表面修飾シリカナノ粒子の二軸押出機による樹脂中への分散

Dispersion of Surface Modified Silica Nanoparticles into a Resin by Using a Twin Screw Extruder

松本 一昭^a, 吉田 龍史^b, 奥山 喜久夫^c

Kazuaki Matsumoto, Tatsushi Yoshida, Kikuo Okuyama

Received 22 January 2003 ; Accepted 1 April 2003

Organic-inorganic nanocomposites have been made by hybridization of silica nanoparticles in a thermoplastic resin using a melt extrusion method. We found that uniform dispersion of nanoparticles in the resin can be attained by the treatment of nanoparticle surfaces with an organic compound and the modification of polystyrene resin prior to mixing as well as the optimization of screw design of a twin screw extruder. Since the domain size of silica nanoparticles in the resin is smaller than the wavelength of visible light, the obtained composites are transparent in visible region, which is important for industrial applications.

Keywords : Nanoparticle, Extruder, Nanocomposite, Silicon dioxide

1. 緒 言

ナノ粒子は粒子径が1nm~100nmと極めて小さいため、粒子径が光の波長よりも小さくなること、導体の平均自由行程よりも小さくなること、磁性体の磁区よりも小さくなること、などから、同じ物質のバルク状態と異なる特異な電子的、光学的、電気的、磁氣的、化学的、機械的特性などを発揮することが知られている。しかしながら、ナノ粒子のサイズとなると粒子の質量に対して表面積が極めて広くなるため、粒子

同士の凝集力が非常に強固となる。このため、ナノ粒子を単に機械的混合のみで樹脂中に均一分散させることは極めて困難である。樹脂中でナノ粒子が凝集して存在すると、凝集塊全体の寸法での特性を示すことが多いため、ナノ粒子の添加により得られるさまざまな効果を十分に引き出すためには、ナノ粒子を一次粒子径にまで均一に分散させる必要がある。

ポリマー中にナノメートルオーダーの無機物を分散させる方法としては、有機ポリマーの存在下でゾルゲル法などにより無機物を合成する方法が研究されており、有機-無機ハイブリッドとして知られている¹⁾。しかしながら、このような方法では、出発物質として無機元素のアルコキシド化合物を用いる必要があるため、無機物の種類が限定され汎用的に適用できる技術ではない。有機物と無機物との間に共有結合を生じる場合が多いため、得られた樹脂は成形加工性が低下する傾向がある。

一方で、ナノ粒子の合成に関する研究は近年非常に進歩した結果、サイズが制御されたナノ粒子が工業的に生産されはじめており、さまざまな種類およびサイズ分布を有したナノ粒子を手に入れることが可能になってきた²⁾。このようなナノ粒子を凝集させずに直接ポリマーと混合することにより有機無機複合体を得る

a (財) 化学技術戦略推進機構

「ナノ粒子」プロジェクト広島集中研究室

(〒739-8530 広島県東広島市鏡山1-3-1) TEL 0824-24-5547

Japan Chemical Innovation Institute, Hiroshima Joint

Research Center for Nanotechnology Particle Project

(1-3-1, Kagamiyama Higashihiroshima Hiroshima

739-8530)

b 鐘淵化学工業株式会社機能性材料 RD センター機能性材料研究所

(〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1) TEL 072-653-8330

Kaneka Corporation, Performance Materials Research

Laboratories, Performance Materials R & D Center

(5-1-1 Torikai-nishi Settu Osaka 566-0072)

c 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻化学工学講座

(〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1) TEL 0824-24-7716

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

(1-4-1 Kagamiyama Higashihiroshima Hiroshima 739-8527)

ことができれば、これまでのようなゾルゲル法によるハイブリッドの製造とは異なり、非常にバラエティーに富んだ有機無機複合体が工業的に生産できることとなる。このため、ナノ粒子を効果的に樹脂中に分散させる製造方法の開発が期待されている。

無機粒子をフィラーとして樹脂中に分散させる検討は古くからなされており、無機フィラー強化樹脂として既に大量に生産されている。ここでは主に、無機フィラー表面を各種カップリング剤のような化合物で処理し、樹脂との親和性を向上させようと無機物と熔融樹脂とを均一に混練する手法が用いられている。しかしながら、工業的に用いられている無機フィラーの多くはミクロンサイズ以上であり、小さいものでもせいぜいサブミクロンオーダーのサイズにとどまっている。

