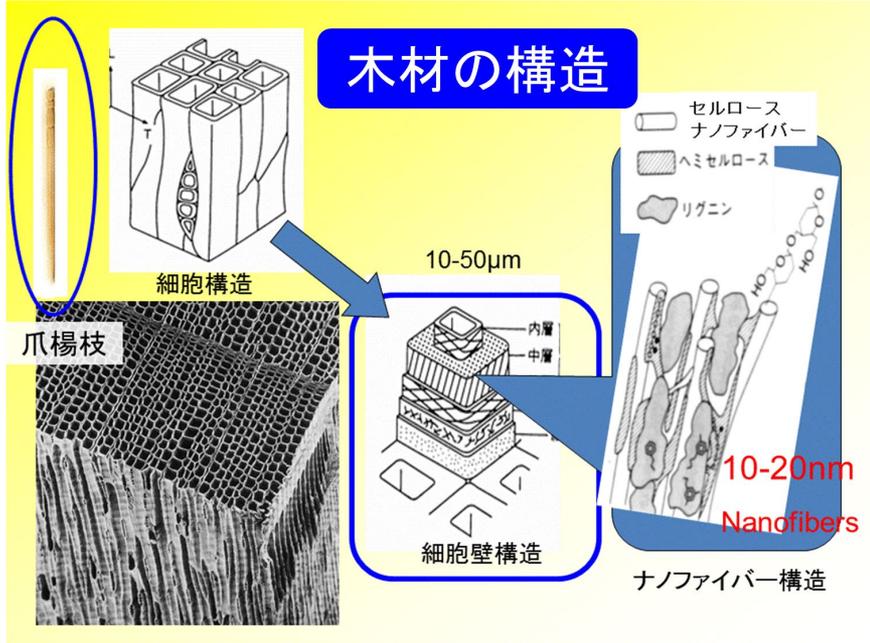


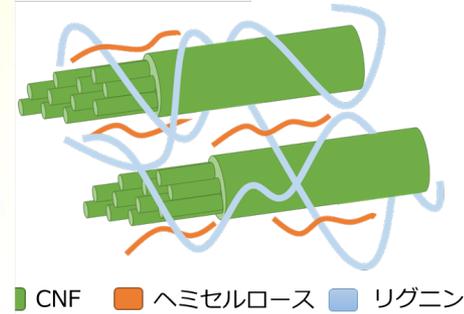
高植物度熱可塑性 リグノセルロースナノファイバー 材料の開発

星光PMC株式会社 山田 修平
京大生生存圏研究所 安藤大将、中坪文明

本資料は特許6656960に基づいています。



木材細胞壁の構造



フィラー成分：50%
：セルロースナノファイバー (CNF)
高弾性・高強度
軽量・低線熱膨張

マトリクス成分：50%
：ヘミセルロース (20%)
リグニン (30%)

<高度に構造制御された天然のナノコンポジット>



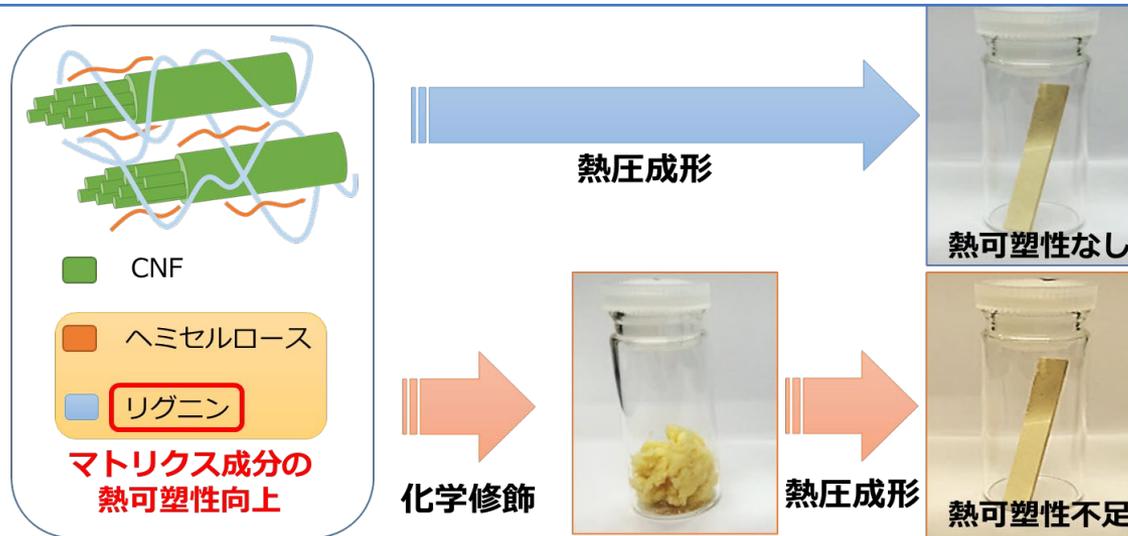
木材細胞の構造・特長を活かした熱可塑性材料の開発を目指す

木材細胞壁はフィラー成分としてCNFを50%、マトリクス成分としてヘミセルロース、リグニンを各20-30%含んだ天然のナノコンポジットである。フィラーとしてのCNFは高弾性、高強度、軽量、低線熱膨張の特徴を有している。そこでマトリクス成分の熱可塑化による木材細胞壁のナノ構造を活かした高植物度熱可塑性材料の開発を目指した。

可塑化アプローチ

原料：GP（解繊処理なし）

成分比率（%）：セルロース/ヘミセルロース/リグニン = 51/19/30



リグニンの構造変換（ α 位の化学修飾）

+ 水酸基の化学修飾（オクタノイル化）

⇒熱可塑性向上

原料には木材を機械的に解繊した碎木パルプ（GP）を用いた。GPをシート化し乾燥後に熱圧成形したところ厚紙のようになった。熱可塑性を付与するために、マトリクス成分の可塑化に着目し、ヘミセルロース、リグニンの水酸基への化学修飾（オクタノイル化、DS0.2）を行った。しかし、GPの熱可塑性は不十分で、熱圧成型後、未処理GPとほぼ同様の厚紙のような状態になった。これに対し、リグニンに化学処理（ α 位のアセチル化DS0.2）を行い、水酸基の化学修飾（オクタノイル化DS0.2）と組み合わせると熱可塑性が大きく向上した。

木材パルプ



① リグニンの構造変換

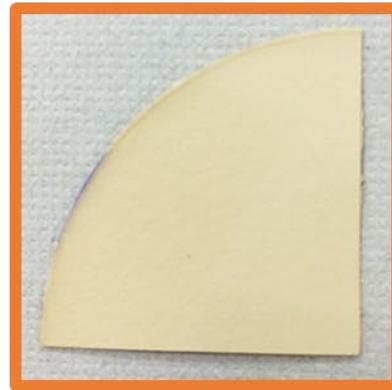
② 水酸基への化学修飾

化学変性パルプ



ろ過・乾燥

乾燥シート



熱圧成形

高植物度成形体



リグニンの化学処理法の検討

使用原料はGP（解繊処理なし）。

GPの成分比率：セルロース/ヘミセルロース/リグニン = 51/19/30 (%)

- ①リグニンの α 位に存在するLCC結合（糖とリグニンをつないでいる結合）の切断
⇒ネットワークを切断することで可塑性を向上

- (i) オゾン酸化
- (ii) マイルドアシドリシス

- ②上記の切断+切断部に官能基を導入

⇒ネットワークの切断に加え官能基を導入することで更なる可塑性の向上

- (iii) α 位エステル化（マイルドwise法）
- (iv) α 位エーテル化

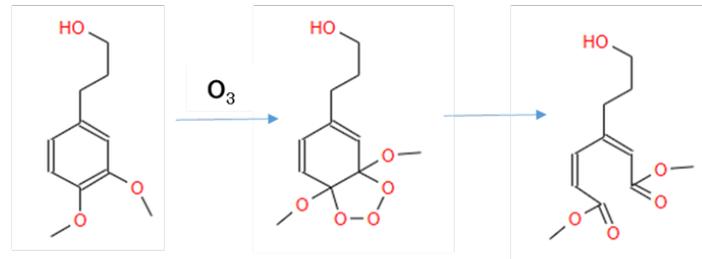
マトリクスの熱可塑性にはリグニンの化学処理が大きく寄与していると考えられた。そこで、リグニンの化学処理法として以下の2つの方法を考えた。①リグニンの α 位に存在するLCC結合（糖とリグニンをつないでいる結合）の切断：マトリックス中のネットワークの切断でリグニンの可塑性を向上、②上記の切断に加え切断部に官能基を導入：ネットワークの切断に加えかさ高い官能基を導入することで更なる可塑性の向上。①の化学処理として(i)オゾン酸化、(ii)マイルドアシドリシス、②の化学処理として(iii) α 位エステル化（マイルドwise法）、(iv) α 位エーテル化を検討した。

リグニンの化学処理 (i) ~オゾン酸化~

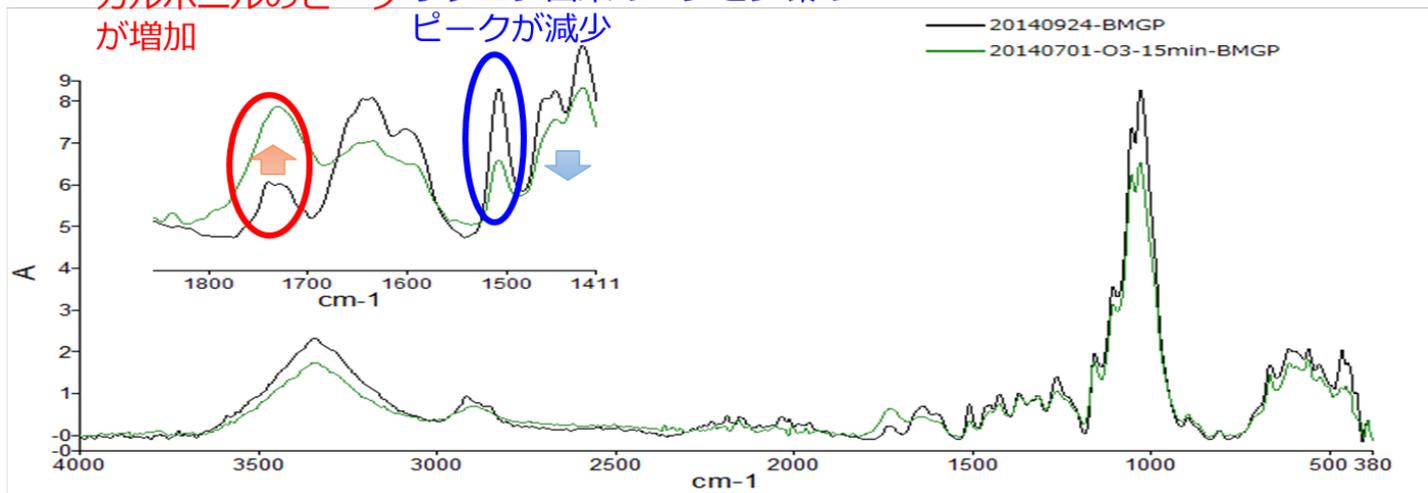
オゾン酸化 (水分散パルプに15minオゾン吹き込み反応)

リグニン中のベンゼン環を切断することにより可塑性を付与する

- ①処理を進めるほどベンゼン環由来のピーク (約1500 cm^{-1}) が減少
- ②処理を進めるほどカルボニル由来のピーク (約1700 cm^{-1}) が増加



カルボニルのピークが増加
リグニン由来のベンゼン環のピークが減少

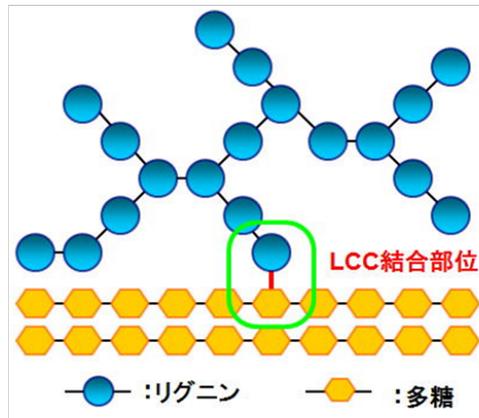


①オゾン酸化:リグニン中のベンゼン環の切断によりネットワークを緩ませる目的で行った。反応濃度:3wt%(水分散)。スターラーでパルプスラリーを攪拌しながら、室温でオゾン15分間バブリングにて吹き込み、反応を行った。反応後、吸引ろ過し、ろ過残を蒸留水、エタノールで洗浄。エタノール膨潤物としてオゾン酸化物を得た。

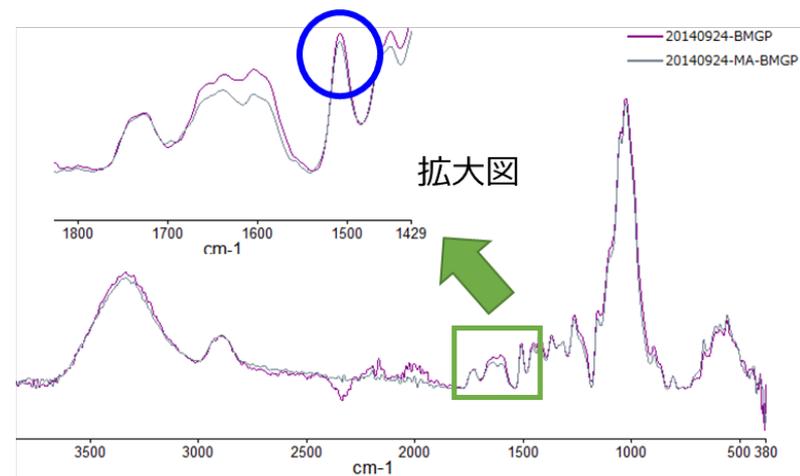
リグニンの化学処理 (ii) ~マイルドアシドリシス~

マイルドアシドリシス

天然のリグニン構造を維持しつつリグニンの α 位の結合 (LCC) を切断することにより可塑性を付与する
(0.1 NのHCl水中で50°C、12時間加熱処理)



リグニン由来のベンゼン環のピークに殆ど変化なし (リグニン量に変化なし)

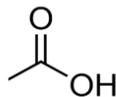


②マイルドアシドリシス: リグニンの α 位に存在するLCC結合部分を切断するとされる方法。0.1NのHCl水中で50°C、12時間攪拌しながら加熱処理することで反応を行った。反応物をろ過し、蒸留水で洗浄(ろ液のpHが中性になるまで水洗)。エタノールで洗浄し、エタノール膨潤物として反応物を得た。反応の確認は乾燥物のATR-IRにて行った。

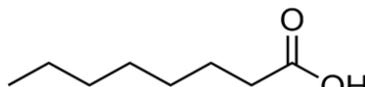
③ リグニンの化学処理 (iii) ~ α位エステル化~



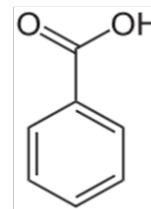
導入官能基



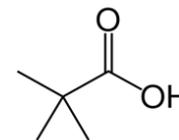
酢酸
(アセチル化:Ac)



オクタン酸
(オクタノイル化:Oc)



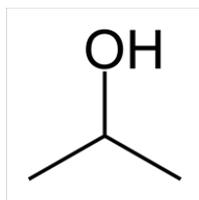
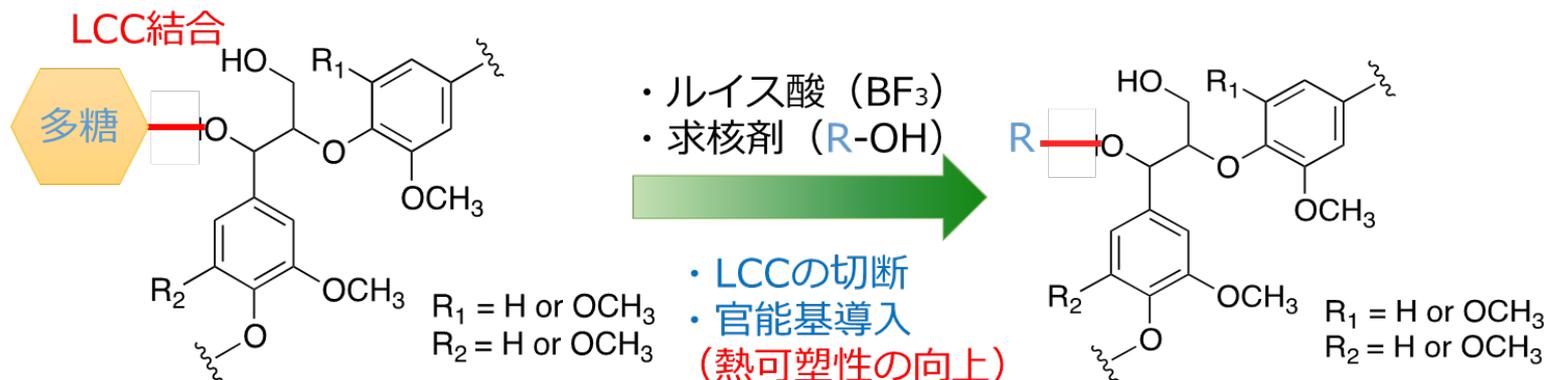
安息香酸
(ベンゾイル化:Bz)



ピバル酸
(ピバロイル化:Piv)

③α位エステル化(マイルドwise法):リグニンのα位に存在するLCC結合部分を切断し、さらにエステル結合により官能基を導入する方法。GPの水分散物(20-30wt%程度)にパルプ濃度3wt%となるようにカルボン酸を加え、カルボン酸水溶液中で亜塩素酸ナトリウム(GPのリグニン量に対し0.47モル%)を加え80°Cで終夜(13-14時間程度)攪拌し、反応を行った。反応物を吸引ろ過し、蒸留水で洗浄(ろ液のpHが中性になるまで水洗)。続いてエタノールで洗浄し、エタノール膨潤物として反応物を得た。反応の確認は乾燥物のATR-IRにて行った。導入官能基はアセチル基、オクタノイル基、ベンゾイル基、ピバロイル基である。安息香酸の場合は固体なので添加後、加熱し溶融させた。

④ リグニンの化学処理 (iv) ~ α位エーテル化~



イソプロピルアルコール

④α位エーテル化:リグニンのα位に存在するLCC結合部分を切断し、さらにエーテル結合により官能基を導入する方法。GPの水分散物(20-30wt%程度)にパルプ濃度3wt%となるようイソプロピルアルコール(IPA)を加え、アルコール/水混合溶液中でルイス酸としてBF₃(GPのリグニン量に対1.5モル%)を加え、80℃で終夜(13-14時間程度)攪拌し、反応を行った。反応物を吸引ろ過し、蒸留水とエタノールで順次洗浄。反応の確認は重量増加で行った。(ATR-IRでは確認できないので実施しなかった)

熱可塑性評価

- (i) オゾン酸化
 - (ii) マイルドアシドリシス
 - (iii) α位のエステル化 (マイルドwise)
- } リグニンの切断
- } リグニンの切断+官能基導入

アセチル化サンプル: DS約1.6

サンプル		原料	前処理なし	オゾン酸化	マイルドアシドリシス	マイルドwise
成分比率 (%)	セルロース	51.0	36.4	37.1	37.8	34.6
	ヘミセルロース	19.0	13.6	13.8	14.1	12.9
	リグニン	30.0	21.5	21.8	22.3	20.4
	変性部	0	28.5	27.2	25.8	32.1
熱圧成形体						
成形温度 (°C)	250°C					
	200°C					
	150°C					
	100°C					
		230°C	230°C	220°C	230°C	200°C

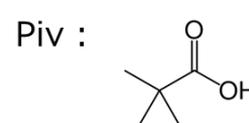
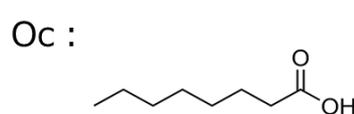
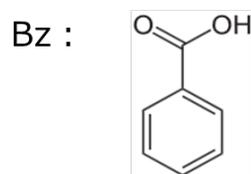
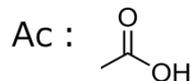
(i) オゾン酸化、(ii) マイルドアシドリシス、(iii) α位のエステル化の評価を行った。(i)、(ii)はリグニンの切断、(iii)はリグニンの切断+官能基導入を狙っている。GP中のリグニンに対し各種化学処理を行った後、水酸基に対しアセチル化処理(DS1.6、セルロース基準)を行った。

変性GPシートの熱圧後の外観から、(iii)のリグニンの切断+官能基導入で最も可塑化することが分かった。原料および前処理なし(アセチル化のみ)では熱可塑化はほとんど得られなかったが、オゾン酸化、マイルドアシドリシスにより可塑化が付与され密着性が高くなり一部透明になった。(iii)のリグニンの切断+官能基導入(マイルドwise)では200°Cの成形温度で試料全体が透明になった。リグニンの可塑化が進み熱圧過程でGP間およびGP内部の空隙が減少したためと考えられる。

(iii) α位エステル化 (マイルドwise法)

②上記の切断+切断部に官能基を導入 <官能基種の影響検討>

原料 : GP セルロース/ヘミセルロース/リグニン=51/19/30 (%)
前処理 : マイルドワイズ反応 (リグニンのα位への官能基導入:DS0.07)
化学処理 : オクタノイル化 (水酸基へのオクタノイル基導入:DS0.2)



α位導入官能基 (DS:0.07)	原料 GP	前処理 なし	Ac基	Bz基	Piv基	Oc基
官能基量	0%	13%	14%	16%	16%	17%
成形温度	230℃以上	230℃	200℃	190℃	190℃	180℃
熱圧成形体	変化なし (厚紙)					

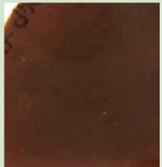
→ ◎α位に導入する官能基に依存性あり ⇒長鎖官能基が可塑性に効果的
Ac/Bz/Piv/Oc = 200/190/190/180

リグニンの切断+切断部への官能基導入によりGPの熱可塑性を向上できると考えられた。そこで、最初に(iii)α位エステル化(マイルドwise法)について官能基および置換度等を検討した。マイルドwise反応でアセチル基(もっとも小さい官能基)、オクタノイル基(長鎖官能基)、ベンゾイル基(ベンゼン環を有する官能基)、ピバロイル基(立体障害が大きい官能基)を導入し可塑性について検討を行った。結果として熱可塑性はα位に導入する官能基に依存し、特に長鎖官能基が可塑性に効果的であることが示唆された。

(iii) α位エステル化 (マイルドwise法)

②上記の切断+切断部に官能基を導入 <官能基置換の影響検討>

原料 : GP セルロース/ヘミセルロース/リグニン=51/19/30 (%)
前処理 : マイルドワイズ反応 (リグニンのα位へアセチル基導入)
化学処理 : オクタノイル化 (水酸基へのオクタノイル基導入:DS0.2)

α位導入官能基量	原料 GP	前処理なし	DS0.08	DS0.2	DS0.3
官能基量	0%	13%	14%	17%	18%
成形温度	230℃以上	230℃	200℃	180℃	170℃
熱圧成形体	変化なし (厚紙)				

➡ ◎α位への官能基 (アセチル基) の導入量に依存性あり
α位DS:0.08/0.2/0.3=200/180/170℃

続いてα位に導入する官能基量(置換度)がGPの熱可塑性に与える影響について検討した。その結果、α位に導入する官能基の置換度が高い程、可塑化が進行することが示された。

(iv) α位エーテル化

- エステル化からエーテル化に変更することで、期待されるメリットは
- ①官能基のカルボニル部分が減るため繊維率があげられる（強度向上）
 - ②エステル結合よりもエーテル結合の方が耐熱性が高いため熱による繊維劣化の抑制（強度向上）

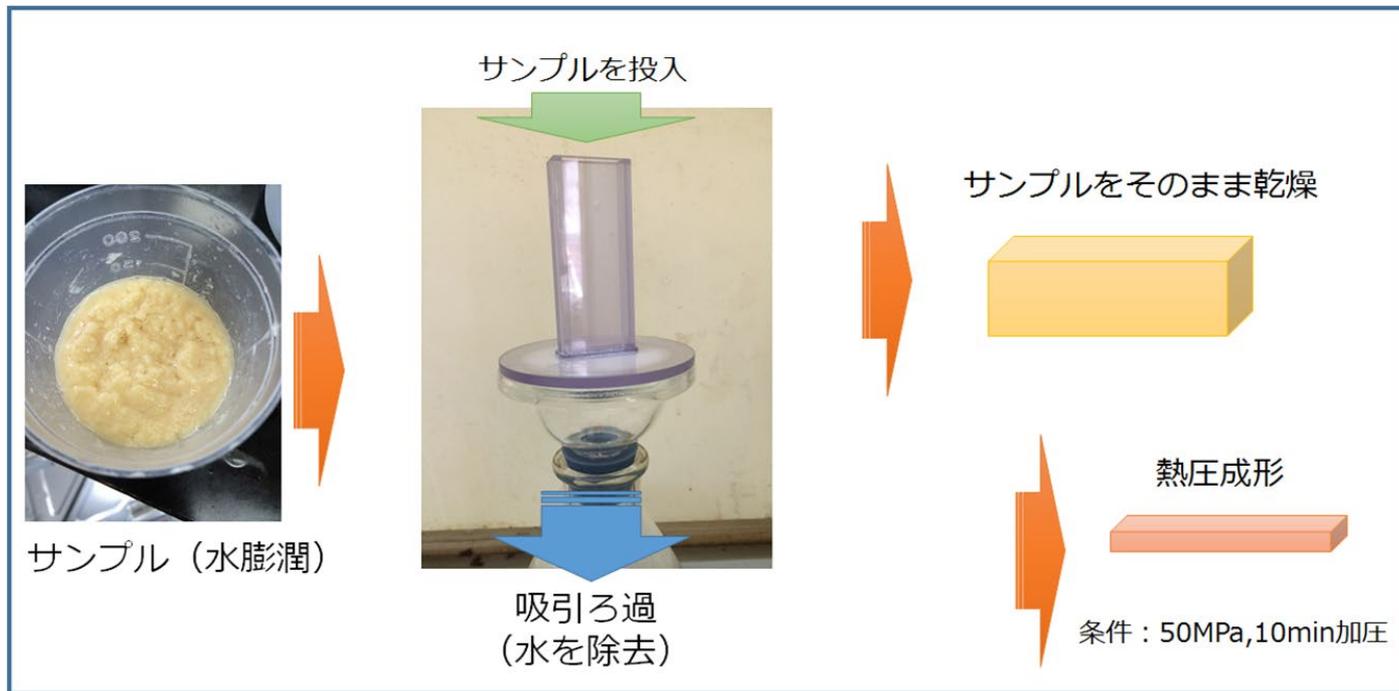
原料 : GP セルローズ/ヘミセルローズ/リグニン=51/19/30 (%)
前処理 : リグニンのα位にエーテル化によりIPAを導入 (DS0.43)
化学処理 : アセチル化 (水酸基へのオアセチル基導入:DS1.2)

α位導入官能基量	原料 GP	前処理 なし	IPA導入 GP-DS _α IPA0.43-DS _{OH} Ac1.2	比較 GP-DS _α Ac0.2-DS _{OH} Oc0.2
官能基量	0%	13%	28%	17%
成形温度	230℃以上	230℃	230℃	180℃
熱圧成形体	変化なし (厚紙)			

➡ ◎ IPAを導入することで耐熱性が向上し高い成形温度でも着色が低減

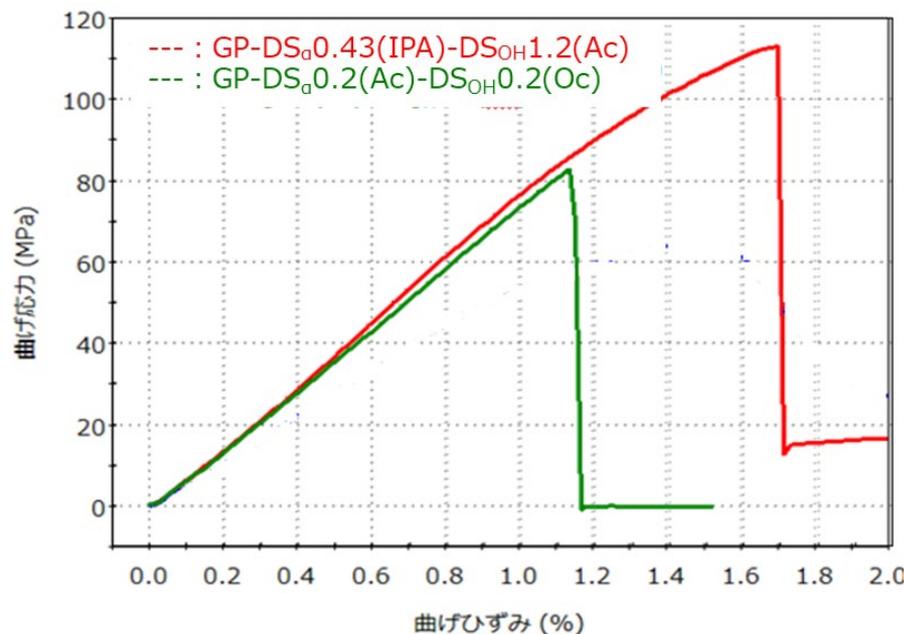
続いてエステル化との比較としてα位のエーテル化について検討した。エステル化からエーテル化に変更することで、期待されるメリットは以下の2点である。①官能基のカルボニル部分が減るため繊維率をあげられる(強度向上)、②エステル結合よりもエーテル結合の方が耐熱性が高いため熱による繊維劣化を抑制できる(強度向上)。結果としてIPAを導入することで成形温度が高くても着色が抑えられた(耐熱性が向上)。繊維の劣化抑制による強度向上についても期待される。

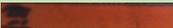
曲げ試験片の作製方法



α 位エーテル化によりIPAを導入したサンプル(GP-DS α IPA0.43-DSOHAc1.2)と α 位エステル化によりアセチル基を導入したサンプル(GP-DS α Ac0.2-DSOHAc0.2)について物性評価(曲げ試験)を行った。曲げ試験片の作製方法について示す。変性パルプにパルプ濃度が3%になるように水を加えた(左図)。続いて、上記のスラリーをポリカーボネート製のろ過装置(中央図)に投入し吸引ろ過により水を除去した後、上から軽く押し固めることにより右図のようなプレ成形体を作製した。プレ成形体を110℃の乾燥機中で一晩乾燥(試験片の大きさはおよそ、幅5mm、長さ30mm、厚み約10mm)。続いて金型をプレス機で所定の温度に余熱しておき、成形する直前に上記の乾燥体を乾燥機から取り出し金型に入れ50MPa,10minで熱圧成形を行った(熱圧成形後の試験片の厚みは約1-2mm)。

物性評価 (曲げ試験)



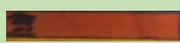
Sample Name	成形温度 (°C)	成形体	曲げ強度	曲げ弾性率
GP-DS _α 0.43(IPA)-DS _{OH} 1.2(Ac)	230°C		112.9MPa	8.1GPa
GP-DS _α 0.2(Ac)-DS _{OH} 0.2(Oc)	180°C		82.0MPa	7.7GPa

α位エーテル化によりIPAを導入したサンプル (GP-DS_αIPA0.43-DSOHAc1.2) とα位エステル化によりアセチル基を導入したサンプル (GP-DS_αAc0.2-DSOHOC0.2) について曲げ試験を行った。α位エーテル化によりIPAを導入したサンプルの方が破断ひずみが増大し、高い強度を示した。着色の程度の違いから、耐熱性が高く繊維の劣化が抑えられたためと思われる。

物性向上の検討

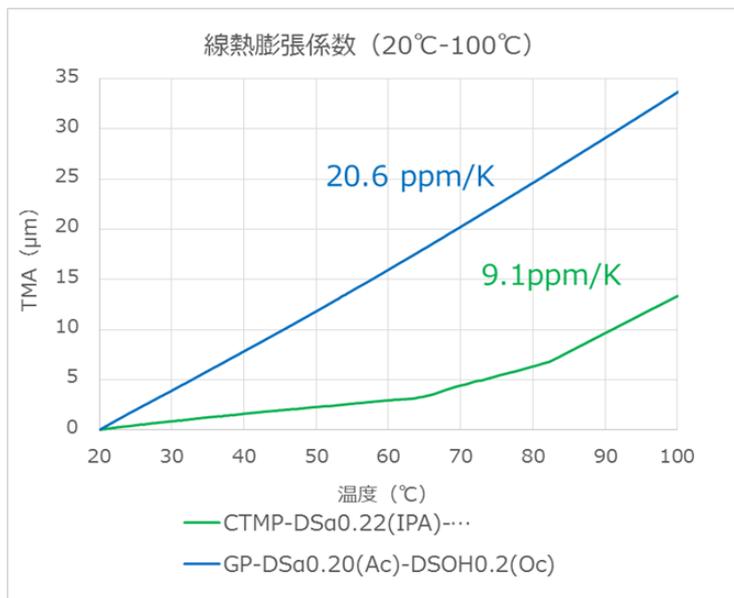
原料 : **BM-CTMP*** セルロース/ヘミセルロース/リグニン=53/20/27 (%)
前処理 : **リグニンのα位にエーテル化によりIPAを導入 (DS0.22)**
化学処理 : アセチル化 (水酸基へのアセチル基導入:DS1.1)

* BM-CTMP:ビーズミル解繊CTMP

Sample Name	成形温度 (°C)	成形体	セルロース比率 (%)	曲げ強度	曲げ弾性率
BM-CTMP-DS _α 0.22(IPA)-DS _{OH} 1.2(Ac)	240°C		38.9 %	156.0MPa	9.8GPa
GP-DS _α 0.43(IPA)-DS _{OH} 1.2(Ac)	230°C		37.0 %	112.9MPa	8.1GPa
GP-DS _α 0.2(Ac)-DS _{OH} 0.2(Oc)	180°C		42.6%	82.0MPa	7.7GPa

更なる物性の向上を目指し、原料をGPから繊維長がより長いCTMPに変更し、パルプ間の結合を高める目的で連続式ビーズミルによる予備解繊を行った(BM-CTMP)。また、230°C程度で成形可能な範囲でIPAの導入量を減らし、セルロース比率を向上させることで弾性率の向上を目指した。結果としてIPAの導入量が減少した分、熱可塑化が低下し240°Cでの成形温度になったが、弾性率、曲げ強度ともに大きく向上した。

線熱膨張係数評価



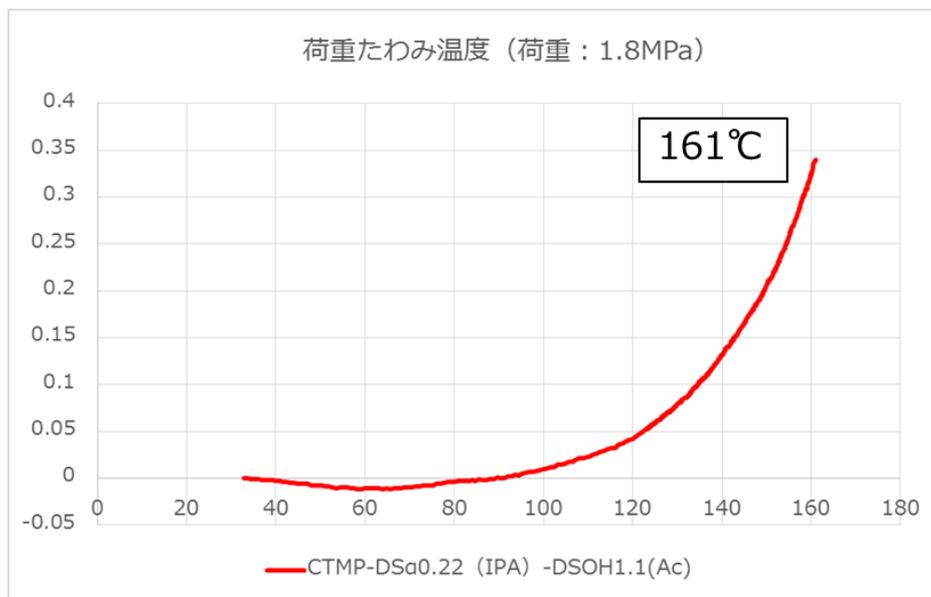
線熱膨張係数 (参考値)	
材料	ppm/K
ポリエチレン	180
ポリエステル	100
ナイロン6	80
ポリカーボネート	60~70
アルミニウム	23.8
鉄	11.7
ガラス	9
炭素繊維	0

◎ガラス並みの低線熱膨張係数を達成

サンプル	成形体	セルロース重量%	線熱膨張係数
CTMP(原料)	-	-	-
CTMP-DSα0.22(IPA)	-	-	-
CTMP-DSα0.22(IPA)-DSOH1.1(Ac)		38.9 %	9.1ppm/K
GP-DSα0.20(Ac)-DSOH0.2(Oc)		42.6%	20.6ppm/K

TMA(引張りモード)測定に供し、温度と変位の傾きより線熱膨張係数を求めた。CTMP-DSα0.22(IPA)-DSOH1.1(Ac)の場合、線熱膨張係数は約9ppm/Kとガラスと同程度であった。

荷重たわみ温度 (1.8MPa) 評価



材料	°C
ナイロン6	63
POM	124
ポリカーボネート	136~150
フェノール樹脂	150~175

◎ フェノール樹脂並みの 高い荷重たわみ温度を達成

サンプル	セルロース重量%	HDT
CTMP(原料)	-	-
CTMP-DSα0.22(IPA)	-	-
CTMP-DSα0.22(IPA)-DSOH1.1(Ac)	38.9 %	161°C
GP-DS _α 0.20(Ac)-DS _{OH} 0.2(Oc)	42.6%	-

CTMP-DSα0.22(IPA)-DSOH1.1(Ac)はフェノール樹脂相当の高い荷重たわみ温度を達成した。

深絞り熱圧成形体の作製にも挑戦中



**更なる熱可塑性の向上により
複雑な成形体の作製が可能な
材料の開発を目指す**

◎BM（ビーズミル処理）CTMP-DS_g0.22(IPA)-DS_{OH}1.1(Ac)のまとめ

◎エステル化との比較

【熱可塑性・成形性】

エステル化の方が可塑効果は高い（成形温度が低い）

しかしエーテル化は成形温度は高いものの耐熱性が高いため、着色は抑制される方向

【耐熱性】

エーテル化の方が耐熱性が向上

【曲げ強度】

エーテル化の方が物性が大きく向上、劣化（着色）が抑制されたためか？

【線熱膨張係数】

エーテル化の方が繊維率が低いにもかかわらず物性が大きく向上

【荷重たわみ温度】

フェノール樹脂並みの高い荷重たわみ温度を達成

本資料は特許6656960に基づいています。