

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15567

研究課題名（和文）ナノセルロースの補強性能を引き出す環境調和型マテリアルプロセッシング

研究課題名（英文）Environmentally friendly process to develop nanocellulose-based composite materials

研究代表者

藤澤 秀次（Fujisawa, Shuji）

東京大学・大学院農学生命科学研究科（農学部）・助教

研究者番号：80756453

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）：ナノセルロースは植物由来の新規素材であり、機能性材料化へ向けてナノセルロースと樹脂の複合化が求められています。本研究では木材由来ナノセルロースを水中で樹脂と均一に複合化する手法を開発し、マスターバッチとして利用する手法を確立しました。得られた複合材料中において、ナノセルロースと樹脂はナノレベルで均一に複合化されており、高い透明性を示しました。また、ナノセルロース添加によって材料は堅く・強くなりましたが、脆くなるという課題も得られました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

循環型素材であるナノセルロースを補強繊維とすることで高機能プラスチック系材料の開発が期待できます。また、ナノセルロースの補強により、高強度化にともなうプラスチック使用量削減が見込めますので、二酸化炭素排出量削減への貢献も期待できます。また、本複合材料調製技術は、ナノセルロースの乳化能を利用した独自の手法であり、ナノファイバーの界面科学的理解を深める研究成果です。また、本研究は農学と材料工学の異分野融合型研究であり、今後の材料開発イノベーションの誘発も期待できます。

研究成果の概要（英文）：Nanocellulose, a naturally-occurring nanofibril, is a promising candidate material for applications in polymer composites. However, mixing nanocelluloses with polymers is generally difficult, and we need organic solvents for the homogeneous mixing. Here, we develop a simple but robust approach to prepare homogeneous nanocellulose/polymer composite materials, through an aqueous process. Nanocellulose was homogeneously dispersed in the polymer matrix, and the composite showed high optical transparency. Stiffness and strength of the polymer increased after the addition of the nanocellulose. However, the composite became brittle, which needs to be improved in the future.

研究分野：界面科学

キーワード：ナノセルロース エマルジョン 複合材料

1. 研究開始当初の背景

ナノセルロースは植物由来の高強度繊維であり、特有のサイズ（幅 3 nm、長さ数 μ m）と優れた材料物性（高弾性率： \sim 140 GPa、高強度：2-3 GPa、低熱膨張率： \sim 6 ppm/K）を有するため、炭素繊維やガラス繊維に代わる持続可能な樹脂補強材料として利用が期待されている。ナノセルロースの補強効果を樹脂中で発揮するためには、両者をナノレベルで均一に複合化する必要がある。しかし、これまでに均一複合化は有機溶媒を用いた多大な手間とエネルギーがかかるプロセスでしか達成されておらず、現状、ナノセルロース/樹脂複合材料は実用化が難しい。

2. 研究の目的

上記の課題解決へ向け、本申請では有機溶媒を用いずにナノセルロースと樹脂を均一複合化する材料加工技術開発を行った。研究方法として、これまでに申請者が確立している完全水系プロセスによって、均一なナノセルロース/樹脂マスターバッチの開発を行い、マスターバッチ/樹脂の熔融混練により均一な複合材料の調製を目指した。

3. 研究の方法

TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)酸化パルプ(第一工業製薬株式会社よりご提供)に対し、重量分率 0.25% になるように蒸留水を加えてスターラーで攪拌した後、高粘度対応型超高压分散装置を用いて、高压ホモジナイザー処理を施すことでナトリウム型セルロースナノファイバー (CNF-Na) の水分散液を調製した。表面カルボキシ基を酸型に変換したパルプ (TOP-H) に対し、重量分率 0.25% になるように蒸留水を加えた。スターラーでの攪拌と同時にホモジナイザーを用いて 6300 rpm で処理しながら、pH が 7 付近になるまでテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを滴下した。pH が安定したら回収し、高压ホモジナイザー処理を施すことで、テトラブチルアンモニウム塩を表面修飾した CNF (CNF-Bu) の水分散液を調製した。

これら 2 種類の CNF 水分散液に対して開始剤を溶解させたモノマー溶液を添加し、加熱・攪拌処理を施すことで、モノマーの重合を行った。得られた試料に対し、塩酸を適量加えることで CNF/ポリマー複合体を回収し、pH が 7 付近になるまで蒸留水で十分濾過洗浄を行った。洗浄後回収し、40°C で 24 時間乾燥させることで CNF/ポリマー複合体を得た。

4. 研究成果

CNF-Na 水分散液を用いた場合、乳化が不安定であり均一な CNF/ポリマー複合体を得ることは困難であった (図 1a)。一方、CNF-Bu を乳化剤として用いた場合、モノマー液滴表面への吸着を向上させることができ、安定なエマルジョンを形成できた。このエマルジョンは安定に存在しており、常温で 3 時間経過しても乳化は保たれていた (図 1b)。よって、これ以降は CNF-Bu を乳化剤として用いて CNF/ポリマー複合体調製を行った。

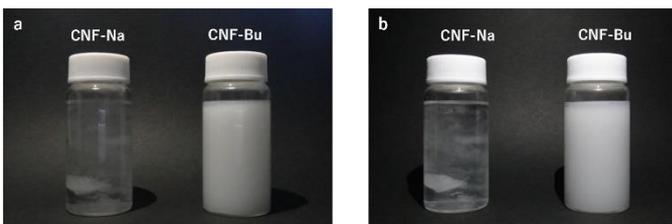


図 1. (a) 乳化直後、(b) 乳化 3 時間後における CNF-Na、CNF-Bu を乳化剤として用いたエマルジョンの外観

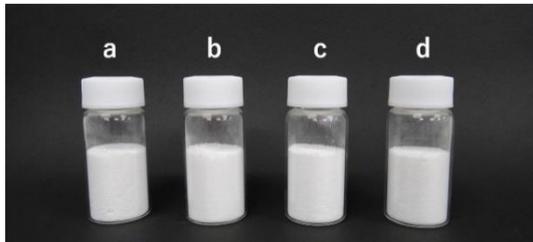


図2. 各開始剤添加量におけるCNF/ポリマー複合体の外観。開始剤量(モノマーに対して)：a) 0.01, b) 0.025, c) 0.05, d) 0.1 mol/L

CNF-Bu を乳化剤として用いることで、粉体試料の調製に成功した(図2)。得られた粉体試料は、開始剤量に関わらず均一な外観を呈した。収率は開始剤量に伴って向上する傾向を示した。

各開始剤量の粉体試料4種をSEMで観察した。いずれの開始剤量においても直径約100–300 μm の球と直径約2–4 μm の球、更に小さい直径約100 nmの球が観測された。また、SEM写真から、CNFが球の表面に絡み合って存在している様子が確認できた。これらの球に関して、マイクロメートルオーダーの径を有する球はエマルションの液滴サイズを反映しており、ナノメートルオーダーの径を有する球は重合過程に水中に析出することによって生成したものと考えられる。

また、重合によって得られたポリマーのSEC-MALLS溶出パターンと分子量プロットを図3に示す。各開始剤量の粉体試料のポリマーは分子量分布に2つのピークを持つことが分かった。これはSEM画像で観察されたサイズの異なる粒子の存在と関連性があるのではないかと考えられる。SEM写真では重合過程でエマルション液滴サイズに由来するマイクロメートルオーダーの粗大粒子と、数100ナノメートルの微細粒子が生成したことが確認されており、分子量分布に2つのピークが存在する理由はこれら2種類の粒子によるものと考えられる。これら2種類のピークがどちらに起因するかは明らかにできておらず、現在考察中である。

得られたCNF/ポリマー複合体熱成形することで、透明な複合材料の調製が可能であった。得られたCNF/ポリマー複合体はニートポリマーと比較して、より高い弾性率と強度を示した。しかし、同時に破断伸びが低下しており、今後は強靱な複合材料の調製が課題である。

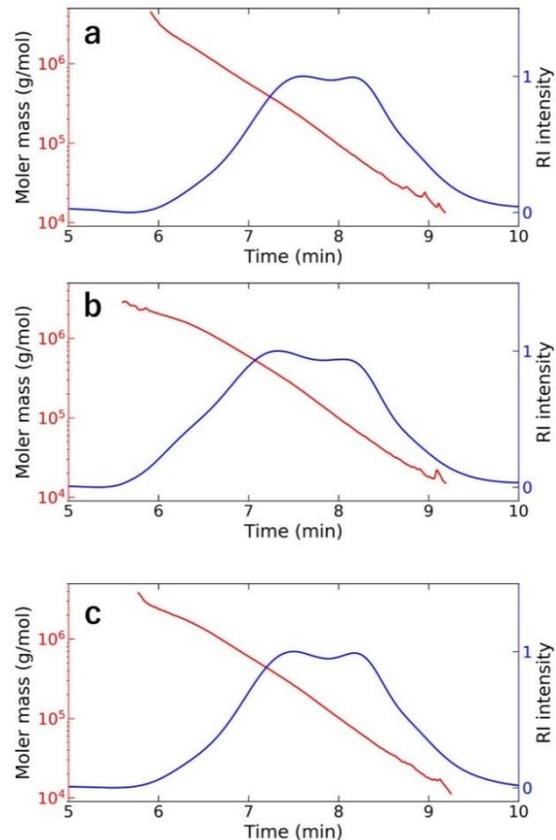


図3. 各種ポリマーのSEC-MALLS溶出パターンと分子量プロット。開始剤量(モノマーに対して)：a) 0.01, b) 0.025, c) 0.05, d) 0.1 mol/L

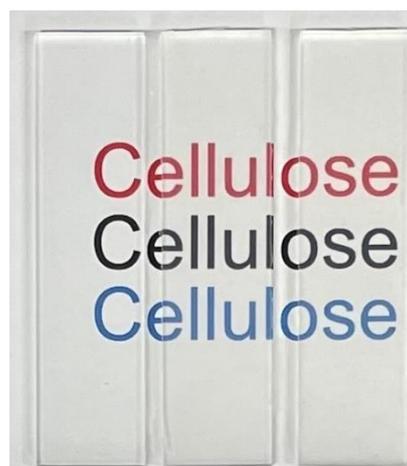


図4. 透明CNF/ポリマー複合材料の外観

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Daicho Kazuho, Kobayashi Kayoko, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki	4. 巻 133
2. 論文標題 Recovery of the Irreversible Crystallinity of Nanocellulose by Crystallite Fusion: A Strategy for Achieving Efficient Energy Transfers in Sustainable Biopolymer Skeletons**	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 24835 ~ 24841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202110032	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 Zhao Mengchen, Ono Yuko, Noguchi Yuichi, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki	4. 巻 29
2. 論文標題 Comparative characterization of phosphorylated wood holocelluloses and celluloses for nanocellulose production	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 2805 ~ 2816
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-021-04013-3	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 Okahashi Ken, Takeuchi Miyuki, Zhou Yaxin, Ono Yuko, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki, Isogai Akira	4. 巻 28
2. 論文標題 Nanocellulose-containing cellulose ether composite films prepared from aqueous mixtures by casting and drying method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 6373 ~ 6387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-021-03897-5	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 Sakuma Wataru, Fujisawa Shuji, Berglund Lars A., Saito Tsuguyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Nanocellulose Xerogel as Template for Transparent, Thick, Flame-Retardant Polymer Nanocomposites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 3032 ~ 3032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11113032	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 該当する

1. 著者名 Zhao Mengchen, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Distribution and Quantification of Diverse Functional Groups on Phosphorylated Nanocellulose Surfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 5214 ~ 5222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.1c01143	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 Fujisawa Shuji, Kaku Yuto, Kimura Satoshi, Saito Tsuguyuki	4. 巻 36
2. 論文標題 Magnetically Collectable Nanocellulose-Coated Polymer Microparticles by Emulsion Templating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 9235 ~ 9240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c01533	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 Soeta Hiroto, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki, Isogai Akira	4. 巻 5
2. 論文標題 Controlling Miscibility of the Interphase in Polymer-Grafted Nanocellulose/Cellulose Triacetate Nanocomposites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 23755 ~ 23761
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c02772	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 Fujisawa Shuji	4. 巻 53
2. 論文標題 Material design of nanocellulose/polymer composites via Pickering emulsion templating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 103 ~ 109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00408-4	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 Ito Tomoki, Daicho Kazuho, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki, Kobayashi Kayoko	4. 巻 7
2. 論文標題 Atomic-scale dents on cellulose nanofibers: the origin of diverse defects in sustainable fibrillar materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale Horizons	6. 最初と最後の頁 1186 ~ 1191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2nh00355d	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 Daicho Kazuho, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki	4. 巻 24
2. 論文標題 Linear Correlation between True Density and Crystallinity of Regenerated and Mercerized Celluloses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 661 ~ 666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.2c01067	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 Fujisawa Shuji, Tanaka Reina, Hayashi Yumi, Yabuhara Yasushi, Kume Makoto, Saito Tsuguyuki	4. 巻 55
2. 論文標題 Effect of nanocellulose length on emulsion stabilization and microparticle synthesis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 223 ~ 228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00748-3	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 Hayashi Yumi, Yabuhara Yasushi, Oota Yumi, Kume Makoto, Shimizu Mie, Fujisawa Shuji	4. 巻 77
2. 論文標題 Preparation and Functionalization of Cellulose Nanofibers/Polymer Composite Particles Using Various Kinds of Core Polymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JAPAN TAPPI JOURNAL	6. 最初と最後の頁 159 ~ 168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2524/jtappij.77.159	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 Ishioka Shun, Isobe Noriyuki, Hirano Takayuki, Matoba Nobuhiro, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Fully Wood-Based Transparent Plates with High Strength, Flame Self-Extinction, and Anisotropic Thermal Conduction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 2440 ~ 2448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c06344	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 Yagita Tomohito, Ito Tomoki, Hirano Takayuki, Toyomasu Takayuki, Hasegawa Sai, Saito Tsuguyuki, Fujisawa Shuji	4. 巻 39
2. 論文標題 Evaluating the Emulsifying Capacity of Cellulose Nanofibers Using Inverse Gas Chromatography	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4362 ~ 4369
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c03369	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 Kaku Yuto, Isobe Noriyuki, Ogawa Nanako O., Ohkouchi Naohiko, Ikuta Tetsuro, Saito Tsuguyuki, Fujisawa Shuji	4. 巻 312
2. 論文標題 Chitin nanofiber-coated biodegradable polymer microparticles via one-pot aqueous process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 120828 ~ 120828
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2023.120828	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 Zhao Mengchen, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki	4. 巻 24
2. 論文標題 Counterion-Dependent Material Properties of Phosphorylated Nanocellulose	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 1881 ~ 1887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.3c00066	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 Fujisawa Shuji, Takasaki Yuichi, Saito Tsuguyuki	4. 巻 23
2. 論文標題 Structure of Polymer-Grafted Nanocellulose in the Colloidal Dispersion System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 880 ~ 886
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c04138	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9件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 藤澤秀次, 齋藤継之
2. 発表標題 表面グラフト化ナノセルロースの分散系における構造解析
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 Shuji Fujisawa
2. 発表標題 Structural analyses of surface-grafted nanocelluloses in dispersion system
3. 学会等名 ACS Spring 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuji Fujisawa
2. 発表標題 Material Design of nanocellulose/polymer composites via Pickering-emulsion templating.
3. 学会等名 The University of Tokyo - Stockholm Trio Online Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤澤秀次
2. 発表標題 エマルジョンテンプレート法によるナノセルロース/ポリマー複合材料開発
3. 学会等名 第2回北関東地区講演会：持続可能な社会を支える高分子材料（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shuji Fujisawa
2. 発表標題 Structural analyses of surface-grafted cellulose nanofibers in dispersion system
3. 学会等名 Indian Institute Of Technology, Kyoto University, And The University of Tokyo Joint Mini-Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤澤秀次
2. 発表標題 ナノセルロースによる乳化と複合材料への展開
3. 学会等名 京都大学 生存圏シンポジウム バイオナノマテリアルシンポジウム2022 - アカデミアからの発信 -（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuji Fujisawa
2. 発表標題 Structure and dynamics of single nanocellulose during drying process
3. 学会等名 5th Stockholm-Tokyo Workshop 2023（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuji Fujisawa
2. 発表標題 Conformational change of single nanocellulose during drying from aqueous dispersions
3. 学会等名 ACS Spring 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤澤秀次, 齋藤 継之, 大長 一帆, Yurtsever Ayhan, 福間 剛士
2. 発表標題 乾燥過程におけるナノセルロース1本の分子構造変化
3. 学会等名 第73回日本木材学会大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 矢野 浩之、磯貝 明、北川 和男	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 896
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	

1. 著者名 野口徹	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 286
3. 書名 ナノカーボン・ナノセルロースの分散・配向制御技術	

1. 著者名 日本木材学会	4. 発行年 2023年
2. 出版社 海青社	5. 総ページ数 268
3. 書名 木材学 基礎編	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 表面修飾セルロースナノファイバーを含む樹脂改質剤	発明者 藤澤秀次、齋藤継之、齋藤涼	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-146770	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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