

# 溶融成形可能な新規セルロース誘導体の開発

澤井 大輔\*, 野副 寛\*, 芳谷 俊英\*, 塚田 芳久\*

## Development of New Cellulose-based Polymers with Excellent Melt-processability

Daisuke SAWAI\*, Yutaka NOZOE\*, Toshihide YOSHITANI\*, and Yoshihisa TSUKADA\*

### Abstract

New cellulose-based polymers with excellent melt-processability have been developed. The effects of molecular size, functional groups and the degree of substitution on the mechanical and thermal properties of cellulose-based polymers were studied. Plasticity improved markedly with the size and number of added substituents. It was found that the balance between mechanical properties and plasticity was improved dramatically by the combined use of small and large molecules added to side chains. Furthermore, the impact strength of cellulose-based polymers was increased by the addition of ether/ester groups together. These results correlated with the degree of prevalence of soft segments as estimated from dynamic mechanical analysis and solid-state  $^1\text{H}$  NMR, and such a specific effect is reported here for the first time. Injection molding of this material was carried out, and good rheological and processing characteristics were confirmed.

### 1. はじめに

環境負荷を低減し、持続的に社会が発展できる材料開発を行なう機運が高まっている。製品原料を全面的に化石資源に依存してきた高分子化学工業においても、再生可能な生物由来資源（バイオマス）を利用する材料開発が精力的に行なわれている。すでに、ポリ乳酸（硬質系）、ポリブチレンサクシネート（軟質系）などが商業化されているが、さらに高性能・高機能なバイオマスプラスチックの開発が望まれている状況である<sup>1)</sup>。

セルロースは莫大な産出量、安定供給性を有するバイオマスである。しかしながら、セルロース中に存在する分子鎖内/分子鎖間の水素結合がきわめて強固で、自己凝集力が強く、熱可塑性が無い材料である。そこで、セルロース系材料への熱可塑性付与方法として、セルロース水酸基の変性と可塑剤を組み合わせた方法（外部可塑化）と変性のみする方法（内部可塑化）の2種類が従来から検討されている。外部可塑化されたセルロース

系材料として、酢酸セルロースや硝酸セルロースなどのセルロース誘導体に低分子可塑剤を添加したものがある。内部可塑化されたセルロース材料として、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなどがある<sup>2)</sup>。このように、従来からセルロース誘導体を用いた材料は開発されてきたが、いぜんとしてセルロース誘導体単独としての熱可塑性は十分とはいえない現状である。

上述の社会状況やセルロース材料の有する性質を鑑みたセルロース材料変性による改良は、最近積極的に取り組まれている。セルロース誘導体の可塑性を高め、溶融紡糸繊維として実用化した例<sup>3)</sup>、酢酸セルロースにカシューナッツの主成分であるカルダノールを付加させ耐水性、耐熱性、強靱性に優れた熱可塑性セルロース誘導体を開発した例が近年報告されている<sup>4)</sup>。

われわれは、分子鎖内/分子鎖間に存在する強固な水素結合を制御することで、優れた熱可塑性を有する高性能バイオマスプラスチック材料をセルロース誘導体で開発できると考えた。

そこで本論文では、水素結合の制御を行ない熱可塑性、耐熱性、靱性に優れたセルロース誘導体を作製したのでその諸性能について示すとともに、射出成形材料としての適用検討を行なったので、その詳細を報告する。

本誌投稿論文（受理2011年11月18日）

\*富士フィルム（株）R&D統括本部  
有機合成化学研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*Synthetic Organic Chemistry Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

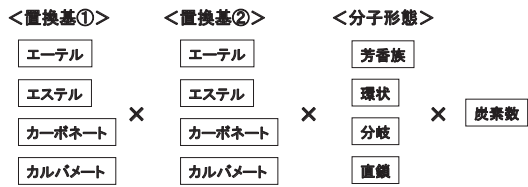


Fig. 1 Examples of the combinations of substituent/ molecular form added to cellulose.

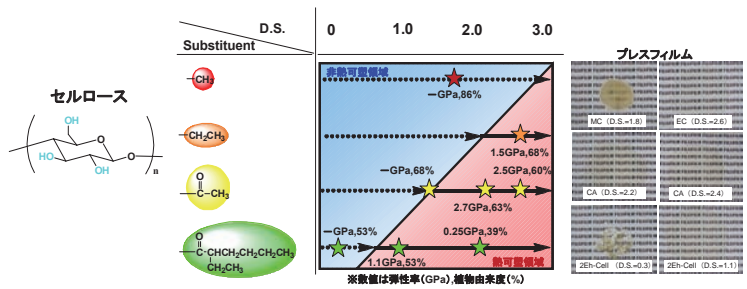


Fig. 2 Plasticity of cellulose-based polymers modified by one functional group.

