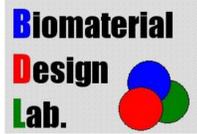


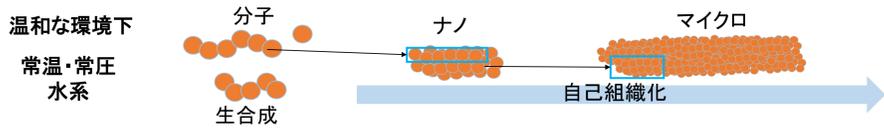
# 界面反応により局所的に表面改質されたセルロースナノファイバーの自己組織化

生物資源環境科学府 ○石田紘一郎、横田慎吾、近藤哲男

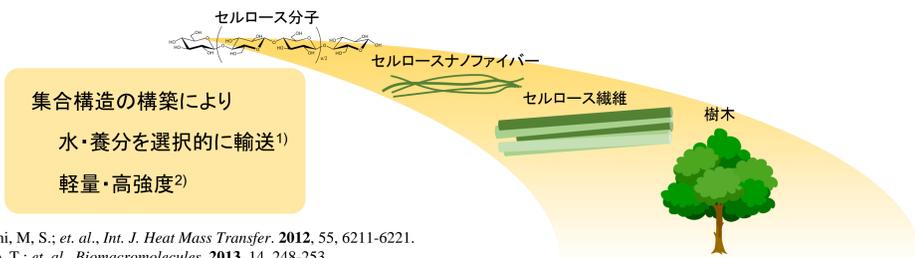


## Introduction

### 生物の材料構築プロセス



### 自己組織化により形成される階層構造と物性の相関



1) Gilani, M. S.; et. al., *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012, 55, 6211-6221.  
2) Saito, T.; et. al., *Biomacromolecules*. 2013, 14, 248-253.

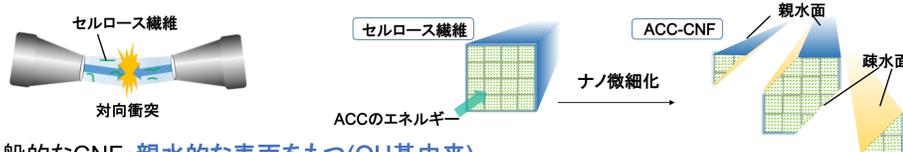
### セルロースナノファイバー(CNF)<sup>3,4)</sup>

- 幅50 nm以下かつアスペクト比が100以上のセルロース繊維
- 高い比表面積
- 生体適合性、生分解性

3) Yano, H., *生存圏研究*. 2018, 14, 1-7.  
4) Kondo, T., *日本ゴム協会誌*. 2012, 85, 38-43.

### 水中カウンターコリジョン法(ACC法)<sup>4-6)</sup>

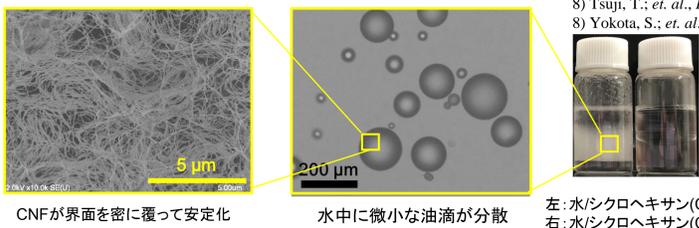
5) Kondo, T.; et. al., *U.S. Patent*. 2008, 7, 357, 339.  
6) Kose, R.; et. al., *Biomacromolecules*. 2011, 12, 716-720.



一般的なCNF: 親水的な表面をもつ(OH基由来)

ACC-CNF: 親水的な面と疎水的な面を有するため**両親媒的な性質**を示す<sup>7-9)</sup>

7) Kose, R.; et. al., *Sen'i Gakkaishi*. 2011, 67, 163-168.  
8) Tsuji, T.; et. al., *Biomacromolecules*. 2020, doi:10.1021/acs.biomac.0c01464.  
9) Yokota, S.; et. al., *Carbohydrate Polym.* 2019, 226, 115293.

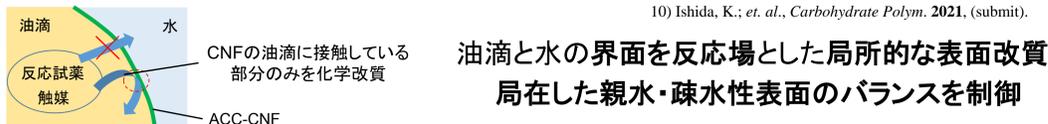


### ピッカリングエマルジョンの形成<sup>9)</sup> (水と油を擬似的に混合)

左: 水/シクロヘキサン(CNF有)  
右: 水/シクロヘキサン(CNF無)

### ピッカリングエマルジョンを用いたACC-CNFの局所的な表面改質<sup>10)</sup>

10) Ishida, K.; et. al., *Carbohydrate Polym.* 2021, (submit).



本研究の目的 **水系、常温・常圧での集合構造化を誘導**  
集合構造化により**機能創発**する材料を創製する

## Experimental

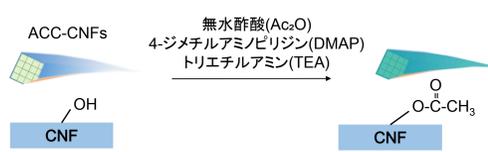
### ACC-CNFの調製<sup>6)</sup>



酢酸菌由来セルロースペリクル (ナタデココ)



### 表面改質ACC-CNFの調製



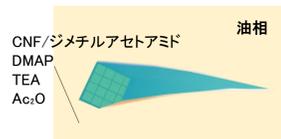
### 局所的な表面アセチル化<sup>10)</sup>

有機溶媒とACC-CNF水分散液を攪拌して得られるピッカリングエマルジョンの水/油界面にて改質



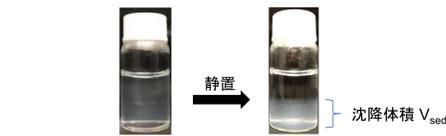
### 均一表面アセチル化

有機溶媒に均一に分散したACC-CNFを改質



## Results and discussion

### 水分散状態での自己凝集特性

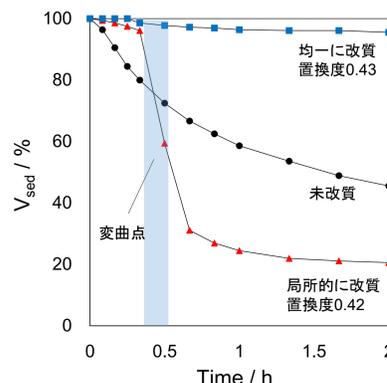


繊維状物質の沈降速度<sup>11)</sup>

$$u = \frac{mg}{6\pi a\eta}$$

u: 繊維の沈降速度  
m: 繊維の質量  
g: 重力加速度  
a: 繊維の流体力学直径  
η: 分散媒の粘度

11) Chen, B.; et. al., *Sen'i Gakkaishi*. 2004, 60, 112-117.



### 改質法の違いによる水分散性の変化

局所的に改質: 沈降速度が途中で増加  
均一に改質: 沈降速度は一定

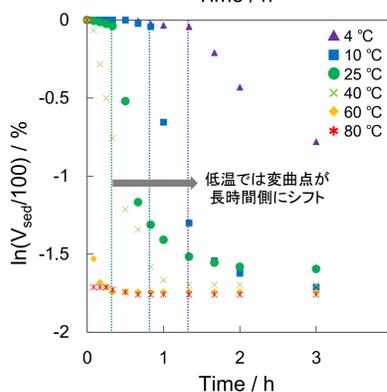
沈降速度は物質の質量(一定)とサイズに依存  
局所的に改質した場合のみ**水中で特異的な凝集構造をとることを示唆**

### 局所的に改質したCNFの凝集現象における温度依存性

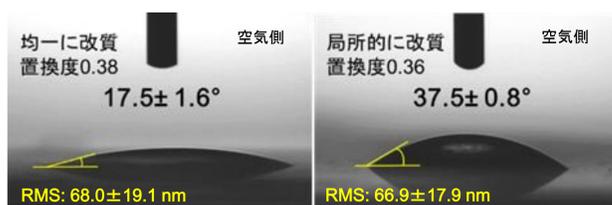
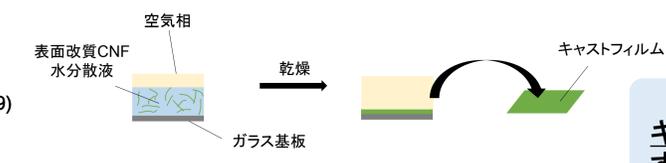
温度に依存して変曲点の位置がシフト

軽微な化学反応で**環境(温度)に**応答した集合挙動を示す!

環境に応じて性質を変えるスマートマテリアルとしての展開が期待される。



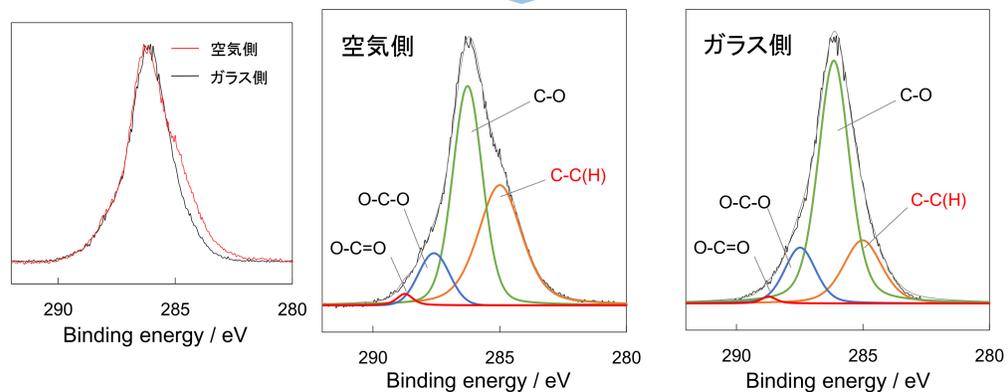
### 水/空気・水/ガラス基板界面における自己集合構造の構築



### キャストフィルムの水に対する親和性

局所的に改質すると乾燥して得られる**フィルム表面の濡れ性が変化**

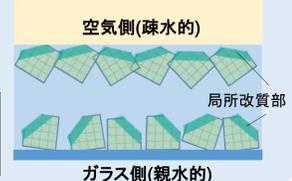
X線光電子分光法によってキャストフィルム(局所的に改質)の表面化学構造を分析



局所的に改質を行った場合では、空気側においてアセチル基(疎水的)由来のC-C(H)結合ピークが顕著であった。

### フィルム化の過程で異なる面を向けて集合

空気側(疎水的な性質)→局所的に疎水化された面  
ガラス側(親水的)→疎水化されていない面



常温・常圧、水中で

集合構造化が誘導され、構造に起因する表面特性が創発

## Summary

局所的に表面改質を行ったCNFは水環境中で温度に依存した特異な集合挙動を示した。

局所的に改質したCNF水分散液を乾燥して得られたキャストフィルムは乾燥時の環境(基板と空気相の極性)に応じて集合状態を変え、結果として水への親和性が変化した。これらの知見は生物材料の自己組織化-機能創発プロセスに基づき“温和な水環境中における集合機構をCNFに付与する手法”として期待される。