

N-41

水溶性高分子/ナノ粒子水系サスペンションの分散凝集転移挙動に基づく透明ハイブリッドの調製

Preparation of Transparent Hybrid Films Based on Dispersion-Agglomeration Behavior of Water-soluble Polymer/Nanoparticles Aqueous Suspension

○喬揚業¹, 鈴木晶太², 梅原龍一郎³, 植草健太³, 佐々木大輔⁴, 星徹⁵, 萩原俊紀⁵, 澤口孝志⁵*Yangye Qiao¹, Shota Suzuki², Ryuichiro Umehara³, Kenta Uekusa³, Daisuke Sasaki⁴, Toru Hoshi⁵, Toshiki Hagiwara⁵, Takashi Sawaguchi⁵

Abstract: We have carried out the research on the dispersion-agglomeration transition behavior of water-soluble polymer/nanoparticles aqueous hybrid suspension. In this study, we fabricated water-soluble polymer/nanoparticles hybrid films using solvent casting and examined the physical properties.

1. 緒言

近年、環境負荷の低減のために無溶剤化、水系化への転換などの取り組みが行われており水溶性ポリマーの需要が高まっている。水溶性ポリマーの構造や官能基には様々な種類があり、界面活性を持つものは吸着作用などの性質を有し、特に微粒子に対する水質改質剤、顔料分散剤、凝集剤、安定化剤などとして、洗剤、紙、繊維、食品の原料や加工材料などの様々な分野で使われている。水溶性ポリマーは分子量によってその機能が変化することが知られており、構造が同一であっても水溶性ポリマーの分子量と微粒子の種類組み合わせによって分散剤や凝集剤など使い分けて使用される。

我々はこれまでにいくつかの種類の水溶性ポリマーとコロイダルナノシリカ(SiO₂)の水系ハイブリッドサスペンションにおける SiO₂ の分散-凝集転移挙動に関する研究を行ってきた^[1]。微粒子表面へのポリマーの吸着は微粒子の凝集や分散安定化に大きく影響を与え、表面に多くの水酸基を持つ SiO₂ は水溶性ポリマーの持つ親水基との間の強い相互作用が期待される。

本研究ではヒドロキシプロピルセルロース(HPC)とSiO₂, ポリ-N-ビニルアセトアミド(PNVA)とSiO₂及びヒドロキシプロピルセルロース(HPC)とアルミナ(Al₂O₃)の水系ハイブリッドサスペンションを調製し、ハイブリッドサスペンションにおけるナノ粒子の分散-凝集転移挙動について検討し、溶媒キャスト法によってハイブリッドフィルムを調製し、ナノ粒子と高分子間の相互作用が物性に与える影響を検討する。

2. 試料・実験方法

SiO₂ は扶桑化学工業(株)製でゾル-ゲル法により作製された表面未修飾まゆ型(平均一次粒径 12.3nm)であり水に 20.1wt%で分散している。Al₂O₃は川研ファインケミカル株式会社製で、ゾル-ゲル法で調製された繊維状のベーマイト状粒子で平均短径 4nm, 平均長径 3000nm で、水に 4.5-5.4 wt%分散している Al₂O₃-F3000 と平均短径 4nm, 平均長径 1000nm の水に 4.5-5.0 wt%分散している Al₂O₃-F1000 を使用した。水溶性高分子の二種類 HPC 及び PNVA はそれぞれ日本曹達(株)製であり、重量平均分子量(Mw)が 1.0×10⁵ の HPC-SL 及び昭和電工(株)製で重量平均分子量(Mw)が 5.0×10⁵ の PNVA104 を使用した。

ハイブリッドサスペンションは、水分散ナノ粒子ゾルに純水を加え、水溶性高分子とナノ粒子を所定重量比とし、水溶性高分子を加えて室温で攪拌溶解して得た。この際、水溶性高分子と純水の仕込み量を一定とし、ナノ粒子の含有量を変動させた。水溶性高分子とナノ粒子の仕込み組成は重量比で水溶性高分子 100 に対するナノ粒子の量を表記し、透過率(UV-vis スペクトル)測定を行なう。ハイブリッドフィルムは、水溶性高分子/ナノ粒子ハイブリッドサスペンションをシャーレに展開し、20~30 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、物性を検討する。

1 : 日大理工・院(前)・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U.

2 : 日大理工・研究生・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U

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

4 : 日大理工・客員研究員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

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

3. 結果及び考察

Fig.1 に HPC/SiO₂ ハイブリッドサスペンション調製時の SiO₂ ナノ粒子の重量組成に対するハイブリッドサスペンションとそのキャストフィルムの紫外可視 (UV-vis) スペクトルにおける透過率(波長 400nm) の変化を示す. HPC/SiO₂ ハイブリッドサスペンションでは, SiO₂ ナノ粒子 (あるいは HPC) の重量組成が変化しても, 透過率は比較的に高い値(76–86%)を保持した. 一方, HPC/SiO₂ ハイブリッドフィルムでは SiO₂ ナノ粒子の重量組成が増加すると, ハイブリッドフィルムの透過率は低下し, SiO₂ ナノ粒子組成が 30wt% で約 20% となったが, 30wt% を超えると急激に上昇し, 50wt% で 90% に到達し, その後も高い透過率を保持した.

サンプル瓶中のサスペンションの液面の高さから, 総固形分の濃度の経時変化を推定した. 水の蒸発速度は, HPC の重量組成が増加するとともに遅くなった. これは HPC 分子鎖が絡み合いを形成する HPC 濃度以上では水溶液が高い粘性を示すことに起因する. HPC 単独及び SiO₂ ナノ粒子重量組成 10-30wt% のハイブリッドサスペンション中の総固形分の濃度は, それぞれ 60 日目で約 33wt% 及び 45wt% であり, 高い粘性が呈したが目視で透明であった. しかしながら, 66 日(総固形分濃度 86%) 付近から液表面から白濁し, 約 70 日(総固形分濃度:100wt% 近傍) 頃から液色が黄色から緑色・紫色の混色を呈した. この発色は HPC 鎖の液晶の形成に起因し HPC 重量組成の増加とともに紫色が濃くなった. SiO₂ ナノ粒子の組成が 100wt% では, 粘度の著しい増加も見られず 55 日目で総固形分濃度ほぼ 100wt% に達し, ガラス化した. Fig.2 に SiO₂ ナノ粒子の重量組成 50,70 および 90 wt% においてサスペンション全体がゲル化した時の写真を示す. ゲル化に要した時間は, それぞれ 41, 8 および 46 日であった. また, 重量組成 60 および 80wt% のサスペンションのゲル化時間はそれぞれ 50 および 70wt% の場合とほぼ同時期であった. ゲル化時間が異なるものの, 水の蒸発速度は SiO₂ ナノ粒子の重量組成の増加とともに速くなったが, 透明なヒドロゲルの状態を保ったままフィルム化した. その原因は HPC 分子鎖の上の OH 基と SiO₂ ナノ粒子表面の Si-OH 基が水分子の介在により HPC-H₂O-SiO₂ 間で効果的に水素結合を形成することによって, ナノ粒子同士の水素結合による凝集を抑制し, SiO₂ ナノ粒子が HPC 分子鎖中に均一に分散し, 水分子の蒸発により HPC-SiO₂ ナノ粒子間の水素結合が徐々に増加したと考えられる.

以上, 水分散媒中で HPC と SiO₂ ナノ粒子との強い相互作用が発現した水系ハイブリッドサスペンションから, SiO₂ ナノ粒子が HPC 分子鎖中に均一に分散した透明 HPC/SiO₂ ナノ粒子ハイブリッドフィルムが調製できることを見いだした. このような水溶性ポリマーと金属酸化物ナノ粒子水系ハイブリッドサスペンション及び透明ハイブリッドフィルムの調製が期待されている. PNVA/SiO₂ 系及び HPC/Al₂O₃ 系についての透過率及びフィルム物性の結果は当日に示す.

4. 参考文献

[1] T.Tadano,R.Zhu,S.Suzuki,T.Hoshi,D.Sasaki,S.Yano,T.Sawaguci,高分子論文集, Vol. 71, No. 10, pp. 471-474

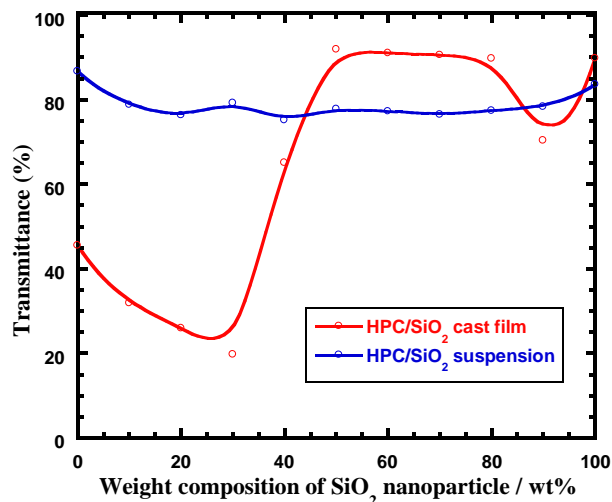


Fig. 1 Change in the transmittance of HPC/SiO₂ nanoparticle aqueous suspension and its hybrid film as a function of the weight composition of SiO₂ nanoparticle at the time of suspension preparation.

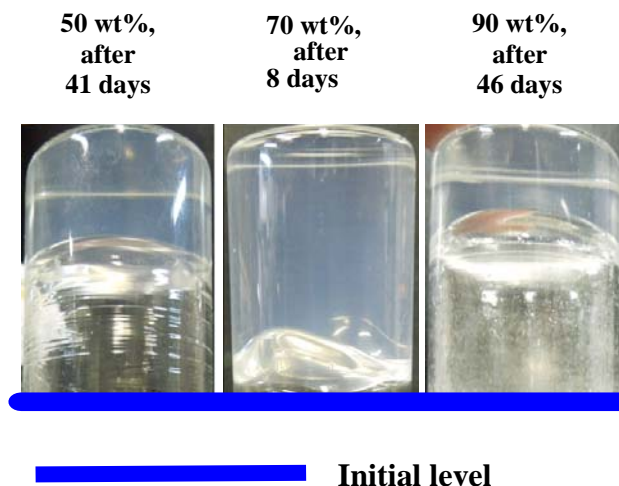


Fig. 2 Photographs of hydrogel of HPC/SiO₂ nanoparticle aqueous suspension as a function of the weight composition of SiO₂ nanoparticle at the time of suspension preparation.