

N-16

水系 PEG/SiO₂ ハイブリッドサスペンションにおけるナノ粒子の分散-凝集転移 Dispersion-Flocculation Transition of Nano-Particle in Hybrid Suspension of PEG/SiO₂ in H₂O

黄厦¹ 鈴木晶太² 星徹² 萩原俊紀² 矢野彰一郎² 澤口孝志²
Xia Huang¹, Shouta Suzuki², Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara²,
and Shoichiro Yano², Takashi Sawaguchi²

Abstract: In preparation of hybrids using blending poly (ethylene glycol) (PEG) with nano SiO₂ particle in H₂O, we measured the dispersion-flocculation transition behavior of the SiO₂ nano-particle in the hybrid suspension and examined the effect of the formation of entanglement of polymer molecule in H₂O on the flocculation behavior of SiO₂ particle.

1. 緒言

我々は透明高分子中に無機微粒子をランダム分散させた透明有機-無機複合材料の創製を目指して研究を行っている。これまでの研究では、有機溶媒系におけるポリメタクリル酸メチル (PMMA) とコロイダルナノシリカ (SiO₂) のブレンドにおいて、ポリマーの濃度がハイブリッドサスペンション中の SiO₂ の分散-凝集転移及びハイブリッドフィルムの透明性に与える影響について検討してきた¹⁾。その結果、透明なハイブリッドサスペンションが急激に白濁する臨界ポリマー濃度 (C*) が存在するだけでなく、C* はポリマーの分子量に依存し、分子量が低くなるとともに高濃度側に現れるが、ある分子量以下では明確な C* が出現しないことが明らかになった。また、C* 以下の濃度で調製した透明ハイブリッドフィルム中の SiO₂ は二次凝集が抑制され、ランダムに分散し、PMMA の透明性を維持していることを見出した。

本研究では、水分散ナノ粒子と水溶性ポリマーであるポリエチレングリコール (PEG) を用いて、水中での PEG/SiO₂ ハイブリッドサスペンションにおけるナノ粒子の分散-凝集転移について、有機溶媒系ハイブリッドサスペンションとの相異を比較検討した。

2. 実験方法

SiO₂ は扶桑化学工業 (株) 製コロイダルナノシリカである。有機溶媒系で用いたシリカはイソプロピルアルコールに分散している。サイズや型などの詳細は当日示すが、ハイブリッドサスペンションは、PMMA の良溶媒 THF で所定の初期シリカ濃度に調整したサスペンションに PMMA を添加して調製した。水系で用いた水分散 SiO₂ は濃度 20.1 wt%，平均一次粒径 12.3 nm，表面未修飾繖型である。また、PEG は SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製であり、重量平均分子量 (Mw) は、0.4 × 10⁴ (PEG0.4)、1.0 × 10⁴ (PEG 1.0) と 10.0 × 10⁴ (PEG10) である。有機溶媒系と同様にして、水で所定濃度に調整した SiO₂ サスペンションに PEG 粉末を少量ずつ添加して得られるハイブリッドサスペンションの UV-vis スペクトル (透過率) を測定し、分散-凝集転移を検討した。また、ポリマー溶液の物性として、ウペローデ粘度計を用いて相対粘度を測定した。

3. 結果と考察

先ず、有機溶媒系の分散凝集転移に関して要約する¹⁾。Fig.1 に分子量の異なる単分散 PMMA における透過率 (400 nm) の変化を示す。ポリマー濃度が高くなると、透過率が急激に減少する。この時のポリマー濃度を C* と呼ぶ。分子量が高くなると C* は低濃度にシフトし、ある分子量以下では明確な C* が出現しないという特有の分子量依存性が確認された。低濃度の時、高分子は孤立鎖として存在し、孤立鎖が互いに接触する濃度 (C₀*) を超えると、絡み合いが起こり、SiO₂ が凝集する。この絡み合いが C* と主な駆動力であると考察した。

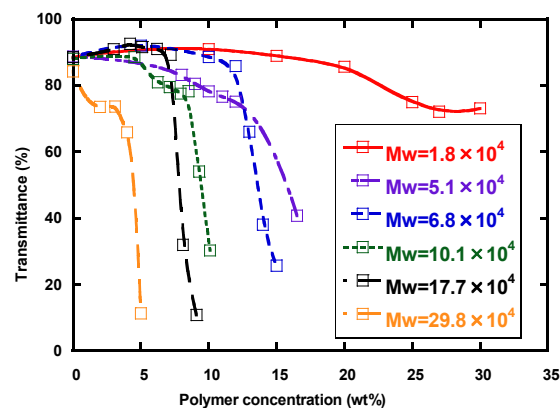


Fig.1 polymer concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of (monodisperse) PMMA/SiO₂ hybrid suspension in THF.

1 : 日大理工・院 応化 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ.

2 : 日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon University.

Fig.2 に THF 及び THF・IPA 混合溶媒における単分散 PMMA ($M_w 29.8 \times 10^4$) 溶液の相対粘度の濃度依存性を示す。希薄溶液 (孤立鎖) 領域では、ポリマー濃度の上昇に伴い、相対粘度は徐々に上昇した。 $\log C = -0.5$ (0.3wt%) 以上の濃度では PMMA 鎖は相互侵入し、絡み合いが形成され初め、相対粘度が急激に上昇した。この濃度範囲 ($\log C = -0.5 \sim 0.5$ は 0.3~3wt%) は絡み合い形成領域と考えられる。Fig.1 に示されるように、この試料の C^* は 3wt% 付近に現れている。つまり、 C^* はポリマー間の絡み合い相互作用の影響を強く受けたことを強く示唆している。

