

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420767

研究課題名(和文) 高分子ブラシによる表面改質を利用した非最密充填コロイド粒子膜の創製とその構造制御

研究課題名(英文) Fabrication of non-close-packed colloidal monolayers utilizing polymer brush-grafted silica particles

研究代表者

森貞 真太郎 (Morisada, Shintaro)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60401569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：カチオン性高分子電解質であるpoly(3-acrylamidopropyl trimethylammonium chloride) (PAPTAC)またはpoly(vinylbenzyl trimethylammonium chloride) (PVBTA)をシリカ粒子表面に修飾し、得られた粒子をマイカまたはガラス基板を用いた移流集積法に適用することで粒子膜の作製を行った。その結果、PAPTAC修飾シリカ粒子を用いると、いくつかの粒子がビーズ状に連なった構造の単粒子膜が得られたが、PVBTA修飾シリカ粒子を用いることで粒子同士が間隔を空けて配列した非最密充填構造の粒子膜を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Two cationic polyelectrolytes, poly(3-acrylamidopropyl trimethylammonium chloride) (PAPTAC) or poly(vinylbenzyl trimethylammonium chloride) (PVBTA), have been grafted on the surface of the silica particles, and then these particles have been applied to the convective self-assembly (CSA) using hydrophilic substrates to prepare colloidal layers. When the PAPTAC-grafted silica particles (PAPTAC-Si) were used, we obtained the colloidal monolayers of a wiggle beads structure. By the CSA process using the PVBTA-grafted silica particles (PVBTA-Si), on the other hand, we succeeded in fabricating the colloidal monolayers having a somewhat constant interparticle distance, that is, a non-close-packed (NCP) structure without using any templates.

研究分野：コロイド・界面化学工学

キーワード：粒子膜 高分子電解質 移流集積 非最密充填構造 自己集積

1. 研究開始当初の背景

粒子膜とは微小な粒子を二次元に集積したものであり、その中でも粒子が規則的に配列したものは、その規則性に起因する特異な磁気的および光学的性質を示すほか、様々な機能性材料のテンプレートとしても利用可能である。そのため、各種磁気デバイスや光学デバイス、フォトソングラフィーへの応用を目指し、様々な粒子膜の作製手法に関する研究がこれまで多数報告されている。これらの研究で作製された粒子膜のほとんどは、粒子同士が接触した規則的な配列、すなわち最密充填構造を有するものであるが、粒子間に一定の隙間の空いた規則的な配列（非最密充填構造と呼ぶ）を有する粒子膜が作製できれば、用いる粒子の大きさや種類を変更することなく粒子膜の特性制御が可能となるなど、粒子膜の応用範囲を大きく広げることにつながると考えられる。

このような非最密充填構造を有する粒子膜の作製を試みた研究もこれまでいくつか報告されているが、規則性が不十分であったり、連続成膜や粒子間隔の制御といった応用に不可欠な要素を満たしていないという問題がある^{①-④}。

2. 研究の目的

代表的な粒子膜作製手法の一つに移流集積法がある。本手法では、コロイド溶液の溶媒乾燥に伴って生じる液流による粒子の移送と、粒子間にメニスカスが生じることで働く横毛管力を利用することで基板上に最密充填構造の粒子膜が連続的に作製できる^⑤。この移流集積法において、横毛管力に打ち勝つ斥力が粒子間に働けば、非最密充填構造の粒子膜が得られるのではないかと考えた。

そこで本研究では、カチオン性高分子電解質である poly(3-acrylamidopropyl trimethylammonium chloride) (PAPTAC) または poly(vinylbenzyl trimethylammonium chloride) (PVBTA) をシリカ粒子表面に修飾し、得られたPAPTAC修飾シリカ粒子 (PAPTAC-Si) およびPVBTA修飾シリカ粒子 (PVBTA-Si) を移流集積法に適用することで、非最密充填構造を有する粒子膜の作製を試みた。

3. 研究の方法

(1) シリカ粒子への高分子電解質の修飾

アンモニアを触媒とした tetraethyl orthosilicate の加水分解反応 (Stöber法) により、粒径 0.4 μm 程度の単分散なシリカ粒子を作製し、得られたシリカ粒子の表面に 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane を用いてビニル基を導入した。モノマーと重合開始剤 2,2'-azobisisobutyronitrile をエタノールに溶解し、ビニル基導入後のシリカ粒子を加え、窒素雰囲気下でラジカル重合を行った。ただし、反応温度は 333 K、反応時間は 6 時間とした。重合後の高分子電解質修飾シリカ粒子をエタノールおよび水でよく洗浄した後、水の分散液として

