

2008年3月修了

高温高压水によるポリシロキサン系ナノコンポジットの合成

環境システム学専攻 大島研究室

66765 古舘 学 (指導教官: 大島義人教授)

Keywords: supercritical water; nanocomposite; hydrothermal synthesis; surface modification

1. 緒言

ポリマー系ナノコンポジットとは、ナノ次元の超微粒子(通常 1 ~ 100 nm程度, 以下ナノ粒子)がマトリクスとなるポリマー中に均一に分散している複合系のことである。この分野の研究開発は特にここ数年, 世界中で急速に展開されている。ポリマー中にナノ粒子を均一分散させることにより, ポリマーの電磁氣的, 光学的, 機械的, 熱的機能の飛躍的向上が可能なこと, 金属やガラスなどと比較して成形加工性に優れることなどがその理由と考えられ, 様々な分野への応用が期待されている。通常ポリマー中に導入されたナノ粒子は高い表面エネルギーによって凝集するため, 複合材料の性能を最大限に引き出すにはナノ粒子の均一分散・安定化が最大の技術的ポイントとなる。その手法としてはナノ粒子表面の有機修飾やポリマー重合過程でナノ粒子を析出させるin-situ法が有効とされており, その代表的な方法はSol-Gel法である。¹⁻²⁾しかし水系有機溶媒を大量に使用する必要がある上, プロセスに時間がかかるという欠点を有しているため, これに代わる新規な複合材料合成法の開発が求められている。

一方, 環境調和型溶媒として注目される超臨界水をはじめとする高温高压水中での材料合成技術の研究もここ数十年ほど活発に行われている。水の溶媒としての機能は, 超臨界域まで視野に入れることで大幅に広がり, 有機溶媒を代替することも可能となる。環境に負荷を与える有機溶媒に代わって自然界に存在する水を利用する材料合成技術は地球環境に適合した, 持続可能な社会システムに求められる技術であると期待され, 積極的に応用することが望まれている。近年, この高温高压水によるポリシロキサン³⁾の合成や有機-無機ハイブリッドナノ粒子の合成⁴⁾についての研究が進められている。この二つの合成法の最大の特徴は, 水の溶媒としての特徴を最大限に生かしているところにあり, 共に有機物質を扱っているにもかかわらず, 有機溶媒を必要としない。

そこでこれら二つの技術を組み合わせることで, 有機溶媒を必要としない, 全く新しいポリマー系ナノコンポジットの合成法の開発が可能であると考えられる。この手法には他にも製造工程が短時間かつ簡便, 温度圧力をパラメータとして材料物性をコントロール可能などの優位点が期待される。

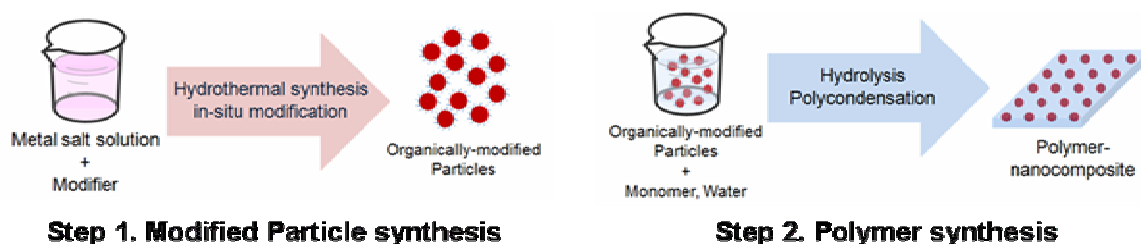


Fig. 1 Polymer-nanocomposite synthetic process using high temperature & pressure water (Two-step)

2. 本研究の目的

高温高压水によるポリマー系ナノコンポジット合成技術の開発のため、本研究ではマトリクスとなるポリシロキサン中への分散性の向上が期待される有機ケイ素修飾ナノ粒子の合成を検討した。

