

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21780163

研究課題名 (和文) セルロースナノフィブリルの水分散体を出発とする機能的な階層構造の形成

研究課題名 (英文) Formation of functional hierarchical structures from aqueous dispersions of cellulose nanofibrils

研究代表者

齋藤 継之 (SAITO TSUGUYUKI)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・助教

研究者番号：90533993

研究成果の概要 (和文)：

TEMPO触媒酸化を経て水中分散したセルロースナノフィブリルはネマチック液晶状に自己配列する。本研究では、水中で自己配列したナノフィブリルの集積プロセスを制御し、ハイドロゲル、エアロゲル、フィルム等のバルク材料を構築した。これらのバルク材料は、ナノフィブリルが自己配列した秩序構造を有しており、極めて優れた材料特性を発現した。

研究成果の概要 (英文)：

We have so far dispersed cellulose nanofibrils into water by using a surface carboxylation method of the nanofibrils, namely the TEMPO-mediated oxidation; the dispersed nanofibrils spontaneously align into a nematic-like order. In the present study, we have constructed a wide range of bulk materials, such as hydrogels, aerogels, and films, by controlling the integration mode of the self-aligned cellulose nanofibrils. These bulk materials consisted of aligned cellulose nanofibrils and exhibited outstanding properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：セルロース

1. 研究開始当初の背景

近年材料分野では、精緻な階層構造により優れた機能を示す生物体の形成に倣い、人工的にそれを超えることを目的としたスーパーバイオミメティックスと称されるアプローチが注目されている。これは、ナノオーダーの構造制御から出発し、それをマクロ構造の基本単位として階層的に組み上げる技術を軸としている。

これまでに我々は、TEMPO等のニトロキシラジカルを触媒とするアルコール類の酸化法を用いて、植物セルロースを構成する幅約4 nmの結晶性ナノフィブリルを水中に分散させることに成功している(図1)。この

技術により、生物体が形成した精緻な階層構造を一度ナノオーダーの基本単位まで解体し、それを再度組み上げる展開が可能となった。つまり、このフィブリルの水分散体は、上記のバイオミメティックアプローチに、新しい展開をもたらす基盤材料といえる。

2. 研究の目的

自然界には、機械的または動的な特性を示す多種多様な生体構造が見られる。その多くはフィブリル状のナノ構造体を骨格単位としている。さらに、それらのフィブリルが階層的に組み上がる中で様々な素材と複合化することにより、生体として優れた特性を発

現している。

そこで本研究は、フィブリルを骨格とする種々の生体構造に倣い、植物セルロースのTEMPO触媒酸化で得られるナノフィブリルの水分散体から、機能的な階層構造を形成することを目的とした。

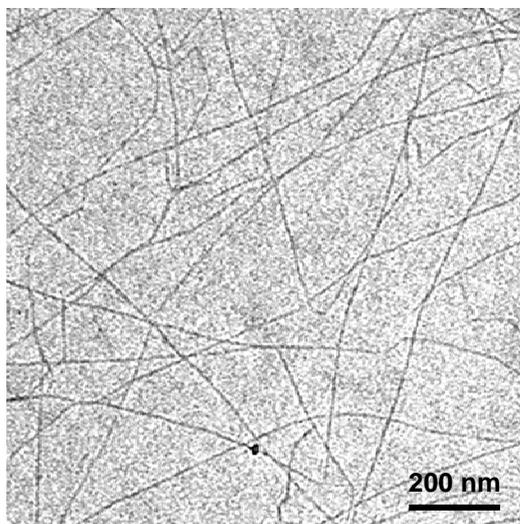


図1 水中分散したセルロースナノフィブリルの電子顕微鏡像

3. 研究の方法

植物の細胞壁や甲殻類の外骨格の一部では、フィブリルが一軸に配向して螺旋状に積層している。これに倣って本研究では、フィブリルが一軸配向したドメインを積層させることを検討した。

一般的に高アスペクト比の棒状ナノ粒子は、弾性率やサイズに依存して、溶媒中でポリドメインを有するネマチック（一軸配向）液晶相を示し、極めて濃厚な状態でコレステリック（螺旋状積層）液晶相を示すことが知られている。このことは、セルロースナノフィブリルの水分散液にも当てはまる。そこで、ナノフィブリル分散液の濃度やpH、溶媒蒸発等を制御し、配列秩序（液晶相）の固定化を試みた。

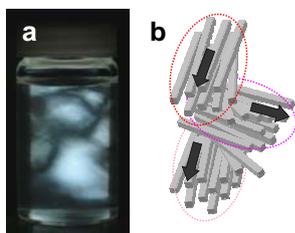


図2 分散異方性を示す0.1%ナノフィブリル分散液の複屈折像(a)、分散ナノフィブリルのネマチック液晶状配列(b)

4. 研究成果

水中分散したナノフィブリルは高アスペ

クト比を有するため、ネマチック液晶状に自己配列し、固形分率わずか0.1%で明瞭な複屈折性を示す(図2)。自己配列したナノフィブリルの表面には高密度のカルボキシル基が存在し、その電離によりフィブリル間に斥力(静電反発及び浸透圧)が働いて分散安定化している。このカルボキシル基のpKaが約4であるため、静置した分散液のpHを3以下まで低下させると、分散液はフィブリルの配列秩序を固定化した物理ハイドロゲルへと転移する(pHを中性に戻してもゲルのまま)(図3a,b)。ハイドロゲルは透明であり、固形分率わずか0.1%(水99.9%)で自立する(図3c)。固形分率が0.4%になるとゲルを摘み上げて振ることもできる(図3d)。この0.4%ゲルの平衡弾性率は10 kPaにも達しており、既報のあらゆるハイドロゲルよりも高い数値を記録した(同濃度の比較)。

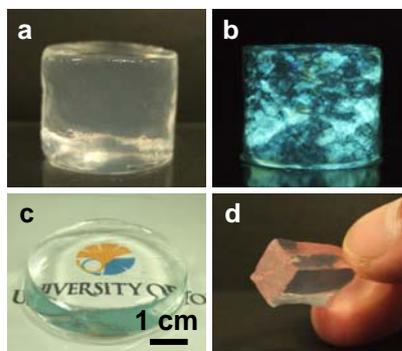


図3 ミクロフィブリル配列を固定化した自立性ハイドロゲルの外観(a)と複屈折像(b)、0.1%ゲル(c)、0.4%ゲル(d)

さらに、この堅いハイドロゲルは超臨界点乾燥等のプロセスを経ればエアロゲルとなる(図4)。このエアロゲルの断面を電子顕微鏡で観察したところ、1軸に配列したフィブリルが部分的に結束して網目を形成しており、空隙は細密で異方性を有していた。この配向ドメインの多くは100 μm以上の大きなサイズを有しており、ドメイン間で配向軸が異なっていた。つまり、このエアロゲルはナノフィブリルの自己配列構造を有していた。このような秩序構造を有するエアロゲルはこれまでに報告されていない。

また、水分散液を静置乾燥させるとフィルムが形成される(図5)。このフィルムは、光学透明性(>90%)、高機械強度(引張強度200~300 MPa)、低熱膨張率(2.7 ppm/K)、高酸素バリア性(0.002 mL・μm/m²・day・kPa)等の優れた材料物性を有する。特に酸素バリア性は、既存の合成高分子フィルムの性能を大きく上回っており、酸化防止膜として広範な利用(食品包装・液晶ディスプレイ保護膜等)が期待できる。フィルムの断面を電子顕

顕微鏡で観察したところ、マイクロフィブリルの1軸配向ドメインが配向軸を変えて積層した合板状の構造が確認された(図5)。つまり、分散液中のマイクロフィブリル配列(図2参照)が濃縮された充填構造を有しており、上記物性の発現に深く関与していると考えられる。

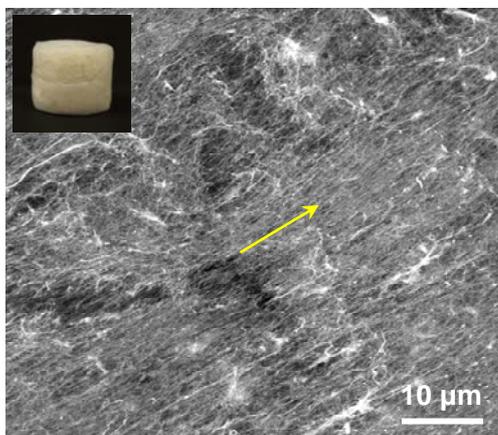


図4 エアロゲルの外観と断面の電子顕微鏡像

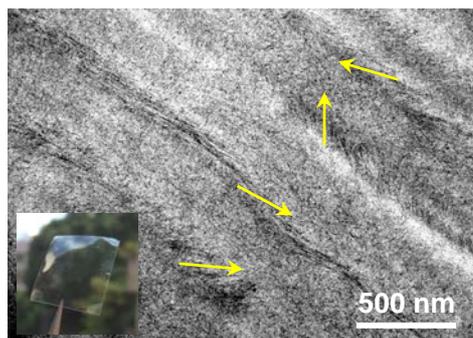


図5 フィルムの外観と断面の電子顕微鏡像

本研究では、水中で自己配列したセルロースナノフィブリルの集積プロセスを制御し、水ゲル、エアロゲル、フィルム等の多様なバルク材料を構築した。これらのバルク材料は、ナノフィブリルが自己配列した秩序構造を有しており、極めて優れた材料特性を発現した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 28 件)

- ① Okita, Y.; Fujisawa, S.; Saito, T.; Isogai, A. “TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils Dispersed in Organic Solvents” *Biomacromolecules* **2011**, 12, 518–522. (査読有)
- ② Saito, T.; Hirota, M.; Tamura, N.; Isogai, A.

“Oxidation of Bleached Wood Pulp by TEMPO/NaClO/NaClO₂ System: Effect of the Oxidation Conditions on Carboxylate Content and Degree of Polymerization” *J. Wood Science* **2010**, 56, 227–232. (査読有)

- ③ 齋藤継之 “バイオ系ナノファイバー：TEMPO 触媒酸化による天然セルロースのシングルナノファイバー化と材料物性の発現” *Nanofiber* **2010**, 1, 35–38. (査読無)
- ④ Okita, Y.; Saito, T.; Isogai, A. “Entire Surface Oxidation of Various Cellulose Microfibrils by TEMPO-Mediated Oxidation” *Biomacromolecules* **2010**, 11, 1696–1700. (査読有)
- ⑤ Saito, T.; Hirota, M.; Tamura, N.; Fukuzumi, H.; Kimura, S.; Heux, L.; Isogai, A. “Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions” *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1992–1996. (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

- ① Saito, T.; Uematsu, T.; Kimura, S.; Enomae, T.; Isogai, A. “Self-aligned materials of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils and pulp fibers” *241th American Chemical Society National Meeting, CELL Division No.127, Anaheim, California, USA, 2011.3.28.*
- ② 齋藤継之; 木村聡; 江前敏晴; 磯貝明 “水中分散した TEMPO 酸化マイクロフィブリル及びパルプ繊維の自己配列構造” 第 77 回紙パルプ研究発表会, 14, 東京都, タワーホール船堀, 2010.6.17. (最優秀発表賞受賞)
- ③ 齋藤継之; 木村聡; 江前敏晴; 磯貝明 “自己配列した TEMPO 酸化マイクロフィブリル及びパルプ繊維の自立構造体” セルロース学会第 17 回年次大会, P29, 香川県, 徳島文理大学, 2010.7.15.
- ④ 齋藤継之 “TEMPO 触媒酸化セルロースの構造解析とナノ材料への展開” 日本農学アカデミー 第 11 回シンポジウム, 東京都, 東京大学農学部 3 号館, 2009.11.7

[図書] (計 2 件)

- ① 磯貝明; 齋藤継之 “セルロースシングルナノファイバー” 機能性繊維の最新技術 2009, 第 3 章, 111–118.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：セルロースナノファイバー分散液の製造方法、セルロースナノファイバー分散液、セルロースナノファイバー成形体、及びセル

ロースナノファイバー複合体
発明者：磯貝明；齋藤継之；藤澤秀次
権利者：東京大学
種類：特許権
番号：特願 2010-159853
出願年月日：2010 年 7 月 14 日
国内外の別：国内

名称：物理ゲルの製造方法および物理ゲル
発明者：磯貝明；齋藤継之
権利者：東京大学
種類：特許権
番号：特願 2010-137566
出願年月日：2010 年 6 月 16 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤継之 (SAITO TSUGUYUKI)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・助教

研究者番号：**90533993**

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし