



Studies on Production of Micron-sized, Monodisperse, Hollow Polymer Particles and Its Application

南, 秀人

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2002-04-26

(Date of Publication)

2007-08-09

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2624

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002624>

※ 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。



【359】

氏名・(本籍) 南 秀人 (奈良県)

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

学位記番号 博ろ第249号

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位授与の日付 平成14年4月26日

【学位論文題目】

**Studies on Production of Micron-sized, Monodisperse, Hollow
Polymer Particles and Its Application**

(ミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の合成と
その応用に関する研究)

審査委員

主査 教授 大久保 政芳

教授 出来 成人 教授 上田 裕清

教授 竹内 俊文

(別紙様式3)

論文内容の要旨

氏名 南 秀人論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Studies on Production of Micron-sized, Monodisperse, Hollow Polymer Particles and Its Application

(ミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の合成とその応用に関する研究)

要旨

従来、乳化重合法などによって作製される高分子微粒子はインクや塗料などといった皮膜形態で用いられているが、近年、微粒子形態での応用に関心が高まっている。例えば粒子中に中空構造を有する高分子微粒子は、高光散乱能を有していることから有機白色顔料として応用されている。また、ミクロンサイズの大きさの揃った(単分散)高分子微粒子は、表面性質が比較的制御しやすい、及び単分散性が優れていることから酵素固定化担体、各種クロマトグラフィ用充填剤、液晶表示のギャップ調節材料等、機能性微粒子材料として生医学、マイクロエレクトロニクス分野といった先端産業分野において機能性微粒子材料として重要性が強く認識されている。しかしながらミクロンサイズの単分散な高分子微粒子は従来法の乳化重合や懸濁重合では作製することが困難なため多くの研究者がその合成に関して検討を行ってきている。神戸大学の久保政芳教授は1991年、ミクロンサイズの単分散な高分子微粒子の新たな合成法として動的膨潤法と呼称する新しいモノマー膨潤法を用いたシード重合法

を提起している。実際2 μ mのポリスチレン粒子に500倍ものモノマーを吸収させ重合することにより、約13 μ mの大粒径をもつ大きさの揃った高分子微粒子の合成に成功している。また、このような機能性微粒子材料は上記先端工業分野において使用目的、環境の多様化、複雑化が進むにしたがい、一粒子単機能ではなく、多機能・高機能性の付与が要求されている。

本研究の目的は上記の動的膨潤法を駆使することによりミクロンサイズの単分散な高分子微粒子にさらに中空構造という機能を有する多機能性高分子微粒子の創製法を提起するとともに、得られた中空高分子微粒子の応用も視野に入れ、担持・徐放材料として利用するための検討、さらに中空構造から異形形態粒子の合成法を検討するなど、一貫して中空構造というミクロな空間を利用した機能性高分子微粒子の粒子設計法を確立することを目指した。

本論文は二編から構成され、以下にその概略を示す。

第一編では動的膨潤法を用いたシード重合によるミクロンサイズの単分散な橋架け中空高分子微粒子の合成および異形粒子の合成を検討している。第1章では、動的膨潤法を利用し、中空高分子微粒子を合成できる条件の検討を行った。その結果、膨潤過程で非重合性溶剤を含んだ膨潤粒子を作製し、ついでシード重合を行い、その後、乾燥させ溶剤を蒸発させることによりミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子が合成できることを明らかにした。光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡による粒子の観察、及び粒子の超薄切片法による内部構造の観察により粒子中心部に一つの中空構造を有していることが確認できた。第2章では、第1章で得られた粒子の中空及び粒子サイズの制御を目的とし、溶剤の量及び溶剤の種類を変化させることによって、その溶剤量又は溶媒への溶解性により中空サイズが制御できることを明らかにした。第3章では、これら単中空構造が形成されるメカニズムを解明するため重合率にとまなう粒子観察を行った。その結果、粒子内で重合及び架橋反応により析出してきたポリジビニルベンゼンが界面に吸着、及び分子間で架橋反応することによりShell層が界面から固定化し、重合に関与しない溶剤とシード粒子は粒子中心部に集まり中空部を形成すると結論した。第4章では、第3章において低重合率で観察されたラグビーボール状や赤血球状の形態を有する粒子に着

目し、積極的に異形粒子を合成することを目的とし、主に赤血球状の粒子の合成を目指した。その結果、重合率100%においてシェル層の厚さかつ架橋密度を制御することによりミクロンサイズの赤血球状異形単分散高分子微粒子の合成に成功した。さらに、これら異形粒子の生成は中空構造に存在している溶剤が放出される際にその放出速度が周りの媒体の中空内への侵入速度より早いいため中空内が減圧されることに基づくことを明らかにした。第5章では、第4章で得られた粒子の異形化の拡大及び制御を目的とし、異形高分子微粒子のシェル層の厚み、架橋密度をさらに変化させることで、より異形化した高分子微粒子の合成を試みた。その結果、さらにシェル層を薄くし、架橋密度を小さくすることで、ラクビーボール状の異形高分子微粒子が得られることが明らかとなった。また、非常に興味深いことにそれら異形高分子微粒子は、溶剤を徐放/吸収させることにより形態が異形/中空と可逆的に変化することが分かった。第6章では、第4、5章で得られた異形高分子微粒子の生成において異形化に及ぼす影響をシェル層の強度という観点から理論的に導かれた材料強度と外圧の関係式と関連させることにより定量的に検討した。その結果、ミクロンサイズの微粒子系においても先に理論的に提起されている圧力-撓みの関係式とよく一致することを明らかにし、異形粒子の合成をより定量的に制御できる可能性を明らかにすることが出来た。

第2編では第1編の知見をもとに、得られるミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の応用を検討している。第7章では、この粒子の利用法の一つとして担持・徐放材料としての応用を念頭に置き、その基礎研究として各種溶剤の中空粒子内部への導入と中空粒子からの放出挙動について検討を行った。乾燥中空粒子への有機溶剤の浸入時間を光学顕微鏡観察により、トルエンに浸漬させた粒子からのトルエンの放出挙動を重量減少を測定することにより評価した結果、有機の親和性と粘度が浸入速度に影響を及ぼすことを確認した。第8章では、第7章の結果をより詳細に検討するため、トルエンの放出挙動を、測定した重量減少曲線を解析することを試みた、その結果、中空内にトルエンが残存しているときには粒子の架橋度及びシェル層の厚さに関係なく一定の速度で放出されることを明らかにした。第9章では、中空高分子微粒子の実験的な

応用を目指し、中空高分子微粒子内部に磁性体を含有したミクロンサイズの大きさの揃った複合高分子微粒子の作製を検討した。乾燥させた中空粒子をペンタカルボン鉄に数時間浸して中空粒子内部に十分にしみこませた分散液を、耐圧容器に入れオイルバスで200℃、4時間加熱した結果、中空粒子内に磁性体である Fe_3O_4 を含有させることに成功した。また、得られた粒子は反応性のビニル基を表面に有しており、磁性粒子に様々な官能基を導入できる可能性を示した。第10章では、中空粒子合成法の知見を基に、抗菌・防カビ性を有する青森ひば材から抽出した天然ヒノキチオールをカプセル化した機能性複合微粒子の合成を懸濁重合法により試み、本研究で提起した中空粒子合成技術を応用することにより有用物質の新規なカプセル化法を提起することを試みた。得られた粒子はコア/シェル構造を有しており内部にコアとしてヒノキチオール、シェル層に重合で得られるポリマーよりなる複合高分子微粒子が合成できることを明らかにした。また、カプセル化粒子からのヒノキチオールの徐放速度はカプセル化してない粒子からの速度に比較して明らかに低下しており、効率的な徐放制御が行えることを明らかにした。

以上のように、一連の研究は、単中空構造を有するミクロンサイズの単分散な機能性高分子微粒子の合成および応用について検討を重ねたものであり、中空構造というミクロな空間に着目した粒子設計法を提起している。その結果は高分子微粒子合成技術の発展に大きく貢献し、様々な産業分野における機能性微粒子材料として設計を行う上で非常に有用となる。それらを「ミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の合成とその応用に関する研究」の題目の下に、纏めて本論文において報告する。

氏名	南 秀人		
論文 題目	Studies on Production of Micron-sized, Monodisperse, Hollow Polymer Particles and Its Application (ミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の合成とその応用に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	大久保 政芳
	副査	教授	出来 成人
	副査	教授	上田 裕清
	副査	教授	竹内 俊文

要 旨

本論文は、ミクロンサイズの単分散な高分子微粒子に中空構造という機能を付与した多機能型高分子微粒子の合成及びその中空構造を利用した応用に関するものである。ミクロンサイズの単分散な高分子微粒子は、機能性微粒子材料として生医学、情報産業分野において近年大変注目されている。しかしながらこのような高分子微粒子は乳化重合や懸濁重合では作製することが困難であった。神戸大学の久保政芳教授は、この様な高分子微粒子の合成に動的膨潤法という新規なモノマー膨潤法を用いたシード重合により成功している。

本論文は上記の動的膨潤法を駆使することによりミクロンサイズの単分散な高分子微粒子にさらに中空構造という機能を有する多機能型高分子微粒子の創製法を提起するとともに、得られた中空高分子微粒子の中空構造というミクロな空間を利用した機能性高分子微粒子の粒子設計法を確立することを目指しており、2編10章から構成されている。

第一編では動的膨潤法を用いたシード重合によるミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の合成および中空構造を利用した異形粒子の作製を検討している。第1章では、動的膨潤法を用いてミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の合成条件の検討を行った結果、トルエンと架橋性モノマーを含んだ膨潤粒子をシード重合することにより中空高分子微粒子の合成に成功している。第2章では、第1章で得られた粒子の中空及び粒子サイズの制御を溶剤の量及び溶剤の種類を変化させることによって、制御できることを明らかにしている。第3章では、これら単中空構造が形成されるメカニズムを解明するため重合率にともなう粒子観察を行い、架橋反応により析出してきたポリジビニルベンゼンが界面に吸着、及び架橋反応することにより Shell 層が形成していくことを明らかにしている。第4章では、第3章において低重合率で観察された赤血球状の形態を有する粒子に着目し、積極的に異形粒子を合成することを目的とし、重合率100%において、シェル層の厚さかつ架橋密度を制御することによりミクロンサイズの赤血球状異形単分散高分子微粒子の合成に成功している。第5章では、第4章で得られた粒子の異形化の拡大及び制御を目的とし、さらにシェル層を薄くし、架橋密度を小さくすることで、ラクビーボール状の異形高分子微粒子が得られることが明らかにしている。さらに、それら異形高分子微粒子が溶剤

氏名	南 秀人
<p>を中空構造から徐放/吸収させることにより異形/中空とその形態が可逆的に変化するという非常に特異な現象を見出しており、新たな機能性高分子微粒子としての応用が期待される。第6章では、第4、5章で得られた中空粒子から異形高分子微粒子の生成において先に航空・宇宙材料分野において材料設計の際に理論的に導かれている材料強度と外圧と変形の関係式を用いることにより本研究での中空微粒子の異形化について定量的な検討を行っている。その結果、上記理論式から求めた閾値が実験結果と良い一致を示しており、異形粒子の生成にはシェル層の強度が重要であり、それらを制御することにより異形粒子を積極的に合成できることを明らかにしている。</p> <p>第2編では第1編の知見をもとに、得られるミクロンサイズの単分散な中空高分子微粒子の応用に関して検討している。第7章では、得られた中空粒子の応用の一つと考えられる担持・徐放材料としての応用を念頭に置き、その基礎研究として様々な溶剤の中空粒子内部への浸入挙動と中空からの放出挙動について検討を行っている。その結果、シェル層と溶剤の親和性、及び溶剤の粘度が浸入、放出速度に影響を及ぼすことを明らかにしている。第8章では、第7章の結果をより詳細に検討するため、トルエンの放出挙動を、精密天秤により測定したトルエンの蒸発に伴う重量減少曲線を解析することを試みた結果、中空部分がトルエンの貯蔵庫として働き中空部分にトルエンが存在している場合にはシェル層の厚み・架橋度に関係なく粒子から一定速度で徐放されていくことを明らかにしている。第9章では、中空高分子微粒子のより実際的な応用を目指し、中空高分子微粒子内部に磁性体を含むしたミクロンサイズの大きさの揃った複合高分子微粒子の作製を検討した結果、ペンタカルボニル鉄を含むした中空粒子を熱処理することにより、中空内に磁性体である Fe₃O₄ (マグネタイト) を含有させることに成功しており、さらにその磁性粒子表面に官能基を導入できる可能性も示している。第10章では、中空高分子微粒子合成技術を応用し、抗菌・防カビ性を有する青森ひば材から抽出した天然ヒノキチオールを重合段階で存在させることにより中空部分にカプセル化した機能性複合微粒子の合成を懸濁重合法により試みている。内部にコアとしてヒノキチオール、シェル層に重合で得られるポリマーよりなる複合高分子微粒子が合成できることを明らかにしている。</p> <p>以上のように、本研究は、単中空構造を有するミクロンサイズの単分散な機能性高分子微粒子の合成および応用について検討を重ねたものであり、中空構造というミクロな空間に着目した粒子設計法を提起している。その結果は、機能性微粒子の設計を行う上で重要な指針を与えるものとして価値ある集積であると認める。</p> <p>よって学位申請者の 南 秀人は博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>	