

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：82105

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06848

研究課題名(和文)セルロースナノフィブリル表面高密度グラフト化による高強度複合材料の開発

研究課題名(英文)Preparation of novel nanocomposite materials through surface modification of cellulose nanofibrils

研究代表者

藤澤 秀次(Fujisawa, Shuji)

国立研究開発法人森林総合研究所・森林資源化学研究領域・研究員

研究者番号：80756453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノファイバー(CNF)と汎用疎水性高分子(ポリスチレンおよびポリメチルメタクリレート)の均一複合化手法を開発し、力学物性および熱機械物性について調べた。幅3 nmのCNFが高分子と均一に複合化されることで、得られるCNF/高分子複合材料は高い透明性を示した。また、CNF添加量に伴って材料のヤング率、強度および熱寸法安定性が向上した。本成果は、今後のCNF/高分子複合材料の基礎的知見として、実用化における材料設計に役立つと期待できる。

研究成果の概要(英文)：A simple and efficient method for the preparation of cellulose nanofibrils (CNFs)/polymer nanocomposite materials was developed, using polystyrene and poly(methyl methacrylate) as polymer matrices. CNFs were prepared by TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)-mediated oxidation of wood cellulose. In the polymer nanocomposite materials, the CNFs were individually and homogeneously dispersed, and therefore, the nanocomposites showed good optical transparency, which is as high as original polymers. The nanocomposites exhibited improved strength, Young's modulus, and thermal dimensional stability with increasing CNF content. Therefore, this preparation technique provides a simple environmentally-friendly method for the preparation of novel CNF/polymer nanocomposite materials.

研究分野：複合材料学

キーワード：複合材料 ナノセルロース 表面改質 TEMPO酸化 ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

地球上に最も豊富に存在する植物資源であるセルロースは、天然においてセルロースマイクロフィブリルという結晶性の繊維を形成している。近年、このセルロースマイクロフィブリルをほどいて取り出すことでセルロースナノファイバー（以下 CNF）として材料利用する研究が注目されている。CNF は、高強度・高弾性率・低熱膨張率などの優れた特徴を有しているため、その用途の一つとして、高分子材料の補強材としての利用が期待されている。しかし、高い親水性を示す CNF と汎用疎水性高分子は、水と油を混ぜるようになじみにくく、両者を均一に複合化することは一般的に困難である。

2. 研究の目的

CNF と汎用疎水性高分子（ポリスチレンおよびポリメチルメタクリレート）のナノレベルでの均一複合化を行い、得られる複合材料の特徴を調べることを目的としている。本研究では、TEMPO 触媒酸化という化学的手法によって、分散性の高い幅 3 ナノメートルの木材由来 CNF を用いている。本成果報告では、水系重合による CNF/ポリスチレン複合材料調製方法の開発と、得られる材料物性について述べる。

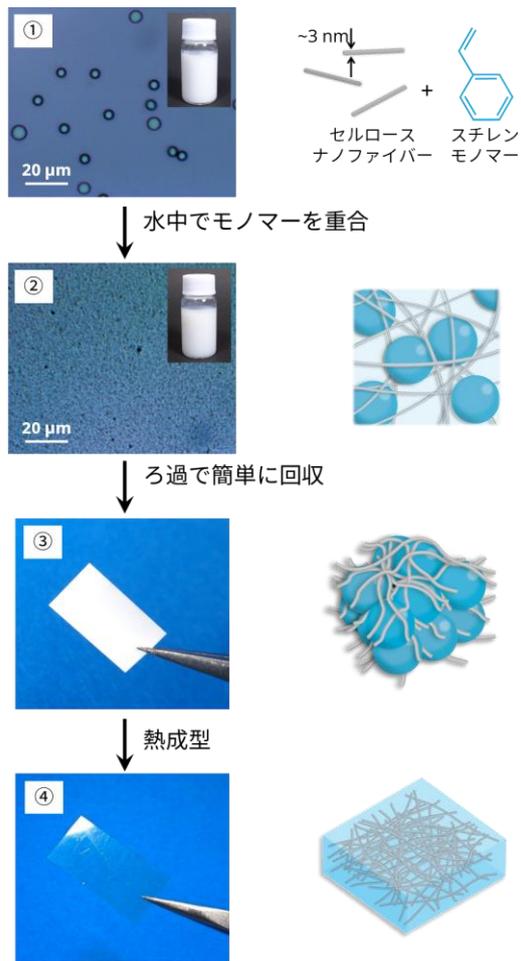


図1 水中でのセルロースナノファイバー/ポリスチレン複合材料調製スキーム

3. 研究の方法

CNF を分散安定剤としたスチレン/水エマルジョンを用いて、CNF/ポリスチレン複合材料を調製した（図 1）。本手法では、①CNF が分散した水中でポリスチレンを重合し、②ポリスチレンをナノ粒子として水中に析出させた。③この複合分散液をろ過によって回収することで、CNF/ポリスチレンナノ粒子複合シートを得た。④得られたシートを熱成型することで透明な CNF/ポリスチレン複合フィルムを調製した。

4. 研究成果

まず、CNF で分散安定化したスチレン/水エマルジョンを調製した。調製は、CNF 水分散液に対してスチレンを添加し、超音波処理を 1 分間施すことで行った。スチレン液滴同士は凝集することなく、水中で安定に分散していた（図 1①）。レーザー回折式粒子径分布測定から、分散しているスチレン液滴の平均径は 9 μm であることが確かめられた。スチレンと水だけを混合した場合、高い界面自由エネルギーを低下させるためにスチレンは水中で凝集・合一し、スチレン相（上）と水相（下）に分離してしまう。しかし、今回のように CNF が存在することでスチレン/水界面に CNF が吸着し、安定なエマルジョンを形成していることが分かる。また、CNF 表面に存在しているカルボキシル基や水相に分散している CNF も得られるエマルジョンの安定性に寄与していると考えられる。

このスチレン液滴中に開始剤を添加し、加熱・攪拌することでポリスチレンの重合を行った。重合反応を行うと、9 μm を有していたスチレン液滴の形状は維持されず、重合されたポリスチレンはさらに小さいサイズで水中に析出したが、水相には CNF が分散しているため、析出したポリスチレンは沈殿することなく安定な分散状態を保っていた（図 1②）。重合途中のエマルジョンを乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察を行ったところ、ポリスチレンナノ粒子が液滴内部から外部へ析出する様子が観察された。このようにして得られたポリスチレンナノ粒子/セルロースナノファ

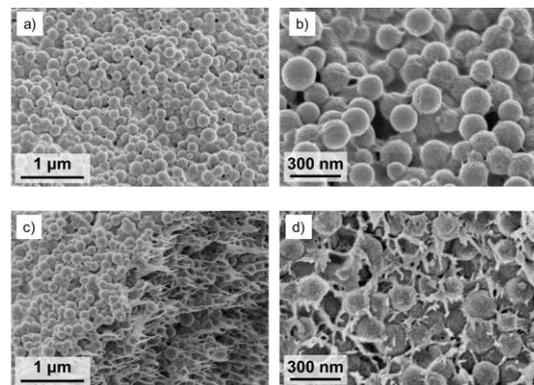


図2 ろ過回収後のポリスチレンナノ粒子/セルロースナノファイバーシートの走査型電子顕微鏡写真。(a,b) シート表面と(c, d) 側面

イパー水分散液をろ過により回収することで、均一なシートを得た(図1③および図2)。電子顕微鏡写真から、得られたポリスチレンナノ粒子は平均径が約150ナノメートルであり、サイズが揃っている様子が確認できる。このナノ粒子が、シート表面だけでなく内部にも同様に存在しており、CNFとナノオーダーで複合化されていることがわかる。ここで注目すべきは、水系で簡単にCNFと疎水性のポリスチレンが均一複合化できているという点である。これまで、CNFと疎水性高分子を均一に複合化する際、有機溶媒中で混合後、乾燥するというプロセスが必要であった。一方、本手法では水系での重合後に、ろ過・乾燥で簡単にナノ複合化が可能である。

CNF/ポリスチレンナノ粒子複合シートの固体 ^{13}C NMRスペクトルから、ポリスチレンが重合できていることを確認した。また、CNFのピークも確認でき、ピーク面積の比較からCNFの重量分率は12%であり、収率から計算される値とよく一致した。他の物質に由来するピークは見られないことから、得られた複合シートはポリスチレンとCNFのみで構成されていることが分かった。

