

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12629

研究課題名(和文) 斬新なセルロースの非晶化技術とリアクティブ粉砕の融合による新機能性材料の開発

研究課題名(英文) Development of new functional materials through fusion between innovative cellulose amorphous technology and reactive processing

研究代表者

西岡 昭博 (NISHIOKA, AKIHIRO)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：50343075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は、温度制御型臼式粉砕装置を用いて澱粉やセルロースに代表される糖質材料の結晶構造を瞬時に崩す画期的な非晶化技術を開発してきた。本研究は、この非晶化技術を粉砕時の化学変性を可能とするリアクティブ粉砕技術へと発展させるものである。本研究により、臼で粉砕する際にセルロースがエステル化する可能性が見出せた。ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ナイロンなどの糖質以外のプラスチック材料が温度制御型臼式粉砕装置により低結晶化できることがわかった。さらに、非晶化したセルロースが樹脂材料との複合化に優位であることを示した結果はリアクティブ粉砕技術の複合材料への応用展開を示唆するに十分なものである。

研究成果の概要(英文)：We have proposed novel amorphization technique for polysaccharides such as starch and cellulose by using mill machines equipped with temperature control units. In particular, low temperature milling at 100C is effective to obtain amorphous cellulose. In this project we tried to make the amorphization technique to develop into a reactive milling technique which enables simultaneous operations of milling and chemical modification. We expect that structural change from crystal to amorphous will also give a chance for chemical modification. We added maleic anhydride to cellulose and milled it showing a possibility of esterification of cellulose under milling. It was found that general plastic materials such as polylactic acid and nylon etc. can be also amorphized by this milling machine. In addition, we showed that amorphized cellulose is superior to usual crystalline cellulose when they are used for composite with resin material.

研究分野：高分子物性工学

キーワード：非晶化 セルロース リアクティブプロセッシング 粉砕 複合材料

1. 研究開始当初の背景

本研究で用いるセルロースの非晶化技術は、結晶性セルロースを温度制御下で「粉碎のみ」かつ「瞬時」に非晶化できるという画期的手法である。本研究では上記の非晶化技術を反応場として捉え、独自の非晶化処理の過程でセルロースの化学反応を誘起できれば、粉碎という簡易な手法で化学的に修飾されたセルロース材料が粉碎過程で簡便かつ容易に合成できると考え本研究を立案した。

2. 研究の目的

本研究では、申請者だけが持つ非晶化技術をさらに発展させ、全く新しい視点でバイオマス材料であるセルロースに機能性を付与する手法を開発する。具体的には、下記の3点の小テーマを設定し研究を実施した。

小テーマ

「セルロースのリアクティブ粉碎の可能性」

申請者の独自手法である「粉碎によるセルロースの非晶化技術」を用いることによるセルロースのリアクティブ粉碎の可能性を明らかにする。

小テーマ

「プラスチック材料への適応の可能性」

リアクティブ粉碎による化学反応がセルロース以外の材料でも効果を発揮するのかを明らかにする。

小テーマ

「リアクティブ粉碎によるセルロース複合材料の開発」

高分子材料と非晶性セルロースを複合化した材料の基礎物性を明らかにし、申請者が提案するリアクティブ粉碎によるセルロース複合材料の開発の可能性を検討する。

3. 研究方法

(1) 小テーマ の研究方法

試料と実験

(a) 試料

試料は精製セルロース(レッテンマイヤー社製 B600)、無水酢酸(東京化成工業社製)、無水プロピオン酸(東京化成工業社製)、無水酪酸(和光純薬工業社製)、ヨウ素(関東化学社製)、マレイン酸無水物(和光純薬工業社製)である。セルロース(粉末状)は真空下にて温度 50°C で 24 時間乾燥した。また

マレイン酸無水物は予めマイクロパウダー(KGW-G015・有限会社ウエスト製)にて粉末状に粉碎した後、実験に用いた。

(b) 試料粉碎方法

温度制御・せん断型粉碎装置はマイクロパウダー(KGW-G015・有限会社ウエスト製)を改造し使用した。上臼に温度調節ユニットが取り付けられ温度制御粉碎を可能にした。特にリアクティブ粉碎処理は、粉碎回数を 1, 2, 3 回とした。臼表面温度は 20°C、臼間距離は 14µm、回転数は 180rpm に設定した。

(c) 実験方法

・セルロースのエステル化(典型例)

試験管にセルロース(0.284g, 1.75 mmol-unit)を入れた後、無水酪酸(2.94g, 18.6 mmol)およびヨウ素(40.0mg, 0.315 mmol)を加え、所定の温度のオイルバス中で攪拌し、反応を行った。反応終了後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液(2 - 4mL)およびエタノール(25mL)を加えて 30 分間攪拌し、洗浄を行った。その後、吸引ろ過により固体を回収し、85 の純水およびエタノールによって洗浄を行った。得られた固体を減圧下 60 で一晚乾燥し目的物を得た。

・構造解析

広角 X 線回折(WAXD)測定、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)測定および核磁気共鳴分光法(NMR)測定にて行った。

(2) 小テーマ の研究方法

試料と実験

(a) 試料

試料はナイロン 11, 12(以後 Nylon11,12 と略)(ARKEMA 社製)、ポリエチレンテレフタレート(以後 PET と略)(ユニチカ社製)、ポリ乳酸(以後 PLA と略)(三井化学社製)を用意した。

(b) 試料粉碎方法

粉碎装置は小テーマ と同様である。

(c) 実験方法

・構造解析

広角 X 線回折(WAXD)測定と温度変調示差走査熱量(TMDSC)測定にて行った。広角 X 線

回折測定はリガク社製 RINT-RAPID を用いた。温度変調示差走査熱量測定には、TA Instruments 社製 DSC Q2000 を用い、結晶化度を算出した。

(3) 小テーマ の研究方法

試料と実験

(a) 試料

試料はポリプロピレン PP (プライムポリマー社製)、マレイン酸変性ポリプロピレン MAPP (三洋化成社製)、精製セルロース (レッテンマイヤー社製 B600) である。セルロースは未粉碎の結晶性セルロースと、温度制御・せん断粉碎装置により粉碎された非晶性セルロースを用意した。

(b) 非晶性セルロースの作成と試験片の作製

・非晶性セルロースの作製方法

テーマ および で使用した粉碎装置にて処理し非晶性セルロースを得た。粉碎条件はテーマ と同じである。

・試料の混練と試験片の作成

装置はラボプラストミル (東洋精機製作所社製) を用いて、PP/MAPP/結晶性セルロース (80/10/10 wt%) および PP/MAPP/非晶性セルロース (80/10/10 wt%) の 2 種類を用意した。引張り試験用の試験片は圧縮成形にて用意した。試料形状はダンベル状 1 号形 (準拠規格: JIS K 6251) とした。

(c) 実験方法

・機械的特性評価

装置は小型卓上試験機 (島津製作所社製 EZ-S) を用い、引張試験における応力-ひずみ曲線を得た。

4. 研究成果

(1) 小テーマ の研究成果

○反応性評価

これまでにヨウ素触媒存在下での無水酢酸を用いたセルロースのアセチル化において、セルロースを非晶化することで、2 倍以上反応が速く進むことを見出した。過去の無水酢酸でのエステル化と同様に、40 においてブチロイル化を行った。その結果、アセチル化では反応が遅い結晶性セルロースでも 8

時間以内にほぼ反応が完結したのに対し、48 時間反応させた場合の置換度 (DS: Degree of substitution) は、原料セルロースが結晶性の場合 46%、非晶性では 68% であった。(Fig 1, Table 1) このように、アセチル化およびプロピオニル化と比べて反応率は低いものの、本反応においても非晶化したセルロースの方が反応しやすかった。DS は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、0.7 - 1.0 ppm 付近に観察される $-\text{CH}_3$ 、1.3 - 1.8 ppm および 2.0 - 2.5 ppm 付近に $-\text{CH}_2-$ に観察されるブチロイル基由来のピークとセルロースの主鎖由来のピークの積分比から導出した。この際、NMR では可溶部のみを評価しているため、DS は過大評価されている相対的な指標である。以上の結果を踏まえ、次節ではセルロースのリアクティブ粉碎の可能性を検討することにした。

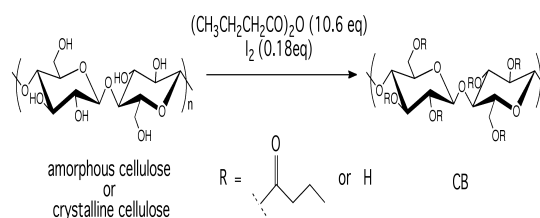


Fig.1: セルロースのブチロイル化のスキーム

Table 1: セルロースのブチロイル化
(条件: 48h, 40)

Sample	Yield (%) ^{a)}	DS (%) ^{b)}
Amorphous	51	68
Crystalline	45	46

Conditions for butyrylation: cellulose = 0.284 g, butyric anhydride = 2.94 g, iodine = 40 mg

a) Isolated yield.

b) Maximum conversion calculated by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 80).

○リアクティブ粉碎の可否

Fig.2 にリアクティブ粉碎処理を 1, 2, 3 回行った試料及びセルロースの WAXD 測定結果を示す。また、Table.2 に各試料の結晶化度を示す。リアクティブ粉碎処理を行った全ての試料において結晶化度が低下したことが

分かった。また粉碎回数の増加につれて、結晶化度は低下した。しかし、結晶化度の低下はセルロース単体の粉碎処理と比べ小さいものとなった。マレイン酸無水物は、セルロースと比べ非常に大きい粒径を有している。そのため、セルロース単体に粉碎処理を行う場合に比べ、セルロースに印加されるせん断量が低下したと考察した。以上の結果からリアクティブ粉碎処理においても、僅かながらセルロースの低結晶化が起こることが分かった。

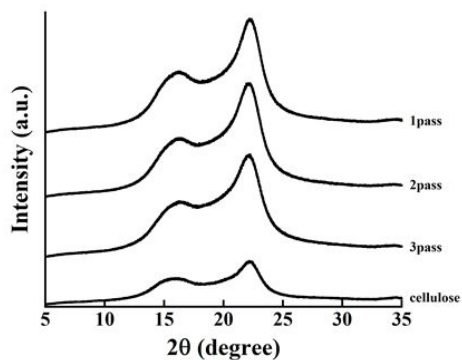


Fig.2 : リアクティブ粉碎処理後のセルロース試料の WAXD 測定結果

Table.2 : リアクティブ粉碎処理後のセルロース試料の結晶化度算出結果

	Crystallinity(%)
1pass	40.4
2pass	33.2
3pass	29.0
cellulose	38.9

Fig.3 にリアクティブ粉碎処理を 1, 2, 3 回行った試料及び未粉碎試料の $1800\text{cm}^{-1}\sim 1500\text{cm}^{-1}$ における FT-IR 測定結果を示す。また、Fig.4 には各試料のピーク強度比 (I_{1730}/I_{1630}) を示す。リアクティブ粉碎処理を行った試料では、カルボニル(C=O)由来である 1750cm^{-1} 付近のピークが発現している。さらに粉碎回数の増加につれて、ピーク強度比は大きな値を示した。このことから、リアクティブ粉碎処理によりセルロースエステルが合成可能であり、粉碎回数を増加させることでさらに反応の促進が可能であることが分かった。

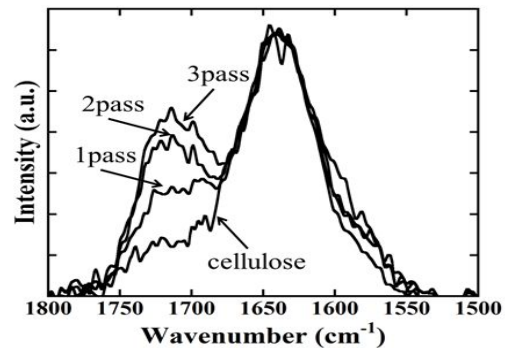


Fig.3 : 粉碎回数の異なるセルロース試料の FT-IR 測定結果

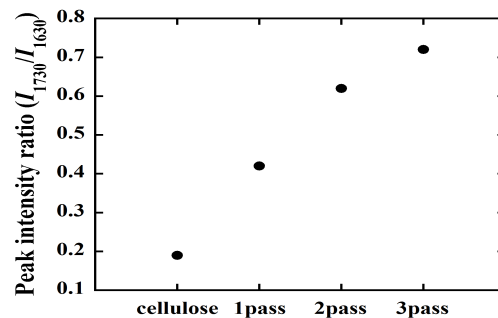


Fig.4 : 各試料のピーク強度比 (I_{1730}/I_{1630}) 算出結果

(2) テーマ の研究成果

Fig.5 に PET、PLA、Nylon11 及び Nylon12 の未粉碎試料及び粉碎温度と試料の WAXD から算出した結晶化度との関係を示す。この結果より、温度制御粉碎により全ての試料において結晶化度が低下することが分かった。特に粉碎温度の低下につれて、結晶化度の著しい低下が確認された。一連の実験から低温下での粉碎は結晶域を効果的に減少させる効果があると言える。

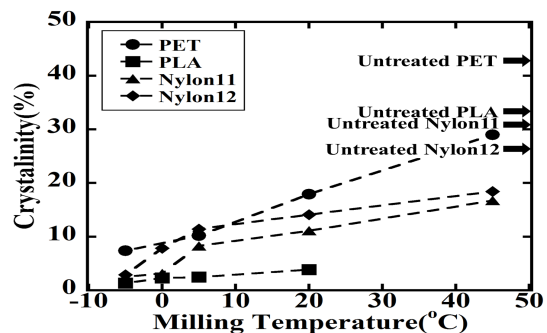


Fig.5 : 各試料における結晶化度の粉碎温度依存性

Fig.6 に未粉碎と各粉碎温度における Nylon11 粉碎試料の広角 X 線回折測定結果を示す。未粉碎物では、(100),(010)面由来の 2 つのピークが観測された。回折角はそれぞれ $2\theta=20.5^\circ, 22.2^\circ$ である。このことから未粉碎物では、 α 型の結晶構造を有する。粉碎温度の低下により単一のピークに変化し、 5°C にて完全な単一ピークとなった。この結果は三斜晶型の α 型から擬六方晶型の δ' 型への転移を示す。この結果は、粉碎温度の低下に伴い結晶転移が起こることを示唆するものである。

このことから、本研究で提案する温度制御・せん断型粉碎は高分子材料の結晶化度の低下だけではなく、多結晶系の高分子材料において結晶転移を誘起する作用があることが示唆された。

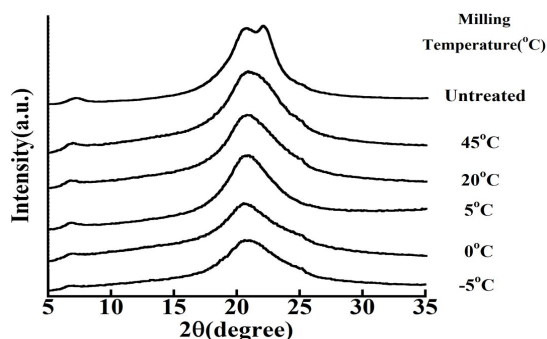


Fig.6 : Nylon11 の WAXD 測定結果 (粉碎温度別)

(3)小テーマ の研究成果

Fig.7 にセルロースの温度制御下での粉碎前後の WAXD 測定結果を示す。未粉碎のセルロースでは 15.8° 付近と 22.6° 付近にピークが確認でき、結晶性であることが分かった。一方、粉碎後のセルロースではピークが完全に消失し、非晶性であることを確認した。次の検討では、セルロースの結晶化度の違いにより樹脂への添加効果を明らかにすることにした。

Fig.8 に PP/MAPP/セルロース (80/10/10 wt%) 系の引張試験結果を示す。非晶性セルロース添加系は結晶性セルロース添加系に比べて、破断ひずみが 6%程度から 20%程度まで上昇し、延性的な材料であることが確認された。このことから、PP/セルロース間の界面接着性の向上が示唆された。セルロースを非晶性にすることで、結晶構造を形成するために作用していた水酸基がマレイン酸との新しい反応点となり、界面接着性が向上した

と考えられる。

以上の結果から、リアクティブ粉碎処理により得られたセルロースは変性かつ非晶化するため、MAPP を使用せずに PP と複合することで、基礎物性を向上させる可能性があることが分かった。

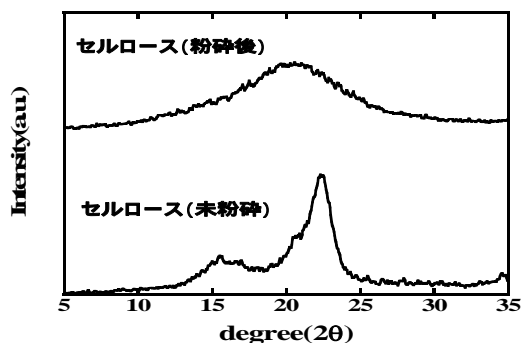


Fig.7 : 粉碎前後のセルロースの WAXD 測定結果

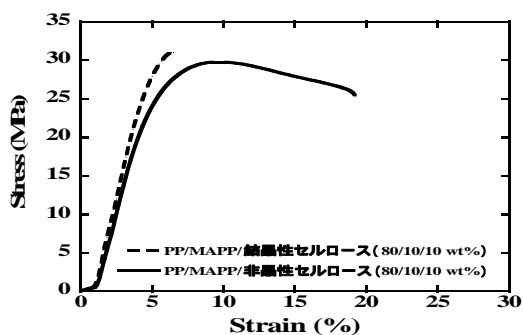


Fig.8 : PP/MAPP/セルロース (80/10/10 wt%) の引張試験結果

【研究計画全体の総括】

本研究目的を達成するため、3つの小テーマを設定し、研究を実施した。小テーマでは最初にリアクティブ粉碎に向けた基礎的知見として、温度制御・せん断型粉碎装置によりセルロースを非晶化することで、効率的な化学変性が可能になることを明らかにした。さらに上記装置を用いることで、セルロースの非晶化過程において効率的にセルロースを化学変成することができる。これらの検討から、当初の目的であったリアクティブ粉碎の可能性を実験的に明確にできた。

テーマでは上記の手法により多結晶性高分子材料の結晶転移を誘起させる可能性を示した。

テーマでは、リアクティブ粉碎により得られた変性セルロースを用いることで、プラ

スチック複合材料の開発の可能性を明らかにした。一連の研究から申請者が有するセルロースの独自の非晶化技術は有効な反応場として機能し、これから得られた試料は有益なプラスチック材料のフィラー（補強材）となり得る可能性が示唆された。

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1件)

Seigo Murakami, Naoko Fujita, Yasunori Nakamura, Naoyoshi Inouchi, Naoko Oitome, Tomonori Koda, Akihiro Nishioka, Effect of Shear and Heat Milling Treatment on Thermal Properties and Molecular Structures of Rice Starch, Starch,70,1700164(2018).

DOI: 10.1002/star.201700164

〔学会発表〕(計3件)

(1)発表者：相田拓磨、香田智則、宮田剣、西尾太一、落合文吾、西岡昭博、「温度制御型臼式粉碎装置を用いた変成セルロース合成手法の開発」、第67回高分子学会年次大会、2018年5月24日（愛知県名古屋市・名古屋国際会議場）

(2)半澤智佳子、落合文吾、松村吉将、西岡昭博、香田智則、「アモルファスセルロースの固液反応によるセルロースアセテートプロピオネートの合成」、第66回高分子学会年次大会、2017年5月29日（千葉県千葉市・幕張メッセ）

(3)半澤智佳子、落合文吾、香田智則、西岡昭博、「アモルファスセルロースの固液反応によるセルロースエステル合成」、第65回高分子学会年次大会、2016年5月26日（兵庫県神戸市・神戸国際会議場）

6. 研究組織

(1)研究代表者

西岡 昭博 (NISHIOKA Akihiro)
山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授
研究者番号：50343075

(2)研究分担者

落合 文吾 (OCHIAI Bungo)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20361272

(3)連携研究者

香田 智則 (KODA Tomonori)
山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授
研究者番号：60261715

宮田 剣 (MIYATA Ken)
山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教
研究者番号：60333994

西尾 太一 (NISHIO Taichi)
山形大学・大学院有機材料システム研究科・客員教授
研究者番号：60625432