

複合微粒子の調製と応用

Preparation and Application of Composite Nano Particles

木本 正樹*

Masaki Kimoto

(2008年6月4日 受理)

キーワード：複合微粒子，有機無機複合化，撥水剤，多孔性，コア-シェル型微粒子，シリカ微粒子

1. はじめに

近年，高分子と無機物との複合化が積極的に試みられている．高分子の利点である柔軟性，軽量，合成の容易さ，多様性，などの特性と無機物の利点である硬さ，耐熱性，高屈折率などの特性を組み合わせることで，今までにない新たな材料の創製が期待されている．金属アルコキシドの加水分解，重縮合を酸触媒存在下において行い金属酸化物を得る，いわゆるゾルーゲル法において，金属アルコキシドと何らかの相互作用（水素結合， π - π 相互作用など）を有する高分子を共存させることで，高分子と無機成分が分子オーダーで混合した有機無機ハイブリッドを調製することができる¹⁾．有機無機ハイブリッドは，コーティング膜，パターン形成材料，気体分離膜などの機能性材料として利用されつつある．

微粒子についても有機無機複合化が試みられている．無機微粒子の表面を高分子によって修飾する取り組みによって，媒体中における分散性の向上，塗膜・薄膜とした場合の外観（表面光沢，粗さ，透明性など）や物性（力学的，電気的，光学的など）の向上が図られている²⁾．

高分子微粒子については，微粒子を利用した光学材料（反射防止，フォトニック結晶），エレクトロニクス用材料（スパーサー，センサ），医用材料（診断薬，ドラッグデリバリー）などの機能性材料への応用が進められており³⁾，機能化を図る上で，表面処理，官能

基の導入などとともに無機物によるカプセル化，無機微粒子との複合化などが検討されている．

本稿では，高分子と無機物から構成される複合微粒子の調製法について，一般的な方法を概説するとともに，我々が行っている溶液中での複合微粒子の合成法について紹介する．またこの方法で得られる複合微粒子の形態や特性についても説明する．

2. 複合微粒子の一般的な調製方法

一般的に知られている複合微粒子の調製方法としては，既存の微粒子を核としてモノマー，前駆体を吸着，含浸させてグラフト化，複合化させる方法，溶液中においてゼータ電位を利用した静電相互作用により複合化させる方法，機械的に混合させる方法などがある．複合微粒子の調製方法の概略を図1に示した．

(1) 無機微粒子の複合化

(A) グラフト化，カプセル重合，シード重合

無機微粒子表面に高分子をカプセル化させる方法のうち表面処理を伴う方法として，シリカなどの無機微粒子表面をシランカップリング剤などで処理した後，カップリング剤の官能基から高分子をグラフト化させる方法が良く知られている⁴⁾．カップリング剤としてはビニルシラン，メタクリロキシシランなどが用いられている．無機微粒子の他に炭素繊維なども同様の方法で高分子のグラフト化が行われている．また，リビングラジカル重合法を用いて微粒子表面に分子量のそろった高分子を密にグラフト化させる手法も開発されている⁵⁾．

