

クレイへの有機物の吸着評価とそれらが形成するゲル内のクレイ構造評価

クニミネ工業株式会社 榎谷 優輔

1. Introduction

クレイを物理架橋点とするナノコンポジットゲル (NC ゲル) はクレイが均一に分散していることに加えてクレイが多点架橋として作用するために極めて強靱なヒドロゲルとなっている⁽¹⁾⁽²⁾。NC ゲルはクレイ種や高分子に依存してその力学特性が変化することが知られている。それはクレイと高分子間の相互作用の違いやクレイサイズの効果であると理解されているが、その詳細は不明である。

我々はクレイの一種であるモンモリロナイト (MMT) が磁場で配向することを利用し、NC ゲル内のクレイを配向させ、異方性を有するゲルの開発を目指して検討してきた。磁場内で作製された NC ゲルは光学的に異方性を有していたが、得られた異方性は MMT の配向から予想される異方性よりも減少していた⁽³⁾。この原因として 2 つの可能性が考えられる。1 つ目は NC ゲル形成時に MMT の配向度が減少したというものである。2 つ目は MMT の配向度に変更はないが高分子鎖が異方的に吸着することで光学的異方性が打ち消されたというものであるが、いずれについても直接的な証拠は得られていない。

NC ゲルを作製するためにはモノマー水溶液にクレイを分散させ、クレイ表面から高分子が重合することが重要であると報告されている⁽²⁾。また、NC ゲル内のクレイ表面は 1 nm 程度の厚みを有する高分子層で覆われていることが報告されている⁽⁴⁾。よってクレイ表面へのモノマーや高分子鎖の吸着についての情報や磁場内で調整した NC ゲル内のクレイの配向についての情報は、NC ゲル内のクレイ界面での構造について新たな知見を与えることが期待できる。

我々は MMT へのモノマーの吸着量と吸着様式を調べるために定量 NMR 法と磁気複屈折測定を利用して検討を行ってきた。定量 NMR から求められたモノマーの吸着量から MMT に対してモノマーは多層吸着していることが示唆された。磁気複屈折測定からは MMT へモノマーが異方的に吸着していることを示唆する結果が得られている。

そこで中性子散乱実験から定量 NMR と同様の MMT/モノマー水溶液を用いて、MMT に吸着しているモノマー量を求め、定量 NMR の結果を検証することが目的の 1 つである。また、NC ゲル内の MMT の配向について 2 次元散乱像から評価することが 2 つ目の目的である。

2. Experiment

MMT には分級したクニピア G を、モノマーには N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) を用いた。測定試料として MMT の水分散液、MMT を含有する 3 種類の濃度の NIPAm 水溶液、MMT で構成された NC ゲルを準備した。測定試料中の MMT の含有量は NC ゲルでは 1.0wt% とし、分散液試料では 0.5wt% とした。MMT 含有 NIPAm 水溶液および MMT 水分散液では軽水と重水の混合比率の異なるものを準備した。NC ゲルは軽水を用いて磁場内と磁場外で重合したものを準備した。いずれも 1mm 厚の石英板で挟みアルミニウム製セルに封入した。ビーム出力は 600 kW で計測時間は 30 分とし、小角バンクと低角バンクを利用した。

3. Results

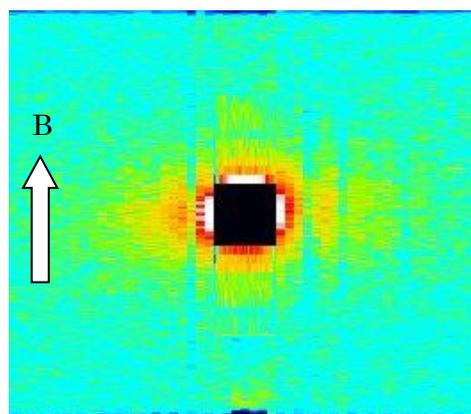


Fig.1 Two-dimensional small angle neutron scattering pattern for NC gel prepared in a magnetic field of 9.4 T. The direction of applied field is indicated by arrow.

