



固体担持材内包マイクロカプセルの調製と機能性制御

メタデータ	言語: jpn 出版者: 化学工業社 公開日: 2007-10-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 塩盛, 弘一郎, 清山, 史朗, 吉田, 昌弘, 幡手, 泰雄, 河野, 恵宣 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/779

固体担持材内包マイクロカプセルの 調製と機能性制御

塩 盛 弘一郎^{*1}・清 山 史 朗^{*2}・吉 田 昌 弘^{*3}
幡 手 泰 雄^{*4}・河 野 恵 宣^{*5}

Koichiro Shiomori · Shiro Kiyoyama · Masahiro Yoshida · Yasuo Hatate · Yoshinobu Kawano

■ 宮崎大学工学部物質環境化学科 ^{*1} 助教授 博士(工学) ^{*5} 教授 工学博士 ■

■ 都城工業高等専門学校 ^{*2} 助教授 博士(工学) ■

■ 鹿児島大学工学部応用化学工学科 ^{*3} 助手 博士(工学) ^{*4} 教授 工学博士 ■

1. はじめに

マイクロカプセルは、①芯物質の徐放性、②芯物質の環境に対する安定性、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・味のマスキング等の優れた特性を有している。これらの特性を生かして感圧複写紙、液晶感温デバイス、持続放出製薬品、人工細胞、固定化生体触媒の担体など工業、医療、食品、農薬など多様な分野での利用や研究されている^{1,2)}。マイクロカプセルの特性はマイクロカプセルを形成する骨格物質と内部に封じ込めた芯物質の特性により決定される。一般に水溶性芯物質をマイクロカプセル化する場合、(W/O/W)エマルションを用いた調製法が利用されることが多い³⁻⁶⁾。(W/O/W)エマルションを用いたマイクロカプセル調製では、水溶性芯物質の高内包率化および徐放制御が非常に困難であり、調製に当たって内外水相の塩濃度、内水相分率、骨格物質濃度等のさまざまな調製条件を綿密に制御する必要がある。そこで多孔性吸着剤である活性炭に芯物質を含浸させてマイクロカプセル化することによって芯物質の内包を向上させ、更に、内包活性炭量を変化させることによって内包量の制御が期待される。さらに、内包活性炭量と骨格物質量を制御して、徐放制御を可能にすることが予想される。また、油溶性芯物質のマイクロカプセル化では、(O/W)エマルションを用いる製法が一般的であるが⁷⁻⁹⁾、骨格物質が芯物質

に可溶な特殊な場合には(O/W)エマルションを用いたマイクロカプセル化はできない。この場合、芯物質を活性炭に担持させて、そのマイクロカプセル化による調製が効果的である。しかしながら、骨格物質が芯物質に溶解することから、このようなマイクロカプセルを調製するためには骨格物質、芯物質および活性炭の分率を細かく制御することが必要となる。本稿では、固体担持材内包マイクロカプセルの調製技術を開発することを目的として、芯物質として水溶性物質である硝酸カリウムおよび油溶性芯物質であるスミチオンを活性炭に担持させてマイクロカプセル化を行い、その内包特性および徐放特性におよぼす調製条件の影響を検討した私たちの一連の研究成果について紹介する。

2. 塩含浸活性炭内包生分解性マイクロカプセル¹⁰⁾

2.1 実験

図1に塩含浸活性炭内包マイクロカプセルの調製スキームを示す。塩含浸活性炭は所定量の活性炭を2 mol/Lの硝酸カリウム水溶液に浸漬、ろ過および減圧乾燥したものをを用いた。塩化カリウムの含浸率は含浸担持前後の活性炭重量増加より算出し、約35wt%であった。酢酸エチルに骨格物質であるポリ-ε-カプロラクトン(Mw=10,000、以後PCLと略記)を溶解したものを有機相として用いた。蒸留水に分散安定剤であるリン酸三カル

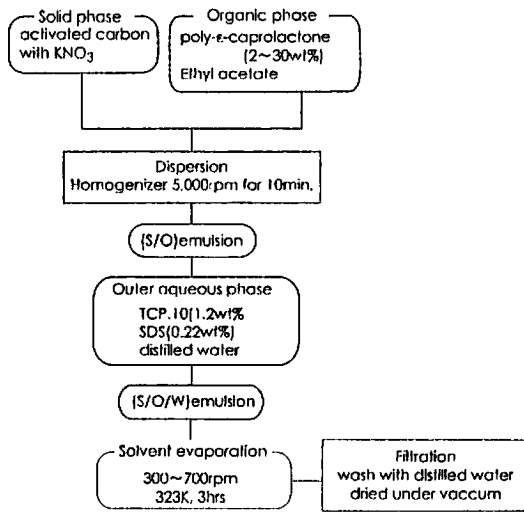


図1 塩含浸活性炭内包マイクロカプセルの調製スキーム

シウム(以後、TCP.10と略記)および界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(以後、SDSと略記)を所定量添加したものを外水相とした。塩含浸活性炭と有機相を所定重量割合でホモジナイザーに入れ、5,000rpmで10分間攪拌して(S/O)エマルジョンを調製した。調製した(S/O)エマルジョンを予め反応器中に入れていた外水相に添加し、500rpm、323K、722mmHgで2.5時間攪拌し、液中乾燥することによりマイクロカプセルを調製した。調製したマイクロカプセルは1N-HClを用いて付着しているTCP.10を溶解した後、ろ過、洗浄後、減圧乾燥した。

2. 2 結果および考察

図2にPCL濃度を変化させて調製したマイクロカプセルのSEM写真を示す。PCL濃度が低い場合、マイクロカプセル表面には活性炭が露出し、内部に大きな空孔が生じた。PCL濃度増加に伴って活性炭の表面への露出は減少して真球状となり、内部の細孔は小さく密な構造を形成した。PCL濃度が低い場合は添加した活性炭量に比べ壁を形成する骨格物質量が少なく、壁材で活性炭を封じ込めることができず活性炭が表面に露出し、内部には空孔が形成されたと考えられる。PCL濃度が増加すると、活性炭が壁材によってカプセル内に封じ込まれ、表面への露出は少なくなり、細孔の少ない密な内部構造のマイクロカプセルが調製

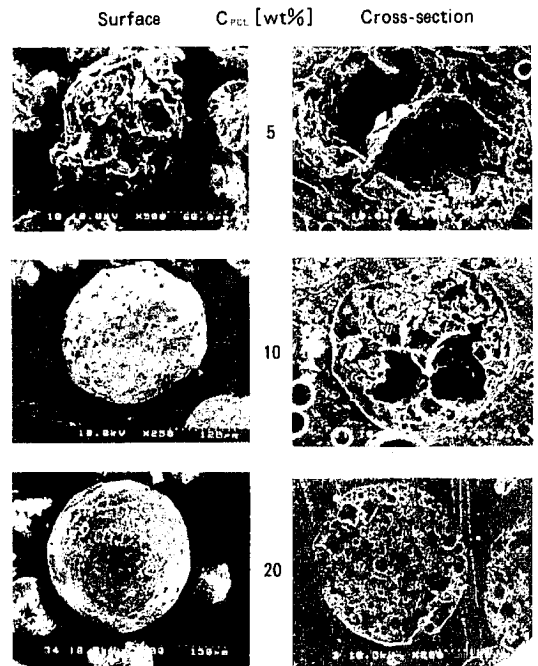


図2 PCL濃度を変化させて調製したマイクロカプセルのSEM写真(塩含浸)

