



〔原著論文〕

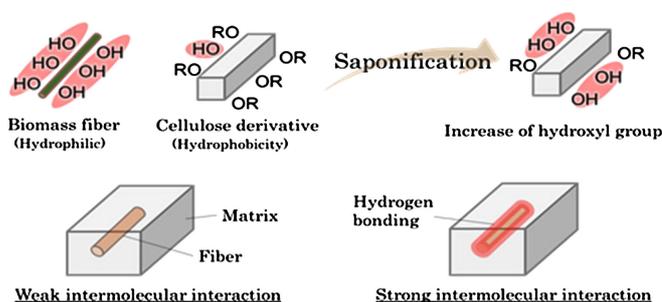
セルロース誘導体を用いた高強度草本系複合材料の開発

田中 求*1・千田 咲良*1・遠藤 太佳嗣*2
 附木 貴行*3・仁宮 一章*1・高橋 憲司*1

(受付 2019 年 2 月 1 日・審査終了 2019 年 5 月 24 日)

(早期公開 2019 年 6 月 25 日・DOI:10.1295/koron.2019-0010)

要 旨 オールバイオマスの繊維強化複合材料として、EF を添加したセルロース誘導体複合材料を開発した。セルロース誘導体にバイオマス繊維である EF を添加し、なおかつセルロース誘導体の剛性を大幅に改善した (引張弾性率は 149% 向上)。強度は繊維含有量の増加に伴い低下したが、セルロース誘導体の残存ヒドロキシ基を調整することだけで、EF 複合材料の引張強度を向上可能であることを明らかにした (引張強度は 131% 向上)。さらに、この複合材料の熱的特性は保持されることを確認した。石油由来の PP/MAPP 系複合材料以上の熱的特性と機械的特性を両立した EF 添加セルロース誘導体複合材料が作製された。



1 緒 言

日本国内では、再生可能資源を利用した持続的なエネルギー生産技術を高めるため、2012年7月から「再生可能エネルギーの固定価格買い取り制度 (FIT)」が導入された。この制度により、再生可能エネルギー源の大幅な導入拡大が進められ、水力を除く再生可能エネルギー普及率は 2.7% (2011 年) から 7.8% (2016 年) まで増加した¹⁾。再生可能エネルギー源の一つとしてバイオマスがあり、その中でもバイオマス繊維複合材料は、木粉と樹脂、両者の界面せん断強度を高める相溶化剤を原料として成形された材料であり、デッキ材などの建材を中心に需要がある。一般的なバイオマス繊維複合材料の樹脂および相溶化剤は石油由来であり、組成のおよそ 50% を占めている。樹脂を植物由来とし、バイオマス繊維に木粉よりも成長速度とバイオマス回収率が高い草本系バイオマスなどを用いることで、より環境負荷を低減

することができる。このような背景のもと、天然植物の添加剤としての草本系バイオマス繊維に関心が高まっている^{2)~4)}。

その中でも、セルロース系資源作物のエリアンサス (*Erianthus arudinaceus*) は、タイ国内に自生している大型の永年性多年草であり、病害虫耐性が強く、乾燥や過湿への耐性を併せもっており、耕作不適地でも高い生産性が得られる。生産性の高い非可食性作物の生産が盛んになれば、エネルギー資源としてだけでなく、材料としての有効な活用も大きな需要が期待できる。

これまで、草本系バイオマスの繊維は、紙の繊維原料や飼料など、既存材料の代替が中心であったが、石油由来プラスチック⁵⁾との複合化も実用されている。また、環境の観点から植物由来のプラスチックが母材に利用され、ポリヒドロキシブチレートなどの微生物生産系、ポリ乳酸、ポリグリコール酸などの化学合成系、さらに、エステル化デンプンやセルロースアセテートなどの天然物系が挙げられる。このうち、天然物系のセルロース誘導体は、熱可塑性、生分解性を有し、すでにセルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートなどの開発が行われている⁶⁾。さらに、セルロースアセテートブチレートは麻繊維との複合材料⁷⁾など、オールバイオマスの複合材料の研究もいくつか報告例が

*1 金沢大学大学院自然科学研究科 (☎ 920-1164 金沢市角間町)

*2 同志社大学理工学部機能分子・生命化学科 (☎ 610-0394 京田辺市多々羅郡谷 1-3)

*3 金沢工業大学革新複合材料研究開発センター (☎ 924-0838 白山市八東穂 2-2)

ある^{8),9)}。セルロースは地球上で最も多量に存在する有機化合物であり、陸上の広範囲に分布し、かつ毎年再生産されることから、環境負荷低減を目指す新規材料にセルロースエステルは適していると考えられる。

これらの複合材料に用いる植物由来樹脂は、石油由来樹脂と構造が大きく異なるため、従来の相溶化剤は使用できず、通常は樹脂とバイオマスの二成分のみで構成されてきた。しかし、樹脂とバイオマスの界面に働く力はおもに弱い分子間力であり両者の結合は弱い。これらの複合材料は、樹脂単体と比較して機械的強度が低下することが確認されている。

また、既往の研究と同様に、単純に植物繊維を添加するだけでは複合材料の物性が不十分である。原因としてバイオマス由来の繊維は、そのサイズによる形状や物性、たとえば、繊維表面の凹凸やうねり、断面径や内部密度のばらつきがあり、その不安定な形状は複合材料の物性にも影響が現れる^{10),11)}。セルロースナノファイバーは、凝集を防ぐために水分散されているため、複合材料に用いるには、注意が必要である。そこで本研究では、EFの加工性が安定しているマイクロファイバーの大きさで、複合材料に用いる。

母材となる樹脂に関しては、現在生産されている主要な有機酸エステルとして、最も生産量が多い酢酸セルロース(CA)、混合エステルである酢酸プロピオン酸セルロース(CAP)、酢酸酪酸セルロース(CAB)などがある。工業的製造法として、まず置換度が3に近いトリエステルを加水分解により所定の置換度にするのが一般的である。置換度に応じてその性質は大きく変わり、用途も異なる。たとえば置換度が2.9のトリアセテートは、置換度が2.5のジアセテートより熱に強く湿潤時の失透性が少ない。また、セルロースプロピオネート(cellulose propionates: CP)と木粉から成る射出成形体の引張強度は40 MPa程度である¹²⁾。またCABと麻から成るフィルム成形体の引張強度は10 MPa程度¹³⁾、CABとユリノキから成るフィルム成形体の引張強度は20~30 MPa程度であり¹⁴⁾、CABを用いたバイオマス樹脂を母材とする複合材料はいずれも単にバイオマスを添加するのみでは引張強度は低下しているため、他のセルロース誘導体と比較して引張強度の高いCPを用いる。本研究では、植物由来樹脂であるセルロース誘導体と高いバイオマス生産量(乾物重量42.3t/ha)¹⁵⁾であるエリアンサス繊維(Erianthus fiber: EF)からなるオールバイオマスのEF複合材料を作製と、界面相互作用の改善による高強度化を検討した。具体的には、セルロース誘導体の置換度、すなわち残存ヒドロキシ基量を調整することで、EF複合材料の熱的特性および機械的特性の向上を検討した結果について述べる。

2 実 験

2.1 材料

セルロース誘導体は、Scientific Polymer Product社製のCellulose propionate (CP: 重量平均分子量200000, 置換度2.7)およびEastman Chemical Company社製のCAB-553-0.4 (CAB20k: 数平均分子量20000, 置換度2.0, $DS_{(Acetyl)/(Butyryl)}=0.2/1.8$), CAB-551-0.2 (CAB30k: 数平均分子量30000, 置換度2.6, $DS_{(Acetyl)/(Butyryl)}=0.2/2.4$), CAB-531-1 (CAB40k: 数平均分子量40000, 置換度2.6, $DS_{(Acetyl)/(Butyryl)}=0.3/2.3$), CAB-500-5 (CAB57k: 数平均分子量57000, 置換度2.8, $DS_{(Acetyl)/(Butyryl)}=0.4/2.4$), CAB-381-20 (CAB70k: 数平均分子量70000, 置換度2.6, $DS_{(Acetyl)/(Butyryl)}=1.1/1.5$)を用いた。(分子量および置換度についてはカタログ値である。)

エリアンサスは、国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構(農研機構)から提供された品種(JES3)を使用した。エリアンサスは水分を除去するために70°Cのインキュベーター内で真空乾燥を行った。その後ミキサーのVitamix (Total nutrition center社製)で粉碎し、分級器SKH-01 (アズワン(株)製)で $\phi 75\sim 125\ \mu\text{m}$ のふるいで分級した繊維を複合材料に用いた。繊維の粒径観察については、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM) (日本電子(株)製: JSM-7100F)で、白金コーティングを施し、加速電圧5.0kVで行った。

ポリプロピレン(Polypropylene: PP)は、日本ポリプロ(株)製のWINTEC-WSX03 (MFR: 25 融点: 126°C)を用いた。またPP系の相溶化剤として、SIGMA-ALDRICH社製のポリプロピレン-graft-マレイン酸無水物(MAPP MW: 9100, 融点: 156°C グラフト化度: 8-10 wt%)を用いた。

2.2 セルロース誘導体のけん化

異なるヒドロキシ基量のセルロース誘導体は、1gのCPを室温で100 mL ビーカー中でメタノール/アセトン(体積分率1:1)混合溶液20 mLに溶解させ、0.1 M水酸化ナトリウム水溶液(富士フィルム和光純薬(株)製)1 mLを滴下し、室温でかくはんし反応させた。反応終了後、500 mL ビーカー中の水/メタノール(体積分率1:1)混合溶液200 mLに滴下し再沈殿を行い、得られた沈殿物を定性折りたたみろ紙MN617 185 mm (MACHERE Y-NAGEL社製)によりろ過後、真空乾燥器AVO-200NS (アズワン(株)製)により50°C, 0.1 kPaで乾燥した。けん化の時間を50 min, 80 min, 120 minで変化させ、置換度がそれぞれ2.4, 2.2, 2.0の三種類のけん化CP (Saponified CP: SCP)を作製した(SCP_{2.4}, SCP_{2.2}, SCP_{2.0})。置換度は^{1H}NMR分析を核磁気共鳴装置JNM-ECA Series FT NMR 600 MHz (JEOL)を用いて行った。重溶媒にはすべての試料が可溶であった重ジメチルスルホキシド

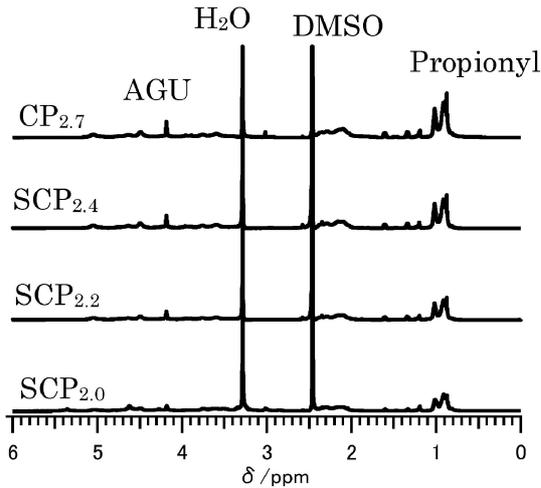


Figure 1. ¹H NMR spectrum of cellulose propionate and saponified cellulose propionates measured in DMSO-d₆.

Dimethyl Sulfoxide-d₆, 99.9% (Sigma-Aldrich 社製) を用い、プロピオニル基の置換度 (Degree of substitution : DS) を算出した。ここで、セルロース骨格由来のピーク (I_{methyl}) を 3.5–5.5 ppm 付近のピークとし、プロピオニル基の末端メチル基のピーク (I_{AGU}) を 0.75–1.0 ppm 付近のピークとして、以下の式 (1) により決定した (Figure 1)。

$$DS_{\text{propionyl}} = I_{\text{methyl}(0.75-1.0 \text{ ppm})} \times 7 / I_{\text{AGU}(3.5-5.5 \text{ ppm})} \times 3 \quad (1)$$

分子量は (株) 島津製作所製の高速液体クロマトグラフィ (CBM-20A) を用いて測定した。溶媒には N,N-ジメチルホルムアミド N,N-Dimethylformamide anhydrous, 99.8% (Sigma-Aldrich 社製) を用い、流速 0.5 mL/min とした。標準試料には標準ポリスチレンキット PStQuick A, C (東ソー (株) 製) を用いた。

2.3 複合材料の作製 (混練および成形)

セルロース誘導体と EF (10~50 wt%) との混練は、2 軸の同方向小型混練機 (DSM (株) 製 Xplore MC5) を用いて 190°C で 3 min の条件で行い、ペレットを作製した。得られたペレットを乾燥後、標準間距離 25 mm のダンベル型試験片を射出成形機 ((株) 井元製作所製 IMC5705), (成形温度: 205~210°C, 金型温度: 145°C) を用いて作製した。石油由来の母材を用いた繊維強化複合材料との比較のため、PP/MAPP/EF (77 wt/3 wt/20 wt) を 180°C で 3 min 混練し、得られたペレットから射出成形機 (成形温度: 180°C, 金型温度: 60°C) を用いてダンベル型試験片を作製した。

2.4 特性評価

各複合材料について、機械的特性、試験片破断面、界面せん断強度、熱流動特性、熱的特性を評価した。

機械的特性の測定については、引張試験を実施した。

引張試験は、(株) 島津製作所製の精密万能試験機 (AG-5kN X Plus) を用い、つかみ具間距離 58 mm, クロスヘッドの移動速度 5.0 mm/min の条件で行った。室温下の引張強度と引張弾性率を求めた。試験は 5 つのサンプルで行い、得られた応力-歪曲線より、以下の式 (2)~(3) を用いて、引張強度および引張弾性率を求めた。

引張強度は、式 (2) によって算出した。ここで、 σ : 引張強度 (N/mm²), F: 最大荷重時の荷重 (N), および、A: 試験片元の最小断面積 (mm²) である。

$$\sigma = F/A \quad (2)$$

引張弾性率は、式 (3) によって算出した。ここで、 E_m : 引張弾性率 (N/mm²), $\Delta\sigma$: 直線上の 2 点間元の平均断面積による応力差 (N/mm²), および、 $\Delta\varepsilon$: 同じ 2 点間のひずみ差である。

$$E_m = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon \quad (3)$$

引張試験後の試験片破断面の観察には、JEOL (株) 製の走査電子顕微鏡 (JSM-6510 LV) を用いた。

界面強度の評価には式 (4) で表される Kelly-Tyson モデルを用いた¹⁶⁾。樹脂単体と複合材料の引張強度、樹脂と繊維の体積含有率などの実測値を式 (5) に代入して、 I_n の値を算出し、界面せん断強度を比較した。

$$\sigma_c = \eta \left\{ \sum_i [\tau L_i V_i / D] + \sum_j [\sigma_f V_j (1 - \sigma_f D / 4\tau L_j)] \right\}$$

$$I_n = \eta \left\{ \sum_i [\tau L_i / D] + \sum_j [\sigma_f (1 - \sigma_f D / 4\tau L_j)] \right\} = [\sigma_c - (1 - V_f)\sigma_m] / V_f \quad (A \propto \tau) \quad (5)$$

- σ_c : 複合材の引張強度
- σ_f : 繊維の引張強度
- σ_m : 母材樹脂の引張強度
- η : 繊維配向係数
- D : 繊維径
- τ : 界面せん断強度
- L_c : 臨界繊維長
- L_i : L_c 未満の繊維長
- L_j : L_c 以上の繊維長
- V_i : L_i の繊維の体積分率
- V_j : L_j の繊維の体積分率
- V_f : 全繊維の体積分率

熱流動特性については、熱流動性試験の測定を実施した。熱流動性試験は、(株) 島津製作所製のフローテスター (CFT-500EX) を用いた。繊維を 20 wt% 添加した各セルロース誘導体について、ピストンで 4.9 MPa の圧力をかけながら、120°C から 3°C/min の速度で昇温し、溶融物が細管を通過する際のピストンの変位を測定した。

熱的特性については、DSC の測定を実施した。DSC 測定には (株) 島津製作所製の示差走査熱量計 (DSC-60Plus) を用いた。繊維を 20 wt% 添加した各セルロース誘導体について、窒素雰囲気下で 25°C から 250°C まで 10°C/min の速度で昇温後、室温まで 10°C/min で降温し、再度 250°C まで 10°C/min の速度で昇温した時の T_g によるベースラインのシフトを観測した。

Table 1. Mechanical properties of cellulose propionate/Erianthus fiber composites

Fiber (wt%)	0 (CP _{2.7})	10	20	30	40	50
Elastic modulus (GPa)	2.94 ± 0.2	2.98 ± 0.2	3.59 ± 0.3	3.75 ± 0.2	4.01 ± 0.1	4.53 ± 0.1
Tensile strength (MPa)	70.9 ± 8.3	59.0 ± 2.8	58.2 ± 5.5	46.8 ± 2.4	41.6 ± 0.9	33.7 ± 0.9

CPおよびEF添加CPの吸水性について、各サンプルの所定の時間ごとの重量および寸法を測定し、以下の式(6)および(7)を用いて、吸水率をそれぞれ求めた。

$$M = 100 \times [(mt - m_0)]/m_0 \quad (6)$$

ここで、Mは吸水率(%), m₀は浸水前の試験片重量(g), mtは浸水後の試験片重量(g)である。

$$TS = 100 \times [(ht - h_0)]/h_0 \quad (7)$$

ここで、TSは厚み変化率(%), h₀は浸水前の試験片厚み(mm), htは浸水後の試験片厚み(mm)である。

3 結果と考察

3.1 EFの添加効果

複合材料の母材樹脂に用いるセルロース誘導体を決定するため、セルロース誘導体の機械的特性を評価した。CAB20k, CAB30k, CAB40k, CAB57k, CAB70kおよびCPの引張強度はそれぞれ、16.0MPa, 15.6MPa, 32.6MPa, 35.4MPa, 62.8MPa, 70.9MPaとなり、分子量の増加に伴い向上する傾向がみられた。引張試験の結果から、最も高強度な複合材料の作製が期待できるCPを母材に用い、EFを添加した際の、複合材料の機械的強度への影響について調べた。Table 1に示すように引張弾性率は、EFの添加量とともに向上し、最大で170%向上した。ガラス繊維など無機物系の繊維状補強材は、樹脂の引張弾性率を向上させる効果があり、補強材による樹脂の変形防止などが原因とされている¹⁷⁾。EFによる引張弾性率の改善にも効果があったものと考えられる。一方、引張強度は低下を示した。これはEF/樹脂の界面密着性が強くないために、繊維と樹脂の界面に空隙が生じ、とくに短繊維部分が樹脂から引き抜けやすいことが影響している可能性がある。また、繊維量の増加に伴い強度が低下し、これは繊維の凝集が考えられる。比較として作製したPP/MAPP系の石油由来のバイオマスプラスチック複合材料の引張強度および引張弾性率は、PP/MAPP/EF (77 wt/3 wt/20 wt) は、21.9MPa および1.37GPaであり、PP/MAPP/EF (47 wt/3 wt/50 wt) は、25.5MPa および2.59GPaと向上した。作製したオールバイオマス複合材料は、石油由来のバイオマスプラスチック複合材料より優れた機械的物性を示したが、セルロース誘導体単体と比較すると大幅に改善をしなければならぬ。その中でも界面接着性を注目し以下を検討した。

Table 2. Characteristics of cellulose propionate and saponified cellulose propionates

Materials	Reaction time (min)	DS (Propionyl group)	OH content (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
CP _{2.7}	0	2.7	11	100000	291800	2.92
SCP _{2.4}	50	2.4	21	112000	126000	1.09
SCP _{2.2}	80	2.2	26	133000	142000	1.06
SCP _{2.0}	120	2.0	32	134000	143000	1.05

3.2 EF添加CPの引張強度の改善

引張試験の結果から、CPを母材樹脂に用いることで最も高強度な複合材料の作製が期待できると考えられたため、CP系バイオマスプラスチック複合材料の引張強度の改善を検討した。EFの添加量は20wt%に固定して実験を行った。CPの置換度は2.7であり、残存ヒドロキシ基を有しているが、バイオマスと比較すると極性が低い。樹脂とバイオマスの親和性を高めるためには、両者の極性を近づける必要がある。本研究では、セルロース誘導体が有する残存ヒドロキシ基に着目し、けん化によりヒドロキシ基を多くもつCPを作製した(Table 2)。けん化時間を長くするほどCPのプロピオニル基の置換度と重量平均分子量は低下した。脱プロピオニル化による分子末端基の変化および薬品処理による劣化が原因と考えられる。樹脂単体の引張強度の平均値は、それぞれ有意水準5%において有意差は認められなかった。Figure 2に示すように、SCPを複合材料の母材に用いることで、EF添加サンプルは引張強度をセルロース誘導体の平均と比べ1.3倍、CP_{2.0}/EFの最大値/CP_{2.7}の最小値と比べ1.6倍まで向上した。また、CPおよびSCPにEFを添加することで、破断伸び率が低下した。これは、EFの局部応力が生じたため塑性変形し難くなったと考えられる。他のSCPも同様の傾向を示した。Figure 3に示すエリアンサスの形状(A)は10~40μmの直径と複雑な繊維形状を示す。引張試験後のCP_{2.7}樹脂単体(B)の断面は内部に成形時における樹脂の流動による溝が確認された。CP_{2.7}/EFおよびSCP_{2.4}/EF樹脂成形体(CおよびD)の破断面より、EFと樹脂の界面で大部分が空隙を伴って破断している。DSの低いSCP(EおよびF)を用いることで、樹脂との水素結合により、EF/樹脂の界面密着性が改善したと想定され、機械的強度に影響を及ぼしたと考えられる。また、Kelly-Tysonモデルを用い、式(5)からIの値を算出した。添加したEF(粒径75~125μm)は同じ条件で作製のため、強度とアスペクト比を一定と仮

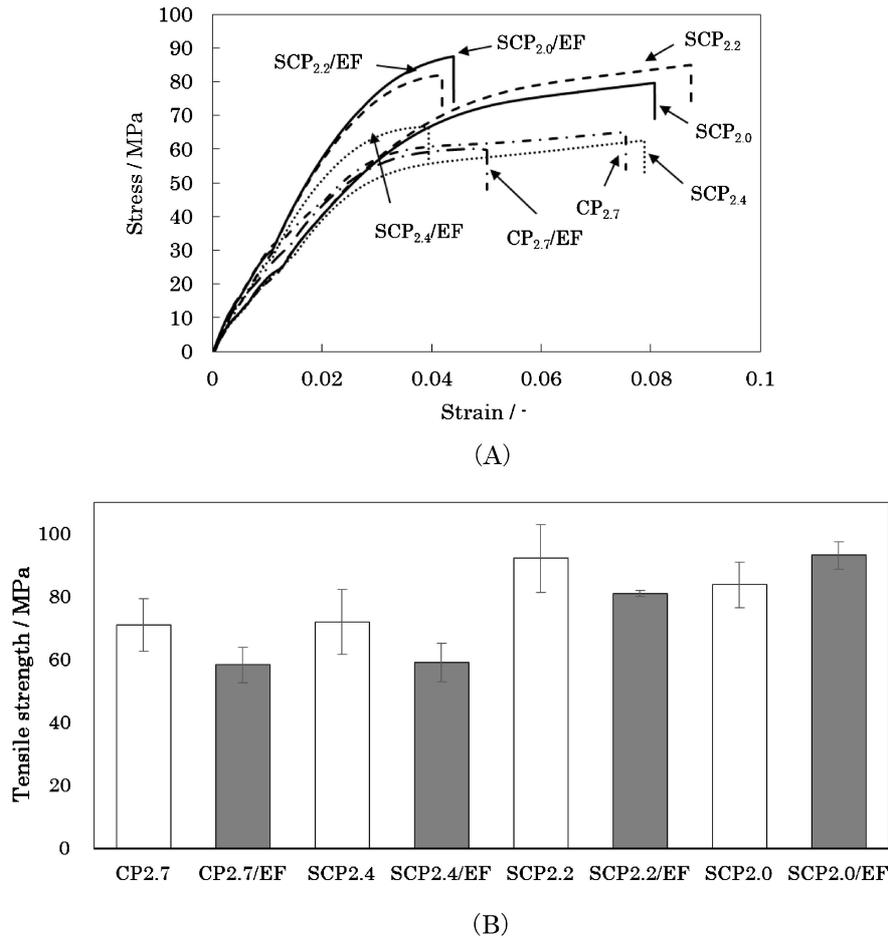


Figure 2. Stress-strain curves (A) and tensile strength (B) of saponified cellulose propionates/Erianthus fiber composites.

定すると、 I の値は界面せん断強度に比例すると考えることができる。未処理のCPとEFの複合材料の I の値を基準にし、それぞれの複合材料の I の値を比較すると、CPのヒドロキシ基量の増加に伴いEF/樹脂間の水素結合による界面強度が向上し、最大で2.84倍となることが確認された (Table 3)。

3.3 EF添加CPの熱流動特性

EF添加CP複合材料の熱流動特性をフローテスターにより評価した。Table 4およびFigure 4にフローテスターの結果を示す。軟化温度(T_s)、流出開始温度(T_f)、溶融温度($T_{1/2}$)、測定終了温度(T_{end})を確認した。SCP_{2.2}はCP_{2.7}に比べ10°C近く向上し、熱安定性が改善されたと見られるが、ケン化によりヒドロキシ基量が増加したためにセルロース分子間の水素結合が増加し、樹脂の粘性が高くなったことなどが考えられる。それ以外の試料において、 T_s が130°C付近、 T_f が180°C付近、 $T_{1/2}$ が200°C付近、 T_{end} が205°C付近であった。EFの添加およびケン化によるセルロース誘導体の熱流動特性への影響は少なく、セルロース誘導体単体と同等のレベルを保持した。

3.4 EF添加CPの熱的特性

EF添加CP複合材料の熱的特性をDSCにより評価した。Figure 5に示すDSC測定の結果から、CPはガラス転移温度(T_g)によるベースラインのシフトが観測されたが、250°Cまでは、融解ピークは検出できなかった。CP単体 T_g は132°Cだった。EFの添加により T_g はわずかに上昇しCP_{2.7}/EFの T_g は134°Cとなった。また、ケン化したCPを母材に用いることで複合材料の T_g は最大7°C熱安定化した。

3.5 CPおよびEF添加CPの吸水性

各時間における吸水率の測定結果をFigure 6(A)に吸水率を(B)に厚み変化率を示した。Figure 6(A)より、CP_{2.7}およびSCP_{2.4}の7日後の吸水率は2.6%となった。SCP_{2.2}およびSCP_{2.0}の7日後の吸水率は3.8%となった。吸水率の結果から、CP_{2.7}はもともと7日間で一定量吸水するが、ケン化により親水性のヒドロキシ基が増大したため、さらに吸水することが確認された。CP_{2.7}/EFおよびSCP_{2.4}/EFの7日後の吸水率は7.6%となり、SCP_{2.2}/EFおよびSCP_{2.1}/EFでは8.0%となった。親水性のヒドロキシ基をさらに多く有するエリアンサスと複合

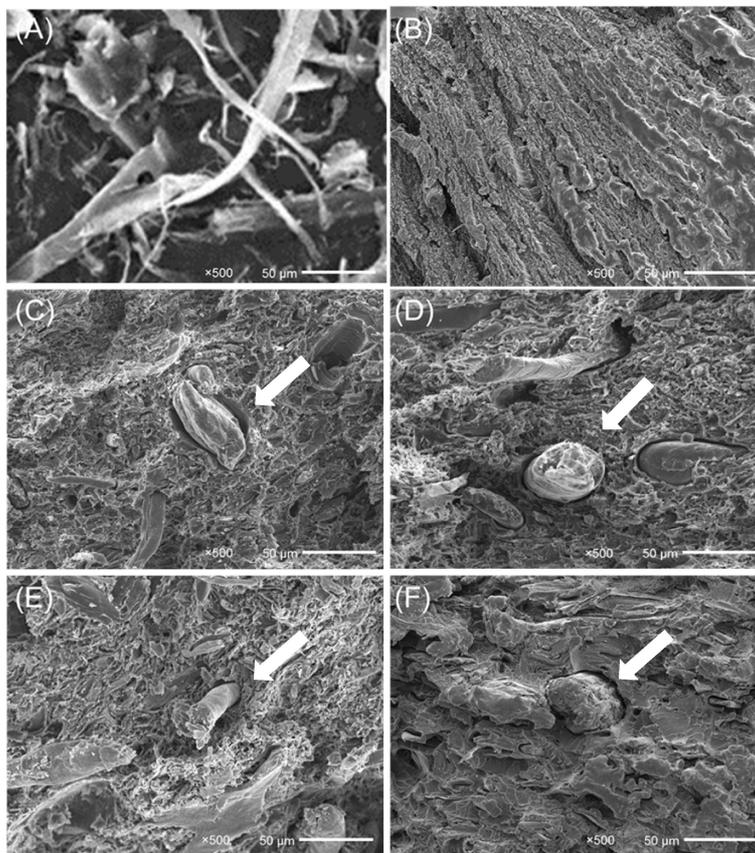


Figure 3. SEM micrographs of (A) Erianthus fiber (EF) and fractured surface of dumbbell test specimen (B) CP_{2.7}, (C) CP_{2.7}/EF, (D) SCP_{2.4}/EF, (E) SCP_{2.2}/EF, (F) SCP_{2.0}/EF. Position of the Erianthus fiber is indicated by an arrow.

Table 3. Mechanical properties of saponified cellulose propionate/Erianthus fiber composites

Fiber (wt%)	CP _{2.7}		SCP _{2.4}		SCP _{2.2}		SCP _{2.0}	
	0	20	0	20	0	20	0	20
Elastic modulus (GPa)	2.94 ± 0.2	3.59 ± 0.3	3.08 ± 0.2	3.77 ± 0.3	3.21 ± 0.1	4.36 ± 0.04	2.87 ± 0.2	4.39 ± 0.03
Tensile strength (MPa)	70.9 ± 8.3	58.2 ± 5.5	68.0 ± 9.3	59.0 ± 6.1	85.3 ± 12.0	81.0 ± 1.0	82.2 ± 7.3	93.0 ± 4.3
I/I _{CP2.7/EF}	—	1	—	1.01	—	1.67	—	2.84

Table 4. Thermal properties of saponified cellulose propionate and saponified cellulose propionate/Erianthus fiber composites

Materials	T _g (°C)	T _{soften} (°C)	T _{flow} (°C)	T _{offset} (°C)	T _{end} (°C)
CP _{2.7}	132	132	176	201	208
CP _{2.7} /EF	134	126	178	200	207
SCP _{2.4}	138	137	176	205	211
SCP _{2.4} /EF	133	135	177	200	207
SCP _{2.2}	149	148	183	205	210
SCP _{2.2} /EF	135	130	177	197	204
SCP _{2.0}	135	137	176	203	210
SCP _{2.0} /EF	139	132	176	197	203

することで、吸水率は全体的に増加した。7日後の吸水率の大小関係は樹脂単体と同様の傾向を示したが、100時間までの短時間では、SCP_{2.2}/EFおよびSCP_{2.0}/EFの吸水率の方が、CP_{2.7}/EFおよびSCP_{2.4}/EFの吸水率より

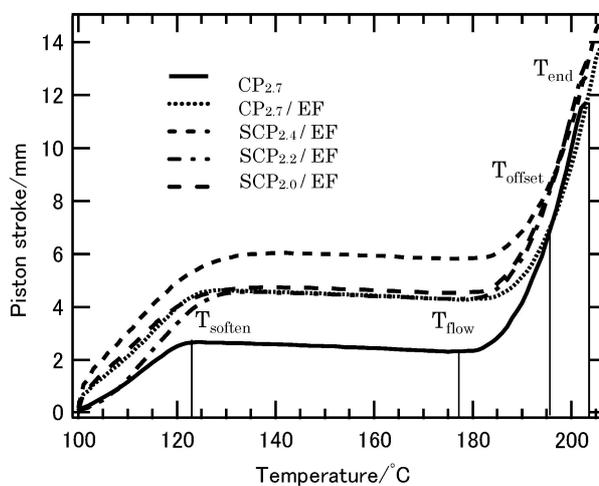


Figure 4. Piston strokes of CP_{2.7}, CP_{2.7}/EF, SCP_{2.4}/EF, SCP_{2.2}/EF and SCP_{2.0}/EF.

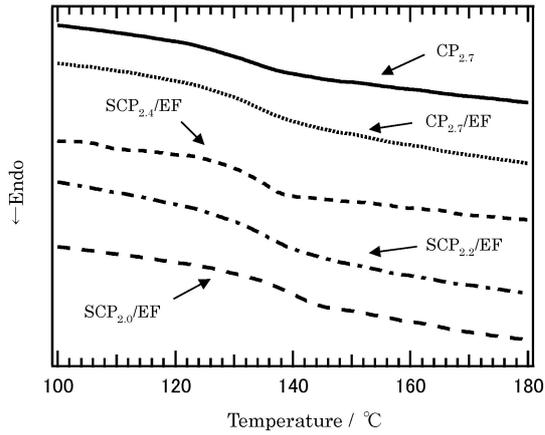


Figure 5. DSC thermograms of CP_{2.7}, CP_{2.7}/EF, SCP_{2.4}/EF, SCP_{2.2}/EF and SCP_{2.0}/EF.

低くなった。機械的特性評価の結果より、ケン化したCPをマトリクス樹脂に用いることで、バイオマスと水素結合による相互作用が生じることが示唆されている。100時間までは樹脂のヒドロキシ基は水よりバイオマスと強く相互作用し、PPベースのWPCに添加剤を使用した時と同様に成形体への水の侵入を遅らせている可能性がある¹⁸⁾。Figure 6(B)からすべての試験片において7日後の厚み変化率も吸水率とほとんど同様の傾向を示しており、吸水により厚みが増加したと考えられる。Figure 7(A)に浸水前、(B)に浸水7日後の各試料の引張強度の結果を示した。Matrix (CPまたはSCP単体)およびComposite (CP/EFまたはSCP/EF)である。結果からケン化したCPの方が強度の低下率は大きく、CP_{2.7}の低下率は15.4%、SCP_{2.2}の低下率は31.2%であった。吸水率の測定結果から、ケン化したCPの方が親水性のヒドロキシ基が多く吸水しやすいため、吸水による強度低下

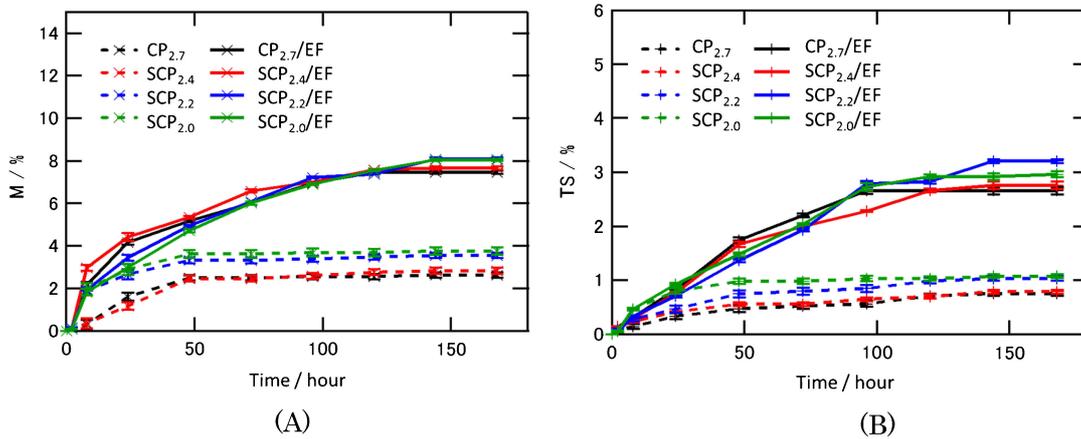


Figure 6. (Color online) Change rate of cellulose propionate and composite in water at 30°C (A): Water absorption (B): Thickness (Mean \pm SD, n = 3).

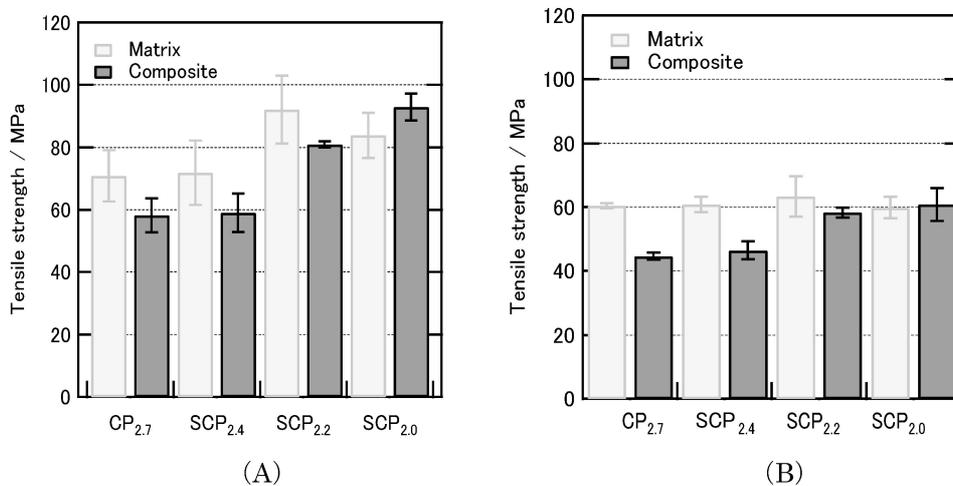


Figure 7. Tensile strength of test pieces of matrix and composite before (A) after water absorption test (B) (Mean \pm SD, n = 3).

の影響を受けやすかったと考えられる。CP_{2.7}/EF 強度の低下率は34.6%に増大しており、親水性のバイオマスの添加により吸水性が上がり強度が低下した可能性がある。SCP_{2.2}/EFの強度の低下率は28.0%となり、ケン化したCPをマトリクス樹脂に用いてもエリアンサスの添加により強度は大幅に低下した。

4 結 論

オールバイオマス複合材料として、EFで強化したセルロース誘導体複合材料を作製し、特性を調べ以下の知見が得られた。

EFの添加によって、セルロース誘導体の引張弾性率を大幅に改善できたが、引張強度は低下することが判明した。

セルロース誘導体のケン化によりヒドロキシ基量を増大させ複合材料の母材に用いることで、引張強度の改善が可能となった。加えてセルロース誘導体の熱的特性を若干であるが向上し安定化できることを見いだした。これらのセルロース誘導体複合材料の機械的特性は、従来の石油原料のPP/MAPP系バイオマス複合材料以上となった。

吸水性は、ケン化が高いほど吸水しやすくなり、さらにEF添加により加速するため、表面コーティングが必要と思われる。

以上の結果から、セルロース誘導体の置換度、つまりCPのヒドロキシ基を制御することだけで、高強度オールバイオマス複合材料として利用可能であることを実証した。

謝 辞 本研究の一部は、革新的イノベーション創出プログラム(COI)の「革新材料による次世代インフラシステムの構築～安全・安心で地球と共存できる数世紀社会の実現～」の支援を受けて行われている。

文 献

- 1) “再生可能エネルギーの大量導入時代における政策課題と次世代電力ネットワークの在り方”, 資源エネルギー庁 (2017年).
- 2) 伊禮 信, 福原 誠司, 寺島 義文, 境垣内 岳雄, 松岡 誠, 杉本 明, 植探報, **24**, 47 (2008).
- 3) 磯貝 明, “セルロースの科学”, 朝倉書店, 東京 (2003) p. 12.
- 4) 森田 茂紀, 関谷 信人, 阿部 淳, 日本エネルギー学会誌, **92**, 562 (2013).
- 5) K. Ra, F. Shiotsu, J. Abe, and S. Morita, *Biomass and Bioenergy*, **37**, 330 (2012).
- 6) “セルロースの事典”, 新装版, セルロース学会編, 朝倉書店, 東京 (2008).
- 7) L. M. Sherman, *Plast. Technol.*, **45**, 62 (1999).
- 8) 河村 海斗, 阿部 羅 貴嗣, 野中 寛, 紙パ技協誌, **72**, 315 (2018).
- 9) S. Ouajai and R. A. Shanks, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, 213 (2009).
- 10) 西田 治男, 附木 貴行, “木質バイオマスのマテリアル利用・市場動向”, CMC出版, 東京 (2015).
- 11) H. Nishida, K. Yamashiro, and T. Tsukegi, Biomass Composites from Bamboo-based Micro/Nano Fibers, in “Handbook of Composite from Renewable Materials, Volume 7: Nanocomposites: Science and Fundamentals”, Wiley-Scrivener (2017), pp. 339–361.
- 12) J. Rosenthal, *Polym. Compos.*, **13**, 462 (1992).
- 13) S. Siwek, J. Oktaee, S. Grasselt-Gille, and A. Wagenführ, *Eur. J. Wood and Wood Products*, **76**, 499 (2018).
- 14) G. N. Onyeagoro and M. E. Enyiegbulam, *Int. J. Basic and Applied Science*, **1**, 385 (2012).
- 15) 中川 仁, 熱帯農業研究, **4**, 100 (2011).
- 16) W. G. Glasser, R. Taib, R. K. Jain, and R. Kander, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1329 (1999).
- 17) M. T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1104 (1979).
- 18) K. B. Adhikary, S. Pang, and M. P. Staiger, *Chem. Eng. J.*, **142**, 190 (2008).

[Original Papers]

Development of High Strength Herbaceous Composites Using Cellulose Based Materials

Motomu TANAKA^{*1}, Sara SENDA^{*1}, Takatsugu ENDO^{*2}, Takayuki TSUKEGI^{*3}, Kazuaki NINOMIYA^{*1}, and Kenji TAKAHASHI^{*1}

^{*1}Graduate School of Natural science, Kanazawa University (Kakuma-machi, Kanazawa 920-1164, Japan)

^{*2}Faculty of science and Engineering Department of Chemistry and Biochemistry Doshisha University (1-3 Tataramiyakodani, Kyotanabe 610-0394, Japan)

^{*3}Innovative Composite materials research & development Center, Kanazawa Institute of Technology (2-2 Yatsukaho, Hakusan 924-0838, Japan)

As a completely biomass-based wood plastic composite material, a cellulose derivative (cellulose propionate, CP) composite material with added Erianthus fibers (EF) was developed. The biomass fiber EF was added to the cellulose derivative, and the rigidity of the cellulose derivative was greatly improved (tensile modulus improved by 149%). Although the strength decreased as the fiber content increased, it was revealed that it was possible to improve the tensile strength by preparing a cellulose derivative having an increased amount of residual hydroxyl groups and using it as a matrix component of a composite material (tensile strength is improved by 131%). Furthermore, it was confirmed that the thermal characteristics of this composite material are retained. Therefore, CP/Erianthus fiber achieved balanced thermal properties and better mechanical properties than petroleum-derived PP/MAPP composites.

KEY WORDS Erianthus / Cellulose Derivatives / Herbaceous Biomass / Mechanical Properties /

(Received February 1, 2019; Accepted May 24, 2019; Advance Publication June 25, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 297–304 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan