

令和元年6月12日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03843

研究課題名（和文）タンデム式超音波乳化法による分散剤フリーナノエマルジョン創製技術の開発

研究課題名（英文）Preparation of Surfactant-free Nanoemulsion Using Tandem Acoustic Emulsification

研究代表者

跡部 真人（ATOBE, Mahito）

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：90291351

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では界面活性剤や乳化安定剤といった化学的な分散剤を一切用いることなく、周波数の異なる超音波を逐次的に照射するだけで、透明でしかも安定なナノエマルジョン作製を可能にする新技術「タンデム式超音波乳化法」の開発を行った。また、得られた各種ナノエマルジョンを高分子材料合成のテンプレートへと展開し、機能性材料の創製に繋げた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分散剤が不要でしかも所望の粒径を有する安定かつ単分散なナノエマルジョンの創製技術は基礎研究分野のみならず広範な化学産業からの要請でもあり、我が国のみならず世界中の研究者が挑んできた課題である。我々はこの課題解決のために物理的乳化技術の超音波乳化法に着目し、まずは超音波乳化のメカニズムから見直すことで、従来乳化に用いられてきた数十kHzの超音波に加え、MHz以上の高周波数帯域の超音波利用した新技術「タンデム式超音波乳化法」の開発を行った。乳化技術の応用範囲やこれまでの産業界からの要請を鑑みても当該技術の確立は極めて意義深いものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have developed a new technique for the preparation of an emulsified aqueous solution containing immiscible monomer droplets under surfactant-free conditions using tandem acoustic emulsification. Furthermore, we have also demonstrated that the polymerization of monomers from the emulsified solutions containing monomer droplets enabled the formation of functional polymer materials.

研究分野：有機電気化学、電解合成、電解重合

キーワード：グリーンケミストリー ナノエマルジョン 超音波乳化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

乳化技術は二つの手法、すなわち化学的手法と物理的手法に大別される。前者は界面活性剤や乳化安定剤といった分散剤の利用によるものであり、各種製造分野における乳化技術としてはこちらが主流となっている。また、現在では多種多様な分散剤も開発され、用途に応じてエマルジョン液滴のサイズもマイクロからナノへと任意に選択出来ることも長所のひとつといえる。一方、後者の乳化手法は機械的な作用を利用するものであるが、化学的な分散剤の添加が不要になることから、環境調和を指向する上で最適であると考えられる。その中でも、超音波の乳化作用を利用するエマルジョンの形成、すなわち**超音波乳化法**は最も代表的なものであり、現在では分散剤を含まない新商品の開発などを目的に、化粧品、食料品などの身近なものへの利用から新素材、エネルギー材料への応用が進んでいる¹⁾。しかしながら、汎用の数十 kHz の超音波発振器により形成されるエマルジョン液滴のサイズは、通常数百 nm～数μm オーダーにあり、しかも液滴径分布は比較的広い。また、液滴サイズのチューニングも難しく、液滴を所望のサイズにまで細分化することは不可能である。このように化学的手法と超音波乳化に代表される物理的手法の特徴にはそれぞれ一長一短があり、現在の乳化技術においては、分散剤が不要でしかも単分散なナノエマルジョン製造が可能となる手法は皆無である。すなわち、分散剤が不要でしかも所望の粒径を有する安定かつ単分散なナノエマルジョンの創製技術は基礎研究分野のみならず広範な化学産業からの要請であった。

このような背景のもと、我々は急速に需要が拡大している乳化技術の高度化を主眼に据え、その予備研究において超音波乳化法をベースに**分散剤が不要でしかも所望の液滴径を有する単分散なナノエマルジョン創製技術の開発**を実施してきた。以下に予備研究の結果も踏まえた具体的な開発戦略を述べる。

数十 kHz の超音波による乳化メカニズムは Fogler らにより詳細に検討され、図 1 に示すような 2 段階の過程を経て進行することが分かっている²⁾。第 1 段階では相分離している液-液界面にキャピラリー波

(capillary-wave) が発生し、印加した超音波の振動振幅が臨界値を超える、すなわち剪断応力が界面張力を超えると相界面の波頭は破断し液滴が生成する (図 1 (a))。第 2 段階では、この液滴が超音波発振体の振動面に衝突した際に振動面上に生じたキャビテーションの衝撃波により粉

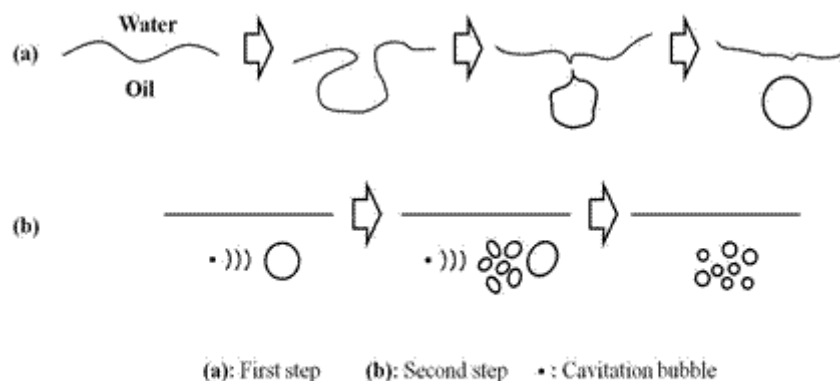


図 1. 超音波乳化のメカニズム。

砕されて微細化する (図 1 (b))。さらに、得られた液滴表面に吸着した OH⁻ が液滴粒子間に斥力をもたらし、液滴間の凝集が抑制されることで、分散剤なしでも安定な乳化状態が長時間保たれるとされている。

一方、MHz 以上の比較的高い周波数帯域の超音波は機械的作用が弱いいため、相分離している液-液界面に大きな振動を与えることができず、液滴を直接形成させることは難しい。また、キャビテーションも低周波超音波に比べ発生しづらい。しかし、高周波超音波では、発生するキャビテーションが非常に微小になるため (そのサイズはサブミクロン以下)、前述の図 1 (b) に示した第 2 段階の作用に基づけば、数十 kHz の超音波によってすでに形成されたエマルジョン液滴をさらに微細化する場合には、その利用は極めて有効になるものと考えられる。また、高周波超音波によって発生する突出した加速度を利用すれば分散液滴そのものに物理的な加速を与えることができるため、これも液滴の微細化に寄与することが考えられる。

実際に我々は予備研究において、水溶媒に難溶なメタクリル酸メチル (MMA) をモデル化合

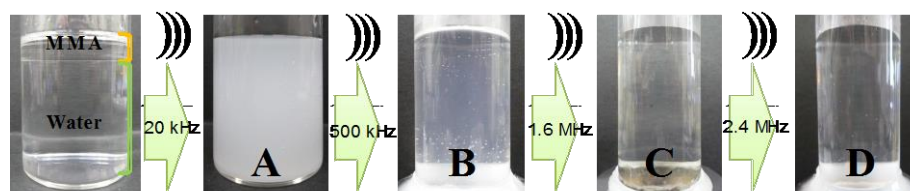


図 2. タンデム式超音波乳化処理による MMA ナノエマルジョン溶液の様子。乳化条件：(A) 20 kHz, (B) 20 kHz → 500 kHz, (C) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz, (d) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz.

物とし、これを含む水溶液に4段階の超音波照射 (20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) を施すことで、エマルジョンを形成する MMA 液滴の微細化に成功している (図2)³⁾。すなわち、まず MMA を含む水溶液に対して、20 kHz の超音波照射を施すと、MMA の平均液滴径が 220 nm の白濁したエマルジョン水溶液を得ることができた。引き続き、このエマルジョン溶液に、さらに 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz と逐次的な超音波処理 (タンデム式) を施すとエマルジョン液滴は段階的に細分化され、最終的には 20 nm 程度の MMA 液滴から成る **可視光の散乱が全くない極めて透明性の高いナノエマルジョン溶液** が得られた。このような透明なナノエマルジョン溶液は、高周波の超音波を単一で照射しただけでは得られず、タンデム式の超音波処理が必須である。また、超音波の処理段階の数に応じて液滴径を制御することも出来る。さらに注目すべきは、これら MMA ナノエマルジョン溶液には分散剤等が一切含まれていないにもかかわらず、**数年経過後でも依然透明性を保ったまま安定に保存できる** ことにある^{3,4)}。このように予備研究では水溶媒に難溶なメタクリル酸メチル (MMA) を分散質としたタンデム式超音波乳化法を実証したが、該手法をさらに強固な乳化技術とするためには、各種モノマーエマルジョンの安定性と最適な超音波乳化時間、出力などの相関関係を明らかにし、**タンデム式超音波乳化法における一般的指針を獲得** することも必須である。さらに分散剤の存在によって用途などが限定されている高分子ナノ微粒子の作製などにターゲットを絞り、該技術を用いた全く新しい原理に基づくソープフリー乳化重合法や機能性高分子材料の創出を展開する必要性がある。

2. 研究の目的

本研究では、予備研究において実証したタンデム式超音波乳化法をより強固な技術とするために「**タンデム式超音波乳化法における一般的指針の獲得**」に焦点を絞り、第1年度 (平成27年度) までに該乳化法の基盤技術の確立を目指した。また、第2年度 (平成28年度) からは得られた各種ナノエマルジョンを材料合成のテンプレートへと展開し、「**機能性材料の創製**」に繋げ、該乳化技術の有用性を示すことを目指した。

3. 研究の方法

(1) タンデム式超音波乳化法における一般的指針の獲得

MMA モノマーと水の二相系に、周波数の異なる超音波を低周波数側から逐次的に照射する (20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) ことでエマルジョン溶液を作製した。このとき超音波照射条件が MMA 液滴径に与える影響について、主に照射時間と出力の2つのパラメータを中心に検討した。作製したエマルジョン中の液滴径は動的光散乱法 (DLS) で測定した。

続いて、得られたエマルジョン溶液に光重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド (AAPH) を加え、減圧による脱気を施してから 30 分間紫外光を当てて光重合を行った。

MMA 以外のモノマーとして、メタクリル酸エチル (EMA)、メタクリル酸ブチル (BMA) を選定し、同様に光重合を実施した。作製した微粒子については DLS による粒子径の測定と SEM 観察を行った。

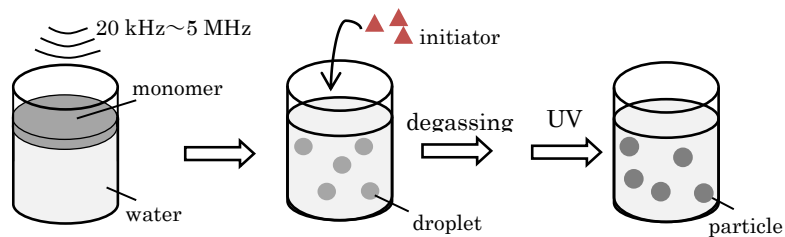


図3. 疎水性モノマーのタンデム式超音波乳化と光開始重合によるポリマーナノ粒子合成。

(2) 機能性材料の創製

さらなる機能性材料への応用展開として、タンデム超音波乳化によって作製したエマルジョンをテンプレートとする中空粒子の合成も試みた。

中空粒子の合成では、水にも有機溶媒にも不溶なフルオラス溶媒を利用した。具体的には、水とペルフルオロメチルシクロヘキサンの二層液をタンデム超音波乳化しエマルジョンを調製した (図4)。続いて、モノマーとして MMA を添加し、フルオラス溶媒の液滴上にこれを吸着

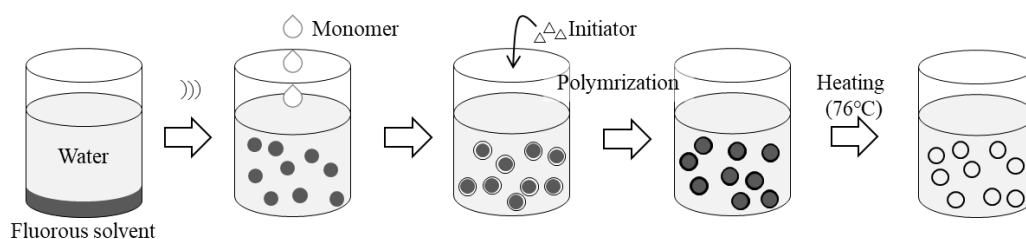


図4. 超音波乳化エマルジョンをテンプレートとする高分子中空粒子合成。

させ、その後、開始剤 AAPH を加えて光重合を行うことで、コア部分にフルオラス溶媒を含む PMMA カプセルを作製した。その後、ペルフルオロメチルシクロヘキサン沸点 76°C まで加熱することにより内部の溶媒を気化させ除去した。重合後の粒子および重合後に加熱処理した粒子を FE-SEM、TEM を用いて観察した。

4. 研究成果

(1) タンデム式超音波乳化法における一般的指針の獲得

まずはじめに、1 段階目にあたる 20 kHz の照射について、その時間と出力が液滴径に及ぼす影響を検討した (図 5)。照射時間を長くしたり、出力を大きくしたりすることにより MMA 液滴径は 100 nm 程度に収束することがわかった。他の周波数でも同様に、超音波照射時間と出力を変化させた場合、超音波乳化で得られる MMA 液滴の大きさは照射時間、出力に依存し、最終的にある一定の値に収束することが確認された。したがって、一定値に収束する場合の最短の照射時間と最小の出力を最適条件とし、それぞれの照射段階における条件として確定させた。1 段階目の 20 kHz は 23 W cm⁻² で 7 分、2 段階目の 500 kHz は 63 W cm⁻² で 7 分、3 段階目の 1.6 MHz は 16 W cm⁻² で 7 分、4 段階目の 2.4 MHz では 7.8 W cm⁻² で 5 分、5 段階目の 5 MHz は 19 W cm⁻² で 5 分の照射となった。また、各段階のエマルジョンに開始剤を加え、光重合を行うことで MMA 液滴径を反映した粒子径を持つ PMMA 微粒子が合成できることも確認した⁵⁾。

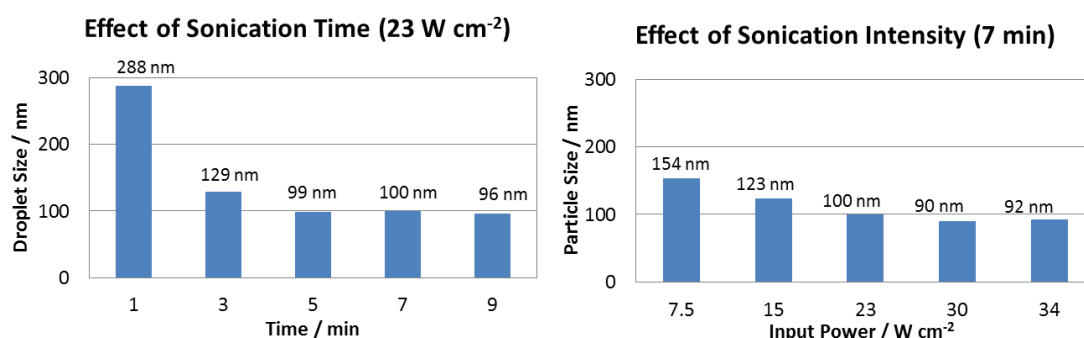


図 5. MMA 液滴径に及ぼす超音波乳化時間と出力依存性 (20 kHz).

次に、EMA と BMA についても MMA において確定させた各段階での超音波照射条件によりタンデム超音波乳化を実施し、引き続き、光重合を行った。EMA では表 1 および図 6 に示した通り、液滴径と粒子径がほぼ一致したが、BMA は、1 STEP 目で液滴径が 220 nm 程度であったのに対し、粒子径は 60 nm 程度となった。これはモノマーの疎水性が強いために、水溶性の開始剤が液滴内に入り込めず、わずかに水に溶けている BMA から重合したものと考えられる。

表 1. 各照射段階における EMA 液滴径および PEMA 粒子径

| Emulsification condition | Droplet size / nm | Particle size / nm |
|--------------------------|-------------------|--------------------|
| 1 STEP | 101 | 102 |
| 2 STEPS | 67 | 80 |
| 3 STEPS | 57 | 57 |
| 4 STEPS | 45 | 43 |

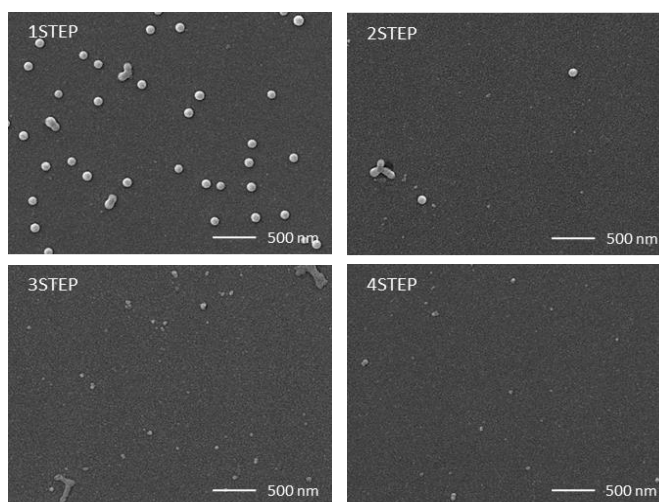


図 6. PEMA 粒子の FE-SEM イメージ.

(2) 機能性材料の創製

中空粒子の合成について、1.6 MHz までのタンデム超音波乳化によって作製したフルオラス溶媒のエマルジョンをテンプレートとした PMMA 粒子の SEM および TEM 写真それぞれを図 7 に示す。いずれにおいても 300~400 nm 程度の粒子が観察された。また、TEM 観察より、これらが中空構造になっていることも確認された。すなわち、疎水性であるフルオラス溶媒の液滴の周りに、同じく疎水性である MMA モノマーが吸着し、紫外光の照射によって重合が進み、内部にフルオラス溶媒を含む PMMA カプセルが生成し、加熱処理によって内部のフ

ルオラス溶媒が除去されたものと推測される。また、フルオラス溶媒のエマルジョンを調製するためのタンデム超音波乳化の段階数を増やすと、より微細な中空粒子が得られることも実証された⁶⁾。

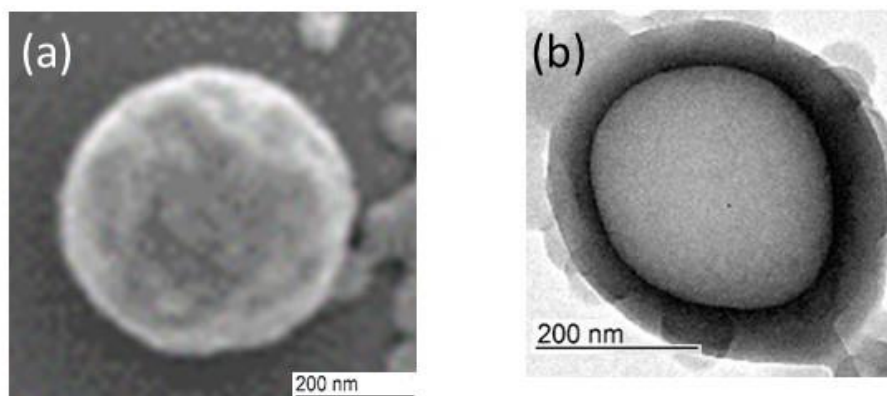


図 7. PMMA 中空粒子の(a) FE-SEM および(b) TEM イメージ。

<引用文献>

- 1) (a) 熊本乙彦, 菊池喜充, 実吉純一, 超音波技術便覧, 日刊工業新聞社 (1991); (b) 超音波便覧編集委員会, 超音波便覧, 丸善 (1999).
- 2) (a) M. K. Li, H.S. Fogler, *J. Fluid Mech.* **88**, 499 (1978); (b) M. K. Li, H.S. Fogler, *J. Fluid Mech.* **88**, 513 (1978).
- 3) K. Nakabayashi, M. Kojima, S. Inagi, Y. Hirai, M. Atobe: *ACS Macro Lett.*, **2**, 482 (2013).
- 4) 跡部真人 ほか 3 名, 特開 2012-216673.
- 5) Y. Hirai, M. Koshino, Y. Matsumura, M. Atobe, *Chem. Lett.*, **44**, 1584 (2015).
- 6) M. Koshino, H. Shiraishi, M. Atobe, *Ultrason. Sonochem.*, **54**, 250 (2019).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Miharu Koshino, Hideyuki Shiraishi, Mahito Atobe, Size-controlled Synthesis of Polymer Hollow Nanoparticles Using Emulsion Templates Prepared by Tandem Acoustic Emulsification, *Ultrason. Sonochem.*, **54**, 250-255 (2019) 査読有.
- ② Mahito Atobe, Frank Marken, In Situ Ultrasonic Dispersion in Multiphase Electrolysis Systems, *Electrochem. Soc. Interface*, **27** (3), 59-62, (2018) 査読有.
- ③ Yuki Hirai, Miharu Koshino, Yoshimasa Matsumura, Mahito Atobe, Synthesis of Spherical Polymer Nanoparticles Reflecting Size of Monomer Droplets Formed by Tandem Acoustic Emulsification, *Chem. Lett.*, **44**, 1584-1585 (2015) 査読有.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 白石幸秀, 越野美春, 跡部真人, タンデム超音波乳化法を利用した PMMA 中空粒子の効率的合成に関する研究, 第 27 回ソノケミストリー討論会, 東京, 2018 年 12 月 19 日～20 日.
- ② 白石幸秀, 越野美春, 跡部真人, タンデム超音波乳化法を利用した PMMA 中空粒子の合成, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 東京, 2018 年 10 月 23 日～25 日.
- ③ 白石幸秀, 越野美春, 跡部真人, タンデム超音波乳化法を用いたポリメタクリル酸メチル中空粒子の合成, 第 42 回有機電子移動化学討論会, 浜松, 2018 年 6 月 28 日～29 日.
- ④ 白石幸秀, 越野美春, 跡部真人, タンデム超音波乳化法を用いた PMMA 中空粒子の合成に関する研究, 第 7 回 JACI/GSC シンポジウム, 神戸, 2018 年 6 月 14 日～15 日.
- ⑤ Mahito Atobe, Miharu Koshino, Yukihide Shiraishi, Size-Controlled Synthesis of Polymer Nanoparticles and Hollow Nanoarticles Using Tandem Acoustic Emulsification, 16th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Besançon, April 15-19, 2018.
- ⑥ 白石幸秀, 越野美春, 跡部真人, 超音波照射による塩素ファインバブルの作製及びこれを用いたポリアニリン中空粒子の合成, 日本化学会第 98 春季年会, 船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日.
- ⑦ 越野美春, 平井友基, 松村吉将, 跡部真人, タンデム超音波乳化法を利用したポリマーナノ微粒子および中空ナノ微粒子の合成, 第 26 回ソノケミストリー討論会, 鹿児島, 2017 年 10 月 20 日～21 日.
- ⑧ 越野美春, 平井友基, 松村吉将, 跡部真人, タンデム超音波乳化法を利用したポリマー微粒子および中空粒子の合成, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 17 日～19 日.
- ⑨ Miharu Koshino, Yuki Hirai, Yoshimasa Matsumura, Mahito Atobe, Preparation of Soap-Free Emulsion by Using Tandem Ultrasonication and Synthesis of Size-Controlled Polymer

Nanoparticles, 6th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry (AOC-SGC6), Hong Kong, Nov. 27-30, 2016.

