

氏名（本籍） いち かわ しゅう じ 市川秀寿（群馬県）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第964号
学位授与の日付 2018年3月19日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目 転相乳化法によるポリマー微粒子の合成に関する研究

論文審査委員 （主査）教授 河合 武司
教授 近藤 行成 教授 大竹 勝人
教授 庄野 厚 教授 橋詰 峰雄

論文内容の要旨

ポリマー微粒子は無機微粒子の代替品として開発され、塗料用のレオロジーコントロール剤から始まり、今では医療医薬品、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され発展してきた。このようにポリマー微粒子は、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おり、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。

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おり、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（第II章）。ポリマー微粒子は、その用途に応じて、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。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（第IV章）。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（第II章、第IV章）。

一方、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

理が大きな課題となっている。そこで、環境への負荷をできる限り低減するために資源の循環的な利用を推進するリサイクルで課題となる複数成分を含むポリマーからの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（第III章）。

そこで本論文では、簡便でエネルギー消費量が少ない方法としてエマルジョンから粒子化まで合成可能な調製プロセスを構想し、油相にポリマーが溶解した 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、エマルジョン液滴の析出を促すことでポリマー微粒子の調製を行うプロセスの優位性を示し、その構築を述べる。さらに工業製品として粒子径や粒度分布が重要であることから工業的に優位性の高い比較的大きなサブミクロン～マイクロメートルサイズの単分散粒子を最適な乳化剤の種類や添加量の油相条件を設定することで容易に得る方法述べる。

本論文ではまず、簡便で一般的な設備を用いたエネルギー消費量が少ない方法としてエマルジョンから粒子化まで合成可能な調製プロセスを構想し、油相にポリマーが溶解した W/O エマルジョンから O/W エマルジョンへの転相乳化に着目した。エマルジョン液滴の析出を促すことでポリマー微粒子の調製を行うプロセスの優位性を示し、エマルジョン滴からのポリマーの球状微粒子化の構築を目指した。また、工業製品として粒子径や粒度分布が重要であることから、そのポリマー微粒子の調製プロセスを利用して工業的に優位性の高いサブミクロン～マイクロメートルの粒子径を持ち粒度分布が比較的均一な粒子を最適な乳化剤の種類や添加量の油相条件を設定することで容易に得る方法を検討した。また、それまで多孔質ポリマー粒子の調製プロセスは、多工程で操作も多く煩雑となり、収率も低いため調製コストは高くなっていた。しかし、同様の微粒子調製プロセスを活用することで、多孔質粒子のワンポット合成の開発を目指した。さらに、ポリマー微粒子の課題である廃棄処理として、ポリマーの複数成分を簡便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、同様の微粒子調製プロセスを活用することで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。以上のことを目的とした。

第I章では、簡便なポリマー微粒子の調製プロセスの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、本論文の目的について述べる。

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に着目し、ポリマーの溶解性や水への溶解度から最適な有機溶媒の選択および十分な水相の添加により、W/O エマルジョンの転相とエマルジョン液滴に溶解しているポリマーの析出の2つのプロセスを結びつけたポリマー微粒子調製プロセスの確立を目指すとともに比較的均一な粒度分布を持つポリマー微粒子の生成条件について述べる。まず、油相となる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) 溶液にポリビニルアルコール (PVA)

水溶液を水相として添加し、W/O エマルションを調製した。さらに、十分な水相の添加により W/O エマルションから O/W エマルションへの転相を引き起こし、MEK の水相への拡散を誘発しつつ SAN 粒子の生成を促すことで、簡便で理想的な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、油相にソルビタン脂肪酸エステル (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、極微量のソルビタンモノラウレート (SC12) の添加によって比較的均一な粒度分布を持つ $1.2 \mu\text{m}$ の平均粒子径を持つ SAN 粒子を得ることができた。

第 III 章では、II 章で確立したポリマー微粒子製造プロセスを利用し、SAN、ポリスチレン (PS)、ポリスチレンブタジエン共重合物 (PSB)、ポリシクロヘキシルメタクリレート (PCM) から 2 成分ポリマーブレンド (SAN + PS、SAN + PSB、SAN + PCM) 系 3 種からの各単一ポリマー成分の分離の可能性を検討し、その妥当性の検証について述べる。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サイズ分布は、それぞれ元の単一ポリマーで得られた粒度分布同士の合計となった。すなわち、SAN 単一系で生成した $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒子と PS および 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。転相プロセスにより調製して得た粒子分散液を $2 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒子と $10 \mu\text{m}$ を超える大きな粒子としてろ過で回収した後、FT-IR にて定性分析したところ、小さな粒子は主成分が SAN であり、大きな粒子が PS または PSB を多く含んでいることが明らかになった。従って、転相プロセスは、2 成分ポリマーブレンドから粒子径の差に基づき、それぞれ元の単一ポリマー成分への分離の可能性を満たすことが実証できた。

第 IV 章では、水への溶解度 ($2.23 \times 10^5 \text{ mg/L}$) を持ち SAN に良溶媒の MEK と水にほとんど溶解度を持たず SAN に貧溶媒のメチルシクロヘキサン (MCH) の混合溶媒を用いて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製造方法の確立と粒子形態に及ぼす影響因子について述べる。第 II 章で述べたポリマー微粒子製造プロセスを利用し、油滴に SAN の貧溶媒となる MCH を加えると、O/W エマルション液滴中に MEK リッチ相と MCH リッチ相が生じ、偏在した状態からエマルション液滴内の相分離と粒子化で形状に違いが現れた。この相分離は、MCH-MEK 比および SAN の濃度に依存した。また、SAN は MEK には可溶であるが MCH には不溶であるため、O/W エマルジョンの油滴中に不均一に分布することも確認した。この油滴中の SAN の不均一な分布が、半球状、ディスク状、および多孔質状の SAN 粒子を調製することを示した。

以上に示すことより、本論文では、経済性や設備投資効率などから、簡便で一般的な設

備を用いたエネルギー消費量が少ない方法を見出すことができた。このような調製プロセスの発想は、エネルギー効率の良い方法を考慮した W/O エマルジョンから O/W エマルジョンへの転相乳化と油相に最適な有機溶媒を選択することでスムーズなポリマー微粒子の生成を促すことが可能となる水溶性性によるものである。また、水相に使用した PVA の乳化剤と立体安定性を確保する吸着剤としての役割は大きい。したがって、工業的に優位性が高く合理的なポリマー微粒子の調製方法を構築することができた。付け加えて、サブミクロン～マイクロメートルサイズの比較的均一な粒度分布を持つポリマー微粒子が得られ、その生成条件を見出すことができたことは単分散性を高める展開としても非常に興味深い結果であった。また、2 成分ポリマーブレンド系からの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、環境への影響を抑制するためにもリサイクル化への可能性も示すことができた。さらに、機能性付与として、貧溶媒となる有機溶媒の選択によって相分離を制御することで多孔質ポリマー微粒子の製造方法の確立と粒子形態に及ぼす影響因子を明確にすることができた。この多孔質粒子の調製方法は、後処理や 2 次加工などなく、ワンポット合成の開発を完成するに至った。

論文審査の結果の要旨

ポリマー微粒子は無機微粒子の代替品として開発され、現在では、その汎用性や利便性の高さから産業界では必要不可欠な材料として積極的に活用されている。これまでに多種多様な機能性ポリマー微粒子が開発されているが、特に表面や内部に細孔を持つ多孔質ポリマー微粒子は食品、医薬医療品、廃水処理剤、電子材料、化粧品などに利用されている魅力的な機能性材料である。このようにポリマー微粒子は日常生活で多岐に渡り利用されていることから、その高機能化や製造法の改良は重要な課題である。

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るポリマー微粒子の製造プロセスの開発を目的としている。ここで、簡便で低エネルギーなプロセスのコア技術としてはエマルジョンの転相乳化法を応用し、作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 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ を目標としている。さらに、転相乳化を利用したポリマー微粒子作製法の改良によって、多孔質ポリマー微粒子の合成や二種類のポリマー成分から単一ポリマー成分の分離についても検討している。

第 I 章では、(1)現状のポリマー微粒子の製造プロセス、(2)ポリマー微粒子を工業製品化するために必要な微粒子の特性、(3)高機能性ポリマー微粒子の一般的な作製法および(4)ポリマーの分離技術などについて概説し、本論文の目的について述べている。

第 II 章では、ポリマー微粒子の新規な調製法として、低エネルギープロセスである 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た方法を提案している。具体的には、エマルジョンの油相としてはメチルエチルケトン (MEK)、ポリマーとしてはポリスチレンアクリロニトリル (SAN)、分散剤としてはポリビニルアルコール (PVA) および界面活性剤としてはソルビタン脂肪酸エステル (SCn) を用いて、W/O エマルジョンの転相で生じた O/W エマルジョンに大過剰の水相を添加することで、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。様々な条件で SAN 粒子を製作して、極微量のソルビタンモノラウレート (SC12) の添加で、比較的均一な粒径分布を持つ平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ の SAN 粒子を得ることに成功している。

第Ⅲ章では、第Ⅱ章で確立したポリマー微粒子製造プロセスを 2 成分ポリマー系に適用すると、生成した粒子の大きさによって単一成分に分離できる可能性を見出している。具体的には、ポリマーとしては、ポリスチレン (PS)、ポリスチレンブタジエン共重合体 (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) について検討している。その結果、ポリマーブレンドから生成する粒子の粒径分布は、SAN 単一系で生成する $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒子と PS あるいは PSB 単一系で生成する大きな粒子の重ね合わせとなり、前者および後者の主成分がそれぞれ SAN および PS あるいは PSB であることを実証している。すなわち、転相乳化による粒子製造プロセスを 2 成分のポリマーブレンド系に適用すると、各成分に分離できることを証明している。

第Ⅳ章では、第Ⅱ章で確立した微粒子ポリマー微粒子製造プロセスを 2 種類の有機溶剤を含むエマルジョンに展開させて、ポリマー粒子の形態制御について検討している。球形以外のポリマー粒子を生成するには、O/W エマルジョンの油相にポリマーが偏在していることが必須であるとの考えから、油滴を相分離させる方法を発案している。またメチルエチルヘキサノール (MCH) と MEK の組合せが、エマルジョンの転相過程で油滴が相分離し、且つ一方の油相だけにポリマー (SAN) が溶解する条件を満たすことを明らかとしている。油滴の相分離は MCH/MEK 比および SAN 濃度に大きく依存することを明らかとし、半球状、ディスク状および多孔質状の SAN 粒子の作分けに成功している。

第Ⅴ章では、本論文を総括している。

以上のように本論文では、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ジ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製造プロセスを開発している。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に分離できる可能性を示唆したこと、2 種類の有機溶媒を用いて油滴の相分離を制御することで多孔質ポリマー微粒子の製造方法の確立と粒子形態に及ぼす因子を解明したことから、本研究のポリマー微粒子製造プロセスがコロイド界面化学分野やポリマー材料分野に対して大きく貢献するものと考えられる。よって、本論文は、博士 (工学) の学位論文として十分に価値あるものと認める。