309 マイクロカプセルの製造技術および制御について

Manufacturing and Controlling of Microcapsules

〇学 中林 洋輔 (茨城高専) 正 柴田 裕一 (茨城高専)

Yosuke NAKABAYASHI, Ibaraki National College of Technology

Yuichi SHIBATA, Ibaraki National College of Technology

Abstract: Recently, the microcapsule technologies have been paid a lot of attention in various fields such as foods, printing, medical science and many other industries. On the contrary to its popularity, its production and controlling have still been a focus of study. In this research, authors used the orifice method, which has many advantages in production as well as a drawback of being difficult to make smaller sized microcapsule, and tackles the drawback with a boundary tension-applied technique. As for the controlling, authors focused on the fact that the microcapsule behavior has not been fully understood and tried to observe and analyze its behavior by way of CCD camera aiming at controlling capsule movement in a capillary tube.

Keywords: Microcapsule, Manufacturing, Controlling, Behavior, Orifice method, Magnetic field

1. 諸言

近年、多様な機能を発揮するマイクロカプセルが幅広い分野で脚光を浴びている。しかしそれとは裏腹に、未だカプセルを製造する技術およびカプセルを制御する技術が研究されている。カプセルを製造する手法として、界面重合法、コアセルベーション法、気中懸濁被膜法など多くが開発されている。⁽¹⁾しかし、これらの方法では均一な粒形のカプセルを安定して製造することが困難である。本研究で使用する液中硬化被覆法を用いたマイクロカプセル製造法は、この欠点を克服できることに加え、以下の3つの特徴、すなわち①均一な粒径でカプセルを製造することが可能、②被膜の厚さが調整可能、③多層構造のシームレスカプセルが製造可能、がある。⁽¹⁾しかし、従来の空中でカプセル液を形成する液中硬化被覆法では粒径の小さいカプセルを製造することは非常に困難である。本研究では、界面張力を応用し、液中硬化被覆法の特徴を生かしながら微小粒径カプセルを安定的に製造する技術を提案し、評価する。他方、制御に関しても、製造したカプセルの微小流体中における挙動に未だ不明な点が多い。その為、カプセルの挙動の予測が必須のマイクロレベルの化学反応への応用が困難である。そこで本研究の後半では、カプセルを微小流体中で自在に制御する為に、まずカプセルの微小流体中の挙動を明らかにすることとした。本研究では、磁性流体を封入して、カプセルを微小流体中に入れ、磁石による制御を試みた。具体的には CCD カメラを用いた観察に基づき、微小流体中におけるカプセルの磁場制御中の挙動を明らかにした。さらに、粒径の分別法も提案した。

2. 製造方法

2.1 製造装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。製造装置は、シリンジポンプ、シリンジ、マイクロチップ、高さ調整器で構成される。本研究ではマイクロカプセル製造にあたり、磁性流体を含ませたアルギン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を用いる。シリンジに磁性流体を含むアルギン酸ナトリウム水溶液を入れる。ピーカーには、塩化カルシウム水溶液を入れる。シリンジポンプによりマイクロチップからアルギン酸ナトリウム水溶液を塩化カルシウム水溶液中に吐出し、マイクロカプセルを製造する。この時、塩化カルシウム水溶液の液面を高さ調整器により調整する。また各水溶液を作成する際、水 100ml あたり、アルギン酸ナトリウム粉は 1g、塩化カルシウム粉は 5g とした。マイクロチップの吐出口の直径は 0.3mm であり、マイクロチップの吐出部には防水スプレーを用いて、表面をコーティングした。

そして、チューブから吐出されるアルギン酸ナトリウム水溶液の吐出速度と液面高さを変化させた。製造されたカプセルの最小粒径と吐出口と液面が近づくことができる最大距離を CCD カメラの映像をもとにパソコンを用いて解析ソフトで求めた。

2.2 従来の製造方法との差異

Fig. 2 に従来の製造方法との相違点を示す。従来提案されている方法は、チューブより液滴を吐出する際、液滴の自重が管への付着力に勝たなければ液滴を落とすことは困難である。このため、液滴の粒径にある程度の大きさが必要であった。この点、我々の提案する方法においては、塩化カルシウム水溶液の液面を吐出口に近づけることで、液滴に自重の他に界面張力を作用させることができる為、従来の方法より粒径の小さいカプセルが製造可能となっている。

Height adjuster (a) Conventional method (b) New method

Fig. 1 Experiment of set up

Fig. 2 Capsule formation

3. 製造法についての結果と考察

3.1 製造したマイクロカプセル

従来の製造方法で製造したカプセルと本研究で製造したマイクロカプセルを Fig. 3 に示す。同図 (a) は本研究の製造方法により製造したカプセルで、同図 (b) は従来の方法で製造したマイクロカプセルである。粒径はそれぞれ、0.28mm、1.53mm であった。従来の手法と比べて、約 5 分の 1 の大きさになっていることが分かる。マイクロカプセルの形状は涙目形状であった。

