HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Dispersion Control and Application of Cationic Polymer Particles by Surface Modification [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	山崎, 貴史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第7223号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94863
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YAMAZAKI_Takashi_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　山崎　貴史

学 位 論 文 題 名

Dispersion Control and Application of Cationic Polymer Particles by Surface Modification
（カチオン性ポリマー粒子表面の改質による分散性制御と応用）

高分子微粒子は日用品、体外診断薬そして工業製品等へ活用されている材料である。このような微粒子はラジカル重合等により作製でき、重合時に使用した水系溶媒中に分散した状態で使用されることが多い。このような微粒子を機能させる上では凝集を防ぎ分散を維持する工夫が必要不可欠となる。高分子微粒子の分散性や機能はサイズや形状に加えて、微粒子表面を構成するポリマー、重合開始剤、界面活性剤そして必要に応じて重合後に使用する表面修飾剤の性質で決まるため、所望の機能に合わせて材料を選択する必要がある。

重合開始剤はラジカルの発生により重合を開始し、重合後は開始剤に由来する官能基が微粒子表面に局在することで機能発現に寄与する。例えば界面活性剤を使用しない重合方法で作製した微粒子の分散性は、微粒子表面の重合開始剤のイオン性官能基に由来する静電反発力に強く依存する。一方で、高濃度の対イオンが存在する場合、分散性は静電反発力の消失により低下する。また、疎水性の対イオン種は静電反発力を打ち消す力が強く低濃度で分散性を低下させる。近年、トリフルオロメタンスルホン酸イオン（トリフレート）を対イオンとするアゾ重合開始剤 2,2′ -azobis-[2-(1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-2-yl)]propane triflate（ADIP）が開発された。ADIP に由来するイミダゾリウム骨格を微粒子表面に有するカチオン性ポリスチレン（PS）粒子は比較的強い抗菌機能を示すため注目されている。一方、対イオンがトリフレートであることによる微粒子の分散性への影響は評価されていない。

微粒子表面の修飾には多数の化合物が目的に応じて使用できる。高分子量の修飾剤を使用する際は微粒子の分散性を維持する観点から水溶性の高分子を採用する場合が多い。例えばポリビニルアルコール（PVA）を微粒子表面に吸着した複合粒子は立体反発力による分散性や油水界面への吸着性を示す。一方で PVA の側鎖構造に着目して油水界面へ吸着する複合粒子を作製する検討はなされていない。また、PVA は重合の際に界面活性作用を期待されて使用される。この場合、PVA は重合中にモノマー油滴を安定化する役割を果たし、重合後には微粒子表面に PVA が吸着した微粒子が得られる。しかし、水分散する微粒子を作製する際に用いられる重合方法において、PVA の使用例は酢酸ビニルやアクリル系モノマーの一部の条件に限られることが短所となる。

本論文では、初めに対イオンがトリフレートであるカチオン性重合開始剤を使用して作製したポリマー粒子の分散性を評価し、トリフレートがどのように分散性に影響を与えるか調査した。次にカチオン性ポリマー粒子表面を PVA により改質することで界面特性の付与を試みた。最後に PVA の界面活性作用を利用した機能性分子内包カチオン性ポリマー粒子の作製を検討した。

本論文は主に 4 つの章で構成されている。第 2 章では ADIP を重合開始剤として合成したポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子の分散性を評価した。PMMA はインプラント、コンタクトレンズそして化粧品原料等の生体応用実績がある。界面活性剤を使用しない微粒子の重合方法であるソープフリー乳化重合により合成した PMMA 粒子は ADIP で合成した粒子のみ短期間で沈降し、トリフレート存在下において顕著な凝集が起こることを明らかにした。そこで、凝集及び沈降の回避を目的として ADIP の対イオンをトリフレートからクロライドへ交換した新たな重合開始剤 ADIP-Cl を開発した。ADIP-Cl で合成した PMMA 粒子は沈降することなく安定に分散し、重合開始剤の対イオン種の変更により分散性を制御できることが示された。

