

平成 22 年 5 月 30 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750182
 研究課題名 (和文) 気液界面に吸着した微粒子を利用する異方性コロイド結晶材料の創出
 研究課題名 (英文) Synthesis of Janus-type colloidal crystal materials using particles adsorbed to gas-liquid interface
 研究代表者
 藤井 秀司 (FUJII SYUJI)
 大阪工業大学・工学部・講師
 研究者番号：70434785

研究成果の概要 (和文): 高分子化学、界面化学を学術基盤とし、気液界面に吸着した高分子微粒子を利用する表と裏で性質の異なるコロイド結晶フィルムの創出、および構造・物性評価を通じて、界面を利用する異方性、規則性を併せ持つ材料創出法に関する基本概念を構築することを目的としている。表裏で親疎水性が異なるフィルムの作成に成功し、水相、気相に移動させるだけでフィルムの折りたたみが可能であることを見出した。

研究成果の概要 (英文): Synthesis and morphological characterization of Janus-type colloidal crystal films were conducted on the basis of polymer chemistry and interfacial chemistry. The Janus-type colloidal crystal films with hydrophobic and hydrophilic surfaces were successfully synthesized at gas-liquid interface and it was demonstrated that these films can be self-folded in air or aqueous phases because of their Janus wetting character.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

微粒子が界面に吸着することにより安定化された泡が、従来の分子レベルの界面活性剤により安定化されたものに比べ、安定性が高いことなどから注目を集め、最近研究が始まっている。(B. P. Binks, T. S. Horazov; Colloidal Particles at Liquid Interfaces

(Cambridge Univ. Press, 2006)) 申請者は2006年に、真球状単分散高分子微粒子が気液界面に吸着することにより、水中で泡が安定化し、さらに粒子は界面でコロイド結晶を形成していることをセレンディピタスリーに発見し、世界に先駆けて報告している。(S. Fujii, A. J. Ryan, S. P. Armes, J. Am. Chem.

Soc., 128, 7882 (2006), S. Fujii, P. D. Iddon, A. J. Ryan, S. P. Armes, Langmuir, 22, 7512 (2006)) 申請者は、微粒子で安定化された泡に関する一連の研究を行う中で、気液界面に吸着したコロイド結晶を異方性材料の創出場として捉える着想に至った。これまでに、界面を利用した、異方性を有する粒子合成を行う研究例は数例あるが、(K. Fujimoto, K. Nakahama, M. Shidara, H. Kawaguchi, Langmuir, 15, 4630 (1999), A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. B.-Lami, E. Duguet, J. Mater. Chem., 15, 3745 (2005))コロイド結晶のような異方性(ヤヌス型)と、規則性を併せ持つ材料合成に関する研究例は申請者の知る限り研究開始当時ほとんどなかった。

2. 研究の目的

異方性材料は、方向によって異なる化学的、物理的性質を有し、この性質を積極的に利用することにより新規化学材料、光学材料、電気・電子材料、生体材料などの創出が可能であることから、注目を集めている。本研究では、高分子化学、界面化学を学術基盤とし、気液界面に吸着した高分子微粒子を利用する異方性(ヤヌス型)コロイド結晶材料の創出、および構造・物性評価を行うことを通じて、界面を利用する異方性、規則性を併せ持つ材料創出法に関する基本概念を構築することを目的とする。具体的には、下記の3点について重点的に検討を行った。

(1) 粒子表面化学、粒子径、粒子径分布と、気液界面に形成される2次元コロイド結晶の構造との相関関係の解明

粒子表面(親疎水性)、粒子径、及びその単分散性が精密に制御された高分子微粒子を系統的に設計・合成し、これら粒子の性質と空気-水界面に作製する2次元コロイド結晶の結晶性・構造との相関関係の解明を行う。

(2) 異方性を有するコロイド結晶複合フィルムの合成・評価

空気-水界面に作製した2次元コロイド結晶の存在下で、水媒体中にて重合反応を行うことにより、水媒体に面している面のみを被覆し、ヤヌス型コロイド結晶フィルムの合成を行う。粒子の種類(極性、粒子径、粒子径分布を制御した高分子粒子)、被覆材料、被覆条件(重合成分濃度、温度)が生成コロイド結晶フィルムの構造に与える影響を明らかにする。また、生成フィルムの構造(異方性、規則性)・物性は、各種顕微鏡、接触角測定を行うことにより評価を行う。

(3) 気液界面に吸着した高分子微粒子の接触角、吸着エネルギー評価

空気-水界面に吸着した粒子の接触角、及び吸着エネルギーをコロイダルプローブ原子間力顕微鏡により直接測定する。また、粒子

の空気-水界面での接触角をコロイド結晶の被覆前後の走査型電子顕微鏡写真から算出する。さらに、得られた実験測定値と理論計算値を比較する。

3. 研究の方法

(1) 粒子性質が気液界面に形成される2次元コロイド結晶の構造に与える影響の解明

本項目では、乳化重合、及び分散重合によりサブミクロンサイズからミクロンサイズの粒子径、単分散性の制御された、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの極性の異なる高分子微粒子を合成し、これらを動的光散乱法、走査型電子顕微鏡、X線光電子分光法を用い評価を行う。ついでこれら粒子を用いて、高分子の種類、粒子表面性質、単分散性、粒子サイズと、気液界面への粒子の展開方法と、生成コロイド結晶の構造との相関関係を明らかにする。

(2) 異方性を有するコロイド結晶複合フィルムの合成・評価

本項目(1)で検討を行った粒子性質が厳密に制御された微粒子からなる気液界面に吸着したコロイド結晶の存在下で、水媒体中にて重合反応を様々な条件(重合成分濃度、温度)で行うことにより、水面に面している面のみが被覆された、ヤヌス型コロイド結晶フィルムの合成を試みる。本項目では光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線光電子分光法、接触角測定を行い、フィルムの構造(異方性、規則性)を評価する。得られたデータを本項目(1)にフィードバックし、粒子性質とフィルム性質、構造の相関関係の解明を試みる。

(3) 気液界面に吸着した高分子微粒子一粒子の接触角、吸着エネルギー評価

コロイダルプローブ原子間力顕微鏡(AFM)を駆使し、単一高分子微粒子の気液界面での接触角、吸着エネルギーをフォースカーブ測定を行うことにより明らかにする。平成20年度に合成した粒子の中から、測定に適した粒子表面化学、粒子径を有する粒子を選択し、接触角測定を行う。得られたデータを本項目(2)にフィードバックし、接触角とフィルムの構造の相関関係を明らかにする。本項目は、ドイツ・Max-Planck研究所のH. J. Butt教授、M. Kappl博士を海外の研究協力者として推進する。コロイダルプローブAFMを用いた、数ミクロンサイズの高分子微粒子の気液界面における接触角、吸着エネルギー測定は、高い技術・経験を必要とし、世界においてButtグループでのみ行われており(G. Gillies, M. Kappl, H. J. Butt, Adv. Colloid Interface Sci., 114-115, 165 (2005)) 研究協力体制を構築する価値がある。

4. 研究成果

研究の学術的な特色は、気液界面に吸着した

2次元コロイド結晶を機能性異方性材料の創出場として捉え、ヤヌス型のコロイド結晶フィルムに関する研究を、高分子合成化学、コロイド化学の観点から研究を進めた点にある。ヤヌス型の異方性を有するコロイド結晶フィルムの合成に関する研究は、本研究が世界において先駆けである。

(1) コロイド結晶材料のビルディングブロックとして使用するサブミクロンサイズからミクロンサイズの粒子径、単分散性の制御されたポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリアニリンで被覆されたポリスチレン粒子などの極性の異なるモデル高分子微粒子を分散重合及びシード分散重合により合成し、これらを動的光散乱法、走査型電子顕微鏡、ゼータポテンシャル測定装置を用い評価した。その結果、ミクロンメートルからサブミクロンメートルサイズの単分散性の高い粒子の合成に成功した。生成粒子の気液界面への吸着特性性を評価した結果、アルコール媒体を使用する分散重合により合成した粒子は気液界面に対して適度な濡れ性を有し気液界面に吸着するが、水媒体を使用する乳化重合により作成した静電安定化粒子は、水への濡れ性が高いため気液界面に吸着せず水媒体に分散することを見出した。さらに、粒子サイズが大きく単分散性が高いほど結晶サイズが大きくなり、粒子表面極性が高いほど粒子は水に濡れやすく気液界面に粒子が低い接触角で吸着することを明らかにした。また、粒子の気液界面への展開方法もコロイド結晶性に影響を及ぼすことも見出し、高い結晶性を有するコロイド結晶作成条件の最適化も行なった。

(2) サブミクロンメートルサイズからミクロンメートルサイズの粒子径、単分散性の制御されたポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの極性の異なるモデル高分子微粒子を用いて気液界面に作成した2次元コロイド結晶の存在下、水媒体中で重合反応を行うことで、ヤヌス型コロイド結晶材料の創出を試みた。その結果、ピロール、アニリンの化学酸化重合を行った系において、水相に接していた面は導電性高分子で完全に覆われ、気相に接していた面では高分子微粒子が部分的に顔を出したヤヌス2次元コロイド結晶フィルムの合成に成功した。疎水性の高いポリスチレン粒子を用いて合成したコロイド結晶フィルムは、親水性の高いポリメタクリル酸メチルの場合と比べ気相に露出している粒子の表面積が大きいことを見出し、コロイド結晶作製に使用する粒子の表面極性をコントロールすることで、フィルムのモルフロジーを制御できることを明らかとした(図1)

