

Unique Nano-size Effects on Interaction of Poly(vinyl alcohol) with Cellulose Nanofibers Prepared by Aqueous Counter Collision

石川, 元人

<https://doi.org/10.15017/1931971>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (農学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 石川 元人

論文題名 : Unique Nano-size Effects on Interaction of Poly(vinyl alcohol) with Cellulose Nanofibers Prepared by Aqueous Counter Collision

(水中カウンターコリジョンにより得られるセルロースナノファイバーがポリビニルアルコールとの相互作用で誘発する特異なナノサイズ効果)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、ナノスケールで繊維幅を制御される両親媒性を示すセルロースナノファイバーを水中カウンターコリジョン (ACC) 法で調製し (以下「ACC・ナノセルロース」と称する)、そのサイズ効果をポリビニルアルコール (PVA) との相互作用において熱力学的相互作用の観点から明らかにすることを目的とした。

ACC 法とは、試料分散水を高速、高圧で対向衝突させることにより、マイクロサイズのセルロースファイバーをナノ微細化する手法である。加えて、対向衝突により生じる物理的なエネルギーにより、セルロースファイバー内の階層構造をつなぐ弱いファンデルワールス力などの相互作用を選択的に開裂させることを可能にする。この際、階層構造内に局在する疎水性部分を表面へ暴露するために、ファイバー表面の化学的性質を化学反応に頼ることなく、親水性から両親媒性へと変化させる。この物理・化学的プロセスにより、ACC・ナノセルロースは他のナノセルロースとは異なるユニークな性質を発揮する。

第一章では、酢酸菌産生セルロースファイバーと PVA の混合懸濁液に対して ACC 法を適用し、ナノ微細化とコンポジット化を同時に試みた。続いて、そのコンポジット分散水をキャストフィルム化し試料とした。セルロース繊維幅は電子顕微鏡観察により評価され、ナノスケールの繊維幅の制御が PVA 存在下に於いても可能であるとわかった。そこで、ACC・ナノセルロース成分を幅サイズに基づき三種に分類し、各繊維の体積分率を比重値から算出した上で、繊維表面分の効果のみを評価した。その際、ナノセルロースとの相互作用に影響を受ける PVA 成分に対して示差走査熱量測定法により等温結晶化ののち、その融点の降下を求め、両成分間の相互作用を熱力学的に評価した。全ての PVA の平衡融点 ($T_{m^{eq}}$) は低下し、全三種の ACC・ナノセルロースが PVA と相互作用を生ずると示唆された。さらに、この相互作用に寄与する繊維サイズ効果の有無を検討するため、 $\Delta T_{m^{eq}}$ を上記の有効界面に対してプロットし、幅の大きなナノセルロース (繊維幅 17~52 nm) が結晶核剤と同様の効果を示すことを明らかにした。一方、幅の小さいナノセルロース (繊維幅 4~15 nm) は PVA の希釈剤として機能を示した。次に、希釈効果を示すサイズのナノセルロースと PVA の親和性を評価するため、Flory-Huggins の仮定に基づく高分子二成分間の相互作用パラメータ (χ_{12}) を検討した。算出された χ_{12} は分子相溶系が示す値となっていた。

第二章では、微結晶セルロースを ACC・ナノセルロースの原料とし、ACC 法によるナノ微細化と遠心分離法による分画を組み合わせ、三種類の ACC・ナノセルロースを得た。このナノファイバー分散水と PVA 水溶液を攪拌混合し、両者のナノコンポジットを得た。第一章と同様の解析手法を用いて、三種類のナノセルロースの表面が有する体積分率と PVA の $\Delta T_{m^{eq}}$ の相関を検討した。本章ではセルロース成分の体積分率の計算に際し、繊維横断面の形を多角形で近似し、その影響も併せて検討した。その結果、i) ACC 法による微細化により生じる繊維横断面の形状が $\Delta T_{m^{eq}}$ の解析に強く

影響しないこと、ii)前章と同じく、PVA の $\Delta T_{m^{eq}}$ が低下し、両成分間の相互作用の形成を示唆した。三試料のうち、太い ACC-ナノセルロース 1 種（繊維幅 99 nm）は PVA に対して希釈効果を示し、残りの二種（それぞれ繊維幅 51 nm 及び 12 nm）は結晶核剤と同様の効果を示した。核剤効果をさらに検討するため、コンポジットフィルムの比重に基づく結晶化度と照らし合わせた結果、この二種が示す核剤効果は表面積に強く依存しなかった。一般に知られる表面積増大効果とは異なっており、これも特異なナノサイズ効果と考えられる。

以上の研究は、繊維幅をナノスケールで制御した両親媒性 ACC-ナノセルロースが i)PVA との熱力学的な相互作用を形成、PVA の平衡融点を低下させたこと、ii)繊維幅に依存して ACC-ナノセルロース表面は結晶核剤または希釈剤と機能を変化させたことを明らかにした。これらの結果から、これからも需要の高まるナノセルロースのコンポジットについて、「the smaller, the better」という考えではなく、「適切な幅サイズで適切な機能を狙う」一種の適材適所の観点を提供することが期待される。(1821 字)