

## ファイバー分散系の階層的不均一性と物性制御に関する研究

松本, 裕治

<https://hdl.handle.net/2324/2236178>

---

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

## 論文の要約

氏 名 : 松本 裕治

論文題名 : ファイバー分散系の階層的不均一性と物性制御に関する研究

ファイバー分散系は高いアスペクト比を有する繊維状粒子 (ファイバー) が溶媒中に分散したコロイドの一種である。一般的な球状粒子から成るコロイドとは異なり、ファイバー分散系はファイバーの占める体積分率によって、高流動性から低流動性に至るまで様々な力学物性を示しうることから、化粧品や食品、インクなどの増粘剤として広く用いられてきた。また、ファイバーの性質を反映した機能化も可能であり、電気伝導性を有するインクや、細胞培養用基材等への展開も検討されている。ファイバー分散系の応用・機能化を促進するためには、用途に応じた正確な物性の制御が求められる。これまでに、ファイバー分散系の物性はファイバーの体積分率、アスペクト比や弾性率等に基づき議論されてきた。しかしながら、ファイバー分散系の巨視的な物性は、必ずしも上記のパラメーターだけでは理解できない。これは、アスペクト比が大きなファイバーは、接触した際の面積が大きく摩擦が高いため、不可逆な凝集体を形成しやすいことが一因となっている。この場合、系中の密度揺らぎの凍結に起因する不均一性を発現することが考えられる。また、ファイバー分散系には、ナノからマイクロ、ミリメートルスケールに至る様々な階層的な構造が存在していることを考えれば、不均一性もまた、観測する空間スケールに依存すると予想される。しかしながら、ファイバー分散系の物性制御の際、不均一性とその空間スケールに関する議論はほとんどなされていない。その背景として、物性の不均一性を評価できる解析手法が限られていたことが挙げられる。そこで、マイクロレオロジーと呼ばれる局所領域における物性解析手法に着目した。同法では、測定試料中に分散したプローブ粒子の熱運動を解析する。粒子の動きは周囲媒体の性質を反映するため、局所領域における物性評価が可能となる。

本論文では、局所物性解析に基づき、ファイバー分散系の階層的不均一性とバルク物性との関係を明らかにし、系の力学物性を精密に制御することを目的とした。

第1章では、本論文の背景および目的を述べた。

第2章では、低分子の自己組織化によって形成される超分子ファイバーの不均一性について検討した。両親媒性分子を水に分散し、加熱・冷却すると、低流動性のゲル (超分子ゲル) が得られた。ゲルの局所物性を粒子追跡法に基づき評価した結果、物性は空間的に不均一であり、その程度は観測する空間スケールに強く依存することが明らかになった。また、不均一性が観測された空間スケールは、両親媒性分子の化学構造に依存して異なることも確認した。このような空間依存的な不均一性は、超分子ゲルの網目サイズを反映することが示された。

第 3 章では、超分子ゲルの階層的不均一性と巨視的な流動性の関係を検討した。ゲルを物理的に崩壊させると流動性の高いゾル状態となったが、室温下にて静置するとゲル状態へ戻った (ゲルの再形成)。しかしながら、崩壊・静置を繰り返すと、静置してもゾル状態のままであった。崩壊・静置の繰り返し過程における系の局所物性を粒子追跡法に基づき評価した結果、ゲルの再形成過程は数 $\mu\text{m}$  程度の空間スケールにおける物性の均一化を伴って進行するが、崩壊・静置を繰り返すと、静置しても不均一性が解消されないことが確認された。崩壊・静置過程における不均一性は、両親媒性分子の会合状態よりもむしろ、ファイバーの疎・密な領域の存在と強く関係することが明らかになった。したがって、ゲルが再形成するためには、密な領域に存在するファイバーが拡散し、網目構造が再形成する必要があると考えられる。この場合、ファイバーの拡散、ひいてはゲルの再形成はファイバー自体のサイズに依存する。実際に、ファイバーのサイズが小さい場合、ゲルの形成に要する時間が短いことが確認された。

第 4 章では、代表的な多糖であるセルロースおよびジェランガムから成るファイバーを分散した細胞培養培地の不均一性制御を検討した。多糖から成るファイバーは、優れた生体適合性を有するため、細胞培養用基材や添加剤としての用途が期待されている。上述の材料へと展開するためには、不均一性ひいては力学物性を正確に制御する必要がある。粒子追跡に基づき、セルロースナノファイバー (CNF) を含む培地は、巨視的には流動状態だが、数十 $\mu\text{m}$  程度の空間スケールにおいて不均一であることを明らかにした。CNF 分散系の不均一性を制御するため、超音波照射後、室温にて静置した。その結果、不均一性の空間スケールが減少することが明らかになった。これは、CNF の分散状態は必ずしも熱力学的平衡状態ではなく、速度論的に凍結された準安定状態であることを示している。また、ジェランガムから成るファイバーを含む培地においても、調製時に熱を加えることによって、不均一性の空間スケールは減少した。ファイバー分散系において確認された不均一性の空間スケールは、細胞の分散状態に影響を与えることが示唆された。

第 5 章では、不均一構造に基づく CNF/高分子複合膜の力学物性制御を検討した。CNF は優れた力学特性を有するナノ繊維であり、高分子との複合材料としての展開が期待されている。CNF 水分散液は複合材料の前駆体であるため、不均一性を制御することによって、最終的に得られる複合材料の構造不均一性、ひいては、力学物性の制御が期待できる。不均一性を制御するため、超音波照射したのち室温にて静置した。その結果、不均一性の空間スケールが減少することが明らかになった。超音波処理した CNF 水分散液から調製した複合膜は、未処理の場合に比べて、より伸長することが明らかになった。高い伸長性は、膜中における CNF の分散状態の向上、ひいては応力集中の抑制に基づくことも示唆された。この結果は、前駆体の不均一性に基づく複合材料の新たな設計指針に成り得る。

第 6 章では、第 1 章から第 5 章までを総括した。