

信州大学審査学位論文

乾燥現象を活用したヒドロゲル微粒子の
自己組織化に関する研究

生命機能・ファイバー工学専攻

2016年3月

堀込幸司

目次

【序論】

- 1.0. 研究背景
- 1.1. 背景の補足
 - 1.1.1. ヒドロゲル微粒子の粒子間相互作用
 - 1.1.2. 自己組織化の定義
- 1.2. 参考文献

第一章 ヒドロゲル微粒子分散液の乾燥過程

第一節

2.0. Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子分散液の乾燥現象

- 2.1. 緒言
- 2.2. 実験項
- 2.3. 結果と考察
 - 2.3.1. ミクロンサイズ Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の合成と評価
 - 2.3.2. ミクロンサイズ Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子分散液の乾燥構造
 - 2.3.3. ミクロンサイズ Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子分散液の乾燥過程の目視観察
 - 2.3.4. ミクロスケールにおける液滴中の Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の挙動
 - 2.3.5. ゲル微粒子濃度を変化させたときの Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の気水界面での状態
- 2.4. 結論
- 2.5. 参考文献

第二節

2.6. Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の薄膜形成過程の解明に向けた試み

- 2.7. 実験項
- 2.8. 結果と考察
 - 2.8.1. 気水界面への吸着過程における Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の拡散の影響
 - 2.8.2. 気水界面への吸着過程における液滴内の対流の有意性
 - 2.8.3. 気水界面への吸着過程における Poly(N-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の架橋度に伴う吸着速度の影響
 - 2.8.4. 気水界面への吸着に必要な Poly(N-isopropylacrylamide)層の厚みについて
 - 2.8.5. 側鎖の両親媒性構造に注目したアクリルアミド誘導体ゲル微粒子の気水界面吸着挙動
 - 2.8.6. ゲル微粒子の膨潤・収縮状態に伴う気水界面挙動

- 2.9. 結論
- 2.10. 参考文献

第二章 気水界面におけるカチオン性とアニオン性のゲル微粒子の集積

第一節

3.0. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の混合

- 3.1. 緒言
- 3.2. 実験項
- 3.3. 結果と考察
 - 3.3.1. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の合成と評価
 - 3.3.2. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の温度応答性
 - 3.3.3. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の分散・凝集状態
 - 3.3.4. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子混合後の分散・凝集状態
 - 3.3.5. 各ゲル微粒子と混合後の分散・凝集状態のイオン強度と温度の関係
 - 3.3.6. 分散・凝集状態におけるカチオン性とアニオン性ゲル微粒子混合系の薄膜構造
 - 3.3.7. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子からなる凝集体の再分散性
- 3.4. 結論
- 3.5. 参考文献

第二節

4.0. 気水界面におけるカチオン性とアニオン性ゲル微粒子の自己集積化

- 4.1. 緒言
- 4.2. 実験項
- 4.3. 結果と考察
 - 4.3.1. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子の合成と評価
 - 4.3.2. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子の単分散性
 - 4.3.3. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子の静電相互作用
 - 4.3.4. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子分散液を混合した際のコロイド安定性について
 - 4.3.5. 気水界面におけるカチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子の混合状態の観察
 - 4.3.6. 気水界面におけるカチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子の集積過程の解明
 - 4.3.7. カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる集積体に対する塩濃度の影響
 - 4.3.8. カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる集積体に対する混合比の影響

- 4.3.9. カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる集積体中の粒子分布の解明
- 4.3.10. 混合条件に注目したゲル微粒子集積体の多様化
- 4.4. 結論
- 4.5. 参考文献

第三章 イオン液体を活用したサブミクロンサイズのヒドロゲル微粒子の膨潤状態の観察

- 5.0. 緒言
- 5.1. 実験項
- 5.2. 結果と考察
 - 5.2.1. Poly(2-vinylpyridine)ゲル微粒子の合成と評価
 - 5.2.2. イオン液体を活用した Poly(2-vinylpyridine)ゲル微粒子の評価
 - 5.2.3. Poly(2-vinylpyridine)ゲル微粒子のイオン液体による膨潤度の評価
 - 5.2.4. *N*-isopropylacrylamide を主骨格とした金ナノ粒子複合ゲル微粒子の膨潤状態観察
 - 5.2.5. イオン液体の導入に伴うゲル微粒子内部の金ナノ粒子の分布変化について
- 5.3. 結論
- 5.4. 参考文献

【総括】

【謝辞】

【略称】

A.	AAc	Acrylic acid
	AAm	Acrylamide
	AFM	Atomic force microscopy
	AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
	APS	Ammonium peroxodisulfate
	2-AET	2-aminoethanethiol
B.	BIS	<i>N, N'</i> -methylenebis(acrylamide)
C.	CV	Coefficient of variation
	cs	Core-shell particle
D.	DLS	Dynamic light scattering
	D_h	Hydrodynamic diameter
	DVB	Divinylbenzene (mixture of isomers)
	DMAB	Dimethylamine borane
	DHEA	<i>N, N'</i> -(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide
E.	EPM	Electrophoretic mobility
F.	FE-SEM	Field-emission scanning electron microscopy
G.	γ	Surface tension
	GMA	Glycidyl methacrylate
H.	HAuCl	Hydrogen tetrachloroaurate(III) tetrahydrate
	HCl	Hydrogen chloride
K.	KPS	Potassium peroxodisulfate
L.	LCST	Lower critical solution temperature
M.	MAPTAC	3-(methacryloylamino)-propyltrimethylammonium chloride
	MAc	Methacrylic acid
	MeOH	Methanol
N.	NaOH	Sodium hydroxide
	NaCl	Sodium chloride
	NaBH ₄	Sodium tetrahydroborate
	NIPAm	<i>N</i> -isopropylacrylamide
	NIPMAm	<i>N</i> -isopropylmethacrylamide
	NtBAm	<i>N</i> -tert-butylacrylamide
	NH ₂ OH · HCl	Hydroxylammonium chloride
	NIH	National Institutes of Health
P.	pAAc	Poly(acrylic acid)
	pAAm	Poly(acrylamide)
	pNIPAm	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide)
	pNIPMAm	Poly(<i>N</i> -isopropylmethacrylamide)
	pNtBAm	Poly(<i>N</i> -tert-butylacrylamide)
	pStyrene	Poly(styrene)
	p2VP	Poly(2-vinylpyridine)
	Pt/Pd	Platinum / palladium

R.	RH	Relative humidity
S.	St	Styrene
	SDS	Sodium dodecyl sulfate
	SEM	Scanning electron microscopy
	SN	Poly(styrene- <i>co</i> - <i>N</i> -isopropylacrylamide)
T.	TEM	Transmission electron microscopy
U.	UV-vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
V.	V-50	2,2'-azobis(1-methylpropionamide) dihydrochloride
	2VP	2-vinylpyridine
	VTT	Volume transition temperature

【序論】

1.0. 研究背景

雪の結晶や砂漠の砂紋といった自然に見られる多様な規則構造は、独特な風情から人々の興味を惹きつける。これら自然がもたらす造形は、構成要素となる水分子や砂がその時々的气候における外的要因を受けることで、不規則な状態から秩序だった集積構造を形成する。¹ このような自発的な構造形成過程は自己組織化として知られ、構成要素と条件さえ整えば、後は放置しておくだけで目的とした構造を組み上げることができるため、エネルギー消費の少ない安価な材料開発方法として注目されてきた。² エネルギー資源の少ないわが国では特に高い関心ごととなっており、関連する分野において助成も行われている。³

自己組織化から生まれる集積体は、自然界に多く見られ、工業化される例も少なくない。例えば、蜂の巣に見られる六角形の充填構造は、軽量かつ強度損失の少ない材料作製が可能であり、机や椅子といった身近な製品から、撥水表面、飛行機の動翼や扉、衛星筐体パネルといった航空・宇宙関係の先端技術に至るまで、多岐にわたり応用されている。^{4,5} 生体自身の微細な構造に焦点を当てると、その進化に感銘を受ける。北米南部や南米に生息するモルフォ蝶は鮮やかな青色の翅を有し、その色は鱗粉に存在する $\sim 1 \mu\text{m}$ の間隔で並んだ棚状の周期構造に由来することは良く知られている。^{6,7} その周期構造由来の色調は、構造色として知られ、構造が崩れなければ、どの角度から見ても鮮やかな青色を示し、退色しない色材として注目されている。⁸ また蛾の眼に存在する光の波長以下 ($< \sim 200 \text{ nm}$) の周期構造は、⁹ 屈折率が徐々に増加していく多層膜として考えられている。その構造に入射した光は緩やかに屈折しながら小球を通過し、複眼表面に入射する際には屈折率差はほとんどなくなるため、結果として複眼表面にて反射する光が少なくなる。この原理を活用することで、工業的にはテレビやショーウィンドウの反射防止膜として適用されている。また反射する光が少ない分、良く光を通過させているため、集光効率が高くなる。よって、カメラのレンズや太陽電池の表面構造への適用が行われている。生体の組織をまねることで、異方的に収縮するマテリアルも報告されている。¹⁰ 本稿はこの自己組織化という広いカテゴリーの一端を担うものであり、集積させる構成要素としては、数十ナノ～数ミクロンオーダーの高分子微粒子に注目した。

高分子微粒子を取り扱う場合、微粒子が媒体中に分散したコロイドとして多く扱われ、媒体中での粒子間相互作用や、集積場を工夫することにより、一次元の鎖や、¹¹⁻²¹ 2次元状の膜、²²⁻²⁶ 3次元の結晶構造や複雑な集合体など、様々な次元に組み上げられている。^{27,28} 形成された微粒子集積体は、その構造と粒子の性質が相まって、一個の粒子では成し得ない特有の光学・電気・磁氣的性質を示すため、センサーやフォトニック結晶、データストレージといった、次世代先端材料への応用が期待されている。²⁹⁻³² 上述した巧みな構造を生み出すために、多様な粒子集積方法がこれまでに検討されている。例えば、電場や磁場による双極子モーメントを活用し集積体に

指向性を持たせる検討や、³³界面上に並べた構造を写し取る Langmuir-Blodgett 法、³⁴ 余剰の粒子を遠心力によって飛ばし薄膜を形成させるスピコート法などがある。^{35, 36} 本稿では、上述した微粒子の集積方法の中でも、シンプルかつ容易に微粒子を集積可能な、乾燥現象に注目した。

乾燥に伴う、身近な微粒子の自己組織化現象としては、コーヒーやお茶の乾燥が挙げられる。一般的にコーヒーやお茶といったコロイド分散液を乾燥させると、円形のシミが形成される。³⁷⁻⁴¹ これは、液滴内部に働く毛管現象由来の対流によって、液滴内部の分散質が液滴の縁に向かって流されるために、液滴の縁に沿った環状の乾燥構造が形成される。^{37,42,43} 上述した現象はコーヒーリング効果として知られ、Deegan らによつての理論体系が組み立てられた。^{37,42,43} その後 Hu と Larson らによつて、メニスカス表面に沿って流れる熱勾配によるマランゴニ対流の影響を含め、そのモデルを改善している。⁴⁴ 上述した背景の中で、永山らはこの対流現象を活用し、1993 年にはすでに、簡単にポリスチレン微粒子を六方最密充填状に配列させる方法を提案し、その方法を移流集積と呼んだ。^{24,25} 最近では、界面活性剤により粒子の表面物性や対流を調整し、上述したコーヒーリング効果を抑制することで、従来の環状構造と比べ、比較的一様な粒子分布を持った薄膜も作製されており、⁴⁵ 乾燥構造の制御も行われつつある。さらに微粒子分散液の乾燥過程は、簡便な粒子集積方法として注目され、^{23-25,46,47} その現象の理解を深めるために、基板や温度、pH、電荷、を始め多角的な視点から基礎的検討が行われている。⁴⁸⁻⁶⁵ 上述した固体様の微粒子における乾燥現象に関する研究は、フォトニックデバイス、インクジェット印刷、DNA チップ、表示材料、コーティング材料など、多様な応用展開が試みられている。^{23,25,46,66-70}

上記した固体粒子の背景を踏まえ、今回の主役となるヒドロゲル微粒子分散液の乾燥現象に注目すると、その現象は興味深い。まずその説明の前に、ヒドロゲル微粒子について先に説明する。ヒドロゲル微粒子は、水で膨潤する高分子のネットワーク構造を有したゲル状の粒子であり、⁷¹ 微粒子を構成する高分子鎖の性質を引き継ぐことで、温度や pH によってその体積を変化させることができる。^{72,73} また、力学適応力によって変形を示すことも多く、ポリスチレンやシリカといった汎用的な密度が高い固体様の微粒子とは区別される。刺激応答性のヒドロゲル微粒子の中でも、温度応答性の pNIPAm からなるヒドロゲル微粒子は、架橋した pNIPAm の下限臨界共溶温度(32 °C)前後で膨潤・収縮といった体積の変化を示し、室温付近では膨潤状態を示す。⁷²⁻⁷⁷ pNIPAm ゲル微粒子は、1986 年、Pelton らによつて初めて合成され、その当初から、pNIPAm ゲル微粒子分散液の乾燥構造が透過型電子顕微鏡により観察された。⁷² その構造を見ると、pNIPAm ゲル微粒子がガラス基板上で間隔を空けて堆積することが明らかとなった。Tsuji と Kawaguchi は、pNIPAm の高分子層を粒子表面に有した pNIPAm ヘア粒子を活用し、その分散液を乾燥させたところ、Pelton らと同様の乾燥構造が形成され、その特徴的な粒子の分布から光の干渉色を示すことが分かっている。⁵² その色は、粒子表面から成長した pNIPAm ヘア層の厚みに起因する粒子間距離に依存し、同じ角度で観察した際には、その薄膜の色調を変化できることが分かった。上記した色彩を活用し、コロイドインクという概念が提唱されている。Okubo と Suzuki

らの共同研究では、上述した系と比べ比較的濃厚な系において pNIPAm ゲル微粒子分散液の散逸構造について検討を行っている (2.52-0.38wt%)。彼らは、特に低温かつ高濃度の条件の際に、揺れている構造 (炎のような形状) が観察されることを明らかにした。⁷⁸Horigome と Suzuki は、正電荷と負電荷のヒドロゲル微粒子を混合した時の乾燥構造について報告している。⁷⁹ 粒子濃度が希薄な条件においてその乾燥構造に注目すると、カチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子が静電的引力により互いに凝集しているにもかかわらず、結果として単層の薄膜を形成し、液滴の縁部分を除き、粗大な凝集体が積層しているということではなかった。以上を振り返ると、液滴内の対流に大きく影響していた固体微粒子分散液の乾燥構造と比べ、比較的一様に分布している pNIPAm ゲル微粒子分散液の乾燥構造は興味深い。また、上述してきたように各種分散液の乾燥構造に関する知見はあるものの、pNIPAm ゲル微粒子がどのように液滴内で振る舞い、間隔を空けて堆積し、構造色を持つ薄膜が形成されるのかといった、基本的な薄膜形成過程については曖昧であった。よって、まず pNIPAm ゲル微粒子の薄膜形成過程における、液滴内のゲル微粒子の挙動を明らかとすることは、今後乾燥現象を活用したゲル微粒子の集積化の基盤を築くうえで重要といえる。

上述した着想のもと、本論の第一章では、まずこれまで見過ごされてきたヒドロゲル微粒子の基本的な薄膜形成過程を解明するとともに、今後の規範となる乾燥現象を活用したゲル微粒子の自己組織化の確立を試みた。上記の達成に向け、明らかとした薄膜形成過程をそのまま規範とするために、活用するゲル微粒子は、温度応答性のヒドロゲル微粒子として良く知られ、サイズの揃った微粒子を調整可能な pNIPAm を BIS で架橋した微粒子を選択した。また、液中のゲル微粒子を直接光学顕微鏡にて追跡し、その薄膜形成過程を明らかとするために、実験に活用するヒドロゲル微粒子のサイズは、1 μm を目安に調整している。第二章では、明らかとした基本的な pNIPAm ゲル微粒子の薄膜形成過程を活用し、その集積体の多様化に向け、これまでは同様の性質を持つ pNIPAm ゲル微粒子の検討に対し、異なる性質をもつ pNIPAm ゲル微粒子を混合し、異種混合系での検討に拡大した。第一節では、集積体構造の調整に向け、1.1.1 項に後述する、ヒドロゲル微粒子特有の粒子間相互作用に注目し、カチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子間の相互作用の調整を試みた。第二節では、明らかとしたヒドロゲル微粒子間の静電的引力を調整し、第一章の薄膜形成過程を参考にすることで、実際にヒドロゲル微粒子の集積化を試みた。第一章と第二章での検討結果において、集積体の多様化は行えたものの、薄膜形成後には乾燥状態となってしまう、ヒドロゲル微粒子特有の刺激応答性を活用していくには課題が見られた。そこで第三章では、得られたゲル微粒子集積体の適用範囲の拡大に向け、蒸気圧が非常に低く常温において乾燥しないイオン液体に注目し、まず乾燥後も膨潤状態を保つため、イオン液体をゲル微粒子内部に含ませることを試みた。0.1.1 項には、ゲル微粒子を集積するために必要な知識として、ヒドロゲル微粒子間の粒子間相互作用に関する先人たちのこれまでの研究成果をまとめた。また 0.1.2 項には、参考までに本論における自己組織化の定義について、先行研究に習い説明した。

1.1. 背景の補足

1.1.1. ヒドロゲル微粒子の粒子間相互作用

ヒドロゲル微粒子が膨潤した場合、ポリスチレンやシリカといった汎用的な密度が高い固体様の微粒子とは異なり、特徴的な粒子間相互作用を示す。一般的な固体様の微粒子の粒子間相互作用は、その研究成果を上げた Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek という 4 人の研究者の頭文字を取った DLVO 理論で説明され、^{79,80} 粒子間距離に対する粒子表面の静電的相互作用とファンデルワールス力のポテンシャルエネルギーの和で表される。まず、媒体中の固体粒子表面間に働く一般的なファンデルワールス力の寄与を式(1)に示す(A_{part} : 粒子のハマカー定数、 A_{s} : 溶媒のハマカー定数、 a : 粒子半径、 h : 粒子間距離)。⁸¹

$$(1) \quad V_A(h) = -\frac{(A_{\text{part}}^{1/2} - A_{\text{s}}^{1/2})^2 a}{12h}$$

これに対し、ヒドロゲル微粒子の場合、固体粒子に比べ粒子内部に多くの溶媒分子(水)を含んでいるため、高分子と媒体の 2 成分混合物とみなされる。そのためゲル微粒子のハマカー定数は、溶媒の寄与も考慮に入れて考えなければならない。以上を踏まえ、(1)内の粒子のハマカー定数(A_{part})をゲル微粒子の条件で置き換えると、高分子と溶媒のハマカー定数($A_{\text{p}}, A_{\text{s}}$)、溶媒を含むときのゲル微粒子の体積分率 Φ_{p} を用いて、 $A_{\text{part}} = [\Phi_{\text{p}} A_{\text{p}}^{1/2} + (1 - \Phi_{\text{p}}) A_{\text{s}}^{1/2}]^2$ と表すことができる。これを式(1)に適用すると、膨潤したヒドロゲル微粒子のファンデルワールス力の寄与を表すことができる (式(2))。^{82,83}

$$(2) \quad V_A(h) = -\frac{(A_{\text{p}}^{1/2} - A_{\text{s}}^{1/2})^2 \Phi_{\text{p}}^2 a}{12h}$$

$$\Phi_{\text{p}} = q^{-1}, \quad q = (d/d_0)^3$$

其々の記号は、 A_{p} : 高分子のハマカー定数、 A_{s} : 溶媒のハマカー定数、 Φ_{p} : ヒドロゲル微粒子の体積分率、 a : 粒子半径、 h : 粒子間距離、 d : 粒子直径、 d_0 : 収縮時の粒子直径を示している。この関係式をみると、ゲル微粒子が膨潤していた場合、 $\Phi_{\text{p}} \ll 1$ となるため、ファンデルワールス力は無視できる。よって引力の作用が低くなるため、膨潤したゲル微粒子の分散安定性は、一般的な固体粒子と比べ高い。この分散安定性の高さに注目し、正電荷と負電荷のゲル微粒子を混合したところ、粒子間に静電的な引力が働く中でも、互いに凝集せず分散する条件があることが分かり、ゲル微粒子の集積状態を可逆的に調整可能であることを見出した。⁷⁸ このゲル微粒子特有の調整可能な粒子間相互作用を活用すれば、自在な集積体の構築が可能ではないかと考え、ヒドロゲル微粒子を構成要素の一つとして選択した。詳細は第二章に記す。

1.1.2. 自己組織化の定義

自己組織化と似て自己集積化という言葉がある。この違いは実験系に依存しており、本稿では、非平衡系での熱力学の分野を切り開き、その分野でノーベル化学賞を受賞した Prigogine, I(イリヤ・プリゴジン)の報告に習い、以下のように区別する。プリゴジンは、系を取り巻く外部とのエネルギーのやり取りの観点から、自発的な構造形成過程を2つに分類している。⁸⁴一つ目は、外部との間で物質やエネルギーのやり取りがない平衡系での秩序形成であり、これは自己集積化として知られている。もう一方は、系を取り巻く外部との間で物質やエネルギーのやり取りが可能な開放系での秩序構造形成過程を指す。後者の非平衡状態を「非線形開放系」または「散逸系」とよび、その条件下における一連の自発的な構造形成過程を「自己組織化」としている。⁸⁴ 研究背景で述べた液滴の乾燥現象も、その液滴と外界（大気）との間で熱エネルギーや蒸発に伴う水分子のやり取りが可能であり、分類としては後者の自己組織化に分類されることが考えられ、本稿では、後者の自己組織化について取り扱うこととなる。

1.2.参考文献

- 1 フィリップ・ボール(著); 林大(訳), かたち：自然が創りだす美しいパターン, 早川書房 2011
- 2 高分子学会, 自己組織化と機能材料, 共立出版株式会社 2012
- 3 領域代表 下村政嗣, 新学術領域「生物多様性を規範とする革新的材料技術」news letter, 2012-2016, voll. no1
- 4 白石拓, バイオミメティクスの世界, 宝島社 2014
- 5 Kamei, J.; Saito, Y.; Yabu, H. Biomimetic Ultra-Bubble-Repellent Surfaces Based on a Self-Organized Honeycomb Film *Langmuir* 2014, 30, 14118–1412.
- 6 Kinoshita, S.; Yoshioka, S.; Kawagoe, K. Mechanisms of structural colour in the Morpho butterfly: cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale. *Proc. R. Soc. London, Ser. B* 2002, 269, 1417–1412.
- 7 Shen, Q.; He, J.; Ni, M.; Song, C.; Zhou, L.; Hu, H.; Zhang, R.; Luo, Z.; Wang, G.; Tao, P.; Deng, T.; Shang, W. Subtractive Structural Modification of Morpho Butterfly Wings. *Small* 2015, 11, No. 42, 5705–5711.
- 8 Takeoka, Y. Angle-independent structural coloured amorphous arrays, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 23299-23309
- 9 Stavenga, D. G.; Folettie, S.; Palasantzas, G.; Arikawa, K. Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies. *Proc. Biol. Sci.* 2006, 273, 661-667.
- 10 Thérien-Aubin, H.; Wu, Z. L.; Nie, Z.; Kumacheva, E. Multiple Shape Transformations of Composite Hydrogel Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 4834–4839.
- 11 Wang, B. H.; Patil, A. J.; Liu, K.; Petrov, S.; Mann, S.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Adv. Mater.*, 2009, 21, 1805-1808.
- 12 Ostrov, N.; Gazit, E. Genetic Engineering of Biomolecular Scaffolds for the Fabrication of Organic and Metallic Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 3018-3021.
- 13 Masuda, H; Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 1995, 268, 1466-1468.
- 14 Correa-Duarte, M. A.; Liz-Marzán, L. M. Carbon nanotubes as templates for one-dimensional nanoparticle assemblies. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 22-25.
- 15 Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y. Synthesis and Self-Assembly of Au@SiO₂ Core–Shell Colloids. *Nano Lett.*, 2002, 2, 785-788.
- 16 Hu, Y.; He, L.; Yin, Y. Magnetically Responsive Photonic Nanochains. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 3747-3750.
- 17 Li, M.; Johnson, S.; Guo, H.; Dujardin, E.; Mann, S. A Generalized Mechanism for Ligand-Induced Dipolar Assembly of Plasmonic Gold Nanoparticle Chain Networks. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 851-859.
- 18 Ma, M.; Zhang, Q.; Dou, J.; Zhang, H.; Geng, W.; Yin, D.; Chen, S. Fabrication of 1D Fe₃O₄/P(NIPAM-MBA) thermosensitive nanochains by magnetic-field-induced precipitation polymerization. *Colloid Polym. Sci.*, 2012, 290, 1207-1213.

- 19 Zhang, L.; Zhu, Y. Directed Assembly of Janus Particles under High Frequency ac-Electric Fields: Effects of Medium Conductivity and Colloidal Surface Chemistry *Langmuir*, **2012**, 28, 13201-13207.
- 20 Kuzyk, A.; Schreiber, R.; Fan, Z.; Pardatscher, G.; Roller, E.; Högele, A.; Simmel, F. C.; Govorov, A. O.; Liedl, T. DNA-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response, *Nature* **2012**, 483, 311–314.
- 21 Ramírez, L. M.; Michaelis, C. A.; Rosado, J. E.; Pabón, E. K.; Colby, R. H.; Velegol, D. Polloidal Chains from Self-Assembly of Flattened Particles, *Langmuir* **2013**, 29 (33), 10340–10345.
- 22 Vyawahare, S.; Craig, K. M.; Scherer, A. Patterning Lines by Capillary Flows. *Nano Lett.* **2006**, 6, 271–276.
- 23 Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. Mechanism of Formation of Two- Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates. *Langmuir* **1992**, 8, 3183–3190.
- 24 Adachi, E.; Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Stripe Patterns Formed on a Glass Surface during Droplet Evaporation. *Langmuir* **1995**, 11, 1057–1060.
- 25 Zhao, S. Y.; Wang, S.; Kimura, K. The First Example of Ordered Two-Dimensional Self-Assembly of Au Nanoparticles from Stable Hydrosol. *Langmuir* **2004**, 20, 1977–1979.
- 26 Kim, S.; Choi, H. D.; Kim, I. D.; Lee, J. C.; Rhee, B. K.; Lim, J. A.; Hong, J. M. Formation of a Polymer Particle Monolayer by Continuous Self-Assembly from a Colloidal Solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 368, 9-13.
- 27 Yan, J.; Bloom, M.; Bae, S. C.; Luijten, E.; Granick, S. Linking synchronization to self-assembly using magnetic Janus colloids. *Nature* **2012**, 491, 578–581.
- 28 Wang, Y.; Wang, Y.; Breed, D. R.; Manoharan, V. N.; Feng, L.; Hollingsworth, A. D.; Weck, M.; Pine, D. J. Colloids with valence and specific directional bonding, *Nature* **2012**, 491, 51-55.
- 29 Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*, **2000**, 287, 1989-1992.
- 30 Ozbay, E. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science*, **2006**, 311, 189-193.
- 31 M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst and L. M. Liz-Marzán, Directed Self-Assembly of Nanoparticles *ACS Nano*, **2010**, 4, 3591-3605.
- 32 Weissman, J. M.; Sunkara, H. B.; Tse, A. S.; Asher, S. A. Thermally Switchable Periodicities from Novel Mesoscopically Ordered Materials. *Science*, **1996**, 274, 959-960.
- 33 Zhang, L.; Zhu, Y. Directed Assembly of Janus Particles under High Frequency ac- Electric Fields: Effects of Medium Conductivity and Colloidal Surface Chemistry. *Langmuir* **2012**, 28, 13201–13207.
- 34 Vogel, N.; Fernández-López, C.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.; Landfester, K.; Weiss, C. K. Ordered Arrays of Gold Nanostructures from Interfacially Assembled Au@PNIPAM Hybrid Nanoparticles, *Langmuir* **2012**, 28, 8985–8993.
- 35 Ogi, T.; Modesto-Lopez, L. B.; Iskandar, F.; Okuyama, K. Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method. *Colloids Surf., A* **2007**, 297 (1–3), 71–78.

- 36 Choi, J. Y.; Alford, T. L.; Honsberg, C. B. Solvent-Controlled Spin-Coating Method for Large-Scale Area Deposition of Two-Dimensional Silica Nanosphere Assembled Layers, *Langmuir* **2014**, 30, 5732–5738.
- 37 Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. *Nature* **1997**, 389, 827–829.
- 38 Shmuylovich, L.; Shen, A. Q.; Stone, H. A. Surface Morphology of Drying Latex Films: Multiple Ring Formation. *Langmuir* **2002**, 18, 3441–3445.
- 39 Berteloot, G.; Hoang, A.; Daerr, A.; Kavehpour, H. P.; Lequeux, F.; Limat, L. Evaporation of a Sessile Droplet: Inside the Coffee Stain. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 370, 155–160.
- 40 Still, T.; Yunker, P. J.; Yodh, A. G. Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops. *Langmuir* **2012**, 28, 4984–4988.
- 41 Han, W.; Lin, Z. Learning from “Coffee Rings”: Ordered Structures Enabled by Controlled Evaporative Self-Assembly. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 1534–1546.
- 42 Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. Contact Line Deposits in an Evaporating Drop. *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 756–765.
- 43 Deegan, R. D. Pattern Formation in Drying Drops. *Phys. Rev. E* **2000**, 61, 475–485.
- 44 Hu, H.; Larson, R. G. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir* **2005**, 21, 3972–3980.
- 45 Anyfantakis, M.; Geng, Z.; Morel, M.; Rudiuk, S.; Baigl, D. Modulation of the Coffee-Ring Effect in Particle/Surfactant Mixtures: the Importance of Particle–Interface Interactions. *Langmuir*, **2015**, 31 (14), 4113–4120.
- 46 McGrath, J. G.; Bock, R. D.; Cathcart, J. M.; Lyon, L. A. Self-Assembly of “Paint-On” Colloidal Crystals Using Poly(styrene-*co*-*N*-isopropylacrylamide) Spheres. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1584–1591.
- 47 Harris, D. J.; Lewis, J. A. Marangoni Effects on Evaporative Lithographic Patterning of Colloidal Films. *Langmuir* **2008**, 24, 3681–3685.
- 48 Prevo, B. G.; Velez, O. D. Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions. *Langmuir* **2004**, 20, 2099–2107.
- 49 Cong, H.; Cao, W. Thin Film Interference of Colloidal Thin Films. *Langmuir* **2004**, 20, 8049–8053.
- 50 Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **1996**, 12, 1303–1311.
- 51 Lu, Y.; Drechsler, M. Charge-Induced Self-Assembly of 2-Dimensional Thermosensitive Microgel Particle Patterns. *Langmuir* **2009**, 25, 13100–13105.
- 52 Tsuji, S.; Kawaguchi, H. Self-Assembly of Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Carrying Microspheres into Two-Dimensional Colloidal Arrays. *Langmuir* **2005**, 21, 2434–2437.
- 53 Yunker, P. J.; Still, T.; Lohr, M. A.; Yogh, A. G. Suppression of the Coffee-Ring Effect by Shape-Dependent Capillary Interactions. *Nature* **2011**, 476, 308–311.
- 54 Fustin, C. A.; Glasser, G.; Spiess, H. W.; Jonas, U. Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 9114–9123.

- 55 Suzuki, D.; Kawaguchi, H. Hybrid Microgels with Reversibly Changeable Multiple Brilliant Color. *Langmuir* **2006**, *22*, 3818–3822.
- 56 Zavgorodnya, O.; Serpe, M. J. Assembly of Poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-Acrylic Acid Microgel Thin Films on Polyelectrolyte Multilayers: Effects of Polyelectrolyte Layer Thickness, Surface Charge, and Microgel Solution pH. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 591–602.
- 57 Bhardwaj, R.; Fang, X.; Somasundaran, P.; Attinger, D. Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets: Role of DLVO Interaction of a Phase Diagram. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 7833–7842.
- 58 Shimidt, S.; Hellweg, T.; Klitzing, R. V. Packing Density Control in P(NIPAM-*co*-AAC) Microgel Monolayers: Effect of Surface Charge, pH, and Preparation Technique. *Langmuir* **2008**, *24*, 12595–12602.
- 59 Eral, H. B.; Augustine, D. M.; Duits, M. H. G.; Mugele, F. Suppressing the Coffee Stain Effect: How to Control Colloidal Self-Assembly in Evaporating Drops Using Electrowetting. *Soft Matter* **2011**, *7*, 4954–4958.
- 60 Miao, Y. H.; Geng, D. L.; Helseth, L. E. Order-Disorder Transition in a Quasi-Two-Dimensional Colloidal System. *Langmuir* **2006**, *22*, 5572–5574.
- 61 Monteux, C.; Lequeux, F. Packing and Sorting Colloids at the Contact Line of a Drying Drop. *Langmuir* **2011**, *27*, 2917–2922.
- 62 Kuncicky, D. M.; Velez, O. D. Surface-Guided Templating of Particle Assemblies Inside Drying Sessile Droplets. *Langmuir* **2008**, *24*, 1371–1380.
- 63 Fan, F. Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity. *Langmuir* **2004**, *20*, 3062–3067.
- 64 Kuncicky, D. M.; Bose, K.; Costa, K. D.; Velez, O. D. Sessile Droplet Templating of Miniature Porous Hemispheres from Colloid Crystals. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 141–143.
- 65 Uno, K.; Hayashi, K.; Hayashi, T.; Ito, K.; Kitano, H. Particle Adsorption in Evaporating Droplets of Polymer Latex Dispersions on Hydrophilic and Hydrophobic Surface. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 810–815.
- 66 Tsuji, S.; Kawaguchi, H. Colored Thin Films Prepared from Hydrogel Microspheres. *Langmuir* **2005**, *21*, 8439–8442.
- 67 Sorrell, C. D.; Carter, M. C. D.; Serpe, M. J. Color Tunable Poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-Acrylic Acid Microgel-Au Hybrid Assemblies. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 425–433.
- 68 Park, J.; Moon, J. Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing. *Langmuir* **2006**, *22*, 3506–3513.
- 69 Dugas, V.; Broutin, J.; Souteyrand, E. Droplet Evaporation Study Applied to DNA Chip Manufacturing. *Langmuir* **2005**, *21*, 9130–9136.
- 70 Seeber, M.; Zdyrko, B.; Burtovvy, R.; Andruk, T.; Tsai, C. C.; Owens, J. R.; Kornev, K. G.; Luzinov, I. Surface Grafting of Thermoresponsive Microgel Nanoparticles. *Soft Matter* **2011**, *7*, 9962–9971.

- 71 Lyon, L. A.; Fernandez-Nieves, A. The polymer/colloid duality of microgel suspensions. *Ann, Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 25-43.
- 72 Pelton, R. H.; Chibante, P. Preparation of Aqueous Latices with *N*-isopropylacrylamide. *Colloids Surf.* **1986**, 20, 247–256..
- 73 Saunders, B. R.; Vincent, B. Microgel Particles as Model Colloids: Theory, Properties and Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 80, 1–25.
- 74 Pelton, R. Temperature-Sensitive Aqueous Microgels. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 85, 1–33.
- 75 Nayak, S.; Lyon, L. A. Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7686–7708.
- 76 Heskins, M.; Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci., Chem.* **1968**, A2, 1441–1455.
- 77 Schild, H. G. Poly(*N*-isopropylacrylamide) - Experiment, Theory and Application. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163–249.
- 78 Okubo, T.; Suzuki, D.; Yamagata, T.; Katsuno, A.; Mizutani, M.; Kimura, H.; Tsuchida, A. Drying Dissipative Structures of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide). *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 807–816.
- 79 Suzuki, D.; Horigome, K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels. *Langmuir* **2011**, 27, 12368–12374.
- 80 Derjaguin, B.; Landau, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Prog. Surf. Sci.* **1993**, 43, 30–59.
- 81 Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. Theory of the stability of lyophobic colloids. *J. Colloid Sci.* **1955**, 10, 224–225.
- 82 Hamaker, H. C. The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles. *Physica* **1937**, 4, 1058.
- 83 Vincent B. The van der Waals attraction between colloid particles having adsorbed layers. II. Calculation of interaction curves. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, 42, 270-285.
- 84 Fernandez-Nieves, A.; Wyss, H.; Mattsson, J.; Weitz, D. A. Microgel Suspensions, Wiley-VCH, chapter 6, 133-162.
- 85 Prigogine, I. Time, structure, and fluctuations. *Science*, **1978**, 201, 4358, 777-785.

第一章

ヒドロゲル微粒子分散液の乾燥過程

第一章 ヒドロゲル微粒子分散液の乾燥過程

第一節

2.0. Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子分散液の乾燥現象

2.1. 緒言

0.1 で述べた研究背景のもと、まずヒドロゲル微粒子の自発的な薄膜形成過程の解明を試みた。明らかとした自発的な構造形成過程を、そのまま規範とするために、活用するゲル微粒子は、温度応答性のヒドロゲル微粒子として良く知られ、サイズの揃った微粒子を調整可能な pNIPAm を BIS で架橋した微粒子を選択した。また、液中のゲル微粒子を直接光学顕微鏡にて追跡し、その薄膜形成過程を明らかとするために、実験に活用するヒドロゲル微粒子のサイズは、1 μm を目安に調整した。以下に、実験方法を記載する。

2.2. 実験項

2.2.1. 試薬・実験器具など

この系で用いている試薬は全て和光純正試薬より購入し、購入したものをそのまま用いている。行っている反応や溶液調整、粒子合成に使っている水は、まず蒸留してからイオン交換を行った(EYELA, SA-2100E1)。液滴を観察する際に用いたポリスチレン基板は、Iwaki より購入した物をそのまま用いた。(Iwaki, Asahi Glass Co., Ltd.)

2.2.2. 粒子合成

光学顕微鏡で直接挙動を追跡するために、1 μm 以上の粒子の合成を試みた。活用したゲル微粒子は、既報を参考に温度制御型沈殿重合法により作製した。¹ NIPAm, BIS, 水の混合物を4つ口丸底フラスコに入れ、モノマー水溶液中の溶存酸素を取り除くため、窒素を封入した。その後、重合開始剤であるKPSをフラスコ内に投入し、重合を開始した。重合後、得られたゲル微粒子分散液を室温まで冷やした。その粒子分散液を遠心し、精製した。遠心精製後、微粒子分散液を透析した。

2.2.3. pNIPAm ゲル微粒子の評価

その流体力学的直径は、動的光散乱法により見積もった。(DLS: Malvern Instruments Ltd., ZetasizerNanoS) 流体力学的直径は、求めたゲル微粒子の拡散係数をStokes-Einstein equationに代入し、求めている(Zetasizer software v6.12)。水媒体中のゲル微粒子は、菊池光学のカメラ(ImageX Earth Type S-2.0 M Ver.3.0.5, Kikuchi-Optical Co., Ltd.)を搭載した光学顕微鏡(BX51, Olympus)にて観察した。ゲル微粒子の単分散性を確認するため、ゲル微粒子をビトロチューブ内に入れ、コロイド結晶を作製した。コロイド結晶は既報のサーマルアニーリング法により作製した。^{2,3} ゲル微粒子の

電気泳動移動度は、マルバーン社のZetasizerNanoZS(Malvern, Zetasizer software Ver. 4.20)を活用し測定を行った。

2.2.4. 乾燥過程の観察

ゲル微粒子分散液をポリスチレン基板上に滴下し、研究室内で乾燥させた。乾燥過程の液滴のマクロな変化は、キヤノン製のデジタルカメラにて、液滴上部と側面を撮影し評価を行った(Canon, EOS kiss ×4)。そして、目で追うことができないマイクロなゲル微粒子の挙動は、液滴の気液界面や固液界面の経時変化を光学顕微鏡で直接観察することで評価を行った。液滴の乾燥に伴うゲル微粒子間の中心間距離の変化は、各時間の光学顕微鏡画像から中心間距離を見積もり評価した。乾燥過程の液滴の幅と高さの変化はノギスによって測定し、液滴の接触角はデジタルカメラで撮った写真からImage J ver.1.45m (Wayne Rasband (NIH), free software)を活用し評価を行った。ゲル微粒子の乾燥構造の評価には、走査型電子顕微鏡を活用した(SEM; Hitachi Ltd., S-3000N)。サンプルのチャージアップを防ぐため、事前にサンプルを滴下する基板に対し白金パラジウムの蒸着を行っている。

2.3. 結果と考察

2.3.1. ミクロンサイズ Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の合成と評価

pNIPAm ゲル微粒子の合成は、水系沈殿重合を選択した。今回の場合、ゲル微粒子を明確に光学顕微鏡で追跡するため、重合時の温度を調整し、ミクロンサイズのゲル微粒子を作製した。¹ 結果として得られたゲル微粒子は、DLS、レーザードップラー速度法、光学顕微鏡法により評価を行った。Table 1-1-1 に 25 °C と 40 °C における流体力学的直径(D_h)とゲル微粒子の表面電荷の指標となる電気泳動移動度(EPM)の結果をまとめる。この時、ゲル微粒子はそれぞれの温度で、膨潤状態と収縮状態を示す。結果から、ゲル微粒子の膨潤・収縮状態によらず、高分子鎖の末端に導入した重合開始剤 (KPS) 由来の残基により、電気泳動移動度は負電荷の値を示している。特に、ゲル微粒子が膨潤状態の時はほぼ 0 を示している。これはゲル微粒子が膨潤し、ゲル微粒子の表面電荷密度が低下したためだと考えられる。今回の一連の検討では、ゲル微粒子が膨潤しているときの分散液の乾燥過程について検討を行なった(つまり 25 ± 2 °C)。

Table 1-1-1. Chemical Composition, Hydrodynamic Diameter (D_h), and Electrophoretic Mobility (EPM) of the Microgels. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

NIPAm [mol.%]	BIS [mol.%]	Initiator	D_h [nm]		EPM [$10^{-8}\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	
			25°C	40°C	25°C	40°C
99	1	KPS	1190	430	-0.45	-3.0

次にゲル微粒子の単分散性の確認のため、ゲル微粒子の温度応答性を活用しコロイド結晶を作製した。^{2,3} **Figure 1-1-1**に得られたコロイド結晶の光学顕微鏡画像とデジタルカメラ写真を示す。結果より、光学顕微鏡で観察できる、充分大きい粒子が得られた。また観察された粒子像はお互いが密に並んだ様子が見られ、その並んだ配列から構造色が得られていることが分かり、ゲル微粒子の単分散性が高いことが分かる。25 °Cにおけるキャピラリー内の粒子径はおおよそ 1000 nm と見積もられた。その値は動的光散乱法よりも小さく見積もられ、これはキャピラリーチューブ内で濃縮されたゲル微粒子が変形しているためだと考えられる。(キャピラリー内 : 3.0 wt %、DLS ; ~0.005 wt.%)

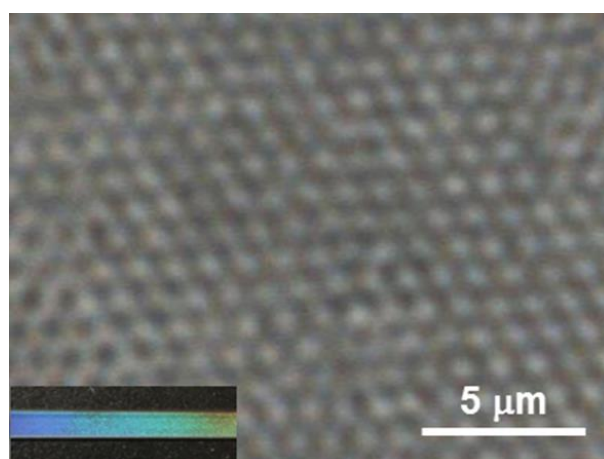


Figure 1-1-1. Optical microscope image of microgel colloidal crystal assembled in deionized water at 25 °C. Microgel concentration is 3.0 wt.%. Inset was photograph of the microgel assembly in the rectangular capillary tube. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

2.3.2. ミクロンサイズ poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子分散液の乾燥構造

得られたミクロンスケールのゲル微粒子を活用し、まずゲル微粒子分散液の乾燥過程を目視にて観察した。**Figure 1-1-2**にゲル微粒子濃度をそれぞれ調整し、ポリスチレン基板上に垂らして乾燥させたときの一連の観察結果を示す。すべての実験系において、データの再現性を得るため、乾燥時の温度は 25 ± 2 °C、相対湿度は20 %以下で乾燥させている。結果から、得られたゲル微粒子薄膜の見た目は、ゲル微粒子濃度の低下とともに変化した。ゲル微粒子分散液の濃度が高いとき(0.1、0.01 wt % : **Figure 1-1-2a,b**)、乾燥過程を経て、透明な膜が形成された。そして、0.002, 0.001, 0.0006 wt %にゲル微粒子濃度を調整した時には、ゲル微粒子からなる薄膜は構造色を示した(**Figure 1-1-2c,d,e**)。さらにゲル微粒子濃度を低下させた場合(0.0005 wt %, **Figure 1-1-2f**)、再び透明な膜が形成された。この時、わずかではあるが、構造色を示しているところも観察された(**Figure 1-1-2f**, 赤い長方形内)。上記した薄膜のミクロな構造の観察のため、走査型電子顕微鏡観察を行った。結果より、0.1, 0.01 wt %のゲル微粒子分散液を乾燥させた時は、隣り合うゲル微粒子は互いに融着し、球状の粒子は観察できなかった(**Figure 1-1-3a,b**)。これは乾燥過程を経て、ゲル微粒子が変形または融着したため、透明な薄膜が得られたのかもしれない。一方で、0.002, 0.001, 0.0006 wt %のゲル微粒子分散液を乾燥させたときには、球状のゲル微粒子が観察された(**Figure 1-1-3c,d,e**)。特に、0.001, 0.0006 wt %で乾燥させたときには、ゲル微粒子が間隔を空けて堆積した構造が、既報と同様に観察された。^{4,5} **Figure 1-1-3f**に示すように、0.0005 wt.%では、多くの領域で球状のゲル微粒子は観察できなかったが(**Figure 1-1-3f**)、**Figure 1-1-3g**に示すように、赤い長方形で囲んだ部分と一致する特定の領域においては、間隔を空けて並んだ構造が観察された。結果から、単純にゲル微粒子濃度を変化させることによって、得られるゲル微粒子薄膜の構造を変化できることが分かった。また構造色を示す薄膜においては、ゲル微粒子が間隔を空けて並んだ構造を形成していることを確認した。

