

機能性微粒子の開発とその評価

工学部 化学システム工学科

齋藤夏風

1. はじめに

近年、機能化や複合化などによる材料の高付加価値化・高性能化が要求されている。高分子微粒子においても、従来の単なる素材的存在から現在ではそれ自体が機能性材料となるような、様々な機能性高分子微粒子が開発されている。その代表的なものの一つにマイクロカプセルがあり、工業、食品から医療にいたる幅広い分野で活発に利用されている。

本稿では、現在、著者らが研究開発を進めているマイクロカプセルと高分子複合材料の一つであるトナーについて取り上げ、その評価法についても言及する。

2. マイクロカプセルの構造および製法

マイクロカプセルは、図1に示すような内部の芯物質とそれを取り囲むカプセル壁から構成された微小容器の総称で、その大きさは直径数 μm ~1mmの微粒子である。単核・多核などの形状があるが、一般に広く使われているのは、球形単核のマイクロカプセルである。それらの製法としては、次のような方法がある。

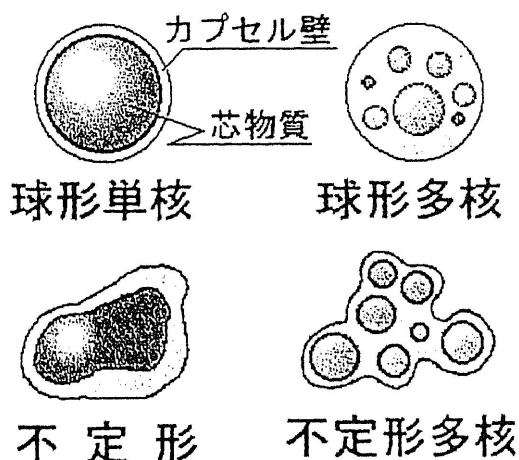


図1 マイクロカプセルの構造

①化学的方法—化学反応によりカプセル壁を作る。（重合反応などを利用する）

②物理化学的方法—化学反応によらないでカプセル壁を作る。（析出、凝固、付着）

③噴霧法—霧状に吹き出し、乾燥させてカプセル壁を作る。

④機械的方法—機械的エネルギーを利用してカプセル壁を作る。

3. 日常生活における身近なマイクロカプセル

マイクロカプセルは、日常生活において欠かせない存在になりつつある。その主な利用用途として数例を示す。

図2は、人造イクラのモデル図である。芯物質は、目玉（サ

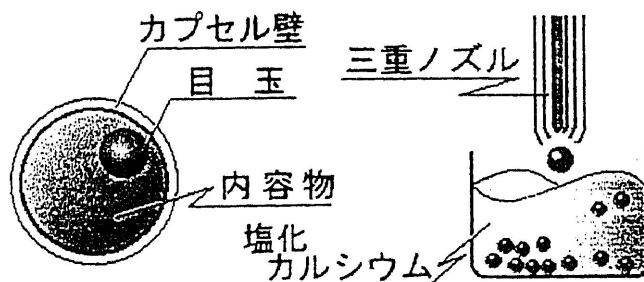


図2 人造イクラのモデル図

ラダ油+天然色素) および内容物(ゼラチン+ペクチン、ほか)で構成され、壁材にアルギン酸ナトリウムを用いた三重構造になっている。製法は、三重ノズルから吐出させたカプセルを塩化カルシウム(硬化剤)の水溶液に滴下する液中硬化法が用いられている。

図3は、マイクロカプセルを用いたノーカーボン紙の構造である。紙の裏に直径3~10 μ mの発色剤オイルを含んだマイクロカプセルが塗布されており、上から字を書くことによりこれらが破壊される。

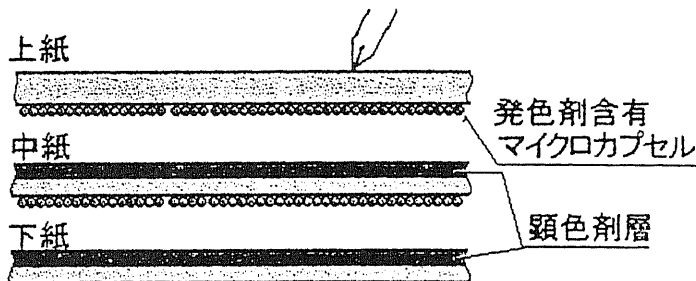


図3 ノーカーボン紙の構造

下紙の表面には顕色剤が

塗布されており、発色剤と顕色剤の反応により字が複写されるしくみになっている。

次に、複写機に用いられるトナーの構造を図4に示す。トナーは、ポリスチレンなどの樹脂、着色剤(黒であればカーボンブラック)および荷電制御剤などで構成され、その粒径は5~25 μ mである。粒子が細かいほど画質は向上するが、複写機内部でトナーのクリーニング不良が発生したり、微粒化するための粉碎に時間とエネルギーがかかり生産コストが上昇する。また、荷電制御剤は、CCAとも呼ばれ、トナーの重要な特性の一つである摩擦帯電量の制御を担い、主としてニグロシンなどの染料が用いられている。帯電量に過不足があると仕上がりが黒っぽくなったり、字がかすれたり、最悪の場合はなににも写らないこともある

