<総 説>

(受理:平成21年8月11日)

高分子系複合微粒子の溶液中における調製とその特性

Preparations and Properties of
Polymer Composite Nano Particles

木本 正樹*

Masaki KIMOTO

1. はじめに

近年、高分子と無機物との複合化が積極的に試みられている。高分子の利点である柔軟性、軽量、合成の容易さ、多様性、などの特性と、無機物の利点である硬さ、耐熱性、高屈折率などの特性を組み合わせることで、今までにない新たな材料の創製が期待されている¹⁾。

微粒子についても有機無機複合化が試みられている。無機微粒子の表面を高分子によって修飾する取り組みによって、媒体中における分散性の向上、塗膜・薄膜とした場合の外観（表面光沢、粗さ、透明性など）や物性（力学的、電気的、光学的特性など）の向上が図られている²⁾。

高分子微粒子については、微粒子を利用した光学材料（反射防止、フォトニック結晶）、エレクトロニクス用材料（スペーサー、センサ）、医用材料（診断薬、ドラッグデリバリー）などの機能性材料への応用が進められており³⁾、機能化を図る上で、表面処理、官能基の導入などとともに無機物によるカプセル化、無機微粒子との複合化などが検討されている。

本稿では、我々が取り組んでいるシリカを中心とする無機化合物と高分子とから構成される複合微粒子の溶液中における調製法について紹介する。またこの方法によって得られる複合微粒子の形態や特性についても説明する。

2. 高分子溶液中におけるシリカ複合微粒子の合成

2.1 親水性高分子溶液中におけるシリカ微粒子の合成^{4,5)}

シリカアルコキシドなどをアルカリ触媒存在下において

加水分解させる場合、アルコキシドの立体障害によってOH⁻の求核反応は進みにくいが、一つのアルコキシ基がOHに置換されると、立体障害が軽減されて加水分解・重縮合が一気に進行する。その結果、ガラスのようになり、3次元状に密に架橋した金属酸化物微粒子が得られる場合が多い^{6,7)}。

一方、官能基を有する高分子の溶液中にシリカなどの微粒子を分散させると、高分子が微粒子表面に吸着しやすいことが知られている⁸⁾。

我々は、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC；Mn=105000）のアルコール溶液中（HPC濃度0~2wt%）においてアルカリ触媒によるテトラエトキシシラン（TEOS）の加水分解・重縮合を行い、シリカ複合微粒子の合成を試みた。

HPC溶液中において得られたシリカ系微粒子の走査型および透過型電子顕微鏡（SEM, TEM）像などから、用いたアルコールの極性、HPC濃度、HPCの分子量などによって、シリカ微粒子の粒子径を制御できること（図1a-d）、HPC溶液中において合成したシリカ微粒子を焼成すると多くの細孔を生じていること（図1e, f）がわかった。これらの結果から、溶液中において、HPCがTEOSの反

木本 正樹

略歴：大阪府立産業技術総合研究所
化学環境部 主任研究員 博士（工学）
1982年3月 京都工芸繊維大学大学院工芸学研究科工業化学専攻（修士課程）修了
1983年4月 大阪府立工業技術研究所（現大阪府立産業技術総合研究所）勤務 現在に至る

専門：高分子材料学、複合材料

*大阪府立産業技術総合研究所 化学環境部化学材料系
大阪府和泉市あゆみ野2-7-1 〒594-1157
Technology Research Institute of Osaka Prefecture
2-7-1, Ayumino, Izumi, Osaka 594-1157, Japan

図1 アルコール中 (a, b) およびヒドロキシプロピルセルロース (HPC)/アルコール溶液中 (c, d) において調製したシリカ微粒子の SEM 像 (TEOS; 8wt%). EtOH 中 (HPC なし) (e) および 2wt%-HPC/n-BuOH 溶液中 (f) において調製したシリカ系微粒子の焼成後の TEM 写真

図2 CAS 溶液中において得られたシリカ微粒子の SEM 像, 溶媒 EtOH/H₂O=3/1, シランカップリング剤; なし, CAS 濃度; a) 0, b) 0.2wt%, c) 1wt%,

応に関与しており, HPC はシリカ微粒子の表面だけでなく比較的内部にも吸着して複合化しているものと考えられた。

一般に金属アルコキシドのアルコキシ基は他のアルコールやカルボン酸, ジケトン類などと容易に置換反応を起こすことが知られている⁹⁾。HPC は, 粒子生成反応中にシリカ前駆体に物理吸着するだけではなく, (1) 式のように一部 TEOS と化学反応を生じる。