ポリスチレンの分子量分布の測定を、サイズ排除クロマトグラフィー/多角度光散乱検出器(SEC-MALLS)を用いて行った(図3)。移動層にはテトラヒドロフランを用いた。合成したポリスチレンの重量平均分子量は1,560,000と非常に高い値を示し、一般的に利用されている塊状重合で得られるポリスチレン(重量平均分子量:~150,000-400,000)よりも一桁大きい値を示した(開始剤はスチレンに対して $0.01\text{ mol L}^{-1} = 0.3\% \text{ w/w}$)。また、多分散度は1.6であった。興味深いことに、

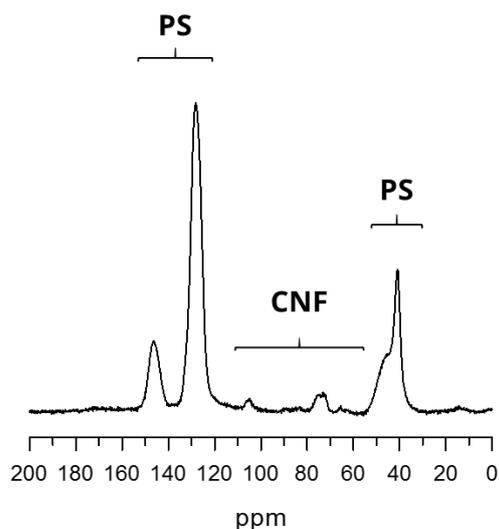


図3 セルローズナノファイバー/ポリスチレンナノ粒子複合シートの ^{13}C CP MAS NMRスペクトル

超音波処理でマイクロエマルジョンを形成せずに重合を行ったところ、分子量が非常に低く、また、分子量分布の広いポリスチレンが得られることが分かった(図4a)。すなわち、液滴サイズの揃ったマイクロオーダーのエマルジョンを用いてポリスチレンの重合を行うことで、エマルジョンがよく温度制御されたマイクロ反応槽のようにはたらき、全体として均一な重合反応が行えたと考えられる。また、開始剤添加量を変えることで分子量の制御が可能であり、熱成型の条件にあった分子量設計が可能である。さらに、SEC-MALLS分析によるコンフォメーションプロットから(図4b)、傾きは0.59であり、分岐のない直鎖状のポリスチレンが合成できたことも確認された。

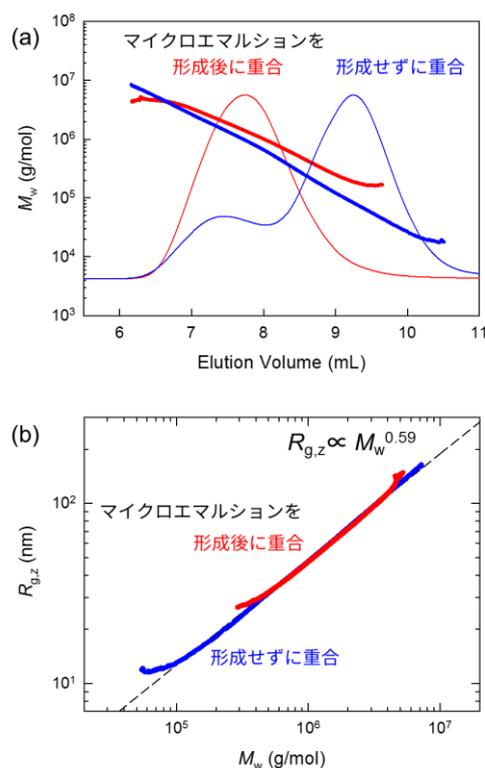


図4 重合して得られたポリスチレンのSEC-MALLS分析結果。

このように緻密に複合化された、CNF/ポリスチレンナノ粒子複合シートの調製が可能であるが、得られるシートは空隙が多い構造を有しており、透明シートを形成することは難しい。しかし、このシートをポリスチレンのガラス転移領域(~ 100°C)以上で熱成型することで、この空隙がなくなり、透明なフィルムの調製が可能である(図1④)。熱成型後にもCNFが均一に分布しており、ポリスチレンナノ粒子が溶融してフィルムを形成している様子が電子顕微鏡観察から確認できた。

得られるフィルムの透明性はポリスチレンフィルムとほぼ同等であり、波長600ナノメートルの可視光透過率は88%であった(図

5a, ポリスチレンフィルムの透過率は 90%)。このように、CNF が大きな凝集構造をとることなくフィルム中に存在することで、高分子フィルム本来の透明性を大きく損なうことなく複合化できることがわかる。

引張試験から、CNF/ポリスチレン複合フィルムはポリスチレンフィルムよりも 90% 高いヤング率および、30% 高い強度を示すことがわかり (図 5b)、CNF の補強効果が発現していることが確認された。しかし、CNF の存在によって破断伸びが 40% 低下し、顕著にもろくなってしまった。これは、CNF/疎水性高分子複合材料によく見られる傾向であり、理由はひずみを加えた際に両者の界面ですべ

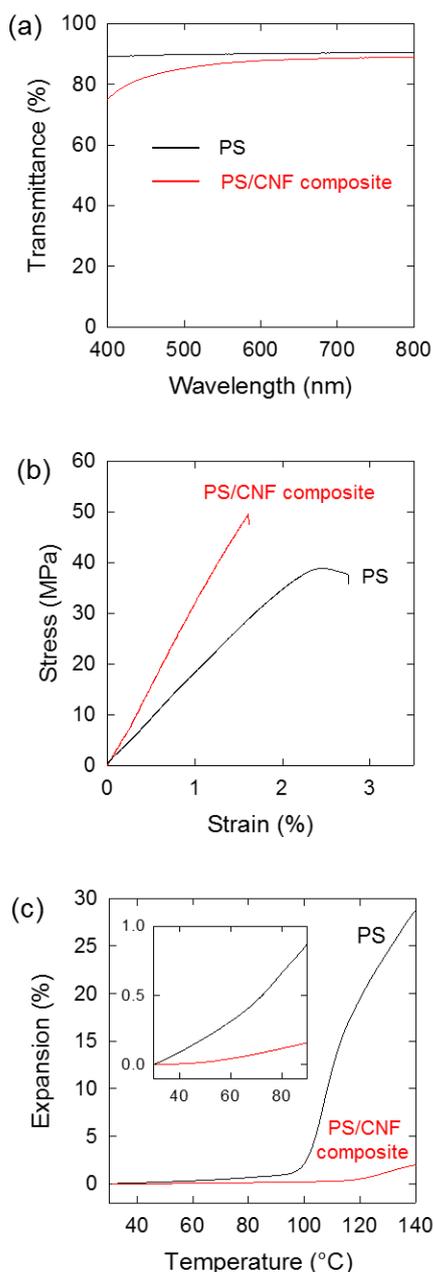


図5 熱成型後のセルロースナノファイバー/ポリスチレン複合フィルム(赤)およびポリスチレンフィルム(黒)の物性：(a) 光透過率, (b) 引張試験, および (c) 熱膨張率測定結果

ってしまっているからだと考えられる。これを解決するためには、今後 CNF の表面改質などによる CNF/高分子界面相互作用制御が必要である。

熱膨張率測定から、CNF の存在によって、ポリスチレンの熱寸法安定性が大きく向上することが分かった (図 5c)。特に、ポリスチレンのガラス転移領域 ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) 以上で顕著であった。傾きから計算される熱膨張係数が、ポリスチレンは 7000 ppm K^{-1} 以上であったのに対して、CNF/ポリスチレン複合フィルムは 151 ppm K^{-1} であり、非常に低い値を示した。これは、CNF 同士が熱に安定かつ強固な水素結合ネットワークを形成するためと考えられる。

ここで注目すべきは、今回得られたフィルムの透明性、引張特性および熱寸法安定性は、極性有機溶媒 (*N,N*-dimethylformamide) を用いて調製した均一系 CNF/ポリスチレン複合フィルムと同等の値を示すことである。冒頭で述べたように、これまでは CNF と疎水性高分子をナノオーダーで均一複合化するためには、CNF が分散することができる有機溶媒を用いたキャスト・乾燥が必要であった。しかし、本手法のように、水中で疎水性高分子を CNF と複合化することで有機溶媒を用いずにフィルムの調製ができた。さらに、回収もろ過・乾燥による簡単な手法で行うことができる。本手法は、今後 CNF/汎用疎水性高分子複合材料の低コストかつ低環境負荷な調製方法として利用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 9 件)

1. Fujisawa, S., Togawa, E., Kuroda, K., "Facile Route to Transparent, Strong, and Thermally Stable nanocellulose/Polymer Nanocomposites from an Aqueous Pickering Emulsion." *Biomacromolecules*, 査読有, vol 18, 2017, DOI:10.1021/acs.biomac.6b01615
2. Fujisawa, S., Togawa, E., Hayashi, N., "Orientation control of cellulose nanofibrils in all-cellulose composites and mechanical properties of the films." *J. Wood. Sci.*, 査読有, vol 62, 2016, DOI:10.1007/s10086-015-1533-4
3. Soeta, H., Fujisawa, S., Saito, T., Berglund, L., Isogai, A., "Low-Birefringent and Highly Tough Nanocellulose-Reinforced Cellulose Triacetate." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, vol 7, 2015, DOI:10.1021/acsami.5b02863
4. Ono, Y., Hiraoki, R., Fujisawa, S., Saito, T., Isogai, A., "SEC-MALLS analysis of wood holocelluloses dissolved in 8 % LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone: challenges and suitable analytical conditions." *Cellulose*, 査読有, vol 22, 2015, DOI:10.1007/s10570-015-0694-z

〔学会発表〕（計 11 件）

1. 藤澤秀次、セルロースナノファイバー/高分子複合材料の物性と展望～植物繊維でプラスチックをつよくする～、愛媛県バイオマス利活用促進連絡協議会、2017年2月9日、愛媛県美術館（愛媛県松山市）
2. 藤澤秀次、TEMPO 酸化 CNF と高分子のナノ複合化によって発現する材料特性、セルロース学会第 21 回ミクロシンポジウム「躍進する若手研究者達による研究最前線」、2016年11月17日、キャンパスプラザ京都（京都府京都市）
3. 藤澤秀次、Pickering emulsion を用いた水系でのナノセルロース/疎水性高分子複合化技術、第 55 回機能紙研究会研究発表・講演会、2016年10月12日、岐阜市文化産業交流センター（岐阜県岐阜市）
4. Fujisawa, S., Cellulose nanofibrils as a building block for polymer nanocomposite materials., RIKEN CEMS Topical Meeting 2016 "Nanoparticles/Nanotubes/Nanosheets", 2016年9月8日、理化学研究所（埼玉県和光市）
5. 藤澤秀次、戸川英二、久保智史 “Pickering emulsion を用いた、水系でのナノセルロース/ポリスチレン複合材料調製” 第 83 回紙パルプ研究発表会、2016年6月22日、東京大学弥生講堂（東京都文京区）
6. 藤澤秀次、齋藤継之、磯貝明 “TEMPO 酸化ナノセルロース/プラスチック透明複合材料の熱機械物性” プラスチック成形加工学会第 27 回年次大会、2016年6月14日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）
7. 藤澤秀次、久保智史、林徳子 “TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを用いた透明高分子複合材料の熱機械物性” 平成 28 年度繊維学会年次大会、2016年6月9日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）
8. Fujisawa, S., Togawa, E., Hayashi, N., Saito, T., Isogai, A. “Uniaxial orientation of nanocelluloses in all-cellulose nanocomposite: The relationship between structure and mechanical properties ” 251st American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2016.3.14., San Diego, USA,

〔図書〕（計 3 件）

1. 藤澤秀次、株式会社加工技術研究会、Pickering エマルジョンを起点とした水中でのナノセルロース/疎水性ポリマー複合化、能紙最前線～次世代機能紙とその垂直連携に向けて～、2017、270
2. 藤澤秀次、S&T 出版、セルロースナノクリスタルで架橋した高強度ポリウレタン材料、ナノセルロースの製造技術と応用展開、2016、204-206
3. 藤澤秀次、日刊工業新聞社、ナノセルロースとポリ乳酸の複合化、図解よくわかるナノセルロース、2015、160-161

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤澤 秀次 (Fujisawa Shuji)

国立研究開発法人森林総合研究所・

森林資源化学研究領域・研究員

研究者番号：80756453