

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05975

研究課題名(和文)無機微粒子内包ポリマーカプセルのワンポット作製法の開発

研究課題名(英文)One-pot synthesis of polymer particles with encapsulated inorganic particles by sol-gel process inside the capsules

研究代表者

鈴木 登代子 (Suzuki, Toyoko)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：40314504

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)：本研究は、ポリマーカプセル内ゾルゲル反応によるワンポットシリカ粒子内包カプセル作製法を確立させ、さらに他の金属粒子内包系へと発展させることを目的とした。生成機構の解明に取り組み、カプセル径やゾルゲル反応条件により内包するシリカ粒子の数や大きさを制御することが可能となった。また、内包無機物をシリカに変わり、有機合成反応において良く用いられている金属触媒の一つであるパラジウムや金ナノ粒子含有ポリマーカプセルの作製に取り組んだ。特に、金ナノ粒子内包カプセルを作製するために、塩化金酸水溶液の滴を複数含んだモノマー滴(ダブルエマルジョン)を用い、新たな水溶性物質内包カプセル作製法を提案できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、通常均一溶液系で行われるゾルゲル反応を、ミクロンサイズのカプセル内という不均一系の限られた反応場において制御し、シリカをはじめとする無機微粒子の構造制御を試みる新しい取り組みである。また、粒子内包カプセルは既に提案された粒子材料であるが、多段階を要し、粒子の安定性にも問題があった。それに対し、本手法はワンポットで有機溶剤無しに分散安定性良く作製できる。高分子及び無機材料工学分野の両観点から、注目される複合材料作製法及び材料である。さらに、カプセルを有機合成反応系に適用すると、金属触媒の取扱の安全性向上だけでなく、回収が容易で触媒の再利用も期待されることから、本研究は意義深い。

研究成果の概要(英文)：Poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-methyl methacrylate)(P(EGDM-MMA)) particles with encapsulated tetraethyl orthosilicate (TEOS) were prepared via suspension polymerization using the Self-assembling Phase Separated Polymer (SaPSeP) method which is preparation method for hollow polymer particles. After the polymerization, aq. NH₃ was subsequently added to the dispersion as a catalyst for sol-gel process, resulting in formation of P(EGDM-MMA) particles with encapsulated SiO₂ particles. The sol-gel process proceeded in the water domains and SiO₂ particles were formed only inside the capsules. The morphology of SiO₂ particles can be controlled by the coalescence behavior of the domains.

Moreover, polymer capsules with Pd particles and a Pd complex and the capsules with Au particles were also prepared. Obtained capsules acted as a catalyst for the Suzuki-Miyaura cross coupling and/or reduced reaction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with NaBH₄.

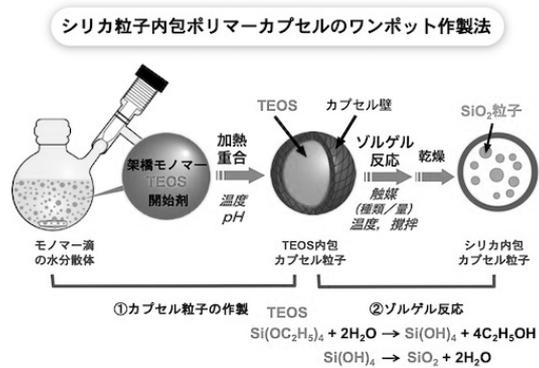
研究分野：高分子コロイド化学

キーワード：ポリマーカプセル ゾルゲル反応 不均一重合 フェムトリアクター 粒子内包カプセル ダブルエマルジョン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、ポリマーカプセルをリアクターとして用い、微小な空間での反応制御を行うことによる、新しい高分子微粒子の機能化法に関する研究に注力しており、そのひとつに、下図のスキームに示したポリマーカプセル内でのゾルゲル反応によるシリカ粒子内包カプセルの作製がある。本課題は無機（金属）粒子内包ポリマーカプセルを、ラジカル重合後のゾルゲル反応のワンポットで作製するものであり、特に、シリカ内包カプセル粒子の形成機構の解明、及びカプセル内部のシリカの形態制御を目的とし、内包されるシリカの形成に影響を及ぼす諸因子について詳細な検討を行った。



2. 研究の目的

本研究では、ポリマーカプセルをフェムトリアクターとし、その内部でのゾルゲル反応を行うことによるシリカ粒子内包ポリマーカプセルのワンポット作製法を確立する。さらに、カプセル壁の架橋網目構造を利用した分子ふるい機能を有した反応リアクターとしての応用を見据えるほか、さらに、本作製法の適用範囲拡大を目指し、シリカ以外の無機（金属）粒子を内包するカプセル作製法へ発展させることを目的とする。

3. 研究の方法

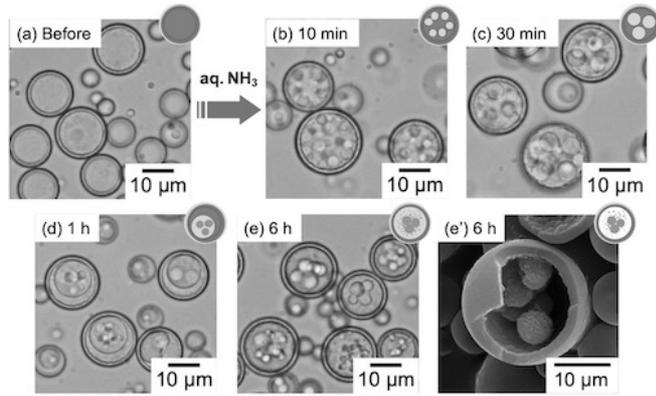
カプセルの作製方法（基本的な重合処方）：架橋モノマーとしてジメタクリル酸エチレングリコール（EGDM）、共モノマーとしてメタクリル酸メチル（MMA）を選択し、これらに TEOS と低温アゾ開始剤からなる均一溶液を、0.3 wt%のポリビニルアルコール（PVA）水溶液中に加え、分散滴を機械的攪拌により作製した。代表的な仕込み重量比は EGDM/MMA/TEOS = 1/1/2 で行った。窒素置換後、30℃で6時間懸濁重合を行ない、TEOS 内包 P(EGDM-MMA)カプセルを作製した。重合後のエマルジョンに、ゾルゲル反応触媒としてアンモニア水を添加して、ゾルゲル反応を同様に 30℃で進行させた。

4. 研究成果

4-1 カプセル内ゾルゲル反応によるシリカ粒子内包カプセル作製法の確立

本重合系では、仕込み比通りの TEOS 内包カプセルが得られ、適切なアンモニア水濃度ではゾルゲル反応はカプセル内でのみ進行し、すべての TEOS がシリカに転化することを確認している。また、より詳細に検討を行うために、粒子径を揃えた懸濁滴を作製することを試みたが、SPG 膜乳化法ではシリカの前駆体である TEOS が SPG 膜に浸透してしまい、膜を疎水化処理するなど試みたが、適用はできなかった。また、マイクロ流路装置を用いて同様に単分散滴作製を試みたが、現在市販されている流路径の最小適用範囲が、カプセルの生成範囲よりも3倍ほど大きく、流路条件を検討したものの、単分散化には至らなかった。そのため、より多くのサンプルよりデータを得、分級を細かく行うことで評価した。

右図1のように光学顕微鏡を用いて経時的な顕微鏡観察を行いながら、生成機構の解明に取り組んだ。ゾルゲル反応の進行に伴い、副生したエタノールが媒体中へ放出されるため、その体積減少分の媒体（アンモニア水）がカプセル内へ浸入しTEOS相でドメインを形成する。この水ドメインがゾルゲル反応場となる。水ド



ドメインの合一 (=反応の進行) とともに、シリカも凝集成長する。水ドメインの合一挙動により、シリカ粒子の数や大きさが決定される傾向にある。図2中で、20 μm程度のカプセルでは複数のシリカが形成しているのに対し、より小さいものには1つしか形成していない。生成シリカ数にはカプセル径の影響は大きく、典型的な処方TEOS内包カプセル、アンモニア濃度がTEOS 10倍モルを加えた場合、その閾値は7-8 μmであった。

重合後ゾルゲル反応触媒としてアンモニア水を添加すると、カプセル内のTEOSがアンモニア水により加水分解反応を受けると、TEOS 1分子から4分子のエタノールが脱離する。経時的に、エタノール濃度（懸濁液全体と媒体のみ）をガスクロマトグラフで測定したところ、この副生したエタノールは速やかにカプセル外の媒体に放出されることが確認された。カプセル内にはその体積減少分を埋めるために、媒体の水が浸入することから、この媒体が油性成分のTEOS内で水ドメインを形成し、反応の進行と共にそれは合一を繰り返しながら大きさを増し、その中にシリカ粒子が観察された。この水ドメインがシリカ粒子生成の反応場であるほか、ゾルゲル反応過程における水ドメインの数が生成シリカ粒子数に強く影響することが明らかとなった。

水ドメインの合一挙動が内包シリカの形状に影響を与えることを確認するために、TEOS内に油性界面活性剤を加え、水ドメインを安定化させた。すると、微小な水ドメインが無数にTEOS内に生成し、作製されるシリカ粒子も微細なものとなった(図2a)。予め、懸濁液中に水ドメインを存在させてから、ゾルゲル反応を行うと、ひとつあった水ドメインがひとつのまま、ゾルゲル反応の進行に伴って徐々に大きさを増し、最終的にはカプセル内にひとつのシリカ粒子が生成した(図2b)。このように、水ドメインの合一挙動が内包シリカの数や大きさに強く影響した。

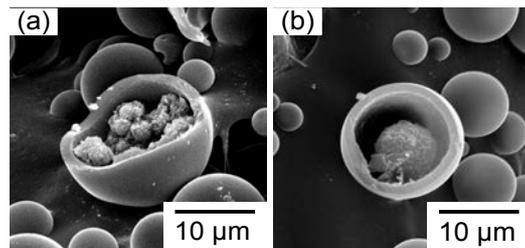


図2 カプセル内ゾルゲル反応により生成したシリカ粒子内包カプセルのSEM写真。(a)界面活性剤SPAN80添加系。(b)水ドメイン存在系

また、ゾルゲル反応触媒にはアンモニア水を用いたが同じ塩基性触媒であっても、水酸化ナトリウムを用いた場合、ゾルゲル反応はほとんど進行しなかった。ナトリウムイオンもしくは水酸化イオンなどの親水性の高いイオン塩は、ポリマーからなるカプセル壁を通過しにくく、TEOSと接触しなかったと推

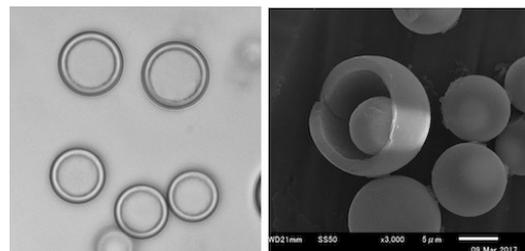


図3 塩酸触媒を用いたカプセル内ゾルゲル反応により生成したシリカ粒子内包カプセルの光学顕微鏡写真とSEM写真

察された。また、酸性触媒である塩酸の場合、ゾルゲル反応が進行しても、図3aのようにカプセルの中には何も観察されなかったが、乾燥すると図3bのようにひとつの大きなシリカ粒子を内包したカプセルが得られた。シリカ粒子は上のアンモニア系に比べて平滑であった。これは、ゾルゲル反応によりゾル状のシリカが生成し、洗浄や電子顕微鏡試料作製のために乾燥させる際に、ひとつに収縮しシリカ粒子が形成したと考えられた。シリカのゾルゲル反応において、塩基性触媒と酸性触媒におけるTEOSの反応性と生成するシリカの立体構造的違い⁵⁾が反映されたものと考えられた。

以上のように、カプセル内ゾルゲル反応において、生成シリカ粒子数はゾルゲル反応時の水ドメイン数に依存し、その数はカプセル径、界面活性剤の有無、ゾルゲル反応速度などで調整可能であることが明らかとなった。

4-2 他金属種を含む系への適用範囲拡大

さらに、本シリカ粒子内包カプセル粒子の作製法を他の金属粒子内包系へと発展させるために、他金属種を含む系への適用範囲拡大に取り組んだ。内包金属としては、有機合成反応において最も良く用いられている金属触媒の一つであるパラジウム (Pd) および金ナノ粒子をターゲットにして検討を行った。

4-2-1 パラジウム (粒子) 内包カプセルの作製

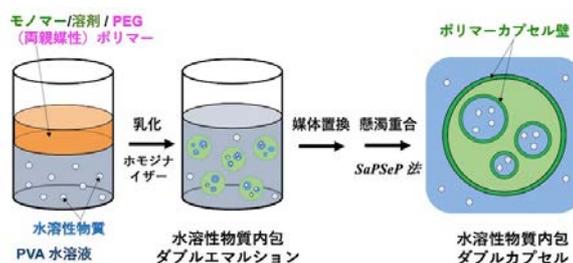
油相成分に、Pd粒子源のPd(PPh₃)₄もしくはPd-PEPPSI-IPr錯体触媒を加えた。後者のPd-PEPPSI-IPr系は真白の真球状のポリマーカプセルが得られたのに対し、図4のように、前者のPd(PPh₃)₄系は灰色であった。Pd(PPh₃)₄系では重合を開始すると、懸濁滴がオレンジ色から灰色、黒色と変化したことから、重合中にPd粒子が生成したと考えられた。また、上澄みに分散する副生微粒子は白色だったためポリマーと考えられたことから、Pd粒子は媒体で析出することなく、カプセル内に担持されたことが示唆された。カプセルを粉碎してXPS測定を行ったがPdは検出されなかったことから、Pd粒子はカプセルの表面及び内表面ではなく、カプセル壁中に存在していると考えられた。一方で、Pd-PEPPSI-IPr系では、¹H-NMR測定により分子のまま含有していることを確認した。これは用いたPd錯体の安定性の違いによるものであると考えられた。得られたカプセルをトルエン溶媒中で4-ブロモアニソールと4-メチルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦カップリング反応に適用したところ、Pd粒子含有カプセルでは、収率82%、Pd錯体分子含有カプセルでは、収率105%で進行した。



図4 Pd(PPh₃)₄含有カプセル

4-2-2 金ナノ粒子含有ポリマーカプセルの作製

金属微粒子の出発物質は水溶性塩がほとんどであるため、塩水溶液を内包したポリマーカプセルの作製から着手したが、ゲル粒子は作製されるものの、カプセル状の生成物を得ることはできなかった。そこで、塩化金酸水溶液の滴を複数含んだモノマー滴 (W/O/W ダブルエマルジョン) を用いた。W/O/W ダブルエマルジョンを懸濁重合すると、滴界面と水ドメイン界面の両方に滴界面にポリマーが吸着することで、カプセルのなかに塩水溶液を含んだ複数のカプセルが内包される (ダブルカプセルの作製) と期待した。



W/O/W ダブルエマルジョンは、モノマーと中空部を形成する有機溶剤からなる油相に界面活性剤を添加し、懸濁滴を作成する機械的攪拌を行う際に、モノマー滴中に水ドメインを内包させることにより作成した。水ドメインを内包させるためには、用いる内包溶剤と界面活性剤の種類が影響した。

疎水性の高いモノマーや溶剤を用いると（例えば、ジビニルベンゼンとヘキサデカン）ホモジナイザーによる攪拌により W/O/W ダブルエマルジョンは作製されるものの、油滴内で水滴が合一し、媒体中へ逃げてしまった。偶然にも、上述したシリカ粒子内包カプセルのモノマー系（MMA-EGDM/TEOS 系）が最適であった。

界面活性剤については、低分子であると水ドメインが形成してもすぐに互いに合一してしまい、高分子界面活性剤（ポリエチレングリコール(PEG)）が適していた。分子量の異なる PEG を用いて検討したところ、分子量が大きいものほど水ドメインをより安定化し、微細化させた。しかしながら、SaPSeP 法では、滴内で重合生成したマイクロゲルが滴界面に吸着し、さらに重合が進行することでカプセル壁が形成するが、水ドメインの比表面積が増加すると、滴中のモノマー量は一定なことから、ひとつずつのカプセルに分配されるポリマー量が相対的に少なくなり、薄く壊れやすいカプセル壁が形成したため重合するとカプセルは崩壊した。そこで、ダブルエマルジョンを 20 時間静置し、内包水滴の合一をある程度促進させた後に重合すると、ミクロンサイズのカプセルを複数内包したダブルカプセルが得られた。

実際に、塩化金酸水溶液の滴を複数含んだモノマー滴（ダブルエマルジョン）を作製し懸濁重合したところ、非常に興味深いことに、重合中に塩化金酸水溶液が還元され、金ナノ粒子内包ダブルカプセルを重合一段階で得た。重合前の懸濁滴は、塩化金酸水溶液由来の黄色であったが、重合を行うと金ナノ粒子由来の赤紫色に変化したことから、理由は明らかでないものの、重合中に塩化金酸水溶液が還元され、金ナノ粒子が生成したと考えられた。カプセルを割り、内部の中空粒子の内壁を拡大観察すると、粒径 100 nm 程の金ナノ粒子がそれぞれの小カプセルに多数存在していた。得られたカプセルを用いて、4-ニトロフェノールの還元を行うと、400 nm 付近の 4-ニトロフェノキシド由来の吸収が、反応開始 5 分で消失し、生成物である 4-アミノフェノキシド由来の新しいピークが 290nm に観測された。

以上の結果から、ポリマー（カプセル壁）と金属粒子が同時に生成するワンステップ合成により作製した Pd 粒子もしくは Au 粒子含有ポリマーカプセルは触媒能を有していたことがわかった。さらに、触媒能を有する金ナノ粒子内包カプセルを一段階の重合により作製でき、新たな水溶性物質内包カプセル作製法を提案することができた。

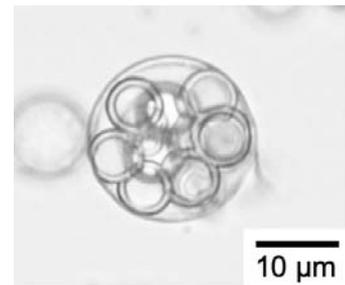


図5 PEG600 を用いて作製された W/O/W ダブルエマルジョンを懸濁重合して得られたダブルカプセルの光学顕微鏡写真

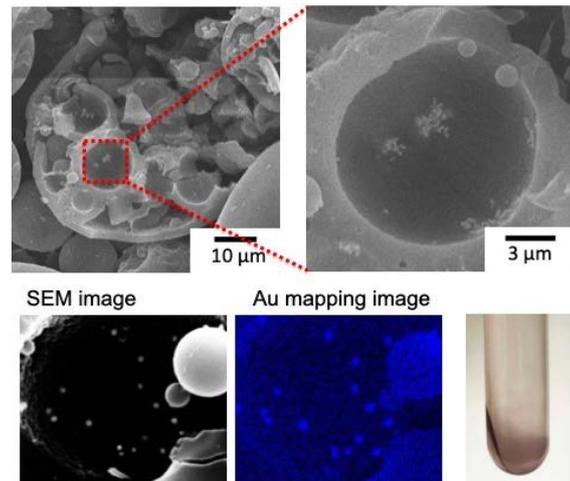


図6 得られた金ナノ粒子内包カプセルの SEM 写真と Au マッピング像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 前田 拓朗・森 敦紀・鈴木 登代子
2. 発表標題 金属触媒含有ポリマーカプセルの作製とその触媒能
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toyoko Suzuki, Mayu Ito, Atsunori Mori, Hideto Minami
2. 発表標題 Preparation of microcapsules with hemisphere silica particle
3. 学会等名 The International Polymer Colloid Group (IPCG) Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○鈴木 登代子・前田 拓郎・久保田 晴人・森 敦紀・南 秀人
2. 発表標題 金ナノ粒子内包ポリマーダブルカプセルの作製
3. 学会等名 第29回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤舞夕, 鈴木登代子, 森 敦紀
2. 発表標題 シリカ偏在カプセル粒子の作成
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会 (神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○前田 拓郎, 森 敦紀, 鈴木 登代子
2. 発表標題 ひとつのシリカ粒子を内包したカプセル粒子の作製 神
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------