

セルロースナノファイバーの化学修飾に関する研究

兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部 平瀬 龍二 (e-mail: radish@hyogo-kg.jp)

緒言

我々は、セルロースナノファイバー (CNF) を補強剤とした機能性ゴム材料の開発を目標に研究を行っており、その中でCNFの化学修飾に取り組んでいる。CNFの化学修飾は有機溶媒中でのエステル化反応が良く行われているが、

①反応に大量の有機溶媒を必要とする

②反応後の洗浄が困難である

③反応によりナノファイバー構造を損なう (溶解する) 可能性がある

などの問題がある。本研究では、水媒体中においてパルプの状態での化学修飾を行い、その後解繊して化学修飾CNFを得る方法により、これらの問題を解決しようとした。カルボキシ基 (-COOH) は水中での反応が可能であるため、TEMPO酸化パルプを原料に用いて1級アミンとの反応を行った。反応として、縮合剤によりアミド結合を形成する方法およびカルボキシ基とアミンとのイオン複合体を形成する方法を実施し、反応方法および条件とナノファイバー収率の関連を調べた。

実験

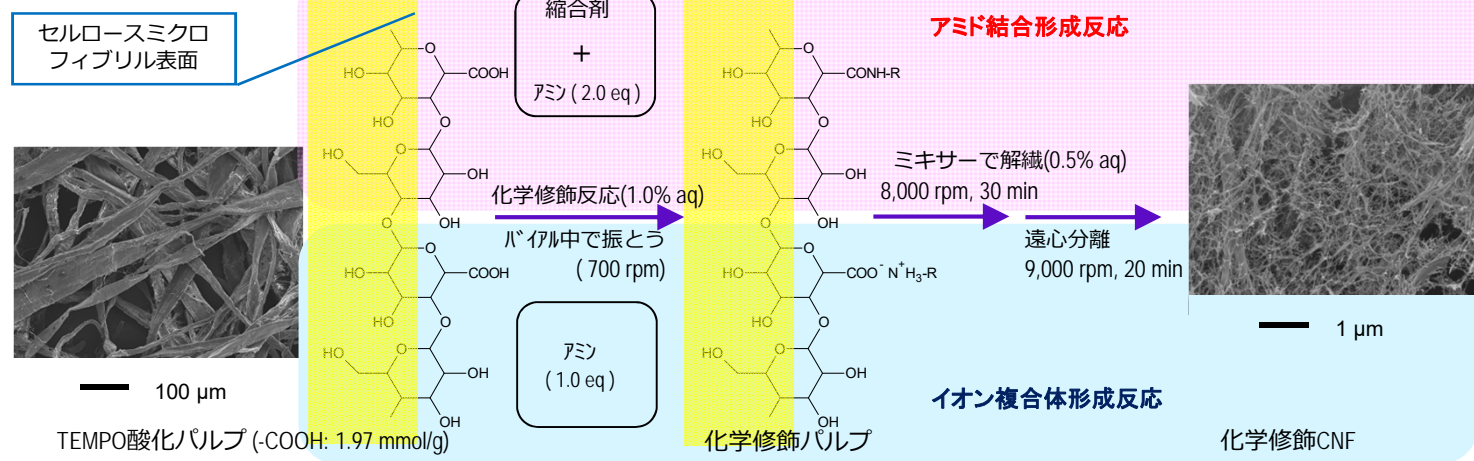
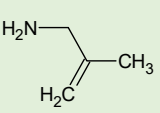


Figure 1. 化学修飾CNFの作製方法

結果

Table 1. 化学修飾パルプおよびCNFの作製方法と特性

Entry	アミン	反応 (縮合剤)	反応条件		元素分析		ナノファイバー収率 (%)
			温度 (°C)	時間 (h)	N (%)	転換率	
1		アミド形成 (DMT-MM ^a)	r.t.	46	1.1	0.42	—
2		アミド形成 (EDC/NHS ^b)	r.t.	46	2.2	0.86	7
3		イオン複合体形成	r.t.	46	—	—	31
4		イオン複合体形成	70	46	—	—	54

^a DMT-MM: 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride

^b EDC: N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride, NHS: N-hydroxysuccinimide

Table 2. アミンの種類と作製条件がナノファイバー収率に与える影響

Entry	アミン	反応条件		ミキサー 解繊	ナノファイバー収率 (%)
		温度 (°C)	時間 (h)		
5	None	70	40	—	22
6	None	—	0	○	6
7	n-Butylamine	70	40	—	43
8	n-Butylamine	—	0	○	25
9	tert-Butylamine	70	40	—	43
10	tert-Butylamine	—	0	○	34
11	n-Octylamine	70	40	—	15
12	n-Octylamine	—	0	○	14
13	tert-Octylamine	70	40	—	45
14	tert-Octylamine	—	0	○	35
15	n-Dodecylamine	70	40	—	6

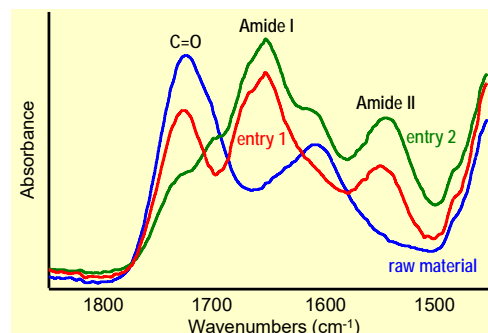


Figure 2. 原料(raw material)およびアミド形成品のFTIRスペクトル

結論

本研究では、先述の諸問題を解決できるアミンを用いた化学修飾CNFの作製手法を開発した。本手法は次の特徴を有している。

- TEMPO酸化パルプのアミド化にはEDC/NHS系が適している。
- アミンとのイオン複合体形成によるTEMPO酸化パルプの化学修飾のほうがナノファイバー化に適している。
- 反応温度の上昇はパルプのナノファイバー化を促進する。
- 化学修飾反応時の攪拌のみによってもパルプはナノファイバー化される。
- 分岐のあるアミンはパルプのナノファイバー化に有利である。

謝辞

- 本研究で用いたTEMPO酸化パルプは、日本製紙株式会社から提供を受けた。
- 本研究で実施したSEM観察は、経済産業省近畿経済産業局が主催する部素材産業-CNF研究会 CNFに係る公設試研究者向けの勉強会にて習得した手法を用いた。