

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トゥクス)			
論文調査委員	主査	九州大学	准教授	巽 大輔
	副査	九州大学	教授	北岡 卓也
	副査	東京農工大学	客員教授	近藤 哲男
	副査	京都大学	教授	辻井 敬亘

論文審査の結果の要旨

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、すなわちアーキテクトゥクスは困難を極め、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ている。さらに、流体界面にて化学改質された繊維は、水中で特定の構造を形成し、それ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提案している。

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)およびキチンナノファイバーの水油界面に対する吸着能を検討し、吸着によって被覆された油滴が安定化することを明らかにしている。特に、多糖ナノ繊維は 0.02 wt% という低濃度においても表面自由エネルギーを有意に下げることによって Pickering エマルションとして系を安定化し、被覆面で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示すことを明らかにしている。

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ている。プローブ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、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を明らかにしている。その際、ACC-CNF と 12 種の溶媒の水における接着仕事について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を示している。

第三章では、Pickering エマルションの水油界面を反応場とし、ACC-CNF の表面改質(アセチル化)を行うことで、特定表面の直接疎水化が可能であることを示している。本系については、ACC-CNF が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、これは疎水基が局所的に導入されることによって会合特性が変化したためであると推定している。

第四章では、上記の表面疎水化 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、基板に固定して薄膜を調製し、その原子間力顕微鏡観察から、気液界面では繊維が指紋状に配列していることを示している。また、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る

ことを明らかにしている。さらに、探針－薄膜間に働く摩擦力を検討し、局所的に繊維の配列方向に応じて異方的な摩擦特性を発揮するという結果を得ている。

以上要するに、本論文は、表面自由エネルギーを指針として、構造－物性相関を利用した多糖ナノ繊維の新規材料設計を検討し、材料創製における流体界面の重要性を示したものである。大比表面積を有するナノ材料では、分散・吸着等に大きく寄与する表面自由エネルギーは材料表面の化学改質により制御されること、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ことを明らかにするとともに、その結果は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の可能性を示すものである。循環型生物材料設計への新たな展開を与える本論文は、生物材料設計学のみならず、サステイナブル資源科学の発展に寄与する価値ある業績と認める。

よって、本研究者は博士（農学）の学位を得る資格を有するものと認める。