

磁性ナノ粒子の表面疎水化および非極性溶媒への分散

Surface hydrophobization of magnetic nanoparticles for dispersion in nonpolar solvent

山内 紀子・武藤 美樹・車田 研一

福島工業高等専門学校物質工学科

Noriko Yamauchi, Miki Muto and Ken-ichi Kurumada

Fukushima National College of Technology, Department of Chemistry and Biochemistry

(2012年9月18日受理)

The surface hydrophobization of 10 nm-sized magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles was attempted by means of silane coupling method in liquid phase. The characteristic point of the method employed in this work is the use of a Lewis-basic solvent, diethylamine, as the reaction solvent which catalyzes the condensation reaction to immobilize molecules of the silane coupling agent on the surface of the magnetite nanoparticles. The surface hydrophobization of the magnetite nanoparticles by the present method was proved by stable dispersion in a typical organic solvent, 4-methyl-2-pentanone (MIBK), whereas more nonpolar solvent like toluene did not allow lasting stability of good dispersion.

Key words: magnetic nanoparticles, silane coupling agent, surface hydrophobization, diethylamine

1. はじめに

磁場応答性をもつ微粒子（磁性粒子）は、工業的に大変重要な微粒子の一つである。身近な例として、磁気テープや磁気ディスクの記録層は、磁性粒子をテープや基板に塗布または蒸着して作られている。また、磁性粒子を水溶媒や有機溶媒に凝集することなく均一に分散させた磁性流体は、液状でありながら磁石につく性質を示すことから、回転軸のシールや、交流磁界を印加すると界面が変化する現象を利用したアクチュエータやダンパーなどへ利用されている^{1), 2)}。磁性粒子を樹脂に分散させた磁性粒子/樹脂複合体は、100 MHz～1 GHzの周波数帯を使うアンテナの小型化など、無線通信機への利用が期待されている³⁾。さらに、磁性粒子に医薬物を担持し、体外からの磁界により医薬物を患部に運ぶドラッグデリバリーシステム^{4), 5)}、磁性粒子が交流磁場によって発熱することを利用したがんの新たな治療法であるハイパーサーミア^{6), 7)} など、医療分野への応用に向けた研究も進められている。

このような応用に際し、用途や目的に応じた磁性体の種類（酸化鉄、クロム酸化鉄、コバルト酸化鉄など）、大きさ、形状などが重要になる。さらに、微粒子を何らかの溶媒や固体材料へ分散させる際

には、粒子の表面状態も重要になる。たとえば、水溶媒中に微粒子を分散させる場合には、その表面は親水性である必要があり^{8), 9)}、一方で、有機溶媒中や樹脂中に分散させる場合には、その表面を有機物と親和性が良い状態に改質、つまり、疎水化することが必須である。具体的な疎水化法としては、界面活性剤やシランカップリング剤などを用いて粒子表面に有機官能基を導入する方法¹⁰⁾⁻¹³⁾ や、粒子表面に薄い高分子層を形成する方法¹⁴⁾⁻¹⁶⁾ が知られている。

本報告では、代表的な磁性粒子であるマグネタイト (Fe_3O_4) 粒子のシランカップリング剤による表面疎水化を検討した結果を紹介する。シランカップリング剤の基本的な構造をFig.1に示す。シランカッ

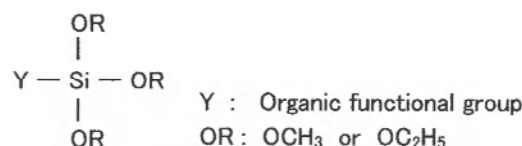


Fig.1 Fundamental chemical structure of silane coupling agent.

プリング剤は、ケイ素を介してアルコキシ基(通常、メトキシ基またはエトキシ基)と有機官能基をもつ構造をしている。アルコキシ基は加水分解によりヒドロキシ基となり、これがマグネタイト粒子表面のヒドロキシ基と脱水縮合反応する。本反応は、水溶媒中やエタノール溶媒中で行われることが多く、アルコキシ基の加水分解を促進させるために、アンモニアなどの塩基性触媒が添加されることもある¹⁷⁾。

表面改質前のマグネタイト粒子は表面に親水性のヒドロキシ基を持つため、水やエタノールに対する分散安定性は悪くない。しかし、粒子表面のヒドロキシ基がシランカップリング剤と縮合するにつれ、水やエタノールへの粒子の分散安定性は低下していくと考えられる。表面に均一にシランカップリング剤が結合し、トルエンのような非極性溶媒にも分散可能な粒子を作製するためには、表面改質の途中(さらには表面改質後)においても粒子の分散安定性が維持されるような反応溶媒の選定が必要と考えた。

そこで、本研究では、反応溶媒として水やエタノールよりも比誘電率が小さく極性が低い、かつ塩基性触媒としての作用も兼ね具えたジエチルアミンを用いることとした。ジエチルアミンは、シランカップリング剤の加水分解に必要な水と相溶である点、さらに表面改質前のマグネタイト粒子を分散できるという点においても、本反応の溶媒として適切であると考えた。

マグネタイト粒子表面が疎水化されているか否かは、表面処理後の粒子に、極性溶媒である水、やや極性をもつ4-メチル-2-ペンタノン(メチルイソブチルケトン, MIBK)、非極性溶媒であるトルエンをそれぞれ加え、各々の粒子分散状態の経時変化を観察することにより評価した。なお、各々の分散媒の比誘電率は、水が80.10, MIBKが13.11, トルエンが2.568である(いずれも20°Cにおける値)。さらに、熱重量/示差熱分析により、マグネタイト粒子表面におけるシランカップリング剤の結合状態を検討した。

2. 実験

2.1 マグネタイト粒子懸濁液の作製

マグネタイト粒子の作製には共沈法を用いた¹⁸⁾。マグネタイト粒子の原料物質となる鉄源には、塩化鉄(II)(FeCl_2 , 高純度化学研究所, 純度99.9%), および塩化鉄(III)無水(FeCl_3 , 和光純薬工業株式会社)を使用した。2.52 gの FeCl_2 と6.48 gの FeCl_3 (Fe^{2+} と Fe^{3+} のモル比1:2)に、蒸留水200 mlと1 Mアンモニア水(関東化学株式会社)を160 ml加えて混合すると、ただちに溶液は黒色になった。これは生成したマグネタイト粒子の色である。生成粒子は透過型電子顕微鏡で観察した。

2.2 マグネタイト粒子のシランカップリング剤処理

シランカップリング剤としては、有機官能基としてメタクリロキシ基を持つメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPTMS, 信越シリコーン(KBM-503))およびフェニル基を持つフェニルトリエトキシシラン(PTES, 信越シリコーン(KBE-103))を用いた。Fig.2に、MPTMSおよびPTESの構造式を示す。

分散媒を蒸留水へ置換した後のマグネタイト粒子懸濁液の下部に磁石を置き、粒子を沈降させ、上澄みを除いてマグネタイトペーストとした。このペーストに含まれるマグネタイト重量は約20%であった。マグネタイトペースト2 gにジエチルアミン(和光純薬工業株式会社)40 gを加え、15分間超音波分散した。つづいて、シランカップリング剤(MPTMSまたはPTES)と蒸留水を添加して30分間超音波分散後、24時間振とうした。シランカップリング剤の添加量は、1/150 mol, 蒸留水の添加量は4/150 molとした。シランカップリング剤の添加量は、シランカップリング剤の最小被覆面積から求めた必要量の10倍程度という過剰量にした。

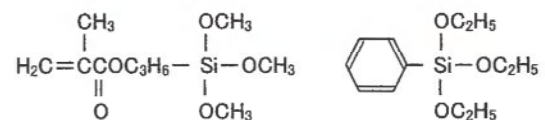


Fig.2 Structural formulae of methacryloxypropyltrimethoxysilane (left) and phenyltriethoxysilane (right).

2.3 種々の分散媒へのシランカップリング剤処理マグネタイト粒子の分散

シランカップリング剤で表面処理をしていないマグネタイト粒子の懸濁液，MPTMS で表面処理したマグネタイト粒子懸濁液，PTES で表面処理したマグネタイト粒子懸濁液を 5 ml ずつ 3 本の遠沈管にとり，遠心分離（28340 G，30 分）によりマグネタイト粒子を沈降させた。上澄み除去後，各々に水，MIBK，トルエンを 5ml ずつ加え，超音波分散をした。各サンプルをサンプル瓶に移して 1 週間静置し，目視によってマグネタイト粒子の分散状態を観察した。

2.4 シランカップリング剤処理マグネタイト粒子の熱重量/示差熱分析

表面処理をしていないマグネタイト粒子の懸濁液および PTES 処理したマグネタイト粒子懸濁液をシャーレに移し，風乾により溶媒を除去し，粉末試料とした。これらの粉末試料を用いて，空気中における熱重量/示差熱分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 マグネタイト粒子の透過型電子顕微鏡観察

Fig.3 に，作製したマグネタイト粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す。平均粒径は 10 nm 程度であった。

3.2 種々の分散媒へのシランカップリング剤処理マグネタイト粒子の分散

Fig.4に，シランカップリング剤処理をしていないサンプル（未処理サンプル），MPTMS処理サンプル，PTES処理サンプルに，分散媒として水，MIBK，

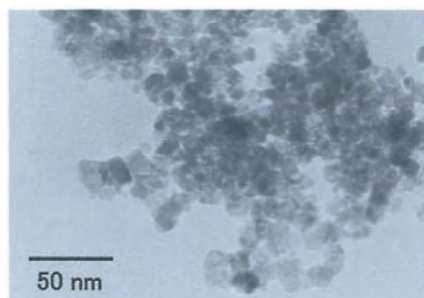


Fig.3 TEM image of magnetite nanoparticles.

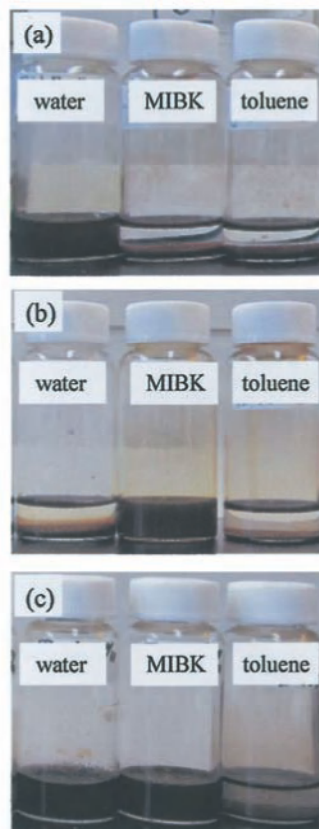


Fig.4 Photographs showing the appearance of the dispersed or precipitated magnetite nanoparticles (a) as-prepared, (b) modified with MPTMS and (c) modified with PTES. The dispersing solvent is shown in the figure for each sample. These photographs were taken a week after the ultrasonication.

トルエンをそれぞれ加えて超音波分散した後，一週間静置したときの様子を示す。

Fig.4(a)は，未処理サンプルの結果である。未処理サンプルの水における分散性は一週間後も良好である。対照的に，MIBKおよびトルエンへの分散性は低く，ほぼすべての粒子が沈降した。表面処理をしていないマグネタイト粒子表面にはヒドロキシ基があるため，水への親和性が高い一方で，低極性溶媒への親和性が低いと考えられる。

Fig.4(b)は，MPTMS処理サンプルの結果である。未処理サンプルと比べるとMPTMS処理サンプルの水における分散性は低く，ほぼすべての粒子が沈降していた。一方で，MIBKへの分散性は向上して

おり、粒子表面が疎水化されていることが示唆された。しかし、トルエンを加えた時の分散性は低く、ほぼすべての粒子が沈降していた。

Fig.4(c)には、PTES処理サンプルの結果を示す。MPTMS処理サンプルと異なり、PTES処理サンプルは水中およびMIBK中での分散性が共に良いようであった。しかし、トルエン中における分散性は良くなかった。

