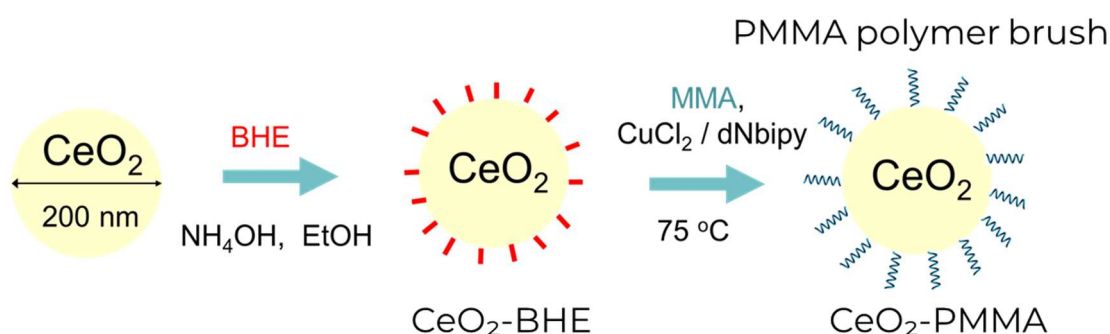


B-T-004-R1

ガス吸着法、動的光散乱法、流動電位法による高分子-無機ハイブリッド材料（ポリマーブラシ）のキャラクタリゼーション

概 要

有機-無機ハイブリッド材料であるポリマーブラシを固定化した粒子は、有機材料の柔軟性、軽量性、無機材料の耐熱性、耐久性に優れた両者の性能が期待でき、その構造把握は非常に重要です。そこで、本トピックでは、Fig.1 に示すように粒子形態制御及び分散性向上を試みたコアシェル型のポリマーブラシ（ポリメタクリル酸メチル：PMMA）固定化酸化セリウム(CeO_2 -PMMA)のガス吸着法、動的光散乱法、流動電位法による構造評価を提案します。

Fig.1 CeO_2 表面への PMMA の固定化

測 定

CeO_2 -PMMA 粒子は、 CeO_2 （SEM による平均粒子径:約 200 nm）に重合開始剤（2-Bromo-isobutyl-oxyhexyl-triethoxysilane: BHE）を固定化し(CeO_2 -BHE)、表面開始原子移動ラジカル重合（ATRP）法により合成しました。このセリア粒子ならびにポリマーブラシを比表面積/細孔分布測定装置『BELSORP MINI X』により吸着等温線測定 (N_2 , 77K) 測定を行い、t-plot 法による各種解析を行い、グラフト密度を評価しました。また、 CeO_2 スラリー、 CeO_2 -BHE スラリーならびに CeO_2 -PMMA スラリーを外部プローブ式の動的光散乱方式（DLS）粒子径分布測定装置『NANOTRAC FLEX』により粒子径分布測定を、さらに流動電位法により電位測定を行い、分散性評価を行いました。

結 果 と 考 察

CeO_2 粒子の吸着等温線（Fig.2）により、t-plot 解析を行うと、マイクロ孔を有することがわかりました。また、200nm 程度の粒子径をもつ CeO_2 のため、同程度の粒子間空隙があることを高相対圧部のヒステリシスより確認することができました。なお、PMMA 固定化により得られたポリマーブラシの吸着等温線（Fig.2）により、吸着等温線の形状が I +IV型からIII型へ変化することから、ポリマーブラシ表面と N_2 の相互作用が小さくなることがわかりました。グラフト密度 (σ : chains/nm²) は、ポリマーブラシの状態を知るうえで重要な物性値の1つですが、これは、粒子の表面積に対する高分子の分子鎖数で与えられます。一般的にグラフト密度算出時に利用する表面積は、 CeO_2 粒子の凹凸を含んだ体積に対する質量、つまり、粒子（バルク）密度と SEM の平均粒子径から計算します。この方法で求めたグラフト密度は $\sigma = 1.15 \text{ chains/nm}^2$ となりました。これに対して t-plot 解析から求めた外部表面積を用いると 0.38 chains/nm^2 となります。なお、t-plot 解析により求めた CeO_2 の全表面積は $133 \text{ m}^2/\text{g}$ 、外部表面積は $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、マイクロ孔の平均細孔径は 1.2 nm であり、BHE の分子径が約 1 nm であることから、 CeO_2 粒子のマイクロ孔内に BHE が固定化され、PMMA の大部分は外部表面に存在していると考えられます。以上より、 σ は粒子密度と SEM による粒子径を用いると過大評価され、吸着等温線から t-plot 解析にて評価可能な固定化表面に相当する外部表面積を用いた方がより正確に求められると言えます。

