非水ポリマー溶液中における親水性微粒子の分散特性

大佐々邦久*, 島田稔也*

Dispersion of Hydrophilic Particles in Non-aqueous Polymer Solutions

by

Kunihisa OSASA[†] and Toshiya SHIMADA[†]

In order to obtain knowledge on the preparation of fine particles embedded membranes, the dispersion of synthetic zeolite particles with a strong hydrophilic surface in non-aqueous solutions was studied using syndiotactic 1,2 polybutadiene as a polymer (membrane material). A mixture of solvent/nonsolvent was used to control solvency conditions for the polymer. The results indicated that the adsorbed polymer improved the effectiveness of the dispersion and the amount polymer adsorbed increased with increasing volume fraction of nonsolvent. The best dispersion occurred slightly before the θ point. The effect of the solvency on the dispersion was elucidated by the theory of steric stabilization. Surface modification by a coupling agent gave a significant increase in polymer adsorption and hence good dispersion while bringing about a reduction in water vapor adsorption onto the zeolite particles.

Key Words : Dispersion, Non-aqueous Solution, Polybutadiene, Zeolite Particle, Adsorption, Solvency, Surface Modification

1. 緒言

微粒子を応用した機能性材料には、塗料、磁気記録材料および化粧品などがあり、最近では吸着あるいは触媒などの機能を持つ微粒子を包埋した繊維¹⁾や高分子膜²⁾の開発が進められている。一般に微粒子を応用した材料では、微粒子の分散度合いが製品の機能性や外觀などを左右するといっても過言ではない。

前報³⁾では、高分子膜内包埋粒子の分散性に関連して、非水溶液内の微粒子分散制御の重要性について一部言及した。すなわち非水分散系では、粒子の分散性は主に粒子表面、高分子および溶媒間の相互作用に依存する。この分野の研究は従来から数多く行われてお

り、たとえばNapper⁴⁾の著書およびGoddardら⁶⁾のレビューなどに詳しい。しかし粒子-高分子-溶媒間の相互作用の複雑さもあって、必ずしも十分に検討されているとはいえない。特に本報告で対象としているような親水性の強い微粒子の非水高分子溶液中における分散特性について検討した例はあまり見られない。

本報告では、前報³⁾の微粒子包埋膜の調製時と同一分散系、すなわち微粒子に親水性の合成ゼオライト、高分子にポリブタジエン、溶媒にトルエン単独、あるいはトルエンとヘキサンとの混合溶媒とからなる系を対象に、微粒子の分散安定性に及ぼす高分子の吸着量、高分子に対する溶媒の溶解力および微粒子の表面改質などの影響について実験的に調べた。さらに分散性に及ぼす高分子吸着量や溶媒の効果を立体安定化理論に基づき検討した。

1993年6月7日 受付

粉体工学会秋期研究発表会(1991年11月、東京)にて発表

* 山口大学工学部応用化学工学科 (〒755 宇部市常盤台2557)

TEL. 0836-35-9420

† Dept. of Chem. Eng., Yamaguchi Univ.,

(Tokiwadai 2557, Ube 755)

2. 実験装置および方法

2.1 実験試料

微粒子には吸着剤や触媒担体として多用されている合成ゼオライトを用いた。ゼオライトの特徴は、表面の極性が極めて強いことであり、極性分子だけでなく分極性分子をも選択的に吸着する特性を持つ。ゼオライトには組成および細孔径により多くのタイプがある。本実験で用いたものはA-3型((株)東ソー製)で、組成は $\text{Na}_{12}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12}]27\text{H}_2\text{O}$ 、最大細孔径は0.42nmである。その走査型電子顕微鏡写真(SEM)をFig. 1に示す。粒子は角状で、辺長は約2~8 μm の範囲内にある。

BET法(水分吸着)で測定すると、ゼオライトの比表面積は510 m^2/g と得られた。しかし後述するように、溶液中におけるポリブタジエンの平均両末端間距離は約15nmとゼオライトの最大細孔径に比べて数十倍大きい。したがって高分子の吸着面積として、粒子の細孔内表面積は無視してよいと思われる。本実験では、吸着面積として透過法で測定した外部表面積を採用することとした。恒圧通気式比表面積測定装置((株)島津製作所, ss-100型)で測定すると、この比表面積は0.42 m^2/g と得られた。

高分子はシンジオタクチック1,2ポリブタジエン((株)日本合成ゴム提供)で、分子量 9.6×10^4 、結晶化度15~35%のペレット状のものである。この1,2ポリブタジエンは、従来の同タイプのものに比べ、高分子量にもかかわらず、結晶化度が低く、単位構造内にアリル位の第3級炭素に結合した水素とビニル基を一つずつ持ち、反応性が高い特徴を有する(同社カタログによる)。

溶媒としては、ポリブタジエン(溶解度パラメータ $\delta=17.2(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$, Fedorsの方法⁵⁾で計算した)の良溶媒であるトルエン(試薬特級, $\delta=18.2$)を単独で、あるいは貧溶媒であるヘキサン(同, $\delta=14.9$)とトル

Fig. 1 SEM photograph of zeolite particles

エンとを混合して溶解力を調製したものを用いた。一般に高分子と溶媒との間で δ の値の近いものほど、相溶性がよいとされる。なお混合溶媒の溶解度パラメータは次式で計算される⁷⁾。

$$\delta_{\text{mix}} = v_1\delta_1 + v_2\delta_2 \quad (1)$$

上式から計算した混合溶媒の δ_{mix} の値を、Fig. 4に併せ示した。

2.2 実験方法

実験手順は以下の通りである。合成ゼオライトは前もって真空乾燥器(60℃)で24時間乾燥して用いた。粒子2gを目盛り付き共栓沈澱管(容量10ml)に入れ、高分子を溶解した溶液を追加し10mlとした。超音波破砕器((株)Branson, Sonifer model 250)を用いて、30秒間懸濁液を分散処理した。沈澱管を数回上下に転倒攪拌した後、恒温槽(30℃)内に24時間静置した。この時間内で吸着平衡に達していることは、吸着時間を変えた実験で確かめた。粒子の分散度合いは24時間後の沈澱体積の測定により評価した。同時間内に粒子の大部分は沈澱した。沈澱管は、念のため遠心分離器(3000rpm, 20分間)にかけ、未沈澱粒子を分離した。高分子の吸着量は実験前後の上澄液の吸光度(波長285nm)差を測定することにより求めた。

溶媒中の高分子の広がりを示す平均両末端間距離は希釈粘度計を用い、固有粘度を測定することにより求めた。また高分子の θ 点は曇点法により求めた。すなわち高分子を溶解したトルエン溶液中にヘキサンを滴下し、溶液の濁りが生じる点を冷光照明下で観察することにより θ 点を測定した。

粒子表面の改質にはカップリング剤((株)味の素提供)を用いた。カップリング剤はアルミニウム系のもの(商品名AL-M)である。この改質剤は、無機系微粒子表面に有機被膜を形成し、表面を疎水化する作用がある。改質手順は次の通りである。改質剤を溶かしたヘキサン溶液に粒子を浸し、恒温振盪器で24時間振盪した後、真空乾燥器で乾燥し実験に供した。粒子の改質度合いは水分吸着装置で測定した³⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 高分子吸着特性

Fig. 2にヘキサンの体積分率 v_H をパラメータとして、吸着量 $X(\text{kg-PB}/\text{kg})$ と平衡高分子濃度 $C(\text{kg}/\text{m}^3)$ をとることにより吸着等温線を示した。吸着量は初期に急増し、その後一定値に漸近する傾向を示す。図には粒子の沈澱体積 $V(\text{m}^3/\text{kg})$ も併せ示し

Fig. 2 Polymer adsorption isotherms and sediment volume in solvent /non-solvent mixtures

た。微量の高分子吸着で沈澱体積は著しく減少し、粒子の分散化が進行しているのが分かる。吸着量が飽和吸着量に近づくにつれ、沈澱体積は一定値をとるようになる。なお溶媒の効果については次節で述べる。本実験の場合、溶媒あるいは後述する粒子の表面改質などによらず、吸着等温線はおおむね次式のLangmuir式で表され、Fig. 3に示す直線関係が得られた。

$$\frac{X}{X_{\infty}} = \frac{k_1 C}{1 + k_1 C}$$

ここで X_{∞} は飽和吸着量である。Langmuir式は、一般に低分子量物質に関する式であるが、高分子量物質に関しても多くの分散系で適用可能であることが確認されている⁸⁾。

なお親油性のポリブタジエンと極性の強いゼオライトとの間の吸着機構としては、ポリブタジエンの構造単位内の二重結合とゼオライト表面の SiO_2 由来のシラノール基間との弱い相互作用が考えられる。Kawaguchiら⁹⁾は末端基修飾ポリブタジエンとシリカ

Fig. 3 Langmuir plots of polymer

粒子の吸着実験におけるIR分光測定から、このような相互作用の存在を示唆している。またVanganiら¹⁰⁾は、トルエンやシクロヘキサン中でのシス1,4ポリブタジエンとシリカ及びアルミナ粒子の吸着機構について調べた。その結果、吸着量は温度上昇とともに減少すること、吸着量は粒子種類に依存すること、およびポリブタジエンは溶液中の形態、すなわちほぼ球形に近い形で表面に吸着していることなどを指摘している。

3.2 高分子吸着特性に及ぼす溶媒効果

高分子鎖は、良溶媒中では溶媒との親和性により拡張し、逆に貧溶媒中では収縮する。したがって貧溶媒中では粒子表面での吸着高分子鎖の占有面積が減少するため、吸着量は増大する¹¹⁾。さらに貧溶媒量が一定割合を越すと、高分子溶液は θ 状態を取り、吸着特性や粒子の分散性に大きな変化が見られる。一方、包埋膜作成の観点からは、貧溶媒存在下で調製を行うことにより、膜の多孔性度合いを制御できる利点も考えられる¹²⁾。

ヘキサン体積分率 v_H をパラメータに示したFig. 2から、 v_H が増すにつれて、吸着量は増大し、沈澱体積は減少することが分かる。溶媒の効果を明らかにするために、Fig. 4には初期高分子濃度 C_i を一定として、吸着量と沈澱体積に及ぼす v_H の影響を示す。 v_H の増加とともに吸着量は増大するが、沈澱体積は v_H 約40%で最小となり、それ以上で増加傾向を示し分散系は凝集状態を呈する。曇点法による測定によれば、本高分子溶液の θ 点は、 v_H の値が約50%で得られた。 θ 点以上の溶媒においても、顕著な相分離現象は観察されな

Fig. 4 Effects of non-solvent contents on amount adsorbed of polymer and sediment volume at various initial polymer concentration

った。

Fig. 4から本分散系における最適分散は、 θ 点よりやや低い貧溶媒体積分率で達成されることが分かる。この結果は、Lee¹³⁾がチタン酸バリウム-ベンゼン/ヘキサン(前者が良溶媒である)-ポリ(メチルメタクリレート-スチレン)共重合体系で得た実験結果とも類似している。

Fig. 5には v_H と溶媒中の高分子の平均両末端間距離 $\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$ および飽和吸着量との関係を示した。ポリブタジエンのような線状高分子の平均両末端間距離は、大略 $\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2} \div 0.06 M^{1/2}$ で表されることが知られている¹⁴⁾。この関係から計算すると、 $\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$ は約18nmとなり、Fig. 5において $v_H \div 0$ の場合、すなわち良溶媒系における値とも近い。なお本実験では、高分子の平均両末端間距離は高分子溶液の固有粘度 $[\eta]$ の測定に基づいて、次のFlory-Fox式から求めた。

$$[\eta]M = \phi \langle \bar{s}^2 \rangle^{3/2} \quad (3)$$

ϕ はFlory-Foxパラメータで、高分子や溶媒の種類によらない普遍定数とされている。ここでは広く採用されている、 $\phi = 2.1 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ の値を用いた。図から $\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$ は、 v_H が θ 点近傍に達するまではほぼ一定であるが、 θ 点を過ぎると急激に減少し、これとは対照的に飽和吸着量は θ 点付近から急増するのが分かる。

非水分散系の安定性に及ぼす溶媒の効果は複雑であるが、吸着高分子鎖の立体的相互作用を論じたHVO理論¹⁵⁾に基づき検討した。同理論によれば、吸着高分子鎖による相互作用ポテンシャルエネルギー V_T は次式で表される。

$$V_T = 2 \left(\frac{2\pi}{9} \right)^{3/2} v^2 k T (\alpha^2 - 1) \langle \bar{s}^2 \rangle (3\pi)^{1/2} \left(6 \frac{d^2}{\langle \bar{s}^2 \rangle} - 1 \right) \cdot \exp \left(-3 \frac{d^2}{\langle \bar{s}^2 \rangle} \right) + 4 v k T \left(1 - 12 \frac{d^2}{\langle \bar{s}^2 \rangle} \right) \cdot \exp \left(-6 \frac{d^2}{\langle \bar{s}^2 \rangle} \right) - \frac{A}{12\pi d^2} \quad (4)$$

上式の右辺各項は、それぞれ高分子鎖の混合効果、体積制限効果および van der Waals 引力によるエネルギーを表す。 A はHamaker定数であるが、ゼオライトについての測定値がないため、石英粒子(SiO_2)やアルミナ粒子(Al_2O_3)の値¹⁶⁾を参考にして、おおよそ $1.2 \times 10^{-23} \text{J}$ として計算した。しかしHamaker定数の違いは計算結果の傾向を大きく変えるものではないと思われる。 α は高分子鎖の膨張因子で次式で示される。

$$\alpha^2 = \frac{\langle \bar{s}^2 \rangle}{\langle \bar{s}_0^2 \rangle} \quad (5)$$

Fig. 5 Effects of non-solvent contents on mean end-to-end distance and saturated adsorption of polymer

Fig. 6 Total potential energy between particles at various non-solvent contents

$\langle \bar{s}_0^2 \rangle$ は θ 点における平均両末端間距離で、Fig. 5の結果から求めた。また v は粒子単位表面積当たりの吸着高分子数で、粒子の外表面積に基づき吸着量 X から算出した。**Fig. 6**には v_H をパラメータに V_T の概算結果を示す。 V_T は、 v_H が約0.4までは正で反発力となり、 $v_H \div 0.3$ でほぼ最大となって、分散効果は最も強くなる。しかし v_H が0.5以上となって溶媒の θ 点を越えると、 V_T は、負の極小値をとり一部引力エネルギーとして作用することが分かる。以上のことから、 $v_H \geq 0.5$ の範囲において、分散系は凝集状態を呈するのであろう。

3.3 分散度合いに及ぼす粒子表面改質の効果

合成ゼオライトは、乾燥剤として用いられていることから分かるように、極性の強い親水性の粒子である。したがって非水系では、粒子の濡れ性が悪く、分散系の凝集性は強い。このような粒子の分散性を改善

Fig. 7 Polymer adsorption isotherms and sediment volume for particles treated by a coupling agent

するには、薬品たとえばカップリング剤で疎水化処理するのがよい。Fig. 7には、表面改質粒子に対する高分子吸着等温線と沈澱体積を示した。表面改質を行うことにより、高分子無添加の場合でも良好な分散状態を示す。すなわち高分子吸着量は、未改質粒子に比べて顕著に増加し、その度合いは、改質時のカップリング剤濃度が大なるほど増大する。例えば0.5%AL-Mで処理した粒子の高分子吸着量は未改質粒子に比べて約40倍大きい。

一方、粒子表面が疎水化されると、粒子の水分吸着能は低下すると思われる。そこで表面の改質度合いを水分吸着実験により評価した。その結果をFig. 8に示す。水分吸着実験は前報³⁾と同様に石英スプリング法で行った。未改質粒子の水分吸着能は従来の報告値¹⁷⁾とも近い。図からカップリング剤濃度が増すとともに、水分の吸着量は減少し、0.5%AL-M処理の場合、未改質粒子の値の70%程度まで低下するのが分かる。

以上のように表面改質は微粒子分散制御の有効な手法である。しかし改質により、水分吸着能の低下に見

Fig. 8 Water adsorption characteristics for particles treated by a coupling agent

られるように、粒子の機能性、たとえば吸着あるいは触媒としての作用が損なわれることにも充分に注意をする必要があろう。

4. 結 言

微粒子包埋高分子膜³⁾の調製に関する基礎的データを得るために、親水性の強い合成ゼオライト微粒子に対するシンジオタクチック1,2ポリブタジエンの吸着機構を、良溶媒であるトルエンと貧溶媒であるヘキサン¹⁾の混合溶媒系中で調べた。その結果、以下の知見を得た。

1) ポリブタジエンは親水性の強いゼオライト表面にもある程度吸着し、微粒子の分散性は改善される。吸着等温線は、ほぼLangmuir式で表される。

2) 吸着量は貧溶媒割合が増加するとともに増大する。最適分散は溶媒の θ 点よりやや低い貧溶媒体積分率で得られる。分散性に及ぼす溶媒の効果は立体安定化理論に基づき説明された。

3) カップリング剤による粒子の表面改質は、高分子吸着量を著しく増加させ、分散化に有効である。しかし改質によりゼオライトの水分吸着能は減少する。

Nomenclature

A	: Hamaker constant	(J)	q_{∞}	: saturated adsorption of water vapor	(-)
C	: equilibrium polymer concentration	(kg/m ³)	$\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$	: mean end-to-end distance of polymer	(m)
C_i	: initial polymer concentration	(kg/m ³)	T	: temperature	(K)
C_w	: equilibrium water vapor concentration	(kg/m ³)	V	: sediment volume	(m ³ /kg)
d	: distance of separation between particles	(m)	V_T	: total interaction energy	(J/m ²)
k	: Boltzmann constant	(J/K)	v_H	: volume fraction of non-solvent	(-)
k_1	: adsorption constant	(-)	X	: equilibrium amount adsorbed of polymer	(kg-polymer/kg-zeolite)
M	: molecular weight	(kg/mol)	X_{∞}	: saturated adsorption of polymer	(-)
q	: equilibrium amount adsorbed of water vapor	(kgH ₂ O/kg-zeolite)	α	: expansion factor	(-)

δ	: solubility parameter	$((\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2})$	ν	: number of polymer segment adsorbed onto solid surface	$(1/\text{m}^2)$
η	: intrinsic viscosity	(m^3/kg)	ϕ	: Flory-Fox parameter	$(1/\text{mol})$
θ	: θ point of solvent	$(-)$			

References

- 1) Toray Research Center ed. : "Kinousei Housouzairyou no Shintenkai", p. 251, Toray Research Center (1990)
- 2) Hennepe H. J. C. te, D. Bargman, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders : *J. of Membrane Sci.*, **35**, 39(1987)
- 3) Osasa K., H. Nakakura and K. Shiga : *J. Soc. Powder Tech. Japan*, **30**, 397(1993)
- 4) Napper, D. H. : "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion", p. 15, Academic press, London(1983)
- 5) Fedors, R. F. : *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147(1974)
- 6) Goddard, E. D. and B. Vincent : "Polymer Adsorption and Dispersion Stability", p. 1, ACS Symposium Series, Washington(1984)
- 7) Nelson, R. D. : "Dispersing powders in Liquids", p. 76, Elsevier Pub., Amsterdam(1988)
- 8) Sato, T. and R. Ruch : "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption", p. 15, Marcel Dekker Inc., New York(1980)
- 9) Kawaguchi, M., M. Kawarabayashi, N. Nagata and T. Kato : *Macromolecules*, **21**, 1059(1988)
- 10) Vagani, R. S. D. Josephand and K. Rakshit : *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 242(1991)
- 11) Guthrie, I. F. and G. J. Howard : "Polymer Adsorption and Dispersion Stability", p. 297, ACS Symposium Series, Washington(1984)
- 12) Takahashi, Y. and T. Seita : *J. of TOSOH Research*, **33**, 131(1989)
- 13) Lee, H., R. Pobber and P. Calvert : *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 144(1986)
- 14) Napper, D. H. : "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion", p. 13, Academic press, London(1983)
- 15) Hesselink, Th. F., A. Vrij and J. Th. G. Overbeek : *J. Phys. Chem.*, **75**, 2094(1971)
- 16) Visser, J. : *Advan. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331(1972)
- 17) Kagaku kougaku Kyoukai(ed.) : "Kagaku Kougaku Binran(5th ed.)", p. 592, Maruzen, Tokyo(1988)