- ⑩ Mahito Atobe, Preparation of Transparent Nanoemulsion Using Tandem Acoustic Emulsification and Application to Polymer Material Synthesis, The 10th International Symposium on Integrated Synthesis, Awaji, Nov. 18, 2016.
- ⑪ 越野美春, 平井友基, 松村吉将, 跡部真人, タンデム超音波乳化法および光重合によるポリマー微粒子の粒径制御型合成, 第6回CSJ化学フェスタ2016, 東京, 2016年11月14日~16日.
- ⑫ 越野美春, 平井友基, 松村吉将, 跡部真人, タンデム超音波乳化条件の検討及びこれを用いたポリマーナノ粒子の合成, 第25回ソノケミストリー討論会, 富山, 2016年10月21日~22日.
- ⑬ 越野美春, 平井友基, 松村吉将, 跡部真人, タンデム超音波乳化法と光重合を利用したポリマーナノ粒子の粒径制御型合成, 第65回高分子討論会, 横浜, 2016年9月14日~16日.
- ⑭ 越野美春, 平井友基, 松村吉将, 跡部真人, タンデム超音波乳化条件の検討およびそれを用いた光重合によるポリマーナノ粒子の粒径制御型合成, 第40回有機電子移動化学討論会, 新潟, 2016年6月23日~24日.
- ⑮ 越野美春, 平井友基, 松村吉将, 跡部真人, タンデム超音波乳化条件の検討及びPMMAナノ粒子の粒径制御型合成, 第5回JACI/GSCシンポジウム, 神戸, 2016年6月2日~3日.
- ⑯ 越野美春, 平井友基, 跡部真人, タンデム超音波乳化条件がモノマー液滴径に及ぼす影響の検討とポリマーナノ粒子の合成, 日本化学会第96春季年会, 京田辺, 2016年3月24日~27日.
- ⑰ Mahito Atobe, Size-Controlled Synthesis of PMMA Nanoparticles with Tandem Acoustic Emulsification Followed by Soap-Free Emulsion Polymerization, Yokohama Environment and Information Sciences International Forum, Yokohama, Dec. 23, 2015.
- ⑱ Mahito Atobe, Size-Controlled Synthesis of Polymer Nanoparticles with Tandem Acoustic Emulsification Followed by Soap-Free Emulsion, The Pacifichem 2015, Honolulu, Dec. 16, 2015.
- ⑲ 越野美春, 平井友基, 跡部真人, MMA液滴径に及ぼすタンデム超音波乳化条件の検討および光重合によるPMMAナノ粒子の合成, 第24回ソノケミストリー討論会, 堺, 2015年10月23日.
- ⑳ Mahito Atobe, Size-Controlled Synthesis of PMMA Nanoparticles with Tandem Acoustic Emulsification Followed by Soap-Free Emulsion Polymerization, The 2nd Asia-Oceania Sonochemical Society Conference, Kuala Lumpur, July 27, 2015.

[図書] (計1件)

- ① Frank Marken, Mahito Atobe, Modern Electrosynthetic Methods in Organic Chemistry, CRC Press, pp. 1-182 (2019).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: ポリマーナノ粒子の製造方法、ポリマーナノ粒子及びナノバブルの形成方法

発明者: 跡部真人、田嶋彩香、小川義幸

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2016-159291

公開年: 平成 28 年

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.atobe-lab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名: 平井友基 HIRAI, Yuki
越野美春 KOSHINO, Miharu
白石幸秀 SHIRAIISHI, Yukihide