

氏名	清水 美智子
所属機関	京都工芸繊維大学 繊維学系 助教
研究題目	セルロースナノファイバー複合化水処理膜の創製

1. 研究の目的

21世紀は水の世紀とも呼ばれ、人口増加や経済成長に伴う水不足は世界的な問題となっている。膜を利用した純水製造技術は、蒸発法などと比較して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。水処理膜は性能が低下すると交換される消耗品であり、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。しかし一般的な水処理膜の素材はポリアミド系高分子であり、透水性能で劣るCA膜に関する基礎研究は現在ほぼ行われていない。

一方、高結晶性の天然セルロースマイクロファイブリンからなるセルロースナノファイバー(CNF)は、木材などから得られるバイオマス由来の高分子補強材としての利用が期待されている。高強度かつ高アスペクト比、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。しかしCNFは多数の水酸基を有するため親水性であり、疎水性の高分子基材と混合すると凝集しやすく補強効果が十分に発揮されなかった。CNF表面の疎水化のため合成反応による化学改質が行われてきたが、この手法はCNFの結晶内部まで反応が進むことで結晶性が低下し、強度低下や分散性が悪化するなど課題が存在する。

本研究では、CAにCNFを補強材として混合することで高透水性と高強度を両立した新規水処理膜の作製を目的とする。手法として、本申請者がこれまでに調製方法を確立した4級アンモニウムイオンにより表面を修飾したカルボキシ化CNFを用いる。この表面が疎水的なCNFを用いることで、疎水性のCAとCNFの親和性が増加しCA中でのCNFの分散性が向上することが期待される。CNF分散性の向上による補強効果が発現されれば、CNF-CA複合膜の強度を向上させることが可能となり、薄膜化による透水量の増加が見込め幅広い用途での応用展開が可能になる。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究は以下の計画に沿って行った。表面疎水化を行った木材由来のカルボキシ化CNFを用いてCNF-CA複合平膜を作製し、高い透水性能と機械特性を兼ね備えた膜の作製条件を検討した。

(1) CNFをCA膜の補強材として混合し、CA膜中でCNFが良好に分散する作製条件の解明

(1)-1. CNF-CA複合平膜(CNF-CA膜)の作製

既報に従い、製紙パルプから万能ホモジナイザーと超音波ホモジナイザーを用いて、4級アンモニウムイオンを有する表面疎水的なカルボキシ化CNFを調製した^{1,2)}。実験に用いるセルロース試料は、針葉樹を由来とし、リグニンなどの非セルロース成分を除いた漂白クラフトパルプ(SBKP)を用いた。SBKPは塩酸と脱イオン水を用いた洗浄により脱塩処理を行い、使用まで湿潤状態で保管した。0.5 Mの銅エチレンジアミン溶液を溶媒に用いて求めた、SBKPの粘度平均重合度は約1100であった。TEMPOとその他試薬は和光純薬社製のものを使用した。洗浄したSBKPは既報に従い、次の手順でTEMPO触媒酸化に供した。SBKPと蒸留水を入れたビーカーに、臭化ナトリウムとTEMPOを加え攪拌した後、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を10 mmol pulp-g⁻¹相当量添加することで酸化反応を開始した。反応中のパルプ懸濁液のpHは、0.5 M水酸化ナトリウム水溶液により10付近に維持した。所定時間後にエタノールを添加し、余剰の次亜塩素酸ナトリウムを消費することで酸化反応を止めた。得られたTEMPO酸化セルロース(TOC)を蒸留水で洗浄した後に、追酸化処理によりTOCに残存するアルデヒド基を酸化した。2日間反応させた後に、蒸留水で洗浄したナトリウム型TOC水懸濁液に塩酸を添加し、プロトン型TOCを調製した。電気伝導率滴定により求めたTOCのカルボキシ基量は1.6 mmol g⁻¹であった。

調製したプロトン型TOC水懸濁液に、水酸化4級アンモニウム水溶液を添加し攪拌することでカルボキシ基のイオン交換を行った。イオン交換処理を行ったTOC水懸濁液を有機溶媒で数回洗浄し、溶媒置換を行った。TOC有機溶媒懸濁液を、超音波ホモジナイザーによる解繊処理に供した。解繊処理後の懸濁液に対して遠心分離を行い、粗大物を除いたものをCNF有機溶媒分散液とした。得られたCNF有機溶媒分散液をCA溶液と混合し、既報を参考としたキャスト浸漬法によりCNF-CA膜を作製した³⁾。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

(1)-2. CNF/CA 界面における相互作用の評価

コロイドプローブ原子間力顕微鏡 (AFM) 法により、異なるイオンを用いて表面修飾した CNF と CA 間における相互作用を評価した。本測定法については、当該技術分野において豊富な経験を有する Niklas Nordgren 博士と Rubén Álvarez-Asencio 博士 (スウェーデン国立研究機構 (RISE)) を研究協力者とし、測定を行った。

マイクロマニピュレーターを用いて、直径約 9 μm のシリカマイクロ粒子を AFM 測定用カンチレバーに接着した。得られたシリカ粒子表面は、浸漬法により CA で被覆した。この粒子をプローブとして用いて AFM コンタクトモードにより CNF 薄膜表面への接近・離脱測定を行うことで、両成分間の接着力を評価した^{4,5)}。測定は 22 ± 2 °C、 $38 \pm 5\%$ RH の雰囲気下で行い、測定の標準サンプルはマイカを用いた。測定に用いた CNF 薄膜は、表面粗さ約 3 nm の合成石英基板に CNF 分散液をスピコートリングすることにより作製した。測定の結果、異なる表面修飾を行った CNF と CA 間の接着力は、CNF の表面修飾に用いた 4 級アンモニウムイオンのアルキル鎖が長くなるに従って増加する傾向を示した。従って、アルキル鎖が最も長い 4 級アンモニウムイオンを有する CNF が、最も高い CA との親和性を示すことが示唆された。

(2) 作製した CA 膜の透水性などの膜性能と構造特性、機械特性との関係の解明

(2)-1. CNF-CA 膜の透水性、膜分離性、構造特性の評価

クロスフロー型平膜評価装置 (スピンドローセル) を用いて、CNF-CA 膜の透水性能を評価した。純水または溶液の水温は 25 度、送水速度は 45 ml/min、透水圧力は 0.4 MPa、膜面の攪拌は 500 rpm の条件により透水試験を行った。その結果、純水透過量は用いた 4 級アンモニウムイオンのアルキル鎖が長くなるに従って増加する傾向を示した。また溶質として NaCl を用いた場合、CNF-CA 膜の分離性能は CNF を添加していない膜と比較して僅かに低下することが判明した。しかし溶質としてアルブミン (66 kDa) 溶液を用いた場合、分離性能はほぼ変化せず 99% という高い値を示すと同時に、透水量は増加した。この分離性能から推察される CNF-CA 膜の孔径は約 6 nm であり、限外ろ過膜として一般的に利用される孔径を有していることが明らかとなった。走査型電子顕微鏡を用いた表面観察では、膜孔の存在は認められなかったが、断面観察からは、CNF 添加により膜構造の変化が認められた。さらに筑波大学上殿教授を研究協力者とし、陽電子消滅法を用いて CNF-CA 膜の構造を評価した。その結果、CNF 添加により膜の空孔サイズは増加していることが推察された。このことは、CNF-CA 膜の透水性能が増加し NaCl の分離性能が低下する結果とよく一致した。

(2)-2. CNF-CA 膜の機械特性評価

精密万能試験機を用いて CNF-CA 膜の弾性率や引張強度を測定した。測定は 23 °C、50%RH の環境において、湿潤状態の膜に対して行った。その結果、CNF の表面修飾に用いた 4 級アンモニウムイオンのアルキル鎖が短い場合に引張弾性率が減少したが、アルキル鎖がより長い 4 級アンモニウムイオンを用いた場合、弾性率は変化しなかった。また、引張強度はイオンの種類によらずあまり変化しなかった。破断歪みは CNF 添加により大きく増加し、その結果として破壊仕事は増加する結果となった。一般的に、多孔質膜の空孔サイズが増加すると膜強度は低下するといわれる。しかし本研究では、CNF の表面修飾を行うことで CA との親和性が向上したことが AFM コロイドプローブ法の測定結果から明らかとなった。従って、アルキル鎖がより長い 4 級アンモニウムイオンを用いて修飾を行った CNF は CA とより親和性が高いため、複合膜の破壊に対するエネルギーの増加に寄与したものと推察される。

参考文献 1) Shimizu, M., Saito, T., Isogai, A. (2014) Bulky quaternary alkylammonium counterions enhance the nanodispersibility of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-oxidized cellulose in diverse solvents. *Biomacromolecules*, 15, 1904-1909.

2) Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., Isogai, A. (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7, 1687-1691.

3) Ye, S. H., Watanabe, J., Iwasaki, Y., Ishihara, K. (2002) Novel cellulose acetate membrane blended with phospholipid polymer for hemocompatible filtration system. *J. Membr. Sci.*, 210, 411-421.

4) Nordgren, N., Carlsson, L., Blomberg, H., Carlmark, A., Malmstrom, E., Rutland, M. W. (2013) Nanobiocomposite Adhesion: Role of Graft Length and Temperature in a Hybrid Biomimetic Approach. *Biomacromolecules*, 14, 1003-1009.

5) Olszewska, A., Junka, K., Nordgren, N., Laine, J., Rutland, M. W., Osterberg, M. (2013) Non-ionic assembly of nanofibrillated cellulose and polyethylene glycol grafted carboxymethyl cellulose and the effect of aqueous lubrication in nanocomposite formation. *Soft Matter*, 9, 7448-7457.

3. 研究の結論、今後の課題

本研究では酢酸セルロース(CA)基材にセルロースナノファイバー(CNF)を補強材として混合することで、高透水性と高強度を両立したバイオマス由来の新規水処理膜を作製することを目的とした。CNFとCAの親和性を向上させるため、本申請者がこれまでに見出した、イオン交換法を用いて調製可能な表面疎水化CNFを用いた。この手法により、従来親水性であるCNFが有機溶媒中で分散可能となり、疎水的なCA基材中でもCNFの良好な分散性が期待できる。良好な分散性により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。申請者が有する独自のCNF表面改質技術により、これまで膜の欠陥を生じるとしてタブー視されてきた複合化水処理膜の新規創製を目指した、CNF-CA複合膜作製に関する基盤技術を確立することを目指した。

本研究の結果として、表面修飾方法の異なるCNFをCAに混合したCNF-CA複合膜を作製し、膜特性や機械特性、膜構造を評価した。CNFを用いた複合材料の作製には、CNFとCAの親和性が最も重要な課題となるが、コロイドプローブAFM法を用いることで、この親和性を直接的に評価することが可能となった。このAFM測定結果に示されたように、CNFの表面改質に用いる4級アンモニウムイオンのアルキル鎖長によってCAとの親和性が変化することが示された。この親和性の差異によって、得られるCNF-CA複合膜の構造が変化し、それが膜特性や機械特性に大きな影響を与えることが示唆された。アルキル鎖長の長い4級アンモニウムイオンを用いて作製したCNF-CA複合膜は、CNFを添加していないCA膜と比較して透水性能や機械特性が向上し、限外ろ過膜としての応用に十分な性能を発現することが明らかとなった。

現在は以上に示した結果をまとめ、国内で開催される化学工学会秋季大会での発表を予定している。さらに、AFMコロイドプローブ法による測定を再度より精密に行い、データを精査した後に国際学術誌論文としてまとめるための投稿準備を行っている。また、特許申請も検討中である。今回作製したCNF-CA膜は、CNF添加の影響をシンプルに評価するためのスクリーニングとして、水処理膜の中でも膜孔径が大きい限外ろ過膜の作製条件を用いて作製した。従って、今後はより幅広い水処理分野における応用可能性を検討するため、ナノろ過膜や逆浸透膜といったより複雑な製膜プロセスに本研究の結果を発展させ、CNFの影響を体系的に評価するとともに高性能水処理膜の開発に関する研究基盤を確立する予定である。

また、これまでCNF複合材料の検討は数多く行われてきたが、CNFと高分子基材との親和性を直接的に評価した例は極めて少ない。従って、AFMコロイドプローブ法によるCNFとCA間の親和性と複合材料特性との関係を本研究で体系的に示したことは、今後CNFの研究開発を促進する上での新たな評価指標を提示したという点において非常に有意義なものだといえる。この検討結果をもとに、これから様々な高分子基材を用いたCNF複合材料の作製へと水平展開させていきたいと考える。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

環境調和型社会の構築に向け、産業界で用いられる原料やプロセスに対しても環境負荷という観点から厳しい基準が求められる。本研究では、バイオマス由来である CA 基材にバイオナノ材料の CNF を補強材として混合することで、高透水性と高強度を両立したバイオマス由来の新規水処理膜を作製した。また、CNF の表面改質法に水系プロセスで行えるイオン交換法を用いるため、プロセスにおいても有機溶剤を多量に使用する従来法と比較して優位な点を有する。

さらに環境調和性を有する材料が注目される近年、高強度や高弾性率、低密度といった優れた材料特性を有する CNF に対する関心は産業界を中心に急速に増加している。その一方で CNF の実用例は少なく、具体的な応用展開先の開拓が現在急務であるといえる。本研究で作製した水処理膜という具体的な応用例を提示できたことは、木質バイオマス材料の用途拡大という点において社会的な価値があるといえる。

4. 2. 学術的価値

本研究の結果として、表面修飾方法の異なる CNF を CA に混合した CNF-CA 複合膜を作製し、膜特性や機械特性、膜構造を評価した。本研究の結果より、コロイドプローブ AFM 法を用いることで、CNF と CA 間の相互作用を直接的に評価することが可能となった。CNF を用いた複合材料の作製には CNF と CA の親和性が最も重要な課題となるが、これまで CNF と高分子基材との親和性を直接的に評価した例は極めて少ない。従って、本研究において AFM コロイドプローブ法による CNF と CA 間の相互作用と複合材料特性との関係を体系的に示したことは、今後 CNF を用いた複合材料の研究開発を促進する上で新たな評価指標を提示したという点において、学術的に有意義なものだといえる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

学会発表

清水美智子、Álvarez-Asencio Rubén, Nordgren Niklas, 上殿明良、CNF/CA 複合水処理膜の作製と特性解析、化学工学会第 50 回年会、鹿児島、2018.9 発表予定。

投稿論文

執筆中