

第9節 セルロースナノロッド/樹脂の接着向上のための シランカップリング剤の効果と使用法

九州大学 近藤 哲男 横田 慎吾

はじめに

自然界においては、ナノサイズの物質を緻密に組み上げることにより、生物の営みに必要な物性を有する有機構造体が構築されている。また、生物は、有機物から成る「足場」上に無機物を堆積させることにより、有機/無機複合体を低エネルギー消費で構築する。この機構はバイオミネラリゼーションと呼ばれ、貝殻や骨の形成が典型的な例であるが、いずれも低エネルギー型の材料形成プロセスである。このプロセスでは、パターンを有する足場やイオン供給源として働く有機物の機能により、堆積する無機物の形態が制御される。このように、自然界において、有機/有機ばかりでなく、有機/無機のコンポジットによる精密な三次元構造形成が行われている。

ナノサイズの物質(ビルディングブロック)として、ナノファイバーが挙げられる。特に、生物生産に由来するセルロースナノファイバーが最近注目を集めている。植物細胞壁には、ミクロフィブリルと呼ばれる幅約3 nmのセルロースナノファイバーが集合体となり、配向しながら堆積しており、植物の幹や茎に高い強度を与えている。これまでセルロース研究においては、ナノサイズのファイバーとして、微結晶セルロース(セルロースミクロクリスタル)がよく用いられてきた。これは、マイクロサイズのセルロース繊維を硫酸(952 g/L)で30℃あるいは40℃で24時間処理することにより、非結晶部分を加水分解して除いたものであり¹⁾、重合度はほぼ一定で200~250程度である。最近では、セルロースナノロッド(ウイスキー)と呼ぶこともある。1959年に Marchessault らが、13 wt%以上の濃度で、酸処理したセルロースおよびキチン微結晶(ミクロフィブリル)のゲル状物質が複屈折を示し、それがネマティックオーダーの配列に由来するものだと報告した²⁾。そののち、Gray らが上記のセルロースナノロッド分散液から、その蒸発過程においてキラルネマティック構造が形成されることを見出した³⁾。これらは、硫酸処理によりわずかに導入された硫酸基同士の静電反発により、安定に分散されていると考えられている。この研究をもとに、セルロース⁴⁾あるいはグラフト化セルロース⁵⁻⁹⁾ナノウイスキー分散液の自己組織化が展開されている。

しかし、ナノ化法には、化学的処理を伴う材料変換プロセスが多く¹⁰⁻¹⁵⁾、ケミカルフリーのプロセスが望まれている。高圧ホモジナイザーによるミクロフィブリル化ナノファイバーの

調製は、そのひとつの手法として挙げられる^{16,17)}。さらに、著者らにより、相対する高压水流の衝突を用いた水中カウンターコリジョン法(ACC法)によるバイオマスのナノ微細化法が提案されている¹⁸⁻²⁰⁾。ACC法とは、図1に示すように、水懸濁試料を高速で対向衝突させることにより発生するエネルギーを用いて、化学結合に影響を与えず分子間相互作用を開裂させる手法である。さらに、衝突圧や衝突回数を制御することにより、分子間相互作用の選択的開裂または開裂の程度を制御することが可能となる。この手法を生物素材に適応した場合、生物素材中に存在するナノファイバー間の相互作用が開裂しバイオナノファイバーが水中に分散するだけでなく、ACC法の処理条件を制御することにより、同じ生物素材から様々な形態のバイオナノファイバーの創製が期待される(図2)。

