

2G10 セルロースナノ結晶およびそのアセチル誘導体の高分子に対する結晶化核剤効果 - 核生成速度の過冷却度依存性による評価 -

岡大院環境 山崎俊弥・○山崎慎一・新史紀・木村邦生
(株)ダイセル 小林慧子・大村雅也

【緒言】結晶化核剤は、少量の添加で結晶性高分子が本来有する特性を最大限に引き出す極めて有用な添加剤といえる。しかし、現状では無機化合物や低分子有機化合物が用いられており、資源循環型社会の構築を目指すうえで、バイオマス由来や生分解性を有し、環境適合性の高い結晶化核剤が求められている。そこで、生分解性を有する豊富で再生可能な植物由来の材料であるセルロースナノ結晶(CNC)およびそのアセチル誘導体である酢酸セルロースナノ結晶(ACNC)に着目した。本研究では、CNCおよびACNCの分散性や添加する高分子との相互作用の観点から、各種高分子に対する結晶化核剤効果について核生成速度 I の過冷却度 ΔT 依存性により評価した。

【実験】既報^[1]に従い、CNC-1およびACNC-3を調製した。CNC-1は長軸方向の長さ $a_{NA}=258$ nmのCNCであり、ACNC-3はCNC-1をアセチル化した置換度 $DS=1.0$ のACNCである。マトリックス高分子として、ポリ(L-乳酸)(PLLA, $M_w=3.0 \times 10^4$)、ポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL, $M_w=2.5 \times 10^4$)およびポリエチレン(PE, $M_w=1.1 \times 10^5$)を用いた。CNC-1およびACNC-3をマトリックス高分子に対して添加量 $C_{NA}=0.1$ 、 0.5 および 1.0 wt%添加した試料を調製し、結晶化観察を行った。結晶化時間 t に対する単位体積あたりの核の生成数 N の変化から I を求めた。また、各マトリックス高分子における I を $1/T_c \Delta T$ に対してプロットしたグラフの切片から I_0 、グラフの傾きから $\Delta\sigma$ の値を算出した。 I_0 は核生成の頻度因子を表し、 $\Delta\sigma$ は $\Delta\sigma=\sigma_s-\sigma_s^0$ と表される。ここで、 σ_s は結晶側面の表面自由エネルギー、 σ_s^0 は結晶化核剤と高分子結晶間の界面自由エネルギー、 σ_s は結晶化核剤の表面自由エネルギーである。

【結果と考察】各マトリックス高分子に対してCNC-1およびACNC-3を添加したときの I の $1/T_c \Delta T$ に対するプロットをFigureに示す。非極性のPEがマトリックス高分子のとき、 I_0 はCNC-1よりもACNC-3添加系の方が大きくなることが分かった。これは、CNC表面にアセチル基を導入することで分散性が向上したためと考えられる。一方、極性のPLLAをマトリックス高分子として用いたとき、その傾向は逆であることが分かる。また、PCLをマトリックス高分子として用いたとき、ACNCよりもCNC添加系の方が直線の傾きが減少することが分かった。この挙動の違いは、CNCと高分子結晶間の相互作用、特に水素結合の影響によるものであると示唆された。

【参考文献】[1] T. Yamasaki, K. Kobayashi, M. Ohmura, H. Atarashi, S. Yamazaki, K. Kimura, 平成30年度繊維学会秋季研究発表会予稿集(2018)

Effect of nucleating agent of cellulose nano crystal and its derivative on polymers – Evaluation from degree of supercooling dependence of nucleation rate –

Toshiya YAMASAKI¹, Shinichi YAMAZAKI¹, Keiko KOBAYASHI², Masaya OHMURA², Hironori ATARASHI¹, Kunio KIMURA¹ (¹Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama, 700-8530, Japan ²Dai-Cell Corp., 1239 Shinzaike, Aboshi-ku, Hyogo 671-1283, Japan) Tel & Fax: +81-86-251-8901, E-mail: zaki@okayama-u.ac.jp

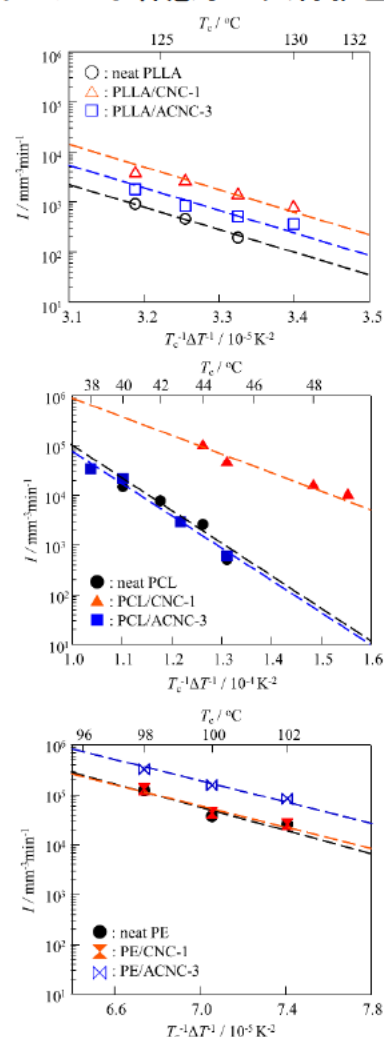


Figure Plots of I of neat PLLA, PLLA/CNC-1, PLLA/ACNC-3, neat PCL, PCL/CNC-1, PCL/ACNC-3, neat PE, PE/CNC-1 and PE/ACNC-3 at $C_{NA}=0.5$ wt% against $T_c^{-1} \Delta T^{-1}$