

〈一般研究課題〉 微粒子ナノサイズ化のための反応器の開発

助成研究者 東海国立大学機構 名古屋大学 山本 徹也



微粒子ナノサイズ化のための反応器の開発

山本 徹也
(名古屋大学)

Development of Reactor to Synthesize Nano Particles

Tetsuya Yamamoto
(Nagoya University)

Abstract :

Soap-free emulsion polymerization was carried out to prepare polymer nano particles using the packed reactor with glass beads whose sizes were ranging from 15 to 1397 μm . The hydrogen bonding between water molecule and glass bead surface reduced the fluidity of water solvent. As a result, the motions of the particles by the convection during the polymerization were suppressed to decrease their collision frequencies for their growth. The particle size was controllable with the glass beads size. Additionally, the packed reactors was changed to be ice reactor by freezing. The motions of water molecules were suppressed to make polymer particle nano-sized without surfactant, which meant the present method to synthesize polymer nano particle was environmental-friendly.

1. はじめに

コロイド状態とはある相(分散質)が他の相(分散媒)に分散している状態を指し、分散媒が液体のコロイド分散系を一般的にコロイド溶液と呼ぶ。また、分散媒が固体のコロイドをサスペンション、液体のコロイドをエマルジョン(乳濁液)、気体のコロイドをフォームと区別される。分散質について、粒径が1 ~ 100 nmの粒子はナノ粒子、100 ~ 1000 nmの粒子は微粒子と定義され、この二つを総じてコロイド粒子と呼ばれている。近年のナノサイエンス・ナノテクノロジーの基本材料として注目されるようになってきたことからコロイドを構成するナノコロイド粒子自身をコロイドと呼ぶことも多くなった。

コロイド粒子の一例である高分子ナノ粒子は乳化重合による大量生産が始まって以降、塗料、接着剤、繊維、製紙など広い分野で用いられる。さらに、高分子ナノ粒子の合成技術の進歩により、様々な大きさ、形状、異種材料の複合体粒子が開発され、情報、光学、医薬などさらに多くの分野で応用されるようになった。高分子ナノ粒子[1]の応用が進む一方で、粒子合成時に多量の界面活性剤を使用するという環境汚染が問題になっている。そこで本研究では環境に配慮した方法で高分子ナノ粒子を合成する反応器の開発を試みた。

乳化重合法などの合成法では有機溶媒や界面活性剤を多量に使うので、環境負荷が大きい。界面活性剤を使わず、環境への負荷が小さいソープフリー乳化重合法では界面活性剤が無いので生成微粒子が凝集しやすく、粒子径が大きくなってしまう。

本研究ではソープフリー乳化重合法において、反応場である水の流動性を抑制することを目的にガラスビーズ充填層[2]または水を反応器として活用し、生成微粒子の動きを抑制することで粒子の凝集を防ぎ、高分子微粒子をナノサイズ化することを試みた。

2. 試料および実験方法

本研究では高分子微粒子の調製に、スチレンモノマー(富士フィルム和光純薬株式会社)を用いたソープフリー乳化重合法を用いた。スチレンは10 wt%NaOHaqで洗浄し、ロータリーエバポレーター(N-1100、EYELA)で精製した。溶媒には純水製造装置(WG250、ヤマト科学株式会社)により調製した蒸留水を用いた。重合開始剤としてペルオキソ二硫酸カリウム(KPS、富士フィルム和光純薬株式会社)を用いた。KPSは光または熱によって分解し、ラジカルが生成する。KPSの分解切片に硫酸エステルイオン($-\text{OSO}_3^-$)が含まれるので、このイオンの相互反発力により生成微粒子の分散安定性が維持される。すなわち硫酸エステルイオンは親水性であるため、微粒子内部に侵入せず粒子表面に留まることで強い静電反発力を生み出す。

反応器には通常のガラス管とそこにガラスビーズを充填したものを用いた[2, 3]。ガラスビーズを充填したのは、水と固体表面の接触面積が増加し、水分子の運動を抑制することを目的にしている。すなわち対流による生成微粒子の運動を抑え凝集による成長を阻害することが狙いである。

充填するガラスビーズのサイズを小さくすることにより、水とガラスビーズ表面の接触面積が増加し、運動が抑制される水の割合が増加することで、水の流動性をさらに制限した。

水が凍っている場合において、充填するガラスビーズ径の変化が生成ポリスチレン微粒子のサイズに与える影響についても検討した。

実験手順の概略を図1にまとめた。6 mLスクリュウ管に水とスチレン(64 mM)を加え38 kHzの超音波洗浄器(MCS-2、アズワン)によってエマルジョンを調製した。その後、KPS(2 mM)を溶解させた(図1a)。このエマルジョン1.0 gを冷凍庫に静置しアイスリアクターとした。水が凍ったことを確認した後、冷凍庫内で波長365 nmのUVライト(UV943H、コンテック)を反応器底部から40時間照射した[4]。重合反応後、アイスリアクターを冷蔵庫に静置することで解凍し、合成されたポリスチレン微粒子を回収した。ガラスビーズ充填層内で反応させる場合は6 mLスクリュウ管にガラスビーズを充填し、このガラスビーズ充填層にエマルジョン1.0 gを加えて冷凍庫に静置することでアイスリアクターとした(図1b)。

また、水の状態では反応させた場合との比較を行うため、KPSを溶解させたエマルジョンを冷凍

させずに室温下の暗室でUVライトを当て、重合反応をさせる方法でもポリスチレン微粒子を調製した(図1c)。

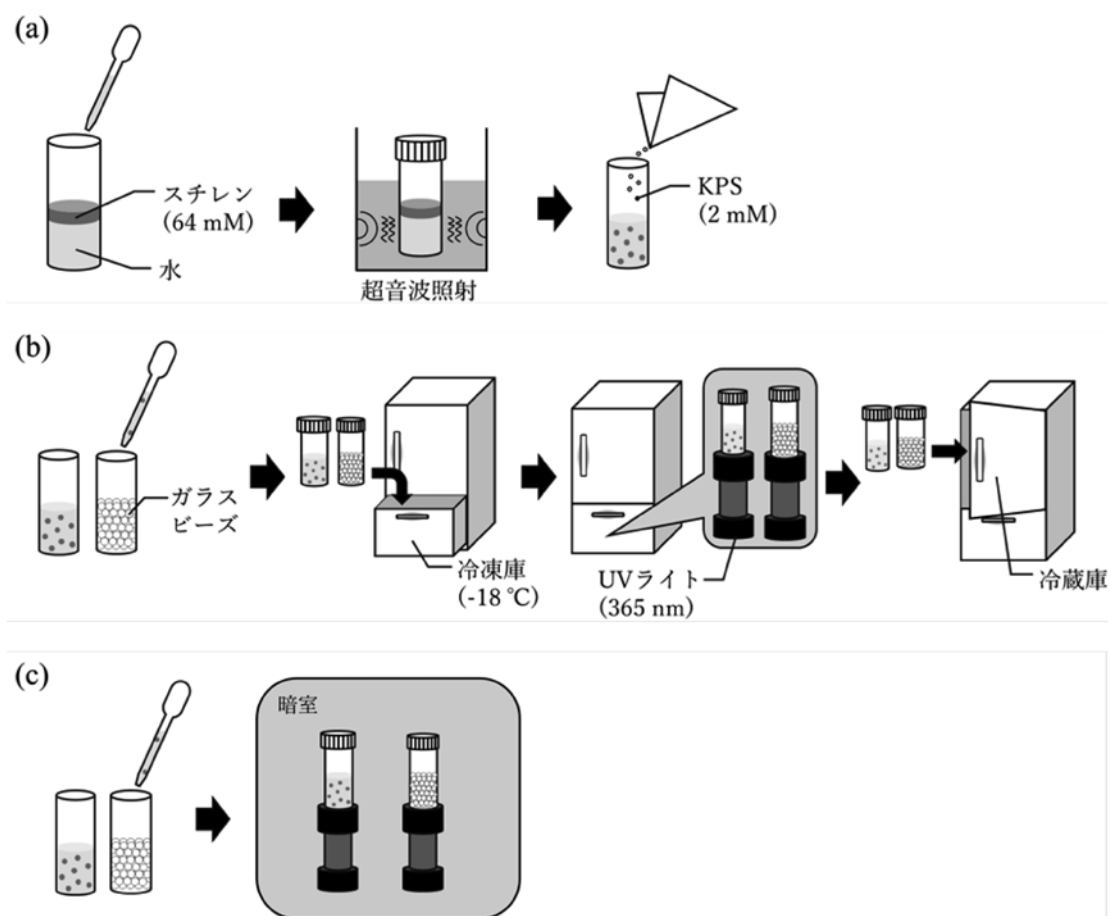


図1. 実験手順の概略図：(a) エマルションの調製；(b) アイスリアクターを用いた重合；(c) 室温下での重合

3. 実験結果と考察

3.1 溶媒の流動性に着目したリアクター

室温で反応させた場合とアイスリアクターで反応させた場合の実験について、それぞれ得られたポリスチレン微粒子のSEM像を図2に示す。室温での反応の場合は平均粒子径が159 nmであったのに対し、アイスリアクターを用いると平均粒子径が44 nmとなり、溶媒を固化することで粒子の凝集成長を防ぎ、ポリスチレン微粒子のナノサイズ化に成功した。

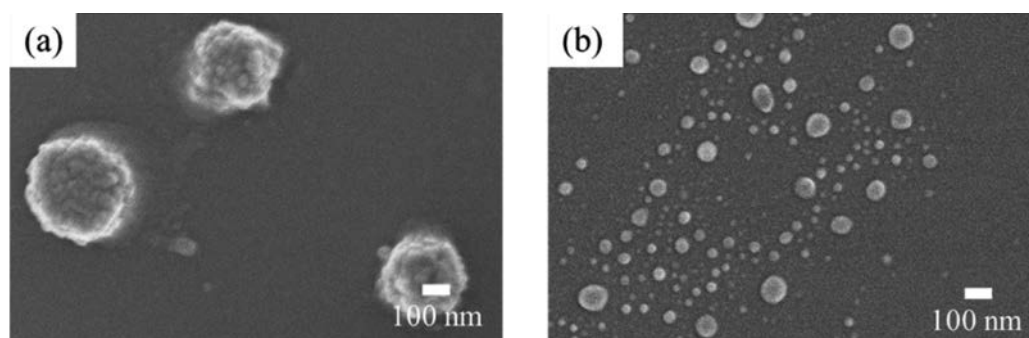


図2. 得られたポリスチレン微粒子のSEM像：(a) 室温で反応；(b) 冷却庫内で反応

ガラスビーズ充填層を反応器に利用した実験について、充填に使用したガラスビーズの大きさと得られたポリスチレン微粒子の平均粒子径の関係を図3に示す。室温で反応させた場合は充填するガラスビーズの径が大きくなるほど得られるポリスチレン微粒子の平均径も大きくなることが分かった。これはガラスビーズの径が大きいほど比表面積が小さく、水の流動性を抑制する効果が得られにくかったためである[5]。直径が710 μm 以下のガラスビーズを充填層に使用すると、ポリスチレン微粒子のナノサイズ化に有効であることが分かった。

冷凍庫を利用したアイスリアクターで反応を行った場合は、充填層に使用したガラスビーズのサイズ間で得られたポリスチレン微粒子の平均径の変化は小さかった。溶媒が固化しているので、ガラスビーズの壁面による溶媒の流動抑制効果よりも溶媒が固化することによる流動抑制効果の方が大きいためであると考えられる。溶媒を固化することもポリスチレン微粒子のナノサイズ化に効果的であることが明らかになった。

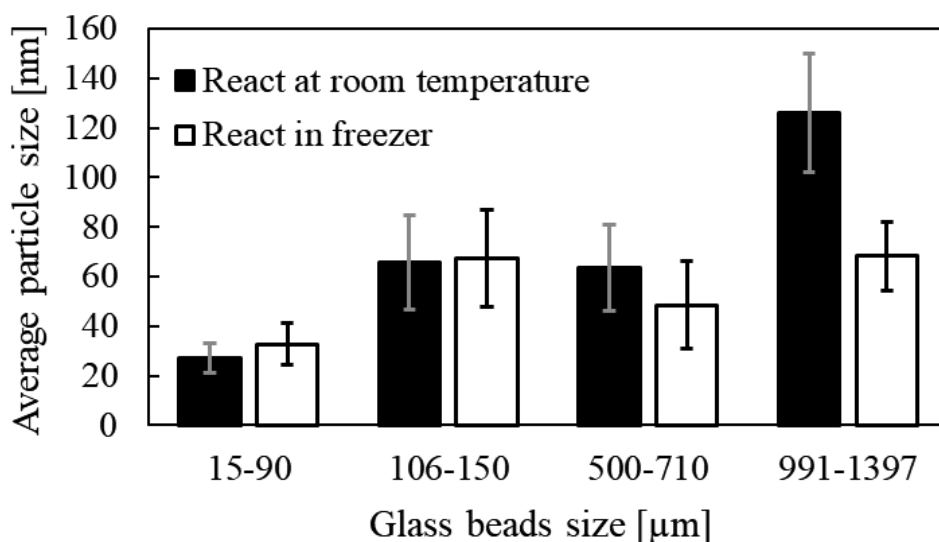


図3. 充填に使用したガラスビーズの大きさとポリスチレン微粒子平均径の関係

3.2 原料モノマーの流動性に着目したリアクター

前節では溶媒である水は凍るものの、原料モノマーのスチレン(凝固点: $-30.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)は固化しない環境である冷凍庫内($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$)で重合反応を行った。本節では水とスチレンが固化する温度で重合反応を行い、モノマーの固化が生成微粒子の物性に与える影響について調べた。

水溶性の重合開始剤KPSを用いて $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させた場合のポリマーの収率は、それぞれ25.7%と17.4%であった。モノマーが固化する $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合、モノマーの拡散速度が低下するので、氷中に存在するKPSラジカルとの重合反応が起こりにくくなったことが原因である。

KPSを用い $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させて得られたポリスチレン微粒子のSEM像を図4に示す。併せて、油溶性開始剤アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)で調製したポリスチレン微粒子のSEM像も示す。SEM観察用のサンプル調製には凍結乾燥法を用いた。それぞれの微粒子の平均径が53 nmを下回っていることから、溶媒を固化して合成した重合物を凍結乾燥し未反応モノマーを除去するとナノ粒子が調製できることが分かった。

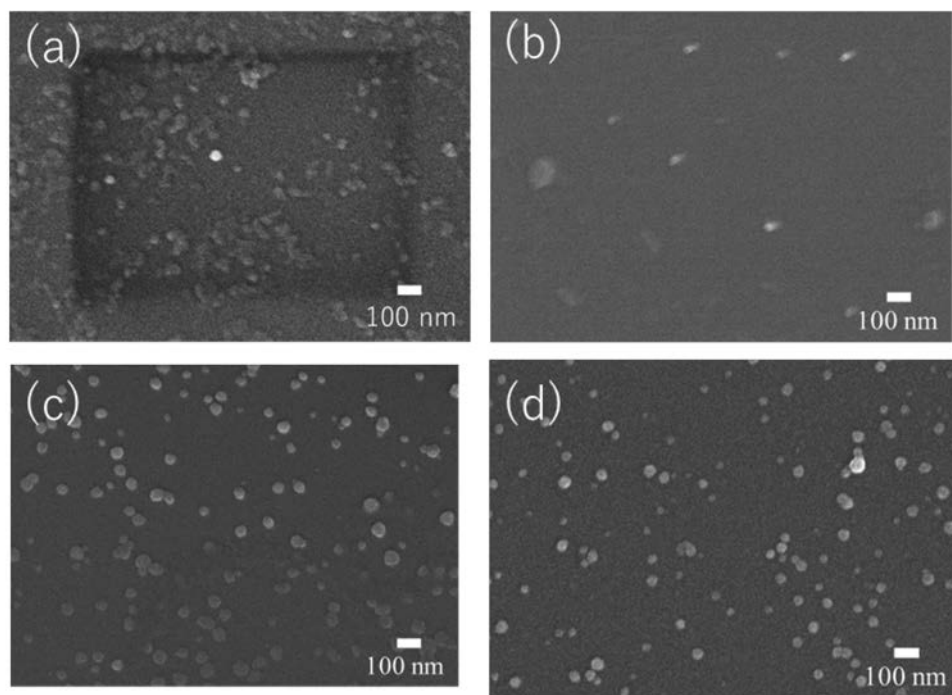


図4. 得られたポリスチレン微粒子のSEM像：(a) KPS -18℃；(b) KPS -40℃；(c) AIBN -18℃；(d) AIBN -18℃

KPSを用いたソーブフリー乳化重合法において、発生したラジカルは水に溶解したモノマーと反応するため、モノマーであるスチレンが凝固しても粒子の生成過程には大きな影響を与えず、得られる微粒子のサイズに差が生じなかったと考えられる。一方、-40℃の環境下ではモノマーが凝固し、拡散しにくくなったことで反応場に供給されるモノマー量が減ったため、-40℃で反応させた場合の収率が減少したと考えられる。

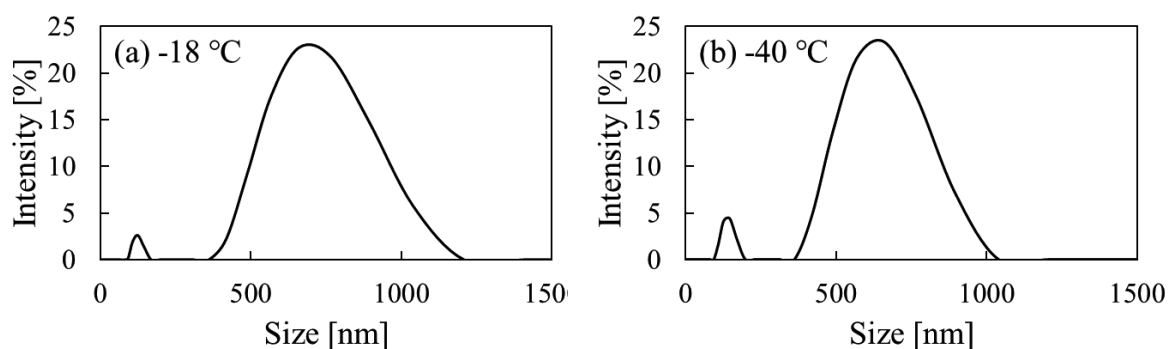


図5. 動的光散乱法による得られたポリスチレン微粒子の粒度分布測定結果：(a) AIBN -18℃；(b) AIBN -40℃

得られたポリスチレン微粒子を動的光散乱法で測定した粒子径分布を図5に示す。水溶性重合開始剤であるKPSを用いた場合は単峰性の分布となった一方で、油溶性重合開始剤であるAIBNを用いた場合は二峰性の分布となり、図4に示す微粒子と比較して相対的に大きな微粒子の生成が示唆された。図4c, dで観察された微粒子の粒子径とDLSで測定した粒子径分布には差が見られる。これは動的光散乱法が剛体球形と仮定した粒子の流体力学的径を算出しており、粒子の形状や表面特性などの影響を考慮していないパラメーターが存在するので、SEM像から計測した粒子径に差が生じた。

ミニエマルジョン重合法において、小さいモノマー滴は大きいモノマー滴より熱力学的に不安定で、オストワルド熟成を受けること及びモノマー滴同士が衝突・合一することによって成長する。そのため、ミニエマルジョン重合法では粒子径が異なる粒子が調製され、粒子径分布は二峰性を示す[6]。本実験結果では油溶性重合開始剤を用いた場合、図6に示すように水が凝固したことによってモノマーの拡散が抑制され、さらに開始剤がモノマー滴内に存在していることで、ミニエマルジョン重合法のようにモノマー滴一つ一つがポリスチレン微粒子になったと考えられる。

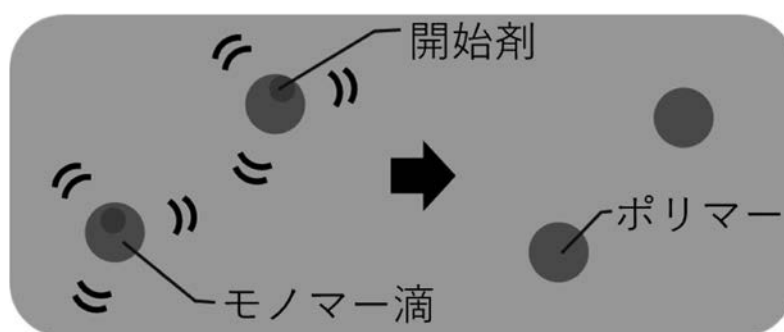


図6. -40℃で油溶性重合開始剤を用いた場合の重合で生成する微粒子

水溶性重合開始剤を用いた場合、反応温度を変化させても得られたポリスチレン微粒子の平均粒子径が49 nmと一定であった。油溶性重合開始剤を用いた場合では、-40℃で反応させた方が得られるポリスチレン微粒子の平均粒子径が小さくなった。これは油溶性重合開始剤を用いた場合、モノマー滴一つ一つがポリスチレン微粒子になったことと、冷却速度が低下すると凍結に対するエマルジョンの安定性が低下し、モノマー滴が合一しやすくなると予想されること[7]を考慮すると、-40℃で冷凍した場合の方が室温との温度差が大きく、冷却の駆動力が大きく冷却速度が増加するので、-18℃で冷凍した場合と比較してエマルジョンの安定性が高く、モノマー滴が合一せず小さい状態を維持したまま微粒子化し、得られるサイズが小さくなったと考えられる。

4. おわりに

ナノサイズの高分子微粒子は合成技術の進歩によって応用研究が進んでいる。合成の際に多量の界面活性剤を使用しており、環境への負荷の大きいことが問題となっている。本研究ではアイスリアクターを用いることにより、環境負荷の低い方法で粒子径が100 nm以下の高分子微粒子を合成することに成功した。冷凍庫内で水を凍らせてから紫外線を用いて重合を行うと、生成した微粒子の動きが制限され、微粒子の衝突・凝集が抑制されたことが重要な要因である。

モノマーであるスチレンの凝固点以下の温度で重合することによって、モノマーの凝固が生成微粒子の物性に与える影響についても検討した。水溶性重合開始剤を用いた場合、水のみが凍る温度である-18℃と水とモノマーも凍る温度である-40℃では、両者から得られるポリスチレン微粒子のサイズに大きな差は確認されなかった。しかし、-40℃で重合反応させた方が収率は低くなった。油溶性重合開始剤を用いた場合、ミニエマルジョン重合が起こり、冷却速度の違いから-18℃で反応させて得られた微粒子より-40℃で反応して得られた微粒子の方が小さくなった。

アイスリアクターによる高分子微粒子の合成は界面活性剤を使わないため、環境負荷の低減に加えて、表面が汚染されていないクリーンな微粒子を得ることができる。これらのことから、アイス

リアクターによって調製された微粒子はドラッグデリバリーシステムや粒子の表面修飾に応用することが可能である。今後、さらなるナノ粒子の研究が進み、多くの分野で高分子ナノ粒子が実用化されることが期待される。

参考文献

- [1] L. Mei, H. Kanda, L. Zhu, T. Wang, T. Yamamoto “Nanoparticle formation of β -carotene by mixing supercritical carbon dioxide antisolvent with liquefied dimethyl ether feed solution using swirl mixer” *Advanced Powder Technology*, **36**, 104871 (2025)
- [2] 山本徹也, 堀夏英, 森野あゆみ, 奥田素晴, 神田英輝 “ガラスビーズ充填リアクターによる高分子ナノ粒子の合成” *粉体工学会誌*, **62**, 91-94 (2025)
- [3] T. Yamamoto, A. Morino, H. Kanda, A. Seki, T. Ishigami “Environmental-friendly synthesis of polymer nanoparticles in packed reactor using glass beads” *Macromolecular Reaction Engineering*, **19**, 2400009 (2025)
- [4] T. Yamamoto, H. Morikawa “High-efficiency polymerization for synthesizing polymer nanoparticles in melamine foam using UV irradiation” *ACS Omega*, **9**, 5, 5273-5277 (2024)
- [5] S. Ouchi, H. Morikawa, M. Hara, and T. Yamamoto “Nanosizing of Polymeric Particles by Suppressing Growth via Heterocoagulation using a 3D Micro-Network Reactor” *Powder Technology*, **405**, 117530 (2022)
- [6] K. Landfester “Polyreactions in Miniemulsions” *Macromolecular Rapid Communications*, **22**, 896-936 (2001)
- [7] B. M. Degner, K. M. Olson, D. Rose, V. Schlegel, R. Hutkins, D. J. McClements “Influence of freezing rate variation on the microstructure and physicochemical properties of food emulsions” *Journal of Food Engineering*, **119**, 244-253 (2013)