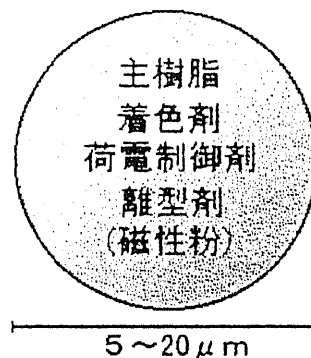


図4 トナーの基本構成

図5に示すのは、水をカプセル化することにより凍結防止剤に利用しようという試みである。一般に、水を完全にカプセル化することは漏洩の問題があり、極めて困難で、その広い応用用途があるにもかかわらず、なかなか実現に至っていない。

この試みでは、常温で固体、5℃以下で溶融する性質のあるポリビニルアセタールジエチルアミノアセート

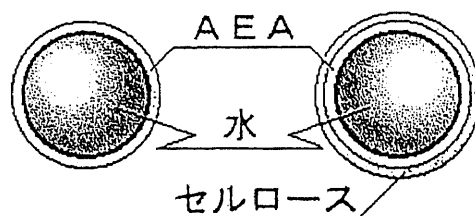


図5 AEAによる水のカプセル化

を壁材として用い、水をカプセル化する。石灰や鉄粉中にこのカプセルを混入しておくと、気温が低下した際に壁材が溶け、内部の水が石灰と反応し凍結を防止する。この際、急激な反応の進行により

温度が上昇しすぎたりする問題が生じることが考えられる。そこで、本実験では、さらに外側をメチルセルロースで被覆することにより故意に反応を遅らせ、効果の持続性にも配慮する。なお、この実験は現在進行中である。

4. マイクロカプセルの評価

生成したマイクロカプセルは、その使用目的により様々な物性・特性が評価される。たとえば、芯物質の含有率やその放出速度、粒子の形状、粒径分布、壁厚、破壊強度などである。それらを測定し、さらに目標とする数値に近づけることにより、品質が向上が期待できる。ここでは、それら評価法の一部について説明する。

1) 破壊試験機

図6に、当研究室で試作した破壊試験機の構造の概略とその測定結果の一例を示す。カプセルの機械的負荷による破壊強度の測定は、以下のプロセスによる。すなわち、ロードセンサー上にカプセルを置き、ステッピングモーターでシャフトを上下させカプセルが破壊するまで過重を加える。ステッピングモーターは、位置の制御が容易で、かつ、精確であるため、同時にカプセルの粒径も測定する。これらの値は直ちにパソコンに取り込まれ、シャフトが試料に接触してからの変位を横軸に、また、ロードセンサーにかかる負荷を縦軸にプロットし計算するものである。測定例に示したグラフは、吸水性ポリマーの破壊強度で、その計算結果は 43g/cm^2 であった。

2) チャージスペクトログラフ

帯電量の測定法の代表的なものにブローオフ法があり、一般に広く用いられている。しかしながら、

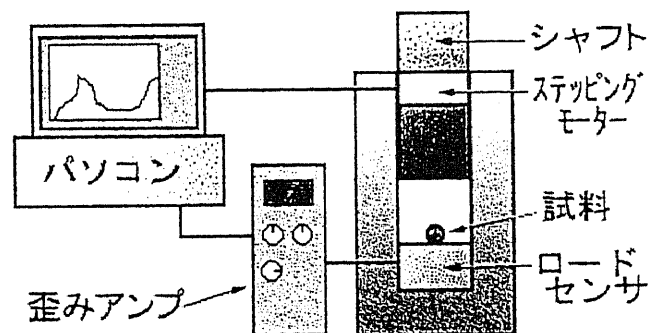
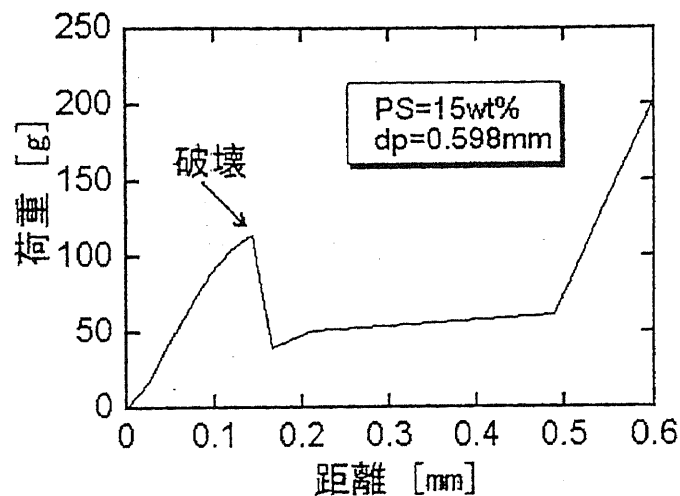


図6 破壊試験機およびその測定例

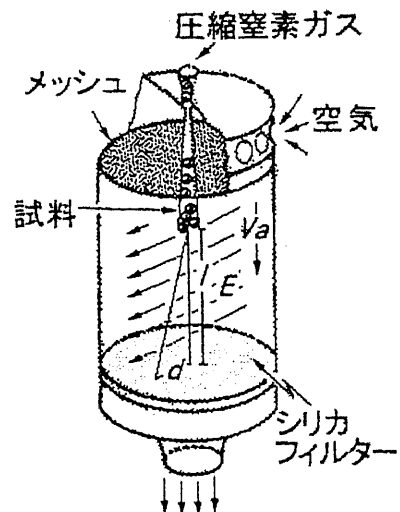


図7 チャージスペクトログラフ

その方法では、単位重量あたりの帯電量は測定できても個々の粒子の荷電状態まではわからない。ここで説明するチャージスペクトログラフは、その欠点を補い、帯電量の分布までも測定する優れた方法である。

図7に、その原理を示す。小型の風洞に、上から下に向かう一定速度の空気流 V_a を形成し、さらに、この空気流と直角方向に電極を取り付け、およそ 1,000V の電界 E を形成する。ここで、風洞上方の中心に位置する試料注入口より、圧縮窒素ガスとともに試料を気流に乗せる。すると、試料は電界 E の力を受けシリカフィルター上に落下した時点で、マイナスに帯電している粒子は電界のプラス方向に、またプラスに帯電している粒子はマイナス方向に、その粒子の帯電量に応じて変位 d だけ中心からそれる。 q の電荷を持つ試料には電界 E による力、

$$F_1 = q E \quad \dots\dots\dots (1)$$

と、空気流による力、

$$F_2 = 6 \pi \eta r V_a \quad \dots\dots\dots (2)$$

が同時に作用する。ここで、 η は空気の粘性率、 r は試料の半径である。そして、中心からの変位 d は、電荷量 q と r に依存し、

$$\frac{q}{r} = \frac{6 \pi \eta d V_a}{l E} \quad \dots\dots\dots (3)$$

の関係が成立する。 l は、試料注入口からフィルターまでの距離である。落下したすべての試料について変位 d を顕微鏡で測定し、(3) 式により個々の粒子の帯電量 q を計算することにより、帯電量分布を測定することができる。通常、変位 d の測定および帯電量 q の計算は、画像解析装置を用いて行う。

なお、図8は、当研究室で試作したトナーの測定例で、平均帯電量は、 $-0.16 \mu\text{C/g}$ を示した。

3) 形状観察

図9に、一般に市販されているトナーと当研究室において懸濁重合法により試作したトナーの電子顕微鏡写真を示す。市販のトナーは粉碎法により製造さ

れるため不定形であるが、懸濁重合法で生成したトナーは球形であるという特徴を持つ。また、図10は、実際にレーザープリンターで印字テストを行った結果である。比較のため市販品（粉碎法）の結果も併せて示した。生成条件にもよるが、市販のトナーと比べても何ら遜色のないことがわかった。

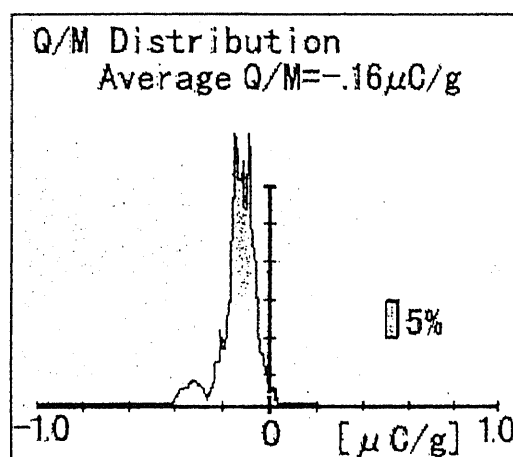


図8 チャージスペクトログラフを用いた帯電量分布の測定例



↑市販トナー ↓試作トナー

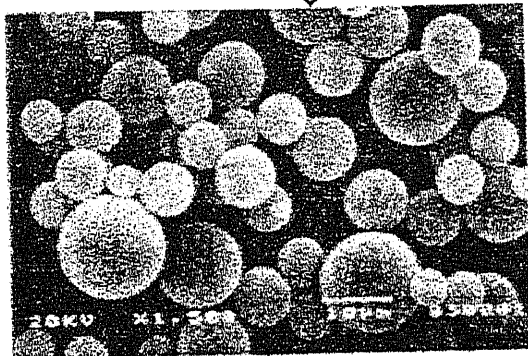


図9 トナーの電子顕微鏡写真

鷹

鷹

市販トナー

鷹

鷹

試作トナー

図10 プリンターによる印字例