

三成分系エマルジョンを鋳型に用いた高分子微粒子製造法

Polymer Particle Preparation Methodology with Ternary System-Based Emulsion Castings

竹崎 宏*

Hiroshi Takezaki

1. はじめに

高分子微粒子は、トナー、化粧品、医薬品担持体、成形体原料など幅広い分野で用いられている実用的な高分子形態の一つである。高分子微粒子は、一般的に 100 nm から 100 μm 程度の粒径を有し、素材の光学的、電気的、物理的および生化学的の特徴を活かし、幅広い分野での応用が進んでいる。高分子微粒子の製造は一般的に、バルクポリマーを微細化するトップダウンプロセスやモノマーを原料に重合により微粒子を形成するビルドアッププロセスに分類される。トップダウンプロセスとしては、機械的粉碎法や液相微細化法などが知られているが、これらの方法の粒子の形状は通常不定形であり粒度分布も広い。さらに液相微細化法である溶解析出法やスプレードライ法などでは、微粒子化の対象高分子の溶媒への溶解性が求められることから、耐溶性ポリマーへの適用が困難などの欠点がある。また、ビルドアッププロセスとしてもっとも代表的なものは乳化重合であるが、高分子微粒子の製造法として長年研究が進められてきた一方、モノマーの適用範囲が分子内にビニル結合を有するものに限られるため、入手できる高分子微粒子は必ずしも耐熱性が十分とはいえない。

真球状で均一性の高い精密高分子微粒子は、微小空間の制御性や良好な流動性、スムーズな触感などから、3D プリンティングや高機能化粧品など、新たな応用分野への期待が高まるものの、素材の選択肢が限られていた。このことから、耐熱性高分子に適合した精密な微粒子化技術の創出が必要であった。液相を利用した高分子微粒子製造法では、オイルインウォーター (O/W) エマルジョンを鋳型などに利用するのが一般的であるが、耐熱性高分子などは耐溶性が高いため極性溶媒にしか溶解せず、水と相溶し、O/W エマルジョンを形成できない極性溶媒の場合、この方法が適用できない。そこで筆者らは、単一の溶剤に 2 種類の高分子を溶解さ

せることで発現する相分離現象を利用した 3 成分系エマルジョンに着目した。これは、Scott System[1]とも呼ばれる高分子溶液の相分離現象であり、微粒子化する目的の高分子と相分離用の高分子を極性溶媒やアルコール系溶媒に適切な濃度で溶解することで、いわばオイルインオイル (O/O) エマルジョンを形成させることのできる現象である。本論文では、この原理を利用した新規な微粒子化法と共に、本方法を応用して得られる機能性微粒子とその応用について論じた。

2. 主な研究成果

2.1 エンジニアリングプラスチック微粒子の合成

エンジニアリングプラスチックは素材の物理的・化学的機能がビニル系ポリマーに比べ優れるため、その微粒子は幅広い分野で応用への期待が高い。しかし、エンジニアリングプラスチックの多くは極性溶媒にしか溶解しないため、O/W エマルジョンの適用ができず、汎用的な微粒子化法が存在しなかった。そこで本研究では、三成分系エマルジョンを鋳型とした微粒子化法の検討を試みた [2]。エンジニアリングプラスチックとして、ポリエーテルスルホン (PES) を例に、PES と極性の離れたポリビニルアルコール (PVA) と共に N-メチルピロリドンへ溶解することで、3 成分系エマルジョンを形成させた。このオイルインオイルエマルジョン (O/O) を鋳型とし、PVA には溶解するものの PES の非溶媒である水を、時間をかけて滴下することで、真球状の PES 微粒子を得ることに成功した。この方法を 12 種のポリ

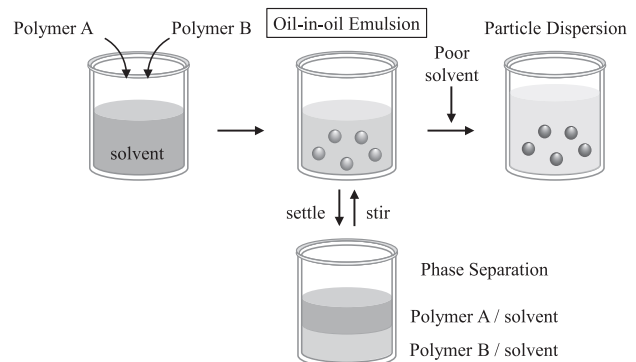


Fig. 1 Concept of spherical polymer particles preparation with Ternary system-based emulsion casting

2022年9月8日受付
東レ株式会社 研究本部 研究・開発企画部
(〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2-1-1 日本橋三井タワー)
Toray Industries, Inc., Research & Development Planning Dept.
(Nihonbashi Mitsui Tower, 2-1-1 Nihonbashi-Muromachi, Chuo-ku,
Tokyo 103-8666, Japan)

* 連絡先 hiroshi.takezaki.s7@mail.toray

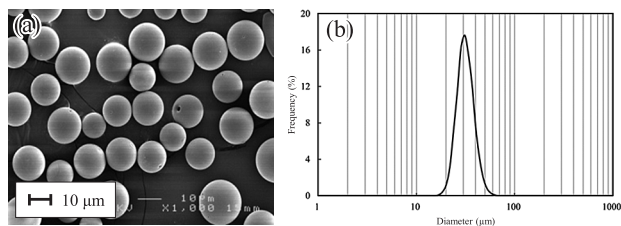


Fig. 2 Representative example of polyethersulfone, (a) SEM image, and (b) particle size distribution

