

セルロースナノファイバー複合化によるバイオポリエチレン発泡体の高発泡倍率化、高強度化に関する研究

材料・素材技術グループ 伊藤 彰浩、野口 広貴、仙波 健
京都大学生存圏研究所 矢野 浩之

要旨

セルロースナノファイバー（CNF）は、再生可能な植物由来資源であることに加えて、優れた物理的特性を有することから、新たな樹脂補強繊維として期待されている。本研究では、軽量、高強度で低環境負荷な構造材料を開発するため、アセチル変性 CNF 強化バイオポリエチレン（Ac-CNF/バイオ PE）の発泡射出性と得られた発泡体の機械的特性について調査した。その結果、最大発泡倍率については、バイオ PE が 3.0 倍であるのに対して、Ac-CNF10%/バイオ PE は 5.0 倍に向上した。また、各材料の 2 倍発泡体の曲げ弾性率を比較したところ、バイオ PE に対して、Ac-CNF10%/バイオ PE は 1.6 倍、Ac-CNF10% タルク 10%/バイオ PE は 2.4 倍にまで増加した。本研究により、Ac-CNF の複合化はバイオ PE 発泡体の最大発泡倍率と機械的特性を向上させる効果があることが明らかになった。

キーワード：セルロースナノファイバー、バイオポリエチレン、発泡射出成形、物理発泡、京都プロセス

1. 緒言

地球温暖化などの環境問題に対応するため、化石資源由来の材料やエネルギーの使用を削減しようという動きが近年急速に高まっている。このような中、植物はその成長過程で光合成により大気中の二酸化炭素を吸収することから、循環的に再生、使用することで、カーボンニュートラル実現に貢献できるバイオマス資源として注目されている。植物は植物細胞の集合体であり、その細胞壁は鉄筋コンクリートに類似した構造である。つまりリグニンとヘミセルロースがコンクリート、そして約 50% を占めるセルロースナノファイバー（CNF）が鉄筋の役割を担っている。このように CNF は、植物細胞の骨格成分であり、植物繊維をナノサイズまでほぐすことにより得られる。CNF は軽量であるうえ、セルロースの伸び切り鎖結晶構造に由来して高強度、低線熱膨張率といった特徴を有しており、プラスチックの補強繊維をはじめ様々な用途開発が行われている。

一方バイオポリエチレン（バイオ PE）はサトウキビの糖蜜残渣（廃棄物）から製造される植物由来プラスチックである。その性能は石油由来 PE と同等であるため、構造材料としては機械的特性や耐熱性は十分でないが、CNF で補強することにより高性能なオール植物由来材料となり得る¹⁾。さらに発泡構造を導入することで、軽量化及び原料の使用量を減らすことができれば、環境負

荷の低減に大きく貢献できる。

そこで本研究では、CNF の複合化がバイオ PE の発泡射出性と得られた発泡体の機械的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。材料には、解繊性及びバイオ PE との相容性に優れたアセチル化パルプをナノ分散、複合化することにより得られたアセチル化 CNF 強化バイオ PE（Ac-CNF/バイオ PE）を用いた。これに物理発泡（窒素ガス）による発泡構造を導入し、得られた発泡体の断面気泡構造、独立気泡率、機械的特性等の基礎データを収集した²⁾。

2. 実験方法

2.1 実験材料

Ac-CNF/バイオ PE は、既報¹⁾と同様に、京都プロセス®に基づいて二段階の熔融混練プロセスを経て作製したものを使用した。原材料には、アセチル変性パルプ（アセチル変性度：0.81、アセチル基+リグニン（Ac 成分）19.9wt%、セルロース成分 80.1wt%）及びバイオ PE（SHA7260、MFR = 20g/10min、Braskem S. A.）を用いた。ここで、アセチル変性度とは、セルロースを構成するグルコースユニットの 3 つのヒドロキシル基に導入されたアセチル基の個数である。熔融混練の第一段階では、アセチル変性パルプ、パルプの膨潤剤、マレイン酸変性 PP（MAPP、トーヨータック PMA H1000P、