第 3 章ではカチオン性 PMMA 粒子がトリフレート存在下で凝集する原因を調査した。静電反発力の指標となるゼータ電位はトリフレート濃度依存的に顕著に低下した。疎水性界面に対するトリフレートの吸着性を評価すると、トリフルオロメチル基に由来する疎水性相互作用を介して PMMA 粒子表面へ強く吸着する可能性が示唆された。以上より、カチオン性 PMMA 粒子は粒子表面へトリフレートが吸着すると静電中和を起こして静電反発力が低下する結果、凝集する機構が考えられた。さらに、トリフレートはカチオン性 PMMA 粒子の凝集を他の 1 価陰イオンの約 1/10 の濃度で促進することを動的光散乱の計時測定による評価から明らかとした。

第 4 章では ADIP-Cl を重合開始剤として合成した PMMA 粒子表面の改質による界面特性の付与に取り組んだ。固体微粒子による乳化はピッカリングエマルション（PE）と呼ばれ、化粧品等の産業応用が期待されている。PE の崩壊を抑制するには、固体粒子が油と水の界面に強く吸着することが重要であると考え、粒子表面に吸着を促す物質を修飾する手法に着目した。 PVA を微粒子表面に非共有結合で吸着させた高分子微粒子を用いた水中油型（O/W）の PE が報告されている。PVA はポリ酢酸ビニルの加水分解反応により合成され反応後に生成した水酸基の割合で物性が変わるが、この割合に着目して PE 形成を調査した報告はない。そこで、PVA が PMMA 粒子表面に吸着した PMMA-PVA を作製し、PVA の水酸基の割合を指標に PE 形成能を評価した。その結果、水酸基が 80 及び 88 mol% の PVA で作製した PMMA-PVA では油と水が分離していない均一な O/W の PE を調製できた。一方、水酸基が 96 mol% 以上の PVA では均一な乳化物は調製できなかった。水酸基が 80 及び 88 mol% の PVA で作製した PMMA-PVA には約 15 nm の PVA の吸着層が形成しており、加水分解されずに側鎖に残るアセチル基の疎水性相互作用を介して PMMA 表面へ PVA 分子が吸着することが重要であると示された。興味深いことに、油と PMMA-PVA 水分散体の油/水界面張力は使用する PVA 分子のアセチル基の割合増加に従い低下した。これらの結果から PVA の吸着層には PMMA 粒子表面への吸着に寄与するアセチル基と油/水界面へ PMMA-PVA が吸着することに寄与するアセチル基の双方が存在する可能性が示唆された。

第 5 章ではカチオン性ポリマー粒子に紫外線吸収剤を内包することを検討した。紫外線吸収剤の多くは疎水性であるが用途拡大のため安定に水分散させることが望まれている。そこで、重合前にモノマーに封入化合物を溶解した油相と水相を乳化してサブミクロンサイズの油滴を調製し、その後に重合を開始する方法で内包を試みた。紫外線吸収剤であるジエチルアミノヒドロキシベンゾイルヘキシルベンゾエート（DHHB）をスチレンに溶解した油相を PVA 水溶液と共にホモジナイザーにより攪拌して乳化液の調製を検討した際、重合度 500 の PVA では所望の油滴調製が困難であった。そこで重合度 110 の PVA を使用すると、安定なサブミクロンサイズの油滴を調製でき、カチオン性重合開始剤により重合を開始することで水分散性が良好な DHHB を含む PS 粒子（PS-DHHB）を作製できた。PVA 分子は界面活性作用の他に水中で会合体を形成することで知られるが、重合度が小さいほど界面活性作用が支配的になることが安定な油滴調製に寄与したと考えられた。PS-DHHB は DHHB と同等の紫外線吸収能を示し、アルコール水溶液で洗浄した際に DHHB の漏出はほぼ起こらなかった。