科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号: 34406

研究種目: 挑戦的萌芽研究 研究期間: 2012~2013

課題番号: 24655212

研究課題名(和文)コロイド結晶の応力変形

研究課題名(英文)Deformation of colloidal crystal

研究代表者

藤井 秀司 (Fujii, Syuji)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号:70434785

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文): 粒子径がナノからミクロンメートルサイズの単分散微粒子を周期配列させた構造体は、コロイド結晶と呼ばれる。外部応力によって引き起こされるコロイド結晶材料の構造、物性変化は、コロイド粒子、および応力の種類、大きさ、向き等の複数のパラメーター等に影響を受ける。今後、多様な機能性コロイド結晶材料の実用化研究が発展する中で、理論解析により、コロイド結晶の応力変形による構造、物性変化を予測できるようにすることは意義がある。本研究では、外部応力が、コロイド結晶を形成する粒子自身の形状および粒子の配列構造に与える影響を、実験的および理論的に明らかにした。

研究成果の概要(英文): A colloidal crystal is an ordered array of monodisperse colloidal particles with d iameters ranging from a few tens nano to a few micrometer size. Structural and physical character changes are strongly affected by various parameters such as nature of colloidal particles (e.g. chemical structur e, diameter), and direction and strength of tensile stress. It is crucial to predict structural and physical character changes of the colloidal crystal induced by external tensile stress using the data from theo retical analysis. In this study, effects of external tensile on morphology of particles and structure of colloidal crystal have been clarified from both experimental and theoretical aspects.

研究分野: 化学

科研費の分科・細目: 材料化学 高分子・繊維材料

キーワード: コロイド結晶 高分子微粒子 応力変形 数値解析 2次元

1.研究開始当初の背景

粒子径がナノからミクロンメートルサイズの単分散微粒子を周期配列させた構造体は、コロイド結晶と呼ばれる。これまでに、特に我が国が先頭に立って、コロイド結晶の基礎研究(発現機構、結晶成長速度論、構造、光学特性など)を進めてきている【Kose, Hachisu et al. J. Colloid Interface Sci. 1973, 44, 330; T. Okubo Acc. Chem. Res. 1988, 21, 281】。さらに近年では、コロイド結晶を光学素子、刺激応答素子等の機能性材料として利用する応用研究が世界的な盛り上がりを見せている。

我々は、気液界面において高分子微粒子のコロイド結晶の作製が可能であることを見出し【Fujii et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7882; *Langmuir* 2006, 22, 7512】、さらに、高分子マトリックス中にコロイド結晶を固定化することにも成功している【Fujii *日本接着学会誌* 2011, 47, 67】。

これまでに、コロイド結晶を変形させることで粒子間距離を変化させ、光学特性に与えられる影響について検討を行った研究は多数あるが、コロイド結晶の変形によりコロイド粒子自身の形状変化まで考慮に入れて検討を行った研究例は、我々の知る限り存在しなかった。

2.研究の目的

外部応力が、コロイド結晶を形成する粒子自身の形状および粒子の配列構造に与える影響を、実験的および理論的に明らかに元する。 真球形状を有する高分子微粒子の2次元コイド結晶を作製し、これを熱可塑性高分子である。 の間では一ルアルコールマトリップに埋めることで固定化する。 では、粒子表面の親水性疎水性バランスに変形が、微粒子配列構造および光ででででいた。 会に変形メカニズムを解析する。 に変形メカニズムを解析することで、外をできるようにする。

3.研究の方法

(1)固定2次元コロイド結晶フィルムを合 成するための条件の最適化を目的とし、2次 元コロイド結晶フィルムの構造に影響を与 える作製条件の因子と、それによって変化す る構造との相関について系統的に検討を行 った。具体的には、コロイド粒子の粒子径、 粒子の種類(粒子表面の親水性疎水性バラン スを変化させたサンプル:ポリスチレン、ポ リメタクリル酸メチル)媒体の蒸発速度が、 結晶ドメインサイズ、フィルム厚みの均一性 に与える影響を明らかにし、結晶ドメインサ イズが発達したフィルム厚みが均一なコロ イド結晶フィルムの合成を行った。本研究で は、外部応力によるコロイド粒子の変形を考 察するため、光学顕微鏡で粒子形状の観察が 可能なミクロンメートルサイズの単分散な 高分子粒子をコロイド結晶形成粒子として使用し、さらに、粒子の重なり合いをなくし、粒子の変形過程を観察しやすくするために3次元ではなく2次元コロイド結晶を作製した。作製した2次元コロイド結晶フィルムについて、走査型電子顕微鏡、光学顕微鏡を用いて、ナノメートルからミクロンメートルの範囲でモルフォロジィ評価を行った。

(2)2次元コロイド結晶フィルムに加えられる外力が、コロイド結晶の構造、物性に見引える影響を使用し、コロイド結晶に応応に立力を決議を使用し、コロイド結晶に応応が高いた。 其のの温度が、粒子規則配列自身は高いでがはいる影響を検討した。 コロイド 学園では、おりでは、カールのでは、カーのでは、カールのでは、カールのでは、カールのでは、カールのでは、カーのでは、カ

4.研究成果

(1)モデルサンプルとして、真球形状を有 する高分子微粒子の2次元配列体を熱可塑性 高分子であるポリビニルアルコールマトリ ックス中に固定化したコロイド結晶の作製 を試みた。その結果、分散重合法およびシー ド分散重合法により光学顕微鏡による形状 観察が可能な1~80 ミクロンメートルサイズ のポリスチレン粒子およびポリメタクリル 酸メチル粒子の合成に成功し、さらに気液界 面への粒子の吸着現象および界面における 自己組織化現象を利用することで、構造が固 定化されたセンチメートルサイズの2次元コ ロイド結晶フィルムの作製に成功した。フィ ルムの作製条件を精査した結果、60 にて 2 日間かけて媒体を蒸発除去することで厚み が均一な、引張試験に使用できるサンプルの 作製が可能であることを明らかにした。さら に、粒子径が1~40ミクロンメートルの範囲 で規則配列性が高いコロイド結晶フィルム が作製できることを明らかにした。生成フィ ルムの構造を光学顕微鏡、電子顕微鏡を使用

し評価した結果、多結晶のコロイド粒子配列体が得られ、その結晶ドメインは数平均で約40個の高分子微粒子から形成されていることを明らかにした。ポリビニルアルコール膜表面において、ポリスチレン粒子の方が、ポリメタクリル酸メチル粒子に比べ、接触角(ポリビニルアルコール相から測定)が高い状態で吸着していることを、走査型電子顕微鏡観察により確認した。このモルフォロジィは、粒子表面の親水性疎水性バランスを反映していると言える。

(2)2次元コロイド結晶フィルムを引張試 験機を用いて変形させることで、外部応力が コロイド粒子の形状変化に与える影響につ いて検討を行った。ポリスチレン粒子を使用 した系において、ポリスチレンのガラス転移 温度以下で応力を加えたところ、粒子形状は ほとんど変形せず、粒子間距離が広がると共 に粒子の配列構造が崩壊する様子が確認で きた。一方、ガラス転移温度以上の 120 で 応力を加えたところ、粒子配列構造は保たれ たまま、粒子が主に3つの形態(ブロック形 態、釣りの浮き形態、さやえんどう形態)に 変形することを明らかにした。さらに、顕微 鏡用ペルチェ式冷却加熱ステージを使用し、 120 に加熱を行いながら 40 マイクロメート ルの粒子径を有するポリスチレン粒子から 形成されるコロイド結晶に応力を加え、変形 の様子を in situ で光学顕微鏡観察した。その 結果、微粒子配列の向きと引っ張り方向の角 度の違いによって、粒子がブロック形態、釣 りの浮き形態、さやえんどう形態に変形する ことを明らかにした。

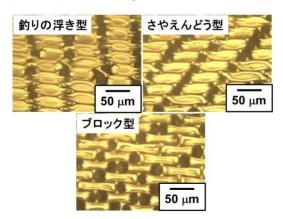


図1 引っ張り応力を加えることで変形 したポリスチレン粒子の規則配列体

(3)2次元コロイド結晶フィルムに加えられる引張応力とコロイド結晶の形状変化の相関関係に対し数値解析を行うことで、コロイド結晶の変形メカニズムの解明を試みた。応力変形前の微粒子の投影形状を六角形とし、数値解析を行ったところ、微粒子の変形は3次元的なアフィン変形として捉えられることが明らかになった。数値解析の結果、ブロック形状の変形に対しては、実験結果が良

