

令和 6 年 9 月 6 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05199

研究課題名(和文)セルロースナノクリスタル液晶の自在な階層的配向制御と機能発現

研究課題名(英文) Manipulation of Cellulose nanocrystal liquid crystal hierarchical structure toward functional development

研究代表者

毛利 恵美子 (Mouri, Emiko)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60380721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノクリスタル(CNC)は、セルロース成分からなるナノサイズの異方性粒子であり、コレステリック液晶性を発現することが報告されている。このCNCを基盤に、内部構造を有する構造体を創出することができれば、無害で高機能な材料創出に繋がると考えた。新にポリエチレングリコール(PEG)をベースとした高分子を用いて複合化を行ったところ、円盤状のコア-シェル粒子が得られた。この粒子は、複屈折性を示し粒子内でCNCが配向していることが示唆された。棒状のCNC粒子をビルディングブロックとして用い、サイズの大きい(数十ミクロンメートル)異方性粒子中に配向性を持った状態で組み上げることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

階層的構造は生物のような複雑な機能を有するソフトマテリアルの基盤となるものであるが、人工的に構築する手段は限られている。また、一般に、等方的な構造よりも異方的な構造を構築することは困難である。本研究では、セルロースナノクリスタル(CNC)とポリエチレングリコール(PEG)系高分子からなる円盤状のコア-シェル型複合粒子を調製することに成功し、円盤内ではCNCが配向していることから、階層的かつ異方的な構造を持つ粒子の調製を達成した。また、この形状異方性に基づく電場配向性により円盤状粒子を配向させることにも成功し、CNC-円盤粒子-円盤粒子の配向という3つの階層をもつシステムを構築した。

研究成果の概要(英文)：Cellulose nanocrystals (CNCs) are nano-sized anisotropic particles composed of cellulose components, and have been reported to exhibit cholesteric liquid crystallinity. If we could create a composite with an internal structure based on these CNCs, it would lead to the creation of non-toxic soft materials with high functionality. We prepared a new composite using a polyethylene glycol (PEG)-based polymer, disk-shaped core-shell particles were obtained. Furthermore, the particles exhibited birefringence, suggesting that the intraparticle CNCs were oriented. Thus, the CNC rods were used as building blocks to assemble them into anisotropic particles of even larger size (tens of micrometers).

研究分野：高分子界面化学

キーワード：セルロースナノクリスタル セルロースナノクリスタル液晶 カプセル コア-シェル粒子 液晶 階層構造 円盤状粒子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1．研究開始当初の背景

セルロースナノクリスタル(CNC)は、天然物由来のロッド状粒子で、その異方性形態を利用した機能材料の開発が期待されている。特に、高濃度ではコレステリック液晶性を示すことから光学材料等への応用も期待されている。しかしながら、硫酸エステル基を表面に有する一般的なCNCは、表面の強い親水性により水系以外での利用が非常に制限されており、そのことがCNC用途を限定的なものにしている。そこで、われわれはCNCを高分子粒子内に閉じ込めることで局所的な高濃度CNC状態を作り出し、粒子内でCNCの液晶性を発現させるという戦略のもと、高分子と複合化させた粒子の調製を行ってきた。本申請課題を開始する時点で、我々は、自己組織化析出法(SORP法)を用いて、CNCとポリエチレングリコール(PEG)のコアーシェル型複合粒子を調製することに成功しており、PEGの分子量を調整することでコア部分とシェル部分の成分配置をコントロールすることを達成していた。

2．研究の目的

CNCは、その異方性形態に基づく液晶性などを利用した機能材料の開発が期待されている。しかし、剛直な結晶性粒子であるCNCには、架橋形成やブロック共重合など共有結合にもとづく高分子化学的な構造形成を適用するのが難しく、実材料応用に必要なマクロスケールでの精密な構造構築と機能発現の障碍となっている。本研究では、CNCのコロイド化学に着目し、CNC粒子の集積を階層的に精密制御する手法を開拓する。これにより、CNCの液晶構造をmm以上のマクロスケールで精密に構築し、ハンドリングする。その上で、得られた階層構造にもとづくCNCからの機能発現を目的とするものである。本テーマの提案時の構想としては、(1)液晶性のCNC粒子を調製し、(2)それを集積して階層的構造を作り、(3)その構造にもとづくCNCからの機能発現を提案することを想定した。

3．研究の方法

自己組織化析出(SORP)法は、異なる複数の溶質と2種の溶媒を用い、2種の溶質の溶媒に対する親和性の違いを利用してコアーシェル構造のような内部構造を持つ粒子を調製することが可能な手法である。本実験では、この手法に則り、CNC粉末とポリエチレングリコール系ポリマー(ポリエチレングリコール(PEGと表記)、ポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDAと表記))を溶質、水とエチレングリコールを溶媒として用いて複合粒子の調製を行った。さらに、架橋剤*N,N'*-methylene-bis(acrylamide)と開始剤2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenonesを加えて一時間紫外光を照射した。得られた粒子は、光学顕微鏡を用いて観察した。また、電場に対する応答性を確認するため、得られた粒子分散液をITOガラスセルに封入し、交流電場(10 V, 50 kHz)を印加して、その粒子配向の応答性を確認した。

