OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Distribution and Stabilizing Effect of Block Copolymers in Oil-in-Oil Emulsions
Author(s)	浅野, 到
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/85279
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　浅野　到　）	
論文題名	Distribution and Stabilizing Effect of Block Copolymers in Oil-in-Oil Emulsions （油中油乳液中におけるブロックコポリマーの分布と乳化安定性）

論文内容の要旨

液－液相分離している溶液で、片方の相が液滴状になって連続相中に分散しているエマルション（乳液）は、各種分野で使用されており、その乳化安定性は機能向上の観点から重要である。一般的な乳液として水と油のO/WやW/O乳液が知られている中、特殊な乳液として、ホモポリマーA＋ホモポリマーB＋溶媒の3成分系から成るO/OやW/W乳液がある。これらは、高分子AとBの斥力相互作用を起因とした2相分離が溶媒中で誘起することで、高分子A溶液と高分子B溶液を主成分とする液滴相と連続相から構成される。

O/OやW/W乳液の乳化剤としてブロックコポリマーが報告されており、液滴の微細化や保存安定性の向上が可能である。その安定化機構は、O/W乳液に用いる界面活性剤と同様に、コポリマーの液－液界面への吸着と予測されているが十分に解明されてない。そこで本論文では、O/O乳液におけるブロックコポリマーの分布と乳化安定性について、実験と理論の両面からの明確化を目的とし、以下５章から構成されている。

第Ⅰ章は、緒言であり、O/OやW/W乳液の特徴、ブロックコポリマーの乳化剤としての機能やそれらの格子理論が記載されている。

第Ⅱ章では、ポリスチレン(PS)/ポリエチレングリコール(PEG)/クロロホルム($CHCl_3$)のO/O乳液に、リビングアニオン重合で分子量や共重合比率を制御したポリスチレン-*b*-ポリエチレンオキサイド(SO)を添加した際の安定化効果を調査した。特にSOに蛍光化合物を導入して標識化した後に、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)でコポリマーのみを選択的に観察することで、乳液中でのコポリマーの分布を明確化した。その結果、SOブロックコポリマーのPS共重合比率の上昇に伴い、コポリマーがPEGを主成分とする連続相から液－液界面、PS主成分の液滴相へと分布が変化することを明らかにした。SOコポリマーの分布と液滴サイズとの比較から、コポリマーが連続相に分布して高分子量化するに伴い液滴が小さくなるとわかった。

第Ⅲ章では、ブロックコポリマーを添加したO/OやW/W乳液の4成分系において、界面にコポリマーが配置すると仮定して格子モデルを組むことで、界面相の混合ギブスエネルギー密度を形式化した。更に界面相、液滴相と連続相間の相平衡条件を比較し、ブロックコポリマーの本乳液における分布について理論的に取り扱えるよう考案した。理論では、界面相のコポリマー濃度は、重合度、相互作用パラメータ、ホモポリマー濃度に強く影響を受けた。また、本理論と第Ⅱ章の実験結果も比較し、PS-液滴相とPEG-連続相へのSO分布が理論と一致するとわかった。

第Ⅳ章では、ポリスチレン(PS)/ポリブタジエン(PB)/クロロホルム($CHCl_3$)のO/O乳液にPS-*b*-PEO(SO)とポリブタジエン-*b*-ポリエチレンオキサイド(BO)との２種のコポリマーを添加し、PEOブロック鎖とPS、PBの相互作用の違いを活用した集合体の形成を図った。PEOの共重合比率を高くした場合、各相へ分布していたSOとBOが界面へ集合することをCLSMによって明らかにした。溶液中ながらPEOブロックをコアとするベシクル構造を形成しており、O/O乳液中での新しい界面への集合体を見出した。

第Ⅴ章は、本研究の総括として、O/O乳液におけるブロックコポリマーの分布について記述している。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　浅野　到　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授	佐藤　尚弘
	副査　教授	井上　正志
	副査　准教授	寺尾　憲

論文審査の結果の要旨

水中油滴乳液および油中水滴乳液（エマルション）は、水と油を混合し、片方の相がコロイド粒子として分散し、もう一方の相が連続相となっている系のことで、食品や化粧品、さまざまな工業製品として利用されている。これに対して、水系や有機溶媒系に 2 種類の非相溶なホモポリマーを溶かして相分離させ、やはり片方の相がコロイド状に分散した水中水滴あるいは油中油滴乳液も最近様々な分野で応用されるようになってきている。特に、これらの乳液系を用いて、微粒子を合成する試みが盛んにおこなわれてきているが、その際には乳液中のコロイド粒子サイズを制御することが重要な課題となっている。

乳液のコロイド安定化には、ブロック共重合体が乳化安定剤として用いられるが、その安定化機構については十分理解されていない。そこで、本論文では油中油滴乳液系にブロック共重合体を添加し、その共重合体が乳液中のどこに分布しているかを理論と実験の両面から詳細に調べ、コロイド粒子径の制御とその安定化機構の解明を目的として研究が実施された。

AB ブロック共重合体＋A ホモポリマー＋B ホモポリマー＋溶媒の 4 成分系に対する格子理論を定式化し、ブロック共重合体の連続相、液滴相、および 2 相界面に分布する濃度を、ブロック共重合体と 2 種類のホモポリマーの重合度や濃度、ブロック共重合体の組成、および系中の成分間の相互作用パラメータを系統的に変化させて計算し、任意の実験条件でのブロック共重合体の乳液中での分布を予言可能にした。

また、ブロック共重合体に色素を結合させた試料を合成し、それを 2 種類のホモポリマーと溶媒からなる油中油滴乳液に添加して、蛍光顕微鏡により乳液の連続相、液滴相、および 2 相界面のどの部分に存在するかを明らかにした。その結果、ブロック共重合体の存在場所は、共重合体の重合度には依存しないが、共重合体組成によって変化し、2 相界面に存在するときに界面張力が最小になることを見出した。ただし、液滴相のサイズは界面張力だけでは決まらず、連続相と液滴相の粘弾性にも関係することが判明した。

さらに、2 種類のホモポリマーA、B、および溶媒からなる油中油滴乳液に、AC および BC ブロック共重合体を添加すると、2 種類のブロック共重合体が 2 分子膜を形成して 2 相界面に分布し、乳液を安定化することを見出した。ブロック共重合体の存在場所は、やはり色素を結合させた試料を合成・添加して蛍光顕微鏡により確かめた。

以上のように，本論文は非相溶な 2 種類のホモポリマーと溶媒からなる油中油滴乳液のブロック共重合体による乳化安定化機構を理論と実験の両面から詳しく調べ、これまで経験に基づいていることが多かった乳液系のコロイド分散状態の制御を、分子論の見地から明確にすることに成功した。この論文の内容は、新規かつ学術的に重要で、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。