

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04706

研究課題名(和文)濃厚ポリマーブラシ固定化による無機ナノ粒子集積構造の制御

研究課題名(英文) Structure control of accumulated inorganic nanoparticles by immobilization of polymer brushes

研究代表者

西堀 麻衣子 (Nishibori, Maiko)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：20462848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：基材表面に高分子鎖を密に固定化するポリマーブラシ修飾は、有機溶媒や他の高分子との親和性向上に繋がることから、材料の複合化技術として有用である。本研究では、Ba-Ti系複合金属酸化物表面へのポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブラシ修飾を試みるとともに、PVDFとの複合膜化およびブラシ形態を制御する因子について検討した。その結果、粒子表面へのPMMA修飾はPVDFとの複合膜化に有効であり、ブラシ形態が複合膜中での粒子分散性に寄与することがわかった。さらに、ブラシ形態の制御に基材表面と重合開始剤との界面相互作用が関与することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見は、セラミックスとポリマーといった異種界面の親和性や接着性の向上につながるものである。得られた知見を基に、目的に合わせて粒子表面でのブラシ構造を設計することで、粒子充填率が高い緻密かつ機能性セラミックスと機能性ポリマー複合材料の創成につながる。

研究成果の概要(英文)：Polymer brush modification, in which polymer chains are densely immobilized on the surface of a substrate, is useful as a composite technology for materials because it improves the affinity of inorganic substrates with organic solvents and other polymers. In this study, we attempted to modify polymethyl methacrylate (PMMA) brushes on the surface of Ba-Ti metal oxides and investigated the factors controlling the composite film with PVDF and the brush morphology. As a result, it was found that the PMMA modification on the particle surface was effective for the composite film formation with PVDF, and the brush morphology contributed to the particle dispersion in the composite film. Furthermore, it was suggested that the interfacial interaction between the substrate surface and the polymerization initiator was related to the control of the brush morphology.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ポリマーブラシ修飾 セラミックス ナノ粒子 コンポジット

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子機器の小型・高機能化を実現するためには、各種電子部品の小型化および三次元実装による高密度化とともに、プリント基板等への薄膜化が求められる。例えば、薄膜コンデンサは、一般的なコンデンサに必要な不可欠な焼結過程を経ずに製膜される。そのため、セラミック粒子間に細孔が存在し、そこに残留した水酸基の影響で膜の誘電特性が劣化することが問題となっている。その解決策として、セラミック粒子(セラミック分散ゾル)と高分子(ポリマー)を複合化することで、セラミック粒子間を封孔した膜の作製が試みられている[1]。しかしながら、このセラミック/ポリマー複合薄膜には、インク中で高い分散性を保持するための高分子分散剤が過剰量必要となることや、不規則なセラミック粒子形状を反映した構造を形成するなどの課題がある。

セラミック粒子を集積化した構造体や薄膜の作製には、一次粒子の状態で単分散した粒子の調製が重要なファクターであることは自明である。そこで本研究では、調製した機能性セラミック粒子(前駆体の状態ではなく焼成過程を経ている粒子を意味する)の形態と分散性を制御することは可能かを問いに、セラミック表面にポリマーを固定化する技術の確立とその影響を明らかにする。

2. 研究の目的

本研究では、ニチタン酸バリウム(BaTi_2O_5)粒子の表面にポリメタクリル酸メチル(polymethyl methacrylate : PMMA) ブラシを制御ラジカル重合法により固定化したハイブリッド粒子を合成し、粒子形態制御および分散性の向上を図るとともに、合成した粒子を用いた集積膜を作製することを目的とした。

BaTi_2O_5 は、2003年に Goto ら[2]や Akishige ら[3]によって強誘電性を示すことが発見された新規な誘電体材料である(図4)。 BaTi_2O_5 は強誘電転移温度が約 470°C と高く、自発分極の度合いを示す誘電率もチタン酸バリウム(BaTiO_3)と比べて2.5倍程度大きい特長をもつ。しかしながら、 BaTi_2O_5 は 1150°C 以上で分解するため一般的な固相反応法を用いた単相多結晶の合成が困難であり、これまでの合成報告例は浮遊帯溶融(Floating Zone)法[2]や無容器浮遊法[4]などの特殊かつ複雑な合成法による単結晶やガラスセラミックに限られている。我々は最近、逆均一沈殿(RHP)法を用いることで高純度の BaTi_2O_5 単相多結晶を 800°C という低温で合成することに初めて成功している(特願 2017-153955, チタン酸バリウム系複合酸化物の製造方法, 西堀麻衣子他)。

