メカノケミカルポリマーアロイ化法によるセルロースの複合材料開発

Development of Polymer-alloys with Cellulose by a Mechano-Chemical Method

遠 藤 貴 士

1. はじめに

20世紀の化石燃料資源を元にした大量生産、大量消費は、資源枯渇や二酸化炭素の増加、ゴミ・廃棄物による環境破壊など多くの問題を引き起こした。しかし、セルロースやキチン・キトサンなどに代表される天然バイオマス資源は、生物により絶えず生み出されており、適切に利用すれば永久的に枯渇することなく環境破壊も招かない大変重要な資源である。これら再生型の天然多糖系高分子は毎年地球上で、セルロースが3000億トン、キチン・キトサンが1000億トン生み出されている。

セルロースを用いた最も主要な工業製品は、言うまでもなく紙・パルプである。国内生産量は、年間3000万トン以上あり、化石燃料からのプラスチック生産量、年間1500万トンと比較してもはるかに多い。一方、国内でのレーヨン等の再生セルロース繊維は100万トン程度であり、ポリエステル等合成繊維の急激な伸びや環境負荷の高い製造プロセスのため、近年は減少傾向にある。キチン・キトサンについては、その精製の煩雑さや集積の困難さから、コストも高く、その使用量は年間700トン以下である。これら天然多糖系高分子の工業的利用は地球上の全資源量に比べるとわずかであり、大部分が未利用のままである。

セルロース等はその分子構造的特徴のため、熱可塑性を示さず、溶媒も限定されている。そのため紙やレーヨン繊維などは多量の水や特殊溶剤を用いる湿式法で製造されている。セルロース等をポリエチレンなど汎用樹脂と同様に加熱成形することが可能であれば、その工業的応用範囲は大きいはずである。熱可塑性化する方法として、誘導体にする方法がある。ニトロセルロースは、セルロイドとして工業化された世界最初の熱可塑性ポリマーである。しかしながら、ニトロセルロース等誘導体になると天然物質としての生分解性や吸放湿性等の長所は大きく低下する。また、

誘導体化の工程は、そのほとんどが湿式法である。

本稿では、当所で最近見出した、機械的処理によるメカノケミカル反応を利用したセルロースと合成高分子の複合化およびその手法による加熱成形可能なセルロース系複合材料の開発に関する研究成果の一部を紹介する。

2. メカノケミカルポリマーアロイ化法

当所ではセルロース等の天然高分子の新規材料化について研究を進めている。これまでに、微細セルロース繊維とキトサン酢酸溶液からの生分解性フィルム^{1,2)}、乾式機械的粉碎によるセルロース微粒子の製造技術³⁾、特殊溶剤や湿式法を用いることなく、活性なセルロース微粒子から直接に熱プレスによって透明セルロース成形板を製造する技術^{4,5)}などを開発している。また、生物による二酸化炭素固定化技術の開発研究において生産された微細藻類(クロレラ)の再資源化について、助地球環境産業技術研究機構(RITE)と共同研究を行い、ポリエチレン等汎用樹脂との複合成形体の開発を行っている^{6,7)}。

これら研究開発の過程で、セルロース等天然高分子と少量の親和性合成高分子の混合物に、無溶媒で粉碎処理などによる圧力やせん断力を加えると、固相独特の反応が起こり、天然高分子は均一に微粒子分散し、お互いが相容化した新規複合体が得られることを見出した⁸⁻¹¹⁾。この複合体はセルロース成分が80wt%以上の場合でも、加熱成形が可能である^{12,13)}。当所ではこの新規複合体を得る手法を「メカノケミカルポリマーアロイ化法」と名付けている。

3. セルロースポリマーアロイの生成と特徴

新規なセルロースポリマーアロイの生成については、セルロースの機械的粉碎処理による微粒子化についての研究過程で見出された、機械的粉碎法によりセルロース微粒子を製造する場合に、他のポリマーを添加すると生成した1次粒子の再凝集等が抑えられ効果的に微粒子が得られた。実際には、コットンリンター由来の高純度セルロースにポリエチレングリコール(PEG)を少量添加(2~20wt%)して粉碎した結果、生成物は1mm程度の細粒状の集合体であったが、PEGの良溶媒である水に分散させてセルロースの粒径を調べると、PEGの添加量によらず、平均粒径4~6μm程度の比較的狭い粒度分布を持ったセルロース微粒子が効率的に得られていることが分かった。PEG以外にも、

TAKASHI ENDO
独立行政法人 産業技術総合研究所
海洋資源環境研究部門 環境調和プラス
チック開発研究グループ 主任研究官
理学博士
〒761-0395 高松市林町 2217-14
Tel: 087-869-3511
e-mail: endo@sniri.go.jp
〈専門〉高分子化学、セルロース化学、
天然物有機化学
〈趣味〉映画鑑賞、パソコン、ドライブ

ポリビニルアルコールやアセチルセルロースでも同様な結果であった。このセルロース微粒子集合体は微粒子の周りが全体的あるいは部分的に添加した合成ポリマーで覆われて、再凝集を起こすことなく安定に保存でき、溶媒や樹脂への混合・分散も容易であった。この技術はセルロース以外にもキチン・キトサンやコラーゲンなど、他の天然高分子にも適応できた^{12,13)}。天然高分子微粒子の工業的利用では、食品や医薬品等への添加剤や他の原材料に混合・分散させて成形品に機能性を持たせる原料などとして応用できる。

粉碎により得られたセルロース微粒子集合体の熱特性について、示差走査熱量測定(DSC)の結果を図1に示す。

図1 DSC thermograms of a product obtained by milling cellulose with 15 wt% PEG, a simple mixture of milled cellulose with 15 wt% milled PEG, and pure PEG.

15wt%PEG添加系の粉碎生成物、単純混合物、およびPEG単独のDSC曲線を示す。測定は、 $-75 \sim 105^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、加熱-冷却を繰り返して行った。この温度範囲では、PEGの相転移に由来するピークが観測される。単純混合物では、PEG単独とほぼ同様のDSC曲線を示すが、粉碎生成物では、PEG由来の融解および結晶化過程の相転移

図2 Effects of PEG content on peak temperature of the products and mixtures of cellulose with PEG.

温度が、PEG本来の値よりも大きく低下した。図2に加熱過程における粉碎生成物および単純混合物のPEG添加量による転移温度の変化を示す。単純混合物では、転移温度の変化はほとんどみられなかったが、粉碎生成物では、PEG添加量が少なくなるのに従い、より大きく低下した。また、計算により求めた試料中のPEGの比熱容量も大きく低下した。これらの結果から、粉碎生成物ではセルロースとPEGが相容化していることが示唆される。均一溶媒系でのセルロース-PEGブレンド体でも同様の現象が観測されている¹⁷⁻¹⁹⁾。また、多くの合成高分子系でも相容化による相転移や融点変化が報告されている²⁰⁾。

粉碎生成物におけるセルロースとPEGの相互作用については固体NMRでも確認した。PEGのメチレン炭素由来のシグナルにおいて、粉碎生成物の緩和時間($T_{1\rho}$)が単純混合物の値より長くなっており、生成物中ではPEGの分子運動性が低下していることが分かった。これらのことから、粉碎の過程でセルロース分子はPEG分子と強く相互作用し、ついには相容化し、PEGの相転移や分子運動性に影響を与えていると考えられる。他の複合系におけるポリマーブレンド中のPEGのNMR法による解析については、いくつかの報告がある²¹⁾。また、セルロースの固体NMR解析については多くの詳細な報告がなされている^{22,23)}。

生成物における分子間相互作用の本質を調べるため、赤外・ラマンスペクトルを測定した。図3に水酸基の伸縮振動領域のスペクトルを示す。PEGは分子内に水酸基をほ

図3 IR spectra of the composites of cellulose with PEG: the extracted PEG from the product with 20 wt% PEG (a), CF11+0 wt% PEG (b), CF11+4 wt% PEG (c), CF11+8 wt% PEG (d), CF11+15 wt% PEG (e), CF11+20 wt% PEG (f).

とんど持っていないため(図3(a))、ここではセルロース水酸基の吸収が現れている。PEGの添加量が多くなるのに従い、セルロース水酸基が低波数側へピークシフトすることが分かる。ラマンスペクトルでは、水酸基のピーク強度は大きくないが、同様のシフトが観測された。これらのことから、セルロースとPEGは両物質間の水素結合の形成により複合化していると推測される。しかし、これら分光学的解析では、新たな共有結合の形成や基本的分子構造の変化は認められなかった。

つぎに、この水素結合形成により相容化した生成物を粉末X線回折(WAXD)で調べた。図4に回折パターンを示す。粉碎前の高純度セルロースは、天然型のI型結晶構造を持ち、回折強度から計算した結晶化度は93%である。粉碎生成物中ではセルロースの結晶化度は0%近くまで低下し、アモルファス化していることが分かる。しかしながら、PEGを水抽出により除くと、セルロースは容易に再結晶化する(図4(e))。その回折パターンには15度付近に2つの回折も現れており、比較的整ったI型結晶構造である。均一溶媒系から得られたセルロース-PEGブレンド体から、PEGを除くと、セルロースは熱力学的に安定なセルロースII型に再結晶化することが知られている。このことから、粉碎生成物中のセルロースは、元のI型結晶構造に容易に再結晶化できるような、本来の分子鎖配列に近い状態を保持しており、PEG分子が粉碎の過程でセルロース分子鎖間への進入、あるいはセルロース外表面へ集積することによって、アモルファス化しているものと考えられる。

以上の結果から、セルロース-PEG混合物の粉碎では、均一溶媒系とは異なる固相独特のメカノケミカルな反応に

図4 WAXD patterns of the composites of cellulose with PEG and of reference samples: the extracted PEG from the product with 20wt% PEG(a), original cellulose(b), cellulose + PEG 0wt% (cellulose only) (c), cellulose + PEG 20wt% (d), the washed cellulose from the product with 20wt% PEG (e).

より新規な複合体(ポリマーアロイ)が生成することが示された。

4. 新規ポリマーアロイの熱成形

機械的粉碎により得られた新規ポリマーアロイの熱成形性を熱プレス成形法で調べた。その結果、セルロース-PEGポリマーアロイでは、PEG添加量が10wt%の場合でも容易に板状に成形でき、15~20wt%では立体金型を用い、直径10cmの皿形成形体を得ることができた。

種々のセルロース系資源からの成形材料への展開を考えた場合、その多くは低純度セルロース資源である。実験では、カッティングミルで数ミリ程度にした木材チップおよびシュレッダーにかけた新聞紙を用いた。これらの原料それぞれにPEGを20wt%添加・混合し、前処理は行わず高純度セルロースの場合と同様に、直接に粉碎操作を行った。このようにして得られたポリマーアロイも十分な熱可塑性を示し、金型を用いて皿形成形体を製造することができた。木材チップの場合、熱可塑性のリグニン等が多く含まれているため3MPa程度で十分に成形することができた。新聞紙の場合は、得られた成形体は印刷インクのため黒色であったが、5MPa程度の圧力で容易に成形できた。セルロース-PEG系ポリマーアロイではPEGが水溶性のため、抽出などによる物性解析には適しているものの、成形体は耐水性が低く、水中では次第に崩壊した。

そこで、非水溶性のポリ-ε-カプロラクトン(PCL)を用いた系について検討した。PCLは化学合成による比較的安価な生分解性ポリエステルである。高純度セルロース、木材チップおよび新聞紙をセルロース原料として用い、PEG系の場合と同様の操作を行った。20wt%PCL添加の場合も、十分な熱可塑性を発現するポリマーアロイが得られ、3~10MPa、95~120℃の熱プレス条件で皿形成形体を製造することができた。図5に木材チップ-PCL系ポリマーアロイから得られた皿形成形体を示す。これらセルロース-PCL系成形体は十分な耐水性を示し、水中でも長期間安定であった。セルロース-PEG系およびPCL系ポリマーアロイから得られた成形体は、リサイクルも可能で、粗粉碎して粉末化することにより再度、成形することができた。

図5 A photograph of a three-dimensional molding obtained from a composite (80wt% wood chip-20wt% PCL) by a hot-press treatment: temperature = 95℃ and pressure = 3 MPa.

生成したポリマーアロイでは、前述したようにセルロースなどは数 μm 程度の微粒子になるため、粉体としての流動性が高くなる。と同時に、熱可塑性の合成高分子が生成した微粒子や分子集合体の内部に進入あるいはその周囲や表面に分子レベルで集合し、加熱した場合には潤滑剂的な効果も示すことが予測される。したがって、非熱可塑性のセルロース成分を多く含有していても、ポリマーアロイ全体として熱可塑性を発現して加熱成形が可能になったと推測される。

5. おわりに

本稿で紹介した、メカノケミカルポリマーアロイ化法による複合化および成形材料の開発技術は、その工程で溶剤等を必要とせず、廃棄物もほとんど発生しないことを特徴としている。そのためセルロース等多くの天然高分子資源を他のポリマーと複合化して成形材料化できる。成形体の用途によっては木材などの原料を精製することなく、直接に利用でき、また、廃プラスチックと複合化すれば、現在、重要課題となっている資源循環・リサイクル技術としての展開もできる。この技術は溶解法や溶融法による複合化とは異なり、従来不可能であった有機・無機化合物との複合化も可能であり、生成した複合体には様々な物性や機能を期待できる。また、操作が比較的単純であるため、従来廃棄されていた建築廃材や古紙などのバイオマス資源や未利用生物資源の低コスト・低環境負荷による新規成形材料化法としての発展も期待できる。

人類は太古から1世紀前まで、木材などのバイオマスや無機天然資源など、自然の恵みをうまく利用した。20世紀には、便利さを優先するあまり、必要以上に化石燃料を乱用した。21世紀は再びバイオマス資源に戻って、環境破壊に考慮しながらこれを高度に活用し、物質的にも人間的にも快適で豊かな生活環境を作り出す必要があるのではなかろうか。

参考文献

- 1) J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yoshihara, and T. Kubo, *Ind. End. Chem. Res.*, **29**, 800(1990)
- 2) J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yoshihara, and T. Kubo, *Ind. End. Chem. Res.*, **30**, 788(1991)
- 3) M. Nishiyama, J. Hosokawa, K. Yoshihara, T. Kubo, H. Kabeya, and T. Endo, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **18A**, 459(1994)
- 4) M. Nishiyama, J. Hosokawa, K. Yoshihara, T. Kubo, H. Kabeya, T. Endo, and R. Kitagawa, *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.*, **248**, 113(1996)
- 5) 遠藤貴士, 広津孝弘, 細川 純, 日本国特許第 2560235号(平成8年9月19日)
- 6) 遠藤貴士, 北川良一, 広津孝弘, 細川 純, 高分子論文集, **56**, 166(1999)
- 7) T. Endo, R. Kitagawa, J. Hosokawa, H. Kabeya, and M. Nishiyama, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **20**, 96(1996)
- 8) T. Endo, F. Zhang, R. Kitagawa, T. Hirotsu, and J. Hosokawa, *Polymer J.*, **32**, 182(2000)
- 9) F. Zhang, H. Kabeya, R. Kitagawa, T. Hirotsu, M. Yamashita, and T. Otsuki, *Chem. Mat.*, **11**, 1952(1999)
- 10) F. Zhang, H. Kabeya, R. Kitagawa, T. Hirotsu, M. Yamashita, and T. Otsuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2278(2000)
- 11) F. Zhang, T. Endo, R. Kitagawa, H. Kabeya, and T. Hirotsu, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2666(2000)
- 12) 遠藤 他, 第48回日本木材学会大会研究発表要旨集(静岡), p367(1998)
- 13) 遠藤貴士, 広津孝弘, 細川 純, 日本国特許第 2979135号(平成11年9月17日), 科学技術庁第59回注目発明選定
- 14) T. Endo, R. Kitagawa, F. Zhang, T. Hirotsu, and J. Hosokawa, *Chem. Lett.*, **1999**, 1155
- 15) 遠藤貴士, 広津孝弘, 細川 純, 日本国特許第 3099064号(平成12年8月18日)
- 16) 遠藤貴士, *Cell. Commun.*, **7**, 63(2000)
- 17) Y. Nishio, N. Hirose, and T. Takahashi, *Polymer J.*, **21**, 347(1989)
- 18) T. Kondo, C. Sawatari, R. St. J. Manley, and D. G. Gray, *Macromolecules*, **27**, 210(1994)
- 19) X-H. Liang, Y-Q. Guo, L-Z. Gu, and E-Y. Ding, *Macromolecules*, **28**, 6551(1995)
- 20) For example: M. Guo and H. G. Zachmann, *Macromolecules*, **30**, 2746(1997)
- 21) For example: K. S. Jack and A. K. Whittaker, *Macromolecules*, **30**, 3560(1997); J. Spevacek, L. Paternstre, P. Dammann, A. C. Draye, and M. Dosiere, *Macromolecules*, **31**, 3612(1998)
- 22) R. H. Atalla and D. L. VanderHart, *Science*, **223**, 283(1984)
- 23) F. Horii, A. Hirai, and R. Kitamaru, *Macromolecules*, **20**, 2117(1987)
- 24) F. Horii, A. Hirai, and R. Kitamaru, *Bull. Magn. Reson.*, **5**, 233(1983)
- 25) K. Kamide, K. Kowsaka, and K. Okajima, *Polym. J.*, **17**, 707(1985)
- 26) A. Isogai and M. Usuda, *Sen'i Gakkaishi*, **46**, 324(1990)