



植物由来を異にするセルロースナノファイバーを利用した環境調和型ナノ複合材料の創製

延田, 紘治

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2015-03-25

(Date of Publication)

2017-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6447号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006447>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

植物由来を異にする
セルロースナノファイバーを利用した
環境調和型ナノ複合材料の創製

平成 27 年 1 月

神戸大学大学院 工学研究科

延田 紘治

目次

	ページ
緒言	1
第1章 草本系セルロースナノファイバーの構造と物性評価	
要旨	12
1.1. 緒言	13
1.2. 実験方法	15
1.3. 結果と考察	20
1.4. 結論	34
1.5. 参考文献	35
第2章 木本系セルロースナノファイバーの構造と物性評価	
要旨	39
2.1. 緒言	40
2.2. 実験方法	41
2.3. 結果と考察	43
2.4. 結論	53
2.5. 参考文献	54
第3章 前処理法を異にするセルロースナノファイバーの構造と物性	
要旨	57
3.1. 緒言	58
3.2. 実験方法	60
3.3. 結果と考察	65
3.4. 結論	81
3.5. 参考文献	82

第4章 セルロースナノファイバーのアセチル化とナノ複合材料

の創製

要旨	87
4.1. 緒言	88
4.2. 実験方法	90
4.3. 結果と考察	94
4.4. 結論	107
4.5. 参考文献	108

第5章 セルロースナノファイバーのアセチルブチリル化と

ナノ複合材料の創製

要旨	113
5.1. 緒言	114
5.2. 実験方法	115
5.3. 結果と考察	118
5.4. 結論	130
5.5. 参考文献	131

結言	133
----	-----

後記	139
----	-----

学術論文	140
学会発表	142
博士論文のデータを使用した NC-CARP プロジェクト内の発表	143

謝辞	144
----	-----

緒 言

人類は石油をはじめとした化石資源に依存することで、高度な産業化、文明化を実現し、生活を豊かにしてきた。しかしながらその代償として、SO_x、NO_x、SPM、PM_{2.5}などの排出による大気汚染や砂漠化、大量の産業廃棄物による土壌や水質汚染などが深刻な問題となっている。加えて、世界人口増加により、世界の一次エネルギー消費が増加しているため、石油資源の枯渇が問題視されている。その解決策の一つとして、再生可能なバイオマス資源の利用が挙げられる。バイオマスとは、農林水産省が中心となって進めている「バイオマス・ニッポン総合戦略」（2006年3月に閣議決定）の中で、「動植物から生まれた再生可能な有機性資源」と定義されており、トウモロコシの実から採れるデンプン[1]、カニの甲羅や甲虫類の外殻を構成しているキチン・キトサン[2]、動物の腱や魚の鱗に含まれるコラーゲン[3]、植物の細胞壁を構成しているセルロース、ヘミセルロース、リグニン、などが代表例である。

α-グルコースが重合した高分子であるデンプンは、一般には片栗粉として、料理に使用され、工業的には紙力増強剤として用いられている。多糖類であるキチン・キトサンは、創傷被覆材（ドレッシング材）として、また螺旋構造をしているタンパク質であるコラーゲンは、グルコサミンと同じく美肌効果があるとされ、化粧品に含まれ、市販されており、実のところ、バイオマス資源は、非常に身近な存在である。

そして最も利用されているバイオマスが植物である。この植物バイオマスの利用は、燃料としての利用と材料としての利用の2つに大別される。燃料利用には、木材をペレット化して固体燃料にする方法と、微生物等によってセルロースをバイオエタノールなどの液体燃料にする方法が取られている。一方、材料利用には、化学修飾を施し熱可塑性のバイオマスプラスチック（バイオプラスチック）にする方法と化学修飾を施さずに樹脂の補強材などとしてそのまま用いる方法がある。バイオマスプラスチックは日本バイオマスプラスチック協会によって「原料として再生可能な有機資源由来の物質を含み科学的または生物的に合成することにより得られる分子量(Mn)1000以上の高分子材料をいう（化学的に未修飾な非熱可塑性天然有機高分子材料は除く）。」と定義されている。「バイオマス・ニッポン総合戦略」の中ではバイオマスプラスチックの原料価格は200円/kg程度に設定している。この

価格は汎用プラスチックの価格（80～100 円/kg）の 2 倍であり，コスト面で劣勢である。

バイオプラスチックは微生物が体内でバイオマス合成する微生物生産系，バイオマス由来モノマーを化学的に重合する化学合成系，バイオマス自体をポリマーとする天然物系に分類される。植物ではなく微生物系ではあるが，バイオプラスチックにおいては，ヒドロキシアルカノエート(PHA)系の研究が盛んである。なかでも最も古くから研究されている PHA に分類されるポリヒドロキシ酪酸(PHB)は，パスツール研究所の Lemoigne らにより，土壌菌からの単離されたのが始まりである[4]。本来 PHB は微生物のエネルギー源として蓄積されている。これをイギリスの ICI 社が微生物から単離し，“BioPol”として販売した。その後その技術は，イギリスの Zeneca 社，イタリアの Monsanto 社に譲渡された。しかしながら，生産性が悪くコスト高から事業は凍結，現在は Metabolix 社が引き継いで行っている。日本では三菱ガス化学（株）が商品名ビオグリーンで販売している。PHB は結晶性が高く，脆い上，融点（176 °C）と熱分解開始温度（200 °C）との差が小さいことから実用的な樹脂としては物性や加工性に問題があった。この硬くて脆い性質を克服するため，充てん繊維での補強した複合材料の開発[5]やポリエチレンオキシド[6]などとの共重合体にする研究が行われているが，現在においても，身近なものへの製品化はされていない。

化学合成系バイオプラスチックには，ポリトリメチレンテレフタレート（PTT），ポリブチレンサクシネート（PBS）などがある。PHA に含まれ，トウモロコシ，テンサイ，サトウキビのような植物資源から合成されるポリ L-乳酸（PLLA）は化学合成系で最も汎用されている。富士通（株）では，2002 年 6 月にポリ乳酸を利用したノートパソコン（筐体）を開発し，「FMV-BIBLO NB」に採用している。日本電気（NEC）（株）では，2005 年にポリ乳酸をケナフ繊維で補強した複合材料を開発し，携帯電話に採用している。トヨタ自動車（株）では，2003 年 5 月に発売されたラウムのフロアマットに利用されている。ソニーでは，2000 年からミニディスク「Neige」の包装材に使ったのを皮切りに，DVD プレーヤー DVP-NS999ES（2002 年）のフロントパネル，2010 年にソニー銀行のカードに利用されている。また，最近では，非可食であるトウゴマの種子から得られる，ひまし油を原料としたポリアミド 11 が注目を集めており[7]，2008 年にはデジタル一眼レフカメラのレンズキャ

ップや有機 EL テレビのリモコンに、2010年には、サッカーボールに採用されている。

天然物系バイオプラスチックには、デンブ樹脂やセルロースを化学修飾して得られるセルロース誘導体（セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロースなど）がある。化学修飾することで、これらはさまざまな優れた性能を発現するため、タバコのフィルターや卓球の球など身近に利用されている。

植物バイオマスをそのまま用いる方法は古くから行われてきた。例えば、住宅用の木材や家具などである。植物の主要な成分としてリグニン、ヘミセルロース、セルロースの3種類がある。これらの成分は、鉄筋コンクリートで例えられることが多く、セルロースが鉄筋、鉄筋同士を結んでいる針金がヘミセルロース、コンクリートの部分がリグニンの役割を果たしていると言われている。リグニンは、セルロースとヘミセルロースを覆う疎水性の高分子である[8]。身近なものと言えば、ワインなどに含まれるポリフェノールもリグニンの一種である。リグニンを含んだ材料としては、三重大学の船岡らによって開発されたリグパルが注目されている。リグパルとはリグノフェノールと古紙を押し出し機で、混練して成形した材料である。ヘミセルロースとは、細胞壁内のセルロース繊維間に存在する[8]、ペクチンを除いた多糖類の総称のことであり、主に炭素数が5個の糖を主鎖に持つ高分子を指す。

そして、セルロースは、地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源であり、植物などによる生産量は年間約2000億トンである[9]。材料分野においては、セルロースの優れた生分解性から、汎用高分子の代替としての利用が進められている。セルロースは古来より、パピルス紙に代表されるように、紙や繊維、フィルム、布などさまざまな形態で用いられ、人類にとって非常に身近な天然高分子であり、人類が最も利用してきた高分子材料と言っても過言ではない。古くから利用されてきた理由としては、植物から大量に得られることに加え、優れた材料特性を有していることが挙げられる。これはセルロースが分子内および分子間に存在する強固な水素結合により、力学的、熱的に高い物性を有していることに基づいている。天然のセルロース（セルロースI型）の分子鎖軸に方向の結晶弾性率 E_l は138GPaである[10]。この値は、高性能を特徴とする合成繊維、ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアラミド) (156 GPa, Kevlar, Twaron)やベクトラン (126 GPa), テクノラ (88 GPa), エコノー

ル (130 GPa) の E/値に優るとも劣らない値である[11]。さらにこの弾性率は 200°C まで保持され、熱安定性にも優れた材料である[12]。加えて、天然植物繊維の巨視的な弾性率の最大値は(128GPa)[13]となり、アルミニウム(70GPa)、ガラス繊維(76GPa)を凌駕する。最高の引張強度としては 17.8GPa が報告され[14]、この値は鉄の 7 倍以上である。本質的にセルロースの高い弾性率と引張強度(比弾性率と比強度ではない)はガラス繊維を十分代替し、超えることができるポテンシャルを有していることを意味する。このようなセルロースの優れた特徴を生かすひとつの手段として、セルロース繊維を複合材料の充てん材として用いることが挙げられる。神戸大学の西野らもケナフ繊維を充てんしたポリ乳酸複合材料について報告している[15]。さらに近年では充てん材として用いられるセルロースのナノファイバー化が進んでいる[16]。直径 100nm 以下で定義されるナノファイバーは通常の繊維に比べて極めて大きな比表面積を持つため、マトリックスでの界面相互作用によって強化され、補強材として期待できる。セルロースナノファイバーの場合、上述のように鋼鉄の 1/5 の軽さで 5 倍以上の強度を有し、ガラスの 1/50 の低熱膨張率を併せ持ち、力学的、熱的に優れた性能を示す。そのため、セルロースナノファイバー(CNF)は、容器や薄型ディスプレイ、自動車の構造部材など、幅広い分野への展開が期待され、材料創製が盛んに行われている。セルロースナノファイバーの作製方法としては谷口らの天然セルロースに対してグラインダーで処理する方法[17]や磯貝らの TEMPO 触媒を用いる方法[18]、近藤らの水中カウンターコリジョン法[19]などがある。これらのナノファイバーの力学物性の値は、酢酸菌が生産するバクテリアセルロースと値が大きくことなっていることが知られている。神戸大学の西野らは、これまでにこれらセルロースの特徴を生かす利用法として、充てん材、マトリックスがともにセルロースからなる全セルロース複合材料を報告した。手法としては二つあり、一つは、セルロース繊維にセルロース溶液を流し込む手法[20,21]、他方は、セルロースを溶媒につけ、表面だけを選択的に溶解させ、圧縮成形、乾燥を経て作製する方法である[22-24]。得られた全セルロース複合材料は、全て再生可能な資源のみから構成されており、生分解性であることから、環境調和性に優れている。さらにそれだけでなく、繊維とマトリックスが同種であるため、界面が消失し、それに伴い高い力学物性・熱物性、加えて可

視光に対して、透明性を発現することが明らかにされている。さて、現在までの全セルロース複合材料の加工にあたっては有機溶媒が使用されてきた。これはセルロースが融点を持たず、加熱しても、熱分解するのみであり、複合材料を作製する過程でも、多有機溶媒の使用が必要となるためである。従って、最終製品が環境調和性を有していても、プロセスは必ずしも環境調和性に優れているとは言えなかった。ところで、上述の通り、セルロースを化学修飾し、置換基を導入するとセルロース誘導体が得られる。この誘導体では難燃性や、熱可塑性、耐水性など、出発原料のセルロースが持ち合わせていない新たな特性・機能性を発現することが知られている[25]。数多く存在するセルロース誘導体のなかでもセルロースアセテートは熱可塑性を発現し、加工性や透明性に優れることから、繊維、フィルム、透析膜、タバコ用フィルターや写真フィルム、最近では液晶パネルの位相差フィルムとして、極めて光学安定性が求められる分野での利用が進められている[25]。しかしながら、全セルロース複合材料の作製過程と同様に、このセルロースアセテートを合成する過程でも、多量の有機溶媒の使用するため、環境調和の視点から課題が議論されてきた。なお、本論文における環境調和とは、溶媒を用いないことと定義する。また不透明なシートが透明になることを界面が消失したと定義する。

以上のことを踏まえて、本論文では環境調和に重点を置いて、セルロースナノファイバーを用いたナノ複合材料の創製を行った。さらにそれだけでなく、材料としての出発地点を、植物源にまで遡って、CNFの比較評価をした。これは、微生物由来のセルロース（バクテリアセルロース）と植物から作製したナノファイバーとでは、力学物性が異なることが知られ、植物間でも異なると考えられるからである。そして、植物間での比較を行うことで、ナノ複合材料に適したCNFの探索が行えると考えられる。

加えて、ナノファイバーを作製する場合、繊維間に存在するリグニンやヘミセルロースなどを除いて行うのが一般的である。これは解繊を容易にするためである。つまり、セルロース以外のものがあると解繊しにくいと考えられてきたからである。これによって、得られたセルロースナノファイバーの物性が変化することが考えられる。そして、これまでのところ、精製工程と作製したセルロースナノファイバーシートの評価を一貫して行った文献はない。

そのため、精製工程（リグニン除去の方法である Wise 法，ヘミセルロース除去の方法であるアルカリ処理）が，セルロースナノファイバーの物性にどのような影響をもたらすのか調べることは重要であると考え，これについても行った。

各章の行った内容は次の通りである。

まず，セルロースのナノファイバーについて，第 1 章では，草本系バイオマス 22 種から，第 2 章では木本系バイオマス 4 種から，グラインダー法によりナノファイバーを作製し力学物性と X 線回折プロファイルから得られるデータとの関連性について検討を行い，植物源の相違に基づく CNF の構造と物性の発現について検討を行った。

第 3 章では，植物源にケナフを取り上げ，精製工程を異にするケナフ繊維 4 種類をグラインダー法により CNF 化し，吸引ろ過することで CNF シートを作製した。加えてエタノールに媒体置換することで，エアロゲル状態の CNF シートも作製した。作製した CNF シートの構造と物性の評価を行うことで，精製工程が及ぼす影響についての検討を行った。

第 4 章では，気相法により CNF をアセチル化することで，セルロースに熱可塑性を付与し，充てん繊維がセルロース，マトリックスがセルロースアセテートからなる，環境調和型ナノ複合材料を作製し，その構造と物性について検討を行った。

さらに第 5 章では，アセチル化ではなく，アセチルブチリル化を CNF に施し，充てん繊維がセルロース，マトリックスがセルロースアセテートブチレートからなる，環境調和型ナノ複合材料を作製し，その構造と物性について検討を行った。

これら「植物由来を異にするセルロースナノファイバーを利用した環境調和型ナノ複合材料の創製」の題目のもと，まとめた結果を以下に示す。

参考文献

- [1] D. Garlotta, *Journal of Polymers and the Environment*, **9**, 2, (2001)
- [2] S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, M. Yoshioka, M. Morimoto, H. Saimoto, H. Yano, *Biomacromolecules* **10**, 1584, (2009)
- [3] T. Nagai, N. Suzuki, *Food Chemistry*, **68**, 277, (2000)
- [4] M. Lemoigne, *Ann. Inst Pasteur*, **39**, 144, (1925)
- [5] Ch. Bourban, E. Karamuk, M. J. de Fondaumire, K. Ruttieux, J. Mayer, E. Wintermantel, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **5**, 3, (1997)
- [6] J. Lia, X. Lia, X. Nia, X. Wanga, H. Lia, K. W. Leong, *Biomaterials*, **27**, 4132, (2006)
- [7] G. M. Yenwo, J. A. Manson, J. Pulido, L. H. Sperling, *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, **21**, 1531 (1977)
- [8] R. E. Brice, I. M. Morrlson, *Carbohydrate Research*, **101**, 93, (1982)
- [9] 小林四郎, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店. p1 (2000).
- [10] T. Nishino, K. Takano, K. Nakamae, *J. Polym. Sci. -Phys. Part B*, **33**, 1647 (1995) .
- [11] K. Nakamae, T. Nishino, Shimizu, T. Matsumoto, *Polym. J.* **19**, 451, (1987)
- [12] T. Nishino, Green composites, C. Baillie, ed., Woodhead Publishing, England and CRC Press, USA, p.64 (2004).
- [13] D. T. Page, F. El-Hosseiny, K. Winker, *Nature*, **229**, 252, (1971).
- [14] A. K. Bledzki, J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.* **24**, 221, (1999).
- [15] T. Nishino, K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae, H. Inagaki, *Composite Scie. Technol.*, **63**, 1281, (2003).
- [16] A. Liu, A. Walther, O. Ikkala, L. Belova, L. A. Berglund, *Biomacromolecules*, **12**, 633, (2011).
- [17] T. Taniguchi, K. Okumura, *Polymer International* **47**, 291, (1998)
- [18] T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules* **7**,

1687, (2006).

[19] R. Kose, T. Kondo, *SEn'i gakkaiishi*, **67**, 4, (2011).

[20] T. Nishino, I. Matsuda, K. Hirao, *Macromolecules*, **37**, 7683. (2004).

[21] C. Qin, N. Soykeabkaew, N. Xiuyuan, T. Peijs, *Carbohydr. Polym.*, **71**, 458 (2008).

[22] T. Nishino, N. Arimoto, *Biomacromolecules*, **8**, 2712, (2007).

[23] N. Soykeabkaew, N. Arimoto, T. Nishino, T. Peijs, *Compo. Scie. Technol.*, **68**, 2201, (2008).

[24] N. Soykeabkaew, C. Sian, S. Gea, T. Nishino, T. Peijs, *Cellulose*, **16**, 435, (2009).

[25] 西村久雄, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p477, (2000).

第 1 章

草本系セルロースナノファイバーの 構造と物性評価

要 旨

ケナフ 1 種類, パイナップル 1 種類, キャッサバ 1 種類, トウモロコシ 1 種, イネ 14 種類, ソルガム 4 種類をグラインダー処理することで CNF 化し, 吸引ろ過することで CNF シートを作製した。作製した CNF シートの力学物性の評価を行い, X 線回折プロファイルから得られる構造データとの相関性について検討した。X 線回折により草本系植物から作製した CNF シートは, いずれもセルロースの I 型の結晶系を維持していることが明らかとなった。得られた草本系植物 CNF シートの中で, bc3 が最も高い引張強度を有することが明らかとなった。これらの構造と力学物性の相関性を調べた結果, 微結晶長が小さく, 結晶化度が高いほど, 優れた力学物性を示すことが明らかとなった。つまり, 植物によって, 得られるセルロースナノファイバーシートの強さが異なる要因を明らかにした。

1.1. 緒言

イネ科植物は全世界に 650 属, 10000 種が存在するといわれ, 日本人の主食である米 (イネ) やアフリカでよく食べられているモロコシ (ソルガム), トウモロコシは五大穀物に挙げられている[1]。これらを生産する過程で大量の稲わら, ソルガムの茎, トウモロコシの芯や葉が副産物として発生する。稲わらにおいては, 古来より, 笠や蓑, わらじ, 住居では畳の畳床や土壁の補強材として利用されてきたが, 現在では科学技術の発展に伴い, 一部家畜用飼料として利用される以外の 8 割はすき込み・焼却等によって処分されている。また, 五大穀物には含まれないが, アフリカで主食として食べられている農作物にキャッサバと呼ばれる芋があり, そこからデンプンを抽出したあとの搾りかす (キャッサババガス) も大量に廃棄されている。このキャッサバから絞り出されたデンプン自体は, タピオカの原料として利用されている。そのため, これら未利用バイオマス (セルロース) の有効活用が求められている。その活用法の一つにバイオエタノールの製造があり, 石油や石炭の代替燃料として用いる方向での研究が盛んに行われている。一方, 材料分野においては, セルロースの優れた力学物性, 熱物性, 生分解性から, 汎用高分子の代替としての利用が進められ, 自動車の構造部材や建材等への利用が期待されている[2,3]。

ところで, 近年さまざまな手法で天然のセルロース繊維からのナノファイバーの作製が試みられている。ナノファイバーは極めて大きな比表面積を有するため, 界面相互作用の強化によって優れた力学・熱物性を示す[4]。従って, ナノファイバーは複合材料をはじめとした幅広い分野への応用が期待されている。しかしながら, 出発原料となる植物が異なると同じナノファイバーでも, 構造・物性を異にすることが考えられる。したがって, ナノファイバーの最適化を図り, その構造因子を明らかにすることが重要となる。

そこで本章では, 未利用バイオマスの中から, 用途に適したセルロースナノファイバーの発掘および力学物性と構造の関係性の解明を目的とし, 草本系の植物として, イネ 14 種, ソルガム 4 種, トウモロコシ, キャッサバ, パイナップル, ケナフを取り上げ精製した後, グライNDER処理によりナノファイバー化し, その構造と物性について比較検討を行った。

1.2. 実験方法

1.2.1. 試料

平均長さ 2mm のケナフ (学名 : *Hibiscus cannabinus*) の靱皮繊維 (インドネシア産, 2010) はトヨタ紡織 (株) から提供いただいた。イネ (学名 : *Oryza sativa*) の葉, 元系統 4 種 [日本晴, 台中 65 号 (taichu65, TC65), 金南風, コシヒカリ], 易糖化品種 4 種 (108, NE7520, 122, TC65 5S-1S), CM 系統 3 種 (CM739, CM855, CM863), ジベレリン変異体 (slr1d4), カマイラズ変異体品種 2 種 (bc3, bc1) は名古屋大学大学院 生命農学研究科 生命技術科学専攻 植物機能開発学講座 有用農業形質保存分野の北野英己 教授, 平野 恒 特任助教より提供いただいた。トウモロコシ (スイートコーン) (学名 : *Zea mays*) の茎は 2012 年, 西野 孝 教授の庭で栽培されたものを提供いただいた。ソルガム (学名 : *Sorghum bicolor*) の茎 4 種類 (二蛇眼白, bmr-6, 那系 MS-3B, piper) は名古屋大学 生物機能開発利用研究センター 植物分子育種分野の佐塚隆志 准教授より提供していただいた。 α -アミラーゼ処理を施したキャッサバ (学名 : *Manihot esculenta*) の搾りかすは理化学研究所 植物科学研究センターの関 原明 先生, 内海好規 先生より提供いただいた。パイナップル (スムース・カイエン) (学名 : *Ananas comosus*) の冠芽は奈良先端科学技術大学院大学 バイオサイエンス研究科の齋藤洋太郎 特任助教より提供いただいた。コピー用紙は市販品を, アルミニウム板は厚さ 0.5mm を使用した。トルエン, エタノール, 亜塩素酸ナトリウム, 酢酸, 水酸化カリウムは (市販特級品) ナカライテスク(株)をそのまま使用した。

1.2.2 植物の原料化

ケナフの靱皮繊維は口径 1mm の篩にかけて, ごみ, 不純物を除いた。生のパイナップル冠芽は, 葉の部分を集めて, 洗浄し, 80 °C のオーブンで乾燥させた。その後, 家庭用ミキサーで粉碎し, メッシュサイズ 1mm 篩にかけた。キャッサババガスは凝集体, 不純物を除くためにはメッシュサイズ 1mm 篩にかけた。生のトウモロコシの茎はソルガムと同様, 周りを洗浄後, カッターナイフで成長方向に割り, 髓を藁さじで取り除き, 30cm に切りそろ



(a) Rice



(b) Sorghum

Fig.1 Photograph of (a) raw rice and (b) raw sorghum.

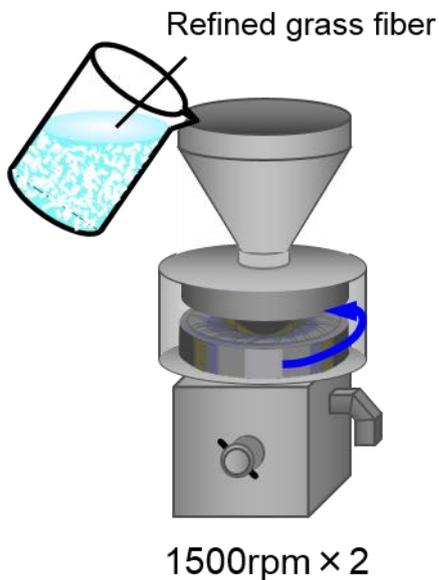


Fig.2 Schematic illustration of the grinder.

えた。次に、残った表皮と皮層は洗浄し、繊維方向にで切ることで繊維を取り出した。その後、80℃で乾燥させ、家庭用ミキサーで粉碎しメッシュサイズ1mmの篩にかけた。

Fig.1(A)には生のイネの写真を示した。生のイネは洗

浄することで泥と害虫を落とす。次に、ひげ根の生え際から上3cmのところを切断し、葉身と葉鞘の部分を80℃で乾燥させた。その後、イネを家庭用ミキサーで粉碎し、メッシュサイズ1mmの篩にかけた。

Fig.1(B)には生のソルガムの写真を示した。生のソルガムは周りを洗浄し、節根を切り落とした。次にカッターナイフで成長方向に割り、髓を葉さじで取り除き、30cmに切りそろえた。残った表皮と皮層は洗浄し、80℃で乾燥させた。その後、粉碎機に投入しメッシュサイズ1mmの篩にかけた。

1.2.3. 植物の精製

植物繊維 20g に対し、エタノール：トルエン=1：2の混合溶液を用いたソックスレー抽出を、78℃で、20h 行うことで脱脂した。エタノールで3回洗浄し、試料を減圧乾燥してから、1lの蒸留水に分散させた。試料中のリグニン[シリングルリグニン (S リグニン)、グアイアシルリグニン (G リグニン)、p-ヒドロキシフェニルリグニン (H リグニン)] [5]を除くために、亜塩素酸ナトリウム (ナカライテスク(株)製) 6.7g と酢酸 (特級, ナカライテス

ク(株)製) 1.2ml を加え、80 °C で 1h 処理した。処理は計 5 回行った。その後、吸引ろ過と再分散を 5 回繰り返して、洗浄を行った。

さらに、ヘミセルロース(単子葉植物では一次壁に存在するアラビノキシラン、双子葉植物では一次壁に存在するキシログルカン) [6]を除去するために、未乾燥状態のサンプルに対し 4wt%水酸化カリウム水溶液 0.5L を加えて、80°C, 2h 加熱した。この操作を 2 回行った。吸引ろ過と再分散を 5 回繰り返して、洗浄を行った。

1.2.4. セルロースナノファイバーシートの作製

前項で得られた精製植物繊維を蒸留水(乾燥繊維 1g に対して水 100ml)に分散させ、グラインダー処理装置(増幸産業(株)製: スーパーマスコロイダーMKCA6-2)に回転数 1500rpm の条件で 2 回処理を行った。Fig.2 にはグラインダー装置を示した。得られた分散液の CNF 濃度を重量法で測定した後、分散液を遊星式攪拌・脱泡装置(マゼルスター KK-50S (倉敷紡績(株)))で攪拌脱泡を行った。乾燥させた際の CNF が 0.65g となるように、吸引ろ過を行った。その後、CNF シートはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シート、アルミニウム板の間に挟み、50 °C で減圧乾燥することで、セルロースナノファイバーシートを得た(厚み 75 μ m)。

1.2.5. 木本系 CNF の材料特性評価

1.2.5.1. CNF シートの写真

CNF シートの写真はデジタルカメラ(Nikon)で撮影した。

1.2.5.2. X 線回折

各試料の X 線回折測定については、ディフラクトメーター((株)リガク製, RINT2000)を用いて対称反射法にて行った。この際、管電圧 40kV, 管電流 20mA, CuK α 線 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), 走査速度 0.5°/min, ステップサンプリング 0.02, 走査範囲 $2\theta=5\sim 40^\circ$ の条件を採用した。結晶化度は式(1) Segal 法 $CrI(S)$ [7], 式(2)ピーク分離法(面積法) $CrI(P)$ [7]の 2 つの手法で

求めた。ピーク分離方法は Fig.3 のように行った。微結晶長 D_{hkl} は式(3)Scherrer を用いて算出した[8]。

$$Crl(S) = \frac{(I_c - I_a)}{I_c} \quad (1)$$

$$Crl(P) = \frac{(A_{(1-10)} + A_{(110)} + A_{(200)} + A_{(102)} + A_{(004)})}{(A_{(1-10)} + A_{(110)} + A_{(200)} + A_{(102)} + A_{(004)} + A_{(a)})} \times 100 \quad (2)$$

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

$Crl(S)$:結晶化度 (Segal 法) , I_c :(200)の強度, I_a :非晶の強度

$Crl(P)$:結晶化度 (ピーク分離法) , $A_{(1-10)}$:(1-10)の面積, $A_{(110)}$:(110)の面積

$A_{(200)}$:(200)の面積, $A_{(102)}$:(102)の面積, $A_{(004)}$:(004)の面積, $A_{(a)}$:(a)の面積

D_{hkl} :微結晶長, λ :X 線の波長(CuK α), β :半値幅,

ただし, λ は 1.5418Å, β は (格子面の面積) /(ピークの高さ)である。

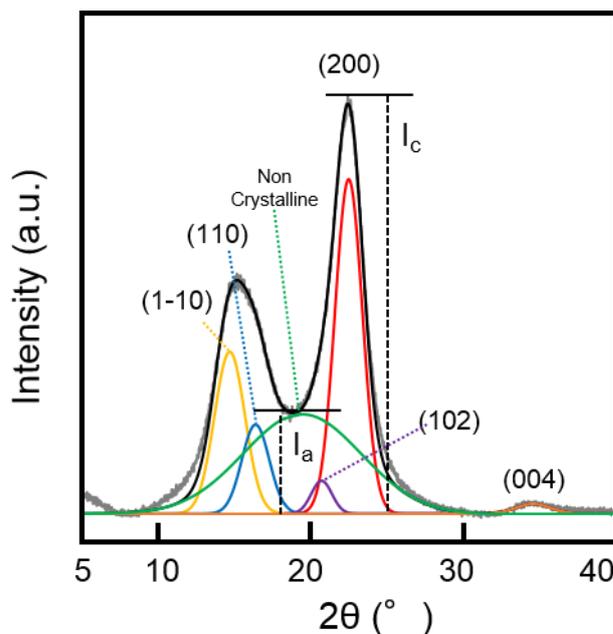


Fig.3 X-ray Diffraction Profiles of kenaf CNF sheet.

1.2.5.3. 引張り試験

各試料について、長さ 4cm、幅 5mm に切り出し、試験前に真空乾燥機(40 °C) で 12 時間以上乾燥を行った。測定には引張り試験機 ((株)島津製作所製オートグラフ AGS-1kND) を用いて、チャック間距離 20mm、クロスヘッドスピード 1mm/min の条件で行い、応力-ひずみ曲線を得た。試料の断面積は、浮沈法 (ベンゼン (0.88g/cm³) - 四塩化炭素 (1.60g/cm³) 系, 30 °C) により求めた精製ケナフの密度と重さから求めた。また、この曲線の初期最大勾配を試料弾性率とした。

1.3. 結果と考察

ケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper)の精製工程毎での色の変化を確認するために写真を撮った(Fig.4)。いずれの試料においても精製過程が進むにつれてより白色になった。つまり、ソックスレー抽出では油分が抜け、Wise 法による処理、アルカリ処理ではそれぞれリグニン、ヘミセルロースが十分に除去できていると考えられる。

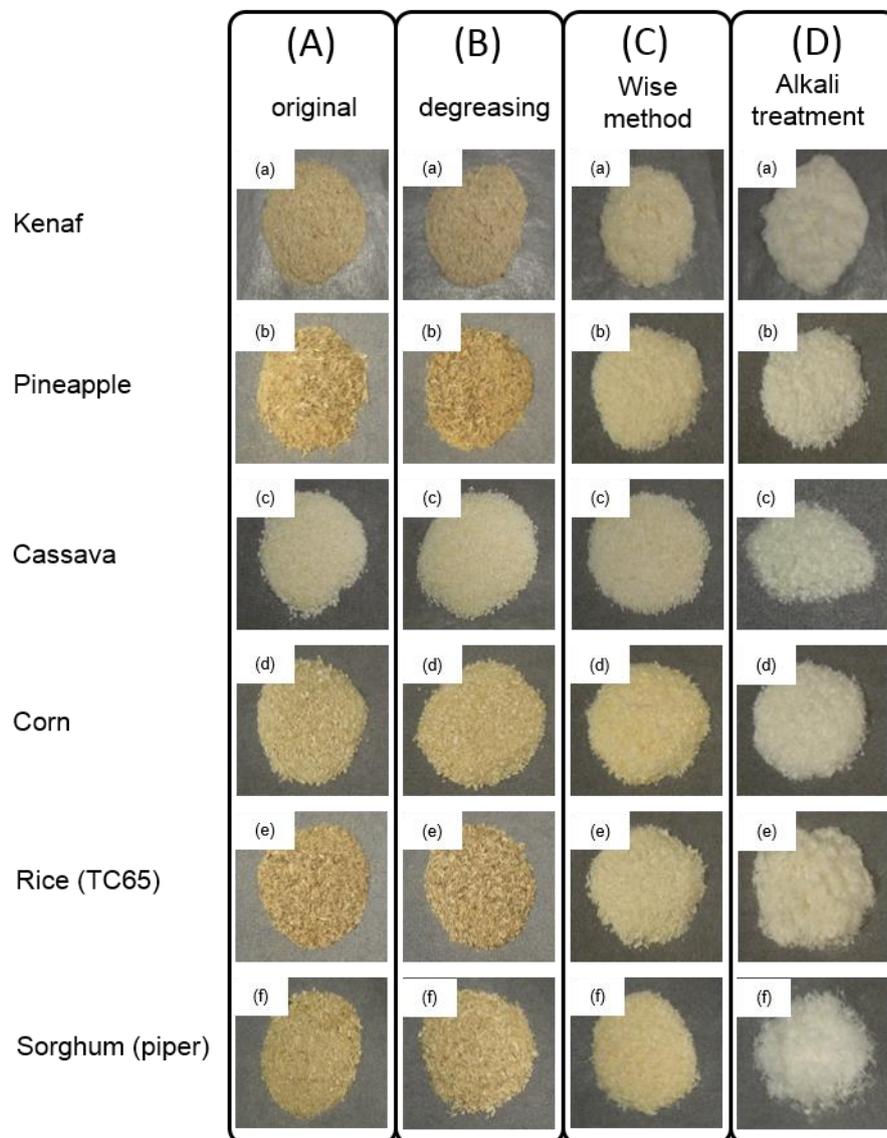
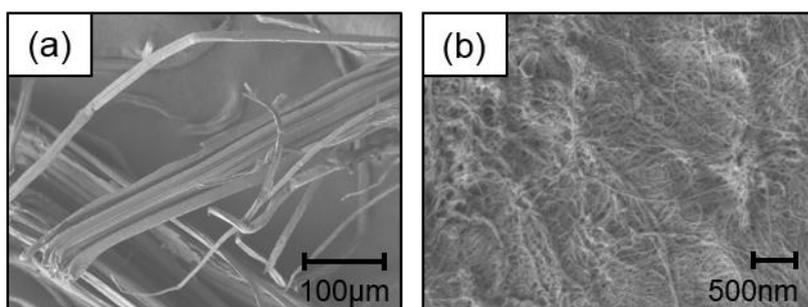


Fig.4 Photograph of (A) Original, (B) degreasing, (C) Wise method, and (D) alkali treatment ((a) kenaf, (b) pineapple, (c) cassava, (d) corn, (e) rice (TC65) and (f) sorghum (piper)).



Kenaf microfiber

Kenaf CNF

Fig.5. FE-SEM images of fibrillated fibers. (a)FE-SEM: purified kenaf microfiber, scale = 100 μm. (b)FE-SEM: CNF of kenaf, scale = 500 nm.

次に、グラインダー処理の効果を確かめるために、グラインダー処理前後のケナフ繊維のSEMを撮影した

(Fig.5)。グラインダー処理前は繊維径が10μmであったのに対して、

グラインダー処理後は繊維径が22nmと1000分の2となった。このことから、グラインダー処理がケナフ繊維のナノファイバー化に有効であることを明らかにした。

Fig.6(A)にはグラインダー処理を施したケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper)の分散性を見るために、濃度0.5wt%の水分散液の写真を示した。いずれの場合も白色の水分散液が得られた。CNFは安定的に分散状態を保っており、1ヶ月放置しても、CNFの沈降は確認できなかった。この現象から、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper)の場合もケナフと同様にナノファイバーになっているものと考えられる。そして、グラインダー後の植物繊維がナノファイバーになっているかを確認するために、FE-SEM撮ったFig.6(B)。パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper)の繊維径はそれぞれ18nm, 22nm, 21nm, 17nm, 15nmとなり、ナノファイバーの定義である100nmメートル以下となっていることが確認できた[9]。光学的な透明性を見るために、背景にセルローズという文字が書かれた紙を置いて、CNFシートの写真を撮影した(Fig.6(C))。いずれのCNFシートも透明になり、下地が透けて見えた。ここで、透明性を示すことは、可視光の波長よりも、ファイバー径が小さいことを示唆している。従って、このことからケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper)から作製したほとんどのセルローズのファイバー径がナノサイズになっていると考えられる。

しかしながら、ケナフの白色度合いと比較するとイネのCNFシートは少し黄色に呈色し

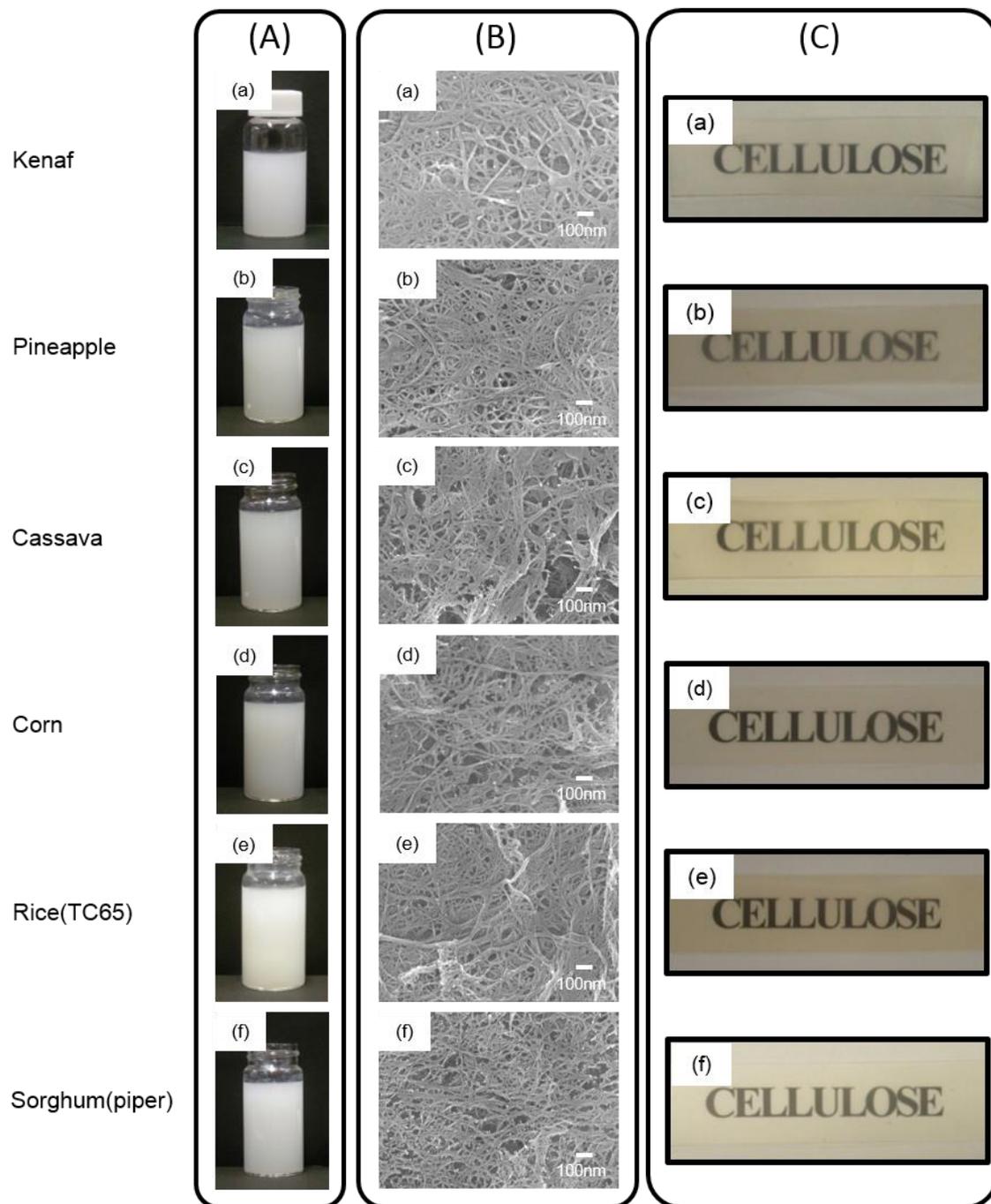


Fig.6 (A) CNF dispersion, (B) SEM and (C) Transparency of wood CNF sheets ((a) kenaf (b) pineapple, (c) cassava, (d) corn, (e) rice (TC65) and (f) Sorghum (piper)).

た。これは、クチクラ/シリカ層自体の色、あるいはその層内に閉じ込められているリグニンによる影響であると考えられる。また同じイネ科であるイネとは異なり、ソルガムでは黄色に呈色しなかった。これは、ソルガム自体にクチクラ/シリカ層が存在しないためと考

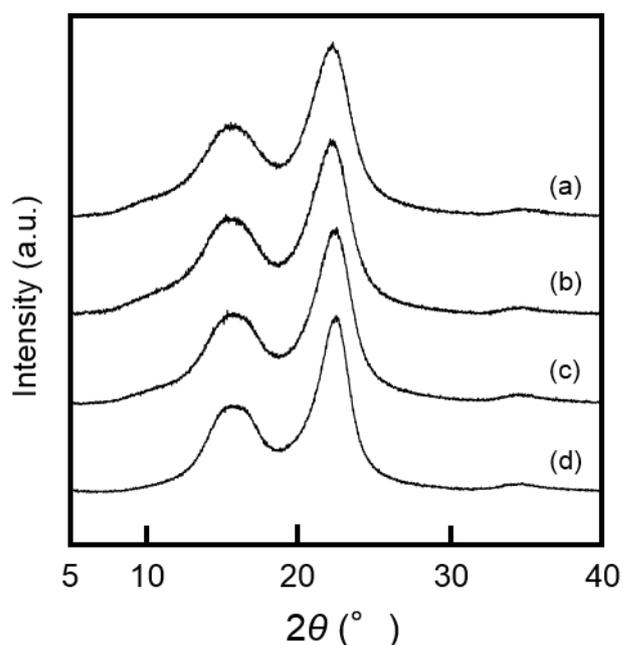


Fig.7 Xray diffraction profiles of kenaf ((a) raw material, (b) degreasing (c) Wise method and (d) alkali treatment).

えられる。以上のことから、植物源が異なっても、繊維を精製し、グラインダー処理を施すことでナノファイバー化することが明らかとなった。

精製過程がセルロースの結晶系に影響を及ぼしていないことを確かめるために、ケナフの各精製過程における X 線回折測定を行った(Fig.7)。

いずれの精製過程のケナフはセルロース I_β型の結晶系を維持した。パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper) も同様にセルロース I_β型の結晶系を維持した。そこで、これらの X 線回折プロファイルから、結晶化度 (Segal 法) を求め各精製過程における変化を、Fig.8(A)に示した。キャッサバ以外の植物は精製を経る毎に結晶化度が高くなった。求めた結晶化度は、セルロース単体の値ではなく、見かけの値である。つまり結晶化度の変化は、実際にセルロースの結晶領域が大きくなっているのではなく、非晶質である油分、リグニン、ヘミセルロースが除かれたことに基づいている。キャッサバの結晶化度 (Segal 法) の変化では、リグニン除去からヘミセルロース除去の工程にかけて、結晶化度が 25%と大きく上昇した。これは上述の通り、アルカリ処理によって、リグニンのみならず、デンプンが除去されたためと考えられる。また、結晶化度の測定法としてピーク分離法を採用し、先ほどのプロファイルから求めた結果を Fig.8(B)に示した。ピーク分離法で求めた結晶化度の精製過程における傾向は Segal 法で求めた結晶化度と同じ傾向を示したが、値としては、Segal 法で求めた結晶化度が高くなった。こちらの値も、Segal 法と同様、結晶でない物質を含んだ見かけの値である。各精製過程での微結晶長の変化を見るために X 線回折プロファイルの(200)面より、微結晶長を計算した(Fig.8(C))。

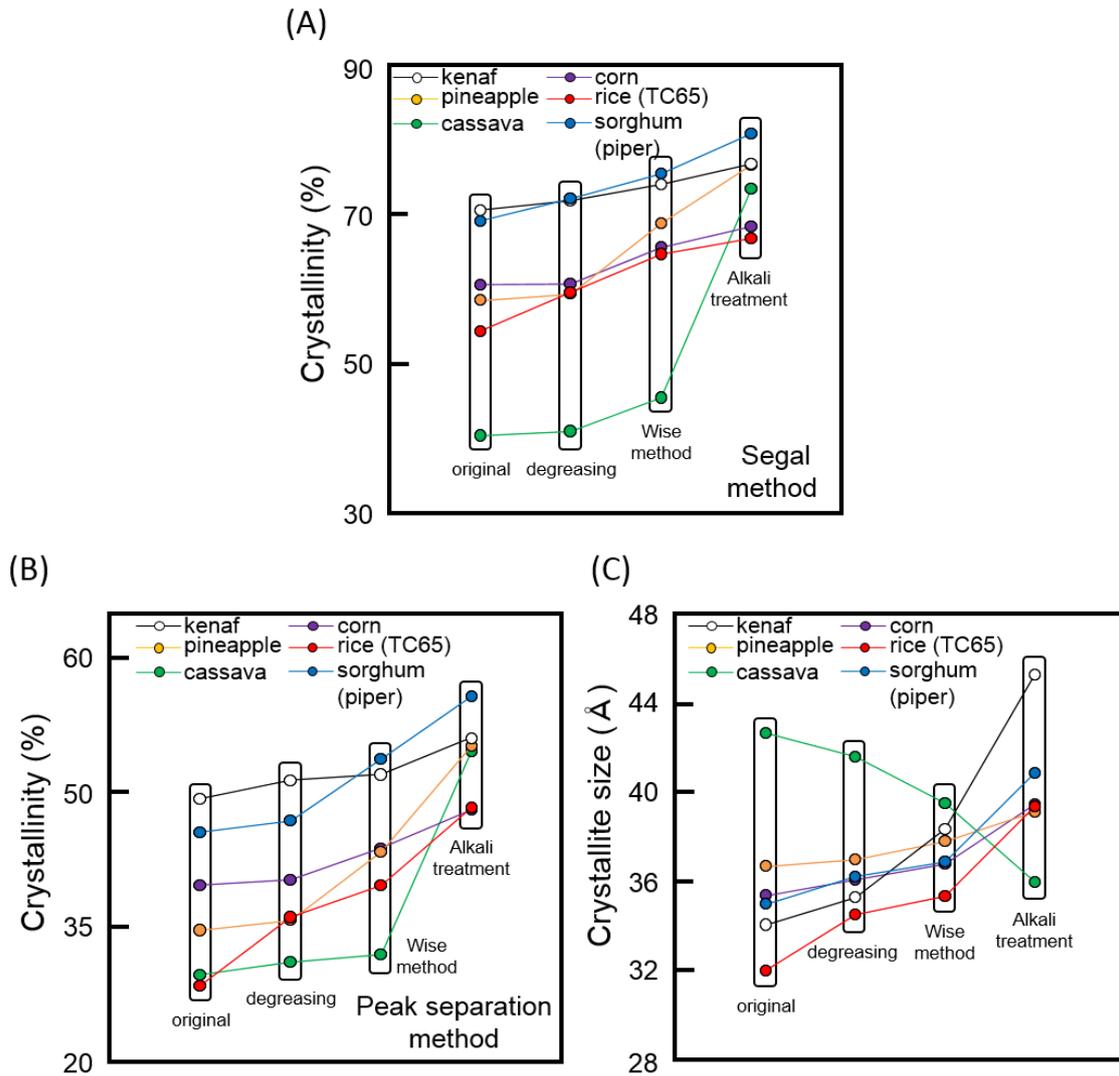


Fig.8 (A) Crystallinity shift (Segal method), (B) crystallinity shift (Peak separation method) and (C) crystallite size shift of wood CNF sheets ((a) kenaf (b) pineapple, (c) cassava, (d) corn, (e) rice (TC65) and (f) Sorghum (piper)) on refined processes.

キャッサバ以外は、結晶化度の変化と同様に、精製過程が進むにつれ、微結晶長が大きくなった。これは、精製により、結晶でない物質が抜け、(200)面のピークがシャープになったためである。逆にキャッサバの場合は、微結晶長は各精製過程で徐々に小さくなった。これは、 20° 付近のデンプンのピークとセルロースの非晶領域がオーバーラップしているために、非晶領域が見かけ上多くなり、ピーク分離する際、セルロース I 型の(200)面がブロードになったためと考えられる。

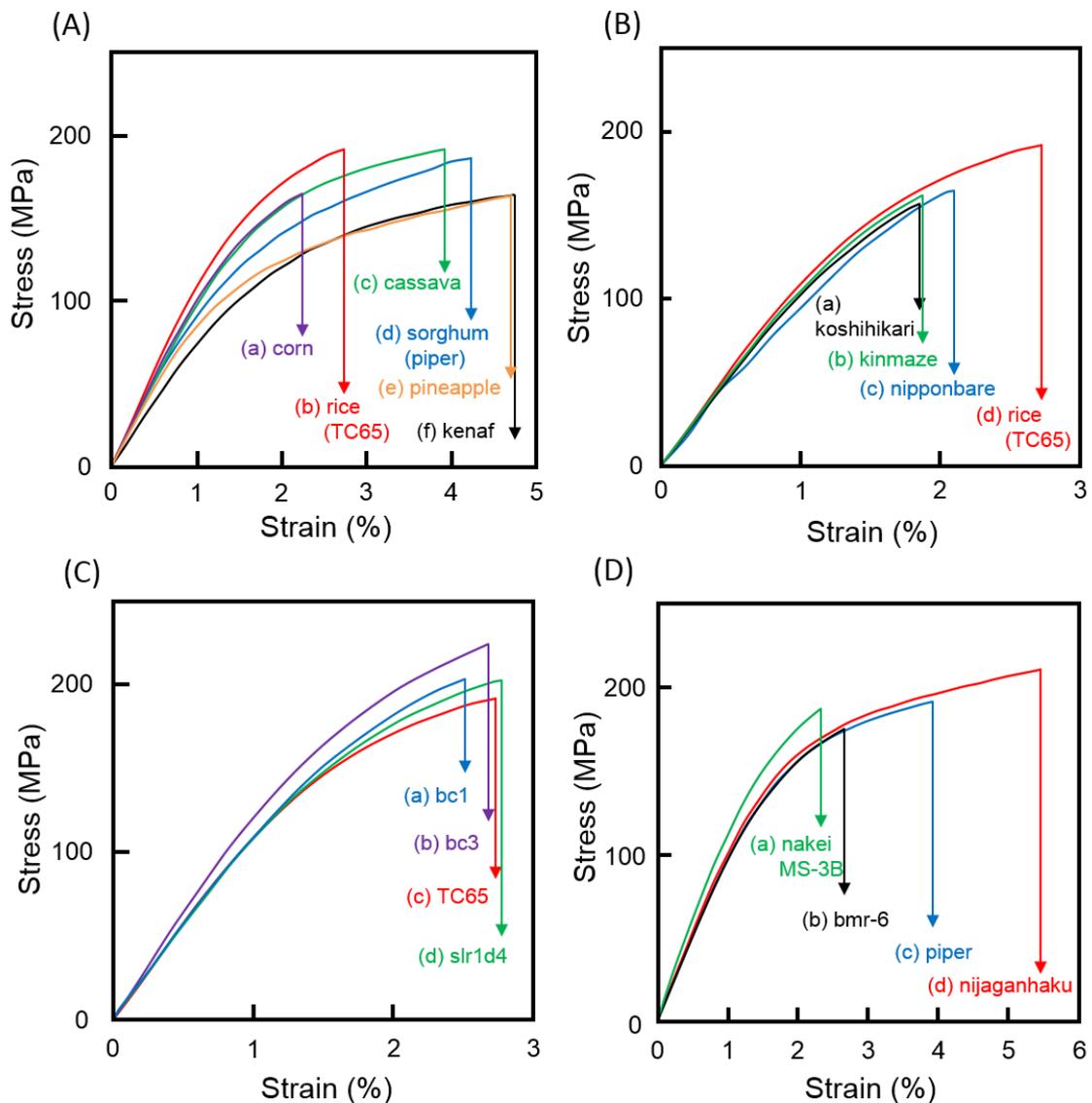


Fig.9 (A) Stress strain curves of herbaceous CNF sheets ((a) corn, (b) rice (TC65), (c) cassava, (d) sorghum (piper), (e) pineapple and (f) kenaf); (B) Stress strain curves of various CNF sheets ((a) koshihikari, (b) kinmaze, (c) nipponbare and (d) TC65); (C) Stress strain curves of various CNF sheets ((a) bc1, (b) bc3, (c) TC65 and (d) slr1d4); (D) Stress strain curves of sorghum

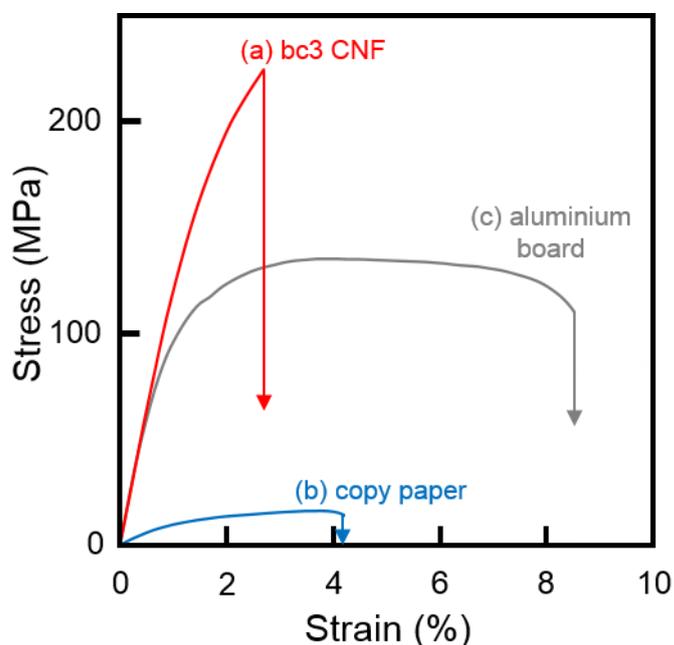
ここまでは X 線回折プロファイルから得たデータについて評価してきた。次に得られたケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper) の CNF シートの力学物性を測定するために引張試験を行った (Fig.9(A))。曲線の挙動は、植物の種類によって異なった。さらに、弾性率、強度、ひずみも大きく異なることが明らかとなった。また弾性率、強度は TC65 が、ひずみはケナフ、パイナップルが最も大きな値を示した。

Table 1 The measured Young's modulus, tensile strength and elongation of herbaceous CNF sheets (kenaf, pineapple, cassava, corn, rice (nipponbare, koshihikari, TC65, kinmaze, 108, NE7520, TC65 5S-1S, CM739, CM855, CM863, slr1d4, bc3 and bc1) and sorghum (nijaganhaku, bmr-6, nakei MS-3B and piper).

	Young's Modulus E	Tensile Strength σ_{max}	Elongation ϵ_{max}	
	GPa	MPa	%	
Kenaf CNF	8.61	160	4.5	
Pineapple CNF	9.86	172	4.6	
Cassava CNF	10.5	179	3.4	
Corn CNF	10.5	167	2.1	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
Rice	Nipponbare CNF	11.7	170	1.9
	Koshihikari CNF	10.8	153	1.8
	TC65 CNF	11.6	200	3.1
	Kinmaze CNF	11.0	168	2.2
	108 CNF	12.8	192	2.0
	NE7520 CNF	11.9	198	2.4
	122 CNF	11.8	198	2.4
	TC65 5S-1S CNF	11.9	193	2.4
	CM739 CNF	12.1	185	1.9
	CM855 CNF	11.8	184	2.1
	CM863 CNF	11.1	194	2.7
	slr1d4 CNF	11.5	196	2.7
	bc3 CNF	12.1	192	2.5
	bc1 CNF	12.2	204	2.4
	<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Sorghum	Nijaganhaku CNF	10.7	196	4.6
	Bmr-6 CNF	10.4	168	3.0
	Nakei MS-3B CNF	11.5	177	2.3
	Piper CNF	10.5	182	3.2

次に、最も高い値を示したイネの品種間で力学物性を比較した。まず初めに、イネの元系統間で比較した(Fig.9(B))。元系統では、日本晴、コシヒカリ、金南風よりも TC65 が、最も高い強度を示すことを明らかにした。さらに、最も高い強度を示した TC65 と変異体である slr1d4 (ジベレリン変異体)、bc3、bc1(カマイラズ変異体)を比較した(Fig.9(C))。

ジベレリン変異体とは、ジベレリン化合物により、細胞が生長方向に伸びた植物のことである。またカマイラズ変異体とは、茎がポキポキ折れる植物のことを表す。これらのことから、ジベレリン変異体では、より長いセルロースナノファイバーが得られ、高い力学物



性の発現が、カマイラズ変異体では、より短いセルロースナノファイバーが得られ、低い力学物性の発現が考えられる。しかしながら、予想に反して、カマイラズ変異体である bc3 が最も高い弾性率・強度を示しました。このことから、マクロな形態とナノの物性は関連がないことが明らかとなった。次に、イネと同じイネ科でも、属の異なる

Fig.10 Stress-strain curves of (a)bc3 CNF sheet

Table 2 The measured Young's modulus, tensile strength and elongation of aluminium board and copy paper.

	Young's Modulus E	Tensile Strength σ_{max}	Elongation ϵ_{max}
	GPa	MPa	%
Copy paper	1.4	17	4.5
Aluminium board	12.4	134	7.0

るソルガムの品種間で力学物性を比較した Fig.9(D)。曲線の挙動は、変わらなかったが、弾性率、強度、ひずみが異なることが明らかとなった。弾性率は那系 MS-3B、強度、ひずみは二蛇眼白が最も大きな値を示した。これら Fig.9 から得た各 CNF シートの弾性率、強度、ひずみは Table 1 にまとめた。

次に CNF の性能がどの程度であるかを確かめるために、イネで最も高い強度を有する bc3 の CNF シートとコピー用紙、アルミニウム板の引張試験を行った(Fig.10)。コピー用紙とアルミニウム板の弾性率、強度、ひずみは Table 2 にまとめた。コピー用紙と比較し、bc3 の CNF シートが圧倒的に高い弾性率、強度を示した。これは、セルロースのマイクロファイバーがナノファイバー化したことで、繊維同士の絡み合いが大きくなり、応力が伝播しやすくなったためと考えられる。いわゆるナノサイズ効果によるものである。また、結晶弾性率 70GPa を有するアルミニウムよりも高い引張強度を示した。このことは CNF が今まで金属を使用していた部品の代替材料となる可能性を示している。

ケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper)

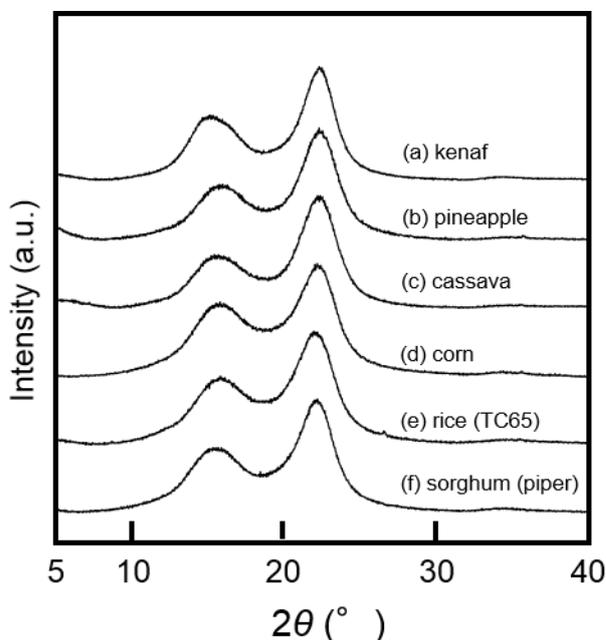


Fig.11 Xray diffraction profiles of CNF sheets ((a) kenaf, (b) pineapple (c) cassava, (d) corn, (e) rice (TC65) and (f) sorghum (piper)).

から作成した CNF シートの力学物性の違いが、結晶系の変化によるものではないかと考え、CNF シートの X 線回折測定を行った(Fig.11)。いずれの CNF シートの X 線回折プロファイルも精製した植物繊維と変わらないセルロース I_β 型の結晶系を示した。このことから、CNF シートの力学物性の違いが結晶系の変化でないことが示された。またケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper) から作製した CNF シートの X 線回折プロファイルから

Table 3 The measured Crystallinity (Segal method), Crystallinity (Peak separation method) and Crystalline size of herbaceous CNF sheets (kenaf, pineapple, cassava, corn, rice (nipponbare, koshihikari, TC65, kinmaze, 108, NE7520, TC65 5S-1S, CM739, CM855, CM863, slr1d4, bc3 and bc1) and sorghum (nijaganhaku, bmr-6, nakei MS-3B and piper).

	Crystallinity	Crystallinity	Crystallite size	
	(Segal method)	(Peak separation method)		
	%	%	Å	
Kenaf CNF	75.7	60.2	40.0	
Pineapple CNF	72.8	52.7	35.1	
Cassava CNF	74.7	60.0	35.2	
Corn CNF	58.5	40.2	36.0	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
Rice	Nipponbare CNF	64.7	46.4	35.1
	Koshihikari CNF	64.4	48.1	35.4
	TC65 CNF	62.9	45.4	35.9
	Kinmaze CNF	65.0	45.4	35.4
	108 CNF	67.8	50.4	34.6
	NE7520 CNF	66.6	50.1	35.2
	122 CNF	67.8	49.6	35.4
	TC65 5S-1S CNF	66.4	48.7	35.5
	CM739 CNF	66.8	48.6	35.8
	CM855 CNF	66.3	49.3	36.1
	CM863 CNF	66.5	48.0	35.2
	slr1d4 CNF	64.8	47.9	35.4
	bc3 CNF	66.0	49.2	35.4
	bc1 CNF	64.2	48.5	34.1
	<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
	Sorghum	Nijaganhaku CNF	70.1	49.6
Bmr-6 CNF		69.1	48.3	37.5
Nakei MS-3B CNF		70.5	51.7	37.1
Piper CNF		68.5	49.6	37.0

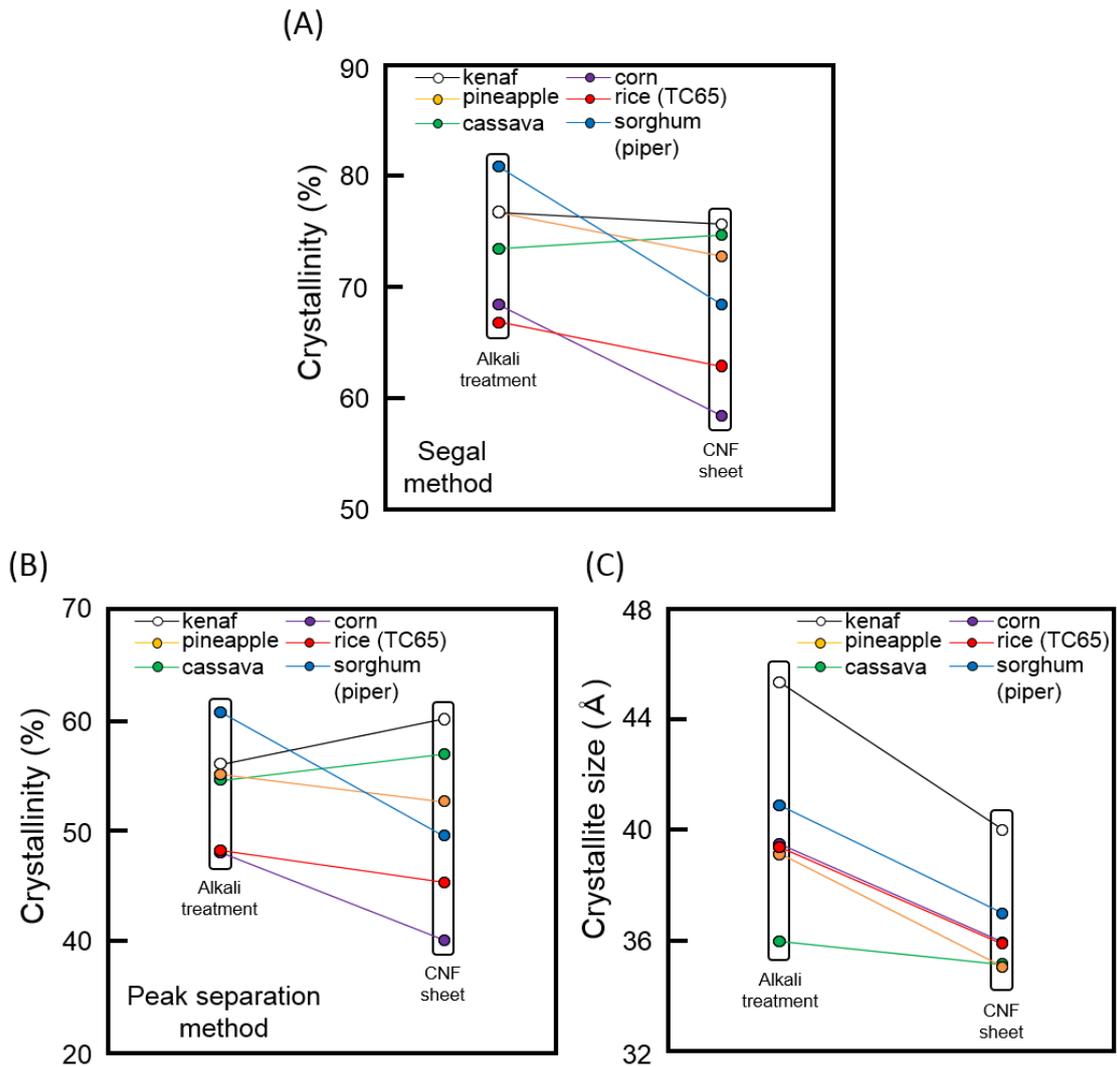


Fig.12 (A) Crystallinity shift (Segal method), (B) crystallinity shift (Peak separation method) and (C) crystallite size shift of wood CNF sheets ((a) kenaf (b) pineapple, (c) cassava,

結晶化度をと、精製後の植物繊維の結晶化度と比較すると、結晶化度(Segal 法)が下がることが明らかとなった(Fig.12(A))。CNF シートの結晶化度の値は Table 3 にまとめた。低下したのは、グラインダーのせん断により、セルロースの結晶の一部が破壊されたためであると考えられる。そして、ケナフが最も高く、トウモロコシが最も低い値を示した。ピーク分離法から求めた結晶化度の場合、目立った傾向は見られなかった(Fig.12(B))。

CNF シートの微結晶長の場合、精製後の植物繊維と比較すると、どの植物においても値が下がることが明らかとなった(Fig.12(C))。結晶化度(Segal 法)と同様に、グラインダーのせん

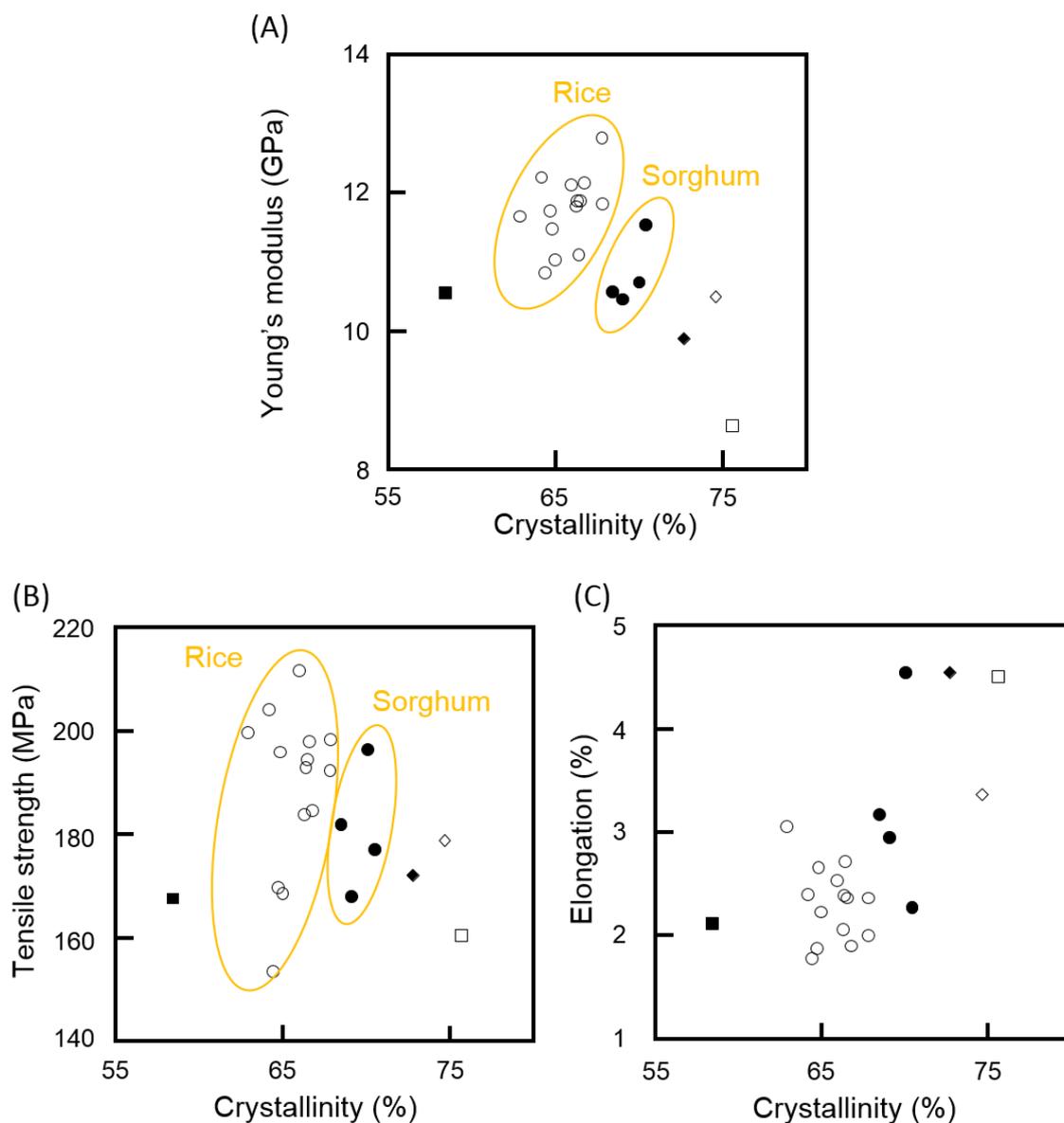


Fig.13. Relationship between crystallinity (Segal method) and Young's modulus (A), Tensile strength (B), Elongation (C) of herbaceous CNF sheets ((○)rice, (●)sorghum, (□)kenaf, (■)corn, (◇)Cassava, (◆)Pineapple).

断により、セルロースの結晶の一部が破壊されたためであると考えられる。また微結晶長は、ケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ (TC65)、ソルガム (piper) において、パイナップルが最も低く、ケナフが最も高い値を示した (Table 3)。

そこで、力学物性の違いが結晶系の変化ではなく CNF シートの結晶化度に依存するので

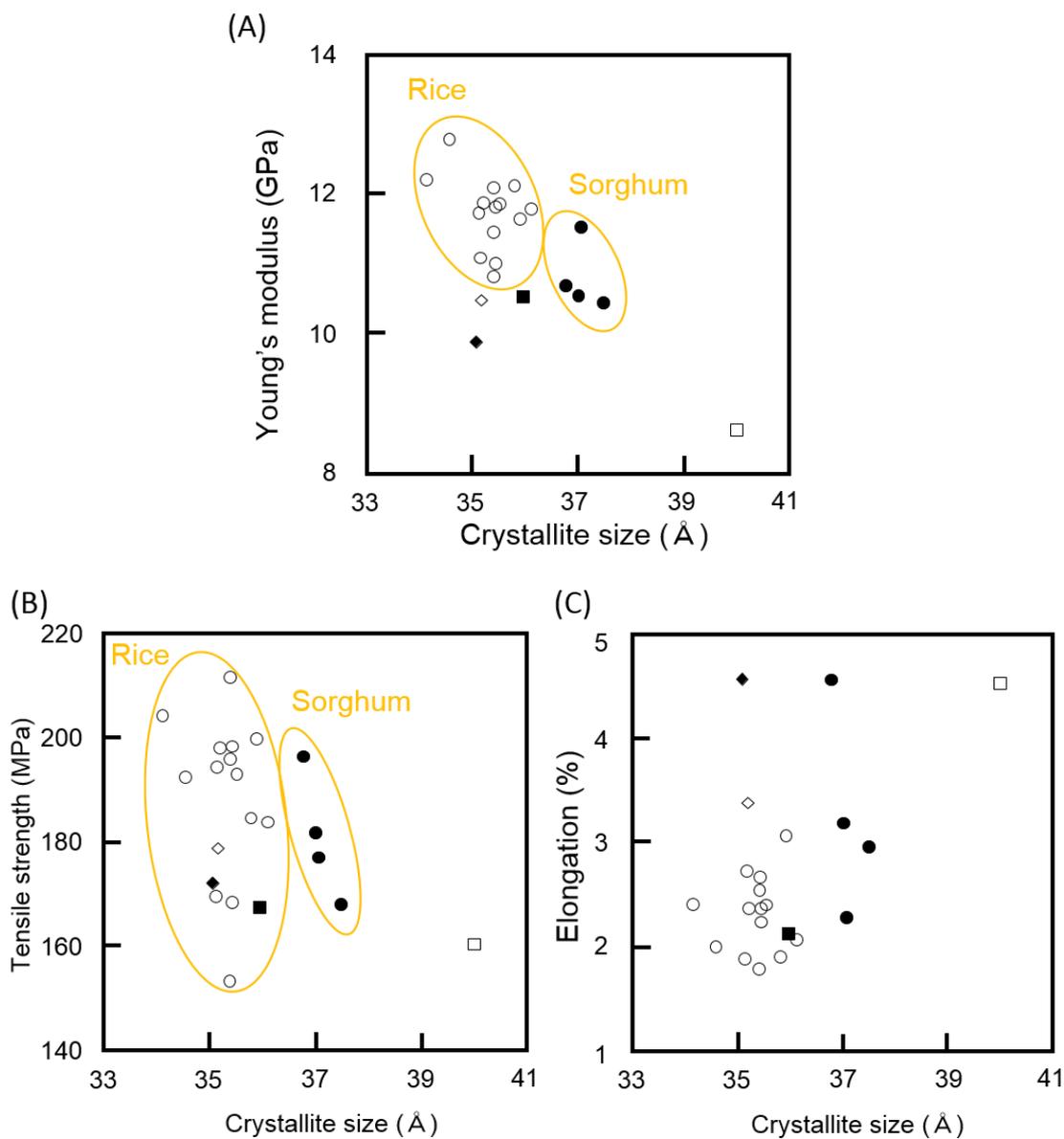


Fig.14. Relationship between crystallite size and Young's modulus (A), Tensile strength (B), Elongation (C) of herbaceous CNF sheets ((○)rice, (●)sorghum, (□)kenaf, (■)corn, (◇)Cassava, (◆)Pineapple).

はないかと考え、結晶化度(Segal 法)と弾性率の関係(Fig.13(A)), 結晶化度(Segal 法)と強度の関係(Fig.13(B))を示した。イネの品種間、ソルガムの品種間において、結晶化度に伴い、弾性率、強度がいずれも高くなることが明らかとなった。また、ケナフ、トウモロコシ、キャッサバ、パイナップルはイネ、ソルガムとは異なる境域に現れた。これは、植物源により合成されるセルロースの分子量が異なるためであると考えられる。

さらに、(Fig.13(C))には結晶化度(Segal 法)とひずみの関係を示した。イネの品種間、ソルガムの品種間において、結晶化度が高くなると、ひずみが小さくなる傾向が見られた。これらの傾向は一般の合成高分子でも生じる現象に対応している[10,11]。

そこで、この力学物性の違いが結晶化度(Segal 法)だけではなく CNF シートの微結晶長に依存するのではないかと考え、微結晶長と弾性率の関係(Fig.14(A))、微結晶長と強度の関係(Fig.14(B))、微結晶長とひずみの関係(Fig.14(C))を示した。イネの品種間、ソルガムの品種間において、微結晶長が小さくなると、弾性率、強度が高くなった。この現象は一般の合成高分子で視察される傾向とは異なる。セルロースの結晶領域をナノ複合材料中の粒子として考えると、結晶領域により束縛された非晶の割合が多くなり、弾性率、強度の増加をもたらしたものと考えることができる。他のナノ複合材料の傾向と一致し、起こりうる現象である[12, 13]。ひずみに関しては、目立った傾向は見られなかった。

さて、Fig.13, 14 において、作られる微結晶長とその量が草本系の植物によって異なり、同科の植物（イネ、ソルガム、トウモロコシ）においても異なることを明らかにした。同時に、同属の植物では一定の領域に収まることも明らかにした。たとえば、結晶化度(Segal 法)でいえば、イネは 65%、ソルガムは 69%、微結晶長でいえば、イネは 35 Å、ソルガムは 37 Å 付近である。これらは、上述でも述べたように植物の目、科で合成されるセルロースの分子量が異なると考えられる。さらにはそれにより、セルロースナノファイバーの繊維長が異なると考えられる。そして、ナノ複合材料の補強材に用いるには弾性率の高い材料が適しているため、イネから作製した CNF が適し、また、柔らかい風合いを有する紙を作るのであれば、弾性率が高くなく、ひずみの大きなケナフやパイナップルを用いると良いと考えられる。

1.4. 結論

草本系植物（ケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ、ソルガム）を出発原料にしても CNF シートの作製が可能であることを見出した。X 線回折により全草本系植物から作製した CNF シートは、いずれもセルロースの I 型の結晶系を維持していることが明らかとなった。キャッサバを除いた草本系植物では、種類に依存せず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。ただし、キャッサバにおいては、精製過程を経る毎に、微結晶長はデンプンにより、小さくなった。そして、得られた草本系植物 CNF シートの中で、bc3 が最も高い引張強度を有することが明らかとなった。得られた CNF シートの力学物性と X 線回折プロファイルより、同属の植物においては、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。加えて、同属の植物においては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。以上のことから、草本系由来の CNF シートを作製する際、由来に依存して CNF シートの物性が異なり、構造との相関があることを見出した。そして、ナノ複合材料の補強材には、今回の未利用バイオマスの中では、弾性率の高いイネが適していると考えられる。

1.5. 参考文献

- [1] 志水一灯允, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p23, (2000).
- [2] I. Siro', D. Plackett, *Cellulose*, **17**, 459, (2010)
- [3] T. Nishinoa, K. Hiraoa, M. Koteraa, K. Nakamaea, H. Inagaki, *Composites Science and Technology*, **63**, 1281, (2003)
- [4] A. Liu, A. Walther, O. Ikkala, L. Belova, L. A. Berglund, *Biomacromolecules*, **12**, 633, (2011).
- [5] 高部圭司,セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p104, (2000).
- [6] 高部圭司,セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p105, (2000).
- [7] M. Wada, Y. Nishiyama, *Cellulose Cumm.***18**, 87,(2011)
- [8] A. Abbott, A. Bismarck, *Cellulose* **17**, 779, (2010)
- [9] K. Abe, H. Yano, *Cellulose*, **16**, 1017, (2009)
- [10] R.S. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmannb, R. D. K. Misra, *Materials Science and Engineering A*, **372**, 296, (2004)
- [11] T. Wu, Y. Cao, F. Yang, M. Xiang, *Materials and Design* **60**, 153, (2014)
- [12] S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, K. Goto, K. Hata, *Macromolecules*, **44**, 4415, (2011)
- [13] S. Morimune, T. Nishino, T. Goto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3596,(2012)

第 2 章

木本系セルロースナノファイバーの 構造と物性評価

要 旨

針葉樹としてのスギ、ヒノキ、オウシュウトウヒ、広葉樹としてのユーカリの4種類の木粉をグラインダー処理することでCNF化し、吸引ろ過を経てCNFシートを作製した。作製したCNFシートの力学物性の評価を行い、X線回折プロファイルから得られる構造データとの相関性について検討した。X線回折により4種類の木粉から得られたCNFシートは、いずれもセルロースのI型の結晶系を維持していることが示された。またオウシュウトウヒが他の木粉よりも微結晶長が小さく、結晶化度が大きいことが明らかとなった。加えて、オウシュウトウヒが他の木粉よりも高い引張強度、弾性率を示した。これらの構造と力学物性の相関性を調べた結果、微結晶長が小さく、結晶化度が高いほど、高い力学物性を示すことが明らかとなった。さらには、CNFシートの分子量が低いほど高い力学物性を発現することを明らかにした。

2.1. 緒 言

近年、日本の少子高齢化、情報通信技術の高度化（ICT化）に伴って、紙の需要が減少傾向にある。紙はパルプからできており、元を辿れば木材である。つまり、木材の利用が減少している。さらに、樹木の伐採のときに発生した枝や葉、製材工場から発生した樹皮やおが屑、住宅解体材などの木材は、大量に廃棄されている。また山村地域では、過疎化により、森林の適切な整備が行われず、益々活性が失われている。そのため、これら未利用木質バイオマス（セルロース）の有効活用が求められている[1]。その活用法の一つにエネルギーとしての利用があり、木材をペレットに加工し、固形燃料にする研究や木質バイオマスを熱でガス化させ、液体燃料にする研究が行われている。一方、材料分野においては、セルロースの優れた力学物性、熱物性、生分解性から、汎用高分子の代替としての利用が進められ、自動車の構造部材や建材等への利用が期待されている。ところで、近年さまざまな手法で天然のセルロース繊維からのナノファイバーの作製が試みられている。ナノファイバーは極めて大きな比表面積を有するため、界面相互作用の強化によって優れた力学・熱物性を示す。従って、ナノファイバーは複合材料をはじめとした幅広い分野への応用が期待されている。しかしながら、出発原料となる植物が異なると、同じナノファイバーでも、構造・物性を異にすることが考えられ、第1章では、イネやソルガム、ケナフなどの草本系植物間で力学物性が異なることを明らかにした。

本章では、第1章と同じく未利用バイオマスの中から、用途に適したセルロースナノファイバーの発掘および力学物性と構造の関係性の解明を目的とし、木本系の植物として、針葉樹3種（スギ、ヒノキ、オウシュウトウヒ）、広葉樹1種（ユーカリ）の計4種類を取り上げ、精製した後、グラインダー処理によりナノファイバー化し、その構造と物性について比較検討を行った。

2.2. 実験方法

2.2.1. 試料

スギ(100 μ m), ヒノキ(100 μ m), オウシュウトウヒ(200 μ m), ユーカリ(200 μ m)は, 独立行政法人 産業技術総合研究所 バイオリファイナリー研究センター 遠藤貴士先生から提供していただいた。いずれも樹皮, 木質を判別せず, 粉砕機によって粉末化したものである。

試薬は第 1 章と同様のものを使用した。分子量測定には Bis(ethylenediamin)copper(II) hydroxide solution 1.0M in H₂O (銅エチレンジアミン溶液) (Aldrich)を使用した。

2.2.2. 木粉の精製

木粉 20g に, エタノール:トルエン=1:2 の混合溶液を用いたソックスレー抽出を, 共沸点である 78 °C で, 20h 行うことで脱脂した。その後エタノールで 3 回洗浄し, 試料を減圧乾燥し, 改めて 1L の蒸留水に分散させた。試料中のリグニン[針葉樹ではグアイアシルリグニン (G リグニン), 広葉樹では G リグニンとシリギルリグニン (S リグニン)][2]を除去するために, 亜塩素酸ナトリウム 6.7g と酢酸 1.2ml を加え, 80 °C で 1h 処理した。この処理は計 5 回行った。その後, 吸引ろ過と蒸留水への再分散を 5 回繰り返し, 洗浄を行った。さらに, ヘミセルロース[針葉樹では二次壁に存在するグルコマンナンと 4-O-メチルグルクロノアラビノキシラン[3], 広葉樹では二次壁に存在する 4-O-メチルグルクロノキシラン[3]を除去するために, 未乾燥サンプルに 4wt%水酸化カリウム水溶液 0.5L を加えて, 攪拌下 80°C, 2h 加熱した。この操作を 2 回行った。さらに吸引ろ過と蒸留水への再分散を 5 回繰り返し, 洗浄を行った。

2.2.3. セルロースナノファイバーシートの作製

第 1 章に準じて行った。

2.2.4. 木本系 CNF の材料特性評価

CNF シートの写真, X 線回折, 引張試験は第 1 章に準じて行った。

2.2.5. 分子量測定

CNF の水分散液を凍結乾燥させる。凍結乾燥させたサンプルから, 乾燥重量 12mg を図り取り, 水 10ml に分散させた。次に, 1M の CED 溶液を 10ml 加えて, 1 時間攪拌し, 0.5M の CED 溶液を 5ml 加え, セルロース濃度が 0.5w/v% のセルロース/CED 溶液を作製した。分子量は動粘度範囲が 2~1mm²/s, 粘度計定数が 0.01 のウベローデ動粘度計を用いて Mark-Houwing-桜田の式(1),(2)を用いて算出した[4]。測定温度は 25°C,

$$[\eta] = K \times DP^{\alpha} \quad (1)$$

$$M = 162 \times DP \quad (2)$$

[η]:固有粘度, K , α は銅エチレンジアミン溶液固有の定数, DP :粘度平均重合度,

M :セルロースの粘度平均分子量。

ただし, K は 1.67cm³/g, α は 0.71 である。

2.3. 結果と考察

スギ、ヒノキ、ユーカリ、オウシュウトウヒの精製工程毎での色の変化を確認するために写真を撮った(Fig.1)。いずれの試料においても精製過程が進むにつれてより白色になった。つまり、ソックスレー抽出では油分が抜け、Wise 法による処理、アルカリ処理の工程では、リグニン、ヘミセルロースが除去できていると考えられる。

次に、精製したスギ、ヒノキ、ユーカリ、オウシュウトウヒのグラインダー後の分散性を見るために、濃度 0.5wt% の水分散液の写真を撮った(Fig.2 (A))。いずれの場合も原料が異なる木粉からでも白色の水分散液が得られた。CNF は安定的に分散状態を保っており、1 ヶ月放置しても、CNF の沈降は確認できなかった。同様現象は第 1 章で示した様に精製ケナフ繊維から得られた平均繊維径が 22nm の CNF 分散液でも生じている。従って、木粉の場合も

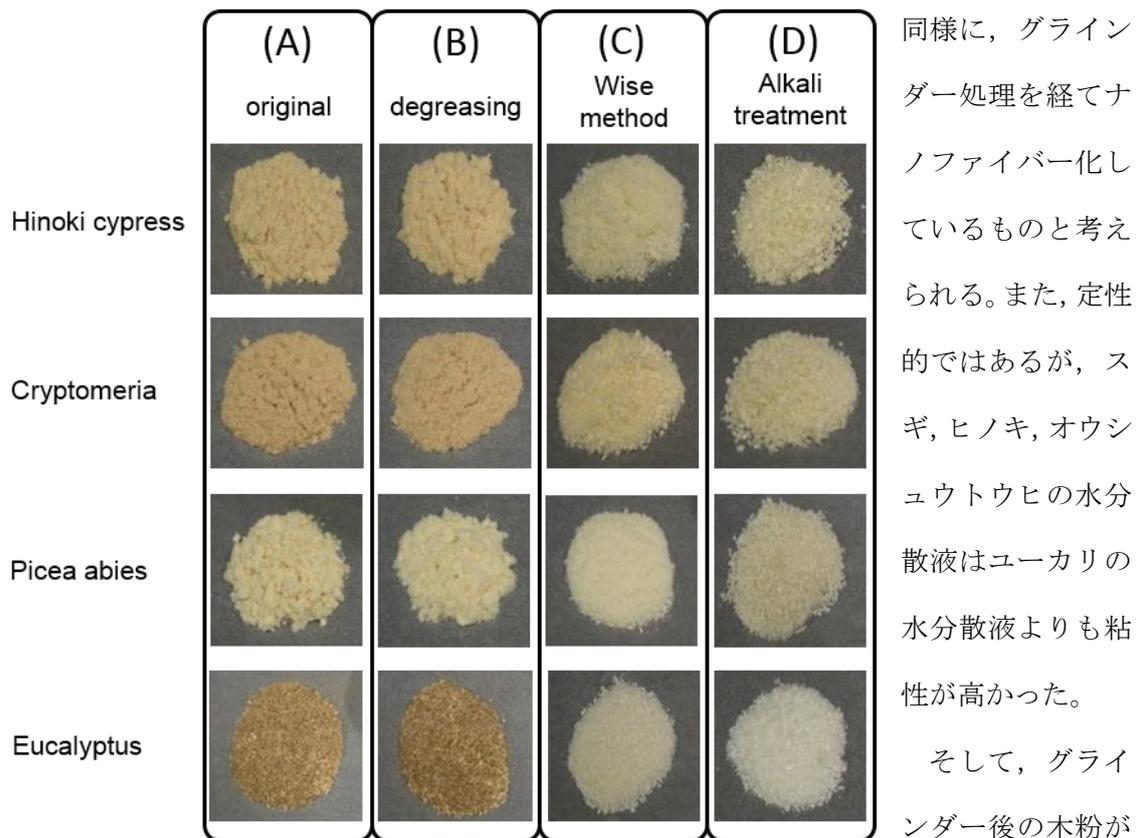


Fig.1 Photograph of (A) Original, (B) degreasing, (C) Wise method, and (D) alkali treatment ((a) hinoki cypress (b) cryptomeria, (c) picea abies and (d) eucalyptus).

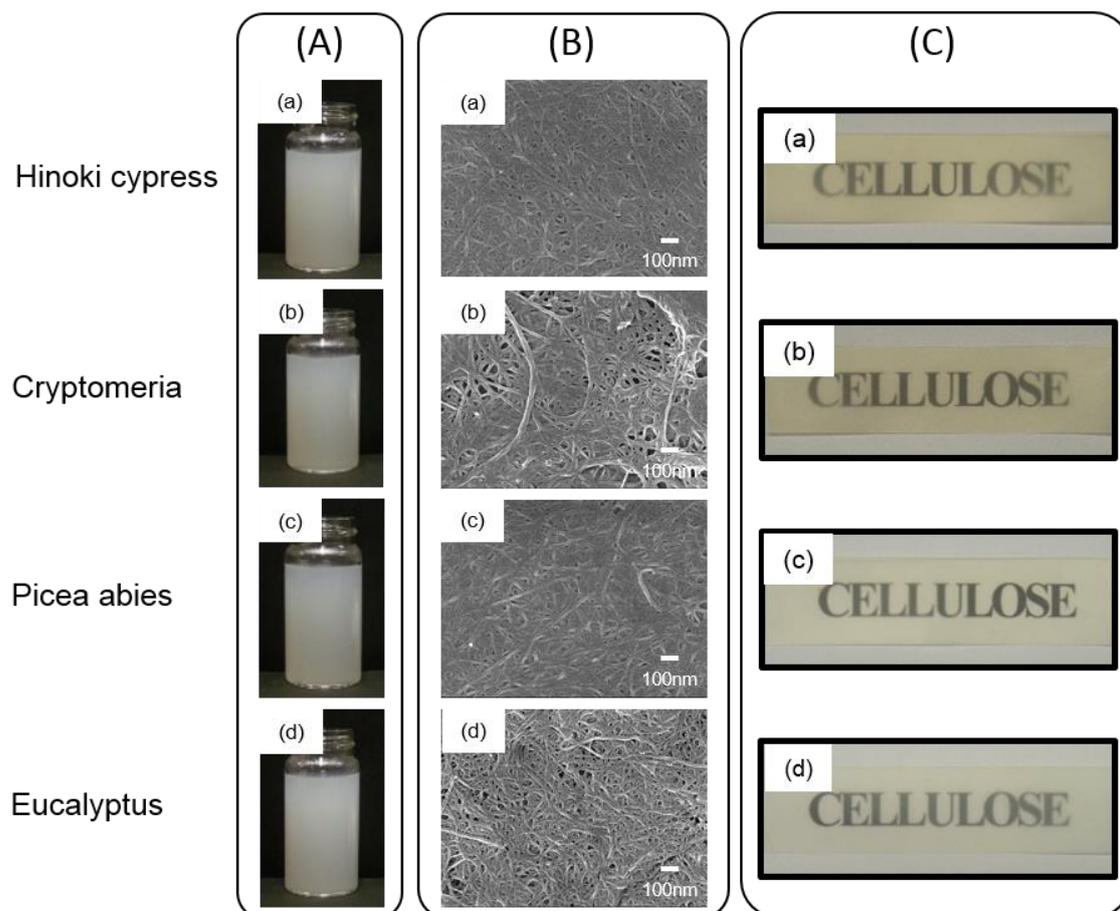


Fig.2 (A) CNF dispersion, (B) SEM and (C) Transparency of wood CNF sheets ((a) hinoki cypress, (b) cryptomeria, (c) picea abies and (d) eucalyptus).

認するために、FE-SEM 撮った(Fig.2 (B))。繊維径はそれぞれ 21nm, 21nm, 20nm, 17nm となり、ナノファイバーの定義である 100nm メートル以下となっていることが確認できた。この結果から、第 1 章の草本系だけではなく、木本系からも得られることが示された。このことは、他者の結果と一致する[5]。

光学的な透明性を見るために、背景にセルロースという文字が書かれた紙を置いて、CNF シートの写真を撮影した(Fig.2 (C))。スギ、ヒノキ、オウシュウトウヒの CNF シートは若干黄色に着色したが、いずれも透明性を有していることが示された。ここで、透明性を示すことは、可視光の波長よりも、ファイバー径が小さいことを示唆している。従って、このことから木粉から作製したほとんどのセルロースのファイバー径がナノサイズになると考えられる。

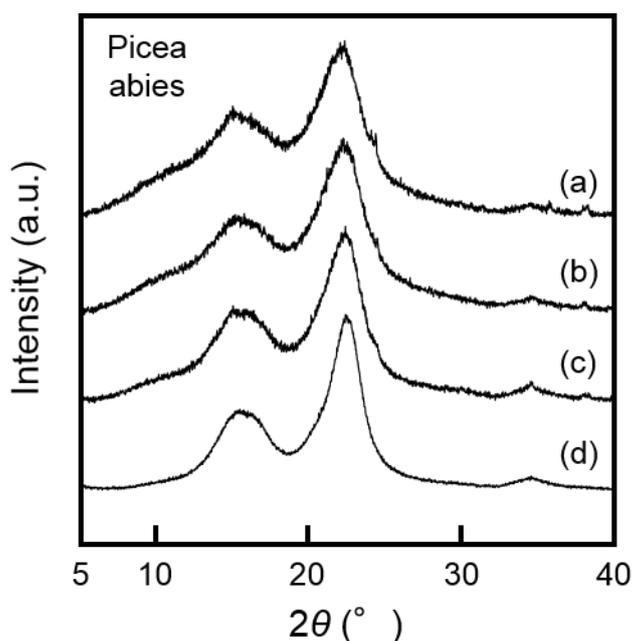


Fig.3 Xray diffraction profiles of picea abies powder of (a) original, (b) degreasing, (c) Wise method and (d) alkali treatment.

精製過程がセルロースの結晶系に影響を及ぼしていないことを確かめるために、オウシュウトウヒの各精製過程におけるX線回折測定を行った(Fig.3)。いずれの試料の精製過程においてもセルロースI_β型の結晶系が維持された。そこで、これらのX線回折プロファイルから結晶化度(Segal法)を求め、スギ、ヒノキ、オウシュウトウ、ユーカリの各精製過程における変化を、Fig.4(A)に示した。いずれの木粉も精製を経る毎に結晶化度が

高くなることが示された。求めた結晶化度は、セルロース単体の値ではなく、見かけの値である。つまり結晶化度の変化は、実際にセルロースの結晶領域が大きくなっているのではなく、結晶でない油分、リグニン、ヘミセルロースが除かれたことに基づいている。

また、結晶化度の測定法としてピーク分離法を採用し、先ほどのプロファイルから求めた結果を Fig.4(B)に示した。ピーク分離法で求めた結晶化度の精製過程における傾向は Segal 法で求めた結晶化度と同じ傾向を示したが、値としては、Segal 法で求めた結晶化度が高くなった。こちらの値も、Segal 法と同様、結晶でない物質を含んだ見かけの値である。

各精製過程での微結晶長の変化を見るために X 線回折プロファイルの(200)面より、微結晶長を計算した(Fig.4(C))。結晶化度の変化と同様に、精製過程が進むにつれ、微結晶長が大きくなった。これは、精製により、結晶でない物質が抜け、(200)面のピークがシャープになったためである。

ここまでは X 線回折プロファイルから得たデータについて評価してきた。次に得られたシート力学物性を測定するために引張試験を行った(Fig.5)。また、各 CNF シートの弾性

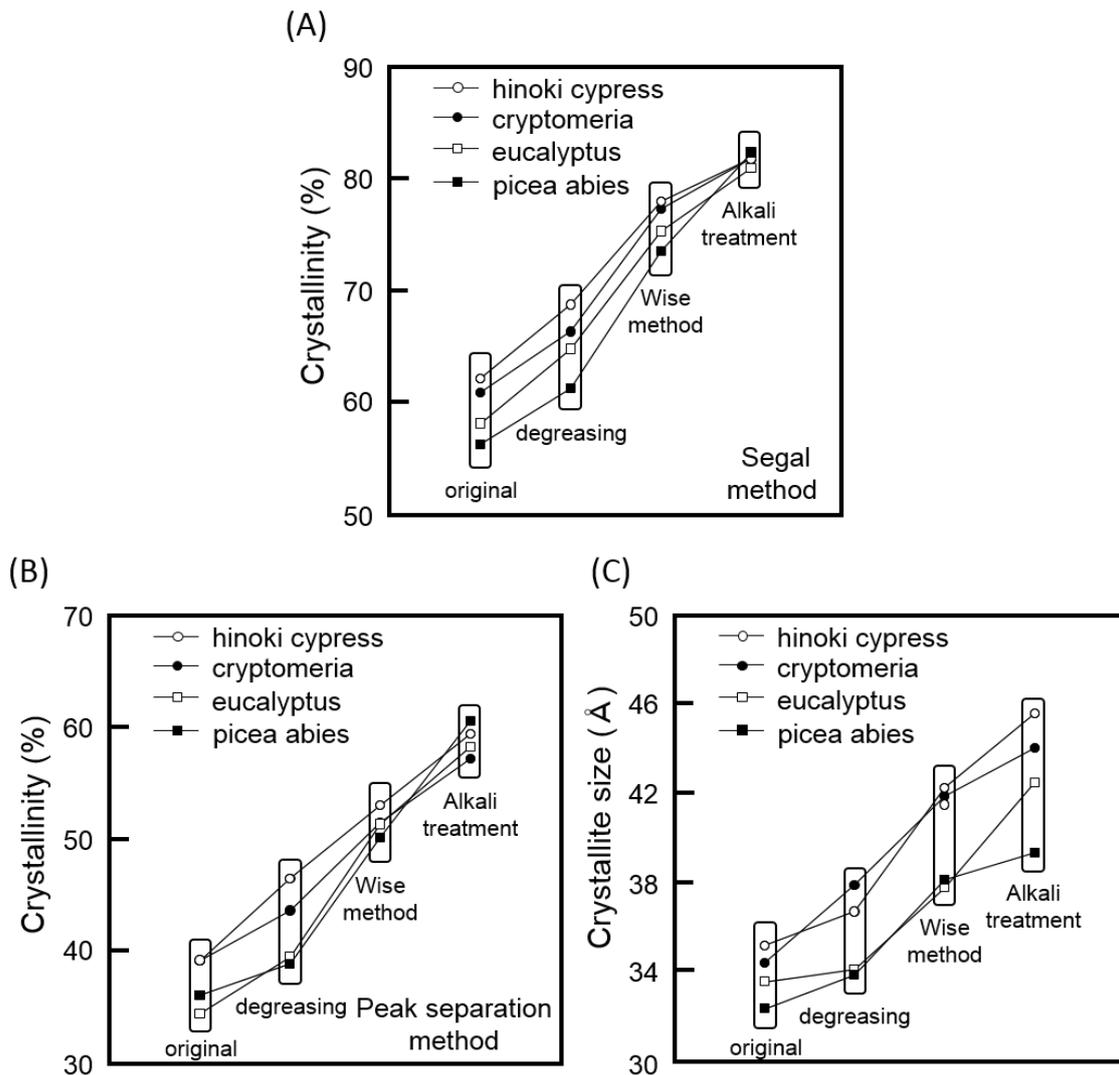


Fig.4 (A) Crystallinity shift (Segal method), (B) crystallinity shift (Peak separation method) and (C) crystallite size shift of wood CNF sheets (hinoki cypress, cryptomeria, picea abies and

率と強度、ひずみを Table 1 にまとめた。曲線の挙動は、木粉によって大きく変わらないが、弾性率、強度、ひずみが異なることが明らかとなった。また弾性率、強度はオウシュウトウヒが最も大きい値を示した。このオウシュウトウヒの弾性率・強度の値は熱化学的に処理されたパルプの CNF シート[弾性率：9.6GPa, 引張強度：221MPa]よりも高い値を示した[6]。

この力学物性の違いは結晶系の変化によるものではないかと考え、CNF シートの X 線回折測定を行った(Fig.6)。いずれの CNF シートの X 線回折プロファイルも精製した木粉と変わらないセルロース I_β 型の結晶系を示した。このことから、CNF シートの力学物性の違い

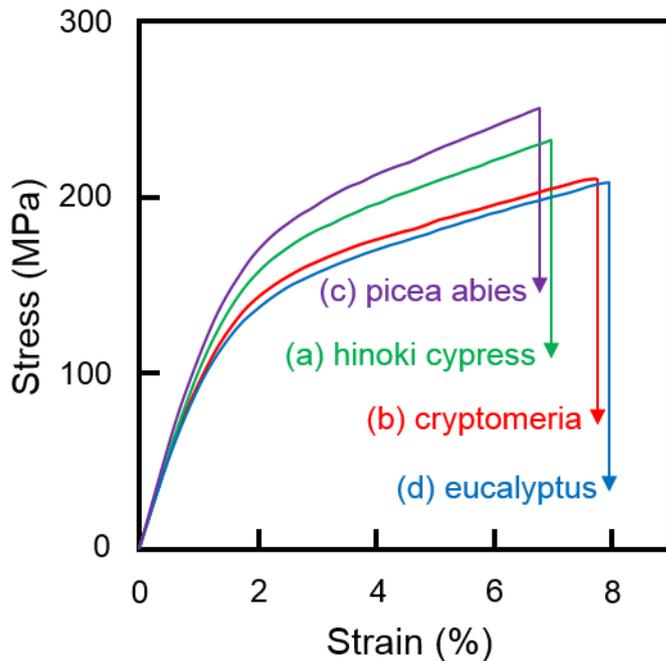


Fig.5 Stress strain curves of wood CNF sheets ((a) hinoki cypress, (b) cryptomeria, (c) picea abies and (d) eucalyptus).

が結晶系の変化でないことが示された。

また CNF シートの X 線回折プロファイルから結晶化度を取り、精製後の木粉の結晶化度と比較すると、結晶化度(Segal 法)が下がることが明らかとなった(Fig.7(A))。CNF シートの結晶化度の値は Table 2 にまとめた。低下したのは、グラインダーのせん断により、セルロースの結晶の一部が破壊されたためであると考えられる。

そして、木粉から作製した CNF シートの結晶化度の差は小さいが、オウシュウトウヒが最も高く、ユーカリが最も低い値を示した。ピーク分離法から求めた結晶化度の場合、グラインダー前後で値が変わらなかった

Table 1 Young's modulus, tensile strength and elongation at break of wood CNF sheets (cryptomeria, hinoki cypress, picea abies and eucalyptus) .

	Young's Modulus E	Tensile Strength σ_{max}	Elongation ϵ_{max}
	GPa	MPa	%
Cryptomeria CNF	10.5	212	7.7
Hinoki cypress CNF	10.7	224	6.7
Picea abies CNF	11.4	248	6.6
Eucalyptus CNF	10.5	212	7.8

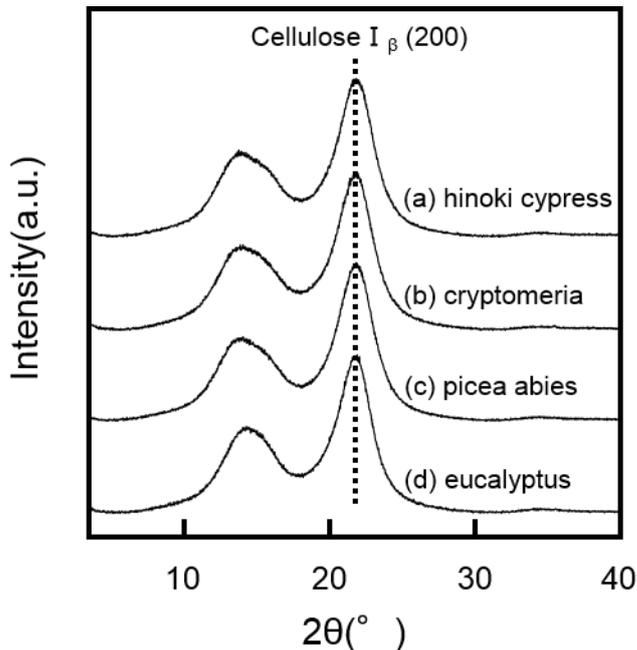


Fig.6 X-ray diffraction profiles ((a) hinoki cypress, (b) cryptomeria, (c) picea abies and (d) eucalyptus).

(Fig.7(B)).

そして、CNFシートの微結晶長の場合、精製後の木粉と比較すると、値が下がることが明かとなった(Fig.7(C))。結晶化度(Segal法)と同様に、グラインダーのせん断により、セルロースの結晶の一部が破壊されたためであると考えられる。また微結晶長は結晶化度の傾向とは逆に、オウシュウトウヒが最も低く、ユーカリが最も高い値を示した(Table 2)。

そこで、力学物性の違いが結晶系の変化ではなく CNFシートの結晶化度に依存するのではないかと考え、結晶化度(Segal法)と弾性率の関係(Fig.8(A))、結晶化度(Segal法)と強度の関係(Fig.8(B))、結晶化度(Segal法)とひずみの関係(Fig.8(C))を示した。結晶化度の増加に伴い、弾性率、強度がいずれも高くなり、ひずみが小さくなる傾向が示された。これらの傾向は一般の合成高分子でも生じる現象に対応している[7,8]。

そこで、この力学物性の違いが結晶化度(Segal法)だけではなく CNFシートの微結晶長に依存するのではないかと考え、微結晶長と弾性率の関係(Fig.9(A))、微結晶長と強度の関係(Fig.9(B))、微結晶長とひずみの関係(Fig.9(C))を示した。

微結晶長が小さくなると、弾性率、強度が高くなり、ひずみが小さくなることが明らかとなった。微結晶長が小さくなると、弾性率、強度が高くなる現象は一般の合成高分子で観察される傾向とは異なる。セルロースの結晶領域をナノ複合材料中の粒子として考えると、結晶領域により束縛された非晶の割合が多くなり、弾性率、強度の増加をもたらしたのと考えられる。他のナノ複合材料の傾向と一致し、起こりうる現象である[9,10]。微結

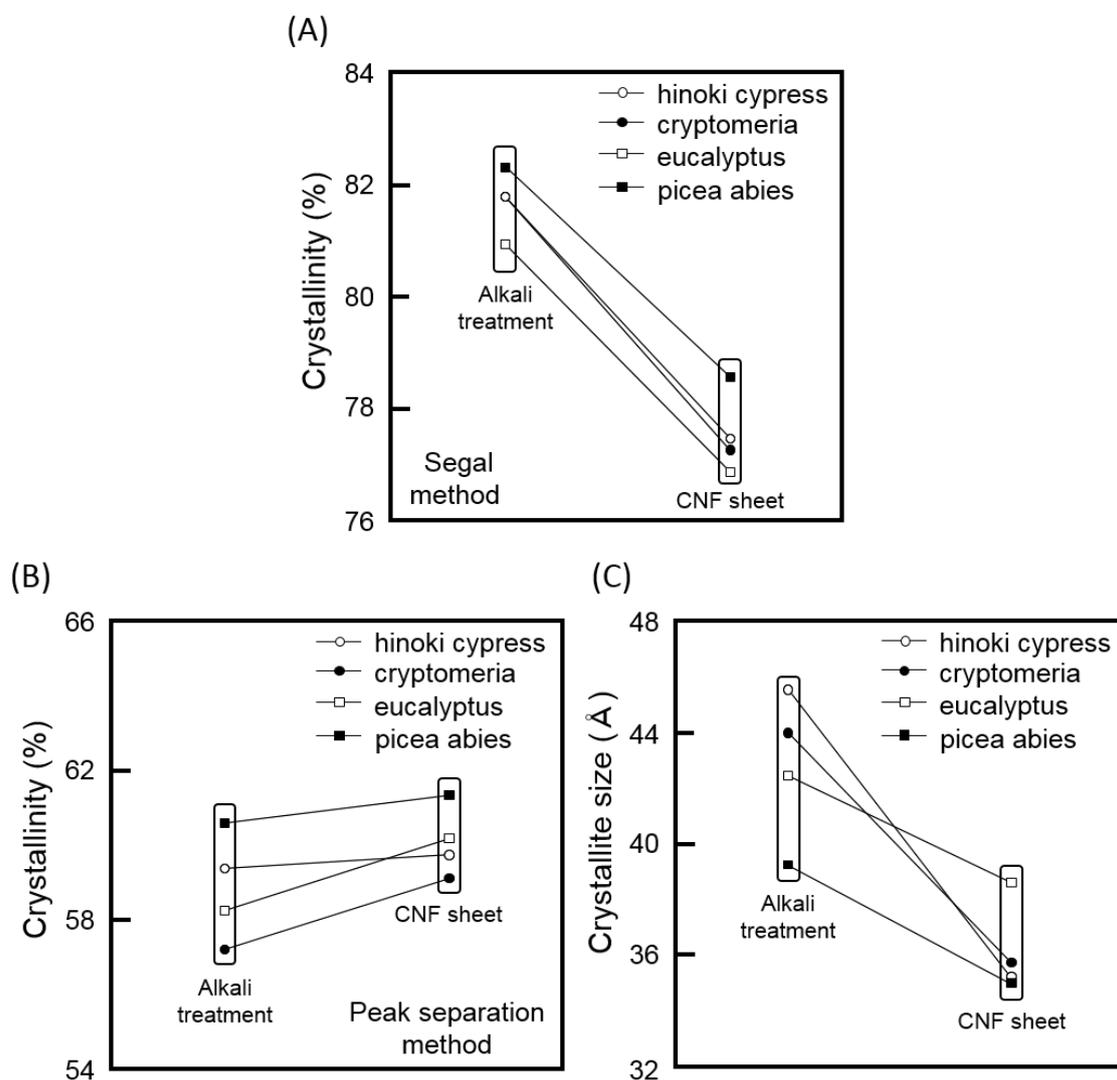


Fig.7 ((A) Crystallinity shift (Segal method), (B) crystallinity shift (Peak separation method) and (C) crystallite size shift of wood CNF sheets (hinoki cypress, cryptomeria, picea abies and eucalyptus) from refined powder to CNF sheets

Table 2 Crystallinity (Segal method), crystallinity (Peak separation method) and crystallite size of wood CNF sheets (cryptomeria, hinoki cypress, picea abies and eucalyptus) .

	Crystallinity (Segal method)	Crystallinity (Peak separation method)	Crystallite size
	%	%	Å
Hinoki cypress CNF	77.5	59.7	35.2
Cryptomeria CNF	77.3	59.1	35.8
Picea abies CNF	78.6	61.4	35.0
Eucalyptus CNF	76.9	60.2	38.6

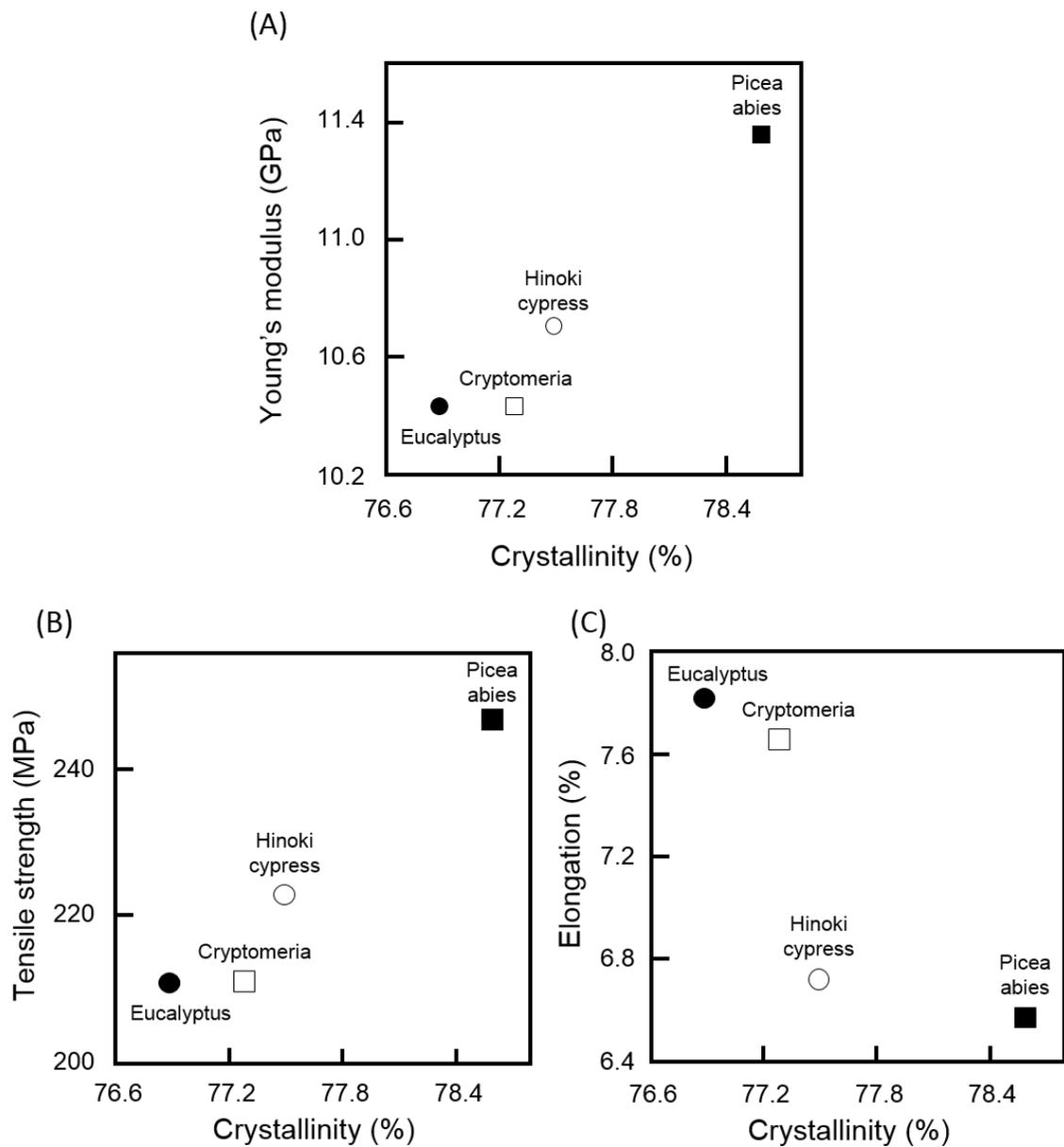


Fig.8 Relationship between crystallinity (Segal method) and Young's modulus (A), Tensile strength (B), Elongation (C) of wood CNF sheets (hinoki cypress, cryptomeria, picea abies

晶長が小さくなると、ひずみが小さくなる現象は、微結晶長が大きくなると、ひずみも大きくなると言い換えることができる。房状ミセルモデルにおいて結晶化度が一定と仮定すると、微結晶長が大きくなると、一つ一つの非晶の領域も長くなる。そうすると、非晶の変形の自由度が高くなり、ひずみが大きくなったと考えられた。

Fig.8, 9において、ユーカリのプロットが十分に他の木粉よりも外れた領域にある。これ

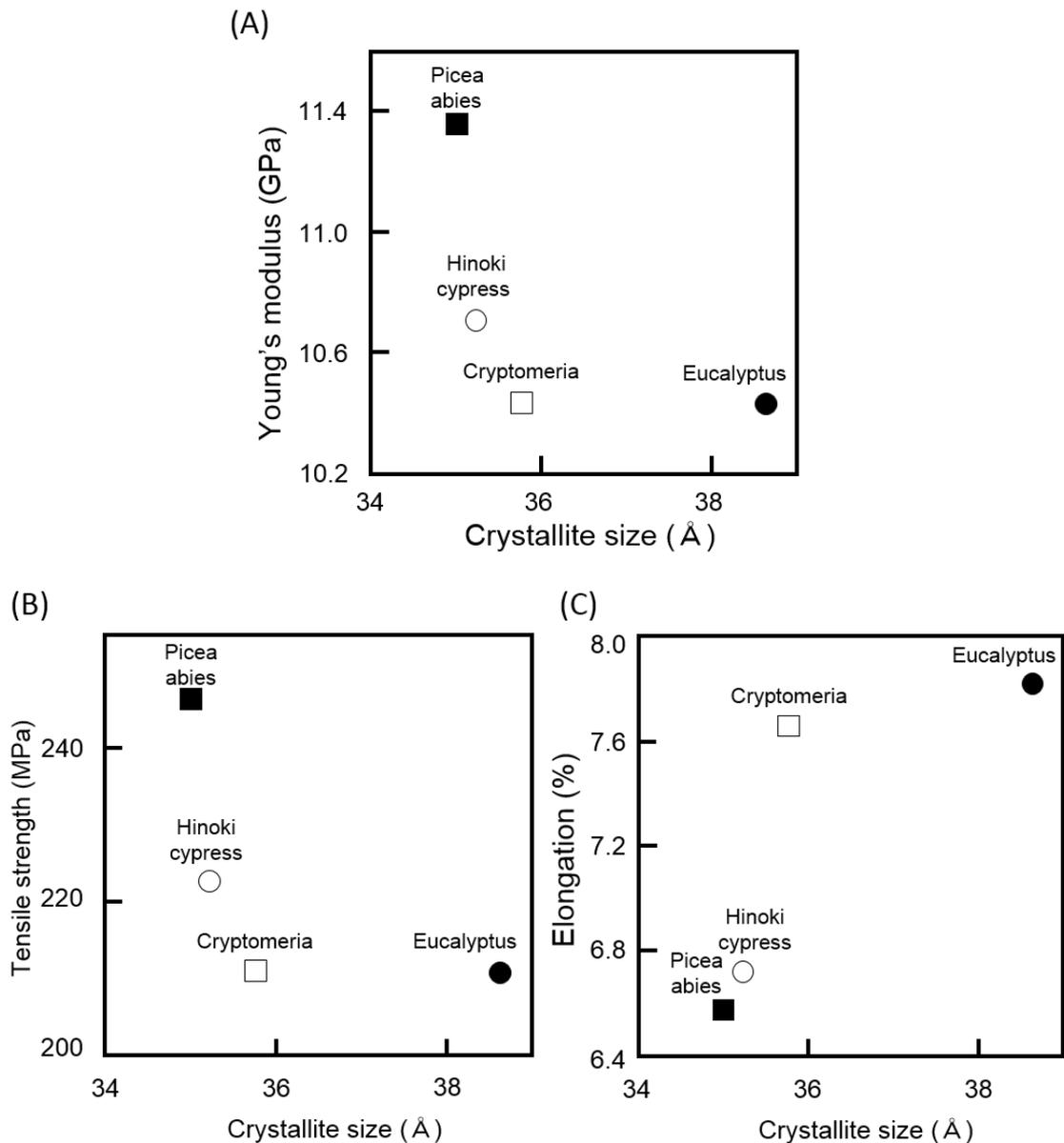


Fig.9 Relationship between crystalline size and Young's modulus (A), Tensile strength (B), Elongation (C) of wood CNF sheets (hinoki cypress, cryptomeria, picea abies and eucalyptus)

は、広葉樹であるユーカリと針葉樹であるスギ、ヒノキ、ユーカリとの違いであると考えられる。一般にユーカリは暖かい地域に生育しているため、生長速度が針葉樹よりも速い。そのため微結晶長は大きく成長するが、結晶化度は低下したものと考えられた。

さらに、力学物性、結晶化度(Segal法)、微結晶長の違いがセルロースの分子量と関連があるのではないかと考え、銅エチレンジアミン溶液を使った粘度法より、分子量を求めた

Table 3 Molecular weight (M) of wood CNF sheets (cryptomeria, hinoki cypress, picea abies and eucalyptus) .

