

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19146

研究課題名（和文）ピクセル分解光学位相差分布計測による天然ナノ繊維の一次構造解析

研究課題名（英文）Primary structure analysis of natural nanofibers by the pixel-resolved optical retardation distribution measurements

研究代表者

上谷 幸治郎（Uetani, Kojiro）

東京理科大学・工学部工業化学科・講師

研究者番号：20733306

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、ミリメートルからマイクロスケールの木材パルプの解繊度を評価すること  
に使用されるピクセル分解光学位相差分布計測技術をナノスケールに拡張し、高度に解繊されたセルロースナノ  
ファイバー（CNF）の構造分析に対する適用性を評価実証することを目的とした。様々なセルロース合成生物か  
ら太さや形態の異なるCNFを個別に抽出し、繊維幅や結晶子サイズなどの微視的構造を透過型電子顕微鏡とX線回  
折測定により定量評価した。CNF水懸濁液について光学位相差分布解析を行い、実測した繊維幅と対比させたと  
ころ、懸濁液の光学位相差は繊維幅だけでなく繊維の平均曲率を含めた複合パラメータに対して相関することが  
見出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノファイバー（CNF）の繊維幅や長さ、形態などの一次構造は、高分子で言う分子量やコンフォメ  
ーションに相当する最も基礎的な材料学的情報と言える。CNFの寸法は、製造方法に応じて広い分布やばらつき  
を持ち、高度に解繊されると高い形態異方性によって一次構造とその分布を定量することが技術的に困難であっ  
た。本研究の手法は、従来同時解析が困難であった繊維幅と繊維形態の複合パラメータを検出するため、新しい  
CNF構造を定義可能となり、より精密な材料開発と機能解明に有用であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to extend the analytical technique of  
pixel-resolved optical retardation distribution used to characterize wood pulp defibers on the  
millimeter to microscale to the nanoscale and to evaluate and demonstrate its applicability to the  
structural analysis of highly nanofibrillated cellulose nanofibers (CNFs). CNFs of different  
thickness and morphology were individually extracted from various cellulose-synthesizing organisms,  
and their microscopic structures, such as fiber width and crystallite size, were quantitatively  
evaluated by a transmission electron microscopy and X-ray diffraction measurements. The optical  
retardation distribution of each CNF suspension was analyzed and compared with the measured fiber  
widths. Then, the optical retardation of the CNF suspension was found to be highly correlated not  
only to the fiber width alone, but also to a composite parameter including the average curvature of  
the fibers.

研究分野：木質科学

キーワード：ナノ繊維 光学位相差 構造解析

## 1. 研究開始当初の背景

植物体組織等から抽出されるセルロースナノファイバー (CNF) は、人工合成が不可能な伸び切り鎖結晶に由来する高い基礎物性を示し、持続可能な材料開発に向けて研究が盛んに行われている。特に、既存材料との競合を避けつつ高機能を発現させるため、CNF の構造を精密に制御する必要があり、そのためには一次構造を明確に把握・評価することが不可欠である。ナノファイバー材料の幅や形態は、高分子における分子量やコンフォメーションに相当する重要な一次構造情報である。一般に、合成高分子ナノファイバーや金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブ等のボトムアップ可能なナノ繊維状材料では、合成条件によって一次構造を制御可能となる。しかし、天然由来のナノファイバーは、木材パルプなどの生物組織を解繊 (微細化) する必要があり、原料生物種や製造処理に由来する不均質構造を多く内在する。そのため、従来型の顕微鏡法等による寸法解析では正確な構造評価が技術的に困難であった。

一方最近、木材パルプの解繊度を定量評価するピクセル分解光学位相差分布計測法が開発された。本手法は、解繊途中の不規則形態を伴ったマイクロからサブミクロンスケールの木材パルプ繊維を対象として、繊維の局所配向性をピクセルごとの光学位相差により分布解析する。従来の寸法情報ではなく光学異方性を評価指標とすることで、不規則な形態から繊維の構造情報を抽出することができる。ピクセルごとに計測される光学位相差値は、該当視野の光路上に含まれる物質 (繊維と水) を二次元投影した場合の面積平均として算出される。観測倍率を上げることで 1 ピクセルがナノスケールの視野範囲に相当することから、CNF の微視的一次構造を評価する可能性が示唆された。その際、CNF を製造するために導入される表面化学官能基が光学異方性に与える影響を検証する必要があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、CNF のナノスケール構造情報を懸濁液の光学位相差により評価する技術を開拓することを目指し、以下 2 つの目的を設定した。