4．研究成果

上述のように、CNCを1成分とするコアーシェル粒子の作り分けには成功したが、SORP法は化学反応を伴わない粒子調製方法であり、分散媒が変わると粒子形状を維持することができない懸念があった。そこで、PEGがシェル部分を構成する粒子に対して、シェル部での架橋反応により、粒子構造を保持した状態で様々な溶媒や高分子マトリックスへの分散が実現できると考えた。PEGの代わりに、両末端にビニル基を有するポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)を用いたところ、粒子構造が大きく変化し、本来予定していた「セルロースナノクリスタル内包高分子カプセル」ではなく「高分子がセルロース成分によってカプセル化された構

造の粒子」が得られ、高分子部分の架橋反応によって構造を固定化することはできなかった。そこで、まず、(1) ポリエチレングリコールジアクリレートとCNCの2成分から構成される「高分子がセルロース成分でカプセル化された構造の粒子」について、詳細にその構造などを検討した。さらに、(2) 第3の成分を導入することでこの粒子構造の固定化を試みた。この粒子をビルディングブロックとする階層構造の構築を目指して、(3) 電場印加による配向制御を試みた。ポリエチレングリコールは、一般に相変化を利用した蓄熱材料への応用が期待されていることから、(4) セルロース成分で覆われたPEG粒子の熱分析を行った。以下にそれぞれの項目についての結果を述べる。

(1) 円盤粒子の構造について

CNCとポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)の2成分からなるポリエチレングリコール(PEG)をベースとした高分子を用いてCNCとの複合化を行ったところ、球状ではなく円盤状の粒子が得られることが明らかになった(図1)。この円盤状粒子は単純な円盤状ではなく、ドーナツ状の構造をとっており、ドーナツ部分にCNCが集積し、穴の部分にPEG系高分子が存在すると考えられる。さらに、この円盤状粒子の偏光顕微鏡像では、ドーナツ部分が強い複屈折性を示し、粒子内でCNCが配向していることを示唆している(図2)。

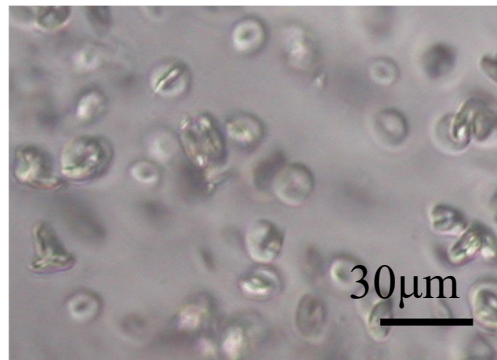


Fig. 1 Microscopic image of CNC-PEGDA particles in ethylene glycol.

(2) 粒子構造の固定化

CNCとPEG系高分子2種の計3成分を用いて、複合粒子の調製を行った。CNCとポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)の2成分系と似通った円盤状のコアシェル状の構造の粒子が形成されていることが確認でき、複屈折が確認できた。この粒子に対して、架橋反応を行い水に再分散した。多少凝集が見られるものの、ある程度粒子構造を保ち水に再分散が可能であった。

(3) 電場印加による階層的構造の実現

(1)および(2)で得られた粒子に対して、電場印加による配向制御を試みた。球状の粒子と比較して、交流電場への応答が顕著であり、電場印加方向と円盤の直径方向が平行に配向することが明らかになった。個々の円盤粒子内には、CNCのナノロッドが配向した状態で存在することから、階層的にCNCを配置した構造を実現することができた。

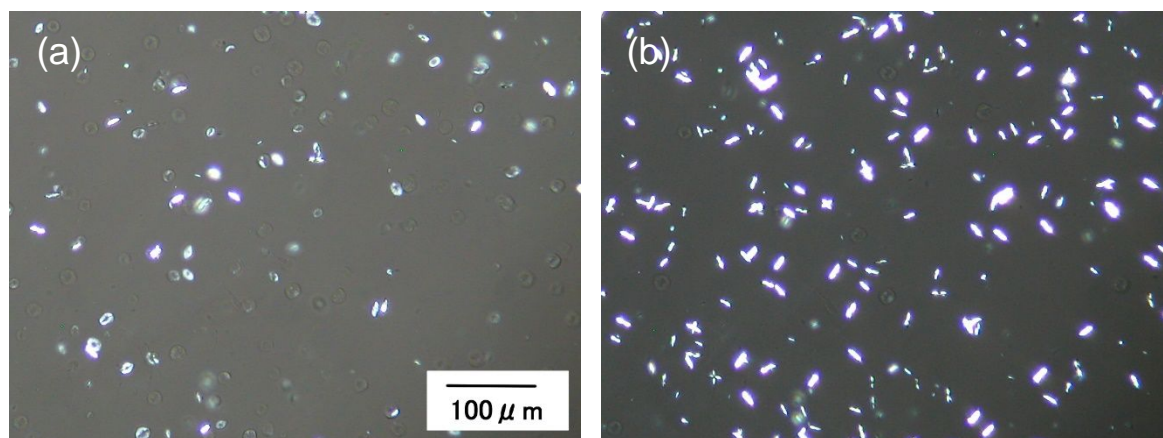


Fig. 2 Polarized optical microscopic images of CNC-PEGDA before AC application (a) and after 5 min application (b).

(4) 熱特性の評価

ポリエチレングリコールは、この固液相転移を利用した潜熱蓄熱材料(PCM)としても有望視されている。このドーナツ状粒子をPCMとして利用することを目指し、熱分析により蓄熱性を定量的に評価した。今後、様々な粒子状態と熱的性質の関係を調査する予定である。

総括すると、本研究では、ロッド上のCNC粒子をビルディングブロックとして用い、さらにサイズの大きい(数十ミクロンメートル)異方性粒子に組み上げることに成功した。これまでのPEG系高分子を用いたCNCとの複合粒子の形状や大きさは、高分子の分子量や、分子構造の差異により大きく変わることが明らかになった。さらに、その円盤状粒子の配向を電場によって制御できることを見出した。粒子を構成する成分であるPEGにもとづく潜熱蓄熱材料としての機能の発現を熱分析測定により確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 毛利恵美子	4. 巻 70
2. 論文標題 セルロースナノクリスタル 液晶構造とその利用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 32-35
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 中戸晃之、毛利恵美子	4. 巻 27
2. 論文標題 無機粒子の自己組織化	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 118-124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d4dt00192c	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 J. Zhang, H. Furushima, T. Nakato, E. Mouri	4. 巻 50
2. 論文標題 Preparation of Cellulose Nanocrystal Based Core-Shell Particles with Tunable Component Location	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 240-243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200702	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30件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 毛利恵美子・東嶋希・中戸晃之
2. 発表標題 自己組織化を利用した構造固定型セルロース系コアシェル粒子の調製
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永田千晴・野間健太・橋本千尋・中戸晃之・毛利恵美子
2. 発表標題 セルロースと PNIPAM の2成分からなる複合粒子の調製と温度応答性評価
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山啓人・中戸晃之・毛利恵美子
2. 発表標題 自己組織化を利用したセルロースナノクリスタルとポリアクリル酸によるコアシェル粒子の形成及び架橋による構造の固定
3. 学会等名 低次元系光機能材料研究会第11回サマーセミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 毛利恵美子・張杰・東颯希・平山敬人・中戸晃之
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルを含むコア シェル複合粒子の調製
3. 学会等名 第65回 コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 毛利 恵美子・チョウ ケツ・古嶋 日南子・中戸 晃之
2. 発表標題 成分配置を制御したセルロース系コアシェル粒子の調製
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東 颯希・中戸 晃之・毛利 恵美子
2. 発表標題 セルロースナノクリスタル 高分子系複合粒子の調製
3. 学会等名 2021年度物理化学インターカレッジセミナー 兼日本油化学会界面科学部会九州地区講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 毛利 恵美子
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルを基盤とする新規微粒子材料の創出
3. 学会等名 令和3年度 高分子学会九州支部女性研究者創発フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山啓人・中戸晃之・毛利恵美子
2. 発表標題 自己組織化を利用したセルロースナノクリスタルとポリアクリル酸による コア-シェル粒子の調製
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩久稜平・中戸晃之・毛利恵美子
2. 発表標題 自己組織化を利用したセルロース系コアシェル円盤粒子の調製及び電場応答性
3. 学会等名 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第12回サマーセミナー2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 毛利恵美子・岩久稜平・野間健太・中戸晃之
2. 発表標題 セルロースナノクリスタル液晶からなる 円盤状粒子の調製
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Chiharu Nagata, Teruyuki Nakto, and Mouri Emiko
2. 発表標題 Preparation and Evaluation of Thermo-Sensitivity of Cellulose Nanocrystal-PNIPAM Composite Particles
3. 学会等名 2023 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (20th) and Fibers (18th) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 毛利恵美子
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルを基盤とする新規液晶材料の創出
3. 学会等名 2023年度セルロース学会西部支部・繊維学会西部支部合同セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 毛利恵美子（分担執筆）	4. 発行年 2023年
2. 出版社 近代科学社Digital	5. 総ページ数 270
3. 書名 分散・凝集の基礎（微粒子分散・凝集講座 第1巻）	

〔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
研究協力者	中戸 晃之 (Nakato Teruyuki) (10237315)	九州工業大学・大学院工学研究院物質工学研究系・教授 (17104)	

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