

高分子吸着によるフェームドシリカの 高分子マトリックス中での分散挙動

Dispersion Behavior of Polymer-Adsorbed Fumed Silica in a Polymeric Matrix

近藤 雄介¹⁾ 鳥飼 直也¹⁾ 浅田 光則²⁾ 鎌田 洋平²⁾ 石井 孝浩²⁾
Yusuke KONDO¹⁾ Naoya TORIKAI¹⁾ Mitsunori ASADA²⁾
Yohei KAMATA²⁾ Takahiro ISHII²⁾

キーワード

高分子吸着シリカ、分散挙動、質量フラクタル次元

1. はじめに

高分子にシリカ、クレイ、金属等のナノ粒子を少量添加することにより、その機械的強度やレオロジー特性等の材料特性が大きく向上する高分子ナノコンポジット材料が注目されている。このような高分子コンポジット材料が示す物性は、高分子マトリックス中の粒子の分散状態、凝集構造の形成等に強く依存する。

本研究では、マトリックスとしてポリスチレンを用い、それに同種もしくは異種の高分子を物理吸着させた親水性フェームドシリカを混合し、高分子吸着の有無およびマトリックス高分子の分子量の違いによるシリカの分散、凝集挙動への影響を透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により明らかにする。

2. 実験

2-1. 試料

シリカへの吸着高分子として、ポリスチレン PS (数平均分子量 $M_n=112\times 10^3$) 及び、PS と非相溶なポリ (2-ビニルピリジン) P2VP ($M_n=56\times 10^3$ 、 141×10^3) を用いた。また、マトリックス成分には M_n が 60×10^3 、 112×10^3 、 224×10^3 、 1000×10^3 の 4 種類の PS を用いた。ここで用いた高分子は全て Polymer Source 社より購入した。

シリカには日本アエロジル社製の親水性フェームドシリカ Aerosil-130 を用いた。その比表面積は 130 ± 25 m^2/g 、シラノール基の表面数密度は 2.0 nm^{-2} 、一次粒子径 ($2a$) は 16 nm である。

シリカには日本アエロジル社製の親水性フェームドシリカ Aerosil-130 を用いた。その比表面積は 130 ± 25 m^2/g 、シラノール基の表面数密度は 2.0 nm^{-2} 、一次粒子径 ($2a$) は 16 nm である。

2-2. サンプル調製

PS 吸着シリカは、シクロヘキサンを分散媒として、PS 溶液と、超音波により分散させたシリカサスペンションを混合し、 35 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内で 24 時間、キュートミキサーを用いて 1000 rpm で振とうした後、遠心分離を行い沈降成分として得た。シリカへの PS の吸着量はシリカ 1 g あたり約 0.1 g であった。P2VP 吸着シリカについては、クロロホルムを分散媒に用い、 25 $^{\circ}\text{C}$ で振とうすることにより得た。P2VP のシリカへの吸着量は約 0.1 g/g で、PS の場合と同程度であった。また、クロロホルム中では P2VP

1) 三重大学大学院工学専攻化学分子素材工学専攻
Department of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University

2) 株式会社クラレ くらしき研究センター
Kurashiki Research Center, Kuraray Co., Ltd.

の方が PS より優先的にシリカに吸着することを確かめた。

観察用フィルム状試料は、PS の 4 vol%クロロホルム溶液を分散媒とするシリカサスペンションから、溶媒キャスト法により調製した。シリカは、マトリックス PS に対して 5 wt%加えた。サスペンションはスターラーを用いて 24 時間室温で攪拌した後、テフロン製ビーカーを用いて、ドラフト内で比較的短い時間で分散媒をキャストしてフィルム状試料を得た。その後、溶媒キャスト膜は膜中の残存分散媒を取り除くために 6 時間真空中で乾燥した。

2-3.測定装置及び条件

透過型電子顕微鏡 (TEM) は三重大学電子顕微鏡センター所有の JEOL1011 (日本電子社製) を用い、加速電圧 80 kV にて測定を行った。溶媒キャスト膜を短冊状に切り出し、エポキシ樹脂で包埋した後、マイクロトームにより 90 nm の厚みで切り出した超薄切片を TEM 観察用試料とした。シリカは PS、P2VP と比べて十分に高い電子密度を有するため、超薄切片の染色は行わなかった。

SAXS 測定は、SPRING-8 フロンティアソフトマター開発専用ビームライン FSBL (BL03XU) [1] 第二実験ハッチで X 線の波長 (λ) 及びカメラ長 (L) について、以下の 2 通りの条件で行った。

条件 1) $\lambda=0.1 \text{ nm}$ 、 $L=1.729 \text{ m}$

$$\rightarrow q=0.07\sim 1 \text{ nm}^{-1}$$

条件 2) $\lambda=0.2 \text{ nm}$ $L=8.056 \text{ m}$

$$\rightarrow q=0.008\sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$$

検出器には R-AXIS IV(IP)を使用した。溶媒キャスト膜の表面に対し垂直方向から X 線を照射する through view 測定を行った。また、 L の較正には、周期長 65.3 nm のコラーゲンを用いた。データの解析には FIT2D [2] を使用した。

3. 結果と考察

3-1.TEM 観察

高分子吸着の有無による PS ($M_n=112\times 10^3$) マトリックス中でのフェームドシリカの分散状態を TEM にて観察した。結果を Fig.1 に示す。TEM 写真中のコントラストが暗い領域がシリカに相当する。高分子未吸着の場合に比べて、PS あるいは P2VP が予め物理吸着されたシリカの方が PS マトリックス中での分散性が高いことが判った。また、PS と P2VP 吸着シリカを比較すると、マトリックス成分の PS と非相溶な P2VP を吸着させたシリカの方がシリカの凝集サイズが小さく、PS マトリックス中での分散性が良いことが判った。

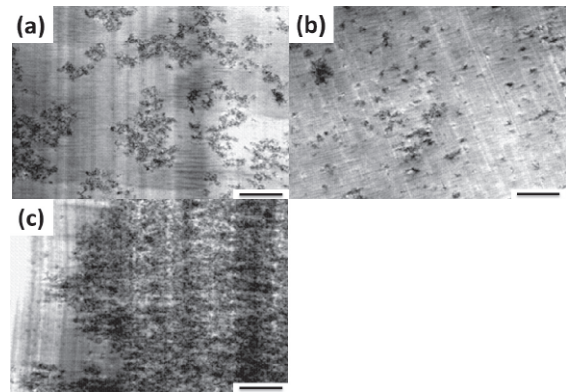


Fig.1 PS マトリックス中の (a) PS 吸着、(b) P2VP ($M_n=141\times 10^3$) 吸着、(c) 高分子未吸着フェームドシリカの TEM 画像。図中のスケールバーは 2 μm に相当する。

次に分子量が異なる PS マトリックス中での P2VP 吸着シリカの TEM 写真を Fig.2 に示す。ここで、シリカに物理吸着させた P2VP の M_n は 56×10^3 であった。マトリックス PS の分子量に依らずシリカの凝集サイズに大きな違いは見られず、いずれもシリカの高い分散状態が得られた。一方、マトリックス PS の分子量が増加するにつれてシリカの凝集体間の距離が増加する傾向が見られた。

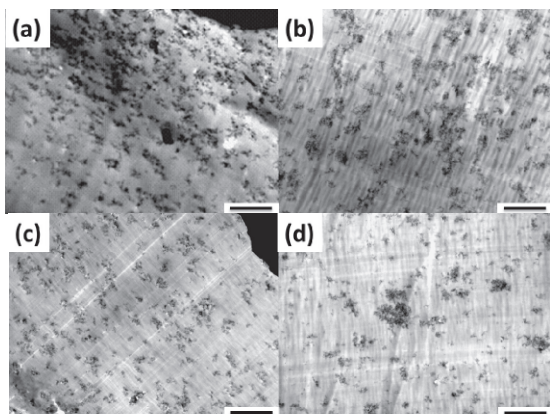


Fig.2 分子量の異なるマトリックス PS 中の P2VP 吸着フェームドシリカの TEM 写真。マトリックス PS の分子量：(a) $M_n=60 \times 10^3$ 、(b) $M_n=112 \times 10^3$ 、(c) $M_n=224 \times 10^3$ 、(d) $M_n=1000 \times 10^3$ 。図中のスケールバーは $2 \mu\text{m}$ に相当する。

3-2. SAXS 測定

Fig.3 にフェームドシリカを添加した PS コンポジットで観測された典型的な二次元 X 線散乱パターンを示す。PS 単独では、特定の方向に強いストリークを有する異方性の散乱パターンが観測されたが、フェームドシリカを添加することで、PS 単独の場合に見られた異方性の散乱は抑制されることが判った。ここでは同心円状の散乱パターンから、円環平均により散乱強度 $I(q)$ を散乱ベクトル $q (=4\pi/\lambda)\sin\theta$ の関数として得た。 2θ は散乱角を示す。

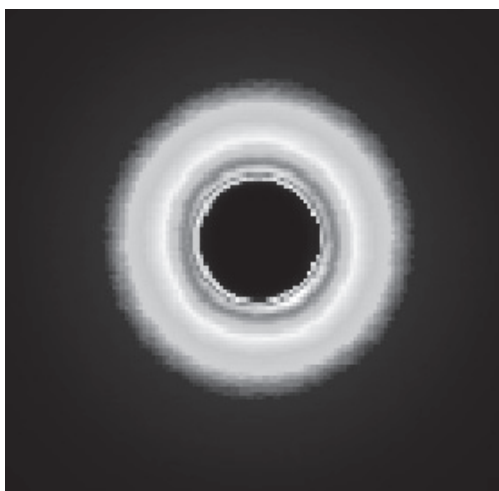


Fig.3 SAXS 測定で得られた二次元散乱パターンの例。

Fig.4 に、シリカ表面の高分子吸着の有無による SAXS プロファイルの違いを比較する。図中には、条件 1) および 2) で測定したデータを縦軸方向にだけシフトさせているが、両者の重複部は良く一致した。高分子未吸着と P2VP 吸着の場合では、両者は非常によく似た散乱プロファイルを示したが、PS 吸着シリカはそれらとは僅かに異なるプロファイルを示した。

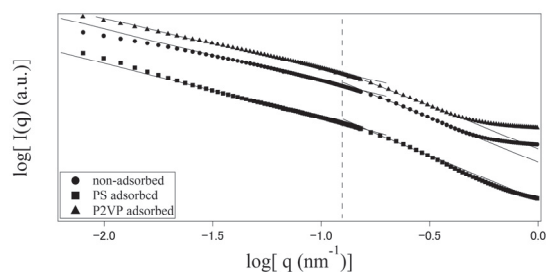


Fig.4 高分子吸着の有無によるフェームドシリカ/PS コンポジットの SAXS プロファイル。試料は Fig.1 に示されたものと同じ。図中の破線は $q=a^{-1} (\text{nm}^{-1})$ の位置を示す。

Fig.5 に分子量が異なる PS マトリックス中に P2VP 吸着シリカを分散させた試料について、SAXS プロファイルを比較する。high- q 側ではマトリックス PS の分子量に依らずいずれもよく似た散乱プロファイルを示したのに対して、low- q 側ではマトリックス PS の分子量の増加に伴い散乱強度の傾きが僅かに緩やかになる傾向が見られた。

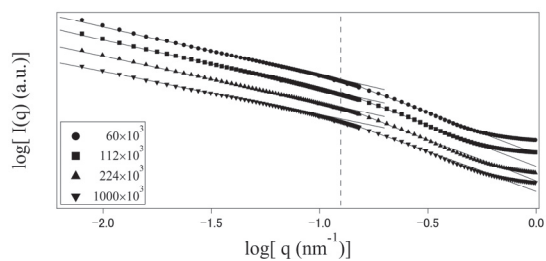


Fig.5 マトリックス分子量の違いによるフェームドシリカ/PS コンポジットの SAXS プロファイル。試料は Fig.2 に示されたものと同じ。図中の破線は $q=a^{-1} (\text{nm}^{-1})$ の位置を示す。

ここで観測された SAXS プロファイルは電子密度の高いシリカに起因し、またフュームドシリカはフラクタル構造を有すると仮定すると、

$$I(q) \sim q^{-p}$$

と表される。 $q < 0.125 \text{ nm}^{-1} (=a^{-1})$ における $I(q)$ プロファイルの両対数プロットの傾き p により、質量フラクタル次元 D_m が

$$p = D_m$$

と見積もられる。また $q > 0.125 \text{ nm}^{-1}$ での領域で得られる傾き p は、表面フラクタル次元 D_s と空間次元 d ($d=3$) により

$$p = 2d - D_s$$

と関連づけられる。

見積もられた D_m と D_s の値を Table.1 にまとめる。見積もられたシリカの D_m は 1.8~2.2 程度となり、過去に同等の親水性フュームドシリカで SANS 測定により見積もられた PS の *trans*-デカリン溶液を分散媒とするサスペンション中の値 2.0 と近い値を示した[3]。また、マトリックス PS の分子量が高くなるのに伴い、SAXS プロファイル中の $q=a^{-1}$ 付近に見られる散乱強度が僅かに増加することにより、 P の値が小さくなる傾向がみられた。一方、 D_s については、系に依らずほぼ一定の値を示した。

Table 1. 見積もられた PS コンポジット中のフュームドシリカの質量フラクタル次元 (D_m) と表面フラクタル次元 (D_s)。

Polymer adsorption	D_m	D_s
None	1.90	2.54
PS	2.24	2.49
P2VP	1.94	2.68
M_n of Matrix PS	D_m	D_s
60×10^3	2.11	2.54
112×10^3	2.12	2.50
224×10^3	2.06	2.54
1000×10^3	1.87	2.66

4. 総括

本研究では、表面に高分子を物理吸着させた親水性フュームドシリカを用いて、高分子マトリックス中でのその分散状態及び凝集形態を評価した。高分子を吸着させることで高分子マ

トリックス中のシリカの分散性が上がった。また、マトリックス成分と非相溶な高分子を吸着させた方が、マトリックスと同種の高分子を吸着させた場合より、シリカの分散性が上がるという興味深い結果が得られた。マトリックス成分の分子量変化に依らずシリカ凝集サイズは大きく変わらなかったが、マトリックス分子量が高くなるのに伴い、凝集体間の距離が広がる傾向にあった。SAXS 測定により見積もったシリカの質量フラクタル次元は、系に依らず~2程度の値を示した。

謝辞

透過型電子顕微鏡及びマイクロトームの使用に際し、懇切丁寧なご指導、ご助言頂きました三重大学電子顕微鏡センターの小川覚技術専門員に感謝致します。

参考文献

- [1] H. Masunaga et al., "Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8", *Polym. J.*, Vol. 43, pp. 471-477, 2011.
- [2] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>
- [3] M. Kawaguchi, A. Mizutani, Y. Matsushita, T. Kato, Rheological Properties for Fumed Silica Suspensions in Polystyrene Solutions", *Langmuir*, Vol. 12, pp. 6179-6183, 1996.