

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5540332号
(P5540332)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int.Cl.
C08F 292/00 (2006.01)

F I
C08F 292/00

請求項の数 9 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-29245 (P2010-29245) (22) 出願日 平成22年2月12日 (2010.2.12) (65) 公開番号 特開2011-162718 (P2011-162718A) (43) 公開日 平成23年8月25日 (2011.8.25) 審査請求日 平成25年2月8日 (2013.2.8)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス</p> <p>(72) 発明者 有田 稔彦 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内</p> <p>審査官 藤本 保</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子直接グラフトナノ粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面をオゾン（UVオゾン）処理又はプラズマ処理することにより導入された重合開始点から、高分子が修飾剤を介さずにグラフト重合している、無機ナノ粒子-高分子複合材料であって、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面にラジカル重合開始点を持たせる処理を行い、次いで当該無機ナノ粒子の表面に高分子をリビングラジカル重合によりグラフト重合させることにより製造される無機ナノ粒子-高分子複合材料。

【請求項2】

重合開始点が、無機ナノ粒子の表面をオゾン（UVオゾン）処理することにより導入された重合開始点である、請求項1に記載の無機ナノ粒子-高分子複合材料。

10

【請求項3】

粒径が3nmから10000nmである、請求項1又は2に記載の複合材料。

【請求項4】

無機ナノ粒子の1粒子あたり1～5000分子の高分子がグラフト重合している、請求項1から3の何れかに記載の無機ナノ粒子-高分子複合材料。

【請求項5】

無機ナノ粒子の表面にグラフト重合している高分子の数平均分子量（ M_n ）が10,000～1,000,000g/molであり、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が1.0～1.5である、請求項1から4の何れかに記載の無機ナノ粒子-高分子複合材料。

20

【請求項 6】

無機ナノ粒子が、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Gd_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 BaTiO_3 、 AlN 、 TiN 、又は BN である、請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 7】

高分子がポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、又はポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)である、請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 8】

金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面をオゾン（UVオゾン）処理又はプラズマ処理することによりラジカル重合開始点を導入する処理を行う工程、及びラジカル重合開始点を有する無機ナノ粒子の表面に高分子をリビングラジカル重合によりグラフト重合させる工程を含む、請求項 1 から 7 の何れかに記載の無機ナノ粒子-高分子複合材料の製造方法。

10

【請求項 9】

無機ナノ粒子の表面をオゾン（UVオゾン）処理することによりラジカル重合開始点を導入する、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子がグラフト重合したナノ粒子、及びその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ナノ粒子と高分子樹脂材料とのコンポジット材料は、その相反機能を同時発現させる可能性から、近年大変注目度が高い材料のひとつである。従来のコンポジット作成法は、単純混和、粒子表面に樹脂と相溶性の良い表面処理を施し混和、粒子表面修飾膜に高分子鎖を直接グラフトすることでコンポジット作製という順序で、進歩を続けてきた。これらの方法の中で、高分子鎖と粒子をグラフトする手法は、これまでの他のどの手法よりも安定かつ、無機フィラー高充填コンポジット作成ができる点で優れている。ところが、これまでは無機表面と高分子鎖の間に接合剤を用いないとグラフトができず、これが原因で、ナノ粒子が本来持つ物性、機能が失われる、高充填化に限界が生じる、プロセスが多段階になりコスト面でも不利になる等々の問題があった。

30

【0003】

特許文献 1 から 3 には、高温高压水を反応場とすることで、金属酸化物微粒子表面と有機物との間で強結合せしめて有機修飾金属酸化物微粒子を得ることができ、得られた有機修飾金属酸化物微粒子は、優れた性状・特性・機能を発揮することが記載されている。

【0004】

特許文献 4 には、繊維状またはほぼ球状のシリカ質材料（例えば、ガラス繊維）の表面に水溶性ポリマー（例えば、ポリアクリルアミド）がグラフト重合して成る複合材料が記載されている。特許文献 4 に記載の複合材料は、繊維状またはほぼ球状のシリカ質材料を無機ガスを用いて低温プラズマ処理した後、水溶性ポリマーの原料となるモノマーの溶液を前記プラズマ処理後のシリカ質材料と反応させて該シリカ質材料の表面に水溶性ポリマーをグラフト重合させることによって製造されるものである。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開2005-194148号公報

【特許文献 2】特開2005-193237号公報

【特許文献 3】特開2006-282503号公報

【特許文献 4】特開平11-130827号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、無機-有機複合材料が注目されており、その一つとして無機ナノ粒子-高分子複合材料が開発されている。この材料は、修飾剤を介して無機ナノ粒子の表面に高分子材料を結合させているが、多段階操作となる点や、最終的に得られる粒子において修飾剤が不純物となる点が問題となる。本発明は、修飾剤を用いない簡便な方法で製造することが可能な無機ナノ粒子・高分子複合材料、及びその製造方法を提供することを提供することを解決すべき課題とした。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面もラジカル重合開始点を持たせるための処理を行った後に、重合溶液を用いてグラフト重合を行うことによって、無機ナノ粒子の表面に高分子を修飾剤を介さずにグラフト重合できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明によれば、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面に高分子がグラフト重合している、無機ナノ粒子-高分子複合材料が提供される。

