

セルロースナノ材料のボトムアップ的表面修飾

東北大学 工学研究科応用化学専攻

三ツ石 方也

1. はじめに

カーボンニュートラル実現に期待されているセルロースナノ材料の表面修飾を行い、複合ナノ材料としての応用に資する技術確立することを目的とする。セルロースナノ材料は植物や動物よりトップダウン的に得られるが、本申請研究では、ボトムアップ的にセルロースナノ材料の表面修飾を行い、気水界面を用いた表面修飾割合と 2 次元集合構造の相関を定量的に明らかにすることにより、充填剤として使われることの多いセルロースナノ材料の高機能化・高付加価値化を目指したものである。

2. セルロースナノ材料の作製

セルロースナノ材料の抽出方法として、現在最も知られている手法は硫酸加水分解である。この手法は純水中で特定の酸とバイオマスを混合し、特定の温度で加熱する方法である。事前にアルカリや酸による前処理が必須であり、さらに生成物の表面に硫酸エステル基が残留する。他によく知られるのは TEMPO 酸化法であり、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO, 図 1a))による触媒酸化処理を行うことにより、カルボキシ基を持つセルロースナノ材料の抽出が可能である。TEMPO 試薬による酸化方法も、硫酸加水分解と同様に前処理が必須であり多段階反応である。その他の抽出法として過硫酸アンモニウム(APS)酸化法があり、アルカリや酸による事前処理を必要とせず、ワンポット反応で抽出が可能である。またその過程でセルロースの 6 位の炭素を酸化し、カルボキシ基の導入＝表面修飾を出来る点も魅力的である。低コスト，低い毒性，高い水溶性を有する強力な酸化剤であり，扱いやすさにも利点をもつ。私達は，過硫酸アンモニウム(APS, 図 1b))を酸化剤とし，セルロースナノ材料の作製を行っている¹⁾。具体的には，黄麻，ホヤ，大豆を原料としてセルロースナノ材料の作製を行っている。黄麻を例として作製方法を以下に記す。オイルバスで 70 °C に保ち，攪拌しながら APS 酸化をいくつかの反応時間(12, 16, 24, 36 h)で行った。反応終了後，氷冷させて反応を停止した。

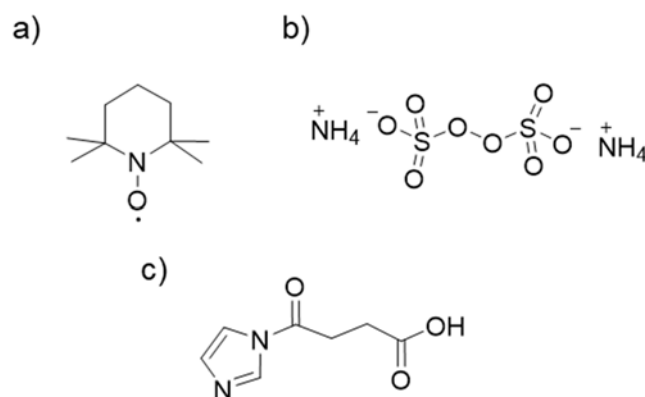


図 1. セルロースナノ材料生成および表面修飾に用いられる化合物例

a) TEMPO, b) APS, c) *N*-succinylimidazole

その後、メンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行い、フィルターホルダー中の懸濁液が中性になるまで脱イオン水で生成物を洗浄した。漏斗上に得られた生成物は一晩真空乾燥を行った。生成物はサンプル瓶にて常温で保存した。

得られたセルロースナノ材料について、走査型電子顕微鏡(SEM)や原子間力顕微鏡(AFM)により、形態観察を行ったところ、直径 5 nm、長さ 500 nm のセルロースナノ材料が得られることを確認した(図 2)。

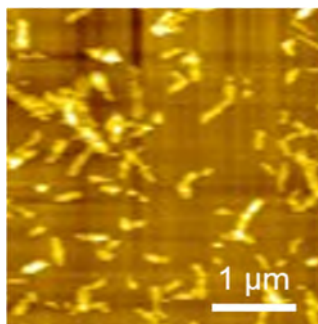


図 2. 黄麻由来セルロースナノ材料の AFM 像

FT-IR スペクトルでは(図 3), 反応時間の異なる全てのセルロースナノ材料に対し, 3400 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮振動, 1735 cm^{-1} 付近にカルボキシ基(C=O)伸縮振動による吸収ピークが観測された。セルロースナノ材料にカルボニル(C=O)基が導入されたことを意味する。また, $1028, 1060, 1110, 1160\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークが確認されたが, これはセルロースに特徴的なピークであり, ほぼ純粋なセルロースが抽出され, APS 酸化により不純物が除去されたことやコンホメーション変化が起きていないことが考えられる。APS 由来の吸収ピークが確認されないことから, 残存 APS の洗浄は十分に行えていると考えられる。

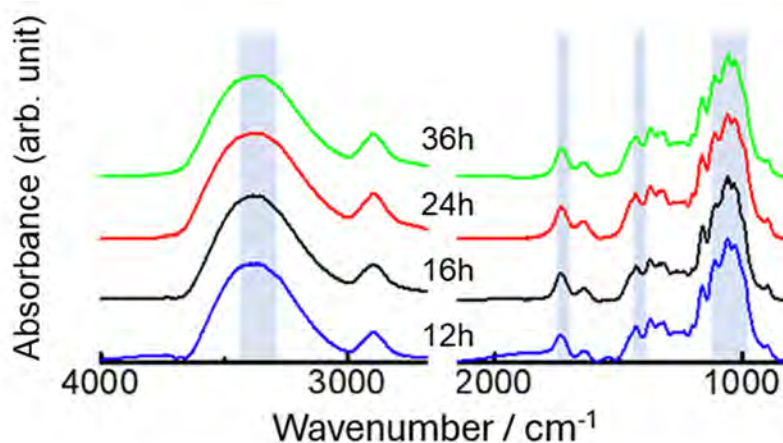


図 3. 黄麻由来セルロースナノ材料の各反応時間での FT-IR スペクトル

897 cm^{-1} 付近のグリコシド結合由来の吸光度を基準とした 1731 cm^{-1} の C=O 由来の吸光度比(A_{1731}/A_{897})を反応時間に対してプロットすると(図 4), 反応時間 16 h のセルロースナノ材料において, A_{1731}/A_{897} が最大となったため, 最もカルボキシ基が導入されているセルロースナノ材料という点では, 16 h が最適と結論づけることができる。すなわち, FT-IR スペクトルを用いることで APS 酸化によるセルロースナノ材料の抽出条件最適化が可能であると言える。

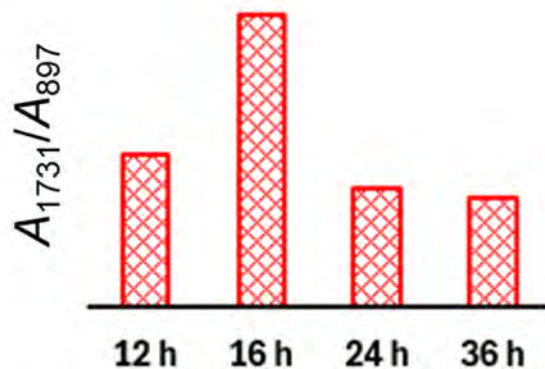


図 4. 各反応時間での吸光度比 A_{1731}/A_{897}

3. セルロースナノ材料の表面修飾能評価

APS 酸化で黄麻から抽出したセルロースナノ材料の表面修飾能を評価するため、セルロースの一級ヒドロキシ基に対して非常に高い選択性を持ち、ナノ素材へのさらなる分解を促進する *N*-succinylimidazole(図 1c))を用いることで²⁾、黄麻由来 CNC の表面修飾の反応性を評価した。