さらに、各スラリーを外部プローブ式 DLS で評価すると (Fig.3, Table1)、 CeO_2 粒子に対し BHE、PMMA を固定化することで、粒子径が徐々に大きくなるのがわかり、合成過程の変化を in-situ で容易に把握可能です。さらに、BHE、PMMA 固定化したスラリーを静置させ、目視結果 (Fig.4) を確認すると両者は分散性を保持していることが確認できました。これらスラリーの流動電位測定 (Table1) は、静置前後でほぼ変わらないことから、目視結果との一致を確認できました。

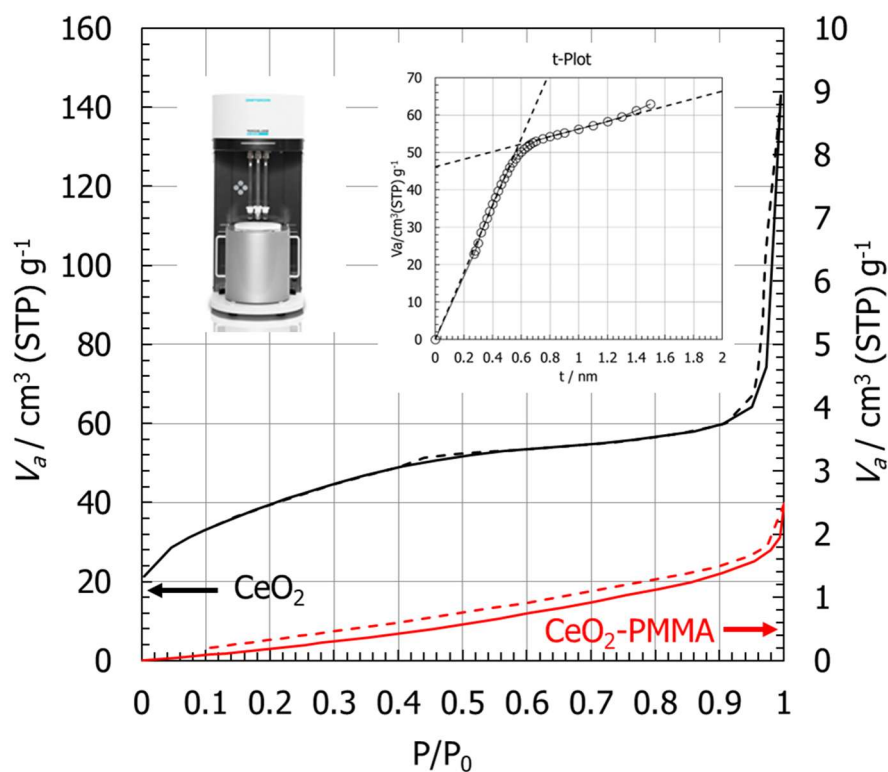


Fig. 2 CeO_2 ならびに CeO_2 -PMMA 吸脱着等温線 ($\text{N}_2/77\text{K}$) と CeO_2 の t-plot 解析

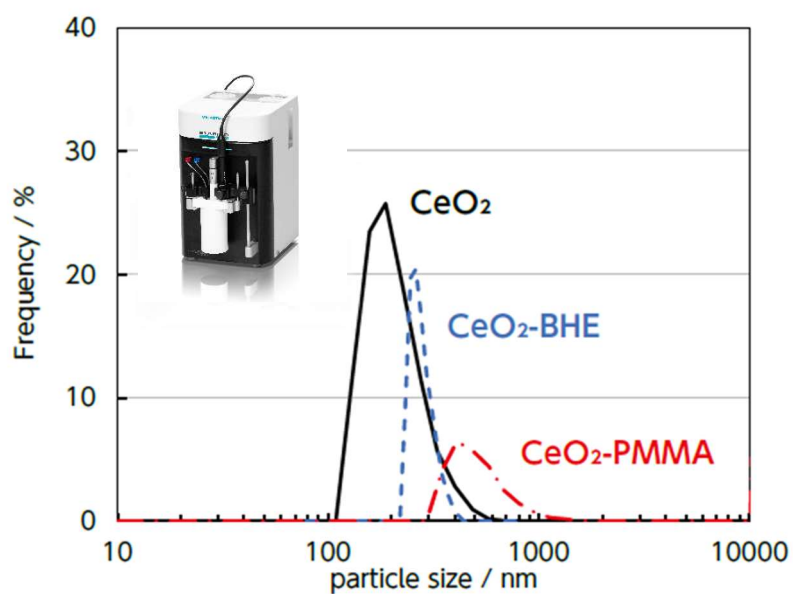


Fig. 3 CeO_2 、 CeO_2 -BHE ならびに CeO_2 -PMMA スラリーの粒子径分布 (動的光散乱法)

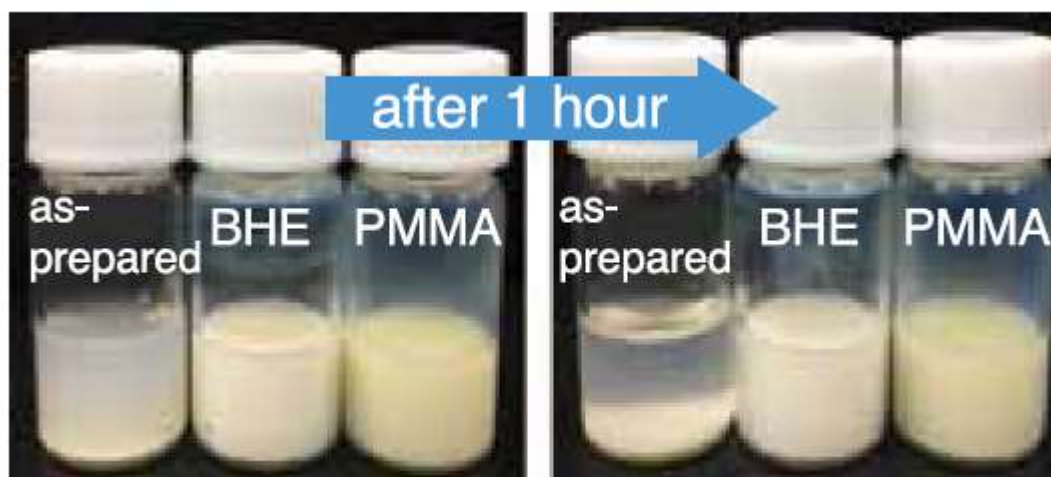

 Fig. 4 CeO_2 、 CeO_2 -BHE ならびに CeO_2 -PMMA スラリーの分散状態（目視確認）

 Table 1 CeO_2 、 CeO_2 -BHE ならびに CeO_2 -PMMA の分散性評価（粒子径分布・流動電位）

	D_{50} / nm	Streaming potential / mV
CeO_2	190	data not shown
CeO_2 -BHE	277	-8.5
CeO_2 -PMMA	411	-4.3

まとめ

ガス吸着法による t-plot 解析により、 CeO_2 および CeO_2 -PMMA（ポリマーブラシ）における基材粒子とポリマーブラシの構造を把握が可能となりました。特に、グラフト密度のより正確な評価には、t-plot 解析によって得られる外部表面積を用いることが有効であることを示しました。さらに、 CeO_2 、 CeO_2 -BHE、および CeO_2 -PMMA スラリーの分散性について、動的光散乱（DLS）による粒子径分布評価および流動電位測定により把握することができました。

文責：吉田将之

（参考文献）

K Ohno et al., *Macromolecules*, 38, 2137 – 2142 (2005)

（測定装置）



BELSORP MINI X

Pore Size Distribution Analyzer: BELSORP MINI X :: Microtrac



STABINO ZETA

[STABINO ZETA - Zeta Potential Analyzer | MICROTRAC](#)