保存した。

(2) 高分子電解質修飾シリカ粒子の特性評価
シリカ粒子への PVBTA および PAPTAC の修飾量を示差熱重量同時測定装置を用いた熱重量測定によって求めた。また、PAPTAC-Si および PVBTA-Si の粒径 (流体力学的直径) およびゼータ電位を動的光散乱 (DES) 測定および電気泳動光散乱 (ELS) 測定により求めた。

(3) 粒子膜の作製

劈開直後のマイカ板を所定の体積分率 ϕ (シリカ粒子基準) に調整した PAPTAC-Si または PVBTA-Si の分散液に垂直に浸漬し、固定した。これを 333 K に設定したインキュベーター内に 12 時間以上静置することで、水の蒸発に伴う液面降下を利用した移流集積法を行い、基板上に粒子膜を作製した。得られた粒子膜は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。画像処理ソフトを用いて粒子膜の SEM 像の二値化処理と退縮化処理を行い、粒子の中心位置を二次元の座標データに変換した。この座標データを用いて二次元の二体相関関数 $g(r)$ を次式から求めた。

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r \Delta r} \frac{S}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta N_i(r) \right\rangle \quad (1)$$

ただし、 r は粒子 i からの距離、 S および N は解析対象となる画像の面積と含まれる全粒子数、 $\Delta N_i(r)$ は粒子 i を中心として半径 $r - \Delta r/2$ と $r + \Delta r/2$ の二つの円に囲まれた範囲内に存在する粒子数であり、 $\langle \dots \rangle$ は括弧内の関数のアンサンブル平均を表す。

4. 研究成果

(1) 高分子電解質修飾シリカ粒子の特性

熱重量測定より得られたシリカ粒子表面への高分子電解質修飾量を Table 1 に示す。PAPTAC-Si および PVBTA-Si の修飾量にあまり大きな違いは見られなかった。

Table 1 には DSL 測定および ELS 測定から得られたゼータ電位と流体力学的直径の値も示す。比較のため、高分子電解質を修飾していないシリカ粒子の値も併せて示す。シリカ粒子表面のシラノール基の一部は中性付近の水において脱プロトン化する。そのため、シリカ粒子のゼータ電位は負の値となっている。一方、PAPTAC-Si および PVBTA-Si のゼータ電位は正の値となった。これは、カチオン

Table 1 Properties of unmodified and polyelectrolyte-grafted silica particles.

Particle type	w^a [mg-poly/g-Si]	ψ^b [mV]	D_h^c [μm]
Silica particle	—	-30.5	0.421
PAPTAC-Si	11.3	58.9	1.04
PVBTA-Si	17.1	52.3	1.09

^a Amount of grafted polyelectrolytes.

^b Zeta potential.

^c Hydrodynamic diameter.

性高分子電解質であるPAPTACおよびPVBTAがシリカ粒子表面に修飾されたことを示している。また、PAPTAC-SiとPVBTA-Siの流体力学的直径は高分子修飾前のシリカ粒子の倍以上となった。これは、シリカ粒子表面にPAPTACまたはPVBTAからなる高分子ブラシが形成されてきた結果だと考えられる。なお、DLS測定において作製した二種類の高分子電解質修飾シリカ粒子が大きな凝集体を形成していないことが確認された。

(2) PAPTAC-Si粒子膜

PAPTAC-Siを移流集積法に適用することで得られた粒子膜のSEM像をFigure 1に示す。体積分率 $\phi = 0.01 \times 10^{-4}$ では、PAPTAC-Siはマイカ表面上にまばらに付着していた。マイカ表面は水中において負に帯電しているため、正

