

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K15298

研究課題名(和文) ナノセルロース/ポリマー複合粒子のエマルジョンテンプレート合成

研究課題名(英文) Nanocellulose-shelled polymer microparticles prepared via emulsion templating

研究代表者

藤澤 秀次 (Fujisawa, Shuji)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・助教

研究者番号：80756453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノファイバーは植物由来の超微細繊維であり、機能性材料化へ向けてナノファイバーの精密な集積・成形技術が求められています。本研究では、木材由来セルロースナノファイバーを微細粒子表面で薄膜状に精密集積する技術を、水中・常圧・低温という温和な条件で確立しました。粒子表面でセルロースナノファイバーは厚さ約10 nmの均一な膜を形成しており、薬剤や金属イオンを高効率で担持/放出する性質を有していました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノファイバー薄膜を有する微細粒子はドラッグデリバリーや環境問題解決へ向けた水浄化など、機能性材料として様々な分野への利用が期待でき、木質資源の利用拡大につながります。また、本薄膜形成技術は、セルロースナノファイバーの液/液界面における自己組織化を利用した手法であり、ナノファイバーの界面科学的理解を深める研究成果です。

研究成果の概要(英文)：Nanocellulose, a natural colloidal nanofibril, is a promising candidate material for applications in such structures, owing to its unique nanoscale dimension, excellent mechanical properties, and good chemical stability. However, processes for assembling this material into structures at the nanoscale have yet to be explored. Here, we develop a robust approach to forming ultrathin shells of nanocellulose on polymer microparticles through emulsion-templated assembly. The particles showed good dispersibility in water and mechanical resistance. The surface nanocellulose shells showed pH-sensitive drug loading/releasing properties, which suggest potential for a range of therapeutic and biomedical applications.

研究分野：複合材料学

キーワード：セルロースナノファイバー エマルジョン マイクロ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

木材の主成分であるセルロースは天然に最も豊富に存在する循環型資源である。このセルロースを極限にまでほどいた材料であるナノセルロースは、特有のサイズ（幅 3 nm、長さ数  $\mu\text{m}$ ）と優れた材料物性（高弾性率： $\sim 140\text{ GPa}$ 、高強度： $2\text{--}3\text{ GPa}$ 、低熱膨張率： $\sim 6\text{ ppm/K}$ ）から、農学だけでなく、医学・工学分野など様々な領域でその利用が注目されている。上記以外に注目すべきナノセルロースの特徴として、高い乳化能が挙げられる。ナノセルロースの乳化によって、水不溶性の油を水中で分散させることが可能であり、巨視的に均一なエマルジョンを形成することが出来る。このようなエマルジョンの構造を活かすことで、水中でナノセルロースと他物質との均一複合化が期待できるが、これら構造を活かした複合材料開発はこれまで十分に行われてこなかった。

## 2. 研究の目的

木材由来ナノセルロースを乳化剤として用いたエマルジョンの構造をテンプレートにして、表面をナノセルロースで被覆したポリマーマイクロ粒子を合成する。これにより、表面生体適合性を有する機能性マイクロ粒子として、木質資源由来の新規材料コンセプトを構築できる。本研究では、粒子調製条件および材料評価技術を確立することを目的とし、今後の有用物質内包や表面改質などによる機能化を見据えた基礎的研究を行う。

## 3. 研究の方法

針葉樹漂白パルプに対して TEMPO 触媒酸化を行い、水中で機械処理を施すことで TEMPO セルロースナノファイバー（以下 CNF）水分散液を得た。この CNF 水分散液に対して開始剤が溶解したモノマーを添加し、超音波処理を行うことでエマルジョンを調製した（図 1 左および中央）。このエマルジョンを  $70^\circ\text{C}$  で 12 時間攪拌処理することでモノマー液滴を重合し、CNF で被覆したポリマーマイクロ粒子を得た（図 1 右）。得られた粒子に対して各種分析を行った。

