

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13607

研究課題名(和文)精密微粒子設計に基づくコロイド準結晶の創成

研究課題名(英文) Fabrication of colloidal quasicrystals based on precisely designed fine particles

研究代表者

大野 工司 (Ohno, Kohji)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：00335217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：構造の明確な粒径分布の狭いディスク状粒子を精密に合成するために、単分散ポリスチレン球状粒子を少量の良溶媒であるTHFを含んだ水に分散し、その分散液を回転圧縮装置内で攪拌した。得られた粒子を使って、メタクリル酸メチルおよびスチレンの原子移動ラジカル重合を行い、分子量分布の狭いグラフトポリマーで修飾したディスク状粒子を合成することに成功した。さらに、水酸化コバルトディスク状粒子を合成し、それをシリカ被覆後にポリマーブラシを付与する経路を新規に開発した。ポリマーブラシ付与ディスク状粒子の秩序形成の過程を共焦点レーザーキャン蛍光顕微鏡を用い観察した。

研究成果の概要(英文)：In order to precisely synthesize disk-like particles with narrow particle size distribution of the structure, the monodispersed polystyrene spherical particles were dispersed in water containing a small amount of THF as a good solvent, and the dispersion liquid was stirred in a rotary compression apparatus. Using the obtained particles, atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate and styrene was carried out to synthesize disc shaped particles modified with a graft polymer having a narrow molecular weight distribution. In addition, we have newly developed a route to synthesize cobalt hydroxide disk like particles grafted polymer brushes. The process of ordered formation of the hybrid particles was observed in real space using a confocal laser scanning fluorescence microscope. As a result, it was revealed that the formed ordered structure largely depends on the molecular weight of the graft polymer of the hybrid particles, that is, their aspect ratio.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 高分子構造・物性 ナノ材料 表面・界面物性 自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

硬いディスク状粒子を二次元平面にぎっしり並べると、粒子の中心は正3角形や正6角形に並ぶ。堂寺氏らは、硬いディスク状コア粒子に柔軟なシェル層が付いた粒子を同様に並べるとどのようなようになるのか？、これをシミュレーションにより調査した (T. Dotera et al. *Nature*, 2014, 506, 208)。その結果、シェル層の厚みや粒子の数密度が一定条件を満たす時に、正10、12、18、24角形の対称性を持つ準結晶が形成することを見出し、世界的な注目を集めた。

他方、我々は、表面開始リビングラジカル重合により最近まで未知・未開拓であった高分子組織体、濃厚ポリマーブラシを世界に先駆けて合成・開発した。特に、同法により各種微粒子の表面にその分散性を全く損なうことなく濃厚ポリマーブラシを付与する技術をはじめて開発するとともに、この複合微粒子が高度に膨潤伸張したポリマーブラシ間の立体斥力を駆動力として全く新しいタイプのコロイド結晶を形成することを発見した。これは、複合微粒子の構造の均一性と極めて優れた溶媒への分散性を示す実験的証拠である。

### 2. 研究の目的

結晶でも非晶質でもない第3の状態「準結晶」は、2011年にシェヒトマン氏がノーベル化学賞を受賞したことによりその存在を広く知られることになった。上述の通り、堂寺氏らはディスク状コア-シェル型粒子をモデルとした数値シミュレーションにより準結晶の形成原理を解明した。しかし、実験的検証には至っていない。その最大の原因は、構造の明確な粒径分布の狭いディスク状粒子が合成できていないことにある。本研究の目的は、その問題を解決し、準結晶の科学に寄与することであり、以下のことを具体的な目標とする。(1) 均一性と分散性に優れたポリマーブラシ付与ディスク状粒子の精密合成。(2) ディスク状複合粒子の自己組織化の構築と精密構造解析。

### 3. 研究の方法

粒径 2.1  $\mu\text{m}$  の単分散 polystyrene 微粒子 (PSP)、純水、tetrahydrofuran (THF)、非イオン性界面活性剤をスクリー管に入れ混合した。この溶液を攪拌子により 90 時間攪拌することで、ディスク状 PSP の合成した。水に分散させたディスク状 PSP、polyallylamine hydrochloride (PAH)、NaCl の水溶液を 1h 攪拌した後、エタノールで洗浄した。得られた PAH 付与ディスク状 PSP を、28%アンモニア水溶液と KCl 含有エタノールの混合液に分散させ、攪拌下、tetraethyl

