

| | |
|--------------|---|
| Title | STUDIES ON MONODISPERSE MICROSPHERE FORMATION BY RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION |
| Author(s) | 仲, 幸彦 |
| Citation | 大阪大学, 1994, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3079371 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | |
|---------------|--|
| 氏 名 | 仲 幸 彦 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) |
| 学 位 記 番 号 | 第 1 1 5 0 1 号 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 6 年 6 月 3 0 日 |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当 |
| 学 位 論 文 名 | STUDIES ON MONODISPERSE MICROSPHERE FORMATION BY RADIATION - INDUCED POLYMERIZATION (放射線重合による単分散マイクロスフェアの生成に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査) 教 授 高 椋 節 夫 教 授 城 田 靖 彦 教 授 横 山 正 明 教 授 柳 田 祥 三 教 授 新 原 皓 一 教 授 田 川 精 一 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、放射線重合法による架橋性モノマーの有機溶媒からの単分散マイクロスフェアの生成機構についてまとめたものであり、序論、本論5章、および結論から構成されている。

本論文では、本研究の背景と目的、研究内容の概要について述べている。

第1章では、単分散粒子の生成条件について検討し、ジエチレングリコールジメタクリレート (2 EGDM) は単分散マイクロスフェアを効率よく合成できる特異的架橋性モノマーであることを明らかにしている。重合中の粒子数が一定であることを見だし、これは初期に出現する粒子の抑制効果によるためであることを示している。 γ 線の強い透過力による均一な開始反応と静止下での重合反応の進行が、単分散マイクロスフェアの生成に重要であることを明らかにしている。

第2章では、溶媒の効果について検討している。2 EGDM モノマーに対して親和性の高い溶媒がマイクロスフェアの合成に適していることを示すとともに、マイクロスフェアを構成する高分子の相分離の機構が、従来から知られているものと異なる新しい機構であることを明らかにしている。

第3章では、モノマー濃度のマイクロスフェアの生成に対する効果を検討し、粒子の形成する機構について考察している。マイクロスフェアの生成機構は二つの重合過程に帰着される。高度に架橋しているマイクロスフェアを加水分解処理することにより、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析が可能となり、その結果、二つの過程の存在を確認している。これらを拡張過程と収縮過程としたモデルを示し、生成機構について説明をおこなっている。

第4章では、2 EGDM との共重合マイクロスフェアの合成について検討している。主要なビニル系モノマーとの共重合マイクロスフェアを合成できる範囲を示し、粒子形成における架橋反応の重要性を明らかにしている。共重合によるマイクロスフェアに対する影響を整理し、任意の大きさの機能性マイクロスフェアの合成方法を見いだしている。

第5章では、重合の進行中に超音波による振動を与えることにより二つのマイクロスフェアの結合した非球形粒子が合成できることを見いだしている。生成した非球形粒子の形状についての考察から、二つの過程のうち収縮過程は粒子の表面で進行していることを明らかにしている。

結論では、得られた結果について総括している。

論文審査の結果の要旨

高分子の微粒子は様々な分野において利用されているが、近年、特に球形の微粒子の表面もしくは内部に機能性を付与したマイクロスフェアが注目されている。

本論文では、放射線重合法による架橋性モノマーの有機溶液から得られる単分散マイクロスフェアについて、生成機構の解明とその応用の可能性を明らかにするため、詳細な研究を行っている。本論文の成果を要約すると以下の通りである。

- (1) ジエチレングリコールジメタクリレート (2 EGDM) は効率よく単分散マイクロスフェアを生成する。重合中のマイクロスフェアの数は、重合開始直後の極めて早い時間に決定され、その後は増減なくモノマーが消費されるまで一定のまま進行する。これは生成したマイクロスフェアの核が近傍に新しい核の生成を抑制する結果であることを明らかにしている。
- (2) 溶媒効果の研究により、2 EGDM モノマーに対して良溶媒がマイクロスフェアの合成に必要であることを示し、従来法とは生成機構が異なることを明らかにしている。また、溶液中の2 EGDM モノマーのビニル基の位置を接近させる溶媒や連鎖移動反応を起こす溶媒はマイクロスフェアの生成を妨げることを指摘している。
- (3) モノマーの濃度は、マイクロスフェアの収量に大きく影響するが、マイクロスフェアの大きさではなく粒子数に影響を与えていること、GPC による解析の結果、マイクロスフェアの加水分解後の重合度分布がバイモーダルになることから、拡張過程と収縮過程からなるマイクロスフェア生成機構を提唱している。すなわち、拡張過程では、領域を確保し、周囲の反応種を連続的に取り込みこれが新たな核の発生を抑制する一方、収縮過程では、広がっている高分子鎖を引き寄せ、均一系溶液から安定なマイクロスフェア生成が行われる。
- (4) 2 EGDM との共重合モノマーとエチルメタアクリレート、無水マイレン酸、スチレンを選び、それぞれ共重合マイクロスフェアの得られる条件を明らかにしている。単官能性のモノマーの仕込割合が増加するとマイクロスフェアが生成しなくなることから、粒子形成における架橋反応の重要性が示唆される。また共重合マイクロスフェアの機能と大きさを比較的容易に抑制できることを見いだしている。
- (5) マイクロスフェアの成長の途中で、超音波による振動を与えると、二つのマイクロスフェアが結合した非球形粒子の生成することを明らかにしている。

以上のように、本論文は放射線重合法による単分散マイクロスフェアの生成機構を明らかにし、さらに、機能性付与のための共重合マイクロスフェアの合成にも成功し、高分子化学ならびに材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。