## 2. 開発セルロース誘導体の熱可塑性と力学特性

新しいセルロース誘導体の熱可塑性を検討するに際し、結合種/分子サイズ/置換度の観点に力点をおきながら行なった。この中でセルロースが有する水素結合の制御と直接関連するのは、分子サイズ/置換度であり、結合種はセルロースと連結する部位の硬さを変化させる意味を持つ。Fig. 1にわれわれが検討を行なった結合種/分子サイズ/置換度の概念を示す。

### 2.1 単一置換基で変性したセルロース誘導体の特性

はじめに、分子サイズ/置換が熱可塑性発現に及ぼす影響を検討した。それらの因子は熱可塑性発現に大きな影響を与えることがわかった (Fig. 2)。熱可塑性は高高い置換基を導入するのが効率よいことがわかる。また、結合種は作製したセルロース誘導体の力学特性に影響を与えた。一例として、炭素数4と8の分子サイズを有する素材で置換度とガラス転移温度の関係を示す (Fig. 3)。高高い置換基を導入していくと、熱可塑性の発現は良好になったが、軟質化しやすい傾向にあり、力学性能と熔融成形特性のバランスを取るためには、分子サイズと置換度の制御のみでは不十分であることがわかる。

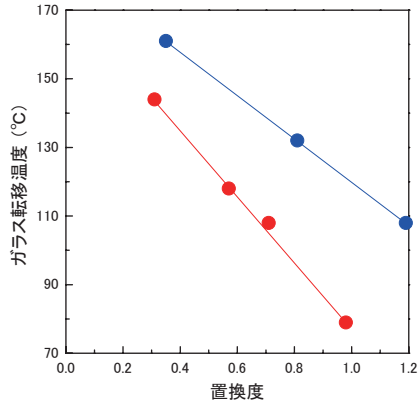


Fig. 3 Glass transition temperature as a function of substitutions. Blue and red symbols correspond to 4-carbon (●) and 8-carbon (●) additions.

### 2.2 複数置換基で変性したセルロース誘導体の特性

単一置換基を導入しても熱可塑性と材料性能の両立は難しかったため、セルロースの繰り返し単位が持つ3つの水酸基の置換えで生じる高次構造の変化を勘案し、組み合わせで誘導体設計を行なうこととした。組み合わせの方法としては、結合種/分子サイズ/置換度といった化学構造内での組み合わせに、修飾時のセルロース分子鎖形態 (高次構造) /側鎖の分子運動を加味する方法を行なった。

Fig. 4に複数置換基として、メチル基と2-エチルヘキサノイル基を組み合わせさせた材料 (MC-2Eh)、アセチル基と2-エチルヘキサノイル基を組み合わせさせた材料 (CA-2Eh) における弾性率の置換度依存性を示す。単一置換基として2-エチルヘキサノイル基を導入した材料 (Cel-2Eh) と比較して、高弾性率領域で熱可塑性を示し、複数置換基を用いたほうが性能バランスが良好であった。このように、複数置換基を組み合わせると単一置換基では到達できない性能を示すことがわかった。さらに条件検討を進めた結果、特定置換基の組み合わせにおいて優れた剛性/耐衝撃性/耐熱性の性能バランスを発現することを見出した (開発品A)。以下では、優れた性能バランスを有する材料の解析について示す。

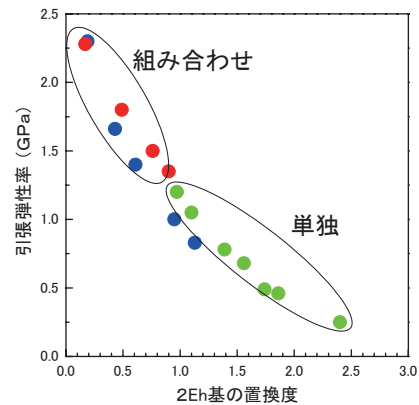


Fig. 4 Tensile strength as a function of substitution; modified by 2Eh for MC-2Eh (●), CA-2Eh (●) and Cel-2Eh (●).

