

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月20日現在

機関番号：17301
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22550199
 研究課題名（和文） ポリマーミセルを利用した高屈折・透明性無機／有機ハイブリッドの作製とその応用
 研究課題名（英文） Preparation and Application of High refractive and Transparent Inorganic/Organic Hybrid
 研究代表者
 吉永 耕二 (YOSHINAGA KOHJI)
 長崎大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：00040436

研究成果の概要（和文）：無機酸化物ナノ粒子をポリマーマトリックス中へ分散させて、高屈折・透明性ハイブリッド材料の作製に関する基礎研究を行った。疎水性溶媒中で両親媒性ブロックポリマーの逆ミセルを形成させ、その親水性コア内で金属酸化物(TiO_2 , ZrO_2 , ZnO)ナノ粒子を合成し、この逆ミセル溶液とポリマーを含む溶液からキャスト法によって、簡便で効率よい透明で高屈折のハイブリッド材料作製法を開発した。

研究成果の概要（英文）：Preparation of high transparent and refractive hybrid materials from inorganic nano-particles synthesized in hydrophilic cores of block copolymer micelles in organic solvent was investigated. A convenient and efficient method for the preparation was developed by incorporation of metal oxide nano-particles, synthesized in the polymer micelles, into polymer matrix by casting.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学，高分子・繊維材料

キーワード：高屈折・透明・ポリマーミセル・ハイブリッド材料・ナノ粒子・ブロックポリマー

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は軽量で、易加工性、高絶縁性などの特性を利用した材料への応用が長年にわたって主流であったが、高分子科学の進歩により、これまで金属材料や無機材料が使われてきた部材に代わって高分子材料が利用されるようになってきている。しかしながら、高分子の熱伝導性、屈折率、誘電率などの性質は無機化合物のそれらに比べて低いので、その利用は、本来の高分子化合物を超

える性質が要求される材料への応用については、自ずと限界がある。これに関しては、最近、無機／有機ハイブリッド材料が注目されている。これは、無機化合物と有機化合物、とくに高分子化合物、の両方の特徴を持ち合わせた材料であり、すでに電子材料やデバイの封止材料などへの応用が進んでいる。

一方、透明な高屈折性材料は光学レンズや光ファイバーなどの光学デバイスへ応用されている。従来、高屈折性材料は無機ガラス

類が主流であったが、コンピューターをはじめとする電子機器の発達とともに柔軟性と加工性に勝る高分子系材料が注目されるようになってきている。これまで、透明な高屈折性ポリマーが開発されて、その一部は製品化されている。このポリマーでは、原子屈折率の高いハロゲン、硫黄原子や芳香環を導入して高屈折性を達成している。しかしながら、これらのポリマーの屈折率は最大でも 1.7 程度であるといわれている。この観点からみると、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO などの無機酸化物は屈折率が高く、かつ無色であることが多いので、この酸化物ナノ粒子をポリマーマトリックス中へ組み込んだ材料、すなわち無機/ポリマーハイブリッド材料の作製が可能になれば、屈折率 2.0 の材料の創製も夢ではない。実際には、このハイブリッド材料が高透明性を示すには、無機ナノ粒子のサイズが 20 nm 程度でポリマーマトリックス中に分散する必要がある。

2. 研究の目的

(1) ブロックポリマーの逆ミセル中での金属酸化物ナノ粒子の合成

親水性と疎水性ブロックをもつブロックポリマーを合成し、疎水性溶媒中でその逆ミセルを形成し、そのコア内へ金属酸化物の前駆体の導入、加熱を経て、金属ナノ粒子を合成する。この金属酸化物には、チタニア、酸化亜鉛、ジルコニアの合成を行う。

(2) 金属酸化物ナノ粒子のハイブリッド化と評価

ナノ粒子を包含した逆ミセル溶液とポリマーを溶解した溶液の混合溶液から、キャスト法によって、フィルムを調製し、そのフィルムの屈折率と透明性を評価する。

(3) 本方法の拡張

本方法を拡張して、金属ナノ粒子/ポリマーハイブリッドを作製する。得られる材料は、高熱伝導性材料への応用が期待できる。

3. 研究の方法

(1) ブロックポリマーの合成

リビングアニオン重合によって、ポリ(メタクリル酸メチル)とポリ(アクリル酸)のブロックポリマーを合成した。

(2) ポリマーミセル形成の最適化

このブロックをトルエン中へ溶解して、逆ミセルを形成させ、その最適化を行った。

(3) ポリマーミセル中での無機ナノ粒子の合成とハイブリッド化

ブロックポリマーの逆ミセルを含むトルエン溶液中へ無機粒子前駆体のアルコール溶液を添加して、この前駆体をミセルのコア部へ取り込ませた。この溶液とポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) を溶解したトルエン溶液を混合して、キャスト法によってハイブリ

ッドフィルムを作製した。

(4) ハイブリッドフィルムの評価

フィルムの屈折率および可視光透過率によって、その光学特性を評価した。

4. 研究成果

(1) ブロックポリマーの合成及びトルエン中での逆ミセル形成の最適化

塩化リチウム存在下でビフェニルエチレンとブチルリチウムから 1,1-ビフェニルヘキシルアニオンを合成し、メタクリル酸メチル(MMA)を、つづいて tert-ブチルアクリレート (*t*-BuAc) を添加して、MMA と *t*-BuAc のブロックポリマーを合成した。このポリマーを 12N HCl 存在下での加熱によって加水分解を経て、ポリ(アクリル酸)-*b*-ポリ(MMA) (PAA-*b*-PMMA) を得た。表 1 に、この研究で用いた代用的なポリマーを示す。

表 1. ブロックポリマー

	PAA (m)	PMMA (m)	M_w/M_n
PAA ₄₀ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₅	2880	12500	1.08
PAA ₄₀ - <i>b</i> -PMMA ₂₂₈	3450	22800	1.10
PAA ₃₃ - <i>b</i> -PMMA ₃₅₀	6690	35000	1.06
PAA ₁₆₀ - <i>b</i> -PMMA ₈₀₀	1150	80000	1.05

これらのポリマーは、トルエン中で 10 mg/mL 以上の濃度で安定な逆ミセルを形成することを観測した。

(2) TiO_2 /PMMA ハイブリッド

このブロックポリマーの逆ミセルを含むトルエン溶液へ、チタニウムテトライソプロポキシドと 12N HCl のイソプロパノール溶液を添加して、チタニアの前駆体を逆ミセルコアへ取り込ませた。その場合、 Ti^{4+} とブロックポリマーのカルボキシル基のモル比 ($\text{Ti}^{4+}/\text{COOH}$) = 1/1 ~ 4/1 の範囲で、安定に前駆体を取り込むことが明らかになった。その TEM 像を図 1 に示す。チタニアの前駆体がミセルのコア部に取り込まれて、そのサイズは 15-20 nm であることが分かる。

チタニア前駆体を包含する逆ミセルのトルエン溶液と PMMA のトルエン溶液を混合して、ガラス基板へキャストし、90°C で加熱して、 TiO_2 /PMMA ハイブリッドフィルムを作製した。そのフィルム(厚さ 40 μm) 中の TiO_2 含有量と 633 nm における屈折率および透過率の関係を図 2 に示す。屈折率は、 TiO_2 含有率とともに増大し、30 wt% において 0.1 の屈折率の増大を示した。また、この屈折率は、Lorentz-Lorenz 式によって算出した計算値とよく一致した。また、その可視光の透過率は約 90% 以上となり、高い透明性を達成した。

