

機能性色素を固定化したナノ粒子の調製技術に関する基礎研究

田尻 隼¹, 日高 美好¹, 高木 斗志彦², 佐々木 浩之², 高坂 明弘²,
岩森 勝茂², 大角 義浩¹, 武井 孝行¹, 吉田 昌弘^{1*}

Basic Research on Preparation Technology for Nanoparticles with Functional Dyes Immobilized in PMMA

Shun Tajiri¹, Miyo Hidaka¹, Toshihiko Takaki², Hiroyuki Sasaki², Akihiro Kosaka²,
Katsushige Iwamori², Yoshihiro Ohzuno¹, Takayuki Takei¹ and Masahiro Yoshida^{1*}

Received 31 March 2025; Accepted 16 July 2025

The goal of this research is to prepare polymethyl methacrylate (PMMA) nanoparticles with an average particle diameter of less than 100 nm in which a functional dye that absorbs near-infrared light is immobilized. In the experimental conditions used in this study, the liquid-in-drying method was employed to prepare the nanoparticles by dissolving the polymer as the wall material and the functional dye in an organic solvent and dispersing the O/W emulsion in water. As a result, the particle size tended to decrease as the concentration of nonionic surfactant added to the dispersed phase was increased, and nanoparticles with functional dyes below 100 nm could be prepared under conditions of 15 wt% or higher. However, as the surfactant concentration increased, the functional dye content decreased. In the dispersion stability tests of the prepared nanoparticles had a high dispersion stability under a static condition for 7 days except for the nanoparticles prepared with Tween80 concentration of 1 wt%.

Keywords: Functional dye, Near-infrared absorption dye, Nanoparticle, Drying-in-liquid method, Nano dispersion.

1. 緒 言

近年、印刷技術が大いに進歩してきたことから、さまざまな偽造印刷物が増加している。このような偽造を防止するための印刷技術がこれまでに数多く研究されてきた。たとえば、印刷用紙にすき入れといった透かしを入れる技術やコピー機では再現できない微細な文字を入れるマイクロ文字といった技術が挙げられる。こうした技術の一つに、近赤外線を吸収する機能を持つ色素を用いた偽造防止インクが挙げられる[1]。このインクを用いることで、目視に判定を必要とせず、近赤外線を検出する機械を用いた正確かつ容易な真贋判定が可能となる[2]。しかし、近赤外線吸収色素は疎水性が高いため、おもにインクの分散媒として使われている水の中では凝集体を作ってしまう、インクを塗布したときに近赤外線を吸収

する機能が十分に発揮されない可能性がある。この問題を解決するには、機能性色素をナノ粒子化する方法がある。粒子化することによって、機能性色素の表面活性が下がり、水への分散安定性が向上することが期待される。また、印刷物のデザイン性を損なわないためにはインクの透明性が重視される。そこで、粒子径は光の散乱が大きく減少する 100 nm 以下に調製することによって、インクの透明性を維持することができる[3]。

また、機能性色素を固定化したナノ粒子の調製方法については以下のような代表的な報告例がある。Zhang らは、イソホロンジイソシアネートとジエチレントリアミンの界面重合により生成させたポリ尿素を壁材とする 3,3-ジフェニル-3H-ナフト[2,1-b]ピラン溶液を内包した約 560 nm のナノ粒子を調製している[4]。Alidaei-Sharif らは、メタクリル酸メチル (MMA) とアクリル酸ブチル (BA) の共重合にて合成したポリマー微粒子にスピロピランを組み合わせることによって、フォトクロミック機能を持つナノ粒子を調製している。この粒子について、MMA/BA 比を変えることでポリマーの柔軟性や極性がフォトクロミック機能におよぼす影響について検討しており、MMA 含量が高いポリマーの方が高い色の変化を示した[5]。また Valh らは、液中乾燥法を利用してエチルセルロースを壁材とし、スピロオキサジン内包した約

1 鹿児島大学大学院理工学研究科 工学専攻 化学工学プログラム
(〒 890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40)

Graduate School of Chemical Engineering, Kagoshima University
(1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan)

2 山本化成株式会社

(〒 581-0034 大阪府八尾市弓削町南 1-43)

Yamamoto Chemicals Inc.

