

学位申請論文

転相乳化法によるポリマー微粒子の合成に関する研究

平成 30 年 3 月

市川 秀寿

目次

第 I 章 序論	1
1-1. ポリマー微粒子に対する要求事項	1
1-2. 本研究の目的	2
1-2-1. ポリマー微粒子の調製プロセス	2
1-2-2. ポリマー微粒子の高機能化	12
1-2-3. 複数ポリマー成分から単一成分の分離	18
1-3. 論文の構成	21
1-4. References	22
第 II 章 転相乳化法を利用したポリスチレンアクリロニトリル粒子の合成	28
2-1. 研究目的	28
2-2. 実験方法	29
2-2-1. 試薬および材料	29
2-2-2. SAN粒子の形成	31
2-2-3. エマルション、SAN粒子の特性	31
2-3. 結果と考察	33
2-3-1. エマルション作製とエマルション状態観察	33
2-3-2. エマルションの転相	36
2-3-3. エマルション状態変化の確認	37
2-3-4. エマルション生成におよぼすソルビタンエステルの影響	39
2-3-5. エマルションからの粒子化と単離	40
2-3-6. ポリマー微粒子の粒子径変化と界面活性剤添加効果	41
2-3-7. ポリマー微粒子形成における界面活性剤種の影響	43
2-4. 結論	46
2-5. References	47
第 III 章 転相乳化法による異種ポリマーの分離	51

3-1. 研究目的	5 1
3-2. 実験方法	5 2
3-2-1. 試薬および材料	5 2
3-2-2. エマルションとポリマー微粒子の形成	5 2
3-2-3. エマルション、ポリマー微粒子の特性	5 3
3-2-4. 粒子の分離	5 3
3-3. 結果と考察	5 5
3-3-1. 2成分ポリマーブレンド系でのエマルション生成	5 5
3-3-2. 2成分ポリマーブレンド系での転相乳化	5 9
3-3-3. 2成分系ポリマー溶液からの粒子生成	6 4
3-3-4. 粒子成分	7 1
3-4. 結論	7 8
3-5. References	7 9

第IV章 転相乳化法による多孔質ポリマー微粒子のワンポット合成 **8 1**

4-1. 研究目的	8 1
4-2. 実験方法	8 3
4-2-1. 試薬および材料	8 3
4-2-2. エマルションとSAN粒子の形成	8 3
4-2-3. エマルション、SAN粒子の特性	8 4
4-3. 結果と考察	8 6
4-3-1. エマルション液滴に対する貧溶媒の影響	8 6
4-3-2. エマルション液滴形成と初期粘度挙動	8 8
4-3-2-1. 貧溶媒をメチルシクロヘキサンとした場合	8 8
4-3-2-2. 貧溶媒をヘキサンとした場合	9 3
4-3-3. エマルション液滴形成と転相時の相分離	9 7
4-3-4. SAN粒子生成における貧溶媒種と濃度の効果	1 0 1
4-3-5. SAN粒子生成におけるSAN濃度の効果	1 0 6
4-4. 結論	1 1 3
4-5. References	1 1 4

第V章 総括 117

謝辞 120

第 I 章 序論

1-1. ポリマー微粒子に対する要求事項

ポリマー微粒子は、医療医薬品、電子材料、塗料、化粧品、洗剤、インクなど日常生活の中で多岐に渡り活用[1-36]されており、汎用品に限らず基礎研究の材料として、材料科学、化学、生物学においても幅広く利用されている。従来、ポリマー微粒子は、無機微粒子の代替品として開発され発展してきた。無機微粒子が発揮していたチキソ性能を使った塗料用のレオロジーコントロール剤[37-41]や製紙業界の塗工プロセスの課題であった軽量化や高速化への塗工剤としての活用[42-45]などから始まっている。さらに、合成ラテックスのように塗料分野をはじめとして粒子素材の特徴を製品性能として発揮する製品に活用されたり、製品の付加価値を上げる添加剤[46-48]としてバインダーやエマルション、増粘剤、接着剤、粘着剤、処理剤などにも利用されている[49]。

その後、プラスチックの強度や耐衝撃性を向上させるための樹脂改質剤や屈折率や光拡散性などの特性を利用した光拡散剤にも幅広く活用[23-25]されるようになり、現在ではその汎用性や利便性の高さから積極的に工業化され産業界には必要不可欠な材料としての地位を確立している。今後も多種多様な機能性ポリマー微粒子が登場することが期待される。このように各産業分野で様々な用途に用いられる最大の理由は、ポリマー微粒子に機能を付与し易いということにある。

現在、ポリマー微粒子を合成及び調製するために種々の方法が活用されている。ナノレベルの小さな粒子径を実現する乳化重合[50-52]から比較的大きめの粒子径を調製することが可能な SPG (Shirasu Porous Glass) のようなガラス多孔質膜を利用した膜乳化[53-55]などまで広範囲な粒子径を調製プロセスの違いで選別している。しかし、乳化重合法にしても膜乳化法にしてもさらに工業的に優位な低コスト調製プロセスへの展開が期待されている。

一般的に工業製品に利用されるポリマー微粒子は、その大きさ、形状、形態などによって、用途、さらに新規機能を付与することで新たな材料へと展開できる。ポリマー微粒子における高機能化としては、先ず微細化が挙げられるが、実はポリマー微粒子が利用される製品コンセプトに応じて粒子径はナノ、サブミクロン、ミクロン、ミリレベルと広範囲に必要とされる。一方、球状、板状、針状、異形状、不定形状などの形状も粒子特性としての新たな機能を生み出す。工業製品として粒子の大きさや形状、均一性が重要となることが多い。したがって最低限、粒子径が均一（さらには単分散性の高い）

なポリマー粒子としての性能は確保しておきたい。さらに、線状型、分岐型、三次元架橋型、ブロック型、グラフト型などがあるが、粒子の柔軟性や溶解性の機能を支配するものとしてポリマーの構成要素となる。製品によって必要となる耐溶剤性、耐熱性、膨潤性などを含める堅牢性については、架橋密度を変化させることでその機能を発揮することができる。中でも多孔質ポリマー粒子は、薬剤のキャリアー、壁材への吸着、異種ポリマーの吸着、反応場、コーティングなど目的にあわせた機能を付与することができる。しかも、細孔の作製方法によって単独気泡と連続気泡を作り分けることも可能である。また、表面改質や無機材料との組み合わせによって複雑なハイブリッド粒子も作製できる (Figure 1.1)。機能性を付与する材料選択が最終的な機能性粒子の性能を支配する。そのため、そこで使われる材料は少量の添加で最大の効果 (例えば、流動性、帯電性、かさ密度、付着性、濡れ性など) を引き出せることが望ましい。材料だけでなく、ポリマー微粒子は、機能性の複合微粒子を創り出す上でベースとなる材料であるため、粒子径などの特性を決定する調製プロセスの選択は重要であるが、工業製品に展開するためには汎用性も考慮する必要がある。ポリマー微粒子の調製プロセスは、工業的に優位性のある簡便な方法が要求されている。

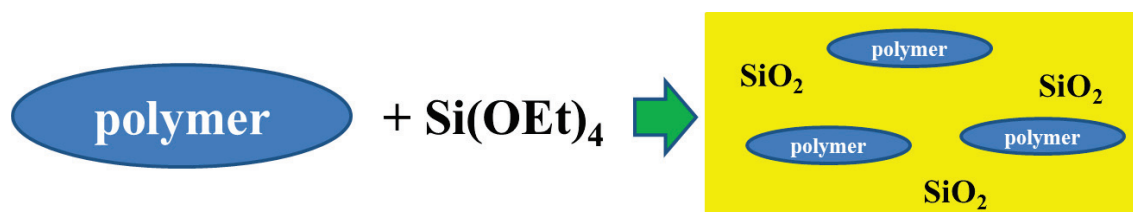


Figure 1.1 ハイブリッド粒子について

1-2. 本研究の目的

1-2-1. ポリマー微粒子の調製プロセス

ポリマー微粒子の調製プロセスでは、粒子径分布がシャープ、望みの粒径を持つ粒子を最先端の技術を駆使した設備により調製するが、目的とする粒子の要求に対してオーバースペックとなることが多い。まずは、粒子のコンセプトを明確にすることが大切である。工業的な粒子調製プロセスは、粒子調製と粒子洗浄プロセスにかかる時間、粒子

の収率、製造設備に関するエネルギーコスト、設備投資コストを考慮する必要がある。洗浄条件はモノマーの残留による安全性にも関係するので、モノマーの安全性基準や残留分の閾値も十分心がけなければならない。

ポリマー微粒子の調製プロセスは、**Figure 1.2** に示すように大きく 2 種類に分けられる。1 つは、モノマー液滴の生成を均一的かつ連続的に供給する乳化重合に代表される重合造粒法[56-58]であり、もう一つは液滴を機械的に成形する方法[53-55,59-60]である。

重合造粒法として、ナノサイズの粒子が調製できる乳化重合、サブミクロンサイズ～数十 μm が調製できる懸濁重合、さらにそれらより大きく 2～50 μm の粒子が調製できるシード乳化重合などがある。

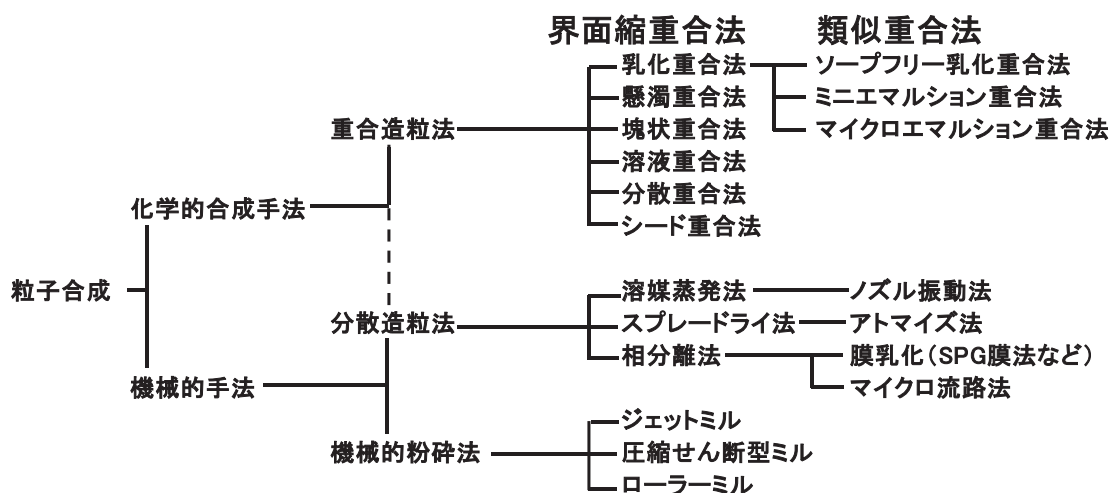


Figure 1.2 粒子調製方法

重合造粒法の中で最も汎用的な乳化重合 (**Figure 1.3**) は、媒体と媒体に難溶性のモノマーと適切な乳化剤を用いることで、エマルジョンを調製し、そこに媒体に溶解性のある重合開始剤を加えてラジカル重合によって粒子化する方法である[56-58]。このような乳化重合によって形成されるエマルジョンには、通常、水を媒体とし水に難溶性のモノマーを使用するいわゆる O/W エマルジョンを利用した方法が一般的である。その他、W/O エマルジョン中で有機溶剤を媒体とした親水性の高いモノマーを重合させる方法や複合エマルジョンからの方法も報告されている[61,62]。乳化重合の特徴は、比較的

合速度が速く、高い分子量を持つポリマーが合成できることである。粒子径は、数十～数百 nm の範囲で制御できるが、粒子径を大きくすることは困難である。

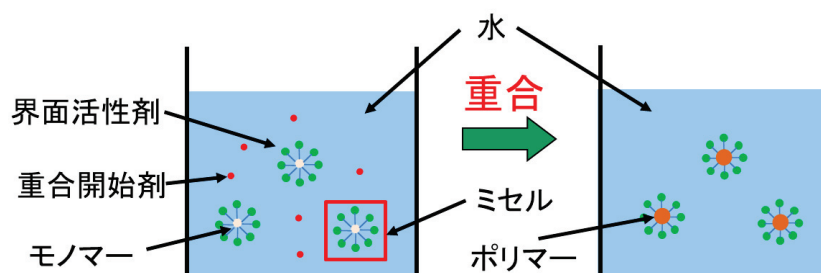


Figure 1.3 乳化重合

乳化重合より大きなサブミクロン粒子が生成する懸濁重合 (Figure 1.4) は、モノマーと溶媒の水を機械的に攪拌し、懸濁させながら重合する方法であり、モノマーに可溶性ラジカル発生剤を重合開始剤として使用するのが一般的である[50]。得られる粒子は、水を媒体として重合するので、重合中に発生する熱の制御や溶媒の除去には都合がよいことも特徴となっている。各ポリマー滴の中では、ポリマーによる塊状重合が連鎖している状態と考えられ、重合速度は塊状重合の速度に近い場合が多い。

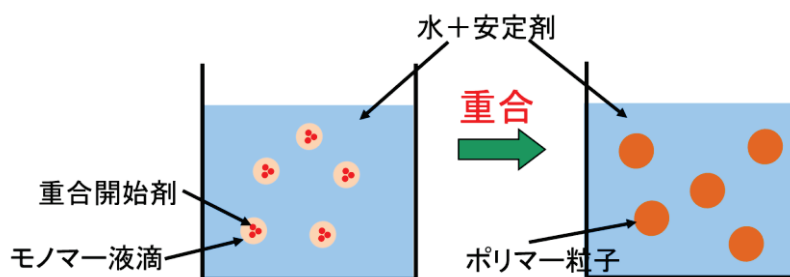


Figure 1.4 懸濁重合

シード重合法 (Figure 1.5) は、単分散性の高い種粒子 (シード) にモノマーを均等に吸収させた後、重合を行い、均一な粒度分布を持つ大粒子径のポリマー微粒子を得る方法である[63,64]。シード重合法は厳密には2種類ある。一つは、シード粒子にモノマー

一を添加し膨潤平衡に到達した後、別の新しい粒子が発生しないように重合を行うシード乳化重合法に代表されるものである。もう一つは、乳化したモノマーをシード粒子に加え、重合を行う分子拡散法と呼ばれる方法である[64,65]。通常、1度の膨潤操作でシード粒子が吸収できるモノマー量には限界があるため、マイクロメートルのポリマー微粒子を得るためには膨潤と重合の操作を繰り返すことが必要であり、これがシード重合法の課題となっている。この解決策として、シード粒子のモノマー吸収量を飛躍的に増加させるために膨潤助剤を使う方法も提案されている[66]。

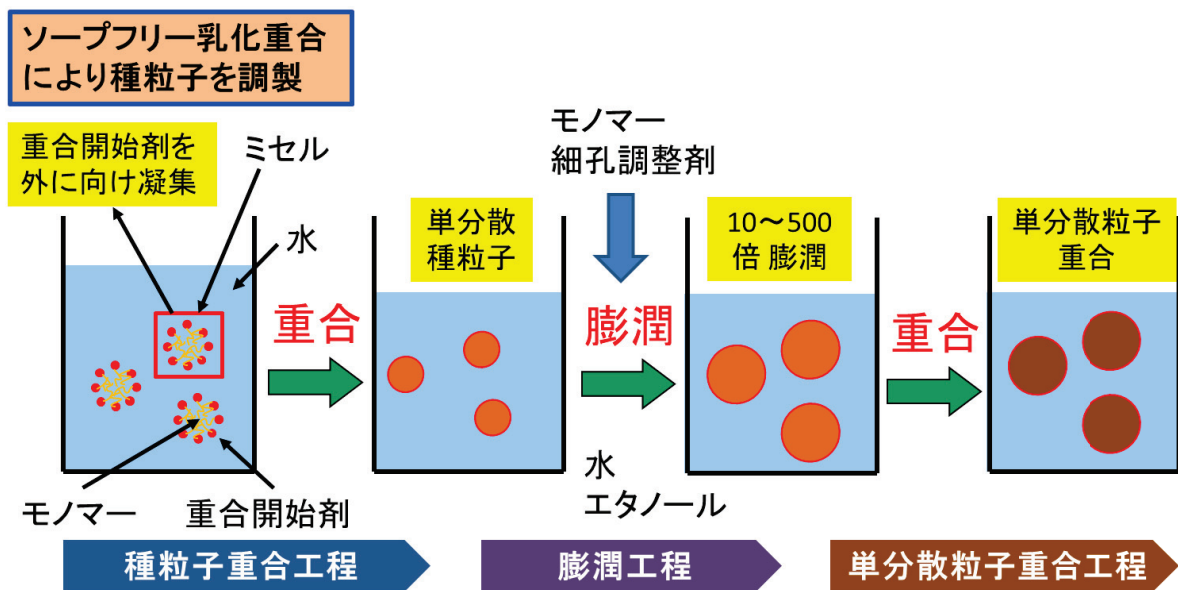


Figure 1.5 シード重合

一方、分散造粒法としては、SPGのようなガラス多孔質膜（SPG膜乳化法）[53-55]やマイクロチャネル[59,60,67]を利用した相分離法がある。

SPG膜乳化法では、分散相をSPG膜を通して連続相側に圧力をかけて押し出し、均一な液滴としてエマルジョンを形成させる（Figure 1.6）。その後、分散相の工夫や連続相中でのエマルジョンの処理により最終的に析出固化させて粒子化を行う。この膜乳化ではSPG膜の孔径、押し出す圧力、濃度や温度などで粒子径コントロールが可能になる。

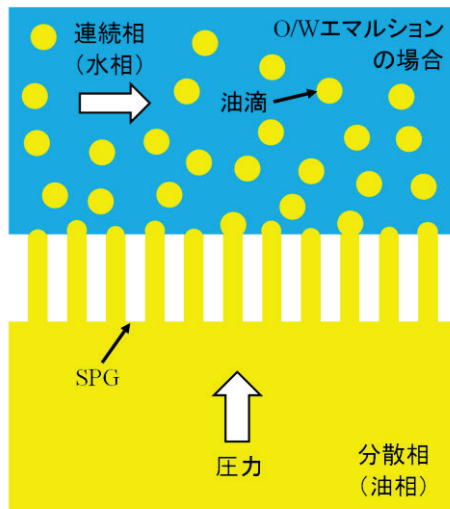


Figure 1.6 SPG 膜乳化方法

マイクロチャネルを使ったマイクロ流路法 (Figure 1.7) では、半導体調製プロセスで培ってきた MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 等の微細加工技術でマイクロメートルスケールの微小構造を持つマイクロチャネルを利用している[59,60,67]。望む粒子径に応じてマイクロチャネルを設計できるが、分散相や連続相の合流点では目詰まりなどの課題がある。Figure 1.7 に示す液滴生成のイメージ図のように層流条件のもとにお

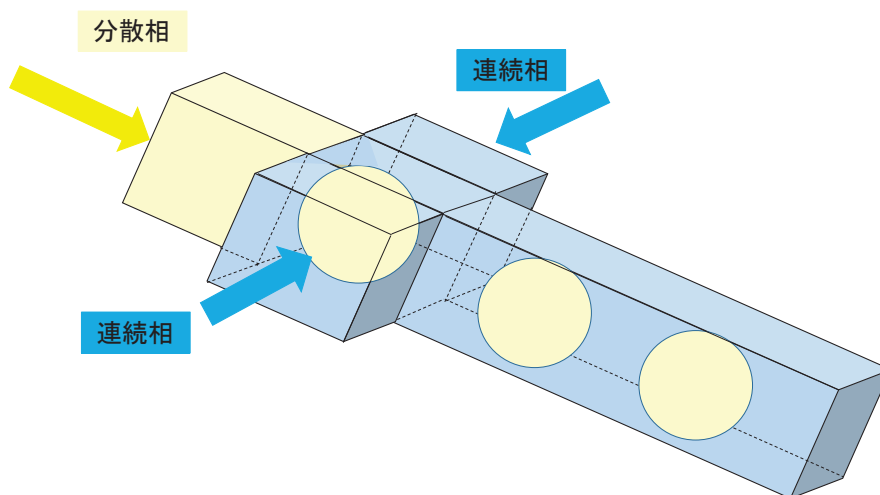


Figure 1.7 マイクロ流路法

いて安定した流体にかかるせん断力で均一なサイズの乳化液滴を連続的に調製することができ、キャリアとなる液体の流速を制御し、そのせん断条件を調節することで生成する乳化液滴の液滴径を広範囲に調製することが可能となる。工業的な量産ベースは、マイクロチャンネルを複数作製し稼働させることで対応できるが、装置の操作性に課題があり、自動化や大量生産性などにおいてはまだ多くの改良が必要である。今後、連続処理を可能にするシステム構築が大きな課題となっている。これら分散造粒を利用する方法は重合造粒法に比べ単分散性が高く、マイクロ流路法では数十～数百 μm レベルの粒子に制御することが可能であり、SPG 膜法では数～数十 μm の比較的大きな粒子が調製できる[53-55]。

Table 1.1 調製プロセス種と特徴

粒子製造方法	粒子径制		球状化	粒度分布	生成速度	操作性	コスト
	小径	大径					
乳化重合法	◎	×	○	◎	△	△	△
懸濁重合法	◎	×	○	○	△	▲	△
塊状重合法	◎	×	○	○	△	▲	▲
溶液重合法	◎	×	○	○	▲	△	×
分散重合法	△	○	○	◎	▲	△	△
シード重合法	△	○	○	◎	▲	▲	▲
溶媒蒸発法	▲	◎	◎	◎	○	○	▲
スプレードライ法	◎	×	△	△	○	△	▲
相分離法 (SPG、マイクロ流路)	×	◎	○	◎	○	△	▲

Table 1.1 に各粒子調製プロセスのメリットとデメリットをまとめた。この表から簡便かつエネルギーコストや設備投資などを抑えるプロセスを開発する余地はまだ十分にあることが分かる。

さらにこれらのプロセスから得られるポリマー微粒子としては、比較的均一な粒度分布を持つことが望ましい。それは、工業製品として非常に重要な性能の一つでもある。

特に近年、粒度分布が均一なコロイド粒子は、結晶化、融解、凍結、ゲル化、ガラス化、およびコロイド状物質のレオロジーを研究するためのモデル系としても使用できることから大きな注目を集めている[68-70]。また、それらは複雑なコロイド粒子を作製するための出発材料にもなることから重要である。ますます高精度化する材料を支える基材であり、均一な粒度分布を持つポリマー粒子の調製方法の発展は不可欠である。

これら具体的な工業製品事情としては、ディスプレイ関連用途では高精度に光学特性を制御するため、ディスプレイの高解像度化および薄型化が品質性能を高めることで均一化の改良が進んでいる。中でもディスプレイに関わる粒度分布の均一性の高い球状ポリマー微粒子は、光拡散剤 (Figure 1.8) や液晶スペーサー (Figure 1.9) などへの利用や解像度向上用途からトナー用添加剤 (Figure 1.10) へ利用される。

光拡散剤[22-25]は Figure 1.8 の原理に基づき、その種類はLED ライティングカバー、光拡散板、液晶ディスプレイ光拡散フィルム、透明プラスチック用光拡散板などがある。

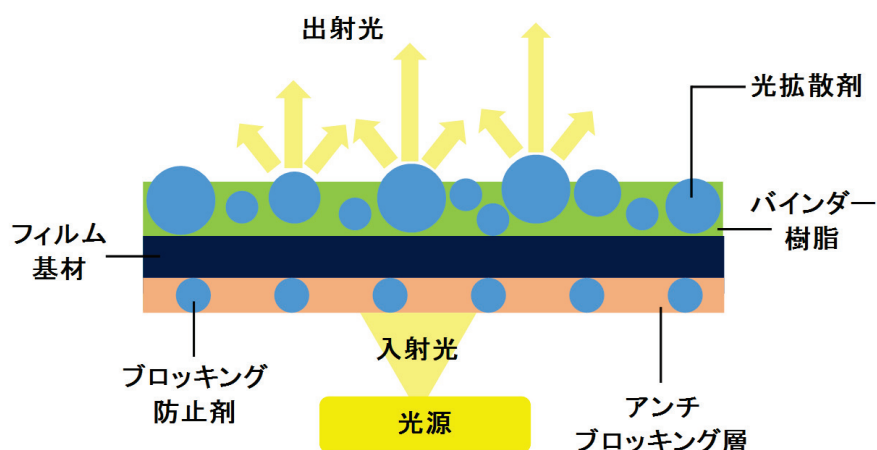


Figure 1.8 光拡散剤について

次に、液晶スペーサーに利用されるポリマー粒子は、パソコンやテレビの液晶ディスプレイ (LCD) などのスクリーンに欠かせない。これは、Figure 1.9 に示すように LCD パネルにおいて 2 枚のガラス版の間隙に液晶を一定の厚み (セルギャップ) に保持する材料となる。特に必要な性能として、堅牢性や均一に噴霧可能な高い分散性が要求される。

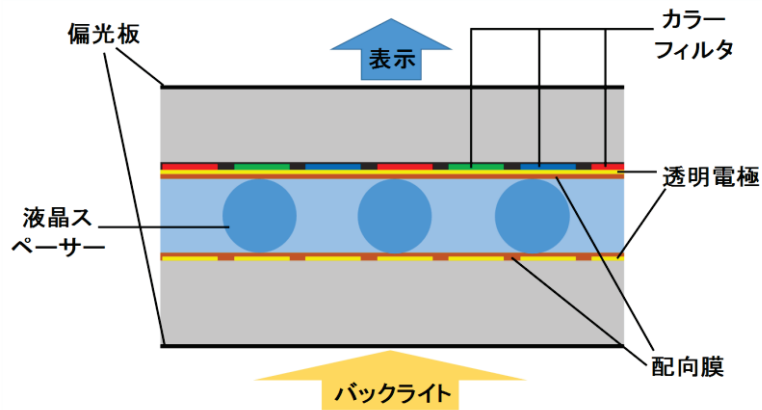


Figure 1.9 液晶スペーサーについて

そして、トナー粒子には、複写機やレーザープリンターで、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止ワックスなどを含むスチレンアクリル系樹脂やポリエステル系樹脂をマイクロメートルレベルに調製した球状ポリマー微粒子が使用される[30-32]。トナー表面には、ブロッキング防止用シリカ微粒子やトナーの流動性やクリーニング性を発現するPMMA粒子が使用されている[33-36,46,48,77] (Figure 1.10)。

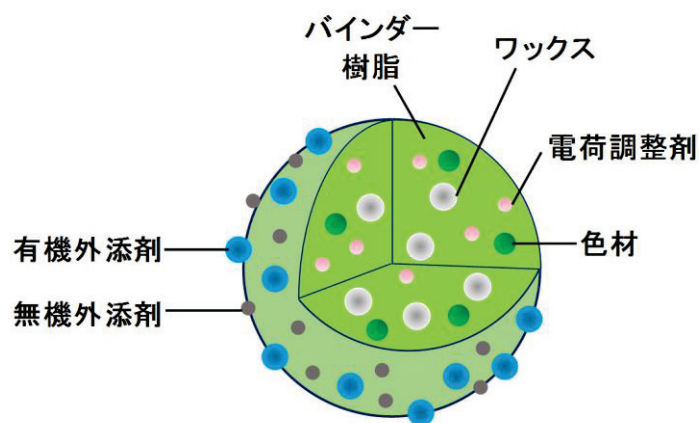


Figure 1.10 トナー粒子の構造について

その他にも均一性の高いポリマー微粒子の用途としては、ブロッキング防止剤、顔料、インク添加剤、ファンデーションなどの化粧品添加剤、消失バインダーを含むセラミックス細孔機構形成剤、艶消し剤、人工大理石用低収縮剤、ろ過膜の孔径検査材料などがある。

このような比較的粒子径の揃ったポリマー微粒子を工業的に優位性の高いサブミクロン～マイクロメートル（具体的には 0.5～50 μm ）の粒子径に制御する方法としては、先に述べた粒子調製プロセスの中からシード重合法が使用されることが多い。シード重合法では、ソープフリーを含む乳化重合で調製したナノ～サブミクロンの小さな粒子をシードとした重合から大きな粒子を得ている[72,73]。特に Vanderhoff らは逐次播種乳化重合で[74]、Ugelstad らは活性化膨潤および懸濁重合法で、マイクロメートルサイズの粒子を調製することに成功している[75]。それ以外にも分散重合法が発展したことで、一段階でマイクロメートルの微粒子を得ることができるようになり、モデルコロイド粒子の合成のために長年にわたり注目されている[76-78]。しかし、これらのポリマー微粒子調製プロセスは **Table 1.1** に記載した通り、それぞれ多くの課題を残している。

これらのことから本研究の目的の一つに、ポリマー微粒子調製プロセスとして以下の点を要求事項として考えた。

- 1) 簡便な調製プロセス。
- 2) 低エネルギーで粒子調製が可能。
- 3) 一般的な製造設備を使う。

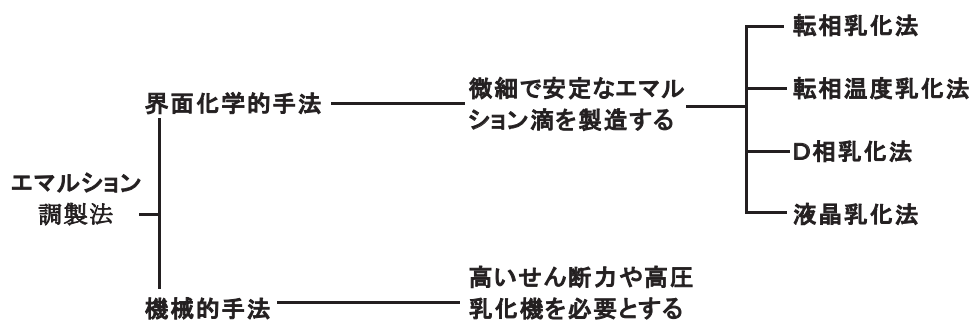


Figure 1.11 エマルション調製法

これら3点を踏まえると、エマルションの液滴を作り粒子化する方法が良いと判断した。簡便でエネルギー消費量が少なく高圧乳化機のような特殊設備や最先端機器などの高価な設備を必要とせず、比較的液滴径が均一で微細なエマルション液滴を形成できる調製プロセスとして、転相乳化法[72,73,79]、界面活性剤（D）相乳化法[72,73,80]、転相温度乳化法（PIT法）[72,79,81]などを考えた（Figure 1.11）。それら代表的な方法の特徴を以下に示す。

- 1) 転相乳化法：油相として油に界面活性剤を溶解あるいは分散させ、W/O エマルションを調製し、途中でラメラ液晶からゲルを経て連続相が油相から水相に転相することでO/W エマルションとなる方法（Figure 1.12）。なお、その逆のW/O エマルションを調製する方法もある。
- 2) 界面活性剤（D）相乳化法：界面活性剤・油・水の基本成分の他に多価アルコールなどを用いることで多価アルコールを含んだ界面活性剤溶液に油相を分散させ液晶領域を経由しないで形成するO/D ゲルエマルションを水相に添加することでO/W エマルションとする方法。
- 3) 転相温度乳化法（PIT法）：非イオン界面活性剤の曇点付近にある転相温度（PIT；Phase Inversion Temperature）あたりで界面活性剤の会合数が増加することで界面活性剤相（D相）が現れ、極めて小さい界面張力を利用し、わずかなエネルギーで微細なエマルションを得る方法。

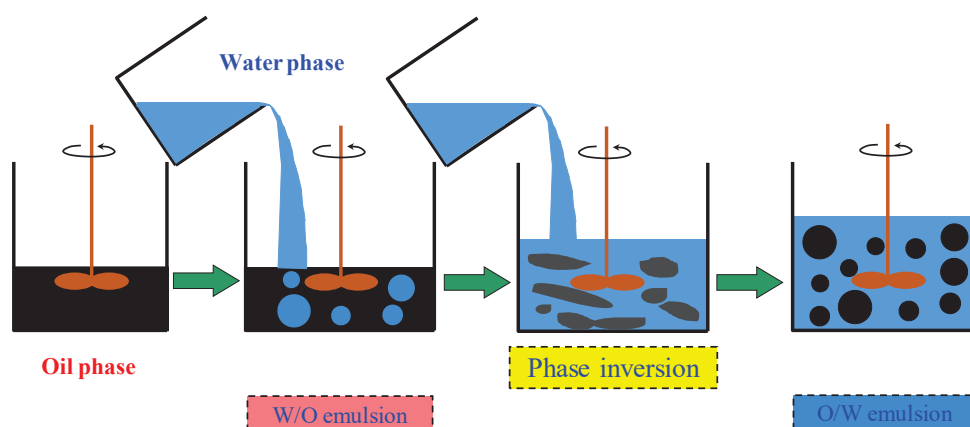


Figure 1.12 転相乳化法

以上の中から操作性も良い転相乳化法を選択した。さらにここで、エマルション液滴を生成しつつ油相および水相間で溶媒の移動、それによる油溶性ポリマー溶解性の制御によって、エマルション液滴から無理なく粒子化する方法を検討した。これら2つのプロセスを組み合わせることでエマルション液滴形成から粒子化までワンポットで合成可能な調製プロセスを構想した。

具体的には、ポリマーを溶解した油相を用い、W/O エマルションから O/W エマルションへの転相乳化を利用し、エマルション液滴の析出を促すことでインク添加剤として工業的に優位性のある 0.5~50 μm 範囲の粒子径を持つ、比較的粒子径の揃ったポリマー微粒子の調製を行うプロセスの構築を目的とした。

1-2-2. ポリマー微粒子の高機能化

ポリマー微粒子の中でも表面や内部に細孔を持つ多孔質ポリマー微粒子は、食品分野、医薬医療分野、廃水処理技術、電子材料分野、化粧品分野など多岐にわたり利用されており、最も魅力的な高機能性粒子である。細孔の主な利用方法としては、目的物質の吸着、合成反応場、包接などがあるが、物理的な軽量、断熱性、耐衝撃性を有効に利用した材料にも用いられている。

単位体積あたりの物質の吸着能を高めることは非常に重要であり、吸着特性を利用し、タンパク質、コロイド、バクテリア等の除去や回収、ガスの吸着除去や回収、水中や血液中の廃棄物や有害物の回収除去、重金属の捕集などに利用されている。また、生成する合成物質の収量を多くするための化学合成反応場（担体）や触媒、酵素、菌体などとしても用いられている。したがって、比表面積を大きくすることが重要である。

表面積の特性以外には細孔の空間に目的の物質を包含したドラッグデリバリーや徐放性を利用する香料担持カプセルとしての用途もある。さらに、粒子内部の空隙は、材料の軽量化、造孔化、断熱性、遮音性、耐衝撃性等を付与する目的で、建材を始めとして極めて広範囲な分野で利用されている。その他にも粒子としての密度の軽さを利用してインキ色材への応用や大きい表面積の性質から生じる抵抗や摩擦を付与する添加剤や接着剤などのペースト用途も多い。工業的には多孔質ポリマー微粒子の需要は極めて重要な材料であり、性能向上や調製プロセス (**Figure 1.13**) の改善は必要不可欠なものとなっている。

