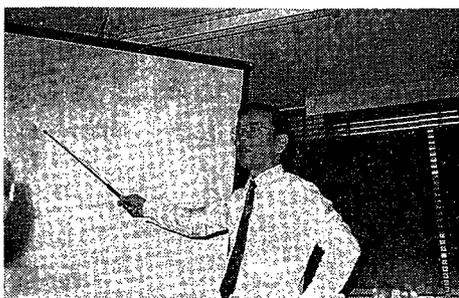


機能性均一粒子の設計と製造方法

The Design and Production Methods of Functional Monosized Particles



埼玉大学工学部教授
松本史朗
Prof. Dr. Shiro Matsumoto
of Saitama University



抄録：技術開発本部
小林俊男
Toshio Kobayashi

This is a summary of the lecture made by Prof. Dr. S. Matsumoto of Saitama Univ. at the headquarter of Shinko-Pfaudler Co. Ltd. on October 7, 1988. The points he emphasized are as follows. The design of functional particles must be examined from both points of the application technique and the production technique. Especially, the production technique is thought to be extremely important for the design of particles.

まえがき

機能性粒子の開発においては、ある種の機能発現を備えた粒子構造の設計およびその製造法の確立が極めて重要であるが、機能はその応用技術が何であるかによって当然変わってくる。従って機能性粒子の開発にあたっては、粒子設計、製造技術、応用技術の一つの枠組みとしてとらえて考える必要がある。ここでは演者らが現在行っているこの種の研究の一端を紹介し、機能性粒子の設計方法の考え方を述べることにする。

1. 機能性粒子設計の考え方

機能性粒子の粒子設計として、第1図に示すような枠組みで、前述した粒子の製造技術およびその応用技術との関連から考えることを基本的な考え方としている。機能としては、表面機能（原子、分子レベルでの機能を含む）、粒子構造およびそれらの一様性（サイズを含めた機能の適切な配置）に注目することとしている。表面機能に関しては、既存の機能性物質や現在盛んに研究が行われている分子設計の成果をとり入れることができるであろう。

問題は応用技術に照らし合せた機能の発現が十分備わった粒子の製造技術をどのようにして確立していくかである。

粒子製造法は従来から種々の方法があるが、それらが必ずしも適用できるとは限らない。ここでは各種製造法についての詳細な吟味については省略し、機能性粒子製造法の確立における Key point は何であるかについて、現在演者らが考えていることを述べることにする。

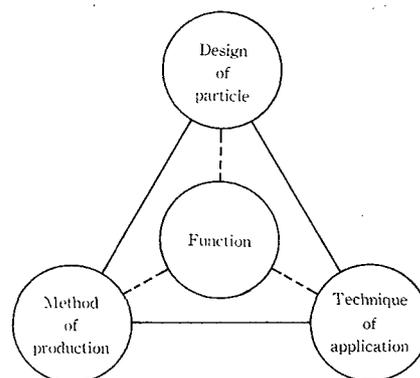
一つの重要な Point は製造プロセスにおける「現象あるいは反応場の制御」ということである。例えば、多孔体

の細孔構造は反応性、物質移動等を左右する重要な因子であることから、ある種の機能を備えた多孔性粒子を製造する場合、この細孔構造をどう制御するかが重要な意味を持つことになる。また、後述する均一な粒子製造技術においては、現象の制御および反応場の制御によって均一粒子の製造が容易に行われるようになってきている。

以上のように、機能性粒子の設計はその応用技術および粒子製造技術の両面から検討される必要がある。特に、粒子製造技術は、粒子設計において極めて重要な位置づけになると考えられる。

2. 均一液滴の生成

単孔ノズルから流出する液体 Jet に振動を付加すると、Jet は規則的に分裂し、均一な液滴が生成される。このこ



第1図 機能性粒子の設計と考え方
Fig. 1 Design and concept of the functional particles

とは Rayleigh, Weber の液体 Jet の不安定性の解析から説明される。Rayleigh の解析では、最大不安定となる波長 λ と Jet 径 d_i との関係は次式で与えられる。

$$\lambda = 4.508 d_i \quad (1)$$

このときの最大不安定振動数 f は Jet の速度 u_i を用いて

$$f = u_i / (4.508 d_i) \quad (2)$$

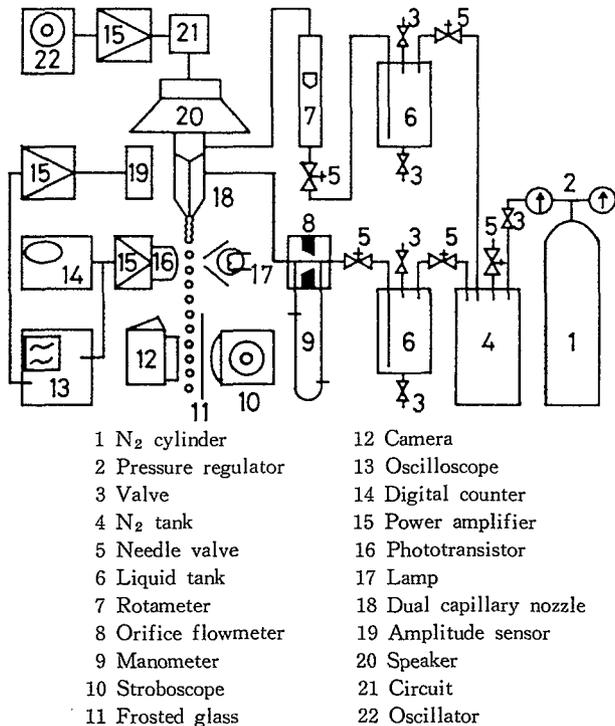
で表わされる。この振動数で単孔ノズルを流出する Jet に機械的振動を与えると写真 1 に示すように、均一な液滴が生成する。また、この方法による均一液滴生成法は、加えた振動数に相当する液滴が生成することから、供給流量 Q 、振動数 f を用いて、粒径 d は次式で与えられる。