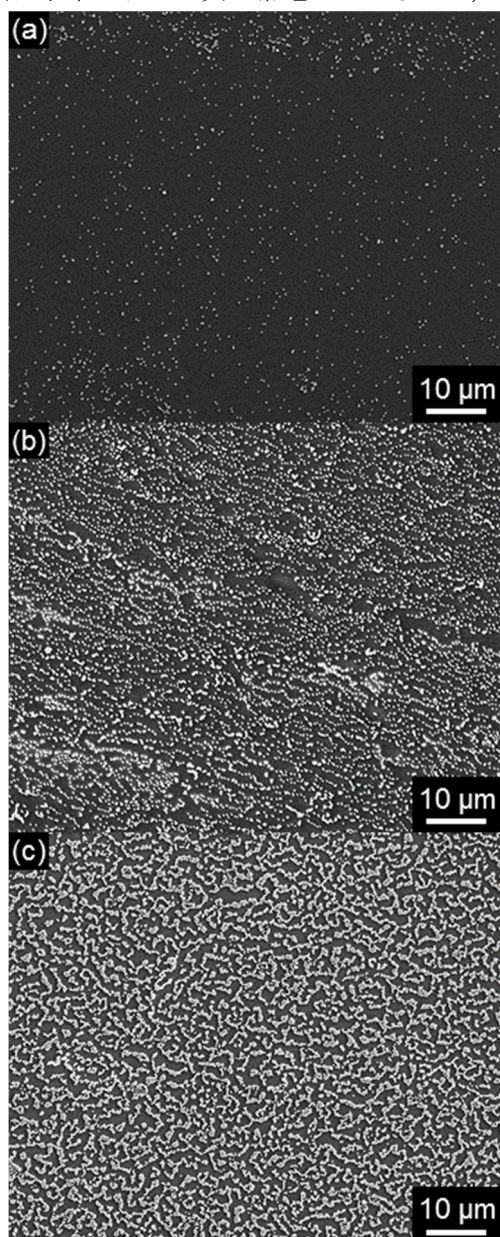


Figure 1 SEM images of PAPTAC-Si colloidal monolayers on mica substrates at different volume fractions: (a) $\phi = 0.01 \times 10^{-4}$; (b) $\phi = 0.10 \times 10^{-4}$; (c) $\phi = 1.00 \times 10^{-4}$.

に帯電したPAPTAC-Siが静電引力によって付着したと考えられる。より高い粒子体積分率で移流集積を行った場合、いくつかのPAPTAC-Siがビーズ状に連なった構造からなる単粒子膜が形成された (Figures 1a and 1b)。この結果から、PAPTACに由来する粒子間の立体斥力および静電斥力は粒子間に働く横毛管力に打ち勝つことはできなかったと考えられる。このように、PAPTAC-Siを用いた移流集積法からは、本研究で目的とした非最密充填構造の粒子膜を得ることはできなかった。

(3) PVBTA-Si粒子膜

Figure 2には、PVBTA-Siを用いて得られた粒子膜のSEM像を示す。 $\phi = 0.05 \times 10^{-4}$ のとき、PVBTA-Siはマイカ表面上において不規則かつまばらに存在していた (Figure 2a)。さらに粒子体積分率を高くすると、PVBTA-Siの間隔は狭くなるが、 $\phi = 0.75 \times 10^{-4}$ までは粒子同士の凝集は起こらず、非最密充填構造の単粒子膜が形成された (Figures 2b and 2c)。しかし、粒子体積分率が $\phi = 1.00 \times 10^{-4}$ まで高くなると、粒子間距離がさらに狭くなり、いくつかのPVBTA-Siはビーズ状に連なった構造をとるようになった。

これらの結果より、PVBTA-Si間に働く立体斥力と静電斥力は、PAPTAC-Siの場合と異なり、横毛管力よりも優勢であるといえる。PAPTAC-SiとPVBTA-Siのゼータ電位および流体力学的直径は同程度であることから (Table 1参照)、粒子間の静電斥力の作用範囲および強さはそれほど変わらないと推測される。表面修飾された高分子に由来する立体斥力も、流体力学的直径の値から、その作用範囲は同じぐらいだと考えられる。しかしながら、立体斥力の強さは、次のような理由から異なると推測される。PVBTAは、ベンゼン環のような大きな官能基をモノマーユニットごとに有していることから、PAPTACよりも剛直な高分子であると考えられる。そのため、PAPTAC-Si間の立体斥力よりもPVBTA-Si間の立体斥力の方が強いと推測される。その結果、PAPTAC-Siを用いた移流集積法からは粒子同士が連なった構造の粒子膜が得られたのに対し、PVBTA-Siを用いることで非最密充填構造の単粒子膜を得ることができたと考えられる。

非最密充填構造を有するPVBTA-Si粒子膜の規則性を定量的に評価するため、 $\phi = 0.05 \times 10^{-4}$, 0.25×10^{-4} , 0.75×10^{-4} において作製された粒子膜のSEM像から二次元の二体相関関数を求めた。得られた結果をFigure 3に示す。 $\phi = 0.05 \times 10^{-4}$ の場合、二体相関関数には明確なピークは見られなかった。これは、SEM像において観察された、マイカ表面においてPVBTA-Siが不規則かつまばらに存在していることを反映している (Figure 2a参照)。それに対し、 $\phi = 0.25 \times 10^{-4}$ および 0.75×10^{-4} における二体相関関数にはいくつかのピークが数 μm の範