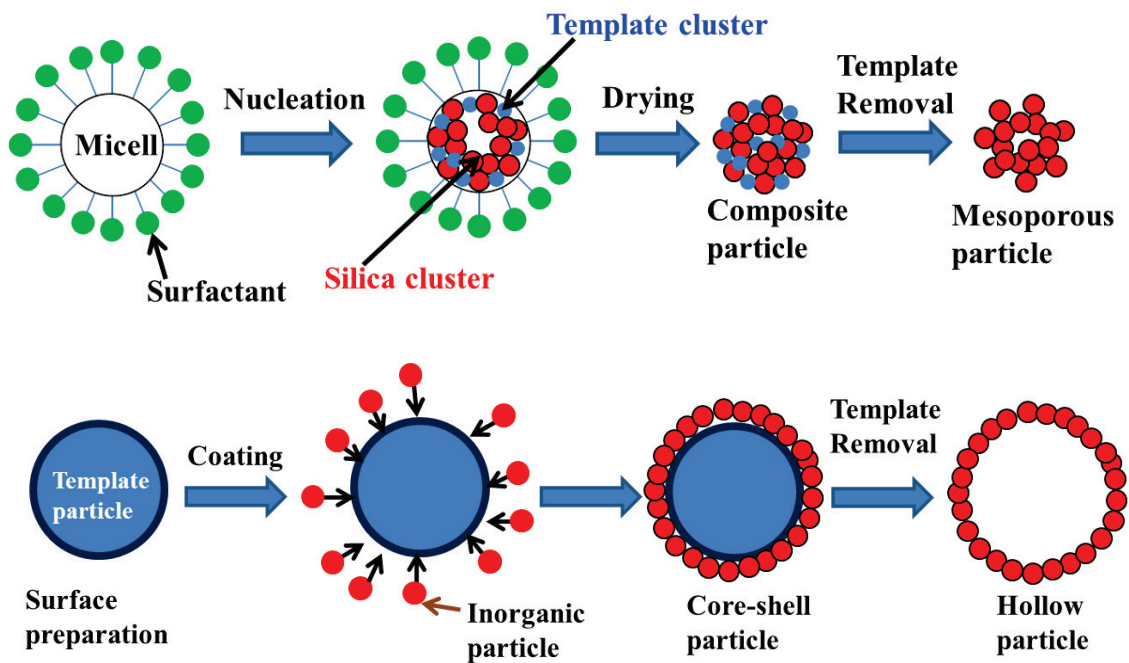


Figure 1.13 多孔質粒子作製プロセス

多孔質ポリマー粒子の空孔を別のポリマーで埋めたマイクロカプセル型粒子も魅力的な機能性材料である[82,83]。マイクロカプセル粒子の代表的な構造は、コア-シェル型と呼ばれる一つのコア物質の表面をシェル物質で覆う単核型、コアが複数存在する多核型、そしてシェル物質とコア物質の海島構造のような状態をとるマトリクス型がある (Figure 1.14)。用途によっては、シェル物質を複数種利用する場合もある[84]。

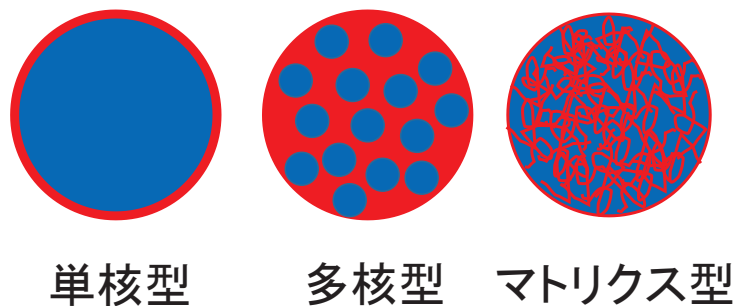


Figure. 1.14 マイクロカプセル構造

マイクロカプセルのコアを除去すれば、多孔質粒子が得られることから、マイクロカプセルの調製方法の確立は非常に重要である。その製法としては、コアを覆うシェル物質のカプセル化の手段によって、界面重合法、*insitu* 重合法、液中硬化被覆法などの化学的手法、相分離法、液中乾燥法、融解分散冷却法、内包物交換法、粉床法などの物理化学的手法、スプレードライ法、噴霧造粒法、真空蒸着法、静電合体法などの機械的手法に分けられる (Figure 1.15) [85-90]。それぞれ方法は異なっても、マイクロカプセル化は、次の4つのプロセスからなる。

- 1) 溶媒中に微粒子状コア物質の分散。
- 2) カプセル壁膜となる物質の添加。
- 3) コア物質界面周囲への壁膜剤のコーティング。
- 4) カプセル壁膜の安定化。

以下に具体的な作製法をいくつか紹介する。

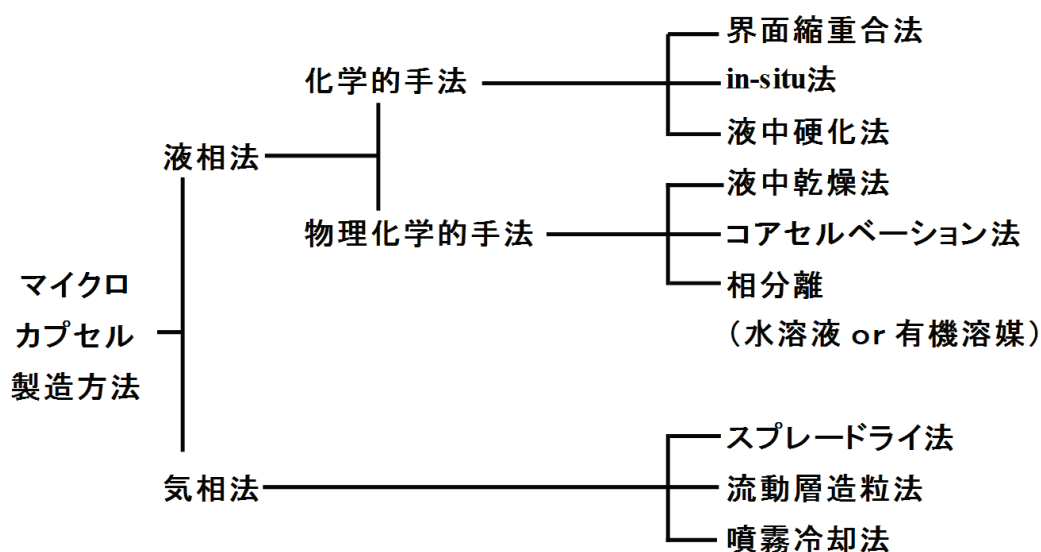


Figure 1.15 マイクロカプセル調製方法について

化学的手法の界面縮重合反応法 (Figure 1.16) は、連続相と分散相の2相から各々シェル物質形成反応物質を供給して両相の界面で反応を生じさせることによりカプセル壁を形成する方法である[91]。この方法では、O/W、W/O エマルション系、及び複合エマルション系が利用されている。また、コアの内部に望みの機能を発現する物質を分散させておくことで複数の機能を付与した複合カプセルの調製も可能となる[92-96]。

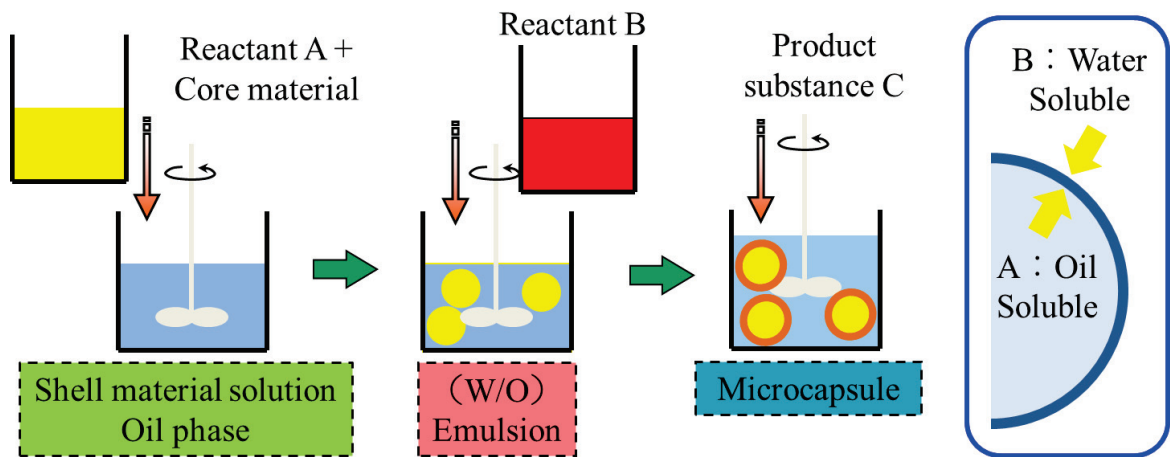


Figure 1.16 界面縮重合反応法

マイクロカプセルにおいて最も有名な人造イクラの作製法は、化学的手法の液中硬化法 (Figure 1.17) である。この方法は、大きく分けて以下の2種類がある。

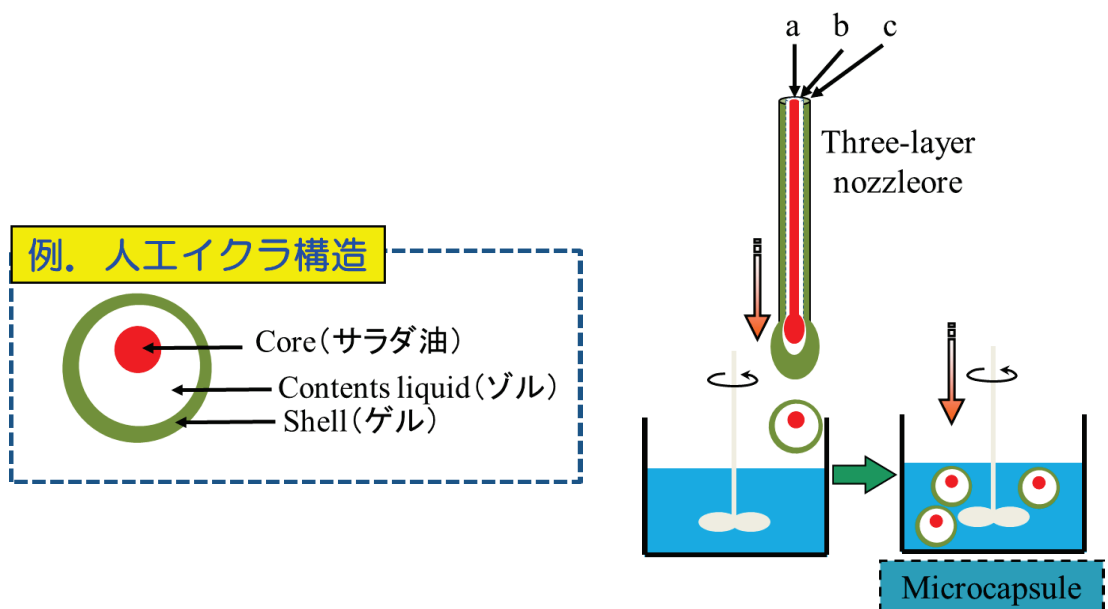


Figure 1.17 液中硬化法

- 1) コア物質を含む高分子溶液に対して、ノズルあるいはオリフィスから直接硬化液中に滴下することで被膜した後、ゲル化して安定的なカプセル化を行う方法。
- 2) コア物質を非親和性溶液に添加することで複合エマルジョン化した後、硬化剤を添加する方法。カプセルを調製することで表面のみをゲル化して粒子化する[97-99]。

物理化学的方法のコアセルベーション法 (**Figure 1.18**) は、固体や液体のコア物質を含む高分子溶液の温度や pH の変化、あるいは貧溶媒の添加により高分子をコア物質界面に析出させてカプセル壁を形成する方法である[100,101]。貧溶媒を添加して析出させる単純コアセルベーション法や静電的相互作用を利用して析出させる複合コアセルベーション法などは、化粧品などの調製に広く利用されている[102,103]。

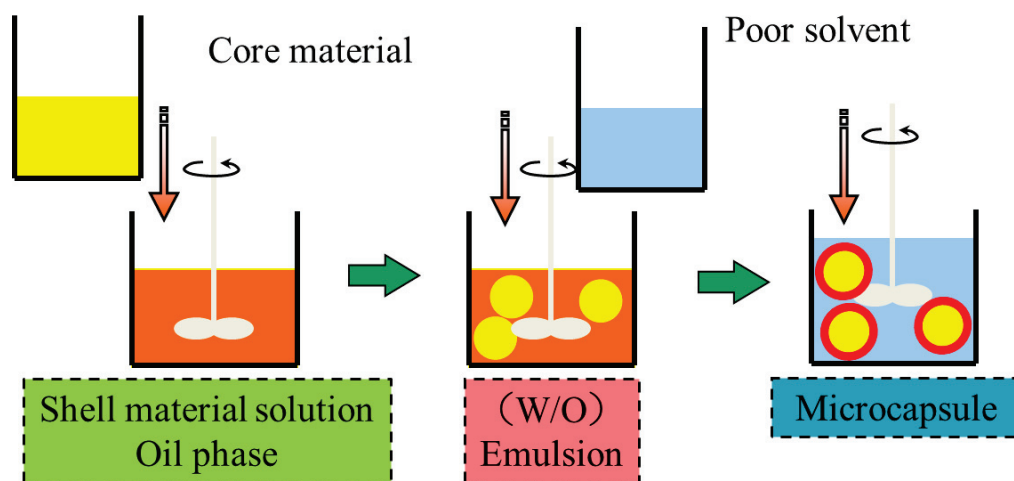


Figure 1.18 コアセルベーション法

機械的方法のスプレードライ法 (**Figure 1.19**) は、コア物質を分散したシェル溶液をノズルや回転円盤などから噴霧する方法である [104]。代表的な噴霧法は、噴霧する液滴中の溶媒を瞬時に蒸発させて固体を析出させる噴霧乾燥法と、溶融した液滴を冷空気に触れさせ冷却固化させる噴霧凝固法がある[105,106]。噴霧乾燥法の特徴は、ノズルを通して気体中に噴霧される液滴の蒸発効率を上げるために可能な限り液滴を小さくすることで熱伝導効率を上げ、微粒子を得る。このように液体を微粒化することで造粒法ではできない球状で流動性の良い粒子を得ることが可能となる。液滴に揮発性溶媒を含

む場合、溶媒蒸発除去により粒子表面はマイクロポイドが生じ多孔質化し易くなる。これは、使用するノズルは得られる粒子径の支配因子となるが、現在の技術ではマイクロメートル以上の粒子しかできない。また、この方法は単一ステップで液滴を粒子として速く粉末に加工できるので、コストや調製プロセスの単純化においてメリットがある。

一方、噴霧凝固法では、粒子化やカプセル化で使用する材料がワックスなどの高融点のものが多く、スプレードライヤーの熱風を冷風に替えて、加熱により熔融された液滴を噴霧し、冷却により液滴を凝固させることで粒子化を行う。この方法で作製したカプセル粒子は、薬剤が徐放されるため、医療製剤などのマトリックス型マイクロカプセル[107-109]に利用されることが多い。この調製プロセスで得たカプセル粒子から溶解や熱溶融によりテンプレート粒子を除去すれば、多孔質化粒子が得られる[110-115]。

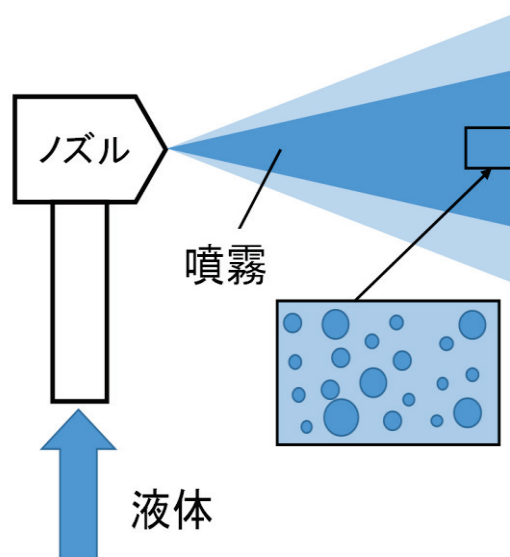


Figure 1.19 スプレードライ法について

数多くの調製プロセスが提案、実用化されているが、調製プロセスによって利用する分野が限られることは、課題の一つである。例えば、化学的手法の界面重合法や *insitu* 重合法は、大きな粒子が得られないことや残留モノマー成分による安全性への懸念がある。また、物理化学的手法のコアセルベーション法などでは、小さい粒子が得られないことや粒子強度が小さいことが課題である (Table 1.2)。

機械的手法のスプレードライは、小さい粒子が得られないことに加えて凝集体となり易く、球状でないなどの課題がある。さらにほとんどの多孔質ポリマー粒子の調製プロセスは、多孔質あるいは中空粒子をワンポットで合成するのは困難である。そのため、現状のプロセスは多工程であり、簡便な操作でなく煩雑となり、収率も低いため調製コストは高くなっている。そこで、これらの課題を解決するために前述した転相乳化を利用したポリマー微粒子調製プロセスを活用し、多孔質粒子のワンポット合成の開発を目指した。

Table 1.2 マイクロカプセル調製プロセス種と特徴

粒子製造方法	粒子径制		球状化	粒度分布	安全性	操作性	コスト
	小径	大径					
界面縮重合法	◎	×	○	◎	▲	△	△
in-situ法	◎	×	○	◎	▲	△	△
液中硬化法	×	◎	○	○	◎	○	△
液中乾燥法	×	○	△	○	○	○	▲
コアセルベーション法	×	○	○	○	○	○	▲
相分離法	△	○	○	◎	△	△	▲
スプレードライ法	×	◎	▲	▲	◎	△	▲
高速気流中衝撃法	×	○	▲	▲	◎	△	▲

1-2-3. 複数ポリマー成分から単一成分の分離

ポリマー微粒子は、金属微粒子と異なり、その利便性の点からあらゆる分野で利用されるが、海洋汚染を始めとする自然環境に大いに悪影響を与えていることから廃棄処理が大きな課題である。プラスチック利用循環協会の調査[116,117]によると、平成 26 年度に日本国内で排出された一般廃棄物の量は 4,432 万トンで、平成 12 年度のピーク時と比べ、1,000 万トン近く減少している。国や自治体の取り組み努力もあり、ピーク時の 20%減となっているが、1 人一日当たりの排出量は 947g もある。環境省の調査によれば、一般廃棄物排出物の中で「プラスチック類」が 12%を占めているため、国としても最終処分場確保の点から 3R（リデュース、リユース、リサイクル）を進め、埋め立て処分量を減らすことを目指している（Figure 1.20）。しかし、地球的規模では廃棄物の排出量が増大し、特に急激な経済成長に直面している東南及び南アジア諸国では顕著である。これらの国々でも日々発生する膨大な廃棄物の処理は、極めて大きな課題となっている。この課題が解決しない場合、土壌汚染を始めとして、大気、海洋、河川などの汚染に影響し、それに伴い地球温暖化が促進され、自然破壊はもとより生態系への破壊的な影響など様々な問題を地球規模で引き起こすと考えられる。中でも海洋汚染への関心は高く、漁網を始めとする漁具類の廃棄や廃棄物の不法海洋投棄だけでなく、ごみ埋立地からの流出、洪水発生に伴った河川への流入が多いことから、プラスチックの処

理やリサイクルは必要不可欠課題となっている。

これらのことを踏まえ、持続可能な循環型社会確立のために廃棄物のリサイクルやそれに関わる処理技術の開発及び廃棄物の新たな有効利用技術などの研究も多く、研究者が検討している。一般的にプラスチックのリサイクル手法としては、現在、3つに大別される。

- 1) マテリアルリサイクル（再生利用）。
- 2) ケミカルリサイクル（原料・モノマー化、高炉還元剤、コークス炉化学原料化、ガス化、油化など）。
- 3) サーマルリサイクル（セメント原燃料化、ごみ発電、RPF、RDF、ガス化、油化）。

リサイクルの意図は、2000年に制定された循環型社会形成推進基本法が示すように、資源の循環的な利用によって、石油をはじめとする限りある資源の消費を抑えつつ環境への負荷をできる限り低減することである。そのためには、できる限りコストを抑え、外部環境への負荷も抑制する手法を選択することが必要である。

現状、具体的なりサイクル方法としては、埋め立てを除き前述したリサイクル手法の中では、ケミカルリサイクルによる化学的な手法が用いられている。家庭から排出される廃プラとしては、日用生活品として頻度高く利用されるポリプロピレンやポリエチレンなどのオレフィンや主に食品トレーなどの包装容器材料や精密機器の緩衝剤などに使われる発泡ポリスチレン（EPS）、更にペットボトルなどに利用されるポリエチレンテレフタレート（PET）などがある。中でもEPSやPETは、近年特に回収体制が強化されており、リサイクル技術の開発が進められている。それらの技術の中でもEPSをリモネンによってポリスチレンに戻すリサイクルシステム[118,119]が有名である。

リサイクル処理を行うポリマーは通常、単一のプラスチックで構成されていることはほとんどなく、複数種のプラスチックから構成されているものが大半である（Figure 1.21）。これらの多成分プラスチックを精度良く分離することは非常に困難であるため、現状のEPSやPETを取り出すケミカルリサイクルのターゲットは単一のポリマーとなっている。その結果、ケミカルリサイクルには、前処理、製品の分別方法の徹底、コンタミ、コストアップなどが課題となっている。したがって、ポリマーの複数成分を簡便

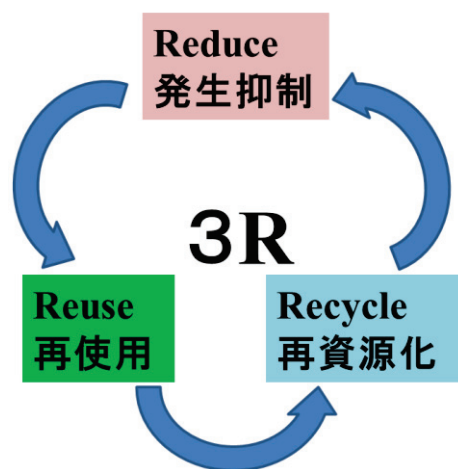
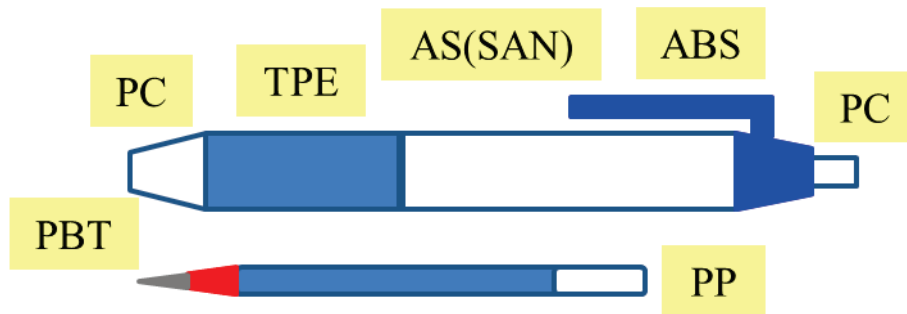


Figure 1.20 3Rイメージ

に分離する方法の開発が求められている。そこで、複数成分を含むポリマー成分の分離方法として、簡便で特殊な設備を必要としない低コストな方法の開発を目指した。転相乳化を利用した粒子化から大きさの異なる粒子を調製し、最適なフィルタリング条件を設定することで各単一ポリマー成分の分離方法について検討した。



PC ; ポリカーボネート、PBT ; ポリブチレンテレフタレート、AS (SAN) ; ポリスチレンアクリロニトリル共重合物、ABS ; アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合物、PP ; ポリプロピレン、TPE ; 熱可塑性エラストマー

Figure 1.21 一つの日用品（筆記具）に利用されているプラスチック例

1-3. 論文の構成

本論文では、ポリマー微粒子の調製プロセス及び応用として、コストや設備に関する投資効率などを考慮して、最先端の設備を利用することなく、汎用の装置を使った低エネルギーなポリマー微粒子の調製プロセスの開発を目指した。

本論文は、大きく分けると以下の3つの項目になる。

- ① 0.5~50 μm の比較的粒子径の揃ったポリマー微粒子調製プロセスの確立。
- ② 2成分ポリマーブレンド系における単一ポリマー成分の分離方法の検討。
- ③ テンプレート粒子などを利用しない多孔質粒子の調製方法の確立。

本論文の構成は以下の通りである。

第II章では、油相としてポリマー有機溶媒溶液、水相にポリビニルアルコール溶液を用い、W/O エマルジョンから O/W エマルジョンへの転相乳化を利用したポリマー微粒子の調製プロセスを確立する。また、極僅かな乳化剤を添加することでその粒子の単分散化を目標に粒子径均一化向上を試みる。

第III章では、2成分ポリマーブレンド系において、ポリマーの分離手法を検討する。ここでは、第II章で見出した転相乳化を利用したポリマー微粒子調製プロセスを用い、2種のポリマー微粒子の粒子径の違いからリサイクル面で最適な分離手法を構築する。

第IV章では、転相乳化を利用したポリマー微粒子調製プロセスを用い、貧溶媒を添加することでエマルジョン中での相分離を誘発し、粒子生成における形状変化を観察する。そして、多孔質粒子を得るための支配因子を見出し、そのメカニズムを解析する。

第V章は、総括であり、本研究の成果の総まとめとしている。

1 – 4 . References

1. D. Bais, A. Trevisana, R. Lapasin, P. Partal, C. Gallegos, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 546–556.
2. M.-A. Bolzinger, S. Briançon, Y. Chevalier, *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* **3** (2011) 463–478.
3. J. Hu, Z. Xiao, R. Zhou, Z. Li, M. Wang, S. Ma, *Flavour Fragr. J.* **26** (2011) 162–173.
4. D. Nagao, N. Anzai, Y. Kobayashi, S. Gu, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **298** (2006) 232–237.
5. A. Overbeek, F. Bückmann, E. Martin, P. Steenwinkel, T. Annable, *Prog. Org. Coat.* **48** (2003) 125–139.
6. L. N. Butler, C. M. Fellows, R. G. Gilbert, *Progress in Organic Coatings.* **53** (2005) 112–118.
7. J. Kreuter, R. N. Alyautdin, D. A. Kharkevich, *Brain Research.* **674** (1995) 171–174.
8. C. Bergemann, D. M.-Schulte, J. Oster, L. a` Brassard, A.S. Lübbe, *J. Magn. Magn. Mater.* **194** (1999) 45–52.
9. C. Dubernet, *Thermochimica Acta.* **248** (1995) 259–269.
10. M. Fresta, G. Cavallarot, G. Giammonat, E. Wehrli, G. Puglisi, *Biomateriok.* **17** (1996) 751–758.
11. G. Crotts, T. G. Park, *J. Controlled Release.* **35** (1995) 91–105.
12. D. C. Hyun, *Polymer.* **74** (2015) 159–165.
13. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 397–405.
14. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *Polymer.* **46** (2005) 10092–10101.
15. K. Y. Win, S.-S. Feng, *Biomaterials.* **26** (2005) 2713–2722.
16. F. Danhier, E. Ansorena, J. M. Silva, R. Coco, A. L. Breton, V. Préat, *J. Controlled Release.* **161** (2012) 505–522.
17. J. M. Chan, L. Zhang, K. P. Yuet, G. Liao, J.-W. Rhee, R. Langer, O. C. Farokhzad, *Biomaterials.* **30** (2009) 1627–1634.
18. M. Grassi, I. Colombo, R. Lapasin, *J. Control. Release.* **68** (2000) 97–113.
19. R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *J. Chromatogr. A.* **1357** (2014) 36–52.
20. K. Kitahara, I. Yoshihama, T. Hanada, H. Kokuba, S. Arai, *J. Chromatogr. A.* **1217** (2010) 7249–7254.
21. D. G. Deutsch, E. T. Mertz, *Science.* **170** (1970) 1095–1096.

22. P. Cuatrecasas, *J. Biol Chem.* **245** (1970) 3059–3065.
23. 峯 浩二, *粉 碎* **54** (2011) 52–56.
24. N. Yoshimoto, A. Komata, H. Murakami, *WO 2015050266 A1*.
25. 干川 貴也, 村里 和也, 突廻 恵介, *JSR TECHNICAL REVIEW*. **122** (2015) 19–22.
26. 林藤 克彦, 吉松 明, *高分子論文集*. **50** (1993) 551–555.
27. T. Kajita, T. Nishio, T. Iwabuchi, H. Hamaguchi, *JSR TECHNICAL REVIEW*. **113** (2006) 9–14.
28. 川角 昌弥, *豊田中央研究所 R&D レビュー*. **28** (1993) 13–24.
29. 石戸 克典, *カラーフィルターにおける新しい材料開発と製造プロセス全集*. **2** (2006) 194–201.
30. 神原 肇, *Imaging Conference Japan 論文集*. **2013** (2013) 103–106.
31. H. Iimura, *Ricoh Technical Report*. **26** (2000) 34–41.
32. 鈴木 千秋, 石山 孝雄, 武 道男, 高木 正博, *富士ゼロックス テクニカルレポート*. **16** (2006) 20–28.
33. S. Shen, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 1393–1402.
34. S. Shen, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1994) 1087–1100.
35. A. Yethiraj, A. van Blaaderen, *Nature*. **421** (2003) 513–517.
36. J. Ugelstad, L. Soderberg, A. Berge, J. Bergstrom, *Nature* **303** (1983) 95–96.
37. M. Horigome, *DIC Technical Review*. **8** (2002) 1–11.
38. 堀米 操, 矢田 真, 磯田 武信, *日本レオロジー学会誌*. **26** (1999) 157–162.
39. A. Karunasen, J. E. Glass, *Prog Org Coat.* **17** (1989) 301–320.
40. Q. T. Pham, W. B. Russel, W. Lau, *J. Rheol.* **42** (1998) 159–176.
41. F. Tanaka, M. Ishida, *Macromolecules*. **29** (1996) 7571–7580.
42. H. Hamada, T. Enomae, F. Onabe, Y. Saito, *Japan Tappi J.* **55** (2001) 1599–1606.
43. H. Izawa, Y. Saito, J. Kasai, *Japan Tappi J.* **53** (199) 458–463.
44. T. Kaji, *Japan Tappi J.* **46** (1992) 271–286.
45. Y. Shimokawa, O. Ishizu, T. Shimazoe, Y. Tamura, K. Aibara, T. Yoshikawa, S. Nakajima, *Japan Tappi J.* **52** (1998) 171–176.
46. D. Yu, J. An, H. J. Y. Bae, D. Jung, S. Kim, S. D. Ahn, S. Kang, K. S. Suh, *Chem. Mater.* **16**

- (2004) 4693–4698.
47. Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates, M. Mc-Creary, *Nature*. **423** (2003) 136.
 48. B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacobson, *Nature*. **394** (1998) 253–255.
 49. 鈴木研哉, 北村貴志. *塗料の研究*. **144** (2005) 9-16.
 50. 大久保 政芳, *高分子*. **52** (2003) 696–700.
 51. Y. Taguchi, and M. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003) 483–488.
 52. Y. Akutsu, Y. Taguchi, M. Tanaka, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. **28** (2002) 569– 574.
 53. M. Okubo, Y. Konishi, H. Minami, *Progr Colloid Polym Sci.* **124** (2003) 54–59.
 54. G. T. Vladislavjevic, J. Surh, J. D. McClements, *Langmuir*. **22** (2006) 4526–4533.
 55. G.-H. Ma, Z.-G. Su, S. Omi, *Progr Colloid Polym Sci.* **124** (2003) 138–142.
 56. T. Yagi, K. Saito, S. Ishikura, *P. Org. Coat.* **21** (1992) 25–35.
 57. F. K. Hansen, J. Ugelstad. *J. Polym. Sci., Polymer chem. Ed.* **17** (1979) 3069–3082.
 58. S. Kawase, *J.Soc.Powder Technol.,Japan.* **40** (2003) 99–107.
 59. J. Autebert, B. Coudert, F. C. Bidard, et al. *Methods*. **57** (2012) 297–307.
 60. 小林 功, 植村 邦, *食糧その科学と技術*. **47** (2009) 21–35.
 61. J.-W. Kim, A. S. Utada, A. F.-Nieves, Z. i. Hu, D. A. Weits, *Angew Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 1–6.
 62. 小野 努, 木村 幸敬, 安川 政宏, *特開 2012-11269*.
 63. D. Nagao, M. Hashimoto, K. Hayasaka, M. Konno, *Macromol. Rapid Commun.* **29** (2008) 1484–1488.
 64. E. B. Mock, H. De Bruyn, B. S. Hawkett, R. G. Gilbert, C. F. Zukoski, *Langmuir* **22** (2006) 4037–4043.
 65. J. -W. Kim, R. J. Larsen, D. A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 14374–14377.
 66. J. Ugelstad, *特公昭 57-24369*.
 67. H. Murata, F. Ishiyama, T. Hizawa, *DIC Technical Review*. **13** (2007) 37–46.
 68. M. C. Jenkins, S. U. Egelhaaf, *Adv. Colloid Interface Sci.* **136** (2008) 65–92.
 69. A. Yethiraj, *Soft Matter*. **3** (2007) 1099–1155.
 70. R. Besseling, L. Isa, E. R. Weeks, W. C. K. Poon, *Adv. Colloid Interface Sci.* **146** (2009) 1–17.
 71. 赤澤 良彰, 武居 雄一郎, 永井 隆文, 西垣 敏, *シャープ技報*. **76** (2000) 78–82.
 72. T. Suzuki, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* **44** (2010) 103–117.

73. 國枝 博信, 荒牧 賢治, *オレオサイエンス*. **1** (2001) 179–186.
74. E. B. Branford, J. W. Vanderhoff, *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 864–871.
75. J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, A. Berge, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 737–744.
76. J. S. Song, M. A. Winnik, *Macromolecules*. **38** (2005) 8300–8307.
77. M. T. Elsesser, A. D. Hollingsworth, *Langmuir*. **26** (2010) 17989–19996.
78. M. T. Elsesser, A. D. Hollingsworth, K. V. Edmond, D. J. Pine, *Langmuir*. **27** (2011) 917–927.
79. 鈴木 敏幸, *色材*. **77** (2004) 462–469.
80. 鷺谷 広道, 鍋田 一男, 永井 昌義, *油化学*. **40** (1991) 988–994.
81. K. Doki, N. Totani, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* **32** (1998) 17–25.
82. S. Glotzer, M. Solomon, *Nat. Mater.* **6** (2007) 557–562.
83. S. Yan, S. Kim, J. Lim, G. Yi, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 2177–2190.
84. 田中 真人, 田口 佳成, *特願* 2009-248788.
85. T. Tanino, Y. Aoki, T. Yoshida, Y. Sumi, T. Mizuta, *Journal of GMP and Validation in Japan*. **2** (2000) 19–27.
86. H. Tsujimoto, T. Yokoyama, I. Sekiguchi, *J. Soc. Powder Technol., Japan*. **36** (1999) 368–377.
87. S. Watano, *J. Soc. Powder Technol., Japan*. **33** (1996) 676–678.
88. T. Isobe, T. Tomita, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 957–960.
89. K. Okada, S. Uchiyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, T. Kurata, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 2491–2497.
90. T. Suzuki, *Journal of the Japan Institute of Energy*. **87** (2008) 890–896.
91. 小石 真純(他), *表面*. **7** (1969) 738–748.
92. 小石 真純, 近藤 保, *色材*. **43** (1970) 26–38.
93. S. Suzuki, T. Kondo, S. G. Mason, *Chem. Pharm. Bull.* **16** (1968) 1629–1631.
94. M. Shiba, S. Tomioka, M. Koishi, T. Kondo, *Chem. Pharm. Bull.* **18** (1970) 803–809.
95. T. Enomoto, Y. Shimazaki, *Ricoh Technical Report*. **27** (2001) 62–66.
96. 塩盛 弘一郎, 河野 恵宣, 清山 史朗, 吉田 昌弘, 幡手 泰雄, *粉体と工業*. **37** (2005) 37–46.

97. K. Shiomori, Y. Kawano, S. Kiyoyama, H. Yoshizawa, Y. Uemura, Y. Hatate, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **26** (2000) 50–55.
98. K. Ijichi, S. Kiyoyama, K. Shiomori, Y. Baba, Y. Kawano, Y. Hatate, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. **23** (1997) 303–306.
99. S. Kiyoyama, K. Shiomori, Y. Kawano, Y. Hatate. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. **24** (1998) 791–795.
100. T. Kondo, *Surface and Colloid Science*. **10** (1978) 1–43.
101. H. Kage, H. Kawahara, H. Ogura, Y. Matsuno, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. **23** (1997) 659–665.
102. K. Kiyama, H. Yamamoto, H. Nakano, A. Kiyomiya, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* **29** (1994) 258–265.
103. A. Noda, M. Aizawa, Y. Kumano, M. Yamaguchi. *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*. **25** (1992) 223–231.
104. 城川 邦子, 田口 佳成, 田中 真人, *研究発表講演要旨集*. **2005f(0)** (2005) 134–134.
105. T. Wakihara, R. Ichikawa, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 955–958.
106. T. Sakai, Y. Takeoka, T. Seki, R. Yoshida, *Langmuir*. **23** (2007) 8651–8654.
107. O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Langmuir*. **16** (2000) 6071–6076.
108. H. Yabu, A. Tajima, T. Higuchi, M. Shimomura, *Chem. Commun.* **38** (2008) 4588–4589.
109. K. Motoyoshi, A. Tajima, T. Higuchi, H. Yabu, M. Shimomura, *Soft Matter*. **6** (2010) 1253–1257.
110. D.-X. Hao, F.-L. Gong, G.-H. Hu, J.-D. Lei, G.-H. Ma, Z.-G. Su, *Polymer*. **50** (2009) 3188–3195.
111. M. Tokuda, T. Shindo, H. Minami, *Langmuir*. **29** (2013) 11284–11289.
112. T. Tanaka, Y. Komatsu, T. Fujibayashi, H. Minami, M. Okubo, *Langmuir*. **26** (2010) 3848–3853.
113. A. B. D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama, *Microporous and Mesoporous Materials*. **120** (2009) 447–453.
114. S. Y. Lee, W. Widiyastuti, F. Iskandar, K. Okuyama, L. Gradon', *Aerosol Sci. Tech.* **43** (2009) 1184–1191.

115. A. B. D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama, *Acta Mater.* **58** (2010) 282–289.
116. T. Noguchi, M. Miyashita, Y. Inagaki, H. Watanabe, *Package. Technol. Sci.*, **11** (1998) 19–27.
117. Y. Taguchi, M. Tanaka, *J. Chem. Eng. Japan.* **34** (2001) 1177–1181.
118. 今井 茂博, *プラスチック*. 47 (1996) 83–86.
119. Y. Katsuyama, A. Saito, K. Kumagai, N. Shinohara, M. Fujii, Y. Yanagisawa, *Jornal of Society of Indoor Environment, Japan.* **7** (2004) 1–6.

第Ⅱ章 転相乳化法を利用したポリスチレンアクリロニトリル粒子の合成

2-1. 研究目的

数十 nm～数百 μm のポリマー粒子は、その比較的大きな比表面積や嵩高さの特性を活かして、化粧品の改質剤[1-3]、トナーの添加剤[4]、塗料の添加剤[5-6]、医療用診断検査剤[7-8]、ドラッグデリバリー[9-18]、クロマトグラフィーのカラム充填剤[19-22]などの機能性材料として様々な分野で応用されている。更に、着色したポリマー粒子による擬似顔料などの色材やフォトニック結晶[23-24]としても応用されている。これらのアプリケーションにおいて耐熱性や耐溶剤性に加えて粒子径分布を制御することは非常に重要であり、粒子径分布を制御したポリマー粒子の調製方法は多くの研究によって改善されてきている。

ポリマー粒子の一般的な調製方法は 2 つに大別できる。一つは、懸濁重合[25-27]、乳化重合[28-37]、分散重合[38-44]、沈殿重合[45-46]などのボトムアッププロセスである。また、もう一つは、機械的粉碎法[47-53]、エマルション析出法[54-58]などのトップダウンプロセスである。ボトムアッププロセスの中でも乳化重合法に代表されるラジカル重合によるポリマー粒子合成は汎用的な工業プロセスとして古くから利用され、粒子合成に時間がかかる。中でも乳化重合にはビニル基に代表される重合性モノマーを使うことが多く、一般的に狭い粒度分布のサブミクロン球状粒子を得るにはむいていないが、比較的大きなマイクロサイズの粒子を得ることは難しい。

一方、トップダウンプロセスに代表される機械的粉碎法は、攪拌力、衝撃力、超音波照射などによって外部から機械的エネルギーを加え、粗大粒子を繰り返し解砕、粉碎、引きちぎりによって微小粒子を生成する。例えば、粗大粒子の解砕時、外部から加えたエネルギーが粒子内部と外部の圧力差に勝ったときに粗大粒子の解砕により微細化が進行する。しかし、この圧力差は粒子径に反比例する為、粒子径の低下と共に微細化は難しくなる。そのため、数 μm ～数十 μm と幅広い非球状粒子しか得られず、エネルギーコストも高い。しかし、ボトムアッププロセスとしても反応熱が高いこと、反応時間が長いこと、後処理などの工程も煩雑となることから、やはりエネルギーコストは課題である。

本章では、特別な設備を使用することなく、かつ、エネルギーコストが低い簡便な方法によりシャープな粒度分布を持つサブミクロンサイズの球状ポリスチレンアクリロ

ニトリル共重合物 (SAN) 粒子を調製することを試みた。ここで SAN を選択した理由は、汎用性ポリマーであるポリスチレン (PS) に比べ、耐衝撃性や剛性などの点で優れ、日用品などに使われる比較的汎用性の高いポリマーのためである。特に玩具や筆記具などの分野では PS 同様、工業製品として利用されるポリマーである。調製するポリマー微粒子の大きさとしては、工業的に優位性の高い比較的粒度分布が均一な 0.5~50 μm を目標とした。SAN 粒子を調製するために具体的には W/O エマルション[59-64]の転相プロセス[65-66]にさらに貧溶媒を導入することによって SAN のエマルション液滴の固化を組み合わせることで粒子調製プロセスを見出した。ここでは、SAN のメチルエチルケトン (MEK) 溶液に保護コロイドのポリビニルアルコール (PVA) を含む水溶液を貧溶媒として添加することで、W/O エマルションが液滴形成された。ここで、保護コロイドとして用いた PVA[67-69]は、万能な乳化剤として多くの研究者に用いられ報告されている。これを水相に用いることで W/O エマルション液滴の水滴内安定性や O/W エマルション形成時の分散剤として立体安定性を確保している。

W/O エマルションが液滴形成後、PVA 溶液の十分な添加により、W/O エマルションから O/W エマルションに至る転相が進行していく中で SAN 粒子の析出を促した。さらに、ソルビタン脂肪酸エステル[70-76]の濃度や種類の影響について検討した。ここで、疎水性界面活性剤であるソルビタン脂肪酸エステルは、SAN 粒子の粒子径や粒度分布において油相中に添加され、乳化剤として働く。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試薬および材料

ポリマー粒子の作製には、Sigma-Aldrich Co.製 ポリスチレンアクリロニトリル共重合物 (SAN) を用いた。平均分子量 (Mw) 165,000、アクリロニトリルの含有量は 25 wt% である。ポリマーの溶剤としてはメチルエチルケトン (MEK) (和光純薬工業(株)製、特級試薬)、保護コロイドとしては水溶性のポリビニルアルコール (PVA ; クラレ(株)製) を用いた。PVA の重合度およびけん化度は、それぞれ 500 と 86.5~89.0mol%である。

油相に添加する W/O 型乳化剤として花王製の疎水性界面活性剤であるソルビタン脂肪酸エステル (SCn) [70-76]を用いた。ソルビタン脂肪酸エステル (SCn) の種類は、モノラウレート (SC12) ソルビタンモノパルミテート (SC16)、ソルビタンモノステア

レート (SC18)、ソルビタンジステアレート (S2C18)、ソルビタントリスステアレート (S3C18) である。

顕微鏡像観察用エマルジョンを着色するためにオリエント化学工業製の C.I.Solvent Red 8 系油溶性染料 (Vari Fast Red 3311/VFR 染料) を用いた。この VFR 染料は、N,N-ジメチルホルムアミド (0.3%)、エトキシヤシ油アルキルアミン (24%)、C.I.Solvent Red 8 (76%)、クロミウム(III)化合物 (Cr として 5.3%) の4種の物質からなる油溶性造塩染料であり、その化学構造と構成は、**Figure 2.1**、**Table 2.1** に示す。尚、本章で用いた全ての試料は精製することなくそのまま使用し、水はイオン交換水を使用した。

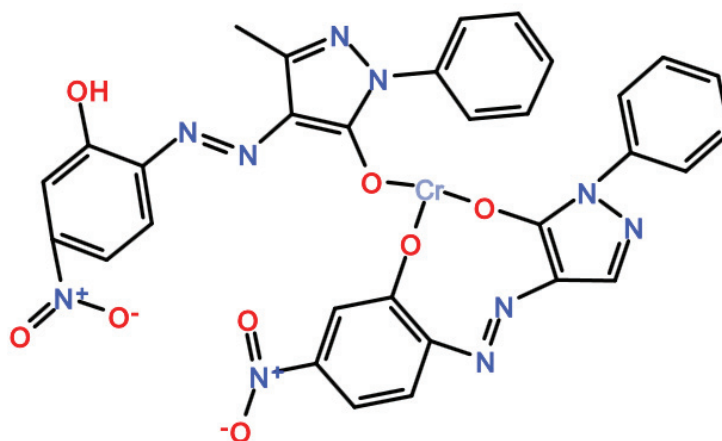


Figure 2.1 Solvent Red 8.

Table 2.1 The construction of Vari Fast Red 3311.

Chemicals	Contents
N, N-Dimethylformamide	<0.3%
Amines, coco alkyl, ethoxylated	c. a. 24%
C. I. Solvent Red 8	c. a. 76%
Chromium(III) compound	5.3%(as Cr)

2-2-2. SAN粒子の形成

油相は、SAN、SCn、染料をそれぞれ 5.0 wt% MEK ストック溶液を調製し、目的の溶液濃度条件に応じて各 MEK 溶液を所定量測り取り、室温下で溶液調製を行った。全ての実験を通して SAN 濃度は、1.0 wt%と固定している。

一方、水相としては、5.0 wt% PVA 水溶液を用いた。なお、溶質を溶解する際や溶液調製後に Branson Ultrasonics Co.製 CPX 2800H-J で超音波照射した。

SAN や PVA を含んだ MEK/水エマルジョン調整は、**Figure 2.2** に示す手順で調整した。このプロセスにおいて、水相は一度に添加すると凝集してしまうため多段階に分けて添加する方法を用いた。SAN の MEK 溶液 5.0 g に 5.0 wt% の PVA 水溶液 1 mL を添加し、得た混合物を 1~3 分間、強撹拌した。なお、水相の添加は、SAN を含むエマルジョン液滴を得るまで連続的に 12 回繰り返した。滴下時の各ステップの撹拌時間は、初期の 1~4 ステップと最後の 9~12 ステップでは 1~3 分とした。しかし、転相付近の 4~8 ステップにおいては 5~10 分と長めの撹拌時間とした。その理由は、エマルジョンの転相を安定的に進行させるためである。その後、3 mL の水相を滴下毎に 1~3 分の撹拌時間を取り、混合物に 4 回加えた。この一連の調製手順は、**Figure 2.2** に示す。

溶液の混合は、小池精密機器製作所製 Mighty Stirrer M-16GX6 で強撹拌あるいは、東京理化器械製撹拌機 NZ-1100 を使い 300~400 rpm で撹拌することにより行った。また、生成した SAN 粒子は、調製された SAN 粒子溶液に同量のエタノールを加え、コクサン社製 H-2000B を用いて 3000 rpm、5 分間の条件で遠心分離により 3 回洗浄した。ここで、電気伝導率測定や粒子を多めに採取する場合には、撹拌羽根に幅 13.0 mm、高さ 15.5 mm、厚さ 1.0 mm の長方形型金属プレートを使用した。

2-2-3. エマルジョン、SAN粒子の特性

エマルジョン液滴のサイズや形は、Keyence 製光学顕微鏡 VHX-2000 にて観察した。また、生成した SAN 粒子は、遠心分離機で分離し、日立製作所製 S-3400N にて粒子形態を観察した。エマルジョンや SAN 粒子の平均粒子径や粒度分布は、日機装(株)製 Microtrac 9320-X100 レーザー回折法により測定した。SAN 粒子の組成は、Perkin Elmer 製 Spectrum One FT-IR スペクトルによって確認した。エマルジョンの転相は、Horiba 製卓上型水質分析計 Laquq DS-72T で白金黒電極を持つ電気伝導率用電極 3552-10D にてエマルジョン溶液の電気伝導率測定から調べた。

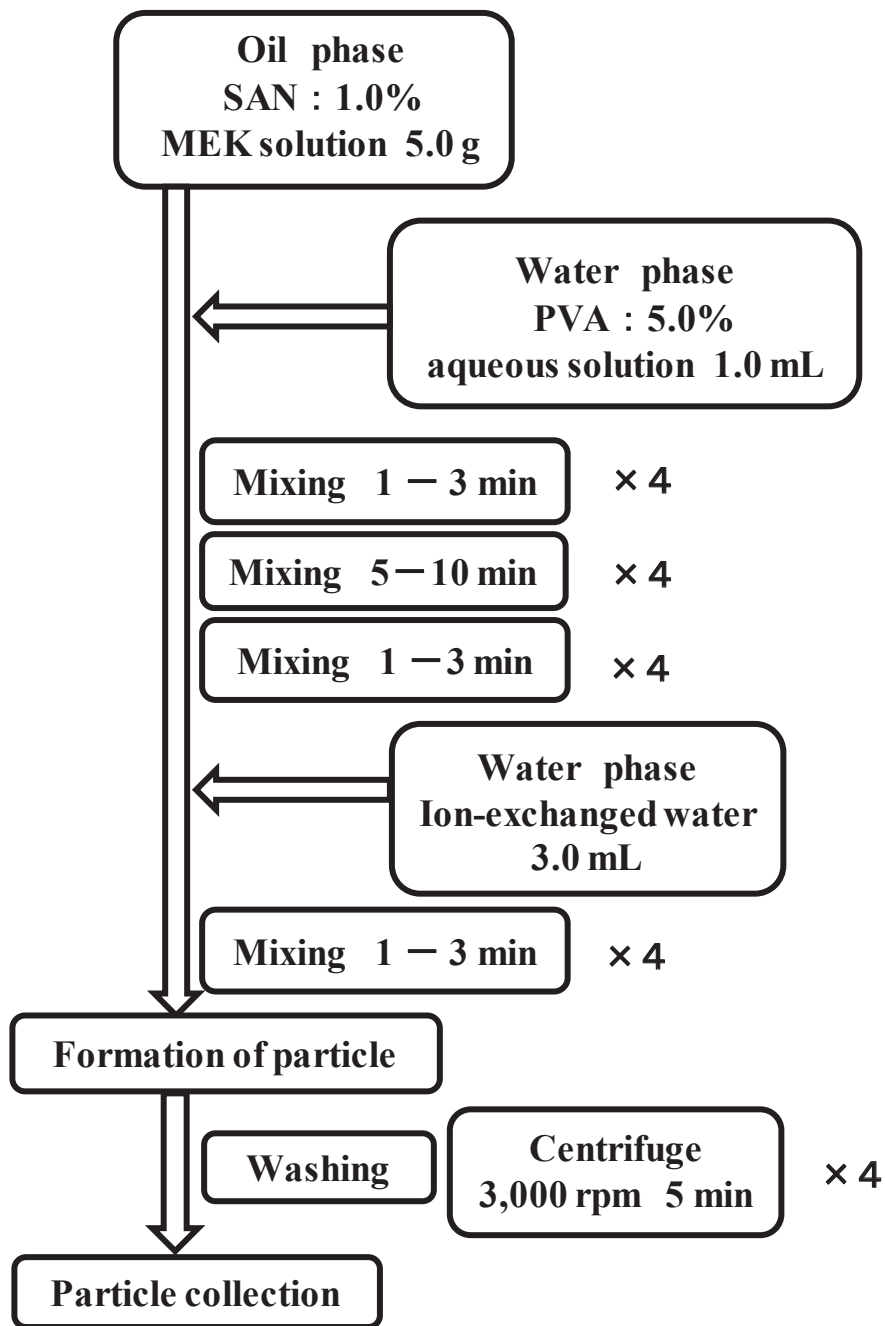


Figure 2.2 Flow chart describing SAN particle preparation.

