

セルロースナノファイバーの樹脂複合材の合成

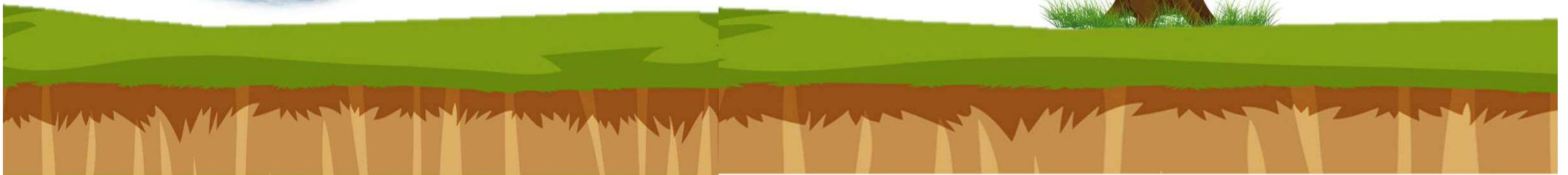
国立大学法人九州工業大学
大学院生命体工学研究科 生体機能応用工学専攻

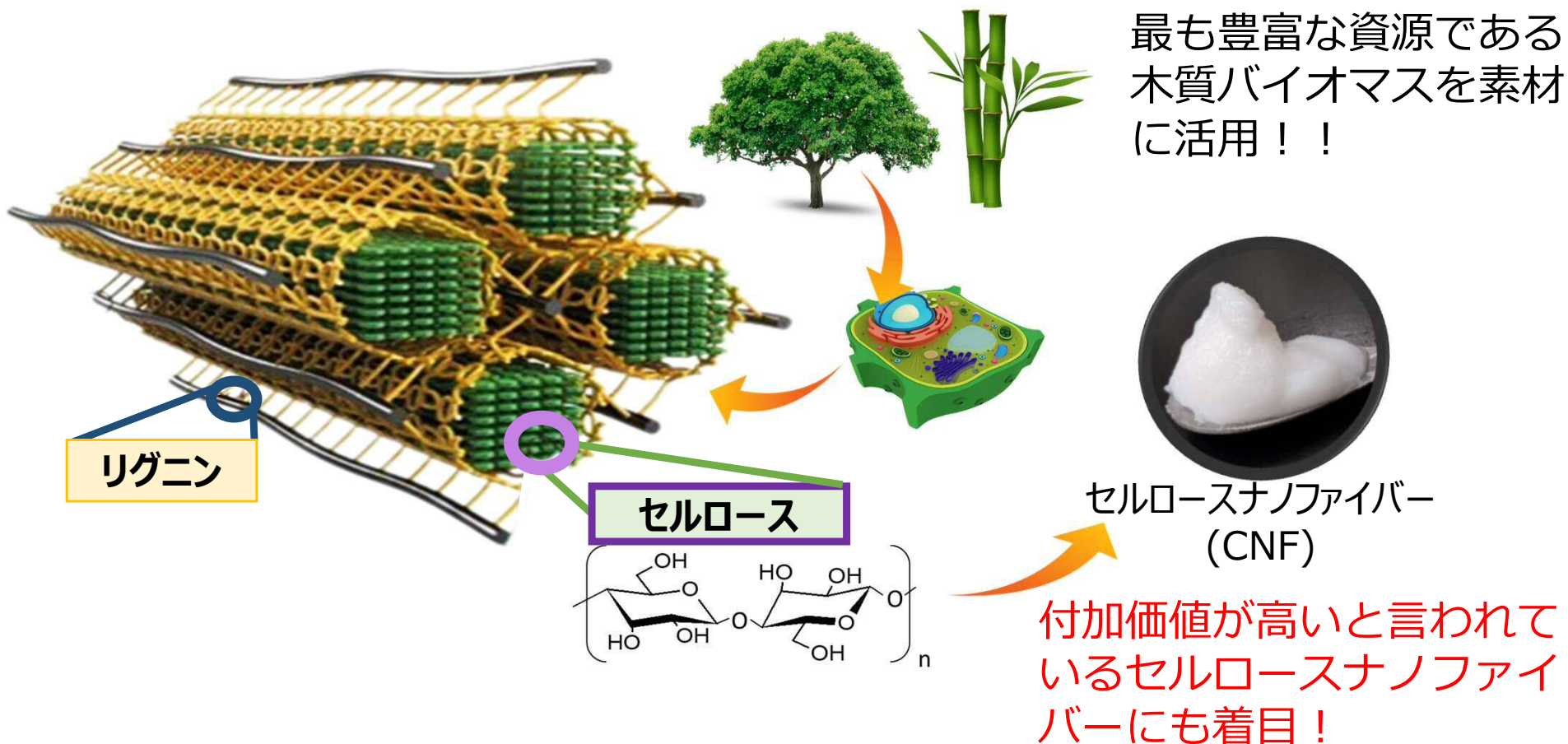
准教授 安藤 義人

2023年12月5日

木質バイオマスの特徴

- 豊富な賦存量
(植物の40-60%の重量を占める)
- 優れた機械的強度
- 持続可能な資源
- 生分解性、生体適合性
- 熱安定性





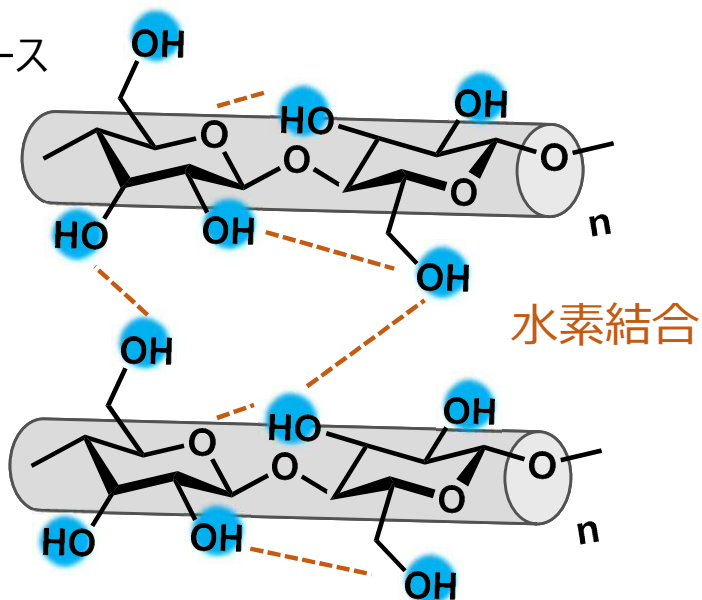
長所

- ・強い水素結合
- ・鋼鉄の5倍の強度
- ・鋼鉄の1/5の軽さ
- ・世界で最も賦存量が多い
- ・生分解性
- ・生体適合性
- ・資源循環材料
- ・透明性
- ・熱安定性
- ・ガスバリア性
- ・高い比表面積

