

# 論文内容の要旨

生物材料科学専攻・製紙科学研究室

平成29年度博士課程入学

または進学

周衛欣

指導教員 磯貝 明

論文題目 Studies on TEMPO-oxidized Cellulose Nanocrystals  
(TEMPO 酸化セルロースナノクリスタルに関する研究)

## 論文構成

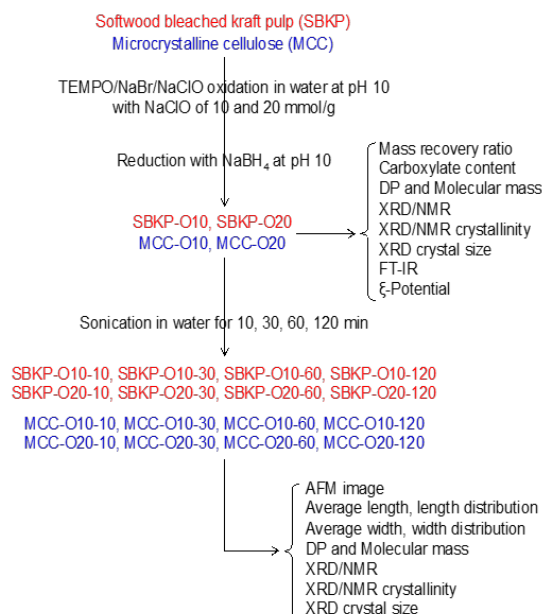
### 第1章 序論

再生産可能な木質バイオマスを材料とエネルギーに用いることによる持続型社会基盤の構築が求められている。国産の間伐材のような未利用材を適正に伐採－利用－植林－育林循環のサイクルが進めば、大気中の二酸化炭素の固定化物を材料として汎用、先端材料に用いることで、地球温暖化防止や化石資源の利用量の削減につながる可能性がある。従来の木質バイオマスの利用分野であった住宅・建材、紙・板紙は、人口減少傾向や紙メディアから電子メディアへの転換により、使用量が減少している。したがって、従来型の木質バイオマス利用だけでは、上記循環が進まず、日本の国土の66%を占める森林の未利用状態は放置されてしまう。一方、最近では木質バイオマスから調製されるセルロースナノファイバー(CNF)が、再生産可能な新規バイオ系ナノ素材として注目されている。既に国内で10社以上が独自のCNFを大量生産あるいはパイロット生産している。

当研究室で見出されたTEMPO酸化CNFは、幅約3nmで長さが500～数μmの新規ナノ素材で、既に国内で2社、海外で1公的機関、1社でパイロット生産されている。CNFの特徴としてアスペクト比(長さ／幅の比率)が150以上と大きいこと、高分子基材と複合化した場合には力学物性の補強効果が大きい。一方、水分散液の固形分濃度が0.5%以下と小さく、99.5%以上が水であり、運搬コストや乾燥によるエネルギー消費量が多いことが課題であった。1990年代にカナダでは、木材セルロースを64%硫酸で加熱処理することで、アスペクト比が50以下のセルロースナノクリスタル(CNC)の調製方法を確立し、既にベンチャー企業がパイロット生産している。しかし、従来法によるCNC調製では、装置の腐食の原因となる高濃度の硫酸を使用しなければならない点、CNCの収率が40%程度に減少してしまうことなど課題であった。そこで本研究では、TEMPO酸化CNFからTEMPO酸化CNCを調製する方法を確立し、その特性解析すると共に、分散液の物性を解析した。

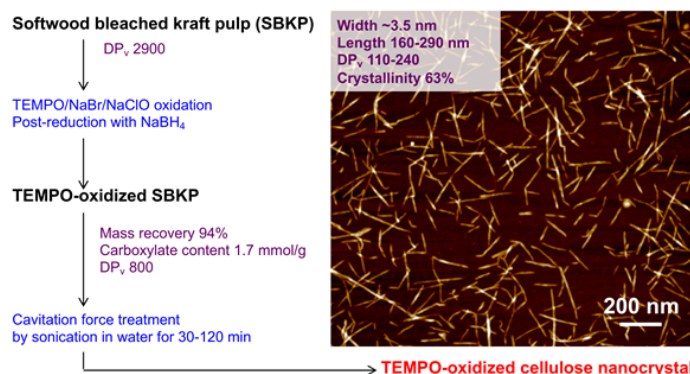
### 第2章 TEMPO 酸化セルロースナノクリスタルの調製と特性

製紙用の針葉樹漂白クラフトパルプ (SBKP)、木材由来の溶解パルプから希酸加水分解処理によって調製した微結晶セルロース粉末 (MCC) について、図 1 に示すスキームにしたがって、①条件を変えた TEMPO 触媒酸化を行い、②得られた TEMPO 酸化セルロースの収率、カルボキシ基量、重合度、X 線回折パターン、水中での  $\zeta$  電位等を測定した。③続いて、条件を変えて調製した TEMPO 酸化セルロースを水に分散させ、処理時間を変えて超音波処理を行った。④得られ超音波処理 TEMPO 酸化物について、原子間力顕微鏡による形状観察と平均長さ、平均幅測定、サイズ排除クロマトグラフー多角度光散乱装置 (SEC/MALLS) を用いた分子量、分子量分布測定、X 線回折パターンおよび固体  $^{13}\text{C}$ -NMR による固体構造解析、結晶サイズ、結晶構造解析を行った。



**Fig. 1** Preparation and analytical scheme of TEMPO-oxidized cellulose and resultant TEMPO-CNCs prepared from SBKP and MCC.

SBKP から得られた TEMPO-CNC の詳細な調製プロセスと、水中超音波処理時間 120 分後の TEMPO-CNC の AFM 画像を図 2 に示す。また、元の SBKP と MCC、およびそれらの TEMPO 酸化物、120 分水中で超音波処理した生成物の重量回収率、カルボキシ基量、 $\zeta$  電位、X 線による結晶化度、SEC/MALLS による重合度、AFM 画像から測定した平均長さ、平均幅を表 1 に示す。



**Fig 2.** Representative AFM image of TEMPO-CNC prepared from SBKP.

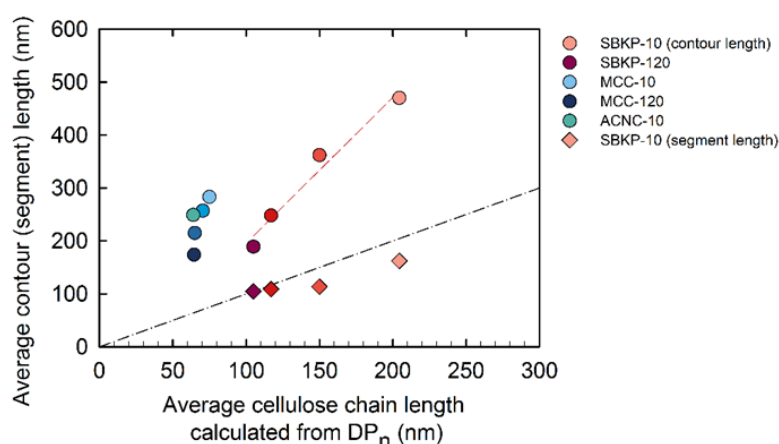
SBKP を用いた場合の方が MCC よりも、回収率、カルボキシ基量の観点から優れていた。しかし、水中で 120 分間超音波処理後の平均長さは共に約 200 nm のナノクリスタルサイズになっており、両出発試料で一致した値となった。しかし、平均幅については、SBKP 由来では約 3.4 nm であるのに対し、MCC 由来では 5.1 nm と大きくなった。この結果から、MCC 調製段階での希酸加水分解処理で元々 3 nm のマイクロフィブリル幅方向に不可逆的な水素結合による凝集が生じていることが示された。一方、SBKP では、TEMPO 触媒酸化反応と、水中での超音波処理により、フィブリル間の水素結合および疎水結合が切断され、植物が生合成する最小単位幅である約 3 nm にまで完全に分離分散でき、さらに水中超音波処理を長時間行うことで、短繊維化が進み、TEMPO 酸化 CNC が高収率で得られることが明らかになった。従来の 64%硫酸を用いる CNC に比べて、収率、幅の均一性、針状の形状（硫酸法 CNC は紡錘形）、水中での分散安定性を支配する表面荷電量（硫酸法 CNC は 0.3 mmol/g 程度）の観点からも優れていた。

### 第 3 章 超音波処理による TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの短繊維化機構

セルロースのグルコース環 1 個分は約 0.5 nm であるので、超音波処理時間を変えて調製した TEMPO 酸化 CNF あるいは CNC の平均長さと、SEC/MALLS 測定で得られた重合度の関係を図 3 に示す。

この図より、TEMPO 酸化 MCC では、水中超音波処理時間によりフィブリル長さは 300 nm から 160 nm まで半分ほどまでに短繊維化されるが、重合度はほとんど変化しなかった。また、重合度の値からフィブリル長さの方が常に重合度よりも大きく、フィブリル内にセルロース分子が長さ以上に縦に配列している部分が存在することを示していた。

一方、TEMPO 酸化 SBKP では、超音波処理時間によって長さが徐々に減少したが、やはりフィブリル長さの方が 1 本のセルロース分子の長さよりも大きく、1 本のフィブリル内にセルロース分子が縦にフィブリルの長さ以上に配列していることを示していた。一方、SBKP 由来の TEMPO 酸化 CNF、CNC 中の折れ曲がり部分までの長さ（AMF 画像から測定）は、その重合度の値に一致していた。したがって、1 本の TEMPO 酸化 CNF の折れ曲がりまでの表面分子の長さは重合度に対応して切断されている。一方、フィブリルの芯の部分は AFM 画像では折れ曲がっていてもセルロース分子としては切断されていないことを示している。



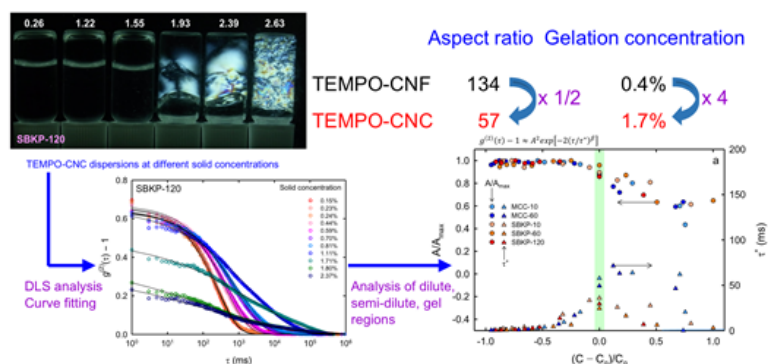
**Fig 3.** Relationship between the average cellulose chain length calculated from  $DP_n$  and average contour length of the segment length without kinks.

これらの結果および AFM 画像から求めたフィブリル長さ、折れ曲がり間での長さ、折れ曲がり点の 1

本のフィブリル内での平均数等のデータから数値解析によって超音波処理による TEMPO 酸化 CNF のフィブリルの長さ方向の切断機構を解析した。その結果、超音波処理初期では TEMPO 酸化 CNF 表面分子が切断されて折れ曲がり点が形成し、その後折れ曲がり点からのフィブリルの切断が進むことが明らかになった。

#### 第4章 TEMPO 酸化セルロースナノクリスタル/水分散液の濃度依存性挙動解析

SBKP あるいは MCC から調製した TEMPO 酸化 CNC は、従来の 64%硫酸法で調製される CNC に比べて優れた特性が得られた。硫酸法 CNC では、高濃度化によって二層に分離し、下層ではコレステリック状の液晶構造を形成することが知られており、その液晶構造をテンプレートとして様々な光学材料などが試作されている。また、TEMPO 酸化 CNF では、高アスペクト比のためにその最大固形分濃度は通常は 0.5%以下であり、アスペクト比が 50 以下の TEMPO 酸化 CNC により、高固形分濃度化が可能となり、さらに硫酸法 CNC 同様、高濃度化によりコレステリック状の液晶構造を形成する可能性もある。そこで、TEMPO 酸化 CNC/水分散液をエバポレーターで濃縮し、その分散液の動的光散乱挙動からゲル化（架橋点形成）濃度を測定した。まず、動的光散乱の緩和時間（ $t$ ）を因子に相対散乱強度比とゲル化濃度の関係を調べると、ゲル化点で明瞭な差異が得られた（図 4）。その結果、TEMPO-CNF を水中超音波処理によって短繊維化して TEMPO-CNC にすることにより、アスペクト比は約半分に低下すると、ゲル化点は 4 倍の 1.7%にまで高濃度化することができた。



**Fig 4.** The scheme of DLS measurement and the aspect ratio decrease-induced delay of gelation.

一方、分散液の光透過度では、CNC の高濃度化によって直線的に透過度が低下したため、ゲル化点は検出できなかった。

#### 第5章 結論

硫酸法によって調製される CNC に比べ、収率、カルボキシ基量に優れた TEMPO-CNC を調製することができた。また、出発試料としては SBKP の方が MCC よりも、均一幅、針状形状などの点からも優位性がある。さらに、CNC はゲル化点を上げることができるので高濃度化による運搬コストを削減し、高分子と複合化後の紡糸工程において高配向補強効果の発現が期待できる。硫酸法で調製した CNC のパイロット生産、実用化が進む中で、本研究から TEMPO-CNC の多くの優位性を確認することができた。したがって、今後は TEMPO-CNF だけではなく TEMPO-CNC も含めて新規バイオ系ナノ材料としての汎用、先端材料への利用と、関連する基礎研究が進むものと期待される。本研究はそれらのための先駆けとなる研究成果を得ることができた。