

令和元年6月26日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06459

研究課題名(和文) 異種界面活性剤吸着層を持つ共連続エマルジョンを利用した多孔性微粒子の孔径分布制御

研究課題名(英文) Pore size control in porous microspheres by using bicontinuous emulsions formed from different surfactants

研究代表者

田口 佳成 (Taguchi, Yoshinari)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：30293202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性微粒子の孔形成のメカニズムと多孔性微粒子の調製技術の確立を目指した。実験では、界面活性剤種および攪拌速度が、多孔性ポリマー微粒子の諸特性に及ぼす影響ならびに界面活性剤の界面への吸着状態を評価・検討した。その結果、界面活性剤の混合による協同作用が多孔性ポリマー微粒子の孔形成に影響を及ぼしていることが示唆された。また、攪拌速度の増加とともに多孔性微粒子の粒径が変化し、また、多孔性微粒子内の細孔径も変化し増大した。このことから、モノマー液滴内に存在するミセルも膨潤とともに影響を受けることが確認された。以上のことから、界面活性剤種の組み合わせや攪拌速度によって細孔径の制御の可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

任意の孔径分布を持つ多孔性微粒子の最適操作プロセスが効率的に設計できるようになる。そのため、様々な機能性微粒子調製方法の工学的体系化にも貢献する。界面間の相互作用が明らかとなることから、これまでにないユニークな構造を有する機能性微粒子が効率的に製造可能となる。孔径分布が制御された異種孔径を同時に有する多孔性微粒子は、より高度でかつ複数機能を集約させた機能性材料となるため、従来使用されていた医薬、スプレー、分離カラム材料、再生医療材料などの機能性を大幅に向上させるとともに、新規材料が開発され新たな産業開拓にも波及する。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop the mechanism to form pores and the preparation technology of porous microspheres. In this study, the effect of the kind of surfactants and impeller speed on characteristics of porous microspheres and the adhesion state of surfactants was studied. It is found that cooperative action by two kinds of surfactants affected the formation of pores in porous microspheres. Pore size of porous microspheres was increased by increasing in impeller speed. Moreover, it is found that the impeller speed in preparation of porous microspheres affected swelling and formation of micelles in monomer droplets. From these results, pores in porous microspheres was able to control by the kind of surfactants and impeller speed in preparation.

研究分野：複合材料・表界面工学

キーワード：多孔性微粒子 ミセル 懸濁重合

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

従来の研究では、同種の界面活性剤吸着層を持つ界面の相互作用や素材の静的な物性と多孔性ポリマー微粒子特性（多孔率、表面積など）との影響を定性的に検討しているものがほとんどである。そのため、新規の素材から多孔性ポリマー微粒子調製や、孔径、空隙率、構造など、ある特性を指向した最適操作プロセス設計のためには、ラボ段階からの経験的な初期条件の設定と試行錯誤的な検討を繰り返す必要があった。このような最適操作プロセス設計を効率的に実施し、多孔性ポリマー微粒子をはじめとする機能性微粒子の調製方法を工業的に広く展開するためには、物理的、化学的観点から定量的かつ速度論的に解析し、工学的手法を用いて体系化することが不可欠である。

そこで本研究の目的は、異なる孔径を形成するための異種界面活性剤吸着層を持つ界面の相互作用、多孔性ポリマー微粒子調製過程で動的に変化する素材の物性が、孔形成に及ぼす影響を界面科学的な検討と界面活性剤の吸・脱着や素材の物性変化などの速度論的検討をもとに解析すること、孔形成モデルに関する一般式を導出し、孔径分布制御を指向した最適操作プロセス設計へ応用することである。

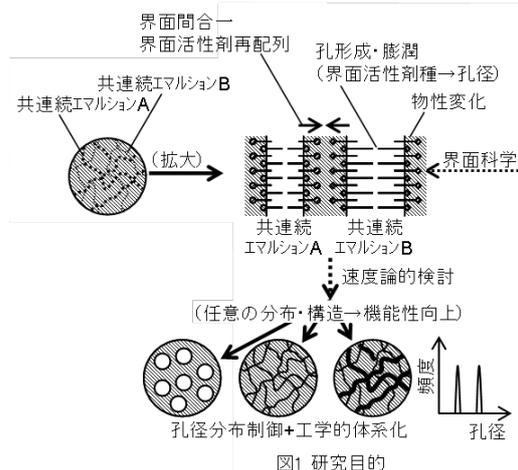


図1 研究目的

### 2. 研究の目的

異なる孔径を形成するための異種界面活性剤吸着層を持つ界面の相互作用、多孔性ポリマー微粒子調製過程で動的に変化する素材の物性が、孔形成に及ぼす影響を界面科学的な検討と界面活性剤の吸・脱着や素材の物性変化などの速度論的検討をもとに解析すること、孔形成モデルに関する一般式を導出し、孔径分布制御を指向した最適操作プロセス設計へ応用することである。

### 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するための計画および方法は以下のとおりである（図2）。

平成27年度は、異なる界面活性剤からなる界面間の合一挙動、界面活性剤の再配列などを界面科学的に解析し、その依存性を明らかにする。平成28年度は、多孔性ポリマー微粒子調製過程とともに動的に変化する素材の物性と界面間の相互作用との関係を速度論的に解析するとともに、多孔性ポリマー微粒子の孔径分布制御を試みる。平成29年度以降は、孔径制御に関する一般式を導出し、この速度式に基づき孔径分布制御された多孔性ポリマー微粒子調製をシミュレートし実験結果と比較検討することで、孔形成モデルの再構築を行う。また、これまでの結果をもとに工学的手法を用いて機能性微粒子調製を体系化する。

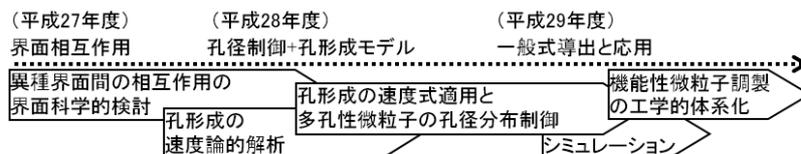


図2 研究ロードマップ

具体的な実験方法は次のとおりである。

使用した実験装置は、反応槽は内径 85 mm、実容積 500 mL のセパラブルフラスコであり、反応槽内壁には幅 10 mm の邪魔板 4 枚を取り付けた。攪拌翼は翼径 55 mm の 6 枚羽根ディスクタービン翼であり、槽底から液深の 1/3 の位置に取り付けた。

実験方法は以下のとおりである。反応槽に蒸留水を投入し、そこへ分散安定剤、分散助剤、水相における二次核発生阻害剤をそれぞれ添加し、水相とした。一方で、スチレンモノマーにジビニルベンゼン、界面活性剤、重合開始剤を添加し、油相とした。水相を窒素でバブリングした後、油相を水相に添加して 30 °C、窒素雰囲気下で 1 h 攪拌を行い、初期液滴調製を行った。その後 75 °C、窒素雰囲気下で 8 h 攪拌、重合を行った。得られた多孔性ポリマー微粒子は水、エタノール、ヘキサミンによってそれぞれ数回洗浄を繰り返した後、真空下で乾燥させた。得られた多孔性ポリマー微粒子は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で形状観察、ガス吸着法による比表面積の測定を行って、観察・評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 界面活性剤種が多孔性ポリマー微粒子の孔形成に及ぼす影響

図3に異なる界面活性剤を用いて調製したポリマー微粒子の表面および全体の SEM 像を示す。図より、いずれの条件でも、粒径にばらつきはあるものの真球状のポリマー微粒子が生成していることがわかる。一方で、界面活性剤種およびそれらの組み合わせにより、ポリマー微粒子

の表面状態は大きく異なっている。ソルビタンモノオレエート(SMO) 40 wt%の条件、および、スルホコハク酸ビス(2-エチルヘキシル)ナトリウム(AOT)10 wt%とSMO 30wt%を混合した条件で、表面に凹凸が多数確認された。また、この凹凸は微細な粒子群から形成されており、その粒子群の大きさも条件によって異なっていた。粒子群の大きさはSMOが濃い条件で大きくなっているようであった。そこで、さらに詳細に検討するために、図4にそれぞれの条件で調製した微粒子の比表面積を示す。図より、AOTが濃い条件では比表面積は極めて低い値を示し、SMOが濃い条件では高い値を示した。しかしながら、SMOのみの条件よりも、AOT 10wt%+SMO 30wt%の混合した条件のほうが2倍近くの高値を示し、最も比表面積が高い多孔性ポリマー微粒子となっていた。このことから、界面活性剤の共同作用により、孔形成が促進したものと思われる。

### (2) 攪拌速度が多孔性ポリマー微粒子の孔形成に及ぼす影響

比表面積が大きな多孔性ポリマー微粒子が得られたことから、次に、多孔性ポリマー微粒子における攪拌速度の影響を検討した。Fig. 5にAOT 10 wt%+SMO 30 wt%の条件で、攪拌速度を段階的に変化させ調製した多孔性ポリマー微粒子

表面のSEM像を示す。また、Fig. 6に攪拌速度が多孔性ポリマー微粒子の粒径に及ぼす影響を、Fig. 7に攪拌速度がその比表面積に及ぼす影響を示す。

Fig. 5より、いずれも多孔性ポリマー微粒子の表面に1 μm以下の非常に微細な粒子群からなる突起が確認できる。攪拌速度を増加させることにより、多孔性ポリマー微粒子表面の粒子群も大きくなっており、また、凹凸も大きくなっていることが確認

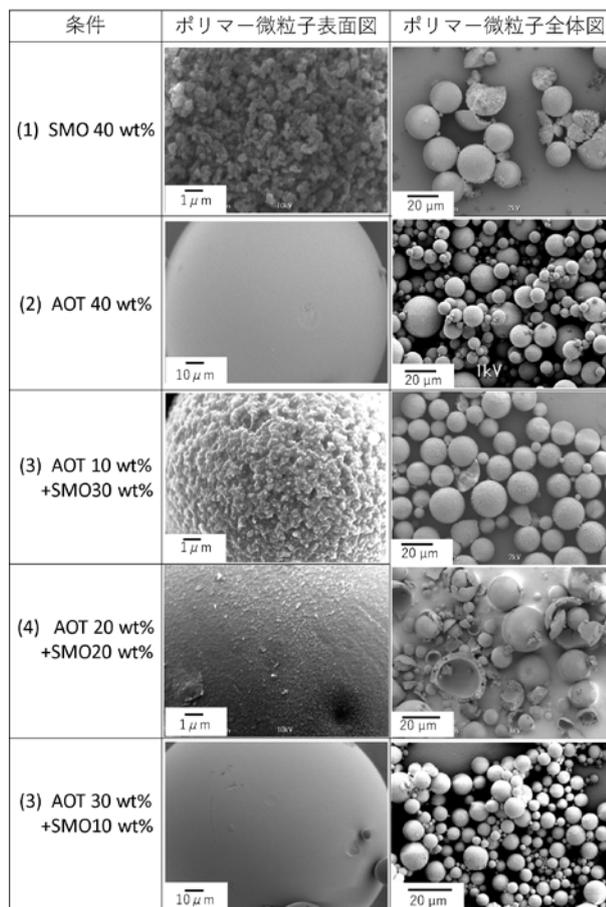


Fig. 3 異なる界面活性剤種で調製した多孔性ポリマー微粒子の表面および全体のSEM像

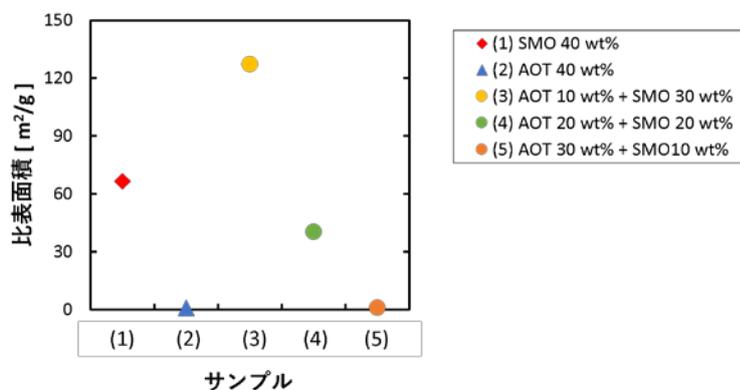


Fig. 4 界面活性剤種が多孔性ポリマー微粒子の比表面積に及ぼす影響

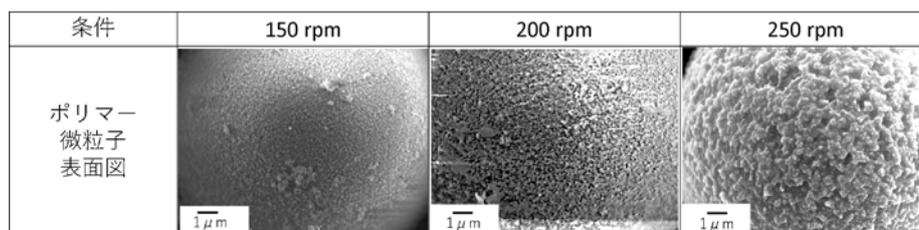


Fig. 5 異なる攪拌速度で調製した多孔性微粒子の表面のSEM像

された。これは、攪拌速度が逆ミセルの形状や逆ミセルから形成される細孔などに影響を及ぼすためであると考えられる。

Fig. 6より、攪拌速度の増加とともに多孔性ポリマー微粒子の粒径が小さくなっていることがわかる。これは、攪拌速度が増加するほど多孔性ポリマー微粒子の初期液滴径が小さくなり、

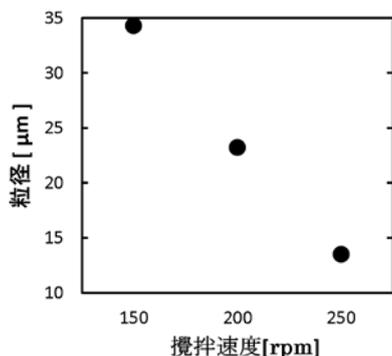


Fig. 6 攪拌速度が粒径に及ぼす影響

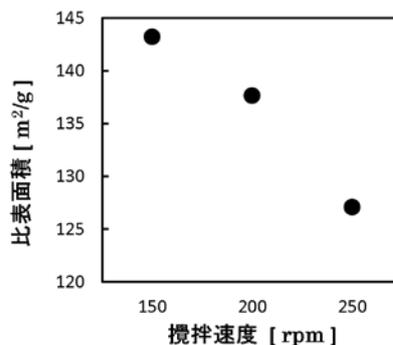


Fig. 7 攪拌速度が比表面積に及ぼす影響

