

多糖類ナノ結晶の表面荷電基量制御と懸濁液物性

(信州大学繊維学部) 荒木 潤

TEL & FAX 0268-21-5587 e-mail jun@shinshu-u.ac.jp

1. 諸言

再生可能なバイオマス材料であるセルロースやキチンに代表される結晶性の天然多糖類は、マイクロフィブリルと呼ばれるナノサイズの準結晶性微細繊維を形成している。すなわち天然に存在している状態ですでにナノファイバーであり、近年ではそれを寸断せずに抽出したセルロース／キチンナノファイバー (CNFs/ChNFs) の材料研究応用が隆盛を極めている。他方で、これらの天然多糖類の酸加水分解により得られた残渣には結晶性部位のみが残り、ナノファイバーが寸断された棒状微結晶粒子であるセルロース／キチンナノウィスカー (CNWs/ChNWs) が得られることが 1950 年代という極めて古くから知られている¹⁾。これらの NWs は低比重で高弾性率・高強度を有し、NFs と同様にナノコンポジットの補強繊維としての応用研究が盛んである。他方でこれらはコロイド粒子の次元 (幅 2~20 nm、長さ 100 nm~数 μm) を有し、特異な粘性挙動・液晶形成挙動を示す棒状微結晶コロイドである。さらに表面修飾による官能基導入が容易であり、棒状コロイドとしては稀有な表面荷電基の種類および量の多彩な制御が可能である。本講演では、演者がこれまでに取り組んできた、CNWs/ChNWs 表面への多彩な官能基の導入、またそれに伴うコロイド懸濁液の各種物性の変化について概説する。

2. CNWs/ChNWs の調製ならびに表面官能基の導入制御

CNWs/ChNWs は天然セルロースの適切な (非晶領域のみを除去するような) 酸加水分解および剪断処理によるナノサイズ化により得られる。得られる粒子のサイズおよび結晶化度は主に出発原料に依存する。詳細は総説¹⁾を参照されたい。典型的な植物由来 CNWs・甲殻類由来 ChNWs のサイズは幅 3~10 nm、長さ 100~300 nm 程度であり、比較的揃った長さの電顕像を与える。

最もよく知られた CNWs の調製法は 65%硫酸を用いた加水分解であり、調製時に CNWs の表面水酸基が硫酸エステル基に変換される²⁻⁴⁾。従って、CNWs は必ず硫酸エステル基 (由来の負電荷) をもつと誤解されがちだが、他の手法、例えば塩酸加水分解によれば表面水酸基は変化を受けず、荷電基量ほぼ 0 の CNWs が調製可能である。この塩酸加水分解 CNWs を出発原料として、表面水酸基の後修飾により表面にさまざまな荷電基を導入可能である。一例として、後硫酸エステル化⁵⁾、リン酸エステル化⁶⁾、TEMPO 酸化 (カルボキシ化)⁷⁾、第 4 級アンモニウム基導入⁸⁾、無水コハク酸付加⁹⁾、アミノエタンチオール付加によるメルカプト基導入¹⁰⁾、などが可能である。これらの CNWs 後修飾反応は、(全ての一級水酸基を完全酸化せざるを得ない TEMPO 酸化 CNF 調製¹¹⁾ とは対照的に)、幅広い荷電基量範囲にわたる制御が可能であり、好みとする官能基を好みの量導入することが可能である。ChNWs の表面荷電基は一級アミノ基であり正電荷を有するが、そのアミノ基制御法は酸加水分解前に出発キチンを脳アルカリで処理する前脱アセチル化法^{12,13)}による場合が圧倒的に多い。これらの荷電基定量は従来、多量の試料と長時間を要する伝導度滴定法により定量されてきたが、演者らが近年提案した色素吸着法¹³⁻¹⁵⁾によれば微量の試料で 100 本近い測定を短時間のうちに終えることが可能である。

3. CNWs/ChNWs 懸濁液の液晶形成能と粘性挙動、および両者の相関

これらの懸濁液の奇異な特性の一つに自発的液晶相分離がある。これらの水懸濁液を約 5%以上の濃度に濃縮し、一晚近く静置すると光学的な等方相と異方相に分離する¹⁶⁾。この現象はタバコモザイクウィルスなど他の棒状粒子系でも見られるものであるが、熱力学的に濃厚／希薄の2相が共存する様は直感的な理解を超える不可解さがあるかもしれない。この現象は球状粒子系の規則相形成現象である「Alder 転移」に近い現象であり、定性的には「満員電車の例え話」¹⁷⁾によって理解が可能である（詳細は当日紹介する）。しかしさらに TMV などの他の系と異なり理解し難いのは、（外見は通直な棒である）CNWs が濃縮を経てネマチック相ではなく、ねじれのあるキラルネマチック（コレステリック）相を形成する点である。結論から言えばこれは CNWs/ChNWs が固有に有している棒そのもののねじれに起因するということが、演者のこれまでの一見関連のなさそうな一連の実験の帰結として明らかになった。それらの実験の中には、複屈折を示すが緩和しない「複屈折状ガラス相」の形成¹⁶⁾、セルロース系で初のネマチック相の形成および微量の塩添加によるキラルネマチック相への転移¹⁸⁾、などが含まれる。

表面荷電基量の変化は粘性挙動にも顕著な影響を及ぼす。表面荷電基を持たない CNWs は、濃度に依存してチキソトロピー／アンチチキソトロピーの両方を示す稀有な物質である²⁾。表面荷電基量の増加とともにその傾向は薄れ、十分に帯電し反発により良分散した典型的な棒状微結晶の粘性挙動、すなわち時間に非依存で弱い流動性、を示す²⁾⁻⁴⁾。上述した液晶相分離が発揮されるか否か、および時間依存粘性が発揮されるか否かはともに表面荷電基由来の反発（粒子の単離分散）を反映しており、おおむね同じ荷電基量を境に発現されることが判明している。詳細は当日述べる。

4. 結言

本講演では液晶形成ないし液晶形成現象に絞って紹介するため、異なる官能基導入や他の物性変化、応用などについては割愛する。本試料の研究を先駆的に行ってきた Derek G. Gray 博士（McGill 大学名誉教授）が退職間際の講演で、「CNWs 液晶のねじれ方向と植物のつる巻きの向きは同じである」と講演で嬉しそうに語っておられたお姿が大変印象的であったが、生物のミクロ的・マクロ的なねじれを支配する要因は、存外に同じところに起因しているのかもしれない。ともあれ、CNWs/ChNWs が荷電基量制御の可能なモデル棒状コロイドとして活用される機会が増えるのであれば、演者の望外の喜びである。

1) Araki, J. *Soft Matter* **2013**, 9, 4125–4141. 2) Araki, J. et al. *Colloids Surfaces A* **1998**, 142, 75–82. 3) Araki, J. Yamanaka, Y. *Polym. Adv. Tech.* **2014**, 25, 1108–1115. 4) Araki, J.; Miyayama, M. *Polymer* **2020**, 188, 122116. 5) Araki, J. et al. *J. Wood Sci.* **1999**, 45, 258–261. 6) Araki, J. et al. In: *Hydrocolloids: physical chemistry and industrial application of gels, polysaccharides, and proteins*. Elsevier, Amsterdam, pp 283–288. 7) Araki, J. et al. *Langmuir* **2001**, 17, 21–27. 8) 山崎・荒木ら、第 61 回高分子と水に関する討論会、2023。9) 青山・荒木ら、第 61 回高分子と水に関する討論会、2023。10) 大内・荒木、第 61 回高分子と水に関する討論会、2023。11) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. *Nanoscale* **2011**, 3, 71–85. 12) Araki, J.; Kurihara, M. *Biomacromolecules* **2015**, 16, 379–388. 13) Araki, J.; Okuda, H. *Langmuir* **2024**, 40, 22077–22088. 14) Araki, J. *Cellulose* **2021**, 28, 7707–7715 (Erratum: Araki, J. *Cellulose* **2022**, 29, 8489–8490). 15) Araki, J.; Nakajima, M. *Cellulose* **2023**, 30, 849–855. 16) Araki, J.; Yoda, S.; Kudo, R. *Polym. J.* **2024**, 56, 705–710. 17) Araki, J. et al. *Langmuir* **2000**, 16, 2413–2415. 18) 蓮 精、「コロイド化学 I. 基礎及び分散・吸着」、日本化学会編、東京化学同人、1995、p.261. 19) Araki, J.; Kuga, S. *Langmuir* **2001**, 17, 4493–4496.