Fig.1 に磁場内で調整された NC ゲルの 2 次元中性子散乱像を示した。2 次元散乱像から磁場内で調整

した NC ゲルでは散乱に異方性が確認された。NC ゲル作成時の印加磁場方向に対して垂直方向の散乱が強く観察された。これは、磁場に対して MMT 面法線が垂直に配向していることを示唆している。この結果は NMR を用いた MMT 分散液の拡散係数の測定で示唆されていた配向様式と一致しており⁵⁾、NC ゲル内でも MMT は磁場に対して面法線が垂直になるように配向していることを強く支持する。

Fig.2 に NC ゲル, 1.0 M の NIPAm 水溶液に MMT が分散した試料, MMT が水に分散した試料の中性子散乱プロファイルを示した。NC ゲルの散乱が他の試料より大きいことが、これは添加している MMT の濃度が高いことを反映している。また、 $q=6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ にブロードなピークが観察された。MMT 分散液でも観察されることから、MMT 粒子間干渉に由来するものと思われる。さらに、このピークは NIPAm 添加, NIPAm の重合により得られる NC ゲルでも観察されており、MMT の粒子間距離は NIPAm 添加や重合によって大きく変化しないことが示された。

Fig.3 に 1.0 M の NIPAm 水溶液に MMT が分散した試料の重水比率による散乱強度変化を示した。重水比率が 70% のときに散乱強度は最も小さくなった。類似のクレイでクレイと溶液の散乱長密度が一致する重水の割合が 66% と報告されている⁴⁾。詳細な解析はこれからであるが、我々の結果も同様の比率において MMT と溶液の散乱長密度が一致するものと思われる。

4. Conclusion

磁場内調整 NC ゲル内での MMT の配向の確認および MMT 分散液内での NIPAm の吸着量評価のために、中性子小角散乱実験を行った。磁場内調整 NC ゲルにおいて 2 次元散乱像において異方性が確認され、MMT の面法線が磁場に垂直なるように配向していることが確認された。また MMT への NIPAm 吸着量を評価するために重水添加によるコントラスト変調による散乱実験を行ったところ、散乱強度の変化が観察された。今後、モデル計算により MMT への NIPAm の吸着量について定量的に評価する予定である。さらに定量 NMR で得られている結果と併せて考察し、MMT 表面への NIPAm の吸着モデルを構築し、吸着メカニズムについて明らかにする。

参考文献

- (1) 原口和敏, 高分子論文集, 65, 619 (2008).
- (2) K. Haraguchi, T. Takeshita, *Macromolecules*, **35**, 10162 (2002).
- (3) M. Yamato, S. Mochizuki, N. Hirota, Hi. Kawakami, K. Takahashi, *Abstract of 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Field* (2016).
- (4) M. Shibayama, T. Karino, S. Miyazaki, S. Okabe, T. Takeshita, K. Haraguchi, *Macromolecules*, **38**, 10772 (2005).
- (5) T. Takahashi, T. Ohkubo, Y. Ikeda, *J. Colloid Interface Sci.*, **299**, 198 (2006).

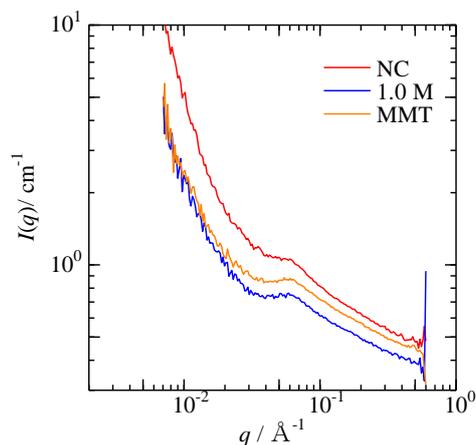


Fig.2 Small angle neutron scattering profiles of NC gel, 1.0 M NIPAm solution containing 0.5 wt % MMT, and 0.5 wt % MMT dispersion.

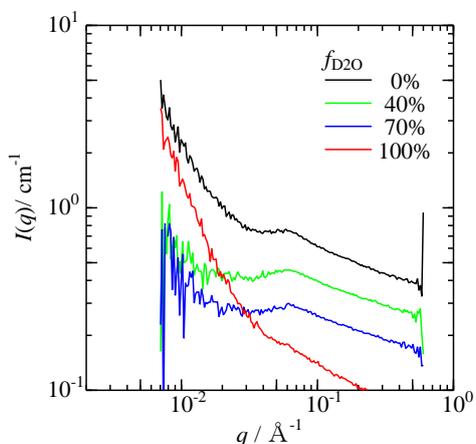


Fig.3 Small angle neutron scattering profiles of 1.0 M NIPAm solution containing 0.5 wt % MMT having various scattering length densities.