

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 4 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810114

研究課題名(和文) 高分子多孔体を利用したバイオベース複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of bio-based composites reinforced by porous polymeric material

研究代表者

辻本 敬 (TSUJIMOTO, Takashi)

大阪大学・工学研究科 ・助教

研究者番号：90425041

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：高分子溶液の相分離により作製したセルロース多孔体をバイオマスポリマーの補強材として利用することで、オールバイオマス複合材料を開発した。チオシアン酸カルシウム飽和水溶液に対するセルロースの溶解度の温度依存性を利用して、三次元網目構造を有するセルロース多孔体を作製した。その後、セルロース多孔体の空孔にポリヒドロキシアルカン酸を含浸させ複合材料を得た。ポリヒドロキシアルカン酸単独物と比較して、複合材料では初期弾性率や最大応力だけではなく破断ひずみも大きくなり、強靱、かつ高強度の材料となった。また、ポリヒドロキシアルカン酸にセルロース多孔体を導入することで、熱膨張も抑制されることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, a green composite was developed from cellulose and bacterial polyester, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH). Cellulose gel was prepared from a Ca(SCN)<sub>2</sub> aqueous solution, and subsequent washing by ethanol gave regenerated porous cellulose without shrinkage. The PHBH/cellulose composite was fabricated by immersion of porous cellulose in a polymer solution. The cellulose content of the composite was controlled by changing the cellulose concentration of the Ca(SCN)<sub>2</sub> aqueous solution. The resulting composites showed a relatively good transparency with improvements in mechanical properties such as tensile strength, toughness, and brittleness. Furthermore, the thermal stability of the composites was improved by the incorporation of porous cellulose. These composites from renewable resources are expected to contribute to the development of bio-based materials in composite science.

研究分野：高分子材料

キーワード：高分子多孔体 複合材料 再生可能資源 相分離

### 1. 研究開始当初の背景

地球規模で化石資源の枯渇や環境破壊が社会問題化しており、再生可能なバイオマスを利用したエネルギーやマテリアルの開発の必要性が高まっている。近年では植物資源から合成されるバイオマスプラスチックに関する研究が盛んに行われ、高強度のバイオプラスチックの開発を目指してガラス繊維などの無機物との複合化が行われている。しかし、無機物はリサイクル性に乏しく、焼却により分解しないため、その残渣が問題となっている。

セルロースは地球上に豊富に存在するバイオマスであり、グルコースが  $\beta$ -1,4 結合により高分子化している。さらに高い結晶性を有し、フィブリル化によりファイバーを形成している。セルロースファイバーは力学強度に優れ、低い熱膨張率を有するため、可燃性補強材として様々な樹脂との複合化が検討されている。しかし、セルロースファイバーを補強材として用いた場合にはセルロース同士の水素結合によりマトリックス中でファイバーが凝集し、十分な補強効果が得られないことが多い。そのため、マトリックス樹脂にセルロースファイバーを均一に分散させる手法の開拓が求められている。近年、セルロースファイバーの機械的解繊によるマイクロフィブリル化や表面修飾などセルロースファイバーの分散性の向上を目指した研究が数多く行われている。

### 2. 研究の目的

本研究では三次元網目構造を有するセルロース多孔体を作製し、バイオマスプラスチックの補強材として用いることで力学物性に優れたオールバイオマス複合材料を開発する。また、多孔体の微細構造制御技術を構築し複合材料の物性ととの相関を明らかにすることで、バイオベース複合材料の高性能化を図る。

### 3. 研究の方法

#### (1) セルロース多孔体の作製

セルロースをチオシアン酸カルシウムの飽和水溶液に 120 で溶解させ、その後室温で冷却することでセルロースゲルを得た。そのゲルをエタノールに浸漬するとセルロース結晶が再生し、多孔体が形成した。

#### (2) ポリヒドロキシアルカン酸/セルロース複合材料の合成

菌産生ポリエステルの一種であるポリ(3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘキサン酸) (PHBH) を用いて、セルロース多孔体との複合化を行った。PHBH のクロロホルム溶液にセルロース多孔体を浸漬した後、溶媒を除去した。その後、160 で加圧し、PHBH/セルロース複合フィルムを得た。

### 4. 研究成果

#### (1) セルロース多孔体の作製

セルロースは分子間の強い水素結合のため汎用の有機溶媒には溶解せず、セルロース溶媒の探索が盛んに行われている。セルロース溶媒の一つであるチオシアン酸カルシウム飽和水溶液は温度により溶解度が異なるため、その挙動を利用してセルロース多孔体を作製した。セルロースをチオシアン酸カルシウム飽和水溶液に加熱により溶解させ、その後室温に冷却するとハイドロゲルとなった。得られたゲルをエタノールに浸漬するとセルロースの再結晶化により相分離が進行し、セルロース多孔体が形成した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、得られた多孔体はナノオーダーの骨格を有し、均一な網目構造を有していることがわかった (Figure 1)。また、セルロースの濃度により多孔体の微細構造が変化した。

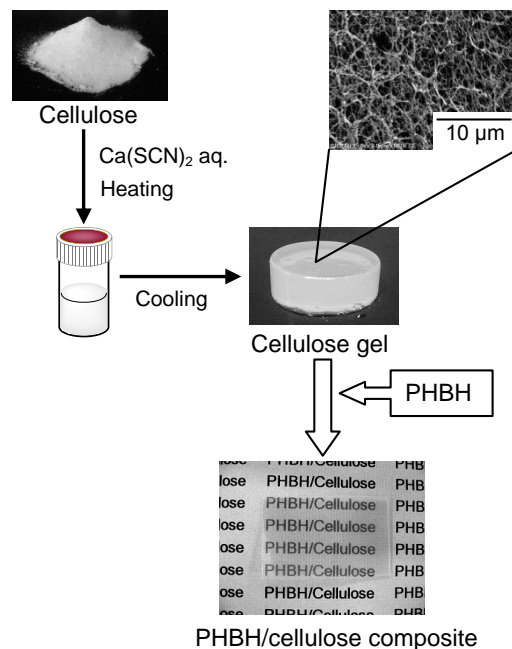


Figure 1. Fabrication of PHBH/cellulose composite.

#### (2) PHBH/セルロース複合材料の合成

本研究ではPHBHとして3-ヒドロキシヘキサン酸の割合が 6mol%と 11mol%のポリマーを用いた。セルロース多孔体をPHBHのクロロホルム溶液に浸漬した。乾燥後に加圧下で160に加熱し、オールバイオマス複合材料を得た。多孔体の空孔にPHBHを充填することで、得られたPHBH/セルロース複合材料は透明性の高いフィルムとなった。熱重量分析 (TGA) ではPHBHとセルロースの分解由来する二段階の重量減少が観察された。この重量減少挙動から複合材料内のセルロース含有率を求めたところ、ゲル作製時のセルロース濃度が複合材料のセルロース含有率にも影響することがわかった。また、クロロホ

ルムに24時間浸漬し、PHBH成分を溶出させた残渣物のSEM観察を行ったところ、セルロースの網目構造が残存していることが確認された。これは本複合材料では、セルロース成分が凝集せずに多孔構造を保持していることを示している。また、残渣物の重量はTGAの結果と一致した。

(3) PHBH/セルロース複合材料の熱・力学物性  
示差走査型熱量分析により PHBH/セルロース複合材料の熱物性を調べた。複合材料ではPHBHのガラス転移と低温結晶化、及び融解が観察され、PHBHのガラス転移温度に変化はなかった。また、低温結晶化に由来するピークはPHBH単独物と比較し、低温側へシフトした。PHBHと複合材料の偏光顕微鏡観察を行ったところ、PHBH単独物では球晶が形成し核密度も低かったが、複合材料では結晶が著しく微細化していることがわかった (Figure 2)。以上の結果は、セルロースとの複合化によりPHBHの結晶化が促進していることを示している。

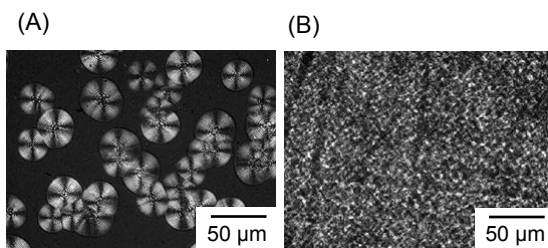


Figure 2. Polarized optical micrographs of (A) neat PHBH and (B) PHBH/cellulose composite.

動的粘弾性測定においては PHBH/セルロース複合材料の貯蔵弾性率はセルロース含有率が増加するにつれ上昇した。また、セルロース含有率の高い複合材料では、PHBHの融解に伴う貯蔵弾性率の低下が抑制され、高温領域においても高い貯蔵弾性率を保持した。

引張試験により PHBH/セルロース複合材料の力学物性を評価した (Figure 3)。PHBH単独物と比較して複合材料ではヤング率、最大応力が上昇した。また、セルロースファイバーやガラス繊維を添加した場合は異なり、セルロース多孔体を用いることで破断ひずみも増大することがわかった。これはPHBH結晶の微細化、及び多孔体表面とPHBHとの相互作用のためと考えられる。応力-ひずみ曲線から破断エネルギーを求めたところ、PHBH単独より複合材料の破断エネルギーは大きく、セルロース多孔体と複合化することにより強靱となることがわかった。また、結晶性の高い3-ヒドロキシヘキサ酸の割合が6mol%のPHBHを用いた複合材料では11mol%のPHBHを用いた場合と比較してヤング率、最大応力が大きくなった。さらに熱膨張率測定ではPHBHのガラス領域だけではなく、ゴム領域においても複合材料の熱膨

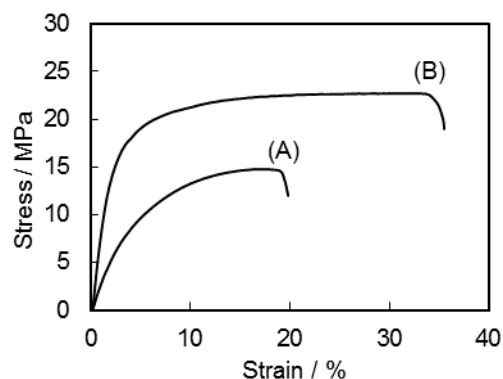


Figure 3. Strain-stress curves of (A) neat PHBH, (B) PHBH/cellulose composite.

張率が著しく低下した。

以上のように、セルロース多孔体を補強材に用いて透明性の高いバイオベース複合材料を開発した。多孔体を導入することでゲルPHBHの靱性を維持したまま、力学物性や寸法安定性の向上が可能であることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計10件)

- 1) N. Hosoda, T. Tsujimoto, H. Uyama, Green Composite of Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) Reinforced with Porous Cellulose, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2, 248-253.
- 2) N. Hosoda, T. Tsujimoto, H. Uyama, Plant Oil-based Green Composite Using Porous Poly(3-hydroxybutyrate), *Polym. J.*, **2014**, 46, 301-306.
- 3) T. Tsujimoto, H. Uyama, Full Biobased Polymeric Material from Plant Oil and Poly(lactic acid) with a Shape Memory Property, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2, 2057-2062.
- 4) T. Tsujimoto, K. Toshimitsu, H. Uyama, S. Takeno, Y. Nakazawa, Maleated *trans*-1,4-Polyisoprene from *Eucommia ulmoides* Oliver with Dynamic Network Structure and Its Shape Memory Property, *Polymer*, **2014**, 55, 6488-6493.
- 5) T. Tsujimoto, E. Ohta, H. Uyama, Plant Oil-based Shape Memory Polymer Using Acrylic Monolith, *Express Polym. Lett.*, **2015**, 9, 757-763.
- 6) T. Tsujimoto, T. Takayama, H. Uyama, Biodegradable Shape Memory Polymeric Material from Epoxidized Soybean Oil and Polycaprolactone, *Polymers*, **2015**, 7, 2165-2174.
- 7) T. Tsujimoto, H. Ueda, H. Kageyama, H. Uyama, Bio-based Polymeric Materials from Epoxidized Triglyceride and Rosin Derivatives, *Trends Green Chem.*, **2016**, 2, 1-7.
- 8) T. Tsujimoto, N. Hosoda, H. Uyama,

Fabrication of Porous Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) Monoliths via Thermally Induced Phase Separation, *Polymers*, **2016**, 8, 66.

- 9) T. Tsujimoto, K. Takeshita, H. Uyama, Bio-based Epoxy Resins from Epoxidized Plant Oils and Their Shape Memory Behaviors, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2016**, 93, 1663-1669.
- 10) T. Tsujimoto, T. Kitagawa, S. Yoneda, H. Uyama, Fabrication of Amine-functionalized Acrylic Monoliths via Thermally Induced Phase Separation and Their Application for Separation Media, *J. Porous Mater.*, **2017**, 24, 233-239.

〔学会発表〕(計2件)

- 1) 細田 直、辻本 敬、宇山 浩、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)多孔体を用いた植物ベース複合材料、第63回高分子学会討論会、長崎大学、2014年9月
- 2) 辻本 敬、細田 直、宇山 浩、熱誘起相分離法によるポリヒドロキシルカン酸多孔体の作製、第65回高分子学会討論会、神奈川大学、2016年9月

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

辻本 敬 (TSUJIMOTO Takashi)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教)  
研究者番号：90425041