

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01244

研究課題名(和文) ナノペーパーの形成と機能を司る統計的流動の深化

研究課題名(英文) Further understanding of stochastic flow to form nanopaper and its functionality

研究代表者

花崎 逸雄 (Hanasaki, Itsuo)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10446734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：まず、平衡条件でのセルロースナノファイバー分散水のSingle Particle Tracking (SPT)に基づく顕微鏡動画データ解析では、明確なゾルとゲルの状態間において部分的な秩序構造が形成されていることを明らかにした。そして、上方開放型容器内での非平衡条件である乾燥過程では、コーヒーリング現象を抑制するに足る高濃度で起きるゲル化の過程でランダムな流れ場が生じ、その空間相関はゲル化の過渡期に一時的に増大することを明らかにした。さらに、乾燥が完了したナノペーパーを水に浸すと膨潤してハイドロゲルを形成することに注目し、その膨潤度合いの支配因子や速さなどに関する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、流体から固体が形成される現象を追究している。温度低下による凝固現象とは異なり、流体中で激しくBrown運動しているナノスケール要素が、乾燥の過程で高濃度化して静的な秩序構造を形成する。結果として出来るものに注目すると固体であるが、それを形成する現象自体は流体の力学でもある。また、その流動現象はBrown運動をはじめとしてランダムさが特徴的である。さらに、より大きな空間スケールでも秩序構造形成過程特有のランダムさを発見した。後者のランダムさも明らかに乱流とは異なり、低Reynolds数で現れる。環境に優しい材料の創製にも寄与する形で、四力横断的な知見を明らかにした意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：Microrheological characteristics of cellulose nanofiber (CNF) dispersion in water have been clarified by microscopy movie data analysis in equilibrium and nonequilibrium. Partial structural order was quantitatively detected in the analysis of CNF concentration dependence in equilibrium. Nonequilibrium analysis of drying in container reveals the intermittent and random flow in the intermediate state between sol and gel. Furthermore, the characteristic correlation length with respect to the velocity field significantly increases in this intermediate state. Dipping the dry nanopaper into water causes gelation by swelling. The elementary process of this swelling is clarified by the analysis based on the single particle tracking (SPT).

研究分野：応用力学

キーワード：セルロースナノファイバー ナノペーパー ハイドロゲル ドラッグデリバリーシステム メタマテリアル キリガミ レジリエンス 適応

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノペーパーは、セルロースナノファイバー (Cellulose Nanofiber; CNF) を分散した水を乾燥して作製できる、シート構造の材料である。通常のセルロースから成る紙との差異は、そのシート構造を構成する要素である CNF の繊維幅が数ナノメートルオーダーであることに起因する。そして、CNF から構成されるナノペーパーは透明で稠密な集積構造であることから、これまでにプリンティッドエレクトロニクスとフレキシブルデバイスの分野において重要な材料であることが認識されてきた。特に、稠密な集積構造は導電性インクを構成するナノ粒子を基板表面に留めやすいという特徴につながっている。ただし、直観的に手作業で曲げに対して柔軟であることと、導電性インクのインクジェット描画による配線構造形成などの電子デバイス機能の実装に注目が集まってきた。ナノペーパー形成過程の違いが透明度に及ぼす影響について議論されることはあるが、再び液体の水に触れる際の特徴に注目した研究は見られない。これに対して、ナノペーパーをデバイスに応用する観点から、液体の水との相互作用を重要視すべき文脈がある。それは、micro Paper-based Analytical Devices (microPADs) と呼ばれる紙ベース分析デバイスである。ろ紙による濾過から、毛細管現象によるポンプ無しでの流動駆動に至るまで、紙を活用することによる機能性は、従来の Lab on a Chip に対して大きな可能性を秘めている。また、多様なセンサデバイスにおける環境負荷低減の観点からも、素材を絞っておきながら機能を多様化する余地がどこまであるのかを模索することは非常に意義深い。

2. 研究の目的

本研究では、セルロースナノファイバー分散水から乾燥プロセスによりナノペーパーが形成される現象と、ナノペーパーが液体の水に触れることによって生じる機能性を、熱揺らぎに支配された統計的流動として追究する。

3. 研究の方法

個々の CNF は幅数ナノメートルであることから、透明で光学顕微鏡を通じた目視では直接確認できない。しかし、あくまで水中における CNF 群の様子を知るのであれば、乾燥状態でしかもチャージアップを割けるために金属を蒸着して観察する仕組みの SEM に頼ることはできない。また、構造体の表面起伏を知りたいのではないため、AFM も最適とは言い難い。SEM や AFM の代わりに、水中の状態を観察する余地がある光学顕微鏡を使いながら、直接 CNF を観察するのではない方法が有効である。すなわち、光学顕微鏡で像を結ぶ程度の粒径を持つ微粒子をプローブとして添加し、そのプローブ粒子の Brown 運動を通じて、プローブ粒子にとっての周囲環境である CNF 分散水の状態を知ることができる。直感的な表現を使うなら、Brown 運動する粒子に試料を“探索”させるのである。

ただし、そこから意味のある知見を得る手段は、単なる直感的な観察ではない。むしろ、長い科学技術の歴史の中で「観察」の道具とみなされてきた顕微鏡を「計測」の道具として使う。そのために、光学顕微鏡にカメラを取り付けて時系列の画像である動画データを獲得する。その動画データを解析することによって、CNF 群の状態を知ることができる。画像解析は多岐に渡る分野で活用されているが、熱揺らぎに支配されたダイナミクスを知るために、1 枚の静止画ではなく動画データを扱うことが根本的に重要である。そして、動画上に捉えられた輝点を追跡することによって、Brown 運動の軌跡が得られる。その軌跡の特徴から、CNF 分散水のレオロジー状態を知ることが可能となる。

顕微鏡像の輝点の追跡に基づく解析手法は一般的には Single Particle Tracking (SPT) と呼ばれている。熱揺らぎに支配された Brown 運動に対する SPT 解析では、分子論的な視点から対象の様子を知ることができる。しかも、微量の微粒子を添加すること以外には対象に影響を与えないため、せん断流れをかけることを前提としたレオメーターなどと比べると著しく非侵襲的な方法である。そのため、CNF 分散水の乾燥過程を知るといった目的に対して的確な手法である。ただし、CNF 分散水の乾燥は、容器に入った状態で進んでゆくことや、その気液界面からの水の揮発によって乾燥が進むという、マクロな境界条件に起因する空間的な非対称性や不均一性にも注目する必要がある。光学顕微鏡視野内を対象とした SPT は空間解像度と時間解像度の高い手法であることと表裏一体の代償として、長時間で大きな空間スケールでの様子を知ることが容易でない。

そこで、まず SPT のための動画撮影を断続的に行うことにより、時間解像度を 2 段階で構成することができる。つまり、動画のフレームレートが細かい方の時間解像度であり、動画を撮影する時間間隔が乾燥過程を過不足なく捉えるための粗い時間解像度である。そして、空間スケールに関しては、データのサンプリング量を確保する観点からは複数箇所の撮影を行うという余地がある。ただし、それは完全に同時刻で成立するわけではないため、平衡状態における CNF

濃度依存性の追究において取る手段となる。試料容器全体スケールを捉える上では、顕微鏡ではなくデジタルカメラ撮影を行うことで、光学顕微鏡を通じた動画データ解析と相補的に位置付ける。デジタルカメラでの撮影は、顕微鏡に搭載したカメラよりも粗い時間解像度を設定し、分子論的な視点ではなく、連続体描像における解析の対象とした。すなわち、流体力学で長い歴史のある Particle Image Velocimetry (PIV) である。

4. 研究成果

CNF 分散水が乾燥によりナノペーパーになる現象においては、少なくとも CNF の濃度が変化してゆく。CNF 分散水は、低濃度でゾル、高濃度でゲルの状態になっている。ゾルとゲルの間には、明確な境界を見出すことは困難である。例えば、水溶液中からの有機分子の結晶化現象においては、結晶核生成を境界として状態を分ける余地はあるが、その場合ですら結晶核生成前段階には液体と固体の間の状態が存在することを既に明らかにした (Journal of Physical Chemistry Letters, Vol.10, 7452 (2019))。一般的に、結晶構造ではなくランダムなネットワーク構造を形成していると考えられるゲルは、そのつながった静的構造の有無を以ってゲルとゾルを区別することが考えられる。それでもなお、ネットワーク構造がどの程度稠密なのかという、程度に関する問題が残る。自重を支える剛性を持つか否かは、その構造全体の大きさや形状にも依存しており、普遍性を持つ定義は自明ではない。むしろ、ゾルとゲルの間にはそれほど明確な境界は無いとみなして、構造化の程度を定量的に理解することができれば、大きな前進である。そのような観点から、平衡状態における CNF 分散水の濃度に応じて、Brown 運動するプローブ微粒子の一般化拡散挙動を検証した。もちろん、高濃度であるほどプローブ粒子は周囲の構造による空間的拘束の影響を受けることが平均二乗変位の時間スケールリング指数を通じて明らかとなる。大まかに見れば、0 から 0.4wt% までの CNF 濃度では、粒径 1 マイクロメートル程度のプローブ粒子を通じた解析において、連続的な CNF 濃度依存性の有る一般化拡散挙動を示す。これに対して、部分的な秩序構造の存在あるいはネットワークの稠密さの不均一を反映した、プローブ粒子の一般化拡散挙動の複数モードの存在を検出することに成功した (Journal of Physics: Condensed Matter, Vol.33, 455101 (2021))。これは、拡散挙動の対数評価法 (logarithmic measure) と名付けた解析手法を通じて実現した。

そして、平衡状態における SPT での緻密な解析だけでなく、非平衡である乾燥過程の特徴についてもさらに追究を進めた。まず、底面がスライドグラスである上方開放型容器内の CNF 分散水の乾燥過程において、乾燥段階の中期にプローブ粒子の一般化拡散挙動における時間スケールリング指数の一時的な急増が確認された。これは流動現象を示唆しているが、かつて平板上に微粒子分散水滴を乾燥させる際に、CNF が微量含まれていればコーヒーリング現象を抑制できることを明らかにしたことがある (Science and Technology of Advanced Materials, Vol.18, 316 (2017))。もちろん、本研究では容器側壁が存在するという条件の違いもあるが、微量の CNF でコーヒーリング現象を抑制できるのは、乾燥により高濃度化した CNF 群がネットワーク構造を形成して微粒子の流動を抑えるからである (Soft Matter, Vol.17, 4826 (2021))。したがって、乾燥の中期における一時的な流動は、むしろ CNF 群がネットワーク構造を形成してゆく過程を反映したものであると考えられる。流れが無い状態でのレオロジー状態の解析では SPT が有効であるが、流れを調べるのであれば PIV を使えばよい。そこで、前述の通り容器全体スケールにおいて上方から撮影した時系列撮影像を通じて PIV を実施した。

その結果、間欠的で時間的にランダムさを持つ流動現象が発生していることを改めて確認した (Physical Review Research, Vol.5, 023073 (2023))。その流れ場は直径 8mm で高さ 1mm の容器の円形な水平方向領域全体に及ぶものであった。そこで、濡れ性をはじめとする側壁の表面性状の影響を検証するために、側壁を PTFE からシリコンへ変えて実験計測および PIV 解析を改めて実施した。すると、PTFE 側壁の場合に間欠的で水平方向領域全体に及ぶ流れが生じる一方で、シリコン側壁の場合には相対的にそれほど明確な間欠的流動ではなかった。この結果を踏まえ、側壁から中央側へ 1mm の距離における乾燥に伴う気液界面の低下過程に注目したところ、シリコン側壁に比べて PTFE 側壁の場合には如実に大きな stick-slip 的 (間欠的) な液面低下過程を経ていた。これに対して、シリコン側壁の場合、試料の下側から LED 照明を当てた透過光型の時系列撮影像の PIV 解析により、乾燥過程初期から次第に平均速さが減少してゆくランダムな流れ場が存在することを確認した。同じ透過光型の解析で、PTFE 側壁の場合には、そのランダムな流れ場がより大きなスピードから構成されている傾向が確認された。また、側壁の表面性状に依らず、乾燥段階の中期においては、速度場の相関長さが初期や後期に比べて大きくなっていることがわかった。これは、ゾルの状態に比べてゲルになる際に CNF 間の水素結合を通じた引っ張りの影響を受けた流れ場の空間スケールが大きくなる傾向を反映していると考えられる。このように、CNF 分散水の乾燥過程におけるレオロジーと流れ場の特徴を明らかにした。

乾燥が完了したナノペーパーが液体の水に触れることによる機能性の追究では、通常の紙とは著しく異なり、ナノペーパーが膨潤してゲル化する現象を確認した。CNF も水も無色透明であり、水中にあるナノペーパーの膨潤型ゲル化現象を定量的に把握することは容易でない。しかし、ここでもプローブ粒子の SPT により、現象の基本的な仕組みを明らかにすることができた (Science and Technology of Advanced Materials, Vol.24, 2153622 (2023))。特に、ナノペーパー

ーが膨潤してハイドロゲルになり、さらに膨潤により容器上限まで達する過程の、厚さ方向の界面相当の移動速さがおよそ秒速 2 から 3 マイクロメートル程度である様子を捉えることに成功した。また、通常の紙が濡れても元の紙に固有の特徴で定まる厚さを残すのに対して、ナノペーパーの初期厚さを変えたり膨潤時間を変えたりしても膨潤後の固有の厚さは明確でなく、むしろ、そのような膨潤後の厚さは元のナノペーパーの厚さによって定まるとみさせるような結果が得られた。このような知見は、濾過のためにナノペーパーを膨潤させた CNF ハイドロゲルを microPAD の部品として使う場合に設計用の参照情報として有用となる。例えば、CNF 側の量だけでなく拘束する空間スケールを定めることによって、膨潤の程度を設計できる。これは、将来的な Drug Delivery System (DDS) への CNF の応用でも有効な視点である。ナノペーパーは、CNF の稠密さによる強靭さの追究に注目が集まってきたが、水との相互作用を追究することにより、まったく異なる機能性の発現が期待できる。それは、ハイドロゲルが構造体であることを活用した変形挙動の制御(Science and Technology of Advanced Materials, Vol.25, 2331959 (2024))との複合化により、さらに発展してゆくと期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Nakagawa Daisuke, Hanasaki Itsuo	4. 巻 25
2. 論文標題 Adaptive plasticity of auxetic Kirigami hydrogel fabricated from anisotropic swelling of cellulose nanofiber film	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2331959(14pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2024.2331959	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 Watanabe Haruto, Hanasaki Itsuo	4. 巻 5
2. 論文標題 Precursory flow in the formation of cellulose nanofiber films revealed by multiscale image analysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 023073(11pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.5.023073	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 Moriwaki Shohei, Hanasaki Itsuo	4. 巻 24
2. 論文標題 Swelling-based gelation of wet cellulose nanopaper evaluated by single particle tracking	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2153622(11pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2022.2153622	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 Fujita Tadaoki, Nakagawa Daisuke, Komiyama Kazuma, Ohira Shingo, Hanasaki Itsuo	4. 巻 12
2. 論文標題 Resilient Mechanical Metamaterial Based on Cellulose Nanopaper with Kirigami Structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 2431 ~ 2431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano12142431	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 Shimizu Yugo, Hanasaki Itsuo	4. 巻 33
2. 論文標題 Partial structural order of gel-forming material detected as multimodal subdiffusion by logarithmic measure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 455101 ~ 455101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ac1cb1	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 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 加藤颯, 花崎逸雄
2. 発表標題 インクジェット付加工によるセルロースナノファイバー集積構造の力学特性評価
3. 学会等名 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川大輔, 花崎逸雄
2. 発表標題 セルロースハイドロゲルに基づく力学的メタマテリアルの変形モード設計
3. 学会等名 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村井祐騎, 花崎逸雄
2. 発表標題 微量のセルロースナノファイバーが分散微粒子の集積に与える影響の解析
3. 学会等名 日本機械学会2023年度年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木豪, 花崎逸雄
2. 発表標題 水滴によるナノペーパーの膨潤挙動における空間的な不均一性発現の解析
3. 学会等名 日本機械学会2023年度年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊陽斗, 花崎逸雄
2. 発表標題 乾燥によるゲル化を伴うナノペーパー形成過程のPIV解析
3. 学会等名 第51回可視化情報シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊陽斗, 花崎逸雄
2. 発表標題 ナノペーパー形成過程における容器側壁の影響に関するPIV解析
3. 学会等名 日本機械学会2022年度年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森脇翔平, 花崎逸雄
2. 発表標題 滴下した水の乾燥過程におけるナノペーパーの変形挙動の解析
3. 学会等名 日本機械学会2022年度年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京農工大学工学研究院先端機械システム部門花崎研究室
<http://web.tuat.ac.jp/~ihlab/>

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