

セルロースナノファイバーとタルクの併用による バイオポリエチレンの性能強化

高分子系チーム 野口 広貴、仙波 健、伊藤 彰浩
京都大学 矢野 浩之

要 旨

セルロースナノファイバー (CNF) は、あらゆる植物中に存在する高強度な天然のナノ繊維であり、近年では樹脂強化フィラーとしての展開が期待されている。本研究ではCNFと一般的な樹脂強化フィラーであるタルクを併用することでバイオポリエチレン (バイオPE) の強化を目指した。バイオPEへのCNF及びタルクの複合化は、アセチル変性パルプ (Ac-NUKP) と樹脂を熔融混練し、混練工程中でAc-NUKPが解繊されCNF化することを特徴とする京都プロセス[®]に基づいて実施した。複合樹脂組成は、セルロースを10 wt%、タルクを5~15 wt%とした。複合樹脂の曲げ弾性率はタルクの添加量に伴い向上し、タルク15 wt%では3550 MPa (ニート樹脂の3.2倍) に達した。光学顕微鏡観察より、タルクを添加した複合樹脂では、CNF化が不十分なAc-NUKPの繊維が減少していることが確認できた。このことから、タルクの併用による性能向上は、タルク自体の樹脂補強性能に加え、タルクによるAc-NUKPの解繊促進効果に起因すると考えられる。

1. 緒言

近年、化石資源の枯渇問題や、地球温暖化現象と関連する自然災害など様々な課題が深刻化している。このような背景のもと、環境負荷の小さな、植物資源や微生物由来のバイオマスプラスチックの普及が急がれている。既に商業生産が行われている代表的なバイオプラスチックにバイオポリエチレン (バイオPE) がある。バイオPEはサトウキビから砂糖を作る際に副生する廃糖蜜を原料としており、植物の光合成による大気中の二酸化炭素 (CO₂) 吸収を加味すると、製造時のCO₂排出が実質0であるという特徴がある。化石資源由来のポリエチレン (PE) が製造時に排出するCO₂量は樹脂1 kgあたり2 kg¹⁾であることから、バイオPE活用の意義は大きい。既に、一部の企業や団体では、化石資源由来のPEからバイオPEへと、製品部材の置き換えを進めている。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。

一方、バイオPEと同様に植物由来の低環境負荷な材料として注目を集め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100µmの高アスペクト比なナノ繊維であり、あらゆる植物の細胞壁中に構成要素として存在する。CNFは植物由来の高分子材料でありながら、鋼鉄の5倍の引張強度 (3 GPa)

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、構造用プラスチックの新規な補強フィラーとして実用化が期待されている²⁻⁴⁾。筆者らは前報⁵⁾において、バイオPEの性能向上を目的に、京都プロセス[®]に基づき開発したCNF複合バイオPEについて報告した。京都プロセスは、CNFの原料となるアセチル変性パルプ (Ac-NUKP) を樹脂に直接熔融混練し、混練工程中にセルロース繊維の解繊と樹脂への分散を同時に達成する手法である。これまでに、バイオPEへのCNF複合率が高くなるほど、曲げ弾性率や荷重たわみ温度が向上することを確認した。

本研究では、CNF複合バイオPEの物性をさらに向上させることを目的に、一般的に樹脂の強化フィラーとして利用されるタルクとCNFを併用した複合樹脂 (Ac-NUKP/タルク/バイオPE) の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 Ac-NUKP/タルク/バイオPE複合樹脂の作製

作製した複合樹脂の組成 (No. 1~7) を表1に示す。CNFの原料となるAc-NUKP (セルロース78.6 wt%、リグニン 2.4 wt%、アセチル基 18.9 wt%、アセチル変性度 0.9、日本製紙株式会社)、タルク (MSZ-C、粒子径 12 µm、日本タルク株式会社)、相溶化剤としてマレイ

表1 複合樹脂の組成重量比 (wt%)

No.	Ac-NUKP			タルク	MAPP	バイオPE
	セルロース	Ac-	Lig			
ニート樹脂	0	0	0	0	0	100
Ac-NUKP/タルク/バイオPE	1			0		77.28
	2	10	2.41	0.31	5	10
	3				10	67.28
	4				15	62.28
タルク/バイオPE (比較試料)	5	0	0	0	5	85
	6	0	0	0	10	80
	7	0	0	0	15	75

