

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2009～2010
課題番号：21710088
研究課題名(和文)
新規セルロースの非晶化技術とこれを用いた低環境負荷型バイオマスプラスチックの開発
研究課題名(英文)
New method of making amorphous cellulose and development of ecological bio-plastic
研究代表者
西岡 昭博(NISHIOKA AKIHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：50343075

研究成果の概要(和文)：

本研究では(1)新しいセルロースの低結晶化手法の可能性を示すこと、(2)(1)の手法で得た改質セルロースと汎用プラスチック材料の機能性を明らかにすることを目的として研究を行った。その結果、我々の手法により低結晶性のセルロースを得られる可能性があることを示した。さらに、ポリプロピレン(PP)に低結晶性セルロースを添加し、機械的物性を明らかにした。その結果、PPの機械的物性に与えるセルロースの結晶化度による影響は小さいことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：

The purposes of this research are to clarify possibility of our method for making low crystallinity cellulose(AC) and to estimate mechanical properties of polypropylene/AC composites. From this research, by using our method, it is clarified that low crystallinity cellulose(AC) can be obtained easily. Furthermore, PP/cellulose composites were prepared by melt compounding and mechanical test for these composites were carried out. As a results, effect of degree of crystallinity of cellulose hardly affect on mechanical properties of PP/cellulose composites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,800,000	540,000	2,340,000
22年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術/環境材料

キーワード：循環再生材料設計

1. 研究開始当初の背景

近年、澱粉やセルロースに代表されるバイオマス資源と汎用樹脂とのコンポジット材料が地球環境保護の観点で注目されている。特にバイオマス材料をコンポジット化する上で、澱粉やセルロース結晶性は重要である。生分解性樹脂としての澱粉/プラスチックコンポジットに関しては、申請者がすでに、独自の技術から得られた非晶性澱粉を汎用のプラスチック材料にブレンドすることで優れた機械的物性を有する材料の開発を行った。この研究から、具体的には、以下のような結果が得られている。

- (1) 結晶性澱粉、市販の非晶性澱粉と比較して、著しく分散性が優れる。
- (2) 重量分率 10%までの添加では添加前のバージン材料と比較し、物性（機械的）が劣らない。このことは結晶性デンプンや市販の非晶性デンプンには見られない効果であった。
- (3) 重量分率 50%までの添加が可能であり、本研究で用いた新規変性デンプンを添加した系は最も物性低下が少ない。
- (4) 新規変性澱粉は、優れた結晶核剤として作用する。

この結果から非晶化された澱粉はプラスチック材料の添加材として有効な作用があることが分かった。

これらの知見から、もし澱粉と同様に無尽蔵に存在するバイオマス資源の代表でもあるセルロースを用いて、同様なプラスチック材料の添加剤としての効果が得られれば、地球環境保護という観点でも、研究の意義は大きいと考えた。申請者が有する独自の澱粉非晶化技術がセルロースの結晶性に与える影響を明確にすることで最終的には優れたセルロース/プラスチックコンポジット材料の開発が出来ると考え、本研究を立案した。

2. 研究の目的

本研究では(1)澱粉の低結晶化技術の可能性をセルロースに対して確認すること、(2)(1)の手法で得た改質セルロースと

汎用プラスチック材料の機能性を明らかにすることを目的とした。これらを達成することで、最終的にはセルロースが高度にプラスチック中に分散し、強度劣化の少ない「低環境負荷型バイオプラスチック」が得られることが期待される。具体的には、(1)に関しては、すでに申請者が有する澱粉非晶化技術をセルロースへの応用可能かどうかを検討する。さらに、(2)では、(1)で得られた低結晶性セルロースとプラスチック材料とのコンポジット化を行い、機械的物性への影響を明確にする。

3. 研究の方法

(1) 試料

セルロース試料はヒノキのチップを用いた。混練するマトリックスポリマーは、ポリプロピレン(プライムポリマー社製E105GM、以下PP)を用いた。ブレンドする各セルロース試料の結晶性は、理学社製RINT2200を用いて広角X線回折測定により評価した。

(2) 低結晶性セルロースの作成

申請者の開発した澱粉用の加熱・せん断型粉碎装置を用いて得た。セルロースの結晶状態は、広角X線回折測定(理学電気製RINT2000、以下XRD測定)、示差走査熱量測定(TA Instruments社製Q100、以下DSC測定)により評価した。比較として結晶性セルロースも用意した。

(3) セルロース/プラスチックコンポジット材料の調整

試料の混練には、ラボプラストミル(東洋精機社製4C150)を用い、木粉をPPに対して5、10、25、50 wt%添加し、混練した。混練条件は、温度180℃、回転数80 rpmで10分間混練し作製した。引張試験用ダンベル型試験片は、プレス機(東洋精機社製MINI TEST PRESS10)を用い、プレス温度190℃、10分間プレスすることで作製した。

4. 研究成果

(1) セルロース試料の結晶状態の確認

Fig. 1に粉碎温度を変えて粉碎されたヒノキのXRD測定結果を示す。Fig. 1より、特徴

的な結果として、0℃～15℃という比較的低温域において明らかに結晶由来の回折ピークが弱まる事が確認できた。この結果は、申請者がすでに明らかにしている澱粉の結果と相反する結果であり、申請者の手法によるセルロースの低結晶化の可能性が示された。本手法により得られた改質セルロースを用いてプラスチックとのコンポジット化を試みた結果は次節に示す。具体的には、PP/セルロースコンポジットの機械的性質に与えるセルロースの結晶化度の影響を明らかにした結果を示す。

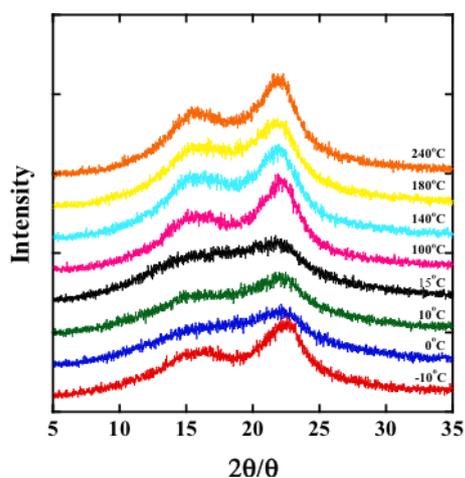


Fig. 1 ヒノキ粉の広角X線回折測定結果 (図中の温度は粉碎温度)

(2) セルロース/ポリプロピレン (以後 PP と略) コンポジット材料の物性

Fig. 2 にマトリックス PP 及び PP/セルロースコンポジット材料の一軸引張試験結果を示す。セルロースの添加量は 10wt% とした。また、図中の UC および AC はそれぞれ、高結晶性、低結晶性セルロースを指す。また、Fig. 3 には、Fig. 2 より得られた PP/UC および PP/AC コンポジットの降伏応力および破断ひずみを示す。

Fig. 2 から、PP 単体では降伏後、延性的な性質を示し、破断ひずみは約 100% 程度の値を示すことが分かる。

これに対し、Fig. 2、Fig. 3 に示された PP に UC、AC を添加した系は PP と比較し、降伏応力には大きな違いは見られないものの明

らかな破断ひずみの減少が見られた。特に注目すべき点は、UC と AC 間の添加効果に差が見られないことである。この結果は、PP に対する添加効果にはセルロースの結晶性の違いは大きく影響しないことを意味している。これらの結果から、無極性樹脂である PP への添加においては、セルロースの添加効果は小さいことが分かった。

Fig. 4 に PP/UC および PP/AC の試験後の試料の SEM 写真を示す。両者の試験片の断面には複数のポイドが観察される。具体的には、PP/UC においては、フィラー状のセルロースが引き抜かれた後のポイドがマトリックス樹脂に観察される。さらに PP/AC においても粉末状のセルロースが引き抜かれたとみられるポイドが複数観察された。このことから、マトリックス樹脂である PP と UC、AC 間の界面での親和性が高くないことが示唆される。

低結晶性セルロースである AC では、分子鎖中に存在する水酸基(以後 OH 基と略す)同士に存在する分子内水素結合が弱いと考えられ、よりマトリックス樹脂との界面での親和性に優れることが期待された。今回用いたマトリックス樹脂は分子内に極性基を有しない PP を用いているため、セルロースの結晶化度の違いによる添加効果が明確に現れなかったと考えられる。今後の課題として、ポリエチレングリコール(PEG)に代表されるような相溶化剤の添加や無水マレイン酸変性 PP の添加を行うことで、低結晶性セルロースの添加効果が明確に現れると期待された。

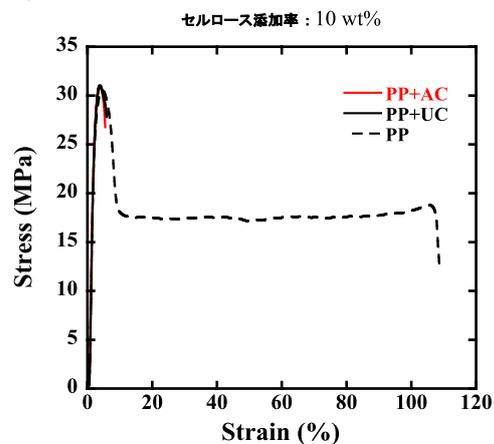


Fig. 2 PP/セルロースコンポジット材料の引張試験における降伏応力

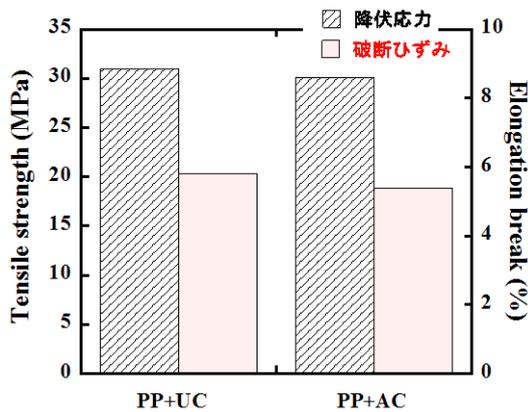
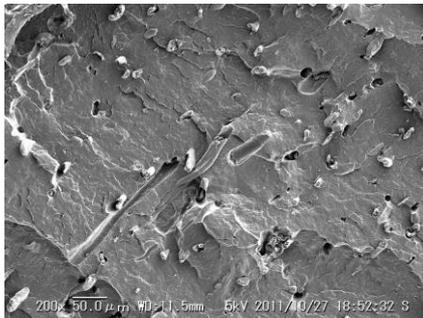
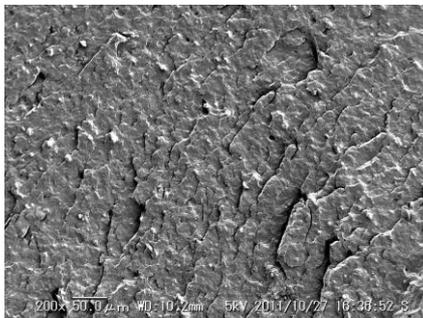


Fig. 3 PP/セルロースコンポジット材料の引張試験における降伏応力及び破断ひずみ



(a) PP/UC



(b) PP/AC

Fig. 4 PP/UCおよびPP/ACの断面SEM観察結果(引張試験後)

(3) まとめ

本研究の結果から、澱粉非晶化装置を応用することでセルロースの低結晶化の可能性を示すことが出来た。さらに、汎用樹脂であるPPの一軸引張特性に与える低結晶性セルロースの添加効果を検討した。その結果、UC、

ACを添加することで系が脆性的になった。セルロースの結晶化度の影響は、明確には現れなかった。今後、相溶化剤を添加するなどより、セルロースの結晶化度の影響が明確に現れることが考えられる。

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)

[学会発表] (計1件)

①志村良一郎、清水康介、勝野圭史、西岡昭博、宮田剣、香田智則：木質系バイオマス資源の新規非晶化技術と非晶性セルロース/PPハイブリット材料のレオロジー特性、プラスチック成形加工学会第22回年次大会、(2011/6/22-23)東京都タワーホール船堀、「ベストポスター賞受賞」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西岡 昭博 (NISHIOKA AKIHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50343075

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

香田 智則 (KODA TOMONORI)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60261715