

資料

セルロースナノファイバー・樹脂複合体の加熱成形時における
変色原因の解明

續木康広 門家重治 大川淳也*1 今井貴章*1 落合 優*1 宇野正志*2 藤田和男*2

Investigation of the cause of discoloration on thermoformed cellulose nanofiber composite plastic

TSUZUKI Yasuhiro, MONYA Shigeharu, OKAWA Junya,
IMAI Takaaki, OCHIAI Yu, UNO Masashi and FUJITA Kazuo

本研究では、自動車部品への利用を目指し、セルロースナノファイバー（CNF）複合化樹脂を射出成形した際に生じる変色原因の解明を行った。

その結果、樹脂複合用 CNF 粉末は、加熱処理によって変色し処理条件が高温長時間となるほど、変色が濃くなることが分かった。また、変色の原因物質は、ヘミセルロースの変性により生成したカラメル色素や、CNF 乾燥体に施してある処理に起因する化合物であると推測された。

キーワード：セルロースナノファイバー、樹脂複合、変色原因

はじめに

CNF を配合した樹脂複合体は、軽量・高強度という特徴から自動車部品への利用が期待される。しかしながら、複雑な形状（3次元形状）を射出成形した際に、変色する（焦げる）ことが確認されている。また、成形時に発生する特有の匂いもあり、これらは、自動車部材としての参入を目指す上で、解決すべき大きな課題となっている。

この変色の原因として、成形時の熱によりセルロースまたは CNF 中に含まれるヘミセルロース、リグニンの分解、添加剤の変性などが推測されているが、特定には至っていない。

そこで、本共同研究では CNF 複合化樹脂を射出成形した際に生じる変色原因の解明を行い、実用化への課題を解決することで、自動車部品への利用を目指す。

実験方法

1. CNF 乾燥体の調製

図1のとおり、CNF 水分散液から3種類の CNF 乾燥体を作製した。

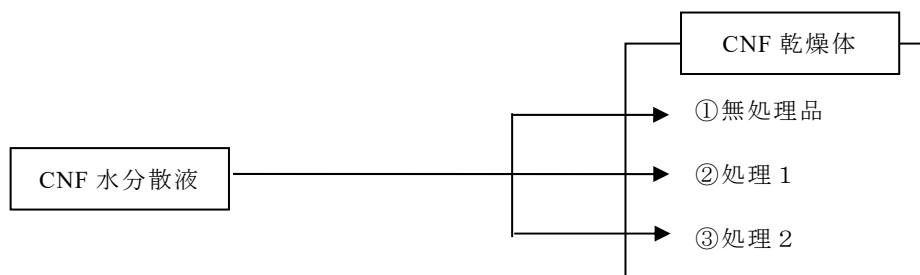


図1 CNF 乾燥体の作製

2. CNF 乾燥体の変色挙動の検討

(1)加熱時の変色度合いの測定

*1 大王製紙株式会社 *2 ヤマセイ株式会社

この研究は、「愛媛セルロースナノファイバー関連産業創出事業」の予算で実施した。

試薬セルロース粉末（和光純薬工業製、400mesh）、CNF 乾燥体（無処理品）、CNF 乾燥体（処理 1）、CNF 乾燥体（処理 2）を、小型シャーレに 2 g 量り取り、140℃、160℃、180℃、200℃、220℃で加熱した。加熱時間はそれぞれ、5 min、15min、30min、60min とした。

加熱したサンプルは、目視による官能評価及び分光測色計（コニカミノルタ製 CM-5）を用いた変色度合いの評価を行った。

分光測色計を用いた測定では、サンプル 2 g を専用ガラスセルに取り、上面をならし平滑にしたのち、反射モードにて測定した。

(2)CNF 乾燥体の TG-DTA 分析

樹脂複合化用 CNF 乾燥体の変色機構を検討するため、TG-DTA による熱分析を行った。測定条件を、表 1 に示す。得られたデータより、100℃から 220℃及び 100℃から 250℃の重量減少率を求めた。

表 1 CNF 乾燥体の TG-DTA 分析条件

サンプル重量	ca.10mg
昇温速度	10℃/min
昇温範囲	RT→100℃、10min→250℃、1 min
雰囲気	空気 or 窒素

3. 変色原因物質の検討

220℃で 60min 加熱した CNF 乾燥体について、変色物質の抽出試験を行った。

抽出溶媒として、冷水、熱水(100℃)、エタノール、アセトン、ジクロロメタン、ヘキサンを用いて抽出した結果、CNF 乾燥体（処理 1）は熱水のみ褐色の物質が抽出できた。一方、CNF 乾燥体（処理 2）は、冷水と熱水で抽出できた。

次に、CNF 乾燥体（処理 1）の熱水抽出物についてフーリエ変換赤外分光光度計による測定を行った。熱水抽出物 1 滴をフーリエ変換赤外分光光度計のダイヤモンドセル上で乾固させ、ATR 法で測定した。また、対照として未加熱の CNF 乾燥体に対し、同様の抽出操作を行い、得られた抽出物を測定した。

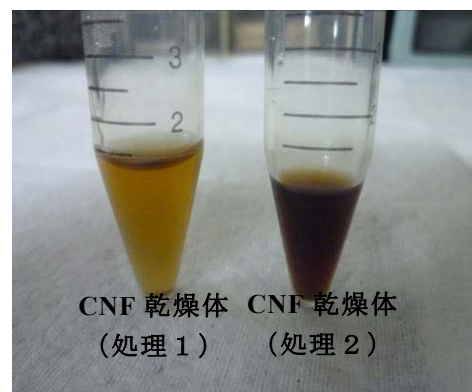


写真 1 熱水抽出物

結果と考察

1. CNF 乾燥体の変色挙動の検討

(1)加熱時の変色度合いの測定

試薬セルロース粉末、CNF 乾燥体（無処理品）、CNF 乾燥体（処理 1）、CNF 乾燥体（処理 2）の加熱試験の結果を表 2 及び表 3 に示す。目視による結果、加熱処理が高温、長時間になるほど、濃い変色が生じた。変色の度合いは、CNF 乾燥体（処理 1）>CNF 乾燥体（処理 2）>CNF 乾燥体（無処理品）>試薬セルロース粉末の順番であった。また、明暗を示す L*値（明：+100、暗：0）は、変色が進むにつれ、低下が見られた。表 2 から、L*値の低下と目視による色合は、おおむね一致しており、およそ L*値が 40 以下で黒色と見えることが分かった。しかしながら、a*値（赤：+、緑：-）、b*値（黄：+、青：-）においては、目視との相関は得られなかった。表 2 及び表 3 に示す結果から、試料粉末の変色において、白色から褐色への変色では、褐色の色合いが濃くなるにつれ、a*値、b*値も上昇することが確認されたが、褐色から黒色への変色では、逆に a*値、b*値は低下した。

これらのことから、L*値を用いることで CNF の変色度合いを定量評価できることが分かった。

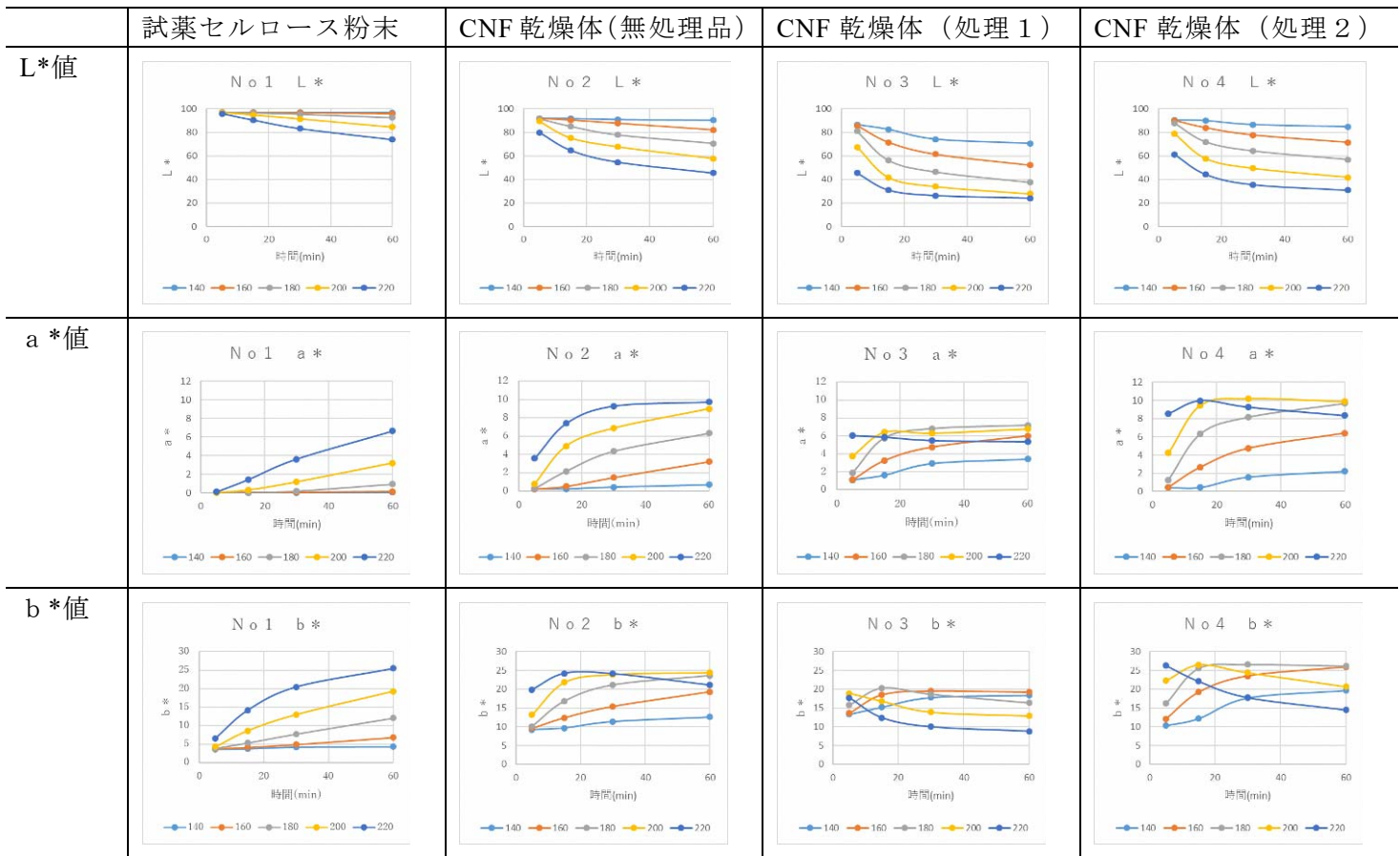
また、試薬セルロース粉末と比較し CNF 乾燥体（無処理品）のほうが色濃く変色したことから、変色は、CNF に残るヘミセルロース及びリグニンの変性による影響と考えられる。加えて、CNF 乾燥体（無処理品）に比べ、CNF 乾燥体（処理 1）、CNF 乾燥体（処理 2）において、さらに濃い変色が認められた。

140℃と220℃で比較した場合、5 minの加熱で試薬セルロース粉末はL*値の差が95.9→95.9% (Δ0.0%)であるのに対し、CNF乾燥体(無処理品)は91.7→79.9% (Δ11.8%)、CNF乾燥体(処理1)は86.5→45.5% (Δ41.0%)、CNF乾燥体(処理2)は90.1→61.4 (Δ28.7%)となったことから、CNFの変色度合いは、CNFに残るヘミセルロース及びリグニンによる影響よりも、CNF乾燥体に施してある処理1、2による影響の方が大きいことが定量的に評価できた。

表2 加熱サンプルの外観及びL*値

試薬セルロース粉末						CNF乾燥体(無処理品)					
No 1						No 2					
	140℃	160℃	180℃	200℃	220℃		140℃	160℃	180℃	200℃	220℃
5 min	95.9	95.9	95.9	95.9	95.9	91.7	91.7	91.7	89.5	79.9	
15 min	95.9	95.9	95.9	94.7	90.4	91.7	90.5	85.2	75.3	64.7	
30 min	95.9	95.9	95.5	91.4	83.2	91.1	87.7	77.9	67.8	54.7	
60 min	95.9	95.8	92.5	84.5	73.9	90.4	82.1	70.7	57.8	45.5	
CNF乾燥体(処理1)						CNF乾燥体(処理2)					
No 3						No 4					
	140℃	160℃	180℃	200℃	220℃		140℃	160℃	180℃	200℃	220℃
5 min	86.5	85.6	81.1	67.6	45.5	90.1	90.1	87.8	79.0	61.4	
15 min	82.8	71.6	56.3	41.8	30.9	89.9	83.9	71.8	57.7	44.3	
30 min	74.2	61.5	46.4	34.1	26.2	86.6	77.8	64.2	49.5	35.6	
60 min	70.6	52.3	37.5	27.9	24.0	84.8	71.5	56.9	41.9	30.9	

表3 加熱サンプルの測色結果



(2)CNF 乾燥体の TG-DTA 分析

TG-DTA を測定した後の試料を写真2に示す。

写真2から大気雰囲気及び窒素雰囲気において、変色の度合いに、大きな差は確認されなかった。酸素が存在しない窒素雰囲気酸化でも、変色にほとんど差がなかったことから、加熱時の変色は、添加剤やヘミセルロース、リグニン等の酸化反応ではないことが示唆された。

また、重量減の部分に変色に関与していると推測されるが、試薬セルロース及びCNF 乾燥体（無処理品）の重量減に比べ、CNF 乾燥体（処理1および2）の重量減が大きいことから（表4）、今回の変色原因は、CNF 乾燥体に施してある処理1、2によるものと考えられる。



写真2 熱分析後の試料

表4 各粉末の重量減少率

温度範囲	100~220°C	
	air	N ₂
試薬セルロース粉末	0.04%	0.13%
CNF 乾燥体 (無処理品)	-0.87%	-0.72%
CNF 乾燥体 (処理1)	-18.0%	-19.0%
CNF 乾燥体 (処理2)	-4.10%	-3.54%

2. 変色原因物質の検討

CNF 乾燥体（処理 1）の熱水抽出物の FT-IR のスペクトル（図 2）から、変色前には見られなかった 1700cm^{-1} 付近に、ピークが確認された。このことから、変色物質は、分子内に $\text{C}=\text{O}$ を有することが示唆された。また、変色物質が熱水のみで抽出が可能であったことから、変色物質は、ヘミセルロースの変性により生成したカラメル色素や、CNF 乾燥体に施してある処理に起因する化合物であると推測された。

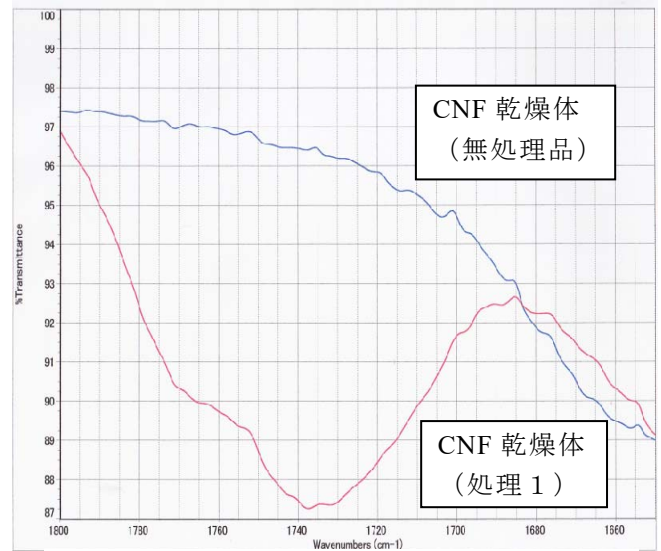


図 2 熱水抽出物の FT-IR スペクトル

ま と め

樹脂複合用 CNF 乾燥体の変色挙動の検討を行い以下の知見を得た。

1. 樹脂複合用 CNF 乾燥体は、加熱処理によって変色し、処理条件が高温長時間となるほど、変色が濃くなることがわかった。なお、酸素の有無は、変色度合いにほぼ影響を与えなかった。
2. CNF 乾燥体の変色について、測色計による L^* 値を利用することで、各温度における CNF の変色度合いを数値化することができた。
3. CNF 乾燥体（処理 1）の変色物質の抽出を行い、分析した結果、変色の原因物質は、ヘミセルロースの変性により生成したカラメル色素や、CNF 乾燥体に施してある処理に起因する化合物であると推測された。