	Molecular weight M
Cryptomeria CNF	20×10^4
Hinoki cypress CNF	20×10^4
Picea abies CNF	18×10^4
Eucalyptus CNF	27×10^4

(Table 3)。ポリエチレンなどの高分子の場合、分子量が大きいくほど、弾性率、強度は高くなる。セルロースの場合も同様であると考えられる。しかしながら、予想に反して、逆の結果が得られた。最も高い弾性率・強度を示したオウシュウトウヒの分子量は 18 万、最も低い値を示

したユーカリの分子量は 27 万となり、オウシュウトウヒの分子量はユーカリよりも低い値を示した。これは、寒い地域に生育している針葉樹のオウシュウトウヒは、セルロース合成が広葉樹ほど活発ではないためではないかと考えられる。これはセルロースの欠陥、つまりは、非晶領域が少ないことに繋がっているのではないかと考えられる。以上の結果より、セルロースナノファイバーのシートにおいては、分子量が低いものほどセルロースの微結晶長が小さく、結晶化度が高くなり、高い弾性率と強度を示すことが明かとなった。そして、ナノ複合材料の充てん繊維には、高い弾性率を有するオウシュウトウヒが適していることが示唆された。

2.4. 結 論

木粉を出発原料にしても CNF シートの作製が可能であることを見出した。木粉の種類に依存せず、セルロースの結晶系は変わらず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。そして、得られた木粉 CNF シートの中で、針葉樹であるオウシュウトウヒが最も高い弾性率、強度を有することが明らかとなった。得られた CNF シートの X 線回折プロファイルより、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。加えて、セルロースにおいては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。さらには、CNF シートの分子量が低いほど高い力学物性を発現することを明らかにした。

以上のことから、木本系由来の CNF シートを作製する際、由来に依存して CNF シートの物性が異なり、構造、分子量との相関があることを見出した。そして、ナノ複合材料の充てん繊維には、高い弾性率を有するオウシュウトウヒが適していると示唆された。

2.5. 参考文献

- [1] V. Strezov, T. J. Evans, *Biomass processing Technologies*, CRC press,(2014)
- [2] 高部圭司,セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p104, (2000).
- [3] 高部圭司, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p105, (2000).
- [4] 近藤哲男, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p80, (2000).
- [5] K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano, *Biomacromolecules*, **8**, 3276 (2007)
- [6] K. Abe, F. Nakatsubo, H. Yano, *Composites Science and Technology* **69**, 2434, (2009)
- [7] R.S. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmannb, R. D. K. Misra, *Materials Science and Engineering A*, **372**, 296, (2004)
- [8] T. Wu, Y. Cao, F. Yang, M. Xiang, *Materials and Design* **60**, 153, (2014)
- [9] S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, K. Goto, K. Hata, *Macromolecules*, 44, 4415, (2011)
- [10] S. Morimune, T. Nishino, T. Goto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 3596,(2012)

第3章

前処理方法を異にする セルロースナノファイバーの 構造と物性評価

要 旨

精製工程が異なるケナフ繊維 4 種類をグラインダー法によりセルロースナノファイバー (CNF) 化し、吸引ろ過することで CNF シートを作製した。加えてエタノールに媒体置換することで、エアロゲル状態の CNF シートも作製した。作製した CNF シートの構造と物性の評価を行うことで、精製工程が及ぼす影響についての検討を行った。X 線回折により 4 種類の CNF シートは、いずれもセルロースの I_{β} 型の結晶系を維持していることが明らかとなった。また、Wise 法、アルカリ処理の両方を施し作製した CNF シートよりも、Wise 法のみを施し作製した CNF シートの方が優れた力学物性を有することが明らかとなった。また、エアロゲル状態の CNF シートでも同様の傾向が得られた。その結果、優れた力学物性の視点からは CNF シートを得るのに、ヘミセルロース除去を目的としたアルカリ処理を必ずしも行う必要がないことが明らかとなった。

3.1. 緒言

石油資源の枯渇問題の深刻化が進むにつれ、材料開発に当たっては従来の特性に加えて、環境調和の視点が必要になってきている[1]。そのため、力学物性、環境調和性、経済性を併せ持った材料の開発が求められている。例えば、コラーゲンやキチン・キトサン、デンプンなどのバイオマス資源の利用である。天然繊維に含まれるセルロースは地球上に存在する最大のバイオマス資源であり、高い力学物性を有し、生分解性であることから[2,3]環境調和型複合材料の補強繊維として期待できる。また、ガラス繊維や炭素繊維などの合成繊維に比較して、低密度、低コストであり、取り扱いが容易であるという利点も有しており、住宅・自動車産業を中心にその利用が注目されている[4-8]。なかでも、一年生の草本植物であるケナフ(*Hibiscus Cannabinus* Linn., family Malvaceae)は穏やかな気候条件下で、3ヶ月で3mに育つため[9]、経済的、環境的に有利なセルロース源として知られている。古代より人間はケナフをロープ、布、袋として、伝統的に使ってきたが、近年では土壌中の窒素とリンを吸収する能力が高いため、水質浄化作用があるとして、精力的に育成されている[10]。

このセルロースの特徴を活かす方法として、植物の繊維をナノ化したセルロースナノファイバーが近年盛んに研究されている。セルロースナノファイバーは高い比表面積を有しているため、界面相互作用の強化によって、マイクロファイバーでは得られない力学物性、透明性、ガスバリア性を発現することが知られている。そのため、自動車の構造部材や、有機ガラスの補強繊維、食品や医薬品包装、分離膜、フレキシブル電子基盤材料、さらには、水に分散した状態では高い粘性を発現するため、アイスクリームなどへの応用も期待されている。

このセルロースナノファイバーの作成方法は大きく分けて2種類に分けることができる。化学的解繊と、機械的解繊とに分かれる。化学的解繊はIsogaiらが始めたTEMPO酸化法[11]が有名で、静電反発により3-4nmのセルロース繊維が得られる。機械的解繊は、グラインダー法[12]、高圧ホモジナイザー法[13]、水中カウンターコリジョン法[14]などがあ

る。

さて、これらの原料から、化学的解繊、機械的解繊によって、ナノファイバーを作製する場合、繊維間に存在するリグニンやヘミセルロースなどを除いて行うのが一般的である。これは解繊を容易にするためである。つまり、セルロース以外のものがあると解繊しにくいと考えられてきたからである。これによって、得られたセルロースナノファイバーの物性が変化することが考えられる。そして、これまでのところ、精製工程と作製したセルロースナノファイバーシートの評価を一貫して行った文献はない。

リグニン除去の方法である Wise 法の有無と、ヘミセルロース除去の方法であるアルカリ処理の有無が、セルロースナノファイバーの物性にどのような影響をもたらすのか調べることは重要である。

本章では、精製工程が異なるケナフ韌皮繊維 4 種類をグラインダー法によりナノファイバー (CNF) 化し、吸引ろ過することで CNF シートを作製した。そして、CNF シートの構造と物性の評価を行い、精製工程が及ぼす影響についての検討を行った。併せて、エタノールで媒体置換したエアロゲル状態の CNF シートも作製し、CNF シートの構造と物性の評価を行い、精製工程が及ぼす影響についての検討を行った。

3.2. 実験方法

3.2.1. 試料

ケナフ靱皮繊維，試薬は第 1 章と同様のものを使用した。

3.2.2. ケナフの精製

脱脂したケナフを基点に，無処理の試料(O)，Wise 法のみを行った試料(W)，アルカリ処理のみを行った試料(A)，リグニンとヘミセルロースの両方の除去を行った試料(R)の計 4 種類を作製した (Scheme1)。ここで，O は原料(Original material)，W は Wise 法，A はアルカリ処理(Alkali treatment)，R は精製(Refined)を表す。試料の脱脂，Wise 法，アルカリ処理の工程は第 1 章に準じて行った。これらをまとめて幾何的に Scheme1 に示した。

3.2.3. セルロースナノファイバーシートの作製

ケナフ繊維のナノファイバー化，CNF シートの作製は第 1 章に準じて行った。ここで，無処理の試料から作製したナノファイバーシートを CNF-W (O)と表記する。同様に，Wise 法のみを行った試料，アルカリ処理のみを行った試料，Wise 法とアルカリ処理の両方を行った試料から作製したシートを CNF-W (W)，CNF-W (A)，CNF-W (R)とする。

また，繊維間の水素結合やナノファイバーの絡み合いを弱めたエアロゲル状態の CNF シートを評価するために，吸引ろ過後の含水 CNF シートをエタノールに浸漬させ，溶媒置換を行っていない CNF-W シートと同様に減圧乾燥させた。ここで，CNF-W (O)をエタノールで媒体置換し作製したシートは，W を E に変えて，CNF-E (O)と表記する。他，CNF-W (W)，CNF-W (A)，CNF-W (R)の場合も同様である。

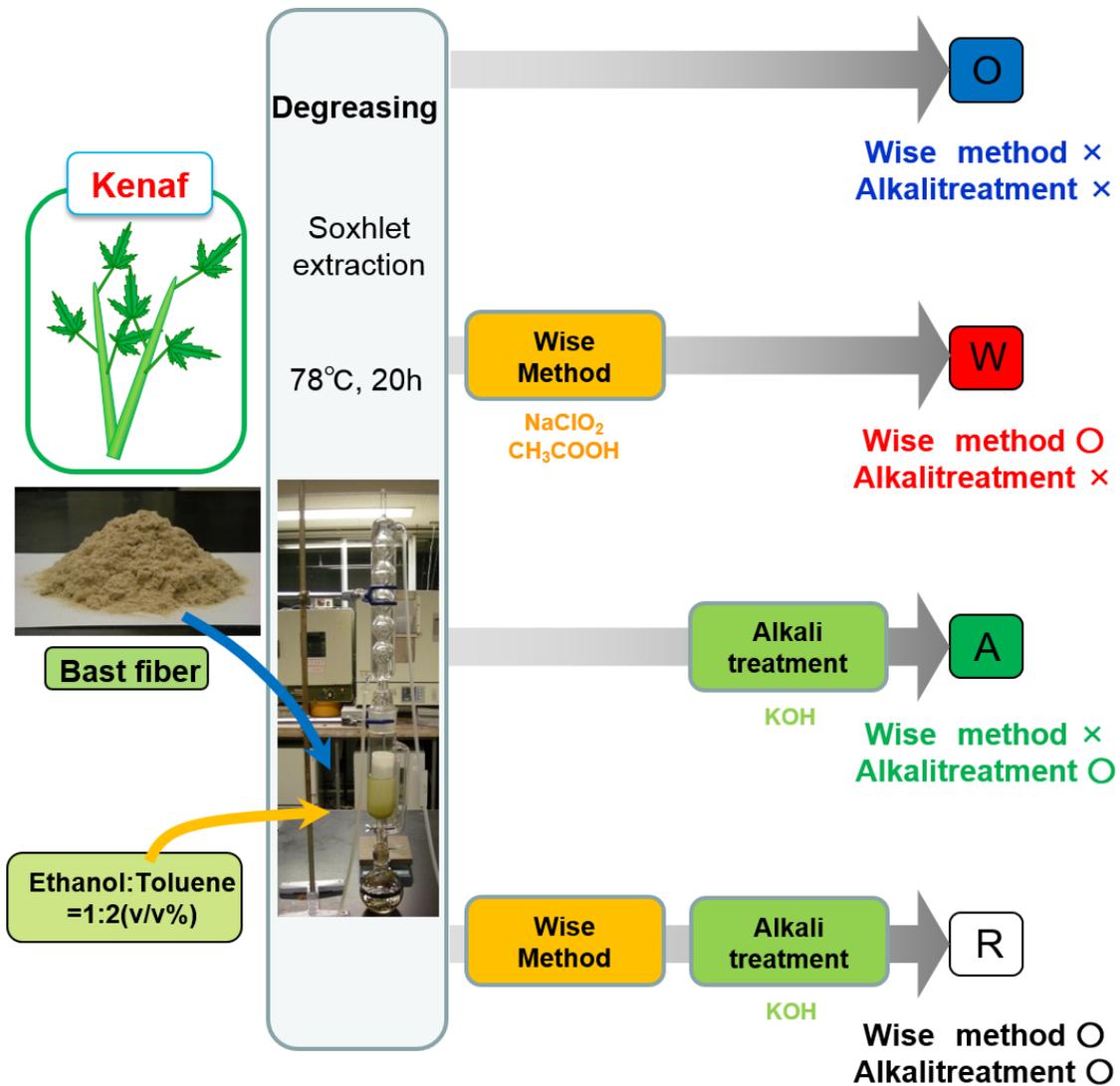
3.2.4. 前処理を異にする CNF の材料特性評価

3.2.4.1. 写真

第 1 章に準じて行った。

3.2.4.2 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

グラインダー処理後の分散液 4ml にエタノール 16ml を加え, 8000rpm で遠心分離機((株) 佐久間製作所, M201-IVD) にかき, デカンテーションにより上清を除去した。沈殿した CNF をエタノール, 1-ブタノールの順で洗浄した後, 攪拌, 超音波洗浄機を用いて, 1-ブタノールに分散させ, 凍結乾燥を行った。これを SEM 観察用の試料とした。試料外観の観察は, 走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-7500LVS)を用いて, 電圧 5kV, エミッション電流 10 μ A で行った。なお測定に際しては帯電防止のため, 試料表面に予め Pt を蒸着し, 導電性を付与した。蒸着条件は 20mA, 30 秒で行った。



Scheme 1 Preparation of various kenaf fiber.

3.2.4.3. 分散性

CNF 分散液をバイアル瓶に入れて静置し、分散している CNF の高さを測り式 (1) を用いて分散性を評価した。

$$D = \frac{H_0 - H}{H_0} \times 100 \quad (1)$$

D:分散性(%), H₀:始の分散液の高さ(cm), H:上澄みの高さ(cm)

3.2.4.4. フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

各試料の赤外線吸収スペクトル測定については、フーリエ変換赤外線分光光度計 (Perkin Elmer 製 Spectrum GX FT-IR System I-KS) を用い、分解能 4cm⁻¹, 積算 10 回で、KBr 錠 (試料 : KBr=1 : 100) を用い、透過法にて行った。錠剤は、測定直前まで真空乾燥機中で十分に乾燥させた。

3.2.4.5. X 線回折, 引張試験

各試料の X 線回折測定, 微結晶長と結晶化度の算出, 引張試験は第 1 章に準じて行った。求めた密度は Table 1 にまとめた。

3.2.4.6. 動的粘弾性測定 (温度依存性, 湿度依存性) (DMA)

各試料から長さ 30mm, 幅 5mm の短形を切り出した。断面積は引張試験と同様, 浮沈法による密度と重量, 長さから算出した。DMA の測定には, いずれも原長 20mm, 引張モードにて, 動的粘弾性装置 DVA-220S (ITK Ltd.)を用いた。温度依存性の測定にあたっては-150 から 200°C の温度範囲, 昇温速度 6°C/min, 周波数 10Hz, ひずみ 0.15%の条件で, 湿度依存性の測定にあたっては 10 から 90(RH%)の湿度範囲, 昇湿速度 2%R.H./min, 60°C 一定, 周波数 10Hz, ひずみ 0.15%の条件で測定した。サンプルは測定する直前まで, 真空乾燥機中で保存した。

3.2.4.7. 示差熱 - 熱重量同時測定 (TG-DTA)

熱重量測定には差動型示差熱天秤 Thermo plus EVOII TG8121 ((株) リガク) を用い、窒素流量 250ml/min, サンプル重量 5mg, 温度範囲 100~600 °C, 昇温速度 10 °C /min の条件で行った。サンプルは測定する直前まで、真空乾燥機で保存した。また水分の影響を規格化するため、100 °C の重量を 100% とした。熱分解温度は重量が 5% 減少したときの温度と定義した。

3.2.4.8. 熱機械分析 (TMA)

各試料は幅 2mm, 長さ 25mm に切り出した。断面積は引張試験と同様にして算出した。熱膨張挙動の測定には熱機械分析装置 Thermo plus EVO II TMA8310 ((株) リガク) を用いて、窒素流量 100ml/min, 30 から 150 °C の温度範囲, 昇温速度 5 °C /min, チャック間距離 20mm, 荷重 1MPa の条件で行った。サンプルは測定する直前まで、真空保存した。

Table 1 Density of various CNF-W (O, W, A and R) and CNF-E (O, W, A and R).

	Density g/cm ³
CNF-W (O)	1.47
CNF-W (W)	1.49
CNF-W (A)	1.50
CNF-W (R)	1.53

CNF-E (O)	1.47
CNF-E (W)	1.50
CNF-E (A)	1.51
CNF-E (R)	1.54

3.2.4.9. 糖の分析

サンプルと等量(1.5μl)の 0.1% w/w リビトールをチューブに入れ、減圧乾燥させた。20 mg/mL メトキシアミン塩酸塩/ピリジン溶液から 100μl とり、残渣に加えて溶かした。30°C で 90 分インキュベートした。その後、N-メチル-N トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド(MSTFA)を加え、37°C で 30 分インキュベートした。サンプルの半分量(10μl)をガスクロマトグラフィー質量分析法(GCMS-2010 Plus; Shimadzu, Kyoto, Japan)にかけた。条件として、カラムは Agilent CP-Sil 8CB-MS (30 m × 0.25 mm), 移動相はヘリウムガス, インジェクショ

ン温度は 230 °C, 0~2 分まではオープン温度は 80 °C, その後 15°C/ min で 330 °C まで上げた。

3.2.4.9. バイオマスの組成分析

材料の組成は National Renewable Energy Laboratory (NREL) 分析法を改良した, バイオマスの標準分析方法で行った。多糖類の組成は, 2 段階の酸加水分解を行い, モノマー量に基づいて決めた。初めに, 72%w/w 硫酸 3ml を乾燥した生のバイオマス 30mg に加え, 30 分, 2 時間培養した。次に反応物はイオン交換水で, 4 w/w% に薄め, 121°C で 1 時間オートクレーブにかけた。水酸化カルシウムを加えることで, pH5 にした。液体の加水分解物の糖の量は上記 3.2.4.9. 糖の分析の GCMS で決定した。

3.3. 結果と考察

3.3.1. CNF-W の結果と考察

今まで、ナノファイバーにするには前処理を行わないと解繊しないと考えられていた。そこで、前処理が異なる4種類のサンプルに対してグラインダー処理を行った(Fig.1)。精製工

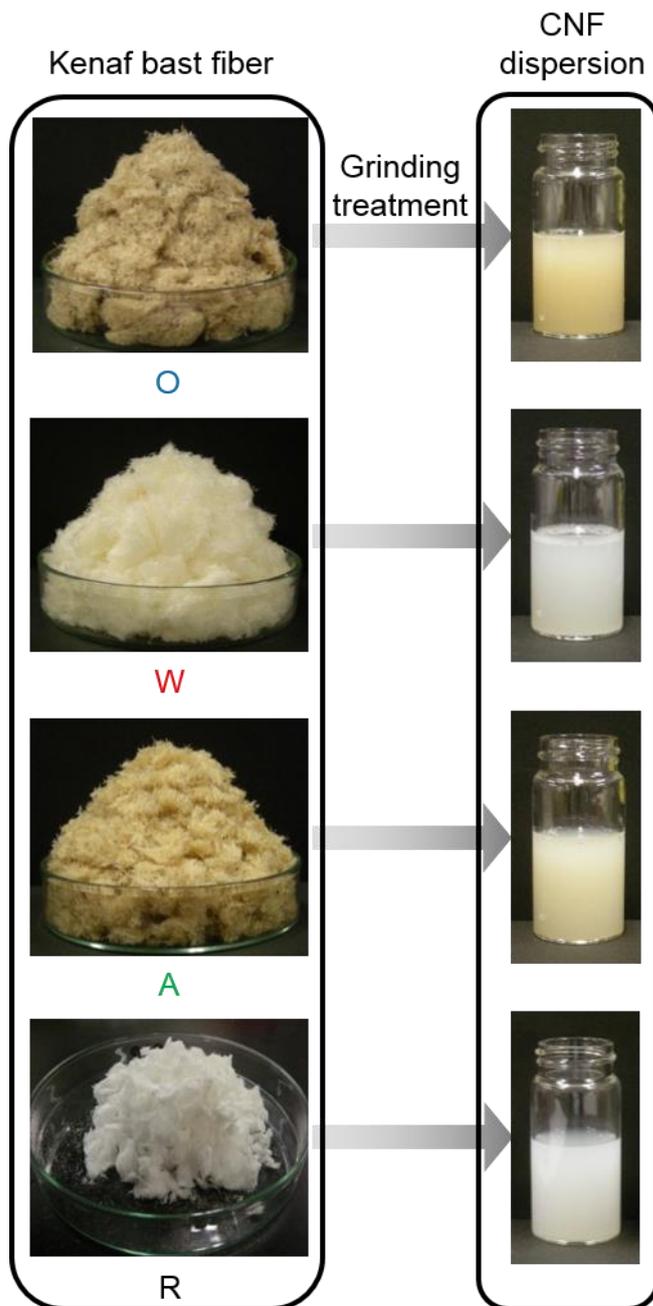


Fig.1 Photograph of various kenaf bast fiber and CNF dispersion (O, W, A and R).

程を経ると繊維が白色に近づいた。

また、白色度合いは O, A, W, R

の順に強くなった。なお、分散液の

白色度合いは、グラインダー処理前

の繊維の白色度合いと同じ傾向に

なった。これらの結果から、白色度

の視点からは少なくともリグニンを

を除く必要があることが示された。

次に、分散液の分散安定性を知るた

めに、CNF(O), CNF(W), CNF(A),

CNF(R)を静置し、時間経過の写真

を撮った(Fig.2)。アルカリ処理を施

した CNF(A), CNF(R)の分散液は1

ヶ月放置しても、分散性を維持した

のに対し、CNF(W), CNF(O)分散液

では沈降が起こった。この沈降度合

いを定量評価するため、Fig.3 の(A)

と (B)にはそれぞれ CNF(W),

CNF(O)の分散性の時間依存を示し

た。CNF(W)では24時間後から、

CNF(O)分散液では、ナノファイバ

一化 1 時間後から CNF が沈降することが明らかとなった。O では、疎水性のリグニンが CNF ファイバー表面に付着しているために、分散性が低く、沈降が速かったためと考えられる。

精製過程を異にした 4 種類の繊維がナノファイバーになっているかを確認するために、FE-SEM 撮った(Fig.4 (A))。O, W, A, R の繊維径はそれぞれ 20nm, 18nm, 18nm, 17nm と

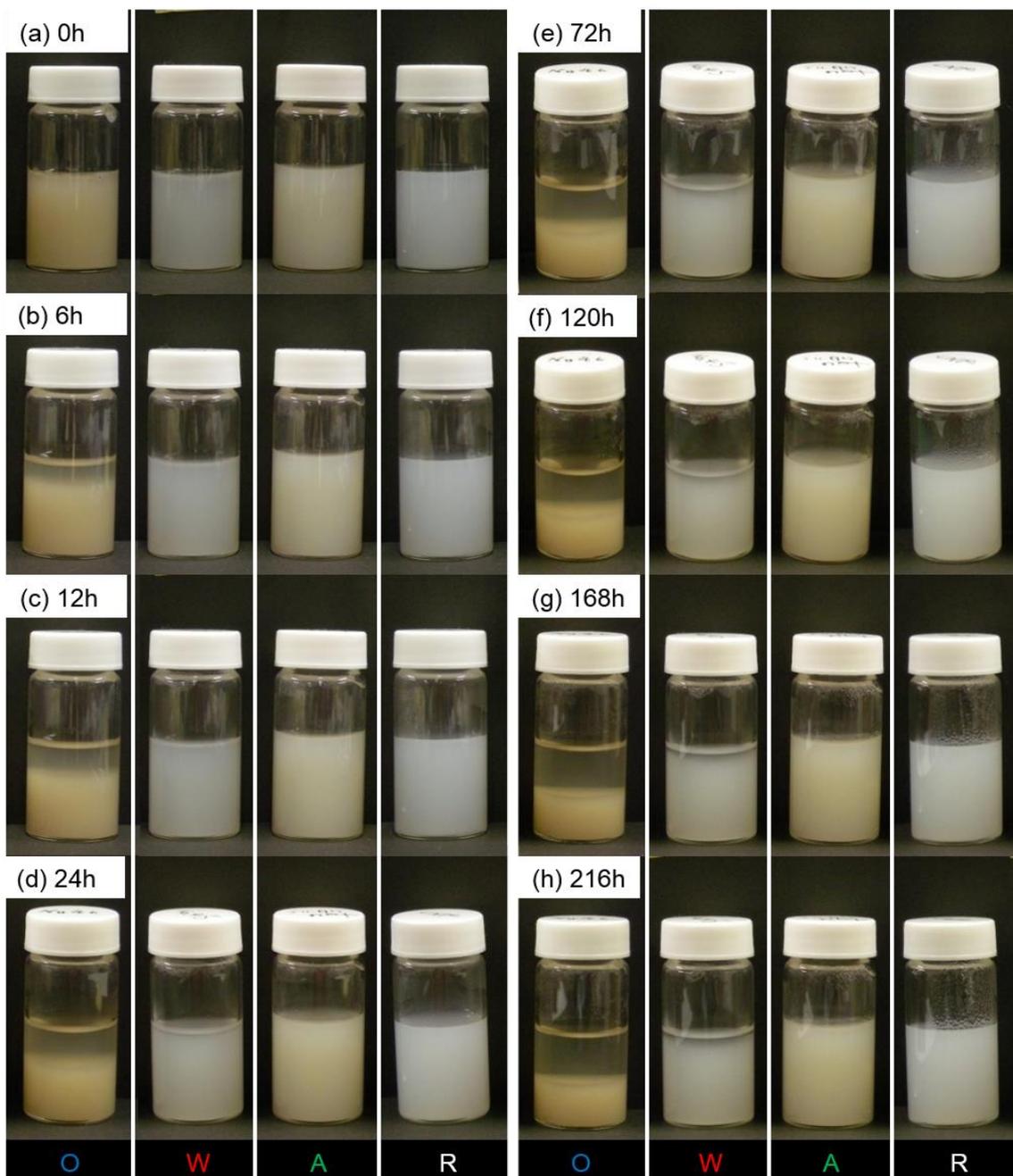


Fig.2. Time dependence of various CNF dispersion (O, W, A and R).

なり、ナノファイバーの定義である 100nm メートル以下となっていることが確認できた。このことから、この条件でグラインダー処理をすると、精製過程を変えてもナノファイバーが得られることが明らかとなった。このことは Endo らが行った結果とは異なり、前処理を行わなくてもナノファイバー化した。これは、グラインダーの回数によるものと考えられる。

光学的な透明性を見るために、背景にセルロースという文字が書かれた紙を置いて、写真を撮影した(Fig.4 (B))。CNF シートは厚みが同じになるように、セルロースナノファイバー

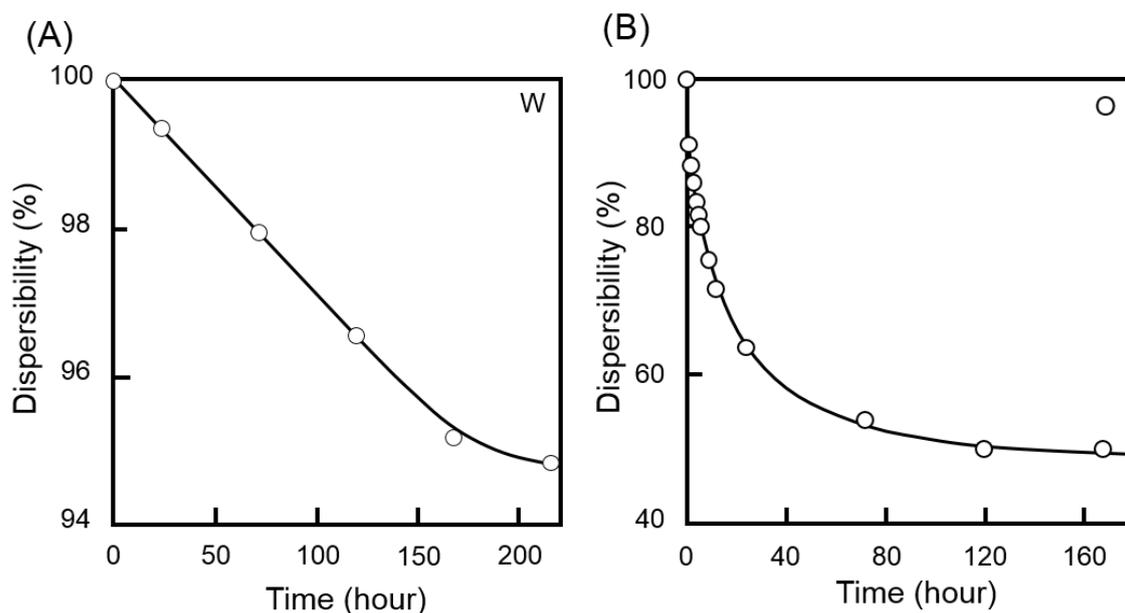


Fig.3 Relationship between time and dispersion of (A) CNF dispersion (W) and (B) CNF dispersion (O).

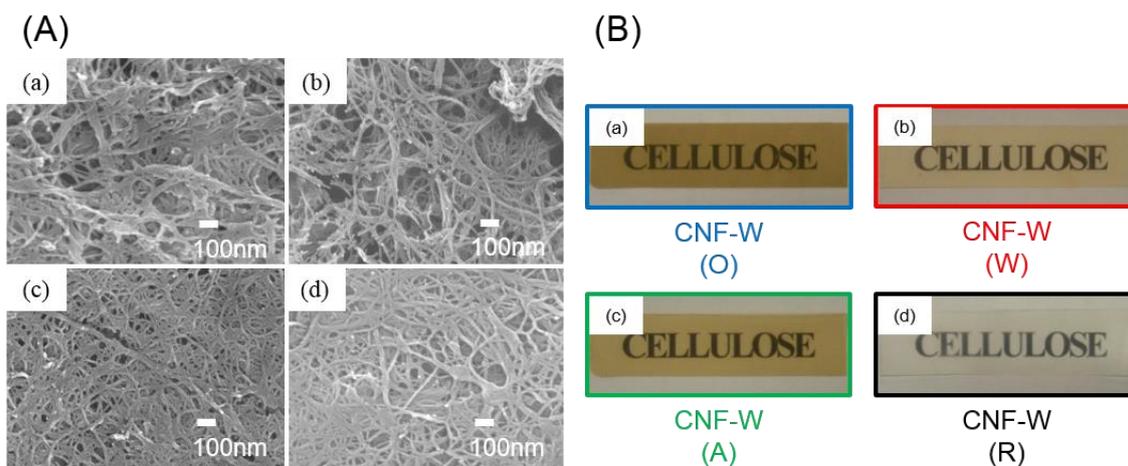


Fig.4 (A) FE-SEM and (B) photograph of various CNF ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

分散液の固体重量濃度を一定にして作製した。作製した CNF-W(O), CNF-(W), CNF-(A), CNF-(R)の厚みはそれぞれ 69 μm , 65 μm , 63 μm , 60 μm となった。いずれのシートも可視光領域で透明性を示し、下の文字が透けて見えた。このことは元の繊維がほとんどナノファイバーになっていることを示している。

次に、得られたシートの力学物性を測定するために引張試験を行った(Fig.5)。いずれの

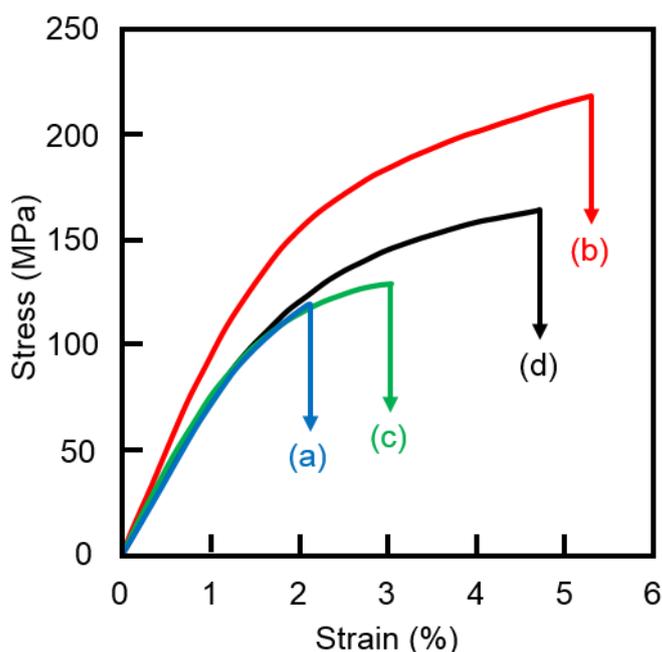


Fig.5 Stress-strain curves of various CNF-W ((a)O, (b)W, (c)A, and (d)R).

CNF も降伏点を示さない脆性材料の曲線を示した。作製した CNF の弾性率, 引張強度, ひずみ, タフネス性は CNF-W(O), CNF-W (A), CNF-W (R), CNF-W (W)の順で大きい値を示した。これらの値は Table 2 にまとめた。通常, 化学的処理 (TEMPO 酸化など), 機械的処理でセルロースナノファイバーのシートを作製する際は, 精製した植物繊維を用いる。これは, セルロースの織

Table 2 Young's Modulus (E), tensile strength (σ_{max}), strain at break (ϵ_{max}), and toughness (K) of various CNF-W (O, W, A and R) .

