



逆ミセルおよびW/Oエマルションを用いた架橋ポリ
ビニルアルコール微粒子の調製

メタデータ	言語: jpn 出版者: 化学工学会 公開日: 2012-05-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 塩盛, 弘一郎, 吉本, 幸士, 清山, 史朗, 吉田, 昌弘, 幡手, 泰雄, Yoshimoto, Koji メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/3716

逆ミセルおよび W/O エマルションを用いた 架橋ポリビニルアルコール微粒子の調製

塩盛弘一郎¹、吉本幸士¹、清山史朗²、吉田昌弘³、幡手泰雄³

キーワード

逆ミセル、ポリビニルアルコール、ポリマー微粒子、粒径制御、エマルション

要旨

逆ミセルおよび W/O エマルションの分散微小水滴を反応場として、PVA とグルタルアルデヒドをそれぞれ溶解した微小水滴を混合・合一させることによりポリビニルアルコール (PVA) をグルタルアルデヒドで架橋した微粒子を調製した。得られた PVA 微粒子の粒径は、分散させた PVA 水溶液の濃度と体積分率のみに依存し、グルタルアルデヒド溶液の濃度と体積分率には無関係であった。これは、生成した PVA を含む微小水滴の粒径によってのみ PVA 微粒子の粒子径が決り、PVA とグルタルアルデヒドの反応が比較的早いことを表している。

1. 緒言

逆ミセルは、油溶性界面活性剤を微量の水とともに低極性または無極性有機溶媒に溶解させたとき形成されるナノサイズの球状分子集合体であり、界面活性剤の極性基を内部に向け中心部に微小な水相を持つ。この微小水相は、数nmから数10nmの大きさであり、ここを反応場として用いることによりナノ粒子の調製が可能となる^{1,2)}。さらに、W/OエマルションやO/Wエマルションの μm オーダーの分散液滴内を反応場とした微粒子調製も行われている³⁾。

本研究では、逆ミセルおよびW/Oエマルションの微小水相を反応場として、ポリビニルアルコールと架橋剤のグルタルアルデヒドをそれぞれ別々に微小水相に含むエマルションを混合し、架橋ポリビニルコー

ル微粒子(以後、PVA微粒子)を調製した。水相のPVAおよびグルタルアルデヒドの濃度、分散微小水相の体積分率、エマルションの混合比などの調製条件が、得られたPVA微粒子の粒径、形状および収量におよぼす影響を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

逆ミセルおよびW/Oエマルションを形成する界面活性剤としてジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT, (株)ナカライテスク製)を用いた。ポリビニルアルコール(重合度1500, けん化度98%), 25%グルタルアルデヒド, 塩酸および有機溶媒のイソオクタンは和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

2.2 PVA微粒子の調製方法

PVA微粒子の調製方法を図1に示す。有機相は、所定濃度のAOTをイソオクタンに溶解したものをを用いた。水相にはPVA水溶液またはグルタルアルデヒド溶液と塩酸を混合したものをそれぞれ用い、有機相に所定濃度の体積比で加え、ホモジナイザーで分散させた。そ

著者連絡先

1 宮崎大学工学部物質環境化学科, 〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1, E-mail: shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp

2 都城工業高等専門学校, 〒889-2192 宮崎県都城市吉尾町 1-1

3 鹿児島大学工学部応用化学工学科, 〒890-0065 鹿児島市都元 1-21-40

それぞれのエマルジョンをPVAエマルジョンおよびGAエマルジョンとした。この2種類のエマルジョンを所定体積比で混合し、マグネチックスターラーで撹拌した。30分後、反応溶液を遠心分離して、生成したPVA微粒子を沈殿させて分離し、有機相を取り除いた。残っているPVA微粒子にヘキサンを加えて洗浄し、その後遠心分離を行ないPVA微粒子を沈殿させてヘキサン相を取り除いた。次に、エタノールで同様に洗浄し、PVA微粒子を回収した。PVA微粒子は室温で一晩減圧乾燥した。

3. 結果及び考察

3.1 エマルジョンの分散相体積分率の影響

有機相のAOT濃度(C_{AOT})を25, 50 または 100mmol/lとして、PVAエマルジョンとGAエマルジョンの水相の体積比を一定に保ち、PVAエマルジョンの水相体積分率、 $\phi_{(w/o),PVA}$ 、およびGAエマルジョンの水相体積分率、 $\phi_{(w/o),GA}$ 、を同時に変化させた場合のPVA微粒子調製におよぼす影響について検討した。得られたPVA微粒子の光学顕微鏡写真を図2に示す。比較的粒子径の揃った架橋PVAの球状粒子が得られたが粒径の小さな

粒子が凝集している様子が観察できる。また、両エマルジョンの分散水相の体積によって粒径が異なり、水相体積が小さい方が小さなPVA微粒子が調製された。

3.2 PVAエマルジョンの分散相体積分率の影響

PVAエマルジョンの体積分率($\phi_{(w/o),PVA}$)とPVA微粒子粒径(D)の関係を図3に示す。すべての場合において $\phi_{(w/o),PVA}$ が小さくなるに従って平均粒径(D)が小さ

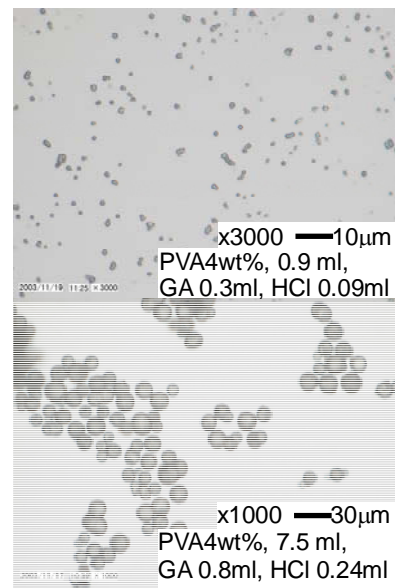


図2 水相の体積分率を変化させて調製したPVA架橋微粒子の顕微鏡写真

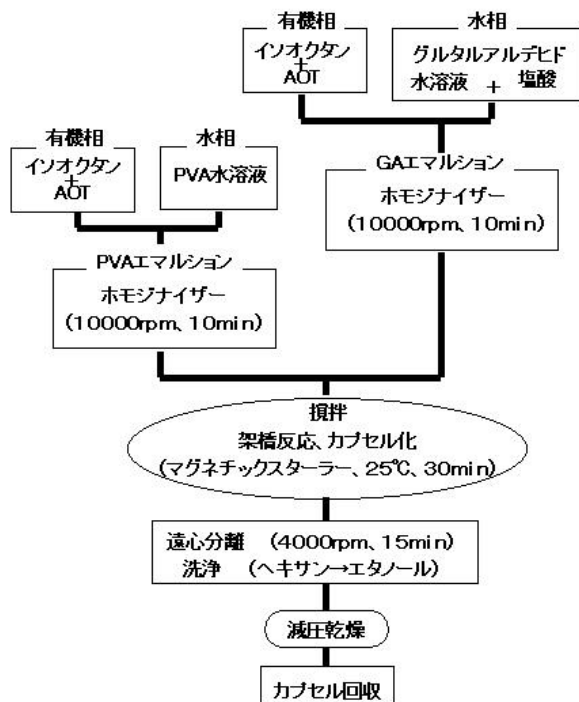


図1 PVA微粒子の調製方法

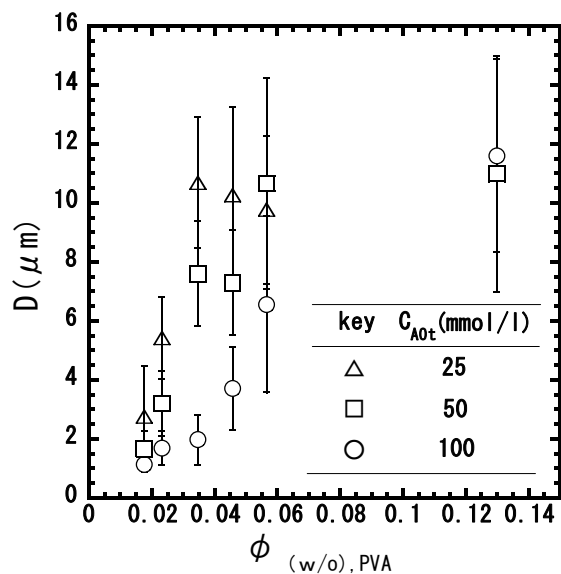


図3 PVAエマルジョンの体積分率($\phi_{(w/o),PVA}$)とPVA微粒子粒径(D)の関係

くなった。また、 C_{AOT} が、大きいほど平均粒径は小さくなった。これは、 C_{AOT} が大きくなるに従い、または、 $\phi_{(w/o),PVA}$ が小さくなるに従い、形成される逆ミセルおよびW/Oエマルションの粒径が小さくなったためと考えられる。また、 $C_{AOT}=50\text{ mmol/l}$ では $\phi_{(w/o),PVA}=1.77 \times 10^{-2}$ 以下および $C_{AOT}=100\text{ mmol/l}$ の場合では $\phi_{(w/o),PVA}=3.47 \times 10^{-2}$ 以下において調製した溶液が完全に透明となったことから、この領域では逆ミセルが形成されていると考えられる。このため、この調製条件で得られたPVA微粒子の粒径は非常に小さくなったと考えられる。

PVAエマルションの体積分率 ($\phi_{(w/o),PVA}$) とPVA微粒子の収率 (Y)との関係を図4に示す。収率(Y)は、 $\phi_{(w/o),PVA}$ の増加に従い大きくなった。 $\phi_{(w/o),PVA}$ が小さく、得られるPVA微粒子の粒径が小さい場合には、PVA微粒子回収の際の遠心分離で粒子が沈降せず、粒子を完全に回収できなかったため収率が低下したと考えられる。

$C_{AOT}=50\text{ mmol/l}$ 、 $\phi_{(w/o),PVA}=1.77 \times 10^{-2}$ とし、 $\phi_{(w/o),PVA}$ を変化させて調製したPVA微粒子のSEM写真を図5に示す。逆ミセルを形成する前述した条件では、表面に凹凸が見られるが、 $\phi_{(w/o),PVA}$ が大きくW/Oエマルションを形成する調製条件では表面は滑らかであった。全体的には粒子同士が合一・凝集しているが、超音波照射や撹拌により容易に水中に再分散させることが可能であった。

3.2 PVA 濃度の影響

PVA濃度を变化させた場合のPVAエマルションの体積分率 ($\phi_{(w/o),PVA}$) とPVA微粒子の粒径(D)との関係を図6に示す。 $\phi_{(w/o),PVA}$ が小さな領域ではPVA濃度の影響はほとんど見られず、 $\phi_{(w/o),PVA}$ の増加に従い粒径は増加した。この領域では、調製した溶液が透明となり逆ミセルが形成された。このため、PVA濃度によらず $\phi_{(w/o),PVA}$ に応じてほぼ同じ大きさの逆ミセルが形成されるため、PVA微粒子の大きさがほぼ同じとなったと考えられる。一方、 $\phi_{(w/o),PVA}$ が0.06より大きい領域では、PVA濃度が低いほど粒径は大きくなった。この領域では溶液が白濁しW/Oエマルションが形成した。一般に分散相粘度の増加により分散相液滴の粒径は大きくなるが、この場合はPVA濃度の増加による水相粘度の増加に伴い得られたPVA微粒子の粒径は大きくなった。

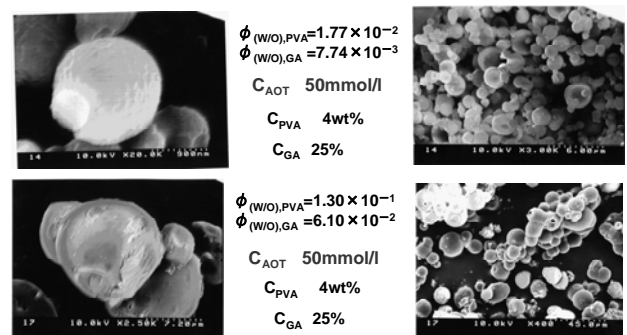


図5 PVAエマルションの体積分率 ($\phi_{(w/o),PVA}$) を変化させて調製したPVA微粒子のSEM写真

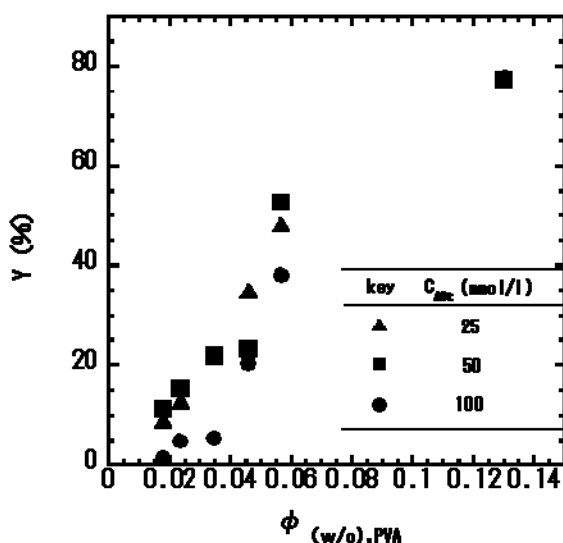


図4 PVAエマルションの体積分率 ($\phi_{(w/o),PVA}$) と収率(Y)の関係

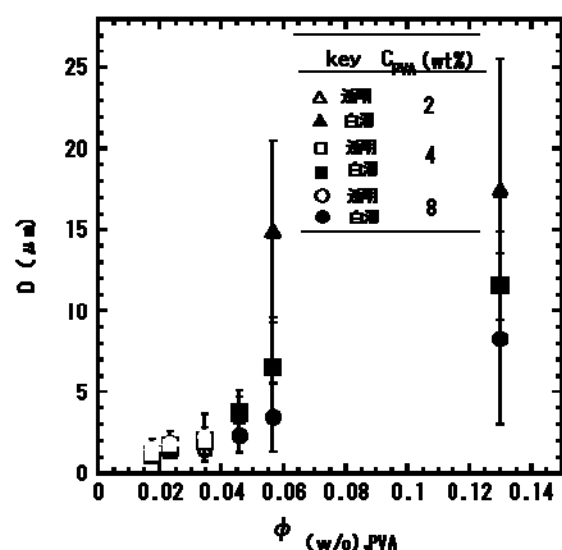


図6 PVA濃度を变化させたときの $\phi_{(w/o),PVA}$ とDの関係

このPVA濃度によるPVA微粒子の粒径の違いについてはさらにPVA微粒子の形成機構を検討する必要がある。

$\phi_{(w/o),PVA}=0.13$ としてPVA濃度を2.0または8.0wt%として調製したPVA微粒子のSEM写真を図7に示す。PVA濃度が低い場合は、表面に穴が空き非常に微細な粒子が付着していることがわかる。また、調製過程で粒子が崩壊したと考えられる不定形の粒子も観察された。PVA濃度が低くなることにより、壁を形成するPVAが少なくなり脆くなったためと考えられる。

3.3 グルタルアルデヒド濃度の影響

グルタルアルデヒドの濃度 (C_{GA}) と体積分率 ($\phi_{(w/o),GA}$) を変化させた場合、得られたPVA微粒子の粒径は、調製条件によらずほぼ一定であった。グルタルアルデヒドの濃度を低くし、体積分率を変化させて調製したPVA微粒子のSEM写真を図8に示す。 $\phi_{(w/o),GA}$ が低い場合は、微粒子表面にシワが多く粒子が収縮し

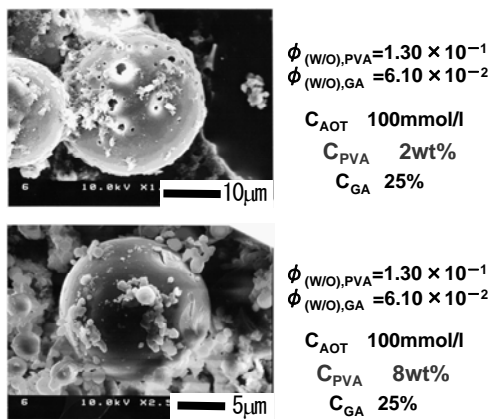


図7 PVA濃度を変化させて調製したPVA微粒子のSEM写真

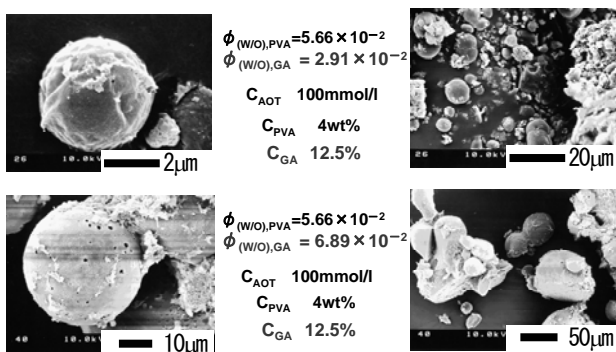


図8 グルタルアルデヒドの体積分率を変化させて調製したPVA微粒子のSEM写真

たように見える。また、全体が不定型に凝集した塊も多く観察された。架橋剤であるグルタルアルデヒドが少ないために架橋PVAゲルの強度が低くなり粒子の収縮や凝集・合一が起こりやすくなったためと考えられる。

4. 結言

逆ミセルおよびW/Oエマルションの分散微小水滴を反応場として、PVAとグルタルアルデヒドをそれぞれ溶解した微小水滴を混合・合一させることによりポリビニルアルコール(PVA)をグルタルアルデヒドで架橋した微粒子を調製した。得られたPVA微粒子の粒径は、分散させたPVA水溶液の濃度と体積分率のみに依存し、グルタルアルデヒド溶液の濃度と体積分率には無関係であった。これは、生成したPVAを含む微小水滴の粒径によってのみPVA微粒子の粒子径が決り、PVAとグルタルアルデヒドの反応が比較的早いことを表していると考えられる。

参考文献

- 1) 平井隆之, 駒沢勲, “逆ミセル系で調製した半導体ナノ粒子のプロセッシングと光機能材料の創製,” 化学工学論文集, **27**, 291-302 (2001)
- 2) 清山史朗, 南畑孝介, 塩盛弘一郎, 吉澤秀和, 吉田昌弘, 幡手泰雄, “AOT逆ミセルを用いた温度応答性ナノカプセルの調製と徐放特性,” 粉体工学会誌, **44**, 658-663 (2007)
- 3) 平井隆之, 駒沢勲, “乳化液膜系を微小反応場として利用する微粒子材料の調製と微細構造制御,” 化学工学論文集, **27**, 303-313 (2001)