

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：14501

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2017

課題番号：15KK0187

研究課題名（和文）機能可変粒子の創製とそれを用いた微粒子構造体の制御（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Synthesis of polymer particles having functionality-changeable property and its colloidal structures(Fostering Joint International Research)

研究代表者

南 秀人 (Minami, Hideto)

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20283872

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,000,000円

渡航期間： 9ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究は、基課題をより加速させるために、オーストラリアのUniversity of New South Wales (UNSW)にて一次元鎖状自己組織化させるビルディングブロック粒子としての微粒子に新たなる機能を付与する方法を検討した。具体的には、高分子微粒子自体に導電性や光機能を有するナノカーボンの一つである還元型グラフェンを複合化させる検討を行った。イオン液体がナノカーボンとの親和性が高いことに着目し、リビングラジカル重合を駆使して、イオン液体部分と汎用ポリマー部分を持ったブロックポリマーを粒子内分散安定剤として利用することにより還元型グラフェン含有高分子微粒子の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：This project was carried out in University of New South Wales, Australia to further develop the project - "Synthesis of polymer particles having functionality-changeable property and its colloidal structure". Poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles containing reduced graphene oxide (rGO) were successfully prepared by miniemulsion polymerization of rGO-dispersed methyl methacrylate (MMA) monomer utilizing the block copolymer as stabilizer to disperse rGO in the monomer phase. The block copolymer was consisted of ionic liquid polymer, poly(1-(2-methacryloyloxyethyl)-3-butylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) (P[Mbim][TFSA]) and PMMA, the concept being that the MMA units impart solubility in the monomer droplets whereas the ionic liquid units act as adsorption sites for rGO.

研究分野：高分子合成，界面化学，コロイド化学

キーワード：グラフェン イオン液体 高分子微粒子 リビングラジカル重合 自己組織化 水素結合

### 1. 研究開始当初の背景

高分子微粒子は、様々な工業分野において微粒子形態での機能性材料として応用が強く期待されており、より複雑で高精度な粒子構造制御が必要となっている。

ところでイオン液体はその不燃性・不揮発性などの特徴を有しており、環境に優しい媒体として注目されているが、イオンの組合せによりイオン導電性やCO<sub>2</sub>吸収性など様々な機能を付与できることが知られている。また、液体としてではなく、国内においてイオン液体を含むイオンゲルやイオン液体の高分子化などの固体化材料について先導的研究が行われている。しかしながら、イオン液体を利用した機能性微粒子材料の合成に関する検討は世界的に見ても殆ど行われていないのが現状であった。

研究代表者は、これまで高分子合成化学に基づいた高分子コロイド化学という境界領域分野を追求し、界面を利用した材料創製としてカプセル粒子からコアシェル粒子など様々な高分子微粒子創製法を提起してきた。その検討の中で、イオン液体モノマーを用いることにより、マイクロサイズで単分散なポリイオン液体粒子の合成に成功しており、この粒子は、異種イオン添加により瞬時に対イオンを交換できる、つまり粒子機能を後処理により変換できることを示した。

本研究、国際共同研究加速基金の対象となる基課題は基盤研究(B)「機能可変粒子の創製とそれを用いた微粒子構造体の制御」(平成26~28年度)であり、イオン液体モノマーの不均一重合により得られるポリイオン液体微粒子、及び汎用ポリマーとの複合化を確立し、イオン交換により、機能をオンデマンドに変換することが出来る微粒子材料を創製する。さらに、その粒子の構造を制御することによりビルディングブロック粒子として、水素結合を利用した新規な微粒子構造体材料概念として本邦発のオリジナルな研究領域として確立することを目指している。その課題遂行において、分散安定剤の水素結合による微粒子階層構造の制御を2種類の分散安定剤をそれぞれ片面にもつヤヌス状粒子が、1次元鎖状構造に自己組織化することを明らかにしているが、鎖状構造に分岐点が存在してしまうことが観察される検討課題があり、用いる分散安定剤を通常のラジカル重合ではなく、リビングラジカル重合により分子量を揃える必要があった。また、基課題ではポリイオン液体部分の対イオン交換により、高度な機能を発現させることを目的としているが、イオン交換では交換塩の溶解性に制限があるため機能付加に不十分である懸念がでてきた。そのため、イオン液体がナノカーボンとの親和性が高いことに着目し、グラフェンなどの導電性や光機能を有するナノカーボンをポリイオン液体に複合化させることが基課題の発展を加速させる検討となっていた。

### 2. 研究の目的

本研究目的は、基課題の飛躍的な発展をさせるため、基課題において検討課題となっている者について、オーストラリア、University of New South Wales (UNSW)のZeterlund教授との共同研究をすることにより、オーストラリアが発祥地であるRAFT重合技術を習得すること、および高分子粒子とグラフェンとの複合化について発展させることを目的とする。

さらに、UNSWは、国際的ネットワークである“Universitas21”に属しており、世界の一流大学との間で、学生やスタッフの交流、専門技術や研究の交換を行っている。今回の共同研究が、UNSWだけの共同研究に留まらず、さらに他国/他大学との連携に繋がることが大いに見込まれる。また、研究代表者の国際交流だけでなく、学生の留学及び定期的にセミナーなど開催し、日本学生にも海外の研究者とのディスカッションなど「高度な国際的教育の場」を提供することにより、日本の若手研究者のグローバル育成にも繋げることも大きな目的である。

### 3. 研究の方法

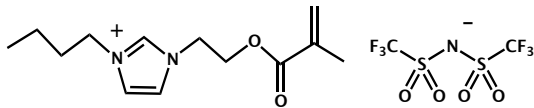
(1) 水素結合性を有する2種類の分散安定剤を有するヤヌス粒子の合成において、これまで市販、またはラジカル重合で合成した分散安定剤を用いていたが、分子量分布の存在、および粒子へのグラフト化が確率的に行われていることが原因であった。そのためRAFT重合により分散安定剤の分子量を揃えることを目指し、RAFT重合技術を習得することを目的とする。RAFT末端を修飾して反応官能基の導入により鎖状構造の共有結合的な固定化も可能となり、応用への展開が期待される。

(2) 導電性など機能付与を行うためイオン液体がナノカーボンと親和性があることを利用する。ポリイオン液体を利用することにより高分子内に均一に分散、または粒子表面に吸着させたグラフェン複合粒子の合成を検討する。得られる粒子は、さらに汎用ポリマーとの複合化後、ヤヌス粒子を作製することで、微粒子構造体を形成させれば導電体が一次元鎖状構造に整列した構造が自己組織的に作製できることが期待される。

本研究では、まず高分子微粒子自体に導電性や光機能を有するナノカーボンの一つである還元型グラフェン(rGO)を複合化させる検討を行う。グラフェンは層間相互作用が強く、高分子等のマトリックスに単層で分散させることは困難であるが、これまでポリイオン液体と汎用高分子のブロックポリマーを添加剤として使用すると汎用高分子中にも非常に良く分散できることも結果として得ている。実際にRAFT重合により、イオン液体部分と汎用ポリマー部分を持ったブロックポリマーを作製し、粒子内分散剤として、rGO存在下で汎用ポリマー粒子合成を行うことにより、複合粒子の合成を検討する。

#### 4. 研究成果

習得した RAFT 溶液重合技術により、イミダゾリウム系 IL モノマー(1-(2-メタクリロイルオキシエチル)-3-ブチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン)アミド: [Mbmim][TFSA]) (Scheme 1) とメタクリル酸メチル(MMA)とのブロック共重合体を作製した。得られたブロックポリマーはゲル浸透クロマトグラフィー及びプロトン NMR のピーク積分比から、その重合度は MMA ユニットが 165, IL ユニットが 70 からなるブロックポリマーであると算出された。また、比較として、同組成のランダム共重合体についても溶液重合により作製した。作製した共重合体を MMA モノマー中に溶解させ、その後 rGO を添加し超音波ホモジナイザーを用いて、rGO 分散モノマーを作製した。rGO 分散モノマー液を乳化剤である Tween 80 水溶液に加え、超音波ホモジナイザーによりモノマー分散滴を作製し、60°C で 24 時間ミニエマルジョン重合を行った。



Scheme 1 Structure of [Mbmim][TFSA]

一方、rGO 表面被覆粒子については、極性媒体中で分散可能な酸化グラフェン(GO)を分散させた Tween 80 乳化剤水溶液に臭化リチウム(LiBr)を溶解させ、ブロック共重合体を溶解したメタクリル酸ブチル(*n*BMA)を加えてミニエマルジョン重合を行った。粒子を洗浄後、ヒドラジンを用いて GO の還元を 90°C で 6 時間行った。重合後得られたエマルジョンを 60°C で乾燥させることで、rGO 複合 P*n*BMA フィルムを作製した。(Scheme 2)



Scheme 2 Synthesis processes of polymer particles containing and armored with rGO

作製したそれぞれの分散剤を MMA に溶解させ rGO を添加し、超音波ホモジナイザーにより分散させたところ、ランダム共重合体を用いた系では、分散するものの数十分程度で rGO の沈降物が観察されるのに対して、ブロック共重合体を溶解させた系では rGO が 12 h 以上、MMA 中で安定した分散状態を保持

していた(Fig. 1a)。さらに、rGO 分散 MMA にラジカル開始剤を添加して、塊状重合を行ったところ、rGO が均一に分散した黒色のポリマーが得られた(Fig. 1b)。このことから、ブロック共重合体によりモノマーだけでなくポリマー中においても rGO が効率的に分散することが明らかになった。

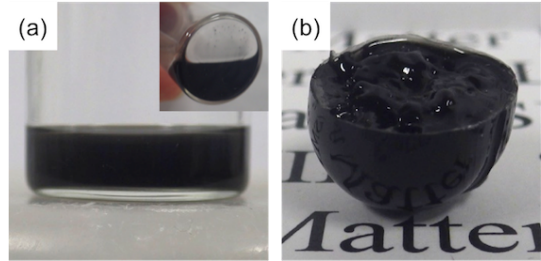


Fig. 1 Visual appearances of rGO-dispersed MMA containing PMMA-*b*-Poly([Mbmim][TFSA]) prepared by ultrasonication (a) and after bulk polymerization (b)

そこで、rGO 分散 MMA を Tween 80 乳化剤水溶液に加え、作製した MMA 分散滴のミニエマルジョン重合により、rGO 含有ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粒子の作製を行った。比較としてランダム共重合体を用いて同様に作製した系においては、重合後、rGO が沈降していることが目視にて観察され、透過型電子顕微鏡(TEM)観察においても、得られた粒子の周辺にコントラストの強い部分が観察され、rGO が重合中に析出していることが示された。一方、ブロックポリマーを用いた系においては、重合後に得られたエマルジョンは全体的に灰色を呈しており、TEM により 130 nm 程度の球状粒子が観察された(Fig. 2a)。ブロックポリマー系においても若干の rGO の沈降が観察されたが、別途検討により、これら沈降は重合中ではなく、サイズの大きな(ミクロンサイズ) rGO がモノマー滴に含有されないためであり、あらかじめ大きな rGO を取り除くと、重合後においても沈降が観察されないことを確認した。このことより、ブロックポリマーを用いることにより、rGO が汎用ポリマー粒子中に複合化出来ることを示すことが出来た。しかしながら、TEM による観察では、rGO が均一に分散されているため、コントラストの違いがほとんど無いことから観察が困難であった。そこで、得られたエマルジョンにアセトンを加えることで PMMA 粒子を溶解させ、粒子内における rGO 含有の確認を試みた。アセトン処理後においては、rGO はブロック共重合体の存在により媒体中に分散すると考えられる。実際、アセトン処理を行ったサンプルの動的光散乱測定を行うと、処理前に観察された PMMA/rGO 複合粒子(130 nm)のピークが、PMMA の溶解にともない、そのピークが消失し、新たに 40 nm 程度の rGO に由来するピークが現れた。このサイズは、rGO 単層分散体と同程度のサイズであり、このことから粒子内に rGO が含有されたことを確認した(Fig. 2b)。

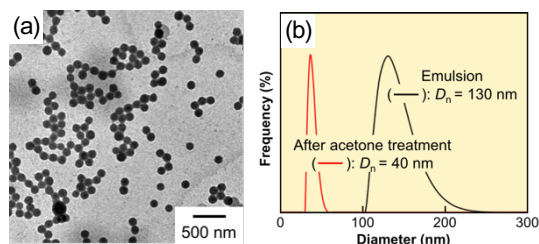


Fig. 2 TEM photograph of obtained particles after miniemulsion polymerization of MMA containing rGO (a) and Number-based DLS distributions of diameter of PMMA particles containing rGO prepared by miniemulsion polymerization (black line) and after acetone treatment (red line) (b)

