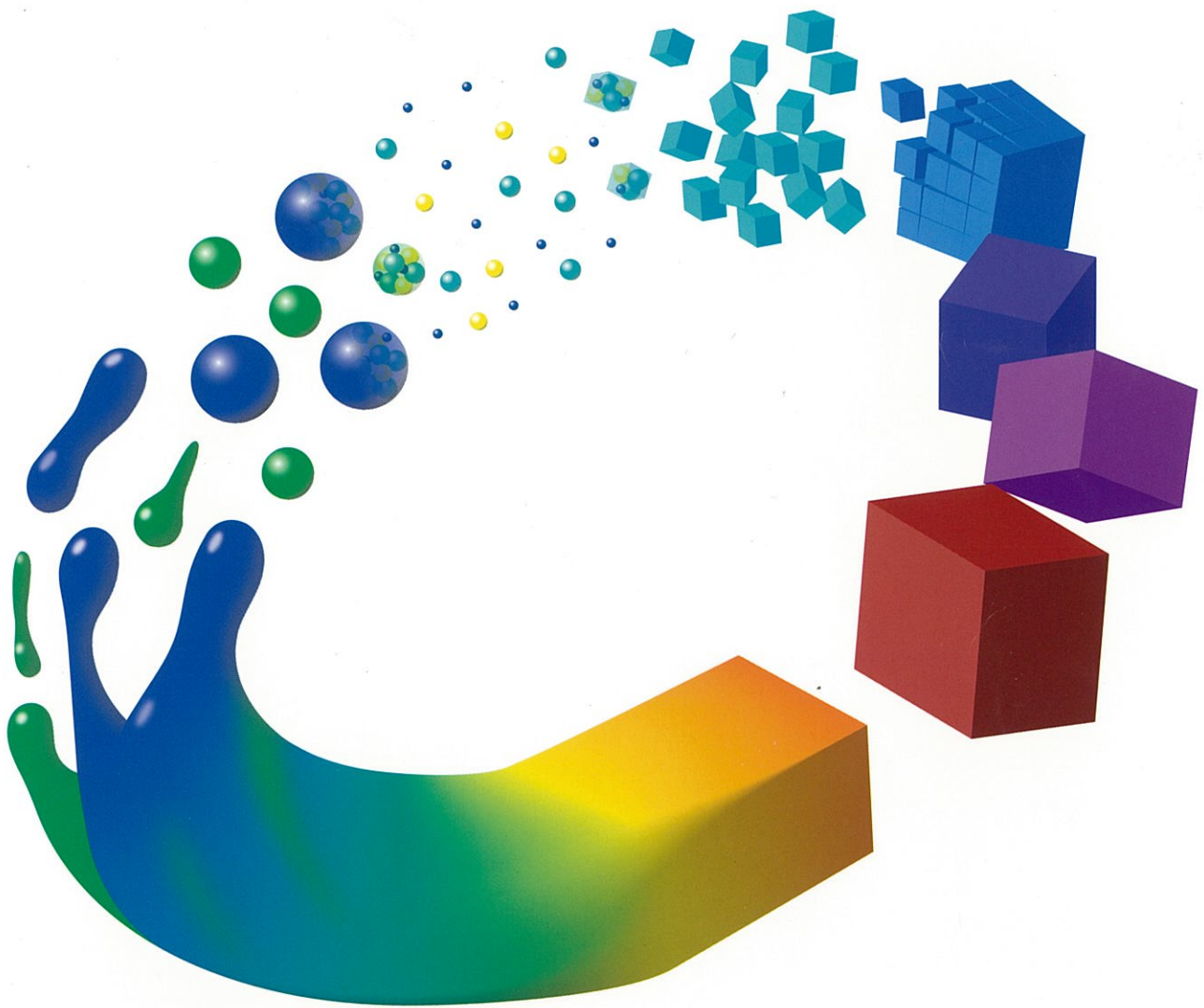


# 成形加工'13

Preprints of Seikei-Kakou Annual Meeting 2013

MAY 21 ~ 22, 2013. TOKYO  
プラスチック成形加工学会

<http://www.jspp.or.jp/>



## 協賛

ウレタンフォーム工業会、化学工学会、加飾技術研究会、型技術協会、機能性フィルム研究会、強化プラスチック協会、高分子学会、自動車技術会、精密工学会、繊維学会、全日本プラスチック製品工業連合会、日本機械学会、日本合成樹脂技術協会、日本ゴム協会、日本材料学会、日本接着学会、日本繊維機械学会、日本塑性加工学会、日本バイオプラスチック協会、日本複合材料学会、日本プラスチック機械工業会、日本レオロジー学会、複合材料界面科学研究会、マテリアルライフ学会、SPE日本支部

高分子分散剤を用いたセルロースナノファイバー強化樹脂材料の開発

Plastic Materials Reinforced with Cellulose Nanofibers Using Polymer Dispersant

(京大化研) ○榊原圭太、小西京子、加賀田秀樹、青柳太洋、今井貴宏、  
辻井敬亘、(京大生存研) 矢野浩之

Cellulose nanofibers (CNFs) possess good physical properties such as strength and elasticity. The incompatibility between CNFs and hydrophobic matrix resins has presented a major obstacle for the fabrication of composites and nanocomposites. Herein, we report on fabrication of plastic materials reinforced with CNFs using polymer dispersant as a versatile method toward cellulose nanocomposites.

**Keywords:** Cellulose Nanofiber, Polymer Dispersant, Diblock Copolymer

1. 緒言

セルロース繊維をナノサイズレベルにまで解繊したセルロースナノファイバー (CNF) は高弾性率・高強度など力学的な高性能を示すだけでなく、軽量・低熱膨張性・透明性などの優れた物性を有し、かつ圧倒的な資源量と再生産可能性・安全性の観点からも近年注目を集めている。これまで、CNF を複合材料の補強繊維とした試みがいくつか報告されている。CNF 強化樹脂複合材料の作製において、マトリクス樹脂の特性以外に、CNF の高分散・高配向・界面での高接着が重要であり、いずれかが欠けると本来の物性が発現されない。特に、非常に親水的な CNF を疎水的で無極性のマトリクス樹脂の中にいかに分散・配向させるかが鍵となる。このため、界面活性剤や高分子分散剤を用いた複合材料の作製が既に報告されている。しかしながら、従来の分散剤として用いられる成分では、セルロース繊維と強固な相互作用を形成できない、または、セルロース繊維の樹脂に対する親和性が十分でなかったため、樹脂中でセルロース繊維の凝集が起こる点や、セルロース繊維と樹脂との界面の強度が不足する点等については、改良の余地があった。

そこで本研究では、セルロース繊維用に設計された高分子分散剤により表面改質を施すことで、新規な CNF 強化ポリオレフィン複合材料の開発を試みた。

2. 実験手法の概略

2.1 CNF 表面への吸着

セルロース繊維として、針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) をビーズミルにより機械的解繊処理を施すことで調製した CNF、あるいは NBKP を用いた。高分子分散剤として、リビングラジカル重合法により合成されたジブロック共重合体を用いた。分散剤の O/W 型エマルションをセルロース繊維の水スラリー中へ添加し、混合することで分散剤被覆 CNF (あるいは NBKP) を調製した。

2.2 熱可塑性樹脂複合材料の作製

マトリクス樹脂として高密度 polyethylene (HDPE) ないしは polypropylene (PP) を用いた。高分子分散剤で被覆された CNF と各種樹脂を混合し、二軸押出機と射出成型機を用いてダンベル型成型体を作製した。

2.3 熱可塑性樹脂複合材料の評価

得られた成型体は電気機械式万能試験機を用い、試験速度を 1.5 mm/min として弾性率及び引張強度を測定した (ロードセル 5kN)。その際、支点間距離を 4.5 cm とした。分散・配向性を評価するために、成型体を X 線トモグラフィ (X 線 CT)、偏光顕微鏡 (POM) 観察および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に供した。

3. 結果および考察

本研究の概要を Fig. 1 に示す。高分子分散剤には固定化セグメント (セルロース親和性) と分散化セグメント (樹脂親和性) を共に有する A-B 型ジブロック共重合体を新たに設計し、CNF 表面に吸着させることで、CNF の疎水化と樹脂分散化を企図した。

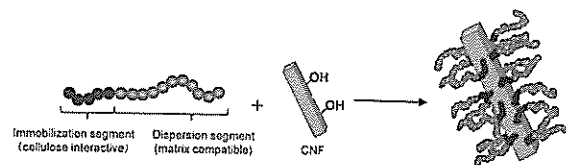


Figure 1. Schematic illustration of polymer dispersant and its adsorption on CNF surface.

Keita SAKAKIBARA<sup>1\*</sup>, Kyoko KONISHI<sup>1</sup>,  
Hideki KAGATA<sup>1</sup>, Taiyo AOYAGI<sup>1</sup>, Takahiro  
IMAI<sup>1</sup>, Yoshinobu TSUJII<sup>1</sup>, and Hiroyuki YANO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Chemical Research (ICR),

Kyoto University

<sup>2</sup> Research Institute for Sustainable  
Humanosphere (RISH),

Kyoto University

\*Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

Tel: 0774-38-3168, Fax: 0774-38-3170

E-mail: sakaki@scl.kyoto-u.ac.jp

セルロース繊維には CNF ないしはバルブを用いた。これと分散剤、樹脂 (HDPE ないしは PP) を混合し、二軸混練機にて複合化後、射出成型することでダンベル型成型体を得た。分散剤は固体、溶液、懸濁液等の形状で添加しても可能だが、O/W 型エマルションの形状で添加することにより CNF を良好に疎水化し得ることが判明した。

