

カーボンニュートラルな材料を用いた脱炭素社会実現のための機能性材料の開発（第1報）

—持続可能なセルロース繊維を用いたPP複合材料の機能強化—
浅倉秀一*、鈴木貴行*

Development of functional materials using carbon-neutral materials to realize a decarbonized society (I)
- Enhancement of PP composites using sustainable cellulose fibers -
ASAKURA Shuichi* and SUZUKI Takayuki*

本研究では、再生プラスチックの物性低下という課題に対し、低コストかつ環境負荷の少ないトイレットペーパー由来セルロース (TPF) をポリプロピレン (PP) の補強材として活用する手法を検討した。PP に 1~5 wt% の TPF を添加し、混練条件および無水マレイン酸変性 PP (MAPP) による界面改質の影響を評価した。その結果、TPF 1~3 wt% の添加により、PP の引張強度は最大 36%、曲げ強度は 27% 向上し、荷重たわみ温度は約 20°C 上昇した。一方で、シャルピー衝撃強度は低下傾向を示したが、MAPP 添加による界面強度向上がこれを一定程度抑制した。本研究の成果は、再生プラスチックの機能改善を実現し、資源循環型社会の構築に貢献する可能性を示すものである。

1 はじめに

ポリプロピレン (PP) は、その優れた耐久性、加工性、低コストといった特性から、自動車、建築用資材、エレクトロニクス分野など幅広い産業で欠かせない素材である。しかし、その広範な利用に伴い、廃プラスチックの増加が深刻な課題となっている。特に、海洋汚染や埋立地の逼迫などの環境問題が世界的に懸念されており、再生プラスチックの利用義務化が進むと考えられる。

リサイクルされた PP は、バージン材料と比較して機械的強度や耐久性が低下する傾向があるため、リサイクル素材としての用途が制限される。このような性能低下を補完し機能を回復させるためには、新たな強化手法の導入が必要不可欠である。また、再生工程における製造コストの低減も重要な課題である。これらの問題に取り組むことは、廃プラスチック削減に寄与するのみならず、石油由来素材への依存を低減し、持続可能な循環型経済への移行を促進する上でも意義がある。

このような背景から、バイオ由来の素材をポリマー複合材の強化材として活用する取り組みが注目されている。その中でも、セルロース繊維、特にセルロースナノファイバー (CNF) は、高い比強度、軽量性、生分解性などの特性を有し、有望な候補とされる¹⁾。これらの繊維は、リサイクル PP の機械的および熱的特性を向上させる持続可能な代替手段を提供するとともに、環境負荷の低減にも寄与する。CNF は水に分散した状態で安定に存在しているため、水に不溶な PP とは直接混ざらない。そのため、水分を含まないセルロース繊維を用いた複合化が求められている。

本研究では、これまでセラミックスや石灰の成形体の補強材として報告してきた環境負荷の少ない CNF やパルプ繊維を応用し、トイレットペーパー由来のセルロー

ス材料に着目した^{2)~3)}。この素材は身近でありながら、文献での報告例がほとんどなかった。そのため、本材料を PP の補強材として利用可能かどうかを検討し、機械的強度や耐熱性などの向上効果を評価した。

2 実験方法

2.1 材料

本研究では、PP としてサンアロマー製のホモポリマー PM900A を使用した。補強材として、以下のトイレットペーパー由来セルロース繊維 (Toilet paper fiber; TPF) と 3 種類の比較対象のセルロースを用いた。

- ・トイレットペーパー (美濃製紙製)
- ・日本製紙製の粉末セルロース (KC フロック)
- ・CNF メーカー A 社製の PP/CNF 30 wt% マスターバッチ
- ・CNF メーカー B 社製のセルロースパウダー

2.2 混練プロセス

PP を 200°C に保持した混練機 (ブランベンダー社製 PLASTI-CORDER PL-2000) で熔融させた後、セルロースを少量ずつ添加した。添加量は PP に対してセルロースが 30 wt% となるよう調整した。すべてのセルロース添加後、混練機の回転数を 60 rpm に設定し、混練時間を 5 分 ~ 60 分の条件で実施した。この過程で得られた PP/セルロース複合混練物を、4 mm メッシュを用いて連続式ミル (IKA MF10 ベーシック) で粉末状に加工することで、30 wt% の PP/セルロースマスターバッチを得た。