$$d = \left(\frac{6Q}{\pi f} \right)^{1/3} \quad (3)$$

3. 均一な多孔性粒子の製造

ノズル振動法による均一液滴生成法を二重ノズルにしてカプセル化技術へと展開した、均一多孔性粒子の製造法について次に示す。

第 2 図は二重ノズル振動法による均一な同心二相液滴生成のための実験装置の概略である。第 3 図は二重ノズルの中心および環状部を流れる流量を一定に保ち、ノズルに与える振動数を変化させたときの液滴の生成状況の一例である。200~500 Hz の範囲で規則的に分裂が起こり、均一な



第 2 図 均一同心二相液滴を生成するための実験装置概略図
Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for generation of monodispersed concentric two-phase drops

同心二相液滴が得られ、生成液滴径（二相液滴の外径）は単孔ノズルの(3)式において、流量 Q を二液の流量の和にすることによって評価できる。

同心二相液滴の外側液体を何らかの方法で固化するとカプセル粒子が得られる。カプセルは広範囲の応用が期待されており、液滴からの粒子化技術の一つの方向性を持つものと考えられる。

ここでは二重ノズル振動装置を用いたカプセル化方法について簡単に紹介する。

カプセルの芯物質として、ビタミン E、皮膜物質としてアルギン酸ナトリウムおよび HPMC-AS (Hydroxy Propyl

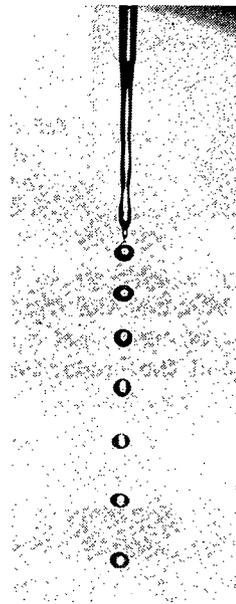
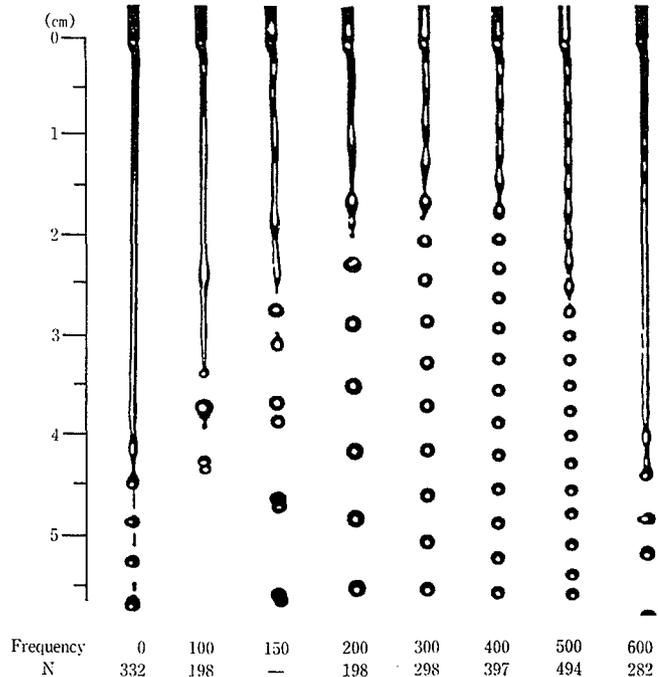
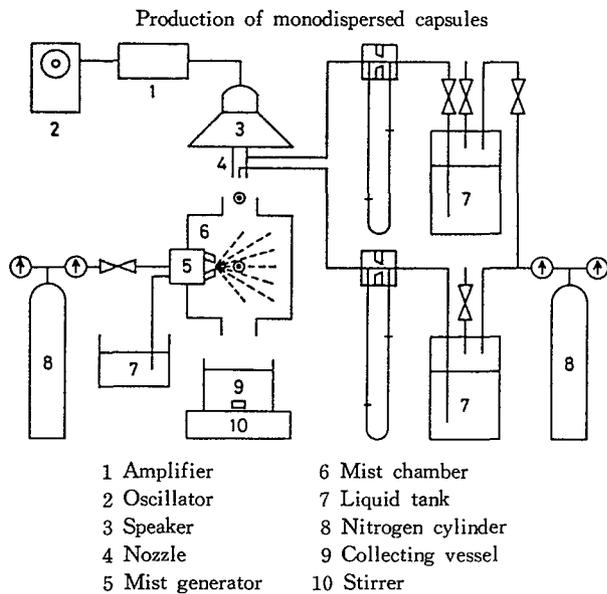


写真 1 ノズル振動法による均一液滴の生成
Photo. 1 Generation of the monodispersed drops by nozzle vibration method



第 3 図 均一同心二相液滴の生成例
Fig. 3 Examples of generation of monodispersed concentric two-phase drops



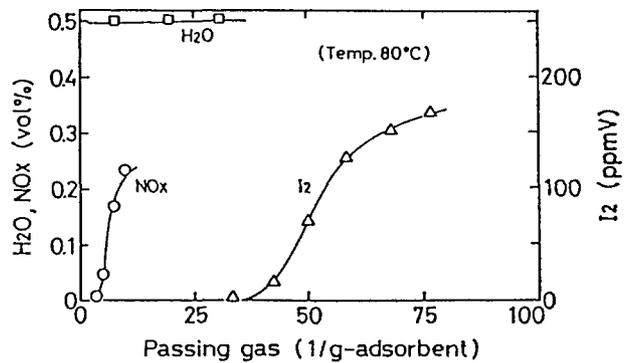
第4図 カプセル化法の概略図
 Fig. 4 Schematic diagram of the encapsulating process

Methyl Cellulose Acetate Succinate) を用いた場合、アルギン酸ナトリウムは塩化カルシウム水溶液中で容易にゲル化ができ、カプセル化には問題ない。しかし HPMC-AS で被覆したカプセルを得るには工夫を要する。このことはカプセル粒子を同心二相液滴により得ようとする場合、被覆物質の選択によってカプセル化そのものに、十分留意しなければならないことを意味している。

アルギン酸ナトリウム水溶液で被覆された同心二相液滴は塩化カルシウム水溶液中へ落とせば、すぐにゲル化が起こり、ゲル化速度も極めて速いので、容易にビタミンEを内包するカプセル粒子が得られるが、HPMC-AS で被覆しようとする場合第4図に示すようなカプセル化プロセスによってカプセル化に成功している。この場合、HPMC-AS の固化速度がそれほど速くないために、硬化浴中に落下させる方法ではカプセル化はできず、ある程度落下中に硬化を起こさせておく必要がある。

次に、カプセルを反応器とするポリマ粒子の製造法が考えられ、均一なポリマ粒子を作ることができる。すなわち、モノマをカプセル内に封じ込め、重合中にモノマ同志の合体および分裂が起こらず、重合して粒子化されるまでカプセル容器内にとどめ重合完了後カプセル容器を除去し、ポリマ粒子を得ることができる。(写真2)

ポリマ粒子はクロマトグラフの担体等いろいろな応用が考えられるが、現状技術では数10 μm以下の均一粒度のものの製造技術は確立されているが、数百 μm以上の均一粒度のものの技術は確立されていないことから、均一液滴生成技術を基にした均一粒径の粒子化技術の確立は工業的に極めて重要であると考えられる。



第5図 銀添着疎水性吸着材の破過曲線
 Fig. 5 Break through curve by the hydrophobic adsorbent impregnated with silver

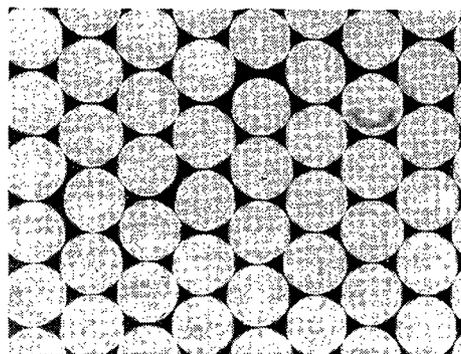


写真2 直径 2.35 mm 球形樹脂の写真
 Photo. 2 Photograph of spherical resin diameter 2.35 mm specific surface 125 m²/g

4. 再処理オフガス処理用吸着材への応用

カプセル重合法によって多孔性スチレン・ジビニルベンゼン共重合体のビーズを製造し、それに硝酸銀を添着した疎水性吸着材を作製した。再処理の溶解工程から発生するオフガスは水蒸気、NOx が共存しており、よう素のみを選択的に吸着除去することが必要とされている。現在開発中の疎水性よう素吸着材の性能評価の一例を第5図に示す。

疎水性であることから、水蒸気は最初から破過が起こり、当初の目的は達成されているが、NOx は多少吸着してしまうことから、今後改善の必要がある。なお、この吸着材の細孔構造は必ずしも制御されておらず、現在、よう素吸着性能の向上をも考慮した細孔構造の制御方法を検討中である。

むすび

機能性粒子は何であるかの定義もまだ明らかでないのに、機能性粒子の設計方法について現状での考え方および機能性粒子の製造法の一部を述べてきたが、まだまだ今後研究を積み重ねなければならないことが多くあるのが現状である。また、ここで紹介できなかった最近のこの種の研究開発の状況をよく調査、検討することが必要である。