

N-6

## 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 ハイブリッドの調製

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

○喬揚業<sup>1</sup>, 鈴木晶太<sup>3</sup>, 只野 剛<sup>2</sup>, 佐々木大輔<sup>4</sup>, 星徹<sup>5</sup>, 萩原俊紀<sup>5</sup>, 澤口孝志<sup>6</sup>, 青柳隆夫<sup>5</sup>  
\*Yangye Qiao<sup>1</sup>, Shota Suzuki<sup>2</sup>, Tsuyoshi Tadano<sup>3</sup>, Dasuke Sasiki<sup>4</sup>, Toru HOSHI<sup>5</sup>, Toshiki HAGIWARA<sup>5</sup>, Takashi  
SAWAGUCHI<sup>6</sup>, Takao AOYAGI<sup>5</sup>

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。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( $\text{SiO}_2$ )の水系ハイブリッドサスペンションにおける  $\text{SiO}_2$  の分散-凝集転移挙動に関する研究を行ってきた<sup>[1]</sup>。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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  とヒドロキシプロピルセルロース (HPC)<sup>[1]</sup>、ポリ-N-ビニルアセトアミド(PNVA)<sup>[2]</sup>及びポリビニルアルコール(PVA)と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、実験方法

$\text{SiO}_2$  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。水溶性高分子の HPC は日本曹達(株)製の重量平均分子量(Mw)が  $1.0 \times 10^5$  の HPC-SL であり、PNVA は昭和電工(株)製で重量平均分子量(Mw)が  $5.0 \times 10^5$  の PNVA104 を使用した。PVA は日本合成化学工業(株)製の重量平均分子量(Mw)が  $1.6 \times 10^4$  のゴーセノール GL-05, 部分鹸化度 86.5~89 mol%を使用した。

ハイブリッドサスペンションは、所定濃度の水分散  $\text{SiO}_2$  ゾルに水溶性高分子(HPC, PNVA, PVA)を  $\text{SiO}_2$  に対して所定重量比で加え、室温で攪拌溶解して得た。この際、純水と固形分(ポリマーと  $\text{SiO}_2$  の総質量)の仕込み量は一定(固形分:2 及び 10wt%)とし、ポリマーと  $\text{SiO}_2$  の重量比を 0 : 100~100 : 0 まで 10%ずつ変化させて透過率(UV-vis スペクトル)を測定した。これらの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ハイブリッドフィルムを調製し、さらに室温で1週間減圧乾燥して、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。

1 : 日大理工・院(前)・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U. 2 : 日化精工 Nikka Seiko Co., Ltd, 3 : 日大理工・研究生・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. 6 : 日大理工・元教員・理工研 Research Institute of Science and Technology, CST, Nihon-U.

## 3、結果・考察

Figs.1, 2 及び 3 に HPC/SiO<sub>2</sub>, PNVA/SiO<sub>2</sub> 及び PVA/SiO<sub>2</sub> ハイブリッドサスペンション調製時の SiO<sub>2</sub> 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透過率(波長 400nm)の変化をそれぞれ示す。

Fig.1<sup>[1]</sup> において, HPC/SiO<sub>2</sub> ハイブリッドサスペンションの透過率は SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の重量組成が変化しても, 高い値を保持した. HPC フィルム単体の透過率は 45%程度であり, SiO<sub>2</sub> 粒子組成が増加すると, ハイブリッドフィルムの透過率は低下し, SiO<sub>2</sub> ナノ粒子組成が 30wt%で約 20%となったが, 驚くべきことに 30wt%を超えると急激に上昇し, 50wt%で 90%に到達した. 透過率は重量組成 50wt%以上では高い値を保持した.

Fig.2に示されるように,PNVA/SiO<sub>2</sub>ハイブリッドサスペンションは HPC/SiO<sub>2</sub>と同様に SiO<sub>2</sub>ナノ粒子の重量組成が変化しても, 透過率は高い値を保持した. 一方, ハイブリッドフィルムでは SiO<sub>2</sub>ナノ粒子の重量組成が 0wt%から 70wt%まで高い透過率(90%以上)を保持したが, 80wt%で透過率が 0%まで急激に減少した. ポリマー中に分散した SiO<sub>2</sub>間で大きなサイズの凝集体が形成し沈殿するので, フィルム中の組成が偏り, 透過率が急激に減少したと考えられる<sup>[2]</sup>.

