

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656494

研究課題名(和文) 電場シンクロにより有限値徐放コントロール可能な環境応答性マイクロカプセルの創製

研究課題名(英文) Preparation of environmental response microcapsule enable a finite value release by electrical synchronization

研究代表者

吉田 昌弘 (Yoshida, Masahiro)

鹿児島大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50315397

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：分子構造中に不斉炭素を有する側鎖型の強誘電性液晶分子を効率よく設計および合成した。電場刺激に応答する能力を持つように設計および合成した機能性分子である。合成した液晶分子を導入したマイクロカプセルを調製し、その特性を明らかとした。さらに、マイクロカプセル内の芯物質の電場刺激による有限値コントロールができることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We designed and synthesized the side chain-ferroelectric liquid crystal with chirality in the molecular structure. The liquid crystal molecule is a functional molecule which have an ability of electro response. We prepared the microcapsules induced the synthesized liquid crystal molecule, and revealed their properties. In addition, we confirmed that the microcapsules could realize a limited release of core material in the microcapsules when applying an electro stimuli.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：マイクロカプセル 刺激応答マイクロカプセル 電場刺激 液晶 徐放制御

1. 研究開始当初の背景

研究開発当初の背景として、温度や pH という外部刺激に応答するマイクロカプセルに関しては、マイクロカプセルの外殻を形成するポリマーの化学構造や化学組成などの面から物性を制御し、新たな機能を創出しようとする研究は広く知られていた。

この刺激応答マイクロカプセルに関して、マイクロカプセル内に封じ込めた芯物質を電場刺激による徐放を可能にし、さらに徐放の有限値コントロールを実現可能とした報告例はなかった。そこで本研究では、外部刺激として電場のみに刺激応答するインテリジェントマテリアルとしてのマイクロカプセルの機能付与に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、外部刺激として電場応答する強誘電性側鎖型液晶を効率よく設計および合成し、これらを用いた機能性マイクロカプセルを開発する。調製したマイクロカプセルの物性評価を行うとともに、マイクロカプセル中に包括固定化した芯物質の電場刺激による有限値徐放コントロールの実現を可能にすることが目的である。

3. 研究の方法

(1) 液晶モノマーの合成

合成に際しての設計概念は、電場による外部刺激に対して鋭敏に応答するモノマーをいかに効率よく合成するかということである。そこで、強誘電性を付与した液晶モノマーを合成することを第1の目的とした。具体的には、側鎖型の強誘電性液晶である4-[4'-(7-octeneloxy) benzoyloxy]benzoate-2-methylbutylester (OBBM)を合成した(図1)。

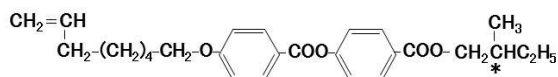


図1 液晶モノマー (OBBM) の分子構造

(2) マイクロカプセル調製

マイクロカプセルは、界面重合法と液中乾燥法を組み合わせた手法により、以下の手順で調製した。

最初に、蒸留水 180 ml に分散安定剤としてのポリビニルアルコール (PVA, $n=1500$) を 2 wt% 溶解させた。次に分散相としてのジクロロメタン (DCC) 4 ml 中にポリスチレン (PSt) を 4 wt%、強誘電性液晶モノマー (OBBM) を 4 wt%、油溶性の界面重合モノマーであるセバコイルクロリドを 1.6 mmol 及び重合架橋剤としてのトリメソイルクロリドを 0.36 mmol 溶解させた。連続相となるアラビアゴム水溶液をバッチ式の重合反応器に加えた。さらに上で調製した分散相となるジクロロメタン溶液を徐々に加え、直径 5 cm のスクルー型二枚羽根を用いて、10 °C 下 250 rpm で 2 分間攪拌して o/w エマ