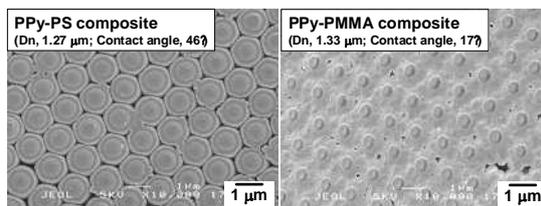


図1 極性の異なる高分子微粒子を使用して作成した表裏で性質の異なる2次元コロイド結晶フィルムの走査型電子顕微鏡写真

(3) 生成コロイド結晶ヤヌスフィルムの走査型電子顕微鏡写真を解析することで、気液界面における粒子の接触角を算出することにも成功した。生成フィルムは両面で親疎水性が異なることも明らかとし、水相、気相に移動させるだけでフィルムの折りたたみが可能であることも見出した(図2)。

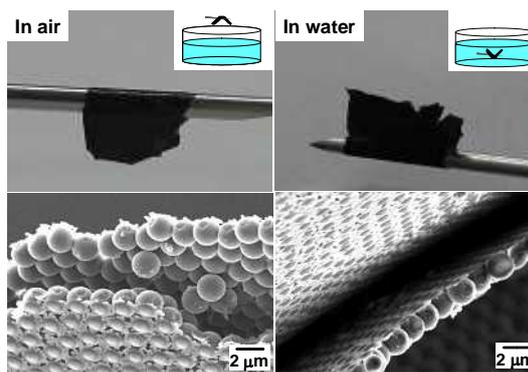


図2 表裏で性質の異なる2次元コロイド結晶フィルムを気相、液相に移動させた際に観察されるフィルムの自己折りたたみ現象

本研究で検討したコロイド結晶フィルムは、フィルムの表裏で異なる濡れ性を有する、構造色を示す、さらに生成コロイド結晶複合フィルムから微粒子を抽出することにより、規則的に配列した微小カップの合成が可能であるなど物理化学、材料化学の観点から見ても、非常に興味深い研究対象である。今後、物理化学、バイオマテリアルなど多彩な学術分野と学際的に連携して研究を推進したいと考えている。

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 31件)

E. M. Mellado, K. Hornung, R. Srama, J. Kissel, S. P. Armes, S. Fujii, "Mass spectrometry of impact fragmented polymers: the role of target properties", *Proceedings of the 11th Hypervelocity Impact Symposium* (2010)

in press (査読有)

S. Fujii, Y. Nishimura, A. Aichi, S. Matsuzawa, Y. Nakamura, K. Akamatsu, H. Nawafune "A simple one-step route to polyaniline-silver nanocomposite particles and their application as a colored particulate emulsifier" *Synth. Met.* 10.1016/j.synthmet.2010.04.024 (2010) (査読有)

B. M. Reis, S. P. Armes, S. Fujii, S. Biggs "Characterisation of the dispersion stability of a stimulus responsive core-shell colloidal latex" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353, 210-215 (2010) (査読有)

K. Akamatsu, M. Shimada, T. Tsuruoka, H. Nawafune, S. Fujii, Y. Nakamura "Synthesis of pH-Responsive Nanocomposite Microgels with Size-controlled Gold Nanoparticles from Ion-doped, Lightly Cross-linked Poly(vinylpyridine)" *Langmuir*, 26(2), 1254-1259 (2010) (査読有)

S. Fujii, S. Kameyama, D. Dupin, S. P. Armes, M. Suzuki, Y. Nakamura "pH-Responsive liquid marbles stabilized with poly(2-vinylpyridine) particles" *Soft Matter*, 6, 635 - 640 (2010) (査読有)

S. Fujii, S. Matsuzawa, Y. Nakamura, A. Ohtaka, T. Teratani, K. Akamatsu, T. Tsuruoka, H. Nawafune "Synthesis and Characterization of Polypyrrole-Palladium Nanocomposite-coated Latex Particles and Their Use as a Catalyst for a Suzuki Coupling Reaction in Aqueous Media" *Langmuir* 26(9), 6230-6239 (2010) (査読有)

