

## セルロースナノファイバー / クレイ複合バイオマスポリエチレンの性能評価

材料・素材技術グループ 野口 広貴、井内 俊文、伊藤 彰浩、仙波 健

### 要旨

カーボンニュートラル社会の実現に資するバイオマスポリエチレン（バイオPE）の更なる普及に向け、バイオPEに補強フィラーとしてセルロースナノファイバー（CNF）を複合し、その性能を評価してきた。しかしながらCNFの複合は、剛性や耐熱性を向上させる一方で、耐衝撃性を低下させるという課題があった。そこで本研究では、衝撃応力の拡散が期待できるナノクレイをCNF複合バイオPEに添加し、耐衝撃性の改善を試みた。バイオPEマトリックス中におけるCNF及びクレイの分散状態を、透過型電子顕微鏡、X線回折及び熱分析等で解析し、機械的特性との相関を調査した。その結果、相容化剤としてマレイン酸変性PEを使用した系において、CNF、クレイ、MAPEの相乗効果により剛性と耐衝撃性の両立が達成され、曲げ弾性率は1100 MPaから2500 MPa、耐衝撃性は3.34 kJ/m<sup>2</sup>から4.49 kJ/m<sup>2</sup>まで向上した。

キーワード：セルロースナノファイバー、複合材料、クレイ、バイオPE、サーキュラーエコノミー

### 1. 緒言

日本におけるサーキュラーエコノミーやカーボンニュートラル社会の実現には、国土の約7割を占める森林から得られるバイオマスを活用することが有効かつ重要である。その中でも、植物由来のナノ纖維であるセルロースナノファイバー（CNF）は、低密度、高強度、低線膨張率といった優れた特性から有望視されている。矢野らによりCNFによる顕著な樹脂補強効果が報告<sup>1)</sup>されて以降、スポーツ、自動車、塗料、建材など様々な分野において、樹脂補強フィラーとしての応用開発が進められている。

一方で世界におけるバイオマス資源の活用に目を向けると、例えばサトウキビの搾りかすから得られる廃糖蜜、あるいは非可食のトウゴマなどから製造されるバイオマスプラスチックの利用が進められている。特に欧州では、規制強化や政策的支援のもと、バイオマスプラスチックの市場への導入が義務付けられている。しかしながら、商業化されているバイオマスプラスチックは種類が限られているうえ、その機械的特性や耐熱性が不十分であることが普及拡大の障壁となっている。

そこで筆者らは、バイオマス由来でありながら石油由来のPEと同等の機械的特性を有するバイオマスポリエチレン（バイオPE）をCNFによって強化することで適用可能な用途を拡大できれば、日本そして世界における

バイオマスプラスチックの普及に貢献できると考えた。これまでの検討で、バイオPEのCNF強化により樹脂の剛性や耐熱性が大幅に向上することを報告<sup>2)</sup>したが、一方で耐衝撃性が低下するという課題があった。耐衝撃性を向上させるには、衝撃応力を効率的に拡散する構造をCNF/バイオPE複合材料に構築しなければならない。この課題を解決するため、本研究では、適切な複合工程によりナノフィラーとして樹脂に分散し、衝撃応力の拡散に寄与することが報告<sup>3)</sup>されている層状無機鉱物であるクレイに着目した。つまりCNFによる高剛性とナノクレイによる耐衝撃性の両立を目的に、両者を併用した複合バイオPEの開発を試みた。なお極性の高いCNFやクレイを疎水性のバイオPEに均一分散させるには相容化剤が必要であり、従来は高変性度のマレイン酸変性PP（MAPP）を使用してきた<sup>2)</sup>。一方、一般的にMAPPと比較するとマレイン酸変性PE（MAPE）はマレイン酸の導入量が少ないが、MAPPよりもマトリックスのバイオPEとの親和性が高い。この違いはCNFやクレイの分散性や界面状態、そして複合材料の物性に影響を及ぼす可能性があることから、MAPEが複合材料に及ぼす効果についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 複合材料の作製と原料

複合材料の作製には、CNFの原料となる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）、バイオPE（SH-A7260、MFR 20 g / 10 min [190 °C、2.16 kg]、Braskem S.A.）、クレイ（ジメチルジアルキルアンモニウム修飾ペントナイト、エスベンN400、膨潤力 52.0 mL-トルエン / 2 g、ζ電位 +42.5 mV、株式会社ホージュン）、相容化剤としてマレイン酸変性ポリプロピレン（MAPP、トヨータックPMA H1000P、酸含有量 5.7 wt%、ζ電位 -11.6 mV、東洋紡株式会社）及びマレイン酸変性ポリエチレン（MAPE、SCONA TSPE 2102 GAHD、酸含有量 1.5 wt%、ζ電位 -20.7 mV、ビックケミー・ジャパン株式会社）、パルプの膨潤剤として多価アルコールを用いた。

これらの材料を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混練した<sup>4)</sup>。第一段階では、アセチル変性パルプ、パルプの膨潤剤、MAPPもしくはMAPE、クレイを二軸押出機（ULT15TWNano-15MG-NH-700-KYS、φ15 mm、L/D=45、株式会社テクノベル）を用いて混練（設定温度 130°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% 含有）を作製した。第二段階では MB をバイオPEで希釈混練（設定温度 170°C）するとともに、減圧によりパルプの膨潤剤を留去し複合材料を得た。

作製したサンプルの組成を表1（Cはクレイ、bPEはバイオPE）にまとめた。アセチル化パルプの添加量を12.57 wt%（セルロース成分 10 wt%、アセチル基 + リグニン 2.57 wt%）、クレイを 5 wt% とした。また比較材料として、クレイのみ、クレイと相容化剤のみをバイオPEに複合したサンプルも作製した。

表1 サンプルの組成一覧（重量比）

	アセチル化パルプ		MAPP	MAPE	C	bPE
	アセチル基	セルロース				
bPE	0	0	0	0	0	100
C/bPE	0	0	0	0	5	95
MAPP/C/bPE	0	0	10	0	5	85
CNF/MAPP/bPE	2.57	10	10	0	0	77.43
CNF/MAPP/C/bPE	2.57	10	10	0	5	72.43
MAPE/C/bPE	0	0	0	10	5	85
CNF/MAPE/bPE	2.57	10	0	10	0	77.43
CNF/MAPE/C/bPE	2.57	10	0	10	5	72.43

作製した複合材料を射出成形機（NPX7、型締め力 7 トン、日精樹脂工業株式会社）により短冊形試験片（幅 10 mm、長さ 80 mm、厚さ 4 mm）に成形した。

### 2.2 電界放出型走査電子顕微鏡観察

混練前のクレイ及び作製した複合材料中のセルロース繊維を、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM、JSM-6700F、日本電子株式会社）を用いて観察した。セルロース繊維は、トルエンを用いたソックスレー抽出（6 時間）で複合材料より抽出して観察に供した。また、FE-SEM 観察の前処理としてサンプル表面にプラチナを厚さ 15 nm になるように蒸着した。

### 2.3 透過型電子顕微鏡観察

樹脂中におけるCNF及びクレイの分散状態を評価するため、透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1400Flash、日本電子株式会社）を用いて、加速電圧 100 kV にて断面観察を実施した。観察には、四酸化ルテニウムで染色した複合材料をエポキシ樹脂に包埋し、ミクロトームで切り出した薄片を用いた。観察位置は短冊形試験片の中央付近、長手方向（射出成形における樹脂流動方向）とした。

### 2.4 X線回折によるクレイの分散性評価

クレイの分散状態（層間剥離）を評価するため広角X線回折（WAXD）を実施した。WAXDには微小部薄膜評価用X線回折装置（Smart Lab、リガク・ホールディングス株式会社）を用いた。Cu Kα線（λ = 1.5418 Å）を用い、加速電圧 40 kV、管電流 40 mA の条件において、測定範囲 2θ = 1°–10°、ステップ幅 0.04°、スキャン速度 2°/min とした。クレイは粉体のまま、複合材料は短冊形試験片の長手方向をX線照射方向に対して垂直になるように設置し、中央付近の表層を測定した。

### 2.5 示差走査熱量測定

示差走査熱量計（DSC、DSC-60 plus、株式会社島津製作所）を用いて、射出成形品より採取した2 mg のサンプルを、窒素ガス（流速 50 mL/min）雰囲気下において、室温→180°C→0°C→180°C（昇・降温速度 10°C/min）の温度プログラムにて、複合材料の結晶化及び融解挙動を観測した。

## 2.6 機械的特性の評価

万能試験機（オートグラフ 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。また中央部に深さ 2 mm のノッチを設けた短冊形試験片のシャルピー衝撃強度を測定した。試験には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）を用いた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 複合材料から抽出した CNF 及びクレイの観察

図 1 に CNF/MAPP/C/bPE 及び CNF/MAPE/C/bPE をソックスレー抽出して得たセルロース纖維を含む残渣と、混練前のクレイの FE-SEM 観察像を示した。セルロース纖維は、MAPP または MAPE のいずれを相容化剤とした場合も同様であり、一部に幅数  $\mu\text{m}$  の粗大纖維が残存していたものの、大半は幅 100 nm 以下のナノファイバーに解纖されていた（図 1 (a)、(b)）。

混練前のクレイは、直径約 50  $\mu\text{m}$  の不定形な凝集物（図 1 (c)）であったが、複合材料から抽出された残渣（図 1 (a)、(b)）では、同様の凝集物が認められなかった。これは複合材料中において、ろ紙で捕捉できないサイズ、もしくは FE-SEM で観察できないサイズまでクレイが微細化したことを示唆している。

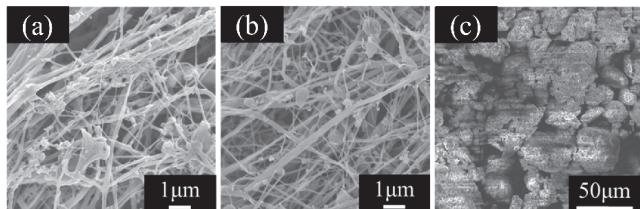


図 1 複合材料及びクレイの電界放射型走査電子顕微鏡による二次電子像  
(a) CNF/MAPP/C/bPE、(b) CNF/MAPE/C/bPE、  
(c) 混練前のクレイ

### 3.2 CNF 複合材料断面の TEM 観察

図 2 に (a) CNF/MAPP/C/bPE 及び (b) CNF/MAPE/C/bPE の短冊形成形品断面の TEM 観察像を示す。最も濃い黒色部分がクレイ、灰色部分がバイオ PE に MAPP、または MAPE が混合されたマトリックスである。また、各画像左下の黒い矢印は射出成形時の樹脂流動方向を示している。クレイは 図 2 (a)、(b) いずれにおいても、数百 nm 以下まで微細化されていたが、その分散状態は各複合材料間で異なった。図 2 (a) の

クレイは凝集体（図中赤丸）が多く、一部が扁平体（図中赤矢印）であった。凝集体と扁平体のいずれのクレイも CNF と bPE の界面付近に局在化し、特に扁平体は CNF を被覆するように存在した。一方、図 2 (b) ではほとんどのクレイが扁平体で、バイオ PE 相に分散するとともに CNF を被覆（図中赤矢印）していた。MAPE は MAPP と比較しバイオ PE との相容性が高いため、CNF/MAPE/C/bPE では、MAPE がクレイとバイオ PE の界面で効果的に相互作用し、クレイの凝集を抑制することで、結果としてバイオ PE へのより高度なナノ分散を促したと考えられる。

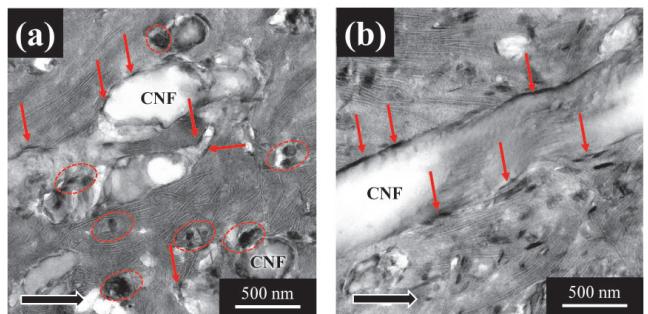


図 2 複合材料成形品断面の透過型電子顕微鏡による明視野像

(a) CNF/MAPP/C/bPE、(b) CNF/MAPE/C/bPE

### 3.3 WAXD によるクレイ分散状態の解析

複合材料に添加したクレイの分散状態（層間距離）を WAXD により評価した。図 3 にバイオ PE、クレイ（混練前）及び各複合材料の WAXD スペクトルを示す。クレイの分散（層間剥離）の状態は、クレイの主成分であるモンモリロナイトの (001) 面に由来する回折ピークの位置や幅から評価される<sup>5)</sup>。本研究で使用したクレイ（混練前）では、 $2^\circ \sim 4^\circ$  付近に (001) 面由来のブロードなピークが観察された。布拉ックの法則 ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ 、 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) に基づき、層間距離  $d$  は約 17.7  $\text{\AA}$  ~ 44.3  $\text{\AA}$  と算出された。これは吸湿による膨潤のために層間距離にばらつきが生じていることを示している。

バイオ PE にクレイを加えた C/bPE では、 $2\theta = 3.0^\circ$  (001) 面及び  $6.8^\circ$  (002) 面由来のシャープなピークが現れた。(001) 面はクレイの一次粒子間の距離（層間距離）が 29.5  $\text{\AA}$  まで広がっていること、(002) 面はクレイの二次粒子（凝集体）が存在することを示唆している。なお、クレイ単体では構造因子の影響で (002) 面からの回折強度がもともと非常に弱いため、ピークは検出されなかったと考えられる。

MAPP や MAPE に導入されたマレイン酸基は、静電的な相互作用によってクレイの層間に侵入することで、クレイの層間を膨潤させることが知られている<sup>6)</sup>。MAPP/C/bPE 及び MAPE/C/bPE では、(001) 面のピーク位置がそれぞれ  $2.88^\circ$  ( $d = 30.7 \text{ \AA}$ )、 $2.68^\circ$  ( $d = 33.0 \text{ \AA}$ ) となり、MAPP よりも MAPE の方が層間距離を拡大する効果が大きかった。また、 $6.8^\circ$  付近のピークは、MAPE の方が緩やか且つ低強度になり、クレイの凝集体が減少していることが分かる。この差異は、クレイと MAPP、MAPE の  $\zeta$  電位から説明できる。 $\zeta$  電位は水中での試料の電位であるため、水が介在しない樹脂内部の環境に直接当てはめることはできないが、各成分の極性の間接的な指標と見なせる。使用したクレイの  $\zeta$  電位は  $+42.5 \text{ mV}$  の正電位であり、これに対し MAPP 及び MAPE はそれぞれ  $-11.6 \text{ mV}$  及び  $-20.7 \text{ mV}$  の負電位を示す。高い負電位を有する MAPE は、静電的相互作用の観点からクレイとの親和性が高いため、クレイ層間への MAPE の挿入が促進され、クレイの凝集抑制につながったものと考えられる。

CNF を添加した CNF/MAPP/C/bPE では、 $2\theta = 3.12^\circ$  ( $d = 28.3 \text{ \AA}$ ) にピークトップが確認された。しかし、CNF/MAPE/C/bPE のピーク形状はシャープであるのに対し、CNF/MAPP/C/bPE ではブロードであり、そのピークトップは CNF/MAPP/C/bPE よりも高角度側であった。この違いは、CNF/MAPE/C/bPE ではクレイが均一な層間距離を形成し分布しているのに対し、CNF/MAPP/C/bPE では層間距離が不均一で分布があることを示唆している。CNF/MAPP/C/bPE では、TEM 観察において凝集体（図 2 (a) の赤丸）の存在が確認されており、これが WAXD における層間距離の不均一性として反映された可能性がある。

