

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620174

研究課題名(和文)ポリマーブラシを付与した単分散ディスク状粒子の精密合成と自発配向組織体の創製

研究課題名(英文) Precision synthesis and self-assembly of polymer-brush-afforded monodisperse disc-type particles

研究代表者

大野 工司 (Ohno, Kohji)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：00335217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：単分散ポリスチレン粒子を水中で少量のTHFで膨潤させ攪拌することにより単分散ディスク状ポリスチレン粒子を合成した。トリエトキシシランを用いたゾル-ゲル反応によりディスク粒子表面をシリカ層で被覆し、さらに、原子移動ラジカル重合(ATRP)開始基を有するシランカップリング剤で表面処理をした。その粒子表面からのメタクリル酸メチル(MMA)のATRPを行った結果、重合がリビング的に進行し、構造の明確な分子量分布の狭いポリマーを高密度にグラフトすることに成功した。得られた複合粒子は極めて高い均一性と分散性を示し、水面上において全く凝集することなく単粒子膜を形成し、膜面内に全ての粒子面が平行に配列した。

研究成果の概要(英文)：Monodisperse polystyrene particles, swollen by a small amount of THF in water, were pressed by a magnetic stirrer bar, so that monodisperse disc-type polystyrene particles were produced by pressing monodisperse polystyrene particles, swollen by a small amount of THF in water, using a magnetic stirrer bar. The discs were coated with a silica layer by the sol-gel reaction with tetraethoxysilane, and were further surface-treated with a silane-coupling agent having an ATRP-initiating site. Surface-initiated ATRP of methyl methacrylate (MMA) were carried out on the initiator-modified disc particles. The polymerization proceeded in a living fashion, grafting well-defined polymer brushes with a high surface-density. The resultant hybrid particles show an excellent uniformity and dispersibility, and formed a beautiful two-dimensional array on water surface, placing their planar surfaces parallel to water one.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 高分子構造・物性 ナノ材料 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

我々は、表面開始リビングラジカル重合により最近まで未知・未開拓であった高分子組織体、濃厚ポリマーブラシを世界に先駆けて合成・開発した。特に、同法により各種微粒子の表面にその分散性を全く損なうことなく濃厚ポリマーブラシを付与する技術をはじめて開発するとともに、この複合微粒子が高度に膨潤伸張したポリマーブラシ間の立体斥力を駆動力として全く新しいタイプのコロイド結晶を形成することを発見した。これは、複合微粒子の構造の均一性と極めて優れた溶媒への分散性を示す実験的証拠であり、合成技術の精巧さを強く示している。

他方、ナノからミクロンサイズの微粒子が自己組織化により秩序構造を形成する現象は、基礎・応用の両面から興味を持たれ活発に研究されている。なかでも、ディスク状(円盤状)粒子の自己組織化においては、粒子の異形状を反映しそれが積層して形成するカラム構造(カラムナ相)が出現する注目すべき理論的予見があるが、実験的検証には至っていない。その最大の原因は、構造の明確な粒径分布の狭いディスク状粒子が合成できていないことにある。

2. 研究の目的

構造の明確な粒径分布の狭いディスク状粒子が合成できていない、という問題を解決することに加え、我々がこれまでに行った複合微粒子配列制御技術をディスク状コロイド粒子分散系へと拡張し、その自発配向秩序構造を創出することを本研究目的とする。より具体的には、

(1) 均一性と分散性に優れたポリマーブラシ付与ディスク状粒子の精密合成。

(2) ディスク状複合粒子の自発配向組織体の構築と精密構造解析。

これらを達成し、ソフトマターの秩序形成の科学と技術を発展させることに挑戦することを試みた。

3. 研究の方法

図1にポリマーブラシ付与ディスク状複合粒子の合成経路を示した。粒径 $2.1 \mu\text{m}$ の単分散 polystyrene 微粒子 (PSP)、純水、tetrahydrofuran (THF)、非イオン性界面活性剤であるエマルゲンをスクリー管に入れ、二晩振とうした。この溶液をシリンダー状の攪拌子を用いて 4°C の低温室で 90 h 攪拌することで、ディスク状 PSP の合成を行った。次に、水に分散させたディスク状 PSP、カチ

