

## 論文の内容の要旨

生 物 材 料 科 学 専 攻  
平成25年度博士課程 進学  
氏 名 田仲玲奈  
指導教員名 磯貝 明

論文題目 Rheological studies on aqueous nanocellulose dispersions  
(水系ナノセルロース分散液のレオロジー解析)

ナノセルロースは、主に木材セルロースを水中で解繊することによって得られる、新規バイオ系ナノ材料であり、棒状で低アスペクト比のナノ結晶セルロース (NCC) と高アスペクト比のナノフィブリル化セルロース (NFC) の総称である。ナノセルロースは高強度・高弾性率・低熱膨張率などの優れた特性を有しており、高分子材料の補強材、防音材、断熱材、酸素ガスバリア膜等、様々な用途への応用展開が期待されている。一般的に、ナノセルロースは水分散液として調製されるため、応用展開において、ナノセルロース分散液のレオロジー特性 (流動特性・粘弾性) を理解し、制御することは必要不可欠である。本研究では、ナノセルロースの構造特性 (長さ・幅・表面電荷密度・屈曲性等) が分散液及び湿潤フィルムのレオロジー特性に及ぼす影響について、網羅的に検討することで、ナノセルロースの基礎的なレオロジー特性を明らかにすることを目的とした。孤立分散したナノセルロースの流動特性について検討した後、ネットワーク構造を有している濃厚ナノセルロース分散液及び湿潤フィルムの粘弾性を検討した。

## 異なる長さ・表面電荷密度を有するナノセルロース分散液の流動特性

針葉樹セルロースの TEMPO 触媒酸化により、幅が均一 (2.6 nm) で長さ (270~980 nm) と表面カルボキシ基量 (1.2~1.8 mmol/g) が異なる、十種の孤立分散型 NFC を調製した。これらの NFC 試料を用いて、NFC の長さ と表面電荷密度の違いが、基礎的な流動特性である最大緩和時間  $\tau$  に及ぼす影響を、ずり粘度測定により検討した。

### (1) 臨界濃度の決定 (図 1)

一般的に、棒状粒子の分散液が示す流動特性は、臨界濃度  $c^*$  以上で劇的に変化することが知られている。既報に従い、NFC 分散液の  $c^*$  とアスペクト比  $p$  の関係を検討したところ、 $c^* = 18/p^2$  と表された。定数 18 は既報の棒状粒子 (1.5) よりもはるかに大きい値である。従って、NFC は既報の棒状粒子よりも強い濃度依存性を示すことが明らかになった。

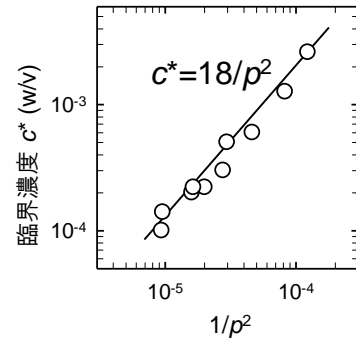


図1 NFC分散液の臨界濃度とアスペクト比の関係

### (2) ずり粘度測定による NFC 長さ評価 (図 2)

前項において、NFC 分散液の流動特性は、NFC 長に強く依存することが明らかになった。一般的に、NFC や NCC の長さは、電子顕微鏡観察により評価されている。しかし、顕微鏡観察では有限個 (数十~数百本) のフィブリルの長さしか測定することができず、特に高アスペクト比の NFC では、長さを評価することが困難であった。そこで本研究では、ずり粘度測定による NFC の平均長さ評価を試みた。希薄 NFC 分散液の最大緩和時間  $\tau$  を測定し、剛直性棒状高分子の回転運動を記述した以下のモデル式に代入することで、粘度平均長さ  $L_{\text{visc}}$  を算出した。

$$\tau = \pi \eta_s L^3 / [18 k_B T \ln(L/d)]$$

$L$ : 分子鎖長  $d$ : 分子鎖直径  $T$ : 絶対温度  $\eta_s$ : 溶媒の粘度  
 $k_B$ : ボルツマン定数  $\tau$ : 最大緩和時間

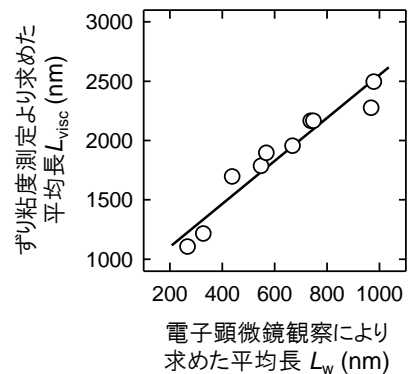


図2 NFCの粘度平均長と加重平均長の関係

得られた  $L_{\text{visc}}$  は 1100~2500 nm であり、顕微鏡観察により得た加重平均長さ  $L_w$  (270~980 nm) の約 3 倍近い値を示した。しかし、表面カルボキシ基の違いによらず、 $L_{\text{visc}}$  は  $L_w$  と線形関係を示した (図 2)。  $L_{\text{visc}}$  が  $L_w$  の三倍近い値で算出された原因として、ナノセルロースの屈曲性が考えられる。さらに、本モデル式は液中に溶解した棒状高分子を仮定しているため、棒状粒子すなわちナノセルロースの体積が考慮されていない。そこで次章では、ナノセルロースの屈曲性と幅の違いが分散液の流動特性に及ぼす影響について検討した。

## 異なる屈曲性・幅を有するナノセルロース分散液の流動特性

ナノセルロースの屈曲性と幅が分散液の流動特性に及ぼす影響について、実験的及び理論的な両側面から検討した。綿・針葉樹・緑藻から調製したセルロース試料を用いて、均一幅（2.6 nm）・異なるアスペクト比（103~376）を有する四種の NFC と、対照として異なる幅（3.8~14.4 nm）・アスペクト比（23~76）を有する三種の NCC を調製した。ざり粘度測定により最大緩和時間と固有粘度を測定し、剛直な高分子または棒の回転運動を仮定したモデル式により導出した計算値と比較した。

### （1）最大緩和時間 $\tau$ （図 3）

均一幅を有する NFC（2.6 nm）の場合、前項（図 2）と同様に実測値は計算値と線形関係を示したものの、計算値よりも大きな値を示した。一方、異なる幅を有する NCC（3.8~14.4 nm）は、その線形関係に従わなかった。これらの結果は、最大緩和時間はナノセルロースの幅や長さ分布に大きく影響を受けることを示している。

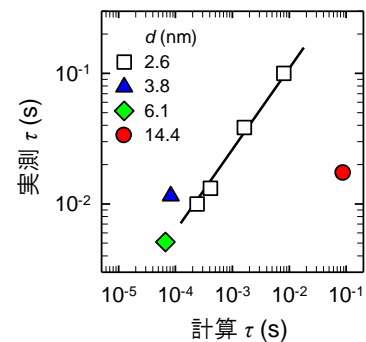


図3 最大緩和時間の  
実測値と計算値の比較

### （2）固有粘度 $[\eta]$ （図 4）

アスペクト比の低いナノセルロース（23~103）では、実測  $[\eta]$  が計算  $[\eta]$  と良い一致を示した（図 4 a）。つまり、アスペクト比が低ければ、NFC でもざり流動下で剛直な棒として振る舞うことが明らかになった。一方、高アスペクト比 NFC（128~376）では、実測  $[\eta]$  が計算  $[\eta]$  よりも大きな値を示した（図 4 b）。すなわち、NFC はアスペクト比が大きくなると屈曲性が増し、分散液が増粘することが示された。

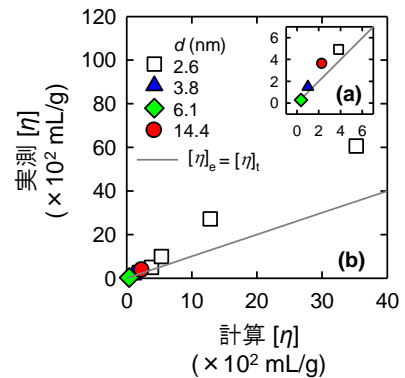


図4 固有粘度の  
実測値と計算値の比較

### （3）固有粘度 $[\eta]$ とアスペクト比 $p$ の関係 （図 5）

以上の検討をまとめ、アスペクト比  $p$  に対して固有粘度  $[\eta]$  をプロットしたところ、NFC や NCC のサイズ・屈曲性に依らず、固有粘度はアスペクト比のべき乗に比例することが明らかになった（ $\rho[\eta] = 0.15 \times p^{1.9}$ 、 $\rho$ : ナノセルロースの密度）。つまり、NCC と NFC の違いによらず、「ナノセルロースの流動特性」はアスペクト比のみによって統一的に表されることが初めて明らかになった。

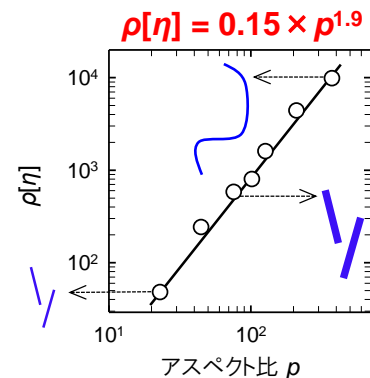


図5 固有粘度と  
アスペクト比の関係

## ヘミセルロースが表面吸着したコアシェル型ナノセルロース分散液及び湿潤フィルムの粘弾性

ヘミセルロースが表面に吸着したコアシェル型ナノセルロースを用いて、表面ヘミセルロース層がその濃厚分散液及び湿潤フィルムの粘弾性に及ぼす影響を、それぞれ動的粘弾性測定と水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定により検討した。果実柔組織セルロースより、ヘミセルロース量が多い Hemicellulose-rich NFC (ヘミセルロース量:23%・カルボキシ基量:0.2 mmol/g) を調製した。対照として、針葉樹セルロースから TEMPO 触媒酸化により、表面カルボキシ基が多い Carboxylate-rich NFC (ヘミセルロース量:7%、カルボキシ基量:0.9 mmol/g) を調製した。

両 NFC 分散液は、濃度によらず、全周波数域においてほぼ一定の貯蔵弾性率 (擬平衡弾性率  $G_p'$ ) を示した。 $G_p'$  は濃度に対し強いべき乗依存性 ( $G_p' \propto c^a$ ) を示したが、Hemicellulose-rich NFC 分散液のべき数  $a$  は 2.7 であり、Carboxylate-rich NFC 分散液の  $a$  (3.0) よりも小さい値を示した。これは、Hemicellulose-rich NFC が Carboxylate-rich NFC よりも弱いフィブリル間相互作用を有することを示している。

次に、NFC 分散液中の塩濃度 (NaCl: 0~100 mM) がその粘弾性に及ぼす影響について検討した。分散液の貯蔵弾性率  $G'$  と降伏応力  $\tau_a$  の結果により、Hemicellulose-rich NFC は高い塩濃度条件下においても、緩く凝集していることが明らかになった。これは、Hemicellulose-rich NFC が、塩存在下においても膨潤しやすく柔らかいヘミセルロース層を有するためだと考えられる。この結果は、QCM-D によって評価された、湿潤 NFC フィルムの粘弾性結果からも裏付けられた。以上より、コアシェル型 Hemicellulose-rich NFC の表面ヘミセルロース層は、その分散液及び湿潤フィルムの粘弾性に、多いに影響を及ぼすことが明らかになった。