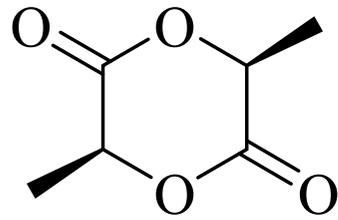


# 強度が改善されたポリ乳酸と セルロースナノファイバーの複合体

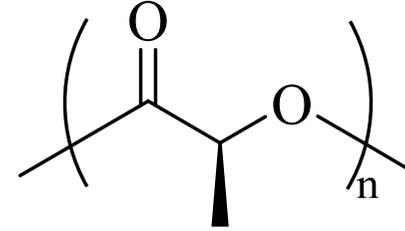
広島大学 大学院先進理工系科学研究科  
准教授 中山 祐正

2024年11月14日

# ポリ(L-乳酸) (PLLA)



L-ラクチド (LLA)



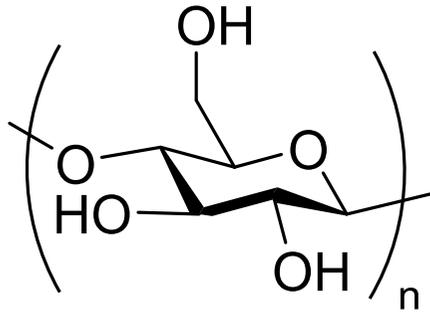
ポリ(L-乳酸) (PLLA)

- 熱可塑性
- 生分解性
- バイオマス由来

引張強度<sup>a)</sup> :  $33 \pm 2$  MPa  
弾性率<sup>a)</sup> :  $690 \pm 20$  MPa  
破断伸び<sup>a)</sup> :  $8 \pm 2\%$

a) Determined by tensile tests.  
Number of measurement time (n) = 3

# セルロースナノファイバー (CNF)



## セルロース

最も豊富なバイオマス  
多数の水酸基→親水性

- 植物由来
- 入手容易
- 生分解性

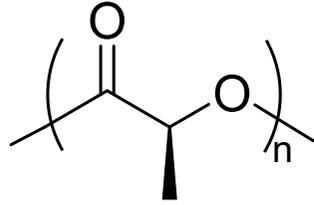
セルロース繊維  $\xrightarrow{\text{解繊}}$  セルロースナノファイバー (CNF)

繊維径：ナノメートルオーダー

- 植物由来
- 高い機械的強度
- 生分解性

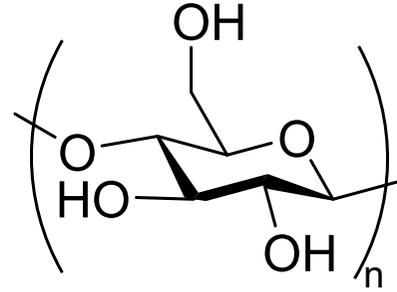
ポリ乳酸の生分解性を損なわないフィラー

# PLLAとCNFの複合化



ポリ(L-乳酸) (PLLA)

疎水性



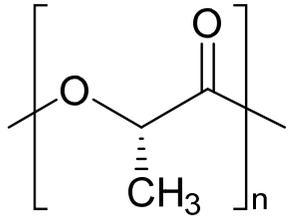
セルロースナノファイバー (CNF)

親水性

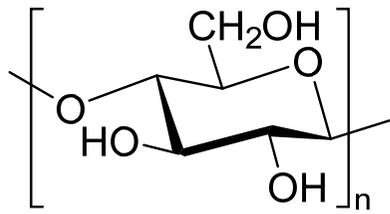
CNFが凝集しやすく  
均一な分散が困難

PLLA-CNF複合材料

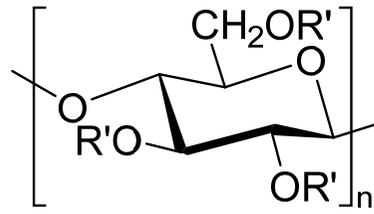
# PLLAとCNFの複合化: CNF修飾



ポリ(L-乳酸)  
(PLLA)  
疎水性



セルロース  
ナノファイバー  
(CNF)  
親水性



$\text{R}' = \text{RCO}, \text{H}$   
 $\text{R} = -(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3, \text{etc.}$

