

氏名	富田 恵介
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第3941号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	環境学研究科 資源循環学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	ポリアスパラギン酸マクロモノマーを用いた機能性高分子鎖を表面に持つ 微粒子の調製に関する研究
論文審査委員	准教授 小野 努 教授 木村 幸敬 教授 笹岡 英司 教授 木村 邦生

学位論文内容の要旨

表面に高分子鎖が固定された微粒子は様々な分野への応用が期待できる機能性材料である。本論文では、表面の高分子鎖の機能設計が可能なワンポット微粒子調製プロセスの構築を目的に、ポリアスパラギン酸ナトリウム(PAspNa)マクロモノマーを用いた不均一重合に関する検討を行った。重合条件が微粒子の粒径や粒径分布に及ぼす影響を評価し、得られた機能性微粒子の表面構造を明らかにすることで、機能性高分子鎖を表面に持つ微粒子の汎用的な調製プロセスとして確立するための基礎的研究を行った。

高分子被覆粒子調製のための反応性分散安定剤として、まず側鎖に複数のビニル基を持つグラフト型 PAspNa マクロモノマー(VBA-PAspNa)を合成した。エタノール・水混合溶液中における VBA-PAspNa とスチレンの分散共重合によりサブミクロンサイズの比較的多分散な高分子微粒子が得られた。ビニル基を持たない PAspNa 誘導体を分散安定剤として用いたスチレンの分散重合ではミクロンサイズの微粒子が得られたことから、この VBA-PAspNa は効果的な分散安定剤として機能することがわかった。VBA-PAspNa 濃度やビニル基割合を変化することにより微粒子の粒径を 120-300 nm と制御できることがわかった。また溶媒極性を変化させることで、さらに粒径制御範囲を 66-470 nm と拡張することができた。加えて、粒子数や粒径分布の経時変化から、粒径分布を多分散化させる要因は粒子形成期間の長期化であることを見いだした。この知見を受け、開始剤のラジカル発生期間を短くすることで粒子形成期間を短縮したところ、粒径の変動係数(CV)を 23.6 から 9.1 % と減少させることに成功した。さらに、PAspNa の良溶媒である水中でのスチレンとの乳化共重合を行うことで 32-150 nm のナノ粒子が得られた。粒径に及ぼす VBA-PAspNa 濃度依存性はこれまで報告されてきた乳化剤濃度依存性に比べて低いことから、VBA-PAspNa は乳化重合系において乳化剤としてではなくモノマーとして機能し、粒子形成に関与していることが示唆された。

さらに、高分子鎖末端にビニル基を持つ PAspNa マクロモノマー(t-APA-PAspNa)を合成し、スチレンとの分散共重合に応用した。t-APA-PAspNa とスチレンの分散共重合において、重合初期に新生粒子の形成が確認されており、これにより粒径分布が多分散化することが明らかとなった。この新生粒子形成を抑制するためには、重合初期に粒子形成に関与するマクロモノマー量を抑える必要がある。すなわち、低いマクロモノマー濃度、長い鎖長のマクロモノマーの使用が求められることを見いだした。低濃度(≤ 1.11 g/l)かつ長い鎖長(重合度 432)の t-APA-PAspNa を用いて微粒子調製を行うことで、CV がおよそ 5 % の非常に単分散な高分子微粒子が得られた。

t-APA-PAspNa および VBA-PAspNa を用いて得られた微粒子の表面には PAspNa 鎖が集積されていることが TEM 観察および電気伝導率測定により確認された。微粒子の表面に固定された PAspNa 鎖は溶液中に伸びた形態、すなわちヘア層を形成していることが明らかとなった。

以上の研究から、主鎖に PAspNa を持つマクロモノマーを用いた不均一重合における粒径および粒径分布に影響を及ぼす因子を解明し、ミクロンサイズからナノサイズの粒径制御および単分散な微粒子を得るための方法論を見いだした。また、得られた微粒子の表面には溶液中に伸びた形態の PAspNa 層が形成されていることがわかった。PAspNa は様々な機能性官能基を任意の割合で導入できる高分子である。そのため、本手法は機能設計された高分子鎖を表面に持つ微粒子を得るための汎用的な調製プロセスとして提案することができる。

論文審査結果の要旨

表面に高分子鎖が固定された微粒子は様々な分野への応用が期待できる機能性材料である。本論文では、表面の高分子鎖の機能設計が可能なワンポット微粒子調製プロセスの構築を目的に、ポリアスパラギン酸ナトリウム(PAspNa)マクロモノマーを用いた不均一重合に関する検討を行っている。重合条件が微粒子の粒径や粒径分布に及ぼす影響を評価し、さらに得られた機能性微粒子の表面構造やコロイド特性を明らかにすることで、機能性高分子鎖を表面に持つ微粒子の汎用調製プロセスとして確立するための系統的な研究が行われている。

機能性微粒子調製のための反応性分散安定剤として、まず側鎖に複数のビニル基を持つグラフト型PAspNaマクロモノマー(VBA-PAspNa)を合成した。エタノール・水混合溶媒中におけるVBA-PAspNaとスチレンの分散共重合により、66-470 nmの範囲で粒径を制御し、比較的多分散な高分子微粒子の調製を実現している。さらに、粒子数や粒径分布の経時変化から粒径分布を多分散化させる要因を見だし、粒子形成期間を短縮することで粒径の変動係数(CV)を23.6から9.1%と減少させることに成功した。さらに、水中でのスチレンとの乳化共重合により32-150 nmのナノ粒子を得ている。そのうえ、高分子鎖末端にビニル基を持つPAspNaマクロモノマー(t-APA-PAspNa)を合成し、スチレンとの分散共重合に応用した。重合初期に新生粒子の形成が粒径分布を多分散化させていることを明らかにし、t-APA-PAspNaの分子設計によりCVが約5%の非常に単分散な高分子微粒子が得られた。

以上より、ポリアスパラギン酸誘導体を用いた分散共重合により、機能性高分子鎖を表面に持つナノ～マイクロスケールの微粒子の環境低負荷型分散重合プロセスを構築し、微粒子生成メカニズムを詳細に検討することで、様々な機能を付与可能な高分子鎖を固体表面に導入できる単分散高分子微粒子調製の方法論を展開している。よって、本論文は博士(学術)の学位論文に値するものと認める。