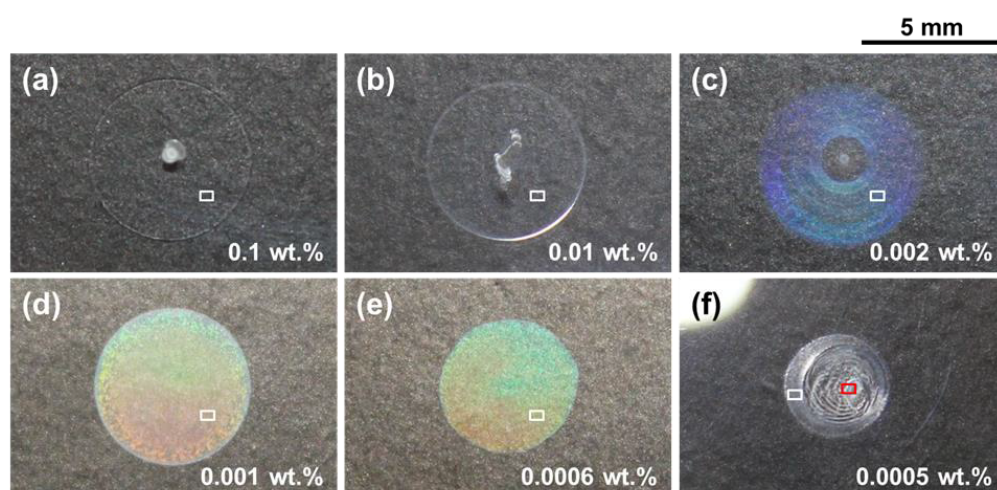


Figure 1-1-2. Photographs of microgel thin films formed after drying the microgel dispersions. 50 μ L of microgel dispersions were dried on polystyrene substrates at room temperature (25 ± 2 °C). Humidity was

less than 20 % in all cases. Microgel concentrations were (a) 0.1 wt %, (b) 0.01 wt %, (c) 0.002 wt %, (d) 0.001 wt %, (e), 0.0006 wt %, and (f) 0.0005 wt %. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

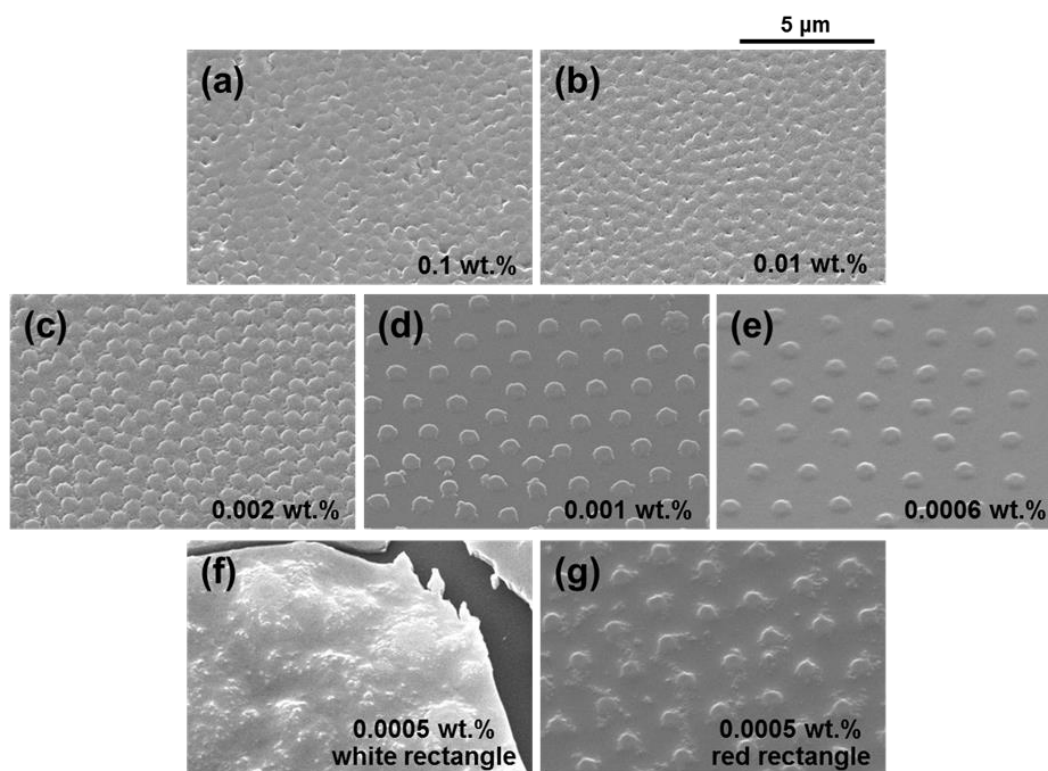


Figure 1-1-3. SEM images of the microgel thin films dried on polystyrene substrates at 25 °C. These are close up images of Figure 1-1-2 (white rectangle). Microgel concentrations were (a) 0.1 wt %, (b) 0.01 wt %, (c) 0.002 wt %, (d) 0.001 wt %, (e) 0.0006 wt % and (f), (g) 0.0005 wt % (f: white rectangle, g: red rectangle). Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

2.3.3. ミクロンサイズpoly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子分散液の乾燥過程の目視観察

ゲル微粒子がどのように集積していくか明らかとするため、ゲル微粒子分散液の乾燥過程をマクロなスケールとミクロなスケールで観察した。初めに見た目の変化に注目する。まずは、既報にもあった、構造色を示す単層の薄膜形成過程を明らかとするため、その薄膜が得られた条件において (**Figure 1-1-2d** : ゲル微粒子濃度 0.001 wt.%)、ゲル微粒子分散液の乾燥過程を目視にて観察した。**Figure 1-1-4** に液滴を上部と側面から撮影した時のデジタルカメラ写真を示す。また、この時の乾燥に伴う液滴の高さや幅、接触角の経時変化を**Figure 1-1-5**にまとめた。結果より、乾燥初期において、ゲル微粒子分散の液滴の高さは単調に減少していくものの、その一方で

液滴の幅は一定であった。また、その液滴の形態変化に伴って液滴の接触角は減少している。分散液を基板に垂らしてからおよそ100分後という乾燥の過程の終盤に差し掛かった時には、液滴の幅は減少を開始した(**Figure 1-1-4A(h-j)**, **Figure 1-1-5**)。この液滴の形態変化は、純水の乾燥過程と大きく異なる。純水をポリスチレン基板に垂らした時の目視観察結果 (**Figure 1-1-6B**)、およびその水滴の高さと幅、接触角の経時変化を先ほどと同様に示す(**Figure 1-1-6A**)。純水を基板に垂らし乾燥させた場合、その水滴の高さと幅は徐々に減少した。また、接触角は乾燥直前まではほぼ一定であり、液滴は半球状を維持していた(**Figure 1-1-6AB**)。よって、ゲル微粒子分散液の乾燥過程で見られた液滴の形態変化は、明らかに液滴内のわずかなゲル微粒子の存在が関係していると考えられ、ゲル微粒子が液滴の幅の減少を抑制していることが分かる。実際に液滴の縁を観察したところ(**Figure 1-1-7**)、微粒子が縁に堆積している様子が見られた。

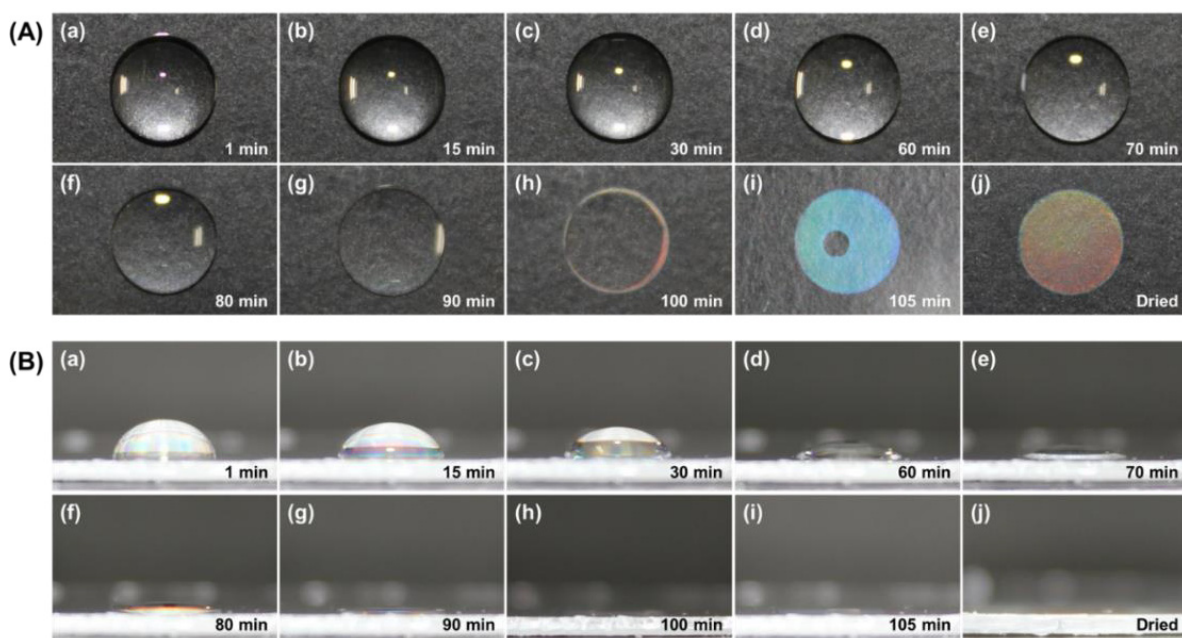


Figure 1-1-4. Time dependence of shapes of the microgel dispersion on polystyrene substrate at 25 °C. The photographs were taken from different angles: (A) top view and (B) side view. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

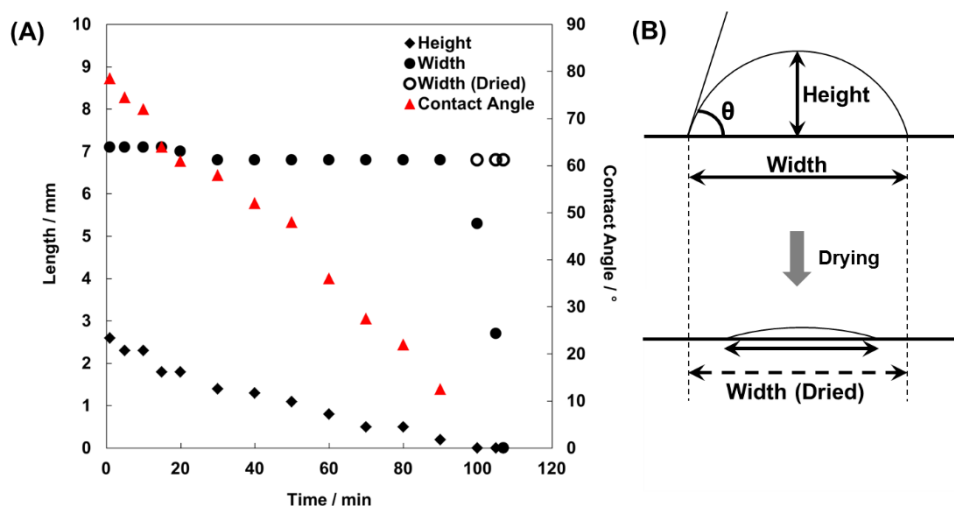


Figure 1-1-5. (A) Changes in height, width, and contact angle of the 0.001 wt % microgel dispersion as a function of time. The droplet was dried on polystyrene substrate at 25 °C. (B) Schematic image of the drying process of the microgel dispersion. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

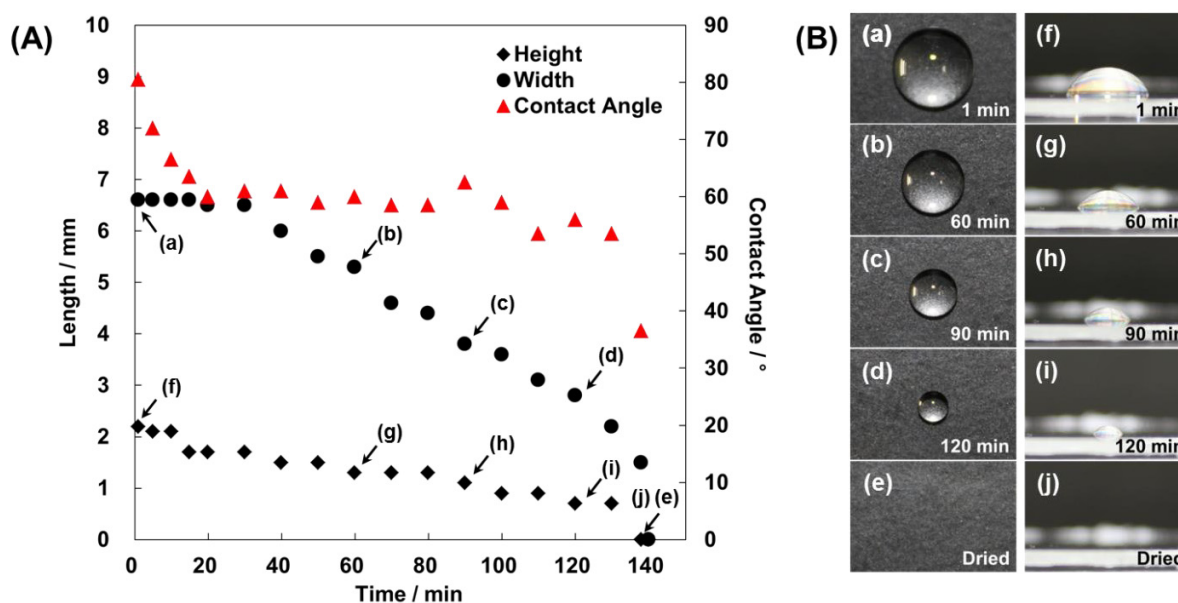


Figure 1-1-6. (A) Changes in height, width, and contact angle of the water as a function of time. (B) Time variations of a shape for the water. The droplets were viewed from above, (left side: (a)~(e)) and the side, (right side: (f)~(j)). Each case the droplets were dried on polystyrene substrate at 25 °C, humidity < 20%. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

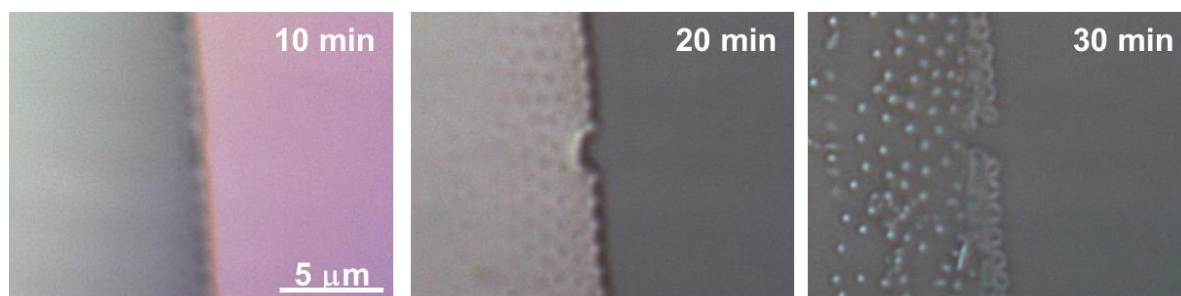


Figure 1-1-7. Optical microscope observation of the droplet of 0.001 wt % microgel dispersion as a function of time. The droplet was dried on polystyrene substrate at 25 °C. The air/water interface of the droplet was observed. In this case, the amount of the dispersion was 5 μ L, and the droplet was dried within 30 min. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

2.3.4. ミクロスケールにおける液滴中のPoly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の挙動

次に特徴的な挙動が見られたゲル微粒子分散液の乾燥過程の解明のため、液滴内のゲル微粒子の挙動の追跡を試みた。サンプルの濃度は先ほどと同様に0.001 wt %に調整し、乾燥過程における液滴の経時変化を光学顕微鏡にて観察した。液滴内のゲル微粒子の挙動を詳細に追跡するため、3つのシチュエーションに分け、観察を行った(**Figure 1-1-8**: (A) 気/水界面、(B)液中、(C)ポリスチレン基板上)。乾燥初期の気水界面は、液滴の曲率と揺れにより、有意な観察像の取得が困難であったが、時折ゲル微粒子が気水界面で観察された。液滴の揺れを抑制するため、風よけを作製し、液滴の観察を行ったところ、およそ3分以内に気液界面でゲル微粒子が観察された(データ非表示)。20分後には、多数のゲル微粒子を気液界面にて観察することができた(**Figure 1-1-8Aa**)。よって、ゲル微粒子は~20分以内に気水界面に吸着していると推測される。この時、ゲル微粒子は気液界面に固定されてはいるが、わずかに熱運動もしていた。そしておよそ60分という時間間隔の中でゲル微粒子は、徐々に気水界面に空間的に固定されていき、時間とともに隣り合うゲル微粒子との中心間距離は徐々に減少した(**Table 1-1-2**)。これは、水の乾燥に伴う液滴の表面積の減少に関係している。60分後には、ゲル微粒子のブラウン運動は観察されなかった(**Figure 1-1-8Ab**)。60分後のゲル微粒子の中心間距離をみると、その距離は液滴の乾燥までほとんど変化がなかった(**Table 1-1-2**)。次に液中の微粒子の挙動に注目する。気水界面では多数のゲル微粒子が観察されたのに対して、液滴内ではほんのわずかのゲル微粒子しか観察されない(**Figure 1-1-8B**)。ZhangとPeltonは、pNIPAm鎖とその高分子鎖から構成されるゲル微粒子は界面活性を示すことを報告している。⁶⁻⁸ これらの報告の中で彼らは、表面張力の低下速度は架橋度に依存し、架橋度が低いpNIPAmゲル微粒子を用いたときの表面張力は、我々の観察結果と一致しており、数分で水の表面張力を低下させている。**Figure 1-1-8C**にポリスチレン基板上の観察結果を示す。この場合、乾燥初期(~50min > t)の画像は、液滴の高さが高く、気液界面から基板までの距離が長いいため観察

できず撮影できなかった。しかし、50分後の乾燥終盤の結果をみると、数個のゲル微粒子がポリスチレン基板に吸着している程度であり、ゲル微粒子の数は乾燥する直前までほぼ増加しなかった(**Figure 1-1-8Ci-k**)。この場合、ゲル微粒子とポリスチレン基板間に働くファンデルワールス引力が低いことを示している。液滴は、~103分で完全に乾燥し、既報と同様の間隔を空けて堆積した乾燥構造が形成された(**Figure 1-1-8Cl**)。^{4,5}

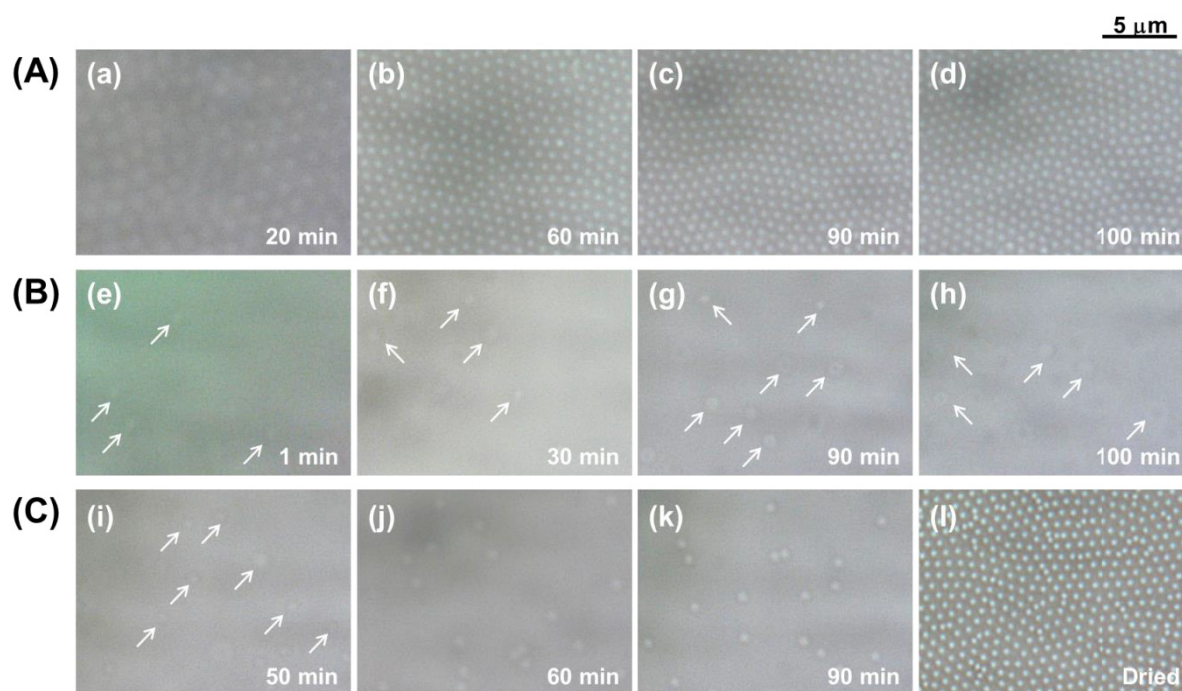


Figure 1-1-8. Optical microscope observation of the droplet of 0.001 wt % microgel dispersion as a function of time. The droplet was dried on polystyrene substrate at 25 °C. (A) the air/water interface, (B) inside, and (C) the solid/water interface of the droplet were observed. The arrow indicates the microgel in focus. The microgels are indicated by the arrows. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

Table 1-1-2. Changes in center to center distances of the microgels adsorbed at the air/water interface through the drying of the microgel dispersions (n=20) Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, *28*, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

Time [min]	Center to center distance [μm]			
	0.01 wt.%	0.002 wt.%	0.001 wt.%	0.0005 wt.%
10	2.3	ND	ND	6.2
20	1.8	ND	3.0	5.6
30	1.4	ND	2.5	4.8
60	1.4	1.8	1.7	3.7
90	1.2	1.5	1.5	2.4
100	1.1	1.4	1.5	2.4
110	0.9	1.2	1.4(Dried)	2.3
115	0.9	NA(Dried)	-	-
120	NA(Dried)	-	-	2.2
130	-	-	-	2.2
140	-	-	-	1.9(Dried)

2.3.5. ゲル微粒子濃度を変化させたときのPoly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の気水界面での状態

ゲル微粒子分散液の濃度を10倍高くし気液界面の観察を行ったところ(0.01 wt% (Figure 1-1-9)), 乾燥初期において同様に、多数のゲル微粒子が気水界面に観察された(Figure 1-1-9A)。しかし一方で液中にも多数のゲル微粒子が観察されている(Figure 1-1-9B,C)。この場合も同様に、乾燥とともに気水界面のゲル微粒子の中心間距離は徐々に減少した(Table 1-1-2)。Figure 1-1-9AdとTable 1-1-2より、その中心間距離は、濃度が低いとき(Figure 1-1-8Ad)より短くなったことがわかる(0.01 wt.%: 0.9 μm , 0.001 wt.%: 1.4 μm)。また、Figure 1-1-9Adに示すように、気液界面で配列したゲル微粒子の構造から、完全に水が蒸発し乾燥する前でも構造色が観察された。液滴はおよそ116 minで乾燥した。この場合、液滴内と基板上にゲル微粒子が多数存在するため、間隔を空けて並んだ構造は形成されず(Figures 1-1-3b, 1-1-9CI)、結果としてFigure 1-1-2bに示したように、液滴内のゲル微粒子と気水界面に吸着したゲル微粒子が乾燥とともに折り重なっていくため、構造色が見られない互いに粒子間が融着した多層の膜構造が形成された。(Figures 1-1-3b, 1-1-9CI)

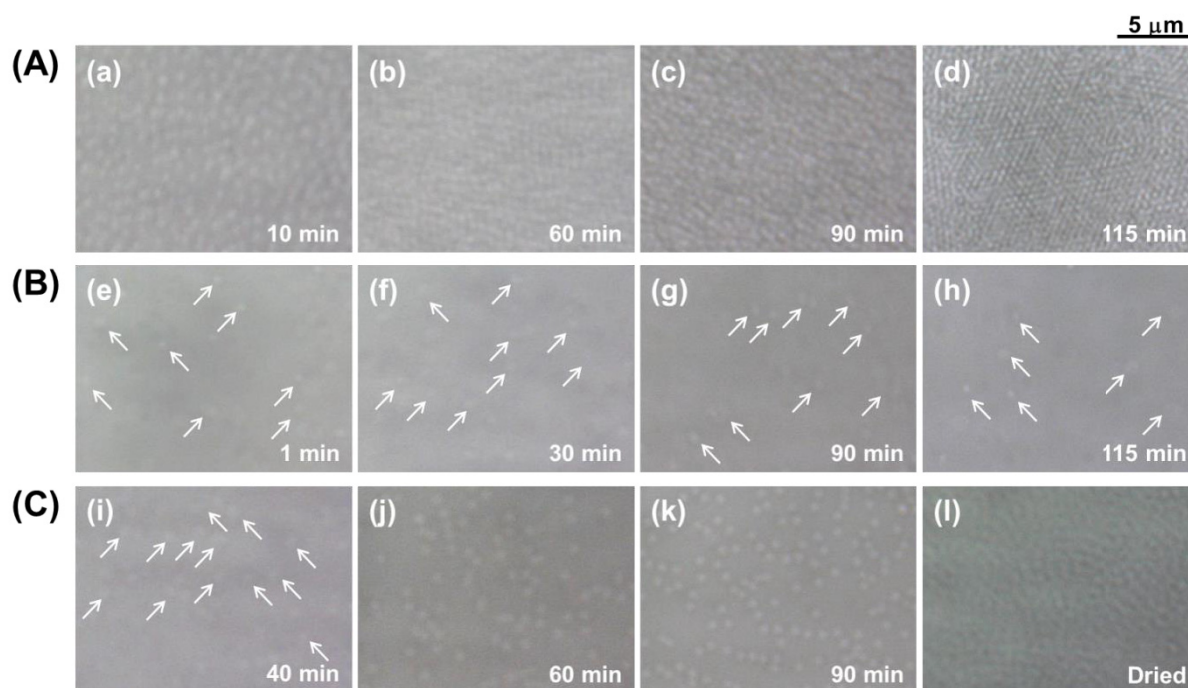


Figure 1-1-9. Optical microscope observation of the droplet of 0.01 wt % microgel dispersion as a function of time. The droplet was dried on polystyrene substrate at 25 °C. (A) the air/water interface, (B) inside, and (C) the solid/water interface of the droplet were observed. The microgels are indicated by the arrows. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

さらにゲル微粒子の気水界面での配列過程を明らかとするため、**Figure 1-1-10**に示すように、0.002 wt. % のゲル微粒子分散液の乾燥過程を観察した。この時のゲル微粒子濃度は、**Figure 1-1-8**より、2倍高く調整している。データは示さないが、液滴内部の観察像は**Figure 1-1-8B, C**と似ており、粒子の数は液面より少ない。一方、気液界面ではゲル微粒子の密度が0.001 wt.%より高くなり、中心間距離も短くなった(**Figure 1-1-10, Table 1-1-2**)。このデータからも、ゲル微粒子が選択的に気液界面に吸着していることが分かる。最後に、0.0005 wt.%にゲル微粒子濃度を調整し、その液滴をポリスチレン基板上に垂らした時の、気水界面におけるゲル粒子の挙動を**Figure 1-1-11**に示す。この条件で乾燥させた場合、透明な膜が得られたことに留意してほしい(**Figure 1-1-2f**)。この条件においても、これまでと同様にほとんどのゲル微粒子が気液界面に吸着していた。さらに、そこにはゲル微粒子が存在していない領域が生じていた。おそらくこの亀裂は、ゲル微粒子濃度が低い場合液滴内の粒子数が少ないために形成されたのかもしれない。この時の液滴の乾燥過程に注目すると、その液滴の幅は時間とともに短くなった。これは、水の乾燥過程と類似している。結果として、得られた薄膜のサイズは、**Figure 1-1-2a-d**に示すものより小さくなった。気水界面で配列した構造はわずかに見られていたものの(**Figure 1-11d**)、液滴が乾燥する最終段階に

において、ゲル微粒子が界面に引っ張られるように縁側に集積し、凝集する様子も見られた。結果として、微粒子が間隔を空けて堆積した個所と、凝集した個所が生まれた。この乾燥過程の不明確さを明瞭とするため、次のセクションでは、ゲル微粒子のサイズや架橋度、電荷や電荷密度、固体基板や化学種といったさらなる検討の詳細を深めることとした。

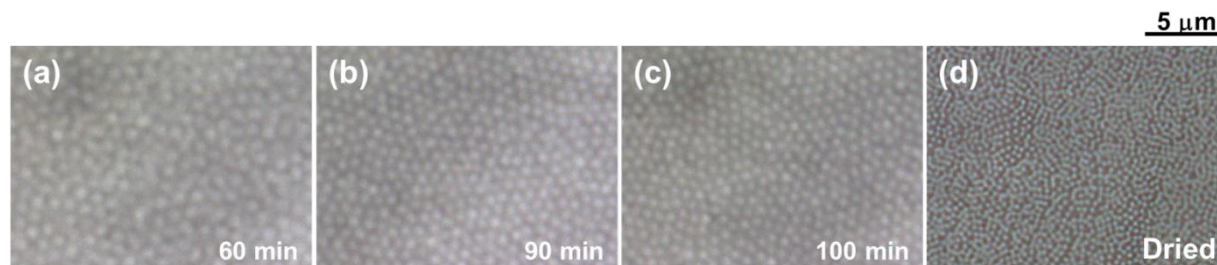


Figure 1-1-10. Optical microscope observation of the droplet of 0.002 wt % microgel dispersion as a function of time. The droplet was dried on polystyrene substrate at 25 °C. The air/water interface of the droplet was observed. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

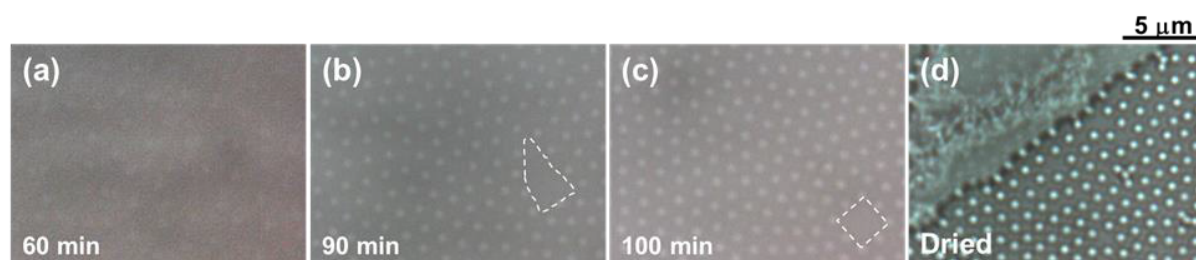


Figure 1-1-11. Optical microscope observation of the droplet of 0.0005 wt % microgel dispersion as a function of time. The droplet was dried on polystyrene substrate at 25 °C. The air/water interface of the droplet was observed. Space is highlighted by white dot. Reprinted with permission from { Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* **2012**, 28, 12962–1297. }. Copyright {2012} American Chemical Society.

2.4. 結論

単分散でマイクロメートルオーダーのpNIPAmゲル微粒子を温度制御型沈殿重合により作製した。そのゲル微粒子を活用しpNIPAmゲル微粒子の薄膜形成過程について解明したところ、pNIPAmゲル微粒子は、乾燥初期に気水界面に迅速に吸着していることが分かり、この現象が薄膜形成過程において重要な要因となっていることを初めて明らかとした。また、その液滴の乾燥過程は、純水の乾燥過程と異なっていることを目視および光学顕微鏡観察の結果から明らかとし、今回観察した0005–0.01 wt %というゲル微粒子濃度の範囲内において、ゲル微粒子はいずれの濃度領域においても気水界面に数分で吸着し、その吸着速度の濃度依存性は、ほぼみられなかった

ことが分かった。気液界面に吸着したゲル微粒子は、その界面で集積し、その間、気水界面におけるゲル微粒子の中心間距離は、乾燥が進むにつれて短くなった。また、いずれの濃度においてもほとんどのゲル微粒子が気液界面に吸着しており、気水界面への吸着が有意に起きていることが分かった。この検討において、0.001 wt%以下のゲル微粒子濃度で乾燥させた場合、pNIPAmゲル微粒子は液中と基板にはほんの少ししか存在していなかった。気液界面で形成された配列構造は、そのまま基板に転写され、その薄膜は構造色を示した。しかしその一方で、ゲル微粒子濃度が0.0005 wt%以下の時、配列していた構造は乾燥過程中に乱され、透明な薄膜と配列した薄膜が混在するような構造が得られた。以上の結果から、まず今後のヒドロゲル微粒子の集積化の基盤となる、基本的なpNIPAmゲル微粒子の配列過程を明らかとすることができ、今後この知見は、欠陥なくゲル微粒子が配列した薄膜の作製やその発展につながると信じている。

関連事項

第一章第一節に関する事項は、主に以下に基づき作成した。

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la302465w>

2.5. 参考文献

- 1-1(1) Meng, Z.; Smith, M. H.; Lyon, L. A. Temperature-Programmed Synthesis of Micron-Sized Multi-Responsive Microgels. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 277–285.
- 1-1(2) Lyon, L. A.; Debord, J. D.; Debord, S. B.; Jones, C. D.; McGrath, J. G.; Serpe, M. J. Microgel Colloidal Crystals. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19099–19108.
- 1-1(3) Suzuki, D.; McGrath, J. G.; Kawaguchi, H.; Lyon, L. A. Colloidal Crystals of Thermosensitive, Core/Shell Hybrid Microgels. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5667–5672.
- 1-1(4) Tsuji, S.; Kawaguchi, H. Colored Thin Films Prepared from Hydrogel Microspheres. *Langmuir* **2005**, 21, 8439–8442.
- 1-1(5) Pelton, R. H.; Chibante, P. Preparation of Aqueous Latices with *N*-isopropylacrylamide. *Colloids Surf.* **1986**, 20, 247–256.
- 1-1(6) Zhang, J.; Pelton, R. Poly(*N*-isopropylacrylamide) at the Air-Water Interface. *Langmuir* **1996**, 12, 2611–2612.
- 1-1(7) Zhang, J.; Pelton, R. The Dynamic Behavior of Poly(*N*-isopropylacrylamide) at the Air-Water Interface. *Colloids Surf., A* **1999**, 156, 111–122.
- 1-1(8) Zhang, J.; Pelton, R. Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgels at the Air-Water Interface. *Langmuir* **1999**, 15, 8032–8036.

第二節

2.6. Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の薄膜形成過程の解明に向けた試み

第一節において、乾燥現象に伴う pNIPAm ゲル微粒子分散液の基本的な薄膜形成過程について明らかとしてきた。上記過程において重要な点としては、pNIPAm ゲル微粒子が乾燥初期に気水界面に吸着することが重要なプロセスであることが分かった。そこで次に、どこまでその基本的な薄膜形成過程が適用可能か見極めるため、また、気水界面でのゲル微粒子の挙動をより自在に操るために、pNIPAm ゲル微粒子を初めとした多様なゲル微粒子の気水界面挙動を直接追跡することで、上記現象を深めることを試みた。気水界面の挙動は、前回と同様に光学顕微鏡にて直接観察し評価を試みた。ゲル微粒子が小さく光学顕微鏡での直接観察が難しいものに関しては、液滴の乾燥過程と表面張力測定を行うことで評価を試みた。以下に実験内容を記載する。

2.7. 実験項

2.7.1. 試薬や実験器具

NIPAm, AAm, MAc, BIS, KPS, Ethanol, Aceto nitrileは和光純正試薬から購入し、届いたものをそのまま用いた。NIPMAmとNzBAmはSigma-Aldrichから購入し、同様に届いたものをそのまま用いている。反応や溶液調整に用いたすべての水は、一度蒸留し、その次にイオン交換をしたものを用いている。(EYELA, SA-2100E1) ポリスチレン基板(Iwaki, Asahi Glass Co., Ltd.) は購入した物をそのまま用いた。

2.7.2. pNIPAm ゲル微粒子の合成

目的に応じてサイズや架橋度を調整した pNIPAm ゲル微粒子は、重合時における SDS 濃度や重合温度、架橋剤の仕込み量を変化させることで調整した。重合法は、第一節と同様に水系の沈殿重合法を活用した。気水界面をはじめとした界面現象は、系中の汚れに影響してしまうため、精製は遠心精製と透析を行い、できる限り不純物を取り除いている。

2.7.3. Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子の合成

pNIPMAm ゲル微粒子は、水系沈殿重合により合成した。まず、モノマー (NIPMAm, BIS) を4つ口フラスコ内に入れ、次いで水を同様に加えた。次に、そのフラスコを重合槽に取り付け、攪拌機や冷却管、窒素封入口もそれぞれ取り付けた。モノマー水溶液中の溶存酸素を取り除くため、窒素をモノマー水溶液中に入れた。あらかじめ溶かしておいた重合開始剤 KPS をフラスコ内に注入し、重合を行った。得られたゲル微粒子分散液を室温まで冷やし、精製は遠心・再分散の過程を繰り返し精製した。遠心精製後、透析を行った。

2.7.4. Poly(*N*-*tert*-butylacrylamide)ゲル微粒子の合成

p*Nt*BAm ゲル微粒子は、Kawaguchi S.のグループの報告を参考に、水とアセトニトリル混合溶媒中での沈殿重合法により合成した。¹ *Nt*BAm, BIS, water, Aceto nitrile を4つ口フラスコに入れる。次にそのフラスコを重合槽に取り付けた。その後、モノマー溶液内の溶存酸素を取り除くため、窒素ガスを封入した。その後、重合開始剤 KPS をモノマー溶液に注入し、重合を開始した。反応後、粒子分散液を冷やし、遠心精製を行った。

2.7.5. Poly (Acrylamide-co-methacrylic acid)ゲル微粒子の合成

主にアクリルアミドから構成される Poly (Acrylamide-co-methacrylic acid)ゲル微粒子を、エタノール中における沈殿重合により作製した。Mac を共重合させない粒子の作製も試みたが (Table 1-2-1)、粒子の分散安定性が足りず、水媒体中では凝集してしまったため、本検討で用いる微粒子は、メタクリル酸を共重合している。まず、AAm, MAc, BIS, ethanol を4つ口フラスコに入れる。次にそのフラスコを重合槽に取り付けた。その後、モノマー溶液内の溶存酸素を取り除くため、窒素ガスを封入した。重合開始剤 AIBN をモノマー溶液に注入し、重合を開始した。重合後、粒子分散液を冷やすことで重合を停止し、遠心精製を行った。

Table 1-2-1. Polymerization list of AAm microgels.

Code	AAm [mol.%]	BIS [mol.%]	AAc [mol.%]	Initiator [mM]	Initiator	Solvent	Size	
							OM	SEM
AAm-B1	99	1	-	2	AIBN	IP	floc.	
AAm-B2	98	2	-	2	AIBN	IP	floc.	
AAm-B5	95	5	-	2	AIBN	IP	floc.	
AAm-B10	90	10	-	2	AIBN	IP	floc.	
AAm-B20	80	20	-	2	AIBN	IP		
AAm-AAc	98	1	1	2	AIBN	IP		
AAm-AAc	93	5	1	2	AIBN	IP		
AAm-AAc	79	20	1	2	AIBN	IP	~2.2 μm	
AAm-AAc	79	20	1	2	AIBN	IP:IB (3:7)		
AAm-Ini.	99	10	-	2	V-601	IP	floc.	
AAm-SDS _{0.1}	99	10	-	2	AIBN	IP	floc.	
AAm-SDS ₂	80	20	-	2	AIBN	IP	floc.	
AAm-SDS ₅	80	20	-	2	AIBN	IP	floc.	

2.7.6. Styrene-co-NIPAm ゲル微粒子(SN 粒子)作製

SN 粒子はソープフリー沈殿重合法で作製した。狙った仕込み量に見合う各モノマー (St, NIPAm, BIS) を、水の入った四つ口フラスコに加え、溶媒中の溶存酸素を除去するために、窒素バブリングを行った。開始剤の KPS を水に溶かし、シリンジを用いて加えた。ゲル微粒子分散液を室温付近まで冷却して、遠心を行い、その後、数日間透析を行った。

2.7.7. ゲル微粒子サイズの評価

ゲル微粒子の流体力学的直径は動的光散乱法 (DLS: Malvern Instruments Ltd., ZetasizerNanoS)により評価している。評価の手順は先の項で説明した方法と同様である。

2.7.8. 表面張力測定

各ゲル微粒子分散液の粒子濃度は、イオン交換水で調整し、その値は 1 wt%~0.0001 wt% の幅で調整した。洗浄したガラスシャーレに、粒子濃度を調製したゲル微粒子分散液を加えた。サンプルは温度平衡に達するまで静置した。ゲル微粒子分散液の表面張力は、吊り板法により測定した。モノマーの表面張力は、同様に静置してから表面張力を測定した。測定には協和界面科学株式会社の自動表面張力測定計 (CBVP-Z) を使用した。測定は 5 回繰り返して行い、その平均値を水溶液の表面張力とした。

2.7.9. 微粒子分散液の乾燥

微粒子分散液をポリスチレン基板上に垂らし、室温にて乾燥させた。液滴の写真は、これまでと同様に、デジタルカメラにて撮影した(Canon, EOS kiss ×4)。各界面におけるゲル微粒子の挙動は、光学顕微鏡により直接追跡した。ゲル微粒子分散液のマイクロな乾燥構造は、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM; Hitachi Ltd., S-3000N)により観察した。SEMにて観察を行う際には、乾燥構造に白金パラジウムの蒸着を行っている。

2.8. 結果と考察

2.8.1. 吸着過程における Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子のサイズ変化に伴う拡散の影響

どのようにゲル微粒子が気水界面に到達しているのか見積もるため、一般的に考えうる気水界面への吸着に関連する、粒子の拡散、高分子鎖の自由度、対流の影響の検討を試みた。まずは、微粒子の拡散に注目する。一般に界面活性剤や高分子鎖の気水界面吸着現象は拡散律速で進行することが知られ、pNIPAm 鎖の気水界面吸着挙動に関しては、Langmuir-blodgett 法による表面圧の測定や懸適法による表面張力の変化から、pNIPAm 鎖は気水界面に吸着することが知られている。^{2,4} Pelton らは、懸適法によって pNIPAm ゲル微粒子の吸着能について検討を行なっている。彼らはゲル微粒子内の架橋構造を重合により定性的に調整し、ゲル微粒子表面の高分子鎖の自由度が重要であったと述べている。またその結果を見ると、その吸着速度は速く、サンプル調整後にはすでに吸着していた。³ よって、気水界面の吸着現象がポイントだった、pNIPAm ゲル微粒子分散液の薄膜形成過程を考えると、⁵ 上述した拡散の影響は無視できない。そこでまず、流体力学的直径の異なる pNIPAm ゲル微粒子を作製し(Table 1-2-2: 56-1473 nm)、拡散係数の異なるゲル微粒子にて、その分散液の乾燥過程とその薄膜構造の観察を行った。

Table 1-2-2. Chemical composition, hydrodynamic diameter, diffusion constant of the pNIPAm microgels

Code	NIPAm [mol.%]	BIS [mol.%]	Initiator [mM]	SDS [mM]	Hydrodynamic Diameter, D_h [nm]	Diffusion Constant D [$10^{-13}m^2/s$]
N _{1473nm}	95	5	2	-	1473	2.8
N _{517nm}	95	5	2	-	517	
N _{399nm}	95	5	2	0.1	399	
N _{211nm}	95	5	2	1	211	
N _{56nm}	95	5	2	10	56	77.7

合成するゲル微粒子の粒子径は、SDS濃度や重合時の温度を調整し作製を行った。まず、粒子径の異なるサンプルにおける薄膜形成能について検討するため、各サイズのゲル微粒子の濃度を調整し、その分散液をポリスチレン基板上で乾燥させ(Figure 1-2-1、Figure 1-2-2)、SEMにおいてその構造を観察した(Figure 1-2-3)。211~1473 nmのサイズにおいては、これまでの系と同様に、特定の濃度領域において単層の薄膜が得られ(Figure 1-2-3 (b-e))、399、517、1473 nmのゲル微粒子分散液の乾燥構造は、構造色を示した(Figure 1-2-1(c-e))。211 nmの薄膜は、粒子が間隔をあけて堆積しているものの、虹色の構造色は見られない。これは、粒子のサイズから考えると、粒子の堆積により形成された粒子由来の凹凸が可視光の波長領域以下となっていると考えられ、光が薄膜に入射したとしてもその凹凸を認識できないために、光が反射されず透過してしまうため、見た目には透明となっていると考えられる。よって可視光よりも波長が短い紫外領域の光は反射しているかもしれない。56 nmの流体力学的直径を示したゲル微粒子に関しては、SEMにおいて有意な粒子像をとらえることができなかった(Figure 1-2-3a)。しかし、乾燥過程をみると(Figure 1-2-1(a))、液滴の幅は変わらず、従来の乾燥過程と一緒であり、56 nmのゲル微粒子も他の粒子と同様に気水界面に吸着し乾燥しているということが推察できる。よって、まずゲル微粒子のサイズを変えたとしても、これまで見てきた pNIPAm ゲル微粒子分散液の乾燥過程を示すことがわかり、ある特定の濃度では粒子由来の凹凸を有した薄膜が得られることが分かった。

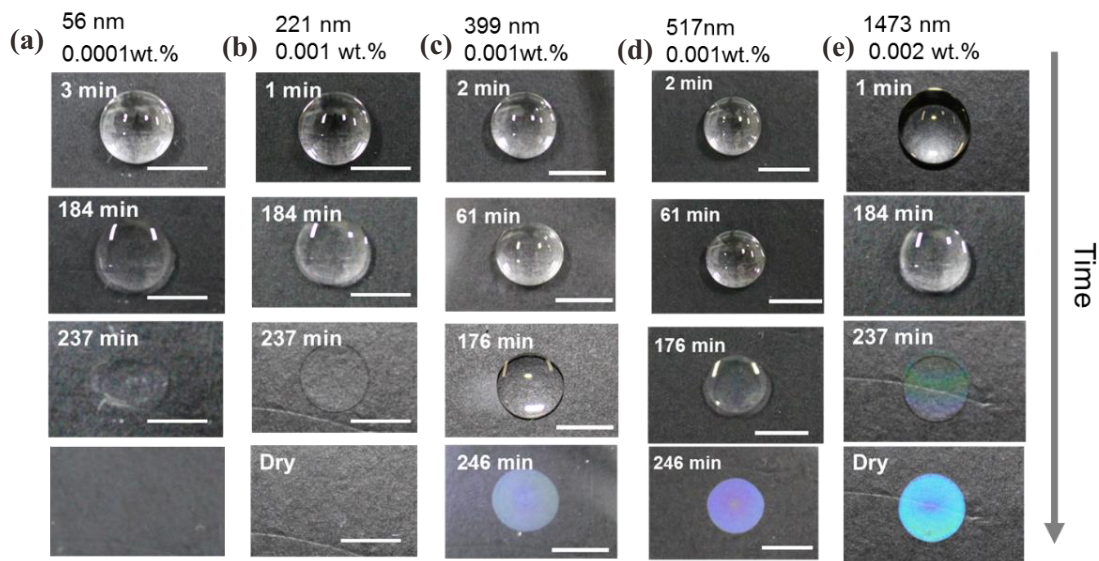


Figure 1-2-1. Observation of drying process of pNIPAM microgel dispersions. The droplets (50 μ L) were dried at 24.2 $^{\circ}$ C and 60 % (RH). The scale bars are 0.5 mm.

