

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：82105

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：20K15348

研究課題名（和文）レオロジーおよび蛍光顕微鏡法によるセルロースナノファイバーの緩和機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of Relaxation Mechanism of Cellulose Nanofibers by Rheology and Fluorescence Microscopy

研究代表者

田仲 玲奈（Tanaka, Reina）

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等

研究者番号：00813510

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：希薄域におけるセルロースナノファイバー（CNF）の動的粘弾性および動的複屈折を測定し、半屈曲性高分子の粘弾性理論(Morse理論)と比較することで、緩和挙動の解明を目指した。CNFの複屈折緩和は他の半屈曲性高分子と同様に、配向及び曲げのモードを示した。一方でCNFの粘弾性は高周波数域において本理論で説明できず、粘弾性緩和の詳細は解明できなかった。この結果は原料や調製条件によらなかった。以上から、CNFは従来の理論では説明できない非理想的な半屈曲性高分子であると考えられる。さらに準希薄域においても同様の検討を行うと、CNFの配向モードは既存の半屈曲性高分子よりも強い濃度依存性を有した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CNFの緩和は、そのサイズやサイズ分布、屈曲性を反映する基礎的な指標である。さらに、CNF製品の成型加工プロセスの最適化に必要な指標である。従って、CNFの工業利用を促進するためには、本研究が必須である。本研究成果ではCNFの詳細な粘弾性緩和は解明できなかったものの、今後に解明するための道筋を明らかにできた。特に、分散媒の粘弾性への影響は解明できていないため、今後引き続きこの検討を行う。

研究成果の概要（英文）：We measured the dynamic viscoelasticity and birefringence of individualized cellulose nanofibers (iCNFs) in the dilute region and compared them with the existing theory for viscoelasticity of semiflexible polymers (Morse theory) in order to clarify their relaxation behavior. The birefringence relaxation of iCNFs exhibited the orientation and bending modes similar to the other semiflexible polymers. On the other hand, the viscoelasticity of iCNFs could not be explained by the Morse theory at high frequencies, and the details of the viscoelastic relaxation could not be clarified. This result was independent of raw materials and preparation conditions of iCNFs. Therefore, iCNFs are considered to be a non-ideal semiflexible polymer that cannot be explained by the existing Morse theory. Furthermore, a similar study in the semi-dilute region showed that the orientation (rotational) relaxation mode of iCNFs had a stronger concentration dependence than that of the other semiflexible polymers.

研究分野：ナノセルロース分散系のレオロジー

キーワード：セルロースナノファイバー 粘弾性 緩和 複屈折

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

豊富な森林資源を由来とする新素材「セルロースナノファイバー(CNF)」は、「持続可能な開発目標(SDGs)」のうち気候変動の対策(目標13)や森林の持続可能な管理(目標15)に資する素材として、大きな注目を集めている。CNFは、軽くて強い、熱膨張しにくい、比表面積が大きい、生体適合性が高い、等の特長を有しており、自動車部品や建材・エアフィルター・化粧品など、従来のセルロース利用の範囲を超えて、多岐にわたる分野への社会実装が期待されている。

CNFは、木材中のセルロースを精製・改質し、水中で解きほぐすことで分散液として調製される。CNF製品は、その水分散液から各種成型加工プロセスを経て製造される。しかし依然として、水中で分散したCNFを高効率で成形加工するのは困難であり、実用化された例は数少ない。この課題を解決するためには、液中におけるCNFの運動や堅さなど、ダイナミクスを理解することが必須である。中でも、「緩和(熱運動により非平衡から平衡に戻る現象)」は、液中でのCNFの運動や堅さの度合を反映する基礎的な指標であり、高分子の分野では、製品の物性の制御や加工プロセスの設計などに広く利用されている。しかし、CNFの緩和挙動は測定が困難であるため、極めて知見が乏しく、手付かずの状態である。CNFの基礎的なダイナミクスを理解するとともに、その工業利用を促進するためには、まずこの課題を解決する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、レオロジー測定と蛍光顕微鏡法の二種のアプローチで、希薄～準希薄域のCNFの緩和挙動の解明を目指す。

3. 研究の方法

(1)レオロジー測定によるS-CNFの緩和挙動の解明

検討を容易にするため、サンプルとして針葉樹漂白クラフトパルプ(SBKP)をTEMPO触媒酸化と機械解繊処理により調製した孤立分散型CNF(iCNF)¹⁾を用いた(以下S-CNFと略す)。

希薄～準希薄域のS-CNF/グリセロール分散液の動的粘弾性測定および動複屈折測定を行い、それぞれ緩和スペクトルを得る。粘弾性は棒の回転および屈曲性に由来する緩和(引張及び曲げ)を反映するのに対し、複屈折は主に回転に由来する緩和を反映する²⁾。この性質を利用して、粘弾性および複屈折測定により、緩和スペクトルを棒の回転および屈曲性に由来する緩和成分に分解する。得られたスペクトルを希薄域での半屈曲性高分子の緩和挙動を記述した理論(Morse理論)と比較することで³⁾、S-CNFの緩和モードを検討する。

(2)蛍光顕微鏡法によるS-CNFの緩和挙動の解明

液中における数十本の蛍光iCNF(蛍光染料でラベル化)の動画から、iCNFの質量中心の変位を得る⁴⁾。得られた変位からiCNFの曲げ剛性(曲がりにくさの指標)の時間変化を解析し、iCNF一本の緩和時間を評価する。

4. 研究成果

(1) レオロジー測定による S-CNF の緩和挙動の解明

希薄域

S-CNF の複屈折緩和は、他の半屈曲性高分子と同様に⁵⁾、配向及び曲げのモードを示した。一方で既報により、CNF を酸加水分解により短く棒状にしたセルロースナノクリスタル（以下 S-CNC と略す）の複屈折は、配向モードの由来のみの緩和を示すことを報告している⁶⁾。これは、S-CNF の方が S-CNC よりも屈曲性が増し、曲げモードも複屈折に寄与したためと考えられる。

次に、S-CNF の粘弾性データを Morse 理論と比較したところ、フィッティングパラメーターであるヤング率 E_{rod} によらず、高周波数域において実測貯蔵弾性率 (G') が理論 G' よりも高かった (図 1)。S-CNC では、 E_{rod} を約 0.4 GPa と仮定すると、ほぼ全ての周波数域において実測 G' が理論 G' と良く一致し、粘弾性緩和は Morse 理論によってよく表されている⁶⁾。従って、S-CNF の結果は想定外であった。S-CNF の実験 G' と理論 G' の乖離の原因について検討するため、

他の原料や調製条件により調製した iCNF についても同様の検討を行った。しかし原料や調製条件によらず、今回用いた iCNF は同様の結果を示した。以上から、現時点ではこの乖離の原因を特定できず、iCNF は非理想的な半屈曲性高分子であり、現状では既存の Morse 理論では説明できないと結論づけた。近年 iCNF にはねじれや凹みなどの欠陥構造があることが報告されている⁷⁻⁹⁾。しかしこれらの構造は本研究では考慮していないため、今後はこれらの構造が S-CNF の粘弾性緩和に及ぼす影響を検討する必要がある。さらに、分散媒が iCNF の粘弾性緩和に及ぼす影響についても検討する必要がある。これまでに、60%スクロース水溶液中に分散した S-CNF (但し準希薄域以上) の報告例がある¹⁰⁾ため、この研究を参照して希薄域の S-CNF/60%スクロース分散液の粘弾性も検討を続けている。

準希薄域

準希薄域の S-CNF の複屈折データから配向モードを決定し、その濃度依存性を検討した。一般に半屈曲性高分子の場合、濃度が上がるにつれて配向モードが低周波数側に遅延する⁶⁾。この遅延は、位置的相互作用と流体力学的相互作用に起因し、遅延割合 $a_c(c)$ は以下のように表せる

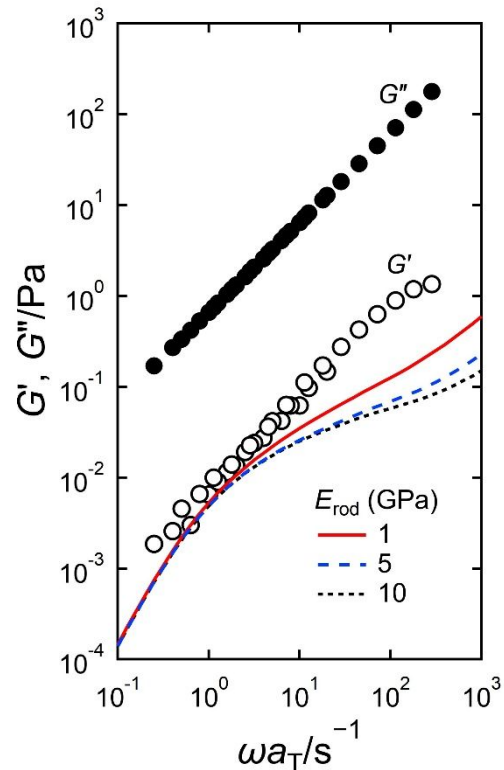


図 1 希薄 S-CNF/グリセロール分散液の粘弾性データと Morse 理論との比較。ヤング率 E_{rod} を 1、5、10 GPa と仮定した場合の理論値を示す。

$$a_c(c) = \frac{\eta_{eff} \tau_{rod}(c)}{\eta_s \tau_{rod,0}} = \frac{\eta_{eff}}{\eta_s} \left(1 + \beta^{-1/2} \frac{c/c^*}{1 - \alpha^{-1} (d/L)c/c^*} \right)^2$$

ここで、 $\frac{\eta_{eff}}{\eta_s}$ は流体力学的相互作用による効果、 $\frac{\tau_{rod}(c)}{\tau_{rod,0}}$ は位置的相互作用による効果である。 η_{eff}

は実効溶媒粘度、 η_s は真の溶媒粘度、 $\tau_{rod}(c)$ は有限濃度 c での回転緩和時間、 $\tau_{rod,0}$ は希薄域の回転緩和時間、 c^* は希薄域と準希薄域の境界濃度である臨界濃度、 L は半屈曲性高分子の長さ、 d はその幅である。 α と β はザンサンなどの粘度測定からそれぞれ 13, 4400 と報告されている¹¹⁾。

本研究では c/c^* が十分小さい濃度域で実験を行ったため、 $\frac{\eta_{eff}}{\eta_s}$ は1とみなすことができる。準希

薄域の iCNF の複屈折データと Morse 理論の比較から配向モードを決定し、希薄域のそれとの比較により $a_c(c)$ を得た(図2)。S-CNF の $a_c(c)$ の濃度依存性は、汎用な半屈曲性高分子及び S-CNC よりも非常に強かった。この結果は、濃度が増加するにつれて S-CNF の繊維がより結合することを示している。この仮説は、 $G'c^{-1}$ を $\omega a_T a_c(c)$ に対してプロットした結果からも支持された。

以上の結果は現在学術雑誌に投稿・査読中である。

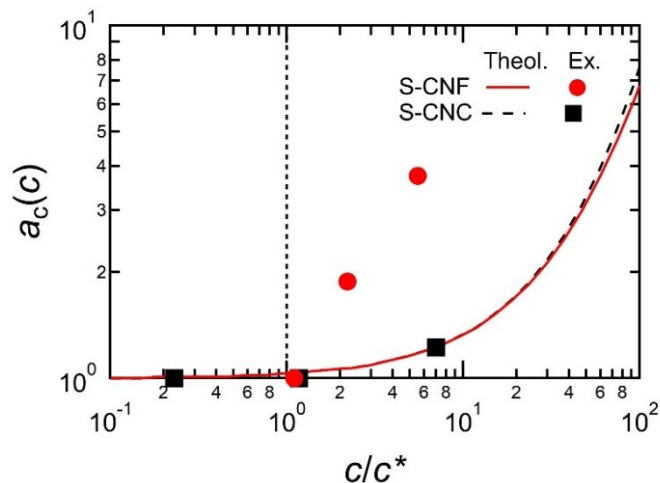


図2 S-CNF および S-CNC の $a_c(c)$ の濃度依存性

(2) 蛍光顕微鏡法による iCNF の緩和の解明

初めに Ebba Biotech 社の Carbotrace により iCNF をラベル化した。Ebba Biotech 社のご厚意により、Carbotrace によりラベル化した iCNF の蛍光強度を測定した。その結果、コントロールよりラベル化 iCNF の蛍光強度が有意に高かったことから、Carbotrace により iCNF をラベル化できることが明らかになった。しかし、ラベル化した iCNF を蛍光顕微鏡法により観察したところ、iCNF 自体を観察することができなかった。これは S-CNF のサイズが極めて小さい(幅約 3nm)であるためと考えられる。

本研究期間中では課題(1)の遂行と論文執筆に想定以上に時間を要したため、結果として課題(2)を十分に進めることができなかった。今後も幅の太いホヤ由来の iCNF などを用いて検討を継続する予定である。

参考文献

- 1) Saito et al. *Biomacromolecules* **2006**, 7 (6), 1687–1691.
- 2) Morse. *Macromolecules* 1998, 31, 7030–7043.
- 3) Shanker et al. *J. Rheol.* **2002**, 46 (5), 1111–1154.
- 4) Fakhri et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, 106, 14219,.
- 5) Inoue et al. *Macromolecules* **2021**, 54 (24), 11360–11371.
- 6) Tanaka et al. *Biomacromolecules* **2020**, 21 (2), 408–417.
- 7) Uetani et al. *Scientific Reports* (2021) 11:790
- 8) Arcari et al. *Biomacromolecules* **2019**, 20(3), 1288–1296.
- 9) Ito et al. *Nanoscale Horiz.*, **2022**, 7, 1186
- 10) Matsuo et al. *Nihon Reoroji Gakk.* **2021**, 49 (3), 179–187.
- 11) Sato and Teramoto *Macromolecules* **1991**, 24 (1), 193–196.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fujisawa Shuji, Tanaka Reina, Hayashi Yumi, Yabuhara Yasushi, Kume Makoto, Saito Tsuguyuki	4. 巻 55
2. 論文標題 Effect of nanocellulose length on emulsion stabilization and microparticle synthesis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 223 ~ 228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00748-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Reina Tanaka	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheological Properties of Nanocellulose Dispersions in the Dilute Region: Current Understanding and Future Perspectives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 73-82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.73	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Doi Yoshinori, Daicho Kazuho, Isobe Noriyuki, Tanaka Reina, Kimura Satoshi, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki	4. 巻 30
2. 論文標題 Monitoring crystallite fusion of nanocellulose during colloid condensation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 8287 ~ 8297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-023-05354-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Reina Tanaka
2. 発表標題 Intrinsic viscosity of nanocellulose dispersion.
3. 学会等名 UTokyo-Stockholm Trio thematic workshop on Nanocellulose and Lignocellulosic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 土井芳徳、藤澤秀次、斎藤継之、大長一帆、磯部紀之、田仲玲奈
2. 発表標題 ネットワーク形成が誘起するセルロース ナノファイバーの結晶子合ー
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井芳徳、藤澤秀次、斎藤継之、大長一帆、磯部紀之、田仲玲奈
2. 発表標題 ネットワーク形成が引き起こすセルロースナノファイバーの結晶子合ー
3. 学会等名 セルロース学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Reina Tanaka
2. 発表標題 Rheological properties of nanocellulose in the dilute region
3. 学会等名 Utokyo-Stockholm Trio thematic workshop on Nanocellulose and Lignocellulosic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田仲玲奈、柏木優、井上正志
2. 発表標題 希薄・準希薄域におけるナノセルロースの粘弾性緩和
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Reina Tanaka, Tadashi Inoue
2. 発表標題 Viscoelastic relaxation of nanocellulose in the dilute and semi-dilute regions
3. 学会等名 ICC 2022+1 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田仲玲奈
2. 発表標題 ナノセルロース分散液のレオロジー
3. 学会等名 第50回日本レオロジー学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 田仲玲奈	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 589
3. 書名 動的粘弾性測定とそのデータ解釈 事例集	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関