

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246134

研究課題名(和文)機能性微粒子合成のための環境適合型プロセスの創成に関する研究

研究課題名(英文)Development of environmentally adaptable processes for synthesizing functional particles

研究代表者

今野 幹男 (KONNO, Mikio)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40125547

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,000,000円、(間接経費) 9,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノからミクロンサイズの単分散なポリマー粒子が得られる新しいポリマー粒子合成法を開発した。これにより50nm程度の小さなポリマー粒子から数 μ m程度までの単分散ポリマー粒子を水中で合成できるようになった。本法は、有機溶剤を溶媒としないことから環境適合型の粒子合成法であると言える。本法によって得られる粒子は、粒子表面に存在する開始剤由来の荷電、および重合系に微量添加するイオン性界面活性剤によって安定化されており、生成ポリマー粒子の表面に不純物が少ないことが大きな特徴である。このように粒子表面が清浄なポリマー粒子は、異種材料との複合化も容易であり、新しい機能性複合粒子の合成法としても利用できる。

研究成果の概要(英文)：Environmentally adaptable synthetic processes were studied for polymer particles with low polydispersity. The synthetic processes that use water as a solvent could prepare monodisperse particles in a wide size range from 50 nm to several micron meters. Since neither polymer dispersant nor a large amount of surfactants was added to the synthetic system, surfaces of polymer particles obtained in the process were highly pure. The pure surfaces of polymer particles can be advantages when the polymer particles are used as components for functional composite particles.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

微粒子の分野で「単分散性粒子」と言えば、粒径分布が単分散ということの意味し、粒径を揃えることが微粒子高機能化の基本要素となっている。単分散性粒子の合成過程では、反応初期に発生した粒子核を、凝集が生じない分散安定な状態で成長させる必要がある。このため、従来開発された方法の多くは、多量の界面活性剤や高分子安定剤を添加する。しかしながら、今後は低環境負荷プロセスの開発がこれまで以上に重要になる。研究代表者らは従来、低環境負荷プロセスにより多様な微粒子の合成が可能であることを実証してきた。従来開発されてきた微粒子合成法に共通するのは、粒子核を生成・成長させる点にあることから、合成できる粒子径には上限があり、ミクロンサイズの大きな粒子を合成することが従来課題となっていた。単分散性のシリカ粒子合成においては、ミクロンサイズの粒子を合成するには従来シード(種粒子)を用いた多段階操作が必要であったが、研究代表者らは当初、水とエタノールからなる混合溶媒を用いる環境適合型プロセスにより一段階操作で7 μm のシリカ粒子を合成できる手法を開発することに成功した。一方、ミクロンサイズのポリマー粒子合成には従来多くの手法が提案された。例えば、二段膨潤法(Ugelstad et al.: *Adv. Colloid Interface Sci.*, 13 (1980), 101)、動的膨潤法(Okubo et al.: *Colloid Polym. Sci.*, 298 (2001) 807)、分散重合法(Lock and Ober: *Can. J. Chem. Eng.*, 63 (1985) 209)が代表的である。大部分が多段階操作で、何れにしても従来法の全てに共通する問題は多量の界面活性や高分子安定剤を添加することである。これに対して研究代表者らは、界面活性剤や高分子安定剤を添加しない水溶媒ソープフリーの重合系で、一段階操作での単分散ミクロン粒子合成に成功し(*J. Chem. Eng. Jpn.*, 35(2002), 977)、操作条件の影響について調べた(*Langmuir*, 20 (2004) 948; *J. Colloid Interface Sci.*, 281 (2005), 249)。

ソープフリーの重合系では、水溶媒にイオン性の開始剤を使用する。本重合では水相中に生成析出したポリマーの粒子は開始剤由来の荷電基を持ち、粒子間の静電斥力が強くなれば分散安定なポリマー粒子となる。研究代表者が開発したミクロン粒子合成法では、弱電解質の両性開始剤を用いてpHによりその解離度を制御する点に特徴がある。一つの分子内に正と負の解離基を持つ両性の開始剤では、生成析出した粒子間の静電斥力がpHにより制御され、反応初期の粒子間凝集を適度に促進することで大きな粒子を生成させる。研究代表者らは、本重合法をさらに発展させる手法に取組んでおり、ポリマー粒子径のさらに大幅な制御や複合粒子の新しい合成に有力な手法を見出すに至った。

2. 研究の目的

本研究者がこれまで開発してきたクリーンプロセスによる微粒子合成法を基に新しい概念を導入したポリマー微粒子の合成法を展開する。この合成法は水を溶媒とし、微粒子の凝集・分散制御を可能とする成分の極微量添加により、ナノからミクロンまで粒径の均一なポリマー粒子を合成できる手法を確立することを狙う。この微粒子合成法は、研究代表者らが従来開発してきた複合粒子合成法と組合せれば、複合化の手法としてこれまで以上に高い制御性が期待できる。本研究では、新しく開発したポリマー微粒子合成法と、従来の異種材料複合化技術を組み合わせることで、機能性微粒子合成のための環境適合型プロセスを新たに開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 高分子電解質添加系におけるミクロ単分散ポリマー粒子の合成

(2) 高分子電解質を添加しない系でのミクロ単分散ポリマー粒子の合成

(3) pH 緩衝液へのイオン性界面活性剤微量添加による単分散ポリマーナノ粒子の合成

(4) 水系へのイオン性界面活性剤微量添加による単分散ポリマーナノ粒子の合成

いずれの系においても重合開始剤には弱電解質性のものを使い、重合pHによって生成ポリマーの荷電状態を制御できるようにした。重合は主にアニオン性の粒子核が発生するpH範囲において行い、単分散なポリマー粒子が得られる重合条件を探索した。

4. 研究成果

(1) 高分子電解質添加系におけるミクロ単分散ポリマー粒子の合成

高分子電解質としてカチオン性の弱電解質高分子(ポリアリルアミン)を添加した系で重合を行い、ミクロンサイズの単分散なポリマー粒子を合成することを試みた。当研究室ではこれまでに、重合系にポリアリルアミンを添加することで生成粒子径が飛躍的に増大することを示してきたが、ポリマー粒子の収率は必ずしも十分ではなかった。これらの結果をもとに種々の条件で重合を行ったところ、重合開始から粒子核が発生し始め、その粒子核が適度に凝集した後に反対荷電を有する(アニオン性)強電解質界面活性剤を微量添加することで、単分散なポリマー粒子が高収率で得られることを明らかにした。

(2) 高分子電解質を添加しない系でのミクロ単分散ポリマー粒子の合成

高分子電解質を添加しない系でも重合を

行い、ミクロンサイズのポリマー粒子を合成した。これにより生成ポリマー粒子表面が清浄なクリーンプロセスを新たに確立することを狙った。その際、高分子電解質、さらには重合 pH 制御のための低分子弱電解質も添加しない系で重合を行った。その結果、モノマーと弱電解質性重合開始剤からなる重合系に対して、1 mM 以下の極微量な強塩基物質を添加すると、ミクロンサイズの単分散ポリマー粒子を合成できることを明らかにした。これまでは、pH 緩衝溶液を利用した重合系を中心に検討してきたが、その緩衝液を使わずとも、単分散粒子を合成できることを見出し、生成ポリマー粒子に残留する不純物を大幅に低減できるクリーンプロセスを新たに開発するに至った。

(3) pH 緩衝液へのイオン性界面活性剤微量添加による単分散ポリマーナノ粒子の合成

pH 緩衝系でのポリマーナノ粒子合成実では、イオン性界面活性剤としてカチオン性界面活性剤を微量添加した水溶液に、同じくカチオン性の弱電解質高分子も加えることで、100 nm 以下の単分散なポリマー粒子を高収率で合成できることを見出した。

(4) 水系へのイオン性界面活性剤微量添加による単分散ポリマーナノ粒子の合成

pH 緩衝系を使わないポリマーナノ粒子合成では、アニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDBS)を微量添加した水相重合を検討した。SDBS がミセルを形成しない程度の微量な添加濃度で種々の重合実験を行ったところ、SDBS 濃度を数 mM 高めただけで、生成ポリマー粒子の粒径が大幅に低下することがわかった。さらに SDBS 濃度 1 mM 程度の添加で、粒径 80 ナノメートル程度の単分散ポリマー粒子を再現よく合成できることを明らかにした。

