

セルロースナノファイバー添加によるバイオマスポリエチレンの機械的及び熱的特性の向上

高分子系チーム 野口 広貴, 仙波 健, 伊藤 彰浩, 南 瞭子
京都大学 矢野 浩之

要 旨

本研究では、バイオマスポリエチレン (バイオPE) の汎用性拡大に向けた機械的及び熱的特性の向上を目的とし、バイオPEとアセチル化セルロースナノファイバー (Ac-CNF) の複合樹脂 (Ac-CNF/バイオPE) を開発した。Ac-CNF/バイオPEの複合化は、アセチル変性パルプを樹脂との熔融混練工程において解繊しCNF化することを特徴とする京都プロセス[®]に基づいて行った。開発したAc-CNF/バイオPE (セルロース15 wt%) の場合では、Ac-CNF/バイオPEの曲げ弾性率は3220 MPa (ニート樹脂の2.9倍)、応力条件1.80 MPaにおけるHDTは108.3°C (ニート樹脂より61.2°C向上) となった。セルロース繊維の分散構造を検証するために熔融粘弾性を測定したところ、Ac-CNF/バイオPEでは、大幅な貯蔵弾性率 (G') の増加 (ひずみ10%以下ではニート樹脂の 10^3 倍以上) と、高歪における急激な G' の低下が確認された。これらはバイオPE内部でのAc-CNFのネットワーク構造の形成を示唆している。このAc-CNFのネットワーク構造が、バイオPEの性能向上に寄与したと考えられる。

1. 緒言

日本は国土面積の67%を森林が占める世界有数の森林大国であり、人工林蓄積量 (未利用樹木の幹の体積) は年間約7,500万立方メートルも増加している。資源に乏しい日本において数少ない備蓄の豊富な資源である樹木を活用した素材として注目されているのがセルロースナノファイバー (CNF) である。CNFはセルロース分子の伸びきり鎖結晶で形成される幅4~20 nm、最大繊維長約100 μ mの高アスペクト比なナノ繊維であり、あらゆる植物中に細胞壁の構成要素として存在する。CNFは高分子材料でありながら、鋼鉄の5倍の引張強度や石英ガラス並みの低線熱膨張率 (0.17 ppm/K) などの優れた特性を有し、さらには炭素繊維 (比重1.8) よりも低比重 (比重1.5) である。これらの優れた特性から低環境負荷な構造用プラスチックの新規な補強フィラーとして、日本のみならず国際的に実用化が期待されている¹⁻³⁾。

CNFと同様に低環境負荷性から関心を集めているのが、植物資源や微生物由来のバイオマスプラスチックである。化石資源由来樹脂は、製造から焼却までのライフサイクルにおいて、樹脂重量以上のCO₂を排出する⁴⁾。日本で生産される汎用樹脂全体の約1/4⁵⁾を占めるポリエチレン (PE) は、樹脂1 kgに対して約5 kgのCO₂を排出する⁶⁾。一方、バイオマス由来のポリエチレン (バイオPE) は原料が植物であるため、製造時のCO₂排出量は実質0 kgである。化石資源由来のPEと比較し、大幅

にCO₂排出量を削減できる。バイオPEは、大規模な商業生産が行われている数少ないバイオマスプラスチックの一つであること、化石資源由来のPEと化学特性や機械的特性に違いはなく従来の設備で加工可能であること等から、環境意識の高い企業や団体がバイオPEへの代替を進めている。しかしながら、PEは機械的特性や熱的特性が他の汎用樹脂と比べて劣るため、バイオPEのさらなる普及のためには機械的及び熱的特性の向上が求められる。このような背景の下、本研究ではセルロースナノファイバー (CNF) の複合により機械的及び熱的性能を向上させたCNF複合バイオPEの開発を目指した。

