

N-42

PMMA/SiO₂ ナノハイブリッドサスペンションの分散-凝集転移
 ~ 高分子-ナノ粒子間相互作用 ~

Dispersion-Flocculation Transition in PMMA/SiO₂ Nano Hybrid Suspension
 ~ Interaction between Polymer and Nano Particles ~

○中西悠輔¹, 星徹², 萩原俊紀², 澤口孝志²*Yusuke Nakanishi¹, Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara², Takashi Sawaguchi²

Abstract: In the preparation of transparent hybrids by blending poly (methyl methacrylate) (PMMA) with SiO₂ nano-particle, we found that the flocculation of the SiO₂ nano-particle is generated, when the polymer concentration in the suspension exceeds the critical concentration. In this study, the interaction between PMMA film and SiO₂ nano-particles was measured using a quartz crystal microbalance method to elucidate the mechanism of dispersion-flocculation transition.

1. 緒言

近年、有機高分子と無機化合物の両者の特性を併せ持つ新規な有機-無機複合材料の開発が盛んに行われている。我々は、コロイダルナノシリカ(SiO₂)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブレンドにおいて、ポリマー及び SiO₂ ゾル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研究を行ってきた。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*)が存在し、C*はポリマーの分子量に影響を受け、分子量が低いほど C*は高濃度側に現れることが判明した。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 2 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。これまで PMMA の添加実験で C*が添加する PMMA の分子量に依存することからポリマーの絡み合いが影響を与えていると主張してきた¹⁾。そこで、本研究では絡み合い以外の影響を調べるために PMMA-SiO₂間の相互作用を Quartz Crystal Microbalance (QCM) を用いて検討した。

2. 実験操作

SiO₂ は、扶桑化学工業(株)製コロイダルナノシリカゾル(SiO₂)を用いた。SiO₂①は平均一次粒径 13nm, 会合型, 表面メチル修飾, IPA に約 12.5wt%で分散している。SiO₂②は平均一次粒径 13nm, 真球型, 表面メチル修飾, IPA に約 25.1wt%で分散している。SiO₂③は平均一次粒径 12.3nm, まゆ型, 表面未修飾, 水に約 20.1wt%で分散している。用いた PMMA はラジカル重合によって調製した Mw=2.0×10³ Mw/Mn=1.3 および Mw=9.0×10⁴ Mw/Mn=1.8 のものを用いた。

<ハイブリッドサスペンションの調製> 各 SiO₂ ゾルと THF を混合し, PMMA:SiO₂の重量比が 1:1 になるように PMMA を溶解させて調製した。

<QCM 測定> 先ず水晶センサーが安定化した後, その金薄膜上にクロロホルムで溶解した PMMA 溶液(1.0µg/ml)を所定量採取し, キャストによって固定化した。その後 IPA 中で安定化させ, そこに SiO₂ ゾルを所定量添加して SiO₂ ナノ粒子のセンサーへの吸着挙動から PMMA-SiO₂間の相互作用を評価した。また, 調製した PMMA/SiO₂ハイブリッドサスペンションを滴下してハイブリッド膜を金薄膜上に固定化し, PMMA/SiO₂ハイブリッド膜-SiO₂間の相互作用を評価した。

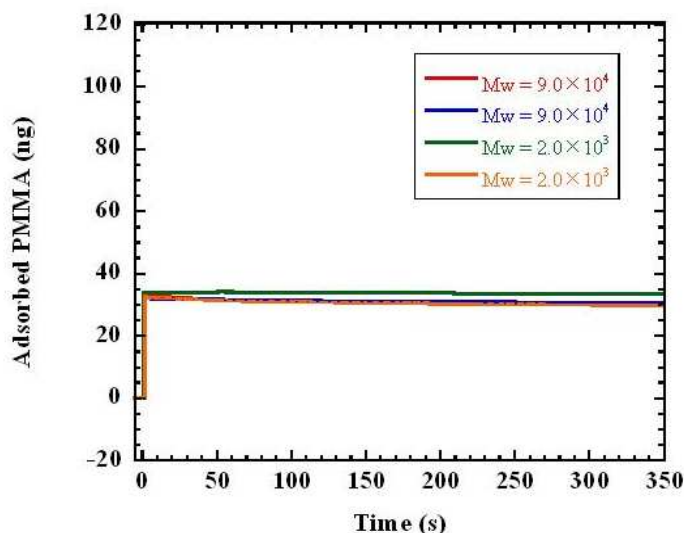


Fig.1 Time change of amount of PMMA adsorbed on the QCM sensor in IPA.

