

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550248

研究課題名(和文)高分子マイクロゲル分散系の結晶化・ガラス化挙動の解明と巨大コロイド単結晶作製

研究課題名(英文) Colloidal Crystallization and Glass Transition of Polymer Microgels

研究代表者

竹下 宏樹 (Takeshita, Hiroki)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：80313568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)マイクロゲル分散系は温度変化によりコロイド粒子の粒径を可逆的に変化させることが可能であり、分散粒子が単分散である場合コロイド結晶化が誘起される。本研究では、マイクロゲル微粒子のコロイド結晶化動力学を明らかにし、巨大コロイド単結晶を作製するための基礎的知見を得ることを目的とした。

既報の方法により作成したPNIPAコロイド結晶化における核形成速度と成長速度の温度依存性測定により、融点直下での結晶化が有効であることが明らかとなった。また、結晶成長速度はWilson-Frenkel則でよく記述できた。

研究成果の概要(英文)：Colloidal crystallization dynamics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel was investigated by using optical microscopy (OM), UV-Vis spectroscopy and so on.

Nucleation rate and crystal growth rate of the colloidal crystal were estimated from the OM observation. It was found that giant single crystal of the colloidal crystal is obtained near the melting temperature. Crystal growth rate was analyzed based on well-known Wilson-Frenkel law. The growth rate can be well described by the equation on the assumption that colloidal particles have no enthalpic interaction with each other.

研究分野：高分子構造・高分子物性

キーワード：マイクロゲル コロイド結晶 コロイドガラス フォトニック結晶 結晶化 ガラス化 ゲル

### 1. 研究開始当初の背景

人類による高分子ゲルの利用は食品をはじめとして古い歴史を持つ。また、合成材料としての高分子ゲルの研究も比較的早く、数多くの研究報告が理論的応用的見地からなされてきた。

近年では合成技術の進歩に助けられ、より精緻な構造とそれに由来する高い性能や昨日を獲得したゲルが作製され始めている。例えば、高分子網目の粗密制御による収縮速度改善、ダブルネットワーク構造がもたらす高力学的強度、無機クレイを架橋点とした超高強度ゲル、ロタキサン構造を架橋点に用いたゲル(環動ゲル)等である。これらのゲルはいずれも、分子サイズ(一次構造)、ナノサイズ(高次構造)での構造制御を目指したものであるがいずれも合成過程がやや複雑である。

一方、高分子ゲルにナノサイズ構造を付与する方法としてコロイド結晶を用いるものが提案されている。固体コロイド分散系において形成されたコロイド結晶を鋳型として、その空隙内でゲルを合成し、コロイド粒子を除去することにより、ナノスケールの規則的空間を有するゲルを作製する手法である。この方法で作製したゲルは、コロイド結晶の間隔を上手く制御することにより、可視光を回折し美しい構造色を見せるように出来る。このようなコロイド結晶を用いる手法は、非常に応用性が高いと考えられるが、いくつかの問題点も存在する。(1) 固体コロイド分散系が結晶を形成する時、重力による摂動を無視できない。(2) 巨大なコロイド単結晶作製のためにはコロイド結晶化の動力学的理解が不可欠であるが、まだ解明されていない。(3) 固体/分散媒間の屈折率差が大きく光散乱が強すぎるため、光学的手法を用いた観察が困難である場合がある。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、コロイド結晶化動力学を解明し、巨大コロイド単結晶を得るための基礎的知見を得ること、またその知見を利用してコロイド単結晶作製方法を確立することである。そのため、本研究では、コロイド粒子として単分散の高分子マイクロゲルを用いることにより、上記背景欄で述べた問題点の改善しつつ、コロイド結晶化動力学を明らかにし、巨大マイクロゲルコロイド結晶作成のための知見を得ることを目的とした。具体的には以下のとおりである。

単分散の粒径を持つマイクロゲル分散系は、ある臨界体積分率以上で回折による構造色を有するコロイド結晶を形成する。この系は、外場による膨潤度変化が粒子体積充填率変化をもたらすこと、分散媒と微粒子の密度差が小さく重力の影響が小さいこと、各種光学手法による観察が可能であることを特徴とする。これら特徴を利用し、マイクロゲルコロイド結晶化の動力学を支配する要因を

