

Title	セルロース誘導体を用いたバイオマスプラスチックのレオロジー改質
Author(s)	木村, 武義
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19069
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

セルロース誘導体を用いた
バイオマスプラスチックのレオロジー改質

木村 武義

主指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学
先端科学技術専攻 [マテリアルサイエンス]

令和6年3月

Most of the plastics produced in the world are petroleum-based ones. Since they are used for thermal recycle after processing, petroleum resources are being consumed at an ever-increasing rate. Against this backdrop, the use of biomass plastics, which are abundant in resources and are renewable, as an alternative to petroleum-based plastics, is progressing. Existing plastics have excellent mechanical properties and durability compared to biomass-based plastics. Therefore biomass-based plastics have not been substituted because of their lack of stability, which is inherent for biomass-based materials in general. In order to eliminate these disadvantages and make significant progress in substitution, a great deal of research has been conducted in the plastics industry. For example, cellulose, known as the most abundant resource on the earth, is modified to provide, good mechanical properties and high heat resistance. In particular esterification and etherification provided commercially success materials. In addition, poly(lactic acid) (PLA) has been developed from biomass-based materials, which is currently one of the most famous biomass-based plastics.

In this study, a great effort has been paid for cellulose acetate (CA), one of the most popular cellulose derivatives, to provide thermos-processability by addition of a plasticizer. Moreover, considering the impact on the environment, citrate ester, which is also known as a biomass-based materials, was employed. Before rheological measurements, various citrate esters were blended with CA and their compatibility was evaluated. Among the citric acid esters employed, triethyl citrate (TEC), which has the shortest alkyl chain, showed excellent miscibility with CA. 40 wt.% TEC can be added to CA without bleed-out. The temperature dependence of the dynamic tensile modulus indicated that TEC had no ability to dissolve CA crystals. However, melt extrusion was possible at 205 °C, and the obtained products showed smooth surface without unstable flow even at high shear rates. The uniaxial elongational viscosity was measured and strain hardening was detected. This is because crystals remained in the sample at the measured temperature, which acted as a pseudo-branch point. It indicates the plasticized CA with, TEC exhibits good melt-processability.

Another type of cellulose esters was also used to modify the rheological properties of PLA in this study. PLA has attracted particular attention among biomass-based plastics. It is produced by fermentation and synthesis of starch and has advantages such as biodegradability and lower CO₂ emissions during production and combustion compared to commodity plastics. However, it has disadvantages such as slow crystallization, low melt elasticity, and limited molding and processing methods due to the lack of long-chain branching in its structure. Therefore, its substitution from conventional plastics has not progressed significantly. I attempted to modify PLA to solve these disadvantages by blending CAP, a commercially available cellulose derivative. For miscible systems, strain-hardening can be imparted by blending a long-chain branched polymer. Although PLA/CAP is an incompatible system, the temperature dependence of the dynamic tensile modulus showed that the glass transition temperature (T_g) of PLA shifted to higher temperatures with increasing the CAP content. It suggested that some of the CAP chains are dissolved into the amorphous region of PLA. Moreover, the frequency dependence of oscillatory shear moduli at various temperature revealed that CAP showed thermos-rheological complexity. This could be attributed to the crystallinity of CAP; a similar phenomenon was observed for PLA/CAP. As a result, the viscosity increased greatly at low temperature because some of the CAP chains were dissolved in PLA. During uniaxial elongational flow, PLA does not show strain-hardening in transient viscosity. However, by blending CAP, strain hardening was observed. During elongational flow, CAP dispersion was found to be undeformed. The result indicated that strain-hardening was provided by the dissolved CAP chains in PLA, which have pseudo-branch points due to the presence of crystals. Extrusion processability was found to be good for the blends. Therefore, CAP, which is derived from biomass, is an appropriate modifier to improve the processability of PLA.

Keywords: Cellulose deriverd, Biomass-based plasticizer, Elongational viscosity, Rheological properties

序文

19 世紀半ばにプラスチックが発明されてから、現在まで多くのプラスチックが工業化されている。これらのプラスチックのほとんどが石油由来であり、焼却によるエネルギー回収によって処理されているため、限りある資源が消費の一途を辿っている。そのため、大量に消費されている石油由来プラスチックの代替として、資源が豊富でリサイクル可能なバイオマス由来材料の利用が求められている。バイオマスプラスチックは現在の地球温暖化の要因ともされている二酸化炭素の排出量を増加させない「カーボンニュートラル」な材料とも考えられている。また、原料が動植物、微生物によって生産可能であることや、生物分解性など石油由来プラスチックに比べ、環境・資源の観点から優位性がある。しかしながら、バイオマスプラスチックの一部には、成形加工性に劣る物質や、力学的に脆い物質が多く、実用化に際しての課題は多い。

本論文では、バイオマスプラスチックの熔融加工性の改質について提案する。特に、流動場が成形加工性に与える影響に着目する。本論文が、次世代の材料開発に役立つこととなれば幸いである。

木村 武義

目次

第1章 序論.....	1
1-1 高分子材料.....	1
1-1-1 天然高分子・生体高分子.....	4
1-1-2 合成高分子.....	5
1-1-3 半合成高分子.....	6
1-2 高分子材料の成形加工.....	8
1-2-1 圧縮成形.....	9
1-2-2 射出成形.....	9
1-2-3 押出成形.....	11
1-2-3-1 ブロー成形.....	12
1-2-3-2 Tダイ法とインフレーション成形.....	14
1-3 高分子材料の改質方法.....	15
1-3-1 分子設計.....	16
1-3-2 低分子化合物の添加.....	17
1-3-3 ポリマーブレンド.....	21
1-4 バイオプラスチック.....	24
1-5 バイオプラスチックの課題と展望.....	26
1-6 研究目的.....	27
参考文献.....	28
第2章 低分子バイオマス化合物を用いたセルロース誘導体のレオロジー特性と改質.....	32
2-1 緒言.....	32
2-1-1 セルロース誘導体.....	32
2-1-2 セルロースエステルの結晶構造.....	33
2-1-3 バイオマス可塑剤.....	33

2-1-4	プラスチックの成形加工とレオロジーの関係.....	34
2-1-5	固体高分子の動的粘弾性特性	35
2-1-6	高分子溶融体の動的粘弾性特性.....	37
2-1-7	van Gulp-Palmen プロット.....	38
2-1-8	目的	39
2-2	実験	39
2-2-1	試料作製	39
2-2-2	測定	40
2-3	結果と考察.....	42
2-3-1	相溶性評価	42
2-3-2	動的引張弾性率の温度依存性	43
2-3-3	広角 X 線回折測定.....	46
2-3-4	示差走査熱量測定	47
2-3-5	圧縮成形性の評価.....	48
2-3-6	動的せん断弾性率の周波数依存性.....	48
2-3-7	せん断応力と第一法線応力差	52
2-3-8	溶融粘度と押出物	54
2-3-9	一軸伸長粘度	56
2-4	結言	58
	参考文献.....	59
第 3 章	熱可塑性セルロース誘導体を用いたポリ乳酸のレオロジー特性とその改質	64
3-1	緒言	64
3-1-1	ポリ乳酸.....	64
3-1-2	ポリマーブレンドのガラス転移温度.....	66
3-1-3	ポリマーブレンドの力学特性の温度依存性	66
3-1-4	ポリマーブレンド溶融体のレオロジー特性.....	68

3-1-5	成形加工における一軸伸長粘度のひずみ硬化性	69
3-1-6	目的	71
3-2	実験	72
3-2-1	試料作製	72
3-2-2	測定	72
3-3	結果と考察.....	74
3-3-1	ブレンドの相溶性評価.....	74
3-3-2	走査型電子顕微鏡による観察.....	76
3-3-3	動的引張弾性率の温度依存性	77
3-3-4	示差走査熱量計	79
3-3-5	広角 X 線回折.....	80
3-3-6	動的せん断弾性率の周波数依存性	81
3-3-7	せん断応力と第一法線応力差	87
3-3-8	一軸伸長粘度.....	88
3-3-9	押出成形性	90
3-4	結言	93
	参考文献.....	94
第 4 章	総括.....	98
業績	101
謝辞	104

第1章 序論

1-1 高分子材料

高分子とは巨大分子のことであり、分子の大きさは分子量(分子の相対的質量)で定義されることが多い。これを高・低で形容する。高分子となる分子量に明確な基準は無いが、隣接分子とのトポロジカルな相互作用であるからみ合いが生じる分子量を超えると、高分子性が発現する。巨大分子といっても、複雑な構造やいろいろな元素の原子が不規則に結合しているわけではない。ほとんどの場合、基本的な高分子の化学構造は、単純である。同一の構造単位の原料(モノマー)が、互いに結合する反応(重合反応)を経て、得られる。モノマーが多数(ポリ)集まった単純な化合物はポリマーと呼ばれる (Figure 1-1)¹。よって、高分子とはポリマーよりも広い概念である。また、モノを作る時の材料として扱う場合、高分子材料と呼ばれる。

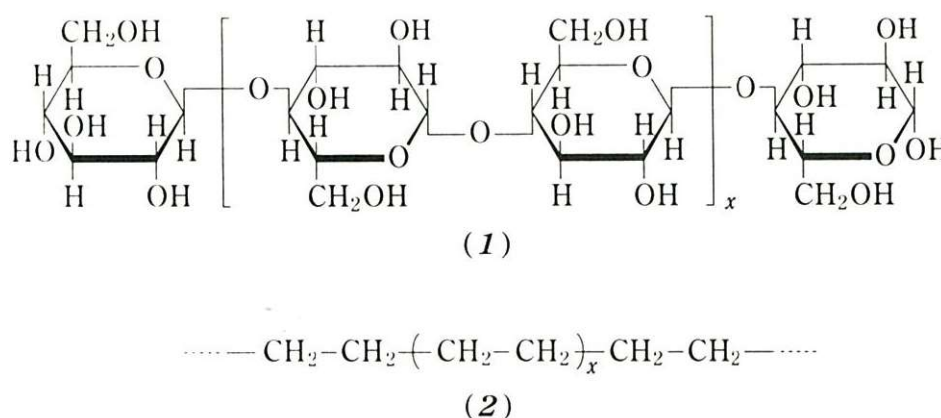


Figure 1-1 (1)セルロースの構造と(2)ポリエチレン(PE)の構造¹

高分子は、1種類のモノマーで構成されるホモポリマー(単独重合体)と、2種類以上のモノマーで構成されるコポリマー(共重合体)に分類できる。ポリアミド6やポリアミド66などホモポリマーは結晶性が高く、溶媒に難溶となる。一方、別モノマーとのコポリマーの場合、結晶性を示さずに、溶媒に可溶となるなど、モノマーの種類や割合によって異なる性質を示す。また、コポリマーはモノマーの並び方に応じて、ブロック共重合体、交互共重合体、周期共重合体、ラ

ランダム共重合体等に分類できる(Figure 1-2)²。また、高分子主鎖の結合様式によって、線状高分子と分岐高分子に分類できる。分岐様式によって星形高分子、櫛形高分子、ランダム分岐高分子、環状高分子等がある(Figure 1-3)²。

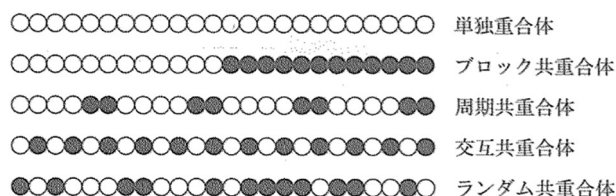


Figure 1-2 ポリマーのモノマー構成と名称²

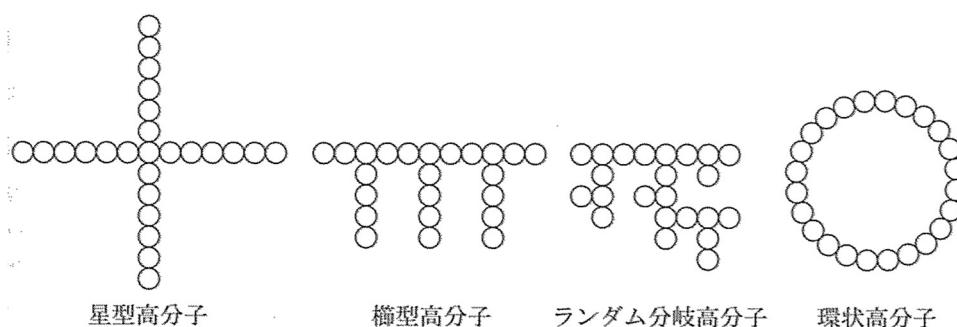
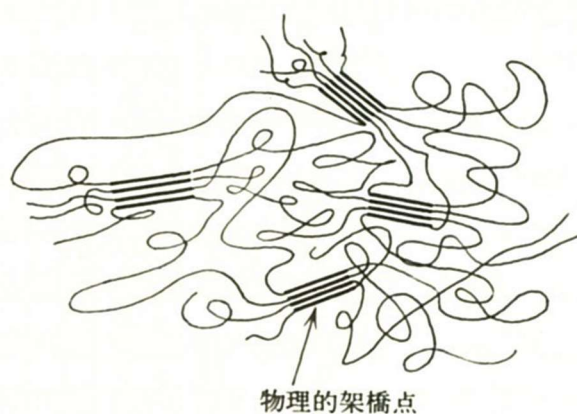
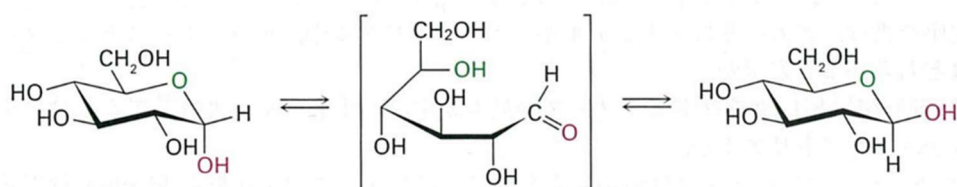


Figure 1-3 分岐高分子の種類と形態²

高分子には結晶性高分子と非晶性高分子があるが、前者は固体状態において、金属のように全てが結晶になるわけではなく、無定形(非晶性、アモルファス)の部分と混在している(Figure 1-4)¹。非晶領域のガラス転移温度が低い場合、結晶部分が高分子材料の強度を担っており、非晶部分は柔軟性や耐衝撃性などを担っている。

Figure 1-4 線状高分子のモデル図¹

高分子と低分子の違いを考える上で、多糖のセルロースとそのモノマーに相当する単糖のグルコースを比較する。これらは、末端を除く化学構造が同一であるが、性質は異なっている。セルロースは水に溶解しないが、グルコースは水に溶解する脆い結晶である。これは、六員環の酸素が水と反応を起こすか否かの違いにより決定される。グルコース結晶は5位の炭素(C5)のヒドロキシ基(-OH)がC-1のカルボニル基(-COH)に分子内求核付加することで、六員環構造として存在する。しかし、Figure 1-5 に示すように、水溶液中では容易に六員環の酸素が水のプロトン(H⁺)と反応するため、加水分解を起こして鎖状構造を取る。また、鎖状構造では、カルボニル基の酸素が水と反応し、プロトン化する。これによりC-5の-OHが電氣的に正であるC1に分子内求核付加反応を起こして、環状構造をとる。このように可逆反応を起こし、平衡状態となって溶解する。それに対してセルロースは、Figure 1-6 に示すように、セルロースI型とセルロースII型の分子内水素結合と分子鎖間水素結合を形成しており、水が環状の酸素と反応することが出来ないため、溶解しない⁴。

Figure 1-5 水溶液中のグルコースの平衡状態³

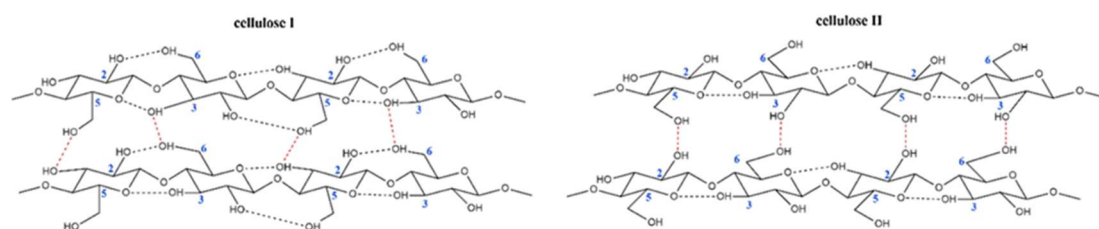


Figure 1-6 セルロース内のセルロース I 型とセルロース II 型の構造⁴

高分子材料の種類は多様であり、分類方法も数多くある。例えば無機高分子と有機高分子に分類可能であり、また有機高分子を天然高分子・生体高分子、合成高分子、半合成高分子として分類することも可能である (Figure 1-7)^{1,2,5}。世の中で多く流通しているのは、合成高分子や半合成高分子であり、構造材料として注目すると、プラスチックや繊維、ゴムが主となっている。

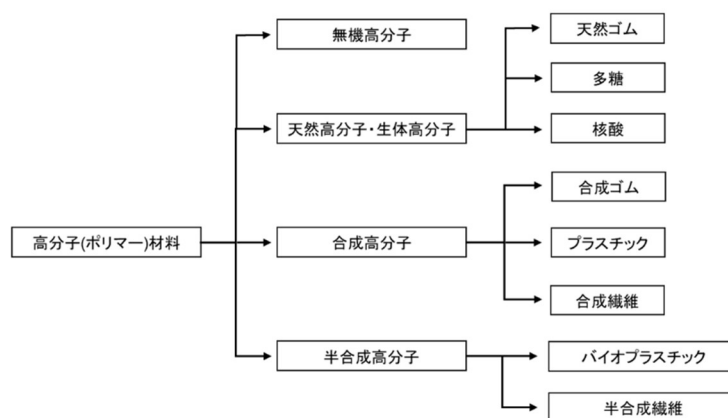


Figure 1-7 高分子材料の分類^{1,2,5}

1-1-1 天然高分子・生体高分子

自然界や生物から作り出される高分子を天然高分子や生体高分子と呼ぶ。その代表例として多糖、核酸、天然ゴムなどが挙げられる²。セルロースは多糖の代表であり、植物の細胞を形

づくる役割を果たしている。木材や綿花から採れる天然繊維(セルロース)は、そのままでは成形加工が難しく、機能的にも十分でない場合が多い。このような繊維を一度溶媒に溶かしたのち、再度紡糸した繊維は再生繊維と呼ばれる⁵。主な種類に銅アンモニアレーヨン(キュプラ繊維)、ピスコースレーヨン(レーヨン繊維)、精製セルロース(リヨセル繊維)などが挙げられる。中でも、キュプラ繊維は、粗原料が Figure 1-8 に示すコットンリントと呼ばれる木綿の種子周辺にある産毛のような短繊維である²。そのため、他の再生繊維に比べ紡績することは難しいが、銅アンモニア溶液に溶解させ、紡糸原液として用いることで紡糸が可能となる。キュプラはレーヨンよりも繊維が細く、なめらかで高級なスーツなどの裏地に使われている。ただ、生産コストが高く工業生産しているのは現在世界中で日本の会社のみである^{6,7}。

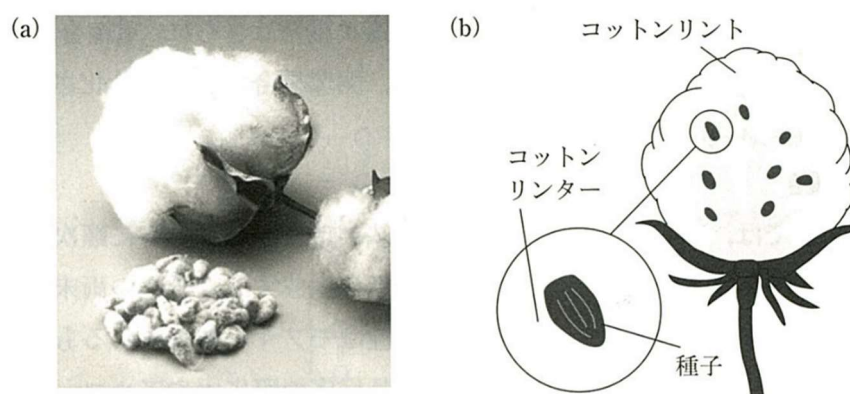
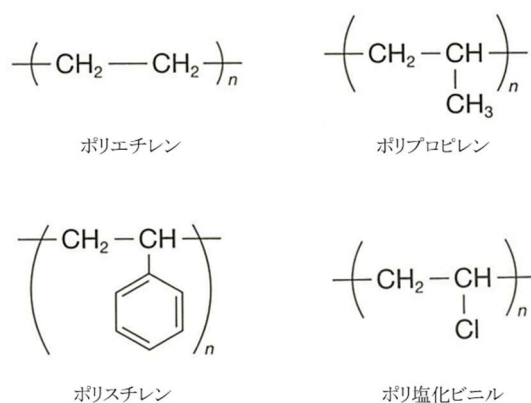


Figure 1-8 (a)木綿と(b)コットンリント²

1-1-2 合成高分子

天然ガスまたは石油などを原料として人工的に合成した物質を合成高分子と呼び、合成ゴム、プラスチック(樹脂)、合成繊維と目的別に分類できる⁵。ゴムや繊維は前述の天然高分子・生体高分子からも得られるが、プラスチックのほとんどは合成高分子から得られている。主に高分子材料において、「可塑性(力を加えると変形し、力を除いても形状が保たれる性質)を示し、有用な形状に加工できるもの」をプラスチックや樹脂と呼ぶ。この性質を多くの天然高分子は持ち合わせていない為、自然に存在しない合成高分子が次々と生み出された。合成高分子には熱可塑性と熱硬化性の2種類に分類され、日本における年間プラスチック生産量の約

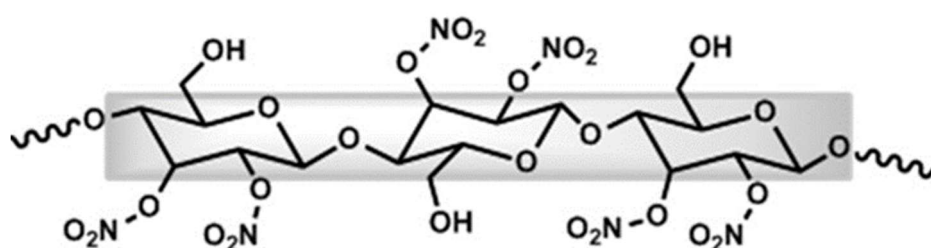
90%は熱可塑性プラスチックである¹。熱可塑性プラスチックは加熱・冷却により可逆的に溶融・固化する。これを利用し、さまざまな形に成形することが出来る。身近な製品ではペットボトルやスマートフォンの保護フィルムなどが該当する。熱硬化性プラスチックは熱により反応が進むことで三次元・網目状の構造になり硬化する。そのため不溶・不融である。実際に、生産されている製品として、食器やウレタン製のクッションなどが挙げられる。また、世界で生産されている合成高分子の約70%は低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC) (Figure 1-9)⁵が占めており、これらの合成高分子は汎用プラスチックまたは汎用高分子と呼ばれる²。汎用プラスチックは安価であり、100~300円/kg程度で取引されている。これらのプラスチックのほとんどが石油由来であり、自然環境に対して高い耐久性を持っている。そのため、廃棄処理段階で埋立や海洋に流れたプラスチックが、分解や劣化がほとんど起こらず堆積することで、自然環境を汚染すると懸念されている⁸⁻¹⁰。

Figure 1-9 汎用プラスチックの構造⁵

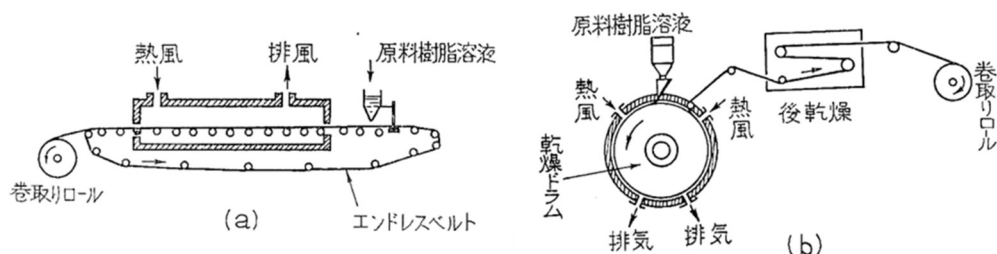
1-1-3 半合成高分子

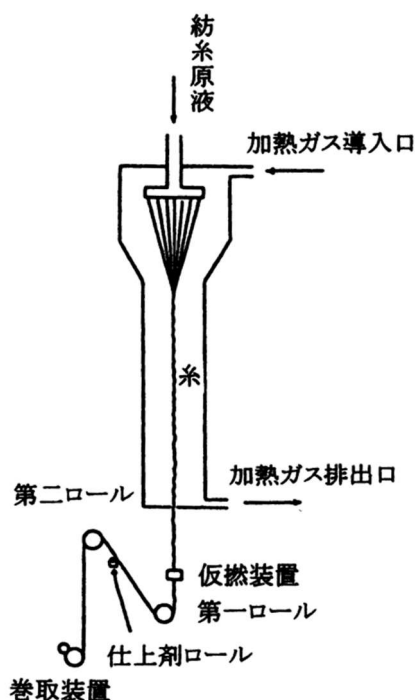
天然高分子を化学的に改質した物質を半合成高分子と呼ぶ⁵。主にセルロースの水酸基を別の置換基に化学修飾したセルロース誘導体が当てはまる。セルロースは水や有機溶媒に不溶であるが、水酸基をニトロ化したニトロセルロース(Figure 1-10)は、アセトンなどの有機溶媒に対して溶解性を示す。また、ニトロセルロースと樟脳を合成することで作られるセルロイドは、

世界初のプラスチックとして誕生し、John Wesley Hyatt によって製造が簡素化された^{11,12}。19世紀後半に実用化され、20世紀半ばまで広く用いられた。良好な熱可塑性を示すため、写真用フィルムや映画用フィルム、人形、メガネフレームなどの材料に用いられた。しかしながら、セルロイドは加水分解によって熱を発するため、火災等の原因になって徐々に衰退した。こうした背景から、セルロイドの代替としてセルロースアセテートやその他の合成高分子材料が誕生した。

Figure 1-10 ニトロセルロースの構造¹¹

アセチル化したセルロースアセテートは溶媒に溶解する。このセルロースアセテート(CA)には側鎖が全てアセチル化したセルローストリアセテート(CTA)と置換基数が2.76以下のセルロースジアセテート(CDA)がある。CTAは溶液流延法(Figure 1-11)と呼ばれる方法で製造される。すなわち溶媒に溶かしたのち、揮発させフィルム化する。主に光学用フィルムとして用いられている¹³。また、CDAは溶媒に溶かしたのち、ノズルから流し乾燥させることで繊維化する乾式紡糸法(Figure 1-12)によって、アセテート繊維として用いられている¹⁴。

Figure 1-11 溶液流延法の(a)エンドレスベルト法、(b)ドラム法¹³

Figure 1-12 乾式紡糸法の概略図¹⁴

1-2 高分子材料の成形加工

成形加工とは材料に特定の形状を与え、製品を製造する技術である。世に流通しているプラスチック製品の大部分は熱可塑性プラスチックを材料としており、圧縮成形、押出成形、射出成形などの溶融成形法で製品が作られている¹⁵。熱可塑性プラスチックは金属と比べて低い温度で成形に適当な流動性を示すため、加工が容易である¹⁶。熱可塑性を示さない高分子材料においても、前述の Figure 1-11 や 1-12 で示した溶媒を用いた成形法で繊維やフィルムなどに加工できるが、特に溶融成形法(熱によって成形加工を行う方法)について紹介する。

成形加工の手順は、プラスチックを溶かして流す、特定の形にする、特定の形状のままに固化させる、という3つのプロセスで構成される。高分子材料の鎖状構造がこれらの過程を可能にしている。押出成形法の場合、押出機の先端に型(ダイ)を装着することで、多様な成形体を得られる。取り付けるダイによってブロー成形法、Tダイ法、インフレーション成形法などに分類される。

1-2-1 圧縮成形

研究レベルでは、熱硬化性プラスチックの成形に圧縮成形法が用いられる。Figure 1-13 に示すように、コア(凸型)とキャビティー(凹型)の金型を用意し、キャビ型に反応前のプラスチックを配置し、加熱しながらコア型を押込むことで圧縮する。冷却後、金型を開いて成形品を取り出すことで、製造できる¹⁷。この方法では、装置や金型が安く済むことや、次項で詳しく説明はするが、射出成形法で必ず発生するランナーやゲートは無い。その為プラスチックのロスが少ないことが挙げられる。だが、望み通りの成形品を得るには、金型に入れる量が重要であり、成形不良を避けるために多く入れると、バリが発生する。

また、熱可塑性プラスチックを圧縮成形で製造することもあるが、成型後冷やして固化させる必要があるため、他の成形法に比べ生産性が低いことが挙げられる。。その為、射出成型機と組み合わせて用いられることもある¹⁸。

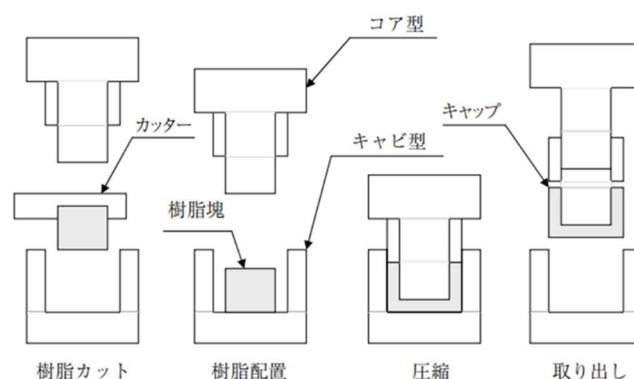


Figure1-13 圧縮成形の原理¹⁷

1-2-2 射出成形

Figure 1-14 に示すように、射出成形はホッパーからプラスチックを投入し、スクリーンの回転により熔融混練しながら先端部へ移動させる。その後、スクリーンを前進させて、プラスチックをノズルから金型に押し出す。金型内に十分充填した後にスクリーンの回転を止め、プラスチックが固化するまでピストン圧を保持し、その後成形品を取り出すことで成形加工が完了する¹⁴。

その成形時間は、成形品の大きさや形状で異なり、主にゴムや熱硬化性樹脂では、加熱固化に要する時間で左右される。プラスチックを押し出すまでは、押出成形やブロー成形とほぼ同じではあるが、射出成型の場合は、高圧で高ひずみ速度を与えて押し出す。用いられる圧力として 1000 気圧になることもある¹⁵。

プラスチックを充填する工程では、熔融ポリマーが金型内のスプルー、ランナー、ゲート (Figure 1-15) を通ってキャビティに流れ込む。スプルー (またはスプール) とは、射出成型機から射出されたプラスチックを成形品の近くまで流し込む通路のことである。スプルーの形状は円錐であり、金型中心部に進むにつれて断面積が大きくなる。ランナーとは、成形品が 2 つ以上ある場合、スプルー部のプラスチックがそれぞれ分岐して成形品に向かって流れる通路のことである。ランナーの太さや長さは成形品の大きさなどで決定され、一般的に成形品の厚みより太くする必要がある。ゲートとは、成形品への入り口部分の通路のことである。ゲートの大きさによって、プラスチックの流れ込む速度をコントロールできる。小さくすると流入速度が上がり、逆だと下がる。ここで適切な大きさに設定しなければ、成形品の表面にプラスチックの流入過程が模様として浮き上がり、成形不良を起こす¹⁹⁻²¹。よって、射出成型用の金型を設計するには時間と金銭的なコストが高くなる。しかし、一度金型を完成させてしまえば、短時間で大量生産が可能となり、長期的には生産コストは下がる。また、プラスチックを充填後、金型を圧縮成形することで、充填不良の解消や製品肉厚を薄くすることが可能となる。この手法を射出圧縮成形と呼ぶ¹⁸。

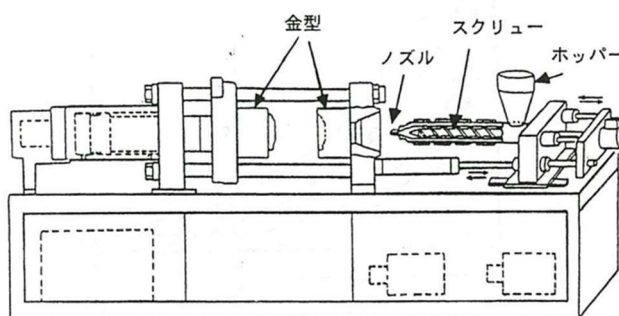


Figure 1-14 射出成型機¹⁵

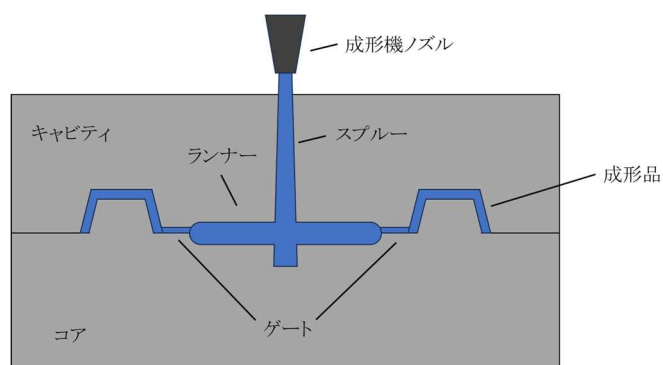
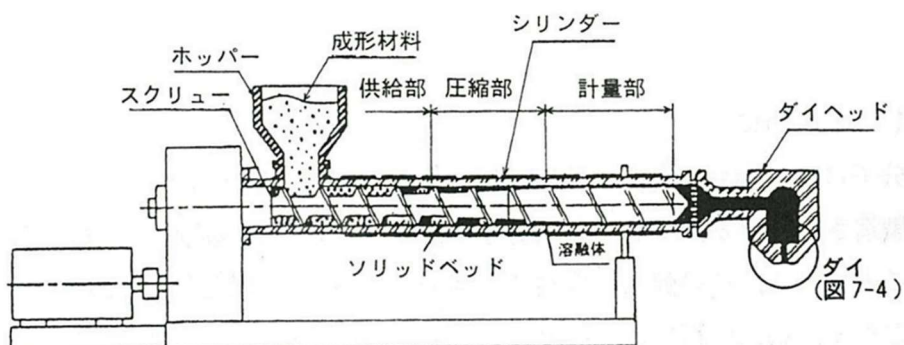
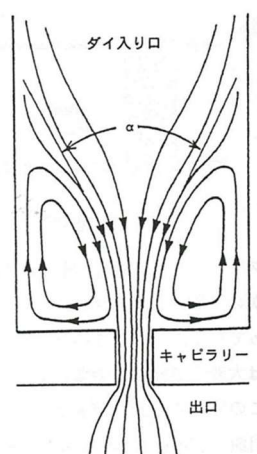


Figure 1-15 金型内の構造:スプルー、ランナー、ゲート、成形品の概略図

1-2-3 押出成形

Figure 1-16 に示すように押出成形はホッパーに、ペレット(粒子状にしたプラスチック片)投入する。温められたバレル内の圧縮部では、スクリューの回転により前方へ移動しながら溶融が始まり、ソリッドベッドと呼ばれる塊が形成される。それがバレルからの熱伝導とポリマーのせん断発熱によって、次第に溶融する。。次の計量部では、せん断流動によって圧力が高くなる。その高い圧力を利用して、スクリューから押し出されたプラスチックはダイヘッドに移動する。ダイ入り口では、Figure 1-17 のような流れになるとされ、高ひずみ速度で大変形を伴いながら、高分子鎖が伸びる伸長流動でダイへ流入する。ダイ出口では、壁面によるせん断から解放され、自由表面を持った伸長流動となり、高分子の変形が生じる。この時、変形により配向した高分子鎖が緩和することにより、ダイ径よりも押出物が膨らむダイスウェルが発生する^{15, 22, 23}。

押出成形は、先端のダイを変更することで板材やフィルム、パイプ、繊維、液体用ボトルなどの幅広い成形に応用できる。また、異種プラスチックのブレンドや分散系高分子材料の成形には2つのスクリューを備えた二軸押出機が用いられる。混合や反応が単軸押出機に比べ効率的に行われる。

Figure 1-16 押出成形機¹⁵Figure 1-17 ダイでの流れ¹⁵

1-2-3-1 ブロー成形

ブロー成形は中空容器の生産性に最も優れる成形法である。射出成形または押出成形で押し出した筒状のプラスチック(パリソン)を金型に挟みこみ、加熱しながら空気を入れて膨らませて成形する(Figure 1-18)¹⁵。パリソンを成形する際に、ダイスウェルが大きい溶融樹脂ほど、成形性が良いとされている²²。

押出ブロー成形では押出機にパリソンヘッド(環状ダイ)を取り付け、パリソンと呼ばれる円筒形のプラスチックを押し出す。押し出したパリソンを金型で型締めをし、空気を吹き込むことで成形する。この成形法で作られたプラスチックは底に一本の線が入ることが特徴である。薬品やペレットの保管ボトルや灯油用ポリタンクなどはこの成形法で製造されている。

射出ブロー成形は、有底パリソンを射出成型機で成形した後、金型から取り出してブロー用の金型へ移す。その後、加熱しながら空気を入れて膨らませて成形する(Figure 1-19)²⁴。一度射出成型機でパリソンを成形した後に移動させる必要があるため、装置の規模が大きくなる。また、この成形では射出成型機でパリソンの成形をする際、冷却に時間がかかるため、生産サイクルの短縮化に限度がある。

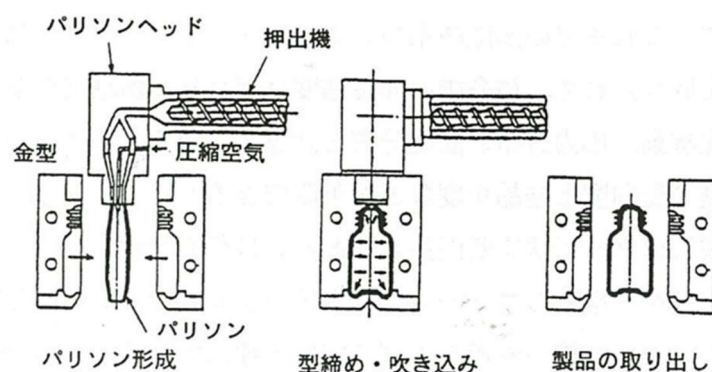


Figure 1-18 ブロー成形¹⁵

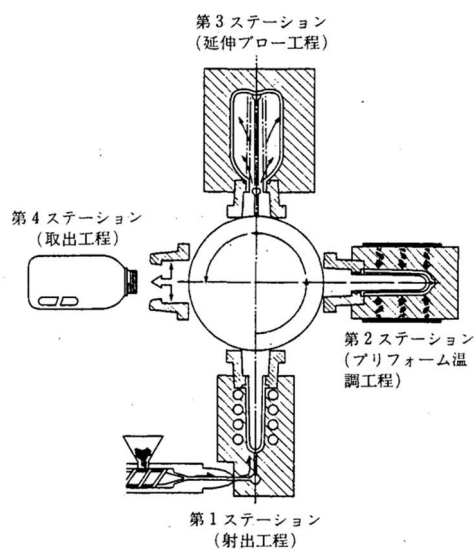


Figure 1-19 射出ブロー成形機の概略図²⁴

1-2-3-2 Tダイ法とインフレーション成形

Tダイ法とインフレーション成形はフィルムを成形加工するときに用いられる成形加工法である。どちらも押出成形機を使用するが、ダイの形状が異なる。異なるダイから押し出されたプラスチックを延伸したのち、巻き取りを行う。どちらもフィルムを成形することに違いはないが、成形されるフィルムの分子配向状態は異なる。Tダイ法は、細い直線状の隙間から押し出し、低温ロールまたは水などで冷却しながら、フィルム化する (Figure 1-20)²⁵。フィルムを成形後、ガラス転移温度 (T_g)以上を温度を保ちながら巻き取りまでに、縦方向(巻き取り方向)に1軸延伸または縦方向 (Machine direction:MD)と横方向 (Transverse direction:TD)の2方向に延伸(2軸延伸)を施すことで、分子鎖が配向し強度を高められる^{2,14,25}。インフレーション成形では、中心部に空気を吹込む口を備えた環状のダイを用いて、筒状に押し出す。また、押し出したプラスチックに内側から空気を吹き込むことで、膨らませてフィルム化する(Figure 1-21)²⁶。この成形法では、フィルムの固化が比較的遅く、分子鎖の配向は少ない。また、適当な長さで切り、開口部の一方を閉じることで、袋型の成形品が得られる。食品包装袋、農業用フィルムなどで用いられる^{2,15,26}。

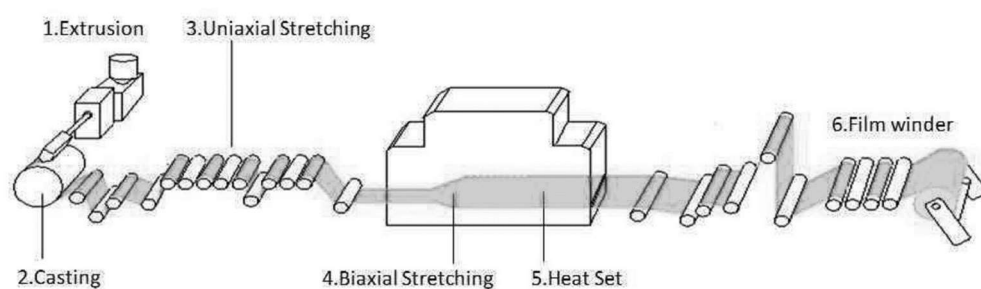
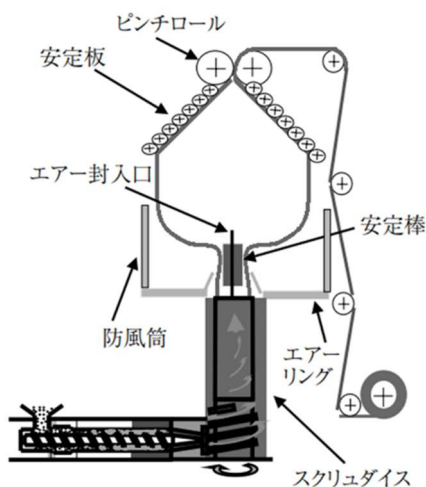


Figure 1-20 Tダイと加熱延伸によるフィルムの成形法²⁵

Figure 1-21 インフレーション成形²⁶

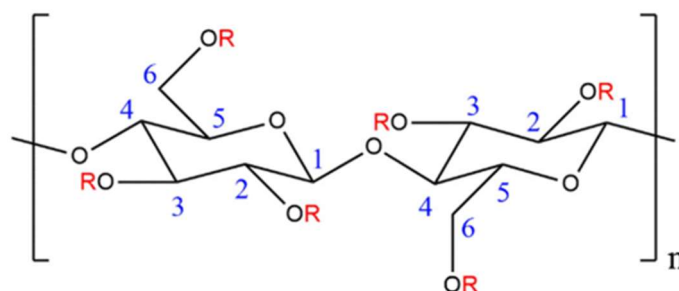
インフレーション成形やブロー成形などの熔融樹脂が金型に接触しない成形法においては、変形時にひずみ硬化性を示す必要がある。ひずみ硬化性とは、熔融体を一軸延伸した際の変形抵抗(伸長粘度)が急激に大きくなる現象のことをいう。このような材料は、延伸した際に均一に変形しやすいことからフィルム厚の偏りが低減される。また T ダイ法ではフィルム幅が縮小するネックインやドローレブナンスが低減する。このように、伸長粘度のひずみ硬化性は成形加工において重要な役割を果たす^{27,28}。

1-3 高分子材料の改質方法

高分子材料には、合成後にそのまま成形加工を行う場合と、新しい機能付与を行うために、改質を行ってから成形加工を行う場合がある。後者の場合には、目的に応じて様々な方法でプラスチックの改質を行う必要がある。プラスチックの主な改質目的として、成形加工性の向上、耐熱性や機械的強度などの向上などが挙げられる。Figure 1-20 の T ダイ法によるフィルム成形後に、1軸や2軸延伸を行って分子鎖を配向させ、機械的強度を高める手法も改質である。次項で改質目的を達成する手法をいくつか紹介する。

1-3-1 分子設計

分子設計の手法としては、前述(1-1-3)で紹介したセルロース水酸基の化学修飾や、ゴムの加硫などが良く知られている。セルロース水酸基を別の置換基に置き換えた高分子をセルロース誘導体(Figure 1-22)と呼び、Table 1-1 に示すように R 部分の置換基の種類や置換数によって、セルロース誘導体の名称が変わる²⁹。

Figure 1-22 セルロース誘導体の構造²⁹Table 1-1 セルロース誘導体の置換基の種類とその名称²⁹

Cellulose derivative	R groups
Cellulose acetate	H, C ₂ H ₃ O
Cellulose Sulfate	H, SO ₃ H
Carboxymethyl Cellulose	H, CH ₂ CO ₂ H
Cellulose Nitrate	H, NO ₂
Methyl Cellulose	H, CH ₃
Ethyl Cellulose	H, CH ₂ CH ₃

セルロースは熱可塑性を示さない上に水や有機溶媒に溶けない⁴。しかしながら、その資源量は膨大であり、天然に生産されるセルロース量は年間 2000 億トンにもものぼることから、研究が進められた²⁹。そして、水酸基を別の置換基に置き換えることで、水素結合の阻害や分子間距離を広げ、分子間力を弱めることで、結晶性を抑えて溶媒に溶解する改質されたセルロース誘導体が生まれた。セルロース誘導体の中でも最も安価で生産量が多いものはセルロースアセテートであり、繊維やメガネフレーム、光学用フィルム、たばこフィルターとして用いられ

ている。

1-3-2 低分子化合物の添加

今日まで、自動車の内装材やテレビ、スマートフォン、食器、包装材など多くのプラスチックが実用化されているが、そのほとんどの場合、多種多様な添加剤が配合されており、プラスチック製品の機能維持や機能付与に貢献している³⁰。プラスチックは熱や光に対する安定性が十分でなく、成形加工段階で熱や空気中の酸素の影響で、酸化劣化などが起こる。その結果、本来高分子材料が持つ特性が損なわれてしまう。これらの劣化抑制はプラスチックの分子構造を改質するよりも、少量の安定化剤を添加する方が効果的かつ経済的である。これらは使用目的別に分類される (Table 1-2)³¹。

Table 1-2 添加剤の分類³¹

分類	目的・役割	添加剤	具体例
高分子用安定剤	加工性改良	酸化防止剤	リン系, フェノール系
	耐久性改良	酸化防止剤	フェノール系, イオウ系
		金属不活性化剤	ヒドラジド系, アミド系
	耐候性改良	紫外線吸収剤	ベンゾトリアゾール系, ベンゾフェノン系
		HALS	NH系, Nメチル系, NO-アルキル系
	塩ビ用安定剤	硬質塩ビ用安定剤	Ca/Zn系, 鉛系, 錫系
軟質塩ビ用安定剤		複合石けん系, 錫系	
機能付与剤	柔軟性向上	可塑剤	フタル酸系, ポリエステル系
	難燃性向上	難燃剤	ハロゲン系, リン系, 無機系
	物性向上	造核剤	ソルビトール系, 金属塩系 リン酸エステル金属塩系
		充填剤	タルク, 炭酸カルシウム
		相溶化剤	反応型, 非反応型
		硬化剤	エポキシ樹脂硬化剤
		光開始剤	ラジカル系, カチオン系
	透明性向上	透明化剤	リン酸エステル金属塩系, ソルビトール系
	帯電防止性向上	帯電防止剤	非イオン系, アニオン系 カチオン系, 両性イオン系
	防曇性向上	防曇剤	界面活性剤
	導電性向上	導電材	金属系, カーボン系
	滑性向上	滑剤	炭化水素系, 脂肪族アミド系 金属石鹸系
	抗菌・防霉性向上	抗菌剤	銀系, 有機系
		防霉剤	プリペントール

可塑剤の添加は、熱的性質および力学的性質に大きな影響を与える。また粘度低下により、

成形加工を容易にする。これらの効果は、高分子に添加した可塑剤が分子鎖間に入り込むこと(相溶化)に起因する。これにより、分子鎖同士の相互作用(分子間力)が低減し、また絡み合い密度が低下する。さらに T_g が低下する³²⁻³⁶。プラスチックに使用される可塑剤の多くは、分解や蒸発を防ぐため、C10～C13程度の脂肪族アルコールおよび脂肪族エステルである。そうした可塑剤の中でもフタル酸系可塑剤は代表的な位置づけにあり、特に汎用プラスチックであるPVC用可塑剤としての需要が約80%を占めている。フタル酸エステルは、相溶性、耐熱性や耐摩耗性などが優れており、低価格(数百円/kg)である。また、成形加工中にプラスチックが燃焼することを防ぐため、低毒性のリン酸エステルが用いられることもある。リン酸エステルは、加熱時に分解してリン酸層を形成して酸素遮断するとともに、脱水反応によりプラスチック表面に炭化相を形成する。そうして酸素や熱が伝わりにくくなる^{30,31,37}。代表的なフタル酸エステルとリン酸エステルをTable 1-3と1-4に示す。

Table 1-3 代表的なフタル酸エステル系可塑剤^{30,31}

略表示	名称	分子量	比重 ^{25℃}
DBP	フタル酸ジブチル	278.3	1.045
DHP	フタル酸ジヘプチル	363	0.991
DOP	フタル酸ジ2-エチルヘキシル	390.6	0.982
DINP	フタル酸ジイソノニル	418.6	0.97
DIDP	フタル酸ジイソデシル	446.7	0.966

Table 1-4 代表的なリン酸エステル系可塑剤^{30,31}

略表示	名称	分子量	比重 ^{25℃}
TCP	トリクレジルフォスフェート	378	1.165
TPP	トリフェニルホスフェート	326.3	1.268 ^{20℃}
TOP	トリ2-エチルヘキシルホスフェート	435	0.92
TXP	トリキシレニルホスフェート	340	1.147 ^{20℃}
TEP	トリエチルホスフェート	182	1.071 ^{20℃}

良好な可塑化を求める場合、プラスチックとの相溶性に優れる必要があり、これに乏しい可塑剤は成形品から漏れ(ブリードアウト)を引き起こす。相溶性は2種類の方法で推定することが出来る。

1つは、HildebrandとScottによって提唱された溶解度パラメーター(Solubility parameter, SP値)であり(1-1)式であらわされる³⁸⁻⁴⁰。

$$s = \sqrt{(\Delta H - RT)/V_m} = \sqrt{\Delta E/V_m} \quad (1-1)$$

χ はSP値、 V_m はモル体積、 ΔH は系の内部エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ΔE は凝集エネルギーである。ここで、それぞれのSP値 s_1 、 s_2 を、それぞれプラスチックと可塑剤とし、混合したときの凝集エネルギー密度は $s_1 \cdot s_2$ とあらわせる。この条件下で混合したときの内部エネルギー変化(ΔH_{Mix})は、

$$s_1^2 + s_2^2 - 2s_1 \cdot s_2 = (s_1 - s_2)^2 \quad (1-2)$$

と考えることができ、混合時の体積分率 ϕ_1 、 ϕ_2 ($\phi_1 + \phi_2 = 1$)を考慮に入れ、 V_m を平均のモル体積とすると

$$\Delta H_{\text{Mix}} = \phi_1 \cdot \phi_2 V_m (s_1 - s_2)^2 \quad (1-3)$$

となる。また、相溶するには自由エネルギーが負になれば良いため、

$$\Delta G_{\text{Mix}} = \Delta H_{\text{Mix}} - T\Delta S_{\text{Mix}} < 0 \quad (1-4)$$

が成り立てばよい。混合では系の乱雑さが増加するため ΔS_{Mix} は正の値となる。よって、 $T \Delta S_{\text{Mix}}$ の絶対値よりも ΔH_{Mix} が小さければ ΔG_{Mix} は負になり、相溶する。したがって、SP 値の差が小さければ、良好な相溶性を示す^{35, 41-46}。

もう一つは Hansen によって提唱された Hansen 溶解度パラメーター(Hansen solubility parameter : HSP)^{40,47-50}である。これは、 ΔE がロンドン分散力(分子中の電子が瞬間的に偏ることによって生まれる引力)による d 成分、双極子間相互作用による p 成分、水素結合力による h 成分の3成分からなる。凝集エネルギーの d, p, h 成分がそれぞれ ΔE_d 、 ΔE_p 、 ΔE_h として、それらの和が凝集エネルギーとしてあらわせる。そして(1-5)~(1-9)式が成立するとした。

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (1-5)$$

$$s_d = \sqrt{\Delta E_d/V_m} \quad (1-6)$$

$$s_p = \sqrt{\Delta E_p/V_m} \quad (1-7)$$

$$s_h = \sqrt{\Delta E_h/V_m} \quad (1-8)$$

$$s^2 = s_d^2 + s_p^2 + s_h^2 \quad (1-9)$$

この HSP を用いた場合、(1-4)式が成り立つとすると、

$$\phi_1 \cdot \phi_2 V_m \{(s_{d1} - s_{d2})^2 + (s_{p1} - s_{p2})^2 + (s_{h1} - s_{h2})^2\} < T \Delta S_{\text{Mix}} \quad (1-10)$$

となる。よって、d、p、h の各成分がそれぞれ近い者同士の場合、良好な相溶性を示すといえる。Figure 1-23 に示すように、HSP は各成分で 3 次元の空間を表すことができる⁵⁰。これは、可塑剤が点(s_{d1} 、 s_{p1} 、 s_{h1})にあり、プラスチックが中心(s_{d2} 、 s_{p2} 、 s_{h2})、半径 R_0 の球で示されているとする。可塑剤とプラスチックの相互作用は R_a で示され、3 次元空間における 2 点間距離の((1-11)式)で計算できる。

$$R_a^2 = 4(s_{d1} - s_{d2})^2 + (s_{p1} - s_{p2})^2 + (s_{h1} - s_{h2})^2 \quad (1-11)$$

次に、(1-12)式で、相対エネルギー差(RED)を算出できる。これは、球の外側に位置する可塑剤(RED>1、赤い四面体)は、プラスチックとの相溶性が低い事を示す。逆に、球の内側に位置する可塑剤(RED<1、青い立方体)は、プラスチックとの相溶性が優れていることを示す。

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (1-12)$$

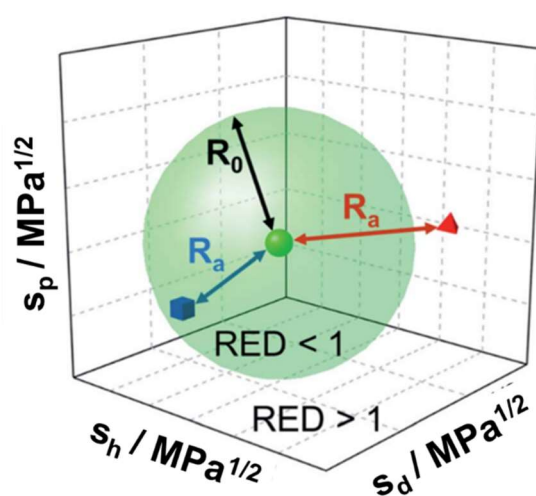


Figure 1-23 s_d , s_p , s_h を表す3次元 Hansen 空間⁵⁰

1-3-3 ポリマーブレンド

高分子材料に求められる物性は、耐衝撃性、耐熱性、耐候性、良好な成形加工性など、様々である。こうした要求物性を単一の高分子材料で満たすことは難しく、分子構造の変更や低分子化合物の添加、異種モノマーとの共重合などで満たしてきた。こうした物性改質手法にポリマーブレンドがある。ポリマーブレンドとは、少なくとも2種以上の高分子または共重合体の混合物と定義される。その目的として、単一高分子材料の物性改質、安価な汎用プラスチックやリサイクル材(廃棄プラスチックなど)ブレンドによる、生産コストの削減と資源の再利用などが挙げられる。

ポリマーブレンドは、相溶系ブレンドと相分離系ブレンドに大別でき、Figure1-24 に各相状

態の概念図を示す^{51,52}。相溶系ブレンドは平衡状態における各成分濃度が分子レベルで均一であり、単一相とみなせる。このような相溶系ブレンドのレオロジー特性はからみ合いに大きく支配される。一方で、相分離系ブレンドの場合、各成分が相分離することで不均一な混合体となり、連続相の絡み合いに加え、その相構造がレオロジー特性に大きな影響を与える。

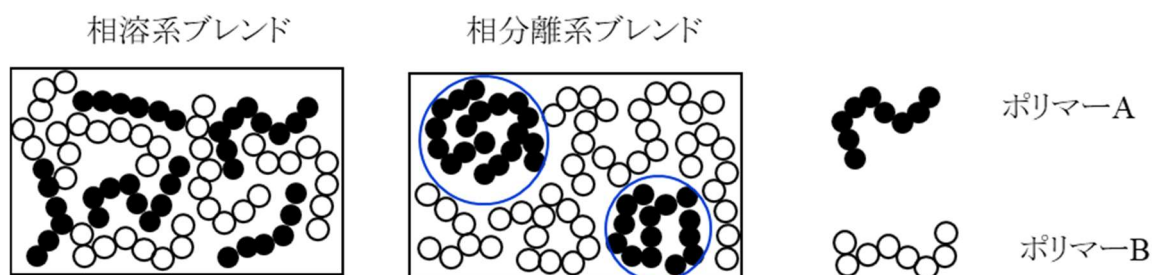


Figure 1-24 ポリマーブレンドの相状態の概念図^{51,52}

ポリマーブレンドの相溶性や相構造の議論には、混合前後の自由エネルギー変化 ΔG_{Mix} を理解する必要がある。ポリマーに適用した理論として、古くから Flory-Huggins 式が知られている⁵¹⁻⁵⁴。

$$\frac{\Delta G_M}{RT(V/V_r)} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (1-13)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 V は系の体積、 V_r はセグメントのモル体積、 ϕ_i および r_i は i 成分の体積分率および高分子鎖当たりのセグメント数、 χ_{12} は各成分間の相互作用パラメータを示す。(1-13)式において、右辺第1項および第2項は各成分のエントロピー変化を表し、特に combinatorial 項 ($-\Delta S_c$)と呼ばれる。combinatorial 項は(1-14)式で示される。

$$-\Delta S_c = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \quad (1-14)$$

また、(1-13)式の右辺第3項はエンタルピー項を示す。 $\Delta G_M < 0$ の場合に系は相溶となり各成分は均一な1相状態となる。一方、 $\Delta G_M > 0$ の場合、相分離系となる。ポリマー-ポリマー混合系では、高分子鎖1本当たりのセグメント数 r_i は低分子成分よりも大きくなる。そのため混

合のエントロピーは非常に小さくなることから、右辺第3項の相互作用パラメータ χ_{12} の値により相溶性が決まる。相互作用パラメータ χ_{12} は

$$\chi_{12} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-15)$$

で求められる。 δ_i は各成分の溶解度パラメータである。(1-15)式より、溶解度パラメータの差が大きくなるにつれて χ_{12} の値は大きくなる。すなわち、相溶性を向上させるためには溶解度パラメータの差を小さくするとよい。しかしながら、式(1-15)より、 χ_{12} の値は正の値になる。Figure 1-25 に示すようにエントロピー項は非常に小さい負の値となる⁵⁵。そのためポリマー—ポリマー混合系においては溶解度パラメータの値が近くても、 $\Delta G_M > 0$ となり非相溶となる場合がある。実際にポリマー同士の構造が似ている、すなわち溶解度パラメータの近いポリブタジエン/重水素化ポリブタジエンブレンドにおいては、低温側で相分離することが報告されている⁵⁶。よって、 χ_{12} の値を小さくするためには、水素結合などの分子間相互作用が必要となることが多い。

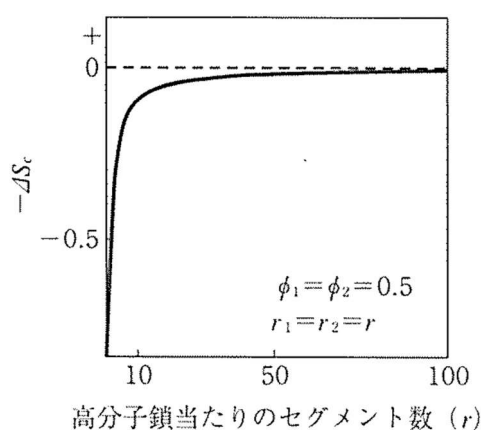


Figure 1-25 — ΔS_c と高分子鎖当たりのセグメント数との関係⁵⁵

Figure 1-26 にポリマーブレンドで観察される代表的な2つの相図を示す⁵⁷。左図は臨界点が2相領域の上方に位置している相図であり、上限臨界共溶温度(Upper Critical Solution Temperature, UCST)型相図と呼ばれている。一方、右図は臨界点が2相領域の下方に位置している相図であり、下限臨界共溶温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST)型相図と呼

