

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05772

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーの成分選択的溶媒膨潤性を活用した表面化学修飾法の開発

研究課題名(英文) Surface modification of cellulose nanofibers using their component selective swelling property in solvents

研究代表者

久保 智史 (Kubo, Satoshi)

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等

研究者番号：50399375

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：酵素・湿式粉碎法で製造したCNFは、乾燥後も水、DMSO等の特定の溶媒中で良好な膨潤性を示した。DMSO中でのCNFの膨潤には原料パルプ中に含まれるヘミセルロースの存在、特にキシラン成分の溶媒への親和性が大きく関与していることが核磁気共鳴分析により示唆された。CNF中のヘミセルロース成分の膨潤性を利用することで、セルロースの結晶構造を維持したままの化学修飾(アルキル化)が可能であることを明らかにした。アルキル化CNFのポリプロピレンとの複合化では、未修飾のCNFにくらべて混合性が改善できることを確認でき、溶融紡糸による細径繊維の調製が可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機能性繊維として位置づけられるCNFは、木材パルプから製造できる。バイオ材料は一般に、石油資源由来の材料に比べて用途が限定される場合があり、使用用途によっては化学修飾などによる特性の改変が必要になる。本研究で示した、ヘミセルロースの溶媒中での膨潤性に着目したCNF化学修飾法は、CNFのアルキル化以外の化学修飾にも応用できる可能性があり、木材の新たな用途の開拓につながる。この成果は、再生可能資源による化石由来資源の代替を推し進めるための一助になり、持続的な社会、産業システムの構築にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Cellulose nano-fiber prepared by the combines process of enzymatic treatment and wet mechanical milling showed good swelling property in water and some of an aprotic hydrophilic solvent such as dimethyl sulfoxide (DMSO) even after drying. In the NMR analysis, it was suggested that the presence of hemicellulose component, especially xylan, in CNF was greatly affects the swelling of CNF in DMSO. By use of this swelling property of dried CNF, it was clarified that chemical modification (alkylation) can be performed while maintaining the crystal structure of cellulose I in CNF. It was confirmed that the mixing properties of CNF with polypropylene could improve by the alkylation, and it was possible to prepare fine fiber of this alkylated-CNF/polypropylene blend by a simple melt spinning.

研究分野：木質資源化学

キーワード：セルロースナノファイバー 溶媒膨潤性 ヘミセルロース 化学修飾 複合繊維化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロース系材料を他材料と均一混合するためには混合する対象物との親和性が重要になるが、材料間の親和性を改善する一手法として化学修飾法がある。セルロースナノファイバー(CNF)を汎用プラスチックの補強材料として使用する場合にも、樹脂との混合性を改善する為の表面改質(疎水化)が行われている。しかし、既存法による化学修飾では、CNFの高い自己凝集性に起因する高濃度条件下での反応効率の低下の問題や、また水媒体中で製造されるCNFの有機系での化学修飾のためには多段階の溶媒置換等が必要であり、効率的な変換という点では改善すべき問題がある。そこで本研究では、酵素・湿式粉砕法で製造されるCNFが含有するヘミセルロース成分に着目し、いったん乾燥による脱水を行った後に、ヘミセルロースが膨潤・溶解する溶媒中での化学修飾により、CNF表面およびその近傍に存在する多糖成分の水酸基をアルキル化反応等により疎水化することで、CNFの疎水性材料との混合性を改善する。

2. 研究の目的

上記の背景にある問題の解決を目的に、本研究では以下の目標を設定した。

1. 各種溶媒中での乾燥CNFの膨潤性と膨潤に關する化学構造の解明、およびCNFの乾燥方法とCNFの膨潤性の解明
2. 膨潤CNFのアルキル化とアルキル化CNFの化学構造の解明
3. アルキル化によるCNFのポリプロピレンとの混合性および成形性の改善効果の検証

3. 研究の方法

CNFは、ソーダ・アンソラキノン法で製造したスギパルプから酵素・湿式粉砕法で調製した。水媒体中で調製されたCNFは、各種乾燥法で脱水した。乾燥CNFを水および非プロトン性の親水性有機溶媒に浸漬した後に、超音波処理することで乾燥CNFを各媒体中で膨潤させた。膨潤に關するCNFの化学構造分析は、高分解能の溶液NMR分析で行った。CNFのアルキル化は、以下の手法に従い、ジメチルスルホキシド(DMSO)中で行った。上記と同じ手法によりDMSO中に膨潤させたCNFを、水素化ナトリウム触媒の存在下、各種ハロゲン化アルキルと反応させた。CNFを含む反応溶液を水に滴下することで、アルキル化CNFを沈殿物としてろ過で回収し、蒸留水で繰り返し洗浄した。洗浄後、アルキル化CNFは凍結乾燥で脱水した。アルキル化CNFの構造解析は、赤外分光(FT-IR)分析、固体NMR分析、X線回折で行った。またアルキル化CNFをポリプロピレンと加熱混練することで複合化したのち、混練押出装置で繊維化し、アルキル化CNFの疎水性の汎用樹脂であるポリプロピレンとの混合性および成形性を評価した。

4. 研究成果

4.1 乾燥CNFの溶媒中での膨潤性

従来のCNFは、乾燥履歴を経ることで溶媒への再分散性・膨潤性が著しく低下する。しかし木材パルプから酵素・湿式粉砕法で製造したCNFは、非晶質である木材由来のヘミセルロース成分を多く含むことから、乾燥後も水溶性溶媒に膨潤すること期待できる。

所属機関で実証製造している酵素・湿式粉砕法で得られるCNFを凍結乾燥することで得られる乾燥CNFの各種溶媒中での膨潤性を検討した。膨潤に使用した超音波処理後の試料は、検討に使用した溶媒の種類にかかわらずに良好に膨潤している様子が観察されたが(図1(a))、遠心分離を行うことで、CNFの分散形態に違いが見られた(図1(b))。乾燥CNFは、有機溶媒中に比べて水中でより膨潤しており、また有機溶媒中での膨潤の比較では、使用検討した溶媒の中ではDMSO中での膨潤が最も大きかった。

CNFは乾燥途中で自己凝集すると考えられていることから、乾燥CNFの溶媒への膨潤は、乾燥条件により影響を受けると考えられる。そこで、凍結条件を変えた2条件での凍結乾燥、60の空気雰囲気下での気乾、メタノール中での凝集という4条件でCNFを乾燥し、得られた乾燥CNFの溶媒への再膨潤性を調査した。凍結乾燥に使用する凍結温度が異なると、凍結速度が異なることからCNFの凝集状態が異なり乾燥物の形態は大きく異なった。またその他2種類の方法で乾燥させたCNFの形態も凍結乾燥で得られた乾燥CNFの形態も凍結乾燥試料とは異なっていた(図

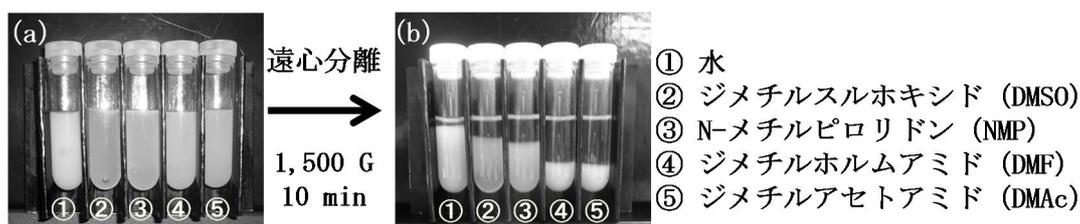


図1. 酵素湿式粉砕法で調製したCNF乾燥物の各種溶媒中での膨潤性

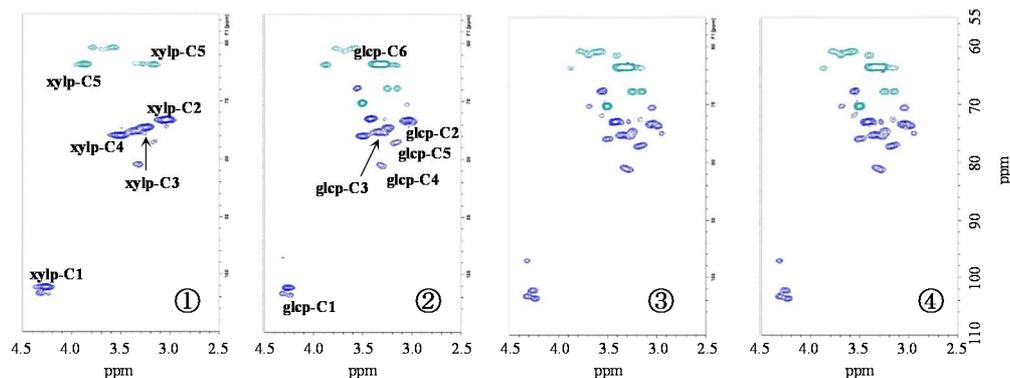


- ① 懸濁液に対して5倍量のメタノール中で凝集したNCをろ過で回収
- ② 60℃のオープンで乾燥
- ③ 冷蔵庫の冷凍庫でNC懸濁液を凍結した後に凍結乾燥
- ④ 液体窒素温度でNC懸濁液を凍結した後に凍結乾燥

図2. 各種乾燥法で得た乾燥CNFの写真と乾燥CNFのDMSO中での膨潤性

2(a))。しかし、凍結乾燥および気乾条件下で乾燥したCNFのDMSOに対する膨潤性には大きな違いは見られなかった。それに対してメタノール中で凝集・沈殿させたCNFの膨潤性は著しく低いことが明らかになった(図2(b))。

乾燥CNFの膨潤に関与する構造を同定するために、各乾燥工程を経てDMSO中で膨潤させたCNFの高分解能NMR分析を行った。二次元NMR分析(HSQC)の結果、何れの乾燥条件を経て膨潤させたCNFにおいても、キシロースおよびセルロースに帰属されるシグナルが観察された(図3)。しかしながら、膨潤性に劣っていたメタノール中で凝集・沈殿させたCNFのNMR分析で観察されたシグナル強度は、他の乾燥方法を経て膨潤させたCNFのシグナル強度よりも低かった。また同試料のNMRスペクトルでは、キシランに帰属されるシグナルが明確に観察されたが、セルロースに由来するシグナルの強度比はキシランに比べて低かった。メタノール中での凝集・沈殿以外の方法で乾燥させたCNFのNMR分析では、キシランに加えてセルロース(セロオリゴマー)に帰属されるシグナルも明確に観察された。本実験で使用した溶液NMR測定では、例えば固体状態にある運動性の低い構造を検出することは難しく、溶媒への親和性が高いなどの要因により運動性高い状態の構造が優先的に検出される。したがって、本NMR分析で観察された構造は、溶媒との親和性が高く、膨潤に関与するものであると考えられる。このことから、乾燥CNFのDMSO中での膨潤には、CNFに含まれるヘミセルロースであるキシラン画分および比較的鎖長が短いセルロースの存在が重要であることが示唆された。



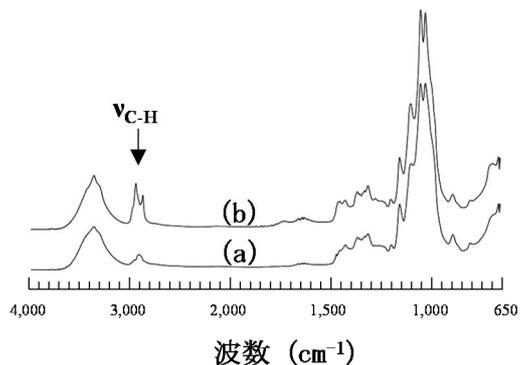
①～④の注釈は図2と同じ

図3. DMSOで膨潤させた乾燥CNFの2次元NMR(HSQC)スペクトル

4.2 乾燥CNFのアルキル化

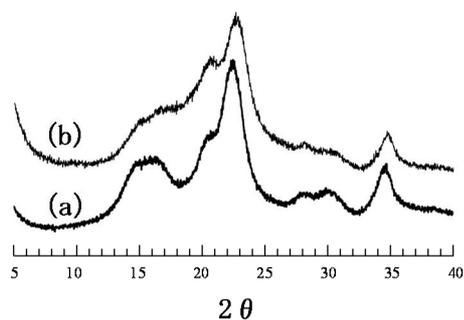
一般的に、同一の化学構造であれば、溶液などの運動性が高い状態下での化学反応性は、運動性の低い固体状態に比べて優先すると考えられる。セルロースの結晶固体であるCNFの基本骨格に比べて、それら結晶固体をとりまく、あるいは近傍に存在すると考えられるキシラン等の膨潤構造の化学反応性は高いと考えられる。このことから、CNFの膨潤性を利用した、膨潤構造の優先的な誘導体化の可能性を検討した。また誘導体化法としては、CNFの良膨潤溶媒であったDMSOが誘導体化の良溶媒となるアルキル化による検討を行った。

アルキル鎖長の異なるハロゲン化アルキルによるアルキル化を行い、得られたアルキル化CNFのFT-IR分析の結果を図4に示した。アルキル化処理を行う事で、CNFのC-H構造の吸収バンド(ν_{C-H})の形状に変化が見られるとともに、バンド強度が増加していた。またX線回折の結果では、アルキル化CNFがセルロースI型の結晶構造を維持していることが明らかになり(図5)。またセルロースI型結晶の存在は固体NMR分析においても確認できた。このことから、乾燥CNFの膨潤特性を利用することで、CNFの特徴となるI型の結晶構造を維持する反応条件下でのアルキル化が可能であることが明らかになった。



(a) : アルキル化前、(b) : アルキル化後

図5. アルキル化 (デシル化) CNFの FT-IRスペクトル



(a) (b) の注釈は図2と同じ

図5. アルキル化 (デシル化) CNFのX線回折

4.3 アルキル化 CNF のポリプロピレンとの混合

ブチル化 (C4) ヘキシル化 (C6) CNF を用いて市販ポリプロピレンとの複合化を行った。アルキル化 CNF とポリプロピレンとの混合は、ラボプラストミルでアルキル化 CNF 濃度を 1%とし 180 で行った。各試料の混練は混練速度一定のもとで行ったが、誘導体化前後で混練時のトルクはほぼ等しい値を示した。混練樹脂の目視による観察では、誘導体化前の CNF は凝集することで PP 成分から分離していたのに対して、アルキル化 CNF を使用した PP 複合体の製造試験では、目視による分離した状態は確認できなかった。光学顕微鏡による観察では、アルキル化 CNF も PP と完全には、均一混合されていない様子が確認されたが、誘導体化前の CNF に比べて、PP 中でより分散している様子が確認できた (図6)。このことから、アルキル化を行うことで、CNF が PP とより高分散状態で混合できることが明らかになった。また、アルキル化 CNF/PP 複合物を溶融紡糸による繊維化に供したところ、細径の繊維が調製できることが確認でき、複合物が良好な成形性を有していることが確認できた (図7)。

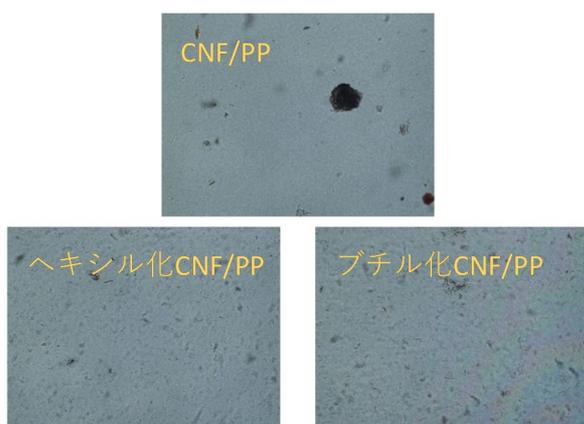


図6. CNFおよびアルキル化CNFとPPの複合物の光学顕微鏡写真



図7. ブチル化CNF/PP複合繊維の写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 久保智史、戸川英二、野尻昌信、澁谷源、下川知子、林徳子
2. 発表標題 酵素・機械処理を併用する森林総研法で製造したセルロースナノファイバーのNMR分析
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2019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
研究分担者	戸川 英二 (Togawa Eiji) (60343810)	国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等 (82105)	

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
---------	---------