

機関番号：12605  
 研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20360346  
 研究課題名（和文） 機能性無機ナノ粒子の界面化学構造設計による  
 有機無機複合材料の機能制御  
 研究課題名（英文） Controlling the properties of organic/inorganic nanocomposites  
 by surface design of functional nanoparticles  
 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

研究成果の概要（和文）：機能性無機ナノ粒子を樹脂に均一分散した複合材料の調製を目的に、機能性ナノ粒子の有機溶媒や樹脂中での凝集を防止するための新しい表面設計法を開発した。粒子の分散性を維持したまま表面修飾を施す新しいプロセスの設計、親水/疎水性の表面修飾剤の複合利用や多段階の表面修飾を施す事により、様々な有機溶媒・樹脂に均一分散可能なナノ粒子の設計に成功した。また、ナノ粒子の表面構造がナノ粒子を分散した樹脂複合体の特性に及ぼす影響についても明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Toward preparation of polymer based nanocomposite materials with uniformly dispersed nanoparticles, a new surface modification process was developed to prevent the aggregation of functional nanoparticles. Nanoparticles dispersible in various solvents and polymers were successfully prepared by developing new modification protocols, tuning surface chemical structures, and conducting multiple surface modifications. Furthermore, the effect of surface chemical structure of nanoparticles on the properties of nanocomposites has been investigated.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

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：ナノ材料、表面・界面物性、複合材料・物性

## 1. 研究開始当初の背景

粒子径が数～数10nmの金属酸化物ナノ粒子や炭素系ナノ粒子をはじめとした機能性ナノ粒子を樹脂と複合化させることにより、特異的な機能が付与された新規ポリマー材料・デバイスの開発が期待されていた。研究開発当時は、機能性酸化物ナノ粒子の調製法が確立されはじめており、これらの手法で得られたナノ粒子を各種ポリマーへ充填する

検討が各方面でされはじめていた。しかし、得られた粒子を表面改質して有機溶媒中への分散性を向上できても、ナノ粒子を樹脂界面の親和性が不十分であると、モノマーの重合やポリマーとの混合過程で、粒子凝集の発生や樹脂の白濁などにより期待された機能が得られない課題に直面していた。

## 2. 研究の目的

以上の背景をうけて本研究では、機能性ナノ粒子の界面化学構造を充填するポリマーと類似した化学構造となるように設計する新規表面改質技術の確立を目的とした。さらに、上記のように界面化学構造を設計した機能性ナノ粒子を樹脂材料に充填し、界面化学構造がナノ粒子の分散性や有機無機複合材料の機能性に及ぼす影響を検討し、機能性が最も良く発現する有機無機複合材料を調製する為の機能性ナノ粒子の最適な界面化学構造を設計する事を目的とした。

## 3. 研究の方法

### ①機能性酸化ナノ粒子の表面設計

はじめに機能性酸化ナノ粒子の分散性を維持した樹脂分散に向けて、粒子の分散状態を維持したまま表面修飾を施すプロセスの構築を検討した。続いて、構築した表面修飾プロセスを用いて、ナノ粒子の樹脂中における粒子凝集現象を防止するためのナノ粒子界面化学構造の設計法を検討した。界面化学構造の設計には既知の表面修飾剤（シランカップリング剤など）を組み合わせ、多段階の表面修飾操作によって精密に表面化学構造を制御する手法と、粒子を分散する樹脂と高い親和性を持つ有機鎖から構成される新規な表面修飾剤を設計する手法を検討した。機能性酸化ナノ粒子用の表面修飾剤としては、カルボン酸、硫酸、リン酸基を末端にもつ新規アニオン性両親媒性物質の利用を検討し、有機鎖の構造は、カルボン酸系界面活性剤の設計を一例に挙げると、無水マレイン酸や無水コハク酸をはじめとした環状酸無水物のエステル化およびアミド化反応等を応用して設計した。

### ②炭素系ナノ粒子の表面設計

炭素系ナノ粒子の樹脂分散に向けた表面設計法としては、Diels-Alder 反応を応用した自由度が高い炭素系ナノ粒子の新規表面修飾法や疎水基を導入した両親媒性の高分子分散剤の開発を検討した。炭素系粒子の Raman スペクトルには、G-band, D-band と呼ばれるスペクトルが測定され、特に D-band が測定される粒子にはジエン構造が表面に存在すると考えられる。このジエンとジエノフィルである無水マレイン酸とを Diels-Alder 反応により結合させた後、粒子上に固定化された無水マレイン酸構造に様々な構造を有するアルコールやアミンを反応させることで表面状態の制御を試みた。また、上記の表面修飾プロセスとビーズミル等を用いた物理的解砕処理を併用することで、炭素系ナノ粒子の溶媒・樹脂中での高度分散安定化を検討した。

### ③表面設計したナノ粒子の樹脂分散

上記の手法を用いて表面設計を施した機能性酸化ナノ粒子や炭素系ナノ粒子について、粒子の界面化学構造が有機溶媒・樹脂中における粒子分散性に及ぼす影響や、得られる有機無機複合材料の特性に及ぼす影響を評価した。

## 4. 研究成果

### ①機能性酸化ナノ粒子の表面設計と分散

酸化ナノ粒子の樹脂分散に向けて、ナノ粒子の分散状態を維持したまま表面修飾を施すプロセスの構築を検討した。シランカップリング剤は様々な有機官能基を有するものが市販されており、ナノ粒子表面構造を制御するには有効な修飾剤であるが、シランカップリング剤は微粒子表面に固定化される過程で複雑な反応過程を経るため、粒子の表面修飾時に粒子の凝集を始めとした多くの困難性に直面していた。この課題を解決するため、分散性水系ゾルを出発原料とし、シランカップリング剤の過度な反応を抑制する溶媒条件の選定や、シランカップリング剤の粒子への吸着過程と粒子表面とシランカップリング剤の反応過程を分けるプロセスの設計を行った。このプロセスを用いて表面修飾されたナノ粒子は、表面処理後に乾燥粉体として粒子を回収しても、表面修飾剤の応じた有機溶媒に再分散可能なナノ粒子の調製に成功した。

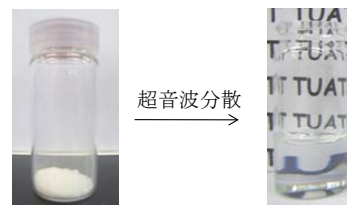


図1 本研究で開発した表面修飾プロセスで得られたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子乾燥体と有機溶媒への分散例

続いて、上記の表面修飾プロセスを用いて表面修飾したナノ粒子について、粒子表面の化学構造と分散可能な有機溶媒／樹脂種の間関係を整理した。TiO<sub>2</sub>ナノ粒子の表面修飾を対象に、表面修飾剤として疎水基（デシル基またはフェニル基）と親水基（アミノプロピル基）を有するシランカップリング剤を様々な混合比で添加した。図2には、粒子に固定化された親水基／疎水基比が、得られた粒子の各種溶媒への再分散性に及ぼす影響を評価した一例を示す。低極性溶媒であるトルエンに再分散可能であるナノ粒子を設計する場合は、疎水性の強いアルキル鎖などの有機官能基のみで表面を修飾する事が必要であ

り、疎水性官能基としてフェニル基を用いたり、表面にわずかにアミノプロピル基が導入されたりしてもトルエンに再分散できなくなる事が明らかとなった。一方、極性の高いNMPなどの溶媒に分散させるためには、疎水性有機官能基としてフェニル基を用いるか、アルキル基とアミノプロピル基を混合して利用する事が効果的である事が明らかとなった。

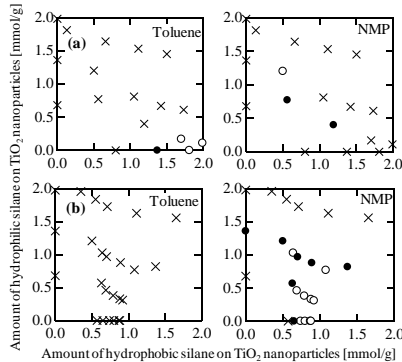


図2 疎水基(a) デシル基または(b)フェニル基と親水基(アミノプロピル基)を固定化したTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の有機溶媒への再分散性(×再分散不可、○DLS平均径が50nm以下、●DLS平均径が50nmより大きい事を示す。)

また、ナノ粒子の有機溶媒系への均一分散を目的とした場合は、上述のプロセスを用いたシランカップリング剤の複合利用によって達成可能であったが、樹脂(エポキシ系、ポリアミド系など)系材料への均一分散を目的とする場合は多段階の表面修飾が必要であった。例えば、図2をもとにデシル基とアミノプロピル基を有する修飾剤で表面修飾した分散性TiO<sub>2</sub>ナノ粒子に対し、酸塩化物やエポキシ環含有化合物を反応させるプロセスによって、エポキシ樹脂やポリアミド系樹脂成分に類似した構造が粒子表面に固定化された分散性TiO<sub>2</sub>ナノ粒子の調製に成功している。

