

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00665

研究課題名(和文) 高分散セルロースナノファイバー/ポリマー複合体の創製と機能化

研究課題名(英文) Fabrication of highly dispersed cellulose nanofibers/polymer composites and their functionalization

研究代表者

吉岡 まり子 (Yoshioka, Mariko)

京都大学・農学研究科・准教授

研究者番号：30220594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：未処理セルロースナノファイバー(CNF)、アセチル化処理CNF、およびシナモイル化処理CNFを、それぞれアクリロイル化変性ポリビニルアルコール樹脂、疎水性アクリロイル化樹脂、及び、シナモイル化ヒドロキシプロピルセルロースにそれぞれ高分散充填させることに成功した。その際、水性ブロックイソシアネートやアクリロイル化変性ポリロタキサンを適量添加で、樹脂膜の耐水性や耐衝撃性を高めることができた。

脂肪酸表面処理炭酸カルシウムは、界面活性をもつが、それを予めCNFに付着させることにより、CNFはポリエチレン(PE)に良好に分散し、PEの強度を向上させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CNFの樹脂中への高分散を実現するには、水性樹脂への場合は未処理のまま問題ないが、疎水性樹脂の場合、当然のことながらCNFにできるだけ該樹脂の表面エネルギーに近い化学修飾を施すことが求められる。また、CNFはその表面積が極めて大きいため、セルロースの結晶構造を残しながらできるだけ密度の高い化学修飾を施すことが重要であることが示されたところに学術的意義が存在する。

本検討においてCNFで補強した樹脂は、低エネルギー消費のUV硬化型や汎用樹脂PEである。CNFを添加するとより薄いフィルムで間に合うことにもなり、低炭素化に加えて省エネルギー、省資源の面からも社会的意義が存在すると考える。

研究成果の概要(英文)： We succeeded in high dispersions of untreated cellulose nanofiber (CNF), acetylated CNF and cinnamoylated CNF into acryloylated modified polyvinyl resin, hydrophobic acryloylated resin and cinnamoylated hydroxypropyl cellulose, respectively. At that time, suitable amount additions of aqueous blocked isocyanates and acryloylated modified polyrotaxanes enhanced water resistance-durability and anti-shock property of the composite films.

CNF coated in fatty acids surface-treated calcium carbonate, that has surface activating abilities, well dispersed in polyethylene(PE) to enhance the tensile strength of PE.

研究分野：バイオマス複合材料化学

キーワード：バイオマス セルロースナノファイバー 変性UV硬化型ポリビニルアルコール 水性ブロックイソシアネート アクリロイル化変性ポリロタキサン アセチル化セルロースナノファイバー シナモイル化セルロースナノファイバー 脂肪酸表面処理炭酸カルシウム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

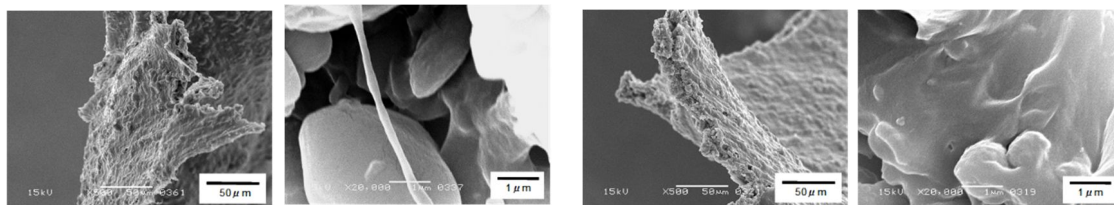
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

1980年代後半、申請者所属の研究室で、木粉とポリオレフィンを複合化する混練型木材/プラスチック複合体(混練型WPC)の研究が始められた。無水マレイン酸変性ポリプロピレンを木材の加工分野で初めて相溶化剤として用いたという点に特徴があった。申請者はその第一報論文の発表に拘わらせていただいた [H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi and N. Shiraishi: Mokuzai Gakkaishi, **34**(2), p. 133-139 (1988)]。1993年から、この種の混練型WPCの実用化が、耐水性、耐蟻性の建材などの形で始まった。ミサワホーム社を筆頭に大企業を含む十数社が現在かかわっている。最近でも、アルミサッシに代わる木製サッシの生産および販売量の増大などが新聞報道されている。

また、申請者は、2004年からは「ポリオレフィンなどへのCNFの複合化」の研究も行なっている [吉岡まり子ら：特開2006-289164]。加工性の高い混練型複合材料として、デンプン/ポリオレフィン系複合材料を検討し、それらのインフレーション成形を実現させたが、その物性向上が求められ、CNFをそれら複合材料に分散させる検討を行った [吉岡まり子ら：J. Wood Sci., **55**, p. 335-343 (2009); in “Biocompatible Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Applications”, pp. 317-335, Nova Science Publishers, NY, USA (2010); in “Cellulose-Fundamental Aspects”, pp. 343-366, InTech, Croatia (2013)]。

結果、CNFを適量添加するとポリマーの物性強化に大きく役立つことが見出された。そこでは、セルロースを水に約5 wt%濃度で懸濁させ、超高压斜向衝突処理したものをCNFとして用いたが、その処理液は白濁しており、ナノファイバーへの変換は未達であった。処理液をポリオレフィン単独、或いはポリオレフィンと米と共に、二軸押出機ベントからの水排出の圧力条件が最適化された混練を行うことでCNFのナノ分散が実現できることが知られた。混練技術の成熟により、フィルム破断面における澱粉粒子、セルロース繊維幅の微細化、均一化が明らかに認められる(図1)。



(A)-1 (A)-2 ( (A)-1の拡大 ) (B)-1 (B)-2 ( (B)-1の拡大 )  
----- (混練技術未成熟時) ----- ----- (混練技術成熟時) -----

図1. ポリオレフィン/古古米/CNF複合フィルム破断面のSEM写真

現在、この種の複合材料の工業的製造は上越市の(株)バイオポリ上越で備蓄米(非食用)を原料として、また京丹後市の(株)白石バイオマスで備蓄米以外に、酒造工場からの削り米、廃棄澱粉粉末などを原料として、それぞれの自治体指定ゴミ収集袋、レジ袋や野菜保存袋等として広く実用されるようになってきている。その後、(株)白石バイオマスでは、バイオマス率51%のインフレーション成形フィルムの検討を進めると共に、強度特性・耐熱性などの物性に加えて、該フィルムに、米糠に含まれているフェルラ酸の抗菌作用、抗酸化作用などの機能も見出している。

これらの検討は、一方で、申請者らのリチウムイオン二次電池用セパレータへの応用研究に結び付く契機となった。湿式法で作るセパレータ調製研究がほぼ良好に終了し、乾式法でのそれに移行した段階にある [吉岡まり子ら： in “Cellulose-Fundamental Aspects”, Edited by Theo van de Ven and Louis Godbout, pp. 343-366, InTech, Croatia (2013); CNF入りポリオレフィン微多孔延

伸フィルムの製造方法及びCNF入りポリオレフィン微多孔延伸フィルム及び非水二次電池用セパレータ，特許 5462227；同名で特開 2014-234472；「木質バイオマスのマテリアル利用・市場動向」第4章 植物バイオマス-プラスチック複合材料の開発、シーエムシー出版、p.33-54 (2015)]。

このセパレータ製造研究を進めてきた中で、ナノファイバー化のためのセルロースへの化学修飾の高度化、CNFの凝集を起こさないポリオレフィンへの混練複合化、ナノファイバー化操作を省いた化学修飾セルロースのポリオレフィンへの均一混練複合化、及び現在行っている乾式法セパレータ製造研究の文献調査の中から浮かび上がってきた 晶核剤或いは同等な働きをするキナクリドン系顔料などとCNF添加によってPPの剛性、熱安定性、衝撃強さなど機械的特性や機能物性向上の追及といった諸検討がさらに必要であることが知られてきた。

## 2．研究の目的

**高度に分散したセルロースナノファイバー(CNF)/ポリマー複合体を調製すると共に、発現する特性の評価を行うことを目的とする。** そのために、

(1) セルロースのナノファイバー化法、(2) 調製した CNF 水スラリーのマトリックス樹脂への均一分散法、及び、(3) 化学修飾セルロースの調製とそのナノファイバー化法、及びそれらのマトリックス樹脂への均一分散法をそれぞれ検討する。また応用として(4) ポリプロピレン(PP)への 晶核剤と CNF 充填による薄膜の調製と特性化を行う。

**解説：**これまでに申請者らが取り組んできているナノファイバー化法であるセルロース水懸濁液の超高压斜向衝突処理法は、それ単独では不十分であり、これまで適宜補てん処理する形でナノ分散を進めてきたが、依然として、ナノファイバー化の未達部分が残存し用途によっては大きな問題となる。本検討では、その解消を目指すと共に、申請者らのリチウムイオン二次電池用セパレータ創製の研究の中で浮かび上がってきた(4)のテーマの検討を進め、先端材料を得る。

## 3．研究の方法

(1) **従来の超高压斜向衝突(スターバースト)処理による CNF 化を補完した手法を検討する。**

スターバーストと高速ホモジナイザーの重複使用による CNF 化

新型スターバースト(特殊ノズル装着)の使用による と同様の CNF 化

(2) (1)の方法で調製した CNF のマトリックス樹脂への均一分散法を確立する。

2%新型スターバースト処理物を 10 倍に蒸留水で希釈し、所定時間高速ホモジナイザー処理し、水性 UV 硬化型アクリル系変性ポリビニルアルコール(a-PVA)に添加、自転・公転ミキサーARE310 を用いて樹脂中に均一分散させた。

脂肪酸表面処理炭酸カルシウムを CNF 水スラリーに添加後、高速ホモジナイザーにより所定時間攪拌後、凍結乾燥した試料(脂肪酸表面処理炭酸カルシウムが表面に吸着した CNF)をラボプラストミルを用いる溶融混練により PE と複合化した。

(3) **化学修飾セルロースの調製法、及びマトリックス樹脂への均一分散法を確立する。**

CNF 水スラリーを所定の濃度に蒸留水で希釈後、さらに高速ホモジナイザーによる攪拌を行い、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンを減圧蒸留により水と置

き換え、それぞれアセチル化、シンナモイル化を行った。その後、凍結乾燥により得られた化学修飾試料を所定濃度で各マトリックス樹脂(それぞれアセトン、ジメチルホルムアミドで希釈)に混合し、自転・公転ミキサーARE310 を用いて樹脂中に均一分散させた。

#### 4. 研究成果

##### (平成 29 年度)

1. (株)スギノマシン製バイオマスナノファイバー“BiNF<sub>i</sub>-s”(特殊なノズルが装着された超高压斜向衝突処理[新型スターバースト処理]済みセルロース試料)について、低濃度の BiNF<sub>i</sub>-s 試料を用いた方がより CNF への解繊が進行し易いことを明らかにした。(旧型のスギノマシン製スターバーストにより処理された試料は、新型に比べると解繊が不十分であることが知られたため、以降の検討は、新型スターバースト処理物“BiNF<sub>i</sub>-s”を用いることとしている。)
2. 上記の結果をもとに、0.2wt% CNF 水懸濁液を用いてブロックイソシアネート(BI)、アクリル系変性ポリビニルアルコール(a-PVA)、および蒸留水と所定の割合で混合し、紫外線を照射した後、乾燥処理ならびに熱処理を施すことで a-PVA/CNF/BI 複合フィルム (デュアルキュア型フィルム) を作製した。得られたフィルムを、濁度測定、動的粘弾性 (DMA) 測定および膨潤試験に供し、キャラクタリゼーションを行った結果、CNF および a-PVA のどちらの水酸基とも反応し共有結合を形成できる BI の添加が、a-PVA/CNF 複合フィルムの熱機械的特性、耐水性の向上に大きく寄与し得ることを示した。

##### (平成 30 年度)

1. “BiNF<sub>i</sub>-s”(セルロース粉末の新型超高压斜向衝突処理済み水スラリー；5wt%) を蒸留水で 5 倍に希釈し、高速ホモジナイザー処理を行い CNF 水懸濁液(1 wt%)を得た。そこにジメチルスルホキシド(DMSO)を加えた後、系内の水を減圧留去して、CNF/DMSO 懸濁液(1wt%)を調製し、アセチル化剤として酢酸ビニル、触媒として炭酸カリウムを用いて、80℃で CNF のアセチル化を行った。結果として、セルロース I 型の結晶形を維持した、DS が 0.4 の Ac-CNF を得ることができた。
2. Ac-CNF の樹脂への添加によりフィルムの引張破断伸びが低下した一方で弾性率は向上し、1wt%の添加量で最も高い弾性率(1.48 倍)を示した。この系にさらに変性ポリロタキサンを添加するとその添加量の増加に伴いフィルムの引張強さおよび破断伸びを共に増加させること、すなわち耐衝撃性の向上に成功した。
3. 混練機を用いる PE と CNF との複合化 について、CNF に予め界面活性剤的機能をもつ脂肪酸表面処理炭酸カルシウムを吸着させることで CNF の凝集を防ぎつつ PE 中への良好な分散を可能とできることを明らかにした。

##### (令和元年度)

1. CNF 表面に光反応性官能基であるシンナモイル基を導入する (シンナモイル化 CNF、Cin-CNF) と共に、同官能基 をもつ光架橋型樹脂 (シンナモイル化ヒドロキシプロピルセルロース、Cin-HPC) を合成することに成功した。
2. Cin-HPC に Cin-CNF あるいは未修飾 CNF を 0、1 および 3 wt% の割合で Cin-HPC に添加し UV 照射したフィルムの引張試験において、Cin-CNF、未修飾 CNF とともに、Cin-HPC に対して 3 wt% 添加した際に強度の向上が観られた。更に、Cin-HPC/Cin-CNF 複合フィルムは Cin-HPC/未修飾 CNF 複合フィルムと比較して高い強度ならびに弾性率を示し、シンナモイル基による補強効果が示された。これはマトリックス樹脂同様、CNF にシンナモイル基を導入することにより該樹脂との親和性が高まり、未修飾 CNF に比べて、より高い分散性が付与され、かつ光架橋の際、該樹脂との間に共有結合が生起することにに基づく結果であると考えられる。シンナモイル基の光架橋は可逆性であるので、光での成形、分解が可能で、高バイオマス度機能性バイオプラスチックとしての応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 吉岡まり子	4. 巻 62
2. 論文標題 セルロースナノファイバーの複合化技術	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 16-24
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 富田真亜莉、○吉岡まり子、上高原 浩
2. 発表標題 光架橋型官能基を介した ヒドロキシプロピルセルロース/セルロースナノファイバー複合体の作製と特性評価
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会【福岡】
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○稲垣駿吾、吉岡まり子、上高原 浩
2. 発表標題 セルロースナノファイバーおよび表面処理炭酸カルシウムのポリマーフィラーへの適用
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会【福岡】
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○丹治拓也、吉岡まり子、上高原 浩
2. 発表標題 UV硬化型変性ポリロタキサン/セルロースナノファイバー複合樹脂の創製と機能性評価
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会【福岡】
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯本菜緒、○吉岡まり子、上高原 浩
2. 発表標題 セルロースナノファイバー/光重合型リグニンモデルポリマー複合体の作製と特性評価
3. 学会等名 第70回日本木材学会大会【鳥取大会】
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 磯本菜緒、○吉岡まり子、上高原 浩
2. 発表標題 セルロースナノファイバー/光重合型リグニンモデルポリマー複合体の作製と特性評価
3. 学会等名 2020年繊維学会年次大会【東京】
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○吉岡まり子、石黒 亮、中村 諭
2. 発表標題 化学修飾セルロースナノファイバーの調製とリチウムイオン電池用部材への応用
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会【函館】
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡まり子
2. 発表標題 リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータの開発
3. 学会等名 (株)技術情報協会セミナー「リチウムイオン電池用セパレータの耐熱性、透過性向上とその評価」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○磯本菜緒、吉岡まり子、西尾嘉之
2. 発表標題 二重架橋によるアクリル系ポリビニルアルコール/セルロースナノファイバー/イソシアネート化合物複合体の作製と評価
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会【京都】
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○松江奈々美、吉岡まり子、西尾嘉之
2. 発表標題 木質由来ポリオールを用いたポリウレタン発泡体の調製と特性評価
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会【京都】
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 吉岡まり子	4. 発行年 2018年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー(株)	5. 総ページ数 324
3. 書名 セルロースナノファイバーの均一分散と複合化	

1. 著者名 吉岡まり子, 石黒 亮, 中村 諭	4. 発行年 2018年
2. 出版社 (株)技術情報協会	5. 総ページ数 707
3. 書名 リチウムイオン電池における高容量化・高電圧化技術と安全対策	

1. 著者名 石黒 亮, 中村 諭, 吉岡まり子, 境 哲男, 向井孝志	4. 発行年 2018年
2. 出版社 (株)日本製鋼所	5. 総ページ数 104
3. 書名 日本製鋼所技報第69号	

1. 著者名 吉岡まり子	4. 発行年 2017年
2. 出版社 株式会社 技術情報協会	5. 総ページ数 623
3. 書名 UV硬化樹脂の配合設計、特性評価と新しい応用	

1. 著者名 吉岡まり子	4. 発行年 2017年
2. 出版社 S&T出版株式会社	5. 総ページ数 印刷中
3. 書名 セルロースナノファイバーの均一分散と複合化技術	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 非水電解液二次電池用セパレータ、非水電解液二次電池、及び非水電解液二次電池用セパレータの製造方法。	発明者 白石信夫、吉岡まり子、藤本栄之助、安井裕彦	権利者 藤井基礎設計事務所、清水建設、神鋼環境ソ
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-174322	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----