

## 重点共同研究（環境・新素材、自動車分野）

# 海洋生分解性バイオマスプラスチック／天然鉱物複合材料の開発

大森 和宏\* 男澤 嶺\* 益子 朱音\* 渡辺 克人\*\* 八丁 佳功\*\* 池添 亮\*\*\*  
太田 好和\*\*\* 小橋川 浩\*\*\* 谷越 健太\*\*\* 高橋 慶多\*\*\*\* 高松 健司\*\*\*\*

Development of Biobased Seawater-Degradable Plastic / Natural Mineral Composites  
OMORI Kazuhiro, OTOKOZAWA Ryo, MASHIKO Akane, WATANABE Katsuto, HATCHO Yoshinaru, IKEZOE Makoto  
OTA Yoshikazu, KOBASHIKAWA Hiroshi, KOSHITANI Kenta, TAKAHASHI Keita and TAKAMATSU Kenji

海洋生分解性バイオマスプラスチックであるセルロースアセテート樹脂のフィラー複合化による強度向上を目的に、天然フィラーの選定を行い、複合材料の物性を評価した。セルロースアセテート樹脂／無機フィラー複合材料のクライオ破断面観察の結果、疎水性の焼成カオリンは表面が樹脂で覆われていて界面の親和性が高いことが伺えたが、セルロースアセテート樹脂／セルロースファイバー複合材料は、表面処理をしない方が、シランカップリング剤による表面処理した場合より曲げ強さや弾性率の物性値が高くなった。セルロースアセテート樹脂／焼成カオリン及びセルロースファイバー複合材料は両者とも、フィラー濃度が高くなるにつれ曲げ弾性率は向上したが、前者は曲げ強さの向上はほとんどなかった。セルロースアセテート樹脂／セルロースファイバー複合材料の物性は射出速度依存性があり、適正な条件設定により曲げ強さ及び弾性率を向上できた。

Key words: セルロースアセテート樹脂, カオリン, セルロースファイバー

### 1 はじめに

海洋プラスチックごみ問題や気候変動問題等、環境問題とプラスチックの関連が指摘されており、国際的な課題となっている。これら環境問題から、経産省では「海洋生分解性プラスチック開発・導入普及ロードマップ」を、環境省等では「バイオプラスチック導入ロードマップ」を策定した<sup>1)2)</sup>。今後、県内プラスチック製品製造企業においては、環境問題対応のため、環境負荷低減プラスチック材料を利用した製品開発や成形の機会が増えることが予想される。

近年、海洋生分解性を有するバイオマス由来のプラスチックである海洋生分解性バイオマスプラスチックが上市され、注目を集めており、県内中小企業では、セルロースアセテート樹脂が比較的容易に入手可能な材料となっている。当該樹脂は、汎用樹脂である ABS 相当の物性を有するため、ABS 代替として自動車内装部品等様々な製品への利用が提案されている。しかし、ABS は多様な用途に対応するために様々なグレードが開発されているが、セルロースアセテート樹脂はグレードが少

なく、特にガラス繊維強化 ABS のような高い弾性率の材料が利用されている部品への利用は困難であった。

樹脂材料の弾性率を高める一つの方法として、無機フィラーとの複合化があるが、複合化した際の樹脂／無機フィラーの界面強度が低いと、材料強度が低下することがある。十分な樹脂／無機フィラー界面強度を得るためには、樹脂との親和性が高い適切なフィラーの選定や、無機フィラーの表面処理等を行う必要がある。

そこで本研究では、セルロースアセテート樹脂の高弾性率化・高強度化を目的として、物性向上に寄与する無機フィラーの選択、界面強度向上手法、最適混合率を検討し、高弾性率が要求される家電部品等に利用可能な複合材料を開発する。

