

# 相分離法による架橋尿素樹脂マイクロカプセル膜の形成機構に関する研究

小林栄次\* 吉澤秀和\* Joseph Jacobson\*\* 北村吉朗\*

## Formation of Crosslinked Polyurea Membrane by Phase Separation Method

Eiji KOBAYASHI\*, Hidekazu YOSHIZAWA\*, Joseph Jacobson\*\* and Yoshiro KITAMURA\*

(Received October 31, 2000)

This research was conducted to clarify the membrane formation mechanism of crosslinked polyurea microcapsules by phase separation method, specially the role of polymeric surfactant of poly(ethylene-alt-maleic anhydride), (poly(E-MA)) at the interface of O/W emulsion. Because of its toxicity, alternative chemicals should be chosen. This understanding may make possible to find the alternative chemicals.

It was found that poly(E-MA) was necessary for the formation of crosslinked polyurea membrane. The addition of sodium dodecyl sulfate (SDS) prohibited the membrane formation reaction at the interface, even in the case of poly(E-MA) concentration enough for polymeric microcapsule formation.

From the results in this study, poly(E-MA) as polymeric surfactant was found to be adsorbed on the interface of O/W emulsion and provide the reaction site for the membrane formation of polymeric microcapsules.

**Key words:** microcapsulation, O/W emulsion, polyurea, polymeric surfactant

## 1 はじめに

Joseph Jacobson らにより提案された Digital Paper の実現に向け必要な新たな画像素子として、電気泳動を利用したマイクロカプセル化インク (Electrophoretic Ink (E-ink)) が開発された (Joseph et al, 1998; Frank 1997)。E-ink は、白色微粒子を分散させた色素溶液を尿素樹脂膜でマイクロカプセル化したものである。内包された白色微粒子は、外部電場をかけることでその電気泳動作用により一方の電極側へ移動する。このため、Fig. 1 に示

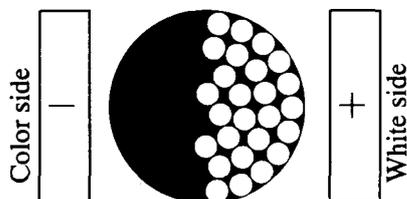


Fig. 1 外部電場による内包微粒子の電気泳動

すようにマイクロカプセル表面は白色側と着色側の二色になり、画像表示に必要なコントラストを得ることができる。

この E-ink に使用される尿素樹脂マイクロカプセルは、O/W エマルジョンの相分離法によって調製される。しかし、その調製過程では高分子界面活性剤 poly(ethylene-alt-maleic anhydride) (poly(E-MA)) やカプセル内包成分の一つである TCE など環境負荷の大きな物質を使用している。そこで、これら環境負荷の大きな物質の代替物質の探索を目的として研究を実施した。

本研究では、高分子界面活性剤 poly(E-MA) がマイクロカプセル膜形成にどのような働きをしているかを検討した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