東洋紡(株)、タルク（含タルク配合の場合のみ、MSZ-C、日本タルク(株)）を二軸押出機（ $\phi 15\text{mm}$ 、 $L/D=45$ 、ULT15TWnano-15MG-NH-700-KYS、(株)テクノベル）により混練（設定温度 140°C ）し、Ac-CNF30%（Ac 成分 7.45wt%、セルロース成分 30wt%）のマスターバッチ（MB）を作製した。MAPP はセルロース成分と同量となる様に添加した。第二段階では、同じ二軸押出機を使用して Ac-CNF10%（Ac 成分 2.48wt%、セルロース成分 10wt%）となるように、MB をバイオ PE で希釈混練（設定温度 170°C ）するとともに、真空ポンプを用いて膨潤剤を留去した。また、得られたペレットを熱プレスしたフィルムに対して、万能顕微鏡（DM4B、Leica Microsystems GmbH）を用いた偏光観察を行った。

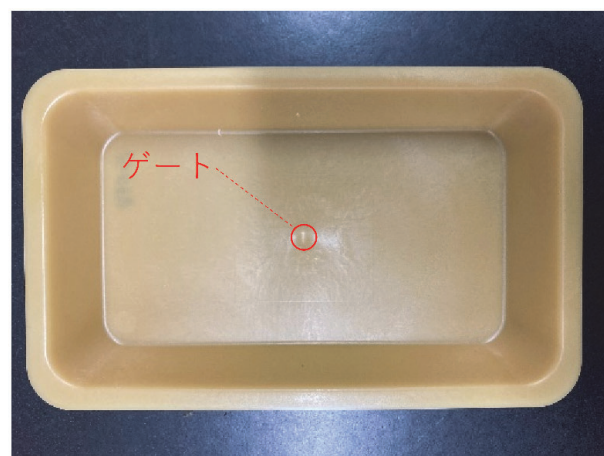
2.2 Ac-CNF/バイオ PE の発泡射出成形実験

使用した材料の組成を表 1 に示す。溶融混練により得られたペレットを 70°C で 6 時間以上乾燥後、そのまま（表 1 の④及び⑤：Ac 成分 2.48wt%、セルロース成分 10wt%）、もしくはセルロース成分が 3wt%（表 1 の②：Ac 成分 0.75wt%、セルロース成分 3wt%）、または 5wt%（表 1 の③：Ac 成分 1.24wt%、セルロース成分 5wt%）になるようバイオ PE ペレットと機上混合し、未発泡成形体及び発泡成形体の射出成形を行った。成形は低圧発泡射出成形機（J85AD-110H SOFIT 仕様、型締力 85 トン、(株)日本製鋼所）³⁾ に厚さ 2mm のトレイ形状の金型（ $180 \times 110\text{mm}$ 、底面にダイレクトゲート）を取り付けて行った（図 1）。発泡はコアバック法により行い、発泡倍率は 2.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 倍とした。成形条件は、シリンダ・ノズル温度 160°C 、金型温度 40°C 、発泡剤として窒素ガス（圧力 7MPa）を使用した。

2.3 Ac-CNF/バイオ PE の溶融粘弾性評価

溶融した Ac-CNF/バイオ PE の未発泡成形体に対してレオメータ（AR-G2、TA instruments）を用いて、冷却過程における動的粘弾性測定を行った。治具は $25\text{mm}\phi$ パラレルプレートを使用し、測定開始温度 160°C 、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、ひずみ 0.1%、周波数 1Hz の条件にて実施した。トレイ成形品の底面部から円形に切り出したものを試験片として使用した。

また、同じく未発泡成形体に対して同装置を用いて溶融状態での伸長粘度測定を行った。治具は伸長粘度フィックスチャーを使用し、 160°C 、ひずみ速度 1s^{-1} の条件にて実施した。トレイ成形品の底面部から切り出した平板を 160°C に加熱したプレス機を用いて厚さ 0.7mm のシートに加工し、 $25\text{mm} \times 10\text{mm}$ に切り出したものを使用した。



トレイ型（ $180 \times 110\text{mm}$ 、厚さ 2mm（未発泡品））

図 1 成形品形状

表 1 材料組成

組成 [wt%]

サンプル名	セルロース	アセチル基 + リグニン	MAPP	タルク	バイオPE
① バイオPE	0	0	0	0	100
② Ac-CNF3% / バイオPE	3	0.75	3	0	93.25
③ Ac-CNF5% / バイオPE	5	1.24	5	0	88.76
④ Ac-CNF10% / バイオPE	10	2.48	10	0	77.52
⑤ Ac-CNF10% タルク 10% / バイオPE	10	2.48	10	10	67.52

2.4 Ac-CNF/ バイオ PE 発泡体の気泡構造観察、独立気泡率測定

発泡体の断面気泡構造をマイクロ스코プ (VHX-7000、(株)キーエンス) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM、SEM5900LV、日本電子(株)) にて観察した。また発泡体の密度を、湿式密度計 (MSE-224S-100-DU +YDK01、ザルトリウス・ジャパン(株))、及び乾式密度計 (アキュピック 2 -1340、(株)島津製作所) を用いて測定した。独立気泡率は湿式密度計により測定した発泡体の密度 ρ_1 、乾式密度計により測定した発泡体の密度 ρ_2 、及び未発泡体の密度 ρ_3 から (式 1) により計算した。

$$(\text{独立気泡率}) = \frac{\rho_1 (\rho_3 - \rho_2)}{\rho_2 (\rho_3 - \rho_1)} \quad \dots (式 1)$$

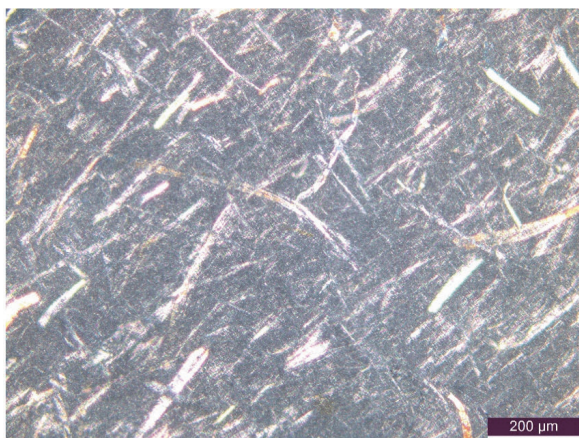
2.5 3 点曲げ試験評価

未発泡 (厚さ 2 mm)、2 倍発泡 (厚さ 4 mm)、3 倍発泡 (厚さ 6 mm)、及び 4 倍発泡 (厚さ 8 mm、③、④のみ) のトレイ成形品の底面平板部からゲート付近を避けて、長さ 140mm、幅 20mm の試験片を切り出し、3 点曲げ試験を行った。試験速度は 10mm/min、下部支点間距離は各試験片の厚みの 16 倍とした。

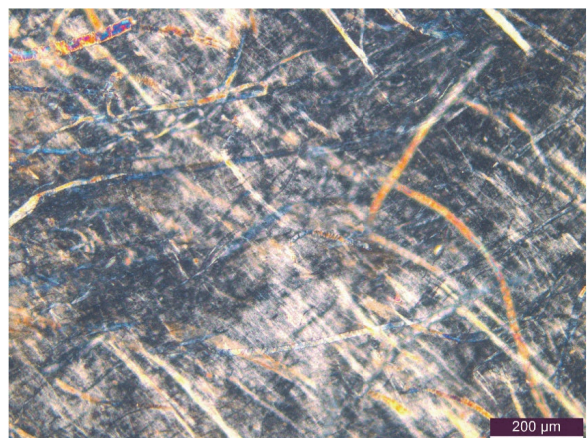
3. 結果・考察

3.1 Ac-CNF/ バイオ PE の偏光顕微鏡観察、熔融粘弾性

④ Ac-CNF10%/ バイオ PE 及び⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE の偏光顕微鏡観察画像を図 2 に示す。淡色部がセルロース繊維、濃色部が樹脂部を表す。幅 20 μm 程度のアスペクト比の高い繊維の他、それら繊維間に偏光観察の分解能では形状を把握できないモヤ状の構造が特に⑤において広範囲に観察された。これらは



④ Ac-CNF10%/バイオPE



⑤ Ac-CNF10%タルク10%/バイオPE

図 2 偏光顕微鏡によるセルロース繊維の観察

解繊の進んだ CNF であることがこれまでの検討で明らかとなっている¹⁾。

今回使用した材料の冷却過程における複素粘性率 η^* の変化を図 3 に示す。測定開始時の 160℃での η^* はバイオ PE が最も低く、Ac-CNF 含有率の増加に伴い上昇した。また、130 ~ 140℃でのなだらかな η^* の上昇は、相容化剤である MAPP が、CNF/ バイオ PE 間または CNF/ タルク / バイオ PE 間の相互作用を高めていることを示唆している。

伸長粘度の測定結果を図 4 に示す。いずれの材料とも熔融時の延性が乏しく、伸長粘度が定常値に達する前のひずみ 2 以内において破断した。特に伸長粘度の高い Ac-CNF10wt% に関しては、タルクの添加によりさらに増粘するものの、延性に乏しく破断ひずみは約 0.5 と最も低かった。

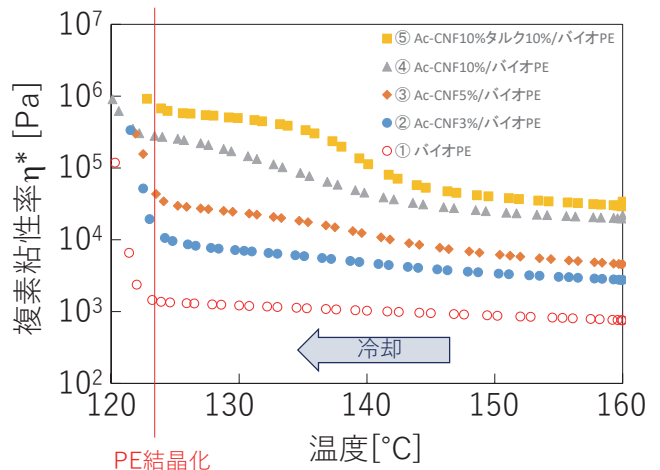
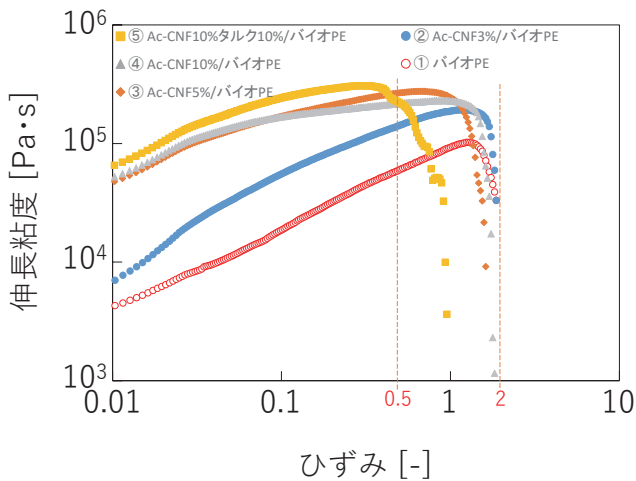


図 3 冷却過程における複素粘性率の温度依存性 (ひずみ 0.1%、周波数 1Hz)

図4 伸長粘度特性 (160℃、ひずみ速度 1s⁻¹)

3.2 Ac-CNF/ バイオ PE 発泡体の気泡構造

各材料の2倍発泡体の独立気泡率と最大発泡倍率を表2に示す。2倍発泡体に着目したのは、いずれの材料においても安定した発泡成形品を得ることができたためである。2倍発泡体の独立気泡率はAc-CNF含有率の増加とともに上昇し、④ Ac-CNF10%/ バイオ PEで最大の91.4%となった。また、Ac-CNF10%/ バイオ PEにタルクを添加した⑤では、77.2%に低下した。最大発泡倍率は独立気泡率と同様の傾向であり、①バイオ PEの3.0倍が④ Ac-CNF10%/ バイオ PEでは5.0倍となり、⑤ Ac-CNF10%タルク 10%/ バイオ PEでは、4.5倍に低下した。図5の断面画像を見ると、発泡倍率3.0倍の①バイオ PEでは中央部に粗大気泡ができているが、これはバイオ PEの η^* や伸長粘度が低く、気泡合一が進んだ

表2 2倍発泡体の独立気泡率と最大発泡倍率

サンプル名	独立気泡率	最大発泡倍率
	(2倍発泡体) [%]	[倍]
① バイオPE	28.6	3.0
② Ac-CNF3% / バイオPE	69.5	3.5
③ Ac-CNF5% / バイオPE	75.5	4.0
④ Ac-CNF10% / バイオPE	91.4	5.0
⑤ Ac-CNF10% タルク 10% / バイオPE	77.2	4.5

① バイオPE
(発泡倍率 3.0倍)④ Ac-CNF10%/バイオPE
(発泡倍率 3.0倍)④ Ac-CNF10%/バイオPE
(発泡倍率 5.0倍)

図5 発泡体断面の画像

ためと考えられる。これ以上の発泡倍率ではさらに大きな空洞が発生し正常に成形することが出来なかった。これに対して、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE に関しては発泡倍率 3.0 倍では粗大気泡は観察されず、5.0 倍でも良好に成形できることが分かった。これは、Ac-CNF 含有率の増加とともに η^* や伸長粘度が増加することによって気泡の成長や合一が抑えられ、独立気泡率が上昇したためである。一方、⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE の最大発泡倍率が、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE よりも低い 4.5 倍であったのは、タルクの添加により伸長粘度測定における破断ひずみが低下したため、発泡時に気泡が破れて、独立気泡率が低下したことに起因する。各材料の 2 倍発泡体の断面 SEM 画像を図 6 に示す。① バイオ PE で見られる数百 μm の粗大気泡が Ac-CNF 含有率の増加とともに微細化され、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE では数十 μm の微細気泡となった。また、⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE では、伸長変形における破断ひずみの低下により発泡時に破泡が進み、④ よりも気泡径が大きくなった。

3.3 Ac-CNF/ バイオ PE 発泡体の機械的特性

各材料の未発泡、2 倍発泡、3 倍発泡、及び 4 倍発泡 (③、④のみ) の成形品から切り出した試験片の 3 点曲げ試験結果を整理し、曲げ弾性率及び曲げ強度と密度の関係を図 7 及び 8 に示す。

図 7 において、いずれの組成も発泡による密度の低下とともに曲げ弾性率が減少した。同一発泡倍率での曲げ弾性率は Ac-CNF 含有率の増加に伴って上昇したが、③ Ac-CNF5%/ バイオ PE と④ Ac-CNF10%/ バイオ PE はほぼ同じ値であった。各材料の 2 倍発泡体の曲げ弾性率を比較したところ、① バイオ PE に対して、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE は 1.6 倍、⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE は 2.4 倍にまで増加した。ここで曲げ弾性率向上による軽量化効果を検証する。⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE の 3 倍発泡体 (密度 $0.37\text{g}/\text{cm}^3$) は、① バイオ PE の未発泡体 (密度 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$) の約 4 割の密度でありながら同等の弾性率 (約 1GPa) を示すことから 6 割以上軽量化できる。また、図 9 に比弾性率 (曲げ) と密度の関係を示す。ここで、比弾性率は弾性率を比重で割った値であり、単位重量当たりの弾性率の大きさを表す指標となる。比弾性率は 3

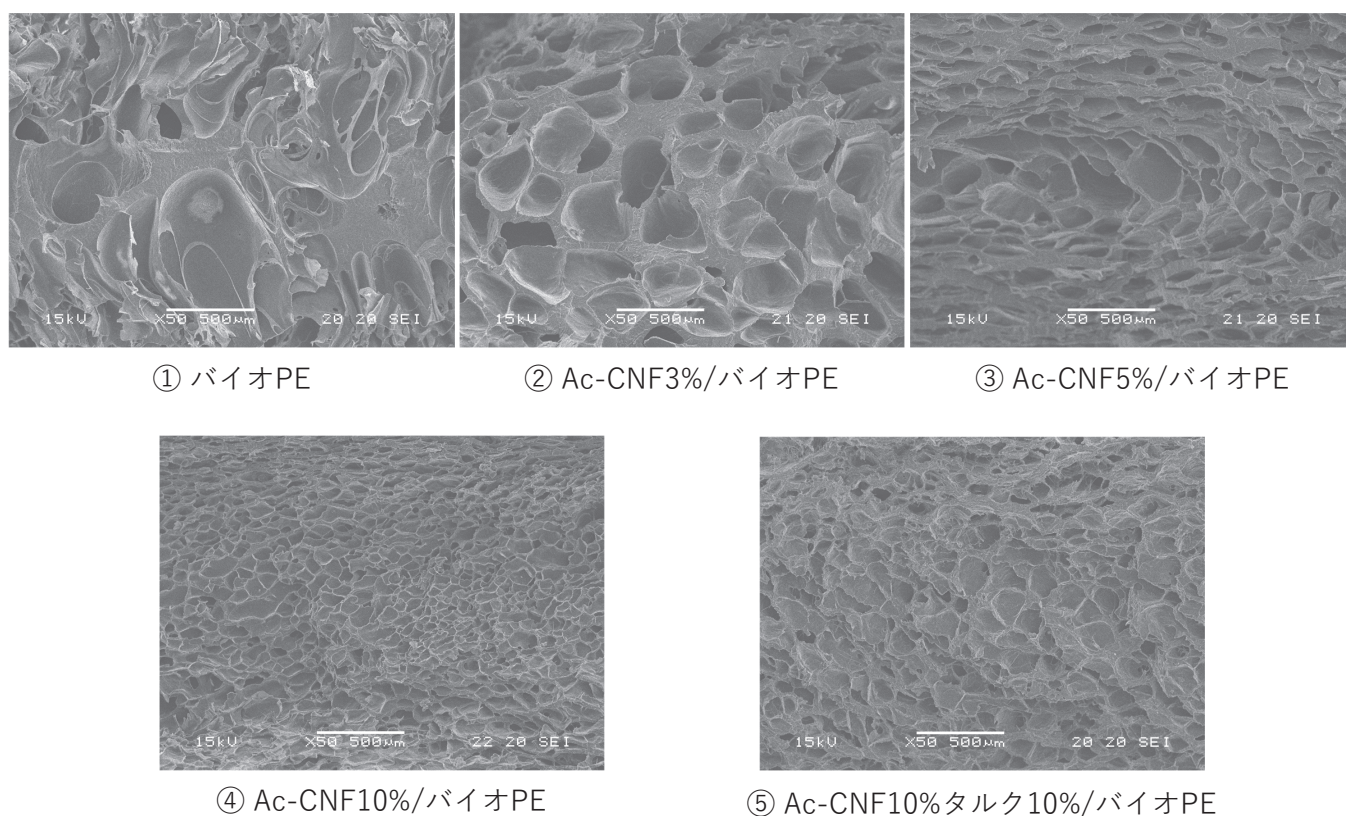


図 6 2 倍発泡体の断面 SEM 画像

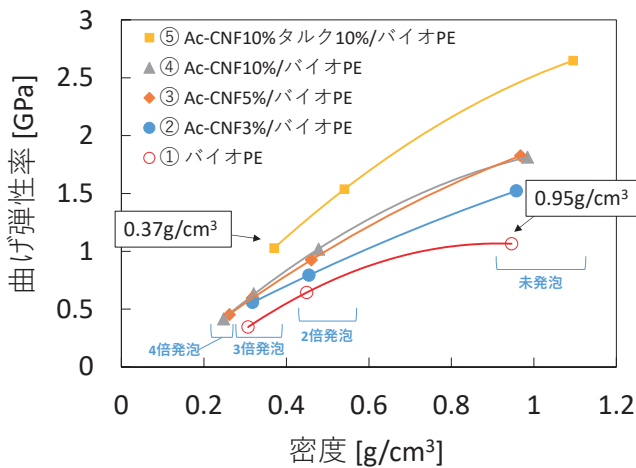


図7 曲げ弾性率の密度依存性

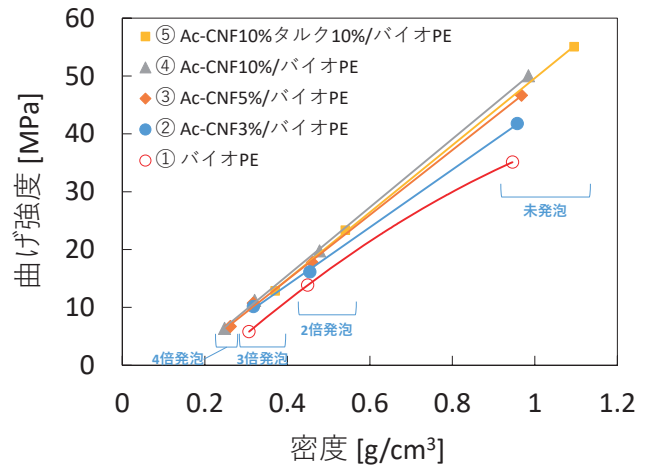


図8 曲げ強度の密度依存性

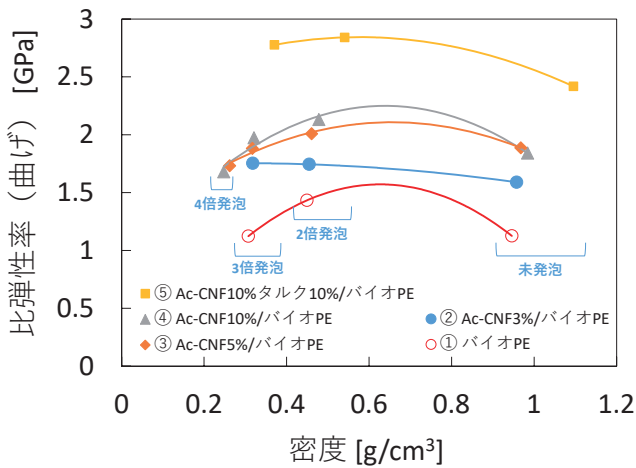


図9 比弾性率（曲げ）の密度依存性

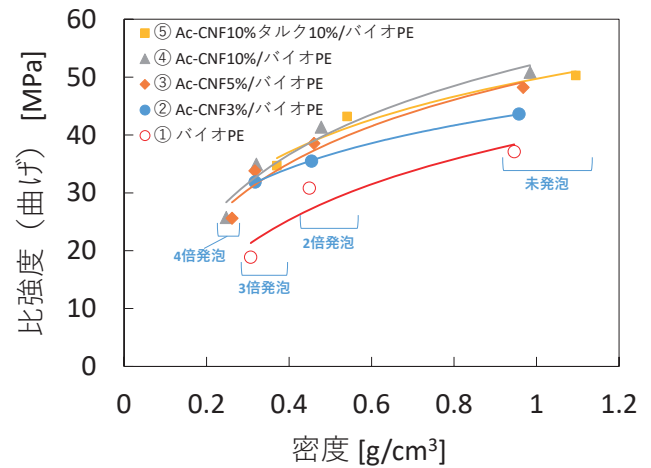


図10 比強度（曲げ）の密度依存性

倍以下の発泡倍率においては、未発泡体より高い値を示しており、弾性率（剛性）が必要な用途においては発泡品の方が有利であると言える。

一方、図8より、同一発泡倍率での曲げ強度もAc-CNF含有率の増加やタルクの添加により上昇した。しかしながら図10に示した比強度（曲げ）と密度の関係を見ると、密度の低下に対して比強度が低下していることが分かった。比強度は強度を比重で割った値であり、単位重量当たりの強度の大きさを表す指標となっている。これらの結果からは大きな力や大変形が加わるなど、強度が必要な用途においては低倍率発泡の方が有利であると言える。

4. 結言

本研究ではAc-CNF/バイオPEの発泡射出性と得ら

れた発泡体の機械的特性について検討を行った。Ac-CNFを複合化し発泡成形することで、バイオPEの持つ植物由来という特徴を損なうことなく最大発泡倍率の上昇、気泡の微細化が認められた。最大発泡倍率については、バイオPEが3.0倍であるのに対して、Ac-CNF10%/バイオPEは5.0倍に向上した。最大発泡倍率の向上は、軽量化、材料削減を可能にするとともに、より低倍率発泡の成形安定化にもつながる。また、Ac-CNFの複合化により発泡体の曲げ弾性率及び曲げ強度の向上を図ることができた。さらにタルクを添加した2倍発泡体の曲げ弾性率は、非強化バイオPEの2倍発泡体の2.4倍に達した。用途に応じて配合、成形条件を設計することで効果的な軽量化や材料削減が期待できる。

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、令和元年度～3年度環境省委託事業「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を含む。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) 野口広貴 他：京都市産業技術研研究所研究報告, 11, 14-19 (2021).
- 2) 伊藤彰浩 他：成形加工シンポジア' 22 予稿集, 23-24 (2022).
- 3) 内藤章弘 他：成形加工, 36, 79-86 (2024).