

セルロースナノファイバー強化ポリアミド6の複合化技術、 力学的特性及び耐熱性

高分子系チーム 仙波 健, 伊藤 彰浩
研究フェロー 北川 和男
星光PMC 片岡 弘匡
京都大学 中坪 文明, 矢野 浩之

要 約

二軸押出機を使用して、アセチル (Ac) 化パルプとポリアミド6 (PA6) を熔融混練することにより複合材料を得た。パルプの主成分であるセルロースの水酸基をAc化することにより、パルプの耐熱性が向上した。さらにセルロースへの疎水性付与及び水素結合を抑制する効果が得られたことで、熔融混練工程において、PA6中でパルプが解繊されることによるセルロースナノファイバー (CNF) 化が促進された。Ac基置換度が0.5程度のパルプを10wt%添加し、それがCNF化することにより、非強化PA6の曲げ弾性率2220 MPa、曲げ強度91.2 MPaから、それぞれ5430 MPa、159 MPaに向上した。さらに熱膨張係数は、113 ppm/Kから19.3 ppm/Kに向上した。示差走査熱量分析により、Ac化によりパルプの分散性の向上が確認できた。

1. はじめに

植物は、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンを構成要素とする複雑な高次構造を有する。鉄筋コンクリートの建物に例えると、セルロース、ヘミセルロース、リグニンは、それぞれ鉄筋、接着剤及びコンクリートとして機能している。鉄筋の役割を担うセルロースは、高アスペクト比のナノファイバーであり、鋼鉄の5倍の強度 (アラミド繊維と同等¹⁾)、石英ガラスと同等の線熱膨張係数²⁾でありながら、密度は鋼鉄の1/5の1.5 g/cm³である。この高性能なナノファイバーが、植物の光合成により大量に合成されている。

プラスチックは、タルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維 (GF)、炭素繊維 (CF) などにより強化されることが多い。特にGFとCFは、その剛性と高アスペクト比により、複合材料の弾性率、強度、耐衝撃性及び耐熱性を大幅に改善できる^{3, 4)}。しかし原料及び製造における化石資源への依存度が高く、リサイクルも困難である。さらにGF及びCFの密度は、一般的なプラスチックの0.9~1.4 g/cm³と比較して、それぞれ2.5及び1.8 g/cm³と高く、複合材料の重量が増加する。これらの理由からGFやCFに代わって、高性能且つ軽量のCNFを利用することが期待されている。しかしCNFをプラスチックの強化繊維として適用するにはいくつかの課題がある。一つ目の課題は、高温で加工されるプラスチックに添加するには、熱安定性が不十分であることである。セルロース

は、酸素存在下では200℃以下で分解が起こる⁵⁾。そのためこれまでの研究において、CNFによる補強の対象となっているプラスチックのほとんどは、低融点または水溶性ポリマーとなっている⁶⁻¹²⁾。これを解決するため、さまざまなセルロースの変性手法による熱安定性向上が検証され、エステル化の一種であるAc化により耐熱性が向上することが明らかとなっている^{13, 14)}。二つ目の課題は、市販のCNFは水を大量に含んだ分散液として供給されることである。プラスチックでは加水分解が懸念されることから、高含水CNFはプラスチックとの複合化には適さない。

そこで本研究では、大量の水分を含むCNFではなく、Ac化した乾燥パルプを使用した。Ac化によりパルプの構成成分であるセルロースの耐熱性が向上、またパルプの繊維直径は数十マイクロンであるため、CNFと比較して比表面積が小さく、脱水、脱溶剤、乾燥が容易である。さらにAc基は水酸基を置換するため、水素結合によるセルロースの凝集を抑制、疎水化も図れるため、プラスチックとの相容性が高まることが期待できる。このAc化パルプとエンジニアリングプラスチックの一つであるPA6の複合化において、熔融混練工程においてAc変性パルプを解繊することにより、CNF強化PA6複合材料を作製、物性評価した。

2. 実験

2.1 パルプのAc化と特性評価

針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP, セルロース 84.3wt%, ヘミセルロース15.7wt%, 王子製紙 (株)) を強化繊維として用いた。このNBKPのセルロースとヘミセルロースに存在する水酸基をAc化した。水分を含むNBKPをN-メチルピロリドン (NMP) に投入し、圧力0.04 MPa, 温度80°Cにおいて4時間減圧脱水した。無水酢酸と炭酸カリウムを加え、加熱、攪拌することによりAc化NBKP (Ac-NBKP) を得た。得られたAc-NBKPを洗浄し、Ac基置換度 (DS) を滴定により算出した¹⁵⁾。

熱重量分析装置 (TGA:DTG-60, (株) 島津製作所) を使用し、窒素雰囲気下、昇温速度10°C /分、測定温度範囲100~600°CにおいてAc-NBKPの熱分解挙動を評価した。

Ac-NBKPの結晶化度を、広角X線回折装置 (RINT-2000, リガク (株)) を用いて測定した。測定はCuK α 線, 30 kV/20 mAの出力にて $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ を測定した。得られた回折プロファイルから $2\theta = 22.5^\circ$ [セルロース I (200)] のピーク (山) と 18.5° [結晶+非晶の全領域] のバレイ (谷) の高さから結晶化度を算出した¹⁶⁾。

2.2 ポリアミド6とAc-NBKPの複合化

本研究では、PA6粉体 (A1020LP, ユニチカ (株), 平均分子量: 12,000, 重合度: 105, 融点222°C, 粒子径50~300 μm) を使用した。Ac-NBKPとPA6粉体を2-プロパノール中で攪拌混合し、ろ過、乾燥後、二軸押出機 (ULT15TWnano-15MG-NH-700-KYS, (株) テクノベル, $\Phi 15 \text{ mm}$, L/D=45) により溶融混練した。設定温度は、シリンダーとダイはそれぞれ200°Cと215°C, スクリュー回転数は200 rpmとした。シリンダー設定温度の215°Cは、PA6の融点よりも低温であるが、スクリューのせん断発熱により、融点よりも樹脂温度は上昇し、可塑化が可能となる。PA6/Ac-NBKP複合材料の組成を表1に示す。Ac-NBKPの添加量は、NBKPが全体の

表1 PA6/Ac-NBKPの組成

サンプル名	PA6/Ac-NBKPの組成			DS(-)
	PA6	Ac-NBKP		
		NBKP	Ac基	
PA6/NBKP10	90.00	10	0	0
PA6/NBKP(DS=0.29)	89.24	10	0.76	0.29
PA6/NBKP(DS=0.46)	88.80	10	1.20	0.46
PA6/NBKP(DS=0.64)	88.34	10	1.66	0.64
PA6/NBKP(DS=0.88)	87.71	10	2.29	0.88
PA6/NBKP(DS=1.17)	86.96	10	3.04	1.17
PA6/NBKP(DS=1.84)	85.22	10	4.78	1.84

単位: wt%

10wt%となるようにした。

溶融混練中のPA6内におけるAc-NBKPの解繊及び分散の変化を、偏光顕微鏡 (BX51, オリンパス (株)) を用いて観察した。得られたPA6/Ac-NBKP複合材料ペレットを10 mm (幅), 80 mm (長), 4 mm (厚) の短冊形試験片に射出成形し、力学的特性及び耐熱性を評価した。射出成形には、日精樹脂工業 (株) 製NPX 7 (型締力7 ton) を使用し、温度はフィードゾーン210°C, ノズル225°C, 金型35°Cとした。

2.3 PA6との溶融混練前後の繊維の観察

PA6との溶融混練前後の繊維を、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6700F, 日本電子 (株)) を用いて観察した。溶融混練前の繊維はそのまま、溶融混練後の繊維はPA6/Ac-NBKP複合材料のPA6をNMPにより抽出、除去して得た繊維を観察した。観察試料は、Au-Pdによりコーティングした。

2.4 PA6/Ac-NBKP複合材料の示差走査熱量測定

PA6/Ac-NBKP複合材料の射出成形サンプルより5 mgの薄片を採取し、示差走査熱量 (DSC) 測定を行った。使用装置はDSC8500 (PerkinElmer Inc.) である。測定前に採取サンプルを250°Cにて溶融し、アモルファス化させた後、10°C /minで50°Cまで徐冷して結晶化させた。これを10°C /minにて250°Cまで昇温する過程を測定した。

2.5 PA6/Ac-NBKP複合材料の機械的特性試験

射出成形により作製した短冊形試験片を使用して万能試験機 (Autograph AG-5000E, (株) 島津製作所) による曲げ試験を実施した。試験条件は、温度23°C, 相対湿度50%, 支点間距離64 mm, 試験速度10 mm/minとした。

アイゾット衝撃試験機 ((株) 東洋精機製作所, ハンマ容量2.75 J) を用いて衝撃試験を実施した。短冊形試験片の中央に深さ2 mmのノッチを挿入し試験に供した。

2.6 PA6/Ac-NBKP複合材料の耐熱性

熱機械分析装置 (TMA60, (株) 島津製作所) を使用して各サンプルの線熱膨張係数 (CTE) を測定した。測定条件は、負荷荷重28 mN, 昇温速度は5°C /minとした。CTE値は0~100°C間のCTE線図を直線近似し、その傾きから算出した。試験片は短冊形試験片より一辺5 mm

の立方体に切出し、80°C設定の真空オーブンで一晩乾燥させた後、真空デシケーターで2日間保管後、試験に供した。測定方向は射出成形品の樹脂流動方向とした。

3. 結果と考察

3.1 Ac-NBKPの熱安定性

セルロースの熱分解は、水酸基がグルコース間のエーテル結合を切断することにより進行する⁵⁾。したがってセルロースの水酸基をAc基に置換することは、熱分解を防ぐ有効な手段となり得る。そこでTGAによりAc-NBKPの熱分解を観測した。

図1にTGAにより得られたAc-NBKP (DS = 0 ~ 1.84) の重量減少温度とDSの関係を示す。1 wt%減量温度 (図中に○で表示) は、各DSのAc-NBKPが分解して1 wt%減量する温度であり、未処理パルプ (DS = 0) の分解温度242°CからDS=1.84のAc化により293°Cまで向上した。同様に5 (図中に◇で表示)、10 (図中に△で表示) 及び20wt% (図中に×で表示) 減量温度についても、DSの増加とともに20°C程度の向上が確認できた。Ac化によるNBKPの耐熱性向上は、複合材料への応力負荷時に、分解物を起点とする破壊を抑制するのに重要であると考えられる。

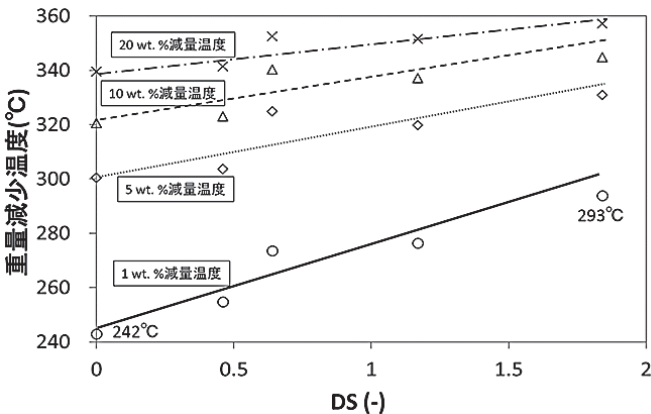


図1 Ac-NBKPの重量減少温度とDSの関係

3.2 Ac-NBKPの結晶化度

図2に広角X線回折より得られたAc-NBKP (DS = 0 ~ 1.84) の結晶化度とDSの関係を示す。結晶化度は、未処理NBKPの77.4%からDS = 0.88において72.4%、DS = 1.17において69.5%、さらにDS = 1.84では55.6%に低下した。結晶化度の低下は、無水酢酸がCNFの結晶内部にまで浸透して、結晶構造を破壊しながらAc化が進行していることを意味している。ポリマー複合材料の高強度化には、高結晶化度のAc-NBKPが必要となること

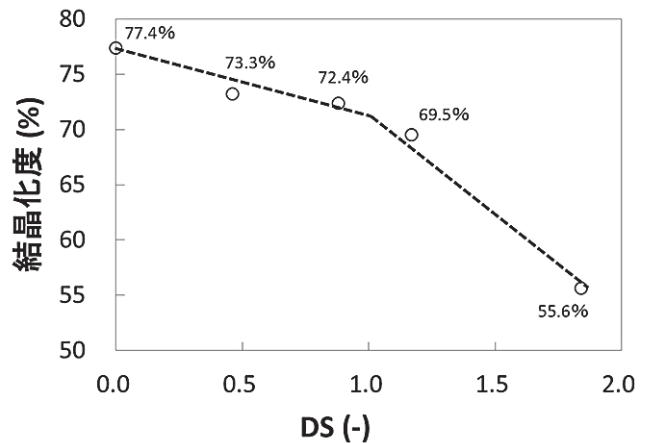


図2 Ac-NBKPの結晶化度とDSの関係

から、著しく結晶化度が低下し始めるDS = 1.0未満であること好ましいと考えられる。

3.3 溶融混練におけるAc-NBKPの解繊

溶融混練及び射出成形におけるAc-NBKPの解繊及び分散の変化を観察した。図3にPA6/Ac-NBKP (DS = 0.64) のC2 (押出機上流) からC6 (押出機下流) 及び射出成形後におけるAc-NBKPの解繊、分散の変化を示す。混練機最上流のC2においては、黒色のPA6マトリックス内に数十µm以上の白色のパルプが存在した。そして下流に向かうにしたがいパルプが細く解繊され、C5では解繊されたCNFであると考えられる白いモヤ状の領域が形成され、下流のC6及び射出成形品ではさらに解繊が進行していることが分かる。射出成形後の観察写真では、最も太い繊維で直径1 µm程度であった。このように押出機を1パスする数分間及び射出成形工程にて、混練前に数十µmのAc-NBKPの多くをサブミクロンサイズまで解繊することができた。

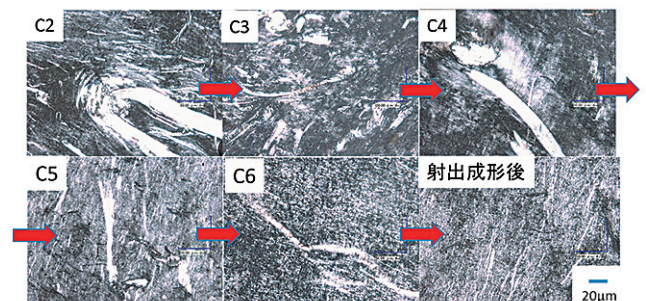


図3 Ac-NBKPの解繊及び分散の変化
【PA6/Ac-NBKP (DS=0.64) の押出機上流から下流及び射出成形後】

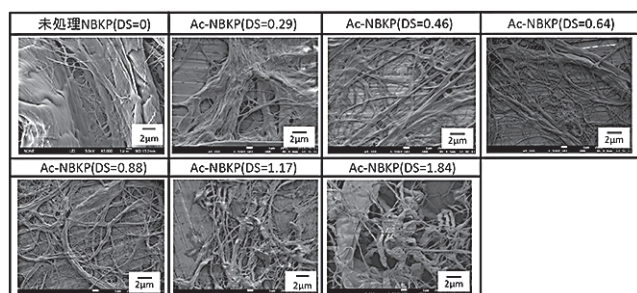


図4 溶融混練前のAc-NBKPの電子顕微鏡像

3.4 Ac-NBKPの溶融混練前後の形態観察

図4に溶融混練前のAc-NBKPの電子顕微鏡像を示す。DSによりAc-NBKPの形態が異なった。未処理NBKP (DS = 0) では、観察視野全体を占める直径20 μm以上の繊維が存在した。DSが0.29から0.88のAc-NBKPでは、セルロース分子鎖間の水素結合が抑制されることにより、混練前にもかかわらず解繊が進行していた。しかしDSが1.17以上では、過剰なAc基どうしの凝集力の影響によると考えられる解繊性の低下が見られた。

図5に溶融混練後のPA6/Ac-NBKPから抽出したAc-NBKPの電子顕微鏡像を示す。未処理NBKP (DS = 0) では、直径2 μm程度の繊維が観察された。DS = 0.29, 0.46, 0.64及び0.88のAc-NBKPでは、直径が数十から数百ナノメートルの解繊されたCNFが存在していた。DS=1.17のAc-NBKPでは、繊維の形状が崩れ始め、DS=1.84ではその傾向が顕著となった。このようにAc化の有無、Ac化の程度によりPA6内でのNBKPの解繊状態が大きく変化することが確認できた。

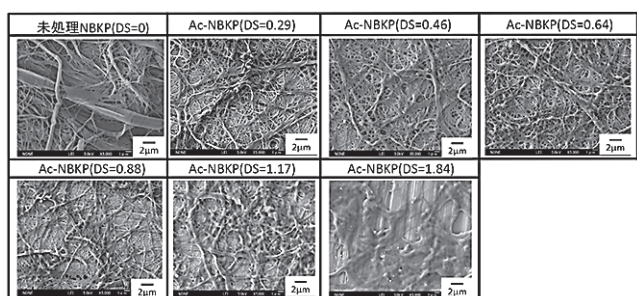


図5 溶融混練後のAc-NBKPの電子顕微鏡像

3.5 PA6/Ac-NBKP 複合材料のDSC測定による繊維分散性評価

図6に、DSC測定における昇温スキャンより得られたPA6の融点付近のサーモグラムを示す。各曲線には2つのピークが現れた。何れのピークもPA6のα結晶(単斜晶系)に由来し¹⁷⁻¹⁹⁾、α1(約221°C)は欠陥の無い完

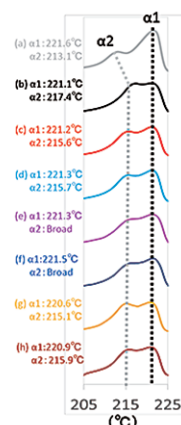


図6 PA6/Ac-NBKPのPA6融点付近のサーモグラム (a) PA6, (b) PA6/NBKP (DS=0), (c) PA6/Ac-NBKP (DS=0.29), (d) PA6/Ac-NBKP (DS=0.46), (e) PA6/Ac-NBKP (DS=0.64), (f) PA6/Ac-NBKP (DS=0.88), (g) PA6/Ac-NBKP (DS=1.17), (h) PA6/Ac-NBKP (DS=1.84)

全なα結晶構造、α2(213.1°C~217.4°C)は欠陥のあるα結晶構造によるピークである。セルロースの添加による温度シフトは、α1では見られなかったが、α2は高温にシフトした。α2のシフト量は、(b)未処理NBKP(DS=0)が最も大きく4.3°C(213.1°Cが217.4°Cにシフト)であった。一方(c)~(h)Ac-NBKPでは、2.0°Cから2.8°C(213.1°Cが215.1°C~215.9°Cにシフト)であり、DSの違いによる温度シフト量に顕著な違い及び傾向は見られなかった。しかしα1とα2のピーク高さ比は、DSの違いにより顕著に変化し傾向も見られた。DSCにおけるピーク高さは、結晶量を表すピーク面積と相関することから、各々のピーク高さを比較することによりα1及びα2の結晶量の変化を知ることができる。セルロースを含まない(a)非強化PA6の場合、均一な結晶核形成が起こりやすい。したがって主に欠陥の無いα結晶(α1)が形成され、欠陥(α2)は形成されにくいためα1ピークはα2ピークよりも高くなった。対照的に(b)未処理NBKP(DS=0)、(g)DS=1.17及び(h)1.84では、図5に示したようにAc-NBKPの分散が悪いため、それを起点とする不均一核形成に起因するα2ピーク増大が見られた。解繊して微細分散したセルロースを含むDS=0.29~0.88の場合、均一な結晶核形成が起こり、α2のピークがα1よりも低くなった。

3.6 PA6/Ac-NBKP 複合材料の力学的特性

PA6/Ac-NBKP 複合材料の曲げ弾性率及び曲げ強度とDSの関係を図7に示す。非強化PA6に未処理NBKP(DS=0)を添加することにより曲げ弾性率が2220か

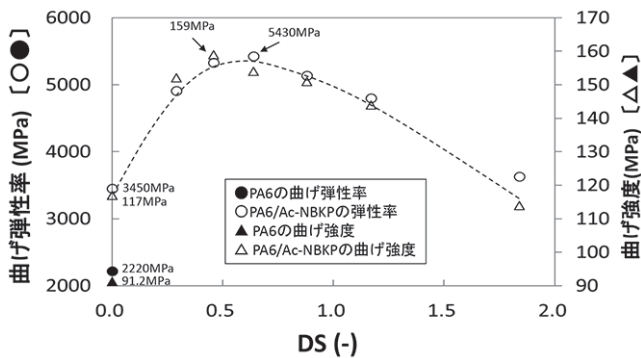


図7 PA6/Ac-NBKP 複合材料の曲げ弾性率及び曲げ強度とDSの関係

ら3450 MPa, 曲げ強度が91.2から117 MPaに向上した。Ac-NBKPを添加した場合は、さらに大きく曲げ特性が向上した。曲げ特性は、DS = 0.4~0.6の領域においてピークとなり、曲げ弾性率及び曲げ強度の最大値は、5430 MPa及び159 MPaであった。非強化PA6に対して、曲げ弾性率が2.4倍、曲げ強度が1.7倍に向上した。優れた曲げ特性を示したDS=0.4~0.6のAc-NBKPを添加した複合材料は、図5において解繊性及び分散性が優れていた。それに対して、DS = 0では未解繊繊維が多く存在し、そしてDS = 1.17及び1.84ではセルロースの結晶性低下に起因する繊維形状の崩壊が観察された。繊維の解繊性、結晶性維持が曲げ特性に大きく影響することがわかった。

3.7 PA6/Ac-NBKP 複合材料の線熱膨張係数

図8にPA6/Ac-NBKPのCTE測定における熱膨脹による変位量と温度の関係を示す。非強化PA6のCTEは113 ppm/K, 未処理NBKP/PA6は55.5 ppm/Kであった。Ac-NBKP/PA6ではさらにCTEが低下し、DS = 0.29で

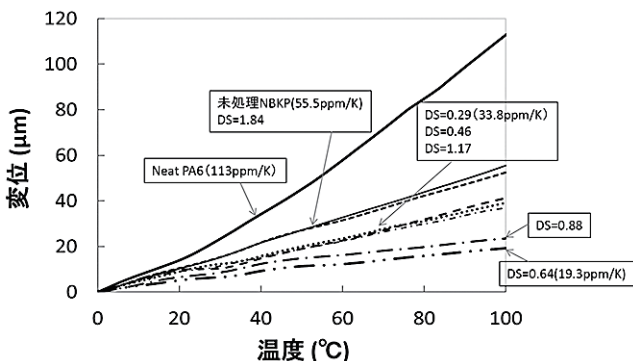


図8 PA6/Ac-NBKP 複合材料の熱膨脹による変位量と温度の関係

38.8 ppm/K, そしてDS0.64では19.3 ppm/Kまで低下した。PA6のガラス転移温度 (Tg) は40~50°C付近であるため、それ以上の温度では非強化PA6ではゴム状となり大きく変位が増大した。それに対してAc-NBKPを添加したPA6では、0.1 ppm / Kという優れたCTEを持つCNFがPA6の分子運動を抑制することにより変位を抑制した。特にDS = 0.64のAc-NBKP/PA6においては、図5に示したようにCNFが均一に解繊、分散することにより優れたCTEが達成できたと考えられる。

4. まとめ

本研究では、二軸押出機による高性能PA6/CNF複合材料の高効率生産技術の確立を目指した。NBKPのAc化により、混練前のCNF化工程の省略、NBKPの耐熱性、解繊性、PA6との相容性向上により、高レベルの力学的特性及び耐熱性を達成した。DS値0.4~0.6のAc-NBKPをPA6に10wt%添加することにより、曲げ弾性率ではニートPA6の1.7倍、CTE値19.3 ppm / Kに到達した。このCTEの値は、アルミニウム合金と同等である。

本研究の成果を活かし、京都プロセス²⁰⁾の一層の高度化が図られ、様々な用途展開が始まっている。今後も継続的に研究開発を進めるとともに、企業のニーズに応じた材料及び成形加工方法をチューニングをすることでCNFの発展、普及に貢献したいと考えている。

謝 辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「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性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」において実施いたしました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Saito T, Kuramae R, Wohlert J, Berglund LA, Isogai A. An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: The strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules* 2013;14 (1) :248-253.
- 2) Nishino T, Arimoto N. All-cellulose composite prepared by selective dissolving of fiber surface. *Biomacromolecules* 2007;8 (9) :2712-2716.

- 3) Jung W-K, Chu W-S, Ahn S-H, Won M-S. Measurement and compensation of springback of a hybrid composite beam. *J Compos Mater* 2007;41 (7) :851-864.
- 4) Rohatgi V, Lee LJ. Moldability of tackified fiber preforms in liquid composite molding. *J Compos Mater* 1997;31 (7) :720-744.
- 5) Kawamoto H. Reactions and molecular mechanisms of cellulose pyrolysis. *Journal of the Japan Wood Research Society* 2015;61 (1) :1-24.
- 6) Goffin A-L, Raquez J-M, Duquesne E, Siqueira G, Habibi Y, Dufresne A, Dubois P. From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites. *Biomacromolecules* 2011;12 (7) :2456-2465.
- 7) Fronea AN, Berliozb S, Chailanb JF, Panaitescu DM. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers* 2013;91 (1) :377-384.
- 8) Jonoobi M, Mathew AP, Abdi MM, Makinejad MD, Oksman K. A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *J Polym Environ* 2012;20 (4) :991-997.
- 9) Almasia H, Ghanbarzadehb B, Dehghannyab J, Entezamic AA, Asla AK. Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly (lactic acid) : Morphological and physical properties. *Food Packag. Shelf Life* 2015;5 (9) :21-31.
- 10) Semba T, Ito A, Kitagawa K, Nakatani T, Yano H, Sato A. Thermoplastic composites of polyamide-12 reinforced by cellulose nanofibers with cationic surface modification. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014;131 (20) :40920-40928.
- 11) Panaitescu DM, Frone AN, Nicolae C. Micro- and nano-mechanical characterization of polyamide 11 and its composites containing cellulose nanofibers. *Eur. Polym. J.* 2013;49 (12) :3857-3866.
- 12) Panaitescu DM, Gabor RA, Frone AN, Vasile E. Influence of thermal treatment on mechanical and morphological characteristics of polyamide 11/cellulose nanofiber nanocomposites. *J. Nanomater.* 2015;2015:1-11.
- 13) Agustin MB, Nakatsubo F, Yano H. The thermal stability of nanocellulose and its acetates with different degree of polymerization. *Cellulose* 2016;23:451-464. (9) Agustina MB, Nakatsubo F, Yano H. Improving the thermal stability of wood-based cellulose by esterification. *Carbohydrate Polymers* 2018;192:28-36.
- 14) Agustina MB, Nakatsubo F, Yano H. Improving the thermal stability of wood-based cellulose by esterification. *Carbohydrate Polymers* 2018;192:28-36.
- 15) Ando D, Nakatsubo F, Yano H. Acetylation of ground pulp: Monitoring acetylation via HSQC-NMR spectroscopy. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017;5:1755-1762.
- 16) Ruland W, X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering, *Acta Cryst.* 1961;14:1180-1185.
- 17) Takahashi T, Konda A, Shimizu Y. Effect of blending ratio on structure of polypropylene/polyamide 6 blend fiber. *Seni Gakkaishi* 1995;51 (8) :354-360.
- 18) Horiuchi T, Yamane H, Takahashi M, Matsuo T. Effect of crystalline structure of polyamide 6 on mechanical and tribological properties of polyamide/polyethylene blends. *Journal of Material Science Japan* 1996;45 (12) :1290-1295.
- 19) Sakai E, Kawagoe M. Evaluation of the diffusion and mobility of water in Elongated polyamide 6. *Koubunshi Ronbunshu* 2008;65 (5) :355-360.
- 20) Igarashi Y, Sato A, Okumura H, Nakatsubo F, Yano H. Manufacturing process centered on dry-pulp direct kneading method opens a door for commercialization of cellulose nanofiber reinforced composites. *Chem. Eng. J.* 2018;354 (15) :563-568.