均一サイズのマイクロゲルの合成と その凝集構造の制御

直径 10 nm~1 μ m のポリマーの微小球体（ミクロスフェア、マイクロゲル）の種類，合成法，固体中における単一系の規則的構造，二種混合系の構造，その化学的固定について述べ，さらに機能材料としての新しい展開に言及した。

福富 元

Takashi Fukutomi

馬 光輝

Guarg Hui Ma

東京工業大学工学部

1. はじめに

粒径分布幅の非常に狭い高分子の微小球体，いわゆるミクロスフェア，あるいは球体内で橋かけしたマイクロゲルは，現在では容易に得ることができる。大きさも nm から μ m の領域にわたる。これらの微小球体はすでに塗料，医科用材料，表面処理剤他多方面で利用されているが，ここでは特にこれらの微小球が集合してどのような構造体を形成するか，また機能材料としてこの集合体はどのような領域と関連し利用され得るかを主題にした研究の一端を紹介する。

以下順を追ってマイクロゲル溶液の調製，キャスト膜の構造，集合体の化学的固定について述べる。

2. ミクロな球状高分子の合成

粒径分布幅の狭い，球径 10 nm から 1 μ m のラテックス粒子を得る方法の中で特にエマルジョン重合，ソープフリー重合は重要である。その詳細は各々の文献^{1)~6)}あるいは成書⁷⁾に譲る。界面展開法⁸⁾や電解質ポリマーの橋かけ^{9),10)}によっても球状ポリマーが得られる。ラテックス粒子をもとにシード重合を行うと粒

子内部で相分離した球状粒子，異形の粒子を得ることもできる^{11),12)}。シーケンシャルコポリマーの形成するミセルのコア部を橋かけすると粒子外周（コロナ）と内部コアの成分が異なる球状ポリマーの調製も可能である^{13)~15)}。通常のエマルジョン粒子は直鎖ポリマーから成り溶媒に溶解するが，粒子内部を橋かけしたもの（マイクロゲル）はその形態を大きく変えることはない。この重合系において橋かけ剤であるジビニル体の割合を極端に大きくすると，高度の橋かけによって粒子はモノマーを取り込んで膨潤することができなくなる。このため粒子の生長は止まり粒子数が増加するという粒径制御の点で通常の乳化重合と異なる重要な結果が報告されている¹⁶⁾。表 1 に典型的な処方と得られた結果をまとめて示す。

3. 単一成分系の粒子配列

迅速な凝集では，凝集体のフラクタル次元が 1.7 となる例が多く，実験結果によく合致するモデルも提出されていて¹⁷⁾，この値から見る限り凝集体は相当粗な構造であると考えられる。一方透析によってエマルジョン中の電解質を取り除くと，粒子が規則的に配列した相（結晶相）とランダムに分散した相の二つが現れることは古くから良く知られている（Arder 転位）¹⁸⁾。この配列構造については金属顕微鏡や共焦点顕微鏡に

Preparation and Arrangement of Homogeneous Microgels

福富 元 東京工業大学工学部高分子工学科 (152 東京都目黒区大岡山 2-12) 教授，工博（写真左）

1965 年東工大大学院博士課程修了，1965 年東工大助手，1973 年助教授，1987 年教授。専門は高分子反応，誘導体の合成。

馬 光輝 同上，博士課程在学中（写真右）

1988 年群馬大工学部繊維高分子科卒，1988 年東工大大学院入学。マイクロゲルの調製・応用について研究中。〈趣味〉切手収集，編物

表 1 ソープフリー重合またはシード重合によるミクロゲルの合成

ミクロゲル(略号)	両親媒性試薬/モノマー	粒径
主成分	(v/v) または (g/l)	(nm)
St	(s-1) HEMA AAm/St (2/10-1/20)	170~300
MMA ^a	(s-2) HEMA 4VP/MMA (2/10-1/20)	100~380
4 VP	(s-3) 部分四級化 poly(4 VP) ^b /4 VP (0-1/10)	70~700
St/4 VP ^c	(ss) poly (St)/4 VP (1-4)	170~320

^a ミクロスフェア (ジビニルベンゼン無添加)

^b *p*-メチルスチレンとヨードメタンで部分的に四級化したもの

^c s-1 に 4 VP を添加し、二段階のソープフリー重合を行ったもの
重合: ジビニルベンゼン/モノマー, 1/10 (mol/mol), モノマー濃度, 1~20%, 水溶性アゾ開始剤使用, 温度 60~80°C. (St; スチレン, MMA; メチルメタクリレート, 4 VP; 4-ビニルピリジン, HEMA; ヒドロキシエチルメタクリレート, AAm; アクリルアミド.

よって, また最近では超小角 X 線散乱によって詳細な研究が行われ¹⁹⁾, また分光学的研究の結果, 溶液中では面心立方 (fcc) と体心立方 (bcc) の二つの配列構造が存在するという結果が得られている。

エマルジョン液を徐々に濃縮すると系全体が規則的に配列するか, あるいは迅速凝集と同様に粗な構造体になるか興味深く, 実際に検討した例を次に示す。

写真 1a は表 1 の試料 s-1 のキャスト膜の表面, 1b はへき開面の走査型電子顕微鏡写真 (SEM) であり表面の広い範囲にわたって, また膜の垂直方向全域にわたって粒子は規則正しく配列している。エマルジョン溶液中とは異なり固体の規則的な配列体を得るのに

試料は表 1 の s-1 (実線は 2 μ m)

a キャスト膜表面, b へき開面

写真 1 スチレン-HEMA 系ミクロゲルの SEM 写真

は特別な精製を必要としない (写真 1 は試料 s-1 の重合生成溶液をそのままキャストしたものである)。

規則的な構造体の粒子同志を, 例えば 4-VP の場合にはジハロ化合物で, 両親媒性モノマーとして AAm または HEMA を用いたものはグルタルアルデヒドを用いて橋かけすると粒子の配列構造が保たれたままマクロゲル化する。橋かけ条件を変えると粒子間空隙を残した, あるいは閉塞させた構造体を得ることができる (写真 2)。前者は孔径のそろった通路をもつ多孔体に相当する。粒子の充てん形態にもよるが通路の径は粒子径の 12~15% であり, 現在利用できる完全な球形の, また粒径のそろった粒子を用いると 20 Å の

写真 2 ミクロゲル間空隙を残した, また閉塞させた粒子間橋かけ体の SEM 写真
試料は表 1 の s-3 (実線は 2 μ m)

- a 乾燥したキャスト膜を気体のジプロモブタンで橋かけ
- b 水-エタノールで湿潤させたキャスト膜を, 四級化剤 *p*-クロロメチルスチレンのビニル基間で橋かけ

写真 3 角度を変えて観測したミクロゲル膜断面

試料は表 1 の s-3 (実線は 2 μ m)

a を撮影の後, 観測面を水平軸の回りに 15°回転させて b を撮影。∠ABC=120°, ∠BCD=90°

図 1 写真 3 から求めた
粒子間角度の分布

図 2 組成および粒径の異なる
マイクロゲル混合物の粒子間角度分布
写真 5 中の小-大-小
(球) 間の角度分布

通路から成る多孔体を得ることも可能である。

溶液中において粒子配列形態が 2 種存在することはすでに記した。後に述べるように 2 種の粒子の混合系では最近接粒子数が重要な意味をもつ。このためにその充てん形態を明らかにしておく必要があり、次のような測定を行った。倍率は一定にし角度を変えて試料へき開面の透過型電子顕微鏡写真を撮影する (写真 3 a, b)。この 2 枚の写真から各球の座標と隣合う 3 個の球がなす角度を決定できる。数百個の粒子について角度と出現頻度の関係を図 1 にまとめた。60, 90 および 120°に頻度のピークがあり、写真で粒子 A-B-C のなす角度は 120°, B-C-D のなす角度は 90°である。詳細は報文²⁰⁾に譲るがマイクロゲル球は fcc に充てんしていることが分かった。溶液の観測から考えると bcc 構造も存在してよいと考えられるが、現在まで確認はできていない。いずれにしても非常に簡単に、広範囲に規則正しく粒子の配列した構造体が調製できる結果を得た。

4. 異種粒子の混合体

異種のエマルジョン液を混合した場合にも粒子が規則的な配列をするかどうかは非常に重要な問題である。ここで異種という語には二つの意味があり、第一に同一の組成から成るが粒径の異なる場合、第二にその組成が異なる場合である。

同一の組成で粒径が異なる 2 種のエマルジョン液を混合した場合、液体中では粒子が最も密に充てんした配列形態が現れる結果が報告されている²¹⁾。これに対し、異種組成の粒子から成る混合エマルジョン液についての報告はない。

組成の異なる粒子の混合物が規則的な配列構造をとるかどうかは、最近接粒子数が多いか少ないか、言い替えば相の連続性と関係する。他の観点から考えると規則的配列は内部構造の均一さおよび規則正しさと直接関係するために重要である。このためいろいろな

方法によってキャスト膜中の粒子配列について調べた。

第一の検討方法は次のようである。球体の一方をミクロスフェア、他の球体をお互いに橋かけ可能なマイクロゲルとし、この各々のエマルジョン液を混合しキャストする。次いで粒子同志を橋かけした後ミクロスフェアを適当な溶媒で溶かし出す。表 1 のような処方によって得たほぼ同一粒径のミクロスフェアとマイクロゲル混合物をテフロン膜上にキャストし、上記のように処理、つまりミクロスフェアの 4-VP 部および 4 VP-マイクロゲル間をジプロモブタンによって橋かけした後、ミクロスフェア中の PMMA を溶出させた。このフィルム表面の SEM を写真 4 に示す。写真 a が表面の、b がテフロンと接する面である。この写真を見るとマイクロゲルは橋かけによってその球形を失い均質なフィルムになっていること、4-VP はテフロン面側に偏在し、橋かけしていない内部の PMMA は橋かけした 4-VP に富む表皮を破って溶出していること、各球は部分的に単層平面に配列しこの平面内で最密な構造をとっているらしいこと、この単層平面配列ドメインは異種の球から成るドメインと交互に入れ替わって重なっているらしいことが分かる。表面の SEM 写真から推定されるこの内部構造を、破断面の SEM および TEM によって確認した。写真 4 a', b' には明らかに層状の構造が交互に入れ代わって重なっているのが認められる。

組成と粒径の両方を変えた場合の配列状態を知るために、単一成分の場合に適用した角度分布による方法で検討した。SEM 写真 5 は、組成が異なり、大きさにも極端な差がある 2 種の粒子 (試料 s-3; 球径 700 nm と、試料 ss; 球径 280 nm) の混合キャスト膜のへき開面である。最も規則性を認め難いと考えられる小球-大球-小球のなす角度の分布を図 2 に示した。明らかにこの頻度分布には特定の角度にピークが認められ、混合系の粒子配列にはある程度の規則性があるこ

写真 4 ミクロゲル混合キャスト膜の電子顕微鏡写真

試料は表 1 の s-2 と s-3 (実線は 2 μm) a 表面の SEM, b テフロン膜に接する表面の SEM [poly(4-VP) 部をジブロモブタンで橋かけ後 poly(MMA) 部を溶媒抽出した試料, 実線は 2 μm], a' へき開面の SEM, b' へき開面の TEM (実線は 5 μm)、混合比 1/1

写真 5 組成および粒径の異なるミクロゲル混合キャスト膜の表面
試料は表 1 の試料 s-3 (粒径 700 nm) と ss (粒径 280 nm) (実線は 2 μm)

とを示している。構造の詳細については現在検討中である。

5. おわりに

機能材料として見ると、微小球集合体とミクロ相分離体とは密接に関連していると考えられる。シーケンシャルコポリマーのミクロ相分離構造として、橋本, Aggarbar らによって通常の構造のほかにテトラポット構造あるいは車輪構造を元素とする形態が存在することが明らかにされている^{22),23)}。これらの構造の特徴は、各成分の相が連続し等方的な性質を示すことにあると考えられる。シリンドラー、ラメラのように相は連続はしているが異方性を示す構造とは根本的に異なる。われわれは 2 種のミクロゲルを混合すれば連続、等方的な構造体を得る別の方法となり得るのではないかと考えている。紙面の都合でこの考えに沿った研究は別の発表を参照されたい²⁰⁾。結論として高分子微小球体を利用すると、従来のブロック・グラフト共重合体から出発する方法に加えてさらに多様なミクロ相分離構造体を調製できる可能性があると考えられる。

文 献

- 1) W.O. Baker: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 511 (1949)
- 2) V.E. Shashoua, R.G. Beaman: *J. Polym. Sci.*, **33**, 101 (1958)
- 3) Y. Ch. Yu, W. Funke: *Angew. Makromol. Chem.*, **106**, 187 (1982) および引用文献
- 4) H. Kawaguchi, H. Hoshino, H. Amagasa, Y. Ohtsuka: *J. Colloid Int. Sci.*, **97**, 465 (1984)
- 5) F. Hoshino, H. Kawaguchi, Y. Ohtsuka: *Polymer J.*, **19**, 383 (1987) および引用文献
- 6) M. Nomura: *Kobunshi* **36**, 680 (1987)
- 7) 例えば, 北原文雄, 古沢邦夫: 最新コロイド化学, 講談社サイエンティフィック, (1990)
- 8) J. Kumaki: *Macromolecules*, **19**, 2258 (1986)
- 9) G.H. Ma, T. Fukutomi: *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1451 (1991)
- 10) T. Fukutomi, Y. Imori, R. Saito, K. Ishizu: *J. Appl. Polym. Sci.*, in press
- 11) 大久保政芳: 高分子, **40**, 704 (1991)
- 12) 星野 太, 中野 誠, 柳原 壮: 第 6 回高分子ミクロスフェア討論会講演要旨集, p.16 (1990)
- 13) M.H. Park, K. Ishizu, T. Fukutomi: *Polymer*, **30**, 202 (1989)
- 14) R. Saito, K. Ishizu, T. Nose, T. Fukutomi: *J. Polym. Sci. Pt. A, Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1793 (1990)
- 15) R. Saito, K. Ishizu, T. Fukutomi: *Polymer*, **31**, 679 (1990); **32**, 531 (1991); **32**, 2258 (1991)
- 16) 橋谷茂雄, 松尾斗伍郎: 第 39 回高分子討論会予稿集 **39**, [7], 2192 (1990)
- 17) 松下 貢: 形・フラクタル, サイエンス社 (1986) および引用文献
- 18) 蓮 精: 表面, **14**, 15 (1976) および引用文献
- 19) 伊勢典夫: 高分子学会年次大会講演予稿集, **40**, [1], 23, (1991); H. Matsuzaki, N. Ise: *Kobunshi* **40**, 462 (1991)
- 20) 馬 光輝, 中村光男, 福富 元: 高分子討論会予稿集 (1991), *Macromolecules*, 投稿中
- 21) 嘉村茂邦, 蓮 精: 表面, **21**, 247 (1983)
- 22) T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai: *Macromolecules*, **13**, 1237 (1980)
- 23) M.J. Folkes ed.: *Processing and Properties of Block Copolymers*, Elsevier (1985)