- (1) CNF のナノスケールの一次構造が光学位相差により評価可能かを検証する。
- (2) CNF 表面への官能基導入が光学位相差に与える影響を検証する。

## 3. 研究の方法

### (1) CNF 一次構造と光学位相差の関連

4 種類の異なる原料生物種 (スギ木粉、マボヤ外套膜、ホソジュズモ、ホソバロニア) を亜硫酸ソーダ蒸解によって精製し、それぞれからパルプ繊維を製造した。これらに TEMPO 酸化処理を施した後、高速ブレンダーで解繊処理することで CNF 懸濁液を得た。CNF 懸濁液を濾過成膜して紙材料を形成し、X 線回折測定 (XRD) により回折プロファイルを取得し、結晶性と結晶子サイズの解析を行った。CNF をリンタングステン酸によりネガティブ染色し、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。TEM 画像から繊維幅や曲率に関する構造情報とその分布を解析した。同一濃度に調製した懸濁液を石英ガラス製流路に封入し、流動を停止させた状態で光学位相差分布画像を取得した。各光学位相差分布画像から位相差データを頻度解析し、平均位相差ならびに標準偏差を解析した。

### (2) CNF 表面の官能基と光学異方性の関連

量子化学計算によりセルロースおよび関連する多糖誘導体の固有複屈折を推定した。計算モデルとして単独の分子鎖と結晶クラスターの双方を構築した。前者は密度汎関数理論 (DFT) 計算によって官能基の違いが固有複屈折に影響することを確認した。後者は大規模な量子化学計算を行うことで、3,000 から 8,000 原子規模の結晶クラスターを対象とした密度汎関数強束縛 (DFTB) 法および半経験的分子軌道 (PM6/PM7) 法による構造最適化計算を実施した。

## 4. 研究成果

### (1) CNF の一次構造と光学位相差の関連

各原料から製造した CNF の TEM 画像を図 1 に示す。スギ由来 CNF のみ若干の CNF 束が見られたものの、いずれの CNF も孤立分散に近い状態まで解繊された。スギ及びホヤ由来 CNF は平均幅が約 4.6 nm 及び 13.8 nm と測定され、従来知られる繊維幅とほぼ同等であった。一方、ホソジュズモおよびホソバロニア由来の CNF は平均幅が 14.6 nm および 14.9 nm と測定され、ホヤ由来 CNF より大きい結果となった。また、それぞれの繊維幅分布は、スギやホヤ由来の CNF より大きかった。これは図 1c, d にも見られるように、幅が大きく異なる繊維が混在するためと考えられる。また繊維形態について、スギ由来 CNF は細いため屈曲点が多く、ホヤ由来 CNF は比較的直線性が高い繊維であることがわかる。一方、ホソジュズモおよびホソバロニア由来の CNF は、ホヤより太い繊維であるにも関わらず屈曲点が多く、折れ曲がった形態が観察された。

これらの CNF は、XRD 測定において Cellulose I 型結晶を持つことが確認された。XRD プロファイルのピーク解析によって結晶子サイズを算出したところ、TEM 画像から解析された平均

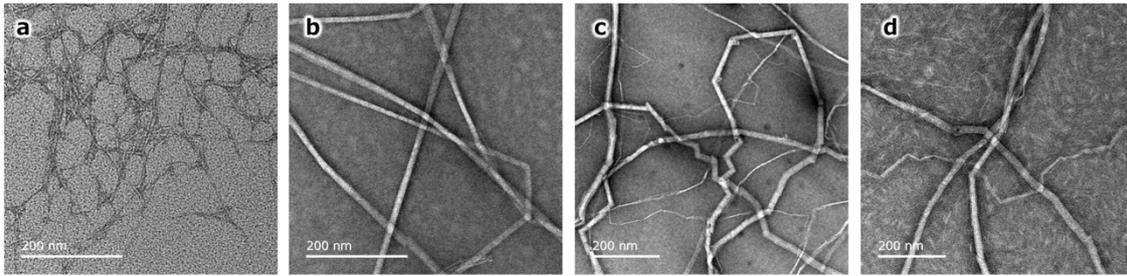


図 1. (a) スギ, (b) ホヤ殻, (c) ホソジュズモ, (d) ホソバロニア由来の CNF の TEM 画像。

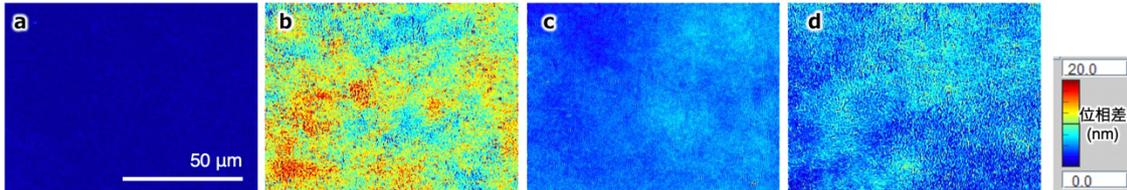


図 2. (a) スギ, (b) ホヤ殻, (c) ホソジュズモ, (d) ホソバロニア由来の CNF の水懸濁液の光学位相分布画像。

幅とよく相関するサイズが得られた。またいずれの CNF でも、TEM 解析による平均幅が XRD による結晶子サイズよりやや大きい結果となった。

すべての CNF 懸濁液を一定濃度に調製し、光学位相分布画像を複数取得した。各 CNF について平均位相差を解析し、複数枚の測定結果の中で中央値を示す画像を代表として用いた (図 2)。その結果、スギ由来 CNF は位相差がもっとも小さく、次いでホソジュズモおよびホソバロニア由来 CNF、ホヤ由来 CNF の順で位相差が大きくなった。これらの位相差値を TEM 像から測定された CNF 幅と相対させたところ、比例傾向は示したものの明確な相関性は示さない結果が確認された。すなわち、位相差には繊維太さ以外の構造情報が含まれる可能性が考えられた。また、各 TEM 画像から繊維曲率を解析して同様に位相差と相対させたところ、こちらも比例傾向は示したものの明確な相関性は示さなかった。そこで、光学位相画像の 1 ピクセルの画角サイズを考慮し、位相差に対して CNF 幅と曲率半径の融合パラメータを対比したところ、線形的な相関が確認された。すなわち、光学位相差には CNF の複合的な構造情報が含まれていることが明らかになった。

本解析は、直接は観察できないナノスケールの構造情報を、ピクセルごとに微細分割し背景の水と繊維の面積平均で算出した光学位相差を用いることで光学的に解析可能とすることが判明した。つまり、セルロース分子鎖の束なり度 (配向度) ならびに湾曲性を同時に評価していることになる。そこで本技術の分子レベル解析の妥当性を検証するため、セルロースの溶解前後の挙動を光学位相差で解析した。スギ木粉パルプからパルプ繊維 1 本を取り出し、スライドガラス上で溶媒に浸漬し、溶解する過程をリアルタイム光学位相差解析により観測した。溶媒浸漬前のパルプ繊維は CNF が配向しており高い位相差を示した。溶媒に浸漬すると表層一次壁の CNF が溶解を開始し、二次壁への溶媒浸潤によりパルプ繊維の一部に球形膨潤 (バルーン) 構造が発達した。このバルーン構造はパルプの CNF への解繊時にも観察されるが、溶解時のバルーンは解繊時のバルーンに比べて光学位相差が極めて小さいことが判明した。解繊時にはセルロース分子鎖の束なり単位が CNF のまま維持されるのに対し、溶解時は CNF の構造が崩壊し、分子鎖レベルで束なりがバラバラに分散し始めるため、光学位相差が小さくなることが推測された。その後、時間が経過するにつれパルプ繊維の形態が崩壊し、光学位相差が溶媒と同じレベルに低下することで溶解が完了する過程を解析することができた。本解析法によりセルロース分子鎖の挙動を追跡可能となり、より詳細な構造解析に展開が期待される。

## (2) CNF 表面の官能基と光学異方性の関連

量子化学計算を用いてセルロースおよび関連する多糖誘導体の固有複屈折を評価した。計算モデルとして、単独分子鎖と結晶クラスターを構築した。単独分子鎖モデルを対象とした DFT 計算によって、官能基の違いが固有複屈折に影響することを検証した。単独分子鎖を対象とした DFT 計算の結果、6 位を硫酸基やリン酸基に変化させると固有複屈折がセルロースより減少したことが確認された。一方、6 位をカルボキシル基に置換した場合は、固有複屈折がセルロースよりわずかに増大することが見積もられた。さらに、現実系に近いモデル系に拡張するために大規模量子化学計算を実施し、計算手法に関するアルゴリズム選択や内部座標系の構築に取り組んだ。実際のナノファイバー形態を想定した結晶クラスター (3,000~8,000 原子規模) を対象とした DFTB 法および PM6/PM7 法による構造最適化計算に成功した。分極率から固有屈折率を算出したところ、DFTB 計算の結果は適切な解を得ることができなかった。MOPAC ソフトウェアによる PM6/PM7 計算は、局在化分子軌道を用いた MOZYME 法を適用することで計算時間の短縮化を達成しており、固有複屈折の実数解が得られたことから有力な計算手法であることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Uetani Kojiro, Uto Takuya	4. 巻 2
2. 論文標題 Off-axis photoelasticity by anisotropic molecular deformation of uniaxially aligned cellulose nanofiber films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymer Technologies and Applications	6. 最初と最後の頁 100166 ~ 100166
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carpta.2021.100166	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 宇都卓也	4. 巻 28
2. 論文標題 イオン液体中におけるキチン結晶の溶解シミュレーション研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 キチン・キトサン研究	6. 最初と最後の頁 16 ~ 21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上谷幸治郎
2. 発表標題 木材バルブ繊維のナノ解繊度評価技術に関する研究
3. 学会等名 第36回関西繊維科学講座（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上谷幸治郎
2. 発表標題 ナノセルロースの偏光計測と制御技術が拓く可能性
3. 学会等名 第42回レーザー学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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
研究 分担者	宇都 卓也  (Uto Takuya)  (60749084)	宮崎大学・工学部・准教授   (17601)	
研究 分担者	古賀 大尚  (Koga Hirotaka)  (30634539)	大阪大学・産業科学研究所・准教授   (14401)	

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
---------	---------