高分子微粒子の核生成・成長過程の原子間力 顕微鏡法による分子オーダー解析

Molecular-Scale Investigation on Nucleation and Growth Process of Polymeric Particles by Atomic Force Microscopy

1. 研究手法の発端

題目の通り私は、この四年半、高分子微粒子の核生成・成長過程に関する研究に携わってきた。当時の我々の研究室では、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた高分子一本鎖の in-situ 観察に成功しており、例えば対象が分子のような小さなものでも、彼らは身近な存在にあるというような認識だったように思う。かくして高分子微粒子核生成過程、具体的にはソープフリー重合系で生成する高分子が粒子として析出する過程の AFM in-situ 観察に挑戦することとなった。実験手法は、AFM 分析する際に必要な分子レベルで平滑なマイカ表面に重合過程で発生した生成物の全てを転写・固定化し、水中でこれを観察するという単純明快なものであるが、一つだけ工夫を加えた。従来、重合の際に、粒子に負電荷を与える開始剤を用いた研究が主流であったが、これでは水中で負に帯電するマイカ表面への重合生成物の転写は不可能である。そこで、粒子を含む高分子重合生成物全てに正電荷を与える開始剤を用いて、静電的にマイカ表面へ転写・固定化することにした。

2. 主な成果

AFM によって高分子微粒子の核生成・成長過程を直接観察した結果、核生成過程においては、分子量 1000 程度の生成高分子が自己集積することによって大きさが 1~4nm 程度の粒子核が生成することが分かった。また、粒子の成長過程については、核が粒子として成長している一方で、バルクでは重合反応によって継続的に核生成が起きていることが分かった。このようにして発生した微小粒子は、既存の成長粒子表面に付着する即ちヘテロ凝集という形で粒子成長に

寄与していることが分かった。このために、粒子表面には凹凸が発生することになる。

代表的な高分子微粒子であるポリスチレンラテックス粒子は、La Mer の法則には従わず、開始剤濃度の増加に伴い発生粒子数が増加すると予想されるにも関わらず、最終粒子径が増大することが知られている。これは、上記で明らかにした粒子成長機構で次のように説明される。開始剤濃度を増加させることによって発生粒子数が増加するが、後発的に発生した粒子のほとんどは既存の粒子表面に付着し粒子成長に寄与することになる。故に、粒子表面に付着する粒子数が多くなるので、最終粒子径が大きくなると結論づけられる。

3. 研究を終えた感想、本研究の応用分野と今後の展開

一言で AFM in-situ 観察と言えど、道のりはとても険しく、振り返ってみると AFM による核生成過程の直接観察に成功するまで一年程かかった。その間の数々の失敗にくじけることなく、ここまで辿り着けたのは、京都大学 東谷 公教授の御指導による所が大きく、また諸先輩方の存在も大きな励みになった。この場をお借りし、深く謝意を表す。

本研究では、微小粒子と成長粒子とのヘテロ凝集による粒子の成長を確認したが、その機構については明らかにしてはならず、AFM を利用した粒子間相互作用測定による実験的解明が望まれる。また今後は、本研究で得られた高分子微粒子の核生成・成長機構を活かした高機能性微粒子の開発等が期待される。

文献リスト

- 1) Yamamoto, T., Y. Kanda and K. Higashitani: "Molecular-scale observation of formation of nuclei in soap-free polymerization of styrene", *Langmuir*, **20**, 4400-4405 (2004)
- 2) Yamamoto, T., M. Inoue, Y. Kanda and K. Higashitani: "AFM observation of growing poly isobutyl methacrylate (PiBMA) particles", *Chem. Lett.*, **33**, 1440-1441 (2004)
- 3) Yamamoto, T., T. Fukushima, Y. Kanda and K. Higashitani: "Molecular-scale observation of the surface of polystyrene particles by AFM", *J. Colloid and Interface Sci.*, **292**, 392-396 (2005)
- 4) Yamamoto, T., M. Nakayama, Y. Kanda and K. Higashitani: "Growth mechanism of soap-free polymerization of styrene investigated by AFM", *J. Colloid and Interface Sci.*, in press (2006)

(学位取得は 2005 年 11 月, 京都大学)

山本徹也 (Tetsuya Yamamoto)

広島大学大学院工学研究科 物質化学システム専攻化学工学講座
(〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1) TEL 082-424-7853
Department of Chemical Engineering, Graduate School of
Engineering, Hiroshima University
(1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima
739-8527, Japan)

< 著者紹介 >

2001年3月京都大学工学部工業化学科卒業。
2003年3月同大学院工学研究科化学工学専攻
修士課程修了。2005年11月同博士後期課程修了。
同年12月より広島大学大学院工学研究科
助手、博士 (工学)
専門: 化学工学