BaTi_2O_5 は、熱的安定性が低いため焼結体の作製が困難であること、および、自発分極が b 軸方向に現れることから、本材料の応用に向けては薄膜での粒子配向制御が必要となることが予想される。薄膜作製法として一般的に用いられるゾル-ゲル法では高純度の BaTi_2O_5 を得ることができず[5]、ゾル-ゲル法によりナノ粒子の合成が出来たとしても、現状のままでは BaTi_2O_5 を応用することが困難である。本研究では、高純度の BaTi_2O_5 粒子そのものの表面を少量のポリマーで修飾することにより分散性と粒子形態の制御(平滑化)を試みるとともに、ポリマー鎖の凝集を利用した自己集積膜・集積構造の作製を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、セラミック粒子表面にポリマーブラシを固定するとともに、ポリマーブラシ固定化セラミック粒子を用いた複合膜の作製とブラシ構造の影響を明らかにし、様々な機能性セラミック粒子表面へのポリマーブラシ修飾とブラシ形態制御について検討した。

4. 研究成果

セラミック粒子表面へのポリマーブラシ固定化

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブラシ修飾粒子は、1) 重合開始剤の固定化および、2) 固定化された重合開始剤を用いた表面開始原子移動リビングラジカル重合(SI-ATRP)の二段階のプロセスによって調製した(Fig. 1)。

1) 重合開始剤の固定化

固定化処理前に、各種セラミック粒子に対しエタノール中でのホモジナイザー処理(20kHz 、 1h)を施すことで、粒子凝集を解砕した。重合開始剤として、シランカップリング基を有する BHE (2-Bromo-2-methylpropionyloxyhexyltriethoxysilane)[6]を用いた。BHE 固定化粒子は、アンモニア水で調整した弱塩基条件下で BHE と基材粒子を反応させることにより得た。

2) 固定化された重合開始剤を用いた SI-ATRP

1)で得た BHE 固定化粒子 に対し、アルゴンガス雰囲気下において銅錯体を用いた SI-ATRP により MMA の重合を行った。なお、粒子表面への PMMA のグラフト化は、フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR) による官能基評価、熱重量測定 (TG) による重量減少評価によって確認した。グラフト化した PMMA の分子量は、犠牲開始剤として加えた EBIB (2-プロモイソ酪酸エチル) から生長した PMMA を取り出し、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって決定した。

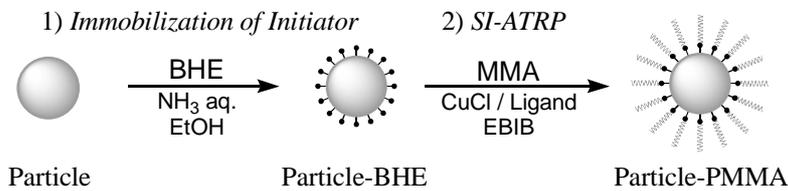


Fig.1 ポリマーブラシ修飾セラミックス粒子の調製プロセス

上記プロセスにより BaTi_2O_5 に対して PMMA 修飾を試みた結果、粒子表面にグラフト密度 1.3 chains/nm^2 程度の濃厚ブラシ層を形成することができた。粒子の分散状態を目視で確認したところ、未処理の BaTi_2O_5 粒子では沈降が見られたが、BHE 固定化および PMMA 修飾 BaTi_2O_5 粒子ではほとんど沈降は見られなかった。したがって、表面に BHE を固定化することで溶液中での粒子分散性が向上し、さらに PMMA を修飾しても分子鎖が凝集せず高い分散性を維持することがわかった。

