

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 30 日現在

機関番号：51601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760652

研究課題名(和文)高機能性材料を内包可能な単分散ポリマー微粒子合成法の開発

研究課題名(英文)Preparation of monodisperse polymer particles incorporating functional nanoparticles

研究代表者

山内 紀子(YAMAUCHI, Noriko)

福島工業高等専門学校・その他部局等・助教

研究者番号：20598106

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：外部磁場応答性をもつマグネタイトナノ粒子をポリマー粒子中に包含した磁性ポリマー複合粒子の作製を行った。複合化に用いるマグネタイト粒子は、ポリマー粒子との親和性を高めるために、シランカップリング剤による表面改質を行った。シランカップリング反応を行う溶媒としては、水やエタノールよりも極性が低く、かつ塩基性触媒としての作用も兼ねそなえたジエチルアミンを用いた。シランカップリング剤(メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)で表面改質したマグネタイト粒子を、ソープフリー乳化重合によってポリマー粒子が形成されている重合系に添加することにより、サブミクロンサイズの複合粒子を作製できた。

研究成果の概要(英文)：An efficient method to prepare monodisperse polymer particles incorporating functional nanoparticles such as magnetite nanoparticles was addressed. Using silane coupling reaction in diethylamine, which acts as both solvent and Lewis-basic catalyst, the surface of magnetite nanoparticles was modified by methacryloxypropyltrimethoxysilane to attach methacryloxy groups on the nanoparticles, and to improve their compatibility with polymer particles. Addition of the surface-modified nanoparticles into the polymerization system using soap-free emulsion polymerization with a weak electrolyte initiator, 2, 2'-azobis [N-(2carboxyethyl)-2-2-methylpropionamide] (VA-057), was able to fabricate the submicron-sized composite particles.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 複合材料・物性

キーワード：微粒子 ポリマー粒子 磁性粒子 複合粒子 表面改質 ソープフリー乳化重合 シランカップリング剤

### 1. 研究開始当初の背景

金属や金属酸化物などの無機材料は、一般に磁性、誘電性、蛍光性など多様な機能を有する。このような無機材料をナノサイズ化した無機ナノ粒子は、バルク体では得られない機能を発現するために、近年、様々な材料開発に利用されている。しかし、ナノサイズの粒子は、そのままの状態では凝集や劣化などを起こしやすいことから、ナノ粒子をポリマー等の粒子に内包して安定な状態で利用することが検討されている。

このような背景から近年、様々な機能を有するナノ粒子がポリマーと複合化され、機能性ポリマー複合粒子として利用され始めている。磁性ナノ粒子をポリマーと複合化した磁性ポリマー複合粒子もその一つの形態であり、タンパク質や DNA などを分離・精製するための担体として応用が見込まれている。これらの応用で磁性ポリマー複合粒子に求められるのは、主に高い磁場応答性である。外磁場に対して迅速に応答する磁性ポリマー複合粒子を担体として用いることで、対象物質の高効率誘導や精製時間の短縮化が図れる。その一方で、磁性ポリマー複合粒子を高精度検査用の担体として応用することも検討されている。高精度定量分析に向けた応用では、単に磁場に応答するだけでなく、個々の複合粒子が均一に磁場応答できる磁場応答均一性も求められるようになってきた。このような高次元機能性粒子の応用は今後、他の機能性ポリマー粒子複合粒子にも広がるのが予想され、最近では機能性ナノ粒子を均一に内包し、かつ粒径均一性の高い(単分散な)機能性ポリマー複合粒子の開発が強く望まれている。

### 2. 研究の目的

外部磁場応答性をもつ代表的なナノ粒子であるマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子をポリマー粒子中に包含した磁性ポリマー複合粒子の作製に関する研究を行った。複合粒子中の

マグネタイト粒子の含有量を増やすため、マグネタイト粒子の表面改質に関する検討を行うことを主な目的とした。

### 3. 研究の方法

微粒子を何らかの溶媒や固体材料へ分散させる際には、粒子の表面状態が重要になる。たとえば、水溶媒中に微粒子を分散させる場合には、その表面は親水性である必要があり、一方で、有機溶媒中や樹脂中に分散させる場合には、その表面を有機物と親和性が良い状態に改質、つまり、疎水化することが必須である。具体的な疎水化法としては、界面活性剤やシランカップリング剤などを用いて粒子表面に有機官能基を導入する方法や、粒子表面に薄い高分子層を形成する方法<sup>1</sup>が知られている。本研究では、代表的な磁性粒子であるマグネタイト粒子のシランカップリング剤による表面改質を検討した。シランカップリング剤の基本的な構造を図1に示す。シランカップリング剤は、ケイ素を介してアルコキシ基(通常メトキシ基またはエトキシ基)と有機官能基をもつ構造をしている。アルコキシ基は加水分解によりヒドロキシ基となり、これがマグネタイト粒子表面のヒドロキシ基と脱水縮合反応する。本反応は、水溶媒中やエタノール溶媒中で行われることが多く、アルコキシ基の加水分解を促進させるために、アンモニアなどの塩基性触媒が添加されることが多い。