調製された多孔性ポリマー微粒子の粒径が小さくなっているためである。さらに Fig. 7 より、攪拌速度の増加とともに、多孔性ポリマー微粒子の比表面積が小さくなっていることがわかる。これは、攪拌速度が増加することで水の拡散が促進し逆ミセルが取り込む水の量が増える。それにより、形成される逆ミセル内部で細孔同士の合一が起こり、細孔径が大きくなってしまいうためであると考えられる。また、攪拌速度が増加することで、形成されたモノマー滴内部の細孔が乱され、細孔同士の合一も促進したためと思われる。その結果、調製された多孔性ポリマー微粒子の比表面積が小さくなったと考えられる。

## (2) まとめ

逆ミセル膨潤法を用いた多孔性ポリマー微粒子の調製において、攪拌速度が多孔性ポリマー微粒子の形状、粒径、比表面積に影響を与えることを確認し、多孔性ポリマー微粒子調製の制御の可能性が示唆された。

## (3) 得られた成果の国内外における位置づけ等

多孔性ポリマー微粒子調製に関する研究では調製条件が空隙率、比表面積に及ぼす影響が常に検討されている。しかしながら、いずれの研究も個々の研究において界面張力などの物性を定性的に検討しているのみであった。本研究ではこれらの影響を明らかにしたことで、多孔性ポリマー微粒子の工業的展開や更なる高機能化に寄与するものと考えられる。

## (4) 今後の展望

逆ミセルを構成する界面活性剤種の吸着割合、モノマー滴の内外界面の相互作用を今後さらに明らかにし、逆ミセル系を利用した様々な機能性微粒子調製方法の最適操作条件確立と工学的体系化を目指す。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 2 件)

- ①石山翔平、逆ミセル膨潤法による多孔質微粒子の調製、化学工学会 第 48 回秋季大会、2016
- ②小橋正明、逆ミセル膨潤法を利用した多孔性ポリマー微粒子の調製、2018 年材料技術研究協会討論会、2018

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://capsule.eng.niigata-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：田中真人

ローマ字氏名：(TANAKA, Masato)

所属研究機関名：新潟大学

部局名：自然科学系

職名：名誉教授

研究者番号（8桁）：40018495

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。