



Studies on Preparation of Nonspherical Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization

藤林, 輝久

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2008-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4194

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004194>

※ 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。



氏 名	藤林 輝久
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	博い第 486 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 20 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

Studies on Preparation of Nonspherical Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization
(シード分散重合法を利用した異形高分子微粒子の合成に関する研究)

審 査 委 員

主 査	教 授	大久保 政芳
	教 授	竹内 俊文
	教 授	近藤 昭彦

高分子ラテックスはフィルムや塗料などの従来の用途だけでなく、電子ペーパーの画像形成材料、ドラッグデリバリーシステムの担体など先端工業分野でのインテリジェント材料として微粒子形態での応用が広まりつつある。このため、粒子の高機能化、精密設計に関する研究が数多く行われてきており、私の所属している研究室でもこの課題に積極的に取り組み、数多くの成果を挙げてきた。最近では非球状粒子が光散乱性、レオロジー挙動などにおいて真球状粒子とは異なる物性を発現することから注目されており、粒子形状制御が新たな機能性高分子微粒子設計法として認識され始めている。しかし、高分子微粒子の作製は、主として乳化重合に代表される不均一系の重合により行われているため、作製される粒子は熱力学的に安定な真球状となる傾向がある。このような中、あらかじめ作製した高分子微粒子の存在下で別種のモノマーを重合するシード重合法を用いて、二種以上のポリマーから成る複合高分子微粒子を作製する際、様々な異形粒子の形成が見出されている。これまでに、これらの粒子の形成機構について、異種高分子間の相分離と重合の動力学的観点から明らかにした研究はあるが、偶然作製された異形粒子の形成機構を検討するものが多く、体系的な粒子形状制御法の確立には至っていない。本研究は、これまでにほとんど報告例がない、円盤状などの特殊な形状を有する高分子微粒子の作製を通じて粒子形状制御の基礎概念を構築することを目的としている。

第一章ではポリスチレン(PS)シード粒子を用いてメタノール/水混合媒体中でメタクリル酸ノルマルブチル(*n*BMA)のシード分散重合を行い、開始剤濃度、媒体組成、シード粒子の粒子径などの各種重合条件が作製される粒子の形状に与える影響について詳細に検討を行った。通常のシード分散重合では、媒体中で重合を開始した Poly(*n*BMA) (*Pn*BMA)ラジカルがシード粒子表面を覆うため、コアシェル粒子が形成される。しかし、媒体のメタノール濃度を増加させた場合、*Pn*BMA ラジカルは媒体への溶解度が上昇して、シード粒子への吸着が遅くなり、粒子表面に *Pn*BMA の凸部を有する雪だるま状の複合粒子が形成された。これは、重合初期において *Pn*BMA がシード粒子表面を均一に覆うことができず、粒子表面にドメインを形成し、その中で優先的に重合が起こったためである。開始剤濃度を低下させた場合にも、*Pn*BMA ラジカルは発生速度が低下し、シード粒子表面への吸着が遅くなるために同様の実験結果が得られた。さらに、粒子径の影響についても、大きくなるほど均一に覆うことが困難になるため、粒子表面に三〜四つの凸部を有する金平糖状粒子が形成されることを見出し、重合の動力学的を利用して様々な異形粒子が形成可能であることを示した。

第二章では、シード分散重合を利用した新たな異形粒子作製法として、シード分散重合を行う際に、二段階目に重合するポリマーと親和性が高いが、シードポリマーに対しては貧溶媒である有機溶剤を添加する手法について検討を行っている。この手法を用いると、新たに重合したポリマーは、優先的に溶剤を吸収するため、重合後はシードポリマー相と第二ポリマーと溶剤とからなる相に相分離し、溶剤を蒸発させる過程で後者の相の体積のみが大幅に減少するため異形粒子が形成される。PS シード粒子を用い、メタクリル酸 2-エチルヘキシル(EHMA)などの疎水性メタクリレート系モノマーのシード分散重合を行う際に、デカンなどの炭化水素溶剤を系内に添加することにより、これまでに類を見ない円盤状の高分子微粒子の作製に成功した。また、用いる溶剤のアルキル鎖が短くなる、もしくは媒体のメタノール濃度が上がるにつれて、得られる粒子はゴルフボール状、多面体状、円盤状と変化していくことを見出した。

第三章、第四章では、前述の円盤状粒子の形成機構について熱力学的な観点から明らかにすることを試みた。重合過程において、デカンを吸収した PS/poly(EHMA) (PEHMA)複合粒子は、PS 相と PEHMA/デカン相に相分離している。経時的な観察から、重合初期では複合粒子表面に多数の PEHMA/デカン相のドメインが存在しているゴルフボール状の相分離構造をしており、そのドメインが重合と共に合一していき、最終的に二つになってハンバーガー状の相分離構造が得られるために円盤状粒子が形成されたことがわかった。このとき、PS 相の粘度と溶剤の吸収速度によってドメインの合一速度が変化するため、前述のように重合条件によって粒子形状に大きな違いが生じたものと考えられる。また、ハンバーガー状の相分離構造は熱力学的に不安定であるにも関わらず、重合温度で一週間以上保持されることを見出した。この理由について、ハンバーガー状から最も安定なヘミスフィア状の相構造に変化する途上にエネルギー障壁があるために、変化が起きにくいのではないかと考え、ハンバーガー状からヘミスフィア状へと変化する過程での界面自由エネルギーの変化を算出した。その結果、エネルギー障壁は存在していないことが明らかとなった。そこで、シード分散重合時に連鎖移動剤を添加して PEHMA の分子量を低下させ、拡散速度を増加させると、ヘミスフィア状の相構造を有する粒子が多数観察された。この結果から重合に伴うモノマーの枯渇によって PS 相の粘度が上昇し、PEHMA の拡散速度が低下するためにドメインの合一を妨げられていることを明らかにした。

第五章では、二〜四章で検討してきた溶剤存在下でシード分散重合において、後重合するポリマーがシードポリマーに対して相対的に疎水性である場合にのみ、異形粒子の形成が起こっていた点に着目し、シード粒子作製時に、強電解質のスチレンスルホン酸ナトリウム(NaSS)モノマーを共重合することでシードポリマーの極性を操作して、シードポリマーと後重合するポリマーの相対的な親水疎水バランスが粒子形状に与える影響について検討した。その結果、後重合するポリマーがシードポリマーに比して疎水性である場合には、粒子表面に後重合するポリマーと溶剤からなるドメインが形成されてゴルフボール状粒子が得られ、親水性であれば後重合するポリマーがシード粒子全体を覆ってしまい、真球状の粒子が得られることを明らかにした。

第六章では、新規かつ簡便な異形粒子作製法を提案している。三章の検討過程で、重合初期の PEHMA がほとんど重合していない状態で、粒子表面に単一の陥没を有する粒子が形成されることを見出し、この粒子は円盤状などの異形粒子とは異なる形成機構を有し、重合とは関係なく形成されていると考え、その形成機構について詳細な検討を行った。PS 粒子をメタノール/水混合媒体中に分散させ、デカンを添加して加熱、攪拌することで粒子表面に陥没が形成されることを見出した。さらにその形成機構に関して、加熱した際に粒子に吸収されて PS と混合状態となったデカンが、冷却時に粒子中で脱混合が起き、PS/デカン相分離構造を形成したため、デカンが蒸発後に陥没が形成されることを明らかにした。

以上のように、本研究では私の所属する研究室で培われた高分子微粒子合成に関する知見を生かして、非常にユニークな形状を有する粒子の作製、及びその粒子形状のコントロールについて詳細な検討を行い、形状由来の様々な物性を利用した新規な高分子微粒子材料の開発に向けて基礎的かつ重要な情報を与える結果を得ることができた。これらの内容を「Studies on Preparation of Nonspherical Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization (和訳：シード分散重合法を利用した異形高分子微粒子の合成に関する研究)」の題目の下に纏めて本論文において報告する。

