

（第17回）2021年度・研究助成報告

研究題名	ナノ粒子合成のための反応器内部構造のデザイン
研究期間	2021年4月1日～2022年3月31日
研究機関・所属 研究者名	名古屋大学 大学院工学研究科 山本 徹也

1. 2021年度研究成果の概要

スチレンのソープフリー乳化重合をメラミンフォーム（MF）内で行った。MFは三次元マイクロ網目構造を有し、またメラミンのトリアジン環と水分子は水素結合する。よって、MF内の水分子の熱運動は弱まり、微粒子の運動も低下する。本研究では、この効果を利用して微粒子同士の凝集による成長を抑制し、ナノ粒子を合成することを目的とした。

結果として、MFの三次元マイクロ網目構造を反応場として用いることで界面活性剤フリーの高分子ナノ粒子を得ることに成功した。ナノ粒子のサイズはMF内の充填物や圧縮操作により、空隙率を制御することでコントロールが可能であることを明らかにした。また、ナノ粒子の収率を向上させるために反応温度を下げUV照射による開始剤の分解を行ったところ、30%から66%に向上することが分かった。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

直径100 nm以下の高分子ナノ粒子は特異な性質を持ち様々な分野で応用されている。しかし、現手法では界面活性剤を大量に使用するため環境への負荷が問題となる。界面活性剤を使用しないソープフリー乳化重合法では粒子同士が衝突、凝集を繰り返すことで成長するのでナノ粒子を得ることは難しい。本研究では三次元マイクロ網目構造を有するメラミンフォーム（MF, Fig. 1）を反応器とし、系内の溶媒の流動性を抑制し粒子同士の衝突を制御した。これにより界面活性剤フリーで高分子ナノ粒子合成する手法を開発した。

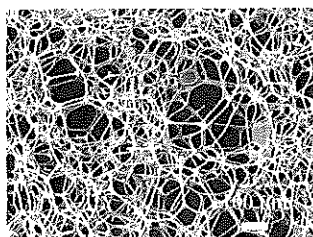


Fig. 1 MFの三次元網目構造

2. 実験方法

φ36×20 mm にカットした MF の底面にスチレン 64 mM を染み込ませたのち開始剤 2 mM で満たした。これをホットプレートで 70 °C, 24 h 加熱し重合を行い、加熱終了後は MF を圧搾することで粒子を回収した (Fig. 2)。この操作を MF の空隙率 ε を変化させて行なった。 ε は半径方向に大きく切った MF を圧縮することで調整した。回収した粒子は SEM で観察し、平均粒子径 D_p を粒子径解析ソフトを用いて算出した。

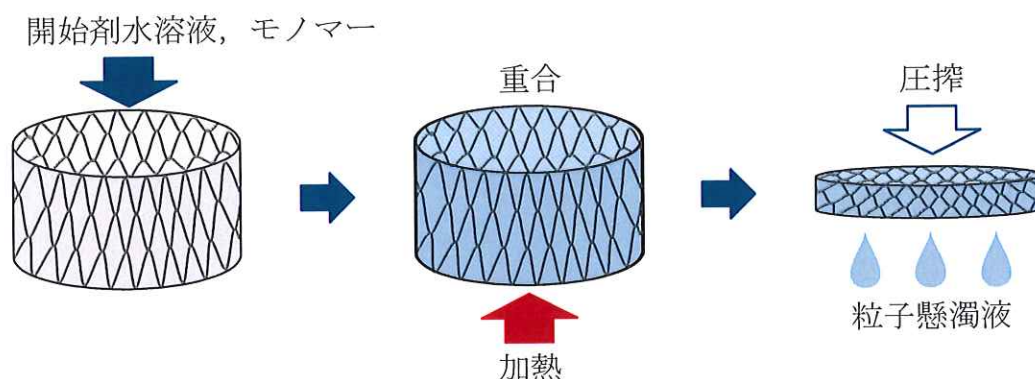


Fig. 2 MF リアクターを用いたナノ粒子の合成スキーム

3. 結果および考察

Fig. 3 (a) に D_p と ε の関係, (b) に収率と ε の関係を示す。 ε が小さくなるにつれて D_p も小さくなることがわかった。特に $\varepsilon \leq 0.90$ では $D_p < 100$ nm のナノ粒子を得ることができた。MF を反応場に導入することにより、系内に三次元的に網目を張り巡らせ水と MF の接触界面を増加させ、著しく水の流動性を低下させることができた。この効果により粒子同士のヘテロ凝集による成長を妨げ、粒子のナノサイズ化に至ったと考えられる。粒子の凝集は二種類の衝突形態で説明される。一つ目は剪断層流による速度差が引き起こす衝突で、二つ目は粒子自身のブラウン運動による衝突である。 $\varepsilon > 0.8$ では対流による剪断層流による粒子衝突が系内で支配的に起きていると考えられる。 ε が小さくなると対流が抑制され凝集を妨げたため D_p が小さくなったと考えられる。 $\varepsilon < 0.8$ では対流の影響はほとんどなくなり粒子の運動性はブラウン運動のみによって支配される。そのため D_p が一定となったと考えられる。これらの結果より反応場の流動性を制御することで粒子の大きさをコントロールできることが明らかになり、MF の空隙率を圧縮操作によりコントロールすることで界面活性剤フリーで粒子径を制御することに成功した。

一方、収率については ε が小さくなるにつれて小さくなることがわかった。スチレンが加熱により MF 底面から上方へ拡散し、反応器内部に供給される。重合によるスチレンの消費速度がモノマーの拡散速度よりも低く、重合反応が効率よく進行していないことを表している。この加熱による拡散速度を抑えるために、UV を照

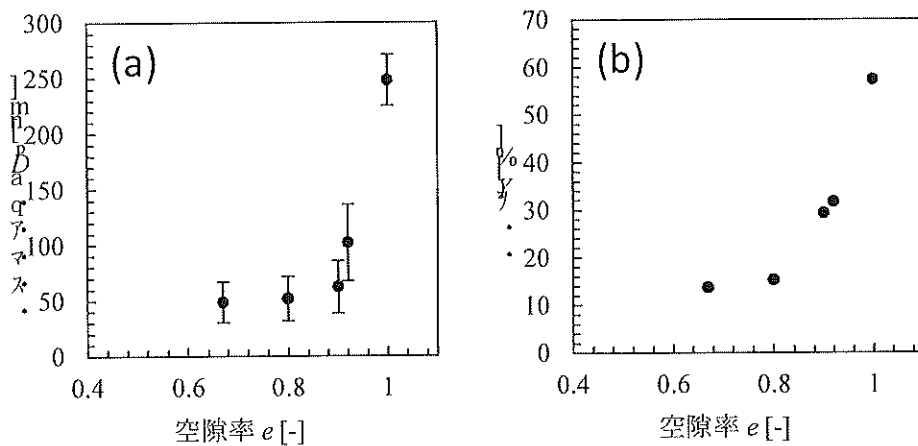


Fig. 3 MF の空隙率が(a)生成粒子径と(b)収率に与える影響

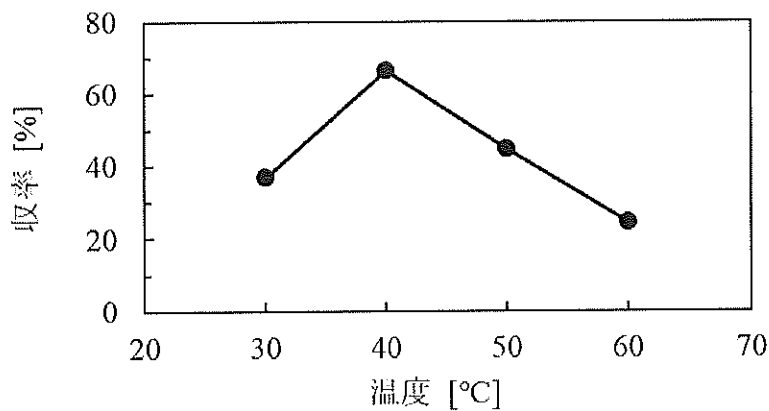


Fig. 4 UV 照射援用下において加熱温度が MF 内ナノ粒子の収率に与える影響

射することで、開始剤の分解を促進し、加熱温度を下げることで収率の向上を試みた。加熱温度と収率の関係を Fig. 4 に示す。加熱温度を 70 °C から下げることでスチレンの拡散速度を低下させることができる。この時、開始剤の分解速度も著しく低下するが、それを UV 照射で補うことで、加熱温度 40 °C で効率よく重合を進行させることができた。その結果、ナノ粒子の収率を 66% まで向上させることに成功した。

