

氏名	やまもとてつや 山本徹也
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2589号
学位授与の日付	平成17年11月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	高分子微粒子の核生成・成長過程の原子間力顕微鏡法による分子オーダー解析
論文調査委員	(主査) 教授 東谷 公 教授 増田 弘昭 教授 大嶋 正裕

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、系が単純なソープフリー重合を利用して、高分子ラテックス微粒子の核生成、成長過程の分子オーダーのメカニズムを、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて明らかにしようとしたものである。すなわち、開始剤にはカチオン性である V-50 を用い、重合生成物の全てに正電荷を与え、負電荷を有し分子レベルで平滑なマイカ基板へ転写し、転写した重合生成物を AFM により in-situ 観察を行い、高分子微粒子の核生成・成長過程を分子レベルで解明することを試みたものである。本論文は、その成果をまとめ、8章より構成されている。

第1章は序論であり、高分子微粒子の用途について述べた後に、高分子微粒子の核生成・成長機構に関し、マクロ実験の結果から、現在提案されている種々のモデルについて述べている。続いて、本論文の目的や特色、各章の概要を述べている。

第2章では、低反応温度場を利用することにより核生成誘導期間を作り出し、ポリスチレン粒子核生成過程を AFM を用いて行った直接観察結果について述べている。その結果、以下の2つの粒子生成機構のあることを明らかにした。その1つは、重合反応により発生した高分子が、その界面活性効果によりモノマー滴を乳化し、モノマー滴は高分子化し、微粒子に成長する機構である。もう一方は、発生した高分子が自ら自己集合し幼胚となり、サイズが1~2nm 程度のミセル状の微粒子核を生成する機構である。この後者による核生成は、その数が膨大で、微粒子核生成の主プロセスである。

第3章では、第2章で扱ったポリスチレン粒子の核生成後の成長過程を AFM で分析し、その詳細な成長メカニズムを検討している。核生成後の粒子は、その成長の初期段階に於いて、モノマーの吸収により疎水性が大きくなり、かつ表面電位も下がり、粒子間でホモ凝集する。その後、更にモノマーを吸収することで、粒子は膨潤球形粒子として成長し、粒子内部の高分子化の進行と共に硬化する。従来、粒子成長期間では、バルクで核生成が起これないと考えられてきたが、バルクの生成物中に微小粒子の発生が確認された。これらの微小粒子は、ヘテロ凝集により成長粒子表面に付着し、モノマーと共に成長に寄与するが、バルク中のモノマーが無くなると、成長粒子表面には微小粒子のみが付着し、表面は凹凸を有するようになる。

ポリスチレン粒子の最終粒子径の開始剤濃度依存性について検討したところ、開始剤濃度が増加すると最終粒子径が増大することが分かった。La Mer diagram では、この現象を説明することができないが、本研究によって明らかにされた粒子成長機構によると、開始剤濃度を増加させることによって発生粒子数が増加するが、後発的に発生した粒子のほとんどは既存の粒子表面に付着し成長に寄与することになるので、粒子表面に付着する粒子数が多くなり最終粒子径が大きくなると結論づけられた。

第4、5章では、それぞれ、高温度反応場、高開始剤濃度におけるポリスチレン粒子の成長過程、高温度反応場、低開始剤濃度におけるポリスチレン粒子の核生成、成長過程について述べており、第2、3章で導いた核生成及び粒子成長機構の妥当性を高反応温度場において検討したものである。その結果、反応温度場に依らずポリスチレン粒子の核生成機構は同一であり、開始剤濃度が増すにつれてヘテロ凝集による粒子の成長が起りやすいという結論が得られた。

第6章では、ポリスチレン粒子に比べてガラス転移温度が低いポリイソブチルメタクリレート粒子の成長過程について述べている。この成長過程も、ポリスチレン粒子の成長過程と同様に、バルクで発生した微小粒子が既存の成長粒子表面に付着する成長機構が主な成長メカニズムであることを確認し、開始剤濃度を増加させることで最終粒子径が大きくなる傾向も確認した。

第7章では、メチルメタクリレートモノマーの水溶性がスチレンに比べて高いポリメチルメタクリレート粒子の成長過程について述べている。高モノマー濃度系の場合は、開始剤濃度を増加させると最終粒子径が大きくなり、ポリスチレンと同じ成長メカニズムで成長することが示唆された。しかし、一方、低モノマー濃度系の場合には、これまでの傾向とは異なり、La Mer diagram が示すように開始剤濃度を極端に減少させることで、最終粒子径を大きくすることができることが明らかになった。これは、メチルメタクリレートモノマーが上記二種類のモノマーに比べて水への溶解性が高く、低モノマー濃度領域では速やかにモノマーが消費され後発的な核生成が抑制されるために、成長粒子表面に付着する微小粒子がバルクにはほとんど存在しないことによると推定された。即ち、付着による粒子の成長が起こる可能性が極めて低く、初期に発生した微粒子核の個数によって最終粒子径が決定され、開始剤濃度を低くすることで粒子数が減少し、最終粒子径が大きくなったものと考えられた。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について総括している。

### 論文審査の結果の要旨

高分子微粒子の核生成・成長過程の機構については、種々のモデルが提案されているが、分子レベルで検証された例は無く、いまだ未知の部分が多い。本研究では、系が単純であるソープフリー重合を用い、開始剤にカチオン性である V-50 を利用し、重合生成物の全てに正電荷を与えた。これらを分子レベルで平滑で負電荷のマイカ基板へ転写し、この転写した重合生成物を原子間力顕微鏡 (AFM) により分子レベルで in-situ 観察し、各過程におけるメカニズムの推定を行った。本論文は、その成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 従来観察不可能とされていた高分子微粒子核生成過程を直接観察することに成功し、発生した分子量1000程度の高分子が自ら自己集合し幼胚となり、サイズが1~2nm 程度のミセル状の微粒子核が生成する機構を明らかにした。

2. 本研究の手法では、生成粒子のみならずバルク生成物の全てを観察することが可能である。その結果、粒子が大きく成長し、通常は核発生しないと考えられている反応時間においても、そのバルク溶液中では核発生が起こっており、この後発的に発生した微小粒子は、ヘテロ凝集により成長粒子表面に付着し、モノマーと共に成長に寄与し、バルクにモノマーが無くなった場合は、粒子表面に凹凸が発生することを明らかにした。

3. スチレンやイソブチルメタクリレートのような水溶性の低いモノマーの高分子微粒子は、La Mer diagram に反し開始剤濃度を増加させると最終粒子径が増大する傾向があり、これは2. で述べたヘテロ凝集による粒子成長機構に起因していることを明らかにした。一方、メチルメタクリレートのような水溶性の高いモノマーの高分子微粒子は、高モノマー濃度領域ではヘテロ凝集機構に従い開始剤濃度を増加させると最終粒子径が増大するものの、低モノマー濃度領域では La Mer diagram に従い開始剤濃度を増加させると最終粒子径が増加するので粒子径が減少することを明らかにした。

以上、要するに本論文は、高分子微粒子の核生成・成長過程の分子オーダーのメカニズムの解明を行ったものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年10月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。