

転相温度での重合による、蛍光物質を含有した サブミクロン高分子微粒子の調製

鈴木 清^{*,†}

*福井大学学術研究院工学系部門材料開発工学分野 福井県福井市文京3-9-1 (〒910-8507)

† Corresponding Author, E-mail: suzuki@matse.u-fukui.ac.jp

(2016年5月31日受付, 2016年7月7日受理)

要 旨

ミニエマルション重合は機能性物質を含有する高分子微粒子の調製に有効である。その簡便化のため、温度による転相現象を利用した乳化によってミニエマルションを調製し、重合した。転相温度で重合を行うことで、平均径40 nm以下の高分子微粒子を調製できた。水への溶解度がきわめて低い物質が含有されることを確認するため、蛍光物質であるピレンをモノマーに溶解させ、水、界面活性剤および開始剤を加えて転相温度で重合を行った。重合後にピレンを加えた場合よりも、重合前にピレンを加えておいた場合に、得られる高分子微粒子内にピレンが多く含有されていた。転相温度で重合することが、水に不溶性の物質を含有する微小高分子粒子を調製するのに有効である。

キーワード：高分子粒子、機能性物質含有、転相温度、ラジカル重合

1. 緒 言

機能性物質を含有する高分子構造体には、外部溶媒からの機能性物質の保護や、機能性物質の外部溶媒への徐放（たとえばドラッグデリバリー）のような優れた機能が期待される。たとえば、界面活性性能をもつ高分子と、膀胱がんなどの細胞を殺傷する薬剤を水中に微小に分散させ、薬剤を高分子が覆ったような高分子カプセルを直径を制御して調製した場合、50 nmよりも小さいカプセルでは、膀胱がんの細胞に浸透して、抗がん効果を発揮したとの報告¹⁾がある。また、高分子構造体の大きさが小さく、光の波長の1/10以下であれば、その波長の光の透過率がかなり高くなるという利点もある。高分子をラジカル重合、たとえば乳化重合で調製する場合、重合速度が高分子の形成する微粒子の直径の3乗に反比例する場合もあり、そのような場合、粒子径を小さくすることで高分子製造速度を増加できる。

機能性物質を含有する高分子微粒子を調製する方法としては、乳化重合や懸濁重合のような不均一系ラジカル重合がある。ただし、乳化重合では、モノマーの滴（マクロエマルション滴、直径は通常数ミクロン以上）以外に、より微小な高分子微粒子が発生し、発生した高分子微粒子が最終生成物において

ほとんどの高分子を含む。乳化重合で得られる高分子微粒子に機能性物質が含まれるためには、発生した高分子微粒子への機能性物質の（連続相を通しての）物質移動が必要である。水を連続相とする、水への溶解度が低いモノマーを加えて行われる乳化重合では、水への溶解度がきわめて低い機能性物質を、生成される高分子微粒子中に含有させることは困難である。

懸濁重合では、疎水性モノマーと水の混合物を適当な分散安定剤の共存下で攪拌し、モノマーの滴が水中に分散した状態にして、重合を開始させる。重合はおもにモノマー滴の中で起こって、モノマー滴が高分子微粒子に転化するもので、重合開始前にモノマーに機能性物質を溶解させておけば、機能性物質が含有された高分子微粒子を得ることができる。直径が1ミクロン程度以下のモノマー滴やそれを含む系は、それぞれミニエマルション滴およびミニエマルションと呼ばれ²⁾、それらを調製するために、適切な界面活性剤やヒドロフォープを系に加えるだけではなく、特殊な剪断応力を加えるために、高剪断のホモジナイザー（たとえば高圧ホモジナイザー）で処理したり、超音波照射が行われることが多い²⁾。そのような処理装置を用いずに、比較的簡便にミニエマルションを調整する方法として、転相乳化^{3,4)}が古くから知られている。

そこで、われわれは、転相現象を利用してミニエマルションを調整し、得られたミニエマルション中で重合を行うことによって、機能性物質を含む高分子微粒子を得ることを試みた。まずは、さまざまなモノマーの種類や、開始剤の濃度などの条件において、ミニエマルションの調整と重合を行い、より微小な高分子微粒子を調製するための条件を検索した⁵⁾。さらに、機能性物質として、水への溶解度が著しく低い蛍光物質であるピレンをスチレンモノマーに溶解し、それを用いてミニエ



〔氏名〕 すずき きよし
〔所属〕 福井大学学術研究院工学系部門材料開発工学分野 准教授
〔趣味〕 研究、リユース、Debian User Forumsでの回答
〔経歴〕 1996年4月京都大学大学院博士後期課程中途退学。同年5月福井大学工学部助手。2012年福井大学大学院工学研究科材料開発工学専攻准教授。2016年より現職。博士（エネルギー科学、京都大学）。専門：乳化重合などの不均一系ラジカル重合の動力学、高分子微粒子調製。