

複合高分子ミクロスフェアの設計

古澤 邦夫

筑波大学化学系 〒305 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

(1987年6月30日受理)

Design of Composite Polymer Microspheres

Kunio FURUSAWA

Department of Chemistry, The University of Tsukuba
1-1 Tennodai 1 chome, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, 305

(Received June 30, 1987)

Basic aspects on the synthesis of composite polymer microspheres have been described from a surface chemical point of view. In preparing composite polymer particles including inorganic fine particles as the cores, surface treatments of the seed particles with the hydrophobic molecules, and electrostatic interaction between the inorganic core particle surface and capsulating polymers play important roles. Furthermore, a method for preparing organic-inorganic composite particles based on the heterocoagulation theory has been described.

1. 緒言

最近、材料の多様化、高付加価値化の観点から性質の異なる数種の高分子成分を一粒子の内部と外部に極在させた“core-shell”型複合高分子ミクロスフェアや無機粒子を有機高分子で被覆した無機-有機複合微粒子分散系への期待が高まっている。特に SiO_2 や TiO_2 粒子の周囲に高分子皮膜を被覆したり、樹脂粒を付着させた複合粒子の研究は高分子材料のもつ柔軟性とセラミックスの硬さを同時に兼ねそなえた新材料の誕生を可能にするので工業界からの期待も大きい。また、いろいろな機能性物質を一粒子内に包含させたものは機能性微粒子として生・医学領域や電子情報分野などで熱い期待が寄せられている。

2. 複合化で期待されるメリット

従来、有機成分だけから成る高分子ミクロスフェア(高分子ラテックス、高分子コロイドとも呼ばれる)は、水溶性塗料、接着剤、繊維・紙加工剤等の汎用的用途に多く利用されていた。今なお高分子ミクロスフェアの消費量の中で汎用的目的に使用される割合が大きく、それぞれの目的に合致したミクロスフェアが合成され、性能

の改善が検討されている。特に紙加工剤としてのミクロスフェアの需要は情報産業の発展に伴い近年急速に高まりつつあり、新しい機能を有するミクロスフェアの開発が要望されている。

異種高分子成分や無機-有機成分の複合化による新微粒子の開発研究はそれらの汎用的用途の面でも寄与が大きいことは勿論である。例えば、これら成分の複合化によりラテックス皮膜の造膜性及耐ブロッキング性及び膜の硬度等に著しい変化が見られるであろうし、膜の感湿性及耐溶媒性の改良も新しい用途の開発に役立つであろう。しかし、複合化で最も期待される点は無機粒子が均一に混り合ったプラスチック材料をつくりだすことであり、プラスチック材料の性能アップに役立つことである。一般に無機粒子をそのままプラスチックの中に混ぜ込むことは困難で、特に無機粒子を均一に分散させた状態で混合させることは不可能に近い。しかし、高分子を被覆した無機粒子を用いると比較的簡単にどんな割合にでもプラスチックの中に混ぜ込むことができる。これによって無機物質のもつ特質とプラスチックの特徴を兼ねそなえた夢の材料が誕生することが考えられる。また無機粒子を含有したプラスチックフィルムは防熱、防音、耐電磁波用等に高い性能を示すであろう。

複合化による真の効用は、何んといっても広い活性界面をそのまま利用する機能性微粒子としての応用に見られ、その典型が医用分野での高分子ミクロスフェアの応用に見ることができる。医用分野では当初高分子ラテックスは生体に対して不活性で、化学的に安定であるため受身凝集反応の担体として用いられ、リウマチ因子の検出や妊娠の診断等の臨床検査に利用されていた¹⁾。ところが最近では抗原、抗体またはけい光色素などの活性物質をラテックス表面に同時に結合させて、可視的粒子として顕微鏡的検索や免疫吸着剤として利用する他、磁性粒子を封じ込めて外部磁場による細胞の誘導や分離・回収に利用されるようになった。

3. 異種高分子による Core-Shell 型複合粒子の調製

疎水性と親水性が極端に異なる二種類のモノマーを二段階で重合すると、得られたポリマー粒子の内部で両モノマーによる高分子成分が相分離を起こし、粒子の芯 (core) と外殻 (shell) で組成が異なる複合ミクロスフェアが生成する。core と shell の組合せにより hard core-soft shell 型と soft core-hard shell 型複合粒子に分類されるがそれらの中間的性質を示すものも生成されている。これらの core-shell 型複合粒子は二種類のモノマーを同時に含む系において二段階重合法で生成されることもあるが、一般には core になる小型の核粒子を単独に合成し、次にこの核粒子を含む系で第二のモノマーを重合する、いわゆる二段階重合法で合成されている。

Table 1 は core 成分にアクリル酸ブチル (BA)、外殻成分にスチレン (St) を用いた際の複合高分子ミクロス

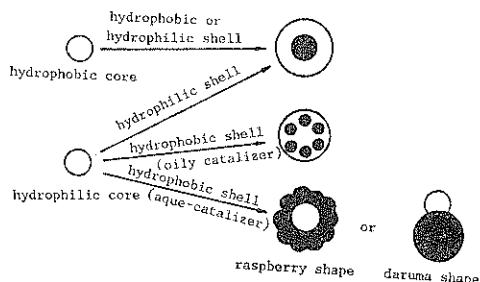


Fig. 1 Schematic picture showing the relations between the polymerization condition and the resulted composite.

フェア調製の重合組成を示す²⁾。まず、通常の乳化重合法で小型の PBA ラテックス (A 成分) を合成する。分散液中に含まれる過剰の乳化剤 (SDS) を透析法で除去した後、A 成分粒子の存在下でスチレンモノマー (B 成分) の重合を行う。重合触媒にはいずれの場合も過硫酸カリウム (KPS) を使用する。第二段目の重合では新粒子の発生を防ぐために乳化剤はまったく使用しない。

一般に異種ポリマーは相溶性が悪いので、重合した A B 両高分子成分は粒子内部で相分離を起こしている。A 成分が疎水性で B 成分が親水性の場合は複合粒子も球形を維持することができるが、A 成分が親水性で B 成分が疎水性の系では、粒子表面の界面効果が加わって複合粒子の異形化が起こる。Fig. 1 に A, B 成分の組み合わせと異形化現象の相関性が示されている。一般に複合粒子の異形化は A, B 両成分の極性の差、分子の屈曲性、重合の順序および粒子内部での粘性などに影響されることが知られている。また、B 成分を用いた二段目の重合においてあらかじめ芯粒子 (A 成分) 内部に吸蔵させた油溶性重合開始剤 (例えば過酸化ベンゾイル) を用いた場合と水相に溶解させた水溶性開始剤 (例えば過硫酸カリウム) を用いた場合でも複合粒子の構造が変化するとされている³⁾。例えば、A=ポリアクリル酸エチル (PEA)/B=ポリスチレン (Pst) で金平糖型⁴⁾、A=ポリアクリル酸ブチル (PBA)/B=Pst でだるま型⁵⁾、A=ポリメタアクリル酸メチル (PMMA)/B=Pst で中空型⁶⁾の異型複合粒子が生成されており、粒子の内部と外部、あるいはだるまの頭と胴体の部分に別々の機能をもたせ、相反する機能を同時に満足させようとの試みが検討されている。

4. 無機-有機複合粒子の調製

一般に無機物質と有機物質の表面は親和性が乏しく、特に微粒子の分散系という大きな界面効果を伴う環境の中で両材質を結合させることには大きな困難を伴う。従って、無機-有機複合粒子の誕生は両材質界面の親和性

Table 1 Polybutyl acrylate core-polystyrene shell emulsion copolymerization recipe.

Polybutyl acrylate seed latex	
Butyl acrylate	31.0 wt%
Deionized water	69.0 wt%
SDS emulsifier	0.4 wt%
KPS initiator	0.25 wt%
Polymerization temp.	70°C
Polymerization time	28 hr
Second stage	
Seed latex of polybutyl acrylate	62.2 wt%
Styrene	19.2 wt%
Deionized water	18.7 wt%
KPS initiator	0.15 wt%
Polymerization temp.	70°C
Polymerization time	7 hr

を如何にして高めるかの問題に尽きる。

4.1 吸着層の接着作用を利用する方法

無機物質と有機物質間の親和性を高める第一の方法は無機粒子の表面をあらかじめ有機高分子や界面活性剤等で吸着処理し、有機分子の吸着層で覆われた無機粒子を核に用いて St や MMA でカプセル化重合する方法である。この方法で最も重要な条件は無機粒子の表面を如何に厚い吸着層で被覆するかの問題とカプセル化重合の途中、核(芯)粒子の分散安定性を如何に高く保持させるかの問題である。次にヒドロキシル・プロピルセルロース(HPC)を SiO_2 粒子の表面に吸着処理したものを核に用いて、スチレンのカプセル化重合を行った実験例^{7,8)}について少し詳しく述べてみよう。

HPC の水溶液は温度を上昇させると沈でんを形成する、いわゆる下限臨界共溶温度 (Lower Critical Solution Temperature; LCST と略) を有する系で、HPC の分子量とその溶液濃度によって 45-50°C の範囲に LCST を示すことが知られている。また、HPC は多くの固体表面上に高い親和力で吸着し、それらの吸着量 (A_s) は系の温度と共に増加する⁹⁾。Fig. 2 は二種類の吸着担体 (SiO_2 粒子と Pst ミクロスフェア) に対する HPC ($M_w = 30 \times 10^4$) の A_s と吸着温度の関係をプロットしたものである。いずれの担体に対しても A_s は温度の上昇で増加し、その傾向は 40°C 近辺より顕著に現れる。HPC-水系の相図¹⁰⁾を考慮すると、この傾向は HPC

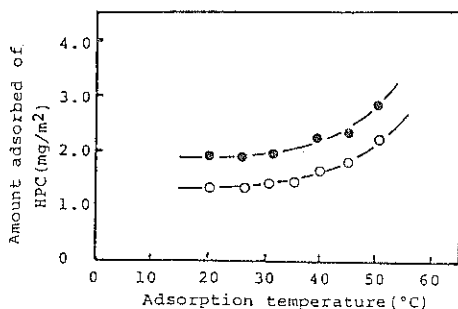


Fig. 2 Temperature dependences of saturated adsorption on silica particles (●) and latex particle (○).

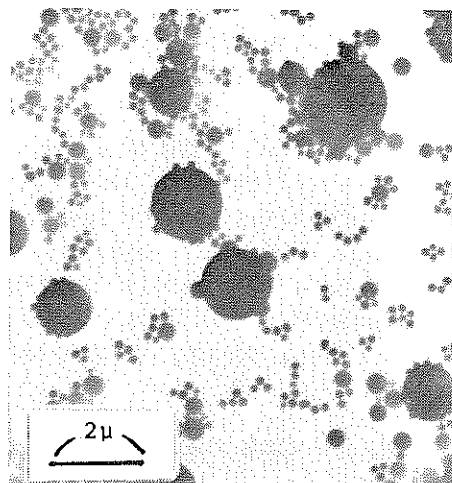


Fig. 3 Electron micrograph of composite silica-polystyrene latex system, SPL (—), prepared by using bare silica particles as the seed.

の溶解性の低下に基づくものであり、HPC の吸着量とその LCST 近傍で急激に増加することが解る。また、このような HPC の特異的な吸着性が SiO_2 表面と Pst ミクロスフェアの表面で共通に現れることは、HPC の吸着層が両表面の接着に役立つことを暗示している。Table 2 は HPC 吸着層を利用した系で SiO_2 -Pst 複合粒子を調製するための重合仕込み組成を示す。ここでは HPC による SiO_2 粒子の吸着処理の効果だけを検討するために、他の条件はすべて一定にして重合を行った。重合反応は過硫酸カリウム (KPS) を触媒に使用し、ボトル法で 50°C にて 24 時間行った。Fig. 3 に Table 2 の SPL (—) 試料の電子顕微鏡写真を示す。核に使用した SiO_2 粒子はそのままの形態で残存し、単独に生成した大型の Pst ミクロスフェア粒子が観察される。このように裸の SiO_2 粒子をそのまま混入させて St を重合した場合は、Pst 分子による SiO_2 粒子のカプセル化はほとんど起らず、Pst の単独粒子が生成されることが解る。

一方、HPC をその LCST で吸着処理した SiO_2 粒子 (SPL (HPC)) を核粒子に用いると生成された Pst によ

Table 2 Typical ingredients used for polymerization of styrene in the presence of silica particles.

Samples	Bare silica particles (wt%)	HPC-coated silica particles (wt%)	Styrene (mol/l)	KPS (mol/l)
SPL (—)	0.2	—	0.83	3.5×10^{-3}
SPL (HPC)	—	0.185	0.83	3.5×10^{-3}
SL	—	—	0.83	3.5×10^{-3}

Polymerization temperature: 50°C, Polymerization time: 24 hrs

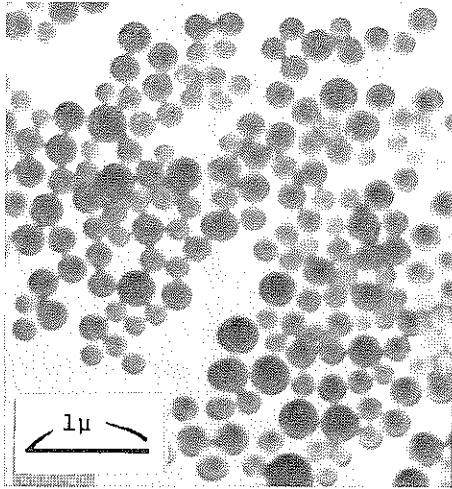


Fig. 4 Electron micrograph of composite silica-polystyrene latex system, SPL (HPC), prepared by using HPC-coated silica particles as the seed.

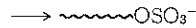
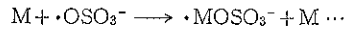
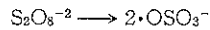
るカプセル化が効率よく進行する。Fig. 4 は Table 2 の SPL (HPC) の電子顕微鏡写真を示す。生成した複合粒子はそれぞれ独立粒子となり、それらの粒子径分布は Fig. 3 とは対照的に連続的となり、Pst でカプセル化されない SiO_2 はほとんど残っていない。また、生成した複合粒子の分散系は安定で、外観上は Pst 単独のミクロスフェア分散系とほとんど変わらない。このように LCST で吸着させた HPC の厚い吸着層は無機粒子を含む系での有機分子の重合において両材質の接着効果を示し、有機高分子による無機粒子のカプセル化を促進する作用をもつことがわかる¹¹⁾。

無機粒子の表面をシランカップラ剤で疎水化処理することによって有機高分子によるカプセル化が促進されることが報告されている¹²⁾。例えば、磁性超微粒子 ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) の表面に存在する水酸基にビニルトリメチルシランを反応させた後、St や MMA でカプセル化重合すると磁性粒子の表面に均一な高分子皮膜が形成される。さらに、この際アクリルアルデヒドを少量混入させて重

合すると高分子皮膜中のアルデヒド基によってバルク中の酵素やたんぱく質を粒子表面に固定化させることもできる。

4.2 静電相互作用を利用する方法

コロイド粒子の表面は、普通、正、負いずれかに帯電しており、特に SiO_2 や $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような無機酸化物粒子の表面は水和で生じる OH 基の解離で荷電し、媒質中の pH でその荷電量を変化させる。即ち、それぞれの無機粒子特有の pH で見かけの電荷を正から負に変える電荷零点を有する¹³⁾。一方、乳化剤フリーの系で調製される高分子ミクロスフェアは重合に使用された触媒の分解切片の電荷がミクロスフェアの表面に存在し、それらの静電反発力によって粒子は安定化されていると考えられている¹⁴⁾。例えば KPS は水の中で次のように分解して重合反応に関与するので、1 高分子末端に少なくとも 1 個あるいは 2 個の負電荷を付与することになる¹⁵⁾。



同様に 2,2'-アゾビス (2-アミノプロパン塩酸塩 $\text{AlBA} \cdot 2\text{HCl}$) は分解すると 1 分子で 2 個の正電荷を分子末端に付与する。したがって無機酸化物粒子の存在下において KPS や $\text{AlBA} \cdot 2\text{HCl}$ を開始剤に用い MMA や St のラジカル重合を行えば、適切な条件下では無機粒子の表面電荷と高分子末端のイオン性基間の静電引力効果で生成高分子による無機粒子のカプセル化が期待される。

Table 3 は山口らの実験結果¹⁶⁾で、中性 pH 域で正に帯電する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微粒子と負に帯電する SiO_2 粒子の存在下、 $\text{AlBA} \cdot 2\text{HCl}$ あるいは KPS 触媒により、MMA を重合した際のカプセル化の様相を調べたものである。重合には 300 ml の四ツ口フラスコを使用し、無機粒子、蒸留水、MMA の順に添加し、所定温度 (60°C) に保った後、触媒水溶液を添加して重合を開始させた。カプセル化の様相は静電気的な効果がより有効に現れると思われる 10% 程度の低重合率領域を対象に

Table 3 Polymerization of MMA in the presence of inorganic oxides.

Inorganic oxide	ζ -potential (mV)	Initiator	Fraction		Conversion (%)
			Capsulating polymer	Latex polymer	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	+48	$\text{AlBA} \cdot 2\text{HCl}$	0.32	0.68	13.4
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	+48	KPS	1.00	0.00	10.0
SiO_2	-47	$\text{AlBA} \cdot 2\text{HCl}$	0.95	0.05	10.7
SiO_2	-47	KPS	0.09	0.91	11.3

調べた。先ず、 α - Al_2O_3 粒子存在下での重合の場合、開始剤に負電荷を付与する KPS を使用すると、カプセル化が良好に進行し、正電荷を付与する $\text{AlBA} \cdot 2\text{HCl}$ 開始剤系では、逆にバルク中で独立に生成する高分子の割合が増大している。一方、 SiO_2 粒子共存下での重合では、逆に $\text{AlBA} \cdot 2\text{HCl}$ 開始剤系の方が KPS を用いた場合よりもカプセル化がよく進行している。このように、開始剤と無機酸化粒子の組み合わせによって、すなわち、酸化粒子の表面電荷と生成高分子末端の電荷の符号が逆に帯電する条件下において、いずれの系もカプセル化が良好に進行することがわかる。

静電引力効果は別々に調製した大きさと電荷の符号が異なる無機粒子と有機粒子を混合した際に生ずるヘテロ凝集体の形状にも重要な役割を演ずる¹⁷⁾。例えば無機粒子に大型の SiO_2 粒子 (直径 1500 nm) を、また有機粒子に両性高分子ラテックス (直径 250 nm) を用い、両粒子が互いに異符号電荷をもつ条件下 (pH 5~6) で混合すると大型の SiO_2 粒子が両性ラテックスで覆われたヘテロ凝集体が形成される。しかし、両粒子の表面電荷が同符号であったり、両粒子間の静電引力が不充分であったりすると、同種粒子間の凝集も部分的に伴い安定なヘテロ凝集体は形成されない。ヘテロ凝集体で生成される複合粒子は今まで述べたものとは有機性の小粒子が無機粒子表面に粒状で付着していると言う点で異なるが、合成の操作が簡単で収率が高い等の実用的興味も大きいのでこの方法の概要を説明しよう。Fig. 5 に系の pH を変化した際の SiO_2 粒子と両性ラテックスの ζ -電位の変化を示す。 SiO_2 粒子は pH 3 付近で $\zeta=0$ となり、pH を大きくすると次第に負の ζ -電位を増加させる。一

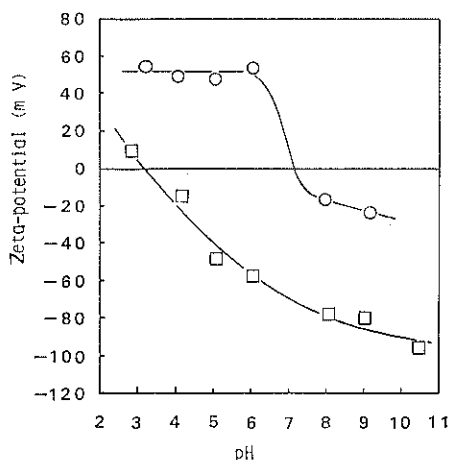


Fig. 5 Zeta-potentials of silica ($\square$) and latex particles ($\circ$) as a function of pH at 5×10^{-3} mol dm^{-3} KCl.

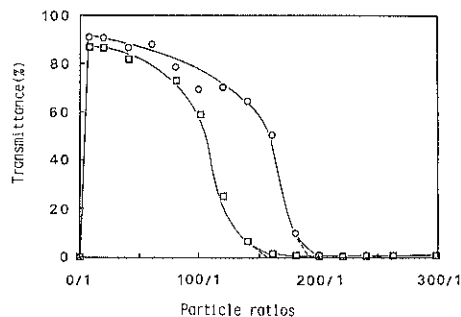


Fig. 6 Transmittance vs. particle number ratio curves at 1 hr ($\square$) and 24 hrs ($\circ$) after mixing two component particles.

方ラテックスは pH 6 まで 50 mV の一定値を示すが、pH 7 以上では -20 mV に電位を反転させることがわかる。すなわち、両粒子は pH 4~6 の範囲で大きな異符号の電位をもつことがわかり、ヘテロ凝集体の形成はこの pH 域でおこなわれる。

Fig. 6 は系の pH を 5.1~5.3 に調節したシリカ懸濁液とラテックス懸濁液をいろいろな割合で混合した際の混合後 1 時間経過時と 24 時間経過時の光の透過率 ($\lambda=550$ nm) を混合時の粒子数比でプロットしたものである。両分散系の粒子数比が 20/1~140/1 の範囲では系の透過率は上昇し、両粒子の混合によって沈降速度の大きい大型凝集塊が形成されることがわかる。これに反し、シリカ粒子の単独系 (0/1) や粒子数比が 180/1 以上の混合系では透過率は全く認められない。粒子数比 180/1 以上と以下の両領域で形成された凝集体を光学顕微鏡で観察すると Fig. 7 のような結果が得られる。即ち、粒子数比が 180/1 以下の系では大きな凝集塊が形成されており、このために沈降速度が速くなり透過率が上昇したことがわかる。一方、粒子数比が 180/1 以上の混合系では、シリカ粒子の周囲を小型ラテックスが万遍なく被覆しており、凝集体自身が球形で分散し、その一つ一つが単独にブラウン運動しているのが観察される。Fig. 8 は Fig. 7 B の 1 個の複合粒子を走査型電子顕微鏡で観察した際の写真である。シリカ粒子は両性ラテックスで完全に被覆されていることがわかる。なお、この際の複合化には両成分粒子の粒子径比も重要な役割を演じ、例えば両粒子の大きさにあまり差がない場合 ($\text{SiO}_2/\text{latex}$ で 3 以下)、粒子数比をいくら増加しても複数の粒子間にまたがった大型凝集塊が形成される。

以上述べたシリカ-ラテックス間のヘテロ凝集挙動を大粒子 (シリカ) への小粒子 (ラテックス) の付着性や脱着性の観点から検討することは興味深い¹⁸⁾。Fig. 9 は両粒子が異符号の電荷をもつ条件下 (pH 5.1) で混合

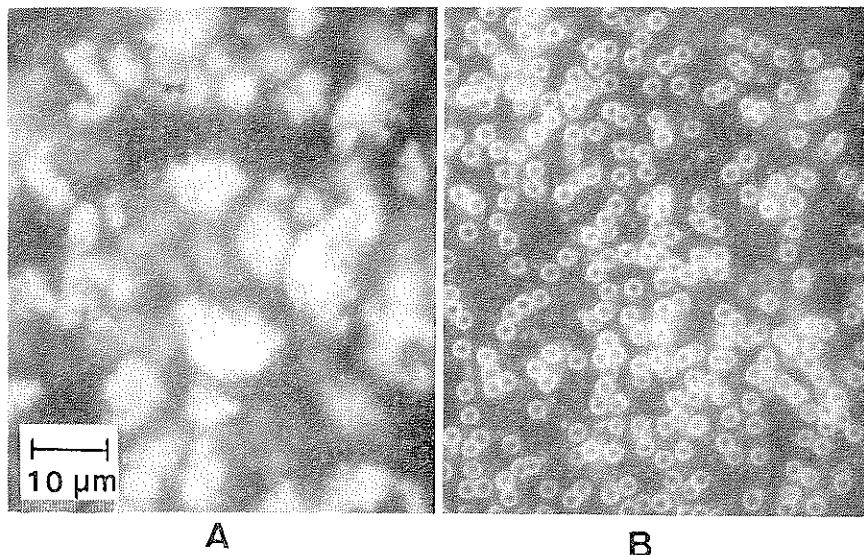


Fig. 7 Optical micrographs showing the heterocoagulates prepared at the different particle number ratio; (A) 100/1, (B) 400/1.

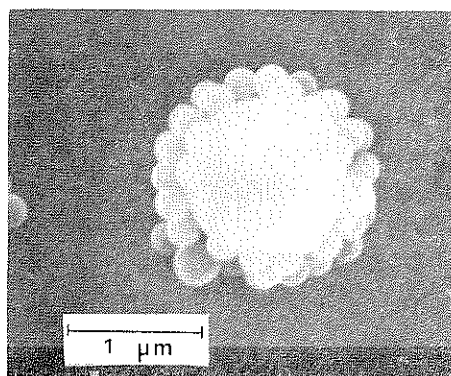


Fig. 8 Scanning electron micrograph of one composite particle prepared at particle number ratio=300/1.

した際のラテックス粒子の付着等温線を示す。付着量は両粒子を混合後、24時間放置し（シリカ粒子に付着したラテックスは沈でんし、フリーなラテックスだけが上澄液に残る）、上澄液中に残存するラテックス濃度を蒸発乾燥法で定量して求めた。実験のパラメーターには混合系の電解質濃度 (K_2SO_4) がとられている。いずれの系も立ち上りの鋭い高親和型の等温線を示し、付着粒子と担体間の相互作用の強さがうかがえる。また、等温線はいずれも平衡粒子濃度が 0.2 wt% 以上で明確な飽和付着量を示し、ラテックス粒子がシリカ粒子の表面に単一層で付着していることがわかる。これはラテックス同志の強いブロッキング効果によるもので、ラテックス粒子は異符号電荷のシリカ表面との相互作用のみで付着してい

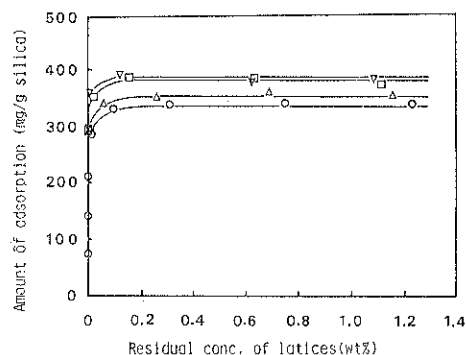


Fig. 9 Adsorption isotherms of amphoteric latices onto silica at various K_2SO_4 concentrations, (∇) $1.46 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, ($\square$) $1.46 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, ($\triangle$) $1.46 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, ($\circ$) 0 mol dm^{-3} .

ることを示す。このことは両粒子が同符号電荷をもつ pH 8 以上ではまったく付着しないことから理解されよう。電解質として硫酸カリウム (K_2SO_4) を添加すると、添加量の増加につれてラテックスの飽和付着量も増大してくる。この現象は K_2SO_4 の添加によって、ラテックス表面の電気二重層が圧縮されて、付着した表面でのラテックス粒子間の静電反発力が減少するためである。また、電解質添加による付着親和力の低下もこの濃度範囲内ではほとんど見られない。しかし、さらに K_2SO_4 の添加量を増大させると、ラテックス粒子間ホモ凝集を伴うようになり、ヘテロ凝集体とホモ凝集体の混合物が観察されるようになる。これは K_2SO_4 濃度

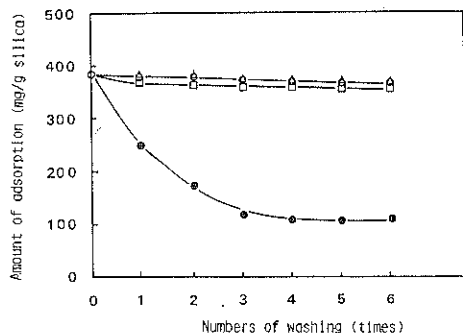


Fig. 10 Effect of pH of washing medium on the desorption efficiency, (O) pH=5.2, (Δ) pH=9.1, (□) pH=10.4, (⊙) pH=11.8.

の増加によって、ラテックス粒子間の凝集条件も満たされるようになり、シリカ-ラテックス間のヘテロ凝集と共に、ラテックス粒子間のホモ凝集も同時に進行するようになるためである。

Fig. 10 は pH 5.2, 1.5×10^{-2} mol K_2SO_4 溶液中で形成されたシリカ-ラテックス複合体からのラテックス粒子の脱離性を調べた結果である。ここでは洗浄水としては pH 5~pH 12 の範囲に調節された純水が使用されている。pH 5~pH 10 のいわゆる通常の水で洗浄した場合には、六回繰返し洗浄しても付着粒子の脱離はまったく起こらず、付着状態がそのまま維持されることがわかる。しかし、極端なアルカリ溶液 (pH 11.8) で洗浄すると多くの付着粒子がシリカ表面より脱離してくる。この現象をヘテロ凝集理論で解析すると、pH 10 以上になるとラテックス粒子の負の ζ-電位が急に高まり、シリカ-ラテックス間に強い静電反発力が作用するようになるためであることがわかる。

以上のように、無機粒子と有機粒子の帯電状態と両粒子の粒子径比だけを制御してやれば、単に混合・かくはんするだけで強固に付着した複合粒子が生成されることがわかる。また、この方法では無機粒子の表面が高分子などで少しよごれていても問題がなく、常に収率 100% で生成されることが大きな特徴であろう。

4.3 その他の調製法

有機モノマー（油）中に無機の微粒子を懸濁させたものを水中に乳化法で分散させ、そのまま油溶性開始剤を用いて重合する、いわゆる「懸濁重合法」は最も広範の系に適用できる調製法であるが、この方法で生成される複合粒子はいまのところ大型のものがおおく、且つ得られた粒子の大きさの分布も著しく大きい。しかし、最近急速な乳化系の安定化技術 (PVA などの水溶性高分子の添加による立体安定化効果が利用される) の向上により性能の改善がなされている。その他、特殊な複合粒子

調製法として、多孔性ポリマー粒子の懸濁液において、系の pH や温度を調節しながら無機の超微粒子や金属塩を有機の多孔性粒子内に析出させる方法¹⁹⁾や含金属モノマーをパール重合する方法などが提出されている。また、無機粒子 (SiO_2) と共にビニルモノマーを γ-線重合する方法によっても複合粒子の調製が試みられている²⁰⁾。この際、 SiO_2 粒子の分散性は極性モノマーのメタアクリル酸ジメチルアミノエチル (DM) を用いると著しく向上し、また DM の共存下で St や MMA のカプセル化重合を行うと、 TiO_2 粒子が生成ポリマーで効率よく被覆され、無機-有機複合微粒子が収率よく生成される。

5. 無機・有機複合微粒子調製の今後の展開

複合微粒子の調製における今後の課題は無機成分と有機成分の組成や存在の位置を制御すること、および複合微粒子の大きさとその分布を如何に厳密にコントロールするかの問題であろう。それは両成分の配向や存在位置によって同じ組成の複合微粒子でも全く違った性質を示したり、粒子の大きさやその分布が複合微粒子の機能を決定的に左右する場合が少なくないからである。粒子の形態は Fig. 11 にその一例を示すように、いろいろなタイプが考えられるので目的に応じた効果的な複合粒子を調製しなければならない。

無機・有機複合微粒子における形態制御の問題は、そう簡単に解決できるとは思えないが、磁性粒子とけい光色素を含有させた複層免疫ラテックスの合成法を例に、その制御法の一例について述べる²¹⁾。まず、独立に調製したごく普通の Pst ミクロスフェア（粒子径は 100~3000 nm の範囲まで容易に調節できる）を核(芯)粒子に用い、磁性超微粒子（粒子直径 50~70 nm の $\gamma-Fe_3O_4$ ）を含む St モノマー中で一段目のシード重合をおこなう。この重合の過程では如何に多量の磁性粒子を核粒子の周囲に含有させるかが問題で、粒子の表面に露出する部分があってもかまわない。その後再びカルボキシル基や水酸基等の官能基を含むモノマー (MAA や HEMA) とけい光色素を含む系で St や MMA の第二段目のシ

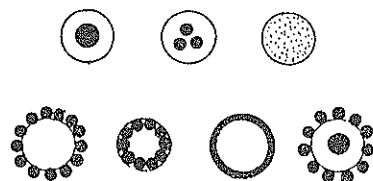


Fig. 11 Different forms of composite particles resulted by controlling the preparing conditions.

ード重合をおこなう。この反応は一部分露出した磁性粒子の被覆化にも役立つであろう。最終的な複合粒子の大きさは最初に用いる Pst 核(芯)粒子の大きさの選択で大幅にコントロールできるし、磁性粒子やけい光色素は調製法の性格上複合粒子の外殻に分布しているので、それらの機能を外部に対して効率よく発揮することができるであろう。また、表面のカルボキシル基や水酸基は酵素やたんぱく質などの固定化に役立ち、バイオリアクター用担体としても応用できるであろう。

文 献

- 1) 鈴田達男: 高分子 **29**, 112 (1980).
- 2) J. W. Vanderhoff: "Science and Technology of Polymer Colloid, Vol. 1" ed. G. W. Poehlein, et al. (Martinus Nijhoff Publisher, 1983) p. 28.
- 3) 大久保政芳: 高分子 **28**, 718 (1979).
- 4) 松本恒隆, 大久保政芳, 紫尾 道: 高分子論文集 **33**, 575 (1976).
- 5) M. Okubo, Y. Katsuta and T. Matsumoto: J. Polym. Sci., Polymer Letters **20**, 45 (1982).
- 6) M. Okubo, M. Ando, A. Yamada, Y. Katsuta and T. Matsumoto: J. Polym. Sci., Polymer Letters **19**, 143 (1981).
- 7) 古澤邦夫, 木村吉宏, 田川 徹: 高分子論文集 **40**, 697 (1983).
- 8) K. Furusawa, Y. Kimura and T. Tagawa: J. Colloid Interface Sci. **109**, 69 (1986).
- 9) K. Furusawa and T. Tagawa: Colloid & Polymer Sci. **263**, 357 (1985).
- 10) 田川 徹, 山下 敏, 古澤邦夫: 高分子論文集 **40**, 273 (1983).
- 11) K. Furusawa, Y. Kimura and T. Tagawa: "ACS Symposium Series, No. 200" (American Chemical Society, 1984) p. 131.
- 12) H. Kakuta: "Proceedings of International Symposium on Immobilized Enzymes and Cells" ed. M. Moo Yound (1986, in press).
- 13) R. H. Yoon, T. Salman and G. Donnay: J. Colloid Interface Sci. **70**, 483 (1979).
- 14) A. Kotera, K. Furusawa and Y. Takeda: Kolloid Z. u. Z. Polym. **237**, 677 (1970).
- 15) K. Furusawa, W. Norde and J. Lyklema: Kolloid Z. u. Z. Polym. **250**, 908 (1972).
- 16) 山口 格, 小野堯之, 野沢正行, 関根正裕, 岩井隆賀, 岡田知之: 高分子論文集 **40**, 259 (1983).
- 17) 古澤邦夫, 安西 誓: 高分子論文集 **44**, 483 (1987).
- 18) 古澤邦夫, 安西 誓: 高分子論文集 (印刷中).
- 19) 特公, 昭 59-500691.
- 20) 齊藤健司, 小石真純, 細井文雄, 佐々木隆, 幕内恵三: 第四回高分子ミクロスフェア討論会講演要旨集, p. 13 (1986).
- 21) 古澤邦夫, 戸堀悦雄, M. Sales, 野口宏道, 内田安三, 鈴田達男: 第四回高分子ミクロスフェア討論会講演要旨集, p. 157 (1986).

Book Stand

最新 機能成膜プロセス技術

——エレクトロニクスにおける機能膜作製技術——

逢坂哲彌・二瓶公志 編集 (株) 広信社

B 5 版 862 頁 31,000 円

ますます発展するエレクトロニクスの分野において、表面処理技術・成膜技術の果たしている役割は極めて大きい。本編著はこれら技術をシリコンデバイス以外の電子材料、デバイスに注目して、特に高密度高機能化のための機能膜作製と言う従来にはないユニークな立場からまとめている。本編書は以下の各篇から構成されている。

- 第Ⅰ篇 電子部品・材料
- 第Ⅱ篇 磁気記憶材料
- 第Ⅲ篇 記録部品・材料
- 第Ⅳ篇 表示部品・材料
- 第Ⅴ篇 乾式成膜プロセス技術
- 第Ⅵ篇 湿式成膜プロセス技術
- 第Ⅶ篇 パターン形成技術

エレクトロニクス分野における先端の技術情報が、この分野で実際にアクティブに活躍している研究者によりまとめられているため、この分野で活躍している研究者・技術者はもとよりこの分野の勉強をしている学生諸君にとってもよき相談役となりうる本である。

(大阪敏明)