

●アロンフィブロ®から得られる酸化 CNF の化学修飾と
光硬化性モノマーとの複合化

Chemical Modification of Oxidized-CNF from “AronFibro®”
and
Composite Materials of UV-Curable Monomer and the Modified CNF

齋藤 涼 藤木 隆祐
Ryo Saito, Ryusuke Fujiki

Key Words: Cellulose nanofiber, Nano cellulose, Biomaterial, UV-curable material, Hard Coating, Foldable Device

1 はじめに

温室効果ガス削減のため、石油を原料とした材料の代替として、植物を原料とした高機能材料への期待が高まっている。Cellulose Nano Fiber(以下 CNF)は主に木材から得られるナノ繊維であり、高い強度や透明性などの特長から環境負荷の小さい高機能材料として期待されている¹⁾。

CNF を製造する方法としては、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)ラジカルによるセルロース原料の酸化が一般的であるが、当社では CNF を低コストで生産する独自の方法を開発した²⁾³⁾。本プロセスでは高濃度次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いてセルロースを酸化し、一部の水酸基をカルボキシ基に変換している。この得られた酸化セルロースを CNF 前駆体としてアロンフィブロ®という名称で上市している。このアロンフィブロ®から得られる CNF は、従来の CNF としての特徴に加え、短繊維化することで粘度上昇が抑えられ高濃度化でき、また他の材料と混合しやすいという性質を持つ。これによって CNF が材料中で凝集せずに分散し、伸びを損わずに水系高分子材料を補強する

ことができる(図1)。一方で、プラスチックなどの疎水性材料に CNF を複合化する場合、親水性の CNF はそのままでは樹脂中で凝集してしまうことが分かっている⁴⁾。そのため CNF の疎水化がこれまで様々に検討されてきた^{5),6)}。これらの知見を踏まえ我々は、CNF 表面の水酸基を修飾した疎水化 CNF を、当社光(主に紫外線)硬化性モノマー“アロニックス®”と複合化することを検討した(図2)。

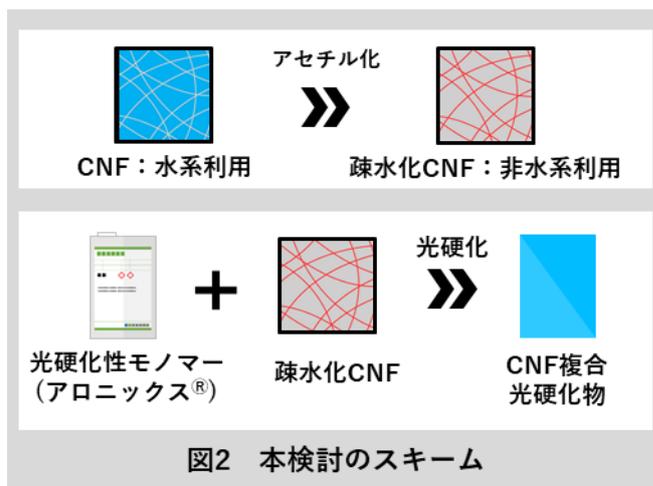


図2 本検討のスキーム

2 CNF の疎水化検討

「はじめに」でも述べたようにアロニックス®のようなモノマーなどの疎水系材料と CNF を複合化するためには、CNF を疎水化する必要がある。CNF は多くの水酸基を含み、通常は水に対して高い親和性を持つ。しかし高分子材やそのモノマーは一般的に疎水性であるため、親水性の CNF をそのまま混合すると、凝集が起きて CNF の複合効果が上手く発現しない。この問題を解決するために、我々は CNF の疎水化変性を検討した。

具体的には CNF を原料とし、無水酢酸を使用した水酸基

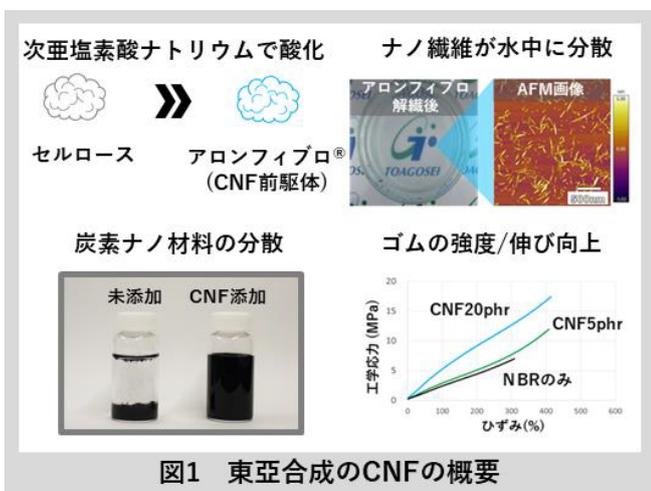
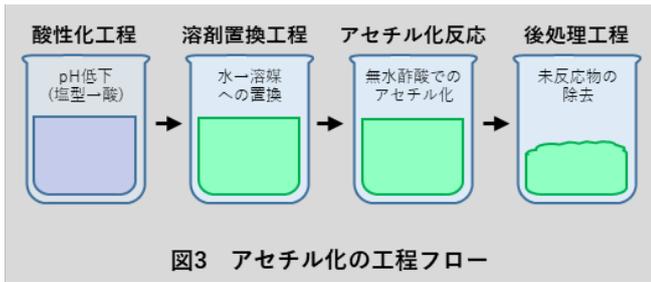


図1 東亜合成のCNFの概要

東亜合成株式会社 川崎フロンティア R&D センター 次世代材料研究所
Next Generation Materials Laboratory Kawasaki Frontience R&D Center, TOAGOSEI CO., LTD.

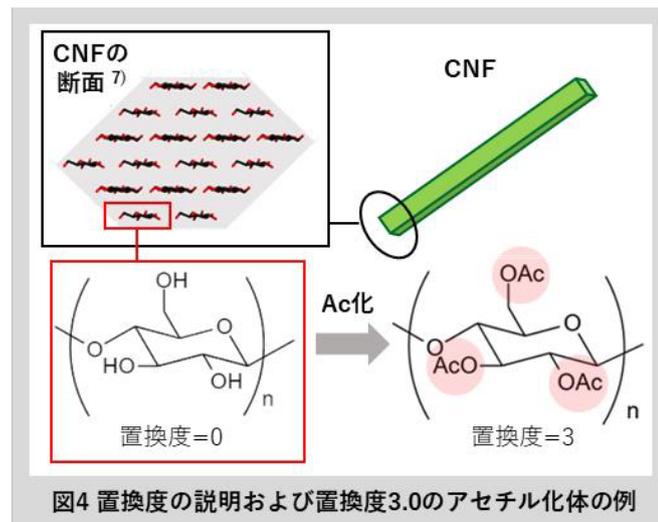


のアセチル化を行なった。反応工程は酸性化処理、溶媒置換、アセチル化反応、後処理工程の4段階に分けられる(図3)。

まず、酸性化処理工程では CNF 水分散液の pH を下げることで CNF 表面に導入されたカルボキシ基を塩型(-COONa)から酸型(-COOH)に変換し、疎水性変性剤や有機溶媒との相容性を高めた。

次に溶媒置換工程では、CNF の媒体である水を有機溶媒で置換した。水分散状態の CNF をそのまま反応に使用すると、反応剤である酸無水物が水と反応して消費されるため有機溶媒による置換は必須である。

アセチル化反応工程では、CNF 表面の水酸基と無水酢酸を酸触媒存在下で反応させた。CNF の反応割合は置換度という指標を用いており、CNF 表面に導入されたアセチル基の数を示す(図4)⁷⁾。CNF のアセチル化が不十分だと疎水性が十分に付与されず、逆に過剰だと結晶構造が崩壊し、溶解を引き起こすため、適切な置換度の設定が重要である。我々は、CNF 表面の水酸基を全てアセチル化することで、置換度は1を示し、十分な疎水性が得られることを確認している。置換度はアセチル化 CNF を水酸化ナトリウムで加水分解し、発生した酢酸ナトリウムを塩酸で滴定することで算出した⁸⁾。



最後に後処理工程にて未反応の無水酢酸、酸触媒を除去し、溶媒含浸状態のアセチル化 CNF を得た。

アセチル化 CNF の分散性を評価するため、可視光透過率と粒子径の測定を行ない、置換度との関係を調べた。まず、添加した酸無水物量に対する置換度を評価したところ(図5)、

置換度は酸無水物の増加と共に上昇し、0.7~2.9のアセチル化体が得られた。次に超音波分散装置を用いて調製したアセトン分散液の可視光透過率と粒子径を測定したところ、置換度の増加に伴い、分散液の可視光透過率が上昇し、凝集が改善されたことが確認された。また、観測された粒子径を置換度 0.76 と 0.98 で比較すると 0.98 のほうが小さくなっていた。これは凝集体が小さくなったことを示しており、可視光透過率と同じく CNF 分散性が向上していると考えられる(表1)。一方で、偏光板を用いたクロスニコルの観察により、置換度 0.98 の変性体では結晶性が維持されているのに対し、置換度 2.93 の変性体では維持されていないことが分かった。通常、CNF は結晶性の繊維状粒子であり、CNF 分散液に外部の力を加えた際に、CNF が特定の方向に配列し光を散乱させることで特徴的な明暗のパターンが観測される。置換度 2.93 の試料ではこのパターンが消失し、結晶性が失われていることが示された。これは、過剰なアセチル化により CNF が溶解したためと考えられる。