ルションを調製した。引き続き、水溶性モノマーであるエチレンジアミン 3.2 mmol を加えた水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加え、10 分間攪拌することで界面重合を行った。その後、モデル芯物質として 10mM オクスプレノロールを溶解させた pH 7 リン酸緩衝液 100ml に移し、攪拌しながら 40°C で 2 時間かけてマイクロカプセル中のジクロロメタンを蒸発とともに、芯物質の交換をおこなった。このようにして芯物質を包括する電場応答型マイクロカプセルを調製した。対象となるマイクロカプセルとして液晶モノマーを導入しないポリスチレンのみを外殻としたマイクロカプセルを上記マイクロカプセルと同様の手法に従って調製を行った。

(3) 徐放実験

徐放実験は電場を印加可能な専用の徐放セルを用いて行った。調製したマイクロカプセル 1 g を 70ml の pH 7 リン酸緩衝液に入れ、徐放実験を行った。一定の時間毎に電圧の On-Off を繰り返し、時間ごとのリン酸緩衝液 1ml をサンプリングし、徐放したモデル芯物質のオクスプレノロール濃度を HPLC を用い、273nm の波長で分析を行った (印加した電圧は 2V)。また、徐放量の温度依存性を確認するため、10, 15, 25°C の一定温度下において測定を行った。さらに、比較のために電圧をかけずに同条件で放置したマイクロカプセルにおける徐放実験も行った。

(4) マイクロカプセル外殻中の液晶組織の挙動解析

透光量装置を使用してマイクロカプセル膜中の液晶組織の透光量の変化の測定を行った。図2に示したように装置上部に設置した He-Ne レーザーを中央部サンプルステージへ照射し、サンプル膜におけるレーザー光の透過量を最下部のセンサーで検出した。データの検出においてはマルチメーターを使用し、センサーで検出した光量及び直流電源により印加した電圧をそれぞれ測定した。マルチメーターに取り込んだ数値の解析及び測定条件の設定は GP-IB ボードを付設したパソコンを使用し、Microsoft 社製 VisualBasic6 により作成した簡易プログラムを使用して測定を行った。

次に測定サンプルの調製は徐放実験との比較のため、マイクロカプセル調製時に使用した有機相と同様な組成によりキャストリング法を使用して、厚さ数百 μm 程度のポリマーフィルムを調製した。調製したポリマーフィルムは電場刺激応答機能を有する OBBM を固定化したポリスチレンフィルム、液晶を固定化しないポリスチレンフィルムに関しても調製を行った。ポリマーフィルムのサンプルステージへの固定は図2の下部に示したように、酸化インジウム

(ITO)を表面にコーティングしたガラス板を2枚用意し、ITO面を内側に向けた状態でガラス板間に誘電体であるポリマーフィルムを挟み、上下のガラス板に直流電源を接続した。

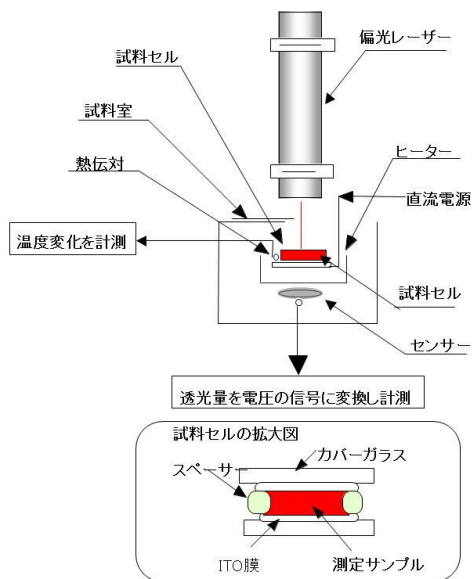


図2 透高量装置の概略図
(上)装置外観、(下)試料セル外観

4. 研究成果

(1) マイクロカプセルの形態

調製したマイクロカプセルの実体顕微鏡写真を図3に示す。図3は、OBBMを固定化したマイクロカプセルであり、その粒径は100-200 μm 程度の綺麗な球形で表面は滑らかであることを確認した。液晶を固定化していないポリスチレンのみのマイクロカプセルの粒径は、OBBMを固定化したマイクロカプセルと同様に100-200 μm 程度の球形で滑らかな表面を有する粒子であることを確認した。このように、界面重合法と液中乾燥法を組み合わせることにより、マイクロカプセルの調製ができた。

