

研究成果報告書

公益財団法人 江間忠・木材振興財団

理事長 江間 洋介 様

所属： 国立大学法人九州大学

大学院農学研究院 環境農学部門サステナブル資源科学講座

氏名： 横田 慎吾

研究課題： 環境調和型プロセスによる木質由来ナノファイバーの界面特性制御法の開発

【緒言】

脱炭素社会の構築のアプローチの一つとして、生物由来素材の利活用の促進が挙げられる。特に、豊富な賦存量を誇り、再生可能な木質材料は、マクロレベルからナノレベルまでカスケード的に有効利用可能なバイオマス資源として再注目されている。そのなかで、最近、木質由来のナノ素材としてセルロースナノファイバー（CNF）の研究開発が国内外で盛んに行われている。特に、優れた物理特性や高い比表面積を活かした複合樹脂の補強剤や乳化安定剤などへの活用が図られている。ただし、一般に CNF は親水性が高いため、疎水性物質と複合する場合には、CNF 表面を化学的に疎水化する工夫が施される。しかし、一般の誘導体化や界面活性剤の吸着を介した化学改質を行った場合、導入された官能基や吸着分子の脱離によって熱変性や毒性が生じるなどの新たな課題を生んでいる。

本研究では、セルロース結晶繊維のポテンシャルを最大限生かし、化学的な変性をほどこすことなく、CNF の表面自由エネルギーを制御することによる機能化を目的とした。セルロース分子鎖は特異なコンフォメーションをとるため、親水性サイトと疎水性サイトを有する。この両親媒性分子鎖が規則的に配列することにより結晶繊維が形成され、ほとんどの疎水性サイトは結晶繊維内部に隠れている。そのため、CNF 表面に露出する疎水性の面の割合を変えることにより、その表面物性を制御することが可能になると考えた（図 1）。そこで、本研究課題では、他方と比較してより疎水性面が露出した水中カウンターコリジョン（ACC）法により製造される CNF（ACC-CNF）を対象に、結晶を膨潤させ再配列させる軽微な処理を施すことによって、疎水性の高い CNF の調製が可能かを検討することとした。

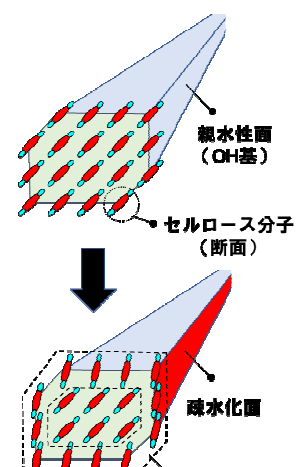


図 1. 本研究での CNF 表面の改質
(イメージ)

【アルカリ膨潤-脱膨潤による CNF 表面改質の試み】

ACC-CNF 分散水の調製 木質由来の微結晶セルロース（フナセル/フナコシ（株））の懸濁水（0.3 wt%）を ACC 処理に供した。ACC 処理条件は、衝突圧 200 MPa、処理回数 60 Pass とした。得られた ACC-CNF 分散水を遠心分離（370 G、10 min）に供し、マイクロサイズの残渣を取り除き、上澄みを試料とした。

ACC-CNF のアルカリ膨潤-脱膨潤 混合後に最終濃度が 3~11 wt%となるように濃度調整した NaOH 水溶液 10 g を 60℃にて 30 分加熱したのち、0.2 wt% ACC-CNF 分散水 20 g と混合した。この混合分散液を 60℃にて 1 時間窒素雰囲気下で攪拌した。アルカリ処理の後、脱イオン水で pH が中性になるまで、またはメタノールで Na の炎色反応が見られなくなるまで、遠心分離-再分散を繰り返すことによって溶媒置換を行った。

カルボキシメチル (CM) 化反応 アルカリ活性化試料を脱イオン水で遠心分離によって溶媒置換したのち、モノクロロ酢酸(最終濃度 20 wt%、pH 12)を添加して、45℃で 4 時間反応に供した。その反応液を pH 7 になるまで遠心分離により脱イオン水で洗浄し、生成物を得た。その精製物をフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)および電導度滴定に供した。

広角 X 線回折 (WAXD) 測定 アルカリ膨潤-脱膨潤を行ったサンプルを凍結乾燥し、WAXD 測定に供した。測定に CuK α 線 ($\lambda=0.1542$ nm) を用い、管電流、管電圧をそれぞれ 30 mA、40kV とし、回折角度を 5~40°、スキャンスピードは 0.5°/min、スキャンステップは 0.05°として測定を行った。

