

N-28

ヒドロキシプロピルセルロース/ナノシリカハイブリッドフィルムの調製と物性 Preparation and Physical Properties of Hydroxypropyl Cellulose/Nano-silica Hybrid

○島田大樹¹, 正木壮介², 鈴木晶太², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Taiki Shimada¹, Sosuke Masaki², Shota Suzuki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: We have carried out the research on the dispersion-aggregation transition behavior of nano-silica(SiO₂) in hydroxypropyl cellulose (HPC)/SiO₂ aqueous hybrid suspension, and the adsorption interaction between the HPC and SiO₂ is affecting more than the entanglement interaction of polymer chains for the dispersion-aggregation transition behavior of SiO₂. HPC/SiO₂ hybrid film that have the interactions between SiO₂ and HPC based on the hydrogen bonding is expected to improvement of the physical properties further than HPC film. In this study, we fabricated HPC/SiO₂ hybrid film, and examined the physical properties.

1. 緒言

近年、グリーン・サステナブルケミストリーの観点から、石油由来の合成高分子の代替材料として環境への負荷が少ない改質セルロースが注目を集めている。環境負荷の低減に繋げる動きから水溶性高分子も他のケミカル材料と同じく高機能化が求められている。機械的強度、耐熱性、生分解性の特性を持つ水溶性高分子と表面硬度、弾性率、耐熱性に優れている無機材料を複合化することにより、両者の材料の特性を併せ持つ新規な有機-無機複合材料の創製が期待される。

本研究室では強い相互作用が期待される水溶性高分子とナノシリカ (SiO₂) に注目し、それらの水系ハイブリッドサスペンションにおいて、水素結合による吸着相互作用が SiO₂ の分散-凝集転移挙動に与える影響について研究を行ってきた。水溶性高分子であるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) と SiO₂ を用いた HPC/SiO₂ ハイブリッドサスペンションでは、透過率の減少挙動や表面張力の変化から高分子鎖同士の接触及び絡み合い相互作用よりも HPC と SiO₂ の間の吸着相互作用が影響を与えていることが示唆された¹⁾。この HPC/SiO₂ ハイブリッドサスペンションを溶媒キャスト法によってフィルム化することより、HPC/SiO₂ ハイブリッドフィルムにおいても互いの界面で吸着相互作用が働き、水素結合により HPC 単体フィルムよりも物性が向上すると期待される。

本研究では HPC/SiO₂ ハイブリッドフィルムを調製し、物性を検討した。

2. 実験操作

使用した水分散 SiO₂ ゼルは扶桑化学工業 (株) 製であり、ゾル-ゲル法で作製され、平均粒径 12.3nm、表面未修飾まゆ型で、水に 20.1 wt% で分散している。HPC は日本曹達 (株) 製であり重量平均分子量(Mw)が 1.0×10⁵ の HPC-SL を使用した。

HPC-SL/SiO₂ ハイブリッドサスペンションは、水分散 SiO₂ ゼルに純水を加え、HPC-SL と SiO₂ の重量比が所定の値となるように、HPC-SL を加えて室温で攪拌溶解することで得た。この際、HPC-SL と純水の仕込み量を一定とし、SiO₂ の含有量を変動させた。HPC と SiO₂ の仕込み組成は重量比で HPC100 に対する SiO₂ 量を表記した。HPC/SiO₂ ハイブリッドフィルムは、HPC/SiO₂ ハイブリッドサスペンションをシャーレに展開し、4~7 日間室温下で静置して溶媒をキャストして得た。さらに室温で 1 週間減圧乾燥し、HPC/SiO₂ ハイブリッドフィルム中の水を完全に除去した後、デシケーター内で保存した。HPC/SiO₂ ハイブリッドフィルムは透過率 (UV-vis スペクトル) 測定、熱重量 (TG) 測定、及び動的粘弾性 (DVA) 測定を行い、物性を検討した。

3. 結果・考察

HPC-SL/SiO₂ ハイブリッドフィルムの透過率 (波長 400nm) 及び膜厚の変化を Table 1 に示す。

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

2 : 日大理工・院 (前)・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U.

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

Table 1 Transmittance at 400nm in UV-vis spectra and thickness of the HPC-SL film and HPC-SL/SiO₂ hybrid films.

HPC-SL/SiO ₂	100/0 (HPC-SL)	100/10	100/20	100/30	100/40	100/50	100/60	100/70	100/80	100/90	100/100
Transmittance (%) -Center	50	8	5	3	3	2	14	32	62	72	76
Thickness (mm) -Center	0.3	0.57	0.59	0.66	0.69	0.98	0.66	0.67	0.87	0.59	0.62
Transmittance (%) -Outside	51	20	20	16	14	41	40	44	69	73	77
Thickness (mm) -Outside	0.29	0.27	0.25	0.24	0.27	0.26	0.37	0.45	0.64	0.47	0.57

HPC-SL/SiO₂ ハイブリッドサスペンションではHPC-SLに対するSiO₂の含有量に依存して透過率は単調に減少し、SiO₂含有量が高くなるとSiO₂に水素結合による吸着相互作用により生成する凝集体が増加したことによる¹⁾と考えられる。一方、HPC-SL/SiO₂ ハイブリッドフィルムではフィルムの外側の膜厚は中心と比較し、厚くなる傾向があり、特に重量比100/10~100/70では、透過率は膜厚に強く依存し、厚くなると著しく減少した。しかし、重量比100/80~100/100のフィルムの透過率は膜厚に依存せず、HPC単体フィルムより高い値を示した。SiO₂含有量が高くなると透過率は重量比100/10~100/40で減少するが、100/70以上においては再び高くなった。サスペンションにおいてHPCの吸着によって形成されるSiO₂凝集体は、フィルム中でHPCマトリックスに良好に分散し、モルフォロジーを形成していると考えられる。SiO₂はHPC単体に比較して、圧倒的に高い透過率(ほぼ100%)を示すので、SiO₂含有量の増加は透過率の単調な増加を予測させるが、重量比100/10~100/70で減少し、再び上昇する傾向の理由については現在検討中である。

HPC-SL/SiO₂ハイブリッドフィルムのDVA曲線をFig.1に示す。約-50~0°C付近に側鎖の運動による貯蔵弾性率の減少が確認され、約150°C付近に主鎖の運動による貯蔵弾性率の減少が確認された。HPC-SL単体フィルムの破断温度は約175°C付近であるが、SiO₂の含有量が増加すると徐々に上昇した。重量比100/20では明確なプラトー領域が出現し、破断温度約225°C付近となった。これらの結果からHPC-SLの水酸基とSiO₂表面のシラノール基との水素結合による吸着相互作用の擬似架橋の形成による²⁾と考えられる。HPC(Mw=6×10⁴)と20~40μmサイズのSiO₂(ガラスビーズ)を用いて作製し、ハイブリッドフィルムのDVA曲線²⁾に比べ、ナノシリカハイブリッドフィルムでは貯蔵弾性率の増加及び破断温度の向上が確認された。これは本研究で用いたナノメートルサイズのSiO₂の大きな比表面積による²⁾と考えられる。

4. 結言

HPC-SLとSiO₂ナノ粒子のハイブリッドフィルムにおいて、SiO₂の重量比が増加すると透過率は直ちに低下するが再び上昇し、貯蔵弾性率及び破断温度は共に向上し、プラトー領域が出現した。

5. 参考文献

- 1) 正木ら, Polym., Prep., Jpn., Vol.62, No.1 (2013)
- 2) 矢野彰一郎, Polym.,35 (25), 5565-5570 (1994)

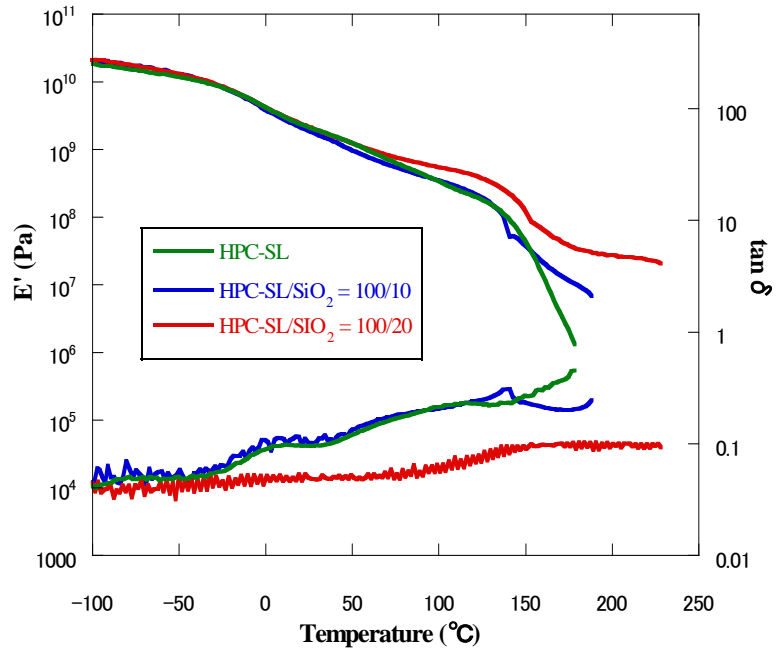


Fig.1 DVA curves of the HPC-SL/SiO₂ films (heating rate:5°C/min, Frequency:10Hz, N₂ flow).