

論 文

周波数応答法によるマイクロカプセル粒子分散系中の 粒子の判別

藤原幸男*, 吉村慶英*

(1990年5月18日受理)

Discrimination of the Properties of Dispersed Microcapsule by the
Method of Frequency Response
Y. FUJIHARA and Y. YOSHIMURA
(Received May 18, 1990)

To investigate an effective method for discriminating the properties of microcapsule, the frequency responses of AC-impedance Z (complex relative permittivity ϵ) were measured for microcapsule particles suspended in methanol solution. From the observed values of permittivity ϵ , we acquired some knowledge of this method. The main conclusion to be drawn from experimental results was as follows; (1) When concentrated suspension was distilled water, the diameter, of produced microcapsule was inversely proportional to weight ratio of the shell phase to the concentrated suspension. (2) The magnitude of permittivity ϵ of each dispersion changed with the change of microcapsule diameter, thickness of shell phase and concentration of suspension. The permittivity ϵ of each dispersion system was closely related to the microcapsule's electric charge generated by the dissociation of ions. (3) It was possible to discriminate the properties of microcapsule particles by the use of Bode diagram of each dispersion system.

1. 緒 言

マイクロカプセルの応用分野は感圧複写紙の実用化に端を発し、医薬、医療、農業、畜産、海洋、食品、工業一般と幅広く拡大し、その製法や特性に関する基礎と応用の研究報告が多く¹⁾、最近はマイクロカプセルそのものに機能性を付与した刺激応答性カプセル膜の開発²⁾が行われている。

一方、マイクロカプセルの特性評価³⁾はつぎのような方法により行われている。粒径分布は光学顕微鏡および電子顕微鏡またコールターカウンタなどによる直接法により求められている。膜厚は光学および電子顕微鏡による直接法と重さ、密度、表面積などの実測値より計算による計算方法がある。膜強度（力学的特性）は、膜の変形および破壊特性より評価されている。核物質の膜透過性は、等価細孔径、等価係数より求める方法および分散

系の電気伝導度の経時変化より求める方法がある。

これらの方法は個々のカプセル粒子特性を評価する方法と粒子の集合特性を評価する方法に大別され、とくにマイクロカプセル分散系の電気的特性による評価法は、比較的簡単で迅速におかつ非破壊的に評価できる集合特性評価法の一種である。しかし、この種の研究は分散系の電気伝導度および誘電挙動による方法⁴⁾の報告以外あまり行われていない。

そこで、本研究は電導性の異なる三種の液体を核物質とし、ポリスチレンを膜物質としたマイクロカプセルを調整し、その液中分散系の電気的特性を測定する評価法について検討した。

マイクロカプセルの評価特性は粒径（外径）、膜厚、および核物質の膜透過性で、評価法は各種条件により調整されたマイクロカプセルをメタノール溶液中に分散し、分散系の AC-impedance の周波数応答を測定し、複素誘電率、 ϵ の値を求め、各特性と ϵ との関係より評価するというものである。とくに、マイクロカプセルの集合特性を評価するという立場から、測定用セルは後に述べるような三相セルを用いた。

キーワード：マイクロカプセル粒子、液中帶電、周波数応答法、膜特性

* 工学院大学化学工学科 (192 東京都八王子市中野町 2665-1)

Department of Chemical Engineering, Kogakuin University, 2665-1, Nakano-cho, Hachioji, Tokyo, 192 Japan

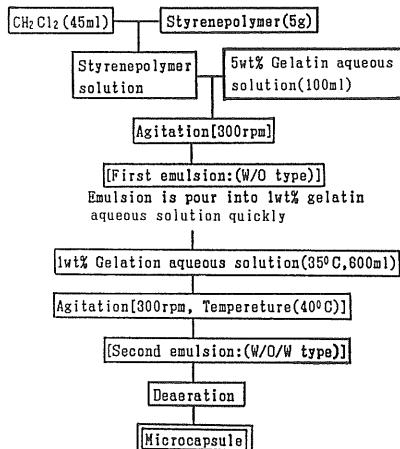


図 1 界面高分子析出(固化)法による調整

Fig. 1 Preparation of microcapsule by interfacial polymer deposition technique.

