

Architectonics on Fluid Interfaces using Polysaccharide-based Nanofibrils as Building Blocks

石田, 紘一郎

<https://hdl.handle.net/2324/6787672>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (農学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 石田紘一郎

論文題名 : Architectonics on Fluid Interfaces using Polysaccharide-based Nanofibrils as Building Blocks
(多糖由来ナノファイバーをビルディングブロックとした界面アーキテクニクス)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

生物における緻密に集合したセルロースやキチン等の多糖ナノ繊維は、骨格構造の力学的強度補償ばかりでなく、選択的物質輸送といった生物機能に至るまで優れた機能発現の要因となっている。また、多糖ナノ繊維は複合材料の補強材や細胞培養基材等としての利用が期待されるのみならず、繊維配向の制御等による物性の向上が試みられている。しかし、アスペクト比の極めて大きいナノ繊維は互いに絡まりあいやすく、人工的に緻密な集合構造を構築することは困難を極め、材料研究における大きな障壁となっている。

本論文では、多糖ナノ繊維が集合する場としての流体界面に着目し、流体界面への繊維の吸着の際に複雑な繊維配列パターンが形成され、それが異方的な表面特性を誘起することを明らかにした。さらに、不均一反応場としての活用を検討した。流体界面にて化学改質された繊維は、水中で特定の構造へと集合するだけでなく、その構造に起因する機能を発揮することを示し、集合構造化を通じた多糖ナノ材料の設計における流体界面の有用性を明らかにした。

第一章では水中対向衝突(ACC)法により得られるセルロースナノファイバー(ACC-CNF)及びキチンナノファイバー(ACC-ChNF)の水油界面に対する吸着能に加え、吸着によって乳化安定化される液滴とその界面膜構造について検討した。多糖ナノ繊維によって安定化された油滴を乾燥し、電子顕微鏡観察を行ったところ、繊維が薄い殻状になった形態を示し、ACC-C(h)NFは0.02 wt%という超低濃度においても液滴を安定化させた。このACC-C(h)NFは水油界面に吸着し、自由エネルギーを下げることによってPickeringエマルジョンとして系を安定化していることを明らかにした。また、乾燥後の殻状構造は多糖ナノ繊維が屈曲しつつ指紋状に配列したユニークな形態をとっていた。

第二章ではCNFの界面吸着特性を定量的に表すため、表面自由エネルギーの評価を行った。固体の表面自由エネルギーは一般に複数の液体の接触角から求められるが、膜状に成型された試料において、内部への液体の浸透が誤差を生ずることが指摘されている。そこで、液体の浸透を抑えるため、水油界面をテンプレートとしてCNF薄膜(膜厚100 nm程度)を調製したところ、この薄膜に対する水の接触角は理論計算により得られた値と同程度であることが示された。この接触角値から計算される表面自由エネルギーの妥当性を検討するため、ACC-CNFと12種の溶媒の水中における接着仕事を計算した。こちらを実際の界面吸着挙動と比較したところ、11種の溶媒において高い精度で吸着挙動を予測できることが示された。

第三章ではPickeringエマルジョンの水油界面を反応場とし(PE系)、ACC-CNFの表面改質を検討した。一般に水分散状態で調製されるCNFの疎水化反応は、水を除去するために溶媒置換を行う必要があるが、水油界面を反応に利用することにより、直接表面の疎水化が可能であることを明らかにした。さらに、PE系にて改質されたACC-CNFは従来の均一分散系にて改質された試料と比較して大きく異なる自己凝集特性を示した。これは、不均一反応場を用いることによって疎水基が局所

的に導入され、会合特性が変化したためであると推定される。第三章後半では、樹脂との複合化に必須の吸着能における表面化学改質の影響を検討した。ポリスチレン(PS)粒子に対してほとんど吸着しないとされる ACC-CNF に対し、エマルションの油滴表面を用いた表面化学改質を試み、化学改質による表面自由エネルギーの変化が PS への吸着に及ぼす影響を検討した。結果として、改質 CNF の吸着量はアセチル化度 0.21 を閾値として著しく増加するのみならず、僅かな CNF 添加量にて PS の力学特性を向上させることが明らかになった。

第四章では、第一章にて述べた指紋状の繊維配列を気液界面に適用させることによってマクロな膜へと拡張し、その配列と摩擦特性の相関を明らかにした。疎水化 CNF を水面に広げ、徐々に水面を圧縮することによって膜化させ、基板に固定した。膜の原子間力顕微鏡観察を行ったところ、気液界面にて集合した場合であっても繊維が指紋状に配列していた。この配列は CNF 表面の疎水基を除去した場合であっても維持されていた。また、探針-薄膜間に働く摩擦力を検討したところ、繊維の配列方向に応じて異方的な摩擦特性を發揮することが示された。

以上のように、表面自由エネルギーを指針とした、構造-物性相関を利用した材料設計への展開を検討した。大比表面積を有するナノ材料において、表面自由エネルギーは分散・吸着等に大きく寄与する物理量であり、これは材料表面の化学改質により制御される。また、流体界面を用いることにより得られた指紋状の配列は従来のシンプルな一軸方向への配向制御と大きく異なる。本研究で得られたコンセプトを基に、更なる新奇材料設計プロセスの進展が期待される。