

機関番号：11301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20681011

研究課題名（和文） 新規光制御素子に向けた磁場応答性アニソトロピック複合粒子の創製とその配列構造制御

研究課題名（英文） Synthesis of anisotropic composite particles responsive to magnetic fields and the control of assemble structure for novel optical devices

研究代表者

長尾 大輔（NAGAO DAISUKE）

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50374963

研究成果の概要（和文）：非球形粒子として雪だるま型あるいはダンベル型の異方性複合粒子を合成した。本複合粒子は、粒子を形作る有機ポリマーと、そのポリマー内部に埋め込まれた球形の無機粒子で構成される。無機成分に外場応答性を与えれば、外場に応答する異方性複合粒子も合成できる。このような特徴を有する異形複合粒子に対して磁場、電場等の外場を適切に印加すると、異方性粒子が向きを揃えた状態で集積することを顕微鏡観察により実証した。

研究成果の概要（英文）：Anisotropic composite particles with a snowman or dumbbell shape were prepared. The anisotropic particles were composed of organic polymer to form their shapes and functional inorganic particles incorporated into the polymer component. Incorporation of inorganic particles responsive to external fields could create anisotropic composite particles with responses to the external fields. It was verified that application of magnetic or electric field to the anisotropic particles could orientate the particle directions in the chain structure of anisotropic particles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	14,300,000	4,290,000	18,590,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	19,000,000	5,700,000	24,700,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ機能材料

1. 研究開始当初の背景

異方性粒子は従来、有機ポリマー、金属、酸化物など様々な材料で合成されている。合成法も多様であり、有機ポリマーからなる異方性粒子の多くは、非相溶ポリマー間で生じる相分離を利用して合成されていた。一方、金属や酸化物からなる異方性粒子は、等方性粒子に対してイオンビームなどのエネルギーを照射して変形させる、あるいは形状異方性細孔を有する材料中で粒子を発生させる

などの方法で合成されていた。

このような異方性粒子の工学的利用価値をさらに高めるには、さらに高度な粒子形態制御技術と、異方性粒子への新たな機能付与方法が求められる。

これに対して報告者は、有機ポリマーと無機材料からなる異方性粒子の合成技術を確認していた。この雪だるま粒子の母材料は、ポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)であり、雪だるま粒子の頭部には

単分散なシリカ粒子が埋め込まれている。本研究では、このような異方性複合粒子の単分散合成法を基盤技術としている。

2. 研究の目的

本研究では、有機材料と無機材料を複合化することで磁場に応答する異方性複合粒子を合成することを主な目的とした。すなわち賦形性に優れる有機ポリマーと、特殊な機能を付与するのに適した無機材料の両者を兼ね備えた異方性粒子の合成である。高単分散な磁場応答性コア粒子を合成し、それを雪だるま粒子頭部に埋め込むことで、磁場印加によって向きを変えられる雪だるま粒子を合成するとともに、磁場作用下での同雪だるま粒子の配列構造を調べた。さらに、もう一つの外場として、電場を印加した場合の異方性複合粒子の配列構造も検討した。

3. 研究の方法

(1) 高単分散な磁場応答性コア粒子の合成

単分散カチオン性を有するマグネタイトナノ粒子と、アニオン性を有するシリカ粒子間の静電相互作用を利用することで、単分散な磁性シリカ複合粒子の合成を狙った。カチオン性のマグネタイトナノ粒子は、4級アンモニウム基を有するシランカップリング剤で同ナノ粒子を表面修飾することにより調製した。一方、単分散なシリカ粒子は、シリコンアルコキシド重合（ゾル-ゲル法）により合成した。極性の異なるマグネタイトナノ粒子とシリカ粒子をヘテロ凝集させた。

(2) 磁性コア粒子とポリマーの複合化による粒子形態制御

磁性コア粒子とポリマーの複合化にはソープフリー乳化重合を利用した。磁性シリカ粒子を被覆するポリマーとしてポリメタクリル酸メチル(PMMA)を選定し、PMMA被覆した磁性コア粒子から突出させるポリマーとしてポリスチレン(PS)を選定した。

(3) 磁場作用下での異方性複合粒子の観察

磁場に応答する雪だるま型の異方性複合粒子を合成し、その磁場応答性を光学顕微鏡で観察した。磁場作用下での集積状態を観察できるように異方性粒子としてはマイクロンサイズ粒子を用いた。