また、得られた複合粒子の rGO 含有による物性向上を評価するため、ガラス転移温度が室温程度で、フィルム化が簡便な rGO 含有ポリメタクリル酸ブチル(PnBMA)粒子を合成するために、RAFT 重合にて、PnBMA-ポリイオン液体のブロックポリマーを作製して同様の方法で複合粒子の合成を行った結果、PMMA 粒子系と同様にブロックポリマーを用いた系において rGO と PnBMA の複合粒子の合成に成功した。そこで得られた複合粒子を用いて、rGO 複合 PnBMA フィルムを作製した。作製したフィルムは、引っ張り試験の測定結果から PnBMA 単独フィルムや、単に GO と PnBMA をブレンドさせた PnBMA フィルムより高い弾性率を示した。このことは、rGO が粒子内に均一に複合されたことを強く支持する結果であった。しかしながら、rGO 複合 PnBMA フィルムについて、四端子法を用いた電気伝導度測定を行ったところ、電気伝導性を示さなかった。これは、今回得られた複合粒子の rGO 含有率が 0.1wt% と低く、均一に分散したことにより、効率的な導電パスの形成に至らなかった事が原因であると考えられた。

そこで、少量の rGO においても、より効率よくフィルム内で rGO による導電パスを形成するため、粒子内部ではなく表面に rGO を複合した rGO 被覆 PnBMA 粒子の作製を試みた (Scheme 2 下図)。なお、ブロックポリマーを使用するが、ミニエマルション重合系において、水媒体中に LiBr を加え、モノマー滴に溶解させたブロック共重合体の PIL 部分のアニオンを親水性の Br<sup>-</sup> に交換することで、ブロック共重合体を滴界面に局在化することを期待した。その状態で媒体中に GO を分散させ重合を行い、粒子表面に GO が被覆された PnBMA 粒子を作製した後、得られたエマルションにヒドラジンを加え、GO の還元を行うことで rGO 被覆高分子微粒子の合成の検討を行った。ミニエマルション重合後、得られたエマルションを遠心分離したところ、ブロックポリマー存在系では、上澄みがほとんど着色しなかったのに対して、不在系では、上澄みが GO に由来する茶褐色になり、ブロックポリマー不在系では効率的に粒子に吸着していないことを示した。さらに得られたエマルションをヒドラジンを用いて 90°C で還

元を行うと、ブロック共重合体を加えずに作製した系では、得られた rGO が凝集、沈降しているのに対して、加えた系では粒子と複合し、分散体を形成していた。この結果もブロックポリマー存在系では rGO が PnBMA 粒子に被覆しており、熱処理による粒子同士の凝集を防いでいることが示唆された。(Fig. 3a, b)。走査型電子顕微鏡観察によっても、そのことを確認した。さらに、得られた粒子から作製したフィルムは、ブロックポリマーを加えなかった系では、凝集のため均一なフィルムが得られず導電性を示さなかったのに対して、存在系では、均一なフィルムが得られ、 $10^{-5}$  S/cm の電気伝導性を示した(Fig. 3c, d)。

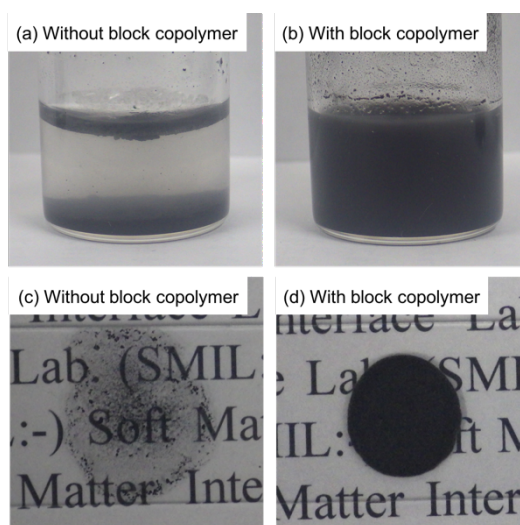


Fig. 3 Visual appearances of polymer latexes armored with rGO after still standing for 3 h (a), (b) and the emulsion films (c), (d) without (a), (c) and with (b), (d) the block copolymer

