

PVA 結晶化挙動をプローブとする ACC-ナノセルロースの繊維幅サイズ効果に反映される原料特性

(九大院・農) ○石川 元人、近藤 哲男

緒言 樹脂との複合化が期待されているナノセルロース (NC) は天然セルロース繊維を物理的または化学的手法によってナノ微細化することにより製造される。特に、近藤らが開発した水中対向衝突 (ACC) 法^{1,2}によって得られる ACC-NC は繊維幅サイズの制御が可能であり、繊維表面上には親水面に加え、水系で疎水性物質と吸着可能な面を有する。³ バクテリアルセルロース由来 NC (ACC-BC) の場合、特に幅 60 nm の繊維がポリ乳酸の結晶核剤として最も有効に働くことが示されているが、⁴ 原料に依存する繊維幅サイズ効果の検討はなされていなかった。本研究では、(i) NC 表面のヒドロキシ基に由来する親水面と分子間相互作用が見込めるポリビニルアルコール (PVA)⁵ を由来の異なる ACC-NC とナノ複合化し、その結晶化挙動をプローブとすることにより、NC 繊維幅サイズ効果に原料特性が発現されるか定量的に検討した。更に (ii)、疎水性の結晶性高分子ポリプロピレン (PP) を用いた NC 原料特性の簡易な検討も加えた。

実験 (i) 木質由来微結晶セルロース (MC) 懸濁水を異なる条件で ACC 処理に供し、遠心分離により、3 種類の幅の異なる NC の分画を行った。処理液はケン化済み PVA 水溶液と攪拌混合され、キャスト法によりナノコンポジットフィルムとした。また、BC は PVA 水溶液と混合した状態で ACC 法に供したのち、キャストフィルム化した。繊維幅を評価するため、十分希釈された処理液を負染色、支持膜上で風乾し、透過型電子顕微鏡観察に供した。また、コンポジット内の体積分率は、ピクノメトリー法で得られたフィルム粉末の比重を元に算出された。コンポジット中の PVA は示差走査熱量計 (DSC) を用いて十分に融解され、急速凍結後に等温結晶化された。(ii) ACC-MC と ACC-BC に対し、ACC-NC 分散水を 500 μm 径 PP 粒子と攪拌し、過剰分 NC の洗浄除去により粒子表面を被覆したのち、DSC に供した。

結果 (i) ACC-MC/PVA: 繊維幅約 10 nm、50 nm、および 100 nm の ACC-MC を含むナノコンポジット系において、PVA の平衡融点 (T_m^{eq}) は融点降下を示し、ACC-MC 表面との相互作用が示唆された。そこで、ACC-MC 体積分率に対する PVA の T_m^{eq} の変化をプロットしたところ、幅約 100 nm の ACC-MC の表面は PVA に対し、分子相溶系における希釈効果と同様の結果を得た。繊維幅 10 nm、50 nm の ACC-MC では T_m^{eq} が向上し、融解エンタルピーから見積もった結晶化度も向上したことから、結晶核剤効果が示された。ACC-BC/PVA: 幅約 15 nm 以下の場合に、PVA に対する希釈効果が認められた。⁶ そこで算出した相互作用パラメータをもとに (表 1)、界面親和性は ACC-MC/PVA > 分子ブレンド > ACC-BC/PVA であると示唆された。(ii) ACC-CN と被覆を試みた PP 粒子はともに水に対する分散性が向上し、十分被覆されたと見られる。特に、ACC-BC/PP 粒子-水界面の方が平滑になった。これらの ACC-NC 被覆 PP 粒子を DSC に供し、窒素雰囲気中にて 5K/min で昇温したところ、二段階の融解がオーバーラップした形状のカーブが得られたので、相互作用の存在する表層融解と、それに続く相互作用のないコア部分の融解として、それぞれ平衡融点を求めた。その結果、表層 コアの平衡融点の温度差は PP+ACC-BC > PP+ACC-MC となったため (表 2)、ACC-BC の方がより“疎水的”にふるまう原料特性を発現し、PP との良好な相互作用を形成したと考えられた。

Table 1. Interaction parameter of PVA/ACC-NC

ACC-Derivation, Width	ACC-BC, < 15 nm	ACC-MC, >100 nm
Interaction Parameter at 512 K	-0.17	1.27

Table 2. Differential T_m^{eq} in PP/ACC-NC

ACC-Derivation, Width	ACC-BC, 34 nm	ACC-MC, 20 nm
Core T_m^{eq} Skin T_m^{eq}	22.0 K	12.6 K

参考文献 1) Kondo T., et al., US Patent, No. 7,357,339, 2008. 2) Kondo T., et al., *Carbohydr. Polym.*, 112, 284 (2014). 3) Tsuboi K., et al., *Nord. Pulp Paper. Res.*, 29, 769 (2014). 4) Kose R., et al., *J. Polym. Sci.*, 128, 1200 (2013). 5) Kondo T., et al., *Macromolecules*, 27, 210 (1994). 6) Ishikawa G., et al., *Cellulose*, 24, 5495 (2017).

Dependence of width in ACC-nanocellulose on PVA crystallization behavior, Gento ISHIKAWA and Tetsuo KONDO: Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka, 812-8581, Japan Tel & Fax: 092-802-4668, E-mail: tekondo@agr.kyushu-u.ac.jp