

N-35

## HPC/SiO<sub>2</sub> ナノハイブリッドサスペンションの分散-凝集転移 Dispersion-Flocculation Transition in HPC/SiO<sub>2</sub> Nano Hybrid Suspension

○正木壮介<sup>1</sup>, 鈴木晶太<sup>2</sup>, 黄厦<sup>2</sup>, 只野剛<sup>3, 4</sup>, 星徹<sup>5</sup>, 萩原俊紀<sup>5</sup>, 矢野彰一郎<sup>6</sup>, 澤口孝志<sup>5</sup>  
\*Sosuke Masaki<sup>1</sup>, Shota Suzuki<sup>2</sup>, Xia Huang<sup>2</sup>, Tsuyoshi Tadano<sup>3, 4</sup>, Toru Hoshi<sup>5</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>5</sup>, Shoichiro Yano<sup>6</sup>  
and Takashi Sawaguchi<sup>5</sup>

Abstract: Hydroxypropyl cellulose (HPC) is a water-soluble polymer having a number of hydroxypropyl groups. In the organic hybrid suspension of PMMA/SiO<sub>2</sub>, it was found that entanglement formation of the polymer chain caused the flocculation of SiO<sub>2</sub>. On the other hand, the aqueous hybrid suspension expects that adsorption interactions in which polymer chain and SiO<sub>2</sub> are strong causes the flocculation. In this study, we examined on the behavior of dispersion-flocculation transition of SiO<sub>2</sub> in the aqueous hybrid suspension of HPC/SiO<sub>2</sub>.

### 1. 緒言

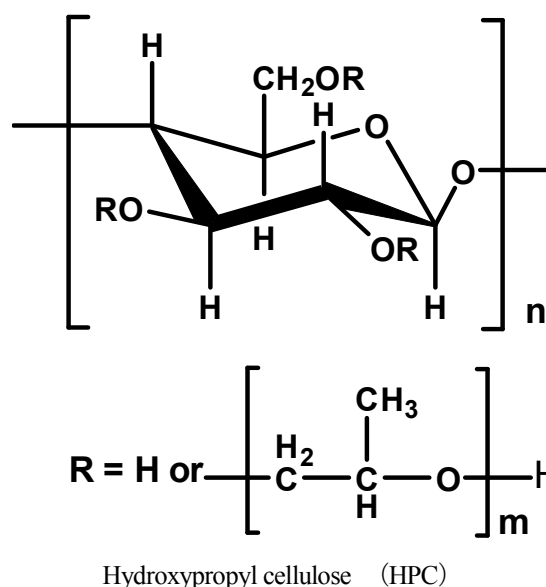
わが研究室では、これまでにコロイダルナノシリカ (SiO<sub>2</sub>) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) の有機溶媒系ブレンドにおいて、ポリマー及び SiO<sub>2</sub> ゼルの濃度がハイブリッドサスペンションの SiO<sub>2</sub> の分散-凝集転移現象及びハイブリッドフィルムに与える影響について研究を行ってきた。その結果、ポリマー濃度が高くなると、ある濃度で透過率が急激に減少し白濁する濃度 C\* が存在すること及び C\* は分子量が高くなると低濃度側にシフトし、絡み合いを形成しない分子量以下になると C\* が出現しないことが見出された。また C\* 以下の濃度で調製したハイブリッドフィルムでは、SiO<sub>2</sub> 凝集が抑制され、PMMA 中に良好に分散し PMMA の透明性を維持していることが明らかになった。これらの結果から、C\* がポリマー鎖間の絡み合い相互作用によって誘起される絡み合い凝集であることを提唱した。一方、わが研究室では対照的に水分散 SiO<sub>2</sub> ゼルと水溶性ポリマー間の強い吸着相互作用が期待される水系サスペンションにおける SiO<sub>2</sub> の凝集機構の解明に着手した。