まず、3 M イミダゾールのアセトン溶液 1.58 ml と 1 M 無水コハク酸 3.08 ml を混合し 10 分間攪拌した。その後この混合物に 0.1 g の APS 酸化により作製した黄麻由来のセルロースナノ材料 0.1 g を入れ、大気中で攪拌子を用いて 500 rpm で 24 h 反応させた。その後炭酸水素ナトリウム飽和溶液を加えて反応を停止させ、十分な脱イオン水で濾過洗浄した。その後、コーヒーマルで粉碎して常温で保存した。上記の反応で得られたセルロースナノ材料を 0.1 M NaOH 溶液で 12 h けん化することで表面修飾前のセルロース構造を持つセルロースナノ材料の生成を確認した。反応前後のセルロースナノ材料はいずれもコーヒーマルで粉碎し、常温で保存した。

表面修飾前後のセルロースナノ材料の FT-IR スペクトルを図 5 に示す。全てのサンプルで、1028, 1060, 1110, 1160 cm^{-1} 付近にセルロースの環構造に由来するピーク、3400 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮由来のピークが確認された。これは、APS 酸化で抽出したセルロースナノ材料と同様のピークであり、反応後もセルロースの構造は維持されていることを示す。また、表面修飾後のセルロースナノ材料では 1510, 1710 cm^{-1} に C=O を示す吸収ピークが確認できた。しかしながらピークの吸光度は小さかった。先行研究と同様の位置での吸収ピークが見られたことから、表面修飾反応が進行したことが示唆された。また、けん化後のセルロースナノ材料では C=O の吸光度が減少していたことから、純粋な天然型のセルロース構造の回復と、表面修飾の進行が示唆された。しかし、先行研究ではブナ材をセルロースナノ材料の原料として使用しており、けん化後 C=O 由来のピークがほぼなくなっている²⁾。一方、黄麻由来セルロースナノ材料の場合、C=O 由来のピークが残っているだけでなく 1600 cm^{-1} 付近の吸収ピークがより顕著になっている。これは、黄麻由来セルロースナノ材料ではより多くのカルボキシ基が存在しており¹⁾、*N*-succinylimidazole との反応の際、縮合反応以外にもセルロースナノ材料表面で相互作用が働いていることを示唆する。この点については今後詳細な検討を進めていく予定である。

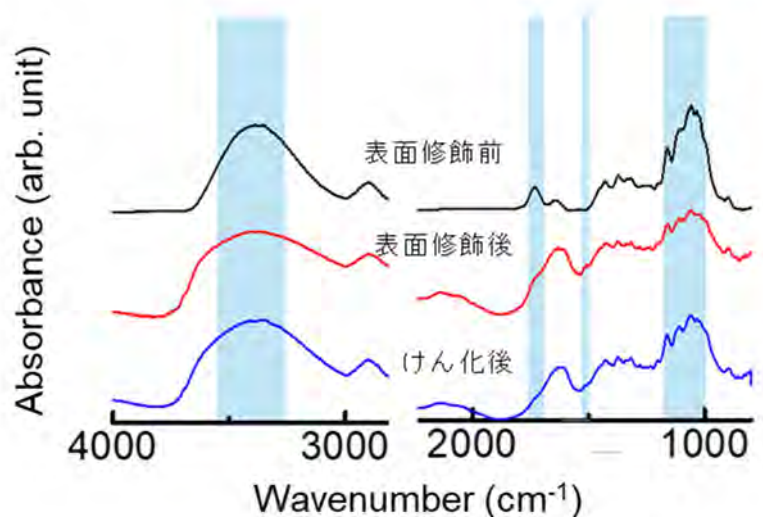


図 5. 表面修飾前後およびけん化後の黄麻由来セルロースナノ材料の FT-IR スペクトル

5. まとめ

本研究では，APS 酸化により得られるセルロースナノ材料の表面修飾について検討を行った。黄麻を用いて，温度 70 °C での酸化反応条件で反応時間 16 h が最もカルボキシ基割合の多いセルロースナノ材料が得られることを FT-IR スペクトルを用いて決定することができた。ゼータ電位を測定したところ，反応時間 16 h のものが −57 mV と最も絶対値の大きな値を示したことから反応時間 16 h を最適時間とすることが妥当である。APS 酸化により得られる他のセルロースナノ材料の場合，例えば，ホヤ由来セルロースナノ材料と大豆おから由来セルロースナノ材料について，表 1 のように現在のところまとめられる。セルロースナノ材料の形状，ゼータ電位，カルボキシ基導入率を比べてみても大きく異なることがわかる。セルロースナノ材料を利用するにはそれぞれの特徴をよく理解する必要があることを示す。機械特性や熱特性などの詳細な評価が望まれる。

表 1 APS 酸化により得られるセルロースナノ材料

		黄麻	ホヤ	大豆おから
大きさ	直径 (nm)	5.0	5.5	21.0
	長さ (nm)	500	>10 ³	135
ゼータ電位	mV	-57	-25	-20
カルボキシ基導入率	mmol kg ⁻¹	1.6 × 10 ³	~3.0 × 10 ²	1.0 × 10 ³
結晶化度	%	75	85	67
表面修飾能		○	○	—

— は未測定であることを示す。

表面修飾について、本報告では文献 2)に基づいた第一級アルコールのヒドロキシ基のエステル化に着目した表面修飾を行った。その他にも環状無水物を利用したエステル化³⁾やボールミルを利用したトシル化⁴⁾による表面修飾が報告されている。APS 酸化により形成されるセルロースナノ材料表面のカルボキシ基を活性化させることができれば、セルロースナノ材料の機能化がさらに進むことが期待できる。セルロースナノ材料の複合化、すなわち、プラスチック材料のみならず、液晶やゲルなどのやわらかい材料との組み合わせなど、セルロースナノ材料の応用がさらに広がる可能性を有している。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天野工業技術研究所から多大なご支援をいただきました。ここに記して謝意を示します。X 線電子分光法測定は東北大学多元物質科学研究所セントラル アナリティカル ファシリティー共同利用装置のものを使用させていただきました。本研究を遂行するにあたり、以下の研究室の学生（村井駿亮氏、小林大地氏、前川由氏、楠美量平氏、長島輝斗氏、富樫哲氏）にご協力いただきました。以上について、この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. Mahbubul Bashar, Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, “Highly carboxylated and crystalline cellulose nanocrystals from jute fiber by facile ammonium persulfate oxidation” *Cellulose*, 26(6) 3671–3684 (2019).
- 2) Marco Beaumont, Blaise L. Tardy, Guillermo Reyes, Tetyana V. Koso, Elisabeth Schaubmayr, Paul Jusner, Alistair W. T. King, Raymond R. Dagastine, Antje Potthast, Orlando J. Rojas, Thomas Rosenau, “Assembling Native Elementary Cellulose Nanofibrils via a Reversible and Regioselective Surface Functionalization,” *J. Am. Chem. Soc.*, 143(41), 17040–17046, (2021).
- 3) Meng Zhou, Dongzhi Chen, Qianqian Chen, Pan Chen, Guangjie Song, Chunyu Chang, “Reversible Surface Engineering of Cellulose Elementary Fibrils: From Ultralong Nanocelluloses to Advanced Cellulosic Materials”, *Adv. Mater.*, 36(21), 2312220 (2023).
- 4) Daniel Langerreiter, Nashwa L. Attallah, Inge Schlapp-Hackl, Mauri A. Kostianen, Sandra Kaabel, “Mechanochemical modification of cellulose nanocrystals by tosylation and nucleophilic substitution”, *Green Chem.*, 26(18), 9823-9832 (2024).