本研究では、京都プロセス[®]によりCNFと樹脂を複合化した。京都プロセスでは、CNFの原料となるパルプを樹脂に直接熔融混練し、セルロース繊維を樹脂中で解繊してCNF化するパルプ直接混練法⁷⁾を採用している。従来のプロセスでは、パルプを水中で解繊することによりCNF化し、水分を除去、乾燥後、樹脂との熔融混練を行っていた。水中でのCNF化及び水分の除去には、莫大なエネルギーと時間を必要とすることから、低コストが要求される樹脂用途には不適である。それに対して京都プロセスでは、パルプ直接混練を採用することにより加工コストを1/10とした。なお、CNFはセルロースの繰り返し単位であるグルコース中に3個のヒドロキシル基を有する親水的な構造体であるため、疎水的なバイオPEとの親和性が低い。そこでグルコース中のヒド

ロキシル基0.9個相当量をアセチル基に変性（アセチル変性度 0.9）し疎水化したパルプを樹脂に複合した。得られたAc-CNF/バイオPEの機械的強度、熱特性及び溶融粘弾性を評価した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 Ac-CNF/バイオPEの材料及び作製

複合材料は表1の組成比にて調製した。原材料から以下に示す手法によりCNF/バイオPE複合試験片を作製した。Ac-CNF/バイオPEの作製にはアセチル変性パルプ（セルロース78.7 wt%, リグニン 18.9 wt%, アセチル基 2.4 wt%, アセチル変性度 0.9, 日本製紙株式会社）、相溶化剤としてマレイン酸変性ポリプロピレン（MAPP, トーヨータックPMA H1000P, 酸含有量 5.7 wt%, MFR 110 g/10min (190 °C, 2.16 kg), 東洋紡株式会社）、パルプの膨潤剤及びバイオPE（SHA7260, MFR 20 g / 10 min (190 °C, 2.16 kg), Braskem S.A.）を用いた。

Ac-CNF/バイオPEは、京都プロセスに基づき二段階の溶融混練プロセスを経て作製した。第一段階では、アセチル変性パルプ、パルプの膨潤剤、MAPPを二軸押出機（ULT15TWnano-15MG-NH-700-KYS, 株式会社テクノベル）により混練（設定温度80~140°C）し、アセチル変性パルプを含むマスターバッチ（MB, セルロース30 wt%）を作製した。第二段階では、MBをバイオPEで希釈混練するとともに、設定温度170°C、減圧によりパルプの膨潤剤を留去し、Ac-CNF/バイオPE（セルロース10, 12, 15 wt%）を得た。各材料において、MAPPはセルロースと同量となる様に添加した。比較試料として、汎用フィラーであるタルク（MSZ-C, 粒径12 µm, 日本タルク株式会社）を10, 15, 20 wt%とMAPP 10 wt%を添加したバイオPE（タルク/バイオPE）も作製した。

表1 Ac-CNF/バイオPEの組成重量比 (wt%)

複合樹脂名	バイオPE	アセチル変性パルプ*			タルク	MAPP
		セルロース	Ac-	Lig		
バイオPEニート樹脂	100	0	0	0	0	0
Ac-CNF/バイオPE						
セルロース 10 wt%	77.28	10	2.41	0.31	0	10
セルロース 12 wt%	72.74	12	2.89	0.37	0	12
セルロース 15 wt%	65.91	15	3.62	0.47	0	15
タルク/バイオPE						
タルク 10 wt%	80	0	0	0	10	10
タルク 15 wt%	75	0	0	0	15	10
タルク 20 wt%	70	0	0	0	20	10

*アセチル変性パルプは、セルロース、変性処理で導入したアセチル基 (Ac-) 及びリグニン (Lig) で構成

作製した複合材料は、射出成形機（NPX7, 日精樹脂工業株式会社）により80 mm×10 mm×4 mmの短冊形試験片に成形した。

2.2 Ac-CNF/バイオPE内部の繊維の観察

Ac-CNF/バイオPE内部のセルロース繊維の分散性を評価するため、短冊形試験片断面の落射蛍光観察を光学顕微鏡（DM4B, Leica Microsystems GmbH）により行った。観察試料として、短冊形試験片をガラスカッターを備えたマイクロトーム（HM360CN, Carl Zeiss Co.,Ltd.）を用いて、40 mm/sの速度で10 µmに切り出した薄片を用いた。さらに詳細に繊維のサイズを観察するために、沸騰キシレンにより短冊形試験片から樹脂成分を除去した後の残留繊維を、電界放出型走査電子顕微鏡（JSM-6700F, 日本電子株式会社）を用いて観察した。なお、光学顕微鏡および電子顕微鏡観察には、セルロースを10 wt%添加したAc-CNF/バイオPEを使用した。

2.3 機械的特性の評価

万能試験機（AG-X plus, 株式会社島津製作所）を用いて短冊形試験片の3点曲げ試験（速度 = 10 mm/min, 支点間距離 64 mm）を実施した。また、衝撃強度をアイゾット衝撃試験機（株式会社東洋精機製作所, ハンマー容量2.75 J）及びシャルピー衝撃試験機（株式会社安田精機製作所, ハンマー容量2 J）を用いて測定した。なお、各衝撃試験では試験片中央に深さ2 mmのノッチを切削して評価に用いた。

2.4 熱的特性の評価

熱的特性の評価として、荷重たわみ温度（HDT）および線熱膨脹率（CTE）を測定した。HDTはHDT試験装置（HDT.TESTER 6 M-2, 株式会社東洋精機製作所）を用いて、昇温速度120°C/h, 応力条件0.45 MPa及び1.80 MPaで測定し、短冊形試験片（80 mm×10 mm×4 mm）のたわみが0.34 mmに達する温度として算出した。

CTEは熱機械測定装置（TMA-60, 株式会社島津製作所）を用いて、負荷荷重 28 mN, 昇温速度 5 °C/min, -30°Cから100°Cまでの温度範囲で測定した。また、CTEは、測定で得られた変位曲線の10°Cから30°Cの範囲における傾きから算出した。測定サンプルは短冊形試験片から10 mm×10 mm×4 mmを切り出して使用した。測定サンプルは、HDT及びCTEの両試験ともに、真空条件下、70°Cで48時間アニールして用いた。

2.5 溶融粘弾性の評価

樹脂の溶融粘弾性はレオメーター (AR-G2, TA instruments, Inc.) を用いて測定した。各複合樹脂に対して貯蔵弾性率 (G') のひずみ依存性 (測定温度200°C, 周波数1 Hz) を測定した。なお, 短冊形試験片から10 mm × 30 mm × 2 mmを切り出して測定に用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 Ac-CNF/バイオPE内部の繊維の観察

セルロースを10 wt%添加したAc-CNF/バイオPEの短冊形試験片の断面を光学顕微鏡で観察した結果を図1 (a) に示す。緑色部が樹脂, 白色部が未解繊のAc-パルプもしくは解繊されたAc-CNFである。未解繊のAc-パルプは直径10 μm 程度であり, 解繊されたAc-CNFは光学顕微鏡の観察倍率ではサイズを判別できなかった。また図1 (b) はセルロースを10 wt%添加したAc-CNF/バイオPEの射出成形品から樹脂を除去した残渣の電子顕微鏡観察像である。繊維幅数百nm以下, アスペクト比50以上のAc-CNFが複雑に絡み合ったネットワーク構造が観察された。

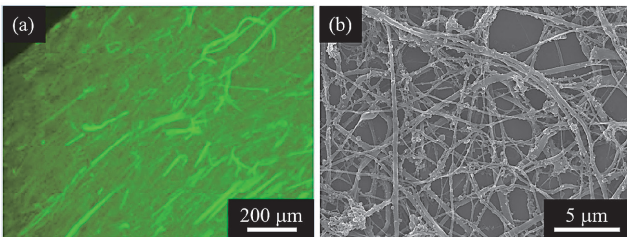


図1 セルロース10 wt% 添加 Ac-CNF/バイオPE試験片の (a) 光学顕微鏡観察結果及び (b) 複合樹脂中の繊維の電子顕微鏡観察結果

3.2 Ac-CNF/バイオPEの機械的特性

図2に曲げ試験で得られた代表的な応力-ひずみ曲線を示した。また, 表2に曲げ特性値と衝撃強度をまとめた。セルロースの添加率が高いほど, Ac-CNF/バイオPEの曲げ弾性率及び曲げ強度は向上した。ニート樹脂 (曲げ弾性率 1110 MPa, 曲げ強度 22.5 MPa) と比較して, 曲げ弾性率はセルロース 10 wt% 添加樹脂で約2.5倍 (2720 MPa), 15 wt% 添加樹脂で2.9倍 (3220 MPa) となった。また曲げ強度についても, セルロース 10 wt% 添加樹脂で約2.2倍 (48.5 MPa), 15 wt% 添加樹脂で約2.5倍 (56.1 MPa) 向上した。一方, 比較として作製したタルク/バイオPEにおいても, タルクの添加率に比例した曲げ弾性率と曲げ強度の向上が確認できた。し

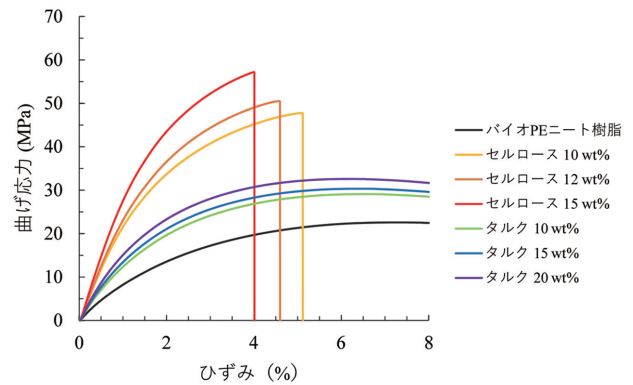


図2 Ac-CNF/バイオPE, タルク/バイオPE, バイオPEニート樹脂の曲げ応力-ひずみ曲線

表2 Ac-CNF/バイオPE, タルク/バイオPE, バイオPEニート樹脂の曲げ特性及び衝撃強度

複合樹脂名	曲げ特性 (MPa)		衝撃強度 (kJ/m ²)	
	弾性率	強度	Izod	シャルピー
バイオPEニート樹脂	1110	22.5	3.61	3.34
セルロース 10 wt%	2720	48.5	2.54	2.28
セルロース 12 wt%	2760	50.2	3.13	2.64
セルロース 15 wt%	3220	56.1	2.95	2.51
タルク 10 wt%	1550	29.0	2.79	2.33
タルク 15 wt%	1780	30.5	2.69	2.28
タルク 20 wt%	2060	32.4	2.58	2.31

かしながら, タルクを20 wt% 添加した樹脂でも, セルロースを10 wt% 添加した樹脂の性能に及ばず, 曲げ弾性率はニート樹脂と比較して約1.9倍 (2060 MPa), 曲げ強度は約1.4倍 (32.4MPa) の向上に留まった。一般的に, 高アスペクト比のフィラーは, マトリクス樹脂の変形を機械的に抑制することが知られている^{8, 9)}。Ac-CNF/バイオPEにおいても, 図1 (b) で観察された高アスペクト比の繊維がバイオPE内部に分散することで, タルク以上の補強効果が発揮されたと考えられる。一方, 衝撃強度に関しては, Ac-CNF/バイオPE, タルク/バイオPE共に, ニート樹脂よりも低下した (表2)。これはフィラーの添加によって樹脂の変形が抑制されることで, 衝撃が印加された箇所への応力集中が緩和されにくい状態になったためであると考えられる。

3.3 Ac-CNF/バイオPEの熱的特性

Ac-CNF/バイオPE及びタルク/バイオPEのHDT試験で得られた荷重たわみ-温度曲線を図3に, 得られた値を表3にまとめた。図3に示す通り, 負荷応力1.8 MPaでは, ニート樹脂では40°C以下においてたわみが

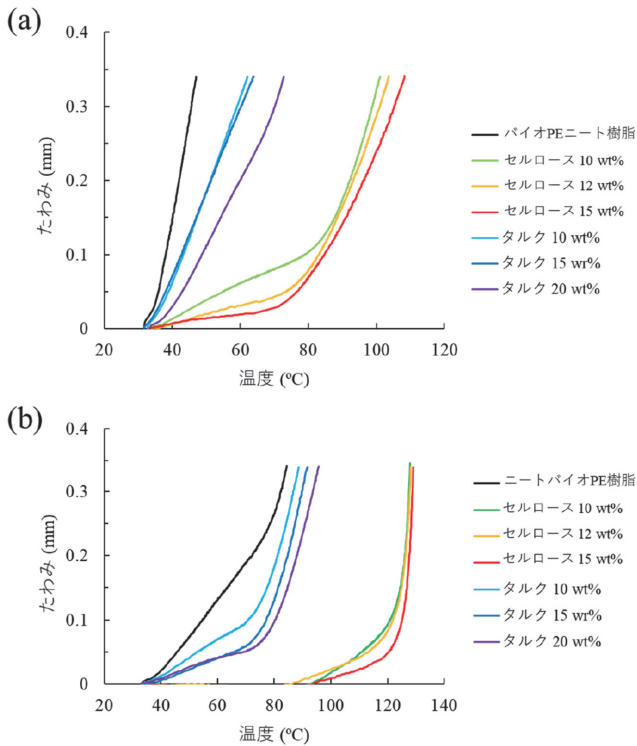


図3 Ac-CNF/バイオPE, タルク/バイオPE, バイオPEニート樹脂のたわみ-温度曲線 (a) 応力1.80 MPa, (b) 応力0.45 MPa

表3 Ac-CNF/バイオPE, タルク/バイオPE, バイオPEニート樹脂の熱的特性

複合樹脂名	HDT (°C)		CTE※ (ppm/K)
	0.45 MPa	1.80 MPa	
バイオPEニート樹脂	84.3	47.1	131.8
セルロース 10 wt%	127.8	101.0	55.1
セルロース 12 wt%	128.0	104.6	55.9
セルロース 15 wt%	129.1	108.3	32.1
タルク 10 wt%	90.0	62.3	94.4
タルク 15 wt%	92.1	64.8	97.4
タルク 20 wt%	95.5	68.2	97.7

※ 10-30°Cの範囲で算出

急激に増加するのに対して、Ac-CNF/バイオPEでは、セルロース添加率が高いほど、たわみが増加する温度が高くなった。特にセルロースを12, 15 wt% 添加したAc-CNF/バイオPEでは、70°C付近までたわみが小さく、結果としてHDTも高くなっている。ニート樹脂では47.1°Cであるのに対し、セルロースを10 wt% 添加したAc-CNF/バイオPEでは101.0°C、さらに15 wt% 添加した場合は108.3°Cまで向上した。なお、比較試料で

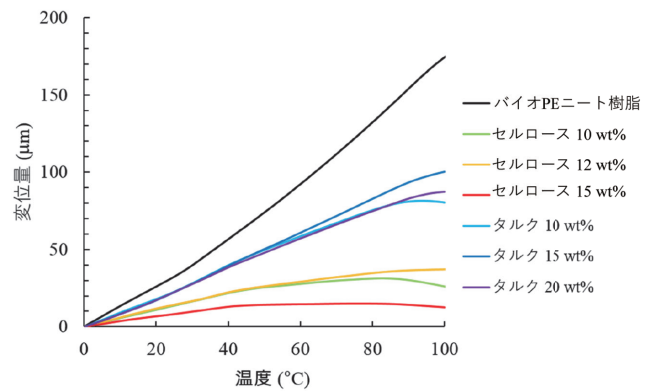


図4 Ac-CNF/バイオPE, タルク/バイオPE, バイオPEニート樹脂の変位-温度曲線

あるタルク/バイオPEではAc-CNF/バイオPEのような大幅なHDTの向上は確認できなかった。0.45 MPaの低応力条件においても同様の結果が得られた。

CTE試験で得られた変位-温度曲線を図4、得られた値を表3にまとめた。ニート樹脂とAc-CNF/バイオPEの変位-温度曲線の傾きを比較すると、Ac-CNF/バイオPEの傾きは小さく、樹脂の熱膨張が大幅に抑制されていた。最も変位曲線の傾きが大きなニート樹脂では、30°C付近以降でさらに傾きが増加し、100°Cまでに変位量が170 μm以上となった。一方、Ac-CNF/バイオPEでは、全領域においてニート樹脂よりも変位曲線の傾きが小さく、40°C付近からは一層小さくなった。特に、セルロースを15 wt%添加したAc-CNF/バイオPEでは、40°C以降、殆ど変位量に変化がなく、測定範囲における最大変位量も20 μm以下であった。結果として、表3に示す通り、ニート樹脂のCTEが131.8 ppm/Kであるのに対し、セルロース15 wt% 添加 Ac-CNF/バイオPEでは32.1 ppm/Kであり（解析範囲10°C~30°C）、セルロースの添加により大幅にCTEが低下した。タルク/バイオPEにおいても、ニート樹脂と比べCTEは低下したが、Ac-CNF/バイオPEと比較すると、低下率は小さかった。Ac-CNF/バイオPEの耐熱性能の向上は、セルロース繊維のCTEの低さと、高アスペクト比のフィラーによる樹脂の変形抑制効果が複合的に機能した結果であると考えられる。

3.4 Ac-CNF/バイオPEの溶融粘弾性測定による構造推定と物性の関係

バイオPE内部におけるセルロース繊維の分散状態を巨視的に観測するために、Ac-CNF/バイオPEの貯蔵弾

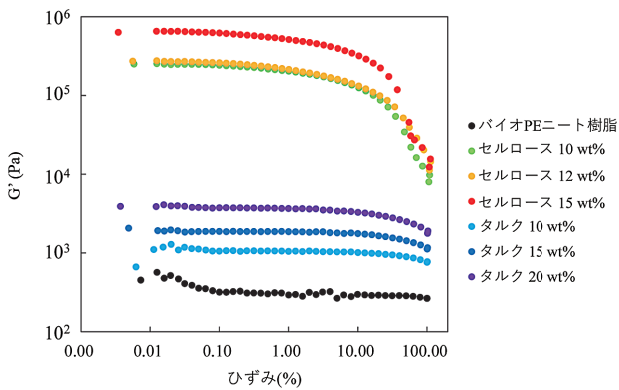


図5 Ac-CNF/バイオPE, タルク/バイオPE, バイオPE ニート樹脂のひずみに対する貯蔵弾性率プロット (周波数: 1 Hz, 温度: 200°C)

性率 (G') を測定した (図5)。タルク/バイオPEでは、ニート樹脂と比較した G' の増加は10倍程度であるのに対し、Ac-CNF/バイオPEではひずみが10%以下では G' が 10^3 倍以上増加した。フィラーの添加に伴う G' の変化は、樹脂/フィラーの界面相互作用によって説明され、 G' の増加は樹脂の運動性が、界面を介してフィラーによって制限されることに起因する。図1に示したように、Ac-CNF/バイオPEではナノ～サブミクロンスケールの直径を有する比表面積の大きなAc-CNFがバイオPEに分散している。Ac-CNFはタルク ($\phi 12 \mu\text{m}$, 粒状) よりも樹脂との接触面積が大きく、結果としてタルクよりも大きな相互作用が発現する。

また、Ac-CNF/バイオPEにおいて特徴的であるのは、ニート樹脂やタルク/PEでは観察されない、ひずみ10%以上の領域において生じる G' の急激な低下である。この現象は、バイオPE内部に形成されていたAc-CNFのネットワーク構造に、ひずみ10%以上において大きな変化が生じたことを示唆している^{10, 11)}。Ac-CNFはアスペクト比が大きい為、バイオPE内部で、Ac-CNF同士で相互作用し、図1 (b) に示したようなネットワーク構造を形成し得る。このようなネットワークも、樹脂の運動性を大きく抑制すると考えられる。また、セルロース繊維の添加率が15%の場合、10%、12%添加した複合樹脂よりも G' が約 $3.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ と大きく (ひずみ0.1%)、機械的特性や熱的特性においても効果が反映されている。繊維添加率が15%となることで、樹脂内部におけるネットワークの形成の促進、それに伴う機械的特性及び熱的特性の向上につながった可能性がある。

これらCNFの比表面積の大きさに起因した界面相互作用の増大、及び高アスペクト比に起因するネットワー

ク構造によるバイオPEの分子運動の抑制は、曲げ特性、HDT及びCTEの向上に有効であることが示唆された。一方で、CNFによる樹脂の変形抑制は、樹脂の耐衝撃性の低下を招いたと考えられる。樹脂へ応力が加えられた場合、樹脂が延性変形することで応力集中が緩和され、衝撃による破壊が抑制される。しかしながら、Ac-CNF/バイオPEの場合には、CNFにより樹脂の変形が抑制されることで応力集中が緩和されず、衝撃強度が低下したものと考えられる。

4. 結論

本報は、低炭素社会の実現において重要な樹脂の一つであるバイオPEの性能向上を目指した検討として、京都プロセスによるAc-CNF/バイオPEの作製及び評価を行った。Ac-CNF/バイオPEでは、一般的な樹脂強化フィラーであるタルクを添加したバイオPEよりも、曲げ弾性率の大幅な向上と熱的特性 (HDT及びCTE) の大幅な改善が確認できた。アセチル変性パルプの複合によるバイオPEの性能向上は、熔融粘弾性の測定結果より、アセチル変性パルプの解繊で生じたAc-CNFがバイオPE内部でネットワークを形成したためであると考えられ、アスペクト比の大きなAc-CNFの大きな特徴であると言える。

Ac-CNFの複合による曲げ弾性率の向上や熱的特性の改善は好ましい成果である一方で、 G' の大幅な上昇は大型部材や複雑な形状の部材の射出成形を困難にする可能性がある。また、Ac-CNFの複合による耐衝撃性の低下も解決すべき課題である。

商業スケールでの製造が行われているバイオマスプラスチックはまだ少ない。このような現状において、天然資源であるCNFでバイオPEを強化することにより性能向上を達成し、バイオPEの汎用性を高めたいと考えている。

謝 辞

本検討は、京都大学 生存圏研究所 教授 矢野浩之をプロジェクトリーダーとし、環境省委託事業「脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業」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、環境省並びに御支援及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) R.J. Moon et al.: Chem. Soc. Rev., 40 (2011)
- 2) C. Miao et al.: Cellulose, 20 (2013)
- 3) 矢野博之: 森林科学, 81 (2017)
- 4) J. Hopewell et al.: Phil. Trans. R. Soc. B, 364 (2009)
- 5) 日本プラスチック工業連盟の統計
http://www.jpif.gr.jp/3toukei/conts/nenji/y_genryou_c_2.htm
- 6) Y. Kikuchi et al.: J. Chem. Eng. Japan, 46, 4 (2013)
- 7) T.T.T. Ho et al.: Cellulose, 22 (2015)
- 8) L. Ren et al.: Composites Part B: Engineering, 58 (2014)
- 9) T. Nishino et al.: J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 33 (1995)
- 10) H. Yano et al.: Cellulose, 25, 6 (2018)
- 11) A. Sato et al.: Cellulose, 26, 11 (2019)