(a) Made by new method (b) Made by conventional method

Fig. 3 Shape and size of microcapsule prepared

3.2 カプセルの粒径を制御する条件

Fig. 4 にアルギン酸ナトリウム水溶液を吐出する体積流量を変化させた時の、最小粒径の変化を示す。本図から体積流量が少なくなるほど、製造可能になる最小粒径は小さくなる事が分かる。

Fig. 5 に体積流量を変化させた時の吐出口と液面とを近づけられる限界距離を示す。ここで限界距離というのは、この距離以上に液面

を吐出口に近づけると、カプセル同士が繋がる、紐のようになるなどの問題が発生する、というものである。また、Fig. 4 と Fig. 5 は同様の傾向を示すことから、製造時に重要となるのが、体積流量と液面とチューブの距離であることが分かった。

Fig. 6 にカプセルの形状と体積流量の関係を示す。本図より体積流量が大きくなるほど形状が歪になることが分かった。

Fig. 4 Relationship of volume flow and grainsize

Fig. 5 Relationship of volume flow and distance

Fig. 6 Correlation between volume flow and figure

4. カプセルの制御の実験装置および実験方法

Fig. 7 に制御に用いた実験装置を示す。本装置は速度を変えることが可能な検体移動装置、CCD カメラ、高さ調節器、リング形状のネオジム磁石、キャピラリーチューブで構成される。キャピラリーチューブ内にカプセルを入れ、検体移動装置で磁石を動かすことによりカプセルを移動させる。キャピラリーチューブの内径は 0.6mm であり、磁石の最大移動距離は 45mm に設定した。

使用するリング形状の磁石としては、磁界の向きが径方向の磁石と高さ方向の磁石の 2 種類を用いた。磁界の向きが高さ方向の磁石においては Fig. 7 のようにリングの外径がチューブと接するように配置した。また、磁界の向きが径方向の磁石に関しては Fig. 8 のようにキャピラリーチューブを磁石のリングを貫くように配置した。リング内のチューブの位置は中心と端の 2 通りとした。そして検体移動装置により磁石を動かし、カプセルを CCD カメラにより観察することで 45mm のキャピラリーチューブを完全に追従することの出来る最大速度を求めた。また、限界追従速度より磁石を速く動かした際のカプセルの最初の位置と移動後の位置を測定した。

Fig. 7 Experiment device

Fig. 8 Radial magnet

5. カプセル追従実験の結果および考察

Fig. 9 に 45mm を完全に追従する速度とカプセル粒径の関係を示す。縦軸がそれぞれの粒径に対して追従可能な限界磁石速度、横軸がカプセルの粒径である。磁石のリングを貫くようにチューブを配置した場合と、高さ方向の磁界を用いてカプセルを移動させた場合を比較すると、磁石のリングを貫くように配置させた場合が圧倒的に追

従性の良いことが分かった。更に、磁石のリングを貫く際に、チューブを中心に配置した場合と端に配置した場合を比較すると、端に配置した場合が追従性の良いことが分かった。また本図より、チューブを磁石のリングを貫くように配置した場合が、個々の粒径に対しての速度変化の割合が大きいことが分かる。このことよりカプセルの追従性の応用として、磁石のリングを貫くようにチューブを配置し、追従する限界速度を調べることで、粒径の分別が可能になると示された。

Fig. 10 に限界追従速度以上に速く磁石を動かした際、移動速度毎のカプセルの移動距離を示す。なお、本図はチューブが磁石のリングを貫かない条件の下で得られたものである。同図 (a) は粒径が 0.36mm で同図 (b) は 0.46mm である。縦軸にカプセルの最初の位置からの移動距離、横軸に速度を示す。横軸の最小速度は限界追従速度である。移動速度を速くすると、急激に移動距離が少なくなった。

Fig. 9 The mutuality between grain size and limit velocity

Fig. 10 Correlation between velocity and moving distance

6. 結言

- ・提案した製造方法においては、比較的粒径の小さいカプセルを安定的に製造することができた。
- ・製造に際し、シリンジから押し出す速度および液面とチューブの距離が重要であることが示された。
- ・カプセルの粒径を 0.28mm~1.53mm 程度の幅で調整可能であることが分かった。
- ・制御に関して、カプセルの追従性を高めるためには、円磁石内（磁界は高さ方向）にキャピラリーチューブを配置する必要があることが分かった。
- ・円磁石内にキャピラリーチューブを配置した場合が円磁石にキャピラリーチューブを接した場合より、粒径による限界追従速度の差が大きくなった。
- ・追従限界速度以上に速くなると、カプセルは急激に移動距離が短くなった。

7. 参考文献

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