

2 化学修飾した竹由来リグノCNFの物性評価

花ヶ崎裕洋, 小島洋治, 遠藤貴士*

Properties of chemically modified lignocellulose nano fiber from bamboo

HANAGASAKI Hiromi, KOJIMA Hiroharu and ENDO Takashi

Lignocellulose nano fiber (LCNF) attracts attention as the reinforcement material for plastics. We chemically modified the LCNF made from bamboo with wet disk mill. It was performed the evaluation of properties of the LCNF that were chemically modified. The chemical modification was performed that Hydroxyl in LCNF was changed to Acetyl or Octanoil. We measured water contact angles of chemically modified LCNF films and infrared spectrum of chemical modified LCNF films and powders. It were tried the experiments that the Octanoil LCNF powder was dissolved in tetrahydrofuran or chloroform. And the chemically modified LCNF films were observed with scanning electron microscope. As a result, the water contact angles rose by chemical modification and the dispersion of Octanoil LCNF powder improved in tetrahydrofuran or chloroform. And it was obtained the result with scanning electron microscope that the Octanoil LCNF fibers adhered to each other in dried film.

キーワード: 竹, セルロースナノファイバー, 化学修飾, 走査型電子顕微鏡

1 結 言

セルロースは地球上で最も多く存在する炭水化物で、**図1**に示すように自然状態ではヘミセルロース、リグニンと結合して存在している。セルロース、ヘミセルロース、リグニンを主成分とする木質に機械処理を行い作製されるリグノセルロースナノファイバー（以下、LCNFとする）は、石油由来のプラスチックに複合化する材料素材として注目を集めている。LCNFの約60~80%はセルロース、ヘミセルロースで構成されているが、水酸基を多く含んでおり比較的親水性が高く疎水性の高い樹脂とは混ざりにくい性質がある。本研究では湿式ディスクミルを用いて竹粉から作製した数百nm幅の竹LCNFに化学修飾を行い、竹LCNFに含まれる水酸基を化学変化させ疎水性を向上させる実験を行った。化学修飾した竹LCNFを用いて水接触角測定、赤外分光分析、走査型電子顕微鏡による観察、有機溶媒への分散実験を行い、化学修飾した竹LCNFの物性評価を行った。

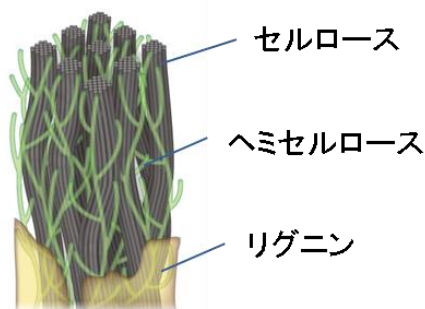


図1 セルロース、ヘミセルロース、リグニン
(産総研NCFイラスト提供)

2 実験方法

2.1 湿式ディスクミルによる竹のLCNF化

共試材は広島県立総合技術研究所林業技術センター（広島県三次市）にて採取した竹（孟宗竹 *Phyllostachys edulis*）を用いた。その竹を105℃で24時間乾燥させ、ハンマー式チップ粉砕機を用いて粉砕し、250μmのメッシュを通して竹粉とした。竹粉を5wt%の割合で純水に分散させ、湿式ディスクミル（増幸産業㈱ マスコロイダー）を用いて解繊処理し、数百nm幅のファイバーとし、水分散竹LCNFとした。

2.2 LCNFのアセチル化、オクタノイル化

遠心分離機を用いて水分散竹LCNFをアセトンで数回置換した後、竹LCNF約5gに対して無水酢酸を140g加え約120℃で2時間反応させ、無水酢酸によるアセチル化処理を行った。また、オクタン酸80gに塩化チオニル30g、ジメチルホルムアミド10gを加え、約50℃で48時間反応させオクタン酸塩化物混合液を作製した。遠心分離機を用いて水分散竹LCNF約5gをアセトンで数回置換した後、オクタン酸塩化物混合液を加え約50℃で96時間反応させ、オクタノイル化処理を行った。上記2種類の化学処理した竹LCNFをt-ブチルアルコールで10回置換し洗浄作業を行った。洗浄した竹LCNFの濃度が約2wt%になるようにt-ブチルアルコールを加え、PETフィルム上に数ml滴下した後、約30℃で2週間以上乾燥させ化学処理した竹LCNFをそれぞれフィルム状にした。また、化学処理し洗浄後の竹LCNFをt-ブチルアルコールに約1wt%濃度で分散させ真空凍結乾燥を行い、化学処理した竹LCNFをそれぞれ粉体状で回収した。比較のため、無処理の水分散竹LCNFも同様にt-ブチルアルコ

*産業技術総合研究所機能化学研究部門

ールで洗浄しフィルムの作製および、真空凍結乾燥による粉末回収を行った。

2.3 竹LCNFの物性評価

作製した3種類の竹LCNFフィルムを用いて赤外分光分析(ATR法)、水接触角測定、走査型電子顕微鏡による表面観察を行った。また、真空凍結乾燥により回収した竹LCNF粉末を用いて赤外分光分析(KBr錠剤法)した。オクタノイル化した竹LCNF真空凍結乾燥粉末をクロロホルム、テトラヒドロフランに分散させる実験を行った。

3 実験結果および検討

3.1 竹LCNFの赤外分光分析/水接触角測定

各試験体の赤外分光分析(ATR法)の結果を図2に、赤外分光分析(KBr法)の結果を図3に示す。

赤外吸収スペクトルにおいて、アセチル化およびオクタノイル化処理した竹LCNFは 1740cm^{-1} 付近にカルボニル基に由来するピークが現れ化学修飾が行われていることが確認された。

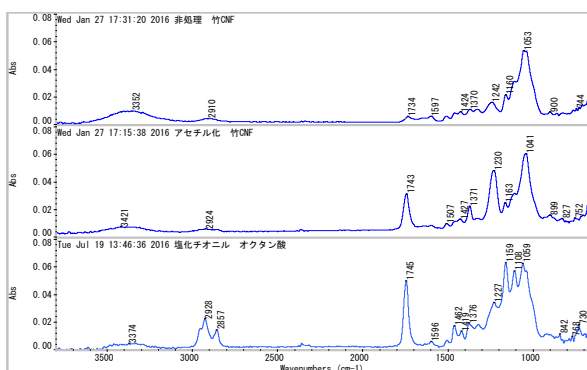


図2 各試験体の赤外吸収スペクトル(ATR法)
上: 無処理竹LCNF 中: アセチル化竹LCNF
下: オクタノイル化竹LCNF

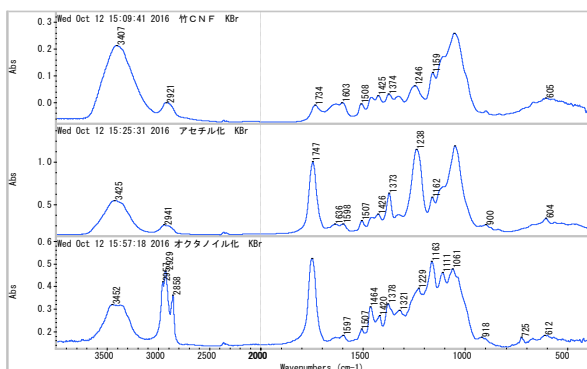


図3 各試験体の赤外吸収スペクトル(KBr法)
上: 無処理竹LCNF 中: アセチル化竹LCNF
下: オクタノイル化竹LCNF

また、KBr法による赤外分光分析では 3400cm^{-1} 付近の水酸基に由来するピークが化学修飾を行うことで小さくなっていることが確認された。オクタノイル化した竹LCNFはメチレン基に由来する 2900cm^{-1} 付近のピークも確認された。

各試験体の水接触角測定の結果を表1に示す。

表1 各試験体の水接触角の値

試料	接触角(°)		
	無処理	アセチル化処理	オクタノイル化処理
竹LCNF	20	54	128

*竹LCNFフィルム上に純水を3~4 μL 滴下し、1分後の水接触角を測定

化学修飾された竹LCNFフィルムの水接触角の値は、無処理の竹LCNFに比べ増加しており疎水性が向上していた。

3.2 真空凍結乾燥したオクタノイル化竹LCNFの溶媒への分散実験

図4に無処理の竹LCNFとオクタノイル化した竹LCNF(真空凍結乾燥品)をクロロホルム溶媒に分散させた様子を示す。図5に無処理の竹LCNFとオクタノイル化した竹LCNF(真空凍結乾燥品)をテトラヒドロフラン溶媒に分散させた様子を示す。



左: 無処理竹LCNF
約2wt%

右: オクタノイル化
竹LCNF 約2wt%

図4 クロロホルム溶媒に分散させた無処理の竹LCNFとオクタノイル化した竹LCNF



左: 無処理竹LCNF
約2wt%

右: オクタノイル化
竹LCNF 約2wt%

図5 テトラヒドロフラン溶媒に分散させた無処理の竹LCNFとオクタノイル化した竹LCNF

真空凍結乾燥した無処理の竹 LCNF とオクタノイル化した竹 LCNF をクロロホルム溶媒に 2wt%濃度で分散させると、無処理の竹 LCNF では溶媒中に多くの凝集体が生成していたが、オクタノイル化した竹 LCNF では凝集体が少ない溶液となった。真空凍結乾燥した無処理の竹 LCNF とオクタノイル化した竹 LCNF をクロロホルム溶媒に 2wt%濃度で分散させると、竹 LCNF が溶媒中に沈殿している様子が観察された。オクタノイル化した竹 LCNF は無処理の竹 LCNF に比べテトラヒドロフラン溶媒に対する分散性が高く、沈殿物が膨潤している様子が観察された。

アセチル化処理した竹 LCNF (真空凍結乾燥品) についても同様にクロロホルム、テトラヒドロフラン溶媒に分散させる実験を行ったが、無処理の竹 LCNF との分散性の違いは確認できなかった。

3.3 化学処理した竹 LCNF フィルムの走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡により観察した無処理の竹 LCNF フィルムの表面画像を図 6 に、アセチル化処理した竹 LCNF フィルムの表面画像を図 7 に、オクタノイル化処理した竹 LCNF フィルムの表面画像を図 8 に示す。

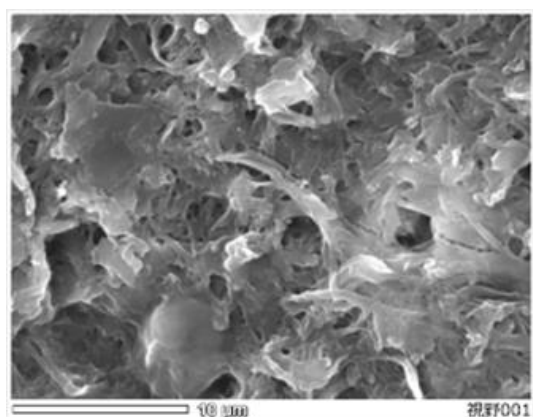


図 6 無処理の竹 LCNF フィルム

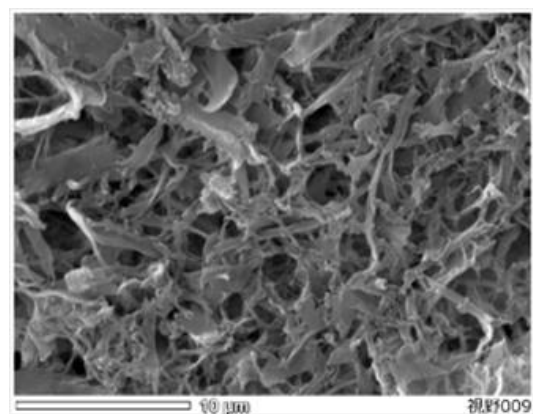


図 7 アセチル化した竹 LCNF フィルム

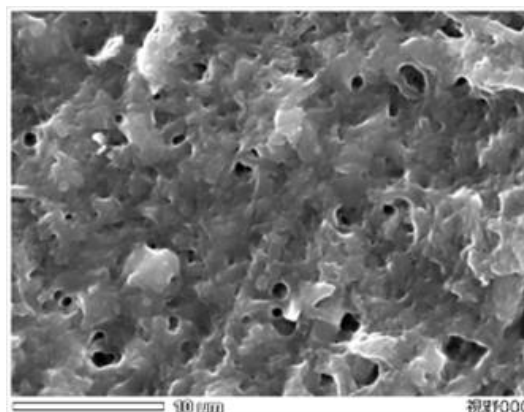


図 8 オクタノイル化した竹 LCNF フィルム

無水酢酸でアセチル化処理を行った竹 LCNF フィルムを走査型電子顕微鏡で観察すると、無処理の竹 LCNF に比べ繊維同士が接着せず、表面の凹凸が大きくなっている様子が観察された。無水酢酸によって竹 LCNF の表面水酸基の一部がアセチル化され繊維同士の水素結合が形成されにくくなり、繊維同士の密着性が低下したことが原因の一つとして考えられる。オクタノイル化処理を行った竹 LCNF フィルムでは、無水酢酸でアセチル化処理を行った竹 LCNF に比べ繊維同士が密着しており、表面の凹凸が小さい様子が観察された。オクタノイル化処理では竹 LCNF の表面に比較的炭素数の多いアルキル基が結合するため、水酸基に由来する水素結合性が低下してもアルキル基により表面疎水化された繊維同士の親和性が大きくなり、繊維同士の密着性が向上したことが考えられる。

4 結 言

本研究では、湿式ディスクミルで作製した竹由来の 리그ノ CNF にアセチル化、オクタノイル化処理を行い、作製したフィルム状乾燥品、真空凍結乾燥品で物性評価を行った。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 水に分散した竹 LCNF の水溶媒をアセトンで置換した後、無水酢酸で処理するとアセチル化処理を行うことができる。
- (2) 水に分散した竹 LCNF の水溶媒をアセトンで置換した後、オクタノイル化処理を行うことができる。
- (3) アセチル化した竹 LCNF、オクタノイル化した竹 LCNF をフィルム状に乾燥させて水の接触角を測定すると、無処理の竹 LCNF に比べ水接触角の値が増加していた。化学修飾により疎水性が向上したことが考えられる。

2 化学修飾した竹由来リグノCNFの物性評価

- (4) オクタノイル化した竹 LCNF (真空凍結乾燥品) をクロロホルム, テトラヒドロフランに分散させると, 無処理の竹 LCNF に比べ分散性が向上していた。
- (5) 樹脂とセルロースの複合化において, 竹 LCNF をオクタノイル化処理して混練することで, 樹脂中での分散性が向上し, 物性向上に寄与できると考えられる。

文 献

- 1) 近藤: 木材学会誌, 54(2008), 107
- 2) B.L.Peng 他: The Canadian Journal of Chemical Engineering. 89(2011), 1191
- 3) 磯貝: セルロースの材料科学, 東京大学出版会 (2001)
- 4) 磯貝: 東京大学農学部演習林報告, 126, (2011), 1
- 5) 齋藤他: 第 59 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2009), 58
- 6) 岩本他: 第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2014), 51
- 7) 北野他: 第 64 回日本木材学会大会発表要旨集 (2014), 102
- 8) 伊佐他: 第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2014), 164
- 9) 花ヶ崎他: 第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2014), 172
- 10) 野上他: 第 65 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2015), 91
- 11) 花ヶ崎他: 第 65 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2015), 171
- 12) 小島他: 第 65 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2015), 171
- 13) 花ヶ崎他: 第 66 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2016), 199
- 14) 花ヶ崎他: 第 67 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (2017), 213