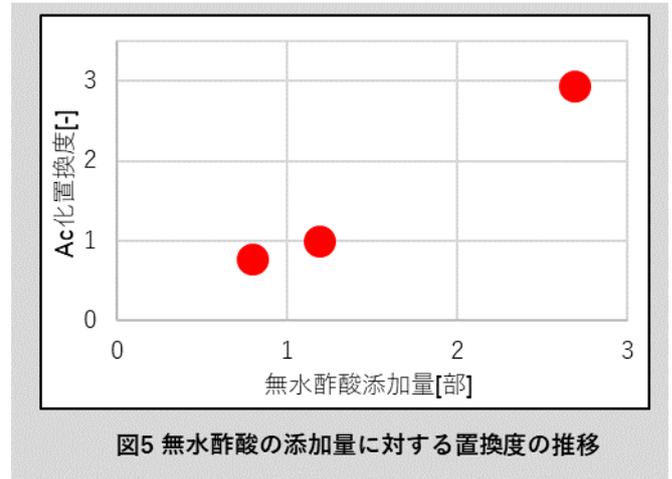


表1 アセトン分散液の光透過率、粒子径の分析結果

置換度	0	0.76	0.98	2.93
光透過率	凝集	29%	81%	90%
粒子径	凝集	365 nm	133 nm	—

以上の結果から、無水酢酸を用いたアセチル化により置換度を調整することで、繊維構造を維持しつつ優れた疎水性を有するアセチル化 CNF を得ることができた(図6)。

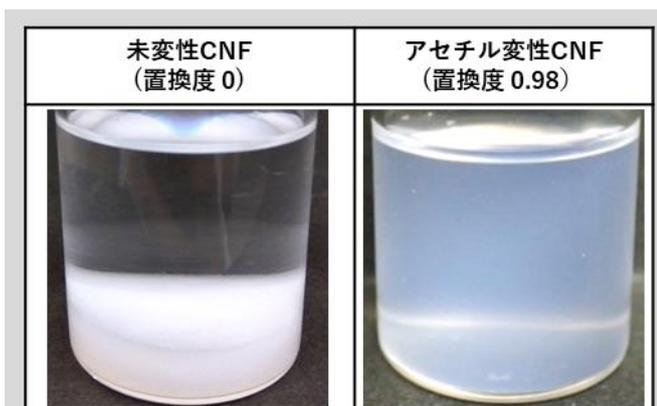


図6 未変性及びアセチル化CNFのアセトン分散性比較

3 光硬化性モノマーと疎水化 CNF の配合

3.1 柔らかい光硬化物と疎水化 CNF との配合

光硬化性モノマー(当社アロニックス®)は、アクリロイル基を反応基に持ち、開始剤とともに UV を照射すると瞬時に硬化する。そのため熱可塑性プラスチックとの複合化とは異なり、光硬化物と疎水化 CNF の複合材料を調製する際は、光硬化性モノマーと疎水化 CNF とを事前に配合したのちに、UV を照射することで上記複合材料を調製する。本節では、まずアロニックス®の中から、比較的ガラス転移温度(T_g)の低い M-113(ノニルフェノール EO 変性アクリレート、 T_g - 30°C)を選択し疎水化 CNF と複合化した結果について述べる。モノマーの選択理由としては、柔軟な硬化物が得られるため、引張試験の SS カーブから補強効果の発現を判別しやすいためである。得られた光硬化物において、水系高分子同様に疎水化 CNF によって力学物性が補強されるのか引張試験を用いて評価した。

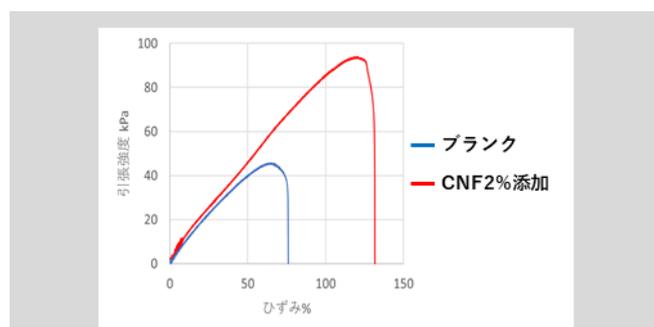


図7 M-113へ疎水化CNFを配合した硬化物のSSカーブ

図7はM-113に疎水化CNFを2%添加した光硬化サンプルの引張試験結果である。破断強度に加え伸びも大きく上昇する結果となった。このような伸びを損なわない母材の補強は、アロンフィブロ®解繊CNFとゴムやPVAとの複合物でも確認されている。このような物性を示したことから、疎水化CNFが光硬化物の中でもナノ分散し、母材からCNFへ

の効果的な応力伝達を行なうことで、母材の破壊を防いでいると考えられる。

3.2 硬い光硬化性モノマーと疎水化 CNF との配合

光硬化性モノマーの中でも一分子中にアクリロイル基を3つ以上持つものを用いることで、架橋密度が高く非常に硬い硬化物を得られる。そうした特徴を生かし、アロニックス®はハードコート材としてディスプレイの保護層などに用いられている。近年フォルダブルデバイスの台頭により、保護層に対して硬さに加え屈曲性が求められている⁹⁾。本節では、複数の反応基を持つ多官能アロニックス®と疎水化 CNF を複合化して塗膜を作成し、硬度と屈曲性がどのように変化するかを評価した結果を述べる。光硬化性モノマーとしては、アロニックス®M-305(ペンタエリスリトールトリアクリレート)とアクリロイルモルフォリンとを配合したモノマーを用いた。また比較対象として Φ 100nmの疎水化シリカ粒子をCNFと同じ重量添加した塗膜を調製した。得られた疎水化 CNF 複合モノマーは有機溶媒で塗工性を調整し、それぞれ100 μ m厚のPETを基材に硬化後の塗膜厚が 15 ± 3 μ mになるように塗工し溶媒除去後にUVを照射した。塗膜物性の評価として、鉛筆硬度試験、屈曲性評価(マンドレル屈曲試験)、スチールウールによる耐擦傷性評価を行なった。

鉛筆硬度試験の結果は次のようにまとめられる(表2)。

表2 鉛筆硬度試験結果

フィラー (種類、添加率)	0%	2%	5%	10%
Ac-CNF		3H	4H	3H
シリカ粒子 (Φ 100nm)	H	H	2H	4H

- ・ CNF 添加で硬度が大きく上昇、5%添加で最大となった。
- ・ 一方 CNF を 10% 添加すると硬度が低くなった。
- ・ シリカ粒子に比べ CNF は低添加率で硬度を上昇させた。

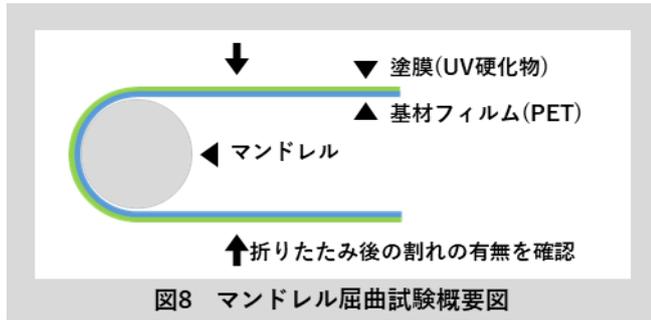
屈曲性に関しても CNF を添加することで性能が上昇する結果となった(表3)。マンドレル試験の結果は円筒の直径値

表3 マンドレル屈曲試験結果

フィラー (種類、添加率)	0%	2%	5%	10%
Ac-CNF		8	4	6
シリカ粒子 (Φ 100nm)	12	8	8	10

で示され、値が小さいほど屈曲性が高いことを示す(図8)。CNFを添加した塗膜は、ブランクの塗膜に対して大きく屈曲性が改善した。またシリカ粒子を添加した場合は、ブランクより屈曲性は改善するもののCNFの効果には及ばなかった。これはCNFが繊維形態であるため、フィラー間で絡み合いが起これネットワークを形成し、母材が破壊されるのを抑制していると考えられる。一方シリカのような球状粒子間では

絡み合いは起きず、外力が働いた際破壊されやすいと考えられる。



耐擦傷性に関しては、擦傷前後のフィルムのヘイズ(全光線透過率に対する拡散光線透過率の割合。曇価)を測定することで評価した(表 4)。スチールウールで擦傷される表面硬度に関しても、鉛筆硬度同様に CNF を添加塗膜の硬度が上昇し、目視でも明確に傷が付きづらいことが確認された(図 9)。シリカ粒子添加でも耐擦傷性は向上するが、CNF 添加品には及ばなかった。またシリカ粒子同士で凝集するため、擦傷前からブランクに比べてヘイズが上昇していた。

表4 耐擦傷試験結果

フィラー	ブランク	Ac-CNF				シリカ粒子 (Φ100nm)		
		0%	2%	5%	10%	2%	5%	10%
擦傷前HAZE	1.0	0.7	0.7	0.8	1.7	2.3	3.9	
擦傷後HAZE	32	2.3	1.0	1.4	7.9	4.2	4	



4 まとめ

優れた特徴を持つが親水性で用途が限られている CNF の疎水化方法を検討し、有機溶媒や光硬化性モノマーにナノ分散できる疎水化 CNF を調製した。また得られた疎水化 CNF と光硬化物を複合化することによって、硬化物の引張特性や塗膜物性を向上させることができた。これは、疎水化によって CNF がモノマー中でも良好に分散できたことによると考

えられる。より詳細な機構に関しては様々な観点から分析し解明していきたい。

今後も本検討を継続し、アロンフィブロ®の新しい用途を確立できるよう努力をしていく。

5 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業 (JPNP20009) の結果得られたものです。

引用文献

- 1) 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男, “セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス (2021) .
- 2) Shiroshi Matsuki, Hidenari Kayano, Jun Takada, Hiroyuki Kono, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai ACS Sustainable Chem. Eng., 48, 8, 17800-17806(2020).
- 3) 高田じゅん, 東亜合成研究年報 TREND, 24, 13, 13-19 (2021). (<https://www.toagosei.co.jp/develop/theses/no24/index.html#2-2>)
- 4) Yusuke Okita, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai *Biomacromolecules*, 12, 2, 518-522(2011)
- 5) Shinsuke Ifuku, Masaya Nogi, Kentaro Abe, Keishin Handa, Fumiaki Nakatsubo and Hiroyuki Yano *Biomacromolecules*, 8, 6, 1973-1978(2007)
- 6) Hiroto Soeta, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 20, 11041-11046(2015)
- 7) Kazuho Daicho, Tsuguyuki Saito, Shuji Fujisawa and Akira Isogai *ACS Appl. Nano Mater*, 1, 10, 5774-5785(2018)
- 8) 特許第 6655972 号
- 9) Park, J., Heo, S., Park, K. et al. NPJ FLEX ELECTRON 1, 9 (2017)