

「多数の小粒子を内包したカプセル粒子の一段階作製法の確立」

神戸大学工学研究科

鈴木 登代子

1 研究の背景と目的

本申請者は、これまで目的成分（例えば、液晶やパラフィン）を内包したカプセル粒子の作製及びその物性に関する研究に集中的に取り組んできた。その過程で、ある重合系において、右図の走査型電子顕微鏡写真に示したような高分子微粒子を多数に含んだカプセル粒子（小粒子内包カプセル粒子）が作製されることを発見した。

このような小粒子内包カプセル粒子は、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。

本研究では、内包小粒子の数・サイズの制御、及び分散安定性付与を含め、この特異なカプセル粒子の一段階作製法を確立することを目的とした萌芽的研究であるが、小粒子内包カプセル粒子実用化に向けてのブレイクスルーになると期待される。

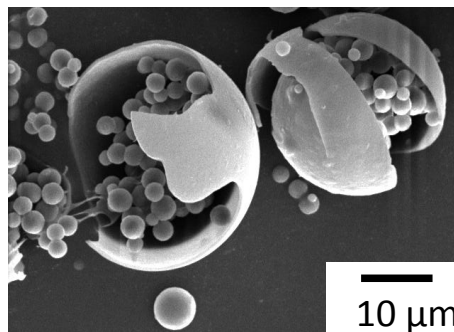
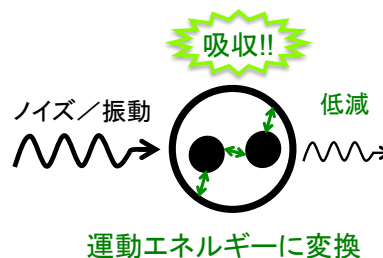
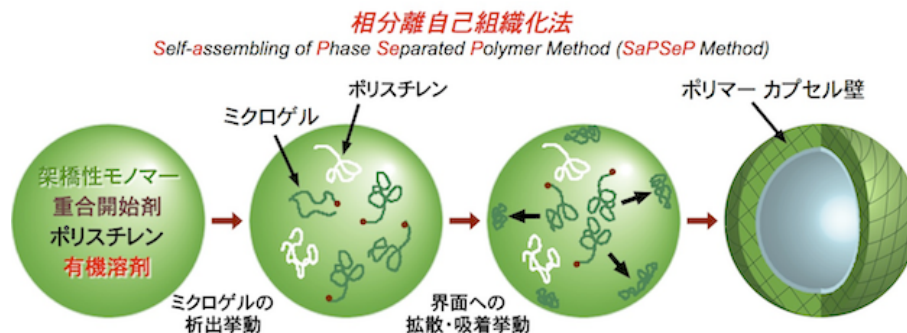


図1 小粒子を多数内包したカプセル粒子の走査型電子顕微鏡写真（内部観察のため、カプセルを壊して撮影）



2 研究方法・研究内容

研究者が所属する研究グループによって開発されたカプセル粒子の作製法である相分離自己組織化法を利用した懸濁重合（下図）により小粒子内包粒子を作製する。この手法では、形成機構は次の通りである：有機溶剤（ポリマーに対して貧溶媒、もし



スキーム1 相分離自己組織化法を利用した中空粒子の生成機構

くは、良溶媒に異種ポリマーを溶解させたもの）と重合開始剤を溶解した架橋性モノマーの水分散滴内で重合を行う。生成したマイクロゲルはその生長に伴い滴内に溶解することができずに析出/相分離し、界面張力を低下させようとする働きから界面へ拡散し、吸着する。さらに界面においても重合が進行するため、カプセル壁が形成する。

本研究では架橋性モノマーとしてジメタクリル酸エチレングリコール(EGDM)、開始剤として過酸化ベンゾイル、有機溶剤として市販の液晶 E-7 (LC)、及び PS の均一溶液を Shirasu Porous Glass (SPG) 膜乳化法を用いて、ポリビニルアルコール水溶液中に分散させ、大きさの揃った懸濁滴を作製し、70°C、3時間重合を行った。得られた粒子を光学顕微鏡、及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また、カプセル粒子内部の小粒子を観察するため、得られた粒子をスパチュラで潰した後に、SEM により観察した。

3 研究成果

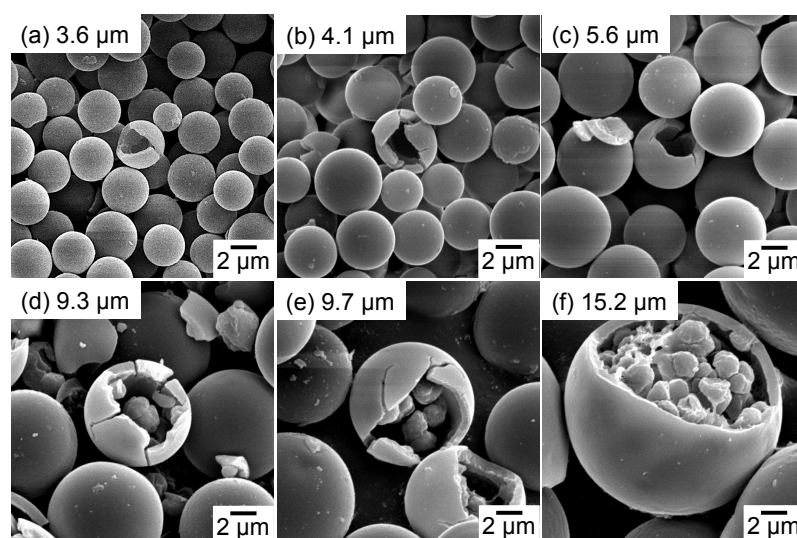


図 2 SPG 膜乳化法を用いて作製した大きさの異なる EGDM/LC/PS (重量比 1/1/0.1) 滴の水分散体を懸濁重合して得られた PEGDM/PS カプセル粒子の走査型電子顕微鏡写真。内部観察のため、敢えてカプセル壁を壊して撮影した。図中の数字は数平均粒子径を示す。

SPG を用いて大きさの揃った様々な大きさの懸濁滴を用いて重合を行ったところ、重合はスムーズに進行し、約 2 時間で完結した。重合中経時的に観察すると、重合の進行に伴いカプセル壁は厚みを増し、内部の小粒子も大きさを増した。図 2 には、得られたカプセル粒子の内部構造を確認するために、カプセル壁をスパチュラであえて壊して SEM 観察した結果を示した。平均粒子径が 3.6, 4.1, 5.6 μm の系 (a-c) では、小粒子を含まない中空粒子が得られ、9.3, 9.7, 15.2 μm の系 (d-f) では、粒子径 2 μm 程度のいびつな球形状の小粒子を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、いずれのカプセル粒子径においても変化はなかったが、大きなカプセル粒子ほど、より多数の小粒子を内包している様子が観察された。また、得られた粒子から PS を除去しても小粒子の形状に変化は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。

図 2 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 3a に示し

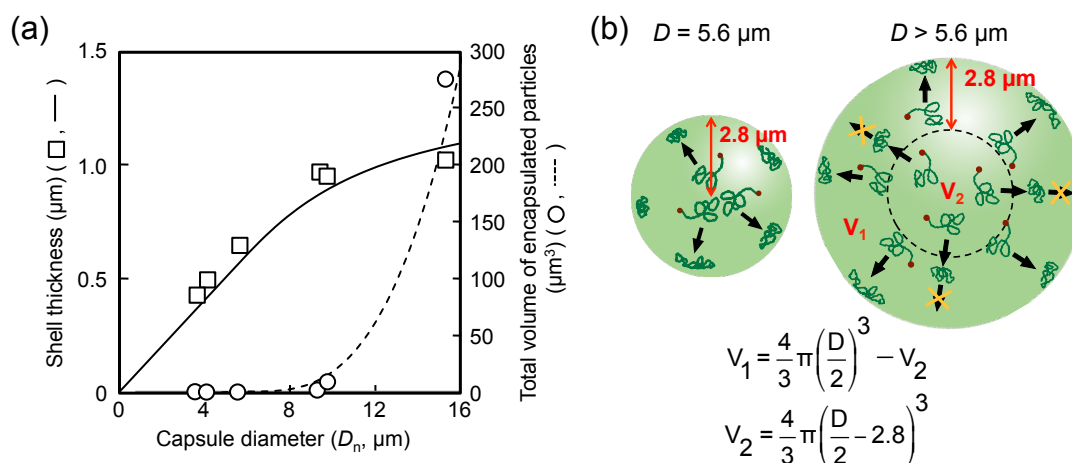


図 3 (a) 各カプセル径における壁厚み (□, 実線) と内包小粒子の総体積 (○, 破線)。記号は実験値で、線は計算値を示す。(b) 小粒子内包カプセル粒子の形成機構の仮定図と計算値の算出方法。

た。単中空粒子が得られた $5.6 \mu\text{m}$ までの系では、カプセル粒子径が大きくなる程シェル壁は厚くなるが、カプセル内部で小粒子が形成された $9.3 \mu\text{m}$ より大きな系では、シェル厚みの増大は緩やかであった。そのため、大きなカプセル粒子ほどより多くの小粒子を内包していた。ここで、カプセル粒子径が $5.6 \mu\text{m}$ の系では単中空粒子が得られたことに着目し、図 3 b に示したように、滴内で生成した PEGDM ミクロゲルは少なくとも $5.6 \mu\text{m}$ の粒子の半径相当の $2.8 \mu\text{m}$ は拡散可能であると仮定すれば、より大きな粒子径では滴界面から $2.8 \mu\text{m}$ までの距離に存在するミクロゲルは界面へと拡散することができカプセル壁を形成するが、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。この仮定に基づいて、界面から $2.8 \mu\text{m}$ までの領域 V_1 中のモノマーがシェル壁を、それより内側 V_2 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 3 a 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。

以上の結果から、滴内で生成した PEGDM ミクロゲルによるシェル壁の形成(相分離自己組織化法)とカプセル内部の小粒子の形成(沈澱重合)は競争的に生じており、PEGDM ミクロゲルの拡散挙動が、小粒子内包カプセル粒子の作製に重要な因子であることを明らかにした。

しかしながら、作製した小粒子内包カプセル粒子は、図 2 f に示したように、重合途中で液晶に溶解できなくなった PS が析出し、小粒子同士を一部融着させ、カプセル内部での運動を制限していた。そのため、この重合系において PEGDM ミクロゲルの析出を早める役割を果たす PS に代わる試薬として、PEGDM の貧溶媒であるヘキサデカンを用いて同様に懸濁重合を行った。PS を用いた系同様に小粒子内包カプセル粒子が作製され、カプセル内部の小粒子は、PS を用いた系よりも独立して存在していたものの、カプセル内で沈降してしまった。さらに、LC に代わり溶剤として広く一般に用いられるトルエンを用いた系(トルエン/ヘキサデカン系)においても同様の

粒子が作製されたが、やはりカプセル内部の小粒子は沈殿重合により形成しているため内部での分散性に乏しかった。

そこで、カプセル内部の小粒子の運動性を確保するため、仕込み時に油溶性界面活性剤を加え、カプセル内で分散重合的に小粒子が形成することを試みた。油溶性界面活性剤のエマルゲン 105 や、ポリジメチルシロキサン系の界面活性剤のサイラプレーンを用いたが、どちらの系でも小粒子へ吸着せず、小粒子の分散性は向上しなかった。続いて、分散安定剤を PEGDM ミクロゲルに共有結合させることで、小粒子の分散性の向上を試みた。図 4 (a) に構造式を示したポリジメチルシロキサン系マクロアゾイニシエーター

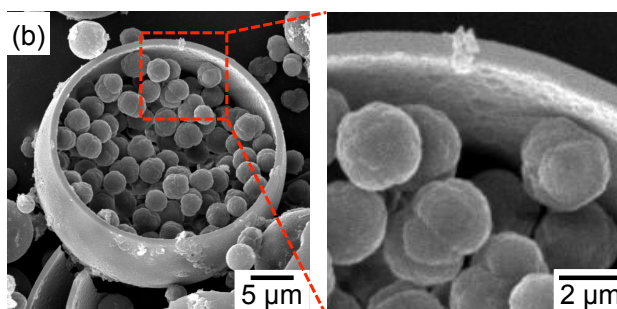
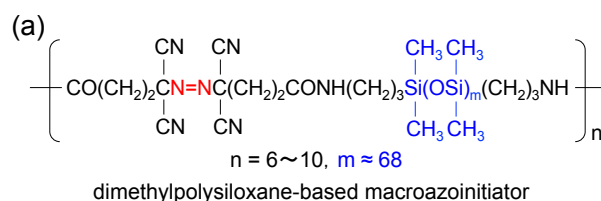


図 4 (a) VPS-0501 の構造式 (b) VPS-0501 を溶解した EGDM/トルエン/ヘキサデカン（重量比 2/1/1）滴の水分散体を懸濁重合して得られたカプセルの走査型電子顕微鏡写真。内部観察のため、敢えてカプセル壁を壊して撮影した。

VPS-0501 は、開始剤として働くだけでなく、ポリジメチルシロキサン鎖が分散安定剤としての役割を果たす。ポリジメチルシロキサン鎖が共有結合／吸着した PEGDM ミクロゲルが存在することにより、小粒子は分散重合的に形成しやすいと考えられた。図 4 (b) に示したように、期待通り、VPS-0501 を加えた系において、これまでの系よりも真球に近い形状の小粒子が形成され、これらの小粒子は一粒子ごとにブラウン運動している様子が観察された。

以上のように、小粒子がカプセル内部で運動可能な小粒子内包カプセル粒子の一段階での作製に成功した。さらに、作製した小粒子内包カプセル粒子は、シェル壁の形成と滴内での分散重合による小粒子の形成が競争的に生じることで形成されていることを明らかにした。また、本研究で得られた結果より、分散安定剤の添加だけでなく、モノマーや溶剤の種類や量、重合温度などの重合条件を変化させることで、内包する小粒子の数や大きさの制御が可能であることを見出すことができた。

4 生活や産業への貢献および波及効果

小粒子内包カプセルは、防音防振材料としてだけでなく、電子ペーパーや情報材料などの先端分野に応用できることが期待され、何より一段階の単純な作製法であることは、その波及効果は高く発展的であると考えている。