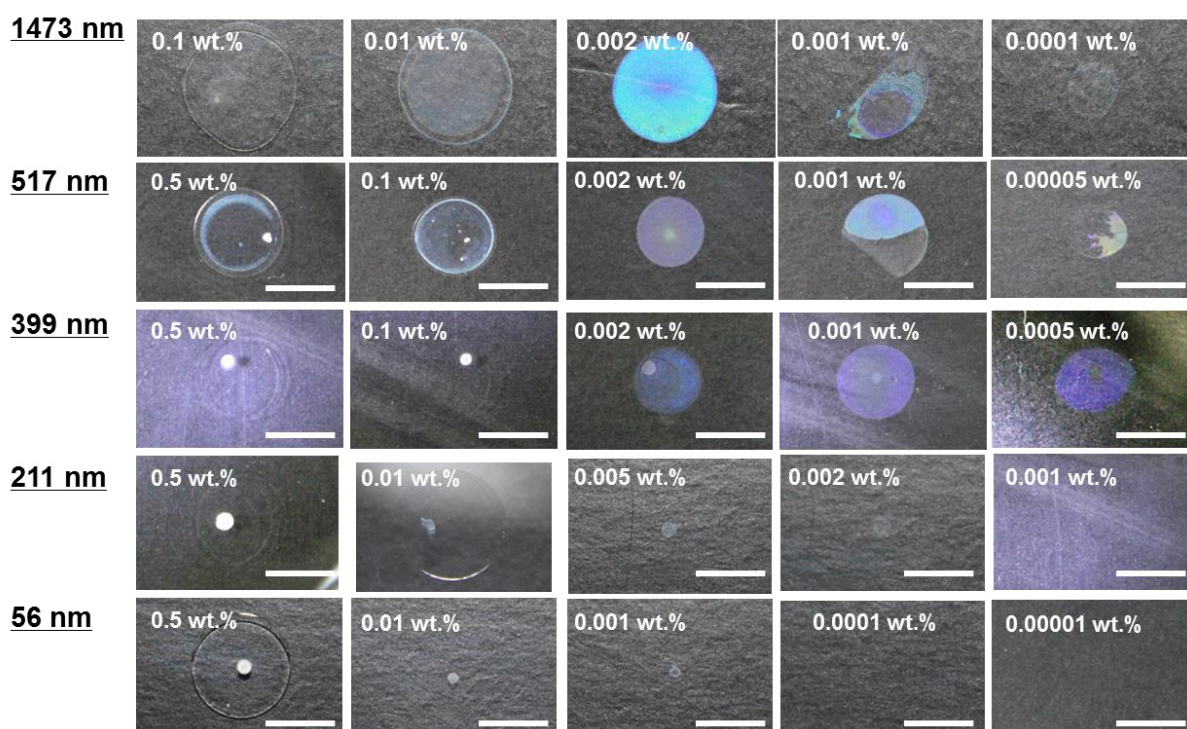


Figure 1-2-2. Observation of dried structure of pNIPAM microgel dispersions. The droplets (50 μ L) were dried at 25 ± 2 $^{\circ}$ C and 60 % (RH). The scale bars are 0.5 mm.

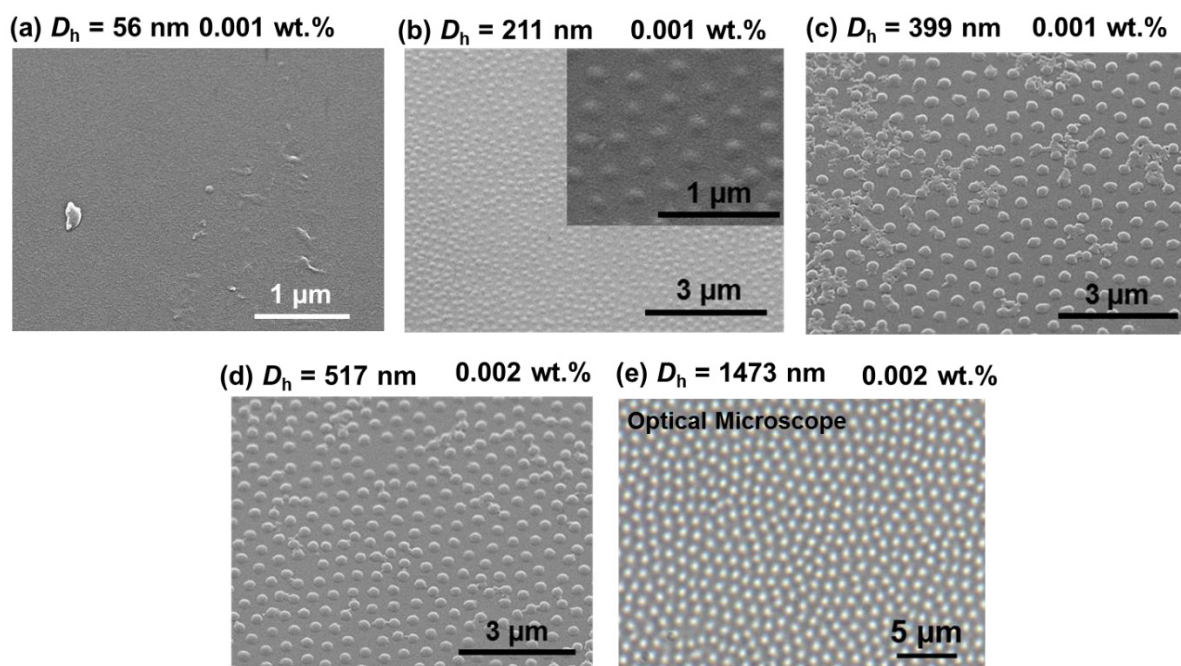


Figure 1-2-3. FE-SEM and optical microscope images of the dried structure of pNIPAm microgel dispersions. The dispersions (10 μ L) were dried at 24.1 $^{\circ}$ C and 67 % (RH).

このとき、乾燥時間に注目すると、ゲル微粒子分散液の液滴が乾燥にかかった時間は237-246 min であり、この時間は粒子が拡散し吸着するのに十分長いと考えられる(**Figure 1-2-1**)。まず実際に、ゲル微粒子がどれくらいで吸着するのか確認するため、分散液をポリスチレン基板に滴下した直後からその液滴の気水界面の光学顕微鏡観察を試みた。滴下した直後から観察し、基板表面から徐々に気水界面に近づくように観察したところ(**Figure 1-2-4**)、気水界面に焦点が合った時 (~60 sec) にはすでに、ゲル微粒子は気水界面に到達していた。よって、pNIPAm ゲル微粒子の気水界面への到達速度は非常に速いことがわかる。

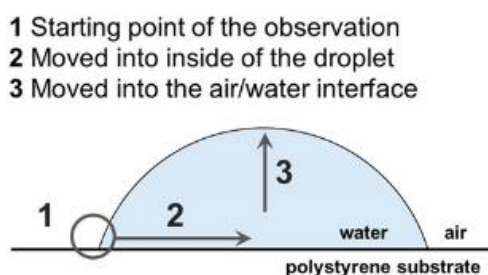


Figure 1-2-4. A schematic image of the observation method.

この到達速度が妥当かどうか評価するため、表面張力の経時変化を吊り板法により求めた(Figure 1-2-5, Figure 1-2-6)。液滴とは一概には比較できないものの、その速度は非常に早く、サイズが大きく拡散しにくい 1473 nm のゲル微粒子でも、測定直後にはすでに水の表面張力を下げていた(Figure 1-2-5)。吊り板法の測定では、白金基板が水面に到達するまでおよそ 20~30 sec ほどかかるため、上記時間内にはすでに気水界面に到達していると推測できる。よって、先ほどの動画から見たゲル微粒子の気水界面到達速度は妥当だと考えられる。

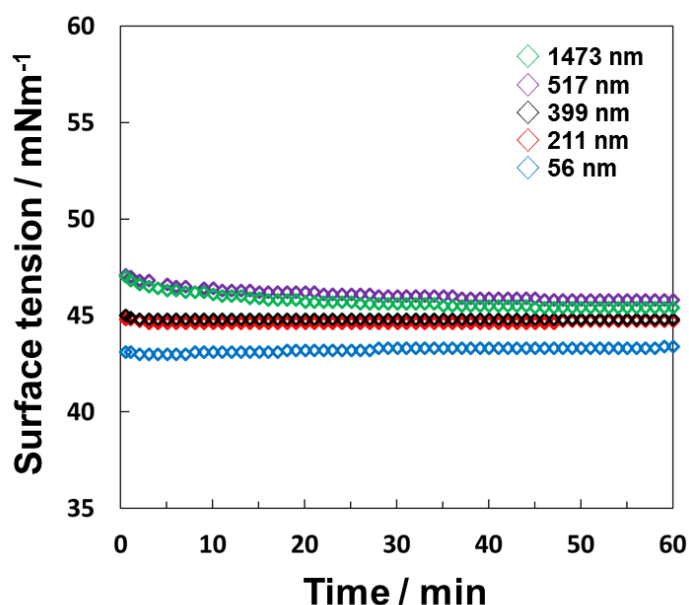


Figure 1-2-5. Surface tension of pNIPAm microgels as a function of time. The microgel concentration is fixed at 0.5 wt. %. The surface tension is measured by Wilhelmy method with Pt plate.

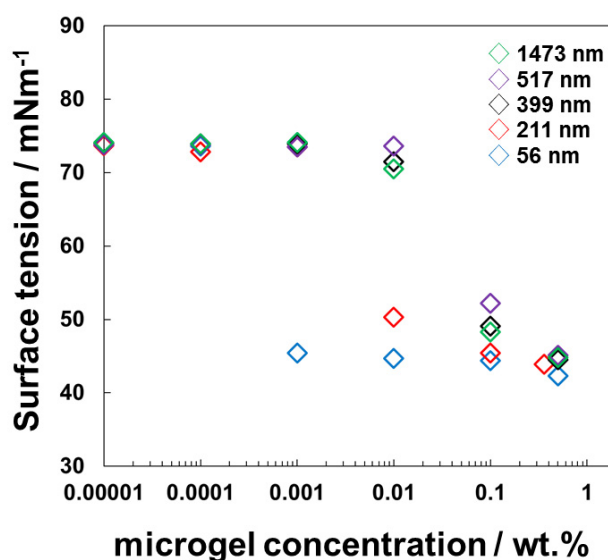


Figure 1-2-6. Surface tension of pNIPAm microgels as a function of microgel concentrations. The surface tension is measured by Wilhelmy method with Pt plate.

では、この気水界面への到達速度が粒子の拡散だけで説明できるか考えるため、以下の式を活用し、3次元空間における理論的な拡散距離(L_D)を求め評価した。⁶

$$L_D = \sqrt{6Dt}$$

D は動的光散乱法から見積もった拡散係数、 t は時間を表す。拡散係数は動的光散乱法から見積もった。時間 t における拡散距離(L_D)の関係を **Figure 1-2-7** に示す。先ほど見積もった気水界面への到達時間 ($\sim 60 \text{ sec} > t$) から考えると、その拡散距離(L_D)は、 $0.014 \text{ mm} > L_D$ となり、30secほどで吸着していた上記観察結果からすると、拡散だけで吸着しているとは考えにくい。以上の結果から粒子の拡散は気水界面への粒子の到達にほぼ影響していないことがわかった。

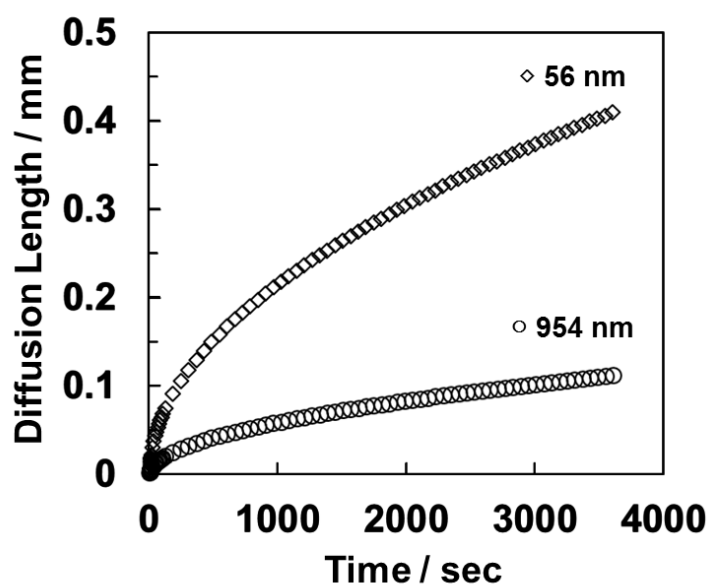


Figure 1-2-7. The diffusion length of pNIPAm microgel as a function of time.

2.8.2. 吸着過程における液滴内の対流の有意性

迅速な気水界面到達速度に起因する要因を調査するため、次に対流の影響を検討した。これまで行って来た pNIPAm のゲル微粒子においては、ほとんどのゲル微粒子が気水界面に吸着してしまうため、対流によるコーヒーリング効果はほぼ見られなかったが、既存の報告にあるように液滴内でマランゴニ対流が働いていることは変わらない。⁷ そこでまず液滴内のゲル微粒子がどれだけ運ばれていくか観察した。既存の報告によると、液滴内の対流は中心部と縁でその速度が異なることが知られている。⁸ よって 2 か所に分けて観察を行った。まず実際に液滴の縁を観察したところ、ゲル微粒子が対流によって流され、気水界面に吸着する挙動がみられた。一方、中心部を観察したときには、ゲル微粒子はブラウン運動しており、対流により流されるゲル微粒子は液滴の縁と比べほとんど観察されなかった。この現象は既存の報告と一致しており、⁸ゲル微粒子の対流の影響は、固体様のポリスチレンやシリカといった微粒子と大きく変わらないという

ことが分かった。よって、液滴内の対流は縁近傍に分布しているゲル微粒子に影響し、吸着要因の一つとなっていると考えられる。

2.8.3. 吸着過程における Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の架橋度に伴う吸着速度の影響

次は架橋度に注目する。架橋度もまたゲル微粒子の気水界面吸着速度に影響することを、Pelton らが報告している。⁴ Pelton らの懸滴法の結果によると、pNIPAm ゲル微粒子の気水界面への吸着速度は、遅いもので 30 分ほどかかっている。そこで、まずこれまでと同様に架橋度由来の吸着速度が薄膜形成過程に与える影響を検討した。架橋剤仕込み量の異なる pNIPAm ゲル微粒子を水系の沈殿重合により作製し、得られた粒子の評価を **Table 1-2-3** にまとめる。粒子径は~700 nm 前後に調整し、いずれのゲル微粒子も単分散であることを FE-SEM にて確認している。その粒子の薄膜形成過程および乾燥構造を **Figure 1-2-8, 9, 10, 11** に示す。図より、液滴は既報と同様の乾燥過程を経て乾燥し、架橋剤を 2, 5, 8 mol. % 仕込んだ粒子においては特定の濃度領域において構造色を示す膜が得られることが分かった。(**Figure 1-2-9, 10**) BIS 0.5 mol. % 仕込んだ場合、構造色は見えにくい(**Figure 1-2-8**)。これは、架橋度が低いためゲル微粒子自体が柔らかいために、可視光が凹凸として認識できないくらい、ゲル微粒子が潰れてしまっていると考えられる。また、参考までに吸着速度を吊り板法により求めたところ、架橋剤仕込み量が高い 8 mol.% の系において、わずかに水の表面張力の低下速度が低い傾向が見られるものの、ほぼ測定直後に吸着していることが分かった(**Figure 1-2-12**)。Pelton らの検討と比較し、今回の場合架橋度によらず吸着速度は速い結果となっている。この吸着速度の差は何に起因しているかはまだはっきりしていないが、もしかすると、粒子合成時の架橋剤を加える条件の細かな手順の差や測定方法の違いが起因しているかもしれない。上述してきた気水界面までのゲル微粒子の到達に関しては、pNIPAm ゲル微粒子の場合、非常に早いことがわかり、調整は難しかった。おそらく、ゲル微粒子の気水界面への到達速度を調整する場合、pNIPAm よりも吸着しにくい化学種を選ぶか、液滴の滴下時におけるピペットの対流なども考慮する必要があると考えられる。

Table 1-2-3. Chemical composition and hydrodynamic diameter of the pNIPAm microgels

Code	NIPAm [mol.%]	BIS [mol.%]	Initiator	Solvent	D_h [nm] 25°C
NAm-BIS0.5	99.5	0.5	KPS	water	~640
NAm-BIS2	98	2	KPS	water	~720
NAm-BIS5	95	5	KPS	water	~600
NAm-BIS8	92	8	KPS	water	~640

BIS 0.5mol.%

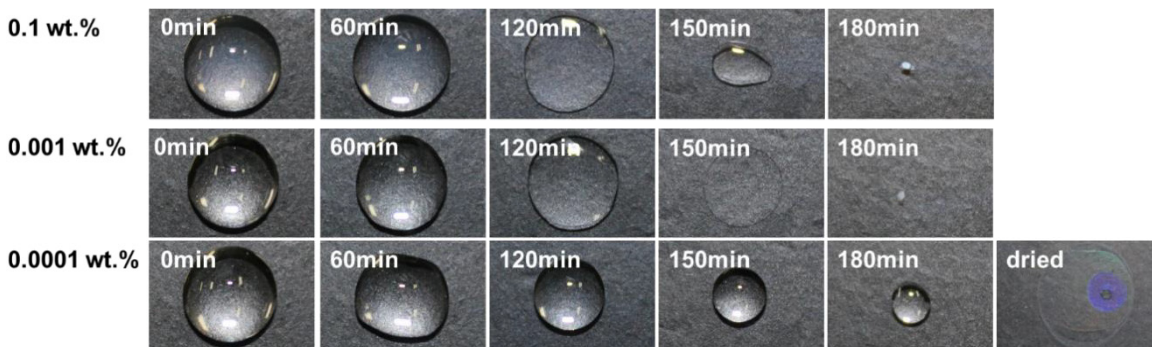


Figure 1-2-8. Drying process of pNIPAm microgel dispersion. The 0.5 mol.% crosslinker was used for the polymerization.

BIS 2mol.%

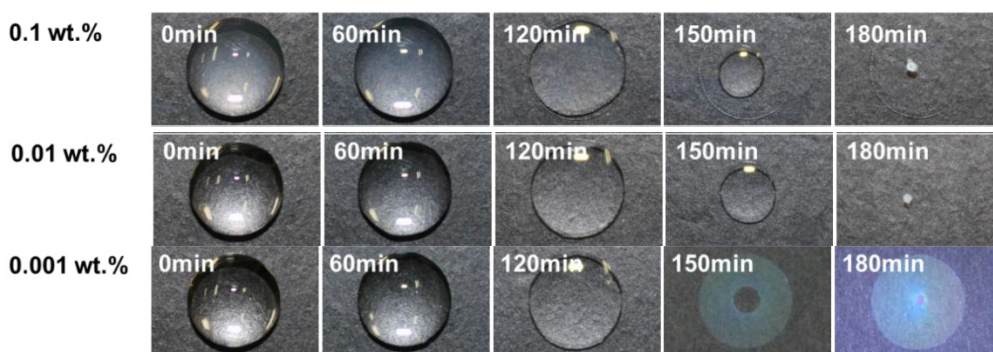


Figure 1-2-9. Drying process of pNIPAm microgel dispersion. The 2 mol.% crosslinker was used for the polymerization.

BIS 5mol.%

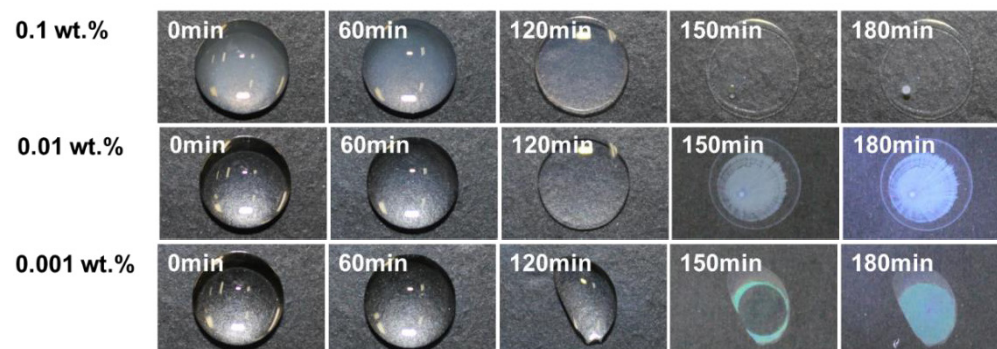


Figure 1-2-10. Drying process of pNIPAm microgel dispersion. The 5 mol.% crosslinker was used for the polymerization.

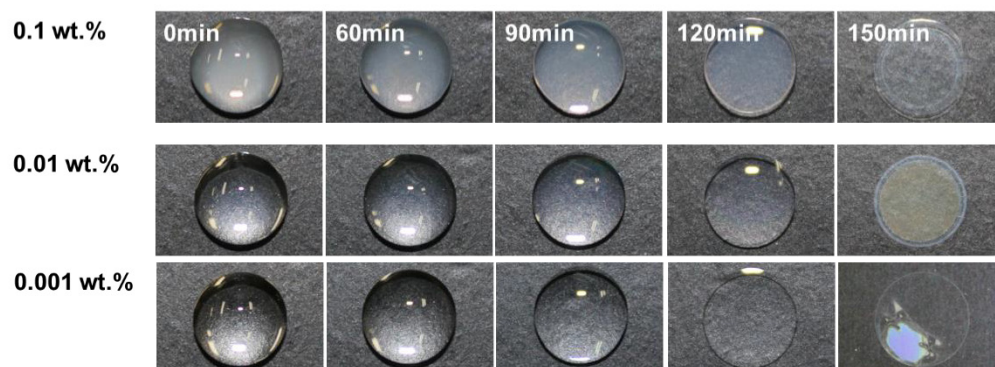
BIS 8mol.%

Figure 1-2-11 Drying process of pNIPAm microgel dispersion. The 8 mol.% crosslinker was used for the polymerization.

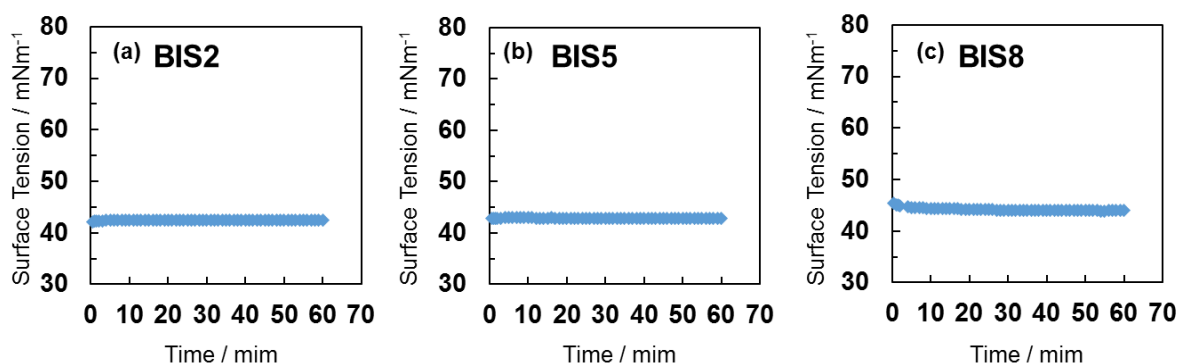


Figure 1-2-12. Surface tension of pNIPAm microgels. (a) 2 mol.% (b) 5 mol.%, and (c) 8 mol.% BIS was used for the polymerization. Microgel concentrations were fixed at 0.5 wt.%. The surface tensions were measured at 25 °C.

2.8.5. 側鎖の両親媒性構造に注目したアクリルアミド誘導体ゲル微粒子の気水界面吸着挙動

ゲル微粒子が気水界面にてどのように吸着しているか検討するため、ゲル微粒子を構成する化学種に注目し、その解明を試みた。これまで行って来た pNIPAm 側鎖に注目すると、側鎖に親水部と疎水部を有しており、pNIPAm は両親媒性物質であるということがすでに知られている。²⁴ そこで、この側鎖に見られる両親媒性の構造に注目し、化学種を変化させることで、先ほどと同様にゲル微粒子の薄膜形成過程から気水界面吸着現象の評価を試みた。検討に活用したゲル微粒子は、これまで検討してきた pNIPAm に見られるアクリルアミド骨格を基本とし、各アクリルアミド誘導体ゲル微粒子を合成し検討した。まず、ゲル微粒子を構成するモノマーが界面活性を示すか確認するため、モノマー水溶液の表面張力を吊り板法によって測定した。**Figure 1-2-14** にその結果を示す。ここで、NIPAm と NtBAm に関しては 25 °C の水中に溶解する量まで検討している。表面張力の結果から、pNIPAm と同様に側鎖に親水部と疎水部を持つアクリルアミド誘導体モノマーは、それぞれ水の表面張力を低下させており、界面活性を示しているのに対し、

側鎖に疎水部を持たない AAm は、水の表面張力を低下させにくいことが分かる。この結果を踏まえゲル微粒子分散液の表面張力の結果を **Figure 1-2-13b** に示す。各ゲル微粒子分散液の濃度を調整し、同様に測定したところ、pNIPAm、pNIPMAm ゲル微粒子はモノマーと同様に表面張力を低下させているのに対し、pAAm と pNzBAm ゲル微粒子に関しては、両親媒性物質から構成されているにもかかわらず、水の表面張力を低下させないということが分かった。大きな変化が見られている pNIPAm と pNzBAm ゲル微粒子に注目し、実際にこれらのゲル微粒子が気水界面に吸着しているか確認するため、光学顕微鏡により気水界面の観察を試みた。結果として、表面張力を低下させていなかった pNzBAm ゲル微粒子は、両親媒性物質から構成されているにもかかわらず、気水界面で固定されずブラウン運動をしていた。また、各ゲル微粒子分散液の乾燥構造をみると、気水界面に吸着してない pNzBAm ゲル微粒子は、既報の様に構造色は見られず、白色の堆積物を生じ(**Figure 1-2-14(A)(b)**)、ミクロな構造を SEM にて観察したところ、既報の様に微粒子が間隔を空けて堆積している構造は見られず、粒子が重なり、無秩序にゲル微粒子が堆積していることが分かった。(**Figure 1-2-14(B)(b)**) よって乾燥構造からもゲル微粒子が気水界面に吸着していないことが示唆される。また、ゲル微粒子分散液の乾燥構造は、気水界面の挙動を良く反映していることが分かる。以上の結果から、両親媒性のモノマー単体では表面張力を低下させていたにもかかわらず、粒子としたことで気水界面吸着能が低下していることから、粒子とした構造が気水界面へのゲル微粒子の吸着に起因していることが分かる。

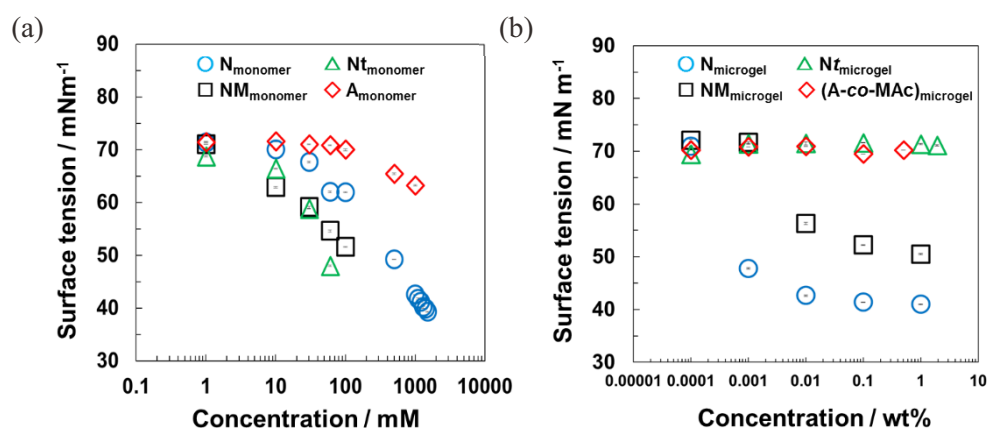


Figure 1-2-13. Surface tension of (a) monomer aqueous solution and (b) microgel dispersions. The samples were measured by Wilhelmy method at 25 °C.

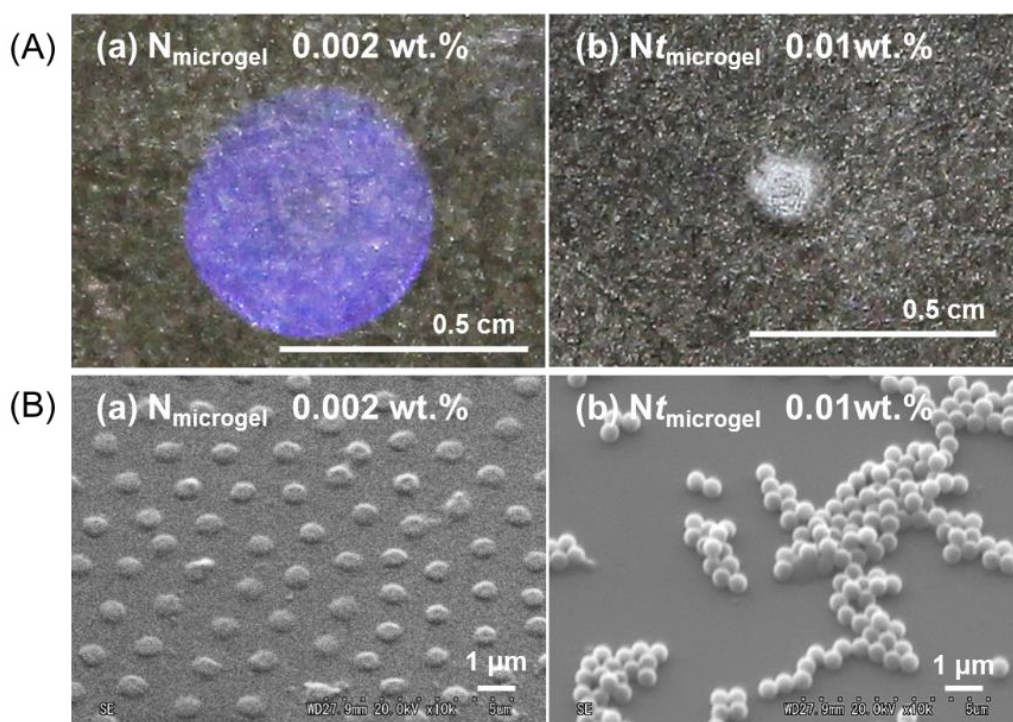


Figure 1-2-14. Drying structures of (a) pNIPAm and (b) pNtBAm microgel dispersion. The microgels were dried at 25 ± 2 °C and 10 % (RH)

そこで、次にゲル微粒子のどんな構造が気水界面への吸着に影響を与え得るのか検討を試みた。まず先ほどの実験条件を考えると、25 °C の水中において pNIPAm はコイル状態でありゲル微粒子は膨潤している。一方、pNtBAm ゲル微粒子に関しては、架橋された高分子鎖はグロビュール状態であり、微粒子は収縮状態となっている。(Figure 1-2-15) そこでこのゲル微粒子の膨潤収縮状態が気水界面の吸着能に影響していないか、検討を試みた。pNIPAm の温度応答性を活用し、pNIPAm の下限臨界共溶温度前後においてゲル微粒子分散液を乾燥させたところ、膨潤状態では既報通りゲル微粒子は間隔を空けて堆積し、構造色を示したのに対し、収縮状態でゲル微粒子を乾燥させたときには、ゲル微粒子はランダムに堆積し、結果として白色の堆積物を示した。(Figure 1-2-16) よって、この結果からやはりゲル微粒子の膨潤収縮状態がゲル微粒子の気水界面吸着能を変化させていることが分かり、結果として得られる薄膜の構造もかわることが分かった。pNtBAm の場合、吸着部位となりうる tert-butyl 基とアミド基が気水界面に向き、吸着しようとしても、疎水部の tert-butyl 基が疎水性会合によって集合してしまっているため、気水界面への吸着が抑制されてしまっているのではないかと考えられる (Figure 1-2-15)

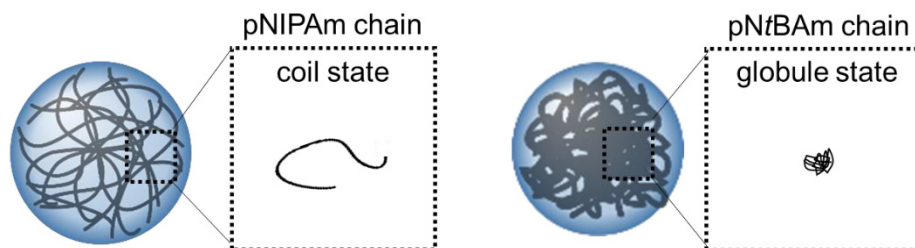


Figure 1-2-15. Schematic images of (left) pNIPAm or (right) pNtBAm microgel in aqueous media.

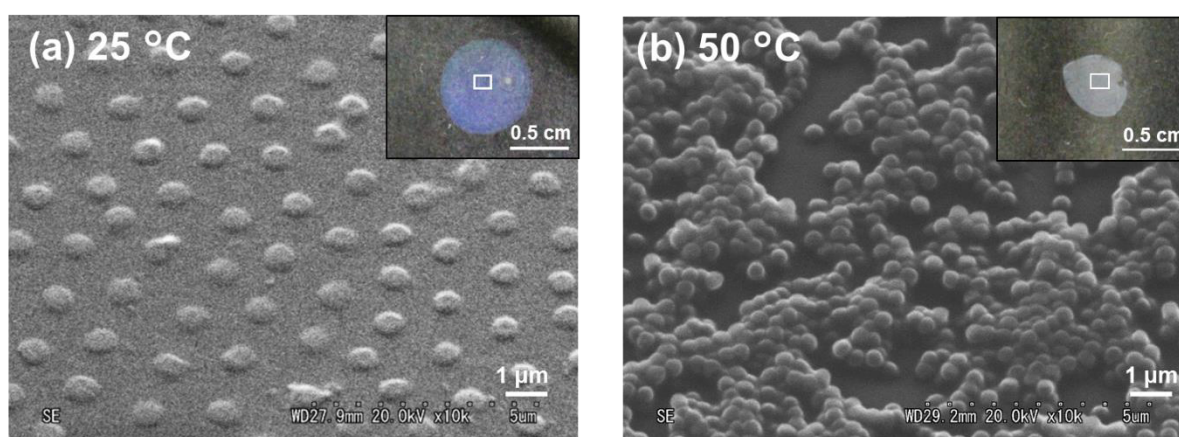


Figure 1-2-16. Drying structures of pNIPAm microgel dispersions. The microgels were dried at 25 °C (Left) and 50 °C (Right).

2.8.4. 気水界面への吸着に必要な pNIPAm 層の厚みについて

微粒子表面に吸着部位となる pNIPAm がどれほど存在すれば気水界面に吸着するのか検討した。目的の達成のため、活用する微粒子は、固体様の poly(styrene-co-NIPAm) 微粒子に対し、その粒子表面に pNIPAm 層を導入してコアシェル型の微粒子を作製し、そのシェル層の厚みと気水界面吸着能を評価することで目的の達成を試みた。作製した微粒子の物性は Table 1-2-4 に示す。流体力学的直径の 25 °C の結果から、シェル層の薄いもので 28 nm、厚いもので 222 nm の厚みを持つコアシェル微粒子が作製できたことがわかる。また、得られた粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、球状で単分散性の高い粒子が得られた (Figure 1-2-17)。得られたコアシェル微粒子の薄膜形成能を確認するため、これまでと同様にポリスチレン基板上に滴下し、乾燥させた。結果を Figure 1-2-18 に示す。比較としてシェル層導入前のコア粒子も同様に乾燥させている。(Figure 1-2-19) まず pNIPAm 層を導入していないコア粒子は、0.01, 0.001, 0.0005 wt.% 微粒子濃度の条件において、液滴の幅が減少し、これまでの知見からすると気水界面に吸着していないことを示唆している。コア粒子分散液の表面張力 γ をみると、水の表面張力を低下させており、気水界面に吸着していることを示唆する結果が得られた。水の表面張力を下げるが、配列しない poly(styrene-co-NIPAm) 微粒子の液中の挙動を追跡するため、次に光学顕微鏡にて同様に観察した。

コアシェル粒子は、気水界面にて固定され、その構造が基板上に転写されたのに対し、コア粒子は、気水界面付近に微粒子は観察されるものの、気水界面には固定されておらずブラウン運動をしていた。よって微粒子は乾燥とともに斑に堆積し、その乾燥構造は無秩序となったと考えられる。では何が水の表面張力を低下させているのか確認するため、遠心精製後の上澄みの表面張力を測定したところ、水の表面張力は低下した。よって、コア粒子に取り込まれていない pNIPAm 鎖が影響していることが考えられる。このコア粒子に pNIPAm シェル層を導入したコアシェル微粒子は、0.001wt.%の微粒子濃度の時に薄く青い薄膜を形成し、pNIPAm ゲル微粒子分散液と同様な乾燥過程を経ることがわかった。乾燥構造における微粒子の分布を評価するため、走査型電子顕微鏡にて観察を行ったところ (Figure 11-2-18(c))、コアシェル粒子は間隔をあけて堆積していることがわかった。以上の結果から、シェルに導入した pNIPAm 層の厚みにより乾燥構造が変わることが分かり、気水界面への吸着にはコア粒子を覆うような pNIPAm 層が必要であると考えられる。用いた固体様のコア粒子にも少なからず pNIPAm が導入されていることを考えると、導入したゲル状の膨潤した pNIPAm 層が気水界面に吸着するうえで重要かもしれない。

Table 1-2-4. hydrodynamic diameter and shell thickness of polystyrene, poly(styrene-co-NIPAm) microgels, and core shell microgels.

Code		$D_{h\ 25}$ [nm]	$D_{h\ 40}$ [nm]	Shell thickness [nm]	γ [mN/m]
pStyrene	microgel	467	-	-	74.5
cSt90N10	microgel	367	-	-	44.3
cs(St90N10/N50mM)	microgel	424	367	28	43.4
cs(St90N10/N100mM)	microgel	778	419	205	42.4
cs(St90N10/N200mM)	microgel	811	-	222	42.1

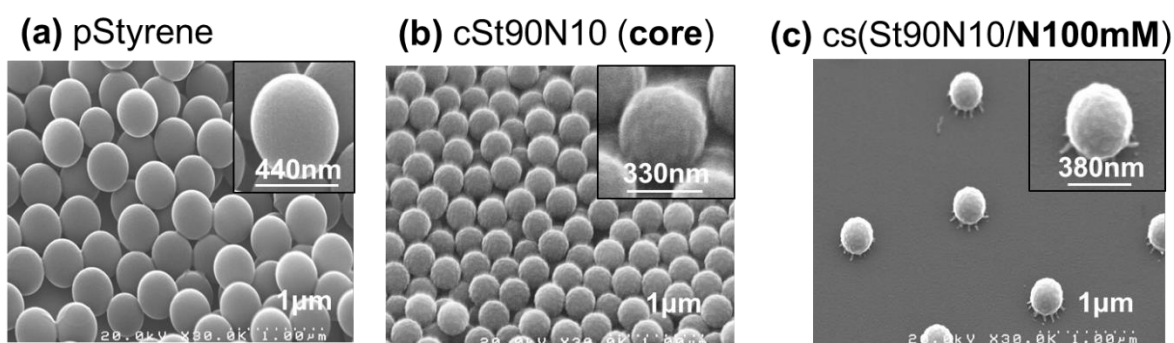


Figure 1-2-17. FE-SEM observation of (a) polystyrene, (b) core, (c) core-shell particles.

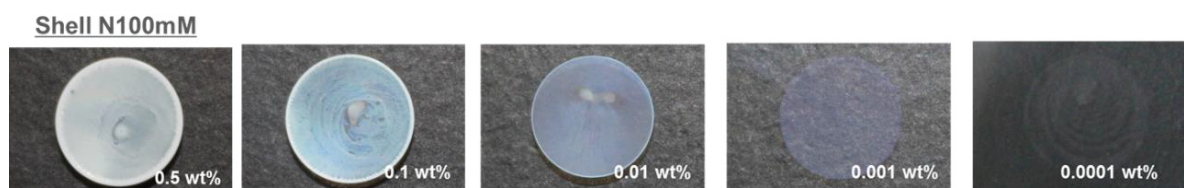


Figure 1-2-18. Dried structure of core-shell particle dispersions. The dispersions were dried at room temperature. When 0.001 wt.% microgel dispersion was dried at the temperature, the dried structure showed the structural color.



Figure 1-2-19. Dried structure of core particle dispersions. The dispersions were dried at room temperature.