* 化学環境部 化学材料系

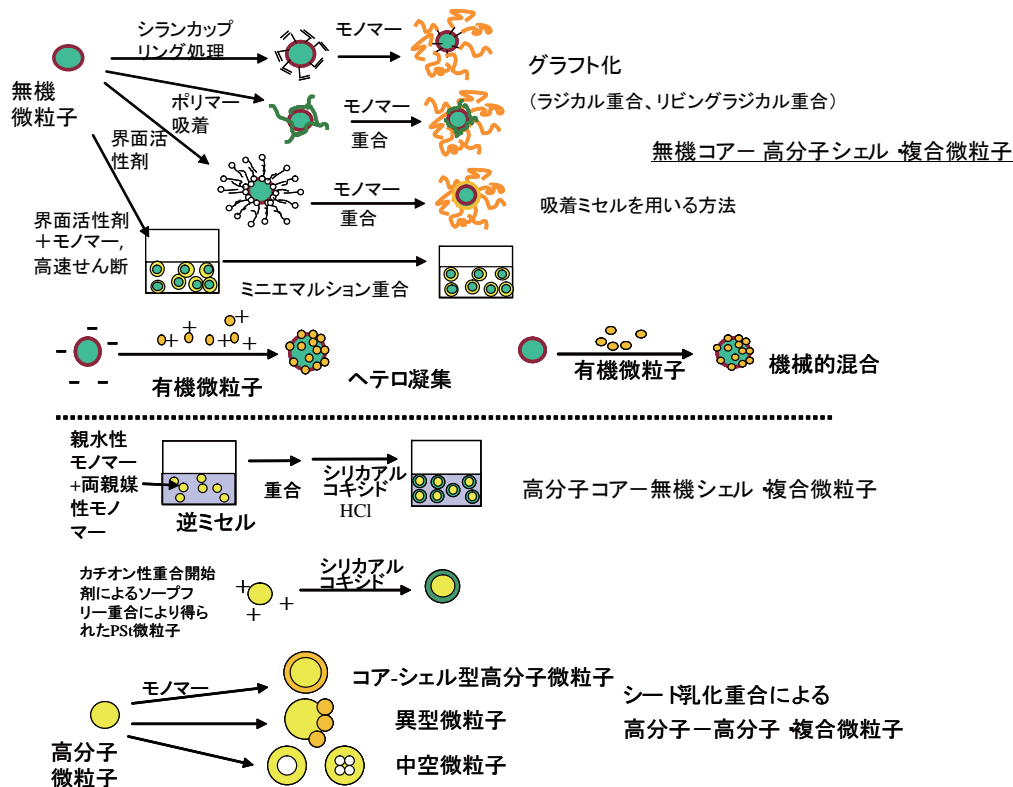


図1 一般的な複合微粒子の調製方法

水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を有する高分子は吸着サイトが多いため、溶液中に分散させた無機微粒子に吸着しやすいことが知られており⁶⁾、吸着によって複合微粒子を調製することができる。あらかじめ無機微粒子表面にヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を吸着させ、HPC 吸着微粒子の分散溶液中においてスチレンなどのモノマーを重合させることで無機微粒子のカプセル化が可能であることが報告されている⁷⁾。

界面活性剤を用いたカプセル化も行われている。無機微粒子表面の電荷と反対の電荷をもつ界面活性剤を飽和吸着させると、二分子吸着層 (吸着ミセル) が形成される。この吸着ミセルには通常のみセル同様ビニルモノマーを溶かしこむことが可能であり、重合を行うと、無機微粒子表面に高分子層をカプセル化させることができる⁸⁾。

ミニエマルジョン法によってカプセル化させる方法も最近多くなっている。あらかじめ無機微粒子表面をモノマーと極性が会う様に表面処理して水中に分散させ、乳化剤とともに高速せん断をかけることで30–500 nm 程度の液滴をつくり、重合させることでポリマーコーティングされた無機微粒子が得られる⁹⁾。

その他に、重合可能な官能基を分子内に有する界面活性剤を用いる方法⁹⁾、高分子シランカップリング剤

を用いる方法¹⁰⁾ などがある。

(B) ヘテロ凝集法

微粒子の表面電荷、粒子径の両方が異なる無機微粒子、高分子微粒子を溶液中において混合させるとヘテロ凝集によって複合微粒子が得られる¹¹⁾。ヘテロ凝集法において凝集体の構造をきめるパラメータとしては、両成分粒子のゼータ電位、粒子径の比、粒子数の比などが挙げられる。

(C) 機械的混合

ハイブリダイザーと呼ばれる粉体表面改質装置を用いて、機械的混合、乾式凝集によって複合微粒子を調製する方法が検討されている¹²⁾。高速気流中において粒子間の相互摩擦および粒子と装置壁などの摩擦によって、粒子表面の温度が上昇し、メカノケミカルに活性な状態となって、凝集を生じる。装置への粒子の充填量、装置の回転数および粒子間相互作用 (液架橋力、ファンデアワールス力、静電気力) などの条件をうまく選択することで複合微粒子を調製することができる。

(2) 高分子微粒子の複合化

高分子微粒子の外側に無機物を複合化させる方法として、逆ミセル中において水溶性モノマーとともに両親媒性のモノマーを加えてエマルジョンを形成させ、重合によりハイドロゲル微粒子を調製した後、シリカ

アルコキシドを添加して反応させることで、ハイドロゲルコア、シリカシェル、のコアシェル型微粒子が調製されている¹³⁾。

カチオン性の重合開始剤を用いてソープフリー重合により正に帯電したポリスチレン (PSt) 微粒子を調製した後、シリカアルコキシドを用いたゾルゲル法により負に帯電したシリカを生成させ、ヘテロ凝集により PSt コア、シリカシェルのコアシェル型微粒子が調製されている¹⁴⁾。

高分子微粒子を他の高分子で複合化させる方法としては、乳化重合で得られた微粒子にさらに異なったモノマーを添加して重合させることで、コアシェル型微粒子を得る方法¹⁵⁾、シード粒子にモノマーを含浸させ、後重合した高分子の相溶性を利用して異型微粒子や中空微粒子を調製する方法¹⁶⁾などがある。

その他、無機微粒子の場合と同様、ヘテロ凝集法、機械的混合法を用いる方法がある。

3. 親水性高分子溶液中におけるシリカ微粒子の合成^{17,18)}

シリカアルコキシドなどをアルカリ触媒存在下において加水分解させる場合、アルコキシドの立体障害によって OH⁻ の求核反応は進みにくい、一つのアルコキシ基が OH に置換されると、立体障害が軽減されて一気に進行するため、ガラスのようなバルク架橋体ではなく、図 2 に示した様な金属酸化物微粒子として得られることが多い^{19,20)}。

一方、2(1)(A) で紹介したように官能基を有する高分子の溶液中にシリカなどの微粒子を分散させると、

高分子が微粒子表面に吸着しやすいことが知られている。

また酸化チタンや金属微粒子を液相において合成する際に、高分子を溶解させておくと、得られた微粒子の凝集、沈降が抑制され、微粒子表面には保護層が形成されるといわれている^{21,22)}。しかし、詳細については、あまり調べられていない。