	Young's Modulus E	Tensile Strength σ_{max}	Elongation ϵ_{max}	Toughness K
	GPa	MPa	%	J/g
CNF-W (O)	7.9	123	2.2	1.8
CNF-W (W)	10.3	209	4.8	5.5
CNF-W (A)	8.4	136	3.7	1.1
CNF-W (R)	8.6	160	4.5	3.6

維間にリグニンやヘミセルロースなどが存在すると、解繊しにくい上、力学物性が良くないと考えられていたからである。実際にセルロースの純度が高い方が、低いものより力学物性が高いという報告はある。しかしながら、今回のように、脱脂と Wise 法のみを施した繊維をグラインダー処理するだけで、高い力学物性を発現するという報告はなされていなかった。CNF-W (R)と CNF-W (W)が CNF-W (O)と CNF-W (A)よりも伸びるのは、親水性のセルロース表面にあった疎水性のリグニンが除去もしくは変性したことで、繊維間の水素結合が強化され、ナノファイバー同士がすべりにくくなったためと考えられる。CNF-W (R)よりも CNF-W (W)の力学物性が高いのは、露出したセルロース繊維がアルカリ処理により損傷したためと考えられる。この結果から高い力学物性を得るには、少なくとも Wise 法を施す必要があることが示された。

引張試験から得られた弾性率は室温のみの結果である。実際に、材料として応用する場合、暑い地域、寒い地域でも使用可能であるかが問題となってくる。そのため、低温域と高温域で弾性率がどのように変化するかが重要である。そこで、動的粘弾性装置を用いて、CNF の貯蔵弾性率 E' の温度依存性を測定した(Fig.6 (A))。いずれの試料も低温に近づくに従って、貯蔵弾性率 E' が増加した。これは、温度の低下によって、分子運動が制限されたためであ

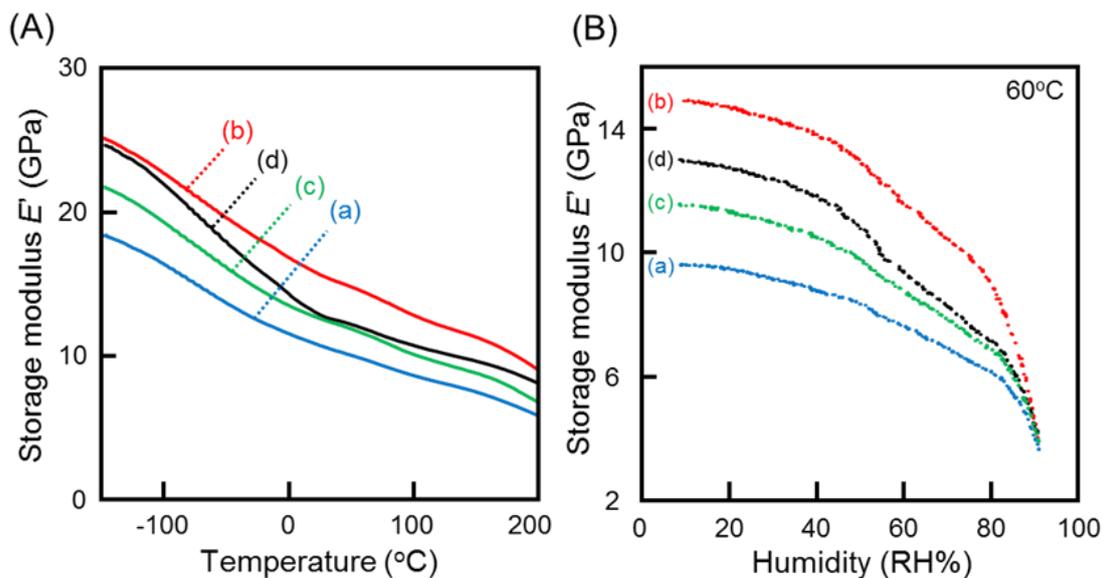


Fig.6 (A) Temperature dependence and (B) Humidity dependence of the dynamic storage modulus (E') of various CNF-W ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

る。CNF-W (R)の貯蔵弾性率 E' は-150 °C で 25.4GPa, 200 °C で 7.96GPa であった。処理を行っていない CNF-W (O)の貯蔵弾性率 E' は-150 °C で 20.3GPa, 200 °C で 5.51GPa となり、引張試験のときと同様に CNF-W (R)よりも CNF-W (O)が低い値を示した。そして CNF-W (W)の貯蔵弾性率 E' は-150 °C で 28.1GPa, 200 °C で 9.25GPa であった。室温のみならず、-150~200 °C までの広い温度範囲においても、貯蔵弾性率 E' は CNF-W (O), CNF-W (A), CNF-W (R), CNF-W (W)の順で大きくなり、Wise 法のみを行った CNF-W (W)が最も高い貯蔵弾性率を示した。これらの結果より、引張試験のときと同様に、低温域、高温域で高い貯蔵弾性率を保持するには少なくとも Wise 法を行うが必要であることが示された。

さて、材料として応用する場合、温度だけでなく湿度の影響も考慮しなければならない。そこで、各種 CNF シートの貯蔵弾性率 E' の湿度依存性を測定した(Fig.6 (B))。 E' の温度依存性と

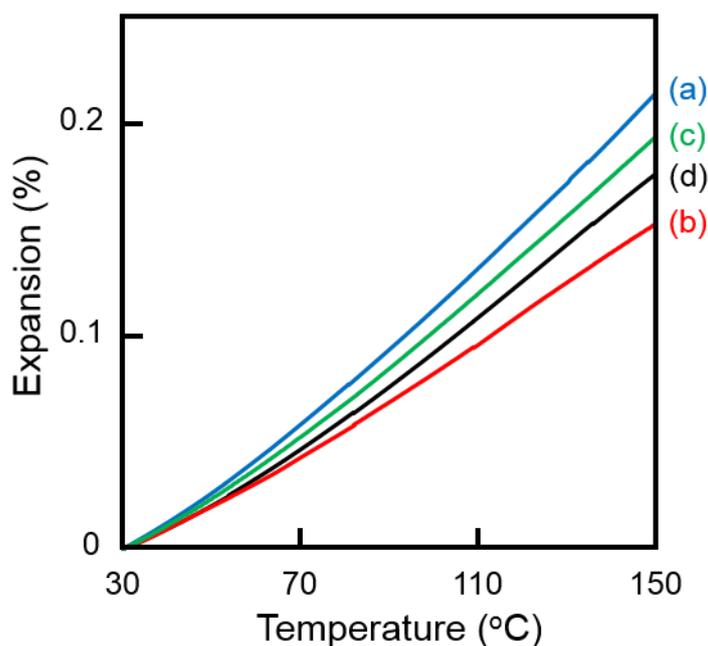


Fig. 7 Thermal expansion behavior of various CNF-W ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R) under 1MPa.

性と同様に、湿度依存性においても、CNF-W (O)が最も低く、CNF-W (W)が最も高い E' 値を示した。CNF-W (W), CNF-W (A)と CNF-W (O)は 50RH% 以上からの弾性率の低下は大きくないが、CNF-W (R)の貯蔵弾性率は大幅に減少した。CNF-W (W), CNF-W (A), CNF-W (O)が大きく減少しないのは、表面に疎水性のリグニンが残存している

Table 3. Thermal expansion coefficient of CNF-W (O, W, A, and R).

	O	W	A	R
$\alpha(10^{-5}/K)$	1.96	1.44	1.80	1.67

ためである。言い換えると、Wise 法とアルカリ処理を施し

たことにより、CNF-W (R)はセルロースの水酸基が露出し、水の吸着が容易になったためと考えられる。

ここまでは、力学物性についての結果を述べてきた。CNF を複合材料の充てん材として応用するには、熱膨張しにくい材料である必要がある。そこで、精製工程を異にする CNF シートの熱膨張の測定を行った(Fig.7)。いずれの CNF も正の線熱膨張係数を示した。CNF-W (O)の線熱膨張係数は $1.96 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、CNF-W (R)は $1.67 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ を示した。この CNF-W (R)の線熱膨張係数は、他者が行った結果と近い値であった(Table 3)。CNF-W (O)よりも CNF-W (R)が小さい値を示したのは、繊維間にリグニンが多く存在することで、繊維間の水素結合が抑えられたためである。そして、CNF-W (W)の値は $1.44 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ となり、最も低い値を示した。線熱膨張係数は CNF-W (O)、CNF-W (A)、CNF-W (R)、CNF-W (W)の順番で小さくなった。これらの順番は引張試験から得られた、力学物性と同じ傾向になった。つまり、高い弾性率・強度を示す CNF ほど、低い熱膨張係数を有することが明らかとなった。

材料として使用する際、何度で焼失するかが重要になってくる。そこで、熱分解温度を調べるために、精製過程を異にしたケナフ繊維から作製した CNF の熱重量測定を行った(Fig.8

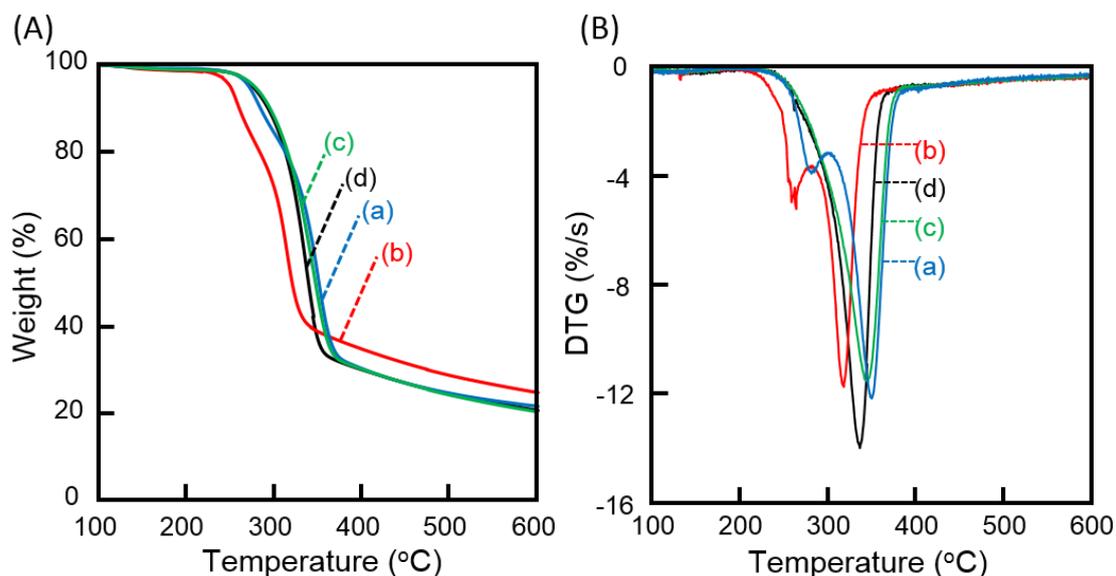


Fig.8 (A) Thermo-gravimetric trace and (B) differential thermo-gravimetric trace of various CNF-W ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

(A))。そうすると、CNF-W (W)が他の CNF よりも先に分解しているのが明らかになった。また熱分解温度 (5%重量減少) を Table 4 に示した。CNF-W (W)は他の CNF よりも 20°C 以上低い熱分解温度を示した。これは、Wise 法により、酸素含有基が繊維に生成したためであると考えられた。この熱分解温度の低下現象は TEMPO 酸化した場合にも見られている。TEMPO 酸化した場合、カルボニル基の導入により、熱分解温度が低下する。これと同様のことが生じたと考えられる[15]。

次に、熱分解のピーク温度を調べるために、(Fig.8 (A))の熱重量減少曲線を微分した結果を(Fig.8 (B))に示した。CNF-W (O), CNF-W (W)では2段階で分解していることが明らかとなった。ここから、第一の分解は除去されていないヘミセルロースに由来し、第二がセルロースに由来すると考えられる[16]。また CNF-W (O)に比較して、(b) CNF-W (W)が全体的に低温側へシフトしている。これは Wise 法による酸素含有基の生成の影響であると示唆された。加えて、CNF-W (R)に比較して、CNF-W (O), CNF (A)のピークはブロードになり高温側へシフトした。これは除去されていないリグニンがセルロースよりも高温で熱分解したためであると考えられる[17]。

Wise 法, アルカリ処理が植物の繊維にどのような影響を及ぼしているかを調べるために、

Table 4 Thermal decomposition temperature (Td(5%)) of various CNF-W (O, W, A and R).

	T _d (5%) (°C)
CNF-W (O)	272
CNF-W (W)	250
CNF-W (A)	279
CNF-W (R)	275

各 CNF の FT-IR を測定した(Fig.9 (A))。そうすると、いずれの試料からもグルコピラノース環(1050cm⁻¹)に由来するバンドが現れた。つまり、Wise 法, アルカリ処理が多糖類であるセルロースとヘミセルロースに大きな影響を及ぼしていないことがわかる。そして、脱脂した原料から作製した CNF-W(O)には、C=C(1500cm⁻¹)と C-C(800cm⁻¹)に由来するバンドとカルボニル伸縮振動(1750cm⁻¹)由来のバンドが現れた。一方、W では C=C に由来するバ

ンドが消失, A ではカルボニル伸縮振動由来のバンドが消失, R ではその両方が消失した。これは Wise 法によって, リグニン内に含まれるフェノール系の環が開環し, アルカリ処理ではヘミセルロースの側鎖に付いているカルボニル基を切断したと考えられる。このことは, CNF の分散性にも関連した。次に, CNF の力学物性の違いがセルロースの結晶系が変わっていることに起因するのではないかと考え, X 線回折測定を行った(Fig.9 (B))。いずれの試料も天然セルロース由来のセルロース I_β型の結晶系を示し, Wise 法, アルカリ処理がセルロースの結晶系に影響を与えていないことが明らかとなった。X 線回折プロファイルから(200)面の微結晶長, 結晶化度(Segal 法), (ピーク分離法)を求めると Table 5 のようになった。表より, 第 1 章, 第 2 章の傾向と同様に, 精製工程によって, 微結晶長, 結晶化度(Segal 法), (ピーク分離法)が変化していることがわかった。そして CNF-W (W)と CNF-W (R)の見かけの結晶化度が CNF-W (O)よりも高いことがわかった。このことから, CNF-W (W)と CNF-W (R)が高い結晶化度を有していたため, 高い力学物性, 熱寸法安定性を示したと考えられる。さらに, CNF にする前の繊維にセルロース, ヘミセルロース, リグニンがどの程

Table 5 Crystallinity (Segal method), crystallinity (Peak separation method) and crystallite size of various CNF-W (O, W, A and R).

	Crystallinity	Crystallinity	Crystallite size
	(Segal method)	(Peak separation method)	
	(%)	(%)	(Å)
CNF-W (O)	69.4	43.6	36.6
CNF-W (W)	76.0	56.4	37.4
CNF-W (A)	73.2	47.2	41.2
CNF-W (R)	76.8	54.0	39.2

度含まれているのかを調べるために成分分析を行った(Table 6)。成分分析の結果、脱脂後の繊維にはグルコースが 65.7%，キシロースが 15.5%であった。ヘミセルロースがグルコースとキシロースが等量で構成されていると考えて計算を行うと、セルロースが 50.1%，ヘミセルロースが 31.0%，リグニンとアッシュは 18.8%となった。この値は一般的なケナフに近い値となった[18]。そして、Wise 法とアルカリ処理の両方を施した繊維のセルロース，ヘミセルロース，リグニンとアッシュの割合は 75.7%，18.8%，5.5%となり，ヘミセルロースとリグニンが大幅に減少した。しかしながら，Wise 法とアルカリ処理のどちらか一方だけを施した場合，脱脂した原料より少しリグニンが減るが，ヘミセルロースはあまり減らないことが明らかとなった。FT-IR と成分分析の結果から，Wise 法ではリグニンが変性し親水化されるが，リグニン自体はカルボニル基によってヘミセルロースに結合している。そのため Wise 法ではリグニンが取り除けなかった。アルカリ処理ではヘミセルロースとリグニンを繋いでいるカルボニル基が切れる。しかし，リグニンが疎水性のままであるため，水に溶けない。そのため繊維に付着したままとなる。そして，Wise 法とアルカリ処理の両方を行った繊維

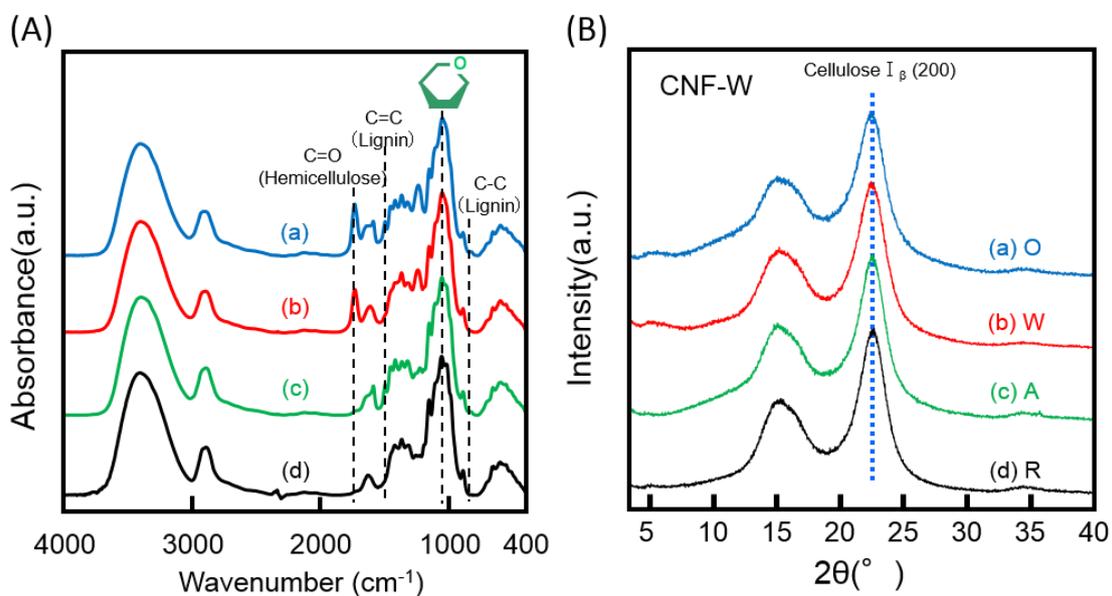


Fig.9 (A) FT-IR spectra and (B) X-ray diffraction profiles of various CNF-W ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

Table 6 Ingredient composition of various fiber (O, W, A and R).

	Glucose	Xylose	Lignin+Ash
	g/ml	g/ml	g/ml
O	65.7	15.5	18.8
W	67.4	17.0	15.6
A	69.6	13.0	17.4
R	85.1	9.4	5.5

では、カルボニル結合が失われたことで、親水化したリグニンが水に溶けたために取り除けたと考えられる。そしてこれらの結果は、CNF シートの色と密度にも反映されている。Wise 法のみを行った CNF が高い力学物性を示

したのは、高い結晶化度に加えて、リグニンの親水化によって、繊維間の水素結合が強まったためであると考えられる。つまりリグニンを除去するよりもリグニンを親水化することが重要であることが示された。加えてアルカリ処理を施さないことで、繊維が傷つかず、セルロースの持つ本来の物性を保持できたためと考えられる。

3.3.2.CNF-E の結果と考察

光学的な透明性を見るために、背景にセルロースという文字が書かれた紙を置いて、写真を撮影した(Fig.10)。作製した CNF-E (O), CNF-E (W), CNF-E (A), CNF-E (R)の厚みはそれぞれ 253 μ m, 100 μ m, 149 μ m, 120 μ m となった。媒体置換を行わなかった CNF シートと比較すると、いずれのシートも不透明になり、下地が見えにくくなった。これは、エタノール置換によって、繊維間が開くことによって空隙ができ、セルロースナノファイバーの連

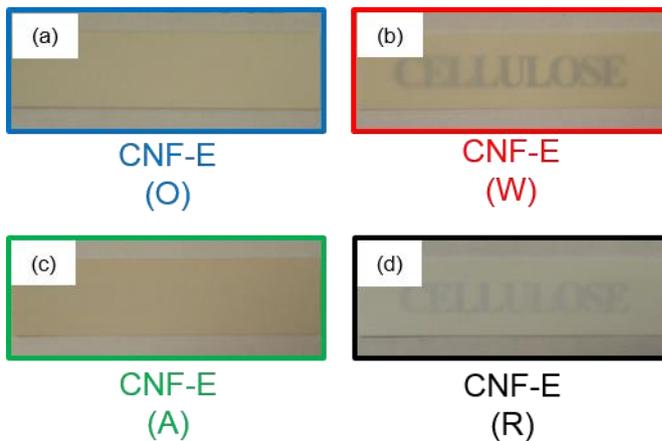


Fig.10 Photograph of various CNF-E ((a)O, (b)W, (c)A and (d)R).

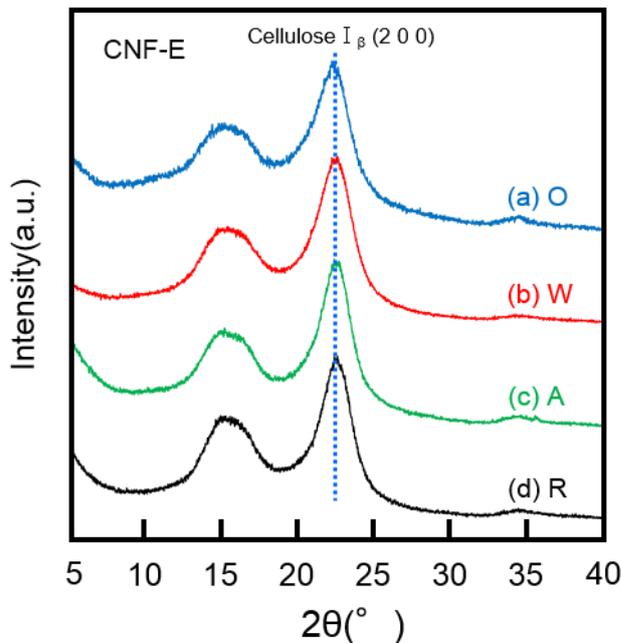


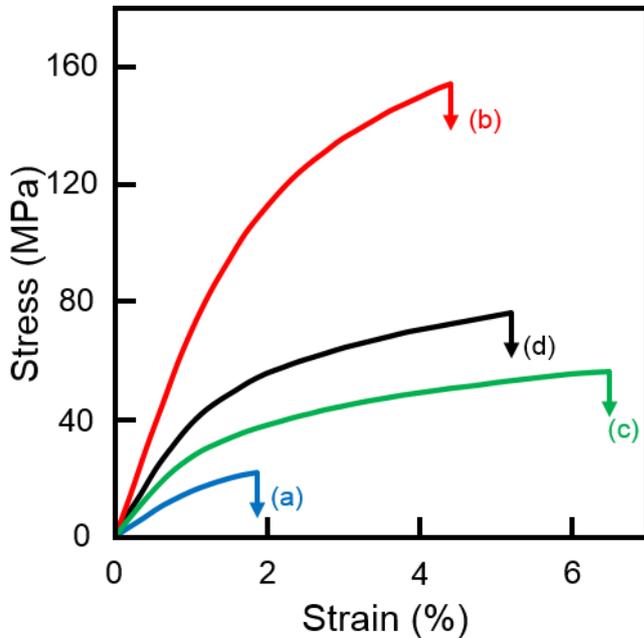
Fig.11 X-ray diffraction profiles of various CNF-E ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

続相が壊れ、ナノファイバー表面での光の反射が起こったためと考えられた。

次に、エタノール置換によって、セルロースの結晶系が変わっていないことを確かめるために、X線回折測定を行った(Fig.11)。いずれの試料も天然セルロース由来のセルロース I β 型の結晶系を示し、媒体置換がセルロースの結晶系に影響を与えていないことが明らかとなった。

次に、得られたシートの力学物性を測定するために引張試験を行った(Fig.12)。いずれの CNF も降伏点を示さない脆性材料の曲線を示した。作製した CNF の弾性率、引張強度、ひずみ、タフネス性は CNF-E (O), CNF-E (A), CNF-E (R), CNF-E (W)の順で大きい値を示し、媒体置換を行わずに乾燥させた

CNF と同じ傾向になった。これらの値は Table 7 にまとめた。この結果より、空隙の多い CNF シートにおいても高い物性値を得るには、少なくとも Wise 法を施す必要があることが示された。このことはセルロース繊維間に疎水性のリグニンが存在することで、ナノファイ



バーが抜けやすくなったためであると考えられる。加えて、含水のまま乾燥させた CNF シートよりも、エタノールで媒体置換した CNF シートでは、弾性率、強度、タフネス性は低い値を示した。これは、エタノールにより、繊維間を広げられ、繊維間の水素結合が弱まったことに加え、繊維同士の絡み合いが少なくなったためと考えられた。

Fig.12 Stress-strain curves of various CNF-E ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

引張試験から得られた弾性率は室温のみの結果である。実際に、材料として応用する場合、暑い地域、寒

Table 7 Young's Modulus (E), Tensile Strength (σ_{max}), Strain at Break (ϵ_{max}), and Toughness (K) of various CNF-E (O, W, A and R) .

	Young's Modulus E	Tensile Strength σ_{max}	Elongation ϵ_{max}	Toughness K
	GPa	MPa	%	J/g
CNF-E (O)	1.5	21	1.8	0.2
CNF-E (W)	7.4	151	5.0	3.1
CNF-E (A)	3.1	57	6.0	1.8
CNF-E (R)	4.5	77	5.2	1.9

い地域でも使用可能であるかが問題となってくる。そのため、低温域と高温域で弾性率がどのように変化するかが重要である。そこで、動的粘弾性装置を用いて、CNFのエタノール媒体置換体の貯蔵弾性率 E' 温度依存性を測定した(Fig.13 (A))。いずれの試料も低温に近づくに従って、貯蔵弾性率 E' が増加した。これは、温度の低下によって、分子運動が制限されたためである。CNF-E (R)の貯蔵弾性率 E' が0度付近で減少しているのは、繊維間が広がったことで、空気中の水分を吸着しやすくなったためである。そして、150~250°C までの広い温度範囲で、精製工程を経ていない CNF シートの貯蔵弾性率 E' は CNF-E (O) が最も低く、CNF-E (W) が最も高い値となった。また順序は CNF-E (W), CNF-E (R), CNF-E (A), CNF-E (O) となり、媒体置換を行っていない CNF シートと同じ傾向になった。これらの結果より、引張試験のときと同様に、低温域、高温域で高い貯蔵弾性率を保持するには少なくとも Wise 法を行うが必要であることが示された。

そして、 E' の温度依存性と同様に、湿度依存性においても、(CNF-E (O) が最も低く、CNF-E (W) が最も高い E' 値を示した((Fig.13 (B))。

Wise 法を施した CNF シート、完全精製ケナフから作製した CNF シートは 80RH% 以上で顕著に E' 値が低下した。これは精製により疎水性のリグニンが除かれたことで、ファイバー

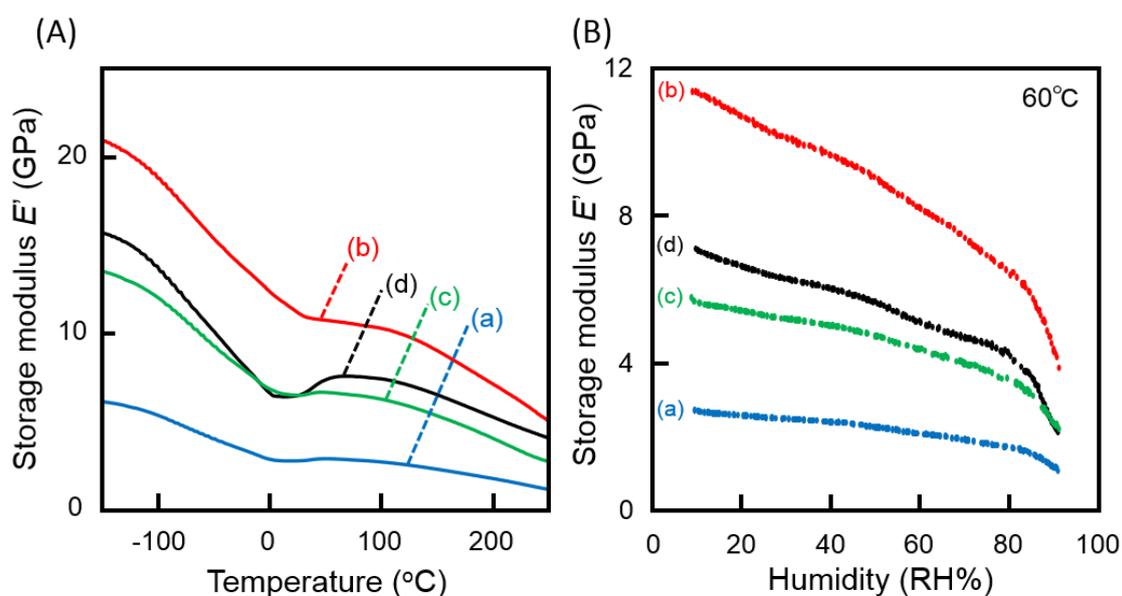


Fig.13 (A) Temperature dependence and (B) Humidity dependence of the dynamic storage modulus (E') of CNF-E ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

表面の水酸基が露になり、水の吸着が容易になったためと考えられた。

材料として使用する際、何度で焼失するかが重要になってくる。そこで、熱分解温度を調べるために、エタノールで媒体置換した精製過程を異にしたケナフ繊維から作製した CNF の熱重量測定を行った(Fig.14 (A))。媒体置換を行わなかった CNF シートと同様に、CNF-E (W) が他の CNF よりも先に分解する傾向にあった。そこで、5%重量減少から熱分解温度を求めると Table 8 の結果になった。CNF-E (W)は他の CNF よりも 10 °C 以上低い値を示した。この理由は上述と同種である。そして、溶媒置換せず乾燥させた CNF シートよりも熱分解温度が低くなっていた。これは、エタノールにより、ナノファイバー同士が離れたことで、熱の伝わりが良くなったためであると考えられる。

次に、熱分解のピーク温度を調べるために、Fig.14 (A)の熱重量減少曲線を微分した結果を Fig.14 (B)に示した。媒体置換を行わなかったシートと同様に CNF-E (O), CNF-E (W)では2段階で分解した。加えて、CNF-E (O), CNF-E (A)のピークは媒体置換を行わなかったシートと同様に CNF-E (R)よりもブロードになり高温側へずれていた。これらの理由は上述の通りであり、媒体置換は影響を及ぼさないことが明らかになった。

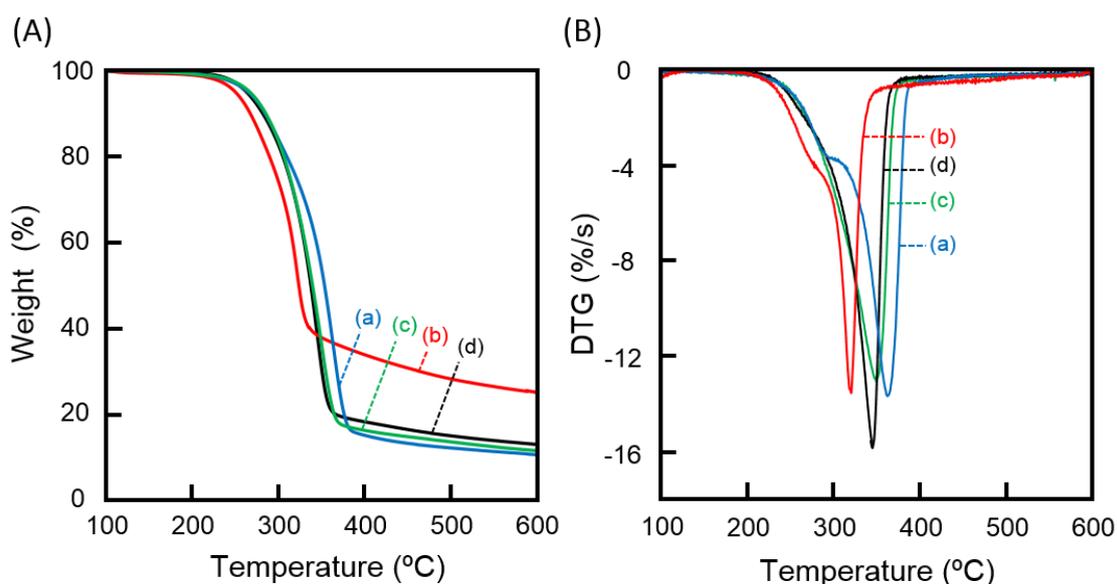


Fig.14 (A) Thermo-gravimetric trace and (B) differential thermo-gravimetric trace of various CNF-E ((a) O, (b) W, (c) A and (d) R).

Table 8 Decomposition temperature ($T_{d(5\%)}$) of various CNF-E (O, W, A and R).

	$T_{d(5\%)}$
	(°C)
CNF-E (O)	264
CNF-E (W)	249
CNF-E (A)	266
CNF-E (R)	262

3.4. 結 言

今まではセルロースリッチな繊維からナノファイバーを作製した方が、高い力学物性を有すると考えられてきた。しかしながら、本論文は Wise 法のみを施した繊維から CNF を作製する方が、セルロースリッチな繊維から作製するよりも高い力学物性を示すことを明らかにした。CNF-W (W)は低温下(-150°C)のみならず高温下(200°C)、高湿度下でも高い貯蔵弾性率を保持していた。加えて CNF-W (W)は、CNF-W (R)よりも低い線熱膨張係数を示すことが明らかとなった。高い力学物性を発現する理由を知るために、X 線回折測定を行ったところ、CNF-W (W) と CNF-W (R)の結晶化度が CNF-W (O)に比べて高いことがわかった。さらに、FT-IR 測定、成分分析より、Wise 法を施してもリグニンは除去されず、親水化されるのみと考えられた。これにより、繊維間の水素結合が強まり、CNF-W (W) が高い力学物性を示したと考えられた。加えて、アルカリ処理を施さないことで、繊維が傷つかず、更なる高い力学物性の発現に繋がったと考えられた。リグニン、ヘミセルロースを取り除かず、リグニンを親水化し、ナノファイバー化することで、高い力学物性を有する CNF が作製可能であることを明らかにした。これらの傾向はエタノールで媒体置換した CNF シートでも同様となった。以上より、高い力学物性の視点からは、アルカリ処理によるヘミセルロースの除去は、必ずしも行う必要がないことが明らかとなった。CNF-W(W) は調理フィルム、ダクト、車の構造部材、自動車用タイヤ、絶縁ボードの補強材など、耐久性、耐熱性、耐湿性、熱寸法安定性が求められる分野での応用が期待できる。そして、精製工程が 1 つ減ることで、環境への負荷、コスト、時間を減らすことができるため、経済的である。

3.5. 参考文献

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, グリーンケミストリー, 渡辺 正, 北島昌夫共訳, 日本科学会, 化学技術戦略推進機構訳編, 丸善化学株式会社, 東京 (1999)
- [2] T. Nishinoa, K. Hiraoa, M. Koteraa, K. Nakamaea, H. Inagaki, *Composites Science and Technology*, **63**, 1281, (2003)
- [3] A. Liu, A. Walther, O. Ikkala, L. Belova, L. A. Berglund, *Biomacromolecules*, **12**, 633, (2011).
- [4] Q. Yang, H. Fukuzumi, T. Saito, A. Isogai, L. Zhang, *Biomacromolecules*, **12**, 2766, (2011)
- [5] M. Nogi, H. Yano, *Adv. Mater.*, **20**, 1849, (2008)
- [6] A. Magurno, *Vegetable fibres in automotive interior components. Angew Makromol Chem*, **272**, 99, (1999)
- [7] G. N. Ramaswamy, S. Craft, L. Wartelle, *Uniformity and softness of kenaf fibres for textile products. Textile Res J*, **65**, 765, (1995)
- [8] S. Kawai, K. Ohnishi, Y. Okudaira, M. Zhang. *Manufacture of oriented fiberboard from kenaf bast fibers and its application to the composite panel. Proc Int'l kenaf Symp 2000*, 144, (2000)
- [9] Jr. T. Sellar, N. A. Reichert, editors. *Kenaf properties, processing and products. Mississippi: Mississippi State Univ*, (1999).
- [10] K. Abe, Y. Ozaki, *Comparison of useful terrestrial and aquatic plant species for removal of nitrogen and phosphorus from domestic wastewater. Soil Sci Plant Nutr*, **44**, 599, (1998)
- [11] T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules* **7**, 1687, (2006).
- [12] T. Taniguchi, K. Okumura, *Polymer International* **47**, 291, (1998)

- [13] A. N. Nakagaito, h. yano, *Appl. Phys. A*, **78**, 547 (2004)
- [14] R. Kose, T. Kondo, *SEn'i gakkaiishi*, **67**, 4, (2011).
- [15] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **10**, 162, (2009).
- [16] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng. *Fuel*, **86**, 1781, (2007)
- [17] S. Karimia, P. Md. Tahira, A. Karimia, A. Dufresnec, A. Abdulkhani baLaboratory, *Carbohydrate Polymers*, **101**, 878, (2014)
- [18] 東 順一, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, p42, (2000).

第4章

セルロースナノファイバーの アセチル化と ナノ複合材料の創製

要 旨

エタノールで媒体置換したセルロースナノファイバー(CNF-E)シート に対して，気相法でアセチル化を行い，表面を化学修飾した。直ちに反応が進行し，わずか 10 分で置換度が 1.9，300 分では置換度が約 2.46 となり平衡に達した。アセチル化を施したシート (CNF-E) では，セルロース I 型の回折ピークに加え，セルローストリアセテート (CTA) II 型 由来のピークが観察された。アセチル化した CNF-E を加熱圧着することでアセチルセルロースを熔融固着させ，ナノ複合材料を作製した。得られたナノ複合材料の構造および物性を検討した結果，高い可視光透明性，高い力学物性，耐熱性，耐湿性，寸法安定性を併せ持つことが明らかとなった。作製したナノ複合材料は，透明性，耐湿性，高い力学物性を有することから，有機ガラスの補強材などへの応用が期待できた。

4.1. 緒 言

セルロースは最も豊富に存在する天然の直線状のホモポリマーであり、分子内および分子間の水素結合により、分子鎖軸方向の結晶領域の弾性率は 138GPa[1]と、優れた力学物性、熱安定性を有している。また、生分解性を併せ持つことから、環境調和性に優れた材料として注目されている。このような高い性能を活かし、近年では、天然セルロースを充てん繊維とし、汎用プラスチックや生分解性プラスチックをマトリックスとして組み合わせた複合材料が多数報告されている[2,3]。特に後者は複合材料全体が生分解性であることから、環境調和型複合材料として関心を集めている。

ところで、異なる素材を組み合わせた複合材料においては、繊維/マトリックス間に自ずと界面が生じ、この界面への水の浸入が接着性や応力伝達の低下を引き起こすなど、複合材料全体の物性に大きな影響を及ぼす。この点に関して当研究室では、充てん繊維とマトリックスが共にセルロースからなる全セルロース複合材料の創製を報告した[4-8]。全セルロース複合材料はセルロース繊維にセルロース溶液を流し込む方法と[4,5]、セルロースの表面を選択的に溶解させ、圧縮成形、乾燥を経て作製する方法で作製した[6-8]。これらの全セルロース複合材料では繊維とマトリックスが同種であるため界面が消失し、それに伴い高い力学物性と透明性を発現する。本論文においては、不透明なシートが透明になること、つまり 2 種の材料間で屈折率の違いによる反射が起きないことを界面の消失と定義する。

さて、セルロースは融解よりも先に熱分解することが知られている。それゆえ、セルロースに流動的な加工性を付与するには、上述のように全セルロース複合材料を作製する場合においても、有機溶媒を使用することが不可欠である。セルロースに熱的、または容易な湿式成型加工性を付与する別の手法として、セルロースのエステル化がある[9]。数多く存在するセルロースエステルの中でも、セルロースアセテートは、繊維、フィルム、フィルター、透析膜などとして最も利用されている。[10]

セルロースアセテートの合成方法は大きく分けると 2 種類ある。工業的アセチル化には一般的に液相法が用いられてきた。セルロースが分散した系に酢酸、濃硫酸、無水酢酸に加

える方法（均一法）と[11]，ベンゼン，トルエン，四塩化炭素のような有機溶剤を貧溶剤として加える方法（不均一法）がある[12]。前者は合成したセルロースアセテートが反応媒体に溶解するのに対し，後者は出発原料であるセルロース繊維の形を維持したままアセチル化される。アセチル化は発熱反応であるため，主鎖の分解を抑制に多量の有機溶媒，希釈剤，冷却エネルギーが必要となる。しかしながら，出発原料として持続可能なセルロースを使用する場合さえ，液相法は経済的，環境的な観点から好ましくない。これに反して，無水酢酸蒸気が存在する気相にさらすことによりセルロースがアセチル化することが明らかとなった[13]。（気相プロセスは，日本では以前に1日当たり20トン生産され，商業化されました。しかしながら，これは1967年に中止になった[14]。）そして，アセチル化することで，熱可塑性を付与できるだけでなく，耐湿性も加わるため，高湿度下での力学物性の維持が期待できる。

本章では，セルロース源としてケナフ靱皮繊維を取り上げ，最終材料だけでなくプロセスも，環境に配慮した溶媒を使用しない気相法を採用し，CNF表面をアセチル化，加熱圧着することで充てん繊維がセルロース，マトリックスがセルロースアセテートから構成される環境調和型ナノ複合材料を作製し，その構造と物性について検討を行った。なお本章における環境調和とは，溶媒を使用しないことを指す。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試料

ケナフ靱皮繊維は第 1 章と同じものを使用した。水酸化ナトリウム ((株) ナカライテスク, 特級), 亜塩素酸ナトリウム (株) ナカライテスク, 酢酸 ((株) ナカライテスク, 特級), 無水酢酸 ((株) ナカライテスク, 一級), 塩化亜鉛 ((株) 半井化学薬品, 特級), エタノール ((株) ナカライテスク) を用いた。溶媒として, クロロホルムを使用した。試薬は精製せずそのまま使用した。

4.2.2. ケナフ繊維の精製

ケナフ繊維の精製は第 1 章の植物繊維の精製に準じて行った。

4.2.3. セルロースナノファイバーシートの作製

セルロースのナノファイバー化は第 1 章に準じて行った。得られた 0.5wt%セルロースナノファイバー(CNF)分散液 130g を遊星式攪拌・脱泡装置 (マゼルスター KK-50S (倉敷紡績 (株))) で攪拌脱泡を行い, 吸引ろ過した。ここで, 比表面積を変えるために, 含水状態のシートをアルキル鎖長の異なるさまざまなアルコール (R-OH, R:CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉) に浸漬させた。CNF シートはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シート, アルミニウム板の順で挟み, 50 °C で減圧乾燥することで得た。

4.2.4. セルロースナノファイバーシートのアセチル化

予め, CNF シートを室温にて, 塩化亜鉛 (5wt%)/酢酸溶液に 24 時間浸漬することで, セルロース繊維に対する触媒抱有処理とした。アルミニウム製のロ字型の枠に前処理を行った CNF シートを固定し, 500ml セパラブルフラスコ内に吊るした後, ポンプで 10 分減圧を行った。1 分以内に無水酢酸 10ml を手早く入れ, 70 °C の浴槽中にて気相法によりアセチル化した。この後, 浴槽に入れたときを反応の開始とした。減圧度は 2.6kPa, アセチル化は 10

～300 分行った。反応後、試料が中性になるまで、エタノールで洗浄した。ここで 10 分アセチル化し、複合化を行ったシートを CA10 とする。以下同様に、30 分、60 分、300 分アセチル化した場合は CA30, CA60, CA300 とする。万能 pH 試験紙を用いて中性を確認した後、枠に固定した状態で、50 °C にて減圧乾燥を行った。

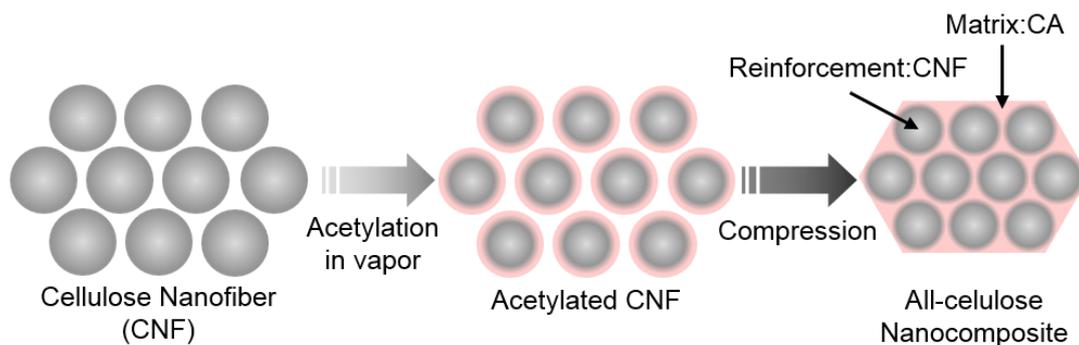
4.2.5. ナノ複合材料の創製

アセチル化した CNF シートを Kapton (東レ・デュポン(株)), アルミニウム板(5mm)の順ではさみ、150 °C, 154MPa, 5 分間、熱プレスし、氷水中にて急冷することで複合材料を作製した。作製した複合材料は 50 °C で 24 時間減圧乾燥させた。Scheme 1 には、ナノ複合材料の作製の流れを示した。

4.2.6. セルローストリアセテート(CTA)の調整とキャストフィルムの作製

200ml ナスフラスコに無水トリフルオロ酢酸 69.9g と酢酸 20.0g を入れ、40 °C に設定したウォーターバス中スターラーで攪拌しながら、20 分保持した。次に絶乾状態の精製ケナフ 2.5g を反応溶液に加え、希釈剤としてクロロホルム 100ml を添加し、40 °C に設定したウォーターバス中で 20 時間エステル化反応を行った。反応中はガラス棒とマグネティックスターラーによる攪拌を絶えず行った。冷却後、水とメタノールの混合溶媒に再沈殿させ、沈殿物を乾燥させた。沈殿物をクロロホルムに溶かし、再度水とメタノールの混合溶媒に再沈殿させた。このプロセスを 4 回行った。合成した CTA の収量は 3.57g であった。

Fig.1 には、このようにして得られた CTA の ¹H-NMR スペクトルを示した。なお、¹H-NMR



Scheme1. Preparation of *all*-cellulose nanocomposite.

の測定にあたっては室温、積算回数 256 回で行った。Fig.1 からグルコピラノース環のプロトンおよび未置換水酸基のプロトンの積分値 A_1 とアセチル基のプロトン A_2 の積分値の比 x を求め、式(1)を用いることで置換度を算出した。Fig.1 の例では置換度は 2.92 であった。

$$\begin{aligned}(3y)/(7+(3-y))&=A_2/A_1=x \\ y&=10x/(3+x)\end{aligned}\tag{1}$$

A_1 : 5.4~3.4ppm は環プロトン及び未置換水酸基プロトンの積分値,

A_2 : 2.4~1.8ppm はアセチル基プロトンの積分値

x : A_1 と A_2 の比, Y : アセチル置換度

キャストフィルムは室温にて CTA をクロロホルムに溶解させ、ガラスシャーレに流し込むことで作製した。なお X 線回折の測定の際には、CTA キャストフィルムを 200 °C、10 分熱プレスを用いて熱処理した。

4.2.7. セルロースナノコンポジットの材料特性評価

4.2.7.1. 写真, X 線解析, 引張試験, 動的粘弾性測定 (温度依存性, 湿度依存性) (DMA), 示差熱 - 熱重量同時測定 (TG-DTA), 熱機械分析 (TMA), フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

各測定は第 1 章, 第 3 章に準じて行った。求めた密度は Table1 にまとめた。

4.2.7.2. 比表面積測定

前処理として、窒素雰囲気下、120 °C で試料を乾燥させた。比表面積は BELSORP-mini (日本ベル株式会社) を使用し BET 法によって測定した。吸着ガスとしては N_2 と He を用いた。

4.2.7.3. 紫外・可視吸収スペクトル(UV-vis)

光透過率は、ダブルビーム分光光度計 ((株)日立製作所製, U-2000) を用い、波長スキャンモードにて測定を行った。測定波長範囲 200~1000nm, スキャンスピード 400nm/min, 光

源切り替え波長 370nm の条件で、フィルム用セルを用いた。測定時のシートの厚みが異なるため、ランベルトベールの式を用いて、膜厚 100 μm の透過率に画一化した。

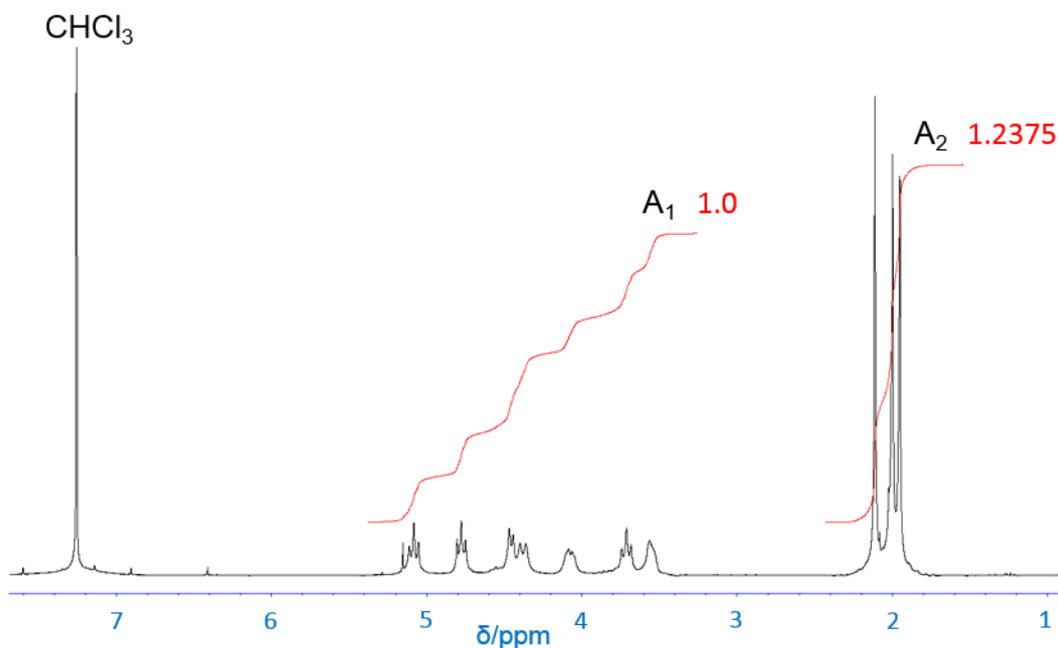


Fig.1 ^1H -NMR spectrum of CTA

Table 1 Degree of substitution (DS) and density of CNF-E acetylated in vapor phase..

Acetylation time (min)	0	10	20	30	60	120	300
DS	0	1.86	2.09	2.27	2.42	2.45	2.46
Density (g/cm^3)	1.54	1.38	1.37	1.34	1.34	1.33	1.33

4.3. 結果と考察

4.3.1. CNF-W シートのアセチル化

アセチル化によって、CNF-W シートの外観がどのように変化したかを見るため、Cellulose という文字が書かれた紙の上に、アセチル化前後の CNF-W シートと CTA キャストフィルムを載せ、写真を撮影した(Fig.2)。元の CNF-W シートは半透明であった。CTA キャストフィルムは非常に透明であった。そして、アセチル化後の CNF-W シートは透明になることが予想されたが、外見は元のシートと変わらないことが示された。この外見は、反応時間にも依存しなかった。

次に、アセチル化の進行とセルロースの結晶系が維持されていることを確かめるために、アセチル化前後の CNF-W シートの X 線回折測定を行った(Fig.3(A))。アセチル化後の CNF-W シートは元の CNF-W シートと変わらないセルロース I 型の結晶系を一見保持したままで、新たなピークが観察されなかった。つまり、アセチル化が進行していない可能性

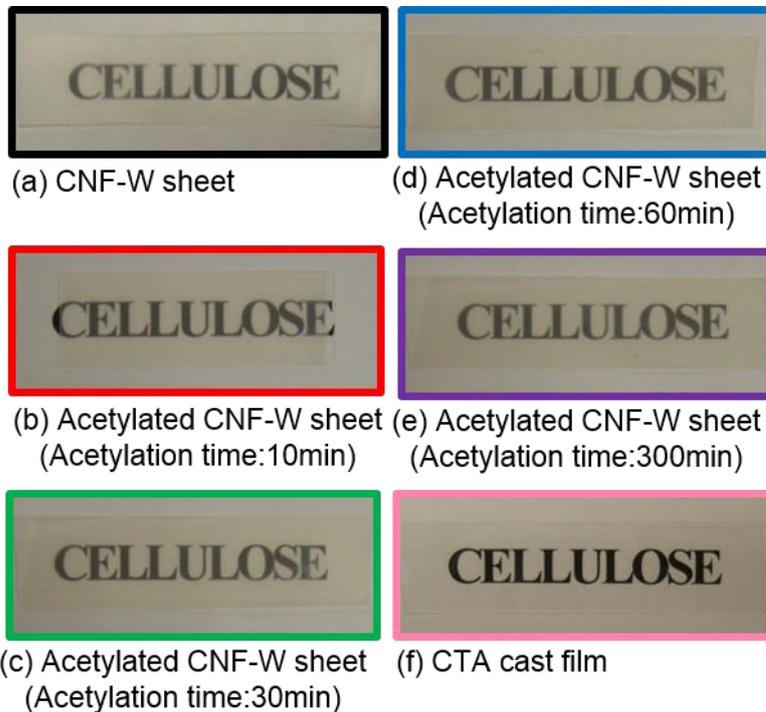


Fig.2 Photograph of (a) CNF-W sheet, acetylated CNF-W sheets (Acetylation time:(b) 10min, (c) 30min, (d) 60min and (e) 300min) and (f) CTA cast film

が示された。

そこで、アセチル化の進行を確認するため、アセチル化前後の CNF-W シートに対し、フーリエ変換赤外分光光度計を用いた測定を行った

(Fig.3(B))。本来、アセチル化が進行すれば、反応後には 1750cm^{-1} にカルボニル伸縮振動に基づく鋭い吸収が現れるはずである。しかしながら、

300 分後であっても、強度の弱いバンドしか現れなかった。このことは CNF-W シートでは反応があまり進行していないことを意味する。そこで次に、エタノールで媒体置換した CNF-E シートに対してアセチル化を行った。

4.3.2. CNF-E シートのアセチル化

初めに、アセチル化による CNF-E シートの外観変化を見るため、Cellulose という文字が書かれた紙の上に、アセチル化前後の CNF-W シートを載せ、写真を撮影した(Fig.4)。併せて、CTA キャストフィルムの写真も載せた。エタノール処理により CNF-W シートとは異なり、CNF-E シートは白色になった。CNF-E シートは UV-vis 測定を行っても、200-1000nm の範囲で透過率はほぼ 0%であった。白色になるのはエタノール置換によりナノファイバー間に空隙が生じ、そこが光の散乱をもたらしたためと考えられる。アセチル化 10 分後の CNF-E シートはアセチル化前のシートと同じく不透明なままで、UV-vis 測定を行っても、200-1000nm の範囲で透過率はほぼ 0%のままで、アセチル化を施しても形態は変わらないことが示された。このことはアセチル化のみでは、繊維同士の間隙が消失しな

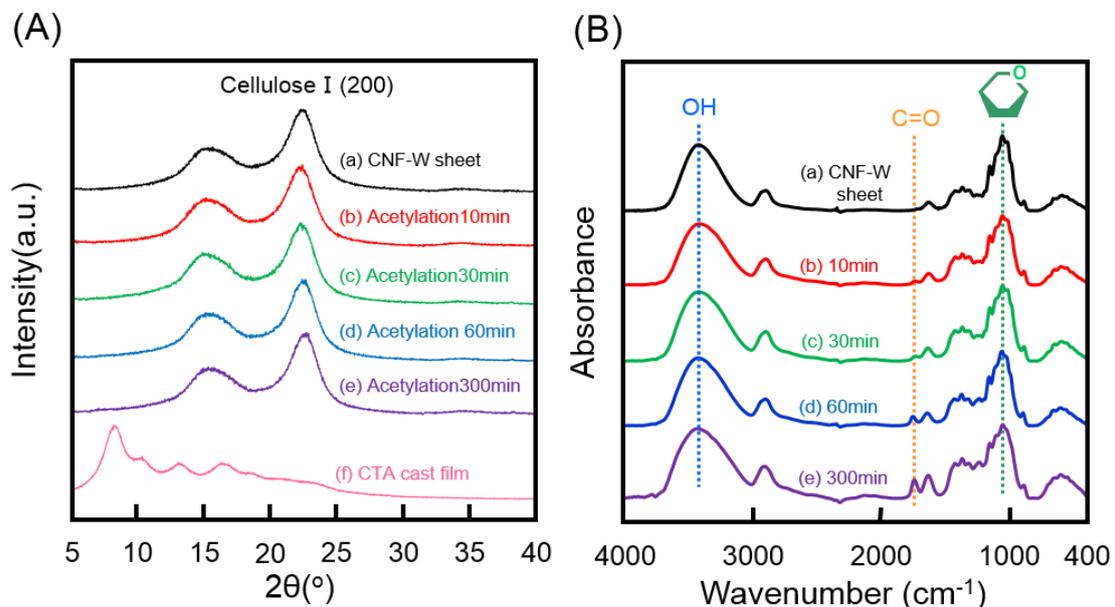
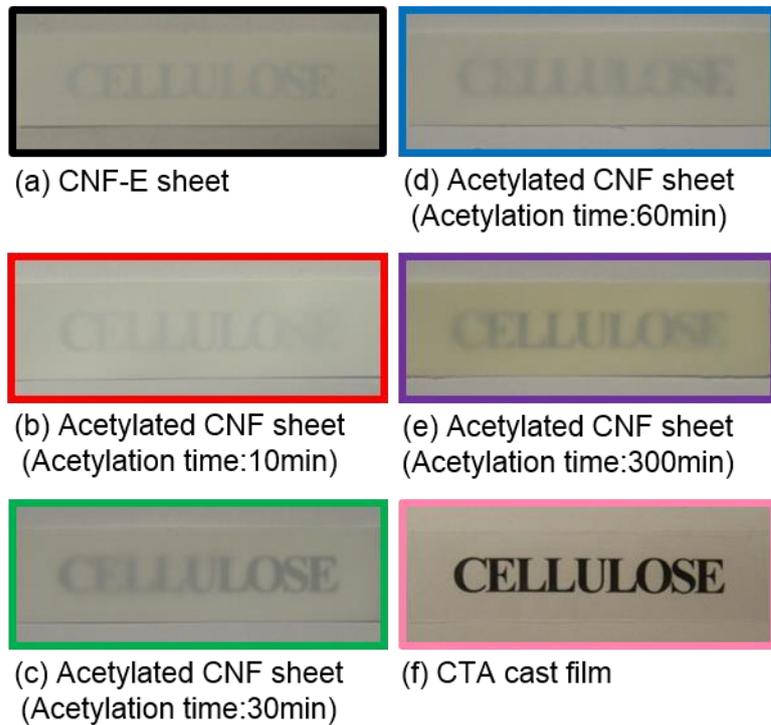


Fig.3 (A) X-ray diffraction profiles and (B) FT-IR spectra of (a) CNF-W sheet, acetylated CNF-W sheets (acetylation time:(b) 10min, (c) 30min, (d) 60min and (e) 300min) and (f) CTA cast film.



かったものと考えられる。なお、反応時間に伴いアセチル化 CNF-E シートでは少し黄色を帯びた。これは、アセチル化により、セルロースもしくは、CTA が一部熱分解したものと考えられる。次に、アセチル化の進行を確認するため、アセチル化前後の CNF シート、および CTA キャストフィルム の X 線回折測定を行った (Fig.5(A))。CTA キャスト

Fig.4 Photograph of (a) CNF-E sheet, acetylated CNF-E sheets (Acetylation time: (b) 10min, (c) 30min, (d) 60min and (e) 300min) and (f) CTA cast film.

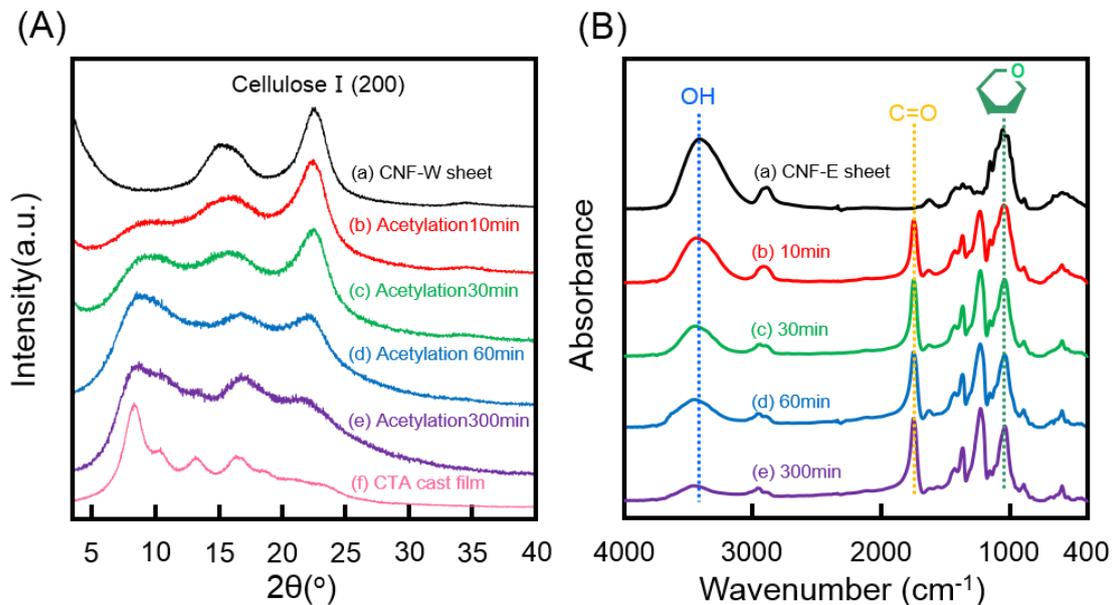


Fig.5 (A) X-ray diffraction profiles and (B) FT-IR spectra of (a) CNF-E sheet, acetylated CNF-E sheets (Acetylation time: (b) 10min, (c) 30min, (d) 60min and (e) 300min) and (f) CTA cast film.

フィルムに観察される $2\theta = 8.43, 10.42, 13.14, 16.28$ には CTA II の 110, 210, 310 と 410/220 反射に由来するピークに帰属された[15]。さらに, CNF-E シートには天然セルロースに由来

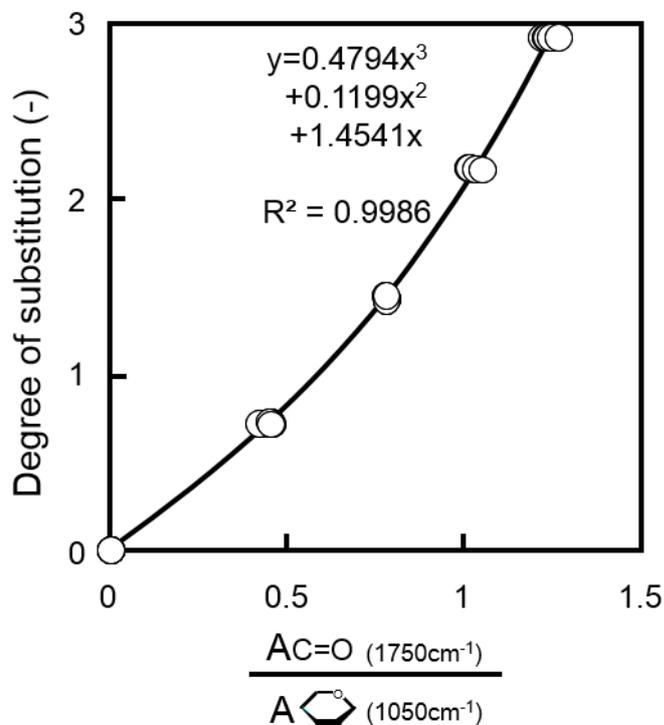


Fig.6 Calibration curve of degree of Acetylation.

するセルロース I β 型のピークが観察された。これに対して, 10分以上アセチル化した CNF では, CTA の 410/220 反射が CNF の 1-10/110 反射とオーバーラップした。これらのことから, セルロースナノファイバーは完全にアセチル化されておらず, CTA とセルロースが共存していることが X 線の確認できた。

ところで, アセチル化後の CNF-E シートは CTA II 型のプロファイルを示した[14]。このことはセル

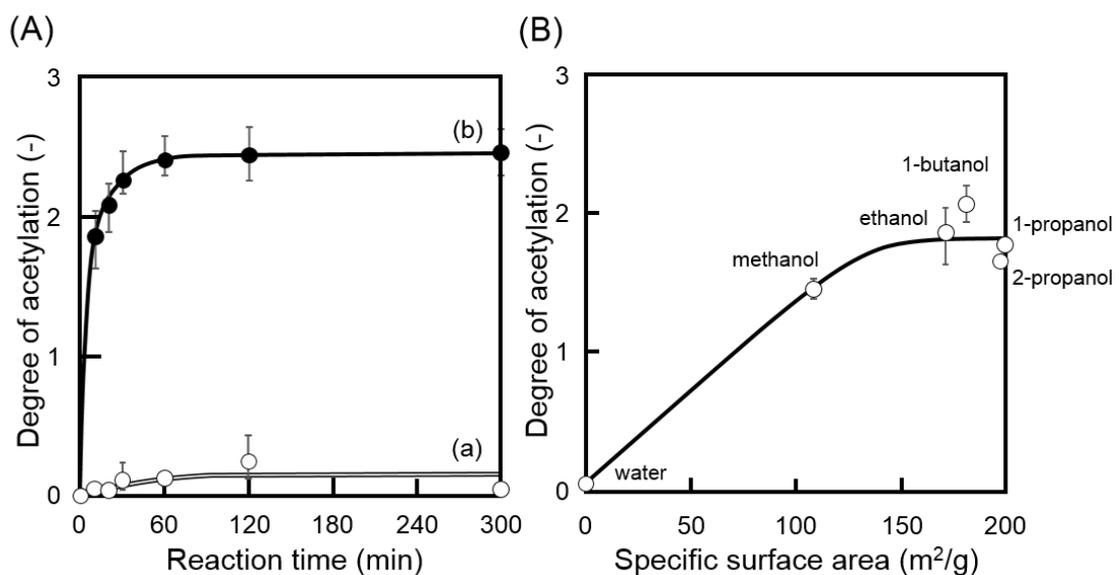


Fig.7 (A) Relationship between the reaction time and the degree of acetylation of CNF sheets ((a) W, (b) E) in vapor; (B) Relationship between specific surface area and the degree of acetylation of CNF sheets in vapor.

ロースと無水酢酸との反応の副産物として発生する酢酸が散逸する前に、表面に生成したセルロースアセテートが、酢酸によって膨潤することに基づくと考えられる。この変化は、超臨界二酸化炭素中でのラミーのアセチル化を行った場合にも観測された。

つまり見かけ上気相法で行っても、セルロースは膨潤過程を経てアセチル化されたことが示唆された。逆に、非膨潤状態でアセチル化した場合は、今回とは違い酢酸の拡散が早いいため、CTA I型になると考えられる[16]。

アセチル化の進行によるカルボニルのバンドの出現を確認するため、アセチル化後のCNFシートの赤外線吸収スペクトル測定を行った(Fig.5(B))。アセチル化を10分行ったCNFシートには、 1750cm^{-1} にカルボニルの伸縮振動に基づくバンドが出現した。このバンドはアセチル基に由来する。このカルボニルのバンドは反応時間が10分で鋭く現れた。そして、反応の進行に伴い、吸光度が増加し、水酸基の吸収(3350cm^{-1})が減少した。これらのことから、アセチル化反応が気相中で短時間に生じていることが示された。

ここで、置換度を評価するために、C=Oの吸光度($A_{1750\text{cm}^{-1}}$)とグルコピラノースの吸光度($A_{1050\text{cm}^{-1}}$)をベースライン除去して求め、 $A_{1750\text{cm}^{-1}}/A_{1050\text{cm}^{-1}}$ を算出し、Fig.6に示した検量線から式(2)を求めて置換度を算出した。なお、検量線の作製にあたってはケナフから合成したCTAを用いて、精製ケナフとの混合物の吸光度比に対して測定を行った。

$$y=0.4794x^3+0.1199x^2+1.4541x \quad (2)$$

x: $A_{1750\text{cm}^{-1}}/A_{1050\text{cm}^{-1}}$ の比, y:アセチル置換度

求めた置換度が反応時間に依存していると考えられるので、横軸にCNF-Eシートの反応時間、縦軸にアセチル置換度を取りプロットした(Fig.7(A))。併せて、CNF-Wシートを用いてアセチル化を行った場合は実線白丸で示した。やはりCNF-Wシートではアセチル化があまり進行せず、300分後でも置換度は低い値に留まった。一方、CNF-Eシートに対してアセチル化を施した場合、アセチル化置換度は反応時間10分で1.9と急激に増加し、300分後には2.46でプラトーに達していることが明らかになった(Table 1)。Kugaらが行ったろ紙に対す

る気相法アセチル化では、置換度は15分で0.022であった[17]。また、超臨界二酸化炭素中のラミー繊維のアセチル化は0.5hで1.9、2hでは2.2と報告されている[14]。これに対し、今回のCNFを用いた場合の置換度は大きな値を示した。この差異は繊維径に原因を求めることができる。ラミーの繊維径は $30\mu\text{m}$ であるのに対して、CNFの繊維径は第1章で求めた22nmであり1000分の1の値である。繊維径が減少するのに伴い表面積は飛躍的に増大する。たとえばラミーの場合、計算上、比表面積は、 $1.27\times 10^{-6}\text{m}^2/\text{g}$ であるのに対して、CNFの比表面積は $171\text{m}^2/\text{g}$ と測定された。(計算上 $370\text{m}^2/\text{g}$)。また、DSが2.46でプラトーになった理由としては、無水酢酸の浸入が生成したCAによって妨げられ、繊維の中心にたどり着けないからと考えられた。つまり、1本の繊維表面で生成したCAの体積が増加したことにより、CAが繊維表面を蜜に覆いながら、繊維の径を太くしたためである。また、Table 1に示した密度という観点からも、反応時間に伴う密度減少から、セルロースがアセチル化されていることが示された。そこでナノファイバーにはセルロースとCTAの2種類のみが存在すると仮定すると、CA10の置換度からCA10内のCTAの割合を求めると64v/v%となった。一方、CNFの体積、分子量、密度とCA10の分子量、密度からCTAの割合を求めると62v/v%と、置換度のみから計算した値と近い値となった。これらのことから、FT-IRから得られたアセチル化されたセルロースの置換度の妥当性が示された。さらにCTAがナノファイバー内で偏在化していると仮定すると、直径28nmのナノ繊維の表面から5.5nmまでのセルロースがCTAに変換されたと考えることができる。実際には繊維内部で表面から内部に順にCTA、CDA、CMA、CNFとなっていると考えられる。

Fig.7(A)より、アセチル化に伴う置換度は比表面積が関係していると考えられるので、次に、比表面積を変えてアセチル化を行った。比表面積は浸漬させる溶媒を変えることで、変化させた。比表面積の効果を確かめるために、横軸に比表面積、縦軸にアセチル置換度を取りプロットした(Fig.7(B))。なお反応時間は10分に固定した。予想通り、比表面積が増加すると、アセチル化の置換度が大きくなることが明らかとなった。ただし、エタノールよりも高級アルコールで置換した場合は、アセチル置換度が大きく変わらないことが示された。そこで以下の実験において、ナノ複合材料化に関して、アセチル化したCNF-Eシートを用い

ることとした。

次に、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートで構成されるナノ

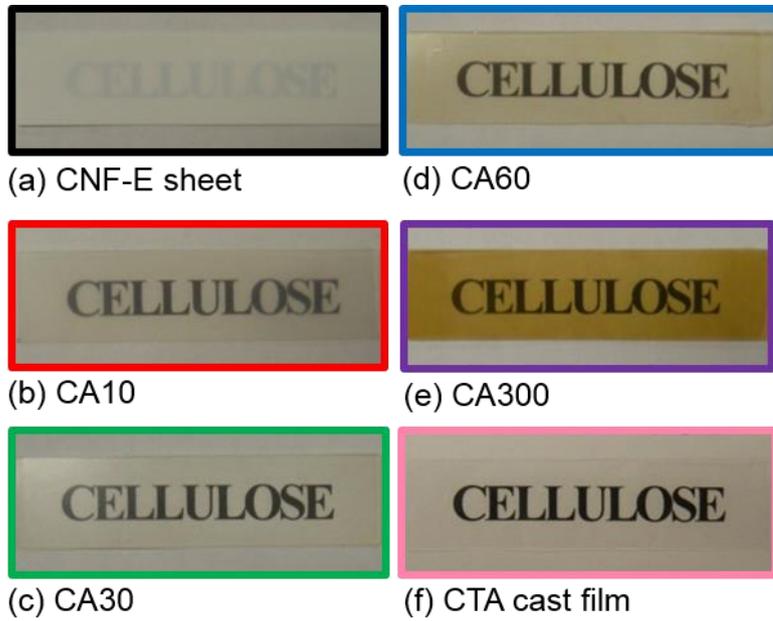


Fig.8 Optical transparency of (a)CNF-E sheet, nanocomposites ((b) CA10, (c) CA30, (d) CA60 and (e) CA300)) and (f) CTA cast film .

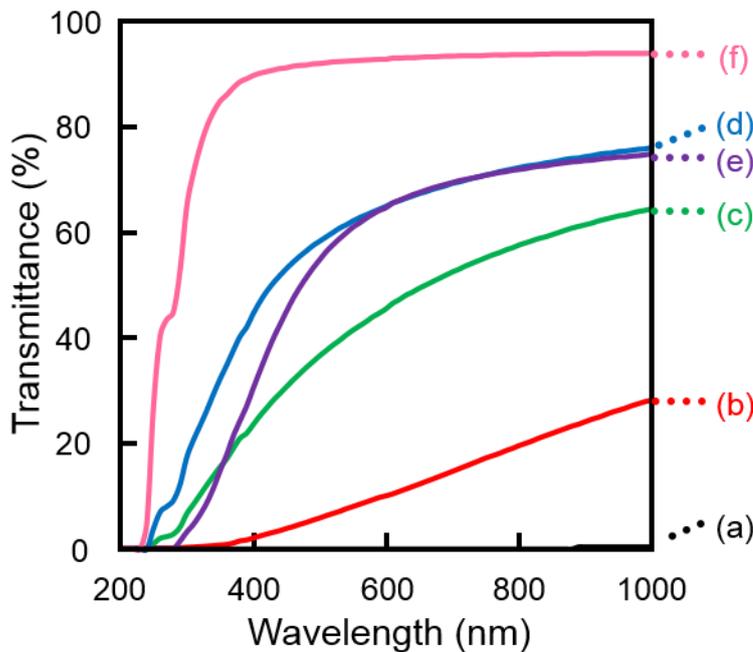


Fig.9 UV-vis spectra of (a) CNF-E sheet, nanocomposites ((b) CA10, (c) CA30, (d) CA60 and (e) CA300)) and (f) CTA cast film . (100 μ m)

複合材料の評価を行うため、アセチル化した CNF-E シートを 150°C、154MPa の条件で熱プレスした。ここで、アセチル化時間 10 分の CNF-E シートを用いて、作製したナノ複合材料を CA10 と表記する。同様に、アセチル化時間が 30 分、60 分、300 分のも

のはそれぞれ CA30, CA60, CA300 と表す。ナノ複合材料化した CNF-E シートの外観を見るため、Cellulose という文字が書かれた紙の上で写真を撮影した。併せて、CTA キャストフィルムの写真も載せた。(Fig.8)。CNF-E シート、アセチル化 CNF-E

シートは不透明で下地の文字がほと

んど見えなかったのに対し、アセチル化 CNF-E シートを熱プレスすることで複合材料化したシートは透明になり、下の文字を鮮明に見ることができた。

これらの透明性を評価するために、CNF-E シート、ナノ複合材料、CTA キャストフィルムの UV-vis スペクトル測定を行った(Fig.9)。CTA キャストフィルムは非常に透明なフィルムとして知られている[18]。CNF-E シートは上述のように不透明なため、200-1000nm の間、透過率は 1% 以下であった。これと比較し、ナノ複合材料では透過率が上昇した。たとえば、CA60 は 450nm で 50% 以上、800nm では 70% 以上の透過率を示した。ナノ複合材料が透明性を示したのは、熱プレスの工程により、セルロース繊維表面近傍の CTA がマトリックスとなり、ナノファイバー間を埋め、CNF 内部と表面の光散乱が抑えられたためと考えられる。

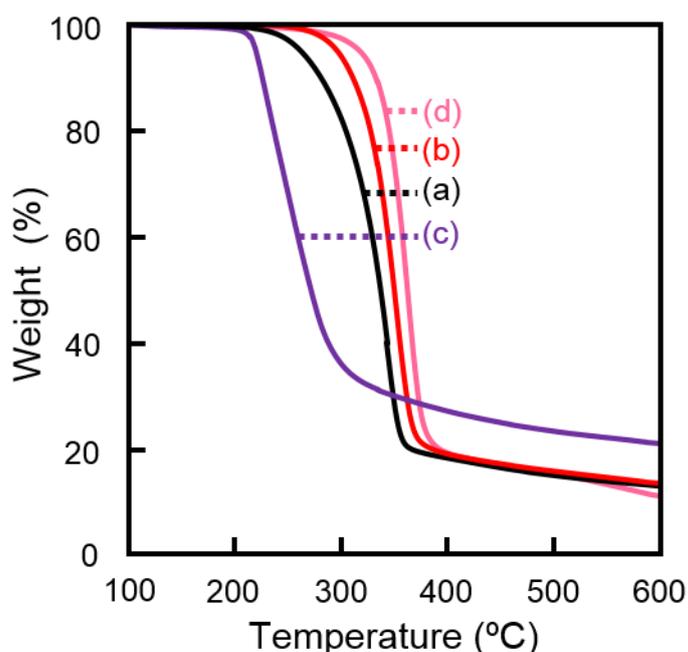


Fig.10 Thermo-gravimetric trace of (a) CNF-E sheet, nanocomposites ((b) CA10, (c) CA300) and (d) CTA cast film.

Table 2 Decomposition temperature ($T_{d(5\%)}$) of CNF-E sheet, nanocomposites (CA10, CA30, CA60 and CA300) and CTA.

	CNF-E	CA10	CA30	CA60	CA300	CTA
$T_{d(5\%)} (^\circ\text{C})$	263	297	291	277	219	318

ただし、CA300 は、CA60 と置換度がほぼ同じにもかかわらず、黄色に呈色した。これは、過剰のアセチル化、熱プレスの工程で、CNF と CA の一部が分解したためと考えられる。なお、ナノ複合材料中で CNF を SEM で確認することができなかった。要因の 1 つとして、CNF コアと CA マトリックスが一体化しているためと考えられる。またナノ複合材料中のセルロースの繊維径が元の CNF より細くなって

いるという可能性もある。そして、繊維同士の接着は、CTA の融点 230°C[19,20,21]よりも、熱プレス温度は低いため、融着ではなく圧着により一体化していると考えられる。

さて、作製したナノ複合材料を実際に応用する場合、室温のみでしか使用できないとなれば用途が限られる。そのため何度で分解し始めるのかが重要となってくる。そこで、CNF-E シート、ナノ複合材料、CTA キャストフィルムの熱重量測定を行った(Fig.10)。熱分解温度(5%重量減少)は Table 2 にまとめた。CA10 の熱分解温度は CNF よりも 34°C 高い値を示した。これは、セルロースナノファイバー表面に生成した CA がセルロースの熱分解を抑制したためと考えられる。しかしながら、反応時間に伴い、熱分解温度は低下し、CA300 では CNF よりも 44°C 低くなった。これは長時間のアセチル化により、CNF の主鎖の切断が起こったためと考えられる。

次に、作製したナノ複合材料の力学物性を評価するために、引張試験を行った(Fig.11)。得られた弾性率、強度、ひずみ、タフネス性は Table 3 にまとめた。CNF-E シートは高い弾性率と引張強度を有している。CA10 の弾性率は CNF-E シートと同じ 4.5GPa を維持し、引張強度は 95MPa を示し、CNF シート (77GPa) よりも高くなった。これらは、ナノセルロースファイバーコアがナノ複合材料の補強材としての、役割を果たしていることを示している。この値は Wang らが報告した CA にアセチル化セルロースナノウィスカー4.5wt%導入したコンジット(最高値 弾性率:1.5GPa, 引張強度:44MPa)よりも高い値である[22]。この理由として、ナノファイバー同士の絡み合いが維持されていることと熱プレスしたことで界面が消失したことが要因と考えられる。しかしながら、アセチル化時間が 10 分より長くなると、力学物性は再度減少した。これはアセチル化が柔軟な CA を過剰に生み、同時に、力学的な補強の役割を担っていた CNF コアが減少したためである。ここで、本来であればナノ複合材料の CA の割合が増えれば、CTA のキャストフィルムのように伸びが増加するはずである。しかしながら、ナノ複合材料では伸びが増加しなかった。これは CA の熱分解が原因であると考えられる。

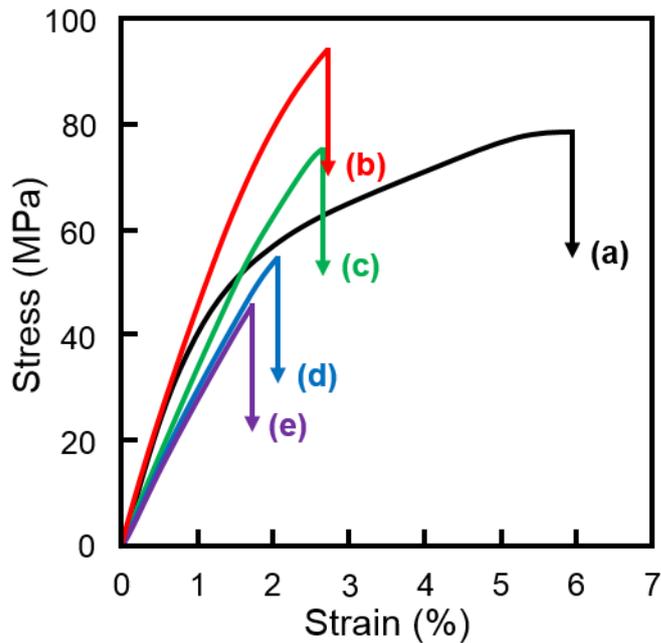


Fig.11 Stress-strain curves of (a) CNF-E sheet, and nanocomposites ((b) CA10, (c) CA30, (d) CA60 and (e) CA300)).

ところで、引張試験から得られた弾性率は室温のみの結果である。実際に、材料として応用する場合、暑い地域、寒い地域でも使用可能であるかが問題となってくる。そのため、低温域と高温域で弾性率がどのように変化するか重要である。そこで、動的粘弾性装置を用いて、ナノ複合材料およびCTAキャストフィルムの貯蔵弾性率 E' の温度依存性を測定した(Fig.12(A))。CNF-E シートの弾性率は 0°C 付近を除いた -150°C から 250°C の温

Table 3 The measured Young's Modulus (E), tensile Strength (σ_{max}), elongation at break (ϵ_{max}), and Toughness (K) of CNF-E sheet, nanocomposites (CA10, CA30, CA60 and CA300) and CTA cast film.

	Young's Modulus E	Tensile Strength σ_{max}	Elongation ϵ_{max}	Toughness K
	GPa	MPa	%	J/g
CNF-E	4.5	77	5.2	1.9
CA10	4.5	94	3.1	1.1
CA30	3.5	76	2.5	0.9
CA60	3.1	58	2.1	0.5
CA300	2.6	45	1.9	0.3
CTA	3.4	104	13.1	7.7

度範囲で高い貯蔵弾性率 E' を保持した。 0°C 付近で低下したのは、空気中に含まれる水を CNF が吸着したためと考えられる。CTA キャストフ

フィルムでは 200 °C 付近において、貯蔵弾性率が大きく減少した。これは CTA のガラス転移温度 (T_g) が 200 °C のためである[20]。

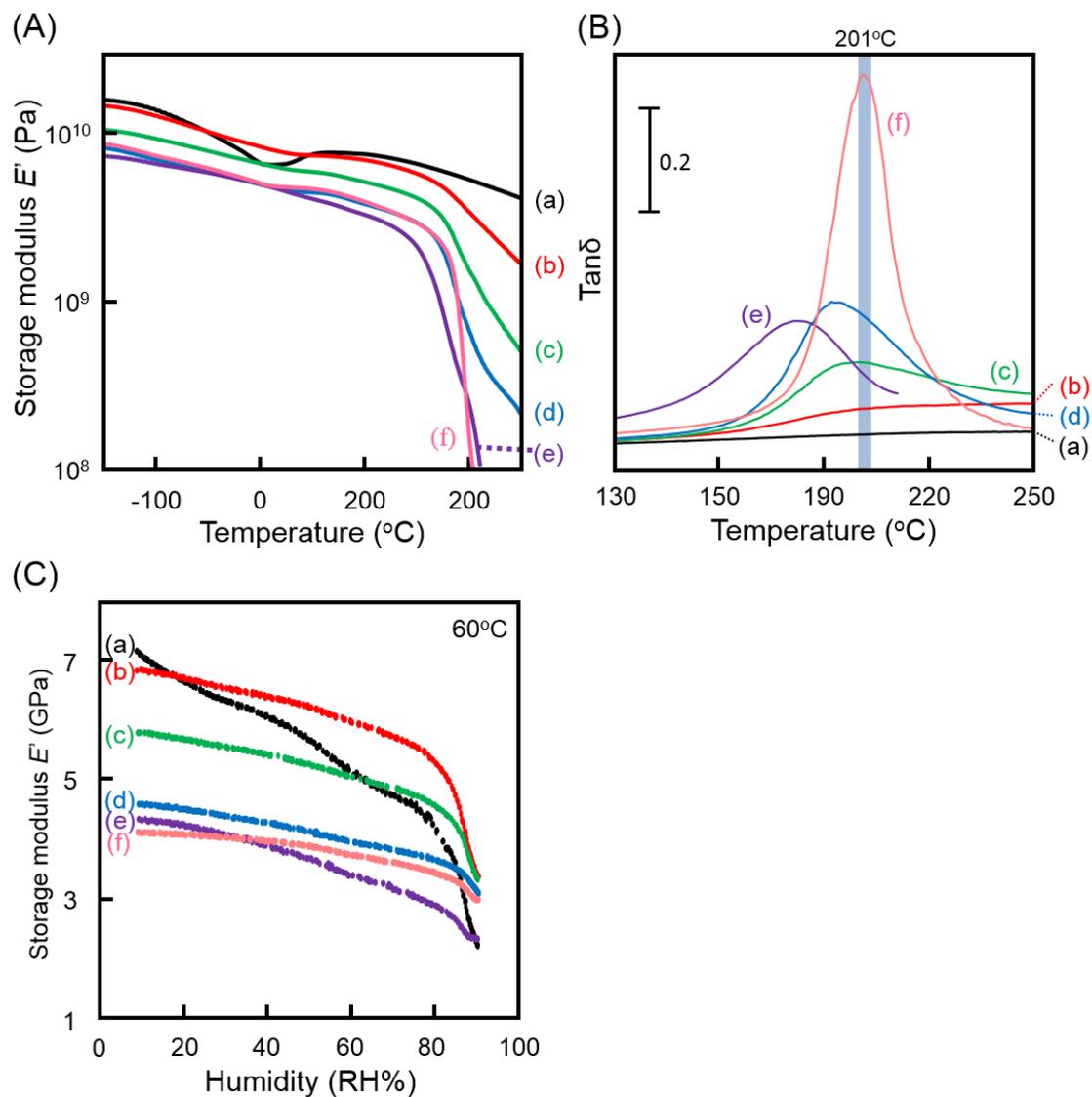


Fig.12 (A) Temperature dependence of the dynamic storage modulus (E') and (B) mechanical $\tan\delta$ and (C) humidity dependence of the dynamic storage modulus of (a) CNF-E sheet, nanocomposites ((b) CA10, (c) CA30, (d) CA60 and (e) CA300)) and (f) CTA cast film.

Table 4 Peak temperature of $\tan\delta$ of CNF-E sheet, nanocomposites (CA10, CA30, CA60 and CA300) and CTA cast film.

	CNF-E	CA10	CA30	CA60	CA300	CTA
$\tan\delta$ (°C)	—	—	200	192	182	201

一方、CA10 は-150°C から 250°C の温度範囲で GPa オーダーの高い弾性率を保持した。この結果より、ナノ複合材料は高い力学物性と耐熱性を同時に併せ持つことが明らかとなった。

またナノ複合材料の Tg は示差走査熱量測定からは観測できなかったが、tanδ の温度依存性からは観測できた(Fig.12 (B))。tanδ の温度依存性の場合、ピークトップが Tg である。

Tg は Table 4 にまとめた。CTA フィルムの Tg は 201°C であった。CA10 では明確な tanδ のピークトップは観測されなかったが、CNF-E シートとは異なり、CA30 に近い盛り上がる挙動を示した。CA30 では CTA に近い Tg を示し、CA60 では Tg が 200 °C 以下となった。そのため、反応時間が 30~60 分の間で熱分解が起こり Tg の低下をもたらしたものと考えられる。

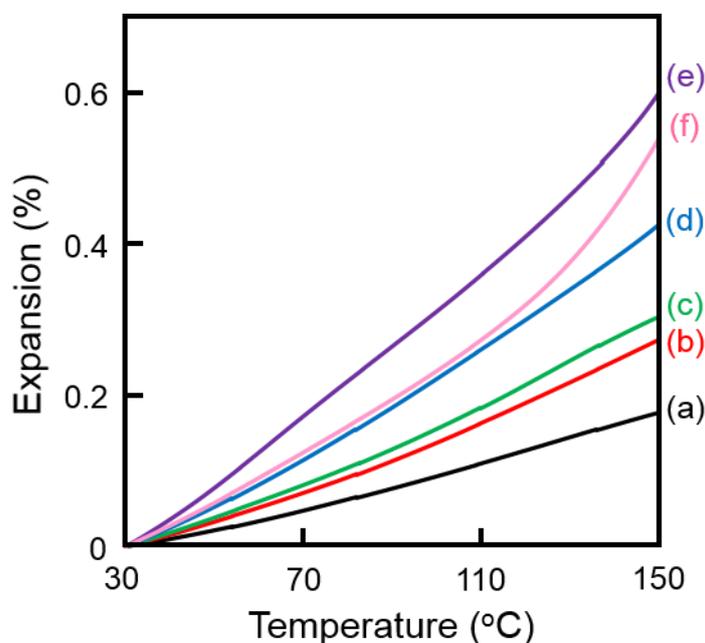


Fig.13 Thermal expansion behavior of (a)CNF-W sheet, nanocomposites ((b) CA10, (c) CA30, (d) CA60 and (e) CA300) and (f) CTA cast film under 1MPa.

さて、材料として使用する場合、温度だけでなく湿度の影響も考えなければならない。そこで、CNF シート、CTA キャストフィルムおよびナノ複合材料の貯蔵弾性率 E' の湿度依存性を測定した(Fig.12(C))。CNF シートの E' では湿度が高くなるにつれ、大きく減少した。これはセルロースナノファイバーに多く存在する水酸基が水を吸着したためと考えられる。

Table 5 Thermal expansion coefficient of CNF sheet, nanocomposites (CA10, CA30, CA60 and CA300) and CTA cast film.

	CNF-W	CA10	CA30	CA60	CA300	CTA
$\alpha(10^{-5}/K)$	1.67	2.61	2.93	3.86	4.92	4.36

これに対して、ナノ複合材料では、高湿度でも高い貯蔵弾性率を保持した。これは親水性のセルロースナノファイバー表面が疎水性のセルロースアセテートで覆われ、界面が消失することで吸湿しにくくなったためと考えられる。Berglund らは、アセチル化した CNF では、吸湿しにくくなると述べており、今回の結果に対応している[23]。

ここまでは、力学物性についての結果を述べてきた。ナノ複合材料を日常で使用するには、熱膨張しにくい材料でなければならない。そのため、ナノ複合材料、CTA キャストフィルムの荷重下での熱機械分析を行った Fig.13。なお、CNF-E シートは、空隙により測定が行えなかったため、CNF-W シートの挙動を合わせて示した。また、Table 5 には、各試料の 100℃ から 120℃ 間の曲線の傾きから算出した線熱膨張係数を示した。CTA キャストフィルムは大きな熱膨張挙動を示したのに対して、CNF-W シートは高い寸法安定性を示した。そして、CA10, CA30, CA60 ではセルロースナノファイバーコアが充てんされたことにより熱膨張が抑制された。CA300 では、CTA キャストフィルムよりも大きな熱膨張を示した。これは、セルロース、CTA の熱分解が原因と考えられる。この結果から CA10 は熱に対して高い寸法安定性を有することが明らかとなった。

4.4. 結 言

含水状態の CNF シートをさまざまな溶媒に浸漬させることで、アセチル化が進行することを見出した。気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有するアセチル化 CNF シートを作製することが可能となった。X 線回折によりアセチル化した CNF シートには CTA とセルロースが共存していることが確認できた。アセチル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。ここで得られたセルロースナノ複合材料は高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を有することが明らかとなった。

以上のことから、気相法を用いることで、優れた機械特性と環境調和性を兼ね備え、充てん材、マトリックスが共にセルロース系からなる新規全セルロースナノ複合材料の創製に成功した。作製したナノ複合材料は、透明性を有し、耐湿性を示すことから、疎水性のポリマーとのなじみが良好と考えられる。そのため、有機ガラスの補強材としての応用が期待できる。

4.5. 参考文献

- [1] T. Nishino, K. Takano, K. Nakamae, *J. Polym. Sci.-Phys. Part B*, **33**, 1647 (1995)
- [2] T. Nishino, K. Hirao, M. Kotera, *Composites Part A*, **37**, 2269, (2006)
- [3] M. Wollerdorfer, H. Bader, *Industrial Crops and Products* **8**, 105, (1998)
- [4] T. Nishino, I. Matsuda, K. Hirao, *Macromolecules* **37**, 7683, (2004)
- [5] C. Qin, N. Soykeabkaew, N. Xiuyuan, T. Peijs, *Carbohydrate Polymers* **71**, 458, (2008)
- [6] T. Nishino, Arimoto, *Biomacromolecules*, **8**, 2712, (2007)
- [7] N. Soykeabkaew, N. Arimoto, T. Nishino, T. Peijs, *Composites Science and Technology*, **68**, 2201, (2008)
- [8] N. Soykeabkaew, C. Sian, S. Gea, T. Nishino, T. Peijs, *Cellulose*, **16**, 435, (2009)
- [9] K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, *Prog Polym Sci*, **26**, 1605, (2001)
- [10] 西村久雄, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, 477, (2000).
- [11] P. Zugenmaier, *Macromol Symp*, **208**, 81, 2004
- [12] J. F. Sassi, H. Chanzy, *Cellulose*, **2**, 111, 1995.
- [13] I. Sakurada, Y. Sakaguchi, *Sen'i Gakkaishi*, **13**, 67e8, (1957)
- [14] T. Nishino, M. Kotera, M. Suetsugu, H. Murakami, Y. Urushihara, *Polymer*, **52**, 830, (2011)
- [15] H. Kono, Y. Numata, N. Nagai, T. Erata, M. Takai, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 4100, (1999)
- [16] H. Yamamoto, F. Horii, *Cellulose*, **3**, 229, (1996)
- [17] H. Yuan, Y. Nishiyama, S. Kuga, *Cellulose* **12**, 543, (2005)
- [18] T. Ito, H. Nakayama, T. Yasuda, A. Adachi, S. Shimamoto, *Cellulose commun.*, **14**, 93, (2007)
- [19] 西村久雄, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, 476, (2000).

- [20] P. Zugenmaier, *Macromol. Symp.*, **208**, 81, 2004
- [21] C. J. Malm, M. Salo, H. F. Vivian, *Industrial and Engineering Chemistry*, **39**, 168, (1947)
- [22] Z. Y. Yang, W. J. Wang, Z. Q. Shao, H. D. Zhu, Y. H. Li, F. J. Wang, *Cellulose*, **20**, 159, (2013)
- [23] A. G. Cunha, Qi Zhou, P. T. Larsson, L. A. Berglund, *Cellulose*, **21**, 2773, (2014)

第5章

セルロースナノファイバーの アセチルブチリル化と ナノ複合材料の創製

要 旨

エタノールで媒体置換したセルロースナノファイバー(CNF-E)シート に対して、気相法でアセチルブチリル化を行い、表面を化学修飾した。FT-IR と力学的 $\tan\delta$ から置換度を求めるとことが可能となった。その置換度は 30 分で 1.17, 300 分では 2.37 に達した。混合エステル化により CNF-E シートではセルロース I 型の回折プロファイルに加え、セルローストリブチレート由来のピークが観察された。

その後、混合エステル化をした CNF-E シートを加熱圧着させることでナノ複合材料を作製した。得られたナノ複合材料の構造および物性を検討した結果、高い可視光透明性、優れた力学物性、高い耐熱性、高い寸法安定性を併せ持つことが明らかとなった。第 4 章のアセチル化ナノ複合材料よりも、作製したアセチルブチリル化ナノ複合材料の方が、より高い透明性、耐湿性、高い力学物性を有することから、さらに有機ガラスの補強材などへの応用が期待できた。

5.1. 緒 言

石油資源の枯渇が問題視されている現在の状況において、その解決策の 1 つとしてバイオマス資源の利用が挙げられる。なかでもセルロースは、天然の直線状のホモポリマーであり、地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源である[1]。また、セルロースの結晶弾性率は 138GPa[2] (ex.アルミニウム：75GPa, チタン合金：113GPa) と優れた力学・熱物性を有することから、自動車の構造部材や建材への利用が期待されている。

セルロースは構成単位であるグルコース残基に存在する豊富な水酸基を基点として、エステル化あるいはエーテル化等によって化学的に置換基を導入することが可能である[3-6]。これら「セルロース誘導体」は、難燃性や熱可塑性など、出発原料のセルロースが持ち併せていない新たな特性・機能性を発現することが知られており、現在までに数十種類にも及ぶ誘導体が報告されてきた。なかでもセルロースアセテートブチレート (CAB) は酢酸セルロースよりも柔らかく、熱的、光的に安定であり、溶剤への溶解性、樹脂との相溶性、加工性に優れることから、写真フィルム、印刷インキ、塗料用の添加剤、樹脂の変性材料、複写機のトナーなどに幅広く使用されている[7]。CAB を製造する目的は、各エステルの特性を利用して、付加価値を高めることにある。そのため、アセテートブチレートを用いることで、第 4 章でも用いたアセテートよりも、繊維間の密着性が高くなり、高い力学物性が期待できる。

本研究では、気相法によりケナフ由来の CNF 表面を混合エステル化 (アセチルブチリル化) し、加熱圧着することで充てん繊維がセルロースから構成されるナノ複合材料を作製し、その構造と物性について検討を行った。なお、本章においても第 4 章と同様、2 種の材料間で屈折率の違いによる反射が起きないことを界面の消失とし、環境調和とは、溶媒を使用しないことを定義とした。

5.2. 実験方法

2.1 試料

平均長さ 2mm のケナフ靱皮繊維（インドネシア産，2010）はトヨタ紡織株式会社から提供していただいた。繊維は篩にかけて、不純物を除いた。エタノール，トルエン，亜塩素酸ナトリウム，酢酸，水酸化ナトリウム，無水酢酸，無水酪酸，塩化亜鉛，クロロホルム，ヘキサン，四塩化炭素はナカライテスク(株)（特級品）をそのまま使用した。セルロースアセテートブチレートは Eastman Chemical 社から購入した。

2.2. ケナフの精製，セルロースナノファイバーシートの作製

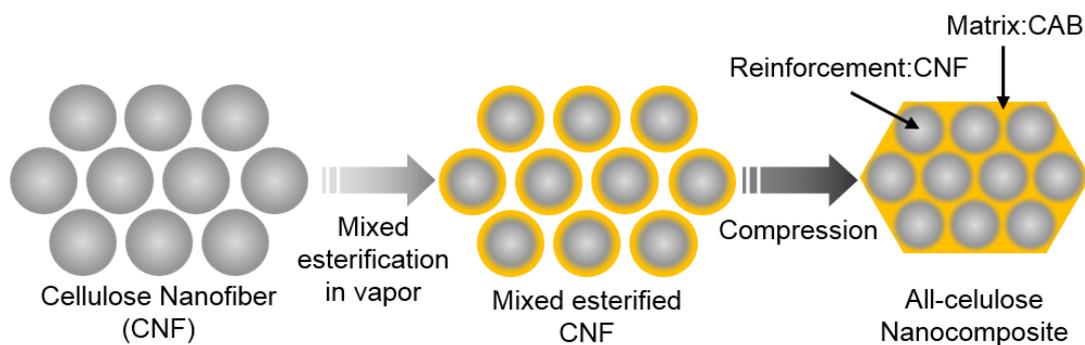
ケナフ繊維の精製は第 1 章，セルロースナノファイバーシートの作製は第 4 章に準じて行った。

2.4.セルロースナノファイバーシートのアセチルブチリル化

第 4 章では無水酢酸 10ml を使用したが，本章では無水酢酸 1ml，無水酪酸 9ml の混合溶液を使用した。その他の条件はいずれも第 4 章に準じて行った。

2.5. ナノ複合材料の創製

アセチルブチリル化したセルロースナノファイバーシートについて，第 4 章と同じ条件でナノ複合材料を作製した。Scheme 1 には，ナノ複合材料の作製の流れを示した。



Scheme1. Preparation of *all*-cellulose nanocomposite.

2-6 セルローストリアセテート(CTA), セルローストリブチレート(CTB)の調整

CTA, CTB の合成は第 4 章に準じて行った。CTB の場合は無水酢酸の代わりに無水絡酸を使用した。合成した CTB の収量は 4.48g であった。Fig.1 には CTB の NMR スペクトルを示した。¹H-NMR の測定にあたっては室温, 積算回数 256 回で行った。Fig.1 からグルコピラノース環のプロトンおよび未置換水酸基のプロトンの積分値 B₁ とブチリル基のプロトン B₂ の積分値の比 x を求め, 式(1)を用いることで置換度を算出した。Fig.1 の例では置換度は 2.91 であった。キャストフィルムは室温にて CTB をクロロホルムに溶かし, ガラスシャーレに流し込み, 室温で乾燥させ作製した。なお X 線回折の測定の際には, ピークが出るように CTB キャストフィルムを 150 °C, 10 分熱プレスした。

$$\begin{aligned} ((3+2+2)y)/(7+(3-y)) &= B_2/B_1 = x \\ y &= 10x/(7+x) \end{aligned} \quad (1)$$

B₁ : 3.2~5.4ppm は環プロトン及び未置換水酸基プロトンの積分値,

B₂ : 0.8~2.6ppm はブチリル基プロトンの積分値,

x : B₁ と B₂ の比, Y : ブチリル置換度

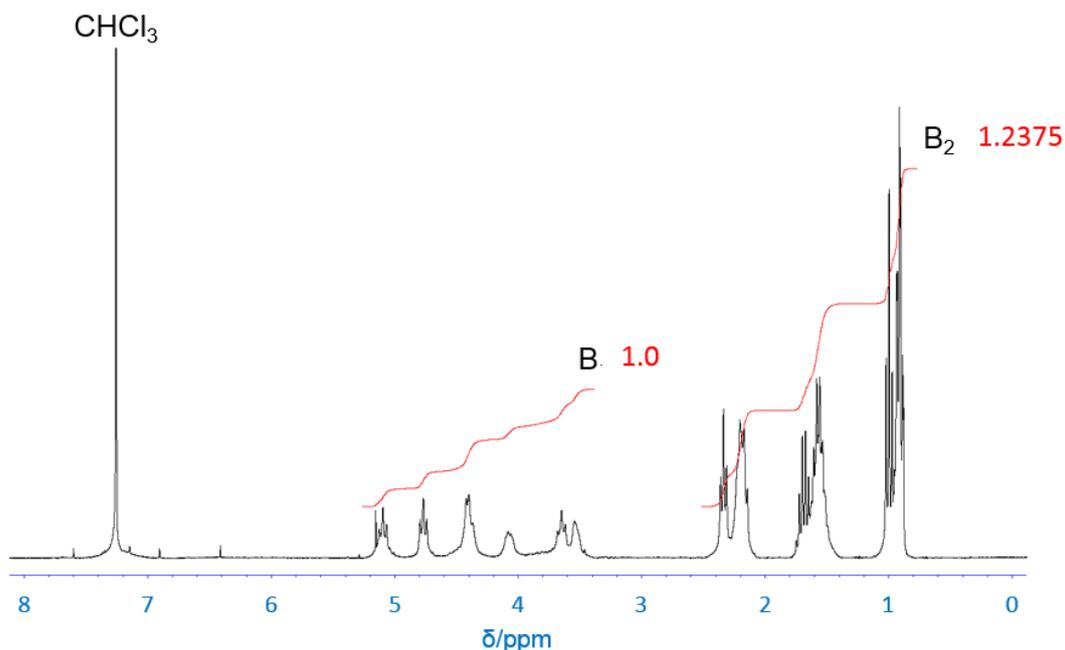


Fig.1. ¹H-NMR spectrum of CTB.

2-7 セルロースアセテートブチレート(CAB)フィルムの作製

粉末状の CAB をクロロホルムに溶かし、ガラスシャーレに流し込むことでキャストフィルムを作製した。なお X 線回折の測定の際には、ピークが出るように CAB キャストフィルムを 200 °C, 10 分熱プレスした。

2.7 セルロースナノコンポジットの材料特性評価

2.7-1 サンプル写真, 紫外・可視吸収スペクトル(UV-vis), 引張試験, 動的粘弾性測定 (温度依存性, 湿度依存性) (DMA), 示差熱 - 熱重量同時測定 (TG-DTA), 熱機械分析 (TMA), フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) は第 1 章, 第 3 章, 第 4 章に準じて行った。試料の断面積は, 浮沈法 (ヘキサン (0.659g/cm³) - 四塩化炭素 (1.60g/cm³) 系, 30 °C) により求めた, 密度と重量, 長さから求めた。密度は Table 1 にまとめた。

Table 1 Density of CNF sheet, nanocomposites (CAB30, CAB60, CAB120 and CAB300), CTA cast film, CAB cast film and CTB cast film.

	CNF	CAB30	CAB60	CAB120	CAB300	CTA	CAB	CTB
Density (g/cm ³)	1.54	1.45	1.39	1.34	1.33	1.28	1.27	1.26

5.3. 結果と考察

アセチルブチリル化によって、CNF-W シートの外観がどのように変化したかを見るため、Cellulose という文字が書かれた紙の上に、アセチルブチリル化前後の CNF シートおよび CTA, CAB, CTB キャストフィルムを載せ、写真を撮影した(Fig.2)。CNF シート、アセチルブチリル化を 30 分、60 分施した CNF シートは第 4 章の場合と同様に白濁した状態を呈した。一方、CAB120, CAB300 ではアセチルブチリル化を施すだけで半透明になった。これは、ブチリル化を伴うことでナノファイバーが軟化し、繊維間が接触し、圧力を加えなくとも、光散乱の原因となる空隙が減少したためと考えられる。

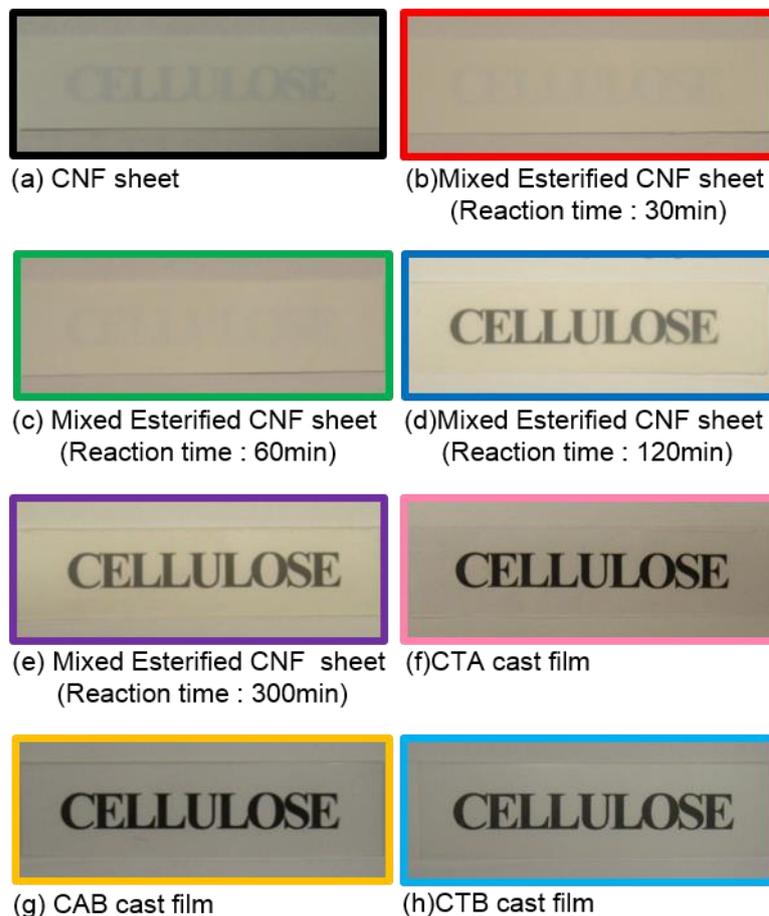


Fig.2 Optical transparency of (a)CNF sheet, mixed esterified CNF sheets(reaction time:(b)30min, (c)60min, (d)120min and (e)300min), (f)CTA cast film, (g)CAB cast film and (h)CTB cast film.

次に、アセチル化、ブチリル化の進行とセルロースの結晶系が維持されていることを確かめるために、アセチルブチリル化前後の CNF-W シートの X 線回折測定を行った (Fig.3 (A))。併せて、CTA, CAB, CTB キャストフィルムの X 線回折プロファイルも示した。CTA キャストフィルムの $2\theta = 8.43^\circ, 10.42^\circ, 13.14^\circ, 16.28^\circ$ には各々、CTA II の 110, 210, 310 と 410/220 面に由来する回折ピークが観察された [8]。元の

CNF は天然セルロースに見られるセルロース I_β型結晶の構造を示した。30 分以上混合エステル化した CNF では、セルロース I_β型結晶に加えて、7°付近にセルローストリブチレートに由来する回折ピークが観察され、X 線的にブチリル化が進行していることが確認できた。また、7°のピークの高角度側はブロードであった。これは CTA に由来するピークが存在するためと考えられる。このことから、アセチル化も同時に進行していると示唆された。X 線的だけでなく光学的にもアセチル化、ブチリル化の進行を確認するため、アセチルブチリル化前後の CNF-W シートに対し、フーリエ変換赤外分光光度計を用いた測定を行った Fig.3 (B)。1750cm⁻¹ のバンドはアセチル基とブチリル基に由来するカルボニル基の伸縮振動に、1250cm⁻¹ のバンドはアセチル基のエーテルに、1170cm⁻¹ のバンドはブチリル基のエーテルに由来する。カルボニル基の伸縮振動のバンドは反応時間が 30 分で鋭く出現し、反応が進むにつれて、カルボニル (1750cm⁻¹) のバンド、2つのエーテルのバンドの吸光度が増加し、このバンドに加えて、水酸基のバンド (3350cm⁻¹) が減少した。このことは、アセチル化とブチリル化が気相法により確実に起こっていることを示している。ここで、置換度を評価するために、C=O とグルコピラノースの吸光度 (A_{1750cm⁻¹}) をベースラインから求め、

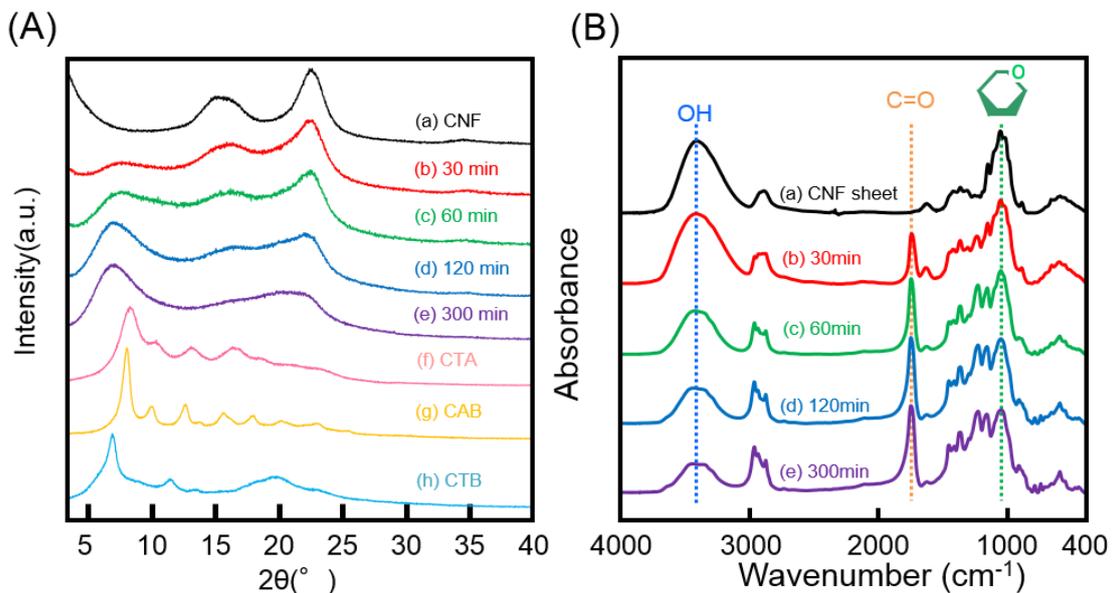


Fig.3. (A) X-ray diffraction profiles and (B) FT-IR spectra of (a) CNF sheet, mixed esterified CNF sheets (reaction time: (b) 30min, (c) 60min, (d) 120min and (e) 300min), (f) CTA cast film, (g) CAB cast film and (h) CTB cast film.

グルコピラノース環のバンドの吸光度 ($A_{1050\text{cm}^{-1}}$) との比 $A_{1750\text{cm}^{-1}}/A_{1050\text{cm}^{-1}}$ を算出した。Fig.4 に示したブチリル検量線 式(2)を使い、置換基がすべてブチリル基であると仮定した場合の最小置換度を算出した。なお、検量線はケナフから合成した CTB を用いて作製した。同様に第 4 章で使用したアセチル検量線 式(3)を使い、置換基がすべてアセチル基であると仮定した場合の最大置換度を算出した。

$$y_b = 0.7917x_b^4 - 1.7702x_b^3 + 1.705x_b^2 + 0.3536x_b \quad (2)$$

$$y_a = 0.4794x_a^3 + 0.1199x_a^2 + 1.4541x_a \quad (3)$$

x_b : $A_{1750\text{cm}^{-1}}/A_{1050\text{cm}^{-1}}$ の比, y_b : ブチリル置換度

x_a : $A_{1750\text{cm}^{-1}}/A_{1050\text{cm}^{-1}}$ の比, y_a : アセチル置換度

ここで、アセチルブチリル化された CNF の置換度が求めた二つの置換度の中に必ず収まることを利用し、アセチル置換度とブチリル置換度、トータル置換度を求めた。ナノコンポ

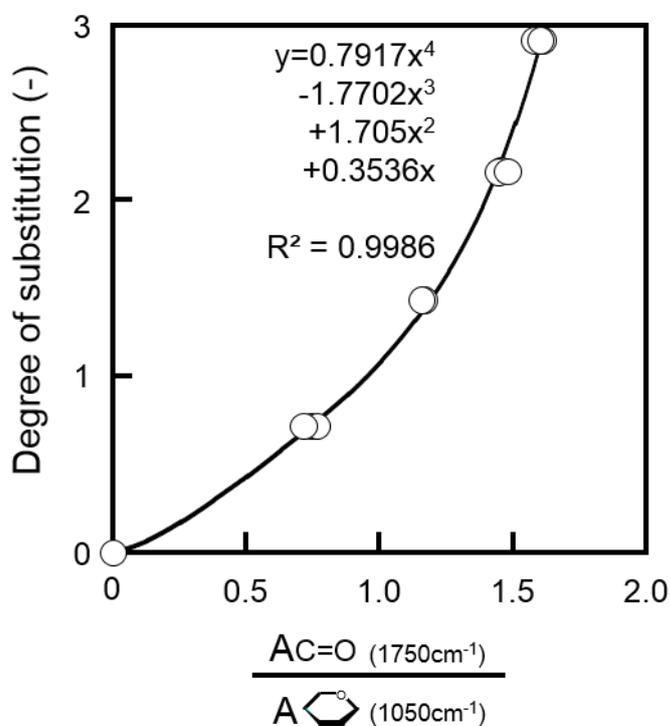


Fig.4 Calibration curve of degree of Butyrylation.

ジット中に含まれるアセチル基とブチリル基の割合は動的粘弾性測定 of 温度依存性から求めた。つまりは、作製したナノ複合材料の $\tan\delta$ のピークトップ温度が CTA, CTB の間に位置することを利用して算出した。動的粘弾性測定 of 温度依存性から得られた $\tan\delta$ のピークトップ温度は Fig.5 に示した。まず、CTA の $\tan\delta$ のピークトップ温度 201 °C をアセチル基の割合 100%, ブチリル置換基がついている割合を 0% とする。ま

た同様に、CTB のピークトップ温度 109 °C を、アセチル基の割合 0%，ブチリル置換基がついている割合を 1000%とする。混合エステル化したナノ複合材料のピークトップは、この二つの温度の間に現れるので、その現れた位置が CTA、CTB の構成比と考えて、割合をだした。この割合を最小と最大の置換度に適用すると、ナノ複合材料の置換度が計算できる。

しかしながら実際は、側鎖に 2 種類の異なる置換基を有する高分子は Fox の式(4)に従うと考えられる。よって今回の混合エステル化ナノ複合材料の置換度評価は、あくまで目安の評価となっている。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_A}{T_{gA}} + \frac{(1 - X_A)}{T_{gB}} \quad (4)$$

T_g : モノマーA と B の共重合体, X_A : A の重合分率

T_{gA} : モノマーA から合成したポリマーのガラス転移温度

T_{gB} : モノマーB から合成したポリマーのガラス転移温度

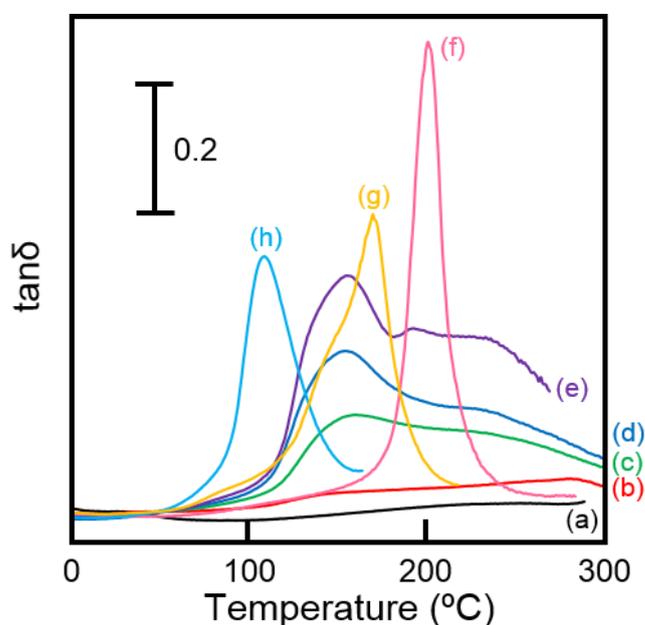


Fig.5 Tan δ of (a) CNF sheet and nanocomposites ((b) CAB30, (c) CAB60, (d) CAB120 (e) CAB300). Tan δ of (f) CTA cast film, (g) CAB cast film and (h) CTB cast film was also superimposed.

tan δ の値は Table 2 に、アセチル基とブチリル基の割合は Table 3 に示した。CAB30 の tan δ は明確に現れなかったため、CAB60 の tan δ を利用した。Fig.6(A)には、混合エステル化 CNF の反応時間とアセチル化とブチリル化の置換度、そしてこれらを合わせたトータルの置換度 の関係を示した。反応時間 30 分ではアセチル化置換度が 0.82、ブチリル化置換度が 0.35、反応時間 300 分ではアセチル化置換度が 1.53、ブチリル化置換度が 0.84 となり、ブチ

リル化置換度がアセチル化置換度に比例して約半分となっていた。これらの結果を改めて Table 4 にまとめて示した。このことは、仕込み試薬量が無水酪酸の方が多き場合においても、ブチリル化よりも、アセチル化が優先することが明らかとなった。これは、無水酪酸の蒸気圧が低いことに加え、立体障害に基づきグルコピラノース環上の水酸基との反応性が低いと考えられる。次に、アセチルブチリル化の反応速度がどのくらいなのかを知るた

Table 2. Peak temperature of $\tan\delta$ of CNF sheet, nanocomposites (CAB30, CAB60, CAB120 and CAB300), CTA cast film, CAB cast film and CTB cast film.

	CNF	CAB30	CAB60	CAB120	CAB300	CTA	CAB	CTB
$\tan\delta$ ($^{\circ}\text{C}$)	-	-	160.1	155.1	155.0	201.1	170.1	109.0

Table 3. Acetyl or butyryl group content of CNF sheet, nanocomposites (CAB30, CAB60, CAB120 and CAB300) and CAB cast film.

	CAB30	CAB60	CAB120	CAB300	CAB
Acetyl groups(%)	55.5	55.5	50.0	50.0	66.4
Butyryl groups(%)	44.5	44.5	50.0	50.0	33.6

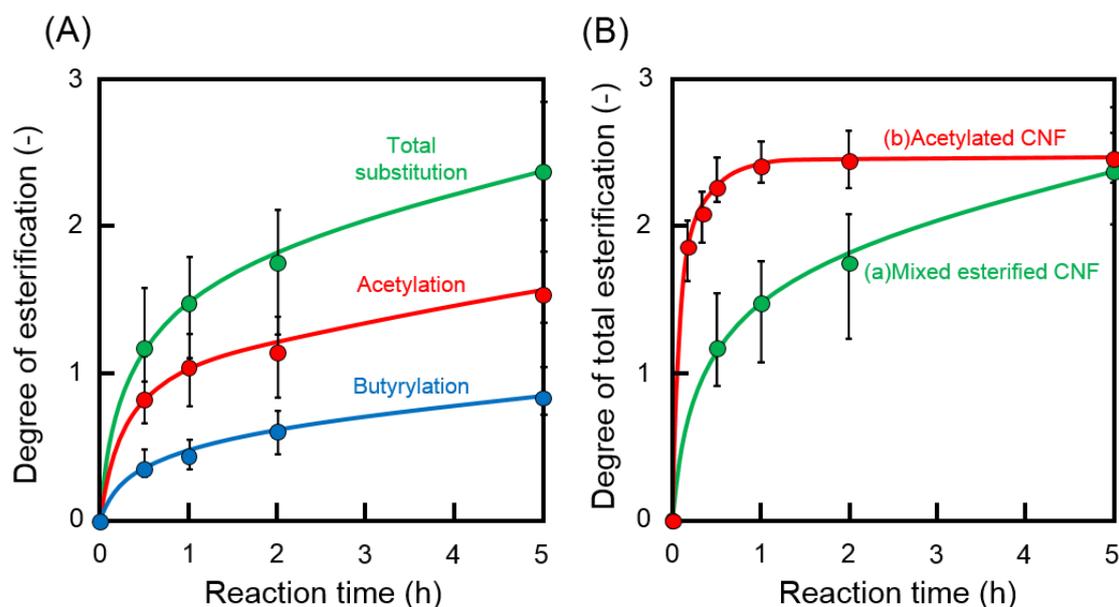


Fig.6 (A) Relationship between reaction time and the degree of mixed esterification of CNF sheet in vapor; (B) Relationship between reaction time and the degree of substitution of CNF sheet in vapor.

Table 4. Degree of substitution (acetylation, butyrylation and total) of mixed esterified CNF (mixed esterification time:30min, 60min, 120min and 300min)

	30min	60min	120min	300min
Degree of acetylation	0.82	1.04	1.14	1.53
Degree of butyrylation	0.35	0.44	0.61	0.84
Degree of total substitution	1.17	1.48	1.75	2.37

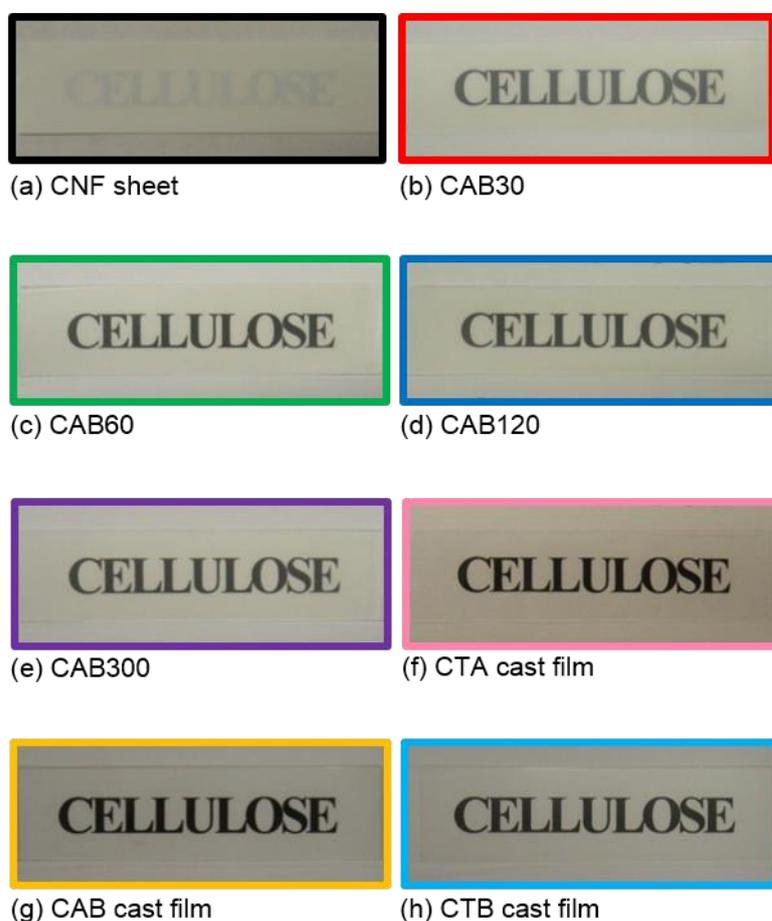


Fig.7 Optical transparency of (a) CNF sheet, nanocomposites ((b) CAB30, (c) CAB60, (d) CAB120 and (e) CAB300), (f) CTA cast film, (g) CAB cast film and (h) CTB cast film.

154MPa の条件で熱プレスした。ここで、アセチルブチリル化時間 30 分の CNF シートを用いて、作製したナノ複合材料を CA30 と表記する。同様に、アセチルブチリル化時間が 60 分、120 分、300 分のはそれぞれ CA60, CA120, CA300 と表す。

めに、反応時間とトータル
の置換度、および第 4 章で
報告したアセチル化単独
の置換度を比較した(Fig.6
(B))。アセチル化単独と比
較すると、混合エステル化
では、置換度が低くなった。
このこともまた無水酪酸
の蒸気圧が低いためであ
ると考えられる。

次に、充てん繊維がセル
ロース、マトリックスがセ
ルロースアセテートブチ
レートで構成されるナノ
複合材料の評価を行うた
め、アセチルブチリル化し
た CNF シートを 150°C,

ナノ複合材料化した CNF シートの外観変化を見るため、Cellulose という文字が書かれた紙の上に、ナノ複合材料を載せ、写真を撮影した(Fig.7)。CTA, CAB, CTB 各キャストフィルムも併せて載せた。上述のように CNF シートは不透明で文字がほとんど見えない。しかし、アセチルブチリル化し、熱プレスしたシートでは透明になり、セルロース誘導体のフィルムと同様、下の文字が見えた。これは CNF 表面に生成した修飾層がマトリックスとして連続化し、ナノサイズの繊維間を埋めたためであると考えられる[6]。

これらの透明性を評価するために、CNF-E シート、ナノ複合材料、CTA, CTB, CAB キャストフィルムの UV-vis スペクトル測定を行った(Fig.8)。各キャストフィルムは非常に透明なフィルムとして知られており、いずれも可視光領域において高い透明性を示した。CNF シートは不透明なため、200–1000nm の間、透過率は 1% 以下であった。これに対し、ナノ複合材料では反応時間に伴い、可視光領域での透明性が増加した。これらの現象は、上述のようにコンポジットを作る工程で、CNF シート内の空隙による表面の光散乱を抑制したためと考えられる。つまり、セルロース上の CAB がマトリックスとなり、ナノファイバー間

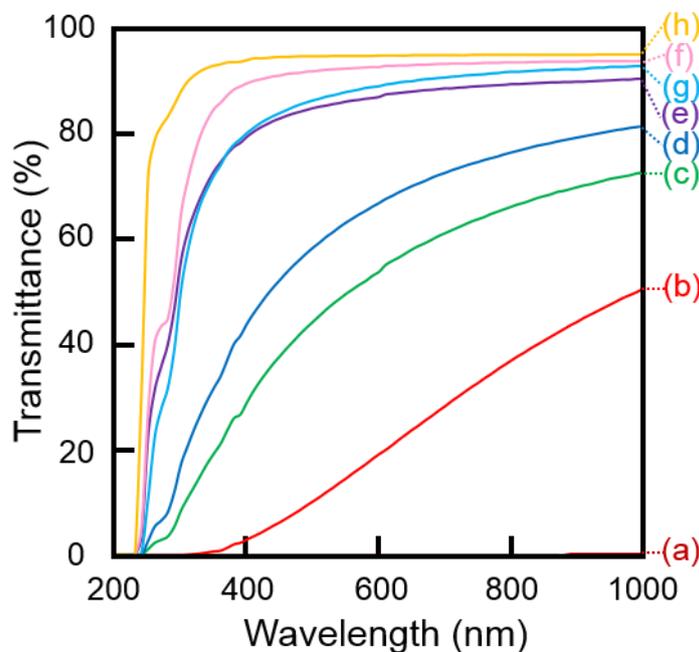


Fig.8 UV-vis spectra of (a) CNF sheet, nanocomposites ((b) CAB30, (c) CAB60, (d) CAB120 and (e) CAB300), (f) CTA cast film, (g) CAB cast film and (h) CTB cast film. (100 μ m)

を埋めたためである。

次に、作製したナノ複合材料の力学物性を評価するために、引張試験を行った(Fig.9)。ナノ複合材料、CTA, CAB, CTB キャストフィルムの弾性率、引張強度、ひずみ、タフネス性の値は Table 5 にまとめた。CNF シートに比較して、反応時間 30 分のナノ複合材料では、弾性率・強度が上昇し、ひずみ、タフネス性は減少した。これは熱プレスすることで繊維同士が圧着し、

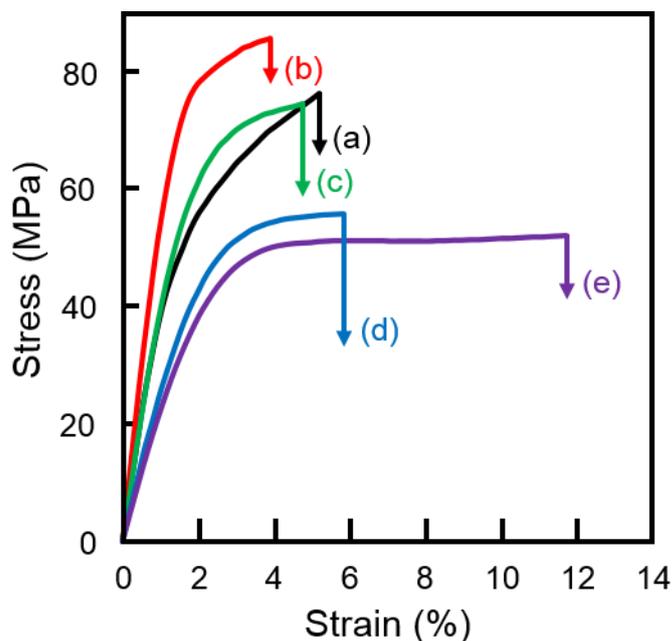


Fig.9 Stress-strain curves of (a) CNF sheet and nanocomposites ((b) CAB30, (c) CAB60, (d) CAB120 and (e) CAB300).

Table 5 Young's Modulus (E), Tensile Strength (σ_{max}), Strain at Break (ϵ_{max}), and Toughness (K) of CNF sheet, nanocomposites (CAB30, CAB60, CAB120 and CAB300), CTA cast film, CAB cast film and CTB cast film.

	Young's Modulus E	Tensile Strength σ_{max}	Elongation ϵ_{max}	Toughness K
	GPa	MPa	%	J/g
CNF sheet	4.5	77	5.2	1.85
CAB30	5.7	86	4.4	1.74
CAB60	4.3	74	4.6	1.88
CAB120	2.6	54	6.4	2.51
CAB300	2.3	49	10.3	3.92
CTA cast film	3.4	104	13.2	7.70
CAB cast film	2.4	72	38.2	17.7
CTB cast film	1.2	34	80.2	18.5

界面が消失したためであると考
えられる[9-11]。この CAB30 の弾
性率, 引張強度は第 4 章で作製し
た複合材料よりも高い値を示し
た。ところが反応時間 60 分以上
のシートを用いて作製した複合
材料では, 弾性率・強度は再度下
がり, ひずみ, タフネス性は増加
した。

そこで, 力学物性変化の極大を
調べるために反応時間と弾性率,
破断強度, 破断ひずみ, タフネス

性の関係をプロットした(Fig.10)。反応時間 30 分を基点に、弾性率、強度、ひずみ、タフネス性が急激に変化していることがわかった。これはナノ複合材料中に残存した CNF 量に対応するものと考えられる。つまり、反応が進行するにつれ、セルロースが減り、柔らかいアセテートブチレートが増えるためである。

さて、作製したナノ複合が室温のみで使用されるとは限らない。作製した材料の使用限界温度を知るために、CNF シート、ナノ複合材料、CAB キャストフィルムの熱重量測定を行

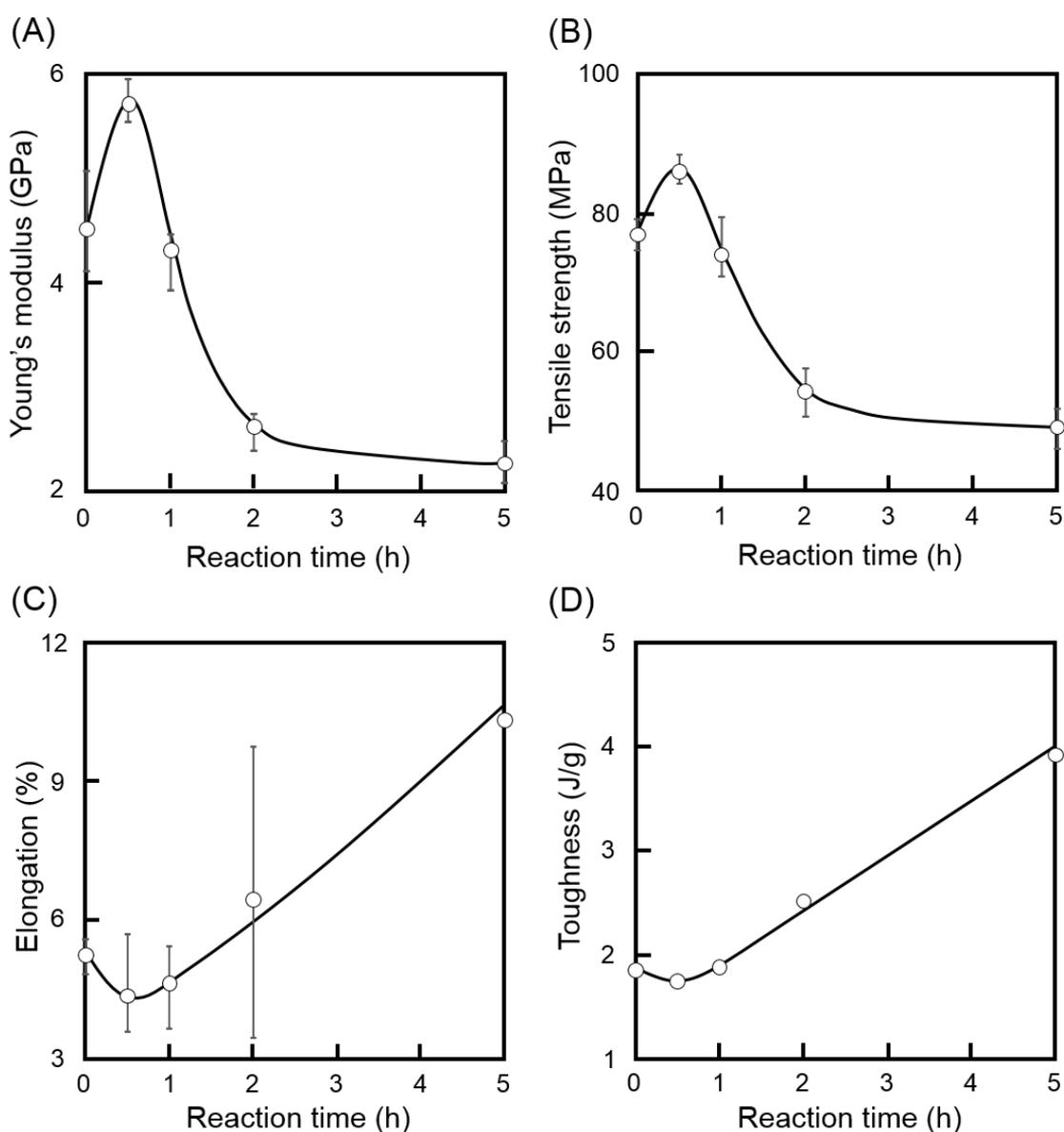


Fig.10 Relationship between reaction time and Young's modulus (A), tensile strength (B), elongation (C) toughness (D) of nanocomposites.

った(Fig.11(A))。ナノ複合材料の場合、CNF シートと比較して、曲線が高温側にシフトした。そこで、Fig.11(B)には、ナノ複合材料の反応時間と熱分解温度の関係を示した。 $T_{d(5\%)}$ の値はTable 6 にまとめた。反応前の CNF シートと比較して、ナノ複合材料の熱分解温度は上昇し、CAB30 の熱分解温度では CNF よりも 28 °C 高い値を示した。さらに、反応時間が長いほど、熱分解温度が上昇し、CA300 では CNF よりも 52 °C 高くなった。これはセルロースナノファイバー表面に生成したマトリックスがセルロースの熱分解を抑制したためであると考えられる。並びに生成した CAB の熱分解温度が高いからである。

引張試験から得られた弾性率は室温のみの結果である。実際に、材料として応用する場合、暑い地域、寒い地域でも使用可能であるかが問題となってくる。そのため、低温域と高温域で弾性率がどのように変化するか重要である。動的粘弾性装置を用いて、CNF シート、ナノ複合材料、CTA、CAB および CTB 各キャストフィルムの貯蔵弾性率 E' の温度依存性を測定した(Fig.12(A))。CNF シートは-150°C から 300°C まで高い貯蔵弾性率を保持した。CTB

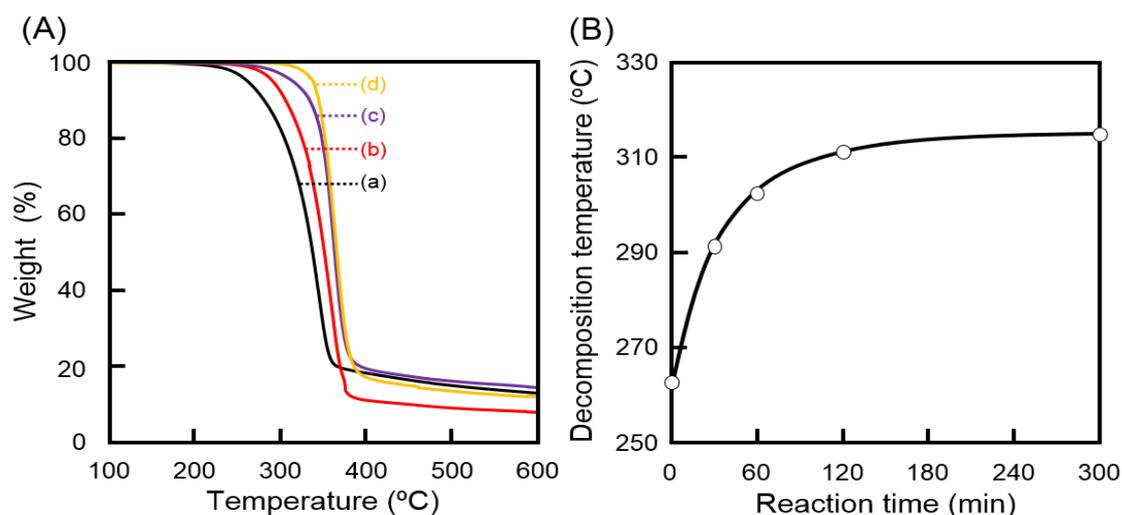


Fig.11 (A) Thermo-gravimetric trace of (a) CNF sheet, nanocomposites ((b) CAB30 and (c) CAB300) and (d) CAB cast film; (B) Relationship between reaction time and decomposition temperature of nanocomposites.

Table 6. Decomposition temperature ($T_{d(5\%)}$) of CNF sheet, nanocomposites (CAB30, CAB60, CAB120 and CAB300), CTA cast film, CAB cast film and CTB cast film.

	CNF	CAB30	CAB60	CAB120	CAB300	CTA	CAB	CTB
$T_{d(5\%)} (°C)$	263	291	302	311	315	318	338	328

キャストフィルムは 100 °C 付近で、貯蔵弾性率が大きく減少した。これに対して、ナノ複合材料では、広い温度範囲で GPa オーダーの高い貯蔵弾性率を保持した。加えて、反応時間の短いコンポジットの方が全体として高い E' 値を示した。このことから、ナノ複合材料は高い力学物性と耐熱性を併せ持つことが明らかとなった。

実際に日常で使用する場合、温度だけでなく湿度の影響も考えなければならない。それは、水により、力学物性が下がるからである。そこで、CNF シート、CTA、CTB、CAB キャストフィルムおよびナノ複合材料の貯蔵弾性率 E' の湿度依存性を測定した Fig.12(B)。CNF シートでは湿度が高くなるにつれ、貯蔵弾性率が大きく減少した。これはセルロースナノファイバー表面に多くの水酸基が存在し、水による過疎化効果に基づくものと考えられる。これに対して、ナノ複合材料では、高湿度でも高い貯蔵弾性率を保持した。これは親水性のセルロースナノファイバー表面が疎水性のセルロースアセテートブチレートで覆われ、界面フリーになり吸湿しにくくなったためである。アセチル化の場合でも吸湿しにくくなる報告がある[12]。

ここまでは、力学物性についての結果を述べてきた。ナノ複合材料を日常で使用するには、

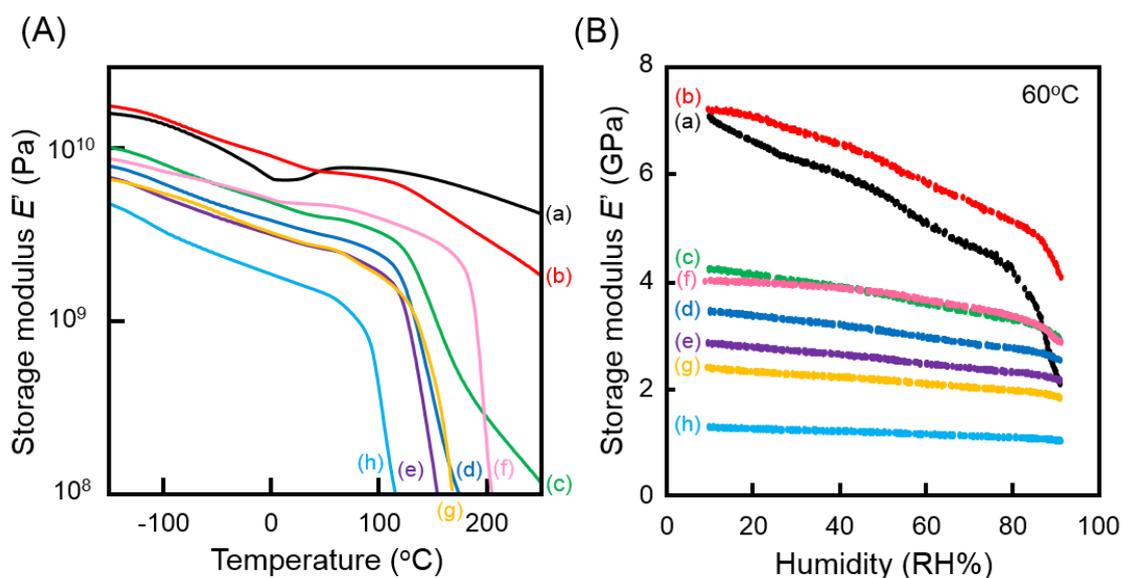


Fig.12 (A) Temperature dependence and (B) Humidity dependence of the dynamic storage modulus (E') of (a) CNF sheet, nanocomposites ((b) CAB30, (c) CAB60, (d) CAB120 and (e) CAB300), (f) CTA cast film, (g) CAB cast film and (h) CTB cast film.

熱膨張しにくい材料でなければならない。そのため、CNF シート、CTA、CTB、CAB キャ

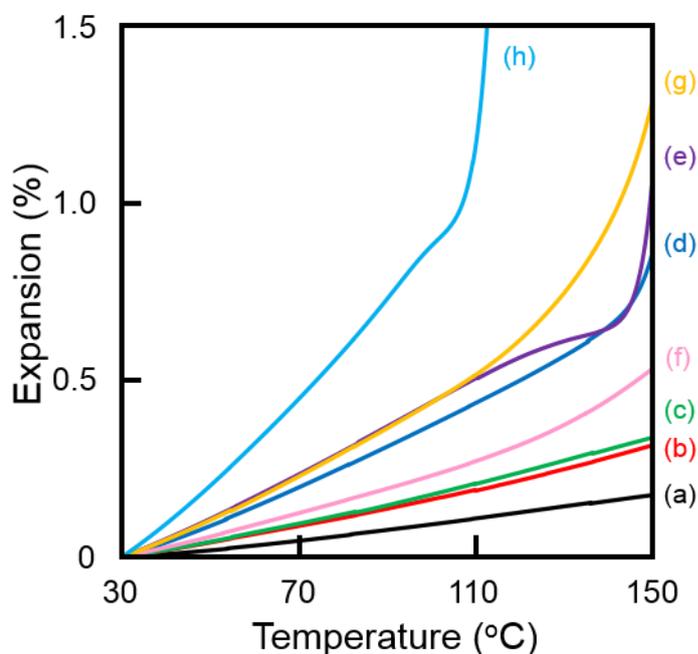


Fig.13 Thermal expansion behavior of (a) CNF sheet, nanocomposites ((b) CAB30, (c) CAB60, (d) CAB120 and (e) CAB300), (f) CTA cast film, (g) CAB cast film and (h) CTB cast film under 1MPa.

ストフィルムおよびナノ複合材料の荷重下での熱機械分析を行った(Fig.13)。

熱膨張係数は Table7 に示した。CTB キャストフィルムは 30 °C から 110 °C までに大きく伸び、装置の測定限界まで伸びた。CAB キャストフィルムも 30 °C から 150 °C まで大きく熱膨張した。しかし、ナノ複合材料、特に、CAB30 の熱膨張はセルロースコアが入っていることにより抑制された。このことからナノ複合材料は熱に対して寸法安定性を有することが明らかとなった。

Table 7. Thermal expansion coefficient of CNF sheet, nanocomposites (CAB30, CAB60, CAB120 and CAB300), CTA cast film, CAB cast film and CTB cast film.

	CNF	CAB30	CAB60	CAB120	CAB300	CTA	CAB	CTB
$\alpha(10^{-5}/K)$	1.56	2.54	2.82	5.99	6.78	3.64	7.02	10.48

5.4. 結 言

気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有する混合エステル化 CNF シートを作製することが可能となった。X 線回折によりコンポジット中には混合エステル化した CNF シートにはセルロースナノファイバーが残存した。FT-IR と動的粘弾性から得られた $\tan\delta$ を利用することでアセチル基とブチリル基の置換度を評価することができた。混合エステル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートブチレートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。混合エステル化ナノ複合材料は第 4 章で作製したアセチル化ナノ複合材料よりも高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を発現した。

以上のことから、気相法を用いることで、優れた機械特性と環境調和性を兼ね備え、充てん材、マトリックスが共にセルロース系からなる新規全セルロースナノ複合材料の創製に成功した。作製したナノ複合材料は、透明性を有し、耐湿性を示し、ブチリル基が導入されていることで疎水性のポリマーとのなじみがより良好と考えられる。そのため、第 4 章で作製したアセチル化ナノ複合材料よりも有機ガラスの補強材としての応用が期待できる。

5.5. 参考文献

- [1] 小林四郎, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店. p1 (2000).
- [2] T. Nishino, K. Takano, K. Nakamae, *J. Polym. Sci.-Phys. Part B*, **33**, 1647 (1995) .
- [3] J. W. Mench, B. Fulkerson, G. D. Hiatt, I&EC Product Research and Development, **5**, 110, (1966)
- [4] T. Saito, Y Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules* **7**, 1687, (2006).
- [5] P. Zugenmaier, *Macromol Symp*, **208**, 81, 2004
- [6] 磯貝 明, 手塚育志, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店. p131 (2000).
- [7] 西村 久夫, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店. P474 (2000).
- [8] H. Kono, Y. Numata, N. Nagai, T. Erata, M. Takai, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 4100, (1999)
- [9] T. Nishino, N. Arimoto, *Biomacromolecules*, **8**, 2712, (2007).
- [10] N. Soykeabkaew, N. Arimoto, T. Nishino, T. Peijs, *Compo. Scie. Technol.*, **68**, 2201, (2008).
- [11] N. Soykeabkaew, C. Sian, S. Gea, T. Nishino, T. Peijs, *Cellulose*, **16**, 435, (2009).
- [12] A. G. Cunha, Qi Zhou, P. T. Larsson, L. A. Berglund, *Cellulose*, **21**, 2773, (2014)

結 言

第1章では、草本系植物（ケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ、ソルガム）を出発原料にしても CNF シートの作製が可能であることを見出した。X 線回折により全草本系植物から作製した CNF シートは、いずれもセルロースの I 型の結晶系を維持していることを明らかにした。キャッサバを除いた草本系植物では、種類に依存せず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。そして、得られた草本系植物 CNF シートの中で、イネのカマイラズ変異体 bc3 が最も高い引張強度を有することが明らかとなった。得られた CNF シートの力学物性と X 線回折プロファイルより、同属の植物においては、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高くなる傾向にあることが示された。加えて、同属の植物においては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高くなる傾向にあることが示された。以上のことから、草本系由来の CNF シートを作製する際、由来に依存して CNF シートの物性が異なり、構造との相関があることを見出した。

第2章では、木粉を出発原料にしても CNF シートの作製が可能であることを見出した。木粉の種類に依存せず、セルロースの結晶系はかわらず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。そして、得られた木粉 CNF シートの中で、針葉樹であるオウシュウトウヒが最も高い弾性率、強度を有することを明らかにした。得られた CNF シートの X 線回折プロファイルより、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。加えて、セルロースにおいては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。さらには、CNF シートの分子量が低いほど高い力学物性を発現することを明らかにした。以上のことから、木本系由来の CNF シートを作製する際、由来に依存して CNF シートの物性が異なり、構造、分子量との相関があることを見出した。そして、ナノ複合材料の充てん繊維には、高い弾性率を有するオウシュウトウヒが適していると示唆された。

第3章では、本論文は Wise 法のみを施した繊維から CNF を作製する方が、セルロースリッチな繊維から作製するよりも高い力学物性を示すことを明らかにした。Wise 法のみを施した繊維から得たナノファイバー(CNF-W(W))は低温下(-150°C)のみならず高温下(200 °C)、高湿度下でも高い貯蔵弾性率を保持していた。加えて CNF-W(W)は、セルロースリッチなナ

ノファイバー(CNF-W (R))よりも低い線熱膨張係数を示すことが明らかとなった。高い力学物性を発現する理由を知るために、X線回折測定を行ったところ、CNF-W (W) と CNF-W (R)の結晶化度が CNF-W (O)に比べて高いことがわかった。さらに、FT-IR 測定、成分分析の結果より、Wise 法を施してもリグニンは除去されず、親水化されるのみと考えられた。これにより、繊維間の水素結合が強まり、CNF-W (W) が高い力学物性を示したと考えられた。加えて、アルカリ処理を施さないことで、繊維が傷つかず、更なる高い力学物性の発現に繋がったと考えられた。リグニン、ヘミセルロースを取り除かず、リグニンを親水化し、ナノファイバー化することで、高い力学物性を有する CNF が作製可能であることを明らかにした。これらの傾向はエタノールで媒体置換した CNF シートでも同様となった。高い力学物性の観点からは、アルカリ処理によるヘミセルロースの除去は、必ずしも行う必要がないことを明らかにした。そして、精製工程が1つ減ることで、環境への負荷、コスト、時間を減らすことができるため、経済的である。

第4章では、含水状態の CNF シートをさまざまな溶媒に浸漬させることで、アセチル化が進行することを見出した。気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有するアセチル化 CNF シートを作製することが可能となった。アセチル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。得られたセルロースナノ複合材料は高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を有することを明らかにした。

第5章では、気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有する混合エステル化 CNF シートを作製することが可能となった。X線回折によりコンポジット中には混合エステル化した CNF シートにはセルロースナノファイバーが残存した。FT-IR と動的粘弾性から得られた $\tan\delta$ を利用することでアセチル基とブチリル基の置換度を評価することができた。混合エステル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートブチレートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。混合エステル化ナノ複合材料は第4章で作製したアセチル化ナノ複合材料よりも高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を発現した。

以上のことから、気相法を用いることで、優れた機械特性と環境調和性を兼ね備え、充てん材、マトリックスが共にセルロース系からなる新規全セルロースナノ複合材料の創製に成功した。作製したナノ複合材料は、透明性を有し、耐湿性を示し、ブチリル基が導入されていることで疎水性のポリマーとのなじみがより良好と考えられる。

以上、本論文をまとめると、結晶化度が高く、微結晶長の小さい植物、つまりはイネ（草本系）、オウシュウトウヒ（木本系）が高い弾性率を発現することを明らかにし、ナノ複合材料の充てん繊維に適していることを明らかにした。そして、セルロースリッチな繊維よりも、Wise 法のみを施した繊維からセルロースナノファイバーを作製する方が高い弾性率・強度、熱寸法安定性を有することを明らかにした。また、セルロースナノファイバーをナノ複合材料に利用する際、アセチル化だけでなく、ブチリル化も同時に行うことで、元のセルロースナノファイバーに比較し、高い透明性、高い力学物性、耐熱性、耐湿性、熱寸法安定性を発現することを明らかにした。この材料は、有機ガラスの補強材のみならず、自動車の構造部材や食品や医薬品包装、フレキシブル電子基盤材料へも応用展開できると考えられる。本論文は環境調和に重点を置いて、セルロースナノファイバーの作製からナノ複合材料の創製までの一貫した報告をした。

後 記

学術論文

第1章

1)学術報告

寺村 浩, 延田紘治, 川口秀夫, 荻野千秋, 西野 孝, 近藤昭彦, バイオインダストリー,
31, 62, 2014

第2章

各種植物バイオマスからのセルロースの高機能・高性能複合材料の創製, 西野 孝, 延田
紘治, 平成 26 年度 NC-CARP 冬季研究交流会, 2014.12, 京都

2) Characterization of Cellulose Nanofiber Sheets from Various Wood Biomass.

Kohji Nobuta, Hiroshi Teramura, Takashi Kato, Daisuke Goto, Chiaki Ogino, Akihiko
Kondo, Takashi Nishino

投稿準備中

第3章

3) Characterization of Kenaf Cellulose Nanofiber Sheets from Different Refining
Processes.

Kohji Nobuta, Hiroshi Teramura, Hiroaki Ito, Chizuru Hongo, Chiaki Ogino, Akihiko
Kondo, Takashi Nishino

投稿中

第 4 章

Proceeding of the Seventh International Workshop Green Composites (IWGC-7),
August 28-30, 2012, Hamamatsu, Japan

4) Preparation of Cellulose Acetate Nanocomposite Filled with Cellulose Nanofiber.

Kohji Nobuta, Masaru Kotera, Takashi Nishino

投稿準備中

第 5 章

Proceeding of the 8th International Conference on Green Composites (ICGC-8), May
21-23, 2014, Seoul, Korea

学会発表

1. 「第 60 回高分子年次大会」(平成 23 年 5 月)
2. 「第 60 回高分子討論会」(平成 23 年 9 月)
3. 「第 30 回西日本支部修士発表会」(平成 24 年 3 月)
4. 「第 61 回高分子年次大会」(平成 24 年 5 月)
5. 「平成 24 年度繊維学会年次大会」(平成 24 年 6 月)
6. 「The Seventh International Workshop Green Composites(IWGC-7)」(平成 24 年 8 月)
7. 「3rd International Cellulose Conference (ICC 2012)」(平成 24 年 10 月)
8. 「第 62 回高分子年次大会」(平成 25 年 5 月)
9. 「セルロース学会第 20 回年次大会」(平成 25 年 7 月)
10. 「第 2 回 JACI シンポジウム」(平成 25 年 7 月)
11. 「第 62 回高分子討論会」(平成 25 年 9 月)
12. 「第 2 回バイオリファイナリーシンポジウム」(平成 25 年 10 月)
13. 「平成 25 繊維秋季研究発表会」(平成 25 年 10 月)
14. 「平成 25 年成形加工学会」(平成 25 年 11 月)
15. 「The 8th International Conference on Green Composites(ICGC-8)」(平成 26 年 5 月)
16. 「セルロース学会第 21 回年次大会」(平成 26 年 7 月)
17. 「第 63 回高分子討論会」(平成 26 年 9 月)

博士論文のデータを使用した NC-CARP プロジェクト内の発表

1. 「平成 24 年度 NC-CARP 夏季研究交流会」(平成 24 年 7 月)
2. 「平成 24 年度 NC-CARP 冬季研究交流会」(平成 24 年 12 月)
3. 「平成 25 年度 NC-CARP 春季研究交流会」(平成 25 年 4 月)
4. 「NC-CARP・CREST・さきがけ 合同発表会」(平成 25 年 11 月)
5. 「平成 26 年度 NC-CARP 夏季研究交流会」(平成 26 年 7 月)
6. 「平成 26 年度 NC-CARP 冬季研究交流会」(平成 26 年 12 月)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なご教示を賜りました神戸大学大学院工学研究科 応用化学専攻 教授 西野 孝 先生, 教授 森 敦紀先生, 教授 大村直人 先生, 准教授 荻野千秋 先生に真に心より御礼申し上げます。

また、神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 西野研究室の元助教 小寺 賢 先生, 助教 本郷千鶴 先生, 秘書 尾崎佳美 様に深く感謝いたします。

さらに、国家プロジェクト Network of Centers of Carbon Dioxide Resource Studies in Plants (NC-CARP) に参画されている神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 近藤 昭彦 先生, 川口秀夫 先生, 寺村 浩 先生, 東京大学 福田裕穂 先生, 檜本悟史 先生, 高間淳子 様, 岡山大学 資源植物科学研究所 教授 坂本 亘 先生, 名古屋大学大学院 生命農学研究科 生命技術科学専攻 植物機能開発学講座 有用農業形質保存分野 教授 北野英己 先生, 特任助教 平野 恒 先生, 名古屋大学 生物機能開発利用研究センター 植物分子育種分野 准教授 佐塚隆志 先生, 筑波大学 生命環境系 遺伝子実験センター 助教 耳田直純 先生, 奈良先端科学技術大学院大学 バイオサイエンス研究科 特任助教 齋藤洋太郎 先生, 理化学研究所 植物科学研究センター 植物ゲノム発現研究チーム 関 原明 先生, 内海好規 先生, 産業技術総合研究所 中国センター セルロース利用チーム 遠藤貴士 先生, 足立真希 先生からサンプルの提供と多大なる助言を賜りました, 心より感謝申し上げます。

最後に、種々御討論, 御厚情いただきました西野研究室の諸先輩ならびに諸兄諸姉に深く感謝いたします。特に, 先輩 奥野泰正 氏, 同輩 早坂 惇 氏, 後輩にあたる藤本基喜 氏, 伊藤洋晃 氏, 加藤 喬 氏, 後藤大輔 氏には公私共にお世話になりました。厚く御礼申し上げます。

神戸大学博士論文「植物由来を異にするセルロースナノファイバーを利用した環境調和型
ナノ複合材料の創製」全 5 項

提出日 2014 年 1 月 23 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開
日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 延 田 紘 治

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。