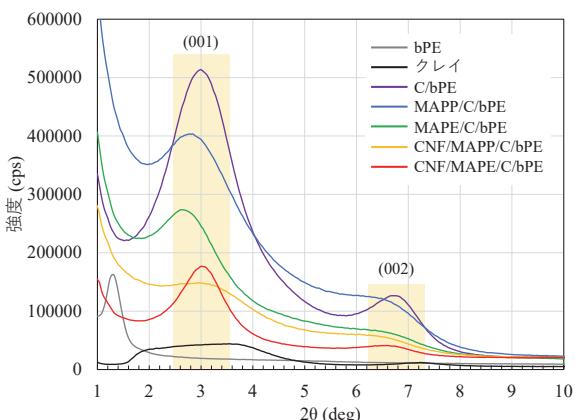


図 3 バイオ PE、クレイ及び複合材料の XRD 測定結果

### 3.4 CNF 複合材料の結晶化及び融解挙動の分析

図 4 には、バイオ PE (bPE)、CNF/MAPP/C/bPE、CNF/MAPE/C/bPE における  $100^\circ\text{C}$  から  $140^\circ\text{C}$  の降温時及び 2 回目の昇温時の DSC 曲線、ならびにそこから得られた結晶化温度 ( $T_c$  : 発熱ピークトップ温度) 及び融解エンタルピー ( $\Delta H$  : 樹脂成分の融解に要するエネルギー) を示す。なお、測定は  $0^\circ\text{C}$  から  $180^\circ\text{C}$  の範囲で実施したが、当該範囲以外においてピークは観察されなかった。bPE 単体では、 $T_c$  が  $116.2^\circ\text{C}$  であり、 $\Delta H$  は  $210.2 \text{ J/g}$  と最も高い値を示した（図 4 (a)）。一方、MAPP を相容化剤として用いた CNF/MAPP/C/bPE の場合、 $\Delta H$  が  $150.7 \text{ J/g}$  まで低下した（図 4 (b)）。一般に、 $\Delta H$  の低下は結晶化度の低下を示唆する。CNF/MAPP/C/bPE では、TEM 及び WAXD 解析から、クレイが不均一な凝集体として存在していることが確認されており、この凝集体が bPE の結晶成長を阻害したと考えられる。これに対し、クレイのナノ分散が確認されている MAPE を相容化剤として用いた CNF/MAPE/C/bPE の場合では、 $T_c$  が bPE よりも高い  $117.9^\circ\text{C}$  に上昇し、 $\Delta H$  も MAPP 使用時より高い  $184.0 \text{ J/g}$  を示した（図 4 (c)）。この  $T_c$  の上昇は、クレイが bPE の結晶核生成を促進した可能性を示唆している。さらに、クレイのナノ分散により、クレイが凝集していた CNF/MAPP/C/bPE よりも結晶成長が容易になったことで、CNF/MAPE/C/bPE における  $\Delta H$  は CNF/MAPP/C/bPE よりも高く、bPE の  $\Delta H$  と比較しても減少幅が小さくなつたと考えられる。

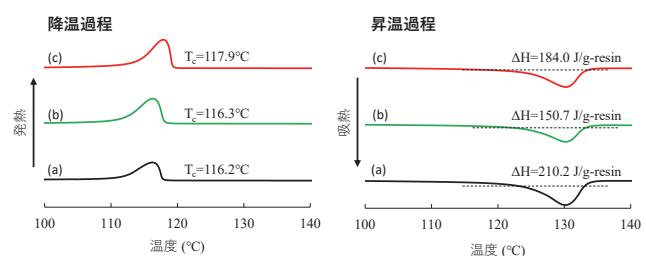


図 4 バイオ PE 及び複合材料の DSC 曲線  
a) bPE、b) CNF/MAPP/C/bPE、c) CNF/MAPE/C/bPE

### 3.5 機械的特性

表 2 に複合材料の機械的特性を示す。クレイのみを添加した C/bPE では、bPE と比較して曲げ弾性率及び曲げ強度は向上したが、シャルピー衝撃強度には変化がなかった。これに対し、MAPP を添加した MAPP/C/bPE では曲げ弾性率及び曲げ強度がわずかに向上したが、