明らかにし、巨大コロイド単結晶作製のための足がかりを得る。

### 3. 研究の方法

マイクロゲルは既報の方法にしたがって合成した。ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)存在下で *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPA、モノマー)およびメチレンビスアクリルアミド(MBA、架橋剤)の沈殿共重合により、粒径の揃ったポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)マイクロゲルを得た。得られたマイクロゲルの水分散液は、透析により未反応物を除去した後、濃縮により濃度を調整した。マイクロゲル粒径とその温度依存性は、動的光散乱法(DLS)により測定した。また、希薄溶液における粘度測定に基づき分散液中の体積分率を求めた。

目視および紫外可視分光測定(UV-Vis)により分散系の相図を作成した。相図に基づき、結晶化速度の温度濃度依存性を落射型顕微鏡観察および紫外可視分光光度法 UV-Vis で測定した。

### 4. 研究成果

得られたマイクロゲルの粒径の温度依存性を図1に示す。PNIPA ゲルにおいてよく知られた体積相転移温度が 32 付近に見られる。体積にすると 10 倍近い変化を温度のみでもたすることが可能であることが分かる。

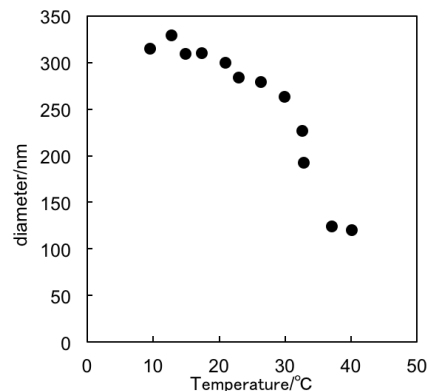


図1 PNIPA マイクロゲル粒径の温度依存性

このマイクロゲルを様々な濃度に調整し、冷却すると濃度および温度が適切な場合にはコロイド結晶が形成される。例として、濃度 4.0wt%の分散液を様々な温度に温度ジャンプした後の落射顕微鏡写真を図2に示す。ある温度以下においてコロイド結晶からの回折光が観察される。この回折光の色は主として濃度で決まる。また、より低温に深く温度ジャンプした場合には、回折光が観察されないことも、この写真から分かる。すなわち、この系は融点とともにガラス転移温度を有すると考えられる。

コロイド結晶からの回折光が見られた領域を「結晶」それ以上の温度を「液体」領域、以下の温度を「ガラス」領域として描いた相図を図3に示した。温度低下により系中のマ

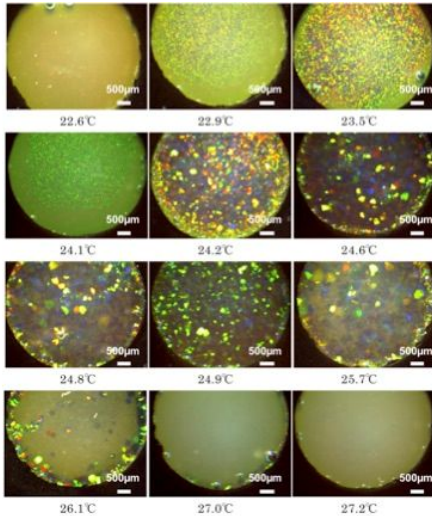


図2 PNIPAマイクロゲル分散系の顕微鏡写真。c=4.0wt%

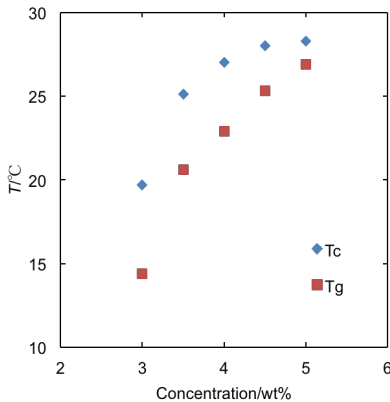


図3 PNIPAマイクロゲル分散系の結晶化・ガラス化の相図

マイクロゲル体積分率が増大すると決初夏が起こること、急激に深く温度ジャンプし体積充填率が急に増大するとガラス化が起こる。融点およびガラス転移温度は右上がりの曲線となり、濃度が高いほど低い収縮率（高い温度）で結晶化およびガラス化が誘起されることが分かる。

図4には、結晶化後の分散液の UV-Vis スペクトルに現れるピーク位置を濃度に対してプロットしたものを示す。このピーク位置は、コロイド結晶による回折波長に対応しており結晶面間隔を反映する。ピーク波長は濃度の $-1/3$ 乗に比例しており、粒子間距離が濃度のみで決定されることを示している。また、そのピーク波長はコロイド粒径と同程度であり、この系のコロイド結晶化が粒子間の直接接触による斥力により誘起されることが類推される。

顕微鏡観察で得られるコロイド結晶粒サイズの時間変化から、結晶成長速度を見積もることが出来る。図5には各濃度における結晶成長速度の濃度依存性を示した。いずれの濃度においても、成長速度は高温側と低温側

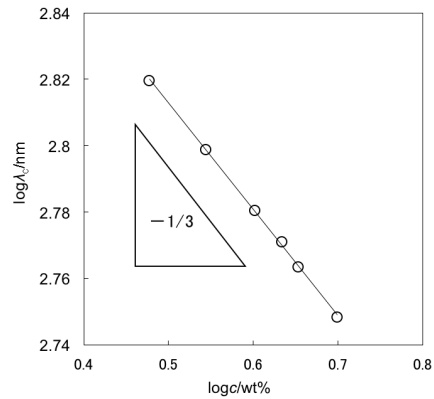


図4 PNIPA マイクロゲルコロイド結晶の UV-Vis スペクトルが有するピーク波長の濃度依存性

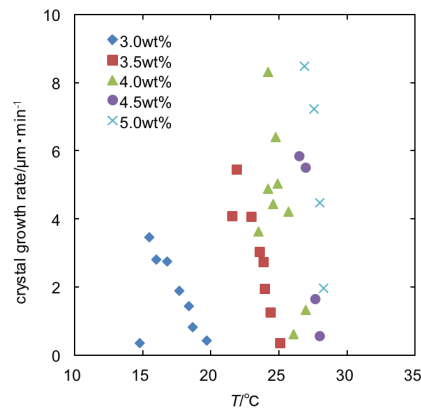


図5 PNIPA マイクロゲルコロイド結晶化速度の濃度温度依存性

で速度が低下するいわゆる釣鐘型の温度依存性をしめした。これは、高温側の融点近傍では結晶化速度が低下し、低温側ではガラス転移温度に漸近するにつれ粒子拡散が抑制されるためである。

また、図2を見て分かるように、結晶核形成速度も温度に依存する。低温へ深く温度ジャンプしたほうが多くの核が生成する。すなわち、核形成頻度が低く結晶成長速度の遅い融点直下でコロイド結晶化させると、比較的大きなコロイド単結晶が得られることが分かった。

図5の釣鐘型結晶化速度の低温側は、ガラス転移温度の影響を強く受けるため挙動は複雑である。そこで、釣鐘の高温側について解析を試みた。単純液体の融液からの結晶化において広く知られている Wilson-Frenkel 則により解析を行った。ここでは、結晶化速度は結晶相と非晶相の自由エネルギー差のみで決まると仮定される。また、直接接触による斥力による剛体球コロイド結晶化では、粒子間ポテンシャルは存在しないとして解析が行われていた。今回用いたマイクロゲルでもその  $I_G = G_{cr} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \right)$  renkel 則は、

となる。ここで、 $\mu$  は、結晶相と液相の化学ポテンシャル差

$$\Delta\mu = k_3 T \ln \left( \frac{\phi}{\phi_m} \right)$$

とすると、式(3.6)は、

$$G = G_{\infty} \left( 1 - \exp \left( -\ln \left( \frac{\phi}{\phi_m} \right) \right) \right)$$

$$G = G_{\infty} \left( 1 - \frac{\phi_m}{\phi} \right)$$

すなわち、結晶化速度は体積充填率の一次式となる。したがって、結晶成長速度を  $1/\phi$  に対してプロットすることで、 $G$  および  $\phi_m$  を求めることができる。ここで、 $G$  は  $\mu$  が 0 と仮想したときの結晶成長速度であり  $\phi_m$  は融点における体積充填率である。ただし、ここで注意すべきであるのは、本研究で取り扱っている系は粒径が温度によって変化するという点である。したがって、異なる温度間における成長速度の比較には粒径の変化を考慮しなければならない。そこで、UV-Vis 測定で求めた  $\phi_m$  を格子面間隔に比例する量であると考え、 $G/\phi_m$  を  $1/\phi$  に対してプロットした。図6にそれを示す。プロットは同一直線上に分布した。すなわち、マイクロゲル系においても、結晶化速度は Wilson-Frenkel 則で整理できることが明らかとなった。

以上により、マイクロゲルコロイド結晶化の動力学の基礎が明らかとなり、巨大コロイド結晶生成のための道筋が示された。

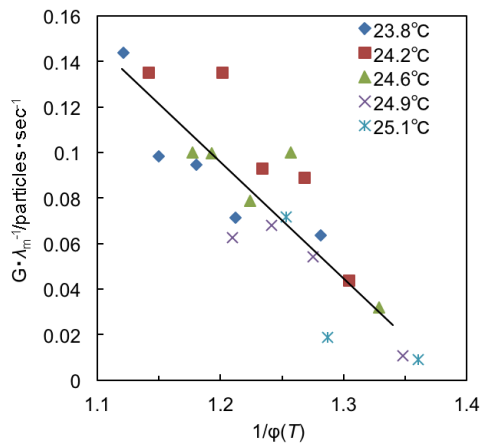


図5 PNIPA コロイド結晶化の Wilson-Frenkel プロット

## 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 11 件)

XI International Conference on Nanostructured Materials / 2012 年 8 月 26-31 日、Rhodes (Greece)  
Colloidal Crystallization and Glass Transition of Aqueous Dispersion of Thermosensitive Microgels

H. Takeshita, K. Kimura, M. Miya, K. Takenaka and T. Shiomi

P136

第 61 回高分子学会北陸支部研究発表会 / 2012 年 11 月 17-18 日、福井大学(福井)

感温性高分子マイクロゲル分散系の相転移挙動

竹下 宏樹、木村 謙太、掛札 さくら、中野 将太、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄

支部合同福井大会要旨集, 193

第 61 回高分子討論会 / 2012 年 9 月 19-21 日、名古屋工業大学(名古屋)

感温性高分子マイクロゲル分散系のコロイド結晶化およびガラス化挙動

竹下 宏樹、木村 謙太、掛札 さくら、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄

Polymer Preprints, Japan, 61(2), 3132 (2012)

第 61 回高分子学会年次大会 / 2012 年 5 月 29-31 日、パシフィコ横浜(横浜)

感温性高分子マイクロゲル水分散系の相転移挙動

木村 謙太、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄

Polymer Preprints, Japan, 61(1), 666 (2012)

Joint Research Seminar USM-NUT / 2013 年 10 月 21 日、Universiti Sains Malaysia (Penang, Malaysia)

Colloidal Crystallization of Aqueous Dispersion of Thermoresponsive Polymer Microgels

S. Kakefuda, H. Takeshita, M. Miya, K. Takenaka and T. Shiomi

Book of Abstract, P5

The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka (2nd IGCN) / 2013 年 6 月 21 日-23 日、長岡技術科学大学(長岡)

Colloidal Crystallization of Thermosensitive Polymer Microgels

S. Kakefuda, H. Takeshita, K. Kimura, M. Miya, K. Takenaka and T. Shiomi

第 62 回北陸支部研究発表会 / 2013 年 11 月 16 日-17 日、長岡技術科学大学(長岡)

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)マイクロゲル分散系の相転移挙動

掛札 さくら、宮 正光、竹下 宏樹、竹中 克彦、塩見 友雄

2013 年新潟合同地方大会講演要旨集, p.33

第 62 回高分子討論会 / 2013 年 9 月 11 日-13 日、金沢大学(金沢)

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)マイクロゲル分散系の相転移挙動

掛札 さくら、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄

Polymer Preprints, Japan, 62(2), 3394  
1st International Symposium on  
Nanoparticles/Nanomaterials and  
Applications / 2014年1月20-22日、Hotel  
Costa da Caparica (Lisbon, Portugal)  
Colloidal Crystallization Kinetics of  
Aqueous Dispersion of  
Temperature-responsive Polymer  
Microgels  
H. Takeshita, S. Kakefuda, K. Kimura, M.  
Miya, K. Takenaka, T. Shiomi  
第63回高分子学会年次大会 / 2014年5  
月28-30日、名古屋国際会議場(名古屋)  
感温性高分子マイクロゲル分散系のコ  
ロイド結晶化動力学  
竹下 宏樹、掛札 さくら、宮 正光、竹  
中 克彦、塩見 友雄  
Polymer Preprints, Japan, 63(1), (2014)  
平成27年度繊維学会年次大会 / 2015年  
6月10-12日、タワーホール船堀(東京)  
感温性高分子マイクロゲル分散系のコ  
ロイド結晶化動力学  
園田 浩平、竹下 宏樹、山下 義裕、徳  
満 勝久、掛札 さくら、竹中 克彦、塩見  
友雄

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-composite/>

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/polymer/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹下 宏樹 (TAKESHITA HIROKI)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：80313568

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし