

研究論文

バイオマスプラスチックと古紙パルプを用いた複合材に関する研究

伊藤誠晃^{*1}、高橋勤子^{*1}、山田圭二^{*1}、福田徳生^{*1}、村松圭介^{*2}

Research on Composites Using Biomass-Based Plastics and Used Paper Pulp

Masaaki ITO^{*1}, Isoko TAKAHASHI^{*1}, Keiji YAMADA^{*1}, Norio FUKUDA^{*1}
and Keisuke MURAMATSU^{*2}Industrial Research Center^{*1*2}

バイオマスプラスチックであるポリアミド 11(PA11)と古紙パルプ材であるパルプモールド(PM)を用いて複合材を作製し、その種々の物性を評価した。PM 添加率の向上に伴い、引張・曲げのいずれの強度や弾性率が向上する一方で、伸びや耐衝撃性が低下することが判明した。また、複合材は、600 時間の促進耐候性試験や 5 回リサイクルを行っても引張・曲げ・耐衝撃特性が顕著に低下しないことが判明した。

1. はじめに

循環型社会・低炭素社会の構築に向けて、再生可能資源(バイオマス)から生産される「バイオマスプラスチック」が注目されている。しかし、既存の石油由来のプラスチックと比較して種類が少なく、生産コストや実用に耐える材料物性などに課題がある¹⁾。また、2015 年採択されたパリ協定²⁾では、21 世紀後半には実質的な温室効果ガス排出をゼロにすることが謳われている。さらに日本政府は 2020 年にカーボンニュートラル宣言³⁾を行い、2050 年以降、石油由来のプラスチックは焼却が困難になる。石油由来のプラスチックをバイオマスベースに置き換える必要があるが、生産能力に限りがあり、コストも高い。そこで本研究では、バイオマスプラスチックとパルプモールドを複合化し、高強度な複合部材等に使用できるオールバイオマスの射出成形材料の開発を目指した。

2. 実験方法

2.1 試料

バイオマスプラスチックとしてポリアミド 11(リルサン BMN O、アルケマ社、以下 PA11)を使用した。パルプモールド(以下 PM)は、(株)名古屋モールドより端材として提供を受けた。PM をメッシュ径 4mm の粉砕機で粉砕し、以下の混練実験に用いた。

2.2 試験片の作製

PA11 と粉砕した PM を、2 軸押出機(KZW-20Twin-30MG、(株)テクノベル)を用いて、所定の割合で混練しペレット化した。PA11 に直接 PM を 40wt% 添加できなかったため、PM20wt%/PA11 複合材に PM を追加する

形で複合化した。得られた PM/PA11 複合材から、射出成形機(J85AD-110-H、(株)日本製鋼所)を用いて JIS K 7139 に記載のダンベル形試験片(タイプ A1)を成形した。

メルトマスフローレート(MFR)の測定は JIS K 7210-1 により、複合材ペレットを 80°C、5h 乾燥した後、230°C、公称荷重 2.16kg の条件下で測定した。

また、リサイクル性の評価のために、押出成形した PM20wt%/PA11 複合材を、2 軸押出機を用いて繰り返し混練し、リサイクル複合材とした。得られたリサイクル複合材から、射出成形機を用いて同様のダンベル形試験片を成形した。

2.3 物性の評価

引張試験及び曲げ試験は、万能試験機(オートグラフ AG-50kNXplus、(株)島津製作所)を用いて行った。引張試験は JIS K 7161-2 により、試験速度 50mm/min で行った。非接触で伸びを測定し、引張伸び、弾性率を算出した。曲げ試験は JIS K 7171 により、試験速度 2mm/min で行った。比重測定は JIS K 7112 A 法(水中置換法)により測定した。吸水率は JIS K 7209 により、23°C、24 時間水中に浸漬し、測定した。荷重たわみ温度は JIS K 7191-2 により測定し、曲げ応力は 1.80MPa とした。シャルピー衝撃試験は JIS K 7111-1 により、公称振り子エネルギー 0.5J で行った。

2.4 耐候性の評価

2.2 で成形したダンベル形試験片を、JIS B 7753 に規定されるサンシャインカーボンアーク灯式の耐候性試験機(S80HBBR、スガ試験機(株))を用いて促進耐候性試験に供した。試験条件は、ブラックパネル温度 63±3°C、相対湿度 50±5%、照射時間 120 分中 18 分間水噴霧とし

*1 産業技術センター 化学材料室 *2 産業技術センター 環境材料室

た。また、試験片の片側にのみ照射を続けた。

促進耐候性試験による色調への影響を確認するため、分光色差計(NF333、日本電色工業(株))を用いて、色差測定を行った。測定条件は視野角 10°、光源 D65 とした。

