

# フィラーによる結晶性プラスチックの高性能化・高機能化

タンクス ジョナサン\*, 田村堅志\*

\*物質・材料研究機構 (NIMS)

## 1. 熱可塑性 (結晶性) 樹脂と添加剤 (フィラー)

代表的な強化プラスチックは、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂に代表される架橋型 (熱硬化性) 樹脂を母材とし、主に繊維で強化されたものであり、高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) および弾性率、そして低コストを特徴としている。しかしながら、近年では、生産速度や廃棄後のリサイクル性向上の観点から、より再加工可能な熱可塑性樹脂の使用が増加している。これには、石油由来のポリプロピレン (PP)、ポリアミド (PA, ナイロン)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 共重合体などのほか、バイオ由来のポリ乳酸 (PLA) などが含まれる。

これらはそれぞれ機械的強度、耐熱性、靱性などに関して固有の特性を有するが、弾性率および耐環境性については、ポリアミド (PI) やポリフェニレンスルフィド (PPS) などの高性能樹脂と比較して劣るという共通の課題を持つ。

一般に熱可塑性樹脂は加工性、耐水性、延性などの利点を有する一方で、弾性率および耐酸化性の低さが部品の耐用年数に影響を及ぼす場合がある。そのため、機械的特性や導電性の向上を目的として各種フィラー (充填材) が添加されることが多い。さらに、収縮や反りの抑制、ガス透過の低減、撥水性表面の形成など、より高度な機能の付与にも利用されている。本稿では、一般的な熱可塑性樹脂におけるフィラーの利用に着目し、それが構造および物性に与える影響について概説する。

## 2. フィラーの種類

フィラーには、化学組成・構造および形状において多様な種類が存在し、それぞれ異なる特性と利点を有する。表 1 に、各種フィラーの主な組成、形状、および主要特性を示す。

無機系フィラーには、窒化ホウ素 (BN)、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、シリカ ( $SiO_2$ )、ホウケイ酸ガラス繊維 (GF)、層状複水酸化物 (LDH)、粘

土鉱物、グラフェン、グラファイト、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンブラック (CB)、炭素繊維 (CF)、カルサイトやアラゴナイト ( $CaCO_3$ ) などが含まれる。これらは一般に電氣的絶縁体であるが、熱伝導率は非常に低いもの (例: バーミキュライト、 $<0.1$  W/mK) から非常に高いもの (例: CNT、 $4000$  W/mK) まで幅広い。この違いは原子組成および電子移動度の差に起因する。

一方、有機系フィラーには、セルロースやリグニンなどの生物由来炭素材料が含まれる。結晶性炭素は共役結合構造を有するため熱的および電氣的伝導性が非常に高いが、非晶質炭素や生体高分子はその反対の傾向を示す。

機械的特性の観点では、無機フィラーは一般に高弾性率および中~高強度を示す。有機フィラーはリグニンなどのような生体分子は、紫外線吸収や抗酸化作用など、力学特性以外の有用な機能を持ち、フィラーの種類や機能の多様性を示している。

表 1 フィラーの種類と特徴<sup>1)</sup>

フィラー	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	弾性率 (GPa)	熱伝導率 (W/mK)
炭素繊維	1.5	130-230	10-500
ガラス繊維	2.6	70-80	0.2-0.6
シリカ	2.7	70-80	1.2-1.6
アルミナ	4.0	220-320	25-35
粘土	2.5	50-150	0.05-2
窒化ホウ素	2.2	400-1000	200-400
炭酸カルシウム	2.7	60-80	2.5-2.7
ナノカーボン	1.8	400-1000	400-4000
セルロース	1.5	15-170	0.05-10
リグニン	1.4	3-15	0.1-0.2

これらの違いは、化学組成のみならず、ナノ構造および形態にも起因する。繊維状フィラーは通常、直径  $1\sim 30\ \mu\text{m}$  のマイクロサイズであるが、近年ではセルロースナノファイバー (直径  $10\sim$

30 nm) のようなナノサイズ繊維も商業製品に導入されている。

ガラス繊維は、低コストで良好な機械的特性および電気絶縁性を求める部品に多く使用されている。一方、カーボンファイバーは高性能かつ軽量化が求められる部品向けに、より高コストを許容できる場合に使用される。

板状・球状・ウィスカー状などの形状をもつフィラーは、サイズ範囲が約 10 nm から 50  $\mu\text{m}$  まで幅広存在する。

さらに、樹脂マトリックス中での分散性や界面接着性を向上させるために、フィラーの表面官能化がしばしば行われる。代表例としてシランカップリング剤があり、アルカン、カルボキシル、アミン、チオール、エポキシ基などの官能基をもつ配位子と、フィラー表面の水酸基と反応するシラノール基が結合する構造を持っている。

### 3. フィラーの混合方法

熱可塑性樹脂に適用可能な主な混合方法として、in-situ 重合法、溶液（溶媒）混合法、および溶融混練法の 3 種類がある。

in-situ 重合法は、フィラーの存在下でポリマーを重合する方法であり、ポリマー鎖と共有結合が形成されやすく、強固な界面が得ることができる。一方で、フィラーが反応系に存在することで、生成物の回収や精製が困難になるという欠点がある。

溶液混合法は、ポリマーとフィラーを共通の溶媒に溶解・分散させて混合し、そこからフィルムやバルク材料を形成する際に適している。しかし、溶媒の安全な取り扱いや、回収・廃棄処理の効率化が求められるため、産業規模での適用には課題が残る。さらに、一般的な熱可塑性樹脂（PP、PA、PBT、ABS など）は多くの溶媒に対して溶解性が低いため、この手法は実用性に乏しい場合が多い。

一方、溶融混練法は、二軸押出機やニーダーを用いて、1 種類または複数種類のフィラーと樹脂を同時に複合化できる、スケラブルかつ効率的な手法である。

特に粘土フィラーの場合、層間をあらかじめ「インターカレント」によって改質することで、混練時のせん断力との相乗効果により層間結合

エネルギーを容易に超えることができ、剥離分散が促進される。

この混練プロセスを適切に制御するためには、スクリーアの長さ対直径比（L/D 比）、スクリーア構成、回転速度、バレル内の温度分布などの要因が重要となる。

この方法では、グラフェン、窒化ホウ素（BN）、粘土などの層状フィラーをポリマー中に剥離・分散させたナノコンポジットの製造が可能であり、混練工程におけるせん断力がフィラーの剥離において重要な役割を果たす。特に粘土フィラーの場合、層間をあらかじめ「有機修飾剤」によって改質することで、混練時のせん断力との相乗効果により層間結合エネルギーを容易に超えることができ、剥離分散が促進される<sup>2),3)</sup>。

### 4. 応用例 I：PVDF 誘電体フィルム × BN

ポリフッ化ビニリデン（PVDF）は、誘電体材料として広く使用されており、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの溶媒に容易に溶解する<sup>4)</sup>。PVDF は優れた誘電特性を示すが、現代のエネルギー・電子デバイス用途においては、熱伝導率の低さが欠点で

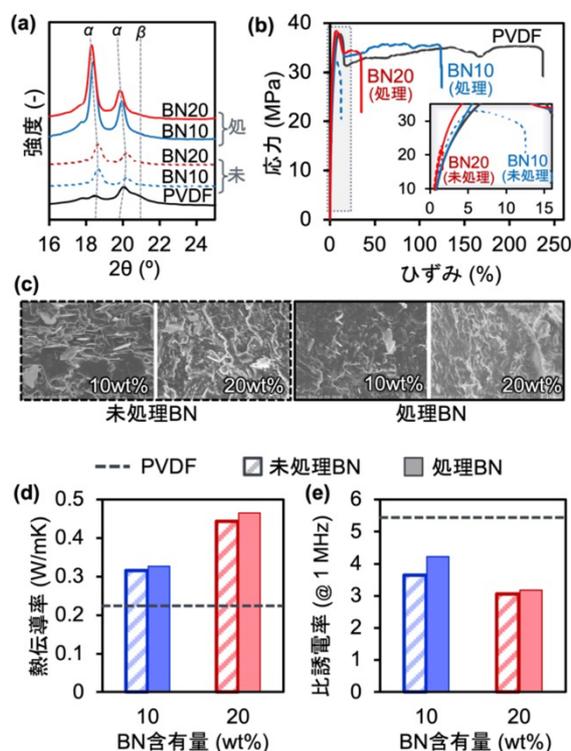


図 1 (a) PVDF と BN 複合材の XRD データ (b) 引張応力-ひずみ曲線 (拡大図を挿入) (c) 破断面の SEM 画像 (d) 熱伝導率および (e) 誘電率の比較

ある<sup>5)</sup>。は、比較的 low コストで高い熱伝導率を持つ電気絶縁体であり、PVDF のようなポリマーの熱伝導性向上に有望である。しかし、未改質の BN は有機溶媒中での分散性が低く、ポリマーとの均一な混合が困難である<sup>4)6)</sup>。

BN 表面にアミン化合物を導入することで、PVDF との分散性および相溶性が向上し、均一なフィルム形成が可能となった。未改質 BN および改質 BN のいずれも PVDF の  $\alpha$  相を増加させる効果が見られたが、とくに改質 BN では [100] および [020] 面の配向が顕著であった (図 1a)。これは BN 表面に対するアームチェア方向の整列によるものと考えられる。

BN が十分に分散していない場合でも、PVDF の弾性率は、混合則に従い BN 10 wt% で約 5%、BN 20 wt% で約 35% 増加が確認された。しかし、フィラーの凝集が生じると応力集中が発生し、引張強度および破断ひずみが低下する (図 1b)。一方、改質 BN を均一に分散させた場合には、弾性率はそれぞれ 18% (BN 含有量 10 wt%)、48% (BN 含有量 20 wt%) 増加し、元の強度を維持しつつ破断ひずみの低下も最小限に抑えられた。SEM による引張破断面の観察では、改質 BN がより高度に剥離・分散していることが確認された (図 1c)。

熱伝導率については、未改質および改質 BN のいずれにおいても大幅に向上が見られたが、改質 BN の方がわずかに高い値を示した (図 1d)。これはフィラーの分散性の向上および結晶化度の上昇によるものと考えられる。また、PVDF の高い誘電率は BN の添加によって低下する傾向があるが、改質 BN は複合体の分極性に寄与し、未改質 BN を用いた場合よりも高い誘電率を示した (図 1e)。

これらの結果は、溶液混合法におけるフィラー処理および製造条件の最適化が、複合材料の性能向上において極めて重要であることを示している。さらに、比較的簡便な手法であっても、高機能性材料の創製が可能であることを示唆している。

## 5. 応用例 II: 自動車用プラスチック × リグニン

近年、軽量性や加工性に優れることから自動車用途で広く使用されているポリプロピレン (PP) などの石油由来プラスチックに対し、その生産および廃棄による環境負荷を低減するための研

