総　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **94**〔6〕, 175-182 (2021)

―小特集　生分解性素材の最前線―

セルロースナノ粒子懸濁液の粘弾性

四方俊幸*,†

*東京農工大学大学院農学研究院環境資源物質科学部門　東京都府中市幸町3-5-8（〒183-8509）
† Corresponding Author, E-mail: shikata@cc.tuat.ac.jp

（2021年4月3日受付，2021年4月21日受理）

要　　旨

再生可能な素材としてきわめて有望な植物由来の生物資源であるセルロースから長さと幅がよく制御されたナノメートルオーダーで棒状の形態を有するセルロースナノ粒子が得られる。このセルロースナノ粒子をショ糖の60 wt%水溶液に分散させた懸濁液が示す粘弾性挙動を詳細に検討すると，DoiとEdwardsによって提案された単分散な棒状粒子の懸濁液についての理論的な予測によってよく説明される挙動が見いだされた。この理論は，粒子の長さに分布をもつ多分散性の懸濁液に適用できるように修正することが可能であった。セルロースナノ粒子の懸濁液試料は，ひずみを与えることで生じる棒状粒子が被る配向エントロピーの減少が，弾性の起源であることを明瞭に示すモデル系として振る舞うのである。

キーワード：セルロースナノ粒子，粘弾性，棒状粒子，懸濁液，回転緩和

1. はじめに

再生可能エネルギーの利用拡大や，さまざまな天然資源の材料・素材としての有効利用が強く望まれる昨今である。このような状況下で毎年植物あるいは樹木によって膨大な量が生み出されているバイオマスであるセルロースが，われわれの将来の生活を豊かに支える天然高分子物質の一つであることに疑問はない[1-3]。誰もが知るように，セルロースを材料として使う試みは太古から脈々と続いてきた。たとえば，いろいろな繊維や紙類の素材として特別な処理を加えずに天然状態のままで用いる方法がその典型的な手法である。それ以外にも，ほとんどの汎用溶媒に溶けないセルロースの分子骨格に積極的な化学修飾を施すことで水やさまざまな有機溶媒に対する溶解性を付与して，紡糸を始めとするさまざまな加工過程の実践を可能にする化学修飾法[3,4]が知られている。さらに，基本的にはセルロースのもつ分子構造には大きな変化を与えることなく，天然状態でもっているセルロースⅠ型の結晶構造を保持したままでナノメートルオーダーの微細なミクロフィブリルにまで細分化することで新たな特性をもった素材に変化させるナノ化法[3,5]が知られている。

〔氏名〕しかた　としゆき
〔現職〕東京農工大学 教授，大学院農学研究院
〔趣味〕彫刻，散歩，思いつきの実験
〔経歴〕昭和56年3月大阪大学理学部高分子学科 卒業。昭和58年3月大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻博士前期課程 修了。昭和60年3月大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻博士後期課程中退。昭和60年3月新潟薬科大学 助手，薬学部。平成元年10月大阪大学 助手，理学部。平成8年7月大阪大学 助教授，大学院理学研究科。平成24年10月東京農工大学 教授，大学院農学研究院。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/

ナノ化法を大別すると，大きく二種類の方法に分けられる。最初の一つは，硫酸や塩酸などの強酸を用いてセルロースを構築するβ（1→4）グリコシド結合を加水分解することで，幅が10 nm程度で長さが100－200 nm程度の紡錘形あるいは棒状のナノ結晶（セルロースナノクリスタル，CNC）にまで微細化する手法である。この手法で生成されたCNC粒子は，粒子長分布が比較的狭くなるのが特徴である。また，硫酸を用いた加水分解で得られたCNC粒子はその表面に露出したヒドロキシ基のいくつかが硫酸エステル化されることで，水系の媒体中に分散したCNC粒子の表面がわずかに負に帯電することが特徴である。その結果，粒子同士の静電反発の効果が加わるので，長時間沈降しない安定な懸濁液になることが知られている[6,7]。

セルロースのナノ化法ですでに技術的に確立されているもう一つの手法は，力学的にセルロース繊維を解繊してミクロフィブリルにまでナノ化する方法である。解繊操作の前に特別な化学的処理を行わない方法[8,9]と，触媒である2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical（TEMPO）を介した酸化によってセルロースミクロフィブリルの表面にカルボキシ基をいくらか導入した後に解繊操作を行う方法[3,5]の二種類が知られている。これらのナノ化法で得られるセルロースナノ粒子の長さは数百nmからμmに及び，先に紹介したCNC粒子に比べるとはるかに長い繊維（セルロースナノファイバー，CNF）が得られる。また，TEMPO酸化を施す後者の方法を用いて得られるCNF粒子は，前者で得られるものよりも粒子の幅が均一に揃い，さらにその幅が2－4 nmと細いことも知られている[5,10]。

粒子長分布の狭い棒状粒子の安定な懸濁液が実際に入手できれば，棒状粒子懸濁液が示す粘弾性特性に対する理論的な予測[11,12]の正当性を実験的に検証することができる理想的な試料に成り得ると期待される。この着想に基づいて，筆者らは，

© 2021 Journal of the Japan Society of Colour Material