

氏名	あらい こうじ 荒井 孝司
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第942号
学位授与の日付	令和元年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Structural Design of Acryl/Silica Nano-Composite Emulsions and Their Films (アクリル/シリカナノコンポジットエマルジョンおよびそのフィルム)の構造設計)
審査委員	(主査)准教授 青木隆史 教授 山根秀樹 教授 櫻井伸一 京都工芸繊維大学名誉教授 木村良晴

論文内容の要旨

有機系ポリマーと無機系フィラーによる複合材料は、強度や耐熱性に欠けるポリマーの短所を補いつつ、ポリマーのもつ軽量で加工性に富み、柔軟性や耐衝撃性に優れた特徴を発揮する高性能で高機能な材料となる。最近では、nm オーダーの粒径を有する無機ナノ微粒子とポリマーとの有機-無機複合化の研究が、そうした材料特性を飛躍的に向上させる手法として行われている。しかし、この複合化を行うにあたり、無機ナノ微粒子が凝集することなく、良好な分散状態を維持した有機-無機複合材料を実現することは容易なことではない。この良好な分散状態を実現するために、無機ナノ微粒子をポリマーで被覆することが有力な解決方法となっていることを、**General Introduction** で述べている。本学位論文では、シリカナノ微粒子を使い、この微粒子表面にポリマーを被覆する新しい有機-無機コンポジットエマルジョンの調製方法を見出し、これを建築用塗料として応用展開している。

また、現行の塗料の溶剤には、安価で速乾性があるという理由から、トルエンやキシレンなどの有機溶媒が使われ、外壁や内壁に塗料が塗布されている。しかし、作業従事者が有機溶媒の蒸気を吸引することによる健康上の問題やこれらの溶媒が石油系資源であることなどが、社会的課題として指摘されてきた。そのことから、有機溶媒を使用せず、水を分散媒として利用した水系エマルジョンを研究対象に設定し、20~30 nm の粒径を持つシリカナノ微粒子をコアとし、ポリマーをシェルした有機-無機ハイブリッド微粒子を水中で調製し、その成膜性とその機能についてまとめている。**General Introduction** に、本学位論文の **Conclusion** も記されている。

第1章では、シリカナノ微粒子を分散した水中で、60°C 以上に曇点を有する非イオン性界面活性剤とともにアクリレートモノマーの重合を 65°C で1時間行い、シリカナノ微粒子表面にコポリマーを吸着(沈積)させた。これをプレ重合と呼んでいる。このプレ重合に使用するポリマーとして、汎用性のメチルメタクリレート(MMA)と *n*-ブチルアクリレート(BA)とのコポリマーを選んでいる。これらのコポリマーは、 T_g が低いことから塗料塗布後の成膜性が良い。このプレ重合後に、アニオン性界面活性剤共存下で、さらに MMA と BA との共重合を 70°C で5時間行うことにより、水に良好に分散する有機-無機コンポジットエマルジョンを調製した。このポリアク

リレートに包まれたコアシェル型シリカーアクリルナノ微粒子の乳化液からキャストフィルムを作製すると、ポリマーに対してシリカ重量含有率が 150 wt.-%までは、透明なフィルムが得られることが分かった。高温における強度の向上も認められた。

第2章では、曇点を有する非イオン性界面活性剤共存下で、シリカナノ微粒子にポリアクリレートが被覆した後、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて、その表面状態を観察した。得られた画像より、シリカナノ微粒子表面に厚さ 1~3 nm ほどのポリアクリレート層と考えられる薄膜の存在が確認された。この状態であれば、通常のアクリルエマルジョンと容易に混合することができた。この混合状態を AFM により観察すると、ポリアクリレートで被覆していないシリカナノ微粒子と通常のアクリルエマルジョンから成るコンポジットエマルジョンの微粒子形態とは異なっており、あらかじめシリカナノ微粒子表面をポリマーで薄く被覆することが重要であることを確認した。また、この前処理を施すことによって、最終的に得られた有機-無機コンポジットエマルジョンフィルムの表面硬度も向上することが分かった。

論文審査の結果の要旨

荒井孝司氏は、建築用塗料である有機-無機ハイブリッド微粒子では、無機ナノ微粒子が凝集することなく、良好な分散状態を維持した有機-無機複合材料を実現することが重要であり、そのための調製方法とその物性や機能について研究を行なった。また、従前の塗料は、安価で速乾性があることから、トルエンやキシレンなどの有機溶媒を使用して外壁や内壁に塗布しているが、作業従事者が有機溶媒の蒸気を吸引することによる健康上の問題やこれらの溶媒が石油系資源であることなどが、社会的課題として指摘されてきた。荒井氏は、有機溶媒を使用せず、水を分散媒として利用した水系エマルジョンを研究対象に設定し、20~30 nm の粒径を持つシリカナノ微粒子をコアとし、ポリマーをシェルした有機-無機ハイブリッド微粒子を水中で調製し、その成膜性とその機能についてまとめている。

シリカナノ微粒子をコーティングするポリマーとして、汎用性のメチルメタクリレート(MMA)と *n*-ブチルアクリレート(BA)とのコポリマーを選んでいる。これらのコポリマーは、 T_g が低いことから塗料塗布後の成膜性が良いが、シリカナノ微粒子表面に高効率にコーティングすることが求められていた。荒井氏は、シリカナノ微粒子を分散した水中で、60°C 以上に曇点を有する非イオン性界面活性剤とともにこれらのモノマーの重合を 65°C で1時間行い、シリカナノ微粒子表面にコポリマーを吸着させた。これをプレ重合と呼んでいる。この前処理の後に、アニオン性界面活性剤共存下で、さらに MMA と BA との共重合を 70°C で5時間行うことにより、水に良好に分散する有機-無機コンポジットエマルジョンの調製に成功している。このコンポジットエマルジョンのシリカナノ微粒子とコポリマーとの構成比を調製後の成膜性や透明性などから検討し、ある至適構成成分比が存在することを明らかにしている。さらに、この条件により得られた有機-無機コンポジットエマルジョン膜の表面構造などを AFM, STEM, 引っかき硬度法などから調べ、当該調製方法により示されたエマルジョンからの良好な成膜性の機構についても提案している。水系エマルジョンは、塗料などで今後の主流となると考えられるが、水中で均一に分散し、単分散の有機-無機コンポジットエマルジョンを簡便に調製した基礎的技術を見出したことは、高く評価できる。また、この調製方法は one pot で1日の勤務時間内に行えることから工業

的にも有効である。

本学位論文をまとめるにあたり、既発表の以下の2報が基礎論文となっている。これらは、いずれも査読審査のある科学雑誌に掲載されており、ともに申請者の荒井氏が筆頭著者である。

- 1) Koji Arai, Tsutomu Mizutani, Yoshiharu Kimura, Masatoshi Miyamoto, “Unique structure and properties of inorganic–organic hybrid films prepared from acryl/silica nano-composite emulsions”, *Progress in Organic Coatings*, 93, 109-117 (2016).
- 2) Koji Arai, Tsutomu Mizutani, Masatoshi Miyamoto, Yoshiharu Kimura, Takashi Aoki, “Colloidal silica bearing thin polyacrylate coat: A facile inorganic modifier of acrylic emulsions for fabricating hybrid films with least aggregation of silica nanoparticles”, *Progress in Organic Coatings*, 128, 11-20 (2019).