

29p-G15-10

高度に一軸配向したセルロースナノファイバー
Highly uniaxial orientation of cellulose nanofibers(株)村田製作所¹ 京大生存研² °知久真一郎¹ 阿部賢太郎² 中坪文明² 矢野浩之²Murata Mfg. Co., Ltd.¹, Kyoto Univ. RISH² °Shinichiro CHIKU¹, Kentaro ABE², Fumiaki NAKATSUBO², Hiroyuki YANO²

E-mail: tiku@murata.co.jp

はじめに：植物の細胞壁や繊維の主成分であるセルロースは、 β -1,4結合によりD-グルコースが直鎖状に重合した伸びきり鎖の天然高分子である (Fig.1)。スギの木粉を原料にして、化学処理によりヘミセルロースとリグニンを除去し、グラインダーを用いて機械的に解繊すると直径が約16nmとよくそろったセルロースナノファイバーが得られる^{1,2}。セルロースナノファイバー間にもFig.1のように強固な水素結合が働くため、いったん乾燥したナノファイバーフィルムを配向させることは不可能である。そこで圧電性などの機能性を発現させることを念頭に、ナノファイバーの表面をシアノエチル化して水素結合を弱め³、これに樹脂を添加することなしに一軸延伸して配向化させることを試みた。

試料の合成：以下の方法により、セルロースナノファイバーのヒドロキシ基をシアノエチル ($-C_2H_4-C\equiv N$) 化した。セルロースナノファイバーの水ゲルを3.0wt%に濃縮し、フラスコ中で、セルロース分1gに対し粉碎した水酸化ナトリウム顆粒1.5gを徐々に加えて溶解させた。さらにアセトン30.0~60.0mlおよび同量のアクリロニトリル ($CH_2=CH-C\equiv N$) を加え、室温で強く数時間攪拌した。反応液を酢酸で中和し、水に投入して析出物を得た。析出物はアセトンに易溶であり、水での再析出とアセトンでの再溶解を3回繰り返したのち、水により析出させて反応生成物を得た。

生成物のみをアセトンに溶解し、テフロンビーカー中で自然乾燥して白色のキャストフィルムを得た。アセトンおよびアクリロニトリルを45.0ml加え、6.5時間攪拌して得た生成物のキャストフィルムのFE-SEM像をFig.2に示す。フィルムは、直径が約80~100nmのほぼ均一なナノファイバーからなっていた。ただしセルロースナノファイバーの直径約16nmよりは太くなっており、数本のセルロースナノファイバーがバンドルしていることが考えられる。フィルムのFT-IRスペクトルを測定したところ、 2250cm^{-1} 付近にシアノエチル基による吸収ピークが生じていた。ナノファイバーの構造を残しながら、その表面に露出したヒドロキシ基のシアノエチル化が進行していると推測される。

フィルムの一軸延伸：まず、キャストフィルムをガラス転移温度以上に加熱して一軸延伸することを試みた。DSCおよびTGで生成物を熱分析したところ、ガラス転移温度は 194°C であり、 220°C を超えると質量減少が大きくなった。熱延伸により、フィルムが切断するまでにわずかに延伸することができたが、そのときすでにフィルムの褐変が始まっており、FE-SEMでフィルムを観察してもセルロースナノファイバーの明瞭な配向は認められなかった。

次に有機溶媒で湿潤させたフィルムを一軸延伸することを試みた。有機溶媒として、シアノエチル化したセルロースナノファイバーを溶解させることができるアセトンまたはメチルエチルケトン (MEK) を用いた。いずれの溶媒を用いたときにも、湿潤当初は粘度が低く、延伸しようとしてもフィルムが切れてしまうが、溶媒が揮発するにつれて一軸延伸が可能となった。さらに揮発が進んでフィルムが乾燥し、フィルム形状が延伸した状態のまま固定された。湿潤前のフィルムは白色であったが、溶媒で湿潤すると透明になり、さらに延伸後にフィルムが乾燥したあとも透明のままであった。

アセトンで湿潤し一軸延伸したフィルムのFE-SEM像をFig.3に示す。ナノファイバーが、Fig.3の縦方向 (延伸方向) に高度に一軸配向していることが確認できた。ただしFig.2とは異なり各ナノファイバーは独立しておらず、隣接するナノファイバーと溶着していた。これが延伸フィルムの透明性の原因と考えられる。ナノファイバーの直径は約80~100nmで、Fig.2と同程度であった。

まとめ：表面をシアノエチル化したセルロースナノファイバーを合成し、樹脂添加のないキャストフィルムを作製した。生成物のガラス転移温度はセルロースの分解温度に近く、フィルムを熱延伸することはむずかしかった。いっぽうフィルムを溶媒で湿潤させると一軸延伸が可能となり、アスペクト比の大きなセルロースナノファイバーが高度に一軸配向した様子をFE-SEMにより観察した。

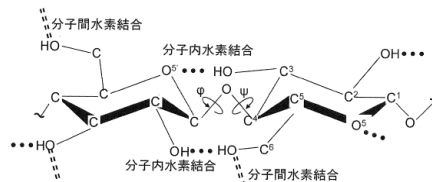
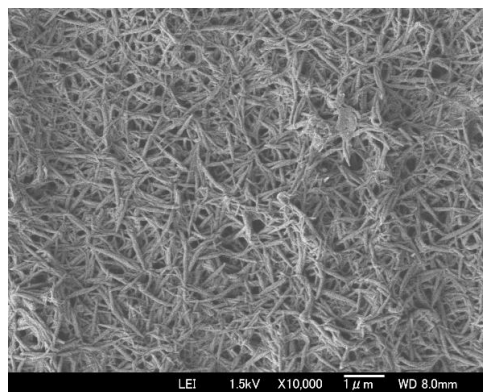
¹ S. Iwamoto et al.: Appl. Phys. A **89**, 461 (2007)² 阿部: 機能材料 **29**, 35 (2009)³ 知久他: 第72回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 1a-G-5 (2011)Fig.1: Chemical structure of the cellulose molecule (Nishino: Kino-zairyo **29**, 6 (2009))

Fig.2: FE-SEM image of cyanoethylated cellulose nanofiber film

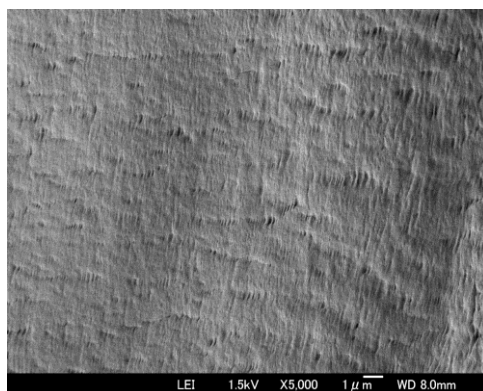


Fig.3: FE-SEM image of uniaxially oriented film of cyanoethylated cellulose nanofibers