2.9. 結論

乾燥現象におけるゲル微粒子分散液の基本的な乾燥過程に関して、サイズや架橋度はほとんど影響しないということが分かり、液滴を垂らした直後にすでにゲル微粒子が吸着していることが分かった。またゲル微粒子分散液内の対流現象は、既報の報告とよく一致しており、液滴内の対流に関しては固体粒子と同様に考えられる。ゲル微粒子の気水界面吸着には少なくとも 30 nm 程度の pNIPAm 層が必要であることがわかり、特に化学種の影響では、構成要素が両親媒性を持つだけでなく、架橋した高分子鎖の膨潤・収縮状態も重要であることが新たに分かった。

2.10. 参考文献

- 1-2(1) Narumi, A.; Kimura, Y.; Kawaguchi, S. Precipitation polymerization of *N*-tert-butylacrylamide in water producing monodisperse polymer particles *Colloid Polym Sci* **2012**, 290:379–384.
- 1-2(2) Kawaguchi, M.; Saito, W.; Kato, T. Poly(*N*-isopropylacrylamide) Films at the Air-Water Interface *Macromolecules* **1994**, 27, 5882-5884.
- 1-2(3) Kawaguchi, M.; Hirose, Y.; Kato, T. Effects of Temperature and Concentration on Surface Tension of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions. *Langmuir* **1996**, 12, 3523-3526.
- 1-2(4) Zhang, J.; Pelton, R. Poly(*N*-Isopropylacrylamide) at the Air/Water Interface. *Langmuir* **1996**, 12, 2611-2612
- 1-2(5) Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions. *Langmuir* **2012**, 28, 12962–12970
- 1-2(6) Kaniya, H. *Jpn. Soc. Color. Mater.* **2013**, 86, 26-30

- 1-2(7) Hu, H.; Larson, R. G. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir* **2005**, 21, 3972–3980.
- 1-2(8) Joshua R. Trantum, Zachary E. Eagleton, Chetan A. Patil, Jason M. Tucker-Schwartz, Mark L. Baglia, Melissa C. Skala, and Frederick R. Haselton *Langmuir* **2013**, 29, 6221–6231

第二章

気水界面における カチオン性とアニオン性のゲル微粒子の集積

第二章 気水界面におけるカチオン性とアニオン性のゲル微粒子の集積

第一節

第一章で検討してきた膨潤した両親媒性のゲル微粒子に特徴的に見られる、気水界面吸着現象に伴う自己組織化を活用し、この章では、ゲル微粒子間の引力を調整し、実際にゲル微粒子を集積させた検討について表記する。集積体構造の調整に向け、1.1.1 項で述べた様に、ゲル微粒子特有のゲル微粒子の密度に由来する高い分散安定性に注目し、活用する引力相互作用は、カチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子間の静電的引力を選択した。また、これまでは同様の性質を持つ pNIPAm ゲル微粒子の検討に対し、異なる性質をもつ pNIPAm ゲル微粒子を混合することで、異種混合系での検討に拡大し、集積体の多様化を試みている。

第一節では、まず集積体を構築していくうえで重要となる、カチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子間の静電的引力に関するコロイド安定性について検討を行なった。この検討から、ゲル微粒子間に引力が働く中でも、不可逆な凝集に至らず、分散する条件があることが分かり、ゲル微粒子の集積状態を可逆的に調整できることを見出した。

第二節では、このゲル微粒子特有の調整可能な粒子間相互作用を活用し、第一章で検討してきた薄膜形成過程の知見と結び付け、気水界面におけるゲル微粒子の集積化の発展を試みた。それではまず、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子間相互作用の話に入るにあたり、粒子間相互作用に関する背景から以下に説明していく。

3.1. 緒言

分散媒と分散質からなるコロイドの分散安定性の制御は、次世代先端技術への応用の期待から様々な分野で関心を集めている。例えば、コロイド粒子の粒子間相互作用の精密な制御はセラミックスの成形過程において、その分散液の調製が得られる製品の特性や品質に影響するため非常に重要とされている。¹ これまでの粒子間相互作用に関する議論は、1 種類のみ微粒子分散液に関して研究が盛んに行われてきた。1 種類の微粒子分散系においては、古来より、DLVO 理論によって、シリカやポリスチレン粒子といった電荷によって安定化される粒子間の相互作用が定量的に評価されてきた。²⁻⁴ 実際に、シリカやポリスチレン粒子といった固体粒子のコロイド安定性は、イオンや高分子鎖を粒子表面に吸着させることで制御される。

上述した流れに対し、最近では、得られる性質や構造の多様性化に向け、異なる種類の微粒子を混合した系に注目が集まっている。それに伴いその粒子間相互作用についても関心が高まりつつある。これまでに、正電荷と負電荷の固体様の粒子を活用することにより、その凝集する速度や凝集物の構造について検討がおこなわれてきた。⁵⁻⁹ さらに、異なる種類の微粒子からなるヘテロな凝集物は、生体細胞の足場材といった先端材料への応用も期待されている。¹⁰⁻¹¹ 上記した検討はあるものの、異種微粒子混合系の中でも特に、異なる表面電荷を有した微粒子同士を混合した系についてはそれほど知られていない。

固体微粒子と比較して柔らかい粒子を利用した2成分混合系は、これまでの固体粒子の検討では見たことのないユニークな相挙動を発揮する可能性を秘めている。また最近では、柔らかい微粒子であるヒドロゲル微粒子は、温度や pH、光、化学反応といった外部刺激によって物理的/化学的性質を調整可能なため注目を集めている。¹²⁻¹⁷ この性質を利用し、DDS¹⁸⁻²¹ や化学/生物学的分離担体、^{22,23} フォトニック結晶、²⁴⁻²⁷ 乳化剤、²⁸⁻³⁰ マイクロリアクター、³¹⁻³⁵ マイクロレンズ、^{36,37} 色の調整が可能なエタロンなど、³⁸ 多彩で魅力的な応用が提案されている。さらに、ヒドロゲル微粒子の特徴として、1.1.1 で述べた様に、その粒子の外側に位置する水和した高分子鎖間に反発が生じ、高い分散安定性を示す。上述した多彩な性質のため、ヒドロゲル微粒子は硬質粒子に比べ、非常に多様な相挙動を示すと推察できる。ヒドロゲル微粒子の2成分混合物に関する報告はいくつかある。³⁹⁻⁴⁴ Snoswell らはカチオン性の p2VP ゲル微粒子とアニオン性 pStyrene 粒子のヘテロ凝集について検討を行った。³⁹ 彼らはアニオン性シリカナノ粒子を添加すると、その粒子はカチオン性のゲル微粒子の表面に吸着するため、ナノ粒子を添加することでヘテロ凝集の成長が停止することを明らかにした。Iyer と Lyon は、サイズの異なる二つのアニオン性ゲル微粒子を使用して、コロイド結晶中のゲル微粒子の自己治癒特性について報告している。⁴⁰ Hou らは光散乱と高分解能透過型電子顕微鏡を用いて、正電荷と負電荷に帯電したゲル微粒子のソーティングにおける塩の効果について報告している。⁴¹ 彼らは、細胞選別へのイオンの役割を理解するために簡単なモデルとして、アニオン性の poly(*N*-isopropylacrylamide- co-sodium acrylate)ゲル微粒子とカチオン性の poly(*N*-isopropylacrylamide-co-vinylbenzyl trimethylammonium chloride)ゲル微粒子を使用した。このようにいくつかの報告はあるものの、我々の知る限りカチオン性とアニオン性のゲル微粒子を混合した検討は、この当時ここに挙げたものしかなく、特に正電荷と負電荷のゲル微粒子を混合した2種混合系に関しては、明確にすべきやり残した課題はまだ多い。

そこで本研究では、ヒドロゲル微粒子の集積に向け、この2成分混合系の基礎的知見を押しやるべく、正電荷と負電荷のゲル微粒子を混合した際のコロイド安定性について、実験的に広範囲に渡り検討を行った。これまでと同様にモデルとするため、pNIPAm ゲル微粒子を選択した。正と負の電荷は、重合開始剤由来の電荷を活用し、ゲル微粒子を作製した。本検討においては、現象を単純化するために各ゲル微粒子のサイズはほぼ等しくなるように調整し、凝集の速度、相挙動、および凝集構造を、紫外可視分光法(Uv-vis)、光学顕微鏡法、電解放出型走査型電子顕微鏡法(FE-SEM)により評価した。また、分散・凝集状態の可逆性についても検討を行なった。

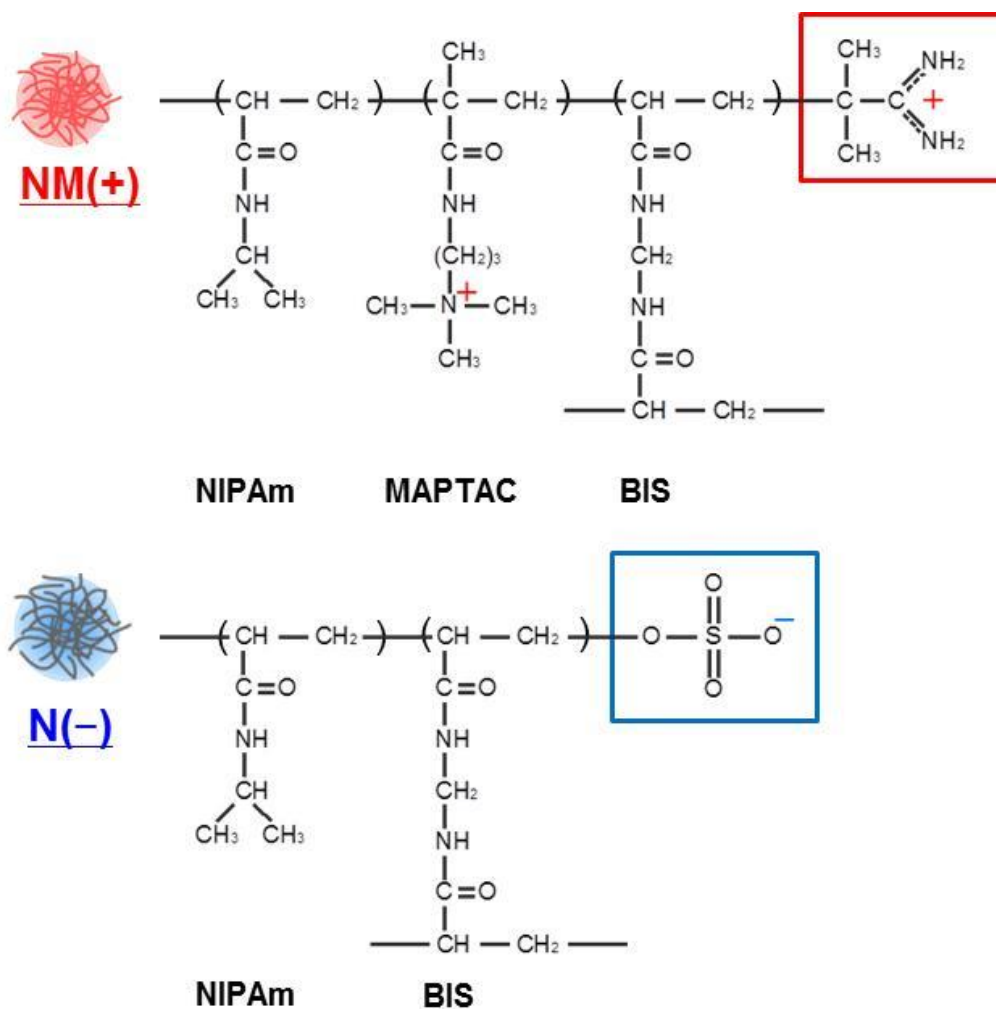
3.2. 実験項

3.2.1. 試薬

この検討で活用している試薬はすべて和光純正試薬から購入した物をそのまま用いている。第一章と同様に、使用している水は、一度蒸留した物をイオン交換し、サンプル調整に活用している。(EYELA, SA-2100E1).

3.2.2. カチオン性ゲル微粒子の合成

カチオン性のゲル微粒子の合成のため、重合開始剤にはカチオン性のアミジノ基を高分子鎖の末端に導入可能な V-50 を活用し、水系における沈殿重合法によって作製した。しかし、電気泳動移動度の結果から、V-50 のアミジノ基の電荷だけでは不十分であることが分かったため、カチオン性のコモノマーである MAPTAC を共重合している。まず、モノマー(NIPAm, BIS, MAPTAC)を 4 つ口フラスコ内に入れ、次いで水を同様に加えた。重合過程における、主に MAPTAC の静電的斥力を抑制するため、モノマー溶液内の塩濃度を調整している。モノマー溶液中の溶存酸素を窒素ガスによって取り除き、重合開始剤 V-50 をモノマー水溶液中に注入し、重合を開始した。得られたゲル微粒子分散液を室温まで冷やし、精製は遠心・再分散の過程を繰り返し精製した。このカチオン性のゲル微粒子は、NM(+)と表記し、その化学種の組成は Scheme 2-1-1 に示す



Scheme 2-1-1. Chemical structures of the microgels in this study. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.2.3. アニオン性ゲル微粒子の合成

アニオン性ゲル微粒子も上述したカチオン性ゲル微粒子とほぼ同様に、アニオン性の重合開始剤である KPS を活用し、水系の沈殿重合法により作製した。遠心精製を行い、透析を行った。このアニオン性のゲル微粒子は **N(-)** と表記し、仕込んだ化学種の組成は **Scheme 2-1-1** に示す。

3.2.4. 評価方法

ゲル微粒子の流体力学的直径は、動的光散乱法によって測定した。測定している装置の変更はないため、具体的な測定方法は割愛する。

電気泳動移動度は、マルバーンの ZetasizerNanoZS (Malvern, Zetasizer software Ver. 4.20) を活用し、測定した。この装置ではゲル微粒子の電気泳動移動度を見積もるにあたり、レーザードップラーの原理を活用している。

微粒子分散液の分散・凝集状態は、紫外分可視光法(JASCO, V-630iRM)、目視観察 (Canon, EOS kiss×4)、光学顕微鏡法 (Olympas, BX51)、FE-SEM によって評価した。上記に関連するゲル微粒子分散液の透過率は、紫外分可視光法(JASCO, V-630iRM)によって見積もっている。

ゲル微粒子の乾燥構造は、FE-SEM によって観察した。(FE-SEM, Hitachi Ltd., S-5000) 微粒子分散液をポリスチレン基板上に滴下し、乾燥後、Pt/Pd の蒸着を行い観察した。

3.3. 結果と考察

3.3.1. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の合成と評価

カチオン性のゲル微粒子 (**N(+)**) アニオン性のゲル微粒子 (**N(-)**) は、水中における沈殿重合法により作製した。この重合法は温度応答性ゲル微粒子を合成する一般的な方法であり、仕込んだモノマーと得られるポリマーの媒体中における溶解性の違いを活用する方法である。モノマーが重合され、鎖長が伸び、やがて臨界鎖長に達したところで高分子鎖が媒体中にて相分離し、析出してくる微粒子生成重合である。¹²⁻¹⁵ 本研究では、pNIPAm を基本とするゲル微粒子を作製した：pNIPAm は $\sim 31^{\circ}\text{C}$ において下限臨界共溶温度 (LCST) を示し、その温度を境に高分子鎖が広がったコイル状態から高分子鎖が折りたたまれたグロビュール状態へとその形態を変化させる。⁴⁵⁻⁴⁶ その pNIPAm から構成されるゲル微粒子は、架橋した pNIPAm 鎖の性質を引き継ぎ、その LCST 付近で膨潤状態から収縮状態へと体積の変化を示す微粒子となる。⁴⁷ まず、それぞれのゲル微粒子の電荷について評価を行った。**N(+)**、**N(-)**ゲル微粒子の電気泳動移動度 (EPM) は、 25°C の水中においてそれぞれ正と負を示した(正： $1.637 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、負： $-0.590 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)。結果より、正電荷と負電荷を有するゲル微粒子が得られたことが分かる。ここで、温度応答性の結果に注目すると、ゲル微粒子が膨潤状態のときの EPM は低い値を示したのに対し、収縮状態では高い値を示していることが分かる。さらに膨潤状態において、EPM の値は NaCl 濃度を増加させるとほとんど 0 に近づく (**NM(+)**; $0.090 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ([NaCl] = 1 mM)、 $0.005 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ([NaCl] =

10mM)、**N(-)**; $-0.109 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ([NaCl] = 1 mM), $-0.075 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ([NaCl] = 10 mM))。この塩濃度の増加に伴う電気泳動移動度の低下は、各塩濃度において流体力学的直径の値はほとんど変化していないことから考えると(**NM(+)**; 615 nm ([NaCl]=1 mM)、609 nm ([NaCl]=10 mM)、**N(-)**; 638 nm ([NaCl]=1 mM)、627 nm ([NaCl]=10 mM))、電解質の静電遮蔽効果に起因していると考えられる。

次に、ゲル微粒子の単分散性を確認するために、ゲル微粒子の温度応答性を活用し**NM(+)**、**N(-)**のコロイド結晶を作製した。^{25,26} 各サンプルの光学顕微鏡写真を **Figure 2-1-1** に示す。**N(+)**、**N(-)**どちらのサンプルも六方最密構造で並んでおり、その規則的な配列から、どちらも構造色を示す。以上の結果より、**N(+)**、**N(-)**の単分散性が高いことが分かった。

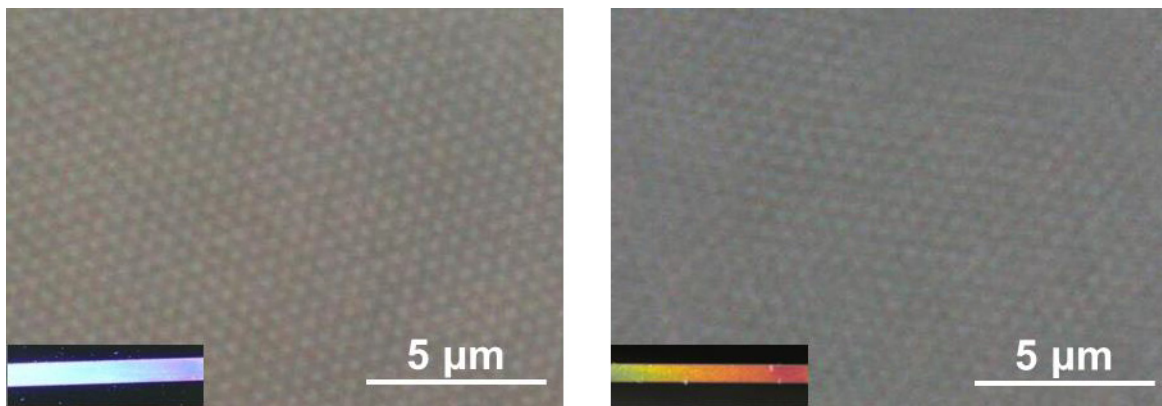


Figure 2-1-1. Optical microscope images of microgel colloidal crystals assembled from (a) **NM(+)** and (b) **N(-)** microgels in deionized water at 25 °C. Microgel concentrations are 5.0 wt.% in each case. Insets are photographs of each microgel assembly in the rectangular capillary tube. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.3.2. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の温度応答性

次に、各ゲル微粒子の温度応答性について評価した。**Figure 2-1-2** に**NM(+)**、**N(-)**の流体力学的直径の温度依存性を示す。どちらのゲル微粒子も温度の上昇とともに流体力学的直径は減少しほぼ同様の曲線を描いている。また各ゲル微粒子は ~ 33 °C で体積変化をしていることもわかった。膨潤状態における各ゲル微粒子の大きさはどちらも ~ 600 nm、収縮状態では ~ 250 nmであった。体積変化点がわずかに高温側にシフトしている様子が荷電モノマーを少量仕込んだ**NM(+)**に観察された：荷電モノマーが粒子内部に導入された場合、ゲル微粒子の体積変化温度を上昇させることはよく知られている。続いて、**NM(+)**、**N(-)**のEPMの温度依存性を **Figure 2-1-3** に示す。温度が低い時（体積変化前）、EPMの値はほぼ0に近い。一方で温度を上昇させていくとEPMは上昇し、今回の検討では45 °Cを最大値とした。このEPMの上昇は、ゲル微粒子が昇温に伴い収

縮し、粒子を構成する高分子鎖の密度の増加に伴って、ゲル微粒子の表面電荷密度が上昇したためだと考えられる。Figure 2-1-2, 3 より、各ゲル微粒子の EPM の値は、ゲル微粒子の膨潤度に依存し、温度によって調整可能であることが分かった。結果として、我々はカチオン性とアニオン性の動電現象を調整可能なゲル微粒子を得たことが分かった。ここで、流体力学的直径と EPM の温度依存性に見られるそれぞれの値の変化点の違いは、おそらくゲル微粒子の架橋構造の不均一性によると推察する。⁴⁸

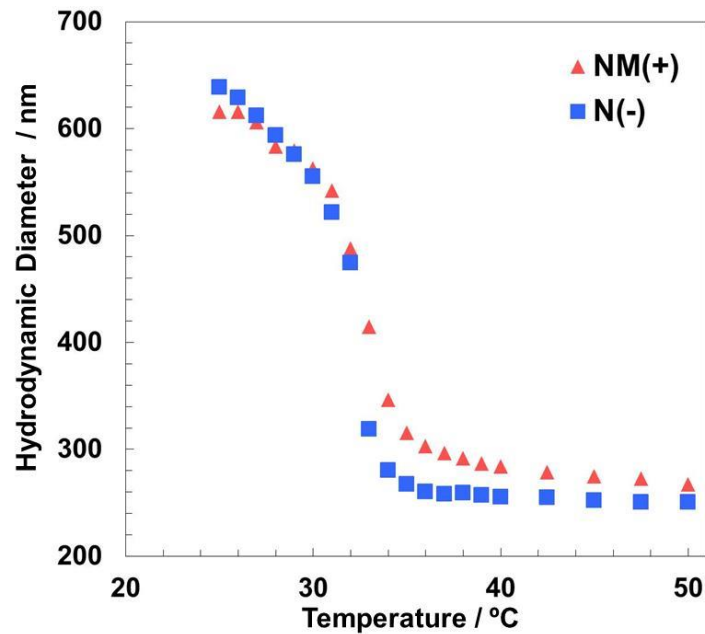


Figure 2-1-2. Temperature dependence of hydrodynamic diameter for NM(+) (red triangle) and N(-) microgels (blue square) as measured by dynamic light scattering. Microgels (~0.005 wt.%) were dispersed in 1 mM NaCl solutions. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

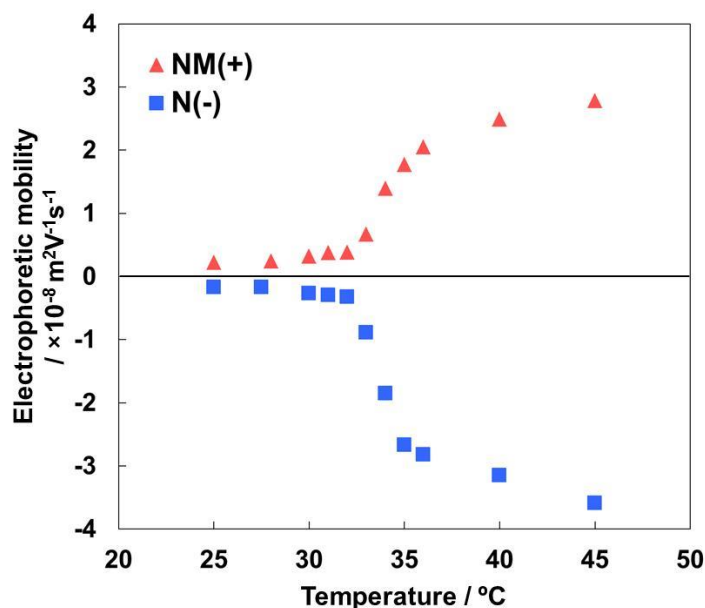


Figure 2-1-3. Temperature dependence of electrophoretic mobility for NM(+) (red triangle) and N(-) microgels (blue square) by laser Doppler velocimetry. Microgels (~0.005 wt.%) were dispersed in 1 mM NaCl solutions. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, *27*, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.3.3. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の各塩濃度における各々の分散・凝集状態

ゲル微粒子の分散安定性における塩濃度の影響について検討するために、各塩濃度における透過率の温度依存性を検討した (Figure 2-1-4)。ここでは、すべての系において攪拌により均一化を行っている(800 rpm)。温度の上昇とともに透過率は減少しており、特にすべての系において体積変化温度~33°Cで、その透過率は大きく低下した。この透過率の低下は、ゲル微粒子の収縮に伴う散乱断面積の上昇によるものだと考えられる。電解質濃度が低い時 (0-10 mM, N(+); 0-1mM, N(-))、体積変化を示した温度後の透過率は、ほぼ一定であった。一方で電解質濃度が高い時 (50mM, N(+); 10-50 mM, N(-)) の透過率は、一度低下したところからさらに低下し、その後、体積変化温度以上で著しく増加した。この顕著な変化は、ゲル微粒子の凝集挙動に起因していると考えられる。実際に、測定後これらのサンプルを目視において観察したところ、実際に凝集物が存在していた。この体積変化後において同符号のゲル微粒子が凝集する要因としては、電解質によって、ゲル微粒子の分散安定性を担っていた静電的な反発力が遮蔽されたため、収縮し疎水的になった際の疎水的引力が、結果として勝ったためだと考えられる。

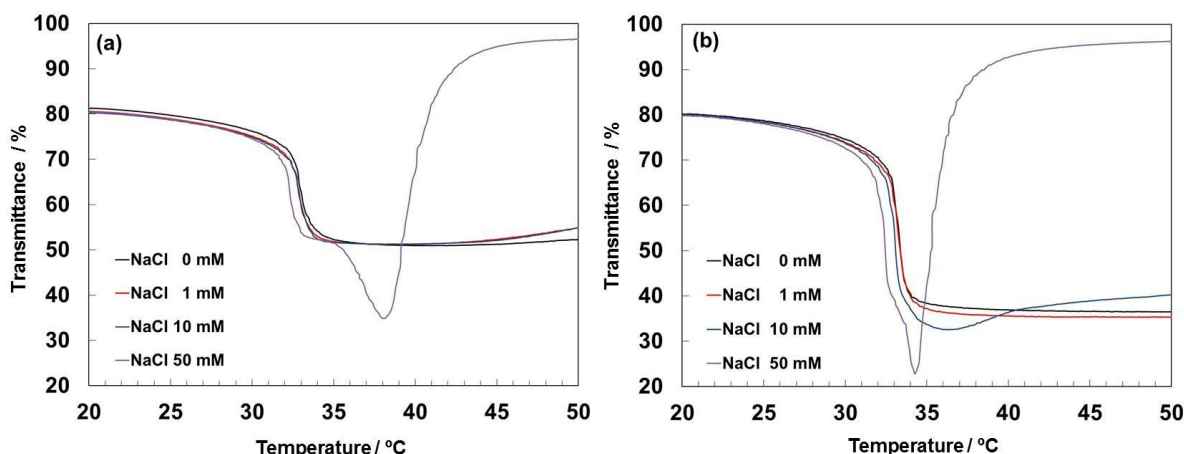


Figure 2-1-4. Temperature dependence of optical transmittance for (a) NM(+) and (b) N(-) microgel dispersions measured under each NaCl concentration. Microgel concentrations were 0.025 wt.% in each case. Temperature increased at the rate of 0.5 °C/min. The dispersions were stirred at 800 rpm for homogenizing. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.3.4. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子混合後の分散・凝集状態

まず同紫外可視分光光度計を活用し、NM(+), N(-)を混合した際の、大まかなゲル微粒子の分散・凝集挙動について評価を試みた(Figure 2-1-5)。こちらも全ての系において攪拌により系内を均一化している(800 rpm)。NM(+), N(-)を混合した際、その混合比は、同じ重量パーセント濃度、かつ同体積を一对一で混合し、最終的なゲル微粒子濃度は 0.025 wt.%に調整している。全ての系において、体積変化温度以上では(~33 °C)、互いのゲル微粒子は凝集し分散液の透過度は上昇した。実際に目視においてセル内を観察したところ、凝集物を確認している(Figure 2-1-5b 右の写真)。一方、すべての系において、体積変化温度前では目視において凝集物は観察されなかった。しかし、電解質の有無でサンプルを比較したところ、電解質を加えていない系においては、わずかに分散液が濁っている様子が観察された(Figure 2-1-5b 左の写真)。このような変化は、体積変化温度前で確認される (例えば 20 °C)。この体積変化温度前での透過率の違いを明らかにするため、一定温度(25 °C)において透過率の時間依存性を透過率から評価した(Figure 2-1-6)。攪拌を行いながら 5000 秒という時間スケールで測定を行ったところ、透過率の差はほとんど見られなかった。しかし、測定後セルを目視において確認したところ、電解質を加えていない系において多数の凝集物がセルに付着していた(Figure 2-1-6b 右の写真)。ゲル微粒子の挙動を見やすくするため、ゲル微粒子濃度を高くし検討を行なった。混合した後にピペッティングを行い系中の均一化を行った後、攪拌は行わず、そのまま静置し、観察を行ったところ(Figure 2-1-7)、電解質を加えていない系において微粒子の沈降が観察された。ゲル微粒子は~12 時間で沈降しきっていた。体積変化温度以上の場合、数分で凝集してしまう。言い換えると、NM(+), N(-)混合系は、体積変化

温度前において少量の電解質を加えることにより分散状態で安定することが分かった。実際に、混合系において電解質濃度を 1 mM に調整し観察を行ったところ、およそ 2 か月間はゲル微粒子の沈降は観察されなかった。

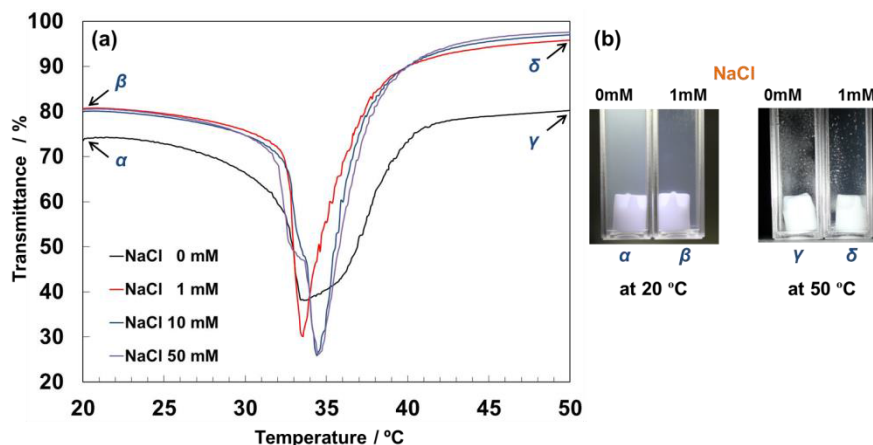


Figure 2-1-5. (a) Temperature dependence of optical transmittance for the binary mixtures of NM(+) and N(-) microgels measured under each NaCl concentration. Total microgel concentration was 0.025 wt.% in each case. Temperature increased at the rate of 0.5 °C/min. The mixtures were stirred at 800 rpm to homogenize them in the cuvettes. (b) Photographs of the mixtures under different conditions. The conditions (α - δ) correspond to those shown in (a). Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

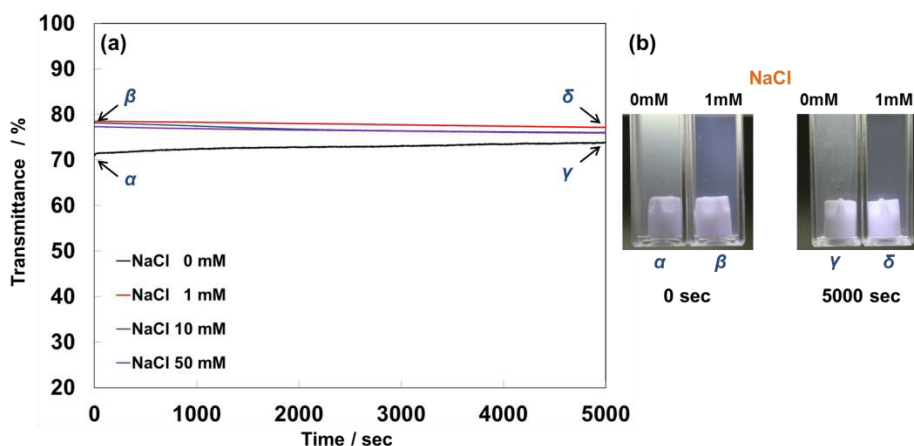


Figure 2-1-6. (a) Time dependence of optical transmittance for the binary mixtures of NM(+) and N(-) microgels measured at 25 °C under each NaCl concentration. Microgel concentrations were 0.025 wt.% in each case. The mixtures were stirred at 800 rpm to homogenize them in the cuvettes. (b) Photographs of the mixtures under different conditions. The conditions (α - δ) correspond to those shown in (a). Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

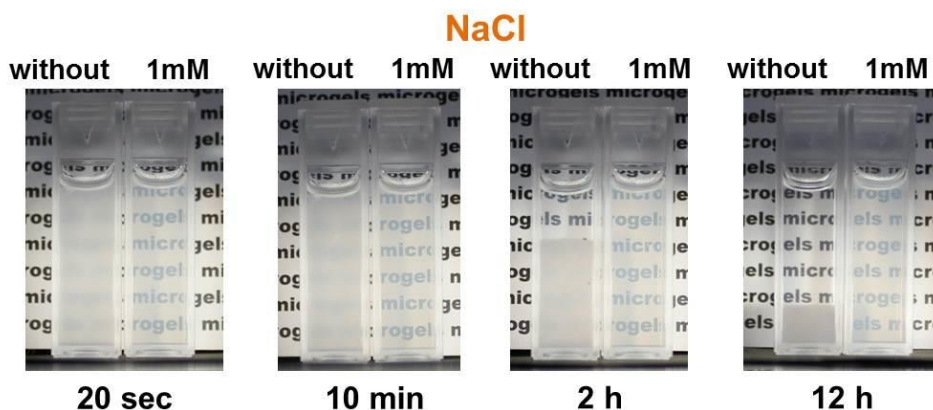


Figure 2-1-7. Observation of the binary mixtures of NM(+) and N(-) microgels at 25 °C without stirring. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.3.5. 各ゲル微粒子と混合後の分散・凝集状態のイオン強度と温度の関係

上述したように、NM(+)、N(-)を混合した際、温度と少量の電解質を活用することで、静電的引力を抑制し、コロイドを安定化させることが可能であった。よってこの結果もとに、単一の粒子系の検討も含め、イオン強度と温度に関する一連の分散・凝集状態を相図にまとめた(**Figure 2-1-8**)。ここで、分散状態の判断はサンプル調整から 12 時間後に目視において確認し、判断している。さらに、電解質を加えていない系のイオンの濃度は、電導度の計算から $\sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ として見積もった。²⁷よく知られているように、NM(+)ゲル微粒子は、電解質濃度が低い場合、ゲル微粒子の体積変化に関わらず分散状態であり(o)、電解質濃度が高いときは、コロイドとして不安定となり凝集する(●)(**Figure 2-1-8 (a)**)。通常このような凝集物は、固く凝集しているため完全には再分散しない。この基本的な傾向は、N(-)ゲル微粒子においても同様に見られた。10 mM の塩濃度に調整し混合した時には、35 °C と 40 °C において、微粒子が沈降し凝集していた(**Figure 2-1-8b ▲**)。この現象は、体積変化に伴う挙動かもしれない、この挙動については今後検討を行う予定である。**Figure 2-1-8c**に混合系における相図を示す。混合系の場合、体積変化温度以上では、電解質濃度によらず急速に凝集していることが分かる。これは水和していた高分子鎖が脱水和したため立体安定化効果が欠如したこと、特に低電解質濃度では、静電遮蔽効果の影響が低いため粒子間の静電的引力のため凝集したと容易に考えられる。対して、1 mM 以上の塩濃度の場合、体積変化温度前においてはカチオン性とアニオン性のゲル微粒子を混合したにもかかわらず分散状態で安定となり、それ以下の塩濃度だとコロイドとして不安定となり凝集し、ゆっくりと沈降する。最終的に 12 時間後には変化が見られなくなり、安定した(▲)。このような緩慢凝集は、水和し膨潤したゲル微粒子と粒子間の静電的相互作用によって説明できると考える。Okubo と Suzuki の報告では、水中において pNIPAm ゲル微粒子の周りに電気二重層が形成されるというこ

とが、コロイド結晶化の重要な役割を果たすことを提案している。^{27,49} 特に、徹底的に精製した時には、デバイ長はゲル微粒子のサイズと比較して大きく、無視することはできない。また、イオン交換樹脂を用いずデバイ長が短くなったとしても無視することが出来ない。²⁷

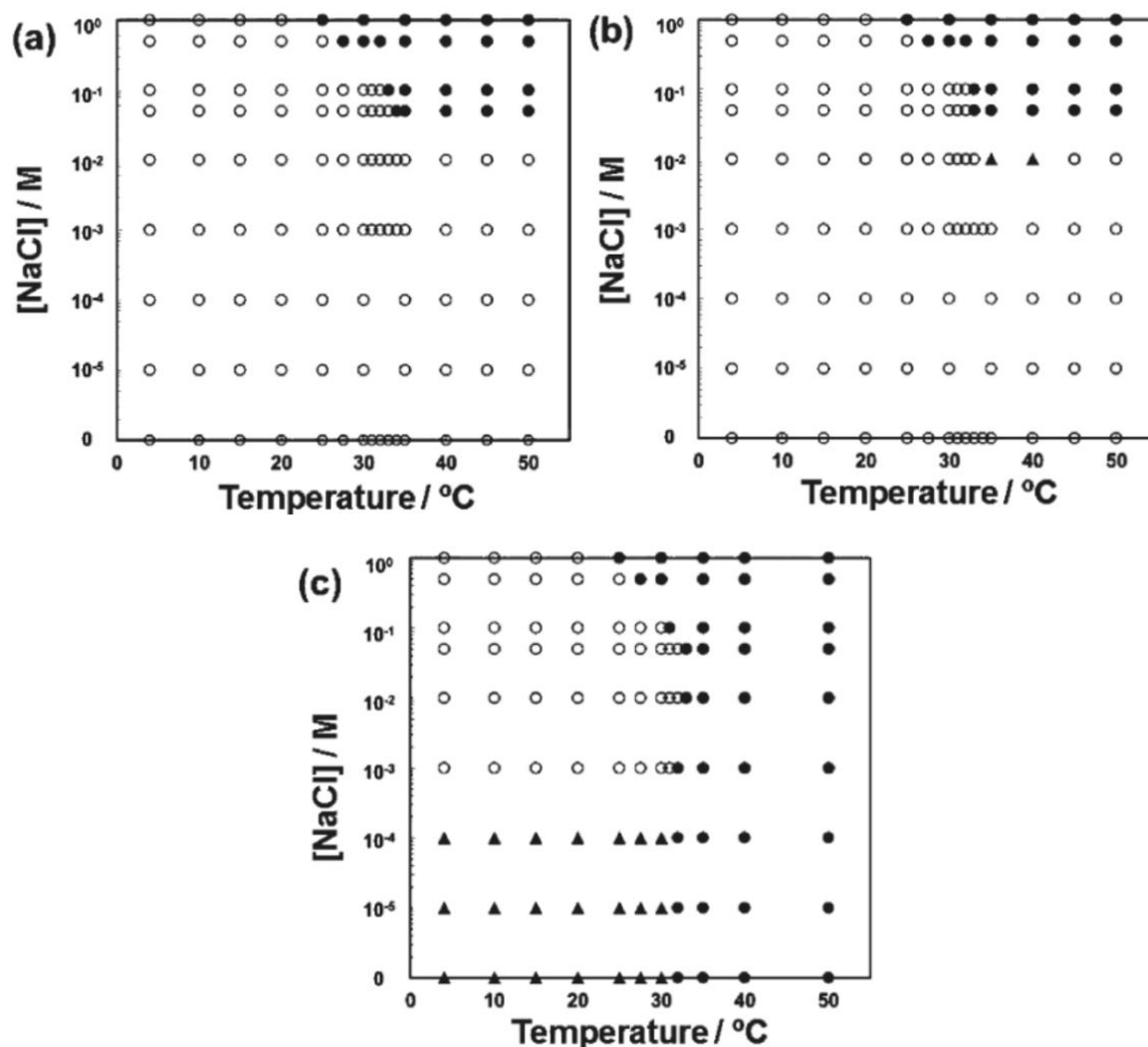


Figure 2-1-8. Phase diagrams of (a) NM(+) microgels, (b) N(-) microgels, and (c) the binary mixtures of NM(+) and N(-) microgels as a function of temperature and salt concentration. Open circle: colloidally stable, solid triangle: colloidally unstable (slow flocculation), solid circle: colloidally unstable (fast flocculation). Microgel concentrations were 0.1 wt.% in each case. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, *27*, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.3.6. 分散・凝集状態におけるカチオン性とアニオン性ゲル微粒子混合系の薄膜構造

次にカチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる凝集物の構造を解明するため FE-SEM にて観察を行った。サンプルは 10 μL の微粒子分散液をポリスチレン基板に垂らし、乾燥させた。第一章でふれた様に、一般的に pNIPAm ゲル微粒子分散液を平らな基板上で乾燥させると、その乾燥構造は間隔を空けて堆積する。⁵⁰⁻⁵² Figure 2-1-9a,b に示すように、NM(+), N(-) の各ゲル微粒子分散液の乾燥構造は、既報と同様に間隔を空けて堆積した。一方で混合系の場合、凝集状態を示した電解質を加えていない系においては、ゲル微粒子が連なった凝集物が観察された (Figure 2-1-8c)。この時、ゲル微粒同士は凝集しているにもかかわらず、垂らした液滴内の広い範囲において単層構造を形成しており、凝集物が重なったような多層の乾燥構造は形成されなかった。これは第一章で検討してきた薄膜形成過程から考えると、まずゲル微粒子が気水界面に吸着し、その後、気水界面にて凝集し、基板に転写されたために、単層でかつゲル微粒子が凝集した薄膜が得られたのではと考えられる。この集積体形成過程の詳細については、次の節にて説明する。上述した結果に対し、少量の NaCl を添加し、互いのゲル微粒子同士を分散状態で安定させ、乾燥させたときには、各々のゲル微粒子が間隔を空けて堆積した構造が観察された (Figure 2-8d)。このとき、乾燥した試料に対して純水をやさしくかけて洗浄し NaCl の固体を除去している。また、その洗浄工程が得られる乾燥構造に影響を与えなかったことを確認している。

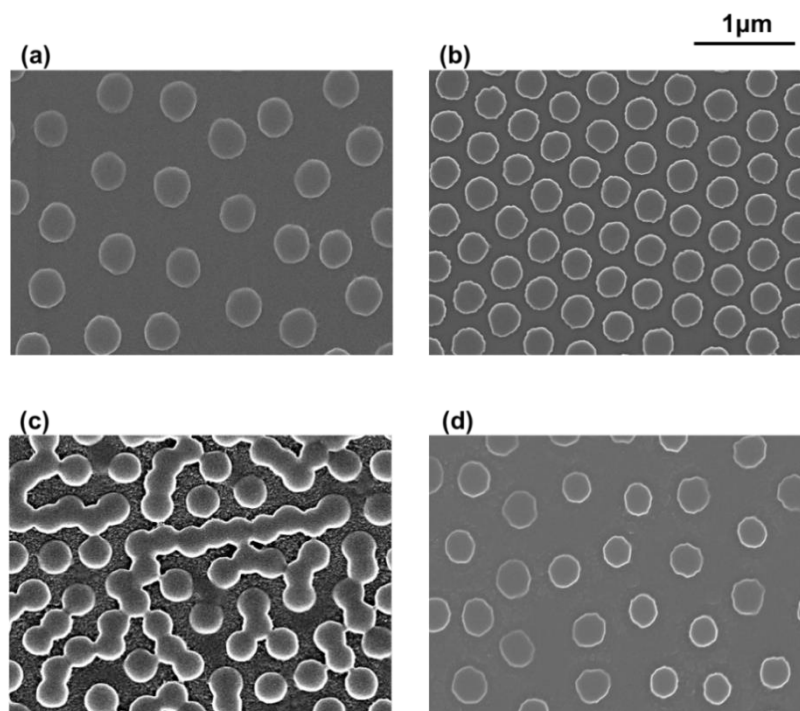


Figure 2-1-9. SEM images of (a) NM(+) microgels, (b) N(-) microgels, (c, d) the binary mixtures of NM(+) and N(-) microgels deposited on a polystyrene substrate dried at 25 °C. Sample of (d) was prepared by drying the mixture with 1 mM NaCl, after which NaCl was washed with deionized water gently and repeatedly. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.3.7. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子からなる凝集体の再分散性

さらにゲル微粒子からなる凝集体の再分散性について検討を行った。Figure 2-1-10 に凝集から再分散への過程を示す。NM(+)と N(-)ゲル微粒子は、凝集のさせ方を変え検討を行った：1つは、温度を上昇させ急速に凝集させ(Figure 2-1-10 上部)、2つ目は、電解質は加えず室温でゆっくりと凝集させる方法を行った(Figure 2-1-10 下部)。それぞれの手順の後、まず、ヒドロゲル微粒子が膨潤する温度に調整し、そして最終的な塩濃度が 1 mM となるように電解質を添加し 1 時間攪拌を行うことで再分散を試みた。結果、収縮状態から急速に凝集させ再分散を行った系では、多数の凝集体が観察されたのに対し、膨潤している状態から緩慢凝集させ再分散を行った系においては、見た目では凝集体は観察されなかった。マイクロなスケールにおいても凝集体が形成されていないか確認するため、光学顕微鏡により観察したところ、急速凝集から再分散を試みた系においては、明らかに凝集体が存在したのに対し、緩慢凝集から再分散を試みた系においては、凝集体はほぼ存在していないことが分かった。どちらの条件でも互いに凝集はするものの、膨潤状態において再分散が可能であったことから、ゲル微粒子の外側に位置する水和した高分子鎖による立体安定化効果によって、今回観察した時間スケールにおいては、不可逆な凝集に至らなかったのではないかと考えられる。

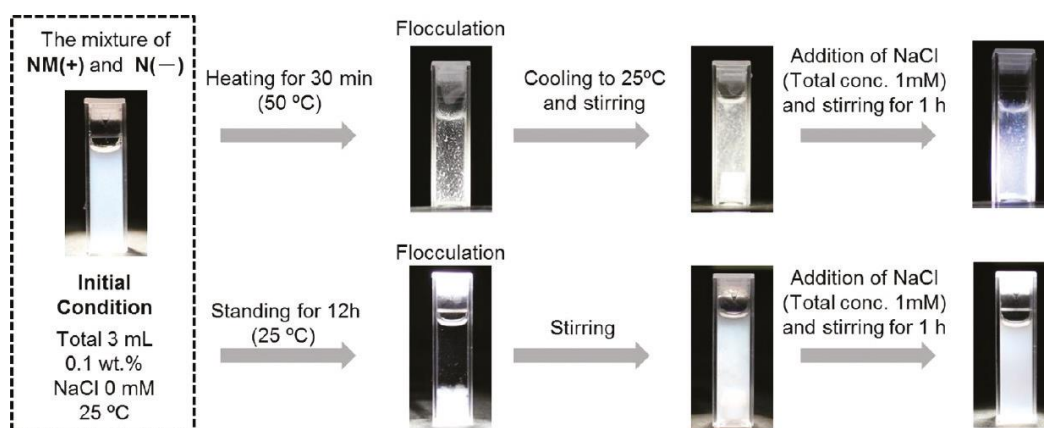


Figure 2-1-10. Test of redispersion from flocculation composed of NM(+) and N(-) microgels. Microgels were flocculated at 50 °C (top) and at 25 °C (bottom). Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels, *Langmuir* **2011**, *27*, 12368-12374. }. Copyright {2011} American Chemical Society.

3.4. 結論

水中における沈殿重合法において異なるタイプの水溶性開始剤及び、四級アミン基を持つモノマーを活用することによって、温度応答性でほぼ同様のサイズのカチオン性及びアニオン性ゲル微粒子を作製した。カチオン性及とアニオン性ゲル微粒子混合系における分散・凝集といった相挙動は、温度および電解質濃度に敏感であり、その全貌を明らかにした。特に、少量の電解質の存在が、水和し膨潤した正電荷と負電荷の各ゲル微粒子を混合した際の分散挙動に大きな影響を与えた。興味深いことに、混合系において少量の電解質の添加は、正電荷と負電荷のゲル微粒子同士の凝集を妨げ、結果として乾燥後、単一粒子のみの系と同様に平らな基板上に間隔を空けて堆積した。緩慢凝集によって形成された凝集物は、少量の電解質の添加と攪拌によって再分散が可能であった。この性質は、静電相互作用とゲル微粒子の外側に位置する水和した高分子鎖由来の立体安定化効果との兼ね合いによると考えられる。一般に、電解質を加えることはコロイドを不安定にさせることが知られているが、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子を混合した際には、コロイドを安定化する要因として機能していることは一つ重要な知見として挙げられる。この新しい知見は、精密に制御された配列を持ったゲル微粒子のコーティングや、二種類の粒子からなるコロイド結晶、および階層的に秩序だった集積体の構築などの応用につながると信じている。

関連事項

第二章第一節に関する事項は、主に以下に基づき作成した。

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la203035e>

3.5. 参考文献

- 2-1(1) Lewis, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 2341–2359.
- 2-1(2) Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*; Cambridge University Press: Cambridge, **1989**.
- 2-1(3) Derjaguin, B.; Landau, L. *Prog. Surf. Sci.* **1993**, 43, 30–59.
- 2-1(4) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. *J. Colloid Sci.* **1955**, 10, 224–225.
- 2-1(5) Piechowiak, M. A.; Videcoq, A.; Rossignol, F.; Pagnoux, C.; Carrion, C.; Cerbelaud, M.; Ferrando, R. *Langmuir* **2010**, 26, 12540–12547.
- 2-1(6) James, F. G.; Chan, A. T.; Weeks, E. R.; Lewis, J. A. *Langmuir* **2005**, 21, 11040–11047.
- 2-1(7) Puertas, A. M.; Fernández-Barbero, A.; de las Nieves, F. *J. Phys. A* **2002**, 304, 340–354.
- 2-1(8) Caballero, J. B.; Puertas, A. M.; Fernández-Barbero, A.; de las Nieves, F. *J. Colloids Surf., A* **2005**, 270-271, 285-290.
- 2-1(9) Rollié, S.; Sundmacher, K. Determination of Cluster Composition in Heteroaggregation of Binary Systems by Flow Cytometry. *Langmuir* **2008**, 24, 13348–13358.
- 2-1(10) Xie, B.; Parkhill, R. L.; Warren, W. L.; Smay, J. E. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1685–1693.

- 2-1(11)Wang, Q.; Wang, L.; Detamore, M. S.; Berkland, C. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 236–239.
- 2-1(12)Saunders, B. R.; Vincent, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 80, 1–25.
- 2-1(13)Pelton, R. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 85, 1–33.
- 2-1(14)Kawaguchi, H. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1171–1210.
- 2-1(15)Nayak, S.; Lyon, L. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7686–7708.
- 2-1(16)Pich, A. Z.; Adler, H. J. P. *Polym. Int.* **2007**, 56, 291–307.
- 2-1(17)Suzuki, D.; Taniguchi, H.; Yoshida, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12058–12059.
- 2-1(18)Hsiue, G. H.; Hsu, S. H.; Yang, C. C.; Lee, S. H.; Yang, I. K. *Biomaterials* **2002**, 23, 457–462.
- 2-1(19)Nayak, S.; Lee, H.; Chmielewski, J.; Lyon, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10258–10259.
- 2-1(20)Bae, Y.; Jang, W. D.; Nishiyama, N.; Fukushima, S.; Kataoka, K. *Mol. BioSyst.* **2005**, 1, 242–250.
- 2-1(21)Tamura, A.; Oishi, M.; Nagasaki, Y. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1818–1827.
- 2-1(22)Morris, G. E.; Vincent, B.; Snowden, M. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 190, 198–205.
- 2-1(23)Kawaguchi, H.; Kisara, K.; Takahashi, T.; Achiha, K.; Yasui, M.; Fujimoto, K. *Macromol. Symp.* **2000**, 151, 591–598.
- 2-1(24)Weissman, J. M.; Sunkara, H. B.; Tse, A. S.; Asher, S. A. *Science* **1996**, 274, 959–960.
- 2-1(25)Lyon, L. A.; Debord, J. D.; Debord, S. B.; Jones, C. D.; McGrath, J. G.; Serpe, M. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19099–19108.
- 2-1(26)Suzuki, D.; McGrath, J. G.; Kawaguchi, H.; Lyon, L. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5667–5672.
- 2-1(27)Okubo, T.; Suzuki, D.; Yamagata, T.; Katsuno, A.; Sakurai, M.; Kimura, H.; Tsuchida, A. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 291–299.
- 2-1(28)Ngai, T.; Behrens, S. H.; Auweter, H. *Chem. Commun.* **2005**, 3, 331–333.
- 2-1(29)Fujii, S.; Read, E.; Binks, B. P.; Armes, S. P. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1014–1018.
- 2-1(30)Brugger, B.; Richtering, W. *Langmuir* **2008**, 24, 7769–7777.
- 2-1(31)Zhang, J.; Xu, S.; Kumacheva, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7908–7914.
- 2-1(32)Pich, A.; Hain, J.; Lu, Y.; Boyko, V.; Prots, Y.; Adler, H. J. *Macromolecules* **2005**, 38, 6610–6619.
- 2-1(33)Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M.; Drechsler, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3930–3937.
- 2-1(34)Suzuki, D.; Kawaguchi, H. *Langmuir* **2005**, 21, 8175–8179.
- 2-1(35)Suzuki, D.; Kawaguchi, H. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, 284, 1443–1451.
- 2-1(36)Serpe, M. J.; Kim, J.; Lyon, L. A. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 184–187.
- 2-1(37)Kim, J.; Serpe, M. J.; Lyon, L. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 1333–1336.
- 2-1(38)Sorrell, C. D.; Carter, M. C. D.; Serpe, M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 425–433.
- 2-1(39)Snoswell, D. R. E.; Rogers, T. J.; Howe, A. M.; Vincent, B. *Langmuir* **2005**, 21, 11439–11445.
- 2-1(40)Iyer, A. S. J.; Lyon, L. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4562–4566.
- 2-1(41)Hou, Y.; Wei, X.; Zhang, G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 7457–7461.
- 2-1(42)Hall, R. J.; Pinkrah, V. T.; Chowdhry, B. Z.; Snowden, M. J. *Colloids Surf., A* **2004**, 233, 25–38.
- 2-1(43)Fernandez-Barbero, A.; Loxley, A.; Vincent, B. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2000**, 115, 84–84.
- 2-1(44)Fernandez-Barbero, A.; Vincent, B. *Phys. Rev. E* **2000**, 63, 1–7.
- 2-1(45)Heskins, M.; Guillet, J. E. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1968**, A2, 1441–1455.

- 2-1(46)Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163–249.
- 2-1(47)Wu, C.; Zhou, S. *Macromolecules* **1997**, 30, 574–576.
- 2-1(48)Daly, E.; Saunders, B. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3187–3193.
- 2-1(49)Okubo, T.; Suzuki, D.; Yamagata, T.; Horigome, K.; Shibata, K.; Tsuchida, A. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 1273–1281.
- 2-1(50)Tsuji, S.; Kawaguchi, H. *Langmuir* **2005**, 21, 2434–2437.
- 2-1(51)Tsuji, S.; Kawaguchi, H. *Langmuir* **2005**, 21, 8439–8442.
- 2-1(52)Pelton, R. H.; Chibante, P. *Colloids Surf.* **1986**, 20, 247–256.

第二節

第二章第一節で実験的に明らかとしてきたゲル微粒子特有の粒子間相互作用を調整し、この第二節では、第一章のゲル微粒子の薄膜形成過程と絡め、ゲル微粒子集積体の構築を試みた。本文では言及しないが、このとき、混合した際の気水界面での集積過程の解明には、第一章第二節において、pNIPAm ゲル微粒子とほぼ同様な現象を示した pNIPMAm ゲル微粒子を適用しており、pNIPAm ゲル微粒子だけでなく、他の粒子においてもこれまでの知見が適用可能かどうか確認も試みる。以下には、微粒子集積体の背景から、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子集積体の具体的な立ち位置について説明する。

4.0. 気液界面におけるカチオン性とアニオン性のゲル微粒子の自己集積化

4.1. 緒言

ナノまたはミクロンサイズの微粒子は、様々な現象や集積場を工夫することにより、一次元の鎖や、二次元状の膜、三次元の結晶構造、そして複雑な集合体といった様々な次元に組み上げられている。形成された微粒子集積体は、センサーやフォトニック結晶、データストレージといった応用につながるような、特有の光学的や電氣的、磁氣的性質を示すため注目されている。¹⁻³中でも一次元の鎖状構造は、その線状の構造に沿って電子や運動を伝えることができ、独特の性質を付与することができるため注目されている。⁴ これまでに、1次元の鎖状構造は、生体分子（例：DNAの螺旋構造）や高分子電解質、無機のナノワイヤー（例：カーボンナノチューブ）、高度なレーザーによって基板に描かれた微細なパターンなど、多様な線状のテンプレートを活用し作製されてきた。⁵⁻⁹ さらに、鎖状構造は電場や磁場といった外場を適用することによっても作製することができる。¹⁰⁻¹³ 二次元や三次元の集積体とは異なり、1次元配列は、等方的な微粒子だけで作製するのは難しい。鎖状構造の作製には、一般的に非等方的な相互作用が活用される。例えば、ヤヌス粒子と呼ばれる半球ごとに形状や化学的性質の異なる非等方的な微粒子は、一次元の鎖状構造に集積させることができる。¹⁴⁻¹⁷ 極性を持つ粒子からなる鎖状構造は、マイクロコンタクトプリント法によって形成された。¹⁴ また、片面に金、もう半面に温度応答性のヘア層を導入した非等方のヘア粒子は、金とチオール基の互いの反応を介して鎖状構造を形成することが知られている。¹⁵ しかしながら、溶液中における鎖状構造の精密な制御は、粒子間のファンデルワールス力や静電的相互作用の制御が難しいため、未だ挑戦的な課題である。

第二章第一節で述べてきたように、固体粒子とヒドロゲル微粒子を比較すると、ヒドロゲル微粒子は、これまで固体粒子では観察できなかった独特なコロイドの現象を示すことが可能である。またヒドロゲル微粒子は、温度やpH、光、化学反応といった外部刺激に応答し、物理/化学的性質を変化させることが可能なため、多くの研究者から注目されている。¹⁸⁻²⁶ 従って、ドラッグデリバリーや物理/化学分離担体、アクチュエータ、フォトニック結晶、乳化剤、マイクロリアクターといった様々な応用がヒドロゲル微粒子を活用することで検討されてきた。²⁷⁻⁴⁶ さらに、

第一節で述べた様に、ヒドロゲル微粒子は、その外側に位置している水和した高分鎖による、高い分散安定性から、正電荷と負電荷のゲル微粒子が互いに存在する中でも分散状態を保つことが可能であり、この我々が得意とする調整可能は引力相互作用を駆使することで、一次元の鎖のような複雑な集積体も、単に混ぜるだけで溶液中にて作製できるのではないかと推測した。

そこでまず、この節では、溶液中での一次元構造の作製について注目し、ゲル微粒子の集積化を試みた。この目標の達成のために、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子をメタクリルアミド誘導体モノマー、コモノマー、架橋剤を活用して合成した。正と負の電荷をそれぞれ付与するために、異なる水溶性開始剤を重合に使用した。これらのゲル微粒子を溶液中で混合したところ、気液界面にて一次元の鎖状構造に集積した。カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる鎖状構造の形成過程を明らかとするべく、塩濃度、粒子濃度、カチオン性とアニオン性の数比が与える影響について検討を行った。また、カチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子の混合条件を調整し、集積体の多様化も試みた。

4.2. 実験項

4.2.1. 試薬および実験器具

NIPMAm, DHEAはSigma-Aldrich Co. LLCから購入した。BIS, MAPTAC, AAc, V-50, KPS, NaClはWako Pure Chemical Industries, Ltd. から購入した。全ての試薬は、購入した物をそのまま用いた。ポリスチレン基板は、Iwakiの無処理ディッシュを購入後そのまま用いた。(Iwaki, 60 mm/Nontreated Dish, Asahi Glass Co., Ltd.) 実験に活用した水は、1章と同様に処理されたものを用いている。

4.2.2. カチオン性ゲル微粒子の合成

カチオン性のゲル微粒子は、カチオン性の水溶性開始剤であるV-50を活用し、水系沈殿重合法にて作製した。V-50のアミジノ基だけでは十分な正電荷の移動度が得られなかったため、少量のカチオン性コモノマーであるMAPTACを共重合し、電荷量を調整した。NIPMAm, BIS, MAPTAC, waterの混合物を、攪拌機と冷却管、窒素封入口を取り付けた丸底フラスコ内に投入した。MAPTAC由来のクーロン斥力を抑止し、得られるゲル微粒子のサイズを調整するため、NaClをモノマー水溶液に加えている。モノマー溶液中の溶存酸素を取り除くため、窒素バブリングを行った。重合開始剤のV-50をフラスコ内に注入し重合を開始した。得られたゲル微粒子分散液を室温まで冷やした。そのゲル微粒子は、遠心し再分散することで精製した。その後、透析を行った。このゲル微粒子をN(+)として示し、その粒子の化学構造は、**Figure 2-2-1**に示す。

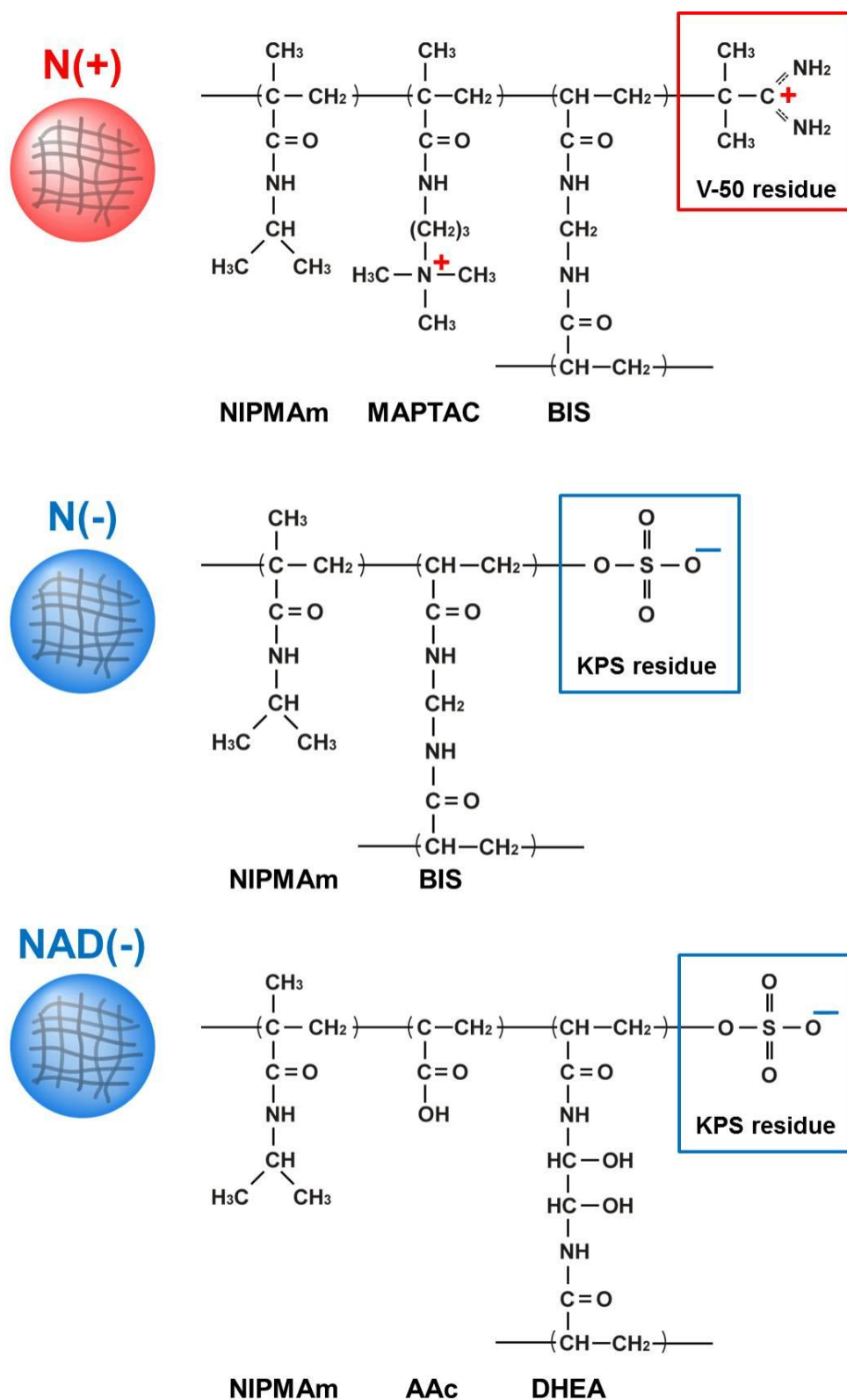


Figure 2-2-1. Chemical Structures of the Microgels in This Passage. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.2.3. アニオン性ゲル微粒子の合成

アニオン性のゲル微粒子は、カチオン性ゲル微粒子の合成とほぼ同様の手順で行った。アニオン性の重合開始剤(KPS)を活用し、水系の沈殿重合により作製した。各モノマーを計り取り(NIPMAm, BIS)、丸底フラスコ内に投入した。モノマー水溶液内の溶存酸素を取り除くため、窒素バブリングを行った。KPSを投入し、重合を行った。重合反応を停止させるため得られた微粒子分散液を冷却した。得られたゲル微粒子は遠心し、上澄みを捨て、再分散させることで精製を行った。遠心精製後、透析を行った。得られたゲル微粒子はN(-)とし、その化学構造はFigure 2-2-1に示す。

4.2.4. 分解可能な架橋部位を有したゲル微粒子の合成

鎖状の集積体を構成するカチオン性とアニオン性ゲル微粒子の分布を解明するため、分解可能な架橋部位を有したヒドロゲル微粒子を水系沈殿重合により合成した。⁴⁷ 各モノマーを計り取り(NIPMAm, AAc, DHEA)、水を入れた丸底フラスコに入れた。その後モノマー溶液内に窒素を封入した。重合を開始するため KPS を、フラスコ内に投入した。重合した後、得られた微粒子分散液を氷浴し冷やすことで重合反応を停止させた。N(-)と同様の条件で精製を行い、得られたゲル微粒子のコードは NAD(-)とした。ゲル微粒子を構成する化学構造は Figure 2-2-1 に示す。

4.2.5. ゲル微粒子の評価

得られた 3 種類のゲル微粒子の流体力学的直径は動的光散乱法により評価した(DLS: Malvern Instruments Ltd., ZetasizerNanoS)。得られるゲル微粒子の流体力学的直径は、散乱光から測定された拡散係数を Stokes-Einstein equation に代入し求めている(Zetasizer software v6.12)。

ゲル微粒子の電気泳動移動度は、ZetasizerNanoZS (Malvern, Zetasizer software Ver. 4.20)を活用し測定を行った。

水媒体中のゲル微粒子の挙動は、光学顕微鏡を活用することでその挙動の観察を行った(BX51, Olympus) (ImageX Earth Type S-2.0M Ver.3.0.5, Kikuchi-Optical Co., Ltd)。単分散性の評価はコロイド結晶を作製し、それを観察することで行った。濃厚なゲル微粒子分散液を毛管引力によって長方形のガラスキャピラリー内に吸い上げ、そこで適度に温度をかけアニーリングを行いコロイド結晶の作製を行った。^{33,34}

ポリスチレン基板上で乾燥させたゲル微粒子は、走査型顕微鏡により観察し評価した。(SEM, Hitachi Ltd., S-3000N)。観察するサンプルには、事前に白金パラジウムの蒸着を行っている。

4.2.6. ゲル微粒子集積体の観察

カチオン性とアニオン性のゲル微粒子分散液を混合し、その微粒子分散液をポリスチレン基板上に垂らした。垂らした液滴の気水界面やポリスチレン基板と水界面、そして液中を光学

顕微鏡で観察し、経時変化を追った。電解質濃度やゲル微粒子濃度、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子の混合比の影響を検討した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子の合成と評価

微粒子の合成は、これまでの系と同様に水中における沈殿重合により試みた。¹⁸ ゲル微粒子の基本骨格としては主に pNIPMAm を選択した。pNIPMAm は、pNIPAm と同様、広範にわたり研究されている温度応答性の高分子であり、水中において~44 °C 付近に下限臨界共溶温度 (LCST)を示す。⁴⁸⁻⁵⁰ よって、pNIPMAm から構成されるゲル微粒子も pNIPAm ゲル微粒子と同様に、その LCST 付近で体積変化を示す(VTT)。今回は媒体中におけるゲル微粒子の集積挙動を直接追跡するため、ミクロンサイズのゲル微粒子を作製した。Table 2-2-1 にゲル微粒子に仕込んだ化学種、流体力学的直径(D_h)そしてゲル微粒子の表面電荷の指標となる電気泳動移動度(EPM)を示す。基本的に、N(+)と N(-)ゲル微粒子を一連の実験に使用している。ゲル微粒子の D_h はどちらも膨潤しているときで~1.5 μm であり、EPM はそれぞれ正と負を示している。さらに、昇温に伴い電気泳動移動度も増加した。⁵¹ これは、ゲル微粒子の体積の減少に伴い、ゲル微粒子表面の表面電荷密度が上昇したためだと考えられる。NAD(-)ゲル微粒子の電気泳動移動度は、膨潤時において同じアニオン性の N(-)ゲル微粒子と比べ大きな値を示している。これはゲル微粒子内部に荷電基となるアクリル酸を導入しているためである。今回のゲル微粒子の集積に関する実験では、25 °C における膨潤したゲル微粒子を活用している。

Table 2-2-1. Chemical Composition, Hydrodynamic Diameter (D_h), and Electrophoretic Mobility (EPM) of the Microgels. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

Code	NIPMAm [mol.%]	cross-linker [mol.%]	comonomer [mol.%]	Initiator	D_h [nm]		^a EPM [$10^{-8}\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	
					25°C	60°C	25°C	60°C
N(+)	94	BIS 5	MAPTAC 1	V-50	1380	520	0.54	2.7
N(-)	95	BIS 5	-	KPS	1500	500	-0.49	-3.6
NAD(-)	60	DHEA 10	AAc 30	KPS	1350	720	-1.60	-3.0

^a measured in a 1mM NaCl solution.

4.3.2. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子の単分散性

得られたゲル微粒子の単分散性を確認するため、コロイド結晶を作製しそれを光学顕微鏡で観察した。**Figure 2-2-2** にコロイド結晶の光学顕微鏡写真と目視観察結果を示す。これらの画像から、まず光学顕微鏡で十分観察可能なゲル微粒子が得られたことがわかる。またゲル微粒子は六方最密充填構造に並んでおり、その規則的な構造から結果として構造色を示している。この規則構造はゲル微粒子の単分散性が高いことを示している。キャピラリーチューブ内のゲル微粒子のサイズを見積もると、25 °C において、それぞれ 0.9 μm N(+), 1.0 μm N(-), 0.8 μm NAD(-) となった。

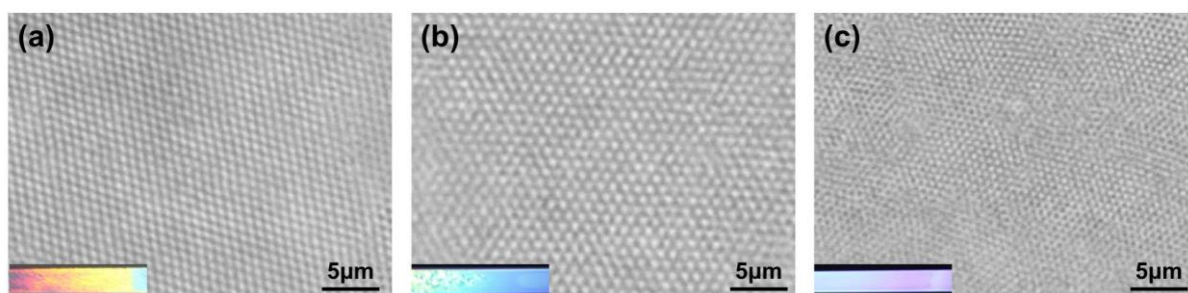


Figure 2-2-2. Optical microscope images of microgel colloidal crystals assembled from (a) N(+), (b) N(-) and (c) NAD(-) microgels in deionized water at 25 °C. Microgel concentrations are 5.0 wt % in all cases. Insets were photographs of each microgel assembly in the rectangular capillary tubes. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.3.3. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子の静電相互作用

Figure 2-2-3 に N(+) と N(-) ゲル微粒子の 25 °C おける電気泳動移動度の塩濃度依存性を示す。この時のゲル微粒子は膨潤状態を示している。一般的に、ゲル微粒子が膨潤状態のときその電気泳動移動度は、収縮時に比べ低い値を示す。また、ゲル微粒子が収縮し内部の水分子をはきだすと、ゲル微粒子の表面電荷密度が上昇し、電気泳動移動度は高くなることが知られている。⁵¹ ゲル微粒子が膨潤状態のとき、電気泳動移動度が電解質濃度に依存することを見出した。その電気泳動移動度の変化は、電解質の静電遮蔽効果が原因として考えられる。NaCl 濃度が高いとき (>10 mM)、電気泳動移動度はどちらのゲル微粒子もほぼ 0 である。しかしながら、電解質濃度が低いとき正電荷と負電荷のゲル微粒子の電気泳動移動度には大きな違いが見られた。特に電解質を加えない場合その差が大きい。さらに、ゲル微粒子はゲル微粒子間の立体安定化効果が働くため、ポリスチレンやシリカといった固体微粒子と比べ、ゆっくりと静電的引力によって粒子間を接触させることが可能ではないかと考えた。

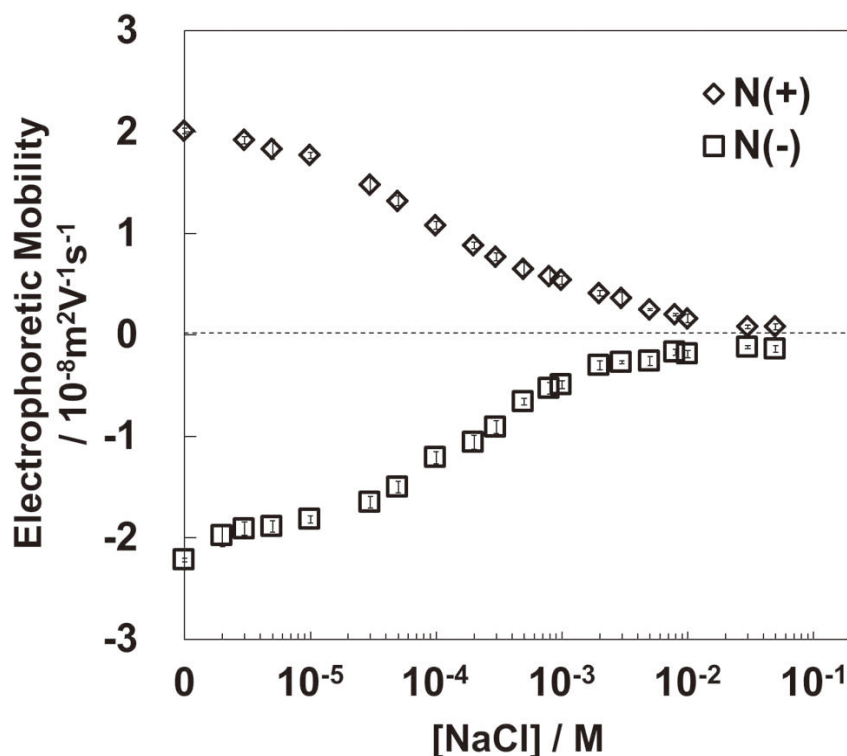


Figure 2-2-3. Electrophoretic mobility for N(+) (open diamond) and N(-) microgels (open square) measured at 25 °C as a function of NaCl concentration. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.3.4. カチオン性とアニオン性の Poly(*N*-isopropylmethacrylamide)ゲル微粒子分散液を混合した際のコロイド安定性について

まず、N(+)とN(-)ゲル微粒子を混合し、それらを混合した際のコロイド安定性について検討を行なった。各塩濃度に調整し、25 °C で混合した際の観察結果を示す(Figure 2-2-4)。NaCl濃度が低いとき(0-0.1 mM, Figure 2-2-4 (a)-(c))、混合した直後から素早く凝集し、沈降した。NaCl濃度を 0.3 と 0.5 mM に調整し互いに混合した時には、その混合物は徐々に沈降していった。これは、ヒドロゲル微粒子の凝集がゆっくり進行していることを示している。最後にゲル微粒子濃度を 3 mM 以上に調整し混合した際には(Figure 2-2-4 (f)-(j))、観察した時間内において、ゲル微粒子は互いに凝集せず、分散安定な状態を示した。続いて、Figure 2-2-5 より、N(+)とN(-)ゲル微粒子混合系において、各ゲル微粒子が収縮状態を示す温度領域で混合した場合 (~44 °C 以上)、いずれも急速な凝集挙動を示した。⁵² 一方で、ヒドロゲル微粒子が膨潤状態 (~44 °C 以下)、かつ電解質を加えたときには、分散安定な状態を示し、pNIPMAm ゲル微粒子混合系のコロイド安定性は、pNIPAm ゲル微粒子と同様に塩濃度により調整できることを示している(Figure 2-2-5)。よって、Figure 2-2-4 に示した N(+)とN(-)ゲル微粒子混合系におけるコロイド安定性の塩濃度依存

性は、以下のように解釈できる：電解質濃度が低いとき、ゲル微粒子は、粒子間の強い静電的相互作用により急速に凝集する。一方で、電解質濃度を増加させた場合、ゲル微粒子の表面電荷は遮蔽され、静電的引力は弱くなった。このため凝集速度が遅くなり、最終的にその混合物は、電解質濃度が高い条件下において、粒子間の凝集を示さなくなった。**Figure 2-2-3** の電気泳動移動度の塩濃度依存性は、上述した静電相互作用の大小の説明とよく一致しており、ヒドロゲル微粒子の凝集速度の説明は妥当だと考えられる。この微小な塩濃度の変化によって見られた、カチオン性とアニオン性ゲル微粒子の分散・凝集挙動は、今後ゲル微粒子の集積化の発展に向けて非常に重要な知見であると考えている。最近、このような相挙動はいくつか報告されている。⁵²⁻⁵⁴ 例えば、Spruijt らは、poly(vinylpyrrolidone)を分散安定剤としたポリスチレン微粒子を分散重合により作製し、水中における原子移動ラジカル重合によってその粒子表面からカチオン性とアニオン性のポリマーブラシを生やし、検討している。Russell らは、*tert*-butyl methacrylate と trifluoroethyl methacrylate を重合し、微粒子表面に導入した開始点からカチオン性とアニオン性の高分子電解質ブラシを導入し、検討している。今回の系との違いとしては、既報は、粒子の集積において気水界面を活用していないということである。混合後、なぜ分散安定な状態を示したのか考えると、ゲル微粒子が膨潤状態のときは、架橋された高分子鎖の体積分率(Φ_p)がとても低いため、ゲル微粒子間のファンデルワールス相互作用は無視される。⁵⁵ その二つの孤立した真球のゲル微粒子間に働くファンデルワールス引力に関する等式, $G_A(h)$ は、粒子の半径を, a , 表面間距離を, h , 溶媒のハマカー定数を, A_s , そして高分子鎖のハマカー定数を, A_p , とし、Vincent によって以下のように与えられている。⁵⁵

$$G_A(h) = -\frac{(A_p^{1/2} - A_s^{1/2})^2 \Phi_p^2 a}{12h}$$

よって、**Figure 2-2-4** で見られたヒドロゲル微粒子の塩濃度に伴う分散・凝集挙動は、上述した膨潤時のファンデルワールス引力がとても小さいこと、またゲル微粒子表面の水和した高分子鎖に由来するソフトな斥力相互作用に起因していると考えられる。

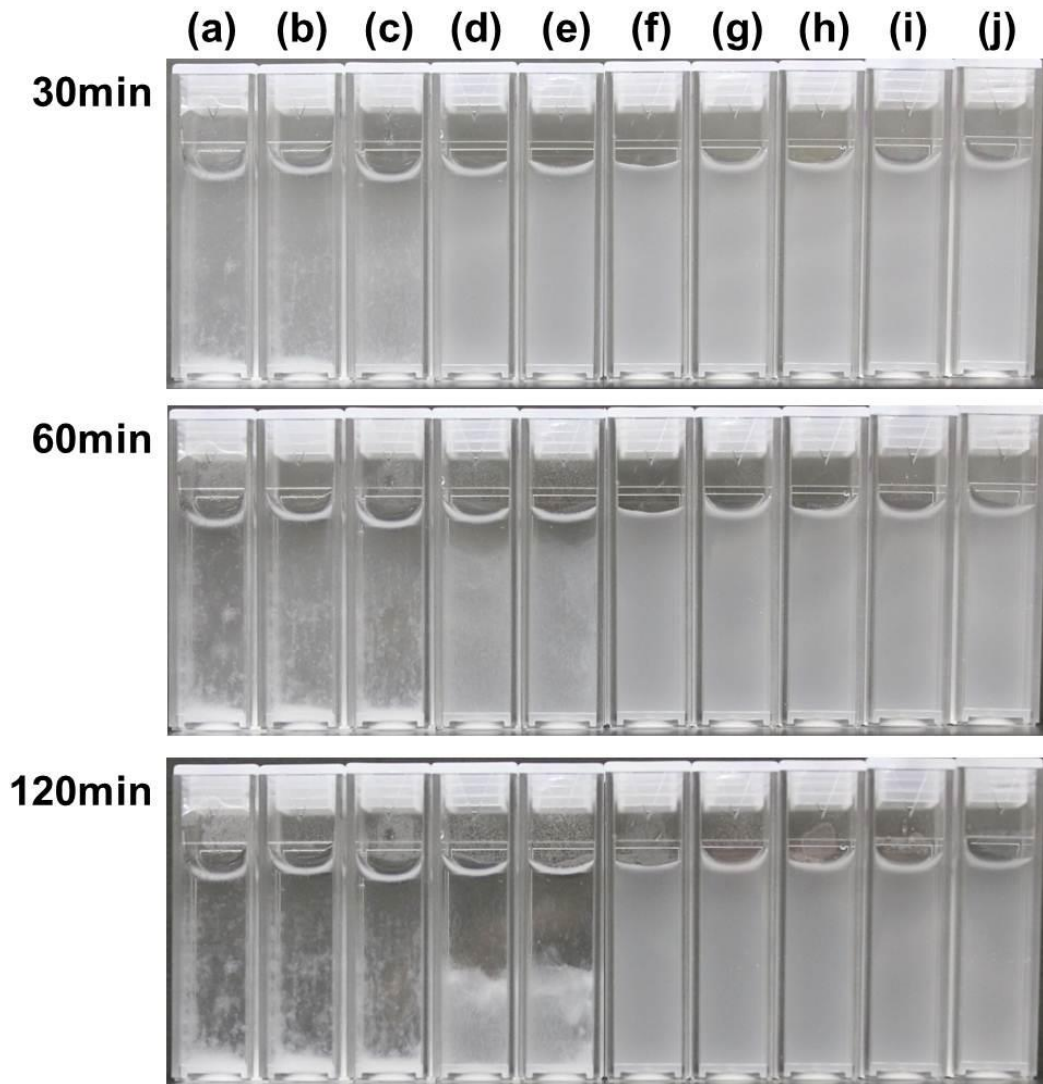


Figure 2-2-4. Photographs of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels at 25 °C as a function of NaCl concentration. (a) 0, (b) 1×10^{-5} , (c) 1×10^{-4} , (d) 3×10^{-4} , (e) 5×10^{-4} , (f) 3×10^{-3} , (g) 5×10^{-3} , (h) 1×10^{-2} , (i) 1×10^{-1} , and (j) 1 M. Total microgel concentration was 0.05 wt % in each case. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

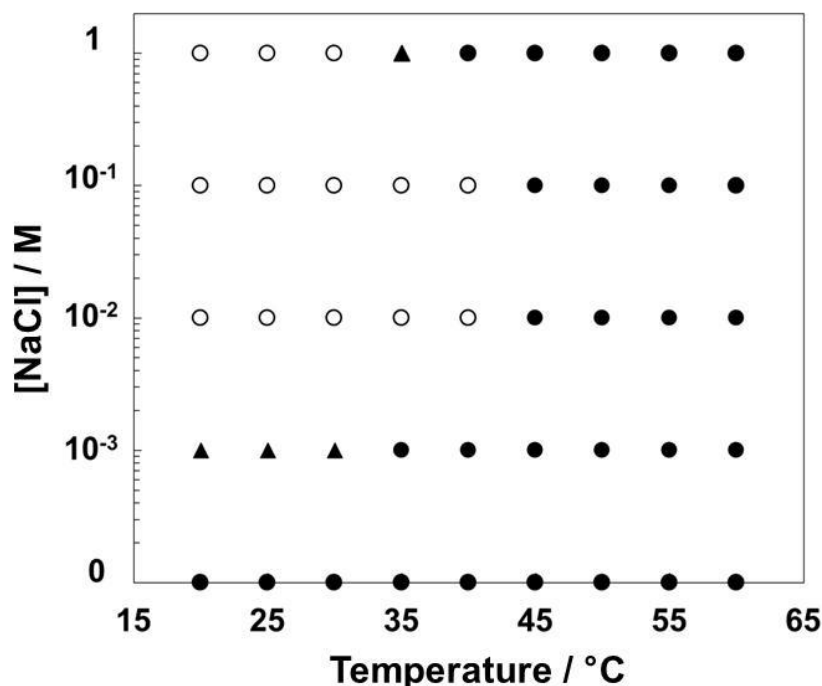


Figure 2-2-5. Phase diagram of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels as a function of temperature and NaCl concentration: (open circle) colloidal stable state more than 12 h, (solid circle) flocculated within several minutes (fast flocculation), and (solid triangle) sedimentation within 12 h (slow flocculation). Microgel concentrations were 0.1 wt % in each case. We did not try to assemble microgels at high temperatures because of the fast flocculation as can be seen from this **Figure**, and focused on salt concentration dependence on microgel assembly at low temperature, 25 °C. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.3.5. 気水界面におけるカチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子の混合状態の観察

次に互いのヒドロゲル微粒子の混合状態を光学顕微鏡により直接観察した。其々のゲル微粒子分散液をポリスチレン基板上で同時に混ぜた後、ピペッティングを行った。まず、観察に適した濃度の決定のため、粒子濃度を調整し、観察を行った(**Figure 2-2-6**)。ゲル微粒子濃度を 0.0025 wt %より高く調整した際、ゲル微粒子の鎖状構造は見分けることができなかつたため、今回の観察する濃度は 0.0025 wt.%とした。また第一章の pNIPAm ゲル微粒子の挙動と同様に、pNIPAm ゲル微粒子も数分で気水界面に吸着していた。**(Figure 2-2-7)** これは NIPAm モノマーやそのポリマーの両親媒性と考えられる**(Figure 1-2-14)**: 構造が似たアクリルアミド誘導体の NIPAm は、^{56,57} ポリマーや粒子と関係なく界面活性を示し、^{58,59} そしてそれらは気水界面に吸着する。⁶⁰ **Figure 2-2-8(A)**にゲル微粒子とその集積体の光学顕微鏡写真を示す。50分以降の気水界面でのゲル微粒子の空間分布は、ほぼ変化がなかつたため、混合から 50分までのデータについて注目していく。**Figure 2-2-8(B)**に得られたゲル微粒子の集積状態を以下の 5 つに

区別する: (i) 単一で存在するもの, (ii) 二量体, (iii) 三量体, (iv) 鎖状構造 (4 つ以上粒子がつながっているもの), そして (v) ランダムな凝集体。Figure 2-2-8(A)に見られるように、鎖状のゲル微粒子集積体は、電解質濃度が低いときに形成された(0, 0.3, and 0.5mM)。しかし、電解質濃度が高いとき(10 mM)、鎖状構造やその他の集積体は得られず、六方最密充填状に並んだ構造が観察された(Figure 2-2-8(A)(d))。気水界面で得られた pNIPAM ゲル微粒子の空間分布は、pNIPAM ゲル微粒子分散液を光学顕微鏡にて観察したときにもすでに観察している。⁶⁰ 今回の場合、正電荷と負電荷のゲル微粒子(N(+), N(-))の静電的引力が、10 mM NaCl の存在によって抑制され、pNIPAM ゲル微粒子のみで得られた時と似た構造が、気水界面にて観察された。NaCl 濃度が 10 mM よりも低くなっていく条件では、互いの静電的引力が強くなり、正電荷と負電荷のゲル微粒子は互いに気水界面にて集積し、直鎖や分岐鎖が観察された。特に、NaCl の有無によって集積体の数に違いが見られる(Figure 2-2-8(B)(a)-(c))。得られた直鎖と分岐鎖の長さを ImageJ (Ver. 1.45s)にて測定し、そのデータは Figure 2-2-9 にまとめた。結果として、電解質濃度が高いとき、その平均の長さは、塩濃度が低いものよりも短くなった。これらのデータは、Figure 2-2-3 の結果からも支持されており、電解質濃度を高くしていくと電気泳動移動度は減少し、10 mM ではほぼ 0 に近づいていく。

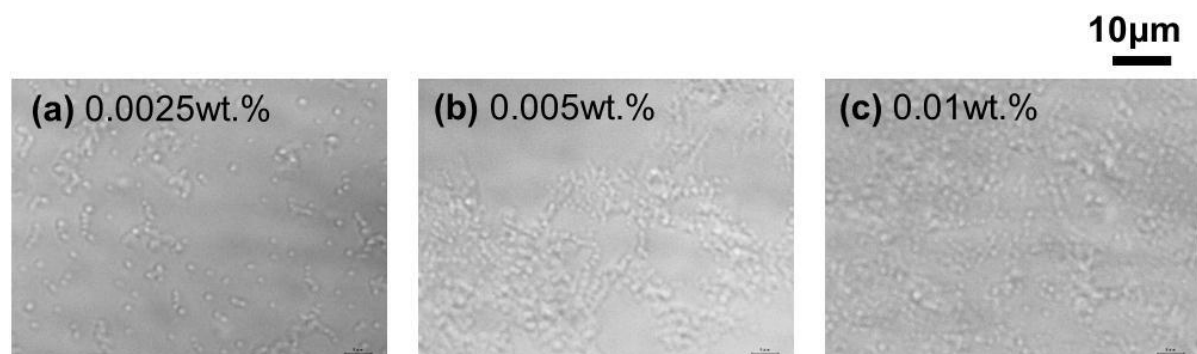


Figure 2-2-6. Optical microscope images of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels at 25 °C as a function of total microgel concentration. NaCl concentration was 0 mM. The air/water interfaces were observed in all cases. The images were taken after 50 min of the mixing. When total microgel concentration was high (>0.005 wt %), it was difficult to distinguish one dimensional structures of microgels. Therefore, total microgel concentration was fixed at 0.0025 wt % in this study. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

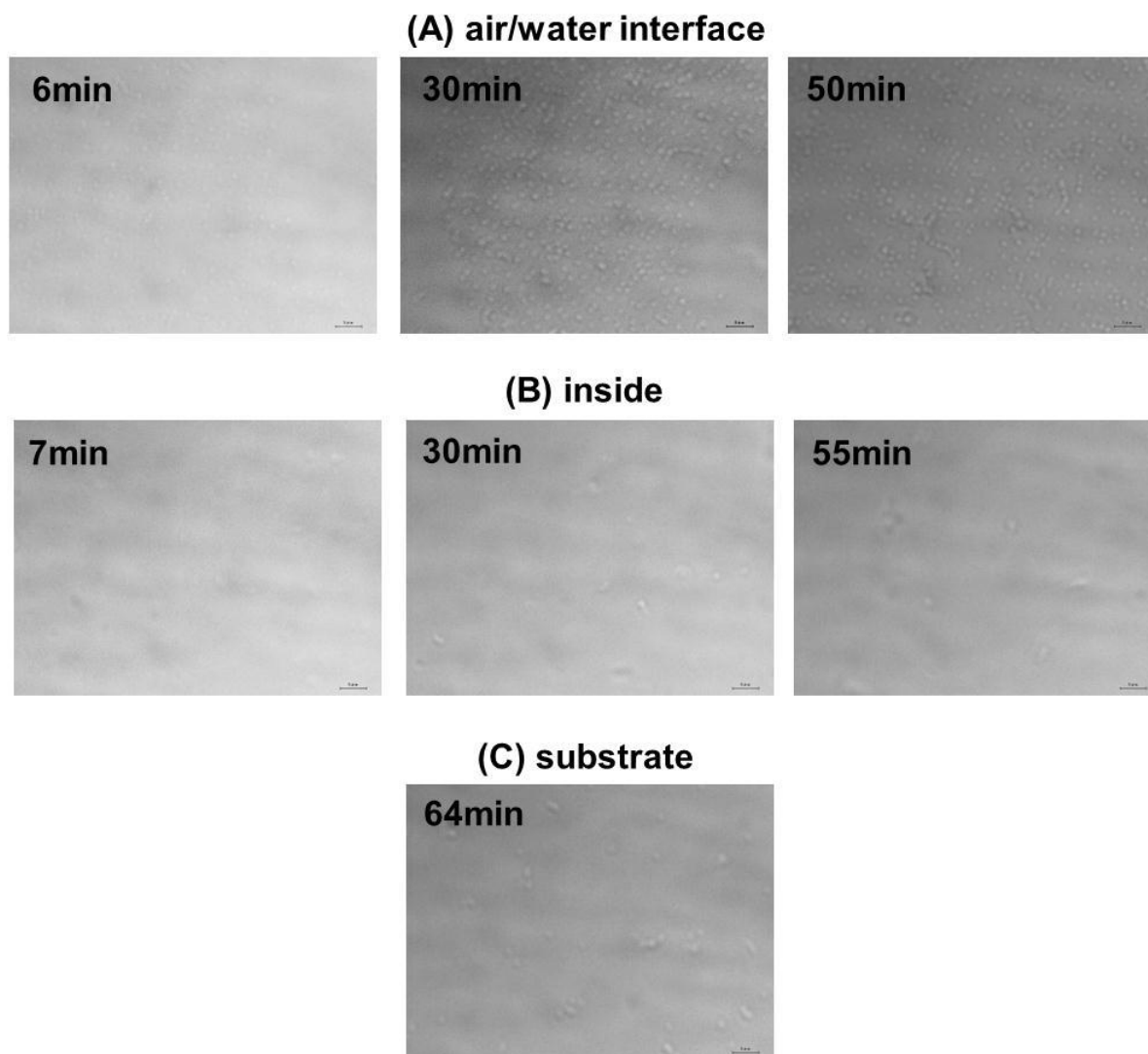


Figure 2-2-7. Optical microscope observation of the binary mixtures of **N**(+) and **N**(-) microgels at 25 °C as a function of time. NaCl concentration was 0.3 mM in all cases. Total microgel concentration was 0.0025 wt %. The droplet of the mixture was put on polystyrene substrate. **(A)** The air/water interface, **(B)** inside, and **(C)** the solid/water interface of the droplet were observed. Note that almost all microgels and microgel assemblies were observed near the air/water interface. Therefore, we observed the microgel assembly at the air/water interfaces in this study. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

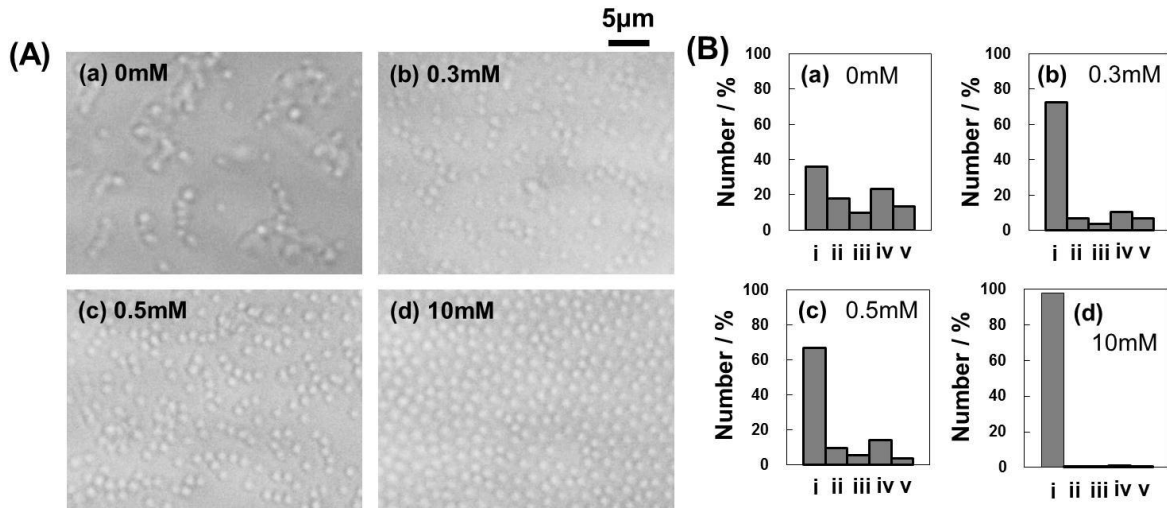


Figure 2-2-8. (A) Optical microscope images of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels at 25 °C as a function of NaCl concentration; (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.5, and (d) 10 mM. Total microgel concentration was 0.0025 wt % in each case. The air/water interfaces were observed in all cases due to the adsorption of these microgels, see **Figure 2-2-6**. The images were taken after 50 min of the mixing. (B) Number distribution of microgels and microgel assemblies for the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels shown in (A). (i) monomer, (ii) dimer, (iii) trimer, (iv) chain like assembly (more than 4 microgels), and (v) aggregates. Microgels or microgel assemblies observed per unit area ($3640 \mu\text{m}^2$) were counted. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

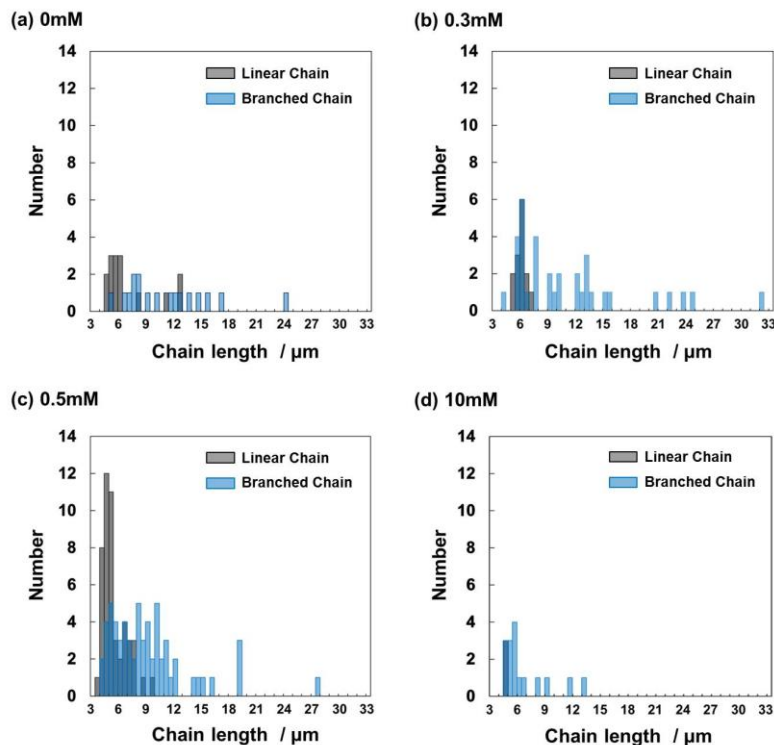


Figure 2-2-9. The distributions of the linear(L)- and branched(Bra.)-chain like structures as shown in **Figure 5 (B)(iv)**. We counted the chain-like structures per unit area ($3640\mu\text{m}^2$), and measured with ImageJ (Ver. 1.45s). The total numbers of the chain like structures were (a) 32, (b) 49, (c) 111, (d) 19 per the unit area. The average lengths of the chain-like structures were (a) L = $6.6\mu\text{m}$, Bra. = $10.9\mu\text{m}$, (b) L = $5.6\mu\text{m}$, Bra. =

10.8 μm , (c) L = 5.3 μm , Bra. = 8.7 μm , (d) L = 4.3 μm , Bra. = 6.3 μm . As a result, the average length at high NaCl concentration tended to be shorter than at low NaCl concentrations. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.3.6. 気水界面におけるカチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子の集積過程の解明

気水界面でのゲル微粒子集積過程を明らかとするため、その過程を光学顕微鏡により追跡した。Figure 2-2-10(A)に NaCl を加えない時の集積過程を示す。13 分後の結果をみると、集積体は小さく、単一で存在しているゲル微粒子も多数見受けられる(Figure 2-2-10(B)(a))。さらに時間が進むと(27 min 後)、クラスターの割合は大きくなった(Figure 2-2-10(A)(B)(b))。しかしながら、今回鎖状構造とした 4 つ以上ゲル微粒子が連なっているものは少ない。最終的には(49 min 後)、多数の鎖状構造が形成された(Figure 2-2-10(A)(B)(c))。得られた鎖状構造の数に注目すると、2 量体や 3 量体、そして凝集体よりも大きくなっていることが分かる(比較 Figure 2-2-10(B)(b), Figure 2-2-10(B)(c))。また、鎖状構造のサイズを見積もったところ、そのサイズは時間を経るにつれて大きくなっている(Table 2-2-2)。その凝集体のアスペクト比を測定すると 0.51 となった:以下の式からアスペクト比(a)を求めた: $a = x/y$, x 短辺, y 長辺。上記結果から考えられるゲル微粒子の集積過程を Figure 2-2-11 に示す。多くの N(+)と N(-)ゲル微粒子は、まず気水界面にそれぞれ吸着する(Figure 2-2-11 (A))。Figure 2-2-4(a)では、目に見える凝集体が見られていたのと比較すると、今回の場合、凝集が抑制されているように見える。この原因は、ゲル微粒子濃度が 20 倍ほど低いと、接触頻度が低くなったためだと考えられる(0.05 wt % Figure 2-2-4, 0.0025 wt % Figure 2-2-10)。また、粒子 1 個に対する気水界面の広さに注目すると、液量は Figure 2-2-10 の方が Figure 2-2-4 よりも少ないものの(Figure 2-2-4 : 3 mL, Figure 2-2-10 : 20 μL)、粒子 1 個に対する気水界面の広さは大きいため、液中での凝集が少なく、沈降するものも見られなかったのではないかと考えられる。実際、固体基板上へのゲル微粒子の堆積は観察されなかった(Figure 2-2-7(C))。気水界面への吸着後(Figure 2-2-11 (A))、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子(N(+), N(-))は、気水界面近傍で互いに集積する(Figure 2-2-11 (B))。さらに時間が進むと、得られた集積体同士、または、集積体とゲル微粒子同士が互いに接触し、鎖状の長さが長くなる(Figure 2-2-11 (C))。この時、集積体のブラウン運動に注目すると、水平方向のブラウン運動は観察されるものの、気水界面から離れていくような垂直方向へのブラウン運動は観察されなかった。したがって、上述した集積体は沈降することではなく、気液界面に吸着していると考えられる。最終的に、ランダムにゲル微粒子集積体が互いに集積し、成長して、直鎖や分岐鎖となっていくと考えられる。無秩序な凝集挙動に対し、直鎖や分岐といった集積体に指向性が見られる理由としては、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子が凝集することで形成された、ヤヌス粒子のような異方性の構造が関係していると考えている(Figure 2-2-11 (D)(E))。^{16,17,61}

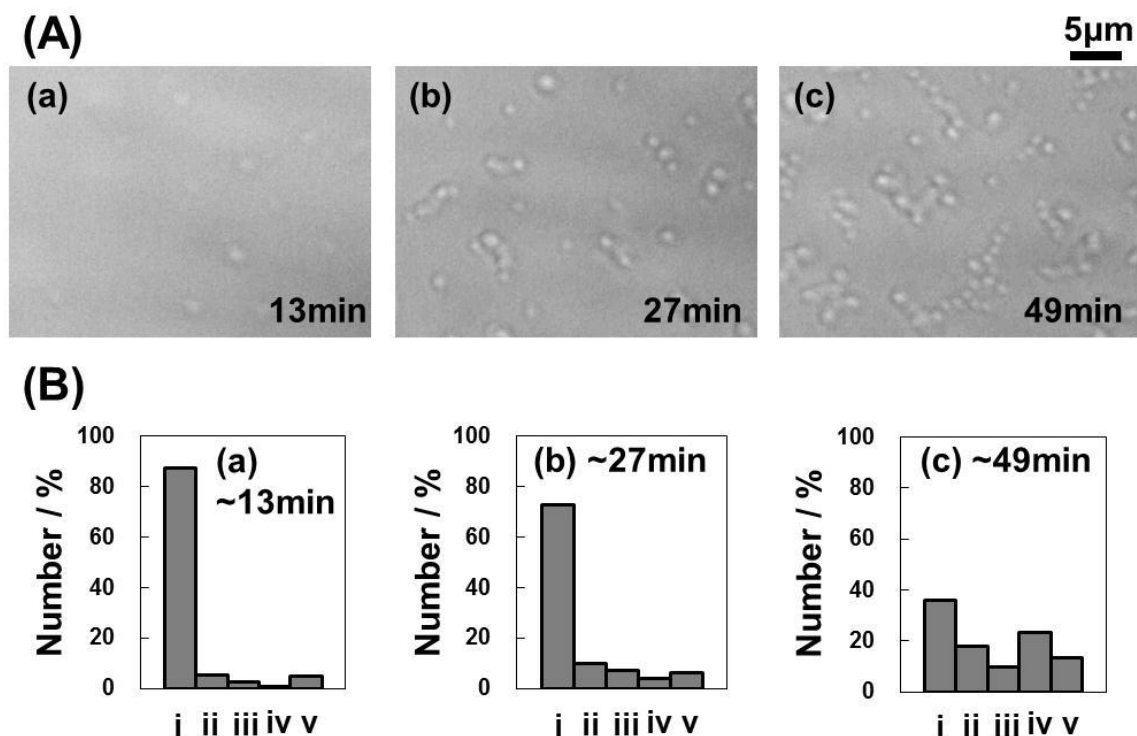


Figure 2-2-10. (A) Optical microscope observation of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels at 25 °C as a function of time; The images were taken (a) 13, (b) 27, and (c) 49 min after the mixing. No NaCl was added. Total microgel concentration was 0.0025 wt % in each case. The air/water interfaces were observed in all cases. Concentration ratio of N(+) and N(-) microgels was 1:1 (wt %/ wt%). (B) Number distribution of microgels and microgel assemblies for the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels shown in (A). (i) monomer, (ii) dimer, (iii) trimer, (iv) chain like assembly (more than 4 microgels), and (v) aggregates. Microgels or microgel assemblies observed per unit area ($3640 \mu\text{m}^2$) were counted. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

Table 2-2-2. the size of the aggregates shown in **Figures 2-2-10(B)(v), 2-2-12(B)(v), 2-2-14(B)(v)** at each time. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

code	time [min]	ave. size [μm]	Max. [μm]	Min. [μm]	number
NaCl 0mM	13	4.8	5.1	4.6	3
	27	5	6.1	3.2	10
	49	7.6	19.5	3.5	10
NaCl 0.3mM	3	4.4	7.9	2.9	4
	25	3.9	6.6	2.9	10
	55	6.5	10	3.6	10
NaCl 0mM + : - , 1 : 9	19	3.5	7.5	2.5	20
	26	3.5	5.6	2.7	20
	50	4	6.3	2.7	20

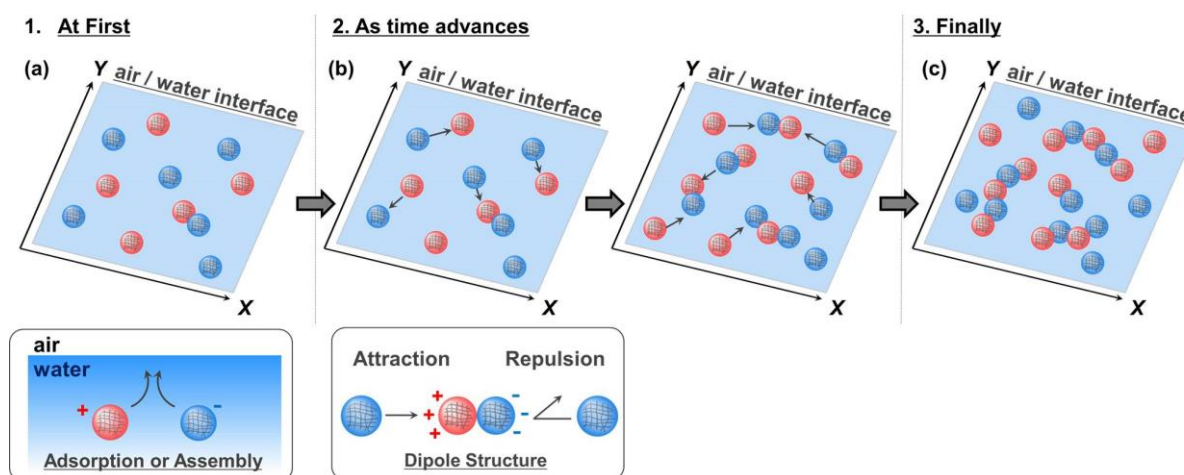


Figure 2-2-11. Mechanism of One Dimensional Assembly of Oppositely Charged Microgels. (a) Cationic and anionic microgels were adsorbed mainly at the air/water interface, respectively. (b) The microgels were assembled each other by electrostatic interaction. (c) The microgels assemblies grew into 1D string like structure. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.3.7. カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる集積体に対する塩濃度の影響

集積体の構造を調整するため、先ほどよりも塩濃度が高い条件にて(0.3 mM)、同様に気水界面の観察を行った(Figure 2-2-12 (A))。観察結果をみると、鎖状構造集積過程はこれまで見てきた Figure 2-2-10 や Figure 2-2-11 と似ている。しかしながら、最終段階をみると(Figure 2-2-12 (A)(c))、集積体の数の割合は Figure 2-2-10 で観たものよりも少なくなり、単一で存在するゲル微粒子の数が多く存在していることがわかる(比較 : Figure 2-2-10 (B)(c)と Figure 2-2-12 (B)(c))。同様の塩濃度で凝集速度が遅かった Figure 2-2-4 (d) の結果からすると、Figure 2-2-12 の結果は、気水界面でのゲル微粒子の凝集が抑制されているように見える。さらに NaCl 濃度を増加させると、ほとんどのゲル微粒子は互いに凝集しなくなり(Figure 2-2-13)、各時間((a) 11 min, (b) 32 min, (c) 68 min)における単一なゲル微粒子の数を数えると(a)82, (b)281, (c)1117 となった。この時 68min 後の粒子数はほぼ変わらなかった。そして、pNIPAm ゲル微粒子で検討した時と同様に、六方最密充填状の構造が得られた。⁶⁰

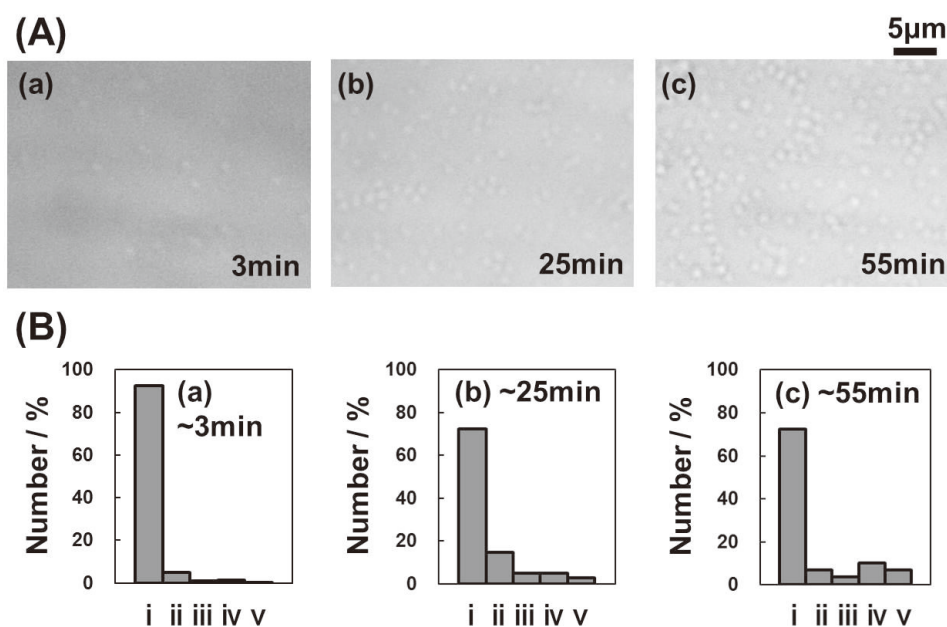


Figure 2-2-12. (A) Optical microscope observation of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels at 25 °C as a function of time; The images were taken (a) 3, (b) 25, and (c) 55 min after the mixing. NaCl concentration was 0.3 mM. Total microgel concentration was 0.0025 wt % in each case. The air/water interfaces were observed in all cases. Concentration ratio of N(+) and N(-) microgels was 1:1 (wt %/ wt%). (B) Number distribution of microgels and microgel assemblies for the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels shown in (A). (i) monomer, (ii) dimer, (iii) trimer, (iv) chain like assembly (more than 4 microgels), and (v) aggregates. Microgels or microgel assemblies observed per unit area (3640 μm²) were counted. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

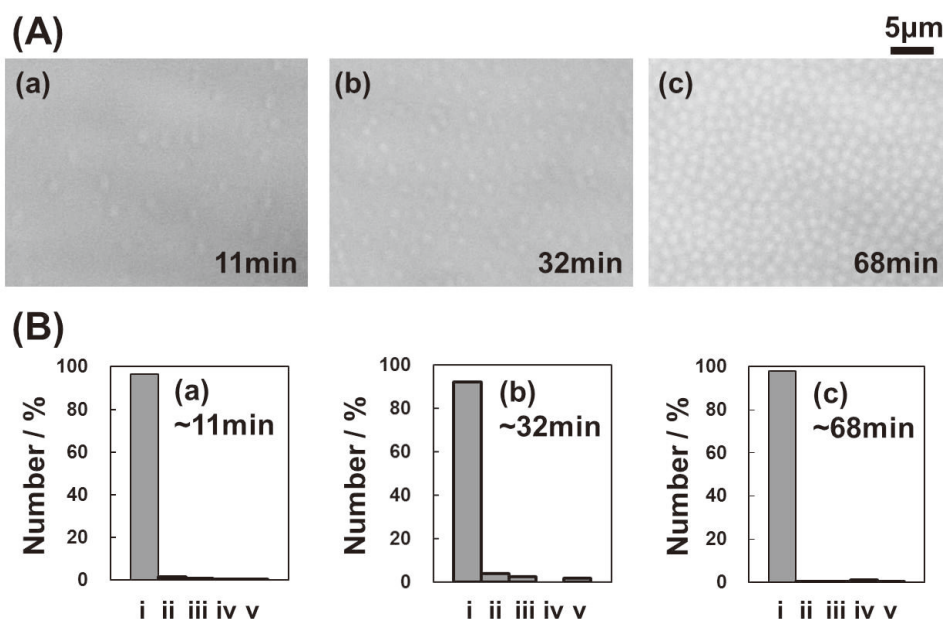


Figure 2-2-13. (A) Optical microscope observation of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels at 25 °C as a function of time; The images were taken (a) 11, (b) 32, and (c) 68 min after the mixing. NaCl concentration was 10 mM. Total microgel concentration was 0.0025 wt % in each case. The air/water interfaces were observed in all cases. Concentration ratio of N(+) and N(-) microgels was 1:1 (wt %/ wt%). **(B)** Number distribution of microgels and microgel assemblies for the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels shown in (A). (i) monomer, (ii) dimer, (iii) trimer, (iv) chain like assembly (more than 4 microgels), and (v) aggregates. Microgels or microgel assemblies observed per unit area ($3640 \mu\text{m}^2$) were counted. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.3.8. カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる集積体に対する混合比の影響

さらに、集積挙動におけるカチオン性とアニオン性のゲル微粒子(N(+), N(-)) の濃度比の影響を次に検討した。Figure 2-2-14 (A) に電解質を加えない条件における気水界面の観察結果を示す。この時、混合したゲル微粒子分散液の濃度比は N(+):N(-)= 1:9 (wt %/ wt%)としている。1:1 (wt %/wt %)で混合していた Figure 2-2-10 の結果とは異なり、4 つ以上連なっていない凝集体(v) の割合が増加した(Figure 2-2-14 (B)(v))。これは混合時のカチオン性とアニオン性のゲル微粒子分散液の濃度比が、鎖状構造形成において重要でないということを示している。この時の集積体のサイズを見積もると $\sim 4\mu\text{m}$ であり、そのアスペクト比は混合時から 50 分後の物で 0.75 となった (Table 2-2-2)。電解質を加えるものと加えないもの(Figure 2-2-10 と Figure 2-2-14)で見られた集積体を比較すると、そのサイズと形が異なっている。Figure 2-2-14 で見られた凝集体の形状は以下のような理由かもしれない: カチオン性のゲル微粒子の周りにいくつかのアニオン性のゲル微粒子が取り囲んだためだと考えられる。

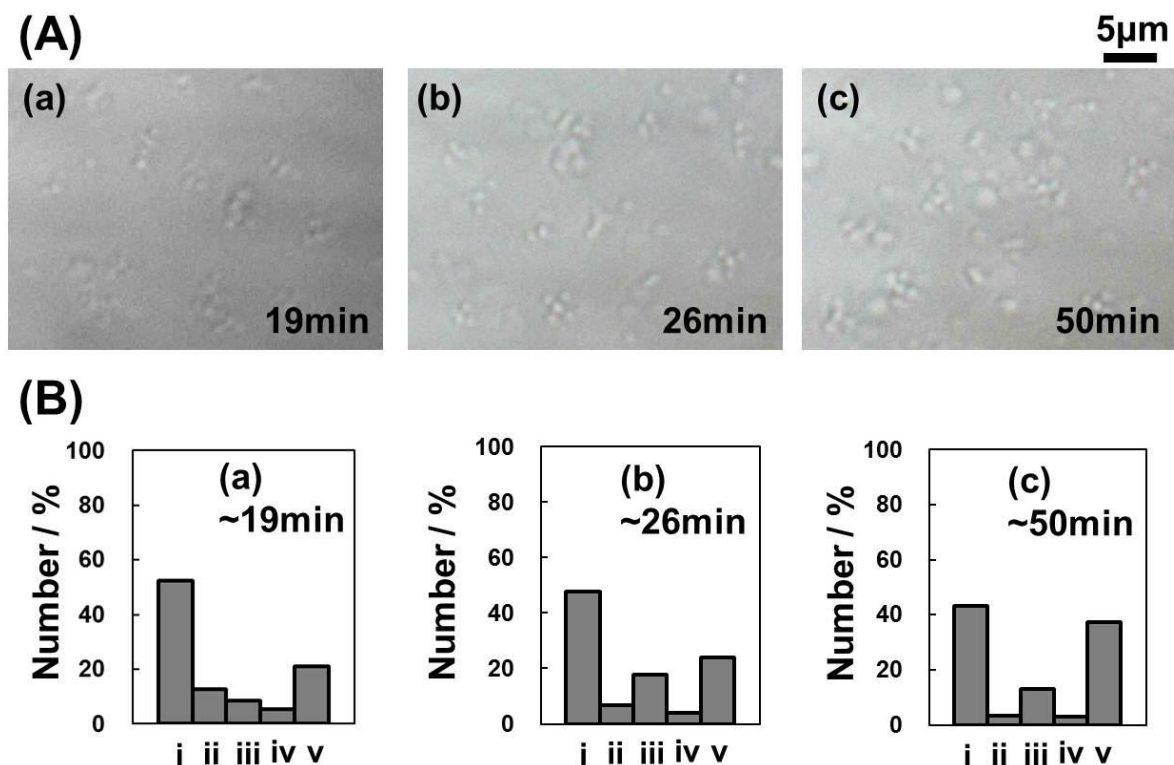


Figure 2-2-14. (A) Optical microscope observation of the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels at 25 °C as a function of time; The images were taken (a) 19, (b) 26, and (c) 50 min after the mixing. No NaCl was added. Concentration ratio of N(+) and N(-) microgels was 1:9 (wt %/ wt%). Total microgel concentration was 0.0025 wt % in each case. The air/water interfaces were observed in all cases. (B) Number distribution of microgels and microgel assemblies for the binary mixtures of N(+) and N(-) microgels shown in (A). (i) monomer, (ii) dimer, (iii) trimer, (iv) chain like assembly (more than 4 microgels), and (v) aggregates. Microgels or microgel assemblies observed per unit area ($3640 \mu\text{m}^2$) were counted. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

4.3.9. カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる集積体中の粒子分布の解明

どのようにゲル微粒子が凝集し、連なっているか明らかとするため、分解性の架橋部位を有した NAD(-)ゲル微粒子を合成し、検討を試みた。N(+)と NAD(-)で混合した場合、粒子濃度が 0.0025wt.%、塩濃度が 3 mM という条件にて、Figure 2-2-10 と同様に、気水界面にて鎖状構造が得られた。この条件を活用し、微粒子分散液をポリスチレン基板上に垂らし、乾燥後、析出した NaCl を洗浄し、鎖状構造の観察を行った。Figure 2-2-15 (a)の結果をみると、ゲル微粒子同士が互いに連結し、既報の pNIPAm ゲル微粒子分散液での結果とは異なっていることが分かる。^{18,60} その集積体のフラクタル次元を、ボックスカウント法によって見積もった。^{62, 63}

$$N(r) \propto r^{-Df}$$

$N(r)$ は r で定義したボックスの数、 r は適用したボックスのサイズを示している。結果として、そのフラクタル次元(D_f)は、1.88と見積もられた(**Figure 2-2-16**)。⁶⁴次に乾燥構造を覆うように5 wt %の過ヨウ素酸ナトリウム水溶液を加えNAD(-)ゲル微粒子の分解を行ったところ、ゲル微粒子のネットワーク構造は観察されず、ゲル微粒子間に隙間が観察された(**Figure 2-2-15 (b)**)。これは、得られた集積体が、**Figure 2-2-11**に示したように、静電的引力によって引き合い凝集していることを支持する結果といえる。今回、単に混ぜるだけで鎖状構造が形成できることを明らかとしたが、今後より精密に制御したゲル微粒子の一次元の構造を構築していくには、粒子単体の性質をより厳密に制御して、混合するなど、粒子一個の性質の向上が必要であると考えられる。

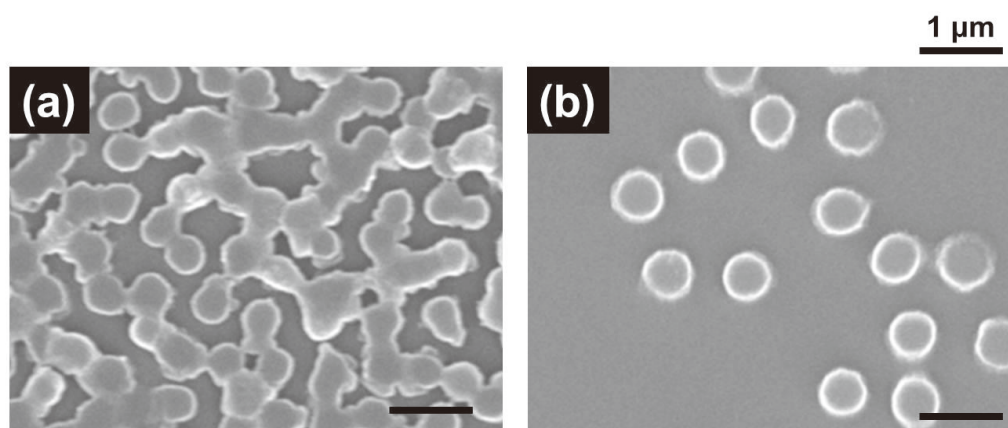


Figure 2-2-15. SEM observation of the binary mixtures of N(+) and NAD(-) microgels dried on polystyrene substrate at 25 °C. NaCl concentration was 3 mM. (a) before and (b) after degradation of NAD(-) microgels by soaking in a 5 wt % NaIO₄ solution. NaCl and NaIO₄ were washed with deionized water gently and repeatedly. Scale bars are 1 μm. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

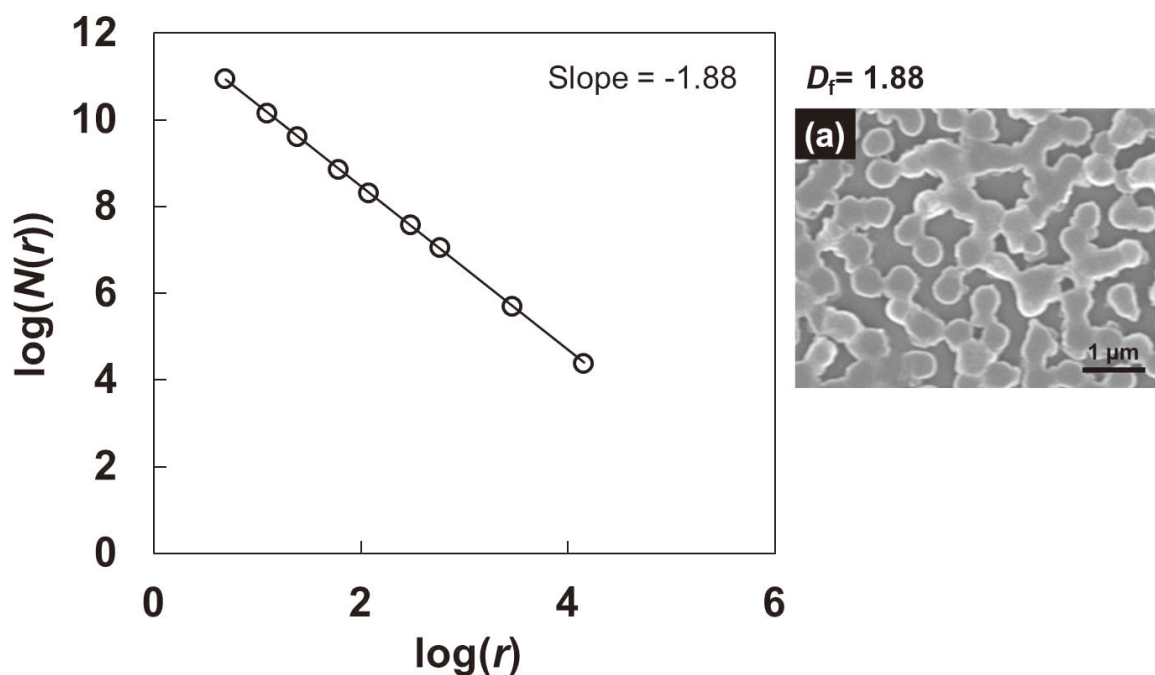


Figure 2-2-16. The fractal dimension is obtained by box counting analysis. The analysis is commonly used technique to estimate the fractal dimension arbitrary for images. Each image was covered by a sequence grid of appropriate size (r). The numbers of squares which belong to the grid $N(r)$ (box) were recorded. The square (box) size is 2×2 , 3×3 square pixels, and so on. A lot of the number of occupied boxes is developed, and then the slope of the straight line fitted to the point gives the fractal dimension. As a result, the dimension was 1.88, implying diffusion-limited aggregation. Reprinted with permission from { Suzuki, D.; Horigome K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 9073–9082. }. Copyright {2013} American Chemical Society.

次に、ゲル微粒子が互いに凝集しない条件において、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子の分布の解明を試みた。鎖状構造の時と同様に、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子の一方を分解し、その前後の乾燥構造の観察を行った (**Figure 2-2-17**)。分解後の結果をみると、ゲル微粒子はランダムに堆積しており、この結果から、気水界面でのカチオン性とアニオン性のゲル微粒子の分布はランダムに存在していると考えられる。今回の乾燥実験では、残念ながら、互いの粒子が交互に分布するような乾燥構造は得られなかったものの、この系の平衡状態に注目し、乾燥時間を延ばすことで、狙った構造が得られるかもしれない。

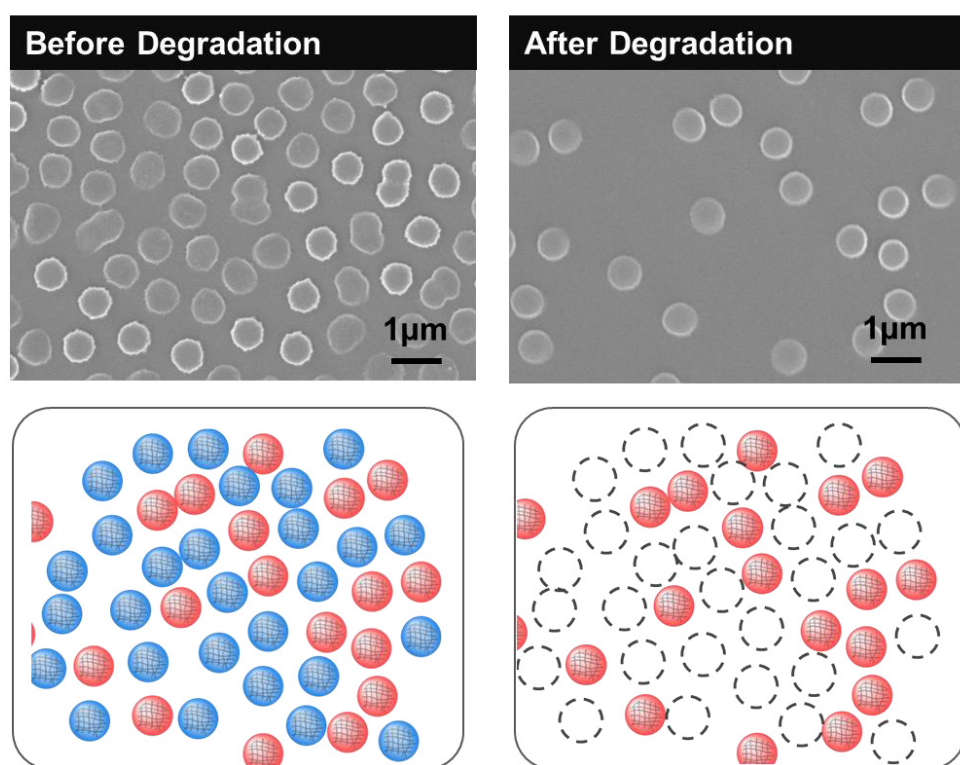


Figure 2-2-17. SEM images of the mixture of cationic and anionic microgels. Total microgel and NaCl concentrations were fixed at 0.0025 wt.% and 10 mM, respectively..

4.3.10. 混合条件に注目したゲル微粒子集積体の多様化

最後にゲル微粒子集積体の多様化を試みるため、混合条件を調整し検討を行なった。

(Figure 2-2-18)。(a)数比、(b)サイズ比を調整し混合したところ、一つの粒子に対して数個のゲル微粒子が凝集している様子が気水界面にて観察され、そのミクロな構造をSEMにおいて観察したところ (Figure 2-2-18, inset)、数は少ないものの、気水界面でのクラスターと似た構造が乾燥後も同様に観察された。クラスターの少なさは、おそらく乾燥時の水の蒸発に伴う対流のせん断応力によって分散してしまっているのかもしれない。次に一方の表面電荷が強い場合においても同様に、一方の粒子の周りにゲル微粒子が凝集したクラスターが得られないかと考え、検討を試みた。電荷の調整は、荷電基となるカルボキシル基を有したAAcを段階的に仕込むことで、調整を試みた。実際に得られた粒子の光学顕微鏡画像と粒子直径の測定結果をFigure 2-2-19に示す。光学顕微鏡の観察結果から、ゲル微粒子の単分散性は高く、粒子直径の計測結果から、得られたカチオン性とアニオン性のゲル微粒子のサイズ比はおおよそ等しいことが分かる。このアクリル酸の仕込み量を変化させた粒子を活用し、ゲル微粒子集積体の多様化を試みた。電解質を加えず、同濃度のカチオン性とアニオン性のゲル微粒子分散液を同体積で混合し、その液滴の気水界面を観察した結果をFigure 2-2-20に示す。混合してからおよそ30分未満の結果を比較すると、アクリ

ル酸の仕込み量が多いものほど、凝集体のサイズが大きくなる傾向が見られた。このセクションで述べてきた一連の結果を踏まえると、本論で焦点を当ててきた気水界面におけるゲル微粒子の集積化は、第一章からここまで述べてきた条件を調整することで、多様な構造形成が可能であることを示唆しており、今後の発展性は極めて高いと考えている。

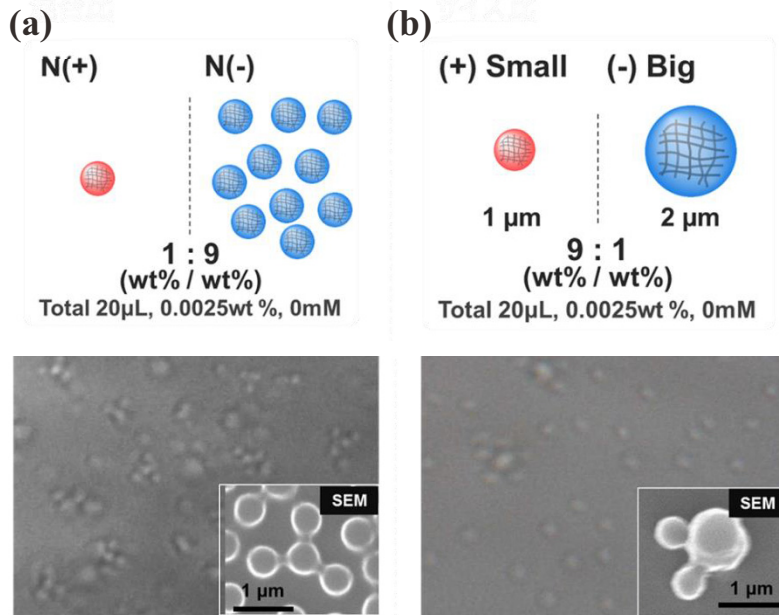


Figure 2-2-18. Optical microscopy and SEM (inset) images of the mixture of cationic and anionic microgels. The experimental conditions were shown in above the data.

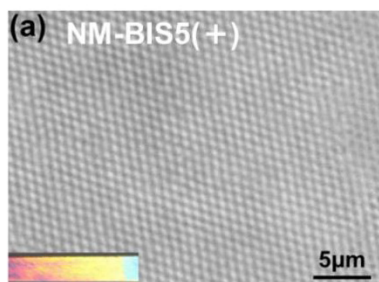
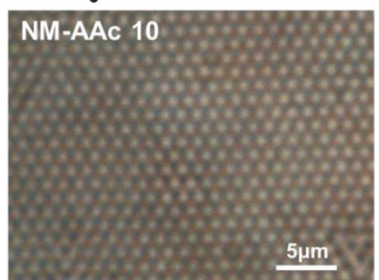


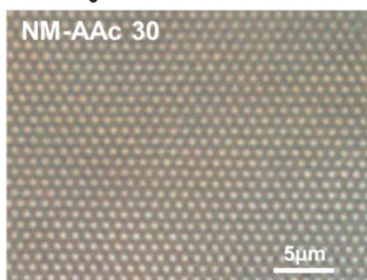
Table 1.

Code	Size [nm]		c.v.
	D_h	D	
NM-AAc10	-	1030	8.6
NM-AAc30	870	710	9.3
NM-AAc50	940	640	9.0

Size ratio: D / D_0
 $D / D_0 = 1.28$



$D / D_0 = 0.88$



$D / D_0 = 0.80$

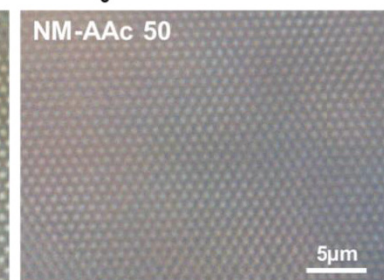


Figure 2-2-19. Characterization of cationic and anionic microgels.

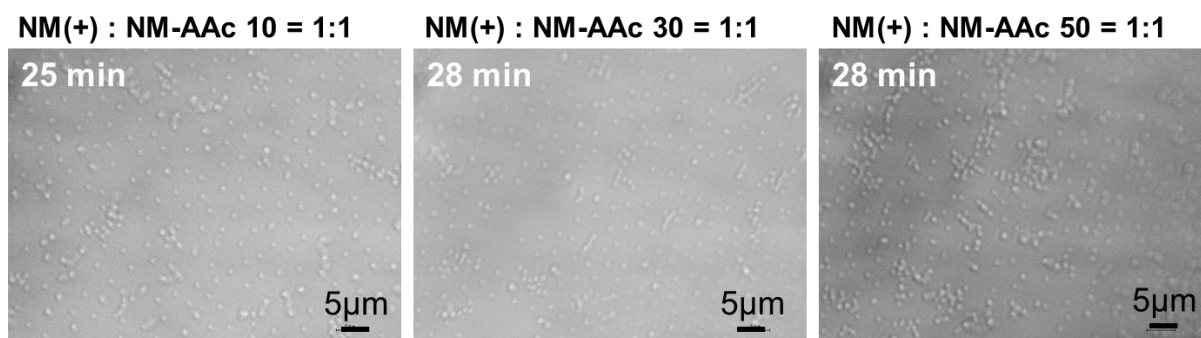


Figure 2-2-20. Optical microscope images of the mixtures. The cationic and anionic microgels were mixed at 24.3 °C and 20%(RH). The microgel concentration was fixed at 0.0025 wt.%.

4.4. 結論

単分散で異なる電荷を有したカチオン性とアニオン性のゲル微粒子は、NIPMAmを主とした水系沈殿重合により作製した。それぞれの電荷と架橋部位の性質は開始剤とモノマー、架橋剤により調整した。上述したゲル微粒子は光学顕微鏡で追跡するのに十分大きなゲル微粒子だった。ゲル微粒子の電気泳動移動度は少量の電解質濃度にて調整することができ、電解質を10 mM以上加えるとその値はほぼ0に近づいた。上述したゲル微粒子と知見を活用し、互いのゲル微粒子を混合することで気水界面にて直鎖や分岐鎖をえることができた。さらに、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子分散液を混合する際の濃度比、塩濃度が鎖状のゲル微粒子集積体を構築する際の重要な因子であることが分かった。この電荷の異なるゲル微粒子を単に混ぜるだけで鎖状構造を形成できるという我々の新たな発見は、ゲル微粒子自身の構造を制御することでより複雑な一次元構造、例えば、二重螺旋のような構造の構築につながると考えている。また、混合条件を調整することで、一方のゲル微粒子に対し他の粒子が凝集した特徴的なクラスターを得ることができ、本論で述べてきた、乾燥現象に伴うヒドロゲル微粒子の自己組織化の発展性は高いことが分かった。

関連事項

第二章第二節に関する主な内容は、以下に基づき作成している。

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp4035166>

4.4. 参考文献

- 2-2(1) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks L.; Moser, A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, 287, 1989-1992.
- 2-2(2) Ozbay, E. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science* **2006**, 311, 189-193.
- 2-2(3) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, 4, 3591-3605.
- 2-2(4) Tang, Z.; Kotov, N. A. One-Dimensional Assemblies of Nanoparticles: Preparation, Properties, and Promise. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 951-962.
- 2-2(5) Wang, B. H.; Patil, A. J.; Liu, K.; Petrov, S.; Mann, S.; Winnik, M. A.; Manners, I. Fabrication of Continuous and Segmented Polymer/ Metal Oxide Nanowires Using Cylindrical Micelles and Block Comicelles as Templates. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1805-1808.
- 2-2(6) Ostrov, N.; Gazit, E. Genetic Engineering of Biomolecular Scaffolds for the Fabrication of Organic and Metallic Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3018-3021.
- 2-2(7) Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, 1466-1468.
- 2-2(8) Correa-Duarte, M. A.; Liz-Marzán, L. M. Carbon Nanotubes as Templates for One-Dimensional Nanoparticle Assemblies. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 22-25.
- 2-2(9) Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y. Synthesis and Self-Assembly of Au@SiO₂ Core-Shell Colloids. *Nano Lett.* **2002**, 2, 785-788.
- 2-2(10) Hu, Y.; He, L.; Yin, Y. Magnetically Responsive Photonic Nanochains. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 30, 3747-3750.
- 2-2(11) Li, M.; Johnson, S.; Guo, H.; Dujardin, E.; Mann, S. A Generalized Mechanism for Ligand-Induced Dipolar Assembly of Plasmonic Gold Nanoparticle Chain Networks. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 851-859.
- 2-2(12) Ma, M.; Zhang, Q.; Dou, J.; Zhang, H.; Geng, W.; Yin, D.; Chen, S. Fabrication of 1D Fe₃O₄/P(NIPAM-MBA) Thermosensitive Nanochains by Magnetic-Field-Induced Precipitation Polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **2012**, 290, 1207-1213.
- 2-2(13) Zhang, L.; Zhu, Y. Directed Assembly of Janus Particles under High Frequency ac- Electric Fields: Effects of Medium Conductivity and Colloidal Surface Chemistry. *Langmuir* **2012**, 28, 13201-13207.
- 2-2(14) Cayre, O.; Paunov, V. N.; Velev, O. D. Fabrication of Asymmetrically Coated Colloid Particles by Microcontact Printing Techniques. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2445-2450.
- 2-2(15) Suzuki, D.; Tsuji, S.; Kawaguchi, H. Development of Anisotropic Thermo-Sensitive Hairy Particles Using Living Radical Graft Polymerization. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 242-243.
- 2-2(16) Suzuki, D.; Tsuji, S.; Kawaguchi, H. Janus Microgels Prepared by Surfactant-Free Pickering Emulsion-Based Modification and Their Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8088-8089.
- 2-2(17) Umeda, Y.; Kobayashi, T.; Hirai, T.; Suzuki, D. Effects of pH and Temperature on Assembly of Multiresponsive Janus Microgels. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 729-737.