本研究では、水溶性ポリマーであるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を用いて HPC/SiO<sub>2</sub> の水系ハイブリッドサスペンションにおける SiO<sub>2</sub> の分散-凝集転移挙動に与える相互作用について検討した。

### 2. 実験

使用した SiO<sub>2</sub> ゼルは扶桑化学工業 (株) 製の PL-ISL で、ゼル-ゲル法で作製され平均一次粒径 12.3nm、表面未修飾まゆ型で、水に 20.1wt% 分散している。HPC は日本曹達 (株) 製であり数平均分子量 (Mn) が  $0.4 \times 10^5$  である HPC-SSL と HPC-SL (Mn =  $1.0 \times 10^5$ ) を使用した。

有機溶媒系と同様に、所定濃度の SiO<sub>2</sub>/水サスペンションに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 スペクトルにおける透過率 (400nm) を測定し、分散-凝集転移挙動を検討した。またウベローデ粘度計 (恒温槽温度; 25°C) にて、HPC 水溶液の相対粘度を測定し、ポリマー間の絡み合いの影響について検討した。さらに表面張力測定から HPC と SiO<sub>2</sub> との相互作用について検討した。



1:日大理工・学部・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ. 2:日大理工・大学院生・応化 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3: 日大理工・客員研究員・応化 Institute College of Science and Technology, Nihon University. 4:Nikka Seiko Co.,Ltd. 5:日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon University. 6:日大理工・研究員・応化 College of Science and Technology, Nihon University.

### 3. 結果と考察

Fig.1 に HPC-SL/ SiO<sub>2</sub> サスペンションにおけるポリマー濃度に対する透過率の変化を示す. HPC-SL 単体ではポリマー濃度の増加に伴って透過率が減少した. これは着色 HPC 試料によると考えられる. HPC-SL 単体に対して初期 SiO<sub>2</sub> 濃度 12wt% までは HPC-SL の添加と同時に透過率が直ちに減少するものの, ある HPC 濃度以上では透過率の減少は緩やかになった. しかしながら, 15 及び 20.1wt% における透過率はポリマーの添加と同時に急激に減少したが, サスペンションの粘度が増大し測定不能となった. Fig.2 に分子量が HPC-SL よりも小さい HPC-SSL/ SiO<sub>2</sub> サスペンションにおけるポリマー濃度の変化に対する透過率の変化を示す. 結果は HPC-SL (Fig.1) とほぼ同様な挙動を示した. これらの結果は, 有機溶媒系ハイブリッドサスペンションの分散-凝集転移挙動と異なることを示唆している.

HPC-SL 水溶液の相対粘度に対するポリマー濃度の影響を Fig.3 に示す. HPC 濃度の増加により相対粘度の急激な増加が確認された. HPC 鎖の接触・絡み合いは 0.25~1.50wt% で起こると考えられ, この濃度付近で, SiO<sub>2</sub> サスペンション中の SiO<sub>2</sub> の凝集が進行すると推測される. しかし, Fig.1 及び 2 に示されるように, HPC / SiO<sub>2</sub> ハイブリッドサスペンションにおいては, この濃度付近で明瞭な C\* は現れず, ポリマーの添加と同時に透過率が減少することから, SiO<sub>2</sub> の分散凝集転移は高分子鎖の絡み合いの影響だけではなく HPC と SiO<sub>2</sub> の間の吸着相互作用が大きく影響していると考えられる.

### 4. 結言

以上のように, 水系ハイブリッドサスペンションにおける透過率の減少挙動は, ポリマー鎖同士の絡み合いによる相互作用だけでは説明できないと結論される.

HPC 添加と同時に透過率が急激に減少することから, HPC 鎖と SiO<sub>2</sub> 間の吸着相互作用が強く影響を与えていると考えられる.

表面張力測定による HPC 鎖と SiO<sub>2</sub> 間の吸着相互作用に関するデータは当日示す.

