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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　山崎　貴史

審査担当者

主査	教授	松本 謙一郎
副査	教授	大熊 毅
副査	教授	佐藤 敏文
副査	教授	佐田 和己
副査	教授	渡慶次 学
副査	准教授	磯野 拓也

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利用される汎用材料である。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。

重合開始剤は粒子形成メカニズムを基に開始剤に由来するイオン性官能基が微粒子表面に局在することで、静電反発力により分散安定化に寄与する。近年開発されたアゾ重合開始剤 2,2′ -azobis-[2-(1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-2-yl)]propane triflate（ADIP）はトリフルオロメタンスルホン酸イオン（トリフレート）が対イオンであるが、トリフレートの微粒子の分散性への影響は評価されていなかった。

微粒子表面の修飾には多数の化合物を目的に応じて使用できる。代表的な水溶性高分子の修飾剤としてポリビニルアルコール（PVA）を微粒子表面に吸着させた複合粒子は、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場合もある。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すが、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。

本論文において著者は、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。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

第 1 章では、高分子微粒子の作製方法、分散性、そして応用に関連する内容と共に本研究の背景と目的が述べられている。

第 2 章では、ADIP の対イオン種を選択することで合成したカチオン性ポリマー粒子の分散性を制御する内容を論じている。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が明らかとされている。ADIP の対イオンをクロライドへ交換した重合開始剤を使用することで、カチオン性ポリマー粒子の沈降及び凝集を回避する手法の確立に成功している。

第 3 章では、カチオン性ポリマー粒子がトリフレート存在下で凝集する原因を解析している。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として凝集する機構を、ゼータ電位の測定及び疎水性界面への電解質吸着性の評価結果を基に提案している。さらに、トリフレートは他の 1 価陰イオンよりも低濃度でカチオン性ポリマー粒子の凝集を促進するイオンであ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ている。

第 4 章では、ADIP-Cl を重合開始剤として合成した粒子の応用として、ポリビニルアルコール（PVA）による粒子表面の改質を通して、油/水界面へ吸着しエマルションを形成する複合粒子を作製

している。エマルションの調製にはPVAで粒子表面を十分に被覆することが重要であり、PVA側鎖のアセチル基の疎水性相互作用を介した表面吸着が重要であることが示されている。興味深いことに、油/水界面張力の測定及び粗視化分子モデルを用いたシミュレーションの結果を基に、PVA吸着層の水相側に存在するアセチル基が複合粒子の油/水界面への吸着を促進する可能性が論じられている。

第5章では、PVAの界面活性作用を利用して、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が検討されている。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する際に、低分子量のPVAが溶解した水溶液を水相とすることで、安定なサブミクロンサイズの油滴を調製できた結果、水分散性が良好且つ紫外線吸収剤を内包する粒子が作製できることが示されている。

第6章では、本論文で得られた結果が総括され、今後の展望が述べられている。

これを要するに、筆者はポリマー粒子表面に局在するカチオン基の対イオン種による粒子分散性への寄与を明らかにした。また、粒子表面を被覆する高分子の側鎖構造ならびに分子量に依存して、機能性の発現及び重合可否が決定することを明らかにした。本学位論文の成果は、カチオン性ポリマー粒子表面の改質を通じたさらなる機能化の達成に大きく貢献するものである。よって、筆者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認められる。