- 2-2(18) Pelton, R. H.; Chibante, P. Preparation of Aqueous Latices with *N*-Isopropylacrylamide. *Colloids Surf.* **1986**, 20, 247-256.
- 2-2(19) Saunders, B. R.; Vincent, B.; Microgel Particles as Model Colloids: Theory, Properties and Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 80, 1-25.
- 2-2(20) Hayashi, H.; Iijima, M.; Kataoka, K.; Nagasaki, Y. pH-Sensitive Nanogel Possessing Reactive PEG Tethered Chains on the Surface. *Macromolecules* **2004**, 37, 5389-5396
- 2-2(21) Hoare, T.; Pelton, R. Functional Group Distributions in Carboxylic Acid Containing Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgels. *Langmuir*, **2004**, 20, 2123-2133.
- 2-2(22) Hoare, T.; Pelton, R. Characterizing Charge and Crosslinker Distributions in Polyelectrolyte Microgels. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 413-428.
- 2-2(23) Sershen, S. R.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. West, J. L. Temperature-Sensitive Polymer–Nanoshell Composites for Photothermally Modulated Drug Delivery. *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, 51, 293-298.
- 2-2(24) Nayak, S.; Lyon, L. A. Photoinduced Phase Transitions in Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgels. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2623-2627.
- 2-2(25) Suzuki, D.; Sakai, D.; Yoshida, R. Self-Flocculating/Self-Dispersing Oscillation of Microgels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 917-920.
- 2-2(26) Suzuki, D.; Sakai, D.; Yoshida, R. Autonomously Oscillating Viscosity in Microgel Dispersions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12058-12059.
- 2-2(27) Hsiue, G. H.; Hsu, S. H.; Yang, C. C.; Lee, S. H.; Yang, I. K. Preparation of Controlled Release Ophthalmic Drops, for Glaucoma Therapy Using Thermosensitive Poly-*N*-isopropylacrylamide. *Biomaterials* **2002**, 23, 457-462.
- 2-2(28) Nayak, S.; Lee, H.; Chmielewski, J.; Lyon, L. A. Folate-Mediated Cell Targeting and Cytotoxicity Using Thermoresponsive Microgels. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10258-10259.
- 2-2(29) Tamura, A.; Oishi, M.; Nagasaki, Y. Enhanced Cytoplasmic Delivery of siRNA Using a Stabilized Polyion Complex Based on PEGylated Nanogels with a Cross-Linked Polyamine Structure. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1818-1827.
- 2-2(30) Morris, G. E.; Vincent, B.; Snowden, M. J. Adsorption of Lead Ions onto *N*-Isopropylacrylamide and Acrylic Acid Copolymer Microgels. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 190, 198-205.
- 2-2(31) Kawaguchi, H.; Kisara, K.; Takahashi, T.; Achiha, K.; Yasui, M.; Fujimoto, K. Versatility of Thermosensitive Particles. *Macromol. Symp.* **2000**, 151, 591-598.
- 2-2(32) Weissman, J. M.; Sunkara, H. B.; Tse, A. S.; Asher, S. A. Thermally Switchable Periodicities and Diffraction from Mesoscopically Ordered Materials. *Science* **1996**, 274, 959-960.
- 2-2(33) Lyon, L. A.; Debord, J. D.; Debord, S. B.; Jones, C. D.; McGrath, J. G.; Serpe, M.J. Microgel Colloidal Crystals. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19099-19108.
- 2-2(34) Suzuki, D.; McGrath, J. G.; Kawaguchi, H.; Lyon, L. A. Colloidal Crystals of Thermosensitive, Core/Shell Hybrid Microgels. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5667-5672.

- 2-2(35) Okubo, T.; Suzuki, D.; Yamagata, T.; Katsuno, A.; Sakurai, M.; Kimura, H.; Tsuchida, A. Colloidal Crystallization of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly (N-isopropyl acrylamide). *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 291-299.
- 2-2(36) Fujii, S.; Read, E.; Binks, B. P.; Armes, S. P. Stimulus-Responsive Emulsifiers Based on Nanocomposite Microgel Particles. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1014-1018.
- 2-2(37) Brugger, B.; Richtering, W. Emulsions Stabilized by Stimuli-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-co-Methacrylic Acid Polymers: Microgels versus Low Molecular Weight Polymers. *Langmuir* **2008**, 24, 7769-7777.
- 2-2(38) Suzuki, D.; Yamakawa, S. Hydrogel Particles as a Particulate Stabilizer for Dispersion Polymerization. *Langmuir* **2012**, 28, 10629-10634.
- 2-2(39) Zhang, J.; Xu, S.; Kumacheva, E. Polymer Microgels: Reactors for Semiconductor, Metal, and Magnetic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7908-7914.
- 2-2(40) Pich, A.; Hain, J.; Lu, Y.; Boyko, V.; Prots, Y.; Adler, H. J. Hybrid Microgels with ZnS Inclusions. *Macromolecules* **2005**, 38, 6610-6619.
- 2-2(41) Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M.; Drechsler, M.; Thermosensitive Core-Shell Particles as Carrier Systems for Metallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3930-3937.
- 2-2(42) Suzuki, D.; Kawaguchi, H.; Modification of Gold Nanoparticle Composite Nanostructures Using Thermosensitive Core-Shell Particles as a Template. *Langmuir* **2005**, 21, 8175-8179.
- 2-2(43) Suzuki, D.; Kawaguchi, H.; Stimuli-Sensitive Core/Shell Template Particles for Immobilizing Inorganic Nanoparticles in the Core. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, 284, 1443-1451.
- 2-2(44) Serpe, M. J.; Kim, J.; Lyon, L. A. Colloidal Hydrogel Microlenses. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 184-187.
- 2-2(45) Kim, J.; Serpe, M. J.; Lyon, L. A. Photoswitchable Microlens Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1333-1336.
- 2-2(46) Sorrell, C. D.; Carter, M. C.; Serpe, M. J. Color Tunable Poly (N-Isopropylacrylamide)- co - Acrylic Acid Microgel–Au Hybrid Assemblies. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 425-433.
- 2-2(47) Sorrell, C. D.; Lyon, L. A. Deformation Controlled Assembly of Binary Microgel Thin Films. *Langmuir* **2008**, 24, 7216-7222.
- 2-2(48) Meng, Z.; Smith, M. H.; Lyon, L. A. Temperature-Programmed Synthesis of Micron-Sized Multi-Responsive Microgels. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 277-285.
- 2-2(49) Guillermo, A.; Cohen Addad, J. P.; Bazile, J. P.; Duracher, D.; Elaissari, A.; Pichot, C. NMR Investigations into Heterogeneous Structures of Thermosensitive Microgel Particles. *J. Polym. Sci. PartB: Polymer Physics* **2000**, 38, 889-897.
- 2-2(50) Berndt, I.; Richtering, W. Doubly Temperature Sensitive Core-Shell Microgels. *Macromolecules* **2003**, 36, 8780-8785.
- 2-2(51) Daly, E.; Saunders, B. R. Temperature-Dependent Electrophoretic Mobility and Hydrodynamic Radius Measurements of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Particles : Structural Insights. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3187-3193.

- 2-2(52) Suzuki, D.; Horigome, K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels. *Langmuir* **2011**, 27, 12368-12374.
- 2-2(53) Spruijt, E.; Bakker, H. E.; Kodger, T. E.; Sprakel, J.; Stuart, M. A. C.; van der Gucht, J. Reversible Assembly of Oppositely Charged Hairy Colloids in Water. *Soft Matter* **2011**, 7, 8281-8290.
- 2-2(54) Russell, E. R.; Sprakel, J.; Kodger, T. E.; Weitz, D. A. Colloidal Gelation of Oppositely Charged Particles. *Soft Matter* **2012**, 8, 8697-8703.
- 2-2(55) Vincent, B. The van der Waals Attraction Between Colloid Particles Having Adsorbed Layers. II. Calculation of Interaction Curves. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, 42, 270.
- 2-2(56) Heskins, M.; Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide) *J. Macromol. Sci., Chem.* **1968**, A2, 1441-1455.
- 2-2(57) Schild, H. G. Poly(*N*-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and application. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163-249.
- 2-2(58) Zhang, J.; Pelton, R. Poly(*N*-isopropylacrylamide) at the Air/Water Interface. *Langmuir* **1996**, 12, 2611-2612.
- 2-2(59) L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten and S. Granick, *Nano Lett.*, **2006**, **6**, 2510-2514.
- 2-2(60) Horigome, K.; Suzuki, D. Drying Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions. *Langmuir* **2012**, 28, 12962-12970.
- 2-2(61) Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S. Clusters of Charged Janus Spheres. *Nano Lett.* **2006**, 6, 2510-2514.
- 2-2(62) Sahimi, M. Flow Phenomena in Rocks: from Continuum Models to Fractals, Percolation, Cellular Automata, and Simulated Annealing. *Reviews of Modern Physics* **1993**, 65, 1393-1534.
- 2-2(63) Kanniah, V.; Wu, P.; Mandzy, N.; Grulke, E. A. Fractal Analysis as a Complimentary Technique for Characterizing Nanoparticle Size Distributions. *Powder Technology* **2012**, 226, 189-198
- 2-2(64) Rasmusson, M.; Routh, A.; Vincent, B. Flocculation of Microgel Particles with Sodium Chloride and Sodium Polystyrene Sulfonate as a Function of Temperature. *Langmuir* **2004**, 20, 3536-3542.

第三章

イオン液体を活用した サブマイクロオーダーのゲル微粒子の膨潤状態観察

第三章 イオン液体を活用したサブマイクロオーダーのゲル微粒子の膨潤形態観察

これまでの検討では、鎖状を初め多様な集積体の構築を試みてきた。これらのゲル微粒子集積体は、薄膜形成後には乾燥状態となってしまう、ゲル微粒子特有の応答性を活用していくには場所が限定されてしまう。得られた集積体の可能性を最大限広げるためには、この溶媒の蒸発は、今後、この系を発展していく際に壁となると考えられる。そこで、得られた集積体を膨潤状態で保つべく、室内において蒸発しないイオン液体に注目した。イオン液体は上記した性質だけでなく、電場をかけると、内部のカチオンとアニオンが両端に局在し、イオン液体を含むバルクゲルは陽極側に変形することが知られている。上記知見がゲル微粒子内部で起きるとするならば、得られた集積体の応答性の多様化だけでなく、そのイオンの偏りがゲル微粒子の中で異方性を生じさせ、集積体構築の手段としても活用できるのではないかと考えた。

そこで、乾燥後も膨潤した状態を保つため、蒸気圧がほぼないイオン液体に注目し、上記した発展につなぐため、まずはイオン液体をゲル微粒子内部に導入することを試みた。以下には、イオン液体を粒子内に導入する際に重要となる先行研究と、膨潤状態のゲル微粒子を観察する意義について記述する。

5.1. 緒言

高分子で架橋された構造を有するヒドロゲル微粒子は、水媒体中で膨潤する数 10 ナノ～数マイクロメートルオーダーの微粒子であり、このため水中に分散することができる。¹ 特にこれまでも述べてきたように、ゲル微粒子の魅力的な特性として、pH や温度といった外部刺激に応答する外部刺激応答性が挙げられる。^{2,3} 例えば、単分散な温度応答性のゲル微粒子は NIPAm を活用することで合成され、^{3,4} pH 応答性の poly(4-vinylpyridine) ゲル微粒子は乳化重合によって合成される。⁵ 温度や pH を変えることで、それらのゲル微粒子は、ゲル微粒子を構成する高分子鎖の形態変化に伴い、可逆的な体積の応答性を示す。このゲル微粒子の性質は、DDS⁶⁻⁸ や化学分離担体、^{9,10} 粒子の乳化剤、¹¹ フォトニック結晶^{12,13} そして複合材料^{14,15} といった様々な分野に応用することができる。

上述したゲル微粒子の評価には、光学顕微鏡法や電子顕微鏡法といった可視化技術が良く使われている。これらの方法は、直接サンプルを観察することができるため、コロイドの現象やゲル微粒子の形態評価を理解するのに重要なツールである。^{2,16} 光学顕微鏡法はブラウン運動や媒体中で膨潤したゲル微粒子の観察に使うことができる。しかし、光学顕微鏡に用いられている光源の波長が可視光領域であること、また高膨潤なゲル微粒子の屈折率は水の屈折率に近づくために、ゲル微粒子を光学的に解析する際の有効な分解能はおよそ 1 μm となる。¹⁷ サブミクロンスケールでのゲル微粒子の形態に関する情報を得るためには、SEM や TEM といった電子顕微鏡が一般的に良く使われている。SEM は、サブミクロンスケールの粒子の表面形態の観察に一般的に良く用いられている。¹⁸ SEM で得られる粒子像は、電子銃から放出される一次電子を試料表

面に対し走査し、試料表面から非弾性散乱してきた二次粒子を検知することで画像を取得する。しかし SEM では、事前にサンプルを乾燥させなければならず、また、試料室を真空状態で維持しなければならない。さらに、ゲル微粒子のような電気伝導性を有さない試料を SEM で観察する際には、アーティファクトの原因となる試料表面の電子の蓄積を防ぐため、Au や Pt/Pd といった金属を蒸着させ、試料に電気伝導性を付与する必要がある。媒体中において、ゲル微粒子は刺激応答性といったユニークな性質を示す。よって、一般的に乾燥状態の評価となる電子顕微鏡では、上述したゲル微粒子の膨潤状態の評価は難しい。よって、光学顕微鏡では評価しにくいサイズ領域となる、サブミクロンスケールのゲル微粒子の構造と機能の理解を深めるために、多岐にわたる分野において広く用いられる汎用的な SEM によって膨潤状態のゲル微粒子の観察を可能とすることには意義があると考えられる。

上述した SEM における膨潤したゲル微粒子の観察限界を克服するために、我々は室温で液体状態を示すイオン液体に注目した。イオン液体¹⁹⁻²⁵は蒸気圧が低く、²¹イオン導電性が高い、²¹そして多くのモノマーやポリマーに溶けるといった魅力的な性質を有する。²²⁻²⁴よって、もしゲル微粒子が真空条件下においてイオン液体で膨潤させることができたなら、SEM において膨潤したゲル微粒子の観察が可能ではないかと考えた。桑畑らのグループでは、様々な生体試料(昆虫や花、細胞など)に対し、イオン液体を塗ることで、真空下において生体試料の電子顕微鏡観察を可能としている。²⁵しかしながら、イオン液体が試料内に染み込んでいるか、またはサンプル表面に吸着しているだけなのかどうかについては、未だ明確ではない。よって、サンプルの膨潤状態を明確にする必要がある。また、我々の知る限りサブミクロンスケールの高分子微粒子に対しイオン液体を導入しその膨潤挙動を調査した研究はない。したがって本研究では、ゲル微粒子へのイオン液体の浸み込みとサブミクロンスケールの膨潤したゲル微粒子の SEM による直接観察を試みる。この目標の達成のため、広く良く検討されている2種類の刺激応答性のゲル微粒子 p2VP と pNIPAm を選択し実験を行った。^{14,15,25}

5.2. 実験項

5.2.1. 試薬

2VP, DVB, V-50, AIBN, NIPAm, GMA, DMAB, 2-AET, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, HAuCl_4 , MeOH は和光純正試薬から購入し、そのまま使用した。化学反応や溶液調整、精製等で用いた水は、一度蒸留し、それをイオン交換したものを使用している。(EYELA, SA-2100E1, TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD. (Tokyo, Japan)) ポリスチレン製のプラスチックシャーレは、サンプルを乾燥させる前にその基板の上に Pt/Pd 蒸着を行った。(IWAKI, ASAHI GLASS CO. LTD.) 活用したイオン液体 imidazole 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl) sulfonyl] methanesulfonamide ([Im][NTf₂]) と diethylmethylamine trifluorosulfonate ([dema][TfO]), は既報を参考に調整し使用した。²⁷

5.2.2. p2VP ゲル微粒子の合成

p2VP ゲル微粒子はソープフリー乳化重合により作製した。4 ロフラスコに、水を加えた後、試薬を加え (2VP, DVB, NaCl) 冷却管とメカニカルスターラーを取り付けた。水媒体中の溶存酸素を取り除くため、混合物に対し窒素を封入した。水に溶かしたカチオン性開始剤である V-50 をフラスコ内に導入し重合を開始した。重合後、得られた分散液は氷浴し冷やすことで重合を停止した。そして得られた分散液は、遠心/再分散のサイクルを行うことで精製した。

5.2.3. p2VP バルクゲルの合成

p2VP バルクゲルは塊状重合により合成した。まず 2VP と DVB をメタノールの入ったガラスのサンプル管にいった。次に、窒素ガスをモノマー溶液中に封入し、そして開始剤 AIBN をその溶液の中に入れ、重合した。得られたバルクゲルは、メタノール中に浸漬し精製した。

5.2.4. 複合ゲル微粒子の合成

ヒドロゲル微粒子の膨潤挙動を可視化するために、ゲル微粒子内部に金ナノ粒子を複合した。一連の複合ゲル微粒子は、既存の方法を参考に合成した。^{14,15} まず、複合する金ナノ粒子のテンプレートとなる pNIPAm-co-GMA は、乳化重合により得た。水を 4 つロフラスコに入れ、NIPAm, GMA, BIS をその中に溶かした。次に、モノマー溶液を含んだフラスコを重合槽に取り付け、水溶液中の溶存酸素を取り除くために窒素をそのモノマー溶液内に封入した。水溶性の重合開始剤 V-50 をフラスコ内に注入し、重合を開始した。得られた微粒子分散液は遠心/再分散の過程を行い精製した。

次にゲル微粒子の中の GMA 部位にあるエポキシ環と 2-AET のチオール基とを反応させ、ゲル微粒子内にアミノ基を導入した。¹⁵ サンプル管内に測りとった 2-AET に対し水を入れ、そこに NaOH を加えることで水溶液の pH を調整した。その中にゲル微粒子分散液を混合し反応させた。アミノ化されたゲル微粒子は遠心・再分散を繰り返し精製し、透析を行った。精製後、HAuCl₄ をゲル微粒子内に静電的引力により吸着させ、その場で反応を進めることでゲル微粒子内に金ナノ粒子を合成した。反応はアミノ化したゲル微粒子分散液と HAuCl₄ を水媒体中で攪拌し、冷蔵庫中で置いた。その後、過剰の HAuCl₄ の精製を行った。ゲル微粒子を含んだ水溶液はガラスのサンプル管に移した。それとは別に、水に NaBH₄ を溶かした。その溶液は、ゲル微粒子の存在する液中にピペットで滴下し、攪拌しながら反応させた。得られた微粒子分散液は再度遠心精製した。

さらに、ゲル微粒子内に複合されている金ナノ粒子を電子顕微鏡で簡単にとらえやすくするため、その金ナノ粒子のサイズを無電解メッキ法により成長させた。ゲル微粒子と水をサンプル管に入れ、攪拌を行った。HAuCl₄ と NH₂OH·HCl を入れ、反応を行った。反応後、遠心精製を行った。

5.2.5. ゲル微粒子サイズの評価

流体力学的直径は動的光散乱法によって見積もった。(DLS: Malvern Instruments Ltd., ZetasizerNanoS) 流体力学的直径は散乱光から見積もった粒子の拡散係数を Stokes-Einstein の式にあてはめて求めている。(Zetasizer software v6.12) pH は(HORIBA Ltd., 9618-10D)に取り付けた D-54SE(HORIBA Ltd.)という電極を活用し、測定した。ゲル微粒子のサイズは、SEM または FE-SEM によって得た画像を ImageJ(ver. 1.47t)によって解析し、見積もった。30 個の平均値をそのサイズの値としている。ゲル微粒子の単分散性の指標となる変動係数(CV)は次の式により計算した。CV = σ/A , σ はゲル微粒子サイズの標準偏差、A は算術平均した粒子直径である。

5.2.6. ゲル微粒子の SEM/FE-SEM 観察

まず、基板に対する電子の蓄積を抑制するため、サンプルの乾燥前に、事前に PS 基板に対し Pt/Pd を蒸着した。次にゲル微粒子分散液をその基板上に滴下し、室温にて乾燥させた。試料の乾燥後、サンプルに対する電子の蓄積を抑制するため、サンプル表面に Pt/Pd を蒸着させた。上記の手順で作製した試料を SEM (Hitachi Ltd., S-3000N (Tokyo, Japan))と FE-SEM (Hitachi Ltd., S-5000 (Tokyo, Japan))にて観察した。

5.2.7. イオン液体を活用したゲル微粒子の SEM/FE-SEM 観察

一般的な水溶性のイオン液体である [Im][NTf₂]と[deMa][TfO] を活用し SEM と FE-SEM 観察を行った。まず、イオン液体を水に溶かし、そしてゲル微粒子分散液をその溶液中に分散させた。攪拌器を活用し、その分散液の均一化を行った。攪拌後の混合物をポリスチレン基板上に滴下し、その分散液を室温において乾燥させた。乾燥後、サンプルには Pt/Pd の蒸着は行わず、SEM と FE-SEM にて観察した。得られた画像は ImageJ (Ver. 1.47t)にて解析した。

5.2.8. ゲル微粒子のプロファイルデータ取得手順

ImageJ の機能を活用して、濃淡による試料の描画を行った。比較のため基板のコントラストも、同様に求めた。

5.3. 結果と考察

5.3.1. Poly(2-vinylpyridine)ゲル微粒子の合成と評価

まず、pH 応答性の p2VP ゲル微粒子を、既報を参考に乳化重合により合成した。²⁶ そのゲル微粒子のサイズと pH 応答性は動的光散乱法によって見積もった。p2VP ゲル微粒子の pKa は~4.1 のため、^[26] そのゲル微粒子は、pH 3.3 では膨潤し pH 6.4 では収縮した。電解質濃度を 1 mM に調整したとき、その流体力学的直径は、pH 3.3 で 1347 nm (D_{h-pH3})、pH 6.4 では 234 nm (D_{h-pH6})となった。p2VP ゲル微粒子の多分散性度は、それぞれ 0.152 と 0.024 となった。次に単分散

性の確認のため、乾燥した p2VP ゲル微粒子に Pt/Pd を蒸着後、FE-SEM にて観察した (**Figure 3-1(a)**)。この観察手順は、一般的な電子顕微鏡観察の方法である。SEM でも同様に観察可能であったが、FE-SEM の画像のほうが明確に観察でき、評価しやすかったため(**Figure 3-2**)、今回は FE-SEM のデータを評価した。**Figure 3-1(a)**を見ると、p2VP ゲル微粒子は基板上で変形しその形状は半円状に見える。このゲル微粒子の変形は、ゲル微粒子内部の水分が乾燥したこと、またゲル微粒子が基板に吸着していることが考えられる。乾燥した p2VP ゲル微粒子の平均サイズを見積もると(D_{dry})、 $245 \pm 13 \text{ nm}$ ($N = 30$)であり、変動係数(CV)は 5.3 %であった。したがって得られた p2VP ゲル微粒子は単分散であることがわかる。

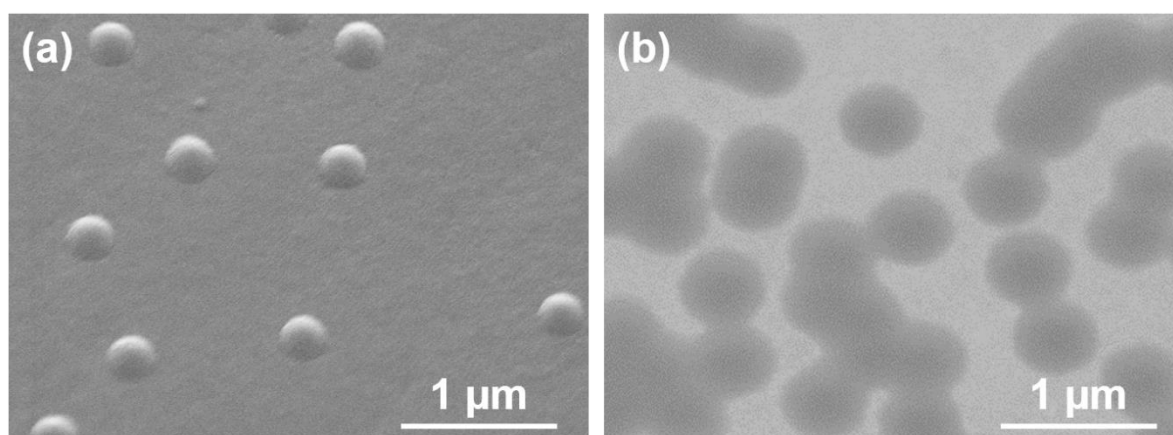


Figure 3-1. FE-SEM images of (a) dried microgels and (b) IL-swollen microgels. In both case, 10 μL of a 0.001 wt.% microgels was dried at 24.5 $^{\circ}\text{C}$ on a Pt/Pd substrate, and the sample stage was tilted at 40 $^{\circ}$. (b) The microgels were swollen using 0.5 μL of [Im][NTf₂].

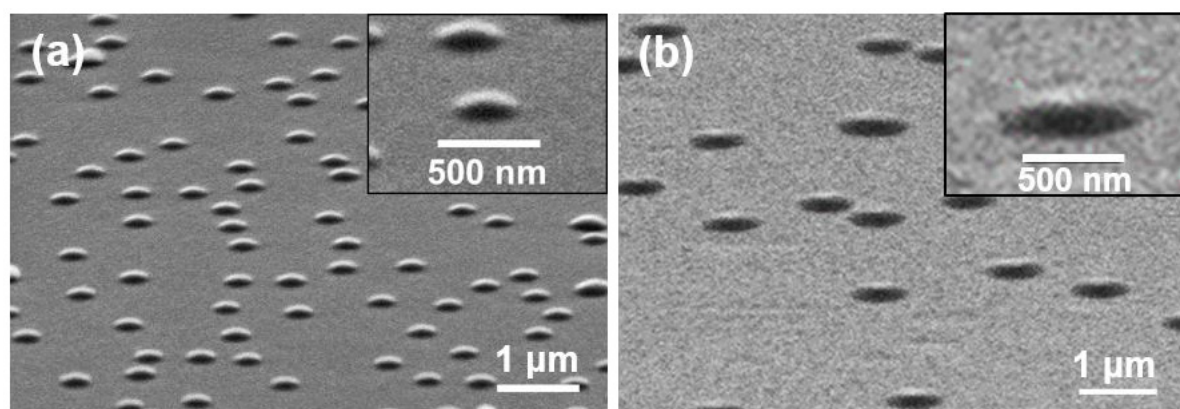


Figure 3-2. SEM image of dried p2VP microgels. (a) A 0.001 wt.% microgel dispersion was deposited on a Pt/Pd substrate and dried at 24 $^{\circ}\text{C}$. (b) A mixture of the microgel dispersion and [Im][NTf₂] was dried at ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ and observed via SEM without Pt/Pd sputtering. The microgels were located near the pools of [Im][NTf₂]. In both cases, the sample stage was tilted at 75 $^{\circ}$. The insets show the magnification of a microgel.

5.3.2. イオン液体を活用した Poly(2-vinylpyridine)ゲル微粒子の評価

イオン液体が p2VP ゲル微粒子に対しどのように影響するか検討した。p2VP ゲル微粒子は酸性条件下で膨潤するため、水溶性でありプロトンを持つことでよく知られているイオン液体 [Im][NTf₂] を FE-SEM 観察に用いた。水に対しイオン液体を溶解させ、その後ゲル微粒子分散液を混合した。その混合物をポリスチレン基板上に滴下し、室温にて乾燥させた(25 ± 1.5 °C)。水が完全に乾燥した後、そのサンプルにはスパッタを行わず、そのまま FE-SEM にて観察した。(Figure 3-3) まず観察に適切なイオン液体量を決定するため、サンプル調整時に加える [Im][NTf₂] 量を変えながら検討を行なった。(0.5, 1, 2, and 5 μL) 全ての系において、イオン液体の液だまりが見られた。(Figure 3-4(b)) また、その中に埋もれている p2VP ゲル微粒子もいる。イオン液体の液だまりのサイズは、加える [Im][NTf₂] 量の減少に伴い、小さくなった。そして、0.5 μL の [Im][NTf₂] を 1 mL の水に溶かし乾燥させたときには、ゲル微粒子がそのイオン液体の液だまりの近くに観察された Figure 3-1(b)。この時、観察中にサンプルに対し照射した電子のチャージアップは起こらなかった。コントロール実験として、サンプルの調整時にイオン液体を加えない条件において同様に観察したところ、微粒子のチャージアップが見られた(Figure 3-5)。これらの結果は電子銃から放出された一次電子がゲル微粒子表面に蓄積したことを示している。この結果から、イオン液体は電気導電性の材料として振る舞っていることが分かる。²⁵ 電気伝導性を持たないとされるイオン液体が上記の様に振る舞う原因はまだ明確ではないが、数人の研究者によって検討が進められている。Wishart と Neta は、電子がイオン液体のような高イオン濃度の雰囲気下において意外なほど安定であることをパルスラジオリシス法による一連のイオン液体の検討にて確認している。²⁸ イオン液体中で安定化された電子は、一般的にイオン液体で覆われたサンプルからの二次電子の生成に役立つと推測されている。そしてそれはチャージアップの無い高解像度の電子顕微鏡観察を可能にしている。²⁹ 桑畑らのグループでは更に、不揮発性のシリコンオイルを導電性の物質なしに観察した際には、激しいノイズとともに白い画像が観察されるという重要なコントロール実験を報告している。これに対してイオン液体の液滴を電子顕微鏡にて観察した際には、白いノイズは観察されない。この結果は、イオン液体の高いイオン雰囲気がチャージアップを起こさない要因の一つであることを示唆しており、SEM 観察の重要な役割を担っていることを暗示している。²⁵ さらに、イオン液体を含んだ金属ナノ粒子は TEM にて簡単に観察できた。これも電子がイオン液体中を容易に透過していることを示している結果である。³⁰ したがって、今回の場合、電子銃から放出された電子は、上述したように [Im][NTf₂] や [dema][TfO] を透過しているかもしれない。今回の結果から少量の [Im][NTf₂] (~0.5 μL) で、非電気伝導性のゲル微粒子の FE-SEM 観察が可能であった。また、この FE-SEM 画像は、イオン液体で膨潤したサブマイクロオーダーの高分子微粒子を電子顕微鏡で観察した最初の画像だと考えている。イオン液体で膨潤したゲル微粒子の膨潤度については次の段落で議論する。

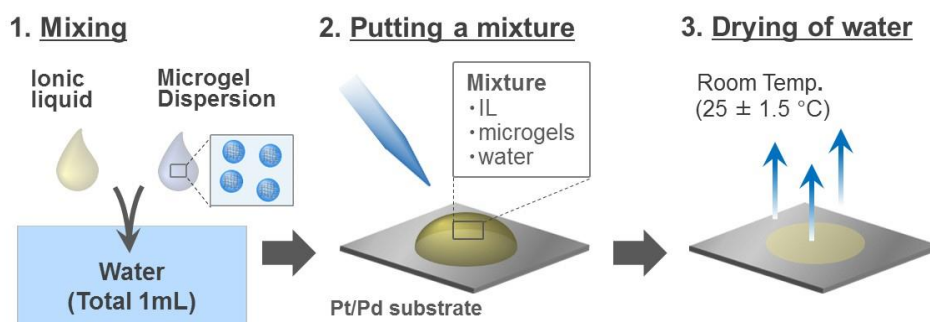


Figure 3-3. Schematic of the sample preparation for scanning electron microscopy (SEM) or field emission SEM (FE-SEM) observations of IL-swollen microgels.

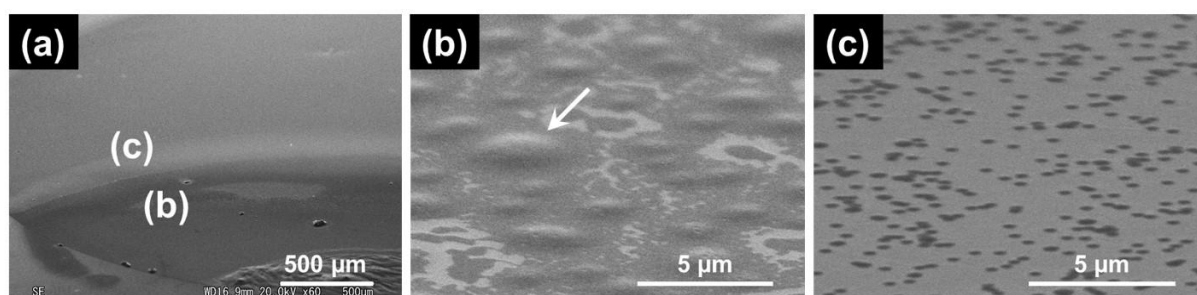


Figure 3-4. SEM images of the dried state of a mixture of a p2VP microgel dispersion and ionic liquid. 0.5 μL ionic liquid was added to 1 mL dispersion and the mixture (10 μL) was dried on a Pt/Pd substrate. (b) and (c) were magnification of the local area as shown in (a). (b) Pools of ionic liquid. A white arrow indicates one example indicating a pool of ionic liquid. (c) IL-swollen microgels located at near the area of pools

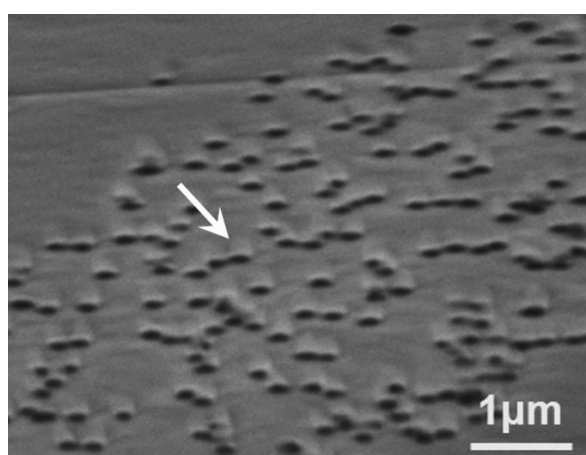


Figure 3-5. SEM image of the dried structure of a p2VP microgel dispersion. The sample was observed via SEM without sputtering (i.e., the microgel was not coated with a Pt/Pd layer). A white arrow indicates one example indicating artifacts due to the accumulation of electrons on the microgel.

5.3.3. Poly(2-vinylpyridine)ゲル微粒子のイオン液体による膨潤度の評価

イオン液体で膨潤した p2VP ゲル微粒子の膨潤度を決定するため、FE-SEM 画像からゲル微粒子のサイズを見積もった(Figure 3-1(b))。イオン液体で膨潤した p2VP ゲル微粒子の平均直径(D_{IL})は 523 ± 39 nm($N=30$)、その CV 値は 7.4%となった。よって、イオン液体で膨潤したときの直径 D_{IL} は乾燥した p2VP ゲル微粒子の粒子直径より 2 倍ほど大きい(D_{dry} : 245 nm)、しかし、酸性媒体中で大きく膨潤しているときの p2VP ゲル微粒子のサイズと比べると、そのサイズは 0.4 倍程度にしか膨潤していない(D_{h-pH3} : 1347 nm)。したがって p2VP ゲル微粒子は少なからず [Im][NTf₂]で膨潤してはいるものの、電荷により高膨潤となっているような状態(D_{h-pH3})までは膨らんでいないということが分かった。この p2VP ゲル微粒子の不十分な膨潤は、イオン液体の高いイオン強度が影響しているかもしれない。イオン強度が流体力学的直径 D_h に与える影響を見積もるため、pH 3.1 で高イオン強度という条件下において DLS による評価を行った(1 M NaCl) ($D_{h-pH3-1MNaCl}$)。上述した条件下において、流体力学的直径 D_h を測定したところ、その値は 677 nm であり、この粒子直径は、イオン液体で膨潤しているときの粒子直径 D_{IL} に近づいている。p2VP 粒子の直径に関するデータは、Table 3-1 にまとめた。これらの結果に基づき、イオン液体中における不十分な膨潤状態は、NaCl と似た[Im][NTf₂]による静電遮蔽効果が要因だと説明できる。

Table 3-1. Measurements of the diameter of the p2VP microgels under various conditions.

Code	D_h [nm]	pH	NaCl concentration [mM]
D_{h-pH3}	1347	3.3	1
D_{h-pH6}	234	6.4	1
$D_{h-pH3-1MNaCl}$	677	3.1	1000
D_{dry}	245	-	-
D_{IL}	523	-	-

さらに、p2VP 鎖から構成される高分子鎖のネットワークの膨潤を評価するために、[Im][NTf₂]を p2VP バルクゲルの上に垂らし、p2VP バルクゲルの膨潤状態の観察を試みた。p2VP バルクゲルの膨潤度は目視観察結果から評価した(Figure 3-6)。p2VP バルクゲルの合成は、実験項に記載している。8 日後に p2VP バルクゲルを観察した時には、そのバルクゲルのサイズは、乾燥したバルクゲルよりも大きくなった(Figure 3-6(a) vs. Figure 3-6(d))。よって p2VP バルクゲルは明らかに[Im][NTf₂]で膨潤していることが分かる。そして、ゲル微粒子中の水分の含有率を求めるため、ゲル微粒子分散液の乾燥前後の重量を計算した。その結果は Table 3-2 にまとめる。乾燥後

の p2VP ゲル微粒子中の水含有率は 0.1%と計算され、これはゲル微粒子内部がイオン液体で満たされていることを示す。このように、p2VP ゲル微粒子は確かにイオン液体を含み膨潤しているということが明らかとなった。

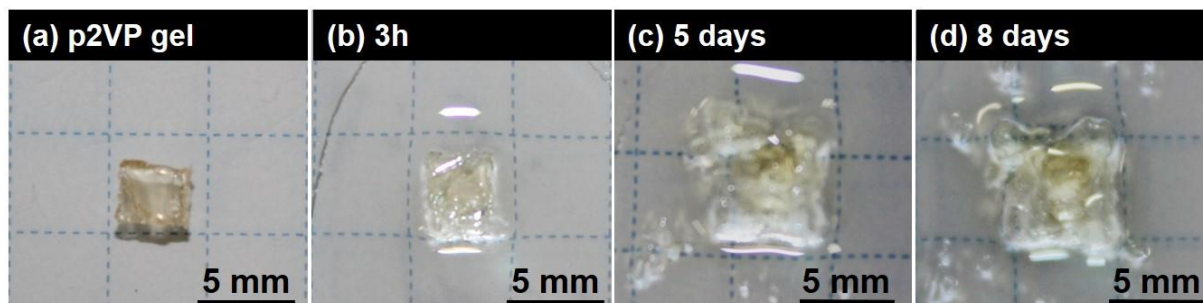


Figure 3-6. (a) A photograph of p2VP bulk gel. [Im][NTf₂] was dropped onto the p2VP bulk gel, and the bulk gel was observed at (b) 3 h, (c) 5 days and (d) 8 days.

Table 3-2. Measurements of the weight before or after drying of p2VP microgel dispersion and the mixture. The water content (Z) was calculated by the following equation: $Z = Y/X \times 100$ using the measurements.

No.	Weight of mixture [g]			Weight of water [g]		Water content (Z) [%]
	Before Drying	After Drying	[Im][NTf ₂] 5 μ L	Before Drying (X)	After Drying (Y)	
1	0.1038	0.0077	0.0075	0.0961	0.0002	0.21
2	0.1048	0.0076	0.0075	0.0972	1E-04	0.10
3	0.1041	0.0075	0.0076	0.0966	-1E-04	-0.10
4	0.1042	0.0075	0.0073	0.0967	0.0002	0.21
5	0.1037	0.0076	0.0075	0.0961	0.0001	0.10
ave.	0.1041	0.0076	0.0075	0.0965	0.0001	0.10

5.3.4. N-isopropylacrylamie を主骨格とした金ナノ粒子複合ゲル微粒子の膨潤状態観察

次に上述してきた観察方法の多様性を確認するため、主に pNIPAm から構成されるゲル微粒子に対し水溶性でプロトン性の[dema][TfO]というイオン液体を活用し、同様に観察を試みた。^[31] ここで、先ほど使っていた[Im][NTf₂]でも観察を行っていたが、この場合 pNIPAm ゲル微粒子は膨潤しなかった(**Figure 3-7**; これはイオン液体と pNIPAm との溶解性に関連しているかもしれない)。³² よって、ゲル微粒子とイオン液体間の親和性を得るために、イオン液体とゲル微粒子の化学種は注意深く選ぶ必要があることが分かった。この場合、pNIPAm ゲル微粒子の膨潤挙動をより詳細に評価するために、膨潤挙動の目印として金ナノ粒子を pNIPAm ゲル微粒子内部に複合させた。もし、金ナノ粒子を含む pNIPAm ゲル微粒子(複合ゲル微粒子)が[dema][TfO]によって膨潤した場合、ゲル微粒子内部の金ナノ粒子もまた、ゲル微粒子という空間内に個々に分散することが推測できる。複合ゲル微粒子の合成は Suzuki らの報告を参考に合成した。^{14,15} 複合ゲル微粒子の単分散性を確認するため、ゲル微粒子分散液を室温にて乾燥させ、そのサンプルに白金パラジウムの蒸着を行い FE-SEM にて観察した(**Figure 3-8(a)**)。この場合、金ナノ粒子を明確にとらえるため、FE-SEM が必要だった。**Figure 3-8(a)**に示すように、金ナノ粒子(bright dots)はゲル微粒子

の中心に分布していることが分かる。特に、乾燥した複合ゲル微粒子のサイズは $372 \pm 25 \text{ nm}$ ($N=30$)、CV 値は 6.7% となった。一方で、複合ゲル微粒子分散液(9 μL)とイオン液体[dema][TfO](1 μL)の混合物を導電性の基板上で乾燥させ、白金パラジウムの蒸着なしに FE-SEM 観察をしたときには(**Figure 3-8(b)**)、複合ゲル微粒子のサイズは $555 \pm 43 \text{ nm}$ ($N=30$)に上昇し、CV 値は 7.7% であった。またゲル微粒子内部の金ナノ粒子を観察し、そのサイズを見積もったところ、そのサイズは 29 nm ($N=30$)となった。このサイズは TEM で見積もった金ナノ粒子サイズと良く一致している(26 nm , $N=30$) (**Figure 3-9**)。SEM は一般的に表面形態の評価に使われるが、この場合ゲル微粒子内部に複合した金ナノ粒子を観察することができている。乾燥後の pNIPAm ゲル微粒子の水含有率は 0.27% (**Table 3-3**)となり、以上の結果から pNIPAm ゲル微粒子は[dema][TfO]で膨潤したといえる。ゲル微粒子の膨潤状態をより詳細に評価するために、その乾燥したゲル微粒子とイオン液体で膨潤したゲル微粒子のトポグラフィを原子間力顕微鏡(AFM)により求めた(**Figure 3-10, 11**)。実験の詳細は図のキャプションに記載した。AFM による測定結果は FE-SEM のデータと良い一致をみせ、AFM から求めた断面図は半球状の構造を見せた。イオン液体で膨潤したゲル微粒子のサイズは、乾燥したゲル微粒子のサイズよりも大きく、イオン液体で膨潤したゲル微粒子の直径は、イオン液体で膨潤したゲル微粒子の高さよりも大きくなった。これはゲル微粒子がイオン液体で膨潤し、そしてイオン液体で膨潤したゲル微粒子は変形していることを示している。この AFM による評価は、イオン液体によるゲル微粒子の膨潤を示唆する結果となった。pNIPAm ゲル微粒子の膨潤度(φ)を以下の式から粗く見積もった。

$$\varphi = V_{\text{IL-swollen}}/V_{\text{dry}} \quad (\text{eq 1})$$

$V_{\text{IL-swollen}}$ は **Figure 3-8(b)**に示すゲル微粒子の体積、 V_0 は **Figure 3-8(a)**に示す乾燥状態の複合ゲル微粒子の体積。 $V_{\text{IL-swollen}}$ と V_0 は AFM の結果から見積もった(**Figure 3-10**)。以上のパラメーターのもと、eq1 を適用し、[dema][TfO]によって膨潤した複合ゲル微粒子の膨潤度 φ を求めたところ、3.82 となった。これはゲル微粒子の膨潤を示唆しており、**Figure 3-3** に示した今回の観察方法は pNIPAm と金ナノ粒子の複合体にも適用することができた。

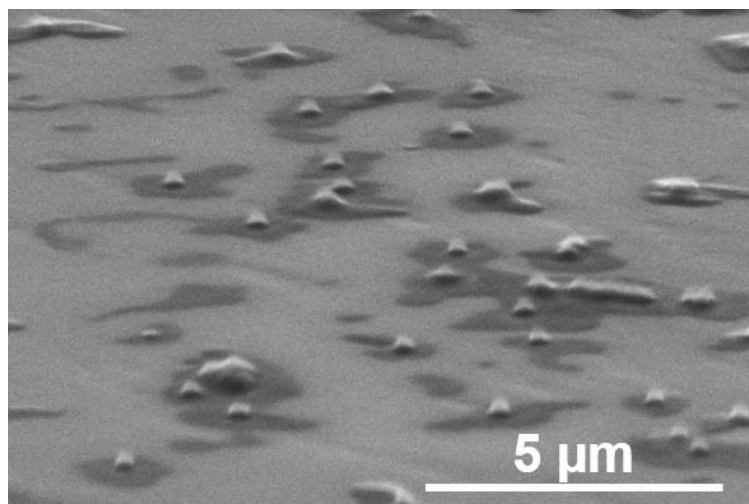


Figure 3-7. SEM images of pNIPAm-based microgels obtained using 0.5 μL [Im][NTf₂]. A mixture of the microgel dispersion and [Im][NTf₂] (10 μL) was dried at room temperature and then observed via SEM without Pt/Pd sputtering. The sample stage was tilted at 75°. The average size was calculated to be 347 nm. The size of the hybrid microgels was thus approximately equal to that of the dried state of the microgel when [Im][NTf₂] was used for this observation (372 nm: **Figure 3-8(a)** in the main text). Therefore, to observe swollen microgels via this method (as shown in **Figure 3-3** in the main text), selection of the appropriate ionic liquid (IL) is required in order to obtain good affinity between the IL and the cross-linked polymer network in the microgels. For the pNIPAm hybrid microgels containing Au nanoparticles, the water-soluble IL [dema][TfO] was found to be effective.

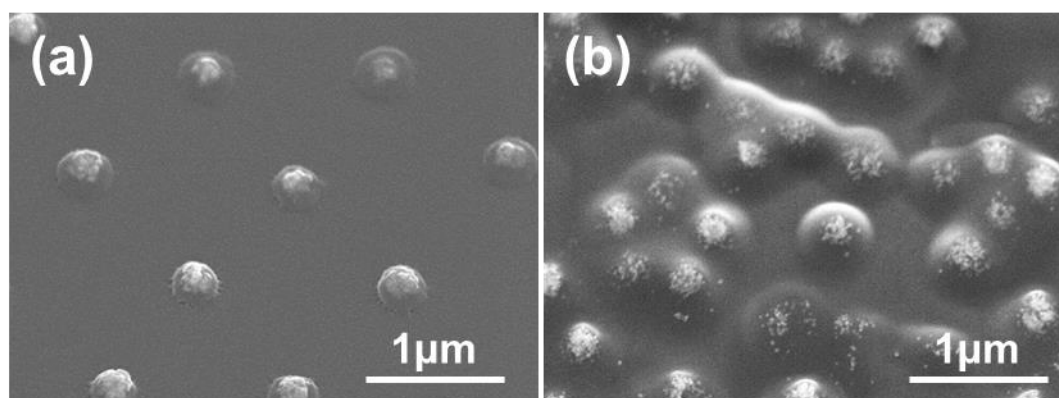


Figure 3-8. FE-SEM images of hybrid microgels containing Au nanoparticles. (a) Pt/Pd sputtering was performed prior to the observation. (b) The microgels were swollen using 0.5 μL of [dema][TfO]. In both cases, 10 μL of a 0.001 wt.% microgel dispersion was dried at 24 °C on a Pt/Pd substrate and the sample stage was tilted at 40°.

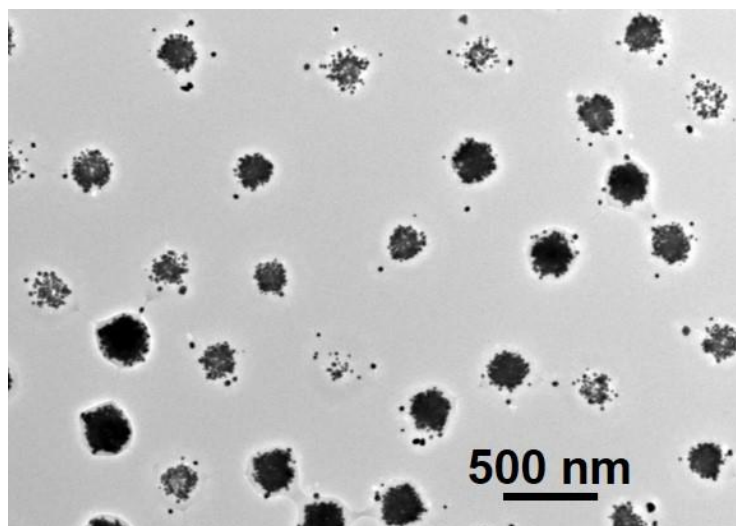


Figure 3-9. Transmission electron microscopy image of the dried structure of hybrid microgels. The microgel dispersion (1.5 μL) was dried on a carbon-coated copper grid. The average size of the Au nanoparticles, determined using ImageJ software, was 26 ± 6.8 nm ($N = 30$), and was in good agreement with the size determined from the FE-SEM observation (**Figure 3-8(b)**) in the main text).

Table 3-3. Measurements of the weight before or after drying of the poly(NIPAm-co-GMA)microgel dispersion and the mixture. The water content (Z) was calculated by the following equation: $Z = Y/X \times 100$ using the measurements.

No.	Weight of mixture [g]			Weight of water [g]		Water content [%]
	Before Drying	After Drying	[dema][T _r O] 5 μL	Before Drying (X)	After Drying (Y)	
1	0.1034	0.0066	0.0064	0.0968	0.0002	0.21
2	0.1023	0.0065	0.0063	0.0958	0.0002	0.21
3	0.1029	0.0067	0.0062	0.0962	0.0005	0.52
4	0.1027	0.0067	0.0063	0.0960	0.0004	0.42
5	0.1030	0.0067	0.0067	0.0963	0	0.00
ave.	0.1029	0.0066	0.0064	0.0962	0.0003	0.27

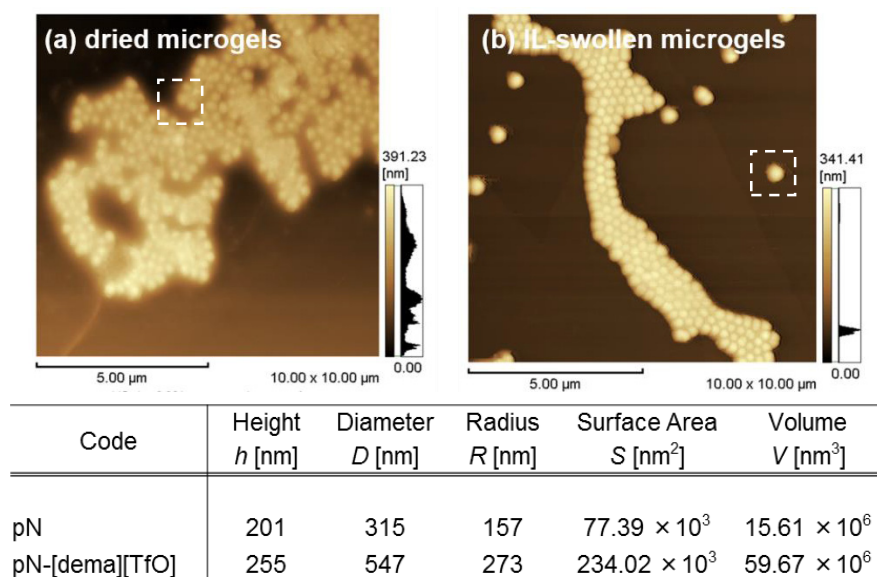


Figure 3-10. AFM images (scan size: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) of (a) dried pNIPAm based microgels and (b) the IL-swollen microgels. The measurements data are summarized at the Table. The areas that are indicated by white dotted squares show magnification points, and the magnification images are shown in **Figure 3-11**. The pNIPAm microgel dispersion was dried at room temperature, and then the samples was dried under reduced pressure. The dried structure was recorded by cantilever (**Figure 3-10(a)**). The diameter ($D_{\text{AFM-dry}}$) and height (h_{dry}) of the dried pNIPAm microgels were measured to be 315 nm and 201 nm ($N=4$), respectively. $D_{\text{AFM-dry}}$ is good agreement with FE-SEM measurements ($D_{\text{FE-SEM-dry}} 372 \pm 25$ nm). In addition, to estimate the swelling of the microgels, we tried to record the topography of IL-swollen microgels. First, the IL was dissolved in water, and then the microgel dispersion was added to the mixture. Next, the mixture was dried on the polystyrene substrate, and then the dried structure was recorded via AFM (**Figure 3-10(b)**). As a result, the diameter ($D_{\text{AFM-IL}}$) and the height (h_{IL}) of IL-swollen pNIPAm microgels were measured to be 547 nm and 255 nm ($N=4$), respectively. $D_{\text{AFM-IL}}$ is good agreement with FE-SEM measurements ($D_{\text{FE-SEM-IL}} 555 \pm 43$ nm). As a result, the swelling ratio, ϕ , of the IL-swollen pNIPAm microgel was calculated to be 3.82.

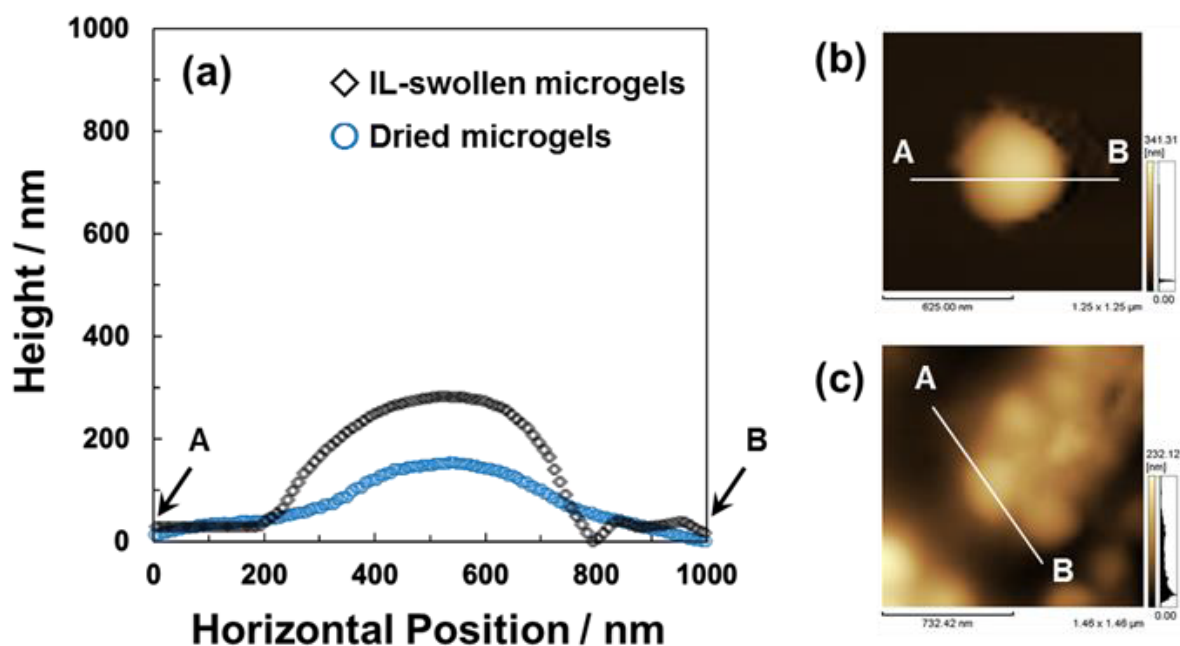


Figure 3-11. (a) Cross section data of dried and IL-swollen microgels. Magnifications of AFM images of (b) IL-swollen (c) dried microgel. White dotted square in Figure 3-10 indicate the magnification area.

5.3.5. イオン液体の導入に伴うゲル微粒子内部の金ナノ粒子の分布変化について

Figure 3-8 中のゲル微粒子内に見られた輝度の高いドットは、金ナノ粒子を示している。これは、金ナノ粒子は pNIPAm ゲル微粒子やイオン液体の構成要素となっている炭素や窒素、酸素などの低元素に比べ高い原子量を持っているため、その分、電子の量が多く、2 次電子収量が高くなるため輝度が高くなる。ゲル微粒子内部の金ナノ粒子を評価するため、Figure 3-8 中の FE-SEM 画像をグレースケールに変換した(Figure 3-12, 13)。その評価方法の詳細は、実験項に記載している。 α , β 間に示す明るい領域は(Figure 3-12, 13)、金ナノ粒子の存在を示している。乾燥状態の複合ゲル微粒子(Figure 3-8(a))と比較すると、イオン液体で膨潤した複合ゲル微粒子中の金ナノ粒子の領域(Figure 3-8(b))は、広がっている(Figure 12 vs. Figure 13)。その平均的な金ナノ粒子の領域の幅は、それぞれ 169 nm と 254 nm となった (Figure 3-12, 13)。したがって、金ナノ粒子を含む領域は、イオン液体を含むことで~85 nm 程度広がっていることが分かった。したがって、ゲル微粒子内部の金ナノ粒子の分布が広がったことから、複合ゲル微粒子は[dema][TfO]によって膨潤していると結論付けられる。

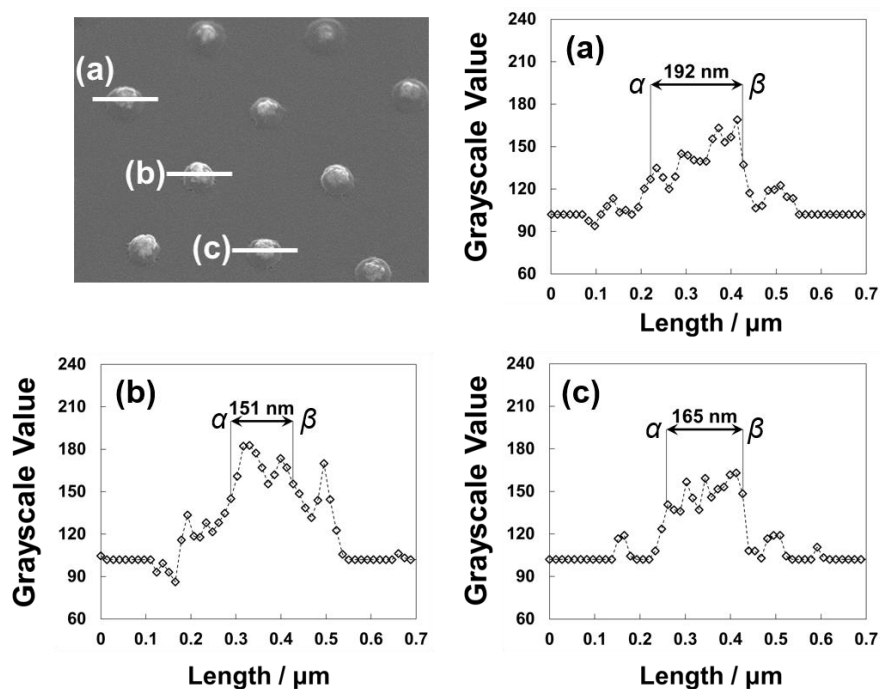


Figure 3-12. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) image and averaged grayscale value data for three dried hybrid pNIPAm microgels. The grayscale values were fixed between 0 and 255 using ImageJ software. (a), (b), and (c) show the grayscale values along the white solid lines (a), (b), and (c), respectively, indicated in the FE-SEM image. The width of the located Au nanoparticles (between α and β) was estimated to be (a) 192 nm, (b) 151 nm, and (c) 165 nm. The average width was 169 nm.

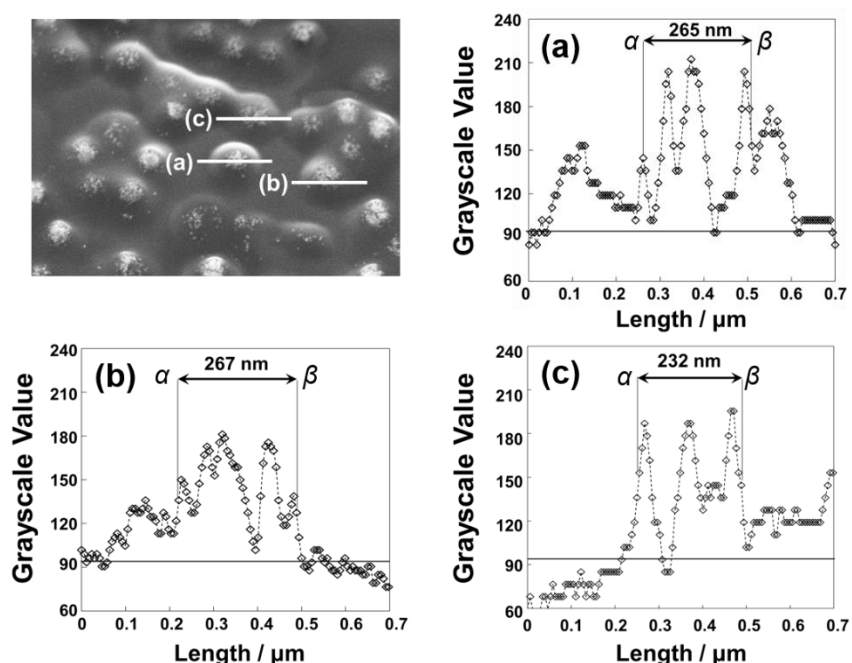


Figure 3-13. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) image and averaged grayscale value data for three ionic liquid (IL)-swollen hybrid pNIPAm microgels. The grayscale values were fixed between 0 and 255 using ImageJ software. The black solid lines as shown in each grayscale value graph ((a), (b), and (c)) indicate the average brightness, which was estimated along the substrate using ImageJ software. The

graphs **(a)**, **(b)**, and **(c)** show the grayscale values along the white solid lines **(a)**, **(b)**, and **(c)**, respectively, indicated in the FE-SEM image. The distance at which the Au nanoparticles were located (between α and β) was estimated to be **(a)** 265 nm, **(b)** 267 nm, and **(c)** 232 nm by calculating the lateral axis. The average distance was 254 nm.

5.4. 結論

結論として、広く検討されている刺激応答性のサブミクロンサイズの p2VP と金ナノ粒子複合 pNIPAm ゲル微粒子の膨潤状態を初めて電子顕微鏡により (SEM と FE-SEM) 観察した。この方法を使うことで、サンプルに対するスパッタリングや cryogenic-SEM,³³ cryogenic-TEM,³⁴ そして scanning transmission X-ray microscopy^{35,36} といった特別な装置を活用することなく、ゲル微粒子の膨潤状態を観察できる。さらに、ほんの少しのイオン液体量 (ca. 0.5 μ L) でゲル微粒子の観察が可能である。ゲル微粒子中の金ナノ粒子の領域は、イオン液体を含むことにより ~ 85 nm 広がった。したがって、ゲル微粒子は、良溶媒となるイオン液体を含むことで膨潤し、この可視化の方法は、金属ナノ粒子を複合したゲル材料中のナノ粒子の粒子間距離の詳細な評価方法として有効であると考えられる。さらに、イオン液体を含んだゲル微粒子を反応場とすることで、化学反応も行うこともできる。^[30] したがって、この方法は複合ゲルマテリアルのその場合成に有用だと考えられる。このシンプルな方法がサブミクロンサイズのゲル材料のスタンダードな評価方法となると期待し、複合材料の新たな発見に役立つと信じている。

5.5. 参考文献

- 3(1) Lyon, L. A.; Fernandez-Nieves, A. The Polymer/Colloid Duality of Microgel Suspensions. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 25-43.
- 3(2) Saunders, B. R.; Vincent, B. Microgel Particles as Model Colloids: Theory, Properties and Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *80*, 1-25.
- 3(3) Pelton, R. H.; Chibante, P. Preparation of Aqueous Latices with N-Isopropylacrylamide. *Colloids Surf.* **1986**, *20*, 247-256.
- 3(4) Pelton, R. H.; Chibante, P. Preparation of Aqueous Latices with N-Isopropylacrylamide. *Colloids Surf.* **1986**, *20*, 247-256.
- 3(5) Ma, G. H.; Fukutomi, T. Studies on the Preparation and Characterization of Poly(4-vinylpyridine) Microgel. I. Preparation with Polymer Emulsifier. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 1451-1457.
- 3(6) Hsiue, G. H.; Hsu, S. H.; Yang, C. C.; Lee, S. H.; Yang, I. K. Preparation of Controlled Release Ophthalmic Drops, for Glaucoma Therapy Using Thermosensitive Poly-N-isopropylacrylamide. *Biomaterials* **2002**, *23*, 457-462.
- 3(7) Nayak, S.; Lee, H.; Chmielewski, J.; Lyon, L. A. Folate-Mediated Cell Targeting and Cytotoxicity Using Thermoresponsive Microgels. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10258-10259.

- 3(8) Smeets, N. M. B.; Hoare, T. Designing Responsive Microgels for Drug Delivery Applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3027-3043.
- 3(9) Kawaguchi, H.; Fujimoto, K.; Mizuhara, Y. Hydrogel Microspheres III. Temperature-Dependent Adsorption of Proteins on Poly-*N*-isopropylacrylamide Hydrogel Microspheres. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 53-57.
- 3(10) Parasuraman, D.; Sarker, A. K.; Serpe, M. J. Recyclability of Poly (*N*-isopropylacrylamide) Microgel-Based Assemblies for Organic Dye Removal from Water. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 1795-1802.
- 3(11) Wiese, S.; Spiess, A. C.; Richtering, W. Microgel-Stabilized Smart Emulsions for Biocatalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 576-579.
- 3(12) Reese, C. E.; Mikhonin, A. V.; Kamenjicki, M.; Tikhonov, A.; Asher, S. A. Nanogel Nanosecond Photonic Crystal Optical Switching. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1493-1496.
- 3(13) Weissman, J. M.; Sunkara, H. B.; Tse, A. S.; Asher, S. A. Thermally Switchable Periodicities and Diffraction from Mesoscopically Ordered Materials. *Science* **1996**, *274*, 959-960.
- 3(14) Suzuki, D.; Kawaguchi, H. Stimuli-sensitive core/shell template particles for immobilizing inorganic nanoparticles in the core. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *284*, 1443-1451
- 3(15) Suzuki, D.; Kawaguchi, H. Hybrid Microgels with Reversibly Changeable Multiple Brilliant Color. *Langmuir* **2006**, *22*, 3818-3822.
- 3(16) Cohin, Y; Fisson, M; Jourde, K; Fuller, G. G; Sanson, N; Talini, L & Monteux, C. Tracking the interfacial dynamics of PNiPAM soft microgels particles adsorbed at the air-water interface and in thin liquid films. *Rheol. Acta* **2013**, *52*, 445-454.
- 3(17) Jeenanong, A.; Kawaguchi, H. Effect of pH and Temperature on the Behavior of Microgel in SPR sensor. *Colloids Surf., A* **2008**, *315*, 232-240.
- 3(18) Crowther, H. M.; Vincent, B. Swelling Behavior of Poly-*N*-isopropylacrylamide Microgel Particles in Alcoholic Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 46-51.
- 3(19) Ueki, T.; Watanabe, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739-3749.
- 3(20) Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1-26.
- 3(21) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- 3(22) Minami, H.; Yoshida, K.; Okubo, M. Preparation of polystyrene particles by dispersion polymerization in an ionic liquid. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 567-572.
- 3(23) Minami, H.; Kimura, A.; Kinoshita, K.; Okubo, M. Preparation of poly(acrylic acid) particles by dispersion polymerization in an ionic liquid. *Langmuir* **2010**, *26*, 6303-6307.
- 3(24) Ueki, T.; Watanabe, M. Polymers in Ionic Liquids: Dawn of Neoteric Solvents and Innovative Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 33-50.
- 3(25) Kuwabata, S.; Kongkanand, A.; Oyamatsu, D.; Torimoto, T. Observation of Ionic Liquid by Scanning Electron Microscope. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 600-601.

- 3(26) Noda, A.; Susan, M. A. B. H.; Kudo, K.; Mitsushima, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4024–4033.
- 3(27) Dupin, D.; Fujii, S.; Armes, S. P. Efficient Synthesis of Sterically Stabilized pH-Responsive Microgels of Controllable Particle Diameter by Emulsion Polymerization. *Langmuir* **2006**, *22*, 3381–3387.
- 3(28) Wishart, J. F.; Neta, P. Spectrum and reactivity of the solvated electron in the ionic liquid methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7261.
- 3(29) Kuwabata, S.; Torimoto, T.; Nakasawa, H. Availability of ionic liquid for electron microscopy. *Kenbikyo* **2009**, *44*, 61–64.
- 3(30) Torimoto, T.; Okazaki, K.; Kiyama, T.; Hirahara, K.; Tanaka, N.; Kuwabata, S. Sputter deposition onto ionic liquid: simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 243117.
- 3(31) Nakamoto, H.; Watanabe, M. Brønsted Acid–Base Ionic Liquids for Fuel Cell Electrolytes. *Chem. Commun.* **2007**, *24*, 2539–2541.
- 3(32) Debeljuh, N. J.; Sutti, A.; Barrow, C. J.; Byrne, N. Phase Transition of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in Aqueous Protic Ionic Liquids: Kosmotropic versus Chaotropic Anions and Their Interaction with Water. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8430–8435.
- 3(33) Geisel, K.; Isa, L.; Richtering, W. Unraveling the 3D Localization and Deformation of Responsive Microgels at Oil/Water Interfaces: A Step Forward in Understanding Soft Emulsion Stabilizers. *Langmuir* **2012**, *28*, 15770–155776.
- 3(34) Crassous, J. J.; Rochette, C. N.; Wittemann, A.; Schrinner, M.; Ballauff, M.; Drechsler, M. Quantitative Analysis of Polymer Colloids by Cryo-Transmission Electron Microscopy. *Langmuir* **2009**, *25*(14), 7862–7871.
- 3(35) Fujii, S.; Armes, S. P.; Araki, T.; Ade, H. Direct Imaging and Spectroscopic Characterization of Stimulus-Responsive Microgels. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16808–16809.
- 3(36) Fujii, S.; Dupin, D.; Araki, T.; Armes, S. P.; Ade, H. First Direct Imaging of Electrolyte-Induced Deswelling Behavior of pH-Responsive Microgels in Aqueous Media Using Scanning Transmission X-ray Microscopy. *Langmuir* **2009**, *25*, 2588–2592.

【総括】

本研究では、pNIPAm ゲル微粒子に見られた特異な乾燥現象を基本とし、その多様性と可能性を広げるために、各種パラメーターを系統的に振ることによって実験的に検討してきた。以下に今後の展望、現在の研究状況を踏まえ以下にまとめる。

第一章 ヒドロゲル微粒子の乾燥過程

これまで見過ごされてきたゲル微粒子薄膜形成過程の解明を目指し、まず基本的な現象を押さえるため、刺激応答性のゲル微粒子として広く一般的に活用されている pNIPAm ゲル微粒子に焦点を当て、その分散液の乾燥過程について、一連の微粒子の挙動を観察した。

分散液内の微粒子挙動を追跡しやすくするために、 $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の pNIPAm 微粒子を作製し、液滴の気水界面、液中、基板上の観察を行ったところ、ほとんどのゲル微粒子が数分で気液界面に吸着しており、その場で集積していくことがわかった。第一章第二節の知見より、この吸着挙動は、膨潤した両親媒性の構成要素からなるゲル微粒子において特徴的に見られる現象だということが示唆され、単層構造を形成する場合、吸着、集積、転写の段階を経ることが分かった。pNIPAm ゲル微粒子が気水界面に吸着する要因としては、pNIPAm の側鎖に見られる両親媒性構造に由来しているということが 1999 年の Pelton らのグループの報告からすでに知られている。本検討では新たに、両親媒性構造だけでなく、ゲル微粒子の膨潤・収縮といったゲル微粒子の形態も気水界面への吸着を考えるうえで重要だということが分かった。

ゲル微粒子が気水界面まで到達するには、主に液滴内の固体粒子の現象と同様に、ゲル微粒子も対流にのって気水界面まで到達する様子が観察された。またゲル微粒子の拡散については、実際の吸着時間と理論的な拡散距離の比較から、ゲル微粒子の拡散だけで吸着しているというのは考えにくい。上記要因は明らかになってはいるものの、観察した当初から、ゲル微粒子が気水界面に到達している様子も観察されており、結論を出すのはまだ早いと考えられる。今後はサンプル調整時のピペッティングなど、慎重に考慮する必要がある。

上述したゲル微粒子の気水界面挙動は、そもそも直接観察可能な微粒子だからこそ明らか

かになってきた挙動であり、今後のゲル微粒子を活用した界面現象全般を理解するうえで重要な知見になると信じている。すでに活用されている界面活性剤や界面活性を示す高分子鎖の気水界面吸着挙動と今回のゲル微粒子の気水界面吸着挙動の関係は、未だ関連付けられていないが、今回の様に可視化可能なゲル微粒子の挙動をつめることで、既存の低分子での知見の発展も見込めると考えている。

第二章 気水界面におけるカチオン性とアニオン性のゲル微粒子の集積

多様な微粒子集積体構築に向け、自在な微粒子間の引力の調整を可能とするため、ヒドロゲル微粒子間の特徴的な高い分散安定性に着目し、ヒドロゲル微粒子間の静電的粒子間相互作用に関する検討を行った。実際に正電荷と負電荷のゲル微粒子を混合した際、ゲル微粒子が膨潤状態において、正電荷と負電荷のゲル微粒子の静電的引力を、電解質の静電遮蔽効果を活用することで調整し、互いに引き合う条件にも関わらず、分散状態に制御できることを見出した。一般に、電解質を加えることは、コロイドを不安定にさせるが、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子の混合系の場合、逆にコロイドを安定化させる要因として作用するという点に新規性がある。現在 pNIPMAm 系においても同様な結果が得られているが、再分散の挙動は異なっており、再分散の時間依存性、架橋密度差によるゲル微粒子表面近傍の高分子鎖の絡み合いについてはまだ検討が必要である。

主に取り上げた鎖状の集積体は、低粒子濃度(0.0025wt.%)、混合比率 $+:-=1:1$ 、低電解質濃度で混合した際、気液界面において自発的に鎖状構造が形成されることが分かった。高い粒子濃度で混合した場合、接触頻度が高くなるため粗大な凝集物が多数形成されてしまう。混合比を変えた場合、鎖状構造は形成しにくくなり、極端 (9:1) な条件で混合を行うと一つの粒子の周りに別の粒子が 3,4 つ融着したクラスターが形成される。高電解質濃度で混合した場合、鎖状構造はほとんど形成されず分散状態であった。上記したように、多様な集積体は得られているものの、得られた集積体の刺激応答性はまだ調べきれていない。そこで今後は、得られた鎖状構造の刺激応答性の検討、鎖の形態制御、クラスターを用いた種々のパターン形成といった検討が必要と考えている。

今回得られた鎖状構造は分岐しているものも多く、電場や磁場といった外場を用いた従来の集積体に比べると形態や鎖長の長さといった点でまだまだ劣っているところもある。しかし、単に混ぜるだけできる簡便かつ安価な方法として有用であり、気水界面をゲル微粒子がブラウン運動し集積していくという知見から、気液界面は流動的な集積場として有用ではないかと考える。固体基板では配列後に微粒子の配列を制御することは困難であったが、気液界面では集積後でも微粒子の移動が可能のため、配列の改善並びに修飾法の多様化に期待できる。

第三章 イオン液体を活用したサブマイクロオーダーのゲル微粒子の膨潤形態観察

これまでの検討では、鎖状を初め多様な集積体の構築を試みてきた。これらのゲル微粒子集積体は、薄膜形成後には乾燥状態となってしまう、今後ゲル微粒子特有の応答性を活用していくには場所が限定されてしまう。そこで、得られた集積体を膨潤状態で保つべく、室内において蒸発しないイオン液体に注目した。イオン液体は上記した性質だけでなく、電場をかけると、内部のカチオンとアニオンが両端に局在し、イオン液体を含むバルクゲルは陽極側に変形することが知られている。上記知見がゲル微粒子内部で起きるとするならば、得られた集積体の応答性の多様化だけでなく、そのイオンの偏りがゲル微粒子の中で異方性を生じさせ、集積体構築の手段としても活用できるのではないかと考え、まずはイオン液体をゲル微粒子内部に導入することを試みた。

結果として、汎用的な p2VP、pNIPAm ゲル微粒子はイオン液体で膨潤することが分かり、上述したイオン液体での微粒子集積の発展に期待が持てる。またこの知見は、金属ナノ粒子を複合したゲル材料中のナノ粒子の粒子間距離の詳細な評価方法としても有効であると考えられる。また、イオン液体を含んだゲル微粒子内を反応場とすることで、化学反応も行うこともでき、粒子薄膜の機能化に一役担えるのではないかと期待する。

序論にて述べてきたように、上述してきた自己組織化は、生体とも関連が深い。よって今回見てきた気水界面における微粒子の集積化と、自然界における多様な自己組織化との間に類似点が見つけられたのなら、ゲル微粒子は直接観察可能であるため、そのプロセスを解明するた

めのモデルとして有用であると考えられる。

上述してきた本研究成果が、少しでも日本の科学技術の発展に役に立てば幸いである。

本研究に関わる報告

【学術論文】

1. Daisuke Suzuki and **Koji Horigome**

“Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels”

Langmuir, American Chemical Society, 27, pp12368-12374, (2011)

2. **Koji Horigome** and Daisuke Suzuki

“Drying Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions”

Langmuir, American Chemical Society, 28, pp12962-12970, (2012)

3. Daisuke Suzuki and **Koji Horigome**

“Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface”

J. Phys. Chem. B, American Chemical Society, 117, pp9073–9082, (2013)

4. **Koji Horigome**, Takeshi Ueki, Daisuke Suzuki

“Direct Visualization of Swollen Microgels by Scanning Electron Microscopy Using Ionic Liquids”

Polymer Journal, in press, doi:10.1038/pj.2015.103, (2015)

【記事】（査読無）

1. ○**堀込幸司**、鈴木大介

“気水界面におけるアクリルアミド誘導体ゲル微粒子の自己集積化”

コロイドおよび界面化学部会 ニュースレター 2015 年春号 01, Vol.40, pp34-35 (2015)

【国際学会における発表】

1. ○Koji Horigome, Daisuke Suzuki

“Controlled Assembly of Stimuli-Responsive Hydrogel Particles”

International Conference on Biomaterials Science 2011 (ICBS2011),

Epochal Tsukuba, (Tsukuba, Japan), March 16th (2011), Poster (P3-5)

2. ○Koji Horigome, Daisuke Suzuki

“Binary Mixtures of Cationic and Anionic Hydrogel Microspheres”

The 6th International Conference on Advanced Fiber/Textile Materials 2011,

Shinshu University, (Ueda, Japan), December 7th-9th (2011), Poster (IP-57)

3. ○Koji Horigome, Daisuke Suzuki

“Binary Mixtures of Cationic and Anionic Hydrogel Particles”

The 4th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres,

The Hong Kong Polytechnic University, (Kowloon, Hong Kong), December 13th (2011), Poster (P-6)

4. ○Koji Horigome, Daisuke Suzuki

“Investigation of Interactions Between Cationic and Anionic Microgels”

The 9th gelsympo 2012,

Epochal Tsukuba, (Tsukuba, Japan), October 10th (2012), Poster (2PB-07)

5. ○Daisuke Suzuki, Koji Horigome,

“Colloidal Behavior of Smart Microgels:Drying Mechanism of Microgel Dispersions”

The 9th gelsympo 2012,

Epochal Tsukuba, (Tsukuba, Japan) October 11th (2012), Oral (2OP-11)

6. ○**Koji Horigome** and Daisuke Suzuki:

“One Dimensional Assembly of Microgels by Electrostatic Interactions”

International Conference on Biomaterials Science 2013 (ICBS2013)

Epochal Tsukuba, (Tsukuba, Japan) March 19th, 20th (2013), Poster (P011)

7. ○**Koji Horigome**, Masaki Murai, Daisuke Suzuki:

“Influence of the Surface Structure of Microgels on Adsorbing at the Air/Water Interface”

Polymer Networks Group Meeting & Gel Symposium 2014,

Ito International Research Center, (Tokyo, Japan) November 12th (2014), Poster (PST17c)

8. ○Masaki Murai, Haruka Minato, **Koji Horigome** and Daisuke Suzuki:

“Cluster Formation using Oscillating Microgels”

The 3rd International Symposium on Dynamical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Integrated Functions

Nemu no Sato Hotel & Resort, (Mie, Japan) January 10th (2015), Poster (P016)

9. ○Daisuke Suzuki, Masaki Murai, Haruka Minato and **Koji Horigome**:

“Assembly of Stimuli Responsive Polymer Colloids”

The 3rd International Symposium on Dynamical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Integrated Functions

Nemu no Sato Hotel & Resort, (Mie, Japan) January 11th (2015), Poster (P081)

10. ○**Koji Horigome**, Daisuke Suzuki:

“Dynamics of binary mixtures of cationic and anionic microgels at the air water interface”

The 249th ACS National Meeting

Colorado Convention Center (Denver, USA) March 22th (2015), Poster (COLL99)

【国内口頭発表】

1. ○堀込幸司, 鈴木大介

“異符号電荷を有するハイドロゲル微粒子混合系の検討”

第16回 ミクロスフェア討論会,

福井大学 文京キャンパス, 11月11日 (2010), 口頭 (39A☆)

2. ○堀込幸司, 鈴木大介

“ハイドロゲル微粒子混合系における分散制御”

第60回 高分子討論会,

岡山大学 津島キャンパス, 9月30日 (2011), 口頭 (3N11)

3. ○鈴木大介, 堀込幸司

“ゲル微粒子薄膜の集積メカニズム”

第61回 高分子討論会,

名古屋工業大学, 名古屋, 9月19日 (2012), 口頭 (1S20)

4. ○Koji Horigome, Daisuke Suzuki

“Mechanism of drying process for microgel dispersions”

61th SPSJ Annual Meeting,

Pacifico Yokohama (Yokohama, Japan) May 30th (2012), Oral (2L09)

5. ○堀込幸司, 鈴木大介

“ゲル微粒子薄膜形成メカニズム”

第17回 ミクロスフェア討論会,

東北大学 青葉記念会館, 11月8日 (2012), 口頭 (31A)

6. ○堀込幸司、鈴木大介

“ゲル微粒子の静電相互作用を活用した微粒子集積体の構築”

第24回 高分子ゲル研究討論会,

東京大学 山上会館, 1月16日 (2013), 口頭 (13)

7. ○堀込幸司、鈴木大介

“気液界面を活用したゲル微粒子集積体の構築”

第64回 コロイドおよび界面化学討論会,

名古屋工業大学, 9月20日 (2013), 口頭 (3F07)

8. ○Koji Horigome, Takeshi Ueki and Daisuke Suzuki

“Observation of Swollen Microgels by SEM Using Water-Soluble Ionic Liquids”

63th SPSJ Annual Meeting,

Nagoya Congress Center, (Nagoya, Japan), May 30th (2014), Oral (3M15)

9. ○堀込幸司、鈴木大介

“ゲル微粒子の気液界面吸着挙動”

平成26年度 繊維年次大会,

タワーホール船堀, 東京, 6月12日 (2014), 口頭 (2E18)

10. ○村井将紀、湊遙香、堀込幸司、鈴木大介

“自己組織化による高分子ゲル微粒子の秩序構造の形成”

第18回 高分子ミクروسフェア討論会,

福井大学, 福井, 11月6日 (2014), 口頭 (38B)

11. ○堀込幸司、櫻井祐貴、青木大地、鈴木大介

“ヒドロゲル微粒子の気水界面での動的知見から導く吸着挙動”

第64回 高分子討論会,

東北大学 川内キャンパス, 宮城, 9月16日 (2015), 口頭 (2L10)

【国内ポスター発表】

1. ○堀込幸司, 鈴木大介

“静電相互作用を利用したハイドロゲル微粒子の分散・凝集制御”

第五回 超分子若手懇親会,

戸倉上山田温泉 園山荘, 7月 (2011), ポスター

2. ○堀込幸司、鈴木大介

“気液界面を利用したゲル微粒子の集積化”

第64回 コロイドおよび界面化学討論会,

名古屋工業大学, 9月20日 (2013), ポスター (P132)

3. ○堀込幸司、村井将紀、鈴木大介

“ゲル微粒子の構造と気液界面吸着現象”

第63回 高分子学会年次大会,

名古屋国際会議場, 5月28日 (2014), ポスター (1Pa029)

4. ○青木大地、呉羽拓真、堀込幸司、鈴木大介

“水溶性高分子からなるシェル層を有するコアシェルゲル微粒子の創製とその性質”

第63回 高分子討論会,

長崎大学, 9月24日 (2014), ポスター (1Pa031)

5. ◦堀込幸司、鈴木大介

“正・負電荷を示す高分子ゲル微粒子の秩序構造形成ダイナミクス”

新学術領域研究「動的秩序と機能」第1回若手研究会,

ラフォーレ蔵王, 宮城, 9月28日 (2014), ポスター (P35)

6. ◦櫻井祐貴、堀込幸司、青木大地、鈴木大介

“アクリルアミド誘導体ゲル微粒子分散液の乾燥に伴う微粒子配列”

平成27年度繊維学会年次大会,

タワーホール船堀, 東京, 6月10日, 2015, ポスター (1P253)

7. ◦堀込幸司、櫻井祐貴、青木大地、鈴木大介

“両親媒性物質からなるヒドロゲル微粒子の気水界面吸着挙動”

第64回高分子討論会,

東北大学 川内キャンパス, 宮城, 9月16日 (2015), ポスター (2Pe041)

【受賞歴】

1. **Travel Award**

The 9th gelsympo 2012,

Epochal Tsukuba, (Tsukuba, Japan), October 10th (2012), Poster (2PB-07)

2. **Travel Award**

International Conference on Biomaterials Science 2013 (ICBS2013)

Epochal Tsukuba, (Tsukuba, Japan) March 19th, 20th (2013), Poster (P011)

3. **学生優秀発表賞**

第17回 高分子ミクロスフェア討論会,

東北大学 青葉記念会館, 11月8日 (2012), 口頭 (31A)

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、信州大学 鈴木大介准教授には多大なるご指導・ご鞭撻を賜りました。研究室配属当初から、数多くの経験を国内・外でさせて頂き、私に成長する機会を与えて下さいました。中でも、香港にて開催された国際学会“*The 4th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres*”においては、各国々の研究や文化を肌で感じることができました。この経験は、世界に目を向け高みを目指す良いきっかけとなっております。また、高分子微粒子の第一線でご活躍している先生方と密なコミュニケーションを行えたことは、高分子微粒子に対する更なる関心を得ただけでなく、研究に対する考え方を向上させる良ききっかけになっていると実感しております。博士課程に進学してからの3年間では、独立して研究を遂行していくうえでの課題が浮き彫りになり、前向きな取り組み方、自分の意見を通すうえでの謙虚さなど、研究力の向上だけでなく、博士としての心構えを日々の研究生活の中で説いてくださいました。今後、一線で活躍する上で重要な意識を示していただいたと深く感謝申し上げます。

本論の作成において、内容や体裁に関しご意見、アドバイスをしてくださった、信州大学 石渡勉教授、信州大学 後藤康夫准教授、信州大学 酒井俊郎准教授、京都工芸繊維大学 浦山健治教授に深く感謝申し上げます。

博士課程に進学してからの3年間、研究を遂行するにあたり、研究費の助成をいただいた日本学術振興会に深く感謝申し上げます。

物質材料研究機構の上木岳士 博士には、本論文の第三章「イオン液体を活用したサブマイクロオーダーのゲル微粒子の膨潤形態観察」において、イオン液体の合成から実験手法、結果の議論まで丁寧にご指導いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

本論文の第一章の「Poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル微粒子の薄膜形成過程の解明に向けた試み」において、気液界面への吸着現象を評価するにあたり、表面張力計のご指導をいただいた信州大学工学部 酒井俊郎准教授に深く感謝いたします。信州大学繊維学部にて、表面張力計をお借りしている、佐藤高彰准教授に深く感謝申し上げます。

本研究を議論するにあたり、様々な視点からご指摘・ご助言を頂きました神奈川大学 川口春馬教授、神戸大学 南秀人准教授、大阪工業大学 藤井秀司准教授、京都大学 大野工司准教授、千葉大学 桑折道済准教授、信州大学 佐藤高彰准教授に深く感謝いたします。

検討を進めるにあたり本論では、鈴木研究室の卒業生や現メンバーに大変お世話になりました。特に以下には、本論に関わる実験の協力をいただいた方々について表記させていただきます。卒業生の村井将紀氏と現メンバーの湊遥香氏には、第一章に関するゲル微粒子の帯電状態における気水界面吸着能を検討する際、その基本となった、サイズの大きい pNIPAm-co-pGMA 粒子合成に関する知見、実験補助をいただきました。一連の乾燥実験では、まず、サイズの異なるゲル微粒子の作製において、卒業生の山縣智世氏、呉羽拓真氏、小林千玲氏にお世話になりました。化学種に注目した検討において、粒子の合成や表面張力測定を初め、修士1年の櫻井祐貴氏に大変お世話になりました。また、粒子の表面構造に関する展開では、青木大地氏のヘア粒子の実験結果を活用してもらいました。コアシェル粒子の検討で用いた、コア粒子は、博士課程3年の梅田佳孝氏が合成した物を一部活用させていただきました。卒業生の永瀬靖久君には、第三章における透過型電子顕微鏡の観察や金ナノ粒子の複合実験などご協力いただきました。皆の多くの助力をいただくことで、議論を深めることができたと思っております。以上、言葉足りませんが、この場を借りて感謝申し上げます。

最後に、大学での勉学の機会を与えてくれ、温かく見守り、支え、応援してくれた父勝廣、母真由美、兄光明に深く感謝いたします。