

令和 5 年 6 月 30 日現在

機関番号：57102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K21334

研究課題名(和文) バイオマス由来両親媒性セルロースナノフィブリルによるマイクロプラスチックの捕集

研究課題名(英文) Adsorption of Microplastic with Amphiphilic Cellulose Nanofibril Derived from Bio-based Materials

研究代表者

石川 元人 (Ishikawa, Gento)

有明工業高等専門学校・創造工学科・講師

研究者番号：00910308

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的である CNFs表面/マイクロプラスチック表面との間の吸着因子を検討するため、CNFs側からのアプローチとして、酢酸菌産生セルロース繊維由来のCNFsに着目し、先行研究よりも大きな幅のCNFsとPPとの吸着を試みたところ、有意な熱力学的相互作用が形成、本予算により準備されたプレス機によるシート成形物も引張弾性率、伸び率に向上が見られた。さらに、プラスチック側からのアプローチとしてポリ乳酸粉末に対する同様の検討を行ったところ、ガラス転移点に有意な低下が見出された。音叉型粘度計を活用した被覆量の検討において、CNFの吸着が見られ、水の介在するエントロピー駆動型の吸着機構が推定された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノフィブリル(=CNFs)は植物細胞壁を構成するセルロース繊維から取り出した高結晶性の極細繊維の環境調和型資源である。水中対向衝突法(=ACC法)により得られるCNFs(=ACC-CNf)は繊維側面に疎水性表面も露出するため、2種の表面による特異な両親媒性を有し、疎水性表面への容易な吸着が生じる。本研究はACC-CNfによるマイクロプラスチック表面への吸着メカニズムの解明を試み、MP捕集複合化のデザインやコンポジット化リサイクルに資する基礎的な知見を得ることを目的として行われ、バイオベースド、生分解性プラスチックであるポリ乳酸のマイクロ粒子に対しても吸着と物性変化を見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the factors that may cause adsorption between CNFs and microplastic surfaces, which is the main objective of this study, we focused on CNFs derived from cellulose fibers secreted by *Gluconacetobacter xylinum* as an approach from the CNFs viewpoints and attempted adsorption between CNFs and PP with a larger width than in the previous study. The composite also showed improvement in tensile modulus and elongation modulus. In addition, a similar study on polylactic acid powder was conducted using a freezing mill purchased through this budget as an approach from the plastics viewpoints, and a significant decrease in the glass transition temperature was found. The adsorption of CNF was also observed in the study of the coating amount using a tuning SV viscometer, suggesting entropy-driven adsorption mechanism.

研究分野：高分子材料

キーワード：両親媒性セルロースナノファイバー 水中対向衝突 熱力学的相互作用 マイクロプラスチック 吸着

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイブリル(=CNFs)は植物細胞壁を構成するセルロース繊維を機械的に微細化する、または化学処理を経て叩解するなどして得られる親水性高結晶ナノ繊維であり、原料や製造方法に依存した形状や性質を示す。パルプをナノレベルまで解繊しても LCA 全体で二酸化炭素削減が可能な環境調和型資源である。期待される用途は電子・光学材料から自動車・家電・建材、さらには化粧品・食品添加物に至るまで幅広く、今後はさらなる社会実装が求められている。

種々ある CNFs の中でも特に、水中対向衝突法(=ACC 法)で得られる CNFs(=ACC-CNFs)は繊維側面に疎水性面も露出するため、2 種の表面による特異な両親媒性(=ヤヌス型の両親媒性、

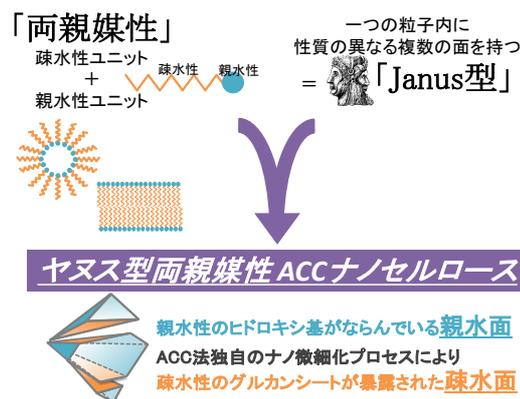


図 1. ヤヌス型両親媒性 ACC-CNFs

図 1)を示し、複合化に伴うユニークな機能発現が期待される。例えば、o/w 型エマルジョンの安定化(Tsuboi, K., et al., Nordic Pulp & Paper Research Journal (2014))やプラスチックシートへのスプレー法による吸着と表面改質(Kose, R., et al., SEN'I GAKKAISHI (2011))などが報告されている。近年、ACC-CNFs 分散水中で PP ペレット(製品の間原料である MP)を攪拌するだけで両者が容易に吸着することが明らかとなった(Kondo et al. Japan patent Application Publication No.2017-234450)。しかし、吸着の駆動力やその因子については不明点もあり、もし ACC-CNFs とマイクロプラスチック(=MP)表面との吸着、およびメカニズム解明が明らかになれば、MP 捕集装置などのデザインも可能となる。また、ACC-CNFs/MP の複合ペレットを成形し物性の評価を試みることを通して、コンポジット化によるリサイクルに資する基礎的な知見を得ることも可能である。これらのことより、CNFs による MP の有効活用やリサイクルへの寄与を期待できる。

2. 研究の目的

(ナノセルロースについて)セルロース(=β-1,4-D-glucan)は植物細胞壁の主要成分であり、脂質二重膜を貫通する酵素タンパク質複合体により合成された高分子が自己集合し、微細な繊維状結晶として他成分と共に細胞外に堆積している。これを酸加水分解することにより得られる針状結晶は古くから存在したが、1990 年前後からアスペクト比の大きな繊維結晶(セルロースナノファイブリル=CNF)を化学的または物理的に取り出す研究が活発に行われ、現在は総称してナノセルロースと呼ばれている。一般にナノセルロースは①サスティナブル、②高結晶性で線熱膨張係数が石英ガラス並、③鋼鉄の 1/5 の軽さと 5 倍の強さ、④250m²/g 以上の高い比表面積、⑤チキソトロピー性といった優れた性質から光学、構造、電子、包装、増粘といった幅広い材料分野への応用が日本、欧州、北米を中心に進んでいる。

(水中対向衝突法で得られる ACC-CNFs について)近藤らが開発した水中対向衝突法(=ACC 法)は原料セルロース繊維の分散水を高速、高圧で相対するノズルから射出し、衝突により発生するエネルギーによってナノ微細化する点がユニークな手法である。この衝突エネルギーは水素結合以上の相互作用を開裂しないため、結晶体を伝播しながら繊維内に存在する疎水性面同士を安定化していたファンデルワールス力に作用し、疎水面を暴露することができる。他のナノセルロースとは異なり、ACC-CNFs が親水性面と疎水性面を併せ持つ両親媒性ヤヌス型であることを辻らは定量及び可視化した。また、坪井らは ACC-CNFs が水中の油滴界面に密に吸着し、安定な o/w 型エマルジョンを形成することを見いだした。申請に先立ち、石川らは ACC-CNFs の分散水とポリオレフィンのマイクロ微粒子を簡易に震盪攪拌するだけで、粒子表面を ACC-CNf が吸着・被覆できることを見出している。

一般に粉体は凝集付着(物理吸着)を生じるが、ポリプロピレン(PP)表面/ACC-CNf 間には物理吸着以外の相互作用機構が推定されている。特に、本申請に先立つ実験において、ACC-CNf により被覆された 500 μm 直径 PP 粒子において、CNf に接する部分に融点降下が見られた。すなわち、両者の間に物理化学的に安定な引力相互作用が存在し、相溶化剤フリーの複合化をはじめとする幅広い展開が期待できる。また、細胞壁の組成や階層構造は植物ごとに異なるために、ACC-CNf には原料由来の表面特性が顕在化する。特に、申請者らは竹漂白パルプに由来する ACC-CNf が PP と安定な熱力学的な相互作用を形成することを明らかにしつつある。本研究の目的は ACC-CNf 表面/MP 表面(PP を含む)との間に生じうる吸着の駆動力もしくは因子(VDW 力、静電気力、水の介在による相互作用形成、それ以外)を発見する点にある。

3. 研究の方法

1) ACC-CNFs/PP に良好な相互作用が生じる CNFs あるいはプラスチックに関する検討
ACC-CNFs の表面特性がその繊維幅や原料種に依存して変化することを既に定量的に明らかにしている。(Ishikawa and Kondo, Cellulose 2017)。そこで、CNFs 側からのアプローチとして、吸着現象が見込まれる酢酸菌産生セルロース繊維(BNC, 不純物のないセルロース原料として)由来の CNFs に着目、PP との吸着因子を検討した。CNFs の水中における CNFs の分散状態や濃度の評価には本申請により設置された音叉型 SV 粘度計を活用した。すなわち、酢酸菌を SH 培地に播種し、得られたヒドロゲルを水酸化ナトリウムによる除タンパク後、中性になるまで水洗した。これをミキサーで 5 分、ヒスコトロン (POLYTRON1200, KINEMATICAAG) で 15 分間 (25,000 rpm) のせん断処理に供した後、イオン交換水を用いて分散水濃度を 0.01 wt% に希釈し、BNC 由来 CNFs 水サスペンションとした。このサスペンションは 15.0 g のバージン PP パウダー (Neat) (平均粒径 500 μm) とともにポリ瓶中で 30 分間、室温で震盪させ、PP 表面への BNC 由来 CNFs の吸着、被覆を誘導した。BNC 被覆 PP ペレットを乾燥後、示差走査熱量分析装置 (DSC 8500, Perkin Elmer) に供し、被覆 PP に対する等温結晶化を行い、平衡融点算出に必要な融点を観察した。等温結晶化温度は 135、140、145、150 $^{\circ}\text{C}$ とした。

2)他のベースポリマーMP を用いてポリマー側から吸着現象を検討した。すなわち、HDPE, LLDPE, PET, PLA と ACC-CNF との親和性を同様の手法で検討した(PLA 以外に関する成果は初年度に発表済み, Ishikawa et al., Macromolecules (2021))。プラスチックは全てペレットを冷却しながら破碎し、直径 500 μm に破碎した。PLA は PP と異なりエステル結合により重合しており、極性が大きいため、またバイオベースかつ生分解性を有する MP として比較検討あるいはコンポジットの使用目的に適していると考えられる。

4. 研究成果

1)ヒスコトロンで破碎した BNC の繊維幅は沈降実験により評価したところ、281 nm であった。本研究では ACC 処理をせず、酢酸菌産生セルロースナノリボンに元から存在する疎水面をヒスコトロンによるせん断応力で劈開させることを狙って実験を進めた。PP ペレット表面を被覆できたかを検討するため、水への分散性についてと、熱力学的相互作用が形成されているかの 2 点から評価した。被覆前 PP ペレット (Neat PP) と BNC 水サスペンション内で振盪後の PP ペレットを図 2 に示す。Neat PP は密度が水よりも小さいために全てが浮いており、強く凝集していた。BNC 水サスペンション内で振盪後の PP ペレットは水中への分散性が向上し、界面が複雑に広がっており、BNC による PP 表面吸着に伴う親水性の向上が推定された。少量を水中に分散させた際は BNC 被覆 PP ペレットが水面を広がりながら連結して水面を面状に分散しており、疎水凝集が緩和されている様子が同様に観察された。

BNC 被覆 PP ペレットを DSC に供し、DSC 内では 200 $^{\circ}\text{C}$ で試料が完全融解したことを確認したのちに、急速凍結を経て 135、140、145、150 $^{\circ}\text{C}$ の各温度で等温結晶化、さらに 20 $^{\circ}\text{C}$ まで急速凍結して結晶化を十分に抑制した。この後に再度 10 K/min で昇温融解させた際に現れる吸熱あるいは発熱を観察した。先行研究で示された Neat の吸熱カーブとは異なり、BNC 被覆されたと考えられる PP 粒子から得られる吸熱カーブには低温側に大きなショルダーが現れた (図 4 矢印、ペレット外縁の BNC に接している PP の結晶融解に由来)。

そこで、先行研究(Ishikawa, G., & Kondo, T. Cellulose (2017))に従い、PP と BNC の界面における相互作用を評価した。結晶化温度を横軸、観測融点を縦軸にプロットした Hoffman-Weeks プロットでは、傾き 1 の直線との交点が理想的な融点 (平衡融点) として示される。この結果を図 4 に示す。BNC 被覆 PP ペレットの平衡融点は 149.8 $^{\circ}\text{C}$ となり、先行研究の ACC-CNFs 被覆 PP ペレットの平衡融点 175.7 $^{\circ}\text{C}$ に比べて更に 25 $^{\circ}\text{C}$ 近く低くなっていたことから、BNC と PP の両成分が界面で強く相互作用していることが明らかとなった。先行研究では CNFs 原料に硫酸基を有する微結晶セルロース (MCC) などを用いた相互作用の評価であったが、本実験により、硫酸基

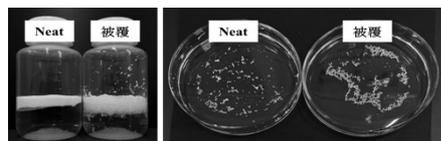


図 2. Neat と BNC 被覆 PP 粒子の水中への分散の様子

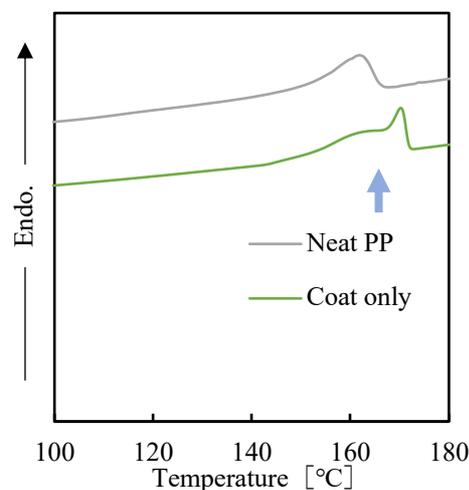


図 3. Neat PP ペレットのカーブと等温結晶化後の BNC 被覆 PP ペレットの吸熱カーブ

などを持たない化学的に純粋なナノセルロースの方がより強くプラスチックに吸着する可能性を推定することができた。本被覆粒子を用いて熱プレスシートを作製した。既報と同様の加工温度 (150 °C) でプレプレスでは完全に融解してしまうため、130 °Cでプレプレスする条件で成型を試み、透明な熱プレスシートを得た。通常、セルロースは PP と複合化すると成形時に目に見えるサイズの凝集を生じやすいが、この熱プレスシートでは大きな凝集物は見られなかったことから BNC 表面の疎水性が高く、PP との親和性が高いことが成形物の外観からも明らかとなった。打ち抜きシートをアニーリングの後に引張試験に供した結果、ヤング率は約 2.50 GPa (Neat 比+25%)、破断伸び率は約 780%を達成した (Neat 比+50%)。本手法で PP 表面に複合化された BNC の被覆量は ppm 量程度と考えられるが、BNC が一種の可塑剤として機能したと考えられ、この結果は DSC で得られた大きな平衡融点降下、つまり、界面相互作用の形成と相補的であった。

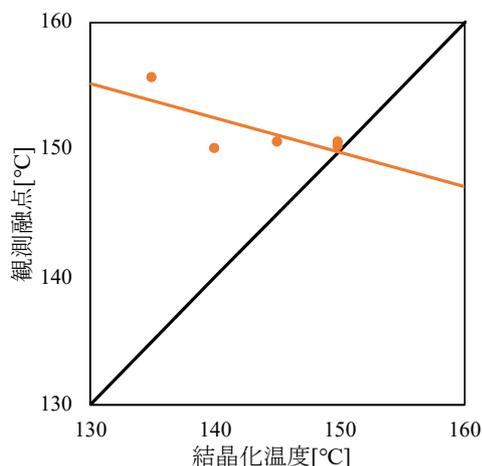


図 5 BNC 被覆 PP の低温側ショルダーに由来する平衡融点を求めるための Hoffman-Weeks プロット

2)PLA とのコンポジット化は他の樹脂 (HDPE, LLDPE, PET など、Ishikawa et al., *Macromolecules* (2021)) 手法により、ACC-CNFs との複合化を試みた。被覆前後の CNF 分散水の粘度を比較することにより、PLA 表面に吸着した CNF の総量は PP と同程度、0.01%であった。そこで、被覆粒子を DSC 内にて 10 K/min で昇温融解したところ、セルロースナノファイバーの有無で融解挙動が大きく変化が見られ、全体の結晶化度 20%程度向上していること、また、冷結晶化が低温で完了していることが見出された(図 6)。また、熱プレスシートを作製したところ、CNF 含有 PLA のみ透明かつしなやかなシートとなった。

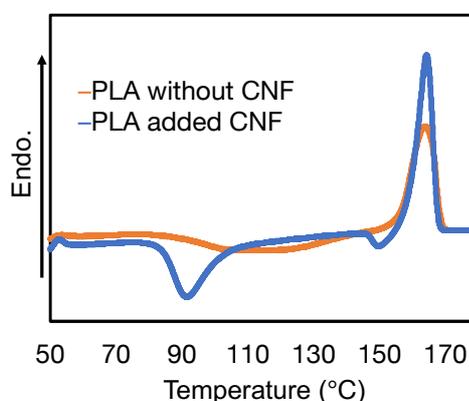


図 6 ACC-CNF 被覆 PLA および PLA の融解カーブ

以上をまとめると、ポリマーと ACC-CNF との吸着現象にはポリマーの極性が強く関与していないことからエントロピー駆動型の吸着現象と推定される。また、吸着の生じた被覆ペレットには特異な相互作用とそれに伴う熱物性の変化が認められ、コンポジット物性の向上が十分に期待できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Ishikawa Gento, Tsuji Tsubasa, Tagawa Satomi, Kondo Tetsuo	4. 巻 54
2. 論文標題 Adsorption of Janus-Type Amphiphilic Cellulose Nanofibrils onto Microspheres of Semicrystalline Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 9393 ~ 9400
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.1c01163	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石川元人, 近藤哲男
2. 発表標題 両親媒性ヤヌス型ACC-セルロースナノファイバーの結晶性樹脂への吸着挙動
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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

有明工業高等専門学校 お知らせ 石川元人教員の学術論文が公開されました https://www.ariake-nct.ac.jp/award-info/2021/10/17301.html
--

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