

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H06238

研究課題名（和文）ナノコンポジット材料におけるナノファイバーネットワークの重要性と卓抜機能の開拓

研究課題名（英文）Importance of Nano-fiber Network in Nano-composite Materials and Development of Their Excellent Functions

研究代表者

辻井 敬亘（tsujii, Yoshinobu）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：00217308

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、バクテリアセルロース（BC）ゲルに各種粘弾性体を後導入する汎用的複合化手法を確立し、微小変形における力学特性（特に、弾性率の観点から）を評価することで、ナノファイバー（NF）ネットワークの変形挙動と複合材料の力学特性の関係を体系的に考察した。NFネットワークは、分率に対しべき乗に比例して弾性率が増大し、その弾性率がBCの弾性率から予測されること、べき乗指数からマトリクスの粘弾性の増大により変形挙動が曲げから伸びにシフトすることで優れた力学特性を発現することを明らかにした。これらの結果は、複合材料の高性能・高機能化に向けた微細ネットワークの設計指針を与えるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノファイバーとマトリクスからなるポリマーナノコンポジットは、軽量・高強度材料として、金属の代替と成り得る大変魅力的な材料であるが、フィラーの性能が最大限に発揮されていなかった。本研究で扱った自然界の精緻なナノファイバーネットワークをフィラーとして用いたことで、分子からナノレベルで複合材料を議論でき、高強度化の材料設計指針を得ることが可能となった。本研究により、軽量高強度化による省エネルギー・排ガス削減や、潤滑応用などによる省エネ・長寿命化（よって、低環境負荷）などに貢献する材料開発を加速するものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we successfully prepared well-defined nanocomposites, in which the fine nanofiber network of bacterial cellulose (BC) was embedded in matrices such as resins, elastomers and gels, by the stepwise solvent-exchange and in-situ polymerization method. We then discussed about the mechanical properties of the nanocomposites especially from the viewpoint of deformation behavior of the nanofiber network in matrices. The elastic modulus of the nanofiber network was shown to increase with the BC content according to the power law. The scaling exponent revealed the deformation mode depending on the elasticity of matrices; the modulus of network was drastically improved by shifting bending to stretching deformation. The key to reinforcement was the suppression of deformation of BC nanofiber network. This systematic understanding could provide design toward functionalized composites embedded with network structure.

研究分野：高分子材料設計

キーワード：複合材料 セルロースナノファイバー 濃厚ポリマーブラシ ネットワーク

1. 研究開始当初の背景

高分子材料の歴史は複合材料(コンポジット)の歴史と換言できる。カーボンブラックやシリカで補強されたゴム複合材料、ガラス繊維や炭素繊維で補強された熱硬化性樹脂(エポキシ)や熱可塑性樹脂(ポリエチレンやポリプロピレン)がその代表例である。今世紀に入り、先端的なナノファイバー材料(カーボンナノチューブ・グラフェンなど。加えて、特に最近ではセルロースナノファイバー(CNF))とのナノコンポジット化に注目が集まっている。

ナノコンポジットの特性に関する理論体系化として、力学物性理論の研究が盛んである。しかしながら、ナノコンポジットは様々な欠陥(局所的凝集やボイドなど)を含むために、弾性率などの力学物性は概ね理論値より低い。一方、自然界に目を向けると、欠陥のない精緻なネットワークが組み込まれた複合材料が数多く存在する。例えば、生体関節軟骨は、コラーゲン線維がネットワーク状に張り巡らされて高い力学強度を担い、プロテオグリカンなどのマトリクスが高潤滑性を発現する。植物の細胞壁では、セルロースの微繊維(CNF)がリグニンやヘミセルロースと複合体を形成することで力学的な強度が生まれ、成長するための機能発現に寄与する。蛇の一種のボアの皮膚表面は微細ネットワーク構造があり、摩擦を制御することで移動手段を得る。このように、自然界において、精密微細ネットワーク構造が複合化することで力学的に強化され、協同的に機能性を発現する。

