

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14072

研究課題名(和文)ホルミウム複合高分子ブラシ：磁性を示さない材料への無着色な磁性付与法の開発

研究課題名(英文)Holmium composite polymer brush: Development of colorless magnetic material

研究代表者

桑折 道済 (Kohri, Michinari)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80512376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ランタノイド元素の1種であるホルミウムを介した3次元(3D)ポリマーネットワークに基づくポリマーを主体とする磁性複合材料の作製を行なった。ポリアクリル酸と三価の特性のホルミウムからなる3Dポリマーネットワークを構築することで、ポリマー自体が磁石に反応する新しいタイプの磁性ポリマーを創製した。さらに、ポリマーグラフト粒子をテンプレートを用いることで、磁石に応答し、かつ無着色の磁性複合材料を得た。ホルミウムを介する3Dポリマーネットワークを使用するシンプルであるが新規な本手法は、磁性材料の基礎研究にのみならず、光学デバイスや着色デバイス開発など多くの可能性を有する手法である。

研究成果の概要(英文)：Here, we demonstrated the preparation of polymeric magnetic materials based on a three-dimensional (3D) polymer network via holmium atoms, one of the lanthanide elements. By creating the 3D polymer network composed with polyacrylic acid (PAA) and holmium atoms showing trivalent nature, we succeeded in the creation of a new category of the magnetic polymer in which the polymer itself responds to a magnet. In addition, polymeric scaffolds such as polymer-grafted particles made it possible to produce non-colored magnetic composite materials that respond quickly to the magnet. This simple and novel process of using a 3D polymer network via holmium atoms can be used in basic research on magnetic materials and hold a great potential for technological applications, ranging from optical to colored devices.

研究分野：高分子化学

キーワード：ホルミウム 磁性材料 磁性粒子 ランタノイド 高分子ブラシ

1. 研究開始当初の背景

材料化学の分野においては、温度、pH、光、二酸化炭素、または超音波に反応するポリマーをベースとする刺激応答性材料が、精力的に研究されている。なかでも、磁場に反応する磁性材料は、バイオメディカルイメージング、医療診断、メモリーデバイスなどのアプリケーションにおいて有用で、多くの研究がなされている。ポリマーをベースとする磁性複合材料は、通常、マグネタイト (Fe_3O_4) またはマグヘマイト ($\gamma-Fe_2O_3$) 粒子などの磁性ナノ粒子のドーピングによって調製されている。これまでに報告されている磁性複合材料の大半は、コロイド材料である磁性ナノ粒子をベースにしており、ポリマー自体が磁石に反応する磁性ポリマーは少ない。さらに、従来の磁性ナノ粒子は暗褐色であるため、複合後の材料に強い着色が生じ、光学材料や色材などの用途が制限されていた。これらの背景より、無着色な磁性複合材料の実現は重要な課題の1つである。ランタノイド元素は、4f 軌道のエネルギーが 5d 軌道のエネルギーよりも小さく、4f 軌道の電子が遮蔽されているため、磁氣的挙動などのユニークな機能を示す。特に、ホルミウムは、自然界の元素の中で最も高い磁気モーメント ($10.6 \mu_B$) を示し、着色がほとんどなく、ホルミウムを複合した材料開発は有用と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、ホルミウムを介した 3 次元 (3D) ポリマーネットワークに基づく無着色な磁性複合材料の開発を目指した (図 1)。ポリアクリル酸と、三価の特性を示すホルミウムからなる 3D ポリマーネットワークを構築することにより、ポリマー自体が磁石に反応する、これまでにない磁性ポリマーの開発を行なった。さらに、高分子グラフト粒子や、架橋高分子ゲルなどの高分子テンプレートを用いることで、磁石に素早く反応する磁性複合材料の開発を行なった。本手法は、ホルミウムを介した 3D ポリマーネットワークを使用するシンプルであるが斬新な手法である。本研究により、磁性材料の基礎研究のみならず、従来法では困難であった光学デバイス作製や色材としての応用などが飛躍的に進展することが期待される。

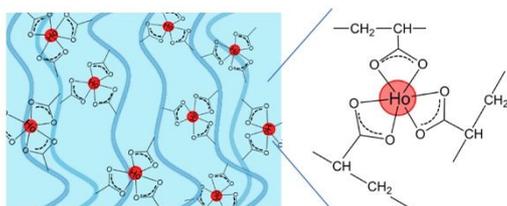


図 1 ホルミウムを介した 3 次元 (3D) ポリマーネットワーク

3. 研究の方法

表面開始 ATRP により、ポリ-tert-ブチルアクリレートブラシを作製後、加水分解を行うことでポリアクリル酸 (PAA) ブラシを作製した。次に、塩化ホルミウム (III) 六水和物を塩基性条件下で反応させることにより、ホルミウム原子を介した 3D ポリマーネットワークを構築した。基材として、シリコン基板ならびにシリカ粒子を用いた。

4. 研究成果

ホルミウム含有 3D ポリマーネットワーク層の磁石への応答

設計した磁性ポリマーの磁石への応答性を調べるため、シリコンプレート上にポリアクリル酸とホルミウム原子からなる 3D ポリマーネットワークを構築した。表面開始 ATRP により、ポリ-tert-ブチルアクリレートブラシを作製後、加水分解を行うことでポリアクリル酸ブラシ作製した。次に、塩化ホルミウム (III) 六水和物を塩基性条件下で反応させることにより、ホルミウム原子を介した 3D ポリマーネットワークを構築した。作製した 3D ポリマーネットワークの磁気応答を、大気圧下、乾燥条件下での原子間力顕微鏡 (AFM) 観察によって測定した。しかし、乾燥条件下でのポリマーネットワーク層の厚さの変化はほとんど観測されなかった。そこで次に、水を 1 滴試料に添加し、ポリマーネットワーク層が水中で膨潤した状態で AFM 測定を行なった。磁場印加下での測定は、サンプル基板の下に、ネオジウム磁石 (433 mT) をおいて行なった。サンプルには、ポリマーネットワーク層の厚みの異なる 3 種類の基板を用いた。

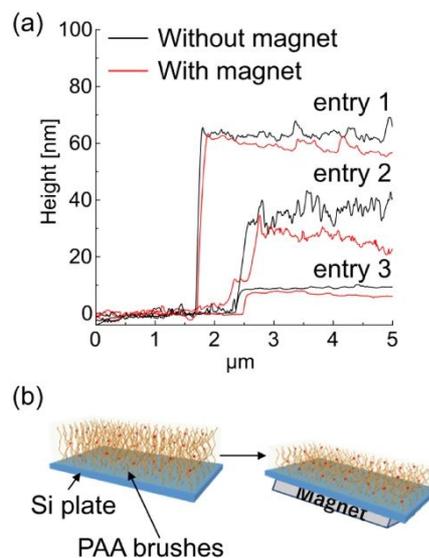


図 2 (a) 水膨潤状態の条件下でのホルミウム含有 3D ポリマーネットワーク層の AFM 高さプロファイル測定と、(b) ホルミウム含有 3D ポリマーネットワーク層が磁石へ応答する様子の模式図

図 2a は、磁石の非存在下（図 2 の黒線）および存在下（図 2 の赤線）での、3D ポリマーネットワーク層の AFM 高さプロファイルを示す。磁石がない状態のポリマーネットワーク層の平均的な厚さは、それぞれ、8.0、29、64 nm であった。一方、磁石がある状態では、膜厚は約 7.2、25、59 nm と減少した。3つのサンプルでの、ポリマーネットワーク層の厚さの収縮率は 11、15、8.7% で、厚みによらず比較的一定であった。ホルミウムを担持していない PAA ブラシは全く磁石に反応しないが、ホルミウム担持 PAA ブラシから調製したポリマーネットワーク層は、水中でネオジウム磁石に反応し、動的に収縮した（図 2b）。我々の知る限り、これは、磁石に反応するポリマーネットワーク層の動的挙動を観察した初の例である。

無着色な磁性粒子の作製

サブミクロンサイズの磁性粒子を作製するために、PAA グラフト化シリカ粒子をテンプレートとして使用し、前述と同様の手法でホルミウムを担持した。作製した粒子を、TEM-EDS でマッピングしたところ、ケイ素（Si）、酸素（O）およびホルミウム（Ho）のマッピング画像が重なった（図 3a）。また、XPS 測定より、サンプルの Ho4d スペクトルが得られたことから、ホルミウムの導入を確認した（図 3b）。担持したホルミウム量を定量するために、酸処理（0.1M 塩酸）により、固定化したホルミウム原子をシリカ粒子表面から回収し、ICP-AES により分析した。その結果、0.29 mmol-metal/ g-particle のホルミウムが担持されていることがわかり、ホルミウムを介して、シリカ粒子の表面に 3D ポリマーネットワーク層が形成されたことを確認した。作製した粒子は、水中でよく分散し、ほとんど沈殿は生じないことがわかった。

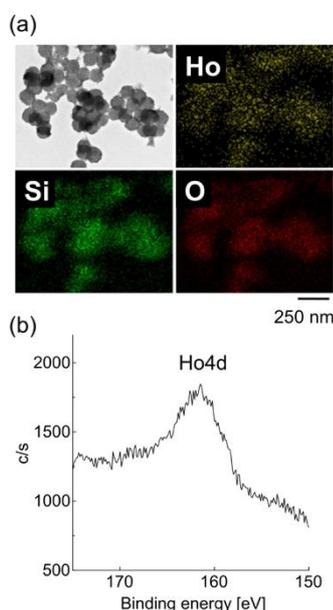


図 3 (a)磁性粒子の TEM-EDS マッピング像と (b) XPS 測定結果

作製した粒子の磁気応答挙動を調べた。粒子を水（1 wt%）に分散させたサンプル瓶の側面に、ネオジウム磁石（1T）を置いて、サンプルを静置した。3 分後には多くの粒子が引き寄せられ、10 分後には、磁石が置かれたガラス管の側面の周りにほとんどの粒子が引き寄せられた（図 4）。磁石を外すと、集磁されたサンプルは再び水中に分散した。

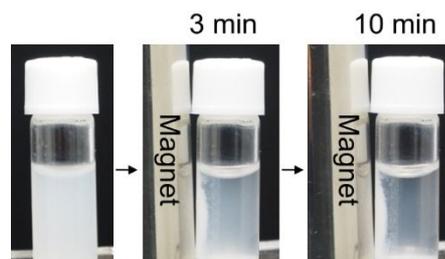


図 4 磁性粒子がネオジウム磁石に反応して引き寄せられる様子

本研究で磁性の源となるホルミウムは、ほとんど色がついていないことから、作製した磁性粒子は、ほとんど着色がなかった。着色の詳細を評価するために、ホルミウムを介した 3D ポリマーネットワーク層を有するガラスプレートの UV-vis 測定により、透過率を測定した（図 5）。3D ポリマーネットワーク層で被覆したガラスプレートは、カットオフ波長 450 nm (T450) での透過率は 90%以上であった。磁性 3D ポリマーネットワーク層で覆われたガラスプレートは、もとのガラスプレートとほぼ同じ透過率を示し、光学的に透明であった。従来の磁性粒子である Fe₃O₄ または -Fe₂O₃ 磁性ナノ粒子は暗褐色を呈するが、本方法によって無着色の磁性粒子を得ることに成功した。これらの無着色磁性材料は、色材や光学材料に使用することができ、従来の磁性材料には見られない特徴である。無着色であることの利点をいかした展開として、任意の色をつけた、着色磁性材料の作製があげられる。実際に、シリカ粒子表面にポリアクリル酸ブラシを導入する際に、染料モノマーを共重合すると、任意の色に着色された磁性粒子を得ることができた。

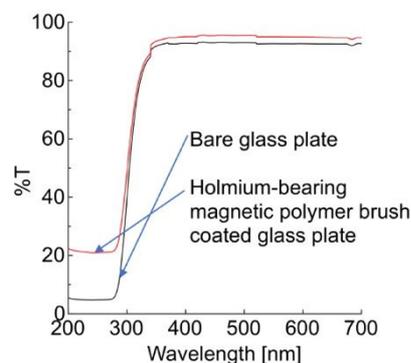


図 5 3D ポリマーネットワーク層で被覆する前後のガラスプレートの透過率測定

本研究では、ホルミウムを担持したポリアクリル酸からなる磁性ポリマーを調製し、基板上に構築した 3D 磁性ポリマーネットワーク層がネオジウム磁石に反応して収縮するという前例のない現象を見出した。また、磁性ポリマーネットワーク層で被覆されたサブミクロンサイズのシリカ粒子は、溶媒に分散した状態で、ネオジウム磁石に反応して集磁できることが示された。様々な基材にポリマーブラシを導入する技術は多くの研究例がある。このため、本研究で提案する手法は、様々なポリマーテンプレートを用いることで、多様な磁気応答材料の調製に展開できる可能性がある。さらに、Fe₃O₄ や γ-Fe₂O₃ 粒子などの磁性ナノ粒子を用いた従来の方法に比べて、材料の着色が起こりにくいため、光学材料や色材の開発への応用も期待される。今後、さらなる材料設計を行い、より良い材料開発へとつなげたい。

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)

[雑誌論文](計 20 件)

K. Hamada, M. Kohri, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, In-situ assembly of diblock copolymers onto submicron-sized particles for preparation of core-shell and ellipsoidal particles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2017, 512, 80-86, 査読あり

doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.035

M. Kohri, S. Yamazaki, A. Kawamura, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Bright structural color films independent of background prepared by the dip-coating of biomimetic melanin-like particles having polydopamine shell layers, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2017, 532, 564-569, 査読あり

doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.035

A. Kawamura, M. Kohri, S. Yoshioka, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Structural color tuning: Mixing melanin-like particles with different diameters to create neutral colors, *Langmuir*, 2017, 33, 3824-3830, 査読あり

doi:10.1021/acs.langmuir.7b00707

M. Morisue, Y. Hoshino, M. Shimizu, S. Tomita, S. Sasaki, S. Sakurai, T. Hikima, A. Kawamura, M. Kohri, J. Matsui, and T. Yamao, A metal-lustrous porphyrin foil, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 10703-10706, 査読あり

doi:10.1039/C7CC06159E

A. Kawamura, M. Kohri, T. Taniguchi,

and K. Kishikawa, Surface modification of polydopamine particles via magnetically-responsive surfactants, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 2016, 41, 301-304, 査読あり

doi.org/10.14723/tmrsj.41.301

N. Nishizawa, A. Kawamura, M. Kohri, Y. Nakamura, and S. Fujii, Polydopamine particle as a particulate emulsifier, *Polymers*, 2016, 8, 62, 査読あり

doi: 10.3390/polym8030062

A. Kawamura, M. Kohri, G. Morimoto, Y. Nannichi, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Full-color biomimetic photonic materials with iridescent and non-iridescent structural colors, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 33984, 査読あり

doi: 10.1038/srep33984

他 13 報

[学会発表](計 8 件)

桑折道済・柳本賢士・小白琴菜・谷口竜王・岸川圭希, 磁性ポリマーブラシ被覆による材料表面改質, 第 27 回日本 MRS 年次大会 (2017 年 12 月 5 日(火)~7 日(木), 横浜)

柳本賢士・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希・塩本昌平・小林元康, 磁場応答性ポリマーブラシによる基板表面の改質, 平成 29 年度 繊維学会秋季研究発表会 (2017 年 11 月 1 日(水)~2 日(木), 宮崎)

小白琴菜・柳本賢士・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, 平成 29 年度 繊維学会秋季研究発表会 (2017 年 11 月 1 日(水)~2 日(木), 宮崎)

柳本賢士・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, 磁場応答性ポリマーを用いた材料表面改質, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 (2017 年 10 月 17 日(月)~19 日(水), 船堀)

小白琴菜・柳本賢士・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, RAFT 重合を用いた β -ジケトン骨格を有するポリマーの作製と機能化, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 (2017 年 10 月 17 日(月)~19 日(水), 船堀)

柳本賢士・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, 磁場応答性ポリマーブラシによる材料表面改質, 第 66 回高分子討論会 (2017 年 9 月 20 日(水)~22 日(金), 松山)

柳本賢士・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, 新規磁場応答性ポリマーブラシによる材料表面改質, 第 34 回高分子学会千葉地域活動若手セミナー (2017 年 3 月 7 日(火), 葛飾)

柳本賢士・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, 磁性ポリマーブラシによる材料表面改質, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (2016 年 12 月 19 日(月)~22 日(木), 横浜)

〔図書〕(計2件)

桑折道済, ポリドーパミンシェルを有する微粒子の作製と機能, 高分子微粒子ハンドブック(監修: 藤本啓二), シーエムシー出版, 2017, 316 (分担 245-252).
M. Kohri and A. Kawamura, Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects (Eds. A. Mendez-Vilas and A. Solano-Martín), Formatex Research Center, 2016, 591 (分担 159-168).

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 磁性材料及び磁性材料の製造方法

発明者: 桑折道済・小白琴菜

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2018-045410

出願年月日: 2018年3月13日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb03/saito/toppu.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑折 道済 (KOHRI, Michinari)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 80512376