### 3. 開発セルロース誘導体の耐衝撃性発現因子

特定置換基の組み合わせを有しているセルロース誘導体の一群が優れた耐衝撃性を発現する理由について検討した。その結果、観点として加えたセルロース誘導体の高次構造/側鎖の分子運動が、耐衝撃性能と密接であることを確認できた。すなわち、セルロース分子鎖の占有体積増大と低温での分子運動に関連した3つの事実が得られた。具体的には、①衝撃試験のような高速の破壊試験速度（室温）においてエネルギーを吸収できる分子運動成分が一定量存在する、②空間的な自由度が高くなるため衝撃時に分子鎖が動く隙間を有する、③水素結合が弱まり、高次構造が一般的なセルロース材料で形成される分子鎖積層構造から一軸円筒対称構造（類似）に変化しているといった結果が得られた。これらの結果を総合し、Fig. 5のモデルをわれわれは提案する。

これらの耐衝撃性と構造の相関に関する知見は、知りうる範囲ではセルロース誘導体の構造に由来する性質と知られておらず、興味深い知見であると考えている。

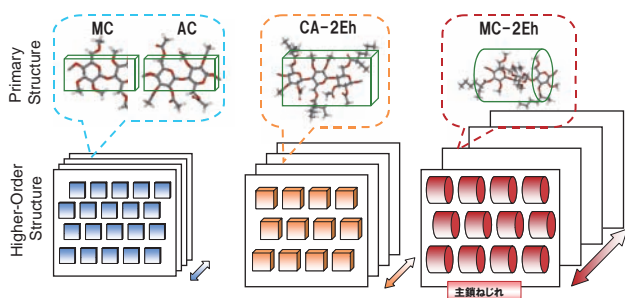


Fig. 5 Structure and morphology models of the development materials.

### 4. 試験金型を用いた成形

優れた性能を示した材料群の1つである開発品Aを210℃で射出成形を行なった（Photo 1）。成形品の薄肉部やリブなどへの樹脂充填の様子より、流動特性の高さが確認できた。また、成形サイクル、顔料による着色性も良好であることが確認できた。



Photo 1

Table 1に開発品A、ポリ乳酸（PLA）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS）などの特性をまとめた。開発品Aは、バイオマス材料として一般的に用いられつつあるPLAに対しては、熱変形温度/衝撃強度/耐加水分解性において優れていた。また、市販セルロース誘導体であるCAPに対しては、成形性/衝撃強度/吸湿率で優れている。表記載の性能以外でも、熱経時による物性変化が小さい点もバイオマス材料として特筆すべき点である。市販樹脂に近いレベルの熱流動性を発現したと考えており、内部可塑化されたセルロース誘導体としては、優れた熱可塑性を有していた。

Table 1 Characteristics of the development material.

	バイオマスプラスチック		石油樹脂		
	開発品A	市販材料			
	CAP	PLA	PMMA	ABS	
曲げ弾性率 (GPa)	2.2	1.8	3.7	3	2.2
曲げ強度 (MPa)	76	78	105	124	74
熱変形温度 (HDT) (°C)	93	78	50	87	81
シャルピー衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	10	2	2	1.5	15
吸湿率 (%)	0.9	2.3	0.3	0.3	0.2
加水分解耐性	○	○	△	○	○
成形サイクル (s)	30	45	>120	25	25
成形性	射出性	◎	△	◎	◎
	固化性	○	○	△	◎
	計量性	○	△	○	△

### 5. まとめ

熱可塑性に優れたセルロース誘導体の開発を行なった。本論文で報告したセルロース誘導体は、優れた熱可塑性に加えて、剛性/耐衝撃性/耐熱性のバランスを実現し、成形材料として良好な性能が有していることを確認した。今後当社では、この材料の安価量産製造技術を検討していく。また、本開発で得られた材料を成形材料以外の用途へ展開するとともに、セルロース材料において種々の実用特性を発現させる基盤技術として知見を活用していきたい。

### 参考文献

- 1) 植物由来プラスチックの高機能化とリサイクル技術. 東京, サイエンス&テクノロジー, 2007.
- 2) セルロース学会編. セルロースの事典. 新装版, 東京, 朝倉書店, 2008.
- 3) 荒西義高, 山田博之, 井田隆史, 松本真吾. 熱可塑性セルロース繊維“フォレッセ”の開発. 繊維学会予稿集. **66** (1), 12-13 (2011).
- 4) 位地正年, 文成日, 田中修吉. 非食用の植物資源を使った耐久性に優れたバイオプラスチック: カルダノール付加セルロース樹脂の開発. 機能材料. **31** (4), 50-55 (2011).