

## セルロースナノファイバー強化エンジニアリングプラスチックの特性

高分子系チーム 仙波 健, 伊藤 彰浩  
 研究戦略フェロー 北川 和男  
 京都大学 矢野 浩之

## 要 旨

セルロースナノファイバー (CNF) によりポリカーボネート系材料, ポリアミド 66, 変性ポリフェニレンエーテル及びポリエチレンテレフタレート系材料を強化した。これらの樹脂は成形加工温度が 220 ~ 280℃ 以上であり, 通常のセルロース系強化材は熱劣化のために添加することができなかった。本研究では, 化学変性により CNF の耐熱性を向上させることにより, 従来 CNF を添加することができなかったこれらのプラスチックへの補強効果を得ることに成功した。

## 1. はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は再生可能資源であるうえ, 優れた機械特性, 低線熱膨張性などを有することから, プラスチック用強化材としての適用が期待されている<sup>1)~4)</sup>。しかしながら耐熱性が低いため, 従来は成形加工温度が 200℃ 以下の汎用プラスチックへの使用が限界であった。しかし CNF を化学変性することにより耐熱性が向上し, これまでに成形加工温度が 200℃ を超えるポリアミド (PA) 6, ポリブチレンテレフタレートなどのエンジニアリングプラスチック (エンブラ) において, 十分な補強効果が確認されている<sup>2)</sup>。本検討では, エンブラのなかでさらに高成形加工温度を要するポリカーボネート (PC) 系材料, ポリアミド (PA) 66, 変性ポリフェニレンエーテル (mPPE) 及びポリエチレンテレフタレート (PET) 系材料の変性 CNF による強化を試みた。

## 2. 実 験

## 2.1 セルロース原料とその特性評価

CNF 原料には漂白クラフトパルプを用いた。組成は

セルロース 84.3%, ヘミセルロース 15.6%, リグニン 0.1% である。このパルプを N メチルピロリドンに分散させ, 無水酢酸をグルコースユニットに対して 0.75mol/eq 加え, 80℃ で 3 時間加熱攪拌した。得られた組成物を洗浄しアセチル (Ac) 化パルプ (以下, 変性パルプ) を作製した。得られた変性パルプの置換度は 0.6 ~ 0.8 であった。

変性パルプの耐熱分解性を熱重量分析装置 (TGA: 島津製作所製 DTG60) により評価した。吸水分を取り除くため, TG チャンバー内で 110℃ において恒量になるまで加熱した後, 昇温速度 10℃ /min, 測定温度範囲 110 ~ 500℃ にて測定を行った。

変性パルプの結晶化度を広角 X 線回折装置 (WAXD: リガク製 RINT-2000) により評価した。X 線は CuK $\alpha$  線, 30kV/20mA の出力にて,  $2\theta=5 \sim 40^\circ$  を測定した。

## 2.2 プラスチック材料

マトリックス材料として PC ホモポリマー (三菱エンジニアリングプラスチック製), PC/ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体) アロイ (三菱エンジニアリングプラスチック製), PA66 (ユニチ

表 1 使用材料の概要

材料の種類	特徴
PC	高流動性グレード。一般的な加工温度は280℃以上。
PC/ABS	PCとABSの混合物。高流動性, 低加工温度グレード。
PA66	融点265℃。一般的加工温度280℃以上。高流動グレード。
mPPE1	PPEとポリスチレンの混合物。一般的な加工温度は220~300℃以上。高流動性。
mPPE2	mPPE1:高加工温度, 高極性。mPPE2:低加工温度, 低極性。
hPET	融点255℃。一般的な加工温度は280℃以上。標準グレード。
coPET	hPETよりも融点が低い。

カ製), 変性ポリフェニレンエーテル (mPPE) (三菱エンジニアリングプラスチックス製), ホモ-ポリエチレンテレフタレート (hPET) (ユニチカ製) 及び共重合ポリエステル (coPET) (ユニチカ製) を準備した。表1に材料の概要を示す。

### 2.3 パルプとプラスチックの複合化

未変性パルプもしくは変性パルプとプラスチックをセルロース成分が10重量 (wt) % となるように機上混合した。混合材料を二軸混練押出機 (テクノベル社製  $\phi$  15mm, L/D=42) により混練, 複合化した。得られた複合材料を射出成形機により  $10 \times 80 \times 4$ mmt の短冊型試験片に成形加工した。押出機及び射出成形機の設定温度は, 各樹脂の推奨成形加工温度とした。

### 2.4 セルロースの分散状態観察

プラスチック内のセルロースの分散状態観察を偏光顕微鏡により行った。成形品の一部を切り出し, 各樹脂の推奨成形加工温度において加熱プレスすることによりフィルム化し, クロスニコル下において観察した。

### 2.5 複合材料の曲げ試験

得られた射出成形品の3点曲げ試験を, 速度 10mm/min, 支点間距離 64mm の条件において行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 変性パルプの特性評価

TGA 測定より得られる 1% 重量減少温度は, 未変性パルプ 243°C, 変性パルプ 274°C であった。変性により耐熱性が約 30°C 向上した。

WAXD 測定により得られる結晶化度は, 未変性パルプは 77%, 変性パルプは 73% であった。変性により結晶化度が 4% 低下した。

### 3.2 PC 系材料の CNF による強化

#### 3.2.1 射出成形品外観及び曲げ特性

図1にPCマトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線を示す。透明なPCに対して未変性パルプ及び変性パルプを添加することにより不透明となった。未変性パルプを添加した材料は, 成形品外観が黒く, 成形加工時の熱によりセルロースが劣化している様子であった。その曲げ応力ひずみ曲線は非強化PCよりも初期勾配は大きい, 2%程度の曲げひずみにおいて破断

し, 最大応力は非強化PCよりも低い値となった。それに対して変性パルプ添加材料では, 着色が改善され茶色程度となり, 曲げひずみ8%程度まで耐え, 最大曲げ応力は非強化PCよりも高くなった。非強化PCの曲げ弾性率 2350MPa, 曲げ強度 94.7MPa に対して, 変性パルプ添加材料では各々 3610MPa, 115MPa の物性が得られた。しかしながら物性の向上はPA6, POM 及びPBTと比較すると不十分であり, その原因は成形加工時の熱劣化であると考えられる。

そこでPC/ABS材料を使用した。PC/ABSではABSの優れた成形加工性によりPC系材料の成形加工温度の低下, さらにせん断発熱も抑えられる。図2にPC/ABSマトリックス材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ曲線を示す。成形品の着色は未変性パルプ及び変性パルプ添加材料とも, PCマトリックス材料と比較して大幅に改善され, 特に変性パルプ材料は黄土色程度の着色であった。非強化PC/ABS, 変性パルプ添加材料の曲げ弾性率は各々 2990MPa 及び 5580MPa, 曲げ強度は各々 98.4MPa 及び 115MPa となり, 変性パルプ添加により大きく向上した。

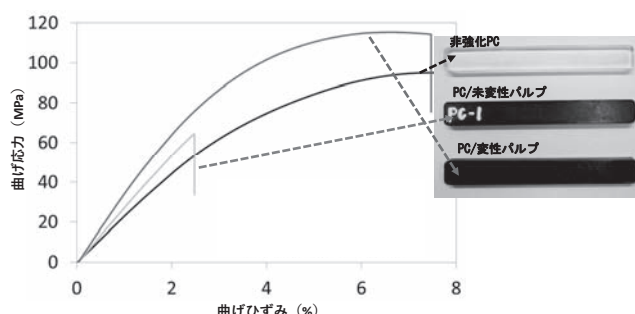


図1 PCマトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線

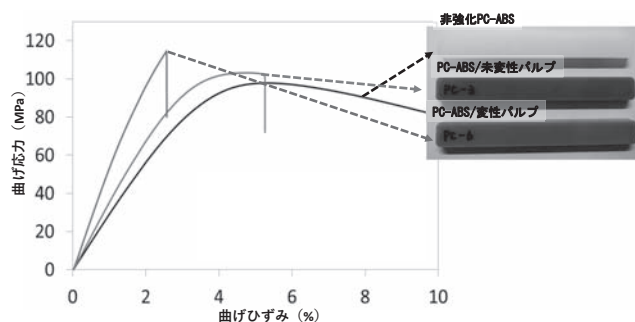


図2 PC/ABSマトリックス材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ曲線

### 3.2.2 セルロースの解繊状態の観察

図3にPC及びPC/ABSマトリックス材料の偏光顕微鏡写真を示す。未変性パルプ添加材料においては、何れのマトリックスにおいても直径が数十 $\mu\text{m}$ の繊維が存在していた。これは原料パルプと同程度の直径であり、成形加工（混練押出及び射出成形）において解繊が進んでいなかった。繊維長は著しく低下しており、解繊が進まずに切断が起こっていた。それに対して変性パルプを用いた場合は、何れのマトリックスにおいても粗大な繊維は減少し解繊が進行していた。特にPC/ABSマトリックス材料においては繊維長が大きくなっていることが確認できた。これは成形加工温度の低温化、せん断発熱の抑制によりセルロースが傷まず解繊されたためであると考えられる。

### 3.3 PA66 材料の CNF による強化

#### 3.3.1 射出成形品外観及び曲げ特性

図4にPA66マトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線を示す。成形品外観は、PCマトリックス材料の場合よりもさらに着色し劣化が激しい様子であった。未変性パルプ添加成形品では、その表面に分解ガスに起因するシルバも見られた。曲げ応力ひずみ曲線では、未変性パルプは非強化PA66よりも初期勾配は大きいですが、3%程度の曲げひずみにおいて破断し、最大応力は非強化PA66と同等となった。それに対して変性パルプ添加材料では、曲げひずみ5%程度まで耐え、最大応力は非強化PA66よりも高くなった。非強化PA66の曲げ弾性率2490MPa、曲げ強度102MPaに対して、変性パルプ添加材料では各々4260MPa、128MPaの物性が得られた。

#### 3.3.2 セルロースの解繊状態

図5にPA66マトリックス材料の偏光顕微鏡写真を示す。未変性パルプでは、成形加工時に解繊とともに切断が起こることにより、数十 $\mu\text{m}$ の短繊維が分散していた。それに対して変性パルプを用いた場合は、多くの繊維が偏光顕微鏡の観察倍率では確認できないサイズに解繊、分散していた。

### 3.4 mPPE の CNF による強化

#### 3.4.1 射出成形品外観及び曲げ特性

mPPEは、PPEと完全相容であるポリスチレン（PS）とのアロイ材料であり、PSの添加量を変化させること

により、耐熱性、耐薬品性、成形加工温度及び成形加工性などを任意に設定することが可能となる。本検討では、PPEとPSの混合比が異なる2種類のmPPEを使用した。PPEは極性樹脂であり、成形加工温度が高く成形加工性が悪い。一方PSは非極性材料であり、成形加工温度が低く成形加工性が良い。mPPE1は、PPEの含有率が多いため極性及び成形加工温度が高い。一方mPPE2はPSの含有率が多く極性及び成形加工温度が低い。

図6にmPPE1マトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線を示す。PPEの含有比率が多く成形

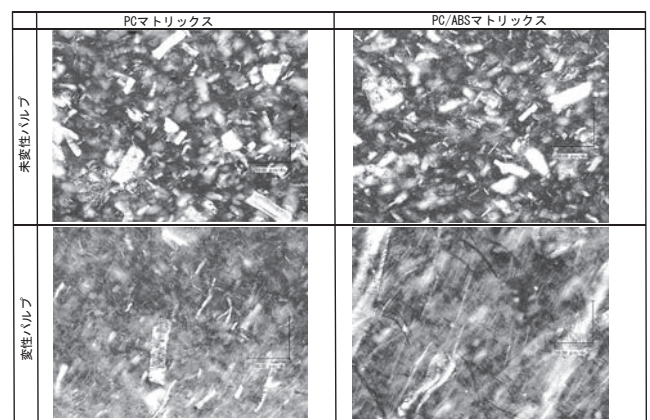


図3 PC及びPC/ABSマトリックス材料における未処理パルプ及び変性パルプの偏光顕微鏡写真

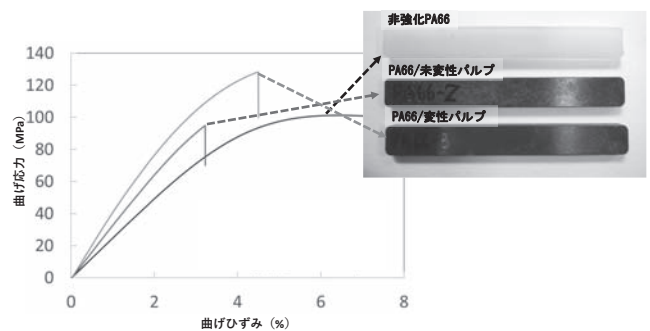


図4 PA66マトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線

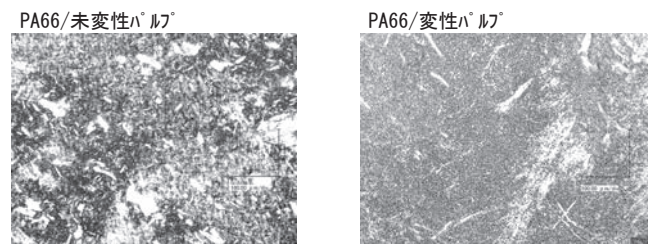


図5 PA66マトリックス材料の偏光顕微鏡写真

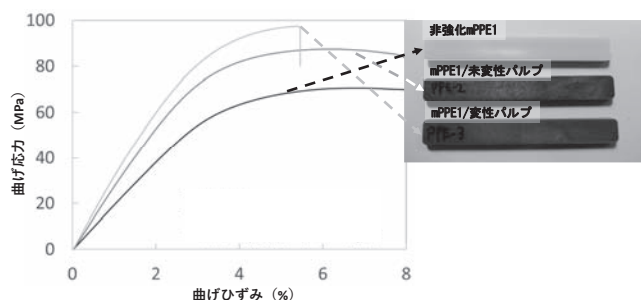


図6 mPPE1 (高加工温度・高極性) マトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線

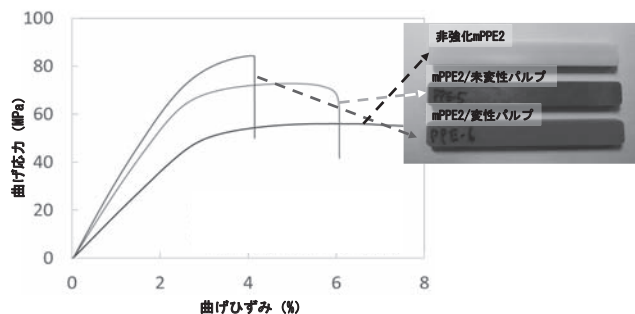


図7 mPPE2 (低加工温度・低極性) マトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線

加工温度が高いことによる熱劣化により、未変性パルプ及び変性パルプ添加材料とも着色が見られた。しかしながら変性により着色は低減された。曲げ応力ひずみ曲線において、未変性パルプ添加材料は初期勾配及び最大応力とも非強化mPPE1を上回った。変性パルプではさらに初期勾配及び最大応力が大きく向上した。非強化mPPE1の曲げ弾性率1970MPa、曲げ強度71MPaに対して、変性パルプによる強化により曲げ弾性率3310MPa、曲げ強度97.6MPaの物性が得られた。

図7にmPPE2マトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線を示す。PSの含有比率が多く成形加工温度が低いことによる熱劣化低減により、未変性パルプ及び変性パルプ添加材料ともmPPE1を用いた場合よりも着色が抑えられた。曲げ応力ひずみ曲線において、未変性パルプ添加材料は初期勾配及び最大応力とも非強化mPPE2を大きく上回った。変性パルプ添加材料ではさらに初期勾配及び最大応力が大きく向上した。非強化mPPE2の曲げ弾性率1870MPa、曲げ強度56.0MPaに対して、変性パルプによる強化により曲げ弾性率3340MPa、曲げ強度84.6MPaの物性が得られた。

### 3.4.2 セルロースの解繊状態

図8にmPPE1及びmPPE2マトリックス材料における未変性パルプ及び変性パルプ添加材料の偏光顕微鏡写真を示す。未変性パルプ添加材料では、いずれのmPPEにおいても解繊性は悪い。一方変性パルプでは、mPPE1と2を比較すると分散状態に大きな違いがあった。mPPE1では視野全体に解繊したセルロースが白いモヤ状に分散していた。一方mPPE2では、繊維長が100 $\mu$ m以上、直径数十 $\mu$ m以上の繊維が存在し、mPPE1のような解繊したセルロースは観察されなかった。

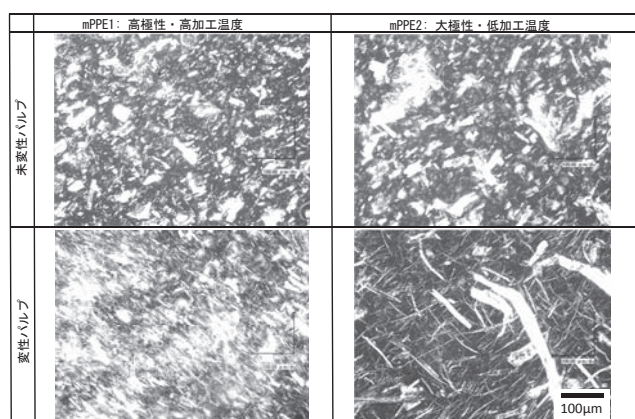


図8 mPPE1及び2マトリックス材料における未処理パルプ及び変性パルプの偏光顕微鏡写真

このようにmPPE1の方が解繊性に優れていたのは、変性セルロースとの親和性の違いに起因する。セルロースは極性の高い材料であり、変性により低極性化されるが、それでもmPPEとの極性差は大きい。しかし極性成分であるPPE含量の少ないmPPE2よりは、PPE含量の多いmPPE1の方が変性セルロースとの親和性は良好であり、mPPE1においては解繊が進んだと考えられる。繊維の分散状態がマトリックス材料によって異なるにも関わらず曲げ特性はマトリックスによって大きく変わらない結果となった。これは変性セルロース/樹脂の親和性、解繊、劣化、繊維長の4つの因子が組み合わさることにより発現したものと考えられる。つまりmPPE1はマトリックスと変性セルロースの親和性が良く解繊は良好であるが、高成形加工温度により繊維が劣化し短繊維化している。一方mPPE2はマトリックスと変性セルロースの親和性が悪く分散不良であるが、低成形加工温度により繊維が劣化せず繊維長が大きい。

### 3.5 PETのCNFによる強化

#### 3.5.1 射出成形品外観及び曲げ特性

図9にhPETマトリックスの成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線を示す。透明なPETに対して未変性パルプ及び変性パルプを添加することにより不透明となった。未変性パルプ添加材料は非常に脆く、射出成形の金型離型時に割れ、試験片を得ることができなかった。それに対して変性パルプ添加材料は、射出成形品を作製することはできた。しかしながら脆性改善は不十分であり、ひずみ2%以下において破断し、非強化hPETよりも最大曲げ応力が低下した。非強化hPETの曲げ弾性率2270MPa、曲げ強度78.9MPaに対して、変性パルプ添加材料では各々3990MPa、69.3MPaであった。

図10にcoPETマトリックスの成形品外観及び曲げ応力ひずみ線図を示す。hPETマトリックスと比較して、未変性及び変性パルプ添加材料とも着色及び脆性が改善された。未変性パルプ添加材料は、破断ひずみが小さく脆性的、且つ最大曲げ応力も低かった。しかしながら射出成型金型からの取り出しは可能となった。変性パルプ添加材料は未変性パルプ添加材料よりも曲線の初期勾配、破断ひずみ及び最大応力が向上した。非強化coPETの曲げ弾性率2360MPa、曲げ強度82.5MPaに対して、変性パルプ/coPETでは各々4540MPa、120MPaであった。

#### 3.5.2 セルロースの解繊状態の観察

図11にhPET及びcoPETマトリックス材料の偏光顕微鏡写真を示す。未変性パルプ添加材料では、何れのマトリックス材料においても直径が数十 $\mu\text{m}$ の繊維が存在していた。いずれも繊維長は著しく低下しており、解繊よりも切断が優先的に起こっていた。しかしながらcoPETマトリックス材料では、繊維の輪郭が不鮮明となりhPETマトリックス材料よりも解繊が進んでいた。変性パルプ添加材料では、分散状態が改善した。hPETでは解繊が起これ、coPETでは繊維長が長く解繊も進行していた。hPETとcoPETでは、成形加工温度及びセルロースとの相容性が異なるため、物性及び分散状態に違いが現れたと考えられる。

### 4. まとめ

本研究では、エンプラのなかで高成形加工温度を要するPC系材料、PA66、mPPE及びPET系材料の変性CNFによる強化を試みた。ホモポリマーのPC、PA66

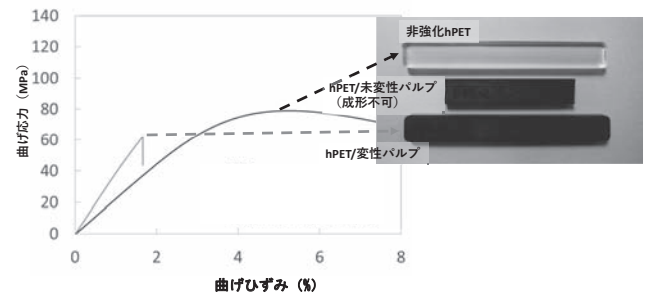


図9 hPETマトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線

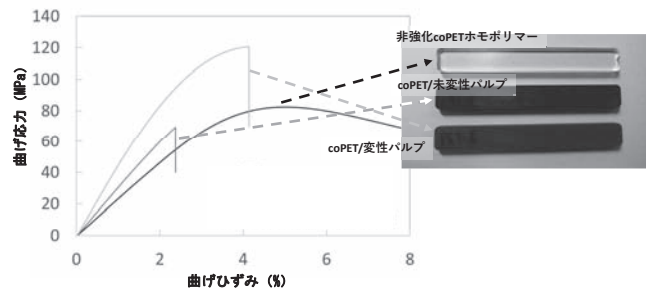


図10 coPETマトリックス材料の成形品外観及び曲げ応力ひずみ曲線

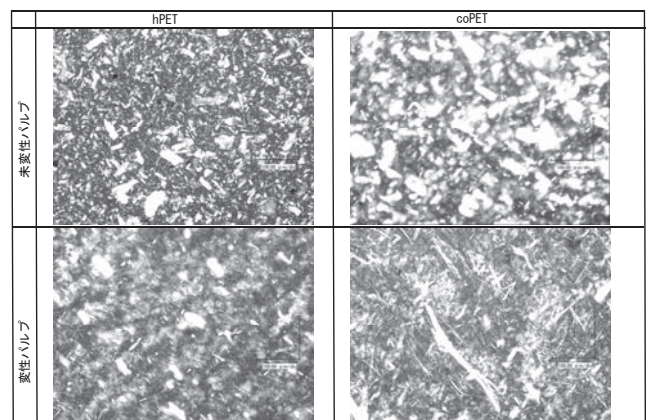


図11 hPET及びcoPETマトリックス材料における未処理パルプ及び変性パルプの偏光顕微鏡写真

及びPETについては、変性CNFによる強化は熱劣化により困難であった。しかしながらこれらホモポリマーよりも成形加工温度が低く、成形加工性に優れるPC/ABSアロイ、共重合ポリエステル及びmPPEについては、一定の補強効果を得られることが判明した。

### 謝辞

本検討は、京都大学 生存圏研究所 矢野浩之教授をプ

プロジェクトリーダーとし、平成26年～28年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発 / 研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発 / 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」において取り組んだ内容の一部である。本紙面をお借りし、御支援、御助言および御指導をいただいた方々に心から謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 野々村 洸, 日経ものづくり, No.4, p32-33 (2018).
- 2) 仙波 健, 工業材料, Vol.65, No.8, p29-34 (2017).
- 3) 遠藤 貴, 伊藤 弘和, 工業材料, Vol.65, No.8, p35-39 (2017).
- 4) 大嶋 正裕, 工業材料, Vol.65, No.8, p57-61 (2017).