

平成 22年 4月 23日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007.4～2010.3 (2008.4～2009.8 中断)

課題番号：19750099

研究課題名 (和文)

“柔らかい”界面における高分子修飾微粒子膜の構造とダイナミクスの評価

研究課題名 (英文)

Structural Estimation and Dynamics of Polymer-grafted Particle at Soft Interfaces

研究代表者 毛利 恵美子 (MOURI EMIKO)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60380721

研究成果の概要 (和文)：

本研究課題は、自由界面における高分子グラフト微粒子の科学を解明しようとするものである。高分子修飾微粒子の2次元集合体の気液界面から液液界面への展開を行い、液/液界面系における π -A 測定方法確立した。油相の選択・精製、装置の改造等、気/水界面に比べて多くの課題が伴ったが、これらを克服し再現性のある測定を行うことが可能となった。高分子をグラフトした微粒子系を用いて測定を行い、油相の種類、粒子にグラフトした高分子の種類等による影響を調査し、新たな知見を得た。

研究成果の概要 (英文)：

We have studied polymer-grafted submicron particle monolayer system at the air/water interface, and we have found that methacrylate polymers grafted from particle are fairly extended at the air/water interface. Here, we present the behaviors of polymer-grafted polystyrene latex in particle layer formation at the air/water and oil/water interfaces by surface pressure (π)-occupied area (A) isotherms. Surface pressure, π , of poly(methyl methacrylate)-grafted polystyrene latex (PSL-PMMA) layer and poly(*n*-butyl methacrylate)-grafted polystyrene latex (PSL-P*n*BMA) at decane/water interface began to increase surface pressure at larger occupied area compared with those at the air/water interface by 20%. Furthermore, we estimated elastic modulus of particle layer from π -A isotherms at each interface. Elastic modulus of particle layer at decane/water interface showed lower values compared with those at the air/water interface. Polymer chain move more easily in the octane phase than in the air, which contributes the lower elastic modulus in particle monolayer at octane/water system. PSL-PMMA particle monolayer showed higher values of elastic modulus compared with those of PSL-P*n*BMA at either air/water and decane/water interfaces, which suggested PSL-PMMA formed harder particle monolayer than PSL-P*n*BMA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
H19年度	2,400,000	0	2,400,000
H21年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	300,000	3,700,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：化学・高分子化学

キーワード：高分子グラフト微粒子, 気水界面, 油水界面, 液液界面, 粒子膜, π -A 等温線

1. 研究開始当初の背景

これまで、高分子を微粒子表面に修飾することにより表面の性質を変え、高分子修飾微粒子が気界面で形成する単粒子膜に関する研究を展開してきた。リビングラジカル重合法を用いることにより、高分子を修飾する際に、グラフト密度、グラフトした高分子の分子量をそれぞれ独立に変化させることが可能となり、申請者らは、これらが単粒子膜に与える影響を明らかにしてきた。特に興味深い点は以下の二点である。(1) 高分子の分子量が非常に重要なパラメーターであり、粒子膜構造は高分子の分子量によって決定付けられる。(2) 粒子膜内における粒子間隔は高分子鎖の長さに依存しており、界面では高分子鎖がバルク中よりも伸びた構造をとっていることが示唆される。一般的に、バルク中での高分子鎖のガウス鎖の大きさが重合度の $1/2$ 乗に比例することを考えると、高分子の分子量によって粒子間隔が大きく変化するという事は、非常に興味深いことである。しかし、顕微鏡的手法では気水界面で直接粒子膜構造を観察することは困難であり、より詳細な知見を得るためには、直接的な測定が必須である。そこで、本申請課題では、分光学的手法による粒子膜構造の測定法の開発を提案する。また、より一般的な界面科学への展開として、液液界面における粒子膜構造の評価も計画した。

2. 研究の目的

(1) 光学的手法を用いた粒子膜の評価

申請者はこれまで主に、LBトラフを用いた表面圧測定(π -A測定法)と基盤に移し取った粒子膜のSEM測定等により、粒子膜構造の評価を行っており、単粒子膜構造を議論する上で、高分子の分子量が非常に重要なファクターであることを見出している。本申請課題では、より直接的に気液界面(あるいは液液界面)における粒子膜構造の情報を得る為に、分光学的手法を単粒子膜の構造評価に適用することを計画した。具体的には、現存の反射スペクトル装置を改良して角度制御可能なものにし、表面での回折を利用することで、粒子間隔に関する情報が得られると考えられる。コロイド結晶に対して同様のスペクトル測定を適用した系はSawadaらをはじめいくつかの報告例があるが、単粒子膜に適用した系は前例がない。

(2) 高分子修飾微粒子の2次元集合体の気液

界面から液液界面への展開

微粒子が界面に存在する場合、界面に垂直な方向の微粒子の存在位置(微粒子の接触角とも言われる)は粒子膜の構造を決定する上で非常に重要なパラメーターである。微粒子への高分子のグラフト量によっても接触角の制御は可能であるが、高分子のグラフト密度、分子量の単粒子膜構造への影響を調査する場合、接触角を独立に制御できることが望ましい。これまでの気液界面での測定を液液界面に適用することによって、このことが実現できると考えられる。その際、重要なことは、水と油のぬれ性を考慮したLBトラフの設計であり、平な水相/油相界面が形成されるようにする必要がある。そこで、LBトラフを液液界面仕様に改造することにより、気液界面から液液界面における高分子修飾粒子膜の科学に展開することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 気/水界面の単粒子膜に対する光学的評価

所属研究室所有の反射スペクトル装置を改良し、変角ユニットを組み込むことで、入射角/反射角の制御可能なシステムを構築した。固体試料に対しては、一般的な反射ピークおよび微小ではあるが面内回折によるピークを確認した。その後、水面への適用を試みたが、水界面が表面張力により湾曲し、水平でないこと等により、固体試料を測定する場合に比べより緻密な試料まわりの設計が必要であることが明らかになった。

(2) 液/液界面における単粒子膜形成方法の確立

気/水界面を対象とした薄膜の研究は古くから行われているが、油/水界面をはじめとする液/液界面における薄膜を対象とした研究は非常に限られている。そこで、本研究課題では、気/水界面では一般的に行われている π -A等温線測定を液液界面でも可能にするため、まず装置設計を行い、油水界面での測定を可能とするトラフを作成した。油水界面での測定を可能にするためには、平滑な油水界面を構築する必要がある。一般的な「油」は水面上でレンズを形成し拡がりにくいことが多いため、トラフの構造を工夫し安定な油/水界面が形成されるようにした。このトラフを用い測定を行った。適当な油層の選択、ま

たその精製等により、高い再現性のあるデータをとれるようになるまで繰り返し実験を行い測定方法を確立した。その後、高分子グラフト微粒子についての π -A等温線測定を行い、気水界面との比較、高分子分子量、高分子種、油層の種類による影響を明らかにした。

4. 研究成果

本研究課題では、主に液/液界面系における π -A 測定法を確立することができた。高分子をグラフトした微粒子系を用いて、油相の種類、粒子にグラフトした高分子の種類を変化させ測定を行った。主な結果を以下に示す。①デカン/水、およびジブチルエーテル/水界面におけるポリメチルメタクリレート (PMMA) グラフトポリスチレンラテックスの π -A 等温線を測定したところ、液液界面では気水界面に比べ2割程度広い占有面積から表面圧が上昇し、その傾きも緩やかであることが明らかになった。 π -A 等温線の傾きは膜の弾性率に相当し、それを数値化することにより、気水界面、液液界面のデータを定量的に比較した。②高分子の熱的性質の大きく異なる *n*-ブチルメタクリレート (*n*-BMA) をグラフトした微粒子を合成し、PMMA 系と比較したところ、この系においても①の傾向が確認された。また、PMMA 系に比べ、*n*-BMA 系の方が π -A 等温線の傾きが緩やかで、柔らかい膜を形成していることが明らかになった。以上のように、本研究によりこれまで未知であった液液界面における高分子鎖に関する情報が得られ、総括的な議論が可能になった。

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)

[雑誌論文] (計 11 件)

5,7 以外は全て査読有

1. Effects of Ferrocenyl Group on Refractive Index of Colloidal Crystal System Formed by Polymer-grafted Silica in Organic Solvent M. Zhiguo, M. Watanabe, E. Mouri, K. Yoshinaga *Colloid and Polymer Science* in press.
2. Structural Estimation on Particle Arrays at Air-Water Interface Based on Silica Particles with Well-Defined and Highly Grafted Poly(methyl methacrylate) J-M. Moon, N-S. Kim, J-O. Lee, E. Mouri, K. Yoshinaga *Polymer Engineering and Science* in press.
3. Crystallization of Titania Ultra-fine Particles from Peroxotitanic Acid in Aqueous Solution in the Present of Polymer and incorporation into poly(methyl methacrylate) via Dispersion in Organic Solvent S. Yamada,

ZF. Wang, E. Mouri, K. Yoshinaga *Colloid and Polymer Science* 287, 139-146, 2009.

4. Particle Monolayer Formation with Arrayed Structure by PMMA-grafted Polystyrene Latex at the Air-Water Interface E. Mouri, M. Terada, R. Koga, H. Karakawa, K. Yoshinaga *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* in press.
5. 気水界面における高分子ブラシの中性子反射率測定「中性子反射率測定(7)」毛利恵美子、松岡秀樹 波紋, 2009, 19, 234-237.
6. X-ray Reflectometry Confirms Polymer-grafted Silica Particle Monolayer Formation at the Air-Water Interface E. Mouri, Y. Okazaki, K. Yoshinaga, H. Matsuoka *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9,327-333, 2009.
7. Monolayer Formation by Polymer-grafted Particle at the Air-Water Interface E. Mouri 高分子, 2008, 57, 422-422. (Hot Topic 08051)
8. 高分子-微粒子系薄膜の調製と構造制御 -コロイド結晶薄膜から単分子膜まで- 毛利恵美子、吉永耕二 高分子論文集, 2007, 64, 21-28.
9. Evaluation of Small Ion Distribution in Polyelectrolyte Brush at the Air/Water Interface by Neutron Reflectivity H. Matsuoka, E. Mouri, P. Kaewsaiha, Y. Furuya, Y. Suetomi, K. Matsumoto, N. Torikai *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, 2007, 32, 297-302.
10. Critical Brush Density for the Transition between Carpet-Only and Carpet/Brush Double-Layered Structures. 2. Hydrophilic Chain Length Dependence H. Matsuoka, Y. Furuya, P. Kaewsaiha, E. Mouri, K. Matsumoto *Macromolecules*, 2007, 40, 766-769.
11. Colloidal Crystallization of Colloidal Silica Modified with Ferrocenyl Group-Contained Polymers in Organic Solvents K. Yoshinaga, M. Shigeta, S. Komune, E. Mouri, A. Nakai *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, 54, 108-113.

[学会発表] (計 18 件)

1. Behaviours of Polymer-grafted Polystyrene Latex in Particle Layer Formation at the Air/Water and Oil/Water Interfaces H. Sakamori, E. Mouri, K. Yoshinaga Kyushu-Seibu Busan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (14th) and Fibers

- (12th) Kagoshima University October 25-27 (2009)
2. Behaviours of Polymer-grafted Polystyrene Latex in Formation of Particle Layer at Air/Water or Oil/Water Interface H. Sakamori, E. Mouri, K. Yoshinaga Kitakyushu Science and Research Park October 15th (2009)
 3. ポリマーグラフトラテックスの気/水及び油/水界面での粒子膜形成挙動 酒盛早美, 毛利恵美子, 吉永耕二 第58回高分子討論会(熊本) 2009年9月16日~18日
 4. 気/水界面および油/水界面での高分子修飾ポリスチレンラテックスの粒子膜形成 酒盛早美, 毛利恵美子, 吉永耕二 西日本大会(長崎) 2008年11月15日~16日
 5. 油/水界面でのポリマー-グラフトポリスチレンラテックスの粒子膜形成 酒盛早美, 毛利恵美子, 吉永耕二 第56回高分子討論会(大阪) 2008年9月24日~26日
 6. 液/液界面でのポリマー修飾ポリスチレンラテックスの粒子膜形成における挙動 酒盛早美, 毛利恵美子, 吉永耕二 第61回コロイドおよび界面化学討論会(福岡) 2008年9月7~9日
 7. 気水界面で形成する高分子ブラシを有する微粒子系薄膜の構造制御と材料創製 毛利恵美子 第45回化学関連支部合同九州大会(北九州) 2008年7月5日
 8. 気/水界面および油/水界面で形成する高分子グラフトラテックス粒子膜 寺田統一, 古賀良助, 酒盛早美, 毛利恵美子, 吉永耕二 繊維学会年次大会(東京) 2008年6月18~20日
 9. ポリマーグラフト粒子の液-液界面での挙動 酒盛早美, 古賀良助, 毛利恵美子, 吉永耕二 第56回高分子学会年次大会(横浜) 2008年5月29~31日
 10. 高分子ブラシ-微粒子系単粒子膜の構造制御と材料創製への展開 毛利恵美子 平成19年度九州支部有機材料研究会 特異的な空間における高分子の構造と物性 北九州市立大学国際環境工学部 2008年2月15日
 11. 気水界面で形成する高分子グラフト微粒子からなる単粒子膜のX線反射率測定による構造評価 毛利恵美子 小角散乱研究会「高分子・材料とその周辺」JSRO8(第21回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム) サテライトミーティング 2008年1月12日
 12. Fabrication of Polymer Film Containing Particle Monolayer Structure Ryosuke Koga, Emiko Mouri, Kohji Yoshinaga 2007 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers(13th) and Fibers(11th) November 8-11 (2007)
 13. 単粒子膜構造からなる高分子フィルムの作製 古賀良助, 毛利恵美子, 吉永耕二 第56回高分子討論会(名古屋) 2007年9月19日(水)~21日(金)
 14. 光重合による気水界面で形成した高分子グラフト単粒子膜のフィルム化 古賀良助, 毛利恵美子, 吉永耕二 繊維学会夏季セミナー(宮崎市) 2007年9月5日~7日
 15. 気水界面で形成するポリマーブラシ修飾微粒子2次元組織体の構造特性 毛利恵美子, 岡崎義孝, 古賀良助, 吉永耕二 粉体工学会 第43回夏期シンポジウム(京都) 2007年8月6日~7日
 16. 気水界面で形成する高分子ブラシ-微粒子系薄膜の構造特性 毛利恵美子 女性研究者が手がける有機・高分子材料科学 Spring-8 2007年6月1日
 17. メタクリレート系高分子グラフトシリカ単粒子膜構造における高分子種の影響 岡崎義孝 毛利恵美子 吉永耕二 第56回高分子学会年次大会(京都) 2007年5月29~31日
 18. 光重合による気水界面で形成した高分子グラフト単粒子膜のフィルム化 古賀良助 毛利恵美子 吉永耕二 第56回高分子学会年次大会(京都) 2007年5月29~31日
- [図書] (計0件)
[産業財産権]
- 出願状況 (計0件)
- 名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:
- 取得状況 (計0件)
- 名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

毛利恵美子 (MOURI EMIKO)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：60380721