

一般報文

熔融混練によるカルボキシル基含有ポリマー／酸化銅複合体の作製 およびその硫化処理による近赤外線吸収特性の発現

信州大学繊維学部 藤森 良枝・後藤 康夫・神田 佳史・奈倉 正宣・大越 豊

Preparation of Poly(ethylene-co-acrylic acid) / Copper(I) Oxide Composite through Melt-mixing and Its Near Infrared Absorption by Sulfuration

Yoshie Fujimori, Yasuo Gotoh, Yoshifumi Kohda, Masanobu Nagura, and Yutaka Ohkoshi

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

Abstract: Reducing of copper (I) oxide (Cu_2O) particles was attempted to prepare an organic/inorganic nanocomposite during melt mixing of poly(ethylene-co-acrylic acid) (EAA) through cracking of the particles by shear stress in the molten polymer and ablation of Cu_2O by carboxylic acid groups. The method in this study, however, was not effective for the reducing of micron-ordered particle to nano- or submicron-ordered particle. The copper components in the composite were sulfurized, and then two types of copper sulfide particles, i.e., nano-sized CuS and micron-sized Cu_xS ($1.86 < x < 1.96$), were formed. The sulfurized sample film exhibited strong ultraviolet and near-infrared absorptions, while visible ray of the wavelength around 600 nm can be relatively well passed through, thus it was sufficiently transparent in daylight. Owing to the optical absorption, an excellent heat-ray shielding property was observed, which indicates that this material can be applied for a solar ray blocking material. This property is chiefly responsible for CuS nanoparticles.

(Received 15 December, 2003; Accepted 13 April, 2004)

1. 結 言

金属や無機化合物のサイズを数ナノメートル以下に微小化すると、量子サイズ効果と呼ばれるバルクとは大きく異なる物理特性を発現する [1,2]. 例えば, Au, Ag 等の貴金属や CdS, PbSe, EuS 等の無機半導体は、表面プラズマ共鳴のような特異的な光吸収, 発光, 非線形光学, 磁気光学特性等の様々な光学特性を示す. このような無機ナノ粒子の特性を生かして、有機ポリマーと無機ナノ粒子をナノレベルで複合化させた「有機/無機ナノハイブリッド材料」が、両者を相補する関係のみならず、それぞれの素材とは全く異なる高機能性材料を創出する技術として、近年、盛んに研究されるようになった [3-5]. 特に無機成分がナノレベルでポリマーマトリックス中に分散されているため、粒子による光の散乱が抑えられ、光学材料として重要な高い光透過性を併せ持っている [3-8]. 例えば, Fe_2O_3 磁性体ナノ粒子をポリマーマトリックスに分散させた場合、マイクロメートルサイズの粒子を分散させた場合とは異なり、可視光を透過し、なおかつ電磁波を遮断できる材料として利用可能である [7].

有機/無機ナノハイブリッド材料の作製方法としては、様々な手法が考案、実施されているが、熱可塑性樹脂を溶

融混練させて、その中でサイズの大きな無機粒子をナノ粒子化する試みとしては、熔融状態のナイロン6中のせん断力を利用して、有機化クレイの層間を剥離させてナノ粒子化させた研究 [8] が挙げられる. 熔融状態のポリマーを混練するだけで、機能を有するマイクロメートルオーダーの無機粒子をナノ粒子に微細化できれば、製造が容易で生産性の高い工業的製法となりうると考えられる.

本研究では、ポリマーの熔融混練による有機/無機ナノハイブリッド材料の新規作製方法の開発の試み、および機能性材料としての可能性の探索を目的として、以下の2つの点を考慮において検討を行った. 1点目は、酸性基含有ポリマーであるエチレン-アクリル酸共重合体を熔融混練することにより、ポリマー溶融体中に発生するせん断力に加えて、ポリマーの有する酸性基が無機粒子にアタックする効果によって、マイクロメートルオーダーの無機物をナノ粒子化させることが可能かどうかについて検討した. 今回、ナノ粒子化させるための無機成分として、酸化銅(I) (Cu_2O)を取り上げた. Cu_2O は、2.2eVのバンドギャップエネルギーを持つp型半導体であり、結晶形や粒子サイズの制御を目的としたナノ粒子の作製 [9,10] やその特性 [11,12], 自己集合単分子膜を利用した安定性 [13] 等について多くの研究がなされている. また、絶縁-金属転移 [14] や、可視

光照射下でH₂OをO₂とH₂に分解する光触媒としての作用を持つ[15-17]等、魅力ある材料である。

2点目は、ポリマー中に導入した銅成分を硫化処理して硫化銅へ変換することによって発現する熱線遮へい特性について検討を行った。硫化銅は、比較的高い導電性を持つp型半導体として知られ[18]、導電性コーティング膜や近赤外線を吸収・反射する遮へい材としての利用が期待されており、ガラス基板上に真空蒸着[19,20]や化学析出[21,22]などにより薄膜形成させる方法が報告されている。これらの製法は、時間や手間がかかり、生産性は良くない。また太陽光中の近赤外線の遮へい材としての利用を考えた場合、ガラス板上にコーティングする必要があるが、大面積のものを製造することは非常に困難である。柔軟性に富むポリマーをマトリックスとした有機/無機ハイブリッド材料なら、大面積のものを作製することも容易であり、また芯鞘繊維の鞘部に適用し、夏季に着用するウェアにも利用できる。

今回取り上げる銅化合物は、いずれも機能材料としての魅力が高く、これらを容易にナノ粒子化する試みは、研究対象として興味深いと考えられる。

2. 実験

2.1 試料

酸性基を含有するポリマーとして、アクリル酸成分9.1mol%を含むエチレン-アクリル酸共重合体(EAA)を使用した。比較対照に、酸性基を持たないポリマーとしてアクリル酸エチル成分6.6mol%を含むエチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)を用いた。また、カルボキシル基を持たない親水性ポリマーとして、ビニルアルコール成分68mol%を含むエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)を使用した。Cu₂O粉末は、Aldrich製のものをそのまま使用した。Cu₂Oの添加量は、コンポジット中、2.2wt% (銅含有量で2wt%)となるように調製した。作製したフィルムの硫化処理は、10wt%の硫化ナトリウム(Na₂S)9水和物水溶液に24時間浸漬することによって行った。本研究では、作製した試料をそれぞれEAA+Cu₂O、EEA+Cu₂O、およびEVOH+Cu₂Oとし、また、これらに硫化処理した試料をEAA+Cu₂O(s)、EEA+Cu₂O(s)、およびEVOH+Cu₂O(s)と表記する。

2.2 試料作製

ポリマーとCu₂Oの混練は、東洋精機(株)製ラボプラストミル(30C150型)を用いて行った。ポリマーを所定の各温度(180°C, 200°C, 220°C, 240°C)で完全に熔融させた後、Cu₂Oを添加し、窒素気流下、30分間混練を行った。混練後、各測定に供する試料は、ホットプレス機でフィルムに成形したものを使用した。成形は、150°C, 7MPa, 3分間の条件で行った。

2.3 測定

紫外-可視-赤外分光(UV-VIS-NIR)測定は、日立製作所(株)製U-3500を用い、スキャンスピード300nm/minの条件

下、透過法にて測定を行った。

X線近吸収端構造(XANES)測定には、理学電機(株)製X線吸収分光装置R-XAS Looperを用い、モリブデンをターゲットとする軟X線(出力18kV, 20mA)を光源として行った。熱電子の線源となるフィラメントにLaB₆、分光結晶にGe(311)を用いて、透過法により測定した。

広角X線回折(WAXD)測定は、理学電機(株)製X線発生装置を用い、Niフィルタで濾光したCuK α 線(出力40kV, 150mA)を線源として行った。スキャン速度5°/min, スキャンステップ0.02°の条件下、反射法にてデータの取り込みを行った。小角X線散乱(SAXS)は、WAXDと同じX線発生装置およびPSPCを用いて、ポイント状のCuK α 線で測定した。露光時間は30分である。

光学顕微鏡観察は、オリンパス(株)製BHS751Pを用いて観察した。また、平均粒子サイズおよびその分布の解析には、画像解析ソフトNIH Imageを用いた。

3. 結果および考察

3.1 溶融混練によるEAA+Cu₂Oの作製と構造

混練によって得られた試料は、いずれも透明性が高く、目視からはCu₂O粒子の良好な分散性が推定された。色調に関しては、EEA+Cu₂OはCu₂Oそのものの色を反映した赤茶色であったが、一方、EAA+Cu₂O試料は緑色へと変化し、カルボキシル基がCu₂O粒子に影響を与えていると考えられた。両者の色の違いを調べるために測定したUV-VIS-NIRの結果を、Fig.1に示した。図中の温度は、混練温度を示している。EAAとEEAの大きな違いは、680nm付近の吸収ピークの存在である。すなわちEAA+Cu₂Oの680nm付近には、EEA+Cu₂Oに見られない吸収ピークが確認されており、これが緑色への変化をもたらしていることが分かる。Cu₂Oは一価の銅イオンにより構成されているので、EAAと混練した場合、カルボキシル基とCu₂Oとの中和反応は、例えば、以下のような中和反応が期待される。

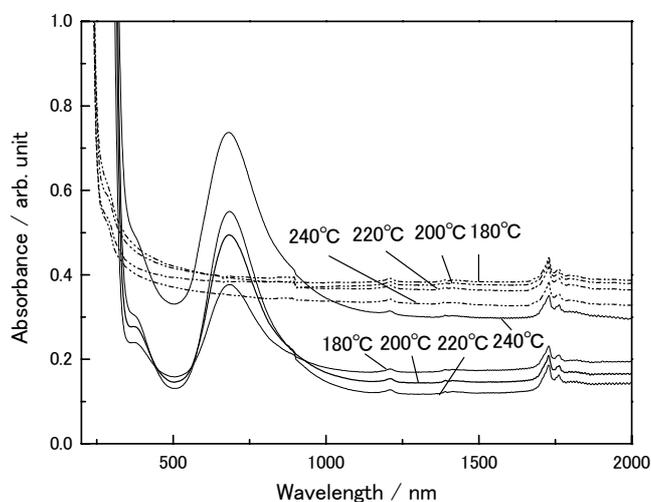
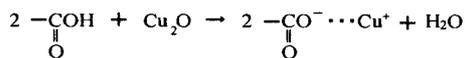


Fig.1 UV-VIS-NIR spectra of EAA+Cu₂O (—) and EEA+Cu₂O (···). The film thickness is 100nm.



この際、一価銅イオンは、3d軌道にすべて電子が詰まった状態となり、*d-d*遷移に伴う光吸収は発現しないため、緑色への変化をもたらさないと考えられる。EAA+Cu₂Oに観察された680nmのピーク位置は、Cu²⁺の3d軌道内の*d-d*遷移に帰属される吸収波長に近く [29]、銅イオンがCu²⁺として存在していることが示唆される。

そこで、より詳細に銅成分の存在状態を検討するため、XANES測定を行った。その結果をFig.2に示す。試料は、220°Cで混練したEAA+Cu₂O、XANES測定の結果解析のための参照試料として、別途作製した二価銅イオンで架橋したEAA(EAA-Cu²⁺)、および原料のCu₂O粉末である。EAA-Cu²⁺は、酢酸銅(II)とEAAを220°Cで混練し、完全に反応させた試料である。XANESは、原子の価数、電子スピン状態や配位構造の対称性などを反映するため、逆にそのスペクトルから、金属元素の配位構造や価数について定性的な論議ができる分析法である [28]。EAA+Cu₂Oの結果を解析したところ、EAA-Cu²⁺とCu₂Oのスペクトルの組み合わせで、完全にフィッティングできたことから、EAA+Cu₂O中の銅成分は、Cu₂Oおよび-COO⁻⋯Cu²⁺の2種類の状態で存在しており、1価の銅イオンが結合した-COO⁻⋯Cu⁺は存在しないことが明らかとなった。したがって、Fig.1のEAA+Cu₂Oに見られた680nmの吸収ピークは、2価銅イオンの*d-d*遷移によるものであると結論できる。Cu₂Oとカルボキシル基の推定される中和反応の一つとして、以下のようなものが考えられる。

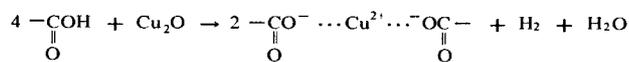


Fig.3(a)および(b)には、それぞれEAA+Cu₂OおよびEEA+Cu₂OのWAXD測定の結果を示した。いずれの試料においても、立方晶Cu₂Oの回折ピークが確認され、特にEAA+Cu₂Oにおいて、XANESの結果からも明らかにされたように、Cu₂Oをカルボキシル基と部分的に中和反応さ

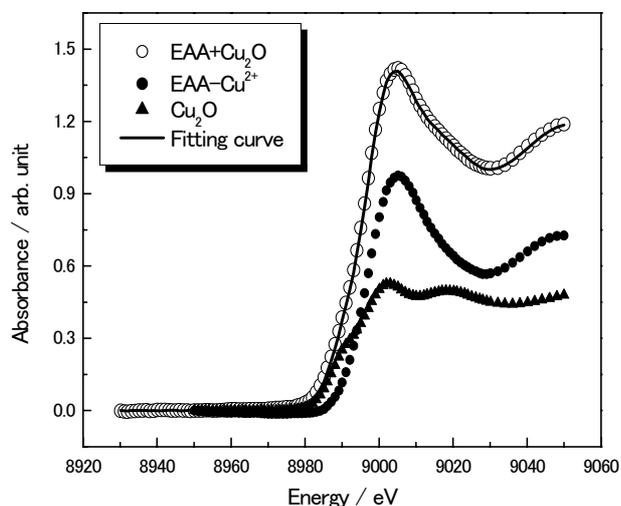


Fig.2 XANES spectra of EAA+Cu₂O (220°C), EAA-Cu²⁺, and Cu₂O powder.

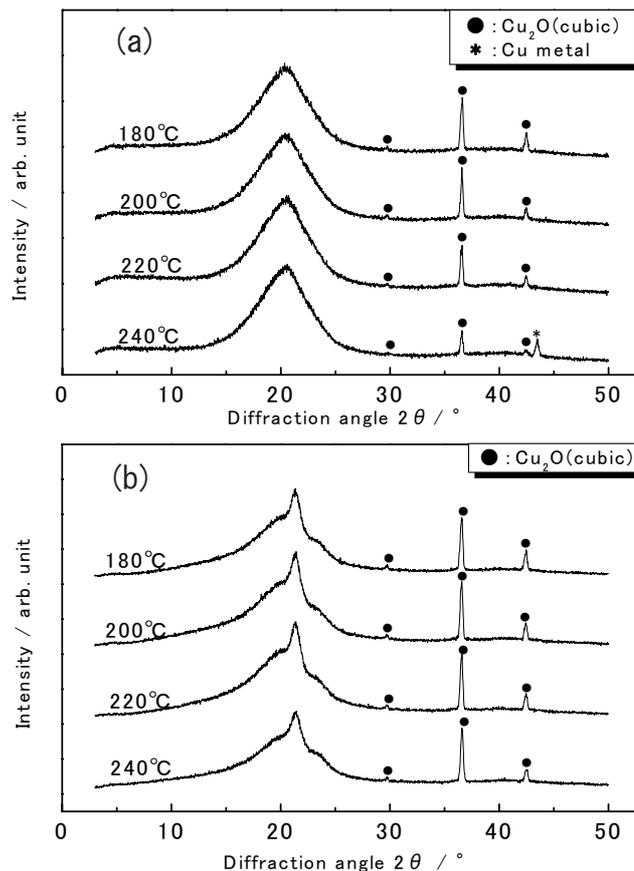


Fig.3 WAXD intensity profiles of (a) EAA+Cu₂O, and (b) EEA+Cu₂O.

せ、粒子として残留させることができた。また、240°Cで混練したEAA+Cu₂O中のCu₂Oの一部は、金属銅へと還元されていた。(111)面に帰属される回折線(2θ=36.6°)より結晶粒子サイズを求めた結果、混練前のCu₂O粉末は78nmであったのに比べ、EAA+Cu₂O、EEA+Cu₂Oとも40nm前後と小さくなり、混練によって微小化できた。しかしながら、マトリックスとしてのEAAとEEAの違いや混練温度の高低による影響は見られず、サイズは、いずれの試料もほぼ同じ程度であった。

Fig.4に、Cu₂O粒子の状態を確かめるために測定した光学顕微鏡観察像を示す。Fig.4(a), (b), (c)の試料は、それぞれCu₂O粉末、EAA+Cu₂O、およびEEA+Cu₂Oである。図中には、粒子のサイズのヒストグラムもあわせて示した。EAA、EEAのいずれのマトリックス中においても、Cu₂O粒子が均一に良く分散していた。平均粒子サイズから、混練する前に比べ、EAA+Cu₂O、EEA+Cu₂O共にCu₂O粒子が微細化されていることが分かるが、その程度は光学顕微鏡で捉えられるマイクロメートルオーダーであり、本研究が目指していたサブマイクロメートルないしはナノレベルが達成できたとは言い難かった。また、EEAに比べ、EAA中のCu₂Oの平均粒子サイズが若干大きくなった。これは、Fig.4(b)のEAA+Cu₂Oでは微細な粒子の存在が非常に少ないのに対し、Fig.4(c)のEEA+Cu₂Oには、2μm以下のかかなり微細化されたCu₂O粒子が多数生成していることに原因があると考えら

れる。我々は、EAAの酸性基がCu₂Oと中和反応し、その表面を削り取る形で微細化していくイメージで試料作製を始めたが、その考えとは逆の結果となった。EAA+Cu₂Oで見られる微細な粒子は、混練時のポリマー融液の粘性抵抗によって生じたものと考えられる。EAA中においても、混練によって同様に粒子の微細化が進むと考えられるが、微

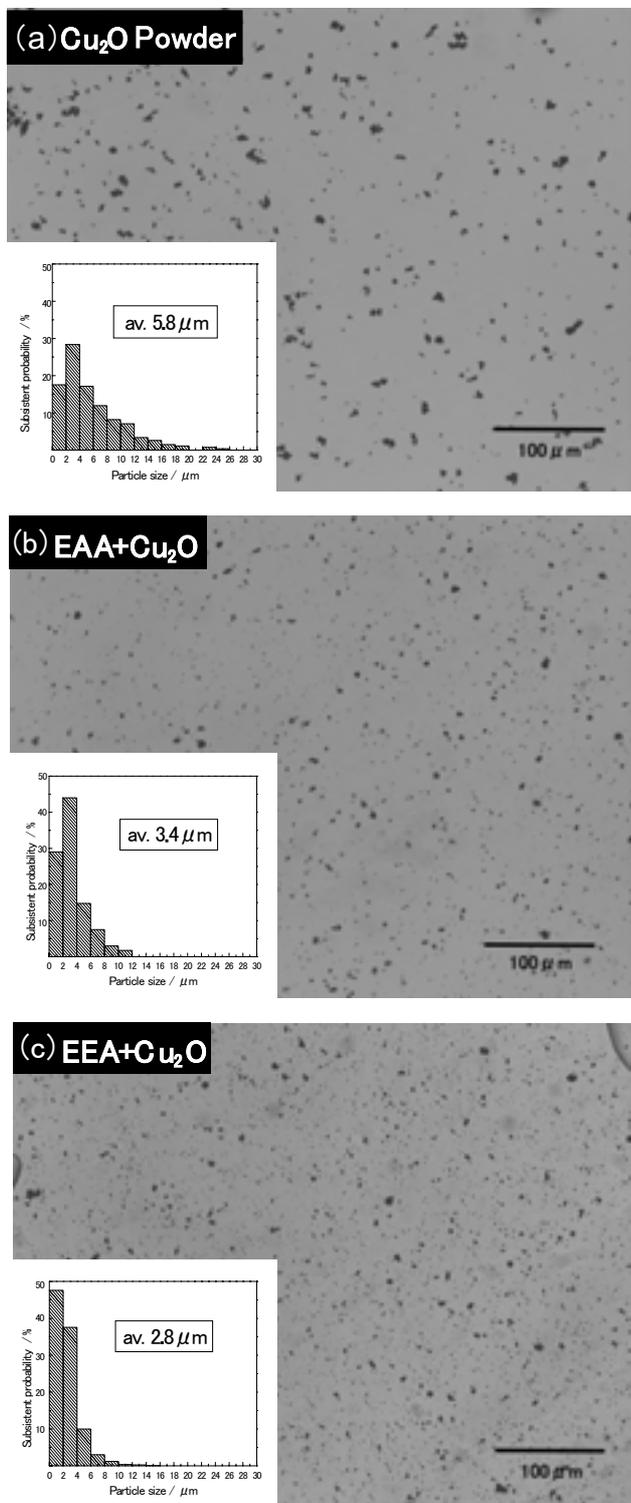


Fig.4 Optical microscopic photographs and the histograms of (a) Cu₂O powder, (b) EAA+Cu₂O (220°C), and (c) EEA+Cu₂O (220°C).

細化されたCu₂Oは、酸性基との反応性が高くなることが予想される。例えば、我々は、ZnOやMgOをEAAと熔融混練した際に、粒径が小さいものほど、短時間にEAAと中和反応することを確認している。したがって、EAA系において、2 μm以下の微細なCu₂O粒子があまり観察されないのは、カルボキシル基との中和反応によって消失したことが原因の一つとして推定される。

以上の結果より、熔融したEAAにCu₂O粒子を混練することにより、EAA中にCu₂Oおよび-COO⁻...Cu²⁺の2種類の銅成分が存在する複合体を作製した。混練によって、ある程度、Cu₂Oの微細化が行われたが、その程度はマイクロメートルオーダーにとどまった。またEAAおよびEEAをマトリックスとした場合を比較すると、両者の間に大きな差はなく、期待していたカルボキシル基とCu₂Oとの中和反応は進行したものの、その効果は発揮されなかった。

3.2 EAA+Cu₂Oの硫化処理による近赤外線吸収特性の発現

Fig.5に、220°Cで作製したEAA+Cu₂Oフィルム(厚み30 μm)を用い、それぞれH₂Sガス、およびNa₂S水溶液で24時間硫化反応を進行させた試料のUV-VIS-NIRを示した。硫化処理前の結果もあわせて示している。いずれの硫化処理方法の場合にも、硫化処理前に680nmに存在していたCu²⁺のd-d遷移によるピークが消え、代わって500nm以下の波長域に吸収端が現れており、紫外線を強く吸収している。近赤外線領域においては、H₂Sガスで処理したものは、吸収が見られないのに対し、Na₂S水溶液処理試料では、1260nm付近を中心に非常に強い吸収ピークが現れている。また、硫化によって黄色く着色はしたものの、人間の目には十分な透明性を有していた。これは、人間の視覚の分光感度が、500~600nmの波長領域で最も高く[30]、本試料が、この領域の可視光を良く透過しているためであると考えられる。この結果より、Na₂S水溶液による銅成分の硫化処理が近赤外吸収発現に有効であり、そのフィルムは太陽

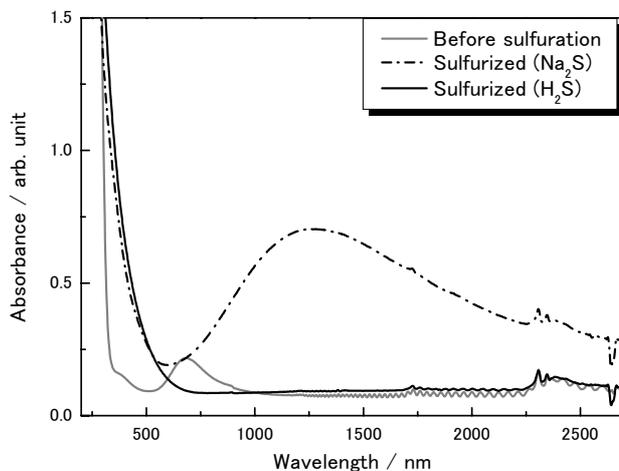


Fig.5 UV-VIS-NIR spectra of EAA+Cu₂O(220°C) and EEA+Cu₂O(220°C) after sulfuration by hydrogen sulfide gas and sodium sulfide aqueous solution. The film thickness is 30 μm.

光中の紫外線および近赤外線を良くカットし、なおかつ透明性の高いフィルタとしての応用が期待できる。なお、 H_2S ガスで処理した試料が、近赤外線領域において吸収が見られなかった原因については、後ほど述べる。

Fig.6に、 $220^\circ C$ で混練した $EAA+Cu_2O(s)$ および $EEA+Cu_2O(s)$ の WAXD の測定結果を示した。 $EAA+Cu_2O(s)$ の結果は、拡大表示している。 $EEA+Cu_2O(s)$ の結果には、 Cu_2O の回折ピークのみが現れており、Fig.3(b) の処理前の WAXD と同じ強度プロファイルであり、硫化反応が進行していないことが分かる。この原因は、 EEA が疎水性であるため、 Na_2S 水溶液がフィルム内部に浸透しなかったためと考えられる。一方、Fig.6 の $EAA+Cu_2O(s)$ の結果においては、Fig.3(a) の処理前に見られる Cu_2O の回折ピークが消失し、代わって回折強度は小さいが Cu_xS ($1.86 < x < 1.96$) [31] に帰属されるピークのみが現れた。強度が小さい原因は、 Cu_xS の結晶性が低い、または乱れが大きい、あるいは微小な結晶として存在しているためと推定される。Fig.7には、 $220^\circ C$ で作製した $EAA+Cu_2O(s)$ の光学顕微鏡観察像を示した。粒子が多数存在しているが、これを画像解析した結果、平均粒子サイズは $3.9\mu m$ となった。この大きさは、Fig.4(b) の硫化処理前の光学顕微鏡像に見られた Cu_2O 粒子 ($3.4\mu m$) と同程度であった。さらに、原料である Cu_2O 粉末を、そのまま Na_2S 水溶液へ投入し、硫化処理した結果、 Cu_xS が速やかに生成することが WAXD によって確認された。以上のことから、 $EAA+Cu_2O$ 中のマイクロメートルオーダーの Cu_2O 粒子が、同じオーダーの Cu_xS 粒子へ変換されたと考えられる。硫化処理後の平均粒子サイズが、硫化処理前に比べて大きくなったのは、 Cu_2O が Cu_xS へと変換する際に、イオン半径の大きな S^{2-} に置き換わったためと考えられる。

次に $EAA+Cu_2O(s)$ 中に存在するもう一つの銅成分である 2価銅イオンカルボン酸塩の硫化反応について考えてみる。 Cu^{2+} イオンは水溶液中で容易に硫化物イオンと反応し、 CuS が生成される [32]。またポリアクリル酸の 2 価銅塩を

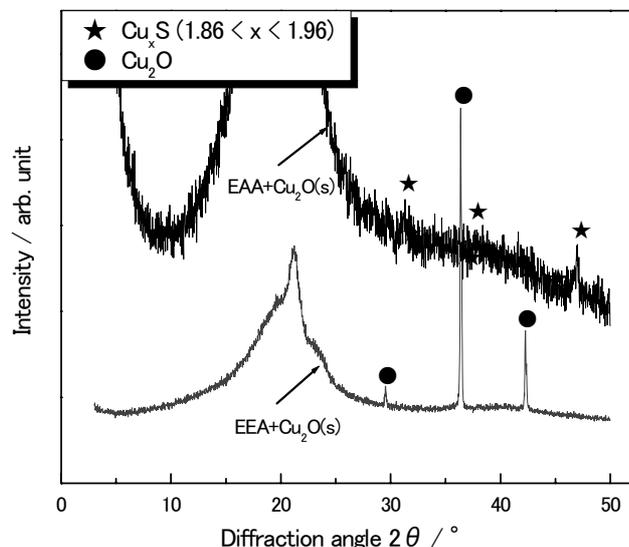


Fig.6 WAXD intensity profiles of $EAA+Cu_2O(220^\circ C)$ and $EEA+Cu_2O(220^\circ C)$ after sulfuration.

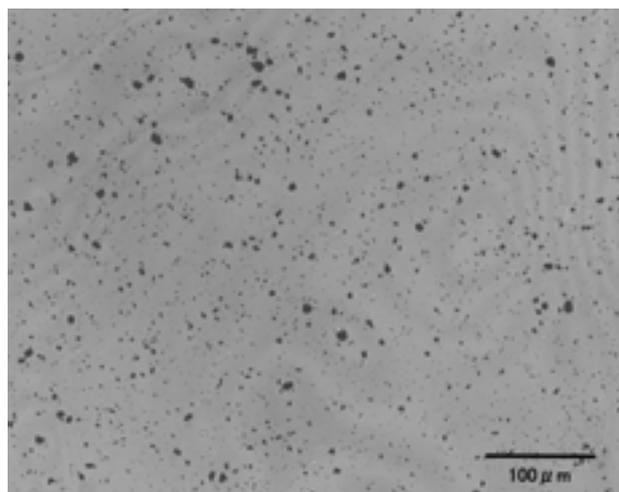


Fig.7 Optical microscopic photograph of $EAA+Cu_2O(220^\circ C)$ after sulfuration .

Na_2S 水溶液で硫化処理すると、容易に CuS ナノ粒子が生じる [33]。これらのことから、WAXD からは確認できなかったが、 $EAA+Cu_2O$ 中の 2 価銅イオンは、 CuS へ変換されていると推定される。 EAA を金属イオンで架橋したポリマー材料であるアイオノマーは、一般的にナノメートルオーダーのイオン性基が凝集してイオンクラスター構造を形成し、疎水性ポリマーマトリックスに分散していることが良く知られている。硫化処理前の銅イオンカルボン酸塩にも、イオンクラスター構造が形成されている可能性が非常に高いと考えられる。従って、そのレベルの凝集体から変換される CuS 粒子は、数 nm レベルの粒子として生成していることが予想される。このことを確認するために、SAXS 測定を行った。

Fig.8に、 $220^\circ C$ で作製した $EAA+Cu_2O$ および $EEA+Cu_2O$ を硫化処理して得た試料の SAXS の測定結果を示した。バックグラウンドとして測定した空気のみをの散乱曲線も比較のために示した。 $EAA+Cu_2O(s)$ の曲線には、明瞭な散乱

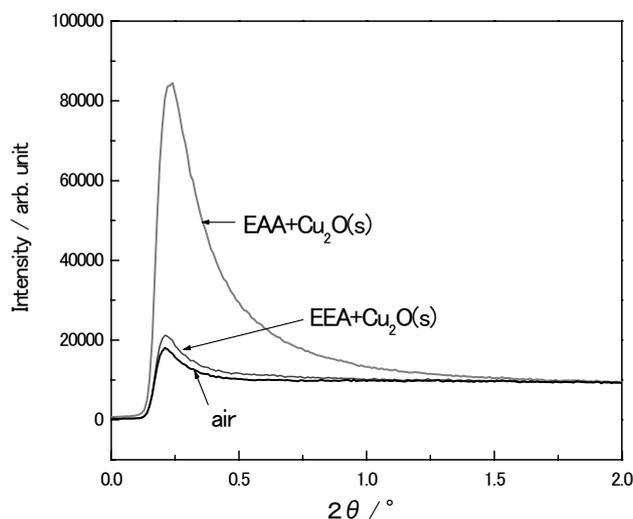


Fig.8 SAXS intensity profiles for $EAA+Cu_2O(220^\circ C)$ and $EEA+Cu_2O(220^\circ C)$ after sulfuration.

が現れ、ナノ粒子が生成していることが確認できた。また EEA+Cu₂O の散乱は、ほぼ空気による散乱と同レベルであることから、EEA 系には SAXS の原因となる微小粒子の生成は、ほとんど起こっていない。EAA+Cu₂O(s) の散乱曲線をギニエプロットし、その傾きから EAA フィルム中の粒子の平均粒径を求めた結果、約 5~6nm 程度の CuS ナノ粒子が生成していることが明らかとなった。CuS がナノ粒子として、EAA 中に存在しているために、高い透明性と紫外・近赤外の両吸収特性を併せ持つことができたと考えられる。ちなみに、硫化銅粉末を作製した後、EAA に混練したが、硫化銅粒子は、肉眼で確認できるレベルで凝集していたため、透明性は低く、さらに近赤外領域の吸収もほとんど見られなかった。このことから、本研究の試料作製方法は、CuS ナノ粒子導入に有効な手段である。

CuS は、近赤外領域に吸収を持つことがこれまでに報告されている [19, 33-36] が、Cu_xS については不明である。そこで、親水基を持ち、なおかつマトリックス中に Cu_xS のみを生成させるために、カルボキシル基を持たないポリマーである EVOH を用い、220°C で Cu₂O と混練してコンポジットを作製し、Na₂S 水溶液にて硫化処理を行った。その結果、色相の変化および WAXD から、フィルム内部まで水溶液が浸透し、硫化反応が進み、Cu_xS が生成していることが確認できた。Fig.9 に、UV-VIS-NIR スペクトルを示す。EAA+Cu₂O(s) に見られた近赤外線領域の吸収は、EVOH+Cu₂O(s) には存在しないことが分かった。つまり、Cu_xS は近赤外線領域の吸収には関係がないといえる。したがって、近赤外線領域の吸収は、-COO⁻...Cu²⁺ の Cu²⁺ イオンが変換された CuS 粒子にのみ起因するものであると考えられる。

CuS は、比較的電気をよく通す p 型半導体であり [19, 34, 36]、特に近赤外領域に吸収を示す CuS は、その吸収が電気伝導性と密接な関係にあることが報告されている [36]。また、CuS 以外の比較的高い電気伝導性を持つ物質、例えば、電子受容体であるクロロスルホン酸がドープされた p

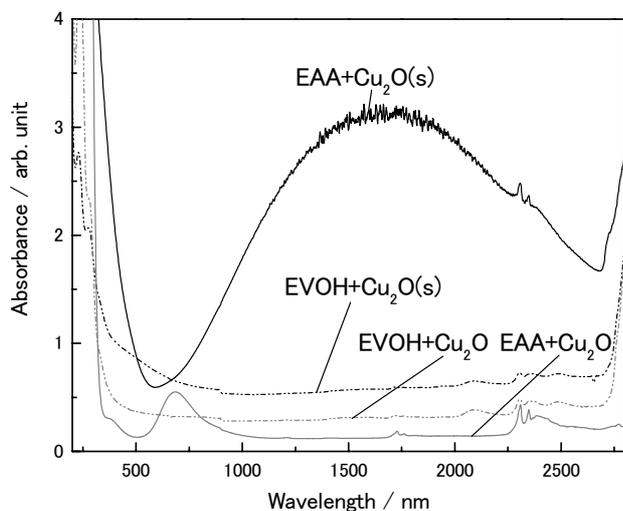


Fig.9 UV-VIS-NIR spectra of EAA+Cu₂O, EVOH+Cu₂O, EAA+Cu₂O(s), and EVOH+Cu₂O(s). The film thickness is 100 μm.

型半導体ポリアセチレン [37] や、インジウム・スズ酸化物 (ITO) のような n 型半導体 [38] の場合にも、電気伝導度が 100~1000 Scm⁻¹ 程度の値を有するとき、近赤外領域に吸収を発現する。これらに見られる近赤外吸収は、物質中に存在するフリーキャリアによるプラズマ振動に起因し、その振動数にあたるプラズマ波長において、電磁波と共鳴吸収を起こし、吸収・反射が生じる [37, 38]。CuS の場合、正孔がフリーキャリアとして、近赤外吸収を発現すると考えられる。したがって、H₂S ガスで処理した EAA+Cu₂O でも、黄色へと変化し、CuS が生成していることが推定されたが、Fig.5 の UV-VIS-NIR の結果において、この試料の近赤外線領域に吸収が見られなかったのは、光吸収の原因となる正孔が CuS 内部に生成しなかったためと考えられる。このことから、正孔の生成には、硫化処理方法が非常に重要であることが分かる。

太陽光線は、紫外線 5%、可視光線 45%、近赤外線 50% のエネルギー比を持ち [39]、また、太陽放射エネルギーの分光分布は、400nm ~ 1100nm の波長域の光線で太陽放射エネルギーの 80% 以上が占められているとされている [30, 40, 41]。本試料は、太陽光中のエネルギー比の高い近赤外領域に強い吸収を有するため、熱線遮へいフィルタとして有用であることが期待される。そこで、EAA+Cu₂O および EEA+Cu₂O と、それらをそれぞれ硫化処理した試料について、熱線遮へい特性の測定を行った。その測定は、Fig.10 に示すように、断熱されたボックスの上部を石英板でフタをし、その上に試料フィルムを貼り付け、ボックス上方から試料の乾燥用に用いられる赤外線ランプを照射し、ボックス内部の温度がどの程度上昇したかをモニターすることによって行った。ボックス内部は、黒色に施し、光エネルギーを熱に変換しやすくした。Fig.11 に、各種フィルム (厚み平均約 40 μm) の熱線遮へい特性の測定結果を示した。ランプの照射時間の経過とともに、ボックス内の温度が上昇しているが、EAA+Cu₂O(s) では、その他の硫化銅がない試料と比較して、測定開始から 15 分後では、その温度上昇が 30°C 以上抑えられており、高い熱線遮へい特性を有することが明らかとなった。本報での熱線遮へい試験は、赤外線ランプを使用し、可視光にも発光があり非常に明るいものの、

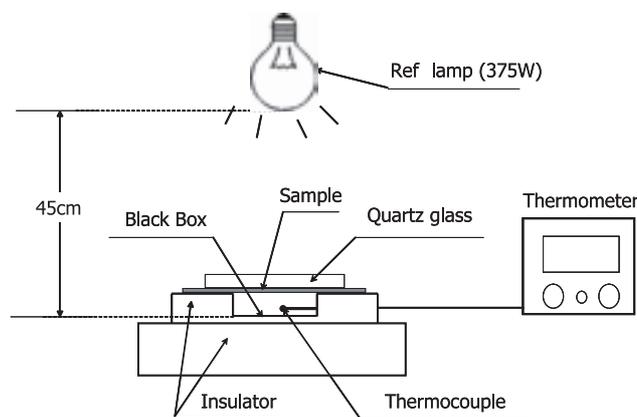


Fig.10 Apparatus for the heat-ray shielding measurement.

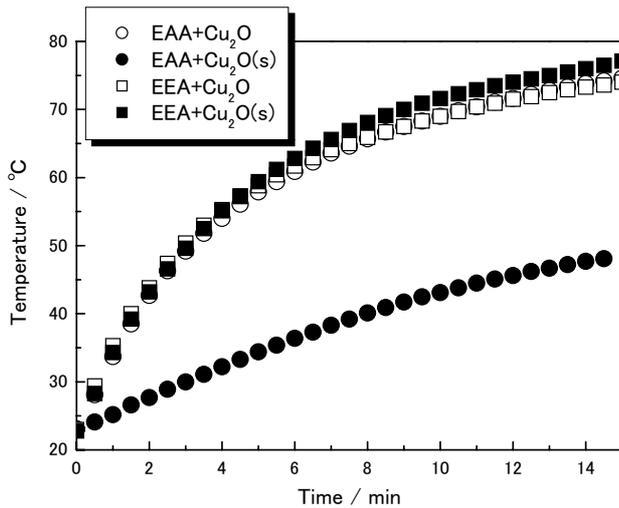


Fig. 11 Heat ray shielding property of composite films. The film thickness is $40\mu\text{m}$.

必ずしも実際の太陽光に対する熱線遮へい特性の測定結果とは一致しないと考えられる。しかし本試料は、その分光特性から、太陽光に対しても高い熱線遮へい特性を発現するものと十分に期待される。太陽光を使用した熱線遮へい特性については、次回報告する。

4. 結 論

カルボキシル基を有するEAAを用いて、熔融混練することによって、マイクロメートルオーダーの Cu_2O 粒子を微細化する試みを行ったが、期待したような数十～数百nmオーダーへの微細化は達成できなかった。また、EAAおよびEEAをマトリックスとした場合を比較すると、基本的に両者には大きな差はなく、予想されたEAAのカルボキシル基と Cu_2O との中和反応は進行したものの、このことによる微細化への効果は十分とは言えなかった。

EAA+ Cu_2O を硫化処理することにより、近赤外線および紫外線に対し高い遮へい効果を持ち、かつ可視光を良く通す試料の作製に成功した。熱線遮へい特性を検討した結果、高い遮へい効果が見られ、室内に入射してくる太陽光中の紫外・近赤外線をブロックする材料としての有用性が示された。この遮へい特性は、 CuS ナノ粒子によるものであると考えられた。

謝 辞

試料をご提供いただきました三井・デュボンポリケミカル(株)、およびXANES測定にご協力くださいました理学電機(株)に感謝いたします。

本研究は、文部科学省21世紀COEプログラムの助成を受けた。

1. R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2389 (1964).
2. M. Koizumi, Y. Sakka, Y. Chujo, and K. Niihara, "Nanomateria-ru no Saishingijutu", CMC, Tokyo (2001).
3. L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **9**, 1302 (1997).
4. W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 705 (2000).
5. M. Kajiwara, "Muki Yuuki Haiburiddozairyou no Kaihatsu to Ouyou", CMC, Tokyo (2001).
6. T. Iwamura and Y. Chujo, *Kobunshi*, **52**, 692 (2003).
7. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2001-114949.
8. L. Liu, Z. Qi, and X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133 (1999).
9. Y. Dong, Y. Li, C. Wang, A. Cui, and Z. Deng, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **243**, 85 (2001).
10. D. Wang, D. Yu, M. Mo, X. Liu, and Y. Qian, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **261**, 565 (2003).
11. K. Borgohain, N. Murase, and S. Mahamuni, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **92**, 1292 (2002).
12. Z. C. Orel, E. Matijevic, and D. V. Goia, *J. Mater. Res.*, **18**, 1017(2003).
13. B. Balamurugan, B. R. Mehta, and S. M. Shivaprasad, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3176 (2001).
14. M. Aslam, G. Gopakumar, T. L. Shoba, I. S. Mulla, K. Vijayamohan, S. K. Kulkarni, J. Urban, and W. Vogel, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **255**, 70 (2002).
15. M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J. N. Kondo, and K. Domen, *Chem. Commun.*, 357 (1998).
16. S. Ikeda, T. Tanaka, T. Kondo, G. Hitokii, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, H. Hosono, H. Kawazoe, and A. Tanaka, *Chem. Commun.*, 2185 (1998).
17. P. E. Petra, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, *Chem. Commun.*, 1069 (1999).
18. K. Okamoto and S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 1130 (1973).
19. S. Couve, L. Gousskov, L. Szepessy, J. Vedel, and E. Castel, *Thin Solid Films*, **15**, 223 (1973).
20. J. J. Loferski, J. Shewchun, S. D. Mittleman, E. A. DeMeo, R. Arnott, H. L. Hwang, and R. Beaulieu, *Solar Energy Mater.*, **1**, 157 (1979).
21. S. S. Im, H. S. Im, and E. Y. Kang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1517 (1990).
22. H. Grijalva and M. Inoue, *J. Mater. Chem.*, **10**, 531 (2000).
23. M. C. McGaugh and S. Kottle, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Lett.*, **5**, 817 (1967).
24. M. Nagura and H. Ishikawa, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 517 (1983).
25. H. Tachino, H. Hara, S. Kutsumizu, and S. Yano, *Macromolecules*, **27**, 372 (1994).
26. A. Eisenberg and M. King, "Ion-Containing Polymers",

- Academic Press, New York (1977).
27. W. J. MacKnight and T. R. Earnest, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **16**, 41 (1981).
 28. T. Ohta, “*Ekkususen Kyushu Bunkohou*”, IPC, Tokyo, p.188 (2002).
 29. S. Sakuhana, “*Garasukagaku no Kiso to Ouyou*”, Uchidaroukakuho, Tokyo, p.162 (1997).
 30. Jpn. Kokai Tokkyo Koho1987-5190.
 31. JCPDS File, 23-958.
 32. H. Einaga, “*Youekiwohannoubatosuru Mukigousei*” Tokyo, p.137 (2000).
 33. Y. Gotoh, R. Igarashi, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu, and S. Deki, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2548 (2000).
 34. K. Okamoto and S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 1130 (1973).
 35. H. S. Randhawa, R. F. Bunshan, D. G. Brrock, B. M. Basol, and O. M. Stafsudd, *Solar Energy Mater.*, **6**, 445 (1982).
 36. H. Hu and P. K. Nair, *Surf. Coat. Technol.*, **81**, 183 (1996).
 37. H. Shirakawa and T. Yamabe, “*Gouseikinzo*”, Kagaku dojin, Kyoto, p.92 (2000).
 38. S. Noguchi, M. Mizuhashi, and H. Sakata, *Asahi Galass Kenkyuhoukoku*, **48**, 3524 (1977).
 39. M. Saito, *Converttech*, **25**, 1 (1997).
 40. JISR3208.
 41. JISR3106.