

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410136

研究課題名(和文) 小粒子を多数内包したマイクロカプセルの一段階作製法の開発

研究課題名(英文) One-step synthesis of rattle-like polymer particles via suspension polymerization

研究代表者

鈴木 登代子 (SUZUKI, TOYOKO)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：40314504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究代表者が取り組んできたカプセル材料の作製とその応用に関する研究蓄積を基に、多数の小粒子内包カプセルの一段階作製を行った。カプセルをマイクロリアクターとし、その内部での重合を制御することにより、内包物とカプセル壁の構造設計を行う新たな機能性微粒子材料の設計法としての確立を目的とした。内包する小粒子の数や大きさはカプセル径と中空部形成のために用いる有機溶剤の種類により制御することが可能であった。また、分散安定剤を導入することにより、内包小粒子に運動性を付与することができた。

研究成果の概要(英文)： Polymer capsules containing small particles were prepared via a one-step suspension polymerization using the Self-assembling Phase Separated Polymer (SaPSeP) method from ethylene glycol dimethacrylate (EGDM)/liquid crystal (LC) droplets containing dissolved polystyrene (PS). We estimated the formation mechanism as following: the encapsulated small particles consisted of poly EGDM, and were formed via precipitation polymerization inside the droplets in competition with formation of the shell. Because the small particles coagulated in the capsules owing to the phase separation of the PS, a toluene/n-hexadecane solution containing an oil-soluble surfactant (polydimethylsiloxane-based macroazoinitiator) was used instead of the LC/PS mixture. Thus, "rattle-like" capsules were successfully prepared using a simple polymerization process. The small particles could move in the capsule and responded the electric field because the particles having -9 mV of zeta potential.

研究分野：高分子化学

キーワード：ラジカル重合 高分子微粒子 カプセル

## 1. 研究開始当初の背景

近年、材料はますます多機能化が求められており、それは微粒子材料でも同様である。例えばカプセルは、従来の薬剤や香料などの担持・徐放担体としてだけではなく、小粒子状の顔料成分を内包したカプセルは e-ink 社に代表されるマイクロカプセル型電気泳動方式の電子ペーパーの主要材料である。また、小粒子がカプセルの中で自在に動くことのできるカプセルは、ノイズや振動を内包粒子の運動エネルギーに変換させ消費することができることから、建築資材、自動車部品などの防音/防振材としての応用が工業的に期待されている。しかしながら、コンセプトは提唱されているものの、作製に多段階プロセスを必要とし、また、内包小粒子に分散安定性及び運動性を付与することが困難であるため実用化に至っていない。世界的にも研究報告例としては、マイクロ流路を用いた手法や、layer-by-layer 法を応用した研究例、プレート法を駆使した手法など多数あるが、いずれも特殊な装置が必要であったり、多段階の複雑なプロセスを要していた。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が取り組んできたカプセル材料の作製とその応用に関する研究蓄積を基に、多数の小粒子内包カプセルの一段階作製を行なう。内包小粒子の数・サイズの制御、及びカプセル内での分散安定性付与（運動性）を含め、この特異なカプセルの一段階作製法を確立することを目的としている。さらに、得られた知見を元に、ポリマーカプセルをマイクロ（ナノ）リアクターとして利用した高分子微粒子の新たな機能化法の構築へ発展させることを目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では、内包される小粒子のサイズ制御法を含めた小粒子内包カプセルの一段階作製法の開発を行った。偶発的に作製されたことから、まず生成機構を明らかにするために重合法と中空化技術である相分離自己組織化法のそれぞれの観点から、特に以下の項目について基礎的検討を行った。

①生成機構の解明：懸濁滴内にてカプセル壁と小粒子の形成が競争的に起きていると推定し、相分離自己組織化法と沈澱重合法の両方の観点から検討を行った。

②汎用溶剤系の開発：初期レシピでは溶剤に市販液晶（E-7,混合物）に PS を溶解させたものを用いている。本重合系の汎用性を考えるために、液晶に代わる良溶媒と、PS に代わる貧溶媒の組合せを探った。

③内包小粒子の分散安定性（運動性）：分散安定能として、カプセル内に小粒子用の分散安定剤を導入した。また、導入された安定材量を測定するために、<sup>1</sup>H NMR 測定を試みた。

④内包小粒子の数と大きさの制御：主として、沈澱重合法の観点から粒子径制御法を探った。

これはカプセル内での運動スペースの確保という観点から検討課題となる。

⑤内包小粒子への電荷・官能基の導入：官能基及び電荷を有するモノマーとの共重合系や、小粒子への分散安定剤、重合温度の異なる開始剤の導入などの検討を行った。

## 4. 研究成果

本研究では、内包される小粒子のサイズ制御法を含めた小粒子内包カプセルの一段階作製法の開発を行ない、生成機構を解明すると共に、生成する粒子の構造とそれらが発現する物性について体系化することを目的とした。

①生成機構の解明：小粒子内包カプセルの作製は、研究代表者が所属していた研究グループによって開発された中空粒子作製法である Self-assembling of Phase Separated Polymer (SaPSeP) 法を利用した懸濁重合により行った。SaPSeP 法では、架橋性モノマーを開始剤と相分離促進剤であるポリスチレン (PS) が溶解した有機溶剤の滴内で重合することで、生成したマイクロゲルが滴内で相分離し、水/滴界面へ拡散/吸着することによりシェル壁が形成される。

まず、粒子径による影響を検討するために、単分散モノマー滴をシラスガラス膜乳化法 (SPG) を用いて作製し、懸濁重合を行った。具体的な懸濁滴の処方、モノマーとして架橋性モノマーのエチレングリコールジメタクリレート (EGDM)、有機溶剤として液晶 E-7、相分離促進剤として PS、ラジカル重合開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) からなる。

得られた粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 1 に示した。内部構造を確認するために、シェル壁をあえて破壊し観察を行った。カプセル径を変えて作製した粒子は、いずれの系においても滑らかな表面を有する真球状粒子であった。平均粒子径が 5.6 μm(a)よりも小さな系では小粒子を含まない中空粒子が得られ、それよりも大きい系 (b-d) では、粒子径 2 μm 程度のいびつな球形状の小粒子を多数内包したカプセル粒子が得られた。小粒子の大きさや形状はカプセル粒子径に依らなかったが、大きなカプセル粒子ほど、より多数

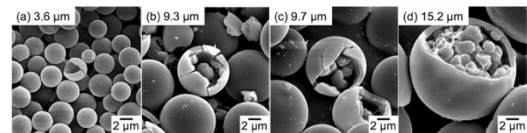


図 1 カプセル径を変えて作製した PEGDM カプセルの SEM 写真。内部構造を観察するために、敢えてカプセル壁を割って撮影した。

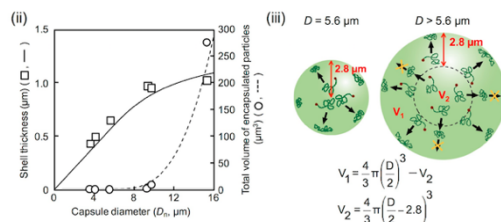


図 2 カプセル径とカプセル壁厚み及び内包小粒子の総体積との関係。記号は実測値、線は理論計算値

の小粒子を内包していた。また、得られた粒子から PS を除去後、SEM により観察したところ、小粒子の形状に変化が認められなかったことから、小粒子はシェル成分と同じ PEGDM から成ることを確認した。

この結果をもとに、各粒子径におけるカプセル壁厚み (□, SEM 写真から測定)、及びその測定値をもとに算出したカプセル内部の小粒子総体積 (○) を図 2 に示した。5.6 μm までは単中空粒子が得られたことに着目し、模式図に示したように、滴内で生成した PEGDM ミクロゲルは 2.8 μm は拡散可能であると仮定すれば、滴界面から 2.8 μm までの距離に存在するミクロゲルは界面へと拡散できシェル壁を形成するが、それよりも内側に存在するミクロゲルは界面まで拡散しきれず沈澱し、それらを核として沈澱重合により小粒子を形成すると考えられた。

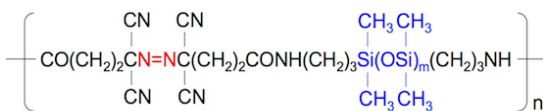
この仮定に基づき、界面から 2.8 μm までの領域 V1 中のモノマーがシェル壁を、それより内側 V2 中のモノマーが小粒子を形成するとして、仕込み量から理論シェル厚み、及びカプセル内部の小粒子の総体積を算出したところ、それぞれ図 2 中の実線、及び破線のようになり、これらは実験値と非常に良い一致を示した。

これらの結果と SaPSeP 法のメカニズムから、滴内で生成した PEGDM ミクロゲルの一部は界面へと拡散しシェル壁を形成するが、一部は界面へ拡散する間に生長し沈澱/凝集することで小粒子が形成されると推定した。これは、滴内で生成した PEGDM ミクロゲルの拡散挙動を制御することで、小粒子の数やシェル厚みなど小粒子内包カプセル粒子の構造制御が可能であることを示唆しており、本知見を元に以下の検討を行った。

**②汎用溶剤系の開発:** 従来系ではポリマーを溶解した液晶をカプセル化の溶媒として用いており、その粘度の高さが問題であった。そのため、カプセル壁及び小粒子を構成するポリマーに対して、良溶媒 (トルエン、キシレンなど) と、PS に代わる貧溶媒 (高級炭化水素、高級アルコールなど) を混合した「溶剤組成」の組合せを検討した。その結果、トルエンとヘキサデカンの混合溶液を用いることにより、小粒子内包カプセル粒子を作製することができた。以下の検討は、トルエン/ヘキサデカン混合系 (重量比 1 : 1) にて行った。

**③内包小粒子の分散安定性 (運動性):** 内包小粒子への分散安定剤として、モノマー滴に溶解し、トルエン/ヘキサデカン中で小粒子を安定化させる油溶性分散安定剤を様々な異なるものを用いて検討を行った。そのなかで、低分子の分散安定剤の存在は、小粒子への吸着よりも、滴水界面に吸着してしまいシェル壁の形成が抑制された。次に、各種の高分子量分散安定剤を検討したところ、スキーム 2 に構造式を示したラジカル重合の開始能を有

するポリジメチルシロキサン (PDM) マクロイニシエーター (VPS-0501, Wako 製, 以下 PDM-MI と表記) が最適であった (図 3 a)。



VPS-0501: n = 6~10, m ≈ 68, VPS-1001: n = 6~10, m ≈ 126

スキーム 1 PDM based-macroazoinitiator の構造式

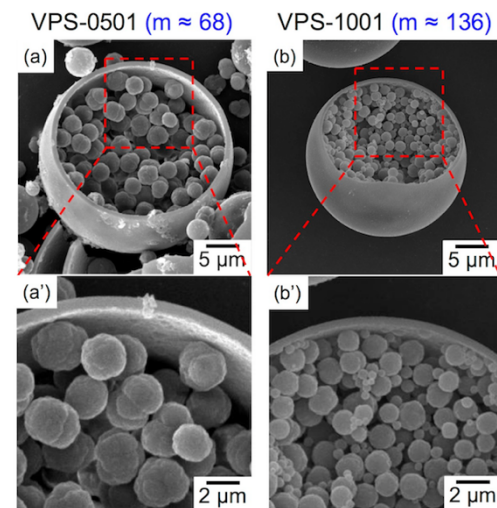


図 3 VPS-0501 および VPS-1001 を添加して作製した小粒子内包カプセルの SEM 写真。下はその拡大図。

滴内で生成するミクロゲルに共有結合させることにより、非常に良い分散安定性が付与されたと考えられた。また、分散安定剤を添加すると、添加していない系に比べ内包小粒子がより真球状であり、それぞれが独立してカプセル内で分散している様子が観察された。

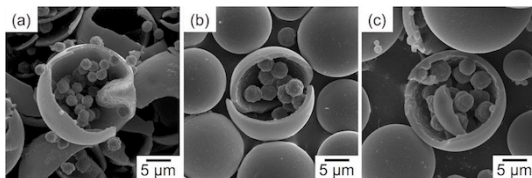


図 4 モノマーと溶剤比を変えて作製した小粒子内包カプセルの SEM 写真。モノマーと溶剤の重量比: (a) 2/3, (b) 1/1, (c) 3/2.

続いて、小粒子へ導入された PDM 鎖量を NMR 測定により定量することを試みた。重水素化溶剤に粒子を分散させ、溶媒に分散した PDM を NMR (溶液系) 測定対象とした。特に PDM-MI から生長した分子鎖が、優先的に小粒子を形成しているのかを検討課題としたが、PDM 成分は検出されるものの、その判別は困難で定量には至らなかった。

さらに、小粒子の運動空間を確保するために「ポリマー/溶剤比」について検討を行った。下図のように、EGDM モノマーとトルエン/ヘキサデカン混合溶剤の重量比を、1:1 から 2:3, 3:2 と変化させて検討を行った。滴内で生成するミクロゲルにとって、モノマーとトルエンは良溶媒であり、ヘキサデカンは貧溶媒である。いずれの系においてもラトル状粒子が得られた。モノマーが少ない 2:3 系で



は、カプセルシェル壁構成ポリマー量が減少し、シェル厚みが薄いために、一部分が凹んだものとなったが、内包小粒子はよりサイズの小さいものが得られた。また、計算された空壁率は他の系よりも大きく、カプセル内の小粒子の運動スペースが広いこと、よ運動性が大きかった。(運動性は光学顕微鏡にてブラウン運動性を観察することにより評価した。)

④内包小粒子の数と大きさの制御：懸濁滴径、開始剤濃度、分散安定剤濃度など各種重合因子を検討した。なかでも上記検討で用いたPDM-MIのPDM鎖長、および添加量が、内包小粒子の粒子径に顕著に影響を与えることが確認された(図3 a, b)。特に、PDM鎖長が倍ほど異なるPDM-MIを用いて重合を行ったところ、PDM差が長い方が内包小粒子の安定化への寄与が高く、より小さな粒子がより多く生成した。しかしながら、小粒子が小さくなりすぎるとカプセル内に充填される粒子数が増えるために、小粒子の運動空間が減少し、カプセル全体で見ると運動性が低下する傾向があった。さらに、PDM-MI量を変えてそれぞれ重合を行ったところ、PDM-MI量が増えるほど内包小粒子は小さくなった。これは小粒子が懸濁滴内で分散重合的に形成したことを裏付ける結果であった。

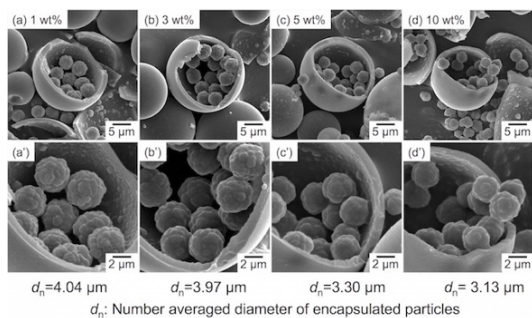


図5 VPS-0501を添加して作製した小粒子内包カプセルのSEM写真。VPS-0501量 (wt% based on EGDM): (a, a') 1; (b, b') 3; (c, c') 5; (d, d') 10

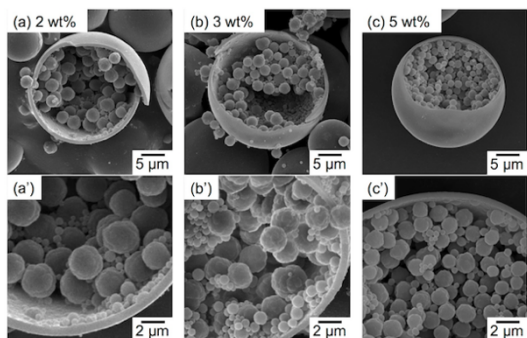


図6 VPS-1001を添加して作製した小粒子内包カプセルのSEM写真。VPS-1001量 (wt% based on EGDM): (a, a') 2; (b, b') 3; (c, c') 5

⑤内包小粒子への電荷・官能基の導入：小粒子への官能基導入を見据え、ジメタクリル酸エチレングリコールの単独重合系から、メタクリル酸ブチル (BMA) などとの共重合系の検討を行った。共モノマーの割合が3割程度までは、同様の形状の小粒子内包カプセルが

生成した。酢酸ビニルやアジピン酸ジビニルの系では、共重合がうまく進行せずに、それぞれ単独の小粒子が生成してしまった。また、カルボキシ基の導入を目的に、カルボキシ基含有開始剤を用いた系での検討を行ったが、小粒子の凝集を促進してしまった。

③, ④で検討を行ったPDMで安定化した内包小粒子のみを取り出し、ゼータ電位測定を行ったところ、 $-9.1 \text{ mV}$ とわずかではあるがマイナスに帯電していた。そこで、光学顕微鏡観察下において電場応答性の観察を行った。その結果を図7に示した。電場をかけると正電荷側の右側に小粒子が偏る様子が観察された。左右交互に電極を入れ替えて応答性を観

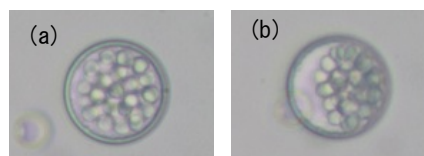


図7 電場をかける前後の小粒子内包カプセルの光学顕微鏡写真。

察すると、それに応じて小粒子が動いた。

⑥その他：小粒子内包カプセルを防音防振材としての応用を見据えたとき、現在の処方ではカプセル内溶液がToluene/ヘキサデカン (HD) 混合媒体であり、特にトルエンが蒸発し空気に入れ替わり、内包小粒子の運動スペースが制限される懸念があるため、不揮発性媒体系の重合処方の検討を行った。HDを使用し、小粒子内包カプセルを試みたところ、小粒子内包カプセルは作製されたものの、カプセル壁が非常に薄く、モノマーのほとんどが小粒子を形成してしまった。炭素数の異なる飽和炭化水素溶媒の適用、モノマー組成を変化させ検討を行っても改善が見られなかったため、これまでの検討の知見を生かし、AGET-ATRP重合系の導入を試みた。多少の改善は見られたものの、PDM-MIを添加すると系が不安定になりやすかった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件) いずれも査読あり

T. Suzuki, A. Osumi, H. Minami, One-step Synthesis of "Rattle-like" Polymer Particles via Suspension Polymerization, *Chem. Comm.*, **50**, 9921-9924 (2014)

T. Suzuki, A. Osumi, H. Minami, Controlling the Morphology of "Rattle"-like Particles Prepared by One-step Suspension Polymerization, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **S1**, 233 (2015)

T. Suzuki, T. Mizowaki, M. Okubo, Versatile synthesis of high performance, crosslinked polymer microcapsules with encapsulated *n*-hexadecane as heat storage materials by utilizing microsuspension controlled/living radical polymerization (ms CLRP) of ethylene glycol

dimethacrylate with SaPSeP method, *Polymer*, **106**, 182-188 (2016)

H. Minami, A. Kojima, T. Suzuki, Preparation of flattened cross-linked hollow particles by suspension polymerization in a solid dispersion medium, *Langmuir*, **33**, 1541-1546 (2017)

〔学会発表〕(計 1 1 件)

鈴木 登代子, 大角 亜由未, 南 秀人  
「小粒子内包カプセル粒子の一段階作製」  
第 63 回高分子学会年次大会, 2014.05.28, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

Toyoko Suzuki, Ayumi Osumi, Hideto Minami  
“Control of Morphology of ‘Rattle’-like Particles Prepared by One-step Suspension Polymerization”  
5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 2014.9.9, 奈良県新公会堂 (奈良県・奈良市)

鈴木 登代子, 大角 亜由未, 南 秀人  
「Rattle-like カプセル粒子の作製」  
第 63 回高分子学討論会, 2014.9.24, 長崎大学 (長崎県・長崎市)

井久保 智史, 南 秀人, 鈴木 登代子  
カプセル内ゾルゲル反応によるシリカ内包粒子の生成メカニズム  
第 64 回高分子学会年次大会, 2015.5.28, 札幌コンベンションセンター (北海道・札幌市)

Toyoko Suzuki, Ayumi Osumi, Hideto Minami  
Morphology Control of ‘Rattle’-like Polymer Particles Prepared by Suspension Polymerization  
IPCG Conference 2015, 2015.6.28, ニューハンプシャー大学, ニューハンプシャー州ダーラム市 (アメリカ合衆国)

鈴木 登代子, 井久保 智史, 南 秀人  
ポリマーカプセル内ゾルゲル反応によるシリカ内包粒子の作製  
第 64 回高分子学会討論会, 2015.9.15, 東北大学 (宮城県・仙台市)

Toyoko Suzuki, Satoshi Ikubo, Hideto Minami  
One-Pot Synthesis of Organic/Inorganic Composite Microcapsules by Sol-Gel Process inside a Polymer Capsule  
The 5th Asian Symposium on Emulsion Polymerization and Functional Polymeric Microspheres (ASEPFPM2015), 2015.10.25, Jinji-lake Hotel (中華人民共和国蘇州市)

鈴木 登代子, 井久保 智史, 南 秀人  
ひとつもしくは複数のシリカ粒子を内包したポリマーカプセルの作製  
日本ゾルゲル学会第 1 3 回討論会, 2015.11.19, 北海道大学 (北海道・札幌市)

鈴木 登代子, 大角 亜由未, 南 秀人  
小粒子内包カプセルの形成機構  
第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5.27, 神戸国際会議場 (兵庫県・神戸市)

鈴木 登代子, 井久保 智史, 南 秀人  
シリカ粒子内包ポリマーカプセルの生成機構  
日本ゾルゲル学会第 1 4 回討論会, 2016.8.8, 早稲田大学 (東京都・新宿区)

鈴木 登代子, 井久保 智史, 南 秀人  
カプセル内ゾルゲル反応によるシリカ内包粒子の生成機構  
第 19 回高分子ミクロスフェア討論会, 2016.11.7, 千葉大学 (千葉県・千葉市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 登代子 (SUZUKI, Toyoko)  
神戸大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 4 0 3 1 4 5 0 4

### (2) 研究分担者 該当しない

### (3) 連携研究者 該当しない