

セルロースナノファイバーを複合化した無機フィラーの機能性に関する研究

齋田 真吾*1

Research on functionality of inorganic fillers complexed with cellulose nanofibers

Shingo Saita

生分解性プラスチックであるポリ乳酸(以下、PLA)は、植物由来原料から合成されるカーボンニュートラルな材料として注目されている。PLAは、汎用なプラスチックと比較して結晶化が遅いという特徴がある。結晶化速度の促進を目的として、セルロースナノファイバー(以下、CNF)と炭酸カルシウムから成る複合フィラーを作製し、これをPLAと熔融混練し、結晶化に与える効果について評価を行った。CNFで被覆していない炭酸カルシウムと複合フィラーを各々PLAに熔融混練して作製した複合物について等温結晶化測定を行ったところ、炭酸カルシウムの表面をCNFで被覆することにより半結晶化時間が短縮されることが確認できた。

1 はじめに

近年、低炭素社会の実現に向けて、非石油由来原料から製造されるプラスチックの活用が注目されている。その中でもポリ乳酸(以下、PLA)は、微生物の働きで分解される生分解性プラスチックであり、環境負荷低減可能な材料として期待されている。しかし、PLAは従来の石油由来の汎用プラスチックに比べて結晶化しにくいいため、十分に結晶化させるには金型内でアニールする必要がある等、成形に時間を要することから成形加工性に劣ると言われている¹⁾。結晶化時間の短縮を目的として、結晶核剤としてタルクなどの利用がよく知られているが、近年、セルロースナノファイバー(以下、CNF)についてもいくつか利用例がある。近藤らは、CNF分散水をPLAに添加することで、結晶化速度を促進させることが可能であることを報告している²⁾。

CNFは、木材のパルプを原料としたナノ材料として注目されている。鉄鋼に比べて5分の1の軽さでありながら5倍の強度を有するなどの特徴を有することから、プラスチックやゴムなどの補強材としての用途に注目が特に集まっている。CNFは親水性が高いため水中では分散状態を維持しているが、疎水性の樹脂と複合化する際には凝集するなど混練が容易ではない。乾式の熔融混練で樹脂と複合化するためには、CNFの表面を改質して疎水化するなど高度な化学処理が必要と言わ

れている。浅倉らは、CNFの水分散液中に無機フィラーを分散させた混合液をスプレードライすることで、CNFと無機フィラーの乾燥した混合粉末が得られることを報告している³⁾。さらに、このCNFと無機フィラーの混合粉末をPLAと混練することで、PLAの結晶化速度を促進させることが可能であることを報告している。

著者は、図1に示すようにCNFの水分散液に炭酸カルシウムを分散させた混合溶液を静置すると、CNFと炭酸カルシウムが複合化したと考えられるものが沈降することに着目した。水中のCNFを無機フィラーの表面に固定化することで、プラスチックへの混練が容易になるのではないかと考えた。本研究では、水中で形成されるCNFと炭酸カルシウムの複合フィラーを用いて、PLAの結晶化に与える効果について検討を行った。

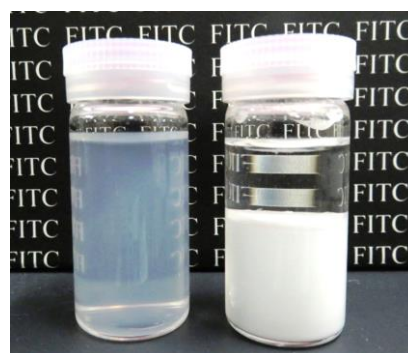


図1 (左) CNF 水分散液, (右)炭酸カルシウムを添加した CNF 水分散液

*1 化学繊維研究所

2 実験方法

2-1 材料

実験にはPLAとして、PLA1 (Total Corbion, LX175, L体96 %) 及びPLA2(Total Corbion, L175, L体≥99 %) の2種類を使用した。CNFについては、針葉樹由来の約1 wt%の水分散液(中越パルプ工業(株), nanoforest-S)を使用した。無機フィラーとして炭酸カルシウム(キシダ化学(株))を使用した。

2-2 試料の作製

2-2-1 複合フィラーの作製

最初に約1 wt%のCNF水分散液を純水で10倍に希釈し、その後所定の比率になるよう炭酸カルシウムを溶液中に加え、12時間攪拌した。その後、その混合溶液を大過剰のエタノールに加えた後、乾燥後のフィラーの塊を解れ易くするためにポリエチレングリコールモノ4-ノニルフェニルエーテル (n=約10, 東京化成工業(株)) を炭酸カルシウムに対して1 wt%となるよう添加し、30分攪拌した。攪拌を止めた後、静置し、沈殿物をデカンテーションにより分離し、金属製バットに薄く広げ、110 °Cで3時間乾燥させることで複合フィラーを得た。また、CNFと複合化しない炭酸カルシウムについても、水中で12時間攪拌するなど同様の処理を行ったものを用いた。

2-2-2 PLAとの混練

バッチ式の混練装置(ブラベンダー社, PL2100-6)を用いてPLAと各フィラーを190 °C, 60 rpm, 10 minの条件で混練した。フィラーを加えないPLAのみの試料についても同様の熱履歴を与えるために、同じ条件で処理を行ったものを用いた。各試料の配合組成を表

表1 各試料の配合組成

試料 No.	PLA (%)	フィラー (%)	フィラー内比率 (CaCO ₃ : CNF)
1	100 (PLA1)	0	0:0
2	80 (PLA1)	20	100:0
3	80 (PLA1)	20	100:1
4	80 (PLA1)	20	100:0.5
5	80 (PLA1)	20	100:1.5
6	100 (PLA2)	0	0:0
7	80 (PLA2)	20	100:0
8	80 (PLA2)	20	100:1

1に示す。

2-3 熱分析

2-3-1 使用した機器

示差走査熱量測定装置(略語: DSC, エスアイアイ・テクノロジー(株), DSC6220)を用いて、等温結晶化測定を行った。

2-3-2 等温結晶化測定

結晶化速度の評価方法としてDSCを用いた等温結晶化測定がよく用いられる⁴⁾。試料を速度20 °C/minにて昇温し、融点以上(200 °C)にて溶解させた後、所定の温度まで急冷し、その温度を保持した時に結晶化の発熱ピークまでの時間をその温度での半結晶化時間とした。図2の温度プロファイルに示すように、95 °Cから115 °Cまで10 °C毎の結晶化時間を測定するために計3回の昇温降温を連続で行った。急速冷却については、装置の冷却能力の都合により、-40 °C/min程度が限界となった。また、冷却後の各保持温度における保持時間は60分とした。半結晶化時間の算出は、2回計測したものの平均値を採用した。

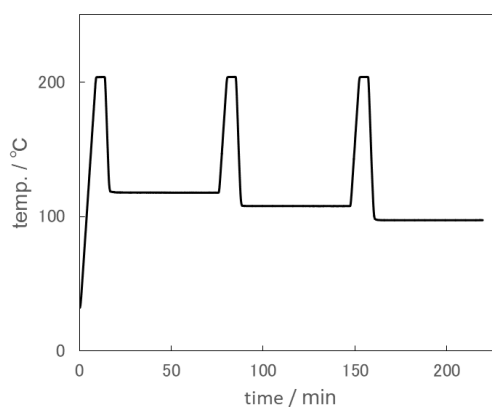


図2 等温結晶化測定温度プログラム

3 結果と考察

3-1 複合フィラーの作製

CNFと炭酸カルシウムの複合フィラーのSEM画像を図

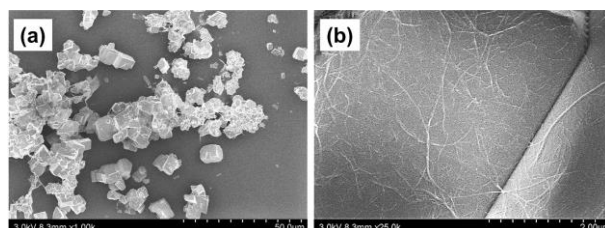


図3 複合フィラーのSEM像(a)1000倍(b)25000倍

3に示す。図3(b)に示すように、CNFが炭酸カルシウムの表面に被覆した状態であることが確認できた。CNFと炭酸カルシウムは静電的相互作用により水中で複合体を形成したものと考えられる。

3-2 半結晶化時間の測定

3-2-1 CNFの被覆による結晶化への影響

表1に示す試料1～3の試料について等温結晶化測定を行い、半結晶化時間の比較を行った。測定結果の一例を図4に示す。熔融状態から急冷したのちに、結晶化による発熱ピークが観測された。結果を表2の試料1から試料3としてまとめた。PLA単独では約47分程度であった半結晶化時間が、炭酸カルシウムを添加することで大幅に短縮されることが確認できた。CNFを被覆した炭酸カルシウムでは、さらに短縮されており、CNFを被覆していない炭酸カルシウムと比較して約3割程度短縮されていることが明らかとなった。CNFを被覆することで、CNFの微細な構造を核として結晶化が進んだものと推測される。

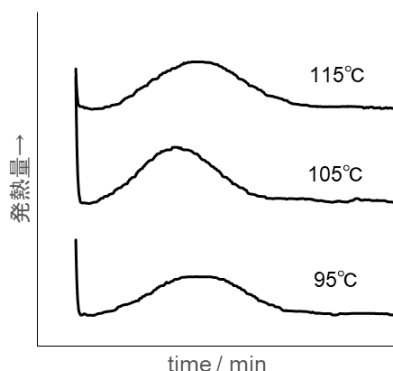


図4 試料3のDSCによる等温結晶化

3-2-2 CNFと炭酸カルシウム比による結晶化への影響

炭酸カルシウムを被覆するCNFの比率による影響について比較を行った。試料3と試料4を比較したところ、CNFの比率が高いほうで結晶化時間が短くなる傾向にあり、CNFの増加に伴い結晶化速度が促進されていることが分かる。しかし、さらにCNFを増やした試料5では、逆に試料3よりも結晶化時間が長くなる傾向が一部の保持温度を除いて見られた。これは、過剰となったCNFがフィラーを凝集させる方向に寄与してしまうことで、逆に結晶核剤としての機能を低下させてしまうことが要因ではないかと推測される。

3-2-3 L体比率が高いPLAにおける結晶化

次にL体比率が高い高純度なPLA2を用いた場合における、CNF複合フィラーの機能性について比較を行った。PLAの原料となる乳酸にはD体とL体の光学異性体が存在する。PLAのほとんどはL体から構成されているが、一定数のD体が存在する。一般的にはL体の比率が高まることでPLAの結晶化速度が速くなることが知られている⁵⁾。表2の試料6に見られるように、PLA単体でも比較的結晶化時間が短いことが分かる。また、炭酸カルシウムを配合した試料7は試料6と比べて1分程度結晶化時間が短縮する傾向が見られた。一方で、CNFを被覆したフィラーを用いた試料8では、試料7と比べて結晶化時間の変化はほとんど見られなかった。これは、光学純度が高いPLAの系においては、CNFの効果が発現しにくく、光学純度が低めの結晶化しにくいPLA中において、CNFの効果が特異的に発現している可能性が考えられる。しかし、一方では熱流束型DSCを用いることによる測定限界がもう一つの要因として考えられる。今回使用した装置では冷却速度が-40 °C/min程度であるため、所定の保持温度に到達するまでに3分から4分程度の時間を要していることから、測定限界を超えており、多少の読み取り誤差を含んでいる可能性もある。結晶化が速い系では、200 °C/min以上で降温できる入力補償型DSCを用いる必要があることから、装置由来の要因についても検証を行った上で、結晶化機構について更に検討を行う必要がある。

表2 各試料の半結晶化時間

試料 No.	半結晶化時間 (min)		
	95 °C	105 °C	115 °C
1	48.8	47.5	46.7
2	33.0	29.3	32.0
3	22.7	18.2	22.8
4	27.1	21.7	28.8
5	22.2	22.4	32.4
6	3.5	2.7	4.3
7	2.1	1.9	3.5
8	2.1	1.9	3.6

4 まとめ

CNFを炭酸カルシウムの表面に固定化した複合フィラーを作製した。L体比率が96%のPLAと混練した場合、

CNFと複合化していない炭酸カルシウムと比較して、CNFを複合した炭酸カルシウムでは、半結晶時間が約3割程度短縮されていることが明らかになった。しかし、L体比率が99 %以上である光学純度の高いPLAと混練した場合には、CNFの複合化による効果は確認できなかった。今後は、更なる検証を進め、CNFの活用によるポリ乳酸の高機能化を図りたい。

5 参考文献

- 1) 木村良晴：高分子，57巻，pp. 430-433(2008)
- 2) 近藤哲男：日本ゴム協会誌，85巻，pp. 400-405(2012)
- 3) 浅倉秀一：岐阜県産業技術センター研究報告，No. 10，pp. 4-8(2016)
- 4) 木村豊恒，植村哲，足立茂寛，安田則彦：奈良県工業技術センター研究報告，No. 34，pp. 5-8(2008)
- 5) 望月政嗣：繊維学会誌，66巻，No. 2，pp. 70-77(2010)