### 4. 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).

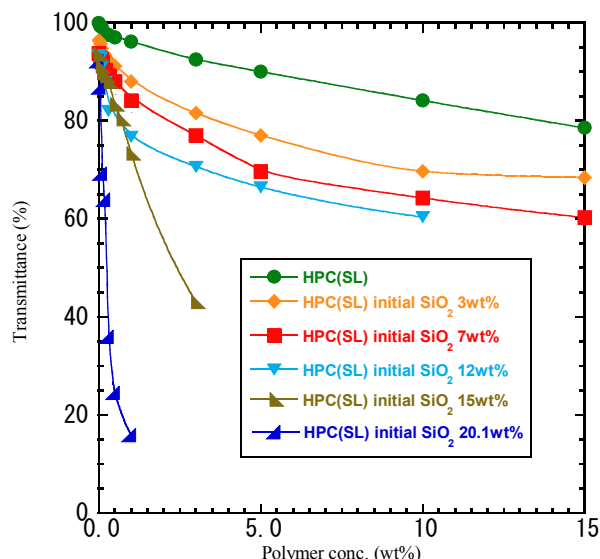


Fig.1 Polymer-concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of HPC SL ( $M_n=1.0 \times 10^5$ ) aqueous solution and HPC SL / SiO<sub>2</sub> suspension.

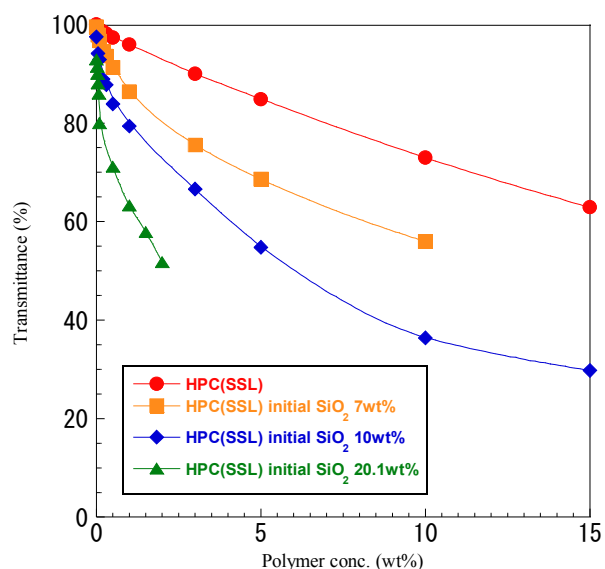


Fig.2 Polymer-concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of HPC SSL ( $M_n=0.4 \times 10^5$ ) aqueous solution and HPC SSL / SiO<sub>2</sub> suspension.

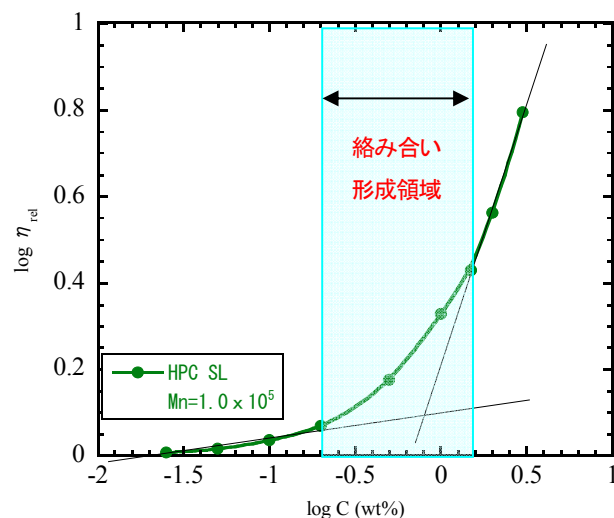


Fig.3 Polymer concentration dependence of relative viscosity of HPC-SL ( $M_n=1.0 \times 10^5$ ) aqueous solution.