

(第9回) 2013年度・研究助成報告

研究題名	機能性ナノ粒子の樹脂中における三次元ネットワーク状配列プロセスの構築
研究期間	2013年4月1日～2014(2015)年3月31日
研究機関・所属 研究者名	横浜国立大学・大学院環境情報研究院 飯島 志行

1. 2013(2014)年度研究成果の概要

本研究では、ファイバー径が微細(数 10nm)であってかつ高度な枝分かれ構造を持つアラミドナノファイバー(ANF)をテンプレートとし、ナノファイバー上に機能性ナノ粒子を固定化したうえで樹脂材料に分散させるプロセスを提案することで、機能性ナノ粒子の樹脂中における三次元ネットワーク状配列の形成操作法の確立を目的とした。モデルナノ粒子として湿式還元法により調製した Ag ナノ粒子を用い、その表面をポリエチレンイミンおよび有機鎖がアルキル系鎖とポリエチレングリコール系鎖に分岐したアニオン性界面活性剤(AS)で修飾することによって、各種の有機溶媒や樹脂に分散可能な Ag ナノ粒子を調製した。得られた表面修飾 Ag ナノ粒子について、アラミド繊維を塩基性 DMSO 溶媒中でナノファイバー化させた ANF とエタノール中において超音波照射下で混合させるプロセスにより、Ag ナノ粒子が ANF 上に効率的に固定化されることを明らかにし、ANF と Ag ナノ粒子の簡便な複合法の構築に成功した。得られた Ag ナノ粒子/ANF 複合体は、ANF の表面に各種の有機溶媒に分散可能な Ag ナノ粒子が固定化されている構造を有していることから、Ag ナノ粒子/ANF 複合体として多くの有機溶媒に分散が可能であり、Ag ナノ粒子/ANF 複合体の強い凝集生成を抑制しながら、例えばトルエン、トルエン/液状エポキシ混合物やエポキシ樹脂硬化物中に分散、混合することに成功した。Ag ナノ粒子/ANF 複合体を分散したエポキシ樹脂硬化体の内部構造を透過型電子顕微鏡により観察したところ、ナノ粒子がナノスケールで繊維状に配列化している様子が確認され、本提案プロセスにより機能性ナノ粒子の樹脂中におけるネットワーク状配列構造の形成が可能であることが明らかとなった。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

機能性ナノ粒子を樹脂に分散させた複合材料は、高屈折率透光材料、波長変換材料、透明導電材料や、高熱伝導性材料などを一例とした応用が期待され、実現化にはナノ粒子の強固で不規則な凝集を防止した各種樹脂への粒子分散プロセスの確立が求められてきた。ナノ粒子を均一分散させた材料の開発（高屈折率透光材料や波長変換材料）では、シランカップリング剤やポリマーグラフト操作を利用した樹脂材料に応じたナノ粒子の精密な表面設計プロセスや、多種の樹脂材料に粒子を分散できる万能型の表面修飾剤の開発などによって実現化されるようになってきた。一方、材料の透明性を保ちながら樹脂中でナノ粒子のネットワーク構造形成が求められる材料系（透明導電材料や透明熱伝導性材料）も多いが、このようなナノ粒子の分散構造を有する機能性ナノ粒子分散体の製造法については、高価なブロック共重合体の相分離特性を利用したナノ粒子の配列化を一例としたわずかな手法に限られており、安価かつ簡便な手法でナノ粒子の樹脂中における三次元配列化法の構築が強く求められている。

この課題を解決するため本研究では、直径が数 10nm と極細であって高度の枝分かれ構造を持つアラミドナノファイバー(ANF)をテンプレートとし、ナノファイバー上に機能性ナノ粒子を固定化したうえで樹脂材料に分散させるプロセスを提案する。具体的には、まず湿式還元法により調製した Ag ナノ粒子を対象に、頭基付近でポリエチレングリコール系親水鎖とアルキル系疎水鎖に分岐したリン酸系アニオン性界面活性剤(AS)(J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16342-) をポリエチレンイミン (PEI) を介して固定することで多種の有機溶媒に分散可能な Ag ナノ粒子を調製する。続いて、得られた表面修飾 Ag ナノ粒子を ANF と有機溶媒中で混合する簡便なプロセスによって、Ag ナノ粒子と ANF の複合化ならびに Ag ナノ粒子/ANF 複合体の有機溶媒・樹脂中への分散安定化を実現することで、ANF を鋳型とした Ag ナノ粒子の樹脂中での三次元配列化法を構築することを検討した(Colloids and Surf. A 482 (2015) 195-)。

