

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620178

研究課題名(和文)セルロースナノクリスタル・ナノファイバーの擬熔融成形と配向制御

研究課題名(英文)Pseudo melt-processing and orientation control of cellulose nanocrystals and nanofibers

研究代表者

寺本 好邦 (Teramoto, Yoshikuni)

岐阜大学・応用生物科学部・准教授

研究者番号：40415716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：異方性機能材料への変換を念頭に、セルロースやキチン等のバイオナノクリスタル(NC)とナノファイバー(NF)の簡便な配向制御技術の確立が望まれている。本課題では、「バイオNC・NFを高度に分散させ、軟化温度を制御できる二成分系のポリマーマトリックス(PM)」を用い、NC・NFとの複合体を熱加工して配向性を付与できた。特に、キチン系NF複合体については、NF濃度、PMの組成、ならびにキチン系NFの表面官能基が及ぼす熱加工性と配向制御能への影響を詳細に調査し、複合体シートの熱延伸により高度にNFを配向させられることを見出した。今後は、キチン系NFの生体親和性を活用した応用展開を図っていく。

研究成果の概要(英文)：Controlling orientation states of polymeric materials permits a variety of applications. Recently, structural polysaccharides nanofibers have been attracting attention. In particular, chitin has biocompatibility; it is thus expected to use the chitinous nanofibers for wide-ranging biomedical application. In this project, we attempt to obtain oriented chitin nanofiber (ChNF) embedded in a polymer matrix (PM) by simple thermal processing, inspired by polysaccharide based miscible polymer blends. The PM is composed of hydrophilic polymers and plasticizers. The ChNF/PM composites were characterized by thermal analysis. Based on the data, we performed thermal processing for some specific compositions exhibiting their glass transition temperatures considerably higher than room temperature, by means of a uniaxial screw extrusion or film drawing. Eventually, we accomplished highly oriented states of ChNF, which were confirmed by birefringence and X-ray diffraction analyses.

研究分野：バイオマス材料化学

キーワード：キチン セルロース ナノファイバー ナノクリスタル 配向制御 熱可塑性 複合化

1. 研究開始当初の背景

セルロースやキチン等の構造多糖に由来するバイオナノファイバー (NF)・ナノクリスタル (NC) は、低線膨張率、理論上の高強度・高弾性率、並びにユニークな形状を有すること等から、ポリマーとの複合体の充填強化材 (フィラー) や機能材料としての応用が期待されている。その一方で、簡便なバイオ NF・NC の配向制御法を考案できれば、力学的異方性を有する複合体や異方性に基づく機能を発現する材料へと用途を格段に上げられる。研究開始時までには、水系分散液への剪断印加 [Nishiyama et al. *Macromolecules* 1997; Uddin et al., *Biomacromolecules* 2011; Iwamoto et al., *Biomacromolecules* 2011], 電場 [Ten et al., *Carbohydr. Polym.* 2013], あるいは磁場印加と濃縮等 [Sugiyama et al. *Macromolecules* 1992; Kimura et al., *Langmuir* 2005] による興味深い配向固定化法が提案されていたものの、工業的に応用しやすい配向技術の確立が強く望まれていた。

研究代表者は、セルロース系多糖誘導体や相溶ブレンド体の構築と機能化を専門とし、誘導体の分子・セグメント配向を設計して光学的 (ゼロ複屈折) [Yamanaka et al., *Macromolecules* 2013]・電気的 (高誘電率) [Takechi et al., *Cellulose* 2016] 機能性部材の創製に成功している。

申請書執筆時に、研究代表者は、ブレンド相溶化の手法をセルロース NC (CNC) に応用した予備検討により、CNC の配向制御技術の確立への足掛かりを得ていた (図 1)。すなわち、

- i) CNC 水分散液に可撓性ポリマーマトリックス (PM) を添加すると、CNC が安定的に分散した。PM は、ポリ(*N*-ビニルピロリドン) (PVP), グリセリン (Gly), ポリエチレングリコール (PEG) などで構成され、PM 成分どうしは部分相溶、各成分単独ではセルロースやキチンと高い親和性を有するものであった。
- ii) 上の分散液から水分を除去すると透明なプラスチック様複合体が得られた。これに引張や剪断応力を印加すると巨視的には透明なまま、CNC 長軸が剪断方向に沿って高度に配向した。

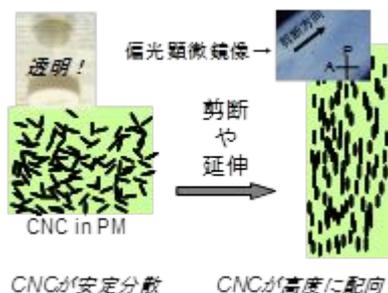


図 1 本研究立案のベースとなった予備検討の知見

2. 研究の目的

本研究では、i) セルロースやキチンと分子レベルで親和性の高い PM にバイオ NC・NF を分散させる、ii) PM を熱特性が異なる二成分とすることにより複合体全体の熱軟化点を調節する、という発想の下で、その二成分の PM に応力伝達を担わせて、本来は熱可塑性を持たないバイオ NC・NF をプラスチックのように簡便に熱成形でき、さらには配向制御も達成できる手法を確立することを目的とした。特に、生体親和性に優れるキチン系 NF については、NF の表面官能基の影響も含めて集中的に調査した。

3. 研究の方法

(1) CNC の PM への高度分散と配向制御

微結晶セルロース (Avicel®) を 65 wt% 硫酸中 70 °C で 15 分攪拌して加水分解した後、水洗・濃縮することで約 10 wt% の CNC 水分散液を得た。これに PVP および PEG (分子量 400) を加えてから乾燥し、複合体を得た。複合体中の CNC 濃度は 5, 10, 15, および 20 wt%, PVP/PEG 重量比は 0/100, 25/75, 50/50, および 64/36 とした。複合体に 50 °C で剪断応力を印加した。配向性は、偏光顕微鏡とベレック型コンペンセーターを用いて複屈折 Δn を測定して評価した。

(2) キチン NF (ChNF) の熱加工と配向制御

2.1 wt% の ChNF 水分散液 ((株) スギノマシン製, BiNF-i-s キチン SFO-10002) と 3 wt% の PVP および Gly 水溶液を所定の比率で混合・攪拌後、乾燥して ChNF/PM 複合体をキャストシートとして得た。複合体の一部を示差走査熱量測定 (DSC 測定) に供し、 T_g を測定した。さらに、動的粘弾性測定 (DMA 測定) に供し、貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ を測定した。これらの熱分析より得られたデータから、室温 $< T_g$ となる組成を決定し、(株) 井元製作所製の一軸混練押出機 (L/D = 20) を用いて押出成形を行い、ガット状 ChNF/PM 複合体を得た。一方で、キャストフィルムを熱プレスし、表面を均一にした ChNF/PM 複合体フィルムを作製し、オイルバスと手回し延伸機を用いて熱延伸を行い、ChNF/PM 複合体熱延伸物を得た。熱成形物の複屈折を測定するとともに、広角 X 線回折測定に供した。

(3) キチン系 NF の表面官能基の影響の調査

ChNF もしくはキトサン NF (CtsNF) 水分散液と PVP および Gly 水溶液を所定の割合で混合・攪拌し、キャストして複合体を得た。ChNF の表面アセチル化を、酢酸ビニルモノマーを用いたエステル交換反応により行った。一連の複合体のキャラクタリゼーションを前項と同様に行った。

4. 研究成果

(1) CNC の PM への高度分散と配向制御

ここで用いた PEG は、融点が約 5 °C で剪断温度（室温）では液体であり、これを CNC と複合化した場合、粘度が高く剪断印加が困難だった。一方、PVP/PEG に CNC を高度に分散させることで、透明な複合体が得られた。さらに、剪断印加が可能で CNC を配向させることができた。図 2 に例示するように、CNC10 および 15 wt% において Δn の剪断速度依存性が確認された。しかし、CNC20 wt% では高粘度のため剪断を印加できなかった。これらの中で特に配向させやすかった、CNC10 wt%、PVP/PEG 比 50/50 に注目して、フィルムを作製した。このフィルムを延伸することで CNC が配向することも確認された。

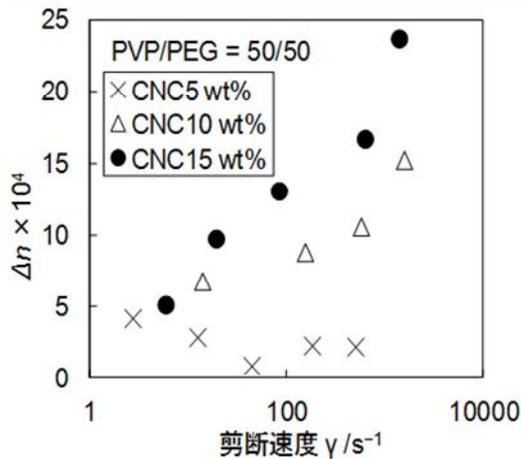


図 2 剪断速度と配向性の関係

(2) ChNF の熱加工と配向制御

PM として本研究で用いた PVP と Gly のブレンドは、DSC 測定の結果より、PVP 含有率の増大に伴って T_g が上昇する PVP 含有率依存性が PVP 含有率 60 wt% 以上で認められた。つまり、PM は限定的な濃度で相溶する部分相溶系であることが示された。一方、ChNF/PM 複合体の DSC 測定では、PM のみよりも T_g が上昇した。これらのことから、ChNF、PVP および Gly の含有率により T_g を制御できることがわかった。図 3 には DMA 測定から得られた T_g を PM 中の PVP 含有率に対してプロットした。 T_g の値は、概ね ChNF 含有率と PM 中の PVP 含有率が增大するとともに上昇するため、ChNF/PM 複合体の T_g を ChNF、PVP、および Gly の含有率により制御できることがわかった。この結果から、室温 $< T_g$ となるように PM 中の PVP と Gly の重量比を 70/30 とした。さらに、ChNF の含有率の増大に伴い E' は増大することが分かった。これは ChNF を多く含むと ChNF どうしが物理的なネットワークを形成したためであると考えられる。DMA 測定から得られた PM の T_g 域極大点での $\tan\delta$ は流動性発現の目安となる 1 を上回った一方で、ChNF/PM 複合体 $\tan\delta$ の値はいずれも 1 を下回った。

続いて行った ChNF/PM 複合体の擬溶融成形（熱加工）では、PM との複合化を行うことで ChNF の乏しい熱加工性を向上させ、成形することができた（図 4）。熱延伸試料の複屈折測定の結果ではいずれも負の複屈折を示し、%ひずみの増大と ChNF 含有率の増大に伴って $|dn|$ が増大したことから ChNF が配向したことが示された（図 5）。ChNF 成分が配向している様子は、図 6 の広角 X 線回折図からも裏付けられ、2 倍に熱延伸して室温で固定化したフィルムの配向係数は 0.41 と見積もられた。

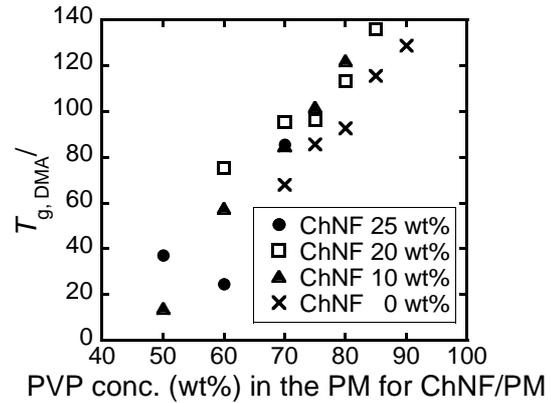


図 3 ChNF 複合体の T_g への ChNF 含有率と PM 組成の影響



図 4 押出機で調製した ChNF 系ガット状複合体（左）と熱延伸フィルム（右）の外観

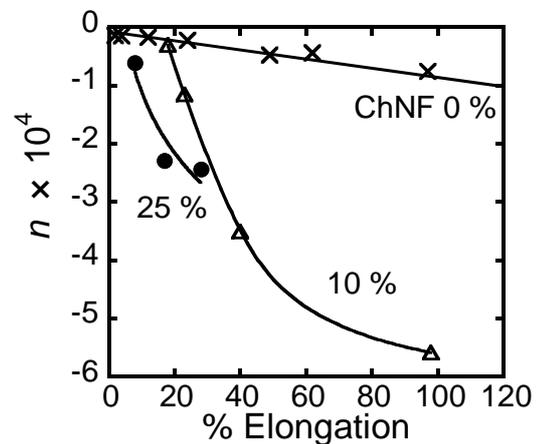


図 5 ChNF/PM 延伸フィルムの複屈折

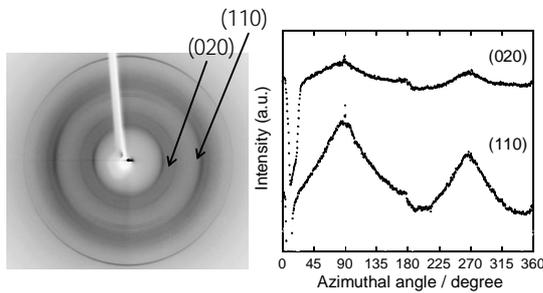


図6 ChNF/PM 配向試料の广角 X 線データ

(3) キチン系 NF の表面官能基の影響の調査

表面官能基が異なる CtsNF, ChNF, および Ac-ChNF を用いて調製した, PM との複合体の DSC サーマグラム (2nd heating) を PM のそれと共に図 7 に示す。NF 含有率による T_g の差は顕著ではないものの, NF 添加により PM 由来の T_g は上昇し, NF 種によってその程度は異なった。 T_g の変化は, NF が PM と適度な相互作用を介して良好に分散していることを示しており, NF と PM の間で水素結合が働いていると考えられる。表面官能基に着目すると, CtsNF 系と比較して, ChNF ではアミノ基が, Ac-ChNF ではそれに加えて表面水酸基が, それぞれアセチル化されることにより, この順に水素結合の頻度が低下し, その結果複合体の T_g が概ねこの順序で低下しているものと考えられる。一方, 熱延伸した Ac-ChNF/PM 複合体の複屈折を測定したところ, 延伸直後から数 min で配向が緩和する様子が観察された。これは Ac-ChNF と PM 間の相互作用頻度が低いことを裏付けている。

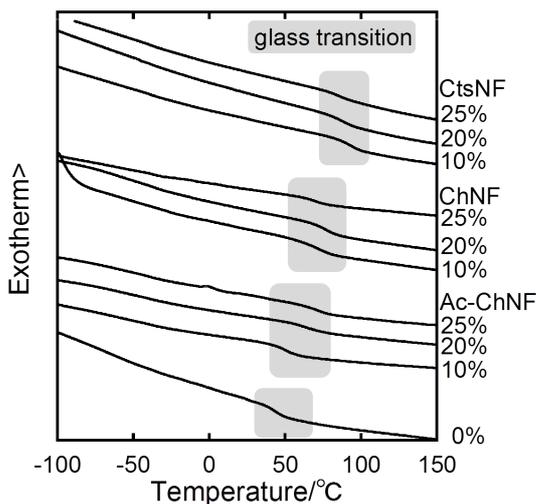


図7 表面官能基の異なるキチン系 NF と PM (PVP/Gly = 70/30 in weight) の複合体の DSC サーマグラム (2nd heating)

(4) まとめ

本来は熱可塑性を持たないバイオ NC・NF を, 可撓性ポリママトリックスと緊密に複合化することによって, プラスチックのように簡単に熱成形でき, さらには配向制御も達

成できる手法を確立することができた。特に, キチン系 NF については, NF の表面官能基の影響も含めて, 系統的な知見を集中的に得ることができた。今後, 配向したキチン系 NF の生体親和性を活用した応用展開を図っていく。

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6件)

- [1] 寺本好邦, 光部亮佑, セルロースナノファイバーを多官能架橋剤として用いた高伸縮ハイドロゲルの創製, MATERIAL STAGE. 16 (2016) in press. (査読無)
- [2] R. Kobe, K. Yoshitani, Y. Teramoto, Fabrication of elastic composite hydrogels using surface-modified cellulose nanofiber as a multifunctional crosslinker, J. Appl. Polym. Sci. (2016). doi:10.1002/app.42906. (査読有)
- [3] S. Takechi, Y. Teramoto, Y. Nishio, Improvement of dielectric properties of cyanoethyl cellulose via esterification and film stretching, Cellulose. 23 (2015) 765–777. doi:10.1007/s10570-015-0852-3. (査読有)
- [4] Y. Teramoto, Material Functionalization and Its Expanding Bioscientific Perspective for Structural Polysaccharides via Nanoscopic Multicomposition, Orientation Control, and Processing Development, Trends Glycosci. Glycotechnol. 27 (2015) 111–123. doi:10.4052/tigg.1424.1. (査読有)
- [5] Y. Teramoto, Functional thermoplastic materials from derivatives of cellulose and related structural polysaccharides, Molecules. 20 (2015) 5487–5527. doi:10.3390/molecules20045487. (査読有)
- [6] H. Hashiwaki, Y. Teramoto, Y. Nishio, Fabrication of thermoplastic ductile films of chitin butyrate/poly(ϵ -caprolactone) blends and their cytocompatibility, Carbohydr. Polym. 114 (2014) 330–338. doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.028. (査読有)

[学会発表](計11件)

- [1] 桂川徹也, 横井森彦, 光部亮佑, 寺本好邦, 熱加工によるバイオナノファイバーの配向制御: 表面官能基による物性変化, in: 第66回日本木材学会大会, 2016年3月28日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
- [2] T. Katsuragawa, M. Yokoi, R. Kobe, Y. Teramoto, Improvement of thermal processing and controlling orientation for structural polysaccharide nanofiber incorporated with flexible polymer, in: 7th

- Int. Symp. Indones. Wood Res. Soc., Nov 5th, 2015, Centre for Research and Development of Human Settlements (Bandung, Indonesia)
- [3] Y. Teramoto, S. Niwa, Assessment of the combination of maleic anhydride grafted polyolefin compatibilizer in wood/plastic composites (Keynote Speech), in: 7th Int. Symp. Indones. Wood Res. Soc., Nov 5th, 2015, Centre for Research and Development of Human Settlements (Bandung, Indonesia)
- [4] 桂川徹也, 横井森彦, 光部亮佑, 寺本好邦, 擬溶融成形による構造多糖ナノファイバーの配向制御: 表面官能基の化学修飾の影響, in: 2015 年度日本木材学会中部支部大会(高山), 2015年10月30日, 飛騨地域地場産業振興センター(岐阜県高山市)
- [5] Y. Teramoto, Development of advanced processing for polysaccharide nanostructures, in: 4th EPNOE Int. Polysacch. Conf., Oct 21st, 2015, Conference Center of the National Stadium in Warsaw (Warsaw, Poland)
- [6] 寺本好邦, 岐阜大学におけるナノセルロース等バイオマス素材の材料化研究: 複合化と加工法開発を軸に(招待講演), in: 第153回東海高分子研究会講演会(夏期合宿), 2015年9月4日, サンパーク犬山(愛知県犬山市)
- [7] 寺本好邦, 熱可塑性セルロース誘導体・ブレンドの微細構造設計による機能開拓(招待講演), in: 高分子学会 15-1 エコマテリアル研究会, 2015年7月17日, 東京大学農学部(東京都文京区)
- [8] 横井森彦, 光部亮佑, 寺本好邦, 可撓性ポリマーとの複合化による構造多糖ナノファイバーの熱加工性の向上と配向性付与, in: セルロース学会第22回年次大会, 2015年7月9日, 北海道大学(北海道札幌市)
- [9] Y. Teramoto, Development of high-performance biomass-based materials via multi-composition and advanced processing (Plenary Lecture), in: MPIC2015 (Malaysia Polym. Int. Conf. 2015), June 10th, 2015, Palm Garden Hotel (Putrajaya, Malaysia)
- [10] 横井森彦, 光部亮佑, 寺本好邦, 構造多糖ナノファイバー/ポリマーマトリックス複合体の擬溶融成形と配向制御, in: 第66回日本木材学会大会, 2015年3月17日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)
- [11] 寺本好邦, 複合化と新規加工法開発によるセルロースからの機能性材料の創出(招待講演), in: 第44回木材の化学加工研究会シンポジウム, 2014年11月20日, ひだホテルプラザ(岐阜県高山市)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.abios.gifu-u.ac.jp/biomass/>

6. 研究組織
- (1)研究代表者
寺本 好邦 (TERAMOTO YOSHIKUNI)
岐阜大学・応用生物科学部・准教授
研究者番号: 40415716
- (2)研究分担者
該当なし
- (3)連携研究者
該当なし