

水溶液を芯物質とするマイクロカプセルの製造

榎 一任・幡手 泰雄・橋口 哲史^{*1}・碓 醇^{*2}・中塩 文行^{*3}
(受理 昭和63年5月31日)

PREPARATION OF MICROCAPSULES CONTAINING WATER SOLUTION AS CORE MATERIAL

Kazutaka SAKAKI・Yasuo HATATE・Tetsushi HASHIGUCHI
Atsushi IKARI・Fumiyuki NAKASHIO

Microcapsules containing water solution as core material with cross-linked polystyrene shell were manufactured. The effect of operating conditions on the physical properties of the microcapsules was discussed. The following results were obtained;

- (1) Multi-nuclear microcapsules were obtained.
- (2) The average diameter of microcapsules depends on the rotational speeds, DBSNa concentrations, PVA concentrations and dispersion volume fractions.
- (3) Notable permeability of Ni^{2+} from the inside of microcapsules for first 30 minutes and negligible small permeability after that time were detected.

緒 言

マイクロカプセルとは、非常に小さな容器を意味する言葉であり、液体または固体を被覆材の膜で包んだ数 μm ～数百 μm 程度の粒子である。このマイクロカプセルには、芯物質あるいは核物質と呼ばれる中味を、外部の環境から保護する働きと、外部への放出速度を調節する働きがある。前者は、酵素等の高分子物質の漏れを防止したり、反応性の高い物質同士を隔離したりすることに利用できる。後者の働きは、芯物質が医薬品や農薬などの場合外部への放出速度を調節することに利用できる。マイクロカプセルの製造については、様々な方法が提案され、さらに応用例も増大している¹⁾²⁾³⁾。しかし、これらの研究には、マイクロカプセルの性質上つまりマイクロカプセルを作ること自体難しくまたその生成プロセスも複雑であることから、定

量的な考察はなされているが、定量的考察に欠ける場合が多い。そこで、本研究では、芯物質を水、外皮膜が架橋ポリスチレンのマイクロカプセルの製造における、種々の調製条件のマイクロカプセルの性状に及ぼす影響を検討した。

1. 実 験

1. 1 試薬及び精製法

スチレンは、市販の特級試薬を窒素気流中で一回減圧蒸留を行い使用した。ジビニルベンゼン (DVB) は、市販の一級試薬を窒素気流中で一回減圧蒸留を行い使用した。水は、イオン交換を二回行った蒸留水を窒素気流中で一回減圧蒸留を行い使用した。過酸化ラウロイル (LPO)、ポリビニルアルコール〔重合度500〕(PVA)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBSNa)、ソルビタンモノオレート (SPAN80) 及び塩化ニッケルは市販の試薬をそのまま使用した。

1. 2 装 置

W/O エマルションの生成は、ホモジナイザー (日

*1) 橋本化成工業(株)

*2) 鹿児島工業高等専門学校

*3) 九州大学工学部

本精機製作所(株)製)を用いた。(W/O)/W エマルションの生成及び重合過程は、Fig. 1 に示すような容積600mlの恒温ジャケット付きガラス製セパラブルフラスコの反応器を使用した。反応器下部は、生成ポリマーの付着を減少させる為に、丸底になっている。攪拌は、スクリー型二枚羽根を用いた。

1. 3 操作

Fig. 2 に実験操作のフローチャートを示す。ホモジナイザーの容器内に、所定量の過酸化ラウロイル(LPO), ジビニルベンゼン(DVB), SPAN80, スチレン(合成ゴム5wt%含有)を仕込み攪拌する。その中へ、徐々に水を注入し、W/O エマルションを調製した。この時、攪拌速度は1500rpmであり、水を注入し終わったときを0時間とし5分間攪拌した。このW/O エマルションを、ポリビニルアルコール(PVA)水溶液が入っている攪拌下の反応器に徐々に流し込み、(W/O)/W エマルションを調製した。この時も、注入し終わった時を0時間とし10分間攪拌を行った。その後、攪拌速度を250rpmにして、系内を十分に窒素置換し反応温度75℃で重合を行った。生成し

たマイクロカプセルを、光学顕微鏡を用いて写真撮影することにより粒径を測定した。又、芯及び連続相を同濃度の塩化ニッケル水溶液にして、マイクロカプセルを上記の手法により調製した。そのマイクロカプセルを、あらかじめ水を仕込んでおいた反応器中に投入した。投入した時を0時間とし、0.5, 1, 1.5, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 180, 300及び900分後に外水相をサンプルリングした。サンプル中のニッケルイオンの濃度を原子吸光度計を用いて測定することにより、マイクロカプセル中のニッケルイオンの流出の経時変化を求めた。

