

N-2

ポリ-N-ビニルアセトアミド/ナノシリカ水系ハイブリッド
 サスペンションにおけるポリマーとナノシリカ間の吸着相互作用
 Adsorption Interaction between SiO₂ and Polymer in PNVA/SiO₂ Aqueous Hybrid Suspension

○鈴木晶太¹・飯島大貴²・只野剛³・星徹⁴・萩原俊紀⁴・矢野彰一郎⁴・澤口孝志⁴

*Shota Suzuki¹, Hiroki Iijima², Tsuyoshi Tadano³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Shoichiro Yano⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract: We have studied on the dispersion-aggregation transition of silica nano-particle (SiO₂) in water-soluble polymer/SiO₂ aqueous hybrid suspension. In this study, we prepared poly-N-vinyl acetamide (PNVA)/SiO₂ aqueous hybrid suspension, and examined the dispersion-aggregation transition behavior of SiO₂ and the adsorption interaction between PNVA and SiO₂.

1. 緒言

我々は水溶性ポリマーとコロイダルナノシリカ(SiO₂)の水系ハイブリッドサスペンションにおける SiO₂ の分散-凝集転移挙動および水溶性ポリマーと SiO₂ 間の吸着相互作用に関する研究を行ってきた^[1].

様々な種類の構造の水溶性ポリマーが知られており、洗剤、紙、繊維、食品の原料や加工材料などとして様々な分野で幅広く使われている。水溶性ポリマーの多くは界面活性効果を持ち、界面活性剤としては界面への吸着作用、保護コロイド作用、凝集作用、分散作用などの性質を有し、水質改質剤、顔料分散剤、凝集剤、安定化剤などとして用いられている。高分子界面活性剤は一般的な界面活性剤よりも無機微粒子との吸着により高い洗浄効果が期待できる。無機微粒子の分散剤に用いられるポリマーとして代表的な水溶性ポリマーであるポリアクリル酸ナトリウム (PAA-Na) やポリビニルアルコール(PVA)は分子量によってその機能が変化することが知られており、低分子量体は微粒子の分散剤、高分子量体は微粒子の凝集剤などとして用いられる。しかし PAA-Na や PVA は水中でイオンを生じるため精密機器産業における微粒子の洗浄剤には不向きであり、非イオン性の水溶性ポリマーが注目されている。非イオン性の水溶性ポリマーである PNVA はビニル系モノマーの N-ビニルアセトアミドから合成されており、疎水性骨格と親水性側鎖を持ち水への親和性が高い。このような親水性側鎖をもつ水溶性ポリマーは房状ミセルを形成するため複雑な微粒子の分散-凝集転移挙動が現れると考えられる。

本研究ではポリ-N-ビニルアセトアミド(PNVA)と SiO₂ の水系ハイブリッドサスペンションを調製し、ハイブリッドサスペンションの透過率測定および界面張力測定の結果から SiO₂ の分散-凝集転移挙動と PNVA-SiO₂ 間の吸着相互作用について検討した。

2. 実験方法

SiO₂ は扶桑化学工業(株)製でゾルーゲル法により作製された表面未修飾まゆ型(平均一次粒径 12.3nm)であり水に 20.1wt%で分散している。PNVA 粉末は昭和電工(株)製の重量平均分子量が 5.0×10^5 (PNVA104)と 3.0×10^4 (PNVA107)の水溶液を凍結乾燥により調製した。

<添加実験> 水分散 SiO₂ を純水で希釈し、このときの SiO₂ 濃度を初期 SiO₂ 濃度とする。この分散液に PNVA 粉末を少量ずつ添加し、室温で攪拌溶解し PNVA/SiO₂ ハイブリッドサスペンションを調製した。PNVA/SiO₂ ハイブリッドサスペンションにおける SiO₂ の分散-凝集転移挙動はポリマー濃度に対する UV-vis スペクトル(透過率)の変化から検討した。

<界面張力測定> 添加実験と同様に PNVA/SiO₂ ハイブリッドサスペンションを調製し、PNVA/SiO₂ ハイブリッドサスペンションと空気の気液界面におけるポリマー濃度に対する界面張力の変化を表面張力計のプレート法(T=25°C)を用いて測定し PNVA-SiO₂ 間の吸着相互作用を検討した。

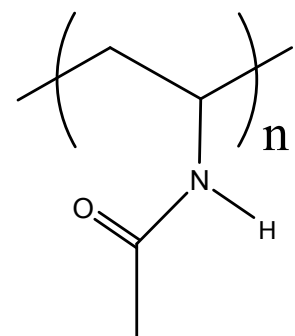


Fig.1 Poly-N-vinyl acetamide.

1 : 日大理工・院(前)・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U.

2 : 日大理工・学部・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

3 : 日化精工 Nikka Seiko Co., Ltd.

4 : 日大理工・教員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

3. 結果・考察

PNVA104/SiO₂及びPNVA107/SiO₂ハイブリッドサスペンションにおけるポリマー濃度に対する透過率（波長400nm）の変化をそれぞれ Fig.2 及び Fig.3 に示す。PNVA104 及び PNVA107 単体の水溶液ではどちらの場合でもポリマー濃度の増加とともに僅かに透過率の減少が見られた。この透過率の減少は PNVA が形成したミセルによる光の散乱によると考えられる。

初期 SiO₂ 濃度が低い時、ポリマー濃度を上昇させても PNVA104/SiO₂ ハイブリッドサスペンション及び PNVA107/SiO₂ハイブリッドサスペンションはどちらも高い透過率を維持している。

初期 SiO₂ 濃度が 7wt%の時、ポリマー濃度の上昇に伴って PNVA104/SiO₂ ハイブリッドサスペンションでは透過率の急激な減少が見られ、あるポリマー濃度からは透過率が変化しないが、分子量の低い PNVA107/SiO₂ハイブリッドサスペンションではポリマー濃度に対し透過率はほとんど変化しなかった。しかし、初期 SiO₂ 濃度が 15wt%の時はどちらのハイブリッドサスペンションでもポリマー濃度の上昇に伴い透過率が減少するが、PNVA104/SiO₂ハイブリッドサスペンションの場合、SiO₂ の急激な凝集により透過率は急激に減少するが、PNVA107/SiO₂ハイブリッドサスペンションでは透過率が緩やかに減少している。

これらの透過率が減少する現象は PNVA104 と SiO₂の間の吸着相互作用による PNVA104 と SiO₂の架橋凝集^[2]で生じた凝集体による光の散乱によると考えられる。

PNVA104 及び PNVA107 それぞれの水溶液におけるポリマー濃度に対する界面張力の変化を Fig.4 に示す。分子量の違いによる界面活性効果の差はあまり見られなかった。PNVA/SiO₂ハイブリッドサスペンションの界面張力測定の結果は当日示す。

4. 結言

PNVA/SiO₂サスペンションでは SiO₂への PNVA の吸着による架橋凝集効果及び分散安定化効果が現れた。また PNVA の分子量が高い程、凝集体が大きく成長した。

5. 参考文献

- [1] 正木ら, *Polymer Preprints*, Jpn, 62(1), 1423(2013)
- [2] 辻井薫ら監訳, 「翻訳 応用界面・コロイド化学ハンドブック」, p.135, (2006)

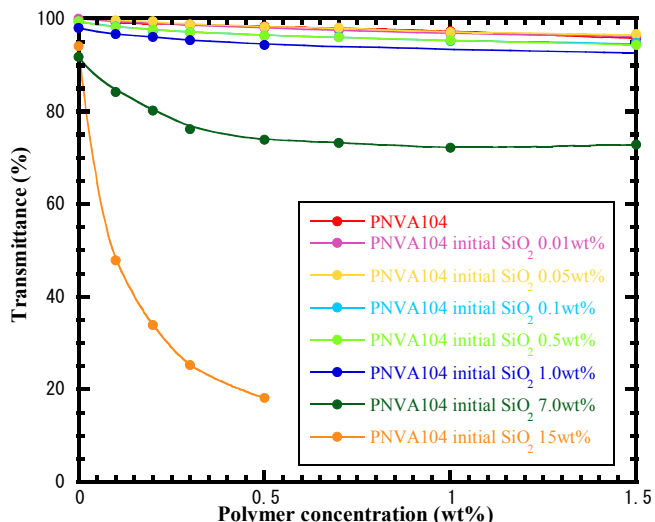


Fig.2 Polymer concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of PNVA104 solution and PNVA104/SiO₂ aqueous suspension.

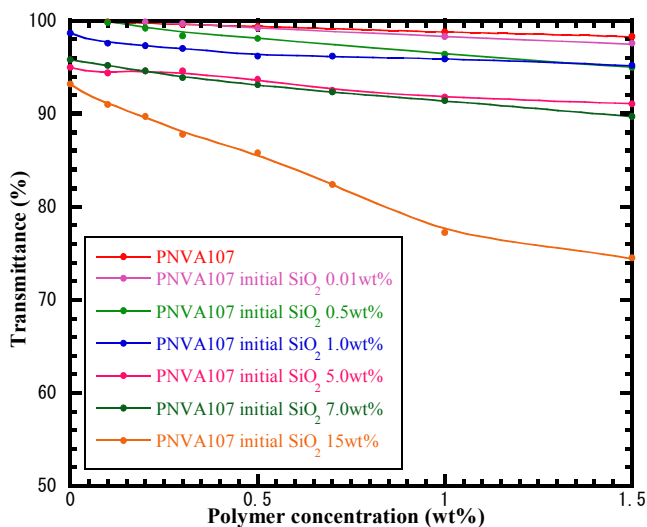


Fig.3 Polymer concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of PNVA107 solution and PNVA107/SiO₂ aqueous suspension.

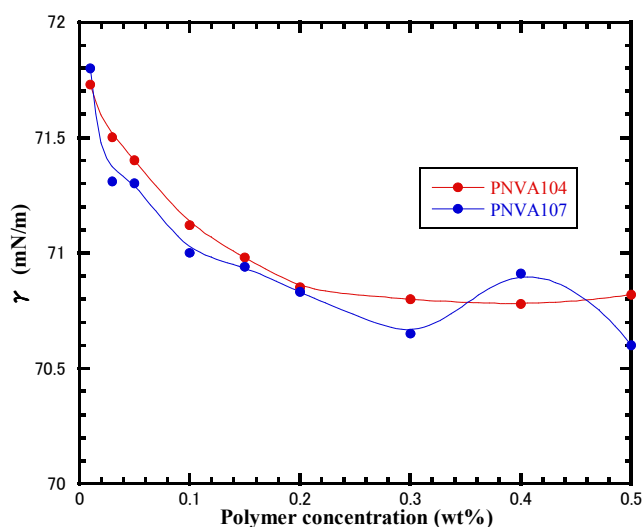


Fig.4 Polymer concentration dependence of surface tension (γ) of PNVA104 aqueous solution and PNVA107 aqueous solution. (T=25°C)