解　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔10〕，356–360（2014）

水素結合を利用した有機／無機複合粒子の作製

南　秀人*,†・常　誠*・鈴木登代子*

*神戸大学大学院工学研究科　兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1（〒657-8501）
†Corresponding Author, E-mail: minamihi@kobe-u.ac.jp

（2014年6月15日受付，2014年7月28日受理）

要　　旨

われわれは，これまでベースポリマーではなく高分子微粒子の分散安定剤間の水素結合を利用したヘテロ凝集法により，ラズベリー状高分子微粒子を作製することに成功している。本研究では，これらの知見をもとに，高分子微粒子の分散安定剤として水素結合受容体であるポリビニルピロリドン（PVP）と水素結合供与体であるシリカ粒子のシラノール基間の水素結合によるヘテロ凝集を利用することで，簡便な高分子／無機複合ラズベリー状粒子の作製，およびその形態制御を試みた。シラノール基とPVPとの水素結合が可能であるpH 2.0～8.0においてのみ，ラズベリー状粒子の形成が確認できることから水素結合がドライビングフォースであることを明らかにし，分散安定剤の分子量により被服率の制御も可能であった。さらに得られた複合粒子を熱処理により，内部の高分子粒子を除去することで，無機中空粒子の作製が可能なことも示した。

キーワード：高分子微粒子，有機／無機複合，水素結合，ヘテロ凝集，分散安定剤

1. 緒　　言

高分子／無機複合粒子は，高分子の加工性や軽量性，および無機物質の機械的・熱的安定性といった利点を併せもつことから，機能性材料として多くの注目を集めている。一方，異形粒子は光散乱やレオロジー特性などの点において，真球状粒子とは異なる形状由来の物性を発現することが知られており，階層的な形状を有しているラズベリー状粒子は，触媒や塗料，ハスの葉効果を有した高撥水性フィルムの作製などに適用できることから盛んに研究が行われている[1]。これまでPickeringエマルション法[2]，シード重合法[3]や静電相互作用を利用したヘテロ凝集法[4,5]が，ラズベリー状粒子の作製法としておもに報告されており，それらを用いた高分子／無機複合粒子についても合成されている[6]。ところで，Yangらは，ヘテロ凝集法に利用する相互作用として，水素結合受容体であるポリビニルピリジンをベースとする粒子と水素結合供与体であるポリアクリル酸（PAA）をベースとする粒子間の水素結合を利用したラズベリー状粒子の作製を報告している[7,8]。しかしながら，彼らの報告はベースポリマー自体の相互作用を利用しているため，適用範囲が限られている。そのような中，われわれは，ベースポリマーではなく高分子微粒子の分散安定剤として用いられるポリマー間の水素結合を利用することで，ラズベリー状高分子微粒子を作製することに成功した[9]。

本研究では，上記の知見をもとに，高分子微粒子の分散安定剤として用いる水素結合受容体であるポリビニルピロリドン（PVP）と水素結合供与体であるシリカ粒子のシラノール基間の水素結合によるヘテロ凝集を利用することで，簡便な高分子／無機複合ラズベリー状粒子の作製，およびその形態制御を試みた。

〔氏名〕みなみ　ひでと
〔現職〕神戸大学大学院工学研究科 准教授
〔趣味〕年に1回のゴルフ
〔経歴〕1996年神戸大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了。同年神戸大学工学部助手。2005年助教授。2007年より現職。博士（工学）。専門：高分子合成，界面科学，ソフトマター。URL：http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-cx6/

2. 実　　験

2.1　試料

スチレン，およびメタクリル酸メチル（MMA）は減圧蒸留により禁止剤を除去し，2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）はメタノール中の再結晶法により精製した。メタノール，エタノール，アセトン，オルトケイ酸テトラエチル（TEOS），ポリビニルピロリドン（PVP，分子量1.0×10^4，4.0×10^4，9.0×10^5，ナカライテスク製），ポリアクリル酸（PAA，分子量2.5×10^5，シグマ－アルドリッチ製）は市販品をそのまま使用した。水は高純水製造装置（Elix® UV，Millipore社製）で作製した比抵抗18.2×10^6 Ω·cmの精製水を使用した。

2.2　ポリスチレン（PS）およびポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子の作製

スチレン（1 g），開始剤としてAIBN（10 mg），分散安定剤としてPVP（K-15，分子量1.0×10^4）またはPAA（0.2 g）を用い，エタノール中（6 g）にて60℃，24時間，80 cycle/minで分散重合を行い，PS粒子（PS_{PVP}またはPS_{PAA}）を作製した。同様に分子量の違うPVP（K-30，4.0×10^4，K-90，9.0×10^5）を用いて分散重合によりPS粒子を合成した。また，PVPを分散安定剤にしたPMMA粒子は水／メタノール（2.7/6.3 g）の混合媒体中で同様の条件にて合成した（$PMMA_{PVP}$）。それぞれの粒子

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material