ポリマーブラシ固定化セラミック粒子を用いた複合膜の作製とブラシ構造の影響の解明

Ba-Ti 系複合金属酸化物 (BaTiO_2 および BaTi_2O_5) とポリフッ化ビニリデン (PVDF) 複合膜の作製を目的として、製膜に与えるブラシ構造の影響を検討した。Ba-Ti 酸化物の組成および PMMA の分子量にかかわらず、PMMA で修飾した酸化物粒子は PVDF-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中で高い分散性を示した。さらに、粒子表面への PMMA 修飾は PVDF との複合膜化に有効であり、粒子表面を修飾することで製膜時の塊状の集合体の生成が大幅に抑制されることがわかった。PMMA を修飾した BaTiO_2 および BaTi_2O_5 を用いて PVDF との複合膜作製を試みた (Fig.2) ところ、PMMA 修飾 BaTiO_3 (粒径 100 nm、平均分子量 M_n 17,000) / PVDF 複合膜では、粒子密度にかかわらず粒子が凝集構造を形成することを確認した。さらに、粒子混合量 20wt% でもボイドの発生が抑制され、欠陥の無い膜が得られた。一方、PMMA 修飾 BaTi_2O_5 (粒径 200 nm、平均分子量 M_n 19,000) / PVDF 複合膜では、膜中で高い分散性を維持していたものの、ボイドの形成が顕著になり欠陥の多い膜となった。

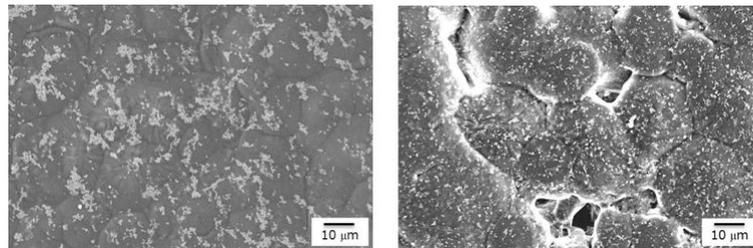


Fig.2 (左) PMMA 修飾 BaTiO_3 (粒径 100 nm、 M_n 17,000)、(右) PMMA 修飾 BaTi_2O_5 (粒径 200 nm、 M_n 19,000) と PVDF との複合膜の SEM 像。なお、粒子混合量は 20 wt.% である。

本研究で調製した PMMA 修飾 BaTiO_3 および BaTi_2O_5 表面におけるポリマーブラシの構造は、Daoud-Cotton のスケーリングモデルをコア-シェル型複合微粒粒子に拡張することで得られる算出式を用いて評価した (Table 1) [7,8]。その結果、 BaTiO_3 を用いた場合は粒子表面で PMMA ブラシがマッシュルーム構造を形成した「準希薄ブラシ (Fig.3 (a))」に、一方、 BaTi_2O_5 を用いた場合は粒子表面で PMMA ブラシが伸長して高密度に修飾した「濃厚ブラシ (Fig.3 (b))」に分類されることがわかった。

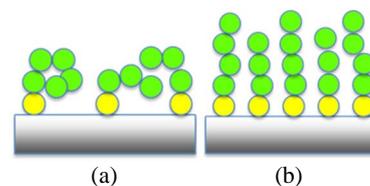


Fig.3 (a) 準希薄ブラシと (b) 濃厚ブラシのイメージ図

ポリマーブラシは排除体積特性を持つことが知られている。濃厚ブラシ間にブラシ鎖間より大きな溶質が侵入するためには、ブラシ鎖の伸長または収縮が必要となり、大きなエントロピー損失を強い。一方、準希薄ブラシでは、隣接ブラシ間距離が膜厚の増加とともに広がるため、ブラシ間距離より大きな溶質であってもブラシ層へ容易に侵入できる。このことから、準希薄ブラシを修飾した粒子では、ブラシ鎖間に PVDF が貫入することで製膜時の乾燥・PVDF 結晶化で生じる応力が緩和されるが、一方、濃厚ブラシを修飾した粒子では、排除体積特性によりブラシ間への PVDF の貫入が抑制され粒子分散性を示したと考えられる。したがって、セラミックス粒子-誘電性ポリマー界面適合性の向上には、粒子表面への準希薄ブラシ層の修飾が有効であることが示唆された。

PMMA ブラシ修飾 Ba-Ti 酸化物 / PVDF 複合膜を作製し、製膜に与えるブラシ構造の影響を検討した。その結果、粒子表面への PMMA 修飾は、PVDF との複合膜化に有効であり、準希薄ブ

ラシ修飾粒子では低粒子密度でも複合膜中でのボイドの発生が抑制されること、また濃厚ブラシ修飾粒子では複合膜中で高い分散性を保持することがわかった。本研究で得られた知見は、目的に合わせて粒子表面でのブラシ構造を設計することで、粒子充填率が高い緻密かつ粒子/PVDF界面接着性の高い複合膜の作製に繋がることを示す。