2. マイクロカプセルの調整法

マイクロカプセルはポリスチレンを膜物質とし、図1に示されているような界面高分子析出(固化)法⁴⁾により調整した。調整条件はマイクロカプセルの各特性により異なるが主な操作はつぎのような三段階で行った。

①一次乳化 W/O エマルジョン：膜物質溶液(10% ポリスチレンジクロロメタン溶液)中に核物質溶液(5% のゼラチン水溶液)を少量ずつ注入し、激しく攪拌し機械的乳化を行う。

②二次乳化 W/O/W エマルジョン：①で得られた一次乳化 W/O エマルジョンを 1% ゼラチン水溶液 200 ml 中に素早く注入し、激しく攪拌し機械的乳化を行う。

③ジクロロメタンの除去：②で得られた二次乳化 W/O/W エマルジョンを蒸留水(40°C)中でゆっくり攪拌し、膜物質中のジクロロメタンの除去を行う。

2.1 膜厚の異なるマイクロカプセルの調整

個々のマイクロカプセルの膜厚を制御することは非常に困難である。しかし、見掛けの平均的な膜厚($r_2 - r_1$)は核物質の重量 W_N 、密度 ρ_N 、および膜物質の重量 W_F 、

$$\frac{W_F}{W_N} = \frac{4/3 \cdot \pi (r_2^3 - r_1^3) \cdot \rho_F}{4/3 \cdot \pi \cdot r_1^3 \cdot \rho_N}$$

$$r_2 - r_1 = [(W_F/W_N + 1)^{1/3} - 1] \cdot r_1$$

W_F : Weight of wall material W_N : Weight of core material
 r_1 : Radius of core material r_2 : Radius of microcapsule
 ρ_F : Density of wall material ρ_N : Density of core material

図 2 膜厚の決定

Fig. 2 Determination of thickness of shell phase.

密度 ρ_F とすると図2に示されているような関係からつぎの式(1)により表すことができる²⁾。

$$(r_2 - r_1) = [\{W_F/W_N + 1\}^{1/3} - 1] \cdot r_1 \quad (1)$$

ここで、 r_1 ：核物質の半径、 r_2 ：マイクロカプセルの半径である。したがって、マイクロカプセルの平均的な膜厚は W_F/W_N を変化させることにより制御することができる。そこで、膜厚の異なるマイクロカプセルは W_N を 100 g 一定とし、 W_F/W_N の値が 0.03, 0.05, 0.11, 0.16 となるような W_F を決め、膜厚の異なる四種のマイクロカプセルを調整した。

2.2 核物質の異なるマイクロカプセルの調整

マイクロカプセルの核物質の電気的特性の差異が分散系の AC-impedance に顕著な影響を与える。そこで、核物質は電気伝導性が大幅に異なるつぎの三種類、つまり、電導性の高い(a)電解質溶液(0.1 M の食塩水溶液)、中位の(b)蒸留水、と電導性の低い(c)50% グリセリン水溶液とした。

2.3 外径の異なるマイクロカプセル

マイクロカプセルの外径は調整中の膜物質の粘度および攪拌機の回転数により支配される。しかし、本実験においては先のフローシート(図1)に示されているようにこれらの条件は一定の条件で調整し、外径の異なるマイクロカプセル試料はフルイ(湿式)により選別し各粒子径 r_2 (限定された粒子径範囲)の試料として用いた。

なお、調整されたマイクロカプセルの形状は図3に示されている写真のようにほとんど球形である。

3. AC-impedance の測定システムおよび測定方法⁶⁾とその妥当性

3.1 測定システムおよび測定回路⁶⁾

粉体の液中帶電機構は粉体表面における液中イオンの

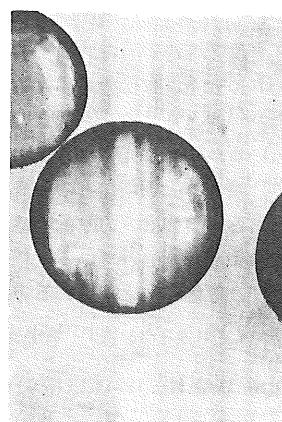


図 3 マイクロカプセルの写真

Fig. 3 Photograph of single core microcapsule.

