

# 高分子を壁物質に用いたマイクロカプセル・機能性微粒子の特徴と事例

塩盛弘一郎<sup>1)\*</sup>・清山史朗<sup>2)</sup>・武井孝行<sup>3)</sup>・吉田昌弘<sup>3)</sup>・宮武宗利<sup>1)</sup>・松根英樹<sup>1)</sup>

1) 宮崎大学工学教育研究部・2) 都城工業高等専門学校・3) 鹿児島大学

## 1. 緒言

マイクロカプセルは、種々の物質で壁を形成した球形や楕円形などの粒子の内部に物質を内包した構造であり、壁を形成する物質は壁物質、内包される物質は芯物質と呼ばれる。また、芯物質の内包状態により、**第1図**に示す、単核型、多核型およびマトリックス型の代表的な構造があるが、これらの複合型の構造もある。マイクロカプセルは、芯物質の内包、徐放および保護の効果をはじめとして、表面特性制御、液体の固体化および外部刺激応答など新しい機能を付与できることから機能性材料として多彩な応用が検討され、種々の調製法が開発されている<sup>(1)-(3)</sup>。筆者らの研究グループは、油/水型(O/W)エマルションの *in situ* 重合法によるマイクロカプセル調製について研究を開始し、カプセル構造や油性物質の内包と徐放挙動について研究を行ってきた。*in situ* 重合法は、エマルション滴中で重合を行ない、エマルションの油-水界面にポリマーを析出させてカプセル壁を形成させるカプセル調製方法である<sup>(2)</sup>。その後、肥料やタンパク質などの水溶性成分を内包させるために水/油/水型(W/O/W)エマルションを出発状態として *in situ* 重合や液中乾燥法によりマイクロカプセルの調製を行った<sup>(4)-(8)</sup>。この過程で、内水相と外水相の溶質濃度の差が内包挙動やカプセル構造に大きく影響することを見いだした。種々のエマルションの状態を出発状態として、芯物質を溶解している相と異なった相で高分子を壁材料に用いたマイクロカプセルの調製を行ってきた。例えば、芯物質が水溶液(水相)の場合は、有機相でカプセル壁を形成、または、芯物質が有機溶液(有機相)の場合、水相でカプセル壁を形成させた。本稿では、内部に連結した球状細孔を有する多孔質マイクロカプセル・微粒子の調製と内部球状細孔と高分子壁を活用した応用を中心に、その他の高分子を壁に用いたマイクロカプセル・微粒子について紹介する。本稿では、調製時の仕込み溶液に芯物質を加えて調製し、芯物質を内包しているものをマイクロカプセルとし、芯物質を加えずに調製した場合や、調製後に芯物質を除去した場合のものを微粒子と区別した。

## 2. W/O/W エマルションを出発状態とした多核型マイクロカプセル

W/O/W エマルションを出発状態として水溶性物質を内水相に内包させ、*in situ* 重合法または液中乾燥法により、高分子を壁物質としたマイクロカプセルの調製方法を**第2図**に示す<sup>(9)</sup>。初めに内水相と油相より W/O エマルションを調製し、この W/O エマルションを外水相に分散させて、W/O/W エマルションを調製する。W/O/W エマルションの状態、温度を上げて油相でモノマーのラジカル重合反応を行い生成したポリマーを析出<sup>(5)(8)</sup>、もしくは反応器を減圧・加熱することで油相の有機溶媒を蒸発させて溶解していたポリマーを析出させる<sup>(4)(6)(7)</sup>

ことで油相を固化してカプセル壁を形成しマイクロカプセルが得られる。この W/O/W エマルジョンの内水相と外水相に溶解している溶質の濃度を変化させることで、マイクロカプセルの構造が大きく変化した。内水相を添加せず O/W エマルジョンから調製した場合と、内水相を油相に添加し、W/O/W エマルジョンから調製した場合に内水相に溶解した NaCl の濃度を高めた場合の結果を**写真 1** に示す。この場合のカプセル壁は、*in situ* 重合によるポリジビニルベンゼンであり、ニッケルやコバルトの抽出分子である PC-88A を有機相に共存させて調製したマイクロカプセルである<sup>(10)</sup>。内水相に NaCl を溶解せず水のみを加えた場合は、内部の球状細孔は小さかった。一方、NaCl を溶解した場合は、内部に大きな球状細孔が形成され、NaCl 濃度がさらに高くなると、マイクロカプセルの外径も大きくなる傾向が見られ、内部の球状細孔は非常に大きく、相互に連結し、表面から内部まで球状細孔で貫通した構造となった。内部の球状細孔は内水相液滴が存在した跡であり、球状細孔の径と内水相への芯物質の内包挙動より、内水相滴と外水相の間での浸透圧差により有機相を通過して水が移動し、内水相滴の油相内での安定性によって構造が決まると考えられる (**第 3 図**)<sup>(9)</sup>。内水相の溶質濃度の増加と共に細孔径は大きくなり、内包率が高くなるが、一定値より高くなると、内包率が低下し、内水相の漏洩が認められた<sup>(8)</sup>。内水相に内包された芯物質は、疎水性の高分子壁に阻まれ徐放されず、内部細孔が大きくなる条件では徐放された。親水性の芯物質を効果的に内包・保持するには、内水相の溶質濃度により浸透圧差による水の移動を制御し、内水相の安定性を高く保つことが必要である<sup>(9)</sup>。

内水相の溶質濃度が高くなる条件を設定することで、内水相へ水の移動が起こり、水滴が非常に大きくなると共に油相内での合一が進み、大きな水滴をポリスチレン壁で包み込んだ構造のマイクロカプセルが調製された (**写真 2**)。内部の大きな空洞は、合一した内水相が存在した跡である。内部の水は、カプセル壁を通過して蒸散するため、この条件では長期間の内部の水の保持は出来ないが、急激に温度を上げるとカプセル壁が軟化すると共に発生した水蒸気でマイクロカプセルが膨張する現象が観察でき、発泡材料としての応用も考えられる。

固体を分散したエマルジョン(S/O/W エマルジョン)を用いた場合も、マイクロカプセルを調製しており(**写真 3**)<sup>(11)</sup>、内部粒子の飛散や表面特性の改質、粒子の保護およびカプセル壁の軟化を利用した放出剤などが考えられる。

多孔質マイクロカプセル・微粒子の内部の球状細孔への内包、高分子壁への内包や含浸、および多孔質構造をそれぞれ、もしくは組み合わせて用いる事により種々の応用が期待される (**第 4 図**)。

### 3. 抽出剤内包多孔質マイクロカプセル

溶媒抽出法で用いられる金属イオン等の抽出剤をマイクロカプセルに内包することにより、固体の分離剤として取り扱うことができ、相分離問題の解消やカラム分離も行えるようになるなど様々な利点がある<sup>(12)~(14)</sup>。抽出マイクロカプセルの抽出特性は、基本的には内包した抽出剤の溶媒抽出による抽出特性と同じであることから、溶媒抽出での豊富な抽出剤の分離特性を利用する事が出来る。また、有機溶媒の有害性や溶解度、抽出時の第三相の形成など種々の問題をクリアできる可能性がある。また、抽出速度は、カプセル表面付近の抽出剤と目

的物質の錯体形成反応と抽出錯体のカプセル内部の拡散の二段階により影響され、マイクロカプセルの粒子径に大きく影響される<sup>(15)</sup>。マイクロカプセルの粒子径を小さくすることで抽出速度を高めることは出来るが、あまり微少な粒子は取扱いが難しいことから、数 100  $\mu\text{m}$  の粒径でカプセル内部を多孔質として内部へ水相が浸透できるようにした多孔質抽出マイクロカプセルが有効であると考え、W/O/W エマルションを出発状態として抽出剤を内包した多孔質マイクロカプセルを調製した<sup>(10)</sup>。抽出剤は、貴金属類や有機酸の分離にトリ-n-オクチルアミン<sup>(16)</sup>および亜鉛、鉄、ニッケル、コバルトなどの分離に2-エチルヘキシルスルホン酸-モノ-2-エチルヘキシル(PC-88A)<sup>(10)</sup>を用いて調製した(図3)。抽出剤を内包したマイクロカプセルを適切な有機溶媒に浸漬することにより抽出剤のみを取り除くことが出来、この状態の粒子を多孔質高分子微粒子と呼んでいる。揮発性溶媒に別の新たな抽出剤を溶解して多孔質高分子微粒子に含浸させ、溶媒のみを蒸発させることで別の抽出剤を担持出来る。この方法は、含浸担持法と呼ばれている。含浸担持法ではニッケルや銅の分離に2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム(LIX84-I)<sup>(17)-(19)</sup>を用いた。*in situ* 重合法で調製する場合にLIX84-Iを有機相に添加すると、重合が阻害され、マイクロカプセルが調製されない場合があり、高分子合成反応を阻害する抽出剤の場合に含浸担持法は有効である。さらに、リン脂質を多孔質高分子微粒子に含浸担持した。リン脂質を含浸担持した多孔質高分子微粒子は、リポソームのリン脂質膜特有の物性を持っており、アミノ酸のトリプトファンのL体のみを認識して吸着した<sup>(20)</sup>。リン脂質膜などの柔らかい膜を被覆した表面被覆粒子としての応用が期待される。

LIX84-I を含浸担持した多孔質高分子微粒子と市販の高分子微粒子(XAD-4)、およびLIX84-Iの液滴を内包した架橋ゲルマイクロカプセルを写真4に示す<sup>(19)</sup>。架橋ゲルマイクロカプセルの詳細は後述する。含浸担持後の球状細孔の構造は始めの状態を保っていた。LIX84-Iを含む多孔質高分子微粒子(PDVB)、市販の高分子微粒子(XAD-4)、および架橋ゲルマイクロカプセル(PVA/Alg-GA)により銅イオンを抽出した場合の、抽出量の時間変化を第5図に示す。多孔質高分子微粒子の場合は、抽出量が急激に高くなり、5分程度で緩やかになり一定となった。一定となった抽出量でほぼ全てのLIX84-Iが銅イオンと反応している。担持する微粒子の構造によっては含浸担持した抽出剤が抽出に全て使われない場合があるが、多孔質高分子微粒子や多孔質マイクロカプセルの場合、内包した抽出剤のほぼ全量が抽出に使われ、反応効率が良い。表面から内部へ貫通している球状細孔を通過して銅イオンを含む水相が移動でき、微粒子の粒子表面および細孔表面のLIX84-Iと錯体を形成し抽出され、カプセル壁の面積が大きいために抽出する面積が大きく、抽出速度が速く、抽出剤の担持されている高分子壁の厚みが薄いために壁内の抽出剤と抽出錯体の拡散の影響が少ないためと考えている。市販高分子微粒子は、銅の抽出量が緩やかに増加し、一定となった。微細な細孔が多数存在していることから含浸担持量は大きいですが、最表面から微粒子内部へ細孔内を抽出剤および抽出錯体が拡散するため、緩やかに抽出されたと考えている。架橋ゲルカプセルでは、抽出量が一定となるまではほぼ直線的に増加し、内部の抽出剤の滴径に影響されなかった。これは、銅イオンがゲル内を拡散しながら内包された抽出剤の油滴へ抽出され、抽出剤による抽出速度が速く、ゲル内の拡散が遅く律速となるためと考えている。同じ抽出剤でこの様に比較した研究は少なく、抽出剤の内包に適したマイクロカプセルと微粒子の構造と調製方法が示された。

### 3. 抽出剤内包架橋ゲルマイクロカプセル

抽出剤を溶解した油相をアルギン酸ナトリウムとポリビニルアルコールを溶解した水相に分散させて O/W エマルジョンを調製し、その状態で塩化カルシウム水溶液に滴下し、アルギン酸をカルシウム塩としてゲル化して球状のマイクロカプセルを得た。その後、グルタルアルデヒドの塩酸水溶液に浸漬し、架橋することで架橋ゲルマイクロカプセルを調製した<sup>(21)(24)</sup>。架橋することにより、溶媒抽出が行われる酸性条件でアルギン酸カルシウムが溶解してマイクロカプセルが壊れることが無く使用出来るようになった。LIX84-I を内包した架橋ゲルマイクロカプセルを第 6 図に示す<sup>(23)(24)</sup>。内部に抽出剤の油滴が分散している事が分かる。LIX84-I は銅イオンと錯体を形成すると褐色から緑色に変化する。この変色がマイクロカプセルの外部からも観測でき、マイクロカプセル内の抽出の進行を可視化する事が出来た<sup>(24)</sup> (第 6 図中央)。

架橋ゲルマイクロカプセルの調製は非常に簡便である事から、油滴を内包したマイクロカプセルの調製法として優れており、内部油滴のサイズとマイクロカプセルの外径を適切に制御して種々の応用が期待される。

### 4. ポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセル

室内の空調での調湿方法として、吸湿剤への水蒸気の吸脱着を利用したデシカント方式による除湿システムが検討されている。この方法は、吸湿剤への水蒸気の吸着と脱着を交互に行うように回転させる吸湿ローターを用いており、吸湿だけでなく加湿も可能であり、省電力なシステムである<sup>(25)</sup>。このようなデシカント方式による調湿材料として無機材料が多く使用されているが、水蒸気の吸脱着の繰り返しにより材質が変化し吸湿性能の劣化や悪臭成分の吸着による異臭発生などの問題が知られている。このような問題が少ないと考えられる吸水性ポリマーのマイクロカプセル化が検討されている。筆者らは、吸水性ポリマーを高分散状態で疎水性のマイクロカプセルに内包することにより、高性能な吸湿剤が調製できると考え、W/O/W エマルジョンの内水相で吸水性ポリマーのポリアクリル酸ソーダの重合と有機相での疎水性ポリマーの重合を同時に行うことにより吸湿マイクロカプセルの調製を行った<sup>(26)(27)</sup>。さらに、吸水性ポリマーの漏洩を防止する目的で有機相の塩化テレフタル酸と外水相の L-リシンで界面重合を行い、マイクロカプセルをナイロン膜で被覆した<sup>(28)</sup>。これらの反応を同時に行う調製方法を第 7 図に示す。

調製したポリアクリル酸内包マイクロカプセルの一例を写真 5 に示す。界面重合を行ったマイクロカプセルは、表面に見える細孔は少なく、内部には粒径の異なる球状細孔が多数形成されていた。界面重合を行わなかったマイクロカプセルは、表面付近に大きな細孔が形成され、内部には非常に小さな細孔が形成されていた。いずれのマイクロカプセルも内部の球状細孔内には、微小な球状粒子や細孔壁に膜状の付着物が見られ、内水相で生成したポリアクリル酸と考えている。

内水相の体積分率を変化させて調製した吸湿マイクロカプセルの吸湿量の時間変化を第 8 図に示す。時間と共に吸湿量は増加し一定となり、内水相の体積分率を高めポリアクリル酸の内包量が高くなるに従い吸湿量は

高くなり、マイクロカプセルとほぼ同重量の吸湿量となった。界面重合によるナイロン膜の有無の吸湿量と吸湿速度への影響はほとんど無く、水蒸気はカプセル表面の微細な細孔を通過して内部のポリアクリル酸に吸着されたと考えられる。最大に吸湿した後は、吸湿マイクロカプセルの表面は、湿潤状態となっていた。吸湿マイクロカプセルによる吸脱着曲線を第9図左側に示す。相対湿度が約40%以上で吸湿し始め、60-70%以上で急激に吸湿量は高くなった。相対湿度と最大吸湿量の関係を第9図右側に示す。相対湿度が70%以上で急激に高くなり、吸湿マイクロカプセルとほぼ同じ質量の水蒸気を吸着した。この吸湿マイクロカプセルを乾燥させて再び吸湿させると同じ吸湿量となり、吸・脱湿を繰り返せることを確認している。

## 5. 微生物担体および酵素固定化担体への応用

微生物や酵素の固定化担体として種々の多孔質微粒子やゲル材料が検討されている。筆者らが調製している多孔質マイクロカプセル・多孔質微粒子を微生物や酵素の固定化担体として応用した。

W/O/W エマルションを出発状態として内水相に NaCl を溶解して調製した多孔質微粒子を用いて、球状細孔壁表面へ脱窒細菌を固定化し、廃水の脱窒プロセスへ応用した<sup>(29)(30)</sup>。脱窒細菌の培養時に多孔質微粒子を加えて培養して細孔内に脱窒細菌を繁殖させ固定化した。脱窒細菌を固定化した多孔質微粒子を、硝酸態窒素の除去に用いた。固定化した脱窒細菌は、硝酸態窒素を亜硝酸態窒素に変え、その後、亜硝酸態窒素が消費され除去される二段階で脱窒が行える事を実証した。繰り返し使用も可能で、脱窒活性が低下した場合、脱窒菌固定化多孔質微粒子を培養液中で培養することで脱窒活性が復活した。

多孔質マイクロカプセルの内水相へ酵素を固定化する場合、ラジカル重合開始剤を用いる *in situ* 重合の 70-80°Cの温度では酵素が失活する。そこで、カンファーキノンを用いる可視光による *in situ* 重合と、酵素の内水相からの漏洩を防止する目的で界面重合によりナイロン膜の被覆も同時に行い、酵素内包多孔質マイクロカプセルを調製した<sup>(31)</sup>。内水相に  $\alpha$ -グルコシダーゼを溶解して調製した多孔質マイクロカプセルを写真6に示す。内部に大きな球状細孔が形成されているが、表面にはほとんど細孔の無い多孔質マイクロカプセルが得られた。 $\alpha$ -グルコシダーゼの反応基質の PNPG 水溶液に酵素固定化多孔質マイクロカプセルを加えると、溶液は反応生成物の PNP により黄色に着色し、酵素活性を保ったまま固定化されていることが確認出来た。この固定化方法では、酵素はマイクロカプセルの球状細孔内に物理的に保持されている。従って、酵素表面の官能基を利用した固定化反応による変性や失活が無く、幅広い酵素に応用出来ると共にマイクロカプセルの強度が強く、ナイロン膜による酵素の漏洩防止と組み合わせて、耐久性の高い酵素固定化マイクロカプセルといえる。

## 6. pH 応答徐放性材料

種々の外部刺激に応答して機能を発現するマイクロカプセルや微粒子が開発されている<sup>(32)</sup>。これらは、各種刺激に応答する高分子が使用される場合が多い。ここでは、より簡便に pH で極性の変化する有機分子をカプセル壁に共存させることで、有機分子の極性が変化して水の溶解度やエマルションの安定性を変化させて徐放制御

に使用することを行った<sup>(33)</sup>。溶媒抽出の際に pH による抽出分子の解離で有機相への水の溶解や第三相形成が起こる現象や陰イオン性界面活性剤とアルキルアミンの分子間のイオン対形成で逆ミセルの形成を制御出来ることから発想した。W/O エマルションを出発状態として、有機相に長鎖アルキルアミンのトリオクチルアミン (TOA)を溶解して塊状重合することで水相液滴を含んだポリジビニルベンゼンのブロックを得た (写真 7)。断面を観察すると、多数の球状細孔が見られ、水相の液滴が含まれていることが確認された。水相に塩化リチウムを溶解し、種々の pH の水溶液にこのブロックを入れ、ブロックから放出されるリチウムイオンの経時変化を第 10 図に示す。pH がアルカリ性の場合、リチウムイオンはほとんど放出されないが、pH が低くなると徐放が速くなり、酸性側では内水相に溶解したリチウムのほとんどが徐放された。この条件では、リチウムイオンは壁に含まれる TOA と相互作用して運ばれることは無いと考えられる。TOA そのものを酸性水溶液と接触させると、水を大量に溶解した第三相が TOA と水相の間に形成される。このことからポリジビニルベンゼンに含まれている TOA がカチオン性のアンモニウムイオンに変化して、水の溶解度が高くなり、ブロック内部の水相が溶解して外部に運ばれたと考えている。水相を芯物質として有機相を壁としたマイクロカプセルの壁内に長鎖アルキルアミンや有機酸を共存させることで、芯物質の徐放を pH により制御出来る。

## 7. まとめ

種々のエマルションを出発状態として高分子を壁として、液滴を内包した構造を応用したマイクロカプセル・微粒子について紹介した。特に、W/O/W エマルションを出発状態としてカプセル壁と内部の球状細孔への内包を組み合わせることでの機能発現を紹介した。従来からの材料に加え、新規な高分子材料や機能性微粒子も開発されており、これらを縦横に組み合わせて包み込むことで、新たな機能が付与でき、より機能性の高い実用可能なマイクロカプセル・微粒子技術へ発展できると考えている。

## 引用文献

- 1) 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).
- 2) 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).
- 3) 田中真人 監修, “マイクロ/ナノカプセルの新規調製と次世代製品開発技術”, 技術情報協会 (2008)
- 4) 清山史朗, 塩盛弘一郎, 馬場由成, 河野恵宣, 吉澤秀和, 幡手泰雄, (W/O/W)複合エマルションを用いた液中乾燥法による生分解性マイクロカプセルの調製, 化学工学論文集, **23**(2), 259-265 (1997)
- 5) 伊地知和也, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 馬場由成, 河野恵宣, 幡手泰雄, (W/O/W)複合エマルションの *in situ* 重合を利用した架橋中空マイクロカプセルの調製, 化学工学論文集, **23**(2), 303-306 (1997)
- 6) 清山史朗, 塩盛弘一郎, 河野恵宣, 幡手泰雄, (W/O/W)複合エマルションの液中乾燥法による生分解性マイクロカプセルへの水溶性芯物質の内包特性, 化学工学論文集, **24**(5), 791-796 (1998)
- 7) 塩盛弘一郎, 河野恵宣, 清山史朗, 吉澤秀和, 上村芳三, 幡手泰雄, W/O/W エマルションの液中乾燥法によるポリ

乳酸マイクロカプセルへのタンパク質の内包制御, 化学工学論文集, 26(1), 50-55 (2000).

- 8) S. Kiyoyama, H. Ueno, K. Shiomori, Y. Kawano, Y. Hatate, Preparation of cross-linked microcapsules entrapping inorganic salt by in-situ polymerization in (W/O/W) emulsion system, *J. Chem. Eng. Japan*, **34** (1), 36-42 (2001).
- 9) 塩盛弘一郎, 河野恵宣, 清山史朗, 吉田昌弘, 幡手泰雄, *In situ* 重合法によるマイクロカプセルの構造制御, 粉体と工業, **37** (6), 37-46 (2005).
- 10) A. Matsushita, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori, Preparation of microcapsules containing PC-88A with interconnected spherical pores and their extraction properties of Zn(II), *Solv. Extr. Res. Develop., Jpn*, **18**, 123-135 (2011).
- 11) 徳田圭太郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎, 固体微粒子温度応答性内包マイクロカプセルの調製と特性制御, 化学工学会第 50 回秋季大会, PA252 (2018)
- 12) 塩盛弘一郎・清山史朗, 抽出機能マイクロカプセル, マイクロ/ナノカプセルの新規調製と次世代製品開発技術-高機能・高付加価値化に向けた設計指針-, pp. 351-367, (株)技術情報協会 (2008).
- 13) 塩盛弘一郎, 清山史朗, 金属イオン抽出機能を持つ抽出剤内包マイクロ/ナノカプセル, エネルギー・資源, **37** (5), 26-31 (2016).
- 14) 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 抽出剤内包マイクロカプセルによる分離技術, シンポジウムシリーズ2「分離技術のシーズとライセンス技術の実用化」, pp. 53-60, 分離技術会 (2018).
- 15) K. Minamihata, S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Y. Hatate, Preparation of effective and fast extraction media for palladium (II) using microcapsules, *Ars Sep. Acta*, **5**, 55 - 67 (2007).
- 16) S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Extraction of Palladium (II) with Through-hole Type Microcapsules Containing Trioctylamine, *Ars Sep. Acta*, **7**, 49 - 60 (2009/2010).
- 17) T. Kitabayashi, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, K. Shiomori, Extraction properties of nickel (II) with polymeric particles with interconnected spherical pores impregnating with LIX84-I, *Solv. Extr. Res. Develop., Jpn*, **20**, 137 - 147 (2013).
- 18) N. I. Inda, M. Fukumaru, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori, Characteristic and mechanism of Cu(II) extraction with polymeric particle with interconnected spherical pores impregnating with LIX84-I, *J. Chem. Eng. Japan*, **50** (2), 102 - 110 (2017).
- 19) N. I. Inda, M. Fukumaru, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori, A kinetic study of copper(II) extraction using LIX84-I impregnated polymeric particles with different structures, *Solv. Extr. Res. Develop., Jpn*, **25** (1), 23 - 36 (2018).
- 20) 高瀬隼, 菅恵嗣, 馬越大, 塩盛弘一郎, リン脂質含浸多孔質ポリマー微粒子によるアミノ酸のキラル選択吸着特性, 膜シンポジウム 2019, P-79S (2019).
- 21) T. Takei, K. Ikeda, H. Ijima, K. Kawakami, A comparison of sodium sulfate, sodium phosphate, and boric acid for preparation of immobilized *Pseudomonas putida* F1 in poly(vinyl alcohol) beads, *Polym. Bull.*, **69** (3), 363 - 373 (2012).
- 22) 小松俊一, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎, 2-エチルヘキシルホスホン酸-モノ-2-エチルヘキシルを内

- 包したポリビニルアルコール/アルギン酸架橋ゲルマイクロカプセルによる Co(II)抽出平衡, 環境資源工学, **62**(2), 56 - 62 (2015).
- 23) 栗畑明穂, 清山史朗, 武井孝行, 吉田 昌弘, 塩盛弘一郎, 抽出剤内包架橋ゲルマイクロカプセルの Cu(II)抽出特性におよぼす調製条件の影響, 化学工学会第 50 回秋季大会, PA361, (2019)
- 24) A. Kuwahata, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, K. Shiomori, Effect of extraction of Cu(II) with microcapsules of cross-linked gel of poly(vinyl alcohol)/alginate acid encapsulating of extractant, Proc. 2019 Japan / Taiwan / Korea Chemical Engineering Conference, P-54 (2019).
- 25) 山口雅弘, 吉田一輝, デシカント空調機・除湿機の特徴, 設備と管理, **43** (6), 100 - 105 (2009).
- 26) 清山史朗, 塩盛弘一郎, 武井孝之, 吉田昌弘, デシカント空調機への応用を目指した高吸湿性マイクロカプセルの調製とその吸湿特性, 化学工学論文集, **42** (2), 63 - 67 (2016).
- 27) 清山 史郎, 塩盛弘一郎, 空調負荷軽減と室内環境改善に寄与する調湿性マイクロ/ナノカプセル, エネルギー・資源, **37** (5), 22 - 25 (2016).
- 28) T. Nishikido, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, Y. Hatate, K. Shiomori, Preparation and Application of Porous Microcapsules containing Sodium Polyacrylate for Dehumidification Filter, Proc. 29th International Symposium on Chemical Engineering, PD07 (2016)
- 29) 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 連結球状細孔を有する高強度マイクロカプセルを用いた微生物環境浄化プロセスの開発, 岩谷直治記念財団研究報告書, **38**, 39 - 41 (2015).
- 30) 吉田昌弘, 武井孝行, 幡手泰雄, 清山史朗, 塩盛 弘一郎, 脱窒細菌を固定化する多孔質マイクロ/ナノカプセルを用いた硝酸性窒素除去技術の開発, エネルギー・資源, **37** (5), 37 - 40 (2016).
- 31) 前田倫太郎, 高瀬幸士朗, 宮武宗利, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎, *in situ* 可視光重合と界面縮重合の組み合わせによる  $\alpha$ -グルコンダーゼ内包多孔質マイクロカプセルの調製と酵素活性, 第 56 回化学関連支部合同九州大会, CE-2-091 (2019).
- 32) 吉田昌弘, 武井孝之, 藤村朋裕, 幡手泰雄, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 電場応答機能マイクロカプセルの機能制御, ケミカルエンジニアリング, **52** (10), 802 - 806 (2007).
- 33) 塩盛弘一郎, 抗菌剤放出制御組成物及びその製造方法, 特許第 6583849 号 (2019).