Table1 PMMA 修飾 BaTiO₃ および BaTi₂O₅ 表面におけるポリマーブラシの形態

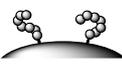
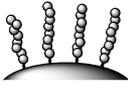
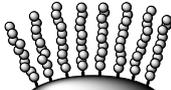
	BaTiO ₃	BaTi ₂ O ₅
	(SBET=8.439 m ² /g)	(SBET=6.230 m ² /g)
	粒径 100 nm	粒径 200 nm
分子量 Mn	17000	19000
(Mn/Mw)	1.14	1.14
all trans での鎖長	42 nm	47 nm
基材界面でのグラフト密度	0.17 chains/nm ²	0.28 chains/nm ²
ブラシ層の厚さ	13 nm	20 nm
表面占有率	6%	11%

様々な機能性セラミックス粒子表面へのポリマーブラシ修飾とブラシ形態制御の検討

ポリマーブラシによる基材表面修飾は、一般にガラスや基板の耐摩耗性や濡れ性などを制御するために用いられており、分子鎖長や側鎖の制御など高分子分野での研究が先行している。そのため、修飾を行う基材は、Si 基板、あるいは SiO₂ や Al₂O₃ など単純な組成を有する粒子に限られており、ブラシ修飾に対する基材表面組成の影響はほとんど検討されていない。そこで、様々な機能性セラミックス粒子表面へのポリマーブラシ修飾とその形態制御法を確立することを目的として、TiO₂、BaTiO₃ および BaTi₂O₅ 表面への PMMA ブラシ修飾を試みるとともに、ブラシ形態を制御する因子について検討した。

TiO₂、BaTiO₃ および BaTi₂O₅ 粒子に対して同一条件下でポリマーブラシ修飾を行い、得られたポリマーの分子量および TG で求めた修飾量から単位面積あたりに存在する高分子鎖数(グラフト密度)を算出した結果、ポリマー鎖の修飾量が基材に応じて異なることがわかった (Table 2)。粒子表面上でのブラシ形態をコアシェル型構造モデル[7,8]を用いて評価したところ、BaTiO₃ では準希薄ポリマーブラシ構造、BaTi₂O₅ および TiO₂ では濃厚ポリマーブラシ構造を形成しているとみなされた。

Table 2 PMMA を修飾した各種セラミックスのブラシの形態

Particles	BaTiO ₃	BaTi ₂ O ₅	TiO ₂
粒径 [nm]	100	200	100
比表面積 [m ² /g]	10.1	6.23	24.6
分子量 (PDI)	18500 (1.13)	19000 (1.14)	22600 (1.35)
グラフト密度 [chain/nm ²]	0.15	0.28	0.57
ブラシ膜厚 [nm]	14	20	28
表面占有率 [%]	5.0	11	13
ブラシ形態			
	Semi-diluted	Concentrated	Concentrated

それぞれの基材に対し調製条件と粒子表面でのブラシ形態との相関を検討したところ、BaTiO₃ および BaTi₂O₅ では弱塩基条件下での BHE 固定化反応時間に応じてグラフト密度が変化し、ブラシ形態を制御できることがわかった。一方、TiO₂ では反応時間を変化させても一定のグラフト密度を保っており、ブラシ形態の制御には至らなかった。以上のことから、基材組成はグラフト密度に影響することが明らかであり、基材表面と重合開始剤との相互作用が基材に応じて異なることが示唆された。そこで、粒子表面上に固定化した BHE の化学状態を解析することを目的に、BHE を固定化した各粒子に対し Si-L 吸収端 X 線吸収分光 (NEXAFS) 測定を実施した (Fig. 4)。その結果、BHE 固定化 TiO₂、BaTiO₃ および BaTi₂O₅ の Si-L NEXAFS スペクトルは基材組成に応じて形状が変化しており、特に TiO₂ では SiO₂ のスペクトルに形状が酷似していることがわ

かった。本研究で用いた BHE は、分子間縮合により Si-O-Si 結合ネットワークを形成し、基材表面上に固定化されると考えられている[9]。したがって、基材組成に応じて分子間縮合の程度が異なることで、粒子表面への重合開始剤の被覆率に違いが生じていることが示唆される

シランカップリング基を有する重合開始剤を用いて TiO₂、BaTiO₃ および BaTi₂O₅ 表面への PMMA ブラシ修飾を行い、調製条件とブラシ形態変化の相関を検討した。その結果、基材の組成に応じてブラシの形態（グラフト密度およびブラシ構造）が異なることがわかった。さらに、粒子表面上に固定化した BHE の化学状態解析の結果は、基材組成が分子間縮合に影響することを示唆しており、ブラシ形態の制御に基材表面と重合開始剤との界面相互作用が関与すると考えられる。

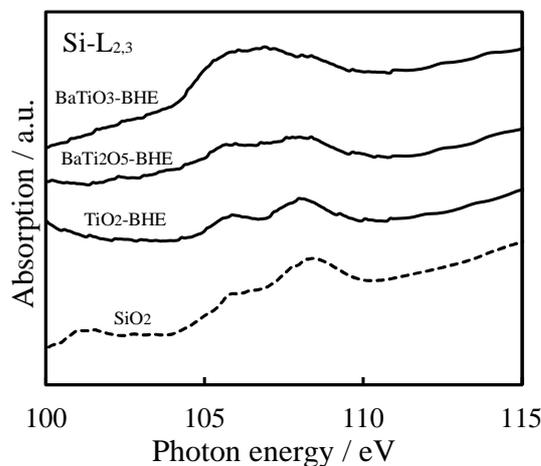


Fig. 4 BHE 固定化粒子の Si-L XANES スペクトル

- [1] K. Suematsu et al., *Composite B*, 6, 20807 (2016).
- [2] T. Akashi, H. Iwata, T. Goto, *Mater. Trans.*, 44, 802-804 (2003).
- [3] Y. Akishige, K. Fukao, H. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, L946 (2003).
- [4] J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, Y. Kuroiwa, *Chem. Mater.*, 18, 2169-2173 (2006).
- [5] Y. Xu, G. Huang, H. Long: *Mater. Lett.*, 57, 3570-3573 (2003).
- [6] K. Ohno, *et al.*, *Macromolecules.*, **2005**, 38(6), 2137-2142.
- [7] M. Daoud, J.P.Cotton, *J. Phys.*, 1982, 43, 531
- [8] K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda *Macromolecules* 2007, 40, 9143-9150
- [5 9] B. Arkles, *CHEMTECH*, **1977**, 7, 766.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Kaneko, K. Nosue, T. Uchiyama, M. Nagano, N. Ankei, K. Kamitani, M. Nishibori,	4. 巻 127
2. 論文標題 Oxygen sorption-desorption properties and order-disorder transitions on La-Sr-Co-Fe perovskite-type oxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 57-66
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.19033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Maiko Nisibori
2. 発表標題 Fabrication of polymer-brush modified Ba-Ti oxide / poly(vinylidene fluoride) nanocomposites film
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮野陽, 高原淳, 西堀麻衣子
2. 発表標題 表面開始リビングラジカル重合を用いたポリマーブラシ修飾セラミックス粒子の合成
3. 学会等名 2019年度九州支部秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西堀麻衣子
2. 発表標題 ポリマーブラシ固定化Ba-Ti酸化物の合成と緻密膜の作製
3. 学会等名 第31回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西堀麻衣子
2. 発表標題 濃厚ポリマーブラシ修飾無機ナノ粒子の合成と応用
3. 学会等名 平成30年度触媒技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野末皓平、西堀麻衣子、濱田あゆみ、神谷和孝、高原淳
2. 発表標題 ポリマーブラシ固定化Ba-Ti酸化物 / 誘電性高分子複合膜の作製
3. 学会等名 第38回エレクトロセラミックス研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野末 皓平・濱田あゆみ・高原淳・西堀麻衣子
2. 発表標題 ポリマーブラシ修飾によるBa-Ti酸化物ナノ粒子 / ポリフッ化ビニリデン複合緻密膜の作製
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Maiko Nishibori, Kohei Nosue, Ayumi Hamada, Yuko Konishi, Atsushi Takahara
2. 発表標題 Fabrication of polymer-brush modified Ba-Ti oxide/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites thin film
3. 学会等名 APS March Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 西堀麻衣子 (分担)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 セラミックデータブック2019-20, 測定・評価技術 / 製造・加工技術, 7. ポリマーブラシを用いたセラミックス粒子表面改質と階層構造評価	5. 総ページ数 4 (分担ページ数)
3. 書名 工業製品技術協会 (株式会社テクノプラザ)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

野末皓平, 研究奨励賞, 日本セラミックス協会電子材料部会, 2018.10
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------