また、促進耐候性試験後のサンプルについて、2.3 に示した方法と同様の方法で、引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃強さ試験を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 複合材の物性評価

表 1 に、添加率ごとの複合材の MFR を測定した結果を示す。PM の割合が増加するにつれて、流動性は大きく低下したが、成形温度を調整することで射出成形によりダンベル試験片を成形できた。しかし PM を 40wt% 添加したものはハンドリング性が悪く、PM20wt%/PA11 複合材を用いて耐候性やリサイクル性の評価を行うこととした。

図 1 に引張試験時の S-S 曲線を示す。PA11 は降伏した後、伸び計の範囲外である 200%以上にまで伸びた一方で、PM20wt%、PM40wt%では、それぞれ約 7%、約 3%と伸びが小さくなった。

図 2 に引張試験の結果を示す。引張強さ、引張弾性率は PM の添加率増加に伴って向上し、PM40wt%では非添加に比べて引張強さが約 1.4 倍、引張弾性率が約 2.8 倍となった。

図 3 に曲げ試験の結果を示す。曲げ強さ、曲げ弾性率も同様に添加率増加に伴って向上し、PM40wt%では非添加に比べて曲げ強さが約 1.7 倍、曲げ弾性率が約 3 倍となり、特に曲げ弾性率は非強化ポリアミド 6(PA6)の 2.5GPa や非強化ポリアミド 66(PA66)の 2.6GPa に匹敵する 3.3GPa にまで強化されることが分かった⁴⁾。

表 2 に、PM の添加率を変えた PM/PA11 複合材の比重、吸水率、荷重たわみ温度、シャルピー衝撃強さを示す。PM の比重を紙の主成分であるセルロースの比重に近似すると約 1.45 になるため、PM の添加率の増加に伴い比重が大きくなった。吸水率は PM 添加率の増加に伴い大きくなるため耐水性が低下していると判断できるが、PM40wt%でも 0.68%と極めて小さく耐水性の低下の影響はないと考えられる。また、シャルピー衝撃強さは PM 添加率の増加に伴い低下し、耐衝撃性が低下した。一方、荷重たわみ温度は PM 添加率の増加に伴い上昇し、PM40wt%で 110℃と耐熱性が大きく向上した。

以上より、PM の添加によって強度や弾性率、耐熱性が向上するが、伸びや耐衝撃性が低下することが分かった。これは繊維強化プラスチックで多くみられる特徴であり、PM が強化繊維の働きをしていることを示唆して

いる。

表 1 PM/PA11 複合材の MFR 結果

PM 添加率(wt%)	MFR(g/10min)
0	32.2
20	12.1
40	2.0

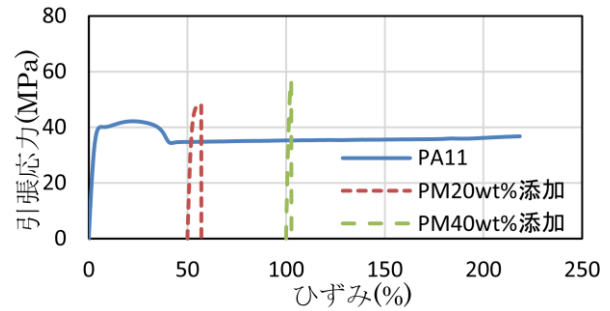


図 1 添加率ごとの引張試験挙動 (PM20wt%、PM40wt%をオフセット表示)

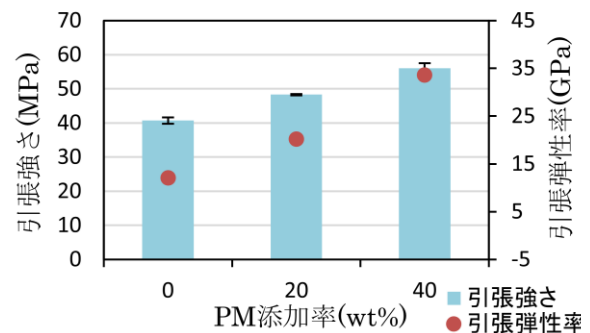


図 2 添加率ごとの引張試験結果 (エラーバーは曲げ強さの標準偏差を示す。以降も同じ。)

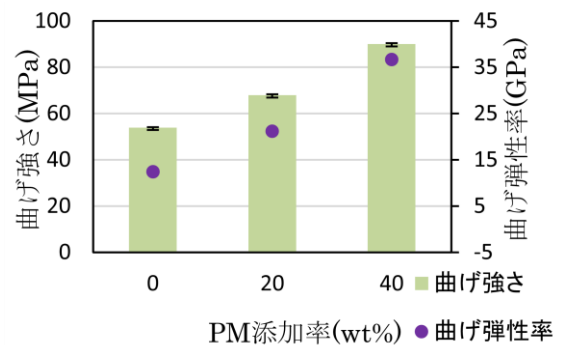


図 3 添加率ごとの曲げ試験結果 (エラーバーは曲げ強さの標準偏差を示す。以降も同じ。)

表 2 添加率と物性の関係

添加率 (wt%)	比重	吸水率 (%)	荷重たわみ温度 (°C)	シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)
0	1.03	0.21	43.2	8.7
20	1.11	0.34	50.9	2.6
40	1.19	0.68	110	1.7

3.2 耐候性の評価

表 3 に、PM を 20wt% 添加した複合材の促進耐候性試験後の明度、色度と色差の値を示す。明度を示す L* の値は大きな変化がなく、緑・赤の色度を示す a* と青・黄の色度を示す b* についても、変化が見られなかった。また、色差 ΔE*_{ab} の値は 600 時間曝露後でも 2.21 であり、紫外線劣化による変色はほぼないことが分かった。

促進耐候性試験後の物性試験として、図 4 に引張試験の結果を示す。引張弾性率に変化は見られないが添加無しの PA11 が時間経過とともに引張強度が低下している。一方、PM20wt%/PA11 複合材は引張強さを維持していた。

図 5 に曲げ試験の結果を示す。引張試験の時と同様の傾向が確認できた。曲げ弾性率は PA11、PM20wt%/PA11 複合材ともに変化がない一方で、曝露時間の経過に伴い PA11 の曲げ強度が低下し、PM20wt%/PA11 複合材は曲げ強さを維持していた。

表 4 にシャルピー衝撃試験の結果を示す。PA11 が 300 時間経過で著しく低下しているのに対し、PM20wt%/PA11 複合材では変化がなかった。

以上のことから、作成した PM20wt%/PA11 複合材は、耐候性が向上したことが確認できた。

表 3 促進耐候性試験による色調変化

曝露時間(h)	L*	a*	b*	ΔE* _{ab}
0	25.15	1.38	-0.13	—
100	25.14	0.67	0.69	1.08
300	25.21	0.25	0.79	1.46
600	25.63	0.46	1.82	2.21

表 4 耐候試験後のシャルピー衝撃強さ

曝露時間(h)	シャルピー衝撃強さ(kJ/m ²)	
	PM20wt% /PA11 複合材	PA11
0	2.6	8.7
100	2.6	11.2
300	2.6	1.6
600	2.5	2

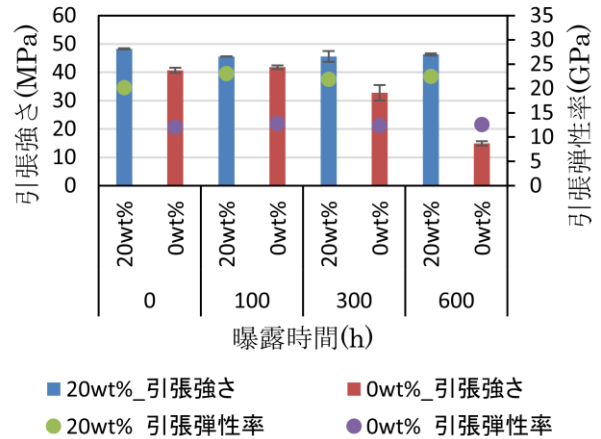


図 4 耐候試験前後の引張試験結果

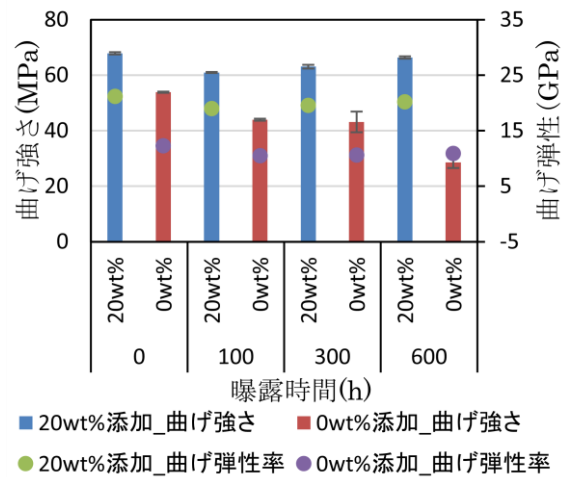


図 5 耐候試験前後の曲げ試験結果

3.3 リサイクル性の評価

表 5 に、リサイクル後の複合材の明度、色度と色差の値を示す。L* の値は顕著に低下し、a* と b* については目立った変化は認められなかった。色差 ΔE*_{ab} の値は 5 回リサイクル材では 8.16 であり、大きな変化が確認された。度重なる熱負荷によって明度が落ち、より黒く見えるようになったと考えられる。