好ましくは、無機ナノ粒子の表面に導入された重合開始点から、高分子が修飾剤を介さずにグラフト重合している。

好ましくは、無機ナノ粒子の表面をオゾン（UVオゾン）処理又はプラズマ処理することにより導入された重合開始点から、高分子が修飾剤を介さずにグラフト重合している。

好ましくは、粒径は3nmから10000nmである。

【0009】

好ましくは、無機ナノ粒子の表面に、高分子がラジカル重合によりグラフト重合している。

好ましくは、無機ナノ粒子の表面に、高分子がリビングラジカル重合によりグラフト重合している。

好ましくは、無機ナノ粒子の1粒子あたり1～5000分子の高分子がグラフト重合している。

好ましくは、無機ナノ粒子の表面にグラフト重合している高分子の数平均分子量（ M_n ）が10,000～1,000,000g/molであり、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が1.0～1.5である。

【0010】

好ましくは、無機ナノ粒子は、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Gd_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 $BaTiO_3$ 、 AlN 、 TiN 、又は BN である。

好ましくは、高分子はポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、又はポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)である。

好ましくは、本発明の複合材料は、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面にラジカル重合開始点を持たせる処理を行い、次いで当該無機ナノ粒子の表面に高分子をグラフト重合させることにより製造される。

【0011】

本発明によればさらに、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面にラジカル重合開始点を導入する処理を行う工程、及びラジカル重合開始点を有する無機ナノ粒子の表面に高分子をグラフト重合させる工程を含む、上記した本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料の製造方法が提供される。

好ましくは、ラジカル重合開始点を持たせる処理は、オゾン（UVオゾン）処理、又はプラズマ処理である。

10

20

30

40

50

好ましくは、無機ナノ粒子の表面への高分子のグラフト重合は、ラジカル重合である。
好ましくは、無機ナノ粒子の表面への高分子のグラフト重合は、リビングラジカル重合である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、修飾剤を用いない簡便な方法で無機ナノ粒子の表面に高分子がグラフト重合している無機ナノ粒子-高分子複合材料を製造することができる。本発明においては、粉体状の無機ナノ粒子を原料として用いて高分子が直接グラフト重合した粒子を作製するため、セラミックスナノ粒子の作成法に依存することなく、高分子をグラフトできる。また、本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料は、比較的表面を操作したナノ粒子を作製するのに有用な液相法で作製された粒子よりも、高純度の粒子を高分子とハイブリッド化できるため、機能面においても有利である。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、高分子直接グラフトナノ粒子作成法（フローチャート）を示す。

【図2】図2は、AIN-b-PS粒子、TiN-b-PS粒子、Al₂O₃-b-PS粒子のATR-FTIRスペクトルを示す。

【図3】図3は、左からAl₂O₃-b-PMMA、と -Fe₂O₃-b-PS、Fe₃O₄-b-PS、TiN-b-PS、AIN-b-PS、のクロロホルム分散溶液を示す。

【図4】図4は、乾燥 -Al₂O₃-b-PMMA粒子(a, b)と乾燥TiN-b-PS粒子(c)の写真を示す。

20

【図5】図5は、高分子が直接グラフト重合した金属酸化物・窒化物ナノ粒子のTEM写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料は、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面に高分子がグラフト重合していることを特徴とする。より具体的には、無機ナノ粒子の表面に高分子が修飾剤を介さずにグラフト重合している。本明細書において、修飾剤とは、無機粒子表面を改質する物質を意味し、接合剤とは、上記の修飾剤のうち、高分子の重合の起点となる基を含むものを意味する。

30

【0015】

本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料の粒径は特に限定されないが、好ましくは3nmから10000nmであり、より好ましくは3nmから1000nmであり、さらに好ましくは3nmから200nmであり、特に好ましくは5nmから100nmである。

【0016】

無機ナノ粒子の1粒子あたりグラフト重合している高分子の数は特に限定されないが、好ましくは1～5000分子程度であり、より好ましくは1～1000分子程度であり、さらに好ましくは1～500分子程度である。

【0017】

無機ナノ粒子の表面にグラフト重合している高分子の数平均分子量(M_n)は特に限定されないが、好ましくは10,000～1,000,000g/molであり、より好ましくは10,000～300,000g/molである。また、無機ナノ粒子の表面にグラフト重合している高分子の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は特に限定されないが、好ましくは1.0～1.5であり、より好ましくは1.1～1.4である。

