

セルロースナノファイバーの表面精密修飾と複合材料化

藤澤秀次（東京大学大学院農学生命科学研究科）

afujisawa@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

セルロースナノファイバー（CNF）は優れた力学物性を有しており、炭素繊維やガラス繊維に代わる環境調和型のプラスチック補強材料として利用が期待されている。しかし、CNF とプラスチックは均一複合化が難しく、CNF の補強性能が十分に発揮できないという課題が一般的にある。本稿では、CNF 表面修飾によってプラスチック中で CNF の均一複合化および補強性能向上を試みた。

はじめに

地球上に最も豊富に存在する植物資源であるセルロースは、植物細胞壁中でセルロースマイクロフィブリルと言う結晶性ナノファイバーを形成している（図 1）。このナノファイバーは鋼鉄よりも軽くて強いという優れた物性を有しており、植物の構造を支持する補強材としての役割を担っている。

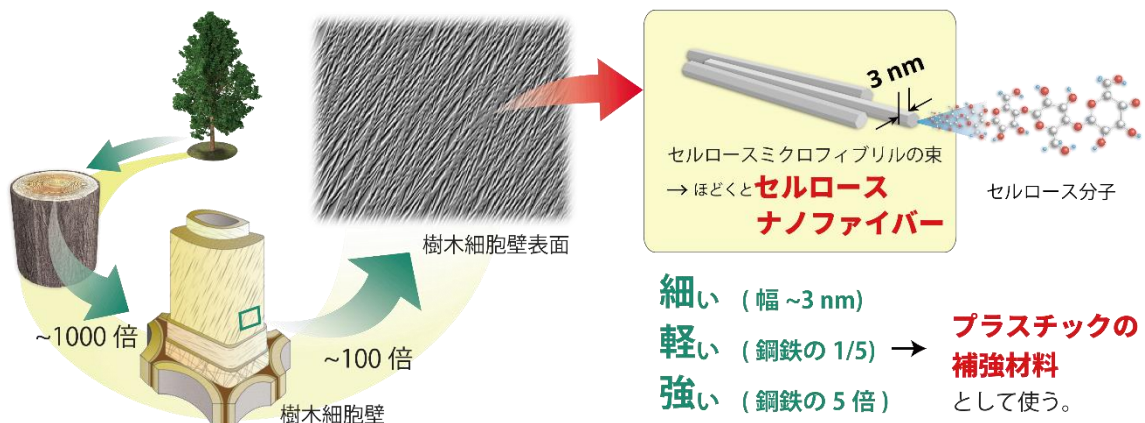


図 1 樹木の階層構造とセルロースナノファイバー

本研究では、これを精製することで得られるセルロースナノファイバー（CNF）をプラスチック中で補強繊維として用い、その補強能力を最大限に発揮するための複合材料設計を行った。まず、①CNF 表面を選択的に化学修飾する手法を確立し、CNF/プラスチック複合材料中で CNF の分散性を向上させた。本手法を用いることで、②これまで困難であった CNF とプラスチックをナノメートルレベルで均一複合化することに成功した。さらに、表面修飾によって CNF とプラスチックの界面相互作用が向上し、③プラスチック中で CNF の補強能力を最大限に発揮できたことを理論的に示した。

①CNF 表面の選択的化学修飾

表面に高密度（約 1.7 groups/nm^2 ）にカルボキシ基を導入した CNF を用いて表面修飾を行った。この表面のみに存在するカルボキシ基反応の足場とする独自の手法により、これまで困難であった CNF 表面の高密度かつ選択的な修飾に成功した^{1,2)}。さらに、通常、水中や一部の極性有機溶媒中でしか分散しない CNF が、本表面修飾によってアルコールなどの汎用有機溶媒中でも一本ずつ孤立して分散することが明らかになった。

