

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360354

研究課題名（和文） ポリマー複合粒子合成のためのクリーンプロセスの創生

研究課題名（英文） Development of clean processes to synthesize polymer composite particles

研究代表者

今野 幹男（KONNO MIKIO）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40125547

研究成果の概要（和文）：粒径が均一な（単分散な）有機ポリマー粒子の合成法として知られる重合が、ポリマー複合粒子を合成するための重合としても利用できることを、種々の無機ナノ粒子を粒子内に均一に取り込んだポリマー複合粒子を単分散な状態で合成することにより実証した。表面電荷を制御した成長中のポリマー粒子に、無機成分となるナノ粒子を連続的に添加することで、単分散なポリマー複合粒子が得られることを示した。

研究成果の概要（英文）：Monodisperse polymer composite particles homogeneously incorporating different inorganic nanoparticles were successfully prepared with soap-free emulsion polymerization that has been used for pure polymer particles. To prepare the composite particles, inorganic nanoparticles were continuously supplied to the polymerization system in the presence of growing polymer particles whose surface charge density was electrostatically controlled. This result showed that the soap-free emulsion polymerization could be applied to the preparation of polymer composite particles with low polydispersity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：材料合成プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

微粒子合成法の開発は、研究開発当初、素材製造の手段から、高機能な材料を創製する新たな発展段階に入ろうとしていた。例えば、粒子内の高次構造を制御した材料の合成、電場や磁場の印加による粒子分散構造の制御や新しいレオロジー特性の流体の開発、粒子を構成単位とした粒子自己組織化による規則配列材料や、そのテンプレート材料の開発

など、次世代をめざした材料の開発は年とともに益々活発になっていった。粒子合成法はこれら諸研究のキーテクノロジーと位置付けられる。粒子の大きさを世界最高水準までに揃えたシリカ粒子やポリマー粒子は、金より高価な高付加価値材料であり、電子材料や化学分析用材料として利用され、磁性粒子や蛍光粒子は医薬・バイオ技術の中核に広く利用されている。複合粒子については従来、有機

／有機、無機／無機の組み合わせが先行する形で進められてきたが、研究開発当初は無機／有機の異なる特性を組合せた複合粒子の合成法の開発が強く求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、単一素材の粒子には発現しないハイブリッド機能を有する複合粒子を単分散な状態で合成する手法を開発することにある。特に、無機材料と有機ポリマーの異なる特性を組合せた複合粒子合成法の開発を目的とし、そのような複合粒子を高純度、かつ粒子表面が清浄な状態で合成できる手法の確立を目的とした。

## 3. 研究の方法

報告者がこれまでに検討してきたクリーンプロセス、ソープフリー乳化重合を高純度ポリマー粒子合成の基幹技術に位置付け、水相中に生成するポリマーと無機ナノ粒子を均一に複合化することで、単分散なポリマー複合粒子を合成できる手法を検討した。ソープフリー乳化重合で生成するポリマー粒子の最終的な粒径は、重合中のポリマー粒子表面電位に強く依存することが明らかになっており、本研究では生成ポリマーの表面電荷を重合 pH によって調整できる弱電解質性の重合開始剤を利用することにした。この重合開始剤の適用により、粒子の大きさ、異種材料の複合化状態がともに均一な複合粒子合成法を新たに開発した。

## 4. 研究成果

### (1) 磁性ポリマー複合粒子合成条件の探索

粒径約 10nm のマグネタイト粒子をポリマーと複合化することで、磁場に応答するポリマー複合粒子を合成した。複合化前の磁性ナノ粒子は重合性シランカップリング剤で表面修飾し、生成したポリマーと磁性ナノ粒子間で生じる重合反応が速やかに進行するようにした。さらに重合 pH の影響を検討したところ、均一な複合化には最適な pH (pH8 付近) が存在することがわかった。最適 pH よりも低い中性領域では、生成複合粒子の凝集体が発生する一方で、過度に高い pH では磁性ナノ粒子がポリマー粒子に内包されず、ポリマー単独粒子が多数発生することがわかった。以上の検討から、重合 pH を制御したソープフリー乳化重合が磁性ポリマー複合粒子の合成に適用できる可能性を示した。

### (2) 異種材料の均一複合化に向けた重合プロセスの検討

重合系に添加した磁性ナノ粒子が凝集することなく、生成ポリマーと複合化するように、ソープフリー乳化重合開始後の重合系に、磁性ナノ粒子の懸濁液を連続的に滴下することを検討した。その結果、分散安定なポリ

マー粒子が生成した後に磁性ナノ粒子を連続滴下すると、重合開始前に磁性ナノ粒子を系内に共存させた場合よりも、単分散性の高い複合粒子が得られることがわかった。ポリマー粒子と磁性ナノ粒子の複合化過程を検討するため、重合中の複合粒子の表面電位（ゼータ電位）を測定した。その結果、分散安定なポリマー粒子生成後のナノ粒子連続添加が、ポリマー粒子の表面電位を低下させることなく、磁性ナノ粒子のポリマー粒子への均一な取り込みを可能にすることを実証した。さらに、反応器に邪魔板を設置した条件で磁性ポリマー複合粒子を合成する実験も行った。邪魔板設置条件での重合実験では、添加した磁性ナノ粒子がポリマー粒子に均一に取り込まれ、個々の複合粒子に含まれる磁性ナノ粒子含有率のばらつきが大幅に低減した。

もう一つの機能成分として蛍光色素（ピレン）を磁性ポリマー粒子に取り込ませる実験も行った。蛍光色素をモノマーに溶解した重合系に、磁性ナノ粒子を連続滴下しながら重合を進めたところ、磁性と蛍光の両特性を併せ持つ単分散なポリマー複合粒子が得られた。

### (3) 誘電性ポリマー複合粒子の合成

無機成分として、高誘電率や高屈折率充填剤としても知られるチタニアを選定し、チタニアナノ粒子を内包するポリマー複合粒子を合成することを試みた。その結果、磁性ナノ粒子と同様に、チタニアナノ粒子を重合系に投入する時期が複合粒子の均一性に大きな影響を及ぼすことがわかった。具体的には、生成したポリマー粒子が分散安定に到達した後、チタニアナノ粒子の懸濁液を連続的に添加することで、単分散性の高いチタニアポリマー複合粒子を合成できることを明らかにした。

### (4) 複合化過程での粒子形態制御

分散安定な球状チタニア粒子をコアとする異方性複合粒子の合成も検討した。同複合粒子は、重合性シランカップリング剤共存下でのソープフリー乳化重合を利用した2段階重合で合成した。一段目の重合で、チタニア球を架橋ポリマーで均一に被覆し、二段目の重合で架橋ポリマーシェルから異種ポリマーを突出させた。二段目の重合で投入するモノマー量で、ポリマー突出の度合いが変化し、ダンベル型複合粒子と雪だるま型複合粒子を作り分けることができた。ダンベル型複合粒子に対して、1kHz～数 MHz 程度の幅広い周波数帯域の交流電場を作用させたところ、ダンベル型複合粒子は高い周波数帯域で電場と平行に Perl-Chain 構造を形成する一方で、低周波数では電場と垂直な状態で複合粒子が集積することがわかった。

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 10 件)

1. Hiroyuki Nakabayashi, Akira Yamada, Masahiro Noba, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, Daisuke Nagao, "Electrolyte-Added One-Pot Synthesis for Producing Monodisperse, Micrometer-Sized Silica Particles up to 7  $\mu\text{m}$ ," *Langmuir*, 26, 7512–7515 (2010), 査読有
2. Daisuke Nagao, Carlos M. van Kats, Kentaro Hayasaka, Maki Sugimoto, Mikio Konno, Arnout Imhof, Alfons van Blaaderen, "Synthesis of Hollow Asymmetrical Silica Dumbbells with a Movable Inner Core," *Langmuir*, 26, 5208–5212, (2010), 査読有
3. Hideki Matsumoto, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Repetitive Heterocoagulation of Oppositely Charged Particles for Enhancement of Magnetic Nanoparticle Loading into Monodisperse Silica Particles," *Langmuir*, 26, 4207–4211(2010), 査読有
4. Noriko Yamauchi, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Soap-free synthesis of highly monodisperse magnetic polymer particles with amphoteric initiator," *Colloid & Polymer Science*, 288, 55-61 (2010), 査読有
5. Yudai Yamada, Kun Qiao, Quanxi Bao, Daisuke Tomida, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Chiaki Yokoyama, "Preparation and catalytic use of silica-polymer core-shell microspheres with imidazolium-styrene copolymer shells," *Catalysis Communications*, 11, 227-231 (2009), 査読有
6. Daisuke Nagao, Takuya Ueno, Daisuke Oda, Mikio Konno, "Size control of polystyrene nodules formed on silica particles in soap-free emulsion polymerization with amphoteric initiator," *Colloid & Polymer Science*, 287, 1051-1056 (2009), 査読有
7. Daisuke Nagao, Mikio Yokoyama, Noriko Yamauchi, Hideki Matsumoto, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, "Synthesis of Highly Monodisperse Particles Composed of a Magnetic Core and Fluorescent shell," *Langmuir*, 24, 9804–9808 (2008), 査読有
8. Daisuke Nagao, Masahiko Hashimoto, Kentaro Hayasaka, Mikio Konno, "Synthesis of Anisotropic Polymer Particles with Soap-Free Emulsion Polymerization in the Presence of a Reactive Silane Coupling

Agent," *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1484–1488 (2008), 査読有

9. Daisuke Nagao, Mikio Yokoyama, Shu Saeki, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, "Preparation of composite particles with magnetic silica core and fluorescent polymer shell," *Colloid & Polymer Science*, 286, 959-964 (2008), 査読有
10. Y. Kobayashi, S. Saeki, M. Yoshida, D. Nagao, M. Konno, "Synthesis of spherical submicron-sized magnetite/silica nanocomposite particles," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 45, 35-41 (2008), 査読有

[学会発表] (計 37 件)

1. 川野部潤, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 水相析出重合への高分子電化質微量添加が粒子生成機構に及ぼす影響について, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日, 東京
2. 後藤加菜子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合による有機-無機複合粒子の構造異方化に関する検討, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
3. 柴田信孝, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合による無機ナノ粒子局所接合型複合粒子の合成, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
4. 村岡美知子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ポリマーナノ粒子を利用した中空シリカナノ粒子のテンプレート合成, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
5. 西真理子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ロッド型有機無機複合粒子の合成について, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
6. 川野部潤, 大竹拓矢, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 高分子電解質添加水相析出重合におけるポリマー粒子の粒径制御, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
7. D. Nagao, H. Matsumoto, N. Yamauchi, M. Yokoyama, M. Konno, Synthesis of Monodisperse Composite Particles with Magnetism and Fluorescence, 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Oct.5, 2010, Taiwan
8. 太田達哉, 長尾大輔, 石井治之, 今野幹男, エマルジョンテンプレートを利用したポリマー複合粒子の形態制御, 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6 日,

- 京都府
9. 山本佳太, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ミクロ単分散ポリマー粒子の界面活性剤無添加ワンポット合成, 化学工学会第75年会, 2010年3月18日, 鹿児島県
  10. 野場将宏, 中林浩之, 長尾大輔, 今野幹男, 電解質添加シリコンアルコキシド重合によるミクロ単分散シリカ粒子のワンポット合成, 材料化学システム工学討論会 2009, 2009年12月6日, 東京都
  11. 松本秀樹, 長尾大輔, 今野幹男, 高磁性含有率を持つ単分散マグネタイト-シリカ複合粒子の作製, 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 2009年9月17日, 岡山県
  12. 早坂健太郎, 長尾大輔, 今野幹男, 磁気応答性を有する異方性ポリマー複合粒子の合成, 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 2009年9月17日, 岡山県
  13. 村岡美知子, 長尾大輔, 今野幹男, ポリスチレンを鋳型とする中空シリカ粒子の小粒径化, 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 2009年9月17日, 岡山県
  14. 後藤加菜子, 長尾大輔, 今野幹男, 静電ヘテロ凝集を利用した機能性ナノ粒子の均一コーティング法の検討, 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 2009年9月17日, 岡山県
  15. 山本佳太, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合による単分散性ポリマー粒子のワンポット合成, 化学工学会第41回秋季大会, 2009年9月16日, 広島県
  16. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合過程の粒子分散制御による磁性ポリマー複合粒子の合成, 化学工学会第41回秋季大会, 2009年9月16日, 広島県
  17. 杉本真貴, 早坂健太郎, 長尾大輔, 今野幹男,  $\text{TiO}_2/\text{PMMA}/\text{PSt}$  新規異方性複合粒子の合成, 化学工学会第41回秋季大会, 2009年9月16日, 広島県
  18. M. Yokoyama, N. Yamauchi, H. Matsumoto, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno, Preparation of Highly Monodisperse, Core-Shell Composite Particles with Magnetism and Fluorescence, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul.21,2009, China
  19. N. Yamauchi, S. Gu, D. Nagao, M. Konno, Synthesis of monodisperse magnetic polymer particles in soap-free emulsion polymerization by control of surface charges on polymer particles, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul.21,2009, China
  20. M. Hashimoto, K. Hayasaka, D. Nagao, M. Konno, Snowman-Shaped Composite Particles Prepared with Reactive Silane Coupling Agent in Soap-Free Emulsion Polymerization, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul. 21, 2009, China
  21. H. Matsumoto, D. Nagao, M. Konno, Repetition of electrostatic heterocoagulation for high magnetic content of monodisperse silica particles, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul.21, 2009, China
  22. M. Yokoyama, N. Yamauchi, H. Matsumoto, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno, Preparation of Highly Monodisperse Composite Particles with Magnetism and Fluorescence, The 2nd International Symposium on Advanced Particles, Apr.26, 2009, Kanagawa
  23. M. Hashimoto, K. Hayasaka, D. Nagao, M. Konno, Anisotropic Composite Particles Prepared with Reactive Silane Coupling Agent in Soap-Free Emulsion Polymerization, The 2nd International Symposium on Advanced Particles, Apr. 26, 2009, Kanagawa
  24. N. Yamauchi, D. Nagao, M. Konno, Monodisperse Magnetic Polymer Particles Synthesized In Soap-free Emulsion Polymerization, The 2nd International Symposium on Advanced Particles, Apr.26, 2009, Kanagawa
  25. 大竹拓矢, 長尾大輔, 今野幹男, 水相析出重合への高分子添加によるマイクロポリマー粒子の粒径分布制御, 化学工学会第74年会, 2009年3月18日, 神奈川県
  26. 山本佳太, 長尾大輔, 今野幹男, 操作変数制御によるソープフリー乳化重合の粒径分布制御, 高分子材料開発のための俯瞰的シンポジウム, 2009年1月13日, 京都府
  27. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, 高純度単分散磁性ポリマー複合粒子の合成, 第15回高分子ミクロスフェア討論会, 2008年11月12日, 兵庫県
  28. 大竹拓矢, 長尾大輔, 今野幹男, 水溶性高分子添加水相析出重合によるポリマー粒子の粒径分布制御について, 第15回高分子ミクロスフェア討論会, 2008年11月12日, 兵庫県
  29. 山本佳太, 長尾大輔, 今野幹男, 操作変数制御によるソープフリー乳化重合の粒径制御について, 第15回高分子ミクロスフェア討論会, 2008年11月12日, 兵庫県
  30. Noriko Yamauchi, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Monodisperse magnetic polymer particles prepared in soap-free emulsion

- polymerization, 8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Nov.5, 2008, Hokkaido
31. Hiroyuki Nakabayashi, Daisuke Nagao, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, Syntheses of monodisperse micron-sized particles by hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate, 8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Nov.5, 2008, Hokkaido
  32. Noriko Yamauchi, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Synthetic Method for Monodisperse Functional Polymer Particles in Soap-free Emulsion Polymerization, 8th International Conference on Separation Science and Technology, Oct.2, 2008, Nagano
  33. 松本秀樹, 長尾大輔, 今野幹男, 静電相互作用を利用したヘテロ凝集による単分散性マグネタイト-シリカ複合粒子の作製, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, 宮城県
  34. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, 磁場応答性の均一化に向けた磁性ポリマー複合粒子の水相合成, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, 宮城県
  35. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, 無乳化系重合による単分散磁性ポリマー複合粒子合成法の開発, 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 2008 年 9 月 5 日, 福岡県
  36. 上野拓也, 小田大輔, 長尾大輔, 小林芳男, 今野幹男, 水相析出重合を利用したシリカ粒子のポリスチレン被覆と形態制御, 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 2008 年 9 月 5 日, 福岡県
  37. 早坂健太郎, 橋本雅彦, 長尾大輔, 今野幹男, シランカップリング剤を用いた異方性ポリマー複合粒子の合成, 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 2008 年 9 月 5 日, 福岡県

〔図書〕(計 7 件)

1. 今野幹男, 丸善, 『現代界面コロイド科学の事典 日本化学会編』, 2010, 170-171
2. 長尾大輔, 今野幹男, 技術情報協会, 『マテリアルステージ』チタン酸バリウムを高充填した高屈折率ナノコンポジット薄膜, 2010, 68-70
3. 今野幹男, エヌ・ティー・エス, 『乳化重合・シード重合による微粒子作製』, 2009, 568-570
4. 今野幹男, 情報機構, 『各種乳化技術ノウハウ・事例集』, 2009, 840-851
5. 今野幹男, 色材協会, 『クリーンプロセ

スによる機能性微粒子の合成と応用』, 2009, 30-35

6. 長尾大輔, 今野幹男, シーエムシー出版, 『有機分散系の分散・凝集技術』第 10 章 単分散磁性ポリマー粒子の合成と多機能複合粒子合成への新展開, 2008, 262-267
7. 今野幹男, 小林芳男, 長尾大輔, 化学工学会, 『機能性微粒子の高機能化・新展開・新用途開発』クリーンプロセスによる機能性微粒子の合成, 2008, 9-16

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 5 件)

1. 名称: ポリクロロブレンラテックスの製造方法, 及びこれを用いた接着剤  
発明者: 小林尚樹, 今野幹男, 長尾大輔, 増子芳弘, 大津敏昭  
権利者: 電気化学工業株式会社, 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-192029  
出願年月日: 2009 年 8 月 21 日  
国内外の別: 国内
2. 名称: 中空シリカ粉末, その製造方法及び用途  
発明者: 今野幹男, 長尾大輔, 村岡美知子, 川崎卓  
権利者: 電気化学工業株式会社, 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-191591  
取得年月日: 2009 年 8 月 21 日  
国内外の別: 国内
3. 名称: クロロブレン系重合体の製造方法, 及びこれにより得られるラテックス  
発明者: 小林直紀, 今野幹男, 長尾大輔, 増子芳弘, 大津敏昭  
権利者: 電気化学工業株式会社, 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-162586  
取得年月日: 2009 年 7 月 9 日  
国内外の別: 国内
4. 名称: ポリマー粒子の製造方法  
発明者: 今野幹男, 長尾大輔, 大竹拓也  
権利者: 株式会社ジェイエスピー, 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-271540  
取得年月日: 2008 年 10 月 22 日  
国内外の別: 国内
5. 名称: 磁性体内包粒子, 磁性体内包粒子の製造方法, 免疫測定用粒子, 及びイムノクロマトグラフィ法  
発明者: 山田恭幸, 脇屋武司, 今野幹男,

長尾大輔, 松本秀樹, 横山幹夫  
権利者：積水化学工業株式会社, 東北大学  
種類：特許  
番号：特願 2008-311992  
取得年月日：2008 年 12 月 8 日  
国内外の別：国内

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.che.tohoku.ac.jp/~mickey/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

今野 幹男 (KONNO MIKIO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40125547

### (2)研究分担者

長尾 大輔 (NAGAO DAISUKE)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50374963

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：