

ナノ～ミクロンサイズのシリカ粒子内包カプセルの局所場 ゾルゲル反応による作製

神戸大学 大学院工学研究科応用化学専攻 鈴木登代子

One-Pot Synthesis of Polymer Capsules with Nano- or Micron-Sized Silica Particles

Toyoko Suzuki

Graduate School of Engineering, Kobe University

申請者が提案しているシリカ粒子内包ポリマーカプセルのワンポット作製法について、形成機構の解明、及びカプセル内部のシリカの形態制御を目的とし、内包されるシリカの形成に影響を及ぼす諸因子について詳細な検討を行った。シリカの前駆体であるオルトケイ酸テトラエチル内包カプセル水分散液にゾルゲル反応触媒としてアンモニア水を加えると、カプセル内でゾルゲル反応が進行し、副生するエタノールがカプセル外へ放出されることにより、媒体であるアンモニア水がカプセル内に引き込まれ、更にゾルゲル反応が進行した。カプセル内の TEOS 中に形成する水ドメインがゾルゲル反応場であり、微小シリカ粒子が凝集成長することによりシリカ粒子が形成した。水ドメインの合一挙動、及びアンモニウムイオン濃度によるシリカ粒子の凝集挙動を変化させることで、独立分散したミクロンサイズのシリカ粒子を内包したカプセル粒子の作製及び、内包シリカ粒子の粒径・個数の制御が可能であることを明らかにした

Poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-methyl methacrylate) (P(EGDM-MMA)) particles with encapsulated tetraethyl orthosilicate (TEOS) were prepared via suspension polymerization using the Self-assembling Phase Separated Polymer method which is preparation method for hollow polymer particles. After the polymerization, aq. NH_3 was subsequently added to the dispersion as a catalyst for sol-gel process, resulting in formation of P(EGDM-MMA) particles with encapsulated SiO_2 particles. When sol-gel process was started, the medium penetrated into the capsules and formed a lot of small water domains which coalesced during the sol-gel process. The sol-gel process proceeded in the water domains and SiO_2 particles were formed only inside the capsules. The morphology of SiO_2 particles can be controlled by the coalescence behavior of the domains.

1. はじめに

有機／無機複合材料はそれぞれ単独では得られない物性・機能が期待されることから、非常に多くの研究がなされている。その代表例として、高分子微粒子もしくはシリカ微粒子をシードとして、その表面にシリカもしくはポリマーを直接合成する方法やヘテロ凝集法、layer by layer 法により積層し固定化するテンプレート法が挙げられる。どちらの微粒子も粒子径がナノサイズからミクロンサイズまで選択することができ、かつ、片方成分だけを選択的に取り除くことができることから、単層のカプセル粒子だけでなく、シリカ

やポリマーを複数層重ねた複合粒子から複数のカプセル壁を持った粒子や鈴型粒子などのテンプレート法の応用研究もみられる^[1-5]。特に内包小粒子に運動性を有していると、騒音や振動などの外部エネルギーを内包小粒子の運動エネルギーとして変換・消費できるため、吸音・吸振材料等として応用が注目されている。

当研究グループでは、独自に提起したマイクロサイズの中空粒子合成法である相分離自己組織化法を用いた懸濁重合法^[6]により、香料、蓄熱材(炭化水素)、磁性体など様々なカプセル粒子を創製してきた。これらの研究に取り組む中で、カプセル内というのは、ポリマー内壁近傍の影響を強く受けバルクとは異なる環境下にあること、そして、それが内包物の物性にも影響を与えることを明らかにしてきた。

最近では、シリカの前駆体であるオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を内包したカプセル粒子を作製した後、アンモニア水を加えゾルゲル反応を行うことにより、ワンポットにてシリカ粒子を内包したカプセル粒子の作製に成功している(Scheme 1)。系に加えるアンモニア量を変化させると、内包されるシリカ小粒子の数や大きさが変化することが分かったものの、形成機構の詳細な解明には至っていなかった。

本研究では、シリカ内包カプセル粒子の形成機構の解明、及びカプセル内部のシリカの形態制御を目的とし、内包されるシリカの形成に影響を及ぼす諸因子について詳細な検討を行った。



Scheme 1 Scheme of one-pot synthesis of polymer capsules with silica particles

2. 実験方法

2.1 カプセル粒子の作製

架橋モノマーとしてジメタクリル酸エチレングリコール(EGDM)、共モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)を選択し、これらにTEOSとアゾ開始剤を溶解させた均一溶液を、ポリビニルアルコール水溶液中に加え、分散滴をホモジナイザーにより作製した。本研究ではすべての系に置いて、仕込み重量比をEGDM/MMA/TEOS=1/1/2で行った。窒素置換後、30℃で6時間懸濁重合を行ない、TEOS内包P(EGDM-MMA)カプセルを作製した。重合後のエマルジョンに、ゾルゲル反応触媒としてアンモニア水を添加して、ゾルゲル反応を30℃で進行させた。本研究では、アンモニアの添加量をTEOSに対するモル比で調整した。反応後は速やかに、エタノール及び蒸留水にてそれぞれ3回洗浄した。

2.2 カプセル粒子の評価

得られた粒子は、適宜光学顕微鏡にて観察した。さらに、カプセル内部のシリカ粒子の形状を確認するため、アルミ板上でカプセルの水分散液を乾燥させた後、カミソリを用いて試料を破断した後、走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。粒子内のシリカ量は示差熱重量同時測定装置(TG-DTA)にて、エタノール発生量をガスクロマトグラフ(GC)により測定することにより、ゾルゲル反応率(シリカ収率)を求めた。

3. 結果と考察

本研究にて作製される TEOS 内包カプセルとシリカ粒子内包カプセルの典型例を Fig. 1a,d に示した。均一な厚みのカプセル壁を有したポリマーカプセル中には、ほぼ仕込み比通りの TEOS を内包しており、懸濁重合中はほぼ全ての TEOS は反応せず、カプセル内部に存在していること確認した。得られた TEOS 内包カプセル粒子に添加するアンモニア量を TEOS に対してモル比で 10 倍加えてゾルゲル反応を行うと、最終的に、Fig. 1d に示したように、約 $3\mu\text{m}$ の複数のシリカ粒子がカプセル内に形成した。SEM 観察からも同様の様子が観察され、また、カプセル粒子表面は平滑で副生微粒子などは観察されなかった。得られたカプセルのシリカ含有量を、TGDTA にて測定すると、サンプル中のポリマーとシリカの存在比は、ポリマーが 1 に対しシリカが 0.29 であり、カプセル中に含まれる TEOS に含まれる 4 つのアルコキシドが全てゾルゲル反応に寄与した場合の重量比と良い一致を示した。さらに、得られた粒子の粉碎前後のサンプルを XPS にて測定したところ、粉碎後ではケイ素のピークが観察されるのに対し、粉碎前にはケイ素のピークがほとんど観察されなかったことから、カプセル内部でのみゾルゲル反応は進行しシリカ粒子が生成したことが確認された。

このカプセル内ゾルゲル反応によるシリカ粒子の形成メカニズムを明らかにするため、およそ 15~2 ゾルゲル反応時のカプセル内部の経時的变化を光学顕微鏡にて観察した結果を図 1 に示した。アンモニア水添加前 (Fig. 1a) では、カプセル内部は均一に観察されていたが、添加直後からカプセル内部にアンモニア水が浸入し、複数の水ドメインを形成した (Fig. 1b)。しばらくすると、それらは合一し、ひとつになった水ドメイン中で核となる複数のシリカ粒子が形成しており (Fig. 1c)、最終的に複数のミクロンサイズのシリカ粒子がカプセル内部に形成した (Fig. 1d)。これらの観察結果から、カプセル内の水ドメインがゾルゲル反応場であり、シリカ粒子は微小粒子が凝集成長することにより形成すると考えられた。また、本系は懸濁重合であるため、粒径の分布域が広い。より粒子径が小さい系ほど、水ドメインの合一は早く、内包シリカ粒子数も少ない傾向が観察された。