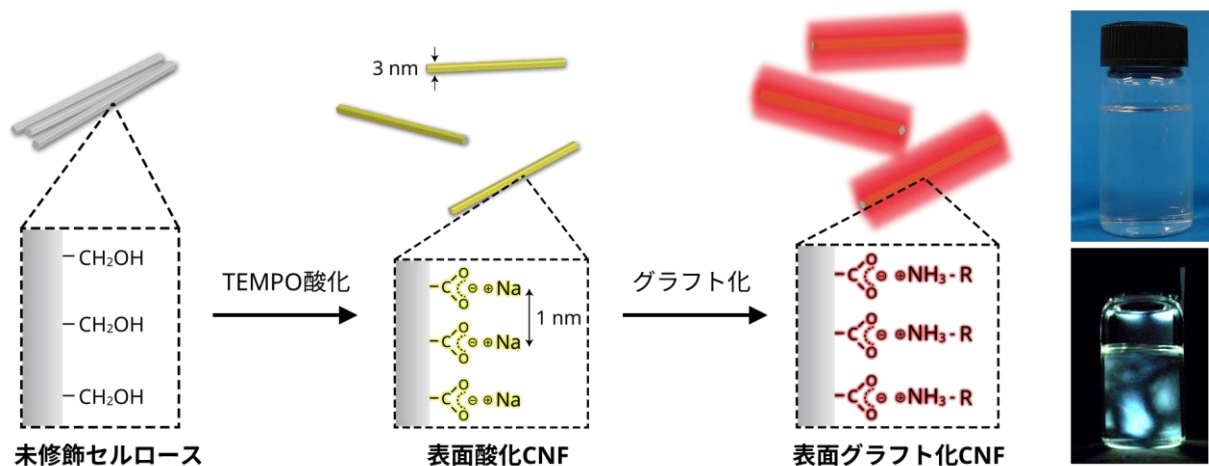


図2 表面グラフト化 CNF の調製スキームと分散液写真。分散液は複屈折性を示す(写真下)。

②CNF とプラスチックの均一複合化

表面修飾による溶媒分散性を活かし、表面修飾 CNF 分散液とポリマー溶液を混合・乾燥することで、CNF と様々なポリマーとの均一複合化が可能になった（図3）。本研究では、汎用高分子であるポリスチレン³⁾やアクリル樹脂⁴⁾だけでなく、生分解性プラスチックであるポリ乳酸^{2,5,6)}やセルロース誘導体⁷⁾、再生セルロース⁸⁾などとの均一複合化にも成功した。さらに、環境調和性の高い CNF/プラスチック複合化技術開発にも着手し、エマルジョン重合という手法を用い^{9,10)}、有機溶媒を使用せずに水中で両者を複合化することにも成功した。

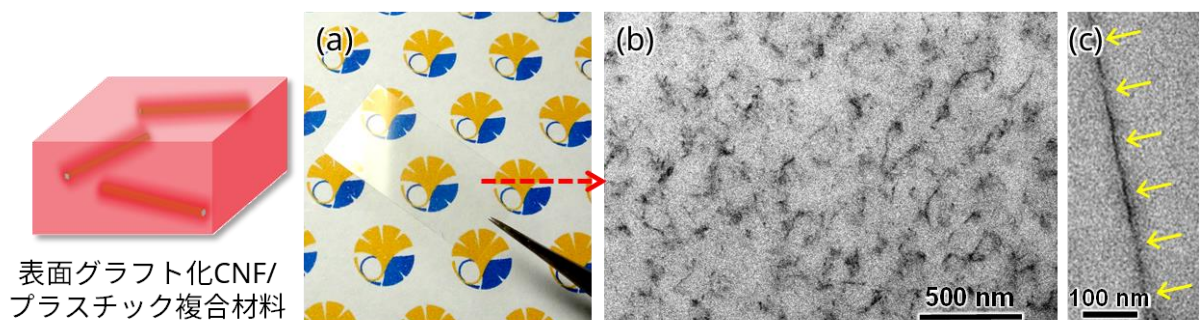


図3 表面グラフト化 CNF/プラスチック複合材料の(a)写真および(b,c)透過型電子顕微鏡写真

③CNF 補強能力の証明

上記手法によって得られた複合材料の力学物性は CNF 添加量に伴って向上し、引張弾性率および貯蔵弾性率の実験値は、複合材料理論式から予測されるモデル値とよく一致して増加した^{2-5,7)}。すなわち、CNF の補強能力をプラスチック中で最大限に発揮できたことが示された(図 3)。これらの物性は、既報の CNF/ポリマー複合材料だけでなく、カーボンナノチューブ/プラスチック複合材料よりも優れたものであった⁵⁾。