氏名	藤林 輝久		
論文 題目	Studies on Preparation of Nonspherical Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization (シード分散重合法を利用した異形高分子微粒子の合成に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	大久保 政芳 印
	副 査	教授	竹内 俊文 印
	副 査	教授	近藤 昭彦 印
	副 査		印
	副 査		印
要 旨			
本論文は、水媒体系でのラジカル重合過程における微粒子内相分離構造の制御による異形高分子微粒子の精密設計に関する研究である。高分子微粒子は、様々な工業分野で利用されており、2種以上のポリマーからなる複合高分子微粒子、有機無機ハイブリッド粒子の作製やそれらの内部構造制御など、機能性粒子材料の開発に関する研究が数多く行われてきた。最近では、非球状の粒子が真球状粒子とは異なる光散乱性、流動特性を有することから、新規な粒子材料として注目されている。既に、種々のシード重合法を用いた複合高分子微粒子の作製に関する研究の中で、様々な異形粒子の形成が見出されている。しかし、これらの粒子の多くは偶然の産物であり、体系的な粒子形状制御法の確立には至っていないのが現状である。本研究は、異種ポリマー間の相分離、重合の動力学などを利用して、円盤状などの特殊な形状を有する高分子微粒子の作製行い、粒子形状制御に関する基礎的な知見を得るべく検討を行っている。 第一章では、シード分散重合法を利用して雪ダルマ状、金平糖状の粒子の作製を行っている。神戸大学の久保らは、ポリスチレン(PS)粒子の存在下で、メタクリル酸 <i>n</i>-ブチルのシード分散重合を行うと卵状の粒子が形成されることを見出しているが、その手法をさらに発展させて雪ダルマ状の粒子の作製に成功している。また、開始剤濃度、媒体組成が粒子の形状に与える影響について明らかにし、さらにシード粒子の粒径が得られる粒子の形状に大きく影響を与えることを見出し、金平糖状粒子の作製にも成功している。 第二章では、シード分散重合を行う際に溶剤を添加することで円盤状の粒子の作製に関する検討を行っている。神戸大学の久保らは、シード分散重合時に二段階目に重合するポリマーの良溶媒かつシードポリマーの貧溶媒であるような有機溶剤を加えて重合を行うことにより、ゴルフボール状粒子の作製に成功しているが、PS シード粒子を用いてメタクリル酸 2-エチルヘキシル(EHMA)などのメタクリル酸エステルモノマーのシード分散重合を行う際に、デカンなどの炭化水素溶剤を加えると円盤状の粒子が形成されることを見出している。この際、モノマーの種類、媒体組成、溶剤の種類などの重合条件が粒子形状に影響を与え、ゴルフボール状、多面体状の粒子へと粒子形状が変化することも明らかにしている。			

氏名	藤林 輝久
----	-------

第三章では、前述の円盤状粒子の形成機構を明らかにすることを試みている。経時的な観察から、PS 粒子の表面に多数の Poly(EHMA) (PEHMA)とデカンからなるドメインが存在したゴルフボール状の相分離構造が形成された後に、界面自由エネルギーを減少させるためにそのドメインが重合と共に合一していき、ハンバーガー状の相分離構造が得られるため、デカン放出後に円盤状粒子が形成されることを明らかにしている。また、PS 相の流動性、溶剤の吸収量がドメインの合一速度に影響を与え、前述のように重合条件によって粒子形状が変化したことを明らかにしている。さらに、ハンバーガー状の相分離構造は、ヘミスフィア状の相分離構造に比べて熱力学的に不安定であるにも関わらず、重合温度において長期間維持されるために円盤状粒子の選択的な作製が可能であったことを見出している。

第四章では、ハンバーガー状の相分離構造が形成された要因について検討を行っている。相分離構造の変化過程における界面自由エネルギーの理論的な計算と、重合時に連鎖移動剤を加えて PEHMA の分子量を低下させ、拡散速度を増大させるとヘミスフィア状の相構造を有する粒子が多数観察された実験結果から、この相分離構造の変化が PEHMA の拡散速度に依存しており、重合後期の粒子内粘度が高いために相分離構造の変化が非常に遅いことを明らかにしている。

第五章では、溶剤存在下でシード分散重合を行う際、少量の親水性モノマーを共重合することでシードポリマーの親水性を変化させたシード粒子を用いて重合を行い、相対的な親水疎水バランスが粒子形状に与える影響について検討している。その結果、シードポリマーの親水性が高いと、粒子表面二段階目に重合するポリマーと溶剤とからなるドメインが形成されてゴルフボール状粒子が得られるが、疎水性である場合は後重合するポリマーをシェルとするコアシェル構造を有する真球状の粒子が形成されることを明らかにしている。

第六章では、これまでの検討過程で見出した新規な異形粒子作製法に関する検討を行っている。PS 粒子をメタノール／水混合媒体中にて、デカンを添加して加熱、攪拌するという簡便な操作により、粒子表面に陥没を有する異形粒子の作製が可能であることを見出している。その形成機構に関して、加熱時に粒子に吸収されたデカンが冷却時に PS と相分離を起こし、デカンが蒸発後に陥没を有する粒子が得られることを明らかにしている。

以上のように、本研究は、様々な形状の異形粒子の作製、形状制御、及びその形成機構に関して、実験と理論の両面から詳細な検討を行い、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藤林輝久は博士（工学）の学位を得る資格があると認める。

・掲載学術論文発表件数 3 報