2. 実験方法

2.1 高分散性 Ag ナノ粒子の合成

既報(Langmuir 26 (2010) 17943-)に基づいて多種の溶媒に分散可能な Ag ナノ粒子を調製した。AgNO₃ (170mg)をトルエン(10ml)とオレイルアミン(8.1g)の混合溶液に超音波照射下で溶解させた後、L-アスコルビン酸(350mg)を加えて 2h.の攪拌を施した。続いて、PEI のエタノール溶液(50wt%)(1.0ml)を加え、2h.の振盪処理を施して得生成する茶色の沈殿物を回収し、アセトンで洗浄後、20ml のイオン交換水に分散させた。その後、40wt%の機能性アニオン性界面活性剤(AS)水溶液(200ul)を加えて 30min 攪拌させたのち、表面修飾 Ag ナノ粒子を遠心分離により回収しエタノールに再分散させて用いた。

2.2 Ag ナノ粒子/ANF 複合体の調製

既報(ACS Nano, 5 (2011) 6945-) に基づいて、アラミド繊維を塩基性 DMSO 溶液に加え 10 日間攪拌することで ANF の DMSO 分散液を調製した。所定の濃度 (2.0~200 mmol Ag/g ANF) に希釈した Ag ナノ粒子のエタノール溶液(1.0ml) と ANF の DMSO 分散液(250ul) を混合し、2min. の超音波処理を施し、遠心分離により ANF と ANF に固定化された Ag ナノ粒子を沈澱させた。得られた Ag ナノ粒子/ANF 複合体をエタノールで洗浄した後、遠心分離にて複合体を回収した。

2.3 Ag ナノ粒子/ANF 複合体の評価

複合化処理前後の ANF および Ag ナノ粒子を透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL JEM-1400)、得られた Ag ナノ粒子/ANF 複合体の溶媒中(トルエン/液状エポキシ混合溶液(jER827 (三菱化学株式会社)))における分散安定性を沈降試験および光電比色計を用いた透過光強度の経時変化により評価した。また、エポキシ樹脂硬化体中への分散性評価については、Ag ナノ粒子/ANF 複合体を分散したトルエン/液状エポキシ混合溶液からトルエンを蒸発させた後、硬化剤および硬化促進剤として液状脂環式酸無水物(MH-700(新日本理化株式会社))とテトラブチルアンモニウムトリドを加えて 90°C の加熱処理を施して得られた硬化物について TEM 観察を施した。

3. 実験結果および考察

Fig.1 には表面修飾した Ag ナノ粒子と、複合化前後の ANF を TEM により観察した結果を示す。Fig.1(a) より、本研究の原料として合成し表面修飾を施した Ag ナノ粒子の粒子径はおよそ 6nm であり、良好な分散状態にあることが示唆された。

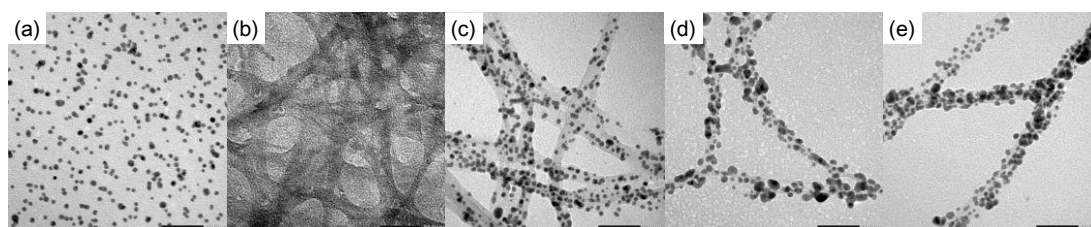


Figure 1 TEM images of (a) surface-modified Ag nanoparticles, (b) the original ANFs, and (c)-(e) Ag nanoparticle/ANF composites prepared using ethanol as the mixing solvent. The additive contents of the Ag NPs were (c) 20 mmol Ag/g ANF, (d) 100 mmol Ag/g ANF, and (e) 150 mmol Ag/g ANF (Scale bar = 50 nm).

