

セルロース鎖の集合体形成およびナノセルロースの各種媒体における分散状態と特性評価

著者	平瀬 龍二
学位名	博士(工学)
学位授与機関	大阪電気通信大学
学位授与年度	2021
学位授与番号	34412甲第64号
URL	http://id.nii.ac.jp/1148/00000289/



博士学位論文

題 目

セルロース鎖の集合体形成およびナノセルロースの各種媒体
における分散状態と特性評価

担当指導教員名 湯口 宜明

申請年月日 2022年1月25日

申請者専攻名 先端理工学専攻

学 生 番 号 DE19A002

氏 名 平瀬 龍二

大阪電気通信大学大学院

目次

1. 緒言.....	1
参考文献.....	4
2. 超臨界水処理セルロース溶液からのナノ構造形成.....	6
2-1. 背景と目的.....	6
2-2. 実験方法.....	7
2-2-1. 材料.....	7
2-2-2. セルロース溶解処理装置.....	8
2-2-3. シンクロトロンX線散乱測定.....	8
2-2-4. セルロース/超臨界水系から析出した再生セルロース.....	9
2-3. 結果と考察.....	10
2-3-1. セルロースの水への溶解状態と水溶液からの構造形成.....	10
2-3-2. セルロース/超臨界水系から析出した再生セルロースの評価.....	19
2-4. 結論.....	21
2-5. 参考文献.....	21
3. ナノセルロースの分散特性.....	27
3-1. 背景と目的.....	27
3-2. 実験方法.....	28
3-2-1. 材料.....	28
3-2-2. 試料の調整方法.....	28
3-2-3. 濁度測定.....	28
3-2-4. 小角X線散乱.....	28
3-2-5. 走査型プローブ顕微鏡.....	29
3-3. 結果と考察.....	29
3-3-1. 分散液中での評価（直接的な評価）.....	29
3-3-2. 基板固定での評価（間接的な評価）.....	31
3-4. 結論.....	33
3-5. 参考文献.....	34
4. ナノセルロースの粉末化とゴムへの分散.....	35
4-1. 背景と目的.....	35
4-2. 実験方法.....	36
4-2-1. 材料.....	36

4-2-2. 酸化亜鉛を用いる CNF の粉末化.....	37
4-2-3. ドライプロセスによる NR/CNF コンポジットの作製.....	37
4-2-4. ウェットプロセスによる NR/CNF コンポジットの作製.....	37
4-2-5. CNF、CNF 粉末、および NR/CNF コンポジットの特性評価.....	38
4-3. 結果と考察.....	38
4-3-1. CNF 粉末化手法の開発.....	38
4-3-2. コンポジットの作製と特性評価.....	41
4-4. 結論.....	45
4-5. 参考文献.....	45
5. 総括.....	48
謝辞.....	50
研究業績.....	51

1. 緒言

化石資源から作られる材料の一部を、再生が可能でカーボンニュートラルなバイオマス（生物資源）に代替することができれば、二酸化炭素排出による地球温暖化[1]、およびそれらの材料の廃棄による環境汚染[2]などの現在直面している世界的な問題の解決につながる可能性がある。地球上で容易に入手できるバイオマスの中で、セルロースはキチンやアルギン酸塩などと比較するとはるかに豊富な蓄積量を有し[3]、年間に 1,400 億トンもの量が大气中の二酸化炭素の固定反応により植物中の細胞壁（樹木など）や繊維（綿花など）として生産されている。

セルロースは、樹木の伐採、チップ化、パルプ化を経て製造される紙製品、綿花や麻などから繊維を取り出した後、紡績を経て製造される繊維製品のような一般的な用途に加え、誘導体化を経て製造される高機能材料として利用されてきているが、未利用のセルロースも多くある。先述の地球規模での問題の解決に対応するためには、セルロースの更なる有効活用を進めるべきである。しかし、天然高分子であるセルロースは石油を原料にして合成される高分子と異なり、①汎用溶媒に溶解しない、②融解しない（融点を持たない）、③反応性が低いなど、新たな用途開発には大きな課題がある。セルロース分子はグルコースが直鎖状に β -1,4 結合したホモポリマー（分子構造を Fig. 1-1a に示す）である。グルコースを構成単位とする類似した構造を持つ天然高分子はアミロースである。アミロースは、Fig. 1-1c に示すようにグルコースが直鎖状に α -1,4 結合した分子である。セルロースと異なりアミロースは熱水に可溶である。アミロース分子はらせん構造をしており、グルコピラノース環にある水酸基（-OH）はらせん構造を補強する「分子内水素結合」に使われている（Fig. 1-1d）ため、加熱によりこの水素結合が切れて溶解する。これに対して、セルロース分子は Fig. 1-1b に示すように分子内水素結合だけでなく、「分子間水素結合」も形成しているため熱水にも溶解しないうえに、融解もしない。この特性が、セルロースの利用を制限している。

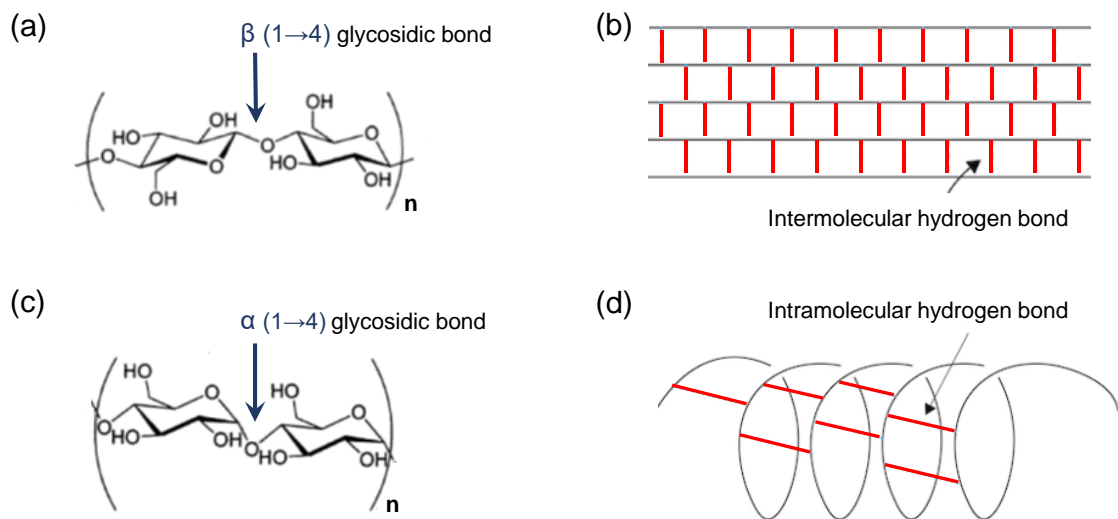


Fig. 1-1. Primary structures of (a) cellulose and (c) amylose, and higher-order structures of (b) cellulose and (d) amylose.

著者が所属している兵庫県立工業技術センターでは、地域産業の支援を業務としており、著者の部署ではゴム関連企業に対する技術支援を主に実施している。その一環としてゴム材料に関する研究開発を行っている。ゴムは、自動車、機械、航空宇宙、接着剤、電気および電子機器、化学薬品など、種々の産業で使用され、欠くことのできない材料である[4]。その中において、天然ゴム（NR）は、何世紀にもわたって使用されてきた典型的なバイオベースの天然高分子材料（バイオマス）である。NR はゴムの木の樹液から抽出される物質であり、主にポリ *cis*-1,4-イソプレンユニットで構成されている。その後、種々の合成ゴムが開発されてきたが、NR は合成ゴムでは完全に模倣できない物理的および化学的特性を有している[5]。一般的に、ゴムはアモルファス構造を持つ弾性率の低い材料であるため、実際の使用時には、ゴムの強度と耐久性を向上させるため、または他の特定の品質を得るために、カーボンブラック（CB）などのフィラーで補強する必要がある[6,7]。CB は直径 3~500 nm 程度の炭素の微粒子がブドウ状に凝集した構造（ストラクチャー）を持っており、ナノオーダーのサイズとストラクチャーがゴムの補強に寄与していると言われている[8]。CB は、主に再生不可能な化石資源から生産されている[7]。化石資源の枯渇と環境への悪影響により、再生可能資源での代替材料の開発に対する大きな需要がある。著者は、ナノオーダーサイズのセルロースを NR のフィラーとして用いることにより、CB の代替としてのセルロースの利用を目指した。本研究では 2 種類の手法によるナノセルロースの取得および評価について研究を行った。

最初に、溶解したセルロースから形成するナノ構造体を NR のフィラーとして利用する方法を検討した。先述のように、セルロースは水には溶解せず、また一般的な有機溶媒にも溶解しない。一方、アルカリや塩などを含む溶解系を用いることでセルロース溶液とすることができる。セルロースのアルカリ水溶液系から析出する再生セルロースがナノ構造体であることが知られており[9,10]、それをナノセルロースとして回収して用いることを考えた。セルロースの溶解系にアルカリ水溶液を用いた場合、回収するナノセルロースに NaOH などの不純物が含まれてしまう懸念があるため、本研究では、水のみで溶解できる系として、超臨界状態の水を選択した。佐々木らの報告によると、セルロースは短時間の超臨界水による処理で高分子量を維持したまま溶解し、しばらく溶解状態を継続した後、再生セルロース（セルロース II）が析出した[11,12]。当該研究では、析出した再生セルロースが結晶性の高い構造体を形成すると考えていたため、それらの結晶性評価が実施されたが、水のみで溶解したセルロース水溶液からの析出過程は観察されなかった。他の研究グループにおいても、この観察を実施した例はない。本研究では、得られるナノセルロースを NR のフィラーとして用いるにあたり、基礎的な特性把握を目指し、セルロースの水への溶解特性と溶解状態からセルロースが析出する過程における分子鎖の集合化に対する基礎特性を、小角 X 線散乱（SAXS）を用いて調べた。この取り組みは、世界で初めてであった。また、セルロース水溶液から得られる析出物の結晶性やサイズの評価も行った。これらの成果を第 2 章で説明する。

近年、ナノセルロースを得る方法として、樹木など植物の細胞壁、あるいは綿花などの繊維を形成しているセルロースマイクロフィブリルを利用する方法が見出されている[13]。植物中では、セルロース分子が一定数集合してマイクロフィブリルを形成している。セルロースマイクロフィブリルの幅は生物種によって異なっており、樹木の場合は約3~4 nm であり、40本程度のセルロース分子が集合している[13]。セルロースマイクロフィブリルは結晶部と非晶部からなる微細なファイバーであり、これをシングルナノファイバーと呼ぶ。樹木の組織内では、シングルナノファイバーが20~30 μm 幅の束（単繊維）になって存在しており、これがリグニンによって強固に接着されることにより単繊維集合体を形成している。製紙に用いられるパルプは、樹木をチップ化し、リグニンを除去して単繊維の状態にまでほぐされたものである。ここでのナノセルロースとは、パルプなどを原料とし、シングルナノファイバー、あるいはその集合体として幅が100 nm 以下にまで更にほぐされたナノ素材のことを指す。ナノセルロースは、軽量（比重が1.3~1.5 g/cm^3 、鋼の1/5程度）、高強度（2~3 GPa、鋼の約5倍）、高弾性（130~150 GPa、アラミド繊維相当）、低熱膨張率（0.1~0.2 ppm/K、ガラスの1/50程度）と非常に優れた物理的特性を有しているため、ガラス繊維などに代わる高分子材料の補強材としての活用が盛んに進められている[14-18]。これまでに多くの研究者が種々の高分子材料とナノセルロースとの複合材料を開発してきており、それらの成果が Kargarzadeh らによる総説に纏められている[19]。

ゴムなどの高分子材料をナノセルロースで効率的に補強するためには、高分子材料中にナノセルロースを凝集することなく可能な限り均一に分散させることが必要となる[20]。ナノセルロースは、一般的に水分散体（スラリー）として供給される。高分子材料と複合される前の状態であるスラリーにおける媒体への分散状態（凝集状態）を把握することは重要である。第3章では、ナノセルロースの一般的な供給媒体である水だけでなく、有機溶媒に分散させて使用する可能性を考慮して、エタノール中でのナノセルロースの分散状態を、SAXS を主として用いた評価結果について報告する。

次に、NR にナノセルロースを複合した際の分散状態を、走査型電子顕微鏡による観察、および作製した複合体（コンポジット）の力学的特性から評価した。水スラリーで供給されるナノセルロースを固体の NR に効率的に混練するための有効な手段としてナノセルロースの粉末化が挙げられる。ナノセルロースの粉末化においては、乾燥工程におけるナノセルロースの凝集を如何に防ぐかが重要となる。著者は、ゴムの一般的な配合剤の1つである酸化亜鉛微粒子を凝集抑制材として用いた画期的なナノセルロースの粉末化手法を開発した。このような手法を用いて粉末化を達成した例はこれまでにない。作製したナノセルロース粉末を NR と複合した際の分散状態を先述の手法により評価した結果について第4章にて報告する。

以上のように、著者はバイオマスの有効活用を目指し、セルロースを NR の補強用フィラーとして活用することを目的に研究に取り組んだ。先述のように NR もバイオマスの一種であるため、ナノセルロースをフィラーとして用いて補強された NR は、補強材および

マトリックスともにバイオマスから構成されるグリーンマテリアルである[21]。当グリーンマテリアルの効率的な製造の実現は、バイオマスの利活用促進に繋がり、持続可能な社会構築に寄与できる。

参考文献

- 1) 青木 健, “地球温暖化とその影響,” 季刊 国際貿易と投資, no. 68, pp. 139-160, 2007.
- 2) 武田 邦彦, “環境と高分子,” 材料, vol. 54, no. 1, pp. 104-111, 2005.
- 3) D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, “Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material,” *Angewandte chemie international edition*, vol. 44, no. 22, pp. 3358-3393, 2005.
- 4) 持舘 武, 四谷 隆久, 森田 章一, “自動車用ゴム部品と耐熱性について,” 日本ゴム協会誌, vol. 53, no. 6, pp. 322-328, 1980.
- 5) M. Akiba, and A. Hashim, “Vulcanization and crosslinking in elastomers,” *Progress in polymer science*, vol. 22, no. 3, pp. 475-521, 1997.
- 6) E. Yip, and P. Cacioli, “The manufacture of gloves from natural rubber latex,” *Journal of allergy and clinical immunology*, vol. 110, no. 2, pp. S3-S14, 2002.
- 7) A. Zhang, L. Wang, Y. Lin, and X. Mi, “Carbon black filled powdered natural rubber: Preparation, particle size distribution, mechanical properties, and structures,” *Journal of applied polymer science*, vol. 101, no. 3, pp. 1763-1774, 2006.
- 8) 高橋 泰輔, “カーボンブラックの配合特性,” 日本ゴム協会誌, vol. 87, no. 12, pp. 491-495, 2014.
- 9) N. Isobe, S. Kimura, M. Wada, and S. Kuga, “Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, no. 4, pp. 1298-1300, 2012.
- 10) C. Yamane, R. Hirase, H. Miyamoto, S. Kuwamoto, and Y. Yuguchi, “Mechanism of structure formation and dissolution of regenerated cellulose from cellulose/aqueous sodium hydroxide solution and formation of molecular sheets deduced from the mechanism,” *Cellulose*, vol. 22, no. 5, pp. 2971-2982, 2015.
- 11) M. Sasaki, T. Adschiri, and K. Arai, “Production of cellulose II from native cellulose by near- and supercritical water solubilization,” *J Agric Food Chem*, vol. 51, no. 18, pp. 5376-5381, 2003.
- 12) M. Sasaki, T. Adschiri, and K. Arai, “Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water,” *AIChE Journal*, vol. 50, no. 1, pp. 192-202, 2004.
- 13) A. Isogai, “Cellulose Nanofibers: Recent Progress and Future Prospects,” *Journal of Fiber Science and Technology*, vol. 76, no. 10, pp. 310-326, 2020.
- 14) S. Fujisawa, T. Ikeuchi, M. Takeuchi, T. Saito, and A. Isogai, “Superior reinforcement

- effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in polystyrene matrix: optical, thermal, and mechanical studies,” *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 7, pp. 2188-2194, 2012.
- 15) M. N. Fukuya, K. Senoo, M. Kotera, M. Yoshimoto, and O. Sakata, “Enhanced oxygen barrier property of poly (ethylene oxide) films crystallite-oriented by adding cellulose single nanofibers,” *Polymer*; vol. 55, no. 22, pp. 5843-5846, 2014.
 - 16) Y. Teramoto, “Functional thermoplastic materials from derivatives of cellulose and related structural polysaccharides,” *Molecules*, vol. 20, no. 4, pp. 5487-5527, 2015.
 - 17) K. J. De France, K. J. Chan, E. D. Cranston, and T. Hoare, “Enhanced mechanical properties in cellulose nanocrystal–poly (oligoethylene glycol methacrylate) injectable nanocomposite hydrogels through control of physical and chemical cross-linking,” *Biomacromolecules*, vol. 17, no. 2, pp. 649-660, 2016.
 - 18) A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal, and S. Goswami, “Commercial application of cellulose nano-composites–A review,” *Biotechnology Reports*, vol. 21, p. e00316, 2019.
 - 19) H. Kargarzadeh, M. Mariano, J. Huang, N. Lin, I. Ahmad, A. Dufresne, and S. Thomas, “Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review,” *Polymer*; vol. 132, pp. 368-393, 2017.
 - 20) L. Berglund, “Cellulose-Based Nanocomposites,” In: A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, editor. *Cellulose Nanocomposites, Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites*. Taylor and Francis; pp.807–831, 2005.
 - 21) H. A. Khalil, A. Bhat, and A. I. Yusra, “Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review,” *Carbohydrate polymers*, vol. 87, no. 2, pp. 963-979, 2012.

2. 超臨界水処理セルロース溶液からのナノ構造形成

2-1. 背景と目的

緒言でも述べたように、天然ゴムの補強に用いるためのナノセルロースをセルロースの溶解系から再生されるセルロースナノ構造体を回収することにより得て、フィラーとして用いることを最終目的として研究を行った。セルロースの溶解系に関する研究は大きな研究分野の1つであり、再生セルロースであるキュプラおよびレーヨンを製造するための溶媒である銅アンモニアおよびビスコース溶解系の発見以来、多くの溶解系が見いだされ研究されてきた。すなわち、ジメチルホルムアミド/酸化窒素 (N_2O_4) [1]、*N*-メチルモルホリン *N*-オキシド (NMMO) /水[2]、ジメチルスルホキシド (DMSO) /パラホルムアルデヒド [3]、液体アンモニア/チオシアン酸アンモニウム/水[4]、ジメチルアセトアミド (DMAc) /塩化リチウム[5]、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液[6-8]、DMSO/ N_2O_4 [9]、アミン/二酸化硫黄[10,11]、水性リン酸とその無水物[12]、およびイオン性液体溶媒系[13]などである。これらの中で、NMMO/水および NaOH 水溶液系のみが繊維および食品材料産業で使用するために商品化されている[14-16]。これは、これらの溶媒が使いやすく環境に無害であるためである。

セルロースが NaOH 水溶液などに溶解した系からの再生セルロースの構造形成は、1 nm 以下の厚みの分子シートが積層されることで起こることが報告されている[17,18]。このことから、セルロース溶解系から析出する再生セルロースはナノオーダーの構造物であると推測された。セルロース溶解系は、先述のように多くの系が見い出されているが、高沸点有機溶媒や NaOH などの揮発性の無い物質を使用しているため、回収するナノセルロースにこれらの物質が残留する懸念があった。従って、理想は「水」のみでセルロースを溶解できる系であり、高压高温水がその候補となった。

セルロースが超臨界状態 (22.1 MPa、374 °C以上) の水で長時間処理された場合は、結晶部まで低分子量物質まで分解されるが、1秒以下という「短時間」の処理では高分子量を維持するセルロース分子も存在し、分子間相互作用の解離によりセルロースが超臨界水に溶解した状態となる。この溶解系を室温、大気圧に戻してもしばらくは溶解状態 (透明なセルロース水溶液) を維持し、その後、再生セルロース (セルロース II 型) が析出するという現象が佐々木らより報告されている[19,20]。Tolonen らも、臨界点近傍の圧力と温度の水による短時間の処理により、セルロース分子のすべてを可溶性化合物にまで分解することなく、セルロースを効果的に溶解することができることを報告している[21]。Tolonen らは、出発原料として種々のセルロースを使用して溶解条件を最適化した[22]。25 MPa の圧力下、250~380 °Cの温度条件の水で 0.25~0.73 秒間処理されて得られた各セルロース水溶液から、析出物として回収される再生セルロースの収率は、360 °C、0.25 秒間の条件で処理されたセルロース水溶液からのものが最も高かった。マーセル化されたクラフトパルプ (II 型のセルロース) を原料とした場合、25 MPa、360 °C、0.25 秒間の処理において再生セルロースの収率が 68%という最も高い値をもたらしたが、他の出発原料を用いた場合は 50%未

満の収率となった。

これらの研究結果は、臨界点近傍の圧力と温度の水がセルロースの溶解を促進することを示している。この現象は、高圧、高温状態での水の極性の変化によるものと考えられた。超臨界水のイオン積 (K_w) は、常温の水よりもはるかに小さく [23]、静的誘電率は 1 桁台の値 (F/m) にまで著しく減少し [24]、水があたかもベンゼンやアルカンなどの非極性溶媒のようにふるまう [25,26]。したがって、超臨界状態の水がセルロース分子鎖間の疎水性相互作用に影響を及ぼすことにより溶解を促進している可能性がある。疎水性相互作用が水系におけるセルロースの挙動を制御する決定的な要因であることはよく知られている [27,28]。

分子動力学 (MD) シミュレーションは、亜臨界および超臨界水中でのセルロースの溶解状態を調べるために使用されてきた [29-31]。分子鎖の解離によるエントロピーの獲得は、セルロース分子を取り巻く溶媒分子のエントロピーの喪失によって妨げられながらも、超臨界水中でのセルロースの溶解を引き起こすのに十分である [29]。セルロースの溶解度は、自由エネルギーの変化が空洞形成エネルギーと極性エネルギー成分の合計と見なされる単純なモデルを使用して分析されている [30]。セルロース結晶多形におけるセルロース II の結晶は、高圧高温水において分子鎖の解離が最も起こりやすいことが示されおり [31]、これは、マーセル化されたクラフトパルプ (セルロース II) が 360 °C の水での処理において再生セルロースの最高回収率を生じたという結果と良く一致している [22]。

本研究では、最初に高圧高温水に溶解した実際の試料を用いて、水のみで溶解したセルロースの溶解状態、析出過程に起こるセルロース分子鎖の構造形成、および形成された構造物の大きさや形状について、小角から広角までの散乱角 ($0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 16 \text{ nm}^{-1}$ 、ここで q は散乱ベクトルの大きさ) におけるシンクロトロン X 線散乱を時分解的に観察した。これは、世界で初めての取り組みとなった。次に、セルロース水溶液からの析出物を回収し、広角 X 線散乱を用いた結晶化度、結晶サイズの評価および走査型電子顕微鏡による再生セルロースの大きさの評価により、ゴム補強用のナノファイバーとして活用できるかを見極めた。この章では、これらの研究結果に関する説明および考察を行った。

2-2. 実験方法

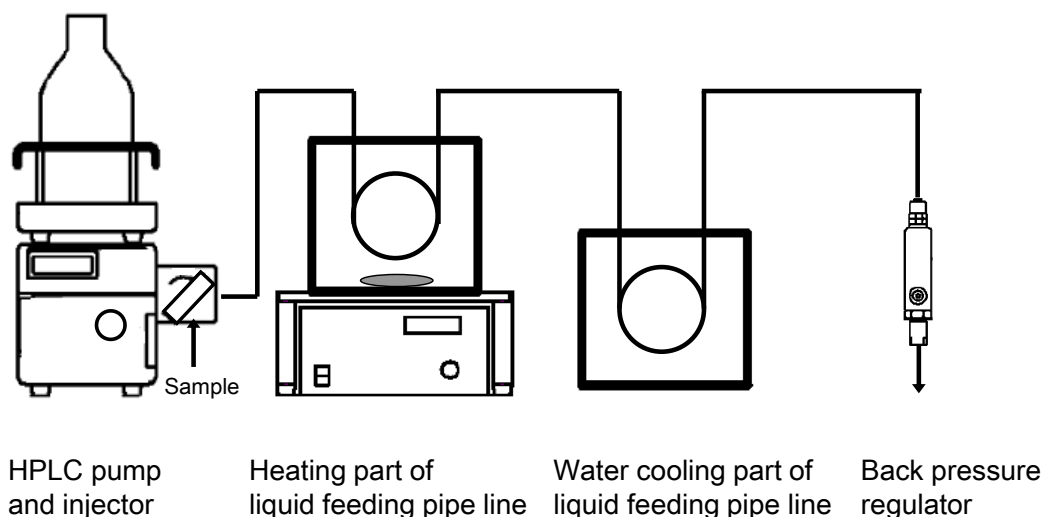
2-2-1. 材料

本研究では、日本製紙ケミカル株式会社製の針葉樹亜硫酸溶解パルプ (サルファイトパルプ : NDP-T、重合度 (DP) : 740、相対結晶化度 (Xc) : 48%) を使用した。パルプを蒸留水で 5wt% の濃度に希釈し、攪拌媒体湿式粉碎装置 (湿式ビーズミル) (Pearl Mill RL5-VS、アシザワ・ファインテック株式会社製) を使用して 8 分間湿式粉碎した。 DP は 700、 Xc は 40%、粒子サイズは 10~13 μm 、濃度は 5wt% であった (Fig. 2-1a)。本処理により DP と Xc はわずかに減少したが、次に説明する溶解処理装置への注入には小さなセルロース粒子が必要であったため、この粉碎処理を実施した。なお、 DP および Xc の求め方については、後の項で説明する。

2-2-2. セルロース溶解処理装置

セルロース溶解処理（超臨界水処理）装置の概略を **Scheme 2-1** に示す。高压送液ポンプには、高速液体クロマトグラフ（HPLC）用のポンプ（DX-4、昭和電工株式会社製）を使用した。送液ポンプと背圧レギュレータ（High Pressure Adjustable BPR: P-880、IDEX Health & Science 株式会社製）は、インジェクターを介してステンレス配管（内径 0.05 cm ϕ ）で接続された。インジェクターから背圧レギュレータの間に、熱媒（低温溶融塩）槽および水冷却槽が設置され、それぞれの槽の中にステンレス配管が浸漬された。低温溶融塩は、亜硝酸ナトリウム 40wt%、硝酸ナトリウム 7wt%、硝酸カリウム 53wt%の組成からなる混合物であり、約 140 °Cで溶融する。この溶融塩に浸漬されたステンレス配管の長さは 15 cmであった。水冷却槽には、十分な長さのステンレス配管が浸漬され、加熱されたセルロース粒子が分散した水（セルローススラリー）を急冷（クエンチ）した。

蒸留水を送液ポンプで 3 ml/min の流速で送液し、熱媒の温度を 395 °Cまで昇温し、背圧レギュレータにて管内の圧力を 25 MPa に調整した。その後、セルローススラリー (**Fig. 2-1a**) 1.5 ml をインジェクターにて装置に導入した。ステンレス配管の内径が 0.05 cm ϕ と細いため、パルプを粉碎処理して小さくする必要があった。その後、背圧レギュレータから排出されるセルロース水溶液 (**Fig. 2-1b**) をサンプリングした。超臨界状態 (25 MPa、395 °C) での処理時間は、0.04 秒であった。395 °C未満の処理温度では、処理時間を延長しても、少量の未溶解残留物が背圧レギュレータを詰まらせ、処理が困難となった。



Scheme 2-1. Device configuration of cellulose dissolution treatment (supercritical water treatment) equipment.

2-2-3. シンクロトロン X 線散乱測定

セルロースの超臨界水処理時間は先述のようにわずか 0.04 秒であり、また、高压高温に耐えて X 線散乱を測定可能な透明で細い配管を備え、さらに連続的に通液できるマイクロ

リアクターが準備できなかったため、シンクロトロン X 線散乱によるセルロース処理液のオンライン観察は実施できなかった。

先述の装置を用いて超臨界水処理された後に大気圧および室温で回収されたセルロース水溶液は、再生セルロースが析出し始めるまでのしばらくの間は透明な状態を維持した。そのため、セルロース水溶液からの再生セルロースの析出過程は、大気圧および室温においてシンクロトロン X 線散乱により観察が可能であった。実験手順を Fig. 2-1 に示す。超臨界水による溶解処理直後に採取したセルロース水溶液を、窓の厚さ 20 μm 、体積 60 μl 、光路長 3 mm の試料セルに注入した。セル中の溶液にシンクロトロン X 線を、超臨界水処理してから 100 分間経過するまで 5~13 分の間隔で露光時間 2 分間にて繰り返し照射した。小角および広角 X 線散乱測定 (SAXS および WAXS) は、兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 実験ステーションで実施した。入射 X 線の波長は 0.071 nm で、カメラ長は 600 mm であった。X 線ビームは焦点であった。SAXS と WAXS の強度はイメージングプレートで同時に検出した。

2-2-4. セルロース/超臨界水系から析出した再生セルロース

析出物である再生セルロース (Fig. 2-1c) は、超臨界水処理後に処理液を 24 時間静置してから回収され、凍結乾燥された (Rscw: 超臨界水処理後の析出物)。再生セルロースである Rscw の WAXS パターンを反射法にて、シンチレーションカウンターを備えた X 線回折

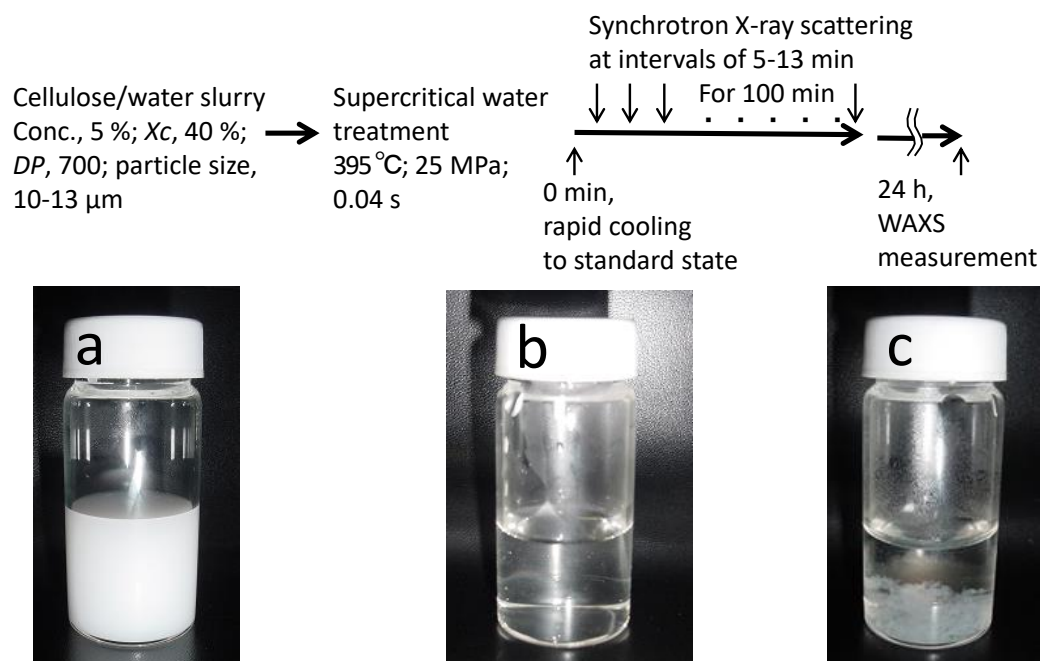


Fig. 2-1. Experimental procedure and cellulose samples before and after supercritical water treatment: (a), cellulose/water slurry; (b), cellulose/water solution in a standard state immediately after supercritical water treatment; (c), cellulose/water system at 24 h after treatment. The precipitate can be observed at the bottom of the sample tube.

装置 (Rotaflex Ru-200PL、株式会社リガク製) で測定した。結晶化度 X_c は、一般的なピーク分離による手法を用いて算出した。すなわち、得られた WAXS プロファイルをローレンツ関数とガウス関数でフィッティングすることにより非晶質領域からのハロー (ブロードなピーク) と結晶質領域からのシャープなピークに分離した。ハローのピーク面積 I_a (非晶質散乱強度) と、(1 $\bar{1}$ 0)、(110)、および (020) 面に対応するそれぞれのピーク面積の総和 I_c (結晶性散乱強度) から式 (1) により X_c を算出した。

$$X_c = I_c / (I_c + I_a) \times 100 \quad (1)$$

見かけの結晶子サイズ (ACS) を見積もる方法として、X 線回折プロファイルを解析する方法がある。ACS は X 線回折プロファイルにおける回折ピークの広がりに影響を与える。回折ピークの広がりから結晶子サイズを求める方法を Scherrer 法と言い、Scherrer の式 (2) により ACS を推定した [32]。

$$ACS = (\kappa \lambda / \cos \theta) / \mu \quad (2)$$

$$\mu = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 κ は 0.9 である装置定数、 λ は Cu $K\alpha$ 線の波長 (0.1542 nm)、 θ は Bragg 角、 B は回折ピークの半値幅に対応する radian 単位の角度幅、 b はもう一つの装置定数 (0.0035 radian) である。重合度 DP は、セルロース/cadmium ethylene diamine (cadoxen) 系で確立された式 (4) を用いて見積もった [33]。

$$[\eta] = 1.84 \times DP^{0.76} \quad (4)$$

ここで、 $[\eta]$ は固有粘度を表す。

2-3. 結果と考察

2-3-1. セルロースの水への溶解状態と水溶液からの構造形成

超臨界水処理後に背圧レギュレータから排出されたセルロース水溶液は、常圧、常温でも透明なままであり (Fig. 2-1b)、やがて析出物で徐々に曇り、最終的に沈殿物を生成した (Fig. 2-1c)。Fig. 2-2a は、超臨界水で 0.04 秒間処理して溶解したセルロース水溶液の SAXS および WAXS の時間分解測定結果を示している。室温までクエンチされた後、5 分経過後に測定されたプロファイルの小角領域 ($q < 1 \text{ nm}^{-1}$) においては、X 線散乱強度の急激な増加はなかった。これは、超臨界水を用いた処理によりセルロースが分子的に溶解したことを示していた。ここで、 q は $(4\pi/\lambda) \sin \theta$ で定義される散乱ベクトルの大きさであり、 λ と θ はそ

れぞれ入射 X 線の波長および散乱角の半分である。MD シミュレーションを使用した Gibbs エネルギーの解析によって示唆されるように、分子鎖解離によるエントロピーの増加は、超臨界水中でのセルロースの溶解を引き起こす可能性がある [29]。K_w は常圧常温の水よりも約 5 桁小さく [23]、静的誘電率は 0.1 MPa (大気圧)、25 °C における 79 F/m から、30 MPa、400 °C では 5.1 F/m と著しく減少し [24]、水はあたかもベンゼンやアルカンなどの非極性溶媒のようにふるまう [25,26]。したがって、超臨界状態の水がセルロース分子鎖間の疎水性相互作用を弱め、かつセルロースの疎水性表面を安定化させるため、セルロースの溶解を引き起こした可能性がある。セルロース分子鎖間の疎水性相互作用は、水系におけるセルロースの挙動を制御する決定的な要因としてよく知られている [27,28]。

その後、同じ領域 ($q < 1 \text{ nm}^{-1}$) での散乱強度は時間とともに徐々に増加した (Fig. 2-2a)。これは水に溶解していたセルロース分子が凝集してより大きな構造を形成したことを示し

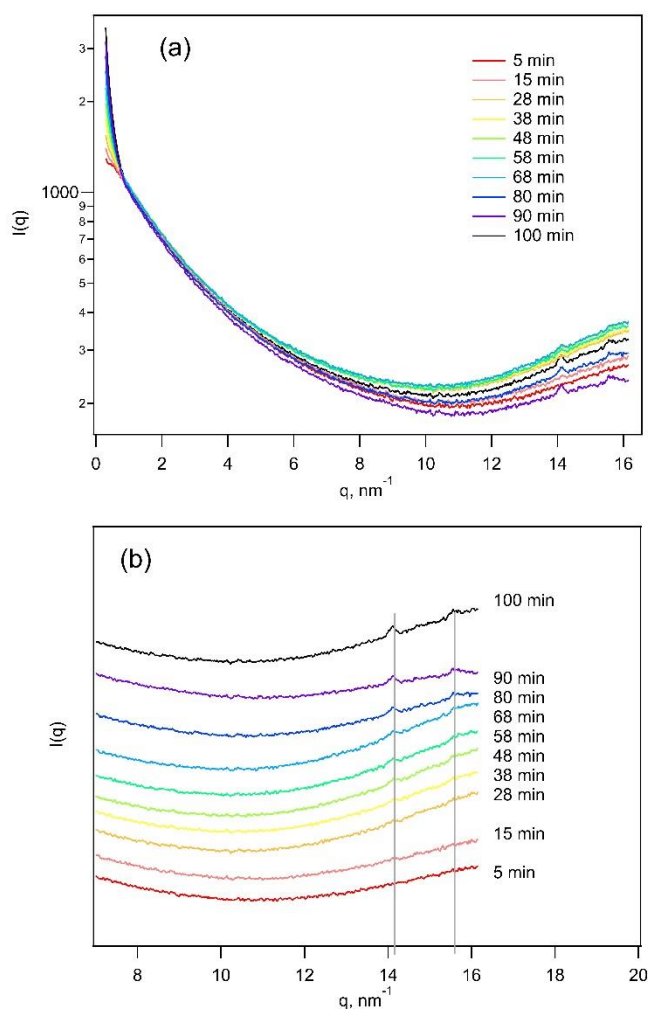


Fig. 2-2. Time-resolved monitoring of synchrotron X-ray scattering from the cellulose/water system at 5-100 min after quenching at room temperature. Fig 2(b) shows wide angle X-ray scattering profiles enlarged from Fig. 2(a). Scattering intensity is an arbitrary unit. Scattering profiles shift to lower intensities with shorter durations after treatment.

ていた。同時に、広角領域に小さなピークが観察された。Fig. 2-2b は、Fig. 2-2a から広角領域を拡大した WAXS プロファイルを示している。超臨界水処理後に室温まで急冷してから 15 分経過した時点で、 $q=14 \text{ nm}^{-1}$ 付近に (0.45 nm の間隔に相当する) 小さなピークが現れたが、急冷後 38 分までは他のピークは観察されなかった。これまでの報告[17,18,34]によると、再生セルロース結晶の構造形成機構は次のとおりである。

(1) セルロース分子の断面の概略図に示すように、疎水性相互作用によって形成された分子シート (Fig. 2-3a) は、セルロース水溶液からの再生セルロースの析出過程において最初

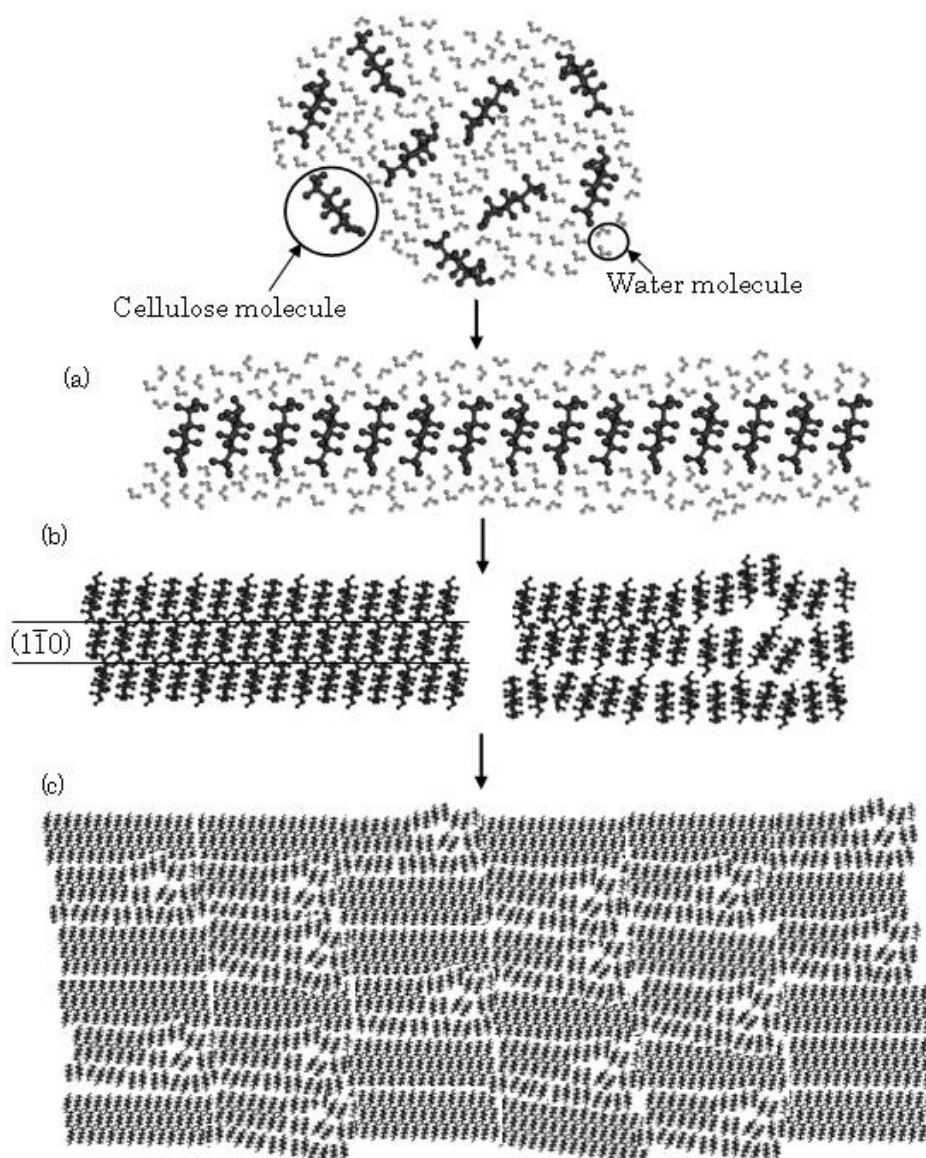


Fig. 2-3. Schematic model of structural formation of regenerated cellulose in aqueous medium: (a), Formation of the molecular sheets by hydrophobic interaction; (b), Piling up of the molecular sheets by hydrogen bonds to form seeds of crystal and amorphous; (c), Contact and stick together of the structural unites to form regenerated cellulose [34].

に現れる。水媒体中の分子シートは、シート外部に存在する水酸基による親水性および内部の疎水性相互作用により安定化される。疎水性効果とは、非極性物質が水溶液中で凝集し、水分子を排除し、水と非極性表面との接触面積を最小限に抑える傾向のことを指す。熱力学の観点から、疎水性効果は溶解している物質を取り巻く水の自由エネルギー変化である。超臨界状態において減少した水媒体の疎水性効果は、媒体の圧力と温度が常圧、常温に低下すると再び現れる。したがって、グルコピラノース環における-CH 結合の水素原子を有している疎水性表面は互いに接触して、水媒体中で分子シート (Fig. 2-3a) を形成する。分子力学モデリング用ソフトである MM3 を使用したエネルギーに関する研究では、疎水性相互作用によって形成された分子シートの位置エネルギーは、水中での水素結合による分子シート形成の位置エネルギーよりもはるかに低いことが示された[34]。これは、再生セルロースの構造形成における初期段階ではセルロース分子が疎水性相互作用によって接触し、分子シートが形成されるという仮説を支持している[35]。Fig. 2-3a に示されているシート内におけるセルロース分子間の距離は 0.45 nm と見積もることができた。0.45nm の間隔に対応する 14nm^{-1} 付近に最初に現れた小さなピーク (Fig. 2-2) は、このメカニズムを支持していた。セルロース/NaOH 水溶液[18]およびセルロース/LiOH 水溶液/尿素溶液系[17]の双方において、構造形成の初期段階に同じ位置 ($q = 14 \text{ nm}^{-1}$) にピークが観察されている。これは、セルロースのアルカリ水溶液系と超臨界水溶液系の両方において再生セルロースの初期段階の構造形成過程が類似していることを示唆している。

(2) 疎水性相互作用により形成された分子シートは、水素結合によって徐々に積み重なり、結晶およびアモルファス構造の核として機能する薄い平面構造を形成する (Fig. 2-3b)。

($1\bar{1}0$) 面からの回折ピークは、この段階の構造形成で現れ始める。(020) 面に由来する極小さなピークは超臨界水処理から 38 分経過後に現れ始めたが、($1\bar{1}0$) 面に由来するピークは時間分解測定中 (超臨界水処理後に室温まで急冷してから 100 分後まで) には観察されなかった (Fig. 2-2)。これは、この時間内に再生セルロースの結晶化が完了しなかったことを示していた。

Fig. 2-2 に示す SAXS プロファイルでは、先述のように $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ の領域においてセルロース分子鎖の凝集に起因する散乱強度の上昇が見られたが、 $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ の領域ではほとんど変化が見られなかった。これは、凝集体と溶液相からなる不均一な構造モデルで解析されたポリマーゲルの散乱プロファイルに似ていた[36]。フラクタル系と平板状構造に適用された散乱関数を使用して、溶解相と凝集相を含む 2 相モデルを採用することにより、測定で得られた SAXS プロファイルを十分に説明することができた。溶解相の場合、散乱強度は、式 (5) に示す散乱関数で表すことができる。これはフラクタル系からの散乱に適用されると考えられる[37]。

$$I(q)_{\text{fractal}} = k_1 / (1 + (D + 1)\xi^2 q^{2/3})^{D/2} \quad (5)$$

ここで、 k_1 、 D および ξ は、それぞれ係数、フラクタル次元、および相関長を表す。パラメ

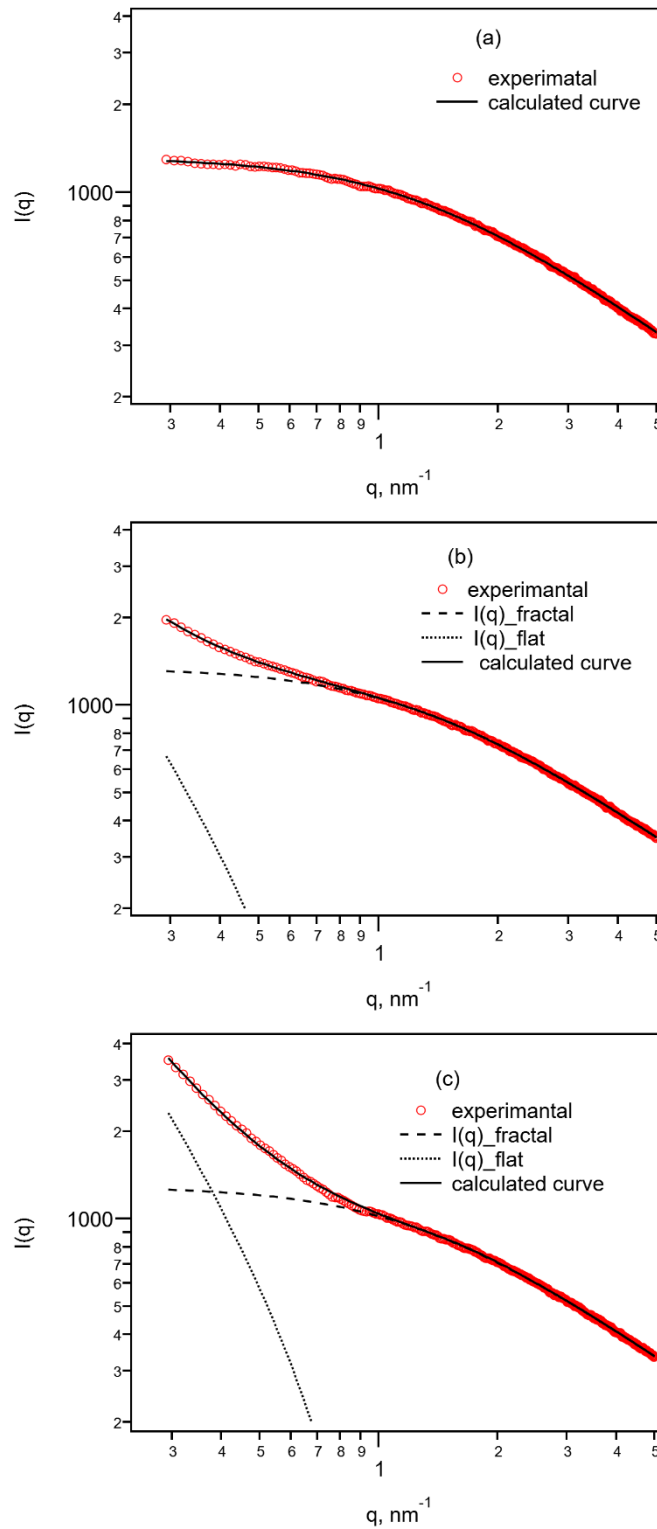


Fig. 2-4. Experimentally observed SAXS profiles (red lines) and fitted curves (black lines). The time elapsed before the start of measurement: (a), 5 min; (b), 48 min; and (c), 100 min.

ータξは、質量フラクタルの特徴的なサイズ（Dの構造領域のサイズ）を示す。

セルロース溶液の場合、セルロース分子が直線状構造であるため、Dは1に近いと予想された。対照的に、ガウス鎖モデルではD=2が採用され、Ornstein-Zernike (OZ) 式の散乱関数で表されると、一般的に知られている。従って、式(5)は、ポリマー溶液および/またはゲルの散乱関数に適用するためにフラクタル次元を導入した拡張型のOZタイプであると考えられる[38]。凝集相の場合、二次元的に非常に大きい平板状構造は、式(6)で表すことができる[39]。平板状構造は、再生セルロースの基本的な特徴として知られており、「平面格子構造」、「ラメラ形態」および「ラメラ平面」と呼ばれている[40-42]。溶液からの再生セルロースの構造形成は、分子シートの積み重ねを経て進行し、全体として平板状構造を生じると思われる[17,18,34]。十分に面積のある平板からの散乱は以下のように示される。

$$I(q)_{\text{flat}} = k_2(1/q^2) (\sin(qT/2)/(qT/2))^2 \quad (6)$$

ここで、k₂とTは、それぞれ係数と平板状構造の厚さを表す。

Table 2-1. Fitting parameters simulated with Eq5 and Eq6 for experimental SAXS

Time ^{*1} /min	Equation (5)			Equation (6)	
	k ₁	ξ/nm	D ^{*2}	k ₂	T/nm
5	1314	0.96	1.00	-	-
15	1321	0.96	1.00	11.8	5.65
28	1337	0.95	1.00	25.3	4.89
38	1326	0.94	1.00	46.9	5.08
48	1342	0.93	1.04	69.8	5.10
58	1328	0.94	1.01	95.8	4.81
68	1322	0.93	1.02	128	4.94
80	1293	0.96	1.00	162	4.82
90	1283	0.98	1.00	195	4.72
100	1294	0.95	1.00	235	4.74

*1, Time indicates the period between quenching at room temperature after supercritical water treatment and the start of measurement; *2, the lowest limit of D was theoretically 1.

溶解相に適用された散乱関数(式(5))および凝集相に適用された散乱関数(式(6))の線形和は、各フィッティングパラメータを調整することにより、測定で得られたSAXSプロファイルにフィッティングされた。超臨界水処理後に冷却されてから、それぞれ5、48、

および 100 分経過したサンプルから得られた散乱プロファイルを Fig. 2-2 から選択し、先述の関数によりフィッティングした結果を Fig. 2-4 に示す。3つの例すべて (Fig. 2-4a-2-4c) において、測定結果と良く一致していた。ここでは、先述の3つのサンプル以外の散乱プロファイルは割愛している。5分後の散乱プロファイル (Fig. 2-4a) は、フラクタル系の散乱関数 (式 (5)) のみで良く一致したことから、この系が溶解相のみで構成されていたことを示している。それ以外のサンプルから得られた散乱プロファイルに計算結果を一致させるためには、溶解相と凝集相に対応するフラクタル系の散乱関数 (式 (5)) および平板状構造の散乱関数 (式 (6)) の総和が必要であった。すべてサンプルにおけるフィッティングパラメータを Table 2-1 に示す。D の値はすべて約 1 であり、溶解相のセルロース分子が析出過程を通じて剛直であったことを示している。

媒体中におけるセルロースおよびセルロース誘導体の分子は、溶媒分子が溶媒和するた

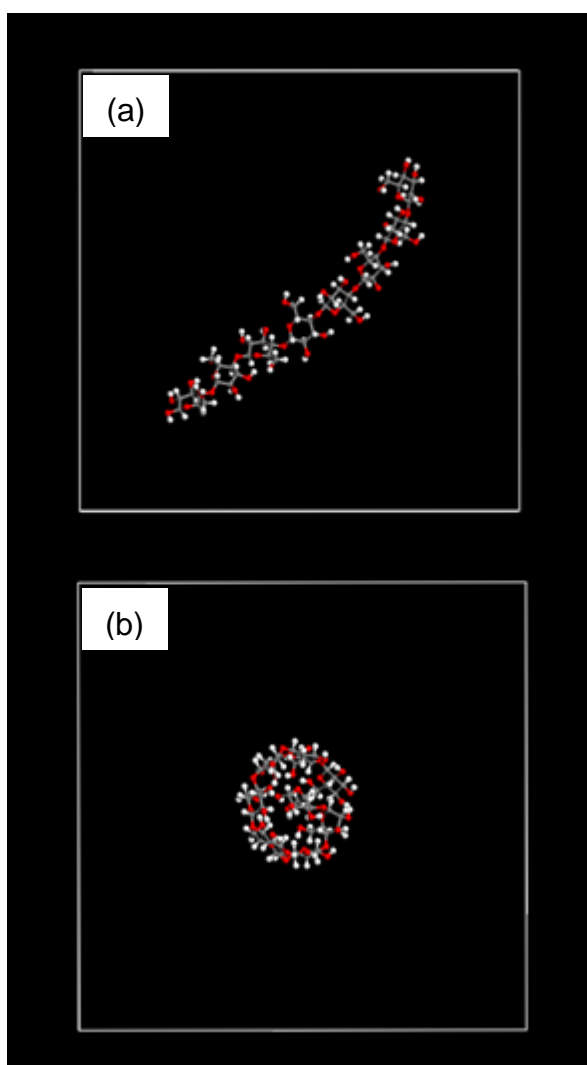


Fig. 2-5. Contours of cellulose molecules with DP = 8 by MD simulation. (a), in water; water molecules were seemingly erased, and the end-to-end distance was 3.73 nm in this snapshot. (b) in vacuum.

めに剛直になる一方、溶媒和されていない場合は、他の剛直な高分子とは対照的に柔軟である可能性がある[43,44]。非摂動鎖次元 A は、次のように定義される。

$$A = (\langle R^2 \rangle_0 / M)^{1/2} \quad (7)$$

ここで、 $\langle R^2 \rangle_0$ は、非摂動状態での高分子鎖の端から端までの平均二乗距離である。つまり、 A は、分子量 M で規格化された両端距離で、溶媒中における高分子鎖の剛性を表す。置換度が 0.49 の酢酸セルロースの A は、 N,N -ジメチルアセトアミド（誘電率 $\epsilon = 38$ F/m）中では 1.28×10^{-8} cm、ホルムアミド（ $\epsilon = 110$ F/m）中では 2.97×10^{-8} cm であった。 A は、 ϵ の高い溶媒中では低い溶媒中と比べて約 2 倍の大きさとなっていた。これらの結果から Kamide らは、溶媒の極性が増加するにつれて溶媒和の程度が増加し、溶媒和によってセルロース分子が硬くなるという結論に至った[44]。セルロースは標準状態の水には溶解しないため、水中でのセルロース分子に関する特性評価は行われていなかった。それにもかかわらず、水中でのセルロースの高い剛性は、その強い溶媒和に依っている可能性がある。以前に実施された MD シミュレーションにおいて、高密度の水がバルク水の 1.4 倍の密度でセロビオースを取り囲んでいることが明らかになり、セルロース分子に対する水の強い溶媒和が鞘として機能することで剛性を高めることが示唆された[45]。

水中におけるセルロース分子の長さ（分子鎖の端から端までの距離；具体的には、 $DP = 8$ のセルロース分子における還元末端の C1 と非還元末端の C4 の間の距離）を MD シミュレーションによって推定した。2 ns 間のシミュレーションの最後の 100 ps の間の平均相対長は、セルロース結晶の長さの 0.95 倍であった (Fig. 2-5a)。対照的に、真空中のセルロース分子は、シミュレーションの過程でボールのような構造を形成した (Fig. 2-5b)。溶媒和のない長距離分子内相互作用（同じセルロース分子内の残基間の相互作用）により、セルロース分子がこのような球状構造を形成する可能性はある。これらの結果は、溶媒和によって分子が剛直になるという前述の仮定と、溶解相における D が約 1 である (Table 2-1) ことを示した本研究の結果を強く支持していた。なお、実施した MD シミュレーション条件は次のとおりであった。計算モジュールは、Material Studio (Dassault Systèmes S.E., Waltham, MA, USA)；力場は、COMPASS；アンサンブルは、正準集団 (NVT)；サーモスタットは、能勢の熱浴；温度は、25 °C；静電相互作用およびファンデルワールス相互作用は、Ewald 法；カットオフ距離は、1.2 nm。この研究で使用された COMPASS 力場は、単離された分子において高い信頼性のある予測を得られることから本研究で使用された。COMPASS によって得られたセルロース II の格子定数と密度は、報告された値と非常に類似していた[46–49]。セルロース II の主鎖二面角と *gauche-trans* (gt) 側鎖コンフォメーションは、COMPASS によるシミュレーション中で変化しなかった[34,50–52]。

セルロース分子の凝集相は、超臨界水処理後の初期段階（処理液を急冷後 15 分経過した試料）に現れた (Table 2-1)。セルロース分子シートからなる平板状構造の厚さ (T) の情

報を含む式 (6) におけるパラメータ T は約 5 nm であり、測定全体を通してほとんど変化しなかった。5 nm の厚さは Fig. 2-3a に示すセルロース分子シートの 7 層に対応し、Table 2-2 に示す R_{scw} の ACS (Fig. 2-1c) よりも少し小さくなっている。再生セルロース析出初期では微結晶と同様のサイズの構造が現れたが、WAXS に明確な回折ピークが観察されなかったため、結晶化を完了するにはすべてのセルロース分子の再配列が必要であった (Fig. 2-2b)。SAXS を使用して、セルロース/NaOH 水溶液系からの再生セルロースの構造形成を調べた以前の研究[18]では、平板状構造の厚さが約 2.6 nm (分子シート 3.6 層に対応) であり、本研究 (セルロース/超臨界水溶液系) で得られた再生セルロースの ACS より少し小さかった。セルロース/超臨界水溶液系 (R_{scw}) とセルロース/NaOH 水溶液系からの再生セルロースの平板状構造の厚さの違いは、ACS の違いとよく一致していた。一方、 k_2 の値は徐々に増加しており (Table 2-1)、構造ドメイン (平板状構造) の濃度が時間とともに増加していることを示していた。

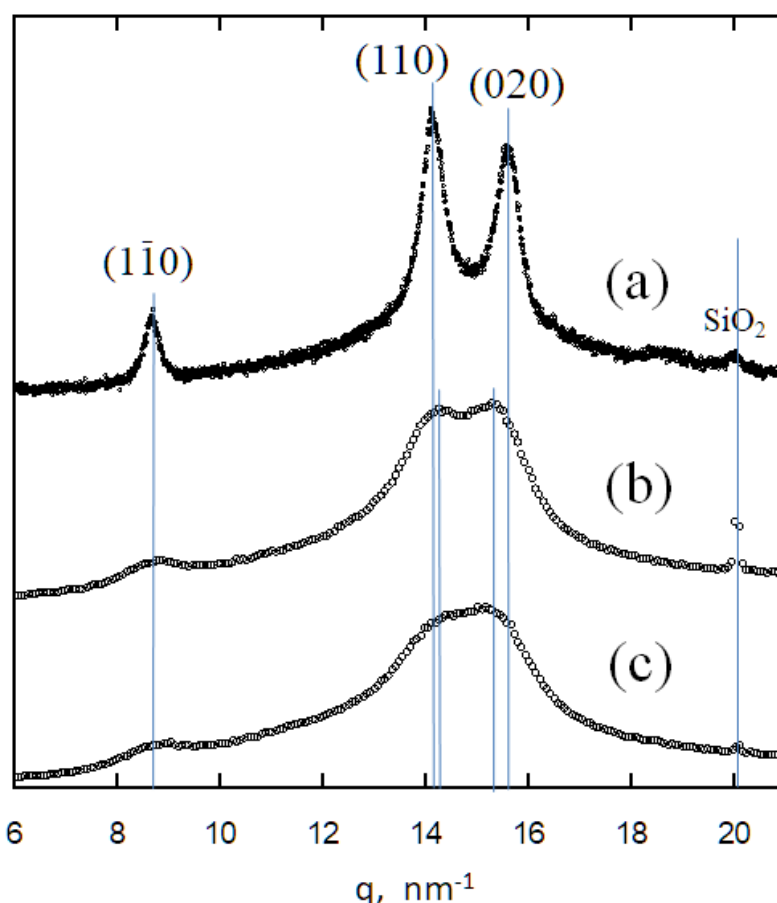


Fig. 2-6. Wide angle X-ray scattering of the precipitate (R_{scw}) prepared from the cellulose/supercritical water system compared with commercially available regenerated cellulose fibers: (a), R_{scw} ; (b), cupra (Asahi Kasei Co., Ltd. Japan); (c), rayon (Omikenshi Co., Ltd. Japan).

2-3-2. セルロース/超臨界水系から析出した再生セルロースの評価

Fig. 2-6 に、本研究で得られた Rscw および再生セルロース繊維である市販のキュプラ（旭化成株式会社製）、レーヨン（オーミケンシ株式会社製）の WAXS プロファイルの比較を示す。いずれの試料もセルロース II の結晶面（ $1\bar{1}0$ ）、(110)、(020) に由来する 3 つの主要なピークが観察された。 q が約 20 nm^{-1} の小さくて鋭いピークは、結晶子サイズから計算して 20.03 nm^{-1} の q を持つ内部基準の SiO_2 に割り当てられた。セルロース II の結晶面の間隔である d 値は、（ $1\bar{1}0$ ）で 0.726 nm 、(110) で 0.446 nm 、(020) で 0.402 nm と報告されている[47]。Rscw においてそれぞれの面に対応する d 値は 0.726 、 0.444 および 0.403 nm であり（Fig. 2-6a）、先述の報告された値とほぼ同じであり、0.5%の偏差内であった。

結晶面のピークから計算されたキュプラの d 値は、（ $1\bar{1}0$ ）で 0.726 nm 、(110) で 0.441 nm 、(020) で 0.411 nm であり（Fig. 2-6b）、報告された値とは 2%の最大偏差となっており、わずかに異なっている。Fig. 2-6c に示すレーヨンの d 値は、キュプラの d 値と類似しているように見えたが、レーヨンの WAXS プロファイルはブロードであり、正確な d 値を推定できなかった。キュプラにおける偏差の増大に対する正確な理由は不明であるが、結晶化度が低く、結晶子サイズが小さいため、元の結晶構造がわずかに変形している可能性がある。算出された X_c と ACS の値を Table 2-2 に示す。

Table 2-2. Relative crystallinity (X_c) and apparent crystal size (ACS) of regenerated cellulose from the cellulose/supercritical water system (Rscw) compared with commercially available regenerated cellulose fibers cupra and rayon.

	$X_c/\%$	ACS/nm		
		($1\bar{1}0$)	(110)	(020)
Rscw	40.3	13.3	9.8	8.7
Cupra	26.5	5.4	3.1	3.7
Rayon	23.5	5.0	3.0	3.2

Lyophilization and oven drying were applied for Rscw; cupra and rayon, respectively.

Rscw の X_c は、キュプラおよびレーヨンのそれよりもはるかに高く、Rscw におけるそれぞれの結晶面由来の回折ピークから算出される ACS はキュプラおよびレーヨンの 2~3 倍であった。乾燥プロセスは、 X_c と ACS の値に影響を与える可能性がある。凍結乾燥の代わりにオープン（加熱）による乾燥を Rscw に適用した場合、 X_c と ACS の値は Table 2-2 に示されているものよりもわずかに高くなる可能性があるが、Rscw が保有していると考えられるナノ構造体の凝集を避けるためにオープンによる乾燥ではなく、凍結乾燥が必要であった。Rscw の高い X_c および大きな ACS は、おそらく、キュプラとレーヨンの DP 値がそ

それぞれ 820 と 280 であるのに対して、 R_{scw} は 40 という低い DP 値によって引き起こされたと考えられる。低い DP 値は、大きな結晶を得るための主な要因の 1 つであり、 DP 値が 15 と低いセルロースの溶液からセルロース II の単結晶の作製に成功したという報告がある [53]。 DP 値は酸加水分解によって減少し、最終的にはある DP 値 (LODP: levelling-off degree of polymerization) で一定の値になる [54]。再生セルロースの LODP は 40 であり [54]、 R_{scw} の DP 値に相当する。高温水中での DP 値の低下は、自動加水分解として広く知られており、ヘミセルロースの分解による有機酸が pH を低下させ、セルロースを加水分解する [55]。本研究において使用した超臨界状態では水のイオン積はより低くなり [23]、水の誘電率は温度上昇と共に減少する [24] が、無機酸による通常の加水分解と同様に、有機酸からのヒドロニウムイオン (H_3O^+) によってセルロース分子の加水分解が触媒される。超臨界水中へのアルカリまたは緩衝液の添加は、 H_3O^+ を中和する、または H_3O^+ の増加を防ぎ、セルロースの分解を抑えて比較的高い DP をもたらす可能性がある。1wt% の NaOH を含む 200 °C の飽和水蒸気を使用した自動加水分解試験では、使用したサルファイトパルプの DP は 20 分間の処理によって 740 から 605 とわずかに減少した。一方、アルカリを添加しない場合では、15 分間の処理によって、740 から 224 への顕著な減少が見られた。LODP に達した R_{scw} は、本研究の主目的であるゴム用ナノフィラー以外に、微結晶性セルロースなどのセルロース粉末の調製における出発物質として使用できる可能性があった。

次に、凍結乾燥して得られた R_{scw} を天然ゴムのナノフィラーとして用いることができるかを確認するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。得られた SEM 像を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7a-2-7c は超臨界水処理前の粉碎されたパルプ、Fig. 2-7d-2-7f は超臨界水処理後 24 時間経過した後に回収された R_{scw} の SEM 像である。超臨界水による処理で原料よりは微細化されてはいるものの、ナノオーダーのサイズではなかった。これは、

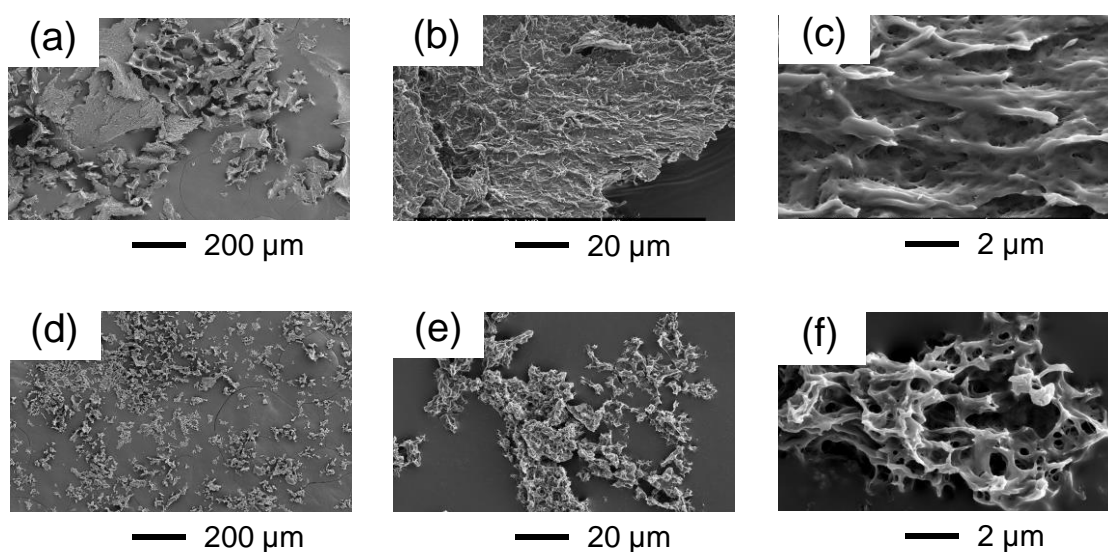


Fig. 2-7. SEM images of freeze-dried cellulose (a), (b) and (c) before and (d), (e) and (f) after supercritical water treatment.

X 線散乱測定を終了（超臨界水処理後から 100 分間経過）した後に水媒体中において凝集が起こった、あるいは凍結乾燥工程での凝集によるものと考えられた。現状の Rscw を天然ゴム補強用のフィラーとして用いることはできないと判断した。

2-4. 結論

セルロースの水溶解系から再生するナノ構造体のセルロースを得るために、セルロースを超臨界状態（25 MPa、395 °C）の水で 0.04 秒間処理することにより水溶液とした。次に、セルロースの水への溶解状態および構造形成（析出過程）を、小角から広角までの散乱角（ $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 16 \text{ nm}^{-1}$ ）における時分解シンクロトロン X 線散乱測定を用いて明らかにした。セルロースの水溶解系から $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ の小さなピークが最初に観察された。これはセルロースの構造形成が、疎水性相互作用によってセルロース分子が 0.45 nm 間隔で積み重ねられた分子シート形成から始まることを示していた。

SAXS 領域で観察された散乱プロファイルは、フラクタル系と平板状構造に適用された散乱関数を用いた溶解相と凝集相の 2 相モデルによって説明できた。超臨界水処理直後は溶解相のみが観察された。セルロース溶解相のフラクタル次元は X 線散乱測定中において常に $D \approx 1$ であり、セルロース分子が剛直であることを示していた。これに続いて、セルロース析出の初期段階では、厚さ 5 nm の平板状構造からなる凝集相が現れた。WAXS プロファイルには明確な回折ピークはほとんどみられず、構造ドメインはこの段階ではゆるく詰まっていると推測された。水のみで溶解したセルロースに関するこれらの知見は、世界で初めてのものである。

超臨界水処理されてから 24 時間後に回収され、凍結乾燥して得られた再生セルロースは高い結晶化度と大きな結晶子サイズを有していたが、ナノオーダーの大きさではなく、天然ゴム補強用ナノフィラーとして用いることはできなかった。超臨界水処理により得られるセルロース水溶液は、常圧、常温でしばらく溶解状態を維持するため、例えばエレクトロスピンニング法によるナノセルロース化（ナノファイバー化）[\[56-60\]](#)が期待できる。今後の検討課題とする予定である。

2-5. 参考文献

- 1) H. D. Williams, "Cellulose solutions in dimethyl sulfoxide and nitrogen dioxide," *United States Patent 3236669*, 1966.
- 2) D. L. Johnson, "Compounds dissolved in cyclic amine oxide," *United States Patent 3447939*, 1969.
- 3) D. C. Johnson, and M. D. Nicholson, "Solvent system for polysaccharides," *United States Patent 4097666*, 1978.
- 4) S. M. Hudson, and J. A. Cuculo, "The solubility of cellulose in liquid ammonia/salt solutions," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 18, no. 12,

- pp. 3469-3481, 1980.
- 5) A. F. Turbak, A. El-Kafrawy, F. W. Snyder, and A. Auerbach, "Solvent system for cellulose," *United States Patent 4302252*, 1981.
 - 6) K. Kamida, K. Okajima, T. Matsui, and K. Kowsaka, "Study on the Solubility of Cellulose in Aqueous Alkali Solution by Deuteration IR and ¹³C NMR," *Polymer Journal*, vol. 16, no. 12, pp. 857-866, 1984.
 - 7) K. Kamide, and K. Okajima, "Cellulose dope, process for preparation and method for application thereof," *United States Patent 4634470*, 1987.
 - 8) K. Kamide, K. Okajima, and K. Kowsaka, "Dissolution of Natural Cellulose into Aqueous Alkali Solution: Role of Super-Molecular Structure of Cellulose," *Polymer Journal*, vol. 24, no. 1, pp. 71-86, 1992.
 - 9) 磯貝 明, 石津 敦, 中野 準三, "四酸化二窒素・ジメチルスルホキシド系に対するセルロースの溶解機構," *繊維学会誌*, vol. 42, no. 11, pp. T654-T656, 1986.
 - 10) 秦 邦男, 横田 金吾, "液体亜硫酸中における高分子物質の挙動," *繊維学会誌*, vol. 22, no. 2, pp. 96-102, 1966.
 - 11) A. Isogai, A. Ishizu, and J. Nakano, "Dissolution mechanism of cellulose in SO₂-amine-dimethylsulfoxide," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 33, no. 4, pp. 1283-1290, 1987.
 - 12) H. Boerstael, and M. Ypma, "Process for making cellulose extrudates," *United States Patent 5804120*, 1998.
 - 13) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 18, pp. 4974-4975, 2002.
 - 14) J. Hisano, A. Goto, and K. Okajima, "Edible body and process for preparation thereof," *United States Patent 4994285*, 1991.
 - 15) H. Miyamoto, C. Yamane, M. Seguchi, and K. Okajima, "Structure and Properties of Cellulose-Starch Blend Films Regenerated from Aqueous Sodium Hydroxide Solution," *Food Science and Technology Research*, vol. 15, no. 4, pp. 403-412, 2009.
 - 16) H. Miyamoto, C. Yamane, M. Seguchi, and K. Okajima, "Comparison between Cellulose Blend Films Prepared from Aqueous Sodium Hydroxide Solution and Edible Films of Biopolymers with Possible Application for New Food Materials," *Food Science and Technology Research*, vol. 17, no. 1, pp. 21-30, 2010.
 - 17) N. Isobe, S. Kimura, M. Wada, and S. Kuga, "Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution," *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, no. 4, pp. 1298-1300, 2012.
 - 18) C. Yamane, R. Hirase, H. Miyamoto, S. Kuwamoto, and Y. Yuguchi, "Mechanism of

- structure formation and dissolution of regenerated cellulose from cellulose/aqueous sodium hydroxide solution and formation of molecular sheets deduced from the mechanism," *Cellulose*, vol. 22, no. 5, pp. 2971-2982, 2015.
- 19) M. Sasaki, T. Adschiri, and K. Arai, "Production of cellulose II from native cellulose by near- and supercritical water solubilization," *J Agric Food Chem*, vol. 51, no. 18, pp. 5376-5381, 2003.
 - 20) M. Sasaki, T. Adschiri, and K. Arai, "Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water," *AIChE Journal*, vol. 50, no. 1, pp. 192-202, 2004.
 - 21) L. K. Tolonen, P. A. Penttilä, R. Serimaa, A. Kruse, and H. Sixta, "The swelling and dissolution of cellulose crystallites in subcritical and supercritical water," *Cellulose*, vol. 20, no. 6, pp. 2731-2744, 2013.
 - 22) L. K. Tolonen, P. A. Penttilä, R. Serimaa, and H. Sixta, "The yield of cellulose precipitate from sub- and supercritical water treatment of various microcrystalline celluloses," *Cellulose*, vol. 22, no. 3, pp. 1715-1728, 2015.
 - 23) W. L. Marshall, and E. U. Franck, "Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars New International Formulation and its background," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 10, no. 2, pp. 295-304, 1981.
 - 24) M. Uematsu, and E. U. Frank, "Static Dielectric Constant of Water and Steam," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 9, no. 4, pp. 1291-1306, 1980.
 - 25) J. Gao, "Supercritical Hydration of Organic Compounds. The Potential of Mean Force for Benzene Dimer in Supercritical Water," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 15, pp. 6893-6895, 1993.
 - 26) H. Weingärtner, and E. U. Franck, "Supercritical Water as a Solvent," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 18, pp. 2672-2692, 2005.
 - 27) B. Lindman, B. Medronho, L. Alves, C. Costa, H. Edlund, and M. Norgren, "The relevance of structural features of cellulose and its interactions to dissolution, regeneration, gelation and plasticization phenomena," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 19, no. 35, pp. 23704-23718, 2017.
 - 28) B. Medronho, H. Duarte, L. Alves, F. Antunes, A. Romano, and B. Lindman, "Probing cellulose amphiphilicity," *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 30, no. 1, pp. 58-66, 2015.
 - 29) L. K. Tolonen, M. Bergensträhle-Wohlert, H. Sixta, and J. Wohlert, "Solubility of Cellulose in Supercritical Water Studied by Molecular Dynamics Simulations," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 13, pp. 4739-4748, 2015.
 - 30) J. Wohlert, L. K. Tolonen, and M. Bergensträhle-Wohlert, "A simple model for cellulose solubility in supercritical water," *Nordic Pulp & Paper Research Journal*,

- vol. 30, no. 1, pp. 14-19, 2015.
- 31) H. Miyamoto, R. Abdullah, H. Tokimura, D. Hayakawa, K. Ueda, and S. Saka, "Molecular dynamics simulation of dissociation behavior of various crystalline celluloses treated with hot-compressed water," *Cellulose*, vol. 21, no. 5, pp. 3203-3215, 2014.
 - 32) P. Scherrer, "Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 26, pp. 98-100, 1918.
 - 33) W. Brown, and R. Wikström, "A viscosity-molecular weight relationship for cellulose in cadoxen and a hydrodynamic interpretation," *European Polymer Journal*, vol. 1, no. 1, pp. 1-10, 1965.
 - 34) H. Miyamoto, M. Umemura, T. Aoyagi, C. Yamane, K. Ueda, and K. Takahashi, "Structural reorganization of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations," *Carbohydrate Research*, vol. 344, no. 9, pp. 1085-1094, 2009.
 - 35) S. K. Cousins, and R. M. Brown, "Cellulose I microfibril assembly: computational molecular mechanics energy analysis favours bonding by van der Waals forces as the initial step in crystallization," *Polymer*, vol. 36, no. 20, pp. 3885-3888, 1995.
 - 36) M. Shibayama, "Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 199, no. 1, pp. 1-30, 1998.
 - 37) K. Kajiwara, S. Kohjiya, M. Shibayama, and H. Urakawa, "Characterization of Gel Structure by Means of SAXS and SANS," *Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications*, D. DeRossi, K. Kajiwara, Y. Osada and A. Yamauchi, eds., pp. 3-19, Boston, MA: Springer US, 1991.
 - 38) M. Shibayama, H. Kurokawa, S. Nomura, M. Muthukumar, R. S. Stein, and S. Roy, "Small-angle neutron scattering from poly(vinyl alcohol)-borate gels," *Polymer*, vol. 33, no. 14, pp. 2883-2890, 1992.
 - 39) G. Fagherazzi, "Small angle X-ray scattering edited by O. Glatter and O. Kratky," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 39, no. 3, p. 500, 1983.
 - 40) 林 治助, 升田 重嘉, 渡辺 貞良, "セルロース繊維の非晶域における(101)プレーンラティス構造," *日本化学会誌 (化学と工業化学)*, vol. 1974, no. 5, pp. 948-954, 1974.
 - 41) P. H. Hermans, and A. Weidinger, "Quantitative X - Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis," *Journal of Applied Physics*, vol. 19, no. 5, pp. 491-506, 1948.
 - 42) P. H. Hermans, "Degree of lateral order in various rayons as deduced from x-ray measurements," *Journal of Polymer Science*, vol. 4, no. 2, pp. 145-151, 1949.
 - 43) K. Kamide, M. Saito, and T. Abe, "Dilute Solution Properties of Water-Soluble

- Incompletely Substituted Cellulose Acetate," *Polymer Journal*, vol. 13, no. 5, pp. 421-431, 1981.
- 44) K. Kamide, and M. Saito, "Thermodynamic and Hydrodynamic Properties of Cellulose Diacetate–Dimethylacetamide Solutions," *Polymer Journal*, vol. 14, no. 7, pp. 517-526, 1982.
 - 45) H. Miyamoto, K. Sakakibara, I. Wataoka, Y. Tsuji, C. Yamane, and K.Kajiwara, "Interaction of water molecules with carboxyalkyl cellulose," *Advances in cellulose science and technology: Chemistry, analysis, and applications*, T. Rosenau, eds., pp. 127-142, John Wiley & Sons, Inc. West Sussex UK, 2018.
 - 46) H. F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology* (2nd ed.), pp. 35-68, New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc. 1982.
 - 47) P. Langan, Y. Nishiyama, and H. Chanzy, "X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 2, pp. 410-416, 2001.
 - 48) C. Yamane, H. Miyamoto, D. Hayakawa, and K. Ueda, "Folded-chain structure of cellulose II suggested by molecular dynamics simulation," *Carbohydrate Research*, vol. 379, pp. 30-37, 2013.
 - 49) X. Wang, C. Tang, Q. Wang, X. Li, and J. Hao, "Selection of Optimal Polymerization Degree and Force Field in the Molecular Dynamics Simulation of Insulating Paper Cellulose," *Energies*, vol. 10, no. 9, p. 1377, 2017.
 - 50) F. J. Kolpak, and J. Blackwell, "Determination of the Structure of Cellulose II," *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 273-278, 1976.
 - 51) A. J. Stipanovic, and A. Sarko, "Molecular and crystal structure of cellulose triacetate I: A parallel chain structure," *Polymer*, vol. 19, no. 1, pp. 3-8, 1978.
 - 52) P. Langan, Y. Nishiyama, and H. Chanzy, "A Revised Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose II from a Neutron Fiber Diffraction Analysis," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 43, pp. 9940-9946, 1999.
 - 53) A. Buleon, and H. Chanzy, "Single crystals of cellulose II," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 16, no. 5, pp. 833-839, 1978.
 - 54) T. Yachi, J. Hayashi, M. Takai, and Y. Shimizu, "Supermolecular structure of cellulose: stepwise decrease in LODP and particle size of cellulose hydrolyzed after chemical treatment," *Applied Polymer Symposia*, pp. 325-343, 1983.
 - 55) C. J. Biermann, T. P. Schultz, and G. D. McGinnia, "Rapid Steam Hydrolysis/Extraction of Mixed Hardwoods as a Biomass Pretreatment," *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 111-128, 1984.
 - 56) C.-W. Kim, M. W. Frey, M. Marquez, and Y. L. Joo, "Preparation of submicron-scale, electrospun cellulose fibers via direct dissolution," *Journal of Polymer Science Part*

- B: Polymer Physics*, vol. 43, no. 13, pp. 1673-1683, 2005.
- 57) C.-W. Kim, D.-S. Kim, S.-Y. Kang, M. Marquez, and Y. L. Joo, "Structural studies of electrospun cellulose nanofibers," *Polymer*, vol. 47, no. 14, pp. 5097-5107, 2006.
- 58) K. Ohkawa, S. Hayashi, A. Nishida, H. Yamamoto, and J. Ducreux, "Preparation of Pure Cellulose Nanofiber via Electrospinning," *Textile Research Journal*, vol. 79, no. 15, pp. 1396-1401, 2009.
- 59) G. F. Mara, "Electrospun nanosized cellulose fibers using ionic liquids at room temperature," *Green chemistry*, vol. 13, no. 11, pp. 3173-3180, 2011.
- 60) M. Heidari, K. N. Onwukamike, E. Grau, S. Grelier, H. Cramail, M. A. R. Meier, and A. Greiner, "Direct electrospinning of cellulose in the DBU-CO₂ switchable solvent system," *Cellulose*, vol. 28, no. 11, pp. 6869-6880, 2021.

3. ナノセルロースの分散特性

3-1. 背景と目的

天然ゴムの補強に用いるためのセルロースナノ構造体として、植物中においてセルロース分子が一定数集合して形成されるセルロースマイクロフィブリル（シングルナノファイバー）の利用を考えた。いわゆるナノセルロースであり、緒言で述べたように軽量かつ非常に優れた物理的特性を有しているため、天然ゴムのフィラーに適していると考えられた。従って、著者は、ナノセルロースを天然ゴムのフィラーとして利用することを目指した。

ナノセルロースは、パルプなどを原料とし、先述のシングルナノファイバー、あるいはその集合体として幅が 100 nm 以下にまでにほぐされた（解繊された）ナノ構造体である[1]。ISO では、ナノセルロースの一種であるセルロースナノファイバー（CNF）を、植物素材を結晶部と非晶部からなるシングルナノファイバー単独または、縦に引き裂かれたもの、もつれたもの、または網目状の構造を持つシングルナノファイバーの集合体から成り、幅 3~100 nm、アスペクト比 10 以上、長さ 100 μm までのものと定義している[1]。パルプをそのまま、あるいは酸化などの化学処理や酵素処理などの前処理を経てから機械解繊して CNF を得る。シングルナノファイバー中に存在する非晶部を濃硫酸などで加水分解して得られるアスペクト比の小さい紡錘状のナノセルロースがセルロースナノクリスタル（CNC）である。Fig. 3-1 にそれらの電子顕微鏡観察結果を示す。なお、CNC の TEM 像は株式会社東レリサーチセンターから提供を受けたものである。これらナノセルロースの製造は、基本的に水媒体中で実施され、乾燥による凝集を防ぐために一般的に水分散体（水スラリー）として供給される。

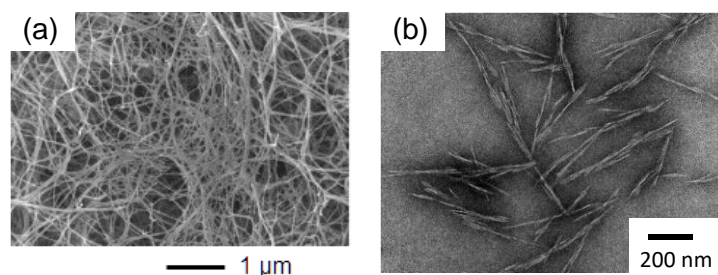


Fig. 3-1. (a) SEM image of CNF and (b) TEM image of CNC.

天然ゴムなどの高分子材料をナノセルロースにより効率的に補強するためには、ナノセルロースが高分子マトリックス中に良く分散している必要がある[2]。当然ながら、天然ゴムと複合される前段階の水スラリーにおいても、ナノセルロースは媒体中で凝集することなく分散している必要がある。従って、媒体中でのナノセルロースの分散状態（凝集状態）を把握することは、それを天然ゴム用のフィラーとして用いるためには非常に重要である。本研究では、ナノセルロースの一般的な供給媒体である水だけでなく、有機溶媒に分散させて使用する可能性を考慮して、エタノール媒体中でのナノセルロースの分散特性（凝集体形

成状況)の把握を目的として、可視光透過率測定や小角 X 線散乱 (SAXS) によって直接的に、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) によって間接的にナノセルロースの分散性を評価した。ここでは、ナノセルロースとして CNC を選択した。CNC のサイズは比較的均一で、長辺は数百 nm 以下であるため、SAXS による評価に適していた[3-6]。この章では、CNC の両媒体への分散性評価を行った結果を示し、考察した。

3-2. 実験方法

3-2-1. 材料

セルロースナノクリスタル (Filgen® Cellulose Lab, Canada) は水分散液を購入して使用した。本研究では、2つのグレードの CNC について調査した。一つ目は、針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) を硫酸で加水分解して作製された CNC-OSO₃Na である。CNC-OSO₃Na の硫酸基含有量は 0.35 mmol/g であった。二つ目は、CNC-OSO₃Na を 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) で酸化して作製された CNC-COONa である。CNC-COONa のカルボキシ基含有量は 2.0 mmol/g であった。エタノールは、富士フィルム和光純薬株式会社から特級グレードを購入し、そのまま使用した。水は、イオン交換水を蒸留したものを使用した。

3-2-2. 試料の調整方法

種々の濃度の CNC 水分散液は、原液を蒸留水で所定の濃度に希釈し、次に 40 kHz の超音波エネルギーを備えた Branson B-220 超音波洗浄機を使用して 30 分以上希釈液を分散させることによって調製した。CNC のエタノール分散液は、遠心分離を利用して CNC 水分散液から調製した。すなわち、エタノールを CNC 水分散液に加えた後、得られた混合物を前記超音波洗浄機にて均質化し、遠心分離して CNC を沈殿させた。次に、上澄みを除去した。この操作を 3 回繰り返して、CNC エタノール分散液を得た[7]。得られたエタノール分散液をエタノールで所定の濃度に希釈し、先述のように超音波洗浄機を用いて十分に分散させた。

3-2-3. 濁度測定

CNC 分散液における可視光透過率は、紫外可視近赤外分光光度計 (SolidSpec-3700、株式会社島津製作所製) で 400~800 nm の波長範囲で測定した。測定は、0.03wt% の濃度の CNC 分散液で実行した。濁度の評価には 660 nm の透過率を使用した。

3-2-4. 小角 X 線散乱

小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は、兵庫県にあるシンクロトロン SPring-8 のビームライン BL40B2 で実施した。入射 X 線ビームは $\lambda = 0.1$ nm に単色化したものを用いた。散乱 X 線は、温度が 25 °C に制御された試料ホルダーから約 1.5 m の距離に設置された PILATUS

2M 検出器を使用して測定された。散乱強度は、統計的精度を確保するために合計 30 秒間積算された。観察された散乱強度は、試料ホルダーの後ろに配置されたイオンチャンバーを使用して補正した。溶質の散乱を示す過剰散乱強度は、0.5wt%の試料溶液の強度から溶媒の散乱強度を差し引くことによって得られた。

3-2-5. 走査型プローブ顕微鏡

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による測定は、株式会社日立ハイテクサイエンス製の E-sweep を使用してダイナミック・フォース・モード (DFM) で実行した。測定試料は、(3-aminopropyl)triethoxysilane で表面修飾された Si ウェーハを、0.0003wt%の各 CNC 分散液に 5 分間浸漬して CNC を吸着させた後、風乾することにより調製された[4]。得られた SPM 画像は、Nano Navi II ソフトウェア (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) の平坦化機能で処理した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 分散液中での評価 (直接的な評価)

CNC-OSO₃Na および CNC-COONa の両タイプの CNC は水によく分散しており、媒体をエタノールに変換すると分散液が濁った。0.03wt%の濃度の各分散液の可視光における透過率測定結果を Fig. 3-2 に示す。透過光を利用した濁度測定では、試料が有する色成分が光を吸収し測定を妨害する可能性があるため、長い波長である 660nm における透過率の値で濁度を評価した。どちらのタイプの CNC においても、エタノール分散液の透過率は水分散液の透過率よりも低かった。特に、CNC-COONa のエタノール分散液は Table 3-1 にも示すように低い透過率を示した。

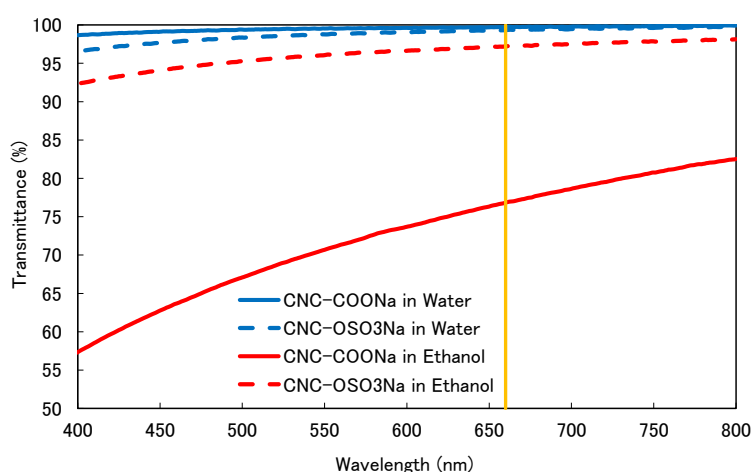


Fig. 3-2. Visible light transmittance for CNC dispersions at a concentration of 0.03wt%.

Table 3-1. Turbidity for CNC dispersions at a concentration of 0.03wt%.

Medium	Transmittance at 660 nm	
	CNC-OSO ₃ Na	CNC-COONa
Water	99.3	99.7
Ethanol	97.2	76.8

水およびエタノールに分散した CNC-OSO₃Na と CNC-COONa の SAXS プロファイルを Fig. 3-3 に示す。ここで、 $I(q)$ は散乱強度、 q は $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$ で定義される散乱ベクトルの大きさである。 λ は入射 X 線の波長、 θ は散乱角の半分を示している。得られた SAXS プロファイルは、 q の増加に伴い散乱強度の単調な減少を示した。両タイプの CNC におけるエタノール分散液のプロファイルは水分散液より急な勾配となっており、より大きな凝集体の形成を示している。 $q^2 I(q)$ 対 q で表される Fig. 3-4 の Kratky プロット [8] では、 $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ で明確なピークが各プロファイルに現れた。この挙動は、SAXS 測定結果がナノスケールの大きさでの不均一性を反映していることを示している。ピーク位置は不均一なもののサイズを反映していると考えられた。エタノール媒体中では両タイプともピーク位置はほぼ同じであった。CNC-COONa は最も鋭いピークを示したが、CNC-OSO₃Na はより幅広いピークであった。ただし、水媒体中の両タイプの CNC は、エタノール媒体中よりもピーク位置は q の大きな方へシフトし、不均一なもののサイズが小さくなると考えられ、CNC が水媒体中での凝集が少ないことを示唆していた。特に CNC-COONa は、おそらくカルボキシ基の存在のために、凝集が起こりにくく最もブロードなピークを示した。

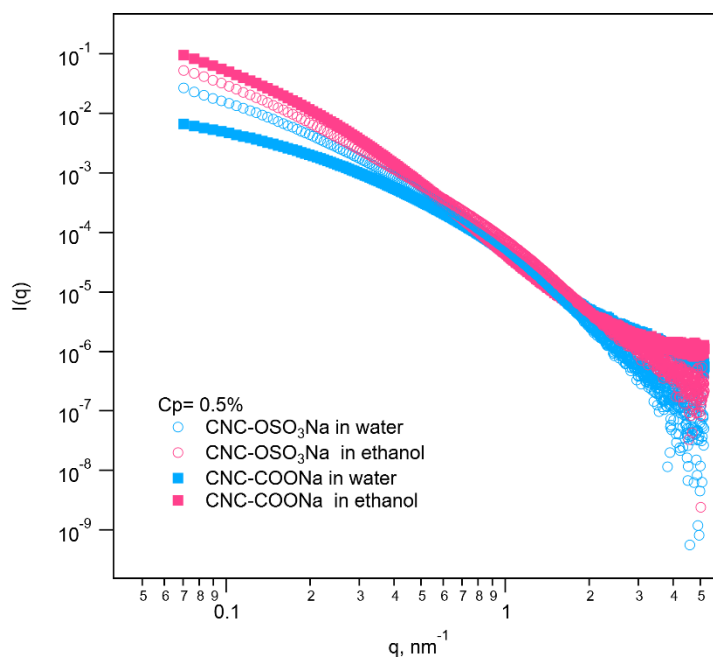


Fig. 3-3. Small angle X-ray scattering (SAXS) for the two types of CNCs (CNC-OSO₃Na and CNC-COONa) in water and ethanol.

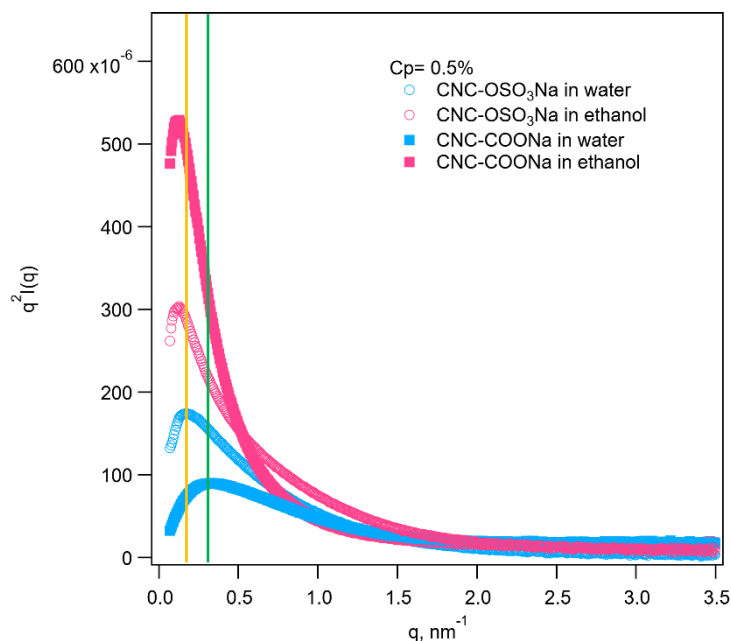


Fig. 3-4. Kratky plots for SAXS as shown in Fig. 3-3.

3-3-2. 基板固定での評価（間接的な評価）

可視光透過率測定および SAXS によって直接的に評価された両媒体中におけるそれぞれの CNC の分散性をさらに調査するために、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による観察を実施した。SPM 観察用の試料調製中におけるさらなる凝集を防ぐために、正に帯電した表面を有する Si 基板を希薄な CNC 分散液に浸してから乾燥することにより、観察用試料を調製した (3-2-5. 項を参照)。この試料調整方法では、CNC 水分散液に浸した Si 基板上に適切な数の CNC が固定できた (Fig. 3-5a および 3-5c)。基板への CNC の吸着は、CNC 表面が負に帯電しているために起こると推測された。CNC-OSO₃Na において水からエタノールへ媒体を変更した場合、SPM 測定で得られた形状像には幅が増大しているように見える繊維がある程度観察されたが、顕著な変化は見られなかった (Fig. 3-5a および 3-5b)。これに対して、CNC-COONa の場合は繊維が寄り集まった多くの形状像がエタノール分散液から調製した試料において観察された (Fig. 3-5c および 3-5d)。次に、得られた SPM 形状像からそれぞれの CNC のサイズを決定するために、Si 基板に固定された各 CNC の高さを抽出し、100 個の個別 CNC の画像分析結果に基づいてヒストグラムを作成した (Fig. 3-6)。SPM プローブ先端の広がりによるアーチファクトが存在する可能性を考慮して、形状像の幅は定量化しなかった [4,6,9]。CNC-OSO₃Na において水からエタノールへ媒体を変更した場合、CNC の高さの平均は約 1.2 倍、標準偏差は約 1.3 倍増大した (Fig. 3-6a および 3-6b)。これに対して、CNC-COONa の場合は媒体を変更した場合の変化は、高さの平均で約 1.9 倍、標準偏差は約 1.7 倍であった (Fig. 3-6c および 3-6d)。この結果は、エタノール媒体中ではいずれの CNC も凝集が起こっていることを示していたが、CNC-

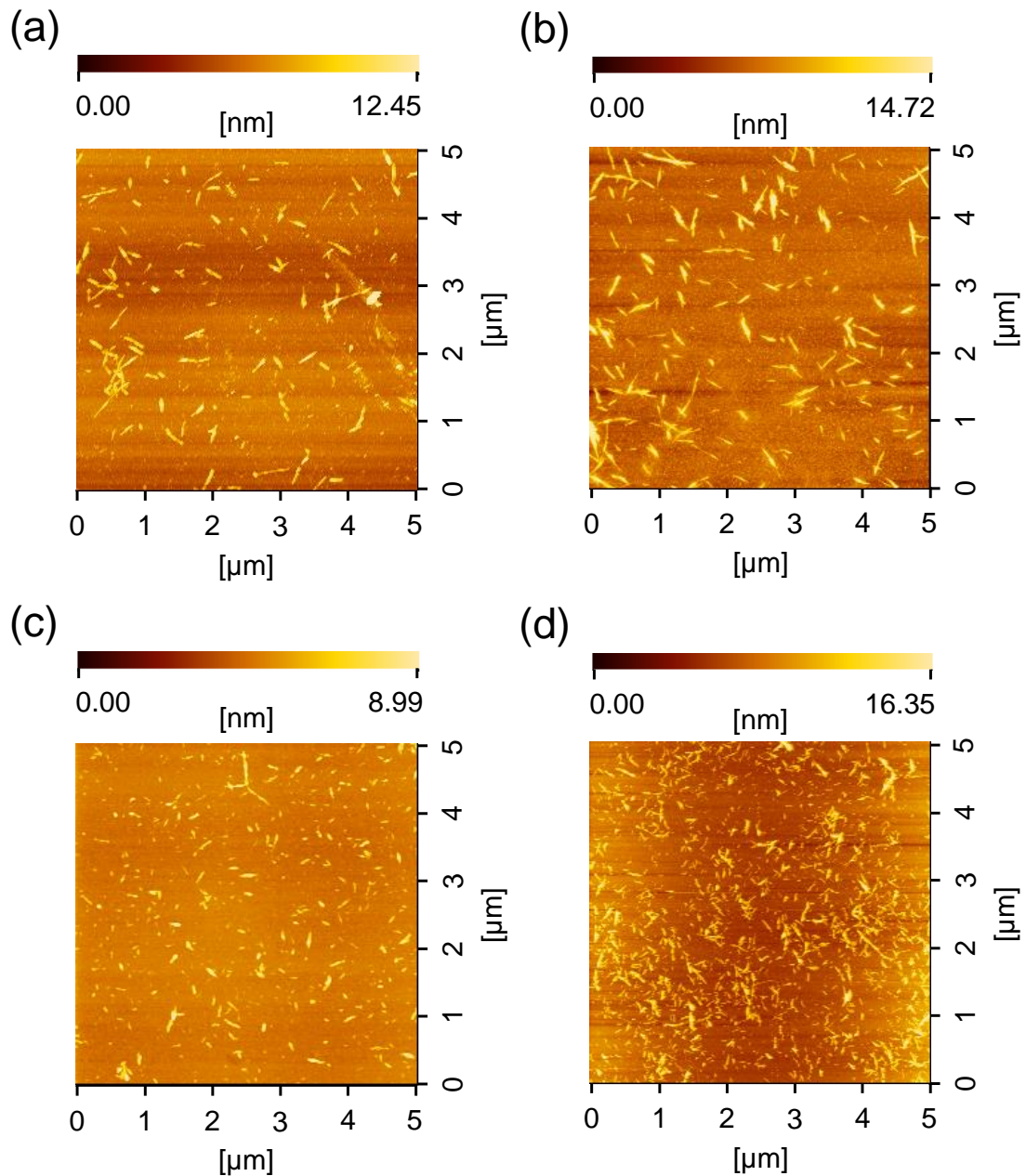


Fig. 3-5. SPM images for dispersions of 0.0003% wt% of (a) CNC-OSO₃Na in water, (b) CNC-OSO₃Na in ethanol, (c) CNC-COONa in water, and (d) CNC-COONa in ethanol acquired by the dynamic force mode in air.

COONa のほうが凝集する傾向が強いことを示唆していた。CNC の凝集により、CNC-COONa の平均の繊維高さは約2倍になり、高さの分布も広がっていた。これは、CNC が持つイオン性官能基の量および官能基と媒体との親和性が関係していると考えられた。媒体の変更による CNC の高さの変化（CNC の分散性に関連する）は、濁度測定や SAXS で得られた評価結果と傾向が一致していた。CNC 分散液の媒体を水からエタノールに変更した場合、多くのイオン性官能基を持つ CNC において媒体との親和性が低下し、CNC が凝集して分散性が低下したのではないかと推測した。

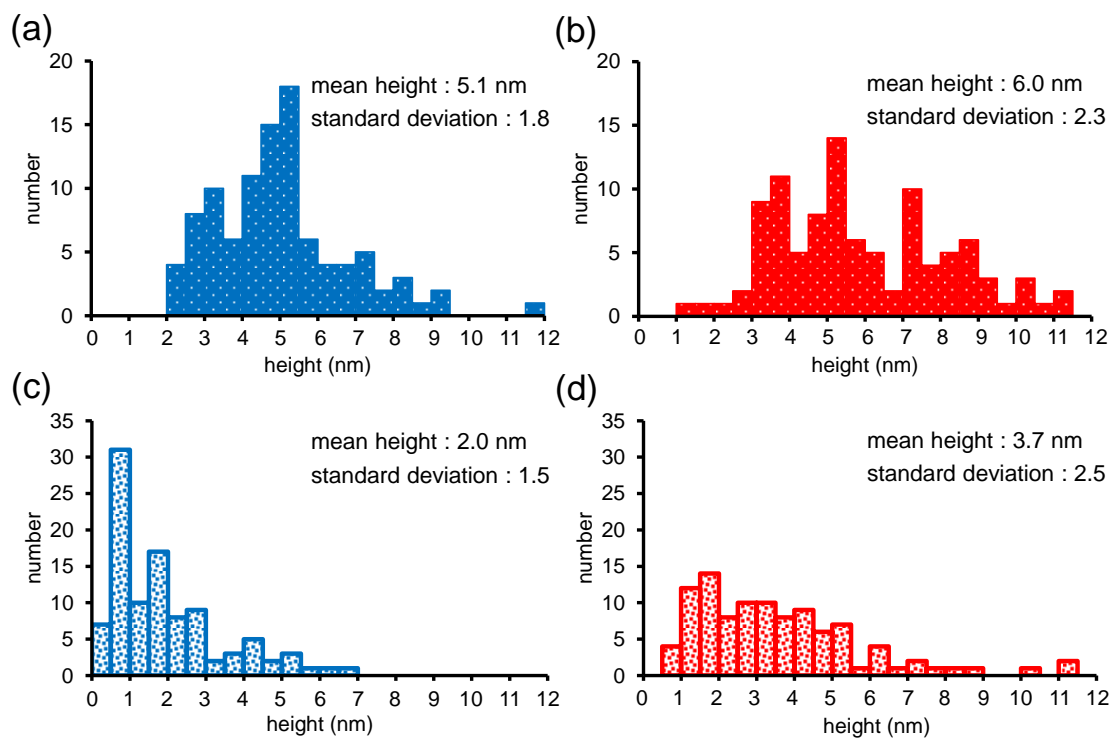


Fig. 3-6. SPM height distributions for individual CNCs of (a) CNC-OSO₃Na in water, (b) CNC-OSO₃Na in ethanol, (c) CNC-COONa in water, and (d) CNC-COONa in ethanol.

3-4. 結論

ナノセルロースをゴムのフィラーとして用いるための準備として、ナノセルロースとして CNC を使用し、供給される水媒体中および有機溶媒としてエタノール媒体中での分散性を評価した。660 nm の光の透過率を用いた濁度測定結果および SAXS によって得られた散乱プロファイルを用いて Kratky プロットを行った結果では、CNC の分散性がエタノール媒体中で減少する傾向を把握できた。エタノール媒体における分散性の低下は、イオン性官能基を多く有する CNC において顕著であった。媒体中での分散性の低下は CNC の凝集によるものと推定された。凝集していると思われる CNC のサイズを見積もるために、Si 基板に固定された各種 CNC を SPM で観察した。エタノール媒体に分散した CNC から作られた試料の平均サイズ (CNC の高さ) と標準偏差は、水媒体から作られたものより増大していた。増大の割合は、イオン性官能基を多く有する CNC の方が大きかった。これらの結果は、イオン性の官能基をより多く保有する CNC がエタノール媒体中で凝集する傾向にあることを示唆していた。本研究で得られた結果から、ナノセルロースは水媒体には良く分散しており、エタノール媒体に変更された場合は、イオン性官能基を多く含むものは分散性が大きく低下する。一方、イオン性官能基の含有量が少ないものでは顕著な分散不良を起こさないことがわかった。

3 – 5. 参考文献

- 1) <https://www.glycoforum.gr.jp/article/24A4J.html>
- 2) L. Berglund, “Cellulose-Based Nanocomposites,” In: A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, editor. *Cellulose Nanocomposites, Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites*. Taylor and Francis; pp.807-831, 2005.
- 3) O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, and F. Pignon, “Concentration effect of TEMPO-oxidized nanofibrillated cellulose aqueous suspensions on the flow instabilities and small-angle X-ray scattering structural characterization,” *Cellulose*, vol. 22, no. 4, pp. 2197-2210, 2015.
- 4) M. Uhlig, A. Fall, S. Wellert, M. Lehmann, S. Prevost, L. Wagberg, R. von Klitzing, and G. Nystrom, “Two-dimensional aggregation and semidilute ordering in cellulose nanocrystals,” *Langmuir*, vol. 32, no. 2, pp. 442-450, 2016.
- 5) J. C. Natterodt, A. Petri-Fink, C. Weder, and J. O. Zoppe, “Cellulose Nanocrystals: Surface Modification, Applications and Opportunities at Interfaces,” *CHIMIA International Journal for Chemistry*, vol. 71, no. 6, pp. 376-383, 2017.
- 6) M. Chen, J. Parot, V. A. Hackley, S. Zou, and L. J. Johnston, “AFM characterization of cellulose nanocrystal height and width using internal calibration standards,” *Cellulose*, vol. 28, no. 4, pp. 1933-1946, 2021.
- 7) R. Hirase, A. Nagatani, and Y. Yuguchi, “Development of powdering method for cellulose nanofibers assisted by zinc oxide for compounding reinforced natural rubber composite,” *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 3, p. 100005, 2020.
- 8) G. Fagherazzi, “Small angle X-ray scattering edited by O. Glatter and O. Kratky,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 39, no. 3, p. 500, 1983.
- 9) D. L. Wilson, K. S. Kump, S. J. Eppell, and R. E. Marchant, “Morphological Restoration of Atomic-Force Microscopy Images,” *Langmuir*, vol. 11, no. 1, pp. 265-272, 1995.

4. ナノセルロースの粉末化とゴムへの分散

4-1. 背景と目的

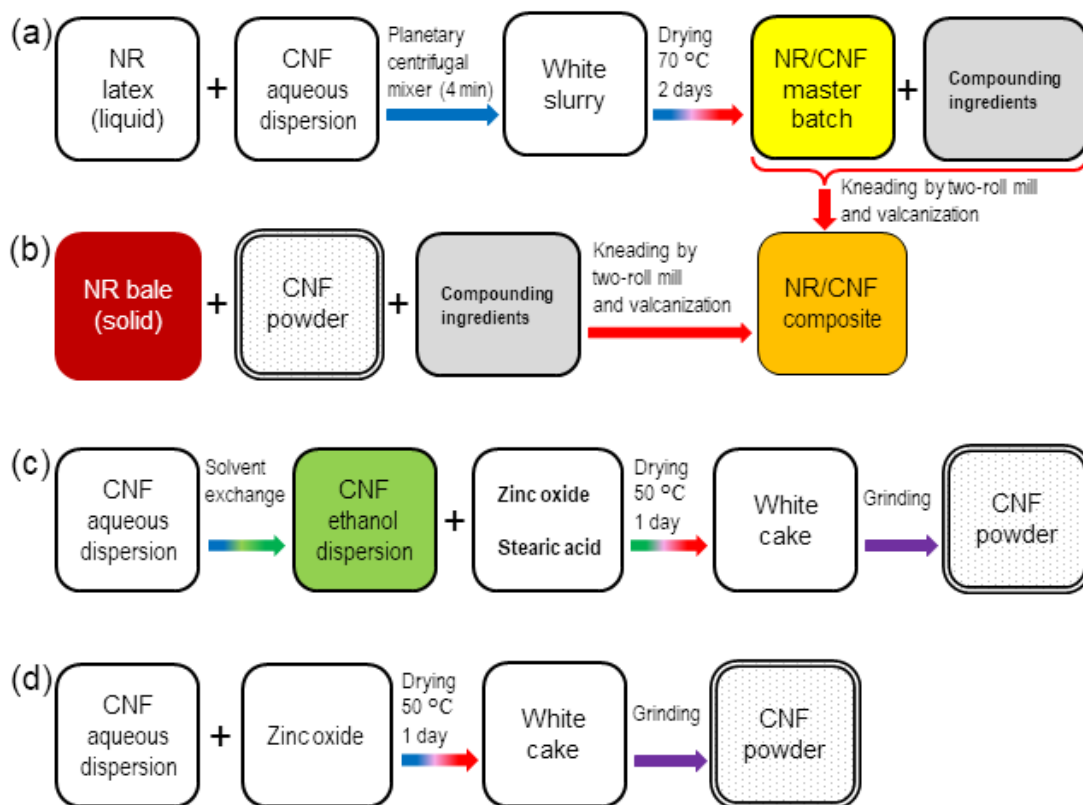
第3章での研究結果からも分かるように、ナノセルロースは親水性であるため水媒体に良く分散する。このため、多くの研究者が補強材としてのナノセルロースとポリビニルアルコールなどの水溶性高分子との複合について研究を実施している[1-6]。一方、ナノセルロースをポリプロピレンなどの疎水性高分子材料と複合するとナノセルロースは強く凝集し、高分子マトリックス内に大きな凝集体を形成して分散不良を起こす[7]。この現象は、ナノセルロースによる高分子材料の補強効果を低下させる可能性があるため、疎水性高分子マトリックス中にナノセルロースを凝集することなく分散させる手法の開発は非常に重要である。

一部のゴムはエマルジョンとして供給される。それらはホモジナイザーによってナノセルロース水スラリーと均一に混合できる。次に、得られた混合物を乾燥させて、ゴム/ナノセルロースマスターバッチを調製する。その後、2本ロールミルで各種配合成分(酸化亜鉛、硫黄等)と混練し、ゴムコンパウンドを作製する。最後に、ゴムコンパウンドを加熱プレス成形することにより加硫ゴムシートが製造される。このゴム/ナノセルロース複合材料(コンポジット)の作製方法が「ウェットプロセス」である(Scheme 4-1a)。緒言でも述べたように、天然ゴム(NR)はゴムの木からラテックスとして得られる。したがって、ウェットプロセスによるコンポジットの作製に好適である[8-16]。得られるコンポジットは、補強材であるナノセルロースだけでなくNRマトリックスもバイオマスであるため、グリーンマテリアルであると言える[17]。

しかし、ウェットプロセスによるコンポジットの製造は、特殊なミキサー(例えば、遊星型自転公転ミキサー)、長い乾燥時間および多くの工程を必要とするため、一般的な製造法としては受け入れられにくいことが予測される。そのため、工程数が少なく、効率が良い「ドライプロセス」(Scheme 4-1b)によるコンポジット作製を可能にするナノセルロース粉末の開発が強く望まれている。さらに、ナノセルロースを粉末化することにより、ハンドリング、運搬性および保存性を大きく向上できるというメリットも得られる。

ナノセルロースの粉末化に関するいくつかの研究が報告されている[18,19]。しかしながら、これまでの研究にはゴムに配合するためのナノセルロース粉末の開発例はなかった。著者は、メディアアシスト法という新しい手法によるナノセルロースの粉末化に取り組んだ。メディアアシスト法とは、媒体(メディア)とナノセルロースを十分にブレンドして乾燥することにより、メディアがナノセルロースに対する打ち粉のような働きをして凝集を防ぎ、ナノセルロースの粉末化を達成する手法のことである。Scheme 4-1に示すように、2つの手法が試された。「method 1」では、ナノセルロース水スラリーを溶媒置換することにより、エタノールスラリーとした(Scheme 4-1c)。「method 2」では、溶媒置換を行わず、ナノセルロース水スラリーをそのまま用いた(Scheme 4-1d)。メディアとしてゴム用配合剤の一種である酸化亜鉛微細粒子を用い、method 1によりゴム配合用ナノセルロース粉末の作製

に成功した。作製したナノセルロース粉末をドライプロセスによりブレンドしたコンポジットの物性は、NRのみと比較すると引張強度の向上が認められた。この章では、これらの結果について考察した。



Scheme 4-1. Preparation procedure of NR compounds filled with CNFs by (a) a wet process and (b) a dry process, and production process of CNF powder by (c) solvent exchange method: method 1 and (d) no solvent exchange method: method 2.

4-2. 実験方法

4-2-1. 材料

ナノセルロースとして、本研究ではセルロースナノファイバー (CNF) 水スラリー (株式会社スギノマシン製 BiNF_i-s シリーズ) を使用した。BiNF_i-s セルロースシリーズには、繊維長の異なる 5 種類の CNF が揃えられている[20]。スラリーの粘度測定結果を CNF の繊維長の判断基準としている。ここで、CNF の繊維が長いほどスラリーの粘度は高くなると推測される。極短、短、標準、長、および極長繊維長グレードの CNF の 2wt% 水スラリーの粘度測定値は、それぞれ 700、3,000、6,000、6,500、および 7000 mPa•s (粘度測定は、B 型粘度計を使用して 25 °C、60 rpm で実施) であると示されている[20]。ハイアンモニア NR ラテックス (固形分 60wt%、Sime Darby Plantation Co., Malaysia) をマトリックスポリマーとして使用した。酸化亜鉛 (2 種、三井金属鉱業株式会社製)、ステアリン酸 (50S、新日本理化株式会社製)、硫黄 (細井化学工業株式会社製) は加硫系配合剤として

使用された。N-tert-Butyl-2-benzothiazole sulfonamide (SANCELER NS-G、三新化学工業株式会社製) をスルホンアミド型加硫促進剤として使用した。すべての材料は精製などを行わず、そのまま使用した。

4-2-2. 酸化亜鉛を用いる CNF の粉末化

4-2-2-1. method 1 (溶媒置換実施)

エタノールを CNF 水スラリー (乾燥重量として 1 g 分) に加えた後、得られた混合物を十分に混合した後、遠心分離を行って CNF を沈降させた。次に、上澄みを除去した。この操作を 3 回繰り返して、CNF のエタノールスラリーを得た。0.5 g のステアリン酸を CNF エタノールスラリーに加えて溶解した後、6 g の酸化亜鉛を添加した。次に、回転刃式ミキサー (ハイフレックス P ホモジナイザー HF94P、株式会社エスエムテ製) を使用して、1500 rpm で 20 分間均質化を行った。調製したスラリーを PFA (poly[tetrafluoroethylene-co-(perfluoropropyl vinyl ether)]) 製バットに注ぎ、50 °C で約 1 日間乾燥した。得られた白色ケーキをステンレス製およびメノウ製乳鉢で十分に粉砕して、CNF 粉末を得た。

4-2-2-2. method 2 (溶媒置換未実施)

CNF 粉末は、エタノールとの溶媒置換が行われず、ステアリン酸が添加されなかったことを除いて、method 1 と同じ方法で調製された。

4-2-3. ドライプロセスによる NR/CNF コンポジットの作製

CNF 充填 NR コンパウンドは、7.5 g の CNF 粉末と加硫系配合剤 (硫黄 : 3.5 g、加硫促進剤 : 0.7 g) を、100g の固体 NR (NR ラテックスを約 70 °C で約 2 日間乾燥させて調製) に 2 本ロールミル (Mixing Mill、日本ロール製造株式会社製) により混練して調製した。ロール表面の温度は温度調節器により約 50 °C に維持した。前ロールと後ロールの回転速度はそれぞれ 10 rpm と 11 rpm であった。CNF を充填した NR コンパウンドを、熱プレス (NF-50 型圧縮成形機、株式会社神藤金属工業所製) を使用して、150 °C、10 MPa で 7.5 分間圧縮成形し、厚さ 2 mm の加硫ゴムシート (NR/CNF コンポジット) を得た。

4-2-4. ウェットプロセスによる NR/CNF コンポジットの作製

CNF を NR ラテックス中に均一に分散させるために、CNF 水スラリー (乾燥重量として 1 g 分) と NR ラテックス (固体ゴムとして 100 g 分) とを、遊星型自転公転ミキサー (あわとり練太郎 ARE-310、株式会社シンキー製) を使用して、2000 rpm にて 4 分間、室温、大気圧で混合した。NR/CNF マスターバッチは、この混合物を乾燥機にて約 70 °C で約 2 日間乾燥することで調製した。2 本ロールミルを使用して、4 種類の配合剤 (酸化亜鉛 : 6.0 g、ステアリン酸 : 0.5 g、硫黄 : 3.5 g、および加硫促進剤 : 0.7 g) を NR/CNF マスターバッチに混練することにより、CNF 充填 NR コンパウンドを調製した。前述と同じプロセス

によりコンパウンドを加硫し、厚さ 2 mm の加硫ゴムシート (NR/CNF コンポジット) を得た。

4-2-5. CNF、CNF 粉末、および NR/CNF コンポジットの特性評価

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察用の CNF として、水スラリーを Si ウェーハ上にドロップキャストして乾燥、または凍結乾燥したものを用いた。試料の導電化処理として、イオンスパッター (E102、株式会社日立ハイテク製) を用いて約 2 nm 厚の白金-パラジウムコーティングを施した。導電化処理された試料を、5 kV の加速電圧で電界放出形 SEM (JSM-7001F、日本電子株式会社製) により観察した[21]。

CNF 粉末、および液体窒素での凍結による脆性破壊から得られた NR/CNF コンポジットの破面を、先述と同様の導電化処理および装置条件により SEM 観察した。

NR/CNF コンポジットの引張特性は、JIS K 6251 (加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-引張特性の求め方) に従って、精密万能試験機 (オートグラフ AG-20kNXDplus、株式会社島津製作所製) を使用して評価した。NR/CNF コンポジットを、中央の長方形部分が 25 mm × 5 mm であるダンベル状 3 号形試験片に抜き型を用いて打ち抜いた。引張試験は、室温 (23 °C)、クロスヘッド速度 500 mm/min で列理方向 (ロール回転方向と同じ向き) の試験片に対して実施した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. CNF 粉末化手法の開発

CNF は多くの企業から入手可能であるが、4-2-1. 項に記載したように、本研究では株式会社スギノマシンが開発した超高圧ウォータージェット技術によって植物資源から生産された BiNF_i-s セルロースを選択した[20]。NR/CNF コンポジットの物理的特性に対する CNF の繊維長の影響を調査するには、BiNF_i-s セルロースシリーズが最適であった。本研究では、極短繊維長の CNF (CNF-S)、標準繊維長の CNF (CNF-M)、極長繊維長の CNF (CNF-L) を使用した。それぞれの CNF の典型的な SEM 像を Fig. 4-1 に示す。CNF-S は主として細くて短い (ほとんどが数 μm 未満) の繊維で構成されていた。対照的に、CNF-M および-L はアスペクト比の高い繊維であり、10 μm 以上の長さの繊維が多く観察された。

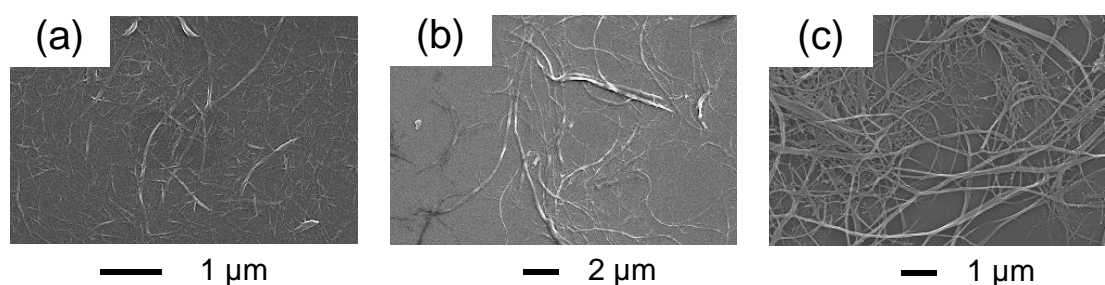


Fig. 4-1. SEM images of (a) CNF-S, (b) CNF-M, and (c) CNF-L dried on a Si wafer.

これらの観察結果は、4-2-1. 項に示したそれぞれの CNF 水スラリー粘度をよく反映していた。

本研究では、JIS K 1410 (酸化亜鉛) により 2 種に分類された酸化亜鉛を使用した。酸化亜鉛は標準的なゴム配合剤である。ゴムの加硫促進剤として機能し、粒子の大きさはサブミクロンオーダーである (Fig. 4-2)。酸化亜鉛微粒子中に CNF を分散させた場合、酸化亜鉛微粒子はナノファイバー間に挿入されると推測した。すなわち、酸化亜鉛微粒子はナノスケールにおける麵に対する打ち粉のように機能して、ナノファイバー同士の凝集を抑えることができると考えた。

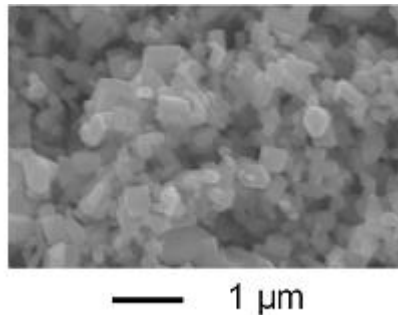


Fig. 4-2. SEM image of the zinc oxide powder used in the present study.

Yan らは、有機溶媒が CNF の凝集を抑制することを報告している[19]。川端らは、CNF の表面がゴム配合剤の一種であるステアリン酸によって疎水化されることを見いだしている[22]。これらの知見に基づいて、著者は酸化亜鉛微粒子にエタノールおよびステアリン酸の機能を組み合わせることで、CNF 同士の凝集をより効果的に抑制し、CNF の粉末化が達成できると予測した。CNF を有機溶媒に入れると凝集する懸念があるが、第 3 章における研究により、イオン性官能基の含有量が低いナノセルロースはエタノールにも分散するとの知見を得ている。今回使用した CNF は、ウォータージェット解繊されたものであり、イオン性官能基はほとんど導入されていないと考えられたため、エタノール媒体中での凝集は顕著ではないと予測した。CNF エタノールスラリーにステアリン酸を溶解し、酸化亜鉛微粒子を添加した後、回転刃式ミキサーを使用して均質化した (4-2-2-1. method

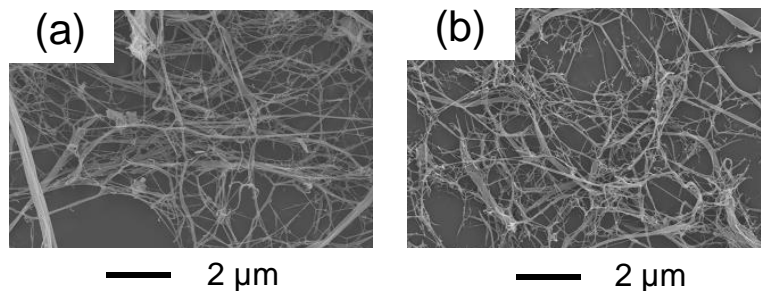


Fig. 4-3. SEM images of freeze-dried CNF-M (a) before and (b) after blade-mixer processing.

1を参照)。ナノファイバーの損傷を抑えるため、ミキサーの刃の回転速度を 1,500 rpm という低い値に設定した。Fig. 4-3に回転刃式ミキサー処理前後のCNF-MのSEM像を示す。ファイバーの一部ではフィブリル化と分岐が観察されたが、大きな損傷はなく繊維長は実質的に減少していないと判断した。

CNFに酸化亜鉛微粒子およびステアリン酸を混合し、乾燥させて作製した白色ケーキをSEM観察した結果をFig. 4-4a-4-4cに示す。CNF-Sから作製したケーキには、ナノファイバーは存在しないように見えた(Fig. 4-4a)。Fig. 4-1aに示すように、CNF-Sのファイバー長は酸化亜鉛微粒子のサイズに匹敵し、かつファイバー径が非常に細いため、ナノファイバーの観察は困難であると考えられた。注意深く観察すると、いくつかのナノファイバーが特定できた(赤矢印)。CNF-MおよびLの場合、さまざまな径の独立した長いナノファイバーが明確に観察された(Fig. 4-4bおよび4-4c)。これらの観察結果から、酸化亜鉛微粒子中のナノファイバーは、元のサイズと形状をほぼ維持していることが確認できた。

ケーキを乳鉢で粉砕して得られたCNF粉末のSEM像をFig. 4-4に示す。Fig. 4-4e-4-4gは低倍率の画像を示している。大きな凝集物(数十マイクロン)と微粉末が観察された。凝集物は粉砕される途中のケーキであると考えられる。多数の独立したセルロースファイバーがCNF-MおよびL試料で観察された。続いて、CNF粉末の微粉末の箇所を高倍率で観察した。CNF-Sから調製された粉末では、ケーキ状態での観察結果(Fig. 4-4a)と同様に、細くて短いナノファイバーがわずかに観察された(Fig. 4-4i中の赤矢印)。ほとんどのナノファイバーが酸化亜鉛微粒子に埋め込まれていると推測した。CNF-MおよびLでは、メディア(打ち粉)として機能する微細な酸化亜鉛粒子がナノオーダーのセルロースファイバーを包み込み、ファイバー同士の凝集を防いでいた(Fig. 4-4jおよび4-4k)。ここで、

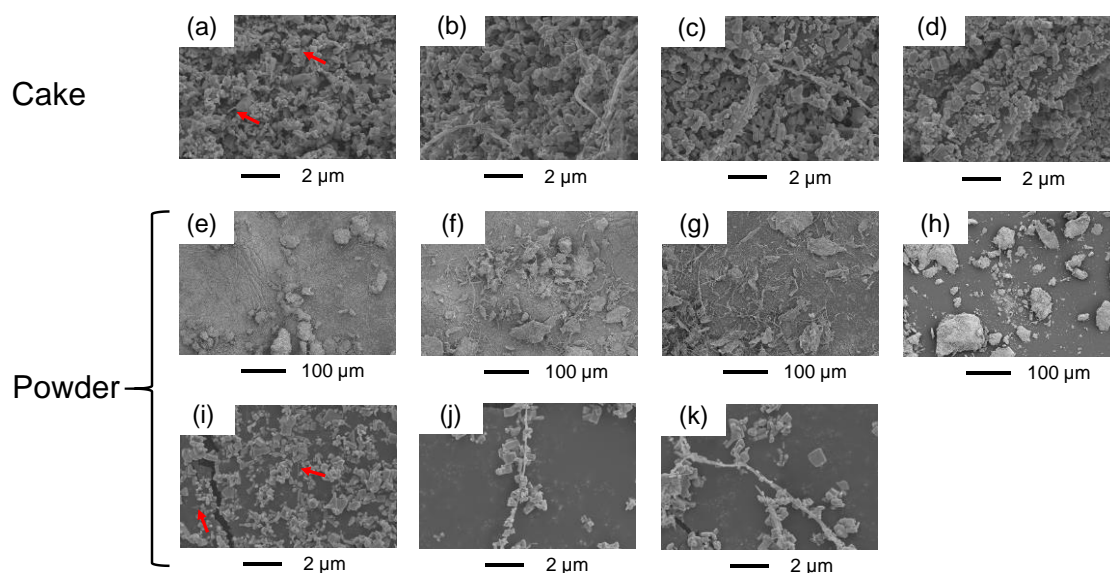


Fig. 4-4. SEM images of cakes obtained from (a) CNF-S, (b) CNF-M, (c) CNF-L by method 1 (solvent exchange) and (d) CNF-M by method 2 (no solvent exchange), and CNF powders (e) and (i), (f) and (j), (g) and (k), (h) obtained by grinding cakes (a), (b), (c), (d), respectively.

CNF-S、-M、および-L から method 1 によって得られた CNF 粉末を、それぞれ CP1-S、-M、および-L として定義した。

Method 2 (溶媒置換未実施) によって CNF-M から調製されたケーキの SEM 像を Fig. 4-4d に示す。ナノオーダーのセルロースファイバーは観察されず、凝集したナノファイバーであると考えられる太いファイバーのみが観察された。ケーキを粉砕して得られた CNF 粉末の SEM 像を Fig. 4-4h に示す。数十から 100 μm の大きな塊が散見され、微細な粒子がほとんど観察されないことからわかるように、この方法ではナノファイバーの凝集を抑制することができないと判断した。この方法により得られた CNF 粉末を CP2-M として定義した。

4-3-2. コンポジットの作製と特性評価

NR と CNF からなるコンポジットをドライプロセスおよびウェットプロセスで作製し、それらの特性を比較した。この論文では、作製したコンポジットの名前を次のように定義した。すなわち、CNF 粉末：CP1-S、-M、-L、および CP2-M からドライプロセスによって作製されたコンポジットを、それぞれ C1-S、-M、-L、および C2-M とした。また、CNF 水スラリー：CNF-S、-M、-L からウェットプロセスで作製したものをそれぞれ C3-S、-M、-L と定義した。Fig. 4-5 に示すように、C1-M の外観は C3-M と同等であり、コンポジット表面に凝集物は観察されなかった。対照的に、C2-M は CNF と酸化亜鉛微粒子からなる凝集物であると思われる多数の白い斑点が観察された。この結果は、酸化亜鉛微粒子のみでは CNF 同士の凝集を抑制するためには十分ではないことを示していた。CNF の凝集を抑制するためにはエタノール[19]とステアリン酸[22]の添加が必要であると判断した。

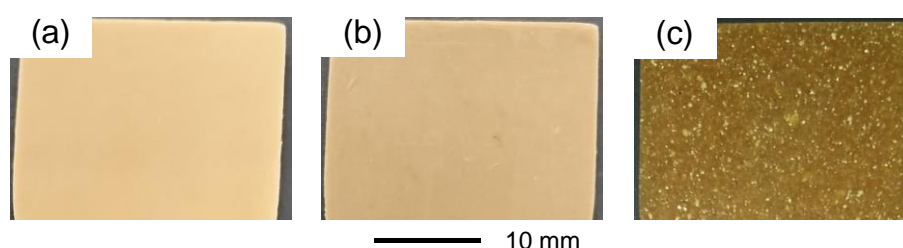


Fig. 4-5. Photographs of the external appearance of NR/CNF-M composites (a) C3-M prepared by wet process, (b) C1-M prepared by dry-blending with CNF powder obtained using method 1 (solvent exchange), and (c) C2-M prepared by dry-blending with CNF powder obtained using method 2 (no solvent exchange).

ドライおよびウェットプロセスによって作製されたコンポジットにおいて、凍結による脆性破壊で得られた破面を SEM により観察した。C1-L および C3-L の観察例を Fig. 4-6 に示す。C1-L の破面は C3-L の破面とほぼ同様であった (Fig. 4-6b および 4-6a)。しかし、C1-L の破面の一部に CNF と酸化亜鉛微粒子との凝集体と思われるものが観察された (Fig. 4-6c)。CNF と酸化亜鉛微粒子からなるケーキの粉砕後に残留した比較的大きな凝集体が、

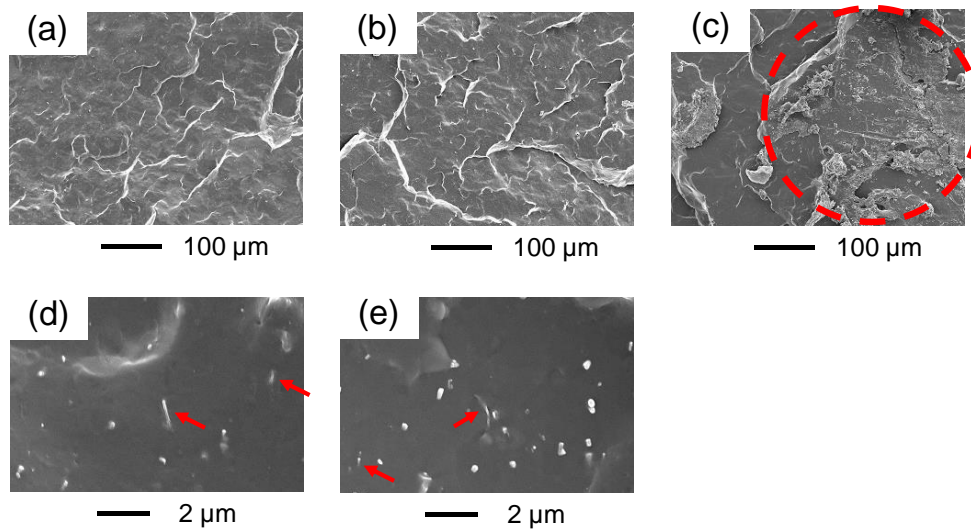


Fig. 4-6. SEM images of freeze-fractured surfaces of NR/CNF-L composites (a) and (d) C3-L prepared by wet process, (b), (c), and (e) C1-L prepared by dry-blending with CNF powder obtained using method 1 (solvent exchange).

NR との混練におけるせん断力によって碎かれたためか、観察された凝集体は混合前の CP1-L で観察された凝集体 (Fig. 4-4g) よりも小さかった。高倍率で観察された SEM 像 (Fig. 4-6d および 4-6e) には、両方のプロセスで作製されたコンポジットの破面において独立したナノファイバーが観察された (赤矢印)。これらの結果は、酸化亜鉛微粒子にエタノールおよびステアリン酸を組み合わせ得られた CNF 粉末は NR にドライプロセスで混練できることを示している。著者は、この斬新な CNF の粉末化手法を「メディアアシスト法」とした。しかしながら、ドライプロセスによって作製されたコンポジットの破面は、Fig.

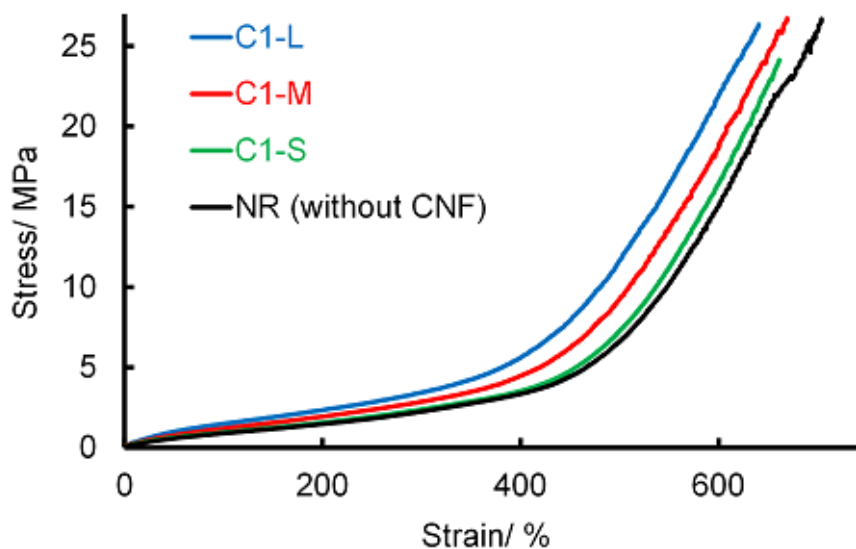


Fig. 4-7. Stress–strain curves of NR/CNF composites prepared by dry-blending with CNF powder obtained using method 1 (solvent exchange) and NR (without CNF). Each results are the median of 10 samples.

4-6c に示すようにいくつかの分散不良領域を含み、このような領域はウェットプロセスによって作製されたコンポジットの破面では観察されなかった。現状のメディアアシスト法によって作製された CNF 粉末をドライブレンドしたコンポジットは、ウェットプロセスによって調製されたものとは完全に同等のものとは言えなかった。

Fig. 4-7 は、メディアアシスト法で作製した種々の CNF 粉末をドライプロセスで固体 NR に充填したコンポジットの応力-ひずみ曲線を示している。コンポジットの応力は、全ひずみ領域で NR (CNF 充填なし) の応力よりも高かったため、粉末状で充填された CNF がゴムの補強に寄与できることがわかった。さらに、NR に充填された CNF の繊維長が長くなるにつれて、コンポジットの物性 (補強効果) が向上した。これらの結果は、凝集していない CNF が NR マトリックス中に分散して存在していることを示唆していた。

両プロセスで作製されたコンポジットの引張特性を比較した結果を Table 4-1 に示す。低伸長領域 (300%ひずみ) では、すべてのコンポジットが NR (CNF 充填なし) よりも大きな応力を示した。しかしながら、ウェットプロセスで作製されたコンポジット (C3-S、-M、および-L) は、ドライプロセスで作製されたコンポジット (C1-S、-M、および-L) よりも大きな応力を示した。両プロセス間における応力値の差は、CNF の繊維長が大きくなるにつれて増大した。この結果から、ドライプロセスによって作製されたコンポジット中の CNF はウェットプロセスと比べると効率的にマトリックスを補強していないと考えられた。この理由は、前述のようにマトリックス中に分散不良領域が含まれているためであると考えた。分散不良領域の数は、CNF の繊維長が長くなるにつれて増加すると推測された。一方、破断点での応力とひずみの値は、両プロセスを使用して作製されたコンポジットの間で大

Table 4-1. Tensile properties of NR and NR/CNF composites^a

Sample	SE ₃₀₀ ^b (MPa)	T _s ^c (MPa)	E _b ^d (%)
NR (without CNF)	2.31 (±0.01)	26.59 (±0.78)	685 (± 9)
C3-S ^e	2.67 (±0.03)	26.97 (±0.37)	679 (± 4)
C1-S ^f	2.39 (±0.01)	25.94 (±0.52)	675 (± 6)
C3-M ^e	3.77 (±0.08)	27.33 (±0.33)	645 (± 5)
C1-M ^f	2.90 (±0.01)	26.97 (±0.59)	665 (± 4)
C3-L ^e	4.42 (±0.05)	27.49 (±0.52)	638 (± 3)
C1-L ^f	3.35 (±0.04)	26.90 (±0.41)	651 (± 5)

^a Mean value and standard deviation of ten samples (five samples were collected from the vulcanized rubber sheet obtained by one-time composite preparation and mechanically analyzed. The tests were carried out twice.).

^b Stress at 300 % elongation.

^c Tensile strength.

^d Elongation at break.

^e NR/CNF composite prepared by wet process.

^f NR/CNF composite prepared by dry-blending with CNF powder obtained using method 1 (solvent exchange).

きな差がなかったため、ドライプロセスで作製されたコンポジット内の分散不良領域の大きさは、破断を発生させる起点となるほど大きくはない可能性があった。

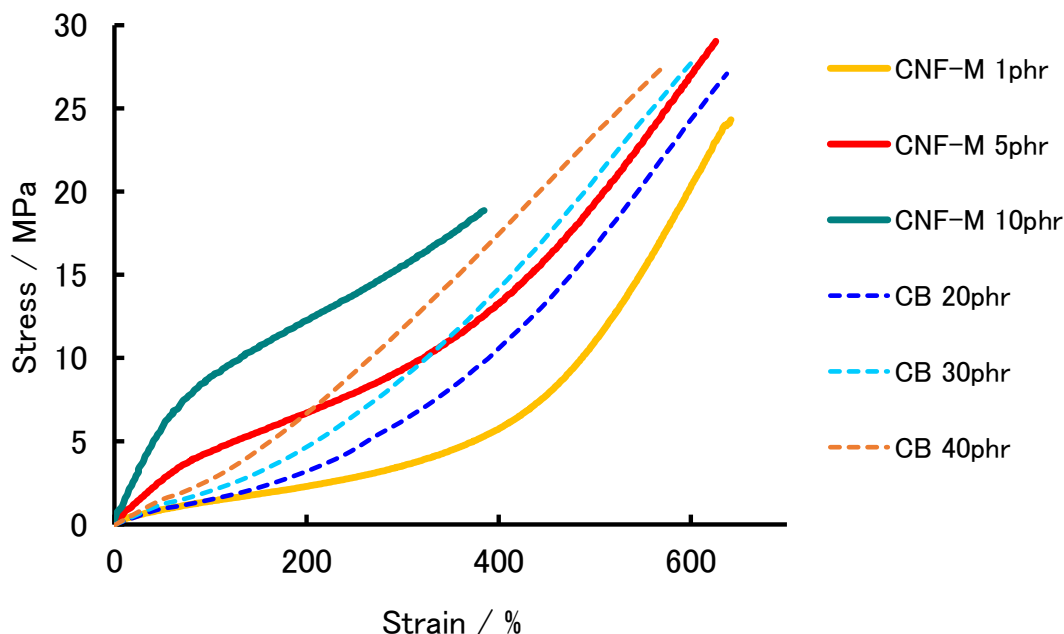


Fig. 4-8. Stress-strain curves of NR/CNF and NR/CB composites.

典型的なゴムのフィラーであるカーボンブラック (CB) を NR にドライプロセスで複合したコンポジットおよび標準繊維長の CNF (CNF-M) をウェットプロセスで複合したコンポジットの物性比較を行った (Fig. 4-8)。CB を 30 phr (parts per hundred rubber の略) 複合した NR の破断時の応力と伸びは、CNF-M を 5 phr 複合した NR とほぼ同等であった。低伸長領域の応力は CNF-M を複合した系で大きく改善されていた。これはアスペクト比の高いフィラーを添加した効果であり、CNF は CB よりも少量添加で大きな補強効果が得られることがわかった。

ここで、CB および CNF 製造に要するエネルギーを比較した。それぞれのライフサイクル・アセスメントによる評価では、製造工程における必要エネルギーは、CB では 7.9 MJ/kg (0.22 kWh/kg) [23]、CNF では 190 MJ/kg (5.3 kWh/kg) [24]であった。CNF の製造には CB のそれに比べて非常に大きなエネルギーが必要であることがわかった。これは、CNF の原料であるパルプを解繊する際に莫大なエネルギーを要するためである。酵素処理されたパルプを使用することで解繊に要するエネルギーの低減が達成されている (36 MJ/kg (1.0 kWh/kg)) [24]。それでも CB の製造に要するエネルギーの約 5 倍となるが、先述のように CNF は CB よりも少量で NR を補強できることを考慮すると、CNF を NR の補強用フィラーとして用いることに対する消費エネルギーにおける環境負荷は CB と同等と考えられる。

Fig. 4-8 に示した結果からわかるように、CNF-M を 1 phr 複合した NR では大きな補強

効果は得られなかった。本研究で開発した CNF 粉末を用いて作製した NR コンポジットにおける CNF の添加量は、すべて 1 phr であった。現在の CNF 粉末化手法では、これ以上の CNF を NR に添加することはできなかった。これは、CNF の粉末化に使用する酸化亜鉛を 6 g で固定 (NR への酸化亜鉛の添加量を 6 phr としたため) しており、CNF の添加量を増やした場合、酸化亜鉛に対する CNF の量が増えることになり、酸化亜鉛の「打ち粉」としての機能が低下するためと推測している。界面活性剤などの併用を今後の研究で実施し、5 phr の CNF を添加可能な CNF 粉末の開発を目指したいと考えている。

4-4. 結論

著者は、CNF 同士の凝集を抑制し、CNF の粉末化を達成するメディアアシスト法を世界で初めて開発した。この手法で CNF を粉末化するためには、いわゆる「打ち粉」として酸化亜鉛微粒子を使用した場合、CNF 表面の疎水化と CNF の凝集抑制に寄与するステアリン酸とエタノールを組み合わせる必要があった。ナノファイバーの間に介在するサブミクロンオーダーの酸化亜鉛微粒子がファイバー同士の凝集を抑制することにより CNF の粉末化が達成された。CNF 粉末をドライプロセスによって NR に充填したコンポジットの引張強度は、NR (CNF 充填なし) のそれよりも高かった。さらに、NR に充填される CNF の繊維長が長くなると、コンポジットの引張強度が向上した。ただし、CNF 水スラリーと NR ラテックスからウェットプロセスで作製されたコンポジットは、ドライプロセスで製造されたものよりも高い強度を示した。この結果は、ドライブレンドされた粉末状の CNF が NR マトリックス内に十分に分散されていないことに起因していると推測された。今後の研究によりこの問題が解決されることで更なる性能の向上が期待できる。

開発した手法での CNF の粉末化に必要な酸化亜鉛とステアリン酸はゴムの主要な配合剤であり、エタノールは乾燥工程で除去される。このように、本手法ではゴムに不必要な物質を使用することなく CNF 粉末を作製できる。したがって、この方法は非常に合理的で効果的と言える。ただし、エタノールは高価で可燃性 (危険物) であるため、エタノールの使用は好ましくはない。エタノールを必要としない代替のメディアアシスト法による CNF 粉末の作製は、将来の研究課題となる。CNF の凝集抑制効果が期待できる界面活性剤と酸化亜鉛を併用することにより、CNF 粉末のマトリックスへの分散不足および添加量の制限についての課題を今後の研究において克服したいと考えている。

4-5. 参考文献

- 1) M. N. Fukuya, K. Senoo, M. Kotera, M. Yoshimoto, and O. Sakata, "Enhanced oxygen barrier property of poly (ethylene oxide) films crystallite-oriented by adding cellulose single nanofibers," *Polymer*, vol. 55, no. 22, pp. 5843-5846, 2014.
- 2) A. Dufresne, D. Dupeyre, and M. R. Vignon, "Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites,"

- Journal of applied polymer science*, vol. 76, no. 14, pp. 2080-2092, 2000.
- 3) J. Lu, T. Wang, and L. T. Drzal, "Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 5, pp. 738-746, 2008.
 - 4) E. Qua, P. Hornsby, H. S. Sharma, G. Lyons, and R. McCall, "Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol) nanocomposites made from cellulose nanofibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, no. 4, pp. 2238-2247, 2009.
 - 5) M. N. Fukuya, K. Senoo, M. Kotera, M. Yoshimoto, and O. Sakata, "Enhanced oxygen barrier property of poly (ethylene oxide) films crystallite-oriented by adding cellulose single nanofibers," *Polymer*, vol. 55, no. 22, pp. 5843-5846, 2014.
 - 6) F. Safdari, P. J. Carreau, M. C. Heuzey, M. R. Kamal, and M. M. Sain, "Enhanced properties of poly (ethylene oxide)/cellulose nanofiber biocomposites," *Cellulose*, vol. 24, no. 2, pp. 755-767, 2017.
 - 7) L. Berglund, "Cellulose-Based Nanocomposites," In: A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, editor. *Cellulose Nanocomposites, Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites*. Taylor and Francis; pp.807-831, 2005.
 - 8) C. Zhang, T. Zhai, R. Sabo, C. Clemons, Y. Dan, and L.-S. Turng, "Reinforcing natural rubber with cellulose nanofibrils extracted from bleached eucalyptus kraft pulp," *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 8, no. 3, pp. 317-324, 2014.
 - 9) H. Kato, F. Nakatsubo, K. Abe, and H. Yano, "Crosslinking via sulfur vulcanization of natural rubber and cellulose nanofibers incorporating unsaturated fatty acids," *RSC advances*, vol. 5, no. 38, pp. 29814-29819, 2015.
 - 10) Y. Zhou, M. Fan, L. Chen, and J. Zhuang, "Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An overview," *Composites Part B: Engineering*, vol. 76, pp. 180-191, 2015.
 - 11) M. G. Thomas, E. Abraham, P. Jyotishkumar, H. J. Maria, L. A. Pothan, and S. Thomas, "Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization," *International journal of biological macromolecules*, vol. 81, pp. 768-777, 2015.
 - 12) A. Nagatani, "Characteristics & applications of cellulose nanofiber reinforced rubber composites," *International Polymer Science and Technology*, vol. 44, no. 7, pp. 1-8, 2017.
 - 13) A. Hosseinmardi, P. K. Annamalai, L. Wang, D. Martin, and N. Amiralian, "Reinforcement of natural rubber latex using lignocellulosic nanofibers isolated from spinifex grass," *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, pp. 9510-9519, 2017.
 - 14) A. Kumagai, N. Tajima, S. Iwamoto, T. Morimoto, A. Nagatani, T. Okazaki, and T. Endo, "Properties of natural rubber reinforced with cellulose nanofibers based on

- fiber diameter distribution as estimated by differential centrifugal sedimentation,” *International journal of biological macromolecules*, vol. 121, pp. 989-995, 2019.
- 15) T. Noguchi, M. Endo, K. Niihara, H. Jinnai, and A. Isogai, “Cellulose nanofiber/elastomer composites with high tensile strength, modulus, toughness, and thermal stability prepared by high-shear kneading,” *Composites Science and Technology*, vol. 188, p. 108005, 2020.
 - 16) S. K. Sharma, P. R. Sharma, S. Lin, H. Chen, K. Johnson, R. Wang, W. Borges, C. Zhan, and B. S. Hsiao, “Reinforcement of natural rubber latex using jute carboxycellulose nanofibers extracted using nitro-oxidation method,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 4, p. 706, 2020.
 - 17) H. A. Khalil, A. Bhat, and A. I. Yusra, “Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review,” *Carbohydrate polymers*, vol. 87, no. 2, pp. 963-979, 2012.
 - 18) R. Kolakovic, L. Peltonen, T. Laaksonen, K. Putkisto, A. Laukkanen, and J. Hirvonen, “Spray-dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient,” *Aaps Pharmscitech*, vol. 12, no. 4, pp. 1366-1373, 2011.
 - 19) Y. Yan, H. Amer, T. Rosenau, C. Zollfrank, J. Dörrstein, C. Jobst, T. Zimmermann, J. Keckes, S. Veigel, and W. Gindl-Altmutter, “Dry, hydrophobic microfibrillated cellulose powder obtained in a simple procedure using alkyl ketene dimer,” *Cellulose*, vol. 23, no. 2, pp. 1189-1197, 2016.
 - 20) <https://www.sugino.com/site/biomass-nanofiber-e/lineup.html>
 - 21) A. S. Matharu, E. M. de Melo, J. Remón, S. Wang, A. Abdulina, and E. Kontturi, “Processing of citrus nanostructured cellulose: A rigorous design - of - experiment study of the hydrothermal microwave - assisted selective scissoring process,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 8, pp. 1344-1353, 2018.
 - 22) 川端 浩二, 藤井 英司, 日笠 茂樹, “ステアリン酸で表面処理したセルロースナノファイバーの作製とその性質,” *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan: セッコウ・石灰・セメント・地球環境の科学*, vol. 23, no. 380, pp. 30-33, 2016.
 - 23) <https://www.jectec.or.jp/03cable/data/LCA33214.PDF>
 - 24) R. Arvidsson, D. Nguyen, and M. Svanström, “Life Cycle Assessment of Cellulose Nanofibrils Production by Mechanical Treatment and Two Different Pretreatment Processes,” *Environmental Science & Technology*, vol. 49, no. 11, pp. 6881-6890, 2015.

5. 総括

著者は、我々が現在直面している地球温暖化や環境汚染などの問題解決への貢献を目指し、地球上に豊富に存在し、二酸化炭素の固定化により再生されるバイオマスであるセルロースの新たな利用方法として、天然ゴムを補強するための既存フィラーであるカーボンブラックの代替を目的として研究を実施した。セルロースをゴム補強用のフィラーとして用いるためには、ゴムを効率良く補強できるナノ構造体とする必要があり、本研究では2種類の手法によるセルロースナノ構造体の取得、およびそのゴムへの分散方法について研究した。

一つ目の候補が溶解状態のセルロースから再生されるセルロースナノ構造体であった。セルロースのアルカリ水溶解系からナノ構造体が形成されることが知られている。得られるナノ構造体へのアルカリ等の混入を防ぐために、著者は「水」のみでセルロースを溶解できる系として、超臨界状態の水を選択した。セルロースは極短時間の超臨界水による処理で溶解し、しばらく溶解状態を継続した後、再生セルロースとして析出した。セルロースが再生するプロセスを、時分解的に広角 X 線散乱を測定した結果、アルカリ水溶解系からの構造形成の結果と類似していることがわかった。測定結果は、セルロース水溶液からの構造形成が疎水性相互作用によって分子鎖が 0.45 nm 間隔で積み重ねられた分子シート形成から始まることを示していた。次に、小角領域の測定結果を用いてセルロースの水への溶解状態および析出過程を解析した。小角領域で観察された散乱プロファイルは、フラクタル系と平板状構造に適用された散乱関数を用いた溶解相と凝集相の2相モデルによって説明できた。超臨界水処理直後は溶解相のみが観察された。セルロース溶解相のフラクタル次元は X 線散乱測定中において常に「1」であり、セルロース分子が剛直であることを示していた。これに続いて、セルロース析出の初期段階では、厚さ 5 nm のナノオーダーの平板状構造からなる凝集相が現れ、その厚みは測定期間中において常に同じであった。水のみで溶解したセルロースに関するこれらの知見は、世界で初めて得られたものであった。超臨界水処理されてから 24 時間後に回収され、凍結乾燥して得られた再生セルロースは高い結晶化度と大きな結晶子サイズを有していたが、ナノオーダーの大きさではなく、ゴム補強用フィラーとして用いることはできなかった。

二つ目の候補は、樹木など植物の細胞壁、あるいは綿花などの繊維を形成しているセルロースマイクロフィブリルを利用する方法であった。いわゆる「ナノセルロース」であり、高い力学的特性を有しているためゴム補強用フィラーに適していると考えた。ナノセルロースは一般的に水分散体として提供されるため、ゴムとの複合を実施する前段階として、媒体中におけるナノセルロースの分散性を、有機溶媒であるエタノール媒体も含めて小角 X 線散乱などを用いて調べた。その結果、水媒体にはナノセルロースは良く分散するが、エタノール媒体ではイオン性官能基を多く保有するナノセルロースの場合において分散性が低下するとわかった。一方、イオン性官能基が少ないナノセルロースではエタノール媒体にも分散できることもわかった。この結果を踏まえて、ナノセルロースをゴムに対して効率的に複合

することができるナノセルロースの粉末化手法について研究した。

天然ゴムなどエマルジョンで供給されるゴムはナノセルロース水分散体と混合可能であるが、一般的にゴムは固形で供給されるため、これと効率的に複合可能なナノセルロース粉末を開発した。著者は、メディアアシスト法という新しい手法によるナノセルロースの粉末化に取り組んだ。メディアアシスト法とは、媒体（メディア）とナノセルロースを十分にブレンドして乾燥することにより、メディアがナノセルロースに対する打ち粉のような働きをして凝集を防ぎ、ナノセルロースの粉末化を達成する手法のことであった。本研究では、メディアとしてゴム用配合剤の一種である酸化亜鉛微細粒子を用いた。ただし、ナノセルロース分散液の乾燥工程における凝集抑制は、酸化亜鉛微細粒子の添加だけでは不十分であり、ナノセルロース水分散液を、先の研究で分散性を確認したエタノール分散液とする工程を追加することにより、固形のゴムにブレンド可能なナノセルロース粉末を作製することに成功した。このような手法を用いてナノセルロースの粉末化を達成した例はこれまでになかった。粉末としてゴムと複合されたナノセルロースは、電子顕微鏡観察では一部凝集している箇所も確認されたが、ゴムの物性向上に寄与しており、一定の分散性は確保できていると判断した。今後の研究において、ナノセルロース粉末のゴムへの分散性向上に取り組むたいと考えている。

一連の研究で得られた成果は、セルロースの利活用促進に繋がり、最終的には持続可能な社会の構築に寄与できる。

謝辞

大阪電気通信大学大学院工学研究科の博士後期課程に2019年4月より3年間在籍させていただき、研究を行ってまいりました。この間、数多くの方々のご指導・ご支援頂きながら本論文を執筆するに至りました。ここにご指導・ご支援くださった皆様に感謝の意を表します。

本研究の全過程を通じて、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました、大阪電気通信大学大学院工学研究科・湯口宜明教授に謹んで深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、適切にご指導とご指摘を賜りました大阪電気通信大学大学院工学研究科・阿久津典子教授、森田成昭教授、山本剛宏教授に厚く御礼申し上げます。

本論文の第2章に関連する学術論文の作成および投稿にあたり、多大なご支援を賜りました神戸女子大学大学院家政学研究科・山根千弘教授、宮本ひとみ博士に謹んで深く感謝の意を表します。

大阪電気通信大学大学院工学研究科先端理工学専攻・湯口研究室の皆様には、ご支援、ご教示を頂きました。ここに深く感謝いたします。

本研究の成果の一部は、著者の属する兵庫県立工業技術センター材料・分析技術部において得られたものです。本研究を進めるにあたり、ご助言、ご支援頂きました関係者の方々に厚く御礼申し上げます。

業績

学術論文

1. R. Hirase, H. Miyamoto, Y. Yuguchi, and C. Yamane, “Dissolution of cellulose into supercritical water and its dissolving state followed by structure formation from the solution system,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 275, p. 118669, 2022.
2. R. Hirase, and Y. Yuguchi, “Dispersion characteristics of cellulose nanocrystals in water and ethanol using small-angle X-ray scattering and scanning probe microscopy,” *Journal of Fiber Science and Technology*, in press.
3. R. Hirase, A. Nagatani, and Y. Yuguchi, “Development of powdering method for cellulose nanofibers assisted by zinc oxide for compounding reinforced natural rubber composite,” *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 3, p. 100005, 2020.