Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-04

# Preparation of Monodisperse Polymer Particles Having Cylindrical Shape and Its Applications

Li, Wei

(Degree)
博士（工学）

(Date of Degree)
2019-03-25

(Date of Publication)
2020-03-01

(Resource Type)
doctoral thesis

(Report Number)
甲第7514号

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007514

※ 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。

（別紙様式 3）

# 論文内容の要旨

氏　　名　　李　　維

専　　攻　　応用化学

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

Preparation of Monodisperse Polymer Particles Having Cylindrical Shape and Its Applications

（棒状形態を有する単分散高分子微粒子の合成とその応用）

指導教員　　南　秀人　　教授

（注）2，000 字～4，000 字でまとめること。



高分子微粒子は，一般に不均一重合で作製され，その界面張力を最小にするために，ほとんどの場合，真球状の形態で得られる。また，架橋構造を導入した場合や二種類以上の高分子からなる複合粒子の合成において，熱力学的に非平衡的な状態で形成された粒子は，真球状でない，いわゆる異形形態で得られることがある。その様な異形粒子は真球状に比較して比表面積が大きく，形状によっては光散乱性が向上すること，また，それら粒子の分散体が真球状粒子とは違ったレオロジー挙動が観察されることなど，機能性微粒子として応用が期待されている。特に，代表的な異形粒子として棒状粒子は異方性が大きく，レオロジー挙動に影響を与えるだけ無く，その形態が細胞や微生物の形状と相似しているので，生物医学で形態シミュレーションなど様々な方面に応用が期待されている。しかしながら，無架橋，単成分の高分子微粒子においては，複雑な機械的方法によってのみ作製されており，これまでその報告は，ほとんどがフィルムに埋め込まれた粒子を機械的に引き延ばす，“膜伸縮法”によるものであった。本論文では，高分子微粒子分散液を，ある条件と簡易的な撹拌法だけで，真球状ポリスチレン(PS)粒子が棒状に異形化するという方法を提案している。本法より得られた高分子微粒子はこれまでの膜伸縮法で得られる紡錘状形ではなく，円柱に近い形状を取っており，膜伸縮法で作成されたものと異なっていることから，その変形メカニズムについても単純な引っ張り応力でないと推測している。本研究では，詳細にそのメカニズムを検討し，このメカニズムを活用して新たな棒状粒子の創造を行なっている。さらに，この棒状粒子を粒子界面活性剤として利用したピッカリングエマルジョン安定性についても検討している。本論文は，以下の全三章に纏めている。

第一章では，偶発的に発見した棒状粒子の生成条件について，分散重合で作製した PS 微粒子が異形化する詳細な実験条件に関する検討を行なっており，棒状粒子の生成メカニズムについての推測を行った。この棒状粒子は，分散重合で作製した真球状 PS 粒子を水に媒体置換し，ポリビニルピロリドン(PVP)水溶液中でマグネチックスターラによる撹拌しているだけで真球状粒子が棒状粒子に変形することを，注意深い観察により発見した。これまでの棒状粒子作製によく用いられる膜伸縮法比べ，得られた粒子は，球状を引き延ばしたような両端が細い紡錘状構造ではなく，短径が均一な円柱状の棒状粒子であった。さらに，棒状粒子の変形率や変形速度や影響できる条件を様々に変化させて検討している。マグネチックスターラーにおいて撹拌子を使用した場合では，殆どの粒子が変形したのに対し，水平往復運動である振動機で行った際にはそれが見られず，タッチミキサーを用いた場合も粒子は球状のままであった。これは，粒子が等方性の剪断応力を受け，変形できなく，撹拌子では安定した層流による剪断応力によって粒子が変形することが原因だと考察しており，この変形は流体の一定方向からの応力によるものであると推測している。これまでの膜伸縮法による異形粒子と違い，本方法で得られる微粒子は構造がユニークであり，一般的な棒状微粒子の応力の関係から末端が細くなり，中部が膨らんだような紡錘状構造であるが，本論文の形状は全く違う。現在，熱誘導変形及び溶媒誘導変形のようなメカニズムを深く検討しても満足させる解釈を得られておらず，化学工学（流体工学）の観点か