MAPE を添加した MAPE/C/bPE ではいずれも低下した。シャルピー衝撃強度は、いずれの系も C/bPE と同等であった。

次に、CNF を添加した系では、特に MAPP を併用した CNF/MAPP/C/bPEにおいて曲げ弾性率及び曲げ強度の向上が顕著であり、最高の曲げ弾性率（3060 MPa、bPE の 2.8 倍）及び曲げ強度（50.5 MPa、bPE の 2.2 倍）が得られた。一方で、シャルピー衝撃強度は最も低い 1.69 kJ/m<sup>2</sup>となり、曲げ特性と衝撃強度の間には明確なトレードオフの関係が認められた。MAPP は CNF 及びクレイ /PE 間の界面接着性を高めるものの、クレイの分散（層間剥離）には十分に寄与せず、結果としてクレイが凝集体として残存するため、衝撃応力の拡散効果が発現しなかったものと考えられる。

一方、CNF、MAPE 及びクレイを併用した CNF/MAPE/C/bPE では、曲げ特性の向上（曲げ弾性率 2500 MPa、バイオ PE の 2.3 倍、曲げ強度 46.5 MPa、bPE の 2.1 倍）に加え、シャルピー衝撃強度も bPE 単体より高い 4.39 kJ/m<sup>2</sup> を示した。本研究においてバイオ PE よりも衝撃強度が向上したのは CNF/MAPE/C/bPE のみであり、CNF、MAPE 及びクレイの三者併用による相乗効果が生じている。この効果は、TEM、WAXD 及び DSC の結果により明らかとなったクレイの PE 相へのナノ分散と CNF 界面での局在構造により、衝撃応力の拡散が促進されたためであると推察される。

表 2 バイオ PE 及び複合材料の性能一覧

	曲げ弾性率 [MPa]	曲げ強度 [MPa]	シャルピー 衝撃強度 [kJ/m <sup>2</sup> ]
bPE	1110	22.6	3.34
C/bPE	1440	26.1	3.37
MAPP/C/bPE	1500	28.0	3.54
CNF/MAPP/bPE	2720	48.5	2.28
CNF/MAPP/C/bPE	3060	50.5	1.69
MAPE/C/bPE	1220	24.6	3.20
CNF/MAPE/bPE	2010	40.1	3.01
CNF/MAPE/C/bPE	2500	46.5	4.39

#### 4. 結論

バイオ PE の補強を目的として、CNF 及びクレイを併用した複合材料を作製した。CNF 及びクレイをバイオ PE 相に効率的に分散させるため、相容化剤として MAPP または MAPE を添加した複合材料の性能を評価した。その結果、特に MAPE を相容化剤として用いた CNF/MAPE/C/bPE 複合材料において、従来の課題であったニート樹脂よりも優れた曲げ特性とシャルピー衝撃強度の両立が達成された。その内部構造は、100 nm 以下の CNF が分散し、さらにナノクレイの扁平体が分散、または CNF を被覆する特徴的な構造であることを確認した。本研究の成果は、バイオ PE の用途範囲を拡大し、ひいてはカーボンニュートラル社会の実現に貢献し得るものである。今回の結果を基に、CNF 複合バイオ PE の更なる性能向上に向け研究を進める。

#### 参考文献

- Yano et al: Cellulose, 20 [1], 201 (2013).
- 野口 広貴 他：京都市産業技術研究所 研究報告, No.11, p14 (2021).
- N. Wang et al: Composites Part B: Engineering, 42 [6], 1571 (2011).
- T.T.T. Ho et al: Cellulose, 22 [1], 421 (2015).
- A. Usuki et al: J. Appl. Polym. Sci. 55, 119 (1995).
- M. Kato et al: Polym. Eng. Sci. 43 [6], 1312 (2003).