

# セルロースナノファイバー強化ポリ塩化ビニルの特性

高分子系チーム 仙波 健、伊藤 彰浩、北川 和男  
大洋塩ビ株式会社 前場 敬  
京都大学 矢野 浩之

## 要 約

アセチル (Ac) 化パルプとポリ塩化ビニル (PVC) を溶融混練することにより CNF 強化 PVC 複合材料を得た。相容化剤添加の有無により、PVC 内の Ac 化パルプの分散状態は大きく変化した。相容化剤を添加した複合材料では、Ac 化パルプが解繊されることにより CNF 化され、その繊維長も維持されていた。一方、相容化剤を添加していない複合材料では、CNF 化が促進されなかった。相容化剤を添加した複合材料では、非強化 PVC に対して、曲げ弾性率が 1.7 倍、ビカット軟化点が 30°C 以上向上、線熱膨張係数は 1/2 以下の優れた特性を示した。固体の粘弾性評価により、CNF が PVC マトリックスの分子運動を抑制し、CNF 強化 PVC の耐熱性 (ビカット軟化点、線熱膨張係数) 向上に大きく寄与していることが確認できた。

## 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。鉄筋コンクリート構造に例えると、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、高アスペクト比のセルロースナノファイバー (CNF) として植物細胞壁内に存在し、鋼鉄の 5 倍の強度 (アラミド繊維と同等)、石英ガラスと同等の線熱膨張係数でありながら、密度は鋼鉄の 1/5 である。この高性能なナノファイバーが、植物により光合成され、地球上に大量に存在している。

京都プロセス<sup>®</sup>は、京都大学及び京都市産業技術研究所が中心となり開発した CNF 強化樹脂の一貫製造プロセスである。同プロセスは、CNF の原料である植物の選定、その前処理、樹脂との複合化、さらには成形品への加工までを網羅している。これまでにポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどのエンジニアリングプラスチック、そしてポリプロピレン、ポリエチレン、ABS 樹脂などの汎用プラスチック、さらにはポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシアリカノエートなどのバイオプラスチックとの複合化に取り組んできた。

しかしながらポリ塩化ビニル (PVC) には、長年取り組めていなかった。それは、PVC は汎用熱可塑性樹脂に分類されるが、他の熱可塑性樹脂とは構造及び加工において大きな違いがあるためである。PVC は 10 nm 程

度のマイクロドメイン粒子、それが集まった 100 nm のドメイン粒子、さらにそれが集まった 1 μm までの 1 次粒子、さらにそれらの集合体であるアグロメレート (10 μm まで)、そしてグレイン (50~200 μm) と呼ばれる階層構造を有する。一般的な熱可塑性樹脂は、加熱することにより分子間が広がり流動を開始する。それに対して PVC では、熱可塑性樹脂と同様に溶融流動しているように見えるが、数十から数百 nm の粒子の連結構造が形を変えながら流動している。したがって流動性・成形性を制御するための可塑剤の配合が必要な場合も多い。さらに PVC は温度に対して敏感であり、成形、温度条件や熱安定剤の配合を誤るとガスや酸が発生する。このような理由により CNF/PVC 複合材料の開発は進んでいなかった。そこで数年前より PVC メーカーとの共同開発を開始し、お互いの技術を融合させることにより、京都プロセスによる CNF/PVC 複合材料の高性能化に取り組んできた。本報告では、共同開発において得られた主な結果を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 材料

強化繊維には、アセチル化した針葉樹末漂白クラフトパルプ (Ac-NUKP、置換度=0.5~1.0、日本製紙 (株)) を用いた。置換度とは、セルロース分子の繰返単位であるグルコースに含まれる 3 個の水酸基の内、Ac 基に置換された個数である。

マトリックス樹脂には、安定剤を添加した硬質 PVC

(大洋塩ビ(株)、以下PVC)、及びCNFの分散性を高めるための相容化剤を使用した。

## 2.2 複合化

Ac-NUKPとPVCの複合化工程を図1に示す。まずAc-NUKP、PVC及び相容化剤を含有するマスターバッチ(MB)を混練により作製し、次にMBをPVCにて希釈混練する2段階の混練を実施した。希釈後の最終組成は、Ac-NUKP/(PVC+相容化剤)=10/90とした。混練には二軸溶融混練機(KZW15-45MG、φ15 mm、L/D=45、(株)テクノベル)を用いた。設定温度170℃、スクリュ回転数200 rpmとした。

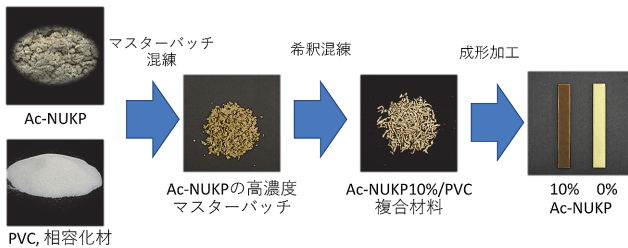


図1 Ac-NUKPとPVCの複合化工程及び成形加工

## 2.3 評価

### 2.3.1 偏光顕微鏡観察

Ac-NUKP10%/PVC複合材料(以下Ac-NUKP10%/PVC)を170℃に加熱したプレス機(型締力5 ton、AYS-5、(株)神藤金属工業所)により圧縮、フィルム化し、万能顕微鏡(DM4B、Leica Microsystems GmbH)を用いて、クロスニコルにおいて観察した。

### 2.3.2 3点曲げ試験

#### (1) ロールシート作製

Ac-NUKP10%/PVCをテストロール機(ロール回転数(前/後)=20/24 rpm、定速8インチ油熱ロール、関西ロール(株))を用いて、ロール温度185℃、混練時間3分、厚み0.7 mmにて混練し、ロールシートサンプルを作製した。

#### (2) プレスシート作製

(1)で得られたロールシートサンプルを6枚重ね、プレス機(型締力50 ton、自動圧縮成形機ASFA-50、(株)神藤金属工業所)を用いて、185℃において予熱10分、圧力100 kg/cm<sup>2</sup>にて加圧10分、冷却15分の条件にて成形し、厚み4 mmのプレスシートサンプルを作製した。

#### (3) 試験片調製

(2)で得られたプレスシートサンプルを電動ノコギリ((有)トキ製作所)にて、長さ100 mm、幅15 mmの大きさに切削し、その後、試料調製機(IDT-Ⅲ、東測精密工業(株))を用いて、JIS-K7171に準拠する長さ100 mm、幅10 mm、厚み4 mmの試験片に調製した。

#### (4) 試験

(3)で得られた試験片を温度23℃、湿度50%で48時間以上静置し状態調整した。万能試験機(テンシロンUTM-2.5T-PL、(株)A&D)を用いて、支点間距離64 mm、試験速度2 mm/minにて3点曲げ試験を実施した(JIS-K7171に準拠)。

### 2.3.3 ビカット軟化温度

2.3.2-(3)で得た試験片を長さ10 mm、幅10 mm、厚み4 mmに切り出し、耐熱性試験装置(HDT TESTER 6M-2、(株)東洋精機製作所)を用いて、ビカット軟化温度試験を実施した。荷重10 N、昇温速度50℃/hにおける試料への針の最大侵入量1 mmとなる温度を測定した(JIS K7206 (A50法)に準拠)。

### 2.3.4 線熱膨張係数

2.3.2-(3)で得た試験片を長さ10 mm、幅10 mm、厚み4 mmに切り出し、切削断面を研磨して測定面が水平となるように調製した。その後、試料を105℃で1時間処理し、線熱膨張試験装置(TMA Q400EM、TA Instruments Japan Inc.)を用いて線熱膨張係数を測定した。測定条件は走査温度範囲-20℃~140℃(昇温速度5℃/min)、測定モード圧縮、測定荷重0.005 Nで実施した。0~60℃の平均線膨張係数を算出した。

### 2.3.5 固体の動的粘弾性特性

2.3.2-(3)で得た試験片から幅5 mm、長さ30 mm、厚み1 mmの試験片を切り出し、引張モード(周波数10 Hz、チャック間距離20 mm、変位振幅3 μm、温度-100から200℃)にて評価した。評価には動的粘弾性測定装置(DVE-V4 FTレオスペクトラー、(株)レオロジ)を用いた。

### 2.3.6 難燃性

難燃性を垂直難燃性試験(UL94に準拠)により評価した。試験片(幅13mm、長125 mm、厚み3.3 mm)を垂直に保持し、その下端に10秒間ガスバーナーの炎を接

炎させた。ガスバーナーの炎を離れた後に炎が消えた場合、直ちにガスバーナーの炎をさらに10秒間接炎した。有炎燃焼時間の合計とドリップ（試験片から落下する液状粒子）による引火の有無により難燃性を評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 偏光顕微鏡によるセルロースの解繊状態の観察

図2にAc-NUKP10%/PVCの偏光顕微鏡写真を示す。図2(a)は相容化剤無添加、図2(b)は相容化剤を添加した材料である。前者では、Ac-NUKPの解繊が不十分であり短繊維化した。一方後者では、Ac-NUKPの解繊度が向上し、短繊維化が抑制された。直径10 μm程度の未解繊のバルブも多く存在したが、その間は白いモヤ状のCNFが存在していた。

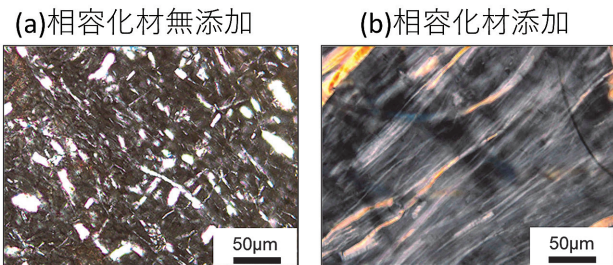


図2 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の偏光顕微鏡写真

#### 3.2 3点曲げ試験による力学的特性評価

図3にAc-NUKP10%/PVCの曲げ応力-曲げひずみ線図を示す。非強化PVCの曲げ弾性率及び曲げ強度は、3021 MPa及び82 MPaであった。相容化剤無添加のAc-NUKP10%/PVCでは、各々4006 MPa及び92 MPa、相容化剤添加Ac-NUKP10%/PVCでは、各々5383 MPa及び95 MPaであった。このように相容化剤添加Ac-

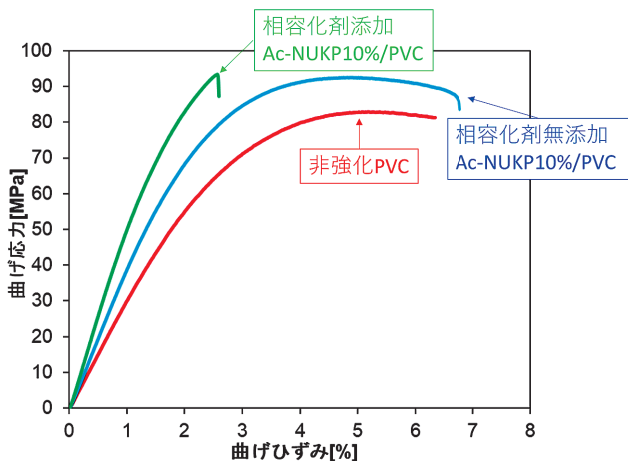


図3 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の曲げ応力-曲げひずみ線図

NUKP10%/PVCにおいては、解繊が進行し短繊維化が抑えられことにより曲げ弾性率が顕著に向上した。

#### 3.3 ビカット軟化温度及び線熱膨張係数

表1にAc-NUKP10%/PVCのビカット軟化温度及び線熱膨張係数の測定結果を示す。ビカット軟化温度では、非強化PVCが92℃に対して相容化剤添加Ac-NUKP10%/PVCは124℃となり30℃以上の向上が確認された。線熱膨張係数においても大幅な改善が見られ、非強化PVCの74.1 ppm/Kに対して相容化剤添加Ac-NUKP10%/PVCは34.5 ppm/Kとなり半分以下となった。相容化剤無添加Ac-NUKP10%/PVCについては測定を行っていない。

表1 Ac-NUKP10%/PVC複合材料のビカット軟化温度及び線熱膨張係数

	ビカット軟化温度 (°C)	線熱膨張係数 (ppm/K)
非強化PVC	92	74.1
相容化剤無添加 Ac-NUKP10%/PVC	—	—
相容化剤添加 Ac-NUKP10%/PVC	124	34.5

#### 3.4 固体の動的粘弾性測定

図4にAc-NUKP10%/PVCの貯蔵弾性率(E')の温度依存性を示す。いずれの材料も約80℃からE'が急激に低下した。100℃以上において、E'に顕著な違いが現れ、100~200℃の範囲において、非強化PVCは $10^6 \sim 10^7$  Pa、相容化剤無添加Ac-NUKP10%/PVCでは $10^7 \sim 10^8$  Pa、そして相容化剤添加Ac-NUKP10%/PVCでは、 $10^8 \sim 10^9$  Paであった。図5にAc-NUKP10%/PVCの損失正接(tan δ)の温度依存性を示す。いずれの材料も約80℃からtan δが急激に上昇し、約100℃においてピークを示した。

E'及びtan δの80℃付近における急激な変化はPVCのガラス状-ゴム状転移に起因している。相容化剤添加

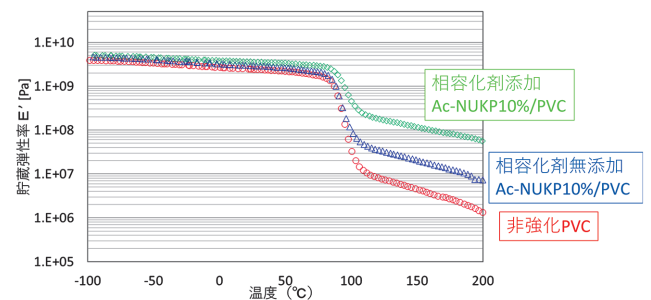


図4 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の貯蔵弾性率の温度依存性

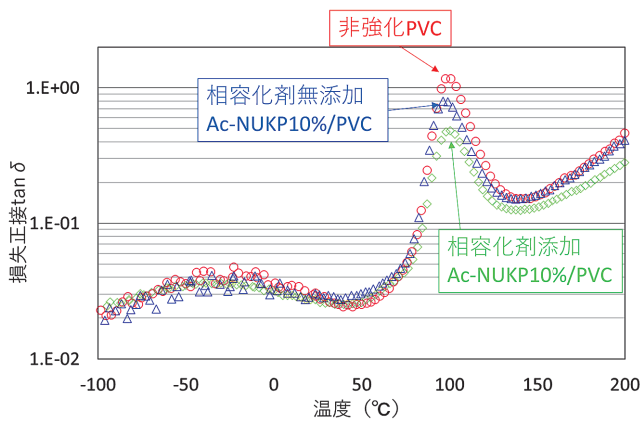


図5 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の損失正接の温度依存性

Ac-NUKP10%/PVCにおいては、80℃以上においてE'が $10^8 \sim 10^9$  Paの高い値に維持され、それに起因し100℃におけるtan δピークが最も低くなった。これは図2の偏光顕微鏡写真において観察された繊維長が維持されCNF化した繊維が、この温度域においてPVCの分子運動を抑制していることを表している。この分子運動の抑制は、ピカット軟化点及び線熱膨張係数の向上に大きく寄与していると言える。

### 3.5 難燃性

PVC系材料にはUL-94規格のV-0以上の高い難燃性が要求される。V-0では以下の5つの条件を満たさなければならない。①2回の接炎のいずれの後も10秒以上燃焼を続けない、②2回目の接炎後30秒以上赤熱を続けない、③300 mm下方に置かれたガーゼを着火させる液状粒子の落下がない、④5個の試験片に対する合計10回の接炎に対する総燃焼時間が50秒を超えない、⑤固定用クランプの位置まで燃焼する試験片がない。相容化剤添加Ac-NUKP10%/PVCについて難燃性を評価したところ、V-0相当を有していることが確認できた。

## 4. まとめ

本研究ではCNF強化PVCの開発に取り組んだ。京都プロセスの複合化工程を利用し、最適な相容化剤を添加することにより、繊維長を維持したCNFをPVC内に分散させることに成功した。このCNF強化PVCは、高曲げ特性、高耐熱性、さらにV-0の難燃性を有することを確認できた。

PVCは、炭素、水素及び塩素から成るプラスチックである。PVCに使用されている塩素は、地球上に無尽蔵に存在する海水由来が重量比で約60%を占め、石油

依存度は約40%である。さらに製造時のエネルギー消費量は、ポリエチレンやポリプロピレンの70%以下であり、化石資源の節約、二酸化炭素排出の抑制に貢献する素材である。このPVCをCNFにより補強したCNF強化PVC材料は、高い環境性能と曲げ特性、耐熱性を有している。現在、実用化に向けたプロジェクトに取り組んでいるところであり、できるだけ早く社会実装につなげたいと考えている。

## 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。