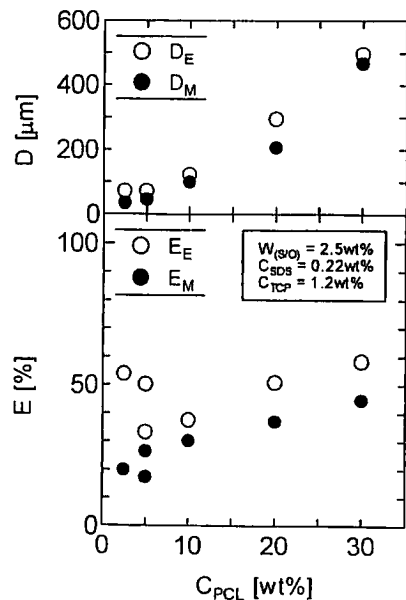


図3 塩内包率および平均粒径に及ぼすPCL濃度の影響

されると考えられる。図3にエマルジョン粒径 D_E 、マイクロカプセル粒径 D_M 、乳化直後の塩内包率 E_E 、およびマイクロカプセルへの塩内包率 E_M 、におよぼすPCL濃度の影響を示す。 D_E と

D_M はほぼ同じ値で PCL 濃度の増加とともに増加した。PCL 濃度の増加とともに有機相粘度が増加するため有機相の分散効率が低下し、(S/O)滴の滴径が大きくなり、粒径増加を引き起こしたと考えられる。さらに、 D_E と D_M の値がほぼ同じ値であることから、マイクロカプセル調製過程で、(S/O)滴やマイクロカプセル同士の合一や付着は起こらないことがわかる。 E_E の値は PCL 濃度に依存せずほぼ一定であるが、 E_M の値は PCL 濃度の増加とともに増加する。PCL 低濃度においては有機相粘度が小さくなって、油相内での活性炭の移動が激しくなり、活性炭の表面への露出または表面からの放出が起こって E_M が小さくなったと考えられる。一方、PCL 濃度が増加すると有機相粘度が大きくなって、油相内における活性炭の移動が起こりにくくなり、表面への活性炭露出および放出も少なくなり、 E_M は増加すると考えられる。

有機相に対する塩含浸活性炭の重量分率 $W_{(S/O)}$ を変化させた場合、 D_E 、 D_M 、 E_E および E_M におよぼす影響を図 4 に示す。 $W_{(S/O)}$ が 2.5wt% 以下においては、 D_M は D_E よりも大きな値となった。カプセルの表面および断面の SEM 観察ではカプセル同士の付着や凝集は観察されず、液中乾燥の初期に(S/O)滴の合一が起こり、大きな(S/O)滴

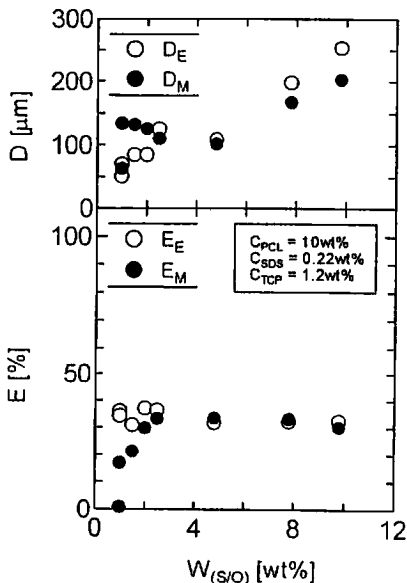


図 4 塩内包率および平均粒径に及ぼす活性炭重量分率の影響

が形成されたためと考えられる。 $W_{(S/O)}$ が 2.5wt% 以上になると D_M と D_E はほぼ同じ値となって $W_{(S/O)}$ の増加に伴い増加した。 $W_{(S/O)}$ の増加に伴い有機相の粘度が増加して有機相が分散され難く大きな(S/O)滴が形成され、その状態でカプセル化が進行したと考えられる。さらに、 $W_{(S/O)}$ が高い領域では表面の活性炭が増加して(S/O)滴表面を覆うため、(S/O)滴の合一が起こり難くなったと考えられる。 E_E は、 $W_{(S/O)}$ によらずほぼ一定であったが、 E_M は $W_{(S/O)}$ が 2.5wt% 以下では急激に低下し E_E との差が大きくなり、1.0wt% のときは全く内包されなかった。 $W_{(S/O)}$ の減少に伴って液中乾燥過程で硝酸カリウムの漏洩が起こりやすくなる。 $W_{(S/O)}$ が低い場合、有機相の粘度が低くなって活性炭が有機相中で移動しやすくなり、液中乾燥過程において活性炭の有機相液滴表面への露出または有機相からの放出により E_M が低下したと考えられる。表面および内部形状の SEM 観察結果より、 $W_{(S/O)}$ が低くなると活性炭がカプセル表面に多く、内部は少ないことがわかる。 $W_{(S/O)}$ が低くなると活性炭は表面へ移動し、更に有機相滴から放出され易くなると考えられる。 $W_{(S/O)}$ が増加すると E_M は E_E とほぼ等しくなり、 $W_{(S/O)}$ が更に増加すると一定値に漸近した。これらの現象から、 $W_{(S/O)}$ を変化させることによって、マイクロカプセルの無機塩内包量を制御することが可能である。

