

複合膜マイクロカプセルの調製

幡手泰雄・上村芳三・坂元聡・岩間道夫
羽野忠*・河野恵宣**
(受理 平成3年5月31日)

PREPARATION OF COMPOUND MEMBRANE MICROCAPSULE

Yasuo HATATE, Yoshimitsu UEMURA,
Satoshi SAKAMOTO, Michio IWAMA,
Tadashi HANO*, Yoshinobu KAWANO**

Three kinds of microcapsules were prepared with three different methods, *i.e.* *in situ* polymerization of styrene, coaservation of gelatin/arabic gum and coaservation after *in situ* polymerization. They contained diphenyl as core material. The effects of shell properties on permeability were discussed.

The following results were obtained.

1. For microcapsules manufactured by *in situ* polymerization, the permeability coefficient of diphenyl decreased with increasing styrene concentration of shell material.
2. Permeability coefficients of three kinds of microcapsules decreased in the following order. coaservation > *in situ* polymerization > coaservation after *in situ* polymerization
3. No significant difference for activation energy of permeability coefficient was found among three kinds of microcapsules.

1. 緒 言

マイクロカプセルは、直径数 μm から数百 μm の微小な容器であり、芯物質は、マイクロカプセル壁により外部環境から保護・隔離されている。従って、芯物質が外部に放出される時期、場所及び速度は、カプセル壁の材質や厚みにより制御されうる。このような特性を持つことから、マイクロカプセルは、各種産業においてその応用範囲をますます広げつつある。

本研究においては、(1) *in situ* 重合法により芯物質がジフェニル、外被膜が架橋ポリスチレンであるマイクロカプセル、(2) コアセルベーション法により芯物質がジフェニル、外被膜が架橋ゼラチン/アラビアゴムであるマイクロカプセル、(3) *in situ* 重合後、コアセルベーションを行うことにより複合膜マイクロカプセルを調製した。こうして調製した各種マイクロカプセルからのジフェニルの徐放をn-ブタノール中で測定し、膜特性が徐放性に及ぼす影響を検討した。

2. 実 験

2. 1 マイクロカプセルの調製

*in situ*重合法による、芯物質がジフェニル、外被膜が架橋ポリスチレンであるマイクロカプセルの調製

O/Wエマルジョンの生成は、ホモジナイザー（日本精機製作所(株)製、モデルDX-8）を用いた。O/Wエマルジョン調製後の重合実験は、Fig. 1の実験装置により行った。反応器としては、容積800mlの保温ジャケット付きガラス製セパラブルフラスコを用いた。攪拌はスクリュウ型2枚羽根を用いて行った。ホモジナイザーに75℃に保った2wt%アラビアゴム（分散安定剤）水溶液450mlを連続相として用意した。分散相として融解したジフェニル（芯物質）中にスチレン、ジビニルベンゼン（架橋剤）及び過酸化ベンゾイル（重合開始剤）を加えたもの（合計50ml）を用意した。連続相に分散相を加えると同時に1300rpmで10秒間液滴調製を行った。調製した液滴を重合反応器に移し、

* : 大分大学工学部化学環境工学科

** : 宮崎大学工学部工業化学科

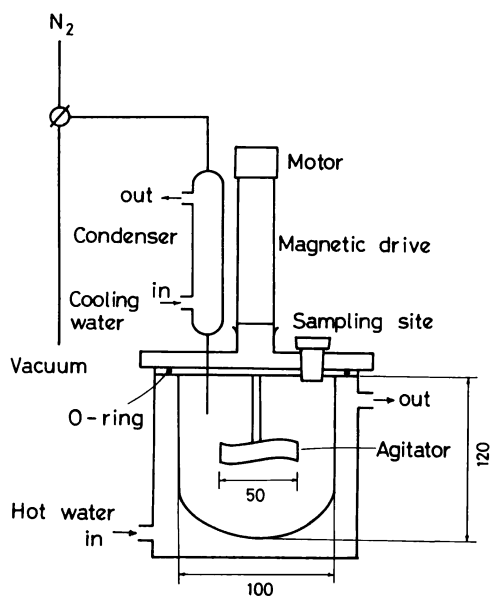
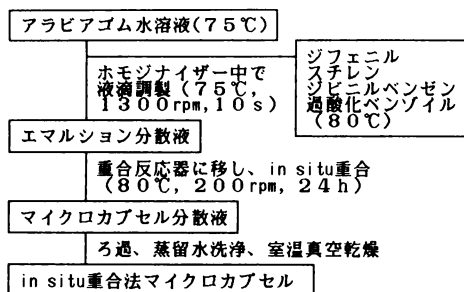


