

N-11

水溶性高分子/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Dispersion-Flocculation Transition of SiO₂ Nano-particle in Aqueous Suspension of Water-soluble Polymer/SiO₂ Hybrid黄厦¹ 正木壮介² 鈴木晶太¹ 只野剛^{3,4} 星徹⁵ 萩原俊紀⁵ 矢野彰一郎⁵ 澤口孝志⁵Xia Huang¹, Sosuke Masaki², Shota Suzuki¹, Tsuyoshi Tadano^{3,4}, Toru Hoshi⁵, Toshiki Hagiwara⁵,and Shoichiro Yano⁵, Takashi Sawaguchi⁵

Abstract: In preparation of transparent hybrids using blending poly(ethylene glycol) (PEG) and hydroxypropyl cellulose (HPC) with SiO₂ nano-particle, we studied on the effect of the entanglement formation of polymer molecules in H₂O and the interactions between polymer and SiO₂ on the dispersion-flocculation transition of the SiO₂ nano-particle in the aqueous hybrid suspension.

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。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。本研究では単分散ポリエチレングリコール(PEG)及びヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を用いた水溶性高分子/SiO₂ ハイブリッドサスペンションにおける分散-凝集転移について検討した。

2. 実験方法

SiO₂ は扶桑化学工業(株)製水分散コロイダルナノシリカを使用した。SiO₂ はゾルゲル法で作製された平均一次粒径 12.3nm, 表面未修飾疎水性型で、水に 20.1wt%分散している。単分散 PEG は SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製であり、重量平均分子量(Mw)は 0.4×10⁴ (PEG 0.4) と 1.0×10⁴ (PEG 1.0) 及び 3.5×10⁴ (PEG 3.5) である。HPC は日本曹達(株)製であり、Mw は 4×10⁴ (HPCSSL) と 10×10⁴ (HPCSL) である。所定濃度の SiO₂・水透明サスペンションに分散ポリマー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。SiO₂-ポリマー間の相互作用は表面張力と動的光散乱測定によって評価した。

3. 結果と考察

まず、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*が現れる主な駆動力であると考察した。

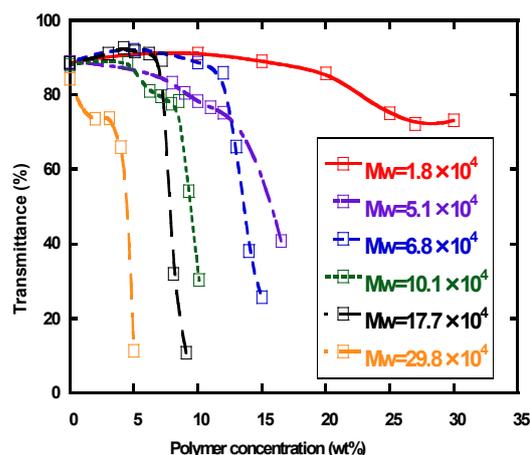


Fig. 1 polymer concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of (monodisperse) PMMA/SiO₂ hybrid suspension in THF.

1 : 日大理工・院 応化 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・学部・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日化精工株式会社 Nikka Seiko Co., Ltd. 4 : 日大理工・客員研究員・応化 Institute College of science and Technology, Nihon Univ. 5 : 日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ.

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示唆している。

水溶性高分子において、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。HPCSSL 及び HPCSL はそれぞれ $M_w = 6.2 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.05$ 及び $M_w = 1.3 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.38$ であり、共に多分散試料である。

Fig. 3 にポリマー濃度に対する PEG/SiO₂ ハイブリッドサスペンションの UV-vis スペクトルの透過率 (波長 400nm) の変化を示す。PEG0.4 と PEG1.0 では初期 SiO₂ 濃度 15wt% の場合、ポリマー添加と同時に透過率が減少し始め、それぞれ 76 と 70% 程度で安定した。一方、PEG3.5 では初期 SiO₂ 濃度 10wt% の場合、PEG0.4 と PEG1.0 と比較してより低濃度で透過率が著しく減少した。Fig.3 における透過率の減少と表面張力の減少は、ほぼ同じ濃度の範囲で現れた。このことから、ミセル形成、PEG-SiO₂ 間の吸着、及び SiO₂ の凝集が協働して進行すると考えられる。

Fig. 4 にポリマー濃度に対する HPC/SiO₂ ハイブリッドサスペンションの透過率(400nm)の変化を示す。まず、シリカ無添加の場合、HPC 4×10^4 と HPC 10×10^4 どちらにおいても、ポリマー濃度 0.001mol% 付近から徐々に減少した。一方、初期 SiO₂ 濃度 20.1wt% のサスペンションの場合、HPC 4×10^4 と HPC 10×10^4 ではともにポリマー濃度の増加とともに透過率は減少するが、減少率は高分子量 HPC 10×10^4 の方が大きい。さらに、HPC 10×10^4 ではポリマー濃度 0.00018mol% 付近でゲル化した。これらの結果は SiO₂-HPC 間の分子間の相互作用が、分子量に依存することを示唆している。

ポリマー水溶液の表面張力との関連は当日に示す。

4. 結言

水溶性 Polymer/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 と Fig.4 に現れた透過率の減少は PEG と HPC 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。水溶性高分子における SiO₂ 分散-凝集メカニズムについては今後の検討課題である。

5. 参考文献

- 1) 澤口孝志, 高分子, **56** (a), HT07062 (2007); Polyfile, **3**, 25-29 (2008); 表面, 48 (2), 1-9 (2010); 表面, 48 (3), 1-7 (2010); 高分子学会予稿集, **61** (2), 4689-4690 (2012).

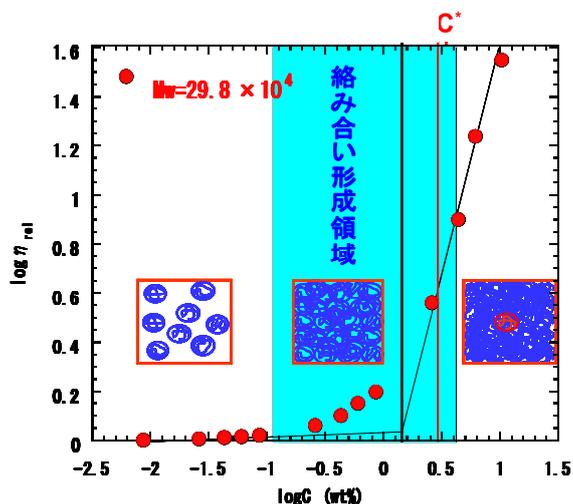


Fig. 2 Polymer concentration dependence of relative viscosity of PMMA $M_w 29.8 \times 10^4$ /THF-IPA solution.

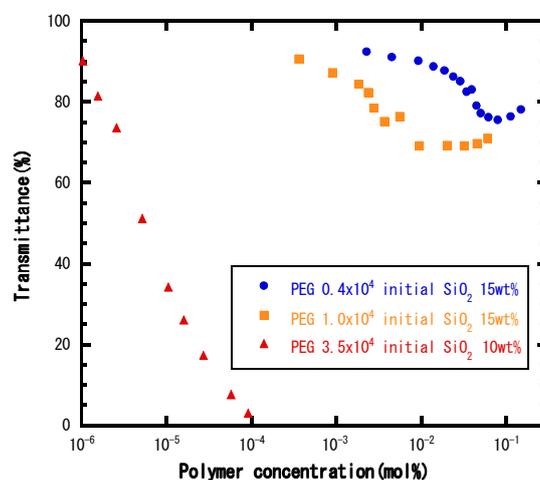


Fig. 3 Polymer-concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of PEG/SiO₂ hybrid aqueous suspension.

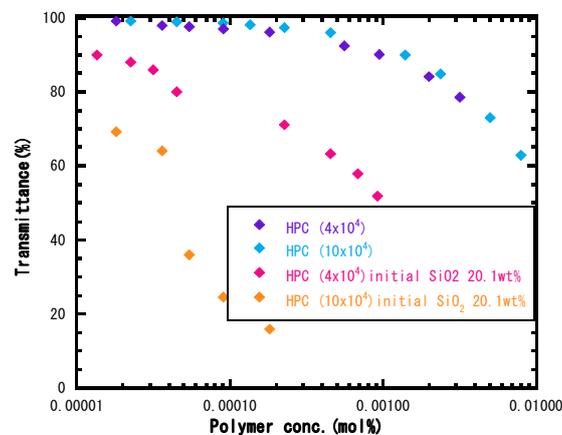


Fig. 4 Polymer-concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of HPC/SiO₂ hybrid aqueous suspension.