3. スミチオン含浸活性炭内包生分解性マイクロカプセル¹¹⁾

3.1 実験

スミチオン含浸活性炭内包生分解性マイクロカプセルの調製方法は図 1 と同様である。有機溶媒に芯物質としてスミチオン(以後 MEP と略記)を溶解させたものを有機溶液として、蒸留水に界面活性剤としてモノラウリン酸ヘキサグリセリン(以後 Q12S と略記)を溶解した水溶液を外水相として使用した。

3.2 結果および考察

図 5 に PCL 濃度を変化させた場合のマイクロカプセル表面および断面の SEM 写真を示す。PCL 濃度が低い場合、活性炭がマイクロカプセ

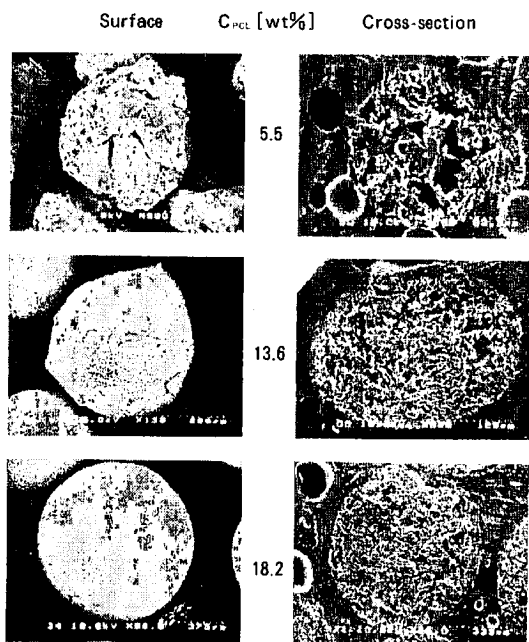


図5 PCL濃度を変化させた場合のマイクロカプセル表面および断面のSEM写真(MEP含浸)

ル表面に露出し、骨格物質(PCL)相内には活性炭と大きな空隙が存在した。PCL濃度の増加に伴い活性炭の露出は減少し表面は滑らかになった。マイクロカプセルの骨格構造は、PCL濃度が低くなると活性炭が表面に露出し、非常に大きな空隙が形成される。PCL濃度の増加に伴って骨格内は空隙のない密な構造に変化した。PCL濃度が低い場合、活性炭をマイクロカプセル内部に内包する骨格物質量が不足して、活性炭がマイクロカプセル表面に露出し内部に大きな空隙が形成される。PCL濃度の増加に伴って、活性炭を内包する骨格物質量が増加して、活性炭がマイクロカプセル内部に完全に内包され表面は滑らかとなり、空隙のない密な内部構造になると考えられる。

マイクロカプセル平均粒径およびスミチオン内包特性におよぼすPCL濃度の影響を図6に示す。マイクロカプセル粒径はPCL濃度の増加に伴って増加した。PCL濃度の増加に伴い、有機相粘度が1 mPa·sから約16 mPa·sまで増加し(S/O)滴粒径が増加したと考えられる。芯物質の内包収率、 E はいずれの条件においてもほぼ100%であり、マイクロカプセル重量当たりの芯物質内包率、 E' は0.3~0.4と従来のマイクロカプセル化農薬

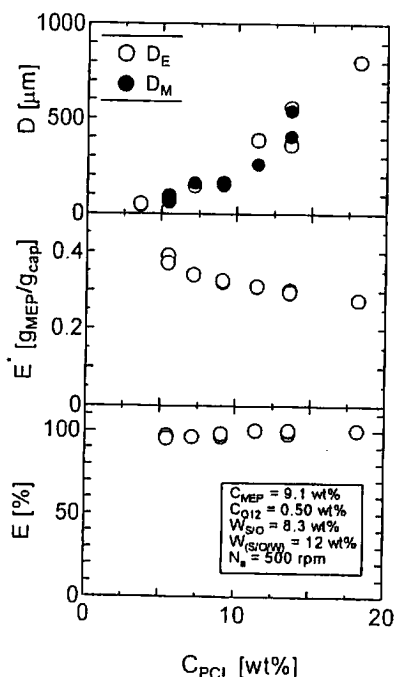


図6 MEP内包率および平均粒径に及ぼすPCL濃度の影響

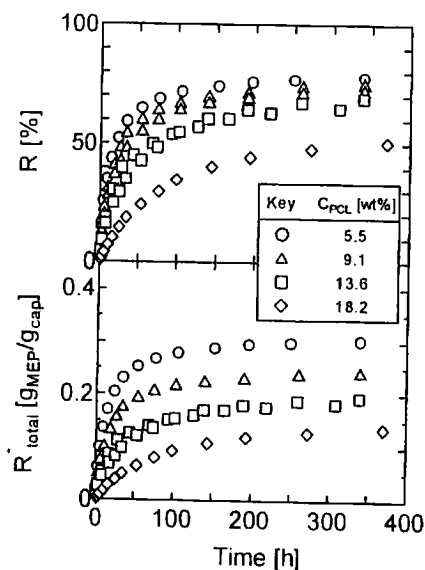


図7 MEP徐放特性に及ぼすPCL濃度の影響

に比べて高くなった。

図7にPCL濃度を変化させて調製したマイクロカプセルの徐放特性を示す。いずれの条件においても長期間徐放可能な製剤システムであることが確認された。また、徐放速度はPCL濃度の増加に伴って減少した。この現象はマイクロカプセ

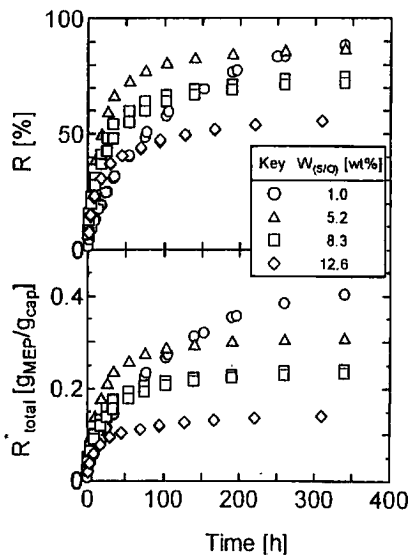


図8 MEP徐放特性に及ぼす活性炭重量分率の影響

ル形状と深く関係していると考えられる。PCL濃度が低い場合、活性炭が表面に露出しており、さらに、内部に大きな空隙を持つためマイクロカプセル内での移動速度も早くなって、徐放速度が大きくなった。PCL濃度が増加すると、活性炭の表面露出量が減少し空隙の少ない密な内部構造が形成され徐放速度は低下する。PCL濃度を変化させて活性炭の表面露出量と内部構造の形成を制御することによって徐放制御を行うことが可能となる。

図8に有機相中の活性炭重量分率を変化させた場合のマイクロカプセルの徐放特性を示す。活性炭重量分率の増加とともに徐放量、徐放率ともに低下した。活性炭重量分率が低い場合、活性炭がマイクロカプセル表面に露出して、内部には空隙が存在した。しかし、活性炭重量の増加に伴って活性炭の表面露出量が減少して、空隙の少ない密な内部構造が形成された。活性炭重量分率を変化させることによって、マイクロカプセル表面および内部形状を変化させ、芯物質の徐放制御を行うことが可能となる。