Fig.1(b)は複合化処理前の ANF の DMSO 分散液を Cu グリッド上に滴下して乾燥させた試料を TEM により観察した様子である。ファイバー径が 10~50nm の ANF が生成していることが観察されたが、ANF 間が強く凝集している様子も明らかとなった。一方、Ag ナノ粒子と ANF の混合処理を施したサンプル(Fig. 1(c)-(e))では、Ag ナノ粒子が ANF 上に固定化されている様子が確認され、ANF の強固な凝集構造が解けている様子も観察された。Ag ナノ粒子と ANF の混合操作時に加えた超音波処理により凝集性の高い ANF の凝集体が次第に解け、ANF の再凝集が生じる前に逐次表面修飾 Ag ナノ粒子が表面に吸着することで ANF 表面と有機溶媒との親和性が向上し、ANF の強い凝集構造の形成が抑制されたものと考えられる。

また、Fig.1 より Ag ナノ粒子の添加量が増大するにつれて Ag ナノ粒子の固定化量は増大し、Ag ナノ粒子の粒子径も若干増大している傾向が観察された。より定量的にこの現象を評価するため、Ag ナノ粒子/ANF の添加比が、得られた Ag ナノ粒子/ANF 複合体上の Ag ナノ粒子の粒子径(Feret 径)分布に及ぼす影響を測定した結果を Fig.2 に示す。Ag ナノ粒子/ANF の添加比が少ない条件で、原料の Ag ナノ粒子と比べて粒子径の小さなナノ粒子が存在した一方で、Ag ナノ粒子の添加量が増大すると次第に ANF 上に固定化された Ag ナノ粒子の大きさが増大した。既報で Ag⁺イオンがアミンと錯体を形成して Ag ナノ粒子から溶出する(Langmuir 14 (1998) 3740-)ことが示唆されていることから、本研究においても Ag ナノ粒子界面に存在する PEI のアミンが Ag⁺イオンの溶出を促進したと考えられる。また、ANF との混合溶液中における Ag ナノ粒子の個数濃度が増大したとき、Ag ナノ粒子間の接触確率が増大することに加え、溶媒である DMSO やエタノールが PEI 層に溶出した Ag⁺イオンの還元剤として作用することで(ACS Appl. Mater. Interfaces 5 (2013) 2118-)、Ag ナノ粒子の粒子径が増大したものと推察される。

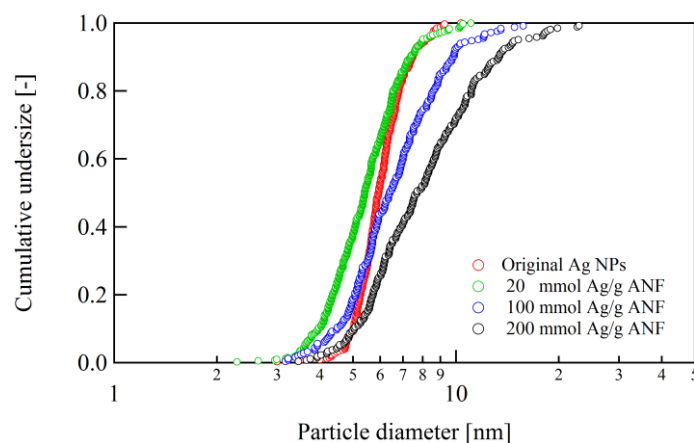


Figure 2 Particle size distributions of Ag NPs attached to ANFs in ethanol under different additive ratios.

Fig. 3 には 100 mmol Ag/gANF の添加比で Ag ナノ粒子と ANF を複合化させた Ag ナノ粒子/ANF 複合体について、粘度調整のため様々な濃度の液状エポキシ樹脂/トルエン混合溶液 (0.039–3.5 Pa·s) に分散し、静置した様子示す。いずれの溶液中でも分散処理直後では溶液中で均一に Ag ナノ粒子のプラズモン吸収に伴う特的な赤茶色を呈してかつ、高い透明性を有するサスペンションが得られ、本研究で調製した Ag ナノ粒子/ANF 複合体がエポキシ樹脂/トルエン混合溶液に高度に分散可能であることが明らかになった。また、エポキシ樹脂濃度が低く溶液粘度が低い溶媒中においては、静置時間の経過に伴ってしだいに透明性の高い赤茶色を呈するゲル状領域と溶液領域に相分離しはじめ、Ag ナノ粒子/ANF 複合体の凝集形成が確認されるようになった。Fig.3 に示した各濃度のエポキシ樹脂/トルエン混合溶液中に Ag ナノ粒子/ANF 複合体を分散したサスペンションについて、波長 420 nm における吸光度の経時変化を評価した結果を Fig.4 に示す。分散処理直後では Ag ナノ粒子/ANF 複合体が溶液中で均一に分散していることから 420 nm における吸光度が大きいが、凝集生成に伴い Ag ナノ粒子が次第に局所的に集合することによって溶液全体の吸光度が減少する様子を評価したものである。溶媒粘度が低い条件では一度分散化した Ag ナノ粒子/ANF 複合体が次第に凝集体を形成し始める一方で、溶媒粘度を向上させることで Ag ナノ粒子/ANF 複合体の凝集速度を低減できることが観察された。各種の有機溶媒に分散できるように表面設計された Ag ナノ粒子が ANF 上に固定化されることによって Ag ナノ粒子/ANF 複合体の有機溶媒中における親和性が改善し溶媒への分散化が可能となった一方で、高度な枝分かれ構造を有する ANF の高い凝集性を抑制するためには溶媒粘度向上させて Ag ナノ粒子/ANF 複合体の熱運動を抑制させる必要があることが明らかとなった。

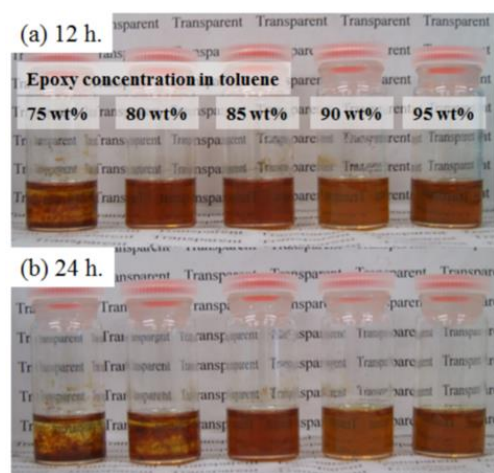


Figure 3 Photographs of Ag NP/ANF composites (100 mmol Ag/g ANF) dispersed in toluene and epoxy mixtures that had settled for (a) 12 h and (b) 24 h

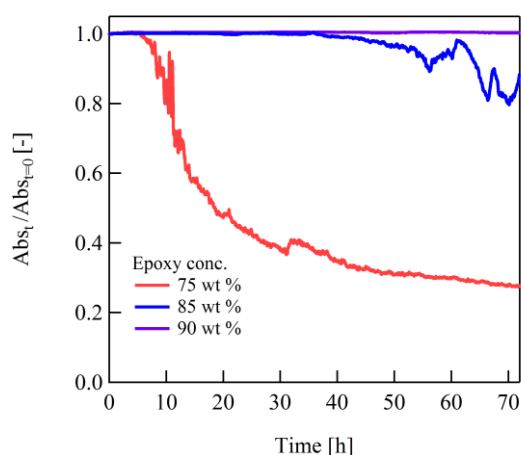


Figure 4 Continuously monitored light absorbance at 420 nm of Ag NP/ANF composites suspended in various epoxy/toluene mixtures, normalized using the initial absorbance value at 0 min.

Fig.5には、以上の手法を用いて調製したAgナノ粒子/ANF複合体について、液状エポキシ樹脂とトルエンの混合溶液への分散、トルエンの除去、硬化剤の添加、加熱硬化を経てエポキシ樹脂硬化体中に分散させた複合材料の概観と、その内部構造をTEMにより観察した結果を示す。概観からは、Agナノ粒子特有のプラズモン吸収による赤茶色を呈してかつ透明性を有する材料が調製されていることが確認でき、エポキシ樹脂硬化体への分散過程でAgナノ粒子/ANF複合体の強い凝集体が生成していないことが確認された。また、TEM観察像よりエポキシ樹脂硬化体内でAgナノ粒子がナノスケールで繊維状に配列している様子が確認でき、本提案プロセスを用いることで材料調製過程における機能性ナノ粒子の強固な凝集生成を抑制しながら樹脂材料内で配列構造を形成できることが明らかとなった。

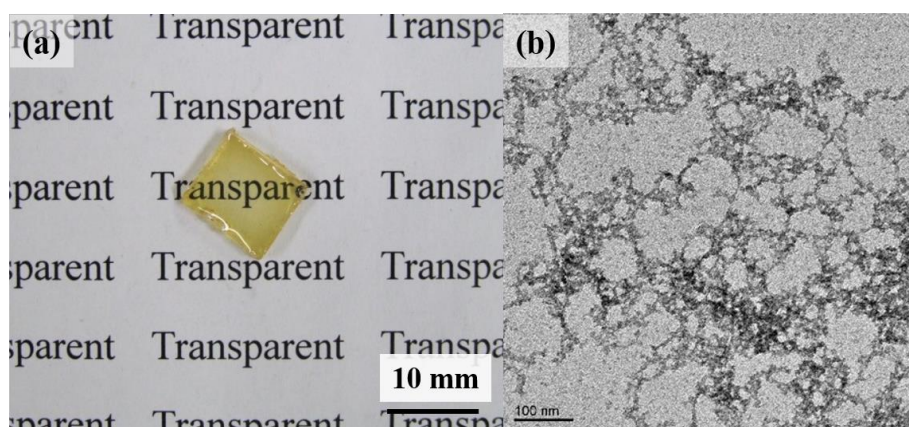


Figure 5 (a) Photograph of cured epoxy with Ag NP/ANF composites (additive Ag content were 0.01wt%) and (b)TEM image of Ag NP/ANF composites dispersed in cured epoxy.

4. まとめと今後の展望

本研究の遂行により、各種の有機溶媒や樹脂に分散可能となるように表面設計した機能性ナノ粒子を、ファイバー径が数10nmの有機ナノファイバー(ANF)上にナノ粒子を固定化したうえで、エポキシ樹脂中に分散安定化するプロセスが構築でき、機能性ナノ粒子の強固な凝集生成を防止しながら樹脂材料中でナノスケールのネットワーク状配列構造の形成に成功した。今後は本手法が適用可能なナノ粒子材質や樹脂材質の拡張ならびに、本手法を用いた樹脂材料内における機能性ナノ粒子の配列構造設計に基づく複合材料の機能制御に鋭意取り組んで参りたい。

最後に、本研究助成に対しまして、粉体工学情報センターの関係者各位に深く御礼申し上げます。

3. 研究発表

【論文発表】

Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, Non-aqueous colloidal processing route for fabrication of highly dispersed aramid nanofibers attached with Ag nanoparticles and their stability in epoxy matrixes, Colloids and Surfaces A 482 (2015) 195-202.

【学会発表】

Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, Controlling stability of functional nanoparticles in organic solvents and polymeric materials: From homogeneous dispersion to nano-scale alignment, 12th International Conference on Ceramic Processing Science, Oral, 2013/8, Portland (USA)

飯島志行, 神谷秀博, アラミドナノファイバーをテンプレートとして用いたエポキシ樹脂中における銀ナノ粒子のネットワーク構造形成, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月, 信州大学(長野キャンパス)

木村窓香, 神谷秀博, 飯島志行, 機能性分子を修飾した SiO₂ ナノ粒子の有機ナノファイバーを介した配列化プロセス, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月, 慶応義塾大学(日吉キャンパス)

飯島志行, 木村窓香, 瀧上宏樹, 神谷秀博, 表面設計した SiO₂ ナノ粒子の分散配列制御による機能性分子の集積化法の検討, 粉体工学会 2014 年度春期研究発表会, 2014 年 5 月, メルパルク京都

飯島志行, 多々見純一, 神谷秀博, Ag ナノ粒子とアラミドナノファイバーの湿式複合化によるエポキシ樹脂中での分散制御, 第 49 回技術討論会(粉体工学会、日本粉体工業技術協会), 2014 年 6 月, 東京大学(生産技術研究所)