40

【0018】

粒径の測定は当該分野で知られた方法によりそれを行うことができ、例えば、TEM、吸着法、光散乱法、SAXSなどにより測定できる。TEMでは電子顕微鏡で観察するが、粒径分布が広い場合には、視野内に入った粒子が全粒子を代表しているか否かに注意を払う必要がある。吸着法は、N₂吸着などによりBET表面積を評価するものである。

【0019】

50

本発明で用いる無機ナノ粒子は、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなるものである。金属酸化物又は金属窒化物における金属の種類は典型的にはナノ粒子を製造することが可能なものであれば特に限定されず、当業者に知られたものから選択して使用できる。代表的な金属としては、長周期型周期表で第ⅠⅠⅠⅠ族のホウ素(B) - 第ⅠⅤⅠⅠ族のケイ素(Si) - 第ⅤⅠⅠ族のヒ素(As) - 第ⅤⅠⅠ族のテルル(Te)の線を境界としてその線上にある元素並びにその境界より、長周期型周期表において左側ないし下側にあるものが挙げられる。具体的には、Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、Fr、Ra、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lrなど挙げることができる。金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスの具体例としては、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co_3O_4 、 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Gd_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 $BaTiO_3$ 、 AlN 、 TiN 、又は BN などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0020】

本発明で用いる高分子の種類は、無機ナノ粒子の表面にグラフト重合できるものであれば特に限定されない。高分子は、水溶性ポリマー(例えば、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、レゾール樹脂や尿素樹脂、メラミン樹脂など初期縮合物など)でもよいし、非水溶性ポリマー(例えば、1,4-シス-イソプレン、イソプレンエラストマー、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリメチルメタクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ乳酸など)でもよい。好ましい高分子としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、又はポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)などを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

20

【0021】

本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料は、金属酸化物、金属窒化物又は窒化物セラミックスからなる無機ナノ粒子の表面にラジカル重合開始点を持たせる処理を行い、次いで当該無機ナノ粒子の表面に高分子をグラフト重合させることにより製造することができる。無機ナノ粒子の表面にラジカル重合開始点を持たせる処理としては、プラズマ処理、又はオゾン(UVオゾン)処理などを採用することができる。プラズマ処理は、減圧下の放電により生じる室温近傍のガス作用を利用する表面処理の方法である。プラズマ処理は市販のプラズマエッチング装置を用いて行なうことができる。また、オゾン処理としては、UVオゾン処理を採用することができる。UVオゾン処理は、市販のUVオゾンクリーナーを用いて行うことができる。

30

【0022】

無機ナノ粒子の表面への高分子のグラフト重合の方法は特に限定されないが、リビングラジカル重合であることが好ましい。リビング重合は、重合反応の中でも、連鎖重合において移動反応・停止反応などの副反応を伴わない重合である。リビング重合の特徴としては、ポリマーの生長末端が常に重合活性であるため、モノマーの消費後に新しいモノマーを加えると重合がさらに進行すること、鎖の長さのそろったポリマーが得られることなどを挙げることができる。リビング重合は、ラジカルトラッピング剤(例えば、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)など)を用いて行うことができる。

40

【0023】

本発明においては、無機ナノ粒子の表面にラジカル重合開始点を導入する処理を行って、無機ナノ粒子の表面上にラジカル重合開始点を出現させる。次いで、それを利用して高分子をナノ粒子に直接結合させることができる。ラジカル重合開始点を導入する処理を行った後に高分子を反応させ、得られる粒子群を有機溶媒中に分散させる。その後、静置させると未反応のナノ粒子が分離するので、上澄みだけを採取することによって、無機ナノ粒子-高分子複合材料を得ることができる。さらに、その上澄み中の有機溶媒を蒸発さ

50

せることによってバルク体を得ることができる。

【0024】

ナノ粒子は、例えば、 Fe_2O_3 が顔料、磁性材料などの用途に、 CeO_2 が研磨剤、触媒担体、イオン導電体、固体電解質などの用途に、 TiO_2 が光触媒、高屈折率材料、顔料、化粧品などの用途に、 Y_2O_3 が顔料、触媒担体などの用途に、 Gd_2O_3 がMRI、X線マルチイメージング材料などの用途に、 In_2O_3 が透明導電体などの用途に、 ZnO が蛍光体材料、導電性材料、顔料、電子材料などの用途に、 SnO_2 が導電性材料、導電体、センサーなどの用途に、 Nb_2O_3 が磁性材料などの用途に、 ZrO_2 が高屈折率材料、酸素貯蔵材料などの用途に、 Cu や Ag や Al は電極、触媒材料などの用途に、 Ni は電極、磁性材料、触媒材料などの用途に、 Co や Fe は磁性材料、触媒材料などの用途に、 Ag/Cu は電極、触媒材料などの用途に、さらに AlN 、 TiB_2 などは高温材料、高強度材料などの用途に、 TiN は高硬度、低腐食性コーティング材料、導電性材料などの用途に応用することができる。