モノマーである尿素とホルムアルデヒド、及び架橋材であるレゾルシノール、カプセル内包成分であるテトラクロロエチレンとドデカン、界面活性剤のドデシル硫酸

\* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科

\*\* The Media Laboratory, Massachusetts Institute of Technology

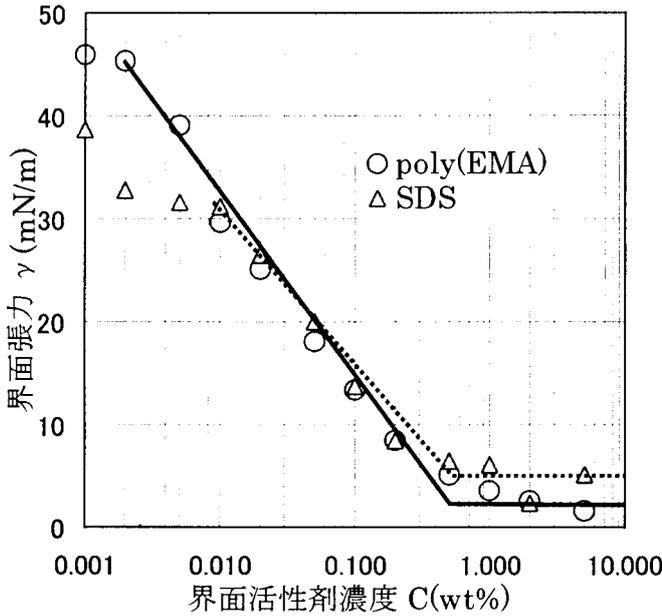


Fig. 2 ヘプタン - 界面活性剤溶液系の界面張力に及ぼす界面活性剤濃度の影響

Table 1 poly(E-MA)単独使用時のマイクロカプセル調製条件

poly(E-MA)水溶液濃度	3.3wt%	0.7wt%	0.5wt%	0.001wt%
poly(E-MA)水溶液		150g		
尿素		5.0g		
レゾルシノール		0.5g		
ドデカン-TCE混合液		15.0g		
ホルムアルデヒド溶液		12.5g		

ナトリウム (SDS) は和光純薬製の特級試薬を使用した。また、高分子界面活性剤エチレンマレイン酸無水物交互共重合体(poly(E-MA))は、ALDRICH 製試薬を使用した。

2.2 界面特性の評価

SDS 及び poly(E-MA)を溶解した水溶液の界面特性の評価を行った。種々の界面活性剤濃度に調整した水溶液の界面張力を、有機溶媒にヘプタンを用いて Wilhelmy 法 (CBVP-A3 型表面張力計, 協和界面科学製) により温度 293K で測定した。その結果を Fig. 2 に示す。図より、poly(E-MA)単独系及び SDS 単独系での臨界ミセル濃度はほぼ等しく、それぞれ 0.5wt%, 0.4 wt% であった。なお、SDS の臨界ミセル濃度は文献値とほぼ一致している(小田ら, 1957; 藤本, 1981; 妹尾, 1995)。

2.3 マイクロカプセル調製方法

Fig. 3 に調製方法を示す。モノマーである尿素と架橋剤であるレゾルシノール、及び界面活性剤を溶かした溶液を 3N NaOH 水溶液で pH3.5 に調整した水溶液を連続相として用いた。分散相は、ドデカン-テトラクロロエ

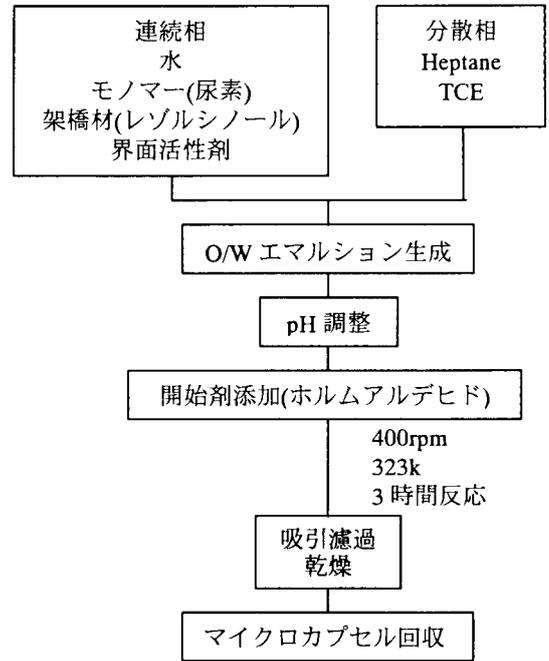


Fig. 3 マイクロカプセル調製方法フローチャート

Table 2 poly(E-MA),SDS 併用時のマイクロカプセル調製条件

SDS 濃度	0.015wt%	0.010wt%	0.005wt%
poly(E-MA)濃度	3.3wt%		
界面活性剤水溶液	150g		
尿素	5.0g		
レゾルシノール	0.5g		
ドデカン-TCE混合液	15.0g		
ホルムアルデヒド溶液	12.5g		

チレン混合液(混合体積比 1:2)である。これら 2 液を攪拌速度 400rpm で攪拌し O/W エマルジョンを生成したのち、ホルムアルデヒド溶液を加え温度 323K、攪拌速度 400rpm で 3 時間重合しマイクロカプセルを調製した。反応終了後、溶液を吸引濾過しマイクロカプセルを回収した(Joseph et al, 1998 ; K. Dierich 1989)。

2.3.1 poly(E-MA) 単独使用時、及び SDS との併用時のマイクロカプセル調製

調製条件は Table 1 及び Table 2 に示す。このとき、調製条件は poly(E-MA)単独使用のときと poly(E-AM)と SDS 併用したときを示す。

2.3.2 小粒径マイクロカプセルの調製

より小さなマイクロカプセルを得るために、O/W エマルジョン生成時にホモジナイザーを使用し有用なサイズのマイクロカプセルが得られるか調製実験を行った。

3 結果及び考察

3.1 poly(E-MA) 単独使用時、及び SDS との併用時のマイクロカプセル

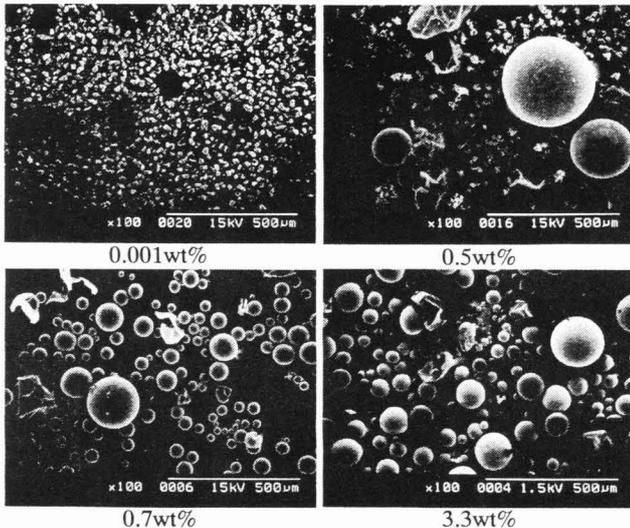


Fig. 4 種々の poly(E-MA)濃度で調製したマイクロカプセルの SEM 写真

Fig. 4 に各 poly(E-MA)濃度において調製したマイクロカプセルの走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。SEM 写真より、マイクロカプセルは poly(E-MA)濃度が 0.7wt% 以上の領域で調製できた。poly(E-MA)濃度が 0.5~0.7wt% の領域では、マイクロカプセル生成以外に粒径  $10\mu\text{m}$  程度の副生成微粒子が確認された。さらに、poly(E-MA)濃度が 0.5wt% 以下の領域ではマイクロカプセルの生成は認められず微粒子の生成のみが確認された。

これらの結果から、架橋尿素ホルムアルデヒド樹脂マイクロカプセル調製には poly(E-MA)が必須物質であり、その必要最低濃度が臨界ミセル濃度である事がわかる。つまり、これは調製過程の O/W エマルション界面に poly(E-MA)が吸着していることがマイクロカプセル調製の必須条件であることが推測され、このことからさらに poly(E-MA)が O/W 界面で反応の足場となることが推測される(Fig. 6-a)。

次に、poly(E-MA)と SDS を併用した結果得られた生成物の SEM 写真を Fig. 5 に示す。ただし、SDS 濃度 0.010wt% 及び 0.015wt% の時は、所定反応時間後の溶液中から採取した生成物のものである。SEM 写真より、SDS 濃度が低い領域(0.005wt% 以下)ではマイクロカプセルは調製できた。一方、SDS 濃度が高い領域(0.010wt% 以上)では、調製直後にマイクロカプセルは認められたが、濾過後には認められないなどマイクロカプセル膜形成に異常が生じた。このことから、高濃度域で生成したマイクロカプセル膜は薄く、吸引濾過などで崩壊してしまうと推測される。

さらに、SDS 濃度を増加させた領域では所定反応時間経過後マイクロカプセルの生成は一切認められず、反応後の溶液を静置すると油水分離した。これらのことから、SDS は架橋尿素ホルムアルデヒド樹脂マイクロカプセル調製過程の油水界面に優先吸着し、poly(E-MA)

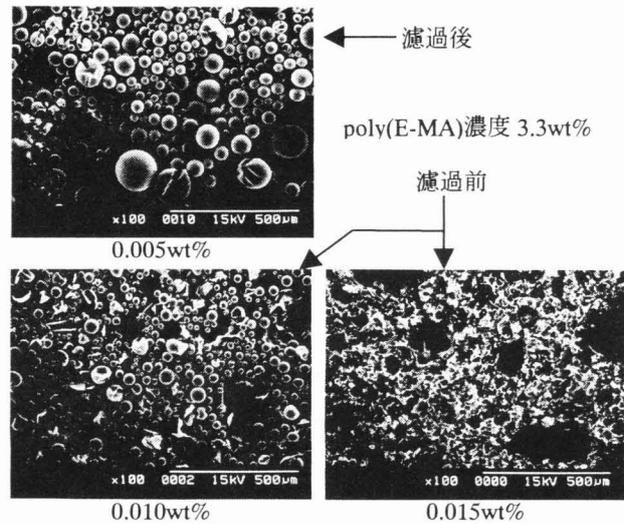


Fig. 5 種々の SDS 濃度で調製したマイクロカプセルの SEM 写真

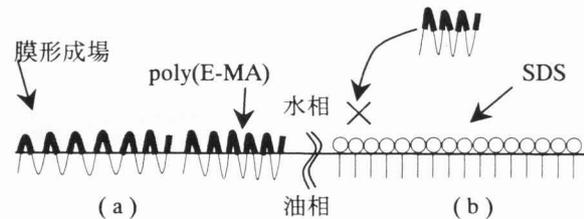


Fig. 6 界面における界面活性剤の吸着状態予想図

の界面への吸着を阻害していると思われる(Fig. 6-b)。すなわち、調製過程 O/W エマルション界面に SDS が優先吸着し poly(E-MA)の吸着場がなくなると推測される。さらに、SDS 濃度を増加させた溶液では所定反応時間経過後マイクロカプセルの生成は一切認められず、反応後の溶液を静置すると油水分離した。このことから SDS は架橋尿素ホルムアルデヒド樹脂マイクロカプセル調製過程の油水界面に優先吸着し poly(E-MA)の界面への吸着を阻害していると思われる。

### 3.2 小粒径マイクロカプセル

ホモジナイザーの攪拌により生成した、約  $10\mu\text{m}$  の粒径の O/W エマルションを使用しマイクロカプセルの調製を試みた結果得られたマイクロカプセルの SEM 写真を Fig. 7 に示す。SEM 写真より、高分子界面活性剤 poly(E-MA)を使用した場合は、相分離法により小粒径(約  $10\mu\text{m}$ )のマイクロカプセルを調製することができた。

## 4 結言

架橋尿素樹脂マイクロカプセルの相分離法による調製において、高分子界面活性剤 poly(E-MA)はその必要最低濃度が臨界ミセル濃度以上であった。また、SDS を併用したときにマイクロカプセル膜に形成異常が生じた。以上の結果から poly(E-MA)は調製過程 O/W 界面

上に吸着し架橋尿素樹脂膜が形成する足場になっていると考えられる。さらに、相分離法による架橋尿素樹脂マイクロカプセル調製において調製過程で O/W エマルション生成時にホモジナイザーで強力で分散させるこ

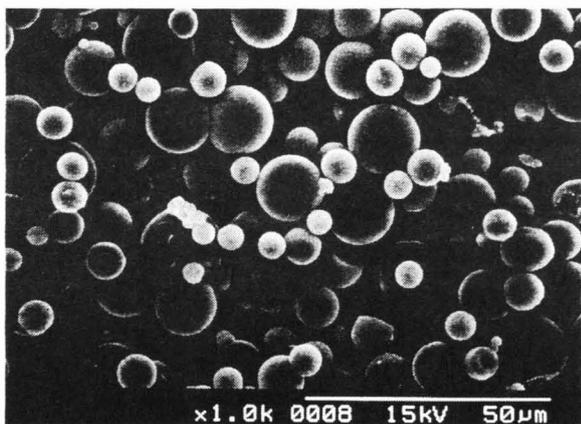


Fig. 7 ホモジナイザー使用による  
小粒径マイクロカプセルの SEM 写真

とで約  $10\mu\text{m}$  の粒径に調整することで、マイクロカプセル化インクとして使用するための約  $10\mu\text{m}$  程度のカプセルを調製することができた。

#### 参考文献

- ・ Barrett Comisky, J.D. Albert, Hidekazu Yoshizawa & Joseph Jacobson "An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic display" nature vol.394 253-255 (1998)
- ・ Frank Vizard "Electric Tales" Popular Science, June 97-99 (1997)
- ・ K.Dierich, H.Herma, R.Nastke, E.Bonatz und W.Tekge "Amino resin microcapsules." Acta Polymetric 40 243-251 (1989)
- ・ 小田良平 寺村一広 「界面活性剤の合成と其応用」 (1957)
- ・ 藤本武彦 「新・界面活性剤入門」 (1981)
- ・ 妹尾学 辻井薫 「界面活性の科学と応用」 (1995)