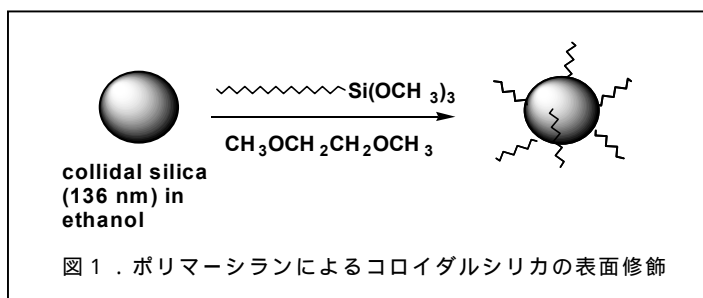


高分子修飾シリカの有機溶媒中でのコロイド結晶とゲル化による固定

九州工業大学工学部 吉永 耕二

ある粒子径範囲内にあり、かつ粒子径が揃ったコロイド粒子が水溶液や低級アルコール溶液内で結晶構造のような粒子配列、いわゆる“コロイド結晶”を形成することは、以前から知られている¹⁾。この粒子配列はコロイド粒子間の静電的反発に起因するものであり、閉鎖系溶液内で脱イオンを進めていくと粒子表面の電気二重層は拡がり、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静電反発のために極めて制限され、粒子が最密充填されて配列する現象である。粒子径が100~200 nmのコロイダルシリカの水溶液中でのコロイド結晶はオパール様の虹彩構造色を発色する。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、このコロイド粒子のコロイド結晶化現象が研究されてきた。しかしながら、この結晶が分散溶液中でのみ現れる現象であるために、材料への応用という観点からの関心はほとんど払われてなかったが、最近このコロイド結晶構造のフォトニック結晶への応用がにわかに注目を集めている。筆者らのグループは、以前より粒子の三次元配列という観点から、有機溶媒中でのコロイド結晶の形成と固定化についての研究を進めてきた。

本稿では、ポリマーで表面修飾したシリカ粒子の有機溶媒中でのコロイド結晶化とこの結晶のラジカル重合によるゲル化固定について述べる。



コロイダルシリカのポリマー修飾²⁾

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はシランカップリング剤を用いる方法がある。この方法は、粒子間の凝集を避ける反応条件を設定することができれば、コロイド粒子にも応用可能である。この反応で用いるポリスチレン(PST)やポリメタクリル酸メチル(PMMA)のようなポリビニル化合物のシランカップリング剤は比較的簡便な方法で合成することができ、コロイダルシリカ表面へのポリマーグラフトによる修飾はポリマーが溶解して、かつシリカ粒子の凝集を招かない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(図1)。例えば、エタノールに分散させた単分散コロイダルシリカ



図2. ニトロベンゼン中でのポリスチレン/シリカのコロイド結晶

(136 nm)を 15 wt%含む溶液 6 cm³に 1,2-ジメトキシエタン 50 cm³およびポリ(無水マレイン酸 - スチレン) (P(MA-ST)) - トリメトキシシラン(分子量 4600)0.5 g を加えて、還流下で 3 時間加熱すると、P(MA-ST)を 74 mg/g 結合した P(MA-ST)/SiO₂を単分散の状態を得ることができる。

有機溶媒中でのコロイド結晶の形成

ポリマー修飾シリカを有機溶媒へ分散させて、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(表 1)。図 2 に、油代表的な有機溶媒中でのポリマー修飾シリカのコロイド結晶を示した。PMMA/SiO₂はアセトニトリル、アセトンやアクリロニトリル中で結晶化したが、面白いことに、PST/SiO₂はニトロベンゼン中のみで結晶化が観測された³⁾。またこのコロイド結晶化において、溶媒とグラフトポリマーの組み合わせにマッチングと mismatching が存在することが観測されたが、その理由は未だ明らかではない。この有機溶媒系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は、0.02~0.08 となり、水溶液系での未修飾シリカのコロイド結晶化におけるそれよりも倍以上高くなった。このポリマー修飾シリカ分散溶液系へ NH₄PF₆などの塩を加えると、結晶化の臨界体積分率は増大し、ある量以上では結晶化が認められなかった。このことは、有機溶媒系でのポリマー修飾シリカのコロイド結晶化は水溶液系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、P(MA-ST)/SiO₂のコロイド結晶化における臨界体積分率へのポリマーグラフト量の及ぼす影響について調べたところ、このグラフト量はほとんど影響を与えなかった。しかし、ポリマーの分子量の影響は、PST/SiO₂では分子量とともに臨界体積分率が減少し、また PMMA/SiO₂ではその分子量とともにその値が増大する傾向がみられた。このことは、ポリマー修飾シリカのコロイド結晶化では、グラフトポリマーがその過程で重要な役割を演じていることを示すものである。

表 1 . 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^{a)}

溶 媒	臨界体積分率			
	SiO ₂ (未修飾)	P(MA-ST)/SiO ₂	PST/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		0.0421		
アクリロニトリル		0.0450		0.0550

a) は結晶化しない系を示す。

ラジカル重合によるゲル化固定

PMMA/SiO₂ は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、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考えられるが、実際には重合時の体積収縮と相分離のために、重合物中にコロイド結晶の構造を保持することは不可能であった。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剤を添加して、そのラジカル共重合によって得られる架橋オルガノゲル



図3 . ポリマー修飾シリカのコロイド結晶のゲル化による固定

への固定化を行った。この場合、ビニルモノマーやジビニル化合物の添加はコロイド結晶化における臨界体積分率を増大させる効果あるために、その効果をもっとも小さい重合系を探索する必要があった。石英セル(10 x 10 mm)に PMMA/SiO₂ を 8.7 vol%, メタクリル酸メチル 24 vol%, エチレンビスメタクレート 6.2 vol% およびアセトニトリル 50 wt% を加えて、高圧水銀ランプを 3 時間照射するとゲルが生成した。そのゲルの表面および内部は虹彩色の反射光を発しており、コロイド結晶構造が保持されていることが観察された(図3)。

しかしながら、このゲル内に包含されたコロイド結晶の反射スペクトルの線幅から、その構造はかなりひずんでいることが明らかになった。この原因のひとつとして、このゲル内部の架橋構造が光照射方向に不均一であることが考えられた。そこで、厚さ 2 mm の石英セルを用いて重合を行ったところ、重合時のひずみは小さくなり、反射スペクトルの反射光は線幅が狭く、また反射強度も強くなった。また、PMMA/SiO₂ の体積分率およびラジカル開始剤(2,2'-アゾビス(ブチロニトリル))の添加量を少なくしていくと、反射スペクトルの反射光線幅が狭くなり、その強度もかなり強くなり(図4)ゲル内で結晶構造がかなりよい状態で保持されていることが観測された。したがって、ラジカル重合ゲル化によるコロイド結晶固定化には、遅い重合条件下で、均一でゆるい架橋構造をもたらすような反応条件設定が必要であることが明らかになった。しかし、セルの厚さをさらに薄くして、1 mm のセルを用いて同じ反応系での光重合を行ったところ、コロイド結晶は完全に消滅し

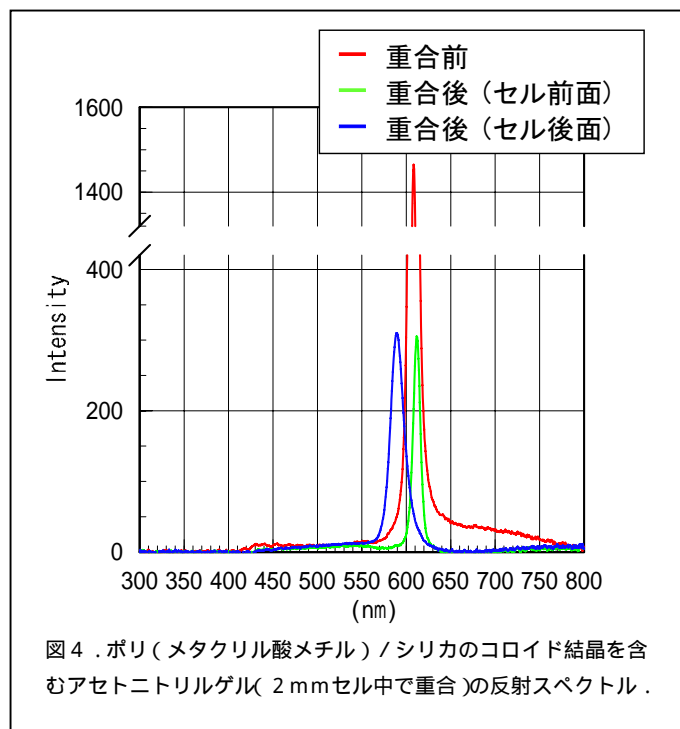


図4 . ポリ(メタクリル酸メチル)/シリカのコロイド結晶を含むアセトニトリルゲル(2 mmセル中で重合)の反射スペクトル.

た。これは、重合に基づくモノマーおよび架橋剤の体積収縮が反応系の容積に比べて大きくなるために、その系内で体積収縮が補償できなくなったためと考えられる。また、2 mm セルで調製した PMMA/SiO₂ コロイド結晶を包含したゲルを乾燥して得られた試料を透過型顕微鏡で観察したところ、ラジカル重合による架橋は結晶構造の粒子間を貫いて起こっていることが明らかになった。

現在、このコロイド結晶構造を固定したゲル内部の固化を、重合に伴う体積収縮が小さい環状ビニル化合物のラジカル開環重合によって行うことを検討している。

文献

- 1) T. Okubo, *Acc. Chem. Rtes.*, **21**, 281-286 (1988); T. Okubo, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 481-489 (1993).
- 2) K. Yoshinaga, K. Nakanishi, *Composite Interfaces*, **2**, 95-103 (1994); K. Yoshinaga, Y. Tani, Y. Tanaka, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 85-89 (2002).
- 3) K. Yoshinaga, M. Chiyoda, H. Ishiki, T. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 479-482 (1999); K. Yoshinaga, M. Chiyoda, H. Ishiki, T. Okubo, *Colloid Surf. A*, **204**, 285-293 (2002).