この知見から、反応中の水ドメインの合一挙動を変化させることで内包されるシリカ粒

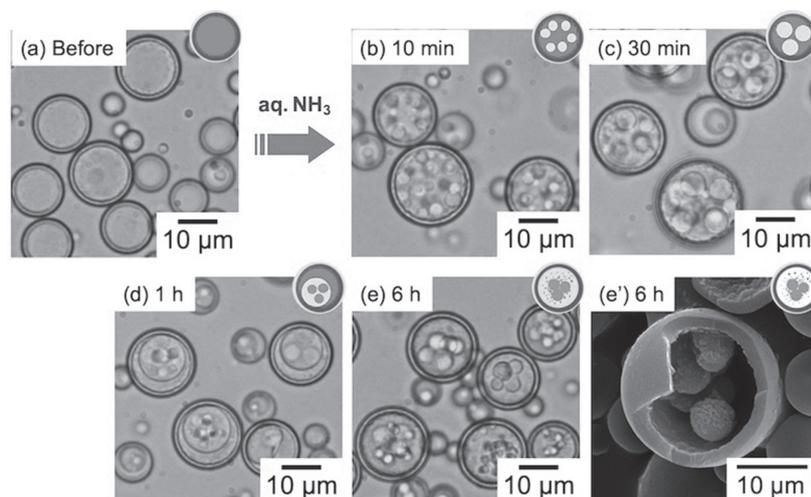


Fig. 1 Consecutive optical micrographs (a-e) of TEOS capsules before (a) and after addition of aq. NH_3 (NH_3/TEOS (molar ratio)=10) for 10 min (b), 30 min (c), 1 h (d) and 6 h (e), and SEM photograph of (e') fractured particles with encapsulated silica.

子数を制御できると考えられたため、水ドメインの合一を抑制する油性界面活性剤 SPAN 85 を含有した TEOS 内包カプセル粒子をアンモニア 10 倍にてゾルゲル反応を行った。予想通り SPAN 85 不在系に比べ、小さな水ドメインがより多く存在し、Fig. 2a に示したように、反応終了後には微小なシリカ粒子が無数内包されていた。また、逆に予め 1 個の水ドメインを含有させた TEOS 内包カプセル粒子を用いて同様にアンモニア 10 倍にてゾルゲル反応を行ったところ、反応中カプセル内に浸入したアンモニア水は予め存在した水ドメインとすぐに合一し、カプセル内部には新たな水ドメインは形成されず、ドメインは 1 つのまま大きくなっていく様子が観察された。すべての TEOS が消費されると、カプセル内部全体は媒体のアルカリ水溶液で満たされ、Fig. 2a に示したように、カプセル内部に 1 つのシリカ粒子が形成していた。

これらの結果より、ゾルゲル反応中の水ドメインの合一挙動を制御することで、内包シリカ粒子の粒径・個数の制御が可能であることを明らかにした。

ここまでアンモニア水を TEOS に対して、モル比 10 倍にてゾルゲル反応を行った系において比較したが、水ドメインの合一挙動は、水のカプセルへの浸入速度すなわちゾルゲル反応の速さにも影響されると考えられる。そこで、ゾルゲル反応速度を変化させるために、添加するアンモニア量を、TEOS に対して、モル比 1 倍と 50 倍として、10 倍系と比較を行った結果を Fig. 3 c, d に示した。アンモニア 50 倍 (b) では、水ドメインの合一は 10 倍系に比べ早く 30 分で合一し、合一した水ドメイン中で 1 つのシリカ粒子が形成されており、SEM でも同様の様子が見られました。一方、アンモニア 1 倍系 (a) では、水ドメインの合一は遅く 150 分で合一し、24 時間後全ての TEOS が消費された。1 倍系では、合一した水ドメイン中でシリカ粒子は光学顕微鏡の観察限界のため、写真には写って

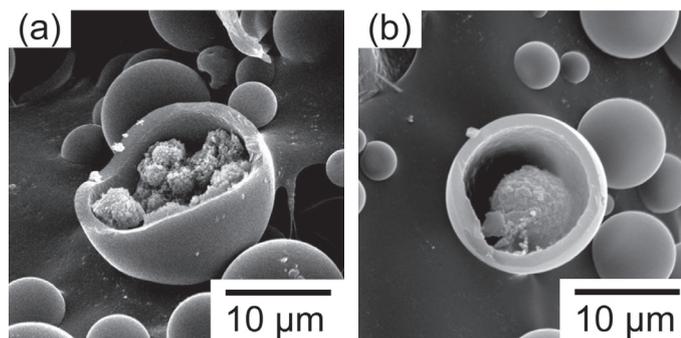


Fig. 2 SEM photographs of fractured P(EGDM-MMA) capsules with SiO_2 particles prepared by sol-gel process of TEOS in capsule with aq. NH_3 (NH_3/TEOS (molar ratio) = 10) in the presence of SPAN 85 (a) and a water domain (b) in original TEOS capsules.