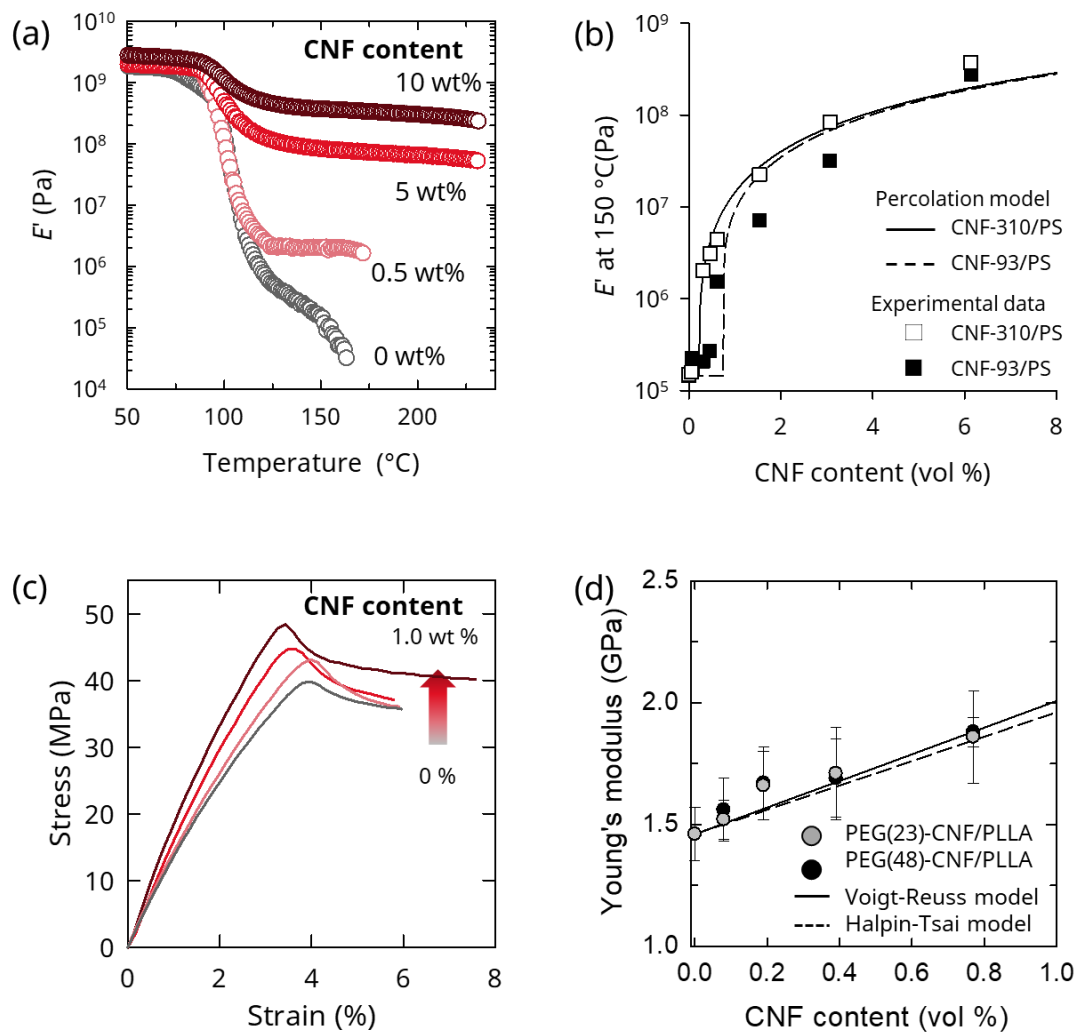


図 3 CNF/プラスチック複合材料の(a)動的粘弾性測定結果およびその(b)貯蔵弾性率³⁾。
表面グラフト化 CNF/プラスチック複合材料の(c)引張試験結果および(d)ヤング率²⁾。

このように、独自の CNF 均一複合化手法を用いた基礎研究により、CNF の補強能力をプラスチック中で理論値どおり最大限に発揮させることに成功した。本研究成果は、今後の木質資源利用拡大に寄与するだけでなく、自動車等の輸送機器部材に活かすことで軽量化・燃費向上による CO₂ 排出削減が可能であり、SDGs 達成への貢献も期待できる。

謝辞

本賞の受賞にあたっては、東京大学大学院農学生命科学研究科より推薦を頂きました。堤伸浩研究科長には深く感謝申し上げます。本研究を行うにあたり東京大学大学院農学研究科の磯貝明先生、齋藤継之先生には多くの御指導と御鞭撻を賜りました。本受賞につながった研究成果の大半は、研究室にて苦楽を共にした学生諸氏との共同研究によるものです。この場を借りて心から御礼申し上げます。また、国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所では木材研究部門の皆様にお世話になりました。特に、戸川英二様、黒田克史様には大変お世話になりました。皆様に深く感謝し、心より御礼申し上げます。

引用文献

- 1) Fujisawa. S., Saito. T. and Isogai. A.: Cellulose 19:459–466 (2012).
- 2) Fujisawa. S., Saito. T., Kimura. S., Iwata. T. and Isogai. A.: Biomacromolecules 14:1541–1546 (2013).
- 3) Fujisawa. S., Ikeuchi. T., Takeuchi. M., Saito. T. and Isogai. A.: Biomacromolecules 13:2188–2194 (2012).
- 4) Fujisawa. S., Togawa. E. and Kimura. S.: Materials Today Communications 16:105–110 (2018).
- 5) Fujisawa. S., Saito. T., Kimura. S., Iwata. T. and Isogai. A.: Composites Science and Technology 90:96–101 (2014).
- 6) Fujisawa. S., Zhang. J., Saito. T., Iwata. T. and Isogai. A.: Polymer 55:2937–2942 (2014).
- 7) Soeta. H., Fujisawa. S., Saito. T., Berglund. L. and Isogai. A.: ACS Applied Materials and Interfaces 7:11041–11046 (2015).
- 8) Fujisawa. S., Togawa. E. and Hayashi. N.: Journal of Wood Science 62:174–180 (2016).
- 9) Fujisawa. S., Togawa. E. and Kuroda. K.: Biomacromolecules 18:266–271 (2017).
- 10) Fujisawa. S., Togawa. E., Kuroda. K., Saito. T. and Isogai. A.: Nanoscale 11:15004–15009 (2019).