

## シリンダー形状を有した高分子微粒子の作製とその吸着挙動

南 秀人\*†・李 維\*・鈴木登代子\*

\*神戸大学大学院工学研究科 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 (〒657-8501)

† Corresponding Author, E-mail: minamihi@kobe-u.ac.jp

(2019年7月25日受付, 2019年8月9日受理)

### 要 旨

われわれは、最近、分散重合で得られたポリスチレン粒子 (PS) をポリビニルピロリドン (PVP) 水溶液中でマグネチックスターラーを用いて単に攪拌するだけで、ミクロンサイズの真球状PS粒子が異形化するという現象を見いだした。得られた高分子微粒子はこれまで膜伸縮法などで作製されている、紡錘状の異形粒子と違い、円柱に近いシリンダー状の形状に変形していた。さまざまな攪拌法や用いる容器やスターラー形状の種類の検討により、この変形は、層流による粒子への剪断応力が原因であると示唆された。しかしながら、剪断による変形であるとしても、室温で攪拌しているためガラス転移点が100℃付近のポリスチレンが変形するには何らかにより可塑化される必要がある。実際、PS粒子からPSフィルムを作製し、PVP水溶液に浸漬後、その引っ張り強度を測定したところ、乾燥状態や純水で浸漬した系よりも明らかにその強度が低下したことから、分散安定剤として用いたPVPによるPSの可塑化が明らかになった。さらに、得られたシリンダー状粒子を粒子界面活性剤としてデカン/水のピッカリングエマルションの作製を行った。シリンダー状粒子を用いて作製したピッカリングエマルションは、真球状粒子を用いた場合より強い安定性を有しており、1年以上放置しても、乳化状態を保持していた。

キーワード：高分子微粒子, シリンダー形状, 攪拌, ピッカリングエマルション, 界面吸着挙動

### 1. はじめに

高分子微粒子は、通常、水媒体やアルコール媒体などの不均一系で合成され、生成する高分子微粒子は、その界面自由エネルギーを最小にしようとする働きからほとんどの場合、表面積が最小である真球状になる。一方、架橋構造を導入した場合や二種類以上の高分子からなる複合粒子の合成において、熱力学的に非平衡的な状態で形成された粒子は、真球状でない、いわゆる異形形態で得られることがある。そのような粒子は真球状に比較して比表面積が大きく、形状によっては光散乱性が向上すること、また、それら粒子の分散体が真球状粒子とは違ったレオロジー挙動が観察されることなど、機能性微粒子として応用が期待されている<sup>1-4)</sup>。さらに、扁平状や異方性をもった異形微粒子の特殊な形状は細胞や微生物の形状と類似していることから、生物医学分野で形態シミュレーションなどさまざまな方面に応用が期待されている<sup>5-7)</sup>。

これまで、複合粒子や架橋構造を導入した粒子については、

多くの報告がなされており、雪だるま状<sup>8)</sup>、円盤状<sup>9)</sup>、赤血球状<sup>10,11)</sup>などの非常にユニークな粒子が合成されている。無架橋または単一成分からなる異形粒子の合成については機械的な手法が提案されており、たとえば、真球状粒子を高分子膜に埋め込み、粒子および高分子膜のガラス転移点以上にして、延伸する膜延伸法などが報告されている<sup>12-14)</sup>。しかし操作が煩雑であり、大量合成という観点からも工業化は困難である。そのような中、当研究グループでは、分散重合で得られたポリスチレン (PS) 粒子を高分子溶液中でマグネチックスターラーを用いて攪拌するだけで、真球状PS粒子が異形化するという現象を見いだした<sup>15)</sup>。得られた高分子微粒子は円柱に近いシリンダー状の形状をとっており、これまでの膜伸縮法で作製されたものと異なっていることから、その変形メカニズムについても単純な引っ張り応力でないと推測している。本稿では、これらシリンダー状粒子の生成メカニズムの推定およびそれら異形粒子の界面吸着挙動について解説する。

### 2. シリンダー状粒子の作製方法

球状のポリスチレン (PS) 粒子は、一般的な分散重合により作製した。具体的には、スチレン (1 g)、開始剤としてAIBN (10 mg)、分散安定剤としてポリビニルピロリドン (PVP, K-30, 平均分子量 $4.0 \times 10^4$ ) またはポリアクリル酸 (PAA, 平均分子量 $1.0 \times 10^4$ ) を0.2 g用い、エタノール中 (6 g) にて60℃、24時間、分散重合を行い、PS粒子を作製した。得られた粒子は重合後、過剰な分散安定剤 (グラフト化していないもの) を取り除くため遠心洗浄を3回行ったのち実験に使用した。その



【氏名】 みなみ ひとと  
 【現職】 神戸大学大学院工学研究科 教授  
 【趣味】 年に1回の同級生とのゴルフ  
 【経歴】 1996年神戸大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了。同年神戸大学工学部助手。2005年助教授～准教授。2019年より現職。博士 (工学)。専門：高分子合成、界面科学、ソフトマター。  
 URL : <http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-cx6/>

【図表について】 電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。 <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/>