

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550146

研究課題名（和文） バイオマス含有ポリマー系ナノコンポジット類の創製と機能特性の体系化

研究課題名（英文） Systematic understandings on the preparation and characterization of biomass containing polymer nanocomposites

研究代表者

吉岡 まり子（YOSHIOKA MARIKO）

京都大学・大学院農学研究科・講師

研究者番号：30220594

研究成果の概要（和文）：これまでも検討してきたセルロースナノファイバーの製造法及びそれとポリオレフィンとの複合化法について実験研究を行い体系化した。前者については、（1）主処理としての超高压対向衝突処理に組み合わせる前処理や後処理、（2）セルロースの化学修飾、（3）セルロース種の選択、（4）セルロース水懸濁液の濃度、が因子として大きく働くことを明らかにした。後者については（1）混練法の工夫と（2）水溶性ポリマーの共存が決定的因子となることを提示した。

研究成果の概要（英文）：The preparation method for cellulose nanofibers and the compositing method of the nanofibers and polyolefin have been continuously studied and systematically organized. Concerning the former, (1) proper pre- or after treatments combining with the ultra high-pressure counter-collision treatment in an aqueous cellulosic suspension, (2) chemical modification of cellulose, (3) selection of cellulose species, (4) selection of the concentration of aqueous cellulose slurry were found to work as the main factors. Concerning the latter, (1) compositing conditions with polyolefin and (2) coexistence of hydrosoluble polymers were found to be the critical factors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	0	0	0
2013年度	0	0	0
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：ナノコンポジット、セルロースナノファイバー、超高压対向衝突処理、ポリオレフィン、澱粉、セルロースの化学修飾、押出機を用いる混練、バイオマス液化

1. 研究開始当初の背景

(1) セルロースナノファイバーを用いたポリマー系ナノコンポジットの研究はすでに世界的に始まっており、わが国でも京大の矢野グループの研究が著名になっていた。それらでは、セルロースナノファイバー含量を大きな値に設定する傾向が見られた。

(2) それに対し本研究代表者らはマトリックス樹脂の中に澱粉などバイオマスを20~50%島海構造を呈してアロイ化したものに、数%以下のセルロースナノファイバーを強化剤として加えるナノコンポジットを実用化しようとしていた。インフレーション成形で都市ごみ袋に使用可能な該製品を実際化した段階で、セルロースナノファイバー強化ポリマーナノコンポジットを体系的に理解し、取り扱っている植物由来度の高いコンポジットの物性を更に高めようと本研究に取り掛かった。

2. 研究の目的

炭酸ガス排出量の削減を意図した高分子複合材料の開発、しかも物性的・機能的にも優れたそれを意図して、バイオマス含有ナノコンポジット創製のための比較体系化研究を行うことが目的である。申請者らは過去20年来バイオマスと熱可塑性高分子の複合材料に関する研究を継続してきた。その延長線上で、この数年来、粘土鉱物(クレイ)或いはセルロースナノファイバーを用いるナノコンポジット化の検討を進めてきている。これらの検討の延長線上で、より優れたナノコンポジットの開発と実際化の検討を進める。具体的には、典型的汎用高分子であると共にバイオ由来化も進められつつあるポリオレフィン、植物由来熱硬化性樹脂であるフェノール液化バイオマス樹脂、更には多価アルコール液化バイオマス樹脂をそれぞれマトリックス樹脂とし、セルロースナノファイバー複合化によるナノコンポジット開発について、新規展開を図ると共に、それらの機能特性の比較体系化を行う。

3. 研究の方法

セルロースのナノファイバー化と得られたセルロースナノファイバーのポリオレフィン及びバイオマス液化物への複合化を研究した。セルロースナノファイバーは高圧ホモジェナイザーや超微粒摩砕機により製造されるとされている。しかし製紙用パルプを原料とするとき、その5%水スラリーをこれらの機械で処理しても透明な水溶液は得られず白濁クリーム状懸濁液がえられる。目視的に光の波長より細いナノファイバーにはなっていないと研究代表者らは考えた。この関連で研究を始めた。先ず、得られるスラリーの正確な情報を得るため

(1) 凍結乾燥法の検討を4種、(2) 凍結乾燥物の走査型電子顕微鏡(SEM)観察法を2種、比較しつつ追求した。

次いで、セルロースナノファイバー化法に関し、(1)セルロース種の影響と

(2)セルロースの化学修飾、を検討すると共に、(3)高圧ホモジェナイザー処理と①セルロースの溶媒置換後処理、②特殊攪拌機を用いる15,000rpm攪拌前後処理、③高圧熱水前処理との組み合わせによる方法の優劣を検討した。得られたセルロースナノファイバーとポリオレフィンの複合化を(1)単なる攪拌、(2)二軸押出機を普通に使う手法、(3)ベントからの水の排出をプログラムしての二軸押出機混練、(4)ポリオレフィンに水溶性樹脂をアロイ化した上での上記(3)の手法の適用、といった方法で検討した。

4. 研究成果

上記研究方法に沿って検討し結果を得た。

(1) 凍結乾燥法の検討を、調製した各セルロースナノファイバー水スラリーを、①全面的に市販凍結乾燥器(凍結温度-30℃)により、②容器に入れた上で液体窒素で凍結・真空凍結乾燥、③メタノール次いでベンゼン又は*t*-ブタノールに溶媒置換した上で上記②に準じて凍結乾燥、④同様に溶媒置換し、液体窒素に直接接触させ瞬時凍結させた上で凍結乾燥といった4種を繰り返しおこない、④の方法が必要なことを確認した。セルロースナノファイバーの再凝集速度の早さが示された。

(2) 凍結乾燥物のSEM観察法を従来からのSEM装置とFE-SEM装置2種を用いて行った。後者により解像度の向上と共に、倍率を5万倍と従来よりも2倍弱高めることが可能となり多くの新知見が得られた。

(3) セルロース種を日本製紙ケミカルのKCブロックと旭化成のセオラス(アビセル)との2種、比較した。後者の微結晶セルロースがよりナノファイバー化されやすく、超高压対向衝突処理と後攪拌だけで透明なセルロースナノファイバー水スラリーが得られ、急速凍結・凍結乾燥物が三次元セルロースナノファイバー網目構造を呈することがFE-SEM像としてはっきり示された。

(4) 再凝集が抑制されたセルロースナノファイバー化調製法として、(1)溶媒を用いず、洗いを必要としないセルロースの化学修飾を追求し、2塩基酸無水物を用いる半エステル化反応物、ナノセルロース水スラリー液活用の少量無触媒グラフト重合物及びレドックスグラフト重合物が見いだされた。

(5) 高圧ホモジェナイザー処理と①セルロースの溶媒置換後処理、②特殊攪拌機を用いる15,000rpm攪拌前後処理、③高圧熱水前処理との組み合わせによるセルロースナノファイバー化法を検討し、②の方法が簡便で効果が高いことを見出した。

(6) 得られたセルロースナノファイバーとポリオレフィンの複合化を①単なる攪拌、②二軸押出機を普通に使う手法、③ベントからの水の排出をプログラムしての二軸押出機混練、④ポリオレフィンに水溶性樹脂をアロイ化した上での上記③の手法の適用、といった方法で検討し、④、③の方法がこの順に効果的であり、②では不十分、①は不適であることが明らかになった。セルロースナノファイバーを三次元硬化するバイオマス液化物に効果的に分散させようとする場合も同様な状況があることが知られた。

(7) セルロースナノファイバーとポリオレフィンの複合化と言ってもポリプロピレンに比べポリエチレンは良分散複合化が相対的に容易であった。なお、ポリプロピレンの場合は、結晶性の高いものより少量ポリエチレンが共重合されたメタロセン触媒重合系のものが適切に使うということが知られた。

(8) ポリオレフィンに水溶性樹脂をアロイ化する場合には、両者の島海構造を適切に形成させるために、低分子量無水マレイン酸変性ポリプロピレンなど相溶化剤を数%適切に添加して用いたり、スチレン/エチレン/ブタジエン/スチレンエラストマー、カーネル340Tなどポリエチレン系のもの、ウィンテックWSX02などポリプロピレン系のもの、リコセン2602及び3502等ワックス系のものといった第2のポリマーを適量組み合わせるということにより効果を高め得ることも知られている。

(9) これらの知見を活用して、昨年よりリチウムイオン電池のセパレーター膜の試作の研究を始めた。高分子量ハイデンシティポリエチレン(HDPE)膜にリチウムイオンの通過できる孔隙を生成させると同時に、耐熱性を高めて発熱に耐える特性を付与する製造研究であるが、後者の耐熱性向上に膜のセルロースナノファイバー強化に対応しようとする研究である。可能性試験に合格という段階までの達成度である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 吉岡まり子、桂 寛文、白石信夫：木質バイオマス由来カーボンファイバーの調製と特性化、材料、査読有、2010、35-40
- ② Yoshioka, M., Sakaguchi, K., Ohno, T., Nishio, Y., Shiraishi, N., Fabrication of pulverized cellulose by ultra high-pressure water jet treatment and usage in polymer nano-composites and graft copolymerization, J. Wood Science, 査読有、2009、335-343

[学会発表] (計11件)

- ① 吉岡まり子、西尾嘉之、白石信夫：バイオマス液化物由来ウレタン樹脂用ポリオール性能向上、第62回日本木材学会大会、平成24年3月16日(金)、北海道大学農学部1F N13室(札幌市)
- ② 吉岡まり子：液化バイオマスとセルロースナノファイバーのポリマー系複合材料への応用、「大地と海の恵み活用」新技術フォーラム(招待講演)(JSTイノベーションプラザ石川 主催)、平成23年11月9日(水)、富山国際会議場2F多目的会議室201・202号室(富山市)
- ③ 吉岡まり子：バイオマスの液化と高性能・高機能ポリマー系複合材料への応用、第22回複合材料研究センター発表会(招待講演)、平成23年6月3日(金)、同志社大学 京田辺キャンパス 有徳館東館5F YM522室(京田辺市)
- ④ 吉岡まり子：バイオマスの液化とその高性能・高機能コンポジット材料への応用、日本材料学会60周年記念講演会 ウッドプラスチック&グリーンコンポジットー世界の研究・開発動向と日本の現状ー(招待講演)、平成23年5月24日(火)、大阪大学コンベンションセンター(吹田市)
- ⑤ 吉岡まり子、西尾嘉之、柴田雅昭、宮田篤史、足立正行、白石信夫：新規バイオマスポリオールの創製、セルロースナノファイバー補強ウレタン樹脂材料化、第61回日本木材学会大会、2011年3月18日(金)、京都市・左京区北白川、京都大学農学部総合館
- ⑥ 川口佳奈子、吉岡まり子、西尾嘉之：フェノール液化による木質バイオマス由来熱硬化性樹脂の調製条件の検討、及びクレイとのナノコンポジット化による特性評価、第61回日本木材学会大会、2011年3月18日(金)、京都市・左京区北白川、京都大学農学部総合館
- ⑦ 井上保明、吉岡まり子、西尾嘉之：木質バイオマスのアルコリス生成物とセルロースナノファイバーを用いるポリウレタン発泡体の調製、第61回日本木材学会大会、2011年3月18日(金)、京都市・左京区北白川、京都大学農学部総合館
- ⑧ 吉岡まり子：液化バイオマス由来ネットワークポリマー(熱硬化性樹脂)成形品の開発と自動車部材への適用、サイエンス&テクノロジー(株)研究者・技術者のためのセミナー、”自動車用途に向けたバイオマスプラ・バイオ樹脂の設計と技術動向”、2011年1月27日(木)、東京・大田区産業プラザ(招待講演)

- ⑨ 吉岡まり子、西尾嘉之、三田村艶麗、古起玲緒、白石信夫：新規バイオポリオール調製とセルロースナノファイバー補強ポリウレタン発泡体への応用、第60回日本木材学会大会、平成22年3月19日、宮崎観光ホテル（宮崎市）
- ⑩ 吉岡まり子：液化バイオマス、セルロースナノファイバーの製造と応用、「バイオベース材料の開発と応用」に関する講習会（日本材料学会主催；招待講演）、平成21年11月12日、すみだ産業会館（東京都）
- ⑪ 吉岡まり子、西尾嘉之、坂口和久、笠原啓子、光国桂子、大野 孝、白石信夫：セルロース類の湿式メカノケミカル処理と特性化及び処理物のUV硬化水性バイオ由来樹脂創製への応用、セルロース学会第16回年次大会、平成21年7月2日、北海道大学学術交流会館（札幌市）

〔図書〕（計3件）

- ① Mariko Yoshioka, Yoshiyuki Nishio, Satoru Nakamura, Yoshiyuki Kushizaki, Ryo Ishiguro, Toshiki Kabutomori, Takeo Imanishi, Nobuo Shiraishi, InTech Europe, "Cellulose 2", 2012, in press
- ② 吉岡まり子、常岡和記、寺澤 勇、白石信夫：サイエンス&テクノロジー株式会社、“未利用バイオマスの活用技術と事業性評価”、2010、138-145
- ③ Yoshioka, M., Sakaguchi, K., Ohno, T., Nishio, Y., Shiraishi, N., Nova Science Publishers, "Biocompatible Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Applications", 2010、317-335

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

- ① 名称：液化バイオマスの製造方法、熱硬化性樹脂の製造方法、液化バイオマス及び熱硬化性樹脂
 発明者： 吉岡まり子、白石信夫
 権利者： 国立大学法人京都大学、株式会社白石バイオマス、白石信夫
 種類： 特許
 番号： 特願2010-281349
 出願年月日： 2010年12月17日
 国内外の別： 国内

- ② 名称：液化バイオマスの製造方法及びその方法で製造された液化バイオマス並びに熱硬化性樹脂
 発明者：吉岡まり子、白石信夫
 権利者：吉岡まり子、白石信夫、株式会社白石バイオマス
 種類：特許
 番号：特願2010-096381
 出願年月日：2010年4月19日
 国内外の別：国内
- ③ 名称：液化バイオマス、その製造方法及び熱硬化性樹脂
 発明者：吉岡まり子、白石信夫
 権利者：同上
 種類：特許
 番号：特願2010-004814
 出願年月日：2010/1/13優先権主張再出願
 国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者
吉岡 まり子 (YOSHIOKA MARIKO)
 京都大学・大学院農学研究科・講師
 研究者番号：30220594

(2) 研究分担者 ()
 研究者番号：

(3) 連携研究者 ()
 研究者番号：