

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：14303

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24102010

研究課題名(和文) ナノ粒子を含んだ元素ブロック高分子の階層制御による機能発現

研究課題名(英文) Functionalities from Hierarchy of Element Block Polymers Containing Nanoparticles

研究代表者

松川 公洋(Matsukawa, Kimihiro)

京都工芸繊維大学・分子化学系・研究員

研究者番号：90416321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物ナノ粒子に対して有機化合物で表面処理を施すことで有機溶剤分散体の合成を行い、これらとポリマーとの機能性透明ハイブリッドの創製を検討した。高屈折率ジルコニアナノ粒子を分散した高分子ハイブリッドの創製において、粒子表面とキャノピー型構造を形成する「デュアルサイト型シランカップリング剤」を合成し、ビーズミルを用いた分散体作製を検討した。さらに、ナノ粒子分散剤として、ジカルボン酸無水物が効果的であることも見出した。これらの分散体を用いたポリマーハイブリッドとエレクトロスピンニングによる有機無機ナノファイバーの作製についても研究を進め、熱伝導性ハイブリッド材料の開発に展開した。

研究成果の概要(英文)：The nano-hybrid thin films of polymer and zirconia nanoparticles have been interested in their optical properties of high refractive index. In order to prepare their transparent thin films, the fine and stable zirconia nanoparticle dispersion is the most important substances, which is not re-aggregated in monomer solutions or polymer matrices. These nano-hybrid materials can be applied to opto-functional coatings for electronic devices such as displays, touch panels, etc. Zirconia nanoparticle dispersions in organic solvents could be prepared by using silane coupling agents as a dispersant, but it is difficult to obtain stable dispersions by a beads-mill process.

In this work, dual-site silane coupling agents or cyclic acid anhydrides as dispersants was applied for the preparation of zirconia nanoparticle dispersions. The hybrid materials of polymers or multi-functional acrylates with these zirconia nanoparticle dispersions were generated by the photo-curing under UV irradiation.

研究分野：有機無機ハイブリッド

キーワード：有機無機ハイブリッド ナノ粒子 表面処理 高屈折率

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属酸化物ナノ粒子を含んだ有機無機ハイブリッド材料の開発において、ポリマー中へのナノ分散技術が非常に重要である。ナノ粒子に多彩な表面処理を施した構造体を元素ブロックとみなして、これらハイブリッドの階層構造を制御して得られる薄膜やナノファイバーなどの光学特性を評価し、応用展開することを目指した。そのためには、新規な表面処理剤を用いた有機溶剤分散体の合成を行い、これらとポリマーとの透明ハイブリッドの創製を目的とした。

(2) 高屈折率のチタニアやジルコニアナノ粒子を分散した高分子ハイブリッドの創製において、粒子表面と結合可能なトリアルコキシシラン基を2つ有する「デュアルサイト型シランカップリング剤」は、キャノピー構造を形成する表面処理剤として効果的であると考えられる。既に、ビス-アリロキシフェニルフルオレン発露物質とするデュアルサイト型シランカップリング剤がジルコニアナノ粒子の表面処理剤として有効であることを見出だしている。

2. 研究の目的

(1) ゴルゲル法を用いない有機無機ハイブリッド材料の作製には、ナノ材料をポリマーに導入する方法がある。例えば、シリセスキオキサンを有機ポリマーと結合させることで、様々な機能性ハイブリッドを作製することができる。また、ナノ粒子分散体をポリマーマトリクスに導入することで有機無機ハイブリッドを作製できる。本研究では、ナノ粒子分散体の調製とそれらを用いた機能性ハイブリッド材料の開発を目的とした。ナノ粒子分散体の調製には、工業的に応用されているビーズミルによる凝集ナノ粒子の解砕の方法を実施するが、そのためには効率的な分散剤を用いる必要がある。ここでは、新規な分散剤の開発を行い、それらを用いたナノ粒子分散を検討する。

(2) 一般的な分散剤として、シランカップリング剤が用いられることが多い。しかし、ビーズミルでの分散の場合、処理時間を長くすると、再凝集することが多く、実用上の問題になっている。それは、シランカップリング剤同士の反応が起こるからであり、この反応を抑制することが求められている。本研究では、再凝集を起こしにくいシランカップリング剤として、デュアルサイト型シランカップリング剤を用いる。また、再凝集を起こさない分散剤の開拓を検討する。対象とするナノ粒子はジルコニアであり、作製する有機無機ハイブリッドは、高屈折率透明材料への応用展開を目指す。