短所

- ・強い水素結合
- ・吸湿性
- ・強い会合性
- ・非熱可塑性
- ・解繊コスト
- ・耐熱性

ex. セルロース

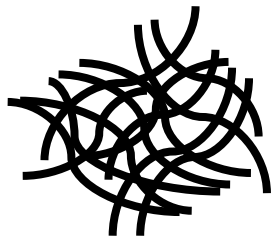


- 分子間および分子内の強力な水素結合相互作用
- 物理的なもつれ

- ▼
- ✓ 一般的な有機溶媒および水に不溶
 - ✓ 強い親水性

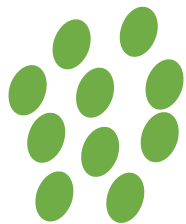
課題

水と油のように樹脂とセルロースには相溶性がない



CNF

+



樹脂

溶融混練



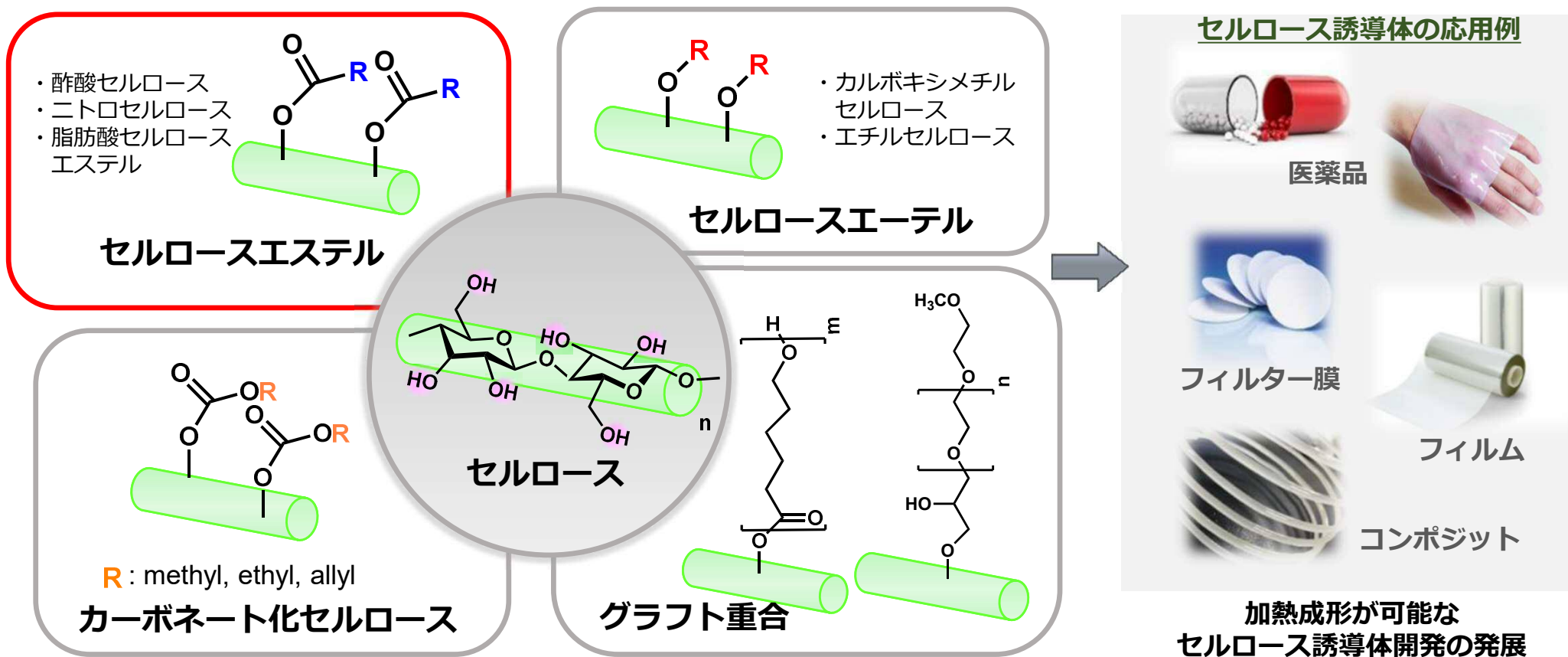
セルロースの凝集



樹脂複合材



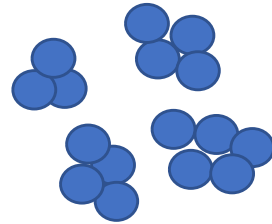
CNFを含む樹脂複合材料の課題



課題

- ✓ 化学薬品の利用により環境負荷が高い
- ✓ 母材に応じた側鎖の選択が必要
- ✓ 精製過程で作業数や薬品の使用を要する
- ✓ シビアな条件を要する反応が多い
- ✓ 側鎖の影響でセルロースの結晶性が低下する
- など

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



微粒子

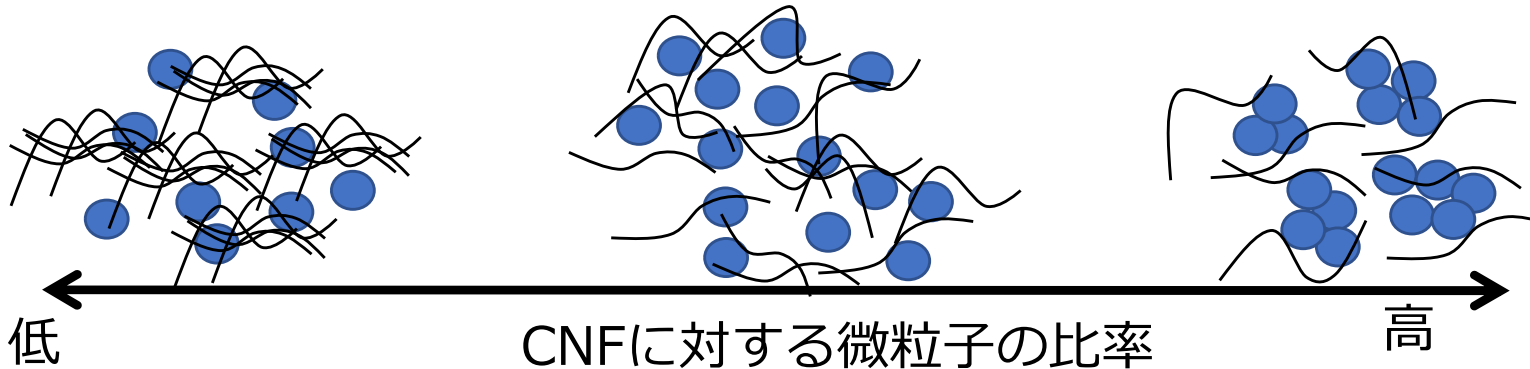
+



CNF



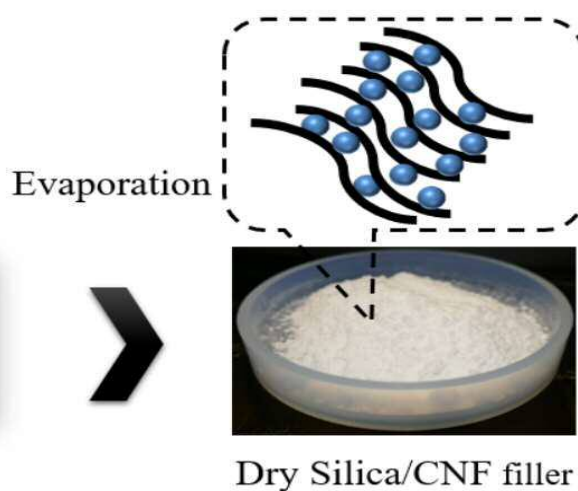
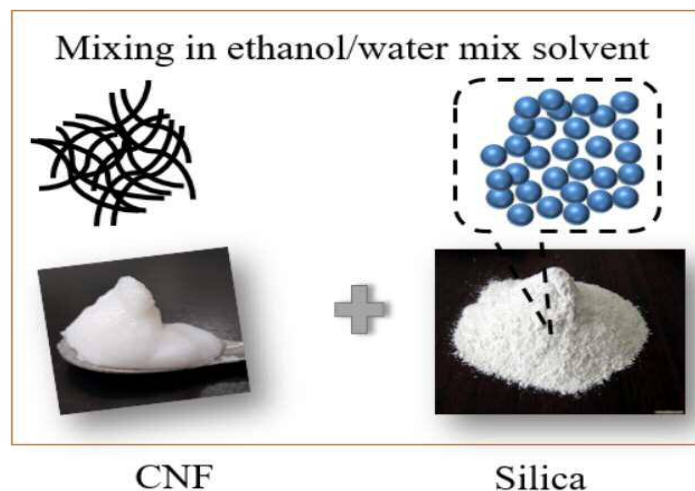
イメージ



二軸押出機による溶融混練による複合樹脂化

- エタノール/水混合溶媒にて微粒子とCNFを混合する
- 乾燥した混合物は粉末化が容易
- 樹脂に容易に分散

a)



b)



c) 樹脂による複合化

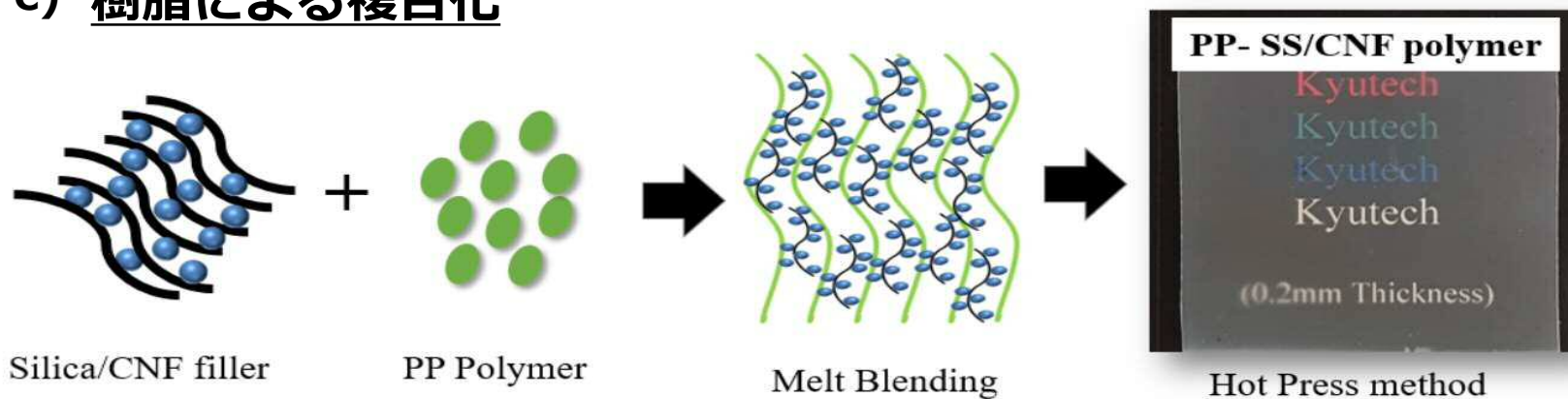
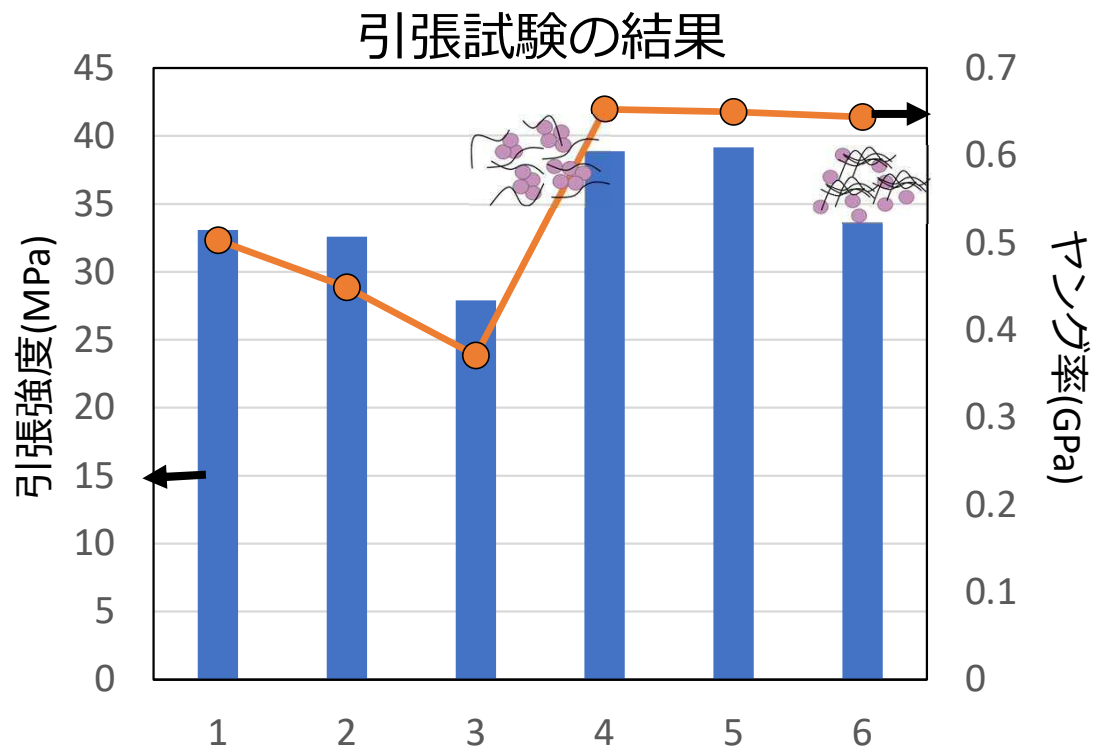


Figure : Schematic representation of silica/CNF filler; (a) hybrid nanofiller preparation, (b) hybrid filler mechanism in PP polymer and (c) when drying CNF without silica

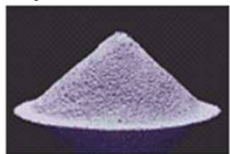
PPとハイブリッドフィラーとの複合化



シリカ粒子とCNFとのハイブリッドフィラーによるPP複合材料の作成条件

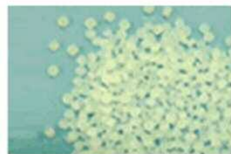
Sample	PP(wt%)	Si(wt%)	CNF(wt%)
1	100	0	0
2	95	5	0
3	99	0	1
4	94	5	1
5	93	5	2
6	92	5	3

ハイブリッド
フィラー



Feeder 2

樹脂ペレット



Feeder 1

原料供給

乾燥粉体で
CNFを扱える

押出機

混合・熔融

混練

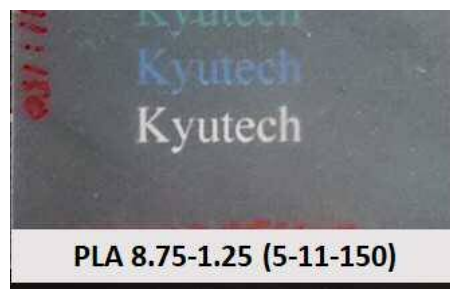
冷却

カッティング

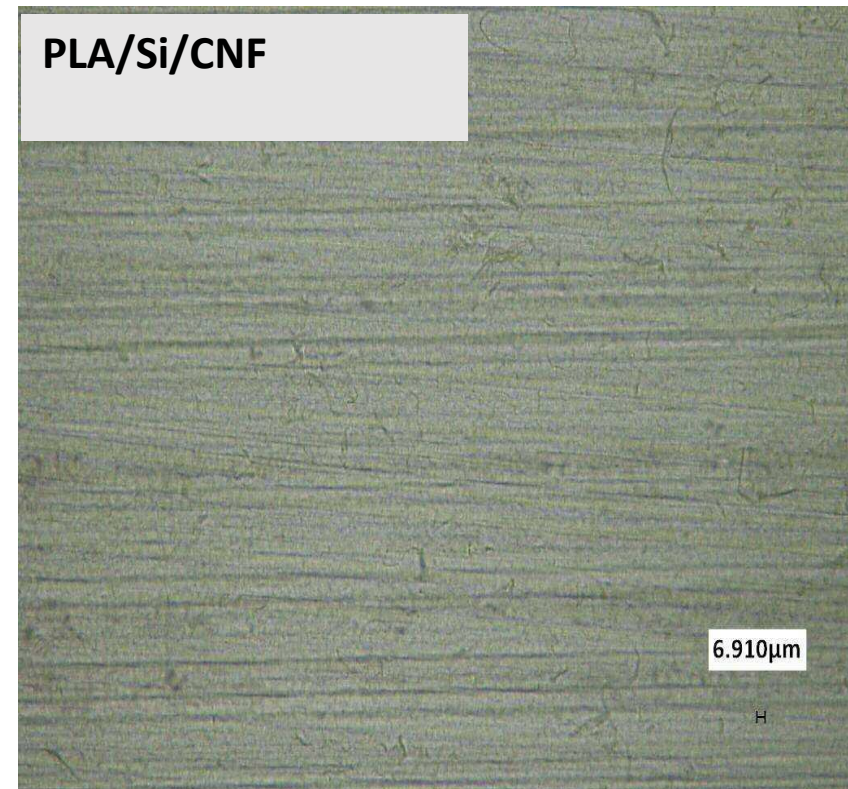
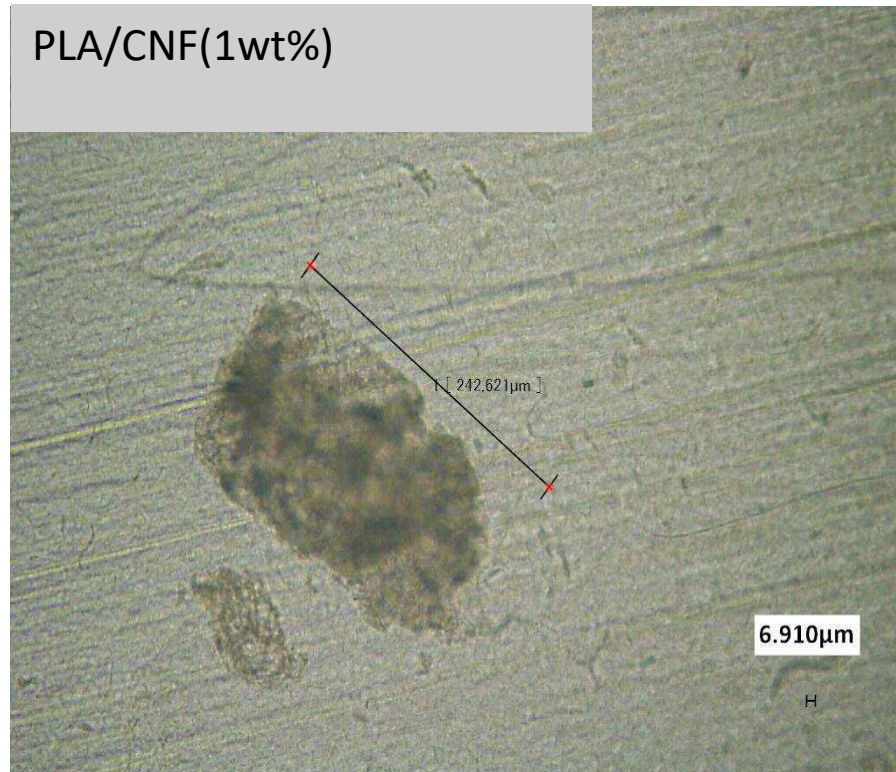
混練部温調 C1 → C6

吐出し口温調 H&D

CNF含有複合フィルム

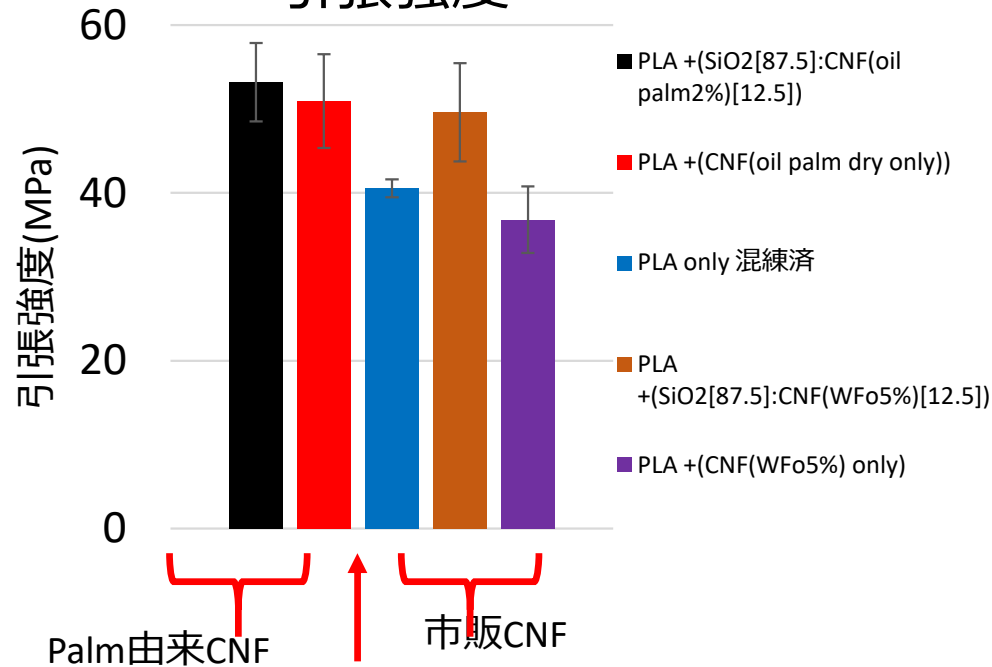


使用した樹脂：ポリ乳酸 (PLA)、
ポリヒドロキシ酪酸 (PHB)、ポ
リカプロラクトン (PCL)

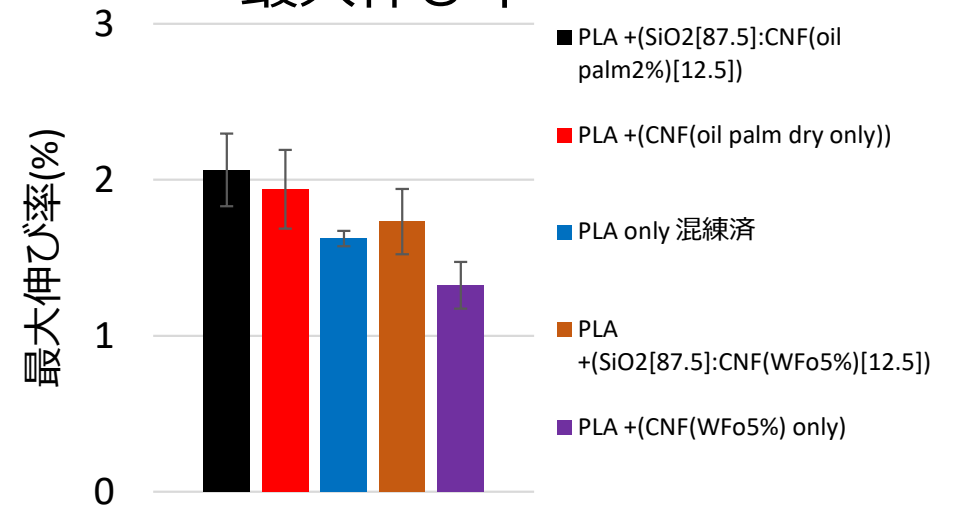


二軸押出機を利用したPLA / CNFの複合材料

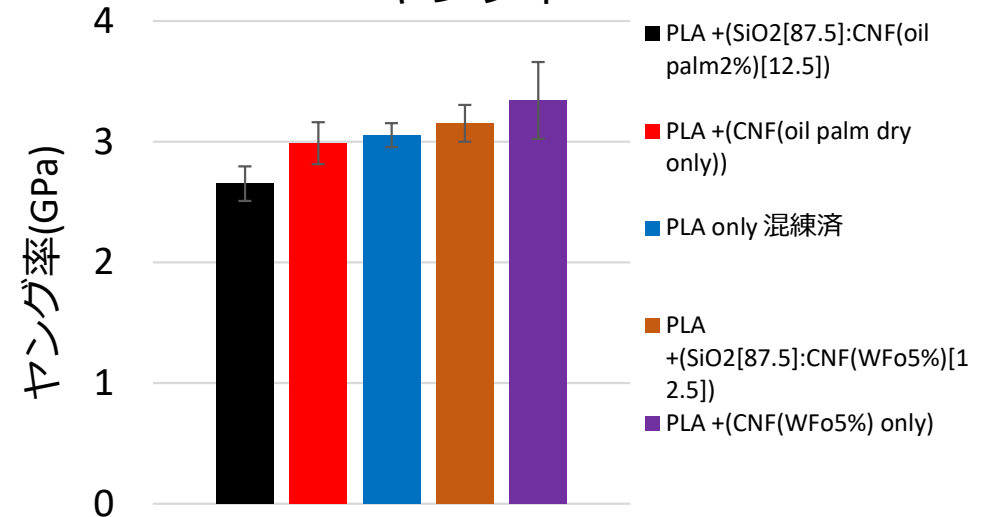
引張強度



最大伸び率



ヤング率



ポリ乳酸



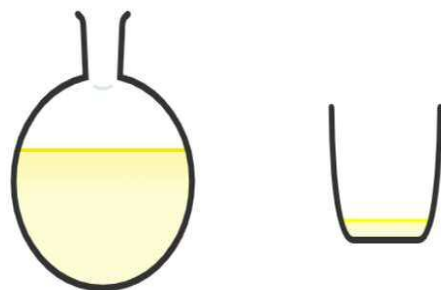
今後の課題

- CNFと微粒子の配合比の関係性
- CNFと組みわせる微粒子の特性
- この方法が対応できる樹脂およびその理由
- CNF以外への活用

企業への期待

基礎研究から応用研究まで複数年でのサポートを期待

従来法：フィッシャーエステル化（溶液法）

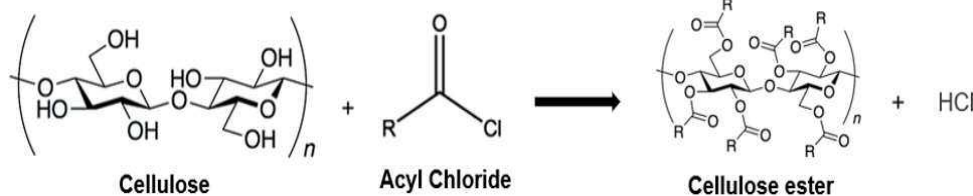


- セルロース: β -1,4-グリコシド結合によって連結された線状の天然ポリマー
- セルロースの加工性と溶解性は、利用の大きな障害
- エステル化は、最も効果的な修飾方法の1つ

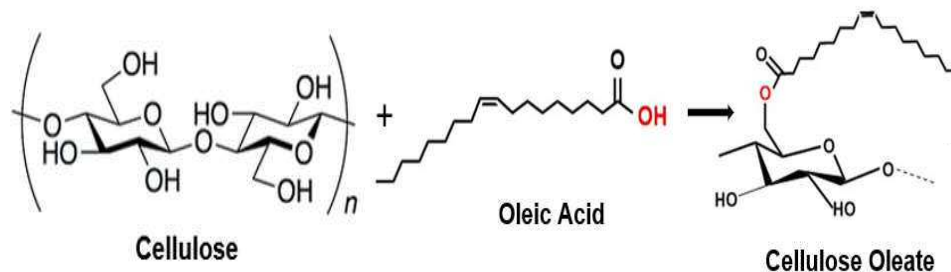
✓ 大量の有害化学物質が必要

✓ スケールアップが困難

G. David et al., "Exploring the potential of gas-phase esterification to hydrophobized the surface of micrometric cellulose particles." *Eur. Polym. J.*, vol. 115, pp. 138-146, 2019.



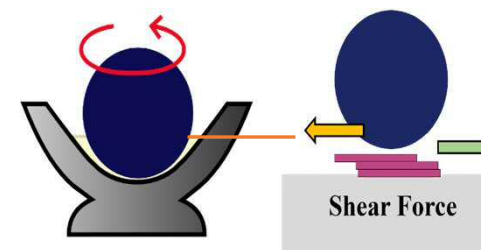
本研究：メカノケミカルエステル化（オレイン酸/TsCl）

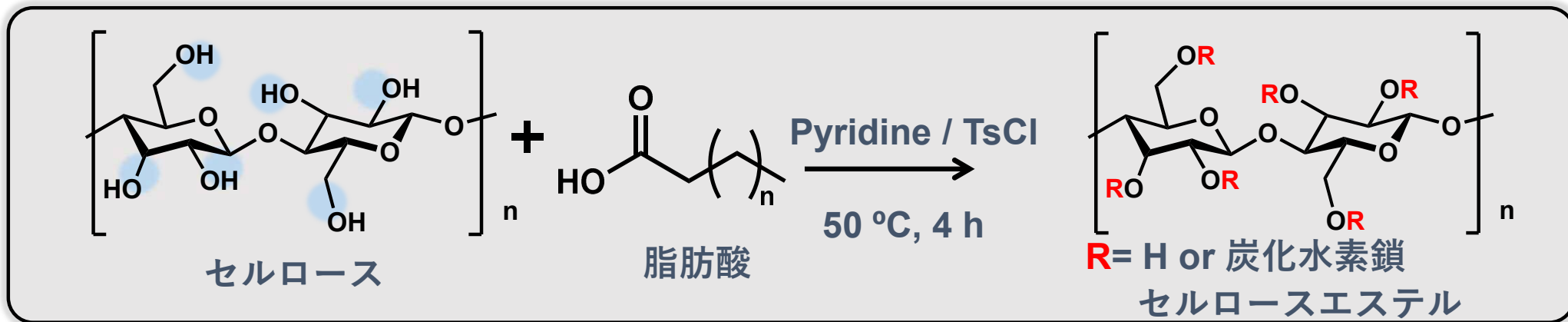


✓ 化学薬品の使用を低減

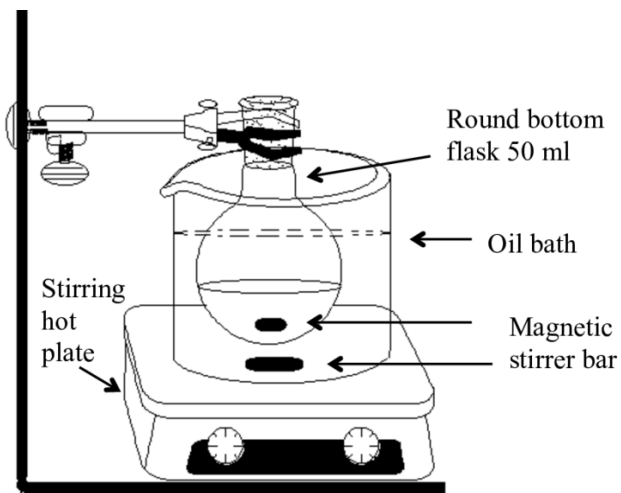
✓ 操作が簡単

✓ 大規模化が容易





一般的な方法

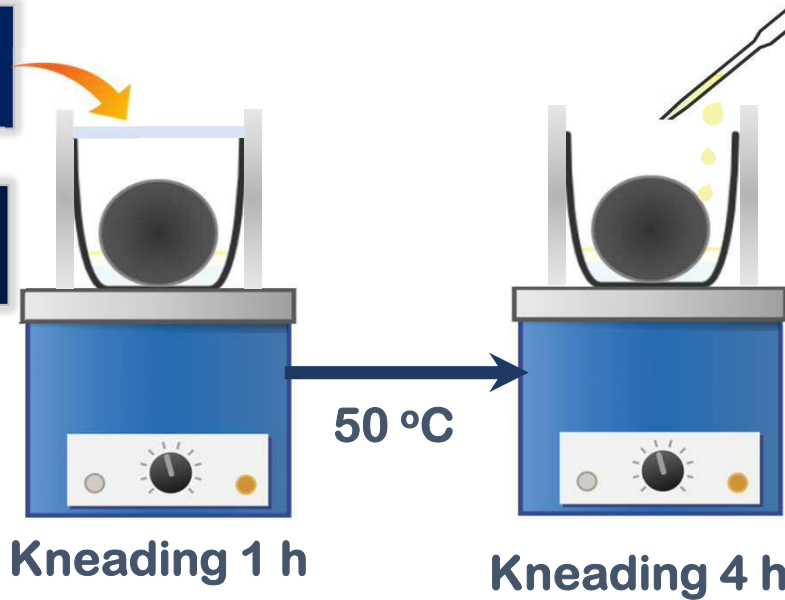


Stirring in enclosed round flask (oil bath)
TsCl/Pyridine system

メカノケミカル法

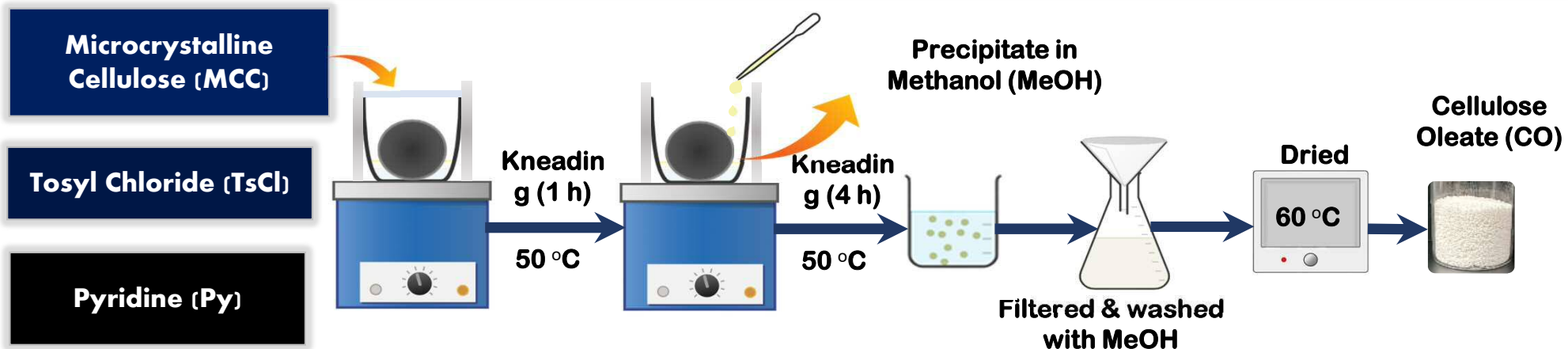
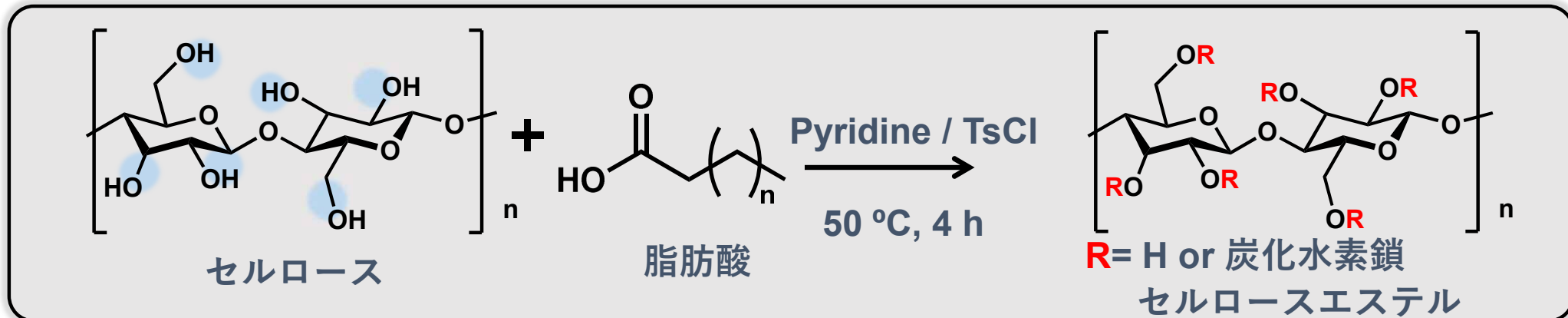


脂肪酸



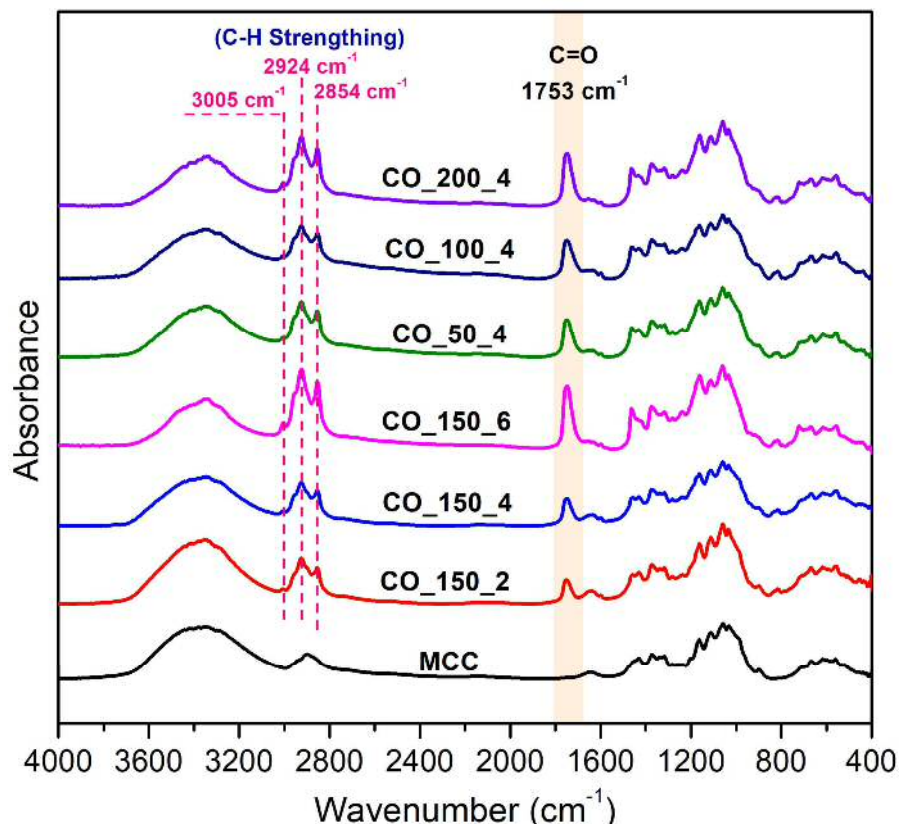
Kneading 1 h

Kneading 4 h



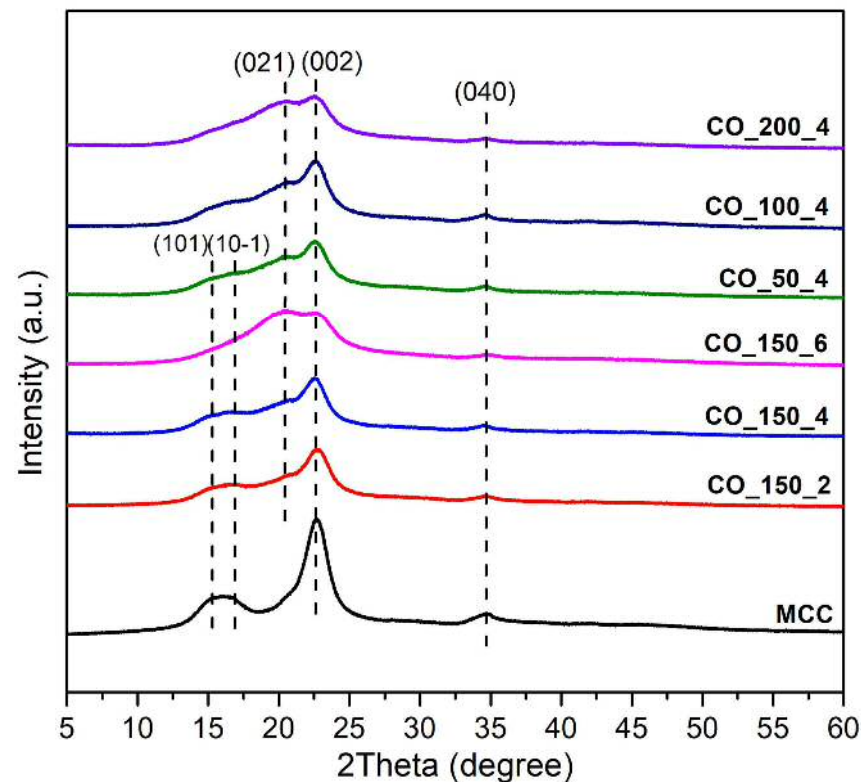
Sample	Reagents				Py (ml)	Reaction Time (h)	Kneading Speed (rpm)	DS
	MCC (g, mmol)	OA (g, mmol)	TsCl (g, mmol)	[AGU]:[OA]:[TsCl] (mol%)				
CO_150_2	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	2	150	0.75 ± 0.40
CO_150_4	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	4	150	2.10 ± 0.00
CO_150_6	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	6	150	2.75 ± 0.06
CO_50_4	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	4	50	1.17 ± 0.06
CO_100_4	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	4	100	1.25 ± 0.10
CO_200_4	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	4	200	2.30 ± 0.06

FTIR (KBR Method)

