

(東北大院工) (学)横山義史・(正)長尾大輔・小川智之・高橋研・(正)今野幹男*

【緒言】

磁気記録媒体や広帯域に対応した電波吸収体に応用可能な FePt、Fe、Fe₃O₄ などの高機能性無機ナノ粒子は金属錯体を石油エーテルなどの溶媒中で熱分解することで合成できる。これらの高機能性無機ナノ粒子の支持体としては様々な材料が考えられるが本研究ではポリマー中への無機粒子分散を考え、無機粒子をポリマーで被覆することを試みた。ポリマー被覆法としてはこれまで非極性溶媒で合成した無機粒子を極性溶媒に再分散させてからポリマー被覆する手法が主に検討されてきた。今回の報告ではポリマー粒子合成法の1つである分散重合法を用い、非極性溶媒中における無機ナノ粒子のポリマー被覆を検討した。このとき高分子分散安定剤として無機ナノ粒子と高い親和性を有する官能基(カルボニル基)を持ち、かつ非極性溶媒に溶解するポリドデシルメタクリレート(PDMA)を用いた。

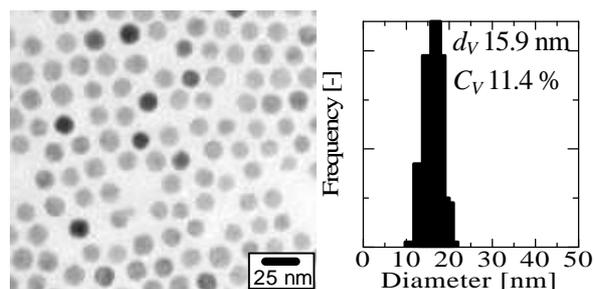
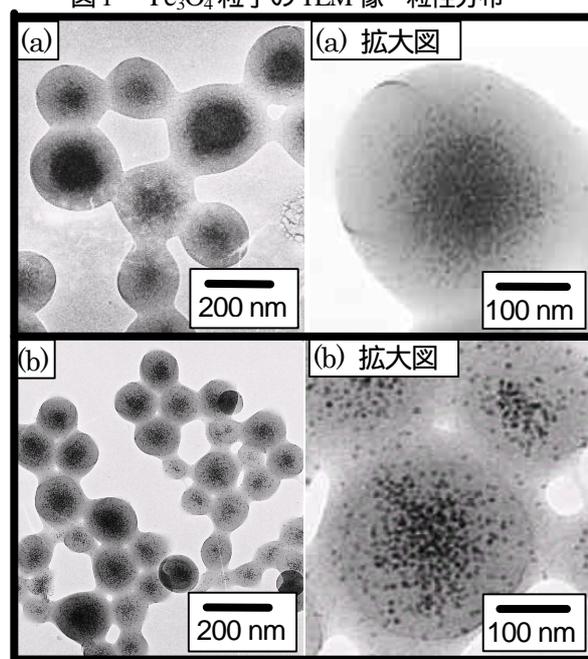
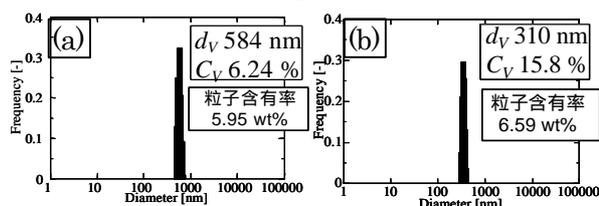
【実験】

無機ナノ粒子として、Parkらによって報告された Fe₃O₄ 粒子を用いた¹⁾。Fe₃O₄ 粒子は、N₂ バブリングした 1-オクタデセン中にオレイン酸、オレイン酸鉄を投入し N₂ 雰囲気下 3.3 /min で 310 まで昇温させることで合成した。この Fe₃O₄ 粒子をエタノールで遠心洗浄後 *n*-ドデカンに再分散させた。この分散液を PDMA の *n*-ドデカン溶液に投入し、N₂ バブリングにより溶存酸素を除去した。続いて、N₂ 雰囲気下において、70 で攪拌しながら、メチルメタクリレート(MMA)モノマー、重合開始剤 Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate) (V-601、溶媒に溶解)を順に加えて重合を開始した。各濃度は、[MMA]=0.1 M、[V-601]=5 mM とし、重合は 12 時間行った。

【結果と考察】

図 1 に Fe₃O₄ 粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像と粒径分布を示す。合成した Fe₃O₄ 粒子の体積平均粒径(d_v)は 15.9 nm、分散度は 11.4% であった。またこの Fe₃O₄ 粒子はヘキサンやクロロホルムなどの無極性溶媒に良好に分散した。図 2 にポリマー被覆した Fe₃O₄ 粒子の TEM 像を示す。[PDMA]=10 g/L では、ほぼ全ての Fe₃O₄ 粒子がポリマー粒子に包含されている様子が認められ、このとき Fe₃O₄ 粒子がポリマー粒子中心部に集積していた。一方 [PDMA]=30 g/L の条件では Fe₃O₄ 粒子の集積度が低下していた。図 3 にポリマー被覆した Fe₃O₄ 粒子の動的光散乱径(DLS径)を測定した結果を示す。DLS による粒径分布を示す。[PDMA]=10 g/L と 30 g/L で合成した

複合粒子の平均粒径(d_v)はそれぞれ 584 nm、310 nm であった。DLS径がTEM径より大きいことから複合粒子は溶液中で複数個の集合体を形成していると考えられる。また示差熱重量分析により得られた Fe₃O₄ 粒子含有率はそれぞれ 5.95 wt%([PDMA]=10 g/L)、6.95 wt%([PDMA]=30 g/L)であった。

図1 Fe₃O₄ 粒子の TEM 像・粒径分布図2 ポリマー被覆した Fe₃O₄ 粒子の TEM 像 (a), [PDMA]=10 g/L (b), [PDMA]=30 g/L図3 ポリマー被覆した Fe₃O₄ 粒子の DLS による粒径分布 (a), [PDMA]=10 g/L (b), [PDMA]=30 g/L1) J. Park, et al., *Nature Materials*, **3**, 891-895(2004)

TEL 022-795-723 FAX 022-795-7241

e-mail konno@mickey.che.tohoku.ac.jp