

セルロースナノファイバーの機能化に関する研究

材料技術課 寺田堂彦 産学官連携推進担当 水野 渡

1. 緒言

主にセルロースから構成されるパルプ等の植物繊維集合体を細かく解繊し、その直径を概ね 100 nm 以下の繊維状物をセルロースナノファイバー (CeNF) と呼ぶ。CeNF は、極めて優れた材料物性 (鋼鉄の 5 倍の強度で 1/5 倍の比重、ガラスの 1/50 倍の熱膨張係数) を持ち、かつ、地球上に最も豊富に存在する循環型バイオマスであるため、多くの大学や企業が注目している次世代材料の有力候補であるといえる。CeNF の優れた機械的性質を、繊維強化プラスチック (FRP) の補強材料として活用するための研究が行われているが、CeNF の表面は親水性であるため、汎用的なプラスチックに均一分散させることは難しい。そこで本研究では、CeNF に対して種々の表面改質を行い、プラスチックへの分散性を向上させることを試みた。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CeNF として中越パルプ工業株式会社製 LB-B、BB-B を用いた。Acetic acid、acetic anhydride、perchloric acid、toluene、1-chlorobutane、1-chlorooctane、dimethyl sulfoxide、Sodium hydroxide は和光純薬工業株式会社製を、2-chloromethyl oxirane は Alfa Aesar 社製を、3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride は Sigma Aldrich 社製をそれぞれ用いた。

2.2 試験および測定方法

アセチル基導入試験は、Kim ら¹⁾の条件を参考にし、CeNF に対して適用するために調整した条件で実施した。アルキルエーテル基導入試験は Isogai ら²⁾、Kondo ら³⁾の文献を参考に調整して実施した。エポキシ基導入試験は Luo ら⁴⁾の文献を参考に調整して実施した。ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム基導入試験は、Seong ら⁵⁾の文献を参考に調整して実施した。表面改質後の形態観察は、凍結乾燥処理した試料に対して、FE-SEM (JSM7001FTTLS, JEOL) を用いて実施した。赤外分光分析は FT/IR-680plus により行った。汎用プラスチックであるポリエチレンやポリプロピレン (PP) などのポリオレフィンへの複合化を想定し、親和性評価モデルとして流動パラフィン (LP) への分散性評価を行った。

3. 実験結果および考察

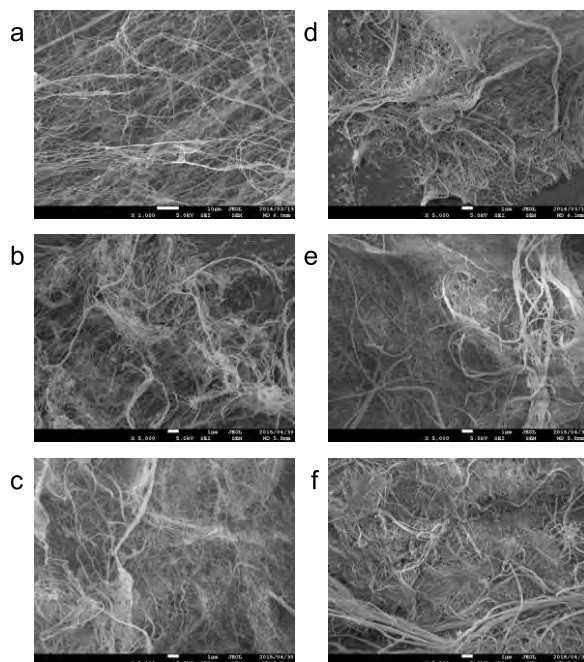


Fig. 1 FE-SEM images of cellulose nanofibers (CeNF). a, untreated CeNF; b, butyl-etherificated (C40) CeNF; c, octyl-etherificated (C80) CeNF; d, acetylated (Ac) CeNF; e, hydroxypropyltrimethylammonium grafted (TMA) CeNF; f, epoxidized (Epo) CeNF.

未処理 CeNF と表面改質後の CeNF の形態観察結果を Fig.1 に示す。いずれの表面改質処理を施した CeNF も、未処理試料と同様の繊維形態を維持しており、処理工程における膨潤溶解等の痕跡は認められなかった。

未処理 CeNF と表面改質後の CeNF の赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示す。未処理 CeNF (Fig.2.a) は典型的なセルロースのスペクトルを示した。ブチルエーテル基 (C40, Fig.2.b) あるいはオクチルエーテル基 (C80, Fig.2.c) を導入した CeNF のスペクトルには、 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ に炭化水素 ($-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$) に帰属される吸収ピーク (Fig.2 中の矢印 α) が認められる。また、C80 導入 CeNF の CH_2 非対称振動に帰属される吸収ピークが、C40 導入 CeNF のそれよりも明確に出現していることは、アルキル鎖長比と矛盾せず、かつ、未処理 CeNF にはこの波数域にアルキル基の吸収を持たないことより、それぞれに C40 と C80 が導入されたと判断した。アセチル基 (Ac, Fig.2.d) を導入した CeNF のスペクトルには 1740 cm^{-1} 付近にカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に帰属される鋭い吸収ピーク (Fig.2 中の矢印 β)、 $-\text{CH}_3$ 非対称振動に帰属される 2960 cm^{-1} 付近に小さなピークが現れ、一方で、 3400 cm^{-1} 付近の $-\text{OH}$ 伸縮振動に帰属されるブロードな吸収がほぼ消滅

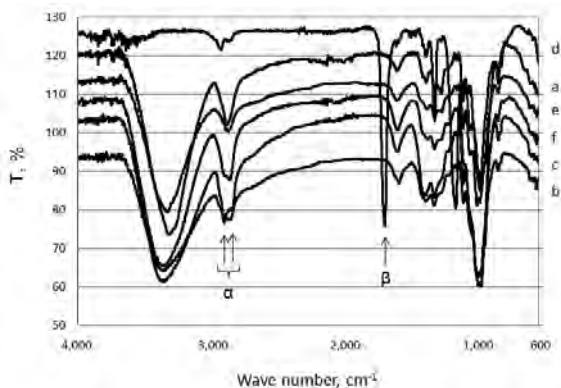


Fig. 2 Infrared spectra of CeNFs. a, untreated CeNF; b, C4O-CeNF; c, C8O-CeNF; d, Ac-CeNF; e, TMA-CeNF; f, Epo-CeNF. α indicates peaks attributed to alkyl groups ($-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2-$). β indicates a peak of carbonyl group ($\text{C}=\text{O}$).

したことから、アセチル基が導入されたと判断した。ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム基 (TMA, Fig.2.e) を導入した CeNF のスペクトルには、アミノ基に帰属される 3340 cm^{-1} 付近にピークトップが出現しており、アニオン染料である eosin の吸着 (Fig.4) が確認されたことより、カチオン性の TMA 基が導入されたと判断した。エポキシ基 (Epo, Fig.2.f) を導入した CeNF に関しては、スペクトルからエポキシ基の有無を確認できておらず、さらに反応条件を検討する必要がある。

ポリオレフィンに対する親和性評価モデルとして、LP への分散性評価を行った結果を Fig.3 に示す。CeNF 試料投入前の LP は無色透明である (Fig.3.a)。未処理 CeNF の水分散液を投入したものは、LP は無色透明のまま、CeNF は液底に球状に凝集した (Fig.3.b)。この試料に超音波を照射しても、CeNF はガラス面に付着するのみで、LP 中への分散は一切認められなかった。一方、C4O、C8O、および Ac 導入 CeNF は、視認できる程度の凝集塊も形成するものの、超音波照射によって LP 中へ比較的良好に分散することが確認された (Fig.3.c-e)。このことは、試験的に作製した Ac-CeNF/PP 複合材料においても確認された (Fig.5)。CeNF 表面へ疎水性基が導入されたことによ

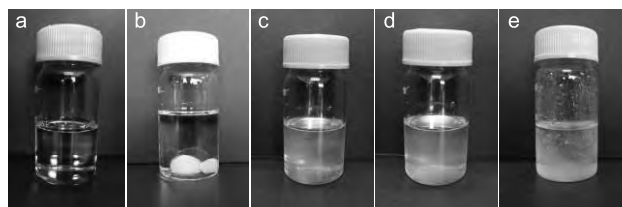


Fig. 3 Photos of the diffusion test of CeNFs into liquid paraffin (LP). a, LP; b, untreated hydrated CeNF in LP; c, C4O-CeNF in LP; d, C8O-CeNF in LP; e, Ac-CeNF in LP.



Fig. 4 TMA-CeNF adsorbed anionic dye stuff (eosin Y).

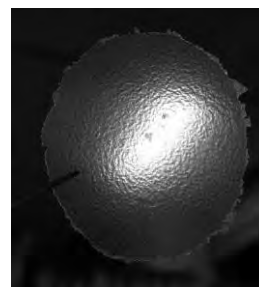


Fig. 5 Ac-CeNF/PP composite. CeNF content is about 10 wt%.

て、LP への親和性が向上したことによると思われる。

4. 結言

溶液中での均一反応に関する文献等を参考に、CeNF の表面改質を行った結果、繊維形状を維持したまま各種官能基を導入可能であった。CeNF 表面の疎水化は、LP や PP への分散性向上に寄与することが確認された。

参考文献

- 1) D.Y.Kim et al., *Cellulose*, **9** (2002) 361-367.
- 2) A.Isogai et al., *J.Appl.Polym.Sci.*, **31** (1986) 341-352.
- 3) T.Kondo et al., *J.Appl.Polym.Sci.*, **45** (1992) 417-423.
- 4) X. Luo, L.Zhang, *Biomacromol.*, **11** (2010) 2896-2903.
- 5) H.S.Seong et al., *JSDC*, **114** (1998) 124-129.

謝辞

終わりに、本研究推進にあたりご協力いただきました中越パルプ工業株式会社に深く感謝致します。

キーワード：セルロースナノファイバー、表面改質

Study of Chemical Modification of Cellulose Nanofiber

Material Technology Section; Dohiko Terada Project Promoter; Wataru Mizuno

Cellulose nanofibers were chemically modified in various ways to raise an affinity for general-purpose plastic resins. The resultant nanofibers have maintained their fibrous shapes and hydrophobic nanofibers could diffuse into liquid paraffin.