

複合エマルション系を利用した
複合微粒子の調製に関する研究

横山 泰

目次

| | | |
|-----|----------------------------------------------|-----|
| 第1章 | 序章 | 1 |
| 第2章 | W/O/W エマルションの in-situ 重合による 多孔質アクリル微粒子の調製 | 13 |
| 第3章 | W/O/W エマルションの液中乾燥法により 調製したマイクロカプセルの構造特性 | 40 |
| 第4章 | S/O/W エマルションの液中乾燥法による 固体微粉末含有マイクロカプセルの調製 | 64 |
| 第5章 | S/O/W エマルションの直接溶融分散法による 多孔質生分解性微粒子の調製 | 87 |
| 第6章 | 吸油性ポリマー粒子を用いた PCM マイクロカプセルの調製 | 111 |
| 第7章 | 結論 | 134 |

第 章 序章

1 節 緒言

科学技術のめざましい発展が，私たちの生活の質を大きく向上させた一方で，豊かさの代償としての環境，エネルギー，資源，人口，教育等，地球規模の問題に取り組んでいくことが求められている．人類社会が持続可能な発展を遂げ，次世代に負の遺産をもたらしないうえに，現代の科学技術で何をすべきかが問われている．近年，ものづくり技術は日本にとって欠くことのできない基盤的分野の 1 つとされ，重点的に研究開発が推進されるものである．材料工学はさらにその一端として，ものづくりによる高付加価値化の実現をし得る学問である．本論文は，材料工学における機能性微粒子開発として，複合エマルション系を利用した複合微粒子の調製に関するものである．

微粒子とはその粒径がナノオーダーからミクロンオーダーの範囲にある粒子の総称として使われている．しかしながら，その定義は明確ではなく，時にはミリオーダーの粒子も微粒子ということもある．近年では，既に実用化された微粒子製品が生活中に多く見られ，インクジェットプリンターのインク，レーザープリンターやコピー機の印刷用トナー，お菓子などの食品に含まれる香料のカプセル，化粧用ファンデーションの顔料などはその例である[1-1]．現在利用されている多くの微粒子は，複数の成分が複合化されていることから複合微粒子と呼ばれる．また複合微粒子と類似の微粒子を示す用語として，マイクロカプセルがある．一般に，複合微粒子という用語に対して，マイクロカプセルとは物質

の保護，隔離を目的とした場合の，やや狭義の意味として用いられるが，その示す領域と区別は明確ではない．そこで本論文では，マイクロカプセルを複合微粒子の一分野として捕らえ，目的に応じてその用語を使い分けるものとした．

マイクロカプセルとは非常に小さな容器のことであり，容器内部の物質または空間（芯物質）と容器自身である物質（壁物質）から構成される物質の総称である[1-2]．1954年にアメリカのNCR社が，初めての工業的なマイクロカプセル化商品としてノンカーボン紙を商品化して以来，現在では医薬品，食品，土木建築材料，情報記録材料，農薬，化粧品などのさまざまな分野に応用されている．

マイクロカプセルの機能・特性は，芯物質と壁物質の選択，粒径，そして構造によって決定される．マイクロカプセルの構造には，まずカプセル群全体の特徴により(A)定形，(B)不定形に大別される(Fig.1-1)．さらに定型のカプセル群で見た場合でもその内部構造により(a)単核型，(b)多核型，(c)マトリックス型に分けられる(Fig.1-2)．(a)の単核型ではカプセル壁の一部が崩壊すれば容易に芯物質が外部に漏れ出すため，速やかな機能の発現が可能である一方で，長期の徐放は望めない．(b)の多核型では壁の一部が破壊されても芯物質の全てが漏れ出すことはないため，内部の物理的な保護性が高く徐放性に優れる．(c)のマトリックス型はさらに高い強度と徐放性を持つが，内部の保護力が極めて高いため芯物質を全て取り出すためには，壁物質の化学的又は生物化学的な分解を必要とする．

マイクロカプセル化技術は(1)化学的方法，(2)物理化学的方法，(3)機械的方法の3つに大別される．これらの方法に共通の原理として，分散系を利用していることが挙げられる．分散系には table

-1 に示される，8 種が存在する．マイクロカプセル化技術においては，調製方法や条件によってその形態を制御できるという利点から，これらの分散系が複合的に(液体水相)/(液体油相)/(液体水相) (W/O/W)型，(固体)/(液体油相)/(液体水相) (S/O/W)型等として利用されている．また，同様の複合分散系においても，その成分を環境負荷の大きなものから小さなものへ，非生分解性から生分解性のものへ置き換えることにより，その製造プロセスがより環境に低負荷な技術になり得る．

このように調製上の利点から，複合エマルション系を用いた複合微粒子，マイクロカプセルの調製に関する研究は多くなされているが，その構造制御および複合化物質や芯物質の内包・漏洩の制御に関する研究例は少ない．

本研究では以上の問題に着目し，次の課題を研究目的とした．

- (1) 環境低負荷な W/O/W エマルション系を利用した多孔質微粒子調製における調製条件が，その構造に及ぼす影響を検討し，内水相の漏洩挙動を定量的に評価すること．
- (2) 環境低負荷な S/O/W エマルション系を利用したマイクロカプセル調製における調製条件が，その構造に及ぼす影響を検討し，芯物質の漏洩挙動を定量的に評価すること．
- (3) 新規な複合エマルション系での機能性マイクロカプセル調製法の開発．

2 節 既往の研究

本論文の研究対象となる複合微粒子およびマイクロカプセル調製における

- (1) 多孔質微粒子の調製
- (2) 微粒子複合型マイクロカプセルの調製
- (3) セミケミカルリサイクルに基づく複合体微粒子調製

に関する研究とその問題点について述べ、本論文の学術的位置付けを明確にする。

- 2 - 1 多孔質微粒子の調製

多孔質微粒子は(a)比表面積が非常に大きい,(b)比重が軽い,(c)機械的強度が高いなどの理由から、化粧品、塗料、分析化学などの分野に幅広く利用されている。その形状としては、粒子内部まで多孔質のもの(全多孔型)、粒子表面のみ多孔質のもの(表面多孔型)、粒子内部に中空孔を有するもの(単一中空型)、あるいは複数個の内部中空孔を有するもの(多中空型)などがある。

ポリマー粒子の多孔質化は、主に次の方法で形成される細孔を利用する。

- (1) ポリマーを非溶媒中に沈殿させて非溶媒を除去したその除去痕跡孔(ゴースト)による細孔。
- (2) 二成分からなる相分離体から一成分を除去したそのゴーストによる細孔。

この(1),(2)はモノマーからスタートする重合法と、ポリマーから

スタートする方法の両方に適用される。

モノマーからスタートする重合法として、大久保らは *n*-ヘキサデカンを含むジビニルベンゼンの懸濁重合により[1-3]、小見らは *n*-ヘキサデカンを含むスチレンとジエチルアミノエチルメタクリレート of シラスポラスガラス (SPG) 膜乳化法を用いた重合により[1-4]、それぞれ多孔質微粒子調製を行った。これらの研究により、O/W 分散系を用いて数ミクロンから十数ミクロンオーダーの単一中空型、または全多孔型の多孔質微粒子調製が可能であることが示されている。幡手らは水とスチレン、ジビニルベンゼン、トルエンからなる W/O/W 型エマルジョンの *in-situ* 重合により、数十ミクロンの全多孔型および多中空型の多孔質微粒子の調製を行い、複合エマルジョン系による多孔質微粒子調製が可能であることを示している[1-5]。

またポリマーを利用した方法として、Tang らはソープフリー重合により調製したポリスチレン粒子をテンプレートとして、2 段階乳化法により多中空型の多孔質微粒子を調製した[1-6]。

これらの研究は、様々なタイプの多孔質微粒子調製の可能性を示しているものの、使用するモノマーを環境低負荷なものに代替すること、また調製条件と多孔質微粒子の構造の関係を体系的に評価するには至っていない。

- 2 - 2 微粒子複合型マイクロカプセルの調製

機能性セラミックス、機能性高分子微粒子等それ自体が既に機能的な材料を、さらに複合微粒子化、マイクロカプセル化する研究は、粒径制御や密度などの物性制御によるハンドリング性の向上等を目的として行われる。

Wang らは厚さ 1.25nm、直径 28nm 程度の粘度鉱石であるラポ

ナイトとポリスチレンを，ミニエマルジョン重合によりナノカプセル化し，得られた 30～200nm のナノカプセルを TEM 観察，X 線解析により評価している[1-7]．また，Lobmann らは界面重合法により調製したポリアミドマイクロカプセルに，液相沈殿法によって生成した二酸化チタンを複合化し，SEM 観察によりその形態について報告している[1-8]．

いずれの研究もその複合形態については詳細に述べているものの，芯物質となる微粒子の離脱，漏洩挙動についての定量的な評価は行われてはいない．

- 2 - 3 セミケミカルリサイクルに基づく複合体微粒子調製

現在，廃プラスチックのリサイクルの研究は幅広く行われている[1-9]．しかし，実際に行われている廃プラスチックリサイクルのうちサーマルリサイクル，およびマテリアルリサイクルにおいては，分別，洗浄にかかるコストなどにより処理量が経済的に制限されているのが現状である．そこで，廃棄物を原料として高機能を持ち合わせた付加価値の高い製品を，環境低負荷な方法により製造するというリサイクルを利用した新たな製造プロセスが確立されるならば，従来のリサイクルプロセスの経済的な弱点を補完し得る．

田中らは廃棄発泡ポリスチレン(EPS)とマグネタイト，炭化ケイ素から，セミケミカルな方法である液中乾燥法によって複合微粒子を調製した[1-10, 1-11]．しかし，EPS の溶媒としてジクロロメタンを用いているため，環境低負荷な方法になり得ていない．

そこで，阿久津らはその応用として，天然由来の有機溶媒である(R)-(+)-リモネンを EPS の有機溶媒に[1-12]，高沸点物質であるエチレングリコールを連続相として採用し，液中乾燥法によって

複合体微粒子を調製した[1-13]。

いずれも既往のリサイクル技術に変わる方法として，その可能性を示したが，粒子の形態制御，マイクロカプセル化技術の可能性としての評価が行われてはならず，応用に向けて更なる研究が必要である。

3 節 本研究の目的と構成

本論文の目的は，

多孔質な微粒子調製における構造の変化と内水相の漏洩挙動を解明する

セミケミカルリサイクル法による微粒子調製における構造制御法と芯物質漏洩挙動を解明する

複合エマルション系を用いた新規のマイクロカプセルの調製を試みる

である。

以上のことを踏まえ，本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章では in-situ 重合により多孔質アクリル微粒子の調製を行い，調製条件が微粒子の構造，中空度に及ぼす影響を評価し，内水相の漏洩挙動と粒子中空度の関係を速度論的に解明することを試みた。

第 2 章では液中乾燥法により多孔質マイクロカプセルの調製を行い，調製条件がマイクロカプセルの構造，比表面積に及ぼす影響を検討し，調製条件と構造の関連性について述べた。

第 3 章では液中乾燥法によりマイナスイオン発生性固体粉末(NIP)のマイクロカプセル化を行い，分散相の物性がマイクロカプ

セル平均径と芯物質のカプセル化効率に及ぼす影響を評価し、壁材溶液の粘性が芯物質である固体粉末の含有量に及ぼす影響を定量的且つ速度論的に評価した。

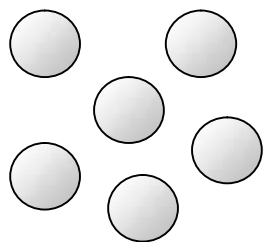
第 章では農薬用徐放材料への応用を念頭に置き、直接熔融分散法によりマグネタイト含有型生分解性複合微粒子を調製し、さらにマグネタイトを塩酸により溶解することで多孔質微粒子化した。その際の多孔質化処理に伴う比表面積の変化を評価することにより、複合微粒子の構造変化を定量的に考察した。

第 章では、潜熱蓄熱材としての *n*-ペンタデカンを含む吸油性ポリマーとメタクリル酸メチルの *in-situ* 重合により、芯物質の保持製と強度の高いマイクロカプセルの調製を行い、界面化学的物性に着目した新規のマイクロカプセルの調製を試みた。

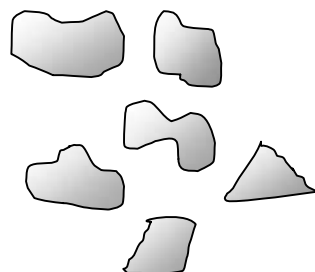
第 章は総括であり、本研究の成果の総まとめである。

Table -1 分散系の種類

| 分散媒 | 分散相 | 名称 |
|-----|-----|------------------|
| 気体 | 液体 | 液体エアロゾル |
| 気体 | 固体 | 固体エアロゾル |
| 液体 | 気体 | 気泡，泡沫 |
| 液体 | 液体 | エマルション |
| 液体 | 固体 | コロイド，サスペンション |
| 固体 | 気体 | 固体コロイド |
| 固体 | 液体 | 固体コロイド |
| 固体 | 固体 | 固体コロイド，固体サスペンション |

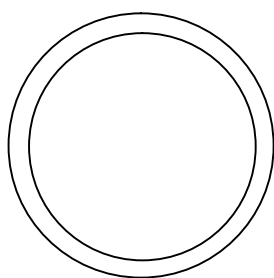


(A) 定形

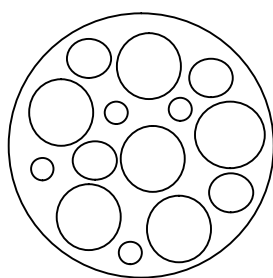


(B) 不定形

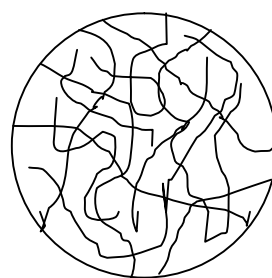
Fig.1-1 マイクロカプセルの形状群による分類



(a) 単核型



(b) 多核型



(c) マトリックス型

Fig.1-2 マイクロカプセルの内部構造による分類

Literature cited

- [1-1] Koishi, M. *et al.*; “Development and application of the micro/nano fabrication system of capsules and fine particle,” *CMC Publishing Co., Ltd.*, (2003)
- [1-2] 近藤保 他; “最新マイクロカプセル化技術,” 株式会社総合技術センター (1987)
- [1-3] Okubo, M., Konishi, Y., Minami, H.; “Production of hollow particles by suspension polymerization of divinylbenzene with nonsolvent,” *Progr Colloid Polym Sci*, **124**, 54-59 (2003)
- [1-4] Guang-Hui Ma, Zhi-Guo Su, Shinzo Omi; “Study of the effect of porogen amount on formation of uniform polystyrene hollow particles prepared by SPG membrane emulsification technique,” *Progr Colloid Polym Sci*, **124**, 138-142 (2003)
- [1-5] Kiyoyama, S. Ueno, H., Shiomori, K., Kawano, Y., and Hatate, Y.; “Preparation of Cross-Linked Microcapsules Entrapping Inorganic salt by In-situ Polymerization in (W/O/W) Emulsion System,” *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1182-1186 (2001)
- [1-6] Chengbin Liu, Tao Tang and Baotong Huang; “Preparation of macroporous functionalized polymer beads by a multistep polymerization and their application in zirconocene catalysts for ethylene polymerization,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 41, Issue 7, Pages 873-880 (2003)
- [1-7] Qunhui Sun, Yulin Deng, Zhong Lin Wang; “Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization,” *Macromol. Master. Eng* **289**, 288-295 (2004)

- [1-8] Strohm, H., Sgraja, M., Bertling, J., Lobmann, P.; "Preparation of TiO₂-polymer hybrid microcapsules," *Jurnal of Materials Science*, **38**, 1605-1609 (2003)
- [1-9] Nagai, S.; Kobunshi Zairyo no Risaikuru, Kagaku Kogyo Nippo Sha, Tokyo, Japan (1996)
- [1-10] Taguchi, Y. and Tanaka, M.; "Preparation of Composite Particles Composed of Two Kinds of Solid Powders and Waste Polymer by Semi-Chemical Recycle Method," *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1177-1181 (2001)
- [1-11] Taguchi, Y. and Tanaka, M.; "Preparation of Composite Particles Made from Solid Powders and Waste Polymer by Semi-Chemical Recycle Method," *Jurnal of Applied Polymer Science*, **88**, 483-488 (2003)
- [1-12] Noguchi, T., M. Miyashita, M., Inagaki, Y., and Watanabe, H.; "A New Recycling System for Expanded Polystyrene using A Natural Solvent. Part 1. A New Recycling Technique," *Package. Technol. Sci.*, **11**, 19-27 (1998)
- [1-13] Akutsu, Y., Taguchi, Y. and Tanaka, M.; "Development of Technique for Preparing Composite Particles by Semi-Chemical Recycle of EPS," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 569-574 (2002)

第 章 W/O/W エマルションの in-situ 重合による 多孔質アクリル微粒子の調製

1 節 緒言

多孔質微粒子は比表面積が非常に大きい，比重が軽い，機械的強度が高いなどの理由から，様々な分野に利用されている．最近の応用例として，多孔質微粒子を自動車車体用塗料の構造材として用いる場合，多孔質微粒子には 塗料溶媒に溶解・膨潤し難い，

粒径がスプレーノズルを通る $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度，表面構造が滑らかで内部への液浸透が少ない，構造上低密度で高強度等の性質が求められる．以上のような性質を持つ多孔質微粒子を含有した塗料層は，他層に比べて軽量で強度の高いものとなり得る．

従来の調製法としては，*n*-ヘキサデカンを含むジビニルベンゼンの懸濁重合，スチレンとジエチルアミノエチルメタクリレート
の混合モノマーをシラスポーラスガラス (SPG) 膜乳化法による乳化とその後の重合による微粒子の調製と，*n*-ヘキサデカンが揮発した空隙として多孔質微粒子調製が可能であることが示されている [2-1, 2-2]．また複合エマルション系を用いた方法としては，水とスチレン，ジビニルベンゼン，トルエンからなる W/O/W 型エマルションの in-situ 重合が知られている [2-3]．

これらの研究は，使用するモノマーを環境低負荷なものに代替すること，また調製条件と多孔質微粒子の構造の関係を体系的に評価するには至っていない．本研究では in-situ 重合により多孔質アクリル微粒子の調製を行い，調製条件が微粒子の構造，中空度に及ぼす影響を評価し，内水相の漏洩挙動と粒子中空度の関係を速度論的に解明することを試みた．

2 節 実験

-2-1 試薬

メタクリル酸メチル(MMA)モノマー(和光純薬工業(株)製)は 0.1 mol/dm^3 の水酸化ナトリウム水溶液による 5 分間の接触抽出操作を 3 回繰り返すことにより, 重合禁止剤を除去して使用した. 架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA, 東京化成(株)製)はそのまま使用し, 重合開始剤として 2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル(V-65, 和光純薬工業(株)製), 2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル(V-70, 和光純薬工業(株)製)を用いた. 連続相の分散安定剤としてポリビニルアルコール(PVA, 重合度 約 500, 和光純薬工業(株)製)およびヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC 60SH-50, 信越化学工業(株)製)を選択した. さらに, 連続相への溶解モノマーによる副生成粒子を防ぐための重合禁止剤として, 亜硝酸ナトリウム(NaNO_2 , 関東化学(株)製)を使用した. 本研究で使用した W/O 安定剤である油溶性界面活性剤は, 既往の文献から得られた知見に基づき, HLB 値が低く効果の高い代表的なものを選定し, その構造式と HLB 値, その 2.91wt%MMA 溶液と水との界面張力を Fig. -1 に示した.

-2-2 多孔質微粒子の調製

-2-2-1 実験装置

Fig. -2 に実験装置の図を示した. 反応装置には内径 $8.5 \times 10^{-2} \text{ m}$ 内容量 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ のセパラブルフラスコを使用し, 幅 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ 長さ $8.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ の邪魔板を内壁に取り付けた. 攪拌翼には直径 $5 \times 10^{-2} \text{ m}$ の 6 枚羽ディスクタービンを使用し, 層底から液深

の 1/3 の位置に取り付けた。

-2-2-2 実験方法

操作のフローシートを Fig. -3 に示した。0.33wt% の PVA , 0.17wt% の HPMC , 0.05g の NaNO_2 を添加した蒸留水 $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を 30min の窒素バブリング後 , 反応槽に加え連続相とした。一方で , モノマーである MMA, 架橋剤 TMPTA, 重合開始剤 V-65 および所定量の油溶性界面活性剤を混合した分散油相に , 所定量の内水相を加え , バイオミキサーを用いて 166.7 s^{-1} の速度で 2 分間攪拌を行うことにより , W/O 分散系の分散相を調製した (1 次液滴調製) 。この分散相を先に調製した連続相に加え , 所定の攪拌速度で (W/O)/W 分散系の 2 次液滴調製を 10 分間行った。その後 , 反応槽を高温槽内に設置し , 窒素雰囲気下 , 温度 60°C , 攪拌速度 4.16 s^{-1} なる条件で , 8 時間 in-situ 重合を行い , 多孔質微粒子を調製した。調製した多孔質微粒子は水洗浄後フリーズドライ装置で十分乾燥し , 評価・観察を行った。

-2-3 評価方法

-2-3-1 多孔質微粒子の形状観察

多孔質微粒子の全体像を光学顕微鏡 (BH-2 , OLYMPUS (株) 製) , 全体像及び断面を走査型電子顕微鏡 (SEM , JSM-5800 , 日本電子 (株) 製) により観察した。

-2-3-2 中空度の測定

多孔質微粒子の中空度を以下のようにして求めた。同様の条件で調製した多孔質構造を持たない中実粒子の単位体積当りの重量を , 中実粒子のかさ比重 c_s , 実験で得られた多孔質微粒子のかさ比重を c_p とし , それらの比率を中空度 H_D として次式より算出

した。

$$H_D [\%] = (1 - E / C) \times 100$$

-2-3-3 粒径の測定

W/O 分散系の W 滴の滴径を，動的光散乱測定装置(ELS-8000，大塚電子(株)製)により，(W/O)/W 分散系の(W/O)滴および得られた多孔質微粒子の平均径を，レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-3000，(株)島津製作所製)により求めた。

-2-3-4 液物性の測定

界面張力の測定はウェルヘルミー式表面張力測定装置(協和界面科学(株)製，CBVP-A3)により行った。

3 節 結果及び考察

-3-1 油溶性界面活性剤種の影響

油溶性界面活性剤をそれぞれ用いて生成した多孔質微粒子の光学顕微鏡写真を Fig. -4 に、中空度および体積平均径を Table -1 に示した。写真より、Span80、Span85 を用いた場合には、調製後の微粒子内に内部空隙と考えられる像がほとんど見られないのに対し、PG6、PG4 を用いた場合には内部空隙と考えられる多数の像が観察された。またこのことは Table -1 に示したそれぞれの中空度の比較より、PG4 の中空度が 35.1% と高い値を示していることから裏付けられる。

一般に W/O 分散の安定化には HLB 値の低いものが有効とされる。しかしながら、同じ HLB 値で化学構造の異なる界面活性剤を選定する場合は、実際の安定性の評価に頼るところがされている [2-4]。すなわち、同様の HLB 値でも異なる化学構造の界面活性剤を、同種の化学構造でも HLB 値の異なる界面活性剤を検討する必要があると考えられる。

以上の知見を基に本実験結果を考察すると、比較的近い HLB 値である Span85 と PG6 (HLB=1.8 および HLB=1.7) では、直鎖型構造の PG6 が安定性に優れ、同種の直鎖型構造を持つ PG6 と PG4 (HLB=1.7 および HLB=0.3) ではより親水鎖が短く HLB 値の低い PG4 が安定性に優れていることがわかる。また、これらの結果は Fig. -4 に示される水との界面張力の結果には必ずしも依存していないことがわかる。

以上の結果から、従来困難とされてきたアクリルモノマーを用いた W/O/W エマルションの安定化において考慮すべき因子をまとめると、

HLB 値のみならず化学構造の直鎖・枝分かれも影響する
類似の化学構造においても親水鎖の長さが影響する
界面張力の測定のみでは安定性が評価されない

ことが挙げられる．

以上に挙げた界面活性剤の選定因子は本研究での新規な知見ではないが，実験的且つ基本原則に則った検討により，本研究における最適な界面活性剤を選定できたものと考えられる．

以上の結果から，本研究における油溶性界面活性剤として PG4 を使用した．

-3-2 高い分散相 W/O 比率における調製条件の影響

高い中空度を持つ多孔質微粒子を得るためには分散相 W/O 比率を高め，安定な W/O 分散系を維持しなければならない．分散相全体に対する油溶性界面活性剤 PG4 の濃度を 2wt% とし，分散相 W/O 比率を段階的に変化させて調製した多孔質微粒子の SEM 観察結果を Fig. -5 に示した．SEM 写真から，W/O 比率が 0.6 ~ 0.8 という極めて高いいずれの条件下においても，多孔質微粒子を調製することができた．またその時の中空度および体積平均径を Fig. -6 に示した．中空度の値は 34% から 53.6% へと増加の傾向を示したものの，仕込み時の W/O 比率に対する理論値の 60% から 80% という中空度を維持するには至らなかった．

この結果は，高い W/O 比率で多孔質微粒子の調製を行うためには W/O 分散系のさらなる安定化が必要であることを示している．そこで，高い W/O 比率における PG4 濃度の影響を検討するために，W/O 比率 0.8 の条件下，PG4 濃度を段階的に変化させて調製した多孔質微粒子の SEM 観察結果を Fig. -7 にその時の中空度および体積平均径を Fig. -8 に示した．この時，PG4 濃度 2.0wt%

以下の濃度では W/O 分散系を維持することができず，PG4 濃度 2.4wt% から 11wt% においては中空度が 21% から 62% と顕著な増加を示した．以上の結果から，W/O 比率 0.8，PG4 濃度 10wt% 以上の条件下では，W/O/W 分散系調製後においても分散相の W/O 比率を 0.5 以上に維持した状態で，多孔質微粒子調製が行われているものと推測される．

分散系における液滴充填の概略を Fig. -9 に示す．一般に O/W，W/O のいずれの分散系においても液滴の安定性が良好な場合，O/W，W/O 比率 0.5 ($\phi_{O/W}$ ， $\phi_{W/O}=0.5$) までは維持される．内部の液滴が単分散な場合，体積上の最密充填である O/W，W/O 比率 0.74 ($\phi_{O/W}$ ， $\phi_{W/O}=0.74$) に近づくにつれて内部液滴は接触し不安定な条件となる．しかし内部の液滴が多分散に近づくに従って，0.5 以上の高い O/W，W/O 比率においても安定性が比較的高い[2-5]．動的光散乱測定の結果，W/O 比率 0.8，PG4 濃度 11wt% の条件下において，W 滴の平均径が 460nm であるのに対し，分布の標準偏差は 114nm という大きな値を示した．以上の結果から，多孔質微粒子中空度の増加は，W/O 分散系への PG4 の高い安定化効果と，W 滴の広い滴径分布によりもたらされたものと考えられる．

-3-3 重合速度の影響

W/O 比率 0.8，PG4 濃度 9.0wt% の条件下，モノマー相中の重合開始剤である V-65 の濃度を段階的に変化させて多孔質微粒子の調製を行い，得られた多孔質微粒子の SEM 観察結果を Fig. -10 に，その時の中空度および体積平均径を Fig. -11 に示した．写真からわかるように，いずれの条件においても微粒子内部構造は細孔径が 1~10 μm の微細な全多孔型の構造であり，これまでの条件での粒子と比較して均一な内部構造である．中空度の値は 48%

から 64%へと増加した．これらの結果は，同様の W/O/W エマルション調製条件においても，重合開始剤濃度の増加による重合速度の増加が粒子中空度に影響を与えることを示している．そこで，重合速度の変化が粒子中空度に及ぼす影響を定量的且つ速度論的に行うために，以下の実験を行った．

V-65 を用いたメタクリル酸メチルの in-situ 重合はビニルモノマーのラジカル重合である．一般に重合速度 R_p は，モノマー初濃度 $[M]$ ，開始剤初濃度 $[I]$ ，開始剤効率 f ，分解反応速度定数 k_d ，停止反応速度定数 k_t ，成長反応速度定数 k_p を用いて

$$R_p = (2k_d f / k_t)^{1/2} k_p [I]^{1/2} [M] \quad (2-1)$$

として表される．(2-1)式より，重合速度は開始剤濃度の $1/2$ 乗に比例する(平方根の法則)．(2-1)式は多くのビニルモノマーのラジカル重合の初期について実験的に成立する．

ここで，本研究における微粒子構造は重合初期の粒子硬化時にほぼ決定されと考えられる．そこで，粒子硬化までの時間は重合速度と同様の挙動で決定され，平方根の法則により重合開始剤濃度の $1/2$ 乗に比例すると考えられる．硬化時間 $t_c[s]$ は粒子を常時サンプリングし続け，両親媒性溶媒であるアセトンに分散させ，顕微鏡で粒子を観察することにより実験的に求めた．Fig. -12 に重合開始剤濃度 $C_i[M]$ が粒子硬化時間 $t_c[s]$ に及ぼす影響を示した．次にグラフの近似式により，重合開始剤濃度を粒子硬化時間として算出し，Fig. -11 における中空度を硬化時間および粒子硬化時間の逆数に対する値として Fig. -13 に示した．Fig. -13 より，多孔質粒子の中空度は粒子硬化時間の減少により増加する．即ち内水相の漏洩は粒子硬化時間の短縮により抑えることが可能であ

り，グラフから求められる漏洩速度は，短縮時間 1 分に対して 0.96%である．また硬化時間 0 秒で得られる微粒子の理論上の中空度は 74%である．これは仕込み基準でポリマーの収縮率を考慮に入れた最大中空度である 84%よりも低い．このことから，W/O/W 分散系の初期液滴調製時間である 10 分間で，内水相は中空度基準 10%に相当する量が漏洩していることが確認された．言い換えれば，初期液滴調製時間を維持しても，硬化時間を可能な限り短縮することにより中空度は 74%程度まで増加させることが可能である．このことの確認として，同様の条件下，より活性の高い重合開始剤である V-70 を， $6.48 \times 10^{-3} \text{M}$ の濃度で用いて多孔質微粒子の調製を行った．得られた多孔質微粒子の SEM 写真を Fig. -14 に示した．得られた多孔質微粒の中空度は 74.6%であり，硬化時間 0 秒で得られる理論上の中空度である 74%に近似した．この条件での重合反応は極めて急速であるため，硬化時間を測定するには至らなかったが，硬化時間は 0 分に近かったものと推測される．

以上の結果から，中空度の高い多孔質微粒子調製課程における重合初期の内水相漏洩挙動を，定量的に評価することができた．

4 節 結言

水/MMA-TMPTA モノマー/水から成る(W/O)/W エマルションを利用して，多孔質微粒子を調製し，調製条件がその特性に及ぼす影響を検討した結果，以下の結論を得た．

- (1) 本実験で採用した液相系による(W/O)/W エマルションを利用して，良好な多孔質微粒子を調製することができた．
- (2) 安定な W/O 分散系を得るための油溶性界面活性剤として PG4 を選定した．
- (3) 中空度の高い多孔質微粒子調製のために必要な，高い W/O 比率の W/O 分散系安定化のため調製条件を明らかにした．
- (4) 中空度の高い多孔質微粒子調製課程における重合初期の内水相漏洩挙動を，定量的に評価することができた．

Nomenclature

| | | |
|-----------------|------------------------------------------------------|------------------------|
| C_i | =concentration of initiator | [wt%] |
| C_{PG4} | =concentration of PG4 | [wt%] |
| d_p | =average diameter of microspheres | [μ m] |
| f | =initiator efficiency | [-] |
| H_D | = hollow degree of porous microspheres | [-] |
| [I] | =initial concentration of initiator | [M] |
| k_d | =dissociation rate constant | [s ⁻¹] |
| k_p | =propagation rate constant | [s ⁻¹] |
| k_t | =termination rate constant | [s ⁻¹] |
| [M] | =initial concentration of monomer | [M] |
| R_p | =polymerization rate | [M• s ⁻¹] |
| t_c | =curing time | [s] |
| ρ_c | =bulk specific density of crowded microspheres | [g• cm ⁻³] |
| ρ_e | =bulk specific density of porous microspheres | [g• cm ⁻³] |
| $\varphi_{O/W}$ | = volume fraction of oil phase in water phase | [-] |
| $\varphi_{O/W}$ | = volume fraction of water phase in oil phase | [-] |
| | =interfacial tension between monomer phase and water | [N• m ⁻¹] |

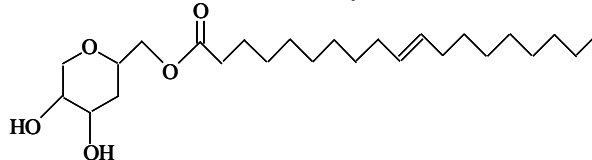
Literature cited

- [2-1] Okubo, M., Konishi, Y., Minami, H.; “Production of hollow particles by suspension polymerization of divinylbenzene with nonsolvent,” *Progr Colloid Polym Sci*, **124**, 54-59 (2003)
- [2-2] Guang-Hui Ma, Zhi-Guo Su, Shinzo Omi; “Study of the effect of porogen amount on formation of uniform polystyrene hollow particles prepared by SPG membrane emulsification technique,” *Progr Colloid Polym Sci*, **124**, 138-142 (2003)
- [2-3] Kiyoyama, S. Ueno, H., Shiomori, K., Kawano, Y., and Hatate, Y.; “Preparation of Cross-Linked Microcapsules Entrapping Inorganic salt by In-situ Polymerization in (W/O/W) Emulsion System,” *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1182-1186 (2001)
- [2-4] 北原文雄 , 古澤邦夫; “分散・乳化系の化学,” 工学図書株式会社, (1979)
- [2-5] Hans-Jurgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl; “Physics and Chemistry of Interfaces,” *WILEY VCH* (2003)

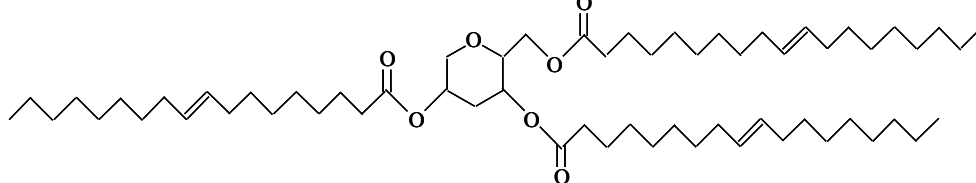
Table. -1 Effect of the kinds of surfactant on the hollow degree and the mean diameter of microspheres

| Surfactant | H.D. [%] | Dp [μ m] (Cv[%]) |
|------------|----------|-----------------------|
| Span 80 | 28.6 | 300(41.4) |
| Span 85 | 23.5 | 297(41.0) |
| PG6 | 31.3 | 323(35.6) |
| PG4 | 35.1 | 263(38.0) |

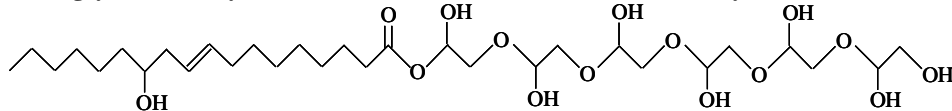
(a) **Sorbitan Monooleate (Span 80) HLB: 4.3, γ : 12.1 dyne/cm**



(b) **Sorbitan Trioleate (Span 85) HLB: 1.8, γ : 4.9 dyne/cm**



(c) **Hexaglycerol Polyricinoleate (PG6) HLB: 1.7, γ : 6.7 dyne/cm**



(d) **Tetraglycerol Polyricinoleate (PG4) HLB: 0.3, γ : 3.2 dyne/cm**

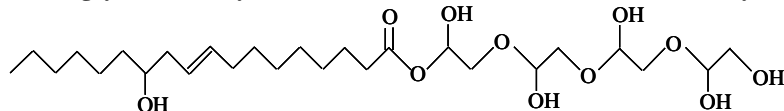


Fig. -1 Chemical structures, the HLB and the interfacial tension between water and the 2.91wt%/MMA of the surfactants

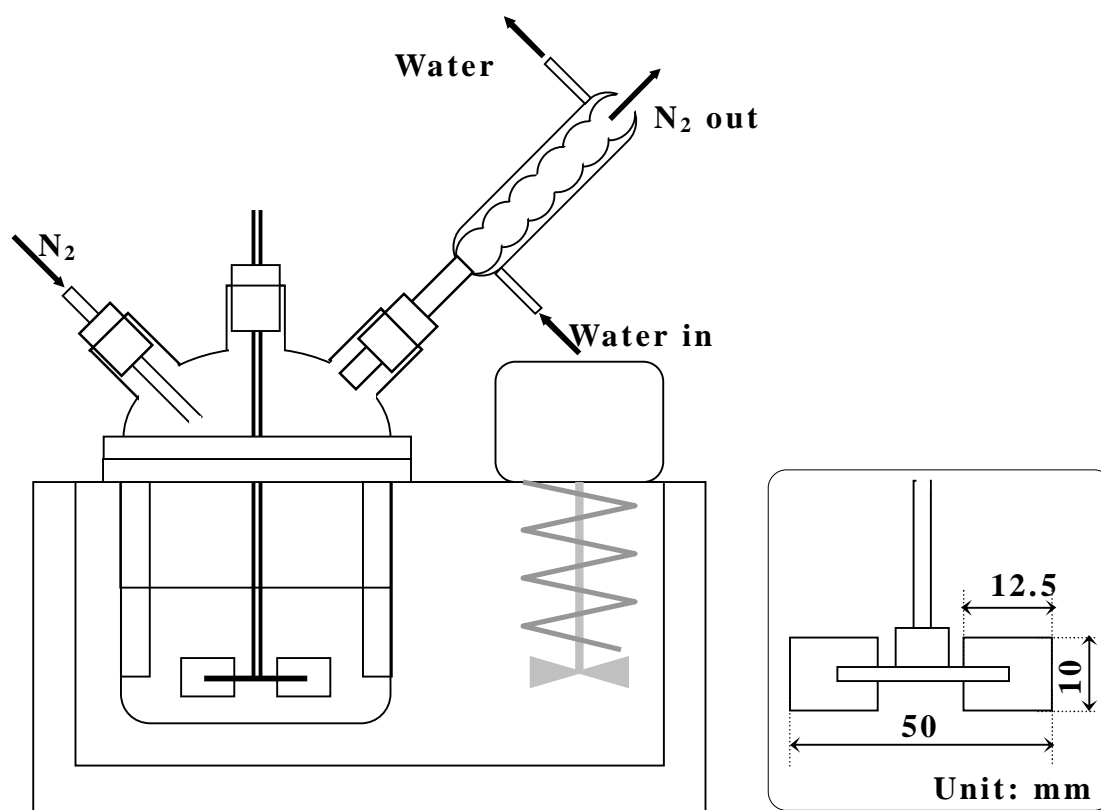


Fig. -2 Schematic diagram of experimental apparatus.

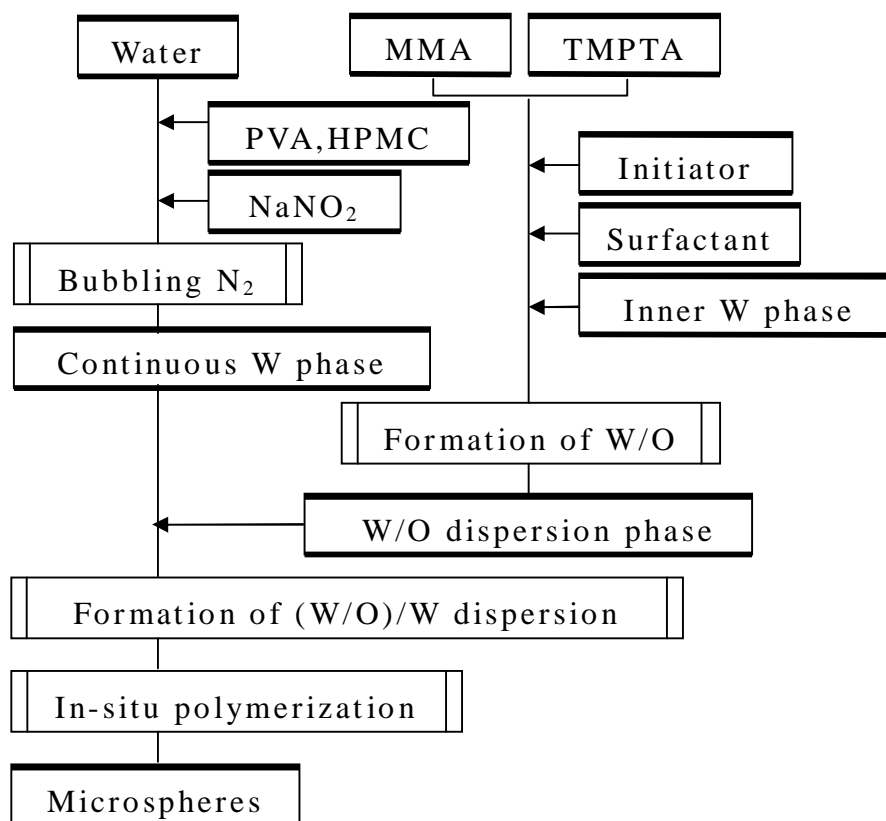


Fig. -3 Flow chart of preparing porous polymer microspheres

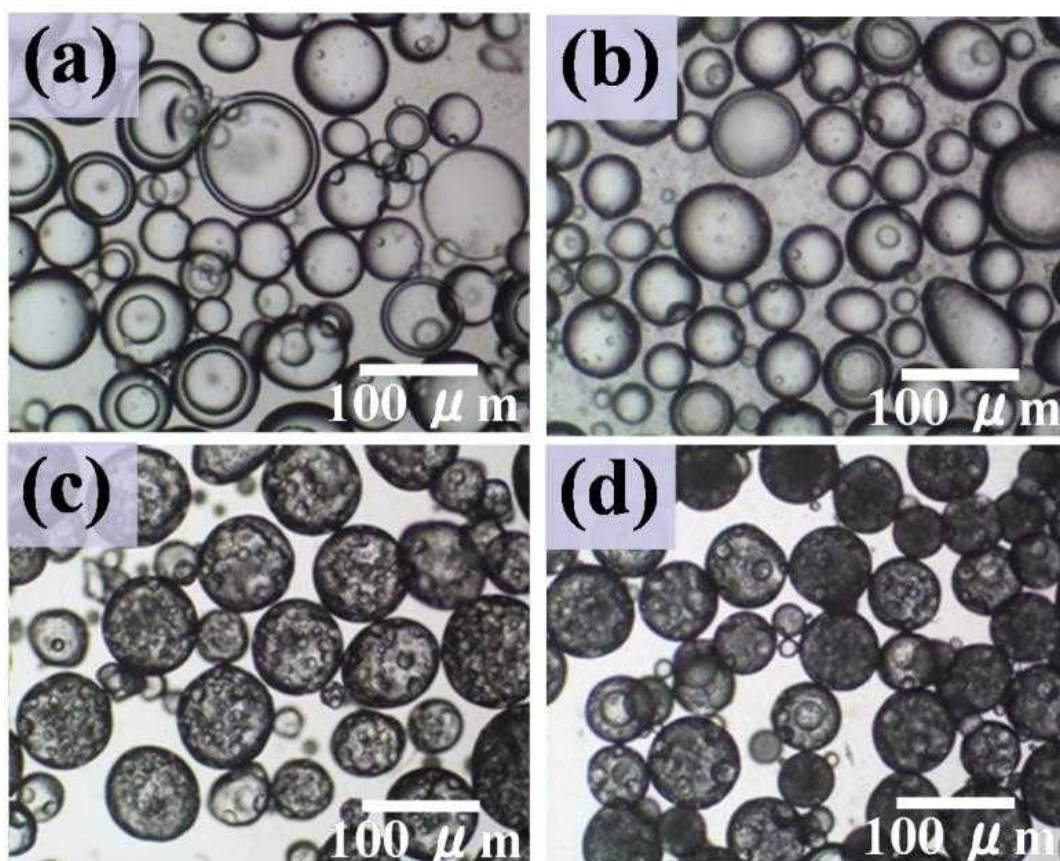


Fig. -4 Optical microscope photographs prepared with
 (a) Span80, (b) Span85, (C) PG6, (d) PG4
 as surfactant on the oil phase (2.91 wt%).

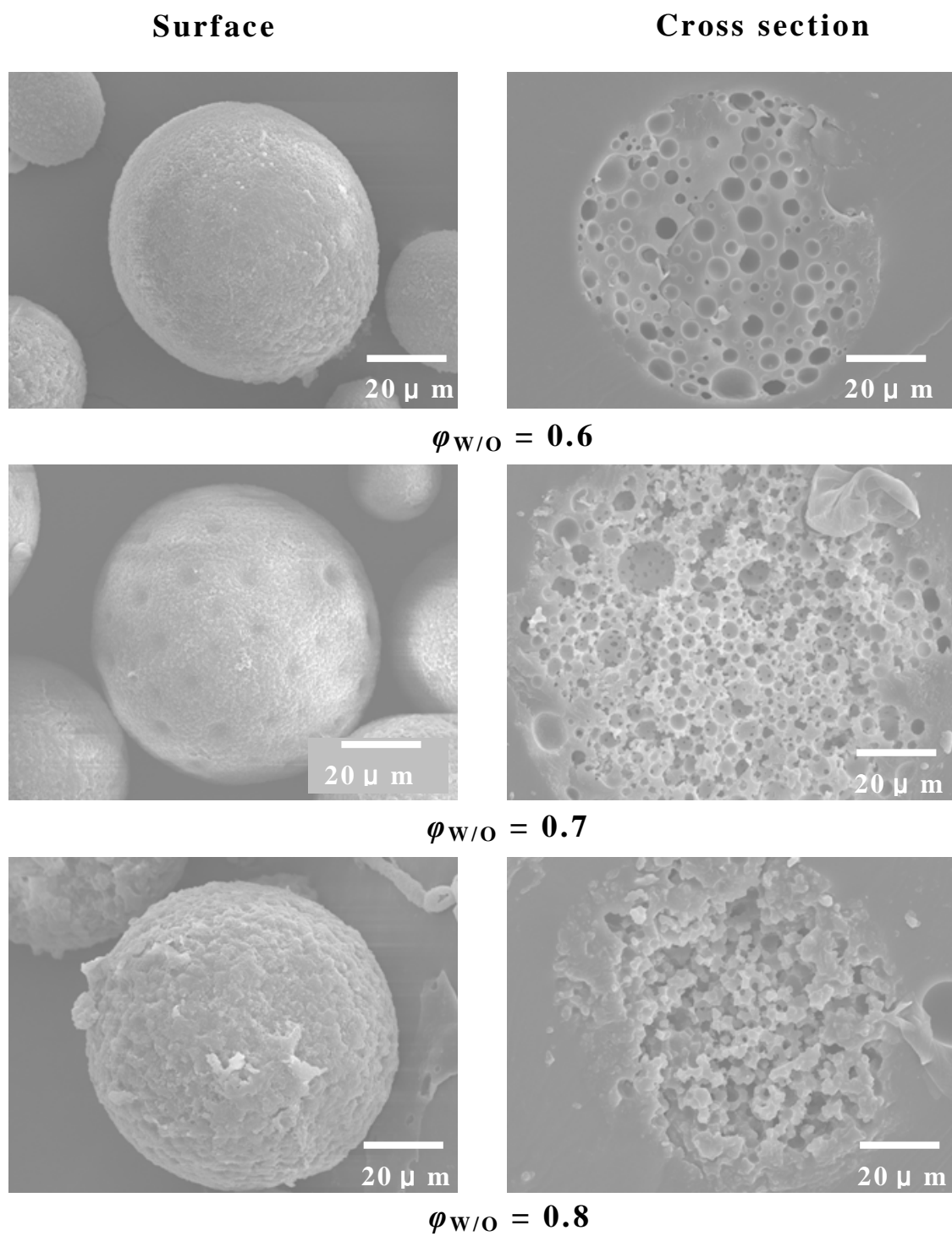


Fig. -5 SEM micrographs of microspheres prepared at various hold up of W/O phase

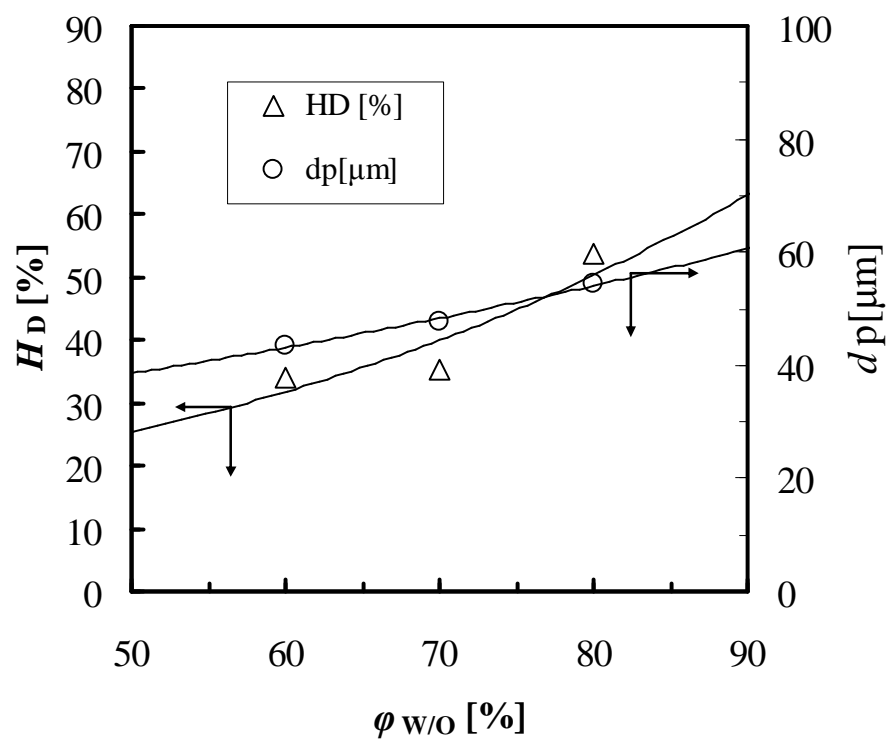


Fig. -6 Effect of hold up of W/O phase on the hollow degree and the mean diameter of microspheres

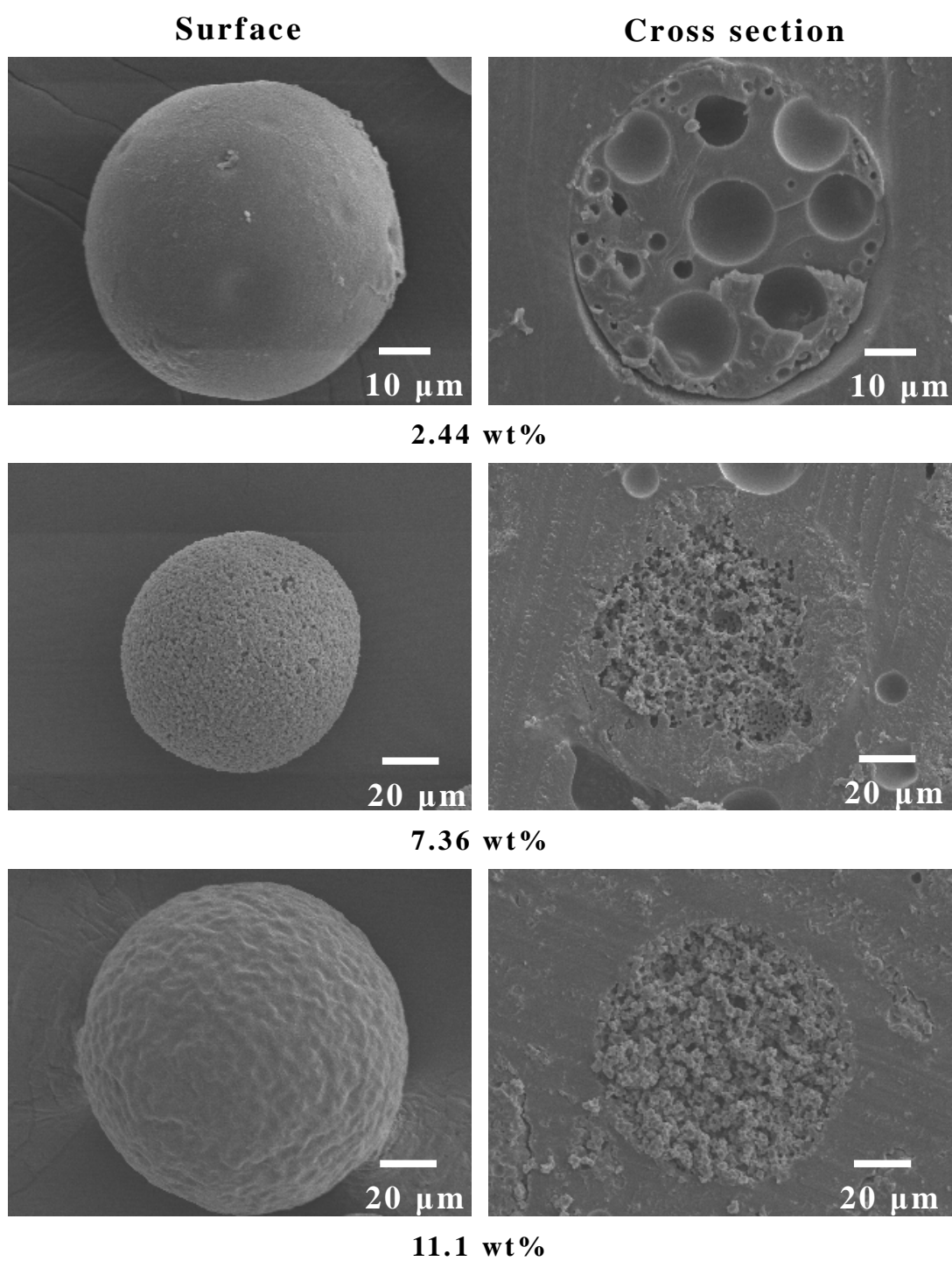


Fig. -7 SEM micrographs of microspheres prepared at various PG4 concentrations

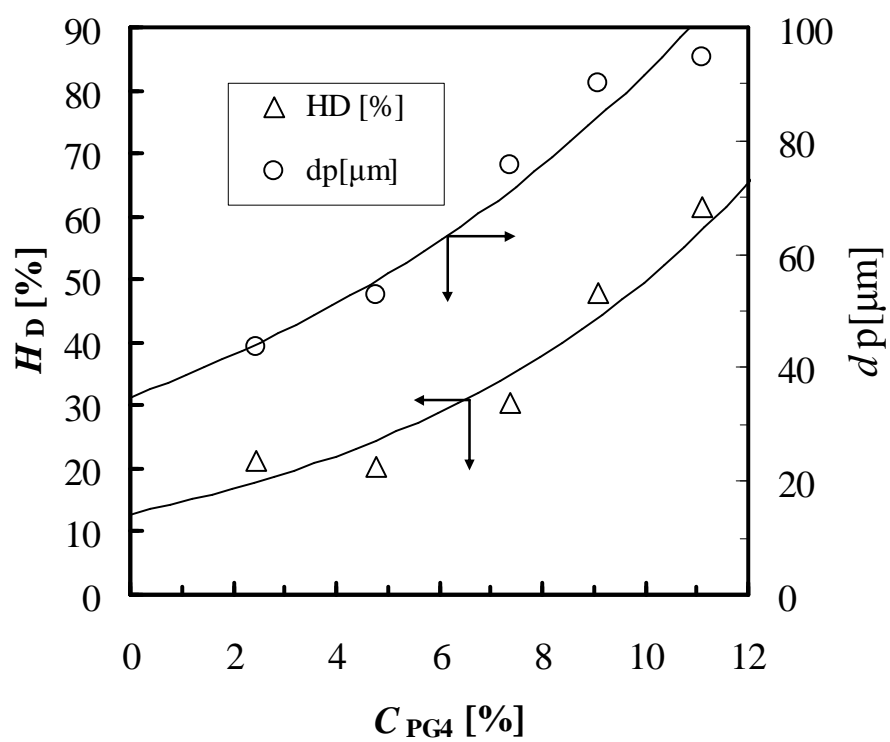


Fig. -8 Effect of concentration of PG4 on the hollow degree and the mean diameter of microspheres

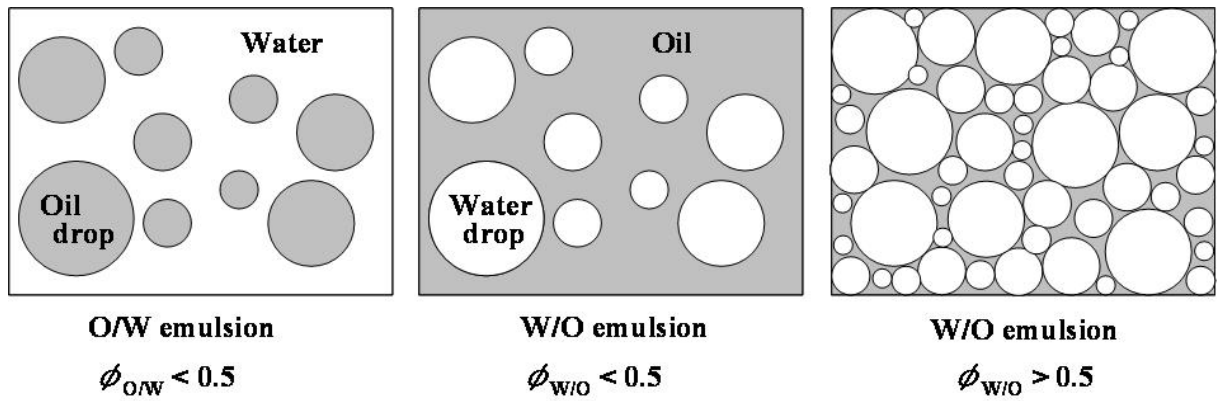


Fig. -9 An O/W emulsion and W/O emulsion with low volume fractions of the dispersed phase $\phi_{O/W}$, $\phi_{W/O} = 0.5$. In addition, W/O emulsion with high volume fractions is shown. Volume fractions above 0.74 can occur due to the polydispersity of the drops. Small drop can fill the spaces between large drops.

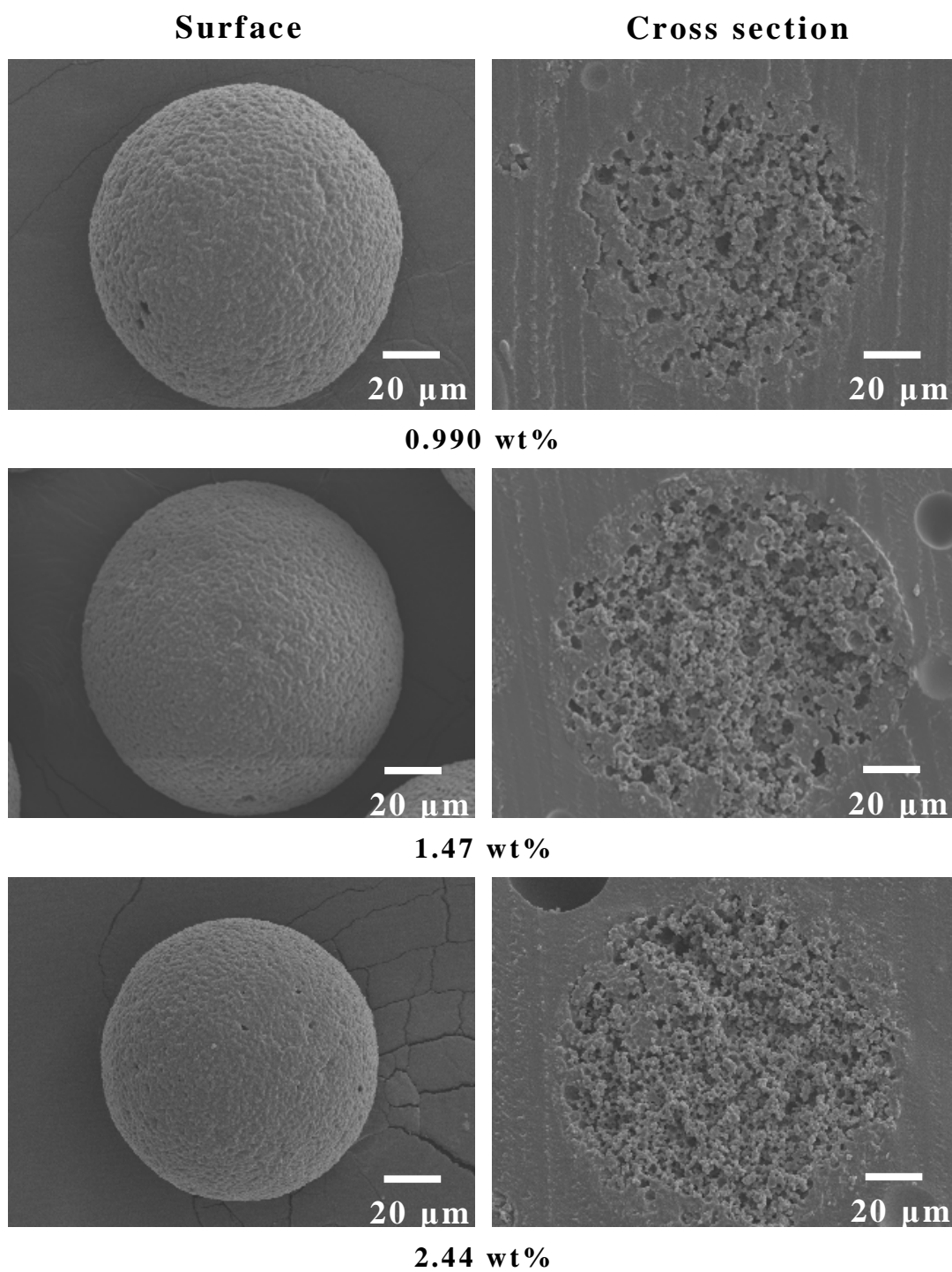


Fig. -10 SEM micrographs of microspheres prepared at various V-65 concentrations

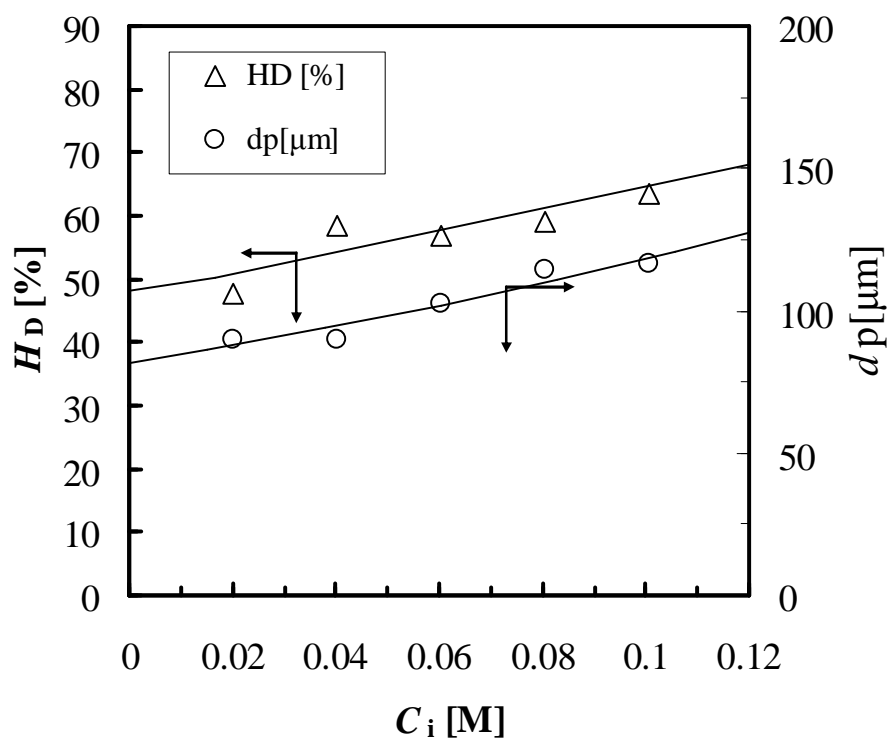


Fig. -11 Effect of the concentration of V-65 on the hollow degree and the mean diameter of microspheres

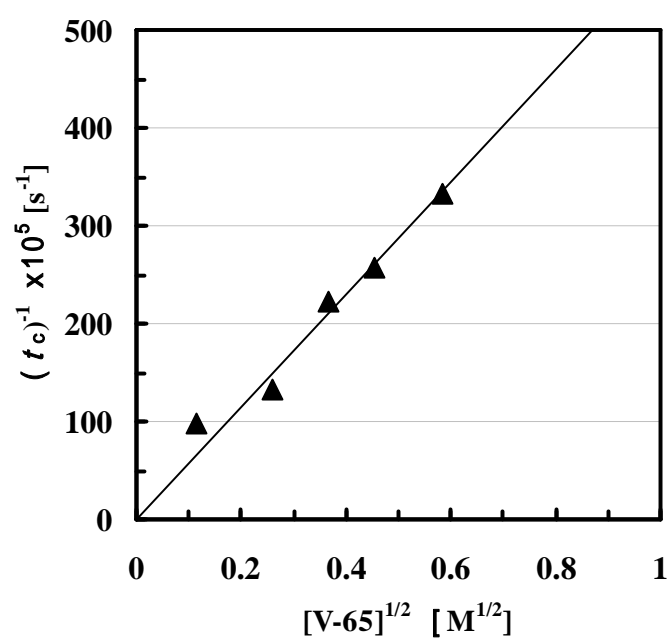


Fig. -12 Effect of the concentration of V-65 on the curing time (t_c) of microspheres

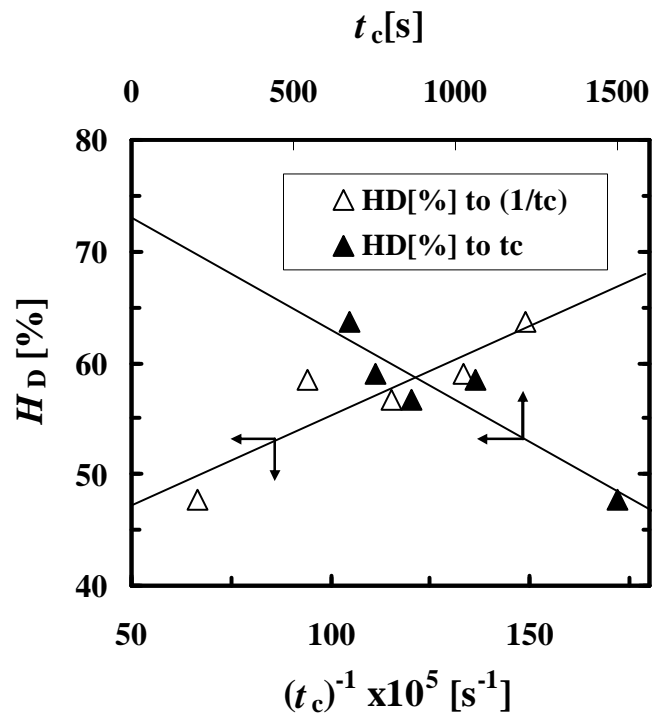
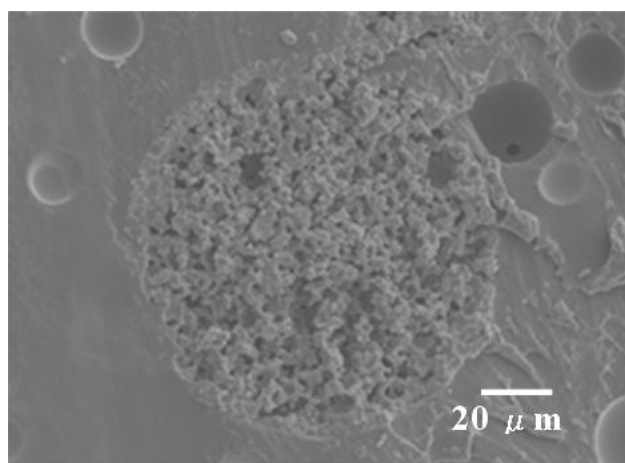


Fig. -13 Effect of the curing time (t_c) of microspheres
on the hollow degree of porous polymer microspheres



Mean diameter: 123 μ m

Hollow degree: 74.6 %

Fig. -14 SEM micrographs of microspheres prepared by using V-65 at 6.48×10^{-3} M concentrations

第 章 W/O/W エマルションの液中乾燥法により 調製したマイクロカプセルの構造特性

1 節 緒言

近年，持続的な循環型社会構築のために廃棄物のリサイクル，適正処理技術の開発が進む中，廃棄物の新たな有効利用技術についての研究も幅広く行われている．

家庭から排出される廃棄物においてはプラスチック系のものが多く，中でも発泡ポリスチレン(EPS)は主に食品トレーなどの容器包装材，緩衝材などの家電用梱包材に多く利用されている．また，EPS は 2000 年 4 月から容器包装リサイクル法の再商品化対象に加えられたため，近年特に回収体制が強化され，リサイクル技術の開発が進められている．そのような技術の一つとして，柑橘系植物精油の一種であるリモネンを用いて EPS を減容回収し，再び高品質なポリスチレンを得るというリサイクルシステムが注目されている[3-1]．しかし，それらの工程で発生する EPS のリモネン溶液は，それ自体が付加価値のある商品生産のための有用な原料となり得るため，上記のような廃棄物回収システムから高機能性材料の生産が可能となれば，回収・再商品化にかかるコストを経済的に補完するという，実現性の高いリサイクル技術と成り得るものと考えられる．

著者等はこれまでに，発泡ポリスチレンを原料として，セミケミカルリサイクル法により固体微粉末との複合体微粒子を調製してきた[3-2, 3-3, 3-4]．すなわち，EPS を(R)-(+)-リモネンに溶解させ，その溶液の溶媒除去操作を，マグネタイトや二酸化チタンを

添加した連続相中で O/W 系を調製した後で行うことにより ,これらの固体粉末で被覆されたポリスチレン粒子を調製した .このような複合体微粒子の調製法を確立することにより ,付加価値の高い機能性材料が低環境負荷型リサイクルプロセスにより調製できることを示唆した .

そこで本研究では ,これらの結果に準じた方法で機能性材料としてマイクロカプセルの調製の可能性について検討した .すなわちマイクロカプセルの基本的な機能および特性は ,芯物質と壁物質の組み合わせ ,壁物質の刺激応答性 ,マイクロカプセルの構造 ,粒径(分布)などに強く支配されることから ,与えられた材料を用いたマイクロカプセルの調製と構造制御技術の確立は極めて重要な課題となっている .これまでに ,バージンポリマーを素材とした液中乾燥法による ,複合エマルジョン系を利用した多孔性マイクロカプセル調製に関する研究は報告されているが[3-5, 3-6, 3-7] ,いずれの研究においても塩素系の有機溶媒を用いている .そして内水相のホールドアップや液滴の分散安定性の多孔性に及ぼす影響を検討している .しかしながら ,連続相の安定剤濃度の影響や ,内部の微孔の状態(独立孔や連続孔)などについては議論していない .そこで本研究の目的は ,廃棄発泡ポリスチレンを素材とし ,かつ非塩素系有機溶媒を使用した複合エマルジョン系によるマイクロカプセル調製の可能性を検討すること ,内水相の物性(粘度 ,界面張力)や連続相内の安定剤濃度の多孔性に及ぼす影響を検討することである .

2 節 実験

-2-1 試薬

廃棄プラスチックとして、梱包剤に利用されていた発泡ポリスチレン(EPS)をそのまま粉砕して用いた。またこれを溶解する溶媒には、(R)-(+)-リモネン(b.p. 450.9 K, 関東化学(株)製)を使用し、芯物質として、グリセリン(b.p. 563.2 K, 和光純薬工業(株)製, 一級)水溶液を用いた。連続相にはリモネンより沸点の高いエチレングリコール(b.p. 471.0 K, 和光純薬工業(株)製, 一級)を、分散安定剤としてポリビニルアルコール(PVA)(重合度 約 500, 和光純薬工業(株)製)をそれぞれ選択した。さらに、分散安定助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)(式量 348.48, 関東化学(株)製, 鹿一級)を使用した。

-2-2 マイクロカプセルの調製

-2-2-1 実験装置

実験装置は阿久津らの方法と同様であり[3-4], Fig. -1 に実験装置の図を示した。溶媒除去操作には、アスピレーター(柴田科学(株)製, WJ-15) およびコールドトラップ(イワキガラス(株)製, CLT-050)から成る吸引冷却装置を使用した。また、分散系の調製には、ローターステーター型のバイオミキサー(日本精機製作所製, BM-T)を用いた。

-2-2-2 実験方法

PVA と DBS の所定量を添加したエチレングリコールを反応槽に加え、初期液滴調製温度に維持した。一方、所定量の EPS を (R)-(+)-リモネンに溶解した溶液(ポリマー溶液)に、構造制御剤であるグリセリン水溶液を加え、バイオミキサーを用いて 166.7 s^{-1}

の速度で 2 分間攪拌を行うことにより，W/O 分散系の分散相を調製した(1 次液滴調製)．この分散相を先に調製した連続相に加え，操作温度 40℃，攪拌速度 4.16 s^{-1} の条件下で(W/O)/W'分散系の 2 次液滴調製を 10 分間行った．その後，同一の攪拌速度を維持しながら反応槽を昇温後，アスピレーターによる減圧下で操作温度 100℃，攪拌速度 4.16 s^{-1} なる条件で，3.5 時間リモネンを蒸発除去してマイクロカプセルを調製した．調製したマイクロカプセルは，吸引濾過後，水洗浄してグリセリンを除去してから，減圧乾燥して評価・観察を行った．操作のフローシートを Fig. -2 に，実験条件を Table 1 に示した．

すなわち，グリセリン水溶液濃度のマイクロカプセルの比表面積に及ぼす影響を検討するために，EPS 濃度 33.3 wt%，PVA 濃度 1 %，芯物質重量分率 0.167 の条件下で，グリセリン水溶液濃度 C_g を 0 から 100wt%の範囲で変化させた．

次に，連続相の PVA 濃度がマイクロカプセルの比表面積に及ぼす影響を検討するために，EPS 濃度 33.3 wt%，グリセリン水溶液濃度 100 wt%，芯物質重量分率 0.167 の条件下で，PVA 濃度 C_{PVA} を 0.99 から 4.76wt%の範囲で変化させた．

また，芯物質の体積割合がマイクロカプセルの比表面積に及ぼす影響を検討するために，EPS 濃度 33.3 wt%，グリセリン濃度 100 wt%，PVA 濃度 2.9 wt%の条件下で，グリセリン水溶液の添加量 W_g を 0 から 0.33 の範囲で変化させた．

-2-3 評価方法

-2-3-1 マイクロカプセルの形状観察

マイクロカプセルの全体像及び断面を走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製，JSM-5800；SEM)により観察した．

-2-3-2 比表面積の測定

マイクロカプセルを水洗浄後に，デシケーター内で十分乾燥してから，フローソープ 2300(株)島津製作所製)により比表面積を測定した．

-2-3-3 粒径の測定

マイクロカプセルを実体顕微鏡(株)OLYMPUS 製，SZ-PT)により写真撮影し，その像から粒径を測定し，平均粒径(Sauter 径) d_p を求めた．

-2-3-4 液物性の測定

グリセリン水溶液，連続相および分散油相の諸液物性を測定した．まず，グリセリン水溶液の濃度を段階的に変化させて粘度(温度 50 にて)と分散相との界面張力を 40 で測定し，その結果を Fig. -3 に示した．次に連続相の PVA 濃度を変化させて粘度と分散相との界面張力(温度 100 にて)を測定し，その結果を Fig. -4 に示した．なお，粘度の測定は振動粘度計(山一電気工業(株)製，VM-1A)により，界面張力の測定はウェルヘルミー式表面張力測定装置(協和界面科学(株)製，CBVP-A3)によりそれぞれ行った．

3 節 結果及び考察

-3-1 芯物質水溶液濃度の影響

グリセリン水溶液濃度を段階的に変化させて生成したマイクロカプセルの SEM 写真を Fig. -5 に示した。写真より、マイクロカプセル表面は滑らかであるが微孔が存在すること、内部にも多くの微孔が存在していること、この微孔の割合はグリセリン水溶液濃度が高くなるに従い増加していることが分かる。また、微孔が隣接の微孔と繋がった構造も観察される。本実験で採用したすべての調製条件下では Fig. -5 に示したようなマイクロカプセルを調製することができた。Fig. -6 にグリセリン水溶液濃度が、マイクロカプセルの比表面積および平均粒径に及ぼす影響を示した。ここで比表面積については、マイクロカプセルそのままと、剃刀により半分に切断したマイクロカプセルについて測定した。平均粒径 d_p は、グリセリン濃度とともに、 $650\text{ }\mu\text{m}(C_g=0)$ から $900\text{ }\mu\text{m}(C_g=100\text{ wt}\%)$ まで増加している。一方、比表面積はグリセリン水溶液濃度が増加するに従い増加しており、これは Fig. -5 の結果に対応している。また切断しないマイクロカプセルの比表面積は、グリセリン水溶液濃度が増加するにつれて切断したカプセルの比表面積に近づいている。このことは、内部微孔とカプセル表面および内部微孔間で繋がっている割合が増加していることを示唆している。これらの現象は、Fig. -3 の物性値の測定結果から以下のように考察できる。すなわち、グリセリン水溶液濃度が増加すると、水溶液の粘度は増加し、且つ界面張力は減少している。したがって内水相液滴は微小化されて安定な W/O 分散系を生成することになるために、グリセリン水溶液の内包率が向上して最終的なマイクロカプセル径は大きくなり、かつ比表面積が増加し

たものと考えられる．このような現象の他に比表面積の増加の原因として，グリセリンの物性も考えられる．すなわち高沸点水溶性物質であるグリセリン(b.p. 563.2 K)は，有機溶媒であるリモネン(b.p.450.9 K)の蒸発後もマイクロカプセル内部に高分子状微粒子として担持されるために，微細な内部構造形成に強く寄与すると考えられる．

なお，ここで採用した測定法による比表面積の増減は，マイクロカプセルの大きさ(外表面積)，独立微孔の大きさと数，マイクロカプセル表面と内部微孔および微孔間のチャネル形成による内部表面積の露出によると考えられる．

そこで，これらの要因を取り入れた考察ができるように，ポリスチレンの密度 $\rho_{PS}(=1.07 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)$ および測定された平均粒子径 $d_p[\text{m}]$ を用いて，Eq.(1)より算出される比表面積 $S_A'[\text{m}^2/\text{kg}]$ すなわち単位体積あたりの外表面積と，実測の比表面積 $S_A[\text{m}^2/\text{kg}]$ との比を Eq.(2)により求め，相対比表面積 $S_A/S_A'[-]$ とした．

$$S_A' = \frac{4\pi(d_p/2)^2}{(4/3)\pi(d_p/2)^3 \rho_{PS}} \quad (3-1)$$

$$(\text{相対比表面積} : \frac{S_A}{S_A'}[-]) = \frac{(\text{実測比表面積} [\text{m}^2/\text{kg}])}{(\text{算出比表面積} [\text{m}^2/\text{kg}])} \quad (3-2)$$

Fig. -7 に Eq.(2)にしたがって求めた相対比表面積のグリセリン水溶液濃度への依存性を示した．グリセリン水溶液濃度とともに相対比表面積は 2 倍($C_g=0$)から 140 倍($C_g=100 \text{ wt}\%$)まで増加している．これは微孔間のチャネル形成によるところが大きいと考えられる．

以上の結果から，多孔性を付与するために添加した高沸点物質

のグリセリンはマイクロカプセルの比表面積を増加させる効果が認められた。

-3-2 連続相 PVA 濃度の影響

PVA 濃度を段階的に変化させて調製したマイクロカプセルの SEM 観察結果を Fig. -8 に示した。SEM 写真から、連続相の安定剤濃度も、内部構造に強い影響を及ぼすことが明らかとなった。すなわち、PVA 濃度が 0.99 wt% と低い場合では、比較的大きな微孔の多孔質構造となっているが、濃度が高くなるにつれて微孔は小さくなっている。特に PVA 濃度 4.76 wt% では、内部全体が微細な孔で満たされている多孔質構造となっている。また、PVA 濃度 0.99 wt% では多数確認できたカプセル表面の微孔は、PVA 濃度 4.76 wt% では減少している。また Fig. -9 に、平均粒径と相対比表面積の PVA 濃度への依存性を示した。PVA 濃度は平均粒径にほとんど影響を与えないものの、相対比表面積は濃度とともに増加した。以上の結果からマイクロカプセル構造に及ぼす連続相の分散安定剤の影響は次のように推測される。分散液滴は、溶媒除去過程の初期段階においては、合一と分裂を繰り返している。この際に液滴表面に吸着している PVA は、液滴の合一時に内部グリセリン水溶液にまで取り込まれる。その結果、グリセリン水溶液滴は分散安定化され、合一による微孔径の増加が抑制されたものと考えられる。また、マイクロカプセル表面の微孔の発生原因として、グリセリンの漏出に伴う形成、ポリマー溶液の溶媒の蒸発に伴う形成、分散液滴表面での連続相の取り込みに伴う形成などが考えられる。PVA 濃度の増加に伴うマイクロカプセル表面の微孔の減少は、PVA 吸着層のレオロジー的特性(例えば粘弾性)により、連続相や内部水相の流出入が抑制されたり、溶媒の蒸発に伴う界

面攪乱が抑制されたりすることによると推測される．これらに関しては，分散安定剤種および濃度を変化させて吸着量，液物性などを測定してさらなる詳細な検討が必要である．

-3-3 芯物質の影響

芯物質の割合がマイクロカプセル構造に及ぼす影響を検討するため，グリセリンの添加量を段階的に変化させて調製したマイクロカプセルの SEM 写真を Fig. -10 に示した．グリセリン重量分率 W_g が増加すると，内部微孔が増加していることがわかる．また Fig. -11 に，平均粒径と相対比表面積の芯物質の割合への依存性を示した．芯物質であるグリセリン水溶液を全く含有しない粒子に比べ，含有率 0.33 での平均粒径は約 10 倍と大きく増加し，相対比表面積も 330 倍増加した．これは，W/O 分散系調製において，高粘性の内部水相のホールドアップが増加したことにより，微孔が増加したこと，微孔間のチャネルが形成されたことにより，相対比表面積が増加したものと考えられる．

4 節 結 言

グリセリン水溶液/発泡ポリスチレンの(R)-(+)-リモネン溶液/エチレングリコールから成る(W/O)/W'エマルジョンを利用して、マイクロカプセル調製の可能性について検討した結果、以下の結論を得た。

- (5) 本実験で採用した液相系による(W/O)/W'エマルジョンを利用して、良好な多孔性マイクロカプセルを調製することができた。
- (6) 連続相中の PVA 濃度を高くすることで、より微細な内部構造のマイクロカプセルを得ることができた。
- (7) 芯物質としてのグリセリン添加量は、マイクロカプセル平均径と内部空隙率に大きく影響を及ぼした。
- (8) 低環境負荷型のセミケミカルリサイクル法により、様々な構造を有するマイクロカプセル調製の可能性が示唆された。

Nomenclature

| | | |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| C_{EPS} | =concentration of EPS/limonene solution | [wt%] |
| C_{g} | =concentration of glycerol aqueous solution | [wt%] |
| C_{PVA} | =concentration of PVA in continuous phase | [wt%] |
| d_{p} | =average diameter of microcapsule | [$\mu\text{ m}$] |
| S_{A} | =specific surface area of microcapsule | [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$] |
| S_{A}' | = calculated value of specific surface area of microcapsule | [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$] |
| W_{g} | =weight fraction of glycerol in dispersed phase | [-] |
| μ_{c} | =viscosity of continuous phase | [Pa \cdot s] |
| μ_{g} | =viscosity of glycerol aqueous solution | [Pa \cdot s] |
| γ_{c} | =interfacial tension between EPS/limonene solution and continuous phase | [N \cdot m $^{-1}$] |
| γ_{g} | =interfacial tension between glycerol aqueous solution and EPS/limonene solution | [N \cdot m $^{-1}$] |

Literature cited

- [3-1]Noguchi, T., M. Miyashita, Y. Inagaki and H. Watanabe; “A New Recycling System for Expanded Polystyrene using A Natural Solvent. Part 1. A New Recycling Technique,” *Package. Technol. Sci.*, **11**, 19-27 (1998)
- [3-2]Tanaka, M., Y. Taguchi and Y. Iguchi; “Preparation of Composite Particles of Waste Polymer and Solid Powder Using Semi-Chemical Recycle Method,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 509-511 (1998)
- [3-3]Taguchi, Y. and M. Tanaka; “Preparation of Composite Particles Composed of Two Kinds of Solid Powders and Waste Polymer by Semi-Chemical Recycle Method,” *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1177-1181 (2001)
- [3-4]Akutsu, Y., Taguchi, Y. and Tanaka, M.; “Development of Technique for Preparing Composite Particles by Semi-Chemical Recycle of EPS,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 569-574 (2002)
- [3-5]Kiyoyama, S., K. Shiomori, Y. Kawano and Y. Hatate; “Entrapment of Water Soluble Material into Biodegradable Microcapsule Prepared by Solvent Evaporation” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 791-796 (1998)
- [3-6]Shiomori, K., Y. Kawano, S. Kiyoyama, H. Yoshizawa, Y. Uemura and Y. Hatate; “Effective Entrapment of Protein into Polylactide Microcapsule by Solvent Evaporation of W/O/W Emulsion,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **26**, 50-55 (2000)
- [3-7]Kawano, Y., K. Shiomori, S. Kiyoyama and Y. Hatate; “Characteristics of Biodegradable Microcapsules by Solvent Evaporation in (W/O/W) Emulsion System,” *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1182-1186 (2001)

Table -1 Experimental conditions

| | |
|----------------------------------------------------|--------------------------|
| Core material (W phase): Glycerol aqueous solution | |
| Concentration of Glycerol C_g : | 0 ~ 100 wt% |
| Shell material (O phase): | |
| (R)-(+)-Limonene solution dissolving EPS | |
| Concentration of EPS | 33.3wt% |
| Dispersed phase (W/O emulsion): | 30.0×10^{-3} kg |
| Weight fraction of core material W_g : | 0 ~ 0.33 |
| Continuous phase (W' phase): | |
| Ethylene glycol | 300×10^{-3} kg |
| Dispersion stabilizer for continuous phase: PVA | |
| Concentration of PVA C_{PVA} : | 0.99 ~ 4.76 wt% |
| Cosurfactant for continuous phase: DBS | |
| Concentration of DBS | 33.3 wtpm |
| <u>At formation of (W/O) dispersion</u> | |
| Stirring speed by biomixer | 167 s^{-1} |
| Stirring time by biomixer | 120 s |
| Temperature | 40 |
| <u>At formation of (W/O)/W' dispersion</u> | |
| Impeller speed | 4.17 s^{-1} |
| Stirring time | 10 min |
| Temperature | 40 |
| <u>At drying in liquid</u> | |
| Impeller speed | 4.17 s^{-1} |
| Time of drying in liquid | 3.5 h |
| Temperature | 100 |

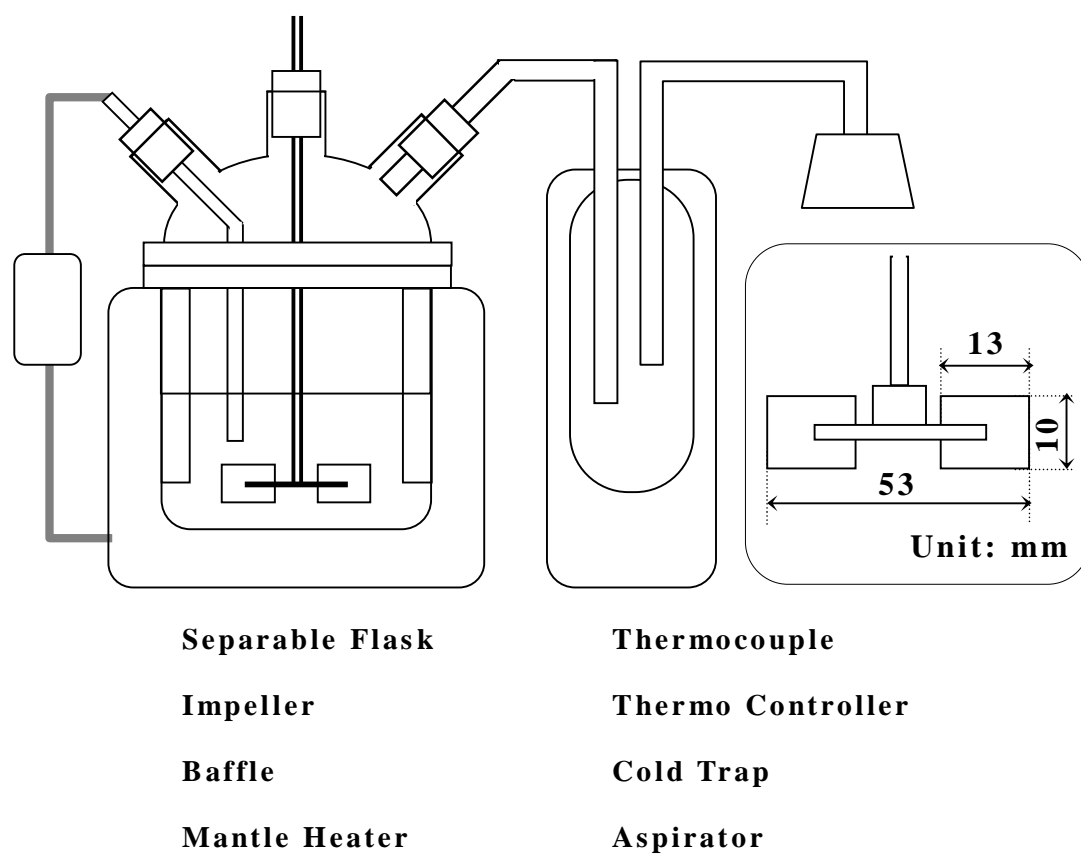


Fig. -1 Schematic diagram of experimental apparatus.

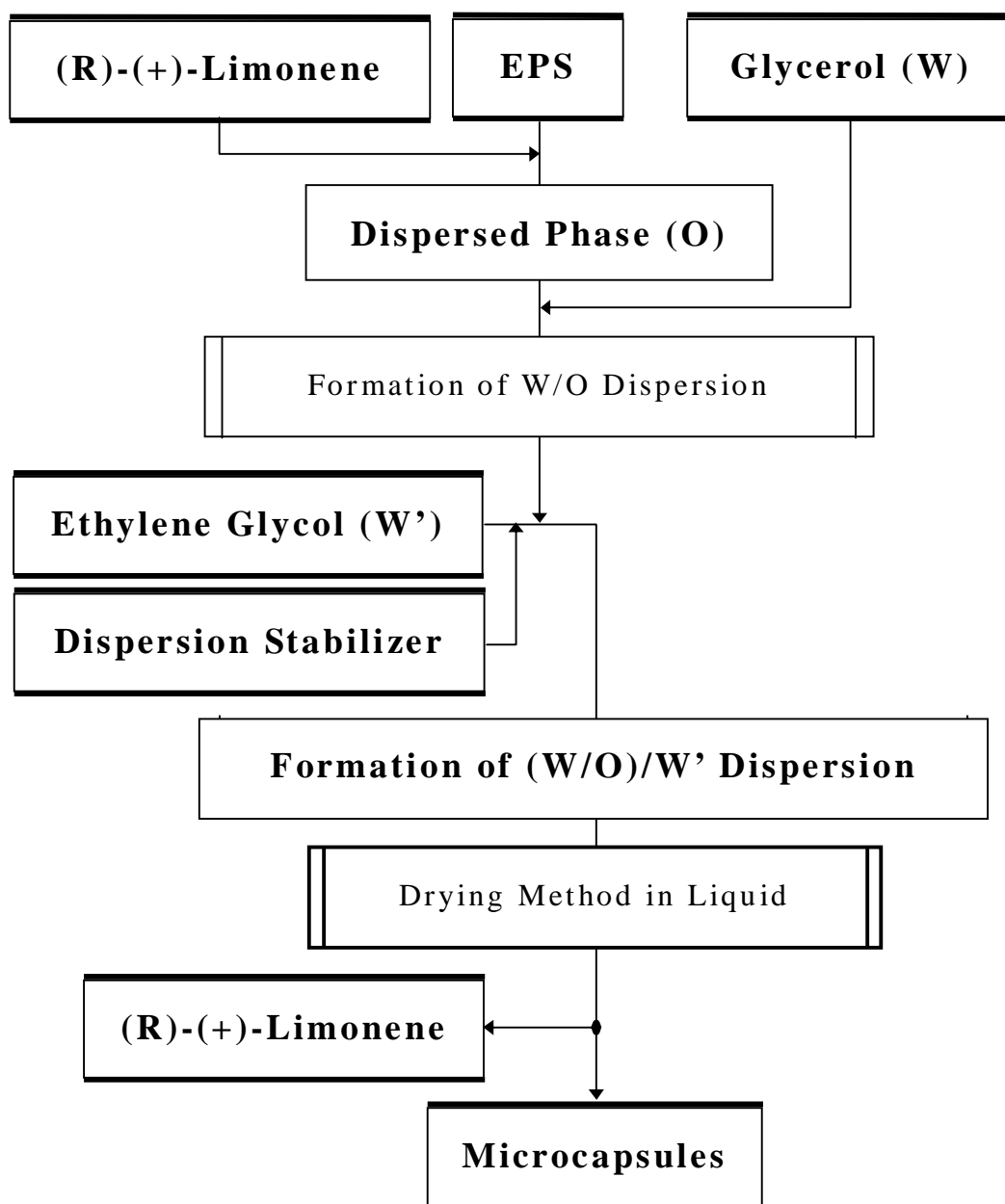


Fig. -2 Flow sheet of the microcapsules preparation.

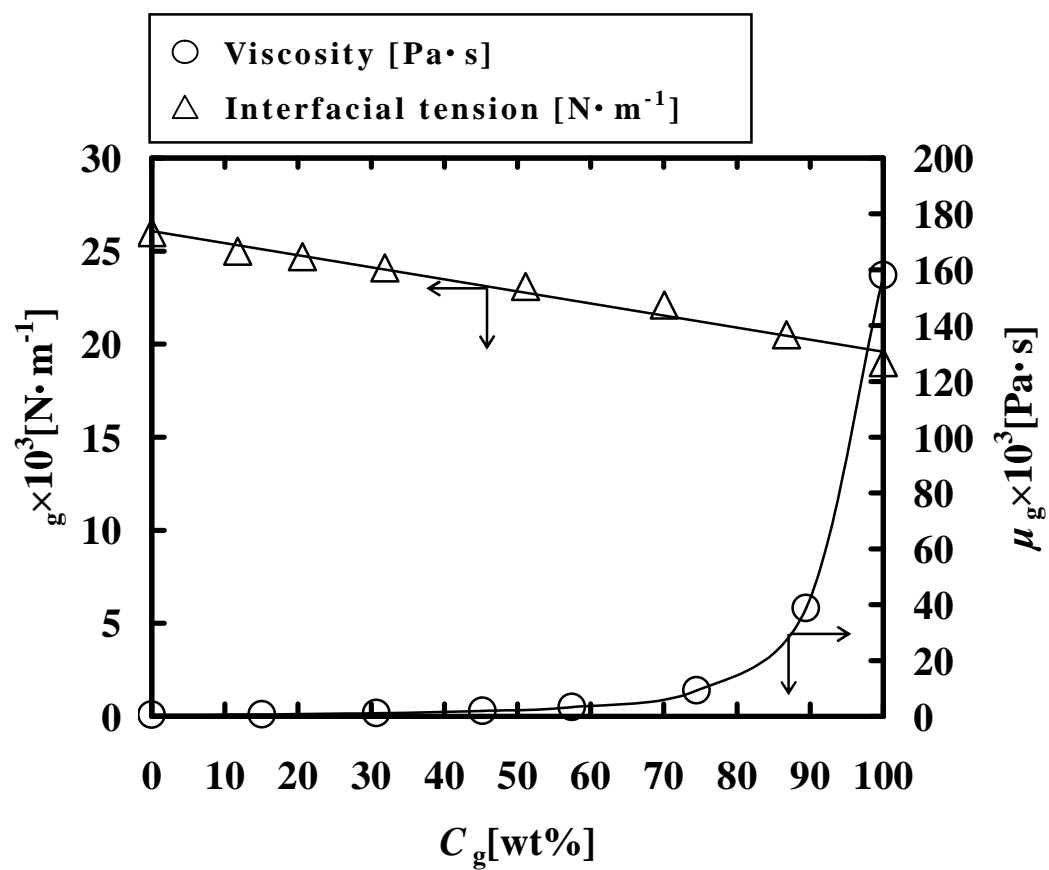


Fig. -3 Relationship of the concentration of glycerol aqueous solution to the viscosity (at 323K) and the interfacial tension (at 313K) with EPS/limonene solution (5.2wt%).

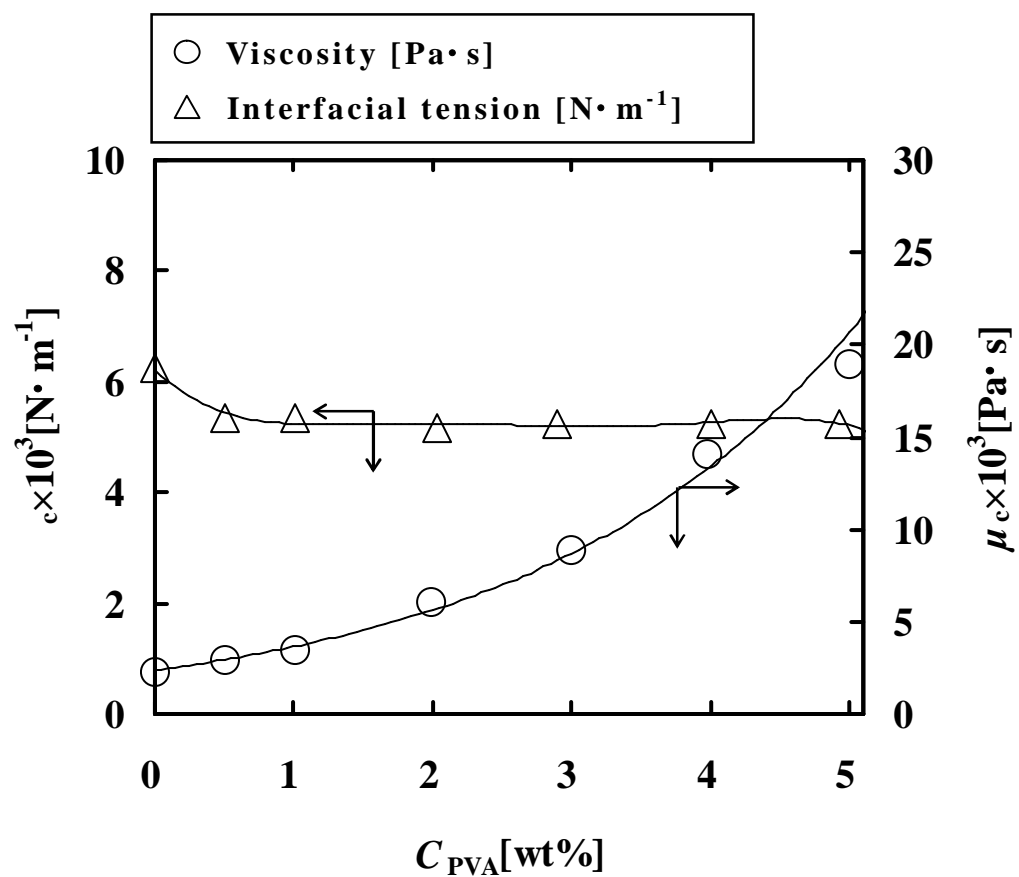
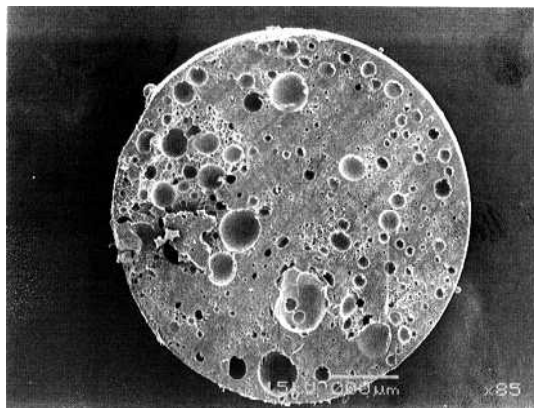
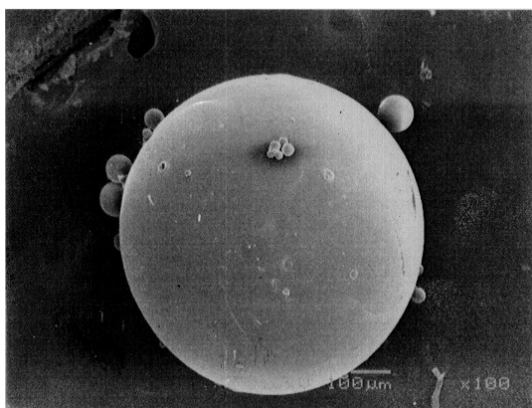


Fig. -4 Relationship of the concentration of PVA in continuous phase to the viscosity and the interfacial tension with 33.3 wt% EPS/limonene solution at 373K.

Surface

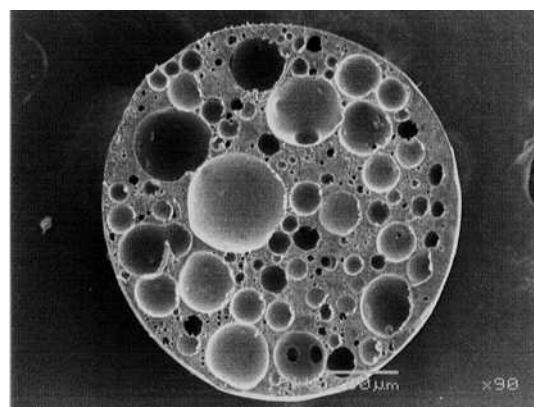
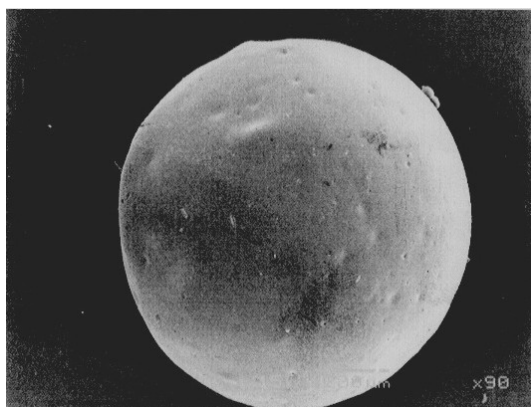
Cross-section



200 μ m

$C_g=0\text{wt}\%$

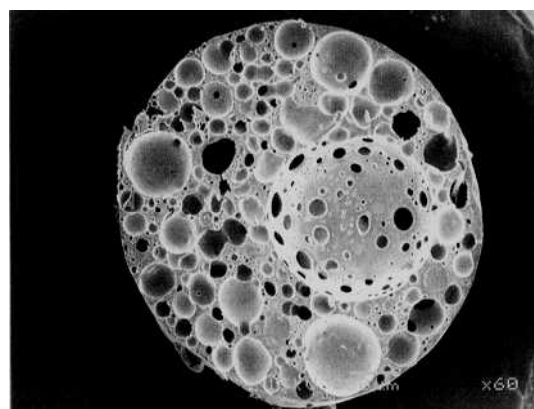
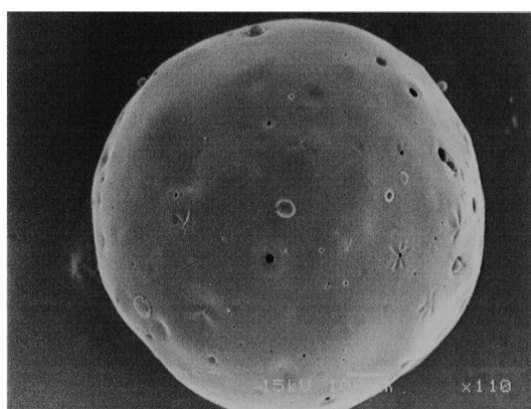
200 μ m



200 μ m

$C_g=50\text{wt}\%$

200 μ m



200 μ m

$C_g=100\text{wt}\%$

200 μ m

Fig. -5 SEM micrographs of microcapsules prepared at various concentration of glycerol aqueous solutions.

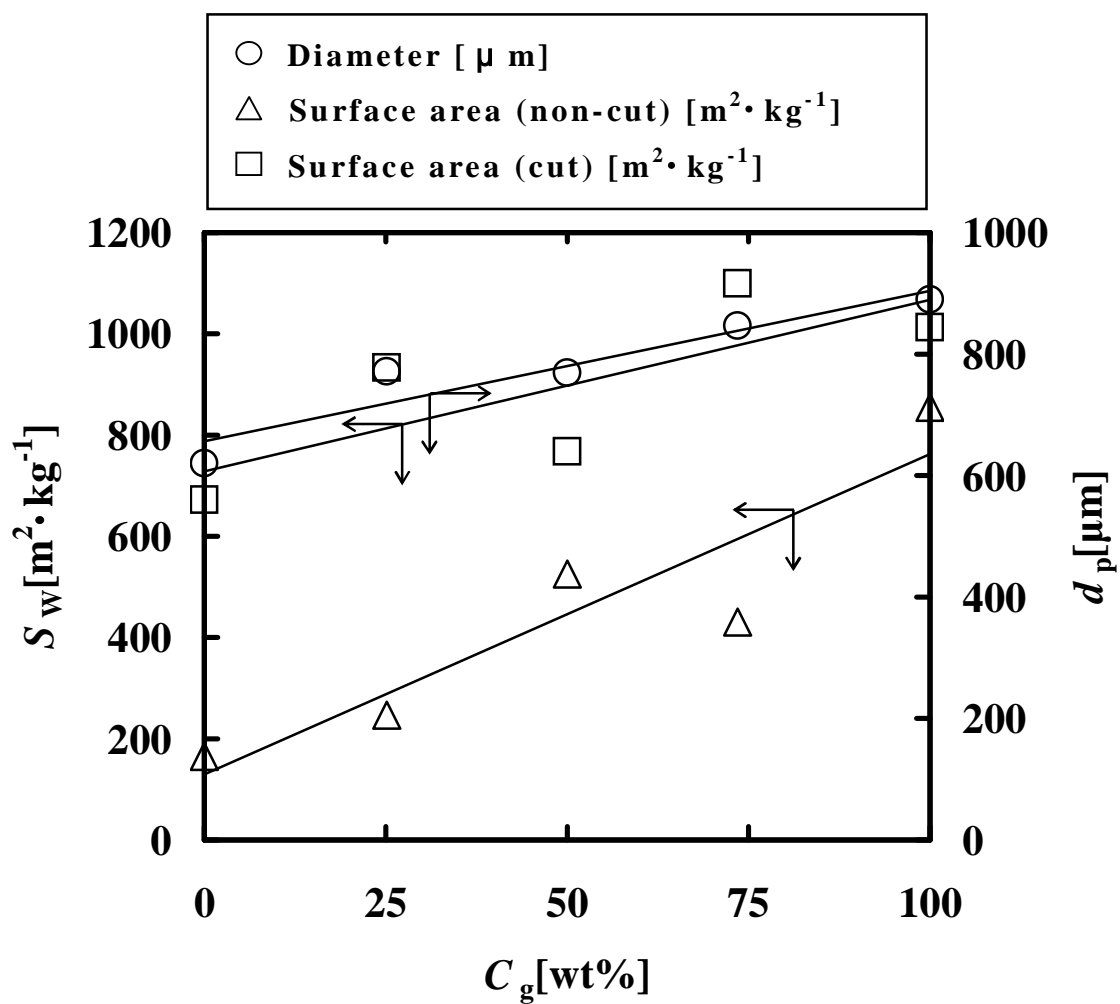


Fig. -6 Effect of the concentration of glycerol aqueous solutions on the specific surface area and the sauter mean diameter of microcapsules.

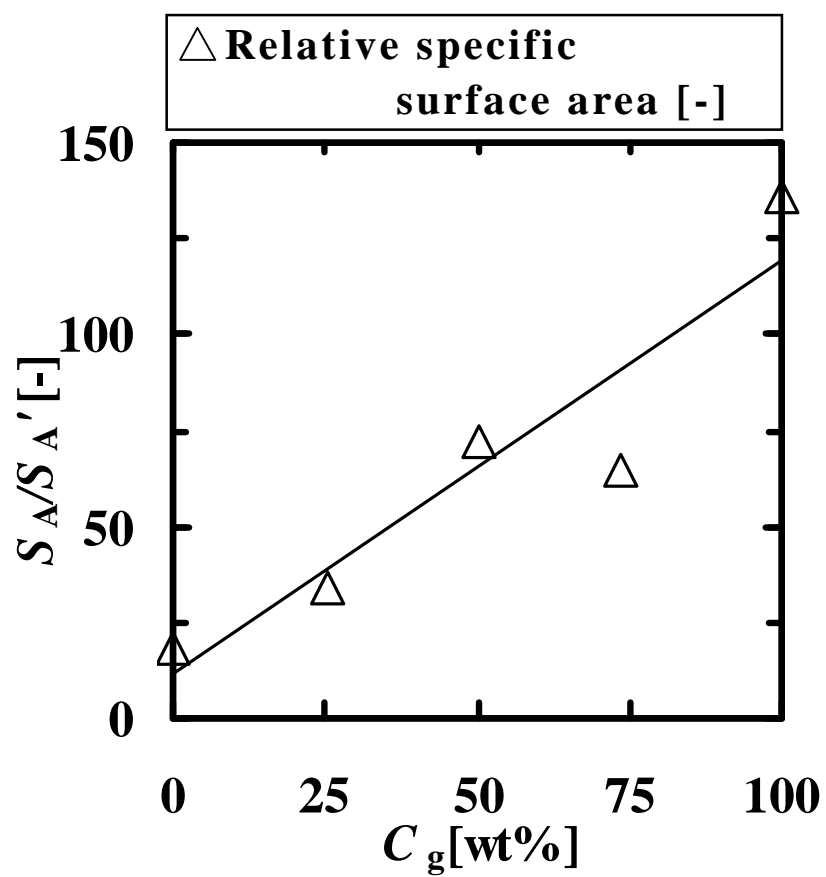


Fig. -7 Effect of the concentration of glycerol aqueous solutions on the relative specific surface area

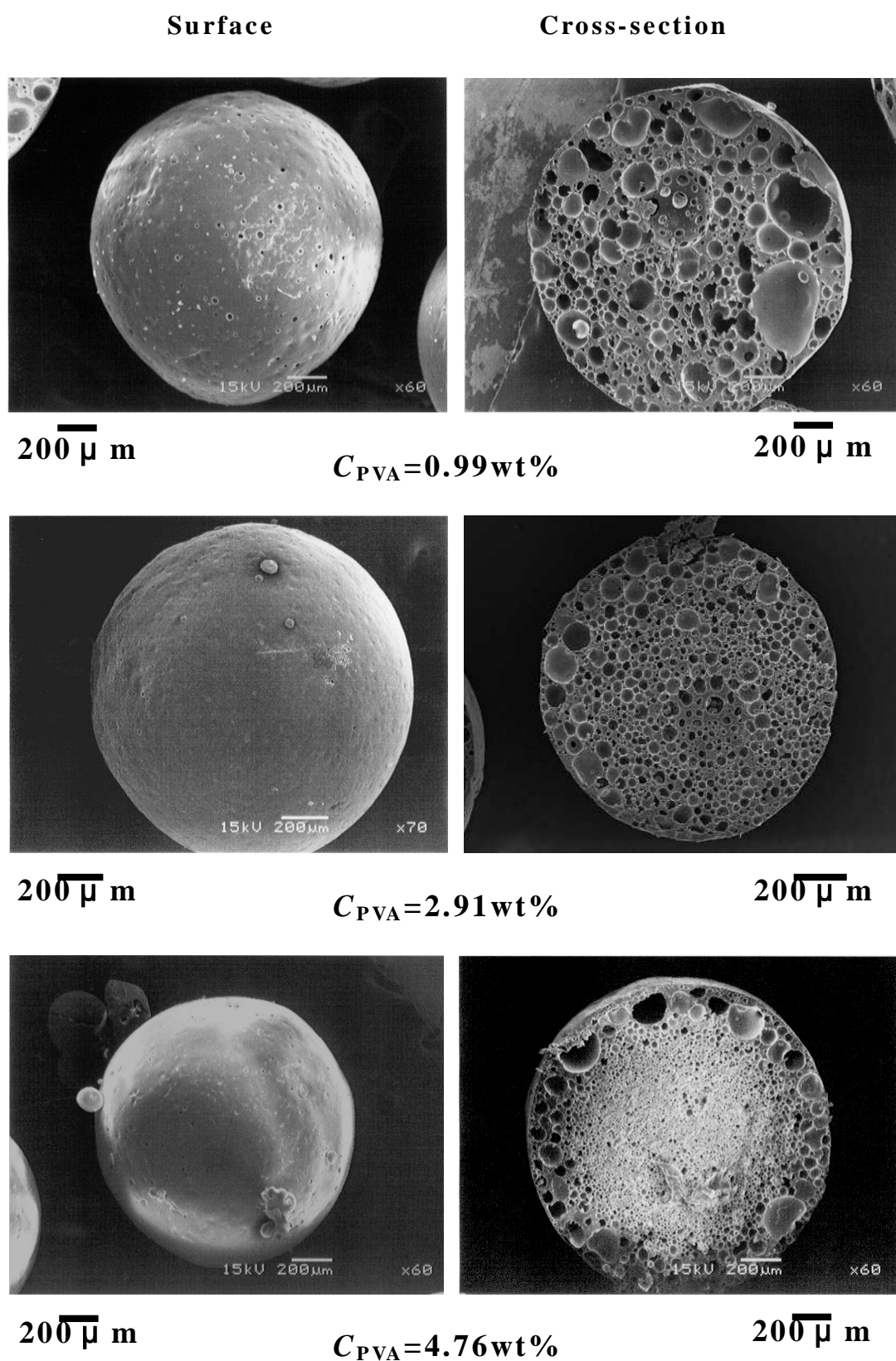


Fig. -8 SEM micrographs of microcapsules prepared at various concentrations of PVA in the continuous phase

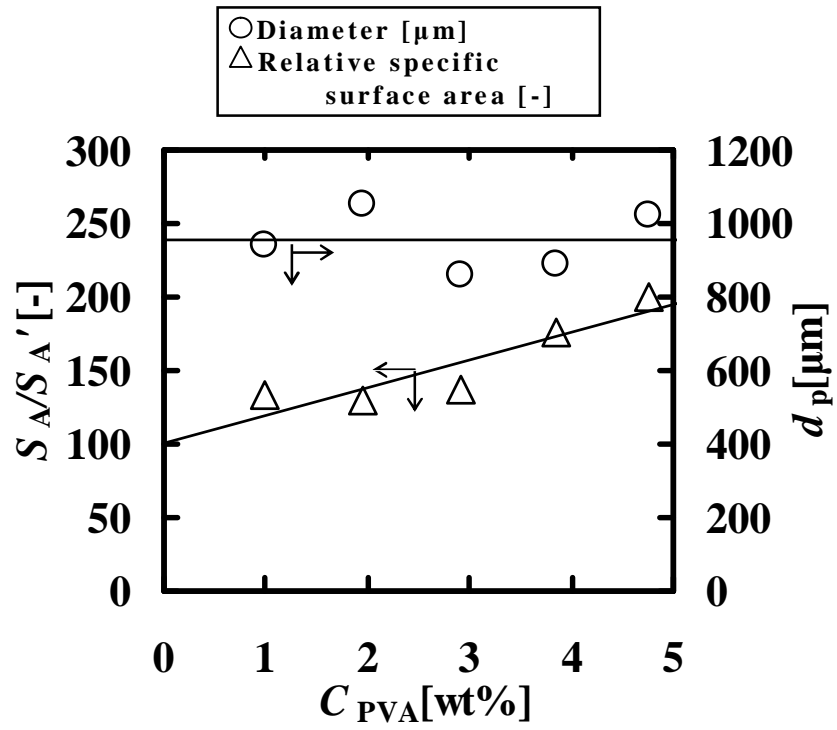


Fig. -9 Effect of the concentrations of PVA on the relative specific surface area and the mean diameter of microcapsules

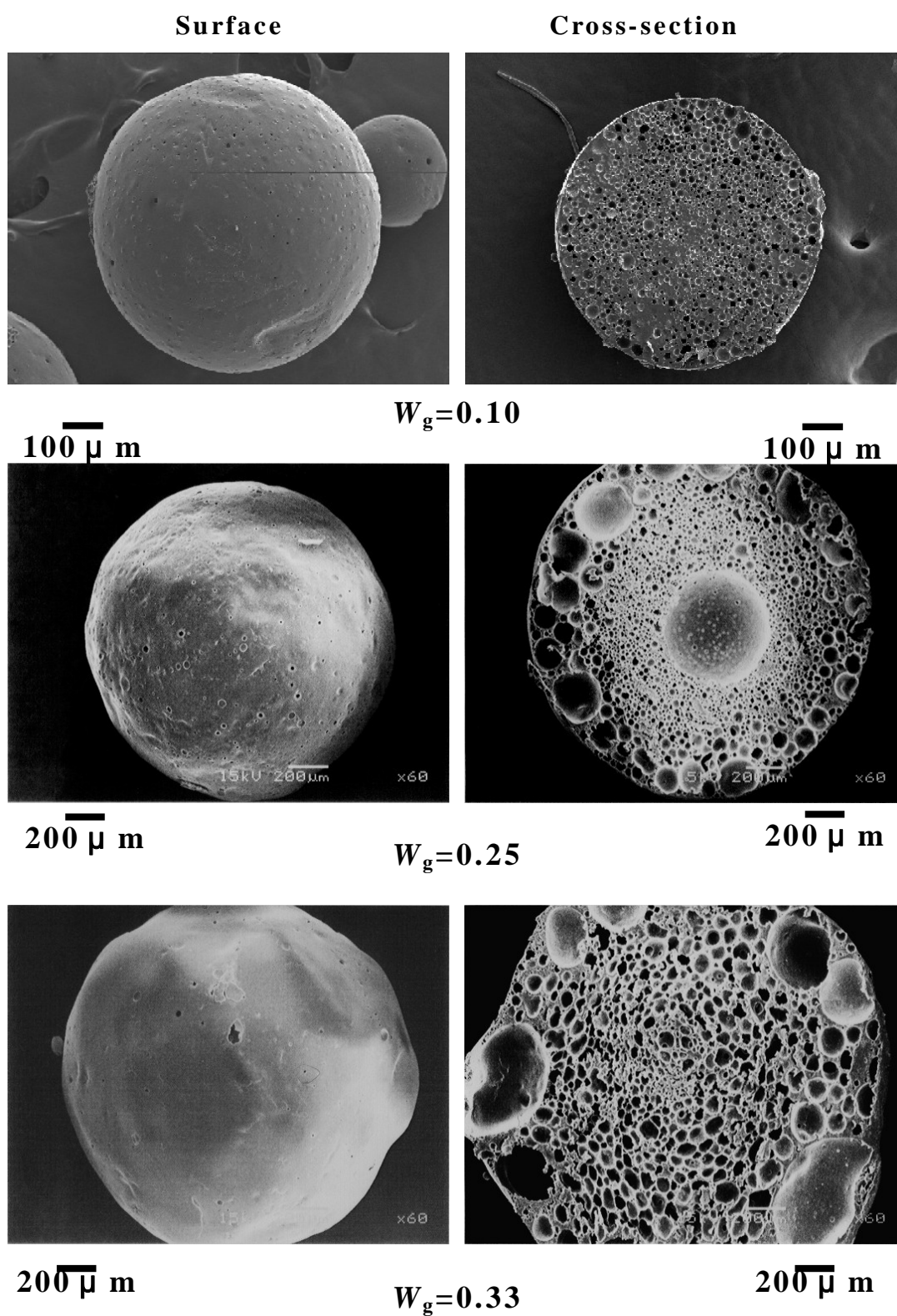


Fig. -10 SEM micrographs of microcapsules prepared at various weight fractions of glycerol in the dispersed phase

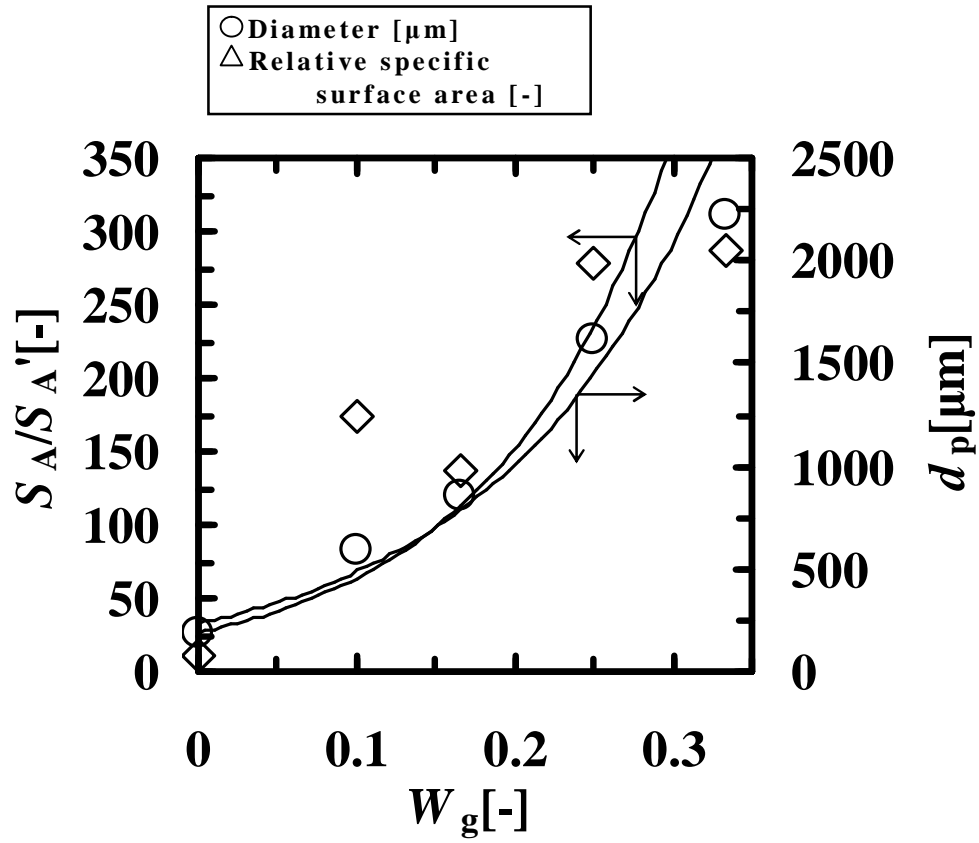


Fig. -11 Effect of the weight fractions of glycerol in dispersed phase on the relative specific surface area and the mean diameter of microcapsules

第 章 S/O/W エマルションの液中乾燥法による 固体微粉末含有マイクロカプセルの調製

1 節 緒言

ポリスチレンの(R)-(+)-リモネン溶液，エチレングリコールからなるエマルション系の液中乾燥法[4-5]を応用して，マイナスイオン発生能を持つ，NIP パウダーのマイクロカプセル化法を検討した．

前節において，廃棄発泡ポリスチレン(EPS)を原料とした，(W/O)/W'型複合エマルション系によるマイクロカプセルの調製を行い，EPS/(R)-(+)-リモネン溶液のその高い粘性等の性質が，多孔質マイクロカプセルの調製に有利であることを示した．そこで、本章では EPS/(R)-(+)-リモネン溶液のレオロジー的性質がマイクロカプセル構造に及ぼす影響をより明確に考察し，その応用への更なる検討として，液中乾燥法により固体微粉末のマイクロカプセル化を行った．

固体粉末のカプセル化技術においても，液中乾燥法を用いた技術は多く行われているが[4-6,4-7]，それらの多くが有機溶媒としてジクロロメタン，トルエン，ベンゼン等の有害な有機溶媒を用いている[4-1,4-2,4-3]．固体粉末のマイクロカプセル化プロセスにおいて，壁材溶液の粘性は，壁材となる分散液滴中に固体粉末を保持するために重要な役割を果たす．そのため，壁材溶液の粘性が芯物質である固体粉末の含有量に及ぼす影響を検討することは必要不可欠である．

本研究で採用した(R)-(+)-リモネンはポリスチレンに対して良

好な溶媒であるため[4-4]，ポリスチレンを高濃度で溶解し，分散相に対して高い粘性を与えることが可能である．そこで本研究では，粘性の高い分散相系における固体微粉末の漏洩挙動について速度論的な評価を行った．

2 節 実験

-2-1 試薬

壁剤としてポリスチレン(重合度約 2000，和光純薬工業(株)製)を使用し，またこれを溶解する溶媒には，(R)-(+)-リモネン(b.p. 450.9 K，関東化学(株)製)を用いた．芯物質としてマイナスイオン発生性固体粉末(NIP)を用いた．NIP とはゼノタイム，酸化チタン，酸化亜鉛，スズ-アルミニウム合金酸化物等を含む複合天然鉱石であり，その体積平均径は $3.9\ \mu\text{m}$ である．NIP の SEM 写真を Fig. -3 に示した．油溶性分散安定剤としてヒドロキシ基付加型カルボン酸エステル(BYK-Chemie Japan K.K.; Disperbyk 108) (D108)を使用した．連続相にはエチレングリコール(b.p. 471.0 K，和光純薬工業(株)製，一級)を，分散安定剤としてリン酸三カルシウム(TCP) (和光純薬工業(株)製)をそれぞれ選択した．さらに，分散安定助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS) (式量 348.48，関東化学(株)製，鹿一級)を使用した．

-2-2 マイクロカプセルの調製

-2-2-1 実験装置

実験装置は前章と同じである．溶媒除去操作には，アスピレーター(柴田科学(株)製，WJ-15) およびコールドトラップ(イワキガラ

ス(株)製，CLT-050)から成る吸引冷却装置を使用した．また，分散系の調製には，ローターステーター型のバイオミキサー(日本精機製作所製，BM-T)を用いた．

-2-2-2 実験方法

Fig. -2 にマイクロカプセル調製のフローシートを示す．壁材であるポリスチレン(PS)を所定量溶解した(R)-(+)-リモネン $2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ に，分散安定剤である D108，芯物質である NIP を所定量添加し，超音波照射を 10 分間行うことにより S/O 分散型の分散相とした．一方，エチレングリコールに分散安定剤である TCP と分散安定助剤である DBS を所定量添加し，30 分間超音波照射を行い，これを連続相とした．先に調製した分散相を連続相に一括添加し，ホモジナイザーにて所定速度で 10 分間の液滴調製を行い(S/O)/W 分散系を調製した．その分散系をインペラー攪拌速度 4.17 s^{-1} ，373K の条件下，3.5 時間の液中乾燥を行うことによりマイクロカプセルを調製した．調製したマイクロカプセルは，水洗浄を 2 回繰り返して行った後，減圧恒温下で 24 時間乾燥を行い，評価，観察を行った．

本研究における主な操作因子は油溶性界面活性剤の添加量および PS/(R)-(+)-リモネン溶液の濃度であり，それぞれ段階的に変化させて実験を行った．本実験の条件を Table -1 に示した．

-2-3 評価方法

-2-3-1 マイクロカプセルの形状観察

マイクロカプセルの全体像及び断面を走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製，JSM-5800；SEM)により観察した．

-2-3-2 カプセル化効率の計算

マイクロカプセルの NIP 含有量およびカプセル化効率は示唆熱

(DTA)熱重量(TGA)同時測定装置(島津製作所(株)TGA/DTG-50)を用いて測定し、以下の手順により算出した。

調製後十分乾燥させたマイクロカプセルの一定重量に含まれるNIPの重量を、熱重量として測定し、含有量(F)を以下の式で求めた。

$$F = 100 \times (W_a - W_b) / W_a \quad (4-1)$$

ここで、 W_a は熱分解前のマイクロカプセル重量、 W_b は熱分解後の重量である。次に、以下の式により仕込み基準の含有量(F_{theo})を算出した。

$$F_{\text{theo}} = 100 \times W_C / (W_C + W_S) \quad (4-2)$$

ここで、 W_C は分散相中の仕込み時のNIP重量、 W_S は分散相中の壁物質であるPSの仕込み時の重量である。以上よりカプセル化効率(E)は以下の式により算出した。

$$E = 100 \times F / F_{\text{theo}} \quad (4-3)$$

-2-3-3 粒径の測定

W/O分散系のW滴の滴径を、動的光散乱測定装置(ELS-8000、大塚電子(株)製)により、(W/O)/W分散系の(W/O)滴および得られた多孔質微粒子の平均径を、レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-3000、(株)島津製作所製)により求めた。

-2-3-4 液物性の測定

粘度の測定は振動粘度計(山一電気工業㈱製, VM-1A)により, 界面張力の測定はウェルヘルミー式表面張力測定装置(協和界面科学㈱製, CBVP-A3)によりそれぞれ行った.

3 節 結果及び考察

-3-1 油溶性分散安定剤の影響

Fig. -4 に分散安定剤である D108 の添加量(W_D)がマイクロカプセルの平均径(D_p)および カプセル化効率(E)に及ぼす影響を示す. D108 添加量の増加に伴い平均粒径は緩やかに増加し, カプセル化効率は 60% から 95% へと顕著に増加した. このことから, D108 の添加はカプセル化効率の増加に極めて有効であり, マイクロカプセル平均径の増加は, カプセル化効率の増加に起因しているものと考えられる.

D108 添加の影響を観察するために, 以下のような操作を行った. 2本の試験管にそれぞれ同体積の(R)-(+)-リモネンおよびエチレングリコールを加えた. 一方の試験管(B)の(R)-(+)-リモネン相には D108 を添加し, 他方(A)には添加しなかった. 両方の(R)-(+)-リモネン相に NIP を添加しそれぞれ試験管ミキサーにより 5 分間攪拌した. その後, 十分静置し, 再び(R)-(+)-リモネン相とエチレングリコール相が分離することを確認し, 観察を行った. Fig.5 に示した写真からわかるように, (R)-(+)-リモネン相に D108 を添加しなかった試験管(A)では, 多くの NIP がエチレングリコール相に移動したのに対し, (R)-(+)-リモネン相に D108 を添加した試験管(B)

では，NIP のエチレングリコール相への移動が殆ど確認されなかった．金属酸化物を主成分とするため，親水性の固体微粉末である NIP は，分散油相である PS/(R)-(+)-リモネン溶液相よりも連続相であるエチレングリコールとの親和性が高い．そのため，分散油相に添加した NIP は S/O/W 分散系の調製時から，液中乾燥の過程において連続相に離脱しやすい傾向にある．即ち，D108 は NIP 表面に吸着し，その表面を疎水性に保ち，その結果カプセル化効率は増加したものと考えられる．

Fig. -6 に D108 の添加量を段階的に変化させて調製したマイクロカプセルの，表面および断面 SEM 写真を示した．いずれの D108 添加量のマイクロカプセルにおいても，その形状は歪な球形であり，その内部構造は多核型の構造である．この内部空隙の形成は，溶媒である (R)-(+)-リモネンの比較的急速な蒸発によるものと考えられる．またマイクロカプセル内表面および外表面には，D108 添加量の増加に伴って多数の NIP が観察される．この観察結果からも，D108 添加量の増加に伴うカプセル化効率増加の傾向が裏付けられる．

-3-2 PS 濃度の影響

Fig. -7 に分散相中の PS 濃度およびそれに伴う粘度の変化がマイクロカプセル平均径に及ぼす影響を示す．マイクロカプセル平均径は PS 濃度の増加と共に増加している．このことは，PS 濃度の操作範囲内での連続相との界面張力は一定 (10.4×10^{-3} N/m) であるのに対し，液滴の粘性増加に伴う分裂抵抗の変化に起因していると考えられる．分散相の粘性が $\mu_d > 1.0 \times 10^{-1}$ Pa·s 範囲内において，液滴の平均径と分散相粘度の間には，以下の関係が成り立

つといわれている [4-8 ~ 4-12] .

$$D_P \sim \mu_d^{0.1 \sim 2.5} \quad (4-4)$$

液液分散系における平均径の分散相粘度への依存性は , 本実験においては $D_P \sim \mu_d^{0.11}$ であった . これは (4-4) 式に適合した値である .

Fig. -8 に分散相の PS 濃度がマイクロカプセルのカプセル化効率に及ぼす影響を示した . グラフの結果より , PS 濃度の増加に伴ってカプセル化効率は増加し , PS 濃度 10wt% 以上において , カプセル化効率は 90% 以上に達している .

Fig. -9 に分散相の PS 濃度を段階的に変化させて調製したマイクロカプセルの , 表面および断面 SEM 写真を示す . 低い PS 濃度においてマイクロカプセル形状は不定形で歪であるが , PS 濃度の増加にしたがって真球状に近づいている . このことは , マイクロカプセル化プロセスにおける分散相の高い粘性および分散滴に対するせん断エネルギーが , マイクロカプセルの不定形化を引き起こしているものと考えられる .

以上の結果から , マイクロカプセル化プロセスにおける分散相である壁材溶液粘性が , 芯物質である固体微粉末の含有に及ぼす影響を考察した . 壁材溶液である液滴中を固体粉末が単位時間当たりに移動する距離 (L) が , 液滴の直径 d_p よりも極めて小さい場合 ($L \ll d_p$) , 固体粉末の大部分が液滴中に保持され得るため , カプセル化効率は増加する . 壁材溶液液滴の粘度は , 壁材溶液濃度および壁材溶液溶媒の除去率により制御することができる . **Fig.**

-10 に壁材溶液粘度とその液滴中を固体粉末が単位時間当たりに移動する距離および PS 濃度への依存性を示す . ここで , 固体

粒子の移動距離は Stokes 粘性式を用いて以下の式で算出される。

$$L = \frac{g(\rho_p - \rho)d_{ps}^2}{18\mu} \quad (4-5)$$

ρ_p および d_{ps} は固体粒子の密度および直径， ρ および μ は壁材溶液の密度および粘度である。

固体粒子の移動速度は PS 濃度の増加に伴って著しく減少する。Fig. -11 にマイクロカプセル平均径(D_p)，その初期液滴径(d_p)および固体粉末 NIP の単位時間当たりの移動距離(L)の PS 濃度への依存性を示す。マイクロカプセルと初期液滴の平均径は PS 濃度の増加に伴い増加している。初期液滴径の平均径とはマイクロカプセル平均径から溶媒の仕込み量を基に算出した値である。Fig.

-11 のグラフ中の(a)および(b)の点線は，本実験における壁材溶液粘度の最小または最大値における，初期液滴径中の固体粉末 NIP の単位時間当たりの移動距離を示している。即ち，点線(a)では，壁材溶液粘度 $7.9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ での初期液滴径は固体粉末 NIP の移動距離よりも幾分かは大きい($L < d_p$)。しかしその際，カプセル化効率は Fig. -8 に示す通り低い値である。それに対して点線(b)では，壁材溶液粘度 $4.8 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ での初期液滴径は固体粉末 NIP の移動距離よりも極めて大きな値を示しているため($L \ll d_p$)，カプセル化効率は約 90% と高い値である。

これらの結果より，カプセル化効率はマイクロカプセル平均径と芯物質の単位時間当たりの移動距離との相関関係を定量的に求めることにより，制御し得るということを示している。

4 節 結言

連続相としてエチレングリコール，ポリスチレンの溶媒として (R)-(+)-リモネンを用いた液中乾燥法を検討し，以下の結果を得ることができた．

- (9) 本研究で提案した新規な溶媒の系での液中乾燥法を用いて，固体粉末を含有したマイクロカプセルを調製することができた．
- (10) 油溶性界面活性剤を用いて芯物質である固体粉末を疎水化し，カプセル化効率を高めることができた．
- (11) 壁材溶液の粘性は，固体粉末のマイクロカプセル化プロセスにおけるマイクロカプセル平均径，カプセル化効率に対して形態論的に重要な役割を演じることが確認された．

Nomenclature

| | | |
|-------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| C_D | =concentration of DBS in continuous phase | [wt%] |
| C_P | =concentration of PS in dispersion phase | [wt%] |
| C_T | =concentration of TCP in continuous phase | [wt%] |
| d_P | =mean diameter of primary liquid droplet | [μm] |
| d_{PS} | =mean diameter of solid particle | [μm] |
| D_p | =mean diameter of microcapsules | [μm] |
| E | =microencapsulation efficiency | [%] |
| F | =content of NIP in microcapsules | [%] |
| F_{theo} | =calculated content of NIP in microcapsules | [%] |
| g | =acceleration of gravity | [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$] |
| L | =movement length per unit time | [$\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] |
| W_a | =weight of microcapsules | [g] |
| W_b | =weight of microcapsules after thermal decomposition | [g] |
| W_C | =weight of core material NIP | [g] |
| W_S | =weight of shell material PS | [g] |
| μ | =viscosity of shell solution | [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] |
| μ_d | =viscosity of dispersion phase | [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] |
| ρ | =density of shell solution | [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] |
| ρ_P | =density of solid particle NIP | [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] |

Literature cited

- [4-1] Tanaka, M.; Taguchi, Y.; Iguchi, Y., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 24, 509-511 (1998)
- [4-2] Kawano, Y.; Shiomori, K.; Kiyoyama, S.; Takeshita, K.; Hatate, Y., J Chem Eng Japan, 34, 1182-1186 (2001)
- [4-3] Shiomori, K.; Kawano, Y.; Kiyoyama, S.; Yoshizawa, H.; Uemura, Y.; Hatate, Y., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 26, 50-55 (2000)
- [4-4] Noguchi, T.; M. Miyashita; Y. Inagaki; H. Watanabe, Package. Technol. Sci., 11, 19-27 (1998)
- [4-5] Akutsu, Y.; Taguchi, Y.; Tanaka, M., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 28, 569-574 (2002)
- [4-6] Taguchi, Y.; Tanaka, M., J Chem Eng Japan, 34, 1177-1181 (2001)
- [4-7] Taguchi, Y.; Tanaka, M., J Appl Polym Sci, 88, 483-488 (2003)
- [4-8] Hosogai, H.; Tanaka, M., Can. J Chem Eng, 70, 645-653 (1992)
- [4-9] Pan, R. Y.; Song, Q. A.; Tuan, H. G., J Chem Ind Eng, 5, 311-319 (1984)
- [4-10] Hogff, H.; Lussi, H.; Hammer, A. E., Macromol. Chem, 82, 175-184 (1965)
- [4-11] O'shima, E.; Tanaka, M., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 8, 86-90 (1982)
- [4-12] Liu, S.; Li, D., Chem Eng Sci, 54, 5667-5675 (1999)

Table. -1 Experimental conditions

| | |
|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| Core material (S phase): | |
| Solid powder generating minus ion | 5 g |
| Shell material (O phase): | |
| (R)-(+)-Limonene solution dissolving PS | |
| Concentration of PS | 5 ~ 33.3 wt% |
| Volume of shell solution | $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ |
| Continuous phase (W phase): | |
| Ethylene glycol | $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ |
| Dispersion stabilizer for continuous phase: TCP | |
| Concentration of TCP | 0.99 wt% |
| Cosabilizer for continuous phase: DBS | |
| Concentration of DBS | $3.33 \times 10^{-3} \text{ wt\%}$ |
| <u>At formation of (S/O) dispersion</u> | |
| Ultrasonic intensity | 125 W |
| Ultrasonic wavelength | 42 kHz |
| Irradiation time | 10 min |
| Temperature | 298 K |
| <u>At formation of (S/O)/W dispersion</u> | |
| Impeller speed | 50 or 133 s^{-1} |
| Stirring time | 10 min |
| Temperature | 298 K |
| <u>At drying in liquid</u> | |
| Impeller speed | 4.17 s^{-1} |
| Time of drying in liquid | 3.5 h |
| Temperature | 373 K |

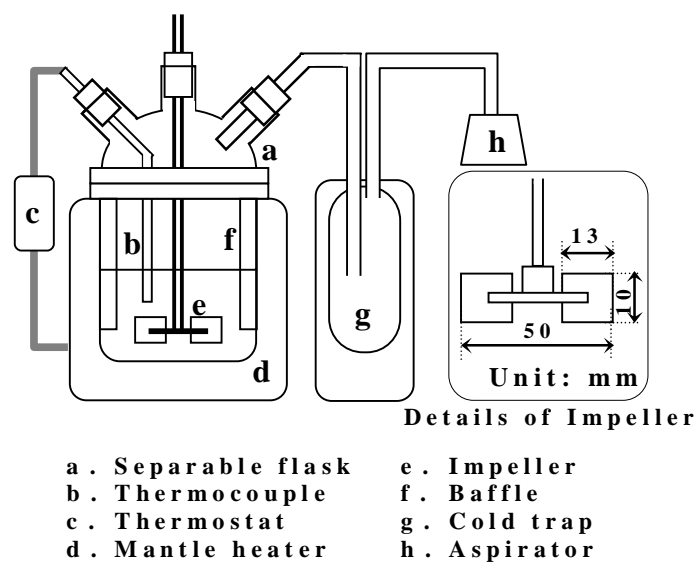


Fig. -1 Experimental apparatus

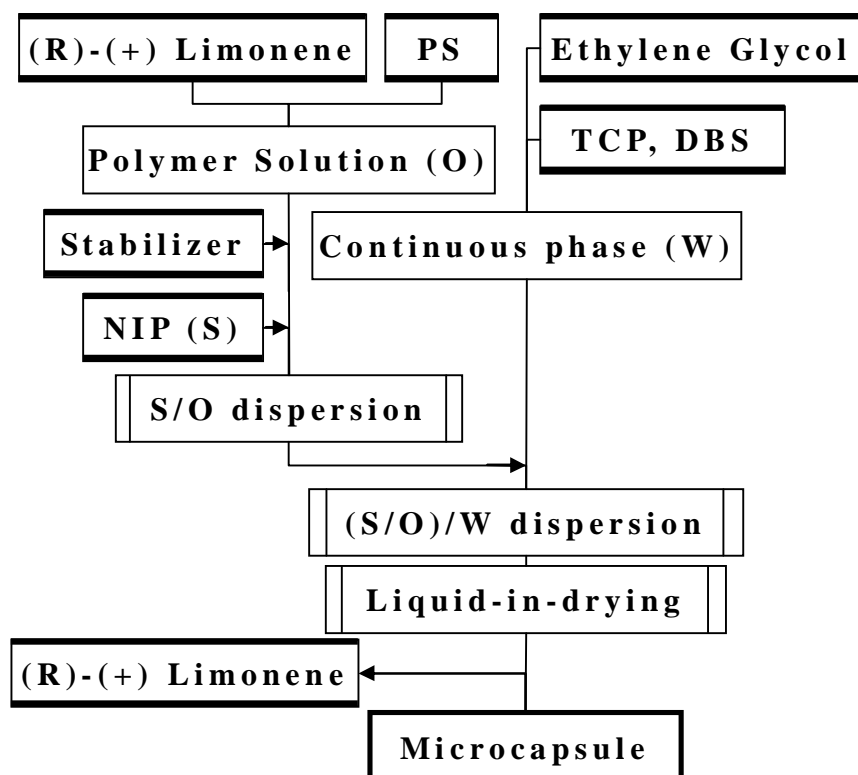


Fig. -2 Flow sheet of experiment

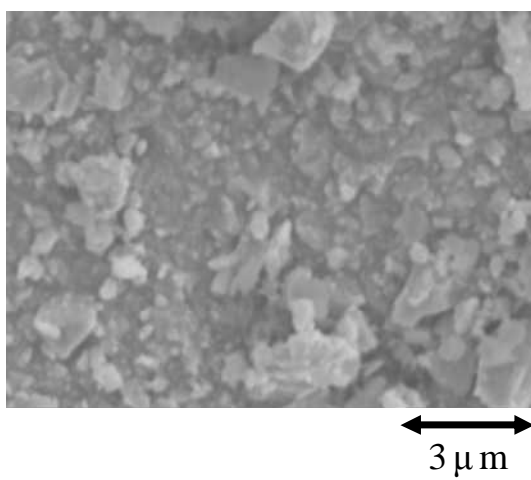


Fig. -3 SEM photograph of NIP

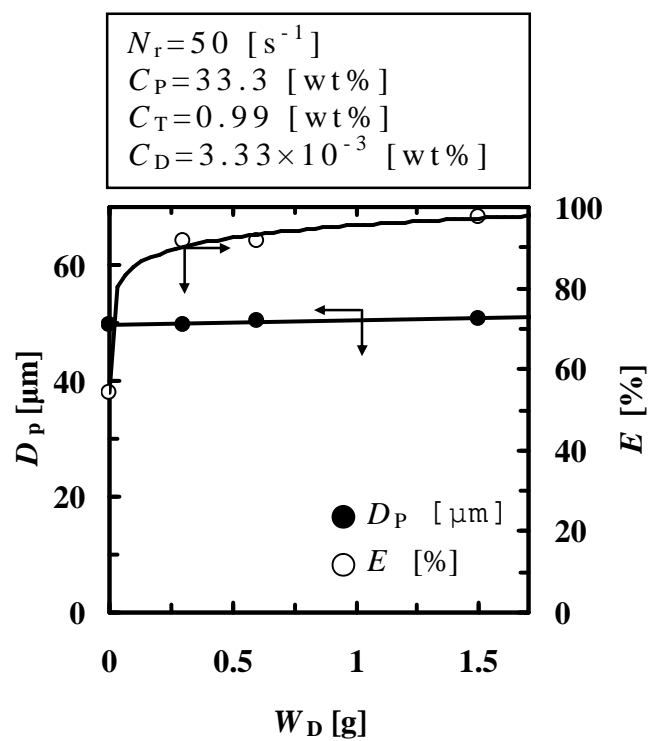


Fig. -4 Effect of amount of D108 on mean diameter and content of NIP at 33.3 wt% PS.

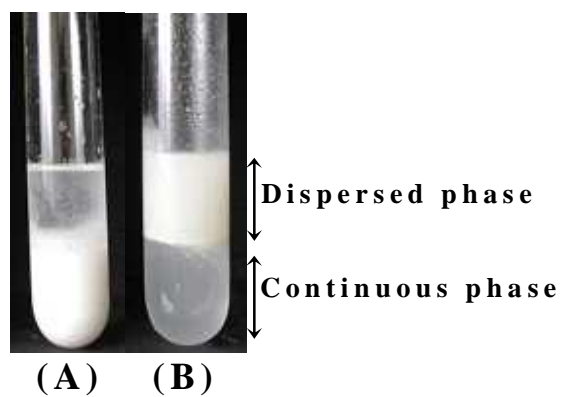


Fig. -5 Effect of oil soluble surfactant on hydrophobicity of NIP. (A) without D108, (B) with D108

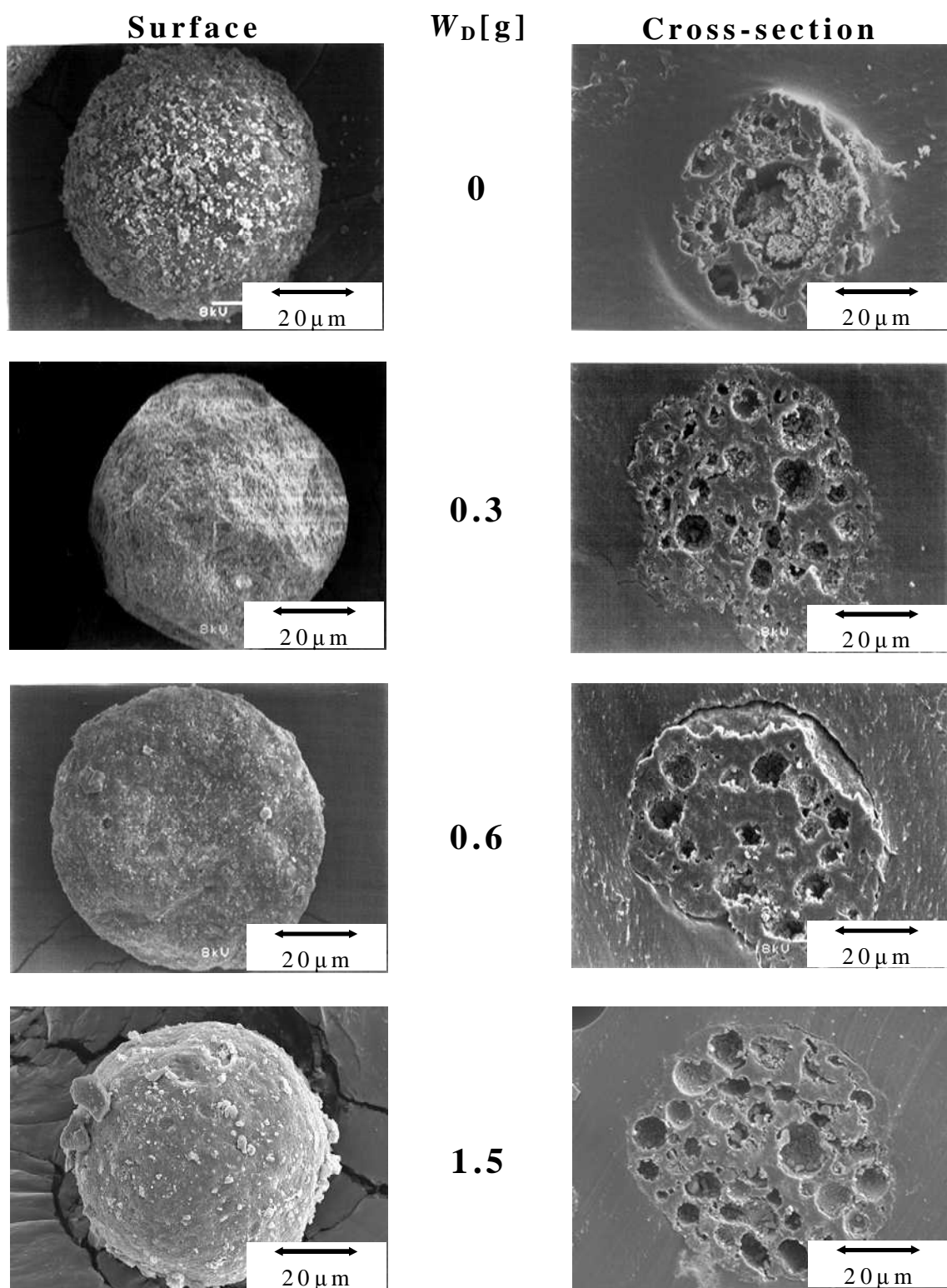


Fig. -6 SEM photographs of microcapsules (Effect of oil soluble surfactant at 33.3 wt% C_P)

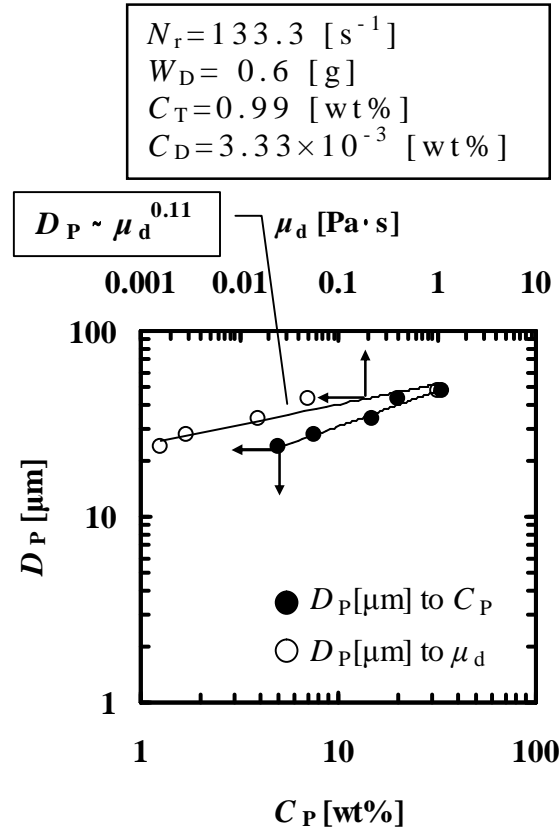


Fig. -7 Dependences of the mean diameter on the PS concentration C_P and the viscosity of the shell solution μ_d

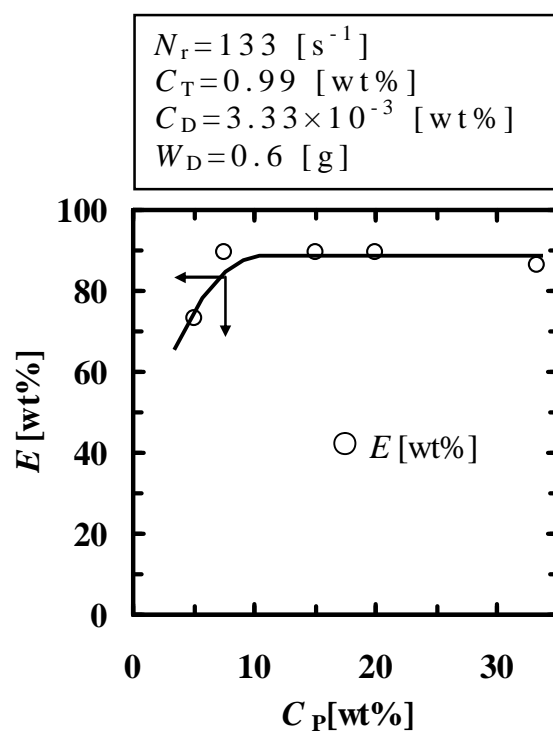


Fig. -8 The dependence of the encapsulation efficiency on the PS concentration.

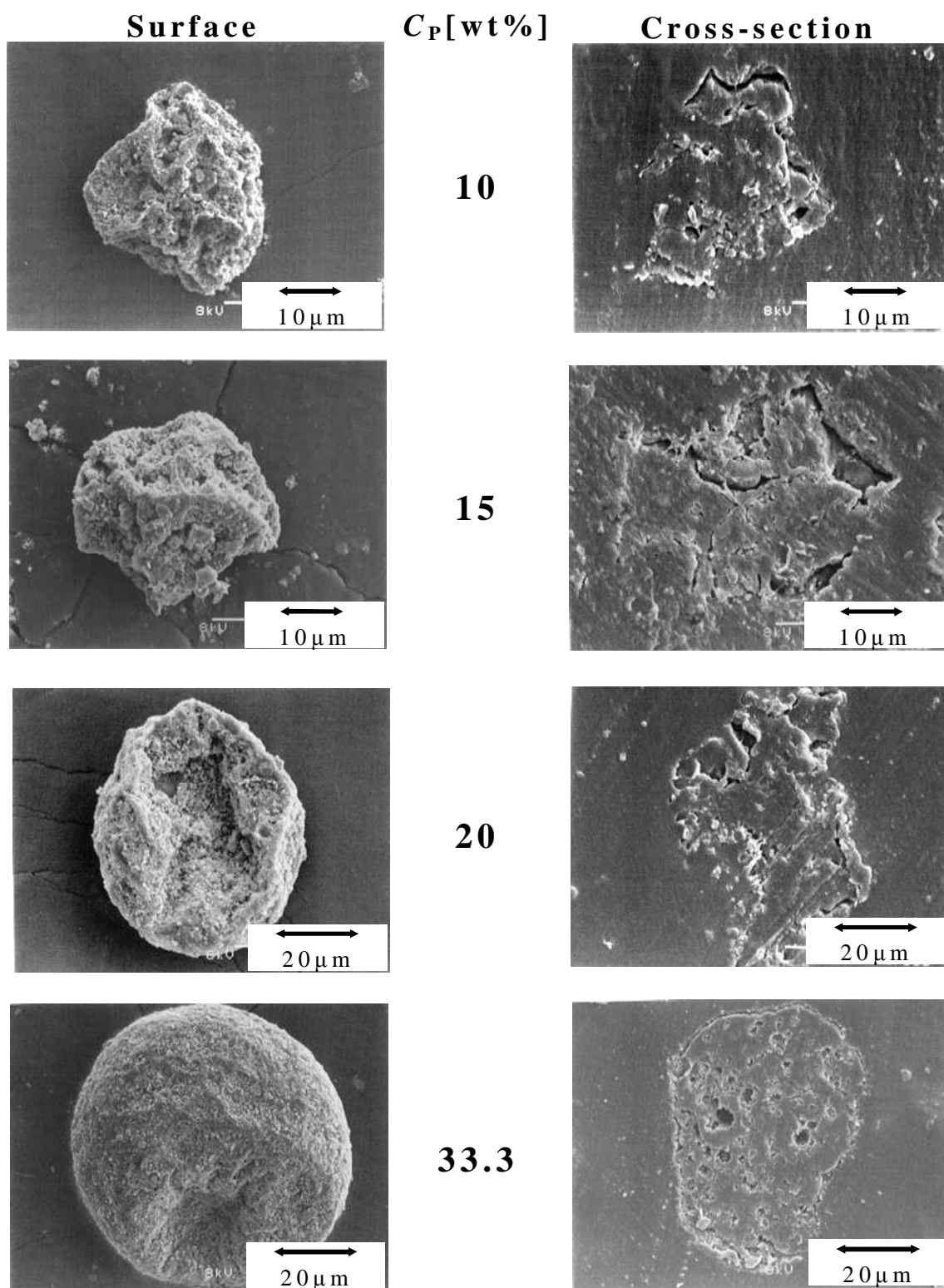


Fig. -9 SEM photographs of microcapsules
(Effect of various PS concentrations)

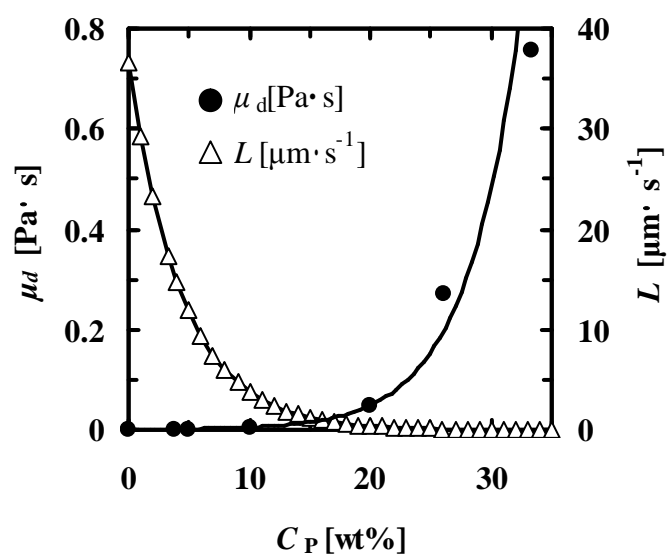


Fig. -10 The dependences of the viscosity of the shell solution (μ_d) and the movement length per unit time (L) of a solid particle on the PS concentration.

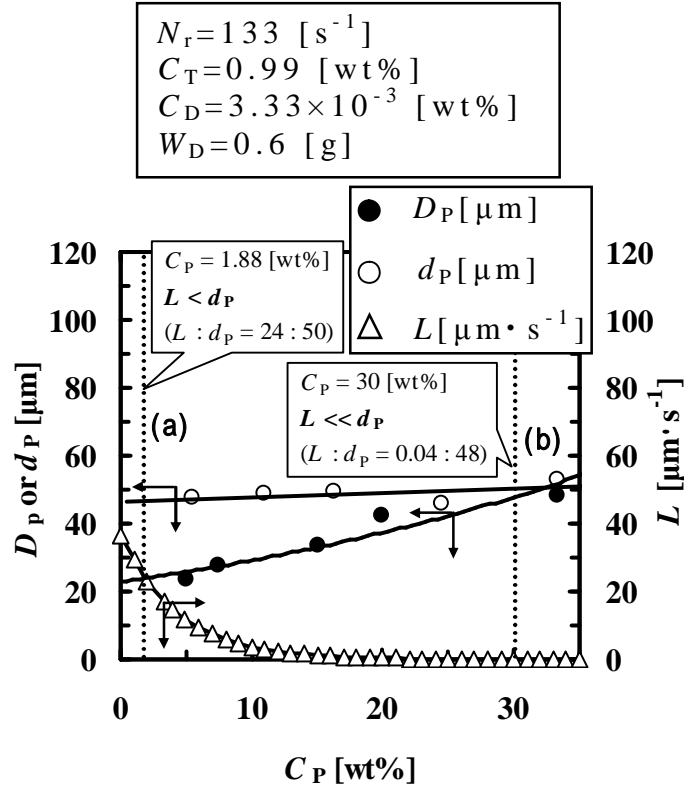


Fig. -11 The dependences of the mean diameter of microcapsule (D_p), the mean diameter of primary droplet (d_p) and the movement length per unit time (L) of a solid particle NIP on the PS concentration.

第 章 S/O/W エマルションの直接溶融分散法による 多孔質生分解性微粒子の調製

1 節 緒言

生分解性ポリマーは様々な分野の多くの製品にマトリックス材として用いられている[5-1]。化粧品分野においては生態適合性マイクロカプセル、医療分野においては DDS 用ナノカプセルなどとして用いられるが、農業分野において農薬を外界に徐放する機能を持つカプセルとしてはとくに、その需要が高い。そのため徐放性カプセル調製に関する研究が多くなされている[5-6,7,8,10]。農業用マイクロカプセル調製の一般的な方法としては、相分離法、液中乾燥法、スプレードライ法などが用いられている[5-2,5,9]。液中乾燥法においては良好な農業用マイクロカプセルの調製が簡便なプロセスにより可能であるが、用いる溶媒による環境負荷が問題となる。

これらのマイクロカプセル化法における大きな問題点は、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエンなどの揮発性有機溶媒を生分解性ポリマーの溶媒として用いている点である。有機溶媒を使用しないシステムでのマイクロカプセル化法の開発は急務である。そこで、有機溶媒を全く使用しないマイクロカプセル化法として、直接溶融分散法により多孔質微粒子の調製を提案する。

本研究では、直接溶融分散法を用いた多孔質生分解性微粒子調製法の開発を試みた。含浸させた内包物質の徐放性材料への応用を念頭に置き、多孔質な内部構造を持った微粒子の調製を行い、比表面積としてその構造を評価した。

2 節 実験

-2-1 試薬

生分解性微粒子のマトリックス材としてポリヒドロキシブチレート(PHB) (密度 $1.18 \sim 1.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, BIOGREEN, 三菱ガス化学株式会社製)を使用した。粒子の多孔質構造を形成するための多孔化剤としてマグネタイト(MG) (平均粒径 $dp_m = 0.3 \text{ } \mu\text{m}$, 三井金属工業株式会社製)を用いた。PHBの融点($m.p. = 448 \text{ K}$)よりも沸点の高いエチレングリコール($b.p. = 471 \text{ K}$, 和光純薬工業(株)製, 一級)を連続相として採用した。O/W分散系の分散安定剤として, 水溶性高分子であるポリビニルアルコール(PVA) (重合度約 500, 和光純薬工業(株)製)を用いた。微粒子中のマグネタイトを除去するための酸として, 塩酸(和光純薬工業(株)製)を用いた。これらの試薬は精製なしで使用した。PHBの構造式を Fig. -1 に示した。

-2-2 多孔質生分解性微粒子の調製

-2-2-1 実験装置および実験方法

Fig. -2 に実験装置の図を示した。反応装置には内径 $8.5 \times 10^{-2} \text{ m}$ 内容量 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ のセパラブルフラスコを使用し, 幅 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ 長さ $8.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ の邪魔板を内壁に取り付けた。攪拌翼には直径 $5 \times 10^{-2} \text{ m}$ の6枚羽ディスクタービンを使用し, 層底から液深の $1/3$ の位置に取り付けた。

操作のフローシートを Fig. -3, に, 実験条件を Table - 1 に示す。まず PHB を 463 K で溶解したものに所定量のマグネタイ

トを添加して PHB と混合し，その混合物を室温にて冷却して，プレート状の PHB プレシートとした．一方，所定量の PVA を溶解したエチレングリコールを反応相内で 453 K に保ち，その層底に PHB プレシートを設置した．同様の温度を維持したまま，所定速度で攪拌することにより，プレシートを溶解，ローリングアップさせ (S/O)/W 分散系を調製し，初期液滴調製を行った．その分散系を維持したまま室温まで 2 時間冷却し，分散相の固化を行うことにより，マグネタイト含有複合微粒子を調製した．その微粒子を濾過し，塩酸溶液に分散させマグネタイトを除去することにより多孔質微粒子を調製した．調製した多孔質微粒子は，吸引濾過後，水洗浄，減圧乾燥して評価・観察を行った．

-2-3 評価方法

-2-3-1 多孔質生分解性微粒子の形状観察

多孔質微粒子の全体像を光学顕微鏡 (BH-2, OLYMPUS (株) 製)，全体像及び断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5800, 日本電子 (株) 製) により観察した．

-2-3-2 マグネタイト含有率の計算

マグネタイト (MG) 除去前の微粒子の重量 (W_1)，および塩酸水溶液により 12 h かけて MG を除去し，乾燥後の微粒子重量 (W_2) より，微粒子の MG 含有率 (M_{MG}) は以下の式により求めた．

$$M_{MG} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \quad (5-1)$$

さらに，体積基準の MG 含有率 (V_{MG}) は以下の式により求めた．

$$V_{MG} = \frac{(W_1 / W_2)_{MG}}{(W_1 / W_2)_{MG} + W_2 / W_1} \quad (5-2)$$

ここで $(W_1 / W_2)_{MG}$ および $(W_1 / W_2)_{PHB}$ はそれぞれ MG および PHB の密度である。

-2-3-3 粒径の測定

多孔質微粒子およびマグネタイトの平均粒子径(dp_i) は SEM により観察した約 500 個の微粒子 から Sauter 平均径として以下の式より算出した。

$$dp_m = \frac{\sum_{i=1}^n dp_i^3}{\sum_{i=1}^n dp_i^2} \quad (5-3)$$

-2-2-4 比表面積(SA)の測定

微粒子の比表面積はフローソープ 2300(株島津製作所製)により BET 法を用いて測定した。

3 節 結果及び考察

-3-1 形状および表面構造の観察

Fig. -4 に調製した微粒子の SEM 写真を示す。その形状は球形または非球形であり、しわの入った表面構造が観察される。 $C_{MG}=0$ の条件での粒子には球形構造のものが多く見られる。これは MG を含有したことによる PHB 分散相の、見かけ粘性の増加によるものと推測される。一般に、連続相中でせん断を受ける液滴

の異形化現象は，慣性力，粘性力および界面張力間の相互バランスに依存するといわれる [5-3，5-4]．高粘性な分散滴の場合，せん断液滴は楕円非球形状に異形化される．すなわち，より高粘性な液滴ほど長く伸張されながら凝固される．このような分裂形態の変化は，分散系の粘性比であるキャピラリー値により決定される．さらに高粘性液滴では，界面張力により非球形状から球形状へと復元する力が，その粘弾性により妨げられるため異形化が起こると考えられる．以上のような現象論により， C_{MG} が 0 wt% の条件では比較的球形な粒子が得られ，MG 添加粒子では異形化が起こることが説明される．

粒子の表面形状はいずれの C_{MG} においても，微細な鱗片状の削り節のような構造である．しかし， C_{MG} の違いによる表面形状の違いは観察されない．これらのような鱗片状の構造は，微粒子の多孔質化に大きく寄与するものと推測される．

-3-2 内部構造

Fig. -5 に調製した微粒子の MG 除去前後の SEM 写真を示した．これらの断面写真においても，表面に見られたような微細な鱗片状の多孔質構造が観察される．即ち，本研究における微粒子は，表面構造，内部構造共に多孔質な構造を持っていることが確認された．

さらに，MG 除去が目的の塩酸処理が，微粒子に及ぼす影響を検討するため，以下の操作を行った．まず塩酸処理が PHB 自身の分子量に及ぼす影響を検討するため，塩酸処理が PHB の重量と PHB/クロロホルム溶液の粘性変化に及ぼす影響を検討した．PHB/クロロホルム溶液の粘性変化は処理前後で極めてわずかであったため，処理による PHB の分解はほとんど生じられないものと考え

た．また，MG が除去されたかどうかを調べるために，塩酸処理後の微粒子をクロロホルムに溶解した溶液を濾過し，濾過物の重量を測定した．その結果，濾過前後の重量変化は極わずかであったため，塩酸処理後の微粒子中の MG は，ほとんど無いものと考えた．

C_{MG} の変化が塩酸処理前後の粒子構造に及ぼす影響を観察するため，処理前後の SEM 写真を Fig. -6 に示した． $C_{MG}=0$ では構造の変化がほとんど確認されないものの，MG を含有した条件ではいずれの濃度においても，より多孔質に変化する様子が確認された．

-3-3 比表面積

Fig. -7 に粒子平均径(dp_m)と比表面積(SA)の C_{MG} への依存性を示した． dp_m および SA は，いずれも C_{MG} と共に増加した．即ち dp_m は $232\ \mu\text{m}$ ($C_{MG}=0$)から $593\ \mu\text{m}$ ($C_{MG}=0.6$)へと増加した．これは C_{MG} の増加による，PHB 分散相の見かけ粘性の増加によるものと推測される．また SA は，塩酸処理前ではほぼ一定であるのに対し，処理後では $9570\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($C_{MG}=0$)から $146710\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($C_{MG}=0.6$)へと極めて顕著に増加した．この変化は $C_{MG}=0$ に対して 15 倍もの比表面積の増加に相当する．

Fig. -8 は微粒子の MG 除去前での，重量基準の MG 含有量(M_{MG})と体積基準の MG 含有量(V_{MG})の C_{MG} への依存性を示している．実測値はいずれも C_{MG} に伴い増加の傾向を示しており， $C_{MG}=0$ での $M_{MG}=0$ から $C_{MG}=0.6$ では 0.55 へと増加している．ここで M_{MG} と仕込み基準の M_{MGO} とを比較すると，全ての C_{MG} においてやや低い値を示している．これは微粒子調製過程において，少量ではあるが MG が離脱しており，その割合は高含有率の条件にお

いては特にわずかである．このことは，平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ と小さい MG は，調製プロセスにおいて高粘性である PHB 相から，極めて離脱しにくいという前章での結果によく適合している．

Fig. -7 と Fig. -8 での結果より，MG 含有粒子の塩酸処理により微粒子の多孔質化として，SA の増加が顕著に増加するということが示された．しかし，多孔質粒子の評価では，比表面積の増加は粒子密度の減少によっても引き起こされるため，密度の減少と面積増加の効果はどちらが大きいかという検討が重要となる．そこで Fig. -9 に比表面積変化の多角的な検討として，理論値の比表面積変化と実測の比表面積変化の両方を示した．ここで用いた比表面積の算出方法は以下の通りである．

Fig. -9 表中の Cal1 は多孔質でない微粒子の値として Fig. -4 と 6 で示された， dp_m の実測値と仕込み基準の MG 含有量から算出した比表面積である．Cal2 は Cal1 と同様の算出方法であるが，実測値の MG 含有量 (M_{MG}) から算出した比表面積である．最後に Res は Fig. 7 と同様の調製粒子を実際に測定した比表面積である．

Fig. -9 のそれぞれの傾向からわかるように，いずれも同様の増加傾向を示しているものの，Res の増加傾向とその比表面積は他の値とは大きく異なる．

MG 除去前の SA では，微粒子の見かけ密度の増加により C_{MG} と共にいずれの SA も減少する．

Fig. -9 での Cal1 および Cal2 は $212\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ から $45\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ， $212\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ から $48\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ へとそれぞれ減少している．また，いずれの C_{MG} においても Res の SA は Cal1 および Cal2 より大きく，Cal1 は Cal2 よりわずかに大きい．これらの結果から，この SA の増加は Fig. -4 の写真で示されるような，調製過程で MG の除去により微粒子表面に形成された細孔によるものと考えられる．Fig.

-7 で示される MG 除去後の総比表面積では， C_{MG} 変化に伴いどの SA も増加し，Res での SA は MG 除去前の SA 同様，Ca11 と Ca12 よりも極めて大きい．即ち MG 除去による SA の増加は，微粒子重量減少の結果であり，MG 除去により粒子表面および内部構造の変化が直接比表面積を増加させたものと考えられる．Fig. -9 の結果を総括すると，仕込み基準の理論比表面積，含有量基準の理論比表面積，実測値の比表面積のいずれの値も，MG 除去後は除去前よりも極めて大きな値となり，除去後の Ca12 の SA の値はそれを微粒子内部の表面積と見なすことができる．即ち，本実験における調製プロセスによって，極めて表面積の大きい微粒子の調製が可能であり，その値は粒径から算出される外部の表面積に依存しないことを示唆している．

Fig. -10 に微粒子中の MG 重量が MG 除去前の微粒子比表面積に及ぼす影響を示す．また比較として，実測の SA もグラフ中に示した．ここでの MG 除去前の微粒子比表面積の計算値は，微粒子内の MG 重量を微粒子重量から差し引くことにより，MG 除去前の微粒子比表面積への比として以下の式により定義される．

$$\text{Calculated value} = \frac{\text{Surface area before MG removal}}{\text{Weight of microspher} - \text{Weight of MG}} \quad (5-4)$$

グラフより，いずれの C_{MG} においても，MG 除去により微粒子重量は減少しているため，計算値は MG 除去前の SA よりも大きい．しかし，計算値は MG 除去後の SA よりも小さい．この MG 除去前の SA と計算値の相違は非常に小さく，MG 除去後の SA と計算値の相違は非常に大きい．これは MG 重量の減少により生じる SA 増加は極めて小さいことを示している．

MG 除去による微粒子比表面積増加のメカニズムを Fig. -11 に示す．微粒子外部および内部に多数の細孔が存在することを図示し

ている．しかし、内部の空隙は壁により外表面と遮断されているため、微粒子比表面積は小さい．MG 除去操作により微粒子の内部空隙から外表面へ相互に繋がるチャンネルを形成するため、比表面積は増加する．

以上の結果より、多孔質粒子の特性として構造変化に伴う比表面積と、見かけ密度変化に伴う比表面積とを区別して定量的に評価した．それにより、生分解性多孔質微粒子として応用性の高い重要な特性を示すことができた．

4 節 結言

マグネタイト粉末/PHB/エチレングリコールからなる複分散系を用いた直接熔融分散法により、多孔質生分解性微粒子を調製することができた．その際、マグネタイトの添加量を段階的に変化させて主に比表面積を評価することにより、以下の知見を得た．

- (12) 本実験における調製方法により、多孔質微粒子を調製することができた．
- (13) マグネタイトの除去操作により、粒子内部および外部に多数の細孔を形成することができた．
- (14) 内表面および外表面を区別して評価することにより、粒子比表面積を定量的に評価することが可能となった．

Nomenclature

| | | |
|--------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|
| C_{MG} | =concentration of magnetite | [wt%] |
| d_{Pi} | =mean diameter of microspheres | [μm] |
| d_{Pm} | =mean diameter of magnetite | [μm] |
| M_{MG} | = magnetite content on the basis of weight | [%] |
| V_{MG} | = magnetite content on the basis of volume | [%] |
| SA | =specific surface area | [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{g}$] |
| W_1 | =weight of microspheres and magnetite | [g] |
| W_2 | =weight of microspheres | [g] |
| ρ_{MG} | =density of magnetite | [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] |
| ρ_{PHB} | =density of PHB | [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] |

Literature cited

- [5-1] Arvanitoyannis, I., "Totally and Partially Biodegradable Polymer Blends Based on Natural and Synthetic Macromolecules," *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C39, 205–271 (1999)
- [5-2] Benita, S.; *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc., pp.1-19, New York, USA (1996)
- [5-3] Cristini, V., S. Guido, A. Alfani, J. Bławdziewicz and M. Loewenberg, "Drop Breakup and Fragment Size Distribution in Shear Flow," *J. Rheol.*, 47, 1283-1298 (2003)
- [5-4] Khismatullin, D. B. and Y. Renardy, "Inertia-Induced Breakup of Highly Viscous Drops Subjected to Simple Shear," *Phys. Fluids*, 15, 1351-1354 (2003)
- [5-5] Kondo, T.; Saishin Maikurokapuseruka Gijutsu (Microencapsulation Technique) (in Japanese), pp.219-221, ETS Co., Ltd, Tokyo, Japan (1987)
- [5-6] Larionova, N. V., G. Ponchel, D. Duchene and N. I. Larionova, "Biodegradable Ccross-Linked Starch/Protein Microcapsules Containing Proteinase Inhibitor for Oral Protein Administration", *Int. J. Pharm.*, 189, 171-178 (1999)
- [5-7] Mandal, T and S. Tenjarla, "Preparation of Biodegradable Microcapsules of Zidovudine Using Solvent Evaporation, *Int. J. Pharm.*, 37. 187-197 (1996)
- [5-8] Sendii, D., I. Gursel, D. L. Wise and V. Hasırcı, "Antibiotic Release from Biodegradable PHBV Microparticles," *J. Control. Release*, 59, 207-217 (1999)
- [5-9] Wedlock, D.; *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation*,

pp.259-274, Butterworth-Heinemann, Oxford, England (1994)

- [5-10] Yeom, C, Y. Kim and J. Lee, "Microencapsulation of Water-Soluble Herbicide by Interfacial Reaction. II. Release Properties of Microcapsules", *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 1025-1034 (2002)

Table -1 The experimental conditions

| | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| Dispersed phase | |
| Biodegradable polymer | 1.0×10^{-2} kg |
| Magnetite | $0 - 15.0 \times 10^{-3}$ kg |
| Continuous phase | |
| Ethylene glycol | 2.0×10^{-4} m ³ |
| Concentration of Polyvinyl alcohol | 3.0 wt% |
| Formation of S/O/W dispersion | |
| Temperature | 453 K |
| Impeller speed | 8.33 s^{-1} |
| Time of droplet preparation | 10 min |
| Cooling time | 2 h |

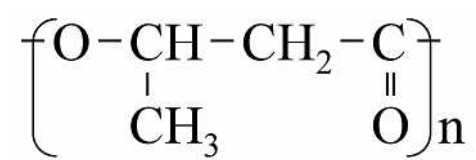


Fig. -1 The structural formula of PHB.

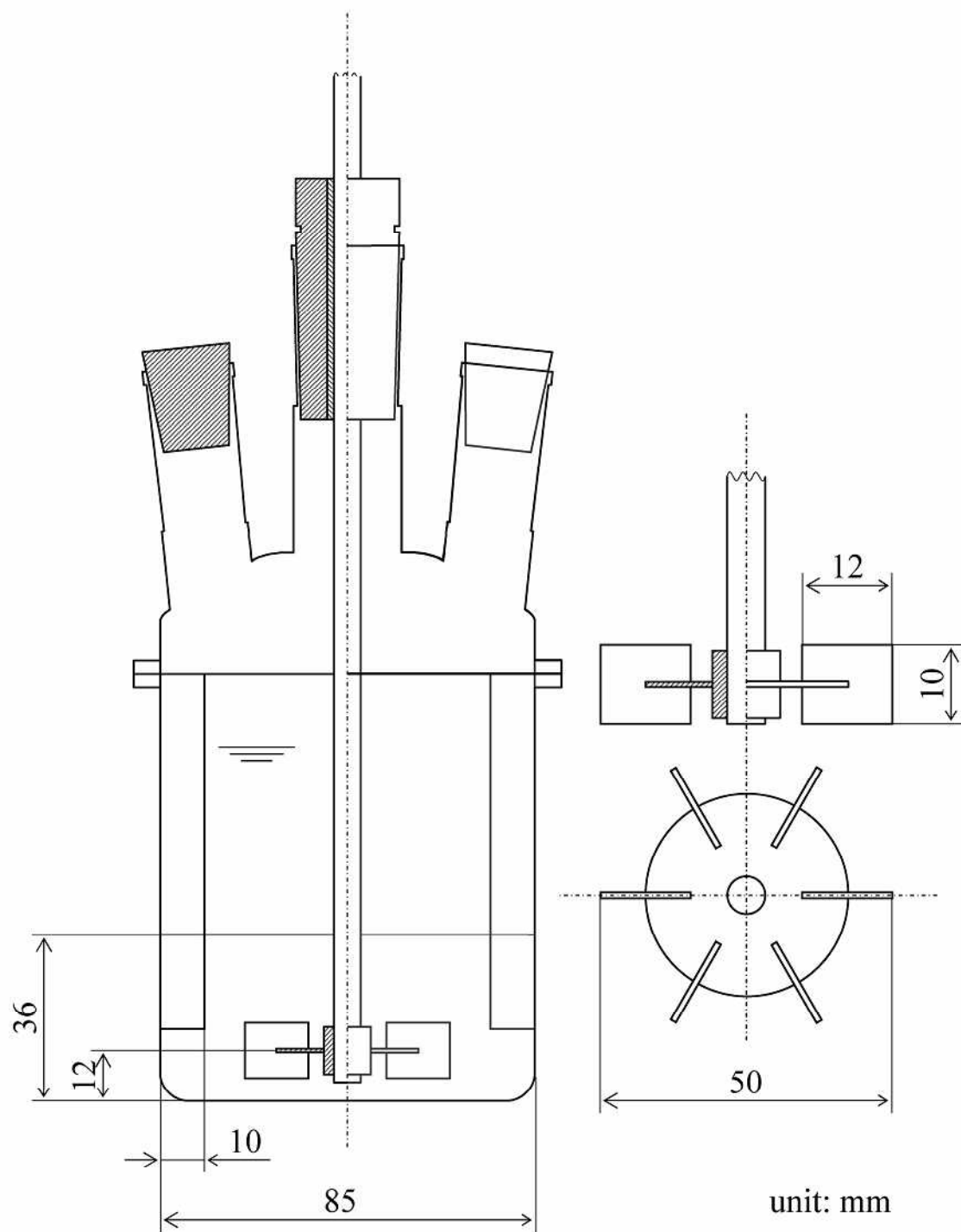


Fig. - 2 Experimental apparatus.

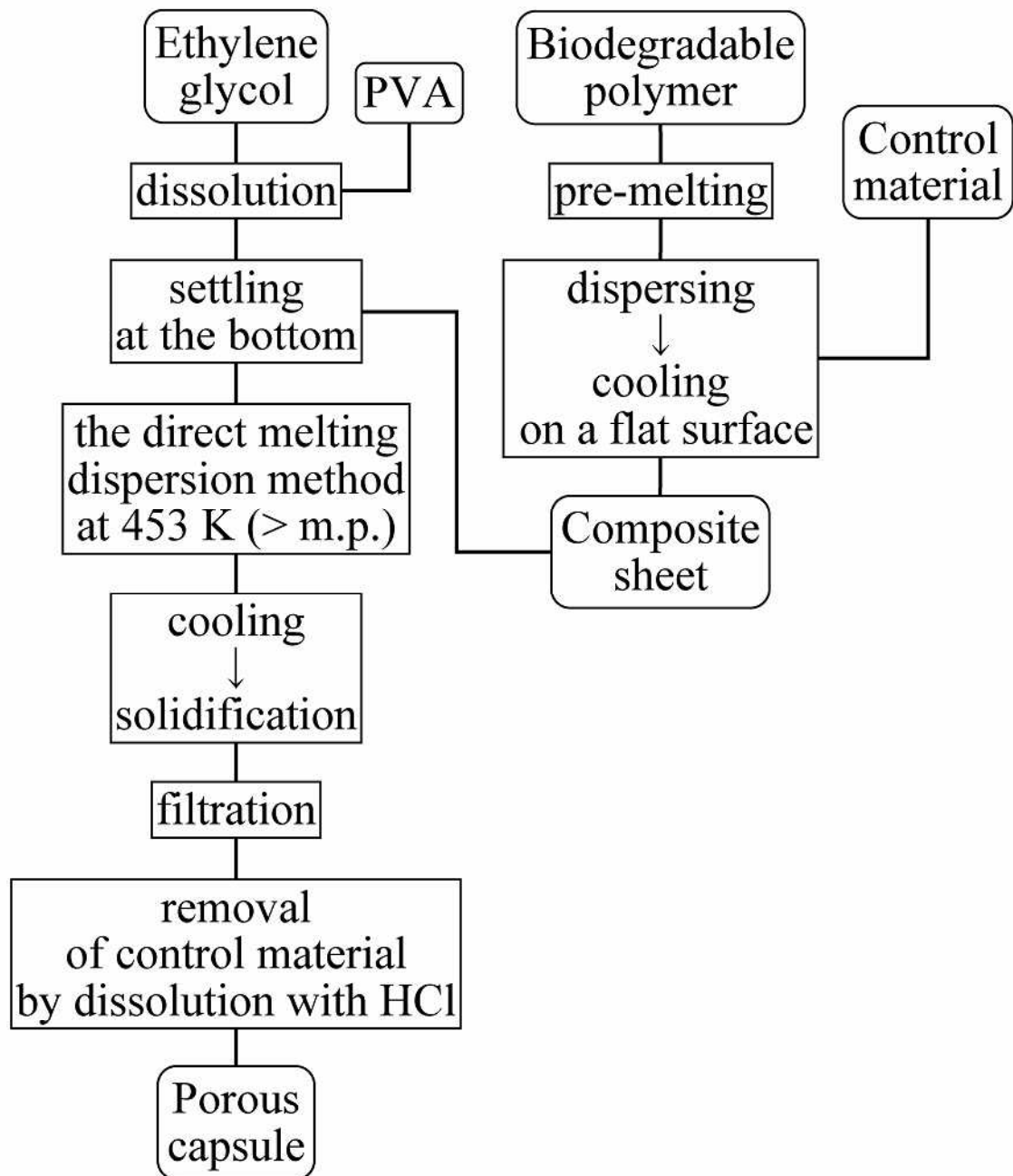
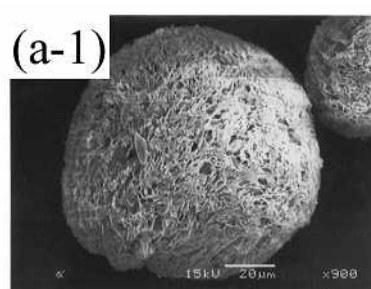
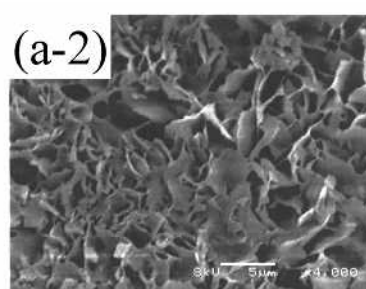


Fig. -3 The flow chart for preparing porous microspheres.

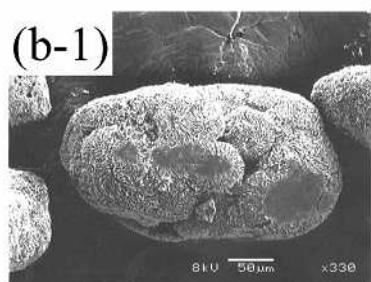


20 μm

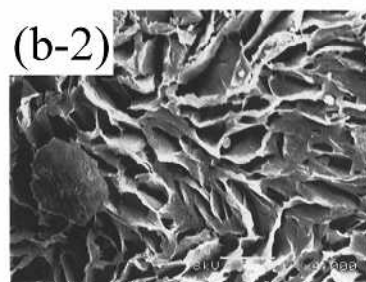


5 μm

$C_{\text{MG}}: 0$; (a-1) external view; (a-2) surface

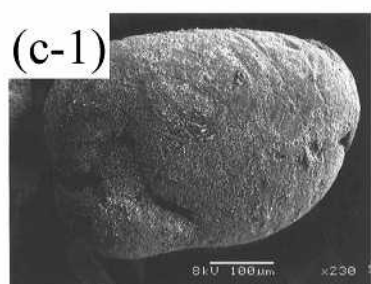


50 μm

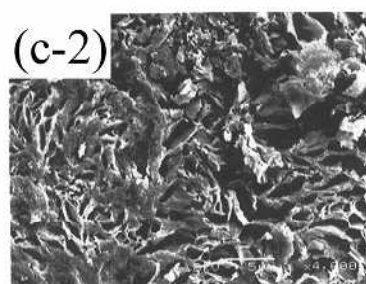


5 μm

$C_{\text{MG}}: 0.3$; (b-1) external view; (b-2) surface

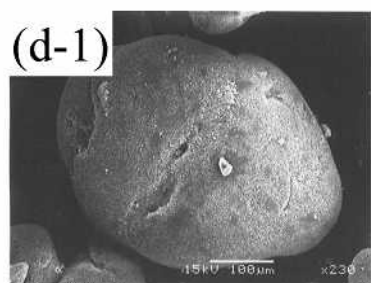


100 μm

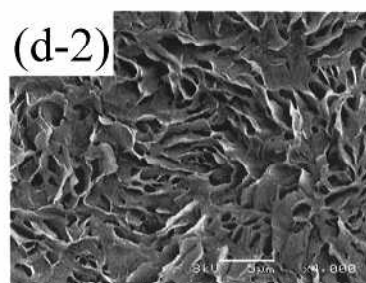


5 μm

$C_{\text{MG}}: 0.5$; (c-1) external view; (c-2) surface



100 μm



5 μm

$C_{\text{MG}}: 0.6$; (d-1) external view; (d-2) surface

Fig. - 4 SEI of a microsphere surface.

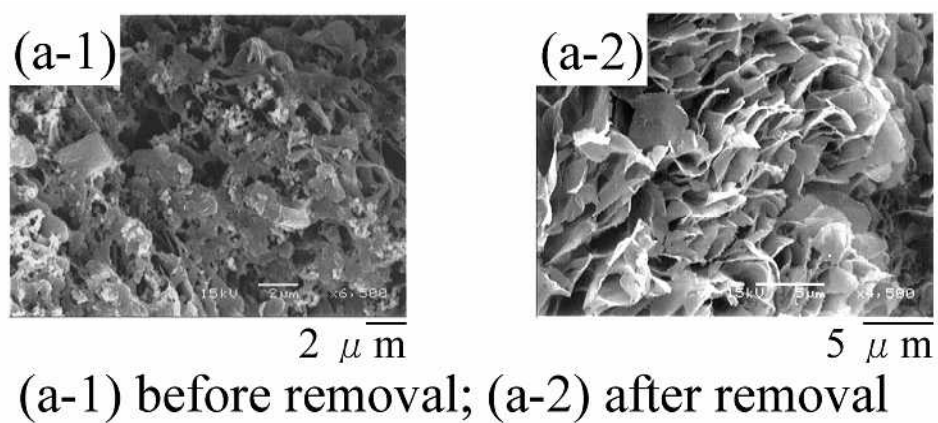
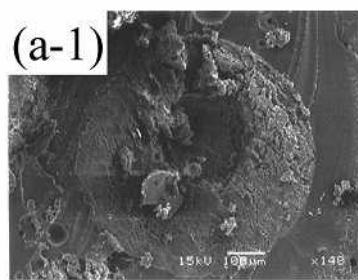
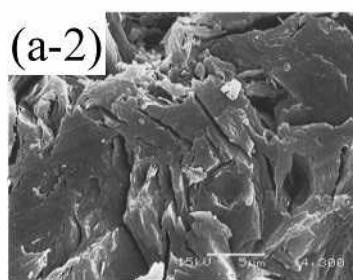


Fig. - 5 Cross sectional SEI of a microsphere before and after removal.

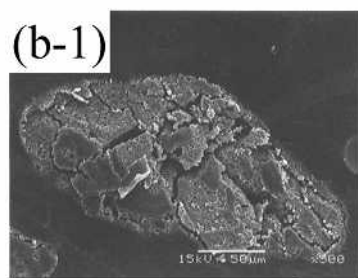


100 μm

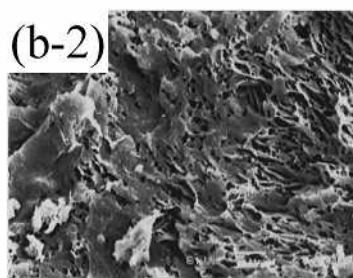


5 μm

C_{MG} : 0; (a-1) cross section; (a-2) magnified view

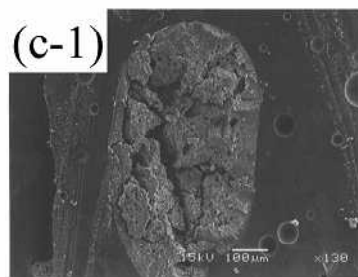


50 μm

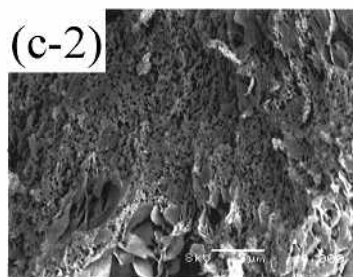


5 μm

C_{MG} : 0.3; (b-1) cross section; (b-2) magnified view

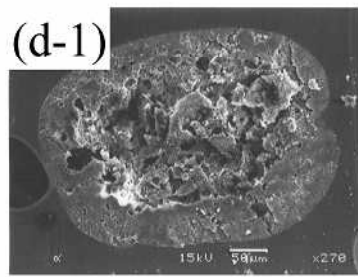


100 μm

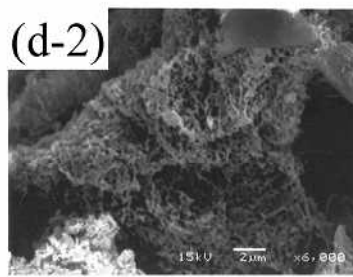


5 μm

C_{MG} : 0.5; (c-1) cross section; (c-2) magnified view



50 μm



2 μm

C_{MG} : 0.6; (d-1) cross section; (d-2) magnified view

Fig. - 6 Cross sectional SEI of a microsphere after removal.

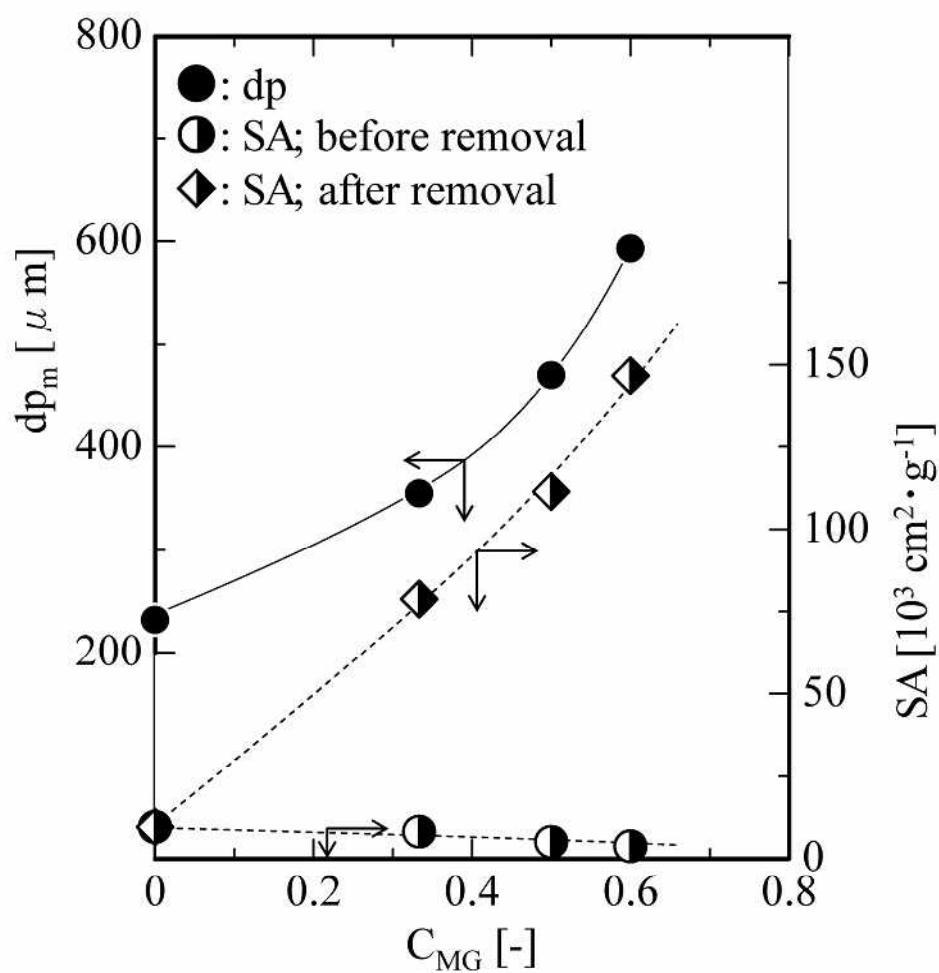


Fig. -7 The dependences of the mean diameter (dp_m) and the specific surface area (SA) on MG concentration (C_{MG}).

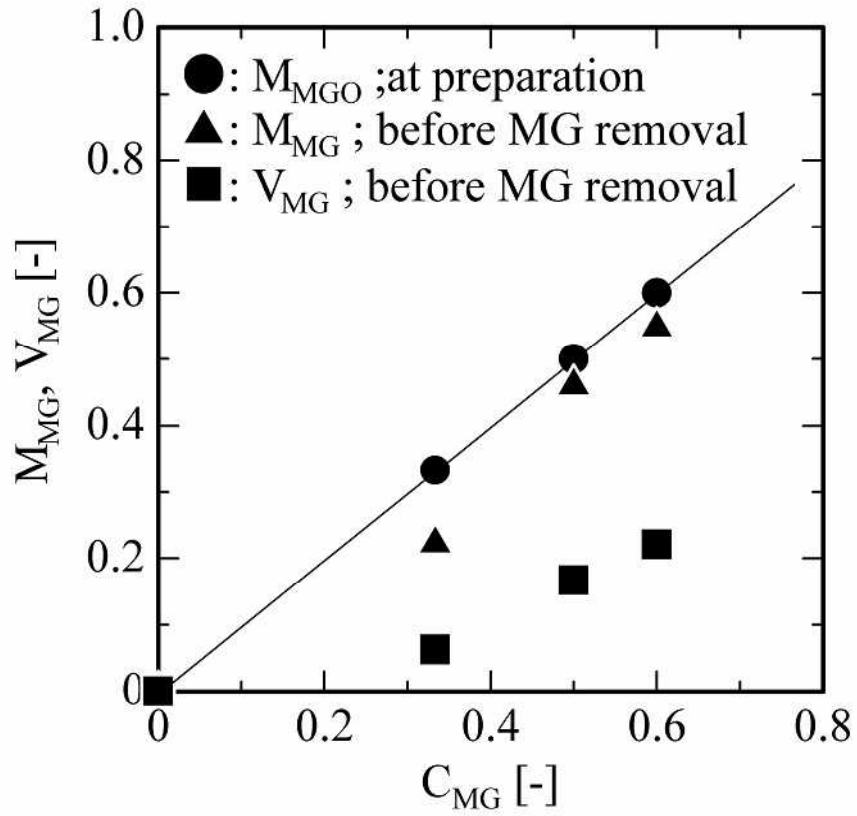


Fig. -8 The dependences of the weight standard (M_{MG}) and the volume standard magnetite content (V_{MG}) of microspheres before MG removal on the magnetite concentration (C_{MG}).

| | SA | Cal1* | Cal2* | Res* |
|----------------|-------|-------|-------|------|
| Before removal | total | ● | ○ | ◐ |
| After removal | outer | ▲ | △ | |
| | inner | ■ | □ | |
| | total | ◆ | ◇ | ◑ |

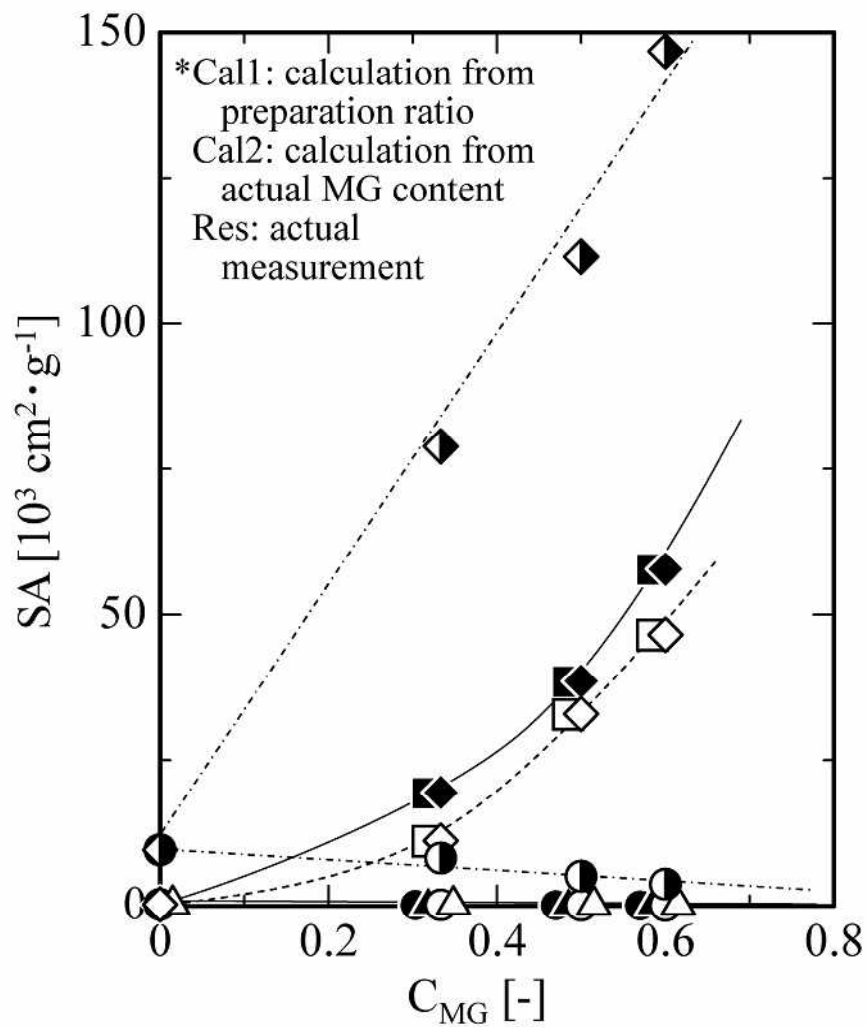


Fig. -9 The dependences of the specific surface areas (SA) on MG concentration (C_{MG}).

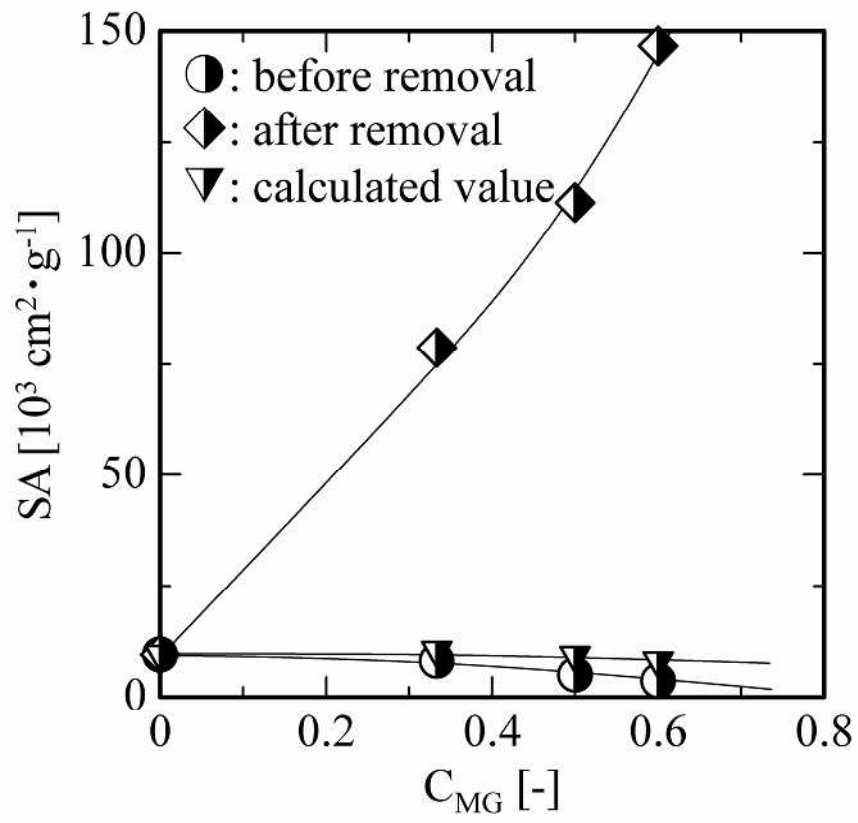


Fig. -10 The dependences of the specific surface areas (SA) on MG concentration (C_{MG}).

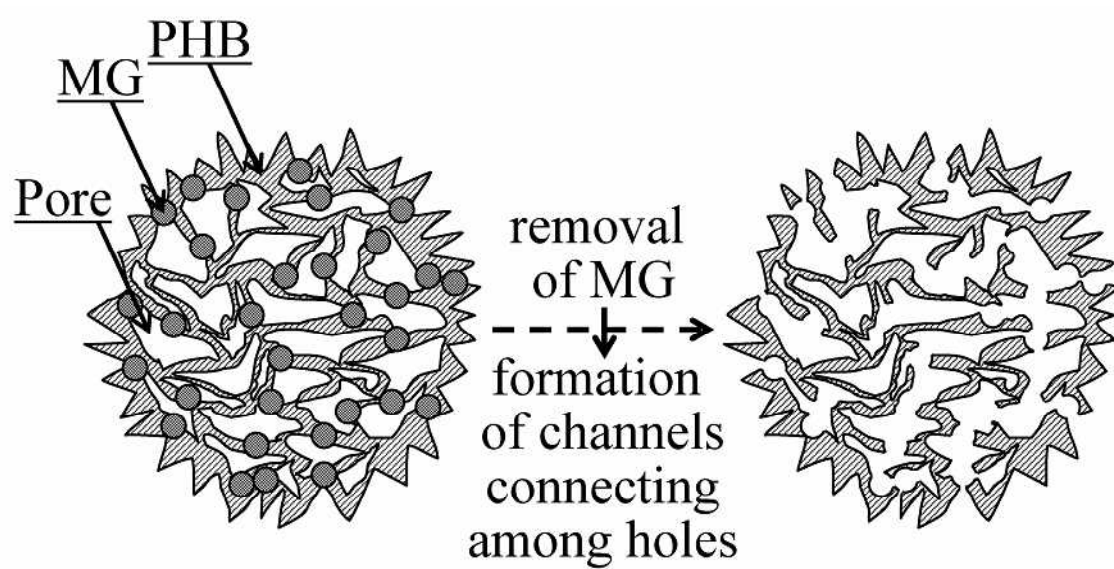


Fig. -11 The formation mechanism of channels and pores.

第 章 吸油性ポリマー粒子を用いた PCM マイクロカプセルの調製

1 節 緒言

未利用熱エネルギーの有効利用法として，相変化物質(PCM)による潜熱蓄熱が知られている[6-1,6-2,6-3]．この蓄熱法に関する研究は多くなされており，中でも PCM はポリマーによりマイクロカプセル化する技術の開発がなされている．典型的な PCM 含有マイクロカプセルの利用法としては，移動媒体中で懸濁させる「動的アプリケーション」またはマトリックス材に直接添加する「静的アプリケーション」がある．これらのアプリケーションでは，マイクロカプセルが懸濁しているスラリーの流動特性，吸熱発熱挙動，およびマイクロカプセル自体の機械的強度が研究されている．これらの目的に使用されるマイクロカプセルとしては，メラミン-ホルムアルデヒド樹脂製マイクロカプセルが工業的に作られ，PCM を保持し内部を保護するために機械的負荷への耐性を持たせ，PCM の漏洩を防ぐなどの機能を付与している[6-1,6-2,6-3]．近年，その簡便な方法として，PCM 含有マイクロカプセルを液液分散系の界面重縮合反応により調製し，その特性評価が行われている[6-4,6-5,6-6]．

上述のマイクロカプセルとは対照的に，弾性の高いマイクロカプセルが調製可能となれば，「静的アプリケーション」を念頭に置いた付加価値の高い技術となり得る．例として，マイクロカプセルが機械的圧力下で使用される場合，マイクロカプセルの弾性は優れた機能となり得る．これはマイクロカプセルが適度に変形す

ることにより，破壊による内部の漏洩が防がれるためである．

本研究では，PCM として n-ペンタデカン(NPD)を含有したマイクロカプセルの調製を行った．その際，吸油性ポリマーである Oleosorb に n-ペンタデカンを含有させ，その表面をメタクリル酸メチル(MMA)で被覆することにより，弾性を有し内部保持性の高い複合マイクロカプセルの調製を試みた．さらに MMA の吸収量，シェル材膜厚，体積の検討によりマイクロカプセル弾性の制御を試みた．

本研究の目的は，吸油性ポリマー粒子を用いた PCM 含有弾性マイクロカプセル調製の可能性を検討し，調製条件がマイクロカプセル特性に及ぼす影響を検討することである．

2 節 実験

-2-1 試薬

吸油性ポリマー粒子としてアクリル酸 2-エチルヘキシルとジアクリル酸 1,6-ヘキサンジオールから合成した Oleosorb (PW-190，日本触媒(株)製)を使用した．相変化物質(PCM)として n-ペンタデカン(NPD，和光純薬工業(株)製，相変化温度 10.9℃，潜熱蓄熱密度 142 kJ/kg)を使用した．メタクリル酸メチル(MMA)モノマー(和光純薬工業(株)製)は 0.1 mol/dm³ の水酸化ナトリウム水溶液による 5 分間の接触抽出操作を 3 回繰り返すことにより，重合禁止剤を除去して使用した．重合開始剤として 2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル (V-65，和光純薬工業(株)製)を用い，連続相の分散安定剤としてポリビニルアルコール(PVA，重合度 約 500，和光純薬

工業(株)製)を選択した。

-2-2 PCM マイクロカプセルの調製

-2-2-1 実験方法

Fig. -1 に PCM マイクロカプセル調製のための装置図を示した。反応装置には内径 8.5×10^{-2} m 内容量 5×10^{-4} m³ のセパラブルフラスコを使用し、幅 1.0×10^{-2} m 長さ 8.0×10^{-2} m の邪魔板を内壁に取り付けた。攪拌翼には直径 5×10^{-2} m の6枚羽ディスクタービンを使用し、層底から液深の1/3の位置に取り付けた。

Fig. -2 に PCM 含有マイクロカプセル調製のためのフローシートおよびモデル図を示した。

Oleosorb に所定量の PCM を吸収させ、そこに V-65 を溶解した所定量の MMA を添加し、PCM と MMA を吸収した Oleosorb を分散相として調製した。その分散相である Oleosorb を所定量の PVA を溶解した連続相に分散させ、所定の速度で攪拌することで O/W 分散系を調製した。その分散系を維持したまま、70℃、6h、インペラーにて 5.0 s^{-1} の速度で攪拌することにより重合を行った。

実験条件を **Table 1** に示した。本実験では MMA の体積(W_m)と MMA への Oleosorb 浸漬時間を段階的に変化させ、他の条件は固定とした。

-2-3 評価方法

-2-3-1 Oleosorb による PCM 最大吸収量の測定

Oleosorb によって吸収される PCM の最大量はティーバッグ法により測定した。すなわち、100g の Oleosorb を綿製の小さな袋に詰めて、この袋を所定時間 PCM に浸漬させた。その袋を取り出し、油取り紙にて表面の余分な PCM を吸収させた後、重量を測

定した．以上の操作を浸漬時間を変化させて行った．

-2-3-2 マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度の測定

PCMを含有して調製されたマイクロカプセルは蒸留水で2回洗浄後，室温で乾燥させた．相変化温度，潜熱蓄熱密度および熱応答は，NPD および標準マイクロカプセルとして PMMA 壁を持たない PCM だけを吸収した Oleosorb について測定した．PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度は示唆走査熱量測定装置(DSC；(株)島津製作所製，DSC-50)を用いて測定した．

-2-3-3 粒径の測定

調製した PCM マイクロカプセルは光学顕微鏡にて撮影し，約 500 個の粒子径を測定しその値および平均値から粒子径分布および平均粒径を測定した．ここで算出した平均径は，Sauter 径である．

-2-3-4 マイクロカプセルの弾性の測定

PCM マイクロカプセルの弾性の測定方法は以下の通りである．

50 個の PCM マイクロカプセルを 2 枚のスライドガラス間に設置し，秤上において 2.3 kg の加重をスライドガラス上から垂直に 5 分間加え続けた．その後，PCM マイクロカプセルを秤上から下ろして 1 時間おいた後，光学顕微鏡写真を撮影した．これらの写真から，変形したもの，被覆しているもの，破壊されたものそれぞれの個数を数え，割合を算出した．

-2-3-5 吸熱発熱特性

所定量の PCM マイクロカプセルを容量 5 cm^3 のガラスセル中に満たした．分散媒である蒸留水には凝集防止のための PVA を所定量溶解した．このガラスセルの分散液は 2 つの試験管に分けて，それぞれ 3 分間攪拌を行った後，各々 0 および 70 に恒温した．以上の操作を 100 回繰り返した．その後，PCM マイクロカプセル

を室温で乾燥し，PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度を DSC にて測定した．

3 節 結果及び考察

-3-1 Oleosorb による PCM 最大吸収量

Fig. - 3 は Oleosorb に吸収されている PCM 量の過渡特性を示している．グラフに示されるように，PCM は Oleosorb に 5 分間急速に吸収された後，ゆっくりと吸収を継続する．その後 120min で吸収量は一定となる．これらの結果より，Oleosorb に吸収される PCM の最大量は，Oleosorb 重量の 9 倍であることが確認された．この結果に基づき，PCM マイクロカプセルは重量基準で Oleosorb 対 PCM 比を 1 対 9 に固定して調製された．

-3-2 PCM マイクロカプセルの吸熱発熱特性

Fig. - 4 は $t_s=5\text{min}$ ， $W_m=3.0\text{cm}^3$ の条件下で調製された PCM マイクロカプセルと NPD の基本的な DSC 曲線である．グラフの結果より，過冷却現象がどちらの曲線にも観察され，PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度は NPD よりも低いことがわかる．また，PCM マイクロカプセルの相変化温度もまた NPD よりも低いことが確認される．

マイクロカプセル化された PCM の過冷却現象は既往の研究ですでに報告されている [6-1]．この現象はマイクロカプセル中の PCM の結晶化メカニズムが変化することによるとされている．

Fig. -5 は NPD および標準マイクロカプセル，PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度の値を示している．また PCM マイクロカプセルの値は，浸漬時間(t_s)を段階的に変化させて測定した．グラ

フより、標準マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度(125 kJ/kg)は、NPDの値(142 kJ/kg)よりも小さいことが確認された。一方、PCM マイクロカプセルの値は、MMA の吸収体積によって異なり、 $W_m=3.0 \text{ cm}^3$ で 107 kJ/kg、 $W_m=5 \text{ cm}^3$ で 97 kJ/kg、 $W_m=10 \text{ cm}^3$ で 79 kJ/kg となっている。潜熱蓄熱密度の減少理由としては、標準マイクロカプセルでは Oleosorb の存在により、PCM マイクロカプセルでは Oleosorb と MMA の存在により、PCM の重量比率が減少していることが考えられる。すなわち、PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度の減少は、吸収された MMA 体積の増加によるものである。またその際、潜熱蓄熱密度は浸漬時間に依存性がある。この結果は MMA が Oleosorb により速やかに吸収されていることを意味している。

Fig. -6 は NPD および標準マイクロカプセル、PCM マイクロカプセルの相変化温度（凝固温度）を示している。グラフの結果より、相変化温度は NPD で 10.8、標準マイクロカプセルで 10.4 であることがわかる。PCM マイクロカプセルの相変化温度は吸収された MMA の体積に伴って変化した。すなわち、相変化温度は $W_m=3.0 \text{ cm}^3$ で 10.0、 $W_m=5 \text{ cm}^3$ で 9.8、 $W_m=10 \text{ cm}^3$ で 9.5 である。これらの結果は Oleosorb 中に形成された PMMA が熱伝導率を減少させたこと、また NPD 中に MMA モノマーもしくは分子量の低い PMMA が溶解し、過冷却を生じさせたことに起因していると考えられる。

-3-3 マイクロカプセル平均径

Fig. -7 は Oleosorb、標準マイクロカプセル、PCM マイクロカプセルの平均径の浸漬時間への依存性を示している。ここで Oleosorb、標準マイクロカプセルの平均径は $300 \mu\text{m}$ および 500

μm である．これに対し PCM マイクロカプセルの平均径は $W_m=3.0\text{ cm}^3$ で $650\text{ }\mu\text{m}$, $W_m=10\text{ cm}^3$ で $760\text{ }\mu\text{m}$ であり浸漬時間にはほとんど依存していない．これは Fig. 7 でも Fig. 5 と同様 ,MMA が急速に Oleosorb に吸収されていることが原因であると考えられる．

-3-4 PCM マイクロカプセルの弾性

Fig. -8 は PCM マイクロカプセルの MMA 吸収体積と浸漬時間の被覆率と粒子破壊率への依存性を示している．グラフより標準条件マイクロカプセルの破壊率はおよそ 70% 程度である．一方 , $W_m=3\text{ cm}^3$, $t_s=0$ という条件下での PCM マイクロカプセルの破壊率は 60% 以上であり , MMA 吸収体積と浸漬時間の増加に伴い減少し , $W_m=10\text{ cm}^3$, $t_s=60\text{ min}$ の条件下では 10% 以下まで減少している．この結果は 添加した MMA の体積の全てが吸収されたという事実起因している．しかし MMA 中へ長時間浸漬した Oleosorb は吸収され , PMMA が Oleosorb 中で完全に形成される．従って , PCM マイクロカプセルの機械的強度は浸漬時間と吸収 MMA の体積に比例して増加したと考えられる．

-3-5 PCM マイクロカプセルの観察

Fig. -9 は NPD と MMA を吸収する前後の Oleosorb の光学顕微鏡写真である．写真からわかるように , Oleosorb は NPD と MMA の吸収前では白色の粒子であるが , NPD と MMA を吸収後では透明な粒子に変化している．

Fig. -10 に PCM マイクロカプセルの光学顕微鏡写真を示す．**Fig. -10** の [A] は $W_m=3.0\text{ cm}^3$, $t_s=0\text{ min}$ で調製された PCM マイクロカプセルの表面および断面の光学顕微鏡写真である．PCM マ

イクロカプセルはこの条件においては極めて白色である．これと同様の結果が， $W_m=5.0\text{ cm}^3$ ， $t_s=20\text{ min}$ および $W_m=10\text{ cm}^3$ ， $t_s=60\text{ min}$ (Fig. -10 の[B] [C])でも観察される．この表面および内部構造の違いは，これらの光学顕微鏡写真からは観察されない．これらの結果は，Oleosorb 中に PMMA が形成されたことに起因すると考えられる．

-3-6 PCM マイクロカプセルの相変化操作回数の影響

Fig. -11 に相変化操作の繰り返し回数が， $W_m=3.0\text{ cm}^3$ で調製された PCM マイクロカプセルと標準マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度に及ぼす影響を示した．標準マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度は相変化操作の繰り返し回数が増加することに伴い，著しく減少している．

それに対して， $t_s=0\text{ min}$ で調製された PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度は，相変化操作の繰り返しのに伴い減少しているが， $t_s=30\text{ min}$ と $t_s=60\text{ min}$ で調製された PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度は，20 回以上の繰り返しでほぼ一定に近づいている．これと同様の結果が， $W_m=5.0$ および 10 cm^3 で調製された PCM マイクロカプセルで観察される．これらの結果は，Oleosorb 中から PCM が漏洩していないことを意味している．

従って，NPD 比較して親水性の強い MMA は，連続水相近くの Oleosorb 表面付近に移動，配向し，その結果 Oleosorb 粒子の表面近傍での PMMA 密度が内部より高くなり，壁を形成したような構造をとるものと考えられる．

同様の現象が既往の研究で報告されている[6-7]．その研究では，より親水性の強い成分が粒子表面付近に傾斜配合した複合高分子微粒子を，スチレンおよびアクリル酸ブチル，メタクリル酸の懸

濁重合によって調製している．Zhang らは尿素メラミンとホルムアルデヒド共重合体シェルによりマイクロカプセル化された PCM が，マイクロカプセルから漏洩することを報告している [6-5]．本研究において調製されたマイクロカプセルは，Oleosorb によって安定に支えられている．

4 節 結言

n-ペンタデカンと MMA を含浸した吸油性ポリマー粒子からなる PCM マイクロカプセルを調製した．吸収した MMA の体積および浸漬時間が PCM マイクロカプセルの諸特性に及ぼす影響を検討し，以下の知見を得た．

- (15) 吸油性ポリマー粒子は自重の 9 倍の n-ペンタデカンを吸収した．
- (16) PCM マイクロカプセルの潜熱蓄熱密度は吸収した MMA の体積に伴い 107 kJ/kg から 97 kJ/kg へと減少した．
- (17) PCM マイクロカプセルの相変化温度は吸収した MMA の体積に伴い 10 から 9.5 へと減少した．
- (18) PCM マイクロカプセルの平均径は吸収した MMA の体積に伴い 650 μm から 760 μm へと増加した．
- (19) 破壊率は吸収した MMA の体積と浸漬時間の増加に伴い顕著に減少する．
- (20) マイクロカプセルからの PCM の漏洩は $W_m=5.0$ および 10cm^3 の条件において観察されなかった．

Nomenclature

| | | |
|------|---------------------------------|-------------------|
| dp | =mean diameter of microcapsules | [μm] |
| ts | =soaking time | [min] |
| Wm | =volume of MMA | [cm^3] |

Literature cited

- [6-1] Y. Yamagishi, T. Sugeno, H. Takeuchi & A. T. Pyatenko ;
“Thermal Characteristics of Supercooled Phase Change Materials
inside Microcapsules”, *Netsu Bussel*, 12(1), 10-17 (1998)
- [6-2] Y. Yamagishi, T. Sugeno, H. Takeuchi & A. T. Pyatenko ;
“Forced Convection Heat Transfer with Microencapsulated
Phase-Change-Material Slurries”, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.
24(1), 104-110 (1998)
- [6-3] Y.Yamagishi, H.Takeuchi & A.T.Pyatenko ; “Characteristics of
Microencapsulated PCM Slurry as a Heat-Transfer Fluid”,
AIChE. J., Vol. 45(4), 696-707 (1999)
- [6-4] J.S.Cho, A.Kwon & C.G.Cho ; “Microencapsulation of
Octadecane as a Phase-Change Material by interfacial
Polymerization in an emulsion system”, *Colloid Polym. Sci.*,
280, 260-266 (2002)
- [6-5] X.X.Zhang, X.Tao, K.I.Yick & X.C.Wang ; “Structure and
Thermal Stability of Microencapsulated Phase-Change
Materials”, *Colloid Polym. Sci.*, 282, 330-336 (2004)
- [6-6] J.Su, L.Ren & L.Wang ; “Preparation and Mechanical
Properties of Thermal Energy Storage Microcapsules”, *Colloid
Polym. Sci.*, 284, 224-228 (2005)
- [6-7] N.Sawatari, M.Fukuda, Y.Taguchi & M.Tanaka ; “Composite
Polymer Particles with a Gradated Resin Composition by
Suspension Polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 682-690
(2005)

Table 1. Experimental conditions

| | |
|----------------------------|------------------------------------------|
| Amount of Oleosorb | 2 [g] |
| Amount of n-pentadecane | 18 [g] |
| Concentration of initiator | 0.3 [kmol/m ³ -monomer] |
| Volume of continuous phase | 400 [cm ³] |
| Concentration of PVA | 0.5wt%-H ₂ O |
| Volume of MMA | W _m =3.0 ~ 10 cm ³ |
| Soaking time | t _s =0 ~ 60 min |

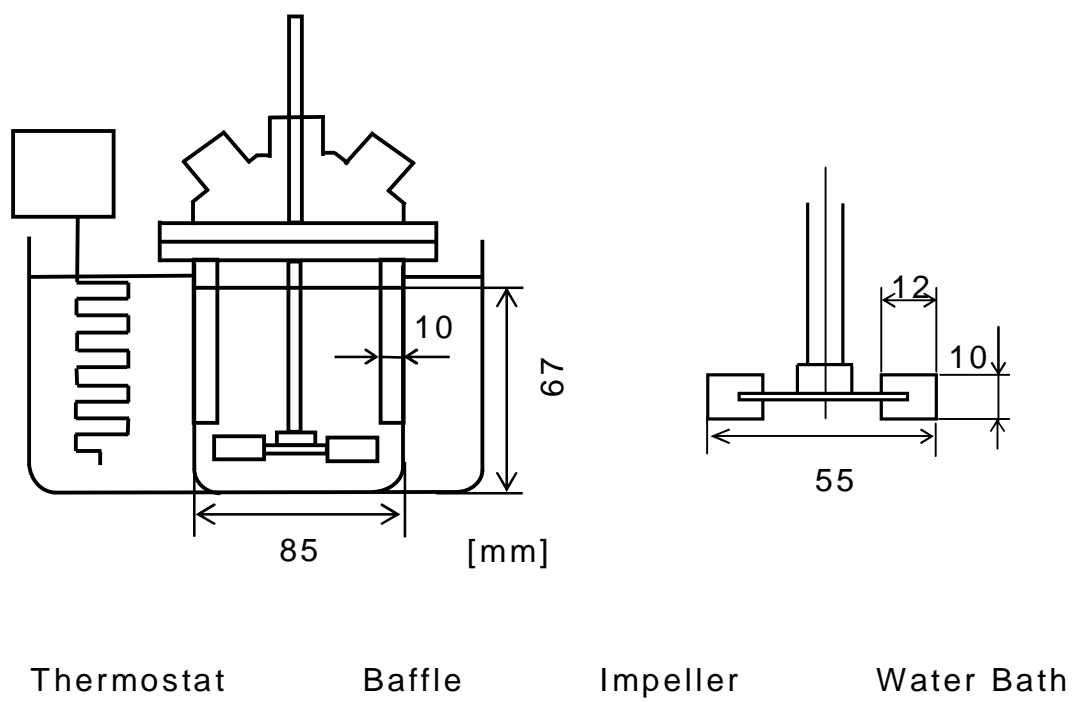


Fig. -1 Apparatus for Preparing PCM Microcapsules

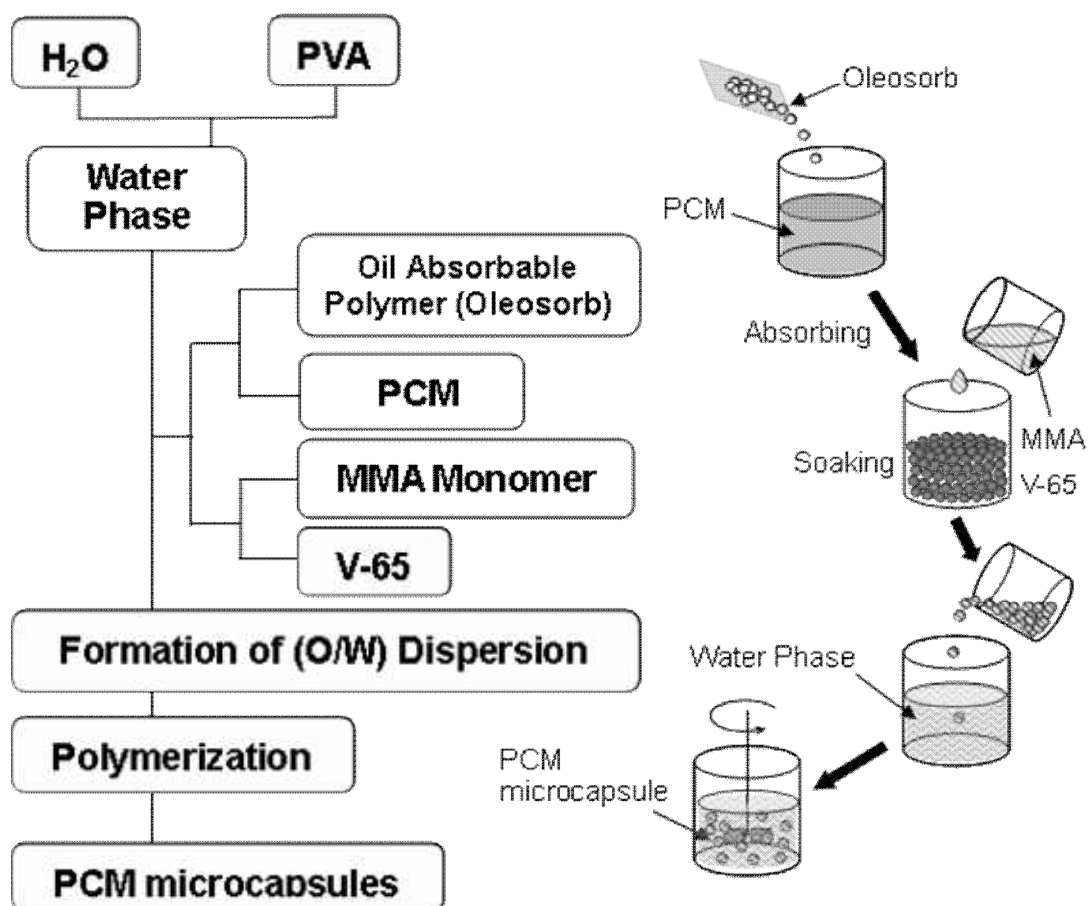


Fig. -2 Flow Sheet and Schematic Representation for Preparing PCM Microcapsules

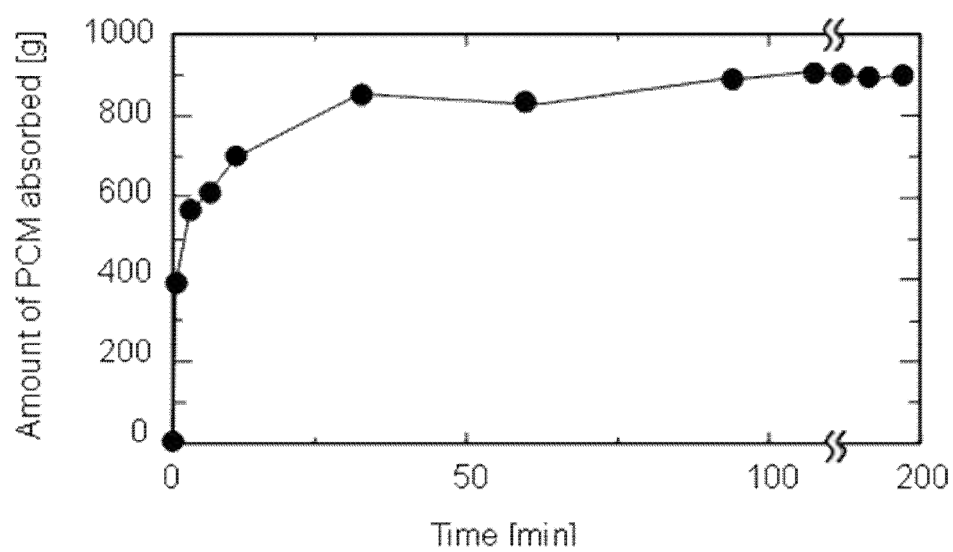


Fig. -3 Transient Feature of the Amount of PCM Absorbed by Oleosorb

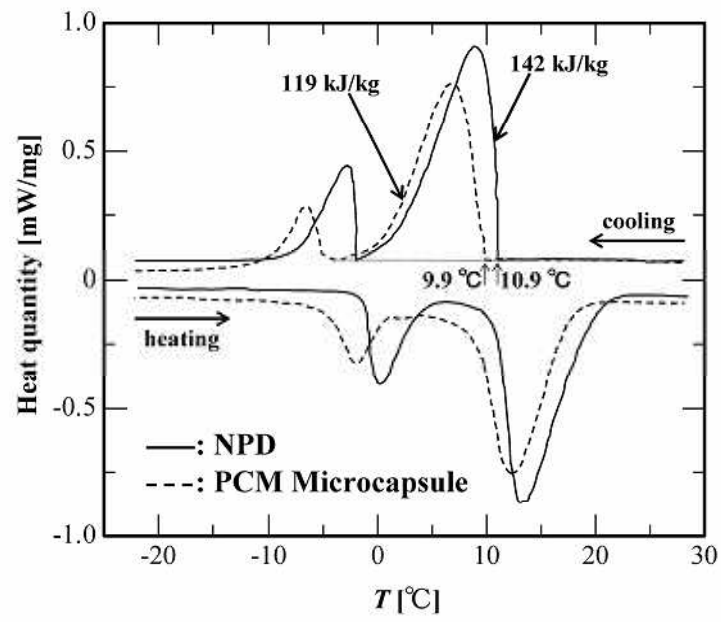


Fig. -4 DSC Curves for NPD and PCM Microcapsules

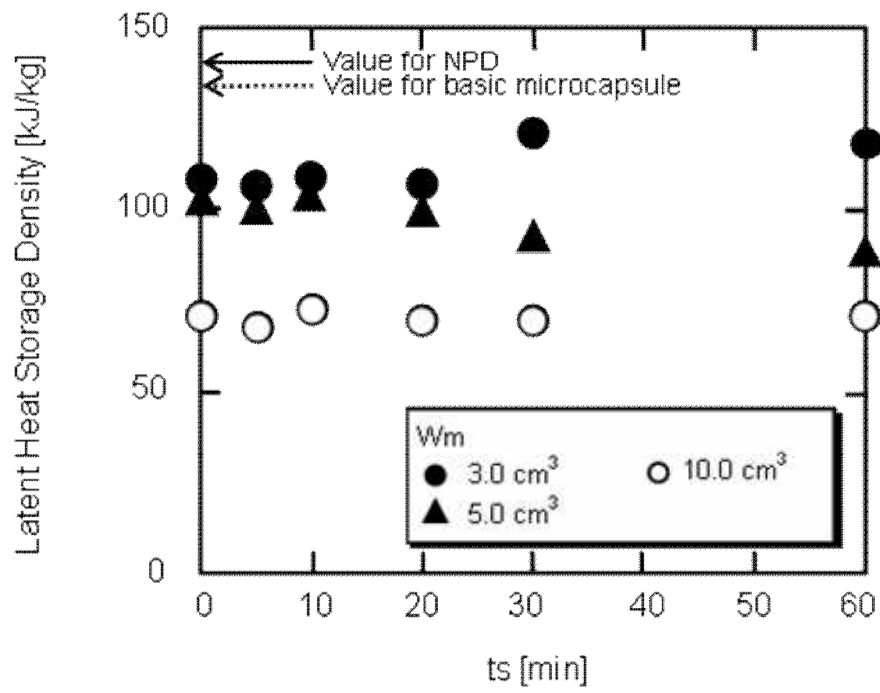


Fig. -5 Latent Heat Storage Density of PCM Microcapsules

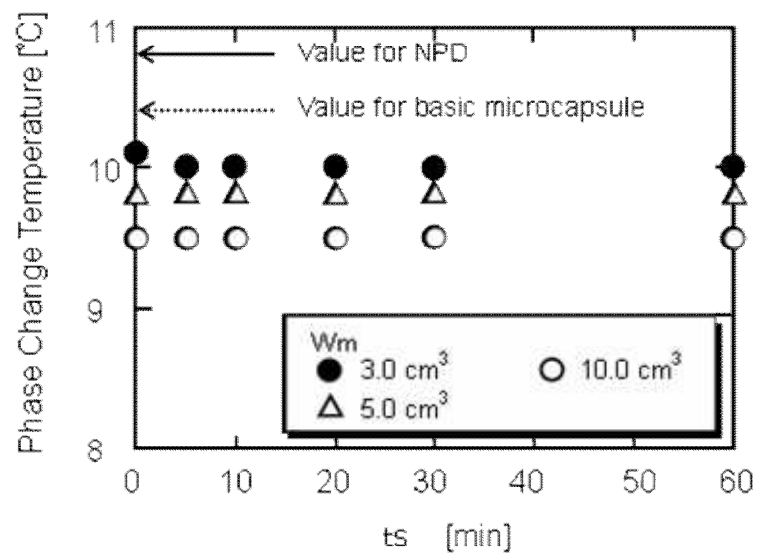


Fig. -6 Phase Change Temperature of PCM Microcapsules

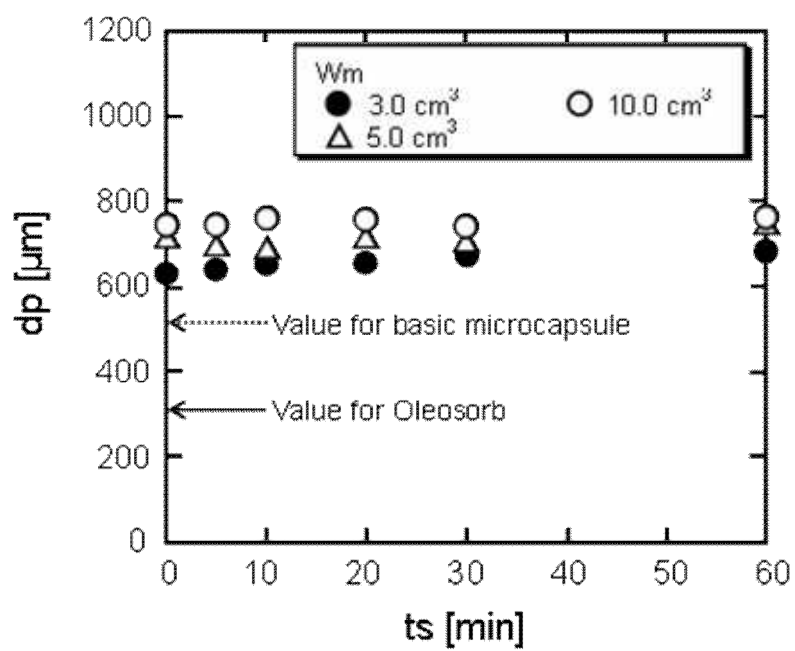


Fig. -7 Mean Diameter of PCM Microcapsules

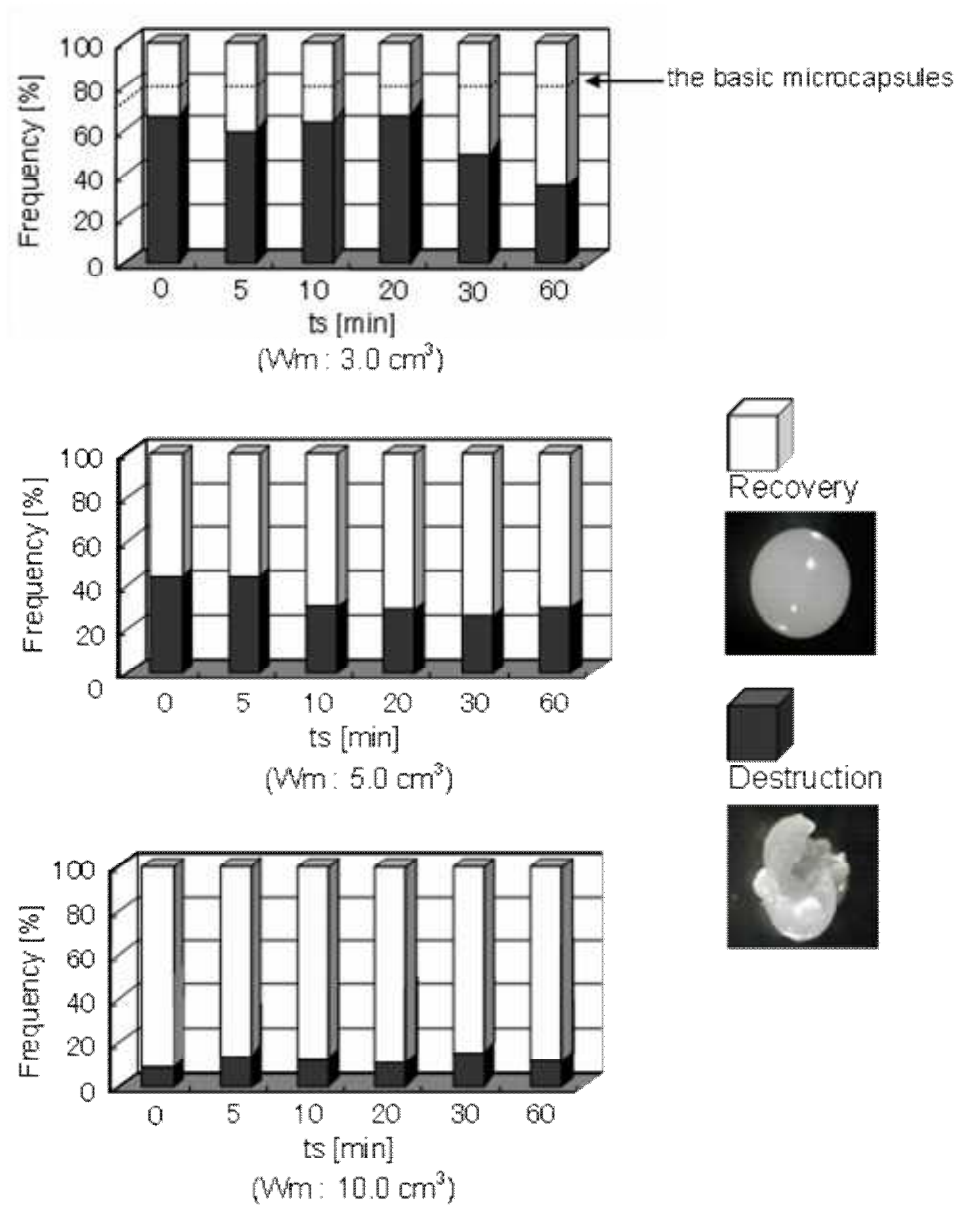


Fig. -8 Destroyed Rate of PCM Microcapsules

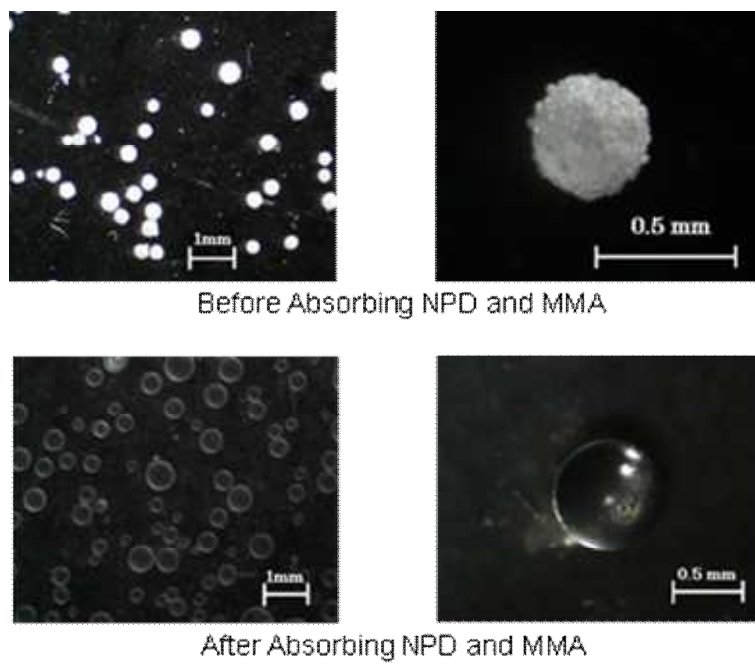


Fig. -9 Microphotographs of Oil Absorbable Polymer

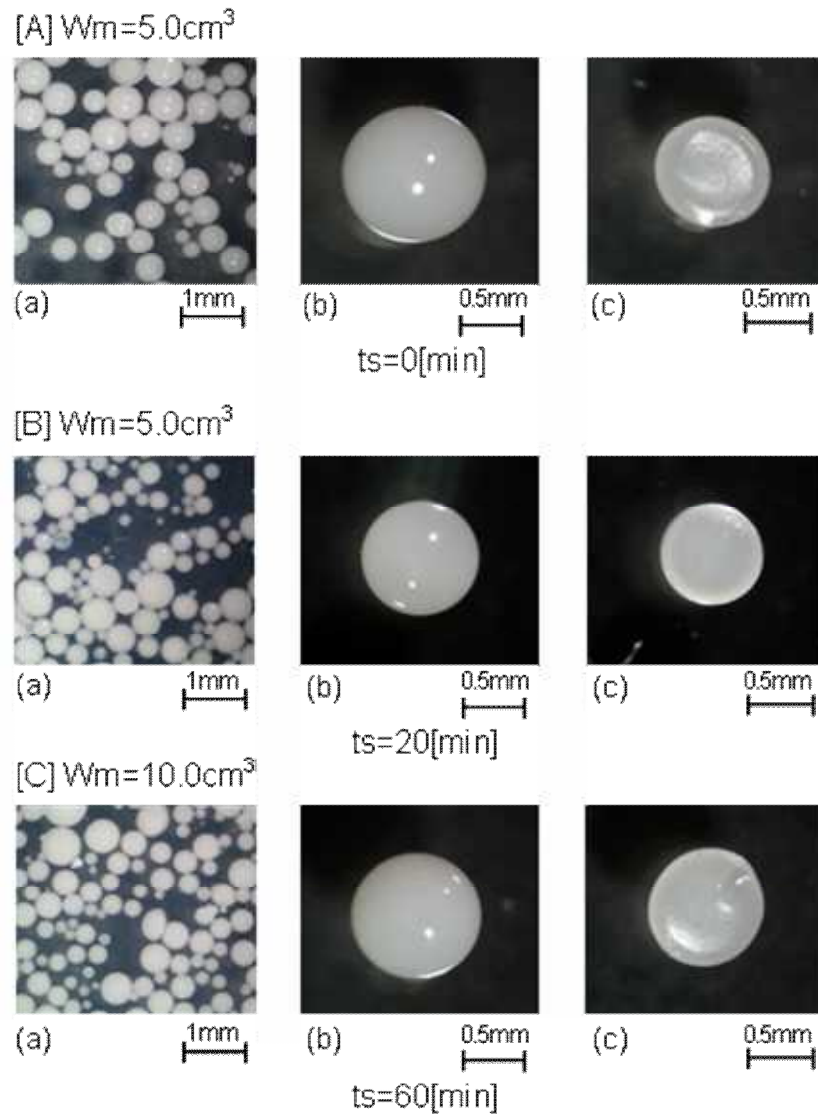


Fig. -10 Microphotographs of PCM Microcapsules
 (a) (b) Microcapsule, (c) Cross Section

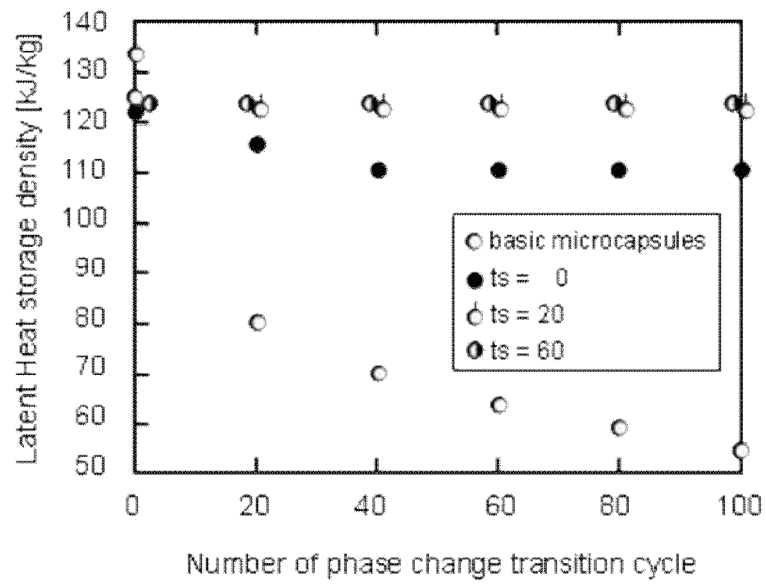


Fig. -11 Effect of the Number of Phase Change Transition Cycles on the Latent Heat Storage Density

第 章 結論

本論文は、複合エマルション系を利用した複合微粒子調製を通して、その過程における複合分散系の挙動に注目し、内水相や芯物質の漏洩・離脱と調製条件の関連性について基礎的知見を得ることを目的としたものである。本研究によって得られた成果は、以下のとおりである。

(1) 従来の技術では、溶媒除去操作や人体・環境に害の大きいモノマーを使用することにより行っていた多孔質微粒子の調製を、人体・環境に低負荷な W/O/W エマルション系の in-situ 重合により行い、中空度の極めて高い多孔質アクリル微粒子を調製した。

スチレンとジビニルベンゼンなどの系では効果を発揮していたソルビタン系の分散安定剤では、本研究で提案したアクリルモノマーを用いた系には分散安定能が不足していた。そこで食品用乳化剤として市販されていたテトラグリセリン縮合リシノレートに注目し、その効果を検討した結果、極めて分散安定性に優れた W/O エマルション系を調製することが可能となり、多孔質アクリル微粒子を調製することができた。

中空度基準で中実粒子よりも 70% 以上密度の低い微粒子調製のために、分散安定剤濃度と W/O 分散相の W/O 比率を段階的に変化させ、W/O 分散系における W 滴の分散挙動を評価した。その結果、80% という高い W/O 比率を維持して in-situ 重合を行い、中空度 64% の微粒子を調製するに至った。

さらに重合直前の内水相の漏洩挙動に注目し、重合開始剤濃度と種類の検討により、微粒子硬化時間までの内水相漏洩速度を速

度論的に評価した。その結果、毎分 0.96%という内水相の漏洩速度を求め、その成果として中空度 74%という極めて多孔質な微粒子を調製することができた。

総括して、高い分散相 W/O 比率での内水相漏洩の挙動を明らかにした。

(2) 新規のリサクルシステムの提案として、リサイクル資材を原料としたマイクロカプセル調製の可能性について検討した。すなわち、グリセリン、廃棄発泡ポリスチレンの(R)-(+)-リモネン溶液、エチレングリコールからなる W/O/W エマルション系の液中乾燥法により多孔質マイクロカプセルを調製した。環境負荷の高い塩素系有機溶媒に代わり使用した天然由来の(R)-(+)-リモネンは、沸点 179 という性質であることから、その蒸発除去には高い温度が必要であった。そこでいずれも高沸点成分であるグリセリンとエチレングリコールを、それぞれ多孔質化剤、連続相として用いることにより、多核型のマイクロカプセルを調製することができた。本研究において分散油相となる廃棄発泡ポリスチレンの(R)-(+)-リモネン溶液は、極めて高粘性な状態からマイクロカプセル調製を行うことができるため、乳化剤を全く使用しなくても多孔質な構造が得られ、マトリックス材に不純物を残さない技術となった。

さらに連続相の分散安定剤である PVA の濃度を段階的に変化させて実験をおこなった結果、調製過程で内水相 W 滴へも影響を及ぼし、マイクロカプセルの多孔質化に寄与した。また分散相の W/O 比率を段階的に変化させて実験を行い、いずれの W/O 比率においても分散系を維持し内部空隙率の高いマイクロカプセルを調製することができた。

総括して，粘性の高い分散相内における液滴の挙動について，構造変化に寄与する新たな因子を明らかにした．

(3) ポリスチレンの(R)-(+)-リモネン溶液，エチレングリコールからなるエマルション系の液中乾燥法を応用して，マイナスイオン発生能を持つ，NIP パウダーのマイクロカプセル化法を検討した．

その際，NIP パウダーの分散安定剤として D108 の有効性について検討し，その濃度を段階的に変化させることで，D108 は少量の添加で十分に NIP を油相中でも安定に保つ効果があることを確認した．

高粘性な分散油相であるポリスチレンの(R)-(+)-リモネン溶液の粘度を定量的に把握し，分散滴径と粘度との関係式について既往の研究値との整合性を確認することで，本研究における分散系が一般的な法則の適用可能な範囲であることを明らかにした．

その結果を踏まえて，ストークスの粘性式により NIP 粒子の移動速度と分散初期液滴径との大小関係について論じ，固体微粉末としての漏洩挙動を明確にし，高いカプセル化効率を実現した．

総括して，粘性の高い分散相系における固体微粉末の漏洩挙動について速度論的な評価の必要性和意義を明確にした．

(4) 液中乾燥法と同種の物理化学的方法である直接溶融分散法による，生分解性多孔質微粒子調製法の開発について検討した．

前章の結果を踏まえて，微小な固体粉末であるマグネタイトは分散安定剤を用いなくても，本実験の高粘性な分散相に対する安定性および含有率は高い．そこで，分散相へのマグネタイト添加量を段階的に変化させて実験を行い，塩酸によるマグネタイトの

除去操作前後における粒子構造の変化，密度変化，理論比表面積を評価し，実測した比表面積と比較し理論的且つ詳細に検討を行った．その結果，内表面積および外表面積，構造変化に伴う表面積の増加を系統的に整理し，構造変化が比表面積に与える影響を明確にした．

総括して，粘性の高い分散相系における粒子調製技術の応用を示し，その評価方法について重要な知見を得た．

(5) 複合エマルション系を用いた in-situ 重合による新規なマイクロカプセル調製技術として，n-ペンタデカンと MMA を含浸した吸油性ポリマー粒子からなる PCM マイクロカプセルを調製した．

PCM を含浸した Oleosorb に高い機械的強度を持たせるためには，吸収させる MMA の体積および浸漬時間が極めて重要であった．MMA 添加量の増加に伴い，PCM マイクロカプセルの潜熱密度および相変化温度は減少したが，破壊率の測定を行うことにより，機械的強度の増加を定量的に把握し，評価することができた．

繰り返しの相変化実験により，マイクロカプセルに含有されている PCM の漏洩挙動を制御・評価することができた．PCM の漏洩を防ぎ且つマイクロカプセルに適度な弾性を与える目的として，PMMA を Oleosorb の外側に傾斜配合した構造の検討を行った．その結果，MMA の PCM に対する相対的な親水性に注目し，相分離のメカニズムを当てはめることにより，調製された PCM マイクロカプセルの構造特性について，理論的な考察を行うことができた．

総括して，新規なマイクロカプセルである PCM マイクロカプセルに対する有効な評価方法を提案し，重合の速度論的考察から構

造特性に関する重要な知見を得た。

謝辞

本論文を作成するにあたり，新潟大学工学部・新潟大学大学院自然科学研究科教授 田中真人先生には多大な御指導と御尽力を賜りました．新潟工科大学学生時代から化学工学，反応装置工学，材料プロセス工学に関する幅広い知識を御教授いただいた上，新潟大学大学院入学後も基礎的事項から研究の細部にわたり，終始暖かく適切な御指導・御助言をいただいたことは，私の生涯の礎であります．心から感謝の意を表し，御礼申し上げます．

新潟工科大学教授 秋元正道先生には研究を遂行するにあたり，基礎となる数々の有益な御教授と御厚情を賜りました．新潟工科大学での秋元先生の御指導無くして，現在の私は在りえません．厚く御礼申し上げます．

新潟大学工学部教授 田口洋治先生，同大学教授 坪川紀夫先生，同大学助教授 堀田憲康先生，同大学大学院自然科学研究科助教授 木村勇雄先生には，本論文をまとめるうえで有益な御教示と御厚情を賜りました上，本論文の査読に貴重な時間を割いていただきました．厚く御礼申し上げます．

研究に関する基礎的事項から研究室に関する全ての事項にわたり，徹底した議論と的確な御指導・御助言を賜りました新潟大学工学部助手 田口佳成先生，斎藤夏風技官に深く感謝いたします．

日頃より，御助言・御協力いただきました，猿渡紀男氏，水野耕治氏，淵上清実氏，高橋忠嗣氏，角秀雄氏，阿久津靖氏，穴沢松治氏，大河原洋介氏，小林悟氏，曽根春秋氏，三富龍介氏，波賀野賢氏，三島龍児氏，渡辺直樹氏，石倉庸子嬢，磯野優嬢，伊藤大介氏，酒井洋介氏，佐藤裕介氏，竹内智康氏，天明毅氏，布施陽輔氏，目崎智子嬢，森貴通氏，劉漠氏，相澤考宏氏，岩崎瞳嬢，工藤順子嬢，進藤格氏，高橋雅典氏，武井牧子嬢，中村大輔氏，中村由紀美嬢，原万紀子嬢，井口寛子嬢，城川邦子嬢，斎藤義広氏，森田亮氏，柳沼宗憲氏，山本紘美嬢，阿部洋樹氏，川村未由来嬢，神林幸雄氏，京谷幸子嬢，佐藤成浩氏，下村麻実嬢，鈴木真氏，本間奈穂子嬢，山本亮平氏，笠原正志氏，坂井悠嬢，太野垣直哉氏，長谷川良平氏，林康仁氏，和田知明氏，中野みのり嬢に心から感謝いたします．

最後になりましたが，不肖な息子でありながら，今日まで暖かく見守り，育て，励ましていただきました両親正明，理恵，故祖父虎雄，祖母カズエ，兄陽，妹玲に深淵なる感謝を致します．

このほか，紙面に書ききれないほど多くの皆様に御指導・御鞭撻を頂戴致しました．誠にありがとうございました．