

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656464

研究課題名(和文) 擬液状重合性ナノ粒子体の開発と相分離特性を用いたポリマー中でのナノ粒子配列制御

研究課題名(英文) Control of nanoparticle packing structure in polymer by using pseudo-liquid polymerizable nanoparticulate preparation and its phase segregation behavior

研究代表者

神谷 秀博 (Kamiya, Hidehiro)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20183783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：無機微粒子とブロック共重合体との有機無機複合膜の調製を行い、フィラー粒子表面の化学構造が、ブロック共重合体複合膜中での配列挙動に及ぼす影響を検討した。ブロック共重合体であるPEO-b-PSと複合は、表面修飾構造の異なる3種類の表面修飾SiO₂ナノ粒子を用いた。合成したブロック共重合体PEO-b-PS薄膜のミクロ相分離構造形成を核磁気共鳴(NMR)による構造解析等により確認した上で、表面修飾SiO₂ナノ粒子との複合膜を調製した。合成したPEO-b-PSポリマー中への粒子分散状態は、SiO₂ナノ粒子の表面修飾状態に影響することが確認された。

研究成果の概要(英文)：In order to prepare inorganic functional nanoparticle structure formation in block co-polymer, the effect of surface modification on the packing structure of nanoparticles in polymer was investigated. Block co-polymer, PEO-b-PS were used for matrix and 3 kinds of silica nanoparticles with different surface modification were mixed into PEO-b-PS. After the observation micro phase segregation of prepared block co-polymer by using nuclear magnetic resonance, NMR and other methods, surface modified silica nanoparticles were mixed into polymer and prepared polymer composite. The dispersion and array of nanoparticles in polymer composite depended on the modified silica surface molecular structure.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ミクロ相分離 ナノ複合体 表面修飾 ナノ粒子 界面設計

1. 研究開始当初の背景

機能性ナノ粒子を、その配列を制御しながら樹脂中に高濃度分散した複合体は、ナノ粒子の配列状態に依存した特異的機能の発現が期待され、異方性導電/熱伝導膜や光学用部材への応用が期待される。ナノ粒子を樹脂中に高濃度均一分散させる手法については、申請者らをはじめ、樹脂材質に応じたナノ粒子の表面の多段階表面修飾や機能性界面活性剤の設計・吸着により実現してきている一方、樹脂中における粒子配列制御を同時に達成している事例は、例えば、無機系機能性ナノ粒子の樹脂シート表面に垂直方向に配列を一次元、あるいは二次元的に自在に配列した複合体の合成法は存在しない。機能性ナノ粒子を配列させる観点では、液相法による集積や帯電エアロゾルの集積などが報告されているが、いずれも固体基板上に粒子を配列集積する技術であり、樹脂中における3次元配列の制御は達成されていない。

2. 研究の目的

無溶媒状態でも流動性を発現する重合性ナノ粒子体の設計と調製を行い、その特異な流動性/重合性を応用して機能性ナノ粒子を樹脂中で次の二種類の手法で3次元配列させる新たな概念に基づくプロセスの提案と確立を目的とする。設計したナノ粒子体の高い流動特性を用い、()PS-PEOブロックポリマーの相分離過程で高効率・高濃度(高コントラスト)にナノ粒子を配列化させるプロセスと、()シード粒子重合法によって調製されるコア-シェル型複合樹脂粒子・ヤヌス型複合樹脂粒子の調製過程で高流動性/重合性ナノ粒子体をモノマー成分として加え、ナノ粒子を特異的に配列化させるプロセスを提案・確立する。

3. 研究の方法

(1) PEO-*b*-PS の合成

ATRP 法により PEO-*b*-PS ブロック共重合体の合成は以下の二つの段階を経て得た。

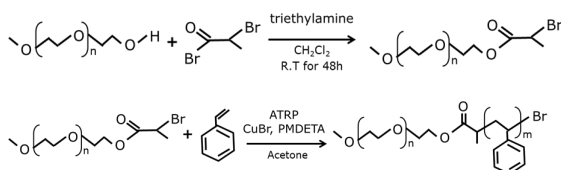


Fig. 1 PEO-*b*-PS の合成プロセス

窒素雰囲気下で PEO(1.0 g, 0.5 mmol)と triethylamine(0.275 g, 1.25mmol), CH₂Cl₂ 10 mL を仕込み 0 で攪拌した。その後 2-bromopropionyl bromide(0.275 g, 1.25 mmol)を CH₂Cl₂ 2.5 mL に溶かした溶液を加え、48 時間攪拌した。攪拌後、ろ過を行い、ろ過した溶液に CH₂Cl₂ を加えて、0.1N HCl と 0.1N NaOH 水溶液で中和し、蒸留水で洗った。CH₂Cl₂ 溶液を MgSO₄ で乾燥させた後、減圧しながら溶媒除去をした。粗生成物を CH₂Cl₂ 1mL に溶かし、30 mL diethyl ether に再沈殿を 2 回

行い、精製物を得た。

続いて、PEO-*b*-PS ブロック共重合体を後述の手順により合成した。試験管にマグネチックスターラーと CuBr を 1 時間真空で引きながら加熱する。室温に戻し PEO-MI、styrene、PMDETA、acetone を加えた溶液を、シリンジを使って試験管に加え、凍結脱気を 3 回行った。90 まで加熱し、24 時間攪拌した。溶液にクロロホルムを加えてアルミナカラムで Cu を除去した後、メタノールで 2 回再沈殿を行った。

合成したポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分子量測定、および核磁気共鳴(¹H NMR)による構造解析により評価した。

(2) SiO₂ ナノ粒子/PEO-*b*-PS 複合膜の調製

合成した PEO-*b*-PS 薄膜を調製した。調製プロセスのフローチャートを Fig.2 に示す。THF または Toluene それぞれ 2.5 g 中に 3.3.2 で合成した PEO-*b*-PS を 0.025 g ずつ溶かし入れた。これらの溶液をへき開したマイカ板上にスピンコーティング(100 rpm, 5 sec.)により塗布した。次にこの基板を THF または Toluene 飽和蒸気下の容器中に 3 日間静置することによって溶媒を徐々に蒸発させた。最後に室温で 6 時間ほど真空乾燥させ、薄膜を得た。調製した薄膜は原子間力顕微鏡(AFM)による表面形状の測定により、マイクロ相分離構造を評価した。

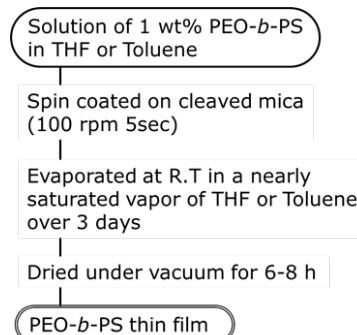


Fig. 2 PEO-*b*-PS 薄膜製造プロセス

次に、Fig. 3 のプロセスで表面修飾した SiO₂ ナノ粒子と PEO-*b*-PS の複合膜の調製を行った。

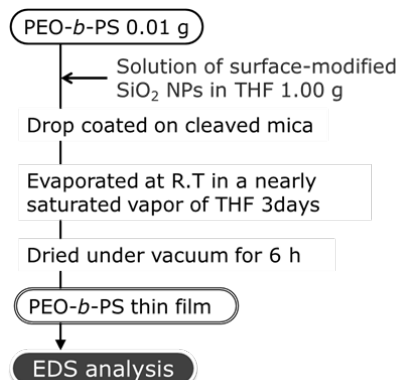


Fig. 3 SiO₂ ナノ粒子/ PEO-*b*-PS 複合膜調整法

各種(SiO_2 -CP-SCS NPs, SiO_2 -CP-Sodium oleate NPs, SiO_2 -CP-(PEG)-sulfonate salt NPs) 表面修飾 SiO_2 ナノ粒子の THF 分散液に合成した PEO-*b*-PS をを溶かし入れた。このとき加えた粒子濃度は、ブロック共重合体の PEO 相に対して SiO_2 粒子濃度がそれぞれ 1, 10, 50 vol% となるように調製を行った。(粒子 3 種×粒子濃度 3 条件の計 9 サンプル) これらの溶液をへき開したマイカ板上にスピコートイング(100 rpm, 5 sec.)により塗布した。次にこの基板を THF 飽和蒸気下の容器中に 3 日間静置することによって溶媒を徐々に蒸発させた。最後に室温で 6 時間ほど真空乾燥させ、薄膜を得た。得られた薄膜の表面化学構造を EDS により分析した。

4. 研究成果

(1) PEO-*b*-PS の合成結果

合成した PEO-*b*-PS の分子量を GPC により測定した結果、数平均分子量 $M_n = 3820$ 、重量平均分子量 $M_w = 5930$ が得られた。合成に用いた PEO(分子量 2000)、2-bromopropionyl bromide、合成したマクロ開始剤 PEO-MI および合成した PEO-*b*-PS の $^1\text{H NMR}$ 測定により、不純物がほとんどない PEO-*b*-PS の合成を確認した

(2) SiO_2 ナノ粒子/PEO-*b*-PS 複合膜の調製

合成した PEO-*b*-PS 薄膜の表面構造を確認するため、AFM Deflection 像を測定した。結果を Fig. 4 に示す。各測定条件は、Scan size: 2.0 μm 、Scan rate: 1.4 Hz、Spring constant K : 0.02 N/m とした。(a)(b)はトルエン溶媒中、(c)(d)は THF 溶媒中で調製した PEO-*b*-PS 薄膜であり、調製溶媒が異なることによって、ミクロ相分離構造が変化している様子が確認された。トルエン溶媒中で調製した PEO-*b*-PS 薄膜はラメラ構造、THF 溶媒中で調製した PEO-*b*-PS 薄膜はシリンダー構造を示していることが分かった。また PEO と PS 相の相間距離は約数 nm ~ 数十 nm 程度であることが示唆された。

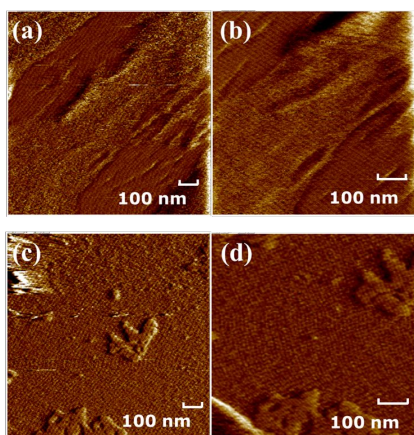


Fig. 4 合成した PEO-*b*-PS 薄膜の AFM 像

THF 溶媒中で、表面修飾 SiO_2 ナノ粒子/PEO-*b*-PS 複合膜を調製した。しかしながら粒子を複合化した薄膜はいずれの条件(粒子

種や粒子濃度)においても、膜表面のひび割れや偏析が肉眼で多く確認され、きれいな薄膜を形成することができなかった。膜中に生成された偏析が SiO_2 ナノ粒子であることを確かめるため、薄膜表面の EDS マッピングによる元素分析を行った。一例として、 SiO_2 -CP-(PEG) sulfonate salt ナノ粒子を薄膜中の PEO 相に対して 1, 10, 50 vol% となるように複合化したときの結果を Fig. 5 に示す。

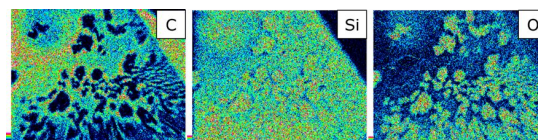


Fig. 5 EDS 分析 (SiO_2 -CP-(PEG) sulfonate salt/PEO-*b*-PS. (particles concentration is 50 vol%, Bar:1 mm)

EDS のマッピングによる元素分析結果より、 SiO_2 ナノ粒子偏析が示唆された。特に、粒子濃度に関わらず、PEO-*b*-PS 由来と考えられる C 元素の信号と SiO_2 ナノ粒子由来の O 元素 (Si 元素) のマッピング位置が逆座標で得られたことから、 SiO_2 ナノ粒子の PEO-*b*-PS 中への複合化ができていないことが示唆された。複合化できなかった理由として、THF 溶媒中での SiO_2 ナノ粒子の分散径は約 10~15 nm (2.2.4 項参照)であったのに対し、PEO-*b*-PS のミクロ相分離構造のドメインサイズは約数 nm ~ 数十 nm 程度と非常に微細であったため、PEO 相内に粒子がとどまることができず相溶性の悪い PS 相から粒子が排除されたことによって、ポリマーの外に粒子の偏析が生じたと考えられる。

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 1 件)

Motoyuki Iijima, Sayaka Omori, Keisuke Hirano, Hidehiro Kamiya, Free-standing, roll-able, and transparent silicone polymer film prepared by using nanoparticles as cross-linking agents, Adv. Powder Technol., Vol 24(3), 2013, 625-631, (査読有)
10.1016/j.appt.2012.11.011

[学会発表](計 3 件)

H. Kamiya : Nanoparticle and nanomaterial dispersion behaviour control for application in polymer composites and Li-ion batteries (Plenary), PARTEC 2013, April 25, Nurnberg, Germany

木村窓香, 飯島志行, 神谷秀博, 平野敬祐, ITO 微粒子を分散したシリコンポリマーシートの調製と機能評価, 第 47

様 式 C - 1 9、F - 1 9、Z - 1 9 (共通)

回技術討論会 (粉体工学会・日本粉体工業技術協会)，2012 年 6 月 12 日 ~ 2012 年 6 月 13 日，東京大学 (駒場キャンパス)

H. Kamiya: Nanoparticle Aggregation and Dispersion Behavior Control for Material Processing (Invited), ModTech2012, May 24, 2012, Rumania

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~kamihide/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

神谷 秀博 (KAMIYA Hidehiro)

東京農工大学 大学院工学研究院・教授

研究者番号 : 20183783

(2) 研究分担者

飯島 志行 (IIJIMA, Motoyuki)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・講師

師

研究者番号 : 70513745

荻野 賢司 (OGINO, Kenji)

東京農工大学 大学院工学研究院・教授

研究者番号 : 10251589