

広葉樹パルプを活用した生分解性プラスチック積層型複合材料の開発*

樋澤 健太**、村上 総一郎**、桑嶋 孝幸***

岩手県産広葉樹パルプの新規用途開発として、岩手県産広葉樹パルプとポリ乳酸の積層型複合材料を作製し、複合材料の引張強度に及ぼすパルプの各種表面処理の影響について調査した。パルプの高圧ホモジナイザーによる物理的表面処理および分子接合処理による化学的表面処理については、複合材料の引張強度向上の効果が見られなかった。パルプのポリ乳酸溶液浸漬処理により、複合材料の引張強度はパルプ無添加のポリ乳酸と比べ約 1.2 倍増加した。

キーワード：パルプ、生分解性プラスチック、積層型複合材料

Development of biodegradable plastic laminated composite material from hardwood pulp

TOISAWA Kenta, MURAKAMI Soichiro and KUWASHIMA Takayuki

Key words : Pulp, Biodegradable plastic, Laminated composite material

1 緒言

木材は日本に数多く存在する植物資源であり、木材から作られるパルプは古くから印刷・情報用紙や家庭紙の原料として用いられてきた。しかしながら、近年のペーパーレス化に伴う紙媒体の需要低減から、製紙業界では新たな活用方法の提案が求められている。

一方で近年、地球温暖化や海洋プラスチック汚染等の環境問題の深刻化から、石油由来のプラスチックの代わりに植物由来または生分解性を有するプラスチック（バイオプラスチック）を活用する動きが盛んになっている。また、竹やケナフなどの繊維を強化材、バイオプラスチックを母材とする環境に優しい複合材料に関する研究が報告されている¹⁻³⁾。しかしながら、広葉樹由来のパルプを強化材とした報告は多くない。また、パルプを構成するセルロースは親水性であり一般的に疎水性のプラスチックとの接着性が低いため、複合化による補強効果を高めるには繊維表面を物理的または化学的に改質する等の方策が必要となる。

そこで本研究では、岩手県産広葉樹パルプを強化材、植物由来でかつ生分解性を有するポリ乳酸（以下、PLA という）を母材とした積層型複合材料の開発を行うこととした。本研究では、繊維表面のアンカー効果を期待したパルプの物理的表面処理や樹脂との界面接着性向上のための分子接合剤による化学的表面処理、さらには樹脂の含浸性向上のための樹脂浸漬処理を行い、各種処理が複合材料の機械的特性に及ぼす影響について調査した結果を報告する。

2 実験方法

2-1 供試材料

パルプには広葉樹由来の高漂白品（岩手県内製紙メーカー提供品、厚さ約 1 mm のシート状）を、PLA フィルムにはエコロジー（三菱ケミカル株製 SC302、厚さ 100 μm ）を用いた。表面処理剤として、分子接合剤（株いおう化学研究所製 MB1015 0.1 %水溶液、以下 MB 剤という）を用いた。PLA 溶液浸漬処理のための溶媒にはテトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬株製、純度 97.0 %、以下、THF という）を用いた。

2-2 複合材料の作製

2-2-1 パルプの離解処理

繊維の凝集を解すため、約 5 mm 角に切断したパルプを蒸留水中に 1.0 mass%添加し、ミキサー（株テスコム製 TM845、回転数 10,000 rpm）を用いて 10 min 攪拌した。

2-2-2 パルプの物理的表面処理

パルプ繊維のフィブリル化によるアンカー効果の発現を目的とし、以下の手順で物理的表面処理を行った。蒸留水中にパルプを 0.5~2.0 mass%添加し、離解処理を行った後、高圧ホモジナイザー（IKA 社製ウルトラタラックス T25）を用い回転数 20,000 rpm として 5 min 攪拌した。得られたパルプ水分散液を手抄きにより厚さ約 50 μm のフィルム状に加工した。

2-2-3 パルプの化学的表面処理

パルプ繊維と PLA との界面接着性の向上を目的とし、以下の手順で化学的表面処理を行った。離解処理後の

* 平成 31 年度 技術シーズ創生研究事業 プロジェクトステージ

** 機能材料技術部

** 素形材プロセス技術部

1.0 mass%パルプ水分散液中に、MB 剤をパルプ固形分に対し 1.0~10 wt%となるよう滴下し、マグネティックスターラーにより 10 min 攪拌した。パルプ表面への MB 剤の付着量の評価は、X 線光電子分光分析装置 (株式会社島津製作所製 AXIS-NOVA、以下、XPS という) による表面分析から窒素元素の組成比を算出することで行った。

2-2-4 パルプの PLA 溶液浸漬処理

パルプ繊維表面への PLA の含浸性向上を目的とし、以下の手順で PLA 溶液浸漬処理を行った。離解処理後の 1.0 mass%パルプ水分散液を手抄きにより厚さ約 50 μm のフィルム状に加工した。次に、PLA フィルムを THF 溶媒中に PLA 濃度が 0.5~3.0 mass%となるよう溶解させ、得られた溶液中にフィルム状パルプを 3 min 浸漬させた後、オープン中 60°C で 30 min 乾燥させた。なお、MB 剤による表面処理後のパルプに対しても PLA 濃度を 0.5 mass% として同様に浸漬処理を行った。

2-2-5 パルプと PLA の複合化

パルプ/PLA 積層型複合材料は、各種表面処理を行ったフィルム状パルプを PLA フィルム 2 枚で挟み、小型ホットプレス機 (アズワン株式会社製 HC300) を用いて作製した。金型温度を 180°C とし、金型表面に PLA フィルムが接した状態で 1 min 保持した後に 0.1 MPa の加圧力で 3 min 保持し、その後冷却水により約 8.0°C/min で常温まで冷却し、厚さ約 200 μm の複合材料を得た。

2-3 複合材料の強度試験

作製した複合材料は、JIS K 7127 に規定されている試験片タイプ 5 の形状 (ゲージ長 25 mm、幅 6 mm のダンベル形状) の型を用いて打ち抜き加工し、引張試験機 (Instron 社製 5982 型) の試験速度を 10 mm/min とし引張試験を行った。また、走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製 JSM-7100F、以下、SEM という) を用い、引張試験後の試験片破断面の観察を行った。

3 結果及び考察

3-1 物理的表面処理

図 1 に異なるパルプ固形分濃度で物理的表面処理を行ったパルプの SEM 像を示す。いずれの処理条件においても繊維表面の毛羽立ち (フィブリル化) の進行が確認された。また、フィブリル化度合いに関する定量的な評価として、パルプ水分散液の粒度分布測定および粘度測定を試みたが、いずれも固形分濃度による差異は確認できなかった。

図 2 に異なるパルプ固形分濃度で物理的表面処理を行ったパルプと PLA の積層型複合材料の引張試験の結果を示す。引張強度は、表面処理時のパルプ固形分濃度に依存しないことが分かった。図 3 には複合材料の引張試験後の破断面の SEM 像を示した。破断は軸方向と垂直に起きていた。また、繊維表面への PLA の付着があまり見られなかったことから、繊維への樹脂の含浸性が不十分なため、期待していたアンカー効果が発現しなかったと考

えられる。

複合材料中の天然繊維のフィブリル化度と複合材料の機械的特性との関係について、田中らは竹繊維のフィブリル化度の増加により PLA との複合材料の曲げ強度が増加することを報告している。一方、過度のフィブリル化は繊維自体の強度低下を招き、複合材料の強度が低下することも報告している⁴⁾。アンカー効果に起因する繊維と樹脂間の界面接着性の向上という観点では、引張強度においても曲げ強度の場合と同様の補強機構と考えられる。本実験では処理時間を 5 min としたが、処理時間の影響についても今後検証が必要と考えられる。

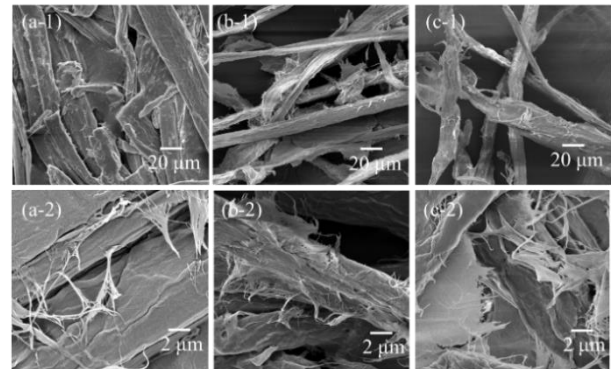


図 1 異なるパルプ固形分濃度で物理的表面処理を行ったパルプの SEM 像 (a) 0.5 mass%, (b) 1.0 mass%, (c) 2.0 mass%

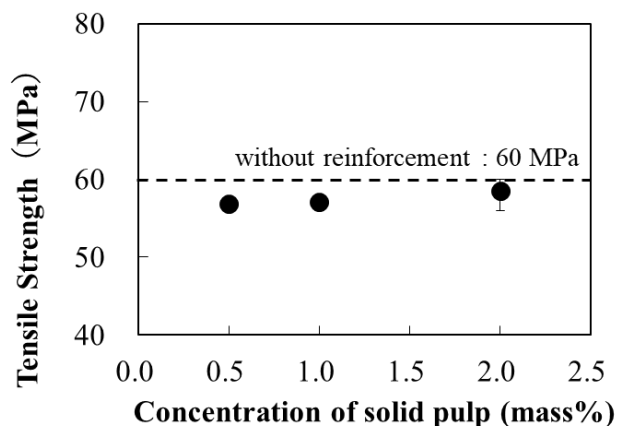


図 2 パルプ/PLA 積層型複合材料の引張強度と物理的表面処理時のパルプ固形分濃度との関係

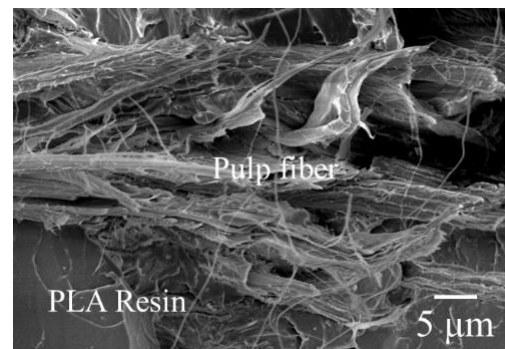


図 3 固形分濃度 1.0 mass% で物理的表面処理を行ったパルプと PLA の積層型複合材料の引張試験片破断面の SEM 像

3-2 PLA 溶液浸漬処理

図4に異なる PLA 濃度で PLA 溶液浸漬処理を行ったパルプの SEM 像を示す。いずれの処理条件でも繊維表面が PLA の皮膜で覆われている様子が確認された。

図5に PLA 溶液浸漬処理を行ったパルプと PLA の積層型複合材料の引張試験の結果を示す。PLA 濃度を 0.5 mass% として浸漬処理を行ったパルプを複合化させた場合に約 72 MPa の引張強度を示し、パルプ無添加の PLA と比べ引張強度が約 1.2 倍増加することが分かった。また、PLA 濃度を 1.0, 3.0 mass% として浸漬処理を行ったパルプを複合化させた場合は、0.5 mass% の場合と同程度の引張強度を示した。PLA 濃度の増加に伴い浸漬溶液の粘度が増大する様子が確認されたことから、PLA 濃度を増加させても溶液粘度の増大によりパルプ繊維表面への PLA の含浸性が向上せず、引張強度も増加しなかったと考えられる。

図6には未処理パルプおよび異なる PLA 濃度で浸漬処理を行ったパルプと PLA の積層型複合材料の引張試験後の破断面の SEM 像を示した。破断はいずれの試験片も軸方向と垂直に起きていた。また、PLA 溶液浸漬処理を行ったパルプを複合化させた場合は、未処理と比べパルプ繊維表面に PLA が多く残存していることから、繊維表面への樹脂の含浸性が向上することで繊維/樹脂間の界面接着性が向上し、引張強度の向上に寄与したと考えられる。

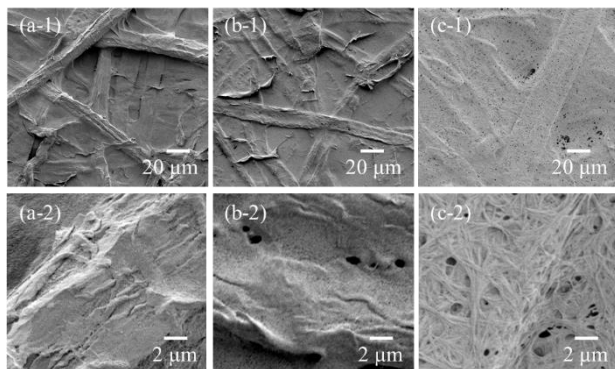


図4 異なる PLA 濃度で浸漬処理を行ったパルプの SEM 像
(a) 0.5 mass%, (b) 1.0 mass%, (c) 3.0 mass%

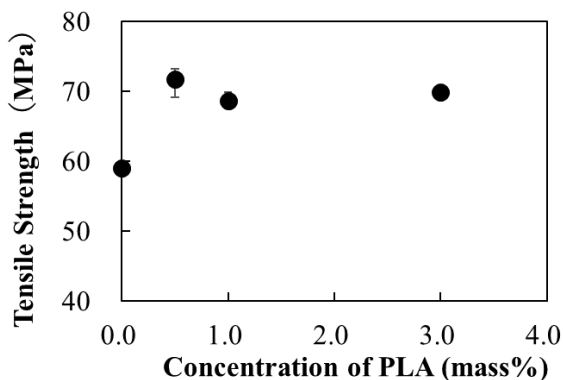


図5 PLA 溶液浸漬処理を行ったパルプと PLA の積層型複合材

料の引張強度と浸漬溶液中 PLA 濃度との関係

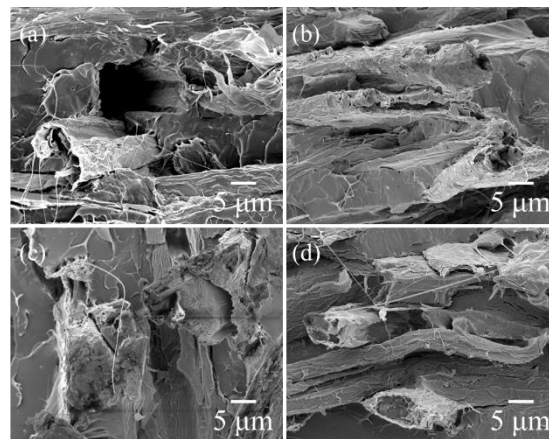


図6 未処理および異なる PLA 濃度で浸漬処理を行ったパルプと PLA の積層型複合材料の引張試験片破断面の SEM 像
(a) 未処理, (b) 0.5 mass%, (c) 1.0 mass%, (d) 3.0 mass%

3-3 化学的表面処理

MB 剤の添加量を変化させて表面処理を行ったパルプ表面の XPS による測定した MB 剤の付着量、MB 剤による表面処理および PLA 濃度 0.5 mass% での浸漬処理を行ったパルプと PLA の積層型複合材料の引張強度との関係を示す。MB 剤の添加量の増加とともに、窒素元素の組成比が増加しており、MB 剤の付着量が増加する傾向が見られた。

MB 剤は構造中にシラノール基および樹脂との反応性官能基を有している。MB 剤のシラノール基がパルプ繊維の水酸基と反応し、樹脂との反応性官能基が PLA のエステル結合と反応することによる界面接着性の向上を狙っていたが、MB 剤を添加せず PLA 溶液浸漬処理のみしたパルプを用いた場合が最も高い引張強度 (約 72 MPa) を示し、パルプの MB 剤による表面処理の効果は確認されなかった。

図8に MB 剤による表面処理および PLA 濃度 0.5 mass% での PLA 溶液浸漬処理を行ったパルプを用いた複合材料の引張試験後の破断面 SEM 像を示す。破断はいずれの試験片も軸方向と垂直に起きていた。また、MB 剤の添加量 1.0, 10 mass% のいずれの場合でも、表面に PLA が多く残存しているパルプ繊維が見られたが、一方で PLA の付着が少ない繊維も確認された。

繊維の化学的表面処理による複合材料の機械的特性について、福田らはシランカップリング剤を用いた竹繊維の表面処理により繊維と PLA の界面接着性が向上し、複合材料の曲げ強度が向上することを報告している⁵⁾。シランカップリング剤も MB 剤と同様に構造中にシラノール基および樹脂との反応性官能基を有しており、MB 剤と同様の反応機構が推測される。MB 剤を用いたパルプの表面処理により複合材料の引張強度が向上しなかった要因として、パルプ繊維への MB 剤の表面処理の不均一性や、MB 剤と PLA の反応性不足が考えられる。今後、MB 剤

による処理条件や、PLA 側への反応性官能基の導入等についての検討が必要と考えられる。

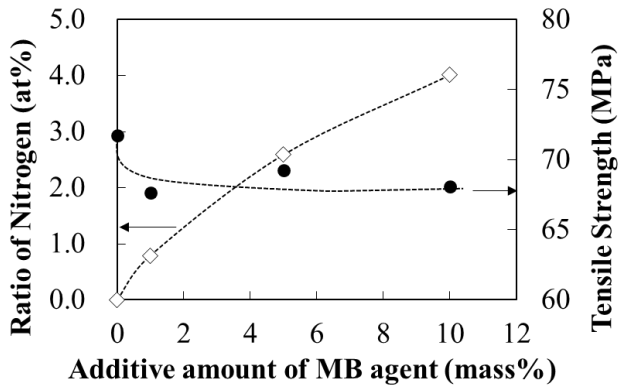


図7 MB剤の添加量とXPSによるパルプ表面のMB剤の付着量、MB剤による表面処理およびPLA濃度0.5 mass%として浸漬処理を行ったパルプとPLAの積層型複合材料の引張強度との関係

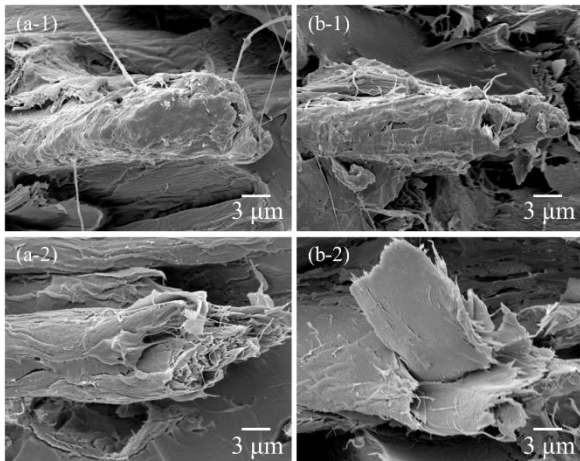


図8 MB剤による表面処理およびPLA濃度0.5 mass%として浸漬処理を行ったパルプとPLAの積層型複合材料の引張試験片破断面のSEM像

(a)MB剤の添加量1.0 mass%, (b)10 mass%

4 結 言

岩手県産広葉樹パルプとポリ乳酸の積層型複合材料を作製し、複合材料の引張強度に及ぼすパルプの各種表面処理の影響について調査した。その結果を以下にまとめた。

- (1) パルプの物理的的表面処理により繊維表面のフィブリル化は確認されたが、フィブリル化によるアンカー効果は見られず、複合材料の強度向上作用は見られなかった。
- (2) パルプのPLA溶液浸漬処理により、複合材料の引張強度はPLAと比べ約1.2倍増加した。
- (3) パルプの分子接合処理は、複合材料の引張強度向上に寄与しなかった。分子接合剤の処理条件等について、今後詳細な検討が必要である。

文 献

- 1) 井上和彦, 芹澤慎, 位地正年: NEC技報, Vol. 57, No. 1, p77-80 (2004)
- 2) 神山真一, 河瀬剛, 佐藤幸泰, 杉野秀明: 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 7, p39-41 (2013)
- 3) 村田拓哉, 山本智昭, 吉田晋一: 鳥取県産業技術センター研究報告, No. 20, p33-38 (2017)
- 4) 田中千晶, 大窪和也, 藤井透: Journal of Material Science, Vol.No. 58, No. 5, p368-373 (2009)
- 5) 福田徳生, 伊藤寛明, 高橋勤子, 門川泰子, 山口知宏: 愛知県産業技術研究所研究報告, Vol. 10, p40-41 (2011)