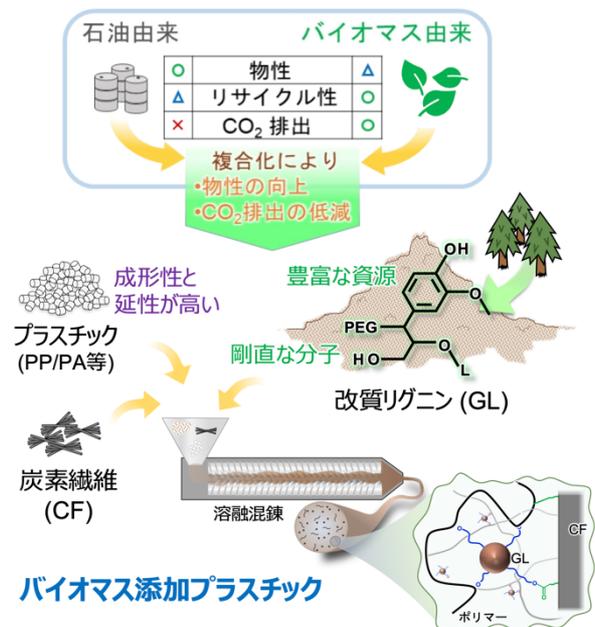


図 2 バイオマス添加プラスチックおよび複合材料の溶融混合法による作製の概念図

究が活発に進められている。その一環として注目されているのが、セルロースやリグニンといった再生可能な有機フィラーを汎用樹脂に複合化するアプローチである。

しかし、疎水性の PP と親水性のバイオマスフィラーの間には相溶性の問題があり、均一な分散が困難であること、またフィラーと樹脂の界面接着が弱いことが課題とされてきた。セルロースは高結晶性を有する優れたフィラーである一方で、コスト面から実用化が制約されている。これに対し、リグニンはセルロースパルプ製造の副産物として大量に得られるにもかかわらず、その多くは燃料として焼却されており、高付加価値材料としての利用は限定的であった<sup>7)9)</sup>。

我々は最近、ポリエチレングリコールで修飾したリグニン (GL) を用い、汎用プラスチックの基本的な性能を損なうことなくバイオマス成分を導入した複合材料を開発した (図 2)<sup>10)</sup>。以前の PP/リグニン系に関する研究では、比較的低温 (180~200 °C) で混合することが多いため、十分な分散が得られなかった<sup>11)</sup>。一方、著者らは 230~250 °C の混合条件を適用し、GL を含むブレンドや CF 複合材料の作製に成功した (図 2)<sup>12)~14)</sup>。GL は無水マレイン酸変性 PP および PA6 系において、 $\alpha$  相の結晶化を促進する核形成剤として機能し、結晶成長を緩やかに進行させる効果を示した。また、CF を強化材として用いた複

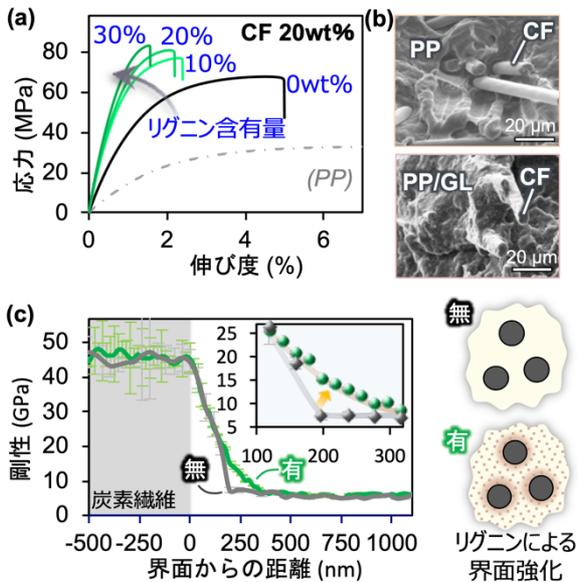


図3 PP/リグニン系複合材料の(a)引張特性と(b)破断面のSEM画像、(c)ナノインデンテーションによりリグニン添加の界面近傍における強化<sup>12)</sup>

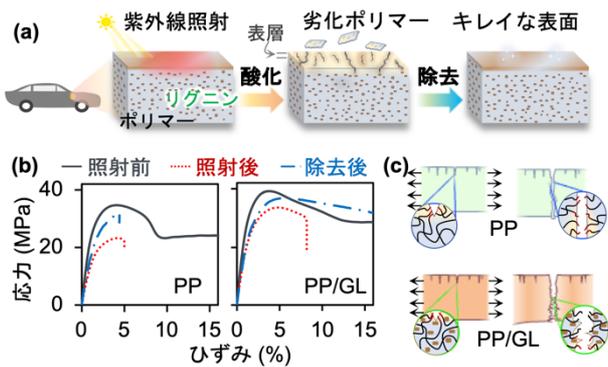


図4 リグニン添加によるPPにおけるUV劣化抑制効果：(a)劣化層の除去、(b)UV照射前後および除去後の引張特性、(c)リグニンの機械的強化<sup>13)</sup>

合系では、GLの芳香族骨格とCF表面のサイジング剤との相互作用により、界面近傍が強化され、材料の機械的特性の向上が確認された(図3)<sup>12)</sup>。

また、PPへのGL導入は、従来のUV吸収剤を添加したPPに比べて優れたUV耐性を示した。光劣化に伴うポリマー鎖の切断が製品表面層(約100 μm)にとどまり、内部への酸化進行が抑制脆化挙動を回避できることが明らかとなった。その結果、PP/リグニンブレンド系複合材料では、機械的特性をほとんど損なうことなくメカニカルリサイクルが可能となる(図4)<sup>13)</sup>。

同様に、GLを添加したPA6では、リグニンの抗酸化性およびα相形成促進作用により、純粋な

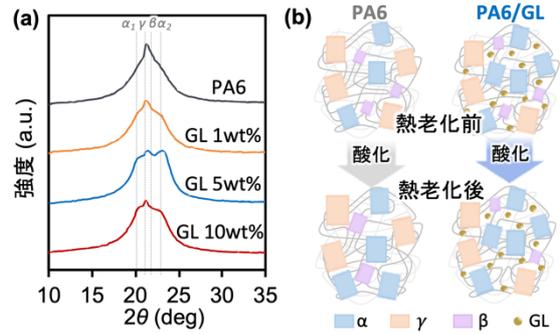


図5 リグニン添加PA6における(a)XRDデータと(b)熱老化における結晶転移過程の図<sup>14)</sup>

PA6と比較して極めて高い耐熱酸化性が得られた(図5)<sup>14)</sup>。特に、通常のPA6では熱酸化老化過程でγ相からα相への転移が顕著に生じるのに対し、GLの添加によってこの相転移が抑制され、長期的な構造安定性が維持される。このような挙動は、従来の添加剤や無機フィラーではほとんど見られず、機械的特性や導電性といった従来指標に加えて、耐久性や環境耐性といった新たな性能指標の重要性を示唆している。

## 6. 応用例Ⅲ: PA系廃棄物からのフィラー回収

プラスチックにフィラーを添加して機能を付与するだけでなく、使用後にそれらを効率的に分離・回収する技術の確立も、持続可能な社会の実現において極めて重要である。

ポリアミド(PA)は、高い耐熱性、機械特性、加工性を兼ね備えた汎用エンジニアリングプラスチックの一種であり、電気・自動車部品など幅広い分野で使用されている。これらの用途では、ガラス繊維(GF)、炭素繊維(CF)、無機粒子、金属など多様なフィラーが併用されることが多い。

したがって、環境負荷と資源浪費を低減するために、高付加価値のPA樹脂および各種フィラーを効率的に分離・回収する技術の開発が求められている<sup>15)-18)</sup>。

著者らは、攪拌や超音波処理を行わずに室温でPAを迅速に溶解可能な共溶媒系による分離回収法を提案している<sup>19)</sup>。本手法では、樹脂やフィラーの損傷リスクを大幅に低減しつつ、PA樹脂のみを選択的に溶解できる点が特徴である。溶解後は、不溶性フィラーを容易に分離し、樹脂およびフィラーを洗浄・乾燥することで再利用可能となる(図6)<sup>19)</sup>。

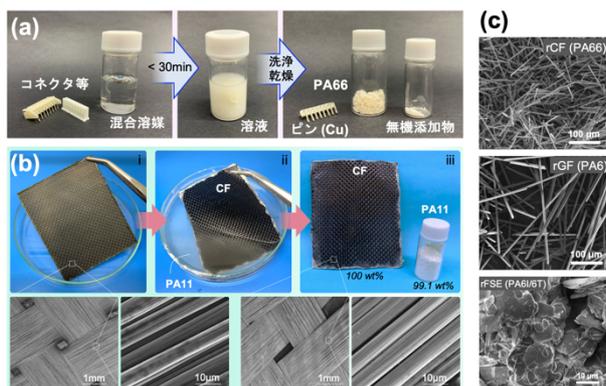


図6 室温溶解手法によりPA系複合材料からの樹脂およびフィラー分離・回収技術：(a)電気部品、(b)CF/PA積層板、(c)CF/GF/粘土<sup>19)</sup>

構成成分の健全性は、FTIR、XRD、SEM、DSCなどの分析により確認され、損傷や構造変化が生じていないことが明らかとなった。従来のメカニカルリサイクルでは、粉碎工程によりフィラーが破損しやすく、またケミカルリサイクルでは高温下での解重合反応を伴うためエネルギー消費が大きい。これに対し、本研究で示した溶解回収型アプローチは、貴重な資源の埋立て廃棄や焼却処分を減らし、リサイクルプロセス全体における二酸化炭素排出量の削減にも寄与する可能性を有している。

## 7. まとめと展望

本稿では、結晶性熱可塑性樹脂に一般的に用いられる各種フィラーの種類および混合方法の概要を示すとともに、高性能または機能性複合材料の製造およびリサイクルに関するいくつかの事例を紹介した。

これまでPPやPAなどの樹脂と、CF、GF、粘土鉱物といった代表的フィラーの組み合わせについては、結晶化挙動、微細構造、機械的および熱的特性に関する多くの研究報告が蓄積されている。しかしながら、依然として未検討の材料系は数多く存在し、それらは高性能用途における低環境負荷型代替材料としての潜在的可能性を秘めている。

とりわけ、バイオマス由来フィラーが樹脂の構造形成や特性発現に及ぼす影響については、今後さらなる体系的な研究が求められる。このような知見の蓄積により、環境調和型かつ高機能な複合材料設計への展開が一層加速すると期待される。

加えて、製品寿命末期の樹脂部品から高価値フィラーを経済的かつ低エネルギーで分離・回収する技術の確立重要な課題である。これらの課題に取り組むことで、真に循環型の材料利用システムを構築し、カーボンニュートラル社会の実現に大きく貢献できると考えられる。

## 参考文献

- 1) N. Arora, et al., *Mater. Today Comm.*, 40, (2024) 109617.
- 2) K. Tamura, et al., *Chem. Mater.*, 20, (2008), pp.2242-2246.
- 3) K. Tamura, et al., *J. Polym. Sci. B*, 47, (2009), pp.583-595.
- 4) M. Yasar, et al., *ACS Omega*, 9, (2024), pp.26020-26029.
- 5) X. Li, et al., *Compos. Sci. Technol.*, 251, (2024), 110589.
- 6) J. Joy, et al., *J. Polym. Sci.*, 58, (2020) pp.3115.
- 7) R. Chen, et al., *J. Polym. Environ.* 22, (2014) pp.439-448.
- 8) M. Li, et al., *Ind. Crop. Prod.*, 171, (2021) 113916.
- 9) M.A.S. Anwer et al., *Compos. Part B.*, 82, (2015) pp.92-99.
- 10) T.T. Nge, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, (2018) pp.7841-7848.
- 11) O.A.T. Dias, et al., *Polym. Advan. Technol.* 30, (2019) pp.70-78.
- 12) J. Tanks, K. Tamura, et al., *Comp. Sci. Tech.*, 238, (2023) 110030.
- 13) J. Tanks, K. Tamura, et al., *J. Mater. Chem. A*, 12, (2024) pp.3014-3025.
- 14) J. Tanks, K. Tamura, et al., *Polymer*, 335, (2025) 128853.
- 15) S.R. Chandrasekaran et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 4594.
- 16) Y-B. Zhao et al., *Chemosphere* 2018, 209, 707.
- 17) F. Knappich et al., *Waste. Manage.* 2019, 85, 73.
- 18) T.W. Walker et al., *Sci. Adv.* 2020, 6, eaba7599.
- 19) J. Tanks and K. Tamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, e202502474.