い一致を示すことを明らかにした。また、釣りの浮き形状の変形に対しては、引張応力の方向に関して、一部実験結果より数値解析の結果が大きく出てくることがわかった。これは、コロイド結晶中の粒子間、粒子 - マトリックス間の様々な相互作用を考慮に入れることで説明が可能であり、非平衡な変形構造を維持するための制御因子を明らかにすることに成功した。

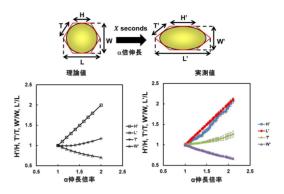


図2 ポリスチレン粒子規則配列体の応力変形についての数値解析結果

以上のように、世界に先駆けてコロイド結晶 の応力変形に関する基礎研究を推進し、コロイド化学、高分子化学分野の深耕につながる 成果を得た。当該研究から取得したコロイド 結晶の応力変形に関する基礎的データを有 機的に繋げ、機能性材料開発に向けた応用研 究が適切に推進されれば、日本独自の科学的 成果、機能性コロイド結晶材料が数多く生ま れると確信する。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 45件)

T. Okubo, S. Fujii, Y. Nakamura "Drying dissipative structures of cationic gel spheres of lightly cross-linked poly(2-vinyl pyridine) (170~180 nm in diameter) in the deionized aqueous suspension" Colloid and Polymer Science 291, 2805-2813 (2013)10.1007/s00396-013-3030-x(査読あり) T. Okubo, S. Fujii, K. Aono, Y. Nakamura "Cationic gel crystals of cross-linked lightly spheres poly(2-vinylpyridine) (170~180 nm in diameter) in the deionized aqueous suspension " Colloid and Polymer Science 291, 2569-2577 (2013)DOI. 10.1007/s00396-013-3000-3(査読あり) S. Fujii, Y. Yokoyama, Y. Miyanari, T. Shiono, M. Ito, S. Yusa, Y. Nakamura "Micrometer-sized gold-silica Janus particles particulate as emulsifiers" Langmuir 29, 5457-5465 (2013) DOI: 10.1021/Ia400697a (査読あ り) K. Nakai, <u>S. Fujii</u>, Y. Nakamura, S. Yusa "Ultraviolet light-responsive liquid marbles" Chem. Lett. 42, 586-588 (2013) DOI: 10.1246/cI.130119 (査読あり) S. Fujii, H. Hamasaki, H. Abe, S. Yamanaka, A. Ohtaka, E. Nakamura, Y. Nakamura "One-step synthesis of magnetic iron-conducting polymer-palladium ternary nanocomposite microspheres and their use as recyclable catalyst " J. Mater. Chem. A. 1(14), 4427-4430 (2013) DOI: 10.1039/c3ta10389g(査読あり) S. Fujii, M. Okada, T. Nishimura, T. Sugimoto, H. Maeda, H. Hamasaki, T. Υ. Nakamura Furuzono. "Hydroxyapatite-coated poly(-caprolactone) microspheres fabricated via a Pickering emulsion route: Effect of fabrication parameters on diameter and chemical composition" Composite Interfaces 20(1), 1-12 (2013)DOI:10.1080/15685543.2013.762893(查 読あり) T. Okubo, <u>S. Fujii</u>, K. Aono, Y. Nakamura, A. Tsuchida "Colloidal crystallization of cationic lightly spheres of cross-linked poly(2-vinylpyridine) in the suspension" deionized aqueous Colloid and Polymer Science 291. 1201-1210 (2013)10.1007/s00396-012-2850-4(査読あり) S. Fujii, S. Yamashita, Y. Kakigi, K. Aono, S. Hamasaki, S. Yusa, Y. Nakamura "Thiol-terminated hydroxy-functional polymer as transtab toward polymer latex particles " Colloid and Polymer Science 291, 1171-1180 (2013) DOI: 10.1007/s00396-012-2845-1(査読あり) T. Okubo, S. Fujii, K. Aono, Y. "Drying Nakamura dissipative structures of lightly cross-linked poly(2-vinylpyridine) cationic gel spheres stabilized with poly(ethylene glycol) in the deionized aqueous suspension " Colloid and Polymer Science 291, 1019-1030 (2013) DOI 10.1007/s00396-012-2825-5(査読あり) H. Hamasaki, N. Fukui, <u>S. Fujii</u>, S. "Sterically Yusa, Υ. Nakamura stabilized polypyrrole-palladium nanocomposite particles synthesized

aqueous

chemical

dispersion polymerization" Colloid

oxidative

and Polymer Science 1, 223-230 (2013) DOI: 10.1007/s00396-012-2646-6(査読 あり) S. Fujii, Y. Miyanari, T. Nishimura, Y. Yokoyama, S. Hamasaki, M. Okada, T. Furuzono, S. Matsuda, H. Takamori, Y. Nakamura "In vitro degradation of nanoparticle-coated hydroxyapatite biodegradable microspheres " Polymer Degradation and Stability 98, 377-386 (2013)DOI:10.1016/j.polymdegradstab. 2012.09.003(査読あり) H. Hamasaki, Y. Maekawa, S. Matsuzawa, Y. Nakamura, <u>S. Fujii</u> "Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-pal ladium nanocomposite-coated polymer particles by chemical oxidative seeded dispersion polymerization" Lett. 41(12), 1658-1659 (2012) DOI: 10.1246/cl.2012.1658(査読あり) S. Fujii, M. Kappl, H.-J. Butt, T. Sugimoto, Y. Nakamura "Soft Janus colloidal crystal film " Angew. Chem. Int. Ed. 51, 9809-9813 (2012) DOI: 10.1002/anie.201204358(査読あり) H. Hamasaki, H. Kanadani, Y. Nakamura, S. Fujii "One step synthesis of conduct ina polymer-palladium nanocomposite fibers by aqueous chemical oxidative polymerization" Chem. Lett. 41(9), 982-983 (2012) DOI: 10.1246/c1.2012.982(査読あり) M. Okada, H. Maeda, <u>S. Fujii</u>, Y. Nakamura, T. Furuzono, "Formation of Pickering emulsions stabilized via interaction between nanoparticles dispersed in aqueous phase and polymer end groups dissolved in oil phase" Langmuir 28 (25), 9405-9412 (2012) DOI: 10.1021/la3015964(査読あり) S. Fujii, K. Aono, M. Suzaki, S. Hamasaki, S. Yusa, Y. Nakamura hairy particles "pH-Responsive synthesized dispersion by polymerization with a macroinitiator as an inistab and their use as a liquid gas-sensitive marble stabilizer" Macromolecules 45 (6), 2863-2873 (2012)DOI: 10.1021/ma300048m(査読あり) S. Fujii, M. Okada, T. Nishimura, H. Maeda, T. Sugimoto, H. Hamasaki, T. Nakamura Furuzono. "Hydroxyapatite-armored poly(-caprolactone) microspheres and hydroxyapatite microcapsules fabricated via Pickering emulsion route" Journal of Colloid and Interface Science 374, 1-8 (2012) DOI: 10.1016/j.jcis.2012.01.058 (査読あ

1))

M. Okada, <u>S. Fujii</u>, T. Nishimura, Y. Nakamura, T. Furuzono "Solvent-free formation of hydroxyapatite coated biodegradable particles via nanoparticle-stabilized emulsion route" Applied Surface Science 262, 39-44 (2012) DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.01.016 (査読あり))

M. Ito, R. Enomoto, K. Osawa, Y. Daiko, T. Yazawa, S. Fujii, Y. Yokoyama, Y. Miyanari, Y. Nakamura, A. Nakao, Y. Iwasaki, S. Yusa "pH-Responsive flocculation and dispersion behavior of Janus particles in water" Polymer Journal 44. 181-188 (2012)DOI:10.1038/pj.2011.94(査読あり) S. Fujii, S. Matsuzawa, H. Hamasaki, Y. Nakamura, A. Bouleghlimat, N. J. "Polypyrrole-palladium Buurma nanocomposite coating micrometer-sized polymer particles recyclable catalyst" Langmuir 28(5), 2436-2447 (2012) DOI: 10.1021/la204324f(査読あり)

[学会発表](計110件)

Functional soft dispersed systems:
Foam and Liquid marble <u>藤井 秀司</u> The
6th International Adhesive Coating and
Film System Fair 2014/3/20
Songdo ConvensiA (Songdo, Korea)招待
講演

微粒子安定化ソフト分散体の化学:泡・リキッドマーブル 藤井 秀司 日本 接着 学会 東北 支部 講演会 2013 2014/3/14 東北大学片平キャンパス多元物質科学研究所(宮城県仙台市)依頼講演

高分子微粒子により安定化されたソフト 分散系 藤井 秀司 第 14 回千葉科学大学コスメティックサイエン スシンポジウム『温故知新で乳化につい て考える会』2014/2/28 太陽化学株式会 社(東京都港区)招待講演

Soft dispersed systems stabilized with polymer particles: Foams and liquid marbles <u>藤井秀司</u> Joint international symposium on "ISNIT 2014" and "Engineering Neo-biomimetics V" 2014/2/14 Hokkaido University(北海道札幌市)依頼講演

微粒子の界面吸着現象を利用した機能性 高分子材料の創出 藤井 秀司 公 益社団法人 高分子学会 第 22 回ポリマ ー材料フォーラム 2013/11/29 タ ワーホール船堀(東京都江戸川区) 招 待講演 Soft dispersed systems stabilized with polymer particles: Foams and liquid marbles 藤井 秀司 学 先端科学技術推進機構 部門別研究 発表会(N部門)「New Trends in Surface and Colloid Science」2013/10/22 関西 大学(大阪府吹田市) 招待講演 微粒子の界面吸着現象を利用した液液、 気液分散系の安定化 藤井 秀司 本化学会 コロイドおよび界面化学部会 2013/9/19 名古屋工業大学(愛知県名 古屋市)科学奨励賞受賞講演 2 次元ソフト微粒子配列体の応力変形お よび数値解析 藤井 秀司、原松 栄次、 中村吉伸、森田裕史 公益社団法人日 本化学会コロイドおよび界面化学部会 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 2013/9/18-20 名古屋工業大学(愛知県名 古屋市)

微粒子安定化ソフト分散系の化学 <u>藤井</u> <u>秀司</u> 公益社団法人 日本油化学会 2013年若手の会サマースクール~エキス パートに学ぶ「乳化・分散技術の基礎から応用まで」 2013/8/1 あいち健康プラ ザ(愛知県知多郡) 招待講演

2 次元ソフト微粒子配列体の応力変形 <u>藤井 秀司</u>、原松 栄次、中村吉伸、<u>森田</u> <u>裕史</u> 一般社団法人日本接着学会 第 51 回日本接着学会年次大会 2013/6/20-21 明治大学駿河台キャンパス(東京都千代 田区)

ソフト微粒子から形成される 2 次元配列体の応力変形 藤井 秀司、原松栄次、中村吉伸、<u>森田裕史</u> 第 62 回高分子学会年次大会 2013/5/31 京都国際会館(京都府京都市)依頼講演

微粒子安定化エマルションを利用する複合粒子の創出 藤井 秀司 元素ハイブリッド研究会 第5回研究会 2013/3/13 地方独立行政法人大阪市立工業研究所 依頼講演

機能性高分子微粒子の界面吸着現象を利 用した気液分散体の安定化 秀司第 15 回高分子表面研究討論会 2013/2/1 東京理科大学 招待講演 気液界面吸着粒子が拓く材料化学 藤井 秀司 高分子学会北陸支部 平成 24 年度 富山地区講演会・高分子交流会(富 山)2013/1/11 富山大学招待講演 機能性高分子微粒子の界面吸着現象を利 用した気液分散体の安定化 秀司 2012 年材料技術研究協会討論会 2012/12/7 東京理科大学 特別講演 微粒子安定化気液分散系の化学~水、空 気、微粒子だけで面白い材料つくれます 藤井 秀司 第54回関西油化 学講習会(油技術講座)2012/11/16 大 招待講演 阪市立工業研究所 高分子微粒子から形成されるコロイド結 晶の応力変形 藤井 秀司、原松 栄次、