酸化物ナノ粒子の樹脂分散に向けた新規アニオン性界面活性剤の設計については、リン酸系アニオン性界面活性剤で、有機鎖が頭基付近で疎水鎖(アルキル鎖)と親水鎖(ポリエチレングリコール鎖)に分岐した構造の界面活性剤を設計した。この界面活性剤を飽和吸着させたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を各種有機溶媒に超音波分散させた様子と動的光散乱法により評価した粒子の平均凝集径を図3に示す。得られた表面修飾ナノ粒子は有機溶媒の極性の大小によらない多種の有機溶媒に数10nmのサイズで再分散可能である事が明らかとなった。また、エポキシ系樹脂やアクリル系樹脂など、全く性状の異なる樹脂種についても粒子の凝集を防止したナノ粒子の高濃度充填が可能(図4)である事が明らかとなった。

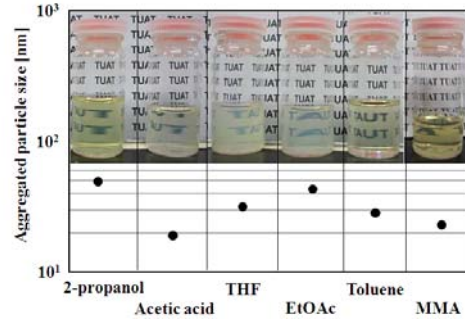


図3 親水鎖と疎水鎖に分岐したリン酸系アニオン性界面活性剤を飽和吸着させたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の有機溶媒への分散特性

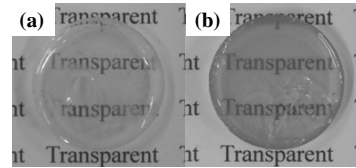


図4 親水鎖と疎水鎖に分岐したリン酸系アニオン性界面活性剤を飽和吸着させたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の(a)エポキシ(13 wt%)および(b)PMMA樹脂(6 wt%)への分散性

## ②炭素系ナノ粒子の表面設計と分散

炭素系ナノ粒子の樹脂分散に向けて、まず炭素系ナノ粒子の自由度の高い表面設計プロセスの開発を検討した。本研究で開発した表面修飾プロセスの概要を図5に示す。まず炭素系ナノ粒子表面に存在するジエン構造に対して、Diels-Alder反応を使った無水マレイン酸の固定化を検討した。続いて、固定化された酸無水物構造に対してアルコールを用いたエステル化反応やアミンを用いたアミド化反応を検討した。使用するアルコールやアミンによって表面化学構造が自在に制御できるため、自由度の高い表面設計が可能となる。

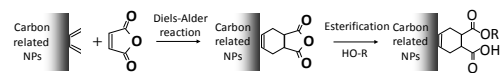


図5 炭素系ナノ粒子の自由度の高い表面設計プロセスの構築

図5の反応プロセスの実現性を検証するため、カーボンブラックナノ粒子に対して、無水マレイン酸を固定化した後、水によって酸無水物を加水分解させた際の表面状態の変化をFTIRにより評価した結果を図6に示す。無水マレイン酸を固定化した後のカーボンブラックナノ粒子からは、未処理の粒子では確認されない酸無水物に帰属される吸収が1734cm<sup>-1</sup>で確認された。また、この粒子に加水分解処理を施すと、酸無水物による吸収が減少し、カルボン酸に帰属される吸収の増大が認められた。以上より、図5に示した炭素系ナノ粒子への酸無水物構造の固定化や、その後の加水分解反応・エステル化反応による表面修飾が可能である事が明らかとなった。

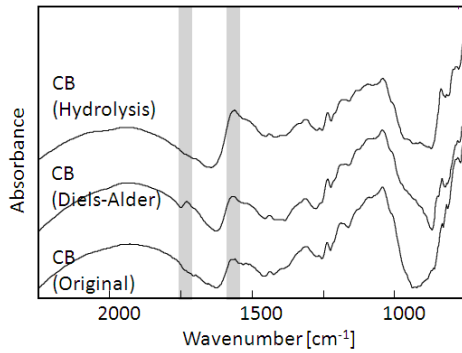


図6 Diels-Alder反応を用いて無水マレイン酸を固定化したカーボンブラック粒子および、さらに加水分解反応を施した粒子のFTIRスペクトル

上記のプロセスを用いることにより、酸無水物構造を固定化したカーボンブラック粒子に直接エポキシ樹脂を化学的に固定化する事にも成功した。エポキシ樹脂を固定化したカーボンブラック粒子は未処理のもの比べ、エポキシ/粒子界面の接着性が向上している事も明らかとなっている(図7)。

