



アルギン酸ゲル包括 in  
situ重合法による抽出剤内包カプセルの調製

メタデータ	言語: jpn 出版者: 化学工学会 公開日: 2012-05-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 塩盛, 弘一郎, 佐伯, 勝之, 清山, 史朗, 吉田, 昌弘, 幡手, 泰雄, Saeki, Katsuyuki メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/3711">http://hdl.handle.net/10458/3711</a>

# アルギン酸ゲル包括 *in situ* 重合法による 抽出剤内包カプセルの調製

塩盛弘一郎<sup>1</sup>、佐伯勝之<sup>1</sup>、清山史朗<sup>2</sup>、吉田昌弘<sup>3</sup>、幡手泰雄<sup>3</sup>

## キーワード

マイクロカプセル、ゲル包括、抽出剤、*in situ* 重合、アルギン酸

## 要旨

芯物質にトリ-*n*-オクチルアミン (TOA)、壁物質にスチレンおよびジビニルベンゼンを用い、アルギン酸ゲル包括技術を用いて有機相液滴をゲルに包括固定化した状態で *in situ* 重合を行いミリサイズの抽出剤内包マイクロカプセルを調製した。有機相の TOA 濃度、モノマー濃度およびトルエン濃度などの調製条件がカプセルの構造と抽出剤の内包特性におよぼす影響を明らかにした。カプセルへの TOA 内包量は有機相中の TOA 濃度の増加に伴い増加したが、仕込み濃度が 60% 以上になるとカプセル強度が低下し、TOA が漏洩し内包量が低下した。調製したマイクロカプセルを用いて、酢酸の抽出が可能であった。有機相中にトルエンを添加することにより、カプセルへの酢酸の初期抽出速度は高くなった。

## 1. 緒言

マイクロカプセルは、液体や固体などを封じ込めた直径が 1 $\mu$ m~1mm 程度の微小の容器であり、容器内部の物質(芯物質)と容器自身である膜(骨格物質)の総称である<sup>1-3)</sup>。マイクロカプセルは、芯物質及び骨格物質を選択することで様々な機能を付与することが可能である。機能としては、①芯物質の徐放制御、②外部環境からの芯物質保護、③反応性物質の隔離、④毒性の軽減、⑤液体の固体化、⑥臭気や味のマスキング等があげられ、その技術は高機能農薬や医薬品、化粧品、食品、水産業など幅広い分野で研究されている<sup>1-3)</sup>。最近

の応用例として、農薬を内包したマイクロカプセルが開発された<sup>4-8)</sup>。これは、農薬を内包することによって、風雨など環境に影響されず安定した薬効を発揮でき、また、徐放速度を制御することで、散布回数および散布量の低減が可能となり、環境負荷や試料量削減において有効であると期待されている。

また、金属類の抽出剤を内包したマイクロカプセルを調製し、パラジウム(II)や白金(IV)等の貴金属の抽出媒体に用いる研究も行われている<sup>9-11)</sup>。この方法は、従来の溶媒抽出法と比較すると、溶媒使用量の低減でき、また、抽出剤をカプセルに固定化しているため溶媒抽出法で問題になる相分離が容易になるなどの優位点を有する。しかし、空気中へのマイクロカプセルの飛散による人体や環境への影響、カプセルの凝集による配管の閉塞、および微細な粉体の取り扱い難さなどの問題が懸念される。そこで、抽出剤内包マイクロカプセルをイオン交換樹脂とほぼ同じ mm サイズで調製できれば、溶媒抽出法の利点を生かした新しい分離技術を構築できると考えられる。しかしながら、従来のエマ

### 著者連絡先

1 宮崎大学工学部物質環境化学科, 〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1, E-mail: shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp

2 都城工業高等専門学校, 〒889-2192 宮崎県都城市吉尾町 1-1

3 鹿児島大学工学部応用化学工学科, 〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

ルションを用いる *in situ* 重合法では、mm サイズの有機相液滴を安定に保つことが出来ないため mm サイズのマイクロカプセルを調製できない。そこで、本研究ではアルギン酸を用いたゲル包括技術を用い、芯物質として第三級アミンのトリ-*n*-オクチルアミン(TOA)と壁物質のモノマーを溶解した有機相をアルギン酸カルシウムゲルで包括固定化し、その後、*in situ* 重合を行うことにより mm サイズの TOA 内包マイクロカプセルを調製した。調製条件が TOA 内包マイクロカプセルの構造および TOA の内包特性におよぼす影響を明らかにした。また、調製した TOA マイクロカプセルを用いて酢酸の抽出を行い、抽出特性を明らかにした。

## 2. 実験

### 2.1 アルギン酸ゲル包括マイクロカプセルの調製

アルギン酸ゲル包括 *in situ* 重合による TOA 内包マイクロカプセルの調製フローを図 1 に示す。スチレン、ジビニルベンゼン(DVB), 2,2'-アゾビス (2,4ジメチルバレロニトリル (ADV), TOA およびトルエンの混合溶液を有機相とした。10 wt%の塩化カルシウム水溶液を外水相とした。有機相はガラス製の同軸二重管ノズルを用いて 1.0 wt%のアルギン酸ナトリウム水溶液に包括し、外水相に滴下した(図2)。その後、有機相滴を包括したアルギン酸ゲル粒子を回収し、蒸留水に再び分散させ丸底型重合反応器中で 160 rpm で攪拌しながら 333 K で 20 時間 *in situ* 重合を行った。マイクロカプセル調製後、カプセル外壁に付着するアルギン酸ゲルの除去を行った。0.10 mol/l の  $K_2HPO_4$ - $KH_2PO_4$  緩衝液(pH 7.0)にマイクロカプセルを入れ数時間振蕩させて、カプセル外壁に付着しているアルギン酸カルシウムゲルを除去した。その後、マイクロカプセルをろ過採取し、自然乾燥した。

### 2.2 測定

マイクロカプセルの観察は、エタノールに浸漬し TOA を除去後、減圧乾燥を行い、走査型電子顕微鏡(日立 S-4100M)で観察した。カプセル粒子径は、撮影した SEM 写真から Digital Scale 1.0J を用いて直接測定した。

### 2.3 マイクロカプセル中の TOA 量の測定

マイクロカプセル中の TOA を一定体積のエタノール中に浸漬しカプセル内の TOA をエタノールに抽出した。エタノール中の TOA 濃度はブロムクレゾールグリーン

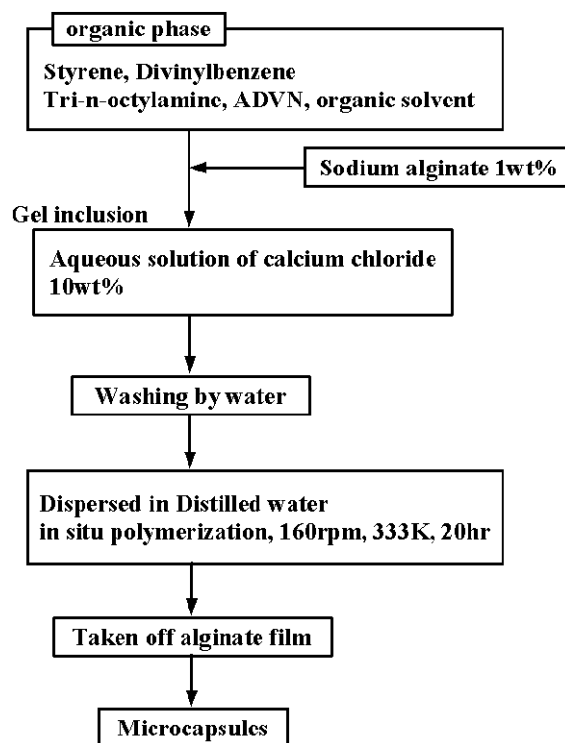


図1 ゲル包括 *in situ* 重合法によるマイクロカプセルの調製フロー

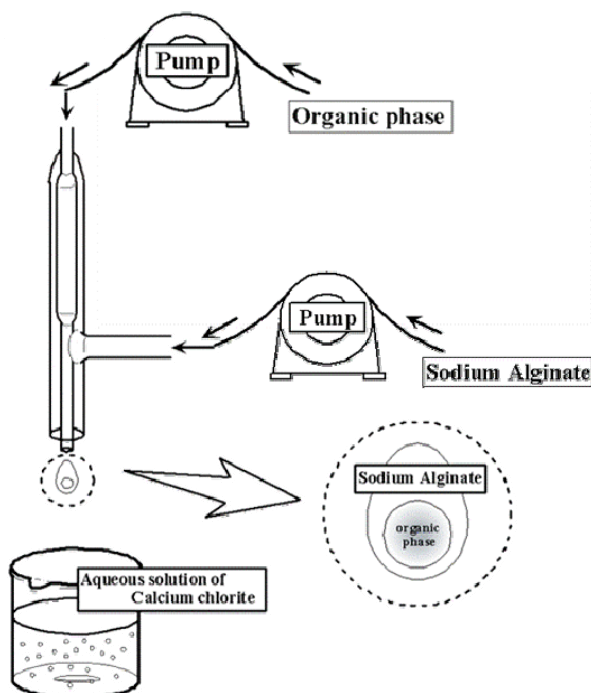


図2 ゲル包括法の概略

を指示薬として 0.1N塩酸による中和滴定により求め、マイクロカプセルの単位質量あたりの TOA 内包量  $E$  を、次式より求めた。

$$E = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl} \times M_{TOA} \times V_{Eth}}{V_{Eth} \times V_{cap}} \quad [g_{-TOA} / g_{-MC}]$$

## 2.4 TOA 内包マイクロカプセルによる酢酸の抽出

所定量の酢酸水溶液にマイクロカプセルを所定量加え、振蕩させた。所定時間毎に所定量の水相を採取し、残存している酢酸濃度をフェノールフタレインを指示薬とした NaOH 水溶液による中和滴定により測定した。また、抽出会合体種を推定するために、アミンに対する酸の抽出付加数  $Z$  を次式より求めた。

$$Z = (C_{CH_3COOH,aq,0} - C_{CH_3COOH,aq}) \cdot V / (C_{B,MC,0} \cdot W)$$

## 3. 結果及び考察

### 3.1 アルギン酸カルシウム膜の除去

調製したマイクロカプセルは、調製条件により変化するが 2mm 前後の粒径であった。カプセルをそのまま乾燥させると表面に大きな亀裂が形成された。これは、マイクロカプセル表面に付着するアルギン酸カルシウムの膜が、乾燥して収縮するため亀裂が形成されたと考えられた。そこで、以下のようにアルギン酸カルシウム膜の除去を行った。

マイクロカプセルの重合終了後、調製したマイクロカプセルを 1.0mol/l の  $K_2HPO_4$ - $KH_2PO_4$  緩衝液中で数時間振蕩させた。アルギン酸カルシウム膜の除去処理を行っていないマイクロカプセルの表面には、薄い膜が形成されていたが、アルギン酸カルシウム膜の除去処理を行ったものに薄膜は確認されなかった。アルギン酸カルシウムを除去することにより乾燥後カプセル表面に亀裂は生成しなくなった。これより、マイクロカプセル表面に付着するアルギン酸カルシウム膜は、マイクロカプセル調製後 1.0 mol/l の  $K_2HPO_4$ - $KH_2PO_4$  緩衝液中で数時間振蕩させることで完全に除去できることがわかった。

### 3.2 抽出剤濃度の影響

有機相中の TOA 濃度 ( $C_{TOA}$ ) を変化させてマイクロカプセルを調製した。それぞれの調製条件で調製し、アルギン酸カルシウム膜の除去処理を行っていない状態のマイクロカプセルの SEM 写真を **図3** に示す。

マイクロカプセルの表面には収縮したアルギン酸カルシウムの膜が確認された。 $C_{TOA}=0\text{wt}\% \sim 30\text{wt}\%$  で調

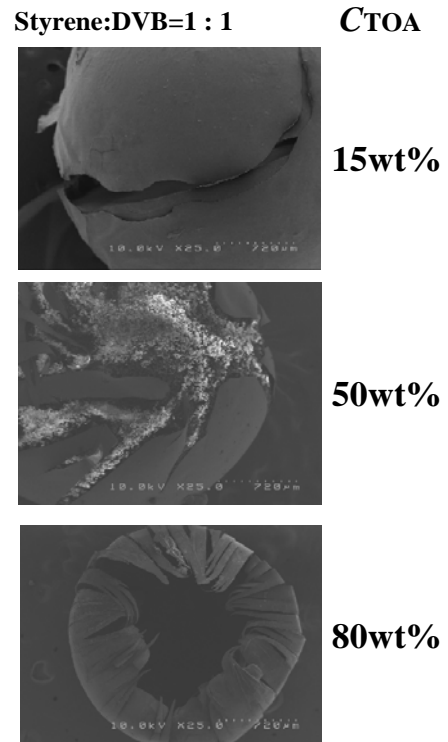


図3  $C_{TOA}$  を変化させたときのマイクロカプセルの SEM 写真

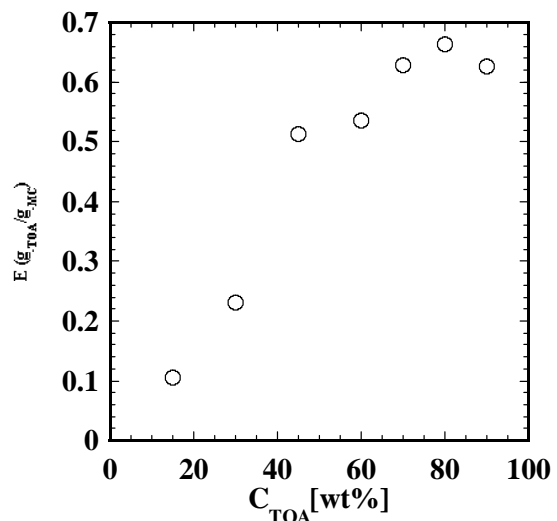


図4 TOA 内包率,  $E$  におよぼす  $C_{TOA}$  の影響

製したマイクロカプセルは、表面は滑らかで、内部はスチレン-DVBの共重合体が空隙が無く密に充填した構造であった。また、 $C_{TOA}=45\text{wt}\% \sim 60\text{wt}\%$ で調製したマイクロカプセルは、アルギン酸カルシウムの膜内部に無数の微細な共重合粒子が凝集した構造をしており、空隙も多くカプセル強度も弱かった。そのため、アルギン酸の膜が破れるとともに、容易にマイクロカプセルが崩壊しTOAの漏洩が起こった。さらに、 $C_{TOA}$ を増加させて調製したマイクロカプセル( $C_{TOA}=70\text{wt}\% \sim 90\text{wt}\%$ )は、内部に大きな中空がありカプセル強度が非常に弱く、マイクロカプセル中のTOAの漏洩が激しかった。これは、壁物質量が極端に低いために有機相界面での膜形成が不完全となり、アルギン酸カルシウムの膜が破れるとともにTOAの漏出が起こったと考えられる。

調製したマイクロカプセルのTOAの内包量( $E$ )を測定し、調製したマイクロカプセル1g中に含まれるTOA量を有機相中のTOAの仕込み濃度に対してプロットしたものを図4に示す。 $E$ は $C_{TOA}$ の増加に伴って直線的に増加した。また、マイクロカプセル外部への漏出が確認された条件で調製したカプセルの $E$ は、有機相中のTOA仕込み量より推定される $E$ より小さくなった。これは、カプセル強度が低く、カプセル内部のTOAが漏洩したためである。

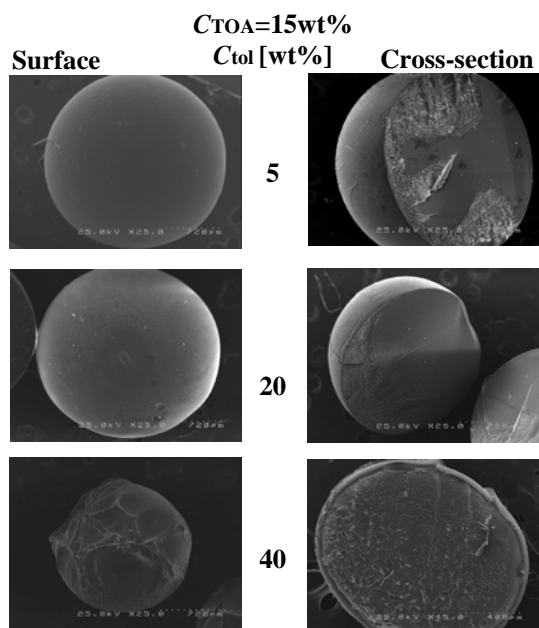


図5  $C_{tol}$ を変化させて調製したマイクロカプセルのSEM写真

### 3.3 有機相に添加したトルエン濃度の影響

有機相中にトルエンを添加してマイクロカプセルを調製した。 $C_{TOA}=15\text{wt}\%$ でトルエン濃度( $C_{tol}$ )を変化させてカプセルを調製し、アルギン酸カルシウム膜を除去したマイクロカプセルのSEM写真を図5に示す。有機相にトルエンを添加して調製したマイクロカプセルの粒子径は、 $C_{tol}$ が増加するに従い減少した(図6)。 $C_{tol}=40\text{wt}\%$ として調製したマイクロカプセルは、表面に

