



令和2年度12月10日 新技術説明会

新技術説明会  
New Technology Presentation Meetings

## プラスチック資源に向けた未利用農業廃棄物の資源循環利用

- ① 樹脂混合用ハイブリッドフィラー及びその製造方法
- ② 表面改質ナノセルロース及びその製造方法

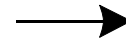
国立大学法人九州工業大学  
オープンイノベーション推進機構  
准教授 安藤 義人

## プラスチックによる環境汚染とセルロースの利用

気候変動



環境汚染

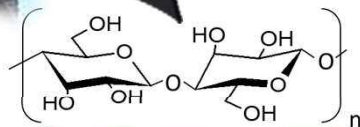


石油由来プラスチックからバイオマスベースプラスチックへの転換

低炭素社会、循環型社会の形成



### セルロースのマテリアル利用



セルロース

- ・最も豊富な資源量を誇る持続可能な天然高分子
- ・優れた特性（強度、耐熱性、etc.）

従来

複合材料におけるフィラー



複合材料における母材のほとんどは、石油由来樹脂であるため、環境汚染問題の緩和に直結するマテリアル利用ではない。

未来

セルロースを母材とする材料



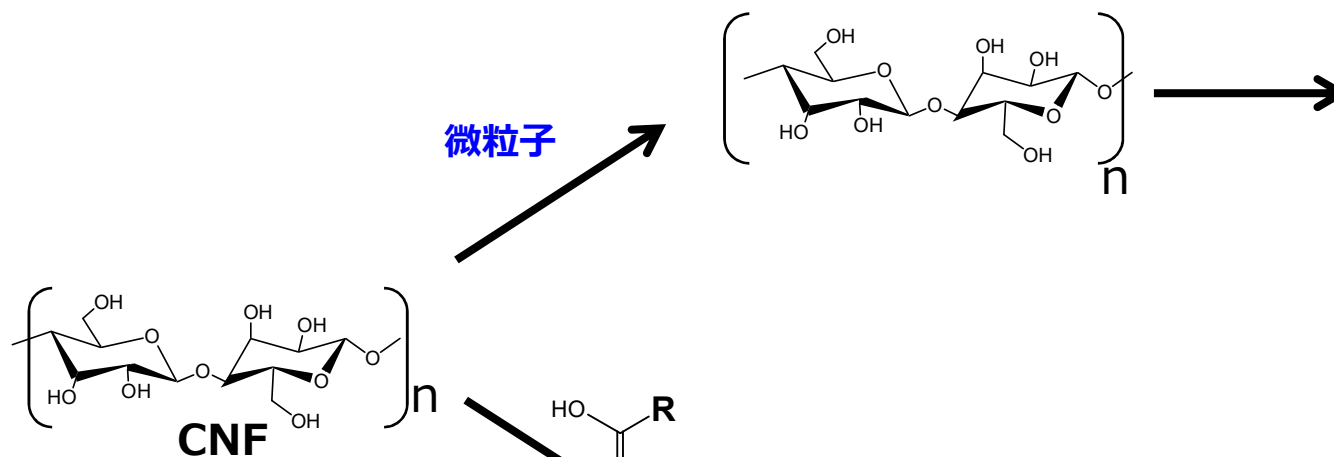
# 今回の発表内容

## 母材中へのCNFの分散性の重要性

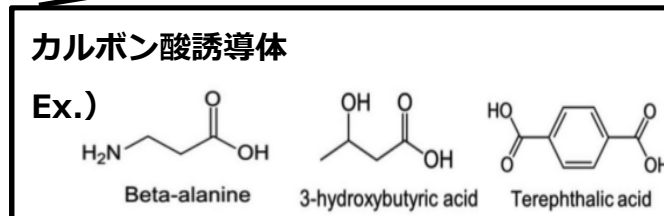
特開2020-128475



微粒子とCNFと組み合わせたハイブリッドフィラーを使ったPP複合材

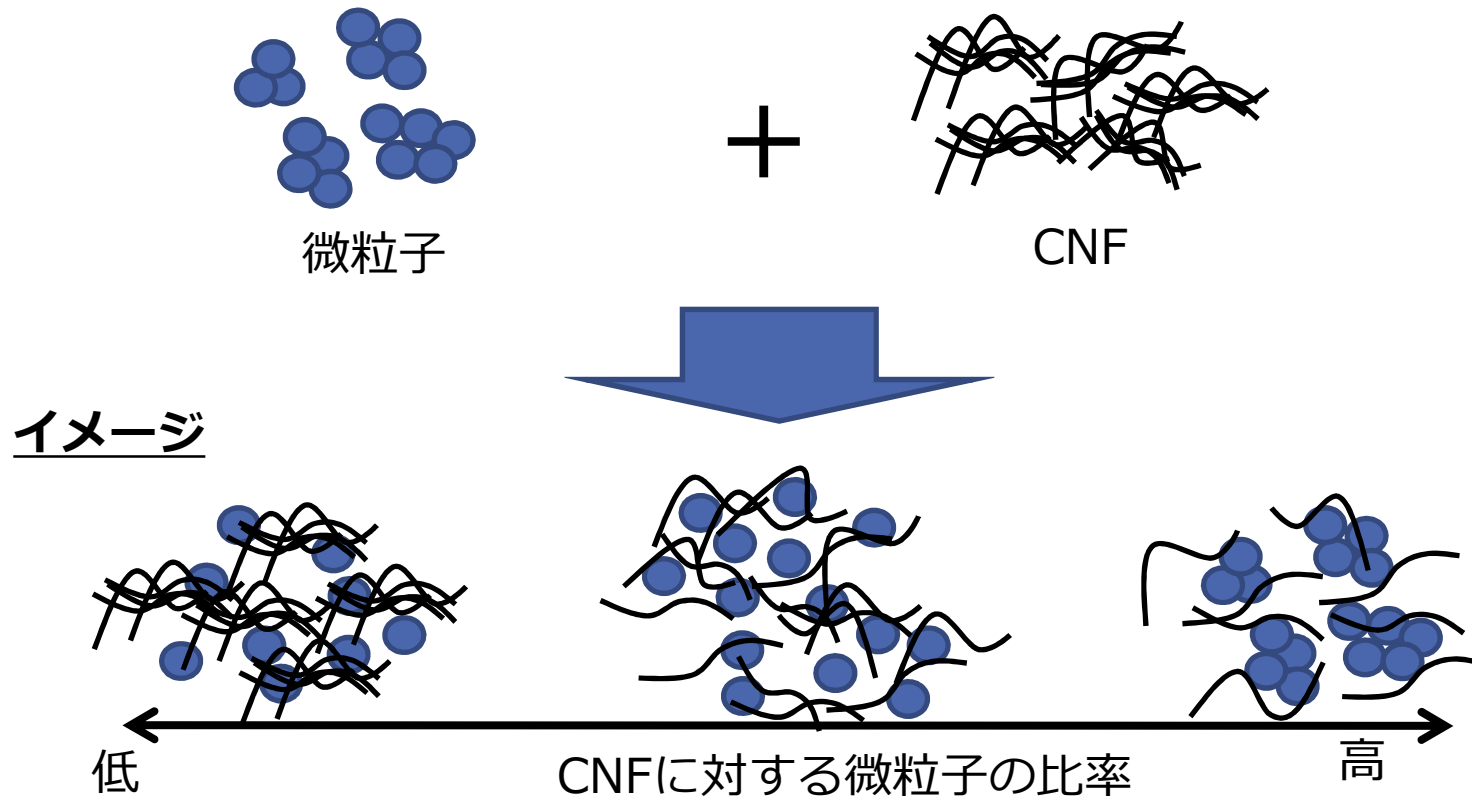


PPとCNF  
CNFが母材中に凝集

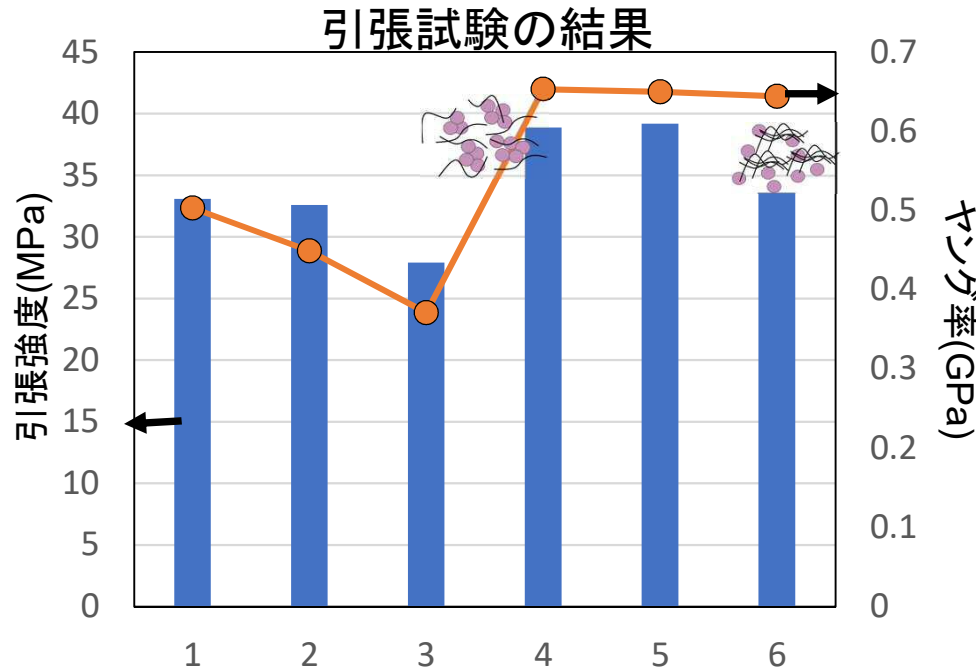


メカノケミカル法

微粉碎された無機粒子とナノセルロースのポリマー複合材料：グラフェン（GNP）、マグネタイト（BN）、およびシリカ粒子（Si）との組み合わせ



二軸押出機による溶融混練による複合樹脂化



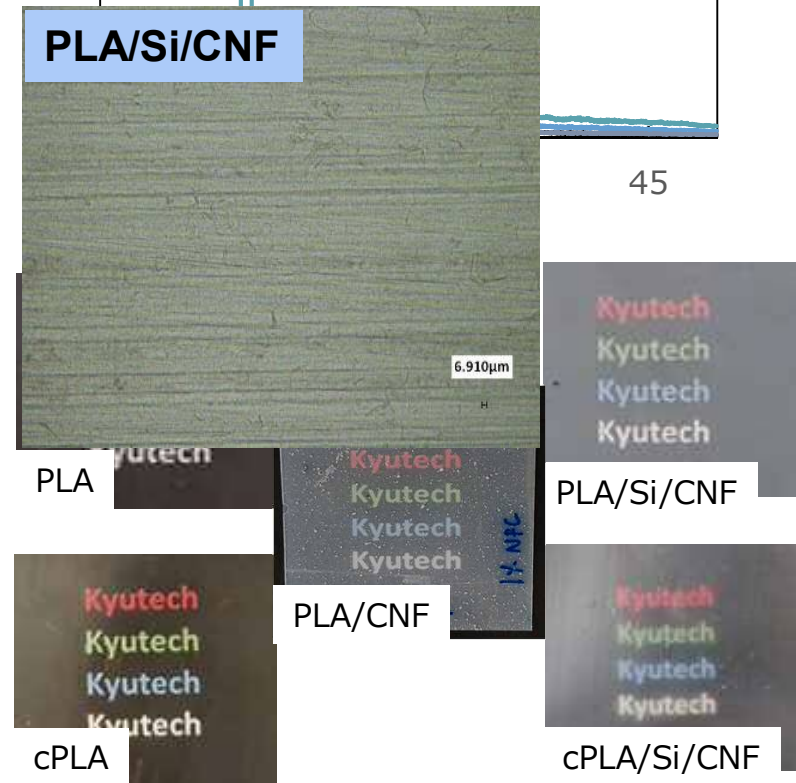
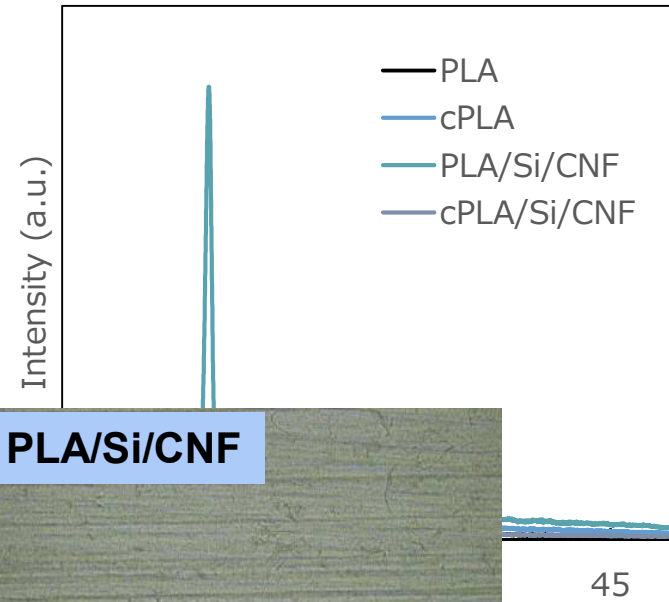
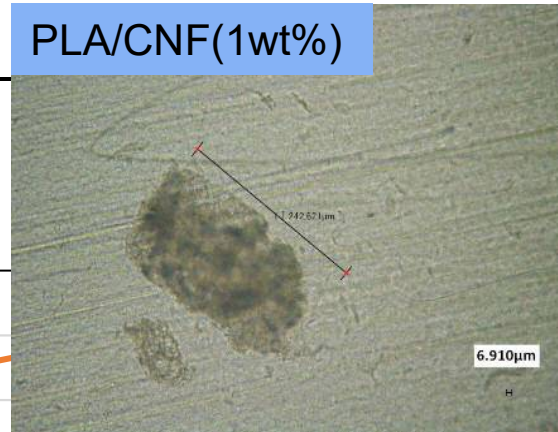
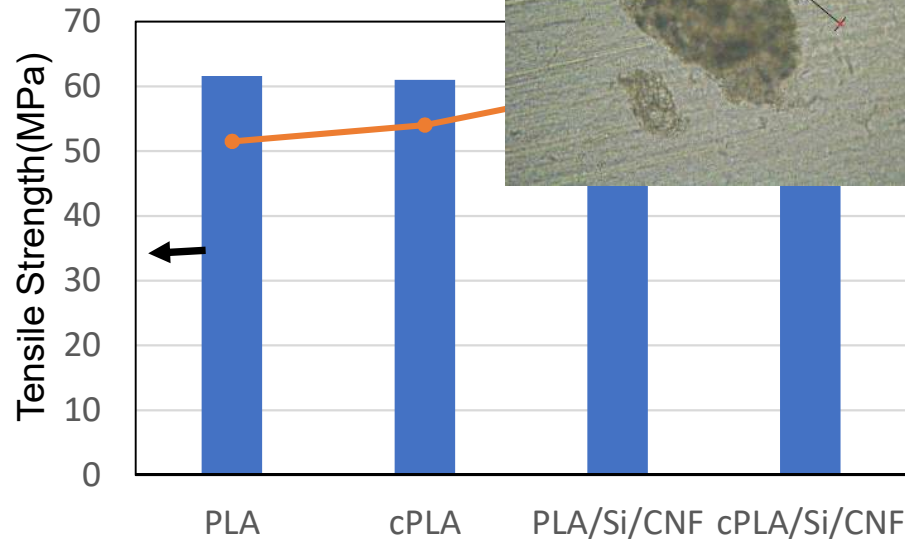
シリカ粒子とCNFとのハイブリットフィラーによるPP複合材料の作成条件

| Sample | PP(wt%) | Si(wt%) | CNF(wt%) |
|--------|---------|---------|----------|
| 1      | 100     | 0       | 0        |
| 2      | 95      | 5       | 0        |
| 3      | 99      | 0       | 1        |
| 4      | 94      | 5       | 1        |
| 5      | 93      | 5       | 2        |
| 6      | 92      | 5       | 3        |

## PLA

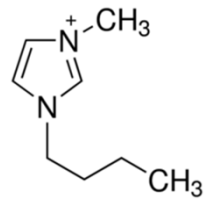
| Sample | PLA(wt%) | Si(wt%) | CNF(wt%) |
|--------|----------|---------|----------|
| 1      | 100      | 0       | 0        |
| 2*     | 100      | 0       | 0        |
| 3      | 90       | 8.75    | 1.25     |
| 4*     | 90       |         |          |

\*Colling after molding



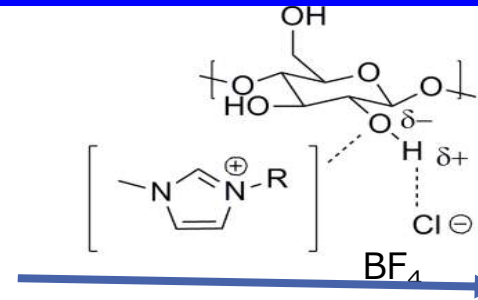


Magnetic mortar grinding



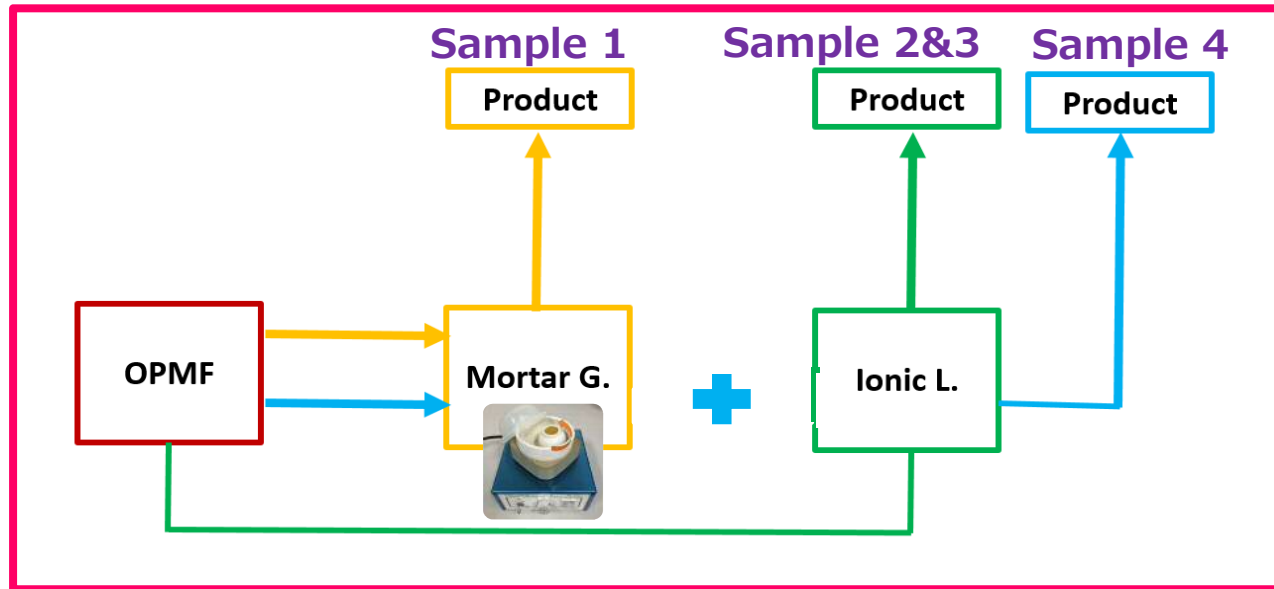
**1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate**  
Ionic liquid (IL)

$\text{BF}_4^-$



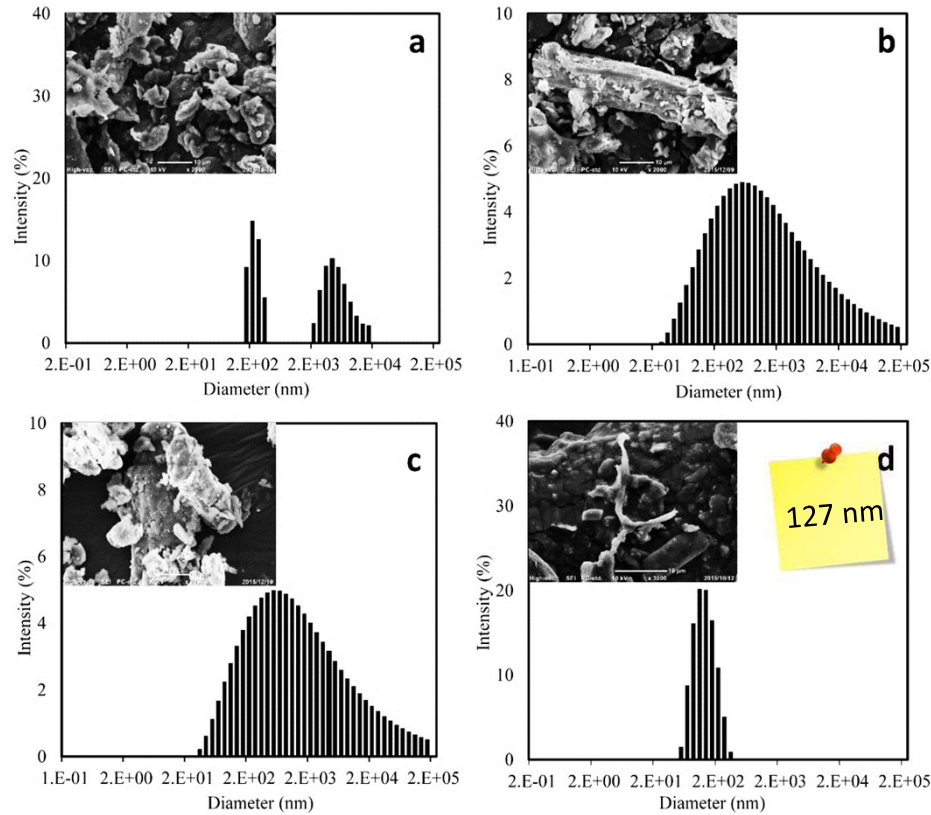
※温和でバルクな条件にて解繊

## 実験方法

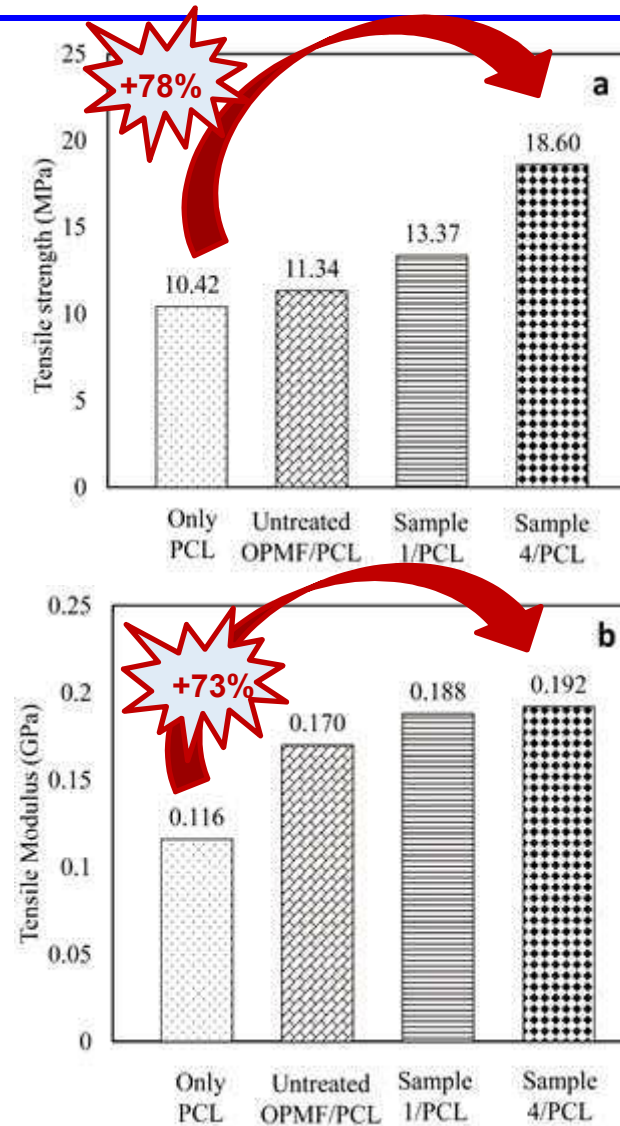


“Dynamically controlled fibrillation under combination of ionic liquid with mechanical grinding”,  
J. Appl. Polym. Sci. 2017, 134, 44469 Eksiler K, Andou Y\*, Shirai Y, Ariffin H, Hassan MA.

## Particle size distribution of treated-OPMFs



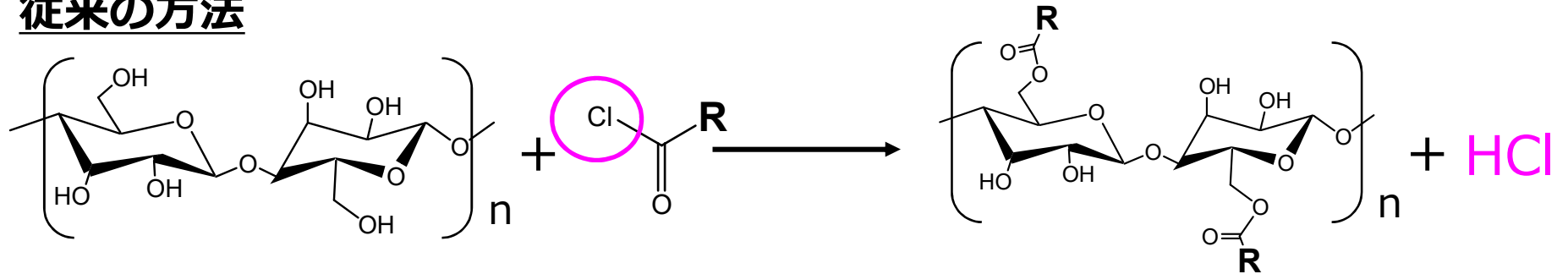
**Figure** Particle size distribution of the fibers in Sample 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 4 (d) with their SEM images



**Figure** Tensile strength (a) and modulus (b) of only PCL, untreated-OPMF, Sample 1 and 4 reinforced PCL composites with 5wt% fiber loading

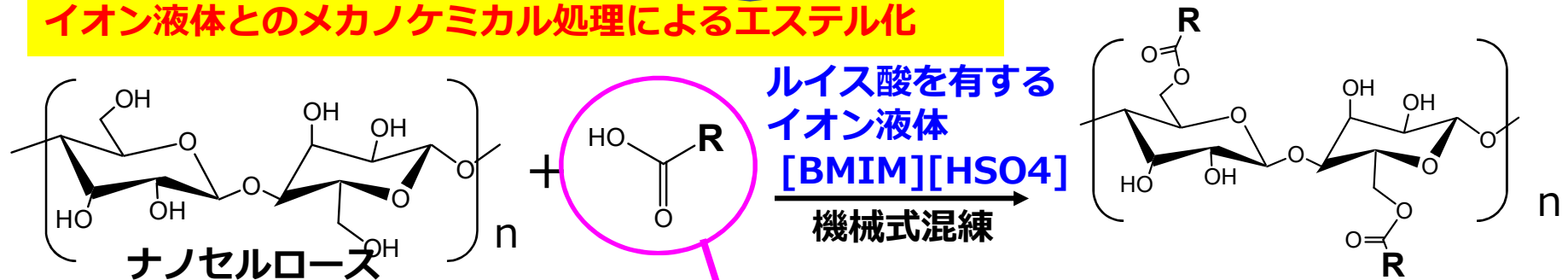


### 従来の方法

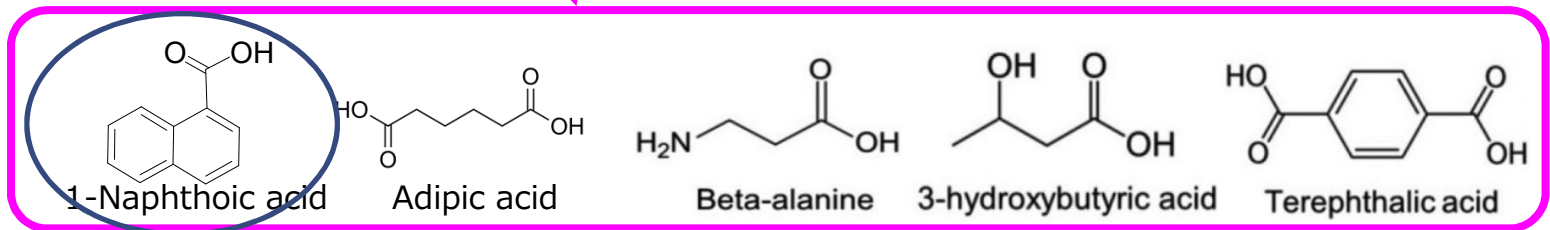


- 大量の溶剤が必要
- 密閉系の反応(禁水条件など)
- 酸が発生
- 大量合成に不向き
- 後処理に薬剤や手間が多い

### イオン液体とのメカノケミカル処理によるエステル化



表面改質ナノセルロース



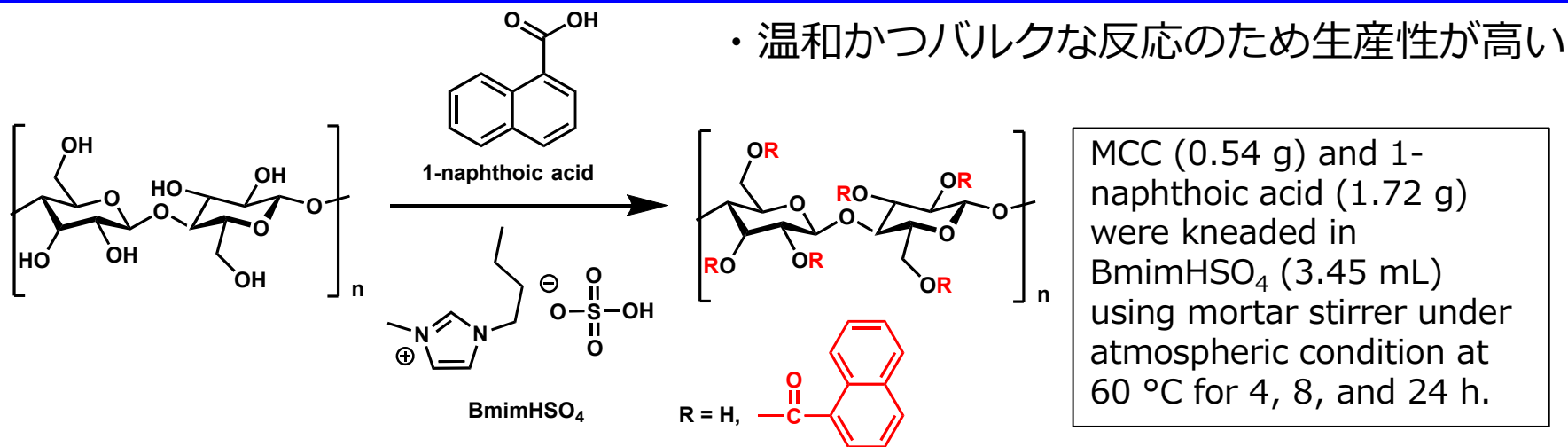
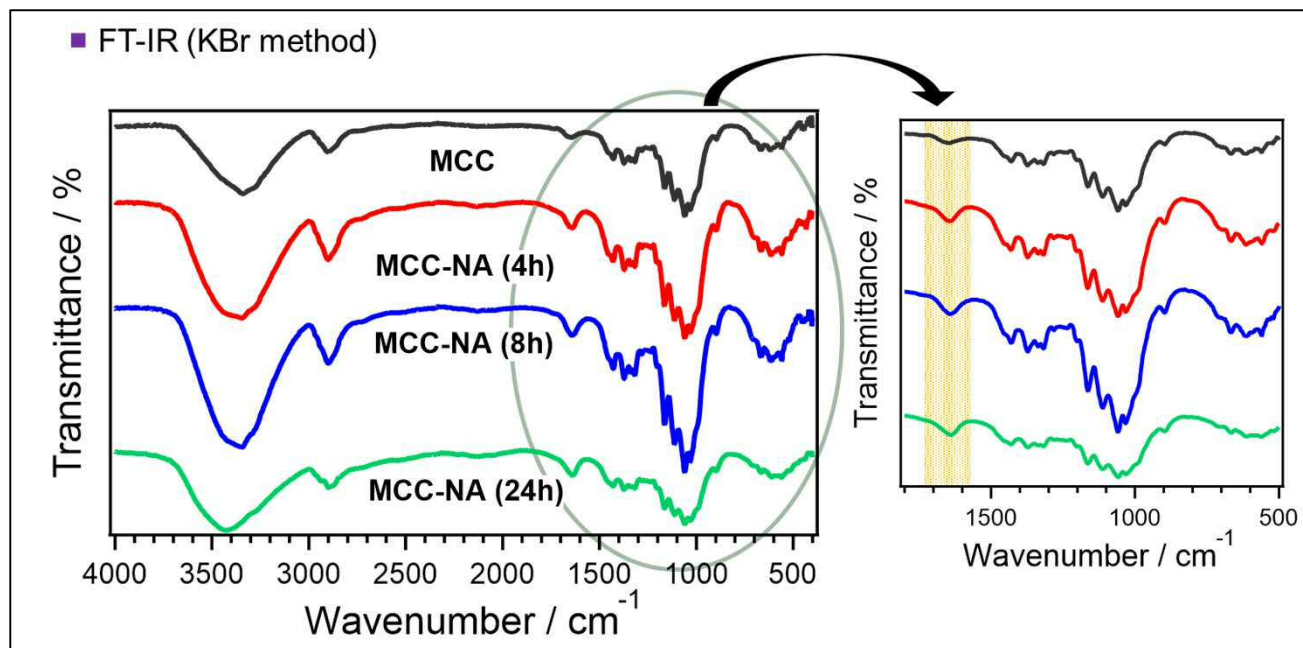
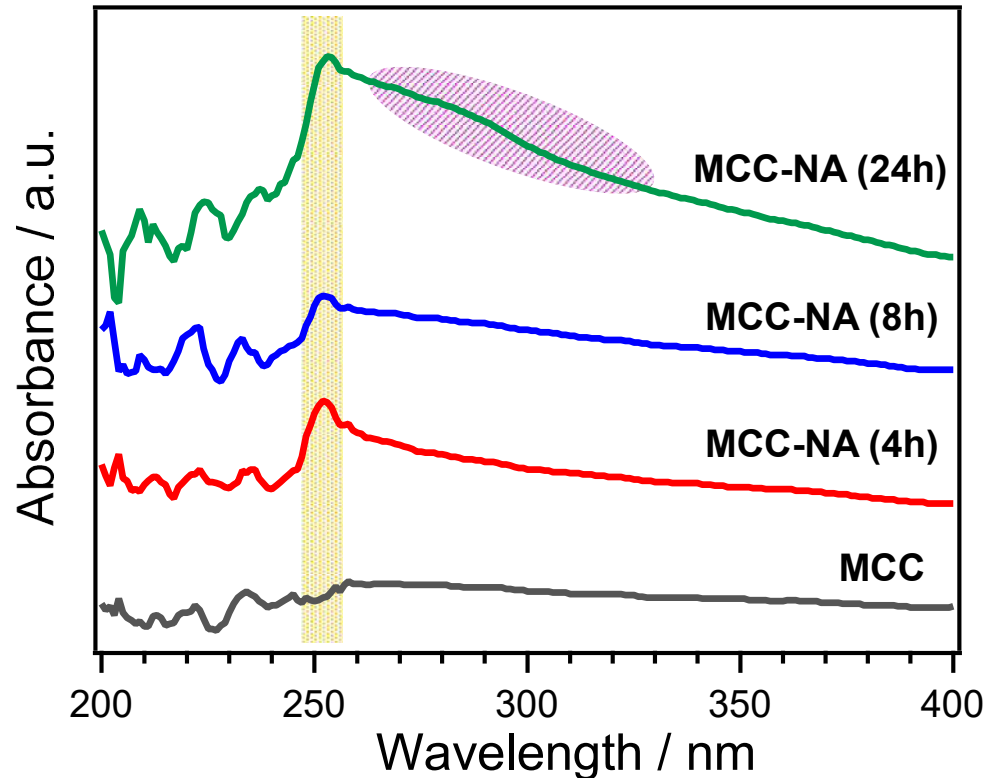


Fig. 1 Reaction scheme.

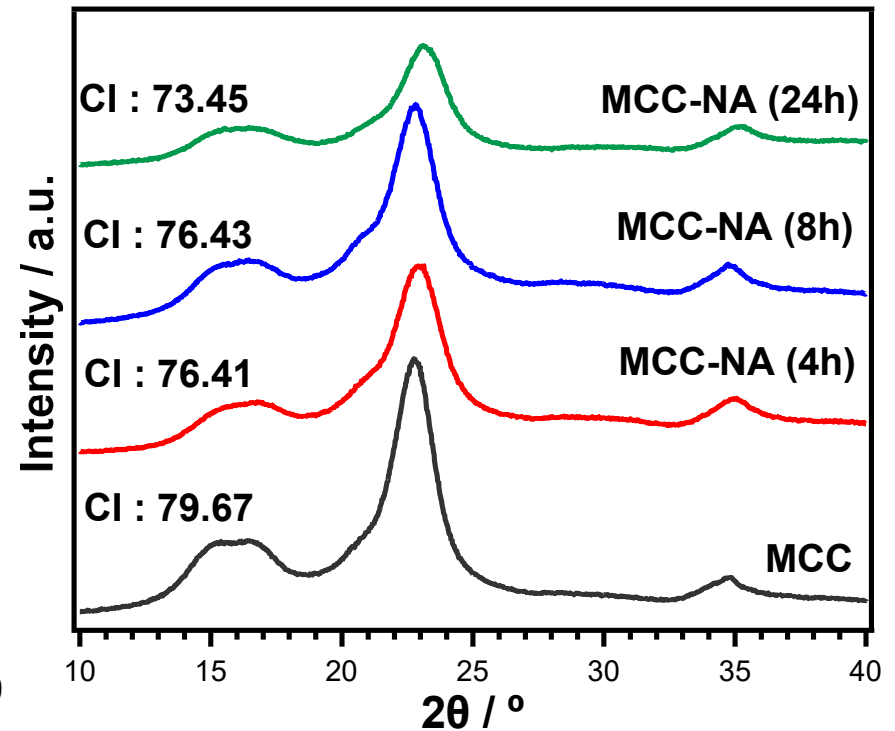




## UV-vis吸収スペクトル

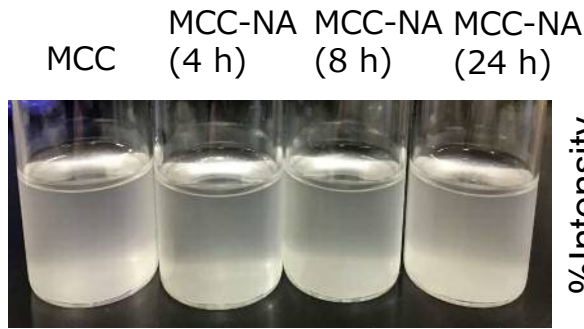


## XRDスペクトル

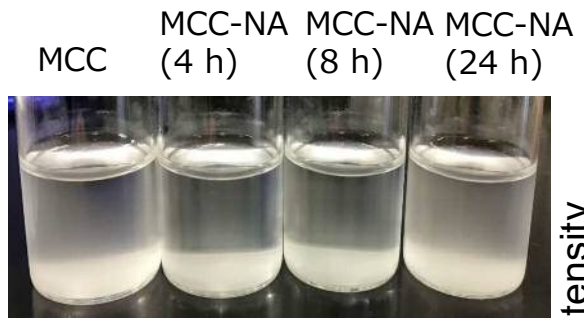


0.5g/mLaq.に調製し、測定10分前に超音波により攪拌。  
MCCをバックグラウンドに測定。

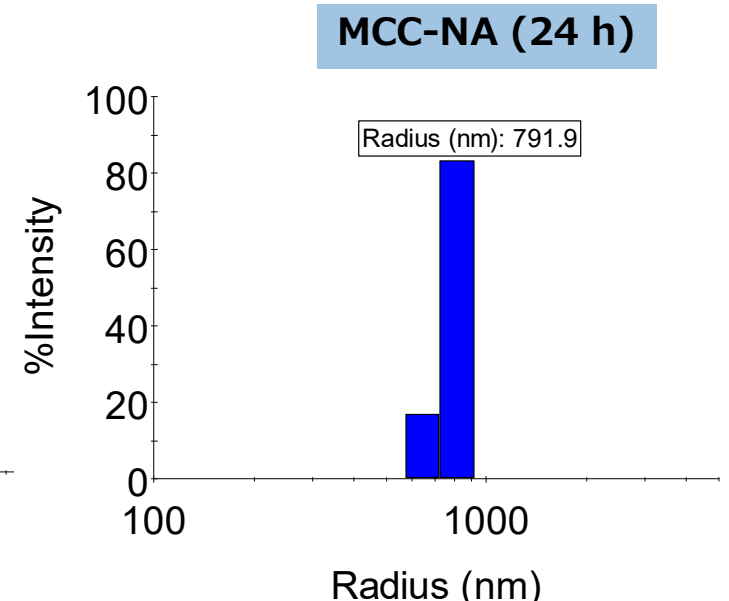
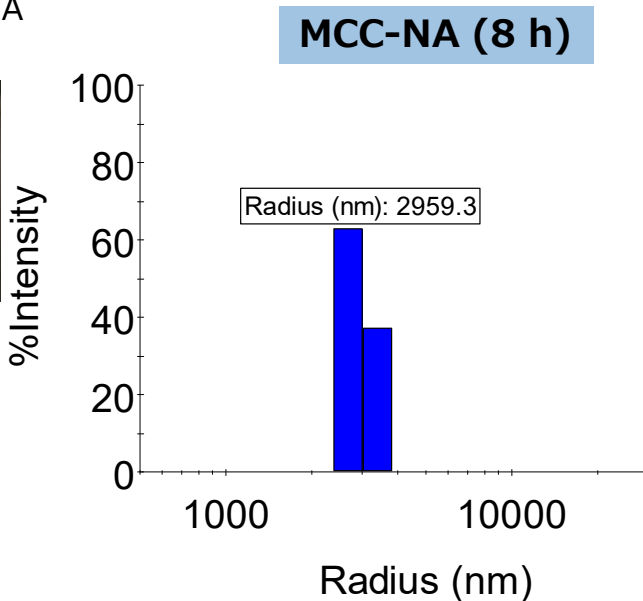
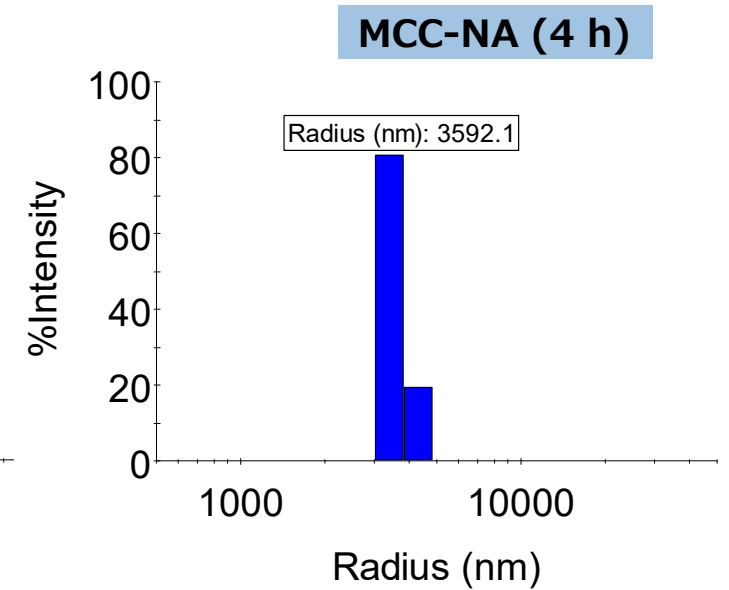
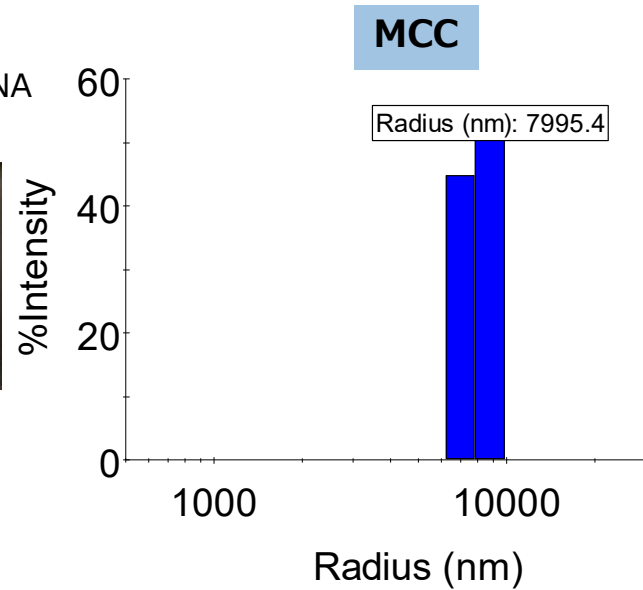
修飾されたMCCがナフタレン部分を含むことを示している可能性がある約  $250\text{cm}^{-1}$ のピークが検出され、修飾が長く行われるにつれてピークの強度が増加します。また、結晶性の低下は修飾率が高くなったことを示唆している。



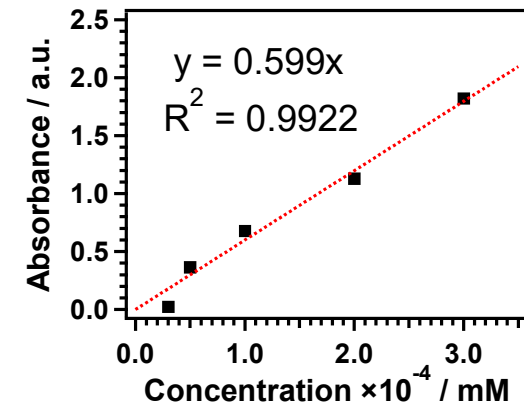
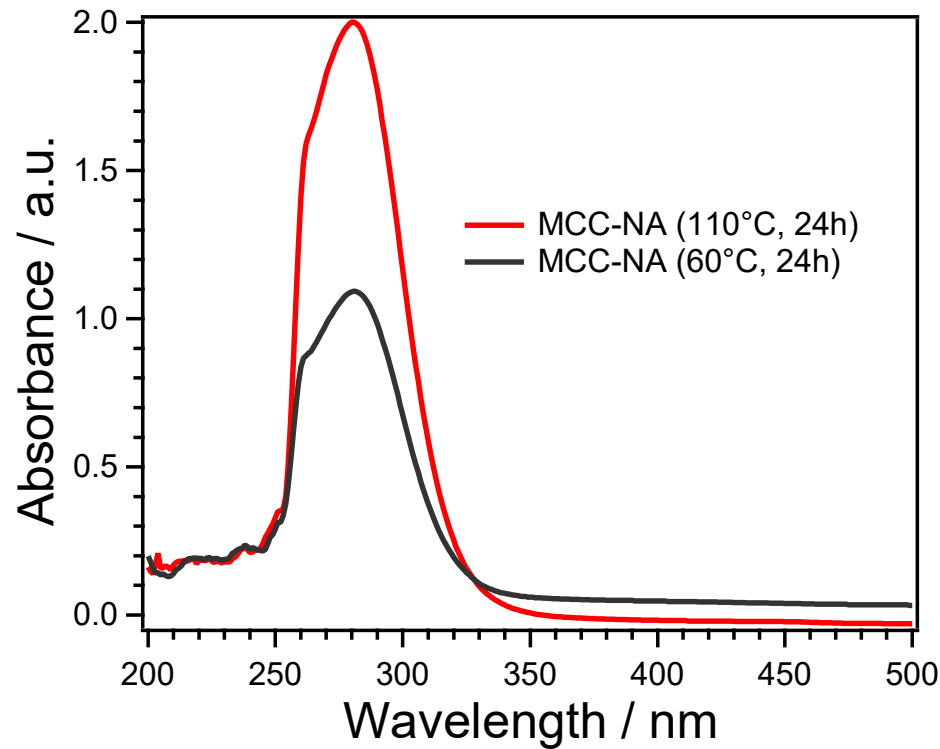
10 min ↓



反応時間の長さに伴い、MCCの粒径が小さくなっており解繊効果が出ている。

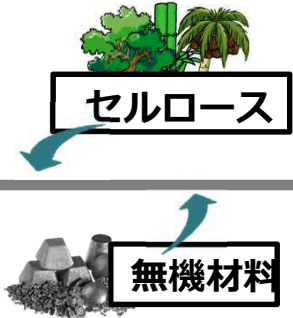


1 mg/mL in DMSO 溶液をUV-visにて測定した結果、ナフタレン環に由来する吸収ピークの上昇がみられた。



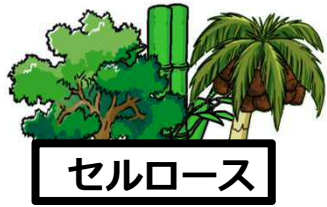
| Sample                | Intensity / a.u. | Concentration of naphthalene moiety $\times 10^{-4}$ / mM |
|-----------------------|------------------|-----------------------------------------------------------|
| MCC-NA (60 °C, 24 h)  | 1.093            | 1.825                                                     |
| MCC-NA (110 °C, 24 h) | 2.001            | 3.341                                                     |

## 従来のセルロース利用

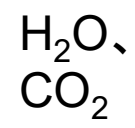


添加材(フィラー)としての利用から、分解性樹脂へ転換

## これからのセルロース利用



高付加価値化  
(生分解性、生体適合性、医用材料)





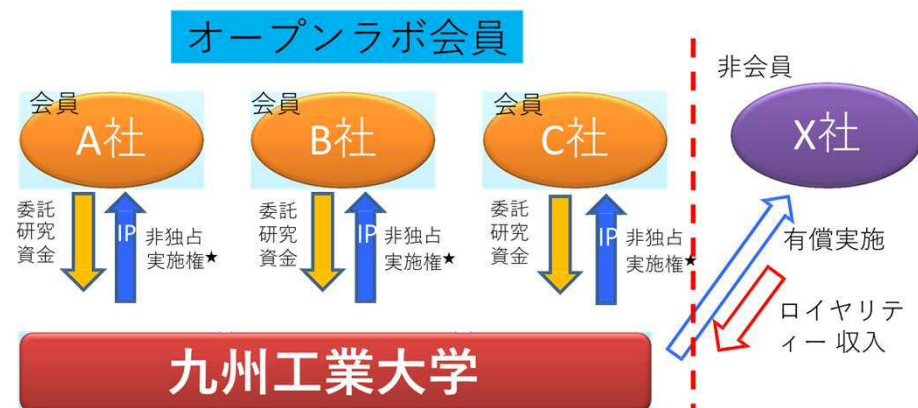
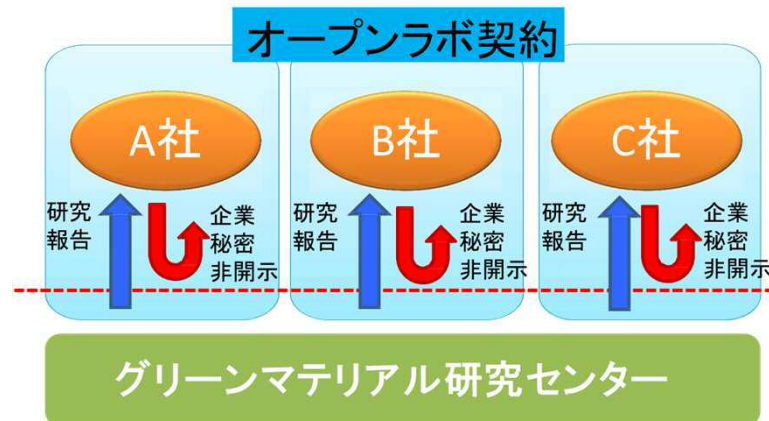
## オープンラボ受託研究(九工大独自の分散投資型産学連携制度)

オープンラボ受託研究制度とは、企業間での成果の取り扱い、情報のコンフリクトを可能な限り起こさずに、大学で生み出した成果を社会還元するための仕組みです。

- ・実用化までは距離があり、大型投資が難しい大学との共同研究を少ない負担で実施することができます。
  - ・企業は、大学が持つ研究成果(知的財産)を実質ライセンスフリーで実施可能になります。
- つまり、ローリスクハイリターンが期待できる産学連携の実施が可能になります！！

それを実現するために

- ①本産学連携においては、企業様のニーズのみ受け取り、**企業様の秘密情報(発明アイデア)は一切受け取りません。**
  - ②複数企業様による**分散投資型産学連携の形をとる**ことで、1社あたりのコスト負担を抑えます。
  - ③オープンラボ会員は、生み出された成果を**実質ライセンスフリーで非独占実施可能**です。
- 情報のコンフリクトを起こさない仕組み 企業は低負担で大学の成果の還元を受ける仕組み



## 一般的な受託研究との違い

|                       | オープンラボ型受託研究                                              | 受託研究                     |
|-----------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------|
| 研究費により取得した設備等の帰属      | 九州工業大学に帰属                                                | 九州工業大学に帰属                |
| 秘密情報の取り扱い             | 原則として秘密情報の開示は受けない                                        | 一般的な秘密保持契約により補償          |
| バックグラウンド特許の取り扱い(単独のみ) | オープンラボ受託契約を締結することで、非独占実施権をライセンス<br>契約終了後は、特許化支援会員制度で取り扱い | 別途有料ライセンス契約が必要           |
| 知的財産権の帰属              | 九州工業大学に帰属                                                | 九州工業大学に帰属                |
| 特許出願                  | 特許化支援会員制度                                                | 実施契約の締結後出願               |
| 実施許諾                  | 非独占通常実施権                                                 | 独占実施or非独占実施を協議           |
| 実施料                   | 出願費用及び維持費用等<br>/特許化支援会員数                                 | 別途実施契約で協議                |
| 不実施補償                 | なし                                                       | あり(3年)                   |
| 九工大の第三者実施             | 合理的な実施料の支払いを課すことで可能                                      | 自由に実施許諾可能<br>(乙が非独占実施の時) |





## 産学連携の経歴

三菱系企業、土木関連企業、化学関連企業、塗料メーカー、  
タイヤ関連メーカー、海外化学系企業、JST、JSPS 等

## お問い合わせ先

国立大学法人九州工業大学  
研究協力課産学連携係  
TEL:093-884-3085  
E-mail :ken-sangaku@jimu.kyutech.ac.jp

オープンイノベーション推進機構 産学官連携本部  
小柳 嗣雄  
TEL:093-884-3498  
FAX:093-884-3531  
e-mail :koyanagi-t@ccr.kyutech.ac.jp