< 綜 説 >

(受理: 平成 12 年 9 月 4 日)

ハイブリッド微粒子
Hybrid Microspheres長井 勝利*
Katsutoshi NAGAI

1. はじめに

高分子微粒子は素材(種類, 単一/複合), 粒径(粒径, 粒径分布), 形態(球形, 異形, 中空, コア・シェル), 表面(電荷, 電荷密度, 官能基)などの種々の特性を有し, これらの特性の組み合わせから非常に多くのバリエーションがある。近年, 高分子微粒子の微粒子としての特性を活用した機能性材料としての応用展開が進められており, それらに対応してそれぞれの特性の制御技術に関する研究が活発に行われている。このような高分子微粒子に関する種々の研究の流れの中で, 新しい特性や機能の創出を目的とした, 異種高分子や異種物質との複合化, ハイブリッド化の研究が最近非常に多くなっている。

ポリマーを一つの構成成分とするハイブリッド微粒子を典型的に分類すると, 図1のように示すことができる。I は, 無機系または有機系の固体物質あるいはポリマー粒子などのコア物質をポリマーの薄膜で覆ったタイプで, このタイプにはポリマーカプセル型微粒子とコア・シェル型微粒子がある。II や III のタイプは, コア物質の表面にそれぞれテール型やループ型のポリマー鎖を形成させたものである。IV のタイプは, ポリマー微粒子内に有機あるいは無機物質を含有したもので, 一方, V のタイプは, ポリマー微粒子の表面に主に無機微粒子や金属微粒子を担持させたものである。これらのハイブリッド微粒子の中では, コア・シェル型微粒子の開発がかなり以前から進められてきており, 既に市場にも出ているものもある。ここでは, それぞれのタイプのハイブリッド微粒

図1 ハイブリッド微粒子の形態モデル

子について, 最近開発されてきている合成法を中心に示して, 特徴的なものを概説する。

2. I 型ハイブリッド微粒子

2.1 ポリマーカプセル型微粒子

ポリマーカプセル型微粒子は主に無機系の固体物質をコア物質とし, ポリマー薄膜で被覆したタイプのものである。無機系の固体物質をポリマーカプセル化する方法には, 大きく分けてポリマー法と重合法がある。ポリマー法は, ラテックス, ポリマー粉体, あるいはポリマー溶液などの形態の予め調製したポリマーを用いる方法で, それぞれヘテロ凝集法, ドライブレンド法, コアセルベーション法などがある。一方, 重合法は, 固体物質をシードとするシード重合法にあたるもので, ポリマーの調製

長井 勝利

略歴: 1970.3 東北大学大学院工学
研究科応用化学専攻博士課程
修了
1970.4 東北大学助手工学部
1973.4 山形大学助教授工学
部
1980.8~1981.9 ミシガン分
子研究所(アメリカ)客員教
授
1986.4 山形大学教授工学部,
現在に至る
趣味: 写真, 絵画, 日曜大工

* 山形大学工学部機能高分子工学科
山形県米沢市城南 4-3-16 〒992-8510
Department of Polymer Science and Engineering,
Yamagata University
Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan.

とカプセル化を一段階で行うことができる上に、薄膜化が可能で、多孔性のコア物質では細孔内部までカプセル化が可能である点などが有利である。

重合法によるポリマーカプセル化の中では、モノマーを固体物質表面に吸着させて、重合する方法が最も有効である。このような方法の代表例として、環状シロキサン(1, 3, 5, 7-テトラメチルシロキサン)を用いた方法がある¹⁾。この環状シロキサンを化学蒸着法によって無機顔料(例えば、酸化チタン粒子やシリカ粒子)の表面に吸着させると開環重合が起こり、網目状のポリメチルシロキサンの薄膜が生成する。生成したカプセル皮膜にはヒドロシル基が残存し、その反応性を利用して種々の官能基を導入することができる。この方法でシリカ粒子をカプセル化したものにオクタデシル基を導入したものが逆相クロマト用カラム充填剤として市場に出されている。

一方、一般的なビニルモノマーを用いる重合法も種々検討されてきている²⁾。これらの方法の中で、比較的均一な薄膜でポリマーカプセル化するためには、水系での界面活性剤の吸着層を用いる方法が有効である。無機固体の表面電荷に対して反対の電荷をもつ界面活性剤の吸着では、飽和吸着において図2(a)に示したように二分子吸着層(吸着ミセル: Admicelle)を形成し、この吸着ミセルは通常ミセルと同様にビニルモノマーを可溶化する能力をもっている。この特性を利用して、無機固体表面での重合を進行させることができる³⁻⁵⁾。この場合、界面活性剤の電荷と反対電荷をもつ開始剤を用いることによって、開始剤を界面活性剤の吸着層に沈着させることができ、疎水性のモノマーだけでなく、親水性の高いモノマーでも、カプセル化が選択的に進行する⁶⁾。

また、ドナー性モノマーとアクセプター性モノマー間の自発共重合系を用いて金属粒子をポリマーカプセル化できることが見出されている⁶⁾。N-メチルピロリドン/水の混合溶媒に溶かしたスチレン(ドナー性モノマー)とN-フェニルマレイミド(アクセプター性モノマー)の溶液にアルミ粒子を浸漬すると、アルミ表面で自発的にコポリマーの薄膜が生成し、アルミの腐食防止が可能

となる。この場合、溶媒中の水の割合の調節することによって、アルミ表面での重合を進行させることができる。

一方、有機固体粒子をポリマー薄膜でカプセル化する方法については、まだ有効な方法は確立されていない。懸濁重合法では、有機固体を内包した粒子が生成し、カプセル化は難しい。有機固体粒子に対しても、水系での界面活性剤の吸着性を利用し、乳化重合法に近い方法を用いることによって、ポリマーカプセル化が可能である⁷⁾。界面活性剤は、水系において有機固体にもよく吸着し、飽和吸着においては単分子吸着層(Hemimicelle)を形成する(図2(b))。このミセル系の可溶性能についてはまだ知られていないが、シリカ粒子の場合のように界面活性剤の吸着層に開始剤を沈着させることによって、選択的なポリマーカプセル化が可能である。例えば、グラファイト粒子存在下で、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)とアゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩(AIBA)をそれぞれ界面活性剤と開始剤として用い、スチレンやアクリル系モノマーの重合を行うと、ラテックスをほとんど生成することなく、ほぼ選択的にグラファイト表面での重合が進行する。この系では、アニオン性のSDSとカチオン性のAIBAとの間で複塩が形成することから、この場合にもグラファイト表面のSDS吸着層への開始剤(AIBA)の沈着が重合場の選択性を高めているものと考えられる。この方法はグラファイト以外の有機顔料にも適用が可能で、この方法でポリマーカプセル化した有機顔料はポリマーマトリックス内での分散性が向上する。

2.2 コア・シェル型微粒子

異種ポリマー間の組み合わせによるハイブリッド微粒子(エマルション)は、一般にはシード粒子を用いたビニルモノマーのシード重合法で合成される。シード粒子としては、乳化重合で合成したビニル系ポリマーの粒子の他に、例えばポリウレタン粒子のように他の重合法で合成した非ビニル系ポリマーの粒子も用いられる。シード重合法で生成する粒子の形態は、シード粒子の特性やモノマーの添加法、開始剤の種類などの因子によっても変化するが、主にシード粒子とシード重合によって生成するポリマーの表面エネルギーの違いによって決定される⁸⁾。一般的には、コア部とシェル部の二層構造になったコア・シェル型が生成するが、その他に種々の形態の粒子の生成が見出されてきている。

コア・シェル型ハイブリッド微粒子は主に塗料や接着剤などの用途での要求特性への対応を目的として開発されてきており、異種ポリマー間の組み合わせによる性能の高度化に加えて、コア層とシェル層が互いに反応し、硬化するタイプのものが種々開発され、実用化されている。

図2 イオン性界面活性剤の飽和吸着形態

る。

非ビニル系ポリマーとのハイブリッド化では、転相法がよく用いられる。例えば、図3に模式的に示したように、カルボキシル基をもつポリウレタンを有機溶媒中で合成し、このポリマー溶液に塩基、水を添加した後、有機溶媒を除去することによって、ポリウレタンアニオンモノマーの粒子（または会合体）が得られる。これをシード粒子としたアクリル酸エステルシード重合によってアクリル・ポリウレタン系のコア・シェル型ハイブリッド

図3 転相乳化法

ドエマルションが得られる。この場合、カルボキシル基の導入を工夫することによって、逆のコア・シェル構造をもつ粒子を調製することもできる⁹⁾。

また、ミクロンサイズのポリスチレン微粒子の表面をポリビロールで均一に被覆した形のコア・シェル粒子が、ポリスチレン微粒子存在下、水系でのビロールの酸化重合によって得られる。このハイブリッド微粒子は、その表面層に均一なポリビロール層を有するために、両方のポリマー微粒子の混合物よりも低ポリビロール含有量で高い導電性を示すことが見出されている¹⁰⁾。

さらに、膜乳化法を用いたハイブリッド微粒子の合成が検討されている。この方法は多孔性のガラス（SPG）膜を用いる方法で、ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルを塩化メチレンに溶解した溶液をSPG膜を通して、分散剤と乳化剤を含む水溶液中に押し出して乳化させた後、溶媒を除去すると粒子が得られる。この時、コサーファクタントとしてのラウリルアルコールの添加量を調節することによって、種々の形態のハイブリッド粒子が生成する¹¹⁾。

3. II型ハイブリッド微粒子

このタイプの微粒子は、コア物質にポリマー鎖がグラフトした形態となっており、グラフト鎖の立体的な保護作用によるコア物質の液媒体中での分散性の付与を主な目的として検討されてきている。このような微粒子を調製する方法としては、コア物質から生長させるグラフト重合法（Grafting from法）とコア物質にポリマー鎖を結合させる方法（Grafting on法）がある。一般に、前者の方法に比べ、後者の方法ではグラフト鎖の導入率

●—X：シランカプリング剤（X = CH₂Cl）

触媒：塩化第一銅/ピリジン

図4 リビングラジカル重合系を用いたグラフト重合

が低い¹²⁾。

グラフト重合法は、多くの場合コア物質に開始種を化学的に導入する方法がとられる。この方法では、導入した開始種によってラジカル重合だけでなく、イオン重合も可能で、多様なポリマー鎖を構築できる¹³⁾。この場合には、グラフト率とともにグラフト効率の制御も重要で、ホモポリマーの副生がない系が理想的であるが、ラジカル重合の開始剤となる開始種では、一般にグラフト効率が高くない。これに対してリビングラジカル重合系を用いる方法では、グラフト効率が高い上に、グラフト鎖長を制御できる点にも特徴がある。図4に模式的に示したように、シリカ粒子をベンジクロライド基をもつシランカプリング剤で表面処理した後、塩化第一銅/ピリジン系を触媒としてアクリルアミドのリビング重合を行うことによって、鎖長の揃ったグラフト鎖をもつハイブリッド微粒子が合成できる^{14,15)}。この方法で得られるシリカ粒子を固定相とする液クロでは、タンパク質に対して優れた分離特性を示すことが見出されている。

結合法によるシリカ粒子へのグラフト鎖の導入も種々検討されてきている。この場合、ポリマー鎖の導入は末端にカプリング剤単位をもつ末端型高分子シランカプリング剤¹⁶⁻¹⁸⁾を用いるか、末端に反応性の官能基をもつポリマー¹⁹⁾を用いて行われる。このようなポリマー鎖を導入したシリカ粒子もまた、液クロ用の固定相としての応用が検討されてきている^{18,19)}。これらの中で、水系において感温性を示すポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）鎖を導入したものでは、水を移動相として用いることができるとともに、温度変化によって分離特性を調節できることが見出されている¹⁹⁾。

一方、反応性乳化剤として用いられている比較的長い親水性鎖をもつ重合性界面活性剤を水系で有機固体粒子に吸着させ、これを共重合法によって固定化することによって親水性鎖をグラフトした形のハイブリッド微粒子を得ることができる^{20,21)}。図5に示したアリル型の重合性界面活性剤は、水系においてアクリロニトリルと非

図5 アリル型重合性界面活性剤

カーボンブラック粒子

図6 重合性界面活性剤吸着層のラジカル共重合法による固定化

常によく共重合し、仕込組成に近い組成の共重合体を生成する。図6に模式的に示したように、このラジカル共重合をカーボンブラック粒子存在下で行うと、粒子に吸着した重合性界面活性剤が効果的に固定化される。固定化された重合性界面活性剤の親水性鎖には、ポリエチレンオキシド鎖とアニオン電荷の両方をもっているため、生成した分散体は高い分散安定性を示し、水性インクジェット用インクとして応用できる。このようなアリル基を重合官能基とする重合性界面活性剤とアクリロニトリルとの共重合の特異性を利用した重合性界面活性剤の固定化法は、非常に簡便な方法であり、広い範囲の有機顔料にも適用することができる。

4. III型ハイブリッド微粒子

コア粒子の外殻に主にループ型のポリマー鎖をもつハイブリッド微粒子は、高分子鎖に沿ってコア物質に対して吸着サイトをもつタイプのポリマーが吸着した場合に形成するが、コア物質に化学的に結合させたタイプのものは少ない。図7に示したような側鎖型の高分子シランカプリング剤は、水系で感温性を示すポリ(N-アクロイルピロリジン) (PAPR) セグメントとシランカプリング剤単位からなっており、シリカ粒子とカプリングさせることによって PAPR 鎖が主にループ状となった粒子が得られる²³⁾。このループの長さをポリマー

図7 側鎖型高分子シランカプリング剤

内のシランカプリング剤単位の含有量によって調節すると、この粒子は水系で染料に対して感温吸着性の特性を発現する。このようなシランカプリング剤では、分子鎖に複数のカプリング剤単位があるために、ブリッジングによる凝集物の生成を若干伴うが、ミクロンサイズのシリカ粒子では単一の粒子にカプリングさせることができる。

5. IV型ハイブリッド微粒子

このタイプのハイブリッド微粒子は、ポリマーカプセル型微粒子と異なって、ポリマー粒子に均一に無機固体あるいは有機物質（または固体）を内包させたものである。

懸濁重合ではモノマー液滴の重合によって微粒子が生成するため、モノマー

液滴内で分散可能な有機系の異種物質に対しては、これらを内包した微粒子を調製することができるが²³⁾、粒子核の生成を経て微粒子が生成する乳化重合や分散重合などでは異種物質が排斥されるため、内包化は難しい。例えば、シリカ微粒子の存在下でスチレンの分散重合を行うと、ポリスチレン粒子の表面にシリカ微粒子が担持した形態の微粒子となるが、シリカ微粒子表面を重合官能基をもつシランカプリング剤で表面処理しておく、重合中にシリカ微粒子表面でグラフト鎖が生成するため、シリカ微粒子を内包したポリスチレン粒子が得られる²⁴⁾。また、分散重合法において適当な立体安定剤を選択すると、油性染料を内包した微粒子を合成できることが示されている²⁵⁾。

一方、酸性染料のような水溶性物質も強い相互作用をもつモノマーを用いることによって、ポリマー粒子内に染料分子を取り込んだ微粒子が得られる。図8に示した重合官能基が極性頭部に近接した位置にある頭型のカチオン性の重合性界面活性剤は水系での重合において生成ポリマーが不溶性となる。この重合を分散剤としてのノニオン界面活性剤を含む酸性染料の水溶液中で行うと、重合に伴う不溶化によってポリマー粒子が生成するとともに、染料分子がイオンの相互作用によって定量的に取り込まれる²⁶⁾。

先に述べた転相乳化法による微粒子の調製もこのタイプの微粒子の合成に応用できる。例えば、転相前のカル

図8 カチオン性重合性界面活性剤

ボキシル基含有ポリウレタンを有機溶媒に溶かした溶液中で、有機顔料をよく分散させた後、転相を行うと粒子の生成と同時に有機顔料が粒子の内部に取り込まれる。この場合、ポリウレタンの両親媒性をカルボキシル基の導入量によって調節すると、比較的均一に顔料を含んだ凝集性のないハイブリッド微粒子の安定な分散体を得られる²⁷⁾。この方法は非常に簡便な方法であるが、内包する有機顔料に対して、ポリマーの親水性と疎水性のバランスを調節することが重要である。

6. V型ハイブリッド微粒子

このタイプのハイブリッド微粒子はポリマー微粒子の表面に無機系粒子や金属粒子を担持させた形態のもので、ポリマー微粒子に担持粒子の特性や機能を付与することができる。このような粒子の中では、磁性粒子を担持したラテックス粒子が医療用として既に実用化されている。

このタイプの微粒子の調製法には種々の方法があるが、ポリマーラテックスを用いる方法としては、無機系あるいは金属微粒子の生成反応をポリマー微粒子存在下で行う方法とヘテロ凝集法がある。スチレンとアクリル酸から作成したポリマー微粒子のエタノール溶液に硝酸銀のエタノール溶液を加えて還流すると、銀粒子がポリマー粒子表面に固定化されたハイブリッド微粒子が得られる²⁸⁾。また、N-イソプロピルアクリルアミドマクロモノマーをモノマーとして、エタノール水溶液中でスチレンの分散重合を硝酸銀の存在下で行った場合にも、重合中にポリマー微粒子表面のポリマー鎖に吸着した銀イオンが還元されて、ポリマー微粒子の表面にナノサイズの銀粒子が固定化されたミクロンサイズの単分散性ハイブリッド微粒子が生成する²⁹⁾。このような金属超微粒子を担持したポリマー微粒子は、両方の微粒子の広い比表面積を有効に活用することができるため、触媒に応用される。

一方、ヘテロ凝集法を用いる方法も種々検討されているが、担持粒子の生成とヘテロ凝集法を組み合わせると均一なハイブリッド微粒子が得られる。アニオン性のポリスチレン微粒子を塩化第二鉄/尿素/塩酸を含む水溶液中で加熱熟成すると、反応系で生成したヘマタイト粒子がポリスチレン微粒子にヘテロ凝集し、成長するため、ヘマタイト粒子が均一に担持されることが示されている³⁰⁾。

7. おわりに

ここではハイブリッド微粒子について、主にこれらの合成法を粒子の形態別に紹介した。これらの中では、コア・シェル型微粒子の形態制御についてかなり確立され

てきているが、他のタイプのハイブリッド微粒子の合成法については、まだ開発途上にある状況である。また、ハイブリッド微粒子の「ハイブリッド」には、異種物質間の融合によって新しい特性や機能の発現の意味あいが含まれているが、本当の意味でのハイブリッド化はまだ達成されていないように思われる。高分子微粒子の高機能化には、ハイブリッド化は非常に重要な方向であり、今後種々のハイブリッド型微粒子の開発が展開されてくることを期待する。なお、ここにとり上げた以外の複合微粒子³¹⁾やハイブリッドエマルジョン³²⁾が他にも紹介されているので、併せて参照されたい。

参 考 文 献

- 1) 福井 寛, 大津 裕, 杓名 裕, 山口道広, 福島正二, 日本化学会誌, 217 (1993)
- 2) 長井勝利, 高分子加工, 39, 537 (1990)
- 3) K. Esumi, N. Watanabe and K. Meguro, *Langmuir*, 7, 1775 (1991)
- 4) K. Nagai, *Abstracts of International Conference on Multi-Phase Materials Prepared by Emulsion Polymerization*, Lancaster (UK) (1995)
- 5) A. M. van Herk, in *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, ed. by J. M. Asua, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 435 (1997)
- 6) R. Agarwal and J. P. Bell, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 299 (1998); *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 875 (2000)
- 7) 佐藤秀一, 谷口竜王, 長井勝利, 高分子学会予稿集, 48, 1201 (1999); 49, 289 (2000)
- 8) M. Okubo, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 35/36, 367 (1990)
- 9) M. Hirose, J.-H. Zhou, T. Taniguchi and K. Nagai, *Progr. Org. Coatings*, 38, 27 (2000)
- 10) S. F. Laschelles and S. P. Armes, *J. Mater. Chem.*, 7, 1339 (1997)
- 11) G. H. Ma, M. Nagai and S. Omi, *J. Colloid Interface Sci.*, 219, 110 (1999)
- 12) O. Prucker and J. Ruehe, *Macromolecules*, 31, 592 (1998)
- 13) 坪川紀夫, 色材, 71, 656 (1998)
- 14) X. Huang, L. J. Doneski and M. J. Wirth, *Anal. Chem.*, 70, 4023 (1998)
- 15) X. Huang and M. J. Wirth, *Macromolecules*, 32, 1424 (1999)
- 16) M. Ohata, M. Yamamoto, A. Takano and Y. Isono, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 517 (1995); 59, 399 (1996)
- 17) 吉永耕二, 色材, 72, 501 (1999)
- 18) H. Ihara, S. Uemura, C. Hirayama and S. Nagaoka, *Abstracts of International Conference on Silica Science and Technology*, Mulhouse (France), p. 621 (1998)
- 19) H. Kanazawa, K. Kimata, Y. Matsushima, N. Takai, A. Kikuchi, Y. Sakurai and T. Okano, *Anal. Chem.*, 68, 100 (1996)
- 20) K. Nagai, Y. Igarashi and T. Taniguchi, *Colloids Surf. A*, 153, 161 (1999)
- 21) K. Nagai, Y. Igarashi, M. Kumagai and T. Taniguchi, *Macromol. Symp.*, 151, 371 (2000)
- 22) K. Nagai, *Abstracts of International Conference on Silica Science and Technology*, Mulhouse (France), p. 91 (1998)
- 23) 上山雅文, 表面, 31, 56 (1993)
- 24) E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*,

- 197, 293 (1998); 210, 281 (1999)
- 25) 斎藤夏風, 田口佳成, 田中真人, 色材, 71, 232 (1998)
- 26) 穴戸 充, 谷口竜王, 長井勝利, 第10回高分子ミクロスフェア討論会予稿集, p. 73 (1998)
- 27) M. Hirose, J.-H. Zhou, T. Taniguchi and K. Nagai, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 72, 748 (1999)
- 28) H. Tamai, S. Hamamoto, F. Nishiyama and H. Yasuda, *J. Colloid Interface Sci.*, 171, 250 (1995)
- 29) C.-W. Chen, T. Serizawa, and M. Akashi, *Langmuir*, 15, 7998 (1999)
- 30) H. Shiho and N. Kawahashi, *J. Colloid Interface Sci.*, 126, 91 (2000)
- 31) 吉野文夫, 機能性エマルジョンの開発と応用, シーエムシー, p. 70 (1993)
- 32) 広瀬正一, 表面, 36, 357 (1998)

論文目録

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様の御研究の成果による学術論文を広く御紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文御投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

- 1) 〆 切 なし, 随時
- 2) 投稿規定及び原稿用紙(1冊 500 円送料別)はハガキにてお申し出頂ければ折り返し御送付申し上げます。