

## 《 解 説 》

## 高分子複合材料における充填剤としてのメソポーラスシリカ

浅井茂雄, 富永洋一, 住田雅夫

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻

メソポーラスシリカ (MPS) は、ナノオーダーの直径の細孔を多数有する特異的な構造をもつ無機粒子であり、また、高機能性複合材料の創製のため、高分子複合材料における充填剤としても利用できる。本稿では、その研究例について解説している。高分子固体電解質においては、そのイオン伝導度および力学的強度を増加させるための新規な無機フィラーとしてMPSを利用することができる。また、MPSの細孔中に高イオン伝導性のイオン性液体を閉じ込め、MPS中のメソ空間を高速イオン伝導パスとして機能させようとする研究も行われている。生分解性高分子であるポリ-L-乳酸との複合化においては、MPSを充填することにより、アルカリ水溶液中での加水分解を大幅に促進させることができる。これは、多数の細孔を有するMPSのアルカリ水溶液への溶解性が非常に高いためである。MPSは、細孔サイズ、フィラー形状、表面状態などを変化させることで、様々な応用が考えられ、高分子材料との複合化という観点からもとても興味深い材料である。

## 1. はじめに

メソポーラスシリカ (MPS) は、1992年にMobil社が報告した界面活性剤ミセルを構造鋳型剤に用いて作製したMCM-41を始めとして<sup>1)</sup>、様々な細孔構造を有するものが合成され、触媒や吸着の分野、光・磁気・電気機能などのデバイス材料の分野などにおいて基礎及び応用研究が行われてきた<sup>2-18)</sup>。MCM-41やSBA-15などのMPS粒子は、マイクロオーダーの粒径をもち、粒子中には直径2~50 nmの微細で均一な細孔がハニカム状に規則正しく多数空いた構造を有している。このような構造上の特徴から、MPSとポリマーとの複合系においては、以下のような利点が考えられる。MPSは大きな比表面積や細孔容積をもつので、その細孔内にポリマー分子を挿入させた場合、ポリマーとシリカとの界面積を大きくすることができる。細孔内部の表面化学修飾によりポリマーとの界面相互作用も制御でき、新規

な機能を有する複合系を創製することも期待できる。また、シリカ微粒子や層状クレーなど、粒子充填系高分子複合材料によく用いられている様々な無機フィラーに比べ、MPSの粒子サイズは大きいため、ポリマーマトリックス中に分散させやすく、均一な複合系を得ることが容易である。さらに、MPSの細孔直径を50 nm程度までの範囲で制御することが可能であり、ポリマーのセグメント運動や結晶化挙動と空間サイズとの関係に関する基礎的な研究のために、そのナノスケールの空間を利用することも期待できる<sup>19)</sup>。本稿では、著者の研究を中心に、高分子複合材料における充填剤としてのMPSの利用例について解説する。

## 2. 小角X線散乱によるMPSの構造解析

まず、本稿で紹介する研究に用いたMPS (SBA-15) の作製方法と構造について述べる。SBA-15は、両親媒性のトリブロックコポリマーである非イオン性界面活性剤とオルト珪酸テトラエチル (TEOS) を用い、水熱合成により作製した。生成物を吸引濾過した後、400℃で4時間焼成し、SBA-15を得た。

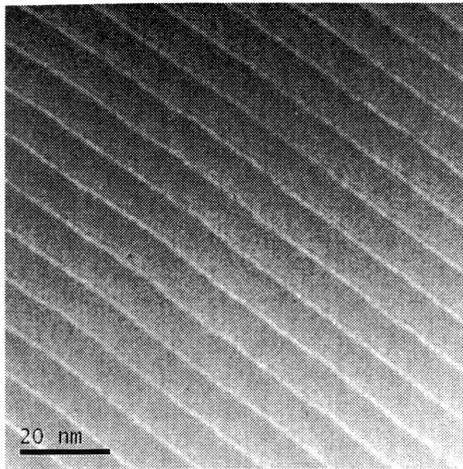
作製したSBA-15の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および小角X線散乱 (SAXS) により