2.3 ペレット化と成形

粉末状のマスターバッチを PP ペレットとドライブレンドすることで、セルロース含有率を 1~5 wt% に調整した。その後、卓上二軸スクリュエエクストルーダー (Thermo Scientific™ Process11) を用いて複合ペレットを製造し、射出成形機 (日精樹脂工業 NPX7-1F) で JIS 規格に準拠したダンベル型および短冊型の試験片に成形した。

* 次世代技術部

2.4 物性評価

引張試験および曲げ試験は、万能試験機（島津製作所オートグラフ AG20-KNGMI）を用いて実施した。試験速度は 2 mm/min とし、引張強度および引張弾性率はダンベル型試験片、曲げ強度および曲げ弾性率は、短冊型試験片を用いて測定した。

シャルピー衝撃強度の測定は、衝撃試験機（ZWICK 社）を用い、短冊型試験片に対してフラットワイズ方向（ノッチ無し）で行った。

荷重たわみ温度（HDT）は、HDT 試験装置（東洋精機製作所 3M-2 型）を使用し、短冊試験片に対して曲げ荷重 0.45 MPa、昇温速度 120 °C/h の条件下で測定した。

複合成品中のセルロースの分散状態および繊維形態は、三次元粗さ解析電子顕微鏡（エリオニクス製 ERA-600G）を用いて観察した。

3 結果および考察

3.1 TPF の混練特性および分散性

図 1 に、前報で報告した石灰との混合が可能であったドライパルプシートおよびペーパーシュレッターダストを熔融 PP に投入した結果を示す。石灰との混合では、原料として加える水の存在により、混合の段階で均一に離解・分散が可能であった。しかしながら、熔融 PP 中ではパルプシートは全く離解せず、シュレッターダストも 60 分混練しても大部分が離解されなかった。そこで本研究では、石灰と水との混合がシュレッターダストやパルプシートよりもさらに容易であった TPF を使用した。TPF は、普通紙と異なり紙力増強剤を含まず、水溶性のでん粉がセルロース繊維のバインダーとして機能しているため、水と混合した際に容易にばらばらとなり分散する。混練機内で熔融した PP 中に TPF を投入した場合でも、PP のせん断力により迅速にばらばらとなり、均一な混合が確認された。一方、TPF は容積が大きいいため、PP に対して 30 wt% 含む複合材料を作製する際の投入工程には手間がかかるという課題があった。



図 1 ドライパルプシート(a)、ペーパーシュレッターダスト(b)、ドライパルプシートと PP の混練物(c)、ペーパーシュレッターダストと PP の混練物の画像

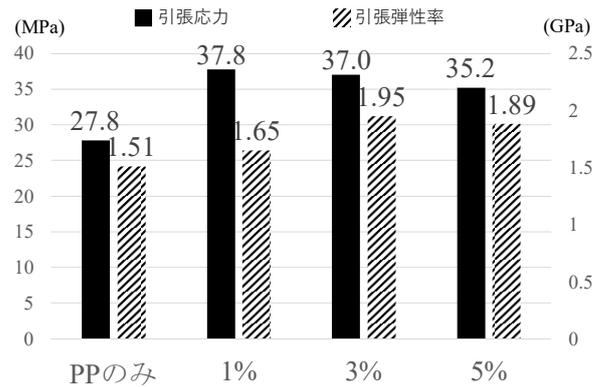


図 2 PP/TPF 複合試験片の引張特性

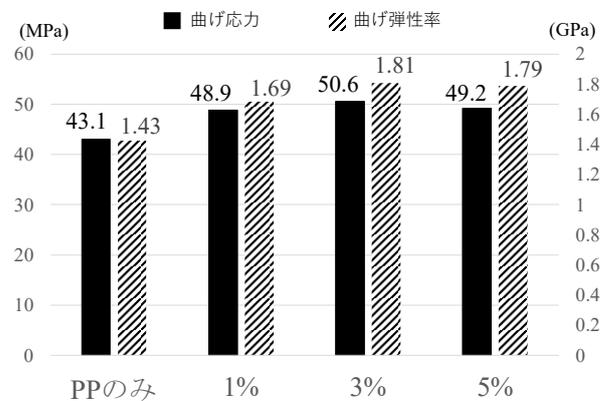


図 3 PP/TPF 複合試験片の曲げ特性

3.2 機械的特性の評価

図 2 および図 3 に示す引張試験および曲げ試験の結果から、以下の傾向が得られた。

・引張特性

PP 単体の引張応力は 27.8 MPa であったが、TPF 1 wt% の添加により 37.8 MPa へと 36% 向上した。また、引張弾性率は、TPF 3 wt% の添加により最も高くなり、PP 単体比で 29% 向上した。

・曲げ特性

TPF を 3 wt% 添加した試験片で最大値を示し、曲げ応力および曲げ弾性率がそれぞれ PP 単体と比較して 17% および 27% 向上した。

なお、従来、20~30 wt% 程度のセルロース添加が報告される中、本研究では 1~3 wt% という少量で 30% 前後の強度向上が達成された点は、材料コスト低減および加工性の観点から有意義であると考えられる。

3.3 熱特性の評価

荷重たわみ温度（HDT）の測定結果では、TPF の添加量が増加するにつれて上昇し、5 wt% 添加では 105°C となり PP 単体（86°C）より約 20°C 向上した。CNF は低温から 200°C 近くまで弾性率が安定しているという性質の

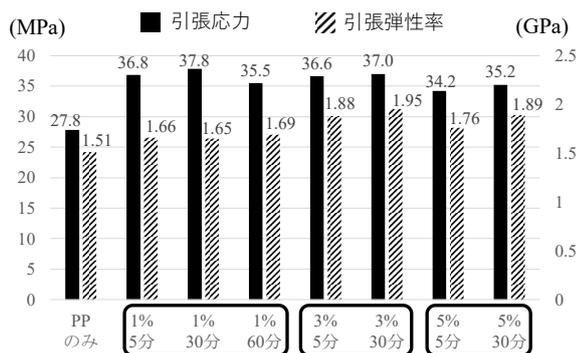


図4 TPF 濃度および混練時間が引張特性に与える影響

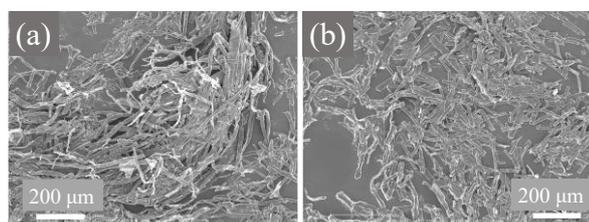


図5 PP中のTPFのSEM像(混練時間:5分(a)、30分(b))

ため、本研究でのセルロース繊維でもその剛性によりHDT向上に寄与したと考えられる。以上によりPPのような高温で軟化する樹脂にTPF由来のセルロースを複合化することで、変形抵抗が向上し、耐熱性が付与された。

3.4 混練時間の影響

図4にTPF添加量1wt%では5分、30分、60分、TPF添加量3および5wt%では5分および30分の混練時間で作製した試験片で評価した結果を示す。どのTPF添加量の割合でも、5分より30分の混練で強度が向上した。一方、60分の混練では、混練物の粘度が大きく下がり、セルロースもさらに変色しており、引張応力も低下した。したがって、過度な混練は避け、30分程度の混練が適切であると考えられる。図5のSEM像では、混練時間が短い場合(5分)は繊維の長さが長いものの凝集が見られ、30分混練の場合は、繊維は短くなるものの凝集がほぼ解消されていることが分かる。これらの結果から、強度向上には単に繊維の長さだけでなく、セルロース繊維の分散性がより重要であることが明らかとなった。また、60分の混練では、分子量の低下に起因すると思われるPPの粘度低下や、セルロースの熱劣化・変色が進行する可能性があるため、過度な混練は逆効果になり、適切な混練時間の選定が必要である。

3.5 界面強度の改善効果

セルロース添加量が増加しても引張・曲げ強度がそれほど向上しなかった背景として、PP中へのセルロース分散性やPPとセルロース繊維との界面強度が影響して

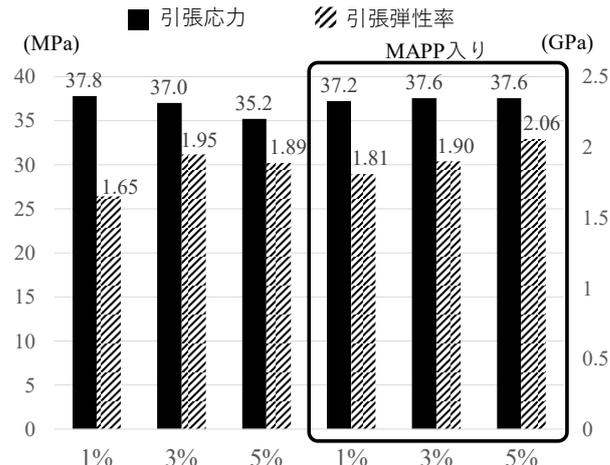


図6 MAPP添加の有無が引張特性に与える影響

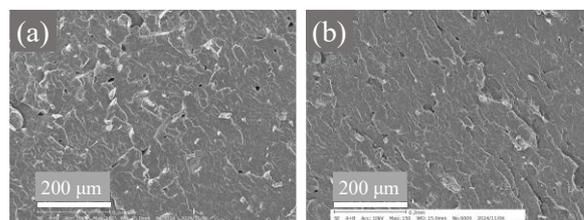


図7 PP/TPF複合材料の断面SEM像(MAPP無し(a)、MAPP有り(b))

いると考えられる。これらの問題に対処するため、無水マレイン酸変性PP(MAPP)を初期混練時にセルロースに対して5wt%の割合で添加した⁴⁾。

図6は、MAPPの有無によるTPF添加量1、3、5wt%試験片の引張試験結果を示しており、MAPPを添加すると、TPFを増量しても引張応力の低下が抑制され、弾性率が向上した。図7のSEM観察結果から、MAPP添加試験片ではセルロース繊維の引き抜きが減少していることが確認された。これは、MAPPの添加によりPPとセルロース繊維の界面強度が向上し、繊維の分散も改善された可能性がある。この結果を踏まえ、MAPPはPPとセルロース繊維の親和性を高め、複合材料の機械的特性を向上させる効果があると考えられる。

HDT測定による耐熱性に関しても、セルロース繊維とPP間の界面強度が高いと、高温領域でも繊維の高い剛性が効果的に伝達され、さらに均一に繊維が分散されている方が局所的な応力集中が避けられるため、全体として高い剛性を維持できると考えられる。今回のMAPPの添加では、セルロースの添加量が1、3wt%ではHDTはほぼ変わらず、5wt%では1°C高くなっただけであった。したがって、今後はMAPPの添加量や他の界面改質剤との併用効果についても検討する必要がある。

3.6 衝撃特性の評価と各種セルロースとの比較

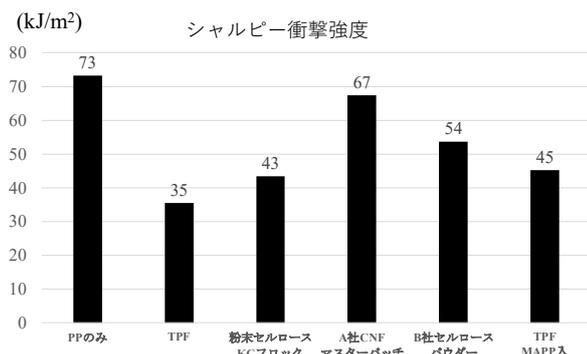


図 8 PP に添加するセルロースの種類がシャルピー衝撃強度に与える影響

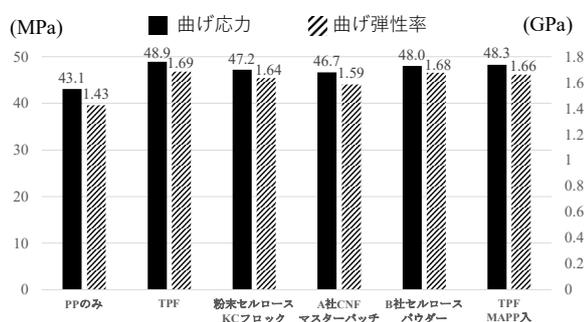


図 9 セルロースの種類が曲げ応力および曲げ弾性率に与える影響

シャルピー衝撃試験の結果、PP 単体の衝撃強度は 73 kJ/m²であったが、TPF を添加すると強度が半減する傾向が確認された。MAPP 添加により衝撃強度の低下は抑制されたが、PP 単体を超えることはなかった。また、図 8 では、TPF および各セルロース材料 (KC フロック、A 社製 PP/CNF マスターバッチ、B 社製セルロースパウダー) をそれぞれ PP に対してセルロース分が 1 wt%になるように添加した場合の衝撃強度を比較した。A 社マスターバッチ由来のセルロースを用いた試験片は、PP 単体を上回る衝撃強度は示さなかったものの、比較的高い値を示した。

一方、図 9 に示す各セルロース材料の曲げ試験結果では、いずれのセルロースも PP 単体と比較して曲げ応力および曲げ弾性率が向上した。特に、TPF は低コストながら他のセルロースと同等の強度向上を示した。さらに、図 10 の SEM 像では、KC フロックや B 社のセルロースパウダーは繊維幅が 20~30 μm であるのに対し、TPF 表面にはフィブリル化した CNF に類似する細い繊維が形成されていることが確認された。これは、TPF が再生紙由来であり、叩解工程で繊維表面が毛羽立った状態がその後の製造工程でも保持された結果と考えられる。実際、ピュアパルプ由来の TPF と比較すると、再生紙由来の TPF はフィブリル化が顕著であった。

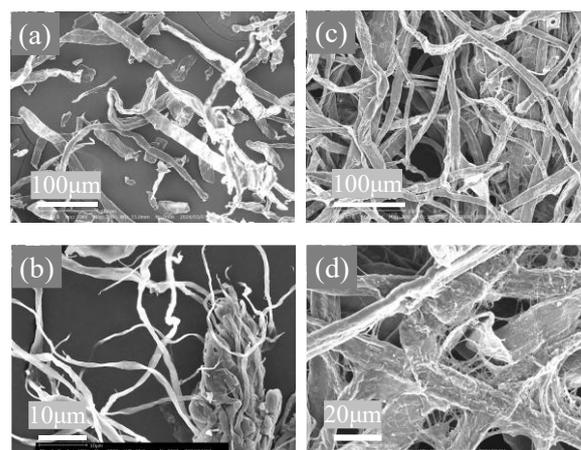


図 10 SEM 画像 : KC フロック(a)、B 社セルロースパウダー(b)、TPF(c, d)

以上の結果から、TPF は他のセルロース材料と比較して、太く長い繊維とフィブリル化した細い繊維を含むことが確認された。これにより、少量添加でも引張および曲げ強度が向上した。強度向上の要因は、太い繊維が補強材として機能し、細い繊維がマトリックス樹脂と良好に相互作用するためと考えられる。一方、衝撃強度の低下は依然として課題であり、今後は MAPP などによる界面強化や、ゴム成分の添加、セルロースの表面改質による衝撃吸収効果の向上など、さらなる対策を講じることで改善を試みる予定である。

4 結言

本研究では、トイレットペーパー由来セルロース繊維 (TPF) を低コストかつ環境負荷の少ない PP 補強材として活用する手法を検討した。TPF を 1~3 wt% 添加することで PP の引張および曲げ強度が向上し、5 wt% 添加時には荷重たわみ温度が約 20°C 上昇するなど、機械的・熱的特性の改善が確認された。また、PP と TPF の混練時間の最適化や MAPP による PP と TPF 間の界面改質により、セルロースの分散性と PP との結合が向上し、さらなる性能向上が示された。一方、衝撃強度は PP 単体より低下するため、今後は界面改質剤やゴム添加による補強が課題となる。本研究の成果は、再生プラスチックの性能低下を補う有望な手法を示し、資源循環型社会への貢献が期待される。今後は条件最適化と衝撃特性の改善を進め、実用化に向けた材料開発を継続する。

【参考文献】

- 1) Y. Igarashi, et.al., Cellulose Vol.29, pp2985-2998, 2022
- 2) 浅倉ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.5, pp71-74, 2024
- 3) 浅倉, 成形加工 Vol.30, No.6, pp243-245, 2018
- 4) 青木, オレオサイエンス, Vol.24, No.5, pp205-210, 2024