ばれている。

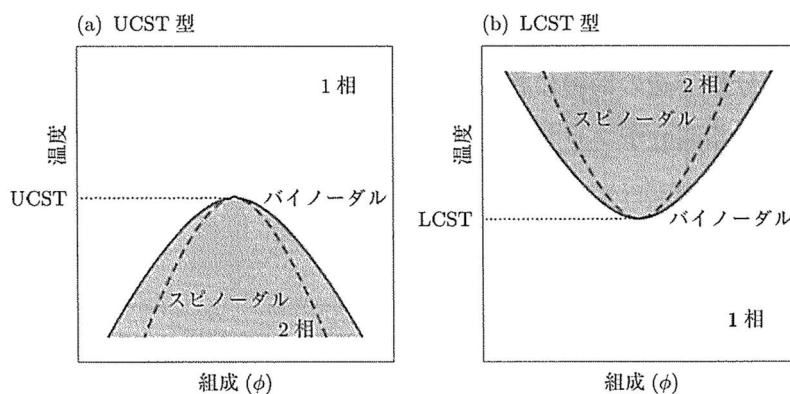


Figure 1-26 UCST 型相図と LCST 型相図⁵⁷

1-4 バイオプラスチック

19 世紀頃にプラスチックが発明されて以降、現在までに多くのプラスチックが工業化されて、人間社会において欠かせない材料となっている。2021 年には世界のプラスチック生産量は 4 億トンに達し、生産技術などの向上から 2050 年には 11 億トンを超えると推定されている⁵⁸⁻⁶⁰。生産されているプラスチックの多くは石油由来であり、単純な C-H 結合や C-C 結合で構成されており、その高い化学的安定性から自然環境では全く分解しない、または、分解に超長期的な時間を必要とする。世界的に見ると、廃棄プラスチックが再利用されるのは全体の数%であり、多くは焼却によるエネルギー回収や埋立で処理している⁶¹⁻⁶³。21 世紀に入ると、炭酸ガス排出による地球温暖化、水源や土壌の汚染、マイクロプラスチックによる生物への影響など、問題視されるようになった^{60,64,65}。こうした背景から、廃棄プラスチックの有効活用(マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル)や脱石油由来として、資源が豊富で再生可能なバイオベースマテリアルの活用研究が活発に行われている^{61-63,66}。生分解性(微生物などの作用により、分解する性質)を示す、または、バイオベースモノマーから合成されるプラスチックを総称してバイオプラスチックと呼ぶ。バイオプラスチックの中には、モノマー原料として動植物など、再生可能な天然資源を使用するバイオマスプラスチックと、モノマー原料が石油由来や植物由来関係なく、生分解性を持つ生分解性プラスチックがある。主なバイオプラスチックを Figure 1-27 に

示す⁶⁷。Figure 1-27 でわかるように、すべてのバイオプラスチックに生分解性があるわけではなく、すべての生分解性プラスチックがバイオベースであるわけでないことを理解しておく必要がある。

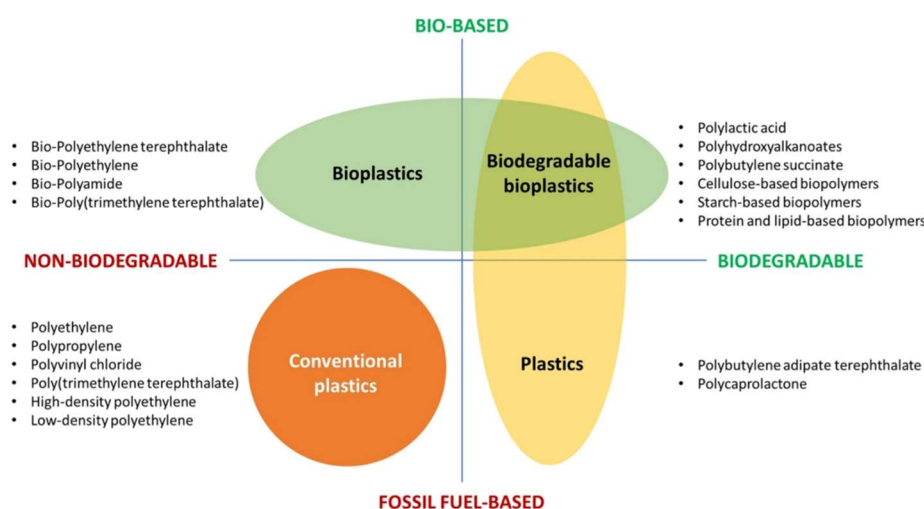
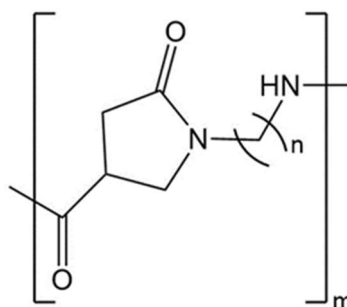


Figure 1-27 バイオプラスチックの種類と分類⁶⁷

近年、海洋プラスチックゴミによる生態系への被害が挙げられており⁶⁸⁻⁷⁰、釣り糸やポリ袋を作る際に使用されるポリアミドに生分解性を付与する研究がいくつかなされている^{68,71}。生分解性プラスチックの多くが、微生物による分解法であり、土壌や水中での微生物の活性具合や存在密度で分解期間に差が生じる。そういった中で近年ユニークな改質手法が提案された。

1 つは、光と水の刺激により分解へとスイッチが入る分子設計されたポリアミドである^{68,69}。分子構造内にピロリドン環を持っており、バクテリアや光照射により開環が誘発され、親水化することで分解が起こる (Figure 1-28)。

Figure 1-28 光スイッチ型ポリアミドの構造⁶⁹

もう1つは哺乳類などの胃液に含まれる消化酵素ペプシンで分解可能なポリアミドである⁷⁰。このポリアミドも分子構造内にピロリドン環が導入されており、消化酵素により開環することで分解を誘発する。

1-5 バイオプラスチックの課題と展望

バイオプラスチックの研究は、石油由来プラスチックの代替に向けて盛んに研究されており、年間の生産量も伸びてきている。2021年に世界で生産されたバイオプラスチックは約180万トンだったが、2027年には630万トンにまで及ぶと推定される^{67,72}。しかしながら、バイオプラスチックの普及には、まだまだ課題が残っている。それらを下に記す⁷²。

- ・バイオプラスチックの生産量は石油由来プラスチックに比べ、1%に満たない。
- ・汎用プラスチックなどのバイオマス化が実現しているが、価格が従来品に比べ1.5倍から高いもので5倍程度となっている。
- ・バイオマスプラスチックの場合、その原料が可食性であれば、食料と競合する恐れがある。
- ・生分解性を持つとはいえ、その分解能は環境条件に依存する。
- ・石油由来プラスチックに比べ、機械的強度や成形加工性が劣る。

特に、生産量の増加や市場拡大、コストの削減を改善しても、従来のプラスチックに取って代わる機械的強度や、同程度の成形加工性を実現しなければ、石油由来プラスチックの代替には時間がかかる。しかしながら、コストパフォーマンスに優れたバイオモノマーの重合法や、特

異なる分岐構造の設計は、長い時間を要する。よって、短時間で物性改質が可能な手法が求められる。

1-6 研究目的

本研究の目的は、バイオマスプラスチックとして注目を浴びているセルロース誘導体やポリ乳酸(PLA)のレオロジー特性を改質し、良好な成形加工性を付与することである。CA のみでは熱による成形加工が困難であることから可塑剤を用いた。特にバイオマス由来の可塑剤を対象とし、レオロジー特性の改質を行うと共に、熱分解温度以下での加熱延伸の実現を目指す。また、一軸伸長下におけるCAのレオロジー特性を解明する。

PLAは結晶化が遅い、成形加工性温度での熔融弾性が低い、機械的に脆いなどの課題が残っている。また、市販されているPLAは分子量分布が狭く、長鎖分岐を持たない。その為、伸長粘度がひずみとともに急激に増加する「ひずみ硬化性」を示さない。これはPLAを成形加工する際に問題となる。問題解決法として、PLAに長鎖分岐をもつエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)をブレンドすることで、伸長粘度のひずみ硬化性をもたらし、ブロー成形などで加工性を著しく改善できることが発見された⁷³。しかし、石油由来であるEVAを改質に用いることは、石油由来プラスチックの代替が要求されている中、ふさわしくない。そこで、熱可塑性を示すセルロースアセテートプロピオネート(CAP)をPLAの改質剤として採用する。特に、レオロジー特性と高性能化について調査する。さらに、PLA/CAPの一軸伸長粘度のひずみ硬化性について調査を行う。

参考文献

1. 小澤美奈子 “高分子科学の基礎 (第2版)” 高分子学会 編; 東京化学同人出版: 東京 (1994).
2. 瓜生敏行; 堀江一之; 白石振作 “材料テクノロジー16 ポリマー材料” 堂山昌男; 山本良一 編; 東京大学出版会, 東京 (1984).
3. J. E. McMurry 著, 伊藤椒; 児玉三明; 荻野敏夫; 深澤義正; 通元夫 訳 “マクマリー有機化学(下)第8版” 東京化学同人, 東京 (2013).
4. M. Oprea, S. I. Voicu, *Carbohydrate Polymers*, **247** 116683 (2020).
5. 松浦和則; 角五彰; 岸村顕広; 佐伯昭紀; 竹岡敬和; 内藤昌信; 中西尚志; 船橋正浩; 矢貝史樹 “有機機能材料 基礎から応用まで” サイエンティフィック 編; 講談社, 東京 (2014).
6. C. Nakajima, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, **61** 429-440 (2008).
7. C. Nakajima, *Journal of the Japan Research Association for textile end-uses*, **58**, 171-178 (2017).
8. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Science Advances*, **3** e1700782 (2017).
9. K. L. Law, N. Starr, T. R. Siegler, J. R. Jambeck, N. J. Mallos, G. H. Leonard, *Science Advances*, **6** eabd0288 (2020).
10. J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, *Science Advances*, **347** 768-771 (2015).
11. P. Ramar, D. Samanta, *Applied Polymer Materials*, **4** 8900-8912 (2022).
12. L. H. Baekeland, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **6** 90-91 (1914).
13. G. Takahashi, *The Society of Polymer Science of Japan*, **13** 100-107 (1964).
14. T. Kotani, *The Textile Machinery Society of Japan*, **56** 105-100(2003).
15. 日本レオロジー学会 編; “講座・レオロジー”, 高分子刊行会, 京都 (1992).
16. Y. Mori, *The Society of Polymer Science, Japan*, **22**, 546 (1973).
17. M. Etoh, *The Japan Society of Polymer Processing*, **20** 602-605 (2008).
18. Y. Saito, S. Matsumoto, T. Abe, *The Japan Society of Polymer Processing*, **10** 389-393

- (1998).
19. 岡 達, 技能と技術, **4** 68-72 (2001).
 20. 岡 達, 技能と技術, **6** 58-66 (2001).
 21. M. Sakakibara, *The Japan Society of Polymer Processing*, **30** 626-630 (2018).
 22. T. Isaki, *Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **86** 119-124 (2013).
 23. T. Yasuda, S. Tanoue, Y. Iemoto, *The Japan Society of Polymer Processing*, **19** 538-543 (2007).
 24. T. Katsura, *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, **66** 1500-1503 (2000)
 25. A. Tanimura, *The Japan Society of Polymer Processing*, **29** 233-237 (2017).
 26. K. Yagi, H. Zenkoh, A. Hashimoto, *The Japan Society of Polymer Processing*, **15** 556-561 (2003).
 27. K. Koyama, *Journal of the Society of rheology, Japan*, **19**, 174 (1991).
 28. M. Yamaguchi, K. Fukuda, T. Yokohara, M. A. Bin Md Ali, S. Nobukawa, *Macromolecular Materials and Engineering*, **297**, 654 (2011).
 29. Y. Nishio, *The Society of Fiber Science and Technology, Japan*, **62** 232-236 (2006).
 30. 島健太郎; “99 高分子添加材市場”, シーエムシー, 東京 (1999).
 31. 春名徹; “高分子添加剤ハンドブック”, シーエムシー, 東京 (2010).
 32. J. G. Drobný, “Handbook of Thermoplastic Elastomers Second Edition”, William Andrew (2014).
 33. K. J. Breirnes, C. M. Burns, *Journal of Applied Polymer Science*, **31**, 2561-2567 (1986).
 34. B. Yin, M. Hakkarainen, *Journal of Applied Polymer Science*, **119**, 2400-2407 (2011).
 35. T. Urushihara, K. Okada, K. Watanabe, N. Kawamoto, A. Toda, M. Hikosaka, *The Society of Polymer Science, Japan*, **41**, 228-236 (2009).
 36. S. Ueda, T. Yamada, M. Sugishima; *Print Research*, **152**, 41-46 (2010).
 37. H. Nishizawa, *The Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **86** 341-347 (2013)
 38. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Nature*, **138** 742 (1936).

-
39. T. Minamihonoki, *The Chemical Times*, **1** 11-15 (2012).
 40. T. Kobayashi, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, **77** 188-192 (2004).
 41. G. Wypych, “Handbook of Plasticizer 2nd Edition”, Chem Tec. Publishing, Toronto, Canada (2012).
 42. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Science*, **113** 450-451 (1950).
 43. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Inorganic Chemistry*, **2** 431-432 (1963).
 44. J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, “Regular and Related Solutions”, van Nostrand-Reinhold, New York, USA (1970).
 45. A. F. M. Braton, *Chemical Reviews* **75** 731-753 (1975).
 46. K. Nakanishi, *The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis*, **9** 61-68 (1982).
 47. C. M. Hansen, *Journal of Paint Technology*, **39** 104 (1967).
 48. C. M. Hansen, *Journal of Paint Technology*, **39** 505 (1967).
 49. C. M. Hansen, *Journal of Paint Technology*, **39** 511 (1967).
 50. S. Bapat, S. O. Kilian, H. Wiggers, D. Segets, *Nanoscale Advances*, **3** 4400-4410 (2021).
 51. L. A. Utracki, “POLYMER ALLOYS AND BLENDS Thermodynamics and Rheology”, Carl Hanser Verlag, Munich, Germany (1990).
 52. L. A. Utracki, “Polymer Blends Handbook”, C. A. Wilkie, Springer, Dordrecht, Netherlands (2014).
 53. P. J. Flory, J. Rehner, Jr., *The Journal of Chemical Physics*, **11** 512-520 (1943).
 54. P. J. Flory, “Principles of polymer chemistry, 19th Ed” Cornell University Press, Ithaca, New York, USA (1953).
 55. 高分子学会編, “高分子実験の基礎”, 共立, 東京 (1994).
 56. F. S. Bates, G. D. Wignall, W. C. Koehler, *Physical Review Letters*, **55**, 2425 (1985).
 57. 扇澤敏明, “ポリマーアロイ”, 共立, 東京 (2014).
 58. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Science Advances*, **3** e1700782 (2017).
 59. R. Geyer, “Plastic Waste and Recycling”, Academic Press, Cambridge MA, USA, (2022)

-
60. A. Soyemi, T. Szilvasi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **62** 6322-6337 (2023).
 61. C. Cimpan, E. L. Bjelle, M. Budzinski, R. Wood, A. H. Strømman, *Environmental Science and Technology*, **57** 9984-9995 (2023).
 62. D. H. Moghaddam, N. Asghari, M. Ahmadi, *Macromolecules*, **56** 5679-5697 (2023).
 63. A. Kumar, B. R. Bakshi, M. Ramteke, H. Kodamana, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **11** 12123-12134 (2023).
 64. M. Bulbul, S. Kumar, K. Ajay, A. Anoop, *Chemosphere*, **326** 138415 (2023).
 65. X. Liu, P. Cheng, J. Zhou, Y. Fan, Y. Fu, L. Tan, J. Lan, L. Zhang, H. Gu, Y. Bi, *Environmental Science and Technology*, **57** 9732-9743 (2023).
 66. T. A. Hottle, M. M. Bilec, A. E. Landis, *Polymer Degradation and Stability*, **98** 1898-1907 (2013).
 67. S. Nanda, B. R. Patra, R. Patel, J. Bakos, A. K. Dalai, *Environmental Chemistry Letters*, **20** 379-395 (2022).
 68. K. Nagai, K. Iida, K. Shimizu, R. Kinugasa, M. Izumi, D. Kato, M. Takeo, K. Mochiji, S. Negoro, *Environmental biotechnology*, **98**, 8751-8761 (2014).
 69. M. A. Ali, S. Tateyama, Y. Oka, D. Kaneko, M. K. Okajima, T. Kaneko, *Macromolecules*, **46**, 3719-3725 (2013).
 70. M. A. Ali, T. Kaneko, *Advanced Sustainable Systems*, **6**, 2100052 (2022).
 71. N. Kawasaki, A. Nakayama, N. Yamano, S. Takeda, Y. Kawata, N. Yamamoto, S. Aiba, *Polymer*, **46**, 9987-9993 (2005).
 72. W. Ali, H. Ali, S. Souissi, P. Zinck, *Environmental Chemistry Letters*, **21** 1991-2002 (2023).
 73. D. Kugimoto, S. Kouda, M. Yamaguchi, *Journal of Polymers and the Environment*, **29** 121-129 (2021).

第2章 低分子バイオマス化合物を用いたセルロース誘導体のレオロジー特性と改質

2-1 緒言

2-1-1 セルロース誘導体

環境問題への関心が高まるにつれ、セルロース由来の素材に注目が集まっている。その中でもセルロースのアセチル化によって製造されるセルロースアセテート (CA)は、最もよく知られた材料の一つである^{1,3}。CA は高い耐熱性、良好な力学特性、優れた透明性を示す。しかし、優れた熔融加工性があれば適用範囲が広がり、従来の石油由来プラスチックの代替品としての利用が一層進むと考えられている。熔融加工性の問題は、融点とほぼ同じ低い分解温度に起因する^{4,6}。

なお、低分子量の CA は力学特性に劣るものの、可塑剤を添加すれば熔融加工が可能であり、一部、工業的にも利用されている。さらにプロピオニル基およびブチリル基の導入は、CA の結晶化度を低下させるのに効果的であり、現在、熔融加工可能なセルロースアセテートプロピオネート (CAP)およびセルロースアセテートブチレート (CAB)として入手可能である^{3,7}。しかし、これらはコストパフォーマンスが悪い為、広く使用されていない。一方、熔融加工可能な高分子量の CA が開発されると、コストパフォーマンスに優れるだけでなく、力学および光学的特性に優れているため望ましい。

Kamide と Saito は、アセチル置換度 (Ds)とセルロースアセテートの融点や分解温度などの熱特性の関係を研究した⁴。Ds は完全にアセチル化されると3になる。彼らは、Ds が約 2.5 の CA を除いて、分解温度が融点 (T_m)より低いことを明らかにした。さらに、Ds が 2.2–2.5 の CA は結晶化度が低く、熔融加工性も良好であることが示唆された^{5,8-10}。しかし、これらの CA は、分子量が低くても粘度が高い。これは、ガラス転移温度 (T_g)が高く、擬似架橋点として働く結晶が存在するためである。そのため、熱可塑性樹脂に汎用的に使われている加工域で成形する際には可塑剤が用いられる。

2-1-2 セルロースエステルの結晶構造

セルロースはI型～IV型の4つの結晶形態を持つことが知られている^{11, 12}。I型は木綿や麻などの天然セルロースが持つ構造であり、II型はI型を十分にアルカリ処理し、その後、水洗処理をして得られるレーヨン等の再生セルロースに観測される。I型とII型の2種の結晶は特に重要な結晶型として研究されてきた。Figure 2-1 に示すように、これらの結晶は分子内および分子鎖間の水素結合で固定されている。セルロースの分子鎖が平行に並んでいる状態をセルロースI型、逆並行に並んでいる状態をセルロースII型と呼ぶ¹²⁻¹⁴。

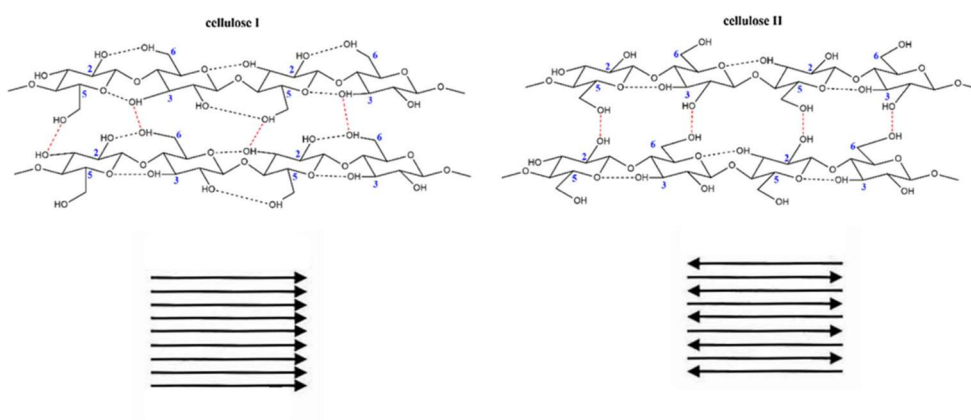


Figure 2-1 セルロースの結晶構造^{12, 13}

また、前述したように結晶化度を低減させるため、側鎖の水酸基を様々な置換基で化学修飾したセルロース誘導体においても、結晶は存在することが多い¹⁵⁻¹⁷。

2-1-3 バイオマス可塑剤

1-3-2 の項でも述べたが、成形加工性の改質にしばしば可塑剤が用いられる。その中でもフタル酸エステル系可塑剤は代表的な位置づけにあり、石油資源などから合成されている。相溶性や耐熱性に優れ、低価格であることから、工業的に広く用いられている。一般的なフタル酸系可塑剤を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 代表的なフタル酸エステル系可塑剤^{18,19}

略表示	名称	分子量	比重 ^{25℃}
DBP	フタル酸ジブチル	278.3	1.045
DHP	フタル酸ジヘプチル	363	0.991
DOP	フタル酸ジ2-エチルヘキシル	390.6	0.982
DINP	フタル酸ジイソノニル	418.6	0.97
DIDP	フタル酸ジイソデシル	446.7	0.966

しかしながら、近年では特に DINP は健康上のリスクがあるため、幼児のおもちゃなど、人の口に接触するようなプラスチック製品への利用が、欧州をはじめとして禁止されている²⁰。その他、フタル酸系可塑剤で可塑化されたプラスチックの一部は、人体に対する健康被害が報告されている²¹⁻²⁶。

現在、石油由来プラスチックの代替として、バイオマスプラスチックの研究が多くなされているが、このバイオマスプラスチックの改質に対して、従来の石油由来の可塑剤を用いることは好ましくない。そのような背景から、現在ではバイオベースの可塑剤の研究開発が盛んに行われている^{27,28}。その中でも、ここではクエン酸エステルに注目したい。クエン酸トリエチル (TEC) やクエン酸トリブチル (TBC)、*o*-アセチルクエン酸トリブチル (ATBC) は、フタル酸系可塑剤に替わる可塑剤として注目を集めている。これらクエン酸エステル系可塑剤は無害な化学物質として認知されており、食品添加物や医薬品、化粧品、幼児用のおもちゃ等に適している^{29,30}。また、原料は自然界で採取できるクエン酸とバイオベースのアルコールから合成されており、完全なバイオマス可塑剤である^{31,32}。また、ATBC は生分解性を示す³³。

2-1-4 プラスチックの成形加工とレオロジーの関係

プラスチックが消費者の手に届くまでに、ペレット状から「熔融」、「流動」、「賦形」、「固化」の成形加工を経て、製品となる。「熔融」には、プラスチックのガラス転移温度 (T_g)、あるいは融点温度 (T_m) を把握し、それらの温度以上に加熱することで流動状態にする必要がある。また、「流動」に関しては、様々な機械の中を流れるために、適切な粘度範囲にあるか把握する

必要がある。「成形」では、弾性や粘弾性が重要な要因となる。「固化」では、冷却に伴う熱収縮や結晶化が起きるため、その把握が必要である。1章で紹介した押出成形、射出成型、ブロー成形、インフレーション成形などはこの工程が連続的に、または間接的に行われている。そのため、プラスチックのレオロジー特性(固体の粘弾性や熔融状態の粘弾性、伸長粘度特性など)の理解は成形加工と、密接に関係している³⁴。レオロジー特性の測定とは、物体に変形(ひずみ)を与えて、発生する力(応力)の変化を測定する。あるいは、物体に力(応力)を加えたときに生じる変形(ひずみ)を測定するなど、外部からの刺激に対する応答を測定することである。一定のひずみや周期的なひずみなど、刺激の種類や大きさによって、この応答の種類や強度が異なる。さらに温度や力の変化や、短・長時間での変化を観察することで、あらゆる環境における物体の振る舞いを調査できるのがレオロジー測定の目的であり、強みである³⁵。レオロジーの測定法には静的と動的の2種があり、静的とは時間によって変化しない一定ひずみまたは一定応力のもとで、ひずみや変形度合いを測定する。動的測定は、時間によって変化する振動変形を試料に与えて、それにより発生する応答を測定する試験である³⁶。

2-1-5 固体高分子の動的粘弾性特性

動的粘弾性は、物体に微小振幅の振動を与えることで、発生するひずみ(γ)と応力(σ)の値、その位相差(δ)を測定することにより、粘性要素と弾性要素を測定することができる(Figure 2-2)。これにより、式(2-1)~(2-4)を算出することができる。ここでは、 E^* は複素弾性率、 E' は貯蔵弾性率、 E'' は損失弾性率、 $\tan \delta$ は損失正接である。 E' は物体の弾性を表し、 E'' は粘性を表す。それらは、Figure 2-3 に示す関係性で結びつけられる。位相差($0^\circ < \delta < 90^\circ$)が 0° に近い場合、 E'' は極めて小さく物質は弾性的性質を示し、 90° に近い場合 E' が極めて小さく粘性応答を示す³⁶⁻³⁸。

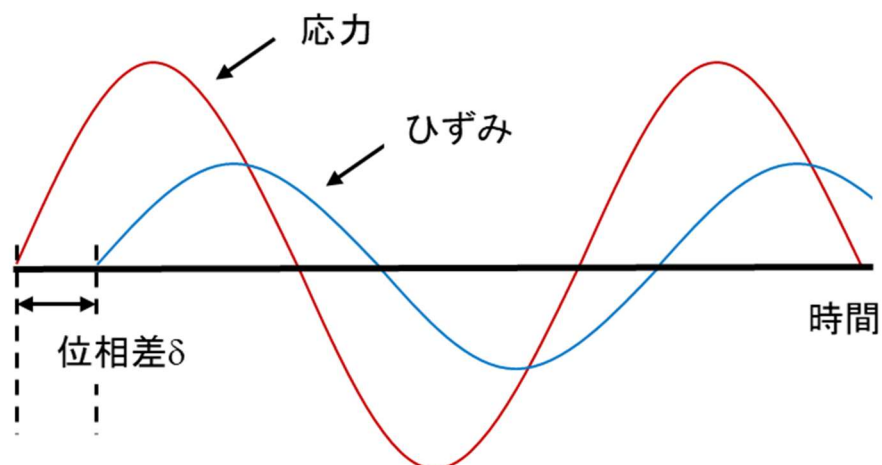


Figure 2-2 動的粘弾性測定におけるひずみ (γ^*)と応力 (σ^*)とその位相差^{37,38}

$$E^* = \sigma^* / \gamma^* \quad (2-1)$$

$$E' = E^* \cos \delta \quad (2-2)$$

$$E'' = E^* \sin \delta \quad (2-3)$$

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (2-4)$$

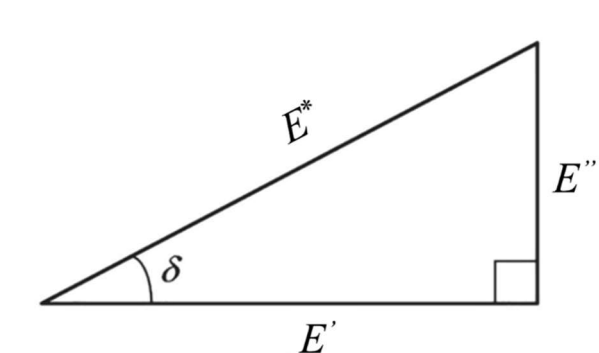


Figure 2-3 3種の弾性率の関係³⁸

可塑剤を添加した際に、弾性率がどう変化するかを例に示す (Figure 2-4)³⁹。この系では、ポリ塩化ビニル (PVC) に可塑剤 (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル:DOP) を添加している。可塑剤の濃度が高くなるほど、ガラス転移による弾性率の低下が全体的に低温側へシフトしていることがわかる。可塑剤添加により分子鎖間の相互作用が低減するため、低温側にシフトしている。また、 T_g 以上の温度域 (ゴム状領域) の弾性率の低下は可塑剤の濃度増加に伴うポリマー成分の希釈およびからみ合い密度の低下によるものである。

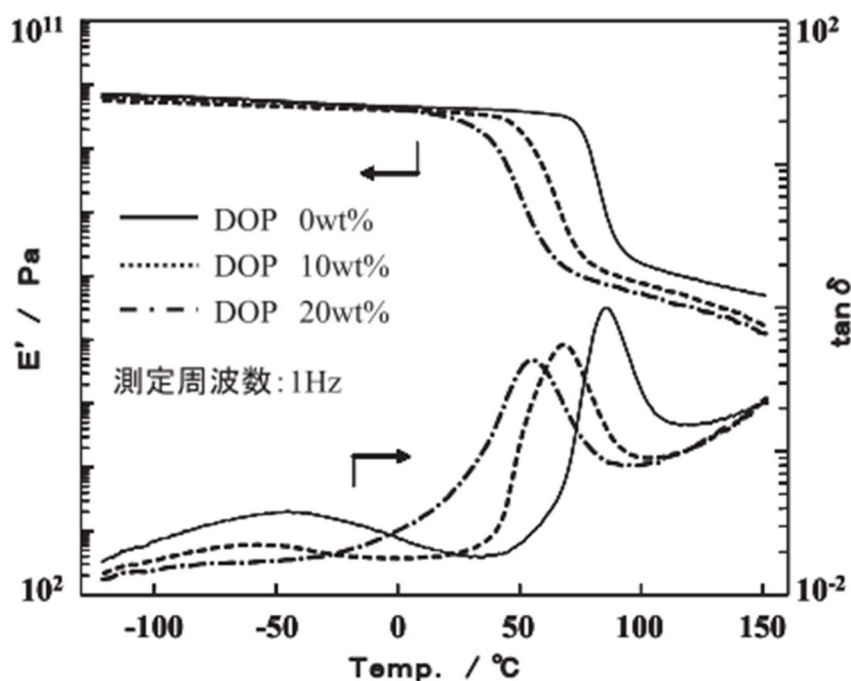


Figure 2-4 PVC/DOP ブレンドの動的引張弾性率の温度依存性³⁹

2-1-6 高分子溶融体の動的粘弾性特性

高分子溶融体の動的粘弾性は、2-1-5 と同様で、微小振幅の正弦波振動を物体に与え、その応答 (応力) を測定するものである。発生する応力はひずみと応力の位相差により 3 種類に分けられる。ひずみと応力の位相が完全に一致する場合は完全弾性体、応力の位相がひずみの位相に対して 90° ずれる場合は粘性流体、応力の位相が δ ($0^\circ < \delta < 90^\circ$) ずれる場合は、完全弾性体と粘性流体の中間の挙動を示し粘弾性流体となる。式 (2-5)~(2-7) を用いて、複

素弾性率 (G^*)、貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')を算出することができる^{35,37,38}。

$$G' = \sigma/\gamma\cos\delta \quad (2-5)$$

$$G'' = \sigma/\gamma\sin\delta \quad (2-6)$$

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2-7)$$

2-1-7 van Gulp-Palmen プロット

高分子溶融体の動的粘弾性の測定結果を、縦軸に位相差、横軸に $|G^*|$ としてプロットした図を van Gulp-Palmen プロットという³⁸。これは、ポリマーの分岐の有無を判断する方法として用いられている。直鎖状高分子の場合は、位相差 90° の平坦な領域が滑らかに低下していくような曲線を示す (Figure 2-5)⁴¹。しかし、分岐を有するポリマーは直鎖状高分子よりも曲線が左下側に位置し、山を示すことが報告されている⁴²。

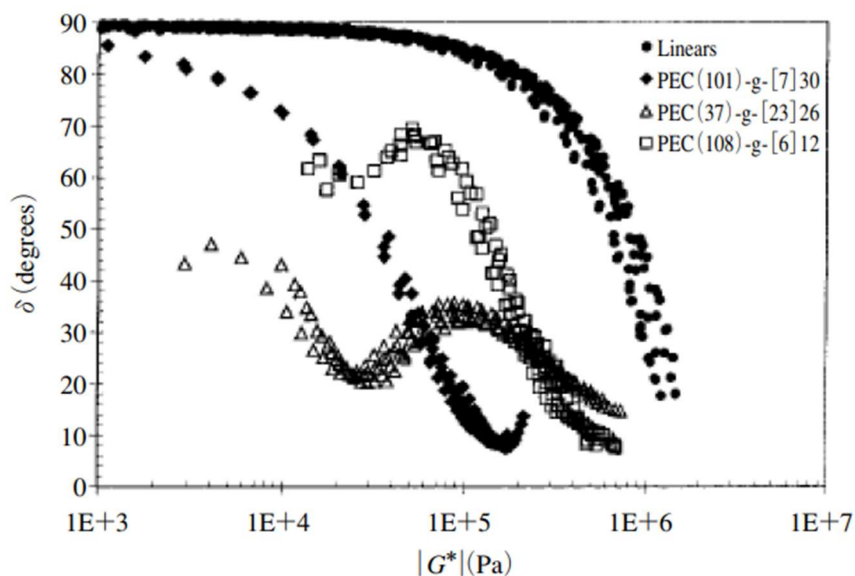


Figure 2-5 van Gulp-Palmen プロット^{41,42}

2-1-8 目的

バイオマス由来の可塑剤を用いた可塑化 CA のレオロジー特性に関する研究は数少ない。本章では、良好な生分解性を持つ Ds が 2.18 の CA を使用した³。クエン酸エステルは CA と熱力学的に相溶性を示すため、従来のフタル酸エステルの代替としてバイオマス由来の可塑剤を用いた^{9, 43-48}。可塑剤分子は CA のポリマー鎖に入り込むことが知られている。本研究では、結晶の役割を考慮し、固体および熔融状態のレオロジー特性を評価した。特に CA に添加可能なクエン酸エステルの種類と含有量を決定し、従来のプラスチックと同様の良好な熔融加工性を付与することを目的とした。

2-2 実験

2-2-1 試料作製

本章では、CA (LM-80、アセチル置換度 2.18、ダイセル)を用いた。なお、数平均分子量 (M_n)と重量平均分子量 (M_w)は、ゲル浸透クロマトグラフ分析 (GPC)にて測定を行い、標準ポリマーとしてポリメタクリル酸メチル (PMMA)を用いた換算分子量である。それぞれ $M_n = 7.4 \times 10^4$ (Da)、 $M_w = 2.1 \times 10^5$ (Da)であった。可塑剤には TEC (クエン酸トリエチル; CITROFOL AI、ユングブントラワースイス AG)、TBC (クエン酸トリブチル; CITROFOL BI、ユングブントラワースイス AG)、ATBC (*o*-アセチルクエン酸トリブチル; CITROFOL BII、ユングブントラワースイス AG)を用いた (Figure 2-6)。

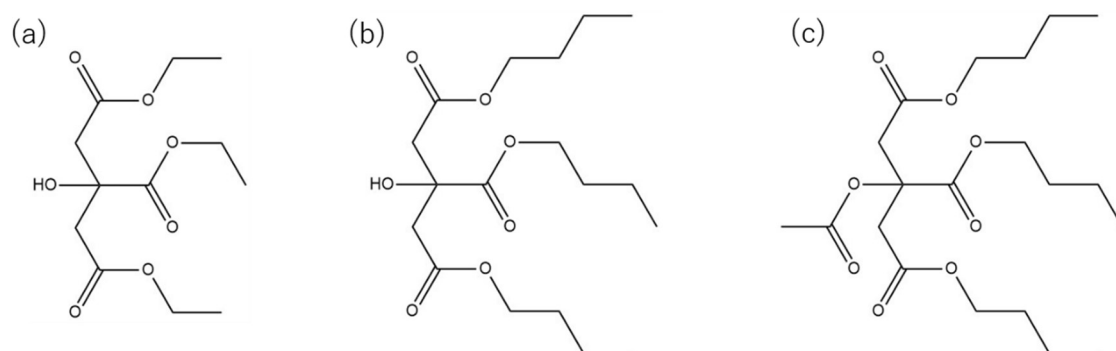


Figure 2-6 (a) クエン酸トリエチル (TEC), (b) クエン酸トリブチル (TBC), (c) *o*-アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)の構造

フィルムは、溶液流延法により作製した。まず、CA を $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶媒 (重量比 90/10) に溶解し、CA 溶液 (4 wt.%) を作製した。そこへクエン酸エステル (0–40 wt.%) を添加した。その後、クエン酸エステルを含む/含まない CA 4 wt.% 溶液をガラスシャーレに注ぎ、溶媒を揮発させるために一晩放置した後、80 °C で 3 時間真空乾燥を行った。溶媒の揮発速度はアルミホイルのカバーを用いて調節した。クエン酸エステルの含有量は 0、10、20、40 wt.% とした。得られたキャストフィルムを用いて、各種の測定を行った。また、TEC を含むキャストフィルムを用いて、圧縮成形機により 190 °C (TEC を 20 または 40 wt.% 含有する試料) および 230 °C (他の試料) で 20 MPa の圧力を 3 分間与えて平坦なフィルム (厚さ 500 μm) を作成し、その後、別の圧縮成形機により 25 °C で冷却した。得られたフィルムは、温度 25 °C および相対湿度 50 % に制御された恒温恒湿槽に 1 日間保管した後、測定を行った。

2-2-2 測定

(1) CA/クエン酸エステルの相溶性評価

CA に対する、各クエン酸エステルの相溶性を、HSP 値 (文献値) およびキャストフィルムの外観、ブリードアウト (可塑剤漏れ) によって調査した。

(2) 動的引張弾性率の温度依存性測定

各クエン酸エステル添加が CA の引張弾性率に与える影響を調べるため強制振動型固体粘弾性装置 (Rheogel E-4000、UBM) を使用し、貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' の温度依存性を 25–300 °C の範囲で測定した。測定周波数と昇温速度はそれぞれ 10 Hz と 2 °C/min である。幅 4 mm、長さ 15mm の短冊型の試験片を用いた。

(3) 広角 X 線回折測定

クエン酸トリエチル添加が CA の結晶性に与える影響を評価するために、全自動水平型多目的 X 線回折装置 (Smart Lab, Rigaku) を用いて広角 X 線回折測定を行った。電圧および電流は 45 kV, 200mA で、グラファイト単色 $\text{CuK}\alpha$ 放射線をフィルムに入射した。露光時間は、6 分とした。

(4) 示差走査熱量測定

クエン酸トリエチル添加が CA の熱特性に与える影響を評価するために、示差走査熱量計 (DSC) (DSC8500、Perkin Elmer) を用いて、窒素雰囲気下の各試料の融解温度 (T_m) を評価した。測定範囲は 25-300 °C とし、昇温速度は 10 °C/min、試料は 10 mg とした。

(5) 圧縮成形性の評価

圧縮成形法で各サンプルのフィルムを得たのち、偏光板を用いて残留ひずみの評価を行った。フィルムはそれぞれ 190 °C (TEC を 20 または 40 wt.% 含有する試料) および 230 °C (他の試料) の温度以下、20 MPa の圧力で 3 分間圧縮し、その後、別の圧縮成形機により 25 °C で冷却した。フィルム厚みは 500 μm とした。

(6) 動的せん断弾性率の角周波数依存性測定

回転型レオメータ (AR2000ex、TA Instruments) を使用し、動的せん断弾性率の角周波数依存性を窒素雰囲気下で行った。測定温度は、160–220 °C で行った。直径 25 mm の平行

プレートを用いた。角速度は $628.3\text{--}0.01\text{ rad/s}$ の範囲で行った。また、同装置を用いて定常状態におけるせん断応力と第一法線応力差を、 $205\text{ }^\circ\text{C}$ で測定した。測定には直径 25 mm 、コーン角度 4° のコーンプレートを用いた。

(7) 一軸伸長粘度測定

回転型レオメータに Figure 2-7 に示す治具を設置して行った。このような測定方法は SER (Sentmanat Extension Rheometer) 法と呼ばれている。伸長ひずみ速度は $0.1\text{--}3.2\text{ s}^{-1}$ とし、測定温度は $205\text{ }^\circ\text{C}$ とした。幅 10 mm 、長さ 17 mm 、厚さ 0.5 mm の短冊型の試験片を用いた。

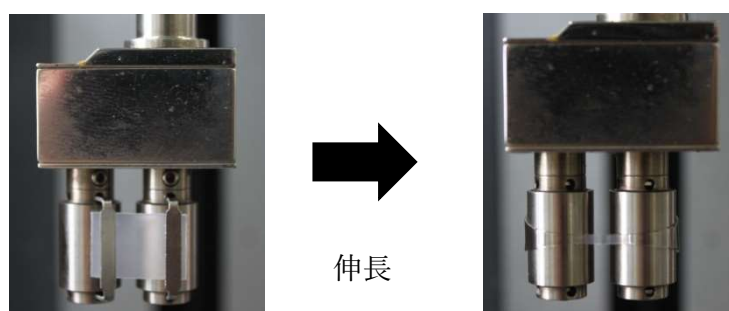


Figure 2-7 Sentmanat extension rheometer (伸長粘度測定法)

(8) 定常流せん断粘度測定

定常流せん断粘度 η は、キャピラリーレオメータ(140 SAS-2002、安田精機製作所)を用いて行った。測定温度は、 205 および $215\text{ }^\circ\text{C}$ とした。流入角は 180° で長さ 10 mm 、直径 1 mm の円筒ダイと、長さ 20 mm 、直径 2 mm の円筒ダイを用いた。

2-3 結果と考察

2-3-1 相溶性評価

(1-1)式から算出されたセルロースジアセテートの SP 値は、 $23.0\text{ (MPa)}^{1/2}$ 前後である⁴⁹。また、TECのSP値は $21.0\text{ (MPa)}^{1/2}$ 前後であり、炭化水素の増加に伴い、言い換えれば極性が小さくなるにつれて、値が小さくなる⁵⁰⁻⁵²。このことから、CAに対してTECが、特に相溶性に優れていると推測できる。CAに各クエン酸エステルを添加したキャストフィルムの外観を Figure

2-8 に示す。TBC および ATBC を添加したフィルムでは CA が凝集し、一部および全体が白色化した。これは溶媒の蒸発速度が速いために発生したと考えられる。さらに、TBC および ATBC の添加量が 40 wt.% のサンプルでは、ブリードアウトが発生した。しかし、TEC 添加系は、1 ヶ月後においても、ブリードアウトは確認されなかった。この結果は、SP 値と対応する。

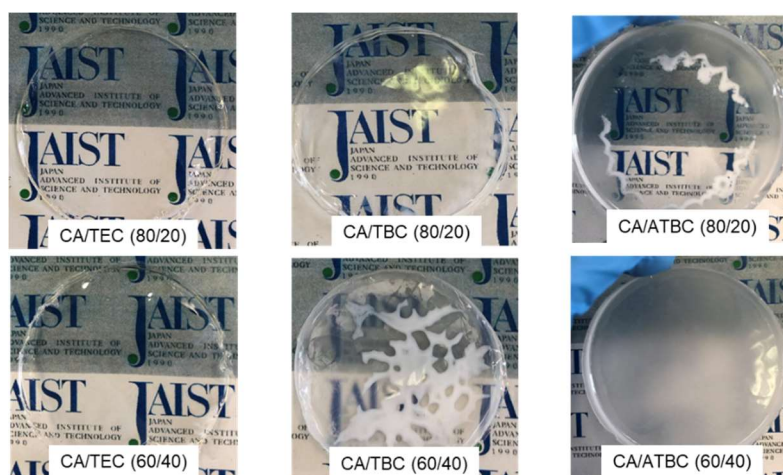


Figure 2-8 各キャストフィルムの外観(厚み 300 μm)

2-3-2 動的引張弾性率の温度依存性

CA/クエン酸エステルブレンドの引張貯蔵弾性率 (E')および損失弾性率 (E'')の温度依存性を Figure 2-9 に示す。測定周波数は 10 Hz、昇温速度は 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。

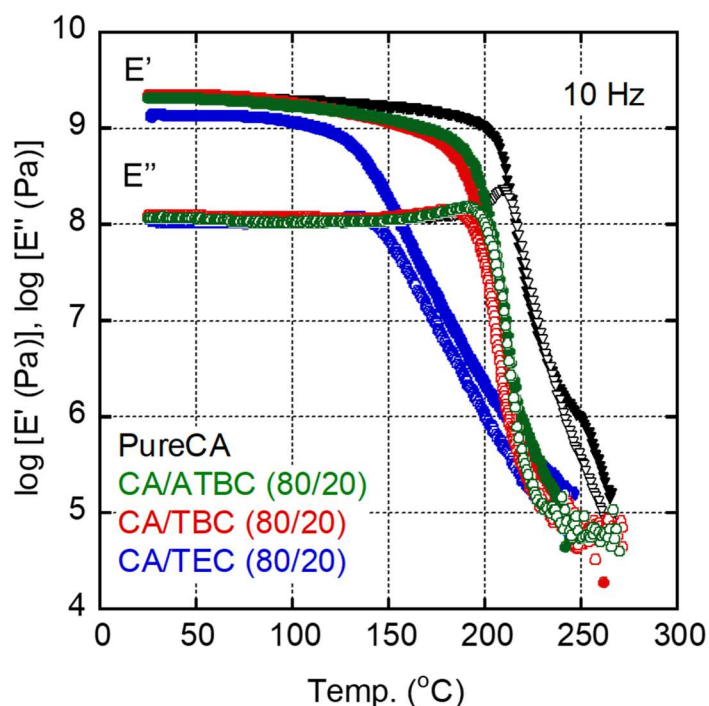


Figure 2-9 クエン酸エステルを添加した CA の
引張貯蔵弾性率 (E')と損失弾性率 (E'')の温度依存性

どのクエン酸エステル添加系においても、 T_g に該当する損失弾性率 (E'')のピークは、低温側にシフトすることを確認した。また、相溶性に優れることが示唆された TEC 添加系では、最も T_g が低温側にシフトしており、優れた可塑化効果があることが分かった。このことより、CA に対して、クエン酸エステルの中では TEC が最も可塑剤として適していると言える。以上から、以降の試験は TEC 添加系で行った。

CA/TEC ブレンドの 10 Hz における引張貯蔵弾性率 (E')および損失弾性率 (E'')の温度依存性を Figure 2-10 に示す。TEC の添加量が増えるにつれて、CA の T_g は低温側にシフトしていることが分かる。また、CA/TEC (60/40)においても、軟化温度はポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)などの従来の透明プラスチックよりも高い。フタル酸エステルなどでは、アルキル鎖が短くなるに従い T_g に相当する固化温度は上昇することがわかっている。すなわち、ブレンドの T_g は Fox の式(2-8)のように単純には決定されず、相溶性に大きな影響を受ける。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} + \dots \quad (2-8)$$

T_g はガラス転移温度であり、 T_{gi} はブレンド中の*i*成分の T_g である。また、 w_i はブレンド中の*i*成分が占める重量分率である。

TECの含有量に関係なく、温度が T_g を超えてから引張貯蔵弾性率(E')は低下するものの、その傾きは急ではない。また、 E'' のピークは広い温度範囲に渡っている。すなわち、ガラスからゴム状への転移が広い温度域で生じていること示唆された。この結果は、CA中の結晶が要因である。250 °C付近で弾性率が一定になることから、TECにCA結晶を溶解する能力は無いと言える。TECはCA結晶を溶解することが出来ないため、deGennesらによって議論されたように、この系には非晶鎖をトラップし、セグメント運動を抑制する疑似架橋点が存在する⁵³。

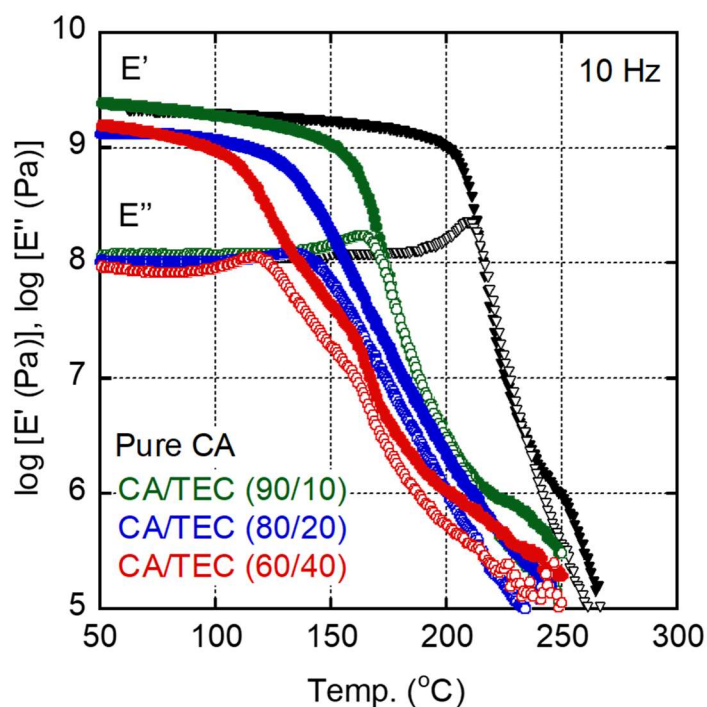


Figure 2-10 CA/TEC ブレンドの
引張貯蔵弾性率(E')と損失弾性率(E'')の温度依存性

2-3-3 広角 X 線回折測定

各 CA/TEC ブレンドの広角 X 線回折パターンを Figure 2-11 に示す。

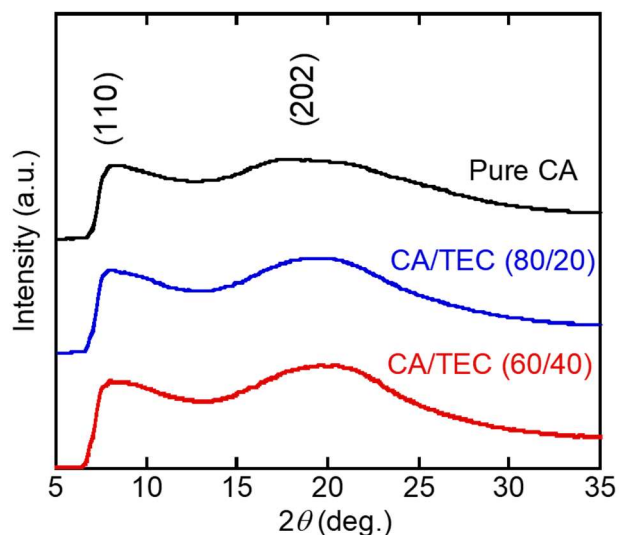


Figure 2-11 CA と CA/TEC ブレンドの広角 X 線回折パターン
(括弧内の数字はミラー指数を示す)

非晶のブロードなハローと共に 8° と 19.1° に2つの回折ピークを確認した。これらは、セルロース I の(202)面とセルロース II の(110)面に帰属される⁵⁴⁻⁵⁸。TEC の含有量に関係なく、フィルム中に結晶が存在することが示唆された。この結果からも、TEC が CA の結晶を溶解する能力が無いと分かる。TEC を添加すると、結晶性の回折パターンの強度が増したため、むしろ CA の結晶性は高くなったと言える。この現象は、結晶化に必要なセグメント移動度の向上によって説明できる。同様の現象は、ポリ乳酸(PLA)のような結晶化速度の遅い結晶性ポリマーでも報告されている⁵⁹⁻⁶¹。

2-3-4 示差走査熱量測定

各 CA/TEC ブレンドの DSC 昇温曲線を示す (Figure 2-12)。いずれも圧縮成形フィルムの第一昇温の結果である。

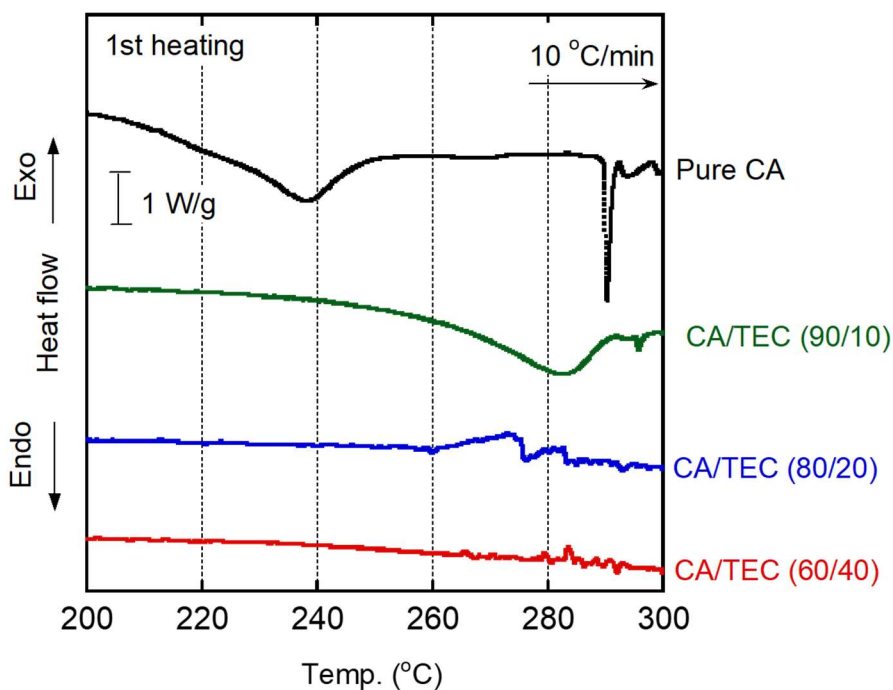


Figure 2-12 CA/TEC (0–40 wt.%) の DSC 昇温曲線

Pure CA では 290 °C 付近で CA の結晶融解 (T_m)に起因する吸熱ピークが観測できた。240 °C 付近のピークはガラス転移温度に起因するベースラインシフトであると考えられる。CA/TEC (90/10)においては、281 °C 付近で吸熱ピークの極大であった。ピークがブロードになっているのは、TEC 添加による CA の結晶性増加が原因であると思われる。また、TEC を 20 wt.%以上添加した系では、TEC の沸点 (294 °C)の影響で、ベースラインが曖昧になり、ピークは観測されなかった。

2-3-5 圧縮成形性の評価

各 CA/TEC の圧縮成型フィルムを直行偏光子系で調べた (Figure 2-13)。

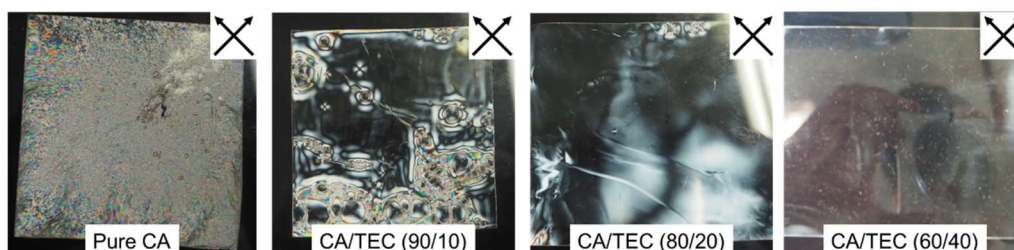


Figure 2-13 直交偏光子下の CA/TEC のフィルム

CA 単体においても圧縮成形は可能であったが、全体的に複屈折の存在が確認でき、残留ひずみが残っていることが分かる。すなわち、CA は良好な熱可塑性を示さない。TEC 含有量が増加するに従い、複屈折は観測されにくくなる。残留ひずみが低下し、TEC 40 wt.%添加系では、ほとんど複屈折を示さなかった。良好な流動性を示すことが示唆される。

2-3-6 動的せん断弾性率の周波数依存性

CA/TEC (80/20)の動的せん断弾性率 (せん断貯蔵弾性率 (G')と損失弾性率 (G''))の角周波数速度(ω)依存性を Figure 2-14 に示す。測定は高周波数側から行っている。1回の測定に必要な時間は 57 分程度であった。高周波数(短時間)側では、 $G' > G''$ であり、弾性率が高いことから固体的に振る舞っていることがわかる。角速度が 1 s^{-1} で $G' = G''$ となることから、平均的なからみ合い緩和時間は 1 秒程度であることがわかる。205 °C では、 G' 、 G'' 共に単調に低下している。 G' の傾きは終端領域に特徴的な値である 2 よりも十分に小さい。その傾きは低周波数領域でやや緩やかになり、 G' が一定の値になるゴム状平坦部(第二平坦部)の存在が示唆される。測定温度は融点よりも低い領域であるため、結晶による擬似的な架橋構造を形成して原因である。

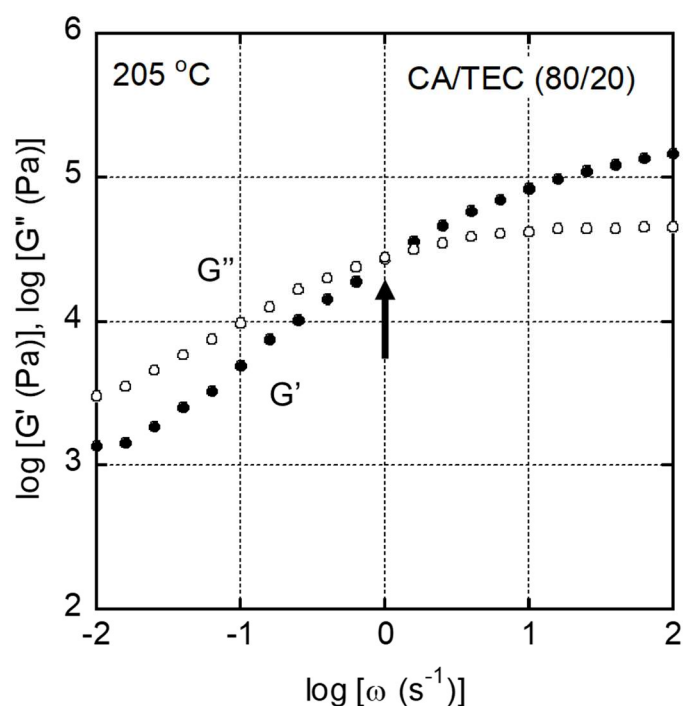


Figure 2-14 CA/TEC (80/20)のせん断貯蔵弾性率(G')とせん断損失弾性率(G'')の周波数依存性

CA/TEC (60/40)の動的せん断弾性率 (せん断貯蔵弾性率 (G')と損失弾性率 (G''))の角周波数速度(ω)依存性を Figure 2-15 に示す。 $G' = G''$ となる平均的なからみ合い緩和時間は0.1 秒程度であり、CA/TEC (80/20)に比べ、緩和時間が短くなっていることが分かる。また、 G'' と G' の比が大きくなっていることから、TEC 添加により流動性が向上していると言える。緩和時間が小さければ熔融押出成形の際に、ノズル径よりも押出物の径が大きくなるダイスウェルを抑制することができる。また、角速度 0.01 s^{-1} における G' 値は 0.0158 s^{-1} における値に比べわずかに増加した。これは測定中に結晶成長したために生じたと考えられる^{53,54}

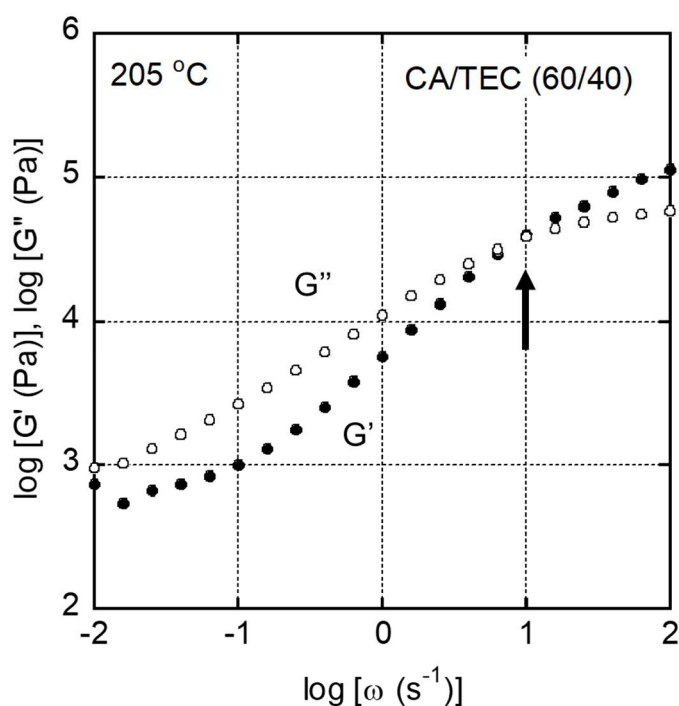


Figure 2-15 CA/TEC (60/40)の

せん断貯蔵弾性率(G')とせん断損失弾性率(G'')の周波数依存性

Figure 2-16 は CA/TEC (60/40)の合成曲線である。各温度の低周波数領域における G' が重ならず、傾きが緩やかになっている。このことから、長時間の熱履歴により、CA 結晶が成長したと言える。アレニウス型で特徴づけられるアンドレード式(2-9)によって計算された見かけ上の流動の活性化エネルギー (ΔE_a)を図中に示した。

$$\ln a_T = \frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (2-9)$$

なお、 a_T はシフトファクター、 R は気体定数、 ΔE_a は見かけ上の流動の活性化エネルギー、 T は測定温度、 T_r は基準温度である。

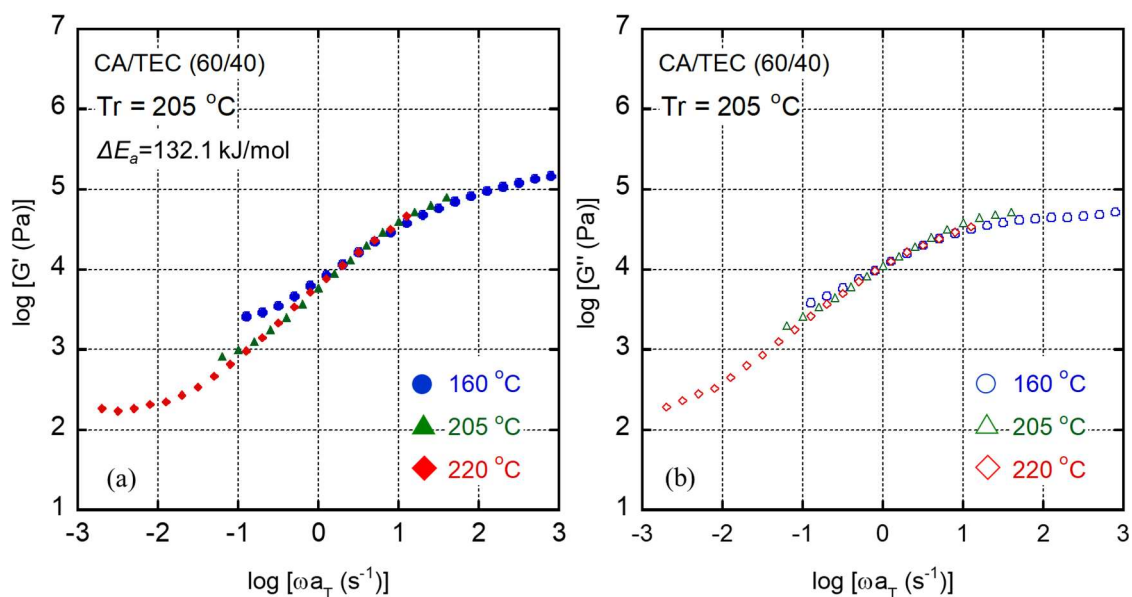


Figure 2-16 CA/TEC (60/40)の(a)せん断貯蔵弾性率(G')と
(b)せん断損失弾性率(G'')の合成曲線 (基準温度 205 °C)

CA/TEC (60/40)の van Gulp-Palmen プロットを Figure 2-17 に示す。CA が直鎖状高分子であれば、2-1-7 の項でも説明したように、 $\delta = 90^\circ$ から平坦な領域から低下する曲線を示すはずだが、CA では δ の小さい値で曲線に山が生じている。よって、CA には長鎖分岐が存在すると考えられる。

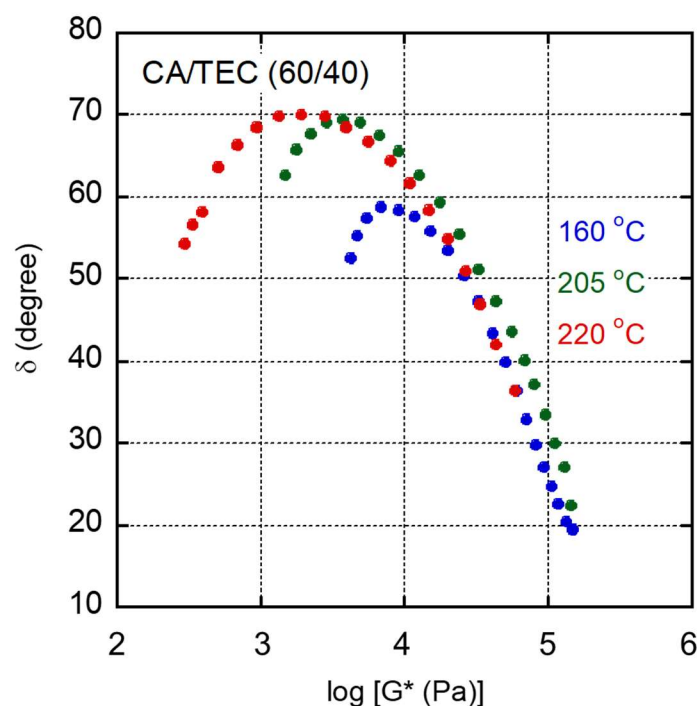


Figure 2-17 CA/TEC (60/40)の van Gulp-Palmen プロット

2-3-7 せん断応力と第一法線応力差

Figure 2-18 および 2-19 に CA/TEC (80/20)、(60/40)の定常流動時のレオロジー特性を示す。コーンプレートを用い、205 °C でせん断応力 (σ) と第一法線応力差 (N_1)を測定し、せん断速度 ($\dot{\gamma}$)に対してプロットした。両試料において、 $\dot{\gamma}$ の増加とともに N_1 と σ の値は増加した。しかし、CA/TEC (80/20)においては、 $\dot{\gamma} = 1.2 \text{ s}^{-1}$ からサンプルが滑り、測定ができなかった。この結果から、おそらく毛管粘度計を用いた溶融粘度の測定は困難であると思われる。CA/TEC (60/40)においては、全せん断速度において測定が可能であった。このことから、本せん断速度の範囲では溶融粘度の測定が可能であると示唆される。

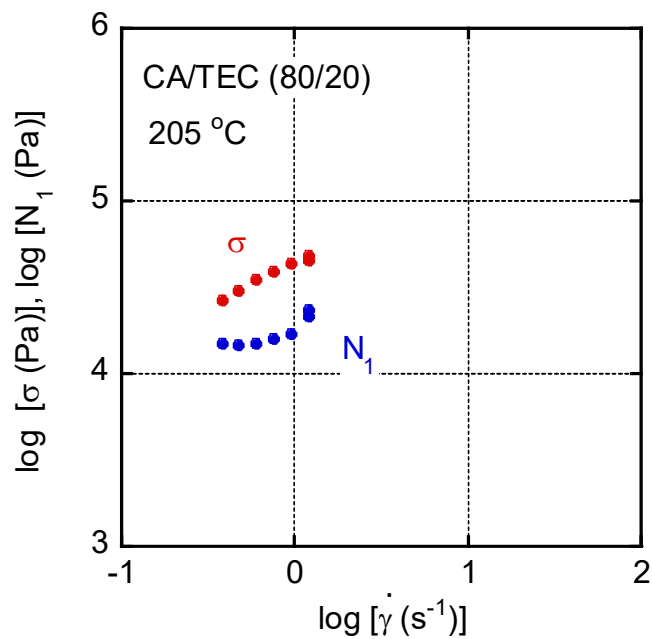


Figure 2-18 205 °C における CA/TEC (80/20) のせん断応力 (σ) と第一法線応力差 (N_1)

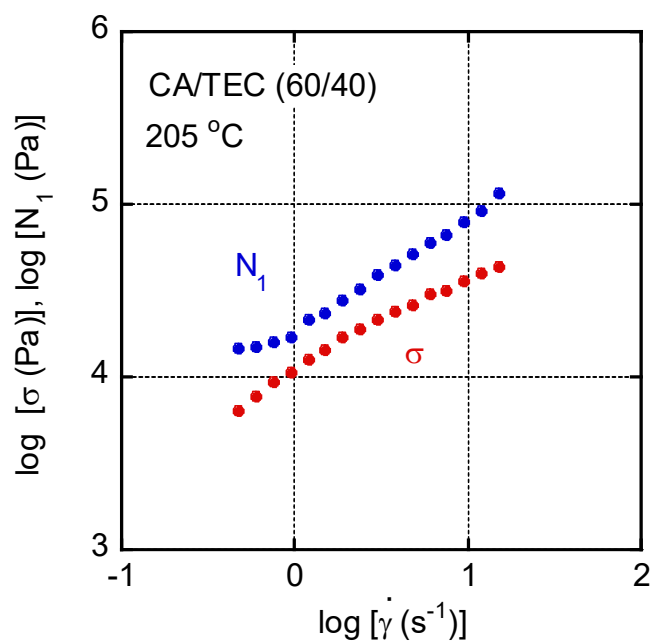


Figure 2-19 205 °C における CA/TEC (60/40) のせん断応力 (σ) と第一法線応力差 (N_1)

2-3-8 熔融粘度と押出物

CA/TEC (60/40)の定常流せん断粘度 (η)と押出物の外観を Figure 2-20 および 2-21 に示す。複素粘度 η^* は Figure 2-15 の結果から(2-10)式を用いて算出した。また、長さ (L) 10 mm と 20 mm、直径 (D) 1 mm と 2 mm の円筒ダイを用いて押出を行った。せん断速度とせん断粘度は、Bagley 補正と Rabinowitsch 補正を行っていない壁面での値である。CA/TEC (60/40) では、若干の黄変はあるものの、 1000 s^{-1} でも不安定流動がなく、滑らかな押出物が得られた。せん断粘度もポリプロピレンやポリスチレンなど、従来の熔融加工可能なプラスチックの標準グレードの範囲内であり、せん断速度と共に低下する非ニュートン性を示す。これらの結果は、射出成形を含むほとんどの熔融加工が可塑化CAで可能であることを示している。また、図には L/D を一定にし値が異なる二種の円筒ダイを用いて得られたデータをプロットしている。曲線はほとんど重なっており、壁面での滑りが無いことを示している^{64,65}。さらに、動的せん断弾性率から計算された複素せん断粘度 $\eta^*(\omega)$ の絶対値は、定常せん断粘度と重なっており、Cox-Merz の経験則が適用できる。これらの実験結果から、CA/TEC (60/40) はゴムのようなネットワークポリマーではなく、長鎖分岐を持つ単純な熔融ポリマーとして挙動することが示された^{66,67}。おそらく結晶が分岐点として働いていると思われる。

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (2-10)$$

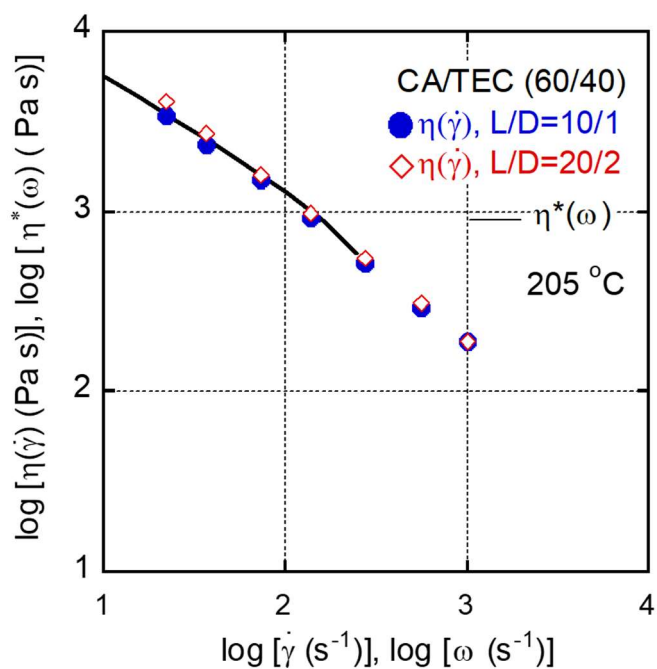


Figure 2-20 CA/TEC (60/40)の定常流せん断粘度のせん断速度依存性

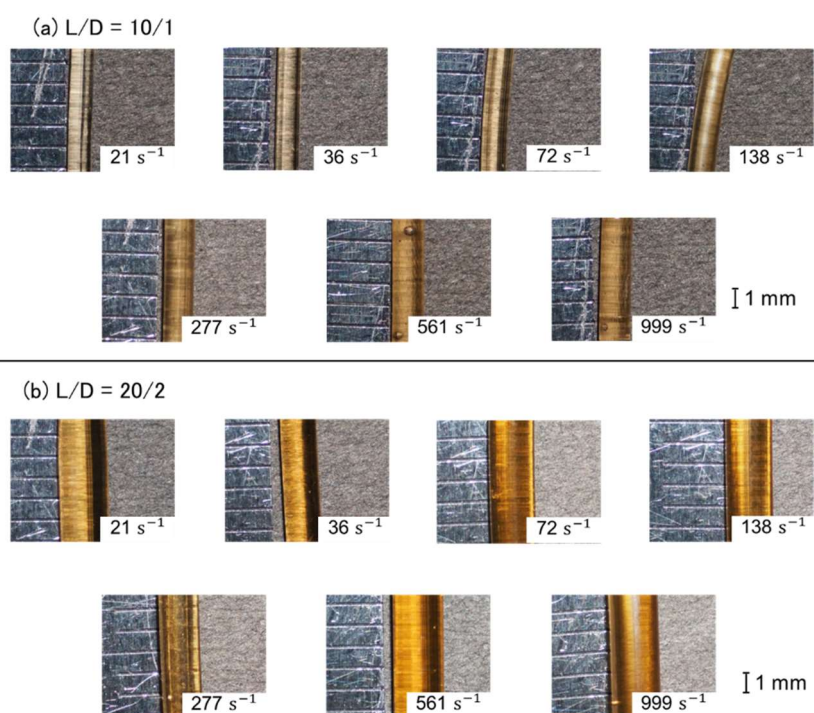


Figure 2-21 CA/TEC (60/40)の(a) L/D = 10/1 と(b)L/D = 20/2 の熔融押出物の外観

CA/TEC (80/20) の場合、測定温度を 205 °C とした場合、装置の測定可能荷重範囲を超えたため、押出が困難であった。そのため、215 °C で押出を実施した。Figure 2-22 に示すように、ダイ入り口部での大きな伸長応力に起因する激しいメルトフラクチャーが 72 s⁻¹ でも現れた。この温度では熱分解を生じ、押出成形が困難であることが分かる^{62,68,69}。本結果は、190 °C で圧縮成形したフィルム残留応力と一致する。さらに、CA の熱劣化により押出物が黄変した⁷⁰。

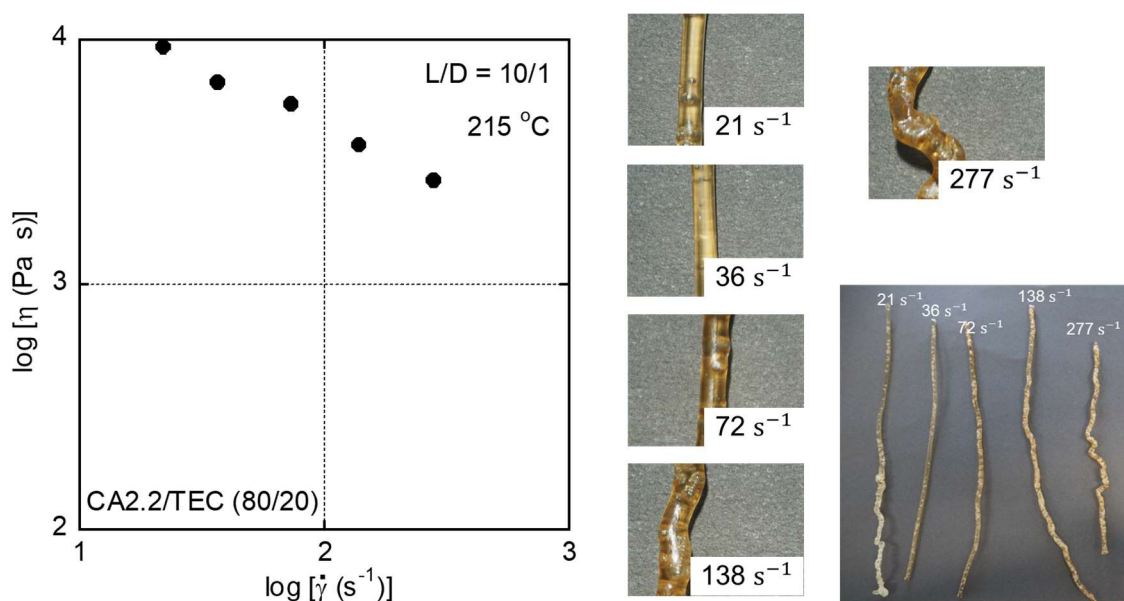


Figure 2-22 CA/TEC (80/20)の定常流せん断粘度のせん断速度依存性と押出物外観

2-3-9 一軸伸長粘度

CA/TEC (60/40)の一軸伸長粘度成長曲線結果を Fig. 2-23 に示す。図中の数字はひずみ速度を表す。また、動的せん断弾性率の値を用いて、線形領域の伸長粘度成長曲線 $\eta_E^+(t)$ を(2-11)式を用いて算出し、実線で示している⁷¹。

$$\eta_E^+(t) = 3t(G''(\omega) + 1.12 \times G''(\omega/2) - 0.2 \times G'(\omega)) \Big|_{\frac{1}{\omega} \rightarrow t} \quad (2-11)$$

毛管粘度計を用いた定常流せん断粘度測定より、CA/TEC (60/40)は押出や射出など様々な熔融加工に適していることが実証された。T ダイ加工、インフレーション成形、ブロー成形な

どの加工工程では、伸長流動化でのレオロジー応答性が重要である。非定常状態の伸長粘度においてひずみ硬化挙動を示す溶融ポリマーは、T ダイ加工ではネックインを低減し⁷²、インフレーション成形では安定したバブルを形成し⁷³、ブロー成形では製品の厚みを均一にする⁷⁴。

ひずみ硬化性、すなわち伸長粘度の急激な立ち上がりは、全てのひずみ速度において、発現した。これは長鎖分岐ポリマーの典型的な挙動である^{69,72}。長鎖分岐を持たない従来のプラスチックのほとんどが、ひずみ硬化性をほとんど示さないことを考えると、魅力的な結果であると言える。このひずみ硬化は分岐点として働く CA 中の結晶に起因していると考えられる。以上の結果を踏まえると、可塑化 CA は T ダイやインフレーションフィルム成形、ブロー、熱成形にも適用可能であると推測される。

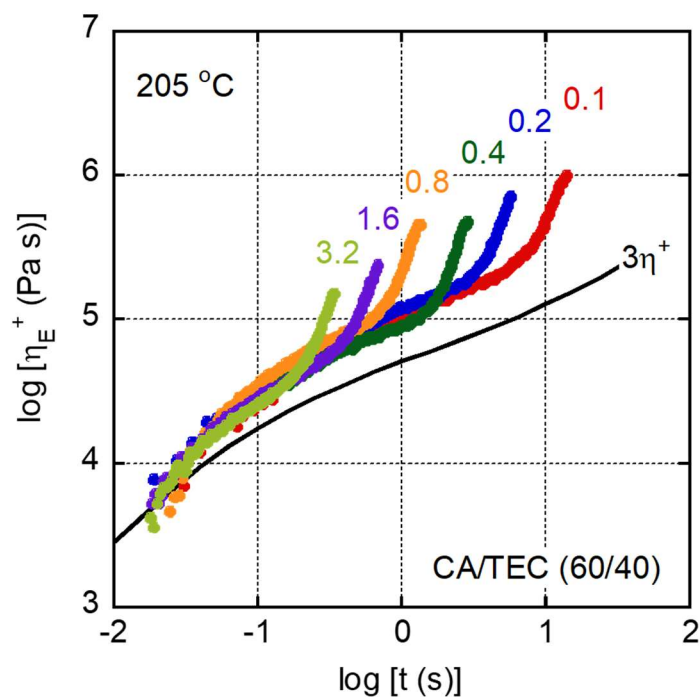


Figure 2-23 CA/TEC (60/40)の一軸伸長粘度の時間成長曲線

図中の数字はひずみ速度 (s^{-1})を示す。

2-4 結言

完全バイオマス由来の透明プラスチック、すなわちクエン酸エステルによって可塑化された CA の粘弾性特性を、固体と熔融状態の両方で調査した。採用したクエン酸エステルのうち、TEC は CA 結晶を溶解しないものの、良好な可塑化効果を示した。40 wt.% の TEC 添加により、205°C、すなわち CA の分解温度より低い温度で、黄変することなく種々の熔融加工が可能であった。フィルムは多量の TEC を含むが、1 ヶ月後でもブリードアウトは観測されなかった。さらに、CA/TEC (60/40) の軟化温度は、PS、PVC、PMMA などの従来の透明プラスチックよりも高かった。

CA/TEC (60/40) の毛管粘度計を用いた押出成形は 1000 s^{-1} でも不安定流動を起こすことなく加工可能であり、従来の汎用プラスチックと比較しても押出成形時の加工性が良好であることが示された。さらに、CA 結晶は、伸長流動下のレオロジー応答において重要な役割を果たしている。結晶は加工温度で擬似分岐点として働くため、試料は過渡的な伸長粘度段階で顕著なひずみ硬化を示した。これらのレオロジー特性は、長鎖分岐ポリマーに典型的である。この結果から、フィルム加工、ブロー成形、熱成形において良好な加工性が期待される。比較的高い軟化温度を示すと共に熔融加工性に優れていることから、このバイオマス由来プラスチックは、世界的な需要を満たすために汎用プラスチックの代わりに採用することができる。

参考文献

1. J. T. Marsh, F. C. Wood, "An Introduction to the Chemistry of Cellulose" Chapman & Hall, London, UK, **150** 7 (1942).
2. F. Müller, C. Leuschke, "Organic cellulose esters, thermoplastic molding compounds." *Engineering thermoplastics: Polycarbonates, polyacetals, polyesters and cellulose esters*, 385-441 (1996).
3. K. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seeiler, M. C. Shelton, D. Tindall, *Progress in Polymer Science*, **26** 1605-1688 (2001).
4. K. Kamide, M. Saito, *Polymer Journal*, **17** 919-928 (1985).
5. H. Sata, M. Murayama, S. Shimamoto, *Macromolecular Symposia*, **208** 323-334 (2004).
6. K. Songsurang, A. Miyagawa, M. E. A. Manaf, P. Phulkerd, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Cellulose*, **20** 83-96 (2013).
7. M. Yamaguchi, K. Okada, M. E. A. Manaf, Y. Shiroyama, T. Iwasaki, K. Okamoto, *Macromolecules*, **42** 9034-9040 (2009).
8. K. Hatamoto, H. Shimada, M. Kondo, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Cellulose*, **25** 4453-4462 (2018).
9. B. Wang, J. Chen, H. Peng, J. Gai, J. Kang, Y. Cao, *Journal of Macromolecular Science, Part B, Physics*, **55** 894-907 (2016).
10. K. Songsurang, H. Shimada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *European Polymer Journal*, **59** 105-112 (2014).
11. M. Takahashi, M. Ookubo, *The Society of Polymer Science, Japan*, **51** 107-113 (1994).
12. T. Nishino, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **57** 97-103 (2008).
13. M. Mizuno, *Bulletin of Applied Glycoscience*, **7** 10-15 (2017).
14. M. Oprera, S. I. Voicu, *Carbohydrate Polymers*, **247** 116683 (2020).
15. C. Chevillard, M. A. V. Axelos, *Colloid and Polymer Science*, **275** 537-545 (1997).
16. X. He, C. Sun, J. Fang, C. Wu, Y. Zhang. X. Zhang, Y. Fang, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **70** 9509-0519 (2022).

17. H. C. Arca, L. I. Mosquera-Giraldo, V. Bi, D. Xu, L. S. Taylor, K. J. Edgar, *Biomacromolecules*, **19** 2351-2376 (2018).
18. 島健太郎; “99 高分子添加材市場”,シーエムシー, 東京 (1999).
19. 春名徹; “高分子添加剤ハンドブック”,シーエムシー, 東京 (2010).
20. M. A. Babich, C. Bevington, M. A. Dreyfus, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **111** 104574 (2020).
21. W. Brostow, X. Lu, A. T. Osmanson, *Polymer Testing*, **69** 63-70 (2018).
22. F. Chiellini, M. Ferri, A. Morelli, L. Dipaola, G. Latini, *Progress in Polymer Science*, **38** 1067-1088 (2013).
23. F. Chiellini, M. Ferri, G. Latini, *International Journal of Pharmaceutics*, **409** 57-61 (2011).
24. S. Benjamin, E. Masai, N. Kamimura, K. Takahashi, R. C. Anderson, P. A. Faisal, *Journal of Hazardous Materials*, **340** 360-383 (2017).
25. L. Edwards, N. L. McCray, B. N. VanNoy, A. Yau, R. J. Geller, G. Adamkiewicz, A. R. Zota, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, **32** 366-373 (2022).
26. F. Lessmann, L. Correia-Sá, C. Calhau, V. F. Domingues, T. Weiss, T. Brüning, H. M. Koch, *Environment International*, **104** 25-32 (2017).
27. H. Zhu, J. Yang, M. Wu, O. Wu, J. Liu, J. Zhang, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **9** 15322-15330 (2021).
28. C. V. Rajput, R. B. Mukherjee, N. V. Sastry, N. P. Chikhaliya, *ACS Applied Polymer Materials*, **4** 8926-8941 (2022).
29. M. Bocque, C. Voirin, V. Lapinte, S. Caillol, J. Robin, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **54** 11-33 (2016).
30. W. Johnson Jr., *International Journal of Toxicology*, **21** 1-17 (2002).
31. A. Suaza, M. A. Santaella, L. A. Rincon, A. L. Alarcon, A. Orjuela, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **63** 1946-1954 (2018).
32. M. Bomgardner, *Chemical and Engineering News*, **95** 14-15 (2017).

33. R. J. Wright, R. Bosch, M. I. Gibson, J. A. Christie-Oleza, *Environmental Science and Technology*, **54** 2244-2256 (2020).
34. T. Isaki, *The Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **86** 119-124 (2013).
35. T. Isaki, *The Japan Society of Polymer Processing*, **22** 415-421 (2010).
36. K. Nitta, *The Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **86** 100-105 (2013).
37. Y. Isono, *The Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **74** 212-217 (2001).
38. M. Takahashi, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **49** 135-146 (2021).
39. Y. Nishiyama, *Journal of Network Polymer, Japan*, **32** 362-367 (2011).
40. M. van Gorp, J. Palmen, *Rheology Bulletin*, **67** 5-8 (1998).
41. T. Isaki, *The Japan Society of Polymer Processing*, **22** 494-499 (2010).
42. D. J. Lohse, S. T. Milner, L. J. Fetters, M. Xenidou, N. Hadjichristidis, R. A. Mendelson, C. A. Garcia-Franco, M. K. Lyon, *Macromolecules*, **35** 3066-3075 (2002).
43. H. Park, M. Misra, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, *Biomacromolecules*, **5** 2281-2288 (2004).
44. E. Rynkowska, K. Fatyeyeva, J. Kujawa, K. Dzieszkowski, A. Wolan, W. Kujawski, *Polymers*, **10** 86 (2018).
45. F. J. Rodriguez, R. L. Abarca, J. E. Bruna, P. E. Moya, M. J. Galotto, A. Guarda, M. Padula, *Polymer Composites*, **40** 2311-2319 (2019).
46. L. D. Ardila-Diaz, T. V. de Oliveira, N. F. F. Soares, *Biosensors*, **10** 59 (2020).
47. R. Erdmann, S. Kabasci, H. Heim, *Polymers*, **13** 1356 (2021).
48. S. C. Teixeira, R. R. A. Silva, T. V. de Oliveira, P. C. Stringheta, M. R. M. R. Pinto, N. F. F. Soares, *Food Bioscience*, **42** 101202 (2021).
49. S. Takao, S. Rajabzadeh, C. Otsubo, T. Hamada, N. Kato, K. Nakagawa, T. Shintani, H. Matsuyama, T. Yoshioka, *ACS Omega*, **7** 33783-33792 (2022).
50. K. W. Meereboer, A. K. Pal, M. Misra, A. K. Mohanty, *ACS Omega*, **5** 14221-14231 (2020).
51. H. Liu, J. Zhang, *Polymer Physics*, **49** 1051-1083 (2011).
52. L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross, S. P. McCarthy, *Journal of Applied Polymer Science*, **66** 1507-1513 (1997).

53. de Gennes, Pierre-Gilles, “*Scaling concepts in polymer physics*” Cornell university press; Ithaca, NY, USA (1979).
54. S. Watanabe, M. Takai, *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, **71** 1883-1891 (1968).
55. S. Monisha, S. Selvasekarapandian, T. Mathavan, A. M. F. Benian, S. Manoharan, S. Karthikeyan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27** 9314-9324 (2016).
56. S. Monisha, T. Mathavan, S. Selvasekarapandian, A. M. F. Benian, M. Prema, *Ionics*, **23** 2697-2706 (2017).
57. S. Rajash, K. H. Shobana, S. Anitharaj, D. R. Mohan, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50** 5550-5564 (2011).
58. J. Sugiyama, Y. Horikawa, *The Japan Wood Research Society*, **54** 49-57 (2008).
59. K. Okamoto, T. Ichikawa, T. Yokohara, M. Yamaguchi, *European Polymer Journal*, **45** 2304-2312 (2009).
60. T. Huang, M. Miura, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Journal of Polymers and the Environment*, **22** 183-189 (2014).
61. J. Kong, Y. Li, Y. Bai, Z. Li, Z. Cao, Y. Yu, C. Han, L. Dong, *International Journal of Biological Macromolecules*, **112** 46-53 (2018).
62. M. Yamaguchi, *Journal of Applied Polymer*, **82** 1277-2001 (2001).
63. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi, *Polymer*, **238** 124376 (2022).
64. C. W. Macosko, “*Rheology principles, Measurements and Applications*”, Wiley, New York, NY, USA (1994).
65. T. Sako, J. Date, M. Hagi, T. Hiraoka, S. Matsuoka, M. Yamaguchi, *Polymers*, **170** 135-141 (2019).
66. M. Yamaguchi, M. Takahashi, *Polymers*, **42** 8663-8670 (2001).
67. M. Yamaguchi, M. H. Wagner, *Polymer*, **47** 3629-3635 (2006).
68. M. Meller, A. Luciani, A. Sarioglu, J. E. Manson, *Polymer Engineering and Science*, **42** 611-633 (2004).

69. M. Yamaguchi, D. B. Todd, C. G. Gogos, *Advances in Polymer Technology*, **22** 179-187 (2003).
70. L. Liu, D. Gong, L. Bratasz, Z. Zhu, C. Wang, *Polymer Degradation and Stability*, **168** 108952 (2019).
71. K. Osaki, A. Murai, N. Bessho, B. S. Kim, *Journal of Society of Rheology, Japan*, **4** 166-169 (1976).
72. S. Kouda, *Polymer Engineering and Science*, **48** 1094-1102 (2008).
73. D. Kugimoto, S. Kouda, M. Yamaguchi, *Journal of Polymers and the Environment*, **29** 121-129 (2021).
74. M. Yamaguchi, K. Suzuki, *Journal of Applied Polymer Science*, **86** 79-83 (2002).

第3章 熱可塑性セルロース誘導体を用いたポリ乳酸のレオロジー特性 とその改質

3-1 緒言

3-1-1 ポリ乳酸

19世紀半ばに発明されて以降、プラスチックはその利点と需要から人間社会において欠かせない材料となっている。その年間生産量も年々増加しており、2050年には現在の3倍近い生産量になるとも言われている¹⁻³。しかし、生産されているプラスチックの99%以上は石油由来であり、その高い化学的安定性が廃棄プラスチックの処理問題を難しくしている。また、世界的に見ても現時点で廃棄プラスチックから石油を大量に精製する方法が確立していないため、資源が循環せず石油資源の枯渇も問題視されている。こうした観点から、特定の条件で分解し、かつ循環可能な資源として、バイオベースマテリアルの活用が活発に行われている⁴⁻⁷。その中でも注目を集めているのがポリ乳酸 (PLA)である。

PLAは、飼料用トウモロコシのデンプンを発酵することで乳酸を合成し、その後、触媒を用いて重合することで製造される⁸。利点として生分解性や生体適合性、製造および燃焼時のCO₂の排出量が汎用プラスチックに比べて少ないなどが挙げられる⁹。PLAを構成するモノマー単位の乳酸はキラル化合物であり、L体とD体の光学異性体が存在する (Figure 3-1)¹⁰。

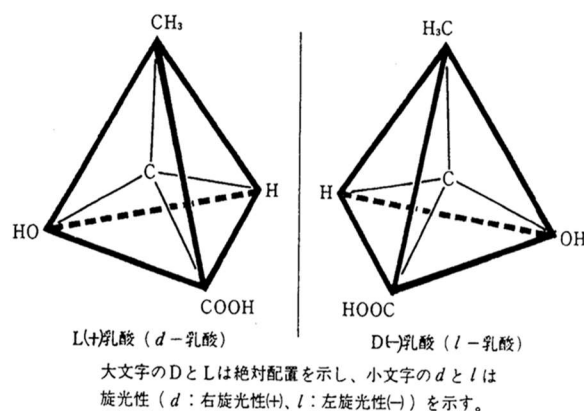


Figure 3-1 乳酸の光学異性体¹⁰

現在流通している PLA は、90 %以上 L 体で構成されている。PLA はそれを構成する D 体比率で物性が大きく変化することが分かっており、D 体比率が低いほど硬くなる。下記には D 体比率の異なる試料の DSC 昇温曲線を示す。2003D (NatureWorks 社の製品グレード名)は 4.3%、4032D は 1.4%、4060D は 12%である。D 体比率が低下するとガラス転移温度 (T_g)と融点 (T_m)が上昇し、冷結晶化温度 (T_c)が低下して結晶化しやすくなっていることがわかる (Figure 3-2)¹¹。

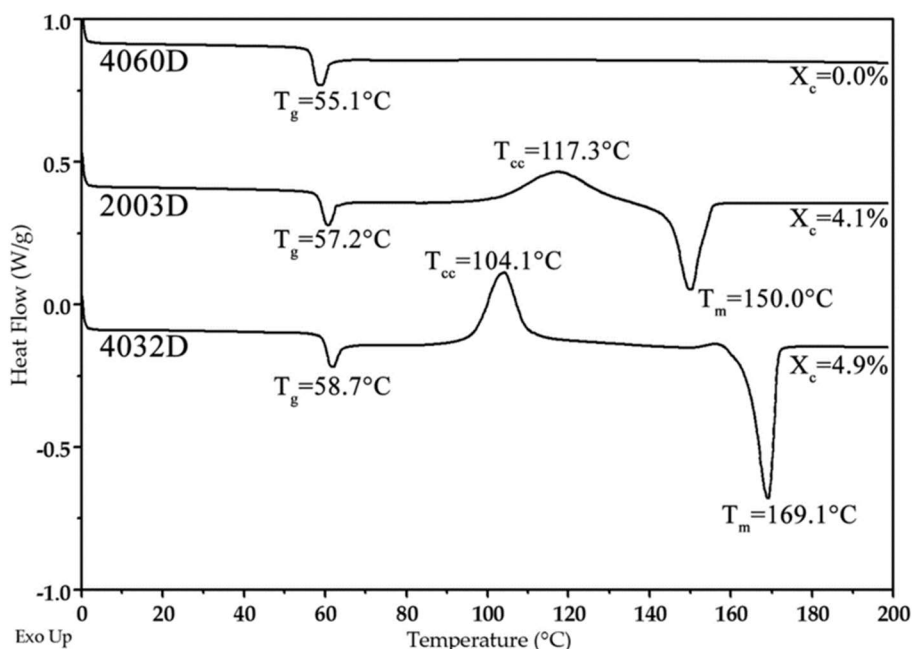


Figure 3-2 D 体比率の異なる PLA の DSC 昇温曲線 (昇温速度 5 °C/min)¹¹

こうした PLA にも欠点が存在する。力学的に脆い、結晶化が遅い、加工時の熔融弾性が低いことなどが挙げられる。そのため PLA の成形法は限られており、汎用プラスチックの代替が一部にとどまっている。こうした問題を解決するため、意図的に長鎖分岐を持たせた PLA の研究^{12,13}や PLA と異種物質のブレンドによる改質¹⁴⁻¹⁶が行われている。しかし、改質剤として用いる異種物質が石油由来であることが多く、また、特異な分岐構造の設計は一般的には容易ではない。PLA の生産量の増加や市場拡大、製造コスト削減が急速で行われている中、より

簡便かつ環境負荷を抑えて物性改質を行う手法が求められている。

3-1-2 ポリマーブレンドのガラス転移温度

2種の異なる高分子が分子レベルで混合したブレンドを相溶系ブレンドと呼ぶ。 T_g が異なる異種高分子の相溶系ブレンドは、一般的に単一の T_g を示しその値は二つの成分高分子の中間の値を示すことが知られている^{17,18}。ランダム共重合体や相溶系ブレンドの T_g は以下のFoxの式¹⁹によって予測される。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} + \dots \quad (3-1)$$

ここで、 T_g はガラス転移温度であり、 T_{gi} はブレンド中の i 成分の T_g である。また、 w_i はブレンド中の i 成分が占める重量分率である。

一方で、相分離構造を形成するような非相溶系ポリマーブレンドは二つの T_g を成分ポリマーそれぞれと同じ温度に示すことが多い、ただし、非相溶ポリマーブレンドの中にも、部分的な相溶性を示し、それぞれの T_g が互いに近づく系があることも確認されている^{19,20}。

3-1-3 ポリマーブレンドの力学特性の温度依存性

ポリマーブレンドの T_g は、示差熱量測定以外にも、試料に微小ひずみを振動変形として与えたときの応力応答から測定される動的弾性率の挙動から調べることができる。固体状態のポリマーの動的弾性率の温度依存性を測定すると、 T_g 近傍で損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan \delta$ の極大が観測される。また T_g 以下のガラス状領域では、いくつかの弱い極大が観測されることがある。これらの極大は慣例的に、高温側から α 緩和、 β 緩和、 γ 緩和と呼ばれ、非晶性高分子の場合、 α 緩和は T_g を示す。非相溶ポリマーブレンドの T_g はそれぞれの相で観測されるため、動的弾性率の温度依存性では、 E'' の極大が成分ポリマーの T_g に出現する。相溶系ポリマーブレンドでは各成分ポリマーのセグメント運動が協同的に生じるため単一の T_g 、すなわち E'' の極大が、成分ポリマーの T_g の中間の温度域に現れる^{17,21,22} (Figure 3-3)。

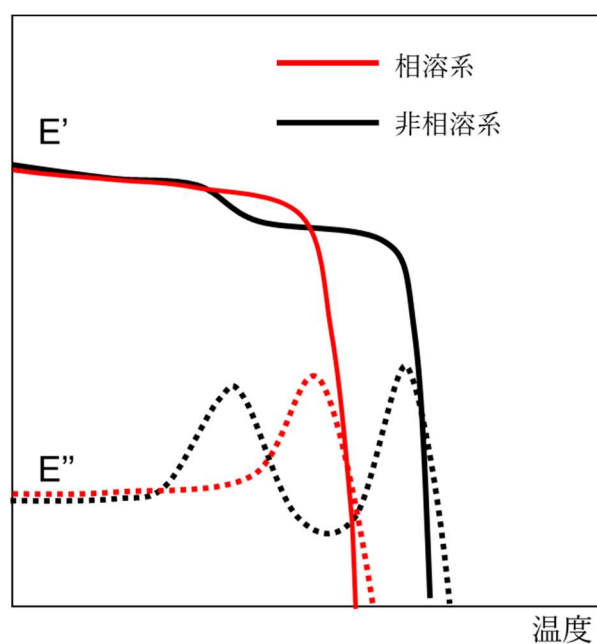


Figure 3-3 ポリマーブレンドにおける動的粘弾性の温度依存性

高分子の粘弾性緩和挙動は、観測のタイムスケールと温度によって大きく変わる。一般的に、温度が上昇すると高分子鎖の熱運動とそれによって生じる配向緩和は加速される。高分子において温度と時間は本質的に等価であり、測定する温度によって異なるタイムスケールの力学挙動を観測することができる。この現象は、時間-温度換算則とよばれる。時間-温度換算則を用いると幅広い周波数範囲の粘弾性データが得られる。この際に用いる異なる温度のデータを重ね合わせたグラフを合成曲線という (Figure 3-4)^{17,23}。時間-温度換算則は、温度の変化によって内部構造が変化し、分子の運動様式が変化する不均質な系や、温度依存性が異なる副緩和が観測される固体では一般的に成り立たない。

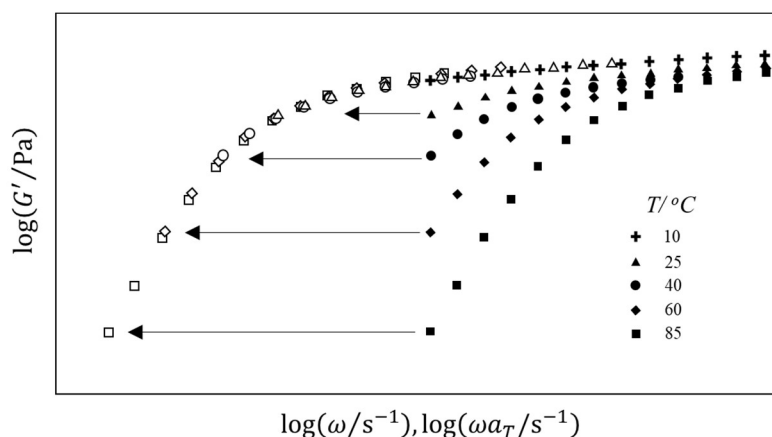


Figure. 3-4 時間-温度換算則の適用例^{17,23}

3-1-4 ポリマーブレンド溶融体のレオロジー特性

ポリマーブレンドでは、高分子鎖の一次構造だけでなく内部の高次構造がそのレオロジー特性に大きな影響を与える。特に、単一の高分子からなる材料や均一な構造を持つ高分子複合系に比べて、不均一な高分子材料のレオロジー特性はきわめて複雑となる。逆に、不均一系ブレンドのレオロジー特性を調べることで、その内部構造を推察することも可能である²⁴。

ポリマーブレンドの溶融状態における動的粘弾性は、成形加工に必要なデータだけでなく、内部構造(相構造)とその変化の過程、また相溶性の指標となる。回転型レオメータを用いた微小ひずみ下での動的振動測定法では、貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')、複素粘度 (η^*)などの動的粘弾性の角周波数 (ω)依存性が得られる。相溶系ポリマーブレンド溶融体の動的粘弾性は、一般的に次のような挙動を示す。低周波数領域で高分子鎖のからみ合いに起因した緩和機構が観測され、 G' の傾きが2、 G'' の傾きが1となるレオロジーの終端領域(流動領域)が観測される²²。また、 η^* の ω 依存性は定常流せん断粘度のせん断速度依存性と一致する(Cox-Merzの経験則)¹⁷。

非相溶系ポリマーブレンドでは、しばしば海島型の相分離構造が形成される。分散相の粘度が高い場合、分散粒子が平衡位置に戻るまでの緩和機構が長時間域に観測される。その結果、Figure 3-5 に示した様な粘弾性挙動となる。なお、分散粒子がネットワークを形成している場合、 G' は低周波数領域で単調に低下せず平坦となる²⁴。

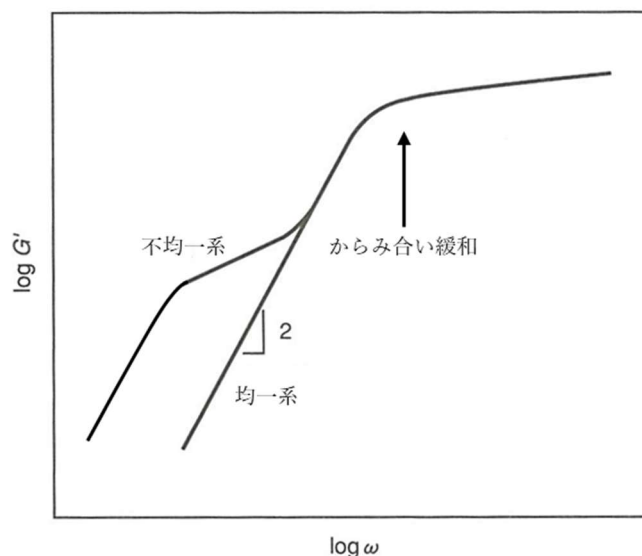


Figure 3-5 均一系、不均一系の貯蔵弾性率の角周波数依存性²⁴

3-1-5 成形加工における一軸伸長粘度のひずみ硬化性

成形加工における高分子溶融体の流動は、管内の流れと自由表面を持つ流れの2つに大別できる。押出成形や射出成形は前者にあたり、せん断流動が支配的である。後者は伸長流動が支配的であり、ブロー成形やTダイ法—フィルム成形、インフレーション成形がこれにあたる²⁵。生産されている全プラスチック製品の約4割がフィルム用途であり、自由表面の変形に伴う成形加工の理解は重要になる (Figure 3-6)²⁶。一軸伸長粘度の測定を行うことで、この成形加工性を評価できる。伸長粘度の測定には、これまでシリコンオイル槽内で試料を一定の速度で巻き取る Meissner 法^{27,28} が用いられていたが、既存の回転型レオメーターに一軸伸長用の治具を取り付けることで比較的簡単に測定が可能となった。この方法は Sentmanat Extensional Rheometer (SER)法と呼ばれる。伸長粘度が高いほど、重力による樹脂の垂れ(溶融垂れ)が抑制され、ひずみとともに伸長粘度が急激に増加する現象(ひずみ硬化性)が顕著なほど伸長によるフィルム厚の偏り(偏肉)は抑制される (Figure 3-7)²⁹

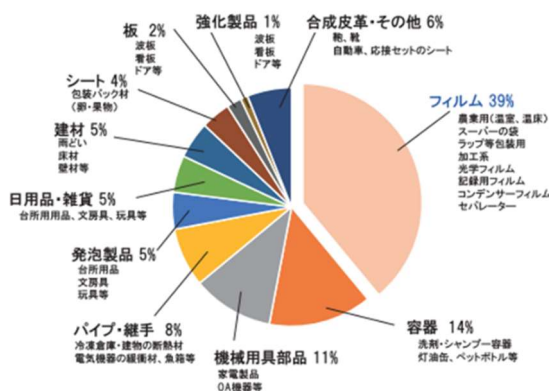


Figure 3-6 プラスチック製品の生産比率²⁶

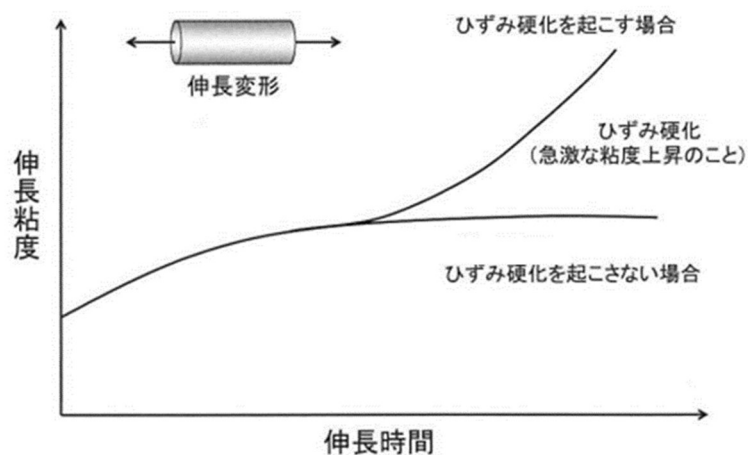


Figure 3-7 一軸伸長粘度の時間成長曲線²⁹

伸長流動が支配的な成形加工では伸長粘度のひずみ硬化性が重要な役割を果たしている。ひずみ硬化性の付与にはいくつか手法があり、超高分子量成分の添加^{30,31} や相溶性を示す長鎖分岐ポリマーの添加などが挙げられる³²⁻³⁶。他にも、非相溶性の長鎖分岐ポリマーの添加が挙げられる。これは PP/LDPE ブレンドが有名であり、分散相である LDPE は連続相である PP よりもわずかに低いせん断粘度を示す³⁷⁻³⁹。伸長流動中に分散相 (LDPE) にアフィン変形が生じて連続相 (PP) と共に変形する。さらに、一定のアスペクト比になったところで繊維形状の LDPE がひずみ硬化性を示し、剛直繊維として振る舞う。その結果、マトリックスが過剰な変形を生じてひずみ硬化性として観測される (Figure 3-8)⁴⁰。

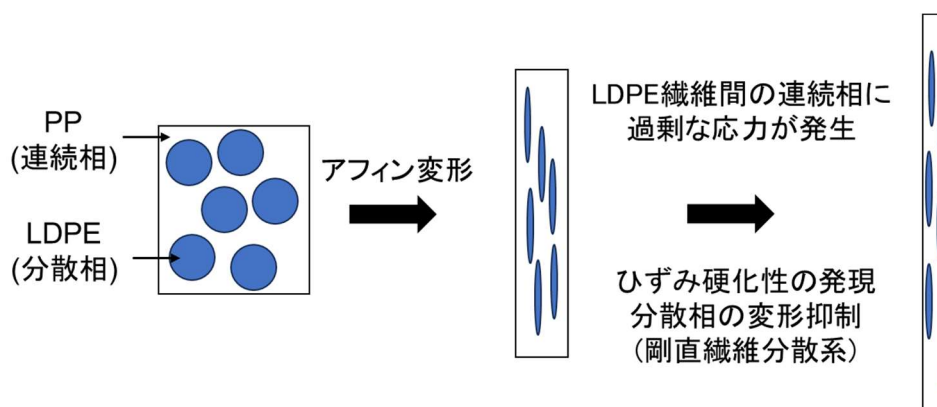


Figure 3-8 PP/LDPE ブレンドにおける伸長流動場での構造変化

長鎖分岐ポリマーとしてエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)を用い、これを PLA にブレンドすることで、PLA にひずみ硬化性を付与できることがこれまでに報告されている^{15,16}。

3-1-6 目的

PLA は結晶化が遅い、成形加工性温度での溶融弾性が低い、力学的に脆いなどの課題が残っている。市販されている PLA は分子量分布が狭く、非ニュートン領域での粘度が高くなり、成形しにくい⁴¹。また、その構造に長鎖分岐を持たないため、伸長粘度がひずみとともに急激に増加する「ひずみ硬化性」を示さない。そのため、成形加工法に制限があり、用途が限られてしまう。よって、PLA の問題を解決する改質が必要である。石油由来プラスチックの代替が要求されている中、石油由来物質で改質を行うのはふさわしくない。そこで、熱可塑性を示すバイオマスプラスチックの、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)を PLA の改質剤として採用する。特に、レオロジー特性に注目し、PLA に一軸伸長粘度のひずみ硬化性を付与することを目的とした。

3-2 実験

3-2-1 試料作製

本章では、結晶性 PLA (Ingeo 4032D、Nature Works) と CAP (CAP-504-0.2、Eastman Chemical Company) を用いた。PLA の数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) は、 $M_n = 1.03 \times 10^5$ (Da)、 $M_w = 1.82 \times 10^5$ (Da) である。PLA の L 体分率は 98.5% で、密度は 1240 kg/m^3 、融点は $167 \text{ }^\circ\text{C}$ であった。CAP のアセチル含有量は 0.6 %、プロピオニル含有量は 42.5 %、ヒドロキシ含有量は 5.0 %、 $M_w = 1.5 \times 10^4$ (Da) であった。なお、PLA、CAP 共に分子量は標準ポリマーとしてポリスチレン (PS) を用いた換算値である。CAP の密度は 1260 kg/m^3 で、ガラス転移温度 (T_g) は $159 \text{ }^\circ\text{C}$ 、融点は $188\text{--}210 \text{ }^\circ\text{C}$ である (カタログ値)。

$60 \text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間原材料を真空乾燥した後、熔融状態で混合した。PLA/CAP の重量比は、100/0、97/3、95/5、90/10、80/20 とした。熔融混練は、30 cc のインターナルミキサー (Labo-Plastmill、東洋精機製作所) を用いて行った。PLA は高温で分解しやすいが、CAP の融点より高い $230 \text{ }^\circ\text{C}$ で行った。ブレード回転数は 30 rpm、混練時間は 5 分であった。作製したブレンドを圧縮成形機により、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ で 20 MPa の圧力を 5 分間与えて平坦なフィルム (厚み 1.0 mm) を作成し、その後、別の圧縮成形機により、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で冷却した。

3-2-2 測定

(1) PLA/CAP の相溶性評価

PLA/CAP の相溶性を調べるため、紫外・可視分光光度計 (Lambda 25、Perkin Elmer) を使用し、厚さ 1.0 mm 圧縮フィルムの光線透過率を測定した。測定波長範囲は $400\text{--}800 \text{ nm}$ 、温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。

(2) 走査型電子顕微鏡による観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) (TM3030Plus、日立製作所) を使用し、ブレンド試料中の CAP の分散状態を観察した。観察前に、液体窒素下で破断した試料の断面を 90 秒間 Pt-Pd でスパッタリングを行った。

(3) 動的引張弾性率の温度依存性測定

CAP 添加が PLA の引張弾性率に与える影響を調べるため強制振動型固体粘弾性装置 (Rheogel E-4000、UBM) を使用し、貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' の温度依存性を 25–200 °C の範囲で測定した。測定周波数と昇温速度はそれぞれ 10 Hz と 2 °C/min である。幅 4 mm、長さ 15 mm の短冊型の試験片を用いた。

(4) 示差走査熱量計測定

CAP 添加が PLA の熱特性に与える影響を評価するために、示差走査熱量計 (DSC) (DSC8500、Perkin Elmer) を用いて、窒素雰囲気下で各試料のガラス転移温度 (T_g) および融解温度 (T_m) を評価した。測定範囲は 25–250 °C とし、昇温および降温速度は 10 °C/min、試料は 7 mg とした。

(5) 広角 X 線回折測定

CAP 中の結晶を評価するため、全自動水平型多目的 X 線回折装置 (Smart Lab, Rigaku) を用いて広角 X 線回折測定を行った。電圧および電流は 45 kV, 200 mA で、グラファイト単色 $\text{CuK}\alpha$ 放射線をフィルムに入射した。露光時間は 10 分とした。

(6) 動的せん断弾性率の角周波数依存性測定

回転型レオメータ (AR2000ex、TA Instruments) を使用し、動的せん断弾性率の角周波数依存性を窒素雰囲気下 180–230 °C で行った。直径 25 mm のコンプレートを用了。角速度は 628.3–0.01 rad/s の範囲で行った。

(7) 一軸伸長粘度測定

回転型レオメータを用いて、2 章と同様に SER 法で測定を行った。ひずみ速度は 0.2–3.2 s⁻¹ とし、測定温度は 180 °C とした。幅 10 mm、長さ 17 mm、厚さ 0.5 mm の短冊型の試験片を用いた。

(8) 定常流せん断粘度測定

定常流せん断粘度 η は、キャピラリーレオメータ(140 SAS-2002、安田精機製作所)を用いて評価した。測定温度は 180 °C とした。流入角は 180° で長さ 10 mm、直径 1 mm の円筒ダイと、長さ 20 mm、直径 2 mm の円筒ダイを用いた。

3-3 結果と考察

3-3-1 ブレンドの相溶性評価

紫外・可視分光光度計を用いて、光線透過率を測定すると共に、その外観から透明性を評価した。

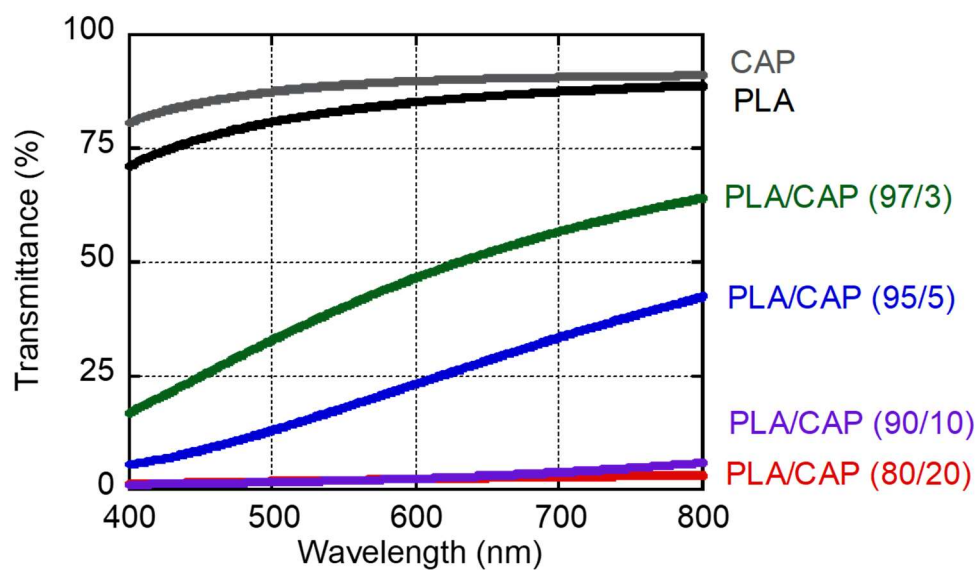


Figure 3-9 厚さ 1.0 mm のフィルムの光線透過率

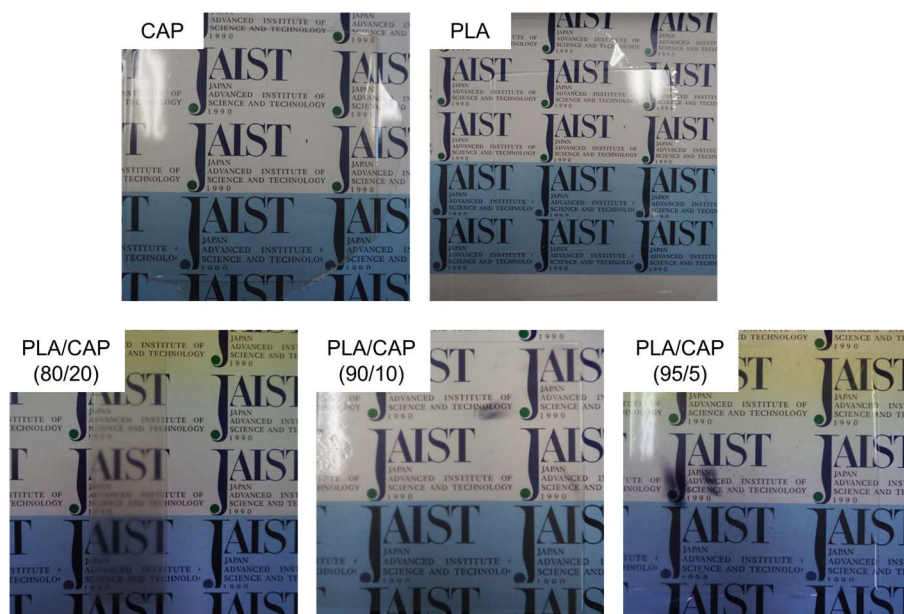


Figure 3-10 各サンプルの外観 (フィルム厚 500 μm)

Figure 3-9 と Figure 3-10 に示すように、PLA も CAP も透明であり、約 90 %の光線透過率を示した。フレネルの式(3-2)から PLA と比較して CAP の光線透過率が高いのは屈折率が低く、表面反射が少ない為と考えられる^{42,43}。

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3-2)$$

ここでは、 R は表面反射であり、 T は全光線透過率、 n_1 は透明フィルムの屈折率、 n_2 は空気の屈折率である。

ブレンドフィルムでは、CAP 含有量の増加とともに、光線透過率が低下した。PLA/CAP (90/10)および(80/20)は、全波長においてほとんど光線透過率を示さなかった。

3-3-2 走査型電子顕微鏡による観察

PLA に対して CAP の分散状態を調べるため、180°C で圧縮成形した PLA/CAP ブレンドの破断面を、SEM を用いて観察した (Figure 3-11)。

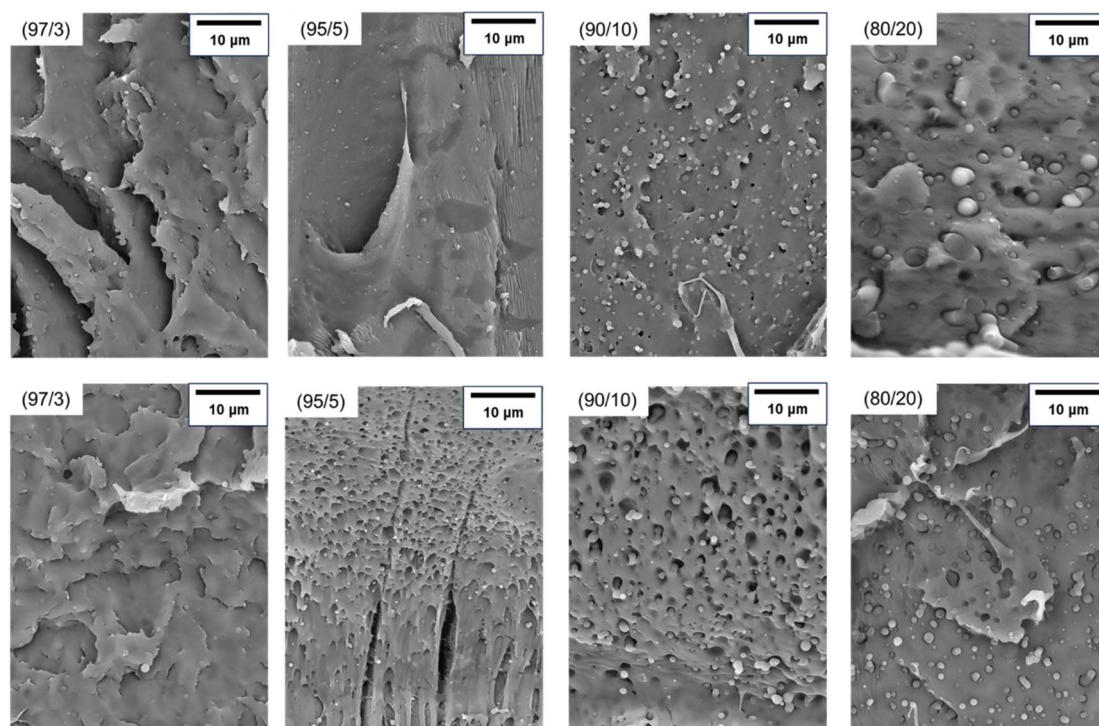


Figure 3-11 PLA/CAP ブレンド圧縮成形体破断面の SEM 画像

PLA/CAP ブレンドの全てにおいて、非相溶系に典型的な海島構造を示した。PLA が海相 (連続相) であり、CAP が島相 (分散相) である。CAP 液滴のサイズは、PLA/CAP (97/3) で 0.3 μm、(95/5) で 0.3 μm、(90/10) で 0.6 μm、(80/20) で 1.4 μm であった。Figure 3-1 の光線透過率の低さの原因は、相分離に由来する光散乱である。

3-3-3 動的引張弾性率の温度依存性

CA/PLA ブレンドの 10 Hz における動的引張弾性率の温度依存性を Figure 3-12 に示す。CAP は分子量が低く脆いため、温度依存性は測定していない。

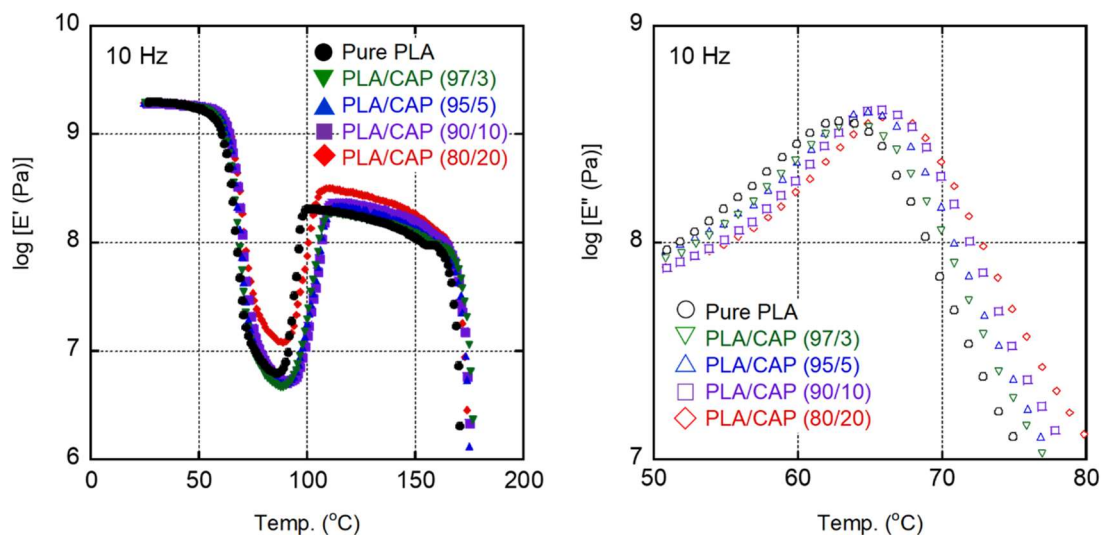


Figure 3-12 CAP を添加した PLA の
引張貯蔵弾性率 (E')と損失弾性率 (E'')の温度依存性

引張貯蔵弾性率 (E')は約 60 °C で低下したが、これは PLA のガラスからゴムへの転移による。一方、 T_g 付近で損失弾性率 (E'')の値がピークを示した。 E' 値の大きな低下は、PLA が完全にアモルファスであることを示す。ここでは、CAP 添加後、 E'' 値のピークが高温領域にわずかにシフトしたことに注目する必要がある。光線透過率や SEM 観察から相分離は明らかであったにもかかわらず、この結果は少量の CAP が PLA 相に溶解していることを示している。Tatsushima らは、CAP は PLA と非混和性であると報告している⁴⁴。しかしながら、その後、 T_g と配向複屈折の詳細な特性評価により、少量の PLA (~3 %)が CAP に溶解していることが明らかになった⁴⁵。本研究で用いた CAP の分子量は、これらの先行文献で用いられた試料と比較してかなり低い。そのため、PLA への CAP の溶解は妥当であると言える。90 °C を超えると、冷結晶化により E' は温度とともに増加した。PLA は冷結晶化温度が最も低かった。 E' 値は、170 °C で PLA 結晶が融解して急激に低下するまで、 10^8 Pa ほどであった。CAP は 150–160 °C ま

でガラス状であった。その結果、ブレンドは 110–160 °C の温度範囲で高い E' 値を示した。

Figure 3-13 は、ガラスからゴムへの転移に起因する E'' のピーク温度を、ブレンド中の CAP 重量含有量の関数として示している。前述したように、CAP 含有率が 10 wt%未満の場合、ピーク温度は僅かに上昇した。

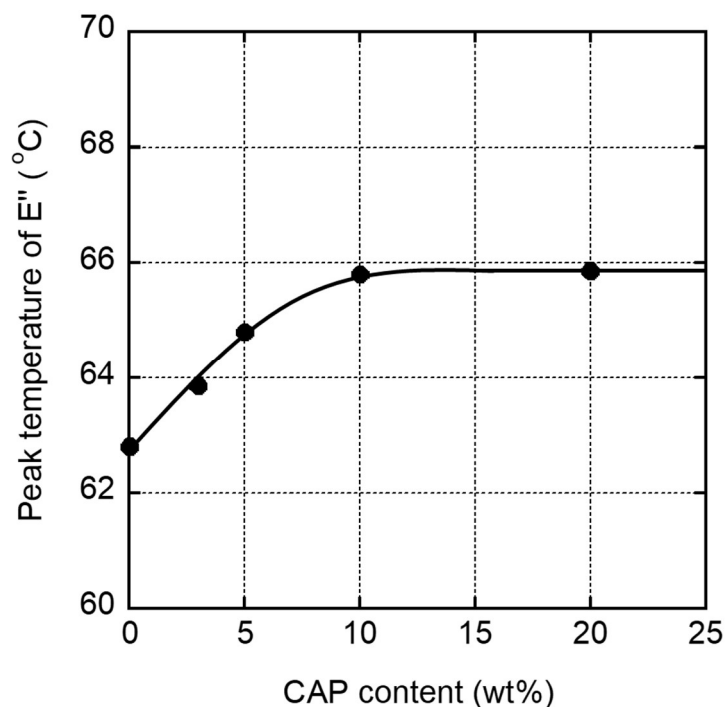


Figure 3-13 CAP 含有量と E'' ピーク温度の関係

CAP の溶解量は、Fox の式 (3-1)を用いて、式 (3-3)のように推定した。

$$\frac{1}{T_{g-blend}} = \frac{1-w_{CAP}}{T_{g-PLA}} + \frac{w_{CAP}}{T_{g-CAP}} \quad (3-3)$$

ここでは、 T_{g-i} は i 成分のガラス転移温度であり、 w_{CAP} は連続相 (PLA リッチ相)中の CAP 重量分率である。

CAP の E'' のピーク温度が約 155 °C であると仮定すると、 T_g のシフト(約 3 °C)は、約 7.7%の CAP が PLA 中に溶解したことを示す。すなわち、溶解した CAP 鎖は PLA 鎖のセグメント運動を低下させたと言える。

3-3-4 示差走査熱量計

Figure 3-14 に DSC の昇温-降温曲線を示す。昇温および降温速度は 10 °C/min であった。

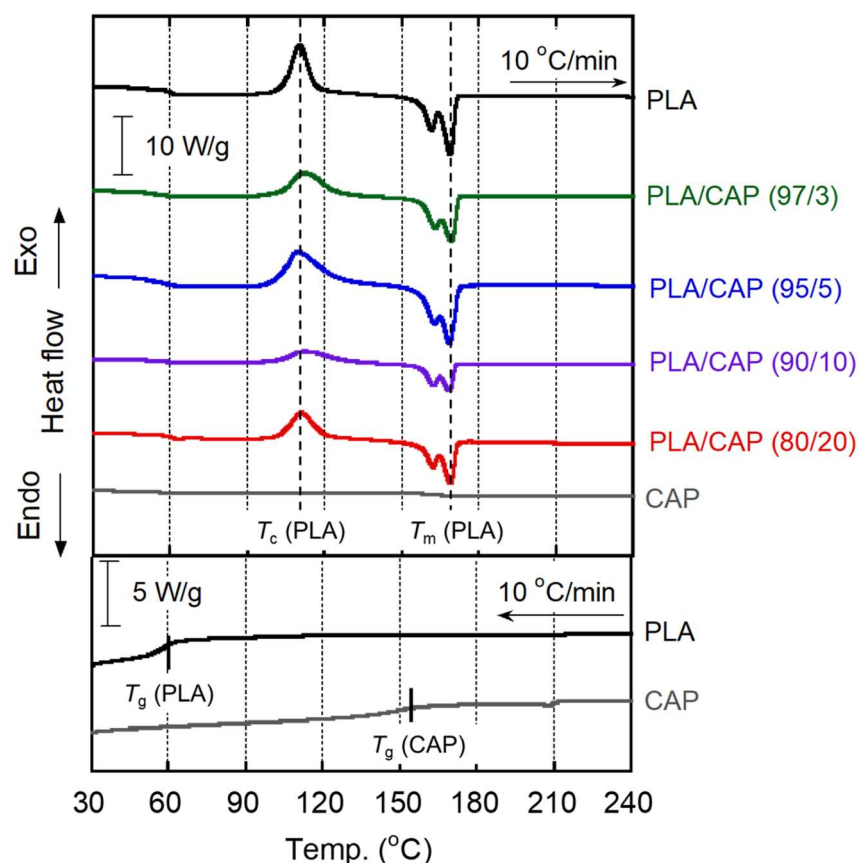


Figure 3-14 PLA、CAP、PLA/CAP の DSC 昇温-降温曲線

PLA の場合、吸熱融解ピークが約 170 °C で検出され、発熱結晶化ピークが 110 °C で検出された。PLA はゆっくりと結晶化するため、高い冷却速度では結晶化ピークは検出されない。実際、今回の PLA サンプルの結晶化には 3 °C/min 以下の冷却速度が必要であった⁴⁶。

ブレンド試料の昇温曲線には、融解ピークと冷結晶化ピークが観測された。冷結晶化ピークは高温側に広がっていた。冷結晶化の遅延は、溶解した CAP 鎖に起因すると考えられ、Figure 3-15 に示す動的引張弾性率の温度依存性と対応している。CAP の場合、冷却曲線において T_g は約 155 °C で検出された。DSC 曲線では、結晶化度が低いため融解ピークは観測

されなかったと考えられる。また、CAP 添加に伴う PLA の T_g 上昇については、固体粘弾性の
ように定量的な考察を行うことはできなかった。

3-3-5 広角 X 線回折

CAP の広角 X 線回折パターンを Figure 3-16 に示す。圧縮成形で得られた試験片を用い
ている。なお、セルロースエステル結晶について知見を得るために、リファレンスとして 2 章
の CA を用いている。

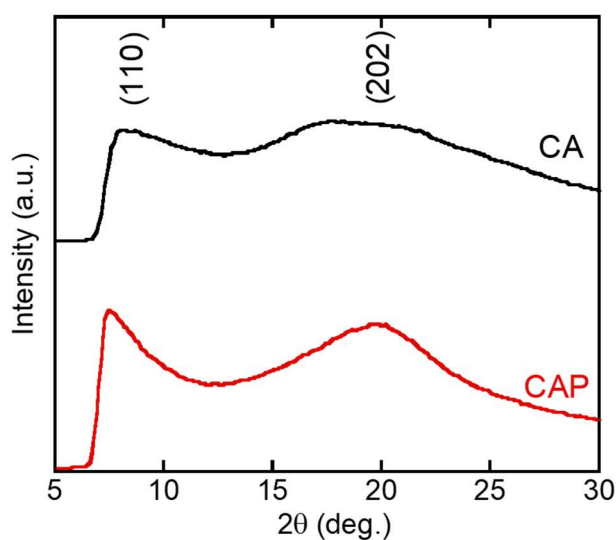


Figure 3-16 CAとCAPブレンドの広角 X 線回折パターン

(括弧内の数字はミラー指数を示す)

広い非晶のハローの他に 8° と 19.1° に CA と同様の2つの回折ピークを確認した。よって、
CAP は CA 同様にセルロース I 型とセルロース II 型結晶を有することがわかる。DSC の昇温
-降温曲線で CAP の吸熱融解ピークは検出されなかったことを考えると、やはり CAP は結晶
化度が低いため、DSC で融解ピークが検出されなかったと言える。

3-3-6 動的せん断弾性率の周波数依存性

Figure 3-17 と 3-18 に PLA および CAP の熔融状態でのせん断貯蔵弾性率 (G')と損失弾性率 (G'')の角周波数 (ω)依存性を示す。180 °C、200 °C、230 °C で得られた結果を時間-温度換算則に基づいて、基準温度を 180 °C として合成曲線を作成した。

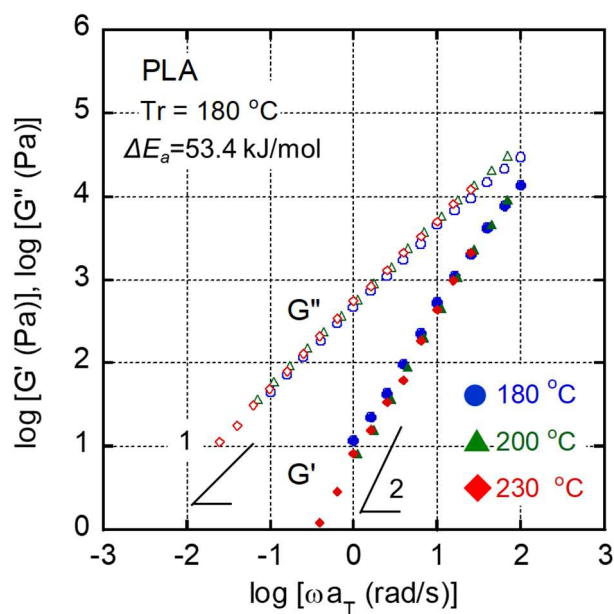


Figure 3-16 PLA のせん断貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の合成曲線 (基準温度 180 °C)

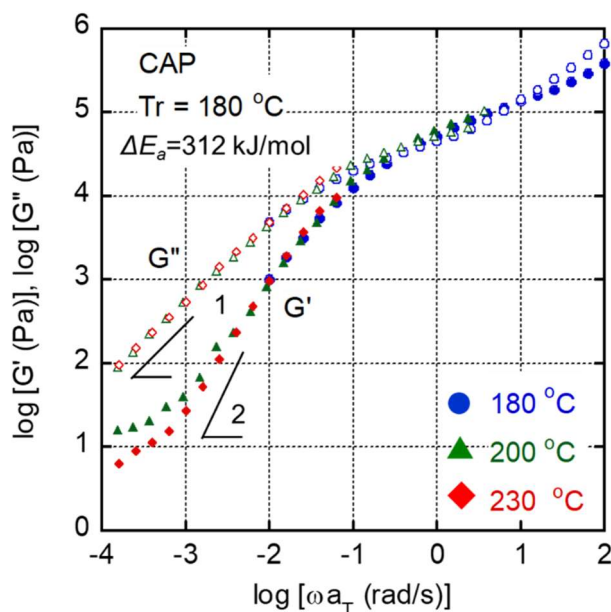


Figure 3-17 CAP のせん断貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の合成曲線 (基準温度 180 °C)

CAP の G' および G'' は、PLA のそれらよりも大幅に高かった。さらに、両試料を同じ条件で測定したにも関わらず、周波数範囲は PLA よりも CAP の方がはるかに広がった。これらは、測定温度が CAP の T_g に近く、大きな水平シフトが生じたためであると考えられる。なお、各温度のシフトファクターは Table 3-1 に示す。アレニウス型のアンドレード式によって計算された見かけの流動活性化エネルギー (ΔE_a) を図中に示した。CAP の ΔE_a は PLA よりもはるかに大きいことが確認された。したがって、粘度差は高温で小さくなる。図では、PLA の終端領域が明らかである。しかし、CAP の場合、 G' は低周波数領域で平坦部を示し、長時間緩和を示している。さらに、200 °C における低周波数領域の G' の値は、230 °C における値よりも高かった。この熱レオロジー的複雑さは、低周波数の平坦領域を考慮すると、CAP の結晶に起因していると考えられる。少量の結晶が熔融ポリマーの線形粘弾性特性に大きな影響を与えることはよく知られている⁴⁷。さらに、熱劣化もレオロジー特性にある程度の影響を与える可能性がある。Speranza らによると、220 °C の熱履歴に 15 分以上さらすと、乾燥処理後でも PLA の粘度がわずかに低下する⁴⁸。

Figure 3-18 に PLA/CAP (80/20) の熔融状態の G' と G'' の ω 依存性を示す。180 °C、200 °C、230 °C で測定を行って得られた結果を時間-温度換算則に基づいて、基準温度を 180 °C とし合成曲線を作成した。各温度のシフトファクターは Table 3-1 に示す。

Table 3-1 各温度のシフトファクター (a_T)

	180 °C	200 °C	230 °C
PLA	1	0.70	0.25
CAP	1	0.015	0.00025
PLA/CAP (80/20)	1	0.20	0.030

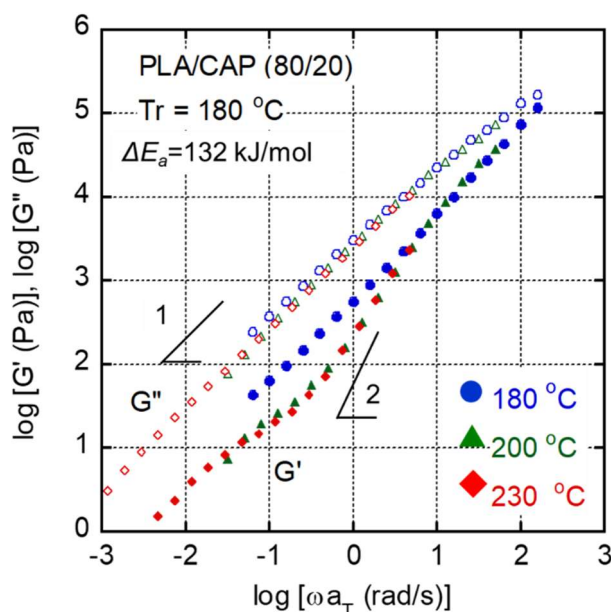


Figure 3-18 PLA/CAP (80/20) のせん断貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の合成曲線 (基準温度 180 °C)

Figure 3-18 から PLA/CAP (80/20) の低周波数領域における G' の傾きは 2 よりはるかに小さく、長時間緩和が示唆している。 G' の値もまた、PLA よりも高かった。CAP 粒子の分散に伴う長時間緩和を除けば、PLA 鎖と溶解した CAP 鎖とのからみ合いが、長時間緩和の 1 つであるに違いない。最後に、180 °C における低周波数領域の G' の値は、200 °C および 230 °C に

おける値よりも高かった。この熱レオロジーの複雑さは、結晶成長に起因しているに違いない。すなわち、ブレンド中でさえ、180 °C ではより多くの CAP 結晶が存在していたと言える。

Figure 3-19 は、 G'' から式 (3-4) を用いて算出した 180 °C におけるゼロせん断粘度 (η_0) を、CAP 含有量に対してプロットした。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (3-4)$$

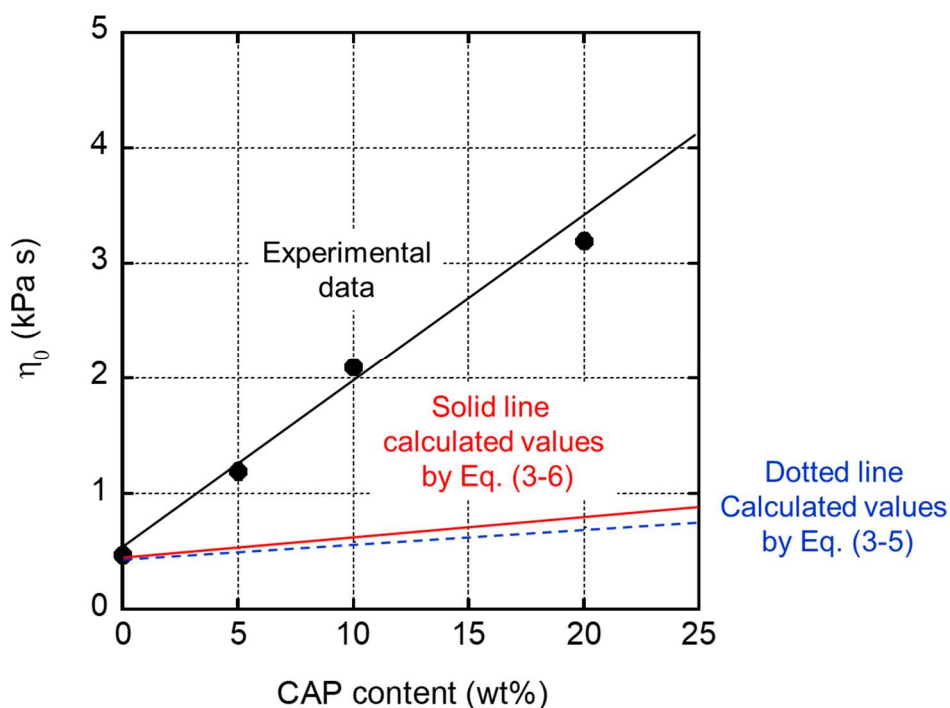


Figure 3-19 180 °C における CAP 含有量の関数としたゼロせん断粘度 (η_0) (点線と実線は、それぞれ式 (3-5) と式 (3-6) を用いた計算値である。)

よく知られているように、球状粒子からなる懸濁液のゼロせん断粘度 (η_0) は、以下のように記述することができる。

$$\eta_0 = (1 + 2.5\phi) \eta_{0-c} \quad (3-5)$$

ここでは、 η_{0-c} は連続相のゼロせん断粘度、 ϕ は分散粒子の体積分率である。この式は、 ϕ がゼロに近い場合のみ、 η_0 を予測できることが知られている。Batchelor は、式 (3-4) を高濃度範囲、例えば 0.15–0.20 に拡張するために以下の式 (3-6) を提案した⁴⁹。

$$\eta_0 = (1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2) \eta_{0-c} \quad (3-6)$$

両ポリマーの溶融密度が同じであると仮定し、式 (3-5) と式 (3-6) を用いて計算した値を Figure 3-19 破線と実線で示した。実験値は式 (3-6) の予測値よりはるかに高かった。CAP 球状分散液が PLA マトリックス中にあることを考慮すると、この結果は、媒体の粘度、すなわち連続相の粘度が大きく上昇することを意味する。これは、この温度で高い粘度 ($\eta_0 \sim$ 約 6×10^5 Pa s) を示す CAP 鎖の一部が PLA に溶解したためである (PLA の η_0 は 180 °C で 4.5×10^2 Pa s)。

Figure 3-20 に 180 °C と 230 °C における複素せん断粘度 (η^*) と貯蔵せん断弾性率 (G') の絶対値を周波数でプロットした。180 °C における CAP の η^* 値は PLA よりはるかに高かったが、230 °C では両サンプルとも同程度の η^* の値を示した。混合温度における粘度の一致が、ブレンド中の分散 CAP のサイズが小さい原因であると考えられる。2つの非混和性ポリマーの粘度が同じであれば、微細な分散が得られることはよく知られている⁵⁰。PLA/CAP (80/20) の場合、低周波数領域における G' の値は、230 °C で PLA と比較して増大し、相分離構造に関連した長時間緩和が存在することを示唆している。

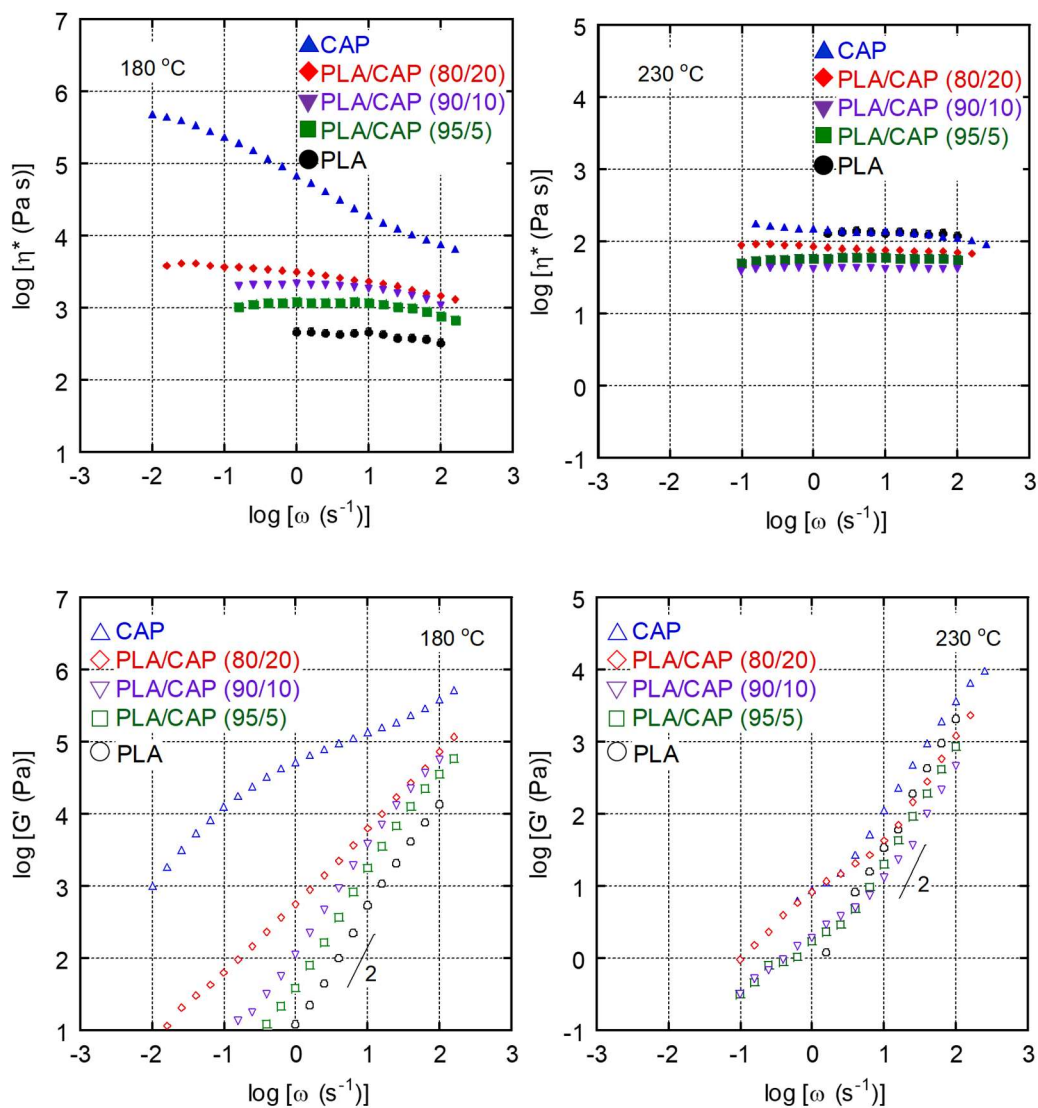


Figure 3-20 180 °C と 230 °C における複素せん断粘度の絶対値 (η^*)と

貯蔵弾性率 (G')の角周波数依存性

3-3-7 せん断応力と第一法線応力差

Figure 3-21 に PLA/CAP ブレンドの定常流動時のレオロジー特性を示す。コーンプレートを用い、180 °C でせん断応力 (σ)と第一法線応力差 (N_1)を測定し、せん断速度 ($\dot{\gamma}$)に対してプロットした。PLA に対して CAP 含有量が増加すると、 σ の値は全体的に上昇している。PLA マトリックス中に CAP 鎖の一部が溶け込んでいることを考えると、合理的である。また、 N_1 は CAP 含有量が増加するほど、高せん断速度側で大きな値を示している。これは、流動方向と垂直方向に張力が発生していることを表している。

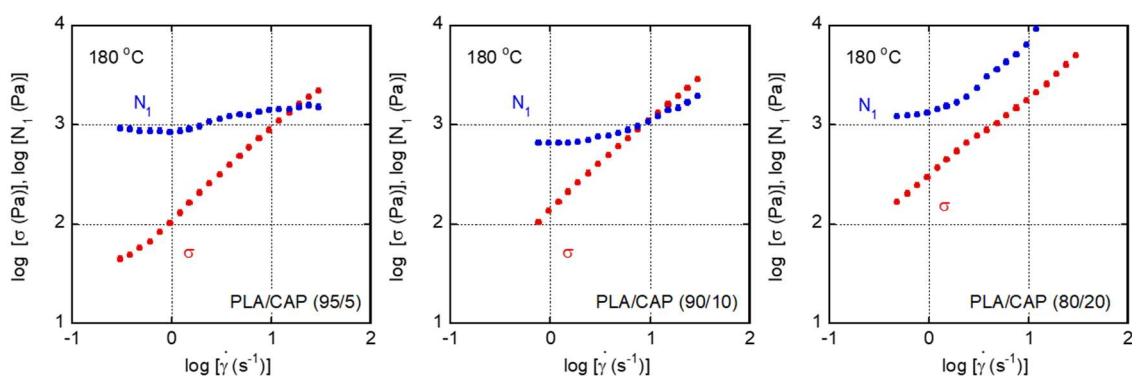


Figure 3-21 180 °C における PLA/CAP のせん断応力 (σ)と第一法線応力差 (N_1)

3-3-8 一軸伸長粘度

各サンプルの一軸伸長粘度結果を Figure 3-22 に示す。図中の実線は動的せん断弾性率の値を用いて計算した線形領域の伸長粘度成長曲線である。また、数字はひずみ速度を表す。

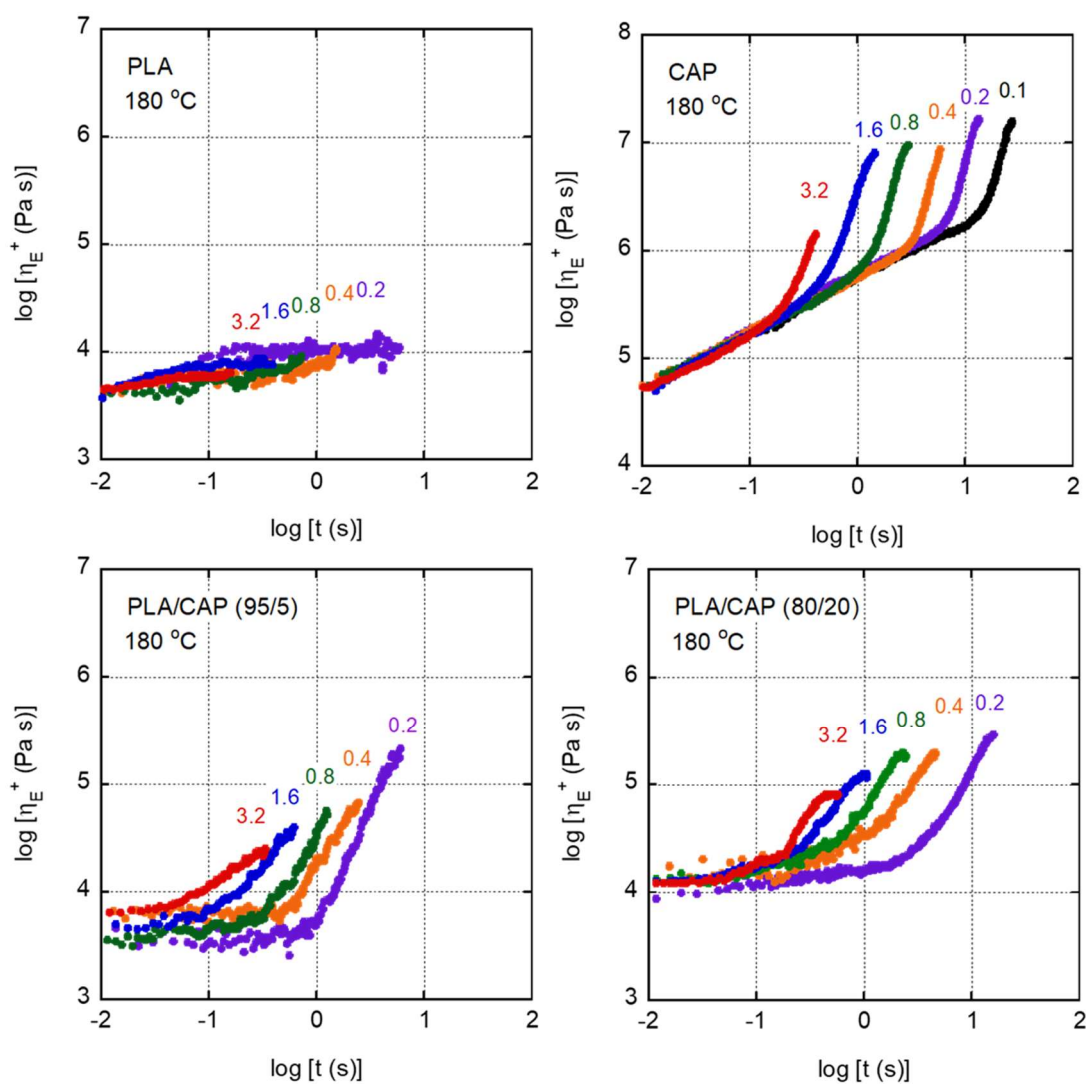


Figure 3-22 各サンプルの一軸伸長粘度の時間成長曲線

図中の数字はひずみ速度 (s^{-1})を示す。

すべてのひずみ速度において、CAPは顕著なひずみ硬化挙動、すなわち伸長粘度の急激

な上昇を示した。180 °C で結晶が存在するため、長鎖分岐ポリマーのような挙動を示したと推測される^{51,52}。対照的に PLA は以前報告されたように、ひずみ硬化を示さなかった^{16,53}。しかし CAP の添加は顕著なひずみ硬化を引き起こした。

一軸伸長粘度におけるひずみ硬化は、直鎖状ポリマーが連続相で長鎖分岐ポリマーが分散相である相分離ブレンドで検出される^{16,38,39}。このような系では、分散ポリマーは最初に繊維状に変形する。その後、分散相のひずみ硬化によって繊維状液滴の変形が制限される。その結果、Slender-body 理論によって予測されるように⁵³、剛直繊維分散系のように振る舞う⁵⁵⁻⁵⁷。

しかし、今回の系では、180 °C における CAP の粘度が PLA の粘度の 100 以上であったため、ひずみ硬化の原因は異なっているはずである。実際に、分散系中の液滴は、SEM 画像 (Figure 3-23) に示すように、流れ方向には変形せず、球状のままであった。この図では、延伸した PLA/CAP (80/20) サンプルの破断面を用いている。ひずみ速度は 0.4 s^{-1} 、延伸時間は 6 秒である。SEM 画像は、ひずみ硬化を示す PP/LDPE 系で得られたものとは全く異なっていた²⁵⁵。

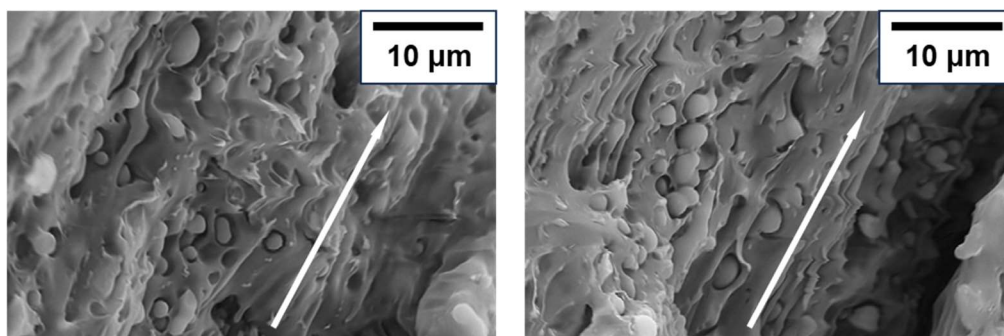


Figure 3-23 延伸 PLA/CAP (80/20)の破断面の SEM 画像

(ひずみ速度 0.4 s^{-1} で伸長粘度を測定し、6 秒後に試料を急冷後、
矢印で示す流れ方向に沿って切断)

溶解した CAP 鎖は、結晶の存在が擬似的な分岐構造を持っていた。これは、伸長粘度のひずみ硬化に重要な役割を果たしているに違いない。一軸伸長粘度においてひずみ硬化を引き起こすには長鎖分岐ポリマーが 3 %など少量で十分であることが報告されている⁵⁸。実

際、CAP を 5 wt%含むブレンドでさえ、顕著なひずみ硬化が検出された。この現象には CAP 結晶が存在していなければならないため、高温、例えば 230 °C では、伸長粘度におけるひずみ硬化は検出されないであろう。しかし、下方への樹脂垂れが激しいため、測定することは困難である。

3-3-9 押出成形性

PLA と PLA/CAP (80/20)の定常流せん断粘度 (η)と押出物の外観結果を Figure 3-24 および 3-25 に示す。長さ (L) 10 mm、直径 (D) 1 mm の円筒ダイを用いて押出を行った。せん断速度とせん断粘度は、Bagley 補正と Rabinowitsch 補正を行っていない壁面での値である。

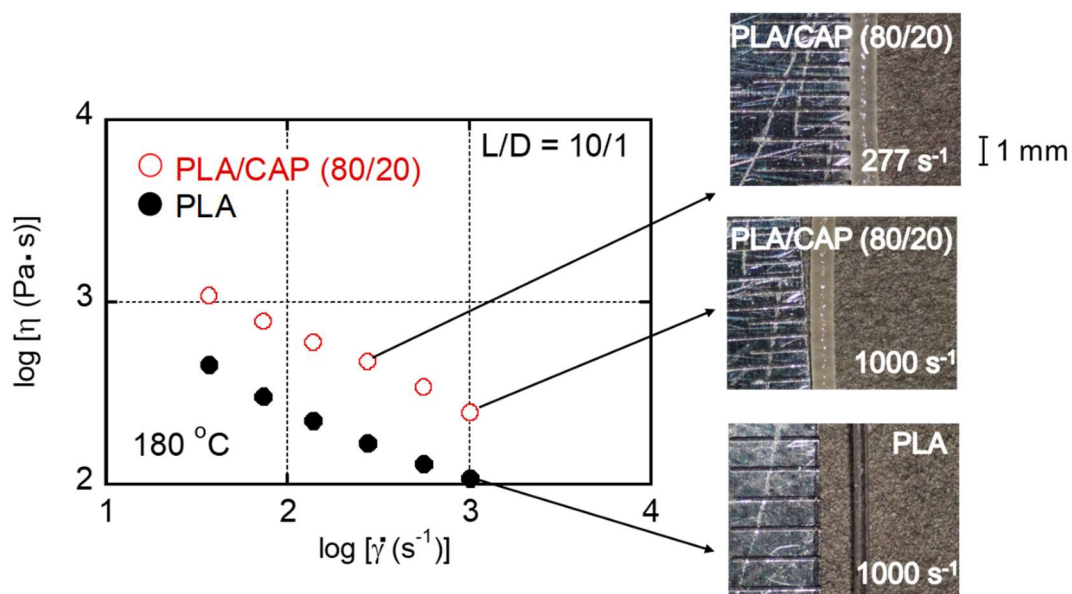


Figure 3-24 PLA および PLA/CAP (80/20)の定常流せん断粘度のせん断速度依存性

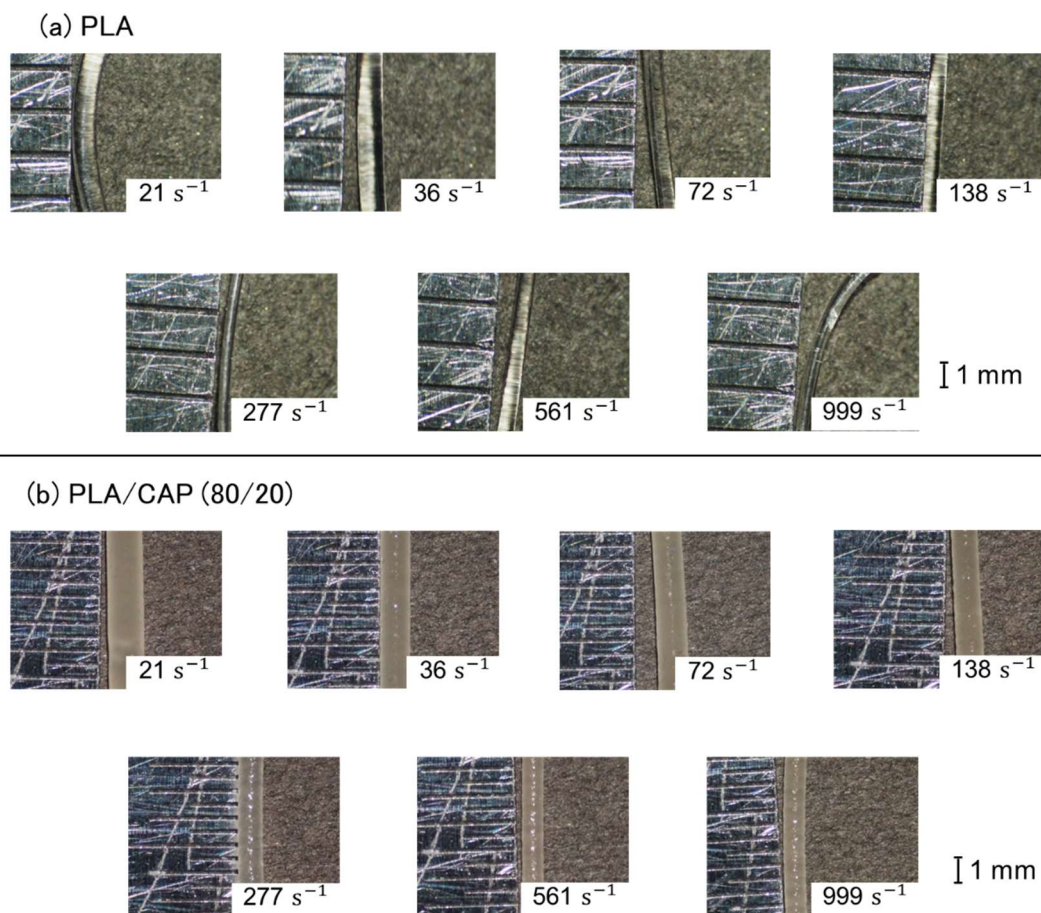


Figure 3-25 (a) PLA と(b) PLA/CAP (80/20)の溶融押出物の外観

PLA では、 1000 s^{-1} でも不安定流動が生じずに、表面が平滑な押出物が得られた。ブレンドサンプルにおいては、高せん断側で押出物表面に若干の凹凸が観測された。ただ、押出成形性は十分であると言える。また、PLA に比べて、ブレンドサンプルの押出物の径が大きくなっている。ダイ内でのひずみにより引き延ばされた樹脂が、ダイ出口部において幅方向に回復することで膨らむ現象をバラス効果というが、この効果に起因している。なお、押出物の径とダイの径の比をスウェル比と呼ぶ。Figure 3-21 でも PLA/CAP (80/20)では法線応力差が高いため、この現象は予想される。また、引き延ばされた CAP が球状に戻ることで、表面凹凸が顕在化したと思われる。さらに、Figure 3-18 からも、ブレンドサンプルは PLA に溶け込んだ CAP 鎖のからみ合いにより、長い緩和時間の存在を示唆していた。これもスウェル比が大きくなる原因である。なお、スウェル比はせん断速度 21 s^{-1} で PLA は 0.5、ブレンドは 1.4 であった。また、せ

せん断速度 1000 s^{-1} で PLA は 0.4、ブレンドで 1.0 であった。

L/D 比が同じで長さや直径が異なる円筒ダイを用いて得られたデータと、Figure 3-18 から複素粘度 $|\eta^*|$ を 2 章と同様に計算した。その結果を Figure 3-26 に示す。

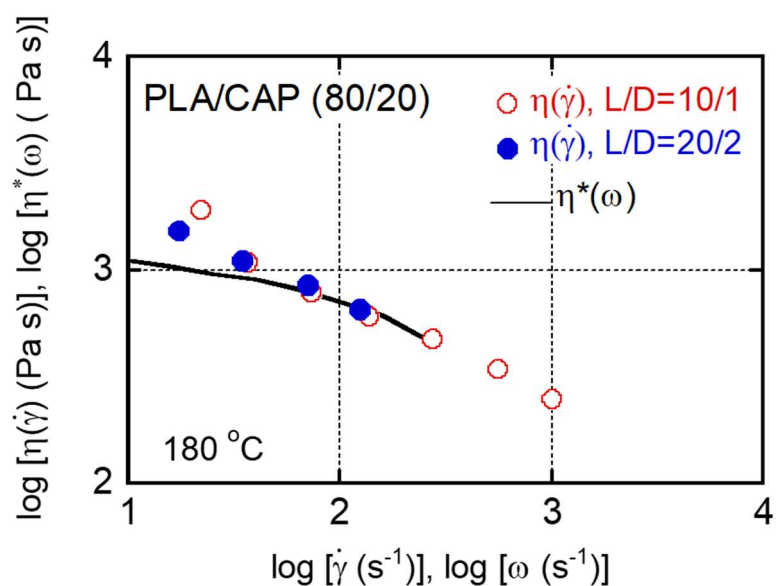


Figure 3-26 PLA/CAP (80/20)の定常流せん断粘度のせん断速度依存性

低せん断速度側でズレがあるものの、曲線はほとんど重なっており、壁面での滑りが無い事を示している。よって、押出物表面の状態は、壁面の滑りで発生するシャークスキンではなく、バラス効果により、ひずみが回復し球状に戻った影響であると考えられる。

3-4 結言

CAPで改質したPLAの粘弾性特性を、固体と熔融状態の両方で調査した。ブレンドサンプルは明らかに相分離構造を示していたが、少量のCAP鎖がPLAのアモルファス領域に溶解していることが分かった。その結果、PLAの T_g は僅かに上昇した。熔融ブレンドの動的せん断弾性率は、CAP添加により大きく増加した。CAPは加工温度(180 °C)における結晶の存在により、一軸伸長粘度においてひずみ硬化を示した。この結晶は、枝状およびもしくは網目構造を与え、弾性応答をもたらした。ブレンドもまた、伸長粘度において顕著なひずみ硬化を示したことに留意すべきである。この現象は、結晶を保持する溶解したCAP鎖が原因であるに違いない。したがって、バイオマス由来の材料であるCAPは、PLAの加工性を改善するために適切な改質剤であると言える。

参考文献

1. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Science Advances*, **3** e1700782 (2017).
2. R. Geyer, “Plastic Waste and Recycling”, Academic Press, Cambridge MA, USA, 2022.
3. A. Soyemi, T. Szilvasi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **62** 6322-6337 (2023).
4. C. Cimpan, E. L. Bjelle, M. Budzinski, R. Wood, A. H. Strømman, *Environmental Science and Technology*, **57** 9984-9995 (2023).
5. D. H. Moghaddam, N. Asghari, M. Ahmadi, *Macromolecules*, **56** 5679-5697 (2023).
6. A. Kumar, B. R. Bakshi, M. Ramteke, H. Kodamana, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **11** 12123-12134 (2023).
7. T. A. Hottle, M. M. Bilec, A. E. Landis, *Polymer Degradation and Stability*, **98** 1898-1907 (2013).
8. E. T. H. Vink, S. Davies, *Industrial Biotechnology*, **11** 167-180 (2015).
9. M. Morio, *Pioneer Research and Development*, **16** 33-39 (2006).
10. H. Wakabayashi, *The Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, **48** 164-166 (1990).
11. K. Pölöskei, G. Csézi, S. Hajba, T. Tábi, *Polymer Engineering and Science*, **60** 1266-1277 (2020).
12. L. Wang, X. Jing, H. Cheng, X. Hu, L. Yang, T. Huang, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **51** 10088-10099 (2012).
13. C. Li, W. Gong, Z. Deng, Z. Yao, X. Meng, Z. Xin, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **61** 10945-10954 (2022).
14. O. Oguz, N. Candau, M. K. Citak, F. N. Cetin, S. A. Sevem, Y. Z. Menciloglu, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **7** 7869-7877 (2019).
15. D. Kugimoto, S. Kouda, M. Yamaguchi, *Polymer Testing*, **80** 106021 (2019).
16. D. Kugimoto, S. Kouda, M. Yamaguchi, *Journal of Polymers and the Environment*, **29** 121-129 (2021).
17. 日本レオロジー学会 編, “講座・レオロジー”, 高分子刊行会, 京都 (1992).

18. W. N. Kim, C. M. Burns, *Journal of Applied Polymer Science*, **34** 945-967 (1987).
19. T. G. Fox, *Bulletin of the American Physical Society*, **1** 123 (1956).
20. T. Suzuki, H. Tanaka, T. Nishi, *Polymer*, **30** 1287-1297 (1989).
21. B. D. Hanrahan, S. R. Angeli, J. Runt, *Polymer Bulletin*, **14** 399-406 (1985).
22. 浦川理, 今井昭夫 監; “第三・第四世代ポリマーアロイの設計・制御・相溶化技術”, S&T, 東京 (2016).
23. 高分子学会 編; “基礎高分子科学”, 東京化学同人, 東京 (2006).
24. 高分子学会 編; “ポリマーアロイ 基礎と応用”, 東京化学同人 東京 (1993).
25. K. Koyama, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **19** 174-180 (1991).
26. Y. Kushizaki, K. Ikeda, M. Nakamura, T. Ninomiya, *Japan Steel Works Technical review*, **70** 39-44 (2019).
27. J. Meißner, *Rheologica Acta*, **10** 230-242 (1971).
28. M. Takahashi, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **49** 41-48 (2020).
29. A. Nishioka, *The Japanese Society of Applied Glycoscience*, **5** 152-156 (2015).
30. A. Minegishi, A. Nishioka, T. Takahashi, Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, *Rheologica Acta*, **40** 329-338 (2001).
31. A. Minegishi, A. Nishioka, T. Takahashi, Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **33** 141-144 (2005).
32. M. Yamaguchi, “Handbook of Composites from Renewable Materials” John Wiley & Sons, New York, USA (2016).
33. H. Münstedt, L. Schwarzl, “Deformation and Flow of Polymeric materials” Springer, Berlin, Germany (2014).
34. L. A. Utracki, B. Schlund, *Polymer Engineering and Science*, **27** 1512-1522 (1987).
35. N. Mieda, M. Yamaguchi, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **166** 231-240 (2011).
36. M. Siriprumpoonthum, S. Nobukawa, Y. Satoh, H. Sasaki, M. Yamaguchi, *Journal of Rheology*, **58** 449-465 (2014).

37. G. B. Kang, M. H. Kim, Y. Son, O. O. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, **111** 3121-3127 (2008).
38. Y. Fujii, R. Nishikawa, P. Phulkerd, M. Yamaguchi, *Journal of Rheology*, **63** 11-18 (2019).
39. Y. Otsuki, Y. Fujii, H. Sasaki, P. Phulkerd, M. Yamaguchi, *Polymer Journal*, **52** 529-538 (2020).
40. M. Yamaguchi, Y. Fujii, P. Phulkerd, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **48** 109-112 (2019).
41. S. Shoji, *Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **69** 539-541 (1996).
42. M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics" Cambridge University Press, UK (1999).
43. M. Nogi, *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **19** 223-227 (2016).
44. T. Tatsushima, N. Ogata, K. Nakane, *Journal of Applied Polymer Science*, **96** 400-406 (2005).
45. M. Yamaguchi, S. Lee, M. E. A. Manaf, M. Tsuji, T. Yokohara, *European Polymer Journal*, **46** 2269-2274 (2010).
46. M. Yamaguchi, W. Shu, T. Kimura, H. G. D. Vo, T. Kida, T. Mori, M. Kitani, N. Aridome, A. Miyamoto, *ACS Applied Polymer Materials*, **5** 2136-2143 (2023).
47. M. Yamaguchi, T. Wakabayashi, *Advances in Polymer Technology*, **25** 236-241 (2007).
48. V. Speranza, A. M. De, R. Pantani, *Polymer Degradation and Stability*, **100** 37-41 (2014).
49. R. G. Larson "The Structure and rheology of complex fluids" Oxford University Press, New York (1999).
50. S. Wu, *Polymer Engineering and Science*, **27** 335-347 (1987).
51. D. J. Lohse, S. T. Milner, L. J. Fetters, M. Xenidou, N. Hadjichristidis, R. A. Mendelson, C. A. Garcia-Franco, M. K. Lyon, *Macromolecules*, **35** 3066-3075 (2002).
52. S. Nobukawa, A. Nakao, K. Songsurang, P. Phulkerd, H. Shimada, M. Kondo, M. Yamaguchi, *Polymer*, **111** 53-60 (2017).
53. T. Kimura, T. Kida, M. Yamaguchi, *Materials*, **15** 3038 (2022).

54. M. A. B. M. Ali, K. Okamoto, M. Yamaguchi, T. Kasai, A. Koshirai, *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, **47** 2008-2014 (2009).
55. G. K. Batchelor, *Journal of Fluid Mechanics*, **46** 813-829 (1971).
56. J. Mewis, A. B. Metzner, *Journal of Fluid Mechanics*, **62** 593-600 (1974).
57. Y. Chan, J. L. White, Y. Oyanagi, *Journal of Rheology*, **22** 507-524 (1978).
58. H. M. Laum, *Colloid and Polymer Science*, **262** 257-269 (1984).

第4章 総括

本論文では、バイオマス可塑剤を用いたセルロース誘導体のレオロジー特性と改質、および熱可塑性セルロース誘導体を用いたポリ乳酸のレオロジー改質の手法を提案した。以下にそれぞれの章の結果を記載する。

(1) 低分子バイオマス化合物を用いたセルロース誘導体のレオロジー特性と改質 (第2章)

バイオマスプラスチックであり生分解性を示すCAに対し、バイオマス由来の可塑剤であるクエン酸トリエチル(TEC)を添加し、溶液キャスト法にてフィルムを作製した。まず、CA に対して可塑剤がどの程度溶け込むかを調べたところ、TEC が 40 wt%を超えた辺りからフィルム表面にブリードアウトが確認できた。そこで、可塑剤の量は 40 wt%を上限とし、可塑化 CA の熔融および固体状態の動的粘弾性を調べた。固体粘弾性測定より、TEC 添加量を増やすにつれて、ガラス転移温度 T_g を示す引張損失弾性率 E'' のピーク値が大幅に低温側にシフトした。また、どのブレンドサンプルも引張貯蔵弾性率 E' が 250 °C でほぼ同程度になった。このことから、TEC に CA の微結晶を溶解する能力が無いことが示唆された。

CA/TEC (60/40)の熔融粘弾性では、熱分解温度以下の 205 °C において平均的な緩和時間が 0.1 s 以下となり、せん断貯蔵弾性率 G' およびせん断損失弾性率 G'' が共に低下することが分かった。 G' においてはその傾きが緩やかになり長時間緩和の存在が示唆されたが、熱可塑性を示すと推測された。そこで、毛管粘度計を用いたせん断粘度測定を 205 °C で行ったところ、押出は可能であり、粘度はせん断速度と共に低下する非ニュートン性を示した。さらに、せん断粘度も汎用的なポリプロピレンやポリスチレンなど、従来の熔融成形可能なプラスチックと同程度の範囲であることが分かった。また、1000 s⁻¹ においても流動性が不安定になることはなく、押出物表面は滑らかであることが分かった。可塑剤が多量に含まれていることから、スリップしている可能性があったが、2 種の円筒ダイを用いたせん断粘度の測定結果から、スリップが起きていないことも確認できた。

CA/TEC (60/40)の一軸伸長粘度測定を 155 °C で行った。CA は全ひずみ速度で粘度が急激に上昇するひずみ硬化性を示した。CA の微結晶は加工温度で疑似分岐点として働くため、

一軸伸長粘度の成長曲線において顕著なひずみ硬化を示し、良好な加工性を示すことが示唆された。これまでに分子量の低い CA が狭い温度範囲でのみ熱可塑性を示すとされていたが、本研究結果により、初めて高分子量の CA が熱可塑性を示すことが明らかになった。

(2) 熱可塑性セルロース誘導体によるポリ乳酸のレオロジー改質 (第3章)

PLA に対し、0~20wt%程度の CAP を添加し、溶融混練後に圧縮成形を行うことでフィルムを作製した。PLA と CAP は非相溶であることが知られている。よって、単体では透明なフィルムであるが、ブレンドすると光散乱を生じるため不透明なフィルムとなる。走査電子顕微鏡 (SEM) による相構造の観察を行ったところ、PLA マトリックス中に CAP が液滴として分散していることが確認できた。すなわちブレンドは海-島型相分離構造を形成する。

PLA/CAP は非相溶であることから、固体粘弾性では PLA の T_g に起因する引張損失弾性率 E'' のピークは CAP のブレンドに影響を受けないと予想されたが、実験を行ったところ CAP の添加量が増えるにつれてわずかに高温側にシフトしていることが分かった。この結果を精査したところ、3~5%程度の CAP が PLA に溶けていることが分かった。また、100~150 °C において、引張貯蔵弾性率 E' が増加していることも確認できた。これは PLA の冷結晶化に基づく現象である。

PLA, CAP, PLA/CAP (80/20) で一軸伸長粘度の時間成長曲線を測定した。測定は 180 °C で行った。市販されている PLA は分子量分布が狭く、長鎖分岐が無い。そのため、ひずみ硬化は観測されない。CAP では測定した全ひずみ速度 (0.1~3.2 s⁻¹) においてひずみ硬化性を示した。これは結晶領域が分岐点として作用し、長鎖分岐ポリマーのように振る舞ったことが原因である。また、PLA/CAP (80/20) においても、一定のひずみ速度以上でひずみ硬化を示した。これは加工温度において PLA に溶け込んでいる CAP が長鎖分岐ポリマーとして振る舞うためと考えられる。以上より、PLA の溶融弾性をバイオマス由来プラスチックである CAP 添加を行うことで改良できた。この結果よりインフレーション法等によるフィルム加工への応用が期待できる。なお、異種ポリマーブレンドにおいて、一方の成分中に存在するわずかな結晶を分岐点として利用し、レオロジー特性の改良を検討した例は過去になく、新規な知見となる。

今後の展望

本研究論文では、セルロースエステルを中心とした検討を行い、熱可塑性セルロースエステルを設計すると共に、セルロースエステルがポリ乳酸の加工改質剤としても作用することを明らかにした。バイオマスポリマーの使用量拡大が期待されている中、工業的応用も期待できる研究であるが、以下に記載するように今後のさらなる研究も必要である。

熱可塑性セルロースエステルでは、セルロースの結晶を溶解するような可塑剤の探索が必要である。結晶を溶解できれば可塑剤量が少なくても熱可塑性を示すはずであり、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルなどの透明プラスチックをはじめ、ポリプロピレンなどの代替も期待できる。

ポリ乳酸の改質では、透明性を維持することが可能になるような材料設計、さらには耐衝撃性を高めるような材料設計も必要不可欠である。また、流動誘起結晶化挙動も今後詳しく調べる必要がある。ポリ乳酸の結晶加速度は遅く問題となっているが、伸長粘度のひずみ硬化が観測されるような系では流動有機結晶化が生じる可能性が高いためである。結晶加速度の向上は成形サイクルの短縮に直結するだけでなく、結晶化度の増加を通じた耐熱性向上に結び付くために重要である。

これらの事象を明らかにすることで、より汎用プラスチックの代替として改質 PLA の利用が広がるはずである。

業績

原著論文

1. Kimura, T.; Kida, T.; Yamaguchi, M.
“Viscoelastic properties of fully biomass-based transparent plastic comprising cellulose acetate and citrate ester” *Materials* **2022**, *15* (9), 3038.
<DOI> 10.3390/ma15093038
2. Kimura, T.; Takeuchi, T.; Phulkard, P.; Pichaipanich, P.; Kugimoto, D.; Kouda, S.; Kida, T.; Yamaguchi, M.
“Rheological properties of poly(lactic acid) modified by cellulose acetate propionate” *Journal of Polymers and the Environment* **2023**.
<DOI> 10.1007/s10924-023-03104-5

その他の論文

3. Kida, T.; Kimura, T.; Eno, A.; Janchai, K.; Yamaguchi, M.; Otsuki, Y.; Kimura, T.; Mizukawa, T.; Hato, K.; Okawa, T.
“Effect of ultra-high-molecular-weight molecular chains on the morphology, crystallization, and mechanical properties of polypropylene” *polymers* **2021**, *13* (23), 4222.
4. Yamaguchi, M.; Nakamura, K.; Kimura, T.; Moonprasith, N.; Kida, T.; Tsubouchi, K.; Narita, T.; Hiraoka, T.
“Complicated structure change during capillary extrusion of binary blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate)” *Materials* **2022**, *15* (8), 2783.
5. Yamaguchi, M.; Shu, W.; Kimura, T.; Vo, H.G.D.; Kida, T.; Mori, T.; Kitani, M.; Aridome, N.; Miyamoto, A.
“Anomalous post-processing dimensional change of injection-molded products composed of

poly(lactic acid) and poly(vinyl alcohol)” *ACS Applied Polymer Materials* **2023**, 5 (3), 2136-2143.

学会発表

国際学会ポスター発表

6. Kimura, T.; Kida, T.; Yamaguchi, M.

“Structure and rheological properties of cellulose ester containing triethyl citrate”

37th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-37), Fukuoka, Japan,

April 2022

国内学会ポスター発表

7. 木村武義; 山口政之

バイオマス由来の可塑剤を添加したセルロースエステルのレオロジー特性

第70回 高分子学会年次大会, オンライン, 2021年5月

8. 木村武義; 木田拓充; 山口政之

セルロースアセテート/クエン酸トリエチルブレンドのレオロジー特性

日本化学会 近畿支部 2021年度北陸地区研究発表会, オンライン, 2021年11月

9. 木村武義; 木田拓充; 山口政之

セルロースアセテート/バイオマス由来可塑剤ブレンドのレオロジー特性

プラスチック成型加工学会 第33回年次大会, 東京, 2022年6月

10. 木村武義; 木田拓充; 山口政之

セルロースアセテート/バイオマス由来可塑剤ブレンドのレオロジー特性

第71回 高分子討論会, 北海道, 2022年9月

11. 木村武義; 木田拓充; 山口政之

セルロースアセテート/バイオマス由来可塑剤ブレンドのレオロジー特性

第 70 回 レオロジー討論会, 金沢, 2022 年 10 月

12. 木村武義; 木田拓充; 山口政之; 釘本大資; 幸田慎吾

セルロースエステルによるポリ乳酸のレオロジー改質

プラスチック成型加工学会 第 30 回 秋季大会, 京都, 2022 年 11 月

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の心構えから論文の執筆、発表の方法、日々の学生生活に至るまで丁寧にご指導、ご助言を頂いた、指導教員である本学先端科学技術研究科物質化学フロンティア研究領域、山口政之教授に厚く御礼申し上げるとともに、深く感謝の意を表します。また、お忙しい中、本博士論文の審査を行っていただき有益な助言を頂きました、本学先端科学技術研究科、松見紀佳教授、篠原健一准教授、桶葺興資准教授、長崎大学大学院工学研究科、村上裕人教授に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、貴重な試料を提供していただきました株式会社ダイセル、ユングブロンツラワーージャパン株式会社、東ソー株式会社に深く感謝いたします。

博士後期課程 1 年次から 3 年次においては JST SPRING JAIST 次世代特別研究員に採用頂き、研究奨励金並びに研究費 (JPMJSP2102) の助成を頂きました。これらの支援に心から感謝の意を表します。

最後に、共に研究を行い公私共にお世話になりました滋賀県立大学工学部材料化学科、木田拓充講師、山口政之研究室秘書である松本雅美様、山口政之研究室的の皆様、長きにわたる私の学生生活を支援して下さった家族、友人に感謝の意を表すとともに、皆様の今後ますますのご健闘、ご活躍を心からお祈りいたします。

令和 6 年 3 月

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 先端科学技術専攻

山口政之研究室

博士後期課程 3 年

木村武義