また、製造過程において水および極性有機溶媒の除去が必要であるが、本研究では静置減圧乾燥と攪拌しながら減圧乾燥の 2 種類の手法を試みた。吸着性の評価のために、分散剤被覆 CNF をその良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) で処理した。Figure 2a に THF 洗浄回数と分散剤とセルロース成分の FT-IR 強度比の関係を示す。予想通り、吸着した分散剤はほとんど脱着しなかった。これは、高分子吸着の場合、多点相互作用により吸着力が非常に強くなるためである。Figure 2b,c に分散剤吸着前後の CNF 不織布の接触角測定結果を示す。吸着前が接触角  $48^\circ$  であったのに対し、分散剤の吸着により  $101^\circ$  にまで上昇した。すなわち、CNF の疎水化に成功した。

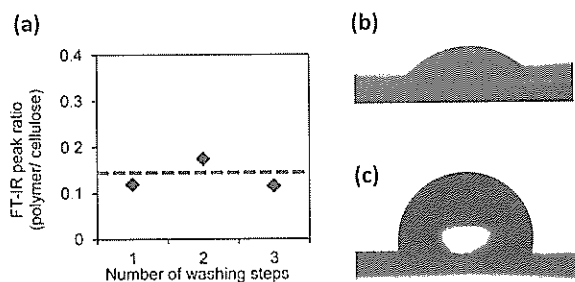


Figure 2. (a) Plot of FT-IR peak ratio between the polymer dispersant and cellulose component vs. number of washing steps. Contact angle pictures for (b) unmodified and (c) dispersant-coated CNF sheets.

次に、得られたダンベル型成型体の引張試験を行った。Figure 3 に応力 ( $\sigma$ ) -ひずみ ( $\epsilon$ ) 曲線を示す。HDPE 単独では引張弾性率 0.80 GPa、強度 22 MPa だったが (Fig. 3a)、CNF を 10 wt% 添加することでそれぞれ 1.0 GPa、27 MPa とわずかに上昇した (Fig. 3b)。一方、高分子分散剤を添加したものは、弾性率 2.7 GPa、強度 37 MPa まで上昇し (Fig. 3c)、これはマトリクス樹脂弾性率の 3.3 倍、強度の 1.7 倍の値に匹敵した。さらに、製造工程における乾燥を攪拌しながら行うことで、強度が 44 MPa にまで向上した (Fig. 3d)。このように分散剤を添加することで CNF による補強効果が向上することが明らかとなった。

得られた成型体を X 線 CT 分析に供した。[HDPE+CNF]成型体は CNF の凝集が顕著だったが、[HDPE+CNF+分散剤]成型体 (sample 1) は CNF が高分散していることが分かった (Fig. 4a)。一方、[HDPE+CNF+分散剤]成型体 (sample 2) の X 線 CT 像は CNF がマトリクス樹脂中で一部凝集していることを示した。しかし、その TEM 観察像 (Fig. 4b) が示すように、樹脂がシシケバ

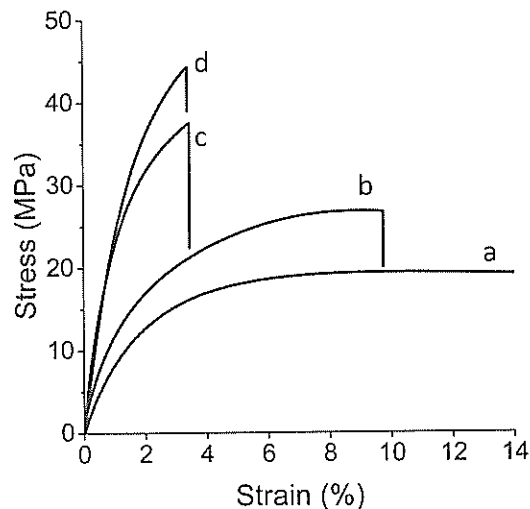


Figure 3. Stress-strain curves of (a) neat HDPE, (b) HDPE+10 wt% CNF, and HDPE+10 wt% CNF+10 wt % polymer dispersant prepared via (c) static (sample 1) and (d) agitated drying (sample 2).

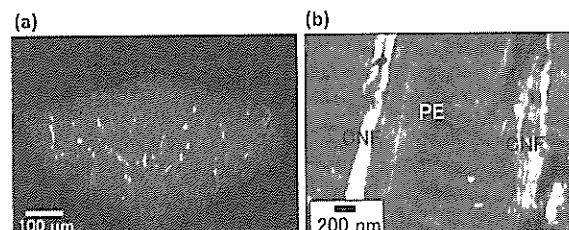


Figure 4. (a) Three-dimensional tomographic image of sample 1 (see caption of Fig. 3), and (b) TEM image of sample 2. Note that a white part in (a) represents cellulosic aggregation.

構造と呼ばれる高次構造を形成していることが分かった。この高次構造が複合材料の高い弾性率と強度に大きく寄与していることが強く示唆された。

#### 4. まとめ

高分子分散剤を CNF 表面に吸着させることで、CNF を疎水化・非極性化することに成功し、樹脂中における CNF の均一分散を達成した。また、CNF と熱可塑性樹脂の複合化において高分子添加剤を用いることで、強度、弾性率に優れた複合材料の作製に成功した。

#### 5. 謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発/研究開発項目 (4) 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発/(4-5) 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発/セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発、の支援により行われた。