SDBS と炭素数の異なるアニオン性界面活性剤をソープフリー-乳化重合系に微量添加することで、単分散ポリマーナノ粒子が得られる界面活性剤添加条件を調べた。その結果、ソープフリー-乳化重合系で強く影響すると考えられている粒子間の静電相互作用だけでなく、イオン性界面活性剤由来の立体相互作用も単分散ポリマーナノ粒子の生成過程では考慮する必要があることが明確になった。種々の濃度条件でポリマー粒子を合成したところ、粒径約 50 ナノメートルの単分散ポリマー粒子を再現良く合成できることを明らかにした。その単分散性は高く、同ポリマーナノ粒子の乾燥過程において生じる自己組織化現象により単層の粒子規則配列体を形成することも確認できた。

以上(2)~(4)に示したナノからミクロンサイズの単分散ポリマー粒子の表面は、従来合成されてきたポリマーよりも不純物の取り込みが少なく、特に粒子表面が清浄で

ある。したがって、多段階の洗浄プロセスを行うことなく、合成したポリマー粒子を無機ナノ粒子等の異種材料と複合化できる。今回開発した環境適合型ポリマー粒子合成法は水を溶媒としており、環境負荷の少ない手法であるが、それとともに粒子表面が清浄なポリマー粒子を合成できる手法であり、機能性複合粒子合成に適した手法であると言える。

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 10 件)

1. Haruyuki Ishii, Motohiro Ishii, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Advanced synthesis for monodisperse polymer nanoparticles in aqueous media with sub-millimolar surfactants,” *Polymer*, 査読有, in press.
DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.011
2. Takahiro Nakao, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Synthesis of monodisperse composite poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels incorporating dispersive Pt nanoparticles with high contents,” *Colloids and Surfaces A*, 査読有, 446 (2014) 134-138.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.049
3. Kazuhiro Shibuya, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Advanced soap-free emulsion polymerization for highly pure, micron-sized, monodisperse polymer particles,” *Polymer*, 査読有, 55 (2014) 535-539.
DOI: 10.1016/j.polymer.2013.12.039
4. Yu Sakurai, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Miniaturization of anisotropic composite particles incorporating a silica particle smaller than 100 nm,” *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 292 (2014) 449-454.
DOI: 10.1007/s00396-013-3090-y
5. Nobutaka Shibata, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Preparation of various Janus composite particles with two components differently combined,” *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 291 (2013) 137-142.
DOI: 10.1007/s00396-012-2687-x
6. Daisuke Nagao, Hiroyuki Nakabayashi, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “A unified mechanism to quantitatively understand silica particle formation from tetraethyl orthosilicate in batch and semi-batch processes,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 査読有, 394 (2013) 63-68.
DOI: 10.1016/j.jcis.2012.12.001
7. Daisuke Nagao, Tatsuya Ohta, Haruyuki Ishii, Arnout Imhof, Mikio Konno, “Novel

