有機溶媒および樹脂中へのナノ粒子の分散

Toward Dispersing Nanoparticles in Organic Solvents and Polymers

飯島 志行

東京農工大学 大学院工学研究院

〒184-8588

東京都小金井市中町 2-24-16

Motoyuki Iijima
Institute of Engineering, Tokyo Uni-
versity of Agriculture and Technology
2-24-16 Naka-cho, Koganei-city,
Tokyo 184-8588. JAPAN

神谷 秀博

東京農工大学 大学院工学研究院

〒184-8588

東京都小金井市中町 2-24-16

Hidehiro Kamiya
Institute of Engineering, Tokyo Uni-
versity of Agriculture and Technology
2-24-16 Naka-cho, Koganei-city,
Tokyo 184-8588. JAPAN

論文要旨：本稿では機能性ナノ粒子をさまざまな有機溶媒やポリマー材料中に均一分散させることを目的とした微粒子分散プロセスを紹介する。表面修飾プロセスとして主にシランカップリング剤を用いた表面修飾法と、アニオン性界面活性剤を用いた表面修飾法に着目し、多段階表面修飾や物理的解砕プロセスを併用した事例を概説する。シランカップリング剤を用いた表面修飾では、溶媒種やポリマー種に応じて複数のカップリング剤を用いて表面状態を制御するプロセスや、多段階表面修飾によりナノ粒子の分散安定化が可能である。また、アニオン性界面活性剤を用いた表面修飾では、疎水鎖と親水鎖に岐したアニオン性界面活性剤を用いることで、さまざまな有機溶媒やポリマーへのナノ粒子の分散安定化が可能である。また、これらの表面修飾と物理的解砕処理の組み合わせによるナノ粒子の分散プロセスについても紹介する。

Abstract: Toward dispersing functional nanoparticles in various solvents and polymers, two kinds of surface modification techniques, such as the use of silane coupling agents and functional anionic surfactants are introduced together with various processing route such as bead milling process. In the case of silane coupling agent usage, tuning the surface properties by using mixed silane coupling agents were effective to control their stability in organic solvents. Furthermore, multiple surface modification routes are introduced to improve their stability in polymers. In case of the use of anionic surfactants, a functional surfactant with branches into hydrophobic and hydrophilic chains was introduced. Nanoparticles modified by this surfactant were dispersible into many types of solvents/polymers which has completely different properties. Both of these surface modification techniques can also be conducted under bead mill operation system to disperse aggregated nanoparticles in various organic solvents.

Key words: nanoparticle, dispersion, stability, surface modification

1 はじめに

微粒子、とくにその大きさが1~100 nmの範囲にあるナノ粒子は、単にサイズが小さいだけでなく、物理的、化学的な性質や機能が数100 nm以上の粒子に比べて大きく変化するため、さまざまな分野で利用・応用が検討されており^{1, 2)}、一方でその安全性も議論となっている³⁾。ナノ粒子を材料原料として利用する際には、材料の調製プロセスにおける粒子分散状態や集合状態が最終製品の特性・品質に多大な影響を及ぼすため、その制

御法は極めて重要な基盤技術である。水溶液系における液中微粒子分散系では、粒子分散性に関与する粒子間相互作用の体系的理論として、物質間に普遍的に働く van der Waals 引力と界面電気二重層の重なりによる静電相互作用に関する DLVO 理論⁴⁾に基づく評価・解析法がある。一方で、ナノ粒子の高濃度分散系や有機溶媒中ではこの理論に基づいた考察のみでは粒子分散制御は困難である。各種分散剤や表面修飾法により粒子表面間相互作用や溶媒との濡れ性の制御によって分散設計が試みられているが、粒子材質・溶媒との組み合わせに加えて、適切な分子構造や表面修飾プロセスの選定には、ナノ粒子の有機系溶媒分散体固有の困難さが加わる。たとえば、

連絡者：神谷秀博
E-mail：kamiya@cc.tuat.ac.jp

単分散性かつ高分散性に優れるナノ粒子の調製法については、逆ミセル法⁵⁾、ポリオール法⁶⁾、有機金属錯体の熱分解法⁷⁾を一例とした、粒子合成反応と表面保護を同時に行うプロセスによって調製可能ではある。しかし、得られたナノ粒子は表面に修飾された有機分子に依存した溶媒系にしか分散できないため、複数の分散媒を用いることになる複合材料の調製過程では粒子が著しく凝集する課題に直面する。本稿ではこのような課題を背景とし、ナノ粒子を有機系溶媒および樹脂に均一分散させるためのナノ粒子設計法や表面修飾プロセスを紹介する。

2 シランカップリング剤を用いた表面修飾

シランカップリング剤とは Fig. 1 に示すようにアルコキシシド基と有機官能基 R から構成される化合物であり、加水分解反応により生成する Si-OH 基が粒子表面に存在する OH 基と縮合反応を起こすことによって粒子表面に固定化される。有機官能基 R としてはさまざまな構造のものが市販されており、微粒子表面の化学構造を高い自由度をもって制御できるため、樹脂フィラー表面と樹脂との接着性向上を目的としたシランカップリング剤の利用が 1960 年代から報告されている⁸⁾。また、有機官能基 R の幅広い選択性から有機溶媒への分散安定化剤としての利用⁹⁾や、多段階表面修飾のための反応基固定化手段¹⁰⁾として利用が進められている。一方、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 Fig. 1 を一例とした複雑な反応過程を経るため、粒子の表面修飾時に多くの困難性に直面する。たとえば加水分解したシランカップリング剤の縮合過程では、シランカップリング剤が粒子表面の OH 基と縮合するだけでなく、複数のシランカップリング剤同士で縮合反応が進み、粗大粒子や強固な粒子間架橋構造が生成し、粒子の分散性に多大な影響を及ぼす¹¹⁾。Fig. 2 には Ag ナノ粒

Fig. 1 シランカップリング剤の反応例

Fig. 2 シランカップリング処理した Ag ナノ粒子の TEM 観察像

子表面にシランカップリング処理を施した粒子の TEM 像を示す。適切な表面修飾条件下で修飾を行わないと、Fig. 2 に示すように Ag 粒子間に Si-O-Si 構造に由来する強い架橋構造が生成することになる。

この課題を解決するため、筆者らは、酸化ナノ粒子の液中分散性を維持したままシランカップリング剤で修飾する手法を報告している¹²⁾。この表面修飾プロセスは、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た点に特徴があり、プロセスの詳細は既報をご参照いただきたい^{12, 13)}。このプロセスで修飾されたナノ粒子は、粒子の乾燥処理後も簡単な超音波処理によって表面修飾剤に依存した有機溶媒にその一次粒子近くまで再分散が可能である。また、複数種類のシランカップリング剤を用いた表面修飾によってナノ粒子表面の化学構造を詳細に制御できることが明らかとなっている^{12, 14)}。たとえば、Fig. 3 は有機官能基 R としてアルキル基（疎水基）とアミノプロピル基（親水基）を有するシランカップリング剤を様々な比率で粒子表面に固定化した TiO₂ ナノ粒子をメタノール／トルエンの混合溶媒に再分散させた際の平均粒子径を動的光散乱法により評価した結果を示す。疎水基のみで修飾した粒子は、トルエンに一次粒子近くまで再分散可能であり、透明性の高いサスペンションが得られた一方で、メタノール混合比が増大し溶媒の極性が上昇するにつれて凝集径が増大した。一方、疎水基／親水基比がおおよそ 1 : 1 で固定化された TiO₂ ナノ粒子はトルエンには再分散が困難であったが、トルエン／メタノール混合溶媒中では均一分散が可能であった。このように、シランカップリング剤の複合利用によってさまざまな極性の有機溶媒に対

Fig. 3 デシル基およびアミノプロピル基を有するシランカップリング剤で修飾した TiO_2 ナノ粒子の混合有機溶媒中における平均凝集径 (動的光散乱法)¹²⁾

して再分散できる表面設計法の可能性が示唆された。この結果をうけて、粒子表面に固定化された親水基／疎水基比が再分散可能な有機溶媒種に及ぼす影響の整理を検討した¹⁴⁾ 結果の一部を Fig. 4 に示す。親水基を有するシランカップリング剤としてアミノプロピルトリメトキシシラン、疎水基を有するシランカップリング剤としてデシルトリメトキシシランまたはフェニルトリメトキシシランを用い、 TiO_2 ナノ粒子表面に結合したカップリング剤の比率が粒子の分散できる有機溶媒種に及ぼす影響を示した。図中の×印は回収した粒子の再分散が不可

能であり、固形分が沈澱する系、●および○印は粒子が再分散可能であり動的光散乱法で評価した平均凝集系がそれぞれ 50 nm 以上のものと 50 nm より小さいものである。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ことが必要であり、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ことが明らかとなった。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ことが効果的であることを示した。このような基礎データの蓄積によって溶媒に応じた表面設計が実現可能である。

ナノ粒子の有機溶媒系への均一分散を目的とした場合、上述した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るが、樹脂系材料への均一分散を目的とする場合は多段の表面修飾が必要となる場合がある。ナノ粒子に多段階の表面修飾を施す場合は 1 段階目のシランカップリング処理の際に、2 段階目で行う反応の反応起点となる官能基を導入しながら、2 段階目の反応を起こす溶媒系に均一分散できるような表面設計が求められ、Try & Error でのアプローチ手法では困難性が高い。このような場合も Fig. 4 で得られた基礎デー

Fig. 4 TiO_2 ナノ粒子に修飾された親水性および疎水性官能基を有するシランカップリング剤の比率が各種溶媒中における分散特性に及ぼす影響。親水性官能基としてはアミノプロピル基、疎水性官能基としては (a) デシル基または (b) フェニル基を用いた。×は粒子がまったく分散しない、●はサスペンションの平均凝集径 (動的光散乱法) が 50 nm 以上、○は平均凝集径が 50 nm 以下であったことを示す¹⁴⁾

タが効果を発揮すると考えられ、とりわけアミノプロピル基と疎水基の比率でさまざまな極性の有機溶媒に再分散できるように表面設計できる点が効果的である。アミノプロピル基は反応性に富む官能基であり、酸塩化物やエポキシ基、環状酸無水物などと収率良く反応することができるため、ナノ粒子の分散性を維持しながら反応点を粒子に固定化することが可能となる。Fig. 5 には一例として、N-メチルピロリドン (NMP) に均一分散できるようにアミノプロピル基とフェニル基を固定化したTiO₂ナノ粒子を対象に、NMP中でテレフタル酸ジクロリドを反応させた粒子の粒度分布を示す。多段階の表面修飾過程において粒子が大きく凝集していないことが明らかである。また、テレフタル酸ジクロリドの固定化はTiO₂ナノ粒子をポリアミド系樹脂に混合する際に有益であり、テレフタル酸ジクロリドの固定化前の粒子はTiO₂/NMP溶液をポリアミド系樹脂に混合しただけで凝集・白濁した一方で、テレフタル酸ジクロリドの固定化によって凝集・白濁現象が抑制されている。

さて、上記で概説したシランカップリング処理や多段階表面処理プロセスはいずれも出発原料として分散安定性の高い水系酸化ナノ粒子ゾルを用いた事例である。しかし、現実には原料粒子の製造後に乾燥操作などによって一度凝集してしまった粒子を分散する必要性にも直面する。このようなナノ粒子に対しては凝集体を解砕、一次粒子まで再分散させながら上記の表面修飾を行うことが重要である。近年、ナノ粒子の液中での物理的・機械的手法による分散技術は著しく進歩している。その代表的な手法が、直径30~50 μmの微小球型セラミックス球充填層を高速に攪拌するビーズミルがある¹⁵⁾。この微小ビーズを使用することで一次粒子を粉砕することなく凝集構造のみを破壊・分散することができる。この

Fig. 5 フェニル基およびアミノ基を有するシランカップリング剤で修飾したTiO₂ナノ粒子にテレフタル酸ジクロリド (TPDC) を修飾した粒子のNMP中における粒度分布

Fig. 6 気相プロセスで調製されたSiO₂/TiO₂複合ナノ粒子の物理的解砕処理とシランカップリング処理の同時操作によるNMPへの分散。(a) ボールミルおよびビーズミル処理した後のサスペンションの様子。(b) ビーズミル処理前および(c) ビーズミル処理後のSiO₂/TiO₂複合ナノ粒子のTEM観察像

ほか、高出力の超音波ホモジナイザーや液体ジェットミルを用いた方法もある。いずれの物理的・機械のプロセスも、分散に時間を要する、粒子濃度に制限がある、ジェットミル以外ではビーズや容器からの不純物混入などが課題として挙げられる。一方で、大量処理が可能であり、高温気相合成プロセスで得られた高結晶の粉末を分散することができるなどの利点も多い。当研究グループでも気相プロセスで得られたSiO₂/TiO₂複合ナノ粒子を対象に、ビーズミルと表面処理の同時操作による有機溶媒への均一分散を検討している¹⁶⁾。表面修飾剤としては、Fig. 4よりNMPへの粒子分散にはフェニルトリメトキシシランが有用であることが示されており、使用した。Fig. 6には、表面修飾と30 μmのビーズを用いた解砕処理を同時に施したサスペンションと、500 μmのボールでボールミル処理を同時に施したサスペンションの様子とそれぞれの粒度分布を示す。ビーズミル処理と表面修飾によってサスペンションの凝集粒子径が数10 nm程度まで低下し、溶液の透明性も飛躍的に向上することが明らかとなっている。また、ビーズミル処理前の粒子は鎖状の不均一な凝集構造を有していた一方で、ビーズミル処理後には粒子が解砕されたために、電子顕微鏡のグリッド上で乾燥時に粒子が均一にパッキングした構造が観察された。

3 機能性アニオン性界面活性剤を用いた分散制御

これまではさまざまな有機官能基を有するシランカップリング剤を組み合わせた表面修飾や、多段階表面修飾によって有機溶媒や樹脂中におけるナノ粒子の分散制御法について紹介してきた。ナノ粒子を分散させる有機溶媒に応じた適切な表面処理条件を整理することによってナノ粒子の一次粒子近いサイズでの分散安定化が実現している。一方、ある任意の表面設計を施したナノ粒子が

分散可能な溶媒種は、選択した表面修飾剤に依存した有機溶媒にのみ分散可能であるため、複合材料等を調製する過程で複数の溶媒種を用いる必要がある場合は粒子凝集の課題に直面する。このような課題を解決するため、筆者らは有機鎖として末端に不飽和結合を有するポリエチレングリコール鎖（親水鎖）とアルキル鎖（疎水鎖）が頭基付近で分岐した構造のリン酸系アニオン性界面活性剤を表面修飾剤として利用する手法を報告している¹⁷⁾。ポリエチレングリコール鎖は主に極性の高い有機溶媒種、アルキル鎖は極性の低い有機溶媒種、不飽和結合はラジカル重合性のポリマーへの分散を意識した設計となっている。この表面修飾剤を分散性 TiO_2 ナノ粒子に表面修飾して得られた粉末は、乾燥処理後でもエタノール、トルエン、NMP などの極性の大小によらない多くの有機溶媒に一次粒子近くまで再分散可能であった。さらに、Fig. 7 に示すように、全く異なる性質の樹脂であるエポキシ樹脂やポリメチルメタクリレート樹脂についても、粒子の分散性を維持したまま高濃度分散が可能であり、透明性の高い複合体が得られている。これらの複合体の透過電子顕微鏡による観察結果もあわせて Fig. 7 に示しているが、 TiO_2 ナノ粒子の粗大凝集粒子は確認されず、高度に分散していることが観察される。

また、このような機能性アニオン性界面活性剤の頭基としては、カルボン酸、硫酸、リン酸系の界面活性剤が挙げられ、粒子に充分量吸着させることによって高い分散効果が得られる。しかし、粒子材質と頭基の組み合わせによっては十分に粒子表面に吸着しない場合もある。たとえば SiO_2 ナノ粒子などは TiO_2 ナノ粒子と比べてこれらアニオン性界面活性剤の吸着性が極めて低い。このような粒子の分散安定化については、カチオン性高分子分散剤を吸着させた後にアニオン性界面活性剤を吸着させ

Fig. 7 親水鎖と疎水鎖に分岐したアニオン性界面活性剤で修飾した TiO_2 ナノ粒子を (a) エポキシ樹脂 (TiO_2 13 wt%) および (b) PMMA 樹脂 (TiO_2 6 wt%) に分散させた複合体と (c) エポキシ/ TiO_2 複合体の TEM 観察像¹⁷⁾

Fig. 8 ポリエチレンイミンを用いた交互吸着プロセスを用いて親水鎖と疎水鎖に分岐したアニオン性界面活性剤を修飾した SiO_2 ナノ粒子の各種有機溶媒での分散安定性¹⁸⁾

る交互吸着プロセスが一つの解決法となる。たとえば、Fig. 8 にはカチオン性高分子分散剤としてポリエチレンイミンで修飾した後に、上述した親水鎖／疎水鎖分岐型のアニオン性界面活性剤を吸着させた 30 nm の SiO_2 ナノ粒子をさまざまな有機溶媒に再分散させた際の様子を示す¹⁸⁾。得られたサスペンションにおける粒子の平均径を動的光散乱法で評価した結果もあわせて同図に示した。得られた SiO_2 ナノ粒子は粉末として乾燥回収後でも、極性によらない多くの有機溶媒にその一次粒子径近くまで再分散可能であることが確認され、 SiO_2 ナノ粒子上に機能性界面活性剤が十分に吸着することで、分散機能が発現していることが確認された。 SiO_2 ナノ粒子に限らず、Ag をはじめとした金属ナノ粒子についても、この交互吸着プロセスを用いた分散性ナノ粒子の調製が可能であることを報告している。また、このような高分子分散剤や、界面活性剤を用いた表面修飾においても、シランカップリング処理と同様に物理的解砕処理との同時操作によって気相プロセスで得られたナノ粒子の高度分散化が可能である。たとえば、カーボンブラック粒子を対象に水中でポリエチレンイミンを吸着させる際にビーズミル処理を行った粒子は、数 10 nm のサイズで液中に分散安定化させることができる。さらに上述の交互吸着プロセスによって親水鎖／疎水鎖分岐型のアニオン性界面活性剤を吸着させることにより、多くの有機溶媒に均一分散可能なカーボンブラック粒子の調製に成功している¹⁹⁾。

4 おわりに

ナノ粒子の合成と同時に表面修飾を施すプロセスや、ナノ粒子の合成後に表面修飾を施すプロセスを用いることで、さまざまな溶媒種や粒子種の組み合わせについて粒子を均一に分散させることがそれほど困難ではなくなってきた。しかし、こうして得られたナノ粒子分散液を原料としてさまざまな素材や複合材料に応用する際には、ナノ粒子用の粉体プロセスの発展が必要である。た

例えば、セラミックス用に応用する際には、高濃度のサスペンションをテープ成型などで成型した後、乾燥、焼結などのプロセスを経るが、成型後の乾燥・焼結過程でわずかでも成型体に密度むらがあると変形や割れなどがサブミクロン粒子よりも格段に生じやすい。また、ポリマーなどに複合化させる用途についても、ナノ粒子を分散安定化させるために修飾した有機物の占める割合が、ナノ粒子の高い比表面積に由来して非常に大きくなるため、複合化させた際に期待されるポリマーの機能が十分に発現しない課題もある。このような複合材料の実用化に向けて、ナノ粒子の分散安定化技術をもとにナノ粒子に適したプロセスの構築が求められる。

文 献

- 1) *Nanoparticle Technology Handbook* (M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito & T. Yokoyama ed.), Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2007).
- 2) *Nanoparticle Handbok* (M. Hosokawa ed., in Japanese), The Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, Japan (2006).
- 3) (独) 産業技術総合研究所:「ナノリスクに関するネットパネル事業」: <http://www.aist-riss.jp/projects/nanorisknetpanel/>
- 4) E. Verwey & J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1948).
- 5) I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **110**, 49-74 (2004).
- 6) C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 101-7 (2003).
- 7) J. Park, K. An *et al.*, *Nature Mater.*, **3**, 891-5 (2004).
- 8) H. A. Clark, E. P. Pluedemann, *Modern plastics*, 133-8 (1963).
- 9) M. Chainmberg, R. Parnas *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2921-31 (1989).
- 10) N. R. Jana, C. Earhart *et al.*, *Chem. Mater.*, **19**, 5074-82 (2007).
- 11) M. Iijima, M. Tsukada *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **305**, 315-23 (2007).
- 12) M. Iijima, M. Kobayakawa *et al.*, *J. Colloid and Interface Sci.*, **337**, 61-5 (2009).
- 13) 飯島志行, 粉体工学会誌, **47** (7), 481-4 (2010).
- 14) M. Iijima, S. Takenouchi *et al.*, *Adv. Powder Technol.*, in press.
- 15) M. Inkyo, T. Tahara *et al.*, *J. Colloid and Interface Sci.*, **304**, 535-40 (2007).
- 16) 竹林賢治, 笹辺修司ら, 粉体工学会誌, **47** (5), 310-6 (2010).
- 17) M. Iijima, M. Kobayakawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16342-43 (2009).
- 18) M. Iijima & H. Kamiya, *Langmuir*, **26**, 17943-8 (2010).
- 19) 山崎美和, 飯島志行ら, 化学工学会第76年会講演要旨集, L303 (2011)