(4) 外場による異方性複合粒子配列制御の拡張

特定周波数の交流電場と静磁場の併用印加が、磁場応答性雪だるま型複合粒子の配向制御に有効であることを実証した結果を拡張するため、多元的な外場印加を使わずとも異方性複合粒子の配向を制御できる手法を検討した。単一外場印加による異方性複合粒子の配向制御では、光学顕微鏡でも観察可能な大きさのチタニア球を局所的に埋め込んだ異方性複合粒子を交流電場のみの印加で

配向させることを試みた。

4. 研究成果

(1) 高単分散な磁場応答性コア粒子の合成

カチオン性のマグネタイトとアニオン性のシリカ粒子をヘテロ凝集させることで、飽和磁化 6.7emu/g の単分散な磁場応答性コア粒子を合成することに成功した。さらに、アニオン性シリカ粒子の表面積を調整することで、磁場応答性コア粒子の粒径を 100 nm 程度まで微小化できることを明らかにした。

(2) 磁性コア粒子とポリマーの複合化による粒子形態制御
磁性コア粒子を PMMA で被覆するための重合では、重合性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を重合系に共存させ、被覆する PMMA 層に架橋点を導入した。この重合により、磁性シリカ粒子の単分散性を損なうことなく、磁性シリカ粒子を架橋 PMMA 層で被覆したコア-シェル型磁性シリカ-PMMA 粒子を合成した。さらに、この磁性シリカ-PMMA 粒子存在下での 2 段階目のソープフリー乳化重合により、コア-シェル型粒子からポリスチレン相を異方的に突出させ、磁気応答性雪だるま粒子を合成することに成功した。

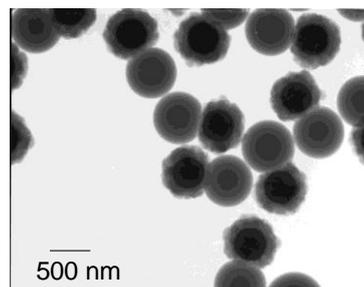


図 合成した磁気応答性雪だるま粒子

(3) 外場作用下での異方性複合粒子の観察

雪だるま複合粒子に磁場を印加し、その集積状態を光学顕微鏡で観察したところ、磁性成分を含む雪だるまの頭部が印加磁場方向に対して並んだ構造を示した。一方、電場作用下での雪だるま複合粒子は、印加方向に対して粒子長軸を平行に向けた鎖状構造を形成した。さらに、磁場と電場の両者を同一方向に印加した場合は、雪だるま粒子の頭部を一方向に向けて配列した構造も観察することができた。これらの結果から、電場および磁場を複合的に利用することで、異方性粒子の配向性も制御できる粒子規則配列化が可能であることを示した。

(4) 外場による異方性複合粒子配列制御の拡張

重合性シランカップリング剤共存下でのソープフリー乳化重合によりチタニア球を

内包したダンベル型複合粒子を合成した。合成した複合粒子に対して、1kHz～数 MHz 程度の幅広い周波数帯域の交流電場を作用させたところ、チタニア球を局所的に内包したダンベル型複合粒子は高い周波数帯域で電場と平行に Perl-Chain 構造を形成する一方で、低周波数では電場と垂直な状態で複合粒子が集積することがわかった。このような傾向は、誘電分散が小さいシリカ粒子を内包したダンベル型複合粒子では観察できなかった。さらには、チタニア球を内包した雪だるま型でも確認できなかったことから、交流電場による異方性複合粒子の配向制御では、ビルディングブロックとなる複合粒子の構成材料を適切に選定するとともに、複合粒子の形状を精密に制御することが重要であることを示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

1. Hiroyuki Nakabayashi, Akira Yamada, Masahiro Noba, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, Daisuke Nagao, "Electrolyte-Added One-Pot Synthesis for Producing Monodisperse, Micrometer-Sized Silica Particles up to 7 μm ," *Langmuir*, 26, 7512-7515 (2010) 査読有
2. Daisuke Nagao, Carlos M. van Kats, Kentaro Hayasaka, Maki Sugimoto, Mikio Konno, Arnout Imhof, Alfons van Blaaderen, "Synthesis of Hollow Asymmetrical Silica Dumbbells with a Movable Inner Core," *Langmuir*, 26, 5208-5212 (2010) 査読有
3. Hideki Matsumoto, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Repetitive Heterocoagulation of Oppositely Charged Particles for Enhancement of Magnetic Nanoparticle Loading into Monodisperse Silica Particles," *Langmuir*, 26, 4207-4211 (2010) 査読有
4. Noriko Yamauchi, Daisuke Nagao, Mikio Konno, "Soap-free synthesis of highly monodisperse magnetic polymer particles with amphoteric initiator," *Colloid & Polymer Science*, 288, 55-61 (2010) 査読有
5. Daisuke Nagao, Takuya Ueno, Daisuke Oda, Mikio Konno, "Size control of polystyrene nodules formed on silica particles in soap-free emulsion polymerization with amphoteric initiator," *Colloid & Polymer Science*, 287, 1051-1056 (2009) 査読有
6. Daisuke Nagao, Mikio Yokoyama, Noriko Yamauchi, Hideki Matsumoto, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, "Synthesis of Highly Monodisperse Particles Composed of a Magnetic Core and Fluorescent shell," *Langmuir*, 24, 9804-9808 (2008) 査読有
7. Daisuke Nagao, Masahiko Hashimoto, Kentaro Hayasaka, Mikio Konno, "Synthesis of Anisotropic Polymer Particles with Soap-Free Emulsion Polymerization in the Presence of a Reactive Silane Coupling Agent," *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1484-1488 (2008) 査読有
8. Daisuke Nagao, Mikio Yokoyama, Shu Saeki, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, "Preparation of composite particles with magnetic silica core and fluorescent polymer shell," *Colloid & Polymer Science*, 286, 959-964 (2008) 査読有
9. Daisuke Nagao, Ryoji Kameyama, Hideki Matsumoto, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, "Single- and multi-layered patterns of polystyrene and silica particles assembled with a simple dip-coating," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, 722-729 (2008) 査読有
10. Y. Kobayashi, S. Saeki, M. Yoshida, D. Nagao, M. Konno, "Synthesis of spherical submicron-sized magnetite/silica nanocomposite particles," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 45, 35-41 (2008) 査読有

[学会発表] (計 28 件)

1. 杉本真貴, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 単分散異形複合粒子の合成と外場配向集積法の検討, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日, 東京都
2. 後藤加菜子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合による有機-無機複合粒子の構造異方化に関する検討, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
3. 柴田信孝, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合による無機ナノ粒子局所接合型複合粒子の合成, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
4. 西真理子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, ロッド型有機無機複合粒子の合成について, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010 年 11 月 10 日, 福井県
5. 杉本真貴, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, 異方性ビルディングブロックの調製と電場による配向集積, 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6 日, 京都府
6. 早坂健太郎, 長尾大輔, 今野幹男, 粒子配列構造の多様化に向けた磁場応答性

- 異形ビルディングブロックの調製, 化学工学会第 75 年会, 2010 年 3 月 18 日, 鹿児島県
7. 野場将宏, 中林浩之, 長尾大輔, 今野幹男, 電解質添加シリコンアルコキシド重合によるミクロン単分散シリカ粒子のワンポット合成, 材料化学システム工学討論会 2009, 2009 年 12 月 6 日, 東京都
 8. 松本秀樹, 長尾大輔, 今野幹男, 高磁性含有率を持つ単分散マグネタイト-シリカ複合粒子の作製, 第 62 回コロイドおよび界面化学討論会, 2009 年 9 月 17 日, 岡山県
 9. 早坂健太郎, 長尾大輔, 今野幹男, 磁気応答性を有する異方性ポリマー複合粒子の合成, 第 62 回コロイドおよび界面化学討論会, 2009 年 9 月 17 日, 岡山県
 10. 後藤加菜子, 長尾大輔, 今野幹男, 静電ヘテロ凝集を利用した機能性ナノ粒子の均一コーティング法の検討, 第 62 回コロイドおよび界面化学討論会, 2009 年 9 月 17 日, 岡山県
 11. 上野拓也, 松本秀樹, 長尾大輔, 大坪泰文, 今野幹男, MER 流体に向けた磁性シリカ粒子の表面改質と分散制御, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16 日, 広島県
 12. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, ソープフリー乳化重合過程の粒子分散制御による磁性ポリマー複合粒子の合成, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16 日, 広島県
 13. 杉本真貴, 早坂健太郎, 長尾大輔, 今野幹男, TiO₂/PMMA/PSt 新規異方性複合粒子の合成, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16 日, 広島県
 14. M. Yokoyama, N. Yamauchi, H. Matsumoto, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno, Preparation of Highly Monodisperse, Core-Shell Composite Particles with Magnetism and Fluorescence, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul.21, 2009, China
 15. N. Yamauchi, Shunchao Gu, D. Nagao, M. Konno, Synthesis of monodisperse magnetic polymer particles in soap-free emulsion polymerization by control of surface charges on polymer particles, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul.21, 2009, China
 16. M. Hashimoto, K. Hayasaka, D. Nagao, M. Konno, Snowman-Shaped Composite Particles Prepared with Reactive Silane Coupling Agent in Soap-Free Emulsion Polymerization, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul.21, 2009, China
 17. H. Matsumoto, D. Nagao, M. Konno, Repetition of electrostatic heterocoagulation for high magnetic content of monodisperse silica particles, The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium, Jul.21, 2009, China
 18. M. Yokoyama, N. Yamauchi, H. Matsumoto, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno, Preparation of Highly Monodisperse Composite Particles with Magnetism and Fluorescence, The 2nd International Symposium on Advanced Particles, Apr.26, 2009, Kanagawa
 19. M. Hashimoto, K. Hayasaka, D. Nagao, M. Konno, Anisotropic Composite Particles Prepared with Reactive Silane Coupling Agent in Soap-Free Emulsion Polymerization, The 2nd International Symposium on Advanced Particles, Apr.26, 2009, Kanagawa
 20. N. Yamauchi, D. Nagao, M. Konno, Monodisperse Magnetic Polymer Particles Synthesized in Soap-free Emulsion Polymerization, The 2nd International Symposium on Advanced Particles, Apr.26, 2009, Kanagawa
 21. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, 高純度単分散磁性ポリマー複合粒子の合成, 第 15 回高分子ミクロスフェア討論会, 2008 年 11 月 12 日, 兵庫県
 22. N. Yamauchi, D. Nagao, M. Konno, Monodisperse magnetic polymer particles prepared in soap-free emulsion polymerization, 8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Nov.5, 2008, Hokkaido
 23. H. Nakabayashi, D. Nagao, Y. Kobayashi, M. Konno, Syntheses of monodisperse micron-sized particles by hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate, 8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Nov.5, 2008, Hokkaido
 24. N. Yamauchi, D. Nagao, M. Konno, Synthetic Method for Monodisperse Functional Polymer Particles in Soap-free Emulsion Polymerization, 8th International Conference on Separation Science and Technology, Oct.2, 2008, Nagano
 25. 松本秀樹, 長尾大輔, 小林芳男, 今野幹男, 静電相互作用を利用したヘテロ凝集による単分散性マグネタイト-シリカ複合粒子の作製, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, 宮城県
 26. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, 磁場応答性の均一化に向けた磁性ポリマー複合粒子の水相合成, 化学工学会第 40 回

- 秋季大会, 2008年9月24日, 宮城県
27. 山内紀子, 長尾大輔, 今野幹男, 無乳化系重合による単分散磁性ポリマー複合粒子合成法の開発, 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 2008年9月5日, 福岡県
28. 早坂健太郎, 橋本雅彦, 長尾大輔, 今野幹男, シランカップリング剤を用いた異方性ポリマー複合粒子の合成, 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 2008年9月5日, 福岡県

[図書] (計3件)

1. 長尾大輔, 今野幹男, 技術情報協会, 『マテリアルステージ』チタン酸バリウムを高充填した高屈折率ナノコンポジット薄膜, 68-70 (2010)
2. 長尾大輔, 今野幹男, シーエムシー出版, 『有機分散系の分散・凝集技術』第10章 単分散磁性ポリマー粒子の合成と多機能複合粒子合成への新展開, 262-267 (2008)
3. 今野幹男, 小林芳男, 長尾大輔, 化学工学会, 『機能性微粒子の高機能化・新展開・新用途開発』クリーンプロセスによる機能性微粒子の合成, 9-16 (2008)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

1. 名称: 中空シリカ粉末、その製造方法及び用途
発明者: 今野 幹男, 長尾 大輔, 村岡美知子, 川崎 卓
権利者: 電気化学工業株式会社, 東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-191591
取得年月日: 2009年8月21日
国内外の別: 国内
2. 名称: 磁性体内包粒子, 磁性体内包粒子の製造方法, 免疫測定用粒子, 及びイムノクロマトグラフィ法
発明者: 山田 恭幸, 脇屋 武司, 今野幹男, 長尾 大輔, 松本 秀樹, 横山 幹夫
権利者: 積水化学工業株式会社, 東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2008-311992
取得年月日: 2008年12月8日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~mickey/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長尾 大輔 (NAGAO DAISUKE)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50374963

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: