

令和元年6月26日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06841

研究課題名(和文)単分散ナノラテックスの環境低負荷型合成プロセスの開発および周期性ナノ構造材料創製

研究課題名(英文)Environmentally-friendly process for obtaining monodisperse polymer nanoparticles and their applications for periodic nanostructured materials

研究代表者

石井 治之 (Ishii, Haruyuki)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授(テニュアトラック)

研究者番号：80565820

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノラテックスの環境低負荷型合成法を開発するとともに、本手法の適用範囲の拡大を試みた。吸着力の強い界面活性剤を用いる本手法は、従来の界面活性剤の10分の1の添加量でも、十分な小粒径化効果を有することがわかった。また本手法は、合成する粒子の表面電荷が正・負に関わらず、粒子合成が可能であり、様々な種類のラテックス合成に適用できる可能性が示された。

また、合成した粒径100nm以下の単分散ナノラテックスを用い、金ナノ粒子を添加することで、センシングデバイス等に应用可能な2成分粒子配列体作製に成功した。これはナノラテックスの粒径均一性に起因する自己組織化を利用した低コスト・低エネルギーな手法である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

工業・材料分野で欠かせない基盤材料であるラテックス(ポリマー粒子)の環境に優しい合成法を開発した。本手法は吸着力の強い界面活性剤を用いることで、乳化重合法で用いる界面活性剤の添加量を従来の10分の1に低減することに成功した。これにより、粒子洗浄操作をほとんど必要とせず、また廃液処理の負荷も低減できるため、環境低負荷かつ低コストな微粒子合成プロセスである。

また、合成粒子は粒径100nm以下にあるにも関わらず、粒径の均一性が非常に高い。したがって、各種デバイス素子として有用な新規ナノ構造体や、薬物輸送担体などの機能性ナノ粒子への応用展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Novel process for latex nanoparticle synthesis has been developed by using ionic surfactants with high adsorption power. Since the amount of surfactant needed in our method is much lower than that in conventional emulsion polymerization, our method is environmentally-friendly and enables reduction in process cost. In this study, our method was able to be applied to synthesis of latex nanoparticle with positive charge as well as that with negative one. This result suggests that our environmentally-friendly method enable production of monodisperse latex nanoparticles with various surface charges.

Sub-100 nm monodisperse latex nanoparticles obtained in our method assemble spontaneously to form periodic nanostructures. By using this phenomenon, periodic binary particle assembly was successfully prepared by using suspension of the latex nanoparticles and gold nanoparticles. This assembly can be used as high-sensitive devices by employing plasmonic properties of gold nanoparticles.

研究分野：材料化学工学

キーワード：ナノラテックス 単分散ポリマー粒子 2成分粒子配列体 自己組織化 乳化重合 界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

粒径が 50 nm 以下のポリマーナノ粒子(ナノラテックス)は近年用途が広がっており、その粒径分布は狭く単分散であることが求められている。例えば、医療・分析分野では、個々のナノラテックスの性能が均一であればあるほど、ナノラテックス表面へのタンパク質や抗体の吸着に伴う検出感度は向上することが期待できる。ナノ構造材料分野では、単分散粒子の自己組織化を利用したコロイドナノ結晶を作製できる。これは、これまでサブミクロンからミクロンサイズの粒径域のポリマー粒子を用いて作製されてきたコロイド結晶・ポーラス材料の微細化を可能にする。しかしながら、一般的なナノラテックス合成法である乳化重合法では、粒径 50 nm 以下で単分散粒子の合成は困難である。これは、乳化重合法が界面活性剤を大量に添加して行う合成法であるため、粒子発生が重合中後期でも生じてしまうためである。さらに、大量に使用した界面活性剤の除去に関わる処理コストは、製造コストを圧迫する原因となる。したがって、製造コストが低く環境低負荷であり、かつ粒径均一性の高いナノラテックス合成法の開発は急務である。

