

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

4-1. 研究目的

粒子径が数十 nm～数百 μm のポリマー粒子は、化粧品改質剤[1-3]、トナー用添加剤[4]、塗料[5-6]、医療用診断試験剤[7-9]、ドラッグデリバリー[10-19]、液体クロマトグラフィーやカラム充填剤[20-23]などの基材として用いることができるためとても魅力的である。これらの用途では、ポリマー粒子の粒子径および粒度分布を制御することが重要であり、比較的単分散で望みの粒子径の合成法が過去数十年にわたって開発されている[24-33]。また、高分子の溶液に貧溶媒を加え、良溶媒を蒸発させることで自己組織化による相分離構造を持つポリマー微粒子を得る方法（Self-Organized Precipitation (SORP) method）なども新規な合成法として、活発に報告されている[34-39]。その中でも中空粒子は、空孔内に目的の化合物を充填することで様々な化合物を運ぶことができる機能性粒子として注目度が高い。中空、コア-シェル、ヤヌス粒子などの不均一なポリマー粒子は、新しい形態と潜在的な用途のために近年徹底的に研究されている[40-55]。中空ポリマー粒子は、基材ポリマーおよびテンプレートを含むハイブリッドコア-シェル粒子が予め調製され、その後、テンプレート粒子を有機溶媒で溶解あるいは、高温で燃焼することで基材ポリマー粒子から除去され、中空構造を得るテンプレート法により調製されることが一般的である[56-60]。中でも有機ビーズテンプレート法、エマルジョンテンプレート法、噴霧分解法、静電噴霧法など [61-65] があり、特にポリスチレンビーズをテンプレートとした有機ビーズテンプレート法は、粒子径の制御が容易で非常にシャープな粒度分布を得ることができる有益な方法である。しかし、課題としてテンプレートの除去が必要で操作が煩雑となり、除去する際に外側の基材ポリマーのシェルが変形しやすい。したがって、様々な分野での中空粒子の発展には、より効率的な中空粒子調製方法の技術開発が必要となる。特に形態制御された機能性微粒子の中でも多孔構造を持つ中空粒子はドラッグデリバリーなどの医薬医療分野において応用範囲が広く、魅力的な素材である。

第II章[39]では、比較的シャープな粒度分布を持つ球状ポリスチレンアクリロニトリル共重合体 (SAN) 粒子を調製するために、W/O エマルジョンから O/W エマルジョンへの転相と油相の MEK が水に拡散することを利用して SAN 粒子を油相の MEK から析出させる簡便で低エネルギーの調製方法を示した。

本章では、多孔質ポリマー粒子を簡便に実現するために開発された転相法を提案した。**Figure 4.1** に示すように、第II章のポリマー微粒子調製プロセスでは、ポリマーが O/W エマルションの球状油滴に均一に溶解するため、球状ポリマー粒子のみを生成する (**Figure 4.1A**)。半球状または多孔質の粒子 (**Figure 4.1B** および **4.1C**) などの非球形粒子を調製するためには、油滴内にポリマーの不均一な分布を形成しなければならない。このような不均一な分布を実現するために、O/W エマルションの油相としてポリマーの良溶媒と貧溶媒の混合溶媒を使用することを示した。油滴中の良溶媒と貧溶媒間の相分離は非球形ポリマー粒子を得るために重要であり、良溶媒に水溶性有機溶媒を、貧溶媒に不溶性有機溶媒を選択した。W/O エマルションから O/W エマルションへの転相に必要な水相の添加は、水溶性溶媒と不溶性溶媒との間の疎水性の差を増すことが予想され、2つの溶媒の組み合わせは相分離を誘発すると考える。すなわち、転相プロセスにおいて水の摂取により水溶性溶媒の疎水性が低下し、2つの有機溶媒間の相分離の促進が期待される。この微粒子調製プロセスを利用して多孔質 SAN 粒子を調製し、貧溶媒および SAN 濃度が粒子形態にどのように影響するかを調べた (**Figure 4.1**)。

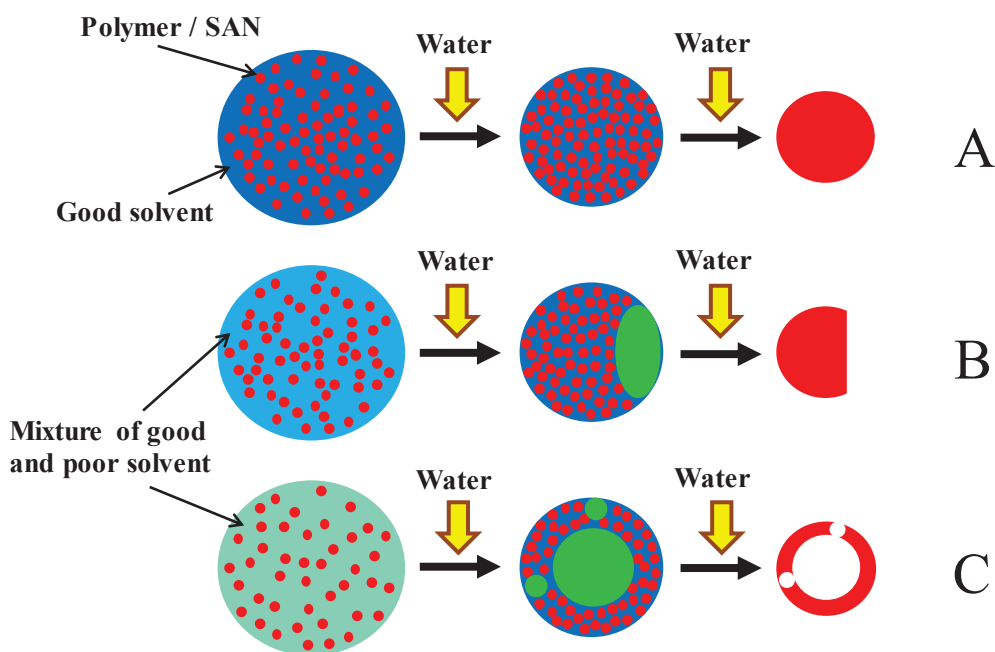


Figure 4.1 Schematic of the formation mechanism of spherical poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) particles with heterogeneous structures.

4-2. 実験方法

4-2-1. 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体 (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。SAN の貧溶媒としてはメチルシクロヘキサン (MCH) (和光純薬工業 (株) 製、特級試薬) およびヘキサン (HX) (和光純薬工業 (株) 製、特級試薬) を用いた。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。

4-2-2. エマルジョンと SAN 粒子の形成

油相は、SAN、染料をそれぞれ 5.0 wt%MEK ストック溶液に調製した。目的の溶液濃度条件に応じて、各 MEK 溶液、貧溶媒として MCH あるいは HX を所定量測り取り、室温下で溶液調製を行った。ほとんどの実験では、SAN 濃度を 1.0 wt%と固定している。ただし、目的の溶液に 2.0 wt%より高い SAN 濃度が必要な場合、SAN の 10.0 wt%MEK 溶液を調製して使用した。MEK と MCH の組み合わせで SAN の溶解性について調べた結果、SAN 濃度を 5.0 wt%とした場合、MCH : MEK=~4 : 6 までは溶解したが、MCH : MEK > 5 : 5 では溶解せず白濁した。したがって、W/O エマルジョンの転相による SAN 粒子の調製は、MCH : MEK < 4 : 6 で行った。また、MEK と HX の組み合わせで SAN の溶解性について調べた結果、SAN 濃度を 5.0 wt%とした場合、HX : MEK=~2 : 8 までは溶解したが、HX : MEK > 3 : 7 では SAN は溶解せず白濁した。したがって、W/O エマルジョンの転相による SAN 粒子の調製は、HX : MEK < 3 : 7 で行った。そして、各 MEK 溶液を所定量測り取り目的の溶液を室温下で調製した (20 g)。

一方、水相としては、5.0 wt% PVA 水溶液を用いた[39]。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 4.2** 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 20.0 g に 5.0 wt%の PVA 水溶液 4 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を含むエマルシ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、エマルシ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 4.2**に示す。

溶液の混合は、東京理化学器械製撹拌機 NZ-1100 を使い 700 ± 20 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 粒子溶液に同量のイオン交換水を加え、コクサン社製 H-2000B を用いて 10,000 rpm、10 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。

4-2-3. エマルション、SAN粒子の特性

エマルシ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。エマルションや 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。エマルションの転相は、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 にてエマルション溶液の電気伝導率測定から調べた。エマルションの形成や転相時の連続的な粘度変化は、富士工業製卓上型粘度計 FCV-100 (低粘度仕様)により測定した。その際、水相を極微量の一定速度での送液は、KDS 社製シリンジポンプ K-DS-100 を用いた。

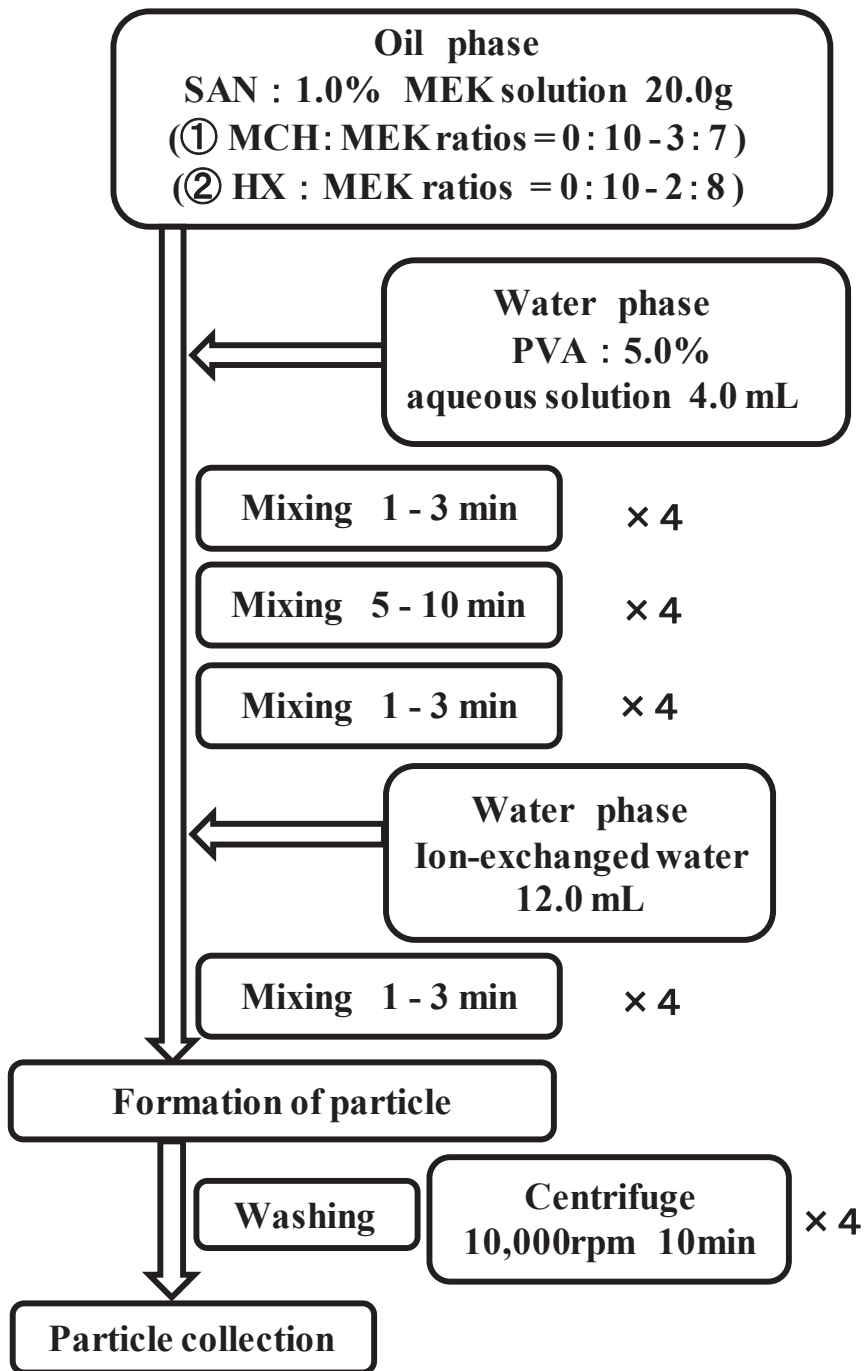


Figure 4.2 Flow chart describing SAN particle preparation.

4-3. 結果と考察

4-3-1. エマルション液滴に対する貧溶媒の影響

球状以外の粒子を得るためには、Figure 4.1B および C に示す様に、O/W エマルションの油滴中で混合溶媒の相分離が起き SAN を不均一に分布させることが必要である。そのための必要な条件は、①MEK と混和すること、②SAN の貧溶媒であること、さらに③水に不溶であることである。様々な溶媒について検討した結果、メチルシクロヘキサン (MCH) とヘキサン (HX) が適性であると判断した。

MCH や HX を含まない系[39]では、SAN の MEK 溶液に PVA 水溶液を加えると W/O エマルションから O/W エマルションへ転相した。そこで、先ず転相におよぼす MCH 添加量の影響を導電率測定から調べた。Figure 4.3 に示すように、導電率は、MCH 添加量すなわち $\text{MCH} : \text{MEK (比)} = R$ に関わらず、PVA 水溶液の添加量が 20 mL で急激に上昇した。同様に転相におよぼす HX 添加量の影響も調べたところ、Figure 4.4 に示すように同様の結果が得られた。したがって、W/O エマルションから O/W エマルションへの転相挙動は MCH 添加量および HX 添加量には依存せず、PVA 水溶液の添加量に依存することがわかった。

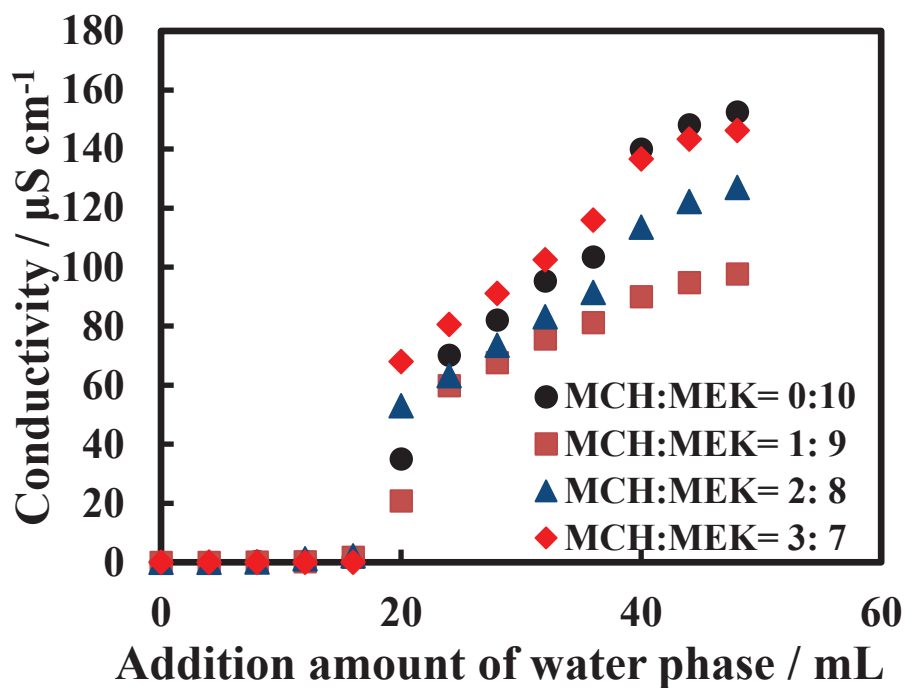


Figure 4.3 Effect of amount of added water phase on the emulsion conductivity for various methylcyclohexane (MCH):methyl ethyl ketone (MEK) ratios.

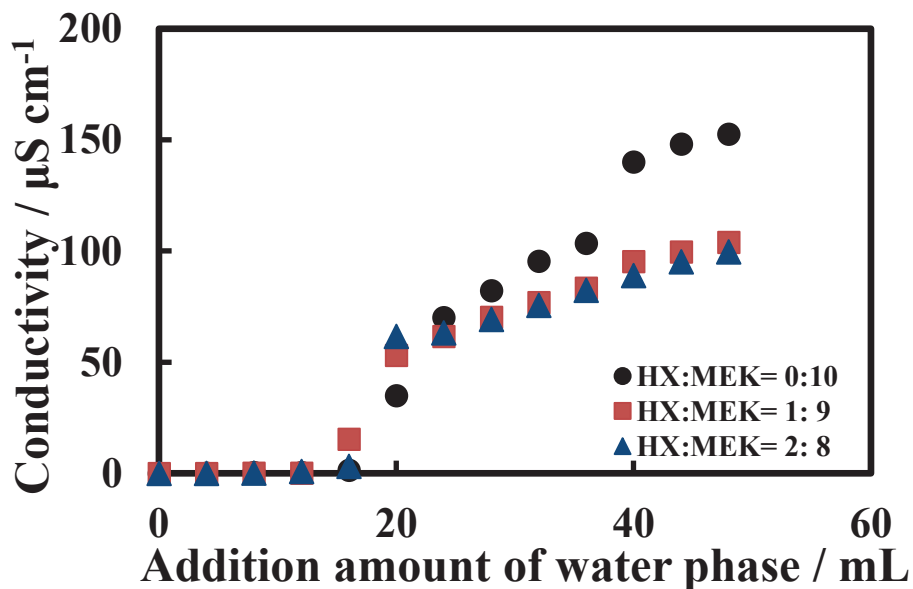


Figure 4.4 Effect of amount of added water phase on the emulsion conductivity for various hexane (HX):methyl ethyl ketone (MEK) ratios.

4-3-2. エマルション液滴形成と初期粘度挙動

4-3-2-1. 貧溶媒をメチルシクロヘキサンとした場合

転相プロセスの観察中、導電率が急激に上昇するかなり前段階で、エマルション溶液の粘度が上昇していることに気付いた。Figure 4.5 に、エマルション粘度の PVA 水溶液の水相添加量依存性を示す。Figure 4.5 から貧溶媒である MCH がない場合と比べ、MCH を加えた $R=1:9$ や $2:8$ の時に大きく粘度が上昇した。

特に $R=1:9$ では粘度の上昇が最大となった。粘度上昇は水相添加量で 4~6 mL 付近で起こり、W/O エマルション形成初期の不安定な溶液で観測された。この粘度上昇は、おそらく MEK が W/O エマルション中に拡散する過程で水相と油相の間に存在する PVA の溶存状態が広がった状態に変化したためと思われる。

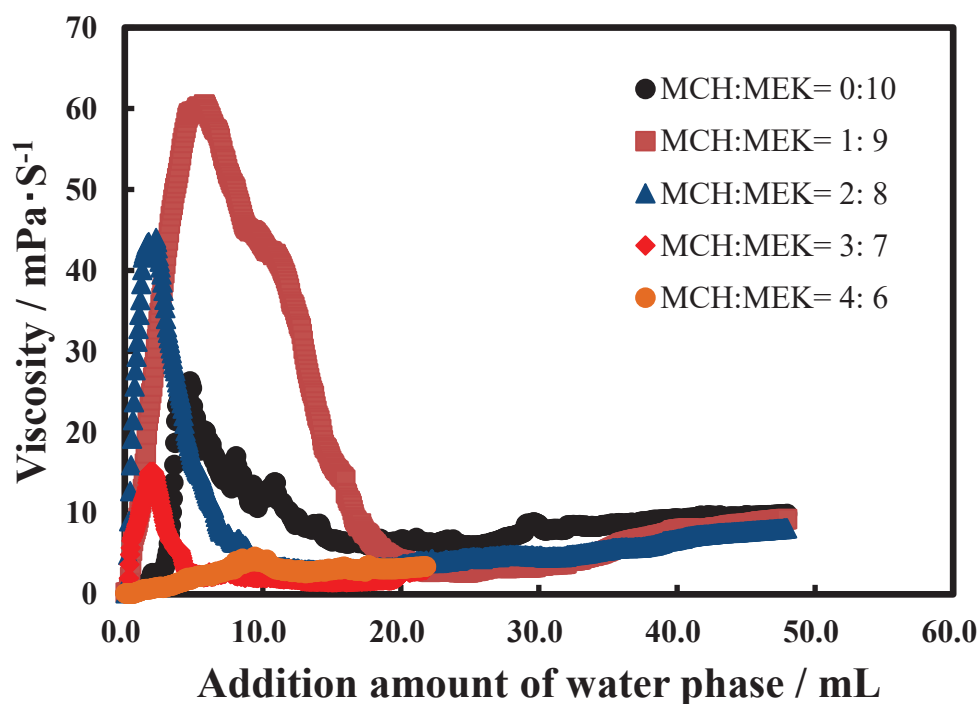


Figure 4.5 Effect of amount of added water phase on the emulsion viscosity for various methylcyclohexane(MCH) : methyl ethyl ketone(MEK) ratios

Figure 4.6 には、 $R=0:10\sim4:6$ において W/O エマルジョン形成初期段階で得られた最大の粘度値をプロットし、その際の PVA の溶存状態を予想し、照らし合わせてみた。油相に SAN がある場合、水相中の PVA の溶存状態は $R=1:9$ で最大の広がりを持ち、MCH 量が増えるとともに縮まるようになっていくと考えられる。

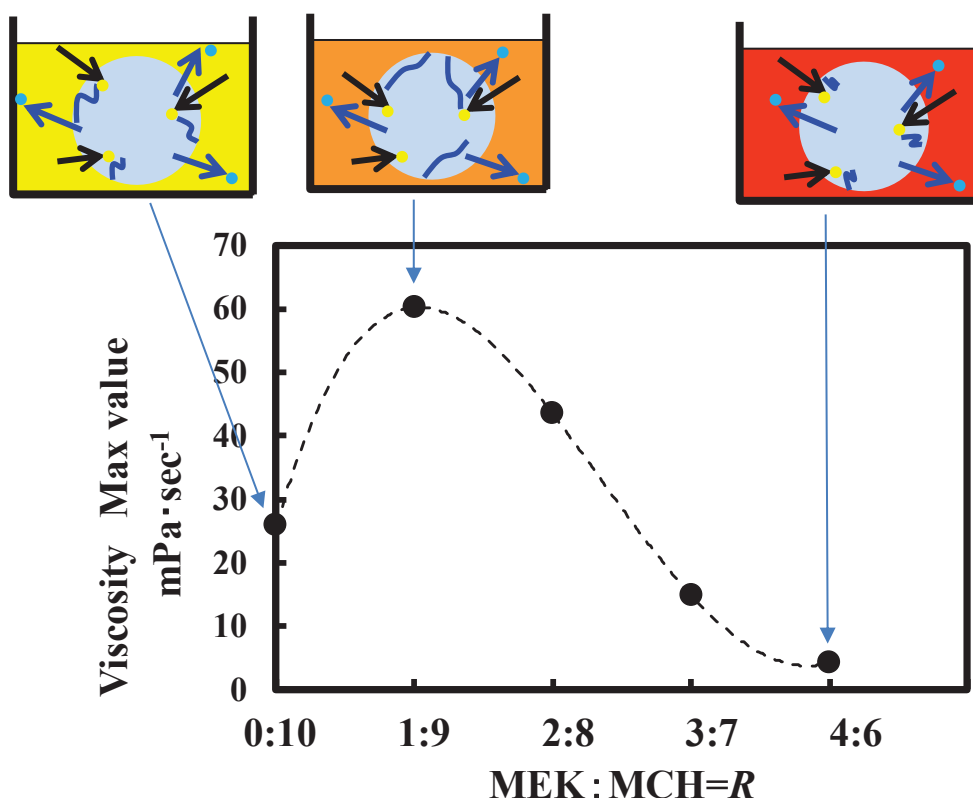


Figure 4.6 Maximum value of emulsion viscosity for various methylcyclohexane(MCH) : methyl ethyl ketone(MEK) ratios.

次に、SANを添加しない条件で形成されたエマルジョンの液滴の顕微鏡画像を Figure 4.7 に示す。SANを添加している系と比べて、エマルジョンの液滴の形成状態が顕著に異なることが分かった。 $R=0:10$ や $1:9$ では、O/W エマルジョン液滴が生成し難く、逆に $R=2:8$ や $3:7$ では、生成し易いことが確認できた。このことは、SANがエマルジョン滴形成に影響をおよぼすことがわかった。

一方、SANがなくてもMCH添加量が多いとエマルジョンを形成した。SANを含まない系の粘度変化を Figure 4.8 に示す。ここでは、 $R=2:8$ の系で、極端に粘度が高く

なった。やはり、粘度上昇は SAN を含む時と同様、水相添加量で 4~6 mL の W/O エマルション形成初期で観測された。この粘度上昇は、おそらく MEK が W/O エマルション中に拡散する過程で水相と油相の間に存在する PVA の溶存状態が広がった状態に変化したためと思われる。

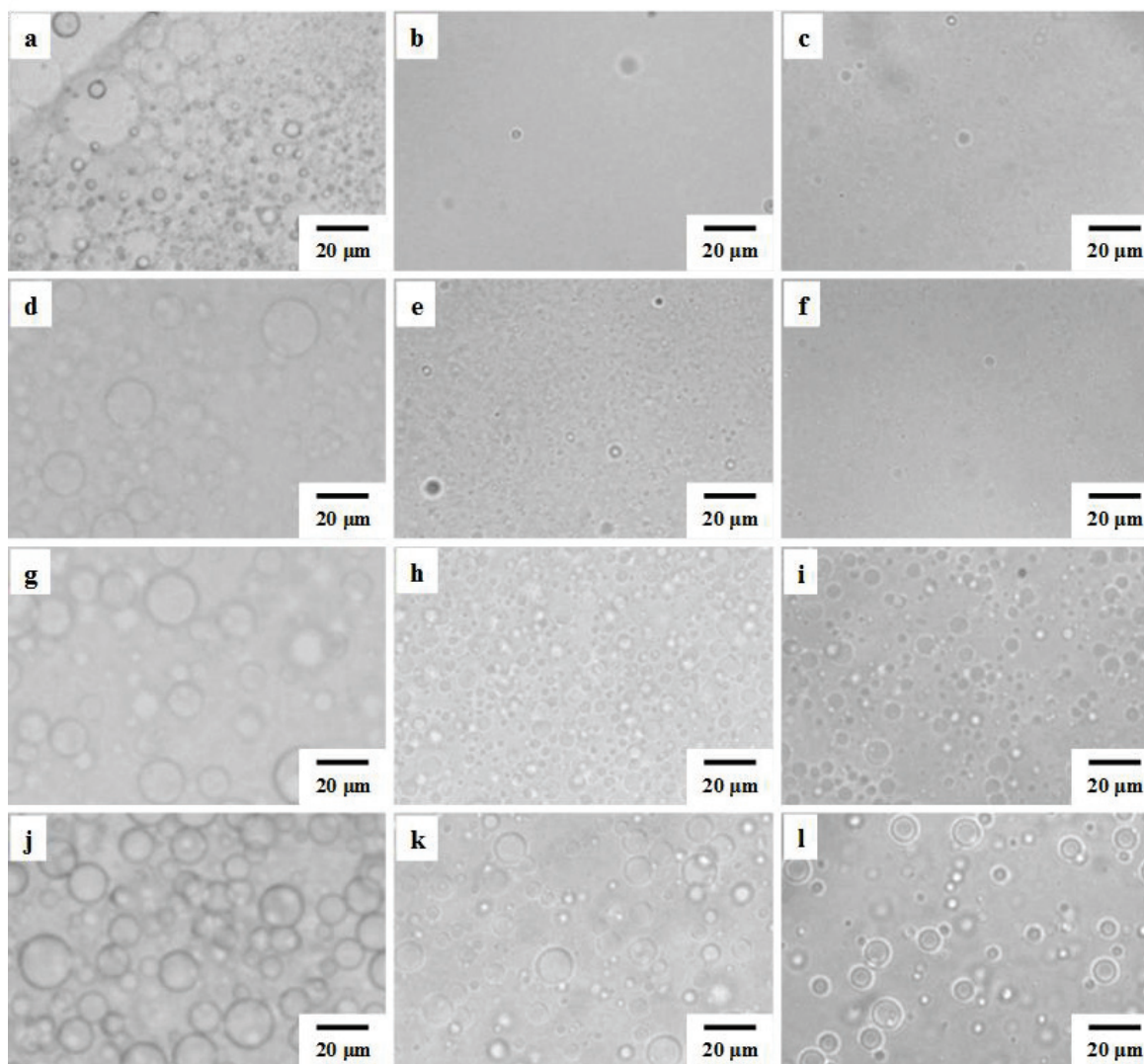


Figure 4.7 Micrograph of emulsion droplets at MCH system without SAN.

a; MCH:MEK=0:10, PVA=16mL b; MCH:MEK=0:10, PVA=32mL c; MCH:MEK=0:10, PVA=48mL
d; MCH:MEK= 1:9, PVA=16mL e; MCH:MEK= 1:9, PVA=32mL f; MCH:MEK= 1:9, PVA=48mL
g; MCH:MEK= 2:8, PVA=16mL h; MCH:MEK= 2:8, PVA=32mL i; MCH:MEK= 2:8, PVA=48mL
j; MCH:MEK= 3:7, PVA=16mL k; MCH:MEK= 3:7, PVA=32mL l; MCH:MEK= 3:7, PVA=48mL

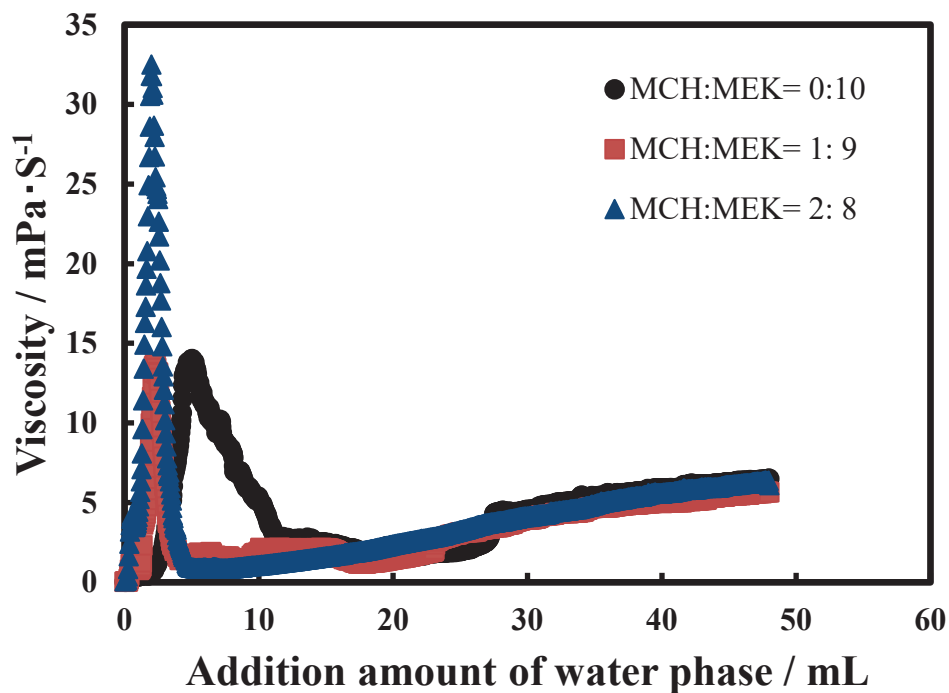


Figure 4.8 Effect of amount of added water phase on the emulsion viscosity for various methylcyclohexane (MCH):methyl ethyl ketone (MEK) ratios without SAN.

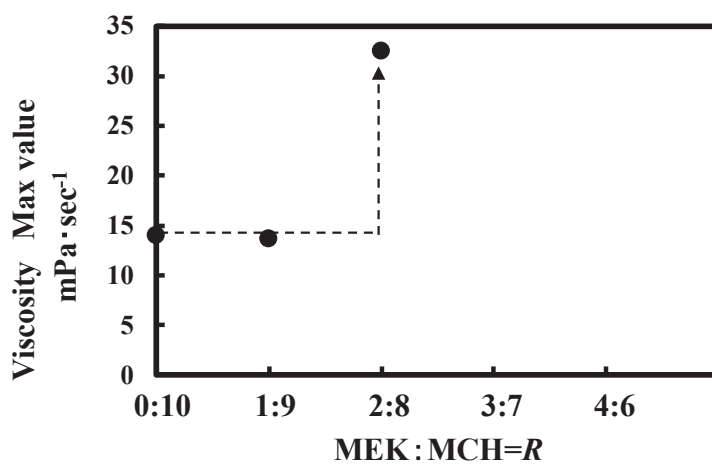


Figure 4.9 Maximum value of emulsion viscosity for various methylcyclohexane(MCH) : methyl ethyl ketone(MEK) ratios without SAN.

Figure 4.6 と同様に Figure 4.8 から $R=0:10\sim 2:8$ において測定した最大の粘度値を抜き出しプロット (Figure 4.9) したところ、 $R=1:9$ までの MCH 比率が少ない状態、すなわち、エマルジョン形成し難かった条件では粘度最大値は約 $15\text{mPa}\cdot\text{sec}^{-1}$ と低い値であった。しかし、 $R=2:8$ になると粘度が約 $35\text{mPa}\cdot\text{sec}^{-1}$ くらいまで上昇した。この結果は、エマルジョン形成初期段階において水相と油相間で MEK や水の移動が PVA の吸着状態を大きく変化させたことによるものと考えられる。この粘度変化は、この後の O/W エマルジョン形成およびそれ以降の粒子化まで大きく影響すると考えられた。

また、PVA 水溶液を 48 mL 添加した後の透過率を測定したところ、極端に粘度が高くなった挙動を示した $R=2:8$ では外観も白濁し、透過率は 0.03% と極めて低くなった (Figure 4.10)。このことは、SAN がなくても MCH 添加量が多ければ安定化なエマルジョンを生成することを示唆している。

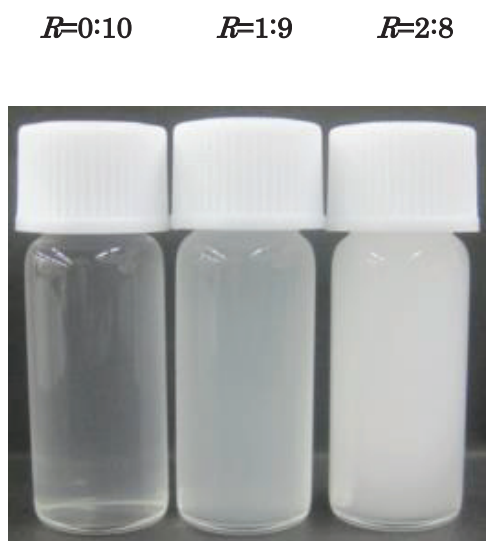


Figure 4.10 O/W emulsion for various MCH : MEK ratios without SAN.

4-3-2-2. 貧溶媒をヘキサンとした場合

次に貧溶媒を HX とした場合、MCH の場合と同様に、油相に水相を添加する初期段階で粘度が上昇した (Figure 4.11)。MCH の場合と同様に $R=1:9$ と $2:8$ の系で粘度が大きく上昇し、特に $R=1:9$ では大きな粘度上昇が観られた。この粘度上昇もおそらく HX が W/O エマルジョン中に拡散する過程で水相と油相の間に存在する PVA が広がった状態に変化したためと思われる。

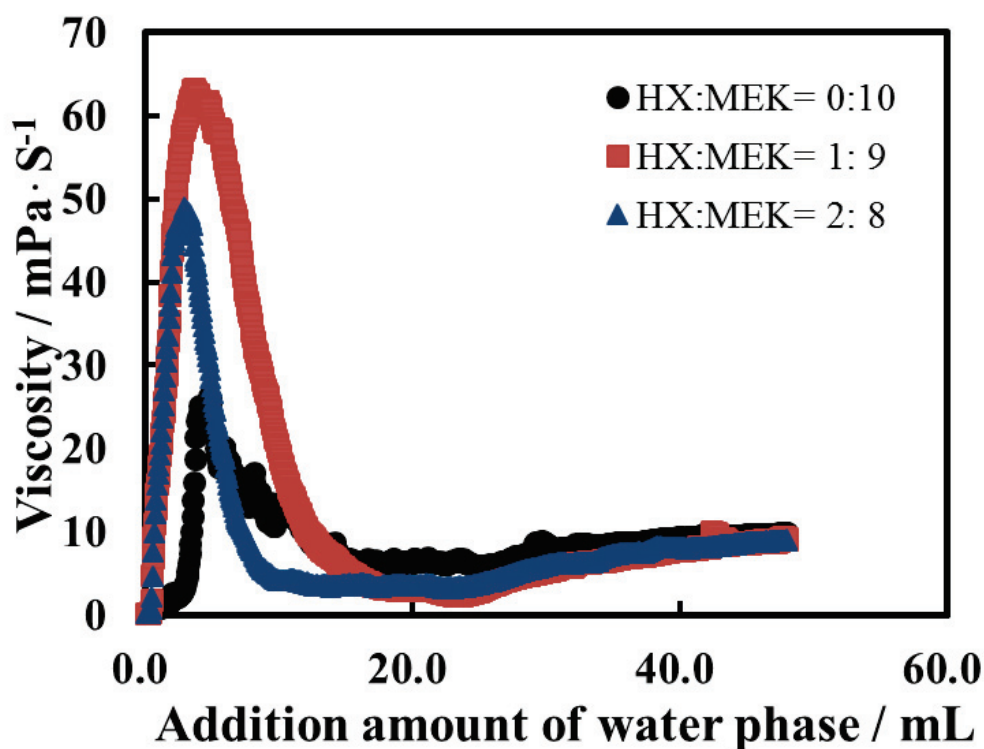


Figure 4.11 Effect of amount of added water phase on the emulsion viscosity for various hexane(HX) : methyl ethyl ketone(MEK) ratios

それぞれ、 $R=0:10\sim 2:8$ において測定した最大の粘度値をプロット (Figure 4.12) したところ、MCH 系と同様に水相中の PVA の溶存状態は $R=1:9$ で最大の広がりを持ち、MCH 量が増えるとともに縮まる傾向が得られた。

次に、SAN を添加しない条件で形成されたエマルジョンの液滴の顕微鏡画像を Figure 4.13 に示す。MCH の場合に比べ、エマルジョンの液滴の形成状態が異なることがわかった。MCH 量が増えるほど O/W エマルジョンは生成し易かったが、HX では生成し難かった。

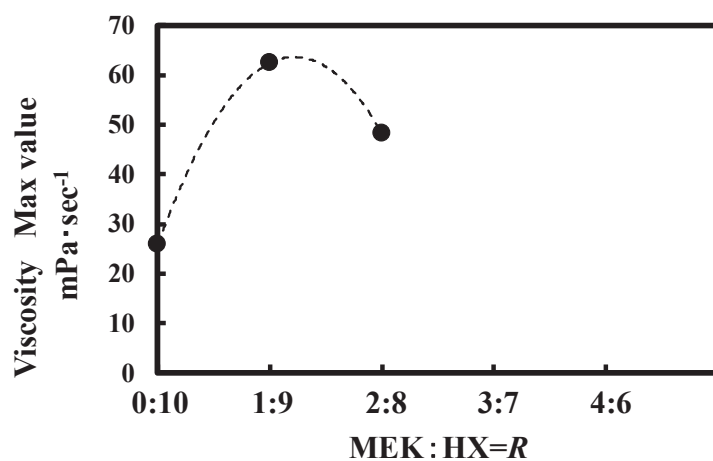


Figure 4.12 Maximum value of emulsion viscosity for various hexane(HX) : methyl ethyl ketone(MEK) ratios.

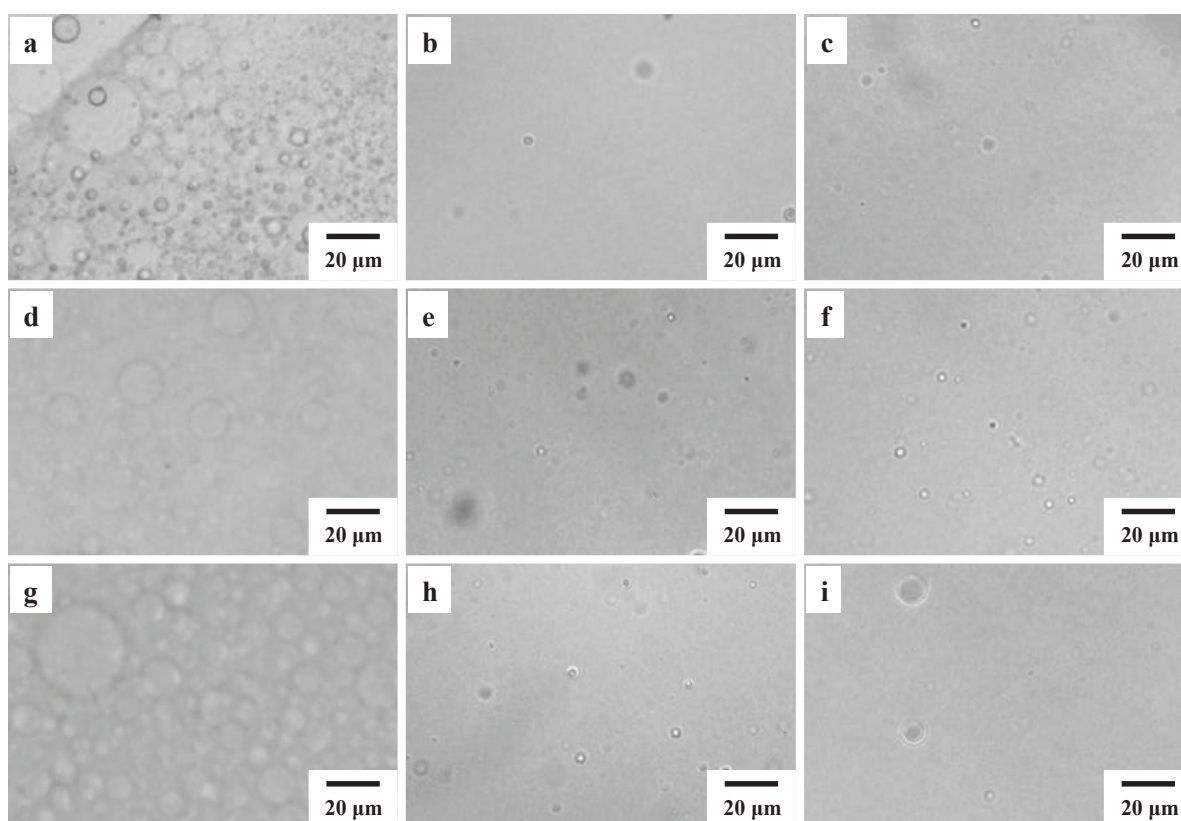


Figure 4.13 Micrograph of emulsion droplets at HX system without SAN.

a; HX:MEK=0:10, PVA=16mL b; HX:MEK=0:10, PVA=32mL c; HX:MEK=0:10, PVA=48mL
d; HX:MEK= 1:9, PVA=16mL e; HX:MEK= 1:9, PVA=32mL f; HX:MEK= 1:9, PVA=48mL
g; HX:MEK= 2:8, PVA=16mL h; HX:MEK= 2:8, PVA=32mL i; HX:MEK= 2:8, PVA=48mL

一方、SAN を含まない系の粘度変化を **Figure 4.14** に示す。R=0 : 10~2 : 8 の系でい
ずれも粘度は高くなったものの今までの粘度上昇よりも小さかった。

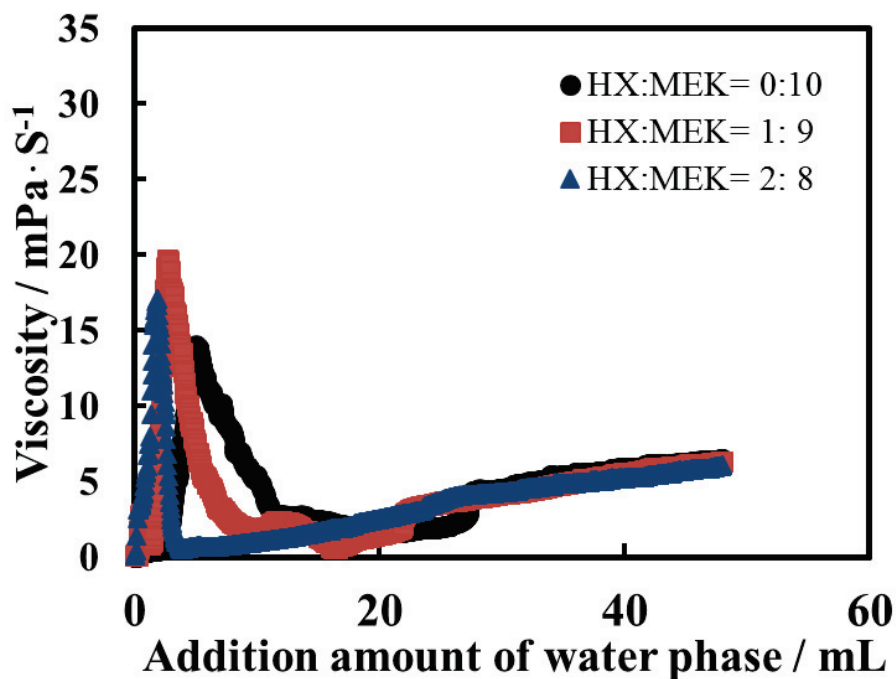


Figure 4.14 Effect of amount of added water phase on the emulsion viscosity for various hexane(HX) : methyl ethyl ketone(MEK) ratios without SAN.

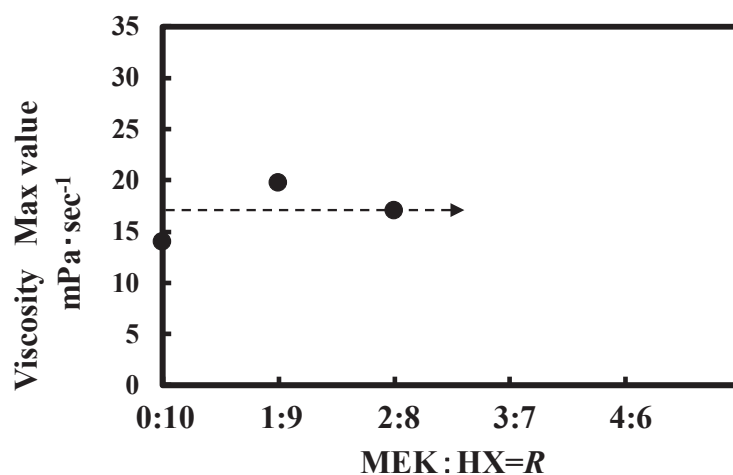


Figure 4.15 Maximum value of emulsion viscosity for various hexane(HX) : methyl ethyl ketone(MEK) ratios without SAN.

MCH系と同様に $R=0:10\sim 2:8$ において得られた最大の粘度値をプロット (Figure 4.15) したところ、HX 量が増えても粘度最大値は約 $15\text{mPa}\cdot\text{sec}^{-1}$ と一定の値を保っていた。前述の MCH 系の傾向と組み合わせると、SAN 無しでエマルジョンを形成し易いかし難いかは、PVA の広がりによる吸着状態の安定性状態に依存すると考えられる。

また、PVA 水溶液を 48 mL 添加した後の透過率は、 $R=2:8$ では 0.3% と透過率は低くなり、HX の添加量を増やすにつれて外観は薄ら白濁した (Figure 4.16)。しかし、MCH の時ほど低い値ではなかった。HX 系では、O/W エマルジョンを形成し難いと考えられる。

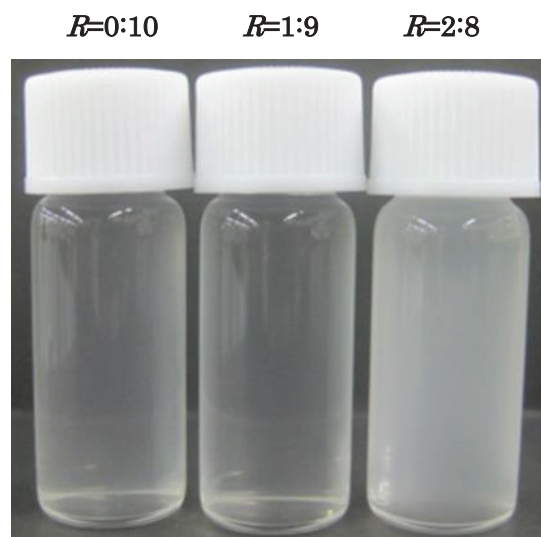


Figure 4.16 O/W emulsion for various HX : MEK ratios without SAN.

4-3-3. エマルション液滴形成と転相時の相分離

貧溶媒として MCH を含む系でも PVA 水溶液の添加により W/O エマルションから O/W エマルションへの転相が確認できたので、MCH 添加量の影響について調べた。 $R=0:10$ 、 $1:9$ 、 $2:8$ および $3:7$ 系で生成したエマルションの顕微鏡像を **Figure 4.17** に示す。ここで、MCH 含有量が $R=4:6$ を超えると SAN が溶解しなかった。純粋な MEK 系 ($R=0:10$) では $0.8\ \mu\text{m}$ 以下のエマルションが形成されるが、混合溶媒系では MCH 添加量の増加とともにエマルションの液滴径が増加し、比較的大きなエマルションを生成した。

W/O エマルションの油滴の内部構造を詳細に調べるために、エマルションを MEK に可溶で MCH には不溶な油溶性の VFR 染料 (Vari Fast Red 3311) で染色して顕微鏡観察 (**Figure 4.18**) を行った。水に可溶な MEK と不溶な MCH の混合系に水を加えると、MEK と MCH は相分離した。したがって、エマルション液滴中でも MEK と MCH が相分離していると考えられる。 $R=2:8$ および $3:7$ の場合、全体が無色な油滴と一部赤色のドメイン構造の油滴が観察された。染料と SAN は MEK に可溶性であるが MCH には不溶性であるため、赤色および透明なドメインは、おそらくそれぞれ SAN を含む MEK リッチ相と MCH リッチ相と予想できる。また、MCH が多い $R > 2:8$ の系では、PVA 水溶液を添加することによって非常に大きなエマルションを生成した。興味深いことに、大きなエマルションの油滴内部は、**Figure 4.18 h, i, k および l** から分かるように、赤い部分が偏在したドメイン構造であった。これは前述した通り、PVA 水溶液を加えていくと油滴中で水に可溶な MEK が水を取り込み、水に不溶な MCH と MEK が相分離したためと考えられる。すなわち、MCH が多い系では、転相によって生成した O/W エマルションの油滴は MEK リッチな相と MCH リッチな相に相分離することが明らかとなった。したがって、MCH と MEK との混合溶媒の使用は、油滴の相分離、すなわち油滴中の SAN の不均一な分布をもたらすことが期待される。

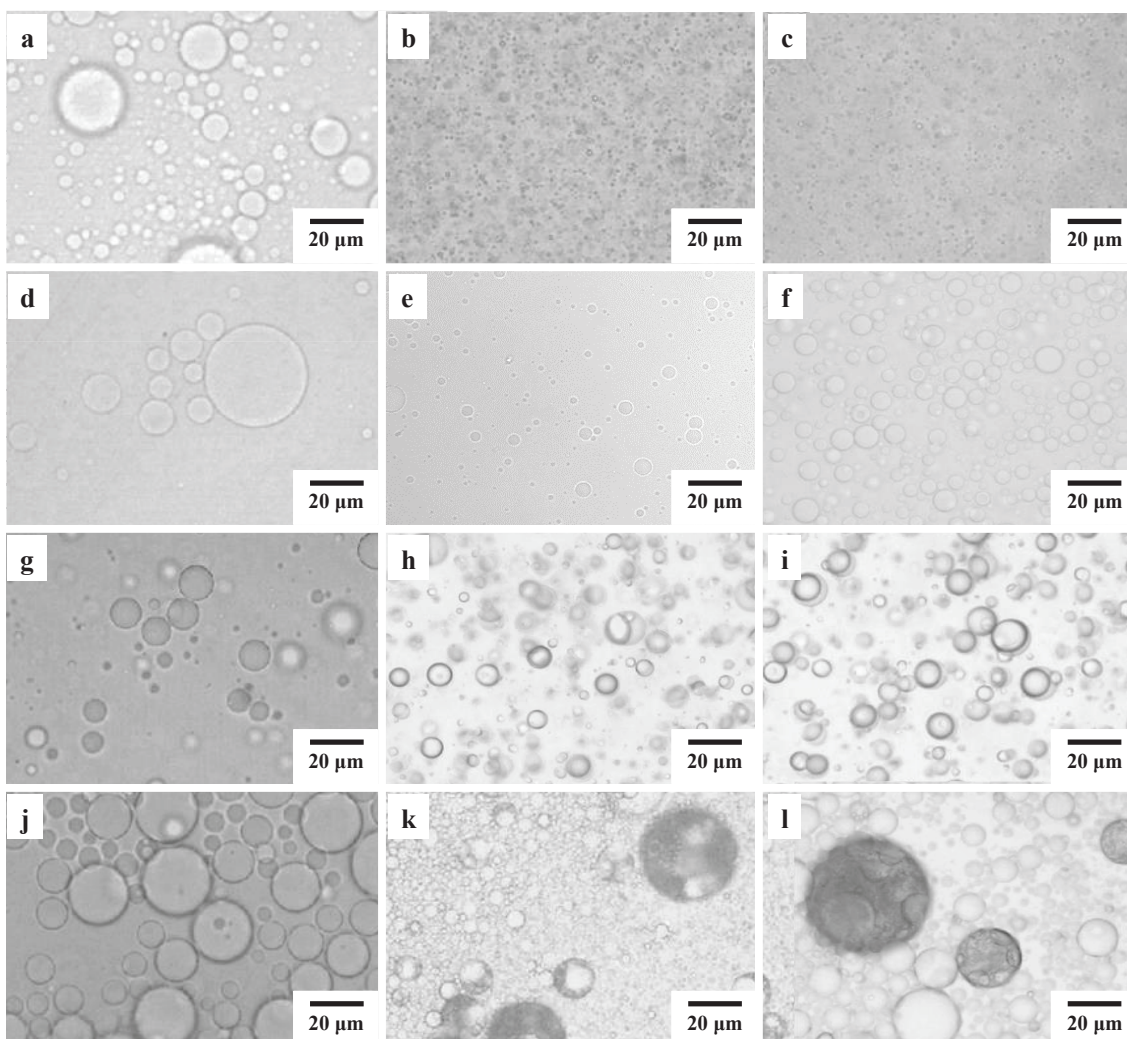


Figure 4.17 Micrographs of emulsion droplets at various methylcyclohexane (MCH):methyl ethyl ketone (MEK) ratios.

a; MCH:MEK=0:10, PVA=16mL b; MCH:MEK=0:10, PVA=32mL c; MCH:MEK=0:10, PVA=48mL
d; MCH:MEK= 1:9, PVA=16mL e; MCH:MEK= 1:9, PVA=32mL f; MCH:MEK= 1:9, PVA=48mL
g; MCH:MEK= 2:8, PVA=16mL h; MCH:MEK= 2:8, PVA=32mL i; MCH:MEK= 2:8, PVA=48mL
j; MCH:MEK= 3:7, PVA=16mL k; MCH:MEK= 3:7, PVA=32mL l; MCH:MEK= 3:7, PVA=48mL

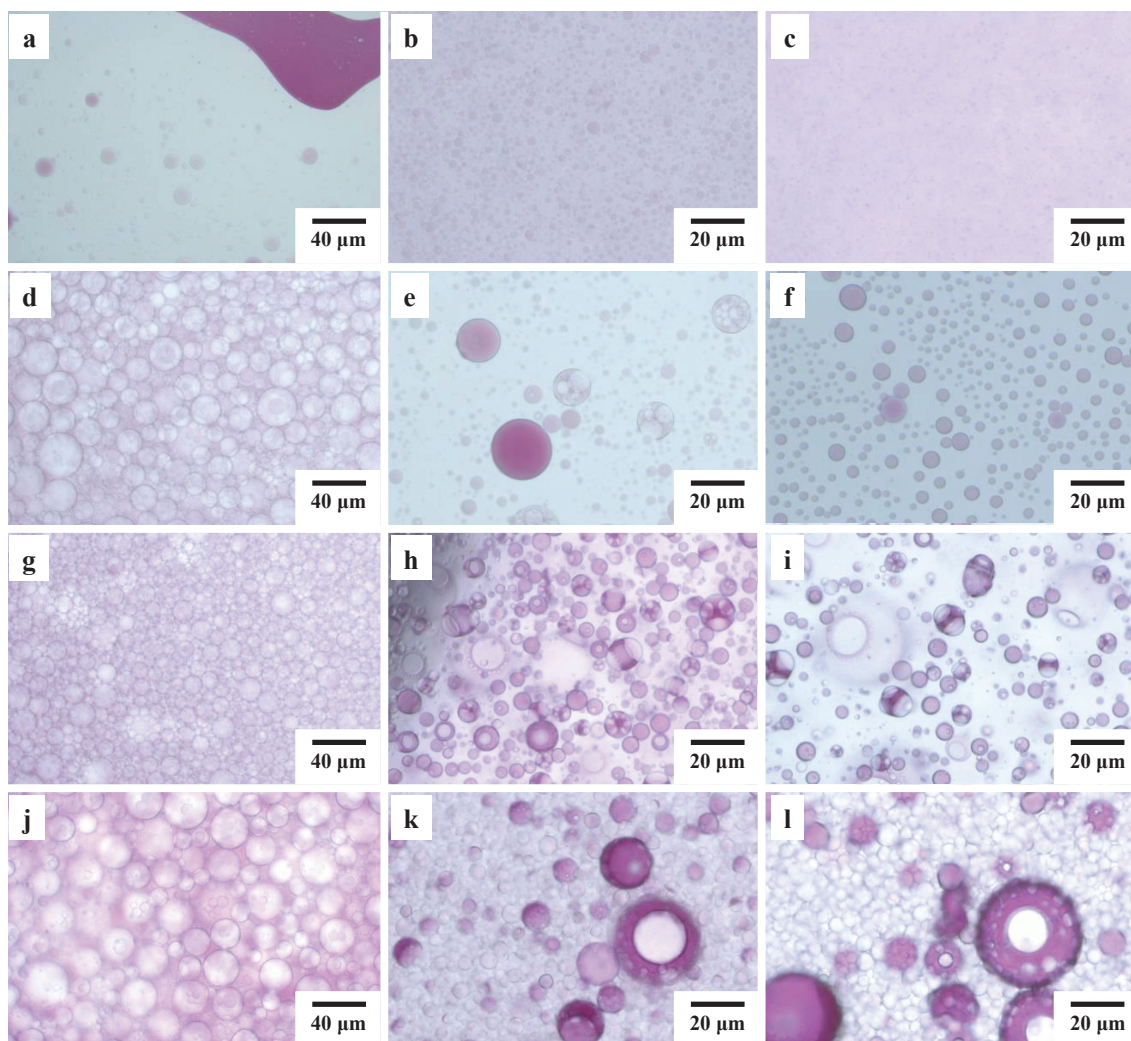


Figure 4.18 Micrographs of emulsion droplets at various methylecyclohexane (MCH):methyl ethyl ketone (MEK) ratios with oil soluble dye.

a; MCH:MEK=0:10, PVA=16mL b; MCH:MEK=0:10, PVA=32mL c; MCH:MEK=0:10, PVA=48mL
d; MCH:MEK= 1:9, PVA=16mL e; MCH:MEK= 1:9, PVA=32mL f; MCH:MEK= 1:9, PVA=48mL
g; MCH:MEK= 2:8, PVA=16mL h; MCH:MEK= 2:8, PVA=32mL i; MCH:MEK= 2:8, PVA=48mL
j; MCH:MEK= 3:7, PVA=16mL k; MCH:MEK= 3:7, PVA=32mL l; MCH:MEK= 3:7, PVA=48mL

一方、貧溶媒として HX を含む系についても同様な検討を行った。SAN は、 $R=3:7$ 以上の HX 含有量では溶解しなかった。MCH の場合と異なり、HX の添加量が増してもエマルションの液滴は $0.8\ \mu\text{m}$ くらいと小さく、大きなエマルションは現れなかった (Figure 4.19)。さらに、W/O エマルションの油滴の内部構造を調べた結果、 $R=1:9$ 、 $2:8$ の系でも特に赤色部の偏在は確認できなかった (Figure 4.20)。したがって、HX と MEK との混合溶媒の使用は、油滴が相分離しないことが明らかとなった。

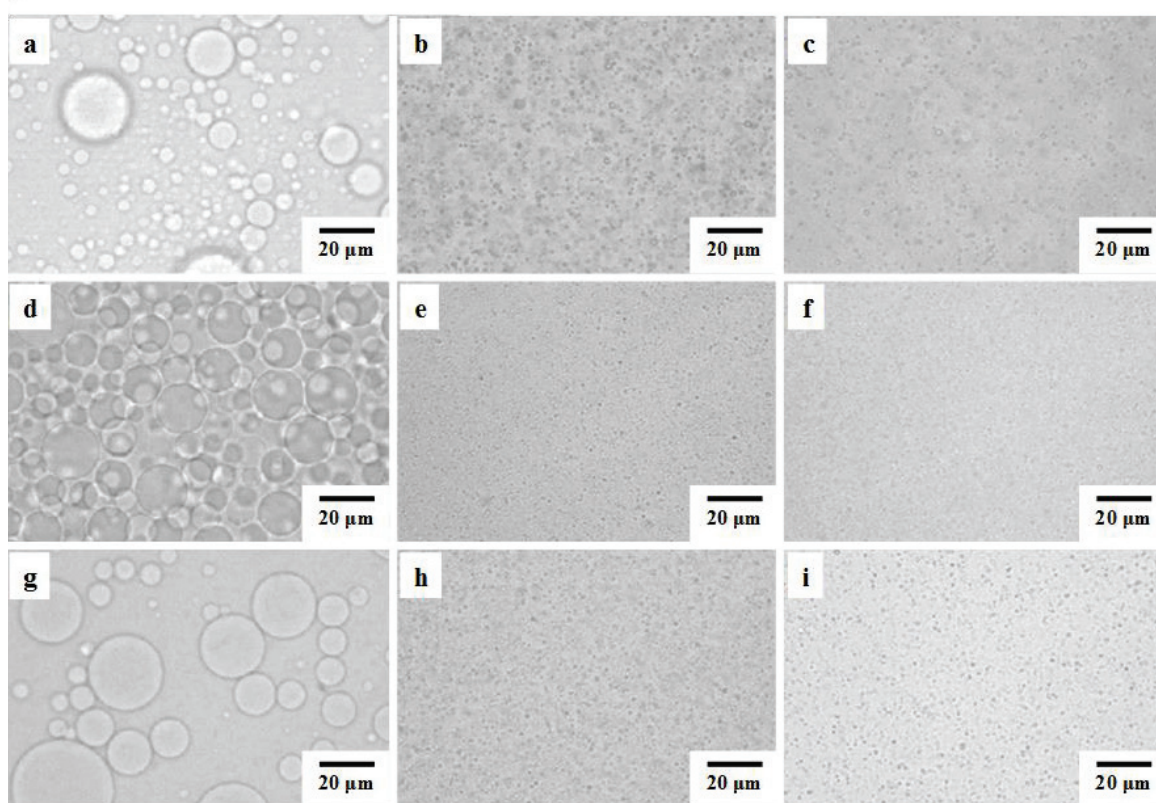


Figure 4.19 Micrographs of emulsion droplets at various hexane (HX):methyl ethyl ketone (MEK) ratios.

a; HX:MEK=0:10, PVA=16mL b; HX:MEK=0:10, PVA=32mL c; HX:MEK=0:10, PVA=48mL
d; HX:MEK= 1:9, PVA=16mL e; HX:MEK= 1:9, PVA=32mL f; HX:MEK= 1:9, PVA=48mL
g; HX:MEK= 2:8, PVA=16mL h; HX:MEK= 2:8, PVA=32mL i; HX:MEK= 2:8, PVA=48mL

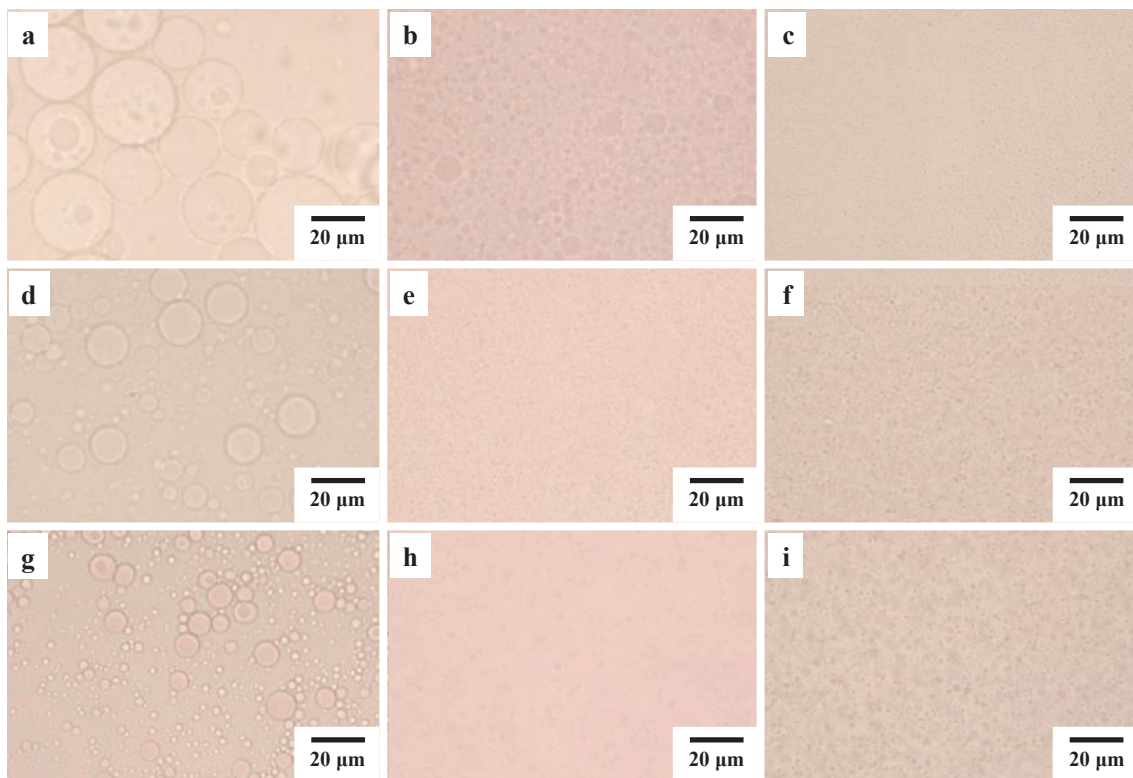


Figure 4.20 Micrographs of emulsion droplets at various hexane (HX):methyl ethyl ketone (MEK) ratios with oil soluble dye.

a; HX:MEK=0:10, PVA=16mL b; HX:MEK=0:10, PVA=32mL c; HX:MEK=0:10, PVA=48mL
d; HX:MEK= 1:9, PVA=16mL e; HX:MEK= 1:9, PVA=32mL f; HX:MEK= 1:9, PVA=48mL
g; HX:MEK= 2:8, PVA=16mL h; HX:MEK= 2:8, PVA=32mL i; HX:MEK= 2:8, PVA=48mL

4-3-4. SAN粒子生成における貧溶媒種と濃度の効果

MCH を多く加えた系では、O/W エマルションの油滴が相分離することを示したが、MCH に不溶な SAN は MEK リッチ相に存在していると考えられる。すなわち、SAN は O/W エマルションの液滴中で偏在していると考えられるので、エマルションから SAN を固化させれば、球形ではないユニークな形状の粒子が生成できることが期待される。そこで、第 II 章の方法[39]で、SAN 粒子を生成させた。**Figure 4.21** には、洗浄した SAN 粒子の SEM 画像とレーザー回折法から求めた分散溶液の粒径分布を示した。粒子の形状及びサイズは MCH 添加量に大きく依存することがわかる。

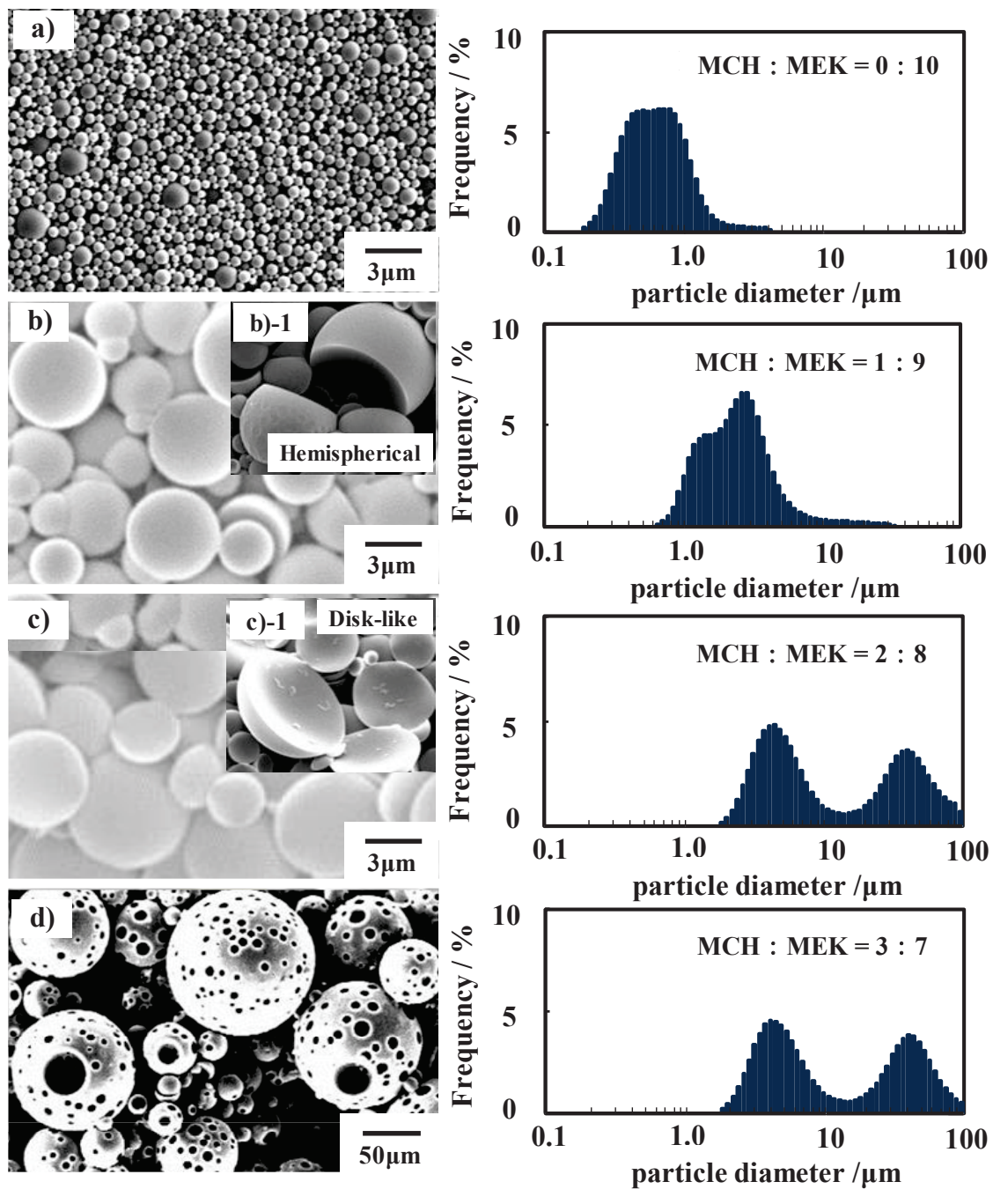


Figure 4.21 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs and size distribution of corresponding SAN particles of SAN particles produced at MCH:MEK ratios of (a) 0:10, (b) 1:9, (c) 2:8, and (d) 3:7.

MCH を含まない系では球状粒子であったが、MCH の割合が高くなると、その形態は大きく変化した。すなわち、 $R=1:9$ では半球状粒子、 $R=2:8$ ではディスク状、 $R=3:7$ では空孔を持つ中空粒子が得られた。

一方、平均粒径は、MCH が未添加では $0.9 \mu\text{m}$ であったが、 $R=1:9$ では $4.1 \mu\text{m}$ と大きくなった。更に $R=2:8$ 以上に MCH 濃度が高くなると、粒度分布は非常にブロードとなり、粒子径が $4.6 \mu\text{m}$ と $44 \mu\text{m}$ の bimodal 分布となった。粒径 $44 \mu\text{m}$ の大きな粒子は、**Figure 4.17** や **Figure 4.18** で観測された大きなエマルションから生成したものと考えられる。

$R=1:9$ では半球状粒子、 $R=2:8$ ではディスク状、 $R=3:7$ では表面にマイクロボイドを持つ中空粒子が得られたのは、エマルション中での SAN のドメイン構造の影響と考えられる。上述した通り **Figure 4.18** の赤い部分に SAN が存在していることから、SAN の分布は MCH の割合によって大きく変化していることがわかる。すなわち、 $R=1:9$ では球状粒子以外に半球状の粒子が出現し、 $R=2:8$ では更に板状粒子や窪みを持った粒子がその多くを占め、 $R=3:7$ では粒子表面にマイクロボイドを持ったり、中空粒子状の多孔質粒子が生じた。したがって、エマルション中での SAN の偏在状態をよく反映した粒子を生成することがわかった。このことは、**Figure 4.22** のように MCH の割合が増すにしたがって、SAN を含む MEK リッチ相がドメイン構造を形成するためと考えられる。

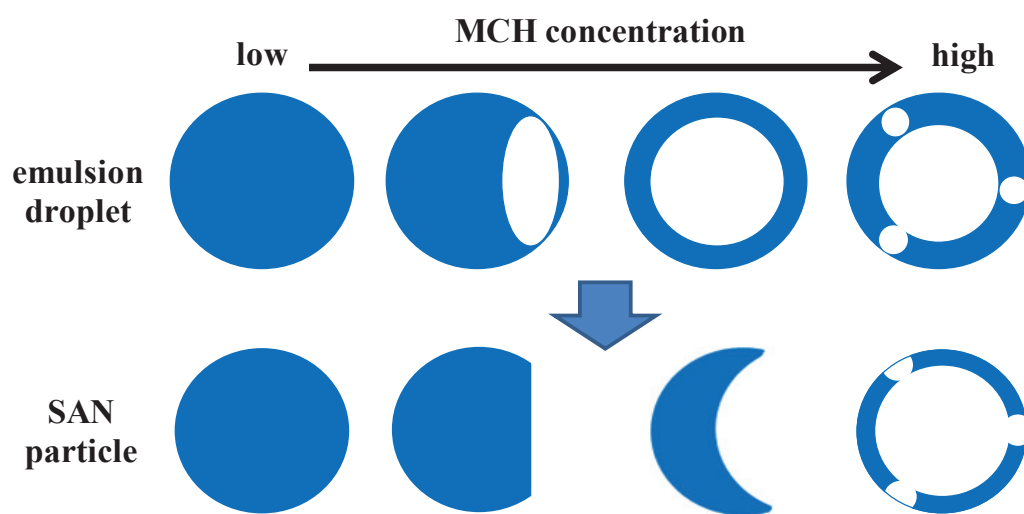


Figure 4.22 Schematic of phase separation in MCH-rich and MEK-rich solution of SAN.