他方、我々は、独自に開発した段階的溶媒置換・重合法により、バクテリアセルロース(BC、いわゆるナタデココ、図1)が有する均一なナノファイバー(NF)ネットワークを樹脂充填複合材料に変換する手法を開発し、その力学物性は理論弾性率に匹敵することを確認していた。この材料を足掛りに、ナノコンポジット材料におけるNFネットワークの重要性を明らかにし、その理論体系の構築を目指すのが本研究である。

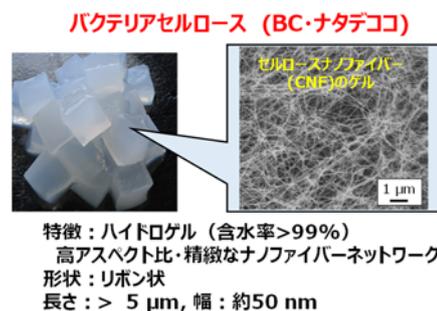


図1. バクテリアセルロース(BC).

2. 研究の目的

本研究では、自然界の精緻なNFネットワーク(バクテリアセルロース)を損なうことなく樹脂・エラストマー・ゲルと複合化させることで、NFネットワークで理想的に補強されたナノコンポジット材料を作製する。メゾスケール(数百nm~μm)領域に存在する、ネットワークの変形・架橋点すべり・ネットワークの破壊と、ナノスケール(数nm~10nm)領域に存在するNF弾性率・吸着層の力学物性を評価・解析することで、ナノからメゾの領域の機能分担を明確化し、高弾性・強度と強靭性を兼ね備えたナノコンポジット材料の設計指針を導く(図2)。

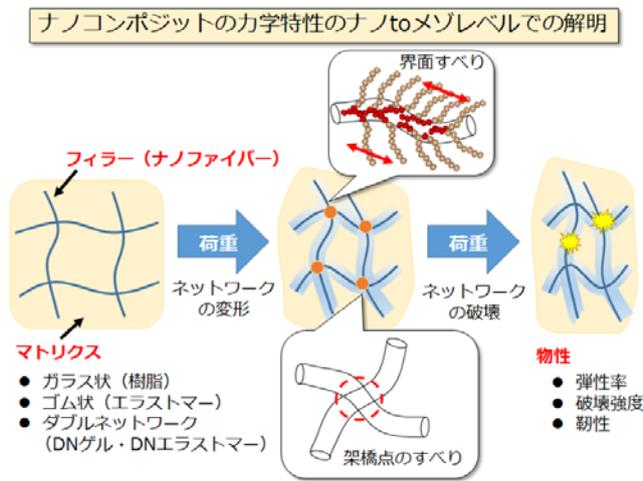


図2. 研究概要図.

3. 研究の方法

(1) NFネットワークで補強された poly(methyl methacrylate) (PMMA) 樹脂の創製

精製したバクテリアセルロース(BC)ゲル(ナタデココ)に9倍重量の tetrahydrofran (THF)を加え、12時間振とうさせた。溶媒を入れ替えてこの操作を3回行い、その後

soxhlet 抽出器を用い、BCゲル内の水を完全にTHFに置換させた。次に、methyl methacrylate (MMA)に溶媒置換後(12時間×3回)、 5.0×10^{-3} mol%の 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)を含むMMAに置換した(図3)。BC/PMMA複合体は、アルゴン雰囲気下、 $60^\circ\text{C} \rightarrow 70^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$ で各12時間、加熱して得た。この際、BC/MMAゲルを圧縮することで繊維率を制御した。

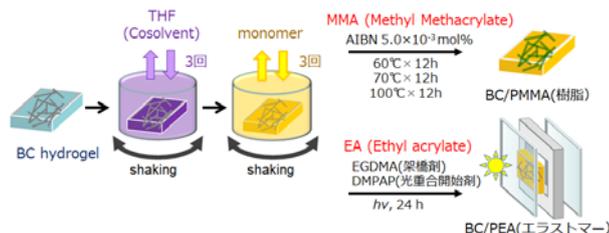


図3. 作製方法.

