



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

Title	接着・界面・コロイド(本文(Fulltext))
Author(s)	紘村, 知之; 土田, 亮; 大久保, 恒夫
Citation	[繊維学会誌] vol.[60] no.[6] p.[220]-[225]
Issue Date	2004-06-10
Rights	The Society of Fiber Science and Technology, Japan (社団法人繊維学会)
Version	出版社版 (publisher version) postprint
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/27705

この資料の著作権は、各資料の著者・学協会・出版社等に帰属します。

接着・界面・コロイド

Adhesion, Interface and Colloid Science

新 村 知 之・土 田 亮・大久保 恒 夫

1. 接着・界面・コロイドのレビューにあたって

当然のことながらコロイドも接着も界面科学の範疇にあって極めて緊密な関係にある。界面現象が際立って出現するのは大きさに比較して界面の割り合いが極めて大きいコロイド分散液系である。また、接着現象は本来、界面での高い自由エネルギー状態を少しでも低くしようとして生ずる界面現象の一つであって、吸着現象とともに界面現象の代表である。界面科学は人類が最初に得た学問の内の一つであるからその歴史は他のどの分野よりも古い。しかし、界面科学はこれまで常に新しい分野を生み出してきた。繊維科学や高分子科学、生命科学などは界面科学から誕生したものである。最近10年間に限っても、コロイド粒子の精密組織体の研究が発展してきた。人工リボゾームやコロイド粒子の2次元および3次元結晶、コロイド粒子と高分子イオンとの精密多層集積体の構築等々生命科学を意識した新しい展開が見られる。また、接着に関しても分子論的な、物理学的な理解の進展がめざましい。このように、コロイド、界面、接着の分野は極めて地味と思われがちであるが、実際には常に新しい学問分野を生み出す母なる学問分野である。繊維産業にとっても直接、間接に大きなインパクトを現在与えつつあると断言できる。繊維学会の年次大会においてもここ10年間でコロイド、界面、接着の分野の発表件数が激増していることも現在のこの分野の活発さを反映している。

2. 接 着

2.1 はじめに

日本接着剤工業会の統計によれば、接着剤の総生産量は1995年の120万トンを超えて、その後漸減し、この2、3年は100万トン前後を推移しており、この10年間大きな変化はない。その中でユリア樹脂の生産量は1996年に33万2千トンあったものが、2002年には12万6千トンへと大幅に減少しており、接着剤の総生産量の減少量を上まわっている。ユリア樹脂はほとんどが合板用に用いられるが、環境問題と海外生産の影響による減少であろう。酢酸ビニル樹脂系や天然ゴム系の溶剤形接着剤でも生産量が1996年の最多から半減している。水系接着剤でも酢酸ビニル樹脂系エマルジョン形接着剤の生産量が約30%の減少となった。環境問題から溶剤系から水系への転換が叫ばれているが、この数字を見る限りではあまり進んでいないようである。ホットメルト型接着剤は若干の増加傾向を示し、反応形接着剤ではエポキシ樹脂で若干の減少となったが、ポリウレタン系が増加している。感圧形接着剤ではアクリル系が大幅な増加を示している。この不況のもとでも、接着剤の生産量は大幅な減少とはなっていない。

この10年の間にそれぞれの接着剤について研究・開発が進められてきたが、それをすべてレビューすることはできないので、筆者に興味のある2、3の事項について書きたいと思う。

2.2 接着剤の環境問題

接着剤の多くは有機化合物であるから、必然的にそれにとともなう毒性、危険性、大気汚染等の環境負荷を有する。この10年、接着剤による揮発性有機化合物(VOC)の発生は極めて深刻な問題となった。特に住宅用や木材用接着剤として用いられてきたユリア系、メラミン系及びフェノール系の熱硬化性樹脂のホルムアルデヒドによるシックハウ



TOMOYUKI KASEMURA
岐阜大学工学部応用化学科
教授 工学博士
〒501-1193 岐阜市柳戸1-1
Tel: 058-293-2626 Fax: 058-293-2626
E-mail: kasemura@cc.gifu-u.ac.jp
専門 高分子界面化学
趣味 囲碁



AKIRA TSUCHIDA
岐阜大学工学部応用化学科
教授 工学博士
〒501-1193 岐阜市柳戸1番1
Tel: 058-293-2624 Fax: 058-230-1893
E-mail: tsuchida@apchem.gifu-u.ac.jp
専門 高分子コロイド化学
趣味 自然と親しむこと



TSUNEO OKUBO
山形大学地域共同研究センター文部科学
省産学官連携コーディネーター
岐阜大学名誉教授 コロイド組織化研究
所所長
〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16
Tel: 0238-26-3602 Fax: 0238-26-3409
E-mail: okubo@yz.yamagata-u.ac.jp
専門 コロイド化学、高分子電解質溶
液、無重力科学
趣味 旅行、おいしいものを食べる

ス症候群の発生は大きな社会問題となった。接着剤に関連する安全性や環境問題については、多数の解説記事が書かれている¹⁻⁶⁾。日本接着剤工業会は1995年に接着剤の「産業廃棄物処理手引き」を発刊し啓蒙に勤めてきている。

接着剤で固体同士を接合する際、固体表面をぬらして広がるためには、接着剤は必ず液体にならなければならない。そのために種々の工夫がなされる。エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化樹脂や瞬間接着剤ではモノマーやプレポリマーを用いて、重合・縮合によって硬化させる方式を用いている。ホットメルト接着剤では熱可塑性高分子を加熱し溶融状態で接着している。これらの無溶剤型接着剤による直接的な環境汚染は比較的少ないが、溶剤型接着剤では溶媒の蒸発によって固化するものであり、大きな問題となる。ゴムや熱可塑性樹脂を主成分とする溶剤型接着剤は作業員の健康に重大な悪影響を及ぼす危険がある。瞬間接着剤は2-シアノアクリル酸エステルを主成分とし、被着体に吸着した水が開始剤となり、アニオン重合によって固化する接着剤である。人体への害はほとんどないと言われている。溶剤型接着剤の代替用としては無溶剤型接着剤(水系、ホットメルト、反応性の3種)が検討されている。なかでも水系接着剤(エマルジョン)は有力であり、研究が進められてきたが^{7,8)}、水の蒸発に時間がかかり乾燥が遅い、グリーン強度が小さい、ぬれ性が悪い、泡、界面活性剤の影響などのために開発は遅れているようである。ホットメルト(HM)接着剤はエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリオレフィン、ブロック共重合体、ポリアミド、ポリエステルなどの熱可塑性高分子を主成分とする常温で固体の接着剤であり、自動車、建築用、家具、電気関係等の広い分野で用いられている。この接着剤はアプリケーションで加熱溶融して被着体に塗布したのち、冷却により固化するので、溶剤や水の蒸発の必要がなく環境負荷は少ないが、耐熱性に劣るのが欠点である。しかし、この接着剤で接合した構造物は加熱により分解し、構成素材を再利用出来るというリサイクル性もある。

揮発性の有機物を極力減少させ、リサイクルでき、廃棄物が処分できる、生分解性高分子を用いた接着剤の開発は今後の課題となると思われる。古来より、接着剤として使われてきた、膠、ゼラチン大豆、カゼイン等のたんぱく質、でんぷん、セルロース、アラビヤゴム、ふのり等の炭水化物のような天然高分子が生分解性を持つことは言うまでもないことである。合成高分子による高性能の接着剤が多数生産されている現在、これらの接着剤の用途は限られている。これらの接着剤は天然物であるから供給の不安定さ、品質管理の難しさがあ、強度にも若干の問題がある。しかし、化学的改質により、これらの材料からより機能性の高い生分解性接着剤が開発される事が期待できる。

ポリブチロラクトン(PHB)、ポリ乳酸(PLA)、ポリカプロラクトン(PCL)、ポリブチレンサクシネート(PBS)といった脂肪族ポリエステルは生分解性高分子として開発されているが、これらのポリマーを用いた接着剤の開発が進

められているようである。生分解性接着剤については服部、及び土井による総説に詳しく書かれているので参照されたい^{9,10)}。

2.3 液晶性エポキシ樹脂

3次元網目構造を形成する熱硬化性樹脂は一般に結晶化が困難とされてきたが、メソゲン基を導入したエポキシ樹脂は硬化後も分子の配向性を維持し、その物性に大きな影響を及ぼすことが明らかになっている。M. Ochiらはメソゲン骨格を持つエポキシ樹脂をCTBNで改質すると、通常のBisphenol-Aタイプのエポキシ樹脂にくらべて破壊強靱性が大幅に増加することを報告している¹¹⁾。その機構は破壊する際にメソゲン基とともにネットワークの配向が生じ、これにエネルギーが使われるためとしている。彼らはさらに液晶性エポキシ樹脂の接着特性についても検討している¹²⁾。テレフタリデンをメソゲンとするエポキシ樹脂の引張りせん断強さは、硬化の初期段階で最大値を示し、その後時間とともに一定値に達するが、ビスフェノール型エポキシ樹脂より高い接着強さを示すことを報告している。メソゲン基の導入はエポキシ基の熱的、力学的、電気的などの諸物性に大きな影響を与えることが数多く報告されているようである。これらを含め、エポキシ樹脂の最近の動向については越智ら^{13,14)}の総説に詳しく紹介されているので参照していただきたい。

2.4 剥がせる接着剤

材料のリサイクルの観点から、使用時は強い接着力を維持するが、使用後は容易に剥がせる接着剤の開発が望まれおり研究も進んでいる¹⁵⁾。必ずしも環境問題に関わらないかもしれないが、UV硬化型の興味ある粘着剤が開発されている。半導体製造のダイシング工程でシリコンウエハをUV硬化型PSAテープで固定しておき、カッティングの後でUVを照射し粘着剤を硬化させると粘着力を失い容易にピックアップできるということである。加納らはアクリル酸エステルとアクリル酸の共重合体を粘着剤とし、UV硬化型オリゴマーとしてウレタンアクリレートオリゴマーを用い、これに光開始剤を加えた酢酸エチル溶液をPETフィルムの塗工した粘着テープのシリコンウエハに対する90度はく離力が、UV照射前の15N/25mmから照射後はほぼ消失することを報告している¹⁶⁾。そしてこのはく離力の減少はUV照射による弾性率の増加とガラス転移温度の上昇によるものであることを明らかにしている。この現象は我々が、衣服に付着した飯粒やチュウインガムが乾燥して硬くなったり、ドライアイスで冷却したりすると容易にはがれることで、経験していることである。柔らかいときは強い粘着力を示すが、硬化するとそれを失うという現象をうまく利用した興味ある技術である。

以上、接着剤で最近注目すべき2、3のトピックスを、筆者の独断と偏見で、取り上げた。まだ多くの面白い研究開発があると思うが、ここでは割愛させていただきたい。

3. 界面・コロイド

3.1 はじめに

10年前の1994年における繊維学会年次大会、および創立50周年記念国際シンポジウムにおける多くの研究発表は直接繊維材料を対象としたもので、「接着・界面・コロイド」のセッションはまだ存在しなかった。1995年の年次大会から界面が「ジオテキスタイル・界面・複合材料」として加わり、その年の秋季発表会から「接着と界面の科学」となった。1998年の秋季発表会にはコロイドが加わり、これ以降「接着・界面・コロイド」のセッションが定着した。この時期以降から、繊維・高分子の基礎的内容に関する研究発表が増加し、繊維不況が続く中で繊維学会の新しい立場が示されてきた。この10年間の界面・コロイド分野のレビューについては繊維学会での発表内容以外も含むが、誌面の制限もあるので筆者らが興味を持つキーワードについてまとめてみたい。他の研究についてはあまり記載されていないことをお詫びする。

3.2 コロイド結晶の固定化

コロイド粒子の水分散液をイオン交換樹脂等で脱塩すると、粒子が結晶状に規則正しく配列してコロイド結晶が現れる。コロイド結晶を構成するコロイド粒子の粒子間隔は粒子表面の電気二重層の厚さによって決まり^{17,18)}、ちょうど光の波長オーダーなので結晶の分散液はブラッグ反射による構造色を示す。この構造色は最近化粧品や装飾品にも応用されているし、人工オパールや人工真珠としては古くから用いられている。コロイド結晶は分散液の状態では用途が限られているので、これを固定化する試みが近年多数行われている。固定化の基本的な手法は、分散液の分散媒体に重合性モノマーや金属酸化物等を形成する原料物質を加え、これらを重合や加水分解で固化する事である¹⁹⁾。さらに、そのコロイド粒子を何らかの方法で溶解除去し、いわゆるインバース化された細孔構造とすることも行われている。重合法ではないが、微小な隙間を空けて重ねた2枚のガラス板の間にポリスチレンやポリメタクリル酸メチルのコロイド粒子を充填することで、約1平方センチもの面積で結晶構造が固定化できることも示されている²⁰⁾。一方、コロイド結晶を電気二重層による粒子間隔を保ったままゲルにより固定化すると、外部刺激により膨潤度を操作することで様々な用途に用いることが可能となる。重合性モノマーとしてアクリルアミド系モノマーと架橋剤を用い、光重合開始剤によりコロイド結晶がハイドロゲル中に固定化された。さらに、特定イオンを結合するクラウンエーテル等の分子認識基や、グルコースと選択的に反応する酸化酵素等をゲル中に導入することで、ゲルの膨潤度を変化させることが行われた。そしてこの膨潤度の変化が、コロイド結晶のブラッグピークの波長シフトより高感度に検出できるということが示された²¹⁾。特に分光装置を使わなくても肉眼で色の変化が認識できるので、フィールドでのセンサー等として有用であろう。また、コロイド粒子どうしが

接触した最密充填型のシリカコロイド結晶をゲル固定化し、これをインバース化した構造が得られている。この構造はゲル中の細孔が互いに連結しているので比較的安定であり、また外部刺激に対してきわめて早い応答性を示すことがわかった^{22,23)}。

3.3 フォトニック結晶

光の波長と同程度の周期性を持つ人工的な多次元周期構造を構築すれば、電子のバンドとの類似性から光のバンドが発現し、自然放出や光波の伝搬を制御可能になると言うことから盛んに研究され始めた²⁴⁻³⁰⁾。どのようにして光の波長オーダーの三次元結晶を構築するかで様々な試みがなされる中で、コロイド粒子を自己組織的に配列させた人工オパールとも呼ばれるコロイド結晶が注目を集めた。但し、通常のコロイド結晶ではバンドギャップの実現が難しいので、結晶のインバース化の過程で屈折率差を高めたり、自己組織化のプロセスを工夫して結晶系を制御するなどの方法で解決が計られている³¹⁻³⁵⁾。さらに、このフォトニック結晶に4準位系の電子構造を有する導電性高分子を組み合わせ、きわめてしきい値の低いレーザー発振が行われている。用いられた系はコロイダルシリカの結晶にローダミン色素等を吸着させたもので、高分子コレステリック液晶やネマティック液晶でもレーザー発振が確認された³⁶⁾。

3.4 コロイド分散液の光化学

ポリスチレンラテックス粒子表面には、親水性の離散的な吸着サイトと疎水性の連続的な吸着領域が存在し、イオン性あるいは疎水性の様々な化学種が吸着可能である。また、ラテックス粒子は単分散粒径で同一形状のものが得られ、粒子を構成する高分子の種類、表面の化学種、電荷密度が制御可能であるという特性を持つ。これらを利用してラテックス表面に発色団を導入し、光誘起電子移動、電子エネルギー移動、エキシマー形成等の一連の研究が行われた³⁷⁻³⁸⁾。光電子移動に関しては、ラテックス表面でのメチルピオローゲンによるピレンの効率良い消光と生成イオンラジカルの長寿命化が観測された³⁹⁾。前者はラテックスによる吸着・濃縮効果で、後者は生成物がいずれも正電荷を持つのでラテックスに吸着されたまま逆電子移動が防止されたためと説明される。電子エネルギー移動に関しては、ラテックス粒子の融合過程、表面へ吸着した色素の分布状況や吸着・解離の交換速度⁴⁰⁻⁴²⁾、そして表面に存在する細孔の情報が得られている⁴³⁾。表面電荷の異なる2種のラテックス粒子について、粒子表面に吸着したローダミン色素からマラカイトグリーン色素への電子エネルギー移動がピコ秒領域の単一光子計数法で寿命解析された。この結果、表面電荷の大きい粒子ほど色素が粒子内部にまで吸着されていることが示され、ラテックスの高分子末端の電荷反発による水相中への広がり度で説明された⁴⁴⁾。

3.5 コロイド粒子への高分子吸着

コロイド粒子表面には高分子も効率よく吸着する。これを応用してサスペンションやエマルジョンを安定化することができるが、この安定性は高分子の吸着層間に働く相互作用に大きく依存する。コロイド粒子表面が高分子により十分に覆われるとその吸着層間の立体反発により粒子は分散して安定化される。しかし、吸着が粒子間に渡って行われると粒子は凝縮・沈降する。また、粒子濃度が増加して高分子が粒子の間隙から排除されるようになって粒子沈降がおこる。コロイダルシリカにヒドロキシプロピルセルロース、またはポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)に吸着させた系の中性子散乱よりこれらの状況が明らかにされた⁴⁵⁾。また、コロイド粒子表面への高分子電解質の吸着においては、高分子・コロイド間、高分子・高分子間の静電的、疎水的相互作用および高分子鎖の剛さを因子とする多重シンクロナス効果が発現されることが示された⁴⁶⁻⁴⁹⁾。ラングミュア吸着はいわば古典的吸着であり、会合定数の値で吸着の強さを判定する。しかし、コロイド粒子への高分子電解質の吸着では、高分子の濃度がある臨界の濃度に達するまではほとんど吸着が起こらず、臨界濃度以上で雪崩的な急激な吸着が進行する。この吸着現象を用いて、コロイド粒子表面に交互多層吸着が可能であることも示された。

3.6 コロイド粒子の表面改質

コロイド分散系は粒子が微小なため表面積の割合が非常に大きい。ゆえに表面の性質が分散液の物性に大きな影響を与え、表面の改質により新規の機能を与えることも可能となる。コロイド粒子表面の改質法としては化学的処理や機械的処理の様々なものがあるが、最近レーザーアブレーションを用いた方法が実用化された⁵⁰⁾。パルスレーザーの高出力化によりレーザーアブレーションを工業的に用いることが可能となり、これを用いた薄膜形成等はすでに行われている。レーザーアブレーションを用いる利点としては、対象物質が様々選べることや純度の高い生成物が再現良く得られることにある。真空中でコロイド粒子を振動により流動化させたところにレーザーアブレーションで生成したナノ粒子をコーティングし、1ミクロン程度までの新規の機能性粒子を凝集なく作成出来ることが示された。

3.7 異形およびコアシェル型高分子コロイド粒子の合成

高分子コロイド粒子の合成法としては、主に真球で単分散な粒子を合成することに多くの努力が払われてきた。これらに対して、揃った異形状をもつコロイド粒子合成については、歴史的に金平糖状、ダルマ状、楕円状、中空状の粒子合成法が開発されてきたが、近年さらに多様な形状を持つ粒子合成法が見出された⁵¹⁾。中央にくびれのあるハンバーガー状粒子、大小粒子が1対1で結合した雪ダルマ状粒子、球形粒子の一部にへこみ構造のある粒子、粒子中央から球殻状の層構造を持つタマネギ状粒子等である。これらの多くは、良溶媒・貧溶媒による溶解と相分離を巧みに

に用いて合成されている。一方、コアシェル構造を持つ高分子コロイド粒子も歴史的に多数合成されてきたが、温度応答性高分子として知られるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)をシェルとして持つコロイド粒子が合成され、粒径が顕著な温度依存性を示すことが示された⁵²⁾。コロイダルシリカ表面をポリマーシランカップリング剤により無水マレイン酸・スチレン共重合体、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル等で修飾すると、アセトニトリル、アセトン、ニトロベンゼン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等の有機溶媒中でコロイド結晶が発現された⁵³⁾。カチオン性のポリピロール粒子にこれより小粒径のアニオン性のポリアクリル酸粒子を混ぜ熱処理することで、導電性のコアと誘電性のシェルを持つ粒子が容易に得られている⁵⁴⁾。コア部分にルテニウムピリジル基や、金粒子に吸着したフルオレセイン誘導体色素等を持ち、シェル部分がシリカのコロイド粒子も合成されている⁵⁵⁾。これらの粒子は、発光素子や電子移動反応媒体としての応用が考えられている。コアシェル構造とは多少異なるが同様な構造として、マスクメロン型酸化チタン光触媒が開発された⁵⁶⁾。酸化チタンは光反応により強い酸化力を発生するため、消臭・殺菌・汚濁浄化等への利用が注目されている。しかし、酸化チタン粒子をそのままバインダー中に埋め込むと、その強い酸化力でバインダー自体が劣化する。そこで、酸化チタン粒子をシランアルコキシドでマスクメロン状に覆うことでバインダーの劣化を防ぎ、光触媒機能も保持することが可能となった。

3.8 コロイド粒子の自己組織化

カオスやフラクタルに続いて自己組織化についての研究が近年多く見られ、結晶化も含めて何らかの構造形成はほとんどこの範疇に包含されそうな状況である。最近話題のナノテクノロジーにおいても、ナノ構造体の構築のために制御された自己組織化の技術開発が重視されている。コロイド粒子を配列させる技術に関しても、粒子の自己組織化を用いるものが数多く報告されている⁵⁷⁾。コロイド粒子の単粒子膜形成については、簡単には液滴の乾燥やスピニングによる自己組織化を用いる報告が一番多いが、大面積に渡り欠陥のない配列を達成するのは困難である。これに対し、水面上に展開されたコロイド粒子を固体基盤に転写する Langmir-Schaefer の手法で、約4千平方ミクロンに渡りミクロなボイドや粒界のない単粒子膜の構築が報告されている⁵⁸⁾。この技術の応用で、ナノスケールのリソグラフィやセンサーの構築が考えられている。

3.9 コロイド分散液のレオロジー

コロイド分散液はチクソトロピーやダイラタンシー等の非線形・非平衡的レオロジー的特性を示すが、その微視的な流動メカニズムはまだ明らかでない。コロイド分散液の流動は複雑流体の問題としても取り扱われる。凝集コロイド系の流動過程を個々の凝集体の運動方程式を計算機シ

ミュレーションで解析した結果は、実際のレオロジー上の問題解決には直接には寄与できなかったが、これはコロイド系の界面における変形・流動・物質輸送・吸着等が大きく寄与したため、これらを考慮した平均場理論の取り扱いが必要であると考えられた⁵⁹⁾。コロイド分散液は脱塩することによりそのレオロジー的特性が変化する⁶⁰⁻⁷⁶⁾。コロイド分散系の界面特性を支配する電気二重層の厚さにより分散液の粘度特性が大きく変化することは、この10年間で様々な種類のコロイド分散液およびそれらの混合系においてレオオプティックス測定より明らかにされた⁷⁷⁻⁸⁴⁾。

