

環境研究総合推進費「革新型研究開発」

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

(JPMEERF20183R02)

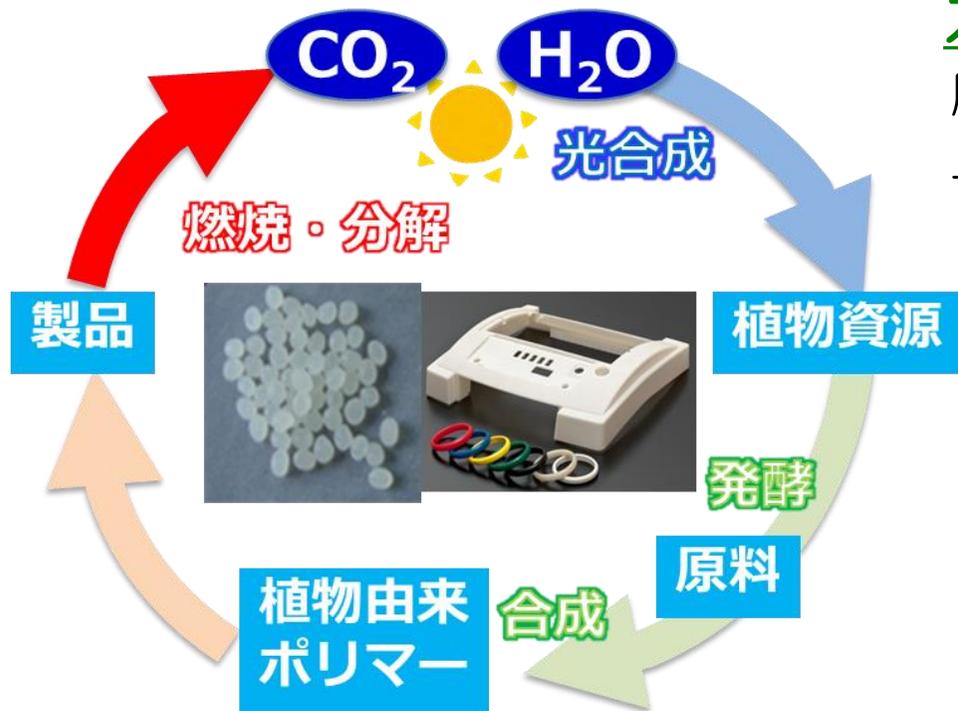
平成30年度～令和2年度

国立大学法人大阪大学

研究代表者 麻生 隆彬

研究分担者 浅原 時泰

研究の背景



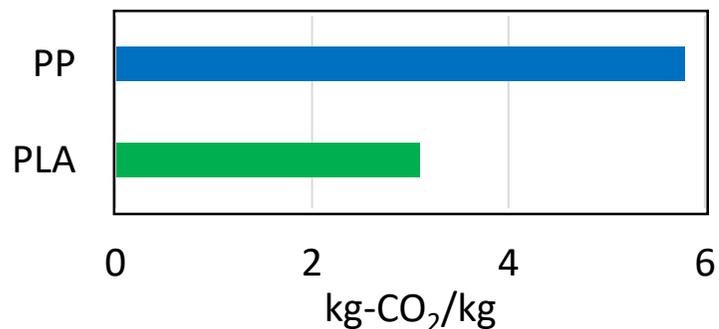
カーボンニュートラル

原料が植物由来 トウモロコシ, サトウキビ, セルロース…

→成長時にCO₂吸収＝処分後CO₂量と同じ

例) デンプン由来ポリ乳酸 (PLA)、
微生物生産ポリエステル (PHA)

製造・処理に係るCO₂排出量



バイオマスプラ (ポリ乳酸、PHBH: 生分解性)

- ✓ 再利用 (Reuse)、リサイクル (Recycle) を生産・消費のプロセスに含む。
- ✓ 利用拡大により、石油由来プラスチックの使用量を 減少 (Reduce) させる。

行政ニーズである「**3R**を実現する技術・社会システムの構築」へ大きく貢献

BPを取り巻く現状



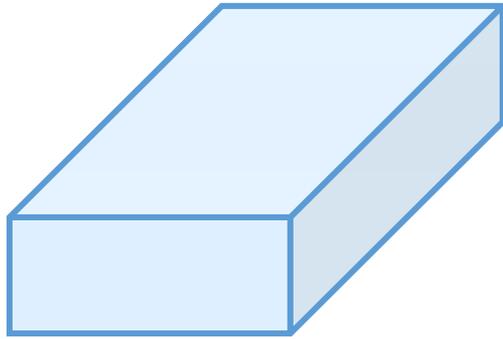
BioPla Journal 2017, 64, 5-8.

BPに対する注目が高まっているが、石油由来プラに及ばない

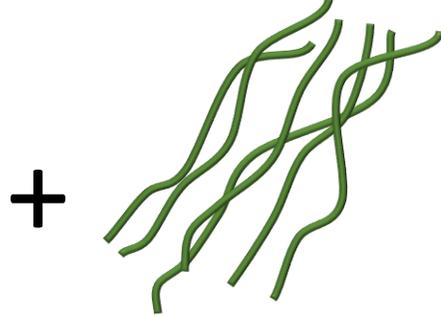
BPの機能革新が求められている

研究の背景

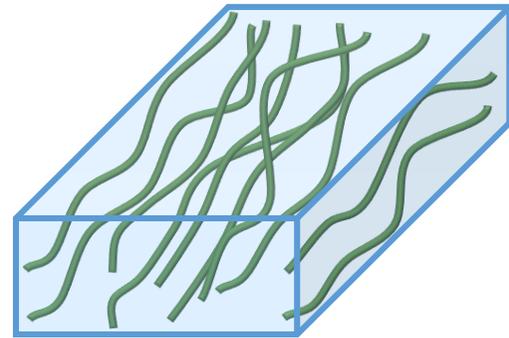
ポリ乳酸
(PLA)



セルロースナノファイバー
(CNF)



CNF強化PLA

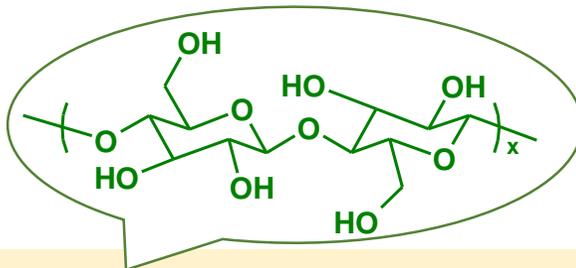
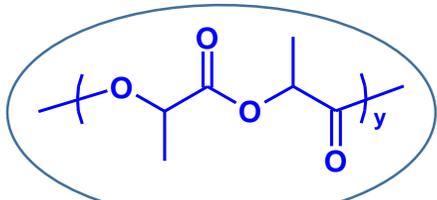