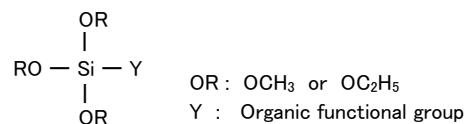


図1 シランカップリング剤の構造

表面改質前のマグネタイト粒子は表面に親水性のヒドロキシ基を持つため、水やエタノールに対する分散安定性は悪くない。しかし、粒子表面のヒドロキシ基がシランカップリング剤と縮合するにつれ、水やエタノールへの粒子の分散安定性は低下していくと考

えられる。表面に均一にシランカップリング剤が結合するためには、表面改質の途中（さらには表面改質後）においても粒子の分散安定性が維持されるような反応溶媒の選定が必要と考えた。

そこで本研究では、反応溶媒として、水やエタノールよりも極性が低く、かつ塩基性触媒としての作用も兼ね具えたジエチルアミンを用いることとした。ジエチルアミンは、シランカップリング剤の加水分解に必要な水と相溶である点、さらに表面改質前のマグネタイト粒子を分散できるという点においても、本反応の溶媒として適切であると考えた。

ジエチルアミン中におけるシランカップリング反応によりマグネタイト粒子表面にメタクリロキシ基、ヘキシル基などの官能基を導入後、これらの表面修飾マグネタイト粒子を用いて、磁性ポリマー複合粒子の作製を試みた。磁性ポリマー複合粒子の基盤となるポリマー粒子作製法としては、ソープフリー乳化重合を選定した。ソープフリー乳化重合の特長としては、界面活性剤や有機溶媒を使わずに、ワンポットでポリマー粒子を得られる点にある。水を溶媒とするソープフリー乳化重合では、生成するポリマー粒子の分散安定性は重合開始剤由来の荷電に支配されており、粒子表面の電荷密度の影響を強く受ける。そこで、重合開始剤には、重合 pH によって解離度を調整できる両性開始剤 2, 2'-azobis[N-(2carboxyethyl)-2-2-methylpropionamide] (VA-057) を用いた。VA-057 は、アミノ基とカルボキシル基という弱電解質性の官能基を持つ重合開始剤で、中性付近では両官能基が共に解離していて互いに電荷を相殺しあうため、ほぼ電荷をもたない状態になる。一方、塩基性条件では、pH を高めるに従い、解離していないアミノ基の割合が高くなるため相対的に開始剤は電荷を有するようになる。反応溶媒として  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  緩衝液、モノ

マーとしてはスチレンを用い、窒素雰囲気下で重合を行った。

#### 4. 研究成果

図 2 に、共沈法により作製したマグネタイト粒子（表面処理前）の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。マグネタイト粒子は、等方的で不定形な形態をしており、平均粒径は 10 nm 程度であった。

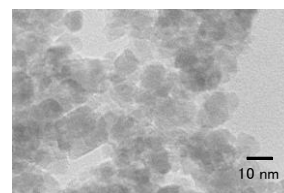


図 2 表面処理前のマグネタイト粒子の TEM 像

図 3 に、シランカップリング剤メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) およびヘキシルトリメトキシシラン (HTMS) で表面処理した後のマグネタイト粒子の TEM 像を示す。表面処理後の TEM 像からも、粒径 10 nm 程度のマグネタイト粒子が観察されたが、シランカップリング剤由来のシェルをはっきりと確認することはできなかった。

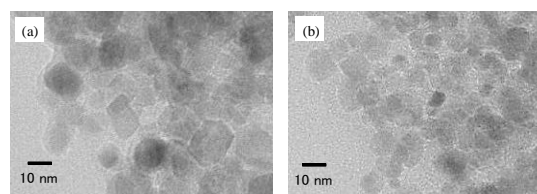


図 3 (a) MPTMS 処理マグネタイト粒子および (b) HTMS 処理マグネタイト粒子の TEM 像

図 4 に、HTMS 処理後のマグネタイト粒子の粉末試料塗布層に対する水滴の側面像を示す。接触角が  $90^\circ$  近いことから、HTMS 処理マグネタイトナノ粒子の表面は疎水的であることがわかる。なお、HTMS 処理をしていないマグネタイト粒子を用いて同様の実験を行ったところ、粉末試料塗布層中に水が即時に浸み込むほど親水的であったため、接触角を測定できなかった。

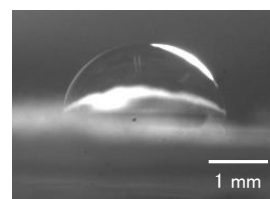


図 4 HTMS 処理後のマグネタイト粒子の粉末試料塗布層に対する水滴の側面像

HTMS 処理をすることにより、親水性表面をもつマグネタイト粒子が疎水化されたことがわかった。

図 5 に、MPTMS 処理試料、HTMS 処理試料に種々の分散媒を加え、超音波分散して 5 分後の様子を示す。いずれにおいても、水中では粒子がほとんど分散せずに沈降した一方で、メチルイソブチルケトン (MIBK) およびトルエン中における粒子の分散性は高かった。この傾向は、HTMS 処理試料において特に顕著であった。さらに、トルエン中における粒子の分散を測定した結果、MPTMS 処理試料の平均分散粒径が 100  $\mu\text{m}$  程度であったのに対し、HTMS 処理試料の平均分散粒径は 60 nm 程度であった。トルエン中の分散安定性は、HTMS 処理をした場合の方が高いことがわかった。

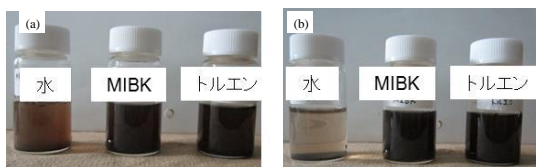


図 5 (a) MPTMS 処理マグネタイト粒子および (b) HTMS 処理マグネタイト粒子の種々の分散溶媒に対する分散性

反応溶媒としてジエチルアミンを使うことにより、マグネタイト粒子の分散安定性を維持しつつ、表面に疎水基を導入することが可能であることがわかった。

つづいて、シランカップリング剤 MPTMS によって表面疎水化したマグネタイト粒子を用いて、磁性ポリマー複合粒子の作製を行った。図 6 に、生成粒子の TEM 像を示す。TEM 像より、ポリマー粒子中に、マグネタイト粒子が包含されたことが確認できた。

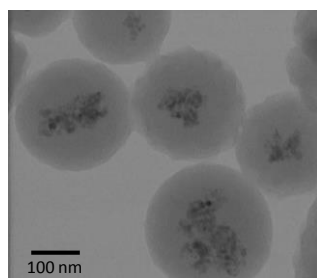


図 6 ソープフリー乳化重合による磁性ポリマー複合粒子の TEM 像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① 山内紀子, 車田研一, アミンを反応溶媒とする強磁性ナノ粒子表面での疎水性シリカシェル層の形成, 福島工業高等専門学校研究紀要, 査読有, 第 54 号 平成 25 年 pp. 23~27
- ② 山内紀子, 武藤美樹, 車田研一, 磁性ナノ粒子の表面疎水化および非極性溶媒への分散, 福島工業高等専門学校研究紀要, 査読有, 第 53 号 平成 24 年 pp. 143~147

〔学会発表〕 (計 9 件)

- ① 山内紀子, 車田研一, アミン中でのマグネタイトナノ粒子のシリカコーティング形成とその中空化, 化学工学会第 79 年会, 平成 26 年 3 月 18 日, 岐阜
- ② 山内紀子, 車田研一, アミン中での酸化鉄ナノ粒子表面への疎水性シェルの形成, 第 4 回福島地区 CE セミナー, 平成 25 年 12 月 22 日, 郡山
- ③ 山内紀子, 車田研一, アミン中でのマグネタイトナノ粒子表面への有機シリカシェルの形成, 化学工学会第 45 回秋季大会, 平成 25 年 9 月 17 日, 岡山
- ④ 山内紀子, 岩崎真歩, 渡辺一貴, 車田研一, アミン中でのシランカップリングによるマグネタイトナノ粒子の表面疎水化, 化学工学会第 78 年会, 平成 25 年 3 月 19 日, 大阪
- ⑤ 山内紀子, 車田研一, ルイス塩基中における酸化鉄ナノ粒子の表面コーティング, 第 3 回福島地区 CE セミナー, 平成 24 年 12 月 22 日, 郡山
- ⑥ 山内紀子, 車田研一, ルイス塩基がマグネタイトナノ粒子のシリカコーティング形成に与える影響, 化学工学会第 44 回秋季大会, 平成 24 年 9 月 21 日, 仙台
- ⑦ 山内紀子, 酸化鉄ナノ粒子の表面被覆, 福島化学工学懇話会 2012 年度総会 学術講演会 (学術招待講演), 平成 24 年 5 月 18 日, いわき
- ⑧ 山内紀子, 阿部悠生, Phomphiphack Dala, 車田研一, アミン中でのマグネタイトナノ粒子の自発的シリカコーティング形成, 化学工学会第 77 年会, 平成 24 年 3 月 15 日, 東京
- ⑨ 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, 機能性微粒子の水相合成に関する研究, 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 平成 23 年 9 月 17 日, 仙台

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山内紀子 (YAMAUCHI, Noriko)  
福島工業高等専門学校・物質工学科・助教  
研究者番号: 20598106