受理日：2006年10月3日

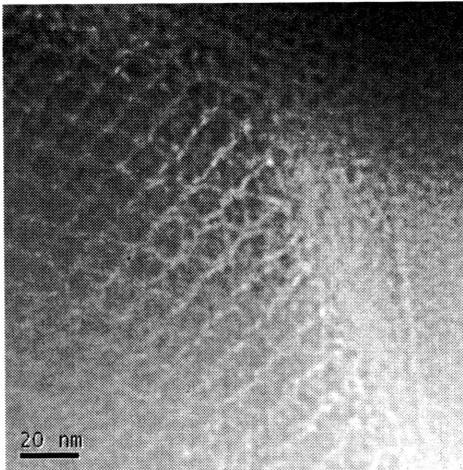
〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻

e-mail: sasai@o.cc.titech.ac.jp



(a)



(b)

図1 SBA-15のTEM写真；(a) 側面方向, (b) 断面方向

評価した。図1にSBA-15のTEM写真を示す。細孔の側面からの写真(a)において、白い部分がSiO<sub>2</sub>による壁で、黒い部分が穴である。この写真より、細孔の周期長は約10 nmであり、また、細孔直径に比べて壁の厚みは薄いことがわかる。また、細孔の断面方向からの写真(b)において、細孔がハニカム状に規則正しく並んでいる様子が見られる。SBA-15のSAXS曲線においては、図2に示すように、横軸の散乱ベクトルの絶対値 ( $s = 2\sin\theta/\lambda$ ) の比が1: $\sqrt{3}$ :2の位置にピークが現れており、六方晶系パターンが示されている。図2のSAXS曲線より計算した一次

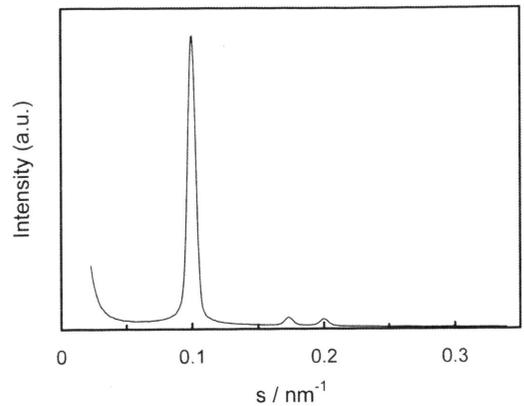


図2 SBA-15の小角X線散乱 (SAXS) 曲線

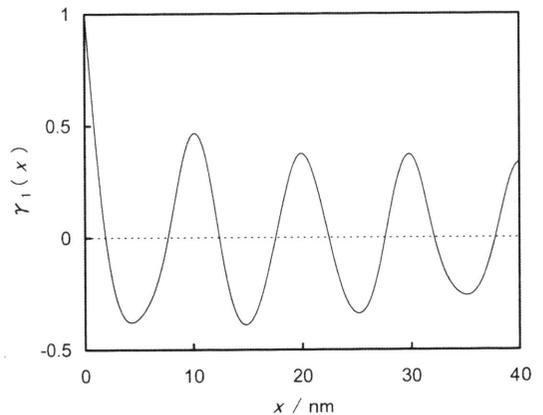


図3 SBA-15のSAXS測定より求めた一次元相関関数

元相関関数を図3に示す。この一次元相関関数の曲線形状から、細孔が周期的に規則正しく並んでいることがわかる。

一次元的な周期構造を有する理想2相モデルに基づいた一次元相関関数の解析により、長周期 ( $L$ ) および各相の長さ ( $d$  および  $L-d$ ) を求めることができる<sup>20-22)</sup>。このモデルは、電子密度が異なり、それぞれ一次的に一定の長さを有する2相が、一定周期で規則的に並んだ構造モデルである。理想2相モデルの一次元相関関数において、一次極大の位置 ( $X$  座標) が  $L$  であり、初期の傾き ( $-a; a > 0$ ) は次式で表される。

$$-a = \frac{-1}{\phi(1-\phi)L} \quad (1)$$

ここで、 $\phi$ および $1-\phi$ は各相の体積分率であり、これは一次元的な周期構造における長さ按比例すると仮定できるので、

$$\phi = \frac{d}{L} \quad (2)$$

である。したがって、(1)式と(2)式より(3)式のように $d$ に関する二次方程式が得られ、各相の長さはその二つの解として(4)式のように得られる。

$$ad^2 - aLd + L = 0 \quad (3)$$

$$d = \frac{aL \mp \sqrt{a^2L^2 - 4aL}}{2a} \quad (4)$$

このように一次元相関関数を用いて、半結晶性高分子の結晶相（結晶ラメラ）と非晶相からなる高次構造、特に長周期やラメラ厚の解析が従来から行われている。MPSは、シリカ相（壁）と空気相（細孔）の2相が周期的に並んだ構造と考えることができるので、上記の解析を適用すれば、それぞれの相の長さ（壁の厚さおよび細孔直径）を評価することができる。図3に示した一次元相関関数の解析により、長周期は10.1 nmであり、2相の長さは2.6 nmおよび7.5 nmと求められた。ある2相構造とその相を反転させた2相構造は、互いに同じ相関関数を与えるので、SAXSの解析だけでは二つの長さがそれぞれ壁の厚さと細孔直径のどちらに対応するかを決めることができないが、TEM等の結果から、壁の厚さより細孔直径のほうが長いことがわかっているので、壁の厚さが2.6 nm、細孔直径が7.5 nmである。これらの結果は、TEM観察の結果と良く一致している。

### 3. イオン伝導性高分子におけるMPSの利用

#### 3.1 イオン伝導性高分子/無機フィラー複合系のイオン伝導度

イオン伝導性高分子（ICP）は、固体状態でも比較的高いイオン伝導度を有するため、新しいエレクトロニクス材料として期待されている。しかし、ポリエチレンオキシド（PEO）/塩複合体に代表される従来のICP材料は、そのイオン伝導度が室温において最大で $10^{-4}$  S/cm程度であり、また、柔らかく力学強度が低いという欠点をもっている。エレクト

ロニクス材料、特に高分子固体電解質（SPE）として利用するためには、固体フィルム状態で $10^{-3}$  S/cm以上のイオン伝導度が望まれている。ここでは、ICPを固体状態に保持したまま電気化学的性能を大きく改善できる数少ない技術である無機フィラーとの複合化、特にMPSとの複合化について紹介する。

高分子量PEO/Li塩系SPEに少量の $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ などの無機微粒子をフィラーとして充填すると、イオン伝導度が著しく向上し、電極界面の安定性も大きく改善されることが報告されている<sup>23-28</sup>。これらは、無機フィラー表面に存在する-OHなどのような官能基とポリエーテル中のエーテル酸素やLi塩とのルイス酸-塩基相互作用に起因するものであり、微粒子表面における局所的なLiイオンの輸送経路の形成および塩解離の効果であると考察されている。また、ポリエーテルが結晶性高分子である場合、無機フィラーの充填により、その結晶化が抑制され結晶化度が小さくなることも融点以下でのイオン伝導度の向上に寄与する。

筆者らは、PEO/Li塩系SPEのイオン伝導度を向上させるため、微粒子状の無機フィラーではなく、前述したような特徴を有するMPS（SBA-15）を用いることを検討した<sup>29-32</sup>。PEO/Li塩/SBA-15複合系試料の作製は、無機フィラーをアセトン中に分散させて混合し、キャストにより行った。無機フィラーの充填量が10 wt%のときの $PEO_{10}LiCF_3SO_3$ （Li塩濃度10 mol%）/無機フィラー複合体のイオン伝導度の温度依存性を図4に示す。粒子状フィラーの中で最もイオン伝導度に対する充填効果の高い $TiO_2$ に比べても、SBA-15の $PEO_{10}LiCF_3SO_3$ 複合体への充填効果の高さが確認できる。非晶性のポリエーテルを用いた場合も、PEO系よりもその効果は小さかったが、SBA-15の充填によりイオン伝導度は増加した。

#### 3.2 MPSとイオン性液体との複合化

一方、MPSの規則的な多孔構造を利用し、SPE中でより効果的なイオン伝導パスを構築するための新たな研究も積極的に行われている<sup>33</sup>。これまでの研究では、焼成MPSの単純複合系ではその大きな比表面積を十分活用できず、イオン伝導度の著しい増加は期待できないことが分かっている<sup>29,34-35</sup>。そこで、著者らはMPSのメソ空間中に高イオン伝導性

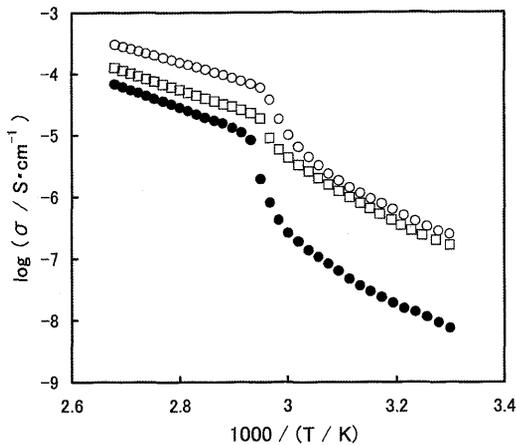


図4 PEO<sub>10</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/無機フィラー (10 wt%) 複合体のイオン伝導度の温度依存 (●: フィラー無, ○: SBA-15, □: TiO<sub>2</sub>粒子)

材料を閉じこめ、それを新規なフィラーとして扱うことを初めて試みた<sup>30-32</sup>)。まず、MPSの空孔内に挿入する高イオン伝導性物質として、イオン性液体(IL)を考えた。メソ空間内に閉じこめられたIL分子は、規則的な細孔構造に沿ったイオン移動を発現し、固体高分子中ではイオン伝導パスとして機能することが期待される。

ここでは、ILとして1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMImBF<sub>4</sub>)を用いた例を示す。まず、IL充填MPS (IL-MPS)の作製は以下の通り行った。焼成後のMPSとEMImBF<sub>4</sub>を約60℃で重量比1:10の割合で24時間混合し、100℃で真空乾燥後、遠心分離を行って沈殿層を回収した。ペースト状試料をアセトンで3回洗浄して目的の試料を得た。得られたIL-MPSについて、SAXS及び元素分析測定を行った<sup>30,32</sup>)。SAXS測定の結果からは、neat-MPSと同様の規則的な六方晶系パターンを示し、細孔による周期構造が保持されていることを確認した。IL-MPSは、neat-MPSと細孔の周期長がほぼ同じであるのに対し、壁厚がやや大きく、孔径が小さく見積もられた。また、元素分析の結果からはEMImBF<sub>4</sub>の存在が確認され、IL-MPSは全空孔体積比で約110%のIL分子を含むことも分かった<sup>32</sup>)。

各SPE複合体の作製は、有機溶媒等を用いないドライプロセス法で行った。IL-MPSまたはneat-MPS、

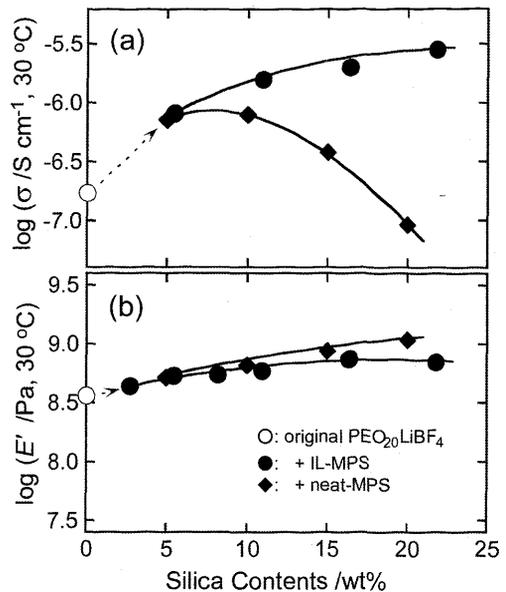


図5 PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub>及び各MPS複合体のイオン伝導度(a)及び貯蔵弾性率(b)とシリカ (pure MPS) 充填量の関係

PEO, Li塩 (LiBF<sub>4</sub>)をボールミル機で混合し、得られた均一微粉末を乾燥窒素下で圧縮成型して300 μm厚のフィルムを得た。PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub> (フィラー未充填, Li塩濃度5 mol%), neat-MPS, 及びIL-MPSを充填した複合体の30℃におけるイオン伝導度及び貯蔵弾性率のシリカ充填量 (neat-MPS換算)依存性を図5に示す<sup>32</sup>)。neat-MPSを充填したSPE複合体は、イオン伝導度が10 wt%前後で最大値を示し、それ以上の充填量では大きく低下している。10 wt%程度のneat-MPSの充填によるイオン伝導度の増加は、PEO結晶相の減少が大きく影響している。10 wt%以上のneat-MPSの充填では、SPE中で凝集したMPSドメインが絶縁相として働いている可能性が考えられる。また、このような傾向は前述のナノ微粒子型複合体においても報告されている<sup>26</sup>)。一方、IL-MPSを充填した複合体ではイオン伝導度がより大きく改善され、充填量の増加と共に更に向上した。図5(b)からは、両者の複合体共にフィラーの充填によって貯蔵弾性率が徐々に増加している。IL-MPS複合体は、neat-MPS系とほぼ同等の値を示しており、未充填試料よりも全ての範囲において高い貯蔵弾性率を示した。つまり、IL-MPSの充填はSPE複合体のイオン伝導度と貯蔵弾性率の両者を同時に実

表1 SPE複合体の30℃におけるイオン伝導度 ( $\sigma$ ) と貯蔵弾性率 ( $E$ )

Sample	$\sigma / \text{S cm}^{-1}, 30^\circ\text{C}$	$E / \text{GPa}, 30^\circ\text{C}$
PEO <sub>20</sub> LiBF <sub>4</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$	0.36
+ IL-MPS, 10 wt%	$8.1 \times 10^{-7}$	0.54
+ IL-MPS, 20 wt%	$1.6 \times 10^{-6}$	0.59
+ IL-MPS, 40 wt%	$2.9 \times 10^{-6}$	0.70
+ EMImBF <sub>4</sub> , 10 wt%	$1.1 \times 10^{-6}$	0.31

現できる新しい機能性フィラーであると言える。

温度30℃におけるイオン伝導度と貯蔵弾性率を表1にまとめた<sup>32)</sup>。最下段には、PEO-LiBF<sub>4</sub>にIL (EMImBF<sub>4</sub>)を単純に添加した系についても参考のために示してある。PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub> (フィラー未充填)は図4にあるようなLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>系よりも比較的高いイオン伝導度を示しているが、30℃においては10<sup>-7</sup> S/cm程度にとどまっている。IL-MPSの充填によってイオン伝導度は大きく向上し、40 wt%の充填量(シリカ換算では21.8 wt%)では30℃で20倍以上を示した。同時に貯蔵弾性率も改善されており、40 wt%の充填で2倍近い値を示した。一方、EMImBF<sub>4</sub>単体を単純添加した系では、イオン伝導度の増加に相反して貯蔵弾性率が低下している。一般的に、SPEのイオン伝導度と力学的性質を同時に改善することは困難である。従って、IL-MPSのような複合型フィラーの充填は、高分子の固体物性を維持したままイオン伝導性を改善できる唯一の方法である。

#### 4. 生分解性高分子とMPSとの複合材料

##### 4.1 ポリ-L-乳酸について

ポリ-L-乳酸 (PLLA) は、天然資源由来の生分解性高分子である。生体適合性や環境適合性を有するため、DDS (薬物輸送システム) など医療用途だけでなく環境配慮型高分子として様々な用途への利用が進められている。PLLAは、天然資源由来の高分子の中では比較的、強度、耐熱性、成形性などがバランス良く優れているので、環境負荷低減のため汎用性高分子の一部を代替できる高分子として期待されている。このように、用途が広がるとそれに伴って物性への要求も拡大されてくる。例えば、耐衝撃性、靱性などの力学物性の向上、軟化温度の向上、

成形時間を短縮するための結晶化速度の向上、分解性の広範囲な制御などが、より高いレベルで要求されてくる。PLLAの酵素やアルカリによる加水分解については、それらを制御するためにポリマーブレンド<sup>36)</sup>や無機フィラーの充填<sup>37)</sup>など様々な研究がなされている。ここではその一例として、MPS (SBA-15)を充填したPLLAのアルカリ加水分解性<sup>38)</sup>について紹介する。

##### 4.2 PLLA/MPS複合材料の作製およびアルカリ加水分解試験

PLLAへのSBA-15の充填は、ミキシングローラを用い、180℃での溶融混練により行った。熱プレス機を用い、この混練物を180℃で溶融圧縮成型した後、直ちに氷冷水で急冷して、厚さ0.5 mmのフィルム状試料を作製した。

アルカリ加水分解試験は、37℃の一定温度に保持した1 mol/lのNaOH水溶液 (pH = 12) 中で行い、所定時間の分解試験後に脱イオン水で洗浄し、1日真空乾燥した。次式のように、初期重量と所定時間の分解試験後での重量から重量残率 ( $W_R$ ) を求め、また重量残率の分解時間依存性から分解速度 ( $R$ ) を求めた。

$$W_R (\%) = W_t / W_0 \times 100 \quad (5)$$

$$R (\%/h) = W_R / t \quad (6)$$

ここで、 $W_0$ は初期重量、 $W_t$ は $t$ 時間分解後の重量を示す。

##### 4.3 PLLA/SBA-15のアルカリ加水分解

PLLA及びPLLA/SBA-15各充填量試料のアルカリ加水分解試験による重量残率の結果を図6に示す。フィラー未充填のPLLAでは、そのほぼ全体が加水分解されるのに約75時間を要したのに対し、SBA-15を10 wt%充填したPLLA/SBA-15では、約3.5時間という非常に短時間で分解が完了した。なお、これらの試料フィルム中のPLLAは分解試験中においてほぼ非晶状態を保っており、結晶化の影響はない。このように、PLLAにSBA-15を充填することにより著しく分解が促進され、またその充填量を変化させることで分解速度を制御することができる。各試料において重量残率は分解時間に対してほぼ直線的

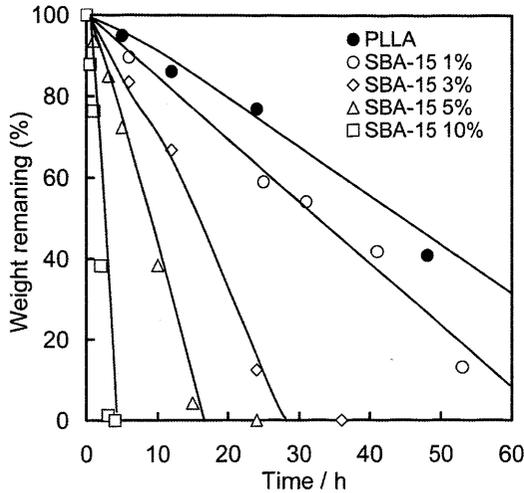


図6 PLLA 及び PLLA/SBA-15 のアルカリ加水分解試験による重量残率の変化

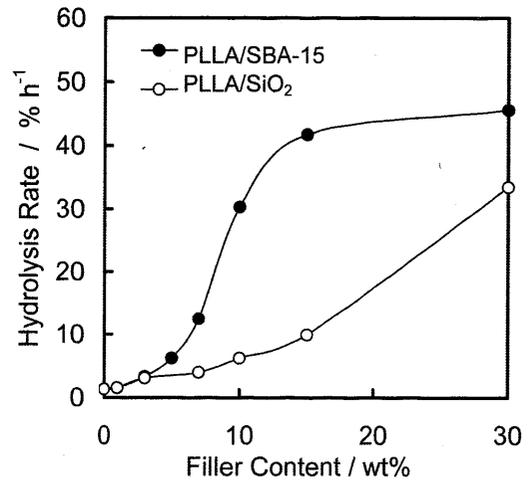


図7 PLLA/SBA-15 及び PLLA/SiO<sub>2</sub> のアルカリ加水分解速度のフィラー充填量依存性

に減少していたので、図6の傾きから分解速度 (%/h) を求め、その充填量依存性を図7に示した。比較のため、SiO<sub>2</sub> 粒子を充填した PLLA/SiO<sub>2</sub> のデータも示した。両者ともフィラーの充填により分解速度が増加しているが、フィラー充填量が多くなると SiO<sub>2</sub> 粒子との分解速度の差が顕著になる。同じ分解速度に制御するのに必要なフィラー量は、SiO<sub>2</sub> 粒子より SBA-15 のほうが少なくなる。例えば、30 %/h の分解速度にするためには、SiO<sub>2</sub> 粒子は SBA-15 の約3倍必要となる。このような分解速度の差は、SiO<sub>2</sub> 粒子にはない SBA-15 の特異的な多孔構造に起因していると考えられる。

SBA-15 などのシリカによる著しい分解促進の理由として、シリカフィラーがアルカリ溶液にすばやく溶解することが挙げられる。SiO<sub>2</sub> は中性下では溶解難いが、アルカリ下では以下のように反応し、三次元的なシリカネットワークが小さい分子やイオンとなって解けやすくなる。



フィラー単体および PLLA のアルカリ溶解試験の結果を図8に示す。アルカリ水溶液中では SiO<sub>2</sub> 粒子も溶解するが、SBA-15 は SiO<sub>2</sub> の約100倍も早く溶解する。これは SBA-15 が多数の細孔を有するため、NaOH 溶液との接触面積が大いためと考えられる。

上記の実験結果より、シリカフィラーの充填によ

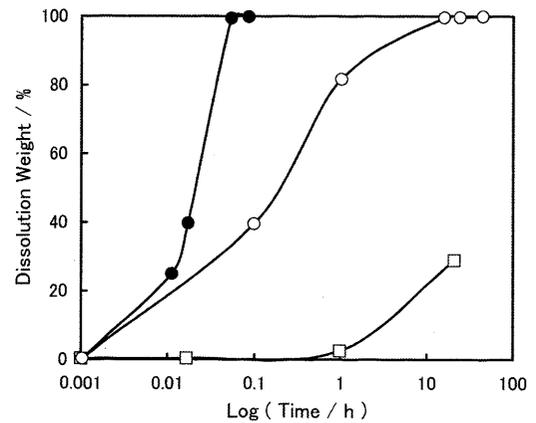


図8 SBA-15 (●), SiO<sub>2</sub> (○), および PLLA (□) のアルカリ溶解性

る PLLA の分解促進の理由を以下のように説明することができる。アルカリ水溶液中での PLLA フィルムの加水分解は、アルカリ水溶液に接したフィルム表面から進行するので、ほぼフィルム形状を保ったままフィルム厚が減少していく状態で進行する。したがって、PLLA/SBA-15 や PLLA/SiO<sub>2</sub> などのフィルムでは、分解に伴いシリカフィラーがフィルム表面に露出する。シリカフィラーは PLLA よりアルカリ水溶液中での溶解性が高いため、フィルム表面に露出したシリカフィラーが PLLA より先に溶解してしまうので、残った PLLA とアルカリ水溶液との接

触面積が増加する。この接触面積の増加が分解促進の主な要因であると考えられる。SBA-15はSiO<sub>2</sub>に比べアルカリ溶解性が非常に高いので、この要因が大きく分解促進に寄与したと考えられる。なお、高分子が細孔内に入ることによる効果も考えられるが、本実験に使用したPLLAは、重量平均分子量が約32万の比較的高分子量のものであり、ほとんど細孔内に入っていないので、その効果はほとんど無いと思われる。(分子量が低いある種の高分子では細孔内に入り、それが結晶性高分子の場合、細孔内に入るにより結晶化が抑制される<sup>19)</sup>。本実験では、MPS充填によるPLLAの結晶化の抑制はみられなかったので、ほとんどのPLLA分子は細孔外に存在していると思われる。)

## 5. おわりに

本稿では、多数の細孔を有する特異的な構造をもったメソポーラスシリカ (MPS) を高分子複合材料におけるフィラーとして利用した研究例を紹介した。高分子固体電解質 (SPE) においては、そのイオン伝導度および力学的強度を増加させるための新規な無機フィラーとしてMPSを利用することができる。また、イオン性液体 (IL) 充填MPS (IL-MPS) の例で示したように、MPSの細孔を高速イオン伝導パスとして機能させようという発想から、MPSのメソ空間中に高イオン伝導性材料を閉じこめ、それを新規なイオン伝導性フィラーとして扱うという応用も今後の発展が期待される。生分解性高分子であるポリ-L-乳酸 (PLLA) との複合化においては、MPSを充填することによりアルカリ水溶液中での加水分解を大幅に促進させることができる。これは、多数の細孔を有するMPSのアルカリ水溶液への溶解性が非常に高いためである。

MPSは、細孔サイズ、フィラー形状、表面状態などを変化させることで、様々な応用が考えられ、高分子材料との複合化という観点からもとても興味深い材料であると思われる。

## 文 献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 2) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 3) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, **38**, 56 (1999).
- 4) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sanker, and J. M. Thomas, *Nature*, **378**, 159 (1995).
- 5) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- 6) X. Feng et al., *Science*, **276**, 923 (1997).
- 7) L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **8**, 500 (1997).
- 8) A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000).
- 9) M. Ahola, P. Korteso, I. Kangasniemi, J. Kiesvaara, and A. Antti Yli-Urpo, *Int. J. Pharm.*, **195**, 219 (2000).
- 10) T. Czuryzskiewicz et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **306**, 1 (2001).
- 11) D. Arcos, C. V. Ragel, and M. Vallet-Regí, *Biomaterials*, **22**, 701 (2001).
- 12) M. Vallet-Regí, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.*, **13**, 308 (2001).
- 13) C. G. Wu and T. Bein, *Science*, **264**, 1757 (1994).
- 14) W. Z. Zhou et al., *Science*, **280**, 705 (1998).
- 15) K. Kageyama, J. Tamazawa, and T. Aida, *Science*, **285**, 2113 (1999).
- 16) S. Spange et al. *Chem. Eur. J.*, **7**, 3722 (2001).
- 17) T. Q. Nguyen, J. J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, and S. H. Tolbert, *Science*, **288**, 652 (2000).
- 18) M. Ganschow, M. Wark, D. Wohrle, and G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, **39**, 161 (2000).
- 19) Tai Xiangyang, 富永洋一, 浅井茂雄, 住田雅夫, 材料の科学と工学, **41**, 57 (2004).
- 20) C. G. Vonk, G. Kortleve, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **220**, 19 (1967).
- 21) G. R. Strobl and M. Schneider, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1343 (1980).
- 22) G. R. Strobl, "The Physics of Polymers", Springer Verlag (1996).
- 23) J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 75 (1982).
- 24) F. Capuano, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1918 (1991).
- 25) F. Croce and B. Scrosati, *Chem. Mater.*, **4**, 1134 (1992).
- 26) M. C. Borghini, M. Mastragostino, S. Passerini, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2118 (1995).
- 27) F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
- 28) F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, and R. Caminiti, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10632 (1999).
- 29) Y. Tominaga, S. Igawa, S. Asai, and M. Sumita, *Electrochim. Acta*, **50**, 3949 (2005).
- 30) Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, S. Panero, and B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A22 (2005).

- 31) Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, S. Panero, and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **146**, 402 (2005).
- 32) Y. Tominaga, M. Morita, S. Asai, and M. Sumita, *e-J. Soft Mater.*, **1**, 14 (2005).
- 33) C.-W. Nan, L. Fan, Y. Lin, and Q. Cai, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 266104-1 (2003).
- 34) P. P. Chu, M. J. Reddy, and H. M. Kao, *Solid State Ionics*, **156**, 141 (2003).
- 35) M. J. Reddy and P. P. Chu, *J. Power Sources*, **135**, 1 (2004).
- 36) H. Tsuji and H. Muramatsu, *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 403 (2001).
- 37) N. Fukuda, H. Tsuji, and Y. Ohnisi, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 119 (2002).
- 38) 白波瀬朋子, 富永洋一, 浅井茂雄, 住田雅夫, 小原仁実, *材料の科学と工学*, **42**, 48 (2005).

---

## Mesoporous Silica as Inorganic Filler in Polymer Composites

Shigeo Asai, Yoichi Tominaga, Masao Sumita

Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology

Mesoporous silica (MPS) is an inorganic particle having well-ordered hexagonal nano-channels and large specific surface area, and has attracted increasing attention as a novel material for separations and reactions. The MPS is also available as inorganic filler for high performance polymer composites, and two applications of MPS were reviewed in this manuscript. The MPS was used for poly(ethylene oxide) (PEO)-based solid polymer electrolytes (SPE) as novel inorganic filler. For improvement in ionic conductivity in solid state, an ionic liquid (IL) was introduced into the periodic nano-tunnels of MPS, and the IL-filled MPS (IL-MPS) was filled with PEO-based SPE. The addition of IL-MPS was able to realize the improvement in both ionic conductivity and mechanical strength of SPE. The MPS was also used as a filler for poly(L-lactide) (PLLA), which is well-known as a biodegradable polymer, to control the hydrolytically degradation. Incorporating MPS into PLLA highly accelerated the hydrolysis in an alkaline solution. This is due to the high dissolution characteristic of MPS in an alkaline solution. The MPS is interesting materials as functional filler from the viewpoint of the composite with polymer because of its tunable characteristics such as pore size, filler shape, surface condition, etc.

Keywords: Mesoporous silica, Solid polymer electrolyte, Ionic liquid, Biodegradable polymer, Poly(L-lactide)