九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Inherent Surface Properties and Their Functionalization of Cellulose Nanofibers Imparted by Aqueous Counter Collision

坪井, 国雄

https://hdl.handle.net/2324/1544035

出版情報：九州大学, 2015, 博士（農学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏　　名　：　坪井 国雄

論文題名　：　Inherent Surface Properties and Their Functionalization of Cellulose Nanofibers Imparted by Aqueous Counter Collision
（水中カウンターコリジョンにより付与されたセルロースナノファイバーの固有表面特性とその機能化）

区　　分　：　甲

論　文　内　容　の　要　旨

構造体が持つ機能や特徴は、人工物に限らず天然の生物材料においても、それを構成しているビルディングブロックが作り上げる階層構造に強く影響される。例えば木材と竹は全く異なる特徴を有するが同じセルロース分子を主成分としており、それらがファイバー形態となり、階層構造や配向構造を構築して成体としての特徴に寄与する。特に、細胞壁を構成するセルロースミクロフィブリル（CMFs）の配向構造は強度に大きく影響を与える。したがって材料創製の際には、トップダウン型、ボトムアップ型プロセスに限らず、ビルディングブロックの配向やその階層構造形成を意識したデザインが必要である。

近藤らによって開発された水中カウンターコリジョン（ACC）法は、試料懸濁水を高速で対向衝突させる際に生じる水のせん断応力をドライビングフォースとした「優しいナノ微細化」法である。そのため、セルロース繊維原料を ACC 法に供した場合、繊維内部のファンデルワールス相互作用部位のような弱いサイトから順に優先的に開裂が生じ、ナノ微細化が進行する。その結果、ACC 法により得られたセルロースナノファイバー（ACC ナノセルロース）に疎水性が付与され、全体として両親媒的な特徴を示すようになるものとされる。

本論文では、ACC ナノセルロースの両親媒特性に着目し、その特性が示す科学的な挙動と産業利用を視野に入れた研究を展開した。第 1 章では原料の階層構造の違いが ACC ナノセルロースの特徴に及ぼす影響を調べた。第 2 章で、その特徴が ACC ナノセルロースを用いたボトムアップ型の材料形成に及ぼす影響を検討した。第 3 章では、ACC ナノセルロースの特徴を活かした自己組織化による配向構造体の形成を試みた。

第 1 章では、木材と竹の晒クラフトパルプそれぞれから調製された ACC ナノセルロースが異なる特徴を示すことを明らかにした。両者の分散水が異なる沈降挙動を示したことから、媒体である水との相互作用に着目し、i) 調製条件により ACC ナノセルロースシートが木材由来と竹由来で異なるシート密度および力学的挙動を示すこと、ii) *n*-ヘキサンとの乳化において異なる様相のミセルを形成すること、iii) それらの挙動から竹由来の ACC ナノセルロース表面に付与された疎水性部位の割合が木材由来よりも高いことを明らかにした。これは、ACC 法が原料に依存した表面特性を有する ACC ナノセルロースの調製を可能とする手法であることを立証したことになる。

第 2 章は、ACC ナノセルロースが持つ原料固有の両親媒性表面を利用した新規機能材料の創製を目的とした。ACC ナノセルロースを足場にした炭酸カルシウムのバイオミネラリゼーションを模倣したナノ複合体の調製を検討し、両者をナノスケールで相互作用させるため 2 つ以上のサンプルを同時にその場で微細化する on-site ACC 法を提案した。この手法は、微細化と複合化の相反するプロセスをナノスケールで同時に行うことが可能で、産業にも適用可能な手法とみなすことができる。この手法により、50～100 nm の直径を有するナノ球状粒子が、ACC ナノセルロースを足場として

数珠状に吸着したユニークな形態を有するナノ複合体が得られた。この球状粒子は ACC ナノセルロース表面の片側に部位特異的に吸着し、表面での親水-疎水の割合がナノ複合体の形態に影響を与えることを明らかにした。また、ナノ球状粒子の大きさと吸着量は ACC ナノセルロースの原料パルプ種に依存していた。

第 3 章では、同じ平面内に ACC ナノセルロースが複数の方向に配向したシートの作製に成功した。シートの配向は分散水のろ過プロセスと乾燥プロセスに強く影響された。これは、ACC ナノセルロースの両親媒特性がろ過後に形成されるウェットシートの構造に影響を及ぼし、それに伴う水の移動プロセスが配向を誘発するものと推定された。この成果は、ろ過と乾燥のプロセスを改良することにより、高度に配向性がデザインされた機能性ナノセルロースシートが創製されることを示唆する。

以上、本論文において、生物が作り出す再生可能な資源であるセルロース分子から構成されるセルロースナノファイバー（ナノセルロース）は、上記のように階層構造を意識した創製、機能化を検討することにより、これまでに予想されなかった新たな可能性が見出せることを明らかにした。また、ACC ナノセルロース特有の両親媒性を利用した構造体形成にも成功したことから、これらの結果は、ナノセルロースを産業利用していく上での重要な知見となるものと期待される。