本調製システムにおいては、MEP濃度が高く、活性炭重量分率が少なくなると、MEPが活性炭細孔外に多量排出され、有機溶液中のPCLがMEPに溶解されマイクロカプセル調製が不可能であった。このシステムでマイクロカプセル調製

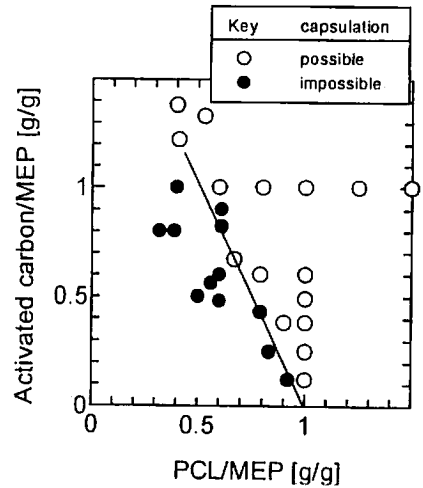


図9 マイクロカプセル化に及ぼすPCL/MEP比および活性炭/MEP比の影響

を行う場合には、骨格物質、芯物質および活性炭の濃度バランスを考慮する必要がある(図9)。骨格物質が芯物質に溶解するような特殊な系では、予め図に示すような相関図を作成してマイクロカプセル調製可能性の調製条件を決め、その条件内でマイクロカプセルの機能を制御することが必要となる。

4. おわりに

芯物質を活性炭に担持させた固体担持材内包マイクロカプセルの調製を行い、その機能特性について検討した。骨格物質濃度と活性炭重量分率を調節した固体担持剤内包マイクロカプセル調製によって、通常の(W/O/W)エマルジョンシステムでは困難である高内包収率の無機塩内包マイクロカプセル調製することが可能となった。また、骨格物質が芯物質に溶解する特殊な系においても、固体担持剤内包マイクロカプセル調製が対応可能な調製技術であり、調製条件によって内包特性および徐放特性の制御が可能である。今回開発した固体担持剤内包マイクロカプセルは従来にない調製技術であり、今後、本研究で提案した固体担持剤内包マイクロカプセルによる機能制御システムの構築を更に発展させたい。

参考文献

- 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) Kiyoyama, S., K. Shiomori, Y. Kawano and Y. Hatate: "Entrapment Efficiency of Inorganic Salt Into Biodegradable Microcapsules Prepared By Solvent Evaporation Method", *J. Chem. Eng. Japan*, 36(10) 1276-1280 (2003)
- 4) Kiyoyama, S., K. Shiomori, Y. Kawano and Y. Hatate: "Preparation of Microcapsules and Control of Their Morphology", *Journal of Microencapsulation*, 20(4), 497-508 (2003)
- 5) Kawano, Y., K. Shiomori, S. Kiyoyama, K. Takeshita and Y. Hatate: "Characteristics of Biodegradable Microcapsules by Solvent Evaporation in (W/O/W) emulsion System", *J. Chem. Eng. Japan*, 34(9), 1182-1186 (2001)
- 6) Kiyoyama, S., H. Ueno, K. Shiomori, Y. Kawano and 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)
- 7) Kamino, E., M. Matsumoto and K. Kondo: "Extraction Mechanism of Rare Metals with Microcapsules Containing Organophosphorus Compound", *J. Chem. Eng. Japan*, 35(2), 178-185 (2002)
- 8) Kondo, K., M. Matsumoto and K. Okamoto: "Enhanced Adsorption of Copper(II) Ion Novel Amidoxime Chitosan Resin", *J. Chem. Eng. Japan*, 32(2), 217-222 (1999)
- 9) Shiomori, K., H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate and Y. Kitamura: "Extraction Equilibrium of Precious Metals from Aqueous Acidic Solutions with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules Encapsulated Ternary Amine as Core Material", *Sep. Sci. Technol.*, 38(16), 4057-4077 (2003)
- 10) 塩盛弘一郎, 谷口 仁, 小玉 誠, 清山史朗, 吉澤秀和, 河野恵宣, 幡手泰雄: "塩含浸活性炭を芯物質とした生分解性マイクロカプセルの調製", 化学工学論文集, 印刷中
- 11) Shiomori, K., J. Taniguchi, Y. Kawano, S. Kiyoyama and Y. Hatate: "Preparation and Release Characteristics of Biodegradable Microcapsules Encapsulating Activated Carbon Impregnated by Pesticide Using Solvent Evaporation Method", *J. Chem. Eng. Japan*, 37(2), 357-364 (2004)