実用化の際の問題

- ✗ 硬くて脆い
- ✗ 衝撃に弱い

- ✓ 補強用繊維
- ✓ 軽くて強い
- ✓ 植物由来の持続型資源

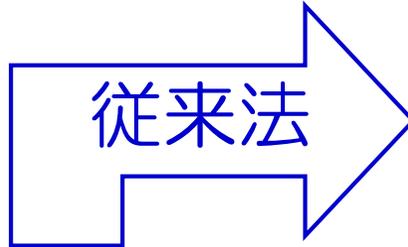
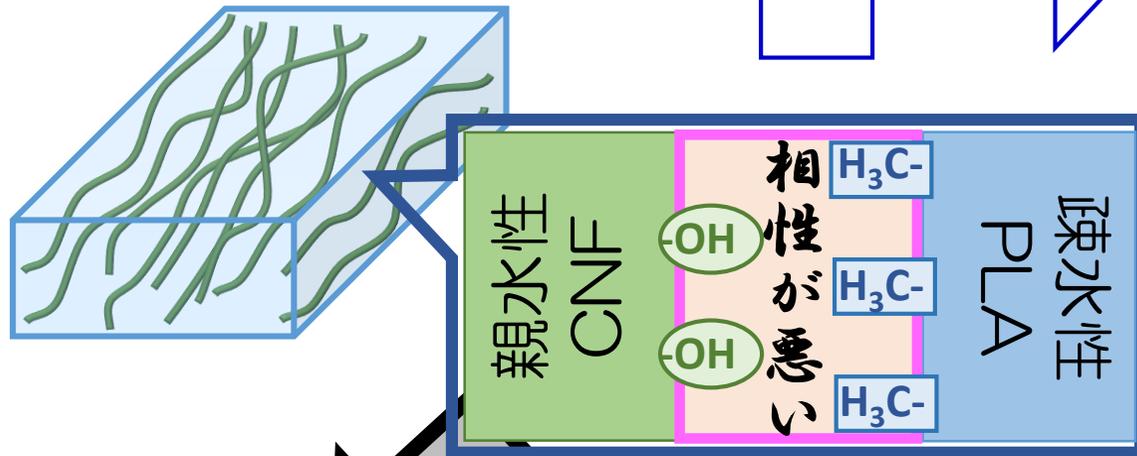
✗ 物性向上が十分なレベルでない。



疎水性PLAと親水性CNFの相性が悪く、ナノレベルで複合化する技術が未開発

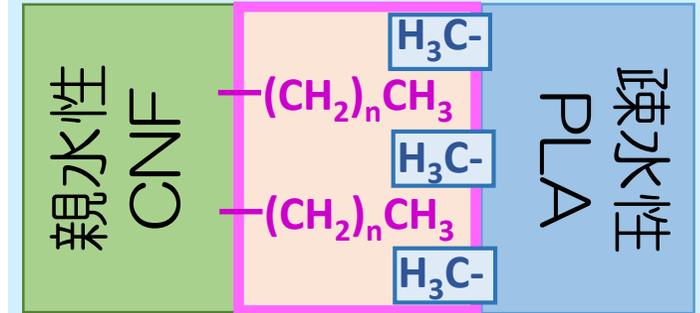
研究の独創性・新規性

CNF強化PLA

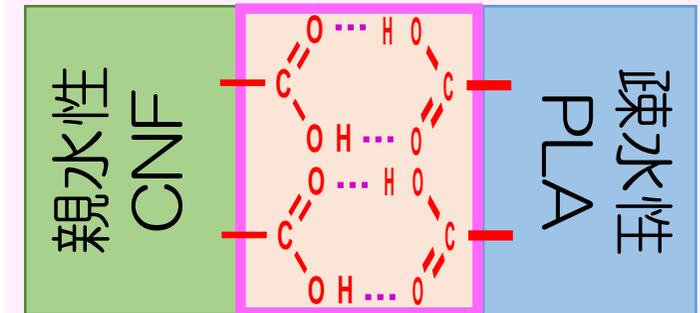


凝集・沈殿・析出
(ナノレベルで分散できない)

添加剤、化学修飾



カルボン酸化

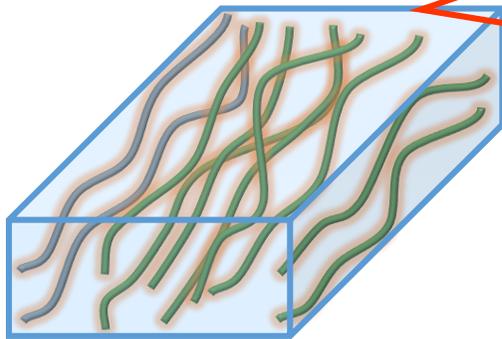


- ✓ 相互作用向上
- ✓ ナノ分散

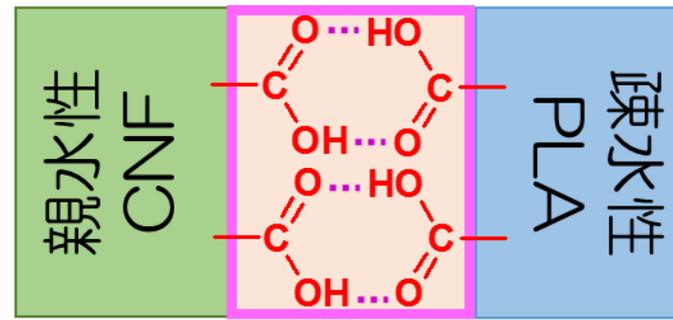
研究の目的

セルロース繊維強化バイオマスプラスチックの開発

CNF強化PLA



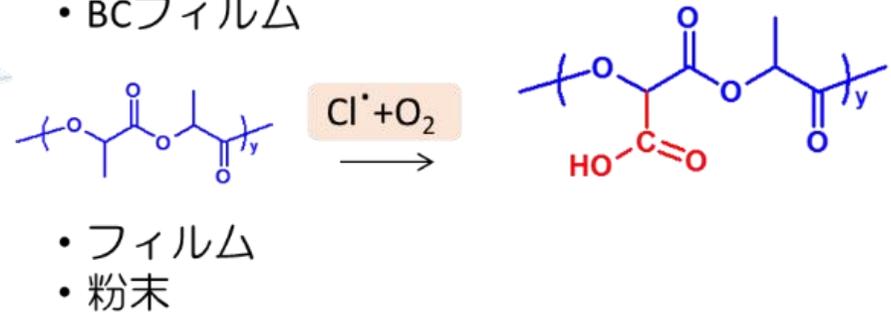
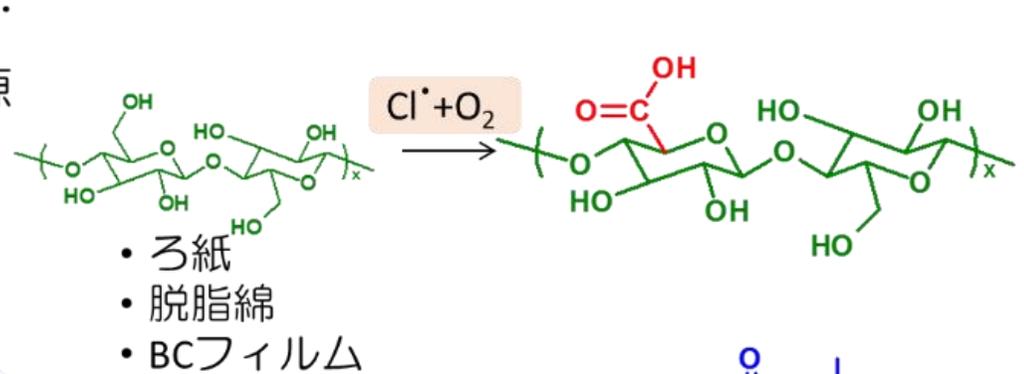
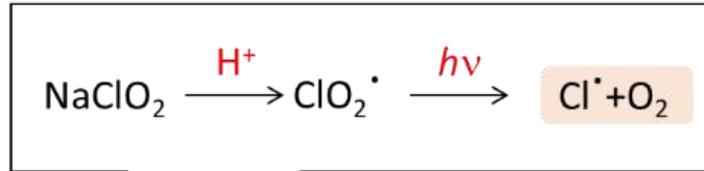
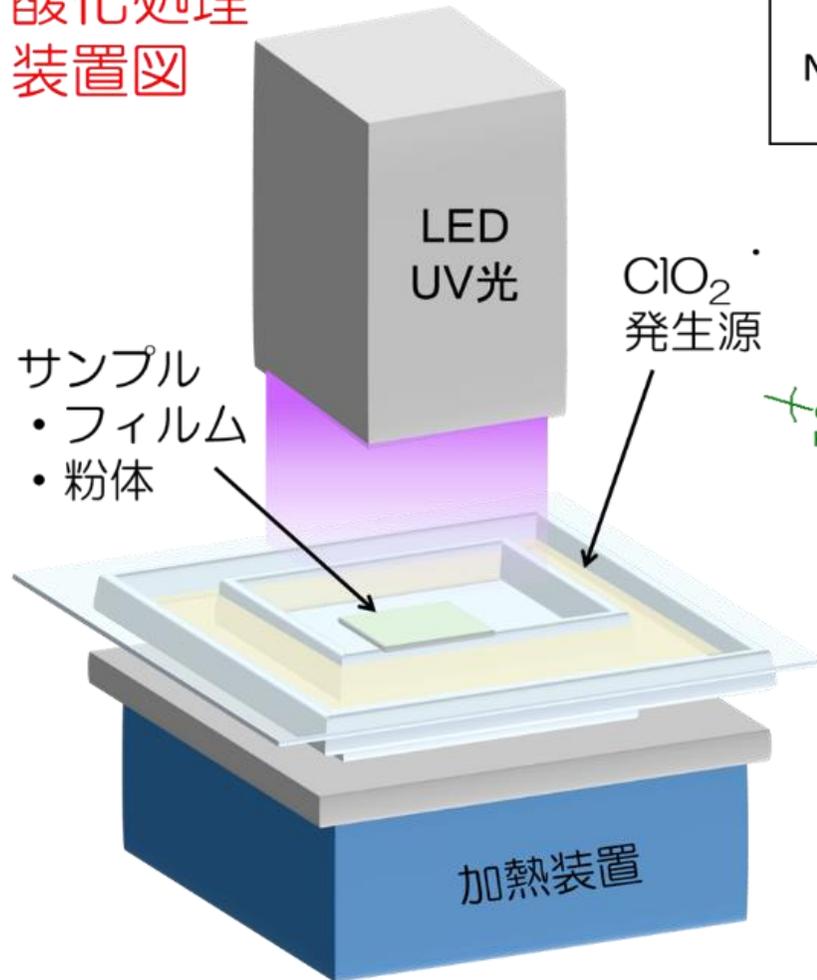
PLAへのCNFのナノ分散



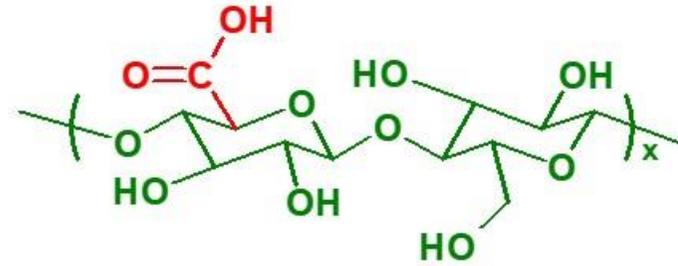
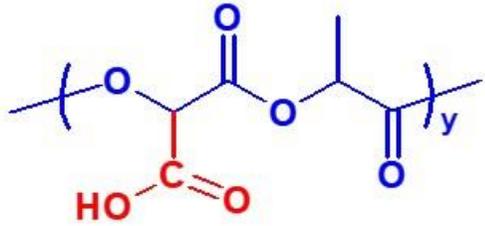
- 表面のカルボン酸化
- 多孔体の作製
- 親和性改善に基づくバイオマスプラスチックの高強度化

表面酸化処理技術の開発

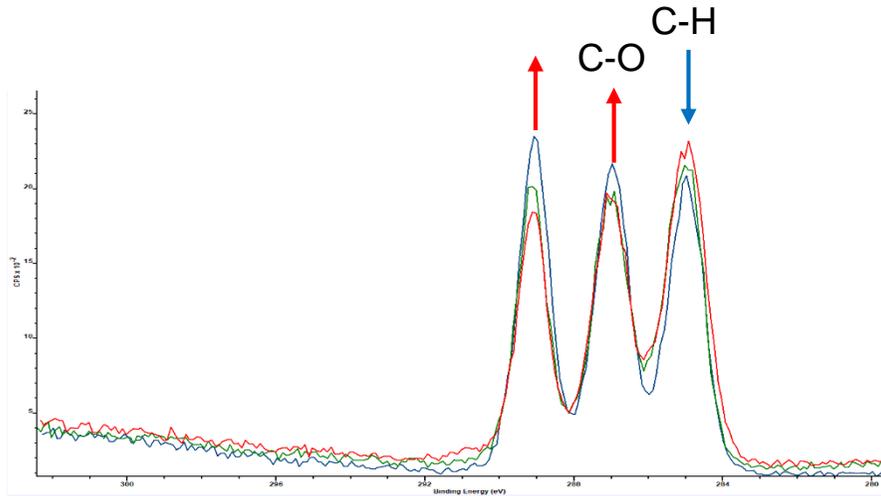
酸化処理 装置図



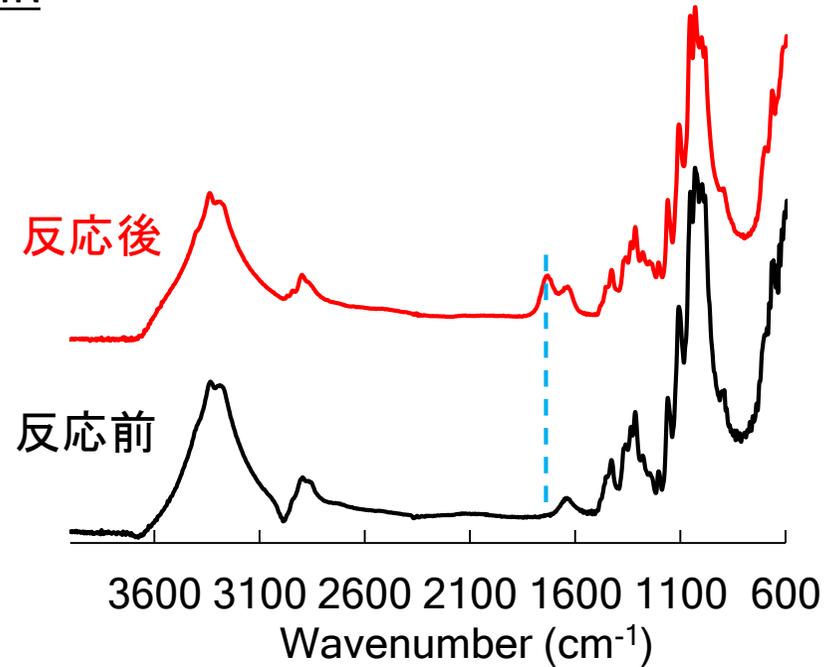
表面酸化処理技術の開発



XPS



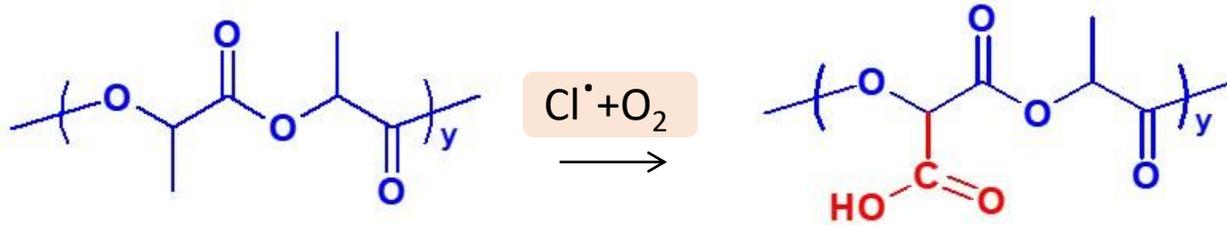
IR



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

ろ紙、バクテリアセルロース、粉末セルロース、脱脂綿のいずれも酸化可能

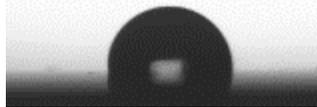
PLAの表面酸化処理技術の開発



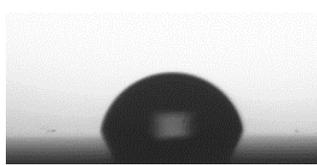
接触角測定

サンプル 反応温度 接触角

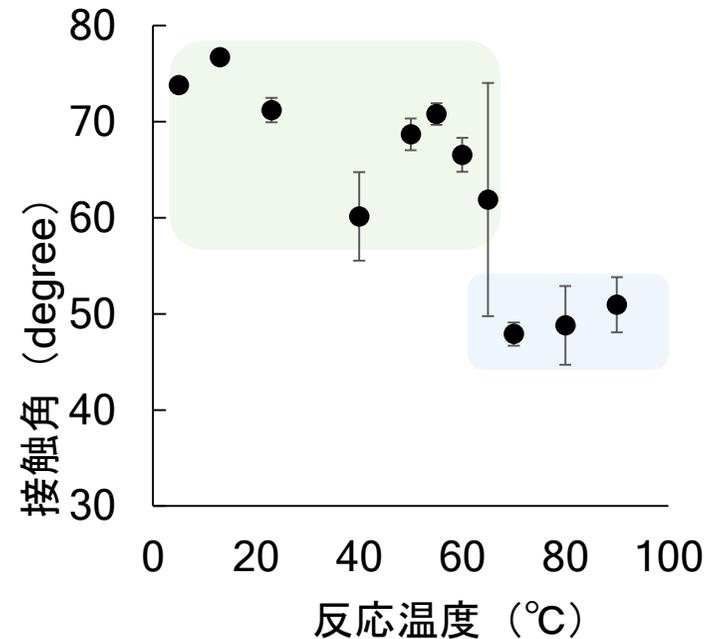
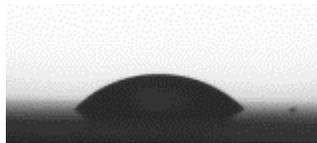
未処理 - 87°



酸化処理 25°C 75°



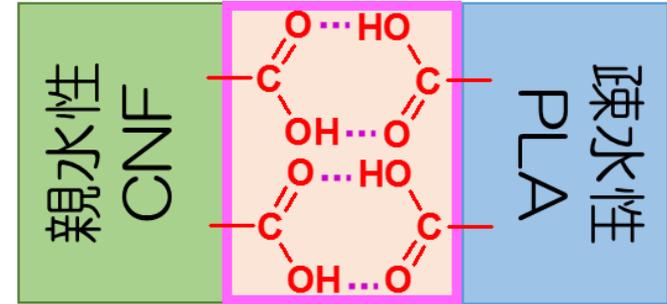
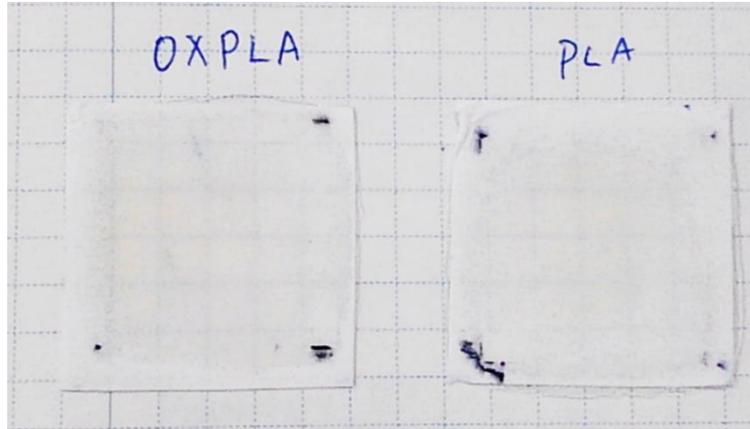
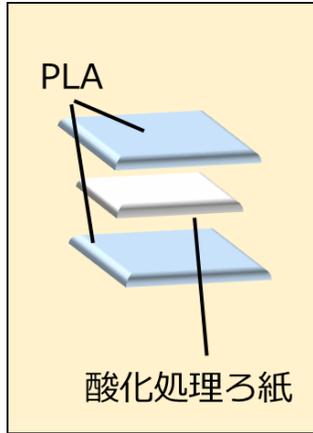
酸化処理 70°C 44°



加熱条件下での光酸化処理によって親水性が向上

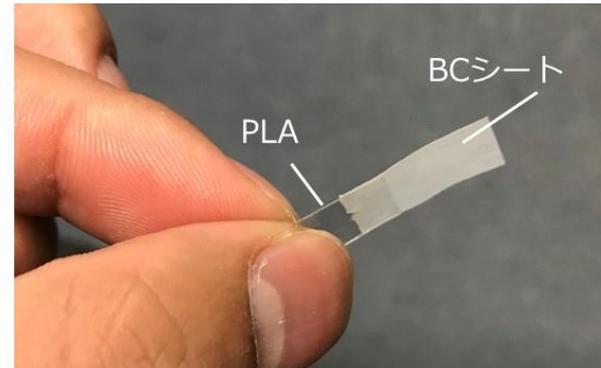
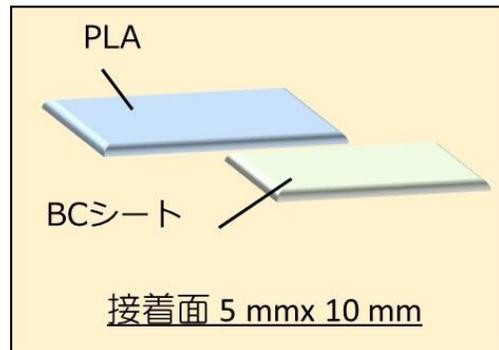
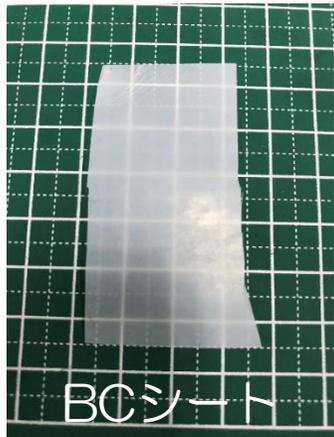
PLAとセルロースの親和性向上の確認

酸化ろ紙と酸化PLAの熱圧着



酸化PLAでより深く浸透し、
透明性が向上

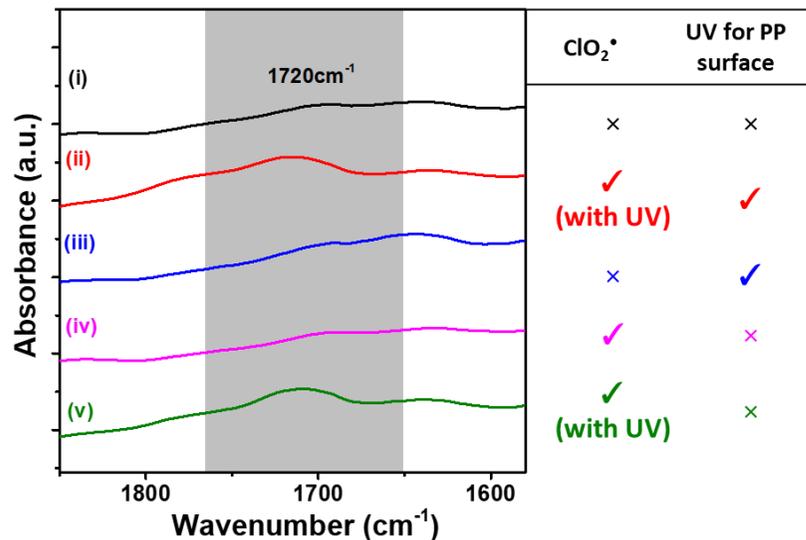
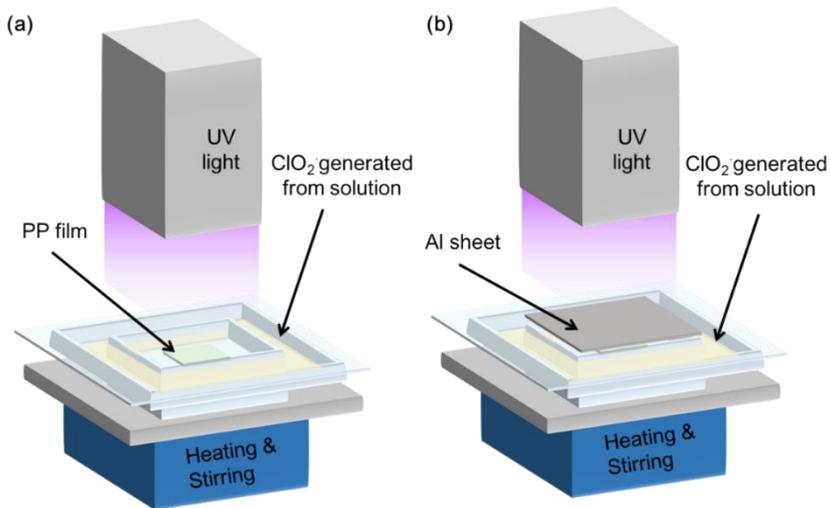
酸化BCシートと酸化PLAの熱圧着



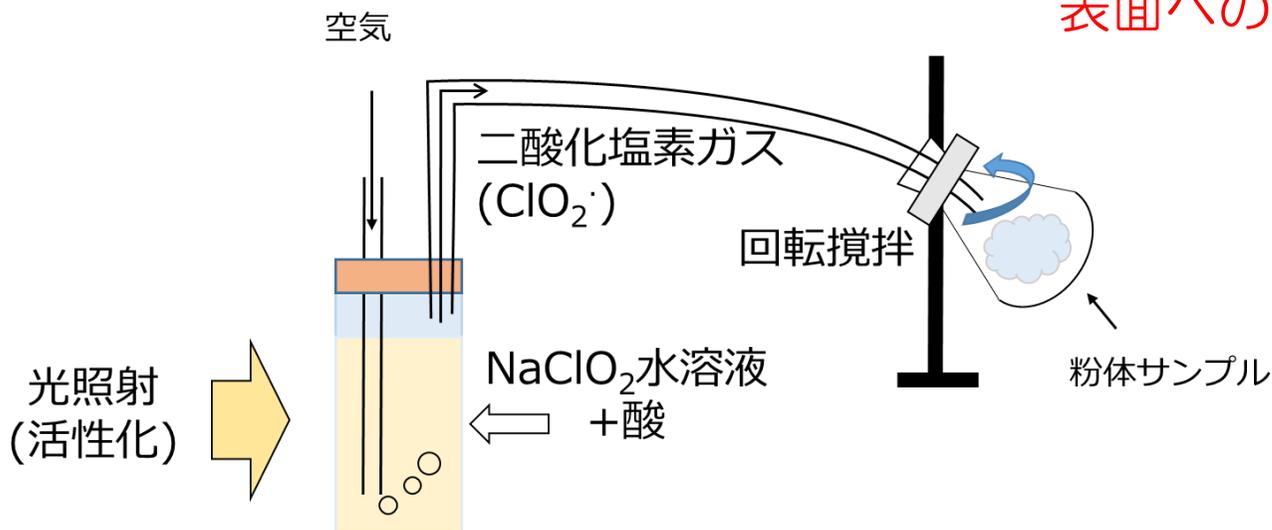
反応時間	酸化温度	接着強度 (MPa)
PLA/BC	-	-
酸化PLA/BC	25	0.9
酸化PLA/BC	65	1.1 (BCが脱落)

酸化処理によりセルロース
とPLAが強固に接着！

粉体サンプルの処理方法の確立

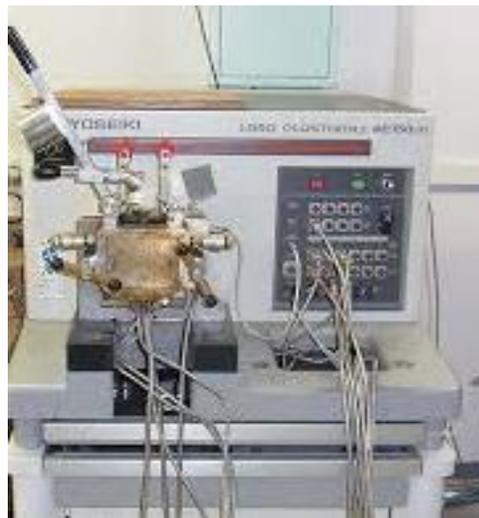


表面へのUV照射は不要

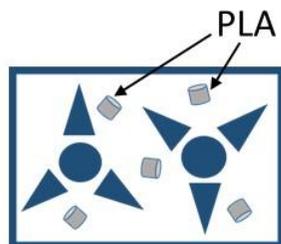


粉体の均一分散のために、回転攪拌を行いながら酸化
一度に10gスケールでの粉体酸化を可能に

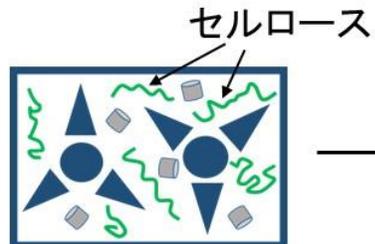
PLA/セルロース複合体の作製



溶融混練



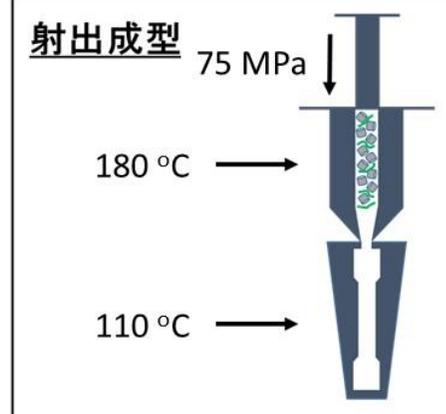
170 °C, 5 min



170 °C, 70 rpm, 10 min



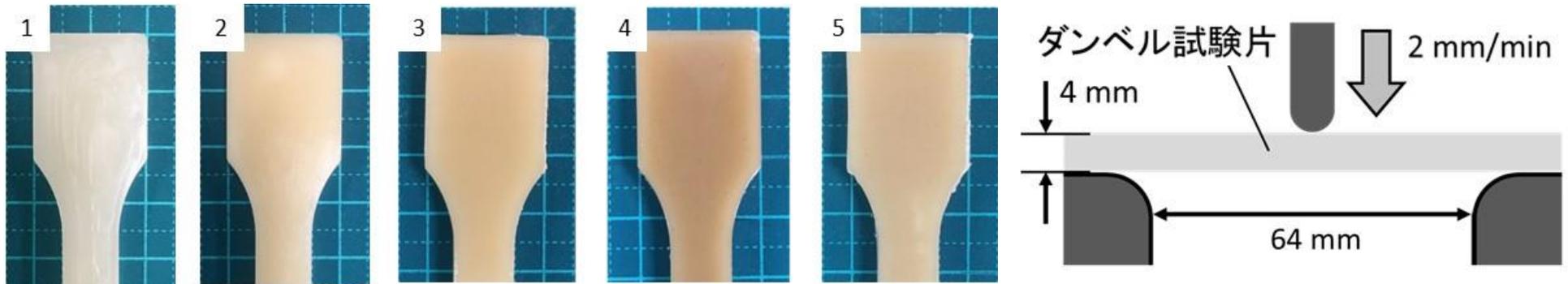
射出成型



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

粉末サンプル処理法の開発により、効率的にダンベル片の作製が可能になった。

3点曲げ試験の結果

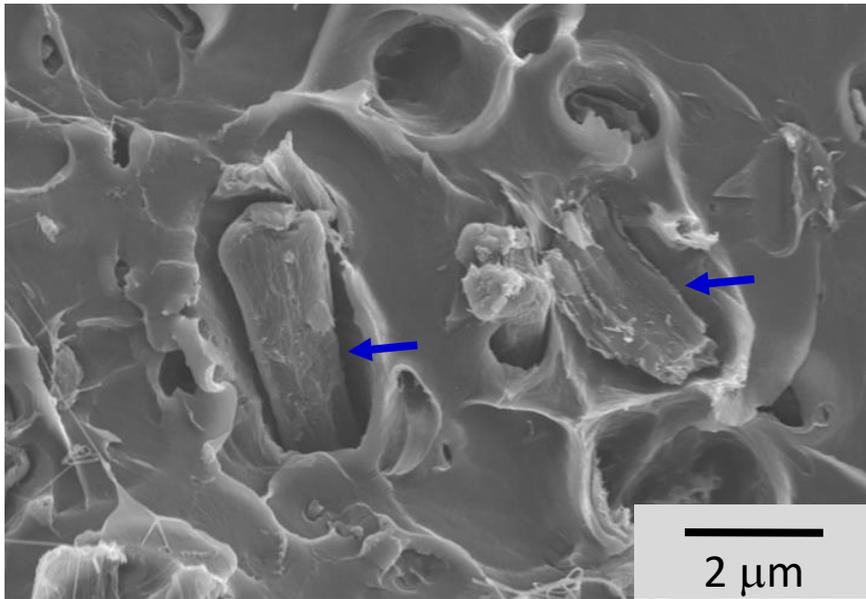


No	サンプル	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ最大強度 (MPa)
1	PLA	4.02 ± 0.17	106 ± 5.2
2	PLA/セルロース	4.21 ± 0.16	101 ± 9.3
3	PLA/酸化PLA/セルロース	4.28 ± 0.08	105 ± 4.9
4	PLA/酸化PLA5/酸化セルロース	4.33 ± 0.07	106 ± 1.6
5	PLA/酸化PLA15/酸化セルロース	4.52 ± 0.06	106 ± 0.3

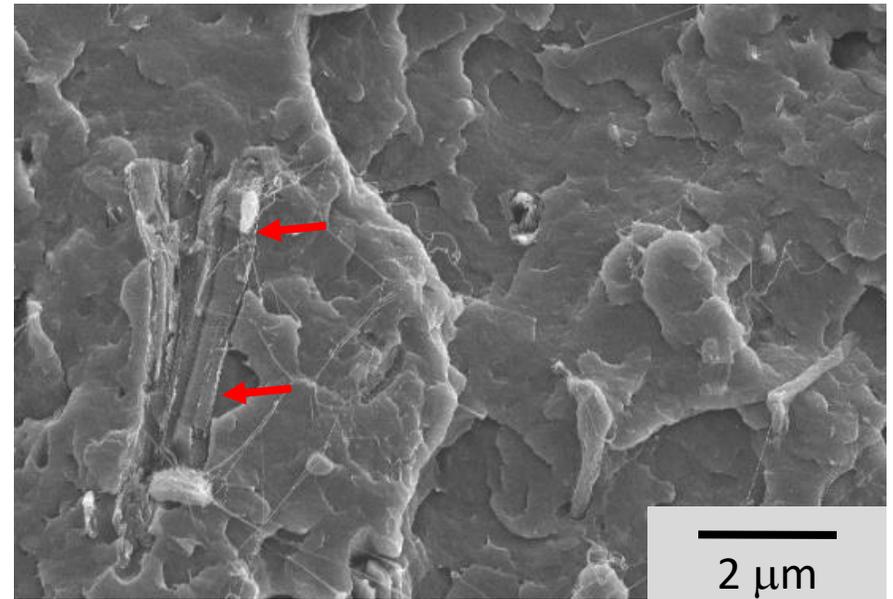
酸化処理により、曲げ弾性率が向上した。

SEMによる界面観察

PLA/セルロース



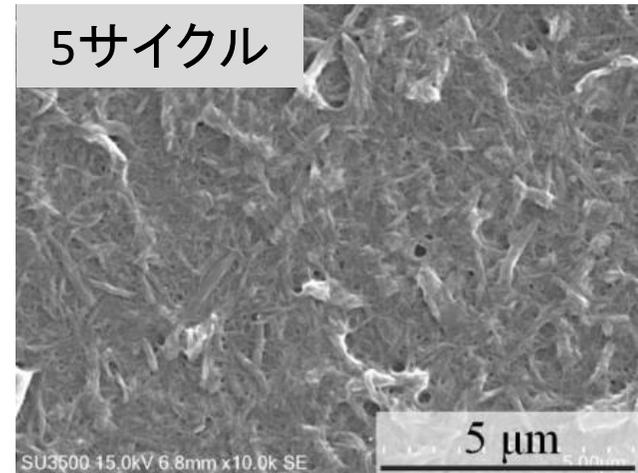
PLA/酸化PLA15/酸化セルロース



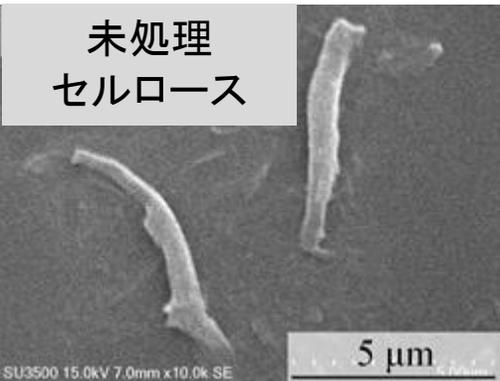
曲げ弾性率の向上はセルロースとPLAの親和性の改善に起因すると考えられる。

セルロースのナノ繊維化

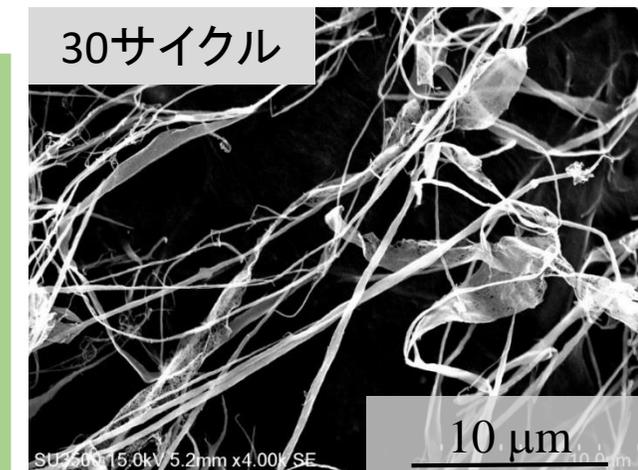
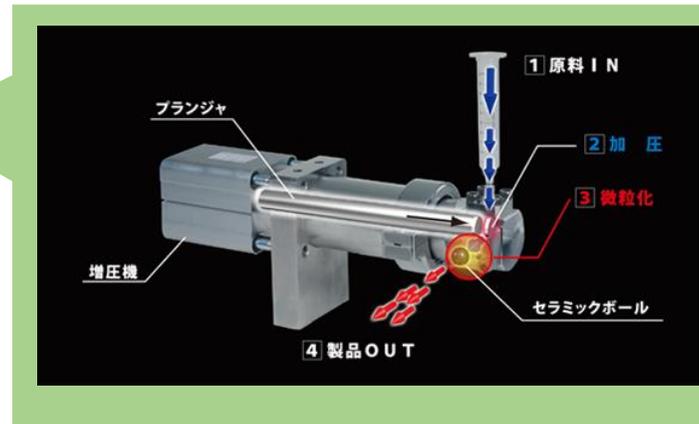
グラインダー処理



未処理
セルロース



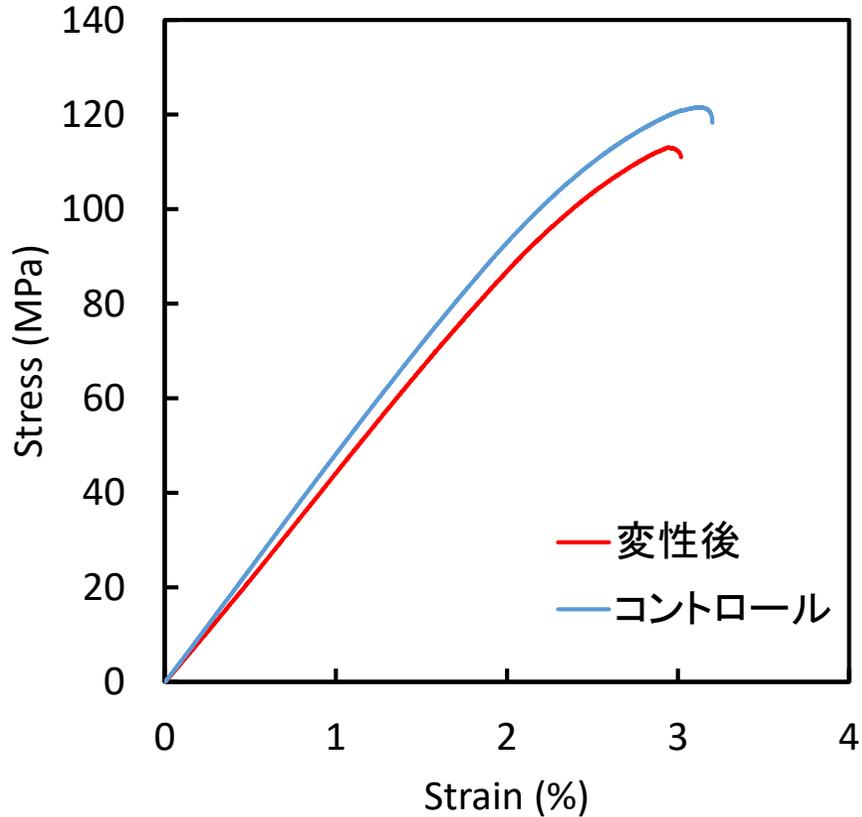
湿式衝突処理



解繊手法やサイクル数の変更により繊維径を制御可能

セルロースのナノ繊維化

3点曲げ試験



Sample	Flexural modulus (GPa)	Maximum stress (MPa)
Neat PLA	3.7 ± 0.1	91 ± 5
変性後	4.5 ± 0.3	115 ± 6.8
コントロール	4.9 ± 0.1	123 ± 4.9



✕セルロース分散液は、乾燥により再凝集する。
ナノセルロースとPLAをどのように複合化するか？

CNF/PLAモノリス

- ナノセルロースとPLAからなる多孔体を熱誘起相分離によって作製
- 得られた多孔体を酸化処理

PLAモノリスの酸化(7 min)

↓
165°Cプレス



BC/PLAモノリスの酸化(1 min)

↓
160°Cプレス



セルロースとPLAを同程度酸化すると焦げやすい
→ナノセルロースの場合は酸化しない方が良いか？

多孔体の作製

自己支持性のある低密度なPLA/CNF多孔体を作製可能

oxPLA/CNF



CNF



+

THF



oxPLA/CNF
monolith



発泡スチール代替材料として期待

0.06 g/cm³

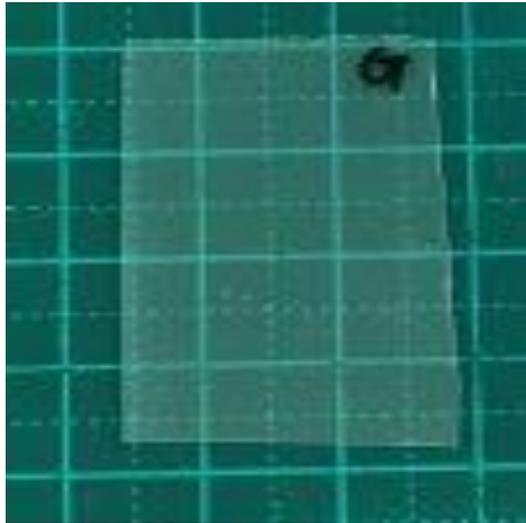


さらに、モノリスをマスターバッチとして用いてPLAで希釈してフィルムを成形

CNF/PLA複合体

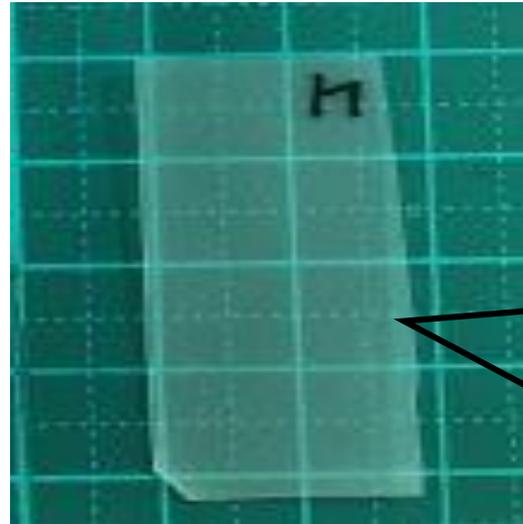
PLA/PLA/CNF

36.6 ± 11.7 MPa

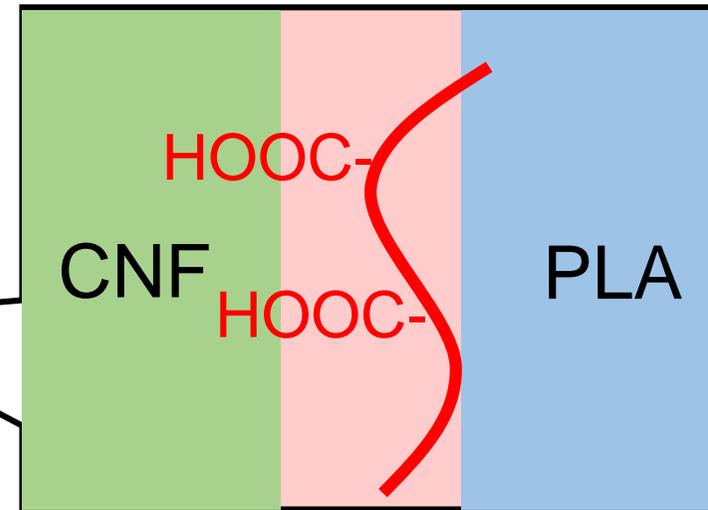


PLA/oxPLA/CNF

58.3 ± 2.8 MPa



親和性の改善

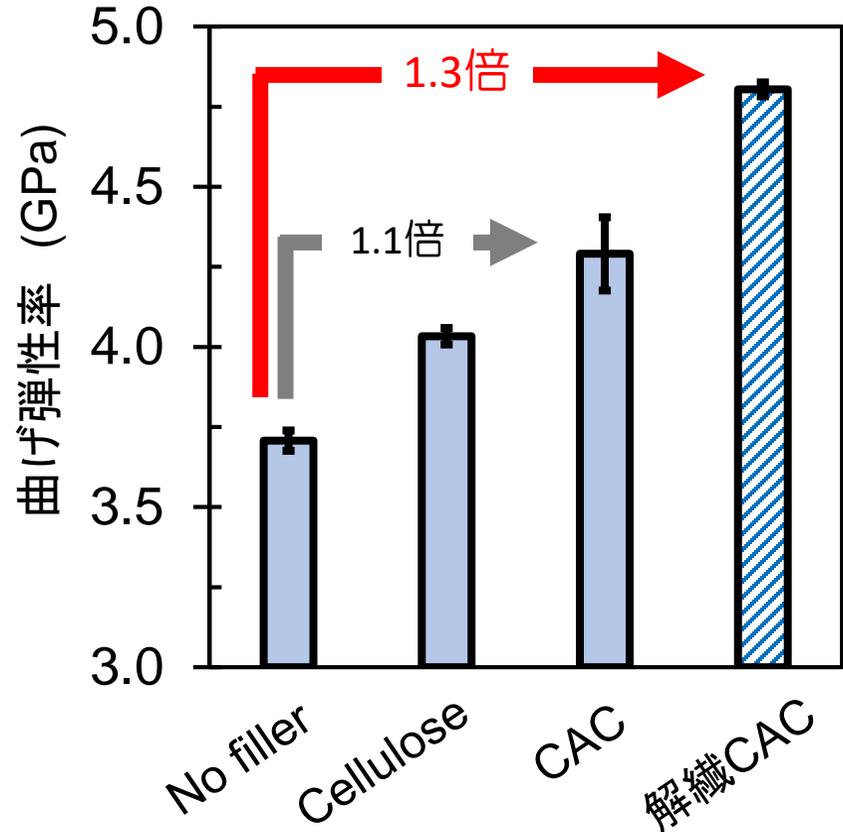
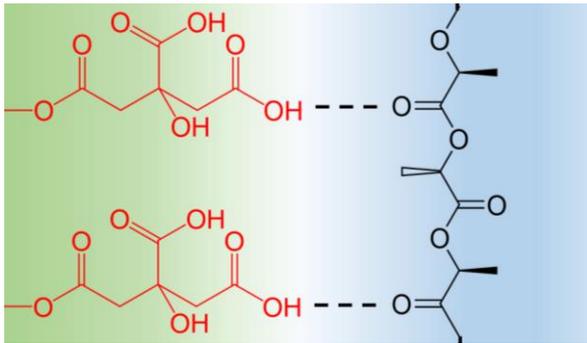
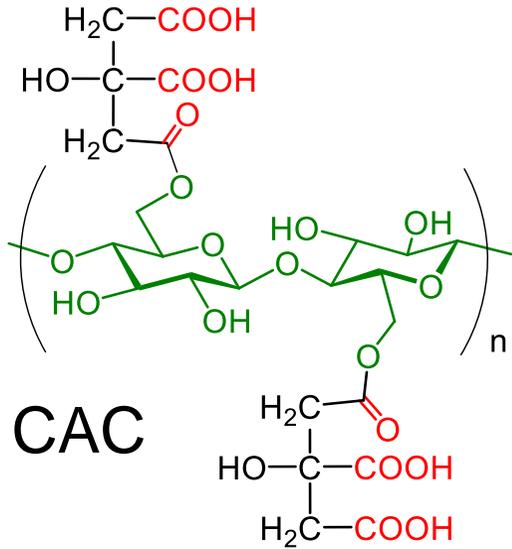


PLA樹脂に対しては酸化PLAが相溶化剤として適していることを見出した。

例えば、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を加えることが一般的

バイオマスプラスチックの普遍的な相溶化剤候補として有望

CNF/PLA複合体



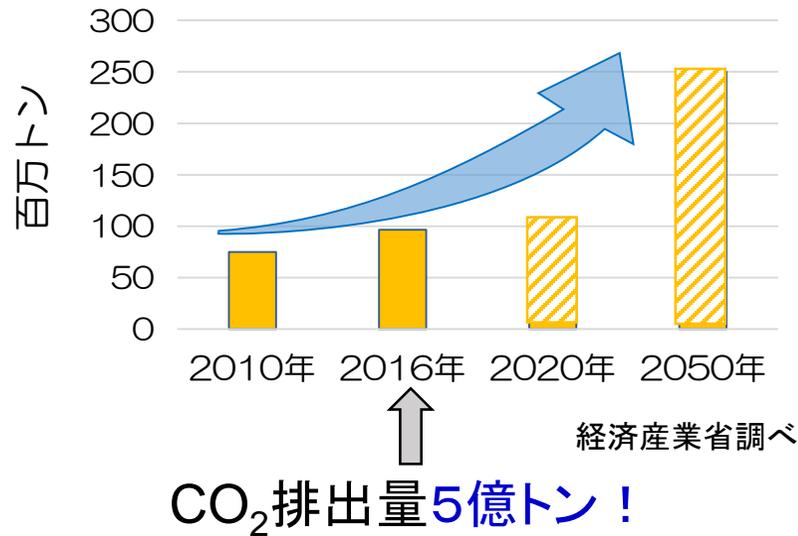
セルロースをカルボン酸化した場合も、界面親和性が向上して曲げ弾性率が向上
ナノ繊維化によって、**破断応力115 MPa**, 曲げ弾性率は**4.8 GPa**まで向上した。

エンブラとしての展開

環境政策等への貢献

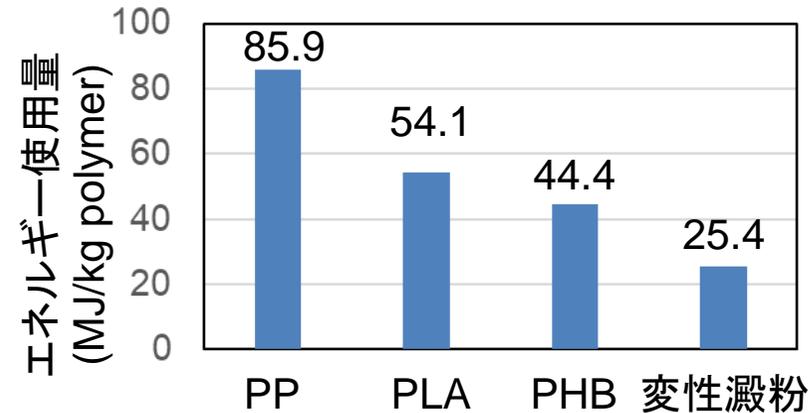
本研究課題が達成されれば、PLAの製造・成形段階に係るCO₂排出量を加味しても、石油由来プラに比べ大幅なCO₂削減が可能となり、CO₂排出に伴う地球温暖化抑制に寄与する。

世界のポリプロピレン(PP)製造量



カーボンニュートラル

原料が植物由来 トウモロコシ, サトウキビ, キャッサバ...
→成長時CO₂吸収 = 処分後CO₂量と同じ



J. Amed et al. ed. "Starch-based polymeric Materials and nanocomposites" Taylor & Francis Group (2016)

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。

研究成果の発表状況

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) Xinnan Cui, Airi Ozazki, Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama “Cellulose modified by citric acid reinforced Poly(lactic acid) resin as fillers” Polymer Degradation and Stability” 2020, 175, 109118. (IF=4.032)
- 4) Naharullah Jamaluddin, Tomonari Kanno, Taka-Aki Asoh, and Hiroshi 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)

「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