1. 4 条件

Table 1 に調製条件を示す。統一した調製条件は、W/O エマルション生成攪拌速度1500rpm, 開始剤濃度0.2mol/l, 水(内水相)に対するスチレンの体積比0.6, スチレンに対するジビニルベンゼンの体積比0.1, 反応時の攪拌速度250rpm, 反応温度75℃である。他の調製条件, a) (W/O)/W エマルション生成攪拌速度, b) SPAN 80濃度, c) PVA 濃度, d)分散相分率及び e) 外水相の界面活性剤〔ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBSNa)]濃度を变化させた。

2. 結果及び考察

Figs. 3, 4 に、今回製造した代表的なマイクロカ

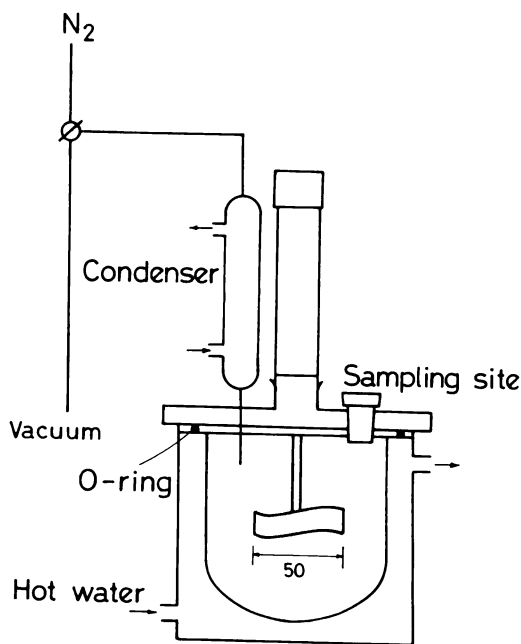


Fig. 1 Experimental apparatus

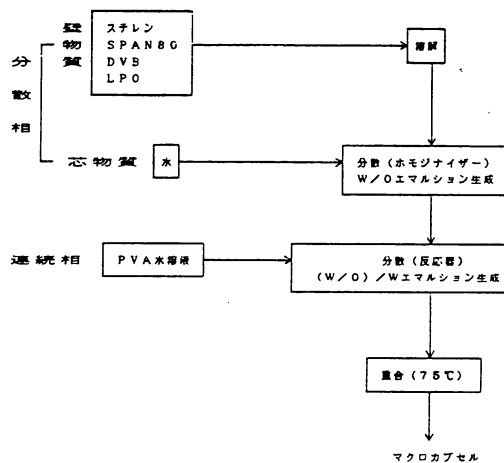


Fig. 2 Experimental operation

Table 1 Experimental conditions

Run No.	SPAN80 [wt%]	ψ_0 [-]	Rotational rate [min^{-1}]	PVA [wt%]	DBSNa [wt%]
118	3	0.1	400	3	—
115			250		
116	3	0.1	600	3	—
117			800		
119			1000		
120	5				
121	7	0.1	400	3	—
122	8				
123	3	0.1	400	3	0.1
124					0.2
125	3	0.1	400	1	—
126	3	0.1	400	0.5	—
127	3	0.2	400	3	—
128		0.05			

ψ_0 : dispersion volume fraction

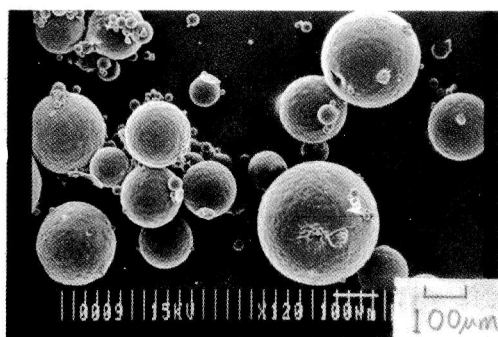


Fig. 3 Scanning electron microphotograph of microcapsules

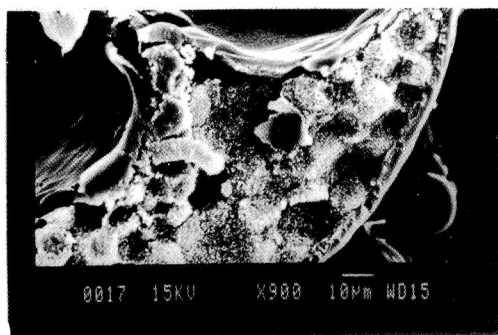


Fig. 4 Scanning electron microphotograph of cracked microcapsules

プセルの走査型電子顕微鏡写真を示す。

Fig. 4 は、マイクロカプセルの断面走査型電子顕微鏡写真であるが、この写真より多核構造になっていることがわかる。また、大きな核と小さな核が観察できるが、大きな核は (W/O)/W エマルション生成時に内水相の液滴 (小さな核) が凝集してできたものであろう。