### 2 研究の方法

#### 2.1 材料

セルロースアセテート樹脂は、NEC プラットフォームズ(株)の NeCycle (以下、NC) を用いた。フィラーは、焼成カオリン (BASF SatintoneW, 以下、W), 含水カオリン (BASF ASP900, 以下、ASP), タルク (日本タルク(株) SG-2000, 以下、SG) 及び粉末セルロース (日本製紙(株) W-100GK, 以下、KC) を用いた。それぞれの平均粒子径 (カタログ値) は、W が  $1.4\mu\text{m}$ , ASP が  $1.5\mu\text{m}$ ,

\* 栃木県産業技術センター 材料技術部

\*\* 県南技術支援センター

\*\*\* 株式会社サカエ工業

\*\*\*\* 株式会社星プラスチック

SGが1μm, KCは37μmである。また, シランカップリング剤は, 東京化成工業(株)の 3-Aminopropyl triethoxysilane (以下, APTES) 及び Triethoxy-n-octylsilane (以下, オクチルシラン) を用いた。

2. 2 NC/フィラー複合シートの作製

2. 2. 1 KCのシランカップリング処理

100ml ナスフラスコに KC1g 及び溶媒 15ml を加え, スターラーで攪拌しながらシランカップリング剤を 0.01g 添加し, 10 分間攪拌した。フィラーを濾過により回収後, 110℃で1時間加熱した。溶媒は, APTES には水を, オクチルシランにはエタノールと水を 9:1 の割合で混合した溶液を用いた。

2. 2. 2 NCとフィラーの溶液中混合

300ml ナスフラスコに NC 約 3g 及びアセトン 50ml を加え, NC が溶解するまでスターラーで攪拌した。次いで, 各種フィラーを任意の濃度で添加し, 超音波により分散させた後, 攪拌しながら流動性がなくなるまでアセトンを揮発させた。試料をシャーレに採取し, 60℃でアセトンを除去し乾燥させた後, 熱プレス機を用いて 200℃で 5 分間加熱圧縮し, シートとした。

2. 3 NC/フィラーの二軸混練

2. 3. 1 KCのシランカップリング処理

KC1.5kg をスーパーミキサー(STJ-20)に投入し, APTES 又はオクチルシランをそれぞれ水又はエタノール/水混合溶媒で5倍希釈した溶液を攪拌しながらゆっくり添加し, 10 分間攪拌後, 110℃で1時間加熱した。以下,

APTES 処理した KC を「KC-APTES」, オクチルシラン処理した KC を「KC-0c」, シランカップリング処理なしの KC を「KC-Ut」と表記する。

なお, 未処理の KC についても, 条件を揃えるため, 110℃で1時間乾燥させた後に混練を行った。

2. 3. 2 NC/フィラーの二軸混練

NC を 80℃で5時間以上乾燥させた後, NC 及びフィラー (W 又は KC) を, スーパーミキサー又はタンブラーを用いてドライブレンドし, 二軸押出機 (東芝機械(株) TEM-26SX)を用いて, 表1の条件で混練した。なお, NC/KC の混練には, 分散性を高めるため, ワックス (アルフローH-50TF) を, 樹脂・フィラー質量に対し 1wt% 添加した。押し出されたストランドは, 水冷後, ペレタイザによりペレット化した。

2. 4 NC/フィラーの射出成形

2. 4. 1 ダンベル試験片の成形

NC 及び NC/フィラー複合材料を 80℃で5時間以上乾燥させ, 射出成形機 (日精樹脂工業(株)NEX 80IV-9EG) を用い, 表2の条件によりダンベル試験片を射出成形した。金型温度は固定側のミラープレートに設置した熱電対により計測し, 全ての成形で 65℃とした。

2. 4. 2 スパイラルフロー金型を用いた流動性評価

スパイラルフロー金型を用い, NC 及び NC/KC-0c (20wt%) の流動性を評価した。射出成形条件は, 表2の条件とした。

2. 4. 3 一般成形品の成形

株式会社サカエ工業製品「スマイルオープナーどこで

表1 二軸混練条件

フィラー	濃度 (wt%)	シリンダ温度 (°C)	回転数 (rpm)
W	30	220	200
W	40	220	350
W	50	220	400
KC-Ut	20, 30	200	200
KC-0c	20	200	200

表2 射出成形条件

フィラー種	濃度 (wt%)	シリンダ温度 (°C)	射出速度 (mm/s)	保圧 (MPa)
Neat (なし)	0	230	10	90
		215	20	95
W	10	230	10	90
	20	230	10	90
	30	230	10	80
	40	230	10	40
	50	230	10	40
KC-Ut	10	215	20	90
	20	215	5, 20, 30, 50	90
KC-0c	10	215	20	90

も」を、射出成形機（東洋機械金属㈱SI230-6s）を用いて成形した。材料は 80℃で 5 時間以上乾燥した。成形条件は、シリンダ温度 185℃～230℃，射出速度は 5mm/s とした。

## 2. 5 評価

走査型電子顕微鏡は日本電子㈱JSM-7400F を用い、金蒸着後試料の観察を行った。引張試験及び曲げ試験は、㈱島津製作所 AG-M1 又は AG-50KNI M2 を用い、試験速度はそれぞれ 10mm/min 及び 2mm/min で測定した。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 NC/フィラーの界面強度評価

樹脂/フィラー界面の親和性は複合材料の強度に大きく影響することが知られており、強度向上のためには適切なフィラーの選択や表面処理が必要になる。そこで、NC/無機フィラー界面強度の評価のため、疎水性の焼成カオリン（W），親水性の含水カオリン（ASP）及び親水性面と疎水性面を有するタルク（SG）をフィラーとして添加した複合材料シートのクライオ破断面をSEMにより観察した。NC/Wの破断面（図 1 (a)）ではフィラーが樹脂で覆われているのに対し、NC/ASP(図 1 (b))及びNC/SG（図 1 (c)）の破断面では、露出したフィラー及びフィラーが脱離した跡が観察された。親水面を有する含水カオリンやタルクよりも、疎水性の焼成カオリンの方が NC との界面親和性が高いことが明らかになった。

以上の実験から、親水性のセルロースである KC も同様に、NC との界面の親和性が低いことが予想される。そこで、NC のアセチル基とアミノ基による酸-塩基相互作用や疎水性相互作用が期待できる APTES 及びオクチルシランを用いて KC の表面処理を行い、界面親和性の評価をクライオ破断面の SEM 観察にて行ったが、NC/KC-Ut、NC/KC-APTES、NC/KC-0c 全ての破断面でフィラーの露出や脱離及びフィラーの破断が観察され、明確な差が見られなかった。そこで、各サンプルのシートから小型の引張試験片を打ち抜き、引張試験を行った。結果を図 2 に示す。NC/KC-Ut が最も引張強さが高く、シランカップリング処理した KC を添加した材料では引張強さが低くなった。また、NC/KC-0c が最も呼びひずみが大きくなる結果となった。本実験では差が小さかったが、無機フィラーとセルロースで NC との界面状態が異なることが示唆される結果となった。このことについては、後述の「3. 3 NC/フィラーの物性」にて考察する。

### 3. 2 NC/フィラーの成形

#### 3. 2. 1 NC/フィラーの二軸混練

NCの推奨射出成形条件は、シリンダ温度 210℃～240℃である。無機フィラーと混練するには、シリンダ温度を

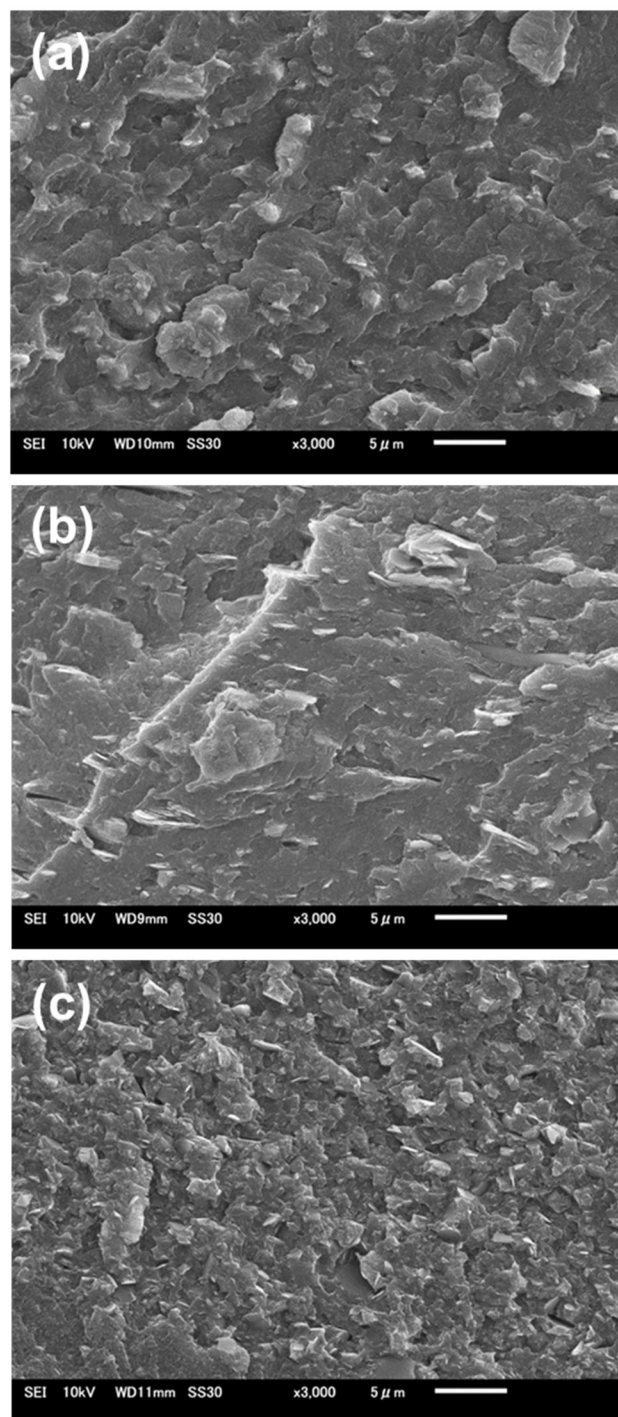


図 1 NC/フィラー複合材料のクライオ破断面のSEM像；  
(a)NC/W, (b)NC/ASP, (c)NC/SG

この範囲に設定することが可能であるが、セルロースと混練するには、熱分解により劣化する可能性があることから、一般的に 200℃以下で成形することが望ましいとされている。そこで、シリンダ温度を 170℃から 10℃単位で上げていき、成形可能な最低温度について検討した。シリンダ温度 170℃～180℃では、スクリーを回転させた時点でトルクが急上昇し、押出できなかった。190℃では、NC 単独であれば押し出せたものの、KC を加えると押し出すことができなかった。シリンダ温度

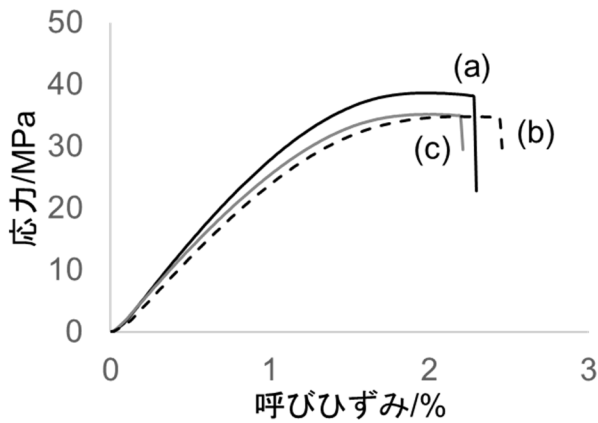


図2 NC/KC 複合材料の引張試験結果；  
(a)NC/KC-Ut, (b)NC/KC-0c, (c)NC/KC-APTES

200℃とすると、NC/KC を押し出すことが可能であり、この時の樹脂温度は 195℃であった。以上より、NC/KC の押出の際は、シリンダ温度を 200℃とした。

### 3. 2. 2 NC/フィラーの射出成形

二軸押出成形の場合と同様に、NC/W の射出成形は推奨温度であれば可能であるが、NC/KC はシリンダ温度を下げて成形する必要がある。そこで、JIS K7139 のダンベル試験片の金型を用いて、射出成形可能な最低シリンダ温度について検討した。シリンダ温度 210℃では、吐出した樹脂が、粒状樹脂が繋がった様な形状となっており、十分に溶解していないことが伺えたが、215℃まで上げるとダンベル試験片を成形することができた。以上の結果より、以降の NC/KC の射出成形はシリンダ温度 215℃とした。

NC/KC は、上述のとおり低温のシリンダ温度条件で射出成形する必要がある。ダンベル試験片は成形が可能であったが、この金型は JIS K7139 のダンベル試験片成形用であり、ゲートが厚さ 3mm、幅 20mm のフィルムゲートで、一般的な成形品で採用されているピンゲート等と比較し樹脂が流れやすいゲートとなっている。そこで、NC/KC の流動性を確認するため、スパイラルフロー金型及び一般成形品の射出成形を試みた。

まず、スパイラルフロー金型を用いて、シリンダ温度 215℃で NC 及び NC/KC-0c の流動性の比較を行った。この際の最大射出圧力は 170MPa とし、これに達した場合は 170MPa を維持できる射出速度に制御される設定となっている。その結果、NC と比較し、NC/KC-0c の方が、流動長が短くなることが明らかになった(図3)。また、流動長さは射出速度に影響し、射出速度が速いほど流動長が長くなることが明らかになった。KC を添加することで流動性が低下するが、射出条件の調整により、樹脂充填が可能となることが示唆される。

次いで、株式会社サカエ工業の製品である「スマイルオープナーどこでも」を、NC を用いて低温成形を試みた。シリンダ温度 205℃以下ではショートショットとなったが、215℃では充填が可能であった(図4)。このことより、シリンダ温度を 215℃以上とすることで、一般的な成形品が射出成形できることが明らかになった。

### 3. 3 NC/フィラーの物性

NC/フィラー複合材料のフィラー濃度に対する曲げ強さ、弾性率、最大応力までのひずみの関係を図5～7に示す。まず、NC Neat の曲げ強さ及び弾性率は、シリン

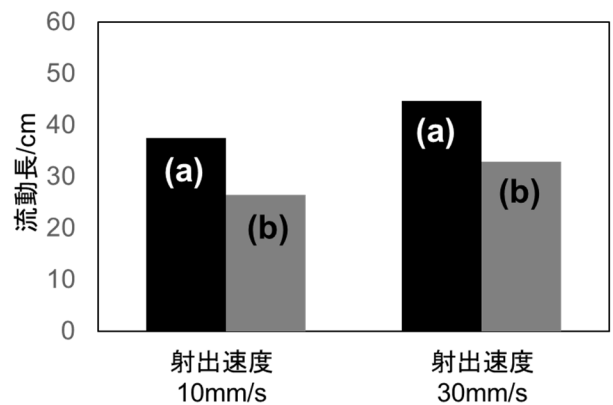


図3 射出速度とスパイラルフロー流動長の関係；  
(a)NC Neat, (b)NC/KC-0c (20wt%)

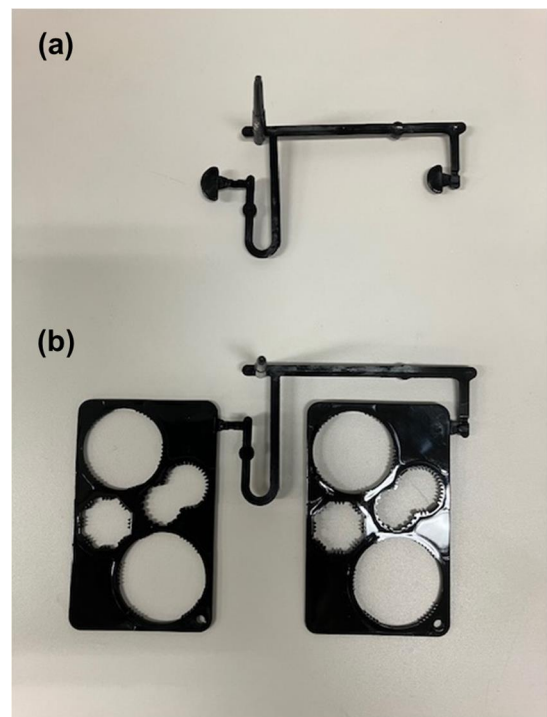


図4 「スマイルオープナーどこでも」の写真；  
シリンダ温度(a)205℃, (b)215℃.

ダ温度が低い方が若干高くなった(図5, 6)。結果は示していないが、引張試験のS-S曲線を比較すると、シリンダ温度230℃で成形した試験片では、降伏点を迎えた後、応力が低下し、その後応力が再び上昇し破断したのに対し、シリンダ温度215℃で成形した試験片では降伏点後の応力低下が見られなかった。シリンダ温度が低い条件では、高せん断流れによる分子配向が誘起されて

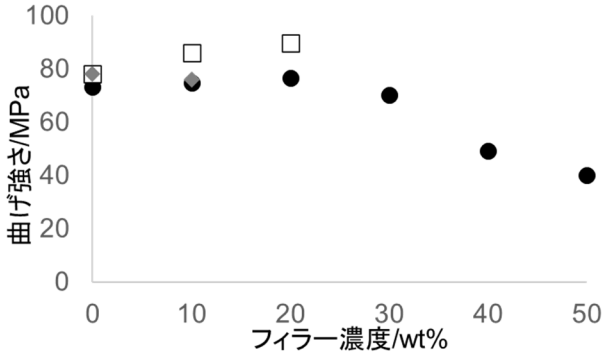


図5 NC/フィラー複合材料のフィラー濃度と曲げ強さの関係；●NC/W, □NC/KC-Ut, ◆NC/KC-0c

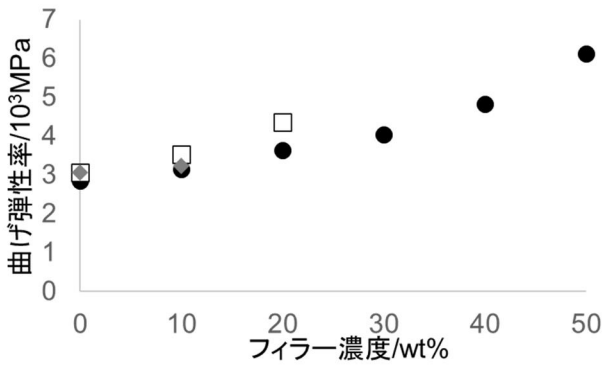


図6 NC/フィラー複合材料のフィラー濃度と曲げ弾性率の関係；●NC/W, □NC/KC-Ut, ◆NC/KC-0c

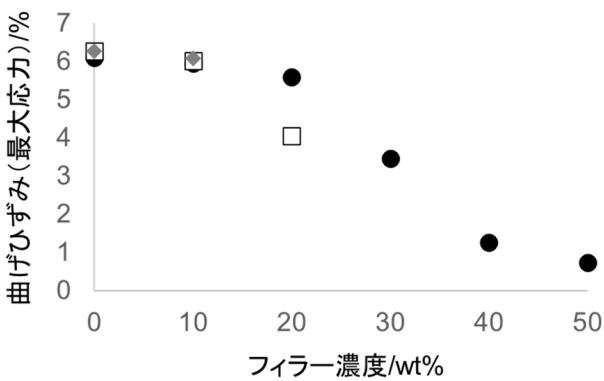


図7 NC/フィラー複合材料のフィラー濃度と最大応力までの曲げひずみの関係；●NC/W, □NC/KC-Ut, ◆NC/KC-0c

物性値が高くなる現象がポリプロピレンで起こることが報告されているが<sup>3)</sup>, NCにおいても同様の現象が起こったものと考えられる。

NC/Wの曲げ強さは、フィラー濃度が20wt%以下では、フィラー濃度の増加に伴って若干上昇したが、30wt%以上では大きく低下した(図5)。NC/Wの最大応力までの曲げひずみは、Wの濃度が0~20wt%では若干低下し、20wt%以上では大きく低下する結果となった(図7)。また、曲げ弾性率は、フィラー濃度が高くなるにしたがって上昇した(図6)。このことは、W濃度が増加するにつれて、NC/Wは硬く、脆くなっていることを示している。ここで、クライオ破断面のSEM観察ではフィラーの露出は見られなかったが(図1(a)), 曲げ試験後の破断面をSEM観察するとフィラーが露出している様子が確認された(図8)。このことは、曲げ試験で試験片の変形量が大きくなることで樹脂/フィラー界面で破壊が起こったことを示している。これにより、Wの添加は曲げ強さの向上に寄与せず、W濃度が高くなるにつれて樹脂/フィラー界面が増加し、脆化したと推察される。

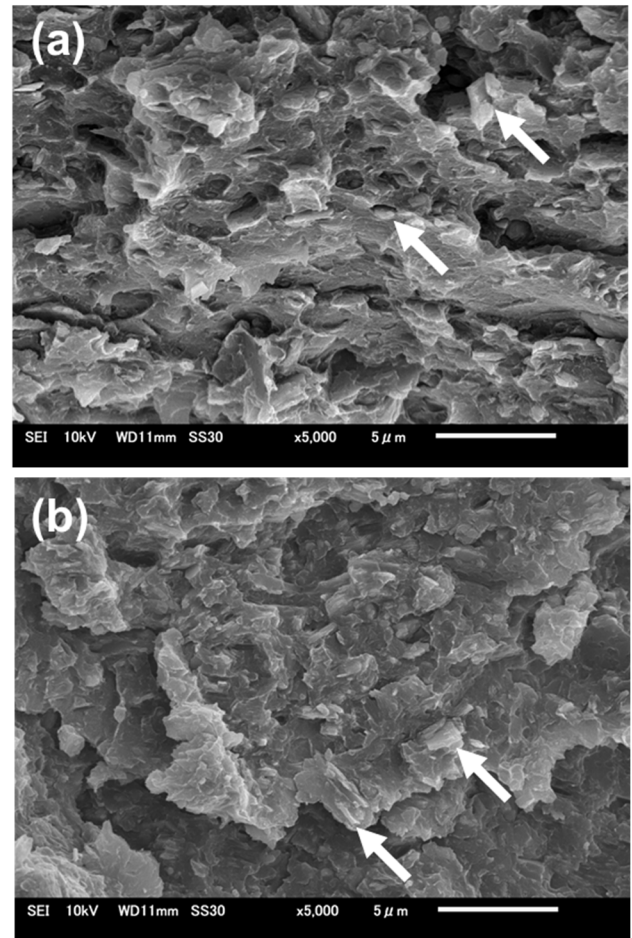


図8 NC/Wの曲げ破断面のSEM像；(a)NC/W 20wt%, (b)NC/W 40wt%. 図中の矢印は露出したWを示す。



NC/KCの曲げ強さは、NC/KC-UtとNC/KC-0cを比較すると、前者の方が高い結果であった。特にNeatと10wt%の曲げ強さを比較すると、NC/KC-Utでは大きく向上したのに対し、NC/KC-0cでは低下した。この原因の究明にはさらなる調査が必要だが、セルロースアセテート樹脂であるNCのOH基とセルロースであるKCのOH基との水素結合の方が、NCのアセチル基とKC-オクチルのオクチル基との疎水性相互作用より優位に働いたのではないかと考えている。

また、NC/KCの物性は射出速度依存性があることが明らかになった(図9)。射出速度が20mm/sで曲げ強さ、曲げ弾性率は最大となり、これより低速の5mm/s及び高速の30mm/s, 50mm/sでは低下する結果となった。20mm/sで物性が高くなった理由は、射出成形の流れによるKCの配向が原因と考えられる。一方、低速の場合ではせん

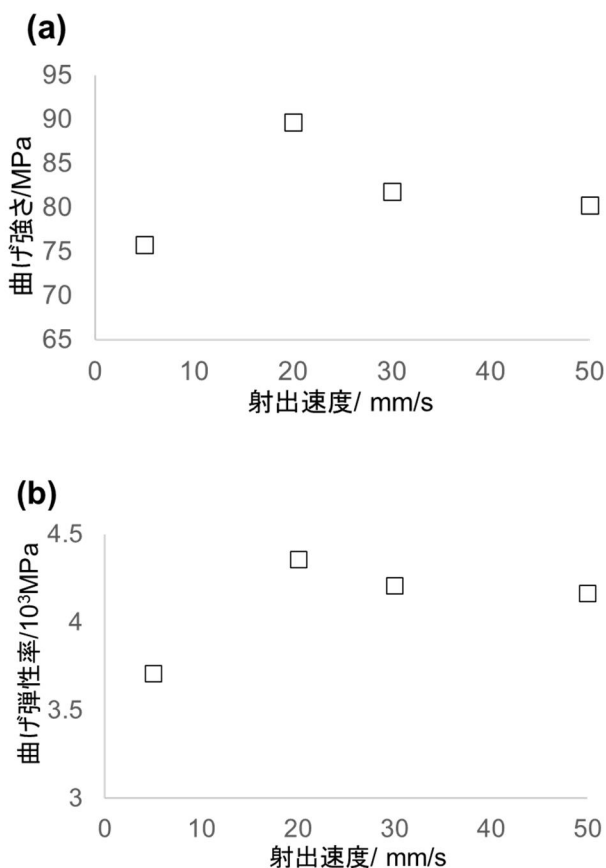


図9 NC/KC-Ut 20wt%の射出速度と(a)曲げ強さ、及び(b)曲げ弾性率の関係

断速度が低く、高速の場合では熔融樹脂の粘度の低下によりせん断応力が低下し、KCの配向度が低くなったのではないかと考えている。以上より、NC/KCの物性は、射出条件により変化し、最適な射出成形条件で成形することで高い曲げ強さ、曲げ弾性率の成形品を成形できることが明らかになった。

#### 4 おわりに

海洋生分解性バイオマスプラスチックであるセルロースアセテート樹脂のフィラー複合化による強度向上を目的に、適した天然フィラーの選定を行い、複合材料の物性を評価し、以下の知見を得た。

- (1) NC/無機フィラー複合材料では親水性フィラーであるASP, SGよりも、疎水性フィラーのWの方が、界面強度が高いことが示された。
- (2) NC/KC複合材料では、表面処理なしの方が引張強さは高くなり、オクチルシラン処理した方が破断ひずみが大きくなった。
- (3) NCは、シリンダ温度200℃以上で二軸押出が可能であった。また、シリンダ温度215℃以上で射出成形が可能であった。
- (4) NC/Wは、W濃度0~20wt%では、濃度の増加に伴い曲げ強さは若干上昇し、20wt%以上では大きく低下した。曲げ弾性率は、W濃度の上昇に伴って上昇した。
- (5) NC/KC-Utは、曲げ特性に射出速度依存性があり、20mm/sで射出した場合に曲げ強さ及び曲げ弾性率が最大となった。

#### 参考文献

- 1) 経産省：“海洋生分解性プラスチック開発・導入普及ロードマップ”<https://www.meti.go.jp/press/2019/05/20190507002/20190507002-1.pdf>
- 2) 環境省：“バイオプラスチック導入ロードマップ”<https://www.env.go.jp/content/900534511.pdf>
- 3) 大森和宏, 男澤嶺, 益子朱音, 渡辺克人, 八丁佳功, 池添亮, 太田好和, 小橋川浩, 谷越健太：“栃木県産業技術センター研究報告”, 19, 6-10, (2022)