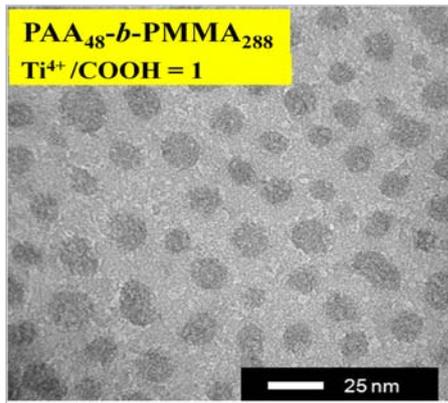


図 1. TiO_2 前駆体を包含したミセルの TEM 像。

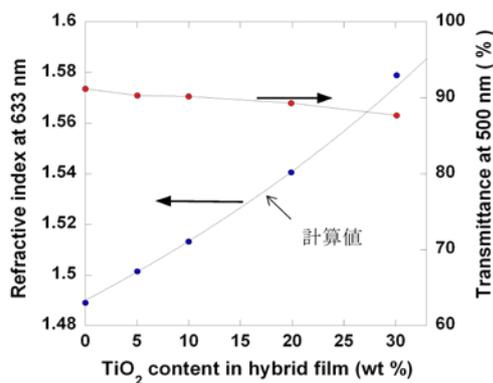


図 2. TiO_2/PMMA ハイブリッドフィルムの屈折率および透過率と TiO_2 含有率の関係。フィルム厚さ：40 μm 。

(3) ZnO/PMMA ハイブリッド

ブロックポリマー ($\text{PAA}_{57}\text{-}b\text{-PMMA}_{188}$) のトルエン溶液へ、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ とアンモニアのイソプロパノール溶液を添加して、逆ミセル中へ ZnO 前駆体を取り込ませた。この溶液と PMMA のトルエン溶液を混合して、ガラス基板へキャストし、60 $^\circ\text{C}$ で加熱して、 ZnO/PMMA ハイブリッドフィルムを作製した。しかしながら、このフィルムは時間とともに白濁し、その可視光透過率は低いものであった。これは ZnO 源の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ からの硝酸塩が残存すること起因すると推測された。そこで、ジエチル亜鉛 (ZnEt_2) を ZnO 源として、ブロックポリマーの逆ミセルを含むトルエン溶液へ添加して、同様にして、 ZnO/PMMA ハイブリッドフィルムを作製した。この場合、 ZnO 前駆体を含むミセル溶液を耐圧容器中で 125 $^\circ\text{C}$ に加熱した。このフィルムの X 線回折スペクトルから、 ZnO は結晶性であることが確認され (図 3)、またその屈折率は ZnO 含有量とともに増大し、計算値と一致した (図 4)。しかしながら、ハイブリッドフィルムの可視光透過率は低いものであり、キャスト法による製膜時に粒子の

凝集が発生したと考えられる。

この製膜時の粒子の凝集を阻止するために、超臨界二酸化炭素中での 200 $^\circ\text{C}$ で加熱して、 ZnO 粒子表面の水酸基とブロックポリマーのカルボキシル基間に共有結合を形成させて、表面にブロックポリマーを結合した安定な ZnO ナノ粒子合成を着想した。 ZnO 前駆体を含むブロックポリマーの逆ミセル溶液の超臨界二酸化炭素中、200 $^\circ\text{C}$ での加熱後、ミセルの崩壊と粒子間凝集は観測されなかった。現在、この方法で合成した ZnO ナノ粒子のハイブリッド化によって得られたフィルムの可視光透過率の向上に向けた最適化と進めている。

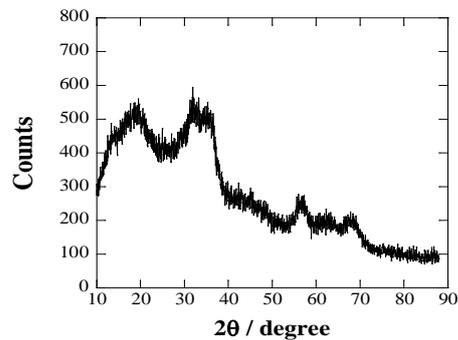


図 3. ZnO 前駆体を含むミセル溶液の 125 $^\circ\text{C}$ で加熱によって得られた粒子の X 線回折

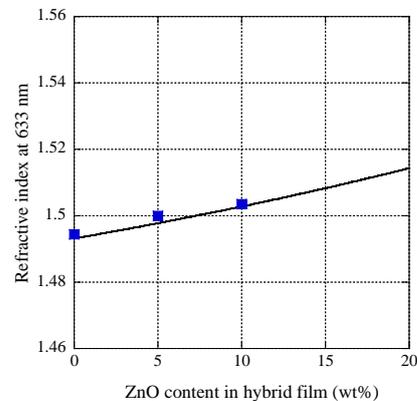


図 4. ZnO/PMMA ハイブリッドフィルムの屈折率と ZnO 含有率の関係。

(4) ZrO_2/PMMA ハイブリッド

このハイブリッドの作製では、 ZrO_2 源として $\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、または $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4$ を用いて、それらの酸またはアルカリ加水分解で生成した $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 前駆体の逆ミセル中への取り込みを調べたところ、この取り込みには加水分解速度が重要であることが明らかになった。その結果、 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4$ のメタノール溶液へ 12N HCl を添加し、その前駆体をブロックポリマー ($\text{PAA}_{93}\text{-}b\text{-PMMA}_{350}$) の逆ミセル溶液への添加

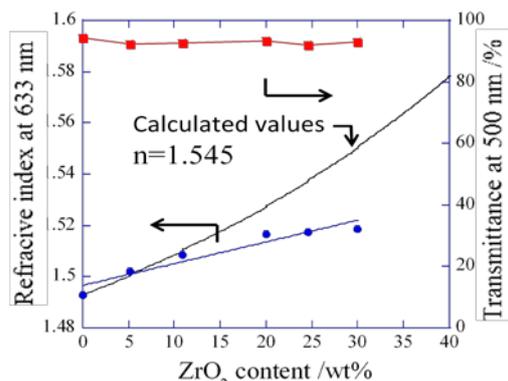


図 5. ZrO₂/PMMA ハイブリッドフィルムの屈折率と ZrO₂ 含有率の関係。

によって、効率よミセル中へ取り込まれて、15-20 nm の前駆体粒子が形成していることが観察された。このミセル溶液を用いて、同様にして、ハイブリッドフィルムを作製したところ、高い透明性を示したが、その屈折率は計算値よりも低いものであった(図 5)。そこで、結晶性を向上するために、超臨界二酸化炭素中、200 °C での加熱を行い、そのミセル溶液を用いてハイブリッドフィルムを行ったが、フィルムの屈折率は計算値よりも低くなり、ZrO₂ の結晶化には、200 °C 以上での加熱が必要であることが明らかになった。

(5) Ag/PMMA ハイブリッド

本手法を用いて、Ag/PMMA ハイブリッドの作製を試みた。この場合、金属ナノ粒子は可視光を吸収または反射するので、透明材料にはならないが、高熱伝導性材料への応用が期待される。

ブロックポリマー(PAA₇₃-*b*-PMMA₃₅₆)のトルエン溶液へ AgNO₃ のメタノール溶液を添加して、逆ミセルへ Ag⁺イオンを取り込ませて、超臨界二酸化炭素(15 MPa)中、150 °C で加熱した結果、銀ナノ粒子が生成した(図 6)。

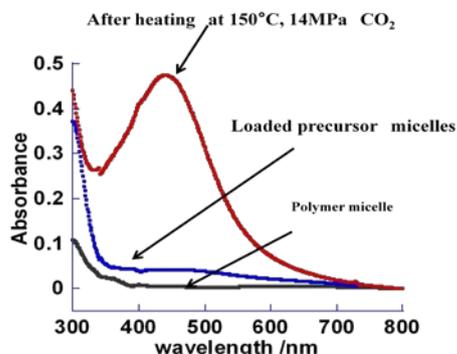


図 6. 銀ナノ粒子前駆体を含むミセル溶液の加熱後の吸収スペクトル。

その銀粒子を包含する逆ミセルを用いて作製したハイブリッドフィルムは、500 nm 以上の可視光透過性を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① K.Yoshinaga, S.Motokucho, K.Kojio, A.Nakai, Effective Dispersion of Fullerene with Methacrylate Copolymer in Organic Solvent and Poly(methyl methacrylate), *Colloid and Polymer Science*, **290**, 1221-1226 (2012). 査読有
DOI: 10.1007/s00396-012-2707-x
- ② 吉永耕二, 材料表面へのポリマーグラフトによる界面制御, *成形加工*, **24**, 233-235 (2012). 査読無
- ③ 本九町 卓, 向井真吾, 古川睦久, 小椎尾 謙, 吉永耕二, 亜臨界または超臨界二酸化炭素中でのポリウレアのメタノールを用いた分解, *日本ゴム協会誌*, **85**(5), 157-161 (2012). 査読有
- ④ 小椎尾 謙, 古川睦久, 本九町 卓, 溝上元規, 吉永耕二, 共重合ポリカーボネートグルコールの側鎖アルキル基含有率がポリウレタンエラストマーの凝集構造と力学的物性へ及ぼす影響, *日本ゴム協会誌*, **85**(5), 151-156 (2012). 査読有
- ⑤ 小迫雅裕, 中津秀行, 戸田弘明, 山田修平, 吉永耕二, 匹田政幸, 平田大裕, 宮本剛寿, 武井雅文, カーボンナノチューブ分散エポキシ樹脂コーティングの基礎的研究, *電気学会誌A*, **132**, 773-779 (2012). 査読有
DOI: 10.1541/ieejfms.132.773
- ⑥ K.Kojio, K.Matsuo, S.Motokucho, K.Yoshinaga, Y.Shimodaira, K.Kimura, Simultaneous Small-angle X-ray Scattering/Wide-angle X-ray Diffraction Study of the Microdomain Structure of Polyurethane Elastomers during Mechanical Deformation, *Polymer Journal.*, **43**, 692-699 (2011). 査読有
DOI: 10.1038/pj.2011.48
- ⑦ Z.Ma, M.Watanabe, E.Mouri, A.Nakai, K.Yoshinaga, Effects of Particle Volume Fraction on Distortion of Particle-Arrayed Structure During Immobilization of Colloidal Crystals Formed by Poly(methyl methacrylate)-Grafted Silica in Acetonitrile, *Colloid and Polymer Science*, **289**, 85-91 (2011). 査読有
DOI: 10.1007/s00396-010-2326-3
- ⑧ 吉永耕二, 固体表面へのポリマーグラフトによる界面の制御・創製, *高分子*, **60**, 661-664 (2011). 査読無
<http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobunshi.php>
- ⑨ S.Yamada, E.Mouri, K.Yoshinaga,

- Incorporation of Titanium Dioxide Particles into Polymer Matrix using Block Copolymer Micelles for Fabrication of High Refractive and Transparent Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Journal Polymer Science: Part A*, **49**, 712-718 (2011). 査読有
DOI: 10.1002/pola.24483
- ⑩ T.Okubo, E.Kokufuta, M.Nakamuro, K.Yoshinaga, M.Mizutani, A.Tsuchida, Drying Dissipative Structures of Lycopodium Spore Particles in Aqueous Dispersion, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **80**, 193-199 (2010). 査読有
DOI: 10.1016/j.colsurb.2010.06.004
- ⑪ E.Mouri, M.Terada, R.Koga, H.Karakawa, K.Yoshinaga, Particle Monolayer Formation with Arrayed Structure by PMMA-Grafted Polystyrene Latex at the Air-Water Interface, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 5838-5846 (2010). 査読有
DOI: 10.1166/jnn.20102470
- ⑫ J-M Moon, B-S Kim, H-J Paik, J-O Lee, E.Mouri, K.Yoshinaga, Structural Estimation of Particle Arrays at Air-Water Interface Based on Silica Particles with Well-Defined and Highly Grafted Poly(methyl methacrylate), *Polymer Engineering and Science*, **50**, 1067-1074 (2010). 査読有
DOI: 10.1002/pen.21639
- ⑬ Z.Wang, S.Yamada, M.Zhang, H.Kanzaki, K.Yoshinaga, Controlled Crystallization of Titanium Dioxide Particles in the Presence of Poly(vinyl alcohol) from Peroxytitanic acid, *Colloid and Polymer Science*, **288**, 433-438 (2010). 査読有
DOI: 10.1007/s00396-009-2141-x
- ⑭ Z.Ma, M.Watanabe, E.Mouri, K.Yoshinaga, Effects of Ferrocenyl Group on Refractive Index of Colloidal Crystal System Formed by Polymer-grafted Silica in Organic Solvent, *Colloid and Polymer Science*, **288**, 519-525 (2010). 査読有
DOI: 10.1007/s00396-009-2143-8
- [学会発表] (計 14 件)
- ① 吉永耕二, ブロックコポリマーの逆ミセル中での無機ナノ粒子の合成とハイブリッド化, *ポリウレタンフォーラム* (招待講演), 2013年2月1日(長崎)
- ② 中村将章, 吉永耕二, 他 5 名, ブロックコポリマーの逆ミセル中での無機酸化物ナノ粒子の合成と PMMA とのハイブリッド化, *第 61 回高分子討論会*, 2012 年 9 月 20 日(名古屋)
- ③ K.Yoshinaga, Fabrication of Transparent and High Refractive Index Hybrid Materials Incorporated with Metal Oxide Nano-particles, Formed in Reversible Micelles of Block Copolymer, *Interface 21*, 2012 年 8 月 7 日(Kyoto)
- ④ 吉永耕二, 他 2 名, 金ナノ粒子/ポリマーグラフトシリカ複合粒子の調製, *繊維学会年次大会*, 2012 年 6 月 7 日(東京)
- ⑤ 中村将章, 吉永耕二, 他 5 名, ブロックコポリマーの逆ミセル中での ZnO ナノ粒子の合成と PMMA とのハイブリッド化, *第 61 回高分子学会年次大会*, 2012 年 5 月 29 日(横浜)
- ⑥ Y.Shimomura, E.Mouri, T.Ohno, K.Yoshinaga, Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using Micelle of Block Copolymer and Incorporation into PMMA, *Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers(15th) and Fibers(13th)*, 2011 年 10 月 28 日(Pusan)
- ⑦ 下村侑輝, 吉永耕二, 他 1 名, 高分子ミセルを用いた ZnO ナノ粒子の合成と PMMA との複合化, *第 60 回高分子討論会*, 2011 年 9 月 30 日(岡山)
- ⑧ 高原 幸, 吉永耕二, 他 3 名, 高分子ミセルを用いた酸化ジルコニウム微粒子の合成と PMMA との複合化, *第 60 回高分子討論会*, 2011 年 9 月 30 日(岡山)
- ⑨ 下村侑輝, 吉永耕二, 他 1 名, 高分子ミセルを用いた ZnO/PMMA ハイブリッドフィルムの作製, *第 60 回高分子学会年次大会*, 2011 年 5 月 25 日(大阪)
- ⑩ S.Yamada, E.Mouri, K.Yoshinaga, Synthesis of Mono-dispersed TiO₂ Particles from Polymer Micelles and their High Refractive and Transparent Hybrid Films, *3rd EuChemS Chemistry Congress*, 2010 年 8 月 30 日(ニュールンブルグ)
- ⑪ S.Yamada, E.Mouri, K.Yoshinaga, Fabrication of High Refractive and Transparent PMMA/TiO₂ Hybrid Film, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, 2010 年 12 月 19 日(ホノルル)
- ⑫ 下村侑輝, 吉永耕二, 他 1 名, 高分子ミセルを用いた ZnO ナノ粒子の調製と PMMA との複合化, *第 59 回高分子討論会*, 2010 年 9 月 15 日(札幌)
- ⑬ 山田修平, 吉永耕二, 他 1 名, 高分子ミセルを用いた金属酸化物ナノ粒子の調製と高分子との複合化, *第 59 回高分子討論会*, 2010 年 9 月 15 日(札幌)
- ⑭ 下村侑輝, 吉永耕二, 他 1 名, ZnO ナノ粒子/PMMA ハイブリッドフィルムの作製, *第 59 回高分子学会年次大会*, 2010 年 5

月 27 日(横浜)

[図書] (計 2 件)

- ① 吉永耕二, 他 4 名, “コンポジット材料の混練・コンパウンド技術と分散・界面制御—第 5 章 2 節 ポリマー分散剤を用いたカーボンナノチューブの分散と帯電防止剤への応用 (分筆)”, 情報技術協会, 531-536 (2013).
- ② 吉永耕二, “「分散」のための界面制御技術の条件設定とトラブル対策-第 2 章 7 節 ポリマーによる各種表面処理技術 ” (分筆), 技術情報協会, 209-218 (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉永 耕二 (YOSHINAGA KOHJI)
長崎大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 00040436