17108

界面を考慮した機能性ナノ粒子薄膜の作製

Preparation of Functional Nanoparticle Films
Based on Their Surfaces

研究代表者 Research leader: 高井 千加 Chika TAKAI

岐阜大学工学部 助教

Faculty of Engineering, Gifu University, Assistant Professor

E-mail: c_takai@gifu-u.ac.jp

抄 録

ナノ粒子をポリマーマトリックスに分散させた複合フィルムの機能性を最大限発現させるためには、所望の分散性を持つ粒子を作製することが必要である。用いるポリマーマトリックスの物性に合わせた粒子表面を、あらかじめ把握するための指標として、ハンセン溶解性パラメーター (*HSP*) を応用することを提案した。未改質、 NH_2 改質、 CF_3 改質の性質の異なる表面を持つシリカ粒子の *HSP* 値を決め、セルロースアセテートポリマーのそれと比較し NH_2 改質が最適と判断した。実験的にも証明でき、*HSP* 値の有用性を示した。

ABSTRACT

The surface of the particles was identified using the Hansen solubility parameter (*HSP*). From a comparison of the *HSP* of the unmodified and modified silica, an NH_2 group is suitable for entrapment of the silica by cellulose acetate as the polymer. However, with an increase in number of the silica particles, entrapment of the silica in the polymer was prevented. Control of the phase separation rate by the lowering temperature led to entrapment of silica particles in the polymer network. The proposed technique is effective not only for spherical oxide particles, but also for non-oxides, various shapes and structures. Depending on particle characteristics, functional films and bulk materials for thermal insulation, light diffusion, and electro conductivity can be obtained.

研究背景と目的

ナノテクノロジーの発展とともに、様々な材料、構造、形状の機能性ナノ粒子の設計が可能となった。粒子のナノサイズ化にともなって表面物性の影響が大きくなり、マイクロサイズの

粒子とは異なる機能を発現する一方、いかに凝集を防ぎ、本来のナノ粒子としての機能を最大限発揮させるかが、ナノ粒子含有フィルム創製において非常に重要となる。

内部に空洞を持つ 100 nm 程度のシリカ中空粒子をポリマーに練り込むと、空気とほぼ同等

の高い断熱性を持つ (Fuji M. et al., 2015). ナノサイズの空洞が熱を伝えにくいためである. さらにこの複合フィルムは, 窓ガラスに貼り付けても視認性を妨げない高い可視光透過性を併せ持つ. 周知の通り, ナノ粒子は凝集しやすい. 高粘性のポリマー溶液に練り込んでも, 親水性のシリカ表面と疎水性のポリマーでは濡れ性が悪く, 粒子凝集による塊ができてしまう. そこで, 粒子表面がポリマーマトリックスと分子レベルで馴染みが良くなるよう, 化学的改質を行う. 物理的に距離を設けるために薄いポリマーコーティングを施してもよい. そうすれば, フィルム化しても透明性を維持するような高分散性が得られる.

このように, ナノ粒子含有フィルム創製のためには, 粒子設計のみならず, 分散凝集技術も必要である. 分散技術は大別して機械的, 化学的分散がある. 前者はその名の通り, 何らかの機械的外力を加えて凝集塊をほぐす. 凝集径の大きさだけでなく, 粒子形状や凝集構造などによって, 分散装置を選択する. 再凝集させないよう, 後者の化学的表面改質を施すと効果的である.

どのような, そして, どの程度の表面改質をすれば, 用いるマトリックスへ所望の分散が可能かを, あらかじめ (複合フィルム化する前に) 知ることができないかと考え, Hansen 溶解性パラメーター (HSP) を用いた粒子表面の指標化を試みたので報告する. 表面改質には, 粒子表面の官能基を利用したシランカップリング剤, グラフト構造の導入や, 無機あるいは有機薄膜の形成などが報告されている. これらの反応は, 超臨界, マイクロ波, メカノケミカル法, プラズマ法, CVD 法, など, その後のプロセスや効率などを考慮して適宜選択される.

大切なのは, 所望の表面物性が得られたか, である. ポリマーフィルムに練り込むのであれば, 用いるポリマーと濡れ性がよい粒子表面が得られたか, そして実際にそのポリマー中で改質粒子の分散性が向上し, 機能性が向上したか, これらの相関関係を把握することが, その後の

再現性を得るうえでも非常に重要である.

フィルム化後は, ポリマー中の粒子分散性は目視でもある程度判断が可能であるが, 紫外-可視 (UV-VIS) 分光光度計により可視光波長域の透過率を測定すれば, 相対的な評価はできる. 分散状態を可視化するには (ウルトラ) ミクロトームを用いて薄片試料を作製し, 一次粒子径が数 μm 程度までであれば光学顕微鏡, それ以下であれば電子顕微鏡を用いる. 三次元で分散凝集構造を把握するには, 透過光で焦点深度を変えて観察するのが望ましい. 市販レーザー顕微鏡や光学顕微鏡は, 付属ソフトウェアを使って三次元構造が得られるものも多い. 施設は限られるが透過型電子顕微鏡で観察した二次元画像を三次元に構築することも可能である.

分散状態を可視化することは技術や装置があれば可能である. しかし, 最終製品でしか分散状態を把握できなければ作業効率が低くなる.

ポリマーを硬化させる前の前駆体溶液でレオロジー評価をすれば, 粒子同士が強く凝集しているのか, どの程度せん断をかければほぐれる凝集なのか, など間接的ではあるが分散凝集状態の情報が得られる. 希釈が必要な場合が多いが, 粒度分布測定や, 水系であればゼータ電位からも, 分散凝集の間接的な情報が得られる. 小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて液中粒子の分散凝集構造を推測する研究も多く行われている.

粒子分散凝集構造と最終製品の機能性との相関が取れたら, 粒子表面物性の解析が必要になる. どんな改質をすればその機能性が安定して得られるか, は再現性を得るために非常に重要な情報である. 粒子表面に導入された改質剤の官能基は, 赤外 (IR) 分光分析を用い吸収スペクトルから確認する. 粒子がシリカ (SiO_2) の場合, 表面シラノール (SiOH) 基由来のピークが 3500 cm^{-1} 付近に現れるので, 改質剤と反応すればこのピークが減少することを利用して改質基導入量を定量できる. 導入官能基は, 空气中で, その構造に応じて $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の範囲で熱分解する. 熱重量分析 (TG-DTA) を用い重量減少から導入改質基数を見積もるこ

とができる。同様な原理でガスクロマトグラフィーや質量分析と組み合わせることもできる。

ここまでで、最終製品の機能性を得るために必要な表面改質量を把握できる。上述したように表面改質法も様々である。反応溶媒の還流温度で改質を行う還流法は、特別な装置も不要で実験室で容易に実施できる。高压反応器（オートクレーブ）を用いた超臨界雰囲気での反応は、溶媒の誘電率が下がり、粒子間隙に侵入しやすくなることから、改質剤の導入効率は還流法よりもよい。しかし超臨界雰囲気が材料に影響を与える場合もあるので、注意が必要である。そのほか、改質剤の沸点以上に加熱しながら気相中で改質を行う方法もある。用いる手法や、溶媒、改質剤によって、また、反応時間や温度の条件によって、導入される改質基量は異なる。

例えば機能性フィルムを室内で使用するなら、汎用性の透明性ポリマーでよいが、室外で使用するなら、耐候性ポリマーが必要になるだろう。ポリマーが変われば、適した改質剤も合わせて変更する必要がある。そうなれば改質条件も再考することになる。粒子を変更するケースもあるだろう。

このように、表面改質と一言に言っても非常に多様性に富む。手法、条件、溶媒などの適切な組み合わせを、というよりは、経験に頼るところが大きい。しかし、もし、最終製品にする前の、粒子をポリマー前駆体に入れる前に、適した改質剤、適した改質剤導入量が分かっていたら、作業効率は格段に上がるに違いない。

研 究 方 法

1. HSP を粒子濡れ性指標へ

溶解性パラメーターについて簡単に紹介する。Hildebrand 博士が、物質の溶解性パラメーター (SP, δ) は、自身の 1 cm^3 の液体が蒸発するために必要な蒸発熱の平方根で表現できる ($\delta = [(\Delta H - RT)/V_m]^{1/2}$, ΔH はモル蒸発熱, R は気体定数, T は温度, V_m はモル体積) ことを示

した。SP 値が近い物質同士の溶解性は高くなることから、例えば塗料作製において、ポリマーの溶解に適した溶剤選択に便利な指標である。その後、Hansen 博士が SP 値を三次元ベクトル（分散項、分極項、水素結合項）で表す Hansen 溶解性パラメーター (HSP) を提唱した。前者二つのベクトルは、van der Waals 力、双極子モーメントの力によるもので、水素結合項はドナー、アクセプターを考慮するとさらに二つの項、つまり合計四つのベクトルに分類できる。HSP 値も SP 値と同様、“値が似ているものは似ているものを溶解する”という単純な考え方であるが、三つ、または四つのベクトルを用いることで、何の力が働いてお互いの溶解性を高めているのかを分析できることが、SP 値と異なる非常に優位な点である。

この HSP 値を固体粒子の分散性指標に用いる場合、“HSP 値が似ているものは似ているものを分散する”と言い換えることができる。既に酸化物、炭化物、粘土などのナノサイズ、マイクロサイズの粒子について、分散性のよい溶媒を選択する、あるいは粒子の HSP 値を求める報告もされている (Süß S. et al., 2018)。

固体粒子の HSP 値の求め方の一例を紹介したい。三つのベクトルで表した三次元空間 (Hansen 空間) に、HSP 値既知の有機溶媒をプロットする。これらの有機溶媒に対し、対象とする粒子をよく分散する溶媒か否かを何らかの方法で判断する。よく分散する溶媒のプロットをできるだけ取り入れ、否の溶媒のプロットをできるだけ排除するように球 (Hansen 球) を描く。この Hansen 球の中心が対象粒子の HSP 値となる。Hansen 球は、山本博志氏、Steven Abbott 教授が共同開発した HSPiP ソフトウェアを用いて描くことができる。

分散溶媒か否かを判断するにはいくつかの方法がある。例えば LUM 社の LUMiSizer は、分散液を遠心場で強制的に沈降させ、その上澄みの透過率の経時変化をスペクトル表示することができる。ここから溶媒の粘度や透過率を考慮した規格化沈降時間を計算し、任意の閾値より

沈降時間が長ければ分散溶媒と判断する。分散液の凝集径分布を測定して、同様に閾値を設けてもよい。卓上型核磁気共鳴 (NMR) も、短時間で粒子表面と溶媒との濡れ性を評価することができる。

HSP 値既知の溶媒は、20 ～ 30 種程度を用いることが推奨される。粒子の *HSP* 値が全く見当つかない場合、できるだけ多様性のある *HSP* 値を持つ溶媒を選択する。また、Hansen 球内、または外に、分散溶媒と否の溶媒がどちらも入ってしまうことがある。このエリアのベクトルを持つ溶媒を増やして球の境目を正確に求めることで、より正確な *HSP* 値を求めることができる。

研 究 成 果

粒子を三次元網目状に配列させると、粒子の材質によって、光拡散性や導電性を発現する機能性薄膜となる。これを、貧溶媒誘起相分離法 (NIPS) を応用することで、得ることができる (Takai C. et al., 2014)。NIPS は、フィルターなどに用いるポリマー多孔質膜を作製するために、ポリマー基材、良溶媒、貧溶媒の三成分溶液を作り、これを出発溶液として良溶媒を揮発させると、ポリマーと貧溶媒が配合や性質に応じて三次元構造に相分離する。つまり、ポリマーが網目構造を作り、その網目構造の中に貧溶媒が池のように存在した構造となる。何らかの方法で貧溶媒を除去すると、三次元ポリマー網目構造ができる。粒子が出発原料中に存在していたら、このポリマー網目構造をガイドとして、粒子を並べることができるだろうと考えた。

本手法の有利な点は、まず簡便なことである。三成分溶液を基板等にコーティングするのみでよく、大掛かりな装置も不要である。粒子がポリマー（ここではセルロースアセテート）と濡れ性がよければ、ポリマーに取り込まれて三次元構造を作るだろう。そのために、どのような粒子表面物性を作ればよいか、*HSP* 値を使って検討した。

粒子はシリカを用いた。今までに、種々表面改質の経験があったためである。改質剤はシランカップリング剤を用い、官能基はアミノ (NH_2) 基とトリフルオロメチル (CF_3) 基を選択した。未改質粒子は SiOH の親水性、 NH_2 基改質により極性、 CF_3 基改質により疎水性表面ができていくことになる。これらを各々 26 種類の溶媒に分散させ、LUMiSizer を用いて溶媒を分類した。その結果、*HSP* 値は、未改質で 20.79、 NH_2 改質で 21.83、 CF_3 改質で 19.86 となった。これだけでは優位な差があるとは言えないが、水素結合項 (δ_{H}) を見ると、5.71, 8.06, 3.65 となっており、基材に用いたセルロースアセテートの δ_{H} が 7.41 であることを考えると、 NH_2 改質することで粒子表面が基材に近づいたと言える。各々の未改質、改質粒子の水蒸気吸着等温線から、粒子表面の一層目に吸着する水の量を試算すると、 NH_2 改質粒子が最も多く、 δ_{H} が大きく減少したことが妥当であることを裏付けており、改質粒子に対しても、分散媒との濡れ性指標化として *HSP* 値が使える可能性が高いことを示唆している。

NH_2 基改質したシリカをセルロースアセテートに対して 30% となるよう加え、NIPS 法により三次元多孔膜を作製した。未改質粒子は、セルロースアセテートの外に排出されるのに対して、 NH_2 基改質粒子は内部に取り込まれていることが分かる。NIPS 法を用いる場合、良溶媒の揮発とともに溶液の粘性が上がる。粒子濃度の増加も同様である。粘度の増加は、粒子の移動を妨げるため、厳密には *HSP* 値のみを合わせれば三次元多孔膜を作れるというわけではないが、*HSP* 値を合わせなければ他の条件を制御しても三次元多孔膜は作れない。

本報告では *HSP* 値を用いて粒子表面の濡れ性を指標化することを試みた。検討事項は残っている段階ではあるが、*HSP* 値が、ポリマーマトリックスへ良分散する粒子表面を知る手段として有効であることを示すことができたと考えている。

謝辞

本研究の遂行にあたり助成いただいた公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団に感謝の意を表する。

参考文献

Fuji M., Takai C., Watanabe H., Fujimoto K., Improved transparent thermal insulation using nano-spaces, Advanced

Powder Technology, 26 (2015) 857-860.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2015.02.012>

Süss S., Sobisch T., Peukert W., Lerche D., Segets D., Determination of Hansen parameters for particles: A standardized routine based on analytical centrifugation, Adv. Powder Technol., 29 (2018) 1550-1561.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.018>

Takai C., Tamura A., Fuji M., Synthesis of a silver nanoparticle network induced by a micro-phase separation, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 621-624.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.10.002>

外部発表成果

論文発表

1. Chika Takai-Yamashita, Hidenori Nagamine, Yuki Nakashima, Peng Bo, Masayoshi Fuji, Manipulating the chemical affinity and kinetics of 3D silica particle network via the phase-separation technique, Advanced Powder Technology, 29 (2018) 3062-3069.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.08.004>
2. Chika Takai-Yamashita, Emiko Sato, Masayoshi Fuji, NMR as a tool to characterize the aggregation structure of silica nanoparticles in a liquid, KONA Powder and Particle Journal, (2020).
<https://doi.org/10.14356/kona.2020012>

口頭・ポスター発表

1. Chika Takai, Masayoshi Fuji, "Design of Nano/Microstructures of Hollow, Skeletal, and Porous

Particles", World Congress on Powder Technology (WCPT8) (Florida, USA, April 22-26, 2018) as keynote speaker

2. Chia Takai, Hidenori Nagamine, Masayoshi Fuji, "Manipulating the chemical affinity and Kinetics of 3D Silica Nanoparticle Networking via the Phase-Separation Technique", International Powder and Nanotechnology Forum (IPNF) 2018 (Frankfurt, Germany, July 12-13, 2018)
3. Chika Takai, Kyoichi Fujimoto, Masayoshi Fuji, "Improved Optical Property of Skeletal Silica Nanoparticle/Polymer Composite Film", 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE2018) (Suntec, Singapore, July 22-27, 2018)
4. 高井 千加, 長嶺 英範, 藤 正督, "ミクロ相分離を用いた三次元シリカ粒子網目構造の形成", 第56回粉体に関する討論会, (Hamamatsu, Sept. 25-27, 2018).