より疎水性

複合化

PLLA-CNF複合材料

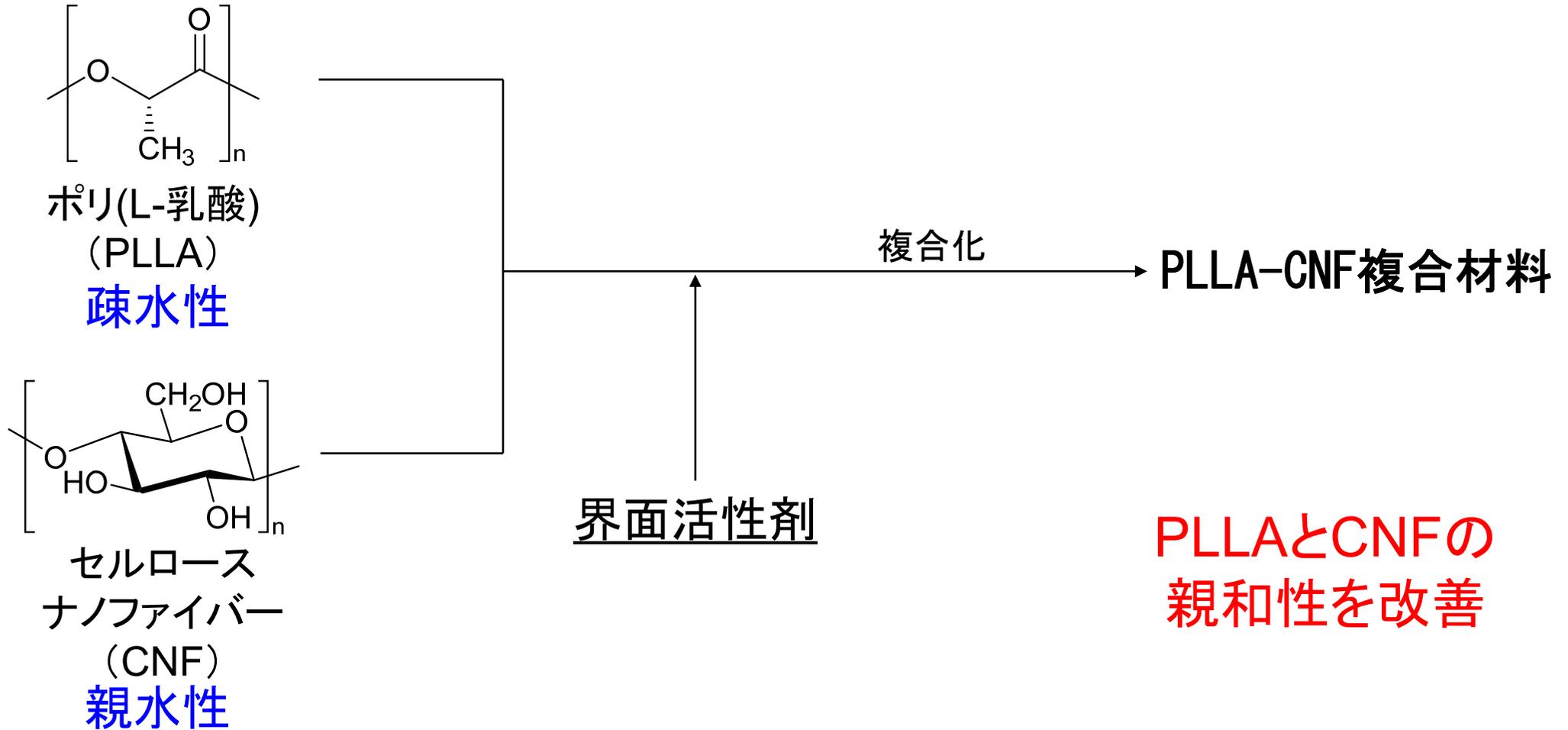
PLLAとCNFの  
親和性を改善

ex. 強度 46 MPa → 53 MPa

PLLA

PLLA-CNF- $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$

# PLLAとCNFの複合化: 界面活性剤

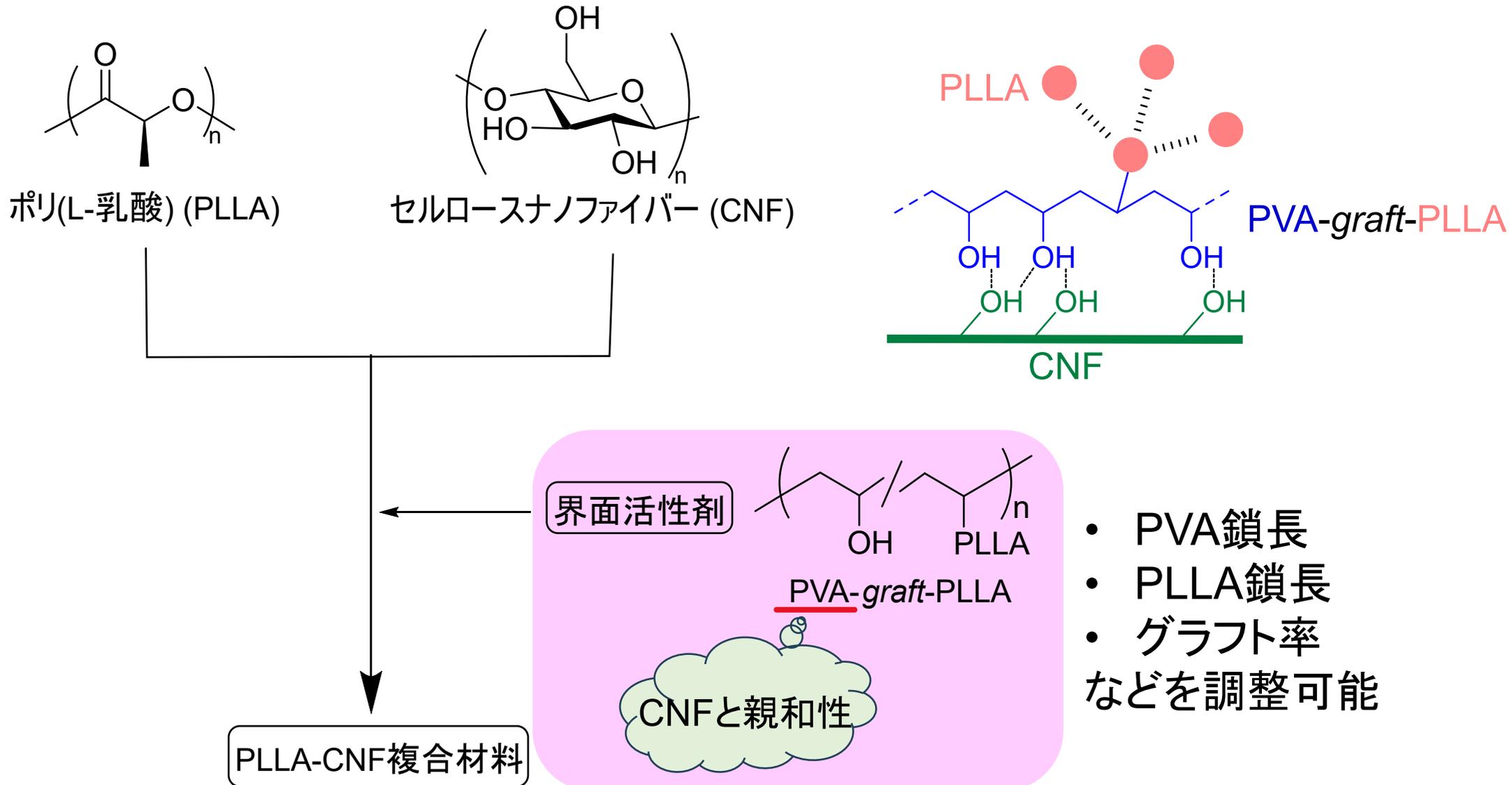


ex. 韌性  $1.70 \text{ MJ/m}^3 \rightarrow 2.74 \text{ MJ/m}^3$

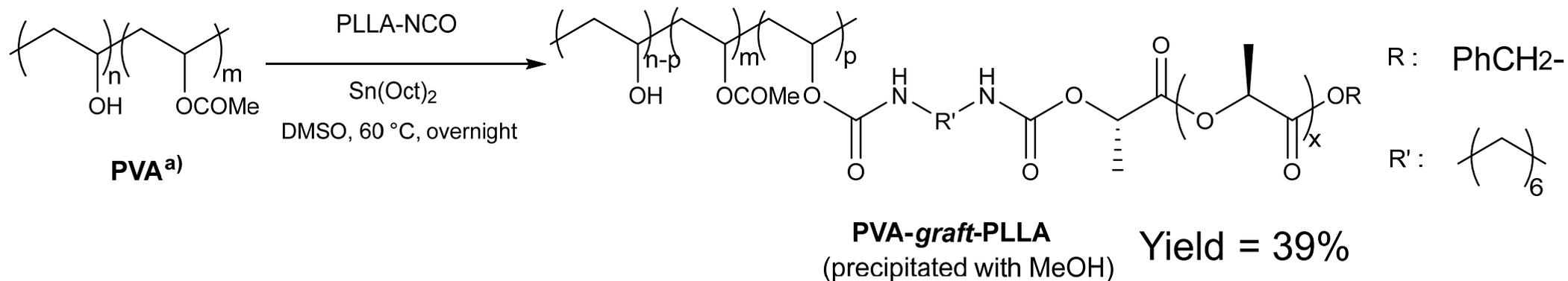
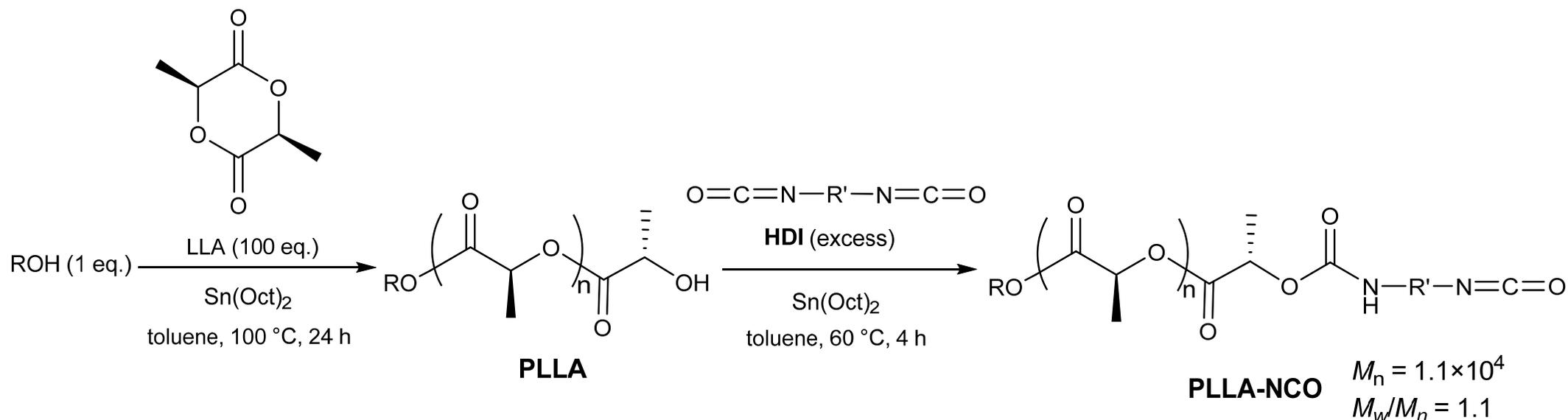
PLLA

PLLA-CNC-CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)9NH<sub>2</sub>

## PVA-*graft*-PLLA (PVA = ポリビニルアルコール)を界面活性剤として用いたCNFとPLLAの複合材料の開発

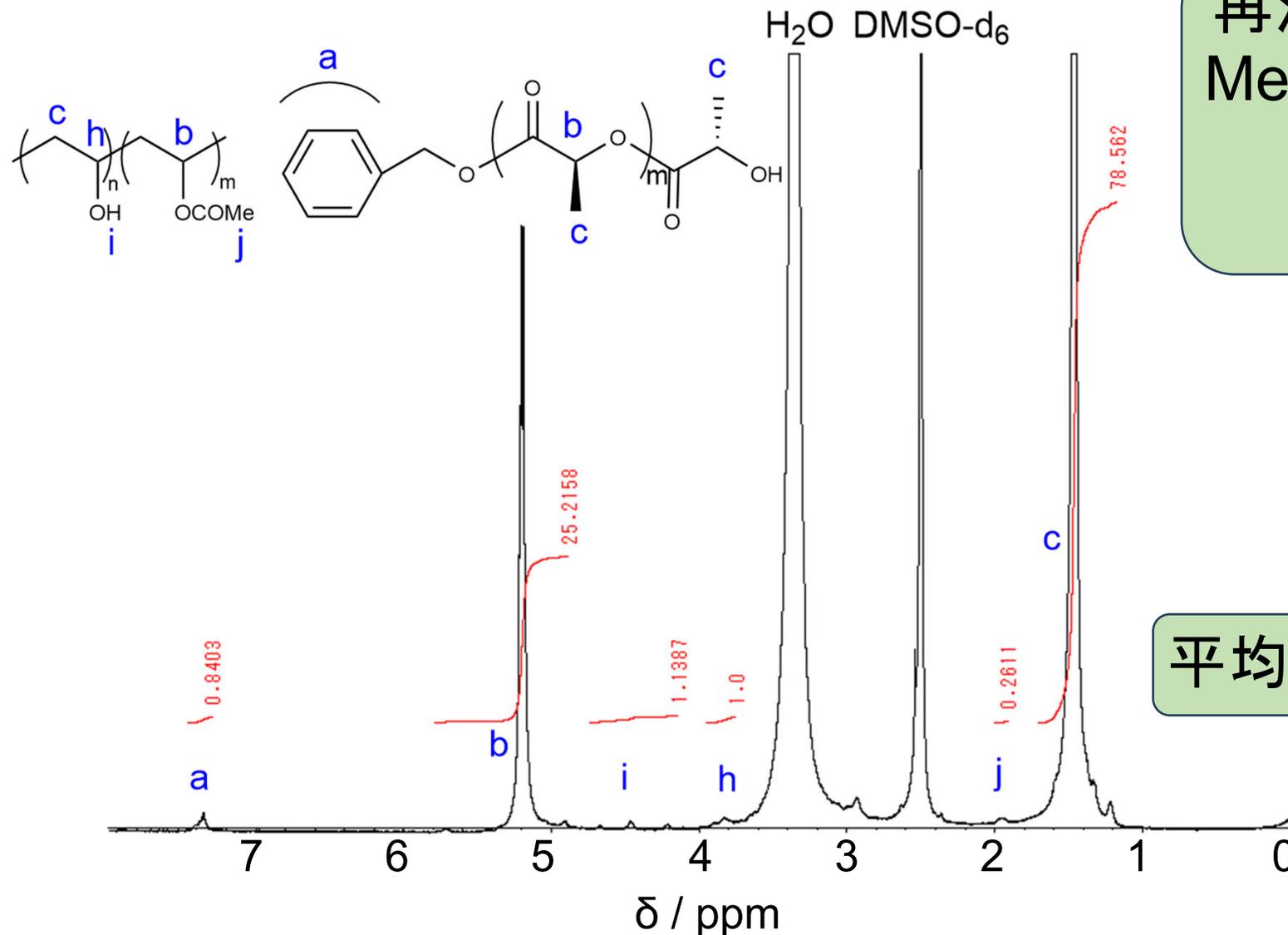
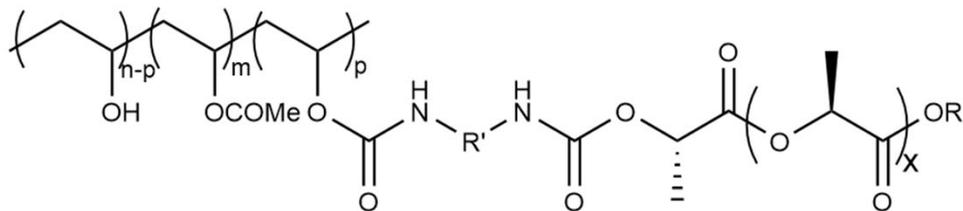


# PVA-graft-PLLAの合成



a) Purchased from FUJIFILM Wako (Degree of polymerization = 500, Saponification rate = 86-90%)

# PVA-graft-PLLAの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル



DMSO-d<sub>6</sub>, r.t., 500 MHz

再沈殿に使用した  
MeOHへの溶解性  
高 : PVA  
低 : PLLA

平均グラフト率 18%

## 分子量の増加

Sample	$M_n$ [g/mol] <sup>a)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>a)</sup>
PLLA <sup>b)</sup>	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>
PVA <sup>d)</sup>	$1.3 \times 10^4$	2.6
PVA-g-PLLA	$2.2 \times 10^4$	3.1

- a) Determined by GPC in DMSO calibrated with standard PEG by Takashima Laboratory at Osaka University.  
 b) PLLA ( $M_n = 1.0 \times 10^4$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.1$  determined by GPC in THF calibrated with standard PS).  
 c) Not detected due to its low solubility.  
 d) Purchased from FUJIFILM Wako (Degree of polymerization = 500, Saponification rate = 86-90 %).

ジメチルスルホキシド(DMSO)に  
完全には溶解していなかった

# PVA-graft-PLLAの熱的性質

Sample	$T_g$ [°C] <sup>a)</sup>	$T_c$ [°C] <sup>a)</sup>	$\Delta H_{cc}$ [J/g] <sup>a)</sup>	$T_m$ [°C] <sup>a)</sup>	$\Delta H_m$ [J/g] <sup>a)</sup>
PLLA <sup>b)</sup>	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>	166	26.6
PVA <sup>d)</sup>	67.1	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>	179	17.1
PVA-g-PLLA	60.3	91.2	1.4	168	55.8

- a) Determined by DSC. DSC program: heat at 10 °C min<sup>-1</sup> to 200 °C, equilibrate, cool at 10 °C min<sup>-1</sup> to 20 °C, equilibrate, heat at 10 °C min<sup>-1</sup> to 200 °C. The data were determined in the 2<sup>nd</sup> heating run.
- b) PLLA ( $M_n = 1.0 \times 10^4$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.1$  determined by GPC in THF calibrated with standard PS).
- c) Not detected.
- d) Purchased from FUJIFILM Wako (Degree of polymerization = 500, Saponification rate = 86-90 %).

PVAがPLLAの結晶化を促進？

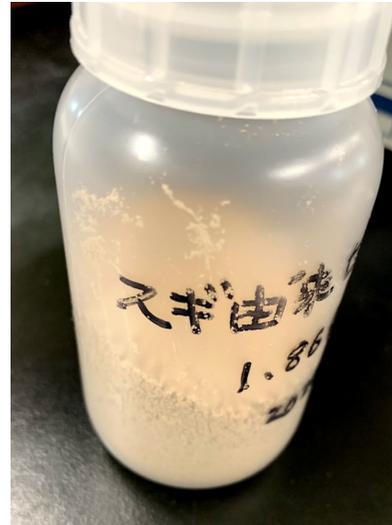
# セルロースナノファイバー

広島県産スギ廃材からグラインダー法により作製したリグノセルロースナノファイバーを使用



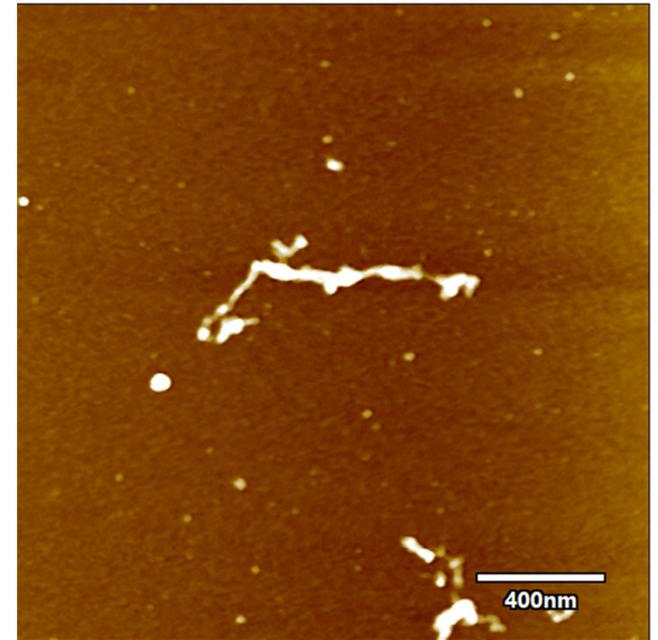
広島県産  
スギ廃材

グラインダー法



リグノセルロース  
ナノファイバー

今回使用したCNFのAFM画像の例



繊維径 : 3~60 nm

繊維長 : 1.3  $\mu$ m

反応容器 PLLA : CNF : PVA-g-PLLA = 100 : 5 : 0.5 (in wt)

← PLLA 0.30 g ( $M_n = 4.9 \times 10^4$ )

← PVA-graft-PLLA 1.5 mg

← CHCl<sub>3</sub> 4.0 ml

↻ 50 °C

ろ過

← CNF 15 mg

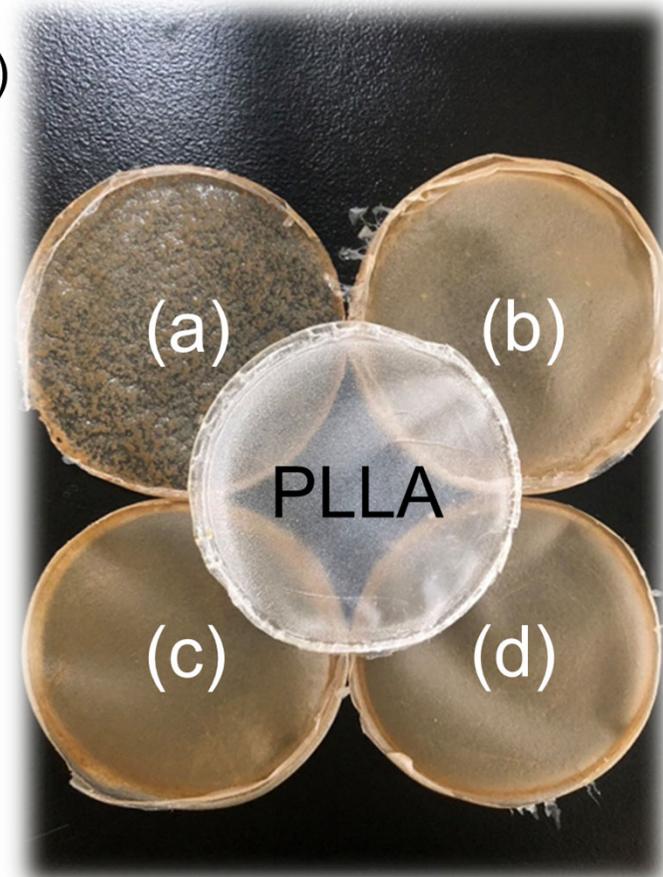
広島県産スギ廃材から作製した  
リグノセルロースナノファイバー

↻ 5 min

超音波

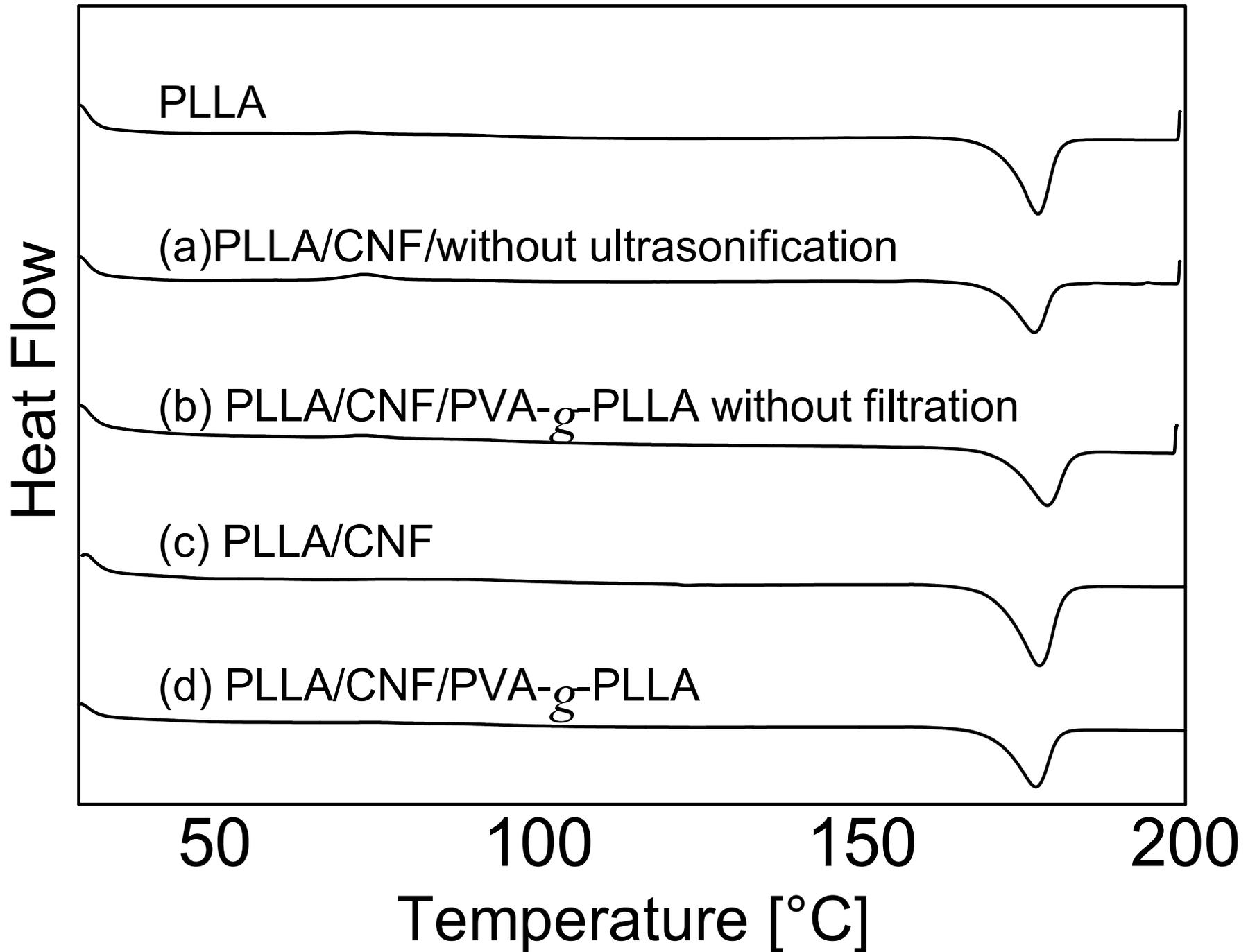
常圧下3日間、  
真空下1日乾燥

フィルムサンプル



	(a)	(b)	(c)	(d)	PLLA
PVA-graft-PLLA	×	○	×	○	×
ろ過	○	×	○	○	×
CNF	○	○	○	○	×
超音波	×	○	○	○	×

超音波処理・ろ過により  
CNFの分散が改善



# PLLA-CNF複合体の熱的性質

Sample	$T_g$ [°C] <sup>a)</sup>	$T_{cc}$ [°C] <sup>a)</sup>	$\Delta H_{cc}$ [J/g] <sup>a)</sup>	$T_m$ [°C] <sup>a)</sup>	$\Delta H_m$ [J/g] <sup>a)</sup>
PLLA <sup>b)</sup>	- <sup>c)</sup>	71.3	1.2	177.2	55.4
(a) PLLA/CNF without ultrasonification	- <sup>c)</sup>	73.1	3.4	176.7	30.4
(b) PLLA/CNF/PVA-g-PLLA without filtration	- <sup>c)</sup>	72.7	1.0	178.6	27.8
(c) PLLA/CNF	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>	177.4	38.1
(d) PLLA/CNF/PVA-g-PLLA	- <sup>c)</sup>	74.1	0.3	176.9	39.3

- a) Determined by DSC. DSC program : heat at 10 °C min<sup>-1</sup> from 30 °C to 200 °C. The data were determined in the 1<sup>st</sup> heating run.
- b) Purchased from Musashino Chemical Laboratory ( $M_n : 4.9 \times 10^4$ ).
- c) Not detected.

ろ過・超音波処理により,  $\Delta H_m$ が改善

Sample	Tensile modulus [MPa] <sup>a)</sup>	Tensile strength [MPa] <sup>a)</sup>	Elongation at break [%] <sup>a)</sup>
PLLA <sup>b)</sup>	1016±29	36.2±0.9	15.7±6.5
(a) PLLA/CNF without ultrasonification	731±11	19.5±1.1	4.56±0.43
(b) PLLA/CNF/PVA- <i>g</i> -PLLA without filtration	681±80	24.9±5.3	5.39±3.15
(c) PLLA/CNF	575±25	29.0±0.4	11.4±0.3
(d) PLLA/CNF/PVA- <i>g</i> -PLLA	771±65	38.9±1.2	9.05±1.03



a) Determined by tensile tester with elongation rate 50 mm min<sup>-1</sup>. Number of measurement times (n) = 3.

b) Purchased from Musashino Chemical Laboratory ( $M_n : 4.9 \times 10^4$ )

PLLAと比較して強度改善

# 機械的性質の評価

Tensile strength

[MPa]

40

20

0

(a)

(b)

(c)

(d)

PLLA

PVA-graft-PLLA

×

○

×

○

×

ろ過

○

×

○

○

×

CNF

○

○

○

○

×

超音波

×

○

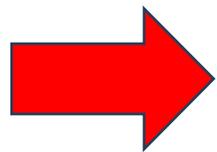
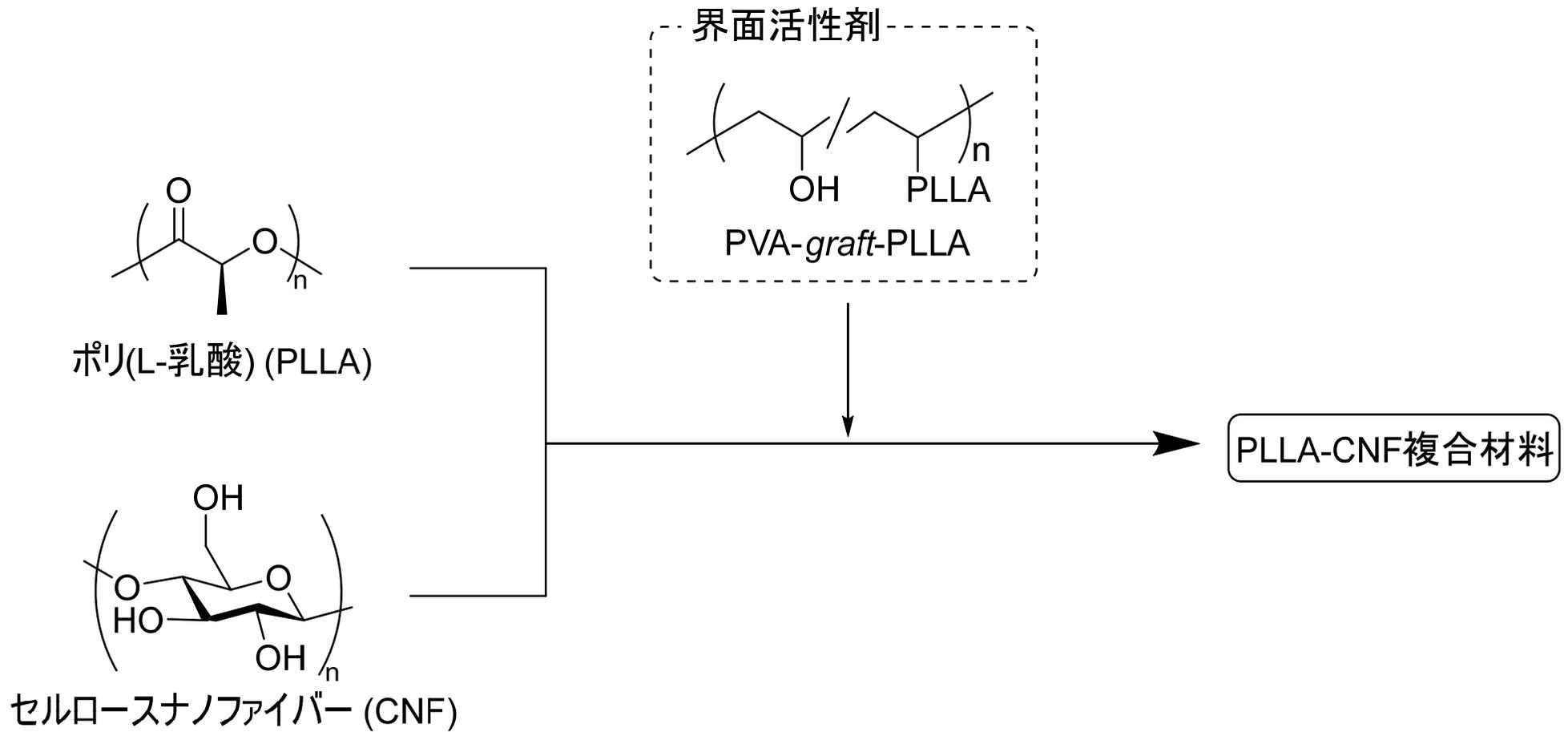
○

○

×

PVA-graft-PLLAの  
添加による強度改善

PLLAと比較して  
強度改善



PVA-graft-PLLAを加えてPLLAとCNFを複合化することにより、強度が改善

## 従来技術とその問題点

PLLAとセルロースの複合化の際に、セルロース表面の改質が報告されているが、この方法ではセルロース表面改質の工程を追加することになり、生産性が低下する。

複合化の際に界面活性剤を添加することも検討されているが、界面活性剤を用いた例は既存の長鎖アミンやアンモニウム塩などに限られていた。

## 新技術の特徴・従来技術との比較

- 新たな界面活性剤として、PVA-*graft*-PLLAが PLLA-CNF複合化に有効であることを実証した。
- ささまざまなPVA鎖長、PLLA鎖長やグラフト率の PVA-*graft*-PLLAを合成することができる。
- 現時点では報告例を上回る強度が得られていないが、 PVA-*graft*-PLLAの組成や添加量、CNFの添加量などを最適化することにより、更なる改善が期待できる。
- PVA-*graft*-PLLAは、他の疎水性高分子と親水性物質との複合化にも応用できる可能性がある。

## 想定される用途

- 農業資材や漁具などの強度と生分解性が求められる用途
- 高強度、高剛性な3Dプリンター基材
- さらに強度と剛性を改善できれば、汎用エンジニアリングプラスチックを代替できる可能性
- PVA-*graft*-PLLAは、PLLAと相溶する他のプラスチックと多糖類の複合化に応用できる可能性

## 実用化に向けた課題

- 現時点では、報告例を上回る性能には至っていない。今後、様々なPVA鎖長、PLL鎖長やグラフト率のことなる様々なPVA-graft-PLLAを合成し、最適な組成を探索することにより、さらなる性能改善を図る。
- 合成のスケールアップ。
- 溶媒を用いない溶融成型への適用。
- セルロースナノファイバーは高コストなので、木粉などの使用も検討する。

## 企業への期待

- 熔融成型については、CNF含有率の高い PLLA-CNFマスターバッチを予め調製しておき、熔融混練時にPLLAと混合することにより達成できると考えている。
- ある程度大きなスケールで合成する技術を持つ企業との共同研究を希望。
- プラスチック-セルロース複合体を開発中の企業には、本技術の導入が有効と思われる。

## 企業への貢献、PRポイント

- PLLA以外にも、末端に水酸基やアミノ基を有するポリマーをPVAにグラフトすることで様々なポリマーと多糖類との複合化に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリ乳酸複合樹脂およびポリ乳酸複合樹脂の製造方法
- 出願番号 : 特願2024-152802
- 出願人 : 広島大学
- 発明者 : 中山祐正、塩野毅、田中亮、遠藤貴士

# お問い合わせ先

広島大学

産学連携部 産学連携部門

T E L 082-424-4302

e-mail [techrd@hiroshima-u.ac.jp](mailto:techrd@hiroshima-u.ac.jp)