2. 研究の目的

従来の乳化重合法に比べて界面活性剤使用量を 1/10 以下に低減した環境低負荷な水相重合法により、粒径分布が非常に狭い「単分散ナノラテックス」粒子を合成する。これまで精密な制御が困難であった粒子径 100 nm さらには 50 nm 以下の領域において、粒径が均一でかつ、粒子の表面電位や表面官能基を制御できる合成手法を確立する。本手法が、粒子の表面電荷が正、負によらない幅広い条件で有用であることを示すことを目的とする(図 1(A))。

また、合成した単分散ナノラテックスの自己組織化を利用した周期性ナノ構造体の作製を行い、これまで報告例のない微細なナノ構造体の創製およびその応用について検討する(図 1(B))。粒径 100 nm 以下のナノラテックス集積体をはじめ、その集積体を鋳型としてナノ粒子を集積させた構造の作製を目指す。

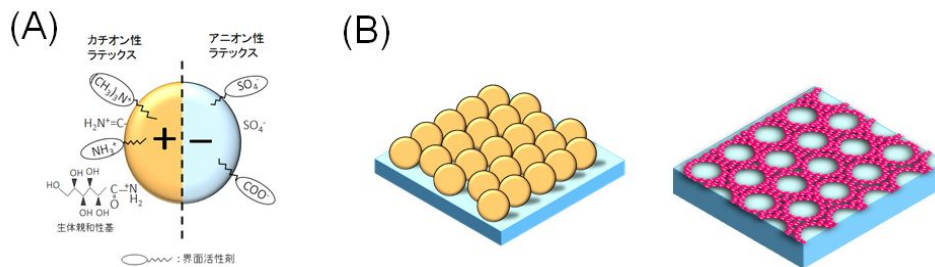


図 1 (A) カチオン性あるいはアニオン性のナノラテックスの模式図。
(B) 単分散ナノラテックスを利用した周期性ナノ構造体。

3. 研究の方法

1 単分散ポリマーナノ粒子の合成

既報 (Ishii et al., *Polymer* 77, 64-69 (2015)) を参考に、ラジカル重合によりポリマーナノ粒子の合成を行った。SO₄ 基を持つイオン性界面活性剤水溶液にモノマーであるスチレンやメタクリル酸メチル(MMA)を投入し、続いてイオン性の重合開始剤を添加し、重合を開始した。アニオン性界面活性剤を用いる場合はアニオン性のイオン基を持つ重合開始剤を、カチオン性界面活性剤では(CH₃)₃N 基を持つカチオン性イオン基を持つ重合開始剤を用いた。界面活性剤には、臨界ミセル濃度(CMC)が 1mM より小さい吸着力の強いものを用いた。生成粒子の粒径や収率は、それぞれ電子顕微鏡や重量分析法で測定し、粒子数を算出した。

2 単分散ポリマーナノ粒子を利用した粒子集積体の作製

ポリマーナノ粒子単体の粒子配列体あるいは金ナノ粒子との 2 成分粒子配列体を作製した。親水化処理を施した基板に粒子懸濁液を滴下する、あるいは基板を粒子懸濁液に浸漬させ引き上げる手法で作製した。作製した粒子配列体は電子顕微鏡で観察した。2 成分粒子配列体では、顕微ラマン分光法により微量分子の検出を試みた。

4. 研究成果

1. 単分散ポリマーナノ粒子の合成

まず、アニオン性のポリマーナノ粒子の合成について、幅広い条件で合成を行った。同じ界面活性剤濃度条件でスチレン乳化重合系とスチレン-MMA 乳化共重合系を比較すると、共重

合系の方が粒子数は多く、すなわち小粒径な粒子が生成した。また、粒径均一性に関しても共重合系の方が幅広い濃度域でサイズの揃った粒子を合成できることがわかった。次に、CMCが数 mM の従来のアニオン性界面活性剤で行った乳化重合系との比較を行った。粒子数は界面活性剤濃度の増加に応じて上昇することが知られており、粒子数が大きいほど小粒径な粒子合成に有利である。図2は、同じ界面活性剤濃度条件下で合成した粒子の電子顕微鏡像である。右の従来の界面活性剤を用いた場合に比べ、CMCの小さい界面活性剤を用いて合成した粒子は明らかに小さい。また、従来の界面活性剤に比べ、吸着力が強い界面活性剤は添加量が1/5～1/10程度でも同等の小粒径化効果を示すことを確認できた。

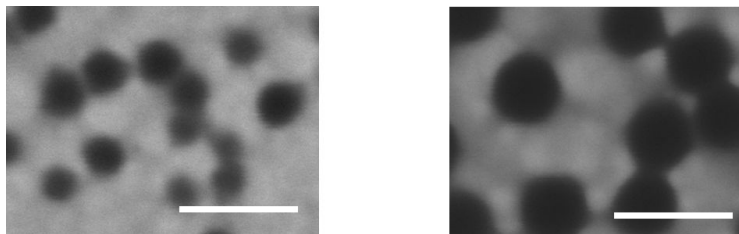


図2 合成したラテックスの電子顕微鏡像。同一の界面活性剤濃度条件下で合成した。用いた界面活性剤の CMC は、1mM 未満(左)および数 mM(右)。

また、吸着力が強い界面活性剤を用いる本手法は、従来どおりの界面活性剤を用いる乳化重合法に比べ、単分散な粒子が生成しやすい。本手法と従来法の違いを明確にするため、粒子の核生成段階に着目した。一般的に、界面活性剤分子は粒子の核生成段階に大きく寄与しており、粒子核あるいは成長段階の粒子に界面活性剤分子は吸着する。この吸着により水相中の界面活性剤濃度は低下し、界面活性剤が水相中で枯渇すると、核生成は停止するとされる。ここで、いつ界面活性剤が枯渇するのか推算した。粒径が均一な単分散粒子が生成した条件では、生成した粒子が直径 10nm に成長するより早く、界面活性剤の枯渇が生じると見積もられた。すなわち、吸着力が強い界面活性剤を微量添加する本手法は、単分散粒子を合成する上で優位であることが確かめられた。

本手法をさらにカチオン性ポリマーナノ粒子の合成にも展開した。CMC が 1mM 以下および 1mM 程度のカチオン性界面活性剤をそれぞれ用いて合成を試みた。その結果、CMC が小さい界面活性剤を用いた場合の方が小粒径な粒子が生成し、アニオン性ポリマーナノ粒子と似た傾向を示した。また、粒径 100 nm 以下の単分散粒子の合成に成功した。

以上より、吸着力の強い界面活性剤を利用した本乳化重合系は単分散粒子の合成に適しており、粒子の表面電荷に関わらず幅広い表面組成を持つ単分散ナノラテックスの合成を可能とする手法であることを示唆する結果を得た。

2. 単分散ナノラテックスの応用展開

単分散ナノラテックスを微粒子合成に微粒子合成に応用すると、均一な構造を微粒子の合成が可能である。本研究では、均一な空隙を持つ中空粒子や、均一な表面凹凸構造を持つ単分散粒子の合成に成功した。

また微粒子は単分散であれば、自己組織化し規則的な粒子配列体を形成する。これは微粒子懸濁液を基板に展開するだけで形成するため、低コストで簡便な規則構造の作製法である。本研究で合成した粒子では、粒径 100 nm 以下の単分散ナノラテックスである。この単分散ラテックスは、基板に展開するだけで容易に自己集積化することができた。ここで粒径 10nm 程度の金ナノ粒子と単分散ナノラテックスを混合し、その懸濁液を基板に添加した。すると、単分散ナノラテックス集積構造の間に金ナノ粒子を集積させることに成功した(図3)。金ナノ粒子は近接しているため、互いに相互作用し、金ナノ粒子由来のプラズモン吸収がレッドシフトした。以上より、周期的な粒子集積体の作製に成功した。これらは微量の分子を検出できるセンシングデバイスといった応用が期待できる。

