

Environment Research and Technology Development Fund

## 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3RF-1802 セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発  
(JPMERF20183R02)

平成30年度～令和2年度

Development of Biomass Plastics Reinforced with Cellulose Fiber

〈研究代表機関〉

国立大学法人大阪大学

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和3年5月

## 目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発 （国立大学法人大阪大学）	15
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	28
IV. 英文Abstract	29

## I. 成果の概要

課題名 3RF-1802 セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発  
 課題代表者名 麻生隆彬 (国立大学法人大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 准教授)

重点課題 主：【重点課題⑨】 3Rを推進する技術・社会システムの構築

副：【重点課題③】 環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

「行政要請研究テーマ（行政ニーズ）」

(3-5) プラスチックの3R高度化に向けたシステム最適化に関する研究

研究実施期間 平成30年度～令和2年度

研究経費 (千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	5,382	5,382
令和元年度	5,980	5,980
令和2年度	5,980	5,980
<b>合計額</b>	<b>17,342</b>	<b>17,342</b>

本研究のキーワード ポリ乳酸 (PLA)、セルロースナノファイバー (CNF)、コンポジット、多孔体、界面親和性、カルボン酸

研究体制

他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関はない。

### 1. はじめに（研究背景等）

プラスチックは、様々な重合反応・高分子修飾技術の開発により接着性、分散性などの機能が改善され、多様な異種材料との接合や複合化・アロイ化が可能になり、広く工業利用されるようになった。しかし、CO<sub>2</sub> 排出削減の観点から見ると、石油由来であるポリオレフィン材料を用いる限り CO<sub>2</sub> 排出の抑制には限界があると言わざるを得ない。しかも、ポリプロピレン (PP)をはじめとする石油由来プラスチック (石油由来プラ)の生産量は増加の一途をたどっており、これら石油由来プラの製造・焼却処分により発生する CO<sub>2</sub> の削減は大きな課題である。したがって、焼却処分せざるを得ないプラスチックをバイオマスプラスチック (バイオマスプラ)に置き換え、石油由来ポリマーの使用量を減少させる方策が必要である。近年、ポリ乳酸 (PLA)などのバイオマスプラが地球温暖化対策の観点から注目を集めている。バイオマスプラは植物由来であり、植物の成長段階において既に CO<sub>2</sub> を吸収しているため、処分に伴う CO<sub>2</sub> 量が変化しないカーボンニュートラルな材料である。つまり、グローバルな視点でとらえると、再利用、リサイクルを生産・消費のプロセスに含んでいる。また、PLA はケミカルリサイクル手法も検討されており、3R を推進する未来社会におけるプラスチック素材として適している。

従来課題とされていたバイオマスプラ原料と食料との競合などの問題も解決策が示されつつある。

したがって、PLA を出発物質とするバイオマスプラの利用拡大は、3R を実現する技術・社会システムの構築へ大きく貢献する。しかし、PLA は植物を原料とする環境にやさしいバイオマスプラだが、硬くて脆い性質があり、破断時の伸びがほとんどなく衝撃に弱いなどの実用化の際の問題を抱えている。また、PLA はポリマーの構造が限定され、その化学修飾がきわめて困難であるため、その用途は著しく制限されているのが現状である。プラスチックを強化する手法として、セルロースナノファイバー (CNF) と樹脂との複合化技術開発が活発に行われている。セルロースは地球上に最も多く存在する高分子のあり、サステナブル社会を支える重要な高分子素材の一つとして近年ますます注目を集めている。セルロースはポリマー鎖間に強固な水素結合を有するため、高強度、軽量、低熱膨張率等の優れた性質を有し、フィラーとしての活用による自動車等の軽量化、高いガスバリア性を利用したコーティング剤・薄膜シートとしての応用をはじめとして、幅広い分野での工業的利用法の開発が活発に検討されている。加えて、セルロースは多量の水酸基を有しているため、化学修飾が容易であり、求める機能を発現するために様々な化学修飾や形態制御がなされている。また、セルロースは化学的加水分解による単糖・二糖等への変換によるカスケード利用が可能であるため、資源循環型充填剤として適している。しかし、複合樹脂の物性向上が十分なレベルに達していない。これは、親水性 CNF と疎水性樹脂の相性が悪く、ナノレベルで複合化する技術が未開発であることに起因する。CNF と PLA の側鎖に官能基を導入することで相互作用を高める複合化手法が設計できるが、CNF や PLA への官能基導入はきわめて困難であるため、このような試みは行われておらず、新たな手法の開発が必要である。

## 2. 研究開発目的

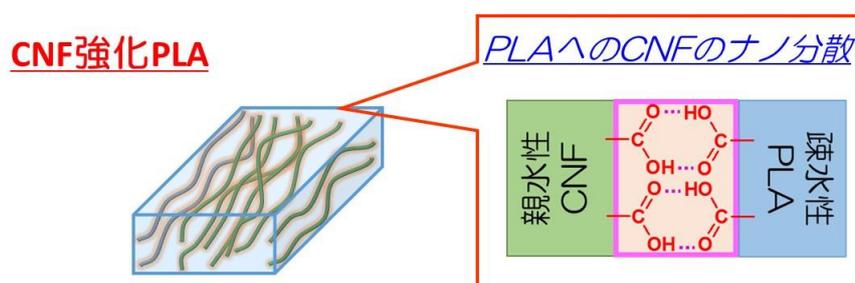


図1 本研究の目的

本研究では、CNF 及び PLA の側鎖にカルボン酸を導入し、CNF を PLA 中に良分散させることで、CNF 強化 PLA プラスチックを開発する (図1)。CNF/PLA の界面設計により、CNF を PLA 中にナノレベルで分散ならしめ、PLA の機械的強度を向上させる。汎用プラスチックである PP を凌駕する実用的付加価値をバイオマスプラに搭載することで、バイオマスプラの普及につながる新たな用途を見出し、地球温暖化ガス削減・循環型社会構築に寄与する。

## 3. 研究目標

全体目標	セルロース繊維で強化されたバイオマスプラスチックを開発する。汎用プラスチック代替材料としての可能性を見出すために、曲げ強度100MPa耐衝撃性5kJ/m <sup>2</sup> を目標値と設定する。さらに、機械強度を強化しエンプラ材料 (曲げ弾性率5 GPa)へ、発泡スチレン代替材料としての多孔性PLA (密度0.2 g/cm <sup>3</sup> )への展開を目指す。
------	---

#### 4. 研究開発内容

本研究では、セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発を目的として、PLA およびセルロースへのカルボン酸の導入制御、カルボン酸導入に伴う PLA セルロース間の親和性向上、樹脂複合化に向けた粉体サンプルの大量処理方法の確立、セルロースナノファイバー (CNF) と PLA の複合化による高強度化、PLA/CNF 多孔材料の開発とマスターバッチとしての展開を実施した。

#### 5. 研究成果

##### 5-1. 成果の概要

##### (1) セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発

##### ① PLA およびセルロースへのカルボン酸の導入制御

PLA ペレット (Nature Works 社製 2003D) 3 g を 170 °C、10 MPa の条件で 10 分間ヒートプレスを行い、10cm 角、膜厚 200 μm の PLA フィルムを作製した。反応容器として図 2 に示した通り、小シャーレ (直径 30 mm×深さ 10mm) を使い、その中に、塩酸酸性 NaClO<sub>2</sub> 水溶液を入れた。塩酸酸性 NaClO<sub>2</sub> 水溶液は、水 (7 mL)、NaClO<sub>2</sub> (100 mg)、および 35% HCl aq. (100 μL) を混合した水溶液を用いた。この小シャーレとポリ乳酸 (PLA) フィルムを、大シャーレ (直径 70 mm×深さ 18 mm) の中に入れた。PLA フィルムは前述のフィルムを長さ 50 mm×幅 10 mm の大きさに裁断して使用した。樹脂フィルムに加熱を行う場合にはその後、前記大シャーレに蓋をしてヒータにより目的温度で 5 分間予備加熱を行った。前記蓋の上方から、20 mW/cm<sup>2</sup> の光量で所定時間照射した。光源は波長 365 nm の LED ランプを使用した。その光照射により発生した二酸化塩素ラジカルを、前記 PLA フィルムの表面と反応させて表面処理した。反応終了後、前記 PLA フィルムを精製水で洗浄し、減圧下で一晩乾燥した。

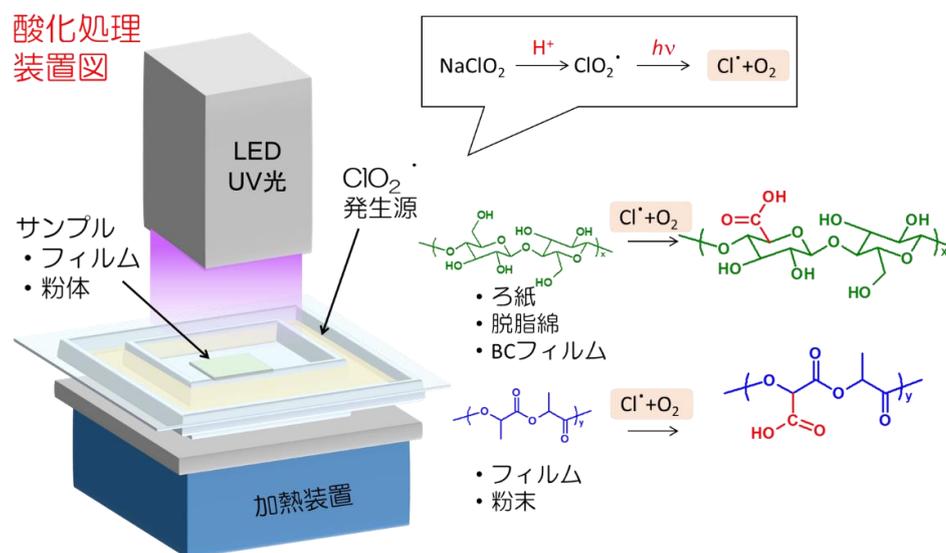
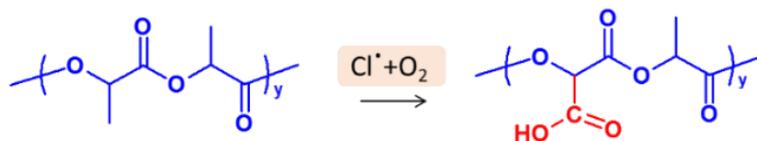


図 2 反応装置の模式図と光活性化二酸化塩素ラジカルによるセルロースと PLA の酸化反応

PLA フィルムへの光活性化 ClO<sub>2</sub><sup>·</sup> 処理による酸素官能基導入に伴う樹脂表面の親水性を水の接触角測定より評価した。図 3 に示したように、未処理品では接触角が 87°と疎水的であった PLA 表面が、25°C での酸化処理により 75°に低下し、表面が親水化することがわかった。この結果も酸化反応によって水酸基やカルボキシル基が PLA 表面に導入されていることを支持する。

反応温度を変化させて酸化処理を行った時の接触角を図 3 右に示した。60°Cまでは反応後 PLA 表面が親水化するものの反応温度の効果はほとんど見られなかったが、65°C程度を境にしてそれ以上の温度で酸化反応を実施すると、表面の接触角は 45°程度まで劇的に減少し、大きく親水化することがわかった。PLA のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 60°Cから 70°C付近である。65°Cを境にした不連続な表面濡れ性の変化は、 $T_g$  以上で酸化処理を行うことで樹脂表面の分子の運動性が高まり酸化がより進行した結果と考えら

れる。これは、酸化度を反応温度で制御できるということを示唆しており、重要な知見である。



### 接触角測定

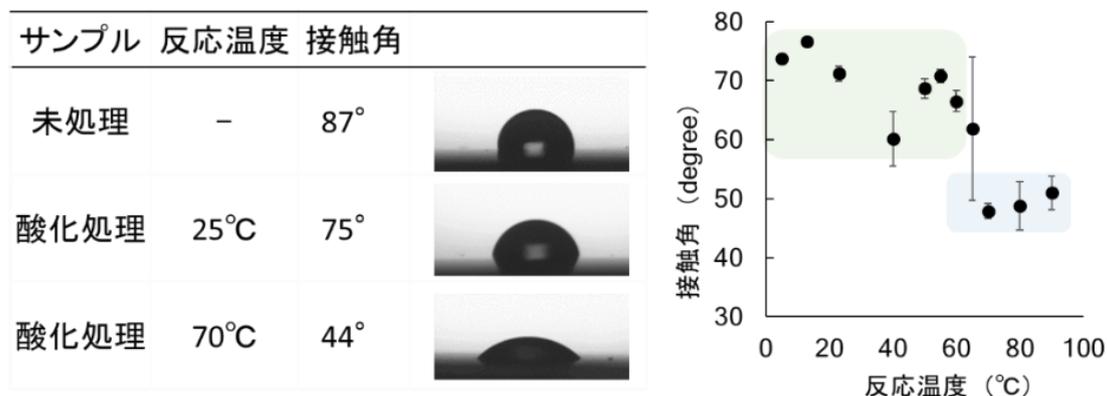
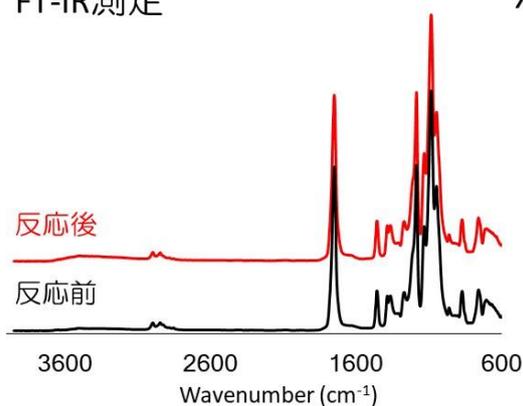


図3 PLA フィルムの酸化反応による表面濡れ性の変化

### FT-IR測定



### XPS測定

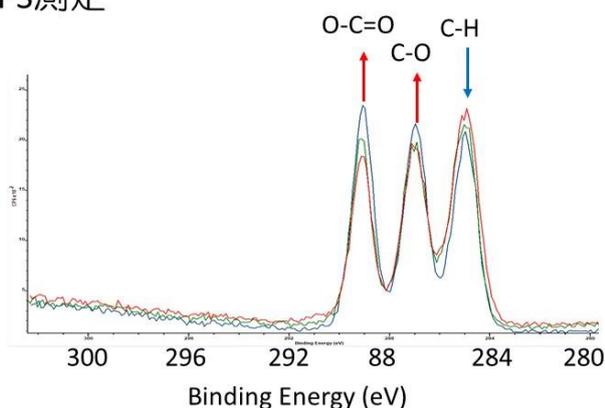


図4 PLA フィルムの FT-IR および XPS (C1s)測定

酸化前後の PLA フィルムの表面解析として FT-IR 測定を実施した。表面酸化によって 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  付近にカルボニル基由来の伸縮振動が観測されることを期待したが、PLA は主鎖にエステル結合を有しているため、反応前後のカルボニル基の増減に関しては IR で検出することはできなかった (図 4 左)。そこで、酸化前後の PLA フィルムの表面元素組成および官能基分布を XPS 測定により評価した。表 1 のように反応時間の延長に従って、PLA 表面の酸素原子量が、が 5atm% 以上増大しており、酸素官能基が導入されたことが示唆された。これ以上反応時間の延長を行ったが、大きな変化はみられなかった。一方、C1s スペクトル測定 (図 4 右) による導入官能基の同定を試みたところ、C-H に由来する 285 eV のピークの減少とともに、C-O 結合および COO 結合に由来する 287 eV、289 eV 付近のピークが増大していた (表 2)。このことから、本光酸化処理により PLA 樹脂中の C-H 結合が切断され酸素原子が挿入されたことにより、ヒドロキシ基やカルボキシ基などに帰属される酸素官能基が導入されたものと考えられる。

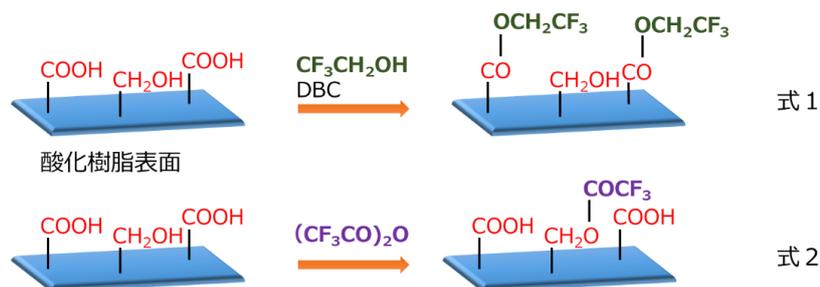
表 1 PLA フィルムの酸化処理前後の表面元素組成比

反応時間	O	C	O/C
0分	35.2	64.8	0.54
3分	40.8	58.0	0.70
5分	39.5	60.2	0.66

表 2 PLA フィルムの酸化処理前後の官能基組成比

反応時間	C-H	C-O	O-C=O
0分	42.7	29.5	27.8
3分	34.2	33.4	32.4
5分	37.0	32.3	30.7

より詳細な、官能基の同定を企図して気相化学修飾法による官能基種の同定と定量化を試みた。未酸化および酸化処理を行った PLA 計 3 試料 [①PLA-Ref、②PLA-oxA (25°C、10 分)、③PLA-oxB (60°C、10 分)] を用意した。修飾前測定をケース固定試料で行い、気相化学修飾処理を貼り合わせ試料で行った。カルボキシ基 (COOH) の気相化学修飾 (以下 COOH 修飾) にはトリフルオロエタノール (TFE)、ピリジン、N,N'-ジ-tert-ブチルカルボジイミド (DBC) を用い (式 1)、水酸基 (C-OH) の気相化学修飾 (以下 OH 修飾) にはトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) を用いた (式 2)。修飾前後とも試料は Mo マスクで試料台に固定し、XPS 装置内に導入した。



試料の定性分析 (ワイドスペクトル) 後、状態分析 (ナローズペクトル) を 10 回行った。状態分析のために、スペクトルの横軸は C1s スペクトルの主ピークを炭化水素 (C-H/C-C) の状態 (284.6 eV) として補正し、各状態の同定にはアルバック・ファイ社製のハンドブックを参照した。状態分析で得られたピーク面積からアルバック・ファイ社提供の感度係数を利用して表面原子濃度の推定を行い、10 回分の平均と標準偏差を算出した。F の濃度は F1s スペクトルの F-C 成分 (689 eV 付近) のみを用いて算

$$\text{カルボキシル基量} = \frac{\text{F 濃度} / 3}{100\% - \text{F 濃度} \times 5 / 3} \quad \dots (1)$$

$$\text{水酸基量} = \frac{\text{F 濃度} / 3}{100\% - \text{F 濃度} \times 6 / 3} \quad \dots (2)$$

出した。測定中に F 濃度の減少が確認されたため、F 濃度の減少傾向を基に F 濃度を推定し、以下の式 (1)、(2) を利用して官能基量の評価を行った。

表 3 に示した通り、PLA-oxA ではほとんど差異が見られ無かった一方で、加熱条件での PLA 酸化において酸素官能基が増大することが明らかとなった。

表 3 F 濃度から算出した官能基の C 量 (atomic%)

試料	カルボキシ基量	ヒドロキシ基量
	-COOH	-OH
PLA-ref	0.3	0.2
PLA-oxA	0.3	0.2
PLA-oxB	0.6	0.5

セルロースとして、ろ紙、脱脂綿、バクテリアセルロース、粉末セルロースを用いて酸化実験を行った。PLA フィルムと同様に反応を行った。反応容器として、小シャーレ (直径 30 mm×深さ 10mm) を用い、その中に、塩酸酸性  $\text{NaClO}_2$  水溶液を入れた。塩酸酸性  $\text{NaClO}_2$  水溶液は、水 (7 mL)、 $\text{NaClO}_2$  (100 mg)、および 35% $\text{HCl}$  (100  $\mu\text{L}$ ) を混合した水溶液を用いた。この小シャーレおよびセルロースサンプルを、大シャーレ (直径 70 mm×深さ 18 mm) の中に入れた。前記蓋の上方から、20  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の光量で所定時間照射した。光源は波長 365 nm の LED ランプを使用した。その照射により発生した二酸化塩素ラジカルを、セルロースと反応させて表面処理した。酸化前後のセルロースの表面解析として FT-IR 測定を実施した。酸化によって 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近にカルボニル基由来の伸縮振動が観測された (図 5)。このことから、セルロースを酸化することでカルボニル基が導入されたことが示唆された。そこで、カルボン酸の生成を確認するために、カチオン性色素であるトルイジンブルーを用いて染色実験を行った。図(1)-5 に示す通り、酸化後のセルロースが未処理セルロースよりも顕著に染色されることがわかった。これはカチオン性のトルイジンブルーが、水中で負に帯電したカルボキシ基と静電相互作用により吸着した結果であると考えられる。カチオン性色素の吸着実験から酸化反応によりセルロースにカルボン酸が 0.73  $\text{mmol}/\text{g}$  程度導入されていることが示唆された。

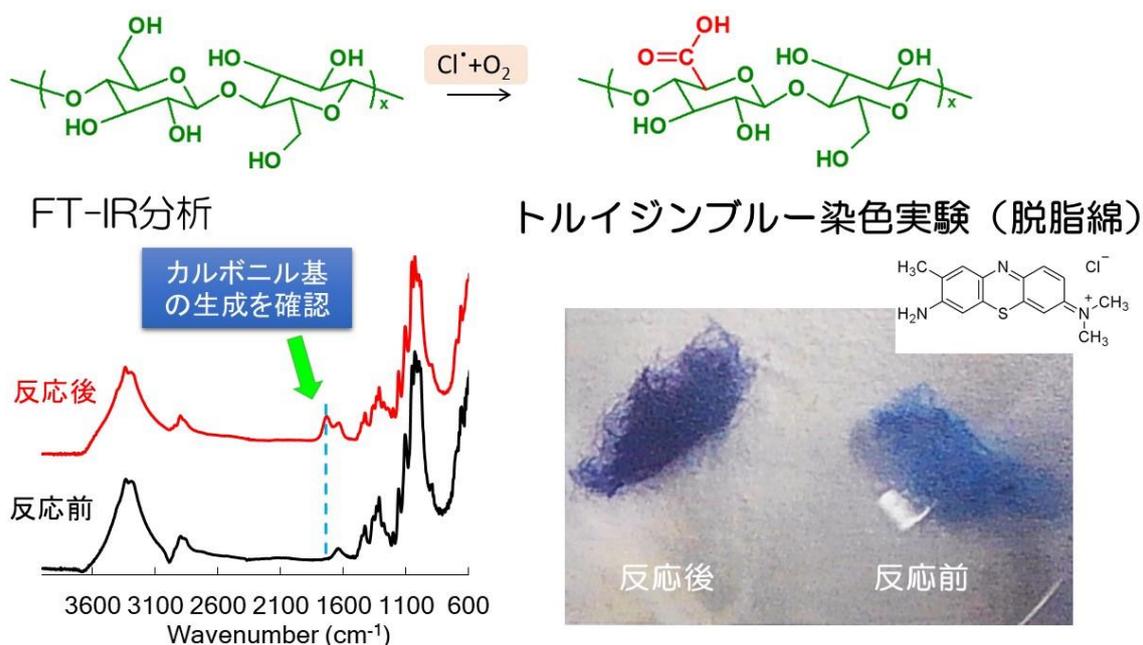


図 5 セルロースの酸化反応と IR 測定および染色実験結果

## ②カルボン酸導入に伴う PLA セルロース間の親和性向上の確認

本研究は、セルロース及び PLA の酸化により界面を制御し、セルロースナノファイバー (CNF) の PLA

中の良分散を実現することで、CNF強化PLAを開発することが目的である。親水性CNFと疎水性PLAは相性が悪く、ナノレベルで複合化することが困難であったため、酸化することで界面におけるカルボン酸の相互作用によりCNFのPLAへの分散性を向上させる戦略である。したがって、酸化処理による親和性向上を確認するために、接着実験を行った。PLAフィルムとセルロースとしてのろ紙を用いて熱圧着試験を実施した。二枚のPLAフィルムの間にろ紙を挟み135°Cで3分間熱圧着してPLAをろ紙に完全にしみこませて、ラミネートフィルムを作製し、結果を図6に示した。未処理品と比較して酸化品のラミネートフィルムは透明性がわずかに向上した。このことから、酸化処理により、PLAとセルロース間の親和性が向上していることが示唆された。ろ紙内にPLAが完全にしみこんだ状態であるため、セルロースとPLA間の相互作用の強度を定量的に評価することができないため、次にセルロースとしてバクテリアセルロースの乾燥フィルムを用いて接着強度測定を実施した。

セルロースとしてバクテリアセルロースの乾燥シート(BCシート)を用いて接着強度測定を実施した。BCシートは市販のナタデココを十分に洗浄したのち、加熱圧縮により脱水し作製した。未処理PLAとBCシートは80°Cの熱圧着では接着しなかったが、酸化PLAとBCシートは強固に接着した(図7)。そこで、ずり応力試験により接着強度を測定した。引張試験における剥離強度を接着強度とした。表4に示した通り、25°Cで酸化処理したPLAとBC接着強度は0.9 MPaとなった。このことから、PLAの表面酸化により、セルロースとの親和性が向上していることは明らかである。PLAを65°Cで酸化した場合はさらに接着強度が上昇し、接着強度は1.1 MPa以上であった。しかし、BCシートの一部が脱落し、正確な接着強度は測定できないほどに強固に接着した。いずれにせよ、PLAの酸化処理に伴うカルボニル基の導入がセルロースとの親和性向上に効果的であることが明らかとなった。

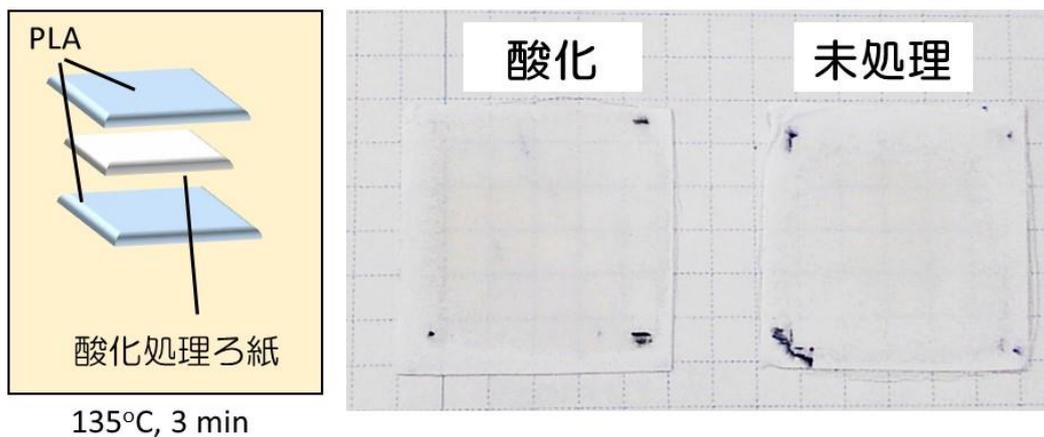


図6 酸化セルロースとPLAのラミネート

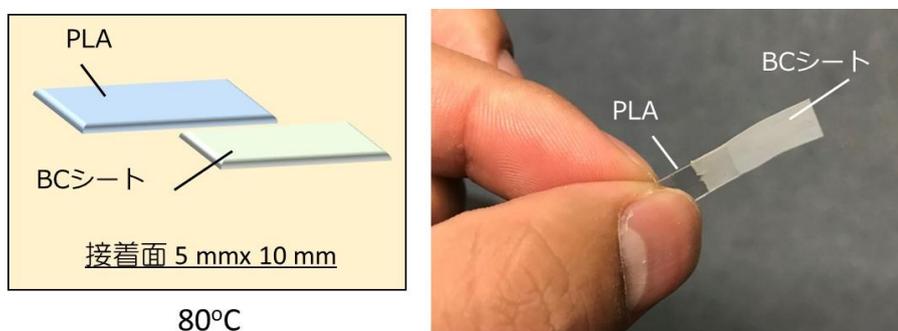


図7 セルロースと酸化PLAの接着

表 4 酸化 PLA と BC シートの接着強度

反応時間	酸化温度	接着強度 (MPa)
PLA/BC	-	-
酸化PLA/BC	25	0.9
酸化PLA/BC	65	1.1 (BCが脱落)

### ③樹脂複合化に向けた粉体サンプルの大量処理方法の確立

PLA とセルロースとの複合化を目指す。それぞれ官能基導入を行った粉末を用いることで、均一分散による複合化を行う。そのため、粉末サンプルの酸化を行った。既存のフィルム処理で用いている反応装置では、粉体を効率よく処理することが出来なため、処理法の検討から実施した。粉体において活性化されたガスが均一かつ効果的に作用するためには、粉体を攪拌する必要があると考え、ロータリーエバポレーターを活用した反応装置を構築した（図 8）。別途発生させた二酸化塩素ガスを空気ポンプで反応系へ送り出し、反応系であるフラスコをロータリーエバポレーターで回転させながら光照射を行うことで、粉体サンプルを攪拌しながらの酸化処理が可能となった。この反応系を用いることで、一度に 10 g スケールでサンプル処理ができる。また、粉体サンプルへの光照射を行わず、溶液への光照射であっても酸化が進行しうることを見出した。本処理装置を用いて作製した酸化 PLA 粉末や酸化セルロースサンプルを用いて複合体サンプルを作製した。

カルボン酸の導入量はカルボン酸吸着するトライジンプルーを用いて紫外分光光度計により算出した<sup>2)</sup>。1mM の NaOH に 0.1 wt% のトライジンプルーを溶解し、カルボン酸を導入した PLA を 10 分間、40°C で浸漬した。その後 1mM NaOH 溶液で 5 分間 40°C で 2 度洗浄した。これを 20% SLS で 20 分間 40°C で洗浄し、吸着したトライジンプルーを脱離させ、紫外分光光度計から濃度を測定した。図 9 に示した通り、カルボン酸の導入量は反応温度、反応時間の増加に伴い増加した。一方、紫外光の強度と溶液濃度ではカルボン酸の導入量に優位な変化は認められなかった。これらの結果から、PLA へのカルボン酸の導入量は反応温度と時間によって制御可能であることが明らかとなった。

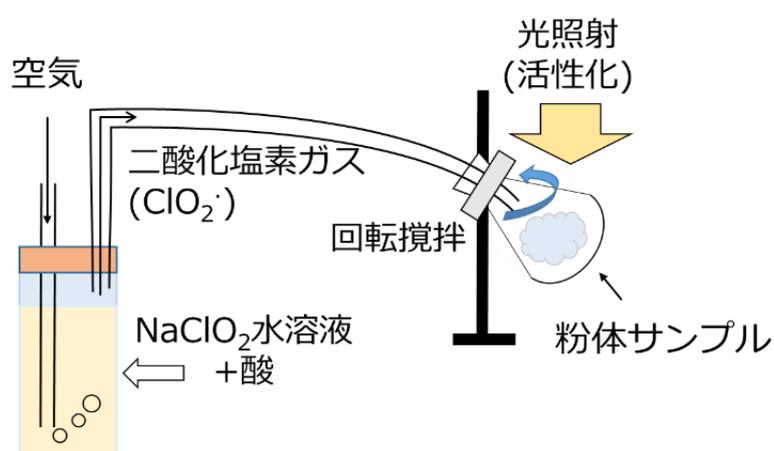


図 8 粉末サンプルの酸化装置

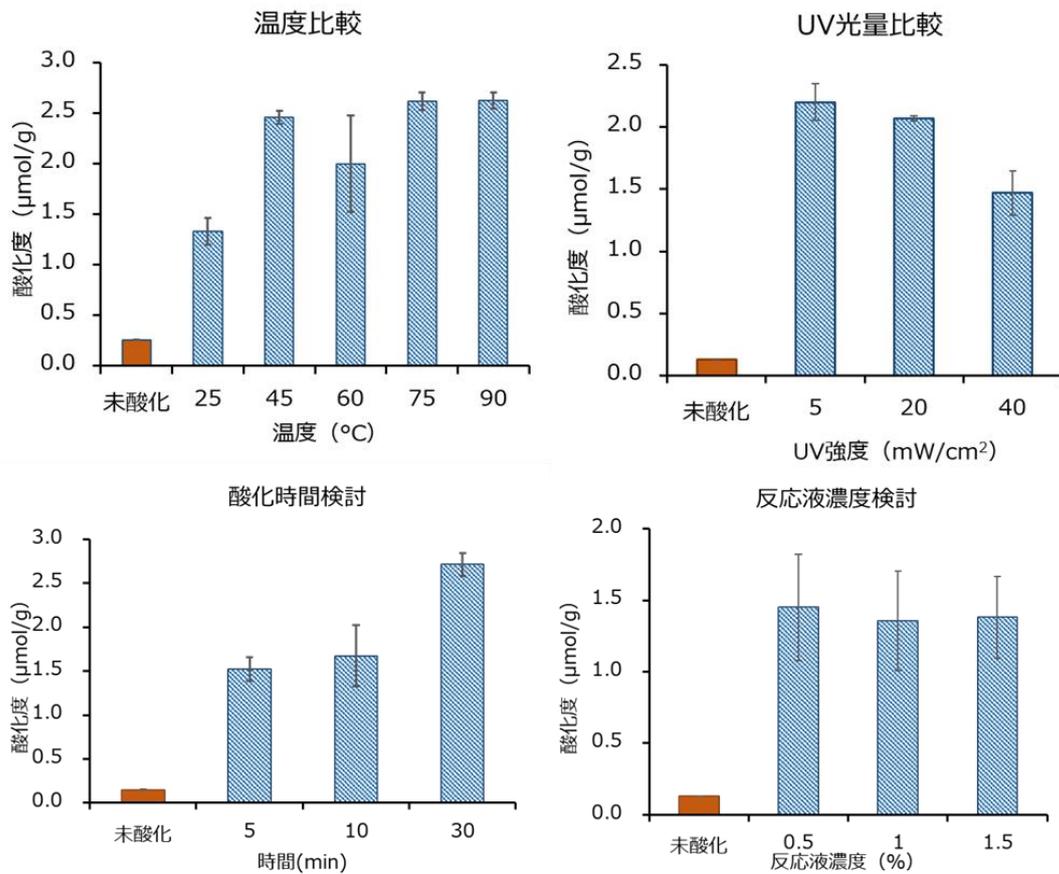


図9 PLA へのカルボン酸導入量の定量

#### ④セルロースナノファイバー (CNF)とPLAの複合化による高強度化

セルロース強化PLA複合体を作製した。図10に示した通り、170℃でPLA 95.0 gを5分間溶解させ、そこにセルロースを5.0 g添加し、170℃、70 rpmで10分間混練した。酸化PLAおよび酸化セルロースを表(1)-5に示した仕込み比で加えて実験を行った。得られた複合材を小型卓上射出成型機のシリンダー内で180℃、5分間溶解させ、750 bar、30秒間で押し出し、110℃のダンベル型で成型した。その後、作製したダンベル片を110℃で30分間アニーリングし、PLAを結晶化させた。仕込み量を表5に示した。

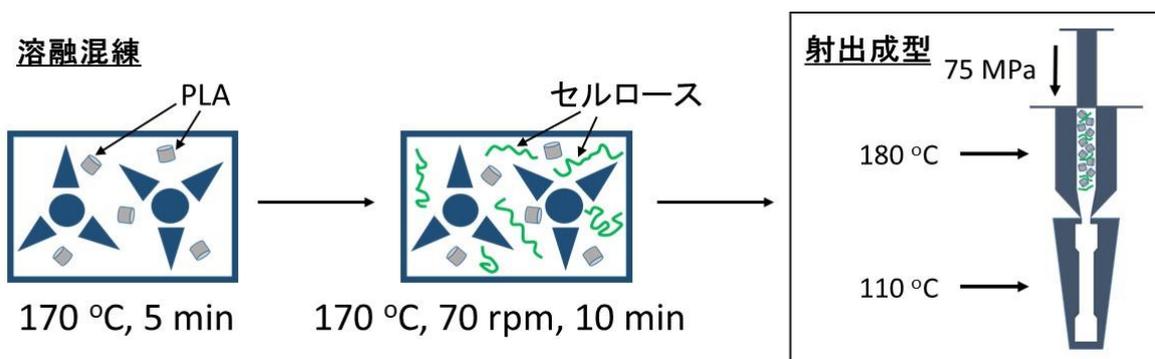


図10 溶融混練および射出成型によるセルロース/PLA複合体の作製

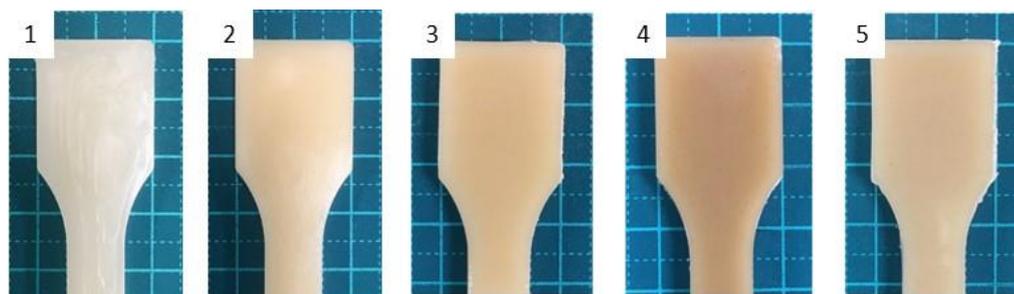


図 11 射出成型後結晶化した PLA/セルロース複合体

1. PLA、2. PLA/セルロース、3. PLA/酸化 PLA/セルロース、  
4. PLA/酸化 PLA5/酸化セルロース、5. PLA/酸化 PLA15/酸化セルロース

表 5 PLA/セルロース複合体の作製

No	サンプル	PLA (g)	酸化PLA (g)	セルロース (g)	酸化セルロース (g)
1	PLA	100	0	0	0
2	PLA/セルロース	95	0	5	0
3	PLA/酸化PLA/セルロース	90	5	5	0
4	PLA/酸化PLA5/酸化セルロース	90	5	0	5
5	PLA/酸化PLA15/酸化セルロース	80	15	0	5

図 11 に熔融混練、射出成型後に PLA を結晶化させた PLA/セルロース複合体の外観写真を示す。いずれの場合も本実験で用いた熔融混練条件、射出成形条件で良好な形状のダンベル片を作製することができた。セルロース重量は全体で 5wt%とし、酸化セルロースの有無、酸化 PLA の有無が機械的強度に与える効果を比較検討した。

作製したサンプルを小型卓上試験機で 3 点曲げ測定により曲げ強度の測定を行った。曲げ試験の条件は JIS K7171 ISO178 に従った (図 12)。3 点曲げ測定より機械的強度を表 6 にまとめた。PLA に対してセルロースを複合化すると弾性率は上昇するものの破断応力値 (曲げ最大強度) が減少した。これは、PLA とセルロースの親和性の低さが原因であると考えられる。これに対して酸化 PLA を 5%加えると最大強度が増加し PLA とほぼ同程度となった。酸化 PLA を加えることでセルロースとの親和性が改善したためであると考えられ、この結果は上述した接着試験の結果ともよく一致する。さらに、セルロースを酸化セルロースに代えると曲げ

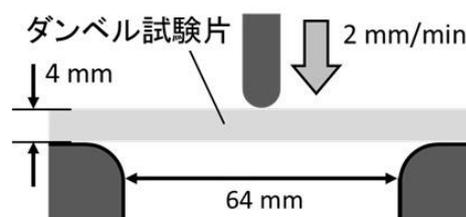


図 12 PLA/セルロース複合体の 3 点曲げ試験

弾性

表 6 PLA/セルロース複合体の機械的強度

No	サンプル	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ最大強度 (MPa)
1	PLA	4.02 ± 0.17	106 ± 5.2
2	PLA/セルロース	4.21 ± 0.16	101 ± 9.3
3	PLA/酸化PLA/セルロース	4.28 ± 0.08	105 ± 4.9
4	PLA/酸化PLA5/酸化セルロース	4.33 ± 0.07	106 ± 1.6
5	PLA/酸化PLA15/酸化セルロース	4.52 ± 0.06	106 ± 0.3

率はさらに向上した。このとき、最大強度は減少することなく、PLA とセルロース間の親和性は PLA を酸化することで改善し、セルロースを酸化することでさらに向上することがわかった。酸化 PLA の割合を増加させる（5 から 15%）と弾性率がさらに増加した。

本実験では数マイクロメートルサイズの粉末を実験に用いていることから、複合体全体に対する酸化 PLA および酸化セルロースの量はきわめて少ないと考えられる。しかし、酸化高分子は複合体の機械的強度に顕著な影響を与えることが示された。

次に、セルロースナノファイバー (CNF)は機械的解繊法によって作製した。本研究では、グラインダー処理、または湿式衝突処理によって作製した。グラインダー処理では大量のセルロースを処理することに適しており、湿式衝突法ではよりナノ繊維を得ることに向いている。処理のサイクルを変更することで、任意の繊維径の CNF を作製できた (図 13)。得られた CNF を用いて PLA との複合化を検討した。

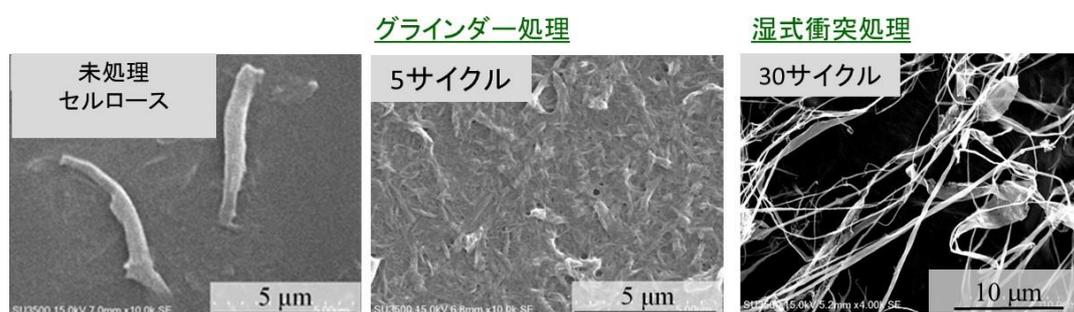


図 13 物理解繊によるセルロースナノファイバーの作製

#### ⑤PLA/CNF 多孔材料の開発とマスターバッチとしての展開

作製した CNF の水分散液は乾燥によって CNF が凝集するため CNF を PLA 中に分散させることが困難であった。そこで、PLA 溶液に CNF が良く分散した状態から、固体を得るために熱誘起相分離によるモノリス形成過程を経て PLA/CNF 複合体を構築することを考案した。これは、ポリスチレンからなる発泡スチールなどの代替材料としての潜在性も有している。CNF 水分散液を THF へ溶媒置換し、60°C で PLA を溶解したのち、4°C で相分離させることで PLA/CNF モノリスを得た。得られたモノリスを酸化処理することで CNF と PLA にカルボン酸を導入して、熱成形によりフィルムを作製した。しかし、いずれの成形条件においてもフィルムは黒色化し、CNF が焦げていることが示唆された。つまり、上述したマイクロセルロースの場合と比較してナノセルロースの場合は、光酸化によるカルボン酸の導入は PLA との複合化には適していない可能性が示唆された。そこで CNF へはカルボン酸を導入せずに、PLA のみにカルボン酸を導入して複合化した。同様の条件で酸化 PLA/CNF モノリスを作製した。自己支持性のある低密度な PLA/CNF 多孔体 (0.06 g/cm<sup>3</sup>) を作製できた (図 14)。この条件では PLA 単独では自己支持性のあるモノリ

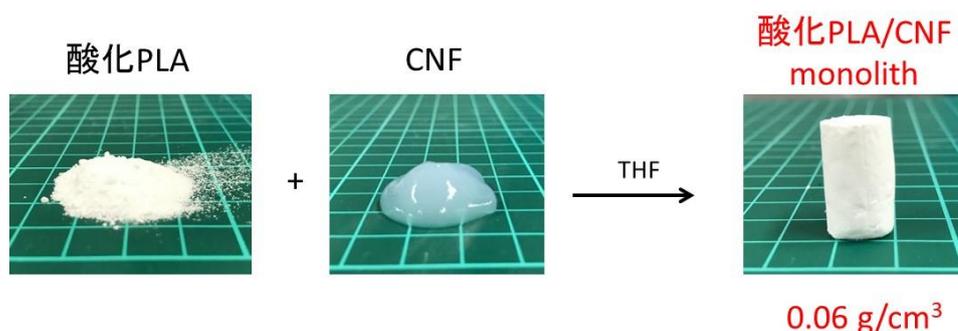


図 14 熱誘起相分離法による PLA/CNF モノリスの作製

スを形成することはできなかったが、CNFで補強されることできわめて低密度であっても自己支持性のあるモノリスが作製できた。

得られたモノリスをマスターバッチとして用いてPLAで希釈してフィルムを成形した。所定量のPLAとPLA/CNFモノリス、もしくは酸化PLA/CNFモノリスを加熱混練し、熱圧縮によってフィルムを成形し、いずれの場合も均一な複合フィルムを成形できた (図15)。引張試験によって機械強度を測定すると、酸化PLA/CNFを用いた場合の破断強度がPLA/CNFを用いた時と比較して、1.6倍高いことがわかった。例えば、石油由来樹脂であるポリプロピレン (PP)樹脂とセルロースを混合する際、分散剤として無水マレイン酸変性PP (MAPP)を加えることが一般的である。わずかに極性化されたMAPPが親水的なセルロースを疎水的なPPへ分散させる役割を果たしている。酸化PLAを用いない場合は、CNFがPLA中に分散することができずに機械的強度が著しく減少するものの、酸化PLAに導入されたカルボン酸がCNFと相互作用することで、CNFをPLA中によく分散させるための分散剤として機能していることを示唆している。

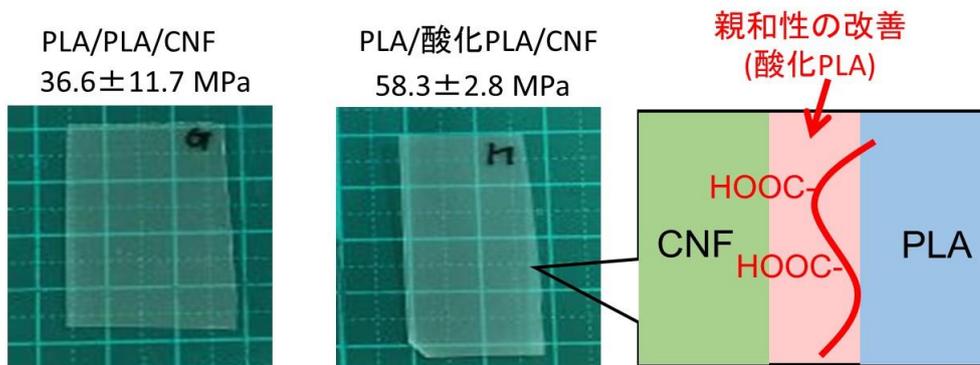


図 15 酸化 PLA を分散剤として用いる CNF の PLA 中へのナノ分散

CNFとPLA界面にカルボン酸を導入することで親和性が向上することを様々な手法で明らかにしてきた。そこで、セルロースにカルボン酸を導入し、親和性向上に伴う機械的強度の向上を検討した。セルロースとクエン酸を反応させ、クエン酸変性セルロース (CAC)を合成し、PLAとの複合体を作製した。

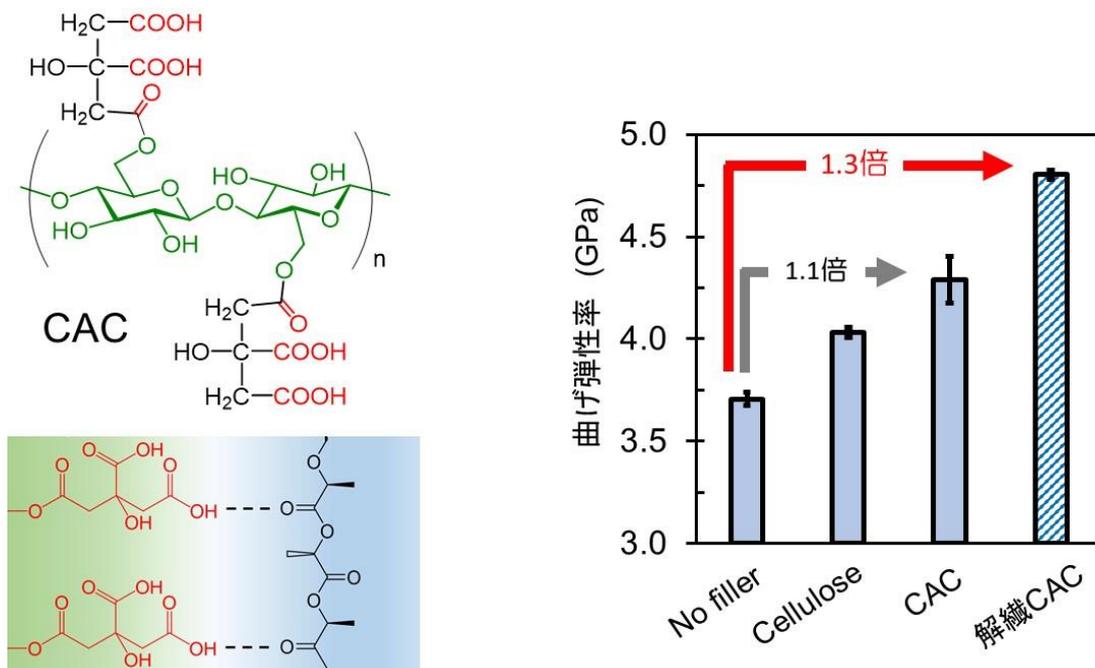


図 16 カルボン酸導入セルロースの PLA 中へのナノ分散

セルロース表面に導入されたカルボン酸はPLA主鎖ポリエステルのカルボニル酸素と水素結合をして界面を安定化できるため、PLAとの親和性が改善し、複合体の曲げ弾性率が向上した。さらに機械解繊によってナノ繊維化することで、破断応力115 MPa、曲げ弾性率は4.5 GPaまで向上した (図16)。

## 5-2. 環境政策等への貢献

低炭素社会実現のため、CO<sub>2</sub>排出削減の観点から見るとPPを製造し、焼却処分した場合に排出されるCO<sub>2</sub>量は6kg-CO<sub>2</sub>/kg (PP 1kg当たり6kgのCO<sub>2</sub>排出) と言われている。2016年における、全世界でのPP生産量が9千万トンであるから、PPだけで年間5億トン以上ものCO<sub>2</sub>を排出し続けていることになる。PPをはじめとする石油由来ポリマーの生産量は今なお年3~4%程度で増え続けている。本研究課題が達成されれば、PLAの製造・成形段階に係るCO<sub>2</sub>排出量を加味しても、石油由来プラに比べ大幅なCO<sub>2</sub>削減が可能 (PLA: 3kg-CO<sub>2</sub>/kgであり、PP: 6kg-CO<sub>2</sub>/kgに比べ半分程度) となり、CO<sub>2</sub>排出に伴う地球温暖化抑制に寄与する。バイオマスプラの用途拡大 (再利用、リサイクル)を企画展開することで、石油由来プラの使用量を減少するグローバルな視点での3Rを推進する技術・社会システムの構築に貢献する。

### <行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究で見出したポリ乳酸とセルロースナノファイバーの界面親和性向上のための分子設計は、様々なバイオマスプラスチックへと適用可能であり、バイオマスプラスチックの普及に大きく貢献する。

## 5-3. 研究目標の達成状況

PLAとセルロース表面にカルボン酸を導入して親和性を向上させて機械強度を向上させる戦略は、確かにお互いの親和性の向上が認められた。汎用プラスチック代替材料としての可能性を見出すために、曲げ強度100MPaを達成し、エンプラ材料への展開を目指した曲げ弾性率5 GPaへ迫る (4.8 GPa)高強度化を実現した。一方で、耐衝撃性試験の実施には至らなかった。発泡スチレン代替材料としての用途を目指した多孔性PLAは、セルロースナノファイバーとPLAを熱誘起相分離法で複合化することで、0.06 g/cm<sup>3</sup>へときわめて低密度であっても自己支持性のある多孔性材料を作製することができた。また、セルロースナノファイバーが凝集することなく複合化できたので、マスターバッチとして利用できることを明らかにした。

## 6. 研究成果の発表状況

### 6-1. 査読付き論文

#### <件数>

4件

#### <主な査読付き論文>

- 1) C. Qian, T. Higashigaki, T. Asoh, H. Uyama “Anisotropic Conductive Hydrogels with High Water Content” ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 27518. (IF=8.758)
- 2) R. Soni, T. Asoh, H. Uyama “Cellulose Nanofiber Reinforced Starch Membrane with High Mechanical Strength and Durability in Water” Carbohydrate Polymers 2020, 238, 116203. (IF=7.182)
- 3) X. Cui, A. Ozaki, T. Asoh, H. Uyama “Cellulose Modified by Citric Acid Reinforced Poly(Lactic Acid) Resin

as Fillers” Polymer Degradation and Stability” 2020, 175, 109118. (IF=4.032)

- 4) N. Jamaluddin, T. Kanno, T. Asoh, H. Uyama “Surface Modification of Cellulose Nanofiber using Acid Anhydride for Poly(lactic acid) Reinforcement” Materials Today Communications 2019, 21, 100587. (IF=2.678)

## 6－2．知的財産権

特に記載すべき事項はない。

## 6－3．その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	2件
口頭発表（学会等）	0件
「国民との科学・技術対話」の実施	1件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	0件

## 7．国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 8．研究者略歴

研究代表者：麻生 隆彬

大阪大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、現在大阪大学大学院工学研究科准教授

研究分担者：浅原 時泰

大阪大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、現在大阪大学大学院薬学研究科准教授

## II. 成果の詳細

### II-1 セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発

国立大学法人大阪大学

大学院工学研究科 麻生 隆彬

大学院薬学研究科 浅原 時泰

#### [要旨]

バイオマスプラスチックであるポリ乳酸 (PLA)は植物由来であり、植物の成長段階において既にCO<sub>2</sub>を吸収しているため、処分に伴うCO<sub>2</sub>量が増加しないカーボンニュートラルな材料である。つまり、グローバルな視点でとらえると、再利用、リサイクルを生産・消費のプロセスに含んでいる。しかし、PLAの実用化には機械的強度が不十分であるといった課題があり、これを克服して用途を拡大させる研究開発は3Rを推進する技術・社会システムの構築に大きく貢献するものである。加えて、PLAはケミカルリサイクル手法も検討されており、3Rを推進する未来社会におけるプラスチック素材として適しており、セルロースは化学的加水分解による単糖・二糖等への変換によるカスケード利用が可能であるため、資源循環型充填剤として適している。しかし、複合樹脂の物性向上が十分なレベルに達していない。これは、親水性CNFと疎水性樹脂の相性が悪く、ナノレベルで複合化する技術が未開発であることに起因する。

本研究では、CNF及びPLAの側鎖にカルボン酸を導入し、CNFをPLA中に良分散させることで、CNF強化PLAプラスチックを開発した。表面をカルボン酸化することで親水性のCNFと疎水性のPLAの界面親和性が著しく向上することを見出した。CNF/PLAの界面設計により、CNFをPLA中にナノレベルで分散ならしめ、PLAの機械的強度を向上させた。機械的強度が向上したCNF強化PLAはエンプラ代替材料への用途展開が期待される。また、近年海洋汚染として問題になっている発泡プラスチックの代替材料としての多孔性CNF/PLA複合体を開発した。

#### 1. 研究開発目的

プラスチックは、様々な重合反応・高分子修飾技術の開発により接着性、分散性などの機能が改善され、多様な異種材料との接合や複合化・アロイ化が可能になり、広く工業利用されるようになった。しかし、CO<sub>2</sub>排出削減の観点から見ると、石油由来であるポリオレフィン材料を用いる限りCO<sub>2</sub>排出の抑制には限界があると言わざるを得ない。しかも、ポリプロピレン (PP)をはじめとする石油由来プラスチック (石油由来プラ)の生産量は増加の一途をたどっており、これら石油由来プラの製造・焼却処分により発生するCO<sub>2</sub>の削減は大きな課題である。したがって、焼却処分せざるを得ないプラスチックをバイオマスプラスチック (バイオマスプラ)に置き換え、石油由来ポリマーの使用量を減少させる方策が必要である。近年、ポリ乳酸 (PLA)などのバイオマスプラが地球温暖化対策の観点から注目を集めている。バイオマスプラは植物由来であり、植物の成長段階において既にCO<sub>2</sub>を吸収しているため、処分に伴うCO<sub>2</sub>量が増加しないカーボンニュートラルな材料である。つまり、グローバルな視点でとらえると、再利用、リサイクルを生産・消費のプロセスに含んでいる。また、PLAはケミカルリサイクル手法も検討されており、3Rを推進する未来社会におけるプラスチック素材として適している。

従来課題とされていたバイオマスプラ原料と食料との競合などの問題も解決策が示されつつある。したがって、PLAを出発物質とするバイオマスプラの利用拡大は、3Rを実現する技術・社会システムの構築へ大きく貢献する。しかし、PLAは植物を原料とする環境にやさしいバイオマスプラだが、硬くて脆い性質があり、破断時の伸びがほとんどなく衝撃に弱いなどの実用化の際の問題を抱えている。また、PLAはポリマーの構造が限定され、その化学修飾がきわめて困難であるため、その用途は著しく制限されているのが現状である。プラスチックを強化する手法として、セルロースナノファイバー (CNF)と樹

脂との複合化技術開発が活発に行われている。セルロースは地球上に最も多く存在する高分子のあり、サステナブル社会を支える重要な高分子素材の一つとして近年ますます注目を集めている。セルロースはポリマー鎖間に強固な水素結合を有するため、高強度、軽量、低熱膨張率等の優れた性質を有し、ファイバーとしての活用による自動車等の軽量化、高いガスバリア性を利用したコーティング剤・薄膜シートとしての応用をはじめとして、幅広い分野での工業的利用法の開発が活発に検討されている。加えて、セルロースは多量の水酸基を有しているため、化学修飾が容易であり、求める機能を発現するために様々な化学修飾や形態制御がなされている。また、セルロースは化学的加水分解による単糖・二糖等への変換によるカスケード利用が可能であるため、資源循環型充填剤として適している。しかし、複合樹脂の物性向上が十分なレベルに達していない。これは、親水性 CNF と疎水性樹脂の相性が悪く、ナノレベルで複合化する技術が未開発であることに起因する。CNF と PLA の側鎖に官能基を導入することで相互作用を高める複合化手法が設計できるが、CNF や PLA への官能基導入はきわめて困難であるため、このような試みは行われておらず、新たな手法の開発が必要である。

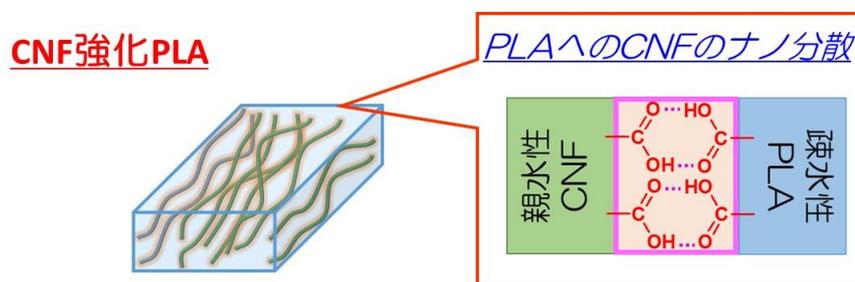


図1 本研究の目的

本研究では、CNF 及び PLA の側鎖にカルボン酸を導入し、CNF を PLA 中に良分散させることで、CNF 強化 PLA プラスチックを開発する (図 1)。CNF/PLA の界面設計により、CNF を PLA 中にナノレベルで分散ならしめ、PLA の機械的強度を向上させる。汎用プラスチックである PP を凌駕する実用的付加価値をバイオマスプラに搭載することで、バイオマスプラの普及につながる新たな用途を見出し、地球温暖化ガス削減・循環型社会構築に寄与する。

## 2. 研究目標

セルロース繊維で強化されたバイオマスプラスチックを開発する。汎用プラスチック代替材料としての可能性を見出すために、曲げ強度100MPa耐衝撃性5kJ/m<sup>2</sup>を目標値と設定する。さらに、機械強度を強化しエンブラ材料 (曲げ弾性率5 GPa)へ、発泡スチレン代替材料としての多孔性PLA (密度0.2 g/cm<sup>3</sup>)への展開を目指す。

## 3. 研究開発内容

(1) セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発

- ①PLA およびセルロースへのカルボン酸の導入制御
- ②カルボン酸導入に伴う PLA セルロース間の親和性向上の確認
- ③樹脂複合化に向けた粉体サンプルの大量処理方法の確立
- ④セルロースナノファイバー (CNF)と PLA の複合化による高強度化
- ⑤PLA/CNF 多孔材料の開発とマスターバッチとしての展開

## 4. 結果及び考察

### (1) セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発

#### ①PLA およびセルロースへのカルボン酸の導入制御

PLA ペレット (Nature Works 社製 2003D) 3 g を 170 °C、10 MPa の条件で 10 分間ヒートプレスを行い、10cm 角、膜厚 200 μm の PLA フィルムを作製した。反応容器として図 2 に示した通り<sup>1)</sup>、小シャーレ (直径 30 mm×深さ 10mm) を使い、その中に、塩酸酸性 NaClO<sub>2</sub> 水溶液を入れた。塩酸酸性 NaClO<sub>2</sub> 水溶液は、水 (7 mL)、NaClO<sub>2</sub> (100 mg)、および 35% HCl aq. (100 μL) を混合した水溶液を用いた。この小シャーレとポリ乳酸 (PLA) フィルムを、大シャーレ (直径 70 mm×深さ 18 mm) の中に入れた。PLA フィルムは前述のフィルムを長さ 50 mm×幅 10 mm の大きさに裁断して使用した。樹脂フィルムに加熱を行う場合にはその後、前記大シャーレに蓋をしてヒータにより目的温度で 5 分間予備加熱を行った。前記蓋の上方から、20 mW/cm<sup>2</sup> の光量で所定時間照射した。光源は波長 365 nm の LED ランプを使用した。その光照射により発生した二酸化塩素ラジカルを、前記 PLA フィルムの表面と反応させて表面処理した。反応終了後、前記 PLA フィルムを精製水で洗浄し、減圧下で一晩乾燥した。

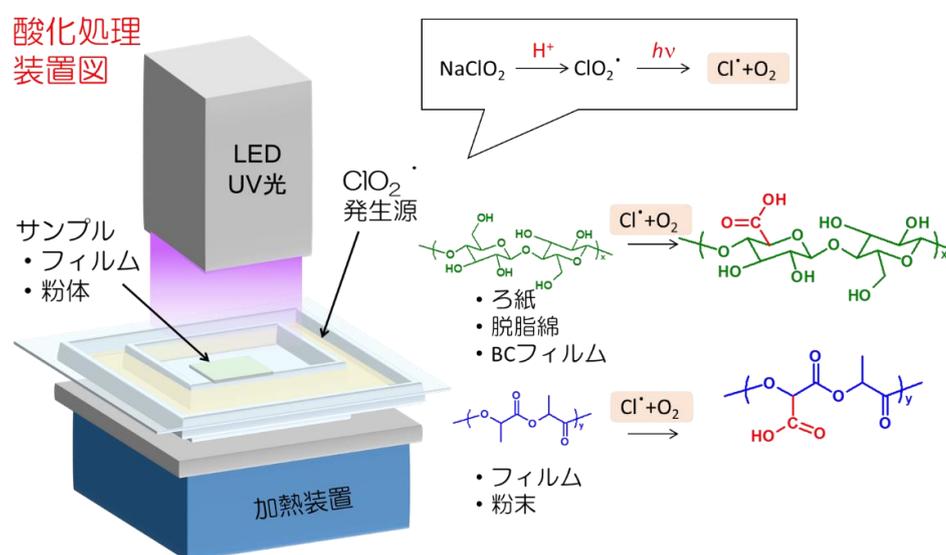
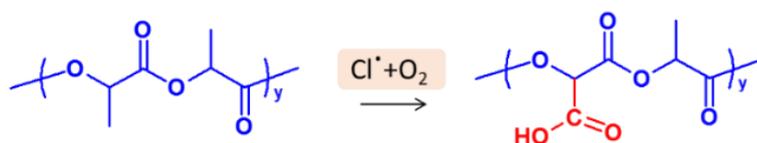


図 2 反応装置の模式図と光活性化二酸化塩素ラジカルによるセルロースと PLA の酸化反応

PLA フィルムへの光活性化 ClO<sub>2</sub><sup>·</sup> 処理による酸素官能基導入に伴う樹脂表面の親水性を水の接触角測定より評価した。図 3 に示したように、未処理品では接触角が 87°と疎水的であった PLA 表面が、25°C での酸化処理により 75°に低下し、表面が親水化することがわかった。この結果も酸化反応によって水酸基やカルボキシル基が PLA 表面に導入されていることを支持する。

反応温度を変化させて酸化処理を行った時の接触角を図 3 右に示した。60°Cまでは反応後 PLA 表面が親水化するものの反応温度の効果はほとんど見られなかったが、65°C程度を境にしてそれ以上の温度で酸化反応を実施すると、表面の接触角は 45°程度まで劇的に減少し、大きく親水化することがわかった。PLA のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 60°Cから 70°C付近である。65°Cを境にした不連続な表面濡れ性の変化は、 $T_g$  以上で酸化処理を行うことで樹脂表面の分子の運動性が高まり酸化がより進行した結果と考えられる。これは、酸化度を反応温度で制御できることを示唆しており、重要な知見である。

酸化前後の PLA フィルムの表面解析として FT-IR 測定を実施した。表面酸化によって 1600-1700 cm<sup>-1</sup> 付近にカルボニル基由来の伸縮振動が観測されることを期待したが、PLA は主鎖にエステル結合を有しているため、反応前後のカルボニル基の増減に関しては IR で検出することはできなかった (図 4 左)。そこで、酸化前後の PLA フィルムの表面元素組成および官能基分布を XPS 測定により評価した。表 1 のように反応時間の延長に従って、PLA 表面の酸素原子量が、5atm%以上増大しており、酸素官能基が導入されたことが示唆された。これ以上反応時間の延長を行ったが、大きな変化はみられなかった。



### 接触角測定

サンプル	反応温度	接触角
未処理	-	87°
酸化処理	25°C	75°
酸化処理	70°C	44°

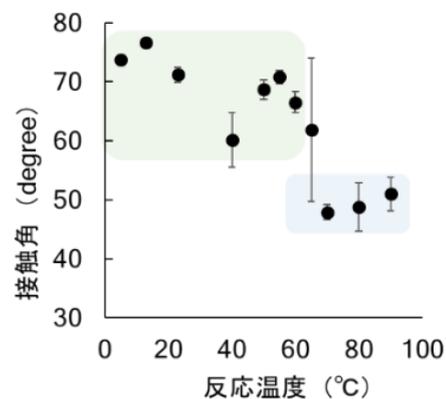
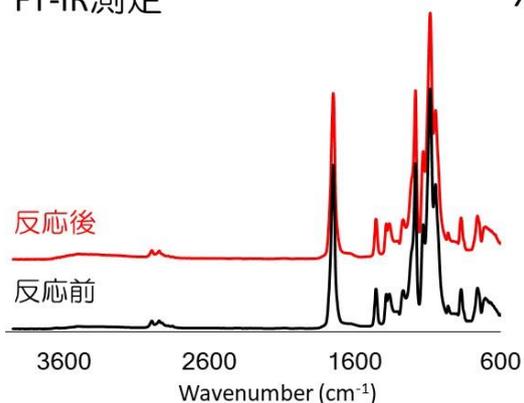


図3 PLA フィルムの酸化反応による表面濡れ性の変化

### FT-IR測定



### XPS測定

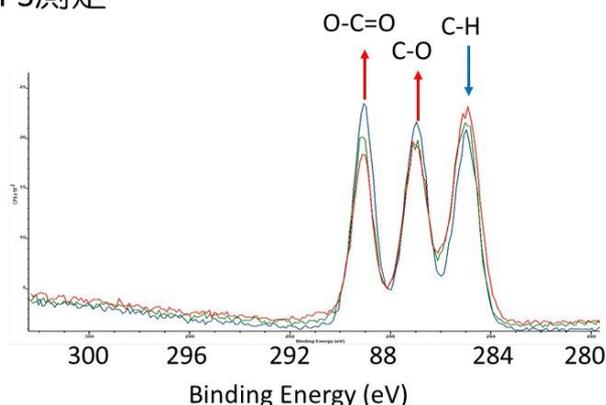


図4 PLA フィルムの FT-IR および XPS (C1s)測定

一方、C1s スペクトル測定 (図4右)による導入官能基の同定を試みたところ、C-Hに由来する285 eVのピークの減少とともに、C-O結合およびCOO結合に由来する287 eV、289 eV付近のピークが増大していた (表2)。このことから、本光酸化処理によりPLA樹脂中のC-H結合が切断され酸素原子が挿入されたことにより、ヒドロキシ基やカルボキシ基などに帰属される酸素官能基が導入されたものと考えられる。

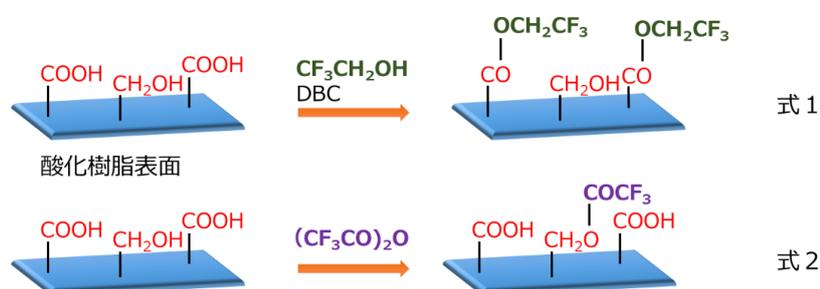
表1 PLA フィルムの酸化処理前後の表面元素組成比

反応時間	O	C	O/C
0分	35.2	64.8	0.54
3分	40.8	58.0	0.70
5分	39.5	60.2	0.66

表 2 PLA フィルムの酸化処理前後の官能基組成比

反応時間	C-H	C-O	O-C=O
0分	42.7	29.5	27.8
3分	34.2	33.4	32.4
5分	37.0	32.3	30.7

より詳細な、官能基の同定を企図して気相化学修飾法による官能基種の同定と定量化を試みた。未酸化および酸化処理を行った PLA 計 3 試料 [①PLA-Ref、②PLA-oxA (25°C、10 分)、③PLA-oxB (60°C、10 分)] を用意した。修飾前測定をケース固定試料で行い、気相化学修飾処理を貼り合わせ試料で行った。カルボキシ基 (COOH) の気相化学修飾 (以下 COOH 修飾) にはトリフルオロエタノール (TFE)、ピリジン、N,N'-ジ-tert-ブチルカルボジイミド (DBC) を用い (式 1)、水酸基 (C-OH) の気相化学修飾 (以下 OH 修飾) にはトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) を用いた (式 2)。修飾前後とも試料は Mo マスクで試料台に固定し、XPS 装置内に導入した。



試料の定性分析 (ワイドスペクトル) 後、状態分析 (ナローズペクトル) を 10 回行った。状態分析のために、スペクトルの横軸は C1s スペクトルの主ピークを炭化水素 (C-H/C-C) の状態 (284.6 eV) とし補正し、各状態の同定にはアルバック・ファイ社製のハンドブックを参照した。状態分析で得られたピーク面積からアルバック・ファイ社提供の感度係数を利用して表面原子濃度の推定を行い、10 回分の平均と標準偏差を算出した。F の濃度は F1s スペクトルの F-C 成分 (689 eV 付近) のみを用いて算出した。測定中に F 濃度の減少が確認されたため、F 濃度の減少傾向を基に F 濃度を推定し、以下の式 (1)、(2) を利用して官能基量の評価を行った。

$$\text{カルボキシル基量} = \frac{\text{F 濃度} / 3}{100\% - \text{F 濃度} \times 5 / 3} \quad \dots (1)$$

$$\text{水酸基量} = \frac{\text{F 濃度} / 3}{100\% - \text{F 濃度} \times 6 / 3} \quad \dots (2)$$

表 3 F 濃度から算出した官能基の C 量 (atomic%)

試料	カルボキシ基量	ヒドロキシ基量
	-COOH	-OH
PLA-ref	0.3	0.2
PLA-oxA	0.3	0.2
PLA-oxB	0.6	0.5

表 3 に示した通り、PLA-oxA ではほとんど差異が見られ無かった一方で、加熱条件での PLA 酸化において酸素官能基が増大することが明らかとなった。

セルロースとして、ろ紙、脱脂綿、バクテリアセルロース、粉末セルロースを用いて酸化実験を行った。PLA フィルムと同様に反応を行った。反応容器として、小シャーレ（直径 30 mm×深さ 10mm）を用い、その中に、塩酸酸性  $\text{NaClO}_2$  水溶液を入れた。塩酸酸性  $\text{NaClO}_2$  水溶液は、水（7 mL）、 $\text{NaClO}_2$ （100 mg）、および 35% $\text{HCl}$ aq.（100  $\mu\text{L}$ ）を混合した水溶液を用いた。この小シャーレおよびセルロースサンプルを、大シャーレ（直径 70 mm×深さ 18 mm）の中に入れた。前記蓋の上方から、20  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の光量で所定時間照射した。光源は波長 365 nm の LED ランプを使用した。その照射により発生した二酸化塩素ラジカルを、セルロースと反応させて表面処理した。酸化前後のセルロースの表面解析として FT-IR 測定を実施した。酸化によって 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近にカルボニル基由来の伸縮振動が観測された（図 5）。このことから、セルロースを酸化することでカルボニル基が導入されたことが示唆された。そこで、カルボン酸の生成を確認するために、カチオン性色素であるトルイジンブルーを用いて染色実験を行った。図(1)-5 に示す通り、酸化後のセルロースが未処理セルロースよりも顕著に染色されることがわかった。これはカチオン性のトルイジンブルーが、水中で負に帯電したカルボキシ基と静電相互作用により吸着した結果であると考えられる。カチオン性色素の吸着実験から酸化反応によりセルロースにカルボン酸が 0.73  $\text{mmol}/\text{g}$  程度導入されていることが示唆された。

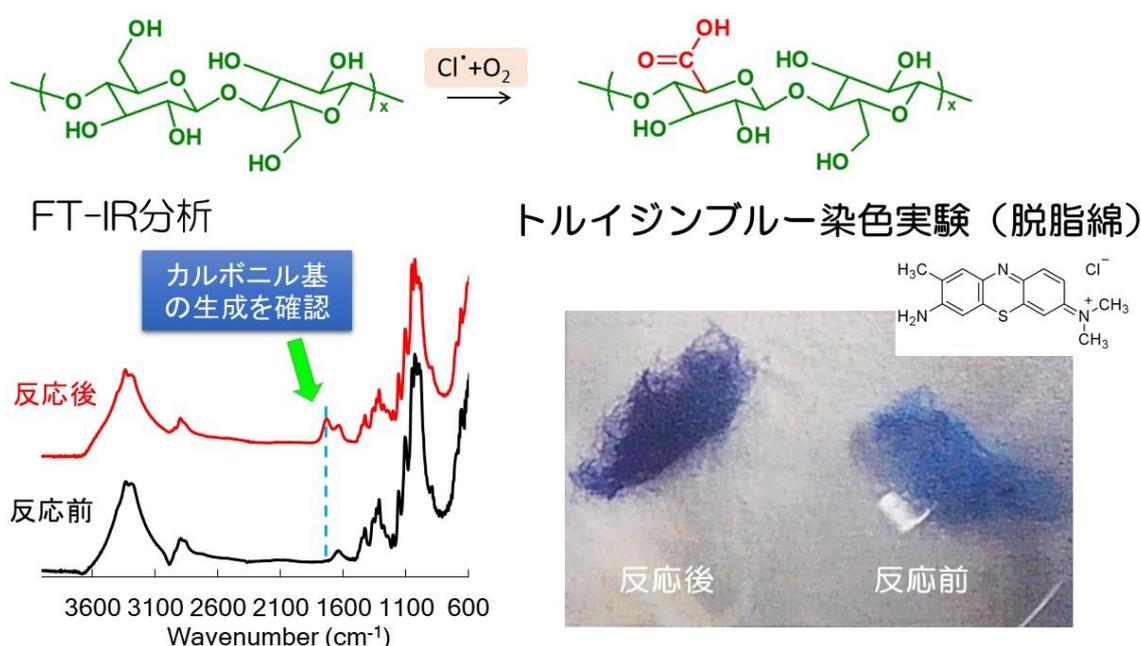


図 5 セルロースの酸化反応と IR 測定および染色実験結果

## ②カルボン酸導入に伴う PLA セルロース間の親和性向上の確認

本研究は、セルロース及び PLA の酸化により界面を制御し、セルロースナノファイバー（CNF）の PLA 中の良分散を実現することで、CNF 強化 PLA を開発することが目的である。親水性 CNF と疎水性 PLA は相性が悪く、ナノレベルで複合化することが困難であったため、酸化することで界面におけるカルボン酸の相互作用により CNF の PLA への分散性を向上させる戦略である。したがって、酸化処理による親和性向上を確認するために、接着実験を行った。PLA フィルムとセルロースとしてろ紙を用いて熱圧着試験を実施した。二枚の PLA フィルムの間にろ紙を挟み 135°C で 3 分間熱圧着して PLA をろ紙に完全にしみこませて、ラミネートフィルムを作製し、結果を図 6 に示した。未処理品と比較して酸化品のラミネートフィルムは透明性がわずかに向上した。このことから、酸化処理により、PLA とセルロース間の親和性が向上していることが示唆された。ろ紙内に PLA が完全にしみこんだ状態であるため、セルロースと PLA 間の相互作用の強度を定量的に評価することができないため、次にセルロースとしてバク

テリアセルロースの乾燥フィルムを用いて接着強度測定を実施した。

セルロースとしてバクテリアセルロースの乾燥シート (BC シート)を用いて接着強度測定を実施した。BCシートは市販のナタデココを十分に洗浄したのち、加熱圧縮により脱水し作製した。未処理 PLA と BCシートは 80°Cの熱圧着では接着しなかったが、酸化 PLA と BCシートは強固に接着した (図 7)。そこで、ずり応力試験により接着強度を測定した。引張試験における剥離強度を接着強度とした。表 4 に示した通り、25°Cで酸化処理した PLA と BC 接着強度は 0.9 MPa となった。このことから、PLA の表面酸化により、セルロースとの親和性が向上していることは明らかである。PLA を 65°Cで酸化した場合さらに接着強度が上昇し、接着強度は 1.1 MPa 以上であった。しかし、BCシートの一部が脱落し、正確な接着強度は測定できないほどに強固に接着した。いずれにせよ、PLA の酸化処理に伴うカルボニル基の導入がセルロースとの親和性向上に効果的であることが明らかとなった。

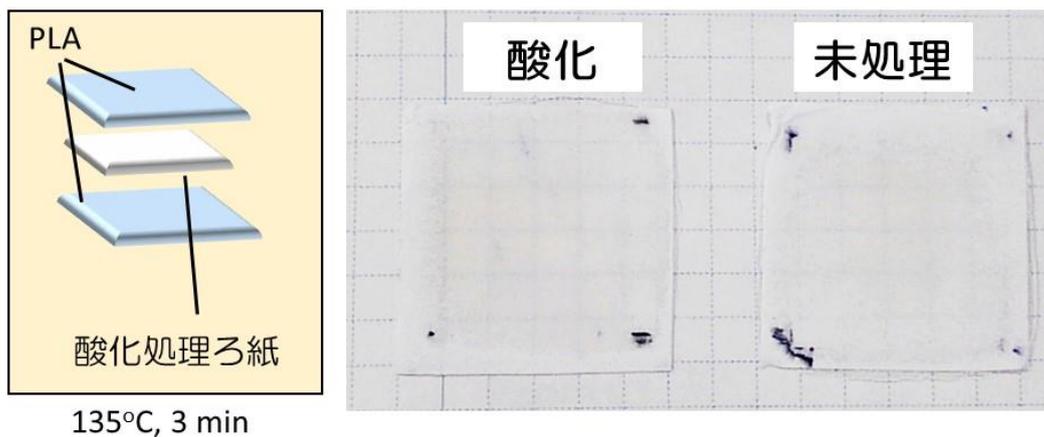


図 6 酸化セルロースと PLA のラミネート

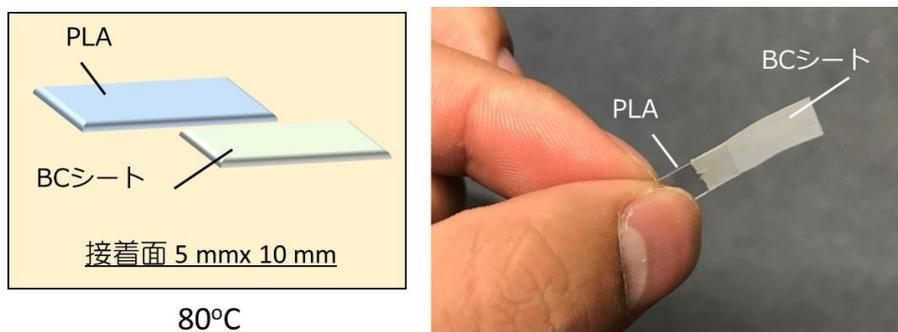


図 7 セルロースと酸化 PLA の接着

表 4 酸化 PLA と BC シートの接着強度

反応時間	酸化温度	接着強度 (MPa)
PLA/BC	-	-
酸化PLA/BC	25	0.9
酸化PLA/BC	65	1.1 (BCが脱落)

### ③樹脂複合化に向けた粉体サンプルの大量処理方法の確立

PLA とセルロースとの複合化を目指す。それぞれ官能基導入を行った粉末を用いることで、均一分散による複合化を行う。そのため、粉末サンプルの酸化を行った。既存のフィルム処理で用いている反応装置では、粉体を効率よく処理することが出来なため、処理法の検討から実施した。粉体において活性化されたガスが均一かつ効果的に作用するためには、粉体を攪拌する必要があると考え、ロータリーエバポレーターを活用した反応装置を構築した（図 8）。別途発生させた二酸化塩素ガスを空気ポンプで反応系へ送り出し、反応系であるフラスコをロータリーエバポレーターで回転させながら光照射を行うことで、粉体サンプルを攪拌しながらの酸化処理が可能となった。この反応系を用いることで、一度

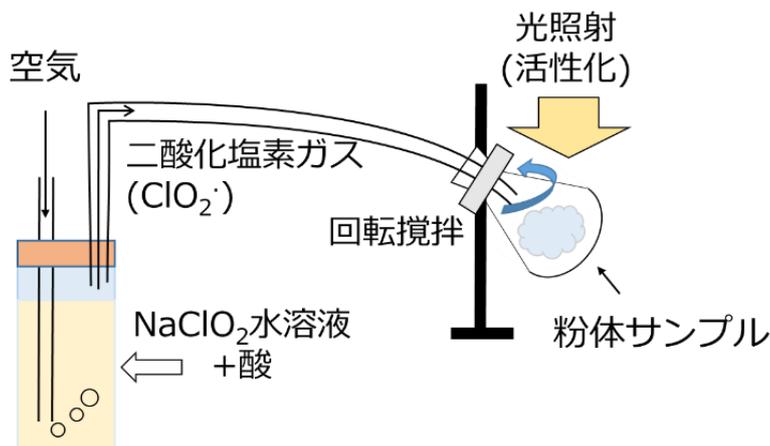


図 8 粉末サンプルの酸化装置

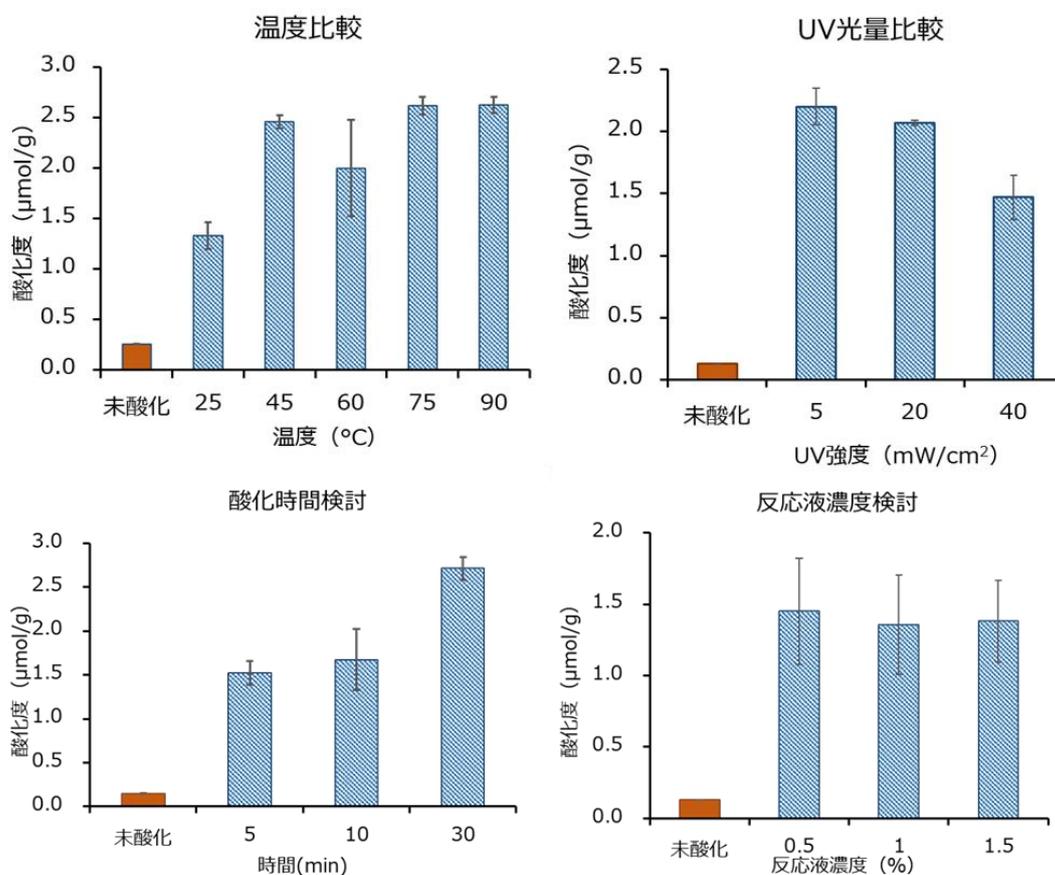


図 9 PLA へのカルボン酸導入量の定量

に 10 g スケールでサンプル処理ができる。また、粉体サンプルへの光照射を行わず、溶液への光照射であっても酸化が進行していることを見出した。本処理装置を用いて作製した酸化 PLA 粉末や酸化セルロースサンプルを用いて複合体サンプルを作製した。

カルボン酸の導入量はカルボン酸吸着するトライジンブルーを用いて紫外分光光度計により算出した<sup>2)</sup>。1mM の NaOH に 0.1 wt% のトライジンブルーを溶解し、カルボン酸を導入した PLA を 10 分間、40℃ で浸漬した。その後 1mM NaOH 溶液で 5 分間 40℃ で 2 度洗浄した。これを 20% SLS で 20 分間 40℃ で洗浄することによって吸着したトライジンブルーを脱離させ、紫外分光光度計から濃度を測定した。図 9 に示した通り、カルボン酸の導入量は反応温度、反応時間の増加に伴い増加した。一方、紫外光の強度と溶液濃度ではカルボン酸の導入量に優位な変化は認められなかった。これらの結果から、PLA へのカルボン酸の導入量は反応温度と時間によって制御可能であることが明らかとなった。

#### ④セルロースナノファイバー (CNF) と PLA の複合化による高強度化

セルロース強化 PLA 複合体を作製した。図 10 に示した通り、170℃ で PLA 95.0 g を 5 分間溶融させ、そこにセルロースを 5.0 g 添加し、170℃、70 rpm で 10 分間混練した。酸化 PLA および酸化セルロースを表(1)-5 に示した仕込み比で加えて実験を行った。得られた複合材を小型卓上射出成型機のシリンダー内で 180℃、5 分間溶融させ、750 bar、30 秒間で押し出し、110℃のダンベル型で成型した。その後、作製したダンベル片を 110℃で 30 分間アニーリングし、PLA を結晶化させた。仕込み量を表 5 に示した。

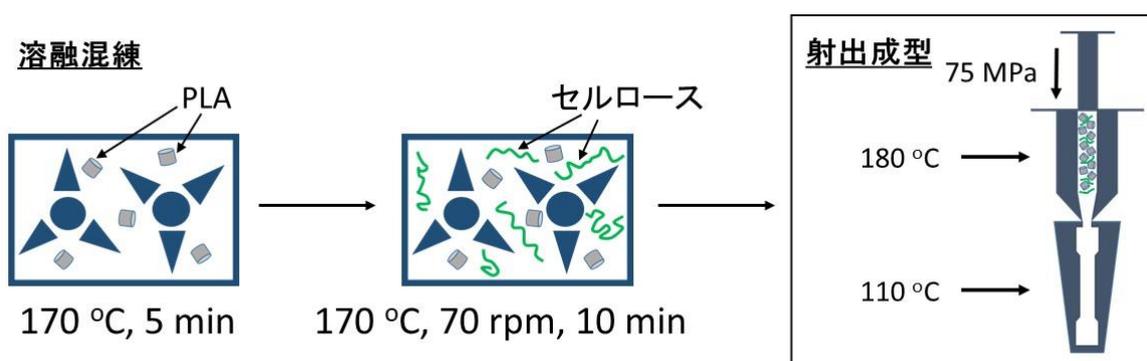


図 10 溶融混練および射出成型によるセルロース/PLA 複合体の作製

表 5 PLA/セルロース複合体の作製

No	サンプル	PLA (g)	酸化PLA (g)	セルロース (g)	酸化セルロース (g)
1	PLA	100	0	0	0
2	PLA/セルロース	95	0	5	0
3	PLA/酸化PLA/セルロース	90	5	5	0
4	PLA/酸化PLA5/酸化セルロース	90	5	0	5
5	PLA/酸化PLA15/酸化セルロース	80	15	0	5

図 11 に溶融混練、射出成型後に PLA を結晶化させた PLA/セルロース複合体の外観写真を示す。いずれの場合も本実験で用いた溶融混練条件、射出成形条件で良好な形状のダンベル片を作製することができた。セルロース重量は全体で 5wt% とし、酸化セルロースの有無、酸化 PLA の有無が機械的強度に与える効果を比較検討した。

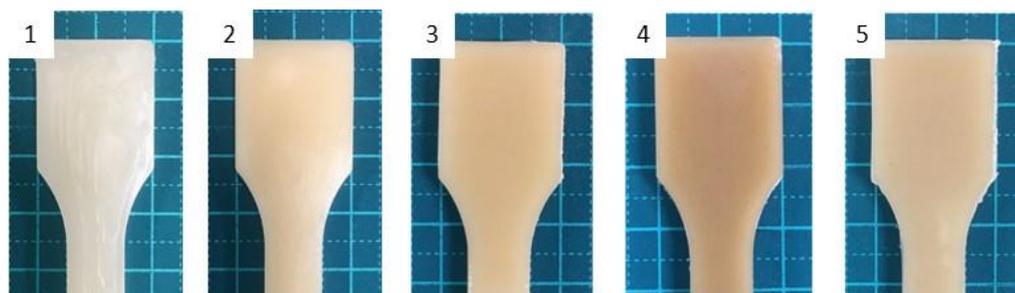


図 11 射出成型後結晶化した PLA/セルロース複合体

1. PLA、2. PLA/セルロース、3. PLA/酸化 PLA/セルロース、
4. PLA/酸化 PLA5/酸化セルロース、5. PLA/酸化 PLA15/酸化セルロース

作製したサンプルを小型卓上試験機で 3 点曲げ測定により曲げ強度の測定を行った。曲げ試験の条件は JIS K7171 ISO178 に従った (図 12)。3 点曲げ測定より機械的強度を表 6 にまとめた。PLA に対してセルロースを複合化すると弾性率は上昇するものの破断応力値 (曲げ最大強度) が減少した。これは、PLA とセルロースの親和性の低さが原因であると考えられる。これに対して酸化 PLA を 5 % 加えると最大強度が増加し PLA とほぼ同程度となった。酸化 PLA を加えることでセルロースとの親和性が改善したためであると考えられ、この結果は上述した接着試験の結果ともよく一致する。さらに、セルロースを酸化セルロースに代えると曲げ弾性率はさらに向上した。このとき、最大強度は減少することなく、PLA とセルロース間の親和性は PLA を酸化することで改善し、セルロースを酸化することでさらに向上することがわかった。酸化 PLA の割合を増加させる (5 から 15%) と弾性率がさらに増加した。

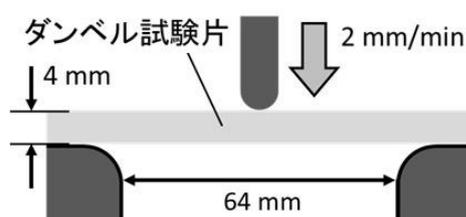


図 12 PLA/セルロース複合体の 3 点曲げ試験

作製したサンプルを小型卓上試験機で 3 点曲げ測定により曲げ強度の測定を行った。曲げ試験の条件は JIS K7171 ISO178 に従った (図 12)。3 点曲げ測定より機械的強度を表 6 にまとめた。PLA に対してセルロースを複合化すると弾性率は上昇するものの破断応力値 (曲げ最大強度) が減少した。これは、PLA とセルロースの親和性の低さが原因であると考えられる。これに対して酸化 PLA を 5 % 加えると最大強度が増加し PLA とほぼ同程度となった。酸化 PLA を加えることでセルロースとの親和性が改善したためであると考えられ、この結果は上述した接着試験の結果ともよく一致する。さらに、セルロースを酸化セルロースに代えると曲げ弾性率はさらに向上した。このとき、最大強度は減少することなく、PLA とセルロース間の親和性は PLA を酸化することで改善し、セルロースを酸化することでさらに向上することがわかった。酸化 PLA の割合を増加させる (5 から 15%) と弾性率がさらに増加した。

表 6 PLA/セルロース複合体の機械的強度

No	サンプル	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ最大強度 (MPa)
1	PLA	4.02 ± 0.17	106 ± 5.2
2	PLA/セルロース	4.21 ± 0.16	101 ± 9.3
3	PLA/酸化PLA/セルロース	4.28 ± 0.08	105 ± 4.9
4	PLA/酸化PLA5/酸化セルロース	4.33 ± 0.07	106 ± 1.6
5	PLA/酸化PLA15/酸化セルロース	4.52 ± 0.06	106 ± 0.3

本実験では数マイクロメートルサイズの粉末を実験に用いていることから、複合体全体に対する酸化 PLA および酸化セルロースの量はきわめて少ないと考えられる。しかし、酸化高分子は複合体の機械的強度に顕著な影響を与えることが示された。

次に、セルロースナノファイバー (CNF) は機械的解繊法によって作製した。本研究では、グラインダー処理、または湿式衝突処理によって作製した。グラインダー処理では大量のセルロースを処理することに適しており、湿式衝突法ではよりナノ繊維を得ることに向いている。処理のサイクルを変更することで、任意の繊維径の CNF を作製できた (図 13)。得られた CNF を用いて PLA との複合化を検討した。

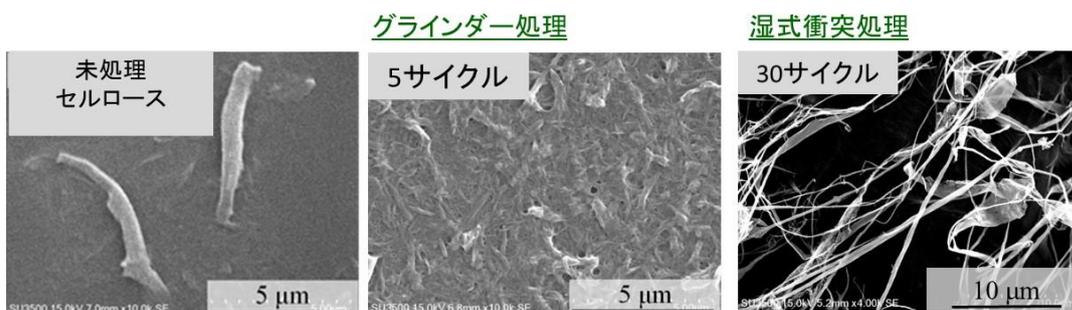


図 13 物理解繊によるセルロースナノファイバーの作製

#### ⑤PLA/CNF 多孔材料の開発とマスターバッチとしての展開

作製したCNFの水分散液は乾燥によってCNFが凝集するためCNFをPLA中に分散させることが困難であった。そこで、PLA溶液にCNFが良く分散した状態から、固体を得るために熱誘起相分離によるモノリス形成過程を経てPLA/CNF複合体を構築することを考案した。これは、ポリスチレンからなる発泡スチールなどの代替材料としての潜在性も有している。CNF水分散液をTHFへ溶媒置換し、60°CでPLAを溶解したのち、4°Cで相分離させることでPLA/CNFモノリスを得た。得られたモノリスを酸化処理することでCNFとPLAにカルボン酸を導入して、熱成形によりフィルムを作製した。しかし、いずれの成形条件においてもフィルムは黒色化し、CNFが焦げていることが示唆された。つまり、上述したマイクロセルロースの場合と比較してナノセルロースの場合は、光酸化によるカルボン酸の導入はPLAとの複合化には適していない可能性が示唆された。そこでCNFへはカルボン酸を導入せずに、PLAのみにカルボン酸を導入して複合化した。同様の条件で酸化PLA/CNFモノリスを作製した。自己支持性のある低密度なPLA/CNF多孔体 (0.06 g/cm<sup>3</sup>)を作製できた (図14)。この条件ではPLA単独では自己支持性のあるモノリスを形成することはできなかったが、CNFで補強されることできわめて低密度であっても自己支持性のあるモノリスが作製できた。

得られたモノリスをマスターバッチとして用いてPLAで希釈してフィルムを成形した。所定量のPLAとPLA/CNFモノリス、もしくは酸化PLA/CNFモノリスを加熱混練し、熱圧縮によってフィルムを成形し、いずれの場合も均一な複合フィルムを成形できた (図15)。引張試験によって機械強度を測定すると、酸化PLA/CNFを用いた場合の破断強度がPLA/CNFを用いた時と比較して、1.6倍高いことがわかった。例えば、石油由来樹脂であるポリプロピレン (PP)樹脂とセルロースを混合する際、分散剤として無水マレイン酸変性PP (MAPP)を加えることが一般的である。わずかに極性化されたMAPPが親水的なセルロースを疎水的なPPへ分散させる役割を果たしている。酸化PLAを用いない場合は、CNFがPLA中に分散することができずに機械的強度が著しく減少するものの、酸化PLAに導入されたカルボン酸がCNFと相互作用することで、CNFをPLA中によく分散させるための分散剤として機能していることを示唆している。

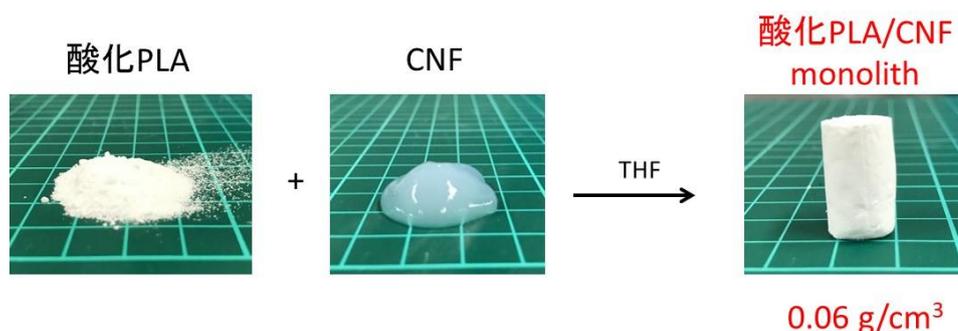


図 14 熱誘起相分離法による PLA/CNF モノリスの作製

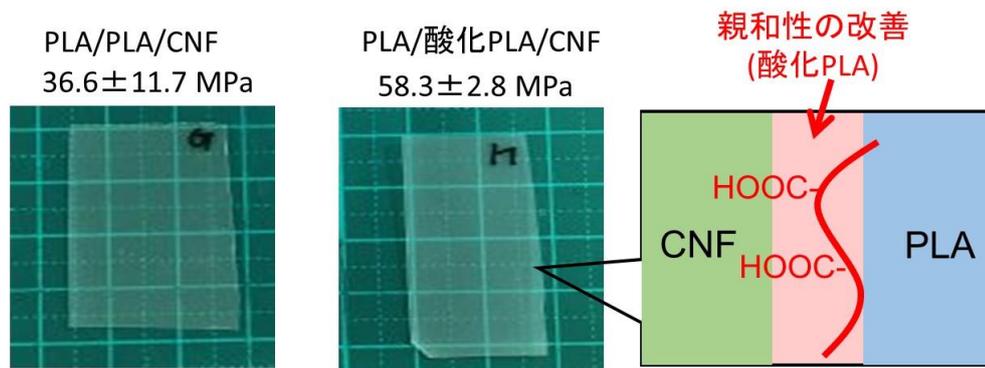


図 15 酸化 PLA を分散剤として用いる CNF の PLA 中へのナノ分散

CNFとPLA界面にカルボン酸を導入することで親和性が向上することを様々な手法で明らかにしてきた。そこで、セルロースにカルボン酸を導入し、親和性向上に伴う機械的強度の向上を検討した。セルロースとクエン酸を反応させ、クエン酸変性セルロース (CAC)を合成し、PLAとの複合体を作製した。セルロース表面に導入されたカルボン酸はPLA主鎖ポリエステルカルボニル酸素と水素結合をして界面を安定化できるため、PLAとの親和性が改善し、複合体の曲げ弾性率が向上した。さらに機械解繊によってナノ繊維化することで、破断応力115 MPa、曲げ弾性率は4.5 GPaまで向上した (図16)。

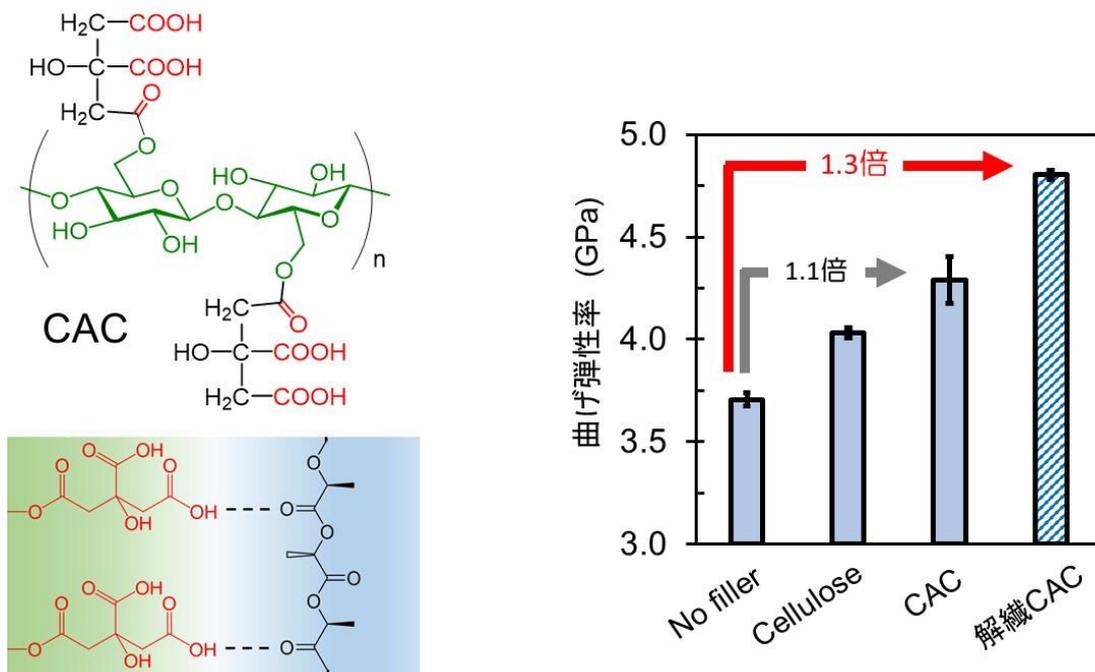


図 16 カルボン酸導入セルロースの PLA 中へのナノ分散

## 5. 研究目標の達成状況

PLAとセルロース表面にカルボン酸を導入して親和性を向上させて機械強度を向上させる戦略は、確かにお互いの親和性の向上が認められた。汎用プラスチック代替材料としての可能性を見出すために、曲げ強度100MPaを達成し、エンプラ材料への展開を目指した曲げ弾性率5GPaへ迫る (4.8 GPa)高強度化を実現した。一方で、耐衝撃性試験の実施には至らなかった。発泡スチレン代替材料としての用途を目指した多孔性PLAは、セルロースナノファイバーとPLAを熱誘起相分離法で複合化することで、 $0.06 \text{ g/cm}^3$ へときわめて低密度であっても自己支持性のある多孔性材料を作製することができた。

また、セルロースナノファイバーが凝集することなく複合化できたので、マスターバッチとして利用できることを明らかにした。

## 6. 引用文献

- 1) Y. Jia, J. Chen, H. Asahara, T. Asoh, H. Uyama ACS Applied Polymer Materials 2019, 1, 3452-3458.
- 2) S. Rödiger, M. Ruhland, C. Schmidt, Anal. Chem. 2011, 83, 3379.

### Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

#### (1) 誌上発表

##### <査読付き論文>

- 1) C. Qian, T. Higashigaki, T. Asoh, H. Uyama “Anisotropic Conductive Hydrogels with High Water Content” ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 27518. (IF=8.758)
- 2) R. Soni, T. Asoh, H. Uyama “Cellulose Nanofiber Reinforced Starch Membrane with High Mechanical Strength and Durability in Water” Carbohydrate Polymers 2020, 238, 116203. (IF=7.182)
- 3) X. Cui, A. Ozaki, T. Asoh, H. Uyama “Cellulose Modified by Citric Acid Reinforced Poly(Lactic Acid) Resin as Fillers” Polymer Degradation and Stability” 2020, 175, 109118. (IF=4.032)
- 4) N. Jamaluddin, T. Kanno, T. Asoh, H. Uyama\* “Surface Modification of Cellulose Nanofiber using Acid Anhydride for Poly(lactic acid) Reinforcement” Materials Today Communications 2019, 21, 100587. (IF=2.678)

##### <その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 麻生隆彬・徐 于懿・宇山 浩「変性セルロースによるバイオマスプラスチックの高強度化」プラスチック 71 (11), pp. 1-6 (2020)
- 2) 浅原時泰・麻生隆彬・宇山浩「プラスチック表面を酸化させて金属との接着性を改善する新技術」プラスチックエージ, 65(3), pp. 30—33 (2019)

#### (2) 口頭発表（学会等）

特に記載すべき事項はない。

#### (3) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 麻生隆彬・浅原 時泰「気が付けば、プラスチックは石油フリー??～セルロースで強さを増したバイオプラスチック～」エコプロ 2019, 東京ビッグサイト 2019年12月5日～7日

#### (4) マスコミ等への公表・報道等>

特に記載すべき事項はない。

#### (5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

## IV. 英文Abstract

**Development of Biomass Plastics Reinforced with Cellulose Fiber**

Principal Investigator: Taka-Aki ASOH

Institution: Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, JAPAN

Tel: +81-6-6879-7365 / Fax:+81-6-6879-7367

E-mail: asoh@chem.eng.osaka-u.ac.jp

Cooperated by: Haruyasu ASAHARA, Osaka University

[Abstract]

**Key Words:** Poly(lactic acid) (PLA), Cellulose nanofiber (CNF) Composites, Porous Materials, Interfacial affinity, Carboxylic acid

Poly(lactic acid) (PLA), a biomass plastic, is a carbon-neutral material because it is derived from plants and already absorbs CO<sub>2</sub> during the growth phase of the plant, then the amount of CO<sub>2</sub> associated with its disposal does not change. In other words, when viewed from a global perspective, reuse and recycling are included in the production and consumption process. However, there are some issues that need to be addressed before PLA can be put to practical use, such as insufficient mechanical strength. Development to overcome these issues and expand its applications will greatly contribute to the construction of technologies and social systems that promote the 3Rs. In addition, chemical recycling methods are being investigated for PLA, making it suitable as a plastic material in a future society that promotes the 3Rs. Cellulose is suitable as a resource-recycling filler because it can be used in a cascade by converting it into mono- and disaccharides through chemical hydrolysis. However, the mechanical strength of composites has not reached a sufficient level. This is due to the incompatibility between hydrophilic CNFs and hydrophobic PLA.

In this study, we developed CNF reinforced PLA plastics by introducing carboxylic acids into the side chains of CNF and PLA to make CNF well-dispersed in PLA. The interfacial affinity between hydrophilic CNF and hydrophobic PLA was remarkably improved by carboxylic acid, and the CNF/PLA interfacial design resulted in nano-scale dispersion of CNF in PLA and improved mechanical strength of PLA. CNF reinforced PLA with improved mechanical strength is expected to be used as an alternative material to engineering plastics. In addition, we developed a porous CNF/PLA composite as a substitute material for foamed plastics, which have recently become a problem in marine pollution.