

博士論文（要約）

ナノセルロースの多孔質材料化に関する研究

根本 純 司

論文内容の要旨

生物材料科学専攻

平成25年度博士課程入学

氏名 根本 純司

指導教員 磯貝 明

論文題目 ナノセルロースの多孔質材料化に関する研究

第1章 序論

紙の需要減少は、紙パルプ産業に対して強い危機感を煽りながらも、イノベーションの道も切り開こうとしている。そのような中、ナノセルロースは未来の材料として期待を集めている。その理由として以下の4つが考えられる。(1) 材料として多方面において優れた物性を示すこと、(2) 単離技術の進歩、低コスト化、(3) 紙の需要減少による代替用途、(4) 膨大な量を誇る安価な非可食性バイオマスであること、である。ナノフィブリル化の前処理として 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) 酸化を行ったパルプから得られるTEMPO酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) は、極めて細い繊維径 (~3 nm) を有しており、細い繊維径が性能向上に寄与するエアフィルタ材料として好適である。しかし、基本的に水分散体として得られるTOCNを常温や熱により乾燥させると、繊維同士が密に凝集した通気性の乏しい乾燥体となり、高比表面積を有する多孔質材料には成り難い。

そこで本研究では、TOCNから通気性を有するような多孔質体を得るための基礎的な方法について検討を行い、その応用として、多孔質ネットワーク化したTOCNのエアフィルタとしての評価も行った。さらに、微生物を用いたナノセルロースの多孔質構造体の創製を目指した足場材料の作製についても検討を加え、多孔質化したナノセルロース材料の可能性について言及する。

第2章 凍結乾燥によるTOCNの多孔質ネットワーク化

比表面積(SSA)の高いTOCNエアロゲルを比較的簡単に得られる水/t-ブチルアルコール(TBA)混合液を分散媒とした凍結乾燥法について詳細に検討した。分散媒のTBA濃度が40% (w/w)までは、TOCNは凝集せず均一に水/TBA混合液中に分散し、その中でTOCNがネマティック液晶状に配向していることが示された。TOCN/水/TBA分散液を凍結乾燥して得られるTOCNエアロゲルは、TBA20~50%間で高いSSAを示し(301~319 m²/g)、その値は分散媒をTBAに完全置換して得られるTOCNエアロゲルに近いものであった(Fig. 1)。SEM画像からも、TOCNの凝集部分は殆ど見られず、1本1本のTOCNが絡み合いながら存在していた(Fig. 2)。水/TBAを用いて得られる乾燥体のSSAが高くなる理由として、水と

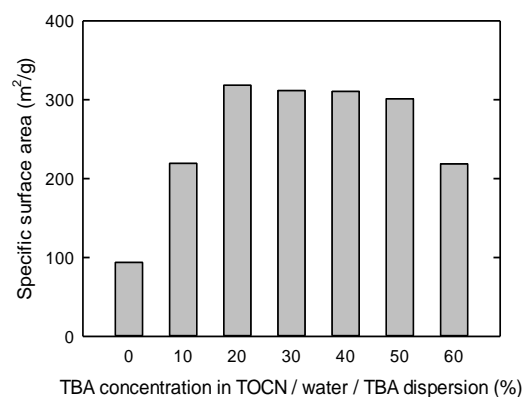


Fig. 1 Specific surface area of the TOCN aerogels.

TBAが会合体を形成し、凍結させても大きな結晶を作らず一部は非晶状態であることが示された。そのため、TOCNの凝集は起きにくく、凍結乾燥しても高いSSAを維持したナノポーラスな構造となる。

このように、TOCNが均一分散した分散液を直接凍結乾燥しても、SSAの高いTOCNエアロゲルが得られるため、これは他の材料と複合化させる際に高い優位性となりうる。その意義を第3章にて示す。

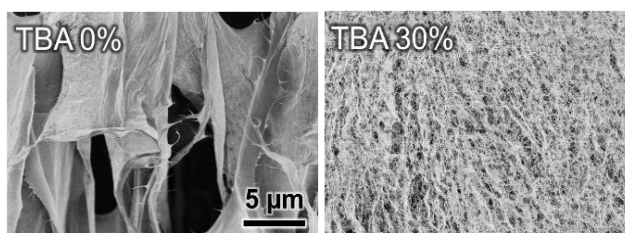


Fig. 2 SEM images of the surface of the TOCN aerogels prepared from TBA 0% and TBA 30% dispersions.

第3章 多孔質TOCNネットワークのエアフィルタとしての性能

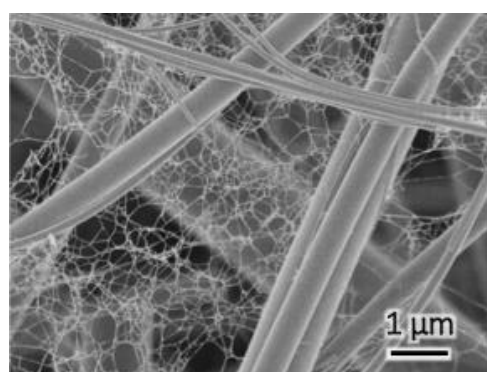


Fig. 3 A SEM image of the TOCN-containing air filter.

TOCNエアロゲルの実用化を目的に、第2章で得られたTOCNエアロゲルがエアフィルタ材料として適用できるか検討した。TOCN/水/TBA分散液を支持体フィルタに含浸し凍結乾燥させると、Fig. 3に示すようなTOCN含有エアフィルタが得られた。

TOCN/水/TBA分散液の凍結乾燥から得られるTOCN含有エアフィルタは、フィルタ性能を示すQuality Factorが大きく上昇した (Fig. 4)。僅か0.005~0.031 g/m²のTOCN添加で、著しくフィルタ性能が上昇したことは、TOCNの高比表面積と均一なネットワーク構造がもたらしていると考えられた。

本結果から、TOCN/水/TBA分散液の凍結乾燥で得られる高SSAのTOCNエアロゲルは、エアフィルタの性能を大きく向上させ、エアフィルタ材料として有用であることが分かった。TOCN/水/TBA分散液中でTOCNが均一分散していることは、多孔質の支持体と複合化させる際に有利であり、凍結乾燥後も支持体中に均一分散したTOCNの多孔質ネットワークがフィルタ性能の向上に大きく寄与していることが示された。さらに、TOCNならではの可能性も示すことができた。フィルタ重量に対して極少量でフィルタ性能を著しく向上させること、数 nmの繊維径でありながら、数 μmの粒子を捕捉してかつ保持する強靱なネットワーク、これらはまさにTOCNが有する極細の繊維径、高いアスペクト比、高強度を生かした機能である。

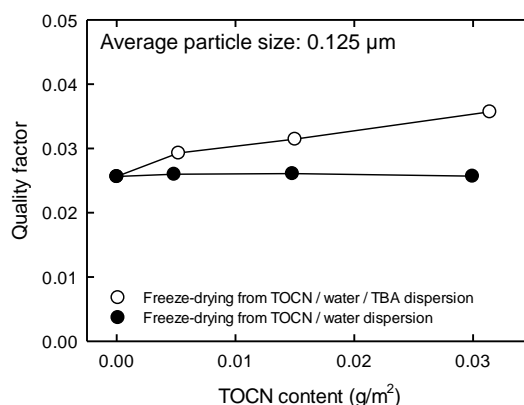


Fig. 4 Quality factor of TOCN-containing filters as a function of TOCN content.

第4章 熱乾燥によるTOCNの多孔質化ネットワーク化

凍結乾燥ではTOCNの多孔質化ネットワークが得られたが、産業レベルでの実用化を考慮すると、TOCN水分散液の熱乾燥といった、単純な方法が望まれる。本章では、常温や熱による乾燥でTOCNを多孔質ネットワーク化する方法について検討を行った。

微細孔を有する支持体にTOCN/ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DTAB)/水分散液

を少量付着させることで、特別な乾燥装置を使用しなくても容易にクモの巣状のTOCNネットワークを得ることができた (Fig. 5)。ネットワークは2次元状に支持体の孔内に広がり、その大きさが7 μm を超えても十分な強度を有していた。また、ネットワーク内の孔径は概ね10~100 nmであった (Fig. 6)。TOCNネットワークの形成過程を観察すると、まずTOCN分散液の湿潤薄膜が支持体の孔の中に形成され、その中の水分が蒸発することで分散していたTOCNがネットワーク状に残ることが分かった。1つのネットワーク自体は2次的ではあるが、様々な形状の孔を持つ支持体へ応用可能であり、不織布のようなランダムな3次元の孔を有する支持体を用いれば、TOCNネットワークを3次的に構築させることも可能と思われる。また、DTAB添加量には最適値があり、TOCN表面を疎水化させるだけではなく、湿潤薄膜の安定化にも貢献していると思われる。

本方法は、従来のように繊維ネットワークを濾過によって支持体上に作るのではなく、これまでにない新しいメカニズムで繊維ネットワークを形成させる方法といえる。様々な材料(支持体)に対して応用可能であること、かつ極めて単純な方法であることから、TOCNの産業利用を前進させる可能性を有する。

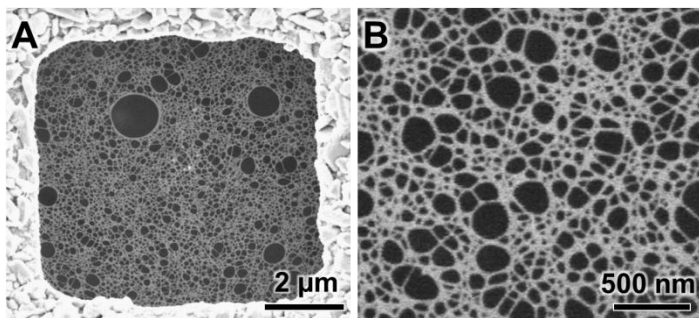


Fig. 5 SEM images of porous TOCN networks formed on a copper grid support. B: magnified image of A.

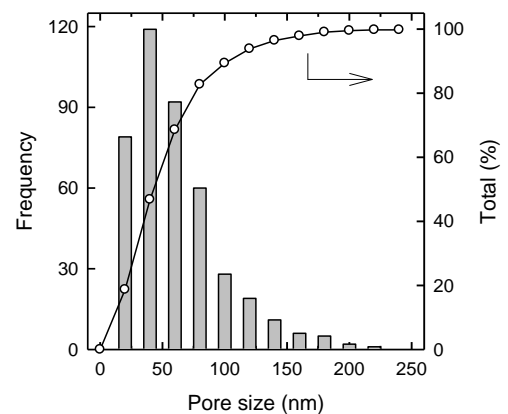


Fig. 6 Pore size distribution of the TOCN network.

第5章 微生物を用いたナノセルロース多孔質構造体の作製

木材(特に針葉樹材)の木口断面は、細胞がハニカム状に充填された多孔質の構造体であり、このような構造を模倣した材料を創り出すことができれば、高機能の多孔質材料となるばかりではなく、この構造体の持つ意味を理解する重要な手掛かりになると期待された。本章では、ナノセルロースのハニカム状多孔質構造体の創製を目的に、酢酸菌の産出するバクテリアセルロース(BC)の走行制御を行えるような、足場材料の創出を目指した。

ハニカムパターンフィルム調製においては、自己組織化を用いて得られたハニカムフィルムから鋳型を取り、転写法にてパターン化フィルムを作製した。また、鋳型を加工することにより様々な形状のハニカムパターン化フィルムが作製できた。高度に規則化したパターン化フィルムはこれまでセルロースからは調製されていなかったことから、このような形状のセルロースフィルムが作製可能であることは、新規用途開発といった観点からも有意義であると思われる。

得られたパターン化セルロースフィルム上で酢酸菌を培養し、*Gluconacetobacter. xylinus* ATCC 10245でもフィルムの凹部分を利用して菌体をハニカム状に分布させることができた。このことから、本章で得られたパターン化フィルムを足場として酢酸菌の走行方向制御が可能であることが示された。本成果を発展させた、木質構造を模倣したナノセルロースのハニカム状多孔質構造

体は、孔径が均一である機能性フィルタ、特殊な繊維質ハニカム構造を生かした細胞培養基材、さらには木質の形成におけるモデル基質としての役割を担うものと期待される

第6章 総括

本質的に凝集しやすいナノセルロースを多孔質体へと導く3つの方法と、1つの応用例を見出すことができた。

水とTBA混合液を分散媒とした凍結乾燥方法では、TOCNが均一分散した分散液から高いSSAを有するTOCNエアロゲルが得られた。TOCN/水/TBA分散液中でTOCNが均一分散していることは、多孔質の支持体と複合化させる際に有利であり、凍結乾燥後にも支持体中に均一分散したTOCNの多孔質ネットワークは、エアフィルタとして優れた性能を示した。また、支持体に対して極少量の付着でフィルタ性能を大きく向上させたことは、TOCNならではの極細の繊維径、高いアスペクト比、強靱なネットワークを生かした機能であり、エアフィルタへの応用を通じてナノセルロースが有する潜在能力が実証された。

熱乾燥方法は、従来の方法とは異なり、薄膜から繊維ネットワークを形成させる斬新かつ単純な方法であり、様々な材料（支持体）に対して応用可能であることから、TOCNの産業利用を前進させる成果である。

微生物を用いる方法からは、ナノセルロースのハニカム状多孔質構造体を得るための足場材料を効率的に作製した。ナノセルロースのハニカム状多孔質体は、単なる材料としてだけでなく、木質形成の神秘に迫る基質になり得ると期待される。

これらの成果は、ナノセルロースの実用化に向けて意義深いものであると確信する。また、ナノセルロースは多孔質化してもネットワーク形成能が高く、そのネットワークが強靱であることも示され、セルロースの潜在能力に改めて気づかされる結果であった。