

論文内容要旨 (和文)

平成 26 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 有機デバイス分野

氏 名 江崎 直史



論 文 題 目 ブロックランダムコポリマー型界面活性剤を用いたエマルション液中乾燥法による非水系分散体の作製

本研究では、色材をシェルポリマーで被覆したカプセルの非水系分散体の作製を行った。エマルション液中乾燥法によって非水系カプセル分散体を作製する為の高分子界面活性剤の合成、およびシェルポリマーの性質が分散体の性能に与える影響について検討した。論文では、これらの成果を5章構成で論じた。

第1章では、研究の背景について述べた。普通紙をターゲットとしたインクジェット印刷において、非水系(油性)インクジェットインクは、印刷物の耐水性、ノズル目詰まりの低減、用紙変形の抑制などのメリットがある一方で、印刷物の画質に課題がある。印刷物の画質を向上させる手段として、色材をシェルポリマーで被覆したカプセルにする方法が知られている。カプセル型のインクは、水系インクでは実用化されているが、非水系インクでは知られていなかった。そこで、インクジェット印刷に用いる事が可能な、色材がシェルポリマーで被覆されたカプセルの非水系分散体の作製を検討した。エマルション液中乾燥法は、非水系カプセル分散体を作製する手法の1つである。予め合成したポリマーをシェルポリマーとして利用でき、未反応モノマー等の不純物が少ないというメリットがある。一方で、非水系エマルションを安定化させる界面活性剤が必要であった。

第2章では、エマルション液中乾燥法に用いる高分子界面活性剤の合成を行った。エマルション液中乾燥法では、カプセルの分散溶媒となる不揮発性溶剤と、シェルポリマーと色材に親和性がある揮発性溶剤が必要である。シェルポリマーと色材を含む揮発性溶剤を不揮発性溶剤に乳化した非水系エマルションから、揮発性溶剤を除去する事によって、非水系カプセル分散体を作製する。今回、不揮発性溶剤としてIsopar M、揮発性溶剤としてメタノールを使用した。Isopar Mとメタノールからなる非水系エマルションを安定化させる界面活性剤として、メタクリル酸ステアрил(SMA)とジエタノールアミンを付加したメタクリル酸グリシジル(DEAGMA)からなるブロックランダムポリマー型界面活性剤を、可逆的付加-開裂連鎖移動重合法によって合成した。ブロックランダムコポリマーは、同組成・同分子量のブロックコポリマーと比較して、粒子径が小さいエマルションを作製する事ができた。また、ランダムコポリマーと比較して、安定性の高いエマルションを作製する事ができた。ブロックランダムコポリマーを用いたエマルション液中乾燥法によって作製した非水系カプ

セル分散体は、粒子径が200 nmより小さく、数ヶ月安定であり、インクジェット印刷に用いる事が可能な特性を有している事を見出した。

第3章では、ブロックランダムコポリマーpoly(SMA)-*b*-poly(DEAGMA-*r*-SMA)の構造と機能の関係について検討した。Poly(DEAGMA-*r*-SMA)セグメントのDEAGMAコンテンツ、および各セグメントの鎖長を変えたブロックランダムコポリマーを合成し、界面活性剤としての機能を評価した。DEAGMAコンテンツが50~70%のブロックランダムコポリマーは、メタノールとIsopar Mの界面張力を著しく低下させ、粒子径が小さく、安定な非水系エマルションを作製できた。DEAGMAコンテンツが50~70%の時、poly(DEAGMA-*r*-SMA)セグメントは、Isopar Mとメタノールのどちらに対しても溶解性が低い事が明らかになった。これらの結果は、poly(DEAGMA-*r*-SMA)セグメントが界面に局在する事によって、ブロックランダムコポリマーが効率的にエマルションの界面を被覆している事を示唆していた。Poly(SMA)セグメントの鎖長は重合度60以上、poly(DEAGMA-*r*-SMA)セグメントの鎖長は重合度20~60が適切である事が分かった。各セグメントの鎖長は立体障害効果に関係し、エマルションと分散体の安定性に寄与している事が示唆された。

第4章では、色材を被覆するシェルポリマーの性質と非水系分散体の性能の関係について検討した。ブロックランダムコポリマーを用いたエマルション液中乾燥法によって、4種類のメタノール可溶性ポリマーの微粒子の非水系分散体を作製した。メタノール可溶性ポリマーとしては、市販のポリビニルピロリドン (PVP)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリ酢酸ビニル (PVAC)、ポリアクリル酸 (PAA) を使用した。色材を含まないポリマー微粒子の分散体では、メタノール可溶性ポリマーの性質に関わらず、粒子径が200 nmより小さく、分散安定性の高い非水系分散体を作製する事ができた。一方、色材をメタノール可溶性ポリマーで被覆したカプセル分散体については、中性ポリマーであるPVP、PEG、PVACでは140 nm程度のカプセルを作製できたのに対して、酸性ポリマーであるPAAではカプセルのサイズは240 nmであった。また、メタノール可溶性ポリマーは、メタノールを除去する前の非水系エマルションの安定化にも寄与している事が明らかになった。これらの結果は、メタノール可溶性ポリマーと色材の相互作用、ブロックランダムコポリマーとメタノール可溶性ポリマーの相互作用が非水系エマルション、および非水系カプセル分散体の性能に影響する事を示唆していた。

第5章では、これまでの結果を基に、ブロックランダムコポリマー型界面活性剤を用いたエマルション液中乾燥法によって作製された非水系分散体について総括し、今後の展望を述べた。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成29年 2月 7日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

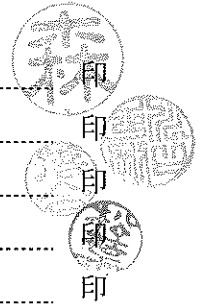
主査 森 秀晴

副査 川口 正剛

副査 落合 文吾

副査 松葉 豪

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 有機材料工学専攻・有機デバイス分野	氏名 江崎 直史
論文題目	ブロックランダムコポリマー型界面活性剤を用いたエマルジョン液中乾燥法による非水系分散体の作製	
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日 平成29年1月26日～平成29年2月6日
論文公聴会	平成29年2月6日	場 所 工学部百周年記念会館セミナー室
最終試験結果	合格	最終試験年月日 平成29年2月6日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本学位論文は、インクジェットインクとして利用可能な非水系カプセル分散体の作製を目的として、ブロックランダムコポリマー型界面活性剤を用いたエマルジョン液中乾燥法による分散体の作成を実現し、その界面構造や制御因子を系統的に明らかにしたものである。この成果について5章構成で論じている。

1章では、研究の背景として、非水系（油性）インクジェットインクの特徴、色材をポリマーで被覆してカプセルにするメリット、分散体を液中乾燥にて作製する際に必要な界面活性剤の設計を論じている。

2章では、安定な油中油型エマルジョンを作製する為の界面活性剤の合成について述べている。メタクリル酸ステアリル（SMA）とジエタノールアミン付加メタクリル酸グリシジル（DEAGMA）を用いて、モノマー配列が異なる3種類（ランダム、ブロック、ブロックランダム）の高分子界面活性剤を合成している。その中でブロックランダムコポリマー型が非水系カプセル分散体の作製に最も適していることを見出している。

3章では、ブロックランダムコポリマー型界面活性剤の構造と性能の関係について論じている。①GMAに付加するアミン種、②アミン化率、③DEAGMA含量、④セグメントの分子量を変えたブロックランダムコポリマー型界面活性剤を用いて分散体を作製し、それらの性能を比較する事によってインク溶剤に適した界面活性剤の構造を明らかにした。また、エマルジョン界面における界面活性剤の配向状態について考察している。

4章では、色材を被覆するポリマーの種類と分散体の性能との関係について述べている。4種類のメタノール可溶性ポリマーを用いて分散体を作製し、分散体の性能に与える影響について論じている。

5章では、ブロックランダムコポリマー型界面活性剤を用いたエマルジョン液中乾燥法によって作製された非水系カプセル分散体について総括し、今後の展望について述べ本論文をまとめている。

本研究成果は、申請者を筆頭著者とした学術論文（3報掲載済み）によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、研究倫理または利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、50分の学位論文の口頭発表と25分の質疑応答により実施した。発表内容はわかりやすく整理され、実験結果に関する考察も十分になされていた。質疑応答に関しても適切に回答がなされた。これらの結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解は十分であり、博士の学位を授与するのに十分な専門知識と研究能力を有していると判断された。以上より、最終試験を合格と判定した。