Fig. 1 実験装置

反応器内を十分空素置換した後、反応温度80℃、攪拌速度200rpmで24時間重合を行った。重合反応終了後、ろ過、洗浄（蒸留水）及び室温真空乾燥を行ってマイクロカプセルを得た。調製手順及び実験条件をFig. 2, Table 1に示す。

Fig. 2 *in situ* 重合法マイクロカプセルの調製Table 1 *in situ* 重合法の実験条件

| Run No. | スチレン濃度 [mol/l] |
|---------|----------------|
| S-11 | 2.0 |
| S-12 | 4.0 |
| S-13 | 6.0 |

コアセルベーション法による芯物質がジフェニル、外被膜が架橋ゼラチン/アラビアゴムであるマイクロカプセルの調製

連続相として75℃に保ったゼラチン水溶液125mlを、分散相として融解したジフェニル9gを用意し、反応器中300rpm攪拌下連続相に分散相を加えた。さらに75℃のアラビアゴム水溶液125mlを加えた。反応温度75℃、攪拌速度300rpmの条件下で10wt%酢酸でpHを4に調製し、コアセルベーションを起こさせた。その後、5℃まで冷却すると共に30wt%ホルマリン1mlを加え、さらに10wt%水酸化ナトリウム水溶液によりpHを9に調製した。50℃に昇温し、1時間攪拌を続けることにより、コアセルベーション膜を架橋させた。反応終了後、ろ過、洗浄（蒸留水）及び室温真空乾燥を行ってコアセルベーション膜マイクロカプセルを得た。調製手順及び実験条件をFig. 3, Table 2に示す。

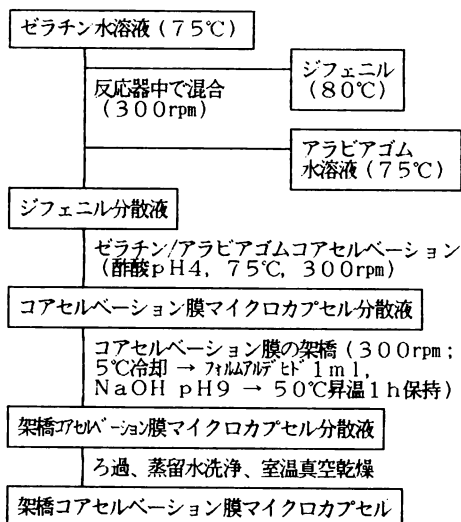


Fig. 3 コアセルベーション法マイクロカプセルの調製

Table 2 コアセルベーション法の実験条件

| Run No. | ゼラチン [wt%] | アラビアゴム [wt%] | 繰返し回数 |
|---------|------------|--------------|-------|
| S-23 | 0.1 | 0.1 | 1 |
| S-24 | 0.5 | 0.5 | 1 |
| S-26 | 0.5 | 0.5 | 4 |

in situ 重合法及びコアセルベーション法併用による複合膜マイクロカプセルの調製

40℃に保った1 wt%ゼラチン水溶液に攪拌下(200rpm) *in situ* 重合法で得たマイクロカプセル9g (S-12)を分散させ、さらに1 wt%アラビアゴム水

溶液125mlを加えた。以下前述のコアセルベーション法と同様の操作を行い、複合膜マイクロカプセルを得た。

2. 2 徐放実験

生成マイクロカプセル1gを精秤し、所定の温度下でガラス製セパラブルフラスコ中の600mlのn-ブタノール中に分散させた(200rpm)。実験開始後、一定時間おきに約1mlの試料液を採取し、分光光度計により吸光度を測定し、各時間の濃度とした。こうして得た濃度対時間のデータより、透過係数を式(1)より算出した。

$$\ln \frac{C_{B\infty} - C_B}{C_{B\infty} - C_{B0}} = -\frac{k_p}{\epsilon} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot t \quad (1)$$

3. 実験結果と考察

Fig. 4に *in situ* 重合法マイクロカプセルの平均粒径に及ぼすモノマー濃度の影響を示す。粒径分布の標準偏差をΦで示す。図から、モノマー濃度は生成マイクロカプセルの平均粒径にほとんど影響を及ぼさないことが分かる。またその平均粒径は45-65μmの範

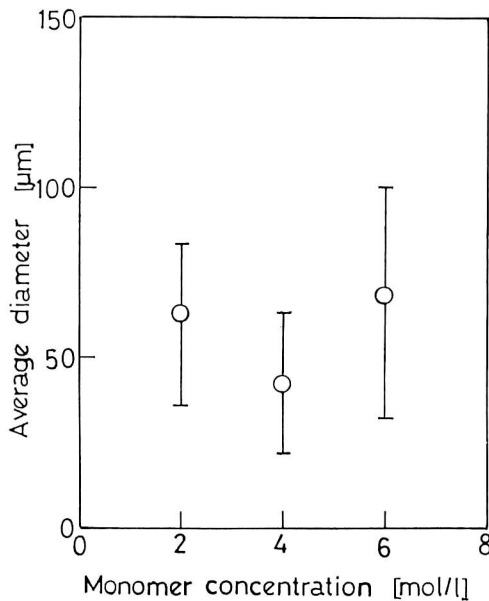


Fig. 4 マイクロカプセルの平均径

囲である。スチレンモノマー濃度4.0mol/l (S-12)のSEM写真をFig. 5に示す。コアセルベーション法マイクロカプセルについては、4回繰り返したS-26 (Fig. 6)が、徐放実験に耐えられる膜を持つ

