

【ノート】

【令和2年度 先端技術等調査研究事業】

## 分析支援業務のさらなる高度化

遠藤 崇正, 鈴木 鋭二

材料開発・分析技術部

近年、工業材料及び製品の性能が飛躍的に向上していく中で、材料の構造は微小化・複雑化していき、より高度な分析支援が求められている。そのため、現在当センターが所有している分析装置だけでは今後十分な分析支援ができない事例が増加していく可能性がある。例えば、環境負荷低減の観点から最近注目されているセルロースナノファイバー(CNF)の構造解析について、これまで十分な分析支援ができていなかった。そこで、東北大学ナノテク融合支援センター<sup>1)</sup>が管理し、東北大学大学院理学研究科附属巨大分子解析研究センター<sup>2)</sup>が保有する最新の分析装置(固体NMR:JNM-ECA(日本電子(株)製)でCNFの構造解析を行い、県内企業に情報を提供することで、分析支援業務のさらなる高度化を目指した。

キーワード: 分析支援業務, セルロースナノファイバー(CNF), 固体NMR

## 1 緒言

CNFは木質パルプをナノレベルまでに微細化して得られる非常に細い繊維状物質である。低環境負荷でありながら軽量・高強度等の優れた特徴を有していることから、近年CNFを利用した複合材料研究が盛んに行われている。一方で、親水性材料であるCNFは樹脂やゴム等の材料と混合した際にCNFの凝集物が生成し、本来期待される補強効果を得られにくいことから、必要に応じて適切な化学変性処理を必要とする。しかし、当センターが所有するフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)では疎水化した化学変性CNFの詳細な構造解析が困難であり、十分な分析支援ができていなかった。FT-IRを含め当センター所有の分析装置では化学変性CNFの構造解析を詳細に行うことが困難であるが、一般的な分析方法の一つとして、固体NMRによる詳細な構造解析が知られている<sup>3)</sup>。

そこで本事業では、外部機関の最新の分析装置を利用することによる分析支援業務のさらなる高度化を目指して、東北大学が所有する800MHz固体NMRを利用して化学変性CNFの構造解析を検討した。

## 2 測定方法

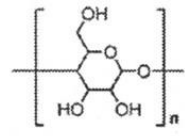
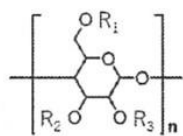
## 2.1 測定試料

測定した3試料(未変性CNF, 化学変性CNF, 変性処理剤)の化学構造式を表1に示す。

試料はそれぞれ約30mg程度用意し、測定の前に粉

末状でない試料については粉碎処理で粉末化し、専用の治具を用いて試料管に詰め、固体NMR測定を実施した。

表1 未変性CNF, 化学変性CNF, 変性処理剤の構造

未変性CNF	化学変性CNF	変性処理剤
		R-R' R:炭化水素系置換基 R':脱離基

## 2.2 測定装置

800MHz固体NMR JNM-ECA(日本電子製)(図1)を用いて<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C NMRを測定した。<sup>13</sup>C NMR測定はCP/MAS法により測定した。



図1 800MHz固体NMR JNM-ECA(日本電子(株)製)

### 3 測定結果と考察

### 参考文献

図2に未変性CNFの $^{13}\text{C}$  NMR測定結果を示す。 $^{13}\text{C}$  NMRによる構造解析の結果、未変性CNFの場合は55～110ppmにセルロースに該当するシグナルが観測された。一方で、化学変性CNFはセルロース由来の上記シグナルの他、CNFと変性処理剤との化学反応により形成された化学構造に由来するシグナルが観測された。このシグナルは変性処理剤のケミカルシフトと比較して有意に高磁場側にシフトしており、変性処理剤とCNFは物理吸着ではなく、化学結合によって化学変性していることを示している。当センターが所有するFT-IRではここまで詳細な構造解析をすることが困難であった。

- 1) 東北大学ナノテク融合支援センター 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業  
<http://cints-tohoku.jp/>
- 2) 東北大学大学院理学研究科附属巨大分子解析研究センター  
<http://www.kiki.chem.tohoku.ac.jp/index.html>
- 3) 甲野 裕之:「セルロースナノファイバー表層への分子認識機能付与とその作用機序」, 科学研究費助成事業 研究報告書 2019年

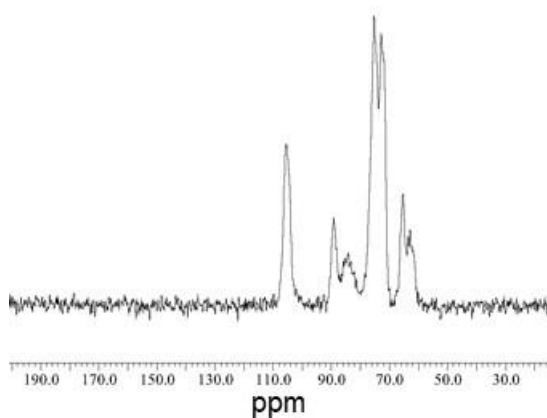


図2 未変性CNFの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

### 4 結言

東北大学が所有する最新の分析装置である800MHz固体NMRを利用することで、化学変性CNFの生成確認及び構造解析が可能であることを明らかにすることができた。当センターが所有していない分析装置について、東北大学などの外部機関の最新の分析装置を利用することで分析支援業務をさらに高度化できる可能性を見出した。

### 5 謝辞

本事業の一部は、文科省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として東北大学巨大分子解析センターの権限相准教授、吉田慎一郎研究員、佐藤和美研究員に測定及び解析における多大なご協力、ご支援を頂きました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。(課題番号:S-20-TU-0001)