#### 筆者紹介

塩盛弘一郎 (しおもり こういちろう)

宮崎大学工学教育研究部環境応用化学科・教授

〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1

TEL: 0985-58-7309, FAX: 0985-58-7323, e-mail: shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp



## 図タイトル

- 図1 マイクロカプセルの構成と内部構造
- 図2 W/O/W エマルションからの多孔質マイクロカプセル・微粒子の調製プロセス
- 図3 W/O/W エマルションからの多孔質マイクロカプセル(PC-88A-MC)の調製におよぼす内水相の有無と溶質濃度の影響
- 図4 W/O/W エマルションの内水相と外水相の間の浸透圧差による水の移動とマイクロカプセルの構造との関係の模式図
- 図5 高含水率ポリスチレンマイクロカプセル
- 図6 ポリスチレンを壁材とした固体粒子内包マイクロカプセルの表面(左)と断面(右)
- 図7 多孔質マイクロカプセル・微粒子の応用
- 図8 LIX84-I を内包した多孔質高分子微粒子(Porous particles)、高分子粒子(Non porous particles)、架橋ゲルマイクロカプセル(PVA/alg-GA)
- 図9 LIX84-I を内包した多孔質高分子微粒子(PDVB)、高分子粒子(XAD-4)、架橋ゲルマイクロカプセル(PVA/Alg-GA)による銅イオンの抽出量の経時変化
- 図10 LIX84-I を内包した架橋ゲルマイクロカプセルの外観(左)と抽出後(中)の顕微鏡写真と構造のモデル図(右)
- 図11 ポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセルの調製フロー
- 図12 界面重合を行った場合(上段)と行わなかった場合(上段)のポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセルの表面(左)および断面(右)
- 図13 界面重合を行ったポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセルの表面(左)および断面(右)
- 図14 界面重合を行ったポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセルによる水蒸気の吸脱着曲線(左)と相対湿度の吸湿量への影響(右)
- 図15 酵素固定化多孔質マイクロカプセルの断面 (酵素:  $\alpha$ -グルコシダーゼ)
- 図16 W/O エマルションの塊状重合による TOA を壁に含むポリジビニルベンゼンブロックの外観(左) と内部のSEM観察(右)
- 図17 TOA を壁に含むポリジビニルベンゼンブロックからの種々のpHにおけるリチウムイオンの徐放

# マイクロカプセル＝壁物質＋芯物質

## 壁物質

相状態：固体，液体

物質：合成高分子

生体高分子

有機化合物

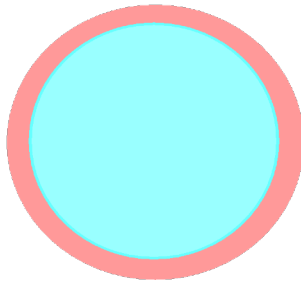
無機化合物etc

## 芯物質

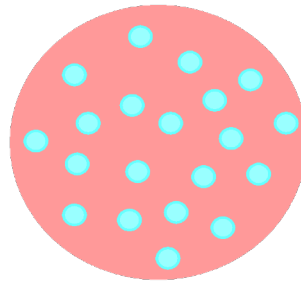
相状態：固体，液体、気体

物質：多種多様

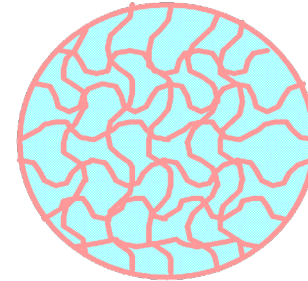
## マイクロカプセルの内部構造



単核型

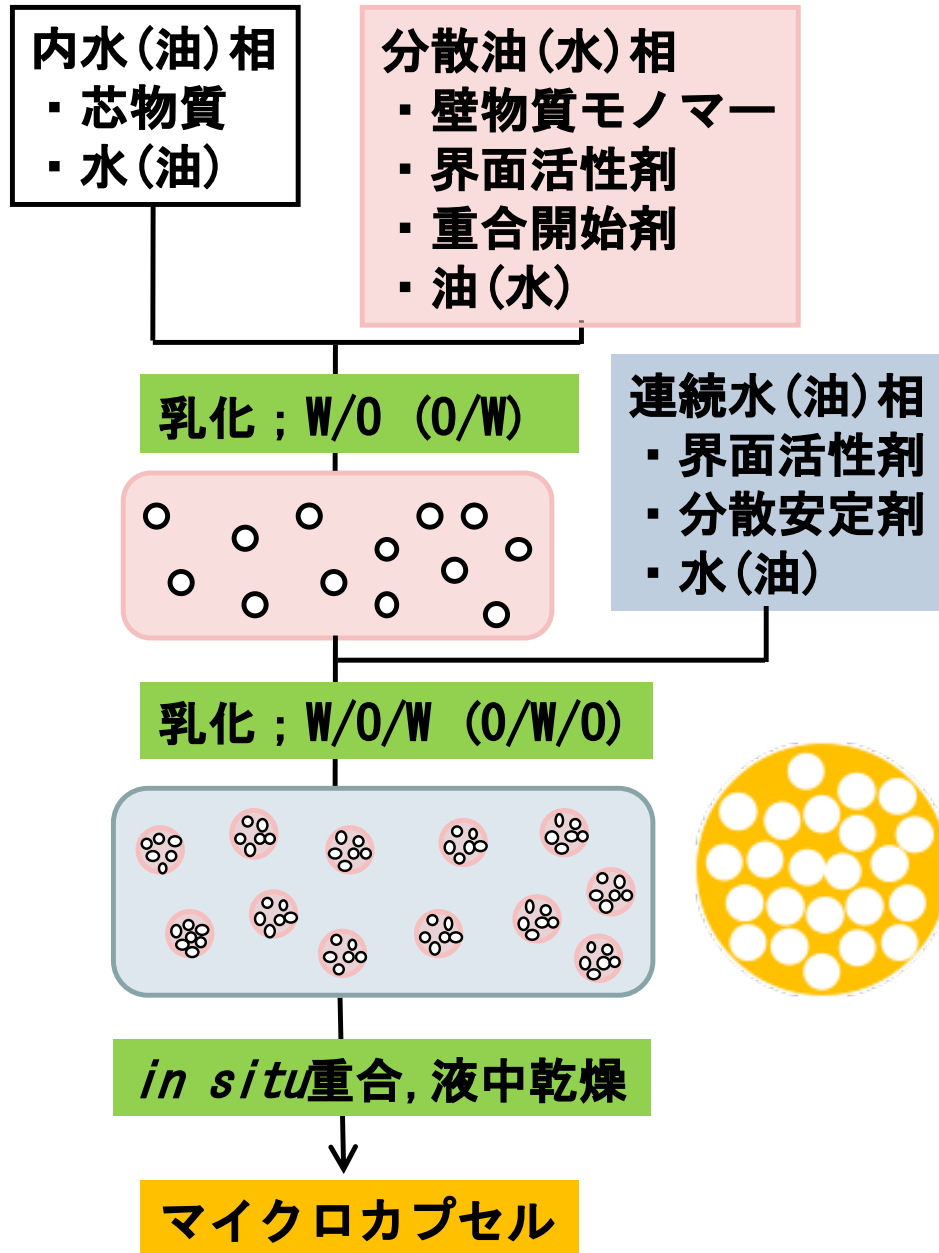


多核型



マトリックス型

第1図 マイクロカプセルの構成と内部構造



第2図 W/O/Wエマルジョンからの多孔質マイクロカプセル・微粒子の調製プロセス

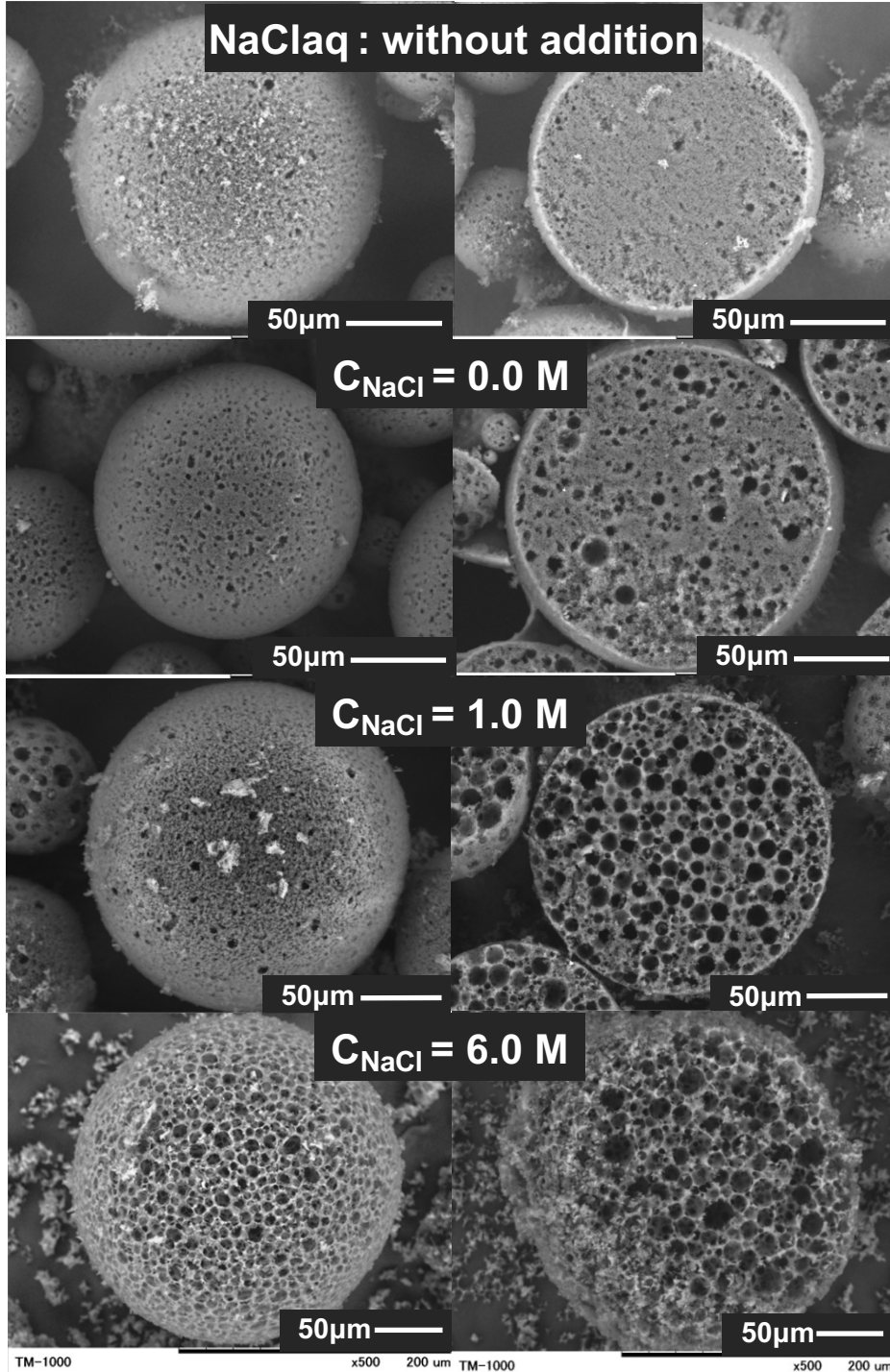
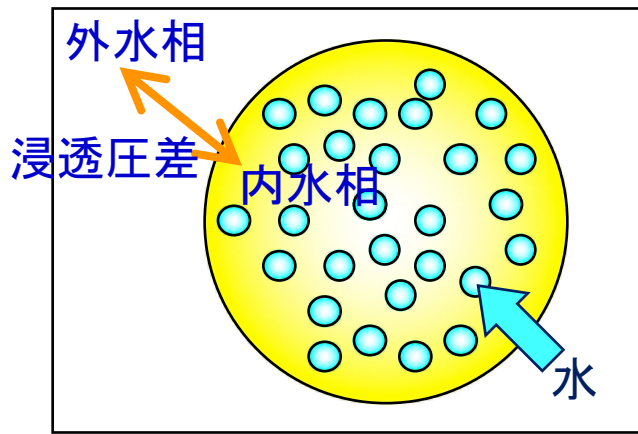
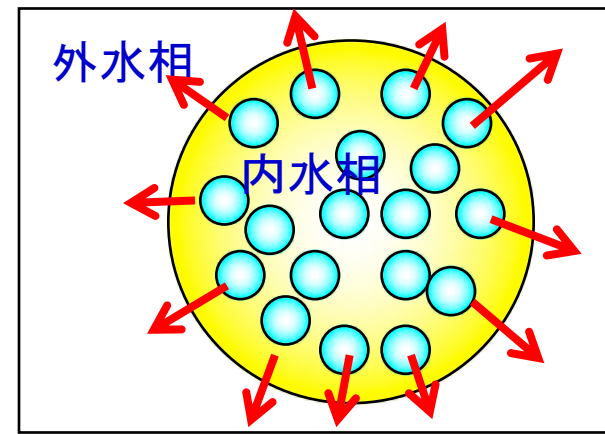
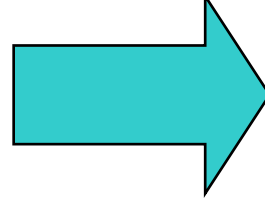


写真1 W/O/Wエマルションからの多孔質マイクロカプセル (PC-88A-MC) の調製におよぼす内水相の有無と溶質濃度の影響

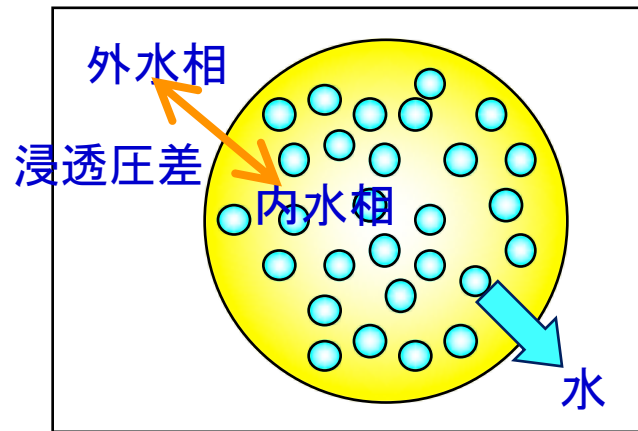


外水相の水が  
内水相へ移動

1) 外水相より  
内水相の溶質  
濃度が高い

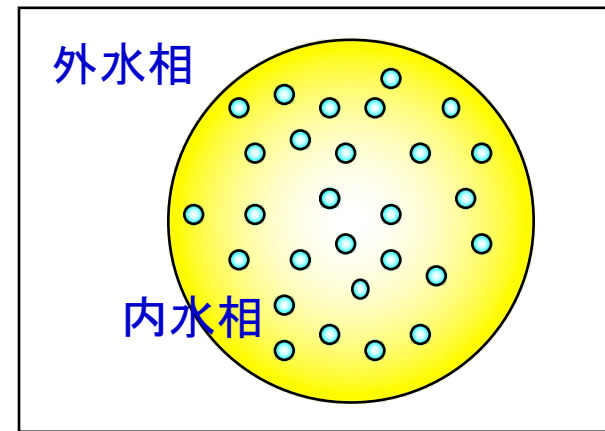
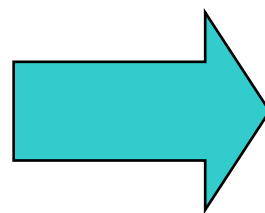


内水相滴径及び内水相滴の圧力が増加。  
内水相滴は外水相へ放出されやすくなる。



内水相の水が  
外水相へ移動

2) 内水相より  
外水相の溶質  
濃度が高い



内水相滴及び内水相滴の圧力が減少。  
内水相滴は外水相に放出されにくくなる。

第3図 W/O/Wエマルションの内水相と外水相の間の浸透圧差による水の移動とマイクロカプセルの構造との関係の模式図

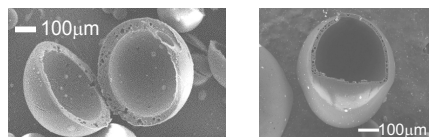
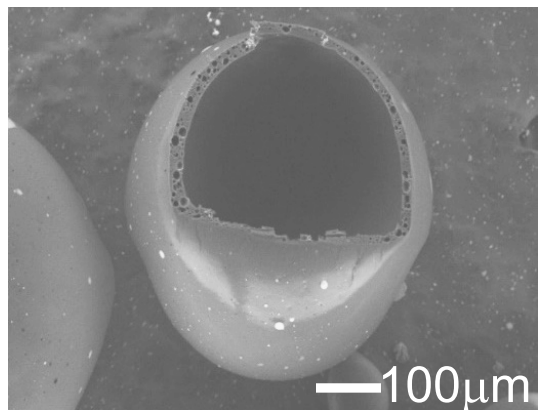
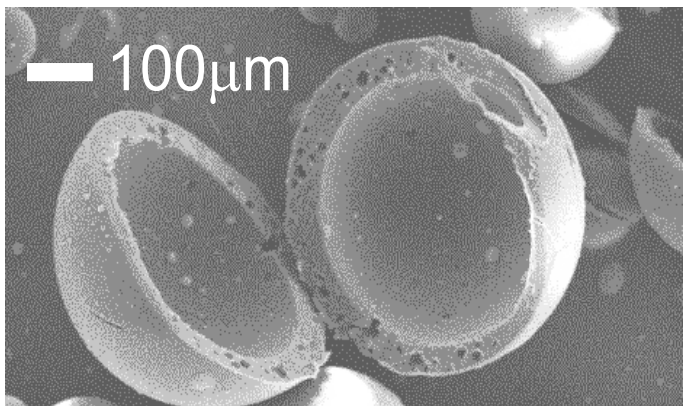
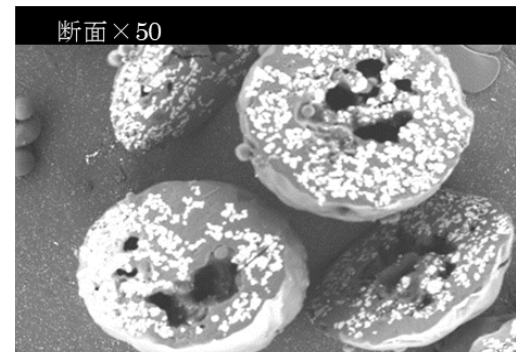
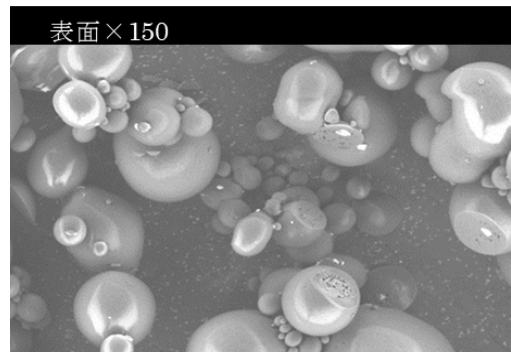
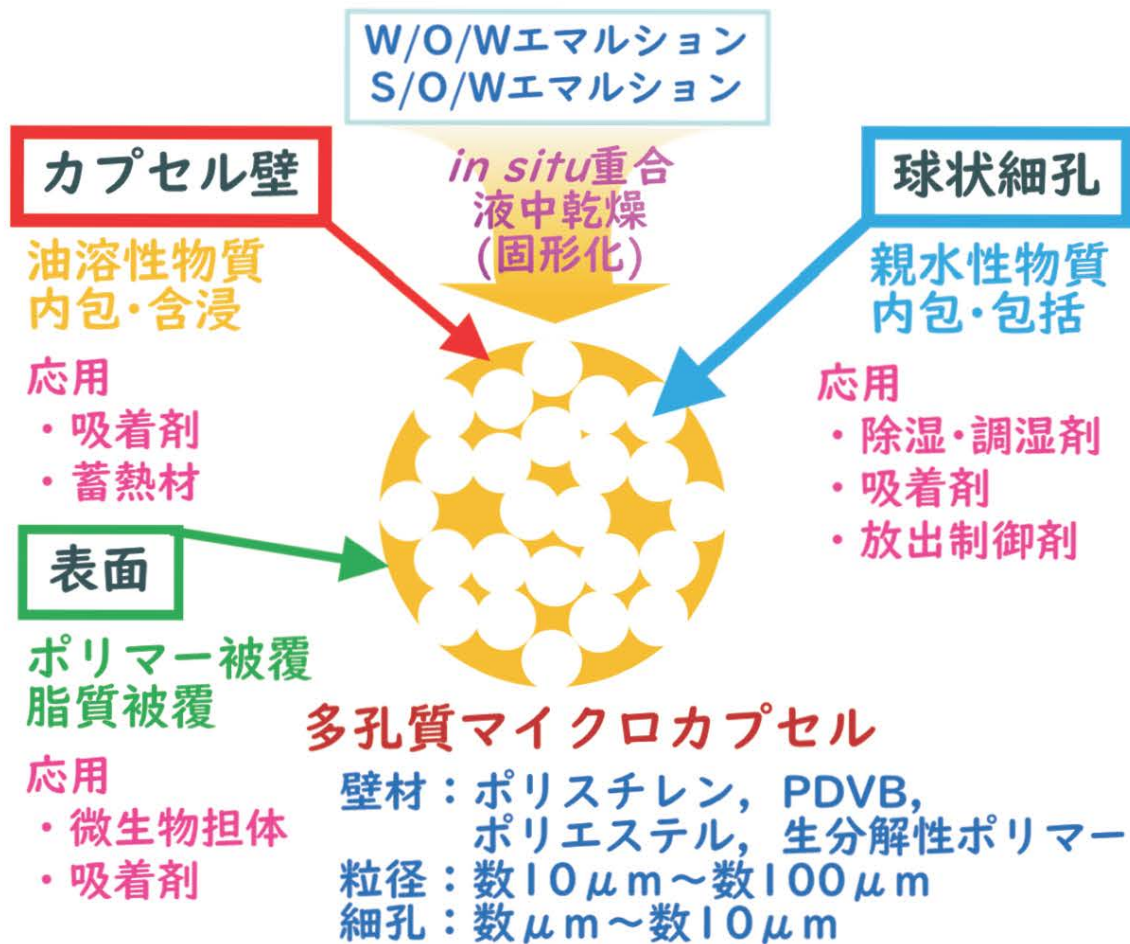


写真2 高含水率ポリスチレンマイクロカプセル



**写真3 ポリスチレンを壁材とした固体粒子内包マイクロカプセルの表面(左)と断面(右)**



第4図 多孔質マイクロカプセル・微粒子の応用



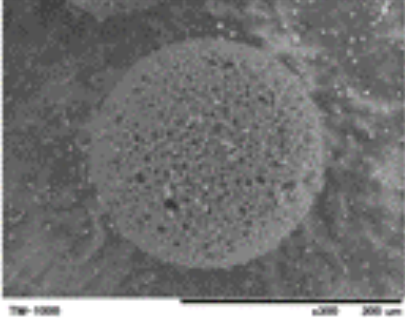
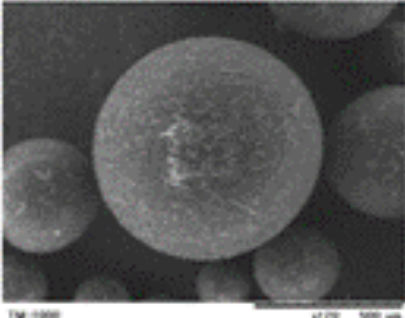
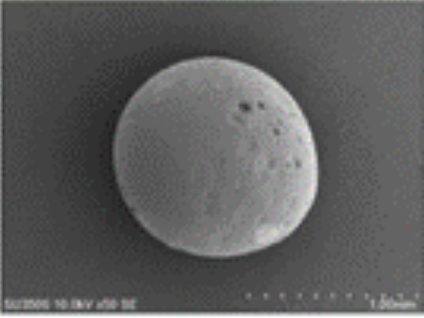
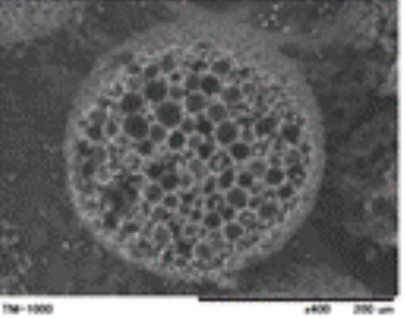
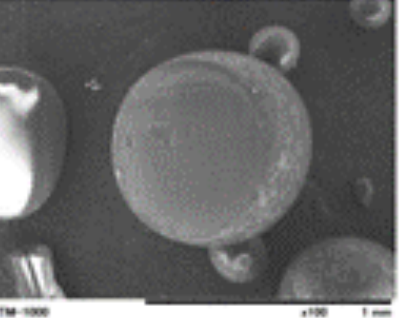
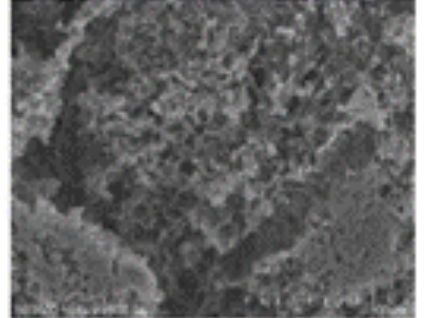
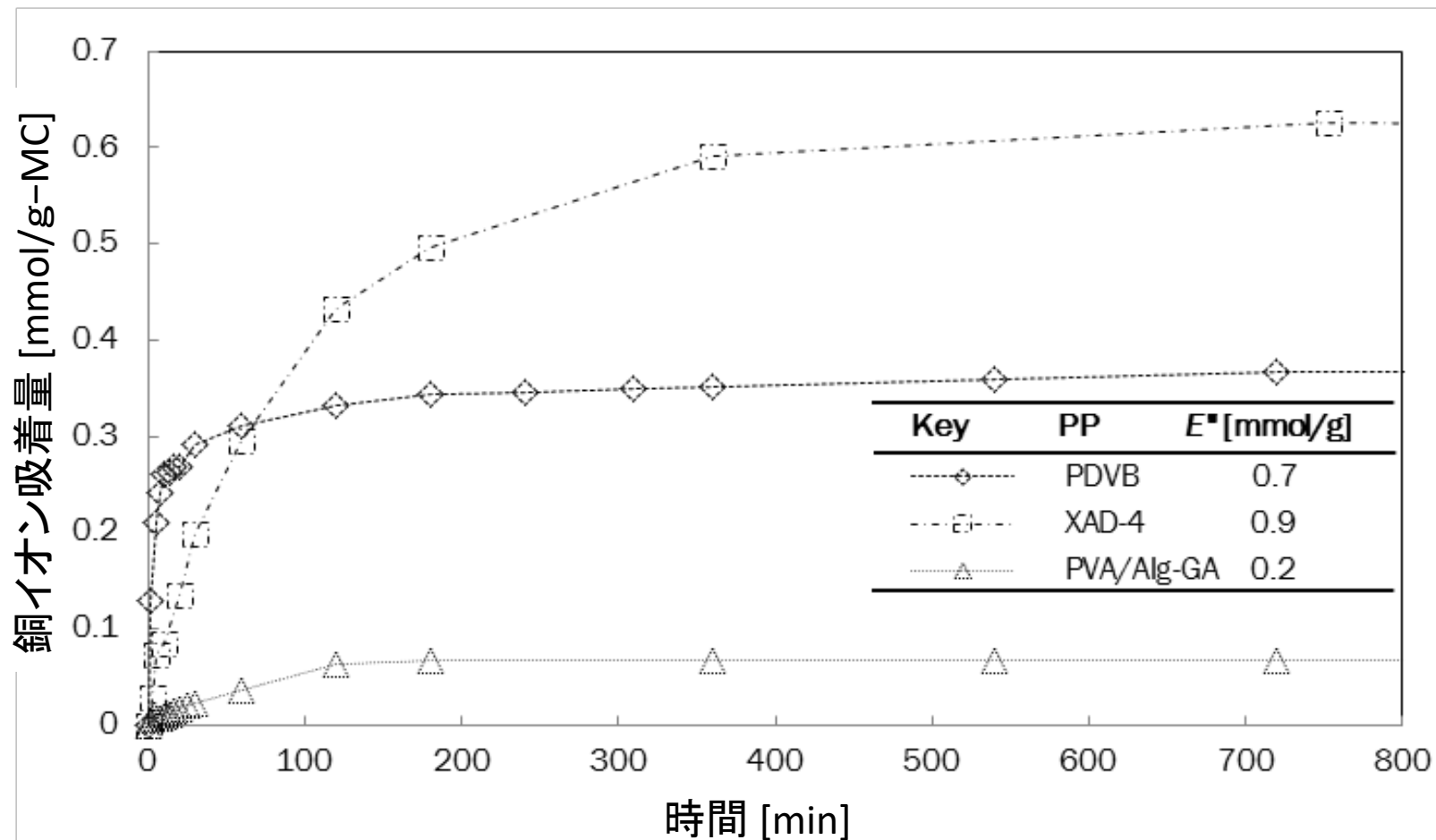
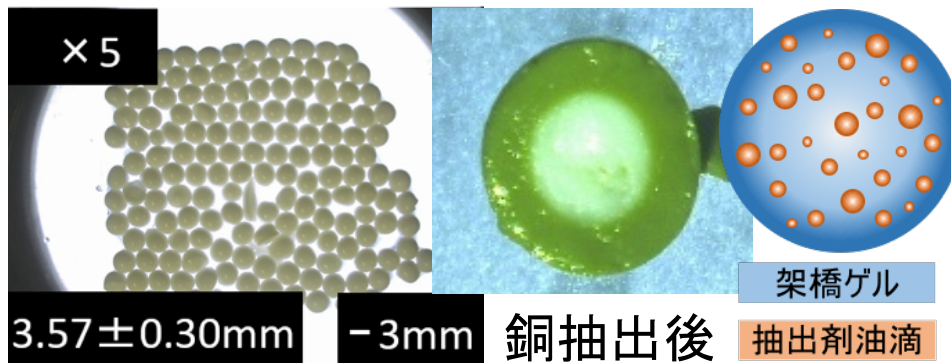
MC type Observation	Porous particles	Non porous particles	PVA/alg-GA
Surface			
Cross section			
Particle size	200 μm	1 mm	≤3.5 mm

写真4 LIX84-Iを内包した多孔質高分子微粒子 (Porous particles)、高分子粒子 (Non porous particles)、架橋ゲルマイクロカプセル (PVA/alg-GA)



第5図 LIX84-Iを内包した多孔質高分子微粒子 (PDVB)、高分子粒子 (XAD-4)、架橋ゲルマイクロカプセル (PVA/Alg-GA) による銅イオンの抽出量の経時変化



第6図 LIX84-Iを内包した架橋ゲルマイクロカプセルの外観(左)と抽出後(中)の顕微鏡写真と構造のモデル図(右)



第7図 ポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセルの調製フロー

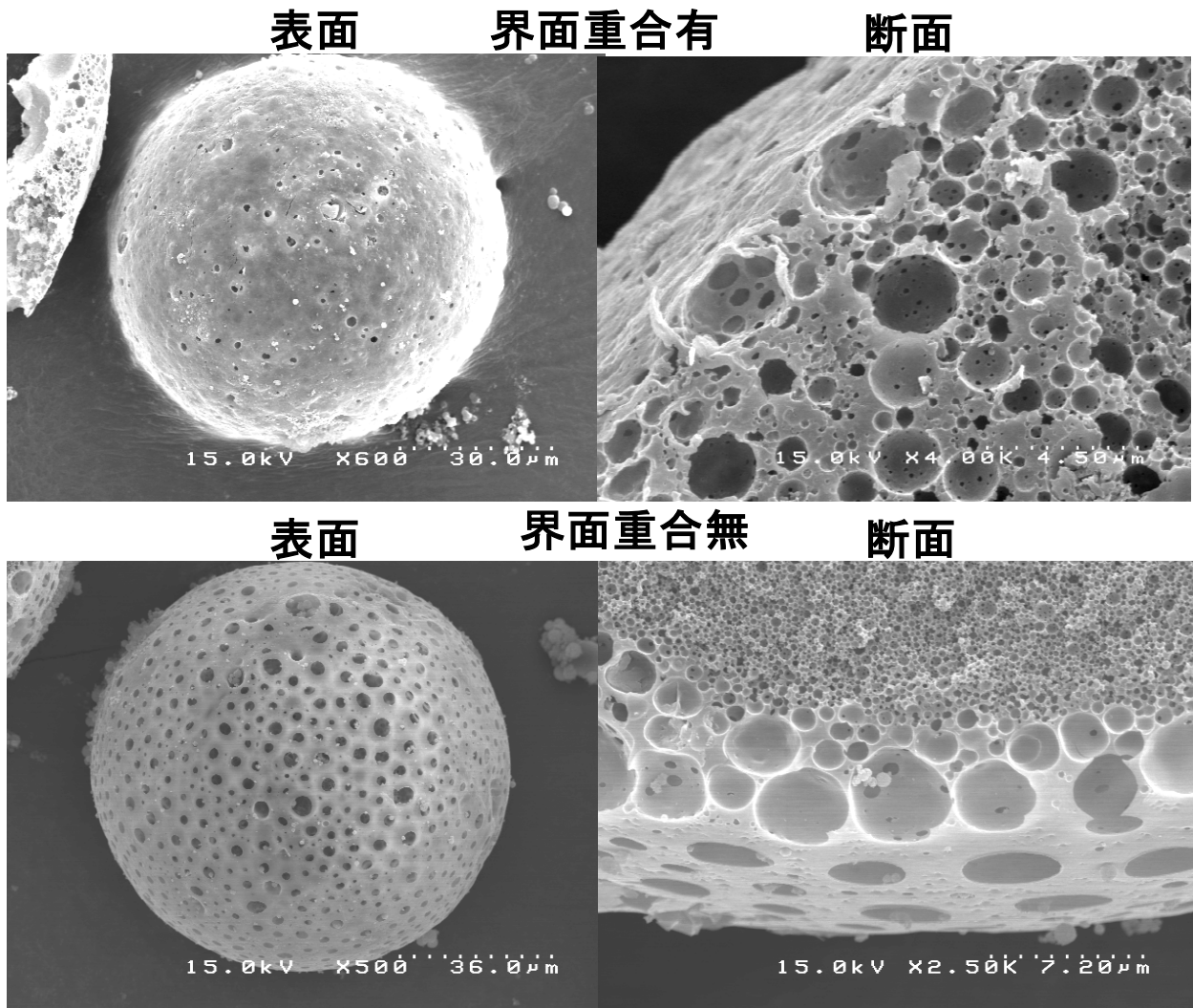
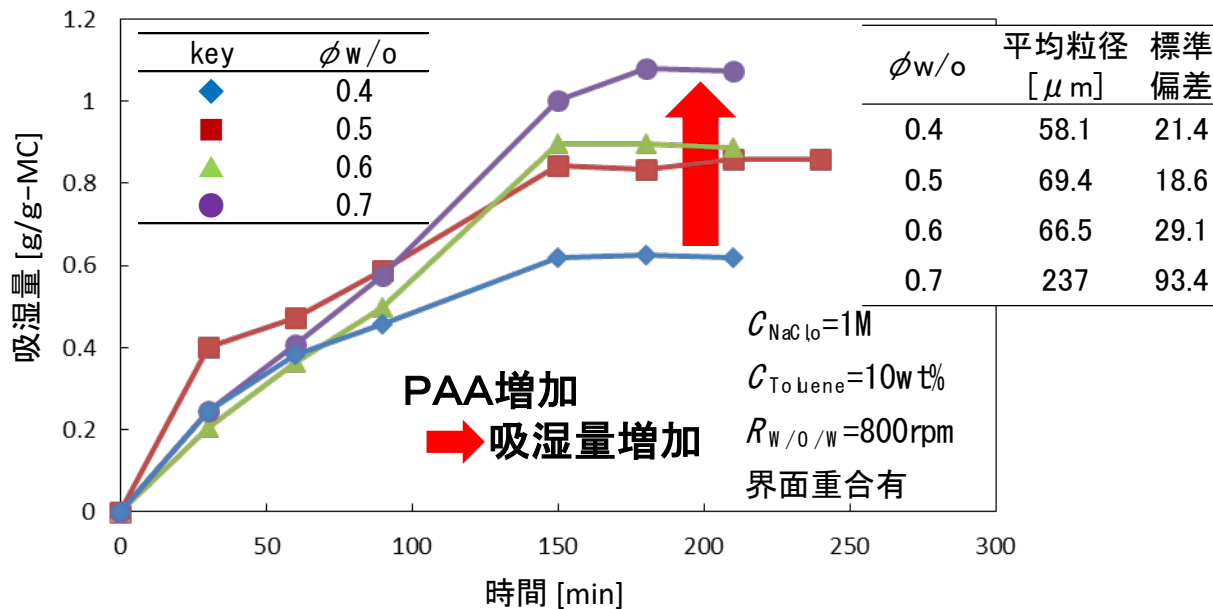
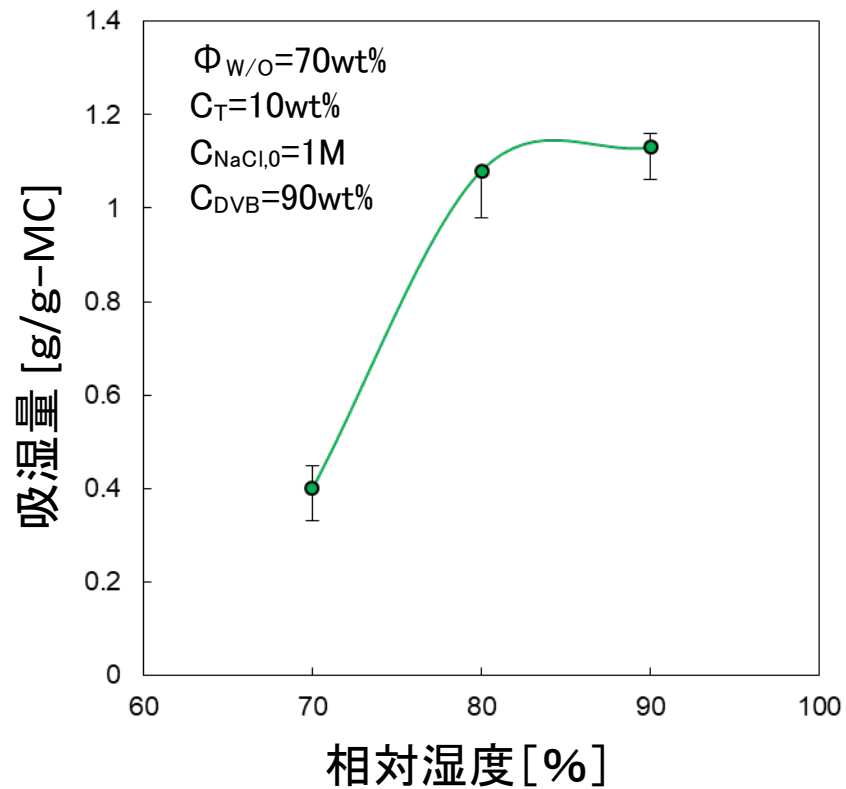
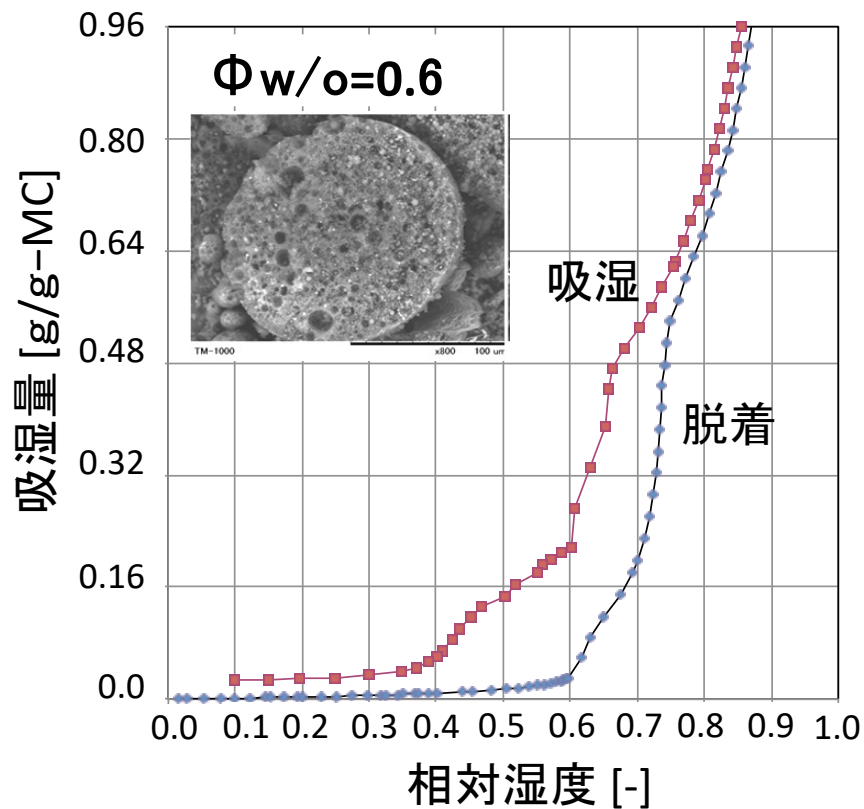


写真5 界面重合を行った場合(上段)と行わなかった場合(上段)のポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセルの表面(左)および断面(右)



第8図 内水相の体積分率を変化させた吸湿マイクロカプセルの吸湿量の経時変化



第9図 界面重合を行ったポリアクリル酸内包吸湿マイクロカプセルによる水蒸気の吸脱着曲線(左)と相対湿度の吸湿量への影響(右)

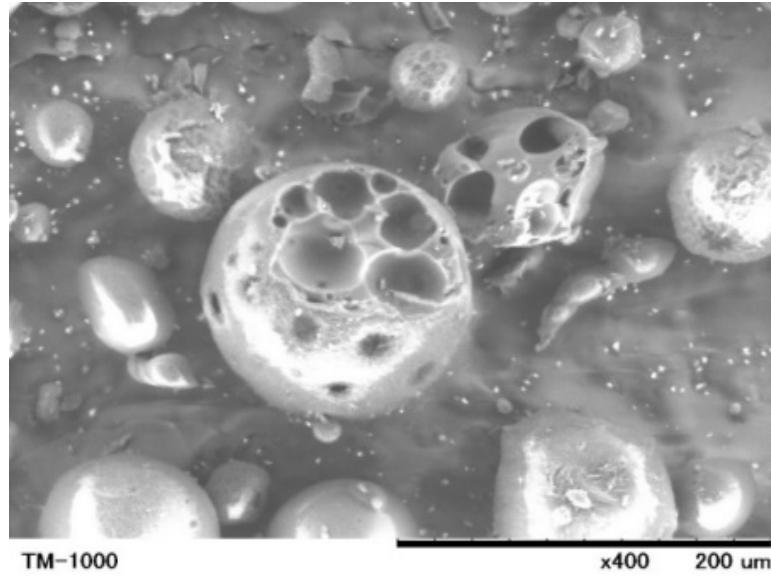


写真6 酵素固定化多孔質マイクロカプセルの断面（酵素： $\alpha$ -グルコシダーゼ）



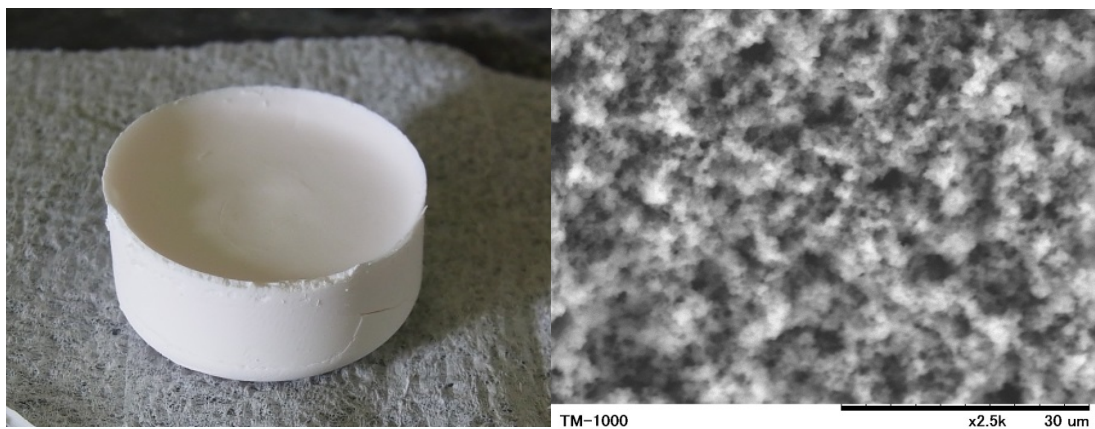
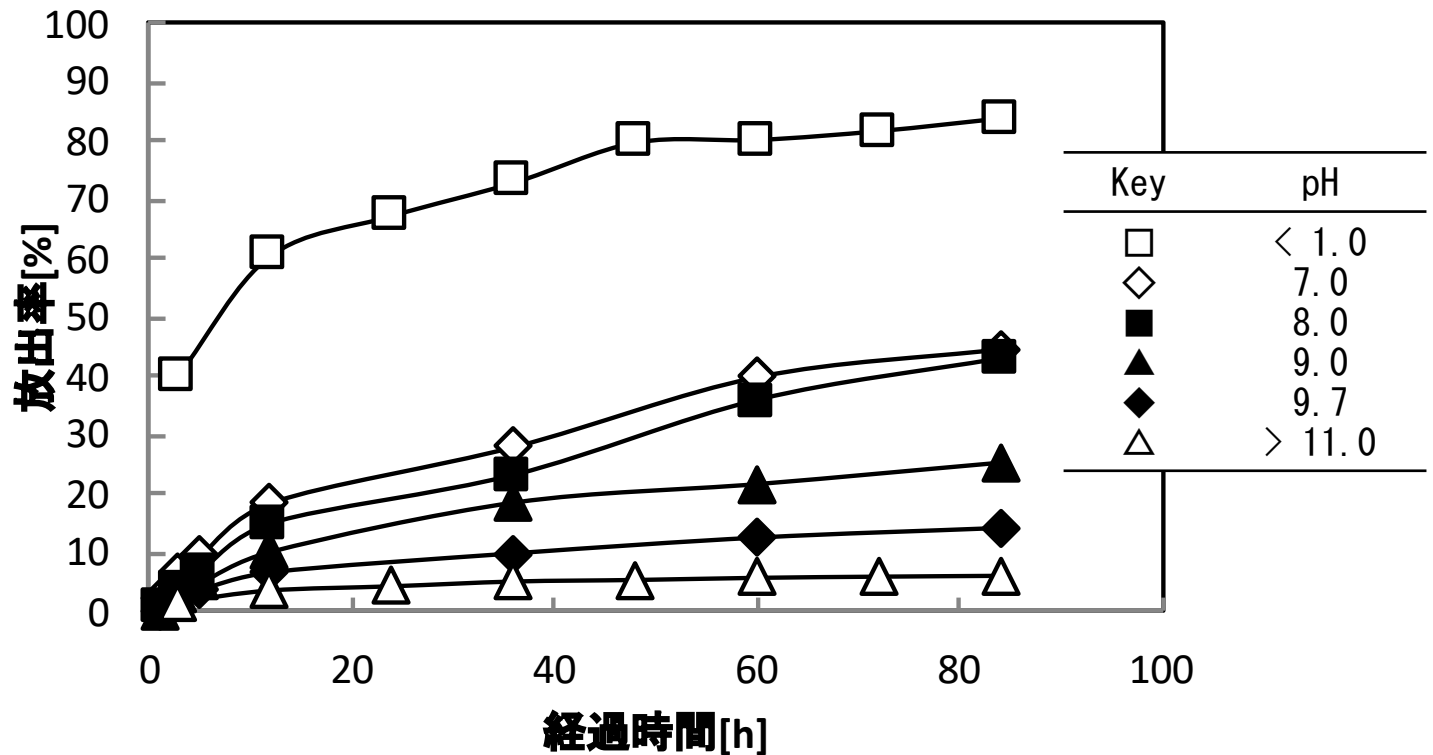


写真7 W/Oエマルションの塊状重合によるTOAを壁に含むポリジビニルベンゼンブロックの外観(左)と内部のSEM観察(右)



第10図 T0Aを壁に含むポリジビニルベンゼンブロックからの種々のpHにおけるリチウムイオンの徐放