

機関番号：13601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22685024

研究課題名(和文) 時空間機能を有する高分子微粒子を用いた次世代先端材料に関する研究

研究課題名(英文) Control of Spatio-temporal Structures of Polymer Microspheres toward Advanced Materials

研究代表者

鈴木 大介 (SUZUKI, Daisuke)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：90547019

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,400,000円、(間接経費) 5,820,000円

研究成果の概要(和文)：時間機能を有する高分子微粒子をさらに発展させるために、その空間構造制御に立ち返り、機能性材料の創製を狙った。時間機能の付与に鍵となる素材であるゲル微粒子に対し、各種微粒子生成重合法を適用し、空間構造を制御した各種ゲル微粒子を創製することが出来た。また、ゲル微粒子が機能を発揮する溶媒中における微細構造評価を小角X線散乱法を適用する事で達成した。得られたゲル微粒子の空間構造制御技術を活用し、時間機能を有する微粒子の高機能化を試みた。特に、高次元集積化を通じ、時間機能を有する微粒子集積体を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We prepared a series of functional polymer microspheres which will be able to be constituents of advanced materials. To synthesize oscillating microspheres, the catalysts of the chemical oscillating reaction were incorporated to hydrogel particles. The structures of the particles were characterized by dynamic light scattering, electron microscopy, and small-angle X-ray scattering. By assembling the microgels, we were able to obtain oscillating soft actuators, which were formed easily by bonding the microgels.

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：高分子微粒子 コロイド 高分子ゲル 時空間構造 フォトニック結晶 微粒子集積

1. 研究開始当初の背景

(1)高分子微粒子は溶媒中に安定に分散することが出来る。その中で、外部刺激に応答して特性を大きく変化することが出来る刺激応答性微粒子は、応答速度が大きく、センサーやドラッグキャリアーとしての応用が大きいと期待されている。

(2)申請者らは、金属錯体触媒の酸化還元振動と同期し、刺激応答性高分子微粒子の体積と集合状態が自律的・周期的に変化する事を見出した。

2. 研究の目的

時間機能の付与に必要な高分子ゲル微粒子の空間構造制御、ならびに評価技術の向上を通じ、これまでに申請者が取り組んできた時間機能を有する高分子微粒子の機能を高め、高機能材料を創製する。

3. 研究の方法

(1)空間構造を制御した高分子微粒子の合成・評価

空間構造を制御したゲル微粒子を作製するために、2段階の合成ステップを経た。まず、固体コア微粒子を乳化重合により合成した。得られたコアの存在下において、続く重合によりシェル層の導入を試みた。

また、ゲル微粒子の存在下において、シード乳化重合を行い、複合ゲル微粒子の合成を行った。

電子顕微鏡観察や動的光散乱法を駆使し、得られた空間構造を制御した高分子微粒子の粒子径・粒子径分布やモルフォロジーを決定した。また、小角X線散乱法を用い、ゲル微粒子の内部微細構造の評価を行った。

(2)時間機能を有した高分子微粒子の合成・評価

ゲル微粒子に、化学振動反応の金属錯体触媒を固定する事で目的の粒子を得た。特に、沈殿重合時における温度プログラムの適用により、粒子径の制御を試みた。また、上記(1)で得られた空間構造を制御した微粒子を用い、時間機能の付与を行った。

(3)微粒子集積化による機能性材料の創製

上記(1)(2)で得られた微粒子の集積検討を行った。ゲル微粒子の界面挙動やバルク状態でのコロイド結晶化を行った。得られた微粒子集積体を用い、時間機能の検討を行った。微粒子集積体を用い、化学振動反応を生起する事により、時間周期的な機能の発現メカニズムを追及した。

4. 研究成果

(1)微粒子生成重合を駆使した空間構造制御型コンポジットゲル微粒子の創製

時間機能を付与した構造に特徴を有するゲル微粒子を得るためには、まずゲル微粒子の構造制御技術を確立する必要があった。そこで注目した手法が、シード重合系の適用である。最初にポリスチレンを主成分とする固体コアをソープフリー乳化重合法によって合成し、続いてシード沈殿重合法によりヒドロゲルのシェル層を形成し、コアシェル粒子を得ることができた。その他に、ポリスチレンからなる固体コアを作製し、続いて光リビングラジカル重合法の適用も試みた。いずれの手法においても、重合時のモノマー濃度と重合時間を調節する事で、シェル厚を約数十nmから200nm程度まで調節する事ができた。

その他に、ゲル微粒子をコアとしたシード乳化重合法が、2次粒子を形成することなくヒドロゲル微粒子の多層構造化を達成する手法として有効であることを初めて実証することができた。特に、モノマーとしてグリシジルメタクリレートを選択した際に、ヒドロゲルコア/固体シェル/ヒドロゲルシェルの構造を有する多層複合ゲル微粒子の形成を見出した(図1)。複合構造化後もゲル微粒子由来の刺激応答性を確認しており、空間構造を制御したコンポジットゲル微粒子を得る有効な手法を見出すことが出来た。

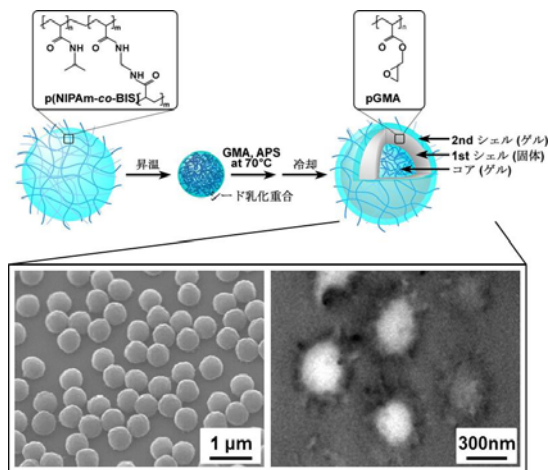


図1 ゲル微粒子存在下におけるシード乳化重合法の適用による階層構造コンポジットゲル微粒子の創製

(2)小角広角X線散乱法を用いたゲル微粒子の内部微細構造評価

時間機能の付与の鍵となる材料であるヒドロゲル微粒子は、多量の水を含み、膨潤状態において機能を発揮する。従来の電子顕微鏡による観察手法だけではなく、溶媒で膨潤した状態の観察法を確立する事が望まれている

た。そこで、小角・広角X線散乱法を適用し、溶媒に膨潤した状態のゲル微粒子の構造評価を試みた。本研究では $0.07 \text{ nm}^{-1} < q < 20 \text{ nm}^{-1}$ 、という広い q レンジにおける散乱データを取得し、従来法よりもより微細な内部構造の特徴を見出すことが出来た(図2)。特に、空間構造を制御した有機無機複合ゲル微粒子の解析においては、ゲル微粒子の構造由来の特徴と、金ナノ粒子の特徴を有する散乱関数より、フィッティングにより金ナノ粒子のサイズとサイズ分布を得ることが出来た。これらの値は、電子顕微鏡観察より得られた値とほぼ一致し、本解析手法が有意であることが確かめられた。

時間機能を有する、ルテニウムビピリジン錯体を固定したゲル微粒子へ本手法を適用したところ、錯体の固定されていないゲル微粒子に比べ、錯体による帯電の効果により、高分子主鎖間の構造化によるドメインのサイズは明らかに小さいものであることが分かった。

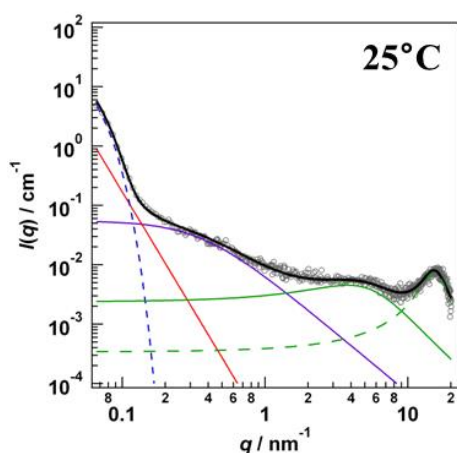


図2 小角広角X線散乱法の適用によるゲル微粒子内部微細構造の評価

(3)空間構造を制御したルテニウムビピリジン錯体固定化高分子微粒子の創製

時間機能を有するゲル微粒子の構造は、温度応答性高分子ポリNイソプロピルアクリルアミド(pNIPAm)中にルテニウムビピリジン錯体が共有結合したものである。この構造のゲル微粒子を合成するためには、沈殿重合が有効である。しかし、2価のカチオンであるルテニウム錯体が、重合中に粒子核を早い段階で安定化させる作用があり、粒子径の制御が困難であった。そこで、重合温度を時間とともに制御する温度プログラム型沈殿重合を適用し、更にルテニウム錯体の静電斥力を調節するために電解質を加えることで、既往研究よりもより大きなゲル微粒子を得ることが出来た。微粒子集積化後に、粒子間を架橋するために、沈殿重合時に後処理によって粒子間等を架橋する事が可能な官能基の導

入も行う事が可能であった。

より空間構造を制御した、時間機能付与型ゲル微粒子の合成も行った。時間機能を温度によってスイッチングする事が可能なゲル微粒子を多段階沈殿重合法の適用により作製した。時間機能を示すゲル微粒子のコアに対し、温度応答性高分子をシェル層に付与した。時間機能を発現するためには、高イオン強度下に微粒子を分散させなければ達成できないため、3層目のシェルとして、より高い温度に下限臨界共溶温度を有する温度応答性のシェル層を導入した。この複合微粒子は、低温では体積振動が生起され、高温では凝集することなく安定に分散した状態で体積振動を止める事が可能となった。狙った時間に体積振動が生起することが出来るため、応用の際に有効な微粒子であると考えられる。

この他にも、高い分散安定性を示す無架橋グラフト鎖を導入した時間機能を有するゲル微粒子や、高温(約40度)において大きな体積振動を生起する事が可能なゲル微粒子等の合成も行った。

(4)微粒子集積化による機能性材料の創製

ゲル微粒子の集積化を通じ、新しい機能の発現を狙った。まず、希薄状態のpNIPAmゲル微粒子が形成する配列構造の解明を行った。pNIPAmゲル微粒子は、数分以内に気液界面に固定され、水滴の乾燥と共に気液界面上で配列化が生じ、その配列構造が基板上に転写されることを解明することが出来た(図3)。更に、pNIPAmゲル微粒子分散液を徹底的に脱塩する事により、明確な界面を示さないと考えられるゲル微粒子であっても、ゲル微粒子間を開いた状態で配列化(コロイド結晶化)が生じる事を見出すことが出来た。この時、200nm程度の小さなゲル微粒子においてもコロイド結晶化は可能であり、架橋密度の異なるゲル微粒子の比重を算出する事が可能であった。

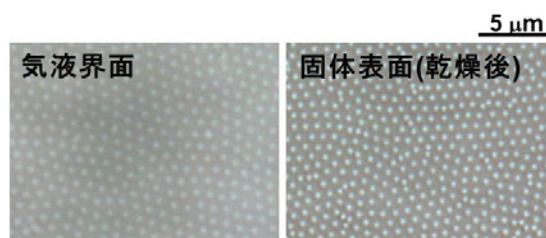


図3 pNIPAmゲル微粒子の気液界面における空間構造構築

ゲル微粒子は、水和された高分子鎖がその表面を形成しており、固体微粒子とは異なり静電的引力によって必ずしも凝集しないことが予想できた。実際にカチオン性とアニオ

ン性のゲル微粒子を混合した場合、両者のゲル微粒子が膨潤する低温では、電解質を加えない時には緩凝集こそ生じたが、若干の電解質を加えることで安定に分散させることが出来た。高イオン強度下における時間機能の生起の際に、有効な集積化手法であることを示すことが出来た。

以上の知見を活かし、時間機能を有したゲル微粒子の集積化を行った。高濃度の振動型ゲル微粒子を用い、体積振動を生起させることで周期的に粘度が変化する機能性流体を見出すことが出来た。このような濃厚状態において、ゲル微粒子間を化学架橋によって固定化することにより、溶媒中で安定な自己拍動バルクゲルを作製することが出来た。この時、固定化反応を行う際のゲル微粒子分散液の濃度が、得られるポンプの機能に大きな影響を与える事が明らかとなった。特に、ゲル微粒子の充填率が低いときに、一定条件下で大きな体積振動を生起させることが出来た(図4)。バルクゲル中の粒子間相互作用を周期的に変化させ、内部に形成されたボイド部分を取り込んだ体積振動が生起したと考えられる。このように時間機能を有するゲル微粒子の空間構造を制御する事により、高機能材料を作製することに成功した。

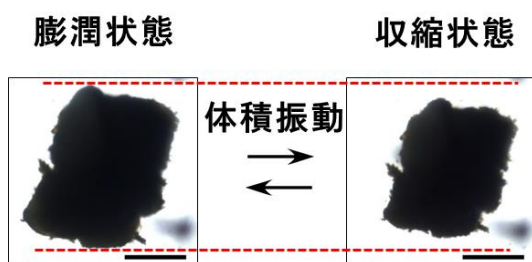


図4 時間機能を有するゲル微粒子の集積体の体積振動挙動

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 18 件)

① Daisuke Suzuki, Yasuhisa Nagase, Takuma Kureha, and Takaaki Sato:
Internal Structures of Thermosensitive Hybrid Microgels Investigated by Means of Small-Angle X-ray Scattering
The Journal of Physical Chemistry B, 118, pp2194-2204 (2014) 査読有
DOI: 10.1021/jp410983x

② Daisuke Suzuki, Tomoyo Yamagata, and Masaki Murai:
Multilayered Composite Microgels Synthesized by Surfactant-Free Seeded Polymerization
Langmuir, 29, pp10579-10585 (2013) 査読有

DOI: 10.1021/la4025537

③ Daisuke Suzuki, Takeshi Kobayashi, Ryo Yoshida, and Toshihiro Hirai:
Soft Actuators of Organized Self-Oscillating Microgels
Soft Matter, 8, pp11447-11449 (2012) 査読有
DOI: 10.1039/c2sm26477c

④ Daisuke Suzuki and Koji Horigome:
Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels
Langmuir, 27, pp12368-12374 (2011) 査読有
DOI: 10.1021/la203035e

⑤ Daisuke Suzuki, Koji Horigome, Tomoyo Yamagata, Kiyoshi Shibata, Akira Tsuchida, and Tsuneo Okubo:
Colloidal Crystallization of Thermo-sensitive Gel Spheres of Poly (*N*-isopropyl acrylamide). Influence of Degree of Cross-linking of the Gels
Colloid and Polymer Science, 289, pp1799-1808 (2011) 査読有
DOI 10.1007/s00396-011-2499-4

[学会発表] (計 32 件)

① 鈴木 大介:
招待講演：機能性ヒドロゲル微粒子の創製と集積
第 23 回日本 MRS 年次大会、横浜市開港記念会館、12 月 7 日 (2013)

② Daisuke Suzuki, Takeshi Kobayashi, Ryo Yoshida, Toshihiro Hirai:
Keynote Lecture : Control of Spatio-Temporal Structures for Polymer Colloids toward Advanced Soft Materials
International Association of Colloid and Interface Scientists Conference (IACIS 2012) (Sendai, Japan) May 16th (2012)

③ Daisuke Suzuki:
受賞講演 : Self-oscillating Core/Shell Microgels: Effect of a Crosslinked Nanoshell on Autonomous Oscillation of the Core
60th SPSJ Annual Meeting (Osaka, Japan) May 26th (2011)

④ 鈴木 大介:
招待講演：高分子ミクロスフェアの空間・時間構造制御
平成 22 年度繊維学会秋季研究発表会、山形大学工学部、9 月 27 日 (2010)

⑤ 鈴木 大介:

受賞講演：新規ソフトデバイス創製を目指した高分子微粒子の空間・時間構造制御
第 56 回高分子研究発表会、兵庫県民会館、7 月 16 日 (2010)

〔図書〕 (計 1 件)

① Daisuke Suzuki:

Oscillating Microgels Driven by Chemical Reactions

Hydrogel Micro- Nanoparticles (Serpe, Lyon Eds.), Wiley InterScience, pp237-256 (2012)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 大介 (SUZUKI, Daisuke)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：90547019