

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982843号
(P4982843)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 292/00 (2006.01) C O 8 F 292/00
B 8 2 B 1/00 (2006.01) B 8 2 B 1/00
B 8 2 B 3/00 (2006.01) B 8 2 B 3/00
C O 8 J 3/02 (2006.01) C O 8 J 3/02 C E Y B

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-123917 (P2006-123917)	(73) 特許権者	504182255
(22) 出願日	平成18年4月27日 (2006.4.27)		国立大学法人横浜国立大学
(65) 公開番号	特開2007-297421 (P2007-297421A)		神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(43) 公開日	平成19年11月15日 (2007.11.15)	(74) 代理人	100113022
審査請求日	平成21年4月10日 (2009.4.10)		弁理士 赤尾 謙一郎
		(74) 代理人	100110249
			弁理士 下田 昭
		(74) 代理人	100102130
			弁理士 小山 尚人
		(72) 発明者	渡邊 正義
			神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 規則配列粒子分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン液体中で実質的に変形しない球状シリカ微粒子からなる内核、及び該内核の表面から外側に延び前記イオン液体への相溶性を有するポリマーを含む複数の粒子、並びに前記粒子を分散させる前記イオン液体とを含み、

前記ポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸の群から選ばれる1種以上を骨格に有し、かつアリール基、炭素数1以上の直鎖アルキル基、及び炭素数3以上の分枝アルキル基の群から選ばれる1種以上が前記骨格に結合している第1モノマーを重合してなるポリマーであり、

前記粒子は前記イオン液体中で自己組織化して三次元的に規則配列可能であることを特徴とする規則配列粒子分散体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自己組織化して三次元的に規則配列可能な粒子を含む分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

コロイド粒子は液体中で自己組織化して三次元的に規則配列し、結晶構造(コロイド結晶)を呈することがあり、近年、このコロイド結晶が注目されている。コロイド結晶としては、シリカ等の表面電荷を持つ粒子を水に分散させたものが知られている。シリカ表面

には水中で強固な電気二重層が形成され、これにより各シリカ粒子が安定して結晶化する。

コロイド結晶に用いる粒子の粒径は通常、数100～数1000nm程度であり、結晶の面間隔が可視光の波長に対応するため、いわゆるブラッグ反射によって特定波長光を回折し、所定の色を呈する。このようなことから、コロイド結晶を光学素子に応用することが期待され、例えばコロイド結晶の形成を温度によって制御する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】特開平11-319539号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、コロイド粒子を水に分散させた分散体の場合、水の粘度が低いため分散体を振るとコロイド結晶構造が容易に破壊するという問題がある。また、コロイド粒子は極性溶媒である水中で表面電荷により結晶化しているため、水中に不純物イオンが微量混入しただけで結晶化が妨げられる。さらに、水を分散体とした場合、蒸発し易く、安定性に難がある。そして、水を分散体とした場合、分散体の形態を保持するために所定の容器に収容する必要があり、取り扱いが不便である。

従って、本発明の目的は、結晶や分散体の安定性に優れ、(半)固体状にすることも可能な規則配列粒子分散体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、コロイド結晶を形成する媒質として、不揮発性を有し、不純物イオンの混入の影響が少ないイオン液体(イオン性液体)に注目することで上記課題を解決するに至った。イオン液体は、イオンのみから構成され、液体でありながら蒸気圧がなく(不揮発性)、耐熱性が高く、液体温度範囲が広いという特徴がある。

但し、イオン液体は媒質全体がイオン性を有しているため、コロイド粒子間の電荷によって結晶を形成させることが期待できない。そこで本発明者らは、イオン液体への相溶性を有し内核を有する粒子を用いることで、コロイド粒子をイオン液体に分散させ、結晶化させることに成功した。

すなわち本発明の規則配列粒子分散体は、イオン液体中で実質的に変形しない球状シリカ微粒子からなる内核、及び該内核の表面から外側に延び前記イオン液体への相溶性を有するポリマーを含む複数の粒子、並びに前記粒子を分散させる前記イオン液体とを含み、前記ポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸の群から選ばれる1種以上を骨格に有し、かつアリール基、炭素数1以上の直鎖アルキル基、及び炭素数3以上の分枝アルキル基の群から選ばれる1種以上が前記骨格に結合している第1モノマーを重合してなるポリマーであり、前記粒子は前記イオン液体中で自己組織化して三次元的に規則配列可能であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、イオン液体を媒質に用いることにより、結晶や分散体の安定性に優れ、(半)固体状にすることも可能な規則配列粒子分散体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明に係る規則配列粒子分散体は、以下の粒子をイオン液体に分散したものであり、前記粒子は前記イオン液体中で自己組織化して三次元的に規則配列可能になっている。

【0009】

<粒子>

粒子は、イオン液体中との相溶性を有し、内核及びこの内核の表面から外側に延びるポリマーを含む。図1は、粒子の形態を模式的に示す。この図において、内核2の表面から外側に向かって線状のポリマー4が毬栗状に延び、全体として粒子10を構成している。

(内核)

内核はイオン液体中で実質的に変形せず、イオン液体中で三次元的に規則配列して結晶構造を示し、ブラッグ回折格子として機能する。内核は球状またはそれに近い形状であればよく、内核の直径は5~1000nm程度であることが好ましい。内核の直径は、単分散のコロイド粒子(規則配列粒子)が得られれば事実上下限はない。一方、内核の直径が1000nmを超えるとコロイド粒子としての性質が失われる。

内核としては、例えば球状シリカ微粒子等の無機微粒子; スチレンビーズ、スチレンー
ジビニルベンゼン共重合体のビーズ等の高分子化合物粒子を用いることができる。高分子
共重合体のビーズは、例えば乳化重合および懸濁重合によって製造することができる。

なお、「イオン液体中で実質的に変形しない」とは、イオン液体中で寸法や形状がほとんど変化しないことを意味する。通常、このような内核はイオン液体にほとんど溶出したり膨潤しない。

【0010】

(ポリマー)

ポリマーは内核の外側に表出し、イオン液体への相溶性を有する。このため、粒子全体としてイオン液体へ分散するようになる。

イオン液体への相溶性の有無は、ポリマー(又は内核にポリマーを付加した上記粒子)をイオン液体へ溶解した液の光透過率を測定して判定することができ、ポリマーが相分離状態にあると液が白濁し、ポリマーが溶解状態にあると液が透明(半透明)になる。

ポリマーは、常にイオン液体と完全に相溶するものであってもよく、又は所定の物理刺激を境に相分離状態と溶解状態との間で可逆的に変化するものであってもよい。後者の場合、ポリマーが相分離状態にあると液が白濁し、線形高分子が溶解状態にあると液が透明になる。上記物理刺激としては、温度、光、電磁波等が挙げられる。例えば、温度を物理刺激とした場合、温度上昇とともにコロイド溶液がさらに白濁する場合と、コロイド溶液が白濁状態から透明になる場合とがある。

【0011】

上記ポリマーは、以下のモノマーを架橋剤を用いずに重合した片末端固定化線形高分子であることが好ましいが、架橋重合したものであってもよい。

上記ポリマーは、重合するモノマーの種類に応じて以下の4つの種類がある。

(1)ポリマー1

ポリマー1は、アクリル酸、メタクリル酸、ラクトン、グリコール、及びシロキサンの群から選ばれる1種以上を骨格に有し、かつアリール基、炭素数1以上の直鎖アルキル基、及び炭素数3以上の分枝アルキル基の群から選ばれる1種以上が前記骨格に結合しているモノマー(以下、「第1モノマー、又はモノマーC」という)を重合してなる。

第1モノマーは、モノマー中の主鎖(骨格)と側鎖(骨格に結合している部分)のイオン液体への親和性がそれぞれ異なるため、得られた高分子がイオン液体中で相転移を起こして物理的刺激に応答できるようになっている。

上記直鎖アルキル基は炭素数10以上であることが好ましく、上記分枝アルキル基は炭素数10以上であることが好ましい。

【0012】

第1モノマーとしてメタクリル酸ベンジル、オクタデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、 ϵ -カプロラクトンの群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。特に、第1モノマーとして、化学式

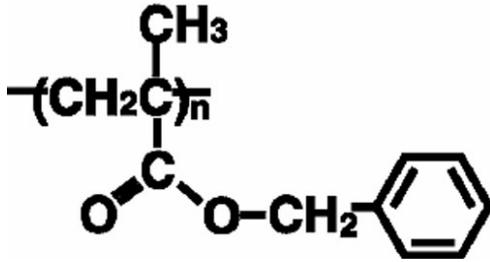
10

20

30

40

【化1】



で表されるメタクリル酸ベンジルを用いることが最も好ましい。

【0013】

10

(2) ポリマー2

ポリマー2は、上記第1モノマーと第2モノマー（又はモノマーBという）とを共重合してなる。

第2モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ラクトン、グリコール、ビニル基、及びシロキサンの群から選ばれる1種以上を骨格に有し、かつ直鎖アルキル基、及び分枝アルキル基の群から選ばれる1種以上が前記骨格に結合しているものである。

第2モノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチルシロキサン、ビニルピロリドンが挙げられる。

20

ポリマー2において、第2モノマーの直鎖アルキル基又は分枝アルキル基の炭素数は、前記第1モノマーの直鎖アルキル基又は分枝アルキル基の炭素数より小さい。例えば、第1モノマーの直鎖アルキル基の炭素数が5の場合、第2モノマーの直鎖アルキル基又は分枝アルキル基の炭素数を4以下とする。

【0014】

ここで、第1モノマー及び第2モノマーを架橋剤を用いずに共重合した線形高分子が示す相分離温度は、前記第1モノマーのみを架橋剤を用いずに重合した線形高分子が示す相分離温度より高い。第2モノマーとして第1モノマーより相分離温度が高いものを用いることで、これらを共重合した線形高分子の相分離温度を高くすることができ、ポリマー全体の相分離温度を調整できる。

30

好ましい第1モノマーとしてメタクリル酸ベンジルが挙げられ、第二モノマーとしてはメタクリル酸メチル(MMA)などの短鎖メタクリル酸エステル類が挙げられるが、溶媒に高い親和性を持つポリマーの構成成分であれば特に限定されない。

【0015】

(3) ポリマー3

ポリマー3は、上記第1モノマーと第3モノマー（又はモノマーAという）とを共重合してなる。

第3モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ラクトン、グリコール、ビニル基、及びシロキサンの群から選ばれる1種以上を骨格に有し、かつ水素、水酸基、複素環アミンの群から選ばれる1種以上が前記骨格に結合したものであるか、又はビニル基からなる骨格にアリール基が結合したものである。

40

第3モノマーとしては、例えば、ビニルアルコール、テトラフルオロエチレン、アクリルアミド、メタクリル酸、アクリル酸、4-ビニルピリジン、スチレンが挙げられる。

【0016】

ここで、第1モノマー及び第3モノマーを架橋剤を用いずに共重合した線形高分子が示す相分離温度は、前記第1モノマーのみを架橋剤を用いずに重合した線形高分子が示す相分離温度より低い。第3モノマーとして第1モノマーより相分離温度が低いものを用いることで、これらを共重合した線形高分子の相分離温度を低くすることができ、相分離温度を調整できる。

50

好ましい第1モノマーとしてメタクリル酸ベンジルが挙げられ、第三モノマーとしてはスチレン(St)などのアリール基を有するモノマーが挙げられる。第三モノマーとしては溶媒に低い親和性を持つポリマーの構成成分であれば特に限定されない。

【0017】

(4) ポリマー4

ポリマー4は、上記第2モノマーと第3モノマーとを共重合してなる。

この場合、温度に係わらず溶媒(イオン液体)に相溶するポリマーを構成する(イオン液体への親和性の高い)第2モノマーと、温度に係わらず溶媒(イオン液体)と相分離するポリマーを構成する(イオン液体への親和性の低い)第3モノマーとを共重合することにより、高分子中にイオン液体への親和性が異なる部分が生じ、これにより、ポリマー1と同様、得られた高分子がイオン液体中で相転移を起こして物理的刺激に応答できるようになっている。

10

第3モノマー(モノマーA)はイオン液体と完全に相分離し、第2モノマー(モノマーB)はイオン液体と完全に相溶する。

【0018】

(5) ポリマー5

ポリマー5は、上記第2モノマーのみを重合してなる。この場合、温度に係わらず溶媒(イオン液体)に相溶するポリマーを構成する。

【0019】

なお、本発明において、例えばポリマー1は、第1モノマーに規定される範囲のものであれば、複数のモノマーを重合したものも含む。他のポリマーも同様である。

20

【0020】

<粒子の製造>

上記粒子は、たとえば、内核の表面に、内核とポリマーとを結合させるための処理剤を固定した後、この処理剤にポリマーをグラフト重合させることにより得られる。この場合、内核を芯とし、そこから放射状(毬栗状)に線形ポリマーが伸びたものが通常得られる。

内核が無機粒子の場合、処理剤としてはシランカップリング剤等の有機シラン化合物を好適に用いることができる。具体的な処理剤としては、例えば(3-(2-ブロモ-2-メチル)プロピル)ジメチルエトキシシラン(BIDS)が挙げられる。

30

ポリマーのグラフト重合としては、長さの揃った(長さの分布の狭い)ポリマーが得られるリビングラジカル重合を用いることが好ましい。リビングラジカル重合の場合、上記処理剤が開始剤となり、これに臭化銅(I)等の遷移金属錯体と上記モノマーとを加えて重合を行う。

なお、シリカ粒子表面へのモノマーのリビングラジカル重合の方法は、例えば文献(J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497-7505, Macromolecules 2005, 38, 2137-2142)に記載されている。

ポリマーの長さ(分子量)は、重合開始点や重合時間を変化させることによって調整できる。

【0021】

<イオン液体>

イオン液体(イオン性液体)は、イオンのみから構成され、液体でありながら蒸気圧がなく(不揮発性)、耐熱性が高く、不燃性、不揮発性を有する。本発明において、イオン液体の融点は好ましくは100以下、より好ましくは室温以下とする。

【0022】

イオン液体の極性パラメータ $E_T(30)$ が48.2~52.4であることが好ましい。イオン液体はイオン伝導体であるため誘電損失が大きく、誘電率を見積もることが困難である。そこで、ソルバトクロミズムを利用した溶媒の極性パラメータ $E_T(30)$ をイオン液体の指標とすることが好ましい。