3. 結果・考察

SiO₂ゾルが分散した透明サスペンションに PMMA を添加していくと、低いポリマー濃度では可視光領域において高い透過率を示したが、あるポリマー濃度に達すると、急激に透過率が減少する臨界ポリマー濃度：C*が確認された。この現象はC*を超えるとサスペンション中のポリマー鎖同士の大きな絡み合い効果が現れ、分散していた SiO₂ が急激に二次凝集したと考えられる。

メチル修飾 SiO₂ では初期 SiO₂ 濃度に依存して C* の現れる濃度に違いが見られた。初期 SiO₂ 濃度が低い場合 C*は高濃度側で現れるが、初期 SiO₂ 濃度が高くなるにつれて C*は低濃度に現れる。またある程度初期 SiO₂ 濃度が上昇すると C*は一定の濃度へ収束した。C*の収束濃度はそれぞれ SiO₂①:7wt%, SiO₂②:10wt%となった。未修飾 SiO₂とは異なり PMMA 鎖が絡み合いを起こし SiO₂ 間の距離が狭まっても、表面シラノール基(Si-OH 基)の一部がメチル修飾されているため、すぐには二次凝集せず各 SiO₂ の安定性の違いによって C*の現れる濃度に違いが現れたと考えられる。

未修飾 SiO₂ では初期 SiO₂ 濃度を変化させても C* の現れる濃度に変化はなく、どの濃度でも約 5wt% 付近に現れた。これは PMMA 鎖が絡み合いを起こし、SiO₂ 粒子間の距離が凝集可能な距離まで縮まり二次凝集を起こしたと考えられる。

Fig.1 に QCM センサーに PMMA を固定化した時の吸着量の経時変化を示す。分子量の異なる PMMA(Mw=9.0×10⁴, 2.0×10³)において 30~35ng で同程度の吸着量であった。このグラフからポリマーの分子量によらず一定量のポリマーがセンサー上に固定できたことが分かる。

PMMA-SiO₂ 間の相互作用を Fig.2 で調べた。PMMA は Mw=9.0×10⁴ のものを用いた。表面メチル修飾である SiO₂①②よりも表面未修飾の SiO₂③の方が PMMA への吸着量が多い。表面未修飾の SiO₂ は表面メチル修飾の SiO₂ よりもシラノール基 (SiOH) が多く存在する。よって SiO₂ の凝集は、SiO₂ 表面のシラノール基とメチル基の存在割合に依存し、PMMA-SiO₂ 間の相互作用 (水素結合) 力は SiOH 基含有量の増加と共に強くなると考えられる。このことから SiO₂①と②が同じ表面メチル修飾であるのに吸着量に差が出た原因は、表面のメチル修飾率の違いによって PMMA への相互作用の強さが異なるからだと考えられる。

PMMA/SiO₂ ハイブリッド膜-SiO₂ 間の相互作用を Fig.3 で調べた。PMMA にほぼ吸着していない SiO₂②を除き、SiO₂①と③は PMMA 膜だけのときと比べて SiO₂ の吸着量が増えていることがわかる。シラノール基の含有量が増加するほど PMMA/SiO₂ ハイブリッド膜との相互作用が強くなることが分かる。このことから SiO₂ のシラノール基同士の相互作用が働いていると考えられる。

4. 参考文献

- 1) 最近では、澤口,表面,48(2),31(2010),48(3),65(2010)

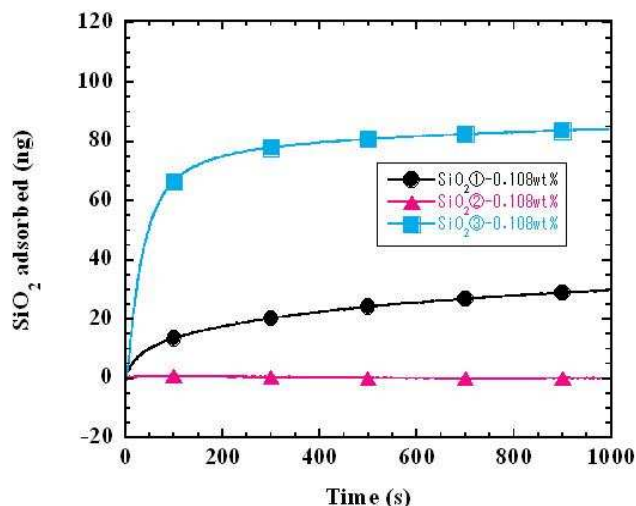


Fig.2 Time change of amount of SiO₂ adsorbed on the OCM sensor held PMMA in IPA.

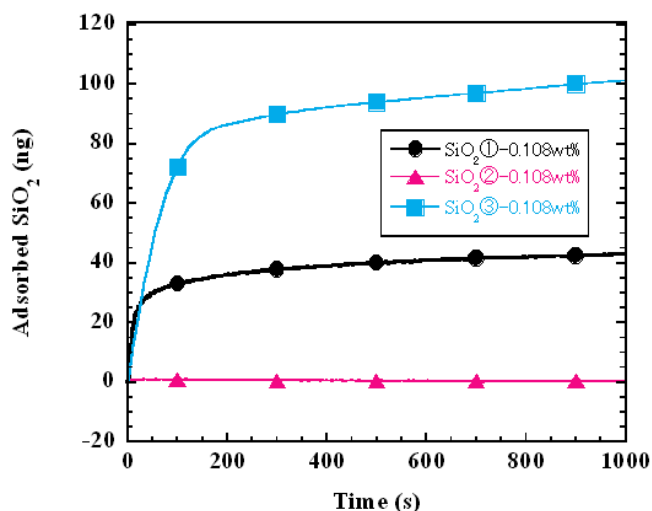


Fig.3 Time change of amount of SiO₂ adsorbed on the QCM sensor held PMMA/SiO₂ (①②③ 1/1) hybrid in IPA.