ポリマー/無機酸化物ハイブリッド微粒子の新展開

A New Development of Polymer/Metal oxide Hybrid Particles

吉永 耕二

Kohji Yoshinaga

Keywords : Hybrid particle, Surface modification, Inorganic particle, Polymer silane, Polymerization

1. はじめに

近年、有機化合物と無機超微粒子の複合化による超微細構造制御に基づく新規材料開発が興味を集めている。これについては、最近のコロイド化学や界面化学の発達により、高度にサイズが制御され、しかも粒径分布が狭い無機微粒子の調製¹⁾が可能になったことも大きな要因になっている。この複合化については、有機物との親和性を向上させるために、無機微粒子表面性質の改質が必要になってくる。この無機微粒子の表面性質の制御は、化粧品、半導体、触媒、塗料、食品などの広い範囲の分野において、長年にわたる重要な技術課題でもある。これらの多くの場合、無機微粒子と有機物やポリマー間の親和性を向上させるために、界面活性剤が用いられてきた^{2~4)}。これに対して、ポリマーによる表面改質は、少ない分子数、すなわち、低濃度で大きな効果が期待できる。このことは、化学物質による環境汚染の観点からすると極めて重要なことである。

これまで、無機微粒子の有機または水溶性媒体中への分散性の向上は、親水基をもつポリマー電解質の吸着によって達成されている。特に最近、コロイド微粒子へのポリマー電解質の吸着は、微粒子の規則的配列層からなる多層積層が注目を集めている^{5~8)}。しかし

ながら、無機微粒子の分散溶液中にこれらのポリマー分散剤が存在すると、それらを用いての機能化あるいは高精度のデバイス作成において問題が生じる恐れがある。したがって、このようなポリマー/無機複合微粒子の高度利用におけるポリマー修飾は、共有結合を介して行うことが要求されることがある。著者らは、これまでに無機コロイド微粒子をいろいろな方法を用いてポリマー修飾を行い、微粒子の分散性の向上や機能化を行ってきた。無機粉体微粒子とコロイド微粒子のポリマー修飾における最も重要な相違点は、後者の場合には粒子間凝集が生じないような雰囲気でのポリマー修飾反応を行う必要があることである。本稿では、それらの相違点を考慮して、粉体微粒子に応用可能なポリマー修飾法を解説し、無機微粒子のポリマー修飾による機能化について記述する。

2. ポリマーによる表面修飾

2.1 表面での反応

無機微粒子表面の官能基とポリマー末端官能基の反応による表面修飾は、最も簡便な方法である。この場合、ポリマー末端基は、無機微粒子表面上の官能基と反応するための十分な活性を有していることが必要である。この方法の利点は、リビング重合による合成によって、分子量を制御したポリマーを用いることができることである。一般には、無機化合物表面上には官能基として水酸基が存在しているので、ポリマー末端のイソシアナート、アルコキシシラン、クロロシランと反応してポリマーをグラフトすることができる(図1)^{9, 10)}。また、これとは反対に、アルコキシシランカップリング剤との反応による無機粒子表面上ヘイソシアナート基、アミノ基あるいは酸無水基を導入して、それぞれ水酸基、カルボキシル基あるいはアミノ基¹⁷⁾を末端にもつポリマーと反応させることができる(図

2002年6月13日受付

九州工業大学工学部物質工学科

(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1) TEL 093-884-3316

<著者紹介>

昭和48年熊本大学大学院修士課程修了、熊本大学助手、九州工業大学助手、助教授を経て、平成10年より同大学教授、工学博士。専門：高分子化学、無機酸化物コロイド微粒子のポリマー修飾による機能化の研究。現在、この研究の一環として、光触媒、フォトリソグラフィの作製等を研究している。

図1 無機粒子表面とポリマーの反応によるグラフト

1)⁹⁻¹¹⁾。しかし、コロイド粒子の場合、クロロシランを用いての官能基導入は反応中に発生する塩化水素の作用で粒子の凝集を招くために不適当である。このアルコキシシランによる無機粒子の表面修飾は、シリカ、酸化チタニウム(IV)、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム(IV)、酸化スズ(IV)、酸化ニッケル(II)には有効であるが、酸化ホウ素、酸化鉄(III)および炭酸カルシウムの表面修飾には安定な結合を生成しないので、適用できない。ポリマーアルコキシシランの合成は、図2に示す二つの方法で比較的簡便な方法によって合成できる^{12, 13)}。

無機微粒子表面の水酸基とポリマーシランの反応は比較的温和な条件下で行うことができる。例えば、粒子径が550nmのコロイダルシリカ(0.5g)を数平均分子量26,000の末端トリメトキシシリル基をもつポリスチレン(PST-Si(OMe)₃) 0.1gを50cm³の1,2-ジメトキシエタン中で70℃、3時間加熱すると、115mg/gのポリスチレンが結合したシリカ(PST/SiO₂)を得ることができた¹²⁾。この反応において、効率よく反応を行うためには、溶媒に水と混和して、しかもポリマーに対して良溶媒を用いることである。この修飾方法は、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリオキシエチレン、ポリ(無水マレイン酸-スチレ

図2 ポリマーシランの合成

図3 無水マレイン酸を含むポリマーシランによるコロイダルシリカの表面修飾

ン(P(MA-ST))などの疎水性または両親媒性ポリマーの無機微粒子への結合に対して有効であるが、ポリアクリル酸やポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーの修飾に対しては、不向きである。これに関連して、興味深いことは、無水マレイン酸を構成単位にもつポリマーシランがコロイダルシリカとの反応(図3)において特異的な反応性を示したことである^{13, 14)}。図4に、アセトン中で反応系に加えたポリ(無水マレイン酸-スチレン)-トリメトキシシラン(P(MA-ST)-Si(OMe)₃)とコロイダルシリカ(10, 45および120nm)へ結合したP(MA-ST)量のプロットを示す。10および45nmシリカとの反応では、このポリマーシラン濃度 $0.5 \times 10^{-23} \text{ mol/nm}^2$ 以下では高効率で結合し、最大で3.4分子/nm²のP(MA-ST)が結合した。これは120nmのコロイダルシリカへの結合量(0.30分子/nm²)よりもかなり高いという結果が得られた。これは、10および45nmシリカ表面の高活性水酸基とP(MA-ST)-Si(OMe)₃の反応特異性に起因していると考えられる。また、最近になって、無機表面からのリビング

図4 P(MA-ST)-Si(OMe)₃とコロイダルシリカの反応における供給濃度とグラフト量の関係¹⁴⁾
 ○: 10nm, ●: 45nm, ▲: 120nm

図5 無機粒子表面へのアゾ基および過酸化基の導入と表面でのラジカル重合

ラジカル重合によるポリマーのグラフトでは、そのポリマー鎖どうしの立体反発のために、最大0.7分子/ nm^2 にしかならないことが報告されている¹⁵⁾。したがって、この無水マレイン酸からなるポリマーシランによるコロイダルシリカ微粒子の表面修飾では、このポリマーシランが加水分解されて生成したオリゴマーが結合していることが考えられる。これについては、固体 ^{29}Si CP/MAS-NMRスペクトルからもオリゴマーの結合を支持する結果が得られている¹⁴⁾。さらに、この無水マレイン酸基を構成単位にもつポリマーによる表面修飾の利点は、一次修飾後、さらに他の官能基の導入およびポリマー鎖間の架橋が可能になることである^{13, 16, 17)}。このポリマーシランの反応特異性は、ポリマー鎖の疎水性のバランスと溶媒極性のバランスで達成されていると推測されるので、無機微粒子の表面修飾に広く応用できると考えられる。

2.2 ラジカル重合

ラジカル重合を用いる無機微粒子表面のポリマー修飾は、簡便な方法の一つである。この方法では、粒子表面へアゾ基または過酸化基を共有結合または化学吸着を介して導入し、溶液中でモノマーとラジカル開始剤を加熱して、ラジカル重合を行う方法である(図5)^{9, 18-20)}。多くの場合、これらのラジカル発生種を結合するための足がかりとなる表面官能基は、無機表面上の水酸基のことが多く、表面に水酸基をもつ粉末無機粒子の表面修飾に広く応用できる。前述したように、粉末試料ではこの開始基を導入するときの反応操作において、乾燥過程やpHを幅広く変えられるが、コロイド粒子など凝集しやすい微粒子を用いるときは、これらの操作条件の範囲は限られる。著者らは²¹⁾、単分散コロイダルシリカ(550nm)をエタノールまたはテトラヒドロフラン中に分散させて、2, 2'-アゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩(AAP)を表面へ吸着させて、85℃においてスチレンの重合を行ったところ(図6a)、100mg/g程度のポリスチレン(PST)を吸着したPST/シリカを得ることができることを見出した。この場合、粒子表面でラジカル種が生成してポリマーが成長し、その後バルク中で生成したポリ

図6 カチオン性重合開始剤(a)、およびカチオン性モノマーまたはマイクロモノマー(b)を用いた無機粒子表面でのラジカル重合

マー鎖が表面へ集合する過程が提案されている。この方法は、PMMAおよびポリ(メタクリル酸2-ヒドロキシエチル)修飾にも応用できることを報告している²¹⁾。

また、表面へビニル基を共有結合または化学吸着を介して導入して、溶液中で親水性モノマーとラジカル開始剤を加熱して、ラジカル重合を行う方法も行われている。この方法は、前述のラジカル開始基を導入する方法より簡便である。著者らは^{22, 23)}、カチオン性ビニル化合物あるいは末端に重合性ビニル基をもつポリ(N-ビニルピロリドン)を分散溶液中で粒子表面上に吸着させて、親水性ビニル化合物とラジカル開始剤とともに加熱して重合する方法によって、コロイダルシリカ表面をポリマーでコーティングすることが可

図7 カチオン性モノマーと架橋剤の共重合によるコロイダルシリカの表面修飾で得られた複合粒子のSEM写真²⁴⁾

能であることを報告した(図6b)。図7に、このカチオン性モノマーと架橋剤の共重合によって得られたポリマー修飾シリカのSEM写真を示す²⁴⁾。この方法は、特に表面水酸基が少ない無機微粒子表面のポリマーコーティングに有効であり、炭酸カルシウムおよびフェライト微粒子のポリマー修飾も可能であった^{24, 25)}。これらの場合、カルボキシル基をもつビニルモノマーとトリビニル化合物の共重合によって、架橋ポリマーでコーティングができ、しかも表面にカルボキシル基を100 $\mu\text{mol/g}$ (約1.3個/ nm^2)程度導入することも可能であった²⁵⁾。また、グラファイトおよびカーボンブラックの表面修飾では溶液中で成長ラジカル種をトラップしてポリマーをグラフトする方法も報告されている²⁶⁾。しかしながら、一般にラジカル重合による無機微粒子表面のポリマーコーティングでのポリマー量およびその分子量を定量的に制御することは困難である²⁷⁾。

最近になって、ビニル基を有するシランカップリング剤で表面修飾したコロイダルシリカ微粒子を含む分散溶液中でのラジカル重合によるポリマーカプセル化微粒子の調製法が報告されている²⁸⁾。また、無機微粒子表面での原子移動リビングラジカル重合によるポリマーグラフトが注目を集めている²⁹⁾。この方法は、グラフト時にポリマー鎖長を制御できるので、精密ハイブリッド微粒子の調製法として有望な方法である。

2.3 イオン重合

無機粒子表面でのポリマーグラフトは、カチオン重合によっても行うことができる。シリカあるいは酸化チタン表面へアシリウム過塩素酸塩、スルホニウム塩、ピリジニウム塩あるいは活性塩化物を導入し、つづくスチレン、環状エーテル、環状アセタールおよびラク톤のカチオン重合によるポリマーグラフトが報告されている^{9, 30, 31)}。最近、Spangeら³²⁾は、シリカ粒子上にジ(p-メトキシフェニル)メチル塩化物などのアリールメチル塩化物を導入し、ビニルエーテル、ビニルフランおよびシクロペンタジエンのカチオン重合によるポリマーグラフトを報告している。この重合では、アリールメチル塩化物と粒子表面水酸基の反応によって生成した安定なカチオン種にオレフィンが挿入して、ポリマー鎖が成長するという機構が提案されている。また、Tsubokawaらは³⁰⁾、粒子表面でのラジカル重合によってグラフトしたポリマー鎖の分子量は、カチオン重合によるそれらよりも大きくなることも報告している。

一方、アニオン重合による無機粒子表面へのポリマーグラフトは、一般には成長アニオン種の反応性が高いために、限られた反応条件下でのみ可能である。無機粒子表面へカルボキシレート塩を導入し、エポキシドと酸無水物のアニオン共重合³³⁾、およびシリカやガラス繊維表面をブチルリチウムで処理して、表面にリチウムシラノレートを生成させてヘキサメチルトリスロキサンのアニオン重合³⁴⁾を行ってポリマーをグラフトしたという報告がある。

3. ポリマー修飾微粒子の性質および機能

3.1 分散性

ポリマー修飾無機微粒子を用いて機能材料を設計するとき、分散媒体中での安定性を支配する因子を明確にする必要がある。この点を明らかにするために、コロイダルシリカ(120nm)表面にP(MA-ST)をグラフトし、二次ポリマー鎖を導入して、低極性溶媒中での分散性を支配する因子を調べた^{35, 36)}。このグラフトでは、アミノ末端二次ポリマー鎖をP(MA-ST)の無水マレイン酸部位への共有結合によって行った(図8)。図9に、メタノール-酢酸エチル混合溶媒中でのポリアクリル酸メチル(PMA)およびPMMAを二次グラフトしたP(MA-ST)/SiO₂の分散-凝集現象の測定結果を示した³⁶⁾。この分散-凝集現象は、複合粒子を0.1wt%含む分散溶液の500nmにおける分光光度計での吸光度(濁度)によって評価された。この複合粒子系では、分子量10000以上の比較的長いPMAおよびPMMA鎖がP(MA-ST)/SiO₂へ結合すると、50vol%以上のメタノールを含む混合溶媒中で凝集することが観測された。この凝集は、メタノール含有量が高くなると粒子表面のポリマー鎖の低極性-低極性相互作用が大きくなって誘発されたもので

図8 P(MA-ST)/SiO₂(120nm)への二次ポリマー鎖のグラフト

図9 酢酸エチル-メタノール混合溶媒中でのポリ(アクリル酸メチル) (PMA) およびポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA)-修飾 P(MA-ST)/SiO₂ (120nm) の分散性³⁶⁾

ある。また、ポリメタクリレートを P(MA-ST)/SiO₂ へ結合させ、この系での粒子の分散性を調べたところ、この分散性はエステル基のメチレン鎖長に依存しないことが報告されている³⁶⁾。特に興味あることに、PMA-グラフトした複合粒子はメタノール含有量 60vol% 付近で凝集するが、70vol% 以上のメタノール含有溶液中で再び分散するという結果が得られた。この高メタノール域での分散性の向上は、メタノール含有量の多い混合溶液中でのグラフトポリマー鎖のカルボキシル基の解離による静電的反発に基づいていると推測される。したがって、この系の複合粒子の有機溶液中での分散性は、グラフトポリマー鎖の低極性-低極性相互作用と表面カルボキシル基どうしの静電相互作用の兼ね合いによって支配されることが示唆された。さらに、PST を P(MA-ST)/SiO₂ へグラフトすると、PMA および PMMA のグラフトの場合と異なり、分子量 21000 の PST をグラフトした粒子は、メタノールを 90vol% 含む溶液中でも沈降しなかった³⁶⁾。これは、この混合溶媒中で負に強く帯電していることに起因していることが明らかになったが、なぜ PST-P(MA-ST)/SiO₂ が負に強く帯電しているかは、いまのところ不明である。

3.2 ゼータ電位の制御

微粒子のゼータ電位は、分散溶液中での安定性の指標の一つである。したがって、機能性材料として有機/無機ハイブリッド微粒子を用いるとき、そのゼータ電位の制御が非常に重要になってくる。コロイド粒子は通常、電気二重層を通しての静電的反発によって溶液中に安定に分散している。したがって、ポリマー電解質の微粒子表面への吸着に基づく表面電位の制御は、しばしば粒子間凝集や沈降を誘発する。その観点からも、共有結合を介してのポリマー電解質の結合による表面電位の制御は効果的な方法と考えられる。

著者らは³⁷⁾、コロイダルシリカへの二段ポリマー修飾法によって、表面電位の制御を行った^{37, 38)}。P(MA-ST)/SiO₂ へのビオロゲンオリゴマーの結合によって、pH7 の緩衝溶液中およびエタノール中で -15~-7mV の範囲で制御可能であることを報告した。また、トリフェニルホスホニオポリスチレン (PST-PPh₃⁺Cl⁻) を P(MA-ST)/SiO₂ へ結合させると、エタノール中で最大 +23mV を示すシリカ微粒子を得ている (図10)³⁸⁾。さらにこの場合、この系の複合微粒子のゼータ電位は、PST-PPh₃⁺Cl⁻ の分子量に依存し、5000~6000 で最大値を与えた。特に注目すべきことは、PST-PPh₃⁺Cl⁻-P(MA-ST)/SiO₂ のエタノール分散溶液へ NH₄Cl を添加すると、その濃度 1×10⁻⁴mol/dm³ 付近で最大値を示したことである (図11)。この現象は、おそらく塩添加による表面ポリマーの収縮に基づく表面電荷密度の増大と、塩添加による電気二重層の厚さ (Debye 長) の低減の兼ね合いによって発現したものと考えられている。

3.3 光触媒反応

無機コロイド微粒子は、触媒調製やその前駆体として広く用いられている。特に、最近メタルやクラスターのナノ粒子がバルク結晶とは異なる触媒性質を

図10 P(MA-ST)/SiO₂ へのトリフェニルホスフィニオポリスチレン (PST-P*Ph₃Cl⁻) の結合

図11 エタノール中でのPST- $P^+PH_3Cl^-$ -P (MA-ST)/ SiO_2 のゼータ電位に及ぼす NH_4Cl の添加効果³⁸⁾
 $PST-P^+PH_3Cl^-$ の分子量(結合量);
 3700 (213mg/g) (+),
 6400 (261mg/g) (○),
 11400 (229mg/g) (□),
 18000 (261mg/g) (△)

示すために注目を集めている。ほとんどの場合、これらのナノ粒子はポリマー共存下で調製されており、粒子径の制御や分散溶液中での安定化に寄与している^{38~41)}。このように無機超微粒子とポリマーのハイブリッド体は、新しいタイプの触媒開発への端緒となると期待されている。

著者らは⁴²⁾、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)へグラフトした $[RuCl_2(2,2'-bipyridyl)_3]$ ($[RuCl_2(bpy)_3]$)を、共有結合を介してコロイダルチタニア(100nm)表面へ導入し、この複合粒子が可視光照射下で電子受容体への電子移動に対して触媒作用を示すことを見出した。このチタニア複合微粒子は、水溶液中で安定に分散状態を保つことから、水溶液中に存在する毒性物質や有害物質の光分解触媒として期待さ

図12 Ru(II)-(2,2'-ビピリジル)錯体をグラフトしたポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)によるコロイダルチタニア(100nm)の表面修飾⁴³⁾

図13 可視光照射下でのRu(II)-(2,2'-ビピリジル)錯体を導入したコロイダルチタニアの光触媒作用

れる。この触媒は、まずP(MA-ST)/ SiO_2 へbpyを側鎖にもつポリマーを結合して、その後、配位子置換によって $[RuCl_2(bpy)_3]$ をグラフトして調製された(図12)。この光触媒反応では、その触媒活性はpH7緩衝溶液中で電子共与体のエチレンジアミン四酢酸(EDTA)の共存下、チタニア複合粒子を含む分散溶液へ可視光を照射して、メチルビオロゲン(MV^{2+})からそのカチオンラジカルの生成反応における変換によって評価されている(図13)。この光触媒反応における量子収率は、グラフトしたRu(II)錯体量とともに増大し、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)の分子量にも依存し、最大1.52%であった(表1)⁴³⁾。また、この光触媒反応では、光励起した $[RuCl_2(bpy)_3]$ の電子が直接 MV^{2+} へ電子移動する過程と、チタニア表面を経由して移動する間接経路が存在することが示され、電子受容体 MV^{2+} の低濃度域では後者の経路が優先して起っていることが明らかにされた。

3.4 有機溶媒中でのコロイド結晶形成

ある粒子径範囲の単分散球状コロイド粒子は、水溶液やアルコール分散溶液中で結晶構造を形成することが知られている⁴⁴⁾。この粒子配列、すなわちコロイド結晶化、は脱イオンによる粒子近傍の電気二重層の広がりに基づく静電的反発に起因することが報告されている⁴⁵⁾。もし、このコロイド結晶を有機媒体中で形成させ、その溶液を重合反応などで固化できれば、粒子が三次元に配列した複合物の調製が可能になる。このような粒子配列マトリックスは、最近フォトリソグラフィ材料として注目されている^{46, 47)}。

粒径136nmのコロイダルシリカから調製したP(MA-ST)/ SiO_2 をアセトニトリルやアセトンなどの強極性有機溶媒中に分散させると、数分のちにBragg

表1 可視光照射下での $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_3]$ -ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)
(PMOZO)/チタニア触媒の光触媒作用^{a, 43)}

コロイダル粒子	PMOZOの分子量	配位 $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_3]$ 量		量子収率
	10^3	$10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	Ru-atom nm^{-2}	%
チタニア	1.5	0.36	1.44	0.84
	5.0	0.87	3.49	0.32
	5.0	1.17	4.71	0.53
	5.0	2.33	9.38	1.53
	14.0	2.43	9.80	0.69
	4.0	2.18	8.79	0.94
シリカ	14.0	1.34	3.64	0.10

a 反応条件：複合粒子, 0.3mg; $[\text{MV}^{2+}]$, 10mM; EDTA, 20mM; NaCl; 10mM; pH7
バッファー; 照射時間 (Xenon ランプ 500W), 6min.

表2 有機溶媒中での P(MA-ST)/ SiO_2 , PST/ SiO_2 , および PMMA/ SiO_2 のコロイド結晶化における
臨界体積分率 (ϕ_0)^{a, 49)}

溶 媒	誘電率	ϕ_0			
		未修飾粒子	P(MA-ST)/ SiO_2	PST/ SiO_2	PMMA/ SiO_2
アセトリル	37.5	0.021 ± 0.001	0.013 ± 0.001	— ^b	0.023 ± 0.001
N, N-ジメチルホルムアミド	36.7	0.070 ± 0.003	0.050 ± 0.002	—	—
ニトロベンゼン	34.7	—	0.050 ± 0.002	0.060 ± 0.002	—
メタノール	32.6	0.045 ± 0.002	—	—	—
エタノール	24.6	0.074 ± 0.003	—	—	—
アセトン	20.7	0.035 ± 0.001	0.026 ± 0.001	—	0.053 ± 0.002
イソプロピルアルコール	19.9	0.084 ± 0.003	—	—	—
アセトニトリル		0.021 ± 0.001	0.042 ± 0.002	—	0.055 ± 0.002

a 結合ポリマー量: P(MA-ST) ($M_n=5700$)/ SiO_2 , 90.2mg/g; PST ($M_n=24000$)/ SiO_2 , 24.8mg/g;
PMMA ($M_n=24000$)/ SiO_2 , 49.8mg/g.

b “—” は, 結晶形成が観測されなかったことを示す.

反射に基づく光彩色の散乱光が観測された⁴⁸⁾。表2に, P(MA-ST)-, PMMA-, および PST-修飾シリカのコロイド結晶形成に対する臨海体積分率 (ϕ_0) を示す^{48, 49)}。また, コロイド結晶の典型的な写真を図14に示した。このポリマー-修飾シリカのコロイド結晶形成は, 共通して高極性で, しかもグラフトポリマーに対して良溶媒中で生じた。しかしながら, この結晶形成に関しては, 溶媒とグラフトポリマーの組み合わせが存在することが見出されているが, その理由についてはいまだ明らかではない。アセトニトリル中, P(MA-ST)/ SiO_2 の分散溶液中に NH_4PF_6 を加えると, ϕ_0 は増大し, この塩濃度以上では, 結晶は消失することから, ポリマー-修飾シリカの有機溶媒中でのコロイド結晶は, 水溶液中でのコロイダル粒

図14 P(MA-ST)/ SiO_2 を含むアセトニトリル分散溶液 (a) とそのコロイダル結晶化 (b)⁴⁹⁾

図15 コロイド結晶化における体積分率 (ϕ) と粒子間距離の関係⁴⁹⁾

実線：細密充填を仮定した、 ϕ に基づく計算値。P (MA-ST) / SiO₂; $M_n = 6700$ (80.0mg/g) (○), $M_n = 6700$ (18.0mg/g) (●), PST / SiO₂; $M_n = 11000$ (34.4mg/g) (▲), $M_n = 28000$ (29.3mg/g) (△), PMMA / SiO₂; $M_n = 11000$ (34.4mg/g) (□), $M_n = 15000$ (32.9mg/g) (□), $M_n = 21300$ (52.6mg/g) (■)

子と同様に静電的な反発によって形成されていることが明らかにされた。図15は、アセトニトリル中P (MA-ST) / SiO₂の体積分率 (ϕ) とコロイド結晶中の粒子間距離をプロットしたものである⁴⁹⁾。ここで、実線は粒子の最密充填を仮定して、体積分率から計算した値である。この図において、実測値と計算値がよく一致していることが分かる。この関係とグラフトポリマーの分子量から、粒子間反発を生起している電気二重層は、この表面ポリマー鎖よりかなり遠くまで達

していることが明らかになった。さらに、このポリマー-修飾シリカの有機溶媒中でのコロイド結晶弾性率は、水溶液中の末修飾粒子のそれらに比べ、かなり低いことなども報告されている⁵⁰⁾。有機溶媒中でのこのコロイド結晶の、メタクリル酸メチルのラジカル反応によるゲル化による固定化の研究も進められている⁵¹⁾。

4. おわりに

無機微粒子のポリマー修飾およびその機能化について述べた。最近、粒径が高度に制御されたいろいろな無機微粒子が供給されるようになり、これらの微粒子のポリマー修飾による複合化は、無機化合物の化学的性質や微粒子の形状を利用した新しい複合材料の開発という観点から観ると、非常に魅力的なものである。したがって、無機粉末あるいはコロイド微粒子のポリマー修飾では、いずれの場合も粒子間凝集を誘発せず効果的にポリマーが結合する反応や、その条件の設定と機能を発現させるためのポリマー分子の設計がキーポイントになってくる。今後、ナノメートルサイズの無機超微粒子とポリマーのハイブリッドによって、無機化合物特有の性質を利用し、かつ、量子サイズ効果が発現するような機能性材料の開発が可能になると考えられる。また、有機溶媒中でのコロイド結晶形成にみられるような、ハイブリッド微粒子間の弱い相互作用の粒子表面へグラフトしたポリマー鎖を介しての制御は、粒子の三次元配列あるいは自己集積制御へと発展する可能性を有しており、今後の展開が期待される。

References

- 1) Sugimoto, T.: "Fine Particles-Synthesis, Characterization, and Mechanism of Growth", Macel Dekker, New York (2000)
- 2) Napper, D. H.: "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press, London (1983)
- 3) Fleer, G. J., M. A. C. Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove and B. Vincent: "Polymers at Interfaces", Chapman & Hall, London (1993)
- 4) Bijsterbosch, I., H. D., M. A. C. Stuart and G. J. Fleer: "Effect of block and graft copolymers on the stability of colloidal silica", *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 37-42 (1999)
- 5) Moriguchi, Y., Teraoka, S., Kagawa and J. H. Fendler: "Construction of nanostructured carbonaceous films by the layer-by-layer self-assembly of poly (diallyldimethylammonium) chloride and poly (amic acid) and subsequent pyrolysis", *Chem. Mater.*, **11**, 1603-1608 (1999)
- 6) Cassagreau, T., F. Guerin and J. H. Fendler: "Preparation and characterization of ultrafine films layer-by-layer self assembled from graphite oxide nanoparticles and polymers", *Langmuir*, **16**, 7316-7324 (2000)
- 7) Carso, F., M. Spasova, V. S. - Maceira and L. M. L. - Marzán: "Multilayer assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloidal templates", *Adv. Mater.*, **13**, 1090 (2001)
- 8) Hattori, H.: "Two-step assembly technique for preparation of polymer-particles composite film", *Thin Solid Films*, **385**, 302-306 (2001)
- 9) 坪川紀夫: "グラフト重合による無機超微粒子表面の機能設計", 表面, **28**, 286-298 (1990)
- 10) Deschler, U., P. Kleinschmit and P. Panster: "3-

Chloropropyltrialkoxysilanes - Key intermediates for the chemical production of organofunctionalized silanes and polysiloxanes", *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **25**, 236-252 (1986)

- 11) 吉田博, 池野正行: "シランカップリング剤による表面改質", **21**, 157-167 (1983)
- 12) Yoshinaga, K., R. Horie, F. Saigoh, T. Kito, N. Enomoto, H. Nishida and M. Komatsu: "Modification of mono-dispersed silica colloid particles with polymer silane coupling agents", *Polym. Adv. Technol.*, **3**, 91-93 (1992)
- 13) Yoshinaga K. and K. Nakanishi: "Efficient introduction of carboxyl group and simultaneous cross-linking on mono-dispersed silica composite particles modified with alternate copolymers composed of maleic anhydride segment", *Composite Interfaces*, **2**, 95-103 (1994)
- 14) Yoshinaga, K., Y. Tani and Y. Tanaka: "Surface modification of the colloidal silica with copolymer silane-coupling agents composed of maleic anhydride", *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 85-89 (2002)
- 15) Yamamoto, S., M. Ejaz, Y. Tsujii and T. Fukuda: "Surface interaction force of well-defined, high-density polymer brushes studied by atom force microscopy. 2. Effect of grafting density", *Macromolecules*, **33**, 5608-5612 (2000)
- 16) Yoshinaga, K., K. Nakanishi, Y. Hidaka and H. Karakawa: "Cross-linking of polymer layer on mono-dispersed poly (maleic anhydride-styrene) - modified colloidal silica on the surface", *Composite Interfaces*, **3**, 231-241 (1995)
- 17) Yoshinaga K. and T. Kobayashi: "An effective cross-linking of polymer layer on monodisperse. Poly (maleic anhydride-styrene) - modified colloidal silica particles and properties of the composite", *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 1115-1120 (1997)
- 18) Laible, R. and K. Hamann: "Formation of chemically bound polymer layers on oxide surfaces and their role in colloidal stability", *Adv. Colloid Interfaces Sci.*, **13**, 65-99 (1980)
- 19) Tsubokawa, N. and H. Ishida: "Graft polymerization of methyl methacrylate from silica initiated by peroxide groups introduced onto the surface", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 2241-2346 (1992)
- 20) Tsubokawa, N., Y. Shirai, H. Tsuchida and S. Handa: "Photografting of vinyl polymers onto ultrafine inorganic particles: Photopolymerization of vinyl monomers initiated by azo groups introduced these surfaces", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 2327-2332 (1994)
- 21) Yoshinaga, K., T. Yokoyama, Y. Sugawa, H. Karakawa, N. Enomoto, H. Nishida and M. Komatsu: "Preparation of monodispersed polymer-modified silica particles by radical polymerization using silica colloid and introduction of functional groups on the composite surface", *Polym. Bull.*, **28**, 663-668 (1992)
- 22) Yoshinaga, K., T. Yokoyama and T. Kito: "Polystyrene coating of monodispersed colloid metal oxides by grafting to hydrophilic macromer adsorbed on the surface", *Polym. Adv. Technol.*, **4**, 38-42 (1992)
- 23) Yoshinaga, K. and K. Nagao: "Features of composites prepared by radical graft-polymerization of styrene to a hydrophilic macromer adsorbed on ultrafine colloidal particles", *Polym. Adv. Technol.*, **5**, 339-434 (1993)
- 24) 田中敏憲, 辛川弘行, 吉永耕二: "カチオンおよびアニオン型ビニルモノマーのラジカル重合によるコロイダル金属酸化物表面のポリマーコーティング", 第49回高分子討論会予稿集, **49**, 2317-2318 (2000)
- 25) 吉永耕二, 中原多恵, 辛川弘行, 田中康行: "表面にカルボキシル基をもつポリマー修飾フェライト微粒子の調製", 平成14年度繊維学会予稿集, **57**, 131 (2002)
- 26) Chen, J., Y. Maekawa, M. Yoshida and N. Tsubokawa: "Radiation grafting of polyethylene onto conductive carbon black and application as a novel gas sensor", *Polym. J.*, **34**, 30-35 (2002)
- 27) 吉永耕二, 中西健次, 長尾憲一, 木藤武利: "架橋ポリスチレンで修飾した単分散シリカコロイド微粒子複合体表面への官能基導入", 高分子論文集, **50**, 303-308 (1993)
- 28) Sondi, I., T. H. Fedynyshyn, R. Sinta and E. Matijevic: "Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer", *Lagmuir*, **16**, 9031-9034 (2000)
- 29) Perruchot, C., M. A. Khan, A. Kamitsi, S. P. Armes, T. von Werne and T. E. Patten: "Synthesis of well-defined, polymer-grafted silica particles by a aqueous ATRP", *Lagmuir*, **16**, 9013-9043 (2000)
- 30) Tsubokawa, N., H. Ishida and K. Hashimoto: "Effect of initiating groups introduced onto ultrafine silica on the molecular weight polystyrene grafted onto the surface", *Polym. Bull.*, **31**, 457-464 (1993)
- 31) Fujiki, K., N. Motoji, H. Tsuchida and N. Tsubokawa: "Branched polymer-grafted silica. Cationic postgrafting from pendant acylium perchlorate groups of grafted polymer chains on ultrafine surface", *Polym. J.*, **26**, 571-578 (1994)
- 32) Spange, S., U. Eismann, S. Hohne and E. Langhammer: "Application of cationic polymerization to grafting and coating of silica particles", *Macromolecules Symp.*, **16**, 223-226 (1998)
- 33) Tsubokawa, N., A. Kogure and Y. Sone: "Grating of polyesters from ultrafine inorganic particles: Copolymerization of epoxides with cyclic acid anhydrides initiated by COOK groups introduced onto the surface", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 1923-1933 (1990)
- 34) Kazama, H., Y. Tezuka and K. Imai: "A new bifunctional initiator for the living polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane", *Polym. Bull.*, **21**, 31-37 (1989)
- 35) Yoshinaga, K. and M. Teramoto: "Bindings of a secondary polymer to monodisperse colloidal silica particles modified with poly (maleic anhydride-

- styrene) for controlling the surface polarity", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2667-2672 (1996)
- 36) Yoshinaga, K., J. Shimada, H. Nishida and M. Komatsu: "Effects of secondary polymer covalently attached to monodisperse, poly (maleic anhydride-styrene)-modified colloidal silica on dispersibility in organic solvent", *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, 180-188 (1999)
 - 37) Yoshinaga, K., M. Koyama and H. Karakawa: "Bindings of viologen oligomer to monodisperse colloidal silica modified with poly (maleic anhydride-styrene) for controlling of surface ζ -potential", *Composite Interfaces*, **6**, 237-245 (1999)
 - 38) 吉永耕二, 小林恒定, 辛川弘行: "単分散な高分子電解質-修飾コロイダルシリカの調製と表面ゼータ電位の制御", *高分子論文集*, **57**, 244-250 (2000)
 - 39) Toshima, N., T. Yonezawa and K. Kushihashi: "Polymer-protected palladium-platinum bimetallic clusters: Preparation, catalytic properties and structural considerations", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 2537-2543 (1993)
 - 40) Sevegina, M. V., L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, D. M. Valetsky, J. Hartmann, E. Wenz and M. Antonietti: "Preparation of noble metal colloids in block copolymer micelles and their catalytic properties in hydrogenation", *Chem. Mater.*, **9**, 923-931 (1997)
 - 41) Chen, C.W., T. Serizawa and M. Akashi: "Preparation of platinum colloids on polystyrene nanoparticles and their catalytic properties in hydrogenation", *Chem. Mater.*, **11**, 1381-1389 (1999)
 - 42) Yoshinaga, K., I. Toyofuku, K. Yamashita, H. Kanehara and K. Okubo: "Photoinduced electron transfer catalysis of titania particles modified with a Ru (2,2'-bipyridyl)₃²⁺ grafted polymer by visible light", *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 481-484 (2000)
 - 43) 宇津井智, 辛川弘行, 田中康行, 吉永耕二, 山下宏一: "トリス (2,2'-ビピリジル)-ルテニウム (II) 錯体をグラフトしたポリマー-修飾チタニアコロイド微粒子の調製と可視光照射下における光触媒作用", 第50回高分子討論会予稿集, **50**, 1965-1966 (2001)
 - 44) Okubo, T.: "Extraordinary behavior in the structural-properties of colloidal macroions in deionized suspension and the importance of the Debye-screening length", *Acc. Chem. Res.*, **21**, 281-286 (1988)
 - 45) Okubo, T.: "Polymer colloidal crystals", *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 481-489 (1993)
 - 46) Zubrzycki, W., H. Hou and A. Alleman: "Three-dimensional control of light in a two-dimensional photonic crystal slab", *Nature*, **407**, 983-986 (2000)
 - 47) Chutinan, A. and S. Noda: "Waveguide and waveguide bends in two-dimensional photonic crystal slab", *Phys. Rev. B*, **62**, 4488-4492 (2000)
 - 48) Yoshinaga, K., M. Chiyoda, A. Yoneda, H. Nishida and M. Komatsu: "Formation of colloid crystals from polymer-modified monodisperse colloidal silica in organic solvents", *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 479-482 (1999)
 - 49) Yoshinaga, K., M. Chiyoda, H. Ishiki and T. Okubo: "Colloidal crystallization of monodisperse and polymer-modified colloidal silica in organic solvents", *Colloid Surf. A*, **204**, 285-293 (2002)
 - 50) Okubo, T., H. Ishiki, H. Kimura, M. Chiyoda and K. Yoshinaga: "Rigidity of colloidal crystals in organic solvents of silica spheres modified with polymers on their surfaces", *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 446-453 (2002)
 - 51) 藤原久美子, 井上真一, 辛川弘行, 田中康行, 吉永耕二: "有機溶媒中でのラジカル重合によるポリマー修飾シリカコロイド結晶の固定化", 第51回高分子学会年次大会予稿集, **51**, 883 (2002)