我々はシリカ微粒子の高機能化と複合化を目的として、高分子溶液中においてアルカリ触媒によるテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解、重縮合を行い、シリカ系複合微粒子の合成を試みた。

HPC (Mn = 105000) のアルコール溶液中 (HPC 濃度 0, 0.2, 2 wt%) において得られたシリカ系微粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 3 に示す。HPC を含まない場合、得られた微粒子の粒子径はアルコールの種類によって大きく異なり、メタノール (MeOH) 中では 40 nm (図 3 a), エタノール (EtOH) 中では 130 nm (図 3 d), n-ブタノール (BuOH) 中では 600 nm (図 3 g) であった。アルコールの極性が低下するほど大きい粒子が得られているが、これはアルコールの極性が低いほどアルコキシ基の脱離した Si(OH)₄ およびその縮合化合物の溶解度が低く、析出、粒子成長しやすいためと考えられる¹⁹⁾。

HPC を添加した場合、BuOH 中では濃度が 0.2, 2 wt% と高くなるにつれて微粒子の粒子径は 120 nm, 80 nm と小さくなったが (図 3 h, i), MeOH 中では HPC 濃度に関わらず、粒子径はほとんど変わらなかった (図 3 b, c)。EtOH 中では HPC 濃度が 0.2 wt% の場合、粒子径の変化は顕著ではなかったが (図 3 e), 2 wt% では 70 nm と小さくなっている (図 3 f)。

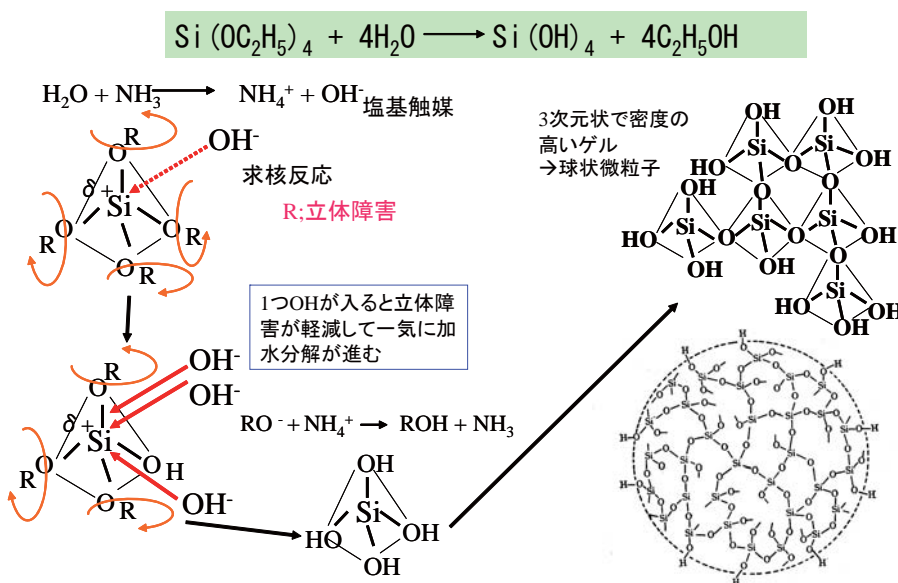


図 2 塩基性触媒下におけるシリカアルコキシドの加水分解重縮合の進み方

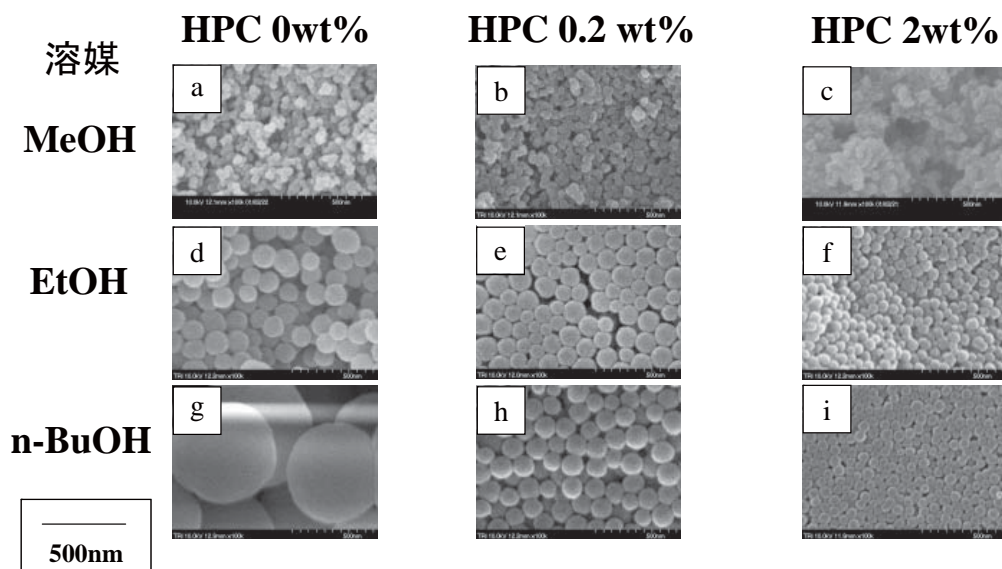
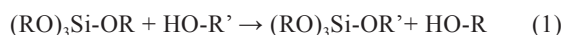


