

# バイオマスプラスチックの信頼性と物性向上に関する研究 (Ⅱ) バイオマスプラスチックの物性向上について

大山 雅寿\*, 井上 由香\*, 中居 直浩\*, 中島啓嗣\*

OYAMA Masatoshi\*, INOUE Yuka\*, NAKAI Naohiro\*, NAKAJIMA Keiji\*

**要旨** ポリ乳酸にバイオベース素材である無水イタコン酸による修飾を行い、化学修飾セルロースナノファイバーと複合化することで、樹脂/フィラー双方の親和性を改善した材料を作製した。ポリ乳酸を無水イタコン酸で修飾すると力学特性は改善されるものの、過剰な無水イタコン酸は物性低下を招くことに加え、熱特性を変化させることが分かった。化学修飾セルロースナノファイバーと複合化した材料では、室温、80℃環境下双方において力学特性の改善が期待できることが分かった。

## 1 緒言

大気中の温室効果ガスの増加に端を発する気候変動によって引き起こされる種々の自然災害は、地球上の様々な場所で発生している。これは既に滋賀県においても看過できないものであって、猛暑や豪雨、大雪に伴う社会インフラ等の損害のほか、琵琶湖環境への悪影響が確認されている。このような状況を踏まえ、現在、カーボンニュートラルに向けた様々な取組が世界中で推進されている。このカーボンニュートラルへの取組をプラスチック材料開発の観点から達成する手段として期待されているものが、持続可能なバイオマス原料から製造される各種素材である。その一つであるバイオマスプラスチックは、バイオマスが作られる際に二酸化炭素を取り込んでいることから、大気中の温室効果ガスに与える影響が無いとみなされている。現在、石油原料から製造された従来のポリオレフィンやポリエステル等と同様の構造を持つバイオマスプラスチックのほか、生分解性を併せ持つバイオマスプラスチックが開発、上市されている。中でも、生分解性バイオマスプラスチックであるポリ乳酸(以下、「PLA」)は、バイオマス資源からの工業生産方法が確立されている材料であって、近年問題となっている環境残留プラスチックの低減にもつながることから、非常に注目度が高い。また、同じく生分解性を持つバイオマス素材であるセルロースナノファイバーについても、実用化に向けた検討が活発に実施されている。

ここで、セルロースナノファイバーは木材から製造可能であり、物理的特性が非常に高い材料である。その市場規模は順調に拡大しつつあるものの、用途の一つとして期待されるフィラーとしてプラスチック材料と複合化するにあたっては、繊維表面に存在する多量の水酸基に起因する高い親水性によってプラスチックとの相互作用が阻害され、その結果、単純に混合するだけでは期待通りの物性値が発現しない。そこで、これまでにセルロースナノファイバー表面の化学修飾<sup>1)6)</sup>することでプラスチックとの親和性を高める手法

が検討されてきた。我々のグループにおいても、これまでにPLAをはじめとする様々なプラスチックに対して、セルロースナノファイバーの表面修飾や添加剤を加えたときの複合材料の影響について調査を行い、各種力学物性に与える影響を調査してきている。

今回の取組では、予め表面改質されたセルロースナノファイバーに対して、さらにPLA側からの改質アプローチを試みたときの影響について調査を行った。その際、前述の状況に鑑みて、できる限りバイオマス材料を用いることとしたので、これを報告する。

## 2 実験

### 2.1 材料

PLAとして「Ingeo Biopolymer 4032D」(NatureWorks LLC製、MFR=7g/10min(210℃, 2,16kg))を用い、セルロースナノファイバーは大ガスケミカル(株)より提供された「FLCeF-PLAMB」を用いた(以下、含有されているセルロースナノファイバーをFLCeFと表記する)。PLAの改質には、無水イタコン酸(東京化成工業(株)製、以下IAと表記する)を用いることとした。IAは再生可能資源から生産されるバイオベース材料であって、各種モノマーと共重合体を形成できるほか、反応性の官能基としてポリマーに導入することもできる。PLAへIAを導入するための添加剤は、ジクミルパーオキシドである「パークミルD」(日油(株)製、以下DCPと表記する)を使用した。

### 2.2 PLAへのIA修飾

まず、PLAを熱風オーブン80℃設定で12時間乾燥させた。次に、循環型バッチ式混練機(Xplore Instruments BV製「MC15HT」)によりヒータ温度185℃(樹脂温度:180℃)、スクリー回転数100rpm、処理時間5分の条件で、各材料を所定の割合になるように投入して混練した。得られた材料はコンベアベルトにてストランド形状で回収後、ペレタイザ((株)井元製作所製「簡易ペレタイザ」)を用いてペ

\* 有機材料係

レット状に加工した。以降、この材料をPLAgIA(x)と表記する。ここで、xには添加したIAの量(単位: phr)を表すこととし、(x)の記載がない場合(PLAgIA)は材料全般を示している。

### 2.3 PLAGIAとFLCeFの複合化

2.2で得られたPLAgIAに対し、繊維が所定の濃度になるようにFLCeF-PLAMBを加え、循環型バッチ式混練機で複合化した。複合化時の条件は2.2に揃えた。得られた複合材料についても、2.2同様にペレット状となるように加工した。

### 2.4 プレスフィルム作製

2.2および2.3で得られた各ペレットを熱風オーブン80℃設定で12時間乾燥させた。その後、乾燥後のペレットを卓上熱プレス機((有)折原製作所製「卓上型ホットプレス model:G-12」)を用いてフィルム形状に成形した。条件は成形温度180℃、予熱時間1分、成形時間2分とし、成形後は20℃に通水冷却したアルミブロックで挟み込むことで急冷した。

### 2.5 力学物性評価

2.4で作製した各フィルムについて、万能材料試験機((株)島津製作所製「オートグラフAGX-10kNV2D」)を用いて引張試験を行った。サンプル形状は厚み300μm、幅5mmの短冊形状とし、測定は最大容量1kNのロードセルを用い、23℃50%RHの環境下、引張速度1mm/minで実施した。

また、PLAgIA/FLCeF複合材料について、加熱環境下での力学特性評価を行った。測定は動的粘弾性測定装置(TA Instruments製「DMA850」)を用い、電気炉の設定温度は80℃とした。サンプルをクランプ後、80℃で5分間保持し、その後、1500μm/minの速度で引張変形を加え、その時の応力を測定した。

### 2.5 分光特性評価

2.3で作製したPLAgIAをクロロホルム(富士フィルム和光純薬(株)製、GPC用、滋賀県工業技術総合センター内使用後再生品)に概ね10wt%程度となるように溶解後、エタノール(富士フィルム和光純薬(株)製、特級)を貧溶媒として再沈殿を行い、吸引ろ過後、乾燥させた。乾燥した試料についてFT-IR(PerkinElmer製「Spectrum3」)を用いて測定を行った。ジグはダイヤモンド結晶の1回反射ATRを用い、分解能4cm<sup>-1</sup>、積算回数4回とした。

また、この再沈殿物をクロロホルム(富士フィルム和光純薬(株)製、GPC用)に溶解後、自記分光光度計((株)島津製作所製「UV-3100」)を用いてUV吸収スペクトルを測定した。測定温度は室温とし、スキャン速度100nm/min、スキャンピッチ0.5nm、スリット幅3nmに設定した。

### 2.6 分子量分評価

2.5で作製した再沈殿後のPLAgIAについて、GPC(Malvern Panalytical 製「OMNISEC RESOLVE・REVEAL」)による分子量測定を行った。カラムは東ソー(株)製「TSKGEL SuperHM-M」を2本直列に連結して用い、溶媒はクロロホルム(富士フィルム和光純薬(株)製、GPC用)、流速0.6ml/min、カラム温度40℃、標準試料をポリスチレン(Waters製、Mw(peak)=105,560、Mw/Mn=1.02)とし、光散乱検出は7°と90°の2角度で行った。

### 2.7 熱分析評価

2.2で得られたPLAgIAおよび2.5で作製した再沈殿後のPLAgIAに対して、示差走査熱量計(TA Instruments製「DSC 2500SR」)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/minで測定を行った。なお、熱プレス成形時の熱履歴を除去するため、始めに200℃まで急速昇温して3分間保持後、0℃まで急冷してから測定を行った。試料重量は概ね8mg程度となるように計量した。

### 2.8 動的粘弾性測定

2.4で作製した各フィルムについて、動的粘弾性測定装置(TA Instruments製「Q850」)を用いて動的粘弾性(貯蔵弾性率E', 損失弾性率E'', 損失正接tanδ)の温度に対する依存性を評価した。サンプル形状は厚み500μm、幅5mmの短冊形状とし、周波数1Hz、歪0.02%、昇温速度1℃/min、静/動荷重比125%の条件で、室温から150℃まで昇温したときのデータを取得した。また、ガラス転移温度(Tg)はtanδのピーク温度を採用した。

## 3 結果および考察

### 3.1 PLAへのIA修飾による分子量への影響

FLCeFとの複合化をした時の影響を調べる先立ち、PLAにIAを修飾させた時の影響について調べた。表1にPLAおよびPLAgIAのGPC測定結果一覧を示す。PLAにDCP/IAを反応すると、全てのPLAgIAについてMnが増加し、かつMw/Mnが低下していた。これは、DCPから発生したラジカルが引き起こすPLA間の架橋反応によって分子量が増加したためであると考えられる。一方で、Mnの増加はIA添加量が増えるにつれて単調に増加するのではなく、2phrで一旦低下している。ここで、PLAと無水マレイン酸とのDCPを用いた反応では、PLAのβ開裂に伴う分子量低下が観測されることが知られている<sup>7,8)</sup>。今回の反応

表1 GPC測定結果

IA(phr)	Mn	Mw	Mw/Mn
0	21,585	86,563	4.01
0.5	48,919	82,802	1.693
1	51,756	75,425	1.457
2	42,814	82,549	1.928
4	49,025	85,618	1.746
6	58,609	85,754	1.463

系においても同様の $\beta$ 開裂が起こり、架橋反応との協奏によって単調な分子量増加が見られないものと思われる。

### 3.2 PLAへのIA反応性評価

PLAへの反応の有無を確認するために分光分析を行った。図1にPLAおよびPLAgIA(6)のIRスペクトルについて、 $1750\text{cm}^{-1}$ 近傍および $2950\text{cm}^{-1}$ 近傍を拡大したグラフを示す。PLAにIAが反応しているのであれば、IAに起因するC=O伸縮振動( $1850\text{cm}^{-1}$ )や $\text{CH}_2$ 伸縮振動(非対称: $2925\text{cm}^{-1}$ 、対称: $2860\text{cm}^{-1}$ )の増加が見られるはずであるものの、図1からはピークの出現が確認できない。一方、図2のUVスペクトルを見ると、PLAgIAはいずれもIAのUV吸収ピークが存在する $250\text{nm}$ 付近でPLAよりも高い吸光度を示す。分子量変化とIRスペクトル、UVスペクトルの結果を考えると、IAはFT-IR測定では検出できない程度でPLAに修飾されているものと考えられる。ここで改めて図2を確認すると、 $250\text{nm}$ 付近のUVスペクトル強度はIAの添加量が増えるにつれて低下している。これは、過剰なIAの導入はかえってPLAへの修飾を妨げることを示唆している。今回の場合は、IA添加量 $0.5\text{phr}$ が最もPLAへのIA導入量が多い結果となった。

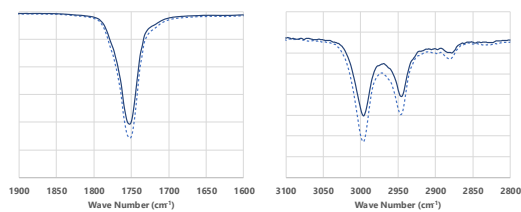


図1 FT-IR測定結果 (左) C=O伸縮振動近傍 (右)  $\text{CH}_2$ 伸縮振動近傍

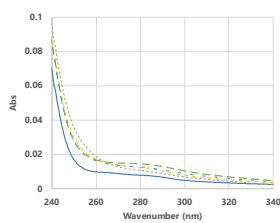


図2 UVスペクトル測定結果

### 3.3 PLAGIAの熱特性評価

PLAgIAの熱収支の変化を調べるためにDSC測定を行った結果を図3に示す。再沈殿の有無によって、とりわけIA添加量 $2\text{hr}$ 以上でDSC曲線に顕著な差が見られた。IAの $T_m$ が $68^\circ\text{C}$ であること、および $T_m$ や $T_c$ が低下していることから考えて、残留するIAが核剤や可塑剤の働きをしていることがわかった。これを踏まえると、IA添加量 $1\text{phr}$ を超えると残留IAが過剰となり、これが耐熱性や成形加工時の結晶化速度といった熱特性に与える影響について無視できなくなると予想できる。従って、PLAgIAとFLCCEfを複合化した際の物性評価を考えると、余分なIAは除去すべきである。しかしながら、実験準備量やIA除去方法などの制約事

項に鑑みて、以降の評価ではそのままの状態、つまり過剰なIAを除去せずに成形・評価することとした。

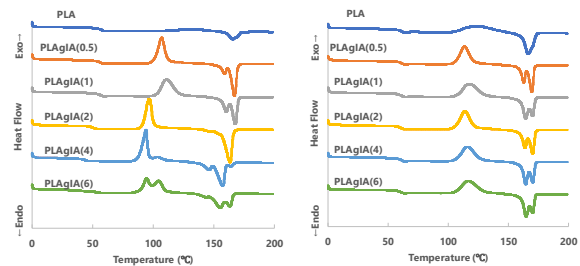


図3 DSC測定結果 (左)再沈殿前 (右)再沈殿後

### 3.4 PLAGIAの動的粘弾性評価

図4にPLAgIAの温度を変化させた時の貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )および $\tan\delta$ を示す。 $E'$ のグラフより、neatPLAと比べ、IAの添加量が増加することで $50^\circ\text{C}$ 近傍の低下が早くなることに加え、 $80^\circ\text{C}$ 付近の上昇開始温度が低温側にシフトする様子が確認できた。また、 $E''$ のピーク温度も低下しており、結果、 $\tan\delta$ ピークも低温側にシフトしていた。 $80^\circ\text{C}$ 付近の変化はPLAの $T_g$ を超えたことによる軟化であり、 $100^\circ\text{C}$ 付近の変化は冷結晶化に伴う弾性回復によるものである。これらの傾向は、図3で確認した内容を支持する。また、 $100^\circ\text{C}$ 以上においてPLAgIA(0.5)およびPLAgIA(1)の $E'$ が他の材料よりも高い。この現象をIAによる可塑効果と考えるならば、3.3項で述べたとおり、これはIA添加量 $1\text{phr}$ を超える領域でのIA残留を支持する結果である。

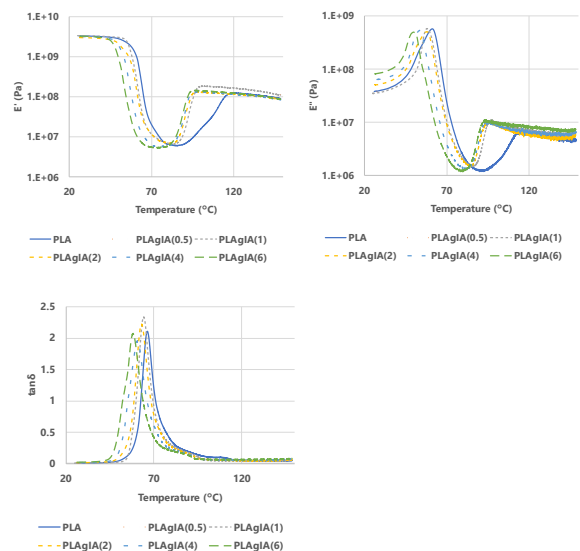


図4 DMA測定結果 (上段左)貯蔵弾性率 (上段右)損失弾性率 (下段)  $\tan\delta$

### 3.5 IA反応による力学強度への影響評価

図5にPLAgIAの最大応力、弾性率、破断伸度の測定結果を示す。IAを添加すると弾性率は概ね増加傾向にあることが分かった。一方で、最大応力は増加したのち、 $2\text{phr}$ 以降は低下傾向にある。また、破断伸度はIAを入れ

ること大きく低下していることから、以上を踏まえてPLAはIA変性によって脆性化することが確認できた。また、IAはPLAに対して可塑効果を示すと考えられるものの、室温付近では固体であることから、破断伸度の結果から考えて、PLA、PLAgIAに対するIAの可塑効果は室温領域では発現しないことが分かった。

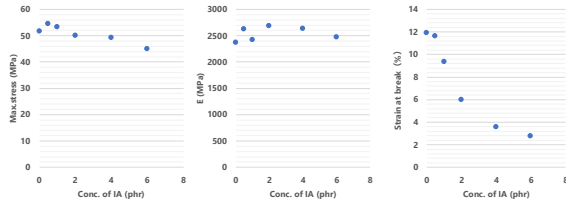


図5 PLAGIAの力学強度測定結果  
(左)最大応力 (中央)弾性率 (右)破断伸度

### 3.6 IAがFLCeF複合材料の力学強度へ与える影響評価

以上に続いて、PLAgIAとFLCeFと複合化した時の変化を調べる。なお、これまでの評価結果を踏まえ、この複合材料系ではIA添加量を0.5および1phrの材料に対して実施した。PLA/FLCeF、PLAgIA/FLCeF複合材料それぞれの最大応力、弾性率、破断伸度を測定した結果を図6に示す。PLA/FLCeFはFLCeF濃度が増えるに伴って弾性率も上昇し、10wt%で弾性率が20%程度増加した。他方、最大応力および破断伸度は低下した。とりわけ、FLCeF濃度10wt%になると破断伸度は12%から1.5%へ大きく低下した。最大応力も低下しているが、弾性率の増加と合わせて考えると、FLCeF添加による強度上昇が発現する前に材料が破断したものと思われる。以上より、今回の実験系においてPLAにFLCeFを添加すると、添加量が増えるにつれて複合材料が脆性化する傾向が確認できた。

次に、PLAgIA(0.5)/FLCeFでは、PLA/FLCeF同様にFLCeF濃度の増加に伴って弾性率の増加および最大応

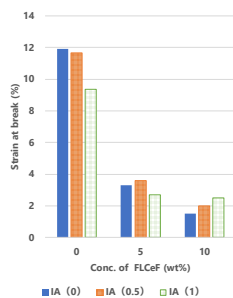
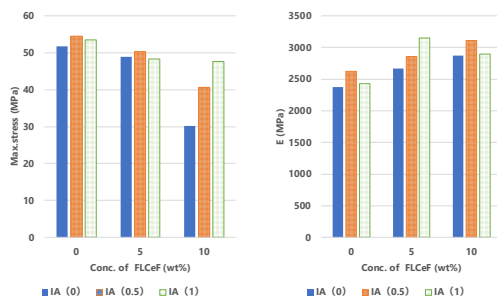


図6 PLAGIA/FLCeFの力学強度測定結果  
(上段左)最大応力 (上段右)弾性率 (下段)破断伸度

力、破断伸度の低下が見られる。弾性率の値はいずれの濃度においてもPLA/FLCeFと比較して10%程度増加しており、また最大応力はFLCeF含有量10%で1.3倍になっている。最大応力が大幅に上昇する理由としては、弾性率が高くなったことに加え、同濃度において破断伸度が増加(1.44→1.99%)した影響もある。以上を踏まえると、PLAをIAで修飾すると、修飾しない場合と比べて最大応力、弾性率、破断伸度いずれも改善する傾向が見られた。

PLAgIA(1)/FLCeFでは少し様子が異なり、弾性率はFLCeF含有量の増加と共に単調に増加するのではなく、5wt%で最大値を取ったあと、10wt%で低下した。また、破断伸度は5wt%で下げ止まった結果、最大応力も5wt%と10wt%で差が見られない結果となった。

以上を踏まえると、FLCeFを添加するならば、IAによるPLA修飾を行うことで、物性改善効果が高くなることが分かった。また、PLAのIA修飾は、主に最大応力の低下を防ぎ、IA量が多いほど、またFLCeF添加量が多いほど効果が高いことが分かった。

### 3.7 FLCeF複合材料の高温力学特性評価

80℃環境下におけるPLA/FLCeF及びPLAgIA/FLCeF複合材料それぞれの降伏応力、弾性率を測定した結果を図7に示す。まずPLA/FLCeFから確認すると、弾性率はFLCeF添加量が増え変化しても概ね変化しないものの、降伏応力は添加量と共に低下し、10wt%では約半減した。次に、PLAgIA(0.5)/FLCeFでは、FLCeFが含まれない状態においては弾性率が65%程度低下したものの、FLCeFを添加すると弾性率は大幅に改善し、FLCeF10wt%ではPLA/FLCeFを上回る結果となった。また、この傾向はPLAgIA(1)でさらに強まること分かった。以上より、80℃の領域においては、FLCeFを加えるのであれば1phrまで添加すると物性改善の効果があると言える。

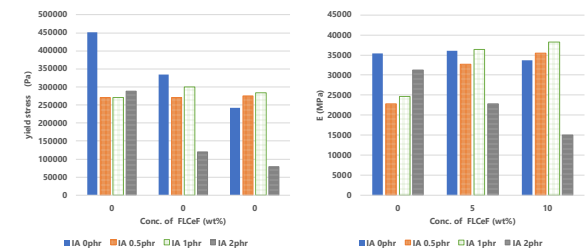


図7 PLAGIA/FLCeFの80℃環境下力学強度測定結果  
(左)最大応力 (右)弾性率

## 4 まとめ

PLAに対してDCPを用いてIA修飾を試みた結果、赤外分光分析からは判断がつかなかったものの、UV吸収スペクトルや分子量変化から、PLA中へのIA導入が確認できた。またDSC測定結果より、IA添加量が1phrを超えると、残留IA量が過剰になり、熱特性に影響を与えることが示唆された。この考察は、動的粘弾性測定結果からも確認するこ

とができた。得られたPLAgIAの力学強度を測定すると、PLAはIA修飾によって脆性化することが分かった。

8(2018).

次に、FLCeFと複合化した材料の力学特性評価を行った。まず室温においては、PLAへのIA修飾を行うことで、物性改善効果が高くなることが分かった。また、IAによる修飾は、弾性率と破断伸度の上昇に伴う最大応力の低下を防ぎ、IA量が多いほど、またFLCeF添加量が多いほど効果が高いことが分かった。また、80℃の環境下においても力学特性の改善効果があることが分かった。

## 参考文献

- 1) A. Abdulkhani, J. Hosseinzadeh, A. Ashori, S. Dadashi, Z. Takzare, "Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite", *Polymer Testing*, Vol.35, pp.73-79(2014).
- 2) A. Sato, D. Kabusaki, H. Okumura, T. Nakatani, F. Nakatsubo, H. Yano, "Surface modification of cellulose nanofibers with alkenyl succinic anhydride for high-density polyethylene reinforcement", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.83, pp.72-79(2016).
- 3) A.N. Frone, S. Berlioz, J. Chailan, D.M. Panaitescu, "Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites", *Carbohydrate Polymers*, Vol.91, No.1, pp.377-384(2013).
- 4) H. Yano, H. Omura, Y. Honma, H. Okumura, H. Sano, F. Nakatsubo, "Designing cellulose nanofiber surface for high density polyethylene reinforcement", *Cellulose*, Vol.25, pp.3351-3362(2018).
- 5) H. Lönnberg, K. Larsson, T. Lindström, A. Hult, E. Malmström, "Synthesis of Polycaprolactone-Grafted Microfibrillated Cellulose for Use in Novel Bionanocomposites-Influence of the Graft Length on the Mechanical Properties", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.3, Issue5, pp.1426-1433(2011).
- 6) A. Gupta, T.H. Mekonnen, "Cellulose nanocrystals enabled sustainable polycaprolactone based shape memory polyurethane bionanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.611, pp.726-738(2022).
- 7) D. Carlson, L. Nie, R. Narayan, P. Dubois, "Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.72, Issue4, pp.477-485(1999).
- 8) I.P. Gross, F.S.S. Schneider, M.S.B. Caro, T.F. da Conceição, G.F. Caramori, A.T.N. Pires, "Polylactic acid, maleic anhydride and dicumyl peroxide: NMR study of the free-radical melt reaction product", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.155, pp.1-