

## L302 粒子配列構造の多様化に向けた磁場応答性異形ビルディングブロックの調製

東北大院工 (学)早坂健太郎, (正)長尾大輔, (正)今野幹男\*

【緒言】近年、単分散微粒子をビルディングブロックとした粒子配列体が盛んに研究されている。しかし、それらの多くは真球状の微粒子を用いたものであり、配列させた粒子のほとんどが最密充填構造である。粒子の配列構造をより多様化するには、形状異方性を有する粒子(異方性粒子)をビルディングブロックとして利用することが考えられる。さらに、粒子の配列過程で外場を利用すれば、異方性粒子の向き(配向性)なども制御できる可能性がある。このような観点から本研究では、外場にตอบสนองする異方性複合粒子を合成するとともに、外場作用下での同複合粒子の集積状態を観察した。

【実験】コア粒子への架橋ポリマーシェル形成 異方性複合粒子の合成<sup>1)</sup>は次の二つの工程からなる。一つは、磁場応答性粒子<sup>2)</sup>であるコア粒子を架橋ポリマーで被覆する工程。もう一つはコア-シェル型粒子から異種ポリマーを異方的に突出させる工程である。この際コア部には次の三つの球状粒子を用いた。球状 SiO<sub>2</sub> 粒子に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子を均一担持させた SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子( $d_V = 391$  nm), SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子の表面を薄膜 SiO<sub>2</sub> で覆った S-SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 粒子( $d_V = 320$  nm), 粒子よりも粒径の大きな L-SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 粒子( $d_V = 972$  nm)。これら三つのコア粒子を架橋ポリマー(PMMA)で被覆する過程では、重合性のシランカップリング剤を用いた。シランカップリング剤は、コア粒子と PMMA の親和性を向上させるだけでなく、生成した PMMA 相に架橋点を導入する役割がある。

コア-シェル型ポリマー複合粒子からの異種ポリマーの突出 コア-シェル粒子分散液にスチレン(St)を加え、KPS により重合を開始させた。

生成粒子は透過型電子顕微鏡(TEM)、光学顕微鏡、レーザーゼータ電位計(ELS)により評価した。

【結果と考察】(1) 磁場応答性を有する異方性複合粒子の合成 三種のコア粒子の分散液中で MMA をそれぞれ重合し、PMMA シェルを形成することを試みた。SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子を用いた場合、重合開始直後にコア粒子の急激な凝集が認められた。この要因としては重合開始剤由来の SO<sub>4</sub><sup>-</sup> による pH 低下が考えられる。図 1 に各粒子のゼータ電位の測定結果を示す。図 1 に基づくと SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子の等電点は pH9.5 程度である。一方、重合中の pH は 10.0 から 6.7 まで低下した。このことから、SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子の表面電位は重合中に低下し、静電的に不安定となったことが考えられる。次に、S-SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 粒子と、L-SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 粒子への架

橋ポリマーシェル形成を試みた。重合終了後、どちらの条件も凝集物はなく、重合は安定に進行した。TEM 観察では二つのコア粒子表面に薄いポリマーシェルを確認した。以上より、表面を SiO<sub>2</sub> で覆ったコア粒子には分散安定な状態でポリマーシェルを形成できることがわかった。

続いて、合成したコア-シェル型粒子から異種ポリマーを突出させた。図 2 に各生成粒子の TEM 像を示す。どちらの条件もコア-シェル型粒子から新たな PSt が突出した異方性複合粒子が生成した。生成粒子の粒径分散度(長径)がいずれも 3 % 以下であり、高単分散であった。

(2) 外場作用下での集積状態の観察 (1)で合成した異方性複合粒子(図 2(b))に外磁場を作用させたときの光学顕微鏡像を図 3 に示す。磁場(68 mT)を作用させたところ、磁性コアを内包した PMMA 相が磁場方向に対して直線的に並んだ。このとき PSt 相は、線状に配列した磁性コアを中心に周囲を旋回していた。これは、コア粒子間の磁気双極子が互いに強く作用しあったためであり、材料の磁気特性に強く依存した構造が形成された。

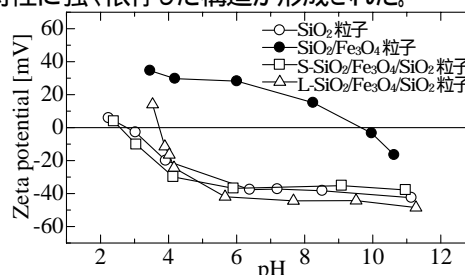


図 1 各粒子のゼータ電位

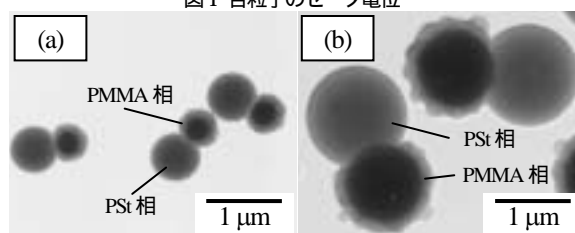


図 2 各コア-シェル型複合粒子からポリマーを突出させたときの生成粒子の TEM 像  
(a) S-SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 粒子, (b) L-SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 粒子をコア粒子として使用

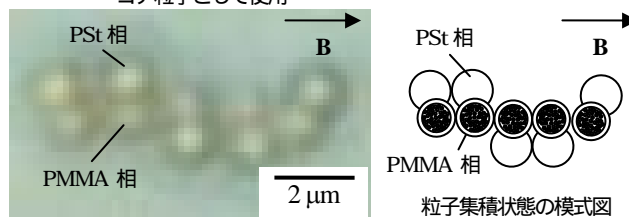


図 3 磁場作用下での異方性複合粒子

- 1) 化学工学会 第 72 回年会 (松本), A301
- 2) 化学工学会 第 40 回秋季大会 (仙台), O117

\*TEL: 022-795-7239 FAX: 022-795-7241  
E-mail: konno@mickey.che.tohoku.ac.jp