



Studies on Morphology of Composite Polymer Particles Prepared by the Solvent Evaporation Method

斎藤, 直彦

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2007-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3947

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003947>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 3 4 0 】

氏 名・（本 籍） 斎藤 直彦 （ 兵庫県 ）

博士の専攻分野の名称 博士（工学）

学 位 記 番 号 博い第431号

学位授与の 要 件 学位規則第5条第1項該当

学位授与の 日 付 平成19年3月25日

【 学位論文題目 】

Studies on Morphology of Composite Polymer Particles Prepared
by the Solvent Evaporation Method

（溶剤放出法により作製した複合高分子微粒子のモルフォロジ
に関する研究）

審 査 委 員

主 査 教 授 大久保 政芳

教 授 西野 孝

教 授 松山 秀人

(氏名： 斎藤 直彦 NO. 1)

近年、複合高分子微粒子は従来までの塗料や衝撃吸収剤といった用途に加えて液晶のスペーサーや電子ペーパーの表示材料などといった最先端分野での機能性材料として期待されている。これら応用を考慮した際、粒子内部の異相構造は最終的な物性と密接に結びついているため、その制御は非常に重要である。ここ 20 年余りの間、世界中で複合高分子微粒子のモルフォロジ制御に関する研究が行われてきており、界面活性剤、開始剤末端、架橋剤など種々の因子が重合後のモルフォロジに与える影響が明らかにされてきた。そのような中、神戸大学の久保らは、新たな複合高分子微粒子の合成法として提起したシード分散重合法を用いることで、官能基を表面に有するミクロンサイズの大きさの揃った高分子微粒子の合成に初めて成功し、さらにこの重合法を用いて作製した粒子に Solvent absorbing/releasing method (SARM) と呼ばれる当研究室で独自に提起している粒子の形態を再構築する手法を用いることで、これまで他では見られたことのないタマネギ状の多層構造を有する粒子が作製できることを見出している。その生成機構について、シード分散重合時に作製される相溶化剤としての役割を担う 2 成分のポリマーからなるグラフト及びブロックコポリマーが重要な役割を果たし、SARM 時に熱力学的に安定な多層構造を構築することを明らかにしている。

本研究の第 1 編では市販されている分子量、分子量分布が既知のブロックコポリマーを用いて複合粒子を作製することで、より定量的に相溶化剤が複合粒子のモルフォロジに与える影響について検討を行い、ブロックポリマーによって発現するミクロ相分離を駆使した複合高分子微粒子のモルフォロジ制御法の確立を目指している。第 2 編においては、相溶化剤不在下における熱力学的平衡状態での複合高分子微粒子のモルフォロジについて界面自由エネルギーの観点から検討を行っている。本研究ではこれらの検討を通して複合高分子微粒子のモルフォロジ制御に関する基本概念を構築することを目指している。

第 1 章では、ブロックポリマー及びホモポリマーがその良溶媒に溶解したポリマー溶液を水媒体中に分散させた状態から溶剤を徐放させることで、ブロックポリマー含有複合高分子微粒子を作製しそのモルフォロジについて検討を行った。粒子内部のモルフォロジはポリマー組成の影響を大きく受け、的確な条件を選定することにより海島構造から多層構造へと制御できることを明らかにした。多層粒子の相厚みについても、ブロックポリマー/ホモポリマー組成及びブロックポリマーの分子量を変化させることで、ナノサイズからサブミクロンサイズまで幅広く制御可能であることを明らかにした。第 2 章では、上述した方法で多層粒子作製時に、水媒体中での分散に用いる安定剤の種類が多層粒子形成に及ぼす影響について検討を行った。ポリマー溶液分散に用いる安定剤の種類によって多層粒子の表面に存在するポリマーが大きく変化することを見出し、その原因について界面自由エネルギーの観点から明らかにした。第 3 章では、SPG 膜乳化法を用いて作製した単分散なポリマー/溶剤滴から溶剤を徐放させることで大きさ揃っ

(氏名： 斎藤 直彦 NO. 2)

た多層構造粒子を作製し、その層厚みについてラメラフィルムのそれと比較検討を行った。多層粒子の層厚みはラメラフィルムの理論値と同じくブロックポリマーの分子量の $2/3$ 乗に比例して増大することが明らかとなった。ブロックポリマーより分子量がかなり低いホモポリマーは多層粒子内部の同一セグメント内に均一に相溶し、ホモポリマー組成を増加させることにより、飛躍的に相厚みを増大できることが明らかとなった。

