

# セルロース繊維強化樹脂の開発

## 1. はじめに

プラスチックの強度と剛性を高めることを目的としてガラス繊維(GF)等の無機フィラーを配合した強化プラスチック製品が自動車をはじめとする多くの製品に使用されている。これらの製品は使用後廃棄物として埋め立て処理されるが、その処理費用は処分場が少なくなっているために高騰してきている。そこで、廃棄される強化プラスチック製品を焼却し、その量を減らすことが考えられるが、不燃性のガラスはそれでもなお残渣として残り、廃棄物の問題は解消しない。この残渣を減らす目的のため、燃焼残渣の発生のない可燃性のフィラー、たとえば有機繊維をプラスチックに配合することが考えられる。

我々は、有機フィラーの中でも、特に環境に配慮した天然由来のセルロース繊維を配合したプラスチックを開発している。本稿では、ポリプロピレン(PP)をベースとしたセルロース繊維強化樹脂について紹介する。

## 2. セルロース繊維について

### セルロース繊維とは

セルロースは、地球上に最も多く存在する有機物であり、その主な原料は天然の植物繊維である。そのセルロース繊維は、D-グルコースが高分子化・結晶化・マイクロフィブリル化し、さらに非晶相と高次構造を形成して繊維化したものが基本的な構造である。マイクロフィブリルは束となっており、その間のマトリックスには、リグニンやペクチン、ヘミセルロースといった不純物、セルロース誘導体が多く含まれている。これらは、植物繊維の種類によって、その配合量や種類が異なっており多様である。

最近、種々の天然繊維を使いプラスチックと複合化させる研究が活発になっている。たとえば、竹、麻、ジュート<sup>1)2)</sup>などの天然の植物繊維を使った複合材料の例がある。セルロース繊維は、単に天然由来の繊維というだけでなく、これ自体繊維として優れた性能を有する。表1に天然繊維と他の代表的な繊維の弾性率、強度といった性能を比較した。セルロース繊維としては木材パルプや麻を例示したが、その弾性率は約100~500 g/d(デニール)である。無機フィラーのガラス繊維の弾性率は350 g/dであり、セルロース繊維のそれはガラス繊維に匹敵するものもある。

一方、有機繊維にはセルロース繊維よりも高剛性なものがいくつもある。たとえば、アラミド繊維の弾性率は430~1110 g/dであり、最も高いクラスにあるものの、価格は非常に高い。この点セルロース繊維系はまずまずの弾性率を持ち価格も比較的安価である。その面でコストパフォーマンスに優れた繊維という事ができる。

### セルロース繊維の選択

セルロース繊維は加熱により焼けやすく変色しやすい。これは、天然物ゆえセルロース繊維には主成分のセル

ロース以外にリグニンやペクチン、ヘミセルロースといった不純物、セルロース誘導体が多く含まれている。これらの成分が着色や分解などといった熱安定性に関係すると考えられる。このためセルロース繊維強化樹脂の開発においては、セルロース繊維の焼けの影響を小さくすることがまず課題となる。プラスチックの加工温度はその種類により150~350 程度と幅が広いが、その中でPP樹脂は自動車分野で幅広く使用されており、また、180~200 と比較的低い温度でも成形加工が可能である。このような加工温度において、熱安定性に優れ変色の少ない高純度のセルロース繊維を原料のフィラーとして選択するかが開発のポイントとなる。

#### セルロース繊維の分散化

樹脂とフィラーのコンパウンドでは、通常押出機により熔融混練し製造する。しかし、この方法でセルロース

表1. 各種繊維の物性値

	繊維	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	弾性率 (g/d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	
セルロース系 繊維	木材パルプ	1.45~1.5	151~547	7.8~14	~35~	
	綿	1.36	~92	~7.2	10	
	麻(ラミー)	約1.5	363~521	6.8	2.3	
	麻(フラックス)	約1.5	200	4.5~9	2.5~3	
	麻(ジュート)	約1.5	195	~3.4	1.7~1.9	
ケバク質系	羊毛	1.18	~38	~1.8	45	
合 織	ナイロン	1.14	10~25	4.7~6.7	38~50	
	ポリエステル	1.38	25~45	4.4~5.5	40~50	
	ポリアクリロニトリル	1.14~1.17	25~62	2.5~4.6	27~48	
高 剛 性 繊 維	全芳香族ポリアミド	ケブラー	1.43	430~1110	18~26.5	1.5~4.4
		テクノーラ	1.43	590	23	4.6
	全芳香族ポリエステル	ベクトラン	-	560	23	-
	ポリエチレン	ダイニーマ	-	800~2000	30~55	-
		テクミロン	-			
POM	テナック SD	1.41	161~321	12~16	-	
無 機 系	炭素繊維	トレカ	1.72	1400~3500	20~45	1~2
		ベスファイト				
	ガラス繊維	2.26	351	15	4.5	
	タルク	2.7	~92	-	-	
スチール	7.15	333	6.3	10		

表2. セルロース繊維の種類と強化樹脂の物性

	曲げ弾性率(MPa)	曲げ強度(MPa)	シャルピ <sup>o</sup> -衝撃(kJ/m <sup>2</sup> )	比重	色相L 値
PP 単体(共重合体)	1200~1400	31	10	0.92	-
PP/木材パルプ 30%	3200	61	6	1.02	80
PP/コットンリントー 30%	3200	60	7	1.02	76
PP/サイザル麻(6-8mm) 30%	3200	41	8	1.01	33
PP/亜麻(6-8mm) 30%	3300	44	6	1.01	34
PP/ジュート(4mm) 30%	3700	45	6	1.00	40
PP/ケナフ(5mm) 30%	4200	56	5	1.01	41
PP/ラミー(3mm) 30%	4400	-	8	1.02	77
PP/ラミー(10mm) 30%	4300	52	6	1.02	71

繊維とPPをコンパウンドした場合、明らかなセルロース繊維の未分散物(ホワイトスポット)が見られる。また、少しでも分散させようと、高混練の条件で製造するとせん断発熱のため著しく変色する。

比較的低温でコンパウンドしながらセルロース繊維を完全に解繊させ、樹脂中に分散させる特殊なコンパウンド法をとることが必要であり、これによりホワイトスポットと変色の問題を同時に解決することができる。

#### 配合設計

セルロース繊維とPPのコンパウンドにおいては、他に種々の添加剤を配合する必要がある。たとえば両者は親和性が乏しいため強度はあまり高くない。セルロースが親水性でPPが疎水性と性質が違い、セルロース繊維表面とPPとの間での接着性が不足する事が原因であると考えられる。その接着性はセルロースと親和性を有する官能基を含む改質剤により向上させ、強度を高めることが効果的である。また、その他の安定剤等を添加し、基本的な配合とした。

表2に種々のセルロース繊維を配合したPP樹脂の物性値を示した。弾性率はジュート、ケナフ、ラミー等が優れるが、色相は高純度のものを使用した木材パルプが最もよい。

### 3. セルロース繊維強化PPの特徴

セルロース繊維強化PPの主な特徴は、次の通りである。

天然繊維であるセルロース繊維を強化材に使用した地球にやさしい材料である。

焼却処理後の残渣が発生しないため、産業廃棄物が低減できる。

他のPP強化材料(ガラス繊維強化・タルク強化等)と同等の物性(剛性)を有する。

特殊コンパウンド法により、繊維が完全に解繊しており、外観が良好である。

さらに高純度のセルロース繊維を使用することにより次の特徴を付与することができる。

他の天然繊維配合樹脂に比べ、加工時のガス発生量が少なく、金型汚染もほとんどない。

種々の色に着色ができる。

表3 セルローズ繊維強化PPの基本性能

項目	試験法	条件	セルローズ繊維 (木材パルプ)		タルク強化		GF強化	
			30	40	20	30	20	30
フィラー量 (%)			30	40	20	30	20	30
射出レート (g/10min)	ISO 1133	230 , 2.16kg	3	1	16	16	11	9
引張強さ (MPa)	ISO 527	23	40	42	25	26	38	48
引張り伸び (%)	ISO 527	23	5	4	25	7	6	5
曲げ強さ (MPa)	ISO 178	23	57	70	40	42	57	74
曲げ弾性率 (MPa)	ISO 178	23	3000	3700	2600	3500	3200	4600
シャルピ-衝撃 (kJ/m <sup>2</sup> )	ISO179/1eA	ノッチ付	5	4	5	5	8	10
荷重たわみ温度 ( )	ISO 75	1.80MPa	95	110	70	76	100	125
荷重たわみ温度 ( )	ISO 75	0.45MPa	145	150	-	-	-	-
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ISO1183	-	1.03	1.07	1.04	1.12	1.04	1.12

射出成形の他、シート、発泡、異形押出等の加工への対応が可能。

以下に、特にセルローズ繊維として高純度の木材パルプを使用した場合の特徴についてより詳しく説明する。

基本性能

表3にセルローズ繊維30%および40%で強化したPP樹脂の基本性能を示した。ここでは、従来のGFやタルク強化PPと比較した。セルローズ繊維30%で強化したものの弾性率や強度はGF20%のそれらとほぼ同じで、その他の物性もほぼ相当する。また、タルク強化よりも優れた物性を有し、これら無機フィラー強化PPの代替材料となり得ると考えられる。

吸水性

セルローズ繊維には吸湿性がある。したがって、それを配合した樹脂にも吸湿性がある。図1にセルローズ繊維30%強化品の吸水による重量変化及び寸法変化のデータを示した。試験片(ISO試験片)を23の水中に浸漬

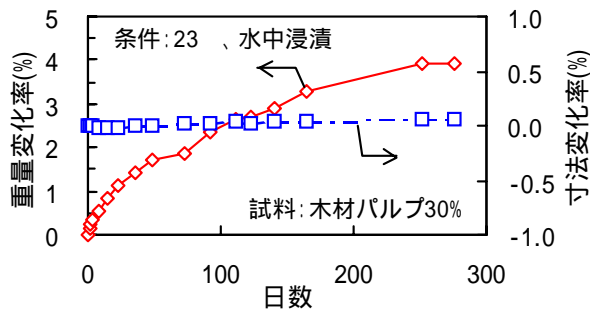


図1 セルローズ繊維強化PPの吸湿性

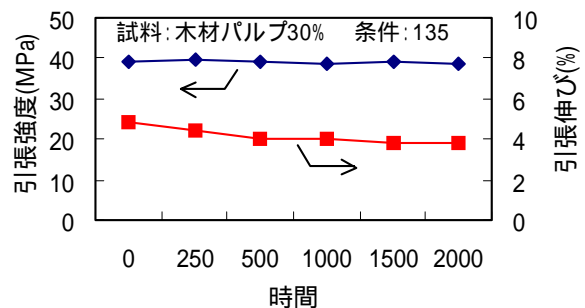


図2 セルローズ繊維強化PPの耐熱老化性

し、これらの変化を調べた。その結果、浸漬と共に重量は増加し、最大で4%程度まで増える。

しかし、寸法の変化はほとんどなく、0.05%程度であり、興味深い特性を有する。おそらく、セルロース繊維自体中空で、水分を取り込みやすい構造になっているのであろうと推察される。

#### 耐熱老化性

セルロース繊維自体、熱により焼けやすく劣化しやすいという印象がある。図2に、ヒートエージングテストを行った結果を示す。135℃で2000時間の結果であるが、その強度や伸び率はほとんど変化がなく、高純度の木材パルプのように非常に熱安定性の高いものを選択することにより耐熱老化性にも優れる事が分かる。

#### 金型やスクリー鋼材への磨耗性

GF強化樹脂は成形中、成形機の金型などの鋼材を磨耗させダメージを与えるが、セルロース繊維強化品でほとんどないと考えられる。その検証として、実際の成形機でのロングラン成形試験の代わりに、鈴木式磨耗輪による摩擦磨耗試験を行った。相手鋼材にはS45Cを用い、評価した樹脂はセルロース繊維30%強化品、比較としてGFおよびタルク強化PPを用いた。

結果を図3に示した。GF強化PPは鋼材を激しく磨耗させ、タルク強化PPも磨耗させるが、セルロース繊維強化品はほとんど磨耗させない。このことから、成形機の金型やスクリー鋼材に対しセルロース繊維はダメージを与えにくいと考えられる。

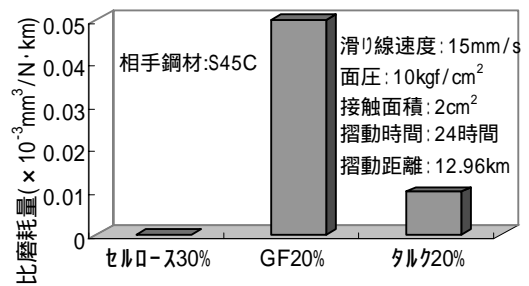


図3 フィラー強化PPの磨耗性

#### 他の天然繊維配合樹脂に対する優位性

近年植物由来の繊維（ケナフや麻など）をコンパウンドしたものが提案されているが、茶色く焼けたり、ガスが発生し、金型汚染しメンテナンスが煩雑になるなど成形が難しい。その中で高純度のセルロースを使用したものは、このような問題はほとんどなく、非常に扱いやすい。また、加熱による変色が少ないため、種々の色に着色が可能である。

#### 4. 用途

セルロース繊維強化樹脂は、射出成形だけでなく、シート押出や発泡成形、異形押出が可能である。用途のイメージを図4に示した。

押出成形や異形押出品は、外観・寸法精度も良好であり、独特の肌触りがある。

また、発泡成形も可能であり、その発泡倍率は10倍程度まで可能である。その表面は独特の風合いがある。これら押出品には建材の用途が考えられる。

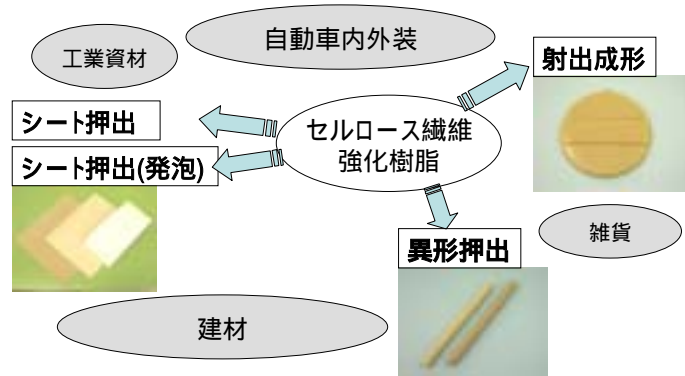


図4 成形加工の例と用途展開

## 5. 成形加工について

セルロース繊維強化 PP の成形に際しては、セルロースの吸湿性のために微量に含まれる水分を取り除くために予備乾燥が必要である。代表的な射出成形条件を表 4、押出成形条件を表 5 に示した。セルロースの焼けを防ぐために PP の一般的条件よりも設定温度をやや低めにする。

成形において、特に注意すべき点は以下の通りである。

セルロース繊維強化 PP は長時間滞留される変色するので滞留は避ける。

成形の休止、あるいは終了の前に必ず PP が適当なパージ材で置き換える。

セルロース繊維強化 PP をフリーフローなどして出た樹脂団子进行处理する場合、十分に冷やしてから処理をおこなう。特に、熱いうちに処理した場合、蓄熱により発火の可能性がある。

表 4 射出成形条件 (シリンダおよび金型温度設定)

ノズル	前部	中部	後部	金型温度
180~200	180~200	160~180	140~160	40~60

スクリー回転数：70~90rpm、背圧：5~20MPa、単位：

表 5 押出成形条件 (シリンダおよび冷却ロール\*温度設定)

C1	C2	D	冷却ロール*
180~200	180~200	160~180	40~100

\*シート押出の場合、単位：

## 6. 終わりに

セルロース系材料を配合する事は、本稿冒頭での紹介や木粉入り樹脂など珍しい事ではない。しかし、我々の製品のように高純度のセルロースを使い、高温で変色が少なく、射出成形から押出成形まででき、かつ完全に繊維を分散させたものはほとんどないと思われる。

環境対応材料だけでなく、セルロース繊維自体がもつユニークな性質から、自動車部品、建材、雑貨までの幅広い用途での利用が期待される。

### 参考文献

1) 合田公一ら, 材料, Vol. 52, No. 10, p. 1245-1252 (2003)

2) 高木均ら, 材料, Vol. 52, No. 4, p. 353-356 および p. 357-361 (2003)

(2006.6.15 (社)西日本プラスチック製品工業協会での講演内容)  
お問い合わせ先 (ダイセルポリマー株式会社 新製品開発部 澤木 嘉夫 氏、  
東京都港区港南 2-18-1 JR 品川イーストビル、TEL: 03-6711-8401、FAX: 03-6711-8408、  
E-mail: ys\_sawaki@daicel.co.jp、URL: http://www.daicel.co.jp/polymer)