Fig.3 において,PVA/SiO<sub>2</sub>ハイブリッドサスペンションは SiO<sub>2</sub>ナノ粒子の重量組成が 10~30wt%の時, 透過率は低下したが, 30wt%を超えると急激に上昇し, その後高い値を保持した. ハイブリッドフィルムでは SiO<sub>2</sub>ナノ粒子の重量組成が 10wt%の時透過率は 40%まで低下し, その後 30wt%を超えると急激に上昇し, 50wt%で 90%に到達した. そして 80wt%で透過率が 0%まで急激に減少した. PNVA/SiO<sub>2</sub>ハイブリッドフィルムと同様に SiO<sub>2</sub>の大きなサイズの凝集体が生成し沈殿が生じた結果, 透過率が急激に減少したと考えられる.

以上,ハイブリッドフィルムにおいて,SiO<sub>2</sub>ナノ粒子の重量組成が 80~90wt%ではSiO<sub>2</sub>間のネットワーク形成による凝集が生起し沈殿が生成し透過率が低下したと考えられる. 80wt%以下では,SiO<sub>2</sub>とポリマーとの良好なネットワークが形成され高い透過率が保持されたと考えられる. しかしながら,非晶性の PNVA を除き,液晶及び結晶の形成が知られている HPC 及び PVA は,40wt%以下の SiO<sub>2</sub>が核剤<sup>[3]</sup>として働き結晶化が促進されたため透過率が低下したと考えられる.

## 5、参考文献

- [1] 只野 剛, 朱 睿, 鈴木 晶太, 星 徹, 佐々木 大輔, 矢野 彰一郎, 澤口 孝志, 高分子論文集, **71** (10), 471-474(2014).
- [2] Y. QIAO et al, Polymer Preprints, Japan **64**, (1), 1Pe079 (2015)
- [3] T. YAMAGUCHI et al, Polymer preprints, Japan **64**, (2) 1Pb042 (2015)

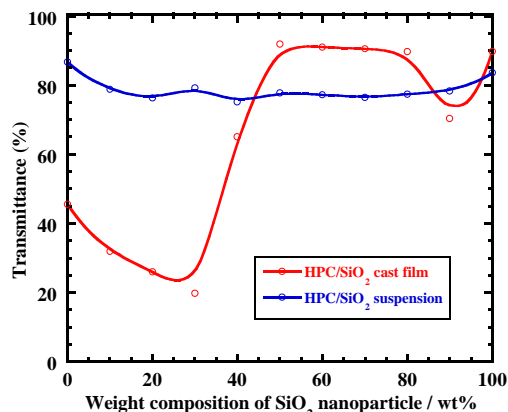


Fig.1 Transmittance at 400nm in UV-vis spectra of the HPC/SiO<sub>2</sub> hybrid suspension and film.

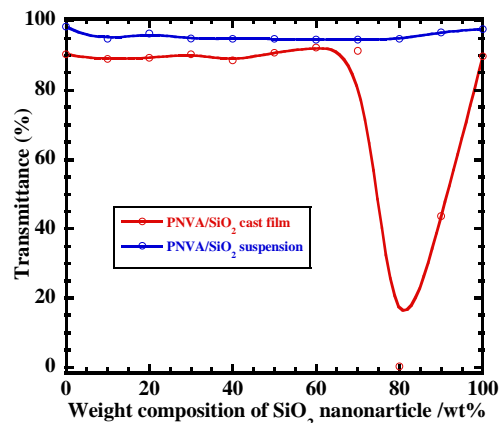


Fig.2 Transmittance at 400nm in UV-vis spectra of the PNVA/SiO<sub>2</sub> hybrid suspension and film.

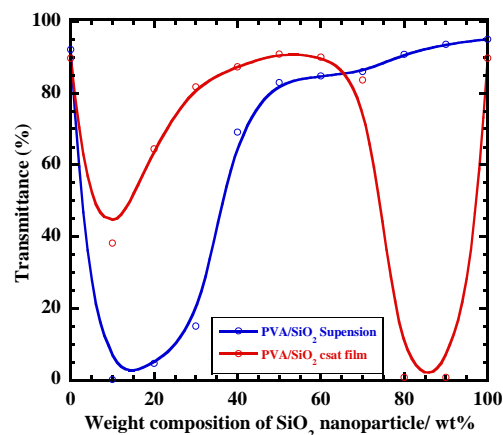


Fig.3 Transmittance at 400nm in UV-vis spectra of the PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid suspension and film.