

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：15401
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760721
 研究課題名（和文） AFM 解析による高分子膨潤ナノ粒子を鋳型としたナノ粒子規則配列手法の開発
 研究課題名（英文） Development of method to construct ordered array of nano particles using polymer swollen particle as template by AFM analysis
 研究代表者
 山本 徹也 (YAMAMOTO TETSUYA)
 広島大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：10432684

研究成果の概要（和文）：

従来、ソープフリー乳化重合系において水溶性開始剤が用いられてきたが、これを油性開始剤に変え、また粒子成長段階での凝集を促進させるために系に電解質を添加することで、最大 20 μm の高分子微粒子が調製できた。添加する電解質の濃度と価数を変化させることで、0.5～20 μm までの粒子径制御が可能である。油性開始剤を用いたにも関わらず、ゼータ電位が -45 mV と高い分散安定性を示す点については、使用する芳香族系ビニル系モノマーに含まれるベンゼン環の π 電子が関与している可能性が高いことが分かった。

研究成果の概要（英文）：

Water-soluble initiator was usually used in soap-free emulsion polymerization. In this research, oil-soluble initiator, AIBN, was utilized in this system. To enhance particle growth by coagulation process, electrolyte was added into the system to synthesize polymeric particle with the size from 0.5 to 20 μm . Although the oil-soluble initiator was used, particles with negative charges, zeta potential of -45 mV, were synthesized. One of the origins of the negative charge was pi electron cloud in the aromatic vinyl monomer used in the polymerization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

 キーワード：高分子微粒子、AFM、ソープフリー乳化重合、ミクロン粒子、 π 電子、ポリスチレンコロイドプローブ

1. 研究開始当初の背景

湿式中で合成・分散されるナノ粒子を基板上に規則配列させて高機能製品、例えば電子デバイス等を得るには、乾燥工程が不可欠である。すなわち基板上にナノ粒子懸濁液を滴下し、自己組織化作用を利用して配列させ、乾燥工程を経て粒子規則配列構造体を作る。この乾燥工程中の液の蒸発が粒子間に毛管凝

集力を働かせ、粒子規則配列を乱し、性能の低下を引き起こしていた。これまでの報告によると液中での規則配列の観察結果は報告されているが、乾燥させると配列が崩れる可能性がある。また 226 nm のポリスチレン粒子の金基板上への規則配列では乾燥状態で高精度の規則配列が実現されているものの特定の試験条件でのみ成立するため、普遍的

な手法として普及していない。このような背景から本研究は、粒子の規則配列が実験条件や雰囲気を問わず成立するための鋳型をつくることを第一目的とした。高分子膨潤ナノ粒子を基板上に自己組織化させた鋳型を作製し、この膨潤粒子を吸着サイトとしたナノ粒子高精度規則配列手法を開発することであり、検定用標準粒子創製のためのテンプレートに活用し電子顕微鏡観察による粒子径分布測定をよりスムーズに行うことも視野に入れている。これまで高分子微粒子の核生成及び成長過程を直接 in-situ 観察を行ってきたところ、粒子成長途中段階において、高分子膨潤ナノ粒子の存在が明らかになっており、この膨潤ナノ粒子を正に帯電させると、水中で負に帯電する基板に一層かつ粒子間距離を保った分散状態で吸着するという特異性を有する。この吸着特異性を規則配列手法の開発へ応用することを試みた。

2. 研究の目的

(1) 膨潤ナノ粒子の一層かつ粒子間距離を保った状態での基板上への吸着は可能である。しかし、粒子間距離が均等で規則配列した鋳型の作製には至っていない。よって膨潤ナノ粒子の基礎物性と基板への吸着機構を明らかにする必要がある。AFM を利用した膨潤粒子の膨潤度測定、コロイドプローブを用いて粒子-平板間の相互作用測定を行い、規則配列に必要な粒子及び基板表面に必要な物性を明らかにする。

(2) 正に帯電した膨潤粒子に吸着しやすいナノ粒子を探索する。吸着速度を上げるための溶媒雰囲気や膨潤粒子の被覆率をパラメーターとし、コロイドプローブを用いて膨潤ナノ粒子と粒子との相互作用を測定し、粒子-テンプレート間に引力の働きやすい条件を広範囲にわたって探索し見出し、100 nm 未満の粒子を基板上に規則配列させる。

(3) 上記の研究による規則配列手法の開発が困難な場合には、高分子ミクロン粒子の合成手法を開発し、コア-シェル粒子を作製し、シェル部分を鋳型とみなし、焼成操作などによりシェルを除去し、コア粒子の規則配列構造作製を試みる。