本国際共同研究では、上記の共同研究だけでなく、受入研究機関の Zetterlund 教授と、上記プロジェクトとは別に共同研究を立ち上げ (酸化グラフェンを分散剤とした成膜可能な複合粒子の合成)、論文発表まで行い (発表論文 1)、現在も共同研究を継続している。また、滞在中に参加したオーストラリアの国内学会である 36<sup>th</sup> Australasian Polymer Symposium においては、Keynote 講演者 (<http://www.36aps.org.au/keynote/>) として指名されるなど、その研究成果はオーストラリアにおいても注目された。さらに、その講演がきっかけとなり、UNSW だけでなく、シドニー大学、タスマニア大学に招待され、現地にて、講演だけでなく、共同研究の可能性について議論をするなど、(すでにタスマニア大学との共同研究を始めている) 国際共同研究への加速を果たしている。また、本共同研究において、修士課程大学院生を 3 ヶ月 (2017.1.31~2017.4.30) UNSW に派遣学生として滞在させ、新たな共同研究テーマを着手するだけでなく、学生の国際化加速という意味でも本件課題の十分な成果を得られたと考えている。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1) Yasemin Fadil, S. H. Che Man, Florent Jasinski, Hideto Minami, Stuart C. Thickett, Per B. Zetterlund, Formation of homogeneous nanocomposite films at ambient temperature via miniemulsion polymerization using graphene oxide as surfactant, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **55**, 2289-2297 (2017)  
DOI: 10.1002/pola.28613

2) Sri Agustina, Masayoshi Tokuda, Hideto Minami, Cyrille Boyer, Per B. Zetterlund, Synthesis of polymeric nano-objects of various morphologies based on block copolymer self-assembly using microporous membranes, *React. Chem. Eng.*, **2**, 451-457 (2017)  
DOI: 10.1039/C7RE00032D

[学会発表] (計 9 件)

1) Hideto Minami, Preparation of polymeric particles containing reduced graphene oxide by miniemulsion polymerization, 36th Australasian Polymer Symposium, 2016 年 11 月 22 日, Lone (オーストラリア)

2) Hideto Minami, Preparation of functional polymer colloid, Key Centre for Polymers & Colloid Seminar, 2016 年 12 月 5 日, Sydney (オーストラリア)

3) Hideto Minami, Preparation of Functional Polymer Particles, Chemistry Seminar of University of Tasmania, 2017 年 2 月 6 日, Tasmania (オーストラリア)

4) Mitsuyoshi Yamane, Masayoshi Tokuda, Stuart C. Thickett, Per B. Zetterlund, Hideto Minami, Synthesis of polymer nanoparticles containing reduced graphene oxide utilizing poly(ionic liquid) as stabilizer, The International Polymer Colloids Group Conference 2017, 2017 年 6 月 27 日, Arantzazu (スペイン)

5) 山根 三慶, 徳田 真芳, Stuart C. Thickett, Per B. Zetterlund, 南 秀人, イオン液体ポリマーを分散剤として用いた還元型酸化グラフェン含有高分子微粒子の合成, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017 年 9 月 7 日, 神戸大学 (兵庫県)

6) 山根 三慶, 徳田 真芳, Stuart C. Thickett, Per B. Zetterlund, 南 秀人, イオン液体ポリマーを分散剤とした還元型酸化グラフェン含有汎用性高分子微粒子の合成, 色材協会創立 90 周年記念会議, 2017 年 10 月 18 日, 学士会館 (東京都)

7) Hideto Minami, Colloidal structure using hydrogen bonding interaction between colloidal stabilizer, The First Materials Research Society of Thailand International Conference, 2017 年 11 月 2 日, Chiang Mai (タイ)

8) Hideto Minami, Formation of colloidal chain using hydrogen-bonding interaction, Energy Materials Nanotechnology Meeting, 2017 年 12 月 4 日, Orlando (アメリカ)

9) Hideto Minami, Masayoshi Tokuda, Mitsuyoshi Yamane, Stuart C. Thickett, Per B. Zetterlund, Preparation of polymer particles containing reduced graphene oxide stabilized by poly(ionic liquid), The 6th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres (ASEPFPM2018), 2018 年 3 月 8 日, ハピリンホール (福井県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南 秀人 (MINAMI, Hideto)  
神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 20283872

(2) 研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]  
Per B. Zetterlund  
University of New South Wales, Professor  
研究者番号: 20322365

[その他の研究協力者]

鈴木 登代子 (SUZUKI, Toyoko)  
神戸大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 40314504