また, 微粒子の生成時に高分子量の HPC が結合することで, 溶媒中におけるシリカ前駆体の溶解度が変化するとともに, 粒子成長が阻害され, 結果として HPC を添加しない場合に比べて HPC 添加系では粒子径が小さくなるものと考えられる。

2.2 アクリルシリコン/シリカ・複合微粒子を用いた超撥水剤の調製^{10, 11)}

材料表面において撥水性成分と凹凸構造とを組合せた場合, 平坦な表面に比べて撥水性はより強調されることが知られている^{12, 13)}。前項で述べたように金属アルコキシドのアルコキシ基は (1) 式の様に官能基と容易に置換反応を起こすことから, TEOS の加水分解・重縮合の際にカルボキシ基含有アクリルシリコン (CAS) のような疎水性の

シリコンブロックを有する高分子を溶解させておくことで, カルボキシ基を介してシリカ微粒子に疎水性部分を導入できるものと考えた。シリカ微粒子による凹凸と CAS などの撥水成分との組合せによって, 撥水性の向上が期待された。

溶媒として EtOH/H₂O=3/1 を用い, CAS の 0-2wt% 溶液中にアンモニア触媒, TEOS を加えて, CAS/シリカ分散コロイド溶液を得た。コロイド溶液をガラス基板上に塗布, 乾燥した後, SEM による観察を行った結果を図2に示す。CAS を含まない溶液中において得られたシリカ微粒子 (400nm) に比べて CAS 0.2wt% 以上の添加によって粒子径は小さくなっている (80-100nm) ことがわかった。

CAS 溶液中におけるシリカ微粒子の生成の際, CAS 中のカルボキシ基がシリカ前駆体と相互作用して微粒子に吸着し, 粒子成長の阻害の効果が現われたものと考えられる。CAS/シリカ分散コロイド溶液の塗膜などについて接触角測定を行った結果を図3に示す。シリカ微粒子のみをガラス基板上に塗布した場合, 接触角は 20° であった (EtOH/H₂O=3/1, TEOS 7.5wt% 添加)。CAS を IPA からキャストした塗膜の接触角は 97° であった。

また, シリカ合成の際の CAS 濃度が高くなると接触角は増大し, CAS 濃度が一定量以上では, 塗膜の接触角は CAS 単独の場合よりも向上していること, さらに濃度を

図3 CAS 溶液の濃度と撥水膜の接触角の関係 (溶媒 ■ EtOH/H₂O=3/1, ○ MeOH, シランカップリング剤; なし)

図5 CAS, HMDS 溶液中にて合成したシリカ分散コロイド溶液の塗膜の接触角におよぼす HMDS 含有率の影響 (溶媒; EtOH/H₂O=3/1, CAS 0.2wt%).

図4 CAS (0.2wt%) および HMDS を含む溶液中で合成したシリカの SEM 像 (溶媒; EtOH/H₂O=3/1, HMDS 濃度; a) 0, b) 3.0wt%, c) 5.9wt%)

増大させると接触角はほぼ一定となること、がわかった。シリカ系微粒子による凹凸と疎水性のシリコン成分の組合せによって撥水性が強調されるが、CAS 濃度が高くなると CAS が粒子間の凹凸を埋めるため、接触角はほとんど向上しないものと考えられる。

CAS/シリカの撥水性をさらに向上させるため、CAS 濃度、TEOS 添加量は一定として、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を共存させてコロイド溶液の調製をおこなった。アンモニア存在下において HMDS を用いると、シリカ (およびシリカ前駆体) 表面の OH 基と反応し、脱アンモニアによって、トリメチルシリル基を導入することができる。

HMDS の添加量を変化させた場合に得られたシリカ系微粒子の SEM 像を図 4 に示す。HMDS の添加量が増加するにつれて粒子径は小さくなる傾向が見られた。高いトリメチルシリル基が表面を覆うことでシリカ系微粒子の成長が抑制されるものと考えられる。HMDS 3wt% では 100nm 程度の粒子の周囲に 20nm 程度の小さい粒子が吸着し、粒子が小さいにも関わらず表面の凹凸は比較的大きくなっていることがわかった。

HMDS 添加量の異なるシリカ分散コロイド溶液をそれぞれガラス基板に塗布し、塗膜の接触角測定を行った。HMDS 添加量と接触角の関係を図 5 に示す。CAS と HMDS の併用によってさらに接触角を向上させることが可能であり、