10

【0025】

ナノ粒子やナノ粒子を特定の配列で有する薄膜はそれぞれ特有の優れた特性を示すことがみとめられている。例えば、ナノ粒子を単層配列したものでは、磁性ナノ粒子などのように緻密化充填を可能にし、近接場記憶素子として優れた機能を示すことが知られており、磁気テープなどに应用されて優れた特性を示し有用である。また、分散系パターンに配列されたものでは、例えば、ナノ蛍光体などでは、量子サイズ効果が得られることから、量子効果蛍光体、量子効果発光体、LSI高密度実装基盤などの製品を提供できる。チタニアなどのナノ粒子を多層同時配列したようなものでは、低光散乱や光触媒効果など優れた機能を示し、湿式光電変換素子、高機能光触媒コーティングなどとなる。粒子分散膜では、補強効果や難燃効果など優れた機能を持つものが提供でき、半導体封止剤などにできる。

20

【0026】

本発明による無機ナノ粒子-高分子複合材料は、ユーザーニーズに適合した粒子として機能する。例えば、半導体パッケージング用高濃度チタン酸バリウム分散樹脂、インクジェット用ナノ粒子分散インク、電池材料、触媒材料、潤滑剤、セラミックスポラス材料などとして有用であり、それらは次のように調製できる。

【0027】

半導体などの電子部品にはパッケージ外からの電気的外乱を除くために、高誘電率樹脂によるパッケージングが必要である。そのための方法としてチタン酸バリウム粒子分散硬化性樹脂が使用される。本半導体などのパッケージング用高濃度チタン酸バリウム分散樹脂においては、チタン酸バリウム粒子を高濃度分散することが求められていた。界面活性剤を用いた樹脂中へのチタバリ分散は可能であるが、界面での誘電損失が生じるという問題がある。本発明の有機修飾微粒子の製造技術を使用すれば、強結合表面修飾した粒子を合成でき、しかも、究極的には樹脂と同じモノマーを導入して、樹脂と無機材料が一体となった材料が合成できる。

30

【0028】

ナノ粒子はその色合い、発色の良さ、耐久性など優れた物性を示すことから、ハイテク機器用のインク、例えば、インクジェット用ナノ粒子分散インクに利用する。ナノ粒子を分散させたインクによるインクジェットプリンターは、インクジェットによる配線、回路図等の作製に使用することが期待される。しかし、そのためにはそれに適したナノ粒子合成とその高濃度で溶剤に分散せしめることが必要である。本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料の製造技術によりインク溶剤と同じ高分子を有する粒子合成が可能となる。インクジェット用ナノインクだけでなく、通常の顔料含有塗料としての用途も、同様に期待される。

40

【0029】

電池材料、例えば、 Li イオン電池やキャパシタ材料などの電極材料は、炭素材料と混合して製品用材料化される。電池材料が炭素および溶剤と十分に分散する必要がある。一

50

般には、分散剤を用いた処理が必要となるが、本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料の製造技術により分散剤を一切用いずに溶剤とも均質分散する材料が合成できる。

【0030】

担持金属触媒は、金属が持つ電子軌道が酸化物触媒と相互作用して電荷移動が生じることにより活性化する。そこで、ナノメートルオーダーで異種材料を混合できる本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料の製造技術を用いれば、金属と酸化物が接触する活性点を高密度に有する触媒の調製が可能となり、優れた触媒材料となる。

【0031】

また、潤滑剤は固体間にはたらく摩擦を軽減するために用いられているが、ナノ粒子が潤滑剤に含まれることにより、ナノベアリングとして働くことが期待できる。具体的には、せん断力をベアリングの回転運動エネルギーに転化せしめて、もう一方の面にせん断力としてそれが伝達することを防ぐ。従来、潤滑剤としては有機高分子が用いられてきたが、本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料の製造技術によりこれに強固な構造を持つ酸化物ナノ粒子を分散することが可能となる。

10

【0032】

セラミックス製ポーラス材料は例えば、触媒としてセラミックスを利用する際に表面積を大きく稼ぐことができるため、開発の期待が高い材料である。本発明の無機ナノ粒子-高分子複合材料の製造技術を用いれば、ナノメートルオーダーで異種材料を混合できるナノ粒子を作製できる他、高分子鎖の熱運動による相分離現象を援用することで、より大きさの制御されたポーラス材料を、しかも、付与する表面の形状を選ぶことなく作製することが可能となる。

20

【0033】

以下の実施例により本発明を更に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

【実施例】

【0034】

(1) 実験方法

実際の実験方法に先立って、図1に実験の流れを示す。本手法は、大きく分けてUVオゾン(もしくはプラズマ)による粒子表面への重合開始点導入と、その後高分子の表面開始重合とに分けられる。以下、ステップごとに実験の詳細を説明する。

30

【0035】

(1-1) 高分子直接グラフトナノ粒子の作成法

(UVオゾン法)

粉体状(市販)ナノ粒子を準備し、ガラス製シャーレの上に非常に薄く広げる。粉体を薄く撒いたシャーレをUVオゾンクリーナー(メイワフォーシス、TC-003/C)内に設置し、45分間UVオゾン処理を行なった。UVオゾン暴露後は、シャーレに薄く撒いた粉体の表層をキャップ付試験管に移し、酸素と水分の除去されたグローブボックス内に入れた。あらかじめ準備しておいたリビングラジカル重合(LRP)用の溶液を試験管中に入れ、キャップでシールした後、あらかじめ反応温度に加熱しておいたアルミブロックヒーターに差込み、重合を行なった。所定の反応時間経過後、試験管をヒーターならびにグローブボックスから取り出し、酸素パブリックしておいた高分子の良溶媒を加え、重合を完全に停止した。グラフト処理したナノ粒子は、前出の良溶媒中に分散した後、遠心分離により回収する方法で5回以上洗浄し、粒子に結合していない高分子鎖を取り除いた。ここで回収した、粒子に結合していない高分子の分子量をGPCにより求めた。(ナノ粒子表面へのグラフト重合では、フリーポリマーの分子量とグラフトされている高分子の分子量間に、大差が無いことが良く知られている。)

40

【0036】

(プラズマ法)

粉体状(市販)ナノ粒子を準備し、ガラス製シャーレの上に非常に薄く広げる。粉体を薄く撒いたシャーレをプラズマエッチャー(メイワフォーシス、SEDE)内に設置し、15分

50

間プラズマ処理を行なった。プラズマ処理後は、シャーレに薄く撒いた粉体の表層をキャップ付試験管に移し、酸素と水分の除去されたグローブボックス内に入れた。あらかじめ準備しておいたリビングラジカル重合 (LRP) 用の溶液を試験管中に入れ、キャップでシールした後、あらかじめ反応温度に加熱しておいたアルミブロックヒーターに差込み、重合を行なった。所定の反応時間経過後、試験管をヒーターならびにグローブボックスから取り出し、酸素バブリングしておいた高分子の良溶媒を加え、重合を完全に停止した。グラフト処理したナノ粒子は、前出の良溶媒中に分散した後、遠心分離により回収する方法で5回以上洗浄し、粒子に結合していない高分子鎖を取り除いた。ここで回収した、粒子に結合していない高分子の分子量をGPCにより求めた。

【0037】

(1-2) 重合溶液の準備法

(i) PSのニトロキシド媒介重合 (NMP)

9.6mMの2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)スチレン溶液を作製し、作成後はグローブボックス内の冷凍庫 (-35)で保存しておいた。0.5gの粒子に対し、3mL程度重合溶液を加えて、良く攪拌し、125 に加熱しておいたアルミブロックヒーターに差込み、重合を行なった。12時間後試験管をヒーターならびにグローブボックスから取り出し、酸素リッチにしておいたクロロホルムを加え、重合を完全に停止した。

【0038】

粒子の種類によって多少のばらつきがあったものの、合成されたPSは数平均分子量が (M_n) $45,000 \text{ g mol}^{-1}$ で、分子量分布 ($PDI:=M_w/M_n$) (ちなみに M_w :重量平均分子量)が1.24であることがわかった。(重合時間は12時間のものが一番多いが、実験によっては短いものも長いものもある。)

【0039】

(ii) PMMAの原子移動ラジカル重合 (ATRP)

2-bromoisobutyrate (EBIB)とdinonyl bipyridine (dNbipy)で錯体化したCu(I)Cl (Cu(I)Cl/dNbipy_2)がそれぞれ、7 mM, 35 mMはいったmethylmethacrylate (MMA)溶液を作製し、作成後はグローブボックス内の冷凍庫 (-35)で保存しておいた。0.5gの粒子に対し、3mL程度重合溶液を加えて、良く攪拌し、80 に加熱しておいたアルミブロックヒーターに差込み、重合を行なった。2時間後試験管をヒーターならびにグローブボックスから取り出し、酸素リッチにしておいたクロロホルムを加え、重合を完全に停止した。

粒子の種類によって多少のばらつきがあったものの、合成されたPSは数平均分子量が (M_n) $108,000 \text{ g mol}^{-1}$ で、分子量分布 ($PDI:=M_w/M_n$) (ちなみに M_w :重量平均分子量)が1.17であることがわかった。

