

氏 名	はせがわ まさひろ 長谷川 政 裕
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 10 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 48 年 3 月 山形大学工学部化学工学科卒業
学位論文題目	析出重合による無機微粉体のカプセル化に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 松田 實 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

材料に対して要求される物性が複雑化，多様化してきている現在，この要求に対処可能な材料として無機粉体と有機高分子から成る複合材料が種々の分野から注目を集めている。しかし，複合材料のような不均一系では，界面の親和性が材料物性を大きく左右するため，粉体の表面を改質し有機高分子との親和性を改善することが必要になってくる。また，一方では微粉体の表面をポリマーでカプセル化し，機能性材料として応用する試みが多くなされている。したがって，単に無機粉体の表面改質にとどまらず，無機粉体の機能性をより有効に利用するためにも，微粒子を含むより多くの無機粉体に適用可能なポリマーによるカプセル化技術の確立が望まれている。しかしながら，従来の粉体のカプセル化法では，サブミクロンサイズの粉体の適用に困難な場合が多く，また適用可能な粉体も限定される。そこで本研究は，微粉体のカプセル化に対して比較的有望であると考えられている水系析出重合反応に着目し，従来困難とされていたサブミクロンサイズの微粉体をポリマーの皮膜によりカプセル化することを考え，種々のシステムにおける水系析出重合反応を行い，カプセル化に及ぼす諸因子を重合機構および界面化学的立場から検討した。その結果，より適用範囲の広い，新しいカプセル化法を提案するに至り，次いでその方法を確立するため種々の実験を行い，さらに実用材料への応用を試みたものである。

第2章 既往の研究

まず、従来より行われてきた粉体のカプセル化法を調査し、本研究のカプセル化法の位置づけを明確にすると共に、カプセル化法の一つとして、水系析出重合に粉碎操作を組み合わせる方法が考えられることを指摘した。また、水系析出重合反応を利用したカプセル化に関する既往の研究を調査をした。その結果、粉体のカプセル化状態は開始剤によって大きく異なるにもかかわらず、このカプセル化状態の相違に着目した研究は見当たらず、またサブミクロンサイズの微粉体に対して適用している例も少ないことがわかった。さらに、粉体の存在しない水系析出重合およびラジカル重合の動力学に関する既往の研究について述べ、基本的に本研究の解析にも適用できることを示した。以上の調査から、本研究では、まずカプセル化状態に及ぼす幾つかの因子を解明することにより、サブミクロンサイズの微粉体をもポリマーで被覆可能なカプセル化条件あるいはその方法を見出し得るものと考えた。

第3章 水系析出重合による無機粉体のカプセル化機構の解明

カプセル化法の一つとして、水系析出重合と粉碎との同時操作を行い、カプセル化状態に及ぼす新鮮表面の影響を検討した。その結果、粉碎により生じた新鮮固体表面はカプセル化状態にあまり影響しないが、粉体と生成ポリマーの付着力に関しては有意の差が認められ、新鮮な表面を利用した場合において粉体とポリマーとの付着力は大きくなることがわかった。この粉碎との同時操作によるカプセル化法は、大量の微粉碎処理を伴うプロセスに対しては有効な方法となり得ると考えられる。

水系析出重合を利用した無機物微粉体のカプセル化を種々の重合系で行い、カプセル化状態が大きく異なる二つの開始剤系の反応条件および重合機構を詳細に検討し、カプセル化機構を推察した。その結果、粉体表面を膜状のポリマーで被覆するには、重合反応初期あるいはそれ以前に粉体表面上に選択的に重合場となる有機層を形成させることが、最も重要な要素であることを明らかにした。その方法としては、重合反応に先立ち界面活性剤の吸着による前処理が有効であることを示した。この前処理後の水系析出重合によるカプセル化法は、サブミクロンサイズの微粉体を含めた、適用範囲の広いものであり、カプセル化ポリマーの分子量も制御可能であることを示した。

第4章 水系析出重合による無機微粉体の均一カプセル化法の開発

第3章で提案した均一カプセル化法をサブミクロンサイズの二酸化チタンに適用し、前処理に用いる界面活性剤の種類やその濃度のカプセル化状態に与える影響、イオン性界面活性剤と粉体表面との電荷の影響などの実験を行い、有効な前処理法を検討した。その結果、非イオン性界面活性剤よりイオン性界面活性剤による前処理が有効であり、完全なカプセル化を達成させるためには、粉体表面積に対する界面活性剤の被覆率が数%程度と少ない吸着処理で充分であることがわかった。また、カプセル化に関与しないフリーのポリマー粒子の発生を抑制するため、吸着処理後の水相中の界面活性剤濃度は臨界ミセル濃度以下にすべきであり、無機粉体へのイオン性界面活性剤による前処理には、粉体の表面とイオン性界面活性剤の極性基の電荷を十分考慮して行う必要があること

を明らかにした。さらに、カプセル化のためには、反応系内の粉体の分散性が特に重要であり、吸着質の添加量は十分な分散安定性を与える量が必要であることを示した。

カプセル化ポリマーの皮膜厚さを均一に増加させるには、反応系内のモノマー濃度を常に飽和溶解度以下に保ちながらモノマーを増加させる方法が有効であることがわかった。

また、本均一カプセル化法は、モノマー、開始剤および吸着質の溶解度を考慮して適当な非水溶媒を選定すれば、水系と同様に非水系へも基本的には十分適用可能であることを確認した。

第5章 均一カプセル化法における重合速度解析

本章では、第4章で得られた結果を踏まえて、均一カプセル化法における重合速度に及ぼす因子、主に界面活性剤の濃度、仕込み粉体量の影響を検討すると同時に、界面活性剤の種々の添加量に対する粉体への吸着量および粉体の分散性を測定し、その重合機構および重合速度の定量的解析を試みたものである。その結果、重合は主に粉体表面上に形成された界面活性剤の吸着層で進行すること、重合速度は界面活性剤の吸着量およびそれに起因する反応系内の粉体の分散性によって大きく変化することが判明した。即ち、界面活性剤を吸着した粉体の分散安定性が増せば、重合速度は増大することが明らかになった。したがって、界面活性剤の添加はカプセル化に必要な吸着量で規制されることはもちろんであるが、粉体の分散安定性に影響を与える場合は、それも考慮して決定すべきである。

重合速度の解析では、粉体の存在しない水系析出重合のモデルを適用して重合速度を計算し、実験結果と比較検討した。この際、粉体表面上の重合場の数は fitting parameter として取り扱ったが、いずれの条件においても比較的良好にシミュレートできた。また、その重合場の数は粉体の分散安定性と相関関係を有することを明らかにした。

第6章 ポリマーカプセル化微粉体の材料への応用

本研究で提案した均一カプセル化法によるカプセル化微粉体を実際の用途への応用を考え、種々の微粉体のカプセル化を行い、それぞれの材料を作成してその材料の物性および特性を測定し、適用性を検討した。

ポリメタクリル酸メチルカプセル化二酸化チタンをMMA-4-META系接着剤に添加して、歯科材料であるオパークレジンとして利用することを試み、種々の試験を行った。引っ張り試験ではMMA-4-META系接着剤と同等の接着強さを有し、複合物中のポリマー量が多い場合に強い接着性が得られた。また、せん断試験では従来のオパークレジン以上の接着強さを有し、厚さ50 μ m以上で十分な隠ぺい効果が得られることなどから、本実験で試作した接着剤は、オパークレジンとしての実用性は極めて高いものと判断した。

ポリメタクリル酸メチルおよびポリスチレンでカプセル化された軽質炭酸カルシウムをポリプロピレンに充填し、複合材料を作成しその機械的強度を測定し、表面改質フィラーとしての適用性を検討した。その結果、ポリスチレンでカプセル化されたフィラーを充填したサンプルの引っ張りおよび曲げ強度は、その他のサンプルに比べ大きく、表面改質フィラーとしての効果が認められた。

導電性材料であるケッチェンブラックに均一カプセル化法を適用し、複合材料の製造法として混練過程を省略したプロセスを考え、ポリメタクリル酸メチルとケッチェンブラックの複合材料の作成を試みた。その結果、カプセル化ポリマー量を十分に多くすれば、直接プレス成形することが可能であることがわかった。

磁気記録材料としての磁性メタル鉄粉に対し、耐酸化安定性を向上させる目的で非水系でのカプセル化を試み、その磁気特性の測定結果から、本カプセル化法が極めて有用な方法であることを示した。

第7章 総 括

本研究の各章で得られた結果をまとめて総括とした。

審査結果の要旨

無機微粉体の表面改質，あるいはその機能化を図る方法として，ポリマー皮膜による微粉体のカプセル化技術に対する要求が高まってきている。しかしながら，従来のカプセル化法では，サブミクロン近辺に粒径を有する微粉体への適用には困難な場合が多く，また適用可能な粉体も限定されている。これに対し，本論文は，サブミクロン程度の種々の無機微粉体に対するポリマー皮膜による新しいカプセル化法を，水系析出重合反応を利用して確立することを目的としたもので，全編7章よりなる。

第1章は緒論であり，本研究の背景と目的を明らかにしている。

第2章では，本研究に関連する既往の研究について述べ，本研究の立場を明確にしている。

第3章では，無機微粉体存在下での水系析出重合反応を種々の条件下で行い，粉体へのポリマーの付着状態を詳細に検討し，その付着機構を明確にしている。さらに，その機構に基づきサブミクロン程度の粒径の微粉体に対してもポリマー皮膜による均一なカプセル化を可能とする新たな方法を提案している。即ち，水系析出重合に先立ち，臨界ミセル濃度以下の界面活性剤により吸着処理を行うことで，粉体表面上に選択的な重合場となる有機層を形成させ，均一カプセル化を達成させている。本法は，原理的に汎用性の高いカプセル化法で，工業的にも種々の応用が考えられるものである。

第4章では，第3章で提案した均一カプセル化法における界面活性剤の種類および濃度，粉体表面および開始剤の電荷等の操作因子を検討し，最適なカプセル化条件を見出し，均一カプセル化法に対する指針を確立している。また，モノマーの多段階添加によるポリマー皮膜厚さの制御法を提案すると共に，本法を非水系へ応用し，非水系でも十分適用可能であることを示している。

第5章では，均一カプセル化法における重合反応速度およびカプセル化ポリマーの分子量を測定し，カプセル化機構に基づき重合反応速度に対するシミュレーションモデルを提案し，実験結果との良好な一致を示している。本結果は，提案された機構の妥当性と反応器設計の指針を与えるものである。

第6章では，本研究で提案した方法により製造した幾つかのポリマーカプセル化無機微粉体の実用材料への適用性について検討している。いずれの場合にも，有用な結果が得られたが，特にポリメタクリル酸メチルによりカプセル化した二酸化チタンは，従来適切な材料が見い出されていない歯科用接着性オペークレジン充填剤として十分に実用化が可能であることを見い出している。

第7章は本論文の総括であり，本研究の結論を示している。

以上要するに本論文は，水系析出重合反応を利用した汎用性の高い微粉体のポリマー皮膜によるカプセル化法を確立したもので，材料工学に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。