

# セルロースナノファイバーを活用した複合材料の特性向上と地場産品への用途展開

— 熱的・機械的物性に及ぼす無機フィラー/CeNF 複合フィラーの効果 —

浅倉秀一

Using cellulose nanofibers (CeNF) to improve the characteristics of composite materials  
- Effect of inorganic-filler/CeNF composite filler on thermal and mechanical properties -

Shuichi ASAKURA

セルロースナノファイバー(CeNF)と無機フィラーから成る複合フィラーをスプレードライによって作製し、これらをポリ乳酸(PLA)やポリプロピレン(PP)と複合化させて、熱的・機械的物性を評価した。CeNF で被覆していない無機フィラーと複合フィラーを同量 PLA に溶解混練して作製した複合シートの等温結晶化測定を行った結果、タルクは他のフィラーと比べてわずか 1 wt% 添加しただけで大幅に結晶化が促進された。一方、ベーマイト、炭酸カルシウム、シリカ単独では、5 wt% 添加しても PLA のみと比較して半結晶化時間はほとんど変わらなかった。しかしながら、表面を CeNF で被覆した複合フィラーを添加すると、結晶化時間が短縮された。CeNF のみで構成される粉体を PLA に添加した場合は、タルク単独を添加した場合より結晶核剤としての効果は小さかったことから、タルクの表面を CeNF で被覆したフィラーでは、タルクのみと比べて効果が小さくなった。さらに、ベーマイト、炭酸カルシウム、シリカを CeNF で被覆したものでは CeNF 粉体のみと近い結果となったことから、スプレードライによって CeNF が無機フィラー表面を高い被覆率で覆っていると予想できる。PLA や PP と複合フィラーから成る複合シートの引張試験を行った結果、無機フィラーの剛性の影響で引張弾性率は向上した。ベーマイトと炭酸カルシウムに関しては CeNF で被覆した複合フィラーを添加した方が引張弾性率は向上したが、タルクの場合は CeNF で被覆することで逆にタルクのみと比べて減少した。この引張試験の傾向は等温結晶化の傾向に似ており、樹脂のフィラーによる結晶化や樹脂とフィラーとの界面強度が影響していると考えられる。

## 1. はじめに

セルロースナノファイバー(CeNF)は、主にパルプを原料として微細に解繊したナノファイバーであり、鋼の 1/5 の軽さで 5 倍の高強度を有し、石英ガラス並みの低線熱膨張係数等の性質を有することから、次世代材料の有力候補として注目されている。また、CeNF は親水性が高いため水に分散した状態で安定に存在する性質を持っている。近年、CeNF と樹脂との複合化がさかんに行われてきているが、ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマー以外は、樹脂は疎水性であることから、CeNF を水溶液の状態直接 2 軸押出機に投入しても、CeNF 同志が水素結合で凝集し、均一に分散させることは容易ではない。そこで、CeNF が分散している水を有機溶媒に置換して、それに樹脂を溶かしてコンポジット化させる方法がある<sup>1)</sup>。または、CeNF 水分散液から以下のような方法で水を除去し、乾燥した CeNF を得る方法がある。オープンで水を蒸発させる乾燥、フリーズドライ、超臨界乾燥、そしてスプレードライによる乾燥である<sup>2)</sup>。オープンで水を除去していく方法は低コストな方法だが、CeNF は凝集してフィルム状になる。本研究では、樹脂と混ぜるために乾燥した粉体を得ることが目的であるため、粉碎工程が不要で一度の処理で粉体化が可能なスプレードライが理想的である。

しかしながら、CeNF は細かく解繊することで高い粘度を持つことから、水に 1% 程度の量で分散しているものが提供されている。そのため、1L の CeNF 溶液をスプレードライ処理

しても 10 g の固形分しか得られない。さらに、スプレードライでは粉として 100 % 回収できる訳ではないため、樹脂に 10 %、20 % と混ぜるためには大量の溶液の処理が必要となり、コストと時間がかかる。そこで、従来単独で樹脂に混ぜられている無機フィラーと、CeNF を複合化させ、より少ない CeNF の量で複合フィラーを作製することができれば、無機フィラーと同様に樹脂と複合化でき、さらに CeNF の物性が付与されることで、複合材料の物性が向上することが期待できる。

そこで本研究は、タルク、ベーマイト、炭酸カルシウム、シリカのそれぞれの無機フィラーと CeNF をスプレードライ法によって複合化したフィラーを作製し、これをポリ乳酸(PLA)またはポリプロピレン(PP)に溶解混練して複合化することで熱的・機械的物性を向上させることを目的とする。PLA はバイオマスプラスチックの代表であるが、結晶化速度が遅く、成形サイクルが長いという短所がある。そこで、複合フィラーと、比較して無機フィラーのみを PLA に添加して結晶化速度を比較する。また、PP は自動車用部材を始め、多くの構造材料として使われているが、補強目的に無機フィラーやゴム等が添加されている。PP に複合フィラーを添加して、結晶化速度や引張特性の変化について調べる。

## 2. 実験

### 2. 1 CeNF と無機フィラーの複合フィラーの作製

CeNF は中越パルプ工業(株)製の広葉樹由来の低解繊タイプで、水に 1 % 分散しているものを用いた。フィラーには、

タルク(P-3、日本タルク(株)製)、板状のアルミナ 1 水和物(AIO(OH))(河合石灰工業(株)より提供)、炭酸カルシウム(和光純薬工業(株))、シリカ微粒子(アドマフィン SO-C2、(株)アドマテックス製)を用いた。最初に、1%の CeNF 液を純水で 3 倍に希釈し、その後 CeNF 溶液中の CeNF 分とファイラーが重量比で 2:8 になるようにファイラーを溶液に加え、振とう機で 3 時間以上撹拌した。その後、噴霧乾燥機(スプレードライヤー-B-290;Buchi 製)を用いて、粉体化を行った。入口温度を 170°C に設定し、その時の出口温度は 80°C 前後を示した。噴霧空気流量は 600 L/h、サンプル送液速度を 5 ml/min、乾燥空気流量を 32 m<sup>3</sup>/h に設定し、0.7 mm 径の二流体ノズルを用いて、粉体化されたものを回収した。

## 2. 2 PLA または PP 複合材料の作製

スプレードライによって粉体化した無機ファイラーと CeNF の複合ファイラーと PLA 樹脂(ユニチカ製、押出グレード TP-400N)または PP 樹脂(ノバテック<sup>TM</sup>PP シート・押出成形グレード EA9)を、バッチ式の混練機(ブラベンダー社製)を用いて、熔融混練を行った。最初に、PLA または PP 樹脂を 180°C で溶かした後、複合ファイラーおよび比較として CeNF で被覆していないファイラーを樹脂に対して 1~20 wt% 加えて、60 rpm の速度で 5 分間混練した。ファイラーを全く添加していない、PLA および PP も同条件にて熔融混練をすることでファイラーを添加したものと同様の熱履歴を与えた。熔融混練したものは、熱プレスによってシート化した。180°C で 7 分間予熱した後、4MPa の圧力で 3 分間プレスし、その後水冷して 25°C 以下になった後に取り出した。

## 2. 3 評価

試料は、PLA にタルク系(タルクのみ、またはタルク/CeNF ;他のファイラーについても同様)を 1 wt%、ペーマイト系を 5 wt%、炭酸カルシウム系を 5 wt%、シリカ系を 5 wt%、さらに CeNF 溶液のみをスプレードライで乾燥させた粉体を 5 wt% 添加したものをを用いた。PP にはタルク系を 20 wt%、炭酸カルシウム系を 10 wt% 複合化させたものをを用いた。

複合材料の熱的特性は、示差走査熱量測定(DSC)装置(TA インストルメント(株)製、DSC Q100 型)を用いて、等温結晶化測定及び非等温結晶化測定を行った。等温結晶化測定方法は、最初に、アルミパンに密閉した試料約 10 mg を 180 °C で 5 分間保持して熔融させた後、所定の結晶化温度(95、105、115、125 °C)に 40 °C/min で急冷し、その温度で 5 ~ 60 分間保持し、発熱ピークまでの時間をその温度での半結晶化時間とした。非等温結晶化測定は、最初に 180°C まで 10 °C/min で昇温して 5 分間保持した試料を、結晶化速度の遅い PLA では 1 °C/min の速度で、結晶化速度が比較的早い PP では 10 °C/min の速度で冷却し、その時の結晶化に由来する発熱ピーク温度を求めた。

複合材料の引張強度は、万能試験機(オートグラフ AG-10TB、島津製作所製)を用いて 2 mm/min の引張速度で行った。試料は、熱プレスでシート化した複合材をダンベル形状の金型で打ち抜いたものを用い、つかみ具間隔は 30 mm、試料の厚みはデジタルシックネスゲージで測定して、

引張応力および引張弾性率を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 複合ファイラーの作製

今回用いた低解繊 CeNF を走査型電子顕微鏡(SEM; JXA-8600、日本電子製)の試料台に広げて乾燥させたものを観察したところ、図 1 のように 100 nm 以下のものから 1 μm 径のものから構成されていた。この CeNF 溶液とファイラーとしてタルク、ペーマイト、炭酸カルシウムおよびシリカのそれぞれを、CeNF の固形分が 20 wt% となるように調整した図 2 左図のような白濁した混合溶液をスプレードライ処理した結果、図 2 右図のように無機ファイラーと同じ感触の粉体が得られた。各無機ファイラーと CeNF の複合粉体の SEM 画像をそれぞれ図 3(a)~(d)に示す。また、CeNF 溶液のみをスプレードライして作製した CeNF の粉体の SEM 画像を図 3(e)、(f)に示す。SEM 像から分かるようにタルク、ペーマイト、炭酸カルシウムには表面に CeNF が被覆しているのが観察された。また、CeNF 単独では図 3(f)のように歪んだ形状で凝集していることが分かった。これは CeNF 表面の水素結合によってそれぞれが凝集していると思われる。しかしながら、図 3(e)の低倍率の画像が示すように、太く長いファイバーはそのまの形状で乾燥されて存在しており、これは、他のファイラーと複合した場合も、同様の傾向を示した。シリカと CeNF の複合では、シリカ微粒子が小さいため、凝集した CeNF にシリカが付着