

ポリマーブラシの特性を活かしたセルロースナノファイバー複合材料の開発

Cellulose Nanofiber-Based Composite Materials with Polymer Brush Components

梶原 圭太

1. はじめに

表面・界面に片末端が固定されたポリマー鎖の集合体はポリマーブラシと呼ばれ、材料の高性能化・高機能化に重要な役割を担う。最近では、リビングラジカル重合による合成技術が進展してシェル層(ポリマーブラシ層)の精密設計が可能となり、コア(ナノ粒子・ナノファイバー等)とマトリクス(溶媒や樹脂等)の組み合わせから新規機能材料が見出されている。

さて、セルロースナノファイバーに関する研究開発が世界中で活発化している。本誌では東京大学の磯貝明先生や京都大学の矢野浩之先生による解説記事を参照されたい¹⁾。セルロースナノファイバー(CNF)は植物細胞壁や酢酸菌の細胞外分泌物、ホヤの被囊などにマイクロフィブリル(束)として存在し、機械的処理(高圧ホモジナイザー、グラインダーなど)や化学的処理(TEMPO酸化、carboxymethyl化など)により解繊された直径数~数10nmのナノ繊維である。とりわけ、木質バイオマスから得られるCNF²⁾は豊富な資源量(セルロース現存量は約8兆t)と優れた力学特性(結晶弾性率:138GPa³⁾、強度:2-3GPa⁴⁾、寸法安定性(線熱膨張係数:10⁻⁷/K⁵⁾、高比表面積、透明性、生分解性、生体適合性などの魅力的な特性を有する。

筆者がCNFに関する研究を開始したのは2011年のこ

とである。当時、出身研究室(京大院農・中坪文明先生の研究室)と留学先(オーストリアBOKU大学・Thomas Rosenau先生の研究室)での機能性セルロース誘導体に関する研究を経て、物質材料研究機構・有賀克彦先生の下で博士研究員として動的界面を利用した超分子体に関する研究に従事していたが、幸運なことに辻井敬巨先生の下で研究する機会を得た。この赴任をきっかけに、ポリマーブラシの特性を活かしたCNFの材料開発に取り組むこととなった。本稿ではその最近の研究成果について紹介したい。

2. 高強度・高弾性率複合材料の開発

CNFは樹脂補強用ガラス繊維の代替として樹脂複合材料の高性能化に寄与すると期待される。筆者はCNFと樹脂のナノ複合化による自動車材料の軽量・グリーン化を目指したプロジェクト(NEDO-GSC:京大生存研・矢野先生がリーダー)に参加し、CNF強化樹脂複合材料の開発に取り組んだ。

本研究において、非常に親水的な表面を有するCNFを疎水的で無極性のマトリクス樹脂の中でいかに分散させるかが重要な課題であった。筆者らは、セルロースおよびオレフィン樹脂と親和性のある官能基をそれぞれ有するジブロック共重合体を高分子分散剤として用いることで、CNF

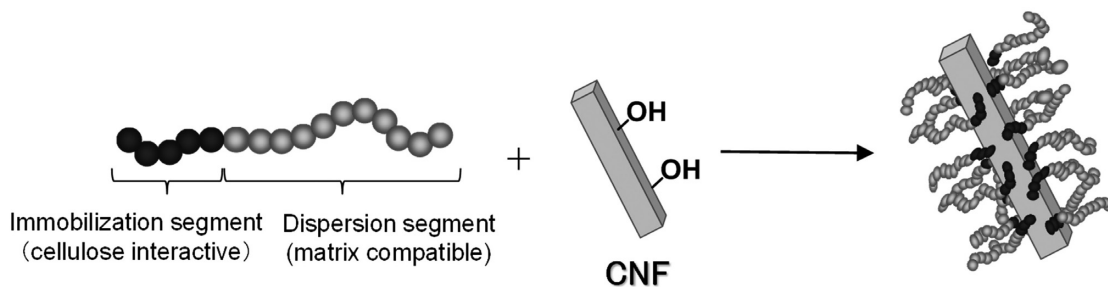


図1 高分子分散剤によるCNF表面改質の概念図



KEITA SAKAKIBARA
京都大学 化学研究所 助教
博士(農学)
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
Tel: 0774-38-3168 Fax: 0774-38-3170
E-mail: sakaki@scl.kyoto-u.ac.jp
〈専門〉高分子材料設計化学、セルロース化学
〈趣味〉旅行、建物めぐり

強化樹脂複合材料の開発に取り組んだ(図1)。特に苦労した点は分散剤の吸着方法とモノマー種の選定だった。CNFは水中で均一分散するが、分散剤はその条件下では沈殿析出してしまふ。試行錯誤の末、分散剤をO/W型エマルジョン性状で添加するのが効果的と判明した。これは、エマルジョンにすれば析出は回避でき、かつ水を除けば選択溶媒条件が得られるためである。一方、モノマー種の選定は膨大な条件検討を足掛かりにして進めてきた。研究を始めて

から1年ほど経過して、最適なモノマー種の一つを見出すことができた。

高分子分散剤の特徴の一つに吸着の安定性が挙げられる。図2aに分散剤の良溶媒で分散剤被覆CNFを何回も洗浄した場合のFT-IRピーク比(分散剤/セルロース比)の推移を示す。セルロース由来のIR吸収で規格化した分散剤由来カルボニル伸縮振動のピーク強度は洗浄回数に関わらずほぼ一定となり、吸着は非常に安定と確認できた。これは、CNF表面に吸着した水とポリマー鎖の置換がエントロピー的に有利であり、一旦吸着したポリマー鎖は多点相互作用により容易に脱着しないためと考える。図2bに分散剤吸着前後のCNF不織布の水接触角測定を示す。吸着前が接触角48°に対し、分散剤の吸着により101°にまで上昇し、CNF表面を疎水化することができた。本系の吸着ポリマーは準希薄ブラシ構造を形成すると予想しており、その立体反発効果は十分と考える。

成型体の作製手順を示す。針葉樹漂白クラフトパルプ

(NBKP)(あるいは予めビーズミルにより機械的解繊処理を施したCNF)と分散剤のエマルジョン、高密度ポリエチレン(HDPE)を二軸混練機にて複合化、射出成型することでダンベル型成型体を得た。図3に成型体の引張応力-ひずみ曲線を示す。高分子分散剤の添加により弾性率及び強度が大きく向上し、マトリクス樹脂の弾性率と比較して3.6倍、破断応力は2.3倍の増加を達成することができた⁶⁾。なお、化学変性パルプと同様に^{1b)}、分散剤を用いてもパルプのナノ解繊(CNF化)と均一分散が二軸押出機の中で同時に実現したことは特筆すべき成果である。X線CT画像(図4a)によりCNFの高分散性を、TEM観察により樹脂のシシケバブ構造を確認した(図4b)。つまり、CNFのナノ分散と樹脂結晶構造が高い弾性率と強度を導いたと示唆された。今後は、分散剤の構造因子(モノマー種の選定、ブロック組成、分子量)を系統的に変え、その最適化を行っていく。

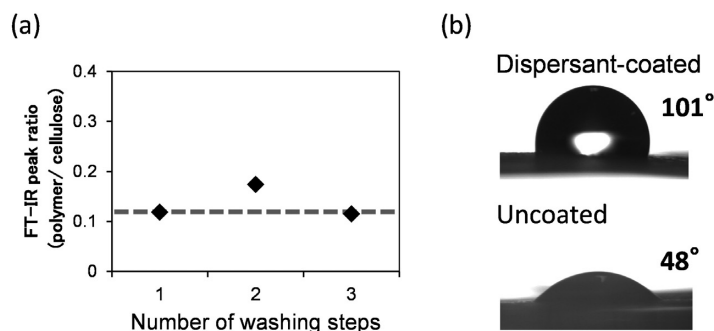


図2 (a) THF 洗浄回数と分散剤とセルロース成分の FT-IR 強度比の関係、(b) 未処理 CNF 不織布(下)と分散剤被覆 CNF 不織布(上)の水接触角写真

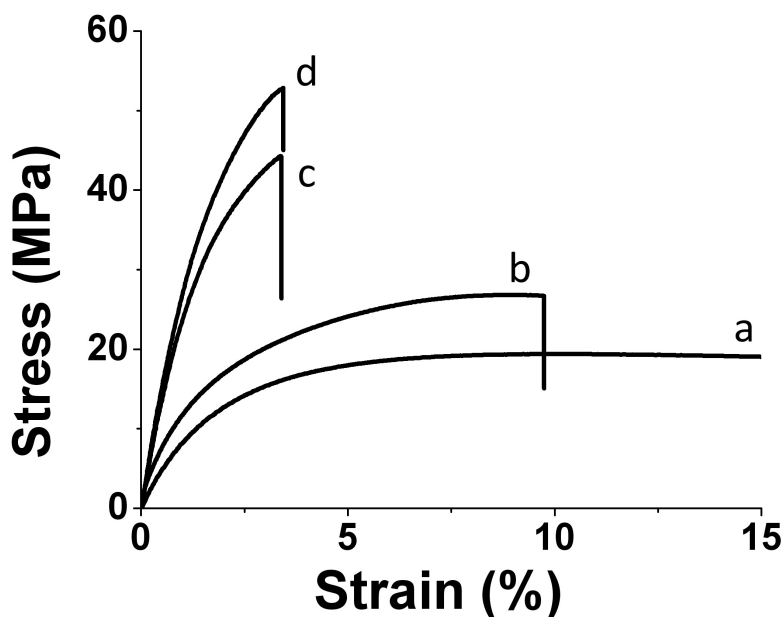


図3 応力-ひずみ曲線：(a)HDPE 単独、(b)HDPE+10 wt% CNF、(c)HDPE+10 wt% CNF+10 wt% 高分子分散剤、(d)HDPE+10 wt% NBKP+10 wt% 高分子分散剤

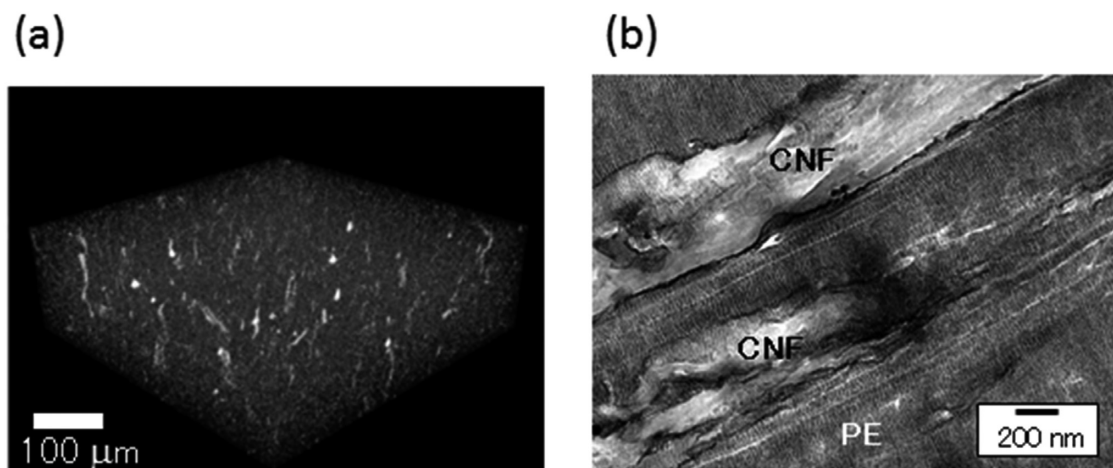


図4 高分子分散剤を用いたCNF強化樹脂複合材料の(a)X線CT画像、(b)TEM画像

3. 高強度・低摩擦材料の開発

摩擦低減技術からエネルギー問題・環境問題を解決する動きが国内外で活発化している⁷⁾。摩擦・摩耗・潤滑の科学を扱う学術領域がトライボロジーであり⁸⁾、近年、この分野においてもポリマーブラシ、特に濃厚ポリマーブラシ⁹⁾、が注目を集めている。その発端となったのは、原子間力顕微鏡(AFM)や表面間力測定装置(SFA)などのマイクロトライボロジー測定によりポリマーブラシの高潤滑性と極低摩擦特性の本質が解明されたことであろう。当研究室では、対向させた濃厚PMMAブラシをAFMマイクロトライボロジー測定に供すると、その摩擦係数(=摩擦力/垂直荷重)が 10^{-5} オーダーにまで達することを報告している¹⁰⁾。

しかしながら、実際の摩擦現象は非常に複雑である。例えば、マイクロトライボロジー測定では原子レベルに平滑な基板(マイカやシリコンウェハーなど)を摺動面に用いるが、実際の機械システムの表面は非常に粗く、摩耗面の形成と摩耗粒子の発生が頻繁に起こる。加えて、局所的な高圧力や高温状態によりトライボケミカル反応が誘発される。こ

のような場合、ポリマーブラシ層のトライボロジー特性は十分に発揮できず、機械的強度を補う必要がある。

一方、生体関節では、ボトルブラシ状態合体が有する解離基の静電相互作用により高潤滑性が実現される一方、フィラーとして骨格を成すコラーゲンファイバーの階層構造が形成されており、両者の機能分担による低摩擦と高強度が両立されている。筆者らは、この生体のしくみに倣った材料設計を基盤とし、高潤滑性を発現する濃厚ポリマーブラシと、強度に優れるCNFの複合化により、高性能トライボマテリアルの開発に取り組んだ¹¹⁾。

トライボマテリアルの作製スキームを図5に示す。バクテリアセルロースを圧縮、乾燥させ不織布を作製し、(1)ボトルブラシ含浸による複合化、ないしは(2)ナノファイバー表面へのグラフト鎖付与による複合化を行った。(1)に関しては、繰り返しユニットごとに重合開始基を有するpoly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate)をマクロ開始剤とし、原子移動ラジカル重合(ATRP)法によりpoly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate (PEGMA,

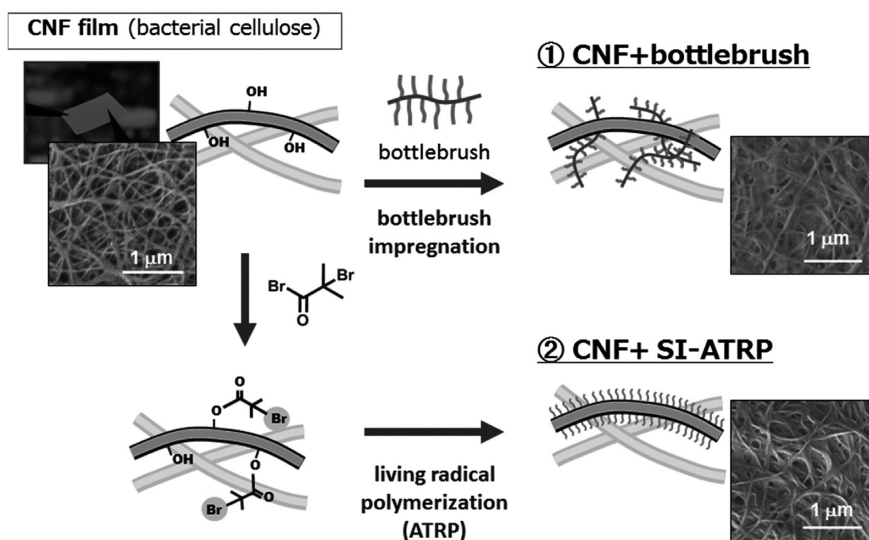


図5 CNF/濃厚ブラシ複合膜の作製スキーム

$M_n \sim 475$)をグラフト重合してボトルブラシを合成した後、CNF不織布に含浸、架橋反応を施すことで複合膜を作製した。(2)に関しては、CNF表面の水酸基に重合開始基(2-bromoisobutyryl基)を導入した後にPEGMAをグラフト重合することで得た。いずれの手法も導入したポリマーブラシが濃厚領域であることが確認された。また、SEM画像が示すように、複合化後もCNF不織布の緻密なネットワーク構造が維持されていた。

上記2種の複合膜の水中における表面摩擦特性の評価をAFMコロイドプローブ法により行った(図6)。まず、未処理CNF不織布では2.5 nN程度あった吸着力が濃厚ブラシの複合化により抑制されたことが確認された。次に、未処理CNFの摩擦係数はずり速度に依存しない境界潤滑機構を示唆する一方、濃厚ブラシを付与したCNFは高速度領域において流体潤滑機構を示唆するとともに、低速度域では摩擦係数が 10^{-3} オーダーにまで達することがわかつ

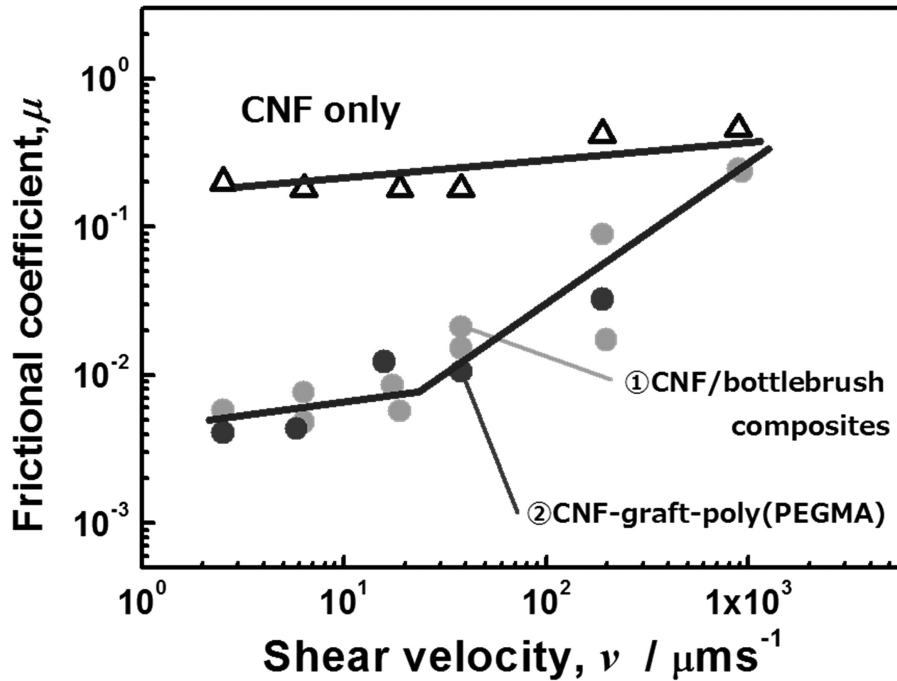


図6 トライボロジー特性

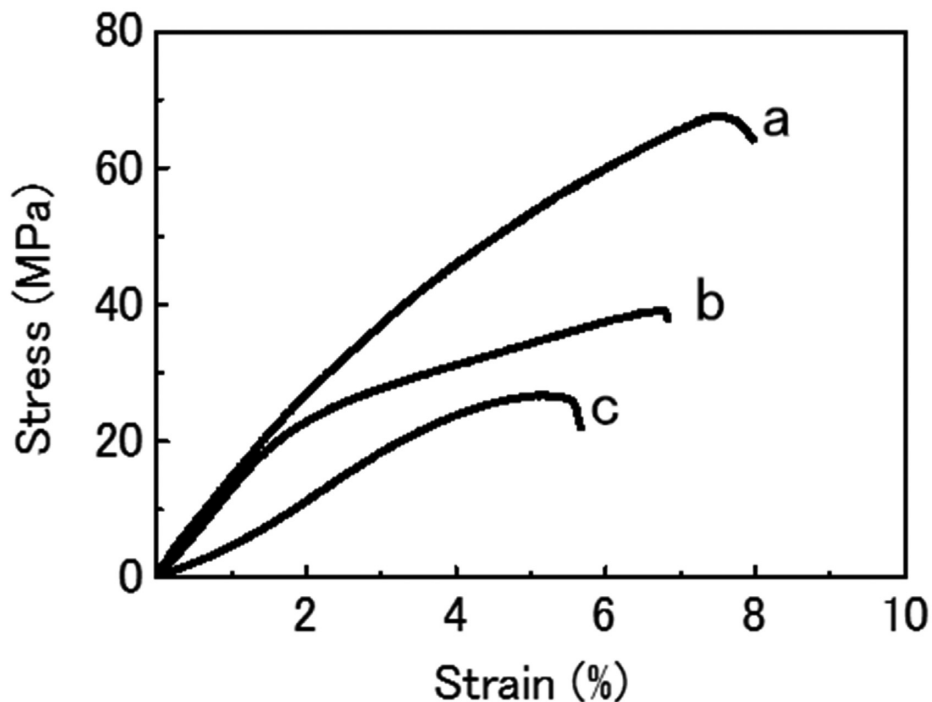


図7 応力-ひずみ曲線(水湿潤状態)：(a)CNF不織布、(b)CNF/ボトルブラシ複合膜、(c)CNF/表面グラフトポリマー複合膜

た。これは、濃厚ブラシによって吸着力が抑制されたことに起因しており、結果として境界潤滑における摩擦係数が2桁低減し、それに伴って液膜形成が助長され流体潤滑を達成したものと考察できる。

次に、引張試験結果を図7に示す。CNF/ボトルブラシ複合膜は未処理CNF不織布に匹敵する引張弾性率(1.2GPa)を示しており、含浸による影響がほとんど見られなかった。一方、表面グラフト複合膜においては弾性率や破断応力の低下が見られたものの、膜厚増大に伴う繊維率の低下に鑑みれば、CNFの結晶構造は維持されていると考えられた。いずれも膨潤複合膜として極めて高い強度を達成することに成功したと言える。

本研究により、CNFの本来持つ優れた力学特性を維持しながら、濃厚ポリマーブラシによる高潤滑性(低摩擦特性)を発現させることが実証できた。このような優れた界面機能と強度を両立する材料は、極低摩擦用途に限定されず、ネットワーク空間を活用したさらなる材料展開が見込めると期待している。

4. おわりに

セルロースナノファイバーの優れた力学特性を損なわずに分子レベルで表面・界面をポリマーブラシで機能化することに成功し、軽量高強度樹脂複合材料と高強度低摩擦材料に展開した。今後の展望として、樹脂複合材料に関しては実用化に向けた、有機溶媒を使用しない低環境負荷プロセスの開拓が重要課題の一つと考える。トライボマテリアルに関しては、共同研究により医療材料分野への応用に向けた基礎研究が進み、またイオン液体を導入したトライボマテリアルも開発されるなど、新しい方向が生まれつつある。なにより、高性能・高機能化を導いたメカニズムの解明が急務と考えている。「がんばる若手研究者」としてご紹介いただいたこの機会に、CNFとポリマーブラシの構造制御、階層化をさらに磨き、他材料では代替し得ない優れた物性を有する材料の開発に邁進していくことを改めて決意したい。

謝 辞

本研究は辻井敬亘先生の多大なるご指導を受け、前田圭史君(修士卒)をはじめ文献に記載した研究室学生および共同研究者による数多くの協力を頂いた。CNFについて矢野浩之先生から多くの助言・励ましを賜った。一連の研究は、文部科学省科学研究費補助金、京都大学生存圏研究所の生存圏科学萌芽研究、NEDO-GSC研究助成の支援により実施したものである。記して深く謝意を表す。

参考文献

- 1) a)磯貝明, 繊維学会誌, **69**, 132-134(2013); b)矢野浩之, 繊維学会誌, **70**, 156-160(2014).
- 2) a)K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano, *Biomacromolecules*, **8**, 3276-3278(2007); b)T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **7**, 1687-1691(2006); c)S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, M. Nogi, *Appl. Phys. A*, **81**, 1109-1112(2005).
- 3) I. Sakurada, Y. Nukushima, T. Ito, *J. Polym. Sci.*, **57**, 651(1962).
- 4) T. Saito, R. Kuramae, J. Wohler, L. A. Berglund, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **14**, 248(2013).
- 5) T. Nishino, I. Matsuda, K. Hirao, *Macromolecules*, **37**, 7683(2004).
- 6) K. Sakakibara, Y. Tsujii, H. Yano, et al., to be submitted.
- 7) 栗原和枝, 高分子, **63**, 280(2014).
- 8) 佐々木信也, 志摩政幸, 野口昭治, 平山朋子, 地引達弘, 足立幸志, 三宅晃司, はじめてのトライボロジー, 講談社(2013).
- 9) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.*, **197**, 1-45(2006).
- 10) a)Y. Tsujii, Y. Nomura, K. Okayasu, W. Gao, K. Ohno, T. Fukuda, *J. Phys. : Conf. Ser.*, **184**, 012031(2009); b) A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, *Macromolecules*, **44**, 5013(2011).
- 11) K. Maeda, A. Nomura, K. Sakakibara, K. Ohno, Y. Tsujii, *Polym. Prep. Jpn.*, **61**, 3451(2012).