

### ZrO<sub>2</sub>ナノ微粒子含有ハイブリッド高分子微粒子の合成

伊藤 亘\*・菊地守也\*\*・川口正剛\*†

\*山形大学大学院理工学研究科 山形県米沢市城南4-3-16 (〒992-8510)

\*\*山形大学工学部 山形県米沢市城南4-3-16 (〒992-8510)

† Corresponding Author, E-mail: skawagu@yz.yamagata-u.ac.jp

(2016年2月23日受付, 2016年2月29日受理)

#### 要 旨

高分子微粒子あるいはラテックス膜の屈折率制御を目指して、ミニエマルジョン重合法を利用することによってZrO<sub>2</sub>ナノ微粒子を微粒子内部にカプセル化した有機・無機ハイブリッド微粒子の合成方法と、微粒子集積法を利用することによってZrO<sub>2</sub>ナノ微粒子によって覆われたポリマー微粒子の調製方法について筆者らの研究例を中心に解説した。

キーワード：ハイブリッド高分子微粒子, ミニエマルジョン重合, ヘテロ凝集, ジルコニアナノ微粒子, 屈折率制御

#### 1. はじめに

有機・無機ハイブリッド材料は文字どおり、有機物と無機物をナノレベルまたは分子レベルで複合化した機能性の先端材料であり、近年さまざまな分野で関心が集まっている。これらの材料群は、高分子物質の利点である柔軟性、軽量、合成・設計の容易さおよび多様性と、無機物の利点である硬さや耐熱性および高屈折率などの特性を組み合わせることで、それぞれ単独では成し得ない特性が発現するものと期待されている<sup>1)</sup>。有機・無機ハイブリッド材料は一般に、有機物と無機物との間で共有結合、水素結合、静電相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用などの相互作用を巧みに利用することによって合成することができる<sup>1)</sup>。有機ポリマー存在下での金属アルコキシドのゾル-ゲル反応やゾル-ゲル反応と重合反応を同時に行う方法などが知られている。このような方法を用いて合成された有機・無機ナノハイブリッド薄膜フィルムは光学的に透明になる場合があり、フラットパネルディスプレイ、光通信分野などさまざまな分野で利用が期待されている。

一方、高分子微粒子分野においても近年、有機・無機ハイブリッド化に関する研究例が数多く報告されるようになってきた<sup>2-5)</sup>。これは、高分子微粒子がすでに数十~数百nmあるいは数 $\mu$ mサイズに画分化(細分化)され高い比表面積をもっているため、これを無機物と混合することによって水分散の状態では有機・無機ハイブリッド材料を比較的容易に得ることができる

ことに起因する。また、高分子微粒子は従来の塗料やインキ、接着剤、樹脂改質材の分野はもとより、医療、情報、エレクトロニクスなどといった最先端の分野におけるニーズが高まっているためである。さらに近年では高分子微粒子の一次元、二次元および三次元配列制御<sup>2)</sup>やコロイド結晶を利用したフォトリソグラフィ結晶、構造発色などについても活発に研究がなされている<sup>6-10)</sup>。このように、高分子微粒子の多岐にわたる用途に対して高分子微粒子のさらなる高性能化および高機能化が強く望まれている。

図-1には、高分子微粒子の機能化方法について方法論別にまとめたものを示す。重合法、集積法、ピッカリングエマルジョン法の三つに大別することができる。図-1(a)に示す重合法では、いわゆるシード乳化・分散重合法を用いて所望の機能をもった機能性モノマー、マクロモノマー、さらには最近では表面制御リビンググラフト重合法を用いてヘア層の長さや密度が精密に制御されたコア-コロナ型の高分子微粒子が合成されている<sup>11-13)</sup>。また、中空、コア-シェル、ラズベリー状、ディスク状、金平糖状、野イチゴ状、雪だるま状、お椀状、ゴルフボール状といったさまざまな異形形態をもつ高分子微粒子が大久保らによって合成されている<sup>14)</sup>。高分子微粒子をシードに用いた表面ゾルゲル法はシリカ層で覆われた有機・無機ハイブリッド微粒子および熱処理によるシリカカプセル微粒子を与える<sup>15,16)</sup>。さらに、微粒子内部に機能性物質を内包した高分子微粒子が、順相および逆相ミニエマルジョン重合法<sup>17)</sup>およびマイクロゲル微粒子内の無機物質の酸化還元反応によって合成されている<sup>18)</sup>。

図-1(b)には微粒子集積法(ヘテロ凝集法)について示した。この方法は、大粒子(親粒子)と小粒子(子供粒子)間との相互作用を利用したものである。有機・無機ハイブリッド微粒子はおもにこの方法を用いて合成され、一般にラズベリー状の複合微粒子が得られる。相互作用としては、静電相互作用<sup>19-21)</sup>、異符号の高分子電解質を用いたLayer-by-Layer法<sup>22)</sup>、疎水性相



〔氏名〕 いたう わたる  
 〔現職〕 山形大学大学院理工学研究科機能高分子工学専攻 修士2年生  
 〔趣味〕 スノーボード, BMX, JAF公認審判員, ビール  
 〔経歴〕 2014年山形大学工学部機能高分子工学科卒業。2014年同大学院理工学研究科機能高分子工学専攻修士課程入学。現在に至る。専門はハイブリッド高分子微粒子合成。