PMMA の分子量および分布は gel permeation chromatography (GPC) 測定により、重合率は ^1H NMR 測定により、繊維率は ATR-FT IR 測定により求めた。複合体を表面研磨した後、ナノインデントによる力学特性評価を行った。また、蛍光標識した BC ゲルの共焦点レーザスキャン顕微鏡 (CLSM) 観察により、複合体の BC ネットワーク構造を可視化した。

(2) NF ネットワークで補強されたエラストマーの創製

THF 置換された BC ゲルを ethyl acrylate (EA) に溶媒置換後 (24 時間×3 回)、架橋剤として EA に対し 0.2 mol% の ethylene glycol dimethacrylate、および、光重合開始剤として 0.02 wt% の 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone を含む EA に置換した (図 3)。得られた置換ゲルに対して、キセノンランプを用いて 5 時間照射し、BC/PEA エラストマーを得た。10%/min のひずみ速度で引張試験を行い、力学特性評価を行った。

(3) NF ネットワークで補強されたボトルブラシゲルの創製

精製した BC ゲルの内包水を段階的に溶液置換し、2-bromoisobutyryl bromide (BiBB) を反応させることで CNF 表面の水酸基に原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基を導入した SI-BC ゲルを得た。次に、2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate (BIEM) と架橋剤を含む anisole 溶液に含浸し、フリーラジカル重合後、anisole 置換することで、ともに ATRP 開始基を有する CNF と架橋 polymethacrylate

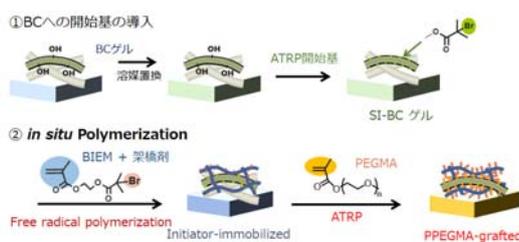


図 4. ボトルブラシ複合ゲルの合成経路.

(PMA) からなる開始基導入複合ゲル (initiator-immobilized BC/PMA ゲル) を作製した。

続いて、poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA, $M_n=500$) と銅触媒を含む anisole 溶液に含浸し、ATRP 法によるグラフト重合後、THF 洗浄を経て水に置換し、グラフト化複合ゲル (PPEGMA-grafted BC/PMA ゲル) を作製した。

グラフト重合系中にフリー開始剤を添加し、GPC によりフリーポリマーの分子量、多分散度を追跡することで、グラフト鎖の指標とした。SI-BC、開始基導入ゲル及びグラフト化複合ゲルの重量変化及び乾燥重量より、ゲル中における構成成分の重量分率を算出した。グラフト鎖は sodium methoxide を用いたエステル交換反応により切り出し、GPC、 ^1H -NMR 測定により評価した。

4. 研究成果

(1) NF ネットワークで補強された複合材料の合成

段階的溶媒置換後の ^1H -NMR スペクトルから水と THF がほぼ除去されたこと、かつ、重合後のバルク部分と複合体部分の重合率と分子量、分子量分布に大きな差がないことを確認した。BC/PMMA 複合体における PMMA 部分の重量平均分子量は 7.8×10^6 、重合率は 99%であったことから、高分子量かつ高重合率な複合材料であると判断した。また、グラフト化複合ゲルにおける BC および PMA ボトルブラシにおける PPEGMA の表面占有率は 10%以上と算出され、濃厚ブラシ領域であることを確認した。

次に、得られた複合材料の BC ネットワークを可視化するため、蛍光標識した BC ゲルを用いて複合材料を作製し、CLSM 観察に供した。分解能の問題で BC 径は観測できないが、BC 間の空隙の大きさが複合化前後で変化しなかったことを確認した。ゆえに、複合化後も BC の NF ネットワークが維持されたと判断した。これにより、微細ネットワークに各種粘弾性体を後導入する汎用的複合化手法を確立したと結論づけた。

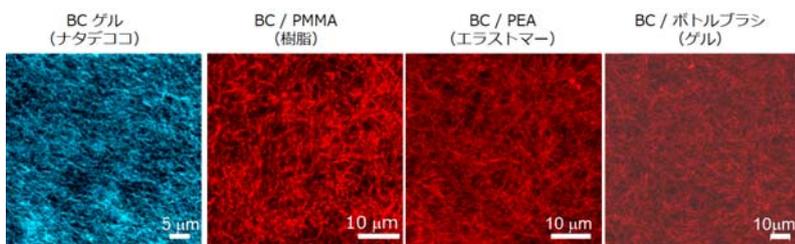


図 5. NF ネットワークの可視化 (CLSM 画像) .

(2) NF ネットワークで補強された複合材料の力学特性

BC/PMMA 複合体の力学特性は、ナノインデント試験による深さ方向の弾性率として評価した。例えば、BC/PMMA 複合体 (BC の体積分率は 0.3 vol%) の face 面と edge 面はともに弾性率 5.1GPa と評価された。一方、PMMA 単体では 4.8 GPa と評価されたことから、0.3GPa 上昇分が NF ネットワークによる補強効果であった。同様に、異なる体積分率 (%CNF = 0.8, 3.7, 19 vol%) の BC/PMMA 複合体も評価した。次に、フォークト複合則に従い、得られた複合材料の弾性率からマトリクス (PMMA) の寄与分を差し引くこと

で BC の NF ネットワークの弾性率を求めた後、BC の体積分率でプロットした (図 6)。一方、BC のバルク体の弾性率は 23GPa と計算された。図 6 において、今回得られた BC ネットワークの弾性率値を体積分率 100%に外挿すると、理論弾性率 (23 GPa) に概ね一致したことから、BC/PMMA 複合体は BC の理論弾性率に相当する力学特性を発現したと判断した。

次に BC/PEA エラストマーの引張特性を調べた (図 7)。BC/PEA の応力-ひずみ曲線において、初期ひずみに対して応力は急激に増加し、150%ひずみあたりで降伏を示した後、部分的にくびれが生じるネッキングが観測されながら、その範囲を徐々に広げ、最終的には応力の直線的な増加から破断に至る、といった挙動が得られた。BC/PEA エラストマーの破断応力は、エラストマー単独のそれを大きく超えたことから、NF ネットワークによる力学的支持が示唆された。真応力-真ひずみ曲線に変換し、ひずみ硬化係数と真破断応力を求めたところ、フォークトモデルから算出される BC の理論弾性率、破断強度に相当する力学特性が発現したことが判明した。大変形においてたわみのない伸長配向 (図 7、CLSM 画像)、および、ひずみ硬化係数と破断強度が BC の理論力学特性に相当したことから、NF ネットワークは絡み合い点がすべり、高度に伸長配向したことで、優れた力学特性を発現したと考察した。

グラフト化ゲルについては、回転式レオメーターを用いた測定より摩擦特性を評価した。図 8 に定常ずり測定結果の一例を示す。回転し始めはゲルの弾性変形に由来する傾き 1 の直線的な応力の増加が確認でき、応力降伏後にはゲルがすべり、定常状態の応力 σ_s が観測された。この測定により得られる σ_s (動摩擦に匹敵) と見かけのひずみの値から、定常状態における摩擦挙動を考察した。その結果、低速域では、摩擦力はゲルの弾性率と脱吸着の特徴時間 (life time) に依存する一方、高速域では、ゲルの弾性率とゲルの凝着力に依存することが判明した。濃厚ポリマーブラシの効果により凝着力は低減しているため、本ゲルにおける摩擦力は弾性率に大きく依存することが示唆された。

以上の複合材料について、BC の体積分率で NF ネットワークの弾性率を整理したプロットを図 9 に示す。NF ネットワークの弾性率はべき乗に比例して増加し、BC バルクの弾性率に外挿されることが分かった。ここで、樹脂とエラストマーの系は傾きが概ね 1 であることから、複合則の仮定、すなわちひずみ一定の仮定と矛盾せず、BC ネットワークは伸長変形が主体であると判断しえた。一方、ボトルブラシシゲルと BC ハイドロゲルは傾きが概ね 2 であったことから、ひずみは不均一であり、BC ネットワークは曲げ変形が優位であると判断しえた。このように、マトリックスの粘弾性の増大により、変形挙動が曲げから伸びにシフトすることで、優れた力学特性が発現したと考察した。

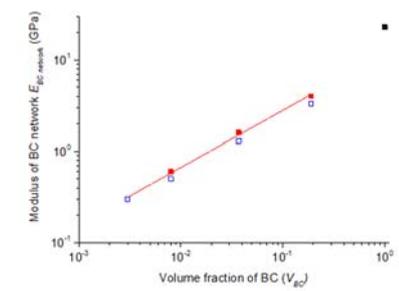


図 6. NF ネットワークの弾性率.

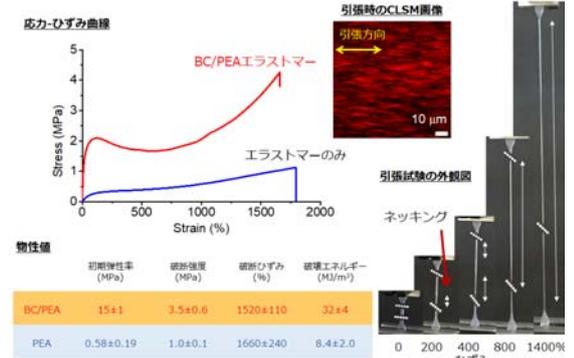


図 7. BC/PEA エラストマーの引張試験.

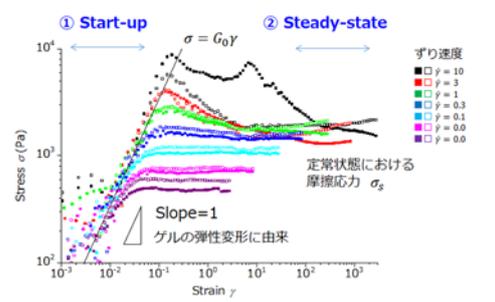


図 8. 定常ずり測定の結果の一例.

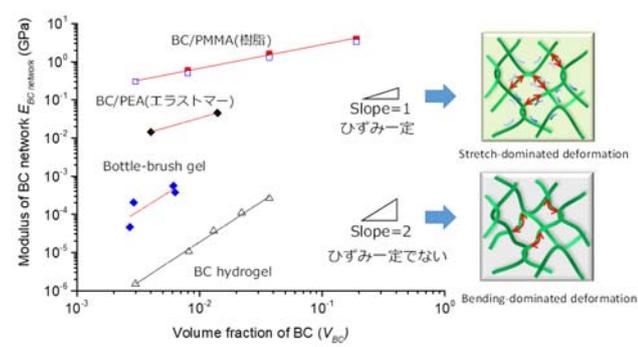


図 9. 各種粘弾性マトリクス内における NF ネットワークの力学特性.

このように、マトリックスの粘弾性の増大により、変形挙動が曲げから伸びにシフトすることで、優れた力学特性が発現したと考察した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shimizu Yoshihiko, Sakakibara Keita, Akimoto Shuhei, Tsujii Yoshinobu	4. 巻 7
2. 論文標題 Effective Reinforcement of Poly(methyl methacrylate) Composites with a Well-Defined Bacterial Cellulose Nanofiber Network	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 13351 ~ 13358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.9b02602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakakibara Keita, Moriki Yoshihito, Tsujii Yoshinobu	4. 巻 76
2. 論文標題 Simultaneous Nanofibrillation and Compounding of Wood Pulp Fibers Using Polyols as Plasticizers: Fabricating High-Performance Cellulose-Nanofiber-Reinforced Polyethylene Composites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 23 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2020-0002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 榊原圭太	4. 巻 26
2. 論文標題 平成30年度セルロース学会奨励賞紹介記事：複合材料におけるセルロースナノファイバーの分散・ネットワーク制御	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cellul. Commun.	6. 最初と最後の頁 105 ~ 105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakakibara Keita, Moriki Yoshihito, Tsujii Yoshinobu	4. 巻 1
2. 論文標題 Preparation of High-Performance Polyethylene Composite Materials Reinforced with Cellulose Nanofiber: Simultaneous Nanofibrillation of Wood Pulp Fibers during Melt-Compounding Using Urea and Diblock Copolymer Dispersant	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 178 ~ 187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.8b00071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshihiko Shimizu, Keita Sakakibara, and Yoshinobu Tsujii	4. 巻 74
2. 論文標題 Strain Hardening of Highly Stretchable Elastomeric Composites Reinforced with Well-Defined Nanofiber Network of Bacterial Cellulose	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology (JFST)	6. 最初と最後の頁 17-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2017-0003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Keita Sakakibara, Yoshihiko Shimizu, and Yoshinobu Tsujii
2. 発表標題 Tribological Property of BottleBrush/ Cellulose Nanofiber Composite Gels
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 Pre-Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
2. 発表標題 Control of Interfacial Properties Using Living Radical Polymerization Toward High-Performance Polymer Composite Materials
3. 学会等名 1stKIPS-LCPO Polymer International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榊原圭太
2. 発表標題 リビングラジカル重合法による界面設計と材料応用
3. 学会等名 令和元年度 九州地区高分子若手研究会・夏の講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榊原圭太
2. 発表標題 複合材料におけるセルロースナノファイバーの分散・ネットワーク制御
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榊原圭太, 森木吉人, 辻井敬亘
2. 発表標題 高分子分散剤の活用によるセルロースナノファイバー強化樹脂複合材料の高性能化
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 榊原圭太, 森木吉人, 辻井敬亘
2. 発表標題 高分子分散剤を用いたセルロースナノファイバー強化樹脂複合材料の開発: 解繊助剤の効果
3. 学会等名 第25回セルロース学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 榊原圭太, 森木吉人, 辻井敬亘
2. 発表標題 濃厚ポリマーブラシを付与したバクテリアセルロース複合ゲルの創製とトライボロジー特性
3. 学会等名 第25回セルロース学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshihiko Shimizu, Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
2. 発表標題 Well-Defined Bacterial Cellulose-reinforced Polymer Nanocomposite Materials
3. 学会等名 The 3rd Symposium on Bacterial NanoCellulose (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshihiko Shimizu, Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
2. 発表標題 Preparation and Mechanical Property of Polymer Composite Materials Using Bacterial Cellulose Network
3. 学会等名 The 15th International Conference on Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
2. 発表標題 Preparation of High-Density Polyethylene Nanocomposites Well Reinforced by Cellulose Nanofiber Using Diblock Copolymer-type Dispersants
3. 学会等名 The 15th International Conference on Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshihiko Shimizu, Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii, and Ryuta Kasada
2. 発表標題 Nanoindentation of Polymer Monolith Materials
3. 学会等名 The 8th International Symposium of Advanced Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 清水吉彦、榊原圭太、辻井敬亘
2. 発表標題 バクテリアセルロースで補強された重合誘起相分離型ポリマーモノリスのトライボロジー特性
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 清水吉彦、榊原圭太、辻井敬亘
2. 発表標題 濃厚ポリマーブラシ付与CNF / ボトルブラシ複合ゲルの創製とトライボロジー特性
3. 学会等名 平成29年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 清水吉彦、榊原圭太、辻井敬亘
2. 発表標題 濃厚ポリマーブラシを付与したCNFとボトルブラシ複合ゲルの創製とトライボロジー特性
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学化学研究所 材料機能化学研究系 高分子材料設計化学研究領域
<http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

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	神原 圭太 (Sakakibara Keita) (20618649)	京都大学・化学研究所・助教 (14301)	