

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻
平成21年度博士課程 進学
氏 名 福住 早花
指導教員名 磯貝 明

論文題目 Studies on structures and properties of TEMPO-oxidized cellulose
nanofibril films

(TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルフィルムの構造と特性に関する研究)

直径 100 nm 以下の繊維はナノファイバーと呼ばれ、ナノテクノロジーの分野で幅広く研究されている。ナノファイバーは、光の波長よりも小さい直径、高い比表面積、異方性を有しているため、従来の材料とはしばしば異なる材料特性を示すことが知られている。セルロースマイクロフィブリルおよびマイクロフィブリルの束は自然界に存在するナノファイバーであり、環境調和型の機能材料として近年では精力的に研究が進められている。

中でも、天然セルロースを水中で TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 触媒酸化し、軽微な機械処理を施すことで調製される TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) は幅数 nm の高結晶性ナノファイバーであり、生物生産性、低環境負荷な製造プロセスといった利点も兼ね備えていることから、様々な分野での応用が期待されている。

本研究の目的は TOCN 材料の基礎的知見を得るために TOCN 水分散液からフィルムを調製し、その構造と特性を解析することである。また、TOCN フィルムの表面親水性、耐湿性、耐熱性を改善するため TOCN の表面改質や既存材料との複

合化等の手法を用いて検討した。

TOCN フィルムの調製と構造解析

漂白クラフトパルプに TEMPO 触媒酸化および軽微な機械処理を施し、TOCN 水分散液を調製した。この TOCN は幅 3–4 nm、長さ 200 nm 以上を有しており、この長さは機械処理条件を変化させることで制御可能である。そして TOCN の表面にはナトリウム塩型のカルボキシル基がグルコース 2 残基に約 1 個の割合で存在している。

0.1%TOCN 水分散液をキャストまたはフィルターでろ過し、40 °C で乾燥させることにより TOCN 自立フィルムを作製した (図 1 写真)。また親水化処理を施した PET (polyethylene terephthalate) や PLA (polylactic acid) 等の市販フィルムに TOCN 水分散液を塗布し、室温で乾燥させることで TOCN コートフィルムを作製した。本研究では TOCN コートフィルムをガス透過試験に用いた。

TOCN 自立フィルムは、フィルムの厚さ方向にナノフィブリルが密に積層している一方、フィルム表面ではナノフィブリルがランダムに配向した構造であった (図 2)。結晶構造はセルロース I 型を保持していた。TOCN 自立フィルムの密度は 1.40–1.45 g cm⁻³ であり、セロファン等の高分子フィルムに似た高密度の値を示した。陽電子消滅法により、真空下での TOCN 自立フィルムの空隙サイズと分布を測定したところ、直径約 0.47 nm の微小な空隙がフィルム表面から内部にわたって均一な分布で存在することが明らかになった。またフィルムの厚さ方向に貫通する空隙の存在は認められなかった。この空隙サイズはナノフィブリル間の空隙を示している。そして、この値はあらゆる高分子の空隙サイズと比較しても極めて小さい値であり、酸素バリア膜として知られるポリビニルアルコール (PVA) と同程度であった。

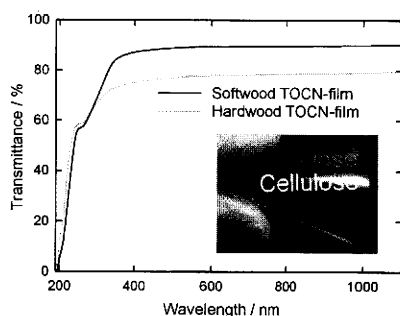


図 1 針葉樹、広葉樹クラフトパルプ由来の TOCN フィルムの光透過率 (写真は針葉樹由来の TOCN フィルム)

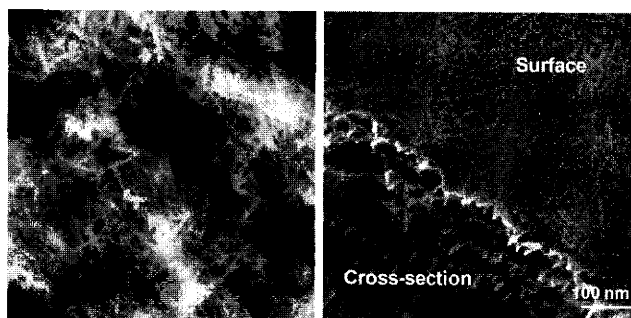


図 2 針葉樹由来の TOCN フィルムの原子間力顕微鏡像 (左)、および走査型電子顕微鏡像 (右)

TOCN フィルムの特性解析および表面改質や複合化による特性変化

TOCN フィルム (TOCN-COONa) は、①高い透明性、②200 °C 程度の熱安定性、③熱寸法安定性、④柔軟で高強度、⑤酸素バリア性、⑥水蒸気高透過性、⑦表面親水性を示した。以下に TOCN の特性、また表面改質や複合化をした場合の特性変化について詳細に述べる。

- ① TOCN 自立フィルムは高い透明度を有しており、TOCN を PET や PLA に塗布したコートフィルムも同様であった。しかし TOCN 自立フィルムの光透過率は、樹種間で 10% 程度の差が認められる (図 1)。この差は TOCN 水分散液中のナノフィブリルの分散性の違いによると考えられる。
- ② TOCN フィルムの熱分解温度は元のセルロースに比べ約 100 °C 低下した。この現象は、機械処理前の TEMPO 酸化パルプ (TOC) や、酸型の TOC (TOC-COOH) でも同様であり、TOCN 表面のカルボキシル基により熱分解が促進されていることが示された。そこでトリメチルシリルジメチルアミンを用いてカルボキシル基をメチルエステル化したところ、熱分解温度が約 50 °C 向上し、TOCN の表面化学改質により熱安定性が向上することが明らかになった (図 3)。また、TOCN の表面カルボキシル基の対イオンをカルシウム等の 2 価のイオンに交換することで、熱安定性がある程度向上することも示された。
- ③ TOCN フィルムの熱膨張率は 2.7 ppm K^{-1} であり、ガラス (9 ppm K^{-1}) よりも低い。これは TOCN の高結晶性とナノフィブリル同士の強固なネットワーク構造によるものと考えられる。
- ④ TOCN フィルムの引張特性は、高分子フィルムと同様に密度に影響される。密度が同程度のフィルムでは、ナノフィブリルの分散性、重合度、平均長さ、長さ分布などが影響し、これらの違いによって引張弾性率、引張強度、破断伸びに差を生むことが確認された。更に、TOCN を PVA に 2 : 8 の重量比で混合し、製膜したコンポジットフィルムでは、TOCN による繊維補強効果が認められた。
- ⑤ あらゆるセルロース系フィルムの酸素透過量を比較したところ、木材由来の TOCN-COONa が最も低い値を示した (図 4)。これは、フィルムの空隙直径が 0.47 nm と、酸素分子の速度論的直径 0.346 nm よりもわずかに大きいだけであることに加え、フィルムの厚さ方向にナノフィブリルが密に積層しており、酸素分子の拡散を遅らせる構造を有しているためと考えられる。一方、

湿度 50%以上では TOCN-COONa フィルムの酸素バリア性は著しく低下することが示された (図 4)。

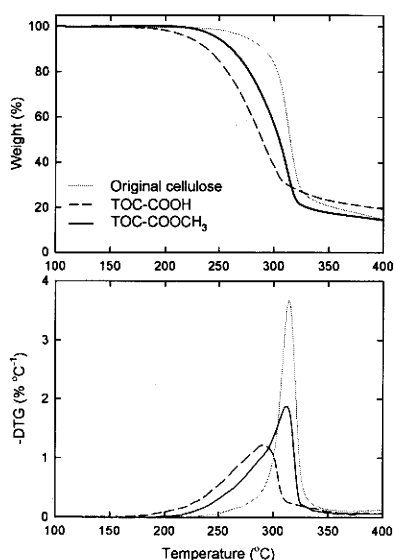


図 3 元のセルロース、TEMPO 酸化セルロース (TOC)、メチルエステル化 TOC の熱重量曲線 (上) および対応する微分曲線 (下)

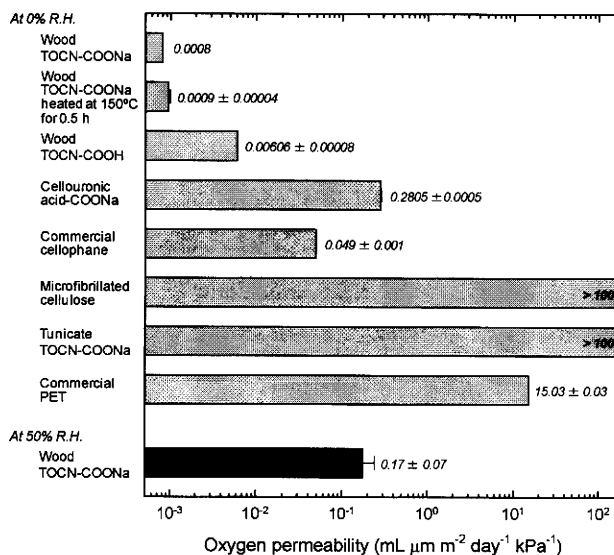


図 4 湿度 0%における各種セルロース系フィルム、市販 PET フィルム、および湿度 50%における木材由来 TOCN フィルム等の酸素透過係数

- ⑥ TOCN 自立フィルムの水蒸気透過量は、セロファンに比べ高い値を示した。これは、TOCN 表面のナトリウム塩型カルボキシル基が親水性を高めているからと考えられる。また TOCN コートフィルムの水蒸気透過量は、基材のフィルムと同程度であった。従って、TOCN をコーティングにより疎水性の他材料と複合化することで、耐湿性を付与できることが確認された。
- ⑦ TOCN フィルムの水の初期接触角は 55° と、セロファンの値と同様であり、時間経過に従って液滴がフィルム内部に浸透した。紙の撥水剤として用いられるアルキルケテンダイマー (AKD) の分散液に TOCN フィルムを浸漬し、再乾燥させた複合フィルムは、初期接触角約 100° を示し、測定時間 10 秒間にわたって液滴の浸透は見られなかった。また、同様の傾向は TOCN 水分散液に対して AKD をセルロース重量比 0.5% 加え、フィルム化した場合でも確認された。