

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻

平成 24 年度博士課程入学

氏名 清水 美智子

指導教員名 磯貝 明

論文題目 水系プロセスによるナノセルロース材料の 構造制御と機能発現に関する研究

【緒言】

セルロースは地球上で最も豊富に存在するバイオマスであり、石油依存型社会から環境調和型社会への転換の中でその有効利用が期待されている。最も身近で利用しやすい木材セルロースは、幅数 nm のセルロースマイクロフィブリルとして細胞壁中に存在している。このセルロースマイクロフィブリルは、高アスペクト比、高結晶弾性率、低線熱膨張率など優れた材料特性を有しているため、ナノセルロース材料としての利用が世界中で盛んに検討されている。TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)触媒酸化を経たセルロース(TOC)に水中で軽微な機械処理を加えると、幅約 3 nm に単離分散した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル(TOCN)が得られる。TOCN は、セルロースマイクロフィブリル表面の第一級水酸基がカルボキシル基に酸化された構造を有する。このカルボキシル基の電離に伴う浸透圧効果により、TOCN は水中で単離分散する。しかし、TOC の単離分散例はカルボキシル基の対イオンがナトリウムイオンの場合であり、その他のイオンに関する検討例は極めて少ない。例えば、プロトン型カルボキシル基を有する TOC から直接 TOCN を単離分散させることはできないため、プロトン型 TOCN を得るためには多段階工程が必要となる。

このように、TOCN 表面に存在するカルボキシル基とその対イオンは、TOCN 界面におけるマトリックスとの相互作用に重要な役割を果たしていると考えられる。そこで本研究ではナノセルロース材料

の更なる応用展開を目指し、ナノセルロース材料の課題とされてきた溶媒や高分子基材中における分散性、ナノセルロース構造体の脆性や耐湿性などを改善することを目的とした。そのため、カルボキシル基の対イオンが TOCN の単離分散性や、フィルムの材料物性に与える影響を明らかにした。シンプルかつ効率的なイオン交換法により、TOCN のカルボキシル基の対イオンを有機イオンや各種金属イオンに交換した。さらに、対イオンを交換した TOC の単離分散性や、TOCN フィルムの材料特性について明らかにした。

【結果と考察】

アンモニウム型 TOCN の調製と特性解析

ナトリウム型カルボキシル基を有する TOC 水懸濁液に希塩酸を添加することで、プロトン型 TOC を調製した。このプロトン型 TOC の水懸濁液にアンモニア水を添加し、中和反応により対イオン交換を行った。得られたアンモニウム型 TOC の対イオン交換率は、窒素含量と FTIR から求めた。得られた TOC に対して水中で解繊処理を加え、分散性を評価した。有機溶媒へと溶媒置換を行った TOC に対しても同様の解繊処理を施し、有機溶媒中における分散性を検討した。アンモニア水を添加した TOC 水懸濁液の pH を調整することで、全ての対イオンがアンモニウムイオンに交換された TOC を調製できた(図 1)。アンモニウム型 TOC の調製や分析前処理過程において、アンモニウムイオンがアンモニアガスとして揮発することが推察された。また、アンモニア型 TOC は水中と DMSO 中で TOCN として単離分散した。アンモニウム型 TOCN フィルムの熱処理により、フィルムの引張機械特性や透明性が変化することが判明した。

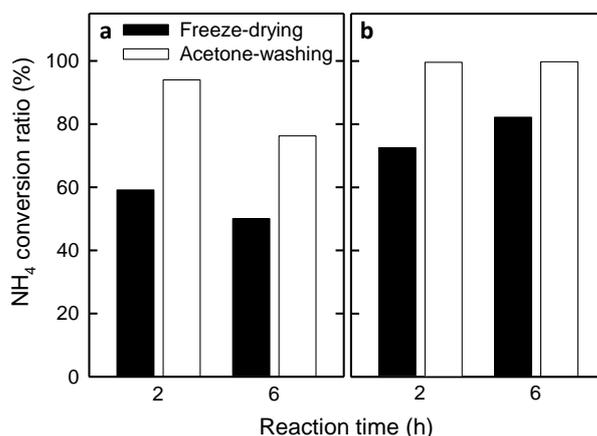


図 1. アンモニウム型 TOC 懸濁液の pH((a) 8.5 (b) 9.0)と乾燥方法による対イオン交換率の変化

4 級アンモニウム型 TOCN の調製と溶媒分散性

プロトン型 TOC 水懸濁液に、カルボキシル基量と等モル量の各種 4 級アンモニウム(図 2)ヒドロキシド水溶液を添加した。その結果、全ての対イオンが各 4 級アンモニウムイオンへと交換された TOC を調製することができた。また各 TOC 水懸濁液に解繊処理を施したところ、対照とした H 型 TOC は分散できずに白濁した(図 3)。一方、本研究で検討した 4 種の 4 級アンモニウム型 TOC からは、明瞭な複屈折性が確認できる透明な TOCN 水分散液が得られた。得られた TOCN の幅は約 2.6 nm となり、均一な幅を有するナノフィブリルであることを確認した。

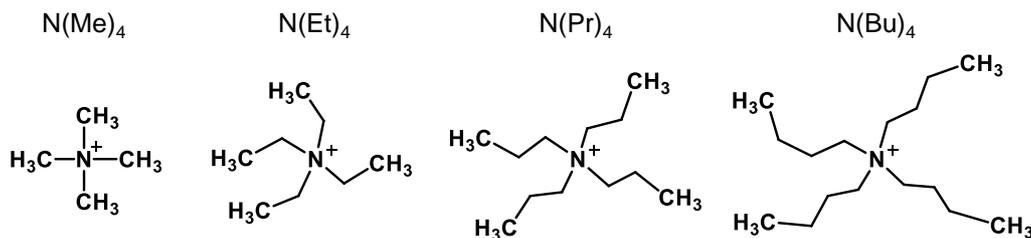


図 2. 本研究で用いた 4 級アンモニウムイオン

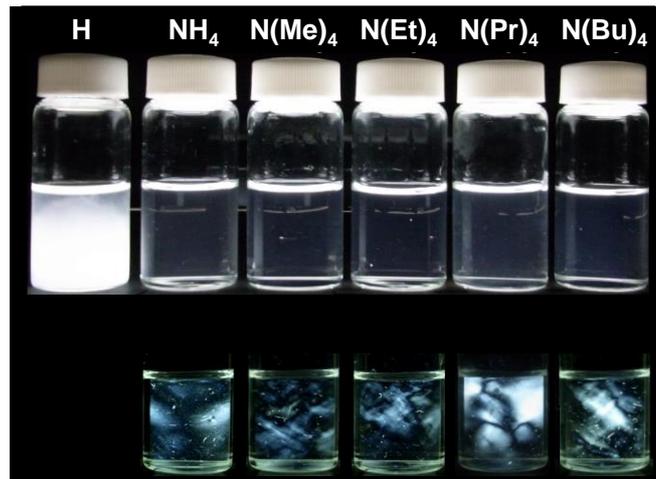


図 3. 異なる対イオン(H、NH₄、N(Me)₄、N(Et)₄、N(Pr)₄、N(Bu)₄)を有する TOCN の水分散液
 上段:透過光 下段:直交偏光板間

さらに、4 級アンモニウム型 TOC は DMF やメタノール中などでもナノフィブリル単位で単離分散し、最もアルキル鎖の長い N(Bu)₄ 型 TOC はアセトンや iPA 中でも TOCN として単離分散することが判明した。かさ高い構造を有する 4 級アンモニウムイオンは、水中だけでなく有機溶媒中においても解離しやすい性質を有する。そのため TOCN 表面のカルボキシル基が電離し、その浸透圧効果によって 4 級アンモニウム型 TOCN が多様な溶媒に分散したと考えられる。また 4 級アンモニウム型 TOC は乾燥処理に供した後も、解繊処理により TOCN 水分散液を調製することができた。

4 級アンモニウム型 TOCN フィルムの材料特性

4 級アンモニウム型 TOCN 水分散液から、キャスト乾燥法により自立フィルムを作製した。得られたフィルムは高い透明性を有しており、フィルム表面は非常に平滑だった(図 4)。4 級アンモニウムイオンの炭素数の増加に伴い作製したフィルムの密度は減少し、フィルム中に含まれる TOCN の相対重量も減少した。このことから、かさ高い対イオンへの交換により、乾燥時にフィルム内で構築される TOCN の充填構造に違いが生じることが示された。

得られた TOCN フィルムに対して引張試験を行った。4 級アンモニウムイオンの炭素数増加に対応して、フィルムの弾性率や破断強度は低下した(図 5)。一方で N(Me)₄、N(Et)₄ 型フィルムは、高い引張破断歪みと破壊仕事を有していた。これはアルキル鎖を有する対イオンを導入したことにより、TOCN 間の結合が変化したためだと推察される。対イオン交換前と比較して、アルキル鎖による弱いフィブリル間相互作用が形成されたため、フィブリルの滑りや再配向が起こり、延性を示すようになったと考えられる。

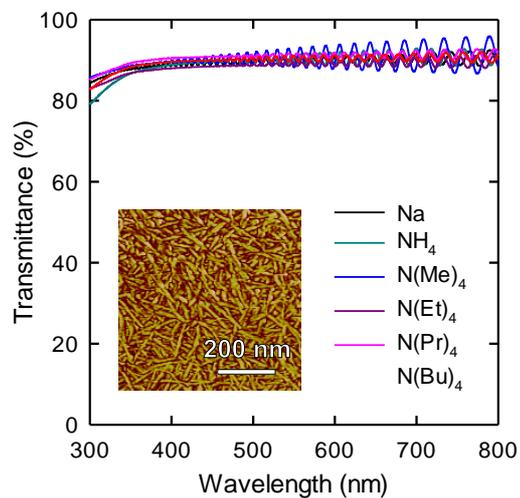


図 4. TOCN フィルムの光透過性と AFM 像

各 TOCN フィルムの水滴接触角を測定したところ、N(Bu)₄ 型フィルムは 100°という値を示した。従って、水系プロセスのみにより作製したフィルムが疎水性を有することが明らかとなった。TOCN 表面にはカルボキシル基が高密度に導入されており、この対イオンが疎水性アルキル鎖を有する4級アンモニウムイオンに完全に交換されたことで、フィルム表面が疎水化されたと考えられる。また、4級アンモニウム型 TOCN フィルムの酸素透過性は、4級アンモニウムイオンのアルキル鎖長に対応して増加した。さらに、調製した TOCN フィルムの酸素透過性は、PALS により測定したフィルム孔径とヤング率と良い相関関係を示すことが明らかとなった。

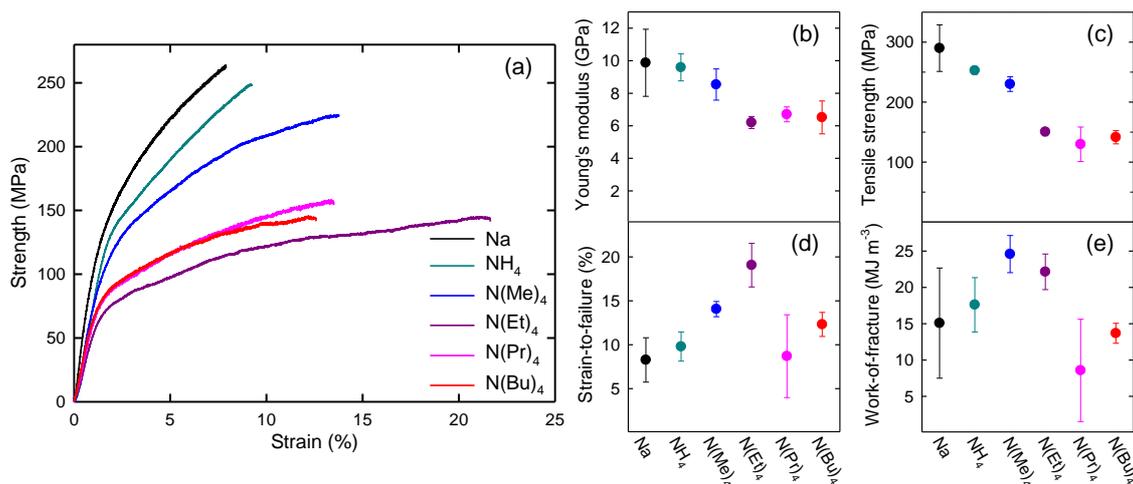


図 5. 異なる対イオン(Na, NH₄, N(Me)₄, N(Et)₄, N(Pr)₄, N(Bu)₄)を有する TOCN フィルムの引張機械特性 (a)応力-歪み曲線、(b)ヤング率、(c)引張破断強度、(d)破断歪み、(e)破壊仕事

多価金属型 TOCN フィルムの材料特性

Na 型 TOCN フィルムを、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺の多価金属塩化物水溶液に浸漬することで、カルボキシル基対イオンのイオン交換を行った。その結果、多価金属イオンをカルボキシル基の対イオンに有する、多価金属型 TOCN フィルムを作製することができた。得られたフィルムを水中に浸漬したところ、Na 型 TOCN フィルムは膨潤した。その一方で、いずれの多価金属型 TOCN フィルムもフィルム形状を保つことができた。多価金属型 TOCN フィルムの引張試験を行ったところ、全てのフィルムが堅くて脆い性質を示した。さらに3価の対イオンを有する TOCN フィルムは、優れた湿潤強度を有することが判明した。また、これら多価金属型 TOCN フィルムの高湿度下における酸素透過性は金属種によって異なり、特に TOCN-Ca と TOCN-Al フィルムは高湿度下でも優れた酸素バリア性を示した。これらの結果から、多価金属イオンを導入することにより、湿潤条件下でも強固な TOCN 間の結合を形成し、機械強度や酸素バリア性において耐湿性のある TOCN フィルムを作製できたといえる。

【総括】

対イオン交換という水系におけるシンプルかつ効率的な手法により、様々なカルボキシル基の対イオンを有する TOCN を調製した。本研究の結果より、カルボキシル基の対イオンを交換することで、ナノセルロース材料の課題である溶媒分散性や耐湿性を制御できる可能性を見出した。