



有機修飾金属酸化物ナノ粒子コンポジットの凝集状態評価

西堀 麻衣子, 二宮 翔
東北大学

キーワード：Small angle X-ray scattering, Surface-modified nano-particles, core-shell structure

1. 背景と研究目的

無機ナノ粒子を規則的に集積させた構造体や緻密膜は、新たな機能を発現する光学材料や電子材料の開発には欠かせないものとなっている。一方で、高機能な無機ナノ粒子の利用には、インク中で粒子を安定に分散させるために高分子分散剤が過剰量必要となることや、不規則な粒子形状を反映した構造を形成するなどの課題がある。そこで我々は、無機ナノ粒子の表面をポリメタクリル酸メチル（PMMA）ブラシで修飾した高分子／無機複合粒子を合成し、表面を高分子で修飾することによる粒子形態制御および高分散化を検討している。本課題では、小角 X 線散乱（SAXS）により PMMA ブラシ修飾金属酸化物ナノ粒子の形態および溶媒中での分散状態を評価した。

2. 実験内容

ZnO 粒子表面へのポリマーブラシ修飾は、あらかじめ粒子表面に固定化した重合開始基から高分子鎖を生長させる表面開始原子移動ラジカル重合（SI-ATRP）、および超音波を併用した mechano-SI-ATRP 法で行った[1]。修飾ポリマーには汎用性高分子である PMMA を、重合開始剤にはシランカップリング基を有する (2-Bromo-2-methyl) propyonyloxyhexyltriethoxysilane（BHE）を用いた。作製した PMMA ブラシ修飾 ZnO 粒子（PMMA-ZnO）をテトラヒドロフラン（THF）中に分散させ、キャピラリーに充填し SAXS 測定に用いた。SAXS 測定は BL8S3 にて実施した。すべての測定でカメラ長は 4 m、入射 X 線エネルギーは 13.5 keV とし、検出器には R-AXIS を用いた。

3. 結果および考察

SI-ATRP 法および Mechano-SI-ATRP 法により作製した分子量が等しい PMMA-ZnO に対して SAXS 測定を実施したところ、SI-ATRP 法により修飾した粒子では 0.11 nm^{-1} 付近に、Mechano-SI-ATRP で修飾した粒子では 0.18 nm^{-1} 付近にピークの出現を確認した（Fig.1）。また、Mechano-SI-ATRP 法により設計分子量を制御して作製した PMMA-ZnO 粒子では、分子量に応じて SAXS プロファイルが系統的に変化することがわかった（Fig. 2）。これらの結果から、Mechano-SI-ATRP で作製した PMMA-ZnO は、SI-ATRP 法と比べて粒子表面で密に修飾されるとともに、分子量に応じてブラシ形態が異なることが示唆される。

4. 参考文献

[1] Zhenhua Wang, Xiangcheng Pan, Lingchun Li, K. Matyjaszewski. *Chem.* 2017, 50, 7940–7948.

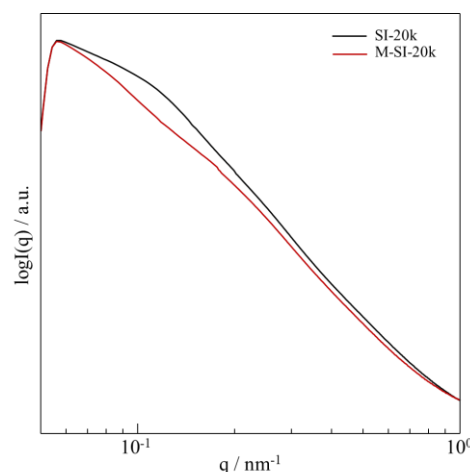


Fig. 1 合成法の異なる PMMA-ZnO に対する SAXS プロファイル

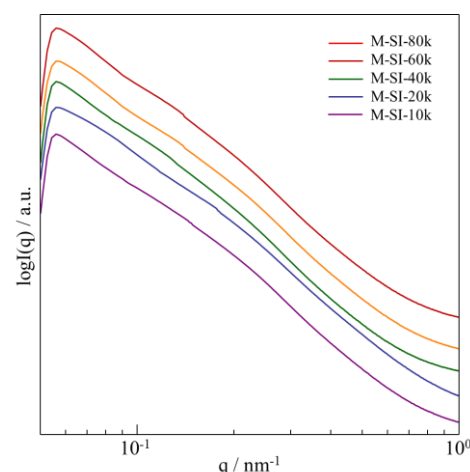


Fig. 2 PMMA-ZnO の SAXS プロファイルの分子量依存性