2-3. 結果と考察

2-3-1. エマルション作製とエマルション状態観察

W/O エマルションを調製するために、ポリスチレンアクリロニトリル (SAN) のメチルエチルケトン (MEK) 溶液を油相とし、保護コロイドとしてポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を水相として、油相に水相を所定量添加しながら乳化を行った。水相添加量が 1~2 mL と少ない場合、光学顕微鏡の観察から、短時間のうちに液滴同士の融合や凝集が起こり液滴径が大きくなった。

エマルション液滴を安定化させるために、W/O 型乳化剤として機能するソルビタン脂肪酸エステルを油相に添加した。この乳化剤の添加は、agent-in-oil 法と呼ばれ、エマルションを安定化させるのに有効である[59-60]。エマルションの安定性は、乳化剤の種類や濃度に加え、PVA 水溶液の量に依存する。PVA は乳化剤としても働くと考えられるが、油滴の周囲に吸着剤としても作用すると考えられる[77-79]。エマルションの安定性におよぼす乳化剤の濃度と PVA の添加量の影響を調べた。**Figure 2.3** には、油相への乳化剤 SC12 添加および水相の添加量の影響を示した。ここで、エマルション調製に使用した界面活性剤の濃度、水相や油相の量は **Table 2.2** にまとめた。

Figure. 2.3 のエマルション像から、SAN の MEK 溶液に対して水相の PVA 水溶液の添加は、エマルション液滴の形成をもたらす。すなわち、SC12 の高い濃度においてエマルション液滴が複合的な構造となった。興味深いことに転相は、SC12 が無い場合でも生じ、転相に必要な水相の量は SC12 濃度に依存しない。また、水相に PVA を溶解しない場合、転相が観察されなかった。このことは、転相が主に水相中の PVA が関与しており、PVA が乳化剤の作用ではなく、保護コロイドの役割を担っていることを示している。ここで、エマルションの画像 (**Figure 2.3**) から PVA の挙動は、以下のように推測できる。水相の添加量が 3~4 mL の場合、PVA の乳化剤としての作用で界面エネルギーが低下し、W/O エマルション液滴が形成した。その後、水相の添加量が 5~8 mL と増すと、W/O エマルションから O/W エマルションへ転相 (**Figure 2.4**) した[80]。水相を添加することで、比較的微細で安定なエマルションを得ることができた。水相の添加量が 9~12 mL まで増すと、PVA の作用が発揮され、エマルション液滴が立体保護作用により安定化するため、エマルション液滴同士が接触しても微細なエマルション液滴の状態を維持する。さらに水相の添加量を増やしても O/W エマルションに転相した後の液滴径は保持された。

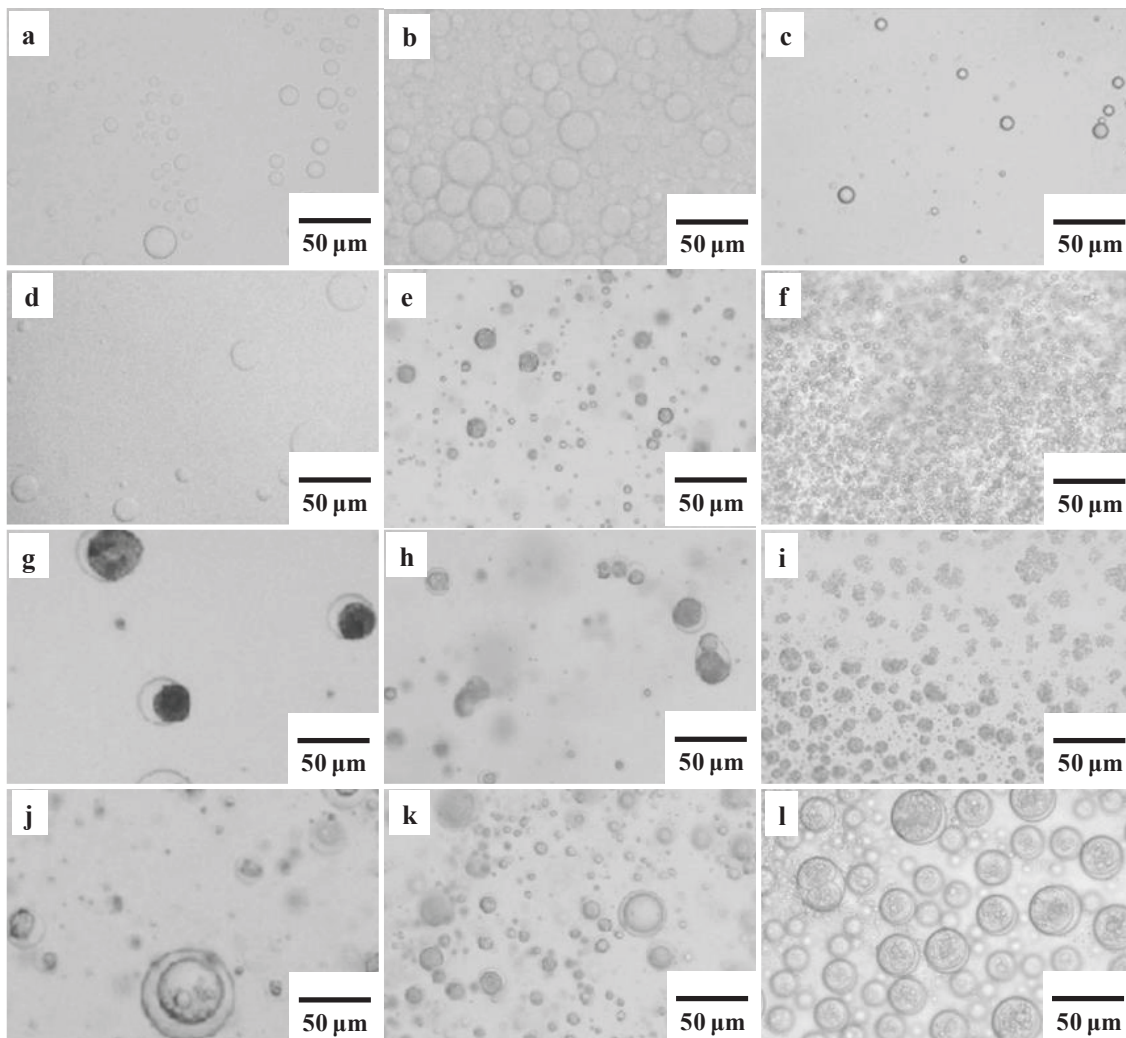


Figure 2.3 Micrographs of emulsion droplets at various SC12 concentrations.

- a ; SC12= 0%, PVA=4 mL b ; SC12= 0%, PVA=8 mL c ; SC12=0%, PVA=12 mL
d ; SC12=0.5%, PVA=4 mL e ; SC12=0.5%, PVA=8 mL f ; SC12=0.5%, PVA=12 mL
g ; SC12=1.0%, PVA=4 mL h ; SC12=1.0%, PVA=8 mL i ; SC12=1.0%, PVA=12 mL
j ; SC12=3.0%, PVA=4 mL k ; SC12=3.0%, PVA=8 mL l ; SC12=3.0%, PVA=12 mL.

Table 2.2 Concentration and amount of solution of SAN, SC12, MEK, and PVA used for preparation of emulsion in Figure 2.3.

No.	Oil phase 5.0 g			Water phase 5 wt% PVA aq added volume / mL
	SAN wt%	SC12 wt%	MEK wt%	
a	1.0	0.0	99.0	4
b	1.0	0.0	99.0	8
c	1.0	0.0	99.0	12
d	1.0	0.5	98.5	4
e	1.0	0.5	98.5	8
f	1.0	0.5	98.5	12
g	1.0	1.0	98.0	4
h	1.0	1.0	98.0	8
i	1.0	1.0	98.0	12
j	1.0	3.0	96.0	4
k	1.0	3.0	96.0	8
l	1.0	3.0	96.0	12

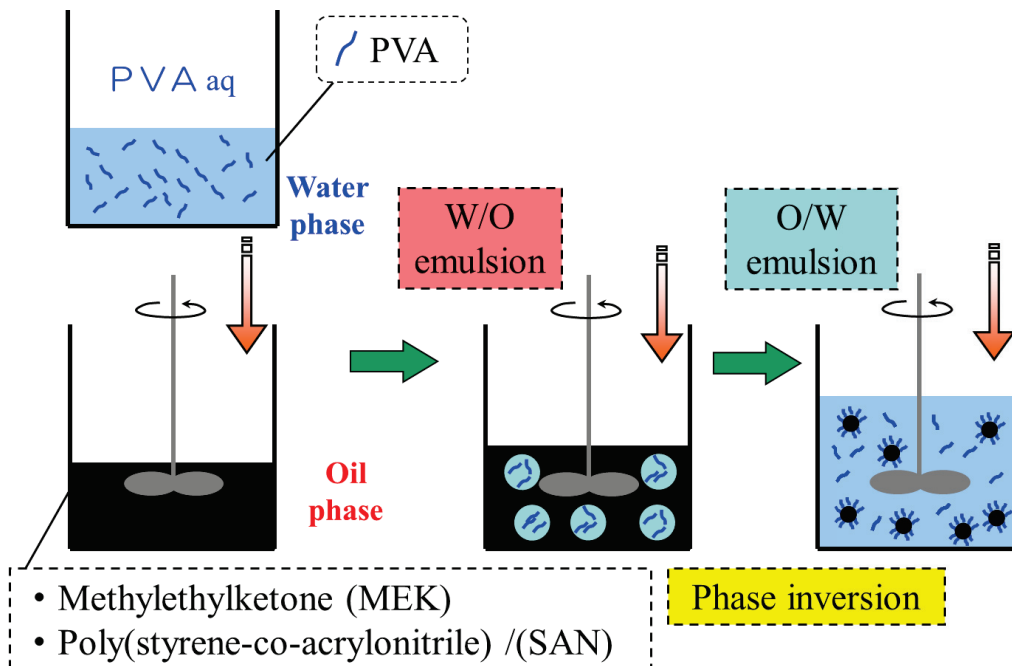


Figure 2.4 Schematic of phase inversion.

一方、SC12 濃度は転相に関与しないが、エマルション液滴径に大きく影響することがわかった。このことは **Figure 2.3c、f、i、l** からわかる。

次に複合エマルション液滴が形成されることについては、顕微鏡観察をしていると、周囲のエマルション液滴に比べ、比較的大きなエマルション液滴に周囲のエマルション液滴が取り込まれながら複合エマルション液滴となり、大きくなっていく様子が確認できた。先に述べたように複合エマルションの形成は、SC12 の濃度に依存しないことから MEK や PVA の存在が関与していることが予想される。

ここで得た SC12 = 0.5 wt% の時のエマルション液滴径は、後述するが、十分な水相添加による粒子形成においてもその平均粒子径は 1.2 μm と最小値になった。界面活性剤濃度が高いほど、大きな液滴径を持つ複合エマルションを形成した。したがって、疎水性界面活性剤である SC12 の主な役割はエマルション液滴を安定化することである。

2-3-2. エマルションの転相

一般に、高い含水率で形成されるエマルションは O/W 型で、逆に低い含水率では W/O 型になる。**Figure 2.3** で観察されたエマルションのタイプは不明であるが、水分量が低くても高くても存在していることから、水相添加にともなって W/O エマルションから O/W エマルションに転相していると予想される。そこで、転相を確認するために、エマルション形状を導電率変化から確認した。**Figure 2.5** に示しめすように、水相を 4~5 mL 添加したところで SC12 の添加量 0 wt% と 0.5 wt% では導電率が急激に増大した。この急激な増大は、W/O エマルションから O/W エマルションへの転相によると考えられる。一方、SC12 添加量を 1.0 wt%、3.0 wt% と増すと、水相を 4 mL 添加したところから徐々に導電率が増え始め、7~8 mL まで緩やかに導電率が増大した。これは、油相に SC12 が多いと界面膜の曲率が小さくなり、転相が抑制されて徐々に転相が起こるためと思われる。しかし、W/O エマルションから O/W エマルションへの転相は、SC12 の添加量に依存しないことが明らかとなった。

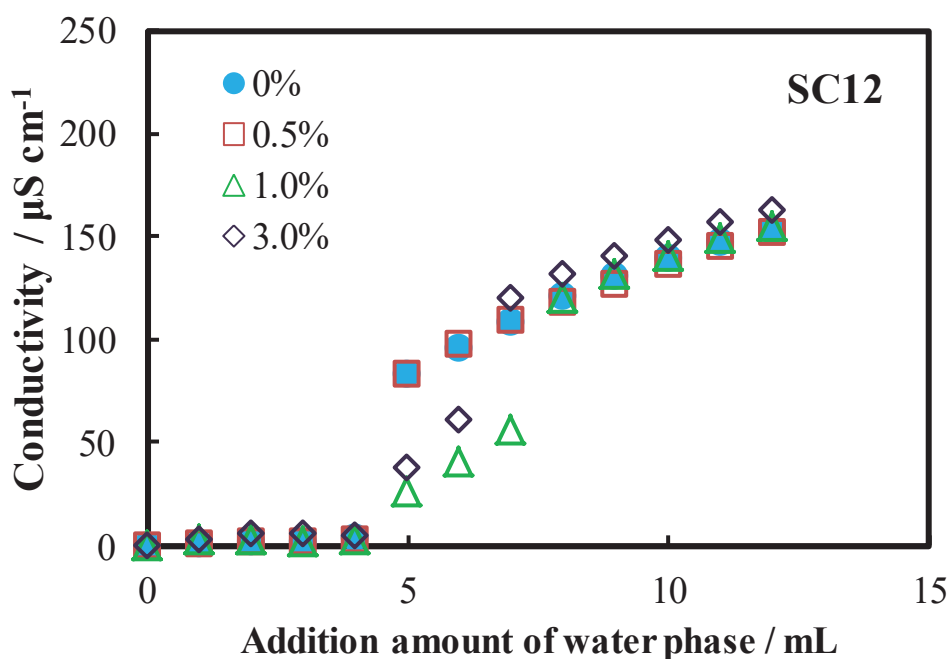


Figure 2.5 Effect of the amount of added water phase on the emulsion conductivity for various concentrations of SC12.

2-3-3. エマルション状態変化の確認

エマルションの転相を導電率の測定から調べたが、油相に油溶性の VFR 染料を用いてエマルションの種類を顕微鏡観察から直接確認した。**Figure 2.6** には様々な SC12 の添加量で得られたエマルションの顕微鏡写真を示す。

水相添加量が少ない場合、赤色の連続相中に無色の液滴が多く観察されたことから W/O エマルションであることがわかる。一方、水相添加量が多い場合、無色の連続相中に分散した赤色の液滴が多く観察され、O/W エマルションの形成が確認できた。

興味深いことに、SC12 を含まない系や SC12 の濃度が低い系 (**Figure 2.6b, f**) では、エマルション液滴の縁に疎水性である VFR 染料が密集した黒いリングが生じていた。

油相に用いている MEK の水への溶解度は、 $(2.23 \times 10^5 \text{ mg/L})$ と比較的大きいため、水相を添加すると MEK はエマルション液滴の表面から水相に拡散する。その際、水に不溶な油溶性の VFR 染料が、O/W エマルション液滴表面近くで濃縮されたものと思われる。

一方、SC12 の添加量が高い場合、濃縮部分は縁の代わりにエマルション液滴中央に形成された (Figure 2.6i、l)。この中央でのリング形成の理由は定かではないが、エマルションの縁周辺に形成される SC12 のエマルション液滴から水相バルクへ MEK をゆっくりと拡散を引き起こしたためと思われる。

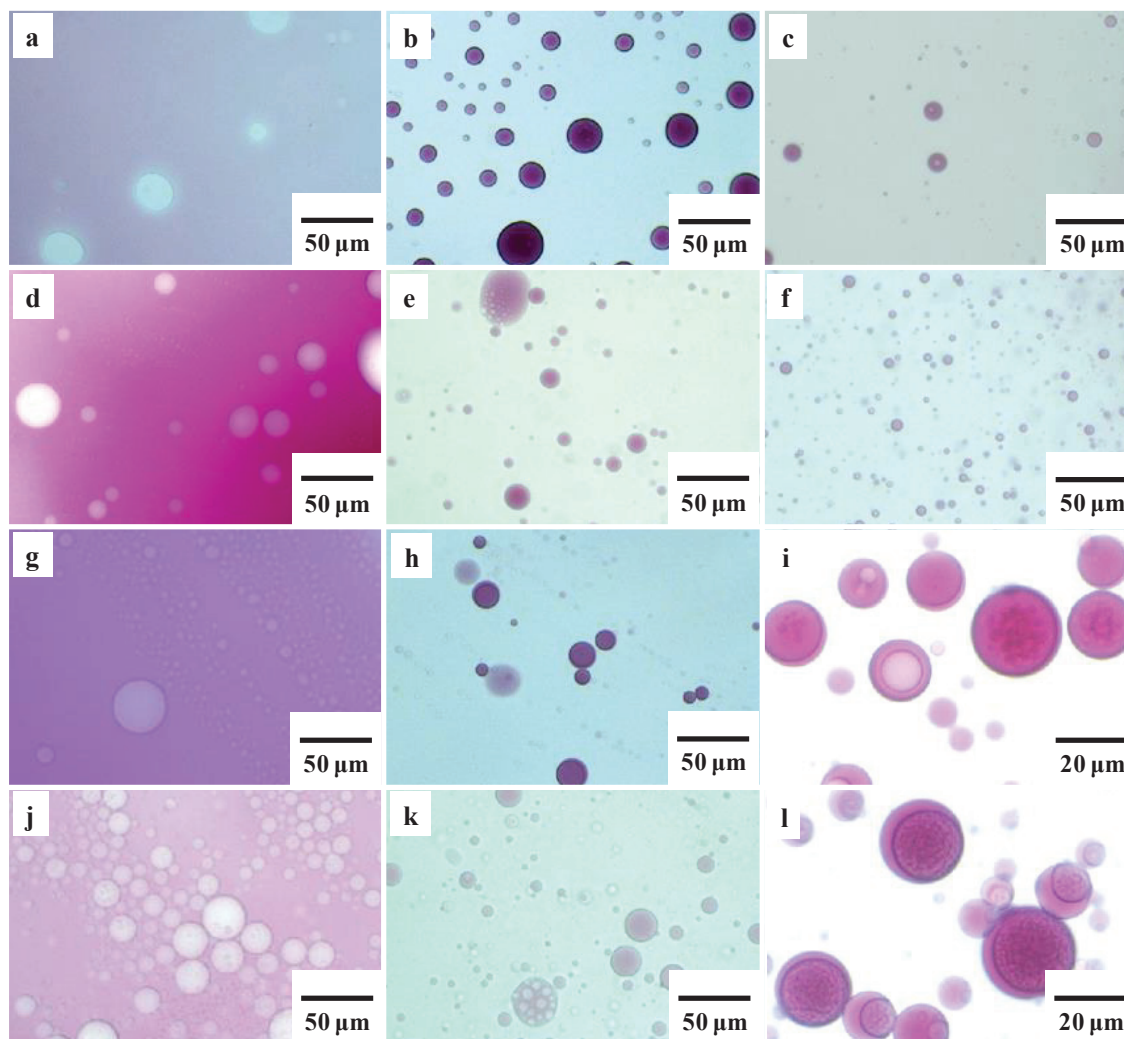


Figure 2.6 Micrographs of emulsion droplets at various SC12 concentrations with oil-soluble dye. Oil-soluble dye (solvent Red 8 type) 0.05 wt%.