3. 研究の方法

(1) 可塑剤としても用いられるフタル酸エ

ステルの骨格を持つデュアルサイト型シランカップリング剤を合成し、ビーズミルによるジルコニアナノ粒子分散体の調製及び高屈折率ハイブリッド材料への応用を検討した。デュアルサイト型シランカップリング剤の効果を明確にするため、シングルサイト型シランカップリング剤との比較を行った。

(2) カルボン酸無水物をビーズミル装置内で加水分解し、生じたジカルボン酸をジルコニアナノ粒子両面に結合させて、デュアルサイト型シランカップリング剤と類似の表面構造を形成させることを試みた。カルボン酸無水物の化学構造と分散性との相関性を検討し、表面修飾基のバリエーションの拡大を図った。

(3) デュアルサイト型シランカップリング剤及び脂環式ジカルボン酸無水物で表面処理したジルコニアナノ粒子を PMMA 溶液に高濃度に分散し、これらの PMMA 溶液のエレクトロスピニング法によるナノファイバーの作製を行った。

4. 研究成果

(1) デュアルサイト型シランカップリング剤によるジルコニアナノ粒子分散

デュアルサイト型シランカップリング剤は、ジアリルフタレート (*o*-、*m*-DAP) と MPTMS (3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン) のエン-チオール反応で合成した。*o*-DAP からの合成例を図1に示す。*o*-DAP と MPTMS の混合物に光ラジカル開始剤を添加し、紫外線を3分間照射することで、付加物 (*o*-DAP-Si) を定量的に得た。デュアルサイト型シランカップリング剤 DAP-Si は、非常に簡便で定量的に合成でき、各種プラスチックの可塑剤として機能するフタル酸エステルの部位を有していることから、極めて実用性の高いシランカップリング剤と考えられる。

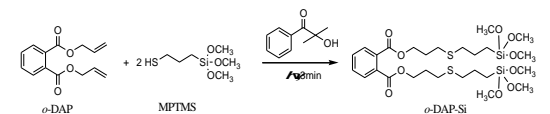


図1 デュアルサイトシランカップリング剤の合成

市販のジルコニアナノ粒子をメチルエチルケトン (MEK) に混合し、*o*-DAP-Si と塩基触媒を添加して、ビーズミルで表面処理、分散を行った (図2)。得られた分散液は、若干

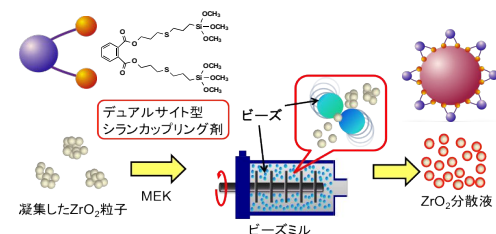


図2 ビーズミルによるジルコニアナノ粒子のナノ分散

乳白色であるものの透明性は高いことが認められ、MEK 媒体中で *o*-DAP-Si により表面処理したジルコニアナノ粒子の平均粒子径は 60nm であった。DAP の置換基効果を比較したところ、オルト位 (*o*-DAP-Si) の方が、メタ位に比べて分散性は高く、キャノピー構造を形成し易いデュアルサイト型シランカップリング剤として効果的であることが示唆される。シングルサイト型シランカップリング剤との比較において、安息香酸アリルへの MPTMS のエンチオール反応生成物をシングルサイト型シランカップリング剤 (AB-Si) とした場合、処理時間での分散液の変化より、明らかに分散性が悪いことが分かった。この結果より、AB-Si で表面処理したジルコニアナノ粒子は、未反応の AB-Si が粒子を巻き込みながらカップリング剤同士の反応が進行していると推測される。しかし、キャノピー構造を形成し易いデュアルサイト型シランカップリング剤では、カップリング剤同士の反応が起こらずに、非常に安定した分散体を与えることが分かった。

高屈折率ポリマーハイブリッドとして、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 及び 3 官能アクリレートモノマー (TMPTA) の MEK 溶液に合成したジルコニアナノ粒子分散液を添加した後、スピコートでハイブリッド薄膜を作製した (前者は加熱、後者は光架橋: 膜厚 500~750 nm)。ジルコニアナノ粒子の含有量を操作することで、高い領域で屈折率制御することが可能であった (図 3)。

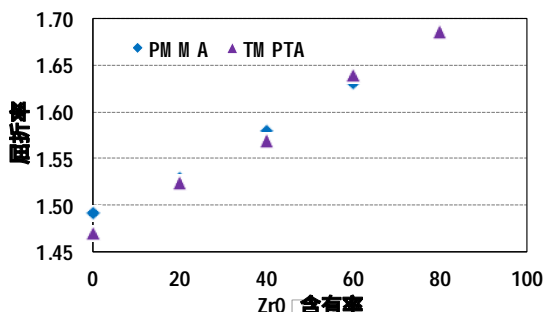


図 3 ジルコニアナノ粒子を含有したハイブリッド薄膜の屈折率変化

## (2) カルボン酸無水物によるジルコニアナノ粒子分散体の合成

カルボン酸無水物をビーズミル装置内で加水分解し、生じたジカルボン酸をジルコニアナノ粒子両面に結合させて、デュアルサイト型シランカップリング剤と類似の表面構造を形成させることを試みた。一連のカルボン酸無水物を塩基触媒存在下で、ジルコニアナノ粒子への反応を検討した。カルボン酸無水物として、無水フタル酸、無水ピロメリック酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、シクロペンタジエン/無水マレイン酸 Diels-Alder 付加物等を用いて研究を行った。無水フタル酸と無水ピロメリック酸の芳香族カルボン酸の場合、全くジルコニアナノ粒子分散体を

得る事が出来なかった。一方、脂環式ジカルボン酸無水物を用いた時は、ジルコニアナノ粒子分散体を作製できた。

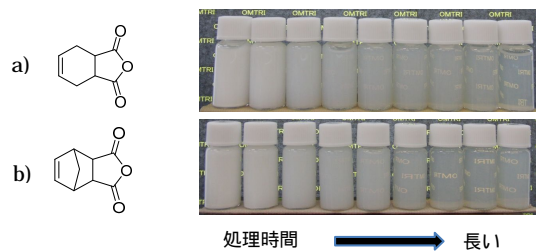


図 4 ジカルボン酸無水物によるジルコニアナノ粒子分散体の作製

a) シクロヘキセンジカルボン酸無水物による表面処理  
b) シクロペンタジエン/無水マレイン酸 Diels-Alder 付加物による表面処理

シクロヘキセンジカルボン酸無水物を用いて処理したジルコニアナノ粒子表面の二重結合に多官能チオール化合物を反応させることで、エンチオール反応によるナノ粒子の架橋を検討した。3 官能チオール (トリメチロールプロパントリス 3-メルカプトプロピオネート) と少量のトリアリルイソシアヌレートを加えて作製した薄膜に、紫外線照射することでエンチオール反応を完結できた。光架橋薄膜の光線透過率は 90%以上で、屈折率はジルコニアナノ粒子の含有量で変化するが、1.68 までは制御可能であった。また、シクロペンタジエン/無水マレイン酸 Diels-Alder 付加物を用いたジルコニアナノ粒子分散体に、Grubbs 触媒を添加して開環メタセシス重合も検討した。

ここで用いた脂環式ジカルボン酸無水物は、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられ、これらで表面処理したジルコニアナノ粒子は、MEK を脂環式ジカルボン酸無水物に媒体置換することが可能である。これらをジルコニア分散エポキシ硬化剤として脂環式エポキシに適用することで、厚膜のエポキシ樹脂ハイブリッドを創成できた。数 100 ミクロン厚の透明な高屈折率硬化物は、光取り出し効果に優れた光学デバイス関連部材などへの応用展開が期待できる。

## (2) ナノ粒子含有ナノファイバーの開発

デュアルサイト型シランカップリング剤及びジカルボン酸無水物で表面処理したジルコニアナノ粒子は、PMMA に高濃度に分散できることを見出したので、これらの PMMA 溶液のエレクトロスピニング法によるナノファイバーの作製を行った (図 5)。ナノファイバーを SEM で観察したところ、50~300 nm 径のファイバーを形成していることを確認している。ジルコニアナノ粒子は、PMMA 溶液中で均一に分散しているため、ナノ粒子が 1 次元配列し、径の揃ったナノファイバーを形成できたものと考えられる。また、図 6 に示す TEM 像から、ナノ粒子の分散性に優れ、高密度充填された構造であることが認められた。これらのナノファイバーのジルコニア含有





図5 エレクトロスピンング法で生成した不織布状のジルコニアナノ粒子分散ナノファイバー

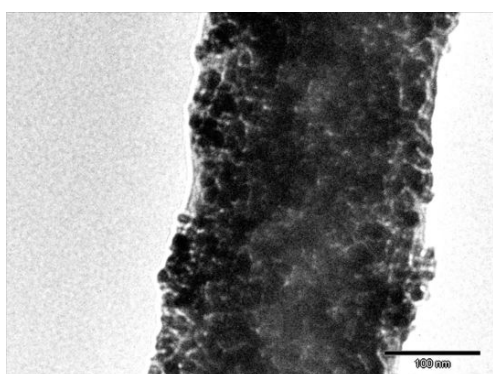


図6 ジルコニアナノ粒子分散ナノファイバーのTEM像

量を測定したところ、20 wt%が含まれており、これらナノファイバーの光学特性に興味を持たれる。また、ジルコニア以外の金属酸化物として酸化マグネシウム分散体を用いたナノファイバーの作製にも成功している。酸化マグネシウムの熱伝導率は  $42\text{W/m}\cdot\text{K}$  で、窒化ホウ素(BN)の  $60\text{W/m}\cdot\text{K}$  より劣るもののエポキシ樹脂の100倍以上の熱伝導性を有しており、その物性に注目されている。これらを含んだナノファイバーを熱伝導コンポジットに添加することで熱伝導パーコレーションの拡張に大きな効果があることを見出した。

#### 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34件)

Maeda, S.; Fujita, M.; Idota, N.; Matsukawa, K.; Sugahara, Y., Preparation of Transparent Bulk  $\text{TiO}_2$ /PMMA Hybrids with Improved Refractive Indices via an in Situ Polymerization Process Using  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Bearing PMMA Chains Grown by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 34762-34769.  
Nagase, T.; Yoshikawa, M.; Yamazaki, S.; Kobayashi, T.; Michiwaki, Y.; Watase, S.;

Watanabe, M.; Matsukawa, K.; Naito, H., Effects of Silica Nanoparticle Addition on Polymer Semiconductor Wettability and Carrier Mobility in Solution-processable Organic Transistors on Hydrophobic Substrates, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2016, **54**, 509-516.

Ohshita, J.; Nakamura, M.; Yamamoto, K.; Watase, S.; Matsukawa, K., Synthesis of Dithienogermole- containing Oligo- and Polysilsesquioxanes as Luminescent Materials, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 8214-8220.

Tamai, T.; Watanabe, M.; Matsukawa, K., In-situ Formation of Metal Nanoparticle/acrylic Polymer Hybrid and Its Application to Miniemulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, DOI: 10.1002/app.42675.

手嶋彩由里, 村橋浩一郎, 大塚邦顕, 御田村紘志, 渡瀬星児, 松川公洋, 無電解銅めっき形成のためのパラジウム触媒含有ポリシルセスキオキサン薄膜の作製, エレクトロニクス実装学会誌, 2015, **18**, 479-485.

Minami, Y.; Murata, K.; Watase, S.; Matsukawa, K., Preparation of Photo-cured Hybrid Thin Films Using Dual Site Silanecoupling Agent, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 2014, **27**, 261-262.

Tanaka, K.; Yamane, H.; Mitamura, K.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Chujo, Y., Transformation of Sulfur to Organic-inorganic Hybrids Employed by Networks and Their Application for the Modulation of Refractive Indices, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, **52**, 2588-2595.

Minami, Y.; Murata, K.; Watase, S.; Matsumoto, A.; Matsukawa, K., Optical Properties of Photo-cured Polyacrylate Thin Films Containing Bis-Phenylfluorene Modified Zirconia Nanoparticles, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 2013, **26**, 491-494.

Matsukawa, K.; Watanabe, M.; Hamada, T.; Nagase, T.; Naito, H., Polysilsesquioxanes for Gate-Insulating Materials of Organic Thin-Film Transistors, *International Journal of Polymer Science*, 2012, Article ID 852063.

[学会発表](計153件)

Matsukawa, K.; Sasaki, A.; Mitamura, K.; Watase, S.; Imoto, H.; Naka, K. Preparation of zirconia nanoparticle dispersion using dual-site silane coupling agents and their application to hybrid thin

films, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon Congress Centre, (Portugal), 2017/3/9.

Matsukawa, K.; Sasaki, A.; Mitamura, K.; Watase, S. Preparation of Zirconia Nanoparticle Dispersions Using Dual-site Silane Coupling Agents and Their Applications, International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Blocks, Kyoto Institute of Technology, 京都市, 2017/1/18.

Matsukawa, K. Optical Hybrid Materials Containing Inorganic Nanoparticles, 2nd KU-NDSU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymers, Kagoshima Univ., 鹿児島, 2016/11/1.

Matsukawa, K.; Nishio, K.; Urano, I.; Mitamura, K.; Nishioka, N.; Koga, T.; Higashi, N.; Watase, S., Self-healing properties of photocrosslinked hybrids thin films using thiol-containing polysilsesquioxane, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA, 2015/12/16.

Matsukawa, K., Self-healing Properties of Photocrosslinked Hybrid Thin Films using Thiol-containing Polysilsesquioxanes, NDSU-KU Joint Symposium, North Dakota State University (Fargo, ND, USA), 2015/10/16.

Matsukawa, K., Optical Hybrid Materials Containing Inorganic Oxide Nanoparticles, US-Japan Hybrid Workshop, ダイセル研修所, 兵庫県相生市, 2015/5/20.

Matsukawa, K.; Miyazaki, R.; Imura, R.; Mitamura, K.; Hirata, M.; Nishioka, N.; Watase, S., Optical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Thin Films Using 2-Methacryloxyethyl Phosphate-modified Titania Nanoparticles, The 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 奈良県新公会堂, 奈良市, 2014/9/8.

Matsukawa, K.; Mitamura, K.; Watase, S., Preparation of Dispersed Gold Nanoparticles in Polysilsesquioxane Thin Films, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry, Technical University Berlin, Germany, 2014/8/5.

Matsukawa, K.; Mitamura, K.; Watase, S.; Sugahara, Y., Optical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Thin Films Prepared from Methacrylate-Modified Titania Nanoparticles, International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Blocks, Kyoto Institute of Technology, kyoto, 2014/5/31.

Matsukawa, K.; Mitamura, K.; Watase, S. Optical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Thin Films Prepared from Methacrylate-modified Titania Nanoparticle, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, 2014/2/4.

Matsukawa, K.; Miyazaki, R.; Nishioka, N.; Hirata, M.; Mitamura, K.; Watase, S. Photo-cured Organic-Inorganic Hybrid Thin Films by Using Novel Methacrylate-modified Titania Sol, PPC13, Kaohsiung, Taiwan, 2013/11/18.

Matsukawa, K.; Mitamura, K.; Watase, S. Preparation of gold nanoparticle dispersion in polysilsesquioxane thin films, XVII International Sol-Gel Conference, Madrid, 2013/8/29.

Matsukawa, K. Organic-inorganic hybrid materials with zirconia nano particles treated by dual-site silane coupling agents, ATEM FAIR 2013, Incheon, 2013/3/21.

Matsukawa, K.; Motohisa, Y.; Watase, S.; Mitamura, K.; Tamai, T.; Masuyama, A. Preparation and Properties of Gold Nanoparticles Dispersed Polysilsesquioxane Thin films, The 4th Asian Silicon Symposium In Tsukuba (ASiS-4), 筑波, 2012/9/5.

Matsukawa, K. Hybrid Materials with Surface Modified-Nanoparticles: Preparation and Optical Properties, Interface 21, 京都, 2012/8/7.

Matsukawa, K. Transparent Organic-inorganic Hybrids for Different Refractive Index Materials, US-Japan Workshop on Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials, Michigan, 2012/5/16.

〔図書〕(計 11 件)

松川公洋, "表面修飾ナノ粒子を元素ブロックとした有機無機ハイブリッド材料の創製", 「元素ブロック高分子—有機-無機ハイブリッド材料の新概念—」中條善樹 監修 シーエムシー出版(分担)(2015).

松川公洋, "第2章第20節 有機無機ハイブリッドによる屈折率制御薄膜の作製技術", (高・低)屈折率材料の作製と屈折率制御技術, 技術情報協会(分担)(2014).

松川公洋, ナノ粒子分散有機無機ハイブリッドによる屈折率制御, 「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」, 技術情報協会(分担)(2013)

松川公洋, 高透明有機無機ナノハイブリッド, 「高性能透明ポリマー材料」

NTS (分担)(2012).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 16 件)

名称：無機充填剤の表面処理方法  
発明者：松川公洋，渡瀬星児，御田村紘志，  
吉山和秀  
権利者：大阪市立工業研究所、関東電化工業  
種類：特許  
番号：特願 2016-099858  
出願年月日：2016 年 5 月 18 日  
国内外の別： 国内

名称：高屈折率透明性薄膜の製造方法および  
その方法により製造された薄膜  
発明者：松川公洋，渡瀬星児，御田村紘志，  
平田 学，武藤正容  
権利者：大阪市立工業研究所、大八化学工業  
種類：特許  
番号：特願 2015-534155, W02015/029844  
出願年月日：2014 年 8 月 20 日  
国内外の別： 国内・国外

名称：高屈折率膜、及び高屈折率膜形成用組  
成物  
発明者：森田麻依子、松川公洋，  
権利者：凸版印刷、大阪市立工業研究所  
種類：特許  
番号：特願 2014-142577  
出願年月日：2014 年 7 月 10 日  
国内外の別： 国内

名称：表面保護コーティング用組成物および  
表面保護層が形成された基材  
発明者：松川公洋，渡瀬星児，御田村紘志，  
福田 猛，藤田浩史，山口貴史  
権利者：大阪市立工業研究所、荒川化学工業  
種類：特許  
番号：特願 2013-101017  
出願年月日：2013 年 5 月 13 日  
国内外の別： 国内

名称：新規カップリング剤およびそれを用い  
た無機充填の改質処理方法，この無機充填剤  
を用いた複合材料  
発明者：松川公洋，渡瀬星児，御田村紘志，  
植田秀昭，藤本亮輔  
権利者：大阪市立工業研究所、大阪ソーダ  
種類：特許  
番号：特願 2012-219039  
出願年月日：2012 年 10 月 1 日  
国内外の別： 国内

取得状況 (計 12 件)

名称：新規カップリング剤およびそれを用い  
た無機充填の改質処理方法，この無機充填剤  
を用いた複合材料

発明者：松川公洋，渡瀬星児，御田村紘志，  
植田秀昭，藤本亮輔  
権利者：大阪市立工業研究所、大阪ソーダ  
種類：特許公報  
番号：特許第 6083888 号  
取得年月日：2017 年 2 月 3 日  
国内外の別： 国内

名称：フルオレン化合物および金属酸化物を  
含む組成物  
発明者：宮内信輔，南聡史，松川公洋，渡瀬  
星児  
権利者：大阪市立工業研究所、大阪ガスケミ  
カル  
種類：特許公報  
番号：特許第 5571979 号  
取得年月日：2014 年 7 月 4 日  
国内外の別： 国内

名称：紫外線硬化性樹脂組成物、当該硬化物、  
およびこれらから誘導される各種物品  
発明者：松川公洋，福田猛，合田秀樹  
権利者：大阪市立工業研究所、荒川化学工業  
種類：特許公報  
番号：特許第 5489389 号  
取得年月日：2014 年 3 月 7 日  
国内外の別： 国内

〔その他〕  
なし

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
松川公洋 (MATSUKAWA Kimihiro)  
京都工芸繊維大学分子化学系・研究員  
研究者番号：90416321

(2) 研究分担者  
御田村紘志 (MITAMURA Koji)  
大阪市立工業研究所電子材料研究部・研究員  
研究者番号：90437054