近年、層状ケイ酸塩などの層状化合物の層間に存在する Na^+ などのイオンを、四級アルキルアンモニウム塩などの有機化合物で置換した有機化層状ケイ酸塩を樹脂と複合化することにより、層状化合物を樹脂中で一層ずつ剥離して分散させる方法について種々研究がなされており、ナノコンポジットとして知られるようになった^{3~6)}。ナノコンポジットは、樹脂に少量の無機物を複合化させるだけで良好な補強効果を発揮できるなどの特徴を有するとして盛んに研究がなされ、一部では工業化されている。研究初期には、層状化合物の層間に挿入したモノマーを、層間で重合させて樹脂を得ることによりコンポジット化するという手法³⁾が研究の中心であった。しかしながら、有機化した層状化合物を樹脂とともに混練装置に供給し熔融混練する方法でも、層状化合物の有機化条件や熔融混練条件等を最適化してやれば、層状化合物がナノ分散したナノコンポジットが得られることが知られてくるにつれ^{4, 5)}、最近では熔融混練法がナノコンポジット製造方法の主流となりつつある⁶⁾。一方、ナノ粒子についてみると、熔融混練法により樹脂中へナノ粒子を添加した報告例はあるものの⁷⁾、過去の報告ではナノ粒子は樹脂中に凝集した状態で分散しており、一次粒子径に近いサイズで樹脂中に均一分散させた報告例はほとんどない。

本研究報告では、樹脂中にナノ粒子を均一に分散させる方法として、同方向嚙合い型二軸押出機を用いた熔融混練法を検討した。熔融混練法は、ナノ粒子を熔融樹脂とともに直接混練させる方法であり、工業化が容易であるという特徴を有するほか、さまざまな樹脂とナノ粒子との組み合わせに対して同様の手法が応用

できる。

2. 実験装置および方法

二軸押出機を用いてナノ粒子を樹脂中に均一に分散させるに当たっては、樹脂中での粒子の分散性を向上させるための手法として、1) 樹脂変性による樹脂側の極性コントロール、2) ナノ粒子表面の修飾による粒子側の有機化処理、3) 押出機スクリーンの長さ (L/D : length/diameter) やスクリーン構成の変更による混練時の分散力向上、の三つのポイントを制御因子として、ナノ粒子の分散性を改善させる検討を試みた。

樹脂には、透明で分散状態を把握しやすく、かつ、極性基の導入が可能であること、熱的・化学的安定性が比較的優れていること、などから、汎用ポリスチレン (GPPS) を検討用に用いた。また、GPPS に極性基を導入することにより、粒子の分散性を改善できるかどうか検討するため、酸基含有モノマーであるメタクリル酸をスチレンに対して共重合した変性ポリスチレンを用い、分散性の比較を行った。

樹脂中に分散させるナノ粒子は、表面を種々の方法にて修飾したシリカ粒子を用いた。得られたコンポジットの樹脂中での粒子の分散性は、超薄切片法で作成した試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察する方法で評価した。

2.1 使用した樹脂とナノ粒子

実験では Fig. 1 に示す2種類のポリスチレン樹脂を用いた。一つは変性を行っていない汎用ポリスチレン (GPPS)、もう一つは重合時に 8wt % のメタクリル酸を共重合したメタクリル酸共重合ポリスチレン (PSMA) (いずれもエーアンドエムスチレン製)、である。GPC によりクロロホルム溶媒、ポリスチレン換算にて測定した分子量は、GPPS が数平均分子量 110000、重量平均分子量約 180000、PSMA が数平均分子量 70000、重量平均分子量 140000、であっ

Fig. 1 a) General purpose polystyrene (GPPS).
b) Styrene-methacrylic acid co-polymer (PSMA)

Fig. 2 TEM micrograph of silica nanoparticles

た。また、DSCにより測定したガラス転移温度は、GPPSが104℃、PSMAが121℃であった。

シリカナノ粒子は、火炎法により製造されたヒュームドシリカ（日本アエロジル製）を用いた。シリカナノ粒子の樹脂中での分散性を制御するため、粒子表面処理方法が異なる以下の4種類について検討を実施した。1）表面未処理（OHSi）、2）表面ジメチルシリコン処理（DMSi）、3）表面トリメチルシリル処理（TMSSi）、4）表面オクチルシラン処理（OCSi）である。OHSiはシリカ表面に～SiOH基が多数あるため、粒子は親水性を示す。これに対し、DMSiは粒子表面SiOH基の大部分をジメチルシロキサンにて処理している。また、TMSSiは同様に粒子表面SiOH基の大部分をトリメチルシリル処理している。さらに、OCSiは粒子表面のSiOHをオクチルトリアルコキシシランによりカップリング処理している。これら表面処理粒子については、有機溶媒による洗浄によっても表面処理剤が除去できないことを確認した。

シリカナノ粒子は、ナノ粒子の適量を純水中に超音波分散させた後、コロジオン膜を貼り付けたメッシュ上に固定した状態で、透過型電子顕微鏡を用いて、加速電圧150kVにて倍率20万倍でTEM観察を行った。実験に用いたナノ粒子（OHSi）のTEM写真をFig. 2に示す。得られた写真から実測により算出した一次粒子の数平均粒径は、用いた4種類でいずれも12nmであった。但し、実際には粒子合成時に粒子同士が凝集しており、一次粒子の大きさで単独で存在し

Fig. 3 Outline image of a twin screw extruder

Fig. 4 Schematic of type 1 screw element arrangement and feeding location
(a) flighted conveying elements
(c) kneading blocks
(d) dynamic seals
total $L/D=25$, kneading $L/D=4$

ている粒子は見られず、密着状態で存在している。このため、樹脂中にて一次粒子径に近いサイズで粒子を分散させるためには、粒子間の凝集力を上回る強い剪断力を粒子に与えてやる必要がある。

2. 2 二軸押出機

実験に用いた同方向噛合い型二軸押出機の全体図をFig. 3に示す。原料は、樹脂とシリカナノ粒子とを、同時にスクリー根元付近のフィードゾーンより一定速度で供給した。二軸押出機のスクリー構成は、混練力が弱くスクリー長の短いType 1スクリー構成（Fig. 4）、混練力が強くスクリー長の長いType 2スクリー構成（Fig. 5）、の二通りを検討し、分散性の比較を行った。スクリーに使用したエレメント形状の一例を、Fig. 6に示す。実際には、ピッチ、ねじり角、溝深さ、が異なる複数種類のエレメントを組み合わせて使用している。

Type 1スクリーは、 $L/D=25$ と通常よく用いられている長さのスクリーであり、スクリーエレメント中に $L/D=4$ 分の長さでニーディングブロックを使用したスクリー構成としている。Type 2スクリーは、 $L/D=45$ のロングスクリーであり、スクリーエレメント中に5箇所に分けて合計 $L/D=16$ 分の長さでニーディングブロックを使用し、か

Fig. 5 Schematic of type 2 screw element arrangement and feeding location
(a) flighted conveying elements
(b) flighted conveying elements with some backflow holes (c) kneading blocks (d) dynamic seals
total $L/D=45$, kneading $L/D=16$, backflow hole element $L/D=6$

Fig. 6 An example schematic of screw element
(a) flighted conveying element
(b) flighted conveying element with some backflow holes (c) kneading block

つ、フライトエレメントの一部 $L/D=6$ 分に樹脂の逆流を促す溝を入れたエレメントを採用した。このような高混練スクリー構成を採用することにより、シリカナノ粒子を樹脂中にナノサイズで均一分散させることを目指した。

装置の設定温度は、GPPS と PSMA とでガラス転移温度の差を考慮し、フィード部直後を GPPS は 80℃、PSMA は 100℃ と低温に設定したうえで、スク

リー下流方向に向かって徐々に昇温し、Type 1 スクリュー (Fig. 4) では最初のニーディングブロック部、Type 2 スクリュー (Fig. 5) では 2 番目のニーディングブロック部にて混練温度 (GPPS では 190℃、PSMA では 210℃) に達するように設定した。二軸押出機はスクリー径 15mm の小型タイプで、スクリー回転数 300rpm、押出機の時間当たりの樹脂吐出量 1.2kg/h、の条件にて実験を実施した。

2. 3 混練実験とナノ粒子の分散の評価

原料は、樹脂組成物中のナノ粒子の割合が 1.0wt% あるいは 4.8wt% となるようナノ粒子を加え、さらに、酸化防止剤であるテトラキス [3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸] ペンタエリトリールを 0.2wt% 添加し、ドライブレンドした後、二軸押出機スクリー根元に設置したフィードゾーンより、原料混合物を定量的に供給した。

混練により得られた溶融樹脂は、押出機ダイス直後で水槽に浸して急冷固化し、水槽の後部から一定速度で引き取ることにより樹脂組成物を得て、分散状態の観察用に用いた。ナノ粒子含有樹脂サンプルの TEM 観察は、樹脂の流出方向に対し垂直方向になるようウルトラミクロトームを用いて超薄切片に切断した後、透過型電子顕微鏡により、加速電圧 80kV にて倍率 10 万倍で観察した。得られた画像から、ナノ粒子の分散性を評価した。

二軸押出機による溶融混練実験の条件は、Table 1 に示すとおりである。

3. 実験結果と考察

それぞれのサンプルについて、TEM により粒子分散性を評価した結果を Fig. 7 に示す。

粒子添加量が 1.0wt% のサンプルについては、複数

Table 1 Processing conditions of extrusion

Run (Fig. 7)	Screw type	Resin	Nanoparticle	Particle (wt%)	Num. of particles (1/ μm^2)
a)	Type 1	GPPS	OHSi	1.0	1.5
b)	Type 1	PSMA	OHSi	1.0	4.9
c)	Type 1	GPPS	DMSi	1.0	4.7
d)	Type 1	PSMA	DMSi	1.0	9.7
e)	Type 1	GPPS	TMSSi	1.0	5.5
f)	Type 1	PSMA	TMSSi	1.0	20
g)	Type 2	PSMA	TMSSi	1.0	50
h)	Type 1	PSMA	OCSi	1.0	7.8
i)	Type 2	PSMA	TMSSi	4.8	(*)

(*) : difficult to count because of aggregation

a) Type 1 screw GPPS + OHSi

f) Type 1 screw PSMA + TMSSi

b) Type 1 screw PSMA + OHSi

g) Type 2 screw PSMA + TMSSi

c) Type 1 screw GPPS + DMSi

h) Type 1 screw PSMA + OCSi

d) Type 1 screw PSMA + DMSi

i) Type 2 screw PSMA + TMSSi (4.8wt %)

e) Type 1 screw GPPS + TMSSi

Fig. 7 TEM micrographs of silica nanoparticles/polystyrene

視野および複数倍率で撮影した TEM 写真をもとに、視野内で確認可能な独立した粒子塊の数を、 $100\mu\text{m}^2$ の範囲で3箇所カウントし、 $1\mu\text{m}^2$ 当たりの粒子塊数を算出した。粒子塊数カウント結果を Table 1 にあわせて示す。樹脂中で粒子が均一に分散すれば、粒子がそれぞれ接することなく独立して存在するようになるため、 $1\mu\text{m}^2$ 当たりの粒子塊数が多いほど、樹脂中での粒子の分散性が優れていることを示している。

3. 1 樹脂変性の影響

未変性樹脂の GPPS と酸変性した PSMA とで分散性を比較すると、Fig. 7 の a) と b), c) と d), e) と f), に示すように、いずれの粒子を用いた場合でも樹脂を PSMA にすると粒子の分散性が大幅に改善されていることが分る。粒子塊数カウント結果を粒子ごとに比較すると、OHSi で PSMA/GPPS = 3.3, DMSi で PSMA / GPPS = 2.1, TMSSi で PSMA / GPPS = 3.6, と樹脂の酸変性に伴って粒子分散性が2~4倍程度向上しており、樹脂を変性することによって、ナノ粒子の分散性が大幅に改善される結果となっている。

樹脂の溶解度パラメーターを概算すると、未変性樹脂の GPPS が約 $19.0\text{MPa}^{1/2}$ となるのに対し、変性樹脂の PSMA では約 $19.4\text{MPa}^{1/2}$ となる⁸⁾。酸変性により樹脂の溶解度パラメーターは大きくなってはいないが、極性基を含有するメタクリル酸の共重合量が8wt%程度と少量であるため、樹脂全体では溶解度パラメーターの変化はわずかである。したがって、樹脂全体の極性変化だけを考えると、GPPS と PSMA とでは無機ナノ粒子の分散性にあまり差がないはずである。

しかし、モノマーレベルでの局所的な溶解度パラメーターの比較を行うと、GPPS のモノマーであるスチレンは約 $19.0\text{MPa}^{1/2}$ であるのに対し、PSMA で共重合に用いたモノマーであるメタクリル酸は約 $22.9\text{MPa}^{1/2}$ となっている。すなわち、樹脂全体ではなく樹脂中の局所的な極性を考えると、PSMA 樹脂中のメタクリル酸近傍では、酸変性により極性がかなり大きくなっていることになる。ナノ粒子はそのサイズがナノメートルオーダーと極微小サイズであるため、樹脂全体での極性に大きな差はなくても、樹脂中で局所的に極性を向上させてやれば、ナノ粒子の分散性を改善できることが期待される。但し、樹脂の極性向上だけが分散性に寄与しているのであれば、粒子表面の処理方法如何に関わらず、どのナノ粒子も樹脂変性によ

り同様に分散性が改善されるはずであるため、これだけでは今回の結果を説明することはできない。

ポリマー中で SiO_2 等の無機物を合成してナノコンポジットを得る研究は種々知られており、ポリオキサゾリン¹⁾、ポリ酢酸ビニル⁷⁾、PVA⁹⁾、ヒドロキシプロピルセルロース¹⁰⁾、等、極性官能基を有する樹脂中で無機物を合成すると、無機物が樹脂中に均一分散した有機無機ハイブリッドを得やすいことが知られている。

今回用いた変性樹脂は、メタクリル酸を樹脂中に共重合させることにより樹脂中にカルボニル基が導入されており、このカルボニル基がナノ粒子表面のシラノール基等と水素結合を生成することが可能である。今回のように、予め合成されたシリカナノ粒子を溶融混練により分散させる場合においても、樹脂中でシリカを合成する場合と同様、樹脂中に水素結合性の官能基を導入することにより、シリカナノ粒子の表面と樹脂とが水素結合を形成した結果、さらに粒子の分散性が改善されたものと考えられる。

3. 2 ナノ粒子の表面修飾の分散への影響

樹脂に GPPS を用いた場合は、Fig. 7 の a), c), e), を比較すると、粒子の分散性は、e) (TMSSi) $\geq$ c) (DMSi) $>$ a) (OHSi) の順で優れている。また、樹脂に PSMA を用いた場合は、Fig. 7 の b), d), f), h), を比較すると、粒子の分散性は、f) (TMSSi) $>$ d) (DMSi) $>$ h) (OCSi) $>$ b) (OHSi) の順で優れていることが分る。OHSi のようにナノ粒子表面を修飾していない場合、ナノ粒子表面と樹脂との極性の差が非常に大きいうえで、ナノ粒子同士の凝集力も強くなるため樹脂中への粒子の分散が困難となり、二軸押出機による強い剪断力がかけられた後でも、大部分の粒子が凝集したまま存在している。これに対し、TMSSi, DMSi, OCSi, のようにナノ粒子の表面を有機化合物にて修飾すると、表面修飾によりナノ粒子同士の凝集力が弱められる上、ナノ粒子表面の極性が樹脂に近づくため樹脂中での分散性がかなり改善される。特に、TMSSi は樹脂中での粒子分散性を大幅に改善する効果があることが判明した。

但し、DMSi のような長鎖ジメチルシロキサンや、OCSi のような長鎖アルキルによる修飾では、ナノ粒子表面の極性を樹脂に近づける効果があるため分散性は改善されているが、樹脂中での分散性を改善する効果は TMSSi と比べて劣っており、特に、樹脂として PSMA を用いたときには粒子の表面修飾方法による分散性の差が大きかった。

Fig. 8 Schematic representation of hydrogen bonding

これは、粒子の分散性改善が粒子表面の極性によってのみ決まっているのではなく、ナノ粒子表面と樹脂との水素結合作用の効果が分散性改善に寄与したのが原因である (Fig. 8)。すなわち、TMSSi では、粒子表面の一部に残存する裸の表面水酸基が PSMA のカルボニル基との間に水素結合を生じ、その結果、ナノ粒子の分散状態が安定化し、かつ、一旦分散した粒子が再凝集するのを妨げる力として働いている。一方で、DMSi や OCSi では、ナノ粒子表面にかさ高い置換基があるため、ナノ粒子表面に残存する極性基と PSMA 中の極性基との距離が遠ざかってしまい、粒子と樹脂との間で水素結合の生成が困難となるため、分散性改善効果が十分発揮されなくなったと考えられる (Fig. 9)。

3.3 押出機スクリー構成の影響

Fig. 7 の f) と g), を比較すると, Type 2 スクリュー (Fig. 5) を採用した g) の方が, Type 1 スクリュー (Fig. 4) を用いた f) よりも分散性が大幅に優れる結果となっている。粒子塊数カウント結果で見ると, Type 2 / Type 1 = 2.5 となっている。このことから, スクリュー構成の差がナノ粒子の分散性改善に大きく寄与したことが分る。

二軸押出機でナノ粒子の均一分散化を実現するためには, スクリュー構成を分散に適した形状に最適化してやる必要がある。Fig. 6 に示したスクリーエレメントのうち, (a) フライトエレメントではスクリーウのフライト部から漏洩する樹脂は少ないので, 樹脂はほとんどが前方に送られるのみであり, 剪断力による混合が中心となる。これに対し, (b) 逆流孔を数箇所設けたフライトエレメントでは, 剪断力に加えて樹脂の前進流と逆流との合一による分配混合が生じる

Fig. 9 Schematic representation of aggregating

ことにより, ナノ粒子の均一分散化が促進される。さらに, (c) ニーディングブロックでは逆流樹脂の割合が (b) より増え, 分配混合の割合が増加するとともに, ディスク間の狭い空間を樹脂が通過する際に強い剪断力が加わることで, 粒子の分散性を大幅に改善する効果がある。このような分配混合と強い剪断力による分散混合との複合により, 樹脂中でシリカナノ粒子を均一に分散させることが可能となった。

二軸押出機のスクリー内での樹脂挙動に関しては, 噛合い部等の形状を簡略化し近似モデルにて計算した例¹¹⁾ や, スクリュー形状を厳密にモデル化した有限要素法による解析¹²⁾ など, 各種シミュレーション技術を活用した検討がなされており, エレメント形状が混練性能に及ぼす影響が明らかになってきている。このような手法の活用により, 粒子の分散性を改善するためのスクリー構成を検討することが可能となってきたが, ナノ粒子の分散性に及ぼす影響については未知の部分も多く, 今後の研究が期待される。

今回樹脂に分散混合したナノ粒子は, Fig. 2 の TEM 画像に示すとおり, 元々粒子同士が凝集し連なった形状をしている。これに対し, Fig. 7 の g) で見られる樹脂中のナノ粒子では, 粒子同士の凝集が非常に少なくなっている。これは, 粒子の表面修飾によって粒子同士の凝集力が弱まったことに加え, 溶融混練時に受ける剪断力及び粒子と樹脂中の極性基との相互作用による分散力が, ナノ粒子の凝集力を上回った結果, 粒子の均一分散が実現できたものである。

Fig. 7 の g) に示すサンプルは, 粒子がいずれも可視光の波長より十分小さい分散粒径で分散した結果, フィルムや成形品に加工した際にもポリスチレン

の透明な外観を維持している。ASTM D1003に基づき厚み 100 μm のフィルムで測定した全光線透過率は、シリカナノ粒子の有無に関わらず 91 % と一定であった。

3. 4 粒子添加量の影響

これまでの検討で最もナノ粒子の分散性に優れたサンプルが得られた g) の条件にて、ナノ粒子添加量を 4.8wt % までアップし、粒子分散性を維持できるかどうかの検討を行った。TEM 写真を Fig. 7 の i) に示す。1.0wt % 添加の g) と比較すると、一部に粒子が凝集して生じた塊が観察される。これは、4.8wt % 添加によってナノ粒子間の距離が短くなった結果、ナノ粒子同士の凝集を完全に防ぐことができなかったためである。粒子添加量を増やしていった時にも、同じように良好な分散状態を保つためには、粒子の合成方法を別の手法に変更するとともに、さらに、粒子表面の修飾基の種類や量を最適化するなどの改良が必要になるであろう。

4. 結 言

溶融混練法という工業化が容易な手法を用いて、ナノ粒子と熱可塑性樹脂とを複合化させる手法について

検討した。その結果、

- 1) 樹脂中への極性基導入による樹脂変性
- 2) ナノ粒子の表面修飾による粒子表面の有機化処理
- 3) 押出機スクリー構成の最適化

を行うことにより、樹脂中にナノ粒子が均一に分散された有機無機複合体が得られることが判明した。

得られた樹脂組成物は、樹脂中での粒子分散粒径が可視光の波長を十分下回った結果、透明な外観を有する有機無機複合体が得られており、光学用途への適用も可能であると考えられる。また、同様の手法を他の樹脂や他のナノ粒子へ応用すれば、さまざまな有機無機複合体の製造が可能になり、ナノ粒子の利用範囲もさらに広まることが期待できる。

〔謝辞〕本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のナノテクノロジープログラム (ナノマテリアル・プロセス技術) 「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクトの一環として実施しているものである。

また、TEM 写真撮影にご協力いただいた (株) カネカテクノリサーチ、混練装置の設計及び試作にご協力いただいた (株) テクノベル、に感謝いたします。

References

- 1) Chujo, Y., E. Ihara, S. Kure and T. Saegusa: "Synthesis of Triethoxysilyl-Terminated Polyoxazolines and Their Cohydrolysis Polymerization with Tetraethoxysilane", *Macromolecules*, **26**, 5681-5686 (1993)
- 2) Okuyama, K. et al.: "Recent Advances in Nano Powder Technology", CMC (2002)
- 3) Usuki, A., A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito: "Interaction of Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119-123 (1995)
- 4) Usuki, A., M. Kato, A. Okada and T. Kurauchi: "Synthesis of Polypropylene-Clay Hybrid", *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137-139 (1997)
- 5) Hasegawa, N., M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki and A. Okada: "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87-92 (1998)
- 6) Dennis, H. R., D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho and D. R. Paul: "Nanocomposites: The Importance of Processing", *Plast. Eng.*, **57**, 1, 56-60 (2001)
- 7) Landry, C. J. T., B. K. Coltrain, M. R. Landry, J. J. Fitzgerald and V. K. Long: "Poly (vinyl acetate) / Silica Filled Materials: Material Properties of in Situ vs Fumed Silica Particles", *Macromolecules*, **26**, 3702-3712 (1993)
- 8) Grulke, E. A.: Polymer Handbook fourth edition; p. 675 John Wiley & Sons, Inc. (1999)
- 9) Yano, S., K. Furukawa, M. Kodomari and K. Kurita: "Physical Properties of Poly (vinyl alcohol) / Silica Hybrid Prepared by Sol-Gel Process", *Kobunshi Ronbunshu*, **53**, 218-224 (1996)
- 10) Yano, S. and M. Kodomari: "Water Sorption Behavior of Hydroxypropyl Cellulose / Silica Micro-hybrids", *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **24**, 15-20 (1996)
- 11) White, J. L. and W. Szydlowski: "Composite Models of Modular Intermeshing Corotating and Tangential Counter-rotating Twin Screw Extruders", *Adv. Polym. Technol.*, **7**, 419-426 (1987)
- 12) Kajiwar, T., Y. Nagashima, Y. Nakano and K. Funatsu: "Numerical Study of Twin-Screw Extruders by Three-Dimensional Flow Analysis--Development of Analysis Technique and Evaluation of Mixing Performance for Full Flight Screws", *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2142-2152 (1996)