2. 1 粒子径及び粒子径分布に及ぼす操作条件の影響

a) (W/O)/W エマルション生成時の攪拌速度の影響

Fig. 5 に、マイクロカプセルの平均径に及ぼす攪拌速度の影響をしめす。予想通り⁴⁾⁵⁾⁶⁾高回転になるにしたがい平均粒径は、小さくなり、攪拌速度は平均粒径に大きな影響を及ぼしている。なお、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子は考慮していないが、1000rpm では存在しており平均粒径はさらに小さくなると考えられる。また、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子は、マイクロカプセルでなくポリスチレン粒子であると予想される。

b) SPAN80 濃度の影響

Fig. 6 に、マイクロカプセル平均径に及ぼす SPAN80濃度の影響を示す。SPAN80の濃度を上げることにより、油相の粘度が高くなり平均径が大きく

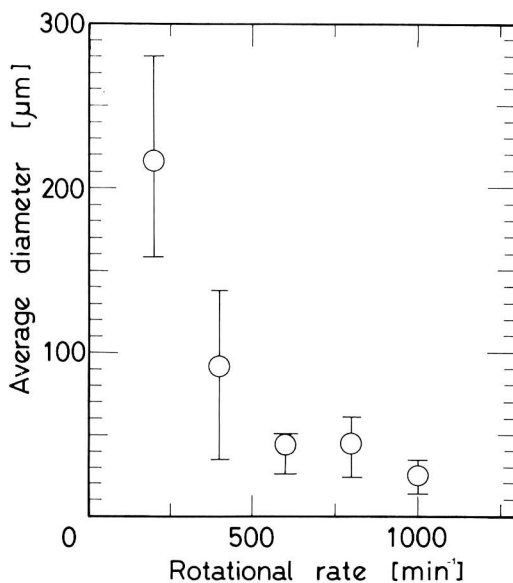


Fig. 5 Effect of rotational rate on average sizes of microcapsules

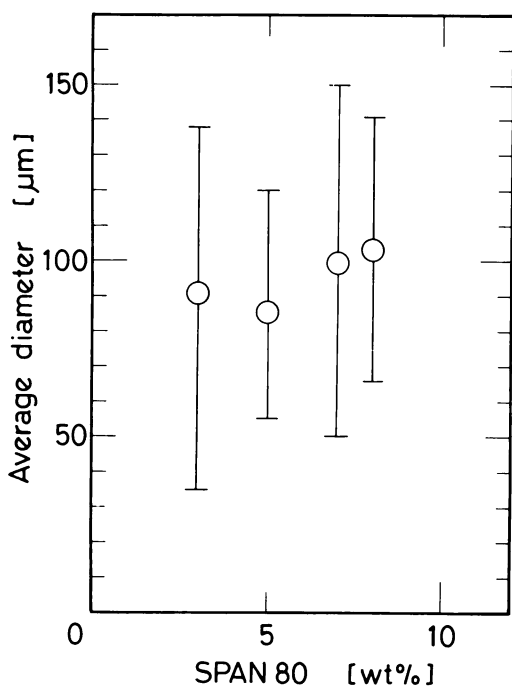


Fig. 6 Effect of SPAN 80 concentration on average sizes of microcapsules

なると思ったが、今回行った実験の濃度範囲では平均径に影響を及ぼしていない。また、分散相分率が低いために、変化がみられなかったのかもしれない。

c) DBSNa 濃度の影響

Fig. 7 に、マイクロカプセル平均径に及ぼす DBSNa 濃度の影響を示す。DBSNa を添加すると平均粒径が小さくなっている。これは、DBSNa を添加することによりマイクロカプセル同士が凝集するのが防がれたためであると思う。DBSNa の濃度が高くなるにしたがい、粒子径分布もシャープになっている。また、濃度が高いほど攪拌翼へのポリマーの付着も減少した。