- mini-reactor of silicone oil droplets for synthesis of morphology-controlled polymer particles,” *Langmuir*, 査読有, 28 (2012) 17642-17646.
DOI: 10.1021/la304348g
8. Mariko Nishi, Daisuke Nagao, Kentaro Hayasaka, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Magneto-responsive, Anisotropic Composite Particles Reversibly Changing Their Chain Lengths by a Combined External Field,” *Soft Matter*, 査読有, 8 (2012) 11152-11155.
DOI: 10.1039/C2SM26285A
 9. Tatsuya Ohta, Daisuke Nagao, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Preparation of oil-containing, polymeric particles having a single depression with various shapes,” *Soft Matter*, 査読有, 8 (2012) 4652-4658.
DOI: 10.1039/C2SM07109F
 10. Daisuke Nagao, Kanako Goto, Haruyuki Ishii, Mikio Konno, “Preparation of Asymmetrically Nanoparticle-Supported, Monodisperse Composite Dumbbells by Protruding a Smooth Polymer Bulge from Rugged Spheres,” *Langmuir*, 査読有, 27 (2011) 13303-13307.
DOI: 10.1021/la202968f
- 〔学会発表〕(計 17 件)
1. 長尾大輔, 澁谷和洋, 石井治之, 今野幹男, “ソープフリー乳化重合によるマイクロ単分散ポリマー粒子の高純度合成,” 化学工学会第 79 年会, 岐阜大学, 2014 年 3 月 20 日
 2. Motohiro Ishii, Haruyuki Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, “Synthesis of nanometer-sized, monodisperse polymer particles in aqueous polymerization with addition of tiny amount of surfactants,” International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 仙台・東北大学, 2013 年 9 月 30 日
 3. 長尾大輔, 中林浩之, 石井治之, 今野幹男, “ゾル-ゲル法におけるシリカ粒子形成モデルの定量的検討,” 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会, 名古屋工業大学, 2013 年 9 月 20 日
 4. 石井幹大, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “水相析出重合への界面活性剤微量添加によるナノサイズの単分散ポリマー粒子合成,” 化学工学第 45 回秋季大会, 東北大学, 2013 年 9 月 17 日
 5. 澁谷和洋, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “重合系 pH 調整高純度プロセスによるポリマー微粒子の合成,” 第 17 回高分子ミクロスフェア討論会, 東北大学, 2012 年 11 月 7 日
 6. 石井幹大, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “ソープフリー乳化重合を基盤としたナノサイズの単分散ポリマー粒子合成,” 第 17 回高分子ミクロスフェア討論会, 東北大学, 2012 年 11 月 7 日
 7. 仲尾卓治, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “温度応答性を有する異形ポリマー粒子の合成,” 化学工学第 44 回秋季大会, 東北大学, 2012 年 9 月 21 日
 8. 櫻井悠, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “無機ナノコアとポリマーからなる異方性複合粒子の合成,” 化学工学第 44 回秋季大会, 化学工学第 44 回秋季大会, 東北大学, 2012 年 9 月 20 日
 9. 忠成斗, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “電場印加を利用した異方性粒子の電極上への配向集積,” 化学工学第 44 回秋季大会, 東北大学, 2012 年 9 月 20 日
 10. D. Nagao, K. Hayasaka, M. Sugimoto, M. Konno, “Asymmetric Composite Dumbbells to be Oriented and Assembled by External Fields,” International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2012), Sendai, 2012 年 5 月 14 日
 11. 長尾大輔, 西真理子, 岡田絢子, 石井治之, 今野幹男, “高次構造制御したビルディングブロックの調製と外場による配列構造形成,” 化学工学会第 77 年会, 工学院大学, 2012 年 3 月 16 日
 12. 川野部潤, 石井幹大, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “単分散ポリマーナノ粒子合成に向けた水相析出重合の新展開,” 化学工学会第 77 年会, 工学院大学, 2012 年 3 月 16 日
 13. 長尾大輔, “粒子組成と形態を操る液相微粒子合成,” 第 2 回 CE 福島地区セミナー (化学工学会 福島化学工学懇話会), 福島県いわき市, 2011 年 12 月 22 日
 14. 長尾大輔, 杉本真貴, 石井治之, 今野幹男, “単分散異形複合粒子の合成と電場配向集積,” 第 60 回高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月 30 日
 15. 今野幹男, “クリーンプロセスによる機能性微粒子材料の合成法の開発,” 第 60 回高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月 29 日
 16. 川野部潤, 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電場配向集積,” 第 60 回高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月 28 日
 17. 岡田絢子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “内部構造多様化のためのジングルベル型シリカ粒子合成と内包球の液中挙動観察,” 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学, 2011 年 9 月 8 日
 18. 西真理子, 石井治之, 長尾大輔, 今野幹男, “無機コア 有機シェル粒子からの異方的ポリマー成長によるロッド型複合粒子の合成,” 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学, 2011 年 9 月 7 日
- 〔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.che.tohoku.ac.jp/~mickey/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

今野 幹男 (KONNO, MIKIO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40125547

(2)研究分担者

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

(3)連携研究者

()

研究者番号：