Ac: アセチル基, Lig: リグニン

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)、バイオPE (SHA7260、MFR 20 g / 10 min (190°C、2.16 kg)、Braskem S.A.) 及び解繊を促進するパルプの膨潤剤を用いた。

Ac-NUKP/タルク/バイオPEは、京都プロセスに基づき二段階の熔融混練プロセスを経て作製した。第一段階では、Ac-NUKP、タルク、MAPP、パルプの膨潤剤を二軸押出機 (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、Ac-NUKP由来のセルロース分を30 wt%含むマスターバッチ (MB) を作製した。第二段階では、セルロース分が10 wt%となるようにMBをバイオPEで希釈混練した。混練の設定温度は170°Cとし、真空ポンプで減圧することで、パルプの膨潤剤を留去した。比較試料として、タルク5、10、15 wt%、MAPP 10 wt%を添加したバイオPE (タルク/バイオPE) も作製した。

作製した複合材料は、射出成形機 (NPX7、型締め力 7 ton、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-NUKP/タルク/バイオPE内部の繊維の観察

Ac-NUKP/タルク/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、落射蛍光観察を光学顕微鏡 (DM4B、Leica Microsystems GmbH) により行った。落射蛍光観察試料として、短冊形試験片をガラスナイフ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。さらに詳細に繊維を観察するために、電界放出型走査電子顕微鏡 (JSM-6700F、日本電子株式会社) を用いた。電子顕微鏡観察試料として、ソックスレー抽出法により、沸騰キシレンを用いて短冊形試験片から樹脂成分を除去した後の残留繊維を用

いた。

2.3 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの熔融粘弾性の評価

樹脂の熔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。測定試料には、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。

2.4 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの機械的特性評価

機械的特性の評価として、万能試験機 (AG-X plus、株式会社島津製作所) を用いた短冊形試験片の3点曲げ試験 (速度 = 10 mm/min、支点間距離 64 mm) を実施した。

2.5 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの熱的特性評価

熱的特性の評価として、線熱膨脹率 (CTE) 及び荷重たわみ温度 (HDT) を測定した。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。測定で得られた変位曲線の0°Cから100°Cの範囲における傾きからCTEを算出した。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。

HDTはHDT試験装置 (HDT.TESTER 6M-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) のたわみがフラットワイズ方向で0.34 mmに達する温度として算出した。なお、測定サンプルは、CTE及びHDTの両試験ともに、真空条件下、70°Cで48時間乾燥して用いた。

3. 実権結果と考察

3.1 Ac-NUKP/タルク/バイオPE内部の繊維の観察

図1に、タルク未添加 (No. 1) 及びタルク15wt% (No. 4) を添加したAc-NUKP/タルク/バイオPE薄片の落射蛍光観察写真を示した (図1 a-1、b-1)。白色の繊維状に見える箇所はセルロース繊維であり、いずれの試験片においても解繊が不十分な直径20 µm程度のAc-NUKPが存在した。しかしながら、タルク15 wt%を添加したサンプル (No. 4) では、タルク未添加のサンプルと比較し、観察される未解繊繊維が減少した。5、10 wt% (No. 2、3) においても同様の傾向がみられた。図1

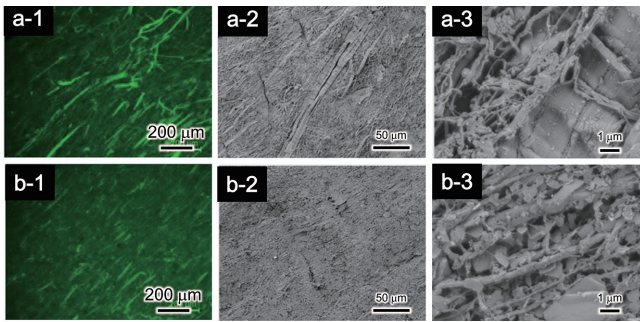


図1 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの落射蛍光観察像(a-1、b-1)と走査型電子顕微鏡観察像(a-2、3、b-2、3) a-1、2、3:No.1(タルク0 wt%)、b-1、2、3:No.4(タルク15wt%)

のa-2、3及びb-2、3はタルク未添加(No.1)およびタルク15 wt%(No.4)を添加したAc-NUKP/タルク/バイオPEから樹脂を除去した抽出残渣の電子顕微鏡観察像である。両試料ともにAc-NUKPがナノスケールの繊維まで解繊されていることを確認できた。さらに、落射蛍光観察結果と同様に、タルク未添加の場合(No.1)では、マイクロスケールの繊維幅のAc-NUKPが多数存在したが、15 wt%のタルクを添加した場合(No.4)では、未解繊繊維はほとんど観察されなかった。これは京都プロセスの溶融混練時に、二軸のスクリーによるせん断に加え、硬質な微粒子であるタルクがAc-NUKPの解繊を促進する物理的な影響を与えた可能性がある。

3.2 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの溶融粘弾性測定による繊維分散状態の評価

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、複合樹脂のひずみに対する貯蔵弾性率(G')を測定した(図2)。リファレンスとしてタルクとMAPPのみを添加したバイオPE(No.5~7)も測定した。No.5~7においても、タルクの添加量の増加に伴い G' が増加し、タルクを15 wt%添加した場合の G' はニート樹脂の10倍程度となった。一方、Ac-NUKP/タルク/バイオPEでは、ニート樹脂と比較して G' が大幅に増加し、特にひずみ1%以下の範囲における G' はニート樹脂の $10^3 \sim 10^4$ 倍程であった。またAc-NUKP/タルク/バイオPEにおいても、タルクの添加量増加に伴い G' が増加したが、タルクのみを添加した場合よりもAc-NUKP/タルク/バイオPEの方が、タルク添加による G' の増加量が大きい。また、Ac-NUKP/タルク/バイオPEでは、タルクのみを添加した場合にはない、ひずみ10%以上の領域における急激な G' の低下がみ

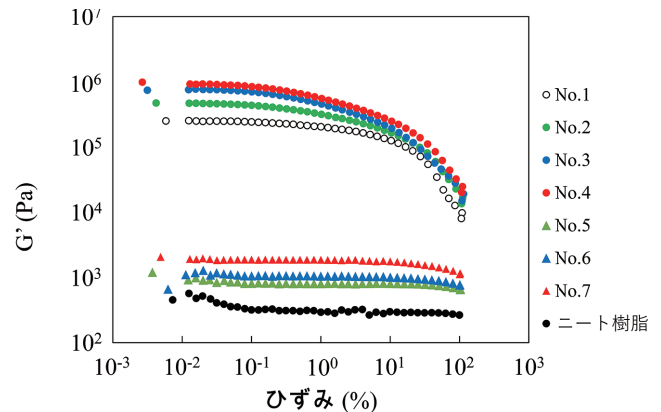


図2 複合樹脂及びニート樹脂における貯蔵弾性率のひずみ依存性、測定温度:200°C、周波数:1Hz

られた。この挙動は、バイオPE内部におけるCNFのネットワーク形成を示唆している^{6,7)}。すなわち、1%以下のひずみ領域では、CNFが樹脂内部にネットワーク構造を形成し樹脂の流動を拘束することで G' が増加するが、1%以上のひずみ領域では、ネットワーク構造に変化が生じ、マトリックスの拘束力が低下したことを示唆している。

さらに、タルクのみを添加した場合よりも、タルク添加率の増加に伴う G' の増加が大きいのは、落射蛍光観察及びSEM観察結果より示唆された通り、タルクの添加によってAc-NUKPの解繊が促進され、CNFのネットワーク形成を補強したためであると考えられる。

3.3 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの機械的特性

図3にAc-NUKP/タルク/バイオPE及びタルク/バイオPEの曲げ試験で得られた代表的な曲げ応力-ひずみ曲線、表2に本研究で得られた複合樹脂の特性をまとめた。Ac-NUKPのみを添加した場合(No.1)の曲げ弾性率は2720 MPa(ニート樹脂の2.45倍)、曲げ強度は48.5 MPa(ニート樹脂の2.16倍)であった。さらに、Ac-NUKP/タルク/バイオPEの曲げ弾性率及び曲げ強度はタルクの添加率の増加に従い増加し、タルクを15 wt%添加した場合は、曲げ弾性率は3550 MPa(ニート樹脂の3.20倍)、曲げ強度は54.5 MPa(ニート樹脂の2.42倍)となった。また、タルク添加率5 wt%品と15 wt%品における曲げ弾性率の増加量は、タルク/バイオPE(No.5、No.7)では400 MPaであるのに対し、Ac-NUKP/タルク/バイオPE(No.2、No.4)の場合では660 MPaである。Ac-NUKPとタルクの併用は、単純な加算以上の効果をもたらした。

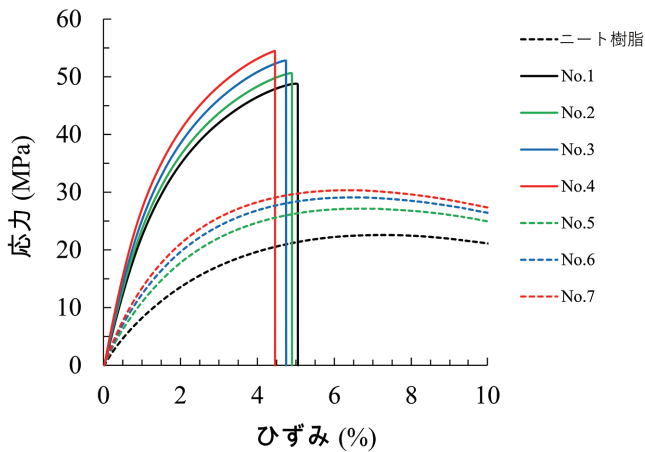


図3 複合樹脂及びニート樹脂の曲げ応力-ひずみ曲線

表2 複合樹脂及びニートの機械的及び熱的特性

No.	セルロース (wt%)	タルク (wt%)	曲げ特性 (MPa)		HDT (°C)		CTE* (ppm/K)
			弾性率	強度	0.45 MPa	1.80 MPa	
ニート樹脂	0	0	1110	22.5	84.3	47.1	176.8
Ac-NUKP/タルク/バイオPE	1	0	2720	48.5	127.8	101.0	40.7
	2	5	2890	50.4	128.9	101.8	51.5
	3	10	3160	52.5	126.3	101.1	48.5
	4	15	3550	54.5	128.9	102.8	38.4
タルク/バイオPE (比較試料)	5	5	1380	27.2	87.0	57.6	111.0
	6	0	1550	29.0	90.0	62.3	80.4
	7	15	1780	30.5	92.1	64.8	100.1

※ 0-100°Cの範囲で算出

一般的な樹脂強化フィラーであるタルク以上にAc-NUKPの添加がバイオPEの曲げ弾性率及び強度の向上に効果的であったのは、熔融粘弾性測定で示唆されたセルロース繊維のネットワークによって樹脂の変形が抑制されたためであると考えられる。さらに、タルクの併用がセルロース繊維のネットワーク形成を促進したことで、タルク自体の樹脂補強効果以上の性能向上が発現したものと考えられる。

3.4 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの熱的特性

表2にAc-NUKP/タルク/バイオPEのCTE及びHDTをまとめた。また、図4、5は各複合樹脂のCTE及びHDT曲線である。0~100°Cの解析範囲におけるニート樹脂のCTEが176.8 ppm/Kであるのに対し、Ac-NUKP/タルク/バイオPEのCTEは40~50 ppm/Kであり、ニート樹脂よりも大幅に改善した。しかしながら、タルクの併用による改善効果は見られず、タルクの添加量が5、10 wt%の場合には、Ac-NUKPのみを添加した場合 (No. 1) よりも大きなCTEを示した。

HDTについても、1.80 MPa 応力条件では、ニート樹脂

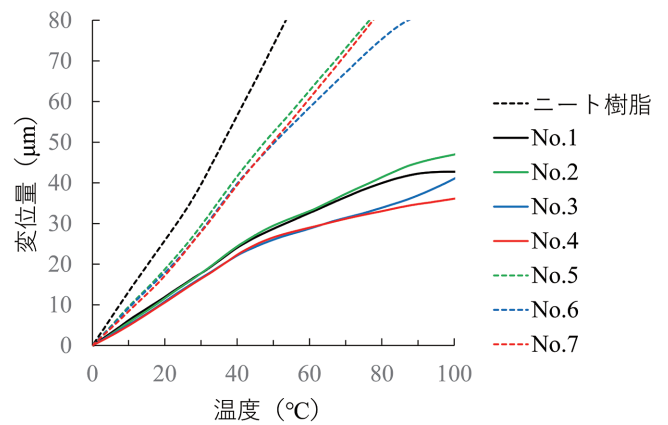


図4 複合樹脂及びニート樹脂のCTE曲線

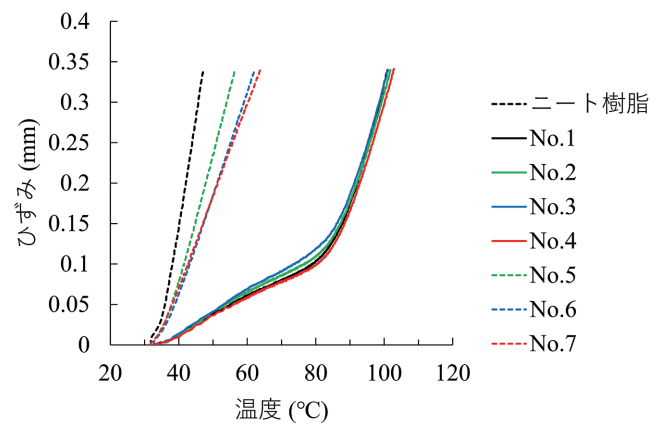


図5 複合樹脂及びニート樹脂のHDT曲線
応力条件 1.80 MPa

脂が47.1°Cであるのに対し、Ac-NUKP/タルク/バイオPEでは101~102°Cであり、大幅に向上している。しかしながら、CTE同様に、タルクの併用による改善効果は見られなかった。

4. 結論

本研究では、京都プロセスに基づき、Ac-NUKP/バイオPEに汎用フィラーであるタルクを併用した。Ac-NUKP/タルク/バイオPEの曲げ弾性率及び曲げ強度はタルク添加率の増加に伴って向上し、CNF 10 wt%、タルク15 wt%の場合 (No. 4) には、曲げ弾性率は3550 MPa (ニート樹脂の3.2倍、Ac-NUKPのみ添加の場合の1.3倍)、曲げ強度は54.5 MPa (ニート樹脂の2.4倍、Ac-NUKPのみ添加の場合の1.1倍)となった。光学顕微鏡及びSEMを用いたAc-NUKP/タルク/バイオPE中の繊維観察より、タルクの添加率が高いほどAc-NUKPの解織が促進されていることが確認できた。さらに、熔融粘弾性測定では、セルロース繊維がバイオPE内部でネット

ワーク構造を構築していること及びタルクによる解繊促進に伴ってマトリックスである樹脂を拘束するセルローズ繊維のネットワーク形成も促進されたことが示唆された。このようにタルクの併用によってAc-NUKPの解繊が促進されることで、タルクの補強効果以上の性能改善がもたらされたと考えられる。

温室効果ガスの排出量が少ないバイオPEは、脱炭素社会の実現に重要なプラスチックの1つである。CNFでバイオPEを補強することで、バイオPEの用途及び普及を拡大するために、今後も京都プロセスに基づいた複合樹脂の開発に取り組みたい。

謝辞

本研究は、京都大学 生存圏研究所の矢野浩之教授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) Y. Kikuchi et al.: J. Chem. Eng. Japan, 46, 4 (2013)
- 2) R.J. Moon et al.: Chem. Soc. Rev., 40 (2011)
- 3) C. Miao et al.: Cellulose, 20 (2013)
- 4) 矢野浩之: 森林科学, 81 (2017)
- 5) 野口広貴, 仙波 建, 伊藤彰浩, 南 瞭子, 矢野浩之:
京都市産業技術研究所研究報告, No.11 (2021)
- 6) H. Yano et al.: Cellulose, 25, 6 (2018)
- 7) A. Sato et al.: Cellulose, 26, 11 (2019)