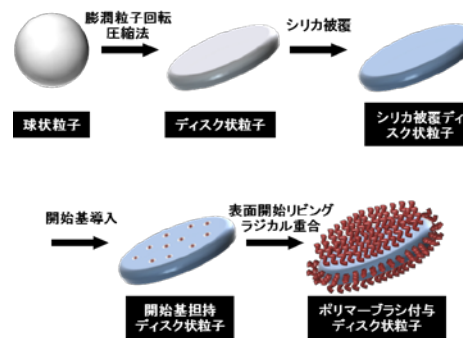


図1. 表面開始リビングラジカル重合によるポリマーブラシ付与ディスク状複合粒子の合成経路

オン性界面活性剤である polyallylamine hydrochloride (PAH)、NaCl の水溶液を 1h 攪拌した後、エタノールで洗浄した。この PAH 付与ディスク状 PSP を、28%アンモニア水溶液と KCl のエタノール溶液の混合液に分散させ、攪拌下、tetraethyl orthosilicate (TEOS) のエタノール溶液を 30 分かけて滴下することで、ゾルゲル法によりディスク状 PSP 表面をシリカ層で被覆した。さらに、このシリカ被覆ディスク状粒子(ディスク状 SiPSP) が有機溶媒中で形状を保持できるよう、PAH 付与とシリカ被覆を3度繰り返した。得られたディスク状 SiPSP を原子移動ラジカル重合(ATRP)の開始基を有するシランカップリング剤(2-bromo-2-methyl propionyloxypropyl triethoxysilane)で処理することにより、その表面に重合開始基を固定化した。表面開始 ATRP による methyl methacrylate (MMA) の重合は、フリー開始剤として ethyl 2-bromoisobutyrate、遷移金属触媒に Cu(I)Br 、配位子に 2,2-bipyridine、溶媒に dimethylformamide を用い、開始基固定化ディスク状 SiPSP を加えて 60°C で 24 時間行った。生成したフリーポリマー、および PMMA ブラシ付与ディスク状 SiPSP のフッ酸処理により切り出したグラフトポリマーの数平均分子量 (M_n) と分子量分布指数 (M_w/M_n) をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、合成した複合微粒子の PS とシリカ、PMMA の重量比を熱重量分析 (TGA) により測定した。

4. 研究成果

ディスク化処理において、室温下 90 h 攪拌後の PSP を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。室温で反応を行った場合、図 2 a に示すように PSP がディスク状に変形したものの、粒径が均一なものは得られなかった。

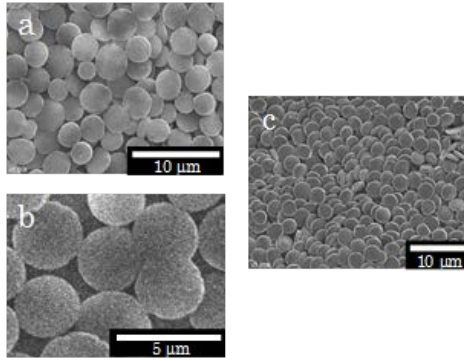


図 2. 各種条件で合成したディスク状ポリスチレン粒子の走査型電子顕微鏡写真

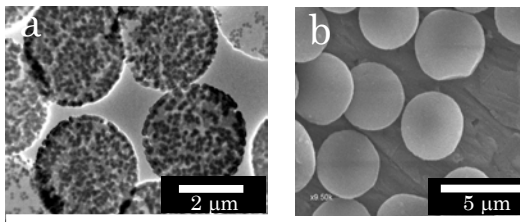


図 3. (a) PAH 添加無しで合成したシリカ被覆ディスク状ポリスチレン粒子の透過型電子顕微鏡写真、(b) PAH 添加で合成したシリカ被覆ディスク状ポリスチレン粒子の走査型電子顕微鏡写真

また、凝集した PSP が同時に攪拌子で押し潰されることで形成した瓢箪状の粒子が一部観察された (図 2 b)。そこで、PSP の THF による膨潤の度合いと分散性の 2 点に着目し、条件を最適化した。具体的には、攪拌前に二晩振とうすることで PSP を THF により均一に膨潤させ、さらに 4 °C の低温下で攪拌を行うことで PSP からの THF の揮発を防いだ。また、攪拌中 3 h 毎に超音波をかけ、さらに安定剤としてエマルゲンを選択することで、PSP の分散性を向上させた。この結果、直径約 3.3 μm、厚さ約 0.8 μm の単分散なディスク状 PSP が得られた (図 2 c)。

シリカ被覆をゾル-ゲル法で行った後のディスク状 PSP を透過型顕微鏡 (TEM) により観察した結果、その表面が完全に被覆されていないことが確認された (図 3 a)。これは、反応が進行するに従い、ディスク状 PSP 表面が負電荷を帯び、同様に負電荷を有する TEOS が電荷の反発により吸着しにくくなっている為と考察した。そこで、ゾル-ゲル反応を行う前に PAH をディスク状 PSP 表面に付与することで、その表面に正電荷を持たせ、

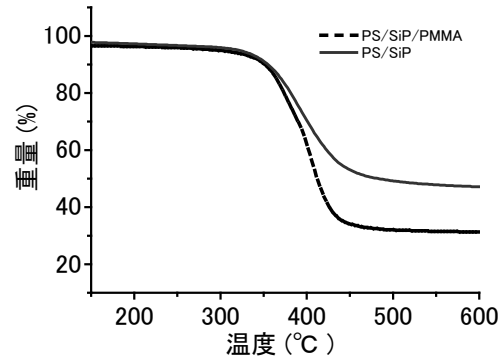


図 4. シリカ被覆ポリスチレン粒子の PMMA ブラシ付与前後の熱重量測定結果

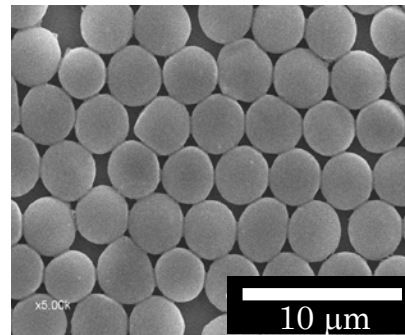


図 5. PMMA ブラシ付与ディスク状複合粒子の走査型電子顕微鏡写真

負電荷を持つ TEOS を選択的に吸着させた。さらに、この工程を繰り返すことで、有機溶媒中でも PS コアが溶出することのない、より厚い均一なシリカ層で被覆することに成功した (図 3 b)。

生成したフリーポリマー、およびグラフトポリマーの GPC 測定の結果から、共に $M_n = 230000$ 、 $M_w/M_n = 1.19$ であることを確認し、重合が制御されて進行していることがわかった。

重合前後のディスク状 SiPSP の TGA 測定の結果を図 4 に示す。重合後のディスク状 SiPSP (点線) は重合前 (実線) と比べてより大きく重量が減少していたことから、微粒子表面にポリマーがグラフトされていることが確認された。TGA 測定結果より得られたポリマーグラフト密度を計算したところ 0.44 本/ nm^2 と見積もられたことから、ディスク状 SiPSP に PMMA 濃厚ブラシを導入出来たと結論した。さらに、この PMMA ブラシ付与ディスク状 SiPSP をトルエンに分散させ、それをシャーレ中の水面上にキャストしたとこ

る、粒子の凝集が全くない二次元配列単層膜を形成し、また膜面内にすべての粒子面が平行して配列していることが確認された(図5)。

結論として、非常に形状の均一なディスク状粒子を作製し、その表面に PMMA 濃厚ブラシを導入することに成功した。この複合微粒子の均一性と分散安定性は極めて高く、さらに配向性のある二次元配列単層膜を形成したことから、分散液中で高次の秩序構造を形成することが期待される。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

- ① 宿利隆司、大野工司、辻井敬亘, “ポリマーブラシ付与ディスク状粒子の精密合成”, 第23回ポリマー材料フォーラム, 奈良県新公会堂, 2014年11月6日~2014年11月7日.
- ② 宿利隆司、大野工司、辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ付与ディスク状粒子の合成”, 第63回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2014年5月28日~2014年5月30日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 工司 (OHNO, Kohji)
研究者番号 : 00335217