- a ; SC12= 0%, PVA=4 mL b ; SC12= 0%, PVA=8 mL c ; SC12= 0%, PVA=12 mL
d ; SC12=0.5%, PVA=4 mL e ; SC12=0.5%, PVA=8 mL f ; SC12=0.5%, PVA=12 mL
g ; SC12=1.0%, PVA=4 mL h ; SC12=1.0%, PVA=8 mL i ; SC12=1.0%, PVA=12 mL
j ; SC12=3.0%, PVA=4 mL k ; SC12=3.0%, PVA=8 mL l ; SC12=3.0%, PVA=12 mL.

2-3-4. エマルション生成におよぼすソルビタンエステルの影響

今までの結果から、SC12 の添加がエマルションを安定化することが確認できた。次にソルビタンエステルアルキル鎖長およびエステル化度がエマルション形成に及ぼす影響を調べた。

SC12 の代わりにモノパルミチン酸ソルビタン (SC16)、モノステアリン酸ソルビタン (SC18)、ジステアリン酸ソルビタン (S2C18)、およびトリステアリン酸ソルビタン (S3C18) を用いて SAN の O/W エマルションを調製した。

Figure 2.7 に示すように、エマルションの導電率変化は、SC12 のそれ (Figure 2.5) と非常に類似した結果となった。このことは、転相に必要な水相量はソルビタンエステルの種類には無関係であることを示唆している。また、いずれのソルビタンエステル種でも添加しない場合と比べて、複合エマルションが形成され易く、添加量が多くなると

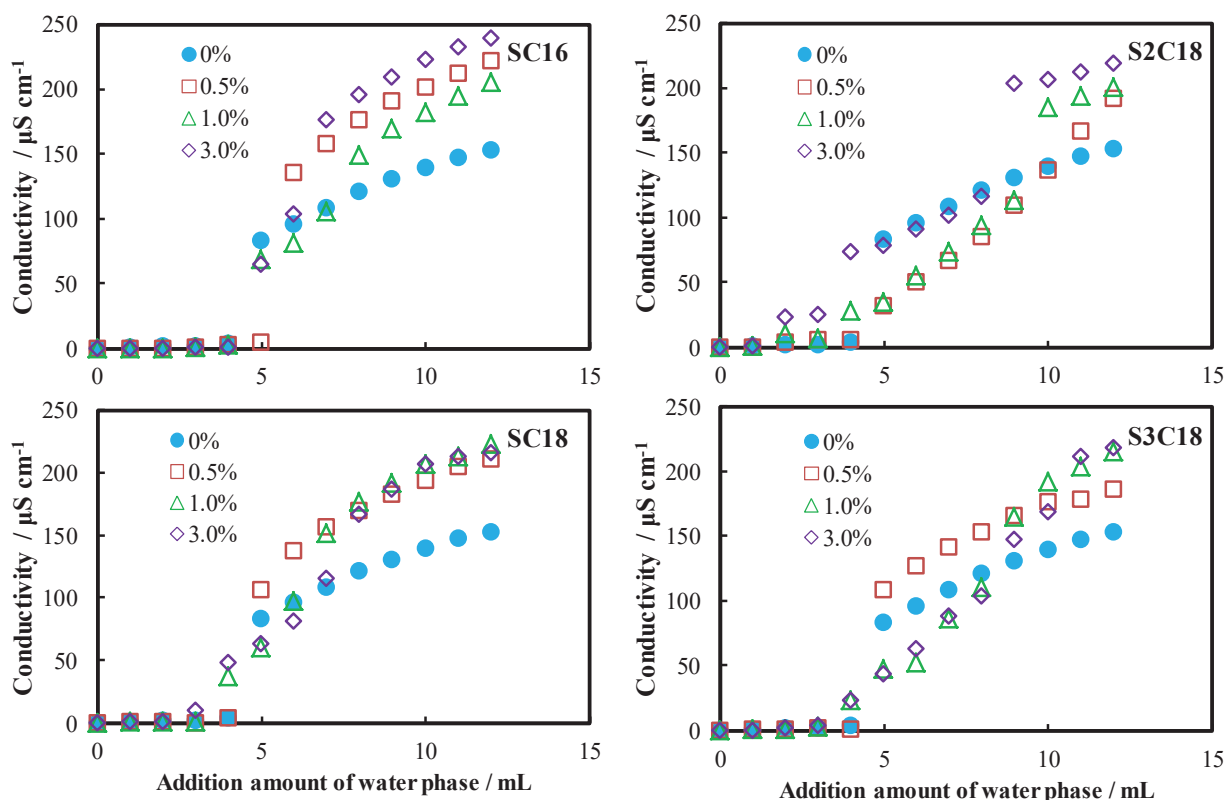


Figure 2.7 Effect of the amount of added water phase on the emulsion conductivity for various concentrations of SC12, SC18, S2C18, and S3C18.

エマルションの液滴が大きくなるなど、SC12 とほぼ同じ傾向を示した。しかし、ソルビタンエステル種とその濃度および水相の添加量を変化させた結果、エマルションの液滴径とその分布が SC12 に最適な界面活性剤であることが分かった。また、アルキル鎖長が長いほど、エステル化度が高いほど、すなわち疎水性が強いほど、エマルションの液滴径は大きくかつ多分散になる傾向があることも確認できた。

ソルビタンエステル量が多いと複合エマルションが形成され易くなる。これは、多分散な原因となり、エマルションの液滴の単分散化への障壁となる。さらに、S2C18 や S3C18 の添加量が多い場合、凝集や合一などが生じやすいために、形状も球形ではなくなる傾向となった。

2-3-5. エマルションからの粒子化と単離

油相に使用していた MEK は水に溶解するが、その溶解度は 2.23×10^5 mg/L であるため、12 mL の水相の添加では、O/W エマルションの液滴から完全に MEK を水相へ溶解させ、SAN を粒子化するには十分ではない。すなわち、SAN 粒子を得るためには、十

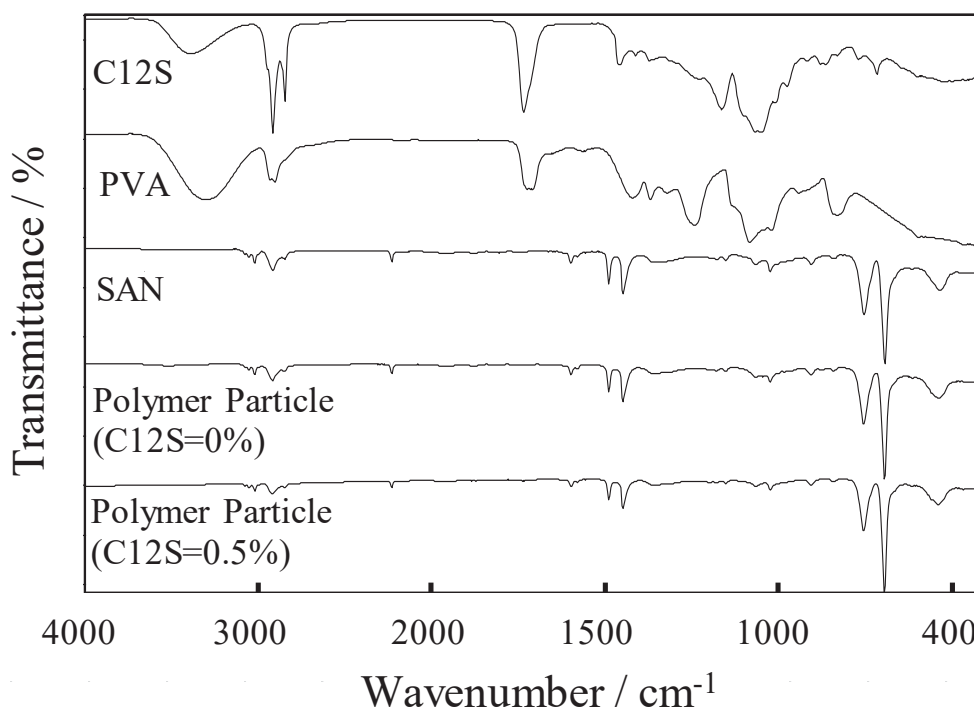


Figure 2.8 IR chart of SAN particles.

分な水をさらに加える必要がある。そこで、十分な水を加えた後、SAN 粒子を遠心分離で単離した。遠心分離で回収した SAN 粒子の平均収率は、約 70 wt%であった。ここで得た SAN 粒子は **Figure 2.8** の FT-IR から分かる通り、SAN であることを確認した。

2-3-6. ポリマー微粒子の粒子径変化と界面活性剤添加効果

Figure 2.9 および **Figure 2.10** は、固化した SAN 粒子の代表的な SEM 画像、および水中に再分散した SAN 粒子の粒度分布を示す。SC12 を用いずに調製した SAN 粒子は、1.2 μm と 4.2 μm にピークを持つことが分かる。しかも粒子の大部分は 4.2 μm の粒子径を持つことが確認できた。

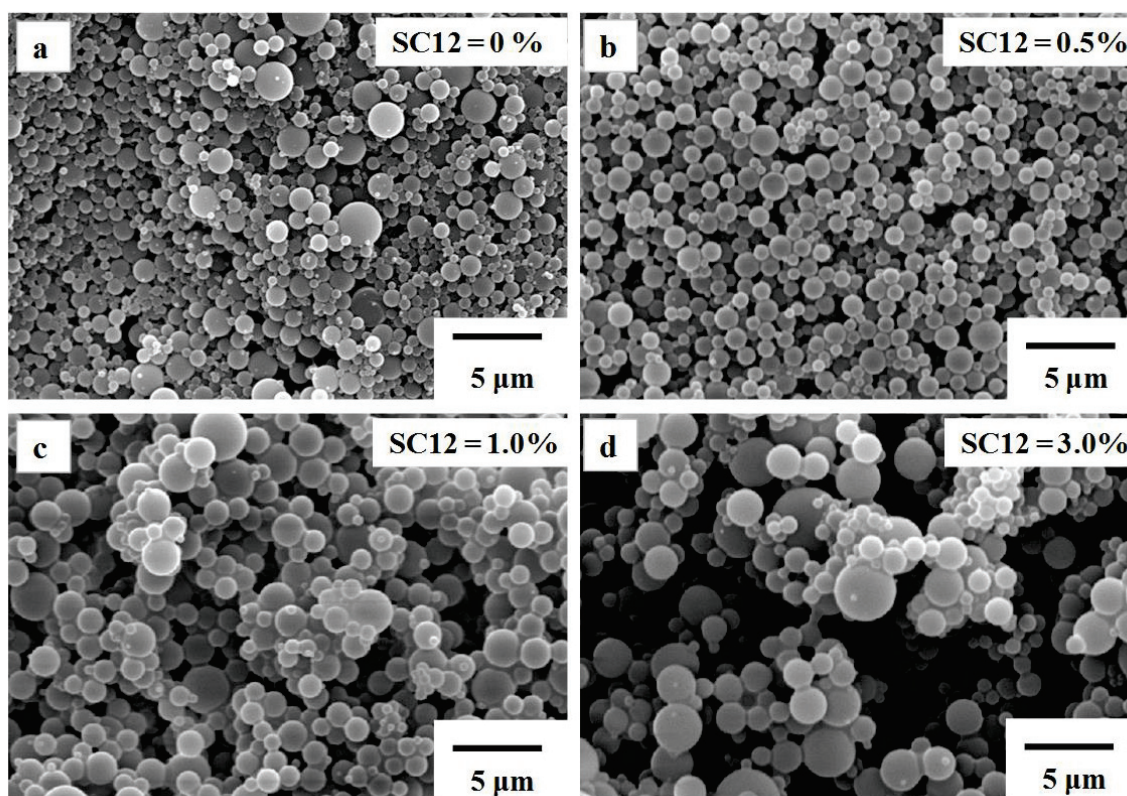


Figure 2.9 SEM micrographs of SAN particles at various SC12 concentrations.

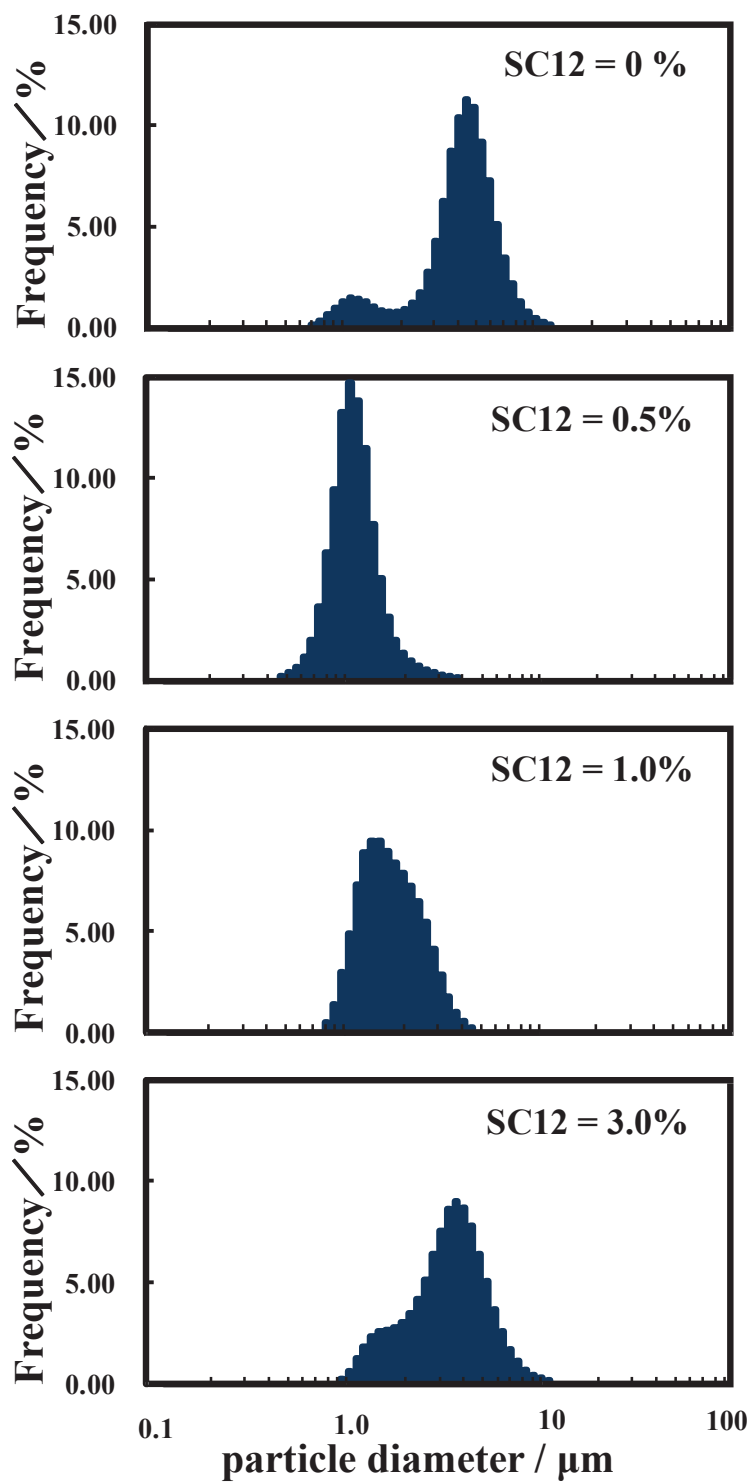


Figure 2.10 Size distribution of SAN particles at various SC12 concentrations.

SC12 を 0.5 wt% 添加すると、1.2 μm の粒子は大きく、4.2 μm の粒子は小さくなり、粒度分布の幅が狭くなった。

一方、SC12 の添加量を増加させると大きい粒子が生成し易くなり、粒度分布が大きい粒子径にシフトし、平均粒子径は大きくなった。これは、O/W エマルション同士の取り込み (**Figure 2.3 i, l**) による液滴径増大のためと考えられる。すなわち、粒子径は元の O/W エマルションの液滴径に依存することがわかった。したがって、O/W エマルションの液滴径を制御すれば望みの粒子径のポリマー粒子を作製することができる。

2-3-7. ポリマー微粒子形成における界面活性剤種の影響

SC12 の代わりに疎水性界面活性剤として、SC16、SC18、S2C18、S3C18 を用いて SAN 粒子を作製した。**Figure 2.11** および **Figure 2.12** には、各ソルビタンエステルを用いて調製した SAN 粒子の代表的な SEM 画像、およびその粒度分布を示した。

疎水性が高いソルビタンエステルほど、かつ、その添加量が多いほど、粒度分布は大きくなった。これは、**Figure 2.5**、**Figure 2.7** の導電率変化がなだらかだと粒度分布がブロードになることに反映される。0.5 wt% の低濃度での導電率変化は、SC12 が無い場合と同様、シャープな転相を示し、高濃度のソルビタンエステルでは緩やかな転相を示しつつ過剰な SC12 の存在が転相を抑制することも示している。類似な現象は、**Figure 2.12** の様な疎水性が高い界面活性剤系でも観察された。その緩やかな転相は、SAN 粒子の多分散性の結果における理由の一つと考えられる。S3C18 以外、0.5 wt% のソルビタンエステルを添加すると、大きな粒子が減る傾向があった。比較的均一な SAN 粒子を形成するにはソルビタンエステルの中で SC12 が最適であった。

ただし、汎用性の面から SAN 以外の別のポリマーを用いる場合、界面活性剤の最適化は必要である。例えば、PS に適用する場合は、SAN の持つニトリル基を持たない分、ポリマーとしての極性も低くなるので効果を発揮できる界面活性剤の種類や濃度の最適化は必要となるはずである。さらには、目標とする形状や粒子径がある場合は繊細なチューニングが必要になってくると考えられる。

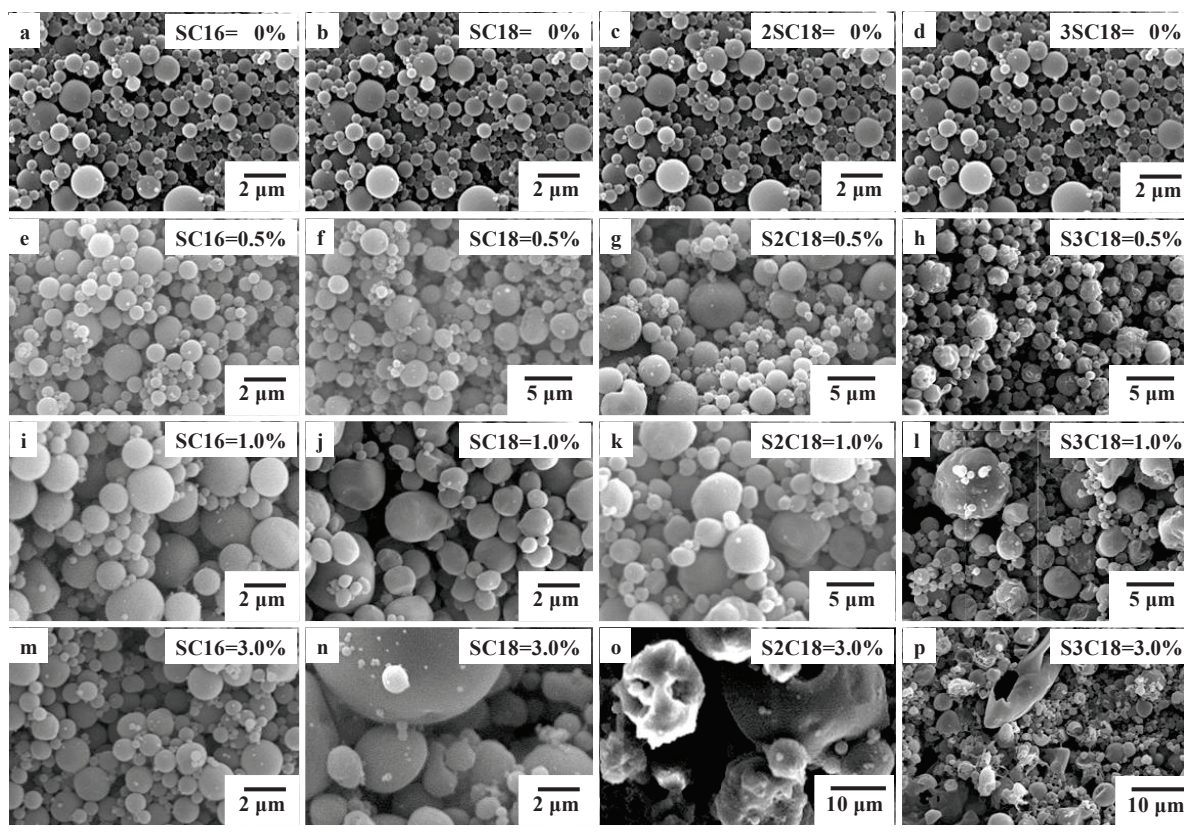


Figure 2.11 SEM images of SAN particles at various SC16, SC18, S2C18, and S3C18 concentrations.

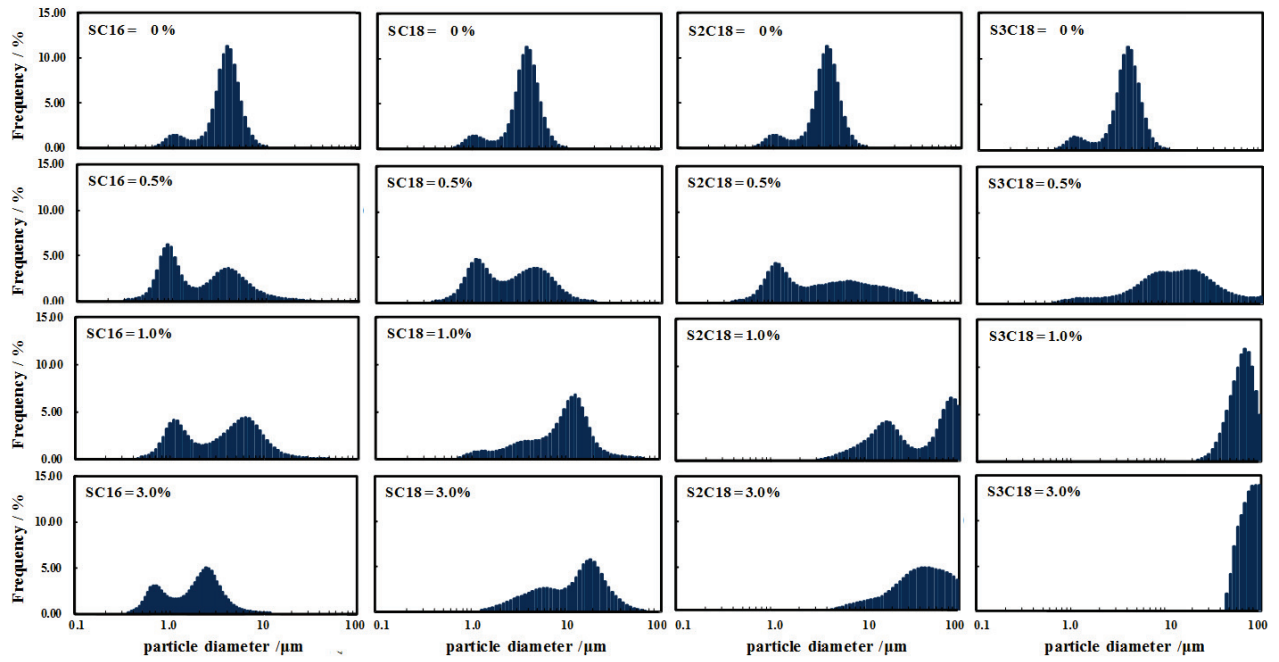


Figure 2.12 Size distribution of SAN particles at various SC16, SC18, S2C18, and S3C18 concentrations.

2-4. 結論

本章では、SAN の MEK 溶液に保護コロイドの PVA 水溶液を貧溶媒として添加することによって、W/O エマルションの液滴形成後、PVA 溶液の十分な添加により O/W エマルションに至る転相が進行していく中で SAN 粒子の析出を促すポリマー微粒子の調製プロセスが確立できた。

さらに、ソルビタン脂肪酸エステルを含む SAN の MEK 溶液中に保護コロイドとしての PVA 水溶液を添加するだけで、比較的シャープな粒度分布を持つ SAN 粒子を調製できることを実証できた。特に、油相に SC12 を 0.5 wt% 添加した条件では、生成した O/W エマルションやポリマー微粒子が極めてシャープな粒度分布を持ち、平均粒子径 1.2 μm の SAN 粒子を得た。しかもソルビタン脂肪酸エステル種によらず、0.5 wt% の添加量で粒子の微小化が可能である事が判明した。

ソルビタン脂肪酸エステルの添加量や疎水性の増加が、大きな粒子の形成を促すダブルピークの粒度分布を引き起こすことを確認した。これは、ソルビタン脂肪酸エステルの疎水性が強くなると O/W エマルションからの MEK の拡散が制御され、エマルション同士の合一から複合エマルションを形成し大きな粒子ができ易くなるため、粒度分布も多分散となり平均粒子径が大きくなってしまう。

また、転相プロセスにおいて、エマルションの状態変化を確認するため導電率測定により転相を判断し、さらに染着したエマルションを直接顕微鏡で観察することで得られた SAN 粒子の特性と転相状態での挙動や役割などを明白にした。

以上のことから、ポリマー微粒子調製プロセスの確立として、目的としていた特別な設備を使うことなく、エネルギーコストが低い簡便な方法により比較的均一で 0.5～50 μm の目標とする粒子径を持つ球状ポリスチレンアクリロニトリル (SAN) 粒子を調製することが可能となった。

2-5. References

1. D. Bais, A. Trevisana, R. Lapasin, P. Partal, C. Gallegos, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 546–556.
2. M.-A. Bolzinger, S. Briançon, Y. Chevalier, *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* **3** (2011) 463–478.
3. J. Hu, Z. Xiao, R. Zhou, Z. Li, M. Wang, S. Ma, *Flavour Fragr. J.* **26** (2011) 162–173.
4. D. Nagao, N. Anzai, Y. Kobayashi, S. Gu, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **298** (2006) 232–237.
5. A. Overbeek, F. Bückmann, E. Martin, P. Steenwinkel, T. Annable, *Prog. Org. Coat.* **48** (2003) 125–139.
6. L. N. Butler, C. M. Fellows, R. G. Gilbert, *Progress in Organic Coatings.* **53** (2005) 112–118.
7. J. Kreuter, R. N. Alyautdin, D. A. Kharkevich, *Brain Research.* **674** (1995) 171–174.
8. C. Bergemann, D. M.-Schulte, J. Oster, L. a` Brassard, A.S. Lübbe, *J. Magn. Magn. Mater.* **194** (1999) 45–52.
9. C. Dubernet, *Thermochimica Acta.* **248** (1995) 259–269.
10. M. Fresta, G. Cavallarot, G. Giammonat, E. Wehrli, G. Puglisi, *Biomateriok.* **17** (1996) 751–758.
11. G. Crotts, T. G. Park, *J. Controlled Release.* **35** (1995) 91–105.
12. D. C. Hyun, *Polymer.* **74** (2015) 159–165.
13. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 397–405.
14. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *Polymer.* **46** (2005) 10092–10101.
15. K. Y. Win, S.-S. Feng, *Biomaterials.* **26** (2005) 2713–2722.
16. F. Danhier, E. Ansorena, J. M. Silva, R. Coco, A. L. Breton, V. Préat, *J. Controlled Release.* **161** (2012) 505–522.
17. J. M. Chan, L. Zhang, K. P. Yuet, G. Liao, J.-W. Rhee, R. Langer, O. C. Farokhzad, *Biomaterials.* **30** (2009) 1627–1634.
18. M. Grassi, I. Colombo, R. Lapasin, *J. Control. Release.* **68** (2000) 97–113.
19. R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *J. Chromatogr. A.* **1357** (2014) 36–52.
20. K. Kitahara, I. Yoshihama, T. Hanada, H. Kokuba, S. Arai, *J. Chromatogr. A.* **1217** (2010) 7249–7254.
21. D. G. Deutsch, E. T. Mertz, *Science.* **170** (1970) 1095–1096.

22. P. Cuatrecasas, *J. Biol Chem.* **245** (1970) 3059–3065.
23. C. E. Reese, S. A. Asher, *J. Colloid Interface Sci.* **248** (2002) 41–46.
24. E. Mine, M. Hirose, D. Nagao, Y. Kobayashi, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **291** (2005) 162–168.
25. D.-X. Hao, F.-L. Gong, G.-H. Hu, J.-D. Lei, G.-H. Ma, Z.-G. Su, *Polymer.* **50** (2009) 3188–3195.
26. S. Senel, S. T. Çamli, M. Tuncel, A. Tuncel, *J. Chromatogr. B.* **769** (2002) 283–295.
27. B. W. Brooks, Suspension polymerization processes. *Chem. Eng. Technol.* **33** (2010) 1737–1744.
28. H. Ishii, N. Kuwasaki, D. Nagao, M. Konno, *Polymer.* **77** (2015) 64–69
29. G. H. Ma, Z. G. Su, S. Omi, D. Sundberg, J. Stubbs, *J. Colloid Interface Sci.* **266** (2003) 282–294.
30. S. Gu, T. Kondo, E. Mine, D. Nagao, Y. Kobayashi, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **279** (2004) 281–283.
31. S. Gu, J. Onishi, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **289** (2005) 419–426.
32. X. Yuan, D. Huo, Q. Qian, *J. Colloid Interface Sci.* **346** (2010) 72–78.
33. M. Ratanajanchai, D. H. Lee, P. Sunintaboon, S.-G. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **415** (2014) 70–76.
34. S. C. Thickett, R. G. Gilbert, *Polymer.* **48** (2007) 6965–6991.
35. H. Ishii, M. Ishii, D. Nagao, M. Konno, *Polymer.* **55** (2014) 2772–2779.
36. J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) 1283–1346.
37. J.-W. Kim, J.-Y. Ko, J.-B. Jun, I.-S. Chang, H.-H. Kang, K.-D. Suh, *Colloid Polym. Sci.* **281** (2003) 157–163.
38. A. J. Paine, *J. Colloid Interface Sci.* **138** (1990) 157–169.
39. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 397–405.
40. S. Wang, K. Yue, L. Liu, W. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **389** (2013) 126–133.
41. W. L. Zhang, S. H. Piao, H. J. Choi, *J. Colloid Interface Sci.* **402** (2013) 100–106.
42. E. B.-Lami, J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.* **197** (1998) 293–308.
43. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *Polymer.* **46** (2005) 10092–10101.
44. Z.-S. Xu, Z.-W. D, X.-X. Hu, L. Li, C.-F. Yi, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **43** (2005)

2368–2376.

45. G.Li.; X.Yang, B. Wang, J. Wang, X. Yang, *Polymer*. **49** (2008) 3436–3443.
46. X. Yang, L. Chen, B. Huang, F. Bai, X. Yang, *Polymer*. **50** (2009) 3556–3563.
47. M. Seo, Z. Nie, S. Xu, M. Mok, P. C. Lewis, R. Graham, E. Kumacheva, *Langmuir*. **21** (2005) 11614–11622.
48. J.M. Köhler, L. Abahmane, J.Wagner, J. Albert, G. Mayer, *Chem. Eng. Sci.* **63** (2008) 5048 – 5055.
49. A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, D. A. Weitz, *Science*. **308** (2005) 537–541.
50. T. Nakashima, M. Shimizu, M. Kukizaki, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **45** (2000) 47–56.
51. G. H. Ma, Z. G. Su, S. Omi, D. Sundberg, J. Stubbs, *J. Colloid Interface Sci.* **266** (2003) 282–294.
52. D.-X. Hao, F.-L. Gong, G.-H. Hu, J.-D. Lei, G.-H. Ma, Z.-G. Su, *Polymer*. **50** (2009) 3188–3195.
53. R. Liu, G. H. Ma, F.-T. Meng, Z.-G. Su, *J. Control. Release*. **103** (2005) 31–43.
54. P. B. O’Donnell, J. W. McGinity, *Advanced Drug Delivery Reviews*. **28** (1997) 25–42.
55. R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.* **100–102** (2003) 503–546.
56. J. M. Chan, L. Zhang, K. P. Yuet, G. Liao, J.-W. Rhee, R. Langer, O. C. Farokhzad, *Biomaterials*. **30** (2009) 1627–1634.
57. H. Jeffery, S. S. Davis, D. T. O’Hagan, *Int. J. Pharm.* **77** (1991) 169–175.
58. I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, *J. Control. Release*. **99** (2004) 271–280.
59. K. Suzuki, *New Food Industry*. **38** (1996) 49–57.
60. K. Ogino, M. Abe, H. Nishino, *J. Fuel Soc. Jpn.* **67** (1988) 167–171.
61. K. Ogino, M. Abe, *SUT Bulletin*. **2** (1990) 12–24.
62. S. Komura, *Ekisho*. **10** (2006) 8–24.
63. M. Abe, H. Sakai, K. Nishiyama, *Mater. Technol.* **20** (2002) 20–27.
64. M. Abe. *Journal of the Institute of Electrostatics Japan*. **30** (2006) 252–257.
65. S. Takahashi, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **88** (2015) 312–320.
66. S. Yamaguchi, M. Hyakutake, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **39** (1990) 180–183.
67. K. Imai, *Technical report of the Technological University of Nagaoka*. **1** (1980) 67–69.
68. R. Miyoshi, T. Nakanishi, *Journal of Human Environmental Engineering*. **2** (2000) 72–73.

69. E. Nagai, *Kobunshi*. **7** (1958) 371–375.
70. F. O. Opawale, D. J. Burgess, *J. Colloid Interface Sci.* **197** (1998) 142–150.
71. L. J. Peltonen, J. Yliruusi, *J. Colloid Interface Sci.* **227** (2000) 1–6.
72. W. Liu, D. Sun, C. Li, Q. Liu, J. Xu, *J. Colloid Interface Sci.* **303** (2006) 557–563.
73. S. Tsukiyama, A. Takamura, *YakugakuZasshi*. **93** (1973) 875–880.
74. H. Ino, K. Tabei, M. Fujishige, M. Hozawa, *The Society of Chemical Engineers, Japan*. **20** (1994) 423–430.
75. S. Noro, A. Takamura, S. Ando, M. Koishi. *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **51** (1978) 341–347.
76. H. Arai, K. Shinoda, *J. Chem. Soc. Jpn.* **86** (1965) 299–301.
77. E. Ruckenstein, *Langmuir*. **4** (1988) 1318–1321.
78. S. Komura, *Ekisho*. **10** (2006) 8–23.
79. T. Suzuki, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **77** (2004) 462–469.
80. T. Suzuki, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* **44** (2010) 103–117.