吸着および解離による帶電、異種層間の接触電位による帶電、格子欠陥による帶電などが考えられている⁵⁾。

マイクロカプセル分散系における粒子帶電は膜表面におけるイオンの液中への解離、膜中の細孔の割合により異なる表面電位の発生などにより起こるものと考える。

したがって、マイクロカプセル分散系の AC-impedance はこれらの粒子の帶電が原因となって変化するものと考えられる。AC-impedance の周波数応答の測定システムおよび測定回路は、図 4(a), (b) に示されているものを用いた。測定系の AC-impedance の周波数応答は前報⁵⁾と同様の方法により測定した。

つまり、フリケンシシセサイザより各測定周波数 f (Hz) における電圧が被測定物であるマイクロカプセル分散系に印加され、分散系による印加電圧の減衰量を選択レベル計により検出し、AC-impedance の周波数応答を自動的に計測するシステムである。分散系による印加電圧の減衰量 α (dB), AC-impedance $Z(\Omega)$, および複素誘電率 $\epsilon[-]$ の関係は

$$\alpha = 20 \log(V/E) \quad (2)$$

$$Z = 150(10^{\alpha/20} - 1) \quad (3)$$

$$\epsilon = 1/\omega C_0 Z \quad (4)$$

ここで、 $V(V)$ は選択レベル計により検出される出力電圧、 $E(V)$ は印加電圧、 $\omega = 2\pi f$ 、 $C_0(F)$ はセルの静電容量である。

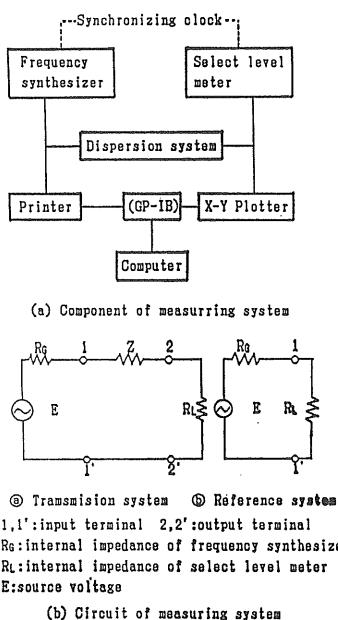


図 4 測定システム

Fig. 4 Block diagram of measuring system.

3.2 測定用セル

前報⁵⁾で述べたように、有極性液体の電気的パラメータは AC-impedance の周波数応答の測定より、その液体の電気抵抗成分 $R(\Omega)$ と電気容量成分 $C(F)$ により表され、等価回路は R と C の並列等価回路として表される。

しかし、有極性液体中にマイクロカプセルを分散し、マイクロカプセルの特性を評価する場合、有極性液体の導電率はマイクロカプセルの膜物質であるポリスチレンの導電率より大きいため、分散系の AC-impedance は有極性液体の導電率に支配され、マイクロカプセルの特性評価において不都合である。また、分散系の誘電挙動（誘電緩和現象）が顕著に現れるような測定用セルは電極間距離を非常に狭く（1.5 mm 程度）にする必要がある。

しかし、電極間距離が狭い場合は比較的大きな外径のマイクロカプセルの分散は困難であることからマイクロカプセルの集合特性を評価することは不可能に近い。

したがって、膜物質が電気的に絶縁体であり、比較的大きいマイクロカプセルの特性を分散系の AC-impedance の周波数応答の測定値より評価することは困難である。

そこで、電極間の分散媒（有極性液体）を絶縁相により二液相に分割することにより、電極間の誘電緩和現象は顕著に起こることに着目し、電極間を絶縁相（0.5 mm のアクリル板）により二液相に分割した。図 5 に示されているような三相セル^{*1}を作成した。そして、各種マイクロカプセル分散系の誘電緩和現象の差異を比較し、各種集合特性を評価する評価法を検討した。

3.3 測定方法の妥当性

3.3.1 AC-impedance と複素誘電率の周波数応答の比較および測定値の再現性

三相セルを用いて、CH₃OH 溶液の AC-impedance の測定値と式(4)による複素誘電率の計算値を求め、図 6

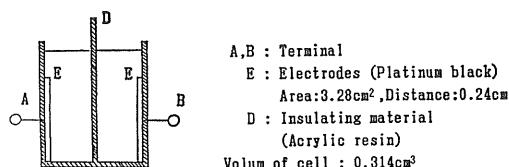


図 5 測定用セル

Fig. 5 Schematic diagram of the cell used for measurement.

*1 電極間を二液相に分割するアクリル板（絶縁相）は顕著な誘電緩和現象を示すため、一つの相として考える必要がある。したがって、図 5 のようなセルを三相セルと表現する。

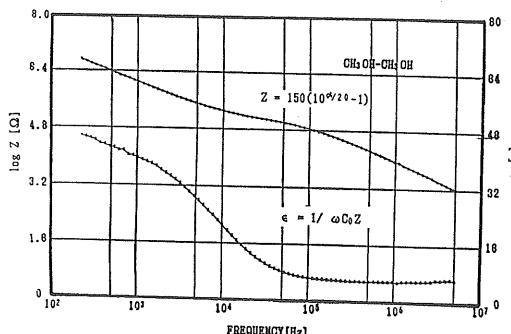


図 6 Z, ϵ と f の関係 (Z と ϵ の比較: $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$ 系)

Fig. 6 Relationship between Z, ϵ and f ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$ system).

に Bode 線図として示した。その結果、複素誘電率の周波数応答は AC-impedance のそれより、絶縁相による誘電緩和現象が顕著に現れることがわかる。

また、既に電圧が印加された CH_3OH 溶液の変質の有無を明らかにするために、 CH_3OH 溶液の複素誘電率の周波数応答を繰り返し測定した結果を図 7 に示した。

その結果、繰り返し測定することにより、 $1 \times 10^4 \text{ Hz}$ 以下の低周波数域においては複素誘電率の値が低下する。

しかし、 $1 \times 10^4 \text{ Hz}$ 以上の周波数域においてはほとんど変化しないことがわかる。

3.3.2 二液相の電導度差およびマイクロカプセル分散系の複素誘電率の周波数応答の比較

二液相の電導度の差の影響を検討するために、二液相が $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}]$ である場合と $[\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 水溶液] の場合の Bode 線図を図 8 に示し比較した。その結果、二液相のうち、片方の液相の電導度が高くなった場合、 $200 \sim 5 \text{ MHz}$ の周波数領域において、複素誘電率の周波数応答は $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}]$ の場合のそれより高い値であること

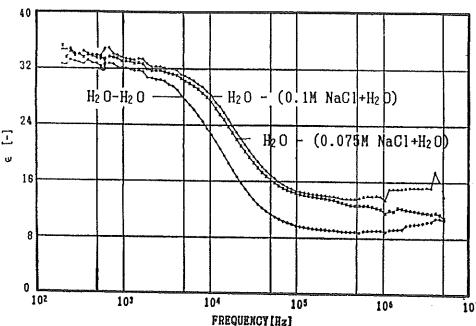


図 8 ϵ と f の関係 (核物質の電導性の比較)

Fig. 8 Relationship between ϵ and f (comparison of conductivity of core materials).

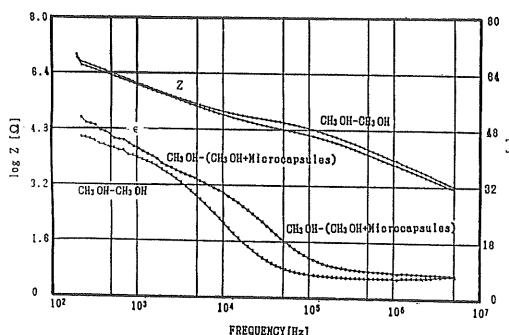


図 9 ϵ と f の関係 (マイクロカプセルの影響)

Fig. 9 Relationship between Z, ϵ and f (effect of microcapsules).

がわかる。また、二液相の液体を CH_3OH 溶液とした $[\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}]$ の場合と片方の液相にマイクロカプセルを分散させた $[\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$ (Microcapsule 分散系)] の場合の AC-impedance と ϵ の周波数応答を比較するために、これらの Bode 線図を図 9 に示した。

その結果、 $200 \text{ Hz} \sim 5 \text{ MHz}$ の周波数領域において $[\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$ (Microcapsule)] は $[\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}]$ より ϵ の値は高く、AC-impedance の値は低く、分散系の周波数応答は AC-impedance の値より ϵ の値の周波数応答の変化が顕著であることから、 ϵ により評価する方が好ましいことがわかった。

以上の結果より、分散媒は、核物質として蒸留水を用いることから $[\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$ 系] とし、常に新しいもの（図 7 より明らかなように一度測定すると CH_3OH 溶液は電気的に変化するため）を用いた。さらに、マイクロカプセルの分散系の ϵ は CH_3OH 溶液のみのそれより高くなることが明らかにされた。

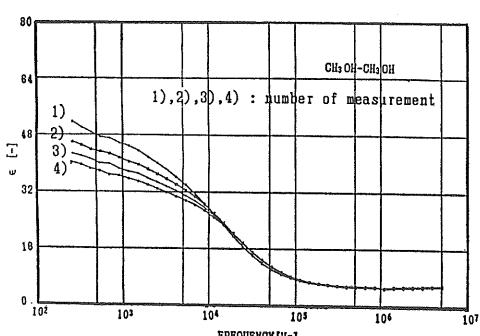


図 7 ϵ と f の関係 (再現性)

Fig. 7 Relationship between ϵ and f (reproducibility).

4. 測定結果および考察

4.1 マイクロカプセルの粒子径と膜厚

先の方法により調整されたマイクロカプセルの粒度分布特性を表1(a)に示した。その結果、マイクロカプセルの平均粒子径は W_F/W_N の値により異なり、 W_F/W_N の値が小さいほどつまり、式(1)により膜厚が薄いほど平均粒子径は大きくなることがわかった。とくに核

表1 マイクロカプセルの特性

Table 1 Property of microcapsules.

(a) Particle size distribution of microcapsules

CS W_F/W_N	R_2 (μm)				n (-)			
	0.03	0.05	0.11	0.16	0.03	0.05	0.01	0.16
(a)	700.6	461.5	458.9	—	4.4	4.2	4.5	—
(b)	605.9	562.4	382.2	327.9	2.6	3.6	2.5	3.5
(c)	739.8	558.1	799.9	—	2.9	5.1	5.0	—

CS : Concentrated suspension, W_F/W_N : Ratio of W_F to W_N (-), W_F : Weight of concentrated suspension (g), W_N : Weight of a shell phase (g), R_2 : Mean diameter of microcapsules (μm), n : Distribution constant (-)

(b) Particle diameter of microcapsules in maximal product

CS W_F/W_N	R_2 (μm)				F_{R_2} (%)			
	0.03	0.05	0.11	0.16	0.03	0.05	0.11	0.16
(a)	850.0	600.0	600.0	—	20.9	38.2	23.8	—
(b)	600.0	600.0	355.0	355.0	41.5	39.3	36.0	32.4
(c)	850.0	600.0	1000.0	—	45.3	63.7	48.8	—

CS : Concentrated suspension, W_F/W_N : Ratio of W_F to W_N (-), W_F : Weight of concentrated suspension (g), W_N : Weight of a shell phase (g), R_2 : Mean diameter of microcapsules (μm), F_{R_2} : Frequency (%)

(c) Thickness of shell in maximal product

CS	W_F/W_N	$r_2 - r_1$ (μm)			
		0.03	0.05	0.11	0.16
(a)		8.33	9.68	20.51	—
(b)		5.88	9.68	12.13	18.00
(c)		8.33	9.68	34.18	—

CS : Concentrated suspension, W_F/W_N : Ratio of W_F to W_N (-), W_F : Weight of concentrated suspension (g), W_N : Weight of a shell phase (g), $r_2 - r_1$: Thickness of shell (μm), r_2 : Radius of microcapsule (μm), r_1 : Radius of core material (μm)

(a), (b), (c) in Tables

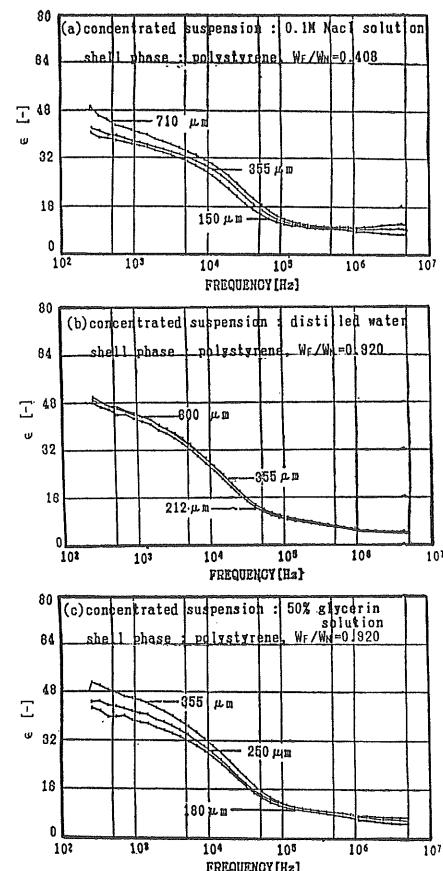
- (a) concentrated suspension : 0.1 M NaCl solution, shell phase : polystyrene
- (b) concentrated suspension : distilled water, shell phase : polystyrene
- (c) concentrated suspension : 50% glycerin solution, shell phase : polystyrene

物質が蒸留水の場合この傾向が明確に現れている。また、最も多く生成される粒子径は表1(b)より明らかのように 600~850 μm であり、その生成量は 30~40% である。さらにこの膜厚を式(1)により求めると表1(c)に示されているように 5~35 μm であった。

4.2 マイクロカプセルの粒子径と誘電特性

マイクロカプセルの粒子径と誘電特性の関係を明らかにするために、図10に核物質の異なる(a), (b), (c)の各条件によって調整された粒子径の異なるマイクロカプセル分散系の ϵ の周波数応答を示した。

その結果、200 Hz~5 MHz の周波数範囲において、核物質の異なる(a), (b), (c)のいずれの場合も測定系の ϵ の値は粒子径 r_2 が大きくなるにしたがって、高くなることがわかった。なお、この結果は花井ら⁴⁾の結果と同様の結果となっている。また、マイクロカプセルの半径 r_2 が大きくなるにしたがって、Bode線図における誘電損失のピーク値に相当する周波数が高周波側にずれること

図10 ϵ と f の関係 (マイクロカプセルの粒子径の比較)Fig. 10 Relationship between ϵ and f (comparison of diameter of microcapsule).

がわかった。

4.3 マイクロカプセルの膜厚と誘電特性

マイクロカプセルの膜厚は W_F/W_N の値を変化させることにより、変えることができる。そこで、 W_F/W_N の値をパラメータとして、 ϵ の Bode 線図を図 11 に示した。図より、200~5 MHz の周波数範囲において、 W_F/W_N の値が大きくなると ϵ の値は高くなる。

W_F/W_N の値と特定周波数の ϵ の値との関係を明らかにするために、各 W_F/W_N の値に対する周波数、 $f=0.168$ MHz における ϵ の値を比較した結果、 ϵ の値は W_F/W_N の値にはほぼ比例して高くなっていることがわかった。

また、 W_F/W_N の値が大きくなるにしたがって Bode 線図における誘電損失のピーク値に相当する周波数が高周波側にずれることがわかった。

4.4 マイクロカプセルの核物質と誘電特性

マイクロカプセルの核物質の膜透過性を検討するため、核物質として、(a) : 0.1 M の食塩水溶液、(b) : 蒸留水、(c) : 50% グリセリン水溶液のように導電性の異なる三種類のマイクロカプセルの CH_3OH 溶液と CH_3OH 溶液のみの系について、 ϵ の Bode 線図を図 12 に示した。

この結果、核物質の異なる (a), (b), (c) の三種類のカプセル分散系と CH_3OH 溶液のみの系について任意の周波数 (0.5 MHz) における ϵ の値は (a) > (c) > (b) > CH_3OH 溶液のみの系の順に高い値を示した。

また、図から明らかのように核物質が 0.1 M の食塩水溶液のマイクロカプセルは 1000 Hz~5 MHz と広い周波数範囲において ϵ の値が他の分散系の ϵ の値より高い値を示している。これは核物質が膜物質を透過して CH_3OH 溶液中に拡散し、系の電導性が上昇することから、 ϵ の値が高くなっているものと考えられる。

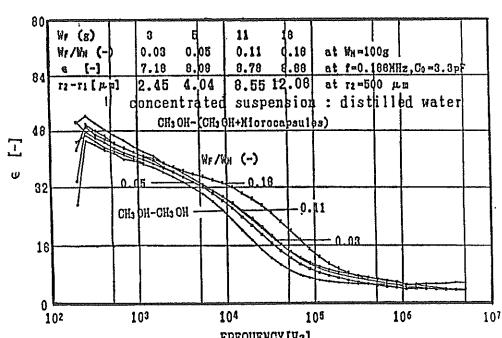


図 11 ϵ と f の関係 (マイクロカプセルの膜厚の比較)

Fig. 11 Relationship between ϵ and f (comparison of thickness of shell).

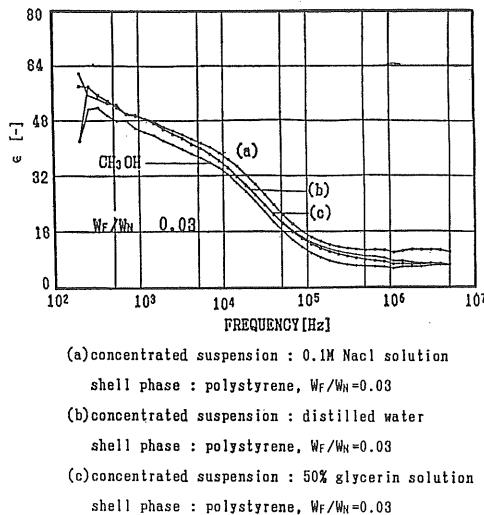


図 12 ϵ と f の関係 (核物質の種類による比較)

Fig. 12 Relationship between ϵ and f (comparison of kind of core materials).

5. 結論

ポリスチレンのマイクロカプセルを調整し、マイクロカプセル- CH_3OH 溶液分散系の AC-impedance の周波数応答を測定し、得られた測定値より ϵ の値を求め、マイクロカプセルの粒子径、膜厚、核物質の膜透過性との関係を検討した。

その結果、マイクロカプセルの集合特性評価は式(3)の Z の周波数特性より式(4)の ϵ の周波数特性により行う方がよいことがわかった。また、特定の周波数における ϵ の値はマイクロカプセルの粒子径に比例して高くなり、膜厚が厚いほど ϵ の値は高い値を示す。

さらに、電導性核物質の場合、核物質の膜透過性を評価することが可能であることを明らかにした。

Nomenclature

C	: capacitance of the dispersed system	(F)
C_0	: capacitance of the cell	(F)
E	: applied voltage	(V)
f	: measuring frequency	(Hz)
R	: electric resistance of dispersed system	(Ω)
r_1	: radius of concentrated suspension	(μm)
r_2	: radius of microcapsule	(μm)
$(r_1 - r_2)$: thickness of a shell phase	(μm)
V	: output voltage	(V)
W_N	: weight of concentrated suspension	(g)
W_F	: weight of a shell phase	(g)
Z	: AC-impedance of dispersed system	(Ω)

α	: attenuation of applied voltage	(dB)
ϵ	: complex relative permittivity	(—)
ρ_F	: density of shell phase	(g/cm ³)
ρ_N	: density of concentrated suspension	(g/cm ³)
ω	: $[-2\pi f]$	

参考文献

- 1) 小石真純：造粒便覧，p. 361，オーム社 (1975)
- 2) 岡畑恵雄：化学，40 (1985) 486
- 3) 近藤 保：人工膜の性能評価法，p. 21，喜多見書房 (1981)
- 4) 花井哲也，張 河哲，関根克尚，浅見耕司：表面，24 (1986) 393
- 5) 藤原幸男：静電気学会，12 (1988) 375
- 6) 藤原幸男：静電気学会，13 (1989) 219