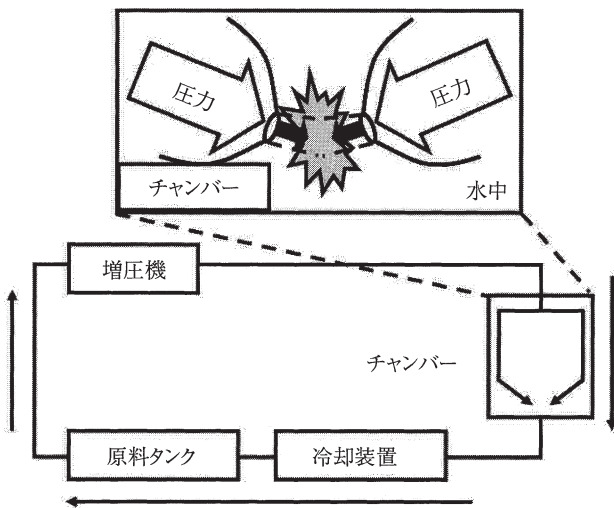


図1 水中カウンターコリジョンシステムの模式図

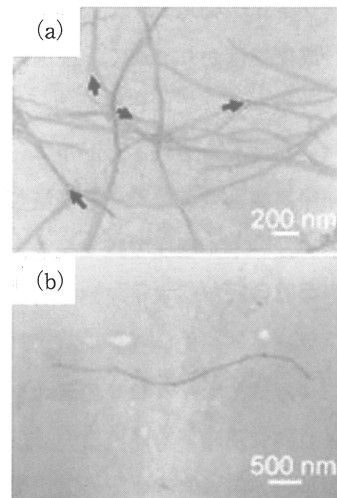


図2 ACC処理後の微生物由来セルロースナノファイバーのTEM像
(a) ACC処理により得られたセルロースナノファイバーのTEM像(矢印は、フィブリル化している部分)、(b) ACC処理により得られた単独セルロースナノファイバー

最近、注目されている上記のセルロースナノロッド、あるいは軸比(アスペクト比)の高いセルロースナノファイバーを用いる展開は、有機/有機、ならびにバイオミネラリゼーションに代表される有機/無機コンポジット材料としての用途である²¹⁾。しかし、マイクロサイズのセルロース材料に比べて、ナノファイバーは比表面積が大きく相手物質との接触面積が増大することから、高い相互作用が期待できる反面、サイズをナノスケールまで小さくするこ

とにより、自己凝集能も高くなるために分散性の著しい低下も生じる²²⁾。そこで、重要となるのは、分散剤、マトリックス、そしてカップリング剤の添加効果の利用である。

そこで本稿では、まず種々の方法で調製されたセルロースナノファイバーやナノロッドに対し、樹脂との複合化の際に効果を発揮するカップリング剤のうち、最近検討され始めている無機材料と有機材料の仲立ちをする異種材料間接着用のシランカップリング剤の効果について紹介する。

1. セルロースナノファイバーとナノロッド

一般にナノファイバーと呼ばれる場合、直径が1~100 nm、長さが直径の100倍以上(アスペクト比:軸比100以上)のファイバー状物質と定義される。この意味において、天然繊維や合成繊維ばかりでなく、低分子化合物の形成する超分子ナノファイバー、無機ナノファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、微生物の産生するセルロースナノファイバーなども含まれる。セルロースにおいては、上述のようにバイオマスから得られるマイクロサイズ幅のファイバーを硫酸加水分解処理したものをナノロッドと呼び、幅が数十ナノから4ナノメートル程度で繊維長が2~3マイクロメートルのナノサイズのファイバーを指す。一方、セルロースナノファイバーは、それ以外の処理により得られる軸比(アスペクト比)の高いナノファイバーをいう。

一般に、マイクロサイズのファイバーに対しナノファイバーは、表面エネルギーが高く、大きな比表面積をもち、集合・堆積すると小さな隙間(空孔)をもつことから、気体、液体、固体、微生物が吸着しやすくなる。すなわち、ナノサイズ効果として、超比表面積効果、超分子配列効果が生じるようになる。この利点に加えて、特にセルロースナノファイバーやナノロッドは、鋼鉄並みのアラミド繊維に匹敵する高弾性率(≈ 150 GPa)を有し²³⁾、石英ガラスに匹敵する良好な寸法安定性を示し、さらに繊維軸方向に高熱伝導性(異方性)を示す²⁴⁾。また、結晶性セルロースファイバーと汎用樹脂の屈折率が近く(1.5~1.6)、可視光の10分の一以下の大きさのセルロースナノファイバーが入射光を散乱しないため、セルロースナノファイバー/汎用高分子コンポジットは透明性を示す¹⁷⁾。

このようなセルロースナノファイバーとナノロッドの優れた特性を利用した産業展開を推進するため、世界に先駆けて2010年にカナダ・モントリオールで合弁ベンチャーとして“cellForce”という会社が設立された。彼らは、セルロースナノロッドを「NanoCrystalline Cellulose(NCC)」と称している。さらに、この潮流は最近、日本はもとより、ヨーロッパ、特に北欧各国にバイオマス資源の機能材料化として、セルロースナノファイバーの優れた吸着特