3. 実験方法

3.1 有機ケイ素化合物修飾ナノ粒子の合成

実験は、SUS316製、外径 3/8 inch、内容積 5 mL の耐圧回分式反応器を用いて行った。反応器に粒子の出発物質である金属塩水溶液と有機修飾剤を所定量封入し、予め 200 - 400 に加熱しておいたソルトバスに投入して加熱し、反応を開始させた。そのまま所定時間反応させた後、ソルトバスから取り出して水浴に投入し、反応を停止させた。常温まで温度が下がった後、水浴から取り出して開栓し、蒸留水とジクロロメタンによって反応器内の生成物を回収した。得られた固体粒子はアセトンを用いてデカンテーションと遠心分離を 3 度繰り返して洗浄し、最終的にそのアセトンを減圧下除去することで精製した。

3.2 有機ケイ素化合物修飾ナノ粒子の評価

生成した粒子の評価としては、表面状態の評価を水 - 有機溶媒の二相溶媒への分配実験で、粒子形状、サイズおよび含有元素についてはSEM-EDS, TEM-EDSで、有機基の化学構造についてはFT-IRで、金属種の同定についてはXRDで、有機基の修飾量についてはTG-DTAで行った。有機修飾剤の分解生成物の評価は ^{13}C NMRおよび ^{29}Si NMRで行った。

4. 結果及び考察

4.1 有機修飾剤種の検討

種々の分子量、構造を有する有機ケイ素化合物を用いて、この反応系で粒子表面修飾に適した有機修飾剤を実験的に探索した。粒子の出発物質としては銅塩水溶液を利用した。その結果、エポキシ官能性有機ケイ素化合物(Epoxy-siloxane)を用いたときに粒子表面が修飾されることを、EDS の元素分析によるケイ素の検出および IR スペクトルの Epoxy-siloxane 由来の IR 吸収によって確認した。TG-DTA 測定では有機基の熱分解によるものと考えられる重量減少が観察された。また、生成した粒子は XRD により金属銅であることが確認された。Fig. 2 にその粒子の TEM 像を示す。

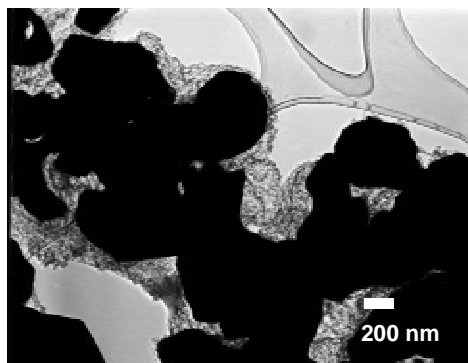


Fig. 2 TEM image of Epoxy-siloxane modified Copper particles

粒子径 10 nm 以下の超微粒子が多数生成していることが確認されたものの、500 nm 以上の粒子も生成しており、生成物全体としては不均一であった。また、粒子の一部が酸化されてアモルファス状になっていることが分かる。粒子部分とアモルファス部分の元素分析を行うと、アモルファス部分からケイ素が多く検出されることから、修飾は主にアモルファス部分で起きていると考えられる。また、この反応系で生成粒子の各種実験条件(金属塩水溶液濃度、有機修飾剤添加量、反応温度)依存性を確認したが、変化は見られなかった。

4.2 銅以外の金属種の検討

銅塩を利用した実験で表面修飾に有効であった Epoxysiloxane を修飾剤として、銅塩以外の 3 種類の金属塩(硝酸鉄, 硝酸亜鉛, 硝酸ニッケル)を利用した場合にも、同様に修飾が進行するか検討した。その結果、いずれの金属塩を利用した場合にも有機ケイ素修飾粒子が生成した。中でも硝酸鉄を用いた系で特に粒子形状、サイズが均一で Epoxysiloxane による修飾量も多い、有機ケイ素化合物修飾ナノ粒子が合成可能であった。XRD により、この粒子は酸化鉄であることが確認された。その TEM 像を Fig. 3 に、IR スペクトルを Fig. 4 に、TG 曲線を Fig. 5 に示す。生成粒子は約 30 nm の球形粒子であり、Epoxysiloxane 由来と考えられる IR 吸収を持つことが確認できる。また、Epoxysiloxane 添加系で生成した粒子には、有機基の熱分解によるものと考えられる重量減少が観察された。添加量を理論粒子生成量の 10 倍から 50 倍に増やしても重量減少量に大きな変化がないことから、10 倍量添加時に既にほとんどの修飾サイトが使用されているのではないかと考えられる。

銅塩を利用した実験の生成粒子は形状、サイズ共に不均一である上に修飾量も少なかったが、鉄塩を利用した実験の生成粒子は形状、サイズ共に均一で、修飾量も相対的に多かった。これは、銅の高温高压水中での溶解度が大きいこと、金属粒子は金属酸化物粒子と比較して表面が安定であり修飾されづらいことなどによるものであると考えられる。また、銅塩を利用した実験では各実験条件依存性が見られなかったため、反応機構解明が不十分であった。そこで以降では鉄塩を利用した実験で反応機構の検討を行った。

4.3 本反応系の反応機構の解明

4.3.1 粒子生成反応と表面修飾反応

本反応系では大きく分けて粒子生成反応と、表面修飾反応が起こっていると考えられる。反応系を制御するため、これら 2 つの反応がどのように進行しているのか、検討を行った。

まず、反応温度 400 °C ときの反応時間依存性(2–10 min)の検討を行った。その結果、生成粒子の形状、サイズに変化はみられなかったものの、修飾量は反応時間が長いほど増加した。これは、本反応系では相対的に粒子生成速度が大きく、粒子が生成した後に表面修飾反応が進行していることを示す。次に、反応時間 5 min ときの反応温度依存性(200–400 °C)の検討を行った。その結果、400 °C での生成粒子と比較して、300, 200 °C と温度を下げるにしたがい、一部により小さい粒子が生成していることが分かった。また、修飾量は反応温度

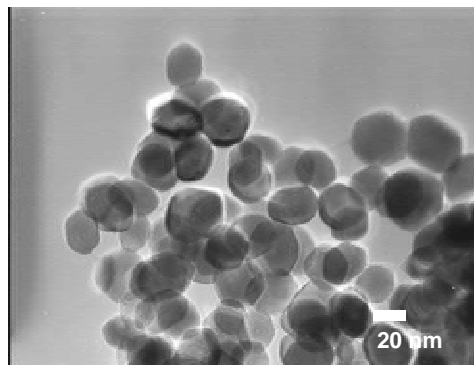


Fig. 3 TEM image of Epoxysiloxane modified Iron oxide particles

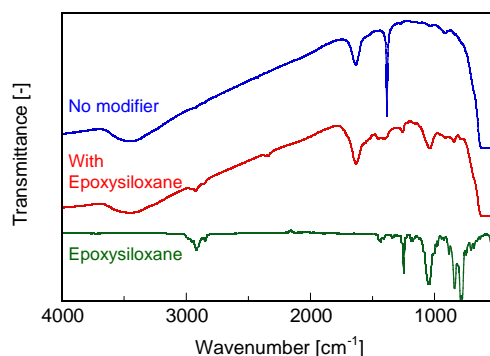


Fig. 4 IR spectra of particles and Epoxysiloxane

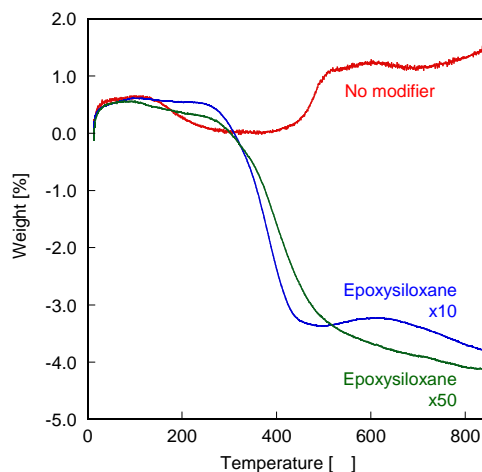


Fig. 5 TG curve of particles

が低いほど増加した。これは、粒子生成速度と表面修飾速度の違いで説明することができる。すなわち、反応温度を下げることで粒子生成速度が小さくなり、一部の粒子が粒子生成途中に修飾され始めて成長が抑制されて小さな粒子が生成し、それにしたがって被修飾面積が大きくなるため、修飾量が増加するのではないかと考えられる。

4.3.2 修飾機構の解明

Epoxy-siloxaneがどのような形で粒子に結合しているかを検討するため、反応後溶液中の分解生成物の分析を ^{29}Si NMR, ^{13}C NMRで行った。その結果、反応前のEpoxy-siloxaneに観察されたエポキシ基部分の化学シフトのピークが反応後の分解生成物からは消失し、代わりにエポキシ基が開環した形の化合物のものと推察される化学シフトにピークが生じた。IRスペクトルにEpoxy-siloxaneに類似したIR吸収が確認されたことも考慮すると、高温高压水中でのエポキシ基の加水分解により生成した水酸基が、粒子の表面水酸基と脱水縮合することにより、有機基と粒子が化学結合しているものと考えられる。

以上の結果から推察される本反応系の反応機構を Fig. 6 にまとめる。

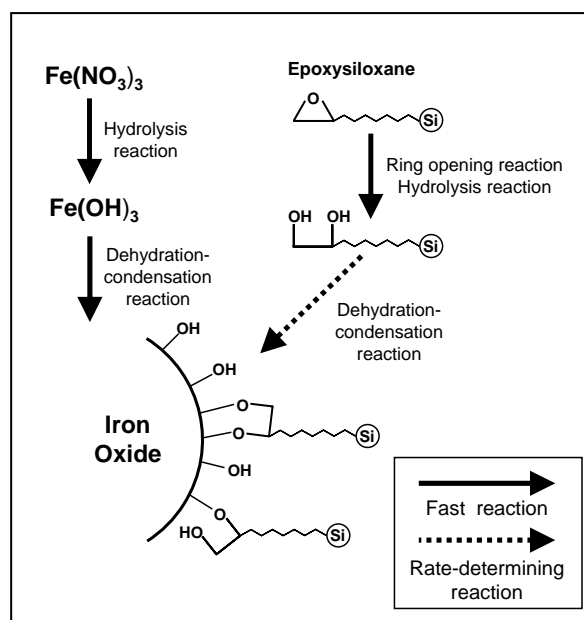


Fig. 6 Proposed reaction mechanism

5. 結言

本研究では、高温高压水によるポリマー系ナノコンポジットの合成技術開発のため、有機ケイ素修飾ナノ粒子の合成を検討した。その結果、粒子の出発物質として硝酸鉄、有機修飾剤として Epoxy-siloxane を用いたときに、有機ケイ素修飾酸化鉄ナノ粒子を合成することが可能であった。しかし、大部分の修飾反応は粒子が生成した後に進行していると考えられ、この系では粒子径の完全な制御は出来なかった。その他の金属種を用いた結果も考慮すると、この水熱合成 in-situ 表面修飾のキーポイントは粒子生成速度、修飾反応速度のコントロールおよび粒子の表面状態にあると考えられる。粒子生成速度はそれぞれの金属種の高温高压水への溶解度によって大きく影響を受け、修飾反応速度は溶液中の酸濃度などの影響を受けるため、それぞれの金属種に異なる最適条件があると考えられる。また、修飾対象粒子が金属酸化物でなく、金属粒子である場合、粒子表面が安定であるために修飾されづらいことが分かった。これを解決するためには何らかの方法で粒子表面を均一に酸化し、修飾サイトと考えられる表面水酸基の数を増大させる必要があると考えられる。今後は、この有機ケイ素化合物ナノ粒子を利用してポリマー系ナノコンポジットを合成し、この粒子の有用性を確認すると共に、新たに提案した合成技術の応用範囲を広げるため、この in-situ 表面修飾が適用できる金属種を増やしていくことが望まれる。そのためには、上で述べたようにそれぞれの金属種の最適条件を探索していくと共に、粒子の均一性を高めるため、流通式反応装置による合成を検討していくことが必要であると考えられる。

- 【参考文献】 1) H. Kamiya, *Polyfile.*, **44**, 30 (2007). 2) 中條澄, ポリマー系ナノコンポジットの技術動向, CMC 出版 (2001).
3) T. Ogawa, J. Watanabe, Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids.*, (2008 in press). 4) T. Adschiri, *Chem. Lett.*, **36**, 1188 (2007).