

マイクロカプセルの膨潤・収縮挙動

九州大学大学院理学研究院¹, 群馬大学工学部²

成田貴行¹ 山本隆夫² 土橋敏明²

マイクロカプセル化は材料に除放作用、保護作用等の機能を与えることが可能であるために様々な工業製品に応用されている。マイクロカプセルの構成要素である芯物質と壁膜の構造、状態を調節することでその詳細な機能・物性をコントロールすることが原理的に可能である。しかしながら、マイクロカプセルの構造、物性、作製原理の関連の詳細を明らかにした研究例はまだ少なく、マイクロカプセルに特有な物性について良く知られていない点も多く存在する。本研究では pH 環境の変化によってサイズを大きく変化させるマイクロカプセルを取りあげてこのマイクロカプセルにおける膨潤、収縮挙動を明らかにすることを目的とした。各 pH 環境でのマイクロカプセル壁膜の体積を知るために、光散乱測定を用いて膜厚の測定を行った。また、顕微鏡下で pH 変化時におけるサイズ変化のダイナミクス観察し、簡単なモデルを作成してハイドロゲルを壁膜とするマイクロカプセルの膨潤、収縮挙動について考察を行った。

マイクロカプセルの膜厚は、例えばマイクロカプセルの膜厚が壁膜を通過する薬剤の除放性を決める上で重要な役割を果たすが、壁膜がハイドロゲルで構成されるような壁膜に多量の溶媒を含む系ではカプセルの膜密度が正確に求められないために膜厚を精度良く決定できなかった。我々は、サンプルセルに毛細管を使うこと等の工夫によってマイクロカプセルの構造を決定できる単一粒子光散乱装置を製作した。この装置を用いて pH 応答性のマイクロカプセルであるポリ L-リジン-テレフタル酸マイクロカプセル (PPL マイクロカプセル) の外径と膜厚を決定した。この PPL マイクロカプセルの壁膜は L-リジンとテレフタル酸の界面重合を通して、ベンゼン環、アミノ基、カルボキシル基を持つ。pH 応答性はポリマー上のイオン性解離基同士の斥力によって生ずると考えられている。測定の結果から外径と膜厚はともに溶媒の pH が 4.5 の時に最小の値をとり、pH4.5 から pH が酸性側もしくは塩基性側にシフトすると増加することが明らかになった (図 1)。この膜厚の変化は外径の変化におおよそ比例していることから、マイクロカプセル壁膜を構成しているハイドロゲルが pH6 付近で体積相転移を引き起こしていることが示唆される [1]。また、代表的な分子の PPL マイクロカプセルの膜透過係数は pH6 付近でドラスティックに変化することが示めされている [2]。

ゲルの膨潤収縮に要する時間は体積が小さいほど短時間である。pH 応答性の壁膜を持つマイクロカプセルはカプセルとしてのサイズは大きくても壁膜が非常に薄い

ゲルでできているので体積としては小さい。このために環境変化に対して短時間で応答する。また、PPL マイクロカプセルがその壁膜の内側に大きなプロトン溜めを持つこと、カプセルの中心にネットワークが存在しないことから一般的なゲルの体積相転移のダイナミクスと比べて非常に異なった転移のダイナミクスを示すことが予想される。我々は、この PPL マイクロカプセルの分散媒の pH をジャンプさせ、膨潤過程、収縮過程における体積の経時変化を測定した。結果、状態は約 2 分以内に新たな相に遷移した。膨潤過程では観測されたマイクロカプセルの断面積を時間に対してプロットすると変曲点を持つ S 字型の曲線が得られた (図 2)。特徴的な経時変化を説明するために、サイズの変化速度と電荷の変化速度は各々の平衡値からのずれに対して線形の依存性を持つと仮定して簡単なモデルを構築し、この経時変化を現象論的な式で表現した。測定結果をこの式にフィッティングすることにより二つの時定数が得ることができた。この時定数は、それぞれ、ゲルポリマーネットワークの弾性力とその摩擦力との兼ね合いと膜のイオン化の度合いに関係していると考えられる [3]。

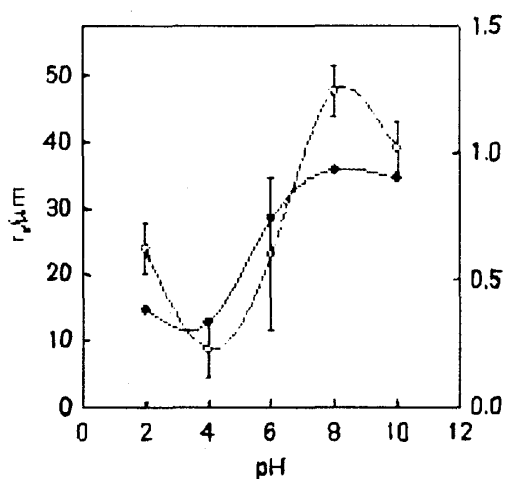


図 1. 各 pH の溶媒中における PPL マイクロカプセルの外半径 r_o (●) と膜厚 δ (○)

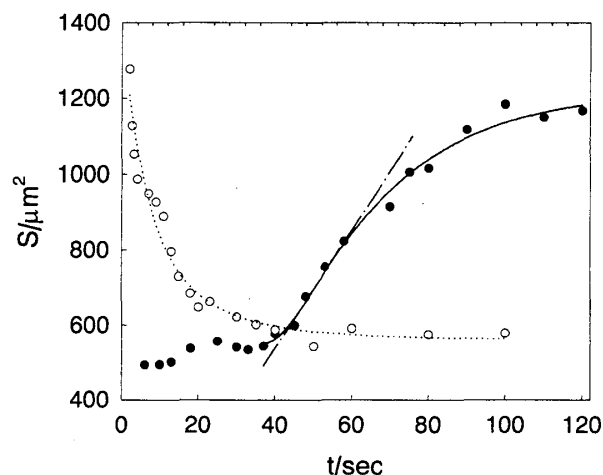


図 2. pH4.5⇌7 ジャンプ時の PPL マイクロカプセル断面積の経時変化 (膨潤過程 (●) 収縮過程 (○))

参考文献

- [1] T. Dobashi, *et al.*, *Langmuir* 14, 745-749 (1998)
- [2] K. Makino, *et al.*, ACS Symposium Series, 540 "Polymers of Biological and Biomedical Significance" S. W. Shalaby, *et al.*, Eds.; American Chemical Society: Washington, DC; 314-323 (1994)
- [3] T. Narita, *et al.*, *Langmuir* 19, 4051-4054 (2003)