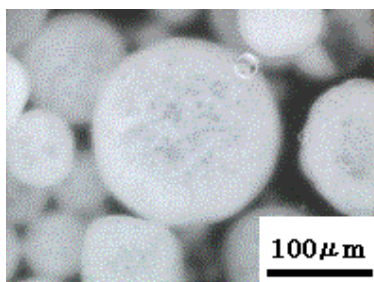


図3 OBBMを固定化したマイクロカプセル

(2) 芯物質の徐放挙動

電場印加(徐放セルに2Vの電圧を印加)における芯物質としてマイクロカプセル内に固定化したオクスプレノロールの徐放量の温度依存性についての検討を行った。徐放温度は10, 15, 25 $^{\circ}\text{C}$ と一定温度とし電場を印可した。OBBMを固定化したマイクロカプセル、液晶を固定化していないポリスチ

レン外殻からなるマイクロカプセルの徐放挙動結果を、それぞれ図4, 5に示す。OBBMを固定化したマイクロカプセルは、測定温度に関係なく電場に応答した。そして、低温になるにつれて、オクスプレノロールの徐放量が減少した。また、液晶を導入していないポリスチレンのみのマイクロカプセルは、電場の印加に関係なく、温度の低下とともに徐放量は減少する傾向を示した。以上のことから、OBBMを固定化したマイクロカプセルは、低温下においても、電場応答挙動を示すことが確認できた。

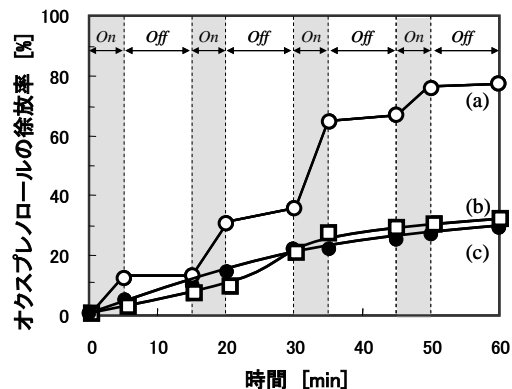


図4 OBBMを固定化したマイクロカプセルの徐放挙動 (●: 25 $^{\circ}\text{C}$ 、□: 15 $^{\circ}\text{C}$ 、○: 10 $^{\circ}\text{C}$)

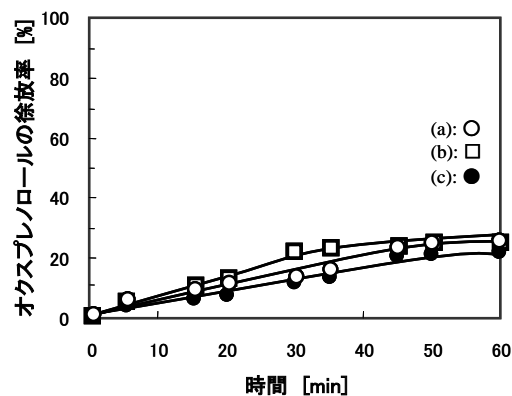


図5 OBBMを固定化したマイクロカプセルの徐放挙動 (●: 25 $^{\circ}\text{C}$ 、□: 15 $^{\circ}\text{C}$ 、○: 10 $^{\circ}\text{C}$)