【0040】

(iii) PHEMAの原子移動ラジカル重合 (ATRP)

EBIB, bipyridineで錯体化したCu(I)Cl (Cu(I)Cl/bipy_2)と2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)がそれぞれ、20 mM, 25 mMと4.4 Mはいったメタノール溶液を作製し、作成後はグローブボックス内の冷凍庫 (-35)で保存しておいた。0.5gの粒子に対し、3mL程度重合溶液を加えて、良く攪拌し、80 に加熱しておいたアルミブロックヒーターに15分差込んだ後、40 まで反応温度を下げ、重合を行なった。1時間後試験管をヒーターならびにグローブボックスから取り出し、酸素リッチにしておいたクロロホルムを加え、重合を完全に停止した。

【0041】

粒子の種類によって多少のばらつきがあったものの、合成されたPHEMAは数平均分子量が (M_n) $32,000 \text{ g mol}^{-1}$ で、分子量分布 ($PDI:=M_w/M_n$) (ちなみに M_w :重量平均分子量)が1.22であることがわかった。

【0042】

(iv) PNIPAMの原子移動ラジカル重合 (ATRP)

methyl 2-chloropropionate (MCP, initiator), tris(2-(dimethylamino) ethyl)amine (Me_6TREN)で錯体化したCuCl ($\text{CuCl/Me}_6\text{TREN}$, catalyst)とNIPAMがそれぞれ、0.45 M, 0.

10

20

30

40

50

5.3 Mと5.3 Mはといったメタノール溶液を作製し、作成後はグローブボックス内の冷凍庫（-35℃）で保存しておいた。0.5gの粒子に対し、3mL程度重合溶液を加えて、良く攪拌し、80℃に加熱しておいたアルミブロックヒーターに15分差込んだ後、40℃まで反応温度を下げ、重合を行なった。24時間後試験管をヒーターならびにグローブボックスから取り出し、酸素リッチにしておいたクロロホルムを加え、重合を完全に停止した。

【0043】

粒子の種類によって多少のばらつきがあったものの、合成されたPHEMAは数平均分子量が(M_n) $17,000 \text{ g mol}^{-1}$ で、分子量分布($PDI:=M_w/M_n$) (ちなみに M_w :重量平均分子量)が1.20であることがわかった。

【0044】

(1-3) GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) について

主に、疎水性ポリマーをTHF系で、親水性ポリマーをDMF系で分析した。

【0045】

THF系:

GPCシステムはWATERS製Alliance 2695システムを用いた。カラムはShodex製、ガードカラムKF-G、KF-803L, 排除限界: $7 \times 10^4 \text{ D}$ と KF-805L, 排除限界: $4 \times 10^6 \text{ D}$ (D : ダルトン: g mol^{-1} と同じ次元を持つ単位)を用いた。検出器には示差屈折率計(RI)を用い、移動層にはTHFを用いて、1mL/minの溶出速度、35℃のカラム温度で溶出を行なった。GPCシステムは、PS標準試料 (Polymer Standard Service, PSS-Kit, (PS): M_p . 682 - $1.67 \times 10^6 \text{ D}$) と、PMMA標準試料PSS-Kit, (PMMA): M_p . 102 - $9.81 \times 10^5 \text{ D}$) でキャリブレーションを行い、分子量を算出した。(M_p : ピークトップ分子量)

【0046】

DMF系:

GPCシステムは日本分光製GPC-900システムを用いた。カラムはShodex製、ガードカラムKD-G、KD-804, 排除限界: $4 \times 10^5 \text{ D}$ と KD-805, 排除限界: $4 \times 10^6 \text{ D}$ (D : ダルトン: g mol^{-1} と同じ次元を持つ単位)を用いた。検出器には示差屈折率計(RI)を用い、移動層にはDMFを用いて、1mL/minの溶出速度、35℃のカラム温度で溶出を行なった。GPCシステムは、PS標準試料 (Polymer Laboratories, polyethylene oxide standards, (PEO): M_p . 2.0×10^3 - $1.0 \times 10^6 \text{ D}$) でキャリブレーションを行い、分子量を算出した。(M_p : ピークトップ分子量)

【0047】

(1-4) 高分子直接グラフトナノ粒子の作製

作製した高分子直接グラフトナノ粒子を以下の表1に示す。

【0048】

10

20

30

【表 1】

表 1 : 作製した高分子直接グラフトナノ粒子リスト

Core	Supplier	APS (nm)	UV-O ₃ 又 は Plasma	ポリマー	M _n (D)	PDI	PSchain/NP
α -Al ₂ O ₃	NanoAmor TM ,	40-80	UV-O ₃	PS	45,000	1.24	154
		,		PMMA	99,000	1.20	
α -Al ₂ O ₃	NanoAmor TM ,	30-40	UV-O ₃	PS,	63,000	1.18	12.9
				PMMA,	108,000	1.17	
				PHEMA,	32,000	1.22	
				PNIPAM	17,000	1.20	
γ -Al ₂ O ₃	NanoAmor TM	10	UV-O ₃	PS	45,000	1.24	
γ -Al ₂ O ₃	NanoAmor TM	25	UV-O ₃	PMMA	108,000	1.17	
CeO ₂	NanoAmor TM ,	15-30	UV-O ₃	PS	49,000	1.21	
	NanoTek TM ,	14	UV-O ₃	PMMA	106,000	1.18	
CoO	NanoTek TM ,	22	UV-O ₃	PS	44,000	1.23	
Co ₃ O ₄	NanoAmor TM	10-30	UV-O ₃	PS	68,000	1.20	
Eu ₂ O ₃	NanoAmor TM	30-50	UV-O ₃	PS	46,000	1.38	
α -Fe ₂ O ₃	NanoTek TM ,	39	UV-O ₃	PMMA	-	-	
γ -Fe ₂ O ₃	NanoAmor TM	20-40	UV-O ₃	PS	-	-	
Fe ₃ O ₄	NanoAmor TM	25	UV-O ₃	PS	-	-	
Gd ₂ O ₃	NanoAmor TM	20-80	UV-O ₃	PS	46,000	1.19	
In ₂ O ₃	NanoAmor TM	30-50	UV-O ₃	PS	70,000	1.26	
NiO	NanoTek TM ,	-	UV-O ₃	PS	-	-	
TiO ₂ (A)	NanoAmor TM ,	5	UV-O ₃	PS	49,000	1.27	
TiO ₂	Showa Denko	15	UV-O ₃	PS	47,000	1.28	
TiO ₂ (R)	NanoAmor TM ,	10-40	UV-O ₃	PMMA	101,000	1.16	
TiO ₂ (R)	NanoAmor TM ,	50	UV-O ₃	PMMA	109,000	1.15	
Y ₂ O ₃	NanoAmor TM	20-40	UV-O ₃	PS	47,000	1.21	
			UV-O ₃	PMMA	-	-	
ZnO	NanoAmor TM ,	20	UV-O ₃	PS	-	-	
ZrO ₂	NanoAmor TM	20	UV-O ₃	PS	110,000	1.32	
BaTiO ₃	NanoAmor TM	100	UV-O ₃	PS	55,000	1.35	
BaTiO ₃	NanoAmor TM	milli d	UV-O ₃	PS	65,000	1.32	
AlN	NanoAmor TM	10-20	UV-O ₃	PS	41,000	1.20	3.5
TiN	NanoAmor TM	20	UV-O ₃	PS	31,000	1.14	8.8
BN	DENKA	1000	UV-O ₃	PS	32,000	1.26	
		~					
AlN	NanoAmor TM	10-20	Plasma	PS	37,000	1.26	
TiN	NanoAmor TM	20	Plasma	PS	28,000	1.19	
BN	DENKA	1000	Plasma	PS	29,000	1.28	
		~					
α -Al ₂ O ₃	NanoAmor TM ,	30-40	Plasma	PS	40,000	1.20	

R: Rutile, A: Anatase

NanoAmor™

Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.

16840 Clay Road, Suite #113

Houston, TX 77084

USA

NanoTek™

NanoTek Division, Development Operating Division,

C.I Kasei Co., Ltd.

Yaesu-Takaracho Bldg., 1-18-1, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo,

104-8321 Japan

10

【 0 0 5 0 】

(2) 結果 (データ)

(2 - 1) ナノ粒子表面への高分子グラフト状況

高分子鎖が成功裏にナノ粒子表面にグラフトされたかどうかをFTIR (ATR法) によって調べた。モデルケースとしてAIN-b-PS系を用いて説明する。図2左にPSのC-H由来の吸収ピークが、右図に示した振動数エリアに芳香環C-C由来の吸収ピークが確認されるが、AIN-b-PSのスペクトルにも確かに双方のPS由来のピークを確認することができた。これにより、AIN-b-PSが確かに作製されていることが示唆された。他の、粒子についても同様にさらに小さいながらもピークを確認することができた。

20

【 0 0 5 1 】

(2 - 2) ナノ粒子表面への高分子グラフト量

どれくらいの数の高分子鎖がナノ粒子表面にグラフトされたかどうかを、モデルケースとしてTiN-b-PS系を用い、GPCによって調べた高分子の分子量と、TGによって求めたPSの含有量から計算により求めた。その結果、用いた粒子の平均粒子径20nm、TGによる重量減少率、約2%、PSの数平均分子量 (M_n) 31,400g/mol (分子量分布 $M_w / M_n = 1.14$) から、1粒子あたり約8.8本のPSがグラフトされていることがわかった。

