

平成22年 5月15日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間： 2008 ~ 2009
 課題番号：20710106
 研究課題名 (和文) マイクロエマルジョン重合による粒子径分布の狭いナノ高分子粒子の調製
 研究課題名 (英文) Preparation of nano-meter-sized polymeric particles with sharp size-distribution via microemulsion polymerization
 研究代表者
 鈴木 清 (SUZUKI KIYOSHI)
 福井大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号：30283162

研究成果の概要 (和文) : スチレンをモノマーとするマイクロエマルジョンにアゾ系開始剤を添加し、紫外線を所定時間照射し、所定時間経過後に得られた高分子微粒子の直径分布を電子顕微鏡法で測定した。温度、照射時間、重合時間を変えて実験を行い、最適な条件で重合することで、平均粒子径 21nm 程度で比較的分布の狭いものを調製できたが、重合率が低かった。ノニオン性乳化剤水溶液中で転相乳化しつつパラメチルスチレンを重合させることにより、平均粒子径が 26nm 程度で比較的分布が狭く、モノマーの重合率が 80% 以上の高分子微粒子が得られた。

研究成果の概要 (英文) : Styrene microemulsion with some azo-initiators were irradiated by UV-light for a certain time, and after a certain period the particle size distribution of the obtained polymer particles was measured by transmission electron microscopy. The irradiation period, polymerization period and reaction temperature were valied. The polymer particles with the average diameter being c.a. 21 nm and with relatively-sharp size distribution were obtained at proper conditions, but monomeric conversion was low. The polymer particles with the average diameter being c.a. 26 nm and with relatively-sharp size distribution and with monomeric conversion being over 80% were obtained by polymerizing during phase-inversion emulsification with p-methyl styrene and a kind of nonionic surfactant.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, マイクロ・ナノデバイス

キーワード：化学工学、高分子合成、高分子微粒子調製、ナノ材料、反応・分離工学、マイクロ・ナノデバイス、単分散粒子、ラジカル重合、転相乳化

1. 研究開始当初の背景

高分子微粒子は医療用診断薬や物質分離・精製用の充填剤などの基盤材料として重要であり、電子ペーパーなどのナノデバイスの基盤材料としても有用となると予想される。高分子微粒子がそのような基盤材料として有効に機能するためには、高分子微粒子の大きさが揃っている（単分散な）ことが必要である。

大きさの揃った高分子微粒子としては、水溶性高分子からなる微粒子や、両親媒性高分子の集合体については、大きさ数ナノメートルのものが調製されているが、汎用性高分子であるポリスチレン系樹脂については、世界を見渡しても、30nm 未満で大きさの揃った微粒子は市販されていない。

研究代表者は、マイクロエマルジョン重合の重合機構を検討する間に、比較的均一にモノマーがナノメートルサイズの滴状に分散された状態でラジカルの発生とその成長を制御することにより、大きさの比較的揃った高分子微粒子を調製できる可能性があることに気づいた。

2. 研究の目的

本研究では光開始剤を用いたマイクロエマルジョン重合などを行い、粒子径が数～30nm 程度で大きさの揃ったポリスチレン系高分子微粒子を調製するための合理的な調製条件を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

得られる高分子微粒子の粒子径分布を揃えるには、粒子を重合開始直後にのみ発生させ、その後、粒子の成長が停止しないような条件を保てば良いと予想される。光開始剤を利用することにより、ラジカルを照射時にのみ選択的に発生させることが有効である。制御できる条件としては、マイクロエマルジョンの仕込み条件として、乳化剤（界面活性剤）、開始剤、モノマー、溶媒の種類と量が挙げられる。照射と重合の条件としては、照射光源の種類、照射時間、照射光強度、成長のための放置時間、照射と放置の間の試料の温度が挙げられる。これらの条件をさまざまに変えて、重合反応を行い、生成された高分子微粒子の粒子径分布を電子顕微鏡（現有）によって計測した。

得られる粒子の直径分布に及ぼす影響を精査し、目的とする比較的大きさの揃ったナノ高分子粒子を調製するのに適した条件を見出す。

ただし、この方法では重合率が低いことが問

題であった。そこで、ノニオン性乳化剤を用いて転相しつつ重合させるという方法を開発した。上記の条件に加え、転相乳化時に添加しておくハイドロフォブの種類と濃度、転相乳化時の攪拌条件などを変化させて、重合反応を行い、生成された高分子微粒子の粒子径分布を電子顕微鏡（現有）によって計測した。

4. 研究成果

① 光開始マイクロエマルジョン重合

スチレンと水と乳化剤および光開始剤を混ぜてマイクロエマルジョン状態とし、そこに光を時間的に制御して照射し、ポリスチレンの微粒子を調製し、得られた粒子の大きさとその分布を調べた。まず、光開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いて、適切な光源の選定を行った結果、高圧水銀ランプよりも、重水素ランプの方が生成する高分子微粒子の量が多くなり、しかも分布も狭いことが分かった。重水素ランプを用いて、さまざまな条件で重合を行った結果、分布を狭くするには、以下の条件が望ましいことが分かった。

1) 乳化剤としてドデシル硫酸ナトリウムと1ペンタノールを用いた場合よりもドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTAB) を用いた方が良い。

2) 照射時間は短い方が良いが、短すぎると生成する微粒子の数が少なくて観測が困難で、しかも生産効率が著しく低下する。

3) 生長時間には最適値があり、それよりも短くても長くても粒子径分布がより広がってしまう。

4) 光開始剤としては、アゾ系のもののうち疎水性の高い AIBN または水溶性の 2,2'-アゾビス 2-メチル N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミドのいずれを用いても直径分布はそれほど変わらない。

5) 必ずしも低温で得られる粒子の方が分布が狭いわけではなく、高温でも、照射時間と重合時間を適切に調節すると粒子径分布の狭いものが得られる。このことは、連鎖移動反応で生じたラジカルが粒子外に脱出せずにその粒子内で成長反応を開始する確率が高温で高くなることを示唆する。

また、光源の照射スペクトルと開始剤の吸収スペクトルの関係が生成する高分子微粒子の粒子径分布に及ぼす影響についての知見も得られた。

乳化剤として DTAB、光開始剤として AIBN を用い、最適な温度、照射時間、成長時間で重合することにより、平均粒子径 21nm 程度で、直径の標準偏差を平均直径で除した値

(CV 値) が 25% 程度のものを調製することができた。

ただし、上記の条件では、スチレンモノマーの反応率(重合率)は低く、場合によっては残存スチレンモノマーの除去が必要になる。

② 転相乳化中の重合

重合率を高くするための方法として、転相乳化法を利用してマイクロエマルジョンを調製しつつ、重合を行った。

転相乳化を行うためのノニオン性乳化剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(POEN)を用いた。また、マイクロエマルジョン滴の直径の増加の原因となるオストワルドライビングを防ぐために、疎水性物質としてヘキサデカンを加えた場合についても、実験を行った。POENおよびヘキサデカンの濃度、モノマーの種類、重量分率、開始剤の種類と濃度、重合時の攪拌と温度をさまざまに変えて重合を行い、生成された高分子微粒子の粒子径およびその分布を電子顕微鏡、および動的光散乱光度計により測定した。

その結果、以下の知見が得られた。

6) 開始剤濃度、すなわちラジカル発生速度が高いほうが、生成する高分子微粒子の平均直径が小さくなる。

7) ヘキサデカンを加えると、転相乳化で得られるマイクロエマルジョン滴の平均直径は小さくなるが、転相乳化しつつ重合することで生成される高分子微粒子の平均直径には、ヘキサデカン濃度はあまり影響しない。

8) スチレンをモノマーとする場合よりも、水への溶解度の低いジビニルベンゼンやパラメチルスチレンを用いた場合の方が得られる高分子微粒子の平均直径がより小さい。これらの結果は、転相乳化により調製されるモノマー滴や生成する高分子微粒子の間のモノマーの物質移動が粒子径の増加の原因であることを示唆する。

適切な条件での転相乳化中の重合により平均粒子径が 26nm、CV 値が 20%、モノマーの重合率が 80% 以上の高分子微粒子を得ることができた。

以上で得られた高分子微粒子は、今までにマイクロエマルジョン重合などで得られていたポリスチレン微粒子の直径分布に比べてかなり狭いものであり、ナノデバイスの基盤材料として有効であろう。

さらに分布の狭い、すなわち大きさの揃った高分子微粒子を調製することができれば、より精密なナノデバイスの創製に役立つと期

待される。

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 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

① 鈴木 清 ら、“光開始マイクロエマルジョン重合による単分散高分子微粒子調製の試み”、第 15 回高分子ミクロスフェア討論会、2008 年 11 月 12 日、神戸大学百年記念館(神戸市灘区六甲台町 1-1)

[図書] (計 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：特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 清 (SUZUKI KIYOSHI)
福井大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：30283162

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者
なし