引用文献

- 1) 井上雅雄、*日本接着学会誌*、35, 544(1999)
- 2) 岡崎 久、*日本接着学会誌*、35, 547(1999)
- 3) 永田宏二、*日本接着学会誌*、35, 549(1999)
- 4) 滝 欽二、吉田弥明、*日本接着学会誌*、35, 551(1999)
- 5) 榎本教良、*日本接着学会誌*、35, 554(1999)
- 6) 荒井 健、*日本接着学会誌*、39, 479(2003)
- 7) 折口俊樹、小川慎太郎、*日本接着学会誌*、38, 62(2002)
- 8) 地畑健吉、*日本接着学会誌*、35, 532(1999)
- 9) 服部善哉、*日本接着学会誌*、38, 420(2002)
- 10) 土井幸夫、*日本接着学会誌*、39, 208(2003)
- 11) M. Ochi and H. Takashima, *Polymer*, 42, 2379(2001)
- 12) M. Ochi, T. Morishita, S. Kokufu and M. Harada, *Polymer*, 42, 9687(2001)
- 13) 越智光一、*日本接着学会誌*、39, 432(2003)
- 14) 原田美由紀、越智光一、*日本接着学会誌*、40, 15(2004)
- 15) 佐藤千明、*日本接着学会誌*、39, 295(2003)
- 16) Y. Kano and T. Ozawa, in "Proc. Third China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics, Alloys and Composites", China, 117(1998)
- 17) W. Luck, M. Klier and H. Wesslau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 75(1963)
- 18) 大久保恒夫、*繊維と工業*、59, 11(2003)
- 19) H. B. Sunkara, B. G. Penn, D. O. Frazier and N. Ramachandran, *J. Mater. Sci.*, 33, 887(1998)
- 20) S. H. Park and Y. Xia, *Langmuir*, 15, 266(1999)
- 21) K. Lee and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9534(2000)
- 22) Y. Takeoka and M. Watanabe, *Langmuir*, 18, 5977(2002)
- 23) 竹岡敬和、渡邊正義、*繊維と工業*、59, 17(2003)
- 24) E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059(1987)
- 25) S. John, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2486(1987)
- 26) E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 3380(1991)
- 27) K. M. Leung and Y. F. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 2624(1990)
- 28) K. M. Ho, C. T. Chan and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 3152(1990)
- 29) E. Yablonovitch, T. J. Gmitter and K. M. Leung, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 2295(1991)
- 30) K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas and M. Sigalas, *Solid State Comm.*, 89, 413(1994)
- 31) J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos, *Science*, 281, 316(1998)
- 32) H. Miyazaki and T. Sato, *Advanced Robotics*, 11, 169(1997)
- 33) K. Fukuda, H. -B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 508(1998)
- 34) Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, O. A. Karimov, A. A. Kaplyanskii, V. N. Bogomolov and A. V. Prokoiev, *Phys. Rev.*, B55, 13357(1997)
- 35) 松下祥子、藤嶋昭、三輪哲也、*光化学*、30, 192(1999)
- 36) M. Ozaki, T. Matsui, R. Ozaki and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 3593(2003)
- 37) A. J. Frank, J. W. Otvos and M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, 83, 716(1979)
- 38) T. Miyashita, M. Ohsawa and M. Masuda, *Macromolecules*, 19, 585(1986)
- 39) Y. -K. Gong, T. Miyamoto, K. Nakashima and S. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 104, 5772(2000)
- 40) C. L. Zhao, Y. Wang, Z. Hruska and M. A. Winnik, *Macromolecules*, 23, 4082(1990)
- 41) Y. Wang and M. A. Winnik, *J. Phys. Chem.*, 97, 2507(1993)
- 42) Y. S. Liu, J. Feng, L. Li and M. A. Winnik, *J. Chem. Phys.*, 101, 9096(1994)
- 43) K. Sasaki, M. Koshioka and H. Masuhara, *App. Spectrosc.*, 45, 1041(1991)
- 44) J. P. S. Farinha, M. -T. Charreyre, J. M. G. Martinho, M. A. Winnik and C. Pichot, *Langmuir*, 17, 2617(2001)
- 45) M. Kawaguchi, T. Yamamoto and T. Kato, *Macromolecules*, 26, 6184(1996)
- 46) T. Okubo and M. Suda, *Colloid Polym. Sci.*, 277, 813(1999)
- 47) T. Okubo and M. Suda, *Colloid Polym. Sci.*, 278, 380(2000)
- 48) T. Okubo and M. Suda, *Colloid Polym. Sci.*, 280, 533(2002)
- 49) T. Okubo and M. Suda, *Colloid Polym. Sci.*, 281, 782(2003)
- 50) H. Hosono, *Chem. Chem. Ind.*, 56, 1337(2003)
- 51) M. Okubo, T. Miya, H. Minami and R. Takekoh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2013(2002)
- 52) H. Kawaguchi, Y. Isono and S. Tsujii, *Macromol. Symp.*, 179, 75(2002)
- 53) K. Yoshinaga, in "Fine Particles ; Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth"(T.

- Sugimoto ed.), Marcel Dekker, 626(2000)
- 54) H. Li and E. Kumacheva, *Colloid Polym. Sci.*, 281, 1 (2003)
- 55) O. V. Makarova, A. E. Ostafin, H. Miyoshi and J. R. Norris, Jr., *J. Phys. Chem. B*, 103, 9080(1999)
- 56) N. Yamashita, *Sen'i Gakkaihsi*, 58, 231(2002)
- 57) T. Okubo, K. Kimura and H. Kimura, *Colloid Polym. Sci.*, 280, 1001(2002) 池 .
- 58) V. Santhanam, J. Liu, R. Agarwal and R. P. Andres, *Langmuir*, 19, 7881(2003)
- 59) R. Hasegawa and M. Doi, *Macromolecules*, 30, 5490 (1997)
- 60) W. Vanderhoff, H. J. van de Hul, R. J. M. Tausk and J. Th. G. Overbeek, in "Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies"(G. Goldfinger ed.), Marcel Dekker, New York, 15(1970)
- 61) P. A. Hiltner, Y. S. Papir and I. M. Krieger, *J. Phys. Chem.*, 75, 1881(1971)
- 62) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi and S. Hachisu, *J. Colloid. Interface Sci.*, 44, 330(1973)
- 63) R. Williams, R. S. Crandall and P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev. Lett.*, 37, 348(1976)
- 64) S. Mitaku, T. Ohtsuki, K. Enari, A. Kishimoto and K. Okano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17, 305(1978)
- 65) H. M. Lindsay and P. M. Chaikin, *J. Chem. Phys.*, 76, 3774(1982)
- 66) P. Pieranski, *Contemp. Phys.*, 24, 25(1983)
- 67) R. H. Ottewill, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 89, 517 (1985)
- 68) D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 1733(1986)
- 69) P. N. Pusey and W. van Meegen, *Nature*, 320, 340(1986)
- 70) W. B. Russel, D. A. Saville and W. R. Schowalter, "Colloidal dispersions", Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK(1989)
- 71) A. K. Sood, *Solid State Phys.*, 45, 2(1991)
- 72) L. B. Chen, M. K. Chow, B. J. Ackerson and C. F. Zukoski, *Langmuir*, 10, 2829(1994)
- 73) L. B. Chen and C. F. Zukoski, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 44 (1990)
- 74) L. B. Chen, C. F. Zukoski, B. J. Ackerson, H. J. M. Hanley, G. C. Straty, J. Barker and C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 688(1992)
- 75) M. Tomita and T. G. M. van de Ven, *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 374(1984)
- 76) S. Ashdown, I. Markovic, R. H. Ottewill, P. Lindner, R. C. Oberthur and A. R. Rennie, *Langmuir*, 6, 303(1990)
- 77) T. Okubo, *J. Chem. Phys.*, 87, 6733(1987)
- 78) T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, 21, 281(1988)
- 79) T. Okubo, *Naturwissenschaften*, 75, 91(1988)
- 80) T. Okubo, *Polym. Bull.*, 20, 269(1988)
- 81) T. Okubo, K. Takezawa and H. Kimura, *Colloid Polym. Sci.*, 278, 571(2000)
- 82) T. Okubo, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 92, 504(1988)
- 83) T. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, 268, 1159(1990)
- 84) T. Okubo, H. Kimura, T. Kawai and H. Niimi, *Langmuir*, 19, 6014(2003)