

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23688020

研究課題名(和文)セルロースナノフィブリルの自己配列材料

研究課題名(英文)High-performance bulk materials of self-organized cellulose nanofibrils

研究代表者

齋藤 継之(Saito, Tsuguyuki)

東京大学・農学生命科学研究科・准教授

研究者番号：90533993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,700,000円、(間接経費) 6,210,000円

研究成果の概要(和文)：水中分散したセルロースマイクロフィブリルは、自己配列して液晶性を示す。我々は、この液晶性マイクロフィブリル分散液に、希酸を滴下するという簡便な処理で、マイクロフィブリルの自己組織化配列を固定化するプロセスを確立した。その結果、濃度0.1%(水分99.9%)でも自立する超高弾性率ヒドロゲルや、透明で強靱なエアロゲルを調製することに成功した。特にエアロゲルは、極めて低い熱伝導率を示し、高性能な新規断熱材としての応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Cellulose is produced in plant cell walls as crystalline microfibrils with excellent material properties. These microfibrils have recently been attracting much interest as structural components in nanomaterials. We have found for the first time that cellulose can be fully dispersed in water as individual microfibrils via the application of a topological surface carboxylation reaction on cellulose microfibrils. The dispersed microfibrils spontaneously align in water. The integration controls of the self-aligned microfibrils, i.e., careful adjustment of the pH and evaporation of the solvent in the microfibril dispersions, produces a wide range of artificial bulk materials with outstanding properties. Examples include unprecedentedly stiff hydrogels that are free-standing with a water content of 99.9%, and transparent aerogels with mechanical toughness and high heat-insulation.

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 自己組織化 液晶 エアロゲル 透明 ナノセルロース ナノファイバー

### 1. 研究開始当初の背景

地球上最多量の高分子は、セルロースである。セルロースは、樹木等の支持成分として細胞壁に蓄積しており、1軸配向した分子鎖が結晶化した繊維状のナノ構造体を形成している。このナノ構造体は、“セルロースマイクロフィブリル”として学術上定義されており、高アスペクト比・高弾性率・低熱膨張率・大比表面積等の特長を有している。近年では“ナノセルロース”または“セルロースナノファイバー”とも呼ばれ、材料科学分野において世界的な注目を集めている。しかし、生体内のマイクロフィブリルは強固な集合体（細胞壁）を形成しているため、分散が極めて難しく、セルロースマイクロフィブリルを用いた材料設計には大きな制約があった。そのため、マイクロフィブリルの分散性を高める検討が近年精力的に進められてきた。当研究室では、TEMPO触媒酸化と呼ばれるグリーンケミストリーと軽微な機械的処理を併用することにより、幅約3ナノメートルのセルロースマイクロフィブリル単位を均一分散させることに成功している（図1）。

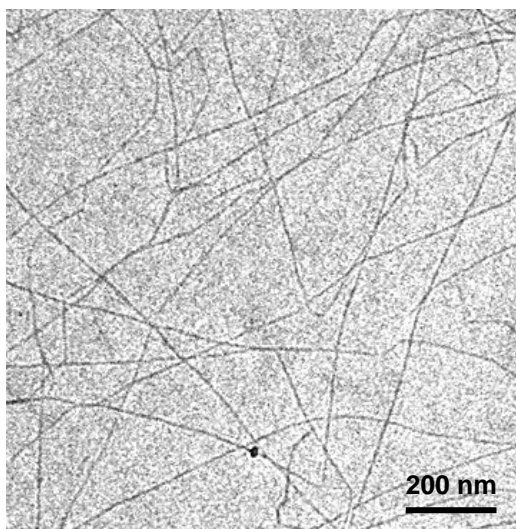


図1 水中分散したセルロースマイクロフィブリルの電子顕微鏡像

これまでに本研究者らは、この水中分散したマイクロフィブリルがネマチック液晶状に自己組織化することを明らかにしている。その検討過程で、分散液のpHを2付近まで低下させると、液中のフィブリル配列秩序を固定化した物理ゲルが形成されることを見出した（図2）。

### 2. 研究の目的

そこで本研究は、セルロースマイクロフィブリルの自己配列体を各種高性能材料へと展開することを目的とした。上記のように、本研究で扱う素材は新規性が高く、従来のセルロース系材料では実現しえない「自己配列したマイクロフィブリルの緻密な高次構造」を形成できる。これはセルロース本来の異方的な

