Article

Mechanical and Thermal Properties of Polylactic Acid with Cellulose Nanofiber Modified by Cardo Material (BPFG) or Bisphenol-A Diglycidyl Ether (BPAG) (II)

Shinya KATSURADA*, Hirokazu SATO*, Katsuhisa TOKUMITSU*,
Masahiro YAMADA** and Masayuki SUGIMOTO**

* *Department of material science, Graduate school of engineering, University of Shiga Prefecture
2500 Hassaka-cho, Hikone Shiga 522-8533, Japan*

** *Osaka Gas Co., Ltd.
6-19-9 Torishima Konohana-ku Osaka 554-0051 Japan*

In our previous paper, we reported that the cellulose nano-fiber (CNF) treated with Cardo material (BPFG), referred to as B-CNF, dispersed finely in an organic solvent as well as in polylactic acid (PLA) matrix, and the mechanical properties (especially at the temperature region above the glass transition temperature, T_g) of PLA/CNF composites were improved with the amount of B-CNF content (0.3, 0.5, and 1.1 wt%) in the composites. However, the degree of substitution of BPFG on CNF was only 8.6 wt% (18.6 mmol%) and the effect of the substitution of BPFG was not determined.

In this study, we prepared several B-CNF with various degrees of substitution to BPFG and examined the effect of the substitution on the mechanical properties of PLA/B-CNF composites. Moreover, we also prepared the CNF treated by Bisphenol-A diglycidyl ether (BPAG), which does not have Cardo structure in its chemical structure, and determined the effect of the difference in chemical structure (with/without Cardo structure) on their mechanical properties at high temperature.

Master batches were prepared by mixing CNF and PLA in an organic solvent and then they were further blended with PLA in a kneader at 150 °C. TEM observation revealed that both of the CNF treated with BPFG (B-CNF) and that treated with BPAG (BisA-CNF) dispersed homogeneously in the PLA. The storage moduli of B-CNF/PLA composites above T_g increased with the degree of BPFG substitution. The storage moduli of B-CNF/PLA and BisA-CNF/PLA with similar degree of substitution were about 5 times higher than that of neat PLA above T_g , and the modulus of B-CNF/PLA was slightly higher than that of BisA-CNF/PLA. Moreover, the peak intensity of $\tan\delta$ of B-CNF/PLA and BisA-CNF/PLA were lower than that of neat PLA, and the intensity of $\tan\delta$ of B-CNF/PLA was lower than that of BisA-CNF/PLA. These results suggest that the molecular motion of PLA was restricted by the presence of B-CNF and BisA-CNF because the interaction between PLA and B-CNF or BisA-CNF is much stronger than that in untreated CNF/PLA. Furthermore, B-CNF improved the mechanical properties of the composite more effectively than BisA-CNF for the PLA composite above T_g . From the result of Coefficient of Thermal Expansion (CTE) measurements, we estimated the volume fraction of PLA phase interacting with B-CNF and BisA-CNF by means of the “mixtures rule”. As a result, it was found that the PLA phase interacting with of B-CNF/PLA is larger than that in BisA-CNF/PLA. This may be one of the factor which caused the difference in their mechanical properties of B-CNF/PLA and BisA-CNF/PLA. Finally, CTE measurements revealed that there is a strong relation between the intensity of $\tan\delta$ at T_g and the volume fraction of the PLA interacting phase in PLA matrix.

Key Words: Cellulose nanofiber / Composite / Poly(lactic acid) / Bisphenol fluorene diglycidyl ether (BPFG) /
Bisphenol-A diglycidyl ether (BPAG)

カルド修飾 CNF/PLA コンポジット材料の力学的・熱的物性評価研究 (II)

桂田 慎也*, 佐藤 嘉計*, 徳満 勝久*, 山田 昌宏**, 杉本 雅行**

(原稿受理: 2016 年 10 月 4 日)

* 滋賀県立大学大学院 工学研究科 材料科学専攻
〒 522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500

† Tel: 0749-28-8370, E-mail: ktokumit@mat.usp.ac.jp

** 大阪ガス株式会社

〒 554-0051 大阪府大阪市此花区西島 6-19-9

1. 緒 言

現代社会において、右肩上がりの経済状態を維持するためには、エネルギーの大量消費と一般消費財の大量生産が重要となり、そのため資源の枯渇問題や、大量に発生するゴミの処分問題、さらには地球温暖化を始めとする環境問題が世界的規模の課題として挙げられている。そこで、ポリ乳酸（以下：PLA）等の植物由来のバイオプラスチック材料が、温室効果ガスの一つであるCO₂の固定化を可能する「カーボンニュートラル」な材料として注目を集めている。また、PLAは生分解性ポリマーでもあり、食料品用パック等に用いられているがPLAのガラス転移温度(T_g)が60℃近傍に存在し、比較的低温でも軟化が生じることから耐熱性の向上が大きな課題となっている。そのため、PLAを T_g 以上の高温領域で使用する際には結晶化度を高めて使用する必要がある。しかしながら、PLAは熱可塑性樹脂の中でも結晶化速度は遅く、通常の成形加工プロセスにおいては高い結晶化度を得ることは困難な状況である。そこで、PLA中に結晶化促進剤や可塑剤を添加し、結晶化を促進させるという方法が用いられている。^{1,3)} また、PLLAとPDLAの等量混合物することにより、融点の高いステレオコンプレックス(SC)を生成させる方法や、高分岐構造を有するポリマーとの複合化、無機フィラーや繊維材料をPLAに添加することにより、高温における力学特性の向上効果を報告している。^{4,6)}

一方、セルロースナノファイバー（以下：CNF）は、植物の細胞壁にフィブリル状態で存在するセルロースを、ナノレベルまで解繊処理を施すことによって得られる植物由来の材料である。そのため、地球上に存在する全ての植物原料（蓄積量は1兆トン以上）からCNFを調製することが可能であり、実際に稲や豆殻⁷⁾、麦わら⁸⁾、ジャガイモ⁹⁾、バガス¹⁰⁾、バナナの花軸や偽茎¹¹⁾、大麻や亜麻の靱皮繊維¹²⁾などからCNFが調製されている。Nishinoらは、セルロースミクロフィブリル中に存在する結晶領域のヤング率は138 GPaと報告しており¹³⁾、Helbertらはその引張り強度は10 GPaにも達すると予想している。¹⁴⁾ しかしながら、一般的なパプル繊維の強度はそれ程大きな値ではないため、CNF中のSemi-crystallineの強度は2 GPa程度と見積もられている。¹⁵⁾ しかし、この値は軟鋼の強度の約5倍に相当し、またCNFの密度は1.59 g/cm³と軟鋼の1/5程度¹⁶⁾と、ポリイミド繊維と同等の特性を有しながら生分解を有する軽くて強い天然繊維状材料の一つである。さらに、CNFは石英と同程度の小さな線熱膨張係数(0.17 ppm/K)を有することから、温度変化にともなう“膨張・収縮”の少ない複合材料用補強繊維としても注目されている。¹⁷⁾ そして、このようなCNFを様々なプラスチックと複合化することにより各種物性を向上させるという研究結果が数多く報告されている。¹⁸⁻²⁰⁾ 岩竹らは非晶性のPLAにCNFを10 wt%添加することにより、ガラス転移温度(T_g)以上での貯蔵弾性率(E')が劇的に向上したことを報告している。²¹⁾ しかしながら、CNFはセルロースが基本構造であり分子内に多数の親水基(-OH基)を有するため、疎水性的性質を有する汎用ポリマー中において分散することは非常に困難とされている。²²⁾ また、CNFを植物細胞壁から単離するには機械的解繊処理を数十回程度実施されるのが通常であるが、CNFの力学物性の低下を抑制するには機械的解繊処理はできる限り簡便かつ最小のエネルギー

で行う必要がある。²³⁾ そこで、機械的解繊処理を効果的に行うための前処理法として、セルロース分子内のC6位の炭素を選択的に酸化し静電的な反発力で解繊処理を容易にする2,2,6,6-tetramethylpiperridine-1-oxyl (TEMPO) 酸化法²⁴⁾ や、その他、カチオン化法²⁵⁾、酵素処理法²⁶⁾などが検討されている。

一方、フルオレン骨格を分子内に有するカルド材料は、非常に嵩高い構造を有しており、近年カーボンナノチューブなどのナノ材料に対して高い分散性を発現する効果などが報告されている。²⁷⁾ また、当研究室ではカルド材料がPLAと相互作用を有し、PLAの結晶化速度やモルフォロジーに影響を与えることを明らかにしてきた。²⁸⁾ そして、前報ではエポキシ基を2個有する反応性カルド材料(BPFG)を用いてCNFを表面改質したB-CNFをPLAと複合化することにより、①ガラス転移温度(T_g)以上での弾性率の向上効果、②温度90℃での力学物性の向上効果、③温度105℃での高ひずみ状態までの弾性率の維持効果、④ T_g 以上での熱膨張係数の低減化効果等について報告を行った。²⁹⁾ しかしながら、その際に用いたB-CNFはCNFへのBPFGの反応置換量が18.6 mmol%の試料のみであり、BPFG添加量に対するPLAの改質効果に関する検討は未実施であった。また、BPFG中に存在するカルド構造（フルオレン骨格）の影響に関して、「ビスフェノールA型構造」との違いについても検討されておらず、“カルド構造の優位性”に関する知見についても不明であった。そこで本研究では、BPFG添加量の異なるCNF材料を調製した後にPLAとの複合化を行い、PLAの物性改質に与える影響について検討を行うとともに、カルド構造を分子構造中に有しないBisphenol-A diglycidyl ether (BPAG)を用いてCNFを処理したBisA-CNFを用いた系との比較を行うことにより、カルド構造の優位性について検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料

マトリクスとなるポリ乳酸(PLA)には非晶性のPDLA($M_w=2.7 \times 10^5$ g/mol, $M_n=1.7 \times 10^5$ g/mol, D体含有率:12 mol%, ガラス転移温度(T_g):62℃、三井化学(株)社製LACEA H-280)を用いた。セルロースナノファイバー(CNF)には、セリッシュKY-110N((株)ダイセル社製)を用いた。カルド構造を有する材料としては、Fig.1に示すような構造を持つビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル(Bisphenol fluorene diglycidyl ether: BPFG)(大阪ガスケミカル(株)製)とフルオレン骨格(カルド構造)を有しないビスフェノールAグリシジルエーテル(Bisphenol-A diglycidyl ether:BPAG)(三菱化学(株)製JER828)を用いた。このBPFGとBPAGを用いて、CNFを混合した有機溶媒中(ジオキサンなど)で、4級アンモニウム塩触媒とともに温度120℃で2時間程度、アルゴン雰囲気中で反応させることによりBPFG修飾したCNF(以下、B-CNFと略す)とBPAG修飾CNF(以下BisA-CNF)を調製した。反応置換割合は、以下の手順で洗浄・精製したB-CNFおよびBisA-CNFを用いて、FT-IR測定(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Nicolet iS5、測定波数600~4000cm⁻¹、積算回数64回)により決定した。まず、B-CNFおよびBisA-CNF(0.1 g)にジオキサン50 gを加えた後、超音波で60分間処理した。その後、遠心分離(1200 rpm, 30分)を3回実施し、上澄みを

除去した。次に、検量線は未置換 CNF のセリッシュに既定量のフルオレンを混合した試料を標準サンプルとし、芳香族環 (1506 cm^{-1}) とセルロースの環内 CH (1370 cm^{-1}) の吸収バンドとの比より算出した。その結果、CNF を BCFG で処理することによるセルロース構造中の -OH 基と BCFG との反応置換割合は 18.4 mmol%, 28.5 mmol%, 38.5 mmol% であり、BPAG で処理した CNF の反応置換割合は 38.7 mmol% であった。

2.2 複合材料調製条件

各種 CNF と PLA との複合材料調製には、先行研究の結果より良好な力学物性が得られたマスターバッチ法を用いた。マスターバッチ (MB) の調製条件は、アセトン 600 mL 中に各種 CNF (1.25 g) を分散し、温度 60°C で PLA 50 g と混合し、超音波振とう機中で 48 時間溶解混合後、溶媒を除去する方法で行い、CNF の含有率が 2.2 wt% の PLA 複合化 MB を調製した。そして、二軸式ローター混練機 (東洋精機製作所製 LABOPLASTMILL 50M) を用いて温風乾燥機中 40°C で 24 時間真空乾燥した PLA と混練温度 150°C 、回転速度 20 rpm で 2 分間混練を行った後、さらに 40 rpm で 10 分間混練を行うことにより各種 CNF と PLA との複合材料を調製した。なお、本実験での PLA と各種 CNF の含有割合は全て 1.1 wt% となるように、MB を PLA で薄めることにより各種 PLA 複合化サンプルの調製を行った。作製した各複合化サンプルのサンプルコードを Table I に示した。作製した各サンプルをペレット状に加工した後、温度 155°C 、圧力 10 MPa にてホットプレスを行い、氷水中にてクエンチすることにより、厚さ $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ のフィルムを調製した。

Fig. 1. Chemical structure of (a) BCFG and (b) BPAG.

Table I. Sample code.

Modifier	BCFG			BPAG
Content (mmol%)	18.4	28.5	38.5	38.7
Sample Code	B-CNF (18.4)/CNF	B-CNF (28.5)/CNF	B-CNF (38.5)/CNF	BisA-CNF (38.7)/CNF

2.3 実験

各 PLA 複合材料中における各種 CNF の分散性に関して、四酸化ルテニウム処理を行った後、TEM 観察 (JEOL (株) 社製 ARM200F, 加速電圧 (HV): 100 kV) により評価した。PLA の分子運動性の評価には (株) UBM 製 Rheogel-E4000 を用いて動的粘弾性測定 (DMA) を行い、貯蔵弾性率 (E')

および $\tan\delta$ の温度分散を評価した。測定温度範囲は $30 \sim 110^\circ\text{C}$ 、周波数は 1 Hz 、昇温速度は $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。高温における静的引張り試験は同装置を用い、恒温槽内温度 90°C 、引張速度は 0.0175 mm/sec で行った。また、貯蔵弾性率の歪み依存性測定は温度 105°C 、周波数 30 Hz の条件で行った。各複合材料の線熱膨張係数 (CTE) は、(株) リガク製 Thermo Plus TMA 8310 を用い、温度範囲 $30 \sim 110^\circ\text{C}$ 、荷重 49 mN の引張モードの条件で測定を行った。

上記 DMA 測定より得られた PLA の貯蔵弾性率 (E') および CTE の結果を元に、各複合材料における CTE の温度依存性データとのカーブフィッティングを Fig.2 に示した複合モデルを用いて行い、(1) 式を用いて A 相、B 相および A' 相の体積分率を算出した。³⁰⁾ なお、マトリクス相である PLA の独立成分を A 相、分散相である各種 CNF 成分を B 相、B 相と相互作用していると考えられる PLA 成分を A' 相と仮定し、分散相と相互作用を有する PLA 成分 (A' 成分) の体積分率を見積もることにより、複合材料中での CNF、B-CNF あるいは BisA-CNF が PLA マトリクスに与える影響について検討した。なお、測定を行った温度範囲における各種 CNF の CTE および弾性率の値は、測定温度範囲内 (110°C 以下) において殆ど変化せずほぼ一定と仮定し、それぞれ $\alpha_B = 0.17\text{ ppm/K}$ 、 $E_B = 138\text{ GPa}$ とした。^{13,17)}

$$\alpha_c = (1-\phi)\alpha_A + \phi \frac{\alpha_A(1-\lambda)E_A + \alpha_B\lambda E_B}{(1-\lambda)E_A + \lambda E_B} \quad (1)$$

3. 結果と考察

Fig.3 には、MB を作成する際にアセトン 600 mL 中に B-CNF と BisA-CNF を 1.25 g 分散した時の写真を示した。攪拌中は溶液中で一様に分散している両系であったが (図中 (a))、攪拌停止後 5 分が経過すると BisA-CNF は次第に凝集

Fig. 2. Schematic complex model of mixture rule.

し沈殿したが、B-CNFでは凝集や沈殿などの目視できる現象は確認されなかった。この結果より、B-CNFはアセトンなどの有機溶媒中でも安定に分散した状態で存在することが分かった。

Fig. 4に各B-CNF、BisA-CNFを1.1 wt%添加したPLA複合材料のTEM像を示す。前報において未処理のCNFを添加したCNF/PLA中でのCNFの分散性は不良であったのに対して、BPFGで処理したCNF(B-CNF)をPLAに添加した系では、PLA中で非常に微細かつ均一なサイズのCNFとして存在することが分かった。²⁹⁾しかしながら、その分散状態がBPFGの反応置換割合に影響されるような傾向は認められなかった。一方、BisA-CNFをPLAに添加した複合材料の分散状態はB-CNFと大差なく、PLA中においてB-CNFと同程度の分散性を有することが分かった。これらの結果より、以下に述べるB-CNFとBisA-CNFを添加したPLA複合材料の物性改質効果では、それぞれの“分散状態の違い”ではなく、CNFの“表面状態の違い”による効果について比較検討でき

るものと考えられる。

Fig. 5に未処理のCNFとBPFGとの反応置換割合の異なるB-CNFをPLAに1.1 wt%添加したサンプルのDMA測定結果((a)貯蔵弾性率, (b) $\tan\delta$)を示す。図中(a)において、いずれのPLA複合材料系においてもCNFあるいはB-CNFを添加することにより、 T_g 以上の温度領域で未添加PLAより E' が増加することが分かった。また、その増加割合は、未処理のCNFとB-CNF(18.4)ではほとんど同じであったが、BPFGの反応置換割合の増加に伴い T_g 以上の温度領域における E' が顕著に増加する結果となった。これは、微細に分散したB-CNFがPLAマトリクスを顕著に補強する効果を示す結果であり、これはB-CNFとPLAマトリクス界面における相互作用がBPFGの置換割合の増加と共に向上したことを示唆する結果であると考えられる。特に、PLAの T_g 以上の温度範囲における E' のプラトー領域におけるB-CNF(38.5)/PLAの E' は約12 MPaと最も高い値を有しており、それはneat PLAの値(約2 MPa)の約6倍に相当する結果であった。

Fig. 3. Picture of B-CNF and BisA-CNF in organic solvent: (acetone): (a) just after stop stirring and (b) after stop stirring for 5 min.

Fig. 4. TEM images of PLA composites: (a) B-CNF(18.4)/PLA, (b) B-CNF(28.5)/PLA, (c) B-CNF(38.5)/PLA, and (d) BisA-CNF(38.7)/PLA.

Fig. 5. DMA results of neat PLA and several CNF composites (CNF content 1.1 wt%): (1) Storage modulus and (2) $\tan\delta$: (a) Neat PLA, (b) CNF/PLA, (c) B-CNF(18.4)/PLA, (d) B-CNF(28.5)/PLA, and (e) B-CNF(38.5)/PLA.

次に、同図中 (b) の $\tan\delta$ の変化より、未処理の CNF と BPFG との反応置換割合の異なる B-CNF を添加した PLA 複合材料を比較すると、BPFG の置換割合の増加とともに $\tan\delta$ のピーク強度が減少した。これは、PLA との界面近傍に存在する CNF 或いは B-CNF が PLA の分子運動を抑制したためと考えられ、特に BPFG の置換割合の高い B-CNF(38.5)/PLA の系ではその効果は顕著であり、B-CNF は PLA 分子の運動性を著しく抑制する効果を発現するものと考えられる。

Fig.6 には、未処理の CNF/PLA と反応置換割合がほぼ同じ B-CNF(38.5)/PLA と BisA-CNF(38.7)/PLA の DMA 測定結果を示した。図中 (a) 貯蔵弾性率の測定結果において、 T_g 以上の高温領域では未処理の CNF より BisA-CNF(38.7)/PLA の E' が増加するものの、その値は B-CNF(38.5)/PLA よりもいずれも低いことが分かった。一方、図中 (b) $\tan\delta$ の測定結果においては、未処理の CNF を添加した PLA より BisA-CNF(38.7)/PLA の $\tan\delta$ のピーク強度が減少するものの、B-CNF(38.5)/PLA が最も小さな $\tan\delta$ のピーク強度を有することが分かった。

(1) Storage modulus

(2) $\tan\delta$

Fig. 6. DMA results of (1) Storage modulus and (2) $\tan\delta$ for neat PLA and several CNF composites (CNF content 1.1 wt%): (a) Neat PLA, (b) CNF/PLA, (c) BisA-CNF(38.7)/PLA, and (d) B-CNF(38.5)/PLA.

た。これらの結果から、カルド構造を有する BPFG で処理した CNF(B-CNF) が、カルド構造を有しないビスフェノール A 型構造の BPAG で処理した CNF(BisA-CNF) より PLA との複合化による物性改質効果が顕著であり、それはカルド構造に起因する特性によるものと推察される。しかしながら、「なぜカルド構造がそのような特性を有するのか？」については、カルド構造という剛直で自由体積空間が広いという特徴が一要因としてあげられるものの、不明な点も多く今後さらなる検討が必要と考えられる。

Fig. 7 に各 CNF と PLA 複合材料の T_g 以上の温度域 (80 °C, 90 °C) における静的引張り試験の結果を示した。図中 (a) に示した 80 °C での引張り試験では、未処置の CNF/PLA 複合材料の力学物性 (弾性率、強度) が最も低く、B-CNF/PLA では BPFG の反応置換割合の増加とともに弾性率、強度ともに顕著に増加することが分かった。一方、BisA-CNF(38.7)/PLA では、未処理の CNF/PLA 複合材料より力学物性は向上するものの、反応置換割合が同じ B-CNF(38.5)/PLA ほど力学物性の改善効果は顕著ではなく、B-CNF(18.4)/PLA とほぼ同程度であった。また、図中 (b) の 90 °C での引張り試験結

(1) 80 °C

(2) 90 °C

Fig. 7. Stress-strain curves at (1) 80 °C and (2) 90 °C for several CNF/PLA composites (CNF content 1.1 wt%): (a) CNF/PLA, (b) B-CNF(18.4)/PLA, (c) B-CNF(28.5)/PLA, and (d) B-CNF(37.5)/PLA, and (e) BisA-CNF(37.8)/PLA.

果では、各種複合材料の力学物性の差は小さくなるものの、依然として B-CNF/PLA 系複合材料では BPFG の反応置換割合の増加に依存して力学物性が向上する傾向が認められた。また、BisA-CNF(38.7)/PLA では未処理の CNF/PLA 複合材料より力学物性は若干向上するものの、B-CNF/PLA 系複合材料より力学物性改善効果は低減するという結果であった。これらの結果は、DMA の結果と同じ傾向を示しており、B-CNF が PLA マトリクス界面を補強する効果は BPFG の反応置換割合が増加するほど顕著になり、PLA の T_g 以上の力学特性が保持されたものと考えられる。一方、BPAG 修飾 CNF は BPFG と同じ置換割合と比較すると、高温での力学物性向上効果は顕著に発現せず、また 90°C の温度環境下では未処理 CNF 系複合材料とほぼ同程度の力学物性向上効果であったことより、その CNF と PLA マトリクス界面の補強効果はカルド系材料より著しく低いものと考えられる。

そこで、各種 CNF とマトリクス間の界面強度を評価するために、各 CNF を添加した PLA 複合材料系における 105°C での貯蔵弾性率 (E') の歪み依存性測定を行った結果を Fig. 8 に示す。一般的に、DMA の歪み依存性測定において、フィラーの二次凝集体構造の破壊やフィラーとマトリクス間の剥離等が生じると、ある歪み量以上において E' の低下が生じることが知られている。³¹⁾ 本結果より、BisA-CNF(38.7)/PLA は未処理の CNF/PLA 複合材料より高い E' の値であるものの、弾性率低下の開始歪みはほぼ同じという結果であった。一方、PLA 中での CNF の分散性が良好な B-CNF(38.5)/PLA では、高い弾性率を有しながら E' の低下が生じる歪み量が高歪み側にシフトする傾向が認められた。この結果は、DMA における高温領域での E' の増加、および静的引張試験 (90°C) における力学物性の向上効果が、CNF と PLA 界面の補強効果に起因するものと考えられる。

Fig. 9 に PLA、未処理の CNF を添加した PLA(CNF/PLA)、BisA-CNF(38.7)/PLA、B-CNF(38.5)/PLA 複合材料における熱機械特性 (TMA) 測定結果を示す。PLA マトリクス単体では、

PLA の T_g 近傍で線熱膨張係数 (CTE) が大きく増加するのに対して、いずれの CNF を添加した系においても顕著な増加現象が認められなかった。これは、CNF 添加 PLA 複合材料系では、CNF に隣接する PLA 分子は分子運動が拘束され、PLA のガラス転移に伴う体積膨張が抑制されたためと考えられる。本結果は、前述した各種 CNF 添加 PLA 複合材料における「 $\tan\delta$ の減少」の結果とも一致するものである。また、B-CNF(38.5)/PLA 複合材料の CTE の値は、 T_g 以上の高温領域において CNF/PLA および BisA-CNF(38.7)/PLA より小さいという結果になった。これは前述した通りカルド構造を有する B-CNF が BisA-CNF より PLA マトリクスの改質効果が高い結果と一致する。

次に、BisA-CNF(38.7)/PLA および B-CNF(38.5)/PLA 複合材料の TMA カーブより平均線熱膨張係数 (CTE) を算出し、各系における CTE の実験値と式 (1) より算出した複合モデルに基づく計算値とのフィッティングを行った結果を Fig. 9 中にあわせて示した。B-CNF および BisA-CNF 添加 PLA 複合材料系において、PLA の T_g 近傍におけるフィッティング結果に差異は認められるものの、ほぼ測定した温度範囲において計算式から得られる結果と良い一致を示した。

上記カーブフィッティングより得られた各成分の体積分率を Table II に示した。本実験に用いた CNF の添加量はいずれも $1.1\text{ wt}\%$ (体積分率換算で $0.0087\text{ vol}\%$) と同じであり、PLA 成分は $98.9\text{ wt}\%$ (体積分率で $0.9913\text{ vol}\%$) である。各種 CNF と相互作用を有する PLA 成分 (PLA' 相) に注目すると、CNF/PLA では約 $0.21\text{ vol}\%$ 、BisA-CNF(38.7)/PLA では約 $0.31\text{ vol}\%$ であったが、B-CNF(38.5)/PLA 複合材料では約 $0.50\text{ vol}\%$ にまで増加するという結果になった。これは、CNF 表面が B-CNF で改質された結果、PLA との相互作用が強くなり、高温領域における力学物性の向上効果、さらには熱膨張係数の低下効果を引き起こしたのと考えられる。そして、その PLA の物性改質効果は BPFG で改質した CNF

Fig. 8. Variation of storage modulus with strain for several CNF/PLA composites (CNF content $1.1\text{ wt}\%$) at 105°C : (a) CNF/PLA, (b) B-CNF(38.5)/PLA, and (c) BisA-CNF(38.7)/PLA.

Fig. 9. TMA results and curve fitting results of CTE for neat PLA and several CNF/PLA composites (CNF content $1.1\text{ wt}\%$): (a) neat PLA, (b) CNF/PLA, (c) CNF/PLA curve fitting, (d) BisA-CNF(38.7)/PLA experiments, (e) BisA-CNF(38.7)/PLA curve fitting, (f) B-CNF(38.5)/PLA experiments, and (g) B-CNF(38.5)/PLA curve fitting.

で顕著に発現することより、カルド構造という特異的な構造がこの相互作用に多大な影響を与えていることを示唆する結果である。

一方、BPFG の表面置換割合が異なる B-CNF(18.4)/PLA, B-CNF(28.5)/PLA, B-CNF(38.5)/PLA 複合材料の熱機械特性 (TMA) 測定結果を Fig.10 に示した。本結果において、置換割合の違いによる熱膨張係数に与える影響は上記未処理 CNF および BisA-CNF/PLA よりも小さいものの、BPFG の表面置換割合が高い B-CNF において、若干の熱膨張係数の低下が認められる傾向があった。そこで、上記と同様に CTE の実験値と式 (1) より算出した複合モデルに基づく計算値とのフィッティングを行い、各種 CNF と相互作用を有する PLA 成分 (PLA' 相) を算出した結果を Table II に合わせて示したが、B-CNF(18.4)/PLA では約 0.41 vol%, B-CNF(28.5)/PLA では約 0.43, B-CNF(38.5)/PLA では約 0.50 と CTE に与える影響の差は小さいものの BPFG の表面置換割合が増加するに従い、CTE は減少する傾向を示した。以上の結果より、CNF の表面処理は置換する表面処理化合物の構造の違いにより、CNF/PLA 複合材料の熱物性や力学物性に大きな影響を与えることが分かった。しかしながら、「なぜカルド構造を有す

る化合物が、なぜそのような顕著な物性改質効果を有するのか?」、さらには「PLA 以外的高分子マトリクスについても、同様の効果を発現するのか?」などについては、現時点では不明であり、今後更なる検討が必要である。

4. 結 言

- (1) カルド構造を有する BPFG で表面処理を行った CNF(B-CNF) と PLA の複合化を行った結果、B-CNF は neat CNF と比較して PLA 中での分散性が良好であることが分かった。また、BPFG の反応置換割合の増加とともに PLA のガラス転移温度 (T_g) 以上の領域における貯蔵弾性率 E' の値は顕著に増加し、 $\tan\delta$ のピーク強度が減少した。これは、PLA との界面近傍に存在する CNF 或いは B-CNF が PLA の分子運動を抑制したためと考えられる。
- (2) 一方、カルド構造を含まない BisA 型構造を有する BPAG で表面処理した BisA-CNF を添加した PLA 複合材料 (BisA-CNF(38.7)/PLA) においては、ガラス転移温度 (T_g) 以上の領域において貯蔵弾性率 E' の増加と $\tan\delta$ のピーク強度の減少を確認したものの、その物性改質効果の影響は B-CNF(38.5)/PLA より限定的であった。これは、「カルド構造」という剛直で自由体積空間が広いという特徴がその一要因として考えられるものの、不明な点も多く今後さらなる検討が必要である。
- (3) 各種 CNF/PLA 複合材料の貯蔵弾性率 E' の歪み依存性測定より、B-CNF(38.5)/PLA では高い E' を維持した状態が高歪み側まで継続することが分かった。また、BisA-CNF(38.7)/PLA では未処理の CNF 添加 PLA と比べて、 E' の値は高いもののそれを維持する歪み量は未処理 CNF 複合材料系と同程度であった。本結果より、B-CNF 添加系では、CNF と PLA との界面補強効果がより強固に行われており、当該界面での剥離が抑制されていることが示唆された。
- (4) CNF/PLA, BisA-CNF(38.7)/PLA, および B-CNF(38.5)/PLA 複合材料の TMA 測定において、B-CNF/PLA が T_g 以上の温度範囲において CNF/PLA, BisA-CNF/PLA よりも小さい熱膨張係数を有することが分かった。これは、BPFG で表面処理した CNF では、PLA との界面補強効果がより強固になったためであると考えられる。また、複合則より求められる線熱膨張係数の算出式 (1) と実験値を比較することにより、PLA 複合材料中における各相の割合を算出した結果、CNF と相互作用している PLA 相 (PLA' 相) は B-CNF/PLA(MA) 複合材料で最も多くなり、その次に BisA-CNF/PLA, CNF/PLA の順に小さくなることが分かった。本結果は、PLA 中での CNF の分散性および PLA の T_g 以上の温度域における E' および $\tan\delta$ のピーク強度の順番と一致する結果であり、BPFG で表面処理した CNF が効果的に PLA の力学物性、熱物性を改質したのと考えられる。
- (5) 次に、BPFG の表面置換割合の異なる B-CNF/PLA の熱膨張係数に与える影響を検討した結果、置換割合の違いの効果は小さいながらも BPFG の表面置換割合が高い B-CNF/PLA の方が CNF と相互作用している PLA 相 (PLA' 相) の割合が増加することが分かった。

以上の結果より、カルド材料で表面処理を行った CNF は

Table II. Calculated volume fraction of PLA (A), PLA' (A'), and CNF (B) by curve fitting results.

Sample code	PLA phase (A)	PLA' phase (A')	CNF phase (B)
CNF/PLA	0.781	0.2103	
BisA-CNF(38.7)/PLA	0.678	0.3133	
B-CNF(18.4)/PLA	0.583	0.4083	0.0087
B-CNF(28.5)/PLA	0.557	0.4343	
B-CNF(37.5)/PLA	0.492	0.4993

Fig. 10 TMA results and curve fitting results of CTE for neat PLA and several B-CNF/PLA composites (CNF content 1.1 wt%): (a) neat PLA, (b) B-CNF(18.4)/PLA experiments, (c) BisA-CNF(18.4)/PLA curve fitting, (d) B-CNF(28.5)/PLA experiments, (e) B-CNF(28.5)/PLA curve fitting, (f) B-CNF(38.5)/PLA experiments, and (g) B-CNF(38.5)/PLA curve fitting.

PLA マトリクス中で効果的に分散すると共に PLA 相と強い相互作用を有し、PLA の T_g 以上の温度域における E' の値の増加および PLA マトリクス界面との補強効果、更には PLA 分子の分子運動性の抑制効果を顕著に発現することが分かった。今後は、「なぜカルド材料が PLA とこのような特殊な相互作用を有するのか？」について、分子動力学等の計算を用いた検討を行う必要がある。

謝 辞

TEM 観察にご協力いただきました（株）東レリサーチセンター 形態科学研究部 形態科学第2研究室 増田昭博博士に厚く御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) Li H, Huneault MA, *Polymer*, **48**, 6855 (2007).
- 2) Okamoto M, Shinoda Y, Kinami N, Okuyakma T, *J Appl Polym Sci*, **57**, 1055 (1995).
- 3) Kolstad JJ, *J Appl Polym Sci*, **62**, 1079-1091 (1996).
- 4) Ikeda Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon S-H, *Macromolecules*, **20**, 906 (1987).
- 5) Bhardwaj R, Mohanty AK, *Biomacromolecules*, **8**, 2476 (2007).
- 6) Yamada Y, Ueda K, Ray SS, Okamoto M, *Kobunshi Ronbunshu*, **59**, 760 (2002).
- 7) Abe K, Yano H, *Cellulose*, **6**, 1017 (2009).
- 8) Alemdar A, Sain M, *Bioresour Technol*, **99**, 1664 (2008).
- 9) Dufresne A, Vignon MR, *Macromolecules*, **31**, 2693 (1998).
- 10) Bhattacharya D, Germinario IT, Winter WT, *Carbohydr Polym*, **73**, 371 (2008).
- 11) Zuluaga R, Putaux JL, Restrepo A, *Cellulose*, **14**, 585 (2007).
- 12) Bhatnagar A, Sain M, *J Reinf Plast Comp*, **24**, 1259 (2005).
- 13) Nishino T, Takano K, Makamae KJ, *Polym, Sci Part B, Polm Phys*, **33**, 1647 (1995).
- 14) Helbert W, Cavaille JY, Dufresne A, *Polm, Comp*, **17**, 604 (1996).
- 15) Page DH, El-Hosseiny F, *J Pulp and Paper Sci*, **9**, 99 (1983).
- 16) Sugiyama J, Vuong R, Chanzy H, *Macromolecules*, **24**, 4168 (1991).
- 17) Nishino T, Matsuda I, Hirano K, *Macromolecules*, **37**, 7683 (2004).
- 18) Nakagaito AN, Yano H, *Appl Phys A-Material Science and Processing*, **80**, 155 (2005).
- 19) Cheng Q, Wang S, Rials TG, Lee SH, *Cellulose*, **14**, 593 (2007).
- 20) Jonoobi M, Harun J, Mathew AP, Oksman K, *Comp Sci Technol*, **70**, 1742 (2010).
- 21) Iwatake A, Nogi M, Yano H, *Comp Sci Technol*, **68**, 2103 (2008).
- 22) Boldizar A, Klason C, Kubat J, Naslund P, Saha P, *Inter J Polym Mater*, **11**, 229 (1987).
- 23) Iwamoto S, Nakagaito AN, Yano H, *Appl Phys A*, **89**, 461 (2007).
- 24) Isogai A, Kato Y, *Cellulose*, **4**, 153 (1998).
- 25) Semba T, Ito A, Kitagawa K, Nakatani T, Yano H, Sato A, *J Appl Polym Sci*, **131** (2014).
- 26) Hayashi N, Ishihara M, Sugiyama J, Okano T, *Carbohydr Res*, **305**, 109 (1997).
- 27) Kawasaki S, Yamada M, Kobori K, Fengzhe J, Takata T, *J Appl Polym Sci*, **118**, 2690 (2010).
- 28) Tokumitsu K, Matsuura T, Kawasaki S, Tashiro K, *J Mater Sci, Japan*, **64**, 1 (2015).
- 29) Terakura K, Tokumitsu K, Yamada M, Sugimoto M, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **44**, 39 (2016).
- 30) Turner PS, *J Res NBS*, **37**, 239 (1946).
- 31) Manna AK, De PP, Tripathy DK, De SK, *J Appl Polym Sci*, **70**, 723 (1998).