有機溶媒中におけるコロイド結晶と固定化

Colloidal Crystallization in Organic Solvents and Immobilization

吉 永 耕 二

1. はじめに

ある範囲内の大きさの粒子径をもち、かつその粒径がそろったコロイド粒子が水溶液や低級アルコール溶液中で結晶構造のような粒子配列、いわゆる“コロイド結晶”が形成することは、以前から知られている。この粒子配列の原理は極めて簡単なものであり、基本的にはコロイド粒子表面電荷による粒子間静電的反発に基づくものである¹⁾。単分散な球状コロイド粒子を含む閉鎖系溶液内で脱イオン化を進めていくと粒子表面の電気二重層が広がっていき、この電気二重層を含んだ粒子径がこの閉鎖系の容積よりも大きくなったときに、粒子のブラウン運動は粒子間静電反発によって極めて制限され、粒子が最密充填されて配列する現象である。したがって、大きな粒子径または高比重の粒子は地上では重力による沈降力が、また小さな粒子径または小比重の粒子はブラウン運動が粒子間静電反発力より大きくなるために、結晶構造を形成しない。コロイダルシリカの場合、粒子径 100~200nm の粒子が水溶液中でコロイド結晶を形成し、オパール様の虹彩構造色を発する。このコロイド結晶化に関しては、これまでにコロイダルシリカやポリスチレンラテックスなどを用いて、多くの研究が行われているが、この結晶化が分散溶液中のみで観測される現象であるため、これまで材料という観点からの関心は払われていなかった。しかし、最近になってこのコロイド結晶構造のフォトニック結晶²⁾への応用がにわかに注目を集めてきており、光学素子としての微粒子配列体の調製に関心が深まっている。著者らのグループは、以前より微粒子の三次元配列と言う観点から、有機溶媒中でのコロイド結晶形成とその固定化について研究を進めてきた。本稿では、ポリマーをグラフトしたシリカの有機溶媒中でのコロイド結晶化とラジカル重合によるこの結晶のゲル中への固定化について述べる。

2. コロイダルシリカへのポリマーグラフト³⁾

無機化合物に有機物を結合させて、その表面へ疎水性や官能基を付与するとき、いろいろな方法が用いられているが、もっとも簡便な方法のひとつにシランカップリング剤との反応を利用する方法がある。この方法は、粒子間の凝集を防ぐような反応条件を設定することができれば、コロイド粒子表面へのポリマーグラフトにも有効である。この反応で用いるポリマーシランカップリング剤は、比較的簡便な方法によって合成することができる。このシランカップリング剤とコロイダルシリカの反応は、ポリマーが溶解し、かつシリカ粒子の凝集を招かないような高極性有機溶媒中での加熱還流によって行うことができる。例えば、単分散コロイダルシリカ(粒子径 136nm)を 15wt%分散させたエタノール溶液 6cm³ に 1,2-ジメトキシエタンまたはアセトン 50cm³ 及びトリメトキシシリル基をもつポリ(無水マレイン酸・スチレン)〔分子量 4600〕0.5g を加えて、還流下で 3 時間加熱すると、このポリマーを 74mg/g 結合したポリ(無水マレイン酸・スチレン)/シリカ(P(MA-ST)/SiO₂)を単分散の状態で得ることができた。この方法の欠点は、ポリマーの分子量が大きくなるとグラフト量が小さくなることである。この欠点を補う方法として、最近になって原子移動ラジカル重合法⁴⁾が注目されている。この重合法では、表面からリビング的にラジカル重合が進行するので、ポリマー鎖の分子量やグラフト量が任意に制御できることが特徴である。

3. 有機溶媒中でのコロイド結晶形成

ポリマーをグラフトしたシリカを有機溶媒中へ分散させて、コロイド結晶化を調べたところ、高極性で、しかもグラフトポリマーに対して良溶媒中で結晶化することが明らかになった⁵⁾。図 1 に有機溶媒中での代表的なポリマーグラフトシリカのコロイド結晶を示した。また、表 1 にいろいろな有機溶媒中でのポリマー修飾シリカのコロイド結晶化における臨界体積分率(ϕ_c)、すなわち結晶化に必要な最小体積分率、を示した。一般には、この ϕ_c が低い粒子分散系が安定なコロイド結晶を形成していることになる。ポリ(メタクリル酸メチル)/シリカ(PMMA/SiO₂)はアセトニトリル、アセトン、アクリロニトリル中で結晶化したが、おもしろいことにポリスチレン/シリカ(PST/SiO₂)はニトロベンゼン中のみで結晶化が観測された。また、この

KOHI YOSHINAGA

九州工業大学工学部 教授 工学博士

〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町

Tel: 093-884-3316 Fax: 093-884-3316

E-mail: khyosina@che.kyutech.ac.jp

専門 高分子化学、複合材料

趣味 テニス

図1 ニトロベンゼン中での PST/SiO₂ のコロイド結晶。

表1 有機溶媒中でのポリマーグラフトシリカのコロイド結晶化における臨界体積分率(ϕ_c)^{a)}

溶 媒	ϕ_c		
	SiO ₂ (未修飾)	P(MA-ST)/SiO ₂	PMMA/SiO ₂
アセトニトリル	0.0208	0.0130	0.0230
ニトロベンゼン		0.0501	0.0720
エタノール	0.0730		
アセトン	0.0245	0.0260	0.0530
クロロホルム		-1	
アクリロニトリル		0.0450	0.0550

a) “-1” は結晶化しない系を示す。

コロイド結晶が形成するためには、グラフトポリマーと溶媒のマッチングが存在することが認められたが、その理由は明らかでない。この有機溶媒中におけるポリマーグラフトシリカのコロイド結晶化での ϕ_c は 0.02 ~ 0.08 となり、水溶液系における未修飾シリカのそれよりも百倍以上高くなった。これは、有機溶媒が水よりも誘電率が低いこと¹⁾、及びポリマーグラフトのために表面荷電に寄与するシリカ上のヒドロキシル基数が減少したことによって、静電的反発力が低下したことと起因すると推測される。アセトニトリル中 P(MA-ST)/SiO₂ の分散溶液へ NH₄PF₆ を添加すると、コロイド結晶化に対する ϕ_c は著しく増大し、ある添加量以上では結晶化は認められなくなった。このことは、有機溶媒系でのポリマーグラフトシリカのコロイド結晶化は、水溶液中のそれと同様に粒子間の静電的反発に起因していることを支持するものである。また、アセトニトリル中での P(MA-ST)/SiO₂ のコロイド結晶化における ϕ_c へのポリマーグラフト量の影響について調べたところ、20 mg/g 程度以上においてグラフト量は ϕ_c にほとんど影響しないこともわかった。しかし、グラフトポリマー分子量の ϕ_c への影響については、PST/SiO₂ では、分子量とともに ϕ_c は低下し、また PMMA/SiO₂ では分子量とともにわずかに増大する傾向がみられた。このことは、有機溶媒中

図2 有アセトニトリル中での PMMA/SiO₂ のコロイド結晶化における臨界体積分率(ϕ_c)に及ぼす架橋剤添加の効果。

でのポリマーグラフトシリカのコロイド結晶化では、表面ポリマーがその過程において重要な役割を演じていることを示唆するものである。しかしながら、コロイド結晶化に直接関連すると考えられる表面荷電とポリマーグラフト量およびポリマーの一次構造との関係については不明な点が多い。

4. ラジカル重合によるゲル化固定

コロイド結晶の固定化は、これまでにコロイダルシリカを用いて、ポリアクリル酸やポリアクリルアミドのヒドロゲル化によって行われた研究例はある⁶⁾。しかし、この固定化によって得られた粒子配列ゲルの機能材料への応用は、ヒドロゲルを固化かフィルム状にすることが困難であるので、不可能に近い。一方、ポリマーグラフトしたシリカは有機媒体中でコロイド結晶化が起こるので、有機化合物を用いてのゲル化や重合反応によって固体化が可能である。これに関しては、PMMA/SiO₂ がアクリロニトリルなどの重合性ビニルモノマー中でコロイド結晶化するので、その結晶が形成した分散溶液への紫外線照射によるラジカル重合による固定化がもっとも簡単な方法と思われるが、実際には重合時の体積収縮と相分離のために、生成した重合物中にコロイド結晶構造を保持したままの固定化は不可能であった。そこで、コロイド結晶を形成している分散溶液へ重合性モノマーと架橋ビニル化合物を添加して、そのラジカル共重合によって得られるオルガノゲル中への固定化を試みた⁷⁾。このゲル化では、架橋剤にポリ(メタクリル酸メチル-2-ヒドロキシエチルメタクリル酸)にメタクリロイル基を導入したマクロモノマー(1)および1,2-ジメタクリロイルエタン(EDM)を用いた。前者は、ラジカル重合にともなうコロイド結晶構造のひずみを抑制するためにできるだけ架橋点を少なくしようとする意図から用いられたものである。まず、ラジカル重合によるゲル化の最適条件を探索するために、アセトニトリル中での PMMA/SiO₂ の

コロイド結晶化に及ぼすメタクリル酸メチル及び架橋剤の添加効果を調べたところ、これらの添加はコロイド結晶化における ϕ_0 を増大させることが明らかになった(図2)。とくに、マクロモノマー1の添加によって著しく ϕ_0 が増大する、すなわち結晶の不安定化することが観測された。これらの結果に基づいて、アセトニトリル中のPMMA/SiO₂の体積分率(ϕ)を $\phi = 0.08 \sim 0.152$ 、MMA濃度を $2.02 \sim 2.31 \text{ mol L}^{-1}$ 、架橋剤濃度を $4.2 \sim 7.1 \text{ wt\%}$ 、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)量を $0.051 \sim 0.100 \text{ mol L}^{-1}$ にして、 $10 \times 10 \text{ mm}$ 石英セルを用いて、25℃にて高圧水銀ランプ(500W)を3時間照射して重合を行った。その結果、マクロモノマー1を用いた系では、ポリマーゲルの生成は観測されたが、コロイド結晶は消失した。一方、EDMを架橋剤に用いた系では、ゲル表面及び内部にBragg反射に基づく虹彩色の輝きが観察され、コロイド結晶構造が保たれていることがわかった。そのゲルの反射スペクトルのひとつを図3に示す。この図から、反射ピークの強度はゲル化前に比べて著しく低く、また広がっており、単位面積あたりの結晶数が減少及びひずみが生じていることがわかる。これは、ラジカル重合におけるゲル化の不均一性に基づくものであると推測される。

図3 アセトニトリル中でのPMMA/SiO₂のコロイド結晶(1)および10mmセル中メタクリル酸メチルとEDMの共重合によって得られたゲルの前面(2)、断面(3)、後面(4)の反射スペクトル。

そこで、2mmセルを用いて、同様な方法によってゲル化を行ったところ、虹彩色の輝くポリマーゲルを得ることができた。そのゲルの写真及び反射スペクトルをそれぞれ図4及び図5に示す。反射ピークは、10mmセルを用いたときよりも強度が大きくなり、またゲル化前のそれに比べてピーク波長も移動していないことがわかる。この場合、PMMA/SiO₂の体積分率、架橋剤濃度およびラジカル開始剤濃度が低くなるほど、反射ピークが高く、シャープになった。このことは、コロイド結晶構造の保持がラジカル重合においてゲル化速度が遅く、かつ架橋度を少なくすることによって達成されることを示している。ゲル化PMMA/

図4 PMMA/SiO₂のコロイド結晶を包含したポリ(メタクリル酸メチル)ゲル。

図5 アセトニトリル中でのPMMA/SiO₂のコロイド結晶(1)および2mmセル中メタクリル酸メチルとEDMの共重合によって得られたゲルの前面(2)、後面(3)の反射スペクトル。

SiO₂($\phi = 0.090$)結晶の反射スペクトルピークから算出した粒子間距離は、ゲル化前では274nmであったものが、セルの前面では274nm、後面では273nmとなり、結晶はゲル化によってほとんど歪んでいないことも判明した。また、平均結晶サイズを反射ピークの半値幅より計算した結果、ゲル化前では $15.2 \mu\text{m}$ であったものが、ゲル化後のセル前面と後面でそれぞれ $11.0 \mu\text{m}$ および $3.8 \mu\text{m}$ となり、ゲル化に伴って結晶サイズが小さくなっていることが観測された。同様の方法によって、ポリ(N,N'-ジメチルアクリルアミド)ゲル中への固定も可能であることもわかった。さらに、1mmセルを用いて同様にコロイド結晶のゲル化固定を試みたが、コロイド結晶構造を保持した状態でのゲルは得られなかった。これは1mmセルの小さい容積がラジカル重合における体積収縮を補償できなくなり、ひずみが大きくなったためと考えられる。

図6 PMMA/SiO₂のコロイド結晶を包含したポリ(メタクリル酸メチル)ゲルの乾燥後の透過顕微鏡写真。

図6に、PMMA/SiO₂のコロイド結晶を固定したゲルを乾燥して得られた乾燥ゲルの透過電子顕微鏡写真を示す。この図から、ゲル中では粒子はお互いに独立して存在し、しかも部分的には粒子配列が観測された。このことは、コロイド結晶のゲル化において、架橋ポリマー鎖はコロイド単結晶を包み込んでいるのではなく、結晶内粒子間を貫通してネットワークを形成していることを示すものである。

5. おわりに

ポリマーをグラフトしたコロイダルシリカの有機溶媒中でのコロイド結晶の形成及びゲル化によるその固定化について述べた。コロイド結晶固定化は、微粒子のポリマーマトリックス中への三次元配列という観点からみると極めて魅力的であり、いろいろな材料作製への応用の可能性を有

している。しかし、このコロイド結晶固定化ゲルを機能材料への応用するためには、結晶構造を破壊せずに何らかの方法でゲルを固定化の必要があり、また多様な材料への応用を考える場合、シリカよりも高い誘電率や屈折率の粒子のコロイド結晶固定化が必要となるなどの課題も多い。最近、シリカ以外の微粒子のコロイド結晶化⁹⁾及び結晶サイズの向上⁹⁾を目指しての研究もみられ、このコロイド結晶固定化の今後の展開が期待される。

参考文献

- 1) T. Okubo, *Acc. Chem. Res.* 21, 281(1988); T. Okubo, *Prog. Polym. Sci.*, 18, 481(1993).
- 2) W. H. Zubrzycki, H. Hou, A. Alleman, *Nature*, 407, 983(2000); A. Chutinan, S. Noda, *Phys. Rev. B*, 62, 4488(2000).
- 3) K. Yoshinaga, K. Nakanishi, *Composite Interfaces*, 2, 95(1994); K. Yoshinaga, Y. Tani, Y. Tanaka, *Colloid Polym. Sci.*, 280, 85(2002).
- 4) T. K. Mandal, M. S. Fleming, D. R. Walt, *Chem. Mater.*, 12, 3481(2000); C. Perruchot, M. A. Khan, A. Kamitsi, S. P. Armes, *Langmuir*, 17, 4479(2001).
- 5) K. Yoshinaga, M. Chiyoda, H. Nishida, M. Komatsu, *Colloid Polym. Sci.*, 277, 479(1999); K. Yoshinaga, M. Chiyoda, H. Ishiki, T. Okubo, *Colloids Surf. A*, 204, 285(2002).
- 6) Y. Iwayama, J. Nakayama, Y. Taniguchi, M. Takasaka, K. Ito, T. Shinohara, T. Sawada, M. Yonese, *Langmuir*, 19, 977(2003).
- 7) K. Yoshinaga, K. Fujiwara, Y. Tanaka, M. Nakanishi, M. Takesue, *Chem. Lett.*, 32, 1082(2003).
- 8) M. A. A-Daous, A. Stein, *Chem. Mater.*, 15, 2638(2003).
- 9) 山中、林、村井、米勢、伊藤、澤田、第56回コロイド及び界面化学討論会講演要旨集、73(2003)。