

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05607

研究課題名(和文) 微細多孔質セルロース中空粒子の創製と高機能化

研究課題名(英文) Preparation of Spongy Cellulose Particles with hollow structure and High Functionalization of Spongy Cellulose Particles

研究代表者

鈴木 登代子 (suzuki, toyoko)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：40314504

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)：研究代表者らはセルロースを溶解するイオン液体を用いて微細多孔質構造セルロース粒子を作製した。この粒子は極性によらず溶剤交換が可能で、その多孔構造を保つ。本研究では、イオン液体を用いた溶媒放出法によりセルロース粒子の構造制御する手法を確立することを目的に、特に中空構造の導入を目指した。これは、これまで作成例のない、一つのカプセル材で水溶性/油溶性物質どちらも内包可能な新規なカプセル材料の創出に繋がる。セルロース中空粒子は作製することに成功したが、セルロースの微細多孔質構造を維持することはできなかった。さらに、セルロース粒子の機能化のひとつとして、フッ素成分の導入についても検討を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロース粒子の粒子形状やモルフォロジーの制御法を確立できたことは、昨今問題となっているマイクロプラスチックにかわる新規先端材料として、セルロース粒子を利用できる点で学術的/社会的意義のある研究成果が得られた。特に、セルロースをシェル壁に持つ中空粒子は溶剤の極性に依らず内包可能であることから、新規カプセル材である。本研究期間では作製に至らなかったが、多孔構造をカプセル壁に残すことができれば、内包物の制限がなく、その構造による徐放制御も有するより高機能な新規カプセル剤として期待できる。

研究成果の概要(英文)：Principal investigators have prepared microporous structured (spongy) cellulose particles by a solvent release method (SRM) using ionic liquids that dissolve cellulose. Obtained spongy cellulose particles are solvent-exchangeable regardless of its polarity with maintaining their porous structure. In this project, morphology control of the spongy cellulose particles by SRM was carried out. Specially, introducing a hollow structure to spongy cellulose particles was tried to prepare novel capsule particles that can encapsulate both water-soluble and oil-soluble substances in a single capsule material. Although cellulose hollow particles were obtained, spongy structure was lost. Furthermore, chemical modification (introduction of fluorine components) was also investigated as one of the functionalization of cellulose particles.

研究分野：高分子化学

キーワード：セルロース 中空粒子 カプセル イオン液体 形態制御

1. 研究開始当初の背景

ポリマーカプセル粒子は、これまで多くの研究者らにより膨大な研究がなされており、生医学分野から電子材料分野にわたるまで幅広い分野で重要な材料として認識されている。通常、カプセルの作製は微粒子合成を基本としており、不均一系での合成がほとんどである。内包物によって、その溶媒、方法およびカプセルシェル材を大きく変える必要がある。また、カプセル粒子を作製した後に、目的物質を内包させようとしても、イオン性物質はポリマーカプセル壁を通過しにくく、ポリマーカプセルに後から目的物質を内包させようとしても制限がある。親水性・親油性両方の物質をカプセル化することは、ポリマーカプセルでは困難であった。

ところで、研究代表者らは、Rogersらにより報告されたイオン液体（IL）がセルロースを溶解するという知見をいかし、セルロース-IL 懸濁滴から 1-ブタノールを析出溶媒として用いることで IL を取り除き、セルロースを析出させる溶媒放出法により、非常に微細な多孔質構造（比表面積 370 m²/g）を有するスポンジ状セルロース微粒子の作製に成功した（右図）。この構造はウェット状態では極性によらず溶剤交換が可能で、その多孔構造を保っているが、通常の大気中乾燥では、溶媒の蒸発と共に毛細管圧により、その構造が破壊され緻密粒子となってしまうことを明らかにしている。これまで、生成機構の解明【J. Colloid and Interface Sci. 2014, 418, 126】、乾燥法の違いなどによる多孔性の調整【Langmuir 2018, 34, 15490】、空隙部でのモノマー重合による複合化のほか、乾燥と共に粒子内に集積させた色素含有緻密粒子【ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 944】等の検討を行ってきた。

非常に微細な多孔質構造を持つスポンジ状（空隙率は 90%以上）で、水もトルエンのような有機溶剤も浸透し、その形状を変えることなく分散する。このスポンジ状セルロースをカプセル壁材に適用できれば、物質や溶媒の種類の依らずに内包させることが可能となり、有用なカプセル材料を創出することができると考えた。

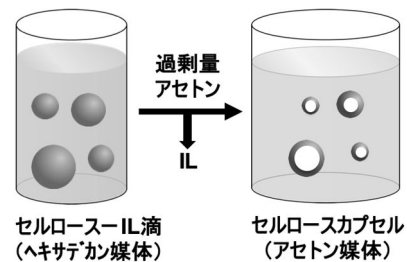
2. 研究の目的

本研究の目的は、研究代表者の所属する研究グループで見出した、溶媒放出による微細多孔質構造セルロース粒子作製法をセルロース粒子の精密構造制御法へ発展させ、特にカプセル材料への適用を見据え、コア-シェル型の中空粒子の作製を目指すことである。また、これまで取り組んでいないセルロースの表面修飾を行い、微細多孔質構造を活かした高機能材料化する。これまでセルロース粒子は、モルフォロジーについてはほとんど制御されておらず、研究代表者らが提案している IL を用いた溶媒放出法を用いそれを達成する点にある。セルロースの IL 懸濁滴からの析出挙動と乾燥条件によってセルロース粒子のモルフォロジーを制御する。

3. 研究の方法

本研究では、セルロース（中空）粒子の作製はこれまで研究代表者らが構築してきた、溶媒放出法を用いて行った。特に次の 2 点の検討を軸に行った：I) 微細多孔質構造セルロース微粒子の形態制御（主に析出溶媒とイオン液体の混和性、セルロースの析出挙動を検討しセルロース粒子構造の体系化する）II) 微細多孔質構造セルロース中空粒子の機能化（カプセル能の評価と後処理による官能基導入など）。

溶媒放出法（右図）では、セルロース-IL-ジメチルホルムアミド（DMF, 粘度調整剤）懸濁滴を、セルロースだけは溶解しない溶媒（析出溶媒、図ではアセトン）に添加し、セルロースを微粒子形態に析出させる。その際、セルロースと IL、析出溶媒の成分組成と、懸濁滴の粒子径が粒子のモルフォロジーへ与える影響について検討した。作成条件と粒子構造結果は体系化し、セルロース粒子のモルフォロジー制御法として確立を目指した。



4. 研究成果

1) 微細多孔質構造セルロース微粒子の形態制御

本研究は、微細構造セルロースからなるシェル壁を有するカプセル作製を目的としている。セルロース中空粒子の作製は、イオン液体と析出媒体との親和性と放出挙動の関係性が鍵である。セルロースと IL が溶解しないアセトンを析出媒体に用いた場合には、アセトンが分散滴内部へ侵入しにくく、滴界面で優先的にセルロースが析出し、イオン液体が内部に残存した中空セルロース粒子の形成が期待された。しかしながら、右図の光学顕微鏡写真のように、一部中空構造を有した粒子も観察されたが、それ以外の粒子も多く、完全にはモルフォロジーを制御できなかった。また、ミリサイズ系では、アセトン混合時に凝集が見られた。セルロース IL 溶液の粘度を低下させるために、共溶媒として DMF を用いているのが原因と考え、IL をより粘度の低いものに変更することを試みた。そのなかで、1-エチル-3-(3-ジメチルイミダゾリウム)アセテート、[Emim]Ac が最適で、中空構造の形成に成功した。また、析出溶媒の溶媒量がより多いほど中空化が容易であった。親和性の小さいア

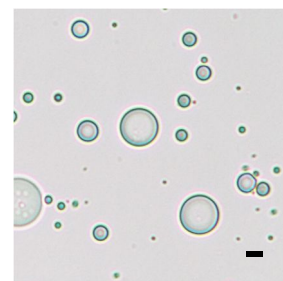


図 1 セルロース中空粒子の光学顕微鏡写真

セトンを用いて溶媒放出法を行うと、[Emim]Ac とアセトンは界面を形成しながら徐々に混和する為、その界面張力を下げるために、両親媒性であるセルロースが界面に拡散・吸着し、中空構造となったと考えられた。

しかしながら、とくに表面部分のカプセル壁が緻密構造となってしまった。界面への析出セルロースの吸着を抑制するために、各種油溶性界面活性剤やシリコン樹脂などを添加剤として用いたが、吸着の抑制には至らなかった。

これまでに得られた多孔質セルロース粒子にも、電子顕微鏡で観察すると、粒子の表面に薄い膜(スキン層)が観察された。本研究において、IL や析出溶媒を変えて実験を行い、このスキン層は、セルロース析出時に形成されてしまうことがわかった。特にカプセルとして応用を見据える上では問題であった。スキン層形成は、1-ブタノール添加後、分散滴内部に存在するイオン液体の溶出速度が遅く、セルロースがゆっくり析出するからだと考え、析出溶媒を変えて析出挙動の検討を行なった。1-ブタノールよりも IL との親和性が高いエタノールを析出溶媒に用いると、添加直後に IL が溶出し、セルロースが一気に析出すると期待された。しかし、表面に多孔質構造を持つ粒子は得られなかった。セルロースのイオン液体溶液の粘度が高く、イオン液体の溶出速度、セルロースの析出速度が遅いためであると考えられた。今後の課題であるが、媒体の粘度を変化させる、また、析出媒体をさらにイオン液体との親和性が高い他の媒体に変化させることで、セルロースの析出速度の最適化を行い、粒子表面に多孔質構造を持つセルロース粒子の作製を行いたいと考えている。

II) 微細多孔質構造セルロース粒子の機能化

セルロースの化学修飾として、セルロースナノクリスタルの研究例 [1] を参考に、フッ素成分の導入に取り組んだ。具体的には、無水メタクリル酸と多孔質セルロース粒子のヒドロキシ基を反応させることで、メタクリロイル基が導入されたセルロース粒子を作製し、次に含フッ素チオールとのチオール・エン反応を実施し、フッ素化セルロース粒子を作製した。セルロース粒子は、SRM によりミリサイズ及びマイクロサイズの多孔質セルロース粒子を作製した。

メタクリロイル基やフッ素基の導入は、FT-IR や EDX を用いて確認した。2段階の修飾反応過程での微細構造の消失を懸念したが、反応溶媒に浸漬しても、セルロース粒子の透明性は失われなかった。実際、凍結乾燥後の未修飾の微細セルロース粒子の比表面積は 140 m²/g であったのに対し、同程度を維持していた。EDX 分析すると、粒子の表面及び断面から、フッ素原子が顕著に検出された。また元素分析により、フッ素含有率は 18.6% であり、全体の 43% に相当するセルロース分子がフッ素化されていると計算された。これはマイクロフィブリル構造などから考えると非常に高い数値である。さらに、粒子から平滑膜を作製し、接触角を測定したところ、水との接触角がフッ素修飾前後で 54° から 126° と大きく増大し、疎水性が向上していることが確認された。また、未修飾の多孔質セルロース粒子は自然乾燥させると、溶媒が蒸発する際に働く毛管圧により内部の多孔質構造が崩れ、粒子の比表面積は 0.464 m²/g と著しく減少し、緻密構造となった。一方、フッ素化を施した粒子は自然乾燥後でも 34.7 m²/g と、未修飾セルロース粒子に比べて大きな比表面積を有した。フッ素官能基の導入は、セルロース分子間に働く分子間力に打ち勝ち、微細構造を維持することが明らかとなった。

更に、得られた各粒子(未修飾セルロース粒子(黒実線)、メタクリロイル基導入セルロース粒子(点線)、フッ素化セルロース粒子(赤線))についてキシレンの吸油実験を5サイクル行った(図2)。キシレン中にミリサイズ粒子をフッ素化多孔質セルロース粒子が最もキシレンを吸収しており、フッ素化することで吸油性を付与できることも明らかとなった。

今後、フッ素化セルロース粒子の微細構造保持性に着目し、単中空構造のカプセルだけでなく、多孔性カプセルへの応用を検討する。これまで当研究グループで作成してきた微細構造セルロース粒子は、凍結乾燥や超臨界二酸化炭素乾燥を行えば微細構造を維持したが、自然乾燥ではセルロース分子同士の分子間力の強さに負け緻密粒子化した。また、多種類のチオール、例えば、長鎖アルキル鎖のチオールなどを用いて、さらなる官能基側鎖の導入に関する検討を行う。これらの検討に関して得られた知見を、セルロースカプセル粒子に適用していく。これらは、セルロースカプセルの微細構造の保持(= 徐放能力の制御)に繋げる。

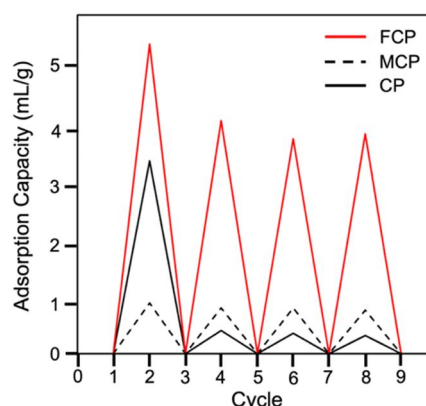


図2 キシレン吸収実験の結果
黒実線:未修飾セルロース粒子,点線:
メタクリロイル基導入セルロース粒
子,赤線フッ素化セルロース粒子

参考文献

[1] G. J. W. Aalbers, C. E. Boott, F. D'Acerno, L. Lewis, J. Ho, C. A. Michal, W. Y. Hamad, M. J. Maclachlan, *Biomacromolecules*, **20**, 2779 (2019)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taro Omura, Toyoko Suzuki, Hideto Minami	4. 巻 36
2. 論文標題 Preparation of Cellulose Particles with a Hollow Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 14076-14082
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c02646	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	南 秀人 (Minami Hideto) (20283872)	神戸大学・工学研究科・教授 (14501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関