

ホルミウム含有高分子を用いる無着色磁性粒子の作製と利用 Preparation of colorless magnetic particles using holmium-doping polymers

桑折道済 (千葉大学)
Michinari Kohri (Chiba University)
E-mail: kohri@faculty.chiba-u.jp

Abstract:

The lanthanide element is an element from lanthanum (atomic number: 57) to lutetium (atomic number: 71) and exhibit excellent luminescent and magnetic properties derived from their 4f orbital electrons. We have prepared magnetic soft materials by doping polymer scaffolds with holmium (Ho), one of the lanthanides with a high magnetic moment. In this study, we investigated the magnetic response behavior of Ho-doped polymers at the interface. We also demonstrated the preparation of colorless and full-colored magnetic particles using Ho-doped polymer. This simple and novel process using Ho-doped polymers will be useful for practical applications, such as medical diagnostic materials utilizing magnetic separation and color electronic paper driven by magnetic fields.

Keywords: lanthanide, magnetic particles, polymer

1. はじめに

材料への磁性付与にあたっては、マトリックス材料中に酸化鉄磁性粒子 (Fe_3O_4 粒子) などを複合化する手法が一般的であるが、材料が黒くて呈色するために光学材料や色材などへの応用は困難である。また、あらかじめ作製した材料へ磁性を付与することは困難である。ランタノイド元素は、原子番号 57 のランタンから 71 のルテチウムまでの元素の総称で、外殻軌道に遮蔽された 4f 軌道に多くの価電子を有する。4f 軌道は化学的性質にはあまり関与しないが、価電子由来の発光特性や磁気特性を示す。例えば、ユウロピウムやテルビウム含有錯体は、UV 光をあてると 4f \rightarrow 4f 遷移に由来する色純度の高い赤と緑の発光をそれぞれ示し、ブラウン管の発光面や蛍光灯として実用化されている。磁気特性に関しては、ネオジウム磁石やサマコバ磁石といった永久磁石の研究や、一分子で磁石の性質を示す単分子磁石の研究が盛んに行われている。我々は、ランタノイド元素の中で最も磁気モーメントの高いホルミウム (Ho) を用いた磁場応答性高分子の開発を行っている[1,2]。本研究では、界面に構築したポリアクリル酸 (PAA) ブラシあるいはポリ β ケトエステル (PAAEM) ブラシに Ho を導入することで磁性高分子の磁場応答挙動を検討し、無着色磁性粒子作製へと展開した。本講演では、最近の知見について紹介する。

2. 磁場応答性高分子ブラシの構築と磁気応答 [3,4]

シリコン基板表面に表面開始 ATRP により PAA ブラシを構築後、アルカリ性条件下で塩化ホルミウムを加えて Ho 複合高分子ブラシを作製した。重合条件を変化させ、高分子ブラシの厚みの異なる 3 種類の基板を用意した。Ho 複合高分子ブラシを被覆した基板の下にネオジウム磁石を置き、その前後でのブラシ表面を AFM 測定により解析したところ、乾燥状態での測定においては磁石を置く前後で膜厚に変化はなかった。次に、基板上の Ho 複合高分子ブラシに水を垂らして膨潤した状態での液中 AFM 測定を行った。磁石を基板の下に置く前の Ho 複合高分子ブラシの厚みは、それぞれ 8.0、29、64 nm であった。一方、磁石を置いた後はそれぞれ 7.2、25、59 nm へと膜厚が減少した。減少率は 10~15%程度であったものの、磁石に応答して高分子ブラシが縮む挙動を見出した (Figure 1a)。

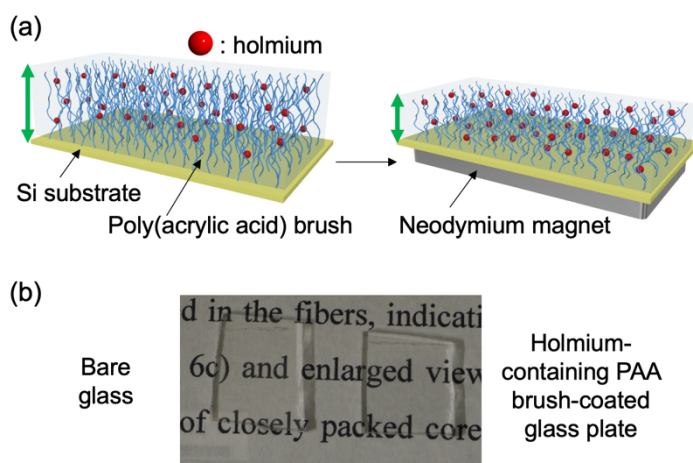


Figure 1. (a) Schematic representation of the preparation of holmium-doping polymer brush, and their dynamic behavior response to a magnet. (b) Photographs of glass plate before and after construction of Ho-doping polymer brush.

3. 磁場応答性高分子ブラシ被覆粒子を用いる無着色磁性粒子の開発 [5,6]

シリカ (SiO₂) 粒子表面に表面開始 RAFT 重合により PAAEM ブラシを導入後に Ho を複合した SiO₂@PAAEM/Ho 粒子の粒子径は、元の SiO₂ 粒子の粒子径から 20 nm 程度増加した (Figure 2)。SiO₂@PAAEM 粒子と SiO₂@PAAEM/Ho 粒子の IR スペクトルを比較すると、Ho 導入後は、カルボニル基の伸縮振動ピークが 1723 cm⁻¹ から 1619 cm⁻¹ へとシフトし、PAAEM ブラシとホルミウム間の錯形成が示唆された (Figure 3)。作製した SiO₂@PAAEM/Ho 粒子の TEM-EDS による元素マッピングにより、粒子表面への Ho の導入を確認した (Figure 4)。得られた粒子は表面修飾前のシリカ粒子と比較し、目立った着色は観察されなかった。作製した粒子の溶媒分散液にネオジウム磁石を近づけたところ、SiO₂@PAAEM/Ho 粒子は、1 分程度で粒子が完全に引き寄せられ、無着色かつ優れた磁場応答性の付与が確認された (Figure 5a)。

PAAEM ブラシを構築する際に色素モノマーを共重合することで、任意の色の着色磁性粒子 SiO₂@dye-co-PAAEM/Ho 粒子を作製した (Figure 5b)。作製した色の三原色の着色磁性粒子を混合することで、多彩な発色の磁性粒子作製が可能である。また、Ho 以外のランタノイド元素の担持も可能であり、担持する元素によって、任意の発光と磁気特性を示す磁性粒子の作製を行うこともできる。

着色が少なく磁気モーメントの高いランタノイド元素を複合した高分子を利用することで、無着色磁性粒子、任意の色の着色磁性粒子、ならびに発光磁性粒子の作製に成功した。今後、従来の酸化鉄磁性粒子では困難であった光学材料や色材としての利用が期待される。

参考文献

- [1] A. Kawamura, M. Kohri, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 2016, 41, 301-304.
- [2] M. Kohri, K. Uradokoro, Y. Nannichi, A. Kawamura, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Photonics*, 2018, 5, 36.
- [3] M. Kohri, K. Yanagimoto, K. Kohaku, S. Shiimoto, M. Kobayashi, A. Imai, F. Shiba, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, *Macromolecules*, 2018, 51, 6740-6745.
- [4] M. Kohri, Y. Aoki, K. Kohaku, and K. Kishikawa, *Mater. Lett.*, 2019, 254, 278-281.
- [5] K. Kohaku, M. Inoue, H. Kanoh, T. Taniguchi, K. Kishikawa, and M. Kohri, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, 2, 1800-1806.
- [6] M. Yamamoto, K. Ando, M. Inoue, H. Kanoh, M. Yamagami, T. Wakiya, E. Iida, T. Taniguchi, K. Kishikawa, and M. Kohri, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, 2, 2170-2178.

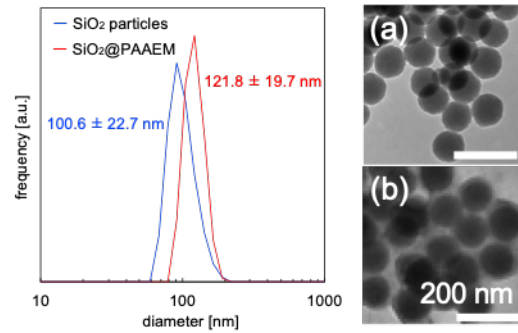


Figure 2. DLS diameter and TEM images of (a) SiO₂ particles and (b) SiO₂@PAAEM.

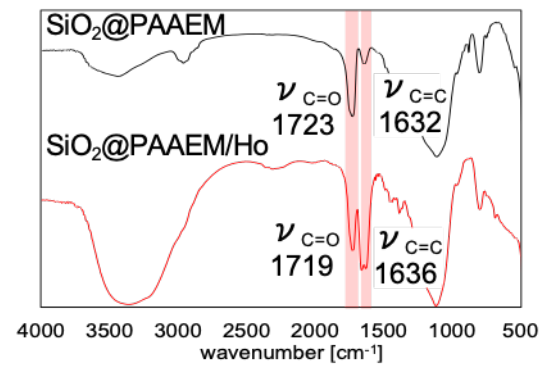


Figure 3. FT-IR spectra suggesting coordination of polymer and lanthanide.

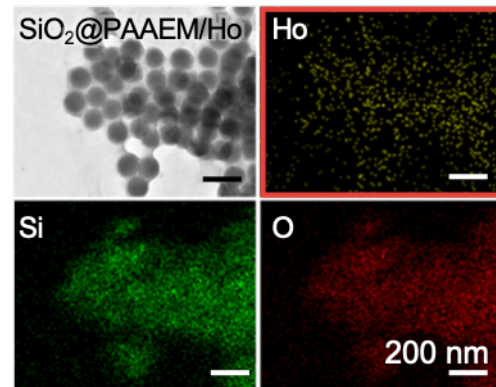


Figure 4. TEM image of SiO₂@PAAEM/Ho, and TEM-EDS mapping of Ho, Si, and O.

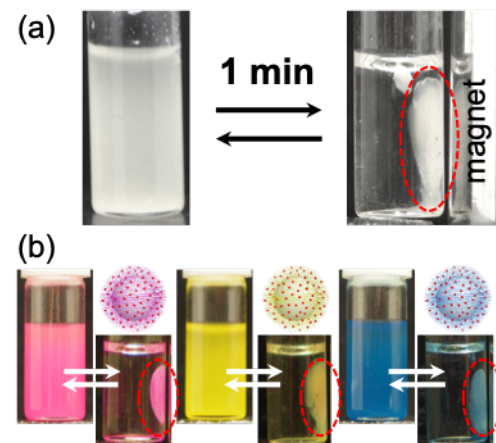


Figure 5. Magnetically-response behavior of (a) SiO₂@PAAEM/Ho, and (b) SiO₂@dye-co-PAAEM/Ho.