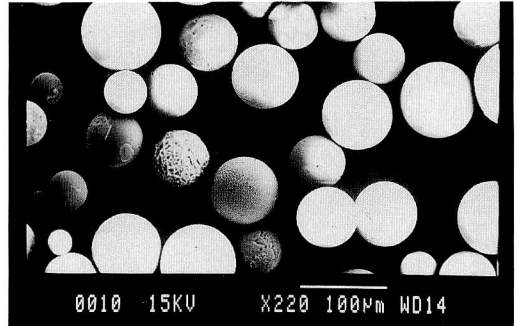


Fig. 5 *in situ* 重合法マイクロカプセル (S-12) の走査型電子顕微鏡写真

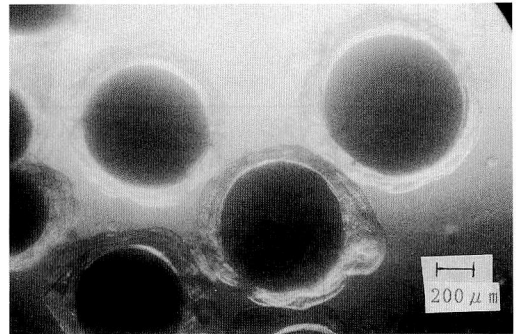


Fig. 6 コアセルベーション法マイクロカプセル (S-26) の顕微鏡写真

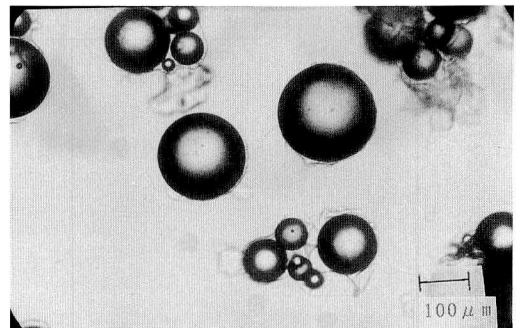


Fig. 7 複合膜マイクロカプセル(S-25)の顕微鏡写真

ていた。不透明な球形の芯がジフェニル、周囲の透明な層がコアセルベーション膜である。Fig. 7には複合膜マイクロカプセルの顕微鏡写真を示す。不透明な

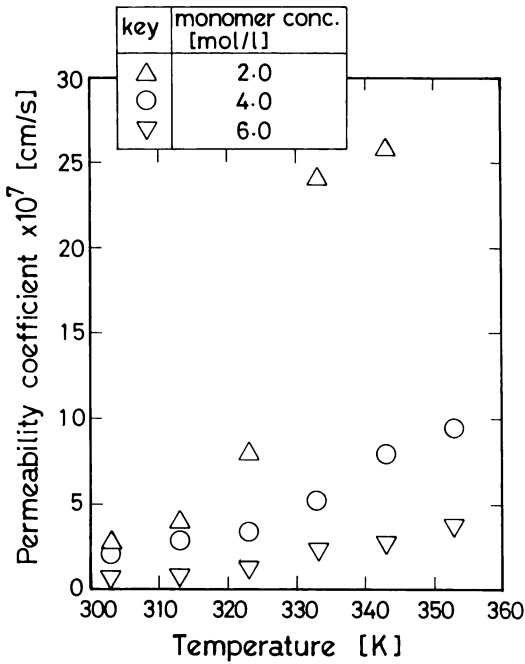


Fig. 8 透過係数に及ぼすスチレン濃度の影響

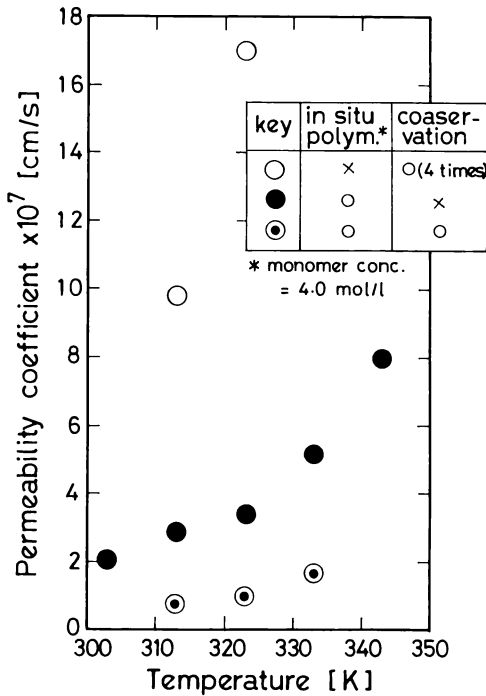


Fig. 9 各種調製法マイクロカプセルの透過係数比較

球形の芯が *in situ* 重合法マイクロカプセル, 周囲の透明な層がコアセルベーション膜である。

Fig. 8 及び Fig. 9 に透過係数に関する実験結果を示す。Fig. 8 より, *in situ* 重合法マイクロカプセルは, モノマー濃度が小さいほど大きな透過係数を示すことがわかる。Fig. 9 より, *in situ* 重合法マイクロカプセルをコアセルベーション膜で複合化すると透過係数は, 1/3程度まで小さくなるのがわかる。また, コアセルベーション被膜のみからなるマイクロカプセルは, *in situ* 重合法によって得られたものより1オーダー大きな透過係数を示した。

Fig.10に, 本研究において調製されたマイクロカプセルの透過係数のアレニウスプロットを示す。マイクロカプセルの調製法の違いによる活性化エネルギーに顕著な差はみられなかった。

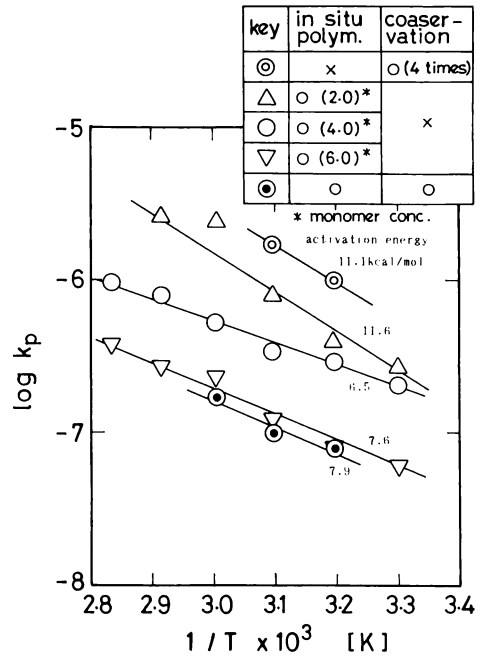


Fig. 10 各種調製法マイクロカプセルの透過係数のアレニウスプロット

4. 結論

in situ 重合法, コアセルベーション法, *in situ* 重合後コアセルベーション法により, ジフェニルを芯物質とするマイクロカプセルを調製し, 膜特性による芯物質放出速度の温度依存性を検討し, 以下の結果を得

た。

1. *in situ* 重合法によるマイクロカプセルに関しては、膜原料であるスチレン濃度の増加に伴いジフェニルの透過係数が減少した。一方、マイクロカプセルの平均径は、スチレン濃度の影響を受けなかった。

2. 異なったマイクロカプセル化法を用いた場合、透過係数は以下のような序列を示した。

コアセルベーション法 > *in situ* 重合法 > *in situ* 重合後コアセルベーション法 (*in situ* 重合単独の1/3)

3. 透過係数の活性化エネルギーは、マイクロカプセル化法間で有意の差を示さず、7-12kcal/molであった。

Nomenclature

C_B : concentration at $t=t$ [-]
 C_{B0} : concentration at $t=0$ [-]

$C_{B\infty}$: concentration at $t=24hr$ [-]
 C_{p0} : concentration of saturated solution [mol/l]
 d_p : droplet diameter [cm]
 k_p : permeability coefficient [cm/s]
 t : time [s]
 ϵ : volume fraction of diphenyl dispersion phase [-]

文 献

- 1) 幡手, 笠松, 上村, 中塩, 河野: 化学工学会徳島大会講演要旨集, CII(1989).
- 2) 幡手, 坂元, 笠松, 上村, 羽野, 河野: 化学工学会大分大会講演要旨集, A218(1990).