

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月1日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21245050

研究課題名（和文） 異形微粒子創製法の開発と応用新展開

研究課題名（英文） New development in preparation of non-spherical polymer particles

研究代表者

大久保 政芳 (Okubo Masayoshi)

神戸大学・大学院工学研究科 名誉教授

研究者番号：30031131

研究成果の概要（和文）：本研究では、シード分散重合法を用いて光散乱性やレオロジー特性などの点において、真球状粒子とは異なる形状由来の物性を発現することが期待されるゴルフボール状異形粒子、中空粒子の合成に成功した。また、制御/リビングラジカル重合（CLRP）の一つである原子移動ラジカル重合を用いたシード重合法を駆使することにより左右の半球部で性格の異なるヤヌス粒子、刺激応答性マッシュルーム状異形粒子の合成を報告した。この粒子はポリスチレン/ポリメタクリル酸メチル（PMMA）複合粒子において、相分離したPMMA相外部表面からのみポリメタクリル酸ジメチルアミノエチルを生長させることで得ることができた。また、その相分離体積を変化させることにより粒子形状の制御も可能であった。さらに、この過程において、特定の溶媒によりヤヌス状粒子が半球に分割されるという非常に興味深い現象を見出し、新たな異形高分子微粒子創製法の提起と生成機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We succeeded in preparing various non-spherical polymer particles by emulsion and seeded polymerization. Among these particles, “mushroom”-like polymer particles were prepared by seeded Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DM) in the presence of hemispherical (“Janus”) poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly[styrene-2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate] [P(S-BIEM)] composite particles in an aqueous dispersed system. The obtained composite particles had a Janus morphology: PDM layer only on the surface of P(S-BIEM) phase. We also demonstrated that PMMA/P(S-BIEM)-g-PDM Janus particles exhibit dual responsiveness to pH and temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------------|------------|
| 2009年度 | 20,200,000 | 6,060,000 | 26,260,000 |
| 2010年度 | 8,300,000 | 2,490,000 | 10,790,000 |
| 2011年度 | 8,600,000 | 2,580,000 | 11,180,000 |
| 2012年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 37,100,000 | 11,130,000 | 48,230,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学，高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料合成，コロイド，微粒子

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は32年前に当時ほとんど学

術的研究が見られなかったシード乳化重合による2種類の高分子からなる複合粒子の

合成過程において、金平糖状の異形粒子の生成を偶然に見出した。界面張力の働きからその界面積が最小である真球状になることが通常であることから、大変驚きをもって受け止められた。それ以来、今日まで数々の異形な複合粒子の合成に成功したが、それらの全てが、ベースポリマーのガラス転移温度以上の条件で処理すると真球化した。つまり、その異形形態は、複合粒子の異相構造全体の界面自由エネルギーが最小になるような形態ではなく、熱力学的に不安定な状態で形成された。換言すれば、用いたシード重合系において、ポリマー合成の場であるナノ～マイクロサイズの微小反応場の環境（例えば粘度やポリマーの極性など）を制御すれば、熱力学的に非平衡な条件下で“ものづくり”が可能であり、様々な異形粒子の合成に成功し、また、これらの異形形態の形成は複合粒子内で形成される異相構造と密接な関係をなすことを明らかにしてきた。

このような異形高分子粒子は国内外においても他に類を見ず、真球状粒子には見られないユニークな機能発現が期待されている。本研究の異形・特異構造の微粒子材料に関する研究は本申請者がバイオニアであり、これらの取り組みについては国内外の他グループの追従を許していない。本研究代表者はこれまで、高分子微粒子合成について350報を超える研究成果を発信してきた。その評価は、IUPAC 高分子会議に3回連続、さらに世界的に権威ある国会議と評価されているゴードン研究会議に昨年を含めて3度も招待講演者として指名されるなど、これまでに国際会議に計31件の招待講演（基調講演を含む）の機会が与えられたことに見られるように国内外で高く評価されている。

このような高分子微粒子材料の創製は、学術的興味にとどまらず、例えば光拡散微小球レーザー発振器として関心が持たれ、ナノメートル空間における高感度・高精度な光計測技術のプロープとして従来の金属コートした光ファイバプロープにかわる材料として光を利用したナノテクノロジーの発展に貢献すると期待される。界面が高分子の相分離構造に与える影響についての研究は、ここ10年において盛んに行われてきたが、いずれもフィルム状のマクロな場におけるものを対象にしており、水媒体に接する粒子中の微小反応場でのナノレベルの異相構造制御については新しい挑戦である。

2. 研究の目的

本研究は、画像形成材料やデリバリーシステム担体など先端工業分野でのインテリジェント材料として応用が急速に広まりつつある高分子微粒子の高機能化、精密合成法の

確立を目指すものである。これまで研究代表者らが世界に先駆けて提起し、リードしてきた異形形態粒子や特異内部構造粒子の創製法を体系的に確立することを目的とする。さらに実用化を視野に新規機能性微粒子材料の応用への新展開を追求する。本研究では、ディスク状、雪だるま状、卵状、金平糖状、ゴルフボール状、ボウル状、半球状、開口部を有するカプセル粒子など当研究グループで世界に先駆けて合成してきた異形粒子の生成機構を総合的に明らかにし、本邦独自の特異機能高分子微粒子の合成技術を体系的に確立するとともに、それらの構造及び形態に由来する材料特性を明らかにする。これらの知見を通じて本邦の先端工業分野における新たな応用の新展開を提案する。

3. 研究の方法

(1) シード粒子の合成条件およびシード分散重合の条件が最終的な異形形態及び内部構造に影響を与えることは既に定性的には明らかにしているが、シード乳化・分散重合の諸条件が与える影響を定量的に評価する必要がある。そのためには各種重合条件（モノマー/ポリマー比、温度、開始剤濃度、溶媒組成、攪拌など）下での重合挙動を詳細に検討する必要があり、重合中の発熱量などを *in situ* で連続的に測定・制御可能な反応熱量計によりその機構を検討した。

(2) シード分散重合を用いてゴルフボール状や円盤状などの真球状から局所陥没する形態が形成されていく場合の粒子の生成過程を分子量分布の変化など分子レベルで経時的に追跡する。また、重合初期の相分離構造と粒子表面のドメイン数、大きさ、粒子内での分布状態の相関関係を明らかにし、界面化学論的観点から形状制御を検討した。

(3) 水系における制御/リビングラジカル重合を異形粒子合成に適応させることを目標とし、まずまだ確立されていない水系での各種制御/リビングラジカル重合の基礎的知見を得るためにミニエマルジョン重合、乳化重合への最適条件の検討、及びそれら重合挙動の解析をした。

(4) 水系における制御/リビングラジカル重合をシード重合法に発展させ、非常に分子量分布のシャープなブロックポリマーやグラフトポリマーからなる高分子微粒子を直接作製し、分子量や組成比が粒子構造に与える影響を検討することにより、異形粒子の創製法の確立を目指した。

(5) 申請者等が独自に提起している溶媒蒸発法を利用して、複合粒子内部モルフォロジーの制御を検討した。その際、粒子界面の界面張力値を様々な界面活性剤を用いることにより変化させ、そのモルフォロジーとの相関を実験的、理論的観点から検討した。

(6) 上記溶媒蒸発法で得られた内部相分離複合粒子と水系における制御/リビングラジカル重合を利用することにより、片側だけに重合を制御した異形粒子、およびヤヌス状粒子の合成を検討した。

4. 研究成果

初年度は光散乱性やレオロジー特性などの点において、真球状粒子とは異なる形状由来の物性を発現することが知られ、化粧品や粘度改質剤などとして応用が期待されるゴルフボール状異形粒子に主に焦点を当てた。

親水性モノマーである p-スチレンスルホン酸ナトリウム (NaSS) を共重合した S-NaSS 共重合体 [P(S-NaSS)] をシェル層に有する PS/P(S-NaSS) コアシェル粒子をシードとして用い、ドデカン存在下で n-BMA のシード分散重合を行い、シード粒子表面の親水性度、分子量などの諸物性が粒子の異形化に与える影響について検討した。S-NaSS 重量比を変えたシード粒子を用いたところ、少量の NaSS を共重合することで、ゴルフボール状粒子が得られたが、NaSS 量の増加に伴って陥没の数は減少し、サイズも小さくなった。これは、シード粒子の親水性の増加に伴い、シード表面に比べて疎水性である Pn-BMA ドメインがより内側に入り込んだ構造を形成するためであることが確認され、シード粒子と後重合するポリマーの親水・疎水性のバランスが粒子の異形化に与える影響について明らかになった。また、シード粒子表面構成ポリマーの分子量により、表面近傍の Pn-BMA ドメインのモビリティが変化するため、それらの合一に影響を与えることが明らかになった。

また、制御/リビングラジカル重合の一つである ATRP を用いたシード重合 (seeded ATRP) より作製される、左右の半球部で性格の異なる非対称 (ヤヌス) 粒子および、これを用いて作製される刺激応答性マッシュルーム状異形粒子の合成についても検討した。これらは従来の低分子乳化剤よりも有用な粒子安定剤として特異な応用が期待される。

ATRP の重合開始基 (C1 基) を有するクロロメチルスチレン (CMS) とメタクリル酸メチル (MMA) の共重合体 [P(MMA-CMS)] 及びポリスチ

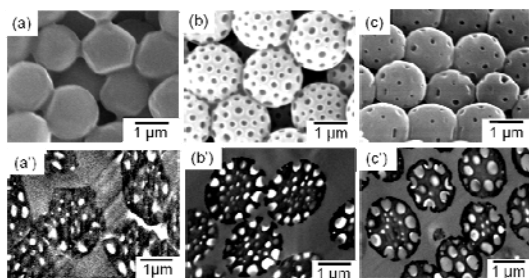


図. 様々な S-NaSS 比 (a) 100-0; (b) 98-2; (c) 90-10) のシード粒子を用いて作製した PS/P(S-NaSS)/Pn-BMA 複合粒子の SEM 写真および超薄切片による断面の TEM 写真

レン (PS) から成る、ヤヌス状の P(MMA-CMS)/PS マクロイニシエーターシード粒子を溶剤蒸発法により作製し、シード粒子存在下でジメチルアミノエチルメタクリレート (DM) の seeded ATRP を行うことで、片側のみにポリジメチルアミノエチルメタクリレート (PDM) 層を有するヤヌス粒子の合成に成功した。PDM は 34°C 付近に下限臨界溶液温度 (LCST) を有し、さらにアミノ基に起因する pH 応答性も有している (pKa = 6.8)。得られた粒子の PDM 相も、温度に応じて体積相転移挙動を示した。しかし、DM の重合速度が非常に遅く実用的ではなかった。重合速度を向上させるために、CMS に代わり、より活性の高いメタクリル系かつ Br 基を有するブロマイソブチロキシエチルメタクリレート (BIEM) を用いたところ、重合速度は飛躍的に上昇した。得られたヤヌス粒子の刺激応答性をピッカリングエマルジョン作製により検討したところ、LCST 以下で、pH を PDM の pKa よりもアルカリ側に調整した系においてのみ、ピッカリングエマルジョンが形成され、粒子の刺激応答性についても確認された。

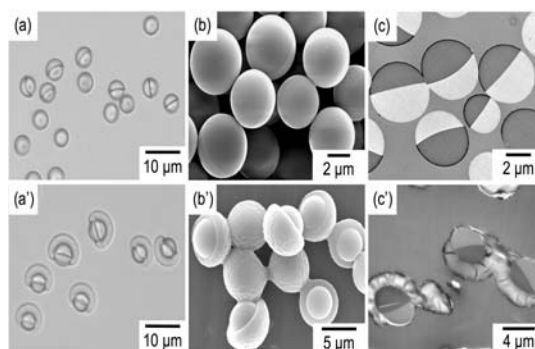


図. PMMA/P(S-BIEM) 粒子の光学顕微鏡 (a), SEM 写真 (b) および超薄切片による断面の TEM 写真 (c) とそれら粒子存在下で DM のシード ATRP により得られたヤヌス状粒子

最終年度は新規な異形粒子合成の可能性を明らかにした水分散系での CLRIP についての基礎的検討をさらに進めると共に研究成果を取りまとめるために、熱力学および速度論的観点からモルフォロジーの妥当性を明らかにすることを旨とした。その際、共焦点レーザー顕微鏡を導入し、得られたヤヌス状ポリスチレン (PS)/ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 複合粒子の内部構造を明らかにしており、相分離した PMMA 相外部表面からのみ PDM が生長していることを明らかにした。また、その相分離体積を変化させることにより粒子形状の制御も可能であった。さらに、この過程において、特定の溶媒によりヤヌス状粒子が半球に分割されるという非常に興味深い現象を見出し、新たな異形高分子微粒子創製法の提起と生成機構を明らかにした。

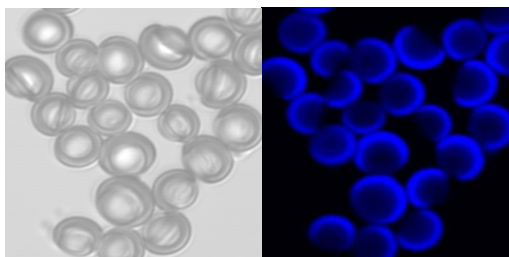


図. ヤマス状粒子の光学顕微鏡写真と蛍光顕微鏡写真
(ポリメタクリル酸ジメチルアミノエチル蛍光ラベル)

以上の結果は、16報の学術論文に掲載されており、24件の口頭発表を行っている。さらに上記研究において3件の招待講演を受けるなど、多大な成果を挙げることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計16件)

①N. Matsusaka, T. Suzuki, M. Okubo, Effect of partitioning of monomer and emulsifier in aqueous media on particle formation in emulsion homopolymerization of hydrophobic and hydrophilic monomers with a nonionic emulsifier, *Polymer Journal*, 45, 153-159 (2013), DOI: 10.1038/pj.2012.109、査読あり

②T. Yamagami, T. Tanaka, T. Suzuki and M. Okubo, Preparation of Hemispherical Polymer Particles via Phase Separation Induced by Microsuspension Polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, 291, 71-76 (2013), DOI: 10.1007/s00396-012-2625-y 査読あり

③北山 雄己哉, 大久保 政芳, 水媒体不均一系における制御/リビングラジカル重合による分子/粒子の精密設計に関する最近の動向, *日本接着学会誌*, 48, 248-261 (2012) 査読あり

④N. Yamashita, N. Konishi, M. Okubo, Preparation of Hemispherical Polymer Particles by Cleavage of a Janus Polymethyl Methacrylate/Polystyrene Composite Particle, *Langmuir*, 28 (35) 12886-12892 (2012), DOI: 10.1021/la302442t、査読あり

⑤T. Tanaka, T. Yamagami, T. Nogami, H. Minami, M. Okubo, Preparation of Hemispherical Polystyrene Particles Utilizing the Solvent Evaporation Method in Aqueous Dispersed Systems, *Polymer Journal*, 44, 1112-1116 (2012),

DOI: 10.1038/pj.2012.71、査読あり

⑥N. Matsusaka, T. Suzuki, M. Okubo, Effects of stirring prior to starting emulsion polymerization of styrene with nonionic emulsifier on particle formation and its incorporation, *Colloid Polym. Sci.*, 290, 561-567 (2012), DOI:10.1007/s00396-012-2593-2、査読あり

⑦T. Tanaka, M. Okayama, H. Minami, M. Okubo, Dual stimuli-responsive “mushroom-like” Janus polymer particles as particulate surfactants, *Langmuir*, 26, 11732-11736 (2010), DOI: 10.1021/la101237c 査読あり

⑧Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami, M. Okubo, Preparation of micrometer-sized onionlike multilayered block copolymer particles by two-step AGET ATRP in aqueous dispersed systems: effect of second step polymerization temperature, *Langmuir*, 26, 7209-7034 (2010), DOI: 10.1021/la904296h 査読あり

⑨T. Tanaka, M. Okayama, Y. Kitayama, Y. Kagawa, M. Okubo, Preparation of “mushroom-like” Janus particles by site-selective surface-initiated atom transfer radical polymerization in aqueous dispersed systems, *Langmuir*, 26, 7843-7847 (2010), DOI: 10.1021/la904701r 査読あり

⑩T. Fujibayashi, T. Tanaka, H. Minami, M. Okubo, Thermodynamic and kinetic considerations on the morphological stability of “hamburger-like” composite polymer particles prepared by seeded dispersion polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, 288, 879-886 (2010), DOI: 10.1007/s00396-010-2211-0 査読あり

⑪T. Tanaka, Y. Komatsu, T. Fujibayashi, H. Minami, M. Okubo, A novel approach for preparation of dimple and hemispherical polystyrene particles, *Langmuir*, 36, 3848-3853 (2010), DOI: 10.1021/la903309t 査読あり

⑫H. Li, T. Suzuki, M. Okubo, Formation of nonspherical particles with uneven surface in emulsion copolymerization of styrene and methacrylic acid with nonionic emulsifier, *Macromol. Symp.*, 288, 33-40 (2010), DOI: 10.1002/masy.201050205 査読あり

あり

⑬T. Tanaka, M. Okayama, M. Okubo, Effect of polymer end group on the morphology of polystyrene/poly(methyl methacrylate) 査読あり composite particles prepared by the solvent evaporation method, *Macromol. Symp.*, 288, 55-66 (2010), DOI: 10.1002/masy.201050208 査読あり

⑭N. Konishi, T. Fujibayashi, T. Tanaka, H. Minami, M. Okubo, Effects of properties of the surface layer of seed particles on the formation of golf ball-like polymer particles by seeded dispersion polymerization, *Polymer Journal*, 42, 66-71 (2010), DOI: 10.1038/pj.2009.313 査読あり

⑮T. Tanaka, N. Saito, M. Okubo, Control of layer thickness of onion-like multilayered composite particles prepared by the solvent evaporation method, *Macromolecules*, 42, 7423-7429 (2009), DOI:http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma901100n 査読あり

⑯Y. Kitayama, M. Yorizane, Y. Kagawa, H. Minami, P. B. Zetterlund, M. Okubo, Preparation of onion-like multilayered particles comprising mainly poly(iso-butyl methacrylate)-block-polystyrene by two-step AGET ATRP, *Polymer*, 50, 3182-3187 (2009) DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.055 査読あり

[学会発表] (計 24 件)

①大久保 政芳, 微粒子の機能化-異形化を題材に-, 高分子学会ポリマーフロンティア 21, 2012/10/8, 東工大蔵前会館

②松阪 奈美, 鈴木 登代子, 大久保 政芳, 乳化剤含有高分子微粒子を用いた中空粒子の作製, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012/5/29, パシフィコ横浜

③M. Okubo, Synthesis of "mushroom-like" polymer particles by seeded atom transfer radical polymerization with "Janus" polymer particles and its application to particulate surfactant for Pickering emulsion, the 4th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres (ASEPFPM2011), 2011/12/12, 香港理工大学, 香港

④松阪 奈美, 鈴木 登代子, 大久保 政芳, ノニオン性界面活性剤を用いた極性の異なるモノマーの乳化重合における攪拌速度の影響, 第 60 回高分子学会討論会, 2011/9/29, 岡山大学 津島キャンパス

⑤山上 朋恵, 田中 琢也, 鈴木 登代子, 南 秀人, 大久保 政芳, "水分散系における選択的表面開始制御/リビングラジカル重合によるキノコ状粒子の合成", 第 60 回高分子学会討論会, 2011/9/28, 岡山大学 津島キャンパス

⑥岡山 将, 田中 琢也, 北山 雄己哉, 山上 朋恵, 大久保 政芳, 水分散系における制御/リビングラジカル重合を用いる異形高分子微粒子の合成, 第 60 回高分子学会討論会, 2011/9/29, 岡山大学 津島キャンパス

⑦鈴木 登代子, 畠 裕子, 南 秀人, 大久保 政芳, 開口部を有するポリジビニルベンゼン中空高分子微粒子の作製, 第 60 回高分子学会討論会, 2011/9/28, 岡山大学 津島キャンパス

⑧溝脇つぐみ, 鈴木 登代子, 南 秀人, 大久保 政芳, 原子移動ラジカル重合法によるパラフィン内包カプセル粒子の合成, 第 49 回日本接着学会年次大会, 2011/6/18, 愛知工業大

⑨大久保 政芳 他, 水媒体不均一重合における滴中での相分離構造を利用した異形高分子微粒子の作製, 第 16 回高分子ミクロスフェア討論会, 2010. 11. 11, 福井大学

⑩M. Okubo, A novel synthesis of multihollow polymer particles by emulsion polymerization by utilizing incorporation of nonionic emulsifier, 43rd IUPAC World Polymer Congress (MACRO2010), 2010. 07. 14, イギリス, Glasgow

⑪大久保 政芳 他, 水分散系での二段階制御/リビングラジカル重合による特異なモルフォロジィを有する高分子微粒子の合成, 第 48 回日本接着学会年次大会, 2010. 06. 24, 関西大学 100 周年記念会館

⑫大久保 政芳 他, "発芽状"の特異形態を有

する中空高分子微粒子の生成, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010. 05. 26, パシフィコ横浜

⑬T. Tanaka, T. Tendo, M. Okubo, Effect of polymer polarity on the thermodynamic equilibrium morphology of solvent-swollen composite polymer particles, The 1st FAPS Polymer Congress, 2009. 10. 29, 名古屋国際会議場

⑭N. Konishi, T. Tanaka, T. Fujibayashi, M. Okubo, Effect of Hydrophilic Surface Layer Thickness of Seed Particles on the Formation of Golf Ball-like Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization, The 1st FAPS Polymer Congress, 2009. 10. 29, 名古屋国際会議場

⑮Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami, M. Okubo, Morphology of Block Copolymer Particles Synthesized by Two-step AGET ATRP in Aqueous Dispersed Systems: Effect of Polymerization Temperature, 3rd Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres, 2009. 09. 21, 韓国 濟州島

⑯T. Tanaka, T. Nogami, M. Okubo, Preparation of Hemispherical Polymer Particles by the Solvent Evaporation Method, International Polymer Colloids Group 2009 Conference, 2009. 07. 05, イタリア, ルッカ

⑰田中 琢也, 天藤 理, 大久保 政芳, 複合高分子微粒子の異相構造にポリマー極性が及ぼす影響, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009. 05. 27, 神戸国際会議場

⑱T. Tanaka, M. Okayama, M. Okubo, Effect of polymer end group on the morphology of polystyrene/poly(methyl methacrylate) composite particles, The 2nd international symposium on advanced particles (ISAP2009), 2009. 04. 29, 慶応義塾大学

その他 6 件

[図書] (計 1 件)

①大久保政芳他, 株式会社エヌ・ティー・エス, ラジカル重合ハンドブック, 2010, 25 ページ分担執筆

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①名称: 液晶カプセルおよびその製造方法
発明者: 大久保 政芳, 鈴木 登代子, 南 秀人
権利者: 神戸大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-33079

出願年月日: 2009/11/20

国内外の別: 国内

②名称: 半球状微粒子の製造方法

発明者: 大久保 政芳, 南 秀人, 鈴木 登代子
権利者: 神戸大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-33008

出願年月日: 2010/02/17

国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

①名称: 中空高分子微粒子及びその製造法

発明者: 大久保 政芳, 南 秀人

権利者: 神戸大学

種類: 特許

番号: 特許第 4448930

取得年月日: 2010/02/05

国内外の別:

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保政芳 (OKUBO MASAYOSHI)

神戸大学 大学院工学研究科 名誉教授

研究者番号: 30031131

(2) 研究分担者

①南 秀人 (MINAMI HIDETO)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20283872

②鈴木 登代子 (SUZUKI TOYOKO)

神戸大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号: 40314504