d) PVA 濃度の影響

Fig. 8 に、マイクロカプセル平均径に及ぼす PVA 濃度の影響を示す。濃度が高くなるにしたがい、平均粒径はわずかではあるが小さくなった。濃度が高くなり、分散性が良くなったためであると思うが、今回行った範囲では、それほど影響を及ぼさないといえる。

e) 分散相分率の影響

Fig. 9 に、マイクロカプセル平均径に及ぼす分散相

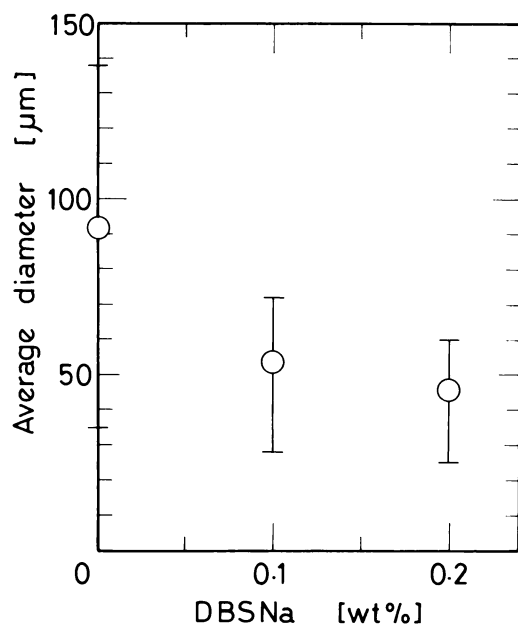


Fig. 7 Effect of DBSNa concentration on average sizes of microcapsules

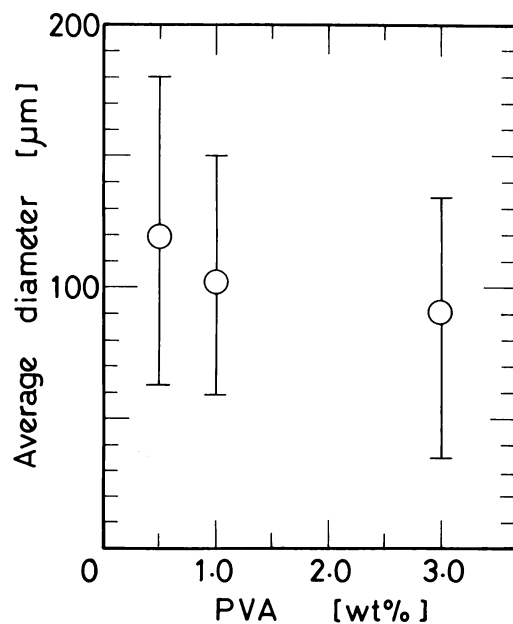


Fig. 8 Effect of PVA concentration on average sizes of microcapsules

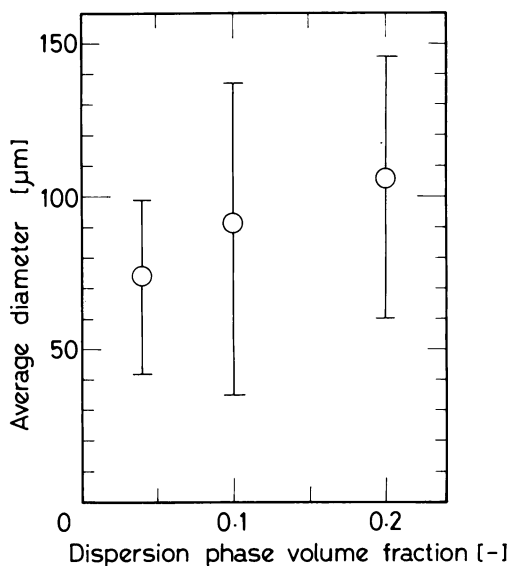


Fig. 9 Effect of dispersion volume fraction on average sizes of microcapsules

分率の影響を示す。この図より、分散相分率が高くなるほど、平均粒径が大きくなる傾向があることがわかる。また、分散相分率が0.5のときには、粒径分布が他に比べシャープになっている。なお、分散相分率が最も高い0.2の場合でも攪拌翼へのポリマーの付着量は、0.05及び0.1の場合と変化はなかった。

2. 2 マイクロカプセル中からのニッケルイオン流出の経時変化

Fig.10に、マイクロカプセル中からのニッケルイオン流出の経時変化を示す。この図より、マイクロカプセル投入後30分までは、外水相のニッケルイオン濃度の増加が顕著であるが、30分以後はニッケルイオン濃度増加はなだらかである。つまり、マイクロカプセルが多核構造であるため、30分までに最も外側の核からニッケルイオンの流出で、それ以後は内側の核からの流出であると考えられる。