表 5 リサイクルによる色調変化

リサイクル回数	L*	a*	b*	ΔE* _{ab}
0 回	25.15	1.38	-0.13	—
1 回	22.79	1.59	0.58	2.47
3 回	22.21	1.36	1.22	3.24
5 回	17.06	1.82	0.82	8.16

また、リサイクル材の MFR 測定結果を表 6 に示す。0 回から 5 回までの間で MFR に大きな違いがなく、成形性に大きな違いはないと考えられる。

リサイクル後の引張特性を **図 6** に示す。リサイクル回数を重ねても引張強さ、引張弾性率ともに変化がないことを確認した。

リサイクル後の曲げ特性を **図 7** に示す。引張特性と同様に、5 回リサイクルを行った PM20wt%/PA11 複合材でもリサイクル前と変わらない曲げ特性を維持していることが判明した。

シャルピー衝撃特性の変化を **表 7** に示す。シャルピー衝撃強さについても、PM20wt%/PA11 複合材は 5 回リサイクルを行っても顕著な低下がないことがわかった。

以上のことから、開発した PM20wt%/PA11 複合材は、5 回程度までのリサイクルで、色調が暗くなる変化こそあったが、物性や成形性に変化は起こっていないと判断できる。

表 6 リサイクル材の MFR

リサイクル回数	MFR(g/10min)
0 回	12.1
1 回	13.0
3 回	11.3
5 回	11.2

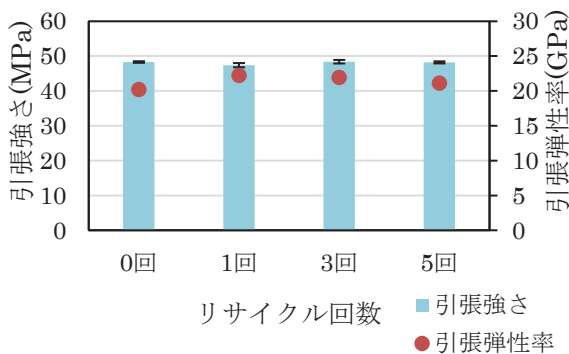


図 6 リサイクル後の引張試験結果

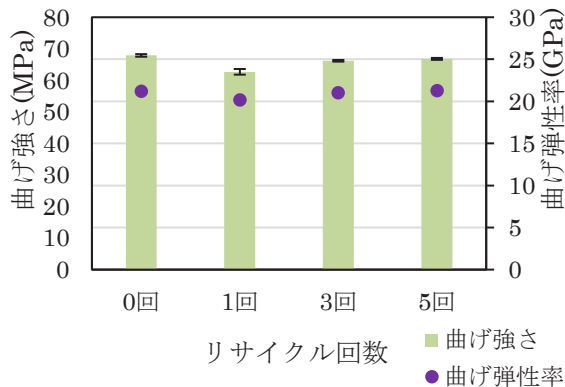


図 7 リサイクル後の曲げ試験結果

表 7 リサイクル後のシャルピー衝撃強さ

リサイクル回数	シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)
0 回	2.6
1 回	2.5
3 回	2.3
5 回	2.6

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) PA11 と PM の複合化の検討を行った結果、PM 添加率の増加に伴い強度及び弾性率が向上することが明らかになった。反面、伸び、耐衝撃性や MFR は低下した。
- (2) PM の複合材において、促進耐候性試験やリサイクルを行っても強度が維持されることが判明した。また、リサイクル回数が増えるほど色調は暗くなる変化が起きた。
- (3) PM40wt% の高添加複合材を直接ペレット化できないため、分散剤などの添加剤の検討が必要である。また、複合材中で PM が強化繊維のような働きをしていることが示唆されたため、今後の研究において PM の役割解明を検討していきたい。

謝辞

本研究の実施に当たって、原材料の PM を提供いただいた株式会社名古屋モールド関係者各位にお礼申し上げます。

付記

本研究の一部は、公益財団法人内藤科学技術振興財団の 2022 年度研究助成金を受けて実施した。

文献

- 1) 小松道男: 脱炭素時代のクリーン材料バイオマスプラスチックの教科書, 268(2021), 日経 BP
- 2) 外務省: 2020 年以降の枠組み: パリ協定, https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000119.html, (2024/5/14)
- 3) 内閣官房内閣広報室: 第二百三回国会における菅内閣総理大臣所信表明演説, https://www.kantei.go.jp/jp/99_suga/statement/2020/1026shoshinhyomei.html, (2024/8/8)
- 4) 大井秀三郎, 広田 恒 著, 伊保内賢 編: プラスチック活用ノート四訂版, 290(2006), 株式会社工業調査会