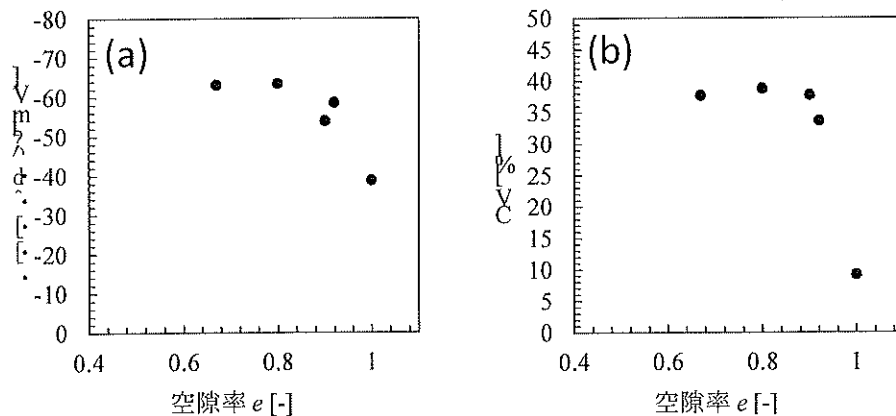


Fig. 5 MF の空隙率が(a)ゼータ電位と(b)変動係数 CV 値に与える影響

Fig. 5 (a) にゼータ電位と ϵ の関係, (b) に変動係数 CV 値と ϵ の関係を示す。微粒子のゼータ電位の絶対値が 40 mV 以上あり, 良好な分散安定性が維持されている。粒子サイズの分布を表す変動係数 CV 値については, MF を用いることで値が大きくなり, 粒子の単分散性を高める方法を検討する必要がある。

4. 結言

三次元マイクロ網目構造を有するメラミンフォーム (MF) を反応器とすることで界面活性剤フリーで高分子ナノ粒子を得ることに成功した。MF の空隙率をコントロールすることでポリスチレン粒子のサイズを 100 nm 未満で制御することができた。これは系内の流動性の低下によりヘテロ凝集による成長が抑制されたためである。すなわち, メラミンのトリアジン環と水分子は水素結合し, MF 内の水分子の熱運動は弱まり, 微粒子の運動が低下した結果, 粒子径のナノサイズ化が達成できた。また, 原料スチレンを効率よく重合させるには, 加熱温度を低下させる必要があり, UV 照射を行うことで開始剤の分解速度を促進させた。その結果, 収率を二倍に向上させることに成功した。界面活性剤フリーで低環境負荷型ナノ粒子合成のために, 反応器内部に溶媒分子運動の抑制機構を導入する手法を開発することに成功した。本手法では生成粒子径のサイズ分布が広く, 単分散化のための工夫を更に検討する必要がある。

3. 研究発表

査読付き論文

- ・大内慎也, 山田尚輝, 山本徹也「三次元網目構造を反応場とした高分子ナノ粒子のサイズコントロール」粉体工学会誌, 58, 481-485 (2021)
- ・Shinya Ouchi, Haruyuki Morikawa, Mitsuo Hara, and Tetsuya Yamamoto “Nanosizing of Polymeric Particles by Suppressing Growth via Heterocoagulation using a 3D Micro-Network Reactor” Powder Technology *accepted* (2022)

口頭発表

- ・大内慎也, 山田尚輝, 山本徹也「メラミンフォームを反応場とした高分子ナノ粒子のサイズコントロール」第 72 回コロイドおよび界面化学討論会
- ・Shinya Ouchi, Naoki Yamada, Tetsuya Yamamoto “Size Control of Polymer Nanoparticles Using 3D Network Structure as a Reaction Field” 8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, Osaka, Japan

- ・森川陽之, 大内慎也, 山本徹也「三次元網目構造反応器とUV照射援用による高分子ナノ粒子の合成法」第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
- ・山本徹也, 大内慎也「スポンジリアクターによるポリマーナノ粒子の合成」2021年繊維学会年次大会
- ・山本徹也「スポンジでナノ粒子ができます！」APPIE産学官連携フェア2021

招待講演

- ・山本徹也 第14回機能性微粒子分科会セミナー「微粒子のナノサイズ化と中空化」2022年1月14日