粒子が高分子のどのようにして影響を及ぼしているかを明らかにする．

第 2 章

実験方法

2.1　実験の概要

本実験では，マトリックスとしてポリスチレン (Mw=427k,PDI=1.02) を用い，そこにナノ粒子を分散させた試料を用意した．作製した試料に対し，動的粘弾性試験を行い G'，G'' の周波数分散のマスターカーブを作成した．また DSC を用いてガラス転移温度の測定も行った．

2.2　ナノ粒子の合成

2.2.1　4-vinylbenzocyclobutene の合成

4-bromobenzocyclobutene (1135.4mg,Oakwood),potassium vinyltrifluoroborate (1082.7mg,TCI),cesium carbonate (6065.4mg,Nakalai),2,6-di-tert-butylphenol (1 滴,nakalai),THF(9ml), 蒸留水 (1ml) を 100ml のナスフラスコに入れ, 真空-アルゴン置換を行った．その後 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)(729.6m を加え，真空-アルゴン置換を行った．85 ℃で 29 時間還流を行い，その後エバポレーターを用いて THF を留去した．次に水を取り除くためにクロロホロムを大過剰料入れて分液を行い，得られたクロロホルム溶液に硫酸マグネシウムを適量加えた．濾過したのち，エバポレーターをもちいて，クロロホルムを留去した．得られた生成物をヘキサンを用いて MPLC(LC-forte/R,YMC) で精製し，エバポレーターでヘキサンを留去し,4-vinylbenzocyclobutene(421.1mg) を得た．

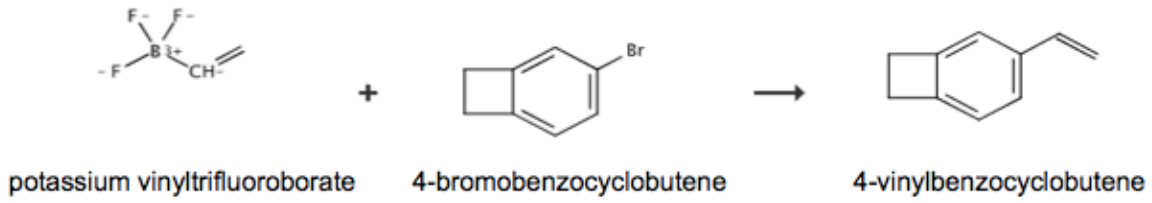

図 2.1　4-vinylbenzocyclobutene の合成

2.2.2　リビングラジカル重合 [25] を用いたハイブリッドポリスチレン (hyPS) の合成

Styrene に含まれる重合禁止剤を活性アルミナを用いて取り除き，前章で得られた 4-vinylbenzocyclobutene(1.46ml),styrene(1324mg,Kanto chemical) と重合開始剤 N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)-O-(1-phenylethyl)hydroxylamine(8.72mg,Aldrich) を 20ml のシュレンク管にいれ，凍結脱気を行った．攪拌しながら，120 ℃で 21.5 時間反応させ，白濁固体を得た．生成物を少量の THF に溶かし，その後メタノールに滴下し再沈殿を行った．室温で真空乾燥を約 1 日行い，白色固体を得た (1334mg)．GPC(LC-20AD,CBM-20A,CTO-20A,SPD-20A,RID-20A, 島津製作所) を用いて分子量の測定を行った．

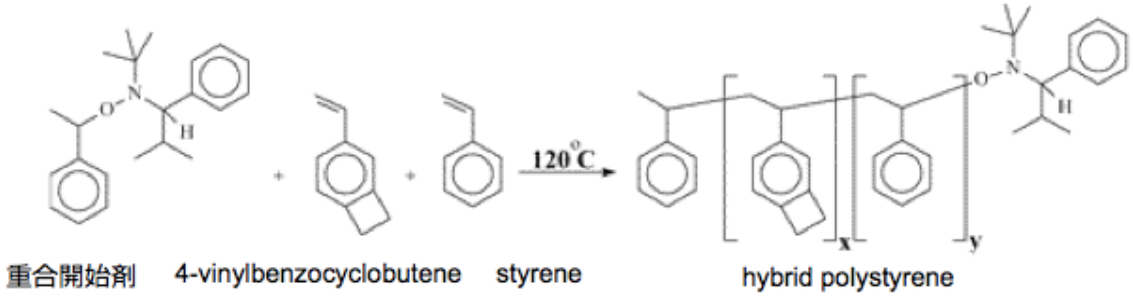

図 2.2

図 2.3　作成した hyPS. 白い粉末状をしていた.

2.2.3　Diels Alder 反応 [26] を用いた PS ゲル粒子 (PGP) 作成

前章で得られた hyPS と diphenyl ether(Nakalai) を 3.3mg/ml になるよう調整し，バブリングを行った．シリンジポンプを用いて，調整した溶液を 3ml/h で 230 ℃に温めたジフェニルエーテルに滴下し，滴下後さらに 1 時間加熱した．反応後，減圧蒸留でジフェニルエーテルを留去し，黄色液体を得た．その溶液を少量の THF に溶かし，メタノール中に滴下し再沈殿を行った．

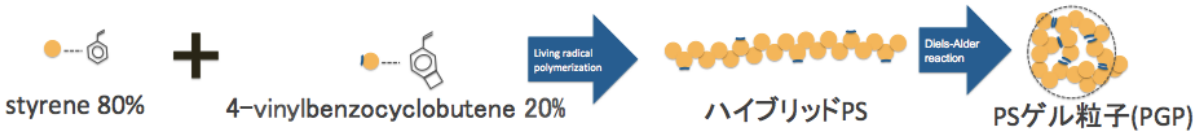

図 2.4　ポリスチレンナノ粒子合成の一連の流れ

2.3　ナノ粒子のサイズ

本実験で用いた粒子は章 2.2.3 で作成した PGP に加え，POSS(Aldrich) の 2 種類を使用し，試料を作成した．

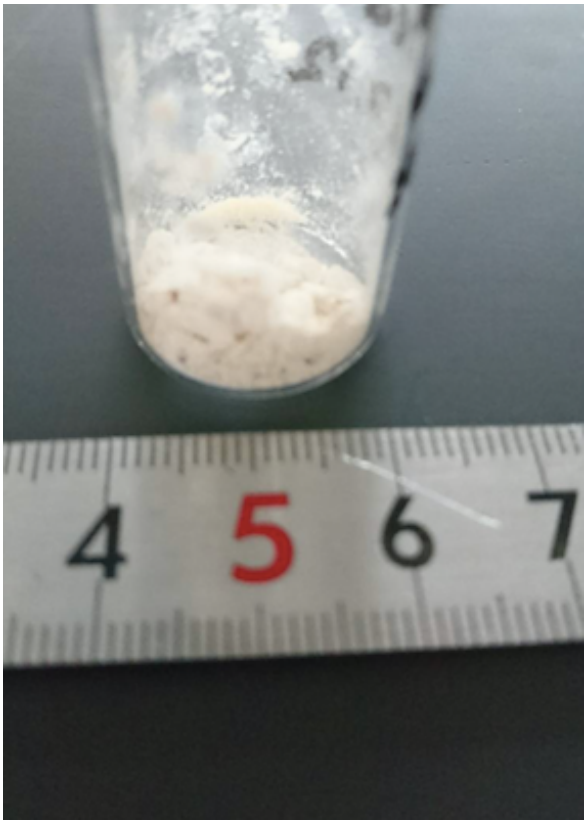

図 2.5　作成した PGP. 架橋反応後，黄色粉末状になった．

図 2.6　使用した POSS. 白い粉末状をしていた．

表 2.1　POSS と PGP の流体力学的半径

粒子名	POSS	PGP
粒径 (nm)	1.26	8.47

表 2.2　本実験で用いた POSS 分散試料.

試料名	ポリスチレン (mg)	POSS(mg)
POSS1%	297.0	3.04
POSS5%	284.5	14.9
POSS10%	269.9	29.9

これら 2 つのナノ粒子の粒径を DLS(zetasizerμ-v,Malvern) を用いて測定した.

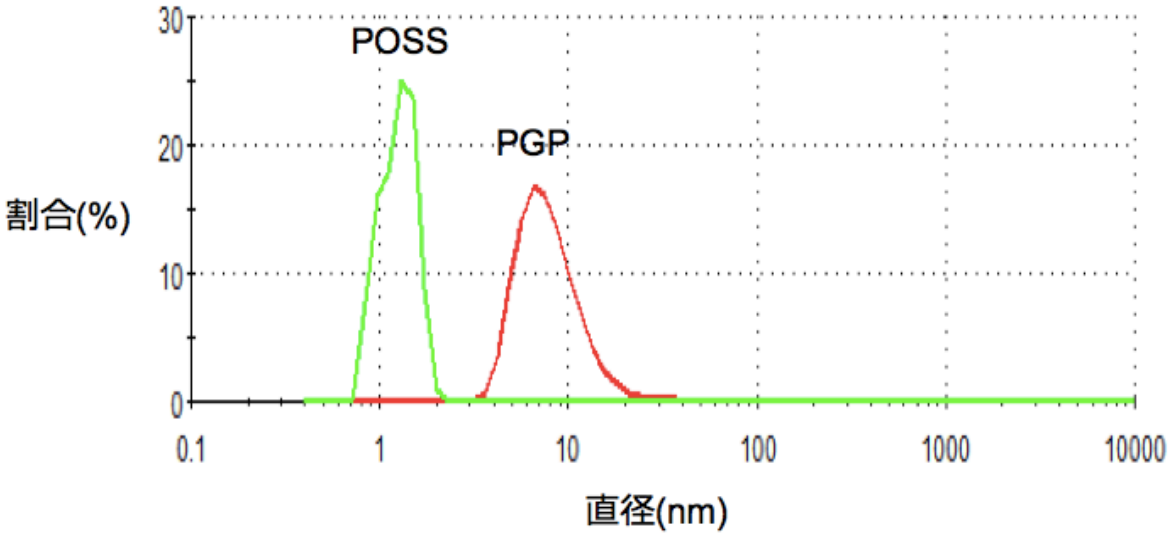

図 2.7　PGP と POSS の DLS の結果

2.4　ナノ粒子分散系ポリスチレンの作成

ポリスチレン (269.9mg, 東ソー) と POSS(29.9mg) をクロロホルム (15.0ml) に溶かし，2 日間撹拌した．その後，メタノールに滴下し，再沈殿を行った．濾過後，室温で 1 日真空乾燥し，さらに 5 日間 50 ℃で真空乾燥を行った．ポリスチレン-PGP の系でも同様の手順でポリマーナノコンポジットを作成した．作成した試料は以下の通りである．

2.5　DSC によるガラス転移温度の測定

DSC(Q20TAinstruments), を用いてガラス転移温度 (Tg) を測定した．40 ℃から 20 ℃/min で 150 ℃まで上げ，150 ℃で 10 分間置いた．その後，150 ℃から 40 ℃まで 20 ℃/min で冷却し，ガラス転移温度

表 2.3　本実験で用いた PGP 分散試料

試料名	ポリスチレン (mg)	PGP(mg)
PGP1%	297.0	3.70
PGP5%	284.5	15.0
PGP10%	269.9	30.3

の測定を行った.

2.6　動的粘弾性測定

動的粘弾性測定を用いて，ゼロせん断粘度の測定とマスターカーブの作成を行った．レオメーターは Anton-paar 社の MCR301 を用いた．測定治具として，直径 8mm のパラレルプレートを用い，試料の厚さが 0.4mm になるように設定した．試料を充填した後，定常流測定をひずみ速度 $0.5s^{-1}$ で 1 分間行った．その後，ひずみ 0.1%，周波数 0.1∼500rad/s,500∼0.1rad/s で測定を行った. この測定を 120,130,150,170,230 ℃で行い，そのデータを用いて周波数分散のマスターカーブを作成した.

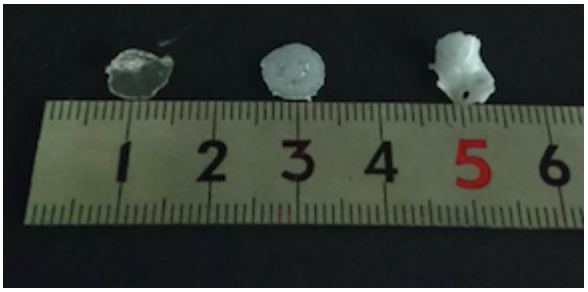

図 2.8　測定後の試料. 左から POSS1%,5%,10%. 重量分率に比例して白濁している.

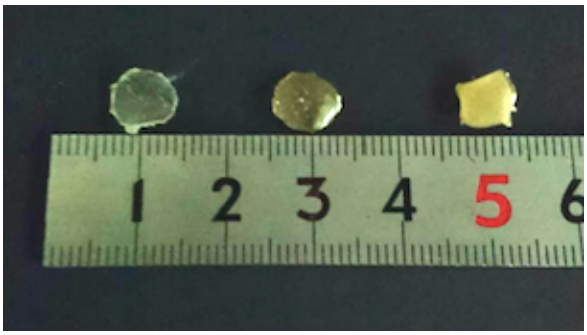

図 2.9　測定後の試料. 左から PGP1%,5%,10%. 重量分率に比例して黄色が濃くなるが，濁ってはいない.

第 3 章

実験結果

3.1　ナノ粒子の評価

以下に，hyPS と PGP の GPC 結果を記載する．

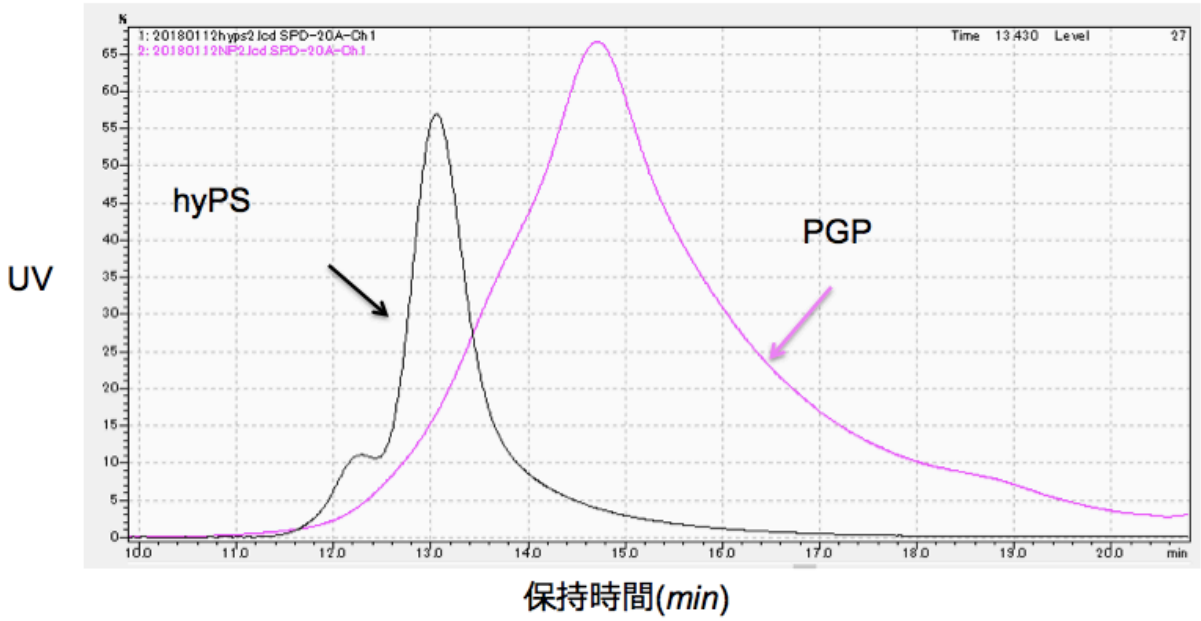

図 3.1　hyPS と PGP の GPC 結果①. ピークが右にあるほど相対分子量 (ポリスチレン換算) は小さい.

図 3.1,3.2 からわかるように hyPS にピークが二つできている．これは長時間にわたるラジカル重合を行った為，再結合 [25] が起きた為であると考えられる．また，表 3.1 にみられるように PGP の分子量分布が hyPS と比べて広いのは分子間での架橋反応が起きてるためであると考えられる．

表 3.1　試料の分子量と分子量分布

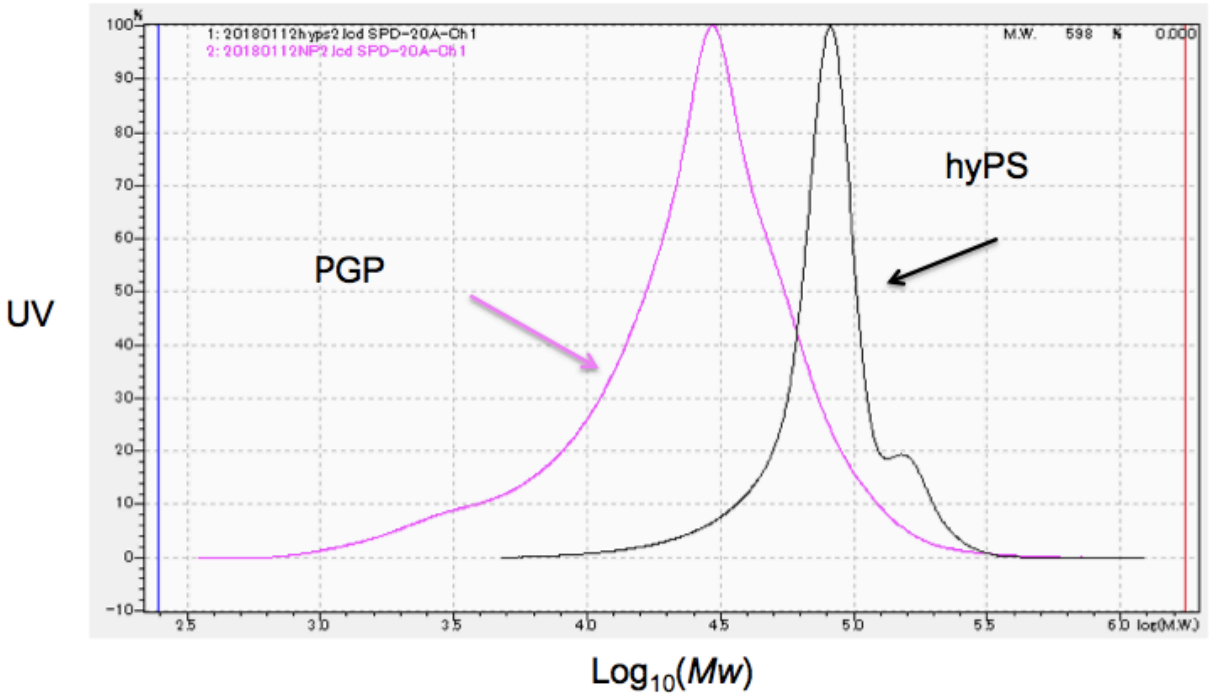

図 3.2　hyPS と PGP の GPC 結果②　横軸は相対分子量 (ポリスチレン換算) を示す.

試料名	hyPS	PGP
数平均分子量 (Mn)	6.31×10^4	2.71×10^4
重量平均分子量 (Mw)	8.91×10^4	3.34×10^4
分子量分布 (Mw/Mn)	1.40	2.07

3.2　DSC によるガラス転移温度測定

以下に DSC を用いたガラス転移温度測定の結果を掲載する．DSC の Heat flow 図及び Tg の決定法は付録に示す.

表 3.2　各試料の Tg

試料名	Tg(℃)
neatPS427k	100.14
POSS1%	98.45
POSS5%	100.55
POSS10%	98.27
PGP1%	99.78
PGP5%	100.05
PGP10%	96.67

POSS を PS に 5% 分散させ, 溶媒蒸発法を用いて作ったフィルムでは Tg が約 7 ℃上がったという報告 [14] もあるが本研究では Tg に大きな違いはなかった.

3.3　動的粘弾性測定

流動領域における粘弾性

以下に動的粘弾性測定から得られた，230 ℃での POSS 分散系の複素粘度 η^*, 貯蔵弾性率 G', 損失弾性率 G" を掲載する (図 3.3~3.5)．なお複素粘度は 3 回測定した平均を用いた.

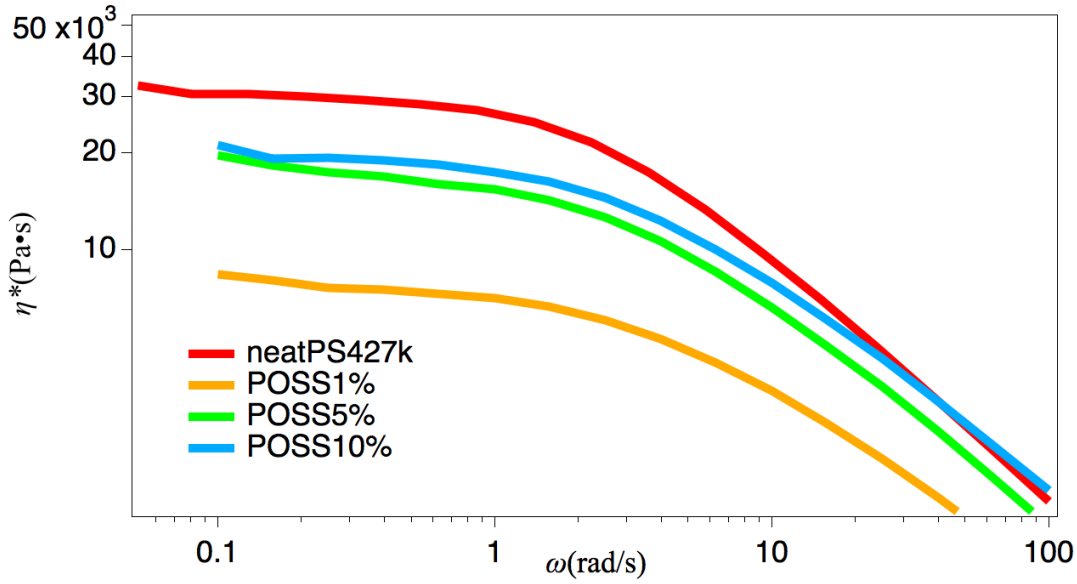

図 3.3　POSS 分散系の複素粘度

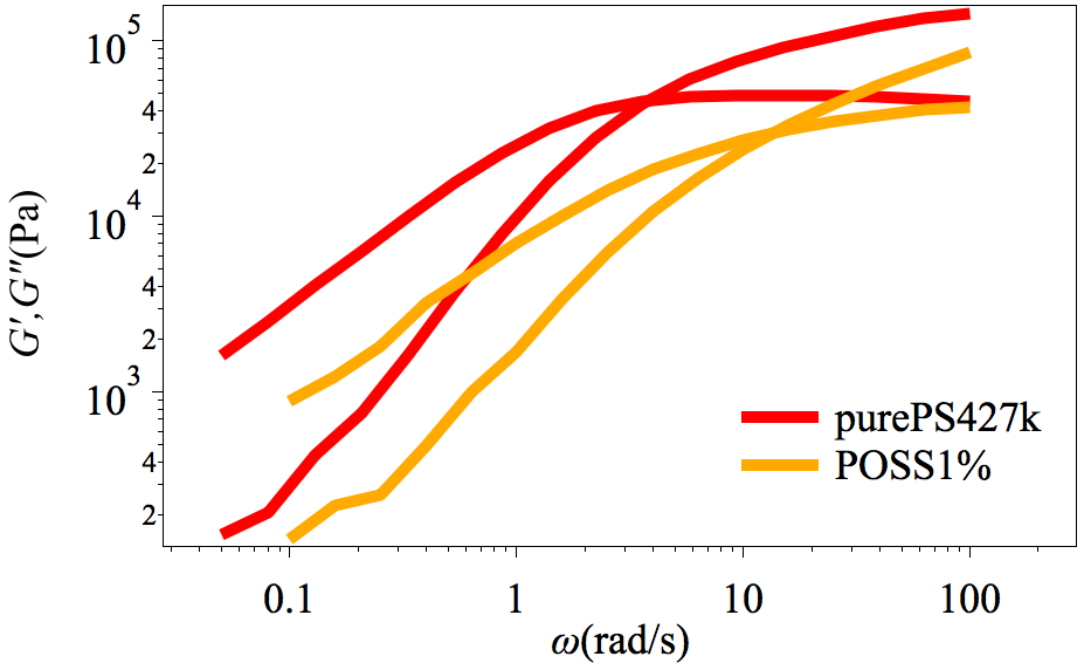

図 3.4　POSS1% 分散 PS の G',G”

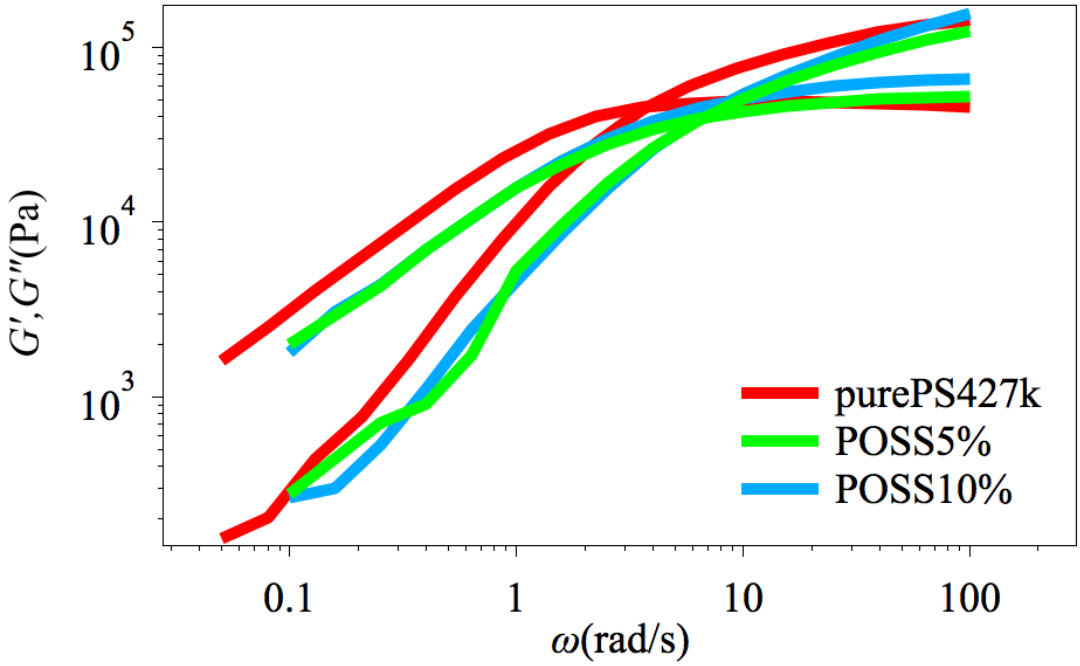

図 3.5　POSS5%,10% 分散 PS の G',G”

図 3.3 からわかるように POSS 分散系ではいずれの濃度でもゼロせん断粘度が減少した．また各濃度ごとで粘度減少の振る舞いが異なり，POSS1% 分散系ではゼロせん断粘度だけでなく高周波領域でも粘度が減少している．それに対し，濃度が高くなるのとともに，高周波領域での減少が見られなくなり，ゼロせん断粘度のみ減少していることがわかる．また，どの試料の G',G” カーブも neatPS よりも右にシ

フトしていることがわかる．5%,10% の時よりも 1% の時の方が右にシフトしていることがわかる．次に 230 ℃での PGP 分散系の複素粘度 η^*, 貯蔵弾性率 G', 損失弾性率 G" を掲載する (図 3.6,3.7)．なお複素粘度は 3 回測定した平均を用いた．

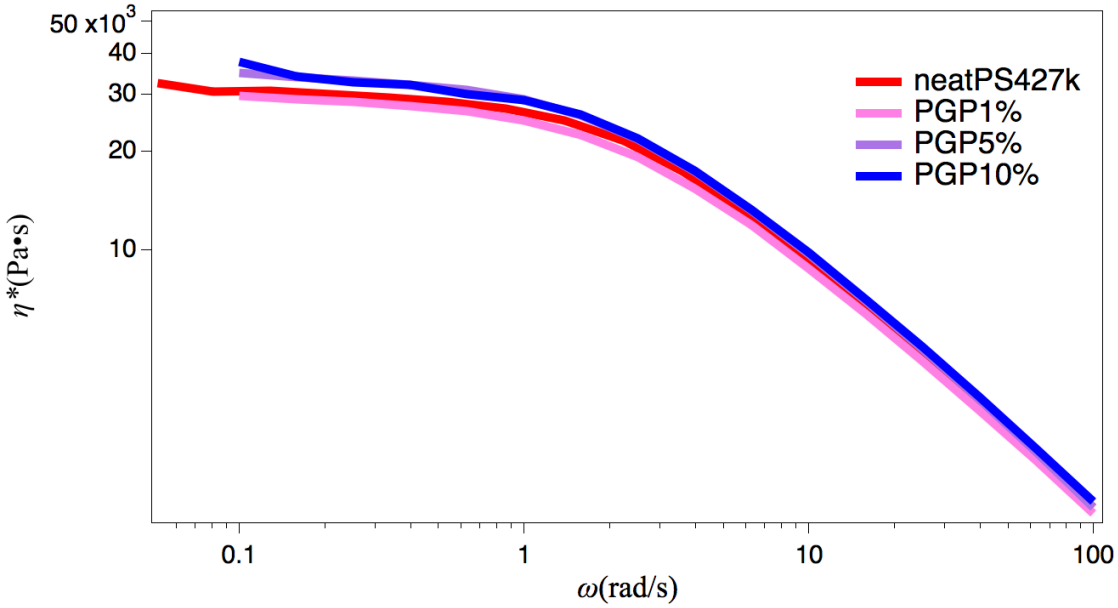

図 3.6　neatPS と PGP 分散系の複素粘度の比較

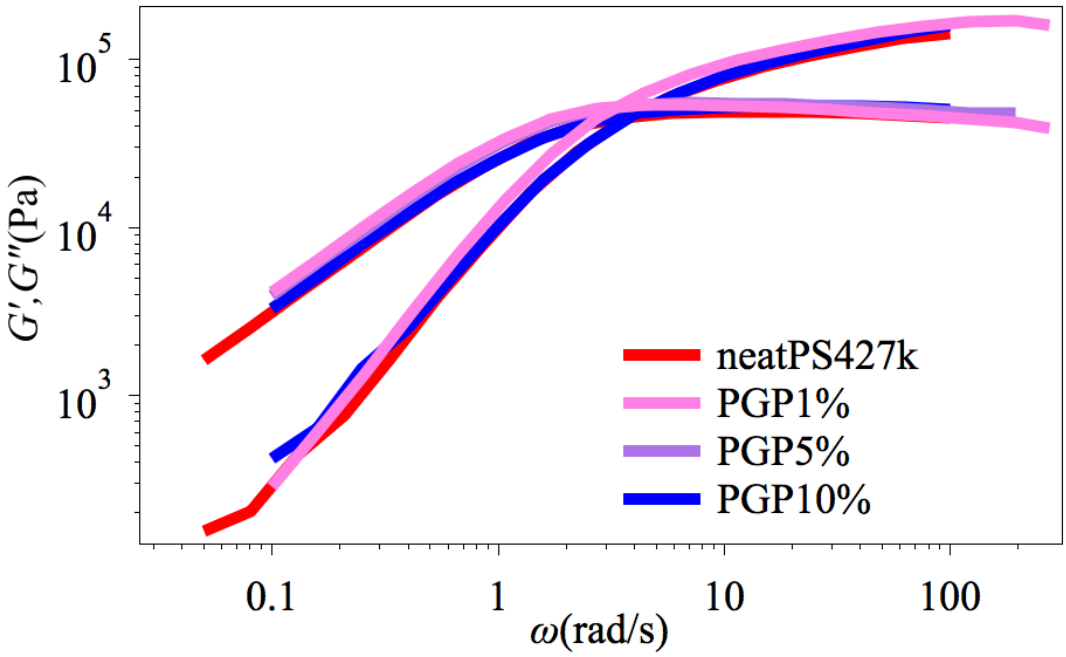

図 3.7　230 ℃での PGP 分散系の G' と G"

PGP 分散系では変化は小さいが，1% では粘度が減少し，5%,10% では増加している (図 3.6)．一方 G',G" ではほとんど変化はなかった．POSS 分散系と比べると変化は顕著ではなく，ほとんど変化がなかったと言える．

以下に POSS 分散系と PGP 分散系における粘度変化をまとめた (図 3.8)．エラーバーは絶対誤差を示す．

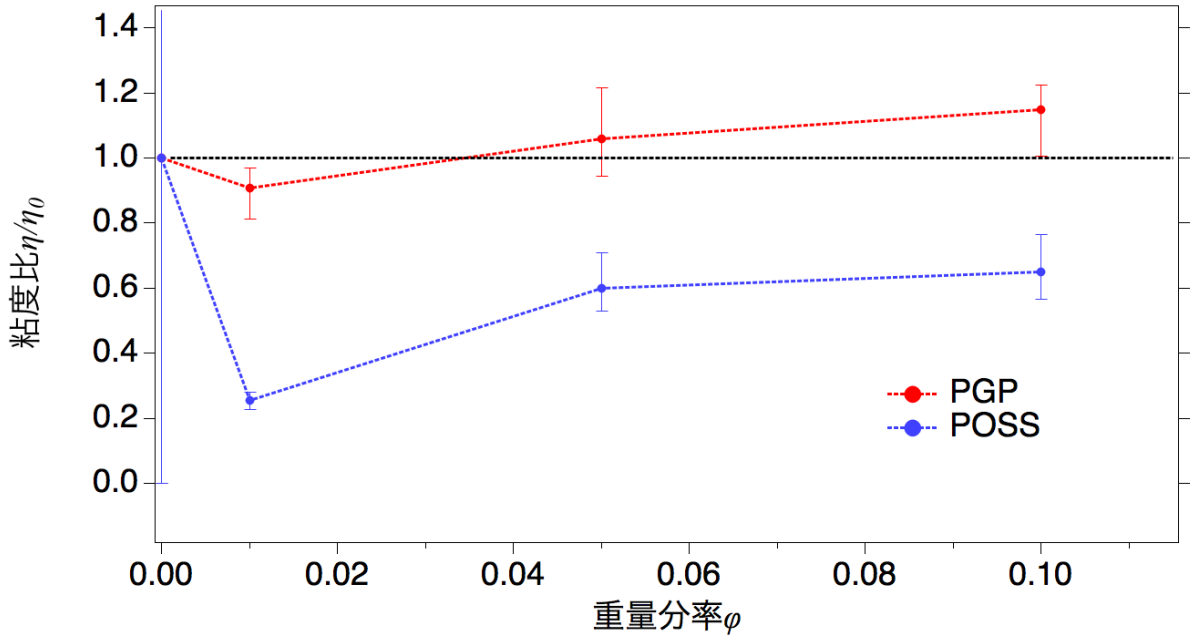

図 3.8　neatPS と各分散系とのゼロせん断粘度の比較

マスターカーブ

次に基準温度 150 ℃で作成した周波数分散のマスターカーブを掲載する (図 3.9~3.14).

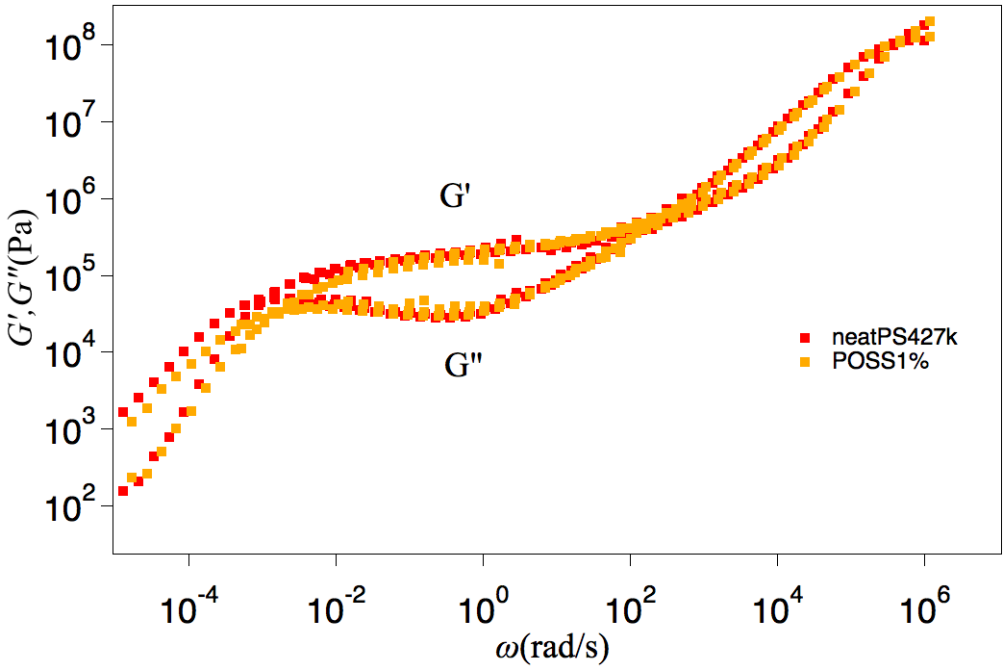

図 3.9　POSS1% のマスターカーブ

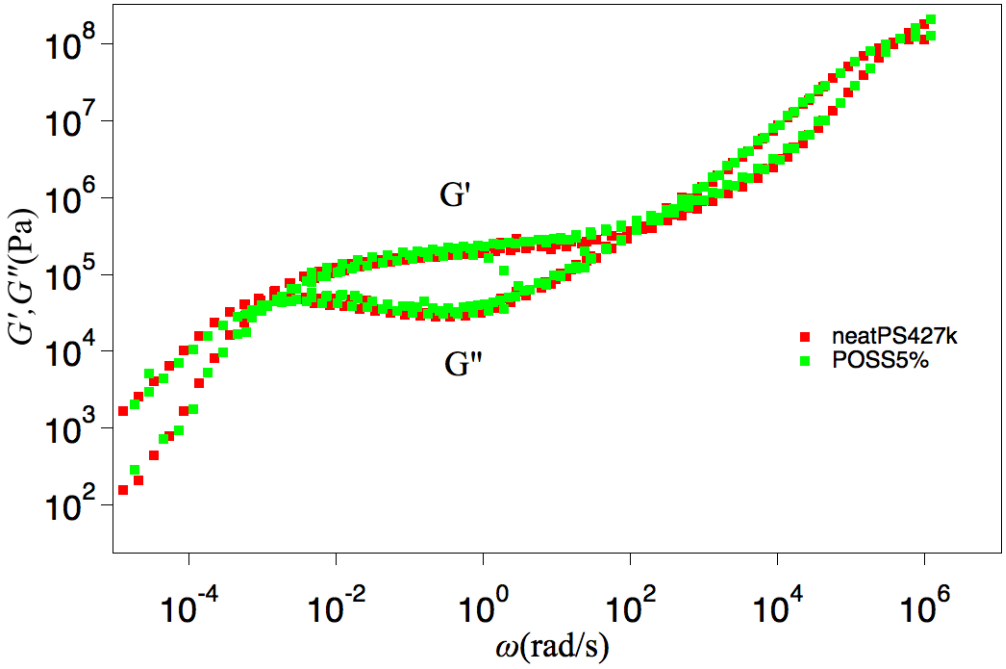

図 3.10　POSS5% のマスターカーブ

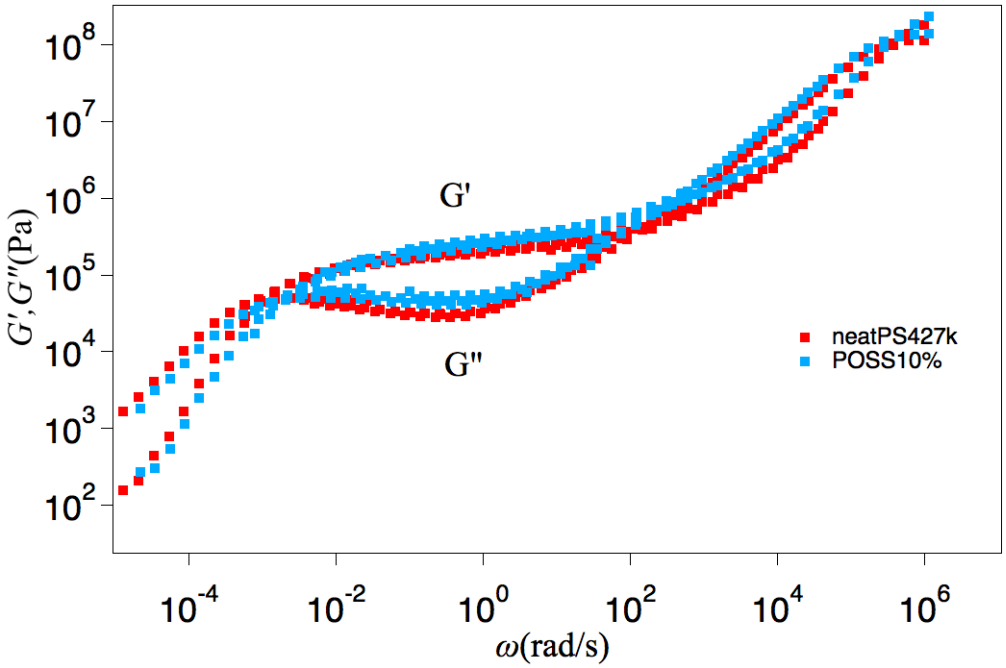

図 3.11　POSS10% のマスターカーブ

POSS を分散させた系では，どの試料でも流動領域では G',$G"$ が減少した. 一方で 5%,10% 分散系ではゴム領域より高周波側で G',$G"$ が上昇している.

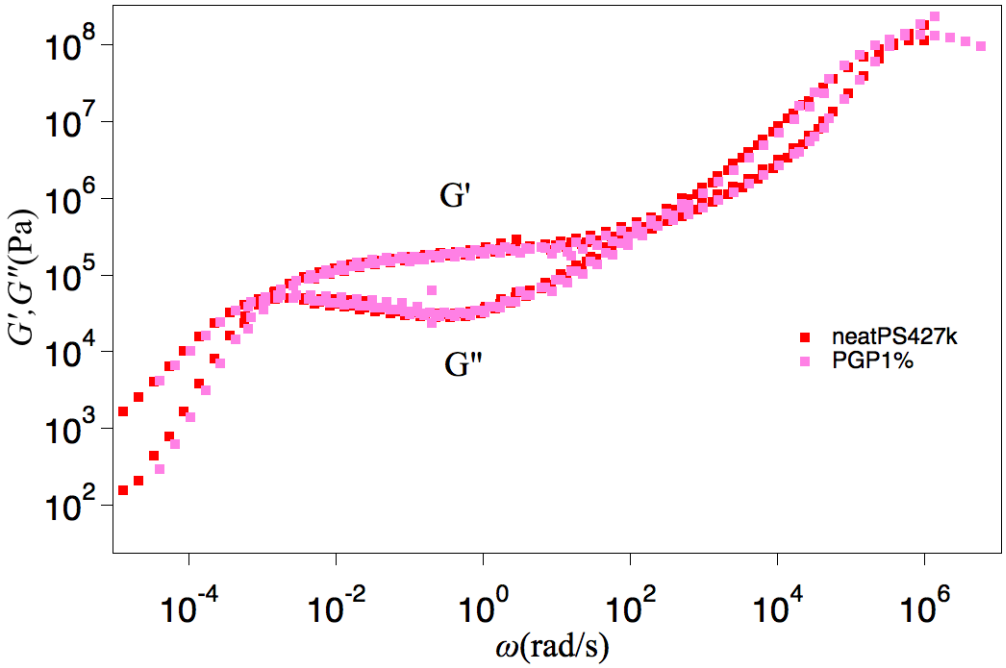

図 3.12　PGP1% のマスターカーブ

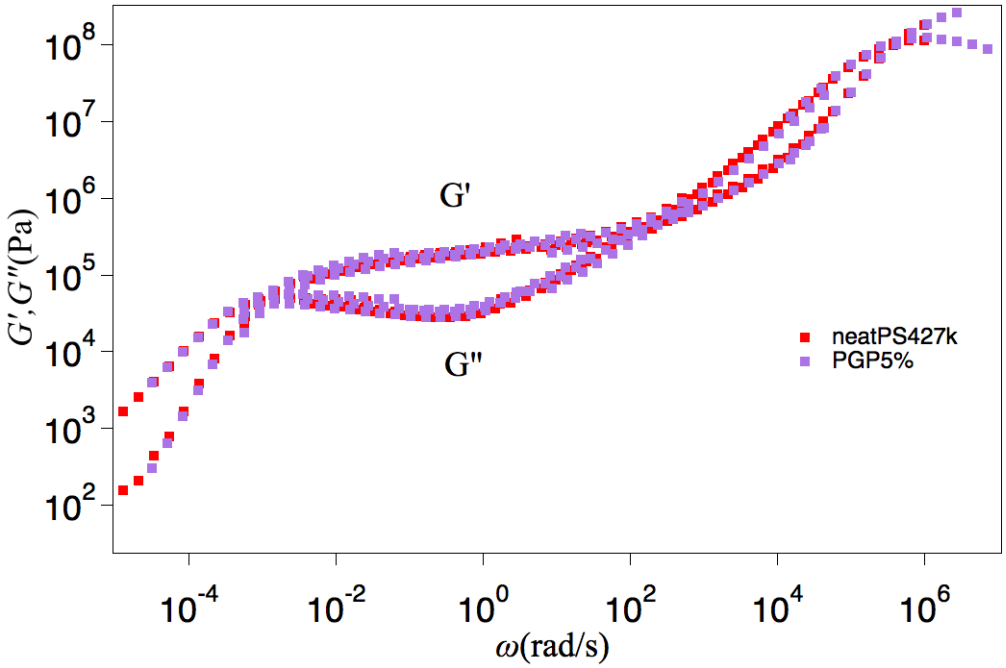

図 3.13　PGP5% のマスターカーブ

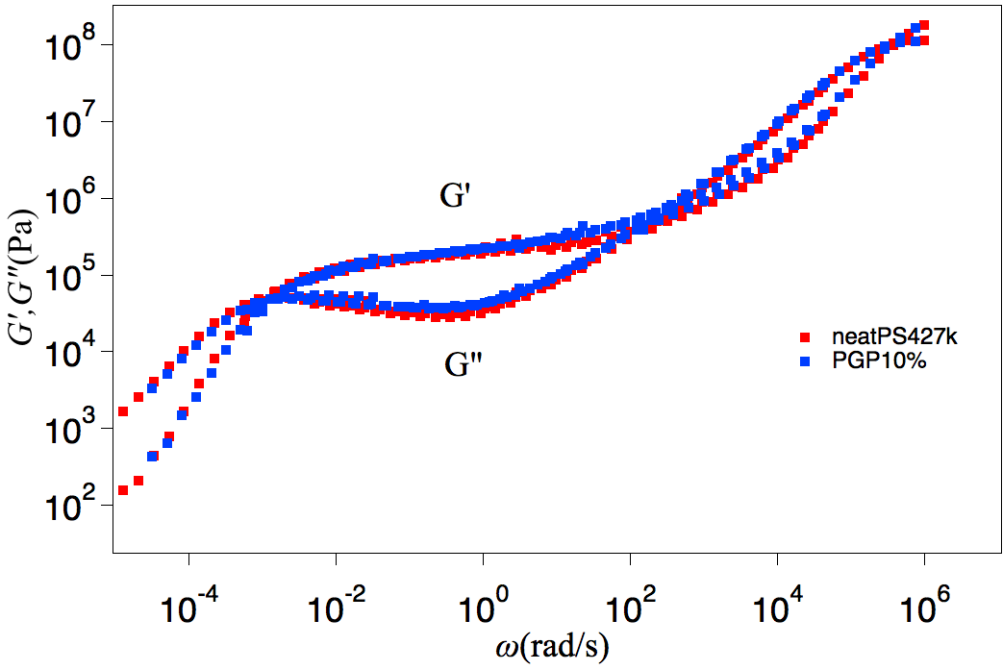

図 3.14　PGP10% のマスターカーブ

PGP 分散系では粘度と同様に，POSS 分散系のような変化は見られなかった．

第 4 章

考察

4.1　本研究から得られた結果

ここでは，本研究で得られた動的粘弾性測定から得られたデータについての考察を行う．

4.1.1　POSS 分散系

節 3.3 で述べたように，POSS 分散系では全ての重量分率で粘度が減少した．しかし粘度の周波数依存性には重量分率による違いが見られた．図 3.3 からわかるように，POSS1% 分散系では全周波数域で粘度が減少しているのに対し，5%,10% 分散系ではゼロせん断粘度のみに強い粘度の減少が見られた．これは POSS1% 分散系では，POSS が溶媒のような働きをしていると考えることができる．その一方で，5%,10% 分散系では，溶媒としての作用は消え，流動領域でのみ粘度の減少が現れている．低重量分率では溶媒として働いていた試料が，重量分率の上昇に伴い POSS が凝集しクラスターを形成したためであると考えられる．また,5% よりも 10% 分散系の方が粘度が高いのは粒子が凝集することで流体力学的な作用が生じているためだと考える．一方で，図 3.9～ 図 3.11 のマスターカーブにはあまり違いは生じなかった．5%,10% 分散系では neatPS や 1% 分散系にくらべてゴム領域より高周波側では G',G'' が上昇している．これは前述したように，粒子が凝集することで流体力学的な作用が生じたためだと考えている．また，重量分率の増加に伴い白濁していったことから，クラスターが形成されていると予想される (図 2.8).

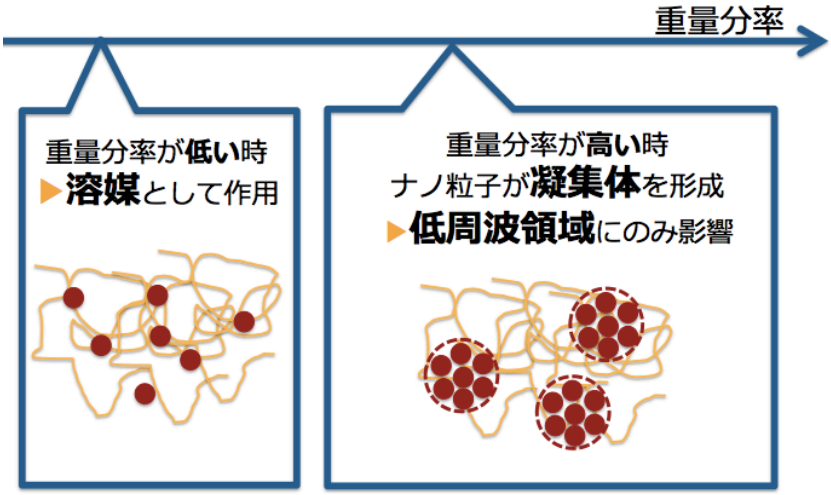

図 4.1　重量分率によるナノ粒子の形態の違い

POSS の分散性を評価するため，TEM での観察を行なった (下図 4.2∼4.4)．白と黒のコントラストは存在するが，これは試料の厚みによるものであると考えられ，粒子の分散, 凝集は観察できなかった．

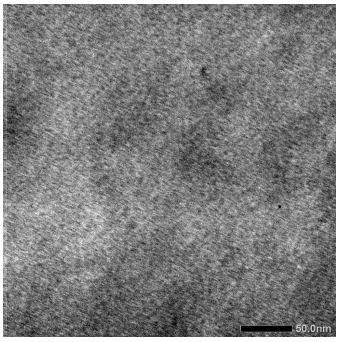

図 4.2　POSS1% 分散 PS の TEM 結果

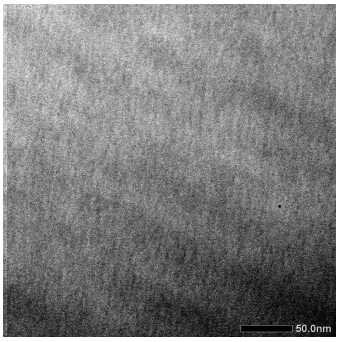

図 4.3　POSS5% 分散 PS の TEM 結果

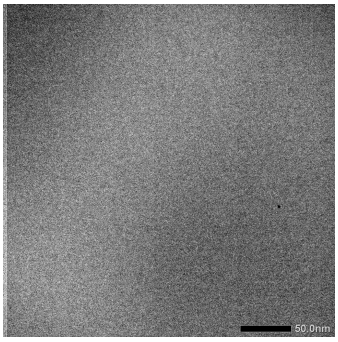

図 4.4　POSS10% 分散 PS の TEM 結果

上述したように重量分率の上昇に伴い，分子の遅い運動領域にのみ影響を及ぼしていた．この遅い運動領域は，高分子の運動で考えると章 1.10 で述べたレプテーション運動に対応する．以下では，粒子が凝集していたと仮定して，凝集とレプテーション運動との関係について考察を行う．

レプテーション考察 1

重量分率が低く，粒子が溶媒として作用しているときは，下図 4.5 のように高分子の絡み合いをすり抜けることができる．一方で重量分率が増加したとき，球状のクラスターを形成したとすると，そのクラスターが動くことで絡み合い間隔が広がると考えられる．絡み合い間隔が広がることは，管の直径 a が大きくなり，セグメント数 N の減少を意味する．その結果，式 1.6 で表せるゼロせん断粘度 η_0 は小さくなり，粘度の減少を説明できる．しかしこのモデルでは，絡み合い間隔が広がることで，絡み合い数が減ることになる．図 3.10,3.11 からわかるように，ゴム状平坦領域の G' はほとんど同じであり，絡み合い数の変化は見られなかったことからこのモデルでは説明できないと考える．

図 4.5　クラスターが網目を広げるモデル

レプテーション考察 2

ここではナノ粒子が凝集し，下図 4.6 のようなナノ粒子によるネットワークが形成されていると考える．

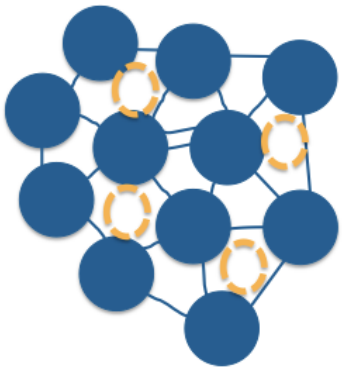

図 4.6　ナノ粒子が凝集してネットワークを形成．高分子の管は点線部を通れると考える．

管の中を動く高分子の各セグメントは，レプテーションによる重心運動とは別にチューブからはみ出すような熱運動をしていると考えられる (図 4.7)．

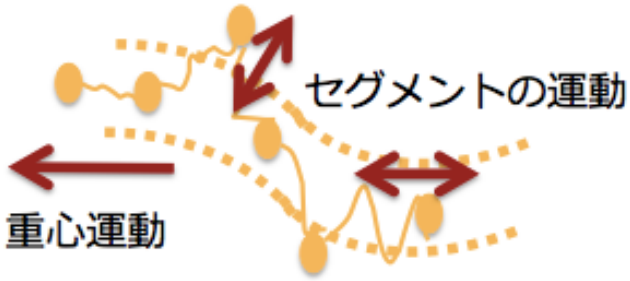

図 4.7　レプテーション運動

そして，このチューブが凝集してできたネットワークの中を通るとすると，セグメントの運動が周りの粒子に制限され，管方向への運動が優位になる．それによって緩和が早まり，粘度が減少すると考えられる．

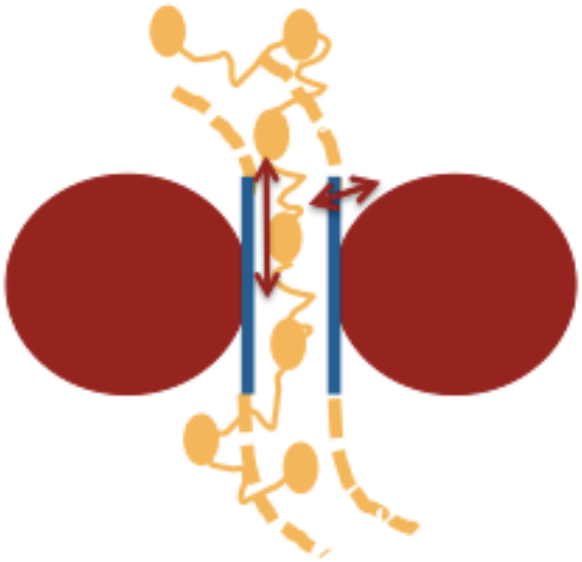

図 4.8　高分子がクラスター内を通るレプテーション運動のモデル．粒子が存在することで管の垂直方向の運動が制限され，緩和が早くなると予想される．

4.1.2　PGP 分散系

図 3.8 からわかるように，PGP 分散系では POSS 分散系のような著しい粘度の減少は見られなかった．この原因として，粒子の作成が上手くいっていなかった可能性が考えられる．図 3.2 から分かるように hyPS と PGP のクロマトグラムの形が異なっている．分子内での架橋反応が起きていれば，図 4.9 のような同じような形の曲線が得られるはずだが，PGP は hyPS の曲線に比べ，ピークがブロードになっている．これは分子間で架橋反応が起きていることを示唆している．分子間での結合が起きたことによって球状にはならず，分岐性高分子のような形態を取っていたために，ナノ粒子としての働きをしなかったと考えている．

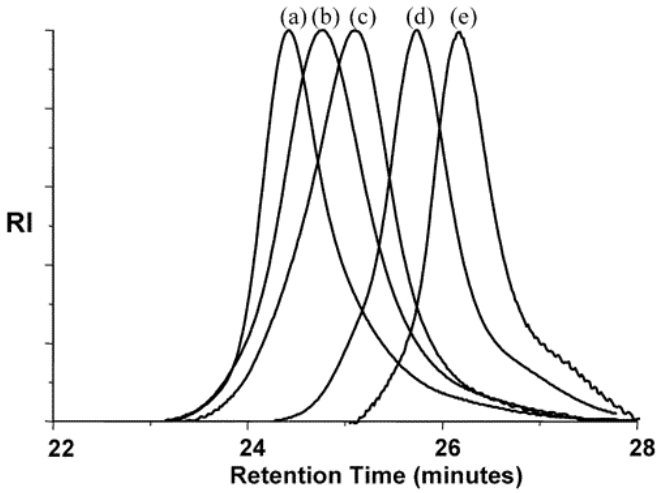

図 4.9　分子内で架橋が起きていれば，クロマトグラムは同じ形になる．(a) は架橋前のポリマーで (b),(c),(d),(e) の順で架橋密度が高い粒子を示している. 先行研究 [11] より引用.

4.2　先行研究との比較

ここでは，本研究の結果と Tuteja らの研究 [10] との比較をナノ粒子のサイズに注目して行う．先行研究では 3 つのサイズの PGP を使用しており，それぞれのサイズは 2.1nm,3.1nm,4.0nm であった．それらを Mw=393k の PS に分散させ，実験を行っていた (図 4.10∼4.12)．その結果として，先行研究では，重量分率が低い時は低周波領域のみで粘度の減少がみられ，ある重量分率 (臨界重量分率) を超えると全周波数域で粘度の減少がみられた．また粒子のサイズが大きくなるに比例して，臨界重量分率も上がることから，Tuteja は高分子 1 本に対してのナノ粒子の個数が粘度減少の振る舞いに影響を及ぼすと考察していた．また，前節で考察したような，凝集体の形成については特に触れていなかった．

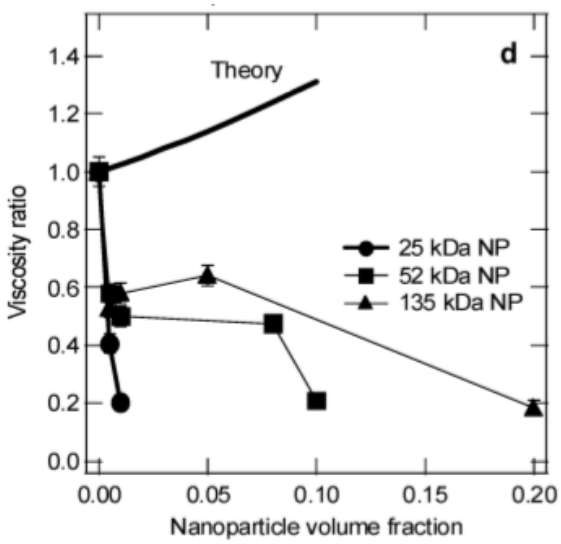

図 4.10　PS393k に種々のサイズのナノ粒子を分散させた時のゼロせん断粘度の変化.25kDa,52kDa,135kDa の粒子がそれぞれ半径 2.1nm,3.1nm,4.0nm の粒子に相当する．先行研究 [10] から引用.

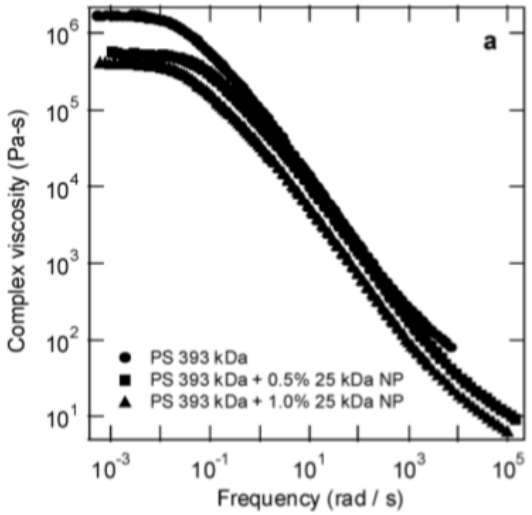

図 4.11　PS393k に半径 2.1nm 粒子を分散させた時の複素粘度. 重量分率 0.5% のときはゼロせん断粘度だけが減少しているが，1% 分散させると，全周波数領域での減少が見られる．先行研究 [10] から引用.

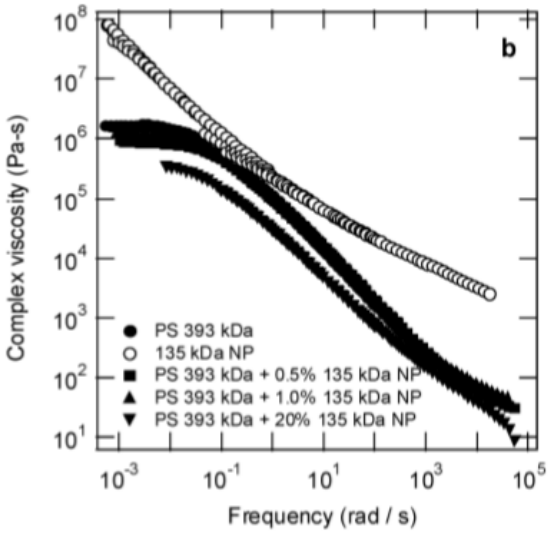

図 4.12　PS393k に半径 4.0nm の粒子を分散させた時の複素粘度. 重量分率が 20% になると全周波数領域での粘度減少が見られるようになる. 先行研究 [10] から引用.

本研究で用いた粒子は章 2.3 で述べたように，各粒子の半径は POSS が約 0.63nm,PGP が約 4.2nm であった．先行研究の 2.1nm の粒子と POSS の 1% でのデータを比較すると，共に全領域で粘度の減少が起きていることがわかる．このことから POSS が PGP と同じような粒子の働きをしていると考えられる．一方で Tuteja らの考察では，臨界重量分率を越えると全周波数域に影響を及ぼすはずであるが，本研究では低周波領域にのみ影響を及ぼしていた．この結果も粒子重量分率の増加に伴いの凝集が起きていたとすると，先行研究と同じ考察をすることができる．1% では高分子に対して粒子の数が多く溶媒のような働きをして，5%,10% になると粒子が凝集して粒子の見かけの数密度が減ったことで，粘度減少の周波数依存性に違いが現れたと考えることができる．一方で高分子に対するナノ粒子の個数がどのように高分子のダイナミクスに影響を及ぼすかは不明確である．

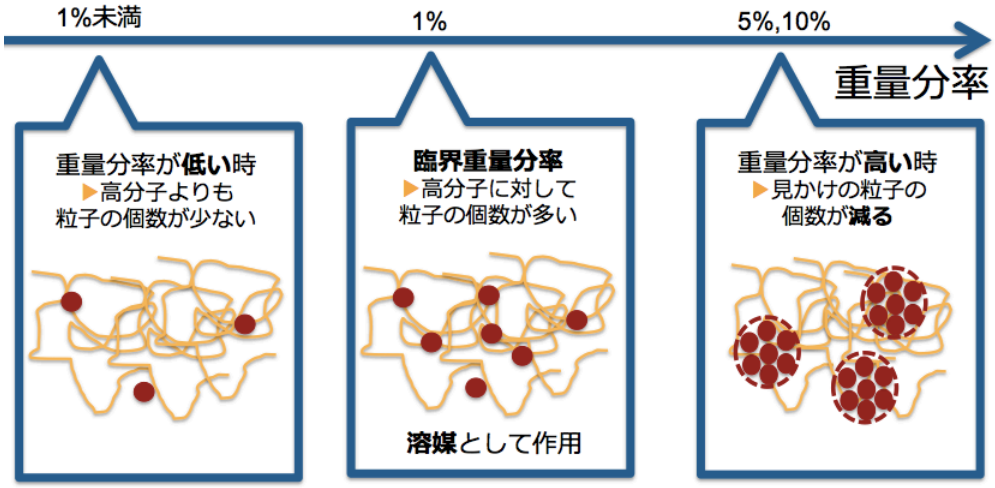

図 4.13　重量分率による粒子の個数の変化

次に本研究で用いた PGP(4.2nm) と先行研究の一番大きい PGP(4.0nm) を比較するを行う．先行研究では半径 4.0nm のナノ粒子でも粘度の減少が見られるのに対し，本研究では粘度に若干の変動はあったものの，その変化は小さかった．このことから，前説でも述べたように本研究で用いた PGP は粒子として機能していなかったのではないかと考えられる．

4.3　まとめ

以上の考察をまとめると，粘度の減少には 2 通りの原因が考えられる．

本研究では，POSS の重量分率が 1% の時に全周波数域で粘度の減少がみられ，5%,10% になると低周波領域での粘度の減少みられた．また重量分率が上がるにつれ，試料が白濁していった．よって 1 つ目の原因はナノ粒子の凝集が高分子のダイナミクスに影響を及ぼしている可能性が挙げられる．この結果はナノ粒子がネットワークを形成することで，レプテーション運動に影響を及ぼしているとして説明できると考えている．先行研究との比較を行うことで，２つ目の原因として高分子に対してのナノ粒子の個数が重要であることが考えられる．重量分率の増加に伴いナノ粒子が凝集することで，見かけの粒子の個数が減り Tuteja の考察と同様の現象が起きていると考えることができる．一方で高分子に対するナノ粒子の個数がどのように高分子のダイナミクスに影響を及ぼすかは不明確である．

4.4　今後の展望

以上の結果, 考察を踏まえて，今後の展望について述べる．

4.4.1　ナノ粒子の分散性の確認

上述したように，本研究の考察では，ナノ粒子の凝集の有無が高分子ダイナミクスに影響を及ぼすと考えている．粒子の分散性を確認するために，本研究では TEM での観察を行なったが，粒子の分散に関して得られる情報はなかった．分散性を評価するには，SANS,SAXS,SEM-edx,AFM などの装置がある．SANS,SAXS を用いることで，系全体の粒子の分散性を評価でき，SEM-edx や AFM を使うことで実際の凝集体の形態が直接観察できると考えている．これらを用いて分散性，凝集体を確認することが重要であると考えている．

4.4.2　測定重量分率域の拡大

本研究では 1%5%10% の重量分率でのみ実験を行ったが，1% 未満の系で実験を行うことが重要であると考えている．1% 未満の系を調べることで凝集体の形成が重要なのか，高分子に対するナノ粒子の個数が重要なのかが明らかにできると考えている．

4.4.3　レプテーションに対する影響の評価

POSS が凝集することで，高分子のレプテーション運動に影響を及ぼしていると考察した．節 1.10 で述べたように，レプテーション運動は絡み合い高分子特有の運動であり，非絡み合い高分子には見られない運動である．Tuteja らが行なった実験 [10] ですでに非絡み合い高分子を用いたナノ粒子分散系の粘度測定が行われており，粘度が上昇することが確認されている. 一方で本研究 (章 4.2) で引用したように絡み

合い高分子については詳細に調べられているが，非絡み合い高分子の系では詳細に調べられていない．今後，非絡み合い PS の系でマスターカーブを作成し，絡み合い高分子との比較を行うことが重要であると考えている．

4.4.4　ナノ粒子と高分子の相互作用による影響

本研究では POSS と PS との化学的な相互作用を考慮せずに考察を行った．実際は POSS と PS が化学的な相互作用を起こすことで粘度が下がっていることも考えられる．今後他の官能基をもつ POSS を使うことで，高分子とナノ粒子の相互作用の影響について評価を行う必要があると考えている．

4.4.5　PGP の粒子化

本研究で用いた PGP は GPC の結果や，粘度が減少しなかったことから粒子としての機能を果たしていなかったと考えている．今後は粒子を作る条件を再検討し，先行研究の再現を目指したい．また PGP を用いてナノ粒子の作成ができれば，PS と相互作用のほとんどない系についても測定することができると考えている．

第 5 章

結論

本研究では，ナノ粒子と高分子のダイナミクスを解明するために，２種類のナノ粒子 (POSS,PGP) を用いて PS-ナノ粒子分散メルトを調製し，その粘弾性について測定を行なった．

その結果として，PGP 分散系では大きな変化を得ることはできなかったが，POSS 分散系では重量分率による粘度減少が見られた．低重量分率のときは粘度が広い周波数領域で減少しているのに対し，高重量分率では低周波領域のみで顕著な粘度減少が現れた．また，測定後の PS-POSS 試料を観察すると，重量分率が高くなるにつれて白濁していた．このことから，重量分率が上がるにつれ POSS の凝集が起きていると考えられ，凝集の有無で高分子の運動への影響の仕方に違いが現れることが示唆された．

今後の課題としては，この粘度減少の絡み合いとの関係，ナノ粒子と高分子の相互作用についての影響，粒子の分散性の確認が挙げられる．これらの実験を行うことで，ナノ粒子と高分子のダイナミクスに関する定性的な関係を明らかにしたい．

謝辞

本研究を行うにあたり，たくさんの方にご協力をいただきました．以下にお礼を申し上げます．

増渕雄一教授，山本哲也助教授には本研究，プレゼンテーション，学会予稿など様々なご指導をいただきました．ありがとうございました．また，化学合成を行うにあたり，実験器具の扱い方から化学の基礎まで教えて頂いた天本義文博士，ありがとうございました．秘書の赤木静さんには試薬の購入の度に発注書を作成していただきました．ありがとうございました．また，研究室の先輩，磯田卓万さん，高田寛人さん，平山貴也さん，久世雅大さん，夏目享治さん，親身に相談に乗っていただきましたことを感謝しています．同期の浅井崇くん，後藤一真くん，佐々木弘至くん，嶋田耕太郎くんとはお互い切磋琢磨することで，学会発表や卒業論文発表，卒業論文をより良いものに仕上げることができました．ありがとうございました．

また，化学合成，分析を行うにあたり，松下裕秀教授，高野敦志准教授，野呂篤史助教授の所属される松下研究室にもご協力いただきました．ありがとうございました．その中でも松島智さんには化学合成,NMR, 高木航さんには TEM での分析にご協力いただき，大変お世話になりました．ありがとうございました．

最後になりましたが，ここに至るまで支えてくれた家族に心より感謝しています．ありがとうございました．

付録

DSC の結果

各試料における DSC の結果を以下に掲載する (図 5.1～ 5.7).

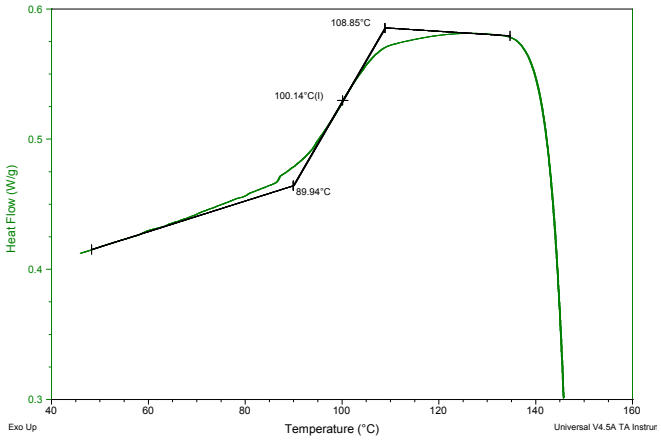

図 5.1　neatPS427k の Tg 測定

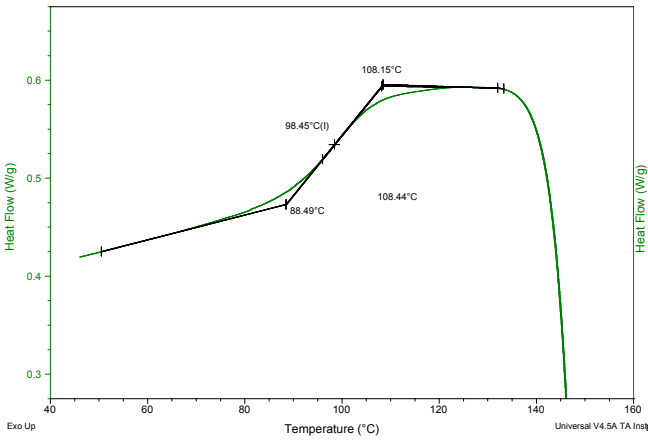

図 5.2　POSS1% 分散 PS の Tg 測定

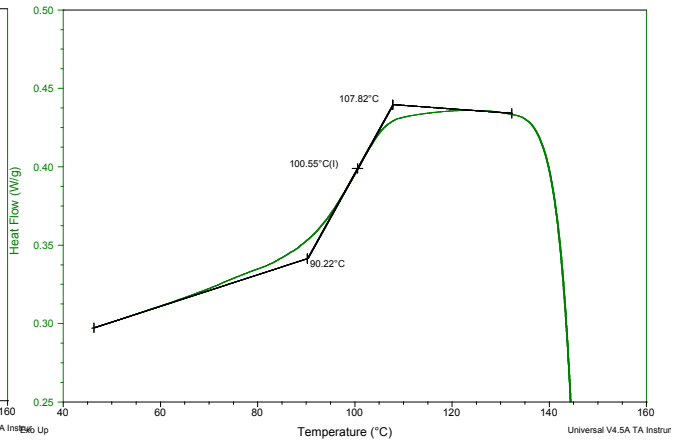

図 5.3　POSS5% 分散 PS の Tg 測定

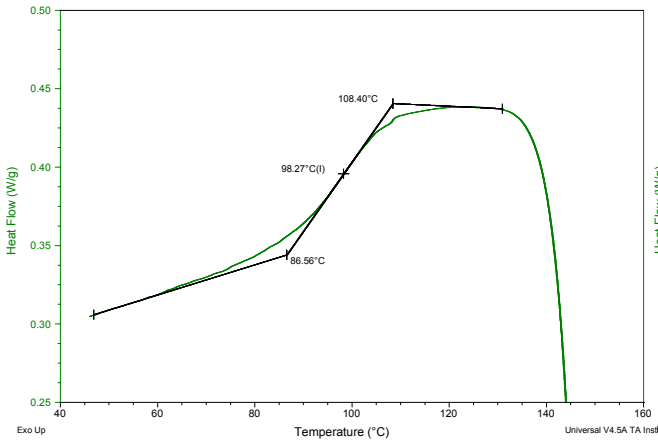

図 5.4　POSS10% 分散 PS の Tg 測定

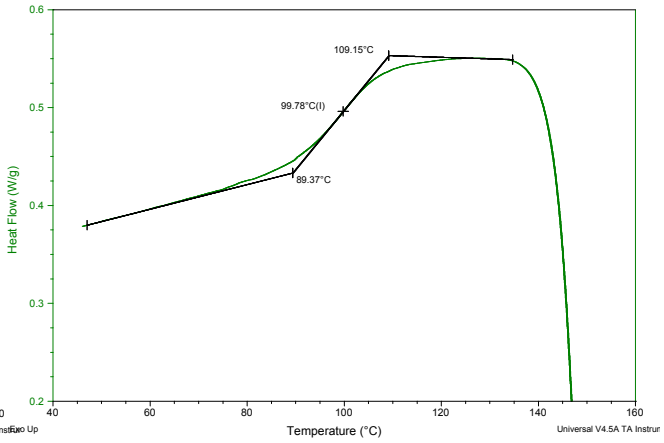

図 5.5　PGP1% 分散 PS の Tg 測定

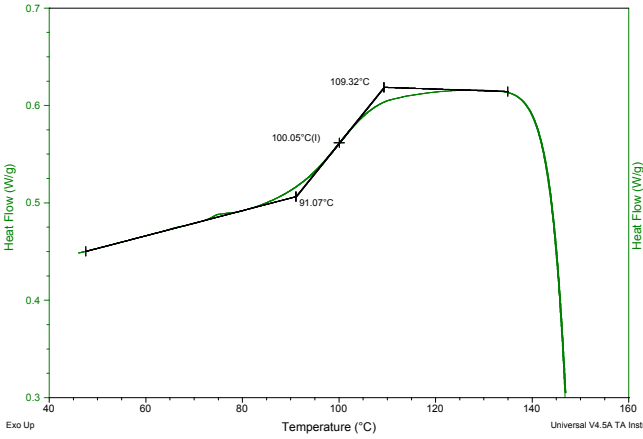

図 5.6　PGP5% 分散 PS の Tg 測定

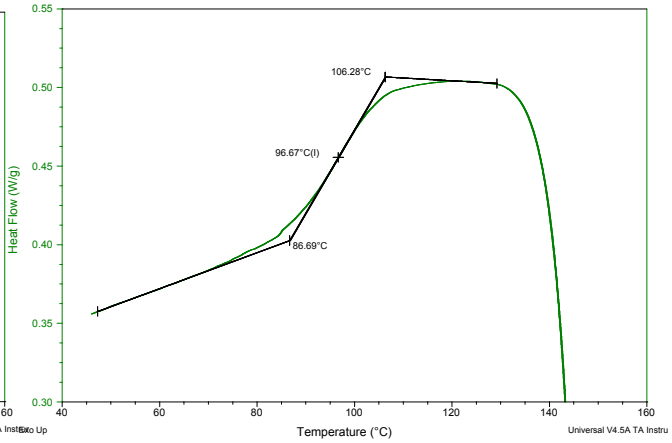

図 5.7　PGP10% 分散 PS の Tg 測定

流動領域での粘弾性

図 3.3 に POSS 分散 PS の流動領域での G',G" をまとめた．1% が 5%10% にくらべ大きく右にシフトしていることがわかる．

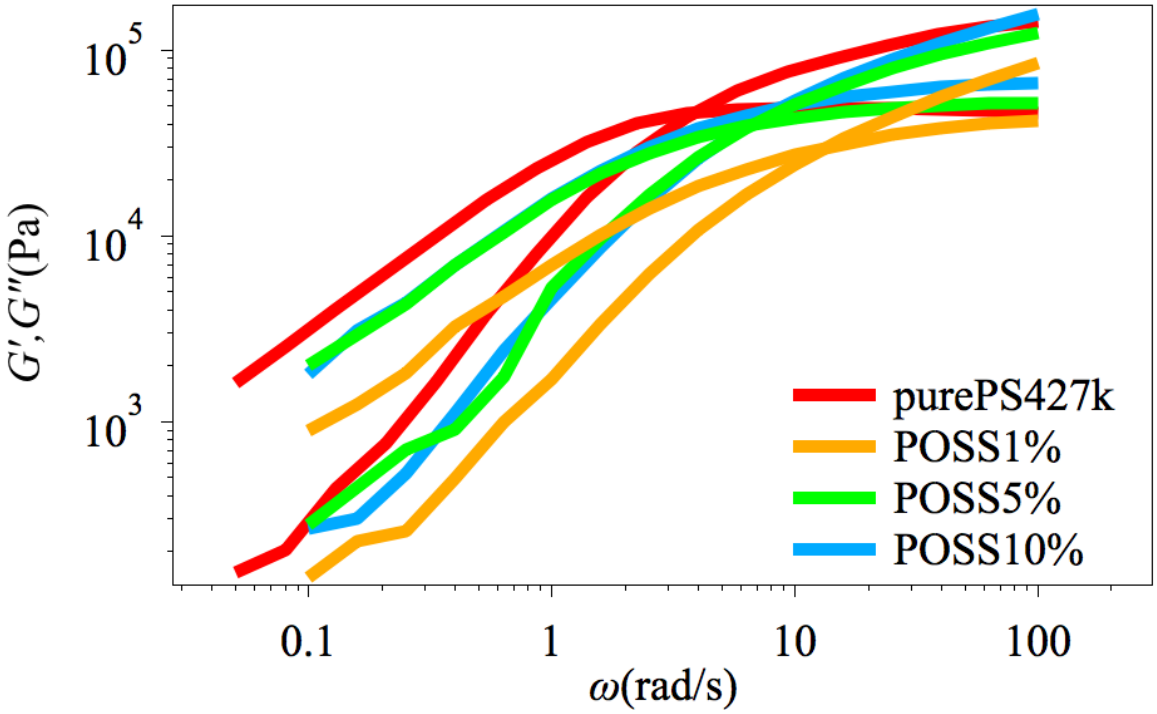

図 5.8　POSS 分散系の複素粘度

マスターカーブ

以下に各試料の粘弾性測定から作成した tan δ のマスターカーブとシフトファクターを掲載する (図 5.9~5.12).

tan δ

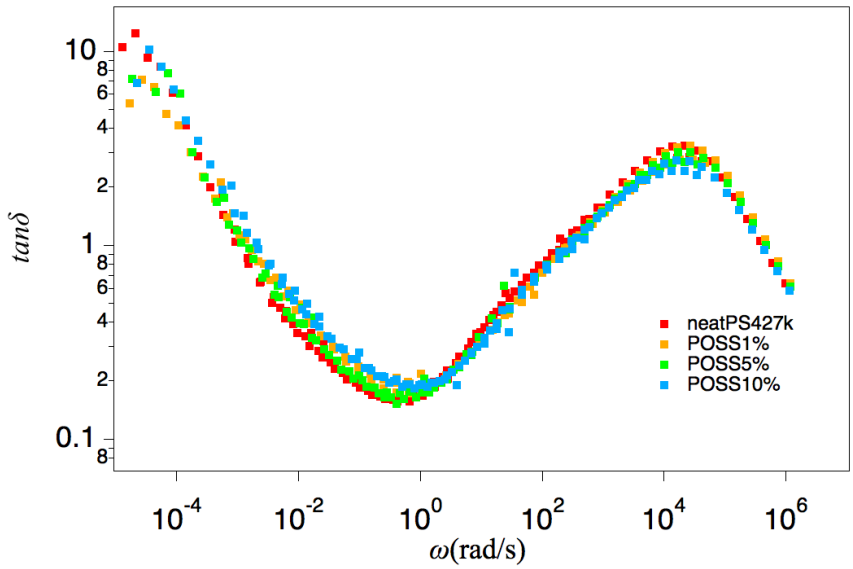

図 5.9　POSS 分散系の *tan* δ

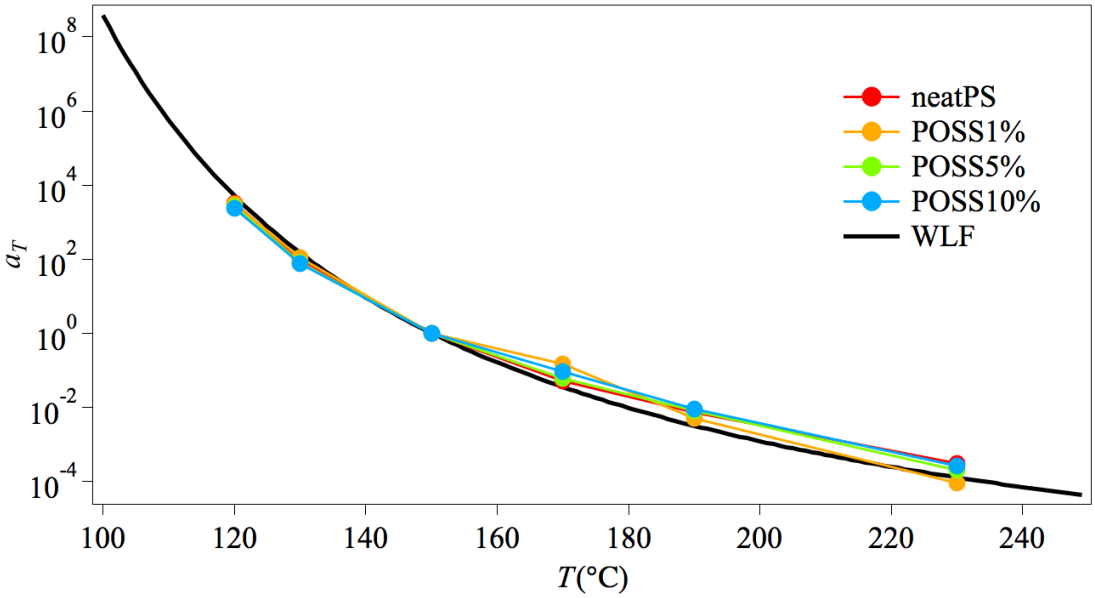

図 5.10　POSS 分散系のシフトファクター

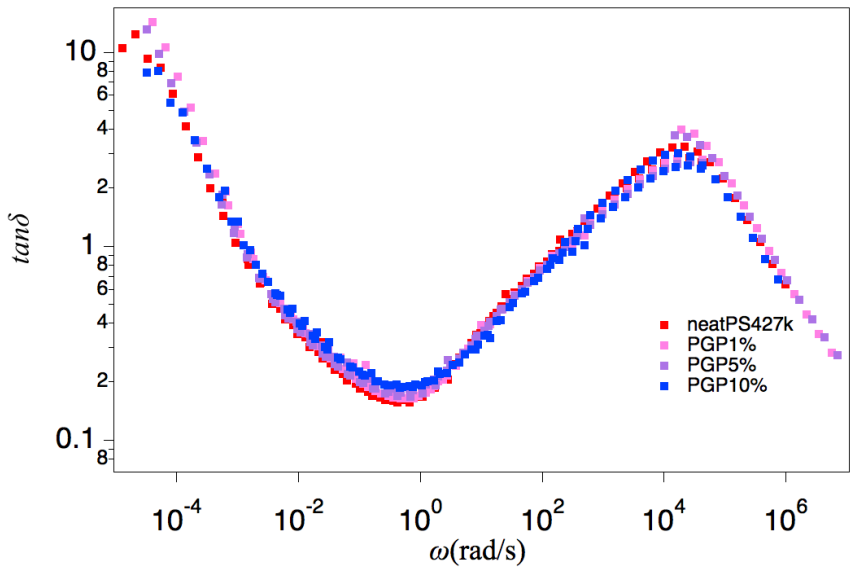

図 5.11　PGP 分散系の $tan\delta$

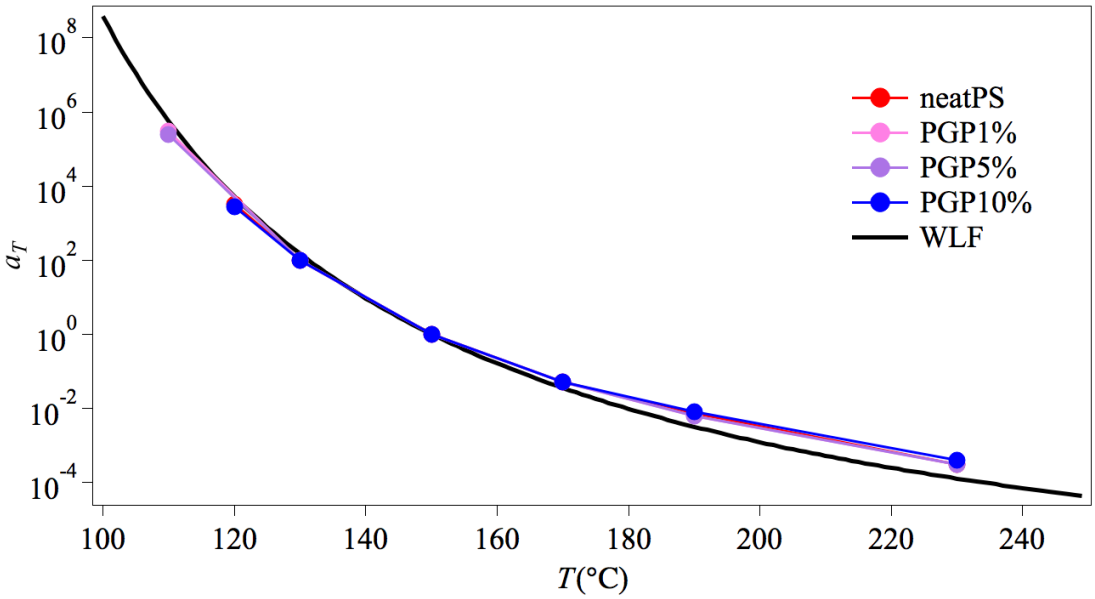

図 5.12　PGP 分散系のシフトファクター

G',G" のマスターカーブのまとめ

以下の図 5.13,5.14 に $G'G$" をまとめた

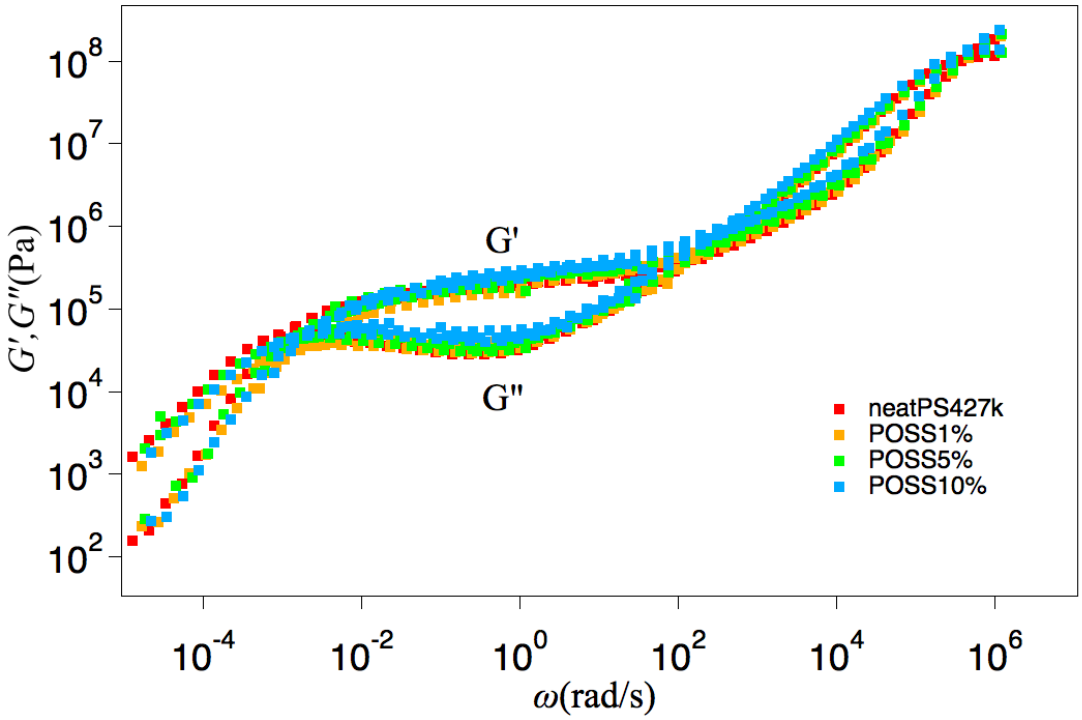

図 5.13　POSS 分散系のマスターカーブ

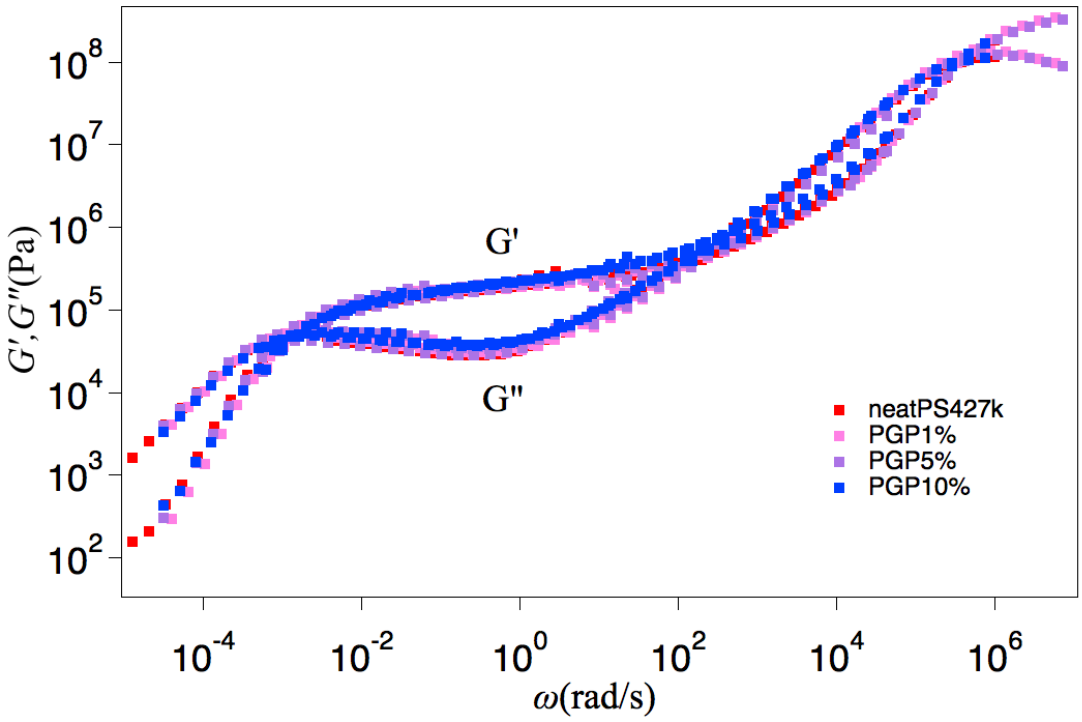

図 5.14　PGP のマスターカーブ

参考文献

1) プラスチック成形加工学会. 流す・形にする・固める. テキストシリーズプラスチック成形加工学. 森北出版, 2011.
2) 大勝靖一. 高分子添加剤と環境対策. シーエムシー出版, 2008.
3) 平成 22 年厚生労働省告示第 336 号. 厚生労働省, 2010.
4) M. E. Mackay, T. T. Dao, A. Tuteja, D. L. Ho, B. Van Horn, H. C. Kim, and C. J. Hawker. Nanoscale effects leading to non-einstein-like decrease in viscosity. *Nature Materials*, Vol. 2, No. 11, pp. 762–766, 2003.
5) A Einstein. Eine neue bestimmung der molekuldimensionen. *Ann.D.physik*, Vol. 19, No. 289, 1906.
6) G. K. Batchelor. The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 83, No. 1, 1977.
7) 青木薫. アインシュタイン論文選: 「奇跡の年」の 5 論文. Math & science. 筑摩書房, 2011.
8) 深堀美英. ゴムのカーボンブラック補強のメカニズム. *Polyfile*, Vol. 50, No. 8, pp. 60–62, aug 2013.
9) 中石克也, 栗原陽雄, 大井節男. 希薄な粘土コロイド分散系の粘度に及ぼす粘土鉱物種の影響. 農業土木学会論文集, Vol. 72, No. 1, pp. 23–28, feb 2004.
10) A. Tuteja, M. E. Mackay, C. J. Hawker, and B. Van Horn. Effect of ideal, organic nanoparticles on the flow properties of linear polymers: Non-einstein-like behavior. *Macromolecules*, Vol. 38, No. 19, pp. 8000–8011, 2005.
11) E. Harth, B. Van Horn, V. Y. Lee, D. S. Germack, C. P. Gonzales, R. D. Miller, and C. J. Hawker. A facile approach to architecturally defined nanoparticles via intramolecular chain collapse. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 29, pp. 8653–8660, 2002.
12) ナノコンポジットの世界: 次世代ポリマーへの挑戦. K books. 工業調査会, 2000.
13) M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. B. Guan, G. H. Chen, and R. S. Krishnan. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science*, Vol. 311, No. 5768, pp. 1740–1743, 2006.
14) K. Tanaka, S. Adachi, and Y. Chujo. Structure-property relationship of octa-substituted poss in thermal and mechanical reinforcements of conventional polymers. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, Vol. 47, No. 21, pp. 5690–5697, 2009.
15) K. Nusser, G. J. Schneider, W. Pyckhout-Hintzen, and D. Richter. Viscosity decrease and reinforcement in polymer-silsesquioxane composites. *Macromolecules*, Vol. 44, No. 19, pp. 7820–7830, 2011.
16) M. E. Romero-Guzman, A. Romo-Uribe, B. M. Zarate-Hernandez, and R. Cruz-Silva. Viscoelas-

tic properties of poss-styrene nanocomposite blended with polystyrene. *Rheologica Acta*, Vol. 48, No. 6, pp. 641–652, 2009.

17) A. Romo-Uribe. Viscoelastic behavior of unentangled poss-styrene nanocomposites and the modification of macromolecular dynamics. *Macromolecules*, Vol. 50, No. 18, pp. 7177–7189, 2017.

18) M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. Mechanical properties of substances of high molecular weight .19. the temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77, No. 14, pp. 3701–3707, 1955.

19) 上田隆宣. 測定から読み解くレオロジーの基礎知識. 日刊工業新聞社, 2012.

20) 尾崎邦宏. レオロジーの世界: 基本概念から特性・構造・観測法まで. 工業調査会, 2004.

21) 増渕雄一. おもしろレオロジー: どろどろ、ぐにゃぐにゃ物質の科学. 知りたい!サイエンス. 技術評論社, 2010.

22) 高分子学会. 基礎高分子科学. 東京化学同人, 2006.

23) J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers.* Wiley, 1980.

24) M. Doi. *Soft Matter Physics.* OUP Oxford, 2013.

25) 山下啓司斎藤勝祐. 絶対わかる高分子化学. 絶対わかる化学シリーズ. 講談社, 2005.

26) 斎藤勝祐. 絶対わかる有機化学. 講談社, 2003.