M. Pi, T. Yang, J. Yuan, S. Fujii, Y. Kakigi, Y. Nakamura, S. Cheng "Biomimetic synthesis of raspberry-like hybrid polymer-silica core-shell nanoparticles by templating colloidal polymer particles with hairy polyamine shell" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 78, 193-199 (2010) (査読有)

S. Fujii, D. Dupin, T. Araki, S. P. Armes, H. Ade "The first direct imaging of electrolyte-induced

deswelling behavior of pH-responsive microgels in aqueous media using scanning transmission x-ray microscopy" *Langmuir* 25, 2588-2592 (2009) (査読有)

Y. Nakamura, H. Honda, A. Harada, S. Fujii, K. Nagata "Mechanical properties of silane-treated silica-particle-filled polyisoprene rubber composites: Effects of loading amount and alkoxy group numbers of a silane coupling agent containing mercapto group" *J. Appl. Polym. Sci.*, 113(3) 1507-1514 (2009) (査読有)

S. Lee, M. Fujisawa, K. Teshima, S. Fujii, M. Endo, S. Oishi "Fabrication of Highly Ordered, Macroporous Na₂W₄O₁₃ Arrays by Spray Pyrolysis Using Polystyrene Colloidal Crystals as Templates" *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 3628-3633 (2009) (査読有)

藤井 秀司 "微粒子による泡の安定化と機能性材料創出", *表面*, 47(3), 83-95 (2009) (査読なし)

S. Fujii, Y. Kakigi, M. Suzuki, S. Yusa, M. Muraoka, Y. Nakamura, "Synthesis of stimuli-responsive macroazoinitiators and their use as an inistab toward hairy polymer latex particles" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 47, 3431-3443 (2009) (査読有)

D. Dupin, S. P. Armes, S. Fujii "Stimulus-Responsive Liquid Marble" *Journal of the American Chemical Society*, 131, 5386-5387 (2009) [Research Highlights, *Nature Materials*, Vol. 8, 364, May 2009] (査読有)

S. Fujii, "Polymer Particle Adsorbed at Air-water Interface" *Networkpolymer* 30(3), 162-171 (2009) (査読有)

S. Fujii, M. Okada, H. Sawa, T. Furuzono, Y. Nakamura, "Hydroxyapatite Nanoparticles as Particulate Emulsifier: Fabrication of Hydroxyapatite-Coated Biodegradable Microspheres" *Langmuir* 25(17), 9759-9766 (2009) (査読有)

S. Fujii, A. Aichi, M. Muraoka, N. Kishimoto, K. Iwahori, Y. Nakamura, I.

Yamashita “Ferritin as a Bionano-particulate Emulsifier” *J. Colloid Int. Sci.* 338, 222-228 (2009) (査読有)

S. Fujii, R. Murakami “Smart emulsions stabilized with polymer particles” *Oleoscience*, 9(11), 511-517 (2009) (査読有)

R. Srama, W. Woiwode, F. Postberg, S. P. Armes, S. Fujii, D. Dupin, J. Ormond-Prout, Z. Sternovsky, S. Kempf, G. Moragas-Klostermeyer, A. Mocker, E. Grün “Mass spectrometry of hyper-velocity impacts of organic micrograins” *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(24), 3895-3906 (2009) (査読有)

S. Fujii, R. Murakami “Microparticles as foam and liquid marble stabilizers” *KONA Powder and Particle Journal*, 26, 153-166 (2008) [Journal Front Cover] (査読なし)

[学会発表](計 45件)

S. Fujii, Y. Nakamura, Synthesis of asymmetric 2 dimensional colloidal crystal on air-water surface, The 2nd International Symposium on Advanced Particles (ISAP-2009)、2009.4.26、神奈川

藤井 秀司、気体 - 水界面を利用した機能性高分子微粒子材料の創出、「水の先進理工学」に関する先導的研究開発委員会(学術振興会)(招待講演)、2009.3.16、東京

藤井 秀司、界面吸着微粒子が織り成す構造色、第9回構造色シンポジウム(招待講演) 2008.11.15、大阪

藤井 秀司 他、異方性、規則性を併有する機能性高分子微粒子ネットワーク、第58回ネットワークポリマー講演討論会(依頼講演)、2008.10.9-10、東京

藤井 秀司 他、POLYMER PARTICLES ON AIR-WATER INTERFACE TOWARDS MATERIAL CHEMISTRY、Application of Intelligent Particles and Sensors in Environmental and Process Engineering (Keynote lecture)、2008.8.24-28、Penang, Malaysia

[その他]

ホームページ等

http://www.oit.ac.jp/chem/cherry/4_lab/main%20folder/top.html

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・講師
研究者番号: 70434785

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者 無し