

シリカナノ粒子の多様な自己集合体を利用した 高機能有機—無機ハイブリッド材料の創製

高橋 倫太郎*

Creating Organic–Inorganic Hybrid Materials of High Performance Using Various Self-assembly of Silica Nanoparticles

Rintaro TAKAHASHI*

Automobile tires contain 40–50wt% of spherical silica nanoparticles (SNP), which are key to their high durability and low fuel consumption. In this study, we shift our focus to chain-like silica particles instead of spherical SNPs. Initially, we investigated the formation mechanisms of chain-like silica particles using time-resolved small-angle X-ray scattering. Subsequently, we created polymer nanocomposites composed of elastomers and chain-like silica particles. These nanocomposites exhibit a Young's modulus that is 4.8 times higher than that of nanocomposites consisting of spherical SNPs. This study presents a new opportunity for the fabrication of polymer nanocomposites using chain-like SNPs.

1. はじめに

現在、世界中におけるエネルギー消費の23%は摩擦・摩耗によるものと推察されている。したがって各分野において、摩擦・摩耗を低減させることが持続可能社会の実現において必須であると考えられる。自動車の分野においても低燃費で摩耗しにくいタイヤの開発が盛んに進められている。現在市販されている低燃費・高耐久を志向したタイヤには、シリカナノ粒子がタイヤゴムに充填されている。シリカナノ粒子を混ぜることによって、単にシリカナノ粒子とゴムの物性に加成性が成り立つのではなく、シリカナノ粒子の分散状態によって、シリカナノ粒子とタイヤゴムとの相互作用や、シリカナノ粒子間の相互作用が異なり、それがタイヤの物性に大きく影響することが知られる。しかしながら、タイヤゴム中におけるシリカナノ粒子の分散状態、シリカナノ粒子の会合・凝集構造を制御することは困難であり、基礎的・科学的なメカニズムはほとんどわかっていない。シリカナノ粒子のタイヤゴム中での会合・凝集構造とタイヤの力学物性の関係性を明らかにすることができればこれまでにない高性能なタイヤを開発することができると考えられる。

本研究ではシリカナノ粒子のチェーン状自己集合現象(図1)¹に着目した。まず、この自己集合過程のメカニズムを調べた。さらにチェーン状のシリカナノ粒子をフィラーとする高分子ナノコンポジット(タイヤのモデル物質)を作製し、その力学物性を調べた。

2. シリカナノ粒子のチェーン状自己集合のメカニズム

L-アルギニンを0.3 wt%含む水-エタノール混合溶液(エタノール濃度74 wt%)にSNPを加えることにより、シリカナノチェーンの形成を誘起し、その直後から時間分解小角X線散乱(SAXS)測定を行った。SAXS測定はSPring-8 BL40B2ビームラインにおいて行った。

図2には時間分解SAXSプロファイルを示す。縦軸の $I(q)$ は散乱強度、横軸の q は散乱ベクトルの絶対値を表す。図中の青点は初期状態($t = 0$ min)のSNP分散液

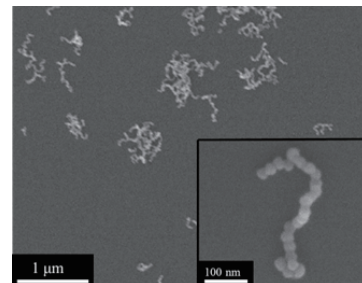


図1 走査型電子顕微鏡によって観察したシリカナノ粒子のチェーン状に自己集合構造。

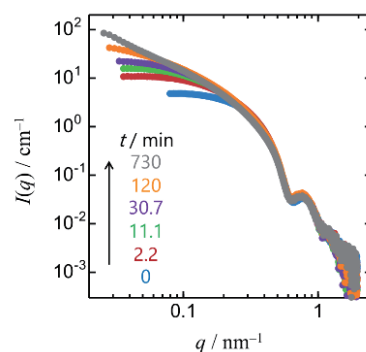


図2 時間分解SAXS測定結果。

の結果である。典型的な球状ナノ粒子からの散乱プロファイルであり、傾きが急になる過程（すなわち SNP が自己集合してゆく過程）を観測することができた。最終状態（ $t = 730$ min）における散乱関数に対する解析から、最終的には球が連なり、チェーン状となり、Kuhn の統計セグメント長が 60 ± 5 nm となることがわかった。このように、このシリカナノ粒子の自己集合体は半屈曲性高分子のように振る舞っている。もし、その形成過程も高分子のようであるとすれば、すなわち、一つのシリカナノ粒子をモノマーとみなしたときにそれが逐次重合のように集合してゆくとすれば、反応速度式はシリカナノ粒子（モノマー）のモル濃度 C を用いて、 $dC/dt = -kC^2$ と表せる。ここで、 k は速度係数を表す。 k はモノマーあるいは高分子の末端の衝突確率に比例し、衝突確率は拡散係数 D に比例するため、 k は重合度に依存する。円筒みみず鎖モデル²において Kuhn の統計セグメント長が 60 nm のとき、 D の x 依存性は、 $D \sim x^{-0.53}$ と近似できるから、 $k \sim x^{-0.53}$ と表せる。 k が数平均重合度 x_n と $k = k_0/x^\alpha$ (k_0 , α は定数) の関係にあるとき、初期状態のモノマーのモル濃度を C_0 とすると、反応速度式は、

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \frac{C^{\alpha+2}}{C_0^\alpha}$$

と表すことができ、次式のように x_w を t の関数として表せる。

$$x_w(t) = 2 \left[1 + \frac{1}{2}(\alpha + 1)C_0 k_0 t \right]^{\frac{1}{\alpha+1}}$$

この任意パラメーターが k_0 のみのモデルは実験値をよく再現した（図 3 の実線）。このように、このシリカナノ粒子の線状自己集合体は、構造と形成動力学の双方の観点において、高分子のように振る舞うことがわかった。

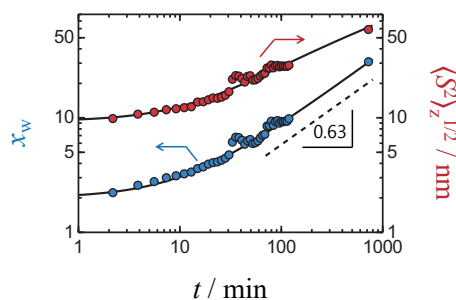


図3 重量平均重合度（集合体あたりの SNP の数； x_w ）および z -平均回転半径（ $\langle S_z^2 \rangle^{1/2}$ ）の時間変化。図中の実線は動力学モデルによるフィッティングカーブを表す。

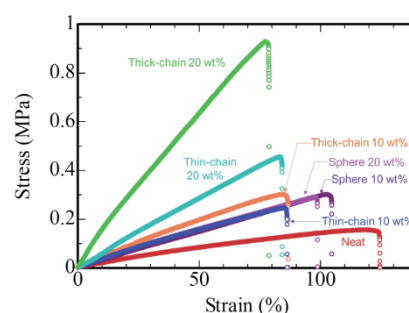


図4 エラストマーおよび高分子ナノコンポジットの応力ひずみ曲線。

3. シリカナノ粒子のチェーン状自己集合をフィラーとする高分子ナノコンポジットの力学物性

このチェーン状構造は SNP 間の弱い引力的相互作用によって自己集合している（解離会合の平衡にある）と考えられる。しかしそこにテトラエトキシシラン（TEOS）を加えて加熱することによって、チェーン状構造に TEOS が付着して反応してゆき、チェーン状構造を固定することができる¹。またこの時、TEOS の量に応じてチェーンの太さを制御することができる。このようにして得たチェーン状自己集合体を 2-メトキシエチルアクリレート（MEA）に分散させて、光重合によって MEA を重合し、高分子ナノコンポジットを作製した。得られたナノコンポジットに対する引張試験の結果、チェーン状自己集合体を用いると、球状の SNP をフィラーとした場合と比べて、破断ひずみは同程度（ $> 70\%$ ）でありながら、応力-ひずみ曲線の傾き（ヤング率）が最大で 4.8 倍高くなることが明らかとなった。

4. まとめ

上述のように、本研究ではまず SNP が水分散液中において、まるでモノマーが重合して高分子となるように振る舞い、チェーン状に自己集合することを明らかにした。この事実は、今後チェーン状自己集合体の長さを制御する上で重要な知見である。さらに本研究ではこのチェーン状自己集合体をフィラーとするナノコンポジットを作製し、球状のフィラーを用いる場合と比べて最大で 4.8 倍ヤング率が高くなることを示した。このように、本研究では SNP を狙った長さのチェーン状に自己集合させるための知見を得ることができ、さらにチェーン状のフィラーを用いることの有用性を示した。現在、他の形状のフィラーや市販タイヤに利用されているゴムを用いるなど、多方面に展開してゆくことを計画している。

REFERENCES

- 1) J. Wang, A. Sugawara, A. Shimojima and T. Okubo, *Langmuir*, **26** (2010) 18491-18498.
- 2) H. Yamakawa and M. Fujii, *Macromolecules*, **6** (1973) 407-415.