HMDS の濃度が 3wt% 程度で接触角の値は 150° 以上の極大値を示した。HMDS 濃度が高すぎると凹凸が小さくなってしまい (図 4c)、接触角の値は逆に低下するものと考えられる。

以上のようにシリカアルコキシドの加水分解・重縮合の際に、CAS および HMDS を添加することで得られたシリカ複合微粒子は小さくなり、分散コロイドの塗膜の接触角は著しく向上した。

2.3 高分子溶液中における板状無機微粒子/シリカ・複合微粒子の調製^{14,15)}

2.1 の方法の応用として、高分子の吸着および吸着高分子によるシリカ生成時における相互作用を利用して、板状無機微粒子上にシリカ微粒子を複合化する方法についても検討している。HPC やポリエチレングリコール (PEG) のアルコール系溶液中に板状無機微粒子であるセリサイト (絹雲母) を分散させ、高分子を板状粒子に吸着させる。その後アンモニア、TEOS を加えてシリカを生成させることで、セリサイトの表面にシリカが付着した複合微粒子が得られた (図 6)。セリサイト上の高分子と TEOS の相互作用によってシリカが吸着した複合微粒子が得られたものと考えられる。フリーのシリカ微粒子も生成するが、溶媒中におけるセリサイトの含有量、TEOS、高分子の濃度などをうまくコントロールすることで、光学特性などに特

図6 板状微粒子分散高分子溶液中における複合微粒子の調製法の概略

長のある複合微粒子が得られている。

3. コア-シェル型高分子微粒子を用いた複合微粒子の調製

3.1 コア-シェル型球状微粒子/シリカ・複合微粒子^{16,17)}

大久保、藤井らは、溶液中において微粒子の分散効果を有する高分子部分と重合開始能を有するアゾ基の両方を分子内に有する高分子重合開始剤 (inistab, ここでは MAI と略称) を用いて重合を行うことで、分散安定性を有する高分子微粒子が得られることを報告している¹⁸⁾。我々はアルコール/水・混合溶媒中において PEG 系の MAI (2) を用いてメタクリル酸メチル (MMA) などのモノマーの分散重合を行った場合、単分散コア-シェル型高分子微粒子が一回の重合によって容易に調製できることを報告している¹⁶⁾。

MAI (2) と MMA の重合によって得られた微粒子の TEM および SEM 像の一例をそれぞれ図 7a, b に示す。球状粒子の周りに薄いシェル層が見られ、MMA コア-PEG シェルのコア-シェル型微粒子が得られている。動的光散乱による粒度分布は $169.3 \pm 20.1 \text{ nm}$, GPC による分子量分布は $M_w = 549,000$, $M_n = 215,000$ であった。

図 7a, b に示したコア-シェル型微粒子をアルコール中に再分散させ、アンモニアを加えた後、シリカアルコキシドを滴下・攪拌することで、図 7c, d に示したような SEM 像の微粒子が得られた。シリカアルコキシドのアルコキシ部分または分散溶媒のアルコールを変更することで、形態の異なる複合微粒子が得られている。これらの複合微粒子を焼成することで、高分子微粒子は消失するが、シリカ層はもとの形態を保っていたことから、中空シリカ微粒子が得られている。

PEG シェル層へのシリカの吸着については、アンモニウムイオンの吸着およびシリカ前駆体の相互作用が関係しているものと考えられるが、生成機構の詳細については十分わかっていない。

コア-シェル型微粒子-シリカ複合微粒子

図7 コア-シェル型高分子微粒子およびその分散溶液中において調製されたシリカ系複合微粒子
(a) MAI (2) および MMA から得られたコア-シェル型高分子微粒子の TEM および
(b) SEM 像溶媒 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 3/1$, MMA/PEG モル比 = 22.6
(c) (d) コア-シェル型高分子微粒子分散溶液中にアンモニア、シリカアルコキシドを加えて得られた複合微粒子

3.2 コアーシェル型凹凸ゲル微粒子/金ナノ粒子

複合系^{19~21)}

MAI (2) と MMA の重合では球状の微粒子が得られたが、エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) などの二官能性モノマーを用いると、図 8a に示したような凹凸型のゲル微粒子が得られることがわかっている。重合反応の進行中に抽出した微粒子の SEM 観察などの結果から、PEG ブロックに取り囲まれたクラスター中において二官能性モノマーの重合が進行するが、重合初期から骨格の自由度が低く、架橋密度が高いため、一次粒子の形態を保ったまま微粒子の集合体として凹凸のゲル微粒子が成長するものと考えられる。

このゲル微粒子と予め調製した金ナノ粒子とを蒸留水中において分散混合させると、ピンク色の沈降を生じた。沈降部分を TEM 観察した結果、図 8 のように凹凸型ゲル微粒子上に金ナノ粒子が吸着した複合微粒子が生成していることがわかった。沈降を生じる前後における熱分析などの結果から、ゲル微粒子中に残存しているアゾ基と金ナノ粒子との相互作用によって複合微粒子が生じているものと考えられる。

図 8 a) 凹凸型ゲル微粒子 (EGDMA/MAI (2)) の TEM 像、
b) 金ナノ粒子が吸着したゲル微粒子の TEM 像

まとめ

以上のように、高分子溶液中または高分子微粒子分散液中におけるシリカアルコキシドの加水分解、重縮合などの反応あるいは金ナノ粒子の吸着によって複合微粒子が得られることを見出した。また、これらの複合微粒子を基にして、多孔性微粒子、撥水剤、中空微粒子などに展開できることを示した。現在、我々はシリカ系微粒子、コアーシェル型高分子微粒子、ゲル微粒子を用いて複合化による新たな機能性材料の創製に取り組んでいる。

謝辞

アクリルシリコン/シリカ複合微粒子による超撥水剤の調製については、甲南大学理工学部 池田能幸先生、佐々木宗夫先生、石原薬品 (株) 西田英夫氏、有本邦夫氏 (現 (株) 日本コーティング) との共同研究により行った。また平板状微粒子とシリカの複合微粒子については、大東化成工業 (株) 田中巧氏、野田久稔氏との共同研究により行った。皆様方に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 中條善樹：季刊化学総説 42, 無機有機ナノ複合物質, 日本化学会編, 学会出版センター, 75 (1999).
- 2) E. Bourgeat-Lami and E. Duguet: *Functional Coatings by Polymer Microencapsulation*, Edited by S. K. Ghosh, Wiley-VCH, 85 (2006).
- 3) 室井宗一監修：超微粒子ポリマーの応用技術, CMC テクニカルライブラリー普及版, シーエムシー, 148 (2001).
- 4) 木本正樹, 日置亜也子, 櫻井芳昭, 汐崎久芳, 日本接着学会誌, 39, 371 (2003).
- 5) 木本正樹, 日置亜也子, 橋本英樹, 日本接着学会誌, 41, 54 (2005).
- 6) W. Stober, A. Fink, J. Colloid Interface Sci., 26, 62 (1968).
- 7) 作花済夫：ゾルゲル法の科学, アグネ承風社, 156 (1988).
- 8) 川口正美, 高分子の界面・コロイド科学, コロナ社, 125 (1999).
- 9) 日本化学会編：コロイド科学 I 基礎および分散・吸着, 東京化学同人, 392 (1995).
- 10) 木本正樹, 日置亜也子, 西田英夫, 榮川昌宏, 有本邦夫, 池田能幸, 佐々木宗夫, 日本接着学会誌, 41, 483 (2005).
- 11) 木本正樹, 日置亜也子, 西田英夫, 有本邦夫, 池田能幸, 佐々木宗夫, 日本接着学会誌, 42, 408 (2006).
- 12) R. N. Wenzel, J. Phys. Colloid Chem. 53, 1466 (1949).
- 13) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Trans. Faraday Soc. 40, 546 (1944).
- 14) H. Noda, M. Kimoto, A. Hioki, T. Tanaka, Proceedings of 25th IFSCC (The International Federation of Societies of Cosmetic Chemist), Barcelona, 6-8 Oct. 2008.
- 15) H. Noda, M. Kimoto, A. Hioki, T. Tanaka, Proceedings of 3rd Asian Conference on Adhesion, Hamamatsu, 8-11 Jun., 3 (2009).
- 16) M. Kimoto, A. Hioki, K. Yamamoto, Y. Inoue, J. Appl. Polym. Sci., 110, 1469 (2008).
- 17) 木本正樹, 日置亜也子, 第 16 回ポリマー材料フォーラム要旨集, 高分子学会, 56 (2007).
- 18) M. Okubo, S. Fujii, H. Maenaka, H. Minami, Colloid Polymer Sci., 280, 183 (2002).
- 19) 木本正樹, 日置亜也子, 井上陽太郎, 日本接着学会誌, 45, 10 (2009).
- 20) 木本正樹, 日置亜也子, 井上陽太郎, 日本接着学会誌, 45, 44 (2009).
- 21) M. Kimoto, A. Hioki, Proceedings of 3rd Asian Conference on Adhesion, Hamamatsu, 8-11 Jun., 9 (2009).