一方、水系において、PEG 0.4 及び PEG 1.0 の DMF/GPC (PS 換算) によると、それぞれ $M_w = 6.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.03$ 及び $M_w = 1.9 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.03$ であり、共に単分散試料であるが、PEG10 は $M_w = 1.7 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.65$ と多分散試料であった。

Fig.3 に PEG0.4 と PEG1.0 の PEG/SiO₂ ハイブリッドサスペンションの透過率 (波長 400nm) の変化を示す。シリカ無添加の場合、どの PEG においてもポリマー濃度 25wt% まで透過率はほとんど変化しなかった。PEG0.4 では初期 SiO₂ 濃度 10wt% でもポリマー添加濃度 25wt% まで透過率はほとんど変化しなかった。PEG1.0 では初期シリカ濃度 7 と 10wt% の場合も、透過率が PEG 添加時に幾分低下するが、その後 25wt% まで 89% 程度を維持した。初期シリカ濃度 15 及び 20.1wt% では、ポリマー添加 (0.2wt%) と同時に透過率は減少し始め、それぞれポリマー濃度 5 及び 3wt% で透過率 80 及び 60% 程度で安定した。しかしどちらの場合もポリマー濃度の増加とともに透過率は幾分徐々に上昇した。これはポリマー濃度が高くなり SiO₂ が再分散されたことによると考えられる。PEG10 における挙動は PEG0.4 と 1.0 と全く異なった。詳細は当日示す。

Fig.4 に PEG 水溶液の相対粘度を示す。PEG0.4 と 1.0 は $\log C = 0 \sim 1$ (1 から 10wt%) で絡み合いが形成され粘度は急激に上昇した。多分散型 PEG10 の場合、幅広い分子量分布から成るが、高い平均分子量のためより低濃度で粘度が上昇した。

4. 結言

水系 PEG/SiO₂ ハイブリッドサスペンションにおける分散-凝集挙動は、有機溶媒系 PMMA/SiO₂ の場合と全く異なった。水系では Fig.3 に現れた透過率の減少は PEG の添加と同時に起こり、有機溶媒系 (Fig.1) のような C^* は出現しなかった。Fig.4 に示される“絡み合い形成領域”と無関係な挙動を示し、分散-凝集メカニズムについては、水と PEG とシリカの相互作用を考慮して今後の課題である。

5. 参考文献

- 1) 澤口孝志, Polyfile, 3, 25-29, (2008); 表面, 48 (2), 1-9, (2010); 表面, 48 (3), 1-7, (2010)

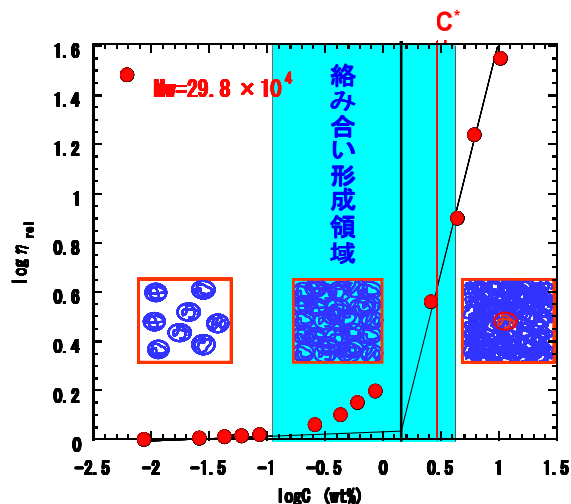


Fig.2 Polymer concentration dependence of relative viscosity of PMMA $M_w 29.8 \times 10^4$ /THF IPA solution.

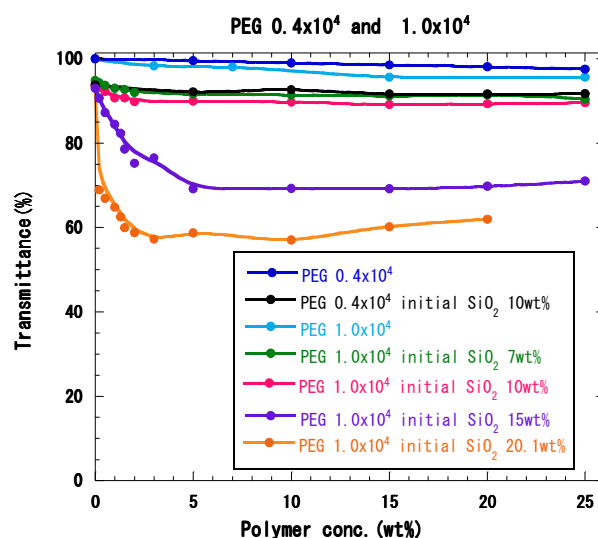


Fig.3 Polymer-concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of PEG aqueous solution and PEG/SiO₂ suspension in H₂O.

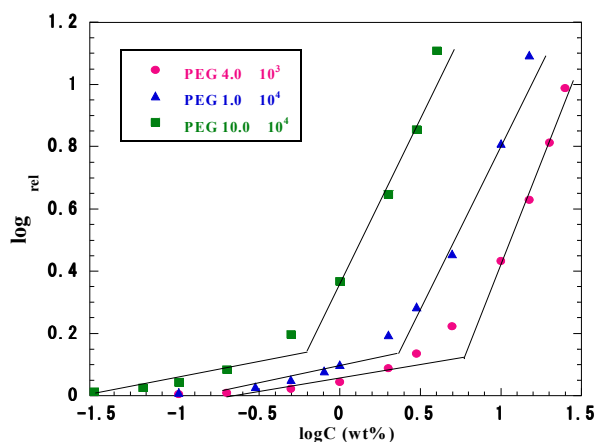


Fig.4 Polymer concentration dependence of relative viscosity of PEG(1.0×10^4) aqueous solution.