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

Asymmetric cellulose nanofiber, “Cellulose nanoanemone”

宇都宮, ひかり

https://hdl.handle.net/2324/2236314

出版情報：九州大学, 2018, 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　：宇都宮 ひかり

論文題名　：Asymmetric cellulose nanofiber, “Cellulose nanoanemone”
（非対称セルロースナノファイバー「セルロースナノアネモネ」）

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

本論文では天然セルロース繊維を水中カウンターコリジョン(ACC)法によってナノ微細化する際のセルロース繊維の異方性に由来する開裂の異方性を明らかにするとともに、それによって非対称な形状を持つ天然ナノセルロースを創製し、その非対称な形状に由来する相互作用から得られる分散水の物性を明らかにした。

ACC 法とは、試料を含む水流を高速に対向衝突させ、その衝撃波によって、マイクロサイズの物質をナノ微細化する手法である。衝突圧力 200 MPa の際、衝突エネルギーは 14.3 kJ/ mol と算出されており、ファンデルワールス力や弱い水素結合を超えるエネルギーである。天然セルロース繊維にこの手法を適用すると、ファンデルワールス力で組織化されている(200)面が引き剥がされ、疎水面が露出し、両親媒性としての性質が現れる。ACC ナノ微細化法は素材の性質を改変することなく、その素材に内在する性質に準じた微細化を行い、それに由来する性質を暴露する手法である。

第一章では、天然セルロース繊維が元来持っている末端の極性（還元性末端、非還元性末端）の違いに着目し、ACC ナノ微細化の開裂の異方性について検討を行った。既報より、木材由来の微結晶セルロースを ACC 処理に供すると片末端が優先的にフィブリル化していた。開裂した末端の極性を調べるため、還元性末端を銀ナノ粒子で特異的に修飾し、フィブリル化した末端の極性を同定した。その結果、フィブリル化した末端は還元性末端であることが示された。さらに、マイクロビアルセルロース(MC)ペリクルについても同様に実験を行ったところ、同様にフィブリル化した末端が還元性末端であった。このことから、天然セルロース繊維の ACC 法による開裂は、還元性末端から優先的に進行することが示された。

第二章では、ACC 法による異方的な開裂により得られた、非対称な形状を持つナノセルロースについて示す。オイル被覆した培地中の溶存酸素を用いて酢酸菌を培養した際に得られた熱力学的に準安定な結晶構造である cellulose Iα を多く含む MC ペリクルに ACC 処理を適用した。その結果、片末端が顕著にフィブリル化し、反対末端がフィブリル化していない asymmetric なナノセルロースが得られた。この形状がイソギンチャクに似ていることからこの繊維を「セルロースナノアネモネ」と名付け、フィブリル化した末端を「枝」、フィブリル化していない末端を「幹」と呼ぶ。繊維の形状は凍結乾燥させた試料の TEM 観察とマイクロサイズの PP 粒子に繊維を固定、染色した試料の蛍光顕微鏡観察を行った。水中での繊維の観察を行うため、枝部の還元性末端に蛍光分子を化学修飾し、共焦点レーザー顕微鏡によってその動的挙動を観察した。ブラウン運動から流体力学直径を算出したところ、その直径から水中でも枝を広げて存在していた。

第三章では、特異的な形状を有するセルロースナノアネモネの繊維同士の相互作用に由来する分散水の物性をチキソ性という観点から示した。symmetric な形状であるナノセルロースとして酢酸菌を通常培養して得られた MC ペリクル由来の ACC ナノセルロース（ACC-BC）を用いた。その結果、両分散水はチキソ性を示した。シェアストレスを複数回与えると ACC-BC 分散水は粘度低下が見られたが、セルロースナノアネモネ分散水では粘度が維持された。分散水を噴射させることで、疑似的なシェアストレス下での繊維の状態を鋭敏色偏光顕微鏡と FE-SEM を用いて観察した。その

結果、ACC-BC は繊維同士が凝集し、噴射方向に対して垂直に配向していた。一方、セルロースナノアネモネは個々の形状を維持しながら、枝部を絡ませ、クラスターを形成していた。シェアストレス下でも個々の形状が維持されることで、ストレス解放後の粘度を維持することができたと考えられる。

第一章から第三章を通して、ACC 法は天然セルロースを異方的にナノ微細化し、この仕組みによって非対称な形状を有する「セルロースナノアネモネ」が創製された。天然のナノセルロースでは、非対称な形状を持つものは報告されていない。ナノマテリアルの物性の多くは表面物性に依存する。微細化に伴う物質の表面の性質の物質全体への影響はマクロな物質のそれより大きく、特異な性質が現れる。セルロースナノアネモネ中の枝部と幹部の繊維の幅、繊維の数の違いは、1 本の繊維が有する相互作用に多様性を与えると考えられる。非対称な形状を有する繊維はこれらの要素に起因する特異的な性質を生み出すことが期待される。(1795 字)