

Langmuir-Blodgett 法によるセルロースナノファイバー単層膜の調製

(京大化研) ○石田紘一郎、(農工大院・農)近藤哲男

緒言

セルロースナノファイバーは天然由来の微小繊維であり、高比表面積や生体適合性、生分解性といった優れた性質から Pickering エマルション/フォームの安定化剤等として注目されている^{1,2)}。CNF はエマルションやフォームの液体界面に吸着し、薄膜状に液滴や気泡を覆うことによって系を安定化する³⁾。一方、液体界面における CNF 膜の構造や物性に関する基礎的な報告は少なく、固体界面活性剤としての CNF 利用のためには液体界面における CNF の挙動の理解が求められる。そこで本研究では、単分子膜の調製法である Langmuir-Blodgett(LB)法を応用し、繊維の単層膜化及び膜物性について検討を行った。

実験

水中カウンターコリジョン法²⁾によって調製した両親媒性 CNF に対し、既報⁴⁾を参考にエステル化反応を行うことによって C2-C18 のエステル基を導入し、疎水性に転化させた。得られた疎水性 CNF をトルエン/ジクロロメタン混合溶媒に 0.05 wt% の濃度で分散させ、LB トラフの水面上に展開した。溶媒揮発後に 25°C, 5 mm min⁻¹ の条件で圧縮を行い、所定の表面圧(Π)下にて膜をガラス基板上に転写した。得られた膜は常温で風乾後、原子間力顕微鏡(AFM)による形態観察を行った。

結果

両親媒的な性質を示す未修飾の CNF 及び C2 のアセチル基を導入した CNF の圧縮においては表面圧変化が認められなかった。これらの繊維が展開後に水面から脱離して水相に分散したためであると考えられる。一方、C4 以上のエステル基の場合には、表面圧の上昇が確認され、炭素数が多いほど表面圧が上昇しやすい傾向が見られた。これは炭素数の増加によって展開溶媒への分散性が向上し、水面への均一な展開が促されたためであると推察される。

図 1 に C8 のアルキル基を導入した CNF の Π - A 等温線及び見かけの水面占有率(C)を示す。等温線の傾きは繊維 1 本あたりの専有面積(A_{NF})が 0.3 μm^2 付近で大きく増加し、0.1 μm^2 付近では僅かに減少している。これは膜中の CNF の圧縮状態が変化していることを示唆しており、0.1 μm^2 では傾きの低下に加えて C が 80% を超えていることから膜の崩壊が始まっていると考えられる。また、 Π - A 等温線の傾き一定の領域から算出された面積弾性率は約 61 mN m⁻¹ であり、この値は概ね両親媒性分子の単分子膜における液体凝縮膜～膨張膜に相当する値であった。これは CNF 自体が剛直である反面、繊維形態に由来する大きな排除体積を有し、膜内に多数の空隙が存在するためであると考えられる。実際に転写した膜の AFM 観察を行ったところ、膜は繊維が配向しつつ屈曲した状態で充填された構造をとり、部分的に小さな空隙が存在することが明らかになった(図 2)。以上の知見は、CNF に安定化されたエマルションやフォーム等、液体界面上に形成された CNF 膜の構造・物性相関を解釈する上で有用であると期待される。

引用文献

- 1) Isogai, A., *et al.*, (2011). *Nanoscale*, **3**, 71.
- 2) Kondo, T., (2011). *KONA powder part. J.*, **40**, 109.
- 3) Yokota, S., *et al.*, (2019). *Carbohydr. Polym.*, **226**, 115293.
- 4) Ishida, K., *et al.*, (2023). *Biomacromolecules*, **24**(7), 3009.

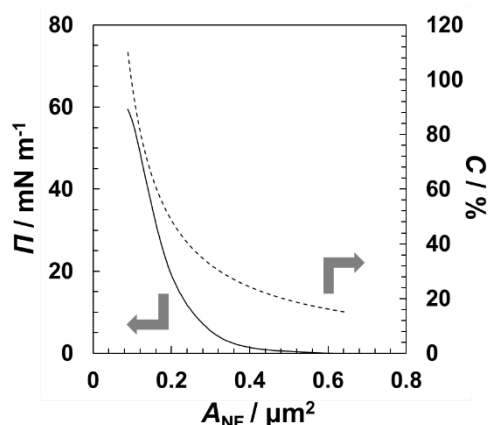
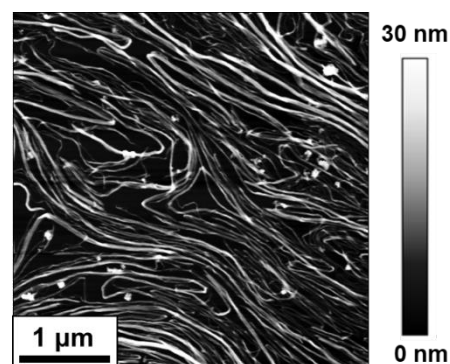
図 1 Π - A 等温線と見かけの占有率

図 2 LB 膜の AFM 像 (高さ像)