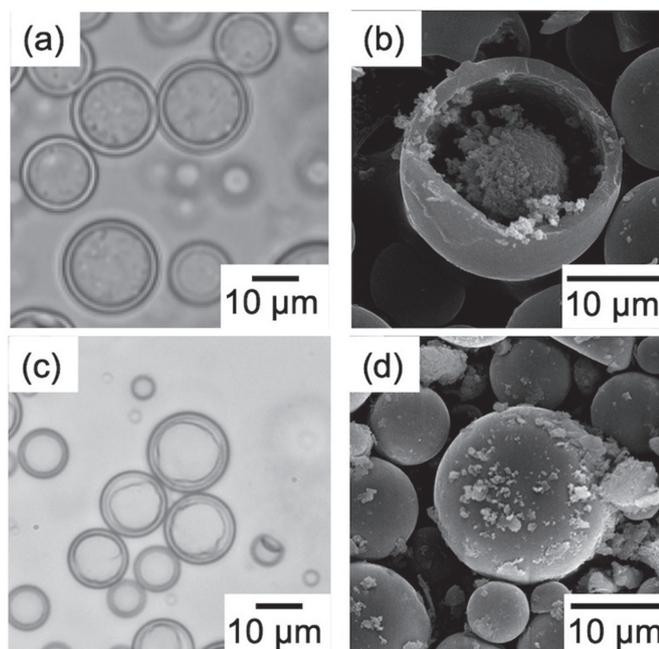


Fig. 3 Optical micrograph (a, c) and SEM images (b, d) of P(EGDM-MMA) capsules with SiO_2 particles prepared by sol-gel reactions inside the capsule with NH_3 : molar ratio to TEOS: (a) 1, (b) 50 (c,d) 0.05

いないものの、カプセル内部で 200 nm 程度のシリカ粒子がブラウン運動している様子が観察された。これらの結果より、アンモニア濃度を変えることで、水ドメインの合一挙動が変化し、内包されるシリカの大きさや数を制御できることが分かった。

また、さらにアンモニア添加量を低下させてしまうと(0.05 倍系, Fig.3c,d), ゼルゲル反応の進行が遅いために、親水性の低分子のシラノールオリゴマーがカプセル外へ放出され、媒体やカプセル表面付近にてゼルゲル反応が進行した。カプセル内でのみゼルゲル反応を進行させるには適切反応速度があることが示された。

ところで、Fig.1 に示したように、10 倍系のような、ミクロンサイズのシリカ粒子を内包した系において、シリカ粒子同士凝集し、独立して運動している様子は観察されなかった。シリカ核粒子は微小粒子が凝集成長し形成されるため、核粒子同士も融着しやすいほか、アンモニア濃度が高いとイオン強度が高くなるため、凝集を引き起こしやすいのではないかと考えた。そこで内包シリカ粒子の凝集を抑制するため、1 倍系のシリカ粒子の分散性・安定性に着目し、まずアンモニア 10 倍にてゼルゲル反応を行い、ミクロンサイズのシリカ核粒子形成後、水を添加することで仮想的に 1 倍系と同じイオン強度まで下げたところ、Fig.4 に示すように、凝集することなく分散したミクロンサイズのシリカ粒子を内包したカプセルを作製することに成功した。

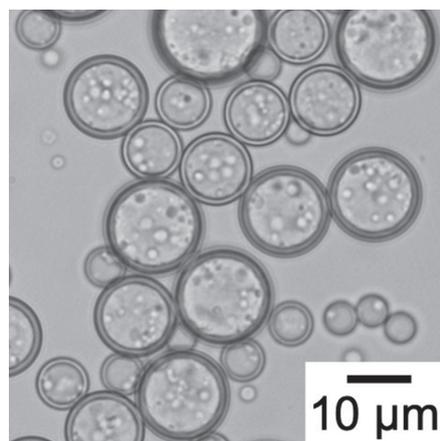


Fig.4 Optical micrograph of P(EGDMMMA) capsules with dispersed micron-sized SiO_2 particles prepared by postaddition of water during sol-gel process

4. 結論

水ドメインの合一挙動、及びアンモニウムイオン濃度によるシリカ粒子の凝集挙動を変化させることで、独立分散したシリカ粒子を内包したカプセル粒子の作製及び、内包シリカ粒子の粒径/個数の制御が可能であることを明らかにした。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] Tong W, Song X, Gao C, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 6103 (2012)
- [2] Nguyen D, Such C, Hawkett B, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **50**, 346 (2012)
- [3] K. Watanabe, D. Nagao, H. Ishii, M. Konno, *Langmuir*, **31**, 5306 (2015)
- [4] M. Okubo, Y. Konishi, H. Minami, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 638 (1998)
- [5] Ana S μ nchez-Iglesias, Nathalie Claes, Diego M. Solís, Jose M. Taboada, Sara Bals, Luis M. Liz-Marz μ n, and Marek Grzelczak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 3183 (2018)
- [6] 例えば T. Suzuki, A. Osumi, H. Minami, *Chem. Commun.*, **50**, 9921 (2014)