■好評発売中■

改訂 化学装置材料耐食表

幡野 佐一著 B5判 本文 345頁 定価 7,560円

本書の耐食表は、温度と処理物質の濃度に関してA級およびB級の2段階にわけて材料記号を挙げ、特に重要な材料については腐食速度の変化を図示しました。また、必要に応じてその他の支配条件をできるだけ付け加えて予備選択の資料に供してあるのも特徴です。

I 概説…はじめに/構造材料の内部組織と特性との関係/構造材料の機械的性質/腐食の開始/腐食環境/新しい化学装置材料/構造材料の選び方

II 材料の物理的および機械的性質表…化学装置用主要材料の代表番号表/1. 鉄および鋼/2. 高ケイ素鋼/3. 高ニッケル鋼/4. 高クロム鋼/5. マルテンサイト系ステンレス鋼/6. フェライト系ステンレス鋼/7. オーステナイト系ステンレス鋼/8. Fe-Cr-Ni 合金(特殊オーステナイト鋼)/9. Fe-Cr-Al 合金/11. 高マンガン鋼/16. 銅および銅合金/17. Cu-Ni 合金/21. アルミニウムおよびアルミニウム合金/22. マグネシウムおよびマグネシウム合金/26. ニッケル/27. Ni-Cr-Fe 合金/28. Ni-Cu 合金/30. Ni-Mo-Fe-Cr 合金/31. Ni-Cr-Cu-Mo 合金/32. Ni-Si 合金/33. コバルト合金/36. 鉛および鉛合金/37. すず/38. 亜鉛/41. 貴金属、白金およびバナジウム族金属/45. タングステン/46. チタンおよびチタン合金/47. ジルコニウムおよびジルコニウム合金/48. モリブデン/49. クロム/51. ケイ酸塩製品/52. コンクリート/53. 硫黄セメント/56. 炭素および黒鉛製品/57. アスベスト/61. 合成樹脂/62. アスファルト/66. 天然ゴムおよび合成ゴム類/許容応力図/鋼管の概略使用範囲/低温用鉄鋼材料/高温用金属材料

III 耐食表…耐食表の記号の読み方/塩酸および塩化水素/ハロゲン/ハロゲン化炭化水素/無機塩化物/フッ素/硫酸/硫化水素、亜硫酸、硫黄、その他/亜硫酸塩および硫酸塩/硝酸/硝酸混酸/リン酸/その他のリン酸および化合物/その他の無機酸および無機化合物/水酸化ナトリウム/アンモニア/アルカリ性化合物および物質/炭酸塩および硝酸塩/酸化剤/水に対する金属材料の耐食性/酢酸および無水酢酸/クエン酸/その他の有機酸/炭化水素/アルコール類およびフェノール/アミン類、ピリジン類/アルデヒドおよびケトン/炭水化物および食品/高温および低温/超低温冷媒と適材、ハロゲンガス/海水

IV 単位反応装置の型式と構造材料の工業的実例…アルキル化/ハロゲン化/脱ハロゲン化/エステル化/アミド化/還元によるアミド化/ニトロ化/スルホン化/酸化/水素添加/加水分解/総合および脱水縮合/重化/発酵/その他の反応

付録(I)…金属材料の特性等 40頁 付録(II)…高分子材料の選定と適用目安等 119頁