(1-43 Yugecho-Minami, Yao, Osaka 581-0034, Japan)

* Corresponding Author myoshida@cen.kagoshima-u.ac.jp

200 nm のナノ粒子を調製している[6]。液中乾燥法は、溶媒蒸発法や界面沈殿法とも呼ばれ、界面重合法などが化学的方法に分類されるのに対し、物理化学的方法に分類される粒子化法である。その方法としては、揮発性有機溶媒に壁材や内包物質を溶解させ、この溶液を水中に分散した状態である O/W エマルジョンを形成させる。その後、O/W エマルジョン中の有機溶媒を徐々に蒸発させることで、壁材と内包物質が析出し粒子が形成することができる簡便な調製方法である。

そこで本研究では、ノニオン性界面活性剤である Tween80 を利用し[2]、連続相中での分散安定性に優れ、共役系複素環銅化合物である機能性色素（色素 A）を高含有化（目標値 3%）した液中乾燥法による平均粒子径 100 nm 以下のナノ粒子を調製することを目標とする。また、本稿ではポリマーと有機色素を含む分散相に添加しているノニオン性界面活性剤 Tween80 の濃度によってナノ粒子の粒子径、機能性色素の含有率、水媒体中でナノ粒子が凝集することなく分散安定性を維持しているかについて報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

ナノ粒子の調製に以下の試薬を使用した。ポリメタクリル酸メチル（PMMA）は富士フィルム和光純薬工業株式会社製のもの、トルエン、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート（Tween80）は関東化学株式会社製のもの、近赤外線を吸収する共役系複素環銅化合物である機能性色素（色素 A）は山本化成株式会社より提供されたものを使用した。

2.2 ナノ粒子調製

ナノ粒子の調製条件を Table 1 に、ナノ粒子の調製スキームを Fig. 1 にそれぞれ示す。壁材に PMMA を、内包物質に色素 A を選択し、有機溶媒であるトルエンに溶解させ、界面活性剤である Tween80 を添加したものを分散相とした。連続相には蒸留水を選択した。これらを超音波ホモジナイザー（Sonifer SFX 250, BRANSON 製）を用いて氷浴中で 3 分間超音波処理を行うことによって、O/W エマルジョンを形成させた。その後、反応槽内にて 450 rpm で 30°C、900 hPa で 1 時間、40°C、500 hPa で 1 時間、50°C、200 hPa で 1 時間の計 3 時間攪拌させながら昇温・減圧することによってトルエンを蒸発させた。トルエンが蒸発することで、溶解していた PMMA や機能性色素が析出し、ナノ粒子内に色素 A を固定化した。調製したナノ粒子分散液について微量高速冷却遠心機（MX-307 TOMY 製）を用いて 15,000 rpm で遠心分離を行い、ナノ粒子を沈降させ、凍結乾燥を行うこと乾燥体のナノ粒子を回収した。

本稿では、条件 A~E では添加する界面活性剤 Tween80 の濃度を分散相に対して Eq. (1) より算出した 1.0, 5.0, 10, 15, 20 wt% と 5 つの条件で行い、粒子特性におよぼす影響について検討を行った。 C_{Tween80} , W_{Tween80} , W_{PMMA} , W_{Pigment} , W_{Toluene} は、それぞれ分散相中の Tween80 濃度 (wt%)、

Table 1 Preparation conditions

Condition		A	B	C	D	E
Surfactant concentration [wt%]		1.0	5.0	10	15	20
Dispersed Phase	PMMA [g]	1.0				
	Toluene [g]	20.0				
	Functional Pigments [g]	0.03				
	Tween80 [g]	0.20	1.11	2.34	3.71	5.26
Continuous Phase	Distilled Water [g]	300				
Theoretical content [%]		3				