材料特性を活かすうえで有利な構造であり、潜在的な性能の発現が期待できる。

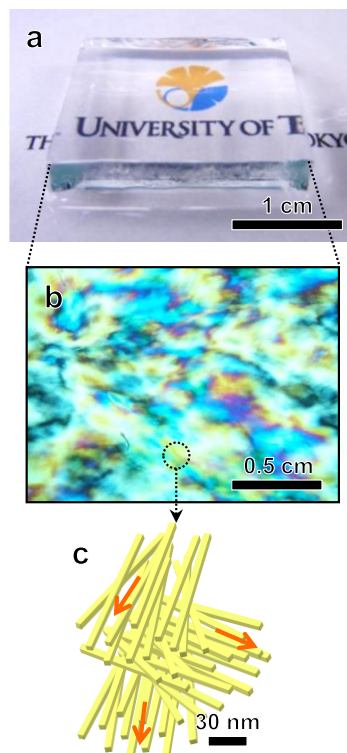


図2 (a)マイクロフィブリルの液晶配列を固定化したヒドロゲル、(b)ヒドロゲルの複屈折像、(c)フィブリルの配列様式

### 3. 研究の方法

自己配列したマイクロフィブリルで形成されるヒドロゲル及びエアロゲルについて、基礎的な材料特性（機械・光学・熱・吸着特性等）と高次構造（フィブリル配列・細孔構造等）の関係を検討した。その後、得られた知見を基に、自己配列体の構造特異性を活かした応用展開を検討した。

### 4. 研究成果

初年度は、ヒドロゲルの検討に注力した。マイクロフィブリルが自己組織化したヒドロゲルは非常に透明であり、固形分率わずか0.1%でも自立した。固形分率を0.4%まで上げると、ゲルを摘み上げて振ることもできた。この0.4%ゲルの平衡弾性率は10 kPaに達しており、同濃度で比較した場合に既報のあらゆるヒドロゲルよりも高い数値であった。このゲルの弾性率は固形分率に大きく依存し、0.1%から1%に固形分率が上昇すると、弾性率は1000倍にもなった。さらに、ゲルにイオン性の染料分子を吸着させたところ、ゲル内の全ナノ構造表面を自己集合した染料分子が被覆するという、特異的なハイブリッド構造を形成した。以上の結果から、本ヒドロゲルは細胞培養基材や医療用材、そして各種機能性分子の担体としての展開が期待される。

次年度以降は、エアロゲルの調製について

検討を進めた。初年度の検討で得られたヒドロゲルをエタノール置換した後、超臨界乾燥に供したところ、高い光透過性を示すエアロゲルを調製することができた(図3)。例えば、密度  $10 \text{ mg/cm}^3$  のエアロゲルは、厚さ  $1 \text{ mm}$  で可視光透過率  $80\sim 90\%$  を示した。一部のシリカゲルを除き、通常エアロゲルは不透明である。また、エアロゲル断面を電子顕微鏡で観察したところ、マイクロフィブリルの自己組織化配列を固定化したネットワーク構造を維持していた(図4)。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。

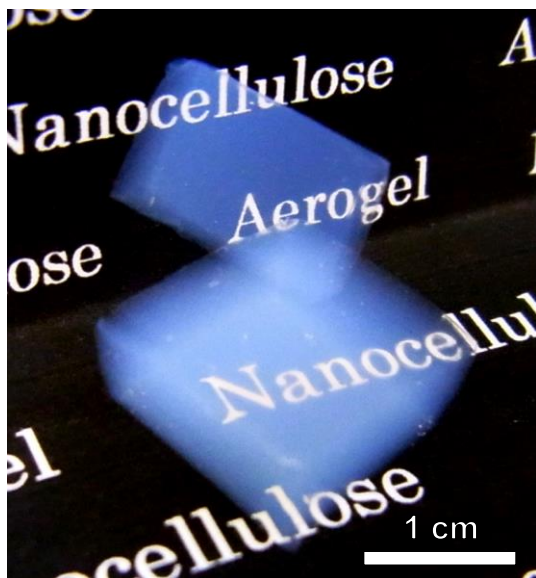


図3 自己組織化ヒドロゲルを超臨界乾燥して得られたエアロゲル

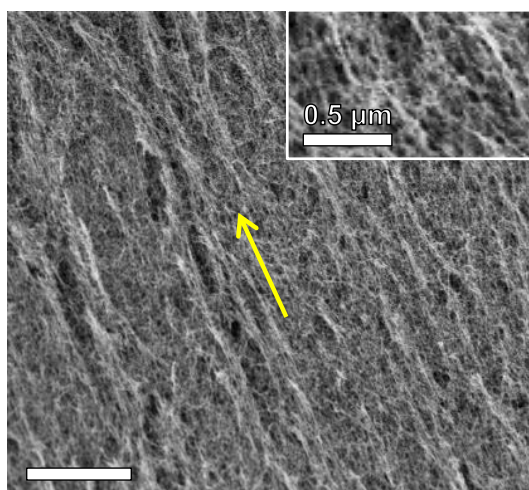


図4 エアロゲル断面の電子顕微鏡像

本研究で調製したエアロゲルは、 $4\sim 40 \text{ mg/cm}^3$  の超低密度でありながら、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の大比表面積を有していた。このような特性は、柔らかく凝集性の高い一般的な高分子素材で発現することは極めて難しい。また、圧縮試験をしたところ、 $10\%$  以下の低歪み領

域で弾性を示し、降伏点以降も破壊することなく歪み、 $70\%$  以上の高歪み領域では硬化する現象(歪み硬化性)を示した(図5a)。つまり、本エアロゲルは「機械的エネルギーを吸収し、高い歪みをかけても破壊しない」という特徴的な機械特性を有していた。対照的に、シリカや炭素を構成成分とするエアロゲルは、機械的に脆く、低歪みで破壊してしまう。

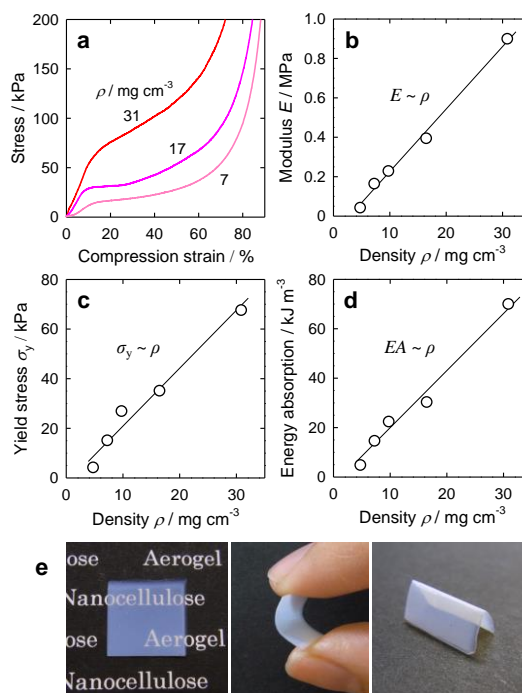


図5 (a)エアロゲルの圧縮応力歪み曲線、(b)弾性率、(c)降伏応力、(d)70%歪みまでのエネルギー吸収量、(e)圧密化したエアロゲルの透明性とフレキシビリティ

圧縮試験で得られた応力歪み曲線(図5a)から、弾性率、降伏応力、エネルギー吸収量を算出した。その結果、全ての機械特性値が密度に直線的に比例した(図5b-d)。一般的に、エアロゲルの弾性率は、密度に対して指数関数的に向上する。この高い密度依存性は、既存のエアロゲルの骨格構造が(特に低密度域で)不均一であることに起因している。つまり、密度と弾性率が直線関係を示した本エアロゲルは、構造上新規で均一な骨格構造を有していることが示唆された。また、既存のエアロゲルは低歪みで破断してしまうため、降伏応力やエネルギー吸収量に関する統計解析はなされていない。本エアロゲルは、降伏応力・エネルギー吸収量共に密度に比例しており、既報のエアロゲルに比べて本質的に強靱であると言える。さらに、試験後の圧密化したエアロゲルは、依然透明性が高く、フレキシブルであったことは興味深く、今後の展開が期待される(図5e)。

また、エアロゲルの熱伝導率を測定したところ、極めて低い熱伝導率を示すことが判明した。特に密度  $17 \text{ mg/cm}^3$  のエアロゲルが示

した熱伝導率 (0.018 W/mK) は、シリカエアロゲルが気中で示す最低伝導率に匹敵し、市販の各種断熱材、さらには空気の熱伝導率よりも低い値であった。この低熱伝導性は、本エアロゲルが超低密度であること、そして細孔サイズが大気自由拡散距離 (70 nm) よりも小さいことが要因であると考えられる。

その他、溶媒置換や乾燥法を変えることで、発泡体からメソ孔体まで、細孔の形状やサイズの異なるエアロゲルを調製することにも成功している。今後は、これらの細孔構造の異なるエアロゲルについて、網羅的に各種物性を評価していく予定である。

#### 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 4 1 件, 全て査読有)

1. Saito, T.; Oaki, Y.; Nishimura, T.; Isogai, A.; Kato, T. “Bioinspired Stiff and Flexible Composites of Nanocellulose-Reinforced Amorphous CaCO<sub>3</sub>” *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 321–325 DOI: 10.1039/C3MH00134B (Front cover: *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 295–295, DOI: 10.1039/C4MH90005G)
2. Wu, C.-N.; Yang, C.; Takeuchi, M.; Saito, T.; Isogai, A. “Highly tough and transparent layered composites of nanocellulose and synthetic silicate” *Nanoscale* **2014**, *6*, 392–399, DOI: 10.1039/c3nr04102f
3. Isobe, N.; Chen, X.; Kim, U.-J.; Kimura, S.; Wada, M.; Saito, T.; Isogai, A. “TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent” *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 195–201, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.024
4. Saito, T.; Kuramae, R.; Wohler, J.; Berglund, L. A.; Isogai, A. “An Ultrastrong Nanofibrillar Biomaterial: The Strength of Single Cellulose Nanofibrils Revealed via Sonication-Induced Fragmentation” *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 248–253, DOI: 10.1021/bm301674e
5. Shinoda, R.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A. “Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils” *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 842–849.
6. Nemoto, J.; Soyama, T.; Saito, T.; Isogai, A. “Nanoporous Networks Prepared by Simple Air Drying of Aqueous TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Dispersions” *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 943–946.
7. Wu, C.-N.; Saito, T.; Fujisawa, S.; Fukuzumi, H.; Isogai, A. “Ultrastrong and High Gas-Barrier Nanocellulose/Clay-Layered Composites” *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1927–1932, DOI: 10.1021/bm300465d

8. Fujisawa, S.; Ikeuchi, T.; Takeuchi, M.; Saito, T.; Isogai, A. “Superior Reinforcement Effect of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils in Polystyrene Matrix: Optical, Thermal, and Mechanical Studies” *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 2188–2194, DOI: 10.1021/bm300609c
9. Saito, T.; Uematsu, T.; Kimura, S.; Enomae, T.; Isogai, A. “Self-Aligned Integration of Native Cellulose Nanofibrils towards Producing Diverse Bulk Materials” *Soft Matter* **2011**, *7*, 8804–8809.
10. Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwamoto, S.; Kumamoto, Y.; Ohdaira, T.; Suzuki, R.; Isogai, A. “Pore Size Determination of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Films by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy” *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 4057–4062.

[学会発表] (計 2 1 件, 全て登壇者, 内 1 4 件は招待講演)

1. Kobayashi, Y.; Saito, T.; Isogai, A. “Translucent and tough bulky aerogels prepared from liquid-crystalline dispersion of native cellulose nanofibrils” *247<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting*, CELL Division No.44, Dallas, Texas, USA, 2014.3.16.
2. Saito, T. “Integration controls of self-organized nanocellulose fibrils” *The 15th Asian Chemical Congress*, Resorts World Sentosa, Singapore, 2013.8.20.
3. 齋藤継之; 小林ゆり; 藤澤秀次; 呉俊男; 磯貝明 “ナノセルロースの基礎特性と高性能バルク材料への展開” 高分子学会エコマテリアル研究会, 東京都, 東京大学中島董一郎記念ホール, 2013.7.5.
4. Saito, T. “Material Properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils: In bulk and Individual Forms” *Recent Advances in Cellulose Nanotechnology Research*, Trondheim, Norway, 2012.11.14.
5. 齋藤継之 “自己配列集積したセルロースナノファイブリルのバルク材料” 繊維学会紙パルプ研究委員会第 240 回研究会, 東京都, 東京大学弥生講堂アネックス, 2012.2.22.
6. Saito, T. “Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials” *The 1st International Symposium of GREEN MAP Center*, Yamagata University, Yamagata, Japan, 2012.1.21.

[図書] (計 2 件, 全て分担執筆)

1. 齋藤継之 “完全ナノ分散セルロースとその驚きの機能” セルロースのおもしろ科学とびっくり活用 **2012**, 期待編 III-2—ナノテクノロジー分野, 066 項, 144–145.

2. 齋藤継之 “驚くほど堅い TEMPO 酸化セルロースナノファイバーゲル” セルロースのおもしろ科学とびっくり活用 **2012**, 期待編 III-2—ナノテクノロジー分野, 070 項, 152-153.

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・准教授  
研究者番号：90533993

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし