

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：23803

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21580208

研究課題名（和文）木質系セルロースのナノ粒子化による高機能化および新規複合材料の創製

研究課題名（英文）Diblock Copolymer of Cellulose and Poly(methyl methacrylate) Induced by Mechano Chemical Polymerization and its Composite Material

研究代表者

坂口 真人 (SAKAGUCHI MASATO)

静岡県立大学・環境科学研究所・教授

研究者番号：40113328

研究成果の概要（和文）：微結晶セルロース（MCC）のナノ粒子化に伴うグリコシド結合の切断により生成する MCC メカノラジカルをメタクリル酸メチル（MMA）の重合開始剤とし、MCC-PMMA ブロック共重合体の合成(主鎖の化学修飾)に成功した。MCC-PMMA ブロック共重合体で表面化学修飾された MCC ナノ粒子は、充填剤として用いられ新規複合材料が創製された。また、MCC-PMMA ブロック共重合体の透明フィルム(新規材料)を得ることに成功した。MCC ばかりではなく、バクテリアセルロースにおいても同様な成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：The mechanical fracture of microcrystalline cellulose (MCC) in vacuum at 77 K resulted in the production of chain-end-type radicals of MCC (MCC mechano radicals), which were induced by scission of β -1,4 glycosidic linkages and trapped on the MCC solid surface. A novel block copolymer of MCC and MMA (MCC-*block*-PMMA) was synthesized on the MCC surface initiated by the MCC mechano radicals. The chemically modified MCC nano particles covered with PMMA chains of MCC-*block*-PMMA was produced. The composite of chemically modified cellulose nano particles and PMMA improved its physical property. Furthermore, the transparent sheet of the chemically modified cellulose nano particles was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：環境材料、複合材料、ナノ粒子、メカノケミカル反応、セルロース

1. 研究開始当初の背景

セルロースは地球上で最大の生物資源であり、セルロース系バイオマスの有効利用は、枯渇が懸念されている石油資源依存からの脱却ばかりではなく、炭酸ガス排出抑制、石油資源由来の合成高分子の廃棄処理に伴う環境問題の解決方法の一つとして、世界各国

で研究が盛んに行われている。環境保全および炭素資源有効利用の観点から、また、ものづくり国家戦略ビジョン（2005年11月）においても脱資源発展国家実現の必要性が述べられていることから、セルロース系バイオマスのナノ粒子化による高機能化および新規複合材料の創製は、基礎および応用の両

面から緊急且つ重要な研究課題であると考えられる。

木質系セルロースの分解に関しては、酸性水溶液中における熱分解が古くから行われているがこの方法には後処理に問題がある。他方、粉碎による木質セルロースの分解例は数多く報告されている。しかしながら木質セルロースのナノ粒子化による高機能化を目指した研究例はほとんど無く、まして酸を用いない環境負荷の小さい機械的破壊によるセルロースナノ粒子化、更に、ナノ粒子を構成しているセルロースの主鎖末端を化学修飾し、新規複合材料とした例は国内外においてほとんど存在しない。また、これらの機構を分子レベルで明らかにした報告例もほとんど無い。

2. 研究の目的

本申請研究は、木質系セルロースのナノ粒子化による高機能化および新規複合材料の創製を目指すとともに複合材料の界面の状態を分子レベルで明らかにすることを目的とする。

そこで本研究では、これまでの成果を踏まえ、木質系セルロースのナノ粒子化による高機能化および新規複合材料について総合的に検討するため、以下の3点に的を絞り精力的に研究を進めた。

- (1) 木質セルロースの破壊機構の解明とナノ粒子化の検討
- (2) セルロースナノ粒子による高機能化および新規複合材料の創製
- (3) 新規複合材料の界面の状態を分子レベルで明らかにする

3. 研究の方法

(1) 木質セルロースの破壊機構の解明とナノ粒子化の検討

木質セルロースのモデル化合物として微結晶セルロース (MMC) を用いた。真空中 77K での機械的破壊が MCC 主鎖の β -1,4 グリコシド結合を均一に切断して、セルロースメカノラジカルが対で生成することが乱され、その機構・収率を明らかにした。

主鎖の β -1,4 グリコシド結合の切断によるメカノラジカルの生成については、真空中 77K で MCC を機械的に破壊し、77K での ESR 観測から評価し、得られる ESR スペクトルの解析からラジカル種を同定した。

(2) セルロースナノ粒子による高機能化および新規複合材料の創製

機械的破壊による微粒子化の過程において MCC 主鎖の β -1,4 グリコシド結合が均一に切断し、主鎖末端型ラジカル (セルロースメカノラジカル) の生成が確認された。そこで、セルロースメカノラジカルを開始剤として

用い、新規セルロースブロック共重合体の創製を試みた。それは、自作の振動型ボールミル装置により真空中 77K でラジカル重合性モノマーであるメチルメタクリレート (MMA) 存在下、MCC を機械的に破壊し、セルロース-PMMA ブロック共重合鎖 (MCC-*block*-PMMA) を合成した。これにより、MCC-*block*-PMMA の PMMA 鎖で被覆されたセルロースナノ粒子表面が生成すると推測され、ESR 観測並びに FT-IR および NMR によりラジカル重合による MCC-*block*-PMMA を確認した。また、MCC ナノ粒子が MCC-*block*-PMMA の PMMA 鎖で被覆されていることを確認した。このようにして得られる高機能化セルロースナノ粒子を充填剤として用い、新規複合材料の創製を試みた。

(3) 新規複合材料界面の分子レベルでの評価

MCC-*block*-PMMA セルロースナノ粒子を充填剤として用いて PMMA-セルロース新規複合材料を作製した。この複合材料の DSC、線膨張率測定し、得られるデータから PMMA-セルロース界面の MCC-*block*-PMMA の PMMA 分子鎖の運動性と物理量との相関を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 木質セルロースの破壊機構

セルロースは β -1,4 グリコシド結合によりグルコピラノース環が連鎖している構造であり、グルコピラノース環上の 3 個の OH 基が分子間・分子内水素結合により強固に結びついて強靱な構造となっている (図 1)。

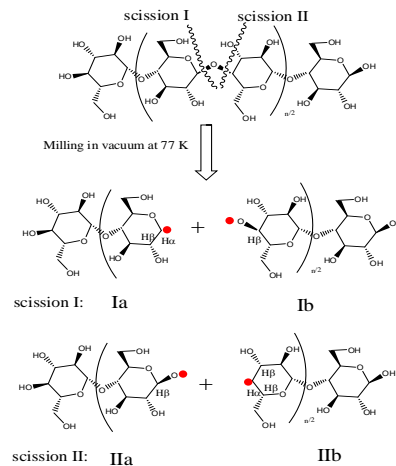


図 1
セルロースの化学構造および Scission I, II で β -1,4 グリコシド結合の切断により生成するメカノラジカル; Ia および Ib, IIa および IIb) を示す。

従って、これまでセルロースの化学修飾はグルコピラノース環上の OH 基の化学修飾 (側鎖の化学修飾) であった。セルロースの高度・広範囲の利活用のためには新規化学修飾

がその糸口になる。しかしながら、これまで β -1,4 グリコシド結合が切断し、主鎖末端型のラジカルが生成することを証明した報告はない。

そこで、申請者は、真空中 77K で機械的に破壊することできる自作の装置を用い、MCC の機械的破壊を行った。破壊後、粉末試料の電子スピン共鳴 (ESR) の 77K 観測により、ラジカルが生成していることを見出した。得られた ESR スペクトルを自作のシミュレーションプログラムを用い、解析した結果、MCC の主鎖の β -1,4 グリコシド結合が均一に切断し、主鎖末端型ラジカル (Ia と Ib、IIa と IIb ; MCC メカノラジカル) が対で生成することを明らかにした(図 2)。MCC メカノラジカルは破壊で生成した新鮮表面に捕捉されていることも明らかにした。

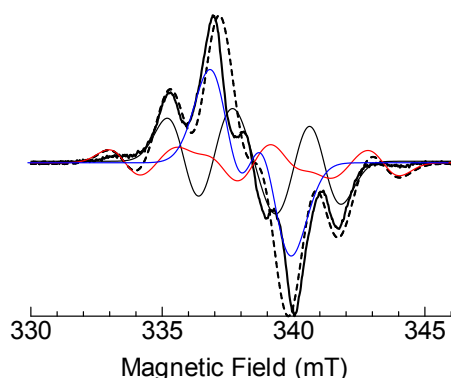


図 2 ESR スペクトル; MCC 破壊試料の ESR 観測スペクトル (実線)、ESR シミュレーションスペクトル (破線)、Ia の ESR シミュレーションスペクトル(細線)、IIb の ESR シミュレーションスペクトル(赤線)、Ib および IIa の ESR シミュレーションスペクトル(青線)

(2)セルロースナノ粒子による高機能化および新規複合材料の創製

MMA 存在下真空中 77K で MCC を機械的に破壊すると、MCC 固体表面に MCC メカノラジカルが生成し、この MCC メカノラジカルが MMA の重合を開始し、MCC 固体表面から成長した PMMA 鎖、即ち、MCC-block-PMMA がメカノケミカル反応で合成された。この PMMA 鎖が MCC 固体表面を覆うことを、GPC, ESR, H-NMR, FT-IR で明らかにした(図 3)。

また、表面を MCC-block-PMMA で化学修飾した MCC ナノ粒子 (表面化学修飾 MCC ナノ粒子) のクロロホルム分散液は透明であり、その粒径は 52nm と見積もられた。分散液が透明であることから MCC の“溶解”ともいえるだろう。

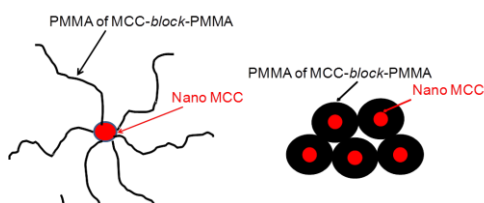


図 3 MCC-block-PMMA で被覆された MCC ナノ粒子のクロロホルム分散液の透明状態

(3) 新規複合材料界面の分子レベルでの評価

表面化学修飾 MCC ナノ粒子を PMMA の充填剤とし、PMMA と MCC-block-PMMA の複合材料を作製し、その物性を評価した。ガラス転移温度の低下、線膨張率の低下が認められた。

また、MCC-block-PMMA で化学修飾された MCC ナノ粒子の粒径が 52nm であることからクロロホルム分散液が透明であり、その分散液のキャストから透明フィルムの作成に成功した。

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 2 件)

- (1) M. Sakaguchi, T. Ohura, T. Iwata, and Y. Enomoto-Rogers, “Nano cellulose particles covered with block copolymer of cellulose and methyl methacrylate produced by solid mechano chemical polymerization”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 257-263 (2012) 査読あり
- (2) Masato Sakaguchi, Takeshi Ohura, Tadahisa Iwata, Shuhei Takahashi, Shuji Akai, Toshiyuki Kan, Hisao Murai, Motoyasu Fujiwara, Osamu Watanabe, and Mamiko Narita, “Diblock Copolymer of Bacterial Cellulose and Poly(methyl methacrylate) Initiated by Chain-End-Type Radicals Produced by Mechanical Scission of Glycosidic Linkages of Bacterial Cellulose”, *Biomacromolecules*, 11, 3059-3066 (2010). 査読あり

[学会発表] (計 8 件)

- (1) 津滝雄作、坂口真人、大浦健、「メカノケミカル反応によるセルロース新規ジブロック共重合体の合成」、日本化学会、2012年3月27日、横浜
- (2) 坂口真人(代表)、「微結晶セルロースメチルメタクリレートブロック共重合体の合成とキャラクターゼーション」、セルロース学会、2011年7月14日
- (3) 坂口真人(代表)、「セルロースの機械的破壊による β -1,4 グリコシド結合の不均一切断に伴うマクロアニオンの生成」、高分子学会、2011年5月27日、大阪
- (4) M. Sakaguchi, T. Ohura, T. Iwata, ”Diblock copolymer of bacterial cellulose and poly(methyl methacrylate) initiated by chain-end-type radicals produced by mechanical scission of glycosidic linkages of bacterial cellulose” 241th ACS National

Meeting, 2011年3月28日、Anaheim, CA, USA

- (5) 坂口真人(代表)、「セルロース β -1,4 グリコシド結合の切断によるセルロース-メチルメタクリレートブロック共重合体の合成」、セルロース学会第17回年次大会、2010年7月14日、さぬき市
- (6) 坂口真人(代表)、「セルロースブロック共重合体合成に伴うセルロース微粒子の表面化学修飾」、第59回高分子討論会、2010年9月17日、札幌
- (7) 坂口真人(代表)「無溶媒固相反応を用いた新規表面修飾バクテリアセルロースの創製
- (8) 「バクテリアセルロース-ポリメチルメタクリレートブロック共重合体の合成」、富士山麓アカデミック&サイエンスフェア 2009、2009年12月16日、富士市

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 4件)

- (1) 名称：組成物
発明者：坂口真人、外3名
権利者：静岡県立大学・住友ベークライ
ト
種類：特願
番号：2011-179927
出願年月日：2011年8月19日
国内外の別：国内
- (2) 名称：光学部材
発明者：坂口真人、外3名
権利者：静岡県立大学・住友ベークライ
ト
種類：特願
番号：2011-179928
出願年月日：2011年8月19日
国内外の別：国内
- (3) 名称：セルロースブロック共重合体、その中間体、充填剤、および、充填剤
発明者：坂口真人、大浦 健
権利者：静岡県立大学
種類：特願
番号：2010-268229
出願年月日：2010年12月1日
国内外の別：国内
- (4) 名称：トリアセチルセルロースブロック共重合体、その中間体、充填剤、および、界面活性剤
発明者：坂口真人、大浦 健
権利者：静岡県立大学
種類：特願
番号：2010-268250
出願年月日：2010年12月1日
国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者：坂口 真人
(Masato Sakaguchi)
静岡県立大学・環境科学研究所・教授
研究者番号：40113328

(2) 研究分担者：大浦 健
(Takeshi Ohura)
名城大学・農学部・准教授
研究者番号：60315851