## 4. 研究成果

ナノセルロースを乳化剤として用いた、monomer-in-water エマルジョンをテンプレートとして重合処理を行うことで、マイクロ粒子の調製に成功した（図 1）。得られた粒子の収率は約 80% であった。重合前後の光学顕微鏡写真から、得られたマイクロ粒子はエマルジョンの液滴形状・サイズを維持していることが確認できた。動的光散乱法から、粒子の平均径は約  $3\ \mu\text{m}$  であった。粒子は水中で良分散しており、ゼータ電位測定から表面電位は約  $-47\text{ mV}$  であった。この値は実験に用いた CNF のものと同等であり、粒子表面は CNF で均一に覆われているということが示唆された。このように、マイナスチャージを有する CNF で表面を被覆することにより、水中において粒子間で電気二重層斥力が働いたため、粒子は高い分散性を示したと言える。

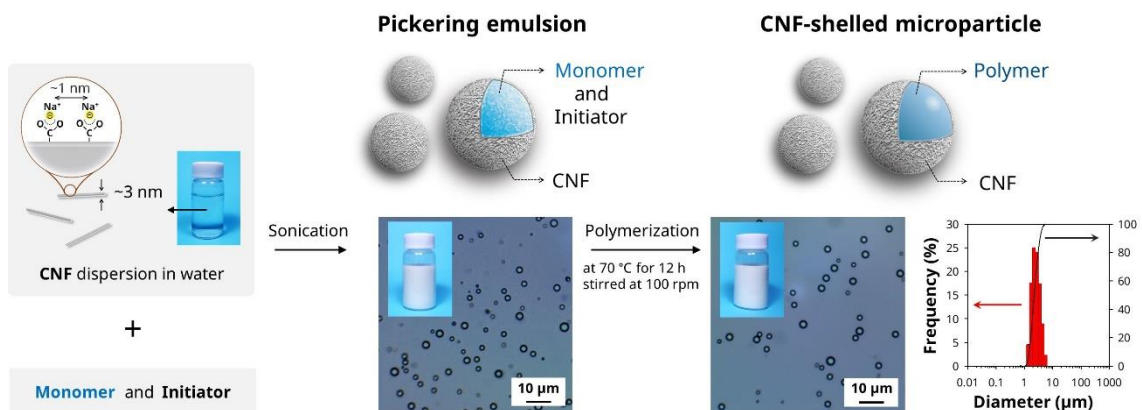


図 1 CNF で被覆したマイクロ粒子の調製スキーム

得られる粒子形態とナノセルロースの形状・表面荷電との関係を比較するためマイクロフィブリル化セルロースおよび微結晶セルロースを用いて同様に粒子合成を行った。まず、幅が10~100 nm でネットワーク構造を有するマイクロフィブリル化セルロースを用いた場合、得られる粒子は平均径が数十  $\mu\text{m}$  で、非常に広いサイズ分布を有していた。これは、マイクロフィブリル化セルロースが比較的粗大な形状を有しているため数  $\mu\text{m}$  のモノマー液滴を被覆することが出来なかったためと考えられる。また、幅が5~10 nm の微結晶セルロースを用いた場合、その微細な形状から、モノマー液滴を被覆することができ、一次粒子径は今回の結果と同様、約3  $\mu\text{m}$  であった。しかし、微結晶セルロースはTEMPO酸化で調製したCNFと違い、表面荷電を有していないため、得られる一次粒子の分散性が悪く、数十  $\mu\text{m}$  の凝集物として存在していた。このように、サイズ分布が狭く、良分散性の粒子を合成するためには、幅がnmオーダーで表面荷電を有するCNFを用いる必要である。

粒子の構造を詳細に観察するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行った (図2)。粒子は真球状であり、表面が緻密に CNF で被覆されている様子が観察できた (図2b)。また、粒径も光学顕微鏡の観察結果とよく一致しており、光学顕微鏡の分解能以下の微小粒子が存在しないことも確認できた。表面を高倍率で観察すると CNF はランダムに堆積していた。さらに、粒子内部の観察を行うため、断面の観察を行った。試料の調製は、乾燥させた粒子をアクリル樹脂に包埋後、ダイヤモンドナイフで断面を調製した。SEM 観察結果から、粒子の内部は樹脂で充填されており、空隙などは確認されなかった (図2b)。また、表面にはナノメートル厚の非常に薄い CNF 層が形成されていることが確認できる。粒子の熱重量分析から得られる CNF 含有量から CNF 層の厚さを計算すると約8nmであり、SEM 観察の結果とよく一致していた。このように、表面に均一な CNF 層を形成できるのは、CNF が高い乳化能を有しており、エマルジョン中でモノマー液滴表面に安定して吸着していたためと考えられる。また、このように安定なエマルジョンをテンプレートにして重合を行うことで、重合中に液滴同士が合一せず反応が進んだと言える。

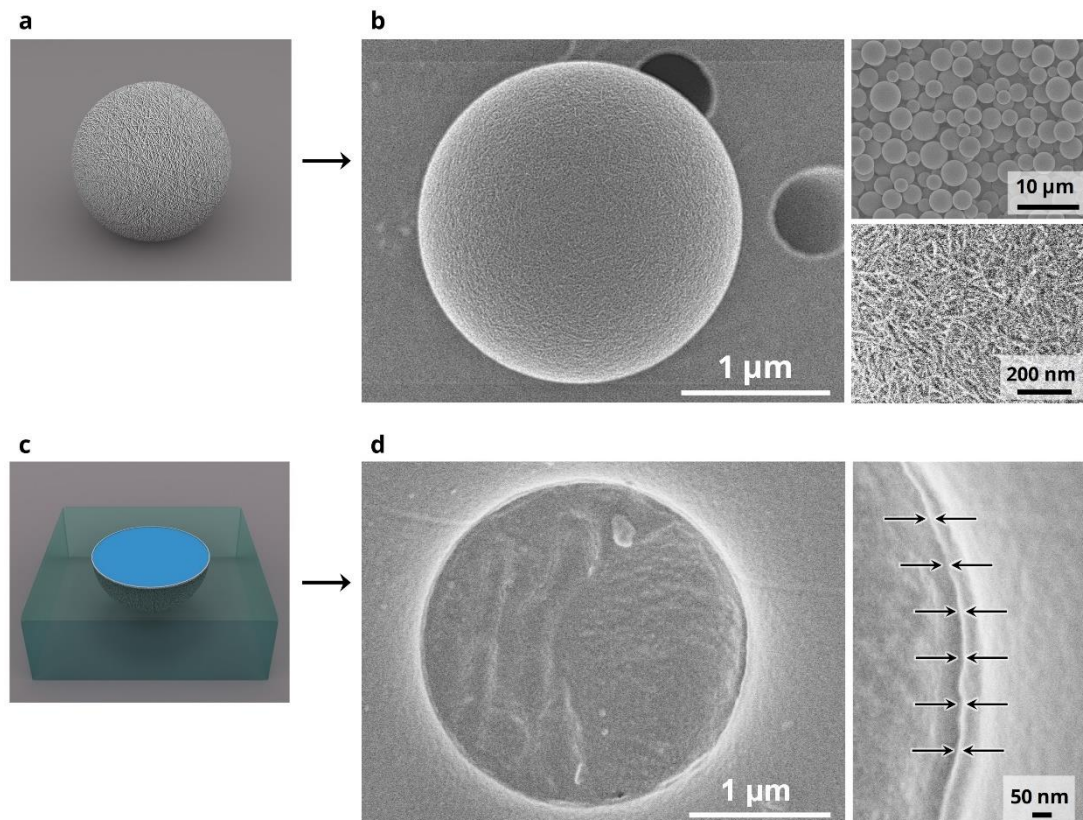


図2 CNFで被覆したマイクロ粒子のイラスト(a,c)および走査型電子顕微鏡写真(b,d)。  
c,dは粒子断面



続いて、粒子の力学物性を圧縮試験によって評価した（図 3）。試験には島津製作所の微小圧縮試験機（MCT-510）を用いた。まず、粒子の圧縮試験結果から、破断歪みおよびタフネスはそれぞれ  $62.3 \pm 1.7\%$  および  $393 \pm 29 \text{ MJ m}^{-3}$  であった（図 3a-c）。ここで重要なことは、これら値は粒子サイズに依存せず、分布の狭い値を示した点である。これは、エマルションの液滴サイズに依存せず、個々の液滴内で安定して重合が行えたためといえる。また、粒子の負荷/除荷試験を行った（図 3d-f）。今回の負荷/除荷試験における最大荷重は 9.8 mN とした。除荷後の圧縮率/復元率は粒子サイズに依存しており、粒子サイズが大きいほど圧縮率/復元率はそれぞれ減少/増加する妥当な結果を得た。また、9.8 mN の除荷後はどの粒子も塑性変形による残留歪みを示した。

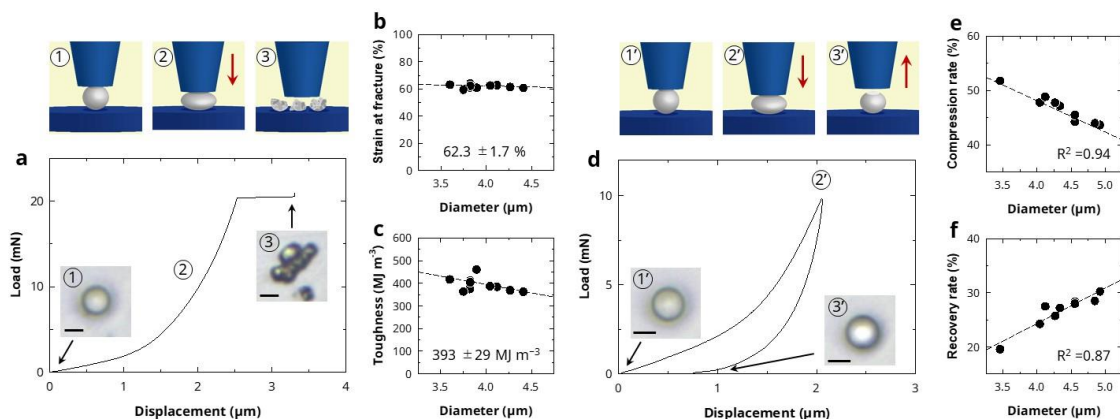


図 3 CNF で被覆したマイクロ粒子の力学物性。(a) 圧縮試験における荷重-変位曲線、(b) 破断歪みおよび、(c) タフネス。(d) 負荷/除荷試験における荷重-変位曲線、(e) 最大荷重(9.8 mN)における圧縮率および、(f) 除荷後の復元率。図中の写真は試験前後の光学顕微鏡写真（スケールバー：3  $\mu\text{m}$ ）。

粒子表面の分子吸着挙動を調べるため、共焦点レーザー顕微鏡による観察を行った(図 4)。吸着する蛍光物質としてカチオン性のアクリジンオレンジ（図 4）を用いた。共焦点レーザー顕微鏡観察から、アクリジンオレンジは粒子表面のみに選択的に吸着していることが確認できた。また、これ以外のカチオン性分子を用いても同様に粒子表面への吸着が起こった。さらに、これら分子の吸着には pH 依存性があることが確かめられた。この理由として、粒子表面 CNF へのカチオン性分子吸着はファンデルワールス力による物理吸着だけでなく、イオン結合の形成もおこるためと考えられる。これら特徴は pH 選択的吸着/脱着を有する機能性材料としての利用展開が期待できる。

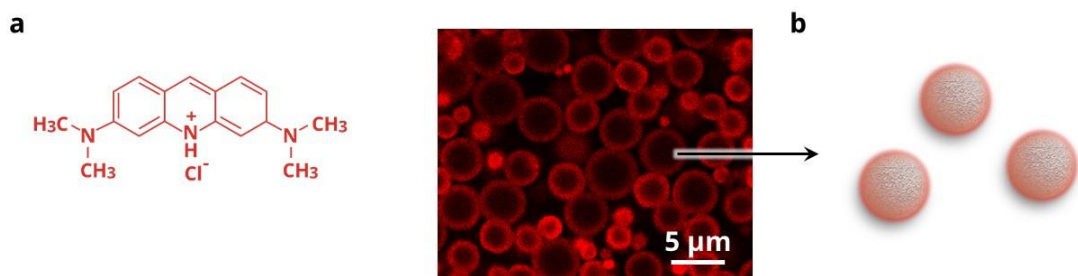


図 4 粒子の蛍光物質吸着と共焦点レーザー顕微鏡観察。(a) 蛍光物質（アクリジンオレンジ）の化学構造および(b)アクリジンオレンジを表面に吸着させた粒子の共焦点レーザー顕微鏡写真。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Fujisawa, S., Togawa, E., Kuroda, K., Saito, T., Isogai, A.	4. 巻 11
2. 論文標題 Fabrication of ultrathin nanocellulose shells on tough microparticles via an emulsion-templated colloidal assembly: towards versatile carrier materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 15004-15009
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9NR02612F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Goi, Y., Fujisawa, S., Saito, T., Yamane, K., Kuroda, K., Isogai, A.	4. 巻 35
2. 論文標題 Dual functions of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers in oil-in-water emulsions: a Pickering emulsifier and a unique dispersion stabilizer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10920-10926
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.9b01977	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamasaki, S., Sakuma, W., Yasui, H., Daicho, K., Saito, T., Fujisawa, S., Isogai, A., Kanamori, K.	4. 巻 7
2. 論文標題 Nanocellulose Xerogels with High Porosities and Large Specific Surface Areas	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fchem.2019.00316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Daicho, K., Kobayashi, K., Fujisawa, S., Saito, T.	4. 巻 21
2. 論文標題 Crystallinity-Independent yet Modification-Dependent True Density of Nanocellulose	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 939-945
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.biomac.9b01584	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Wakabayashi, M., Fujisawa, S., Saito, T., Isogai, A.	4. 巻 8
2. 論文標題 Nanocellulose Film Properties Tunable by Controlling Degree of Fibrillation of TEMPO-Oxidized Cellulose	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2020.00037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hirano, T., Mitsuzawa, K., Ishioka, S., Daicho, K., Soeta, H., Zhao, M., Takeda, M., Takai, Y., Fujisawa, S., Saito, T.	4. 巻 8
2. 論文標題 Anisotropic Thermal Expansion of Transparent Cellulose Nanopapers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2020.00068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fujisawa, S., Togawa, E., Kimura, S.	4. 巻 16
2. 論文標題 Large specific surface area and rigid network of nanocellulose govern the thermal stability of polymers: Mechanisms of enhanced thermomechanical properties for nanocellulose/PMMA nanocomposite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Today Communication	6. 最初と最後の頁 105-110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2018.05.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Soeta, H., Lo Re, G., Masuda, A., Fujisawa, S., Saito, T., Berglund, L. A., Isogai, A.	4. 巻 3
2. 論文標題 Tailoring Nanocellulose-Cellulose Triacetate Interfaces by Varying the Surface Grafting Density of Poly(Ethylene Glycol)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 11883-11889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Daicho, K., Saito, T., Fujisawa, S., Isogai, A.	4. 巻 1
2. 論文標題 The crystallinity of Nanocellulose: Dispersion-induced disordering of the grain boundary in biologically structured cellulose	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 5774-5785
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsanm.8b01438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Soeta, H., Fujisawa, S., Saito, T., Isogai, A.	4. 巻 147
2. 論文標題 Interfacial layer thickness design for exploiting the reinforcement potential of nanocellulose in cellulose triacetate matrix	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Composites Science and Technology	6. 最初と最後の頁 100-106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compscitech.2017.05.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujisawa, S., Togawa, E., Kuroda, K.	4. 巻 18
2. 論文標題 Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 959-971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2017.1401423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 藤澤秀次	4. 巻 65
2. 論文標題 TEMPO酸化CNFとプラスチックのナノ複合化と材料特性	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 工業材料	6. 最初と最後の頁 74-75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 藤澤秀次	4. 巻 81
2. 論文標題 TEMPO酸化セルロースナノファイバー/高分子複合材料の基礎的物性	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 森林科学	6. 最初と最後の頁 15-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Fujisawa, S.
2. 発表標題 Design of nanocellulose/polymer composite materials via Pickering-emulsion templating approach.
3. 学会等名 The 2nd RIKEN-UT Soft Matter Joint Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fujisawa, S., Togawa, E., Kuroda K., Saito, T., Isogai, A.
2. 発表標題 Emulsion-templated synthesis of nanocellulose-shelled microparticles.
3. 学会等名 2019 International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤澤秀次、戸川英二、黒田克史、齋藤継之、磯貝明
2. 発表標題 ナノセルロース/ポリマー複合粒子の合成と各種物性
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 藤澤秀次
2. 発表標題 疎水性高分子とセルロースナノファイバーの均一複合技術
3. 学会等名 サイエンス&テクノロジー セミナー「セルロースナノファイバーの複合化技術、および用途展開」(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤澤秀次、戸川英二、黒田克史
2. 発表標題 エマルジョンテンプレート法によるナノセルロース/高分子複合マイクロ粒子の調製
3. 学会等名 平成29年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤澤秀次、戸川英二、黒田克史
2. 発表標題 ナノセルロース/ポリマー複合マイクロ粒子のエマルジョンテンプレート合成
3. 学会等名 第84回紙パルプ研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤澤秀次
2. 発表標題 セルロースナノファイバーと疎水性高分子の均一複合化と材料の物性
3. 学会等名 CMCリサーチ セミナー「セルロースナノファイバー複合系高分子材料の最新動向と実用例」(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤澤秀次、戸川英二、黒田克史
2. 発表標題 ナノセルロースで包んだ高分子マイクロ粒子の合成
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤澤秀次
2. 発表標題 セルロースナノファイバー/高分子のナノ複合化と材料特性
3. 学会等名 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会 第388回例会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Fujisawa, S., Togawa, E., Kuroda, K.
2. 発表標題 Emulsion-templated synthesis of nanocellulose/polymer composite microparticles
3. 学会等名 The 4th International Cellulose Conference
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤澤秀次
2. 発表標題 表面処理セルロースナノファイバーの分散性向上技術と高分子複合材料調製
3. 学会等名 技術情報協会セミナー"セルロースナノファイバーと樹脂 他材料との分散性向上、その応用" (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤澤秀次、戸川英二、黒田克史
2. 発表標題 水系重合によるナノセルロース/ポリスチレン均一ナノ複合化
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fujisawa, S., Togawa, E., Kuroda, K.
2. 発表標題 Nanocellulose/polymer composite microparticles prepared by emulsion-templated synthesis
3. 学会等名 255th ACS National Meeting & Exposition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 藤澤秀次	4. 発行年 2019年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 391
3. 書名 分散技術の実務 理論・分散剤・分散機・評価・各種分散のポイントまで	

1. 著者名 Fujisawa S., Saito, T., Isogai, A.	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Scrivener Publishing	5. 総ページ数 23
3. 書名 Advanced Green Composites "All-Cellulose (Cellulose-Cellulose) Green Composites"	

1. 著者名 藤澤秀次、添田裕人、齋藤継之、磯貝明	4. 発行年 2017年
2. 出版社 株式会社技術情報協会	5. 総ページ数 532
3. 書名 光学樹脂の屈折率、複屈折制御技術～高画質対応樹脂レンズ、有機ELディスプレイ、光学フィルム開発へ向けて～ TEMPO酸化セルロースナノファイバーを分散させた透明高分子複合材料の開発	

1. 著者名 藤澤秀次	4. 発行年 2017年
2. 出版社 株式会社情報機構	5. 総ページ数 266
3. 書名 セルロースナノファイバー～実用化に向けた製造・複合化・評価技術～ 水系での簡便な手法を用いたCNFとプラスチックの複合化	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 複合粒子、複合粒子組成物および複合粒子組成物の製造方法	発明者 西嶋 奈緒、藤澤 秀次	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-027817	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 複合粒子および複合粒子の製造方法	発明者 林 佑美、西嶋 奈 緒、藤澤 秀次、加 来 悠人	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-027816	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 複合粒子の製造方法とその製造方法で得られる複合粒子	発明者 藤澤秀次、戸川英 二、黒田克史	権利者 国立研究開発法 人 森林研究・ 整備機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-162386	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----