中村吉伸、森田裕史 第 17 回 高分子 ミクロスフェア討論会 2012/11/7-9 東 北大学 青葉記念会館. 仙台市 高分子 ミクロスフェア討論会運営委員会 微粒子で安定化されたソフト分散系 藤 関西H&I 研究会 第33回研 井 秀司 究会 2012/7/31 大阪市立大学 文化 交流センター 大会議室 招待講演 高分子微粒子の界面吸着現象を利用した 気液分散体の安定化 藤井 秀司 第 58 回高分子研究発表会 (神戸) 2012/7/13 兵庫県民会館,神戸市公益 社団法人高分子学会関西支部 受賞講

[図書](計 6件) 導電性ポリマー材の高機能化と用途開発 最前線 第4章3節 藤井秀司,中村吉 伸 " 導電性高分子ベース複合微粒子の創 出"NTS, 2014年6月発刊予定 <u>S. Fujii</u>, Y. Nakamura (Editors, J. Pinson & M. M. Chehimi) "Surface coating of soft materials with conducting polymer-metal nanocomposite" in "Applied Surface Chemistry of Nanomaterials", Chapter 11. 303-318. ISBN 978-1-62808-351-4 (2013) Nova Science Publishers. Inc... Published: 2013 総ページ数 361 S. Fujii, M. Okada, T. Furuzono (Editors, Murugan Ramalingam, Xiumei Wang, Guoping Chen, Peter Ma, Fu-Zhai Cui) "Hydroxyapatite-biodegradable polymer nanocomposite microspheres toward injectable cell scaffold" in "Biomimetics: Advancing Nanobiomaterials and Tissue Engineering", Chapter 9, 221-241. ISBN 978-1-118-46962-0 Co-published by John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, Published: 2013 総ページ数 351 微粒子安定化エマルション・フォーム ~ その生成メカニズム、物理・化学的特 性と応用~(野々村美宗 監修)情報機 構社(分担)ISBN 978-4-905545-62-0 第 2章 藤井秀司、野々村美宗"微粒子安 定化エマルションの形成挙動 " page 31-69, 2012 総ページ数 227 微粒子安定化エマルション・フォーム ~ その生成メカニズム、物理・化学的特 性と応用~(野々村美宗 監修)情報機

構社(分担)ISBN 978-4-905545-62-0 第 3章 藤井秀司"微粒子安定化泡" page

微粒子安定化エマルション・フォーム ~ その生成メカニズム、物理・化学的特 性と応用~(野々村美宗 監修)情報機 構社(分担)ISBN 978-4-905545-62-0 第

71-111, 2012 総ページ数 227

7章 藤井秀司"微粒子安定化エマルシ ョンを利用した機能性材料の創出"page 179-214, 2012 総ページ数 227

〔産業財産権〕

出願状況(計 2件) 名称:ゲル体の製造方法

発明者:藤井秀司、中村吉伸、江口洋介

種類:特許

権利者:学校法人常翔学園 出願番号: 特願 2012-167944 公開番号: 特開 2014-24818 出願年月日: 2012年07月30日

国内外の別:国内

名称:複合粒子及びそれを用いた細胞製剤 発明者: 古薗 勉、稲葉雅章、福本真也、三 間洋平、藤井秀司、小粥康充、松田晶二郎、 高森秀樹

種類:特許

権利者:学校法人近畿大学、公立大学法人大 阪市立大学、学校法人常翔学園、株式会社ソ

フセラ、グンゼ株式会社 出願番号: 特願 2012-101189 出願年月日: 2012年04月26日

国内外の別:国内

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

http://www.oit.ac.jp/chem/cherry/4 lab/ index.php

http://www.youtube.com/watch?v=u2TArGB-79Y&list=UUxBwz6-418ToeacGKIBtVmw&index =5

6.研究組織

(1)研究代表者

藤井 秀司 (FUJII, Syuji) 大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号:70434785

(2)研究分担者

森田 裕史(MORITA, Hiroshi) 独立行政法人 産業技術総合研究所・ナノ システム研究部門・主任研究員

研究者番号:10466790