ここで、 $E_T(30)$ が48.2未満であるイオン液体や、 $E_T(30)$ が52.4を超え

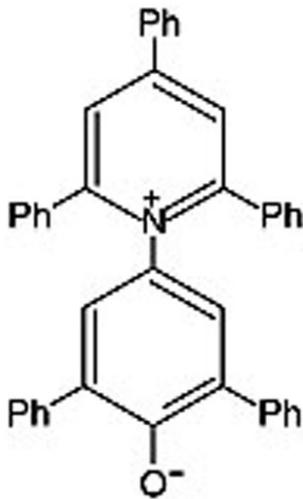
50

るイオン液体は入手し難いので、上記範囲とした。

【0023】

$E_T(30)$ は、化学式

【化2】



10

に示すベタイン系の色素を溶媒（イオン液体）に溶解させ、極大吸収波長 λ_{max} を測定し、式1

$$E_T(30) = 28591 / \lambda_{max} \quad (1)$$

から計算することができる。 $E_T(30)$ と、その溶媒のルイス酸性を定量化した値（アクセプターナンバー）との間に非常によい相関が見られるので、 $E_T(30)$ はイオン液体のルイス酸性を表すと考えられる。

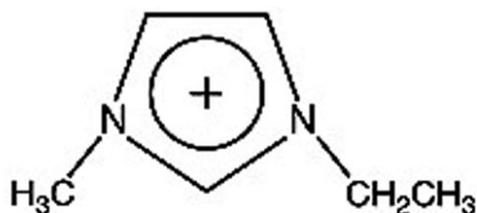
【0024】

イオン液体としては、特に制限されないが、例えばカチオンとしてアンモニウム構造、イミダゾリウム構造、ピリジニウム構造、ピロリジニウム構造、スルフォニウム構造、ホスフォニウム構造等を用いることができ、アニオンとしてスルフォンイミド構造、ホスフェート構造（ヘキサフルオロホスフェート等）、ボレート構造（テトラフルオロボレート）、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ硫酸、酢酸、ハロゲン系アニオン（Cl, Br, I）、クロロアルミナート、チオシアネート等を用いることができる。具体的には、

30

化学式

【化3】



40

で表される1-エチル-3-メチルイミダゾリウムをカチオンとし、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド($(CF_3SO_2)_2N^-$)をアニオンとしたもの(EMITFSI、融点-18、 $E_T(30) = 52.2$)、及び/又は1-エチル-3-メチルイミダゾリウムをカチオンとし、塩素イオンをアニオンとしたもの(融点87)を好適に用いることができる。

なお、 $E_T(30)$ の値から、EMITFSIのルイス酸性は非水系極性溶媒であるDMSOやDMFよりも高く、アルコール類と同程度であると考えられる。

【0025】

<粒子のイオン液体への分散>

50

上記粒子をイオン液体へそのまま分散してもよいが、この場合、粒子をイオン液体へ溶かすのに時間を要することがある。そこで、粒子とイオン液体の共溶媒（例えばTHF）を用いることが好ましい。共溶媒は、粒子をイオン液体へ溶かした後、減圧下で加熱すること等によって除去することができる。

【0026】

<粒子の結晶化>

得られた分散体は、分散した粒子が結晶化することによって所定の色を呈する。結晶による回折光の波長は、内核の粒径、ポリマーの長さ又は分子量（粒子全体の径に影響を与える）、粒子とイオン液体の配合割合、等によって変化する。内核の粒径が大きいほど、ポリマーの長さ（分子量）が大きいほど、粒子に対するイオン液体の配合割合が多いほど、回折光はレッドシフトする傾向にある。

10

粒子に対するイオン液体の配合割合が多いほど、回折光がレッドシフトすることから、粒子はイオン液体中で非最密的に結晶化していると考えられる。

図2は、イオン液体中での隣接粒子の配置状態を模式的に示す。この図において、隣接する粒子10はイオン液体の分子20を介して配置され、粒子10の配合割合が増えると粒子10間の距離が短くなり、各粒子10のポリマー4同士が反発する距離まで接近できると考えられる。

【0027】

<分散体の形態>

分散体の形態は、固体、半固体（ペースト状、グリース状）、粘性液体とすることができる。内核の粒径が小さいほど、ポリマーの長さ（分子量）が長いほど、粒子に対するイオン液体の配合割合が少ないほど、分散体は固体になり易い。本コロイド結晶の物質形態を決定するパラメータはコロイド結晶中に存在するグラフトポリマーの配合割合であると考えられる。これは、内核の粒径を小さくしたり、粒子に対するイオン液体の配合割合が少ないと、イオン液体に対して相対的にポリマーとイオン液体が接する割合が高くなり、分散体の粘性が高くなると考えられる。また、ポリマーの長さが長くなると、相対的なポリマー含有量が増加するため分散体の粘性が高くなると考えられる。

20

【0028】

<分散体の導電性>

分散体は三次元的に粒子が規則配列し、粒子間にイオン液体が存在するため、このイオン液体を介して三次元的に規則配置されたイオンパスが構成される。従って、この分散体を上記のように固体化すれば、三次元に配列制御されたイオンパスを有する固体電解質が得られる。

30

【0029】

本発明の分散体は、上記したように、所定の波長光を回折するので、比色センサー、表示素子、色材、フォトニック結晶として適用可能である。

また、交換反応を伴う電荷輸送（イオン輸送）が重要となる太陽電池や燃料電池の固体電解質に適用可能である。

また、本発明の分散体は、従来の水を媒質としたコロイド結晶に比べ、結晶及び分散体の長期安定性に優れると共に、分散体を（半）固体化すれば大面積化が図れ、取り扱いが容易となる。

40

【0030】

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、%は質量%を示す。

【実施例1】

【0031】

1. イオン液体（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムピストリフルオロメタンスルホンイミド；EMImTFSI）の調製

Cl⁻メチルイミダゾールと臭化エチルとの4級化反応を生じさせ、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-Br（EMImBr）を得た。得られたEMImBrをLiTFSI（Li-トリフルオロ

50

メタン sulfon) イミド ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$) とアニオン交換反応させ、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムピストリフルオロメタン sulfon イミド (EMImTFSI) を調製した。

【0032】

2. 粒子 (ポリメタクリル酸メチルグラフト化単分散シリカ微粒子) の製造

内核として単分散シリカ微粒子を用い、このシリカ表面に、内核とポリマーとを結合させるための処理剤を固定した後、この処理剤にポリマーをグラフト重合させて粒子を製造した。

【0033】

(2-1) 処理剤の合成

処理剤である (3-(2-プロモ-2-メチル)プロピル)ジメチルエトキシシラン (BIDS) を以下のようにして合成した。

まず、前駆体となる 2-プロモイソブチル酸アリルを次のようにして合成した。

N_2 置換した 500 mL 三口フラスコを氷浴にて 0 °C とした。その後フラスコ中に脱水ジクロロメタン 300 mL、アリルアルコール 6.00 mL、トリエチルアミン 13 mL を加え、温度 0 °C になるまで冷やした。滴下漏斗を用いて臭化-2-イソブチル 25 g をフラスコ内にゆっくりと滴下しながら攪拌した。続いて、0 °C で 3 時間、及び室温で 15 時間攪拌した後、200 mL の脱イオン水で分液操作 (3 回) を行い、複生成物である臭化アンモニウムを取り除いた。有機相を回収し、溶媒であるジクロロメタンをエバポレーションで取り除いた後、減圧蒸留して精製し、2-プロモイソブチル酸アリル 17.3 g を得た。

次に、 N_2 置換した 100 mL 三口フラスコに、2-プロモイソブチル酸アリル 10.6 g、脱水キシレン 2 mL、0.1 mol/L の Pt(0) 触媒キシレン溶液 400 μL を加えた。滴下漏斗を用いてジメチルエトキシシラン 10.0 g をゆっくりと滴下しながら、室温で 24 時間が攪拌した。反応の進行は原料である 2-プロモイソブチル酸アリルの原料ピークの消失をガスクロマトグラフィーにて確認して行った。その後、減圧下で未反応原料と溶媒を取り除き、140 ~ 150 °C で減圧蒸留 (1-2 mmHg) することで目的物 (3-(2-プロモ-2-メチル)プロピル)ジメチルエトキシシラン (BIDS) 7.21 g を得た。

【0034】

(2-2) 内核 (単分散シリカ微粒子) への処理剤 (BIDS) の固定化

粒径 100 nm 及び 200 nm の単分散シリカ微粒子 (日本触媒) 6 g をそれぞれテトラヒドロフラン 300 mL 中に分散し、500 mL 三口フラスコに投入した。85 °C で還流下、(3-(2-プロモ-2-メチル)プロピル)ジメチルエトキシシラン 1.0 mL をシリンジにてゆっくりとフラスコ中に滴下しながら攪拌した。その後、還流下 85 °C で攪拌を 24 時間続けた。遠心分離 (5000 rpm, 10 min) による微粒子の回収、テトラヒドロフランへの再分散を三回繰り返し、BIDS を表面に固定したシリカ微粒子を精製した。

【0035】

(2-3) 粒子の製造 (ポリマーのシリカ微粒子への表面開始原子移動ラジカル重合)

上記した BIDS 固定化シリカ微粒子 2 g を、モノマーであるメタクリル酸メチル 10.0 g 中に分散し、臭化銅 (I) 0.022 g を含む 100 mL 三口フラスコ中に移した。そこに 4,4'-ジニル-2,2'-ジピリジル 0.124 g と脱水キシレン 6.00 mL を加え、直ちに凍結脱気及び N_2 置換を三回繰り返し、溶液中の溶存酸素を取り除いた。その後、室温まで温度を戻し、2-プロモイソブチル酸エチル 2.2 μL を加え、75 °C に設定したオイルバスに直ちに浸し、攪拌しながら重合を開始した。24 時間後、反応を停止させ、溶液をメタノールに滴下することで再沈殿し、目的物であるポリメタクリル酸メチルグラフト化シリカ微粒子及びフリーのポリメタクリル酸メチルを得た。その後、これらをテトラヒドロフラン中へ溶解・分散させ、遠心分離によってフリーのポリメタクリル酸メチルを分離した。得られたポリメタクリル酸メチルグラフト化シリカ微粒子をテトラヒドロフラン中へ溶解、分散させる工程を三回繰り返し、遠心分離によって粒子を回収し、再びメタノールで再沈殿を行い、粒子を精製した。

【0036】

3. 規則配列粒子分散体の調製（粒子のイオン液体への分散）

上記イオン液体（EMImTFSI）3 g中に、上記粒子1gとテトラヒドロフラン10 gをよく混合して加え、テトラヒドロフランを減圧下、60 °Cで取り除き、緑色を呈するペースト状の物質（規則配列粒子分散体、EMImTFSI 中の粒子濃度25wt%）を得た。

【0037】

<評価>

（1）ポリマーの分子量の測定

シリカ微粒子へ重合したポリメタクリル酸メチル（PMMA）の分子量を測定した。具体的には46% HF水溶液にて内核のシリカ成分を除去した後、切断したポリマーの分子量を島津製作所製ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）にて測定した。

【0038】

（2）コロイド結晶の熱重量測定

得られた規則配列粒子分散体の熱重量を測定した。セイコー電子製熱重量分析装置を用い（TG測定）によって窒素雰囲気下で室温から550 °Cの温度範囲にて昇温速度10 °C/minにて重量損失を測定した。測定結果を図3に示す。図中、符号aは、ポリマー（PMMAグラフト）の分子量41000、内核（単分散シリカ微粒子）粒径200nmとした粒子の場合であり、符号bは、PMMAグラフト分子量42000、シリカ粒径100nmとした粒子の場合であり、符号cは、PMMAグラフト分子量72000、シリカ粒径100nmとした粒子の場合である。又、符号xはグラフトしていないシリカ（粒径100nm）の場合であり、符号yはグラフトしていないシリカ（粒径100nm）に上記処理剤（BIDS）を固定化した場合である。

シリカ微粒子のみの試料に比べ、シリカ微粒子へポリマーをグラフト重合した試料は重量損失が見られ、ポリマーがシリカ微粒子に重合していることが確認された。

【0039】

（2）コロイド結晶の物質形態

得られた規則配列粒子分散体（コロイド結晶）の物質形態を調べた。物質形態の調査は、コロイド結晶を含むナスフラスコを倒立させ、コロイド結晶の流動性を観察した。流動性を示す場合には液体とし、流動性を示さない場合には、固体、もしくはペースト状とした。流動性の確認は試験管倒立法にて行い、固体、ペースト状の決定は薬さじ等でコロイド結晶の粘弾性を調べ、粘弾性を有する場合にペースト状とした。

グラフト分子量72000、シリカ粒径100nmの粒子をEMImTFSI中に50wt%で分散した場合、固体となったが、粒子濃度を33wt%とした場合、流動性を示さないが応力に対して変形するペースト状となった。

【0040】

（3）コロイド結晶（規則配列粒子分散体）の光学特性

得られた規則配列粒子分散体に全光照射を行った場合の特定波長の回折光を反射スペクトル測定によって測定した。タングステンハロゲンランプを光源（Ocean Optics社）とし、光源及びディテクター（Ocean Optics社）をそれぞれ接続した光ファイバプローブ（Ocean Optics社）を用いて測定を行った。

得られた結果を図4に示す。図中の符号a~cは上記熱測定の試料（図3）に対応する。EMImTFSI中の粒子濃度を25wt%に規定したコロイド結晶とした試料bの場合、500 nmに回折ピークを示した。試料cの場合、回折光はレッドシフトし、550 nmとなった（緑色光）。試料aの場合、800 nmに回折ピークを示した。これより、粒子のポリマー（グラフト高分子）の分子量、内核（シリカコア）粒径を変化させることで回折光の波長を制御可能であることがわかった。

又、上記試料cにおいて、EMImTFSI中の粒子濃度を33.3wt%に変更して同様に回折光を測定したところ、青色に変化した。これより、イオン液体と粒子の配合割合を変化させることで回折光の波長を制御可能であることがわかった。

【0041】

（4）コロイド結晶の電気化学特性

上記符号a~cの粒子を用いた場合のそれぞれのコロイド結晶のイオン伝導率を交流イン

10

20

30

40

50

ピーダンス法によって測定した。測定セルとしてステンレス製の電極を内包した密閉型のコイン型セルを用い、測定温度を0 ~ 80 とし、周波数範囲を500kHz ~ 1Hz、印加電圧を10mVとして測定を行った。なお、図中の符号 z はイオン液体 (EMImTFSI) のみの場合であり、符号 p はEMImTFSIに直鎖状ポリマー (PMMA) を分散させた場合 (シリカ粒子を含まない) である。

得られた結果を図5に示す。イオン液体にPMMAを分散させた場合に比べ、コロイド結晶の方がイオン伝導率が高いことがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】粒子の形態を模式的に示す図である。

10

【図2】イオン液体中での隣接粒子の配置状態を模式的に示す図である。

【図3】コロイド結晶の熱測定によるスペクトルを示す図である。

【図4】コロイド結晶の回折光のスペクトルを示す図である。

【図5】コロイド結晶のイオン伝導率を示す図である。

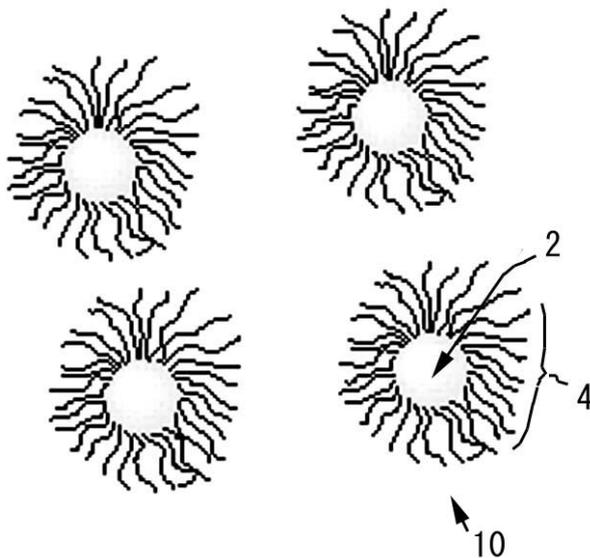
【符号の説明】

【0043】

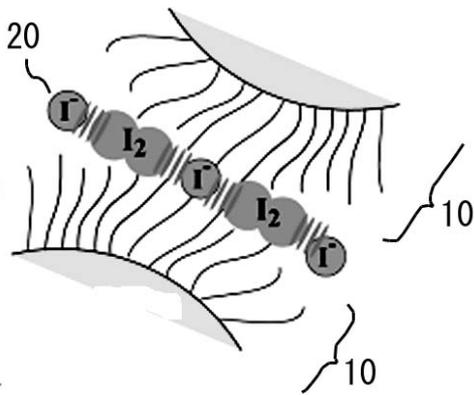
- 2 内核
- 4 ポリマー
- 10 粒子
- 20 イオン液体

20

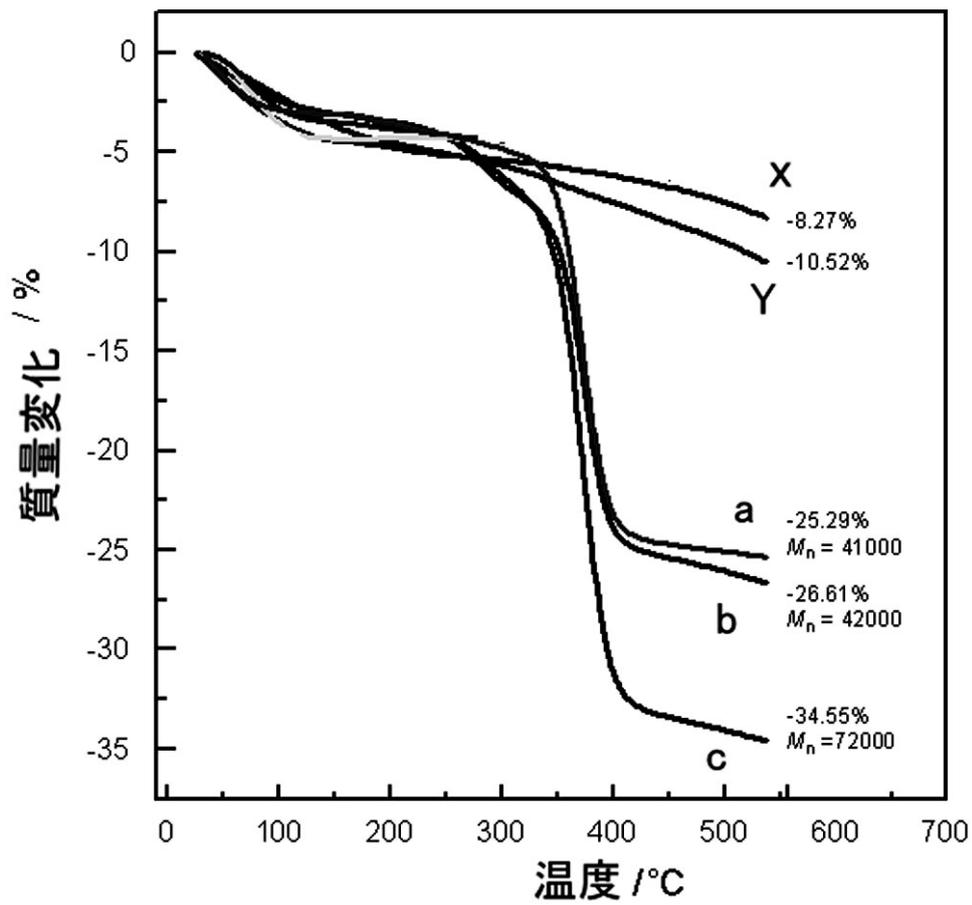
【図1】



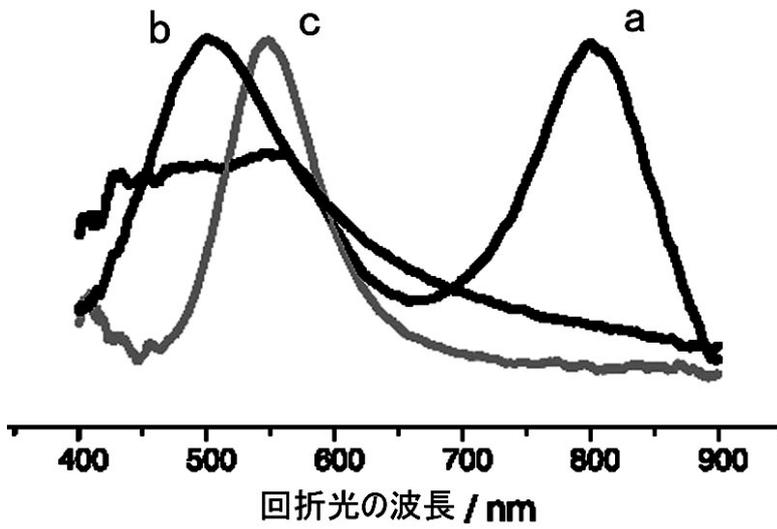
【図2】



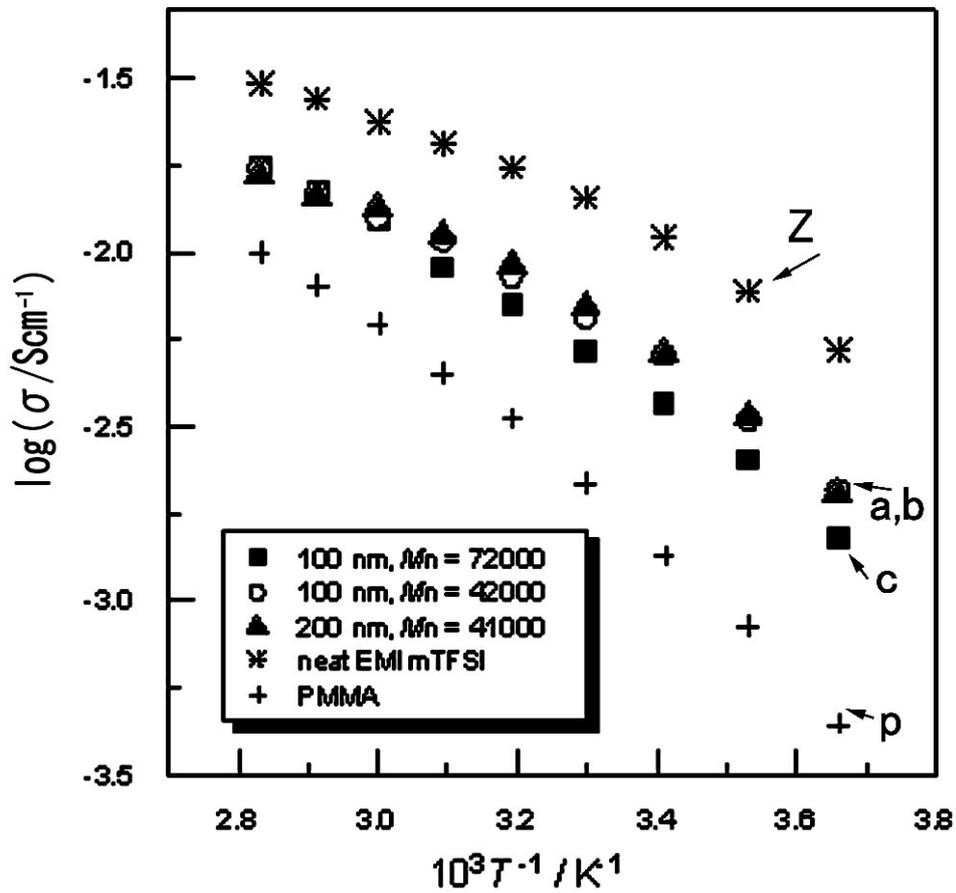
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 上野 和英

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開2006-306912(JP,A)

特開平11-319539(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 292/00

B82B 1/00

B82B 3/00

C08J 3/02

JSTPlus(JDreamII)