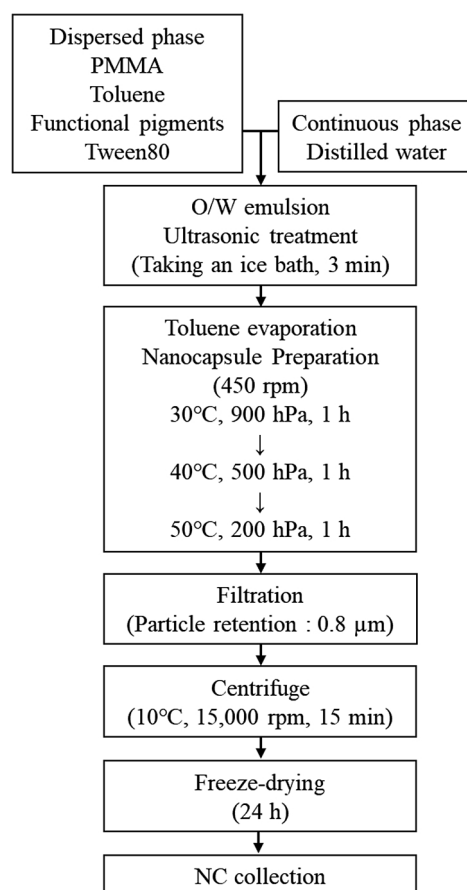


Fig. 1 Preparation scheme

Tween80, PMMA, 機能性色素, 調製時のトルエンの添加量 (g) である。

$$C_{\text{Tween80}} = \frac{W_{\text{Tween80}}}{(W_{\text{PMMA}} + W_{\text{Pigment}} + W_{\text{Toluene}} + W_{\text{Tween80}})} \times 100 \quad (1)$$

また、ナノ粒子の回収率は Eq. (2) より算出した。 R , W_{NC} , W_{PMMA} , W_{Pigment} は、それぞれナノ粒子の回収率 (%), 遠心分離後に回収したナノ粒子の回収量 (g), PMMA, 調製時の色素 A の添加量 (g) である。なお、回収率については遠心分離後沈降したナノ粒子のみを回収量として算出している。しかし、実際には遠心分離後の上澄み液にも粒子が多く残存しており、実際に作製されたナノ粒子回収量との誤差が生じるため、本稿では参考として算出している。

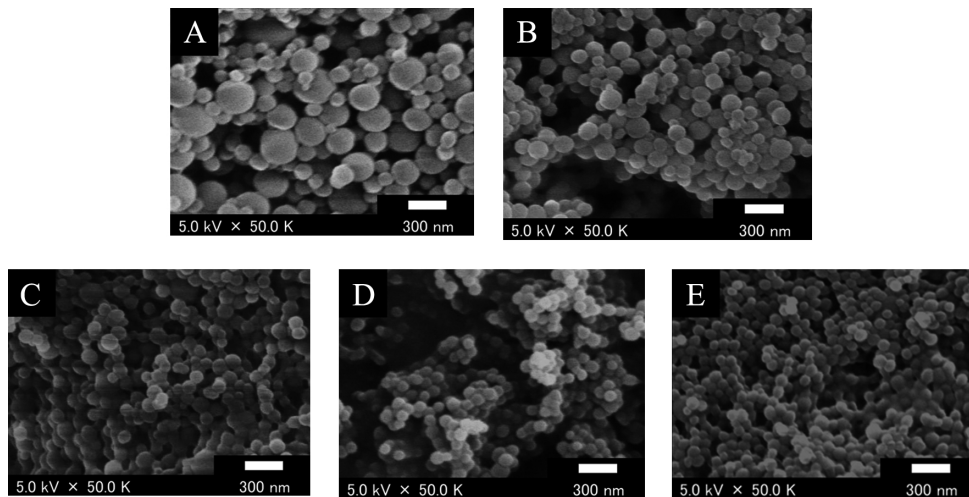


Fig. 2 FE-SEM images of nanoparticles prepared by changing preparation condition (A: 1.0 wt%, B: 5.0 wt%, C: 10 wt%, D: 15 wt%, E: 20 wt%)

$$R = (W_{NC} / (W_{PMMA} + W_{Pigment})) \times 100 \quad (2)$$

2.3 形態観察および平均粒子径測定

ナノ粒子の形態観察には、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4100H 日立製) を用いた。また、ナノ粒子の平均粒子径については粒度分布測定装置 (Nanotrac Wave-II Microtrac 製) を用いた。平均粒子径は、光散乱強度基準の中位径を採用した。

2.4 ナノ粒子分散液の分散安定性試験

2.2 項で調製したナノ粒子分散液 40 mL を採取し、これを遠沈管内に入れた。常温で実験開始日を 1 日目として 7 日間静置し、水中でのナノ粒子の分散安定性を目視にて評価した。

2.5 ナノ粒子内の機能性色素含有率算出

ナノ粒子中の色素 A は、凍結乾燥で回収した色素 A を固定化したナノ粒子 (0.02 g) をトルエン 20 mL に入れカプセル壁材である PMMA を超音波照射で溶解し、色素 A を抽出したトルエン溶液を作成した。このトルエン溶液中の色素 A の濃度からナノ粒子中に含まれる色素 A の含有率を算出した。具体的には、調製したナノ粒子中の色素 A の含有率は、紫外・可視分光光度計 (UV-VIS, UV-1700 SHIMADZU 製) を用いて色素 A の最大吸収波長 (861 nm) における吸光度を測定し、Eq. (3) より算出した。 $C_{Pigment}$ 、 $Q_{Pigment}$ 、 Q_{NC} は、それぞれナノ粒子中の色素 A の含有率 (%), 吸光度から算出されたナノ粒子中の色素 A の量 (g), 含有率の測定に使用したナノ粒子の質量 (g) である。

$$C_{Pigment} = (Q_{Pigment} / Q_{NC}) \times 100 \quad (3)$$

3. 実験結果および考察

調製したナノ粒子の形態観察画像を Fig. 2 に示す。分散相に添加した Tween80 濃度に対するナノ粒子の平均粒子径、機能性色素の含有率、ナノ粒子の回収率との関係を Fig. 3 にまとめた。また、ナノ粒子の分散安定性試験結果を Fig. 4 に示す。今回行ったすべての条件におい

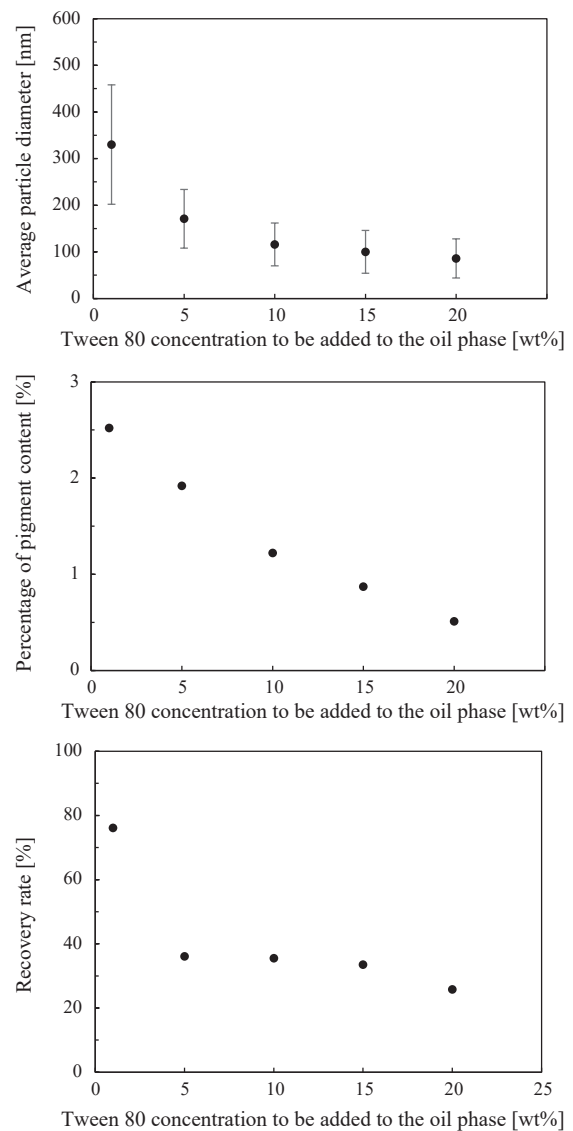


Fig. 3 Effect of surfactant concentration on nanoparticles containing functional dyes

