

令和 3 年 4 月 21 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14502

研究課題名(和文) バイオナノファイバー複合化水処理膜創製のための基盤技術の確立

研究課題名(英文) Cellulose acetate membranes with TEMPOoxidized cellulose nanofibrils containing alkyl ammonium carboxylates

研究代表者

清水 美智子 (Shimizu, Michiko)

京都工芸繊維大学・繊維学系・准教授

研究者番号：30759965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酢酸セルロース基材に表面改質を行ったセルロースナノファイバーを複合化させ、透水性と強度を両立した新規水処理膜の作製を目的とした。作製した混合膜の限外ろ過膜としての透水性能や分離性能については大きな機能低下はなく、機械特性については向上した。セルロースナノファイバーの表面を4級アンモニウムイオンで修飾することで酢酸セルロースとの親和性が増加し、空孔サイズの増加が限外ろ過膜の性能維持までに抑えられたこと、さらに空孔密度が減少することで膜性能と機械強度の両立が達成できたと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

21世紀は水の世紀とも呼ばれるほど安全な水を確保することの需要は高まっている。本研究では浄水器や下水処理場などで使用されている限外ろ過膜を対象に、高機能性を有する新たな水処理膜の開発を目指した。その結果、フィルター性能は保持したまま強度が増加した水処理膜を作製することができた。強度の増加により水処理膜を長期使用できれば、使い捨てである製品の環境負荷を下げるのが可能となる。また本研究に用いたセルロースナノファイバーは環境に配慮したバイオマス素材であり、環境調和型社会の構築にも貢献できる結果といえる。

研究成果の概要(英文)：In this study, CA membranes were blended with carboxylated cellulose nanofibrils (T-CNFs) containing

quaternary alkyl ammonium (QA) carboxylates to improve their water flux. Positron annihilation lifetime spectroscopy. This indicated that the CA membranes had larger and fewer pores when using the T-CNFs containing QAs with longer alkyl chains. The membranes have a potentiality to be used as ultrafiltration membranes. The tensile strength, strain to failure, and work of fracture of the CA membranes increased when blended with T-CNFs. Force measurements using the AFM colloidal probe technique showed that the structural differences observed among the blended membranes may be due to the affinity between CA and T-CNF containing QAs with different alkyl chain lengths.

研究分野：材料化学

キーワード：セルロースナノファイバー 限外ろ過膜 表面改質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人口増加や経済成長に伴う水不足は、世界的な問題である。分離膜を利用した純水製造技術は、省エネルギーで純水が得られることから、今後主要な水処理技術となると予想される。これらの水処理膜は性能が低下すると交換される消耗品であるため、バイオマス由来の酢酸セルロース (CA) を用いた膜は、環境調和性のある素材で省エネルギーな水処理が可能という利点を有する。しかし、一般的なポリアミド系高分子膜に比べて透水性能に劣る CA 膜に関する研究は、現在ほぼ行われていない。また、水処理膜を長期間使用するためには微生物による膜詰まりを防ぐ必要があり、通常塩素を使用した消毒が行われる。ポリアミド系高分子膜は塩素により膜が破壊されるが、より塩素耐性が高い CA 膜は、特に微生物発生の頻度が高い中東などで需要が増大している。

一方高結晶性のセルロースナノファイバー (CNF) は、木材などのバイオマス由来のナノ補強材として利用が期待されている。高強度や高アスペクト比、高比表面積を有する CNF は、高分子基材に対する補強効果が極めて高く、少量で十分な効果を与えることが可能である。CNF を用いて CA 膜を補強した場合、薄膜化による透水性能の向上が見込める一方で、CNF が凝集すると CA 膜の欠陥となり膜性能が低下する。従って、CA と親和性が高くナノサイズレベルで分散する CNF を用いる必要がある。

現在、複合材料に用いる高分子基材と CNF との親和性の評価には、SP 値や複合材料の機械特性の評価などの間接的な手法が主として用いられている。また、X 線 CT スキャンなどを用いた CNF の凝集の可視化により成分間の親和性が評価されているが、分解能以下 (数十 nm) には対応できない。つまり、複合材料作製に重要な CNF と基材との親和性、すなわち成分間の相互作用を直接的に評価する手法が求められているといえる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、バイオナノファイバー複合化水処理膜の創製を目指した基盤技術の確立である。まず CNF を CA の補強材として混合し、CA 膜中で CNF が良好に分散した膜を作製し、CA 膜の膜性能と構造特性、機械特性との関係を解明する。

3. 研究の方法

用いる CNF は、表面が疎水化された木材由来のカルボキシ化 CNF とする。この CNF は幅が約 3 nm というナノサイズレベルで分散し、比表面積が大きいため効率的な補強効果が期待できる。さらにカルボキシ基の対イオン交換により疎水化が可能となるため、CNF と CA の親和性が向上し、CA 基材中での良好な分散性が期待できる。CNF の補強効果が最大限に発揮され CA 膜の強度が増加すれば、薄膜化が可能となり透水性能が向上する。また、複合材料作製に必要な基盤技術として、基材となる CA と CNF の親和性の評価に、コロイドプローブ原子間力顕微鏡 (AFM) 測定を利用しその他の物性との関連性について検討を行った。

4. 研究成果

まず CA との親和性を向上させるため、疎水的なアルキル鎖を有する 4 級アンモニウムイオンを用いて表面改質を行った CNF を作製した。有機溶媒中で分散した CNF 分散液を調製し、CA 溶液と混合した。CNF と CA の混合溶液から、キャスト浸漬法により複合平膜を作製した。得られた複合平膜は、桌上クロスフロー型平膜評価装置を用いて透水性能と分離性能について評価した。様々な塩やタンパク質粒子を用いて透水試験を行った結果、作製した混合膜の限外ろ過膜としての透水性能や分離性能については大きな違いはみられないことが判明した。走査型電子顕微鏡を用いて複合平膜の断面を観察した結果、ナノファイバーの凝集は観察されなかった。また、平膜断面の多孔質構造においても、ナノファイバー添加による大きな影響は見られなかった。得られた平膜に対して引張試験を行ったところ、機械特性については引張弾性率、引張強度、破壊仕事の項目において向上が認められた。このように、ナノファイバーが凝集せず CA 中で均一に分散することから、膜性能を維持したまま強度の向上が見込めることが明らかとなった。

次に、成分間の接着力を原子間力レベルで測定可能なコロイドプローブ AFM 法を用いて検討を進めた。第一段階として、疎水的なアルキル鎖を有する 4 級アンモニウムイオンを用いて表面改質を行った CNF の薄膜フィルムを作製した。AFM カンチレバーにシリカ粒子とポリスチレン粒子を接着させ、この CNF フィルムに接近させた。カンチレバーの接近・離脱時における両成分間の接着力を測定することで、CNF の表面改質法による違いを評価した。その結果、異なる表面構造を有する CNF からなる薄膜フィルムは、粒子との間で異なる接着力を発現することが明らかとなった。そこで CNF と CA 間の親和性について明らかにするため、異なる長さのアルキル鎖を有する 4 級アンモニウムイオンを用いて CNF の表面改質を行い、薄膜フィルムを作製した。CA で被覆したシリカマイクロ粒子をカンチレバーに接着し、CNF フィルムに接近させ、CNF の表面改質法による CA との接着力の違いを評価した。その結果、CNF の異なる表面構造により、CNF と

CA 間の接着力は変化することが示された。また CNF の表面構造の違いによりファイバー間の相互作用が異なることで、フィルム特性が制御できることが明らかになった。さらに、陽電子消滅法によって測定した膜内部の空孔構造は、CNF の表面改質法によって異なることが示された。

続いて作製した複合膜の機械特性や膜特性について検討を行った。一般的に高分子基材に CNF を複合化させた場合、ヤング率や強度は増加するが破断ひずみは低下する。一方で、CNF の表面改質を行うことで、基材との応力伝達が向上し破断ひずみが増加する例が報告されている。本研究においても、CNF の表面改質にテトラブチルアンモニウムイオンを用いることで CA との間での応力伝達が効率的に働き、複合膜の機械特性が向上したものと考えられる。また、陽電子消滅法による膜構造解析の結果と合わせ、CNF の添加により膜内の空孔密度が減少したことも機械特性の向上に繋がったと考えられる。親水性のポリマーを CA 膜に添加した場合、膜孔径と空孔密度の両方が増加し膜強度も低下することが先行研究で示されている。従って、CNF の表面を 4 級アンモニウムイオンで修飾することで CA との親和性が増加し、空孔サイズの増加が限外濾過膜の性能維持までに抑えられたこと、さらに空孔密度が減少することで膜性能と機械強度の両立が達成できたと考えられる。従って、表面改質に用いる 4 級アンモニウムイオンの種類によって CA との親和性が異なることで、作製した複合膜の透水性能や分離性能といった膜性能、構造特性、機械特性が異なる可能性が示唆された。以上より、CNF の表面改質により、得られる複合膜の特性を制御できる可能性が見出された。これらの研究結果をまとめ国際学会で発表を行い、さらに論文を国際学術誌に投稿し掲載が決定した。

また水処理膜の実利用を考慮する際に、膜表面でのバイオフィーム発生による機能低下が深刻な問題となる。そこで、本研究で作製した水処理膜に抗菌性が付与できる可能性を探索するため、様々なイオンを有する CNF 単体のフィルムについて検討した。その結果、一部の有機・無機イオンを用いることで CNF 膜は抗菌性を発現することが明らかとなった。また、抗菌性発現のためのイオン量を測定した結果、水処理膜に添加したナノファイバー量では抗菌性発現に達しないことが予想された。ナノファイバー量を増加させると水処理膜の欠陥となりやすいため、本手法による水処理膜への抗菌性付与は難しいと判断した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimizu, M., Alvarez-Asencio, R., Nordgren, N., Uedono, A.	4. 巻 27
2. 論文標題 Preparation and characterization of cellulose acetate membranes with TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils containing alkyl ammonium carboxylates.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 1357, 1365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-019-02872-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shimizu Michiko, Kusumi Ryosuke, Saito Tsuguyuki, Isogai Akira	4. 巻 26
2. 論文標題 Thermal and electrical properties of nanocellulose films with different interfibrillar structures of alkyl ammonium carboxylates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 1657 ~ 1665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-018-2155-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shimizu, M., Alvarez-Asencio, R., Nordgren, N., Uedono, A.
2. 発表標題 Cellulose acetate/nanocellulose composite membranes for water purification
3. 学会等名 6th EPNOE International Polysaccharide Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水美智子, Alvarez-Asencio Ruben, Nordgren Niklas, 上殿明良
2. 発表標題 水処理膜への応用を目指したCNF/CA複合膜の作製と特性解析
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水美智子、Alvarez-Asencio Ruben, Nordgren Niklas, 上殿明良
2. 発表標題 CNF/CA複合水処理膜の作製と特性解析
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
スウェーデン	RISE Research Institutes of Sweden		