ポリマーと貴金属クラスターのハイブリッド

固体ポリマー中に貴金属クラスターが一樣に分散した固体ゾルの形態は一種のハイブリッドであり、多くの分野での応用が期待される。われわれが見いだした新しい調製法を、ポリマーがポリ(メタクリル酸メチル)およびエポキシ樹脂の場合について紹介し、得られるハイブリッドの特性や機能について述べる。

中尾 幸道
Yukimichi Nakao
物質工学工業技術研究所

1. はじめに

サイズが数10Å以下のごく微小な粒子はクラスターまたはマイクロクラスターと呼ばれ、特に金属のクラスターは、近年その特異な性質や機能が次々に見いだされ注目を集めている¹⁾。金属クラスターは、そのままではスのようなもので、すぐに凝集したり壁面に付着したりするため扱いにくく、このような状態ではせっかくの機能も十分発揮されない。しかし、もし金属クラスターを媒体中に均一に分散させることができれば、凝集することのない安定な状態でその特性を利用することが可能となる。金属などのクラスターが液体中に一樣に分散した状態をコロイドといい、分散系をゾル(またはコロイド溶液)という。分散媒(マトリックス)が固体物質であるときも広い意味でコロイドに含め、固体ゾル(または固体コロイド)と呼ばれる²⁾。一方、溶質が均一に液体中に溶解した状態が溶液であるのに対し、固体中に溶解したものを固溶体という。

ガラス工業の分野では、金属を含む固溶体や固体ゾルが着色に利用されており、青色や緑色といった寒色系の色付ガラスの多くはコバルトや鉄などの金属塩が溶けこんだ固溶体であり、暖色系、特に赤色系の色付ガラスは金や銅、セレンなどのクラスターが分散した固体ゾルの状態である^{3),4)}。こうしたガラスの着色技術は中世の頃から経験的に知られていたが、近年になって、金属クラスターの示す非線形光学特性などに着目した機能材料として見直されつつある⁵⁾。

2. 固体ゾルの調製

ここでは、金属の中でも特に安定な貴金属のクラスター
Polymer-Noble Metal Cluster Hybrids

ターがポリマーのマトリックス中に分散した固体ゾル状態の素材を取り上げる。高分子と金属クラスターの混合系(必ずしも固体ゾルではない)はこれまでも触媒などの用途でいくつか報告されていて、その調製法として、高分子ゲル中で金属塩を還元する方法⁶⁾、薄膜の熱分解⁷⁾、焼成(炭素材料)⁸⁾などが知られている。これに対し、最近われわれの見いだした方法では、貴金属錯体が溶けこんだポリマーの固溶体を経由し、固体中で貴金属クラスターを形成させることにより目的の固体ゾルが得られる。こうした固体ゾルは、ポリマー単独でも貴金属単独でも実現しない特性を持っており、ポリマーと貴金属クラスターのハイブリッドと呼ぶにふさわしい。本稿では、このようなハイブリッドの新しい調製法を熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂について紹介し、その途中における貴金属クラスターの生成の様子と、ハイブリッドの特性および機能などについて述べる。

3. PMMAと貴金属クラスターのハイブリッド

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、透明性に優れた代表的な熱可塑性樹脂である。次に示すのが、このPMMA中にパラジウムクラスターが分散したハイブリッド(PMMA/Pdクラスターと表す)をつくるための具体的な手順である。まず、モノマーのメタクリ

中尾幸道 物質工学工業技術研究所(305 つくば市東1-1)高分子化学部高分子合成研究室長、工博
1968年京大工学部燃料化学科卒、1970年修士課程修了。住友化学を経て、1978年東大大学院博士課程修了。1978年織高研入所(名称変更)。専門は金属コロイドとその応用。
＜趣味＞平地を歩き回ること

10~20 Å の黒点が Pd クラスター、これより小さいものは支持膜の構造

図 1 PMMAとPdクラスターのハイブリッドのTEM写真

表 1 金(III) および銀(I) のイオン対

略号	構造
Au-Cl-STMA	$[\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$
Ag-CN-STMA	$[\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

ル酸メチル中に重合開始剤の過酸化ベンゾイル (BPO) とビス(アセチルアセトナート)パラジウム (II) (Pd-AA) を溶解し、この溶液を 60°C で 6 hr 加熱することにより重合させて固化させる。BPO の量は、モノマー溶液をあらかじめ脱気しておけば 0.05% でよいが、脱気をしない場合には 0.5% 程度が必要である。板状のものを得るためにガラス板の鋳型中で重合するときは、まず 70°C で約 35 min 予備重合して粘稠な状態にしてから鋳型に流し込み、さらに 45°C で 24 hr 加熱して固化させる。どちらの場合も、得られる固体は、Pd-AA が溶解しているためにわずかに黄色く着色した透明な固溶体 (PMMA/Pd-AA と表す) である。これをさらに 140°C で 1 hr 加熱すると褐色の透明な固体に変わる。こうして、図 1 の TEM 写真に示すように、PMMA の中に 10~20 Å の Pd クラスターが一様に分散した固体ゾル状態のハイブリッドが得られる。

貴金属錯体として、ビス(アセチルアセトナート)白金(II) (Pt-AA) か、表 1 に示す構造の金(III)錯体 (Au-Cl-STMA) または銀(I)錯体 (Ag-CN-STMA) (これらは塩化ステアリルトリメチルアンモニウムと塩化金(III)酸またはジシアノ銀(I)酸カリウムとから水溶液中で簡単に合成できる^{9),10)}) を用いても、同じような手順でそれぞれの貴金属クラスターを含むハイブリッドが得られる。図 2 の写真は、4 種の貴金属錯

図 2 PMMA と貴金属クラスターのハイブリッド (下半分の着色した部分)

体を含む固溶体の下半分を 140°C の油浴中で加熱したもので、加熱部分が着色した貴金属クラスターとのハイブリッド、残りの上半分が貴金属錯体を含む固溶体である。これらのハイブリッドの色とこれに含まれる貴金属クラスターのサイズは、PMMA/Pt クラスター (淡褐色, 10~20 Å), PMMA/Ag クラスター (黄色, 20~40 Å), PMMA/Au クラスター (赤色, 80~100 Å) であり、Au クラスターだけが際だってサイズが大きい。

4. 貴金属クラスターの生成

このように固溶体を加熱したとき、含まれる貴金属錯体は還元されて貴金属原子となり、これが集合して貴金属クラスターが形成されると推定される。こうした PMMA 中におけるクラスター生成の過程は、ある程度吸収スペクトルの変化によって追跡できる¹⁰⁾。図 3 に示したのは、PMMA/Pd-AA を 140°C に加熱したときの可視吸収スペクトルの変化であるが、これによると、加熱時間が経過するにつれて、Pd-AA (紫外域にピークがある) の吸収の裾が減少し、同時に Pd クラスターの吸収が増えてスペクトル全体が上方に移動している。ここで注目すべきは、340 nm 付近に等吸収点が見られることである。この事実は、系中には Pd-AA と Pd クラスター (それもモル吸光係数が一定であるようなクラスター) しか存在せず、この

図3 固溶体 (PMMA/Pd-AA) の加熱におけるスペクトル変化
(図中の数字は 140°C での加熱時間 (min) を表す)

両者の中間状態として経由するであろうと推定される Pd 原子の寿命が極めて短いことを示していると解釈している。

図3ではまた、PMMA/Pd-AA を加熱しはじめてから Pd クラスターの生成が始まるまでに、約 5 min の誘導期があることが分かる。PMMA/Pt-AA および PMMA/Ag-CN-STMA の場合にもこのような誘導期が見られる。この段階で何が起きているのか今のところ不明であるが、クラスター形成の前段階として非常に興味をもたれるところである。これに対し、PMMA/Au-Cl-STMA だけは加熱開始の直後から Au クラスターの生成が始まる。これは、最初は 3 価だった金イオンが固溶体になった段階ですでに 1 価にまで還元されていて、そのため、不均化反応 ($3\text{Au}^+ \rightarrow 2\text{Au} + \text{Au}^{3+}$) により速やかに Au クラスターが生成するためと推定される。この不均化反応 (と逆反応) は Au クラスターの成長を促進し、そのため Au の場合だけ、他よりもクラスターのサイズが大きくなるのであろう。

貴金属錯体を含む固溶体からクラスターを生成させる際の加熱時間は、いずれの貴金属でも完全に加算的である。つまり、加熱を中断して室温付近まで冷却するとクラスター生成が完全に凍結されるが、再び加熱すると、その時点からクラスター生成が再開する。

貴金属クラスターの生成メカニズムについては、現在のところ、こうした推論の域を出ないが、この系ではクラスター形成の途中の状態を「固定化」できることから、今後さらに詳しいメカニズムが明らかになるものと期待される。

図4 エポキシ樹脂と貴金属クラスターのハイブリッド (下半分の着色した部分)

5. エポキシ樹脂と貴金属クラスターのハイブリッド¹¹⁾

透明な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と Au クラスターのハイブリッドは次のようにしてつくる。この場合はまず、粘稠な未硬化エポキシ樹脂 (エポコート® 828) を約 70°C に加熱して、この中に Au-Cl-STMA を溶解する。室温にもどしてから硬化剤のトリエチレントラミン (TETA) を樹脂重量の 10% 加えて手早く溶解させる。これをポリプロピレン製の鋳型に流し込み、室温で 1 日放置して固化させ、さらに 60°C で 48 hr 加熱して硬化を完了させる。こうして得られた固溶体を 140°C で 1 hr 加熱すると褐色に変化して (これは PMMA の場合とは全く違う色である)、透明で板状の、エポキシ樹脂と Au クラスターのハイブリッドが得られる。同様にして、Ag-CN-STMA を用いると Ag クラスターを含む黄色のハイブリッドが得られるが、Pd-AA または Pt-AA の場合は固溶体を加熱してもクラスターが生成しない。図4の写真是、金または銀の錯体を含む固溶体の下半分だけを加熱してハイブリッドとしたものである。クラスターのサイズは、Au, Ag とともに 10~20 Å であり、PMMA の場合に比べて著しく小さい。これは、エポキシ樹脂中の高分子の網目構造によってクラスターの成長が抑制されるためと考えられる。

6. このハイブリッド調製法の利点

われわれが考案した調製方法はこのように操作が簡単で、特殊なテクニックは全く不要である。モノマーへの貴金属錯体の溶解とそれに続く重合過程ではそれぞれいくつかの制約があるが、これを越えれば後加熱により貴金属クラスターが生成して、目的のハイブリ

(図中の数字はPdクラスターの体積 % を表す)

図5 PMMAとPdクラスターのハイブリッドの弾性率

ッドが得られる¹²⁾。類似のハイブリッド調製法としては、ポリマーと貴金属錯体を一旦有機溶媒に溶解し、これを蒸発乾固した薄膜状の固溶体を加熱する方法がすでに報告されているが⁷⁾、これは、対象が熱可塑性樹脂のハイブリッドに限定される。これに対しわれわれの方法では、鋳型重合などにより自由な形状にでき、また、マトリックスのポリマーに、熱可塑性樹脂だけでなくエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が適用できる利点がある。

7. ポリマー系ハイブリッドの機能

貴金属クラスターに特有の性質として表面プラズモンに基づく特定波長の光の吸収があり、このため貴金属によって固有の着色が見られる¹³⁾。これは古くから赤色の色付ガラス（ステンドグラス）などに利用されてきたが⁴⁾、われわれの方法によって有機ポリマーについても、その中に貴金属クラスターを分散させることにより赤色、黄色、褐色に着色することが可能となった。これはステンドグラスと同様、通常の染料や顔料による着色に比べて格段に光照射に強い、つまり耐光性に優れているのが特長である。また、ガラスでは、貴金属錯体を含む固溶体にネガのパターンを通して光照射した後、加熱してクラスターで像を形成させる感光性ガラスが知られているが¹⁴⁾、ポリマーの系でも同様の機能を持つ感光性の固溶体が可能であろう。

非線形光学材料としてのAuクラスター含有ガラスについては多くの研究がなされており⁵⁾、ポリマー系でもポリビニルブチラールとAuクラスターまたはAgクラスターの系で3次の非線形光学効果が観測されていることから⁷⁾、類似のハイブリッド系でさらに高性

能の非線形光学材料が生み出される可能性は十分ある。

力学的な機能としては、図5に示すように、PMMA/Pdクラスターについて弾性率の大幅な向上が見いだされている¹⁵⁾。この場合、固溶体を加熱してクラスターを形成させる際に最適の昇温速度と加熱時間があり、これはその条件でクラスターの表面のPMMA分子鎖のコンホメーションが最適化して、界面拘束領域の厚さが最大となるためと考えられる。

固体ゾルの前駆体である固溶体については、すでに述べたように、その熱履歴が着色により判別でき、加熱時間に関しては加算性がある。貴金属クラスターの生成速度は、当然加熱温度によって違うが、貴金属やポリマーの種類によっても変化する。

8. おわりに

以上、ポリマー中に貴金属クラスターが一様に分散したタイプのハイブリッドについて概略を述べた。ハイブリッドをさらに高度化するためには、今後、クラスターのサイズをコントロールしたり、クラスターをポリマーの表面や内部で思いのままに集めたり並べたりする技術が必要となろう。また、ポリマー内部での金属クラスターと金属イオン（錯体）の可逆的な相互変換、すなわち固体ゾルと固溶体の可逆的な変換や、卑金属のクラスターを含むハイブリッドも今後の課題の一つである。

文 献

- 1) M.A. ダンカン, D.H. ルーブレイ: サイエンス, 1990年2月号, p.72
- 2) B. ヤーゲンソンス, M.E. ストラウマニス, 玉虫文一監訳: コロイド化学, 培風館 (1967) p.398
- 3) 境野照雄: ニューガラスの世界, 講談社ブルーバックス (1988)
- 4) W.A. Weyl: Coloured Glasses, The Society of Glass Technology (1951) p.380
- 5) F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibitz: *Appl. Phys.*, **A47**, 347 (1988)
- 6) 黒川洋一: 表面, **28**, 924 (1990)
- 7) S. Ogawa, Y. Hayashi, N. Kobayashi, T. Tokizaki, A. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L331 (1994)
- 8) 安田 源, 宮永清一: 表面, **27**, 489 (1989)
- 9) Y. Nakao: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 826
- 10) Y. Nakao: *J. Colloid Interface Sci.*, 投稿中
- 11) 特許 1,828,318 号 (特開平 1-113464)
- 12) 中尾幸道: 高分子加工, **43**, 344 (1994)
- 13) 川村 清: 超微粒子とは何か, 丸善 (1987)
- 14) S.D. Stookey: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 856 (1949)
- 15) 中野詔彦, 長谷川澄子, 中尾幸道: 繊維学会誌, **50**, 81 (1994)