3. 研究の方法

分子レベルで平滑かつ水中で負帯電を有するマイカ表面への高分子膨潤ナノ粒子規則配列手法の開発を実験的に検討した。膨潤粒子合成手法については、単分散粒子調製法の一つであるソープフリー重合法を用いる。重合開始剤には末端にアミノ基を有するカチオン性のものを使用し、正帯電を有する膨潤ナノ粒子を合成し、基板と静電引力を作用させる。合成条件によって粒子の膨潤度が異なるので、それを AFM により評価した。こ

の正に帯電した膨潤粒子を液中で負に帯電するマイカ表面へ吸着させ乾燥後、目的であるナノ粒子懸濁液を滴下し、膨潤粒子へ吸着させ、テンプレートである高分子膨潤ナノ粒子を除去し、ナノ粒子の規則配列構造を作製することを試みた。

4. 研究成果

100 nm 未満の膨潤ナノ粒子の作製には成功し、これを基板上に滴下したところ、最大被覆率は 49% である (Fig.1)。この基板上に水中で負に帯電する検定用標準粒子のシリカを滴下し、高分子膨潤微粒子を鋳型に利用して、基板上への微粒子規則配列構造の作製に取り組んだ所、テンプレートへの微粒子の吸着が困難であることが分かった。この原因は被覆率が充分高いものではないため、滴下した検定用標準粒子とテンプレート膨潤粒子との間に強い引力が働かなかったことが考えられる。そこで研究の目的 (3) に記した高分子微粒子をミクロン化する技術を開発し、このミクロン粒子を鋳型あるいはコア-シェル構造化による微粒子の基板上への規則配列構造の構築を将来的な目標とするため、高分子ミクロン粒子の合成方法の開発を試みた。従来、高分子ミクロン粒子の合成には有機溶媒中で界面活性剤を用いる方法が取られており、微粒子表面に残存する界面活性剤が配列構造に与える影響が懸念される。そこで水系で界面活性剤を使用しない系であるソープフリー乳化重合系で微粒子を調製することを試みた。この系では一般的には水溶性開始剤が用いられているが、本研究でスチレンモノマー、油溶性開始剤 AIBN と溶媒の水を用いて合成したところ、ゼータ電位が -45 mV と高い分散安定性を示す平均粒子径 320 nm の単分散な高分子微粒子が合成できることが明らかになった (Fig.2)。油溶性開始剤は油滴を固化し微粒子ができると考えられがちであるが、本系では水溶媒に僅かに溶けた油溶性開始剤とモノマーが重合反応を経て微粒子が生成したものであり、ソープフリー乳化重合系においても油溶性開始剤が適用可能であることが明らかとなった。また粒子凝集成長を促進させるために系に電解

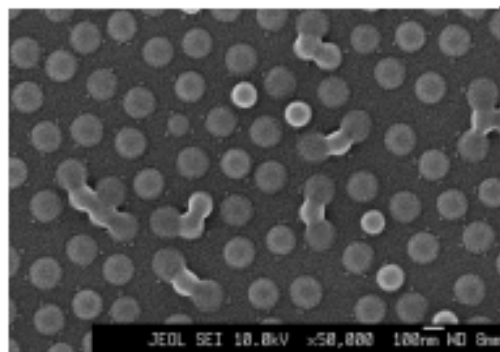


Fig.1 膨潤粒子の基板上へ吸着

質を添加したところ油溶性開始剤を用いた場合に限り、高分子ミクロン粒子が調製できることが分かった(Fig.3a)。添加する電解質の濃度と価数を変化させることで、0.5 ~ 20 μm までの粒子径制御が可能である。この電解質による凝集成長効果は、水溶性開始剤を用いた場合には顕著に現れなかった(Fig.3b)。

油溶性開始剤を用いているのにも関わらず、合成された高分子微粒子のゼータ電位が -45 mV を示す高い分散安定性について考察し

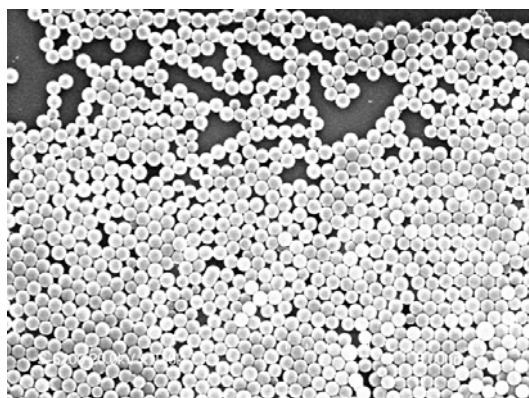


Fig.2 油溶性開始剤 AIBN で合成した平均粒子径 320 nm の単分散ポリスチレン粒子

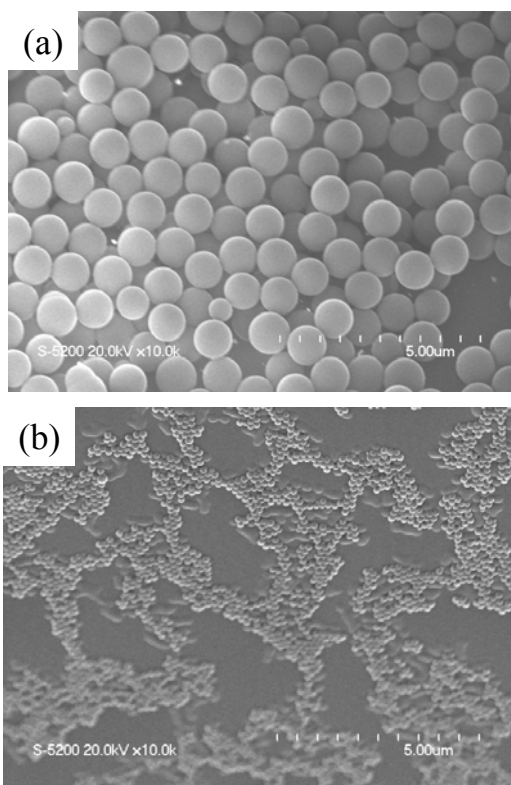


Fig.3 電解質 $\text{KCl} 0.7\text{ mM}$ の条件下で合成したポリスチレン粒子：(a)油溶性開始剤 AIBN を用いた場合；電解質を添加しなかった場合の Fig.2 と比べると凝集成長による効果は極めて大きい；(b)水溶性開始剤を用いた場合；凝集成長による効果は小さい

たところ、使用する芳香族ビニル系モノマー（例えばスチレンモノマー）に含まれるベンゼン環上の π 電子が関与している可能性が高いことが分かった。これはモノマーに含まれるベンゼン環上の π 電子密度を電気陰性度の高いフッ素をベンゼン環上に導入することで低下させて合成した微粒子のゼータ電位を測定した所、Table 1 に示すように π 電子密度が低下するに従い、ゼータ電位の絶対値が低下すること及びベンゼン環をシクロヘキサンに置換したモノマーやベンゼン環を有さないメチルメタクリレートモノマーを利用して合成した微粒子の表面電位が 0 に近いことから推定される機構である。

Table 1 Zeta potential of each synthesized polymeric particle using AIBN

Monomer	Zeta potential [mV]
Styrene	-45.0
4-Fluorostyrene	-34.3
2,3,4,5,6-Penta-fluorovinylbenzene	-25.3

ソープフリー乳化重合系で油溶性開始剤と電解質を用いることでミクロン粒子を合成する本手法は、従来の有機溶媒や界面活性剤を用いる分散重合法や懸濁重合法に比べて環境負荷が低いことが利点としてあげられ、今後ミクロン粒子の低環境負荷型プロセスへの展開が期待される。

本手法で合成したポリスチレンミクロン粒子の表面物性評価を AFM を用いて行った。電解質を添加することで合成した界面活性剤フリーのポリスチレンミクロン粒子をマニピレートし AFM 用探針先端に接着しポリスチレンコロイドプローブを作製した。微粒子表面が界面活性剤により汚染されていない点が特長である。微粒子表面官能基に重合開始剤として用いた AIBN のシアノ基が末端として存在していると考え、このプローブをアルカリ性水溶液に浸漬させるとシアノ基がカルボキシル基に変化する反応が進行すると予想され、水中でこの微粒子表面がより負の帯電を示すと期待される。アルカリ水溶液処理した微粒子と親水性である雲母表面との相互作用測定結果を Fig.4a に示す。この結果、超距離から斥力が検出されたことから、ポリスチレン粒子表面は強く負に帯電していることが分かった。この斥力は電解質を添加した水中では DLVO 理論に従い減衰することからも電気二重層斥力であると言える。またこのプローブと接触角が 110° の疎水性表面である PFS あるいは PDMS による修飾ガラス表面との相互作用を測定した結果についても Fig.4a に併記した。親水性表面の結果と異なり、疎水性相互作用に起因すると予想される引力が検出された。これらの相互作用

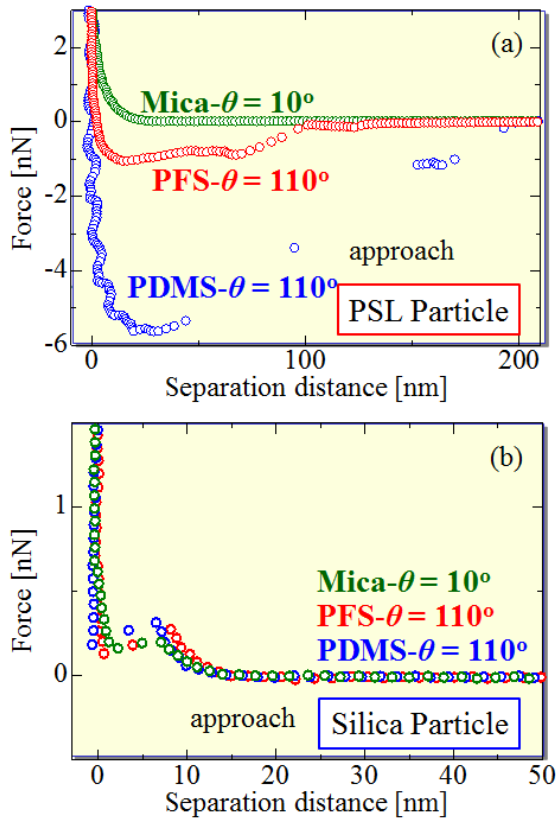


Fig.4 粒子-表面間のAFMによる表面接近時の相互作用測定：(a) ポリスチレンコロイドプローブと親水性表面と疎水性表面との相互作用結果であり、両表面との差が顕著に表れている(b)シリカ粒子と親水性表面と疎水性表面との相互作用であるが、両表面との差が検知できていない。

用測定を一般的によく用いられるシリカコロイドプローブを用いて行った所、親水性表面と疎水性表面の両方で斥力を検知したことから、本研究で開発したポリスチレンコロイドプローブは、未知の極小表面の親疎水性を正確に評価するプローブとして今後有効であると考えられる。

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3件)

1. Yamamoto, T.: "Soap-Free Emulsion Polymerization of Aromatic Vinyl Monomer using AIBN," *Colloid & Polymer Science*, 290, 1833-1835 (2012) 査読有り
2. Yamamoto, T.: "Synthesis of Micron-sized Polymeric Particles in Soap-Free Emulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators and

Electrolytes," *Colloid & Polymer Science*, 290, 1023-1031 (2012) 査読有り

3. Yamamoto, T., Y. Harada, T. Tsuyama, K. Fukui and H. Yoshida: "Classification of Particles Dispersed by Bead Milling with Electrophoresis," *KONA Powder and Particle Journal*, 29, 125-133 (2011) 査読有り

[学会発表] (計10件)

1. 山本徹也, "AFMによる粒子物性評価とそれを利用した湿式分級プロセスの開発", 化学工学会 第78年会(受賞講演), 2013年3月20日, 大阪大学豊中キャンパス
2. 山本徹也, "微粒子化学工学と海外研修紹介", 第6回 中四国若手CE合宿(招待講演), 2012年12月26日, 栗林山荘(高松市)
3. 東野元春, 山本徹也, 福井国博, 吉田英人, "粒子表面改質によるサイクロンの分離径制御" 粉体工学会 春期研究発表会, 2012年5月22日, メルパルク京都
4. 山本徹也, "粒子表面特性に基づいた分級操作とミクロン粒子の調製", 広島大学新技術説明会(依頼講演), 2012年5月18日, JST 東京別館ホール
5. 山本徹也, 津山孝行, 東野元春, 福井国博, 吉田英人, "粒子表面物性が分級性能に及ぼす影響", 化学工学会第77年会, 2012年3月16日, 工学院大学(東京)
6. 東野元春, 山本徹也, 福井国博, 吉田英人, "粒子表面改質によるサイクロンの分離径制御", 第14回化学工学学生発表会, 2012年3月3日, 宇部工業高等専門学校
7. 津山孝行, 山本徹也, 福井国博, 吉田英人, "電気泳動型分級装置の性能評価と数値シミュレーション", 第14回化学工学学生発表会, 2012年3月3日, 宇部工業高等専門学校
8. 山本徹也, "単分散高分子ミクロン粒子のワンバッチ調製方法", 広島大学新技術説明会(招待講演), 2011年11月30日, 広島ガーデンパレス
9. 山本徹也, 津山孝行, 福井国博, 吉田英人, "電気泳動型分級装置の分級性能向上に関する研究", 粉体工学会 秋期研究発表会, 2011年10月19日, 大阪アカデミア
10. 山本徹也, 津山孝行, 福井国博, 吉田英人, "電極非接触スラリー供給方法による電気泳動型分級装置の分級性能", 化学工学会 第43回秋季大会, 2011年9月15日, 名古屋工業大学

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：高分子微粒子の製造方法

発明者：山本徹也

権利者：広島大学

種類：特許

番号：特願 2011-203368

出願年月日：2011年9月16日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.jstshingi.jp/abst/2012/hiros
hima/program.html](http://www.jstshingi.jp/abst/2012/hiros
hima/program.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 徹也 (YAMAMOTO TETSUYA)

広島大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10432684

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：