【 0 0 5 2 】

同様に、AIN-b-PSでは、平均粒子系15nm、TGによる重量減少率、約4%、PSの数平均分子量 (M_n) 40,700g/mol (分子量分布 $M_w / M_n = 1.20$) より、1粒子あたり3.54本のPSがグラフトされていることがわかった。-Al₂O₃-b-PSでは、平均粒子系60nm、TGによる重量減少率、約2.5%、PSの数平均分子量 (M_n) 45,000g/mol (分子量分布 $M_w / M_n = 1.24$) より、1粒子あたり154本のPSがグラフトされていることがわかった。

30

【 0 0 5 3 】

(2 - 3) 粒子の有機溶媒への分散性

図3に -Al₂O₃-b-PMMA粒子、-Fe₂O₃-b-PS粒子、Fe₃O₄-b-PS粒子、AIN-b-PS粒子、TiN-b-PS粒子の有機溶媒 (クロロホルム) 溶液の写真を示す。下段に示す写真から見て取れるように、PSを粒子に付与することで、粒子の分散性は飛躍的に向上した。

【 0 0 5 4 】

(2 - 4) 粒子の乾燥写真

図4に今回作製された -Al₂O₃-b-PMMA粒子とTiN-b-PS粒子を乾燥させた際に得られた固体の写真を示す。これは、高分子直接グラフト粒子では、乾燥後に粉体では無く、固体状に成型可能であることを示唆する結果である。

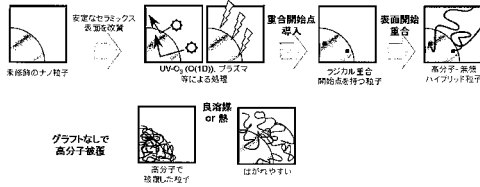
40

【 0 0 5 5 】

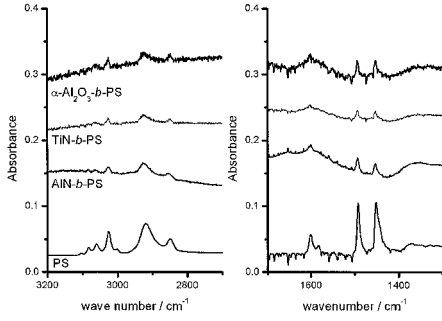
(2 - 5) 粒子の透過型電子顕微鏡写真

図5に今回作製された高分子直接グラフトナノ粒子のTEM像を示す。図からわかるように、本来表面修飾膜が形成されていないと撮ることのできない、単粒子の像がいずれの粒子に関しても見ることができ、これからも高分子膜が粒子表面に形成されていることが示唆された。

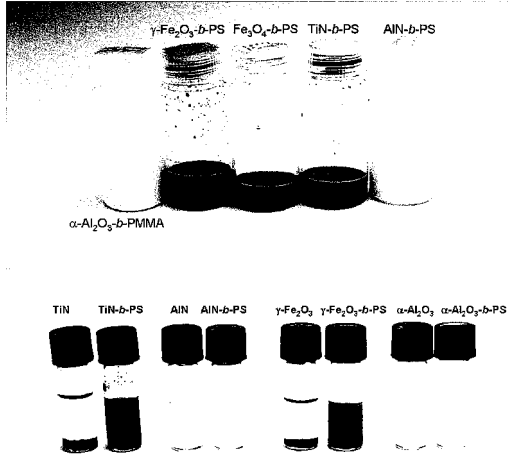
【図1】



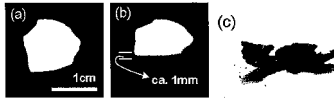
【図2】



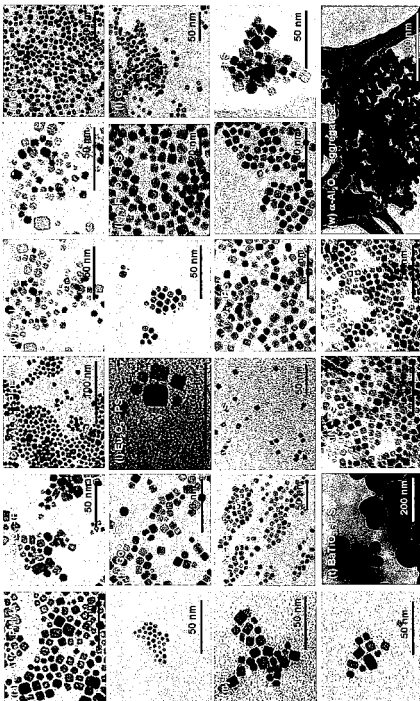
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-328309(JP,A)
特開2008-106129(JP,A)
国際公開第2009/081700(WO,A1)
特開2009-051923(JP,A)
特開2000-143230(JP,A)
特開2003-327641(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F292/00
C08F2/44