以上の結果より、シランカップリング剤処理によって、マグネタイト粒子のMIBK中における分散安定性が向上することがわかった。しかし、MIBKよりもさらに極性の低いトルエンへの分散性が向上しているか否かは、1週間静置後の様子だけでは判断できなかった。

そこで、各々の粒子をトルエン中に分散させた直後、および1日後の様子をFig.5に示す。Fig.5(a)は、未処理サンプルの様子である。超音波分散直後から大部分の粒子は沈降し、トルエン中にはわずかな粒子が分散しているだけであった。さらに1日後には、ほぼすべての粒子が沈降した。未処理サンプルの粒子表面は完全に親水側によっているので、この結果は予想通りであった。

Fig.5(b)は、MPTMS処理サンプルの結果である。未処理サンプルと異なり、分散直後は粒子がトルエン中に良好に分散していた。しかし、1日後には、ほぼすべての粒子が沈降していた。

Fig.5(c)は、PTES処理サンプルの結果である。分散直後は粒子がトルエン中に良好に分散しており、さらに1日後にも少量の粒子が分散していた。

MIBKに対する分散性に比べ劣るものの、シランカップリング剤処理によって、マグネタイト粒子をトルエン中に分散できることがわかった。さらに、トルエンに対する分散安定性は、MPTMS処理よりもPTES処理をしたマグネタイト粒子の方が高いようであった。このことは、マグネタイト粒子表面に導入されたシランカップリング剤由来の有機官能基の種類により、非極性溶媒中におけるマグネタイト粒子の分散安定性が異なることを示唆している。

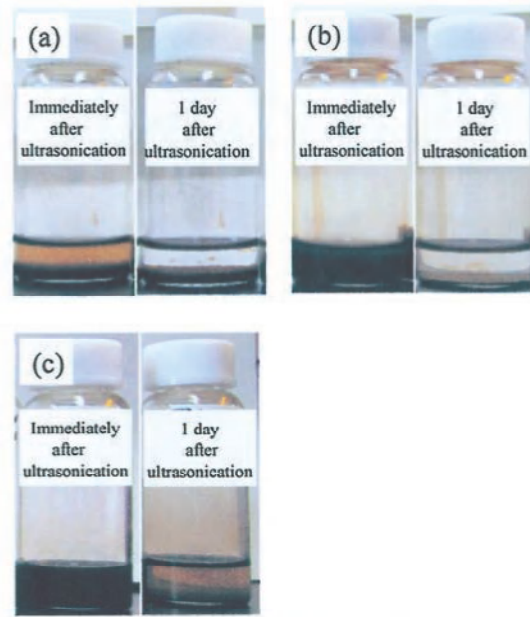


Fig.5 Photographs showing the appearance of the dispersed or precipitated magnetite nanoparticles (a) as-prepared, (b) modified with MPTMS and (c) modified with PTES. The dispersing solvent is toluene for all samples. These photographs were taken immediately or a day after the ultrasonication.

3.3 シランカップリング剤処理マグネタイト粒子の熱重量/示差熱分析

Fig.6に、未処理サンプルおよびPTES処理サンプルの熱重量/示差熱分析 (TG/DTA) 測定結果を示す。

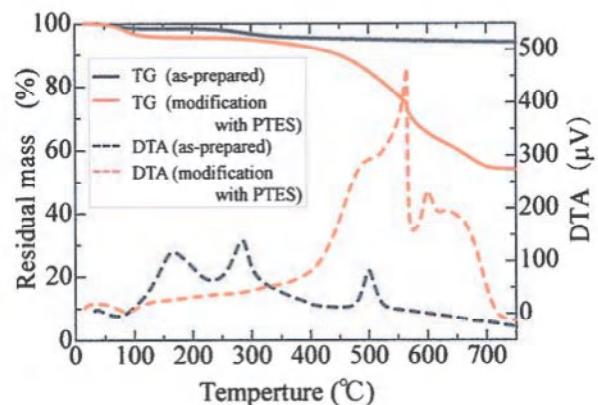


Fig.6 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves for the as-prepared sample and PTES surface-modified sample.

未処理サンプルは、750°Cまで重量変化がほとんどなかった。一方で、PTES処理サンプルのTGグラフでは、400°C~700°Cにかけて46%程度の重量減少があった。さらに、PTES処理サンプルのDTAグラフでは、TGグラフの重量減少に重なるように、400°C~700°Cに大きな発熱ピークがみられたことから、400°C~700°CにかけてPTESのもつ有機官能基（フェニル基）が熱分解したと考えられる。

また、未処理サンプルのDTAグラフにおける100~300°C付近の発熱ピークは、ヒドロキシ基の酸化反応に由来すると推測される。このピークは、PTES処理サンプルのDTAグラフではみられないことから、PTES処理後のマグネタイト粒子表面にはヒドロキシ基がないと考えられる。このことは、マグネタイト粒子表面に存在したヒドロキシ基が、完全にPTESと結合したことを示している。

4. まとめ

本研究では、親水性表面をもつ粒径 10 nm 程度のマグネタイト粒子をシランカップリング剤によって疎水化する手法を検討した。シランカップリング剤としては、有機官能基としてメタクリロキシ基を持つ MPTMS およびフェニル基を持つ PTES を用いた。本研究の特徴は、反応溶媒として塩基性触媒の役割も兼ねるジエチルアミンを用いたことである。ジエチルアミン中でシランカップリング剤処理を行ったマグネタイト粒子は MIBK 中やトルエン中における分散安定性が向上したことから、粒子表面は疎水化されたと考えられる。

謝 辞

本研究は2011-2013年度科研費若手研究（B）（23760652）の助成を受けたものである。実験に際し多大な援助を賜った東北大学大学院工学研究科今野幹男教授，長尾大輔准教授に深謝する。

文 献

1) 守屋皇太，市川慎太郎，岡田健，小川隆申: J. Fac.

- Sci. Tech., Seikei Univ., 43, 1 (2006).
- 2) 大塚 勇，渡邊 篤：特開2008-282929 (2008).
 - 3) Y. Shirakata, N. Hidaka, M. Ishitsuka, A. Teramoto and T. Ohmi: IEEE Trans. Magn., 44, 2100 (2008).
 - 4) H. Lee, M. Kyung, S. Park, S. Moon, J. J. Min, Y. Y. Jeong, H.-W. Kang and S. Jon: J. Am. Chem. Soc., 129, 12739 (2007).
 - 5) J. Yang, S.-B. Park, H.-G. Yoon, Y.-M. Huh and S. Haam: International Journal of Pharmaceutics, 324, 185 (2006).
 - 6) M. D. Tomasini and M. S. Tomassone: Chem. Eng. Sci., 71, 400 (2012).
 - 7) A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Föhling and R. Felix: J. Mag. Mag. Mater., 201, 413 (1999).
 - 8) T. Nypelö, M. Österberg, X. Zu and J. Laine: Colloids Surf. A, 392, 313 (2011).
 - 9) Z. Zhang, A. E. Berns, S. Willbold and J. Buitenhuis: J. Colloid Interface Sci., 310, 446 (2007).
 - 10) T. Sasaki and S. Tanaka: J. Hazard. Mater., 196, 327 (2011).
 - 11) Y.-S. Li, J. S. Church and A. L. Woodhead: J. Mag. Mag. Mater., 324, 1543 (2012).
 - 12) M. Iijima, M. Tsukada and H. Kamiya: J. Colloid Interface Sci., 307, 418 (2007).
 - 13) Z. Wu, H. Xiang, T. Kim, M.-S. Chun and K. Lee: J. Colloid Interface Sci., 304, 119 (2006).
 - 14) M. Iijima and H. Kamiya: Langmuir, 26, 17943 (2010).
 - 15) E. Marutani, S. Yamamoto, T. Ninjbadgar, Y. Tsujii, T. Fukuda and M. Takano: Polymer, 45, 2231 (2004).
 - 16) C. R. Vestal and Z. J. Zhang: J. Am. Chem. Soc., 124, 14312 (2002).
 - 17) M. Iijima, N. Sato, W. Lenggoro and H. Kamiya: Colloids Surf. A, 352, 88 (2009).
 - 18) R. Massart: IEEE Trans. Magn., MAG-17, 1247 (1981).

