

整理番号	2023-J-092	報告者氏名	藪谷 智規
------	------------	-------	-------

研究課題名

地域バイオマス資源としての廃棄綿を活用した複合材料の高機能化

<代表研究者> 機関名：愛媛大学 職名：教授 氏名：藪谷 智規

<共同研究者> 機関名：愛媛大学 職名：講師 氏名：秀野 晃大

機関名：独立行政法人 東京文化財研究所 職名：主任研究員 氏名：西田 典由

<研究内容・成果等の要約>

プラスチックによる海洋環境汚染が近年問題となっており、ストローやレジ袋など使い捨て製品へのプラスチック利用について極力低減することが喫緊の課題として浮上し、植物バイオマスを含むバイオマスプラスチックの利用が進められている。

これまでに、筆者らは、産官学連携で木質系素材を活用した複合材料の製造に関する研究開発を進めてきた。その結果、タオル加工等で廃棄物として排出される綿繊維が樹脂との複合化において有望という知見を得た。ただ、単純に綿繊維をプラスチックに混練するのみでは、処理コストを吸収できず既存のプラスチック材を置き換えるまでに至らない現状があり、高機能化、高付加価値化は必須である。

そこで、本研究では愛媛県バイオマス系廃棄物である廃棄綿（木綿屑や廃棄タオル繊維加工残渣）を減プラスチック及びアップサイクル再利用に活用することを目指した。具体的には、プラスチック材料との混練技術の確立を目指す。混練する樹脂には、汎用プラスチックであるポリエチレン(PE)とポリエチレンメタクリレート (PMMA) を選択した。さらに、廃棄材料のアップサイクル的活用を目指し、繊維の形状や表面官能基を活用した金属成分の担持を行うこととして、銅を担持した廃棄綿の調製を行った。さらに、生鮮品の包装や、ゴミ袋、オムツ袋などへの用途展開を見据え、混練フィルムに悪臭ガス吸着能を付与し、防臭フィルムとしての機能開発を試みた。

今回、廃棄綿試料の混練、フィルム化に際し、試料調製時のハンドリング性や混練性を考慮して粉末化処理を実施した。粉末化した廃棄綿は PE や PMMA には 10~15%程度で凝集物なく混練可能であった。強度においては、PMMA への廃棄綿混練ではニート品に比較して、やや高い強度を得ることが出来た。一方、PE インフレーションフィルムではやや強度が低下した。さらに、高付加価値化のための銅担持廃棄綿を調整し、脱臭試験を行ったところ、銅担持廃棄綿は硫化水素、アンモニア、酢酸などの悪臭物質に良好な脱臭効果を発現し、廃棄綿のみでも酢酸については脱臭能が確認された。廃棄綿混練インフレーションフィルムの脱臭能については、硫化水素で脱臭効果が確認されたものの、廃棄綿単体に比較して大幅に脱臭能が低下した。これは、脱臭を担う銅や繊維が樹脂に内包され、外部への露出が低下していることが原因として考えられる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター発表

1. 秀野晃大, 藪谷智規, 内村浩美, 西田典由, ポリメチルメタクリレート (PMMA) 樹脂に対するセルロース材料混練の検討, 第19回バイオマス科学会議, 秋田市, 2023年12月7~8日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究の目的

気候変動問題や持続可能性の観点から脱化石資源が求められており、その解決策の一つとして植物バイオマスの利用が進められている。これまでに、申請者らはセルロースなどバイオマス資源の活用に向けた研究開発を実施している。その中で、地域のバイオマス資源の活用とプラスチック使用量の低減を両立するテーマとして、バイオマス材料とプラスチック複合材料の研究開発を進めており、綿繊維が樹脂との複合化において有望という予備検討結果を得ている。しかし、混練のための機械的処理時に発生する熱でプラスチックと繊維の複合材料の強度低下を招く課題があった。さらに、単純に綿繊維をプラスチックに混練するのみでは、処理コストを吸収できず既存のプラスチック材を置き換えるまでに至らない現状があり、高機能化、高付加価値化は必須である。

そこで、本研究では愛媛県バイオマス系廃棄物である廃棄綿（木綿屑や廃棄タオル繊維加工残渣）を減プラスチック及びアップサイクル再利用に活用することを目指した。具体的には、プラスチック材料との混練技術の確立を目的とした。混練する樹脂には、汎用プラスチックであるポリエチレン(PE)とポリエチレンメタクリレート(PMMA)を選択した。さらに、廃棄材料のアップサイクル的活用を目指し、繊維の形状や表面官能基を活用した金属成分の担持を行うこととして、銅を担持した廃棄綿の調製を行った。さらに、生鮮品の包装や、ゴミ袋、オムツ袋などへの用途展開を見据え、混練フィルムに悪臭ガス吸着能を付与し、防臭フィルムとしての機能開発を試みた。

2. 実験

2. 1 試料

樹脂と混練するセルロース系材料として、廃棄綿（愛媛県内タオルメーカー、木綿製品製造企業）を選定した。廃棄綿はセレガー染色液で染色し、含まれる繊維種について評価した。

廃棄綿への脱臭性の付与のために、銅鏡反応等で利用される安全かつ安価な還元剤であるアスコルビン酸による銅の還元析出を利用することで、銅微粒子を嵩高い廃棄綿繊維内に物理的に固定可能であると考えた。銅含有廃棄綿の合成法については以下の通りである。硫酸銅五水和物（富士フィルム和光純薬工業株製 特級）を純水に溶解し、 200 mmol L^{-1} 硫酸銅水溶液を調製した。廃棄綿（固形分400 g）を15 Lの純水に添加し、 200 mmol L^{-1} の硫酸銅水溶液1.5 Lを加えた後、アジテーターで攪拌しながら（約700 rpm）にアスコルビン酸粉末（富士フィルム和光純薬工業株製 特級）を520 g（約3 mol）添加した。最終的に純水を加えて容量を20 Lとした。攪拌機で700 rpmの攪拌速度で3時間攪拌した後、200メッシュのふるいで濾別した。純水で洗浄した後、回収した廃棄綿を105°Cで乾燥した。

2. 2 廃棄綿粉末化処理

廃棄綿は嵩高く、混練機への導入効率が低いいため、結果的に混練時間が長くなり樹脂の熱劣化が促進される。混練導入効率の上昇による混練時間の短縮化及び樹脂に対する分散性向上を図るため、アトマイザー（増幸産業株, MKA-5J）を用いた廃棄綿の粉末化（サイズダウン）を試みた。約1.00kgの廃棄綿を乾式粉碎し混練試験に供された。

2. 3 PMMA へのセルロース系材料混練

PMMA 樹脂ペレットは、スミペックス MH(住友化学株式会社)を用いた。また、比較材料として、市販 CNF として、BiNFi-SAMa2%品 (株式会社スギノマシン) を購入して用いた。PMMA 樹脂に対する分散性および耐熱性向上を目指し、混練時の添加剤として、(a) ポリエチレングリコール 20,000 (PEG20000, 富士フィルム和光純薬株式会社)、(b) 1-ドデカノール (富士フィルム和光純薬株式会社)、(c) スミライザー®GP (住友化学株式会社) を用いた。PMMA 樹脂ペレットは、スミペックス MH(住友化学株式会社)を用いた。廃棄綿粉末及び CNF の PMMA 樹脂に対する分散性および耐熱性向上を目指し、混練時の添加剤として、ポリエチレングリコール 20,000 (PEG20000, 富士フィルム和光純薬株式会社)、1-ドデカノール (富士フィルム和光純薬株式会社)、スミライザー®GP (住友化学株式会社) を用いた。シリンダー温度 200°C に設定した二軸押出成形機 (PCM30-17-IV, 池貝鉄工株式会社) に予備乾燥した PMMA 樹脂ペレットを供給しながら、各セルロース試料を乾燥重量で終濃度 5 wt%となるよう投入し、混練することでペレットを調製した。比較として PMMA 樹脂のみで同様の条件で混練し、ペレットを作製した。

2. 4 廃棄綿混合 PE インフレーションフィルム調製

インフレーション成形に使用する原料として、スクリーを備えた二軸押出機を用いて、粉末化廃棄綿及び銅含有粉末化廃棄綿と PE を混練し、廃棄綿/PE マスターバッチを作製した。得られた廃棄綿/PE マスターバッチを基に、メッシュを装着した二軸押出機を用いて、凝集物を除去しつつ PE で希釈し、廃棄綿濃度 10 wt%の廃棄綿粉末混練 PE ペレットを作製した。得られた粉末化廃棄綿混練 PE ペレットを用いて、試作用インフレーター (ダイ口径 $\Phi 50$ mm) を用い、インフレーション成形を行った。

2. 5 混練試料特性評価

廃棄綿混練 PMMA 樹脂ペレットを約 160°C の加熱 2 本ロールで熔融混練した後、200°C の熱プレスによってプレート状に成形し、外観を観察すると共に JIS K7136 に準拠し全光線透過率を測定した (NDH7000SP, 日本電色工業 (株))。また、上記ペレットをシリンダー温度 230 °C、金型温度 80 °C で射出成形し、ダンベル型試験片 (測定部厚み 4 mm, 測定部幅 10 mm) を得て、JIS K6911 に準拠し、支点間距離 64 mm, 5 mm min^{-1} で 3 点曲げ強度試験に供した (オートグラフ AG-10kNplus, (株) 島津製作所)。

フィルムの引張強度、引裂強度、比重測定試験については、それぞれ JIS K 7127、JIS K 7128 及び JIS K 7112 に則り実施した。廃棄綿中の銅担持濃度については原子吸光装置により実施した。原子吸光測定に先立ち、試料は電気炉で灰化し、残渣を硝酸で溶解し、テフロン製ディスパーザブルフィルターでろ過した。廃棄綿及びフィルムの脱臭機能については、1L テドラーバックに約 0.2g の試料を入れ、真空脱気した後、ヒートシールで封をした。その後、試験に応じたガス試料をテドラーバックに注入し、ガス検知管 (株) ガステック製 ; 硫化水素 (4LK)、酢酸 (81L)、アンモニア (3La)) を使用した。

3. 結果

3. 1 廃棄綿混練のための前処理

今回使用した廃棄綿の繊維種について、セレガー染色液にて繊維鑑定を行った。染色した廃棄綿の観察結果を Fig. 1 に示す。本試験に用いた廃棄綿は染色液で赤色に染色されており、綿繊維に典型的な着色と形状であったことから綿繊維 100%からなる材料であると確認された。

廃棄綿は嵩高く、原料そのままの状態では混練しにくいいため、混練時間が長くなり、その間の PE の熱劣化が懸念される。そこで、混練導入率向上を目指し、廃棄綿の粉末化を行った。アトマイザーを用いて廃棄綿の乾式粉碎を行ったところ、平均粒径 100~200 μm の粉末化が可能であった。この粉末を用いて二軸押出機（池貝鉄工株製 PCM-30-17）により PE と混練した結果、未処理の廃棄綿に比べて、凝集物は小さくなった。さらにせん断力の強いラボニーダー（（株）トーシン製 TDR100-3）を用いて、廃棄綿と PE を混練した結果、すべての条件で廃棄綿の分散性の向上が見られた。特に廃棄綿粉末においては、廃棄綿の凝集物は見られず、廃棄綿粉末が PE 中で均一に分散している様子が確認された。短時間で良好な分散性を得るためには、廃棄綿の粉末化および高せん断力が有効であるとわかった。しかし、廃棄綿粉末混練シートについて、引張強さに変化は見られなかった為、相溶化剤を加えて混練したところ、廃棄綿粉末/PE シートの引張強さは 17~18MPa に達し、当初目標としていた引張強さ 16.7MPa を達成した。最終的に二軸押出機（ $\phi 30\text{mm}$ 、L/D52）を用いることで、短時間に分散性良好な状態で、PE に廃棄綿粉末を 15 wt%混練したマスターバッチを調製できた。



Fig. 1 An image of the colored cotton

3. 2 廃棄綿混練 PMMA 評価

各種セルロース材料混練 PMMA の全光線透過率および 3 点曲げ強度試験の結果を Fig. 2 に示す。CNF をそのまま PMMA 樹脂に混練すると CNF の凝集物が生成し、不均一な分散となり、強度および透明性の双方が大きく損なわれる。そこで、各種添加剤を用いて予備試験を行ったところ、CNF に PEG20000 を添加することで、PMMA 樹脂中に CNF が凝集することなく、均一分散が可能となった。しかし、全光線透過率および曲げ強度が大きく低下したため（Fig.2 No. 1）、PEG20000 以外に高級アルコールの 1-ドデカノールを添加したところ、混練時に起こる着色を抑制しながら、全光線透過率および曲げ強度がわずかに向上した（Fig.2 No.2）。一方、PEG20000 の濃度を高めると、曲げ強度は増加傾向であったが、全光線透過率は低下した。PMMA 樹脂混練に対する CNF の分散剤として、PEG20000 や 1-ドデカノールは有効だったが、ニート PMMA 樹脂（Fig.2 No.6）と比較すると強度は確実に低下した。そこで、PMMA 樹脂と混練時に均一分散可能なセルロース材料を探索したところ、廃棄綿粉末のみでも混練時に凝集物が生成せず、均一な分散が確認されると共に曲げ強度の低下も抑制された（Fig.2 No.4）。さらに、曲げ強度を向上させるため、樹脂の耐熱安定剤および加工安定剤として使用されているスミライザー®GP を廃棄綿粉末に添加し、PMMA 樹脂と混練したところ、全光線透過率はさらに低下したものの、ニート PMMA 樹脂以上の曲げ強度の値が得られた（Fig.2 No.5）。

Table 1 Kneading conditions of PMMA and cellulosic substances by using a twin-screw extrusion molding machine and test plate thickness

No.	Cellulosic substances	Conc. (wt %)	Additives (wt %)	Thickness of plate (mm)
1	CNF (AMa)	5	(a) 5	0.75
2	CNF (AMa)	5	(a) 5 (b) 1.5	0.74
3	CNF (AMa)	5	(a) 10 (b) 1.5	0.74
4	Cotton powder	5		0.75
5	Cotton powder	5	(c) 0.5	0.75
6				0.75

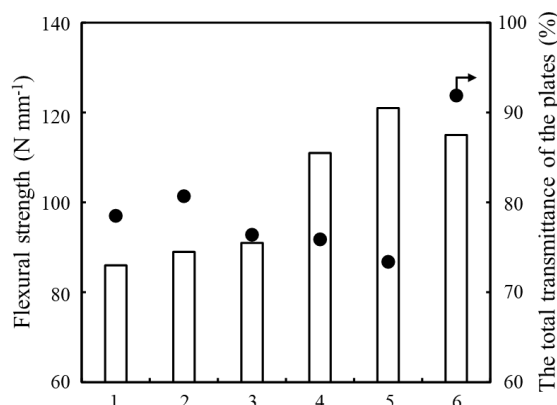


Fig. 2 Comparison of flexural strength and total transmittance of the test plates

The test-plates numbers are same as Table 1.

3. 3 銅担持廃棄綿の調製

廃棄綿粉末混練PEのフィルムの機能化として、廃棄綿の繊維性（網目構造）に着目し、銅微粒子を還元析出させて網目構造に担持させることにより、脱臭性を付与したバイオマス系樹脂混練材が開発できると考えた。嵩高い廃棄綿内に銅微粒子の物理的な固定を試みた。調製された廃棄綿の銅含有量については、廃棄綿 0.03 mg g^{-1} 、銅担持廃棄綿には 8.50 mg g^{-1} であった。この銅担持廃棄綿についても廃棄綿/PE マスターバッチを調製し、3. 4の実験に用いた。

3. 4 インフレーションフィルムの調製及びその機能評価

インフレーション成型用ペレットとして、3. 1及び3. 4で得られた廃棄綿/PE マスターバッチ（15 wt%）を基に、同様の二軸押出機を用いて、メッシュにて凝集物を除去しつつPEで希釈し、廃棄綿粉末濃度10 wt%の混練PEペレットを作製した。本ペレットを用いてインフレーション成形を実施したところ、廃棄綿粉末を10%配合したPEフィルムを成形することができた。成形したフィルムの厚さは、約 $100 \mu\text{m}$ であり、良好な地合いのフィルム化が可能であった。

フィルムの強度試験の結果をTable 2に示す。引張、伸度、引裂等の強度試験からは、フィラーを添加した際の典型的な結果（添加に伴い強度低下）となっている。ただ、廃棄綿添加試料で引裂強度についてTD（横方向：成形方向に対して垂直側）がMD（機械方向：成形方向に対して水平側）よりもやや高く、繊維の配向効果があるものと考えられる。また、銅担持試料の方がやや引張強度や伸度が良い結果となった。断面積ベースで強度の補正を行っているものの、銅の重量分だけ廃棄綿の添加量が少ないため、銅担持フィルムの結果が見かけ上良くなっている可能性が考えられる。

Table 2 Mechanical characterization of the PE inflation films with cotton samples

PE inflation sheet sample	Tensile strength	Tensile elongation	Tensile modulus	Tear strength	
	/MPa	%	/MPa	/N mm ⁻¹	
	MD	MD	MD	MD	TD
Neat	23	490	220	640	840
with cotton	11	70	240	50	150
with Cu deposited cotton	13	200	250	120	880

廃棄綿担持及び銅担持廃棄綿の脱臭試験結果をFig. 3に示す。硫化水素及びアンモニアは廃棄綿のみに比較して銅担持試料において高い脱臭効果が得られた。一方、酢酸は廃棄綿のみでも脱臭効果があり、脱臭成分における差異が見られた。続いて、インフレーションフィルムを用いて、同様に硫化水素などのガス吸着試験を行った結果をFig. 4に示す。硫化水素は銅担持廃棄綿フィルムで若干の脱臭効果が確認された。一方、アンモニア、酢酸はほとんど脱臭できず、フィルム化により脱臭効果が減じる結果となった。樹脂に銅の活性部位が包埋されて効果が減じた、もしくはフィルム加工時の銅の形態変化の要因により、アンモニア吸着の効果が減少したことが考えられた。

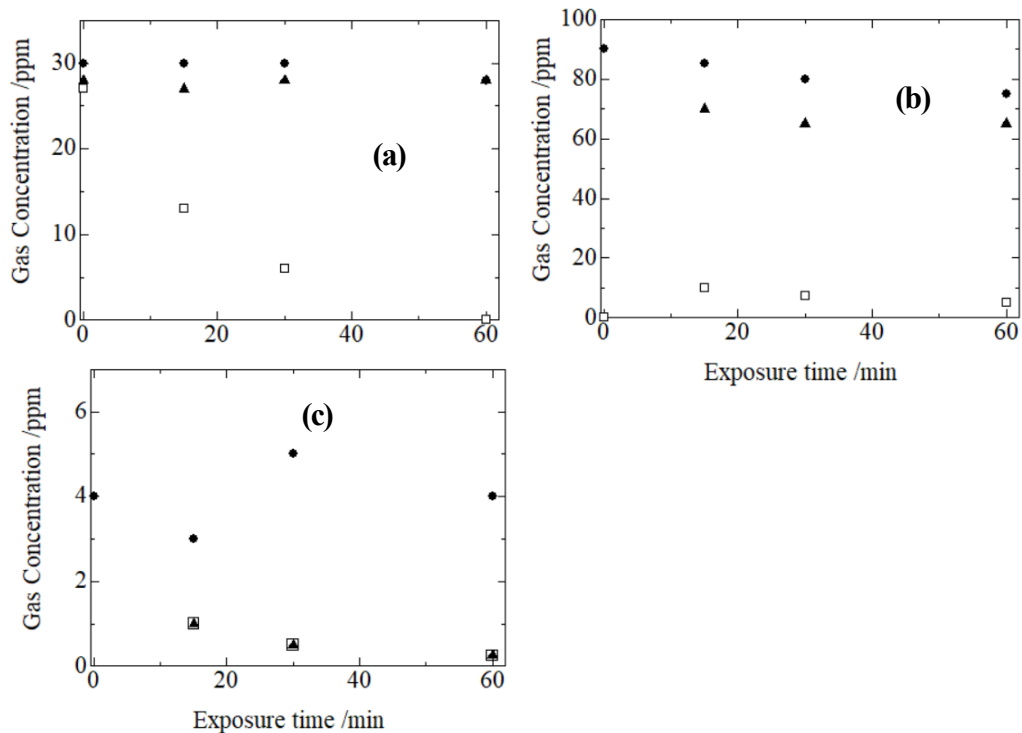


Fig. 3 Deodorization effects of the cotton and the Cu deposited cotton sample
 (a):Hydrogen sulfide, (b):Ammonia, (c) : Acetic acid
 ● : Blank, ▲ : Cotton, □ : Cu deposited cotton

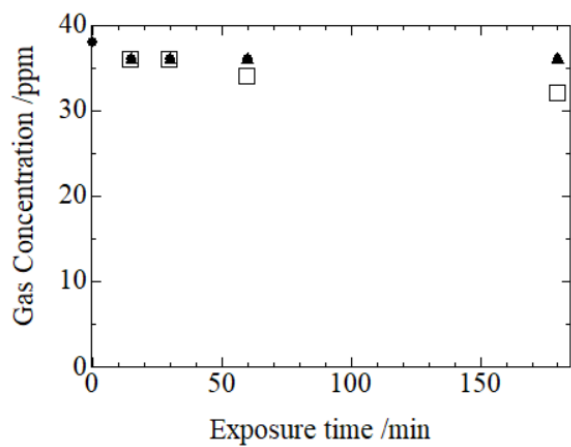


Fig. 4 Deodorization effects of the PE inflation film with the cotton and the Cu deposited cotton sample
 (a):Hydrogen sulfide, (b):Ammonia, (c) : Acetic acid
 ● : neat PE, ▲ : PE with cotton, □ : PE with the Cu deposited cotton