

# セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂との複合化に関する研究

小川友樹\*

## Study on Composite of Cellulose Nanofiber and Thermoplastic Resin Tomoki Ogawa

### 1. 緒言

環境負荷の低下を目的として木質バイオマスの利用が注目されており、発電用燃料だけではなく建材、農業資材、自動車・電化製品等の部品の材料(部材)などへの利用(マテリアル利用)が脚光を浴びている。特に木質バイオマスの主成分であるセルロースをナノメートルサイズまで小さくしたセルロースナノファイバー(以下、CNF)は、高強度かつ軽量(鉄に対して引張強度5倍、比重5分の1)である、酸素等のガスバリア性が高い、水分散液の粘度が高いなどの特徴を持ち、補強材、ガスバリアフィルム、食品等、様々な用途開発が進められている<sup>1)</sup>。

特に部材の軽量化において樹脂との複合化は高強度かつ軽量であるCNFの特徴を最も生かすことができ、中でも熱可塑性樹脂との複合化は再利用可能であるため活発に研究開発が行われている。ただし、CNFは水分散液として製造されるため熱可塑性樹脂との複合化を行う場合は乾燥させる必要があるが、水分散液をそのまま加熱乾燥させると強固に凝集し再度分散させることは困難であり、CNFの高強度かつ軽量である特徴を発揮できなくなる。

そこで、本研究では先ず凝集を抑制したCNF乾燥物を得ることを目的として噴霧凍結乾燥を試みた。次に得られたCNF乾燥物と熱可塑性樹脂の複合化について検討し形状観察、曲げ試験などの評価を行ったのでその結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2・1 CNFの噴霧凍結乾燥

CNFの噴霧凍結乾燥において、CNFとしてはタケをクエン酸処理してナノ化させたクエン酸CNF(以下、C-CNF)を使用した。C-CNFは前報<sup>2)</sup>と同様の方法で作製し、漂白パルプをナノ化させたC-CNF0.5%水分散液を噴霧凍結に用いた。

図1にC-CNFの噴霧凍結装置の模式図を示す。C-CNF0.5%水分散液はリングポンプ(アクアテック製RP-M)を用いて2流体ノズル(アトマックス製アトマックスノズルAM12型)へ20 ml/minで供給し、空気圧2 kPaの圧縮空気により液体窒素へ向けて噴霧した。

凍結されたC-CNFを-40℃に冷却させたアルミ容器に移し、真空凍結乾燥機(東京理化工学機械製FDU-1110 + DRC-1000)により温度-10℃で24時間真空凍結乾燥させ、その

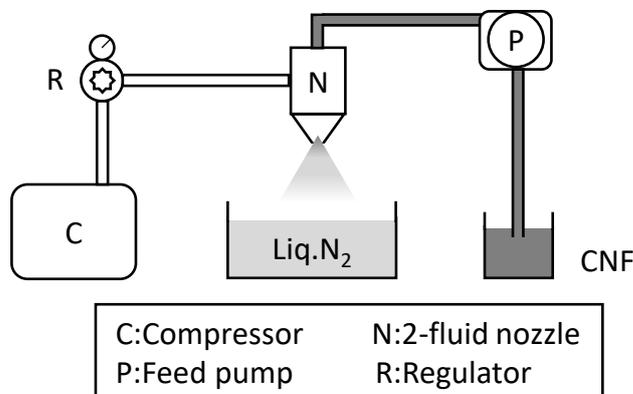


図1 噴霧凍結装置の模式図

後、20℃に昇温し3時間真空に保った後に大気開放し、デシケータに1日静置し、C-CNF乾燥物を得た。

#### 2・2 C-CNF乾燥物と熱可塑性樹脂との複合化

C-CNF乾燥物と熱可塑性樹脂の複合化において、熱可塑性樹脂は粒径500μmのポリプロピレン(以下、PP)(プライムポリマー製プライムポリプロ H-100M)を用いた。またC-CNF乾燥物の比較としてタケ粉末およびタケパルプを使用した。表1に複合化に用いる原料のかさ密度およびその外見を示す。かさ密度はビーカーに各原料を100 ml充填して重量を測定したものである。タケ粉末、タケパルプおよびC-CNF乾燥物のかさ密度はPPに対してそれぞれ、1/2、1/10、1/100であり、特にC-CNF乾燥物は非常にかさばってしまう。また、C-CNF乾燥物は吸湿により徐々に凝集するため、短時間で樹脂中に添加する必要がある。そこで、複合化としては事前に原料同士を均一に混合したものを混練機で混練することを試みた。

図2に複合化の工程を示す。先ず複合化に用いる原料同士を混合し、その後混練機を用いて混練した。混練したものは一旦破碎し射出成形機を用いて試験片の成形を行った。

表1 各原料の外見とかさ密度

原料	外見 重さ 写真	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )
PP	100 g 	0.56
タケ粉末	1 g 	0.21
タケパルプ	1 g 	0.04
C-CNF乾燥物	1 g 	0.005

\* 企業支援部環境技術グループ

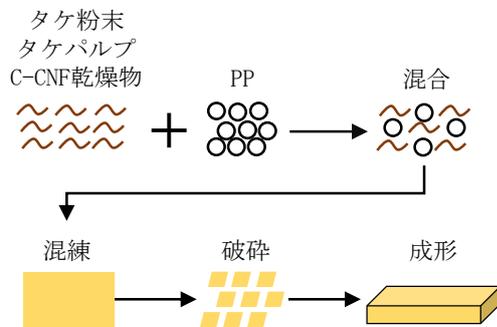


図2 複合化の工程

### 2・2・1 CNFとPPとの混合処理

混合処理には粉碎機(佐崎機械製 DM-6)または乳鉢を用いた。相溶化剤は粉碎可能なものとしてテルペンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル製 YS ポリスターT130)を使用した。混合の際、粉塵が舞う場合には使用する原料に水を噴霧し湿らせた後に混合した。

### 2・2・2 混練および試験片加工

混練にはニーダー(森山製作所製 DS0.5-3MHB-E 型ニーダー)を用いた。2・2・1で得られた混合物 50 g を温度 150 °C で 30 分間混練し、得られた複合体はホットプレスで薄く伸ばし、その一部を破碎機(ホーライ製 ZI-420)スクリーン径 5 mm で破碎後、微小試料用射出成形機(新興セルビック製ベベル 20 型)により曲げ試験用の試験片を作製した。試験片のサイズは JIS K 7171 に準じ、長さ 80 mm 幅 10 mm 厚さ 4 mm とした。

### 2・3 物性評価

C-CNF 乾燥物を白金蒸着し、フィールドエミッション走査電子顕微鏡(日本電子製 JSM-7500F)(以下、FE-SEM)で観察した。C-CNF 乾燥物の比表面積はガス吸着量測定装置(Quantachrome 製 AUTOSORB-1 C)を用いて測定した。測定は前処理として C-CNF 乾燥物を 120 °C、3 時間の真空乾燥を行い 1 点 BET 法により行った。重さの測定は通常ヘリウム置換により行うが、浮力の影響が大きかったので窒素置換を行ったうえで行った。

2・2・2 で得られた複合体をホットプレスで 0.1 mm 程度に薄くし、デジタルマイクロスコープ(ハイロックス製 KH-7700)で観察した。

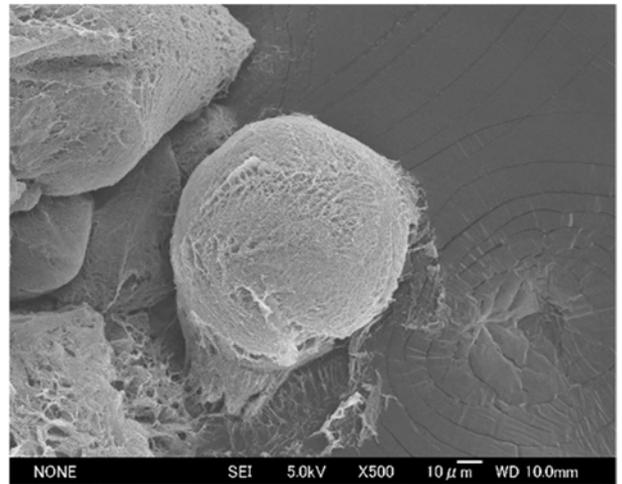
曲げ試験は JIS K 7171 に準じ引張圧縮試験機(ミネベア製 TG-5kN)を用いて行った。支点間距離 64 mm、試験速度 2 mm/min で試験し、各サンプルに対して 6 回測定を行い平均値および標準偏差を算出した。

曲げ試験後の試験片を液体窒素で冷却し、凍結させた試験片をハンマーで割った断面を白金蒸着後 FE-SEM で観察した。

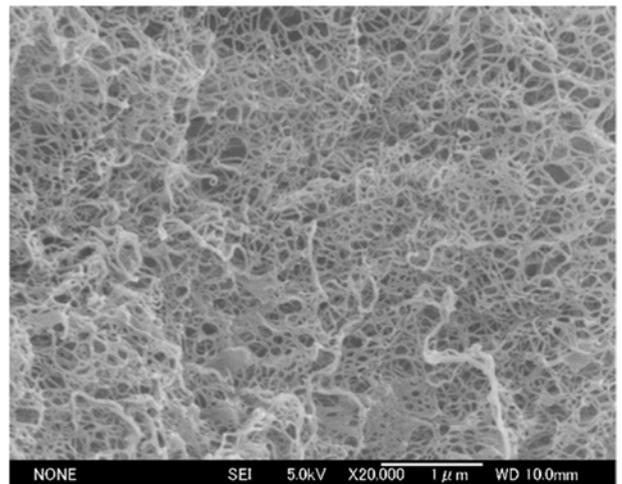
## 3. 実験結果および考察

### 3・1 C-CNF 乾燥物の形状

図 3 に C-CNF 乾燥物の SEM 像を示す。図 3(a) から C-CNF 乾燥物の形状は 100  $\mu$ m 程度の球状のものが多く、これは噴霧時のミスト形状を維持しているものと考えられる。そ



(a) 倍率 500 倍



(b) 倍率 20,000 倍

図3 C-CNF 乾燥物の SEM 像

の他、板状のものもあり、これは噴霧中にミストが容器の壁面に付着したものまたは凍結する前にミスト粒子同士が付着してできたものと考えられる。C-CNF 乾燥物をより拡大して観察すると(図 3(b)), 凝集により生じるフィルム等は観察されず C-CNF の繊維が 1 本 1 本分散された状態で観察されており、凝集が抑制されていることが分かった。

また、C-CNF 乾燥物の比表面積は 100  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、加熱乾燥物の比表面積(数  $\text{m}^2/\text{g}$  程度)と比較し大きいことが分かった。

以上より、噴霧凍結乾燥により凝集を抑制した C-CNF 乾燥物が得られることが分かった。

### 3・2 原料の混合

図 4 にタケパルプを粉碎機および乳鉢で処理した混合物の写真を示す。粉碎機で処理したものはタケパルプ(茶色の部分)と PP(白色部分)が分離し均一に混合できなかった。これは、粉碎機が衝撃により原料同士を分離させるため原料のかさ比重等の違いにより分離されてしまったと考えられる。乳鉢で処理したものは色が均一であり、目立った凝集物も観察されなかった。これは、乳鉢による処理が原料を押しつぶしながら粉碎・混合を行うため異なる原料同士を接触させる力が強いいためと考えられる。



図4 タケパルプの混合物  
(左：粉碎機処理，右：乳鉢処理)

以上より，原料の混合は乳鉢を用いた方法が良く，以後，原料の混合は全て乳鉢による方法で行った。

### 3・3 複合体中の分散状態

図5にタケパルプを用いた複合体をホットプレスで薄く伸ばしたものをデジタルマイクロスコープで観察した写真を示す。大部分は目立った凝集物は観察されなかったが，一部凝集物が観察された(白線枠部分)。これは，相溶化剤による親和化の不足およびニーダーのブレードと槽内のクリアランスが数 mm であるため，凝集性が強くかつ微小な原料を分散させることができなかつたと考えられる。タケ粉末およびC-CNF 乾燥物の複合体については目立った凝集物は観察されなかった。

以上より，複合体中の分散状態としてはほぼ均一であったが，より均一な複合体を作製するためには相溶化剤の最適化とともに強いせん断力が得られる2軸混練機等で混練する必要があると示唆される。

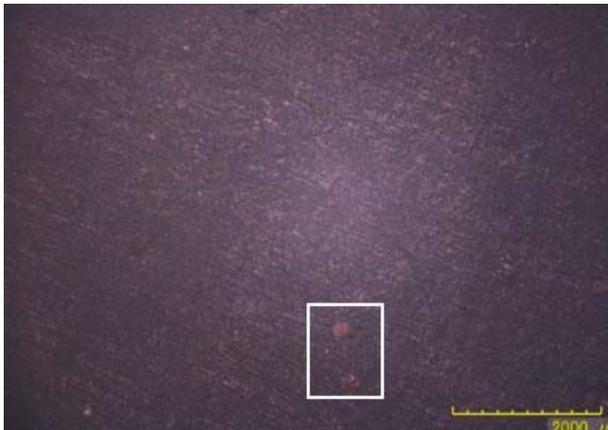


図5 タケパルプを用いた複合体のデジタルマイクロスコープ観察像(白線枠部分は凝集物を示す)

### 3・4 曲げ試験結果

表2に各複合体の組成を示す。タケ粉およびタケパルプは5%添加し，C-CNF 乾燥物は2%添加した。これは，C-CNF 乾燥物はかさばるため乳鉢による手動での混合は2%が限界であったためである。さらに添加するためにはより容量を大きくした装置による混合処理が必要であると考えられる。

図6に各複合体の曲げ試験結果を示す。曲げ強度は，PP

表2 各複合体の組成(%(m/m))

原料	試験品番号				
	1	2	3	4	5
PP	100	95	90	90	93
相溶化剤		5	5	5	5
タケ粉末			5		
タケパルプ				5	
C-CNF					2

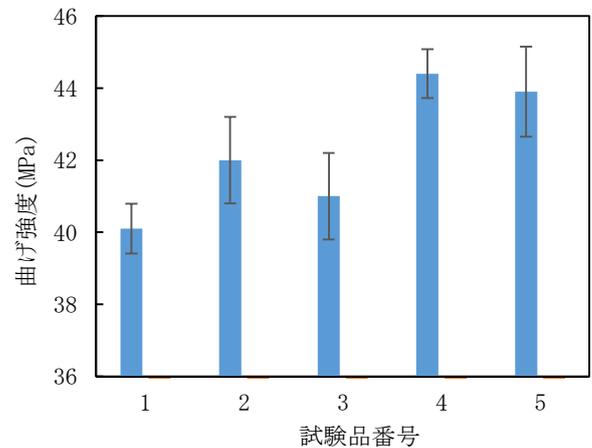


図6 各複合体の曲げ試験結果

のみで40 MPa，タケ粉末を用いたもので41 MPa，タケパルプおよびC-CNF 乾燥物を用いたもので44 MPaであり，PPのみより最大10%程度強度が向上した。タケパルプ5%とC-CNF 乾燥物2%の強度向上効果がほぼ同じであったことから，C-CNF は少量の添加においても強度向上効果があることが分かった。ただし，文献<sup>3)</sup>ではCNF10%添加により30%以上の強度向上が報告されており，より高強度かつ軽量を目指すためにはさらに混練等の最適化を行う必要があることが分かった。

以上より，C-CNF は少量の添加においても曲げ強度の向上が確認され，今後はさらに強度を向上させるためC-CNFの添加率向上などを検討する予定である。

### 3・5 試験片の断面観察

図7にC-CNF 乾燥物を用いた複合体の断面のSEM像を示す。PPの中に10 μm程度の塊(図7(a)白線枠部分)と繊維径数百nm程度の繊維が観察された(図7(b)白線枠部分)。10 μm程度の大きな塊はC-CNF 乾燥物同士が混練時に凝集し生成され，数百nm程度の繊維はC-CNFの繊維同士が絡まって繊維径の大きい繊維になったと考えられる。また凝集物とPPとの界面は剥離しており(特に図7(a)白破線枠部分)，PPとの親和性が弱く補強材としての効果はあまり期待できないことが示唆される。図6の結果から10%の曲げ強度の向上は確認したが，PPとの親和性を向上させればより効果が発揮できると考えられる。

以上より，試験の断面観察によりC-CNFが凝集し，その凝集物とPPの親和性が弱いことが分かった。今後はC-CNFの添加効果をより向上させるため混練方法および相溶化剤の最適化について検討する予定である。

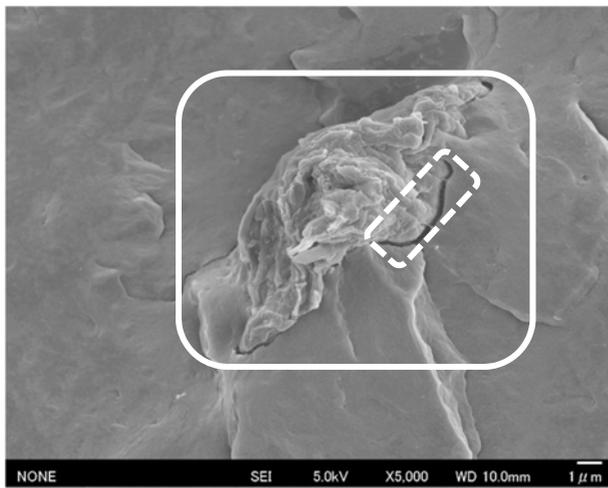
## 4. 結 言

セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂の複合化において、凝集を抑制したセルロースナノファイバーの乾燥方法として噴霧凍結乾燥を行い、主に粒径  $100 \mu\text{m}$  程度の粒状であり比表面積  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  の乾燥物を得ることができた。また、ポリプロピレンとの複合化において、2%の添加で10%の曲げ強度の向上が確認された。今後の課題としては、セルロースナノファイバーの添加率の向上、複合体中での分散の向上、樹脂との接着力の向上などが挙げられ、相溶化剤の最適化および混練方法等の検討を行う必要があることが分かった。

本研究の実施にあたり、タケの提供から解繊処理をして頂いた西日本技術開発有限会社の西岡栄佑代表取締役様に深く感謝いたします。

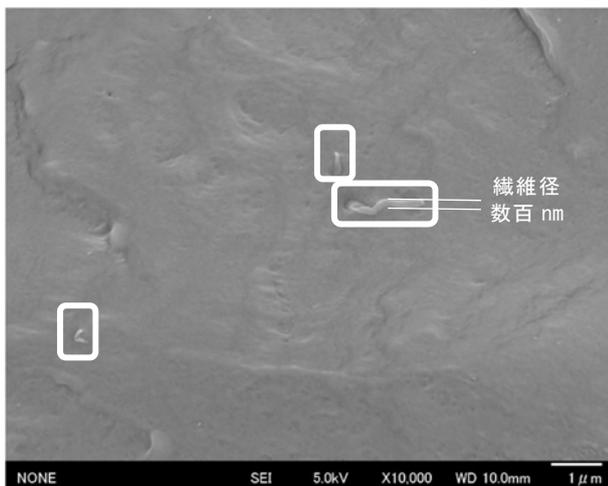
## 参考文献

- 1) 矢野浩之：京都大学生存圏研究所におけるセルロースナノファイバー研究のこれまでとこれから，NanoCellulose Symposium 2014 第250回生存圏シンポジウム セルロースナノファイバー “日本には資源も知恵もある” 要旨集，p. 1-17 (2014)。
- 2) 小川友樹：クエン酸を用いたタケからのセルロースナノファイバーの製造について，山口県産業技術センター研究報告，**28**，p. 30-32 (2016)。
- 3) 野寺明夫，藤本めぐみ：セルロースナノファイバー複合化ポリプロピレン樹脂の高分散化技術と特徴，プラスチック，**66**(10)，p. 14-17 (2015)。



(a) 複合体中の凝集物

白線枠：凝集物 白破線枠：PP との剥離面



(b) 複合体中の繊維(繊維径数百 nm)

白線枠：凝集物(繊維状)

図7 C-CNF 乾燥物を用いた複合体の断面のSEM像