

強磁性元素含有ポリマーの開発と粒子制御技術への応用

Development of ferromagnetic element-containing polymers and their use for particle control technology

千葉大学大学院工学研究院 准教授 桑折 道濟

Michinari KOHRI

Here, we demonstrated the preparation of polymeric magnetic materials based on a three-dimensional (3D) polymer network *via* holmium atoms, one of the lanthanide elements. By creating the 3D polymer network composed with polyacrylic acid (PAA) and holmium atoms showing trivalent nature, we succeeded in the creation of a new category of the magnetic polymer in which the polymer itself responds to a magnet. In addition, polymeric scaffolds such as polymer-grafted particles and cross-linked polymer gels made it possible to produce non-colored magnetic composite materials that respond quickly to the magnet. This simple and novel process of using a 3D polymer network *via* holmium atoms can be used in basic research on magnetic materials and hold a great potential for technological applications, ranging from optical to colored devices.

概要

本研究では、ランタノイド元素の1種であるホルミウムを介した3次元(3D)ポリマーネットワークに基づくポリマーを主体とする磁性複合材料の作製を行なった。ポリアクリル酸と三価の特性のホルミウムからなる3Dポリマーネットワークを構築することで、ポリマー自体が磁石に反応する新しいタイプの磁性ポリマーを創製した。さらに、ポリマーグラフト粒子および架橋ポリマーゲルなどのテンプレートを用いることで、磁石に迅速に反応し、かつ無着色の磁性複合材料を得た。ホルミウムを介する3Dポリマーネットワークを使用するシンプルであるが新規な本手法は、磁性材料の基礎研究にのみならず、光学デバイスや着色デバイス開発など、多くの可能性を有する手法である。

1. はじめに

材料化学の分野においては、温度、pH、光、二酸化炭素、または超音波に反応するポリマーをベースとする刺激応答性材料が、精力的に研究されている^{(1)~(3)}。なかでも、磁場に反応する磁性材料は、バイオメディカルイメージング、医療診断、メモリーデバイスなどのアプリケーションにおいて有用で、多くの研究がなされている^{(4), (5)}。ポリマーをベースとする磁性複合材料は、通常、マグネタイト(Fe_3O_4)またはマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子などの磁性ナノ粒子のドーピングによって調製されている^{(6), (7)}。例えばTakaharaらは、表面開始型リビングラジカル重合を用いたナノファイラー用のポリスチレングラフト化 Fe_3O_4 粒子の調製を実証した⁽⁸⁾。Müllerらは、ポリアクリル酸-*b*-ポリ-*tert*-ブチルアクリレートからなるジブ

ロック共重合体を側鎖に有するシリンダー型ポリマーブラシを用いて、 γ - Fe_2O_3 粒子をその場生成した。得られた複合材料は超常磁性挙動を示した⁽⁹⁾。Pyunらは、磁場存在下で、ポリスチレン系界面活性剤で安定化されたコバルト粒子などの強磁性コロイドから、一次的に配列した磁性複合材料を得た⁽¹⁰⁾。これまでに報告されている磁性複合材料の大半は、コロイド材料である磁性ナノ粒子をベースにしており、ポリマー自体が磁石に応答する磁性ポリマーの例は存在しない。さらに、従来の磁性ナノ粒子は暗褐色であるため、複合後の材料に強い着色が生じ、光学材料や色材などの用途が制限されていた。これらの背景より、無着色な磁性複合材料の実現は重要な課題の1つである。

ランタノイド元素は、4f 軌道のエネルギーが5d 軌道のエネルギーよりも小さく、4f 軌道の電子が遮蔽されているため、磁氣的挙動などのユニークな機能を示す⁽¹¹⁾。特に、ホルミウムは、自然界の元素の中で最も高い磁気モーメント ($10.6\mu\text{B}$) を示し、着色がほとんどない⁽¹²⁾。Eastoeらは、汎用の界面活性剤とホルミウム(III)イオンの静電相互作用によって調製した磁性界面活性剤を用いて、磁性材料を作製した^{(13),(14)}。DNA や蛋白質などの生体分子⁽¹³⁾に加えて、シリカ粒子⁽¹⁴⁾の表面に磁性界面活性剤を導入して磁性材料を作製した。我々もこれまでに、人工メラニン粒子^{(15),(16)}の表面をホルミウム含有磁性界面活性剤で覆うことにより、磁場によって発現する構造色が変わることを報告した⁽¹⁷⁾。しかし、磁性界面活性剤で表面改質した材料の磁場への応答は低く、1 時間以上の時間を要した。これは、界面活性剤は単層で材料表面上に導入されるため、ホルミウム導入量が低いためであると考えられる。

本研究では、ホルミウムを介した3次元(3D)ポリマーネットワークに基づく無着色な磁性複合材料の開発を目指した(図1)。ポリアクリル酸と、三価の特性を示すホルミウムからなる3Dポリマーネットワークを構築することにより、ポリマー自体が磁石に応答する、これまでにない磁性ポリマーの開発を行なった。さらに、高分子グラ

フト粒子や、架橋高分子ゲルなどの高分子テンプレートを用いることで、磁石に素早く応答する磁性複合材料の開発を行なった。本手法は、ホルミウムを介した3Dポリマーネットワークを使用するシンプルであるが斬新な手法である。本研究により、磁性材料の基礎研究のみならず、従来法では困難であった光学デバイス作製や色材としての応用などが飛躍的に進展することが期待される。

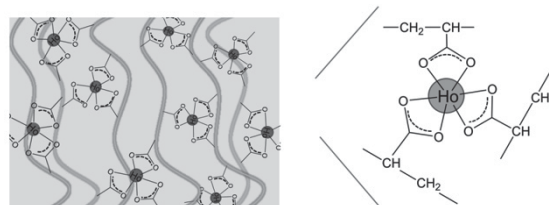


図1 ホルミウムを介した3Dポリマーネットワークの模式図

2. 磁性ポリマーの作製

2.1. ホルミウム含有3Dポリマーネットワーク層の磁石への応答

設計した磁性ポリマーの磁石への応答性を調べるため、シリコンプレート上にポリアクリル酸とホルミウム原子からなる3Dポリマーネットワークを構築した。表面開始ATRPにより、ポリ-*tert*-ブチルアクリレートブラシを作製後、加水分解を行うことでポリアクリル酸ブラシを作製した。次に、塩化ホルミウム(III)六水和物を塩基性条件下で反応させることにより、ホルミウム原子を介した3Dポリマーネットワークを構築した。

作製した各種基板の評価は、水の接触角測定により行なった(図2)。接触角は、プラズマ処理を行なった原料のシリコンプレート表面上で 15° であった。ATRP開始基を表面に固定化した後は、 63° まで上昇し、ポリ-*tert*-ブチルアクリレートブラシで改質したシリコンプレート表面の接触角は 86° に上昇した。脱保護を後の、ポリアクリル酸で改質したシリコンプレート表面の接触角はポリアクリル酸の親水性のため 23° に低下した。ホルミウムをポリアクリル酸ブラシに固定化した後、接触角はほとんど変化せず、 23° のまま

であった。ホルミウムを介した 3D ポリマーネットワークの詳細な分析については後述する。

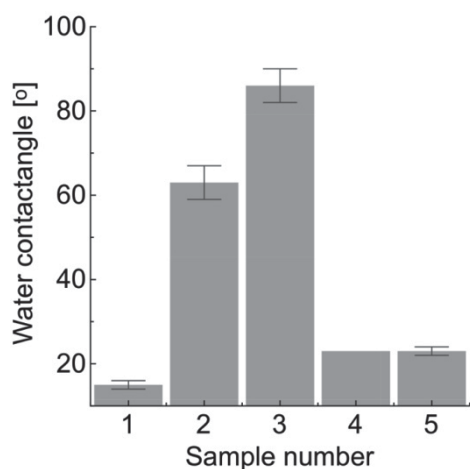


図2 (1) シリコンプレート, (2) ATRP 開始基を固定したシリコンプレート, (3) P ポリ-*tert*-ブチルアクリレートブラシで改質したシリコンプレート, (4) ポリアクリル酸で改質したシリコンプレートの水の接触角測定の結果

作製した 3D ポリマーネットワークの磁気応答を, 大気圧下, 乾燥条件下での原子間力顕微鏡 (AFM) 観察によって測定した (図 3). しかし, 乾燥条件下でのポリマーネットワーク層の厚さの変化はほとんど観測されなかった. そこで次に, 水を 1 滴試料に添加し, ポリマーネットワーク層が水中で膨潤した状態で AFM 測定を行った (図 4). 磁場印加下での測定は, サンプル基板の下に, ネオジウム磁石 (433 mT) をおいて行なった. サンプルには, ポリマーネットワーク層の厚みの異なる 3 種類の基板を用いた.

図 5 は, 磁石の非存在下 (図 5 の黒線) および存在下 (図 5 の灰色線) での, 3D ポリマーネットワーク層の AFM 高さプロファイルを示す. 磁石がない状態のポリマーネットワーク層の平均的な厚さは, それぞれ, 8.0, 29, 64 nm であった. 一方, 磁石がある状態では, 膜厚は約 7.2, 25, 59 nm と減少した. 3 つのサンプルでの, ポリマーネットワーク層の厚さの収縮率は 11, 15, 8.7% で, 厚みによらず比較的一定であった. ホルミウムを担持していない PAA ブラシは全く磁石に応答しないが, ホルミウム担持 PAA ブラシから調製した

ポリマーネットワーク層は, 水中でネオジウム磁石に応答し, 動的に収縮した (図 6). 我々の知る限り, これは, 磁石に応答するポリマーネットワーク層の動的挙動を観察した初の例である.

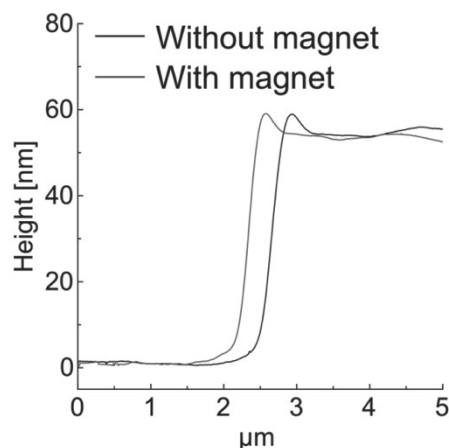


図3 乾燥条件下でのホルミウム含有 3D ポリマーネットワーク層の AFM 高さプロファイル測定

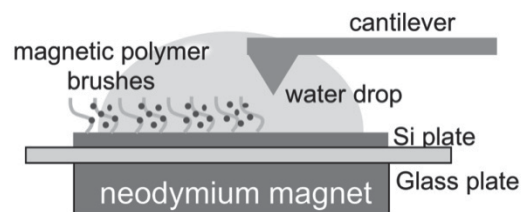


図4 水膨潤状態での AFM 測定の模式図

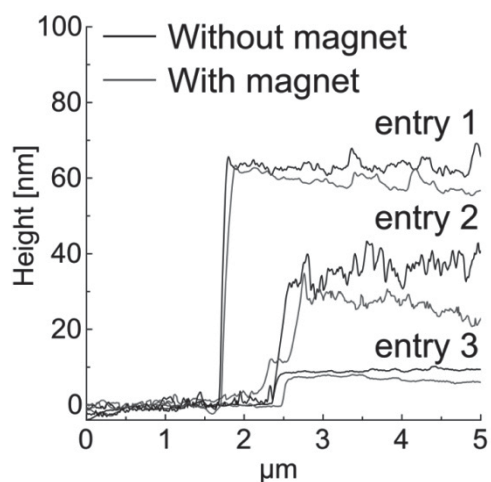


図5 水膨潤状態の条件下でのホルミウム含有 3D ポリマーネットワーク層の AFM 高さプロファイル測定

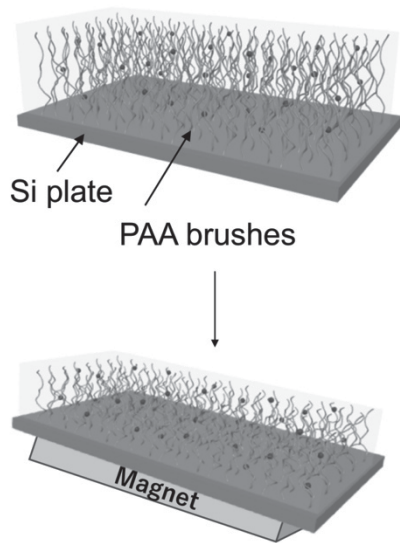


図6 ホルミウム含有3Dポリマーネットワーク層が磁石へ応答する様子の模式図

2.2. 磁性粒子の作製

サブミクロンサイズの磁性粒子を作製するために、PAA グラフト化シリカ粒子をテンプレートとして使用し、前述と同様の手法でホルミウムを担持した(図7)。作製した粒子を、TEM-EDS でマッピングしたところ、ケイ素 (Si)、酸素 (O) およびホルミウム (Ho) のマッピング画像が重なった(図8)。また、XPS 測定より、サンプルの Ho4d スペクトルが得られたことから、ホルミウムの導入を確認した(図9)。担持したホルミウム量を定量するために、酸処理 (0.1M 塩酸) により、固定化したホルミウム原子をシリカ粒子表面から回収し、ICP-AES により分析した。その結果、0.29 mmol-metal/ g-particle のホルミウムが担持されていることがわかり、ホルミウムを介して、シリカ粒子の表面に 3D ポリマーネットワーク層が形成されたことを確認した。作製した粒子は、水中でよく分散し、ほとんど沈殿は生じないことがわかった。

作製した粒子の磁気応答挙動を調べた。粒子を水 (1 wt%) に分散させたサンプル瓶の側面に、ネオジウム磁石 (1T) を置いて、サンプルを静置

した。3分後には多くの粒子が引き寄せられ、10分後には、磁石が置かれたガラス管の側面の周りにほとんどの粒子が引き寄せられた(図10)。磁石を外すと、集磁されたサンプルは再び水中に分散した。

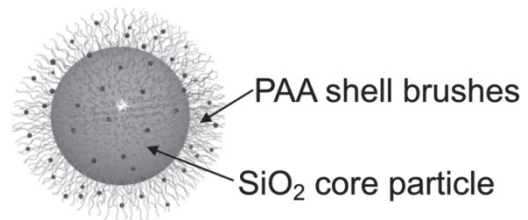


図7 ホルミウム含有3Dポリマーネットワーク層をもつ磁性粒子の模式図

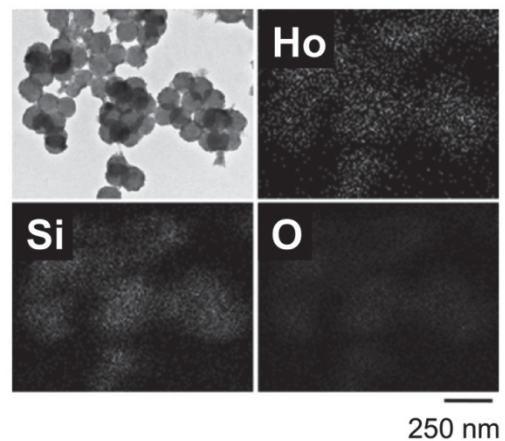


図8 磁性粒子の TEM-EDS マッピング像

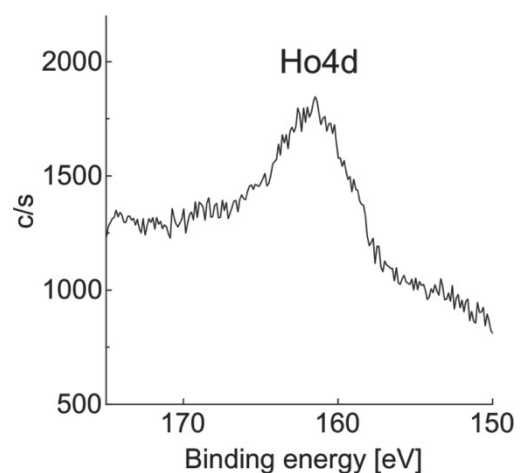


図9 磁性粒子の XPS 測定結果

本研究で磁性の源となるホルミウムは、ほとんど色がついていないことから、作製した磁性粒子は、ほとんど着色がなかった。着色の詳細を評価するために、ホルミウムを介した3Dポリマーネットワーク層を有するガラスプレートのUV-vis測定により、透過率を測定した(図11)。3Dポリマーネットワーク層で被覆したガラスプレートは、カットオフ波長450 nm(T450)での透明度は90%以上であった。磁性3Dポリマーネットワーク層で覆われたガラスプレートは、もとのガラスプレートとほぼ同じ透過率を示し、光学的に透明であった。従来の磁性粒子である Fe_3O_4 または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性ナノ粒子は暗褐色を呈するが、本方法によって無着色の磁性粒子を得ることに成功した。これらの無着色磁性材料は、色材や光学材料に使用することができ、従来の磁性材料には見られない特徴である。

無着色であることの利点をいかした展開として、任意の色をつけた、着色磁性材料の作製があげられる。実際に、シリカ粒子表面にポリアクリル酸ブラシを導入する際に、染料モノマーを共重合すると、任意の色に着色された磁性粒子を得ることができた(図12)。

2.3. 磁性ゲルの作製

本手法の汎用性を実証するために、市販のポリアクリル酸ベースのゲル粒子をテンプレートとして使用し、マイクロサイズの磁性ゲルを調製した(図13)。これまでと同様に、塩化ホルミウム(III)六水和物を塩基性条件下でアクリル酸ゲル粒子に添加し、磁性ゲルを調製した。磁気的挙動に対するホルミウムの重要性を調べるために、塩化ホルミウム(III)六水和物の代わりに、塩化ランタン(III)七水和物を用いて、ランタンを含有するゲル材料も合わせて調製した。ホルミウムは電子構成 $[\text{Xe}] 4f_{10} 5d_1 6s_2$ のfブロック元素であるが、ランタンは電子構造 $[\text{Xe}] 5d_1 6s_2$ のdブロック元素であり、磁性を示さないことが予想される⁽¹⁸⁾。ホルミウムまたはランタンの導入は、TEM-EDSマッピングからそれぞれ確認した(図14)。

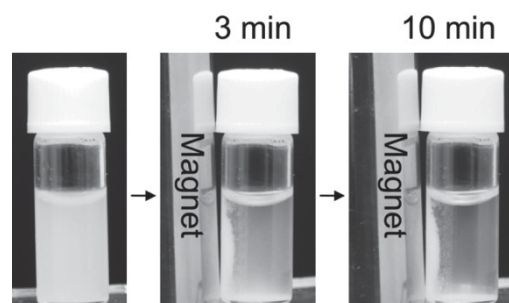


図10 磁性粒子がネオジウム磁石に反応して引き寄せられる様子

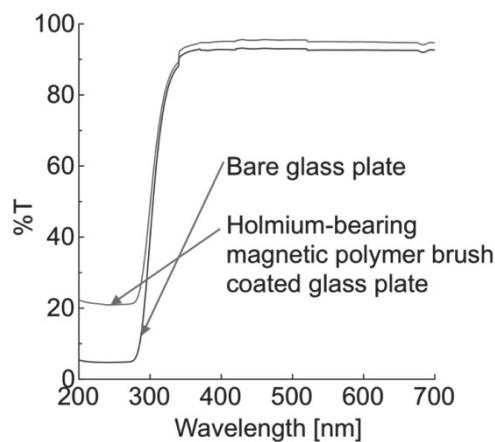
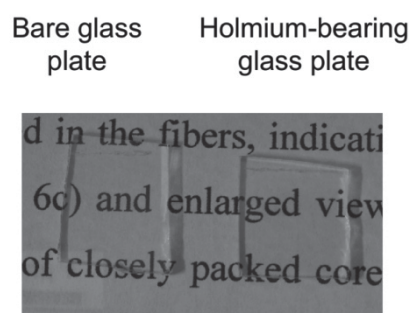


図11 3Dポリマーネットワーク層で被覆する前後のガラスプレートの透過率測定

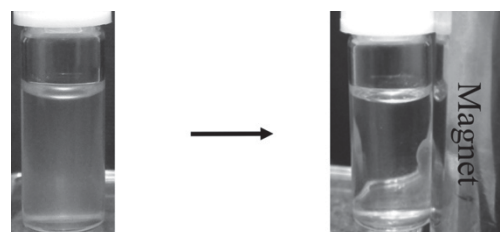


図12 赤色に着色した磁性粒子がネオジウム磁石に反応して引き寄せられる様子

作製した 2 種類のゲル材料の磁気応答挙動を調べた。得られたゲル材料と水をガラスのサンプル管に入れ、ネオジウム磁石 (433 mT) を側面に置いた。図 15 に示すように、ランタン導入ゲル (1.99 mmol-metal/ g-particle) は磁石に全く反応しなかった。対照的に、ホルミウム導入ゲルは磁石に強く引き寄せられた (図 15)。さらに、引き寄せられたゲル材料は、磁石の動きに応じて迅速に移動した。上述の磁性粒子の応答と比較して、磁性ゲルはより高速に応答した。これは、固定化されたホルミウムの量に起因すると考えられる。ICP-AES 分析から、磁性ゲル中に固定化されたホルミウム原子の量は約 1.57 mmol-metal/ g-particle であり、これは磁性粒子中に担持されたホルミウム量よりはるかに多い (上記参照)。ゲル材料においては、ホルミウムは表面だけでなく材料内部にも固定化することができるので、ポリアクリル酸の架橋体であるゲル材料に効率的にホルミウムを導入することができた。

磁性材料の粉末を硬質ゼラチンカプセルに封入して作製したサンプルの磁化曲線測定を、70 kOe までの磁場印加中で、300 K で行った。ポリマー系磁性複合材料は主として、室温付近で使用されると想定し、300 K での質量磁化を測定した。図 16 に示すように、ホルミウムを担持した磁性粒子および磁性ゲルはいずれも、常磁性の特性を示した。サンプル封入に使用したゼラチンカプセルは磁化応答を示さなかった。一方、70 kOe での磁性粒子および磁性ゲルの質量磁化はそれぞれ、約 3.37 emu g^{-1} および 57.1 emu g^{-1} であった。これらの値は、 Al_2H_3 ($\sim 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$)⁽¹⁹⁾ のような低分子化合物の値と比較して非常に高く、ホルミウム担持ポリマーを用いて磁性材料を調製する本手法の有用性を確認した。

次に、10 kOe の外部磁場下で、磁性ゲルの質量磁化率 (χ_{mass}) の温度変化を測定した (図 17)。磁性ゲルの χ_{mass} の値は、温度が 300 K から約 50 K に低下するにつれて徐々に増加した。そして、50 K 以下で急激に上昇した。ホルミウムのキュリー温度は 20 K⁽¹²⁾ であるが、本測定ではキュリー温度は観測されなかった。これは、ホルミウムとポリマーが複合体を形成しているためである。

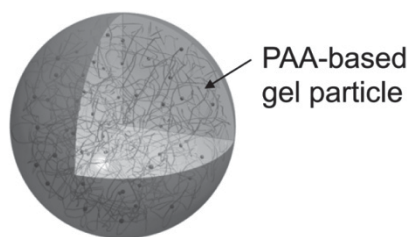


図 13 ホルミウムを含有した磁性ゲルの模式図

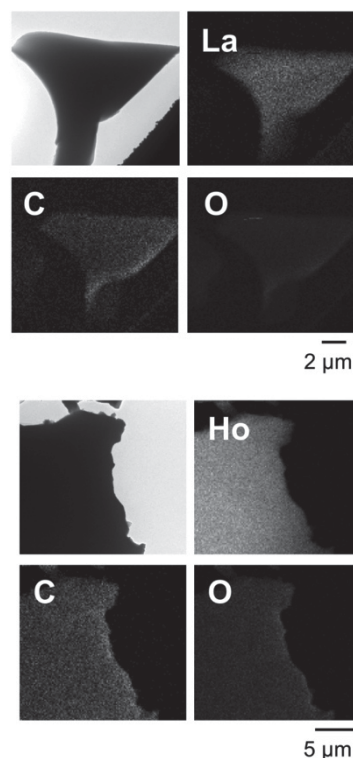
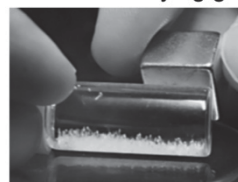


図 14 ランタンまたはホルミウムを複合したゲル材料の TEM-EDS マッピング像

lanthanum-carrying gels



holmium-carrying gels

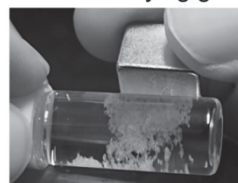


図 15 ランタンまたはホルミウムを複合したゲル材料のネオジウム磁石に対する応答の様子

本測定からも、サンプルが常磁性を示すことがわかった。常磁性中心は互いに離れており、長距離にわたる磁気秩序はないが、ホルミウムを担持した 3D ポリマーネットワーク材料は高い質量磁化を有し、室温でネオジウム磁石に迅速に応答する優れた磁気特性を示した。

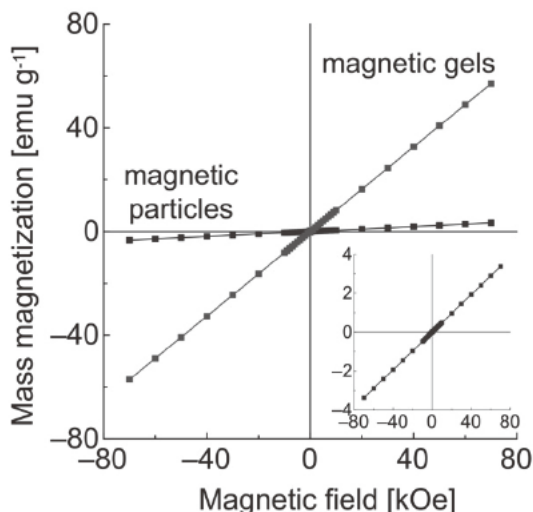


図 16 磁性粒子と磁性ゲルの磁化曲線の結果 (Inset は、磁性粒子の結果の拡大図)

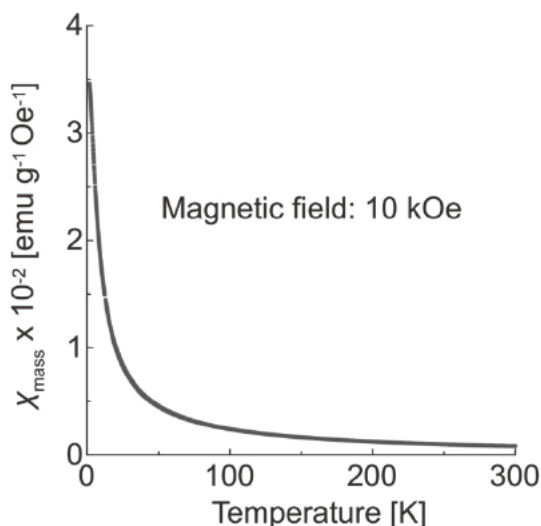


図 17 10 kOe の外部磁場下で測定した磁性ゲルの質量磁化率 χ_{mass} の温度変化

3. まとめ

本研究では、ホルミウムを担持したポリアクリル酸からなる磁性ポリマーを調製し、基板上に構

築した 3D 磁性ポリマーネットワーク層がネオジウム磁石に反応して収縮するという前例のない現象を見出した。また、磁性ポリマーネットワーク層で被覆されたサブミクロンサイズのシリカ粒子は、溶媒に分散した状態で、ネオジウム磁石に反応して集磁できることが示された。さらに、内部に多量のホルミウムを導入することができるミクロンサイズのゲル材料をテンプレートとすることで、磁石の動きに対応して迅速に移動する磁性材料を得た。様々な基材にポリマーブラシを導入する技術や、ポリマー複合材料を製造する技術については多くの研究例がある。本研究で提案する手法は、様々なポリマーテンプレートを用いることで、多様な磁気応答材料の調製に展開できる可能性がある。さらに、 Fe_3O_4 や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子などの磁性ナノ粒子を用いた従来の方法に比べて、材料の着色が起こりにくいため、光学材料や色材の開発への応用も期待される。本研究の当初の目的である強磁性の発現にまでは至っていないが、作製した材料は常磁性で優れた磁気応答を示すことがわかった。今後、さらなる材料設計を行い、より良い材料開発へとつなげたい。

4. 文献

4.1. 発表論文

Kohri, M., Yanagimoto, K., Kohaku, K., Shiimoto, S., Kobayashi, M., Imai, A., Shiba, F., Taniguchi, T. & Kishikawa, K. Non-colored magnetic composite materials based on a three-dimensional polymer network via holmium atoms, 投稿中

4.2. 参考論文

- (1) Stuart, M. A., Huck, W. T., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G. B., Szleifer, I., Tsukruk, V. V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I. & Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* **9**, 101-113 (2010).
- (2) de Las Heras Alarcon, C., Pennadam, S. & Alexander, C. Stimuli responsive polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 276-285 (2005).
- (3) Wei, M., Gao, Y., Li, X. & Serpe, M. J. Stimuli-

- responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* **8**, 127-143 (2017).
- (4) Thévenot, J., Oliveira, H., Sandre, O. & Lecommandoux, S. Magnetic responsive polymer composite materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7099-7116 (2013).
 - (5) Kralj, S., Potrc, T., Kocbek, P., Marchesan, S. & Makovec, D. Design and fabrication of magnetically responsive nanocarriers for drug delivery. *Curr. Med. Chem.* **24**, 454-469 (2017).
 - (6) Wu, L., Mendoza-Garcia, A., Li, Q. & Sun, S. Organic phase syntheses of magnetic nanoparticles and their applications. *Chem. Rev.* **116**, 10473-10512 (2016).
 - (7) Ulbrich, K., Holá, K., Šubr, V., Bakandritsos, A., Tuček, J. & Zbořil, R. Targeted drug delivery with polymers and magnetic nanoparticles: covalent and noncovalent approaches, release control, and clinical studies. *Chem. Rev.* **116**, 5338-5431 (2016).
 - (8) Matsuno, R., Yamamoto, K., Otsuka, H. & Takahara, A. Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl-mediated radical polymerization, *Chem. Mater.* **15**, 3-5 (2003).
 - (9) Zhang, M., Estournes, C., Bietsch, W. & Müller, A. Superparamagnetic hybrid nanocylinders, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 871-882 (2004).
 - (10) Korth, B. D., Keng, P., Shim, I., Bowles, S. E., Tang, C., Kowalewski, T., Nebesny, K. W. & Pyun, J. Polymer-coated ferromagnetic colloids from well-defined macromolecular surfactants and assembly into nanoparticle chains, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6562-6563 (2006).
 - (11) Qin, X., Liu, X., Huang, W., Bettinelli, M. & Liu, X. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects, *Chem. Rev.* **117**, 4488-4527 (2017).
 - (12) C. K., Gupta. & Krishnamurthy, N. Extractive metallurgy of rare earths. CRC Press. (2005).
 - (13) Brown, P., Khan, A. M., Armstrong, J. P., Perriman, A. W., Butts, C. P. & Eastoe, J. Magnetizing DNA and proteins using responsive surfactants. *Adv. Mater.* **24**, 6244-6247 (2012).
 - (14) Smith, G. N. & Eastoe, J. Magnetically-responsive electrophoretic silica organosols. *J. Colloid Interface. Sci.* **426**, 252-255 (2014).
 - (15) Kohri, M., Nannichi, Y., Taniguchi, T. & Kishikawa, K. Biomimetic non-iridescent structural color materials from polydopamine black particles that mimic melanin granules. *J. Mater. Chem. C* **3**, 720-724 (2015).
 - (16) Kawamura, A., Kohri, M., Morimoto, G., Nannichi, Y., Taniguchi, T. & Kishikawa, K. Full-color biomimetic photonic materials with iridescent and non-iridescent structural colors. *Sci. Rep.* **6**, 33984 (2016).
 - (17) Kawamura, A., Kohri, M., Taniguchi, T. & Kishikawa, K. Surface modification of polydopamine particles via magnetically-responsive surfactants. *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **41**, 301-304 (2016).
 - (18) Moeller, T. Kremers, H. E. The basicity characteristics of scandium, yttrium, and the rare earth elements. *Chem. Rev.* **37**, 97-159 (1945).
 - (19) Uporova, N., Uporov, S., Sidorov, V., Shunyaev, K., Zakharov, R. & Petrova, S. Magnetic susceptibility and parameters of electronic structure of Al₂R (R = La, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb) intermetallic compounds at high temperatures. *EPJ Web of Conferences* **15**, 01023 (2011).