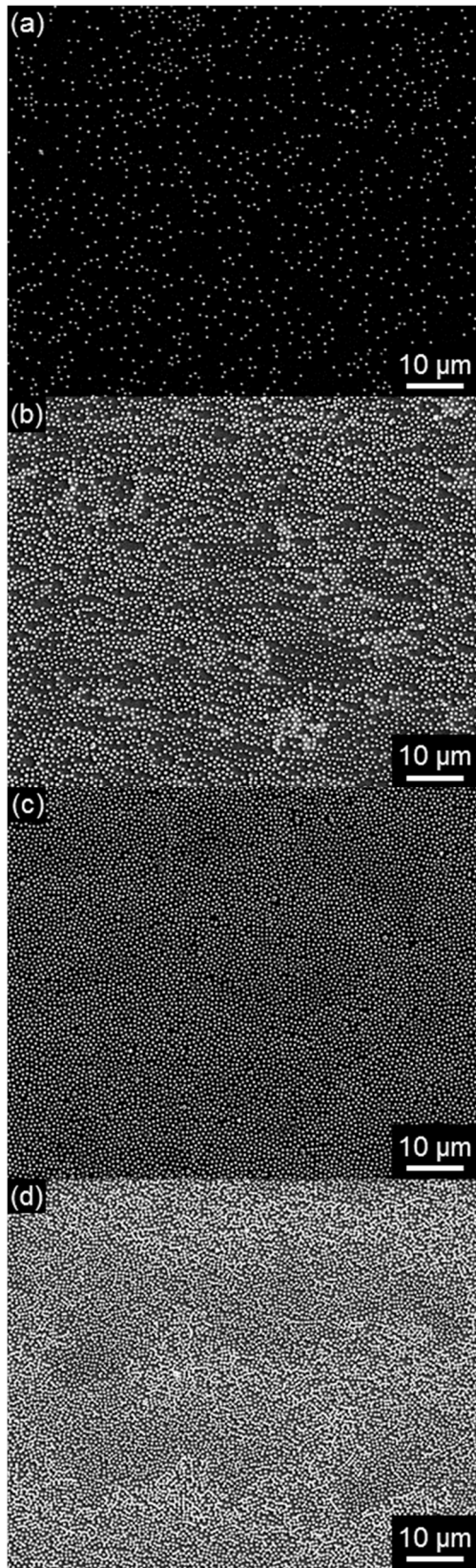


Figure 2 SEM images of PVBTA-Si colloidal monolayers on mica substrates at different volume fractions: (a) $\phi = 0.05 \times 10^{-4}$; (b) $\phi = 0.25 \times 10^{-4}$; (c) $\phi = 0.75 \times 10^{-4}$; (d) $\phi = 1.00 \times 10^{-4}$.

囲に現れた。さらに、粒子体積分率が高い程それらのピークは明確であった。これらの結果は、PVBTA-Siの非最密充填単粒子膜が数 μm オーダーの規則性を有した構造をとって

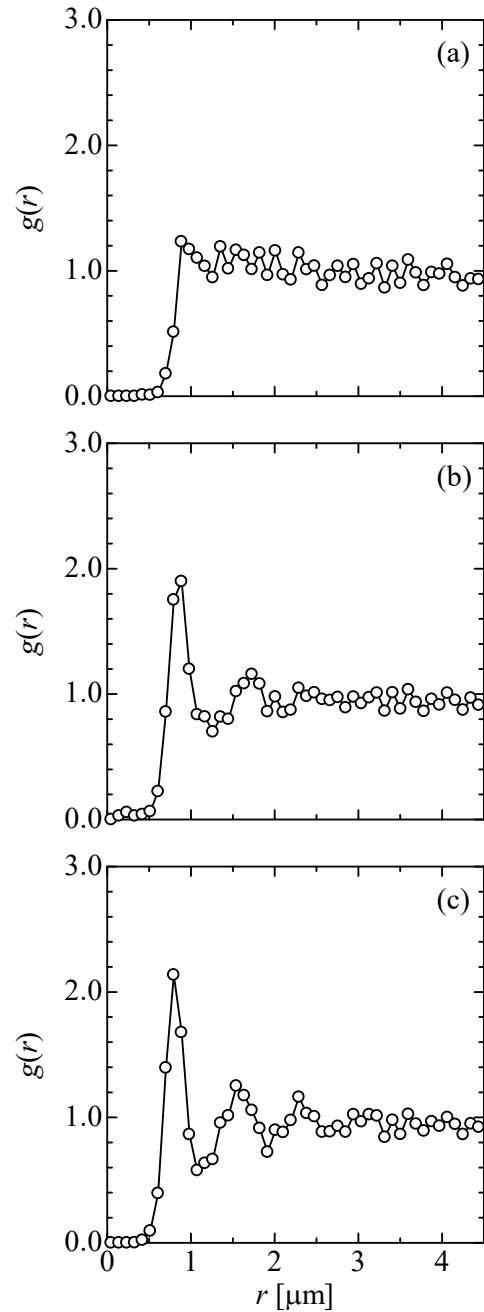


Figure 3 Pair correlation functions $g(r)$ for PVBTA-Si colloidal monolayers on mica substrates at different volume fractions: (a) $\phi = 0.05 \times 10^{-4}$; (b) $\phi = 0.25 \times 10^{-4}$; (c) $\phi = 0.75 \times 10^{-4}$.

おり、その規則性は粒子体積分率が高くなるほど高くなることを表している。これらの結果は、Figure 2に示したSEM像と一致している。

(4) まとめ

本研究では、カチオン性高分子電解質を表面修飾したシリカ粒子を作製し、移流集積法に適用することで、非最密充填構造を有する粒子膜の作製を試みた。その結果、PAPTACを修飾したシリカ粒子を用いた場合、粒子が連なったビーズ構造からなる粒子膜が得られる

のに対し、PVBTAを修飾したシリカ粒子を用いることで非最密充填単粒子膜を作製することに成功した。この結果より、同じカチオン性高分子電解質でも、その分子構造の違いが得られる粒子膜の構造に大きな影響を与えることが明らかとなった。

<引用文献>

- ① P. Jiang, M. J. McFarland, Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2004, 13778–13786.
- ② G. Zhang, D. Y. Wang, Z. Z. Gu, J. Hartmann, H. Mohwald, Two-Dimensional Non-Close-Packing Arrays Derived from Self-Assembly of Biomaterialized Hydrogel Spheres and Their Patterning Applications, *Chem. Mat.*, **17**, 2005, 5268–5274.
- ③ S. Tsuji, H. Kawaguchi, Self-Assembly of Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Carrying Microspheres into Two-Dimensional Colloidal Arrays, *Langmuir*, **21**, 2005, 2434–2437.
- ④ J. Bansmann, S. Kielbassa, H. Hoster, F. Weigl, H. G. Boyen, U. Wiedwald, P. Ziemann, R. J. Behm, Controlling the Interparticle Spacing of Au-Salt Loaded Micelles and Au Nanoparticles on Flat Surfaces, *Langmuir*, **23**, 2007, 10150–10155.
- ⑤ A. S. Dimitrov, K. Nagayama, Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces, *Langmuir*, **12**, 1996, 1303–1311.

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1件)

- ① S. Morisada, S. Kojima, T. Sumi, H. Kawakita, K. Ohto, Fabrication of Non-Close-Packed Colloidal Monolayers by Convective Self-Assembly Using Cationic Polyelectrolyte-Grafted Silica Particles, *Colloidal Polym. Sci.* (査読有), **293**, 2015, 2985–2993, DOI: 10.1007/s00396-015-3706-5.

[学会発表] (計20件)

- ① S. Morisada, Fabrication of Non-Close-Packed Colloidal Layers by Convective Self-Assembly Using Polyelectrolyte-Grafted Silica Particles, The International Symposium on Preparative Chemistry of Advanced Materials (ISPCAM 2016), December 8, 2016, Shenyang (China).
- ② T. Sumi, H. Kawakita, K. Ohto, and S. Morisada, Colloidal Layer Fabrication by Convective Self-Assembly Using Polyelectrolyte-Grafted Silica Particles, 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering, November 6, 2015,

Kaohsiung (Taiwan).

- ③ 角 崇弘, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎, 高分子電解質修飾シリカ粒子を用いた移流集積法による単粒子膜の作製, 化学工学学会第47回秋季大会, 2015年9月10日, 北海道大学(札幌).
- ④ S. Morisada, S. Kojima, S. Muta, H. Kawakita, and K. Ohto, Preparation of Non-Close-Packed Colloidal Array by Convective Self-Assembly Using Polymer-Grafted Silica Particles, The 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS 2015), May 29, 2015, Mainz (Germany).

[その他]

ホームページ等

<https://advanceseng.com/chemical-engineering/fabrication-non-close-packed-colloidal-monolayers-convective-self-assembly-using-cationic-polyelectrolyte-grafted-silica-particles/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森貞 真太郎 (MORISADA, Shintaro)
佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：60401569

(4) 研究協力者

大渡 啓介 (OHTO, Keisuke)
川喜田 英孝 (KAWAKITA, Hidetaka)