ら，撹拌状態の媒体の流れを可視化し，棒状粒子が得られる条件，得られない条件を比較検討することによりそのメカニズムを明らかにすることを予定している。

第二章では，変形過程における高分子微粒子の可塑化について主に検討している。変形したPSのガラス転移点は100度付近であるのに対して，撹拌は室温で行われており，何らかの可塑化が必須となることが考えられる。実際，通常の水媒体だけでは，この変形が起きず，PVPが可塑化を促進していることが示唆された。これらを明らかにするため，PVPだけでなく，ヒドロキシプロピルセルロースやポリアクリル酸についても同様に検討を行い，PVPが可塑化の大きな要因であることを明らかにした。さらに，撹拌法を利用してPS粒子だけではなく，ポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリエチレン(PE)など様々な棒状粒子を作製し，この方法を汎用化することが目指している。上記の様にPVPによる可塑化はPVPの側鎖であるピロリドンがPSと相溶性があることが可塑化の要因であり，PS粒子に相溶したPVPが媒体の水の含有を誘起してガラス転移点を低下させることを考察しているが，より効率的に相溶化させるためにPVPの分子量を低下させると，変形速度も速くなることを明らかにしている。また実際に上記のPS粒子から作製したPSフィルムの引っ張り強度によりその可塑化を評価したところ，水に浸漬させただけでは，乾燥状態とほとんど変わらないのに対して，PVP水溶液に浸漬させたフィルムはその強度が低下していることを明らかにした。この様な点から，PS粒子とPVPの相溶化が重要であり，PSと同様にピロリドンと相溶性があるPMMAについても棒状粒子が形成されることが予想された。実際にPMMA粒子に変え，同様の実験を行った結果，同様に棒状粒子を得ることに成功した。

第三編では，得られたPS棒状粒子を粒子界面活性剤としてデカン/水のピッカリングエマルションの安定性の検討を行っている。特に分散安定剤としてポリアクリル酸を用いたPS粒子の場合，水媒体のpHに影響されることが予測され，その結果，棒状粒子を用いたピッカリングエマルションは酸性環境からアルカリ性環境までも非常に安定であり，120日間以上放置しても，乳化状態を保持していた。一方，変形前の真球状粒子を用いた場合は，アルカリ性環境においては，ポリアクリル酸の親水性が上昇するため，ピッカリングエマルジョンは生成できなかった。酸性条件においては，ピッカリングエマルションが形成するものの，真球状粒子を用いた場合には3日でエマルジョンが崩壊した。これは，棒状粒子はその吸着状態が長径方向に吸着するため，その面積が大きくなり，脱着しにくいことから安定性が向上すると考えられる。さらに，真球状粒子を用いたピッカリングエマルションは崩壊する時には，粒子が脱落することにより崩壊する様子が観察されたが，棒状粒子を用いたピッカリングエマルションは，粒子が脱落しても，棒状粒子の配列を変えることにより，デカン滴上に網状構造を形成し，液滴の安定性を維持していることが観察された。これは，吸着面積だけでなく，棒状粒子の形態が強く影響したピッカリングエマルションの安定性について特異的な現象を見出している。その他の棒状粒子の応用として，粒子分散体のレオロジー特性について球状粒子との違いを明らかにすること，さらに複合粒子についても本方法について形状の変化が出来るかどうかの検討を計画している。



本研究は，棒状異形高分子微粒子の合成という観点から，様々な実験条件を検討し，そのメカニズムを明らかにしている。本方法は，これまで報告されてきた界面張力による熱力学的な制御，膜伸縮法による機械的な制御ではなく，化学工学的（流体工学）を駆使した全く新しい方法として提起しており，高分子化学と化学工学の新しい境界領域として学術的にも非常に評価されるもので有り，さらに本方法は，これまで困難であった棒状粒子の大量生産が期待でき，生産プロセスとして工業的にも重要な報告である。これらの内容を「Preparation of Monodisperse Polymer Particles Having Cylindrical Shape and Its Applications（和訳：棒状形態を有する単分散高分子微粒子の合成とその応用）」の題目の下に纏めて本論文において報告する。

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

| 氏名 | 李　維 |
|---|---|
| 論文題目 | Preparation of Monodisperse Polymer Particles Having Cylindrical Shape and Its Applications<br>（棒状形態を有する単分散高分子微粒子の合成とその応用） |

| 審査委員 | 区　分 | 職　名 | 氏　　名 |
|---|---|---|---|
| | 主　査 | 教　授 | 南　秀人 |
| | 副　査 | 教　授 | 西野　孝 |
| | 副　査 | 教　授 | 大村　直人 |
| | 副　査 | 准教授 | 菰田　悦之 |
| | 副　査 | | 印 |

要　　旨

本論文は，これまでにない新規な“円柱状”の形態を有する高分子微粒子の合成およびその応用に関する研究である。一般に不均一重合で作製される高分子微粒子は，その界面張力を最小にするために，ほとんどの場合，真球状の形態で得られる。また，架橋構造を導入した場合や二種類以上の高分子からなる複合粒子の合成において，熱力学的に非平衡的な状態で形成された粒子は，真球状でない，いわゆる異形形態で得られることがある。その様な異形粒子は真球状に比較して比表面積が大きく，形状によっては光散乱性が向上すること，また，それら粒子の分散体が真球状粒子とは違ったレオロジー挙動が観察されることなど，機能性微粒子として応用が期待されている。特に，代表的な異形粒子として棒状粒子は異方性が大きく，レオロジー挙動に影響を与えるだけ無く，その形態が細胞や微生物の形状と相似しているので，生物医学で形態シミュレーションなど様々な方面に応用が期待されている。しかしながら，無架橋，単成分の高分子微粒子においては，複雑な機械的方法によってのみ作製されており，これまでその報告は，ほとんどがフィルムに埋め込まれた粒子を機械的に引き延ばす，“膜伸縮法”によるものであった。本論文では，高分子微粒子分散液を，ある条件と簡易的な撹拌法だけで，真球状ポリスチレン(PS)粒子が棒状に異形化するという方法を提案している。さらに，この棒状粒子を粒子界面活性剤として利用したピッカリングエマルジョン安定性についても検討しており，以下の全五章に纏めている。

第一，二章では，偶発的に発見した棒状粒子の生成条件について，分散重合で作製したPS微粒子が異形化する詳細な実験条件に関する検討を行なっており，棒状粒子の生成メカニズムについての推測を行っている。この棒状粒子は，分散重合で作製した真球状PS粒子を水に媒体置換し，ポリビニルピロリドン(PVP)水溶液中でマグネチックスターラによる撹拌しているだけで真球状粒子が棒状粒子に変形することを，注意深い観察により発見した。これまでの棒状粒子作製によく用いられる膜伸縮法比べ，得られた粒子は，球状を引き延ばしたような両端が細い紡錘状構造ではなく，短径が均一な円柱状の棒状粒子であった。さらに，棒状粒子の変形率や変形速度や影響できる条件を様々に変化させて検討している。マグネチックスターラーにおいて撹拌子を使用した場合では，殆どの粒子が変形したのに対し，水平往復運動である振動機で行った際にはそれが見られず，タッチミキサーを用いた場合も粒子は球状のままであった。これは，粒子が等方性の剪断応力を受け，変形できなく，撹拌子では安定した層流による剪断応力によって粒子が変形することが原因だと考察しており，この変形は流体の一定方向からの応力によるものであると推測している。これまでの膜伸縮法による異形粒子と違い，本方法で得られる微粒子は構造がユニークであり，一般的な棒状微粒子の応力の関係から末端が細くなり，中部が膨らんだような紡錘状構造であるが，本論文の形状は全く違う。熱誘導変形及び溶媒誘導変形のようなメカニズムを深く検討しても満足させる解釈を得られておらず，化学工学（流体工学）の観点から，撹拌状態の媒体の流れを可視化し，棒状粒子が得られる条件，得られない条件も検討している。



氏名　李　維

第三章では，変形過程における高分子微粒子の可塑化について主に検討している。変形したPSのガラス転移点は100度付近であるのに対して，撹拌は室温で行われており，何らかの可塑化が必須となることが考えられる。粒子内に残存モノマーがないこともガスクロマトグラフィーにより確認しており，可塑化が別の要因であることを示唆している。通常の水媒体だけでは，この変形が起きないことから，PVPが可塑化を促進していることが示された。これらを明らかにするため，PVPだけでなく，ヒドロキシプロピルセルロースやポリアクリル酸についても同様に検討を行い，PVPが可塑化の大きな要因であることを明らかにした。実際に蛍光を有するPVPを自身で作成し，同様の操作後，共焦点レーザー顕微鏡を用いることにより，水溶液中のPVPがPS粒子内部に浸透していることを明らかにしている。さらに，撹拌法を利用してPS粒子だけではなく，ポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリエチレン(PE)など様々な棒状粒子を作製し，この方法を汎用化することを目指している。上記の様にPVPによる可塑化はPVPの側鎖であるピロリドンがPSと相溶性があることが可塑化の要因であり，PS粒子に相溶したPVPが媒体の水の含有を誘起してガラス転移点を低下させることを考察しているが，より効率的に相溶化させるためにPVPの分子量を低下させると，変形速度も速くなることを明らかにしている。また実際に上記のPS粒子から作製したPSフィルムの引っ張り強度によりその可塑化を評価したところ，水に浸漬させただけでは，乾燥状態とほとんど変わらないのに対して，PVP水溶液に浸漬させたフィルムはその強度が低下していることを明らかにした。この様な点から，PS粒子とPVPの相溶化が重要であり，PSと同様にピロリドンと相溶性があるPMMAについても棒状粒子が形成されることが予想された。実際にPMMA粒子に変え，同様の実験を行った結果，同様に棒状粒子を得ることに成功した。

第四，五章では，得られたPS棒状粒子を粒子界面活性剤としてデカン/水のピッカリングエマルションの安定性の検討を行っている。PVPを分散安定剤とした場合は，その自己水素結合性により，うまく安定剤として機能しなかったが，分散安定剤としてポリアクリル酸を用いたPS粒子の場合，非常に安定なピッカリングエマルションが得られた。さらに分散安定剤にカルボキシ基を有するPAAを用いているため水媒体のpHに影響されることが懸念された。しかしながら，棒状粒子を用いたピッカリングエマルションは酸性環境からアルカリ性環境までも非常に安定であり，180日以上放置しても，乳化状態を保持していた。一方，変形前の真球状粒子を用いた場合は，アルカリ性環境においては，ポリアクリル酸の親水性が上昇するため，ピッカリングエマルジョンは生成できなかった。酸性条件においては，ピッカリングエマルションが形成するものの，真球状粒子を用いた場合には3日でエマルジョンが崩壊した。これは，棒状粒子はその吸着状態が長径方向に吸着するため，その面積が大きくなり，脱着しにくいことから安定性が向上すると考えられる。さらに，真球状粒子を用いたピッカリングエマルションは崩壊する時には，粒子が脱落することにより崩壊する様子が観察されたが，棒状粒子を用いたピッカリングエマルションは，粒子が脱落しても，棒状粒子の配列を変えることにより，デカン滴上に網状構造を形成し，液滴の安定性を維持していることが観察された。これは，吸着面積だけでなく，棒状粒子の形態が強く影響したピッカリングエマルションの安定性について特異的な現象を見出している。その他の棒状粒子の応用として，粒子分散体のレオロジー特性について球状粒子との違いをレオメータにより評価し，特異な分散体物性について明らかにしている。

本研究は，棒状異形高分子微粒子の合成という観点から，様々な実験条件を検討し，そのメカニズムを明らかにしている。本方法は，これまで報告されてきた界面張力による熱力学的な制御，膜伸縮法による機械的な制御ではなく，化学工学的（流体工学）を駆使した全く新しい方法として提起しており，高分子化学と化学工学の新しい境界領域として学術的にも非常に評価されるもので有り，さらに本方法は，これまで困難であった棒状粒子の大量生産が期待でき，生産プロセスとして工業的にも重要な報告である。よって提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており，学位申請者の李　維は，博士（工学）の学位を得る資格があると認める。