性を利用したナノ複合化によるコンポジット材料としての展開が広がっている。

2. 異種材料間接着用のシランカップリング剤

ポリマー系ナノコンポジットにおいて、その特性向上のためにフィラーとして鱗状の層状ケイ酸塩(クレイ)を用いた複合化の研究がこれまで最も盛んであった。最近、溶解を経ないセルロース利用の手法として、セルロースナノファイバーを用いたナノコンポジットに強い関心が注がれている。前記のように、セルロースナノファイバーならびにナノロッドは、強い吸着特性を有しており、コンポジット材料中の相手物質(分子、ファイバー、粒子)との界面相互作用の制御が高性能化のキーとなる。この際に、ナノスケールでのサイズ効果ならびにナノファイバーの分散状態が大きく影響することはいうまでもない。

そこで、前記の異種材料間の界面相互作用制御、およびナノファイバーの分散状態の制御の役割をもたせる添加剤についても今後重要となってくる。その一つとして、シランカップリング剤が挙げられる。有機ケイ素化合物であるシランカップリング剤の化学構造は、一般に図3のように示される。すなわち、一つの分子内に有機物と反応や相互作用が期待できる反応性官能基「Y」と加水分解性基「OR」の両者を併せ持つ。この特徴的な化学特性を生かして、「Y」を介在する有機材料との相互作用や反応、および「OR」を加水分解、反応させることによる無機物質表面との化学結合により(詳細は他の章参照のこと)、特性も素材成分も違う両者を強固に結びつけることを可能にする。

前記のポリマー系ナノコンポジットにおける無機フィラーは、樹脂添加剤として非常に重要な位置を占めているが、表面が親水基で覆われているため樹脂と相互作用しにくく、シランカップリング剤を用いて相溶性、分散性を改善させることができる。さらに、これにより樹脂の強度向上や融点粘度が下がり、成形性の向上にも寄与する場合がある。そこで、以下に、セルロースナノロッド/樹脂の接着向上のためのシランカップリング剤の効果に関する研究例を挙げ、解説する。

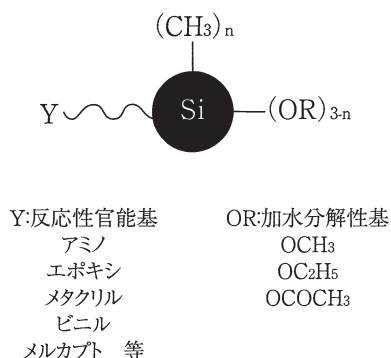


図3 シランカップリング剤の化学構造

3. セルロースナノロッド/樹脂の接着向上のためのシランカップリング剤の添加効果例

セルロースナノファイバーやナノロッドへのシランカップリング剤の添加による機能材料創製への研究は、まだ始まったばかりで今後の展開が期待される。

Andresenらは²⁵⁾、針葉樹サルファイトパルプの高圧ホモジナイズ処理によって調製されたマイクロファイブリル化セルロース(MFC)から薄く、均一で透明な、しかも高い引張強度のフィルムを調製し、シランカップリング剤を用いた表面化学修飾により疎水化させた。さらに、このフィルムの高い比表面積、小さいポアサイズに着目して、そこに対し、抗菌性を示す四級アミン化合物のシランカップリング剤を用いて表面化学修飾することにより、抗菌性の発現を狙った²⁶⁾。

また、ろ紙を基材とし、シランカップリング剤をコーティングすることによって、超撥水(接触角: 150°以上)、セルフクリーニング特性を発現させた研究例もある²⁷⁾。セルロースファイバーをチタニア薄膜でプレコートし、シランカップリング剤で化学修飾を行った。プレコート層の厚さは分子レベルで厳密に制御することができる一方、シランカップリング剤による単分子膜でセルロースファイバー表面を直接覆うことは困難であった。得られた材料のフレキシビリティや力学強度についても、出発物質の値を維持していた。表面修飾後の化学的安定性について、pH 1.0や13.0の強酸強アルカリ水溶液に浸漬させた場合、シランコート層が溶解してしまうが、その中間のpH領域については極めて安定であった。

セルロースナノファイバーを分泌する細菌として以前から酢酸菌が知られている。この菌により分泌されたナノファイバーは、直ちにファイバー同士で架橋してベリクルと呼ばれるゲル状膜を形成する。図2は、このベリクルをACC法で単繊維としたものである。しかし、これまでは、ナノファイバーが架橋したベリクルのまま機能材料化する方向が検討されてきた^{16,17)}。表面改質、撥水・撥油性を付与する目的で、この酢酸菌ナノファイバー上にてシランカップリング剤による表面修飾を試みた例として、 Fe_3O_4 ナノ粒子を合成後、フッ化アルキルシラン(FAS)による修飾を施すことによって、フレキシブルで両疎媒性の磁性膜材料とする検討がなされている²⁸⁾。この際、 Fe_3O_4 はBC上に均一に担持されており、FAS修飾によって、表面ぬれ特性が両親媒性から両疎媒性へと変わった。すなわち、水の接触角(WCA)が130°、油の接触角(OCA)が112°という両疎媒性を示した。また、得られた試料は超常時性を示し、種々の磁性材料としての応用が期待される。

セルロースナノファイバーやナノロッドをフィラーとしたナノコンポジットの研究開発における問題点は、①工業レベルへのスケールアップ、②ウイスキー濃度が低い場合、成形加工に

時間を要する、③均一に分散させることが困難であることである。その問題点を解消するためのシランカップリング剤添加の検討例としては、主として相溶性向上剤としての機能を期待している。重合性シランカップリング剤としてMethacryloxypropyl triethoxysilane(MPS)をセルロースナノロッドとポリマー粒子との相互作用を同時に促すために添加し、同一系内でマイクロエマルジョン重合を用いたone-stepの手法でのpoly(styrene-co-2-ethyl hexylacrylate)合成と、同時にその合成された高分子とナタネヤシ由来のセルロースナノロッドとの分散が達成された²⁹⁾。このとき、セルロースナノロッドの添加によってエマルジョンはより安定になったことから、ナノロッドが界面活性剤として機能したものと考えられた。一方、MPS(1%)の添加によってナノロッドとポリマー間の親和性が高められ、ナノコンポジットのゴム状態における弾性率が高くなり、補強効果が認められた。しかし、MPS濃度を3%以上にすると、セルロースナノロッド同士の相互作用が阻害され負の効果を生じるため、MPS添加濃度に依存して相溶性が変化するとされる。

また、最近バイオ由来の高分子材料として注目されているポリ乳酸(PLA)は、生分解性を有するもののプラスチック材料として用いるには、熱安定性が低く、結晶化度が低いなどの問題点がある。そのためにナノサイズの補強剤の添加が試みられており、セルロースナノロッドの添加が有望視されている^{22,30)}。これまでセルロースナノロッド(CNW)のマトリクスへの分散性を担保するために、CNWの表面化学修飾がいくつか報告されてきたが、いずれも煩雑で環境負荷が高い手法であった^{29,31)}。最近、疎水性のPLAと親水性のCNWとの親和性を高める目的で、CNWはpH 5.4に調整した水分散系において種々のシランカップリング剤により修飾されたという報告がある³⁰⁾。これにより、表面改質したCNWのナノ構造を変えることなくPLAへの複合化が可能になり、このナノフィラー効果によって熱/機械特性は向上したとされる。

おわりに

セルロースナノロッドやセルロースナノファイバーは、ナノサイズ効果により期待される機能に加えて、もともと結晶性セルロースファイバーが鋼鉄並みの高弾性率を有し、石英ガラスに匹敵する良好な寸法安定性を示すとともに、汎用樹脂と屈折率が近いことから、セルロースナノファイバー/汎用高分子コンポジットは透明性を示すようになる。そのため、セルロースナノファイバーならびにそのコンポジット材料は、持続型社会構築のためのキーマテリアルとして注目を集めている。

しかし、セルロースナノロッドやナノファイバーは、主として水系で調製されるため、マト

リクス中に均一に分散させることが困難であるという使用上の難点がある。それを克服するためにいろいろな検討がなされているものの、なかなか有効な手法が見つかっていないのが現状である。最近、その一つとして検討され始めているのが、水系で使用が可能なシランカップリング剤である。シランカップリング剤が水酸基の豊富なセルロースナノロッドやナノファイバー表面を容易に化学修飾し、同時にマトリクスとの相溶性を向上させるという相乗効果が期待されるためである。この検討方向は、水系での材料設計と工業レベルへのスケールアップも可能なものと考えられるため、今後の研究発展に広範なセルロースナノコンポジットの実用化への大きな期待が寄せられる。

参 考 文 献

- 1) Mukherjee, S. M., Woods, H. J., *Biochim. Biophys. Acta*, **10**, 1953, pp.499-501.
- 2) Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Walter, N. M., *Nature*, **184**, 1959, pp.632-633.
- 3) Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H., Gray, D. G., *Int. J. Biol. Macromol.*, **14**, 1992, pp.170-172.
- 4) Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **142**, 1998, pp.75-82.
- 5) Araki, J., Wada, M., Kuga, S., *Langmuir*, **17**, 2001, pp.21-27.
- 6) Heux, L., Chauve, G., Bonini, C., *Langmuir*, **16**, 2000, pp.8210-8212.
- 7) Gousse, C., Chanzy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L., Fleury, E., *Polymer*, **43**, 2002, pp.2645-2651.
- 8) Zhou, Q., Greffe, L., Baumann, M. J., Malmström, E., Teeri, T. T., Brumer, H., *Macromolecules*, **38**, 2005, pp.3547-3549.
- 9) Lönnberg, H., Zhou, Q., Brumer, H., Teeri, T. T., Malmström, E., Hult, A., *Biomacromolecules*, **7**, 2006, pp.2178-2185.
- 10) 例えば、磯貝 明, *Cellulose Commun.*, **5**, 1998, pp.136-140.
- 11) Saito, T., Isogai, A., *Biomacromolecules*, **5**, 2004, pp.1983-1989.
- 12) Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. -L., Vignon, M., Isogai, A., *Biomacromolecules*, **7**, 2006, pp.1687-1691.
- 13) 斉藤継之, 磯貝 明, *Cellulose Commun.*, **14**, 2007, pp.62-66.
- 14) Hayashi, N., Kondo, T., Ishihara, M., *Carbohydr. Polym.*, **61**, 2005, pp.191-197.
- 15) 遠藤貴士, 「メカノケミカルと水熱処理」, 産業技術総合研究所編『きちんとわかる木質バイオマス』, 白日社, 2009, p.121.
- 16) Yano, H., Nakahara, S., *J. Mater. Sci.*, **39**, 2004, pp.1635-1638.
- 17) Nakagaito, A. N., Yano, H., *Appl. Phys.*, **A80**, 2005, pp.155-159.
- 18) Kondo, T., Morita, M., Hayakawa, K., Onda, Y., US Patent No.7, 357, 339, 2005.
- 19) 近藤哲男, *Cellulose Commun.*, **12**, 2005, pp.189-192.
- 20) Kose, R., Mitani, I., Kasai, W., Kondo, T., *Biomacromolecules*, **12**, 2011, pp.716-720.
- 21) 例えば, Oksman, K., Sain, M., *Cellulose Nanocomposites, Processing, Characterization and Properties*;

- ACS Symposium Series; 938, and articles therein, 2006.
- 22) Kose, R., Kondo, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/APP.38308 (in press).
 - 23) 岩本伸一郎, 磯貝明, 岩田忠久, *Cellulose Commun.*, **17**, 2010, pp.111-115.
 - 24) 川端季雄, 纖維機械論文集, **39**, 1986, T184.
 - 25) Andresen, M., Johansson, L-S., Tnnem, B. S., Stenius, P., *Cellulose*, **13**, 2006, p.665.
 - 26) Andresen, M., Stenstad, P., Moretro, T., Langsrud, S., Syverud, K., Johansson, L-S., Stenius, P., *Biomacromolecules*, **8**, 2007, pp.2149-2155.
 - 27) Li, S., Wei, Y., Huang, J., *Chem. Lett.*, **39**, 2010, pp.20-21.
 - 28) Zhang, W., Chen, S., Hu, W., Zhou, B., Yang, Z., Yin, N., Wang, H., *Carbohydr. Polym.*, **86**, 2011, pp.1760-1767.
 - 29) Mabrouk, A. B., Kaddami, H., Magnin, A., Belgacem, M. N., Dufresne, A., Boufi, S., *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2011, pp.62-70.
 - 30) Raquez, J. -M., Murena, Y., Goffin, A.-L., Habibi, Y., Ruelle, B., DeBuyl, F., Dubois, P., *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 2012, pp.544-549.
 - 31) Pei, A., Zhou, Q., Beglund, L. A., *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 2010, pp.815-822.