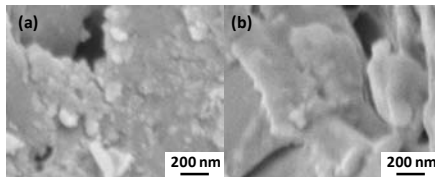


図7 カーボンブラック/エポキシ樹脂複合体の破断面観察結果 ((a)未修飾のカーボンブラックおよび(b)エポキシ樹脂を固定化したカーボンブラック。)

炭素系ナノ粒子の分散に向けた新規アニオン性界面活性剤の設計については、ポリエチレンイミンに疎水基を導入した高分子分散剤の調製を検討した。得られた高分子分散剤はポリエチレンイミンと比べ、少ない添加量でカーボンブラックナノ粒子を極性の高い溶媒に分散安定化出来る事が明らかとなった。また、ビーズミルを用いた物理的解砕処理とカチオン性高分子分散剤の吸着の同時操作を施した後、交互吸着プロセスによって有機鎖が頭基付近で疎水鎖と親水鎖に分岐したアニオン性界面活性剤を固定化する事によって、極性の大小によらない多種の有機溶媒に分散安定化するカーボンブラックナノ粒子の調製に成功している。

### ③ナノ粒子の界面化学構造と複合体特性

これまでに示してきた様々な表面修飾プロセスを用いる事で、有機溶媒や樹脂材料に分散可能な機能性酸化物ナノ粒子、炭素系ナノ粒子の調整が可能になってきた。ここでは、得られたナノ粒子の表面化学構造が得られる有機無機複合体の特性の及ぼす影響について評価した結果を示す。

図8には、BaTiO<sub>3</sub>粒子に対してエポキシ環

を有するシランカップリング剤を固定化した粒子をエポキシ樹脂に充填した複合材料のFE-SEM観察結果を示す。併せてシランカップリング剤の固定化量と複合体の誘電率を示す。シランカップリング処理は水系溶媒中および、非水系溶媒中で行った。未修飾のBaTiO<sub>3</sub>粒子をエポキシ樹脂に充填した複合体は、粒子表面と樹脂との接着性が悪く、粒子間に多数の空隙が確認された。また、水系溶媒でシランカップリング処理したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子についても、粒子/樹脂接着性の改善や、複合体誘電率の改善は認められなかった。一方、非水系溶媒で表面処理を施したBaTiO<sub>3</sub>を充填した系では、粒子間の空隙が認められない均一な膜構造が得られ、複合体誘電率の向上が確認された。BaTiO<sub>3</sub>粒子の表面状態の評価より、水系溶媒で表面修飾したBaTiO<sub>3</sub>粒子は、シランカップリング剤の固定化は行われていたがエポキシ環が水分により加水分解を受けている事が確認された。一方、非水系溶媒で処理した粒子については、エポキシ環構造を保ったままBaTiO<sub>3</sub>粒子の修飾に成功していた。樹脂と類似する化学構造を粒子表面に固定化する事により、有機無機複合体膜の均質性が向上し、複合体の誘電率も向上したものと考えられる。

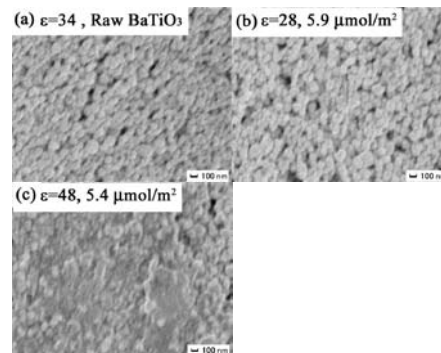


図8 BaTiO<sub>3</sub>粒子の界面化学構造がBaTiO<sub>3</sub>/エポキシ複合体特性に及ぼす影響。((a)未修飾のBaTiO<sub>3</sub>、(b)水系溶媒で表面修飾したBaTiO<sub>3</sub>粒子、(c)非水系溶媒で表面修飾したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子。表面修飾剤として、エポキシ基を含有するシランカップリング剤を用いた。)