ところで、ブロックポリマーによって作製した粒子はポリマーセグメント間の結合に起因して上述したようなナノスケールのミクロ相分離構造を粒子内部に形成するが、ホモポリマーで作製された粒子はそのような結合が存在しないため、熱力学的平衡条件下においてはトータルの界面自由エネルギーを最小にするマクロに相分離した異相構造を形成する。第 2 編においては 2 種のホモポリマーが溶解した溶剤滴を水に分散させた状態から溶剤を徐放させることで、マクロに相分離した複合高分子微粒子を作製し、ブロックポリマー不在下におけるモルフォロジについて検討を行った。第 4 章ではポリビニルアルコールを安定剤として用いてポリスチレン(PS)/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)複合粒子作製した際に生成した表面に陥没を有する異形粒子の生成機構について検討を行った。溶剤の放出過程において PS コア PMMA シェルとなる相分離構造を形成し、溶剤の両ポリマーへの分配が粒子の異形化に重要な役割をはたすことを明らかにした。第 5 章では、安定剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いた際の PS/PMMA 複合粒子のモルフォロジについて検討を行った。SDS 濃度の変化に伴い、最終的な粒子のモルフォロジは陥没を有する異形粒子から真球状粒子へと変化した。この原因について、溶剤存在下における粒子内部の相分離構造の違いが重要であることを明らかにした。第 6 章では、この SDS 濃度の違いによる相分離構造の違いについて検討を行った。その結果、この PS/PMMA の相分離構造の違いは、界面自由エネルギーの観点から説明できることが明らかとなった。第 7 章では、ノニオン性界面活性剤の一つである Emulgen911(ノニルフェニルエーテル)を用いた場合に作製した雪だるま状 PS/PMMA 複合高分子微粒子の生成機構について検討を行った。Emulgen911 を安定剤として用いた場合、真球状のポリマー/溶剤滴が溶剤の放出過程で雪だるま状へと相分離し、最終的に雪だるま状複合高分子微粒子が作製した。この原因として、溶剤の放出過程において Emulgen911 が高濃度で滴内に存在し、媒体との界面張力を著しく下げていることに起因していることが明らかとなった。

以上のように本研究は、複合高分子微粒子のモルフォロジに関して重要な知見を与えるだけでなく、工業的にも有用な情報を与えるものである。それらを「Studies on Morphology of Composite Polymer Particles Prepared by the Solvent Evaporation method (和訳：溶剤放出法により作製した複合高分子微粒子のモルフォロジに関する研究)」の題目の下に纏めて本論文において報告する。

氏名	斎藤 直彦		
論文 題目	Studies on Morphology of Composite Polymer Particles Prepared by the Solvent Evaporation Method (溶剤放出法により作製した複合高分子微粒子のモルフォロジに関する研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	大久保 政芳
	副 査	教 授	西野 孝
	副 査	教 授	松山 秀人
	副 査		
	副 査		
要 旨			
本論文は、複合高分子微粒子のモルフォロジに関するものである。通常ポリマー同士は相溶性が低い ため、複合高分子微粒子は内部に異相構造を形成する。この異相構造は粒子の物性を決定する重要な因子 のひとつであり、これまでその制御に関して幅広い研究がなされてきた。最近では、電子ペーパーの表示 材料や液晶のギャップ調節剤といった最先端分野においてもこれら複合高分子微粒子の応用が実用化さ れており、高性能化するためにはより緻密なモルフォロジ制御が要求されている。これら複合高分子微 粒子の作製法の一つとして神戸大学の久保らは、新規な重合法であるシード分散重合法を提起してい る。さらに、シード分散重合法で作製したポリスチレン(PS)/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)に Solvent-absorbing/releasing method と呼称する重合後の粒子に両ポリマーの良溶剤を吸収/徐放させること でモルフォロジを再構築する後処理法を用いることでタマネギ状の多層構造を有する複合粒子の作製 に成功している。このような規則正しくマイクロ相分離した多層構造は他では類を見ないのであり、新規 な光学材料や衝撃吸収剤として期待される。久保らは、この多層構造粒子の生成機構としてこれまでシ ード分散重合中に作製される二成分のポリマーからなるグラフトおよびブロックコポリマーが相溶化剤 として重要な役割を果たすことを明らかにしてきた。 本論文の第1編ではこれまでに得られた知見を基に、上記の多層構造粒子の生成機構の詳細な解明を目 的として市販の分子量・分子量分布が既知のブロックポリマーを用いることでより定量的に検討を行っ ている。ブロックポリマーを用いることで発現するナノスケールのマイクロ相分離構造を粒子系に導入した複 合粒子のモルフォロジについて定量的な検討を試みている。第2編においては、ブロックポリマーが存 在しないホモポリマー同士でマクロ相分離した複合高分子微粒子のモルフォロジについて界面自由エ ネルギーの観点から検討を行っている。 第1章ではブロックポリマー及び同セグメントのホモポリマーを組み合わせる複合高分子微粒子を作 製し、そのモルフォロジについて TEM を用いた超薄切片により検討を行っている。粒子の作製法とし て、ポリマーを良溶媒に溶解させた後そのポリマー溶液を水媒体中に分散させ、その後溶剤を徐放させる ことによって粒子を作製する溶剤放出法と呼称する方法を適用しており、ポリマー組成やブロックポリマ ーの分子量がモルフォロジに与える影響について明らかにしている。通常の複合粒子作製法であるシー			

氏名	斎藤 直彦
----	-------

ド乳化重合等では作製が困難な粒子内部でポリマーが規則正しく相分離したモルフォロジの作製に成功している。第2章では、溶剤放出法を用いて作製した多層粒子に関して、水媒体中でポリマー/溶剤滴を分散させる際に用いる安定剤が多層粒子形成に及ぼす影響について検討している。分散安定剤の種類によって変化する多層粒子の表面ポリマー組成について界面自由エネルギーの観点からその熱力学的妥当性を論じている。また第3章では多層粒子の層厚みに関して、これまでポリマーブレンドフィルムの分野で明らかにされてきた理論値を用いて実験値と比較している。多層粒子の層厚みに関して分子量やポリマー組成の依存性を検討し、ラメラフィルムと一致してタマネギ状多層構造の層厚みは分子量の2/3乗及びホモポリマー組成の1/3乗に比例して増大することを明らかにした。

第2編ではブロックポリマー不在下における溶剤放出法で作製した複合高分子微粒子のモルフォロジについて取り扱っている。第4章では安定剤としてポリビニルアルコールを用いた際に得られた表面に陥没を有する PS/PMMA 複合粒子についてその生成機構の解明を試みている。熱力学的に不安定と考えられる異形 PS/PMMA 粒子について溶剤放出過程における溶剤の両ポリマーへの分配の差が重要であることを明らかにした。第5章では安定剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いた際に観察された PS/PMMA 複合粒子のモルフォロジ変化について SDS 濃度依存性を検討している。PS/PMMA/toluene 滴内の相分離構造と溶剤放出後に得られる複合粒子のモルフォロジの関係を明らかにしており、トルエン存在下における滴内の相分離構造の違いによって最終的に得られる PS/PMMA 複合粒子のモルフォロジが決定されることを議論した。第6章では、第5章で得られた PS/PMMA/toluene 滴のモルフォロジの違いについて、界面自由エネルギーの観点から議論している。これまで多くの論文で用いられてきたようにホモポリマー/溶剤 (モノマー) 間の界面張力をモルフォロジ予測に用いた場合、実際に観察された構造と一致しなかったが、それぞれのポリマー相に少量存在している他方のポリマーを考慮して測定した界面張力を用いたモルフォロジ予測は実際に得られた滴のモルフォロジとよく一致していた。この結果はこれまで多くの論文で行われてきた熱力学的平衡条件下における複合粒子のモルフォロジ予測に関して重要な情報を与えるものと考えられる。第7章では溶剤放出法で作製される PS/PMMA 粒子に関して、安定剤としてノニオン性界面活性剤の一つである Emulgen 911 を用いた場合のモルフォロジについて検討を行っている。安定剤に Emulgen 911 を用いた場合、PS/PMMA/toluene 滴は水媒体中でトルエンの放出に伴い、真球状から雪だるま状へと相分離をし、最終的に雪だるま状の複合粒子が得られた。この現象について、Emulgen911 が滴中に高濃度で分配されることによってポリマー媒体間界面張力が非常に低い値となることが原因であることを明らかにした。

以上のように、本研究は溶剤放出法で作製される様々なモルフォロジを有する複合高分子微粒子の生成機構を明らかにしており、モルフォロジ制御法に関して重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者の斎藤直彦は、博士(工学)の学位を得る資格あると認める。

・ 掲載学術論文発表数 3 報