

ナノサイズの水滴を反応場とした グリーン微粒子作製技術の開発

福井 有香*

Preparation of Green Polymer Particles Using Water Nanodroplets as a Reactor

Yuuka FUKUI*

In recent years, the replacement of petrochemical-derived polymers with biomass-derived polymers has received a lot of attention due to increasing ecological demands, such as preservation of fossil fuels, reduced plastic wastes and achieving net zero CO₂ emissions. I focused on polymer particles, which play significant roles in a variety of fields, such as spacers for liquid crystal display, microbeads in cosmetics, and plastic modifiers. This study aimed at preparation of biomass-derived nanoparticles (green particles) by employing a W/O (water-in-oil) miniemulsion as a nanoreactor to solve the microplastic issue. Here, methyl cellulose (MC), which undergoes a sol-gel transition upon heating, was selected as a biomass polymer. The aqueous solution of MC was suspended in an oil phase by homogenization and ultrasonication to produce water nanodroplets. Then, they were gelled by heating to produce MC hydrogel nanoparticles. Next, MC xerogel nanoparticles were obtained by water evaporation from the MC gel nanoparticles. Their size and crystal structure were tunable by varying pressure and temperature. The obtained particles exhibited high water-resistance in the aqueous media at various temperatures and pH values. Furthermore, I intended to utilize the MC particles as biomass-derived resin fillers.

1. 緒言

高分子微粒子は、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、ミニエマルジョン重合など、モノマーを重合することで数十 nm から数百 nm のスケールで作製されてきた。粒度分布が狭く真球状で得られるため、液晶用スペーサ、滑剤、光拡散/反射材、樹脂改質剤として利用されてきた。一方、化石資源の枯渇やプラスチック問題の解決および脱炭素社会の実現に向けて、高分子微粒子についても、バイオマス素材からなる微粒子(グリーン微粒子)への変換が望まれる。われわれは、ミニエマルジョン技術を用いて様々な微粒子の作製に取り組んできた(1)。ミニエマルジョンは、連続相中にナノサイズの水滴が分散した状態である。このナノ水滴に物質を封入、会合、濃縮、ゲル化、反応などの操作を行うことが可能である(反応場)。これまでに、油相中にナノ水滴が分散した water-in-oil (W/O) ミニエマルジョンを作製し、ナノ水滴内において、海藻由来の多糖成分であるアガロースのゲル化と水分蒸発(液中乾燥)による不溶化を行うことで微粒子の作製を報告している(2)。本研究では、バイオマス素材としてセルロース由来のメチルセルロース(MC)に着目し、新たなグリーン微粒子の作製に取り組んだ。MC は水溶性で、加熱によりゲル化する特性を有している。まず、水滴内に MC を封入してゲル化を行い、さらに水分を蒸発させること(液中乾燥)によって濃縮・固化を行った。この際、圧力と温度を調節することで、MC 粒子の粒径、形状、および内部の微細構造の制御を目指した。さらに、溶解性や物質の保持・放出能など微細構造に基づく機能発現を目指した。また、樹脂改質剤(フィラー)としての応用を見据えて、MC 粒子と合成樹脂との複合化を試みた。

2. W/O ミニエマルジョン法による多糖微粒子の作製

食品用界面活性剤である Polyglycerol polyricinoleate (PGPR) を溶解させたコーンオイルに、MC 水溶液と安定化剤の NaCl を添加して混合し、超音波照射を行うことで、W/O ミニエマルジョンを作製した。得られたナノ水滴をゾル粒子とした。続いて、昇温することでゾル粒子をゲル化し、ヒドロゲル粒子を得た。動的光散乱法(DLS)による粒径測定と透過型電子顕微鏡(TEM)による形状観察により、粒径約 200 nm で球状の粒子が得られたことがわかった。さらに、温度と圧力を変化させてヒドロゲル粒子の液中乾燥を行い、MC キセロゲル粒子を作製した。乾燥過程については、H₂O 由来

の赤外吸収をFT-IRによって測定することによって追跡した。温度70℃、圧力40 hPaの条件で水分蒸発（液中乾燥）を行ったところ、粒径約410 nmのキセロゲル粒子が得られた。また、同一温度で圧力だけを600 hPaにしたところ、粒径が減少し、結晶化度が増加した。これはMC分子鎖の配列化によるものと考えられる。さらに、圧力を一定にして温度を変化させることで乾燥時間を調節したところ、粒径と結晶化度を調節できることを見出した。

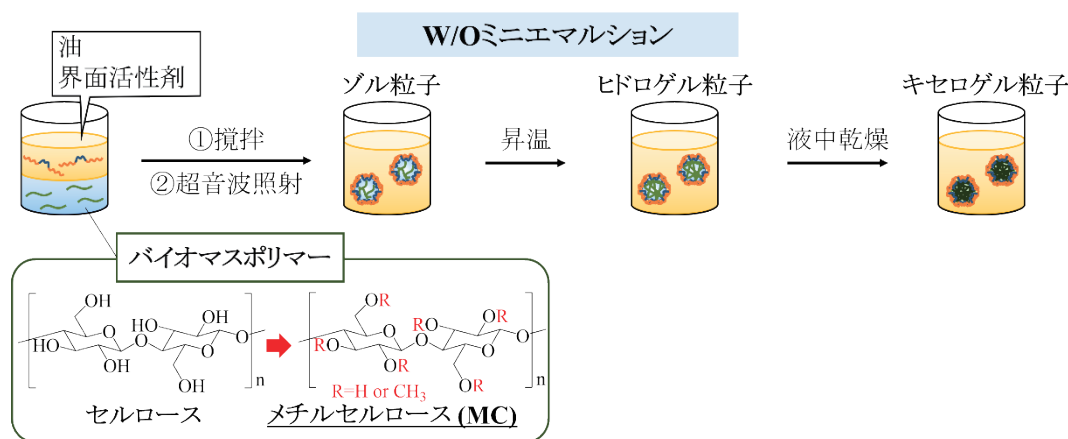


図1 W/O ミニエマルジョンのナノ水滴を反応場としたグリーン微粒子の作製.

3. 多糖微粒子の物性評価

次に、ヒドロおよびキセロゲル粒子を油中から水中へと分散させた（水置換）。これらの粒子について種々の温度とpHにおいて粒径を測定したところ、7日後もサイズが維持されており、耐水性の向上が観察された。次に、粒子内に水溶性の蛍光色素を封入したところ、ヒドロゲル粒子とキセロゲル粒子への封入率はそれぞれ約9%と約10%となった。種々の温度条件において放出を行ったところ、ヒドロゲル粒子についてはMCがゾル状態となる4℃において、放出の促進がみられた。一方、キセロゲル粒子は温度に関わらずほとんど放出がみられなかった。また、pH 3（25℃）以下の酸性条件では、いずれの粒子についても放出が促進された。粒子内でセルロースの酸加水分解が起こり、物質透過性が増加したことによると考えている。

続いて、ヒドロおよびキセロゲル粒子の樹脂添加剤としての応用を試みた。これらの粒子をモノマーである methyl methacrylate (MMA) 中に分散させ、光重合によってPMMA複合膜を作製した。透過スペクトルを測定したところ、ヒドロゲル粒子の場合は空孔が生成してPMMA膜よりも透過率が低下した。一方、キセロゲル粒子については、PMMA膜と同程度の透過率となり、透明性を維持したポリマー膜を得ることができた。

4. 結論と今後の展望

ナノ水滴という制限場においてバイオマス素材を液中乾燥することによって、微粒子のサイズと内部構造を制御することができ、その溶解性の調節、物質の放出制御など機能発現につながることを実証した。このミニエマルジョン技術を利用した微粒子作製は、他のバイオマスポリマーへの適用が可能であり、今後、種々のグリーン微粒子の創製が期待できる。

REFERENCES

- 1) Y. Fukui and K. Fujimoto, *Journal of Materials Chemistry*, **22** (2012) 3493-3499.
- 2) Y. Fukui, R. Inamura and K. Fujimoto, *Polymer Journal*, **53** (2021) 815-821.