マーに適用し、本方法論の一般性を示した。

2.2 多孔質エチルセルロース微粒子の合成

生理活性を有する薬剤を内包させた生体適合性微粒子は、一般的にO/Wエマルジョンを鋳型に用いて製造されるが、O/Wエマルジョンが形成でき、生理活性物質と担持基材とを同時に溶解する有機溶剤を選択することは非常に難しい。このことから、薬剤を製造時に同時に内包するのではなく、薬剤を後から担持させる多孔質型生体適合性高分子微粒子は有望な材料になりうる。

そこで本研究では、生体適合高分子としてエチルセルロースを取り上げ、溶剤にエタノール、相分離剤にポリビニルピロリドンを用い、3成分系エマルジョンを形成することで、微多孔で真球状の粒度分布の狭いエチルセルロース微粒子の合成に成功した[3]。得られた平均粒径50 μmオーダーの多孔質エチルセルロース粒子をX線散乱、亜麻仁油吸油量試験、透過型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分光法を組み合わせた走査型電子顕微鏡、および3次元X線CTにより解析し、この粒子が粒子内部で多孔ネットワークを有し、大きな孔体積を有することを明らかにした。

2.3 顔料内包高分子微粒子の合成

本研究では3成分系エマルジョン鋳型による微粒子化技術を応用して、高分子微粒子への顔料の内包化の可能性を示した[4]。アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) をマトリックス樹脂に、相分離剤としてポリビニルアルコール (PVA)、溶媒としてN-メチルピロリドンを用いた。4種類の顔料を用い、3種類の顔料で内包化でき、平均粒径10 μmオーダーのABS粒子を得ることに成功した。内包化粒子は熱プレスによりブレンド混合品よりも均一なカラーフィルムを形成することもできる。内包化できなかった顔料、ABS、PVAと共に表面自由エネルギーの観点で対比した結果、ABSの表面エネルギーは、PVAの表面エネルギーに比べ低く、低表面エネルギーの3種の顔料は、三成分系のPVA/NMP相よりもABS/NMP相に選択的に移動していた。一方、内包されない顔料の表面エネルギーは中間的な性質を持っていたことから、ABS/NMP相、PVA/NMP相のどちらにも選択的な移動を示さず、その結果ABSポリマー中への内包化は十分ではなかった。表面

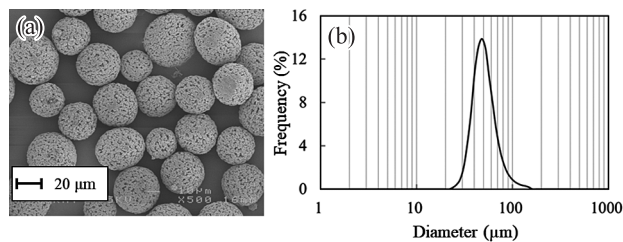


Fig. 3 Porous and spherical ethyl cellulose, (a) SEM image, and (b) particle size distribution

エネルギーに基づいた設計指針を用いれば、さまざまな機能性物質の内包化が期待される。

3. 今後の展開

Scot Systemを用いたO/Oエマルジョンによる高分子微粒子化の例はこれまでなく、系の選択次第では新たな高分子微粒子の創出も期待できる。本方法はパイロットスケールでの実証もできていることから、実用性のある材料での新たな工業生産手法として適用されることが期待できる。

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始丁寧なご指導ならびにご鞭撻を賜りました東京農工大学大学院生物システム応用科学府 神谷 秀博 教授、同農学府 岡田 洋平 准教授、および本研究に協力していただいたすべての皆様に心より感謝申し上げます。

文献リスト

- [1] R. L. Scott, The thermodynamics of high polymer solutions. V. Phase equilibria in the ternary system: Polymer 1 - polymer 2 - solvent, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 279-284.
- [2] H. Takezaki, I. Asano, Y. Echigo, H. Kobayashi, H. Kamiya, Y. Okada, Engineering plastic fine particles: emulsion castings enabled by a ternary system, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60 (2021) 1067-1070.
- [3] H. Takezaki, T. Otsubo, Y. Echigo, H. Kamiya, Y. Okada, Porous and spherical ethyl cellulose fine particles produced by ternary system-based emulsion castings, *Powder Technology* 395 (2022) 663-668.
- [4] H. Takezaki, Y. Echigo, T. Nakamura, Y. Sato, Ayaka Miyazaki, H. Kamiya, Pigment encapsulated spherical polymer particles prepared by Ternary System-based Emulsion Castings, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan* 59 (2022) 72-78.

(学位取得は2022年3月、東京農工大学)

<著者紹介>



1998年3月東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 修士課程修了。同年4月東レ株式会社入社。化成品研究所において、基礎化学品、医薬中間体、新規高分子微粒子の研究に従事。2022年3月東京農工大学大学院生物システム応用科学府生物機能システム科学専攻 博士課程修了。
専門：有機合成化学、高分子化学、高分子微粒子