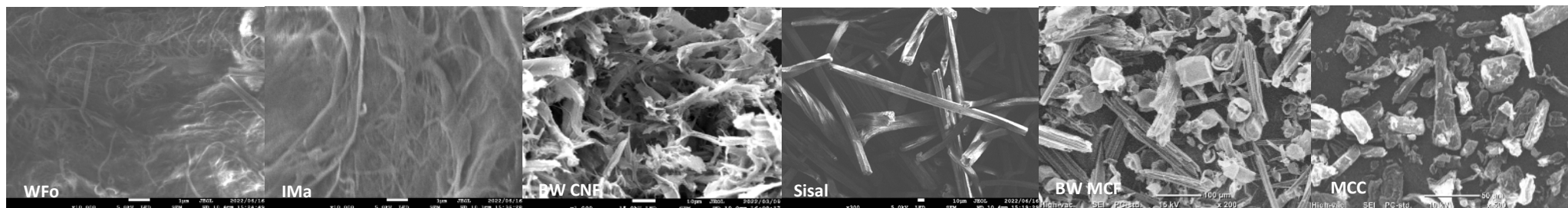


- ▲ 1753 cm^{-1} にカルボニル基 (C=O) の伸縮振動を示す新しいピークが現れた。
- ▲ 二つの特徴的なピーク(3005 cm^{-1} および 2854 cm^{-1}) は、OA の多くのメチレン基 (C-H 結合) に起因する。
- ▲ DS 値が高いほど、C=O エステルの特定ピークの強度が高い。
- ▲ 反応温度と回転速度は DS に比例して増加した。

結晶構造の解析 (XRD)



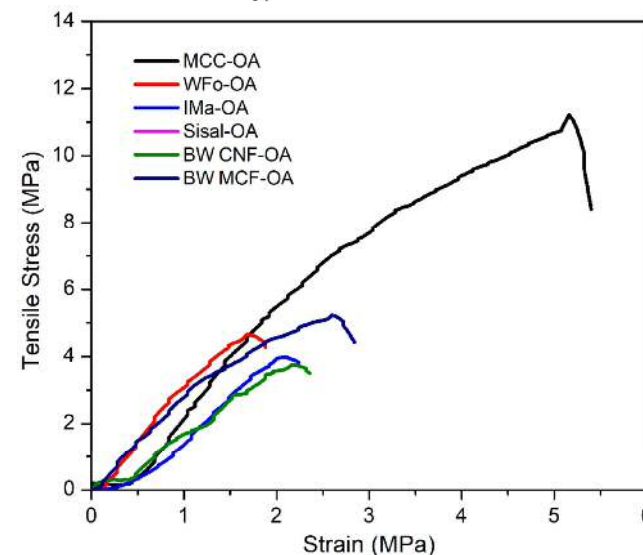
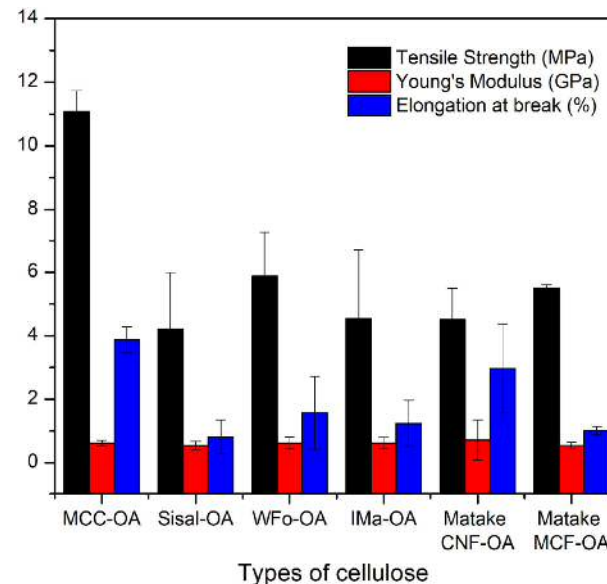
- 反応時間と回転速度を増加させることにより、(002) 面と (040) 面の強度が変性セルロースで減少した。
- DSが増加するにつれて、結晶化度は減少した。
- オレイン酸の脂肪族鎖は、分子間および分子内の水素結合を破壊した。



Sample	Reagents				Py (ml)	Kneading Speed (rpm)	Yield	DS	DP (Raw M.)
	MCC (g, mmol)	OA (g, mmol)	TsCl (g, mmol)	[AGU]:[OA]:[TsCl] (mol%)					
Types of celluloses									
WFo-OA	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	150	10.14 g, 48.92 %	1.93 ± 0.00	650
IMa-OA	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	150	11.06 g, 52.36 %	1.93 ± 0.17	800
BW CNF-OA	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	150	11.68 g, 49.54 %	2.28 ± 0.06	-
Sisal-OA	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	150	9.60 g, 46.32 %	1.93 ± 0.10	-
BW MCF-OA	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	150	7.58 g, 38.70 %	1.79 ± 0.06	-
MCC-OA	5, 3	25, 9	35, 18	1:3:6	25	150	9.47 g, 56.59 %	1.44 ± 0.06	-

BW = 竹

Sample	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	DS
MCC-C18:1	11.09 ± 0.65	0.62 ± 0.09	3.87 ± 0.41	1.44
Wfo-C18:1	4.20 ± 1.79	0.54 ± 0.14	0.81 ± 0.53	1.93
IMa-C18:1	5.87 ± 1.42	0.62 ± 0.19	1.57 ± 1.15	1.93
Sisal-C18:1	4.55 ± 2.16	0.62 ± 0.18	1.24 ± 0.73	1.93
BW CNF-C18:1	4.50 ± 0.99	0.71 ± 0.63	2.97 ± 1.41	2.28
BW-C18:1	5.50 ± 0.11	0.55 ± 0.09	1.01 ± 0.14	1.79



150 °C, 2min

- MCC-C18:1 は、最高の引張強度 (11.09 MPa) と破断点伸び (3.87 %) を示した。
- 残った水酸基が強度に影響する。
- セルロースエステルの熱可塑性は改善されたが、フィルムはまだ不均一であることを示唆していた。

今後の課題

メカノケミカル法の確立

新たな側鎖置換法による反応時間の短縮

置換率 (DS)の制御

置換した側鎖と物性の関係

企業への期待

メカノケミカル法を用いた基礎研究への支援
(CNF以外の反応も視野に！)

特徴のある側鎖構造に絞った共同研究

CNFの分散

発明の名称 樹脂混合用ハイブリッドフィラー及びその製造方法
発明者 安藤義人、エクシラー・クブラ
出願人 国立大学法人九州工業大学
出願番号 特願2019-021226
公開番号 特開2020-128475

メカノケミカル法

発明の名称 表面改質ナノセルロース及びその製造方法
発明者 安藤義人、エクシラー・クブラ
出願人 国立大学法人九州工業大学
出願番号 特願2020-134637 (国内優先権主張)
(先出願：特願2019-145614)
公開番号 特開2021-25055

発明の名称 表面改質セルロースの製造方法
発明者 安藤義人、ジャックリン・リーゼ
出願人 国立大学法人九州工業大学
出願番号 特願2021-132895
公開番号 特開2023-27646

産学連携の経歴

土木関連企業、樹脂関連企業、自動車関連メーカー、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

九州工業大学
先端研究・社会連携本部 産学イノベーションセンター
マネージャー（知的財産・技術移転担当）

荻原 康幸（おぎはら やすゆき）

e-mail : chizai@jimu.kyutech.ac.jp
tel : 093-884-3499