

博士論文の内容の要旨

氏名	渡邊 拓巳
学位名	博士（工学）
学位授与年月日	2020年3月20日
論文題目	Study on nanocomposite hydrogel microspheres prepared by seeded emulsion polymerization in the presence of hydrogel microspheres (ハイドロゲル微粒子存在下で実施するシード乳化重合によるナノコンポジットゲル微粒子の創製と応用に関する研究)

(博士論文の内容の要旨)

本論は、水で膨潤し、外部環境変化に対して迅速に物理化学的性質を変化させることが可能なハイドロゲル微粒子に対し、疎水的な高分子を複合化させたナノコンポジットゲル微粒子の合成およびその応用に関するものである。ナノコンポジットゲル微粒子は、ゲル微粒子存在下で油溶性モノマーを用いたシード乳化重合法を実施することにより作製される。まず、ゲル微粒子の内部電荷分布や水和状態、サイズ、架橋度などの諸物性が、得られる複合形態に与える影響を調査することで、複合構造制御に向けた設計指針を得た。最終的には、得られたナノコンポジットゲル微粒子をエマルションの界面安定化剤として使用し、その乳化特性を調査することで、ナノコンポジットゲル微粒子が油中水分散型エマルションの安定化剤として有用であることが明らかとなった。以下には、上記の流れに沿って、本論文の内容を各章ごとに記載する。

第一章では、ゲル微粒子内部に固定化された高分子電解質の粒子内空間分布が、得られる複合形態に与える影響に関し議論する。既報より、ゲル微粒子存在下でスチレンモノマーを用いたシード乳化重合を実施することで、疎水的なポリスチレン微粒子が、脱水和したゲル微粒子内部で選択的に形成することが示されている。しかしながら、ゲル微粒子のどのような物理化学的性質が、疎水的なスチレンモノマーの重合場として機能しているかは明らかでなく、疎水性粒子の固定化位置の制御は未達成であった。そこで、一般的な乳化重合におけるミセルがゲル微粒子と同様に疎水性モノマーへ重合場を提供するが、電解質部位はその通りではないことに着目し、ゲル微粒子内部の高分子電解質が疎水性ナノ微粒子の形成位置に与える影響を調査した。各種電子顕微鏡を用いた評価、レーザードップラー法による電気泳動移動度の測定、分散安定試験などの多角的な評価により、ポリスチレンが高分子電解質の層を避け、ゲル微粒子内部に固定化されることを実証した。この結果より、ゲル微粒子内部の高分子電解質ゲル層の分布を変化させることが、ゲル微粒子内の疎水性ナノ粒子の固定位置の制御に向けた重要な設計指針であることを明らかとした。

第二章では、シード重合時のゲル微粒子の水和状態が、得られる複合形態に与える影響を調査した。一章において、ゲル微粒子内部の電荷分布がスチレンの重合位置の制御に重要なことを明らかとしたが、ゲル微粒子内部の水和状態の変化と帯電状態の変化のどちらが影響しているかは明らかでない。そこで、より明確に本重合の重合機構を捉えて複合ゲル微粒子の設計指針を得るため、ゲル微粒子の体積相転移温度以下である 25 °C で重合を実施した。重合時のモノマー濃度やゲル微粒子の種類を変化させ、一連の重合検討を実施したところ、ゲル微粒子表面にカルボキシ基を局在させることが、分散安定な複合ゲル微粒子を得るための鍵であった。また、高分子が水和し、水を多く含む状態においてもゲル微粒子内部でポリスチレン微粒子は形成し、ゲル微粒子収縮状態と同様に電解質高分子部位を避けて複合化した。このことより、ゲル微粒子内部の水和状態は複合化の有無には関係なく、電解質高分子の存在による内部極性の変化が、スチレンモノマーの重合位置を制御する上で重要であることが明らかとなった。

第三章では、作製したナノコンポジットゲル微粒子の乳化特性を調査した。ゲル微粒子はその親水性が故に、多くの油において水中油エマルションを形成する。特に、ゲル微粒子との相溶性が低い非極性油を用いた場合、油中水エマルションをゲル微粒子で安定化することは未達成であった。複合ゲル微粒子分散液を非極性油であるシクロヘキサンと攪拌操作により混合したところ、安定したエマルションが形成した。このエマルションを蛍光色素で染色し、蛍光顕微鏡法により

観察したところ、油中水エマルションであることがわかった。さらに、様々な極性を有する油を用い、水油混合比と粒子特性が、得られるエマルションに与える影響を調査した。その結果、従来のゲル微粒子では困難であったシクロヘキサンなどの非極性油を用いた場合においても、ナノコンポジットゲル微粒子は油中水エマルションの安定化が可能であることが明らかとなった。

総括では、今後の展望を踏まえ一連の成果をまとめた。