図3 ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) 溶液中において調製したシリカ微粒子の SEM 写真 (TEOS; 8 wt%)

一般に金属アルコキシドのアルコキシ基は他のアルコールやカルボン酸、ジケトン類などと容易に置換反応を起こすことが知られている²³⁾。HPC は、粒子生成反応中にシリカ前駆体に物理吸着するだけではなく、(1)式のように一部 TEOS と化学反応を生じる。



また、微粒子の生成時に高分子量の HPC が結合することで、溶媒中におけるシリカ前駆体の溶解度が変化するとともに、粒子成長が阻害され、結果として HPC を添加しない場合に比べて HPC 添加系では粒子径が小さくなる。

溶媒として BuOH を用いた場合、HPC の添加の影響を顕著に反映していたのに対して、MeOH, EtOH の場合、HPC の効果は顕著ではなかった。加水分解反応は、極性の高い溶媒中ほど起こりやすく、HPC との副反応 (1) が生じる確率は低いが、溶媒の極性が低下すると、加水分解の速度は相対的に低下し、(1) の起こる確率が高くなる。

得られたシリカ系微粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真の一例を図 4 に示す。HPC 2 wt% BuOH 溶液から得られた微粒子を焼成した後 TEM 観察を行った結果

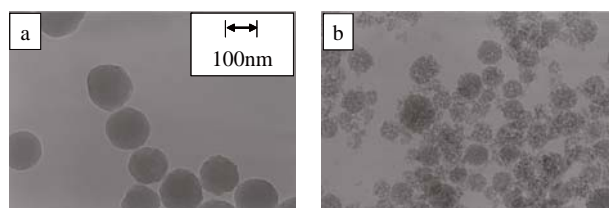


図4 エタノール中 (HPC なし) (a) および 2 wt%-HPC/n-ブタノール溶液中 (b) において調製したシリカ系微粒子の焼成後の TEM 写真

(図 4 b) では HPC を含まない溶液から得られた焼成シリカの TEM 像 (図 4 a) に比べて多くの細孔を含んでいることがわかった。また、HPC 2 wt% 溶液から得られたシリカでは、さらに小さい微粒子が凝集して成り立っているように見える。これらの結果から、HPC はシリカ粒子の成長過程において粒子表面だけでなく比較的内部にも化学吸着しているものと考えられ、焼成によって多くの細孔を生じたものと考えられる。

焼成シリカ系微粒子の比表面積を BET 法により測定した結果を表 1 に示す。微粒子合成時の HPC 濃度が高くなるにつれて、焼成微粒子の比表面積は大きくなっている。

HPC 添加量が増加するにつれて、シリカへの HPC の吸着量が増加し、粒子の成長が抑制されるため粒子径は小さくなり、焼成した微粒子では、表 1 のように HPC 添加量が増加するにつれて比表面積は増大したものと考えられる。

また表 1 から合成時の溶媒として BuOH を用いた方が EtOH の場合に比べて、HPC の濃度変化に伴う比表面積の変化が大きいことがわかった。上述のように HPC を加えない場合、EtOH に比べて BuOH 溶液中で

表 1 HPC 溶液中において調製したシリカ系微粒子 (焼成後) の BET 法による比表面積

HPC (wt%)	Specific surface area (m ² /g; BET)	
	EtOH solution	BuOH solution
0	29	5.5
0.5	83	159
2	155	271

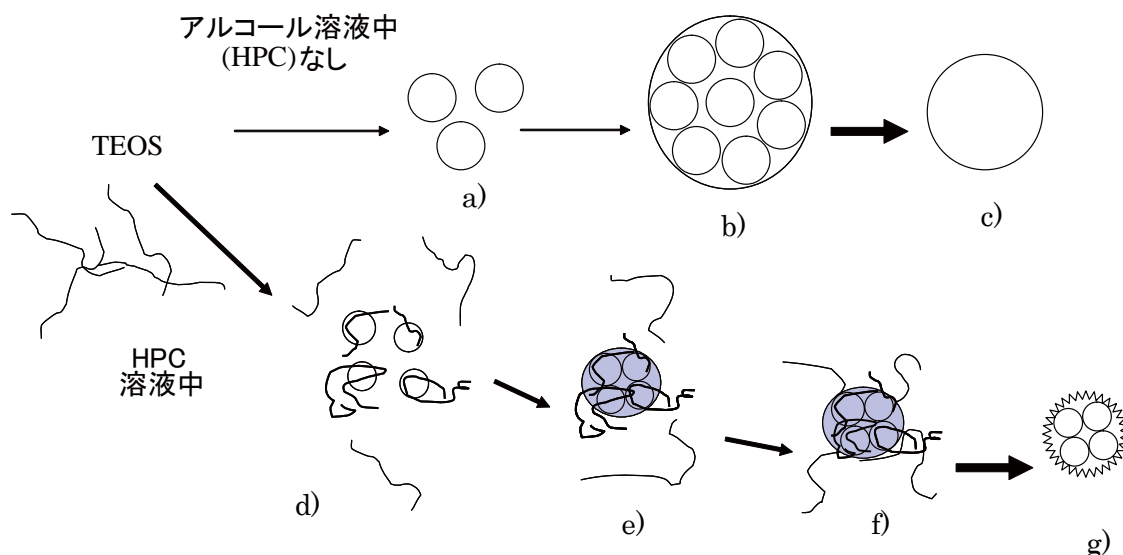


図5 溶液中におけるシリカ系微粒子の生成機構
 (a) アルコール溶液中からの一次微粒子, (b) 成長微粒子, (c) (b) を焼成したシリカ微粒子,
 (d) HPC 溶液中からの一次微粒子, (e) (f) HPC 溶液からの成長微粒子, (g) (f) を焼成したシリカ系微粒子

はシリカ前駆体の溶解度が低いため、得られるシリカの粒子径は EtOH 中よりも大きく、比表面積は小さい。HPC を加えた場合、BuOH 溶液中の方が EtOH 中比べて HPC-TEOS 間の反応 (1) の寄与がより顕著に現われ、HPC の増大にともなう HPC 吸着量の変化は EtOH 中にくらべて BuOH 中の方が大きいものと考えられる。焼成した微粒子では HPC が消失して多孔質となるため、BuOH 中で合成した微粒子の方が EtOH 中で得た微粒子よりも比表面積の変化は大きくなる。

本研究でのシリカ系微粒子の成長過程¹⁵⁾や TEM 写真 (図 4) などから、シリカ系微粒子の生成機構を考察し図 5 に示す。HPC 溶液中では粒子成長の初期においてシリカ前駆体と HPC との相互作用によって重縮合は抑制され、Si-O の架橋は比較的緩い状態になっていると考えられる。HPC の OH 基がシリカの一部に組み込まれ、複合微粒子として一次粒子 (~ 20 nm, 図 5 d) が析出する。一次粒子におけるシリカの未反応 OH 基同士の相互作用などによって凝集体 (図 5 e) を生じる。溶液中の HPC 濃度などの条件によっては、凝集体の表面にはさらにシリカリッチ層が析出して粒子成長する場合も有れば、HPC が吸着して粒子成長

を抑制する場合 (図 5 f) もある。得られた微粒子を焼成すると HPC が消失して多孔質のシリカ (図 5 g) が得られる。

4. アクリルシリコーン/シリカ・ナノコンポジットを用いた超撥水剤の調製^{24, 25)}

材料表面において撥水性成分と凹凸構造とを組合せた場合、平坦な表面に比べて撥水性はより強調されることが知られている^{26, 27)}。前章で述べたように金属アルコキシドのアルコキシ基は (1) 式の様に官能基と容易に置換反応を起こすことから、TEOS の加水分解・重縮合の際にカルボキシル基含有アクリルシリコーン (CAS) のような疎水性のシリコーンブロックを有する高分子を溶解させておくことで、カルボキシル基を介してシリカ微粒子に疎水性部分を導入できるものと考えた。シリカ系微粒子による凹凸と CAS などの撥水成分との組合せによって、撥水性の向上が期待された。

また高分子量の CAS をシリカ前駆体に吸着 (結合) させることで、粒子成長は抑制され、粒子径を小さくすることができるものと考えられることから、塗布し

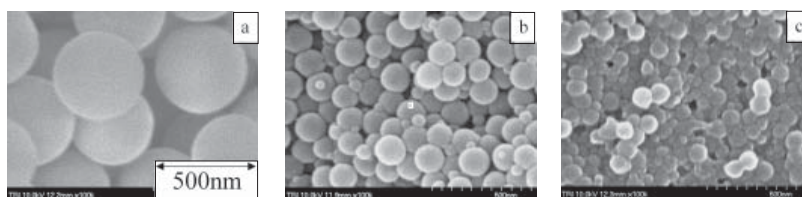


図6 CAS 溶液中において得られたシリカ微粒子の SEM 像, 溶媒 EtOH/H₂O = 3/1, シランカップリング剤; なし, CAS 濃度; (a) 0, (b) 0.2 wt%, (c) 1 wt%

た場合の光沢や透明性も向上するであろう。さらに極性の高いカルボキシル基と撥水性のシリコン骨格を分子内に併せ持つCASを用いることで、撥水性と基材との密着性の両立も期待される。

溶媒としてEtOH/H₂O = 3/1を用い、CAS 0-2 wt%、アンモニア触媒、TEOSを加えて、CAS/シリカ分散コロイド溶液を得た。コロイド溶液をガラス基板に塗布、乾燥後、SEM観察した結果を図6に示す。CASを含まない溶液中において得られた微粒子の粒子径は、400 nm程度であったが、CASを0.2 wt%以上添加した場合には80-100 nm程度であり、CAS添加によって粒子径が小さくなっていることがわかった。CAS溶液中におけるシリカ微粒子の生成の際にCAS中のカルボキシル基がシリカ前駆体と相互作用し、CASが粒子に吸着することで粒子成長が抑制される。EtOH/H₂O = 3/1中では、TEOSの加水分解、重縮合が比較的遅いため、ポリマーの添加による粒子成長の阻害の効果が顕著に現われたものと考えられる。一方溶媒としてMeOHを用いた場合には、CAS添加の有無による粒子径の変化はほとんど見られなかった(約40 nm)。MeOH中ではTEOSの反応が比較的速く、シリカ前駆体の溶解度も高いため、CAS添加の影響を受けにくい。

CAS/シリカ分散コロイド溶液の塗膜などについて接触角測定を行った結果を図7に示す。シリカ微粒子のみをガラス基板に塗布した場合、接触角は20°であった(EtOH/H₂O = 3/1, TEOS 7.5 wt% 添加)。CASをIPAからキャストした塗膜の接触角は97°であった。シリカ系コロイド分散液を合成する際に用いた溶媒によって、接触角の濃度依存性は異なり、EtOH/H₂O = 3/1の方がMeOHの場合よりも接触角の増加の度合いは大きいことがわかった。用いた溶媒によって得られたシリカ系粒子の粒子径が異なり、MeOHを用いた場合には、粒子径が小さいためCAS濃度が高くなると接触角は増大しにくい。

また、いずれの溶媒を用いた場合もCAS濃度が高くなると接触角は増大し、CASの濃度が一定量を超えると塗膜の接触角はCAS単独の場合に比べて向上

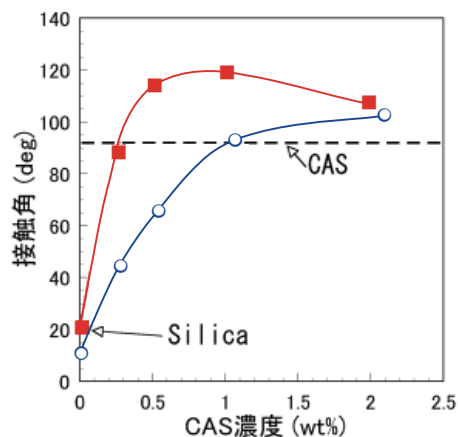


図7 CAS溶液の濃度と撥水膜の接触角の関係 (溶媒 ■ EtOH/H₂O = 3/1, ○ MeOH, シランカップリング剤; なし)

していることがわかった。しかし、一定濃度以上では接触角はほぼ一定または低下する傾向が見られた。シリカ粒子による凹凸と疎水性のシリコン成分の組合せによって撥水性は強調されるが、CAS濃度が高くなるとCASが粒子間の凹凸を埋めてしまい、凹凸が減るため接触角はやや低下するものと考えられる。また、シリコンブロックの一部はシリカ粒子内部に潜り込むため、接触角は120°程度にとどまっている。

CAS/シリカの撥水性をさらに向上させるため、CAS濃度、TEOS添加量は一定として、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)を共存させてコロイド溶液の調製をおこなった。アンモニア存在下においてHMDSを用いると、シリカ(およびシリカ前駆体)表面のOH基と反応し、脱アンモニアによって、トリメチルシリル基を導入することができる。

HMDSの添加量を変化させた場合に得られたシリカ系微粒子のSEM像を図8に示す。HMDSの添加量が増加するにつれて粒子径は小さくなる傾向が見られた。嵩高いトリメチルシリル基が表面を覆うことでシリカ系微粒子の成長が抑制される。HMDS 3 wt%では100 nm程度の粒子の周囲に20 nm程度の小さい粒子が吸着し、粒子が小さいにも関わらず表面の凹凸は比較的大きくなっていることがわかった。

HMDS添加量の異なるシリカ分散コロイド溶液を

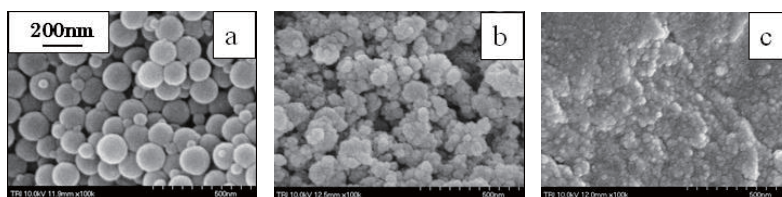


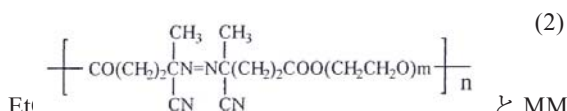
図8 CAS(0.2 wt%) および HMDS を含む溶液中で合成したシリカのSEM像 (溶媒; EtOH/H₂O = 3/1, HMDS濃度; (a) 0, (b) 3.0 wt%, (c) 5.9 wt%)

それぞれガラス基板に塗布し、塗膜の接触角測定を行った。HMDS 添加量と接触角の関係を図 9 に示す。CAS と HMDS の併用によってさらに接触角を向上させることが可能であり、HMDS の濃度が 3 wt% 程度で接触角の値は 150° 以上の極大値を示した。HMDS 濃度が高すぎると凹凸が小さくなってしまい (図 8 c)、接触角の値は逆に低下する。

以上のようにシリカアルコキシドの加水分解・重縮合の際に、CAS および HMDS を添加することでシリカ系微粒子は小さくなり、シリカ分散コロイドの塗膜の接触角は著しく向上した。

5. コア-シェル型高分子微粒子の複合化^{28, 29)}

前章までは高分子溶液中におけるシリカ系複合微粒子の調製方法について述べてきたが、我々は高分子微粒子を用いた複合微粒子の調製についても検討を進めている。溶液中において分散性の良好なポリエチレングリコール (PEG)・ブロックと重合開始能を有するアゾ基の両方を分子内に有する (2) のような高分子アゾ重合開始剤 (MAI) を用いて、アルコール/水・混合溶媒中においてメタクリル酸メチル (MMA) などのビニル系モノマーの分散重合を行うと、単分散コア-シェル型高分子微粒子が一回の重合で容易に調製できる。



と MMA の重合によって得られた微粒子の TEM 像を図 10 に示す。球形粒子の周りに薄いシェル層が見られ、MMA コア-PEG シェルのコア-シェル型微粒子が得られているものと考えられる。動的光散乱による粒度分布は $169.3 \pm 20.1 \text{ nm}$ 、GPC による分子量分布は $M_w = 549,000$ 、 $M_n = 215,000$ であった。

図 10 に示したコア-シェル型微粒子の分散溶液にアンモニアを加えた後、シリカアルコキシドを滴下し、得られた微粒子の SEM 像を図 11 に示す。シリカアルコキシドのアルコキシ部分または溶媒のアルコールを変更することで、形態の異なった複合微粒子が得られた。この複合微粒子を焼成することで、高分子微粒子は消失するが、シリカ層はもとの形態を保った中空シリカ微粒子が得られている。

シリカ-高分子複合微粒子の生成機構の詳細はわかっていないが、PEG シェル層へのアンモニウムイオンの吸着およびコア-シェル型微粒子とシリカ前駆

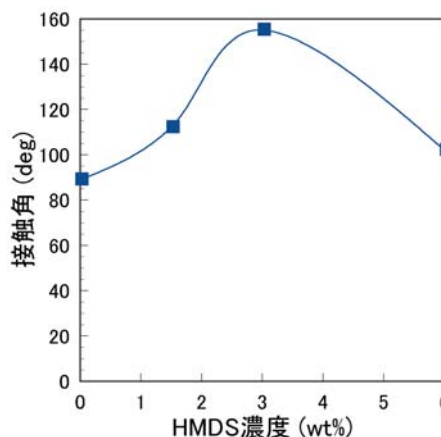


図 9 CAS, HMDS 溶液中にて合成したシリカ分散コロイド溶液の塗膜の接触角におよぼす HMDS 含有率の影響 (溶媒; EtOH/H₂O = 3/1, CAS(0.2 wt%))

体またはシリカ微粒子の静電相互作用が関係しているものと考えている。

その他コア-シェル型高分子微粒子を用いた複合化として、以下のような検討も行っている。MAI による重合時に MMA とともにメタクリル酸を少量共重合させることで、高分子微粒子にカルボキシル基を導入することができる。カルボキシル基と塩基性炭酸銅との反応によって銅イオンを導入し、さらにホルムアルデヒドなどにより銅イオンを還元することで、コア-シェル型高分子微粒子と銅との複合微粒子が調製された。

また、コア-シェル型高分子微粒子の調製と同様の手法を用いて二官能性ビニルモノマーの重合を行うとゲル微粒子が得られる。ゲル微粒子と金ナノ粒子のそれぞれの分散コロイド溶液を混合すると、沈降物を生じた。この沈降物は、TEM 観察などから金ナノ粒子の周りをゲル微粒子が取り囲んだ複合微粒子であることがわかっている。溶液中においてゲル微粒子と金ナノ粒子間にはたらく静電相互作用によって複合化したものと考えられる。

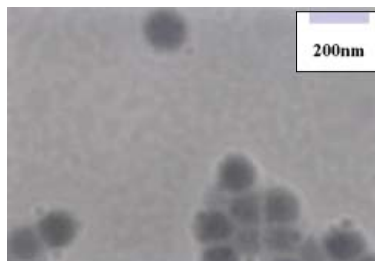


図 10 MAI および MMA から得られたコア-シェル型高分子微粒子 (溶媒 H₂O/EtOH = 3/1, MMA/PEG ユニットモル比 = 22.6)

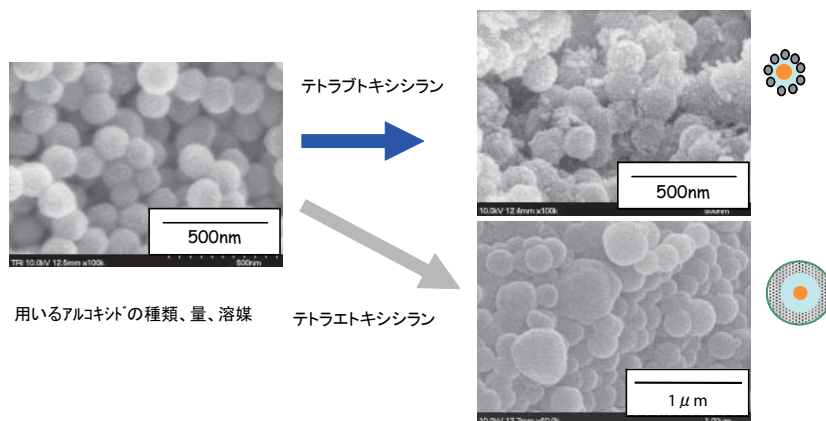


図 11 コアシェル型高分子微粒子分散溶液中において得られたシリカ複合微粒子

6. まとめ

以上のように、高分子溶液中または高分子微粒子分散コロイド溶液中におけるシリカアルコキシドの加水分解、重縮合などの反応によって複合微粒子が得られることを明らかにした。また、これらの複合微粒子を基にして、多孔性微粒子、撥水剤、中空微粒子などに展開できることを示した。現在、我々はシリカ系微粒子、コアシェル型高分子微粒子、ゲル微粒子を用いて複合化による新たな機能性材料の創製に取り組んでいる。

謝 辞

アクリルシリコーン/シリカ・ナノコンポジットによる超撥水剤の調製については、甲南大学理工学部池田能幸先生、佐々木宗夫先生、石原薬品(株)西田英夫氏、有本邦夫氏(現(株)日本コーティング)との共同研究により行った。皆様方に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 中條善樹：季刊化学総説 42, 無機有機ナノ複合物質, 日本化学会編, 学会出版センター (1999) p.75.
- 2) E. Bourgeat-Lami and E. Duguet: Functional Coatings by Polymer Microencapsulation, Edited by S. K. Ghosh, Wiley-VCH (2006) p.85.
- 3) 室井宗一監修：超微粒子ポリマーの応用技術, CMC テクニカルライブラリー普及版, シーエムシー (2001) p.148.
- 4) 坪川紀夫：日本接着学会誌, 36 (2000) p.428.
- 5) M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii and T. Fukuda: *Macromolecules*, **31** (1998) p.5934.
- 6) 川口正美：高分子の界面・コロイド科学, コロナ社 (1999) p.125.
- 7) K. Furusawa, Y. Kimura and T. Tagawa: *J. Colloid Interface Sci.*, **109** (1986) p.69.
- 8) K. Esumi, N. Watanabe and K. Meguro: *Langmuir*, **7** (1991) p.1775.
- 9) 長井勝利, 片岡浩明, 倉本憲幸: 高分子論文集, **50** (1993) p.263
- 10) K. Yoshinaga, R. Horie, F. Saigoh, T. Kito, N. Enomoto, H. Nishida and M. Komatsu: *Polym. Adv. Technol.*, **3** (1992) p.91.
- 11) 古澤邦夫, 永島一臣, 安斎誓：高分子論文集, **50** (1993) p.343.
- 12) 尾見信三監修：高分子微粒子の技術と応用, CMC テクニカルライブラリー普及版, シーエムシー (2004) p.120.
- 13) N. Sahier: *Colloid Polym.Sci.*, **285** (2007) p.413.
- 14) 田中真人：粉体と工業, **36**, (2004) p.45.
- 15) 文献 12) の p.94.
- 16) 大久保正芳：繊維学会誌, **60** (2004) p.381.
- 17) 木本正樹, 日置亜也子, 櫻井芳昭, 汐崎久芳：日本接着学会誌, **39** (2003) p.371.
- 18) 木本正樹, 日置亜也子, 橋本英樹：日本接着学会誌, **41**, (2005) p.54.
- 19) W. Stöber and A. Fink: *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) p.62.
- 20) 作花済夫：ゾルゲル法の科学, アグネ承風社 (1988) p.156.
- 21) 戸嶋直樹：季刊化学総説 42, 無機有機ナノ複合物質, 日本化学会編, 学会出版センター (1999) p.145.
- 22) J. H. Jean and T. A. Ring: *Langmuir*, **2** (1986) p.251.
- 23) 日本化学会編：コロイド科学 I 基礎および分散・吸着, 東京化学同人 (1995) p.392.
- 24) 木本正樹, 日置亜也子, 西田英夫, 榮川昌宏, 有本邦夫, 池田能幸, 佐々木宗夫: 日本接着学会誌, **41** (2005) p.483.
- 25) 木本正樹, 日置亜也子, 西田英夫, 有本邦夫, 池田能幸, 佐々木宗夫：日本接着学会誌, **42** (2006) p.408.
- 26) R.N.Wenzel: *J. Phys. Colloid Chem.*, **53** (1949) p.1466.
- 27) A. B. D. Cassie and S. Baxter: *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) p.546.
- 28) M. Kimoto, A. Hioki, K. Yamamoto and Y. Inoue: to be appeared in *J. Appl. Polym. Sci.*
- 29) 木本正樹, 日置亜也子：第 16 回ポリマー材料フォーラム要旨集, 高分子学会 (2007) p.56.