Pickering エマルション形成能測定・顕微鏡観察

アルカリ膨潤脱膨潤を行った ACC-CNF を添加した 0.1 wt%分散水 10 mL とシクロヘキササン 10 mL を混合しホモジナイザー処理(回転数: 2000~10000 rpm, 2 分間)を施した。静置時間は 1 時間とした。また、得られた Pickering エマルションを光学顕微鏡観察に供した。

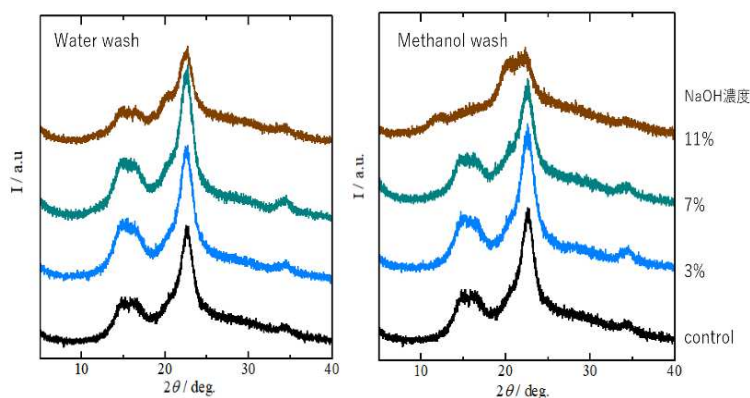


図 2 各種濃度でのアルカリ膨潤-脱膨潤、乾燥された ACC-CNF の WAXD プロファイル

【結果及び考察】

フナセル (木質) 由来の ACC-CNF について、アルカリ膨潤-脱膨潤の後、凍結乾燥した試料の WAXD パターン (図 2) から、3 wt%のアルカリ処理では、脱膨潤時の分散媒にかかわらず、セルロースI型と同様の回折パターンが見られた。5-7%程度の NaOH 水溶液で処理したところ、セルロースII型に由来するピークがわずかに検出された。一方で、11 wt%のアルカリ処理の後、メタノール洗浄された試料では、セルロースII型の回折パターンが認められた。これらの結果より、5-10%程度の NaOH 水溶液を用いた軽微なアルカリ膨潤-脱膨潤処理によって、CNF 表面の分子配列構造に変化を生じさせていることが推察された。高結晶性であるバクテリアセルロース由来の CNF を用いて同様の結晶を行ったところ、WAXD パターンにおける変化は認められなかった。

アルカリ膨潤-脱膨潤処理ののち、CNF の CM 化処理を施した。反応後の IR スペクトルから、アルカリ未処理の CNF では CM 化前後で変化がほとんどなかった一方で、比較的軽微な 5 wt%のでアルカリ前処理を施した試料では、C=O 基(カルボキシレート)由来の吸収バンド(1603 cm⁻¹ 付近)が検出され、CM 基の導入が示唆された。このことは、アルカリ処理によって CNF 表面が活性化され、CM 基の導

入効率が顕著に向上したことを示しており、CNF 表面の分子配列構造が変化していることを支持するものと推察される。

ACC-CNF はピッカリングエマルション形成を促すことが既に明らかとなっているが、3 wt% NaOH 処理－脱膨潤処理を施すことにより、得られるエマルション層の体積比率が増加し、より高い乳化安定性が示された（図 3）。得られたエマルションはいずれの場合も O/W 型であった。しかし、7 wt%以上の NaOH で処理した場合、エマルションの安定性は顕著に低いものであった。このことは、7 wt%以上の濃度でアルカリ膨潤を行った場合 ACC-CNF 同士の凝集が生じ、結果的にその比表面積が低下したことが要因であると推定している。

WAXD では 3 wt%処理と 7 wt%処理とで有意な差異がなかったがエマルション形成能では差が生じたことから、ACC-CNF の表層が WAXD で検知できないほどの薄さで改質されたことが示唆される。すなわち、OH 基の誘導体化を経ずとも、ACC-CNF の表面をさらに疎水化できる可能性が示された。脱膨潤時の分散媒の影響については、さらなる検討が必要である。

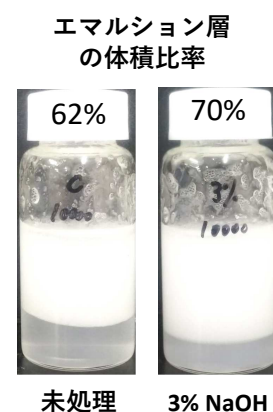


図 3 アルカリ膨潤-脱膨潤された ACC-CNF の乳化特性