



植物由来を異にするセルロースナノファイバーを利用した環境調和型ナノ複合材料の創製

延田, 紘治

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2015-03-25

(Date of Publication)

2017-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6447号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006447>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 延田 紘治

専 攻 応用化学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

植物由来を異にするセルロースナノファイバーを 利用した環境調和型ナノ複合材料の創製

指導教員 西野 孝

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

石油資源の枯渇が問題視されている現在の状況において、その解決策の1つとしてバイオマス資源の有効利用が挙げられる。なかでもセルロースは、植物などにより年間約2000億トンが生産され、地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源である。加えて、結晶弾性率は138GPaとチタン合金に匹敵し、線熱膨張係数はガラスの1/50以下と優れた力学、熱物性を有することから、自動車等の構造部材や建材への利用が期待されている。ところで、近年グライディング法などさまざまな手法で天然のセルロース繊維からのナノファイバーの作製が試みられている。これは高い比表面積による界面相互作用の強化によって複合材料への応用が期待できるからである。さて、セルロースを化学修飾するとセルロース誘導体を得られる。このセルロース誘導体はセルロースが持ち合わせていない熱可塑性など、新たな特性や機能性を発現することが知られている。しかし、この誘導体を作製する際は、大量の有機溶媒を使用するためが経済的、環境的な観点から問題となっていた。本論文では環境調和に重点を置いて、セルロースナノファイバー(CNF)を用いたナノ複合材料の創製を行った。さらにそれだけでなく、材料としての出発地点を、植物由来にまで遡って、CNFの比較評価をした。これは、微生物由来のセルロース(バクテリアセルロース)と植物から作製したナノファイバーとでは、力学物性が異なることが知られ、植物間でも異なると考えられるからである。そして、植物間での比較を行うことで、ナノ複合材料に適したCNFの探索が行えると考えられる。加えて、ナノファイバーを作製する場合、繊維間に存在するリグニンやヘミセルロースなどを除いて行うのが一般的である。これは解繊を容易にするためである。つまり、セルロース以外のものがあると解繊しにくいと考えられてきたからである。これによって、得られたCNFの物性が変化することが考えられる。そして、これまでのところ、精製工程と作製したCNFシートの評価を一貫して行った文献はない。そのため、精製工程(リグニン除去の方法であるWise法、ヘミセルロース除去の方法であるアルカリ処理)が、CNFの物性にどのような影響をもたらすのか調べることは重要であると考え、これについても行った。

第一章では、草本系植物(ケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ、ソルガム)を出発原料にしてもCNFシートの作製が可能であることを見出した。X線回折により全草本系植物から作製したCNFシートは、いずれもセルロースの1型の結晶系を維持していることを明らかにした。キャッサバを除いた草本系植物では、種類に依存せず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。そして、得られた草本系植物CNFシートの中で、イネのカマイラズ変異体bc3が最も高い引張強度を有することが明らかとなった。得られたCNFシートの力学物性とX線回折プロファイルより、同属の植物においては、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高くなる傾向にあることが示された。加えて、同属の植物においては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高くなる傾向にあることが示された。以上のことから、草本系由来のCNFシートを作製する際、由来に依存してCNFシートの物

性が異なり、構造との相関があることを見出した。

第2章では、木粉を出発原料にしてもCNFシートの作製が可能であることを見出した。木粉の種類に依存せず、セルロースの結晶系はかわらず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。そして、得られた木粉CNFシートの中で、針葉樹であるオウシュウトウヒが最も高い弾性率、強度を有することを明らかにした。得られたCNFシートのX線回折プロファイルより、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。加えて、セルロースにおいては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。さらには、CNFシートの分子量が低いほど高い力学物性を発現することを明らかにした。以上のことから、木本系由来のCNFシートを作製する際、由来に依存してCNFシートの物性が異なり、構造、分子量との相関があることを見出した。そして、ナノ複合材料の充てん繊維には、高い弾性率を有するオウシュウトウヒが適していると示唆された。

第3章では、本論文はWise法のみを施した繊維からCNFを作製する方が、セルロースリッチな繊維から作製するよりも高い力学物性を示すことを明らかにした。Wise法のみを施した繊維から得たナノファイバー(CNF-W(W))は低温下(-150°C)のみならず高温下(200 °C)、高湿度下でも高い貯蔵弾性率を保持していた。加えてCNF-W(W)は、セルロースリッチなナノファイバー(CNF-W (R))よりも低い線熱膨張係数を示すことが明らかとなった。高い力学物性を発現する理由を知るために、X線回折測定を行ったところ、CNF-W (W) とCNF-W (R) の結晶化度が出発原料から作製したCNFに比べて高いことがわかった。さらに、FT-IR測定、成分分析の結果より、Wise法を施してもリグニンは除去されず、親水化されるのみと考えられた。これにより、繊維間の水素結合が強まり、CNF-W (W) が高い力学物性を示したと考えられた。加えて、アルカリ処理を施さないことで、繊維が傷つかず、更なる高い力学物性の発現に繋がったと考えられた。リグニン、ヘミセルロースを取り除かず、リグニンを親水化し、ナノファイバー化することで、高い力学物性を有するCNFが作製可能であることを明らかにした。これらの傾向はエタノールで媒体置換したCNFシートでも同様となった。高い力学物性の視点からは、アルカリ処理によるヘミセルロースの除去は、必ずしも行う必要がないことを明らかにした。そして、精製工程が1つ減ることで、環境への負荷、コスト、時間を減らすことができるため、経済的である。

第4章では、含水状態のCNFシートをさまざまな溶媒に浸漬させることで、アセチル化が進行することを見出した。気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有するアセチル化CNFシートを作製することが可能となった。アセチル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。得られたセルロースナノ複合材料は高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を有することを明らかにした。

第5章では、気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有する混合エステル化CNFシートを作製することが可能となった。X線回折によりコンポジット中には混合エステル化したCNFシートにはセルロースナノファイバーが残存した。FT-IRと動的粘弾性から得られたtanδを利用することでアセチル基とブチリル基の置換度を評価することができた。混合エステル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートブチレートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。混合エステル化ナノ複合材料は第4章で作製したアセチル化ナノ複合材料よりも高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を発現した。

以上のことから、気相法を用いることで、優れた機械特性と環境調和性を兼ね備え、充てん材、マトリックスが共にセルロース系からなる新規全セルロースナノ複合材料の創製に成功した。作製したナノ複合材料は、透明性を有し、耐湿性を示し、ブチリル基が導入されていることで疎水性のポリマーとのなじみがより良好と考えられる。

以上、本論文をまとめると、結晶化度が高く、微結晶長の小さい植物、つまりはイネ（草本系）、オウシュウトウヒ（木本系）が高い弾性率を発現することを明らかにし、ナノ複合材料の充てん繊維に適していることを明らかにした。そして、セルロースリッチな繊維よりも、Wise法のみを施した繊維からセルロースナノファイバーを作製する方が高い弾性率・強度、熱寸法安定性を有することを明らかにした。また、セルロースナノファイバーをナノ複合材料に利用する際、アセチル化だけでなく、ブチリル化も同時に行うことで、元のセルロースナノファイバーに比較し、高い透明性、高い力学物性、耐熱性、耐湿性、熱寸法安定性を発現することを明らかにした。この材料は、有機ガラスの補強材のみならず、自動車の構造部材や食品や医薬品包装、フレキシブル電子基盤材料へも応用展開できると考えられる。本論文は環境調和に重点を置いて、セルロースナノファイバーの作製からナノ複合材料の創製までの一貫した報告をした。

氏名	延田 絢治		
論文 題目	植物由来を異にするセルロースナノファイバーを利用した環境調和型ナノ複合材料の創製		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	西野 孝
	副 査	教 授	森 敦紀
	副 査	教 授	大村 直人
	副 査	准教授	荻野 千秋
	副 査		
要 旨			
石油資源の枯渇が問題視されている現在、その解決策の1つとしてバイオマス資源の有効利用が挙げられる。なかでもセルロースは、植物などにより年間約 2000 億トンが生産され、地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源である。加えて、結晶弾性率は 138GPa とチタン合金に匹敵し、線熱膨張係数はガラスの 1/50 以下と優れた力学、熱物性を有することから、自動車等の構造部材や建材への利用が期待されている。ところで、近年グラインダー法などさまざまな手法で天然のセルロース繊維からのナノファイバーの作製が試みられている。これは高い比表面積による界面相互作用の強化によって複合材料への応用が期待できるからである。さて、セルロースを化学修飾するとセルロース誘導体が得られる。このセルロース誘導体はセルロースが持ち合わせていない熱可塑性など、新たな特性や機能性を発現することが知られている。しかし、この誘導体を作製する際は、大量の有機溶媒を使用するためが経済的、環境的な観点から問題となっていた。本論文ではプロセスを含めて、環境調和に重点を置いて、セルロースナノファイバー(CNF)を用いたナノ複合材料の創製を行った。さらにそれだけでなく、材料としての出発地点を、植物由来にまで遡って、CNF の比較評価をした。これは、微生物由来のセルロース(バクテリアセルロース)と植物から作製したナノファイバーとは、力学物性が異なることが知られ、植物間でも異なると考えられることに基づく。そして、植物間での比較を行うことで、ナノ複合材料に適した CNF の探索が行えると期待できる。ナノファイバーを作製する場合、繊維間に存在するリグニンやヘミセルロースなどを除いて行うのが一般的である。これは繊維を容易にするためであり、セルロース以外の成分があると解離しにくいと考えられてきたからである。この点に関して従来、精製工程と作製した CNF シートの評価を一貫して行った文献はない。そのため、精製工程(リグニン除去の方法である Wise 法、ヘミセルロース除去の方法であるアルカリ処理)が、CNF の物性にどのような影響をもたらすのか調べることは重要であると考え、これについても検討を行った。 第1章では、草本系植物(ケナフ、パイナップル、キャッサバ、トウモロコシ、イネ、ソルガム)を出発原料にしても CNF シートの作製が可能であることを見出した。X 線回折により全草本系植物から作製した CNF シートは、いずれもセルロースの I 型の結晶系を維持していることを明らかにした。キャッサバを除いた草本系植物では、種類に依存せず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。そして、得られた草本系植物 CNF シートの中で、イネのカマイラズ変異体 bc3 が最も高い引張強度を有することが明らかとなった。得られた CNF シートの力学物性と X 線回折プロファイルより、同属の植物においては、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高くなる傾向にあることが示された。加えて、同属の植物においては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高くなる傾向にあることが示された。以上のことから、草本系由来の CNF シートを作製する際、由来に依存して CNF シートの物性が異なり、構造との相関があることを見出した。以上の研究内容の一部は、寺村 浩、延田絢治、川口秀夫、荻野千秋、西野 孝、近藤 昭彦、バイオインダストリー、31、62、2014 にて掲載された。 第2章では、木粉を出発原料にしても CNF シートの作製が可能であることを見出した。木粉の種類に依存せず、セルロースの結晶系は変わらず、精製過程を経る毎に、結晶化度、微結晶長は増加した。そして、得られた木粉 CNF シートの中で、針葉樹であるオウシュウトウヒが最も高い弾性率、強度を有することを明らかにした。得られた CNF シートの X 線回折プロファイルより、結晶化度が高いほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。加えて、セルロースにおいては微結晶長が小さいほど、弾性率、強度が高く、ひずみが小さくなる傾向にあることが示された。さらには、CNF シートの分子量が低いほど高い力学物性を発現することを明らかにした。以上のことから、木本系由来の CNF シートを作製する際、由来に依存して CNF シートの物性が異なり、構造、分子量との相関があることを見出した。そして、ナノ複合材料の充てん繊維には、高い弾性率を有するオウシュウトウヒが適している			

氏名	延田 絢治
ことを見出した。以上の研究内容は、Characterization of Cellulose Nanofiber Sheets from Various Wood Biomass., Kohji Nobuta, Hiroshi Teramura, Takashi Kato, Daisuke Goto, Chiaki Ogino, Akihiko Kondo, Takashi Nishino として、投稿準備がおおよそ完了していることを確認した。 第3章では、本論文は Wise 法のみを施した繊維から CNF を作製する方が、セルロースリッチな繊維から作製するよりも高い力学物性を示すことを明らかにした。Wise 法のみを施した繊維から得たナノファイバー(CNF-W (W))は低温下(-150 °C)のみならず高温下(200 °C)、高温下でも高い貯蔵弾性率を保持していた。加えて CNF-W (W)は、セルロースリッチなナノファイバー(CNF-W (R))よりも低い線熱膨張係数を示すことが明らかとなった。高い力学物性を発現する理由を知るために、X 線回折測定を行ったところ、CNF-W (W)と CNF-W (R)の結晶化度が出発原料から作製した CNF に比べて高いことが示された。さらに、FT-IR 測定、成分分析の結果より、Wise 法を施してもリグニンは除去されず、親水化されるのみと考えられた。これにより、繊維間の水素結合が強まり、CNF-W (W)が高い力学物性を示めすことを見出した。加えて、アルカリ処理を施さないことで、繊維が傷つかず、更なる高い力学物性の発現に繋がったと考えられた。リグニン、ヘミセルロースを取り除かず、リグニンを親水化し、ナノファイバー化することで、高い力学物性を有する CNF が作製可能であることを明らかにした。これらの傾向はエタノールで媒体置換した CNF シートでも同様となった。高い力学物性の観点からは、アルカリ処理によるヘミセルロースの除去は、必ずしも行う必要がないことを明らかにした。そして、精製工程が1つ減ることで、環境への負荷、コストを減らすことができるため、経済的である。された。以上の研究内容は、Characterization of Kenaf Cellulose Nanofiber Sheets with Different Refining Processes., Kohji Nobuta, Hiroshi Teramura, Hiroaki Ito, Chizuru Hongo, Chiaki Ogino, Akihiko Kondo, Takashi Nishino として、近日投稿されることを確認した。 第4章では、含水状態の CNF シートをさまざまな溶媒に浸漬させることで、アセチル化が進行することを見出した。気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有するアセチル化 CNF シートを作製することが可能となった。アセチル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。得られたセルロースナノ複合材料は高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を有することを明らかにした。以上の研究内容は、Preparation of Cellulose Acetate Nanocomposite Filled with Cellulose Nanofiber., Kohji Nobuta, Masaru Kotera, Takashi Nishino として投稿準備中であることを確認した。 第5章では、気相法を用いることにより、有機溶媒を用いず短時間で高い置換度を有する混合エステル化 CNF シートを作製することが可能となった。X 線回折によりコンボジット中には混合エステル化した CNF シートには CNF が残存した。FT-IR と動的粘弾性から得られた tanδ を利用することでアセチル基とブチル基の置換度を評価することができた。混合エステル化したシートを加熱圧着することで、充てん繊維がセルロース、マトリックスがセルロースアセテートブチレートからなる環境調和型ナノ複合材料の作製に成功した。混合エステル化ナノ複合材料は第4章で作製したアセチル化ナノ複合材料よりも高い透明性、優れた力学物性、熱安定性、耐湿性を発現した。以上のことから、気相法を用いることで、優れた機械特性と環境調和性を兼ね備え、充てん材、マトリックスが共にセルロース系からなる新規全セルロースナノ複合材料の創製に成功した。作製したナノ複合材料は、透明性を有し、耐湿性を示し、ブチル基が導入されていることで疎水性のポリマーとのなじみがより良好と考えられる。 以上のように本論文は、結晶化度が高く、微結晶長の小さい植物、つまりはイネ(草本系)、オウシュウトウヒ(木本系)が高い弾性率を発現することを明らかにし、ナノ複合材料の充てん繊維に適していることを明らかにした。そして、セルロースリッチな繊維よりも、Wise 法のみを施した繊維から CNF を作製した方が高い弾性率・強度、熱寸法安定性を有することを明らかにした。また、CNF をナノ複合材料に利用する際、アセチル化だけでなく、ブチリ化も同時に行うことで、元の CNF に比較し、高い透明性、高い力学物性、耐熱性、耐湿性、熱寸法安定性を発現することを明らかにした。この材料は、有機ガラスの補強材のみならず、自動車の構造部材や食品や医薬品包装、フレキシブル電子基盤材料へも応用展開できると考えられる。本論文は環境調和に重点を置いて、セルロースナノファイバーの作製からナノ複合材料の創製までの一貫した報告をした。 以上の内容により、本研究は植物由来を異にするセルロースナノファイバーを利用した環境調和型ナノ複合材料の創製について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の延田絢治君は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。	