

ナノ粒子に高密度にグラフトした ポリメチルメタクリレートのガラス転移

(東工大院・理工) ○岩田 直人・佐藤 未紗・姜 聲敏・渡辺 順次・戸木田 雅利
(LG Display) 佐藤 治 (京大化研) 大野 工司

要 旨

粒径が約 13 nm のシリカ粒子表面から、高密度にポリメチルメタクリレート(PMMA)鎖を高密度にグラフトし、グラフト鎖のガラス転移挙動を調査した。粒子上にグラフトされた PMMA 鎖のガラス転移温度(T_g)は、バルク PMMA の T_g よりも高くなった。また、その差は、グラフトしている PMMA 鎖の重合度が上がるほど小さくなった。これらの結果から、粒子上の高密度ポリマー鎖は、重合度が増加するにつれ、運動性が増し、平均としてバルクポリマーの形態に近づくことがわかった。

1. 緒 言

材料表面から高分子鎖をグラフトしたポリマーブラシは、グラフト密度および鎖長、材料の曲率によって異なった形態をとる。特に、 0.1 chains/nm^2 以上と超高密度にグラフトしたものを、濃厚ポリマーブラシと呼ぶ。濃厚ポリマーブラシは、その高いグラフト密度により、高度に伸長した形態をとることが示唆されている¹⁾。これによりダイナミクスも異なり、たとえば、平面基板からグラフトされた濃厚ポリメチルメタクリレート(PMMA)ブラシのガラス転移点は、バルクの PMMA に比べ約 10°C 高くなる²⁾。平面基板からのブラシは基板から離れたところでも濃厚状態(concentrated polymer brush, CPB)を形成するのに対し、粒子からグラフトしたポリマーブラシは、粒子界面に近いところでは CPB を形成するものの、粒子界面から離れるにつれて準希薄状態(semidilute polymer brush, SDPB)になる³⁾。本研究では、分子鎖形態の違いからガラス転移挙動の違いが生じると予想し、示差走査熱量測定(DSC)を用いて粒子表面にグラフトした濃厚 PMMA ブラシのガラス転移挙動を調査した。

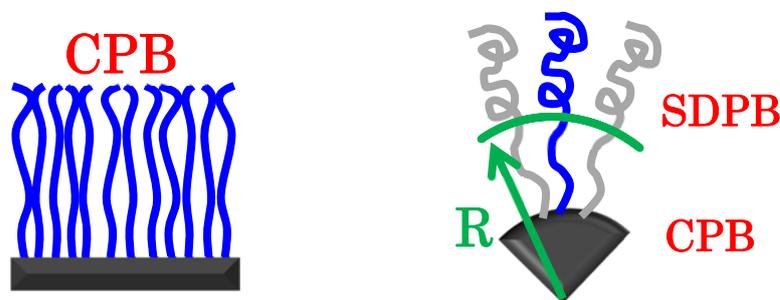


Figure 1. Schematic image of polymer brushes grafted on a planer surface (left) and a particle (right).

2. 実験

粒径 13 ± 2 nm のシリカ(SiO_2)粒子に、シランカップリング反応により表面に原子移動ラジカル重合(ATRP)開始基を付与した。超音波ホモジナイザーを用いて、シリカ粒子を溶媒中に完全に分散させた後、ATRP法でPMMAをグラフトすることにより、PMMAグラフトシリカ粒子(SiO_2 -PMMA N, Nは重合度)を得た。重合条件により、Nが230から1840のサンプルが得られた。

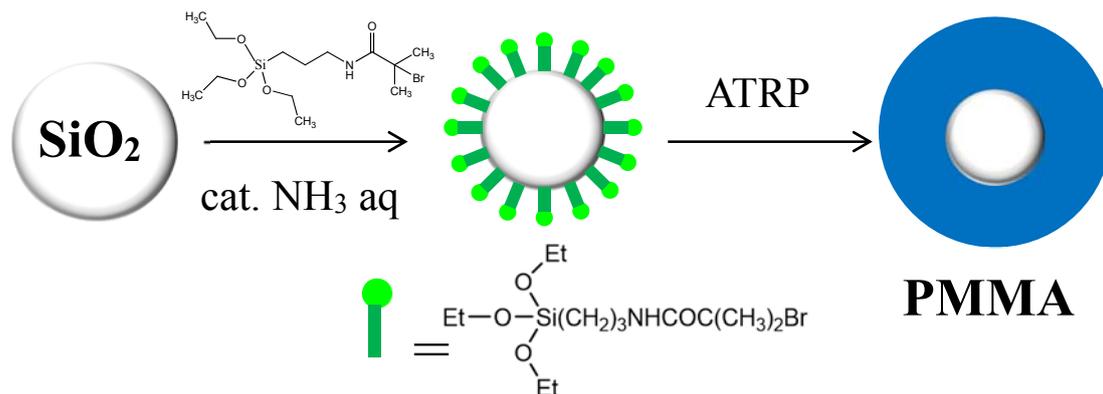


Figure 2. Synthetic scheme of PMMA grafted silica particles.

3. 結果と考察

PMMA グラフトシリカ粒子の同定

PMMA グラフトシリカ粒子の同定は、赤外分光法(IR)測定および熱重量測定(TGA)により行った。また、 SiO_2 -PMMA をフッ酸で処理することにより、グラフトしているPMMA鎖を切り離すことで、バルクPMMAを得た。GPC測定を行うことにより、グラフト鎖の分子量と分子量分布を求めた。

グラフト密度(ρ)は、シリカ粒子が球形であると仮定し、GPC測定で求められた数平均分子量とTGAで求められたシリカ粒子の重量分率から以下の式を用いて求めた。

$$\rho = \frac{\left(\frac{4}{3} \pi d_c^3 \rho W_{\text{org}} \right) N_A}{(4 \pi d_c^2) M_n}$$

d_c :シリカ粒子の半径 ρ :シリカ粒子の密度 W_{org} :TGAで求めた重量分率
 N_A :アボガドロ数 M_n :グラフト鎖の数平均分子量

得られたサンプルを以下のTable1に示す。

Table 1. Characterization of SiO₂-PMMA

Entry	M _n	M _w /M _n	ρ (chains/nm ²)	SiO ₂ (wt%)*	Sample-ID
1	184 400	1.69	0.23	5.03	SiO ₂ -PMMA1840
2	75 200	1.28	0.27	9.73	SiO ₂ -PMMA750
3	67 100	1.53	0.33	8.83	SiO ₂ -PMMA670
4	60 100	1.29	0.30	10.8	SiO ₂ -PMMA600
5	56 700	1.44	0.32	10.6	SiO ₂ -PMMA570
6	41 000	1.46	0.30	14.8	SiO ₂ -PMMA410
7	23 200	1.38	0.34	20.8	SiO ₂ -PMMA230

*determined by TGA

シリカ粒子のフィルム中での分散性の評価

SiO₂-PMMA をトルエンに溶解し、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。得られた一次元プロファイルに対し、系内に球がランダムに分布している際の散乱光強度について扱う Percus-Yavick hard sphere model⁴⁾に基づいてフィッティングを行った結果、粒子径は約 12 nm であると求めた。また、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、SiO₂ 粒子が凝集していないことがわかった。これらの結果から、SiO₂ 粒子はフィルム中で一次粒子の状態で分散していることを確認した。

PMMA グラフトシリカ粒子のガラス転移挙動

得られたフィルムの示差走査熱量(DSC)測定からガラス転移点(T_g)を求めた。測定は 50 °C から 150 °C まで 10 °C/min で行い、ガラス転移温度は 2nd heating の値を用いた。全ての系において SiO₂ 粒子にグラフトしている PMMA の T_g がバルクの PMMA の T_g に比べて高くなっていた。

SiO₂ 粒子の粒径が約 15 nm のとき、CPB から SDPB になる PMMA の重合度は 250 であることが明らかになっている⁵⁾。グラフト PMMA の T_g は約 114 °C でほぼ一定であるものの、バルク PMMA の T_g は分子量が大きくなるにつれて、高くなっていった (Figure 3)。グラフト PMMA は粒子表面からの束縛、また高度な伸長配向により運動がしにくくなるため、低分子量でも T_g が低下しないと考えられる。

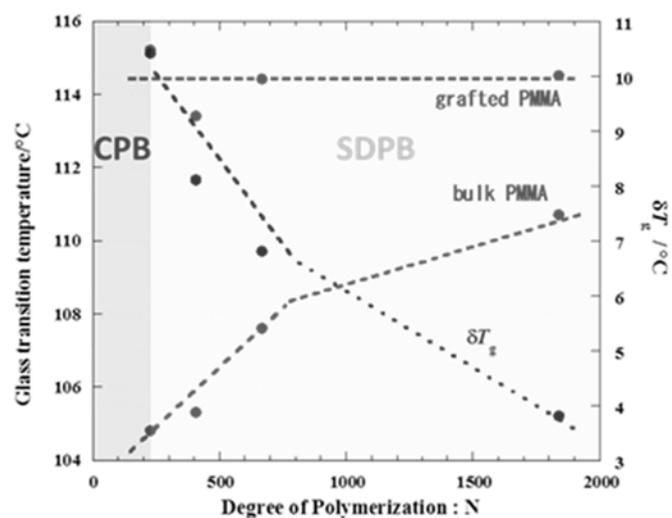
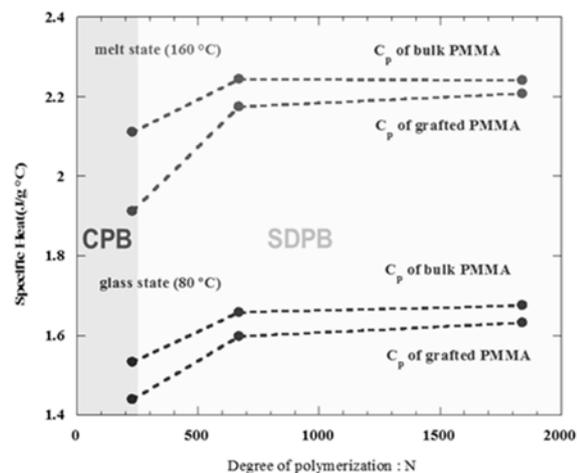


Figure 3. DP dependence of Tgs of grafted and bulk PMMA.

このことは温度変調 DSC(TMDSC)測定により求めた比熱(C_p)から支持される。グラフト PMMA だけの比熱を熱重量 (TG)測定により SiO_2 粒子の重量分率を求め、シリカの比熱を差し引いて、求めた。メルト状態(160 °C)とガラス状態(80 °C)のグラフト PMMA およびバルク PMMA の比熱を重合度に対しプロットしたところ、CPB に近づくほど比熱が小さく、またバルクの C_p に近づくことがわかった (Figure 4)。



これらの結果より、粒子上にグラフトされた PMMA ブラシは、その重合度が上がるにつれ、運動性が増す。すなわち、ブラシの伸長度合いが減少して、平均としてバルクポリマーの形態に近づくことが示唆される。

4. 結論

粒径 12 nm のシリカ粒子上に高密度に PMMA 鎖をグラフトした PMMA 鎖のガラス転移挙動を調査した。グラフト PMMA の T_g はバルク PMMA の T_g よりも常に高かった。このことから高密度にグラフトしていることによる立体障害により、分子鎖の運動が阻害されていることがわかった。また、分子量が小さいほどそれぞれの T_g の差は顕著であるほか、比熱も小さくなった。このことから、グラフト鎖の分子量が大きくなるにつれてその伸長度合いが減少し、運動性が向上することがわかった。

5. 謝辞

TEM 観察は、東京工業大学大岡山分析支援センターにて行っていただきました。ここに、謝意を表します。

6. 参考文献

- 1) Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Yamamoto, S. *Structure and Properties of Polymer Brushes*; Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; R uhe, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2004; pp. 273–286.
- 2) Yamamoto, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6077–6079.
- 3) Ohno, K.; Morinaga, T.; Takeno, S.; Tsujii, Y.; Fukuda T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9143-9150
- 4) Kinning, D. J.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1712–1718.
- 5) Choi, J.; Hui, C. M.; Pietrasik, J.; Matyjaszewski, C.; Bockstaller, K. *Soft Matter* **2012**, *8*, 4072-4082