ここで、 $R=2:8$ と $3:7$ の bimodal 分布の粒子を $5\ \mu\text{m}$ の孔径のメンブレンフィルターでろ過したところ、**Figure 4.23** の様なそれぞれ大小 2 種類の粒子に分離できた。大きい粒子は、液滴が相分離した O/W エマルジョンから得られたものであり、その粒子径や形状は MCH 量に大きく依存した。

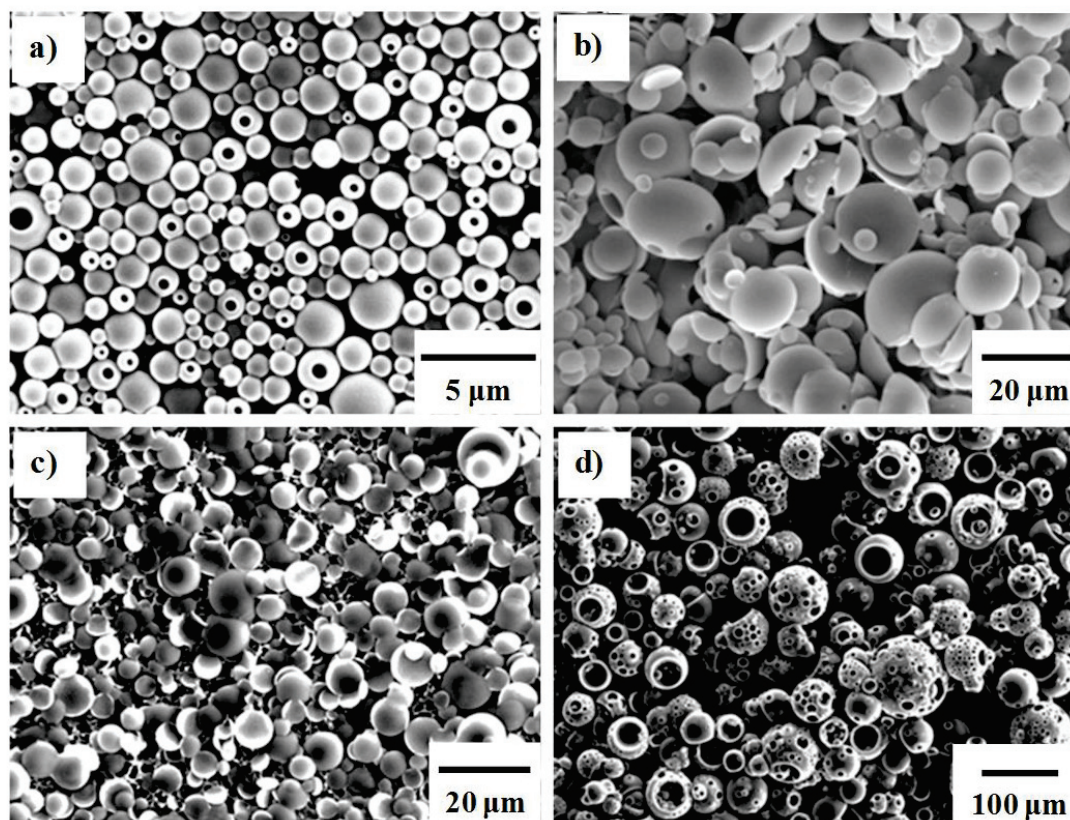


Figure 4.23 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of small and large SAN particles produced at MCH:MEK ratios of (a) , and (b) 2:8, (c), and (d) 3:7.

a); small particles at $R=2:8$, b); large particles at $R=2:8$, c); small particles at $R=3:7$, d); large particles at $R=3:7$

HX 系では O/W エマルジョンの油滴に大きな変化がなかったことから SAN を固化させて、粒子の形状や大きさに変化がないと予想される。**Figure 4.24** には、洗浄した SAN 粒子の SEM 画像とレーザー回折法から求めた分散溶液の粒径分布を示した。粒子の形状およびサイズが HX 濃度に依存せず、いずれの系でも球状粒子となった。したがって、MCH の場合と異なりエマルジョン中で SAN の偏在がないため、**Figure 4.25** のように

HXの割合が増してもSANを含むMEKリッチ相がドメイン構造を形成せず、エマルションの液滴形状を維持したまま球状の粒子となるだけである。

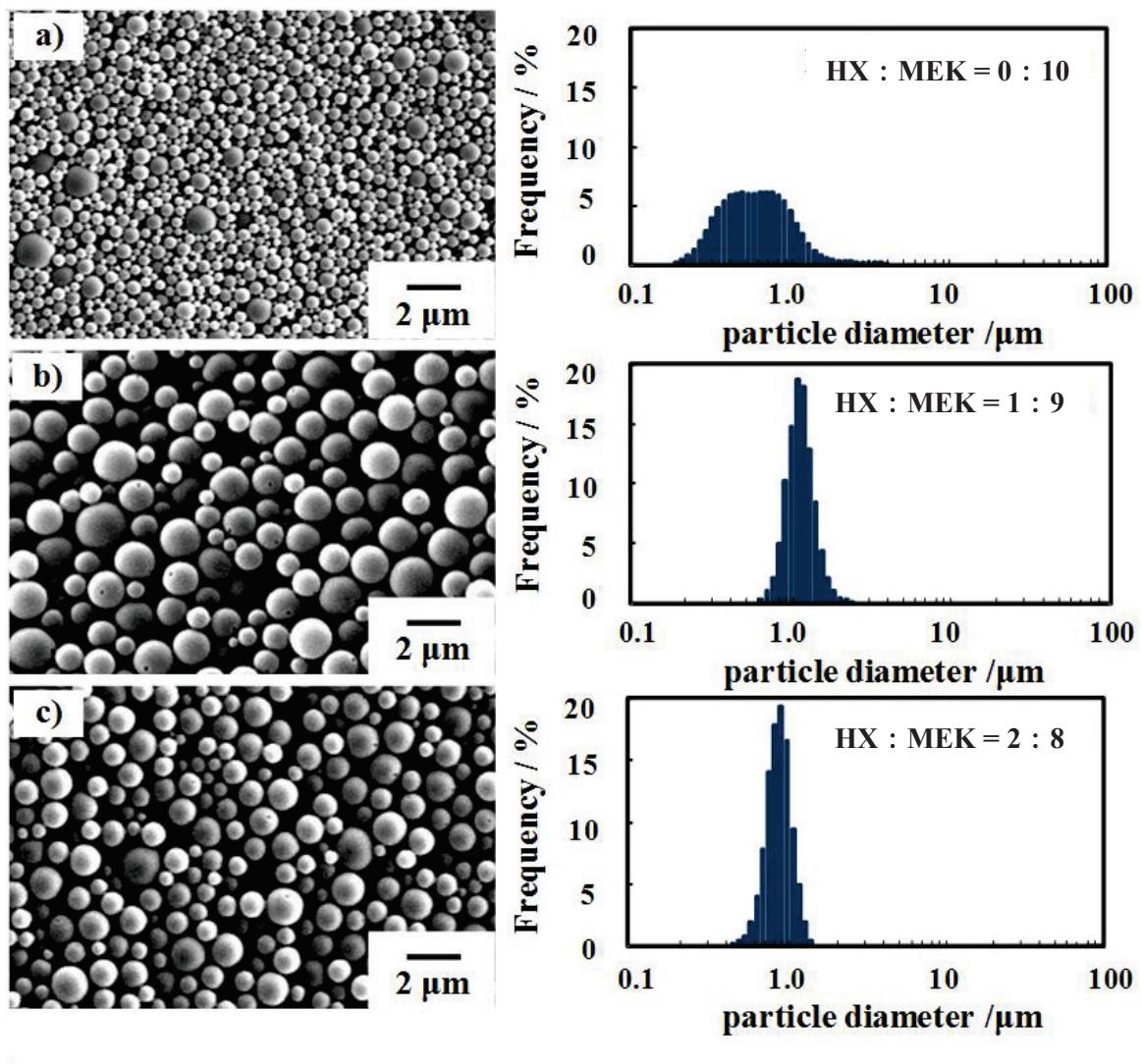


Figure 4.24 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs and size distribution of corresponding SAN particles of SAN particles produced at HX:MEK ratios of (a) 0:10, (b) 1:9, and (c) 2:8.

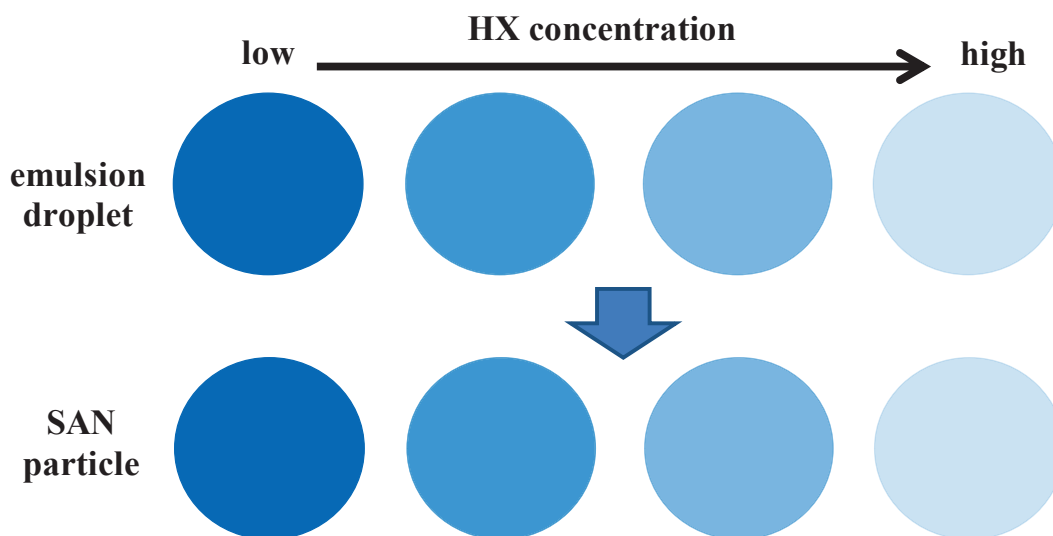


Figure 4.25 Schematic of phase separation in HX-rich and MEK-rich solution of SAN.

4-3-5. SAN粒子生成におけるSAN濃度の効果

油滴の相分離状態から生成するSAN粒子の形状は、MCHの割合で大きく変化することが明らかになった。SAN粒子の生成はSANの析出現象が関係しているため、SAN濃度の影響もあると考えられる。そこで、SAN濃度を変化させてSAN粒子の形状について調べた。**Figure 4.26** から $R=3:7$ で形成されるSAN粒子は、 $0.5\sim 2.0$ wt%の範囲でSAN濃度を変化させても多孔質構造に変化はなかった。しかし、MCHの割合を減らすと多孔質構造はSAN濃度に依存した。具体的には**Figure 4.27** に示すように $R=2:8$ ではSAN濃度を増やすことで $R=3:7$ (**Figure 4.26**) に類似したボイドを表面を持つ粒子が得られた。さらに、 $R=2:8$ でSAN濃度 5.0 wt%、あるいは、 $R=1:9$ でSAN濃度 3.0 wt%としたところ**Figure 4.28** に示す相分離したO/Wエマルジョンが得られた。すなわち、MCHが少ない系でもSAN濃度を増やすことによって相分離を誘発し、多孔質粒子が得られることを示唆している。

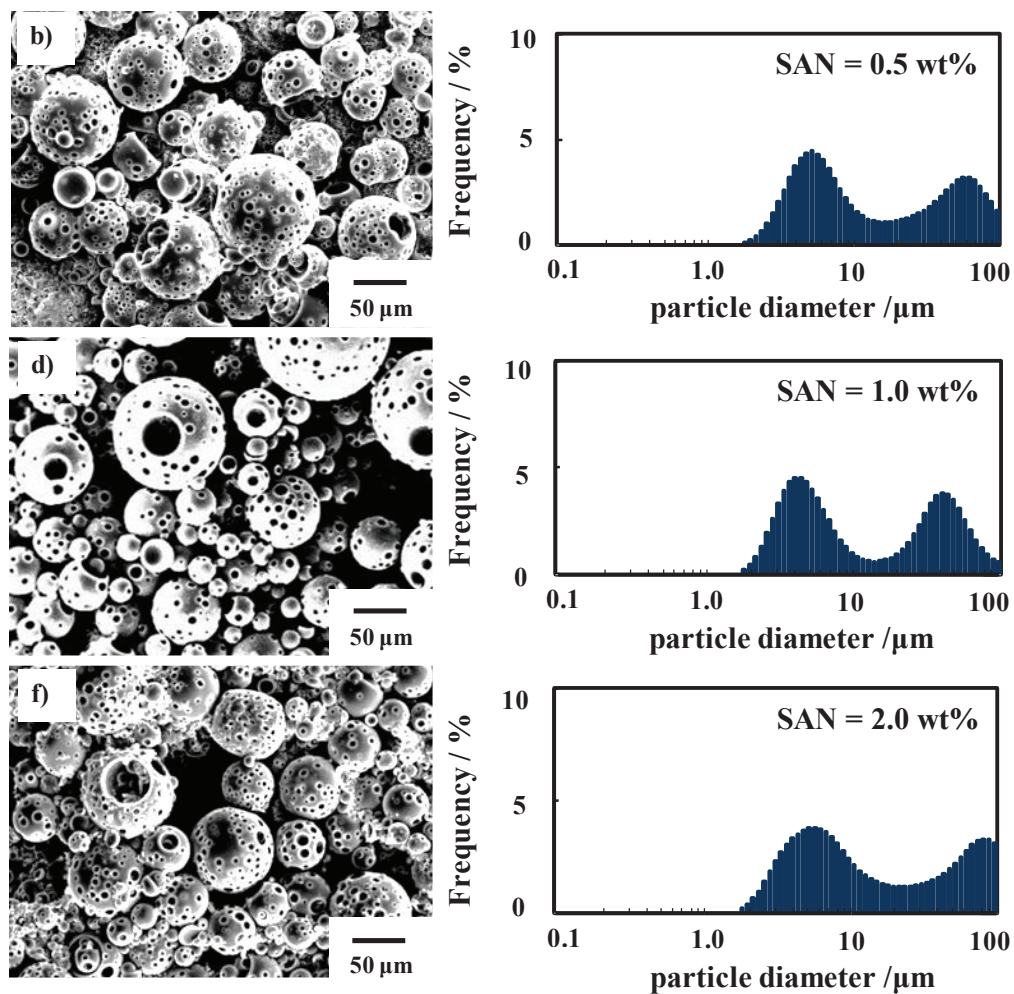


Figure 4.26 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs and size distribution of corresponding SAN particles of SAN particles produced for various SAN concentration at $R = 3:7$.

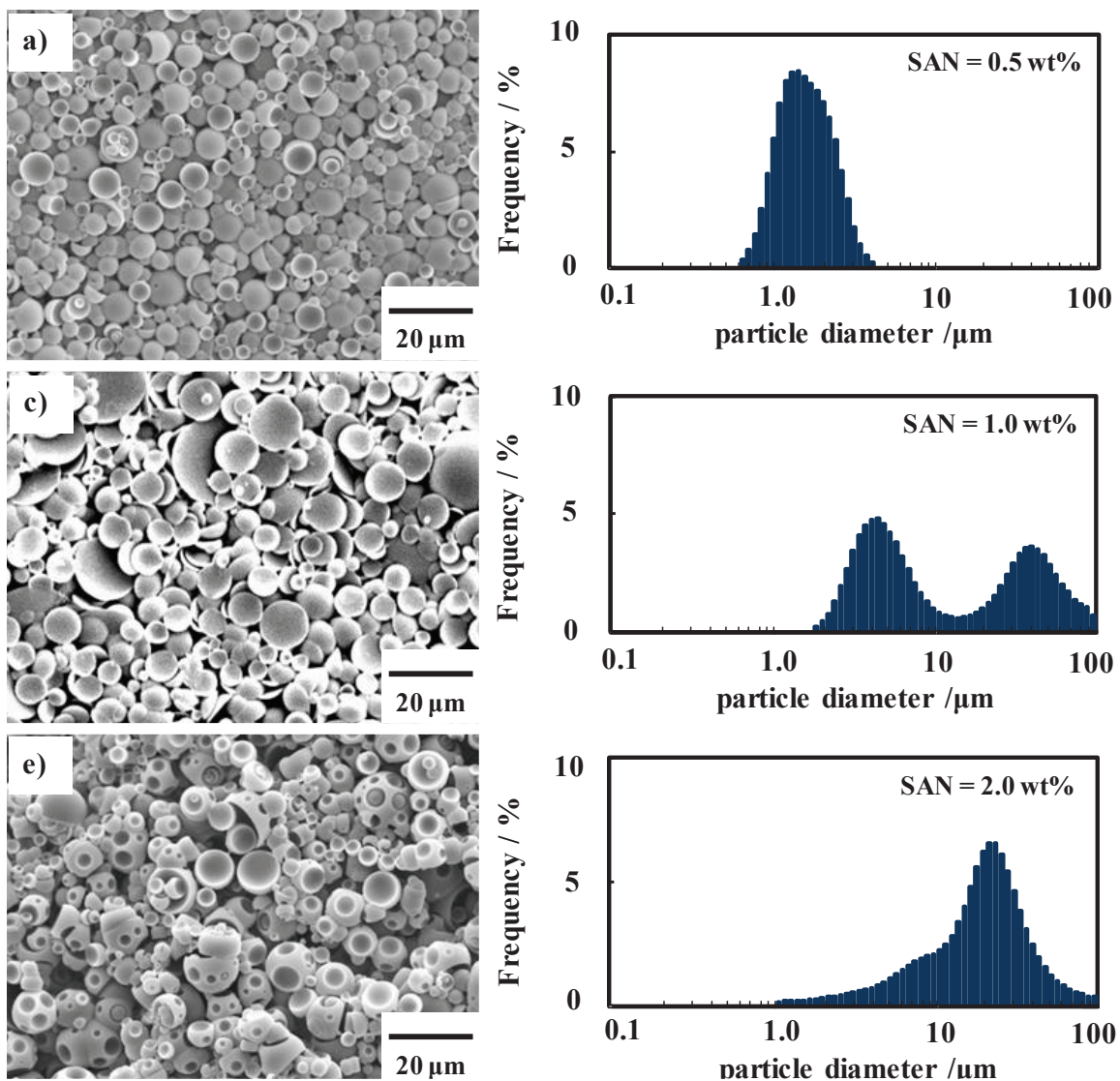


Figure 4.27 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs and size distribution of corresponding SAN particles of SAN particles produced for various SAN concentration at $R = 2:8$.

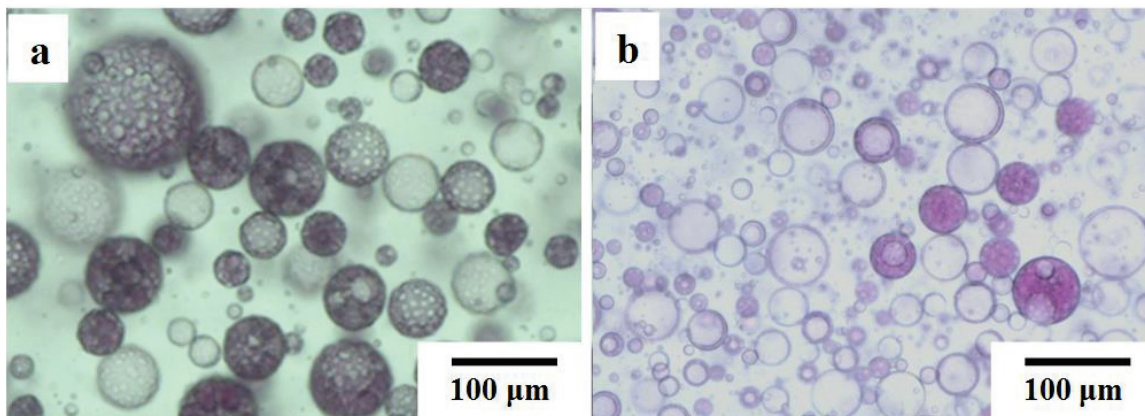


Figure 4.28 Micrographs of emulsion droplets for (a) SAN concentration of 5 wt%, $R=2:8$ and (b) SAN concentration of 3 wt%, $R=1:9$.

Figure 4.29 には、 $R=2:8$ で SAN 濃度 0.5~5.0 wt% まで変化させた時に得られた代表的な粒子の SEM 画像、粒子径および粒度分布を示す。半球状、ディスク状、くぼみを持った粒子、そして多孔質粒子へと SAN 濃度が増すに連れて粒子の形態が次々と変化した。具体的には、0.5~1.0 wt% ではディスク状の粒子、2.0~3.0 wt% では粒子表面部のみにもボイドを持つ粒子、3.0 wt%~4.0 wt% では多孔質粒子と表面部にボイドを持つ粒子が混在し、5.0 wt% では比較的サイズの揃った多孔質粒子が得られた。しかも 5.0 wt% で得られた多孔質粒子は、比較的均一な粒度分布を持っていた。したがって、得られる粒子の形態や粒子径および粒度分布は、MCH 量と SAN 濃度によって制御できることがわかった。また、 $R=1:9$ の系でも $R=2:8$ の系と同様な結果が得られた (**Figure 4.30**)。しかし、 $R=1:9$ の系より $R=2:8$ の系の方が多孔質粒子の粒度分布としてシャープになり易い結果となった。細孔や粒度分布の状態から多孔質粒子の最適条件は、 $R=2:8$ で SAN 濃度 5.0 wt% と考えられる。

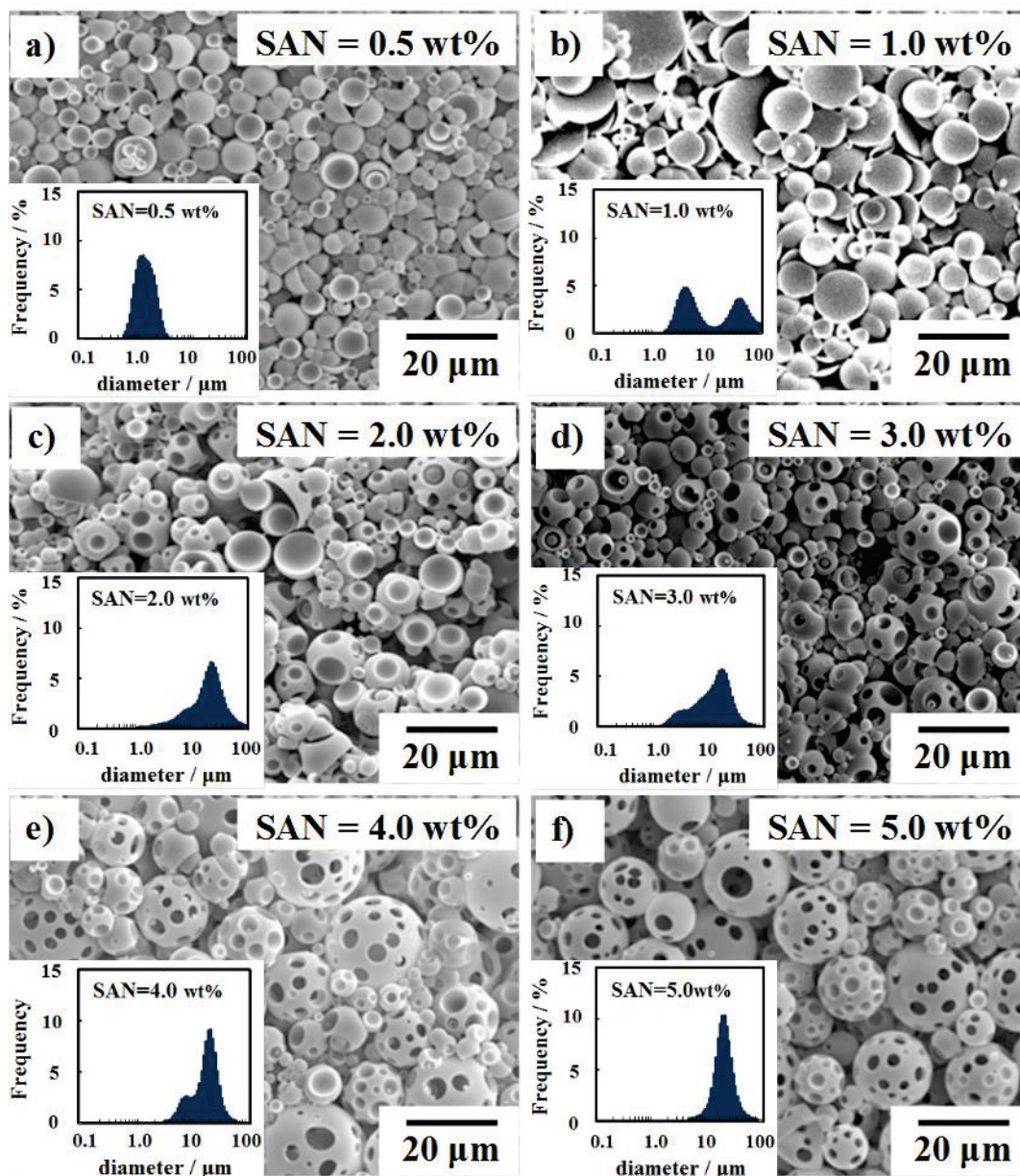


Figure 4.29 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs and size distribution of corresponding SAN particles of SAN particles produced for various SAN concentration at $R = 2:8$.

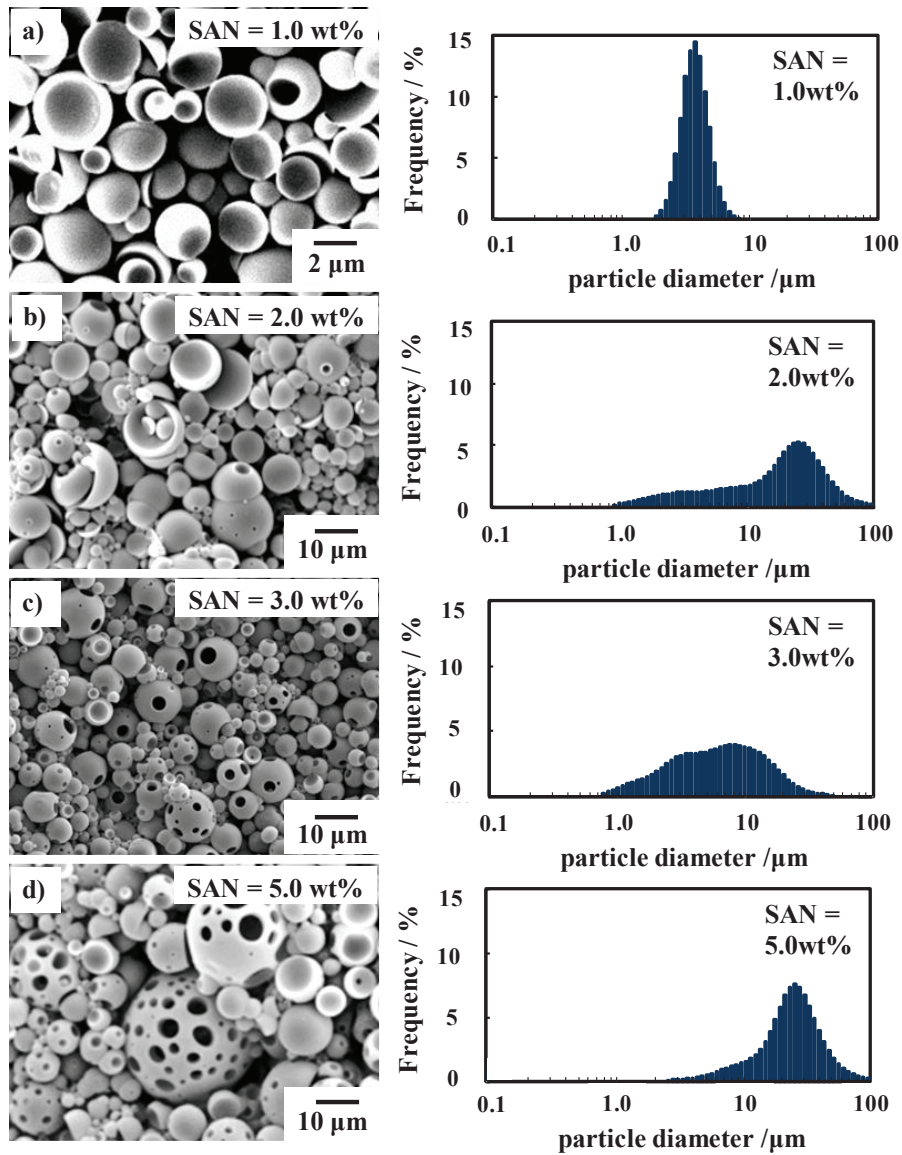


Figure 4.30 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs and size distribution of corresponding SAN particles of SAN particles produced for various SAN concentration at $R = 1:9$.

SAN 濃度と R の関数として SAN 粒子の形態を **Figure 4.31** に要約した。これまでの結果から最適な SAN 濃度や R を選択することによって、望みの比較的均一な多孔質粒子が調製できることが明らかとなった。

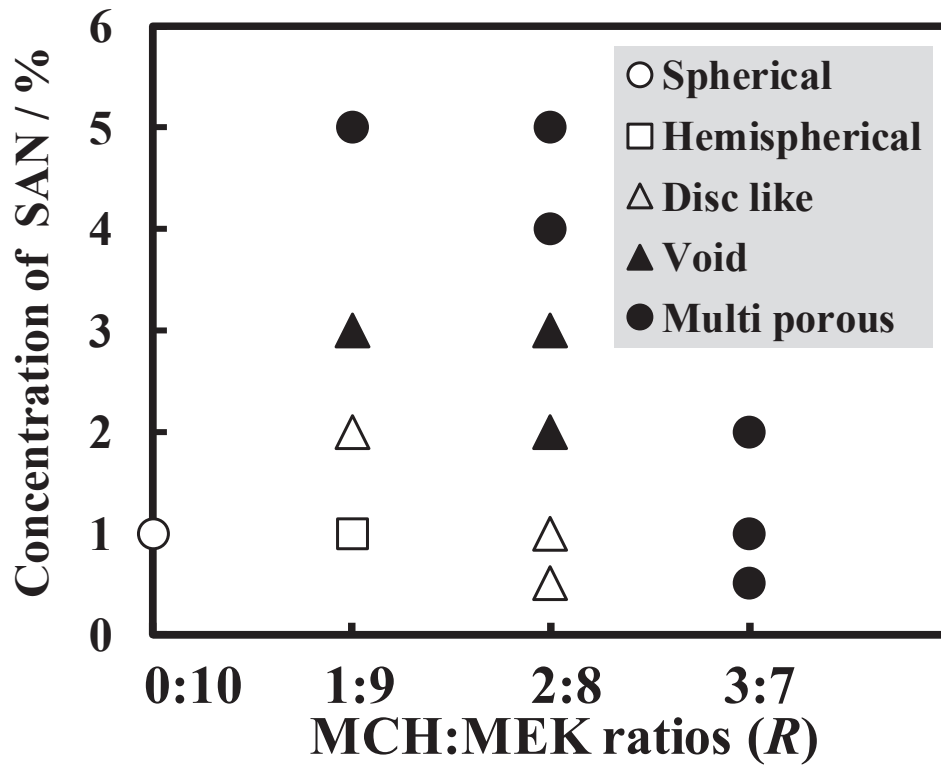


Figure 4.31 Main products of SAN particles as functions of SAN concentration and R .

4-4. 結論

本章では、MCH と MEK の混合溶媒を使用して O/W エマルションを調製することが、油滴を MCH リッチ相と MEK リッチ相との間で分離する非常に有効な手段であることを実証している。それは MEK リッチ相と異なり MCH リッチ相中では SAN が不溶性であるために油滴中において SAN の不均一な状態を形成することになる。O/W エマルジョン中での SAN の不均一な分布の状態は、MCH : MEK 比および SAN 濃度に依存することが確認できた。さらに、SAN の不均一な分布状態から半球状、ディスク状、多孔質などの非球形粒子を調製することができ、MCH : MEK 比および SAN 濃度を調整するだけで様々な形状を調製する方法の構築に成功した。

一方、HX と MEK の混合溶媒を使用して O/W エマルションを調製してもエマルション内で相分離することはなかった。単に貧溶媒であってもエマルジョン中での挙動が異なることで生成する粒子最終形態は全く違うものになることが確認できた。

以上のことから、溶剤除去工程を設定することなく、前述した簡便な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、貧溶媒として MCH を用いることでサブミクロン～マイクロメートルサイズの粒子径を持つ多孔質ポリマー微粒子のワンポット合成に成功した。

4–5. Reference

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, A. A. Ivanov, *Brain Research* **674** (1995) 171–174.
8. G. Crotts, T. G. Park, *J. Controlled Release* **35** (1995) 91–105.
9. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *Polymer* **46** (2005) 10092–10101.
10. C. Dubernet, *Thermochimica Acta.* **248** (1995) 259–269.
11. M. Fresta, G. Cavallarot, G. Giammonat, E. Wehrli, G. Puglisi, *Biomateriok.* **17** (1996) 751–758.
12. G. Crotts, T. G. Park, *J. Controlled Release.* **35** (1995) 91–105.
13. D. C. Hyun, *Polymer.* **74** (2015) 159–165.
14. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 397–405.
15. C.-L. Lin, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, *Polymer* **46** (2005) 10092–10101.
16. K. Y. Win, S.-S. Feng, *Biomaterials.* **26** (2005) 2713–2722.
17. F. Danhier, E. Ansorena, J. M. Silva, R. Coco, A. L. Breton, V. Préat, *J. Controlled Release.* **161** (2012) 505–522.
18. J. M. Chan, L. Zhang, K. P. Yuet, G. Liao, J.-W. Rhee, R. Langer, O. C. Farokhzad, *Biomaterials.* **30** (2009) 1627–1634.
19. M. Grassi, I. Colombo, R. Lapasin, *J. Control. Release.* **68** (2000) 97–113.
20. R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *J. Chromatogr. A* **1357** (2014) 36–52.
21. K. Kitahara, I. Yoshihama, T. Hanada, H. Kokuba, S. Arai, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 7249–7254.
22. D. G. Deutsch, E. T. Mertz, *Science.* **170** (1970) 1095–1096.

23. P. Cuatrecasas, *J. Biol Chem.* **245** (1970) 3059-3065.
24. S. Senel, S. T. Çamli, M. Tuncel, A. Tuncel, *J. Chromatogr. B* **769** (2002) 283–295.
25. B. Brooks, *Chem. Eng. Technol.* **33**, (2010) 1737-1744.
26. G. H. Ma, Z. G. Su, S. Omi, D. Sundberg, J. Stubbs, *J. Colloid Interface Sci.* **266** (2003) 282–294.
27. S. Gu, J. Onishi, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **289**, (2005) 419–426.
28. M. Ratanajanchai, D. H. Lee, P. Sunintaboon, S.-G. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **415** (2014) 70–76.
29. 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.
30. A. J. Paine, *J. Colloid Interface Sci.* **138**, (1990) 157-169.
31. G. Li, X. Yang, B. Wang, J. Wang, X. Yang, *Polymer* **49** (2008) 3436–3443.
32. H. Yabu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85** (2012) 265-274.
33. G. Widawski, M. Rawiso, B. François, *Nature.* **369** (1994) 387 - 389.
34. O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Langmuir.* **16** (2000) 6071-6076.
35. H. Liu, T. Kobayashi, H. Yu, Easy, *Rapid Commun.* **32**, (2011) 378–383.
36. H. Yabu, A. Tajima, T. Higuchi, M. Shimomura, *Chem. Commun.* **38** (2008) 4588–4589.
37. T. Higuchi, H. Yabu, M. Shimomura, *Colloids Surf., A* **284–285** (2006) 250–253.
38. K. Motoyoshi, A. Tajima, T. Higuchi, H. Yabu, M. Shimomura, *Soft Matter.* **6** (2010) 1253–1257.
39. S. Ichikawa, Y. Imura, T. Kawai, *J. Oleo Sci.* **66** (2017) 269–277.
40. D.-X. Hao, F.-L. Gong, G.-H. Hu, J.-D. Lei, G.-H. Ma, Z.-G. Su, *Polymer* **50** (2009) 3188–3195.
41. R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *J. Chromatogr. A* **1357** (2014) 36–52.
42. A. Loxley, B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.* **208** (1998) 49–62.
43. 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.
44. C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *Appl. Mater. Interfaces.* **5** (2013) 1857–1869.
45. T. Suzuki, A. Osumi, H. Minami, *Chem. Commun.* **50** (2014) 9921-9924.
46. M. Okubo, H. Minami, K. Morikawa, *Colloid Polym Sci.* **281** (2003) 214–219.

47. H. Minami, Z. Wang, T. Yamashita, M. Okubo, *Colloid Polym Sci.* **281** (2003) 246–252.
48. M. Okubo, N. Saito, T. Fujibayashi, *Colloid Polym Sci.* **283** (2005) 691–698.
49. M. Okubo, T. Fujibayashi, A. Terada, *Colloid Polym Sci.* **283** (2005) 793–798.
50. T. Fujibayashi, T. Tanaka, H. Minami, M. Okubo, *Colloid Polym Sci.* **288** (2010) 879–886.
51. N. Saito, Y. Kagari, M. Okubo, *Langmuir.* **22** (2006) 9397-9402.
52. N. Saito, Y. Kagari, M. Okubo, *Langmuir.* **23** (2007) 5914-5919.
53. M. Tokuda, T. Shindo, H. Minami, *Langmuir.* **29** (2013) 11284–11289.
54. T. Tanaka, Y. Komatsu, T. Fujibayashi, H. Minami, M. Okubo, *Langmuir.* **26** (2010) 3848–3853.
55. H. Kobayashi, E. Miyanaga, M. Okubo, *Langmuir.* **23** (2007) 8703-8708.
56. F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, *Science* **282** (1998) 1111-1114.
57. A. B. D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama, *Microporous and Mesoporous Materials* **120** (2009) 447–453.
58. S. Y. Lee, W. Widiyastuti, F. Iskandar, K. Okuyama, L. Gradon', *Aerosol Sci. Tech.* **43** (2009) 1184–1191.
59. M. Abdullah, F. Iskandar, S. Shibamoto, T. Ogi, K. Okuyama, *Acta Mater.* **52** (2004) 5151–5156.
60. A. B. D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama, *Acta Mater.* **58** (2010) 282–289.
61. T. Wakihara, R. Ichikawa, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 955–958.
62. B. M. Graff, B. P. Bloom, E. Wierzbinski, D. H. Waldeck, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 13260–13270.
63. C.-Y. Cao, Z.-M. Cui, C.-Q. Chen, W.-G. Song, W. Cai, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 9865–9870.
64. M. Agrawal, S. Gupta, A. Pich, N. E. Zafeiropoulos, J. R-Retama, D. Jehnichen, M. Stamm, *Langmuir.* **26** (2010) 17649–17655.
65. T. Sakai, Y. Takeoka, T. Seki, R. Yoshida, *Langmuir.* **23** (2007) 8651-8654.

第V章 総括

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、改良が進み発展してきた経緯がある。現在、その汎用性や利便性の高さから積極的に工業化されており、今後も進化した多種多様な機能性ポリマー微粒子などが期待される。そのため、ポリマー微粒子は産業界で必要不可欠な材料としての地位を確立している。中でも工業化されているポリマー微粒子は、粒子径の均一性や多孔質化を含む高機能性などを要求されるものが多い。また、利便性が高い反面、廃棄する際のリサイクルなどにおいて大きな課題がある。それは、日用品などの工業製品が複数のポリマー成分から構成されることに由来する。すなわち、各種単一ポリマーの分離方法の構築などが大いに期待される。

本論文では、特別な設備を要せず簡便で低エネルギーな操作によって工業的に優位性の高い比較的粒径分布が均一な $0.5\sim 50\ \mu\text{m}$ の大きさを持つポリマー微粒子の調製プロセスの開発、テンプレート粒子などを利用しない多孔質ポリマー微粒子のワンポット合成の確立、さらには2成分ポリマーブレンド系において各単一ポリマー成分の分離方法の可能性を見出すことを目的とした。

従来から利用されている低エネルギープロセスの中から比較的容易に微細なエマルション液滴径の形成が期待できる W/O エマルションから O/W エマルションへの転相乳化法を利用した。そこで得た O/W エマルションに大過剰の水相を添加し、油滴に溶解しているポリマーを析出・粒子化させるプロセスを考案した。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の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。このプロセスを実現するためには、油相に利用する有機溶媒の最適な選択が必要であり、油相・水相間での溶媒の移動からポリマーの溶解性を制御し、目的とする大きさや均一な粒度分布を持つポリマー微粒子の生成を促すことであった。そこで得た調製プロセスを利用・改良することで簡便な多孔質ポリマー微粒子の調製方法の確立と粒子形態におよぼす影響因子を明確にし、さらには2成分のポリマーブレンド系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の可能性を見出すことができた。

第I章では、簡便なポリマー微粒子の調製プロセス構想から展開にあたって、背景となる研究や技術について示し、本論文の目的を明確にした。

第II章では、W/O エマルジョンから O/W エマルジョンへの転相乳化法を利用し、油相にはポリマーの溶解性と水への溶解度からメチルエチルケトン (MEK)、そこで使用するポリマーには日用品などによく使われるポリスチレンアクリロニトリル (SAN) とした。また、乳化剤として水相にポリビニルアルコール (PVA) を添加し、油相には界面活性剤であるソルビタン脂肪酸エステル (SCn) を加えて様々な条件で SAN 粒子を作製した。この調製プロセスでは、油相となる SAN の MEK 溶液に PVA 水溶液を水相として添加し、W/O エマルジョンを調製した。さらに、十分な水相の添加で O/W エマルジョンへの転相を引き起こすとともに MEK の水相への拡散を誘発し、SAN の析出・粒子化を促すことで目的とするポリマー微粒子調製方法の完成に至った。ここで、均一な粒度分布を持つポリマー粒子の生成条件を検討したところ、SCn を極微量添加することで SAN 粒子の粒子径や粒度分布を制御するのに効果的であることを示した。その粒度分布は、SCn の種類や濃度に強く依存していることを確認した。その結果、極微量の SC12 の添加によって工業的に優位性のある $0.5\sim 50\ \mu\text{m}$ 範囲の $1.2\ \mu\text{m}$ の平均粒子径を持つ比較的粒子径の揃った SAN 粒子を得ることができた。

第III章では、転相乳化法によるポリマー微粒子調製プロセスを2成分ポリマー系に適用したところ、生成した粒子の大きさによって各成分に分離できる可能性を発見した。そこで、ポリマーとしてポリスチレン (PS)、ポリスチレンブタジエン共重合物 (PSB) およびポリシクロヘキシルメタクリレート (PCM) を選び、SAN と組合せて3種類のポリマーブレンド (SAN + PS、SAN + PSB、SAN + PCM) について、各単一成分の分離の可能性を検討し、その妥当性を検証した。SAN + PCM を除いて、SAN + PS と SAN + PSB の2成分ポリマーブレンドから生成される粒子の粒度分布は、それぞれ元の単一ポリマーで得られた粒度分布の重ね合わせとなった。すなわち、2成分系で生成した粒径分布は、SAN 単一系で生成した $1\ \mu\text{m}$ 以下の小さな粒子と PS あるいは PSB 単一系で主に生成した広い粒度分布を持つ大きな粒子の合計となった。そこで、得られた粒子分散液を $2\ \mu\text{m}$ 以下の小さな粒子と $10\ \mu\text{m}$ 以上の大きな粒子をろ過によって回収し、それぞれの粒子成分を FT-IR にて定性分析した。その結果、小さな粒子の主成分は SAN であり、大きな粒子は PS あるいは PSB を多く含んでいることが明らかになった。すなわち、転相乳化法を利用した粒子調製プロセスを2成分のポリマーブレンド系に適用すると、粒子径の差に基づく成分分離が可能となることが実証できた。

第IV章では、油相に2種類の有機溶媒を含むエマルジョンを用いて、油滴の相分離にもなうポリマー粒子の形態制御について検討した。球状以外のポリマー粒子を生成さ

せるためには、O/W エマルションの油相にポリマーが偏在していることが必要である。すなわち、転相乳化プロセス中に油滴が相分離することと SAN が一方の油相だけに溶解することが必要な条件となる。様々な有機溶媒を調べたところ、SAN の貧溶媒であるメチルシクロヘキサン (MCH) と水への溶解度 (2.23×10^5 mg/L) を持ち SAN に良溶媒の MEK の組合せがこれらの条件を満たすことがわかった。油滴内の相分離を制御することで多孔質ポリマー微粒子の調製方法の確立と粒子形態に及ぼす影響因子について検討した。転相乳化法によるポリマー微粒子調製プロセスを適用したところ、O/W エマルションの油滴に MEK リッチ相と MCH リッチ相に分離することや球形以外の SAN 粒子を生成することが確認できた。油滴の相分離は MCH : MEK 比および SAN 濃度に大きく依存し、半球状、ディスク状および多孔質状の SAN 粒子の作り分けに成功した。

まとめとして、経済性や設備投資効率などから簡便でエネルギー消費が少なく、汎用の製造設備で比較的均一なエマルション液滴が得られる転相乳化法をコア技術とするポリマー粒子調製プロセスを開発した。調製プロセスの特徴は、O/W エマルションへ大過剰の水相を添加することによって水に可溶性 MEK 相からポリマーを粒子化させたことである。その結果、粒子径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の比較的均一な球状ポリマー微粒子の調製に成功することができた。また、転相乳化プロセスを 2 成分のポリマーブレンド系に適用することによって、単一ポリマー成分の分離手法とその妥当性の検証を行うことができ、リサイクルへの適用の可能性も示すことができた。さらに、機能性付与として、2 種類の有機溶媒を用いて O/W エマルション滴の相分離を制御することで多孔質ポリマー微粒子の調製方法の確立と粒子形態におよぼす影響因子の解明に成功した。しかも、この多孔質ポリマー微粒子の調製方法は、後処理や 2 次加工などなく、ワンポット合成法として完成されるに至った。

以上のことにより、本研究で開発されたポリマー微粒子の調製プロセスは、今後、簡便で工業的に優位性が高いポリマー微粒子の調製方法として、種々のポリマー粒子化への展開や機能性の付加において容易となり、新たなポリマー微粒子開発へ大きく貢献するものと期待できる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご多忙中にもかかわらず終始懇切なるご指導賜りました東京理科大学工学部 河合武司教授に心から感謝の意を表します。また、私が博士号を目指すきっかけをくださいました東京理科大学 藤嶋昭学長に心から感謝の意を表します。さらに、研究を進めるにあたり様々なご助言をいただきました千葉大学工学部 桑折道済准教授、東京理科大学工学部 伊村芳郎助教、研究当初より、ご協力・ご支援をいただきました三菱鉛筆株式会社 切田和久技術担当、鈴木等横浜研究開発センター所長には、ご迷惑をお掛けしたことをお詫びするとともに深く感謝いたします。最後に、このような機会を戴きました三菱鉛筆株式会社数原英一郎代表取締役社長に対し厚く感謝いたします。