

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05600

研究課題名(和文)セルロースナノファイバー強化樹脂複合材料の強靱化に寄与する高分子分散剤設計

研究課題名(英文)Molecular design of polymer dispersants for the improvement of toughness of cellulose nanofiber-reinforced resin composite materials

研究代表者

榊原 圭太 (Sakakibara, Keita)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20618649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノファイバー(CNF)補強による樹脂材料の軽量化に期待が集まる中、靱性向上が課題である。本研究では、高分子分散剤によるCNF/樹脂の界面制御により、CNFの分散性、解繊性、および靱性向上を試みた。まず、蛍光色素担持分散剤を合成し、蛍光観察による樹脂内部の分散・解繊を可視化するとともに、現製造プロセスの課題を洗い出した。次に、靱性向上を目的として、ボトルブラシ構造を有する分散剤を合成し、溶融混練時に添加することでその効果を調べた。その結果、既存相溶化剤として広く用いられるマレイン酸変性ポリプロピレンと同程度の物性を与えることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノファイバー(CNF)による樹脂補強に関する研究開発において、様々な界面制御手法が提案されてきた。本研究では、制御ラジカル重合技術を活用し、CNF強化樹脂の靱性向上に必要なCNFの分散・解繊状態やネットワーク構造を把握する手法を開発したとともに、ボトルブラシ分散剤を提案し、その可能性を広げた点は意義深いと考える。最近注目を集める部分ナノ化CNFを用いた複合材やリサイクル樹脂への適用も可能と考えられる。今後、本研究の成果が、CNFの社会実装の一助となることを期待する。

研究成果の概要(英文)：Cellulose nanofiber (CNF) has attracted much attention as a reinforcing filler for polymer composite materials. In most cases, the drop in toughness for the CNF-reinforced composites is crucial. The purpose of this study is to improve the dispersion, nano-fibrillation, and toughness in the CNF-reinforced polymer composites through the interfacial control between CNF and polymer matrices by well-designed polymer dispersants. Firstly, fluorescent-labeled diblock copolymers were synthesized and successfully used for the visualization of CNF in polyethylene, identifying some processing issues. Secondly, bottlebrush-type dispersants were synthesized and used for the CNF / polypropylene (PP) composites. As a result, the bottlebrush exhibited similar properties as well-used maleic anhydride grafted PP.

研究分野：高分子化学、木材化学、セルロース化学

キーワード：セルロースナノファイバー 高分子分散剤 ボトルブラシ 蛍光 樹脂複合材料 溶融混練

## 1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバー (cellulose nanofiber (CNF)) は高弾性率・高強度などの優れた機械的特性や軽量・低熱膨張性・透明性などの魅力ある物性を有し、圧倒的資源量と再生産可能性・安全性の観点から、近年特に注目を集める天然ナノ材料である。その表面は水酸基が露出し、ポリマーの物理吸着やグラフト化を可能とする。ゆえに、CNF の優れた特性を変えることなく表面・界面の特性を改質できれば、CNF の利用範囲を拡張できる。

研究代表者らはこれまで、ブロック共重合体が界面に選択的に吸着できることに着目し、親水的表面を有する CNF を疎水的な高密度ポリエチレン (HDPE) に良好に分散する CNF 用高分子分散剤を開発してきた。開発した高分子分散剤は、セル



図 1. 高分子分散剤による CNF 表面の疎水化。

ロースおよびオレフィン樹脂と親和性のある官能基をそれぞれ有するジブロック共重合体から成る (図 1)。セルロース親和性セグメントにおいて、水素結合等を駆動力とした多点相互作用の導入により、安定な吸着を実現した。さらに、分散剤の物理化学的特性 (表面自由エネルギー ( $\gamma$ ) とガラス転移点 ( $T_g$ )) の観点から、CNF の分散性と複合材料の力学特性の両立制御に成功した。一方、CNF 充填によって数%程度のひずみで破壊するといった脆弱化が課題として残っていた。複合材料において、剛性 (stiffness) と靱性 (toughness) はトレードオフの関係にある。本研究では、分散剤の分子設計を拡張し、界面制御の観点から、剛性と靱性を両立した CNF 強化樹脂複合材料を追及した。

本研究の戦略は、強靱化を実現すべく、CNF/樹脂界面に焦点を当てたアプローチを採用し、大変形に対して CNF を界面で滑らせる (力学エネルギーを熱エネルギーに散逸する) 方策を採った。本法の有効性は、CNF で構成されるバクテリアセルロースネットワークにエラストマーを充填した複合系で既に見出しており (Shimizu, et al., *J. Fiber Sci. Technol.*, **2018**, 74, 17-23) CNF とマトリクスとの相互作用が低い (すなわち高  $\gamma$ ) とナノファイバーがすべり、理論弾性率に到達するまでネットワークが伸張した。しかし、本法を上述の熔融混練複合系に適用すれば、高  $\gamma$  により CNF はたちどころに凝集してしまう。そのため、低  $\gamma$  を維持しつつも界面ですべらせるべく、ボトルブラシ構造に注目した (図 2)。

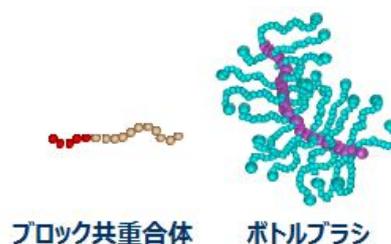


図 2. 構造制御された高分子。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、CNF 樹脂界面の分子設計に焦点を当て、高分子分散剤の機能を高度化し、CNF 強化樹脂複合材料の靱性向上を目指す。検討項目は、まず、高分子分散剤として用いたブロック共重合体が CNF 樹脂界面にどのように分布するかを把握し、CNF の構造を解析する。研究代表者らの既報では、CNF の精緻なネットワーク構造が複合材料の強靱化・靱性化に寄与することを示しており、熔融混練・射出成型における樹脂複合材料がネットワーク構造になっているかを把握することは重要である。次に、ボトルブラシ型高分子分散剤を合成し、複合材料

における性能を評価する。ボトルブラシ分散剤は自発的に CNF 表面に吸着すると予想でき、高い界面偏析効果により、ブロック共重合体よりも均一かつ高い吸着力を期待できる。また、多数のグラフト側鎖末端とマトリクス樹脂は高度に絡み合い、荷重印可に対して絡み合いがほどけることでエネルギー散逸が生じ、ボトルブラシ層/樹脂界面がすべると予想する。ゆえに、理想的には、大変形においても CNF は破断することなく伸び、高ひずみ領域ではひずみ硬化するのではないかと考える。

### 3. 研究の方法

【制御ラジカル重合 (CRP) 法による高分子分散剤の合成】 本研究は、高分子分散剤の分子設計を拡張し、蛍光標識されたジブロック型高分子分散剤、ボトルブラシ構造を有する高分子分散剤、を CRP 法により合成し、樹脂複合材料に用いた。まず、 $\alpha$  においては、セルロース親和性ブロックとして水酸基担持型ポリマー (poly(2-hydroxyethyl methacrylate); PHEMA) を選択し、一方、樹脂親和性ブロックとして、HDPE およびアイソタクチックポリプロピレン (iPP) と親和性の高い (低  $\gamma$ ) ポリマーである脂環式炭化水素担持型ポリマー (poly(dicyclopentyloxyethyl methacrylate); PDCPMA) を選択した (図 3a)。セルロース親和性ブロックに 0.5mol% 濃度で蛍光標識モノマー (rhodamine 6G 担持メタクリレート) を導入して、有機触媒型 CRP によりジブロック共重合体を合成した。 $\beta$  においては、当初はメタクリレート鎖を主鎖に有するボトルブラシを合成したが、十分量を確保できなかった。そこで、図 3b のスキームに従い、セルロース鎖を主鎖に有するボトルブラシ 2 を合成した。まず、*N,N*-dimethylacetamide/LiCl に溶解させたセルロース (微結晶セルロース) を出発原料に、(反応 a) 2-bromoisobutyryl 化 (BriBu 化) によるマクロ開始剤 1 を合成した。次に、(反応 b) *n*-butyl methacrylate (BA) の原子移動ラジカル重合 (ATRP) によりボトルブラシ 2 を得た。マクロ開始剤 1 およびボトルブラシ 2 は NMR 測定、IR 測定、および GPC 測定に供した。

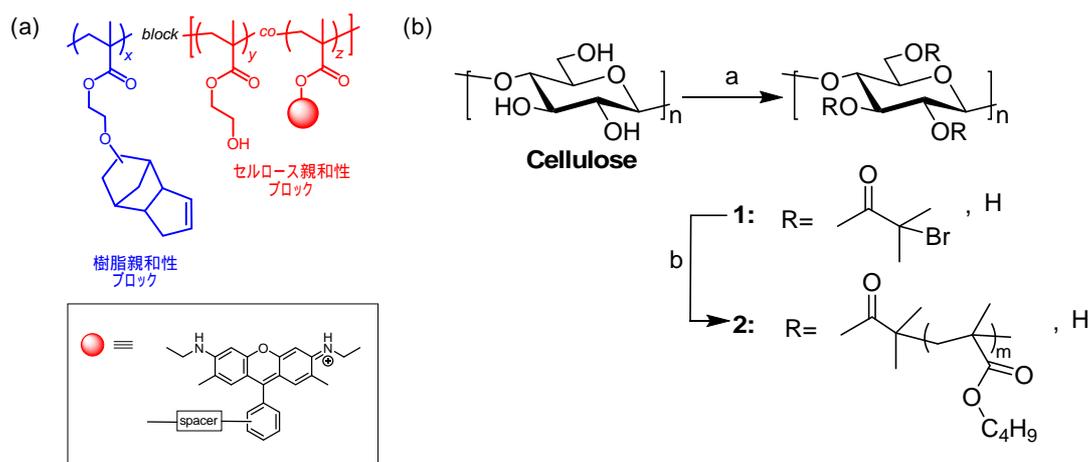


図 3. 本研究で主に使用した(a) 蛍光色素担持分散剤. (b)セルロース系ボトルブラシ 2 の合成.

【樹脂複合化】尿素併用パルプ直接混練法 既報 (K. Sakakibara, et al., *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 178-187) に従い、針葉樹クラフトパルプ (NBKP) 高密度ポリエチレン (HDPE) 粉末からなるプレミックスに蛍光色素担持分散剤と尿素を加え、二軸溶融混練、射出成型によりダンベル試験片を得た。ダンベル片からマイクロトームで約 20 $\mu$ m の薄片を切り出し、プレパラートを作製後、共焦点レーザースキャン蛍光顕微鏡観察および超解像蛍光顕微鏡観察に供した。

固相せん断法 既報 (S. Iwamoto, et al., *Cellulose*. **2014**, *21*, 1573-1580) を参考に、市販セルロースナノファイバー (スギノマシン社製 Binfis) の水懸濁液とアイソタクチックポリプロピレン (iPP)

粉末を室温下で固相せん断処理し、CNF を iPP 粉末中に分散させた。乾燥後、マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) あるいはセルロース系ポトルブラシ 2 を加え、二軸溶融混練、射出成型によりダンベル試験片を得た。ダンベル片を引張 / 曲げ / 衝撃試験に供した。

#### 4 . 研究成果

##### 4-1. HDPE 中の高分子分散剤の可視化

図 4 に、蛍光色素担持分散剤を用いた複合材料サンプルの共焦点レーザースキャン蛍光顕微鏡観察の一例を示す。図 4 では、NBKP を 10 wt%、蛍光色素担持分散剤の添加量を 2 wt% に固定し、尿素

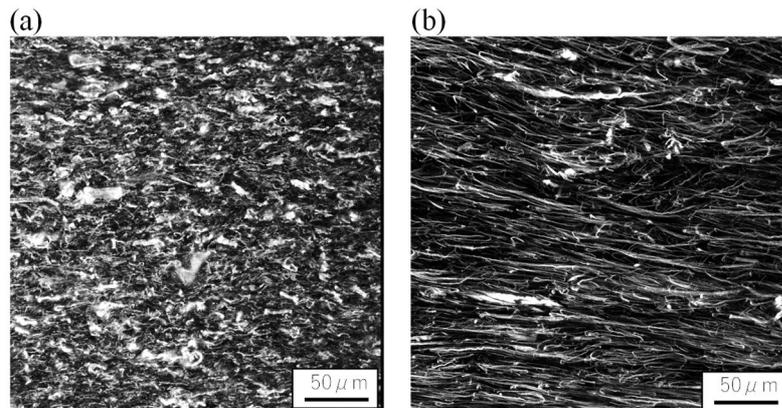


図 4. 共焦点レーザースキャン蛍光顕微鏡画像の例: NBKP/HDPE/尿素/蛍光分散剤 (重量割合) =10/88/0/2 (a)、10/83/5/2 (b).

の添加量を 0 あるいは 5wt% にしたときの結果を示す。繊維形状が明確に確認され、一方、球状などの非繊維形状は確認されなかったことから、蛍光色素担持分散剤は確かにセルロース繊維表面に存在することが強く示唆された。また、同じ製造プロセスを経ているにも関わらず、尿素を添加した系 (図 4b) はしていない系に (図 4a) に比べて細くて長い繊維が生成していることが示された。また、その繊維長さは確認できる範囲では数十  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  に渡った。一方で、尿素を添加していない系では、繊維が短く、また所々に太くて短い繊維が確認できた。さらに、超解像蛍光顕微鏡観察により生成繊維の幅を評価

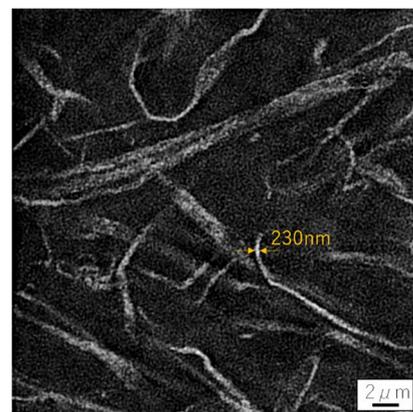


図 5. 超解像蛍光顕微鏡画像の例: NBKP/HDPE/尿素/蛍光分散剤 (重量割合) =10/84/4/2.

したところ、力学物性が最高となる配合割合条件において幅が 200-300nm の CNF が生成していることが確認できた。

このように、蛍光標識した分散剤を用いることで樹脂中の CNF を可視化でき、その繊維長さや繊維幅を評価できた。特筆すべきは、溶融混練・射出成型温度 (140 ) を経た複合材料サンプルであっても、明確な蛍光画像を確認できた点である。現状では、本複合材料は既報 ( Shimizu, et al., *J. Fiber Sci. Technol.*, **2018**, 74, 17-23 ) で報告したような精緻な CNF ネットワークではないため、製造プロセスの更なる改善を進める必要があると考える。

##### 4-2. ボトルブラシ型分散剤を用いた PP 複合材料の作製

まず、grafting from 法により、セルロース分子を主鎖としたボトルブラシ 2 を合成した。中間体であるマクロ開始剤 1 の BriBu 基置換度はおおそ 2 であることを  $^1\text{H-NMR}$  測定により確認した。次に、ATRP の条件でボトルブラシ 2 を合成した。モノマー (BA) と BriBu 基開始基の仕込みモル比を 100 に設定し、60 、3 時間重合に供したところ、重合転化率は約 10% となり、分

子間架橋の無い孤立ボトルブラシ鎖が合成しえた。

次に、CNF / iPP の溶融混練時にボトルブラシ型分散剤を添加することでその効果を調べた。すでに強靱化への効果が認められている固相せん断プロセス (S. Iwamoto, et al., *Cellulose*. **2014**, *21*, 1573-1580) と組み合わせることで、市販の相溶化剤であるマレイン酸変性 PP (MAPP) を用いた場合よりも約 1.8 倍、破断ひずみを増加できることが判明した (MAPP 使用時の破断伸び: 260%、ボトルブラシ分散剤使用時の破断伸び: 470%、いずれも CNF5 重量%添加の場合)。一方、引張弾性率はボトルブラシ分散剤を用いた方が若干低くなるという結果であり、ボトルブラシによる界面すべり効果以外の効果も考慮すべきと判断した。衝撃試験の結果、ボトルブラシ 2 あるいは MAPP を添加した CNF 含有系の衝撃エネルギーはほぼ同等であり、いずれもニートの iPP や添加剤を含まない CNF / iPP 系より大きな値を示した。一方、CNF 10 重量%においては、ボトルブラシ 2 あるいは MAPP を添加した CNF 含有系はいずれも低靱性であり (破断ひずみ ~20%)、高 CNF 充填割合での強靱化は依然として課題といえる。

MAPP の開発の歴史は長く、CNF 複合系において多くの報告例がある。ボトルブラシ型分散剤の開発は本研究が端緒についたばかりであるが、MAPP と同等の性能が得られたことは注目に値する。

以上、本研究の結果、CNF 用高分子分散剤の機能を拡張することで、CNF の可視化と既存 MAPP と同程度の特性が達成された。前者は、製造プロセスと CNF の分散・切断やネットワーク構築の相関解明に役立つ有益な分散剤である。後者は、ボトルブラシの構造に着目した新しい分散剤といえる。現在、ボトルブラシは分散剤だけでなく、潤滑剤や液晶分子の配向制御剤、生体適合性表面などとしての応用が報告されているが、分散剤用途の発展に期待が持たれる。

最近、CNF 複合材料開発において、CNF を極限まで細くせずに解繊途上の部分ナノ化 CNF を用いることで、製造コストを下げる試みが注目される。部分ナノ化 CNF は、CNF それ自体のダメージ (繊維長や結晶化度) が少なかったり、高充填が可能であったりなどの利点を有する。また、リサイクル樹脂への CNF 複合材の適用に対する注目も高まっている。今後、本研究の成果が、CNF の社会実装の一助となることを期待する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakakibara Keita, Ishida Hisayuki, Kinose Yuji, Tsujii Yoshinobu	4. 巻 28
2. 論文標題 Regioselective synthesis of cellulosic janus bottlebrushes with polystyrene and poly (ε-caprolactone) side chains and their solid-state microphase separation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 6857 ~ 6868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-021-03964-x	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 佐藤治、黄瀬雄司、野田尚宏、平賀浩二、筒井皇晶、榊原圭太、辻井敬巨	4. 巻 25
2. 論文標題 ゼロ面アンカリング界面を活用した新規液晶ディスプレイとゼロ面アンカリングの発現機構	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 205-215
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 Nonsuwan Punnida, Nishijima Nanami, Sakakibara Keita, Nakaji-Hirabayashi Tadashi, Yoshikawa Chiaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Concentrated polymer brush-modified cellulose nanofibers promote chondrogenic differentiation of human mesenchymal stem cells by controlling self-assembly	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2444 ~ 2453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TB02307A	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 榊原圭太	4. 巻 70
2. 論文標題 セルロースナノファイバーの基礎と応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 28-31
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 Yuan Xida, Nonsuwan Punnida, Shobo Miwako, Rajan Robin, Yamazaki Tomohiko, Sakakibara Keita, Matsumura Kazuaki, Yoshikawa Chiaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Cellular Flocculation Using Concentrated Polymer Brush-Modified Cellulose Nanofibers with Different Fiber Lengths	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 1101 ~ 1111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.1c01424	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 Kinose Yuji, Sakakibara Keita, Tsujii Yoshinobu	4. 巻 54
2. 論文標題 Conformational characteristics of regioselectively PEG/PS-grafted cellulosic bottlebrushes in solution: cross-sectional structure and main-chain stiffness	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 503 ~ 513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00594-9	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 Kinose Yuji, Sakakibara Keita, Sato Osamu, Tsujii Yoshinobu	4. 巻 3
2. 論文標題 Near-Zero Azimuthal Anchoring of Liquid Crystals Assisted by Viscoelastic Bottlebrush Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2618 ~ 2625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.1c00227	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 13. 榊原圭太, 加賀田秀樹, 小田俊和, 石塚紀生, 辻井敬巨	4. 巻 41
2. 論文標題 セルロース繊維補強によるエポキシ系ポリマーモノリス膜の高性能化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 245-251
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 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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 榊原圭太
2. 発表標題 高分子表面・界面の制御
3. 学会等名 第38回高分子表面研究会基礎講座（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榊原圭太
2. 発表標題 界面・ネットワーク制御によるナノセルロース分散複合材料の高性能化
3. 学会等名 KISTEC教育講座 高分子鎖デザインがもたらすポリマーサイエンスの再創造（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榊原圭太
2. 発表標題 表面界面改質によるナノセルロースの高性能・高機能材料化
3. 学会等名 第3回応用超伝導加速器コンソーシアムセミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黄瀬雄司、榊原圭太、佐藤治、辻井敬巨
2. 発表標題 ポトルブラシ架橋膜の粘弾性特性と液晶に対するゼロ面アンカリング特性の相関
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黄瀬雄司、榊原圭太、佐藤治、辻井敬巨
2. 発表標題 ボトルブラシ架橋膜のダイナミクスと界面液晶配向緩和
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黄瀬雄司、榊原圭太、佐藤治、辻井敬巨
2. 発表標題 ボトルブラシ架橋膜上の液晶のグライディング・アンカリング
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黄瀬雄司、榊原圭太、佐藤治、辻井敬巨
2. 発表標題 ボトルブラシ型ポリマー架橋膜の側鎖の緩和挙動と液晶のアンカリング特性
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黄瀬雄司、榊原圭太、辻井敬巨
2. 発表標題 SAXS法によるセルロース系ボトルブラシのコンフォメーション解析
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 袁喜達、NonsuwanPunnida、榎原圭太、松村和明、吉川千晶
2. 発表標題 濃厚ポリマーブラシ導入セルロースナノファイバーを用いた三次元細胞培養システムの開発
3. 学会等名 第43回日本バイオマテリアル学会大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 榎原圭太、辻井敬巨	4. 発行年 2021年
2. 出版社 (株)エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 7
3. 書名 セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線 第1編第4章第8節 セルロースナノファイバーの表面界面制御	

〔産業財産権〕

〔その他〕

2021年度なのセルロース工房講演会「複合材料におけるセルロースナノファイバーの分散性制御」 <a href="https://www.youtube.com/watch?v=enVTdC0Gcrw&amp;t=16s">https://www.youtube.com/watch?v=enVTdC0Gcrw&amp;t=16s</a>
---

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

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