(3) マイクロカプセル外殻中の液晶組織の挙動

電場刺激に応答可能な強誘電性液晶をマイクロカプセルを開発し、電場のOn-Offによる徐放量のコントロールに成功した。本研究では、新たに光学的なカプセル膜に固定化された液晶組織の挙動がどのように変化するかについて光学的な状態の検討を行った。測定したサンプルはOBBMを固定化したポリスチレンフィルムおよび液晶組織を固定化していないポリスチレンフィルムを使用した。透光量測定結果を図6, 7に示す。図6に示したOBBMを固定化したポリスチレンフィルムは、電場(電圧として10Vを印加)のOnから25秒程度遅れ透光量が増大することを確認した。さらに、OnからOff

への切り替えの際には遅れ時間は存在せず、透光量は初期段階の透光量まで減少し一定値を示した。さらに、液晶を導入していないポリスチレンフィルムに関しては、電場の On-Off に関係なくほぼ一定の透光量を示した。この測定で得られた結果から、フィルム内に固定化した OBBM は、電場の On-Off により分子構造を変化させていることが推察される。従って、固定化した液晶組織の電場による分子構造変化が、徐放実験における徐放制御を可能としていることが考察できる。

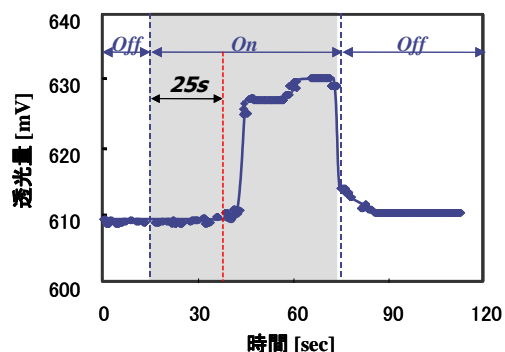


図6 OBBM を固定化したポリスチレンフィルムの透光量挙動

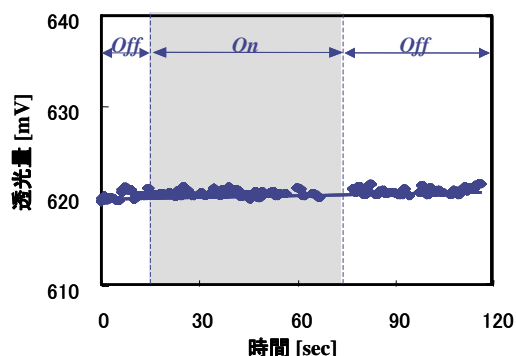


図7 液晶を固定化していないポリスチレンフィルムの透光量挙動

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

- ① 吉田 昌弘, “電場応答性の液晶マイクロカプセルによる芯物質の有限値コントロールと光学異性体の分離”, *粉体工学会誌*, 査読無, Vol. 50, No. 2, 2013, pp. 121-128
- ② 吉田 昌弘, 武井 孝行, “機能性マイクロカプセルの創製と応用”, *未来材料*, 査読無, Vol. 3, 2013, pp. 40-46
- ③ Takuma Yoshinaga, Takamasa Shigemitsu, Hiroto Nishimata, Yoshihiro Ozuno, Siro Kiyoyama, Koichiro Shiomori, Takayuki Takei, Masahiro Yoshida, “Evaluation of biomarkers for early detection of gastric cancer metastasis and recurrence using multiplex

antibody' s beads”, *Proceedings of 19th International Symposium on Microencapsulation*, 2013, P72

〔学会発表〕(計 1件)

- ① 菅原聡一郎, 吉田昌弘, 愛甲涼子, 大角義浩, 塩盛 弘一郎, 清山 史朗, “強誘電性液晶を認識部位として導入したミクロスフェアのアミノ酸誘導体のキラル分離能評価”, 化学工学会第77年会, L123, 2012年3月15日, 東京(工学院大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田昌弘 (YOSHIDA, Masahiro)
鹿兒島大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 50315397

(2) 研究分担者 (H23-24年度)

愛甲涼子 (AIKOU Ryoko)
鹿兒島大学・理工学研究科・教務職員
研究者番号: 50244265

(2) 研究分担者 (H25年度)

武井孝行 (TAKEI Takayuki)
鹿兒島大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 90468059