

セルロースアセテートナノファイバーの調製に関する研究

環境資源学専攻 森林資源科学講座 森林化学 鶴原 正啓

1. 緒言

セルロースナノファイバー (CNF) は、軽量かつ高いヤング率、小さな線熱膨張率といった特徴を持つ極細径繊維であり、近年注目を集めている。その主な用途の一つは、合成樹脂の強度増加用繊維であり、強度向上に加え、樹脂の透明性も損なわないことから、ガラス繊維を凌駕する新規繊維としても期待されている。しかし、親水性の CNF は、疎水性の樹脂原料との混和性に問題があり、疎水化の検討が世界的にも進められている。本研究では、天然セルロースの繊維形態を維持しつつアセチル化が達成できれば、その後の解繊処理で疎水化 CNF が調製できると考え、解繊処理に適したセルロースの不均一系アセチル化を検討した。

2. 方法

セルロース原料として、針葉樹クラフトパルプ (NBKP)、サルファイトパルプ (SP) を用いた。反応溶媒として、ベンゼン、トルエンまたは、トルエンと酢酸の混合溶媒を使用した。セルロース試料を反応溶媒に懸濁させ、硫酸またはメタンスルホン酸を触媒として加え、その後、無水酢酸を種々の比率で混合した。反応時間は 0.5-48 h、反応温度は 25-75 °C とした。調製した試料は、水および有機溶媒中で高圧ホモジェナイザーによる解繊処理を行った。解繊した試料は透過型電子顕微鏡 (TEM) で形態観察を行った。アセチル化した試料の一部は凍結乾燥を行い、置換度 (DS) 測定、重合度 (DP) 測定、X 線回折に供した。また、一部のアセチル化試料は窒素雰囲気下で 230 °C、15 分間加熱するアニーリング処理後、X 線回折を行った。

3. 結果と考察

本研究では、天然セルロースの繊維形態を維持したアセチル化を目的としており、ベンゼンを非溶媒として用いるアセチル化を最初に検討した。NBKP・硫酸触媒・ベンゼン溶媒条件において、最大 DS:2.76, DP:44-160 の試料が得られた。解繊処理後、TEM 観察により、幅 10 nm の CNF が確認されたが未解繊部分も見られた。XRD により、この試料がセルロース I 型に由来する CTA-I 型の結晶構造を持つことが明らかになった。次に、発がん性のあるベンゼンに替えてトルエンを用いた条件を検討した。合わせて、NBKP に含まれるヘミセルロースが解繊効率を低下させていることが予想されたため、 α -セルロース含有量の高い SP を用いることも検討した。トルエン条件で SP のアセチル化を行った結果、DS:2.77, DP:686 と高重合度の幅 10 nm ほどの CNF の調製に成功した。また、試料は未解繊部分がほぼ見られず、解繊性向上も達成した。次に、アセチル化試料にスルホン基が形成することを回避可能なメタンスルホン酸触媒の使用を検討した。結果、SP を原料として、最大 DS:2.96, DP:777-1200 の幅 20 nm ほどの CNF を得た。また、TEM 観察において、未解繊部分はほぼ見られなかった。この条件で得られた試料は高結晶化により、明確な CTA-I 型結晶の回折を示したため、繊維形態が維持されていることが分かった。以上より、天然セルロースの繊維形態を維持した疎水化 CNF の調製に成功した。また、良好な条件としては、DP や解繊性の結果から、SP、トルエン、メタンスルホン酸を用いることが望ましいと考えられた。