図9には、上記で報告した疎水基が親水鎖と疎水鎖に分岐したアニオン性界面活性剤をTiO<sub>2</sub>ナノ粒子に吸着させた粒子をエポキシ樹脂に分散し、柱状U字型に成型・硬化させた材料の特性を示す。室温下においては硬化させた際の形状を維持しているが、加温する事によって材料が自在に変化可能となった。変形後の形状は材料を再び室温に冷却する事で維持が可能であった。また、この材料を再び加温すると、初期の形状に戻る形状記憶特性が認められた。これは、PEG鎖を含有する表面修飾剤のガラス転移に伴う現象で、ナノ粒子の表面修飾によって発現した特異的な機能であると考えられる。

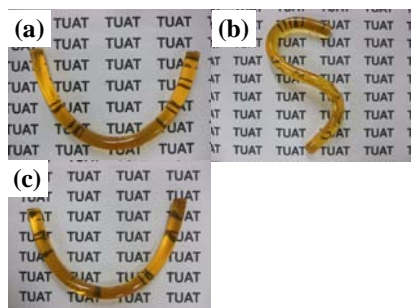


図9 親水鎖と疎水鎖に分歧したリン酸系アニオン性界面活性剤を飽和吸着させたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子/エポキシ樹脂が発現する形状記憶効果 (a) 硬化直後の形状、(b) 加温時に形状を変え冷却した様子、(c) 再度の加温操作によって元の形状に戻った様子。

以上より、機能性酸化ナノ粒子、金属ナノ粒子の有機溶媒や樹脂材料への均一分散に向けた効果的な表面修飾プロセスの構築に成功した。また、ナノ粒子の界面化学構造によって、有機無機複合体特性の機能制御が可能である事が明らかとなった。これらの技術・知見は、より高機能化された新しい複合材料設計に向けて、重要な要素技術となることが期待される。

#### 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 10 件)

① Motoyuki Iijima, Shun Takenouchi, I. Wuled Lenggoro, Hidehiro Kamiya, Effect of additive ratio of mixed silane alkoxides on reactivity with TiO<sub>2</sub> nanoparticle surface and their stability in organic solvents, Adv. Powder Technol., 査読有、In press (掲載決定)、2011

② Motoyuki Iijima, Murino Kobayakawa, Miwa Yamazaki, Yasuhiro Ohta, Hidehiro Kamiya, Anionic Surfactant with Hydrophobic and Hydrophilic Chains for Nanoparticle Dispersion and Shape Memory Polymer Nanocomposites, J. Am. Chem. Soc., 査読有、Vol. 131, No. 45, 2009, pp. 16324-16343

③ Motoyuki Iijima, Nobuhiro Sato, I. Wuled Lenggoro, Hidehiro Kamiya, Surface modification of BaTiO<sub>3</sub> particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/epoxy composites, Colloids and Surfaces A, 査読有、Vol. 352, No. 1-3, 2009, pp. 88-93

④ Motoyuki Iijima, Murino Kobayakawa, Hidehiro Kamiya, Tuning the stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in various solvents by

mixed silane alkoxides, J. Colloid and Interface Sci., 査読有、Vol. 337, No. 1, 2009, pp. 61-65

[学会発表] (計 19 件)

① 飯沼ちひろ, 飯島志行, Wuled Lenggoro, 神谷秀博, Diels-Alder 反応を用いた炭素系ナノ粒子の表面設計, 粉体工学会 2009 年度秋期研究発表会、2009 年 10 月 21 日、ホテルコスモスクエア国際交流センター(大阪府)

② 竹之内峻, 飯島志行, 神谷秀博, 複合的表面処理による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の有機溶媒・ポリマー中での分散安定化, 化学工学会第 41 回秋季大会、2009 年 9 月 16 日、広島大学 東広島キャンパス (広島県)

③ 飯島志行, 佐藤信宏, Wuled Lenggoro, 神谷秀博, BaTiO<sub>3</sub> 高分子複合体設計のための粒子表面改質, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008 年 9 月 17 日、北九州国際会議場(福岡県)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ナノ粒子体及びその製造方法  
 発明者: 神谷秀博、飯島志行、小早川昔離野、太田泰裕  
 権利者: 同上  
 種類: 特許  
 番号: 特開 2010-159464  
 出願年月日: 21 年 1 月 8 日  
 国内外の別: 国内

#### 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

レンゴロ ウレット (LENGGORO WULED)  
 東京農工大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号: 10304403  
飯島 志行 (IIJIMA MOTOYUKI)  
 東京農工大学・大学院工学研究院・助教  
 研究者番号: 70513745

(3) 連携研究者

塚田 まゆみ (TSUKADA MAYUMI)  
 東京農工大学・大学院工学府  
 技術専門職員  
 研究者番号: 70376870