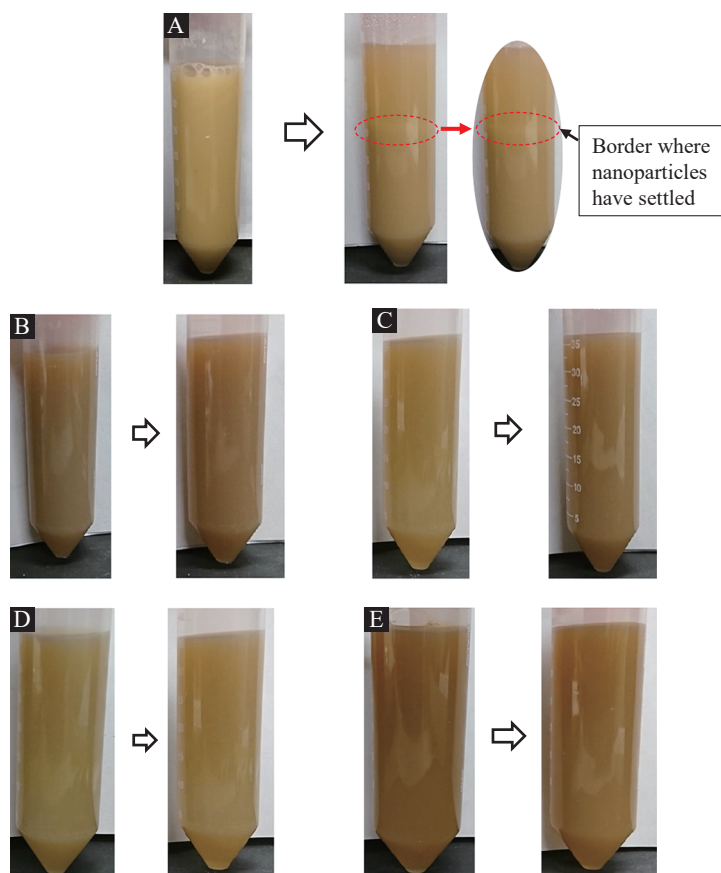


Fig. 4 Results of the nanoparticle dispersion stability test (Left photograph: 1 day, Right photograph: After 7 days) (A: 1.0 wt%, B: 5.0 wt%, C: 10 wt%, D: 15 wt%, E: 20 wt%)

て球形のナノ粒子が確認された (Fig. 2)。また、ナノ粒子の平均粒子径については、分散相中に添加する Tween80 濃度が 1.0 wt% の条件では 330 nm であったが、濃度を高くすることによって、ナノ粒子の平均粒子径は小さくなる傾向がみられ、特に 15 wt% と 20 wt% の条件ではそれぞれ平均粒子径は 100 nm と 86 nm と目標とする平均粒子径 100 nm 以下となった。Tween80 の濃度が 10 wt% 以上では、標準偏差の幅の範囲内にあるが、中央値を比較した場合、Tween80 の濃度が高くなることによって、界面活性剤が液滴の表面に吸着しやすくなったため、より小さな O/W エマルション液滴が形成されやすくなり、調製したナノ粒子径も小さくなったと考えられる。また、Fig. 3 の結果より色素 A の含有率は Tween80 濃度が 1.0 wt% では 2.52% であったが、Tween80 濃度が 5.0%、Tween80 濃度が 10%、Tween80 濃度が 15%、Tween80 濃度が 20% と Tween80 濃度が高くなるほど、それぞれ 1.92%、1.22%、0.87%、0.51% と減少する傾向がみられた。これは、両親媒性物質である Tween80 が色素 A と複合化し、ナノ粒子調製中に連続相側へ漏出したことが考えられる。結果として、色素 A のもっとも高い含有率を達成できたのは Tween80 濃度 1.0 wt% のみであった。さらに、回収率についても Tween80 濃度が高いほど減少する傾向がみられた。上澄みには遠心分離で沈降できない小さな粒子が含まれているためナノ粒子の回収量は少なくなった。

実際に調製したナノ粒子の回収量との誤差が生じていると考えられる。回収した色素 A を固定化したナノ粒子を蒸留水に再分散し、UV-VIS 分光高度計で分析したところ、色素 A と同じ 860 nm に最大吸収をもっており、カプセル化に伴う色素 A の分解や変性は確認できなかった。色素 A の機能性を維持しつつ壁材である PMMA に固定化できた。

また、Fig. 4 の分散安定性試験結果では Tween80 濃度が 1.0 wt% の条件 A のみ 7 日間でナノ粒子の沈降がみられたが、5.0 wt% 以上の条件では分散安定性は良好であった。これは、界面活性剤の添加により粒子径が小さくなったことによって、水中での分散安定性が向上したことが考えられる。

4. 結 言

液中乾燥法を利用し、近赤外線を吸収する機能性色素を固定化した平均粒子径 100 nm 以下のナノ粒子の調製を行った。粒子径を制御するためには、添加する界面活性剤である Tween80 の量や連続相に対する有機相 (分散相) の体積が重要な因子であることがわかった。界面活性剤である Tween80 を分散相に対して 15 wt% 以上添加して、450 rpm の撹拌下で 3 時間、段階的に昇温・減圧させることによって、100 nm 以下で機能性色素が固定化されたナノ粒子の調製が可能であった。しかしながら、

界面活性剤の濃度が上昇するにつれて、機能性色素（色素 B）の含有率は減少した。調製したナノ粒子の分散性試験では Tween80 濃度 1.0 wt% で調製したナノ粒子（条

件 A）以外は 7 日間の静置条件で高い分散安定性を有していた。

Nomenclature

C_{Tween80} : Tween 80 concentration in the dispersed phase [wt%]	W_{Toluene} : Toluene weight used for preparation [g]
R : Nanoparticles recovery rate [%]	W_{Tween80} : Tween80 weight used for preparation [g]
W_{NC} : Amount of nanoparticles recovered that settled after centrifugation [g]	C_{Pigment} : Amount of functional dye in nanoparticles [%]
W_{PMMA} : PMMA weight used for preparation [g]	Q_{Pigment} : Amount of functional dye determined from absorbance [g]
W_{Pigment} : Functional pigment weight used for preparation [g]	Q_{NC} : Nanoparticles weight used for measurement [g]

References

- [1] Y. Kumagae, New imaging materials 2. Near infrared ray absorbing dye, J. Print. Sci. Technol. 38 (2001) 35–40.
- [2] Japanese Patent No. JP7097566B2, 2022-07-08.
- [3] Japanese Patent No. JP4314811B2, 2009-08-19.
- [4] Y. Zhang, X. Zhang, Y. Yan, Z. Chen, Microencapsulation of photochromic solution with polyurea by interfacial polymerization, Polymers 13 (2021) 13183049.
- [5] H. Alidaei-Sharif, M. Babazadeh-Mamaqani, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami Kalajahi, Dynamic anticounterfeiting polymeric inks for multipurpose time-dependent encryption with a high level of security, Eur. Polym. J. 197 (2023) 112339.
- [6] J. Volmajer Valh, S. Vajnhandl, L. Škodič, A. Lobnik, M. Turel, B. Vončina, Effects of ultrasound irradiation on the preparation of ethyl cellulose nanocapsules containing spirooxazine dye, J. Nanomater. 2017 (2017) 4864760.