

3P037

## 含水率の変化に伴うラポナイト-PEO 水溶液中の水の構造変化

(明治大院理工) ○森久保諭・関根由莉奈・深澤倫子

### 【序】

粘土粒子を混合したポリマー水溶液は、その特異な性質により、様々な工業分野での応用が期待され、近年様々な研究が行われている。例えば、laponite-ポリエチレンオキサイド(PEO)水溶液は、混合する PEO の分子量により力学的特性が変化する性質[1]や、せん断を加える事により可逆性のゲルである Shake gel を生成する性質[2]を持つことが知られている。これらの特異な性質のメカニズムを解明するには、水溶液の物性を知ることが重要であると考えられる。しかし、laponite-PEO 水溶液は、粘土粒子-PEO-水のための相互作用を伴う複雑なシステムであるため、水溶液中の水の構造や機能については、未だ不明な点が多い。本研究では、水溶液中の水の構造を解明することを目的とし、laponite-PEO 水溶液のラマン散乱の測定を行った。

### 【実験】

$M_w = 300,000$  のポリエチレンオキサイド(PEO)粉末と laponite 粉末をそれぞれ純水に溶かし、原液を調製した。原液を laponite と PEO の濃度の割合  $W_L/W_P$  が 6 となる比率で混合し、laponite-PEO 水溶液を調製した。調製した試料の温度を 283-313 K の範囲で制御し、ラマン散乱の測定を行った。また、PEO 水溶液中への laponite 添加の影響を調べるために、PEO 水溶液のラマン散乱も同様に測定した。ラマン散乱の測定には、日本分光製の分光器 NRS-3100 を用いた。得られたラマンスペクトルを解析することにより、laponite-PEO 水溶液における水の構造の含水率依存性を調べた。

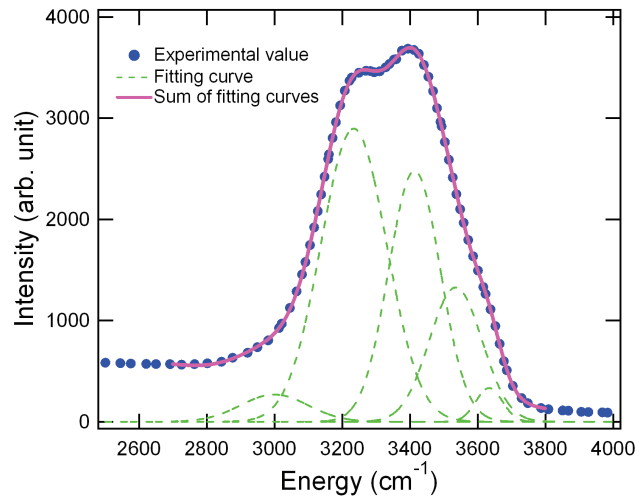
### 【結果と考察】

本研究では、laponite-PEO 水溶液中の水の構造を調べるため、 $2700-3800\text{ cm}^{-1}$  に存在する O-H 伸縮振動のスペクトルに注目して解析を行った。O-H 伸縮振動のエネルギー領域には、複数のピークが重なって存在する(Figure 1)。そこで、バルク水のモデル[3]に従い、5つのピーク( $3050\text{ cm}^{-1}$ 、 $3200\text{ cm}^{-1}$ 、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $3500\text{ cm}^{-1}$ 、 $3600\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク)に分離して解析した。分離した5つのピークのうち、低エネルギー側のピーク( $3050\text{ cm}^{-1}$ 、 $3200\text{ cm}^{-1}$ 、 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク)は、水素結合を形成する水分子に、高エネルギー側のピーク( $3500\text{ cm}^{-1}$ 、 $3600\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク)は、水素結合を形成しない水分子に帰属される[3]。

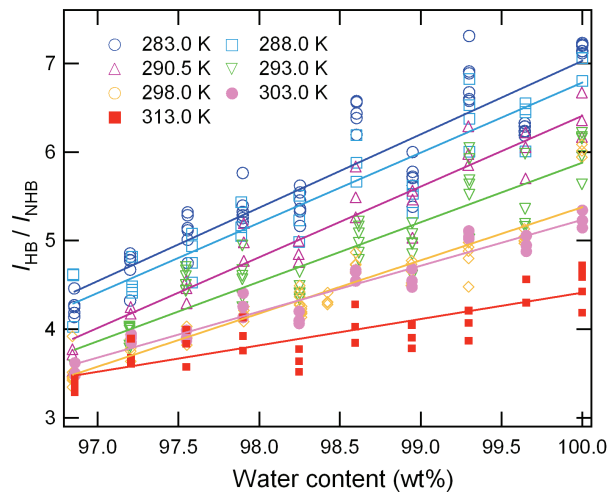
解析の結果、面内 O-H 伸縮振動モード( $3200\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク)の振動エネルギー値は、水溶液中の含水率の増加に伴って減少し、バルク水の値に近づく傾向が得られた。この結果は、水-PEO 間、水-laponite 間の水素結合が水-水間よりも弱いことを示している。一方、面外 O-H 伸縮振動モード( $3400\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク)の振動エネルギー値については、面内 O-H 伸縮振動の場合とは逆に、水溶液中の含水率の増加に伴って増加し、バルク水の値に近づく傾向が得られた。この結果は、laponite-PEO 水溶液中の水-水間の水素結合強度は、バルク水に比べて強いことを示している。

さらに、水素結合の密度の変化を調べるために、分離したピークから水素結合を形成している水分子に起因するピーク(3050  $\text{cm}^{-1}$ 、3200  $\text{cm}^{-1}$ 、3400  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク)と水素結合を形成していない水分子に起因するピーク(3500  $\text{cm}^{-1}$ 、3600  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク)の面積比  $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$  の値を求めた。Figure 2 に面積比  $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$  の含水率依存性を示す。この結果から含水率の増加に伴い、面積比  $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$  の値が増加することが分かる。この結果は、laponite-PEO 水溶液中の水素結合の密度が、バルク水中よりも小さいことを示している。

以上の結果から、含水率の変化が水溶液中の水の構造に影響を与えることが分かった。この結果を基に、laponite-PEO 水溶液中の水の構造の温度変化、粘土粒子 laponite の添加の影響についても議論する。



**Figure 1.** Raman spectrum of laponite-PEO mixed solution with  $W_L/W_P = 6$  and water content of 98.253 wt% at 298 K.



**Figure 2.** Dependence of water content on  $I_{\text{HB}} / I_{\text{NHB}}$  at temperatures between 283 and 313 K.

#### 参考文献

- [1] Baghdadi, H, A.; Sardinha, H.; Bhatia, S, R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys* **2005**, 43, 233-240.
- [2] Zebrowski, J.; Prasad, V.; Zhang, W.; Walker, L, M.; Weitz, D, A. *Colloids and Surface A* **2003**, 213, 189-197.
- [3] Sekine, Y.; and Ikeda-Fukazawa, T. *J. Chem. Phys* **2009**, 130, 034501 1-7.