orthosilicate (TEOS) のエタノール溶液を 30 分かけて滴下することでディスク状 PSP 表面をシリカ層で被覆した。さらに、このシリカ被覆ディスク状粒子 (ディスク状 SiPSP) が有機溶媒中で形状を保持できるよう、PAH 付与とシリカ被覆を 3 回行った。得られたディスク状 SiPSP を原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開始基を有するシランカップリング剤 (2-bromo-2-methyl)propionyloxypropyl triethoxysilane (BPE) で処理することにより、その表面に重合開始基を固定化した。表面開始 ATRP による methyl methacrylate (MMA) の重合は、フリー開始剤として ethyl 2-bromoisobutyrate、遷移金属触媒に CuBr、配位子に 2,2-bipyridine、溶媒に dimethylformamide を用い、開始基固定化ディスク状 SiPSP を加えて 60  $^{\circ}\text{C}$  で 24 時間行った。生成したフリーポリマー、および PMMA ブラシ付与ディスク状 SiPSP のフッ酸処理により切り出したグラフトポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) と分子量分布指数 ( $M_w/M_n$ ) をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、合成した複合微粒子の PS とシリカ、PMMA の重量比を熱重量分析 (TGA) により測定した。

200 mL ナスフラスコ Cobalt(II) chloride hexahydrate ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、hexamethylenetetramine を water/ethanol = 9/1 で溶解させ、90  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間還流した。得られた水酸化コバルト粒子を水で 3 回洗浄し SEM 観察を行った。この際、反応温度、濃度、溶液調整法などを検討した。得られた水酸化コバルトプレート状粒子 ( $\text{Co}(\text{OH})_2$  プレート) をシリカ被覆することを以下の通り行った。500 mL ニロフラスコに 28 wt%アンモニア水、EtOH を加え、超音波照射およびメカニカル攪拌しながら、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  プレートの水分散液を滴下した。さらに、TEOS、RITC-APTS(蛍光シランカップリング剤)、EtOH の混合溶液を滴下し、ソニケーションをかけながら 2 時間反応後、EtOH で洗浄した。

$\text{Co}(\text{OH})_2$  プレート表面への BPE の固定化および SI-ATRP を以下のように行った。ナスフラスコに EtOH で分散させたシリカ被覆  $\text{Co}(\text{OH})_2$  プレートを加え、攪拌しながら BPE と EtOH の混合液を滴下し、さらに 28 wt%アンモニア水と EtOH の混合液を滴下した。17 時間室温で攪拌後、DMF で洗浄を行った。この粒子を用いて PSP と同様の手法を用いて SI-ATRP を行った。

複合微粒子の自己組織化の観察は特殊ガラスセルの中で静置後、共焦点スキャンレーザー顕微鏡で行った。

### 4. 研究成果

PSP のディスク化処理において、室温で反応を行った場合、PSP がディスク状に変形し

たものの、粒径が均一なものでは得られなかった。そこで、PSPのTHFによる膨潤の度合いと分散性の2点に着眼し、条件を最適化した。具体的には、攪拌前に二晩振とうすることでPSPをTHFにより均一に膨潤させ、さらに4°Cの低温下で攪拌を行うことでPSPからのTHFの揮発を防いだ。また、攪拌中3h毎に超音波をかけることで、PSPの分散性を向上させた。この結果、直径約3.3 μm、厚さ約0.8 μmの単分散なディスク状PSPを得ることに成功した。

シリカ被覆をゾル-ゲル法で行った結果、その表面が完全に被覆されていないことが確認された。そこで、ゾル-ゲル反応を行う前にPAHをディスク状PSP表面に付与することで、その表面に正電荷を持たせ、負電荷を持つTEOSを選択的に吸着させた。さらに、この工程を繰り返すことで、有機溶媒中でもPSコアが溶出することのない、より厚い均一なシリカ層で被覆することに成功した。生成したフリーポリマー、およびグラフトポリマーのGPC測定の結果から、共に $M_n=230000$ 、 $M_w/M_n=1.19$ であることを確認し、重合が制御されて進行していることがわかった。重合前後のディスク状SiPSPのTGA測定の結果、重合後のディスク状SiPSPは重合前と比べてより大きく重量が減少したことから、微粒子表面にポリマーがグラフトされていることが確認された。TGA測定結果より得られたポリマーグラフト密度を計算したところ0.44本/nm<sup>2</sup>と見積もられたことから、ディスク状SiPSPにPMMA濃厚ブラシを導入出来たと結論した。さらに、このPMMAブラシ付与ディスク状SiPSPをトルエンに分散させ、それをシャーレ中の水面上にキャストしたところ、粒子の凝集が全くない二次元配列単層膜を形成し、また膜面内にすべての粒子面が平行して配列していることが確認された(図5)。結論として、非常に形状の均一なディスク状粒子を作製し、その表面にPMMA濃厚ブラシを導入することに成功した。

塩化コバルト六水和物とヘキサメチレンテトラミンを用いた当初の粒子合成において、得られた微粒子をSEM観察すると正六角形の粒径が不均一なものが得られた。様々な条件を検討した結果、塩化コバルトの量を変えて合成すると、濃度を上げると粒径が小さくなるが不均一で、アミンの濃度を上げると粒径が大きくなるが不均一だった。温度を上げると粒径が大きくなるが不均一であり、室温でオイルバスにつけ90°Cに昇温したが、粒径を制御できなかった。塩化コバルトを溶媒にとかし90°Cにしてからアミン溶液を一気に加えたが不均一で、塩化コバルトとアミンを分けて調整し室温で塩化コバルト溶液にアミン溶液を滴下し90°Cに昇温すると、

サイズは比較的均一になった。また、生成物の量が少ないので1Lスケールでの反応も試みた。塩化コバルトとアミン分けて調製し室温で滴下し混合溶液を合成後、90°Cに昇温したが不均一であった。塩化コバルトとアミン分けて調製し塩化コバルト溶液を90°Cに昇温し、アミンを一気に加え反応すると、粒径は比較的均一になった。また、塩化コバルトの量を5mMにすると不均一であった。さらに3Lスケールに上げ反応させた。塩化コバルトとアミン分けて調製し塩化コバルト溶液を90°Cに昇温し、アミンを素早く加えた時、比較的サイズの揃った微粒子の合成に成功した。

Co(OH)<sub>2</sub>プレート状粒子の分散性の向上をはかり、かつ共焦点スキャンレーザー顕微鏡で観察するために、蛍光シランカップリング剤を添加したTEOS溶液によりシリカ層の導入を行った。得られた微粒子を洗浄後、HCl処理することでCo(OH)<sub>2</sub>微粒子を溶解させ中空のプレート状微粒子を合成することに成功した。TEM観察の結果、シリカ層の厚さはおよそ30nm前後であることがわかった。また、シリカ導入後の微粒子の溶媒中での分散性が向上していることを確認した。上記でシリカ層を導入したCo(OH)<sub>2</sub>微粒子表面にNH<sub>3</sub>aq.触媒を用いてEtOH溶媒中でBPE固定化を行った。固定化した微粒子を用いてDMF溶媒中で二つの条件でMMAの重合を行った。GPC測定、TGA測定の結果から、 $M_n=59,000$ 、 $M_w/M_n=1.15$ 、グラフト密度0.20本/nm<sup>2</sup>、 $M_n=700,000$ 、 $M_w/M_n=1.28$ グラフト密度0.20本/nm<sup>2</sup>という結果を得た。このことから分散性を保持したままポリマーブラシの付与に成功したといえる。ちなみにシリカ層を導入せずBPE固定化を試みたがグラフト密度が低い結果となった。

$M_n=700,000$ の微粒子をHCl処理することで中空のプレート状微粒子を合成しDMF溶媒に分散させ、スライドガラスにキャストしスぺーサーを置きカバーガラスで挟んだ。一日静置後、乾燥膜を共焦点レーザー顕微鏡により観察した。プレート状の形は観察されず、曲がったものが観察された。また、DMF溶媒中でも同様の形状の粒子が得られた。これはポリマーの長さが長く、シリカ層が薄いため溶媒の浸透圧により変形したと考えられる。そこで複合微粒子をHCl処理せず、toluene中に分散した溶液をセルに調製し、セルを静置することで、複合微粒子を沈降させた。それを共焦点顕微鏡により観察を行った。セルの一番底面では比較的プレート状微粒子が配列していたが、底面から離れるにつれて配列しなくなる傾向にあった。

次に $M_n=59,000$ の複合微粒子をHClにより中空にしてDMFに分散後、セルに入れ沈

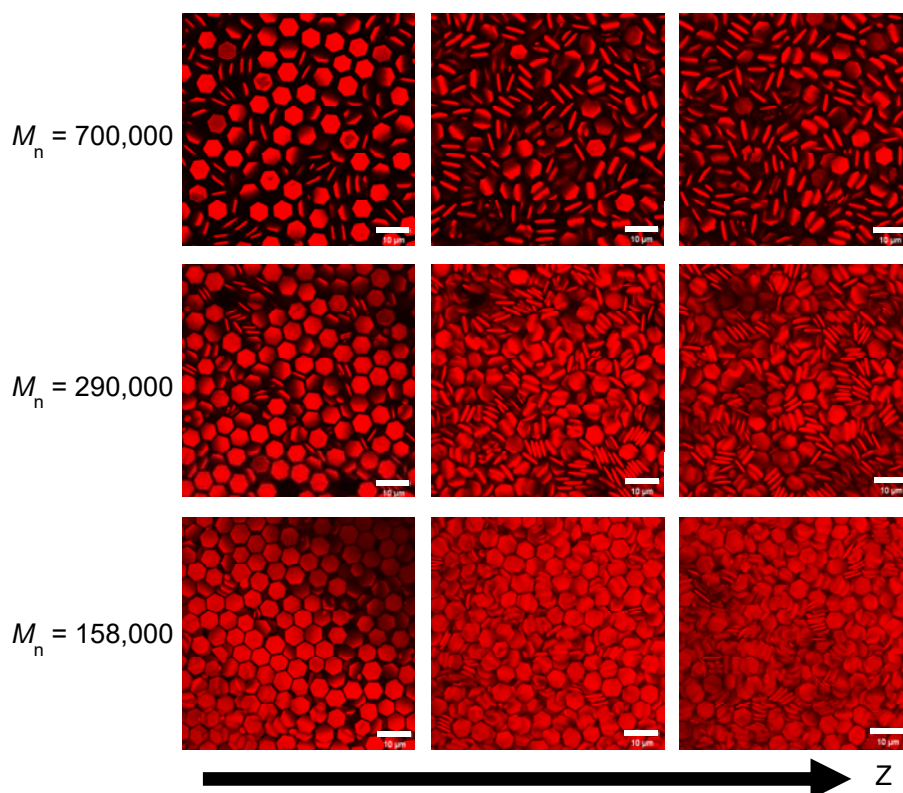


図 1. ポリマーブラシ付与水酸化コバルト粒子分散液の共焦点レーザー स्क্যান顕微鏡写真

降後観察を行った。 $M_n = 700,000$  の複合微粒子とは違いプレートの形状を保持したままであった。セルの一番底面付近では、配向した様子が観察されたが、底面から  $30 \mu\text{m}$  離れたところでは配向性が失われた。

さらに、規則配列した構造形成を行うために複合微粒子と比重を合わせた溶媒に分散させ観察を行った。この際用いた溶媒は 1,2-dichlorobenzene、1,2-dibromoethane、bromoform 等の混合溶媒である。用いた複合粒子は、 $M_n = 700,000$ ,  $M_w/M_n = 1.28$  グラフト密度  $0.20$  本/ $\text{nm}^2$ 、 $M_n = 290,000$ ,  $M_w/M_n = 1.09$  グラフト密度  $0.20$  本/ $\text{nm}^2$ 、 $M_n = 158,000$ ,  $M_w/M_n = 1.07$  グラフト密度  $0.21$  本/ $\text{nm}^2$  である。観察結果を図 1 に示す。分子量が小さくなるほどアスペクト比が大きくなるため配向性が上がっている観察結果となった。底面付近ではどの複合微粒子においても規則配列が確認できた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

① K. Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Hybrid Particles: Precise Synthesis and Self-Assembly”, 25th Polychar 2017 World Forum on Advanced Materials, Kuala Lumpur, Malaysia, 2017 年 10 月 10 日.

② K. Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Particles: Precise Synthesis and Self-Assembly”, 2017 KIPS International Symposium, Kyoto, 2017 年 9 月 7 日.

③ K. Ohno, “Synthesis and Self-Assembly of Polymer-Brush-Decorated Fine Particles”, 254th ACS National Meeting & Exposition, USA, 2017 年 8 月 24 日.

④ K. Ohno, “Self-Organized of Polymer-Brush-Decorated Hybrid Particles”, IUMRS-ICAM 2017 (The 15<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials), Kyoto, 2017 年 8 月 31 日.

⑤ K. Ohno, “Self-Assembly of Polymer-Brush-Decorated Colloids”, 91st ACS Colloid and Surface Science Symposium, USA, 2017 年 7 月 10 日.

⑥ K. Ohno, “Self-Assembly of Polymer-Brush-Decorated Particles Synthesized by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”, International Workshop on The 2nd Japan-Tiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, Ibaragi, 2016 年 12 月 17 日.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大野 工司 (OHNO, Kohji)  
 京都大学・化学研究所・准教授  
 研究者番号: 00335217