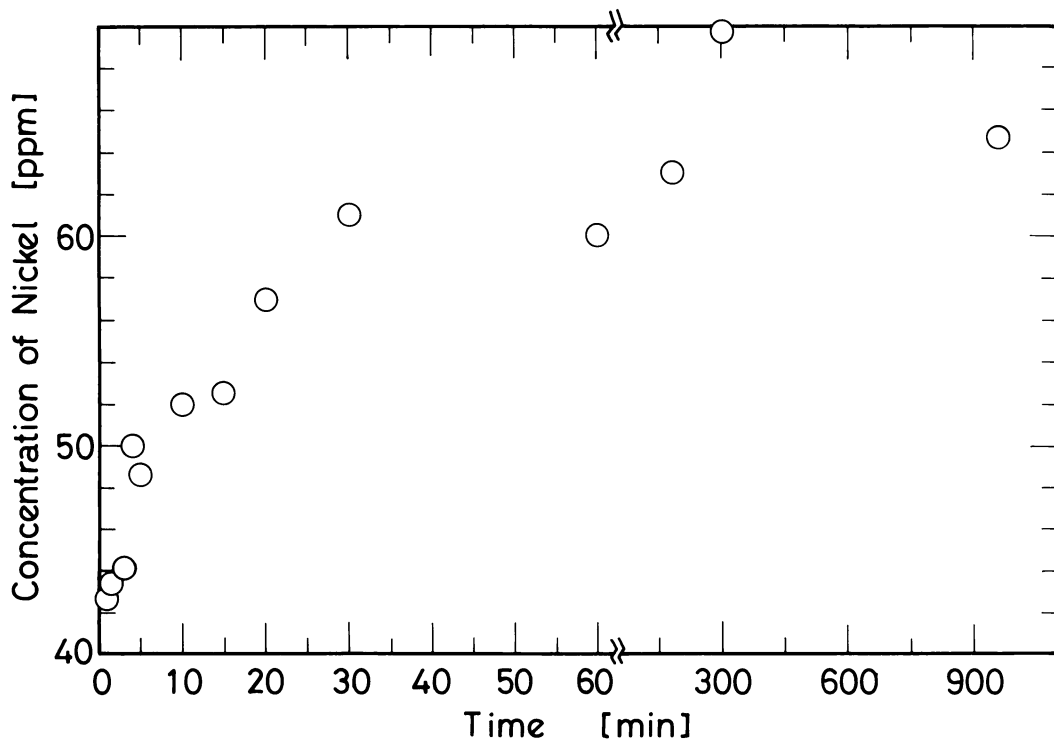


Fig. 10 Permeability rate of Nickel from the inside of microcapsules

結 言

本研究により、以下の結果が得られた。

- 1) 本研究の方法により調製したマイクロカプセルは、多核構造である。
- 2) 攪拌速度は、マイクロカプセル平均径に極めて大きな影響を及ぼす。
- 3) SPAN80濃度は、本研究で行った実験の濃度範囲においてはマイクロカプセルの平均径には、影響しない。
- 4) DBSNa の添加することにより、集魂が防止できるとともに添加量が増加するに従い、マイクロカプセルの平均径は小さくなり粒径分布もシャープになる。
- 5) PVA 濃度が高くなるに伴い、わずかではあるがマイクロカプセルの平均径は小さくなる。
- 6) 分散相分率が大きくなるに伴い、マイクロカプセルの平均径は大きくなる。

7) マイクロカプセルからのニッケルイオンの流出は、30分間は顕著であり、それ以後はわずかである。

文 献

- 1) M.H.Gutcho; "Microcapsules and Microencapsulation Techniques", Noyes Data Co. (1976)
- 2) 近藤 朝士; "マイクロカプセル", 日刊工業新聞社 (1970)
- 3) 近藤 保, 小石 真純; "新版マイクロカプセル—その製法・性質・応用", 三共出版 (1987)
- 4) Hatate, Y., H. Hamada, Y. Kurokawa, A. Ikari and F. Nakashio; Proc. of World Congr. III of Chem. Eng., 4, 510 (1986)
- 5) 幡手, 濱田, 永田, 今福; 化学工学, 51 (7), 519 (1987)
- 6) 幡手, 永田, 今福, 碓, 和田, 中塩; 化学工学協会第52年会講演要旨集 M314 (1987)