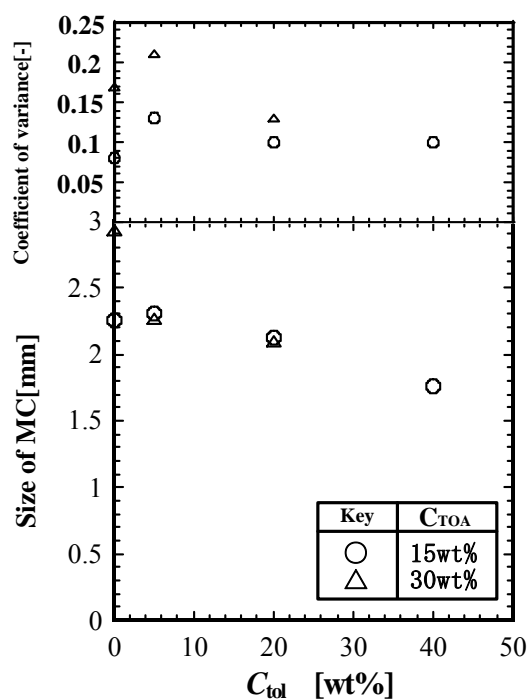


図6 カプセル粒径におよぼす  $C_{tol}$ の影響

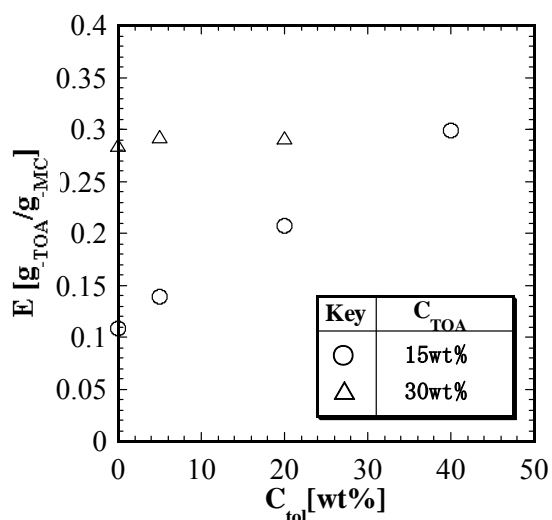


図7  $E$ に及ぼす  $C_{tol}$ の影響

しわのような凹凸が観察された。また内部は、細孔や空隙が見られ断面に粒子状のものが見られるようになった。これは、マイクロカプセルの調製時にトルエンの蒸発に伴って有機相体積の減少が起こるため、マイクロカプセルの粒子径が減少したためと考えられる。また、このトルエンの蒸発に伴いカプセル壁に細孔が形成されると考えられる<sup>12)</sup>。

$C_{TOA}=15wt\%$ で調製したマイクロカプセルの  $E$  は  $C_{tol}$  の増加に伴い増加した (図7)。 $C_{tol}$  が増加すると、有機相中の壁物質濃度の重量割合も低くなり、カプセル調製過程で有機相中のトルエンが蒸発するため、得られたマイクロカプセルの単位重量あたりに含まれる TOA 量が高くなるため、 $E$  は増加したと考えられる。一方、 $C_{TOA}=30wt\%$ では、 $C_{tol}$ に関わらず約  $0.3g_{TOA}/g_{MC}$ と一定であった。トルエン濃度が  $20wt\%$ までしか高められなかったため、トルエン蒸発後のカプセル中の TOA の割合がそれほど高くなっていないことと、トルエンが完全に蒸発しておらず、カプセル内部に残ったためと考えられる。

### 3.4 TOA 内包マイクロカプセルによる酢酸の抽出挙動

マイクロカプセル単位重量あたりの酢酸抽出量と抽出時間の関係をプロットしたものを図8に示す。時間の経過と共に、マイクロカプセルに抽出された酢酸量は増加し、約6時間で抽出される酢酸量は一定となった。約6時間で抽出平衡に達したと考えられる。有機

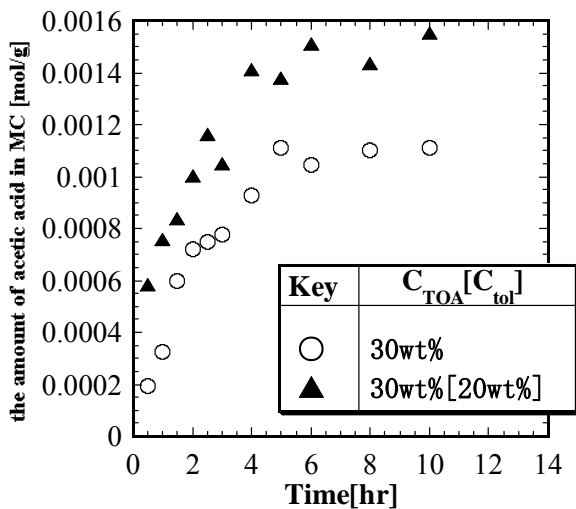


図8 抽出時間と酢酸抽出量の関係

相中にトルエンを添加して調製したマイクロカプセルへの酢酸抽出量は、トルエンを添加しなかったものより高く、抽出速度も大きくなった。トルエンを添加することにより、カプセル調製過程でトルエンが蒸発し細孔を形成するために抽出が起りやすくなったためと考えられる<sup>12)</sup>。マイクロカプセル粒径が  $2.0mm$  前後と大きいにもかかわらず、比較的早く平衡に達していることがわかる。TOA 内包マイクロカプセルによる塩酸溶液からのパラジウムイオンの抽出では、カプセル粒径が大きくなると抽出速度が急激に低下した<sup>11)</sup>。パラジウムの抽出結果と比較して、本研究のミリサイズカプセルによる酢酸の抽出速度はカプセル粒径に比べて抽出速度が速いと考えられる。パラジウムの抽出では、生成した抽出錯体のカプセル内の拡散が律速であると示唆されている<sup>11)</sup>。本研究のミリサイズ TOA マイクロカプセルによる酢酸の抽出は、抽出錯体のカプセル内の拡散が律速過程ではないと考えられるが、抽出錯体の界面特性を含め詳細な抽出速度機構をさらに検討する必要がある。

酢酸初濃度を変化させて TOA 内包マイクロカプセルによる酢酸抽出を行った場合の酢酸濃度 ( $C_{A,aq}$ ) と抽出平衡に達した場合の酢酸の抽出量をプロットしたものを図9に示す。酢酸初濃度が高くなるに従いマイクロカプセルに抽出される酢酸量は増加し、カプセル内の TOA 濃度が高いほど酢酸量は高くなった。また、カプセル内の TOA 濃度が同じであれば添加したトルエン量によらず同じ酢酸抽出量となった。

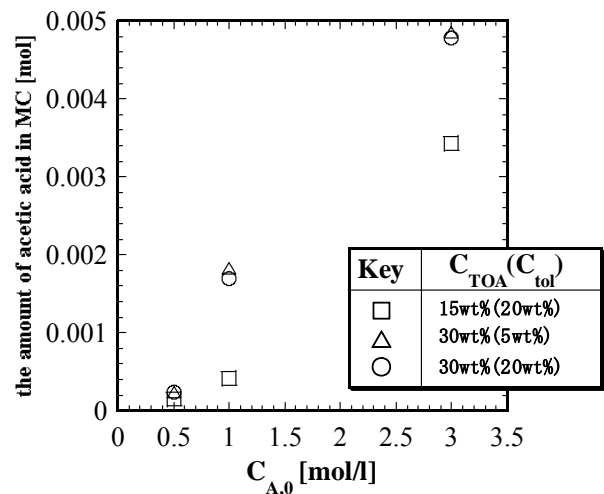


図9 酢酸初濃度と酢酸抽出量の関係

マイクロカプセル内の TOA 1 分子に対する酢酸の会合数  $Z$  を求め、酢酸初濃度に対してプロットしたものを図 10 に示す。 $Z$  は、酢酸初濃度の増加とともに高くなり、1 より大きくなり 6 に近づいた。また、いずれの TOA 濃度においてもほぼ同じ曲線上にプロットされた。これは、溶媒抽出における酢酸の抽出結果と同じ傾向を示しており<sup>13)</sup>、マイクロカプセル内に内包された TOA は、溶媒抽出と同じ抽出特性であることがわかる。

#### 4 結言

アルギン酸ゲル包括法と *in situ* 重合法により TOA を内包したミリサイズのマイクロカプセルを調製した。本法により 2mm 前後のマイクロカプセルの調製が可能であった。TOA の仕込み濃度が 30wt% 程度までがカプセル強度が高く、TOA の内包効率も高かった。TOA 内包マイクロカプセルにより酢酸を抽出することができた。抽出速度は、大きな粒径にかかわらず比較的早く、トルエンを添加することにより抽出速度は速くなった。カプセルに内包された TOA の酢酸の抽出挙動は、溶媒抽出の場合とほぼ同じであることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 小石真純, 江藤桂, 日暮 久乃: “造る+使うマイクロカプセル”, 工業調査会, (2005)

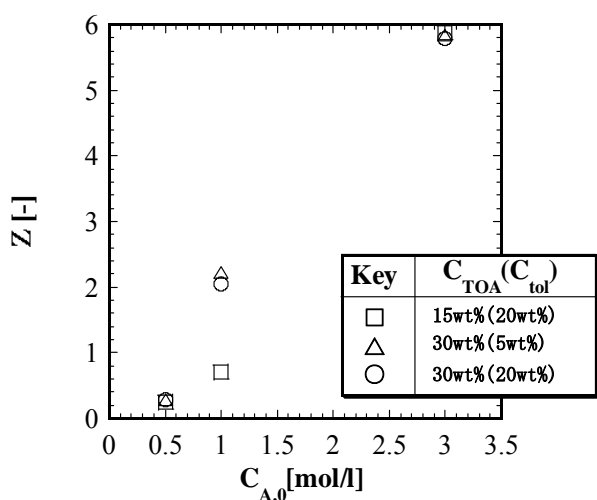


図 10 酢酸初濃度と  $Z$  の関係

- 2) 近藤保: “マイクロカプセル—その機能と応用”, 日本規格協会 (1991)
- 3) 近藤保, 小石真純: “マイクロカプセル—その製法・性質・応用”, 三共出版 (1984)
- 4) Takei, T., M. Yoshida, K. Yanagi, Y. Hatate, K. Shiomori, S. Kiyoyama, *TE-IBA Lett. Batt., New Tech. Medic.*, **1**, 56-59 (2008)
- 5) Takei, T., M. Yoshida, Y. Hatate, K. Shiomori, S. Kiyoyama, T. Tsutsui, K. Mizuta, *J. Polym. Sci.*, **109**, 763-766 (2008)
- 6) Takei T., M. Yoshida, M. Hayashi, Y. Hatate, K. Shiomori, S. Kiyoyama, *ITE Lett. Batt., New Tech. Medic.*, **8**, 725-728 (2007)
- 7) Shiomori, K., M. Yoshida, S. Kiyoyama, Y. Hatate, H. Yoshizawa, *Proc. the 4th World Congress on Emulsions*, 2.5-426 (2006)
- 8) Shiomori, K., J. Taniguchi, Y. Kawano, S. Kiyoyama, Y. Hatate, *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 357-364 (2004)
- 9) Shiomori, K., H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate and Y. Kitamura *Sep. Sci. Tech.*, **38** (16), 4059-4079 (2003)
- 10) Shiomori, K., K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura, H. Yoshizawa, *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 1645-1662 (2004)
- 11) Minamihata, K., S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Y. Hatate, *Ars Separatoria Acta*, **5**, 55-67 (2007)
- 12) Yoshizawa, H., K. Fujikubo, Y. Uemura, Y. Kawano, K. Kondo and Y. Hatate, *J. Chem. Eng., Japan*, **28** (1), 78-84 (1995)
- 13) 真 隆志, 永吉幸二, 塩盛弘一郎, 馬場由成, 河野恵宣, *化学工学論文集*, **23**, 243-250 (1997)