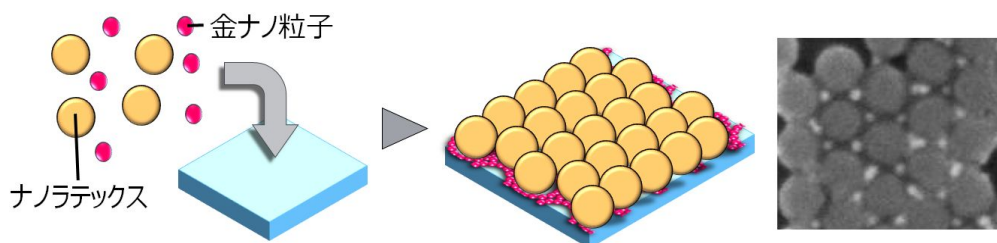


図3 単分散ナノラテックスと金ナノ粒子の周期性2成分粒子配列体

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

1. H. Ishii, S. Kawai, D. Nagao, M. Konno, Phosphor-free silica-coating of monodisperse cores for dual functionalization with luminescent and mesoporous shell, *Micro.Meso. Mater.*, 241, 366-371, (2017) 査読あり

〔学会発表〕(計5件)

[招待講演] H. Ishii, S. Kawai, M. Konno, D. Nagao,
A facile route to obtain mesoporous silica nanoparticles with phosphor-free luminescence,
Energy Materials and Nanotechnology Milan Meeting (2018年7月)

[受賞講演] 石井治之、単分散ポリマーナノ粒子の環境低負荷型合成法の開発
化学工学会第83年会(2018年3月)

A. Yahata, H. Ishii, D. Nagao, Fabrication of Ordered Structure Incorporating Gold Nanoparticles for Highly Sensitive Detection of Chemical Components,
The 6th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres
(2018年3月)

[招待講演] H. Ishii, H. Nakazawa, N. Kuwasaki, M. Ishii, M. Konno, D. Nagao
Advanced Emulsion Polymerization with a Tiny Amount of Low CMC Surfactant
The 6th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres
(2018年3月)

[招待講演] H. Ishii, Environmentally adaptable system for monodisperse polymer nanoparticle production, 化学工学会第49回秋季大会(2017年9月)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

受賞(計2件)

1. 化学工学会 研究奨励賞(玉置明善記念賞)(2018.3.13)
石井治之、“単分散ポリマーナノ粒子の環境低負荷型合成法の開発”
2. Award to the best poster, 10th World Congress of Chemical Engineering (2017. 10.5)
Haruyuki Ishii, Kanji Kadowaki, Yui Tajima, Daisuke Nagao, Mikio Konno, “Synthesis of golf ball-like particles by heterocoagulation between monodisperse polymer particles and oil droplets”

ホームページ等:

研究代表者 Rsearchmap <https://researchmap.jp/read0149980/>

石井研究室紹介 http://kenkyu.yamaguchi-u.ac.jp/tenure/faculty/member/ishii_r.php

東北大学長尾研究室 <https://www.che.tohoku.ac.jp/~mpe/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 該当者なし

(2)研究協力者 (東北大学)

研究協力者氏名: 長尾 大輔 教授

ローマ字氏名: Nagao Daisuke

研究協力者氏名: 今野 幹男 名誉教授

ローマ字氏名: Konno Mikio

研究協力者氏名: 八幡 あゆみ

ローマ字氏名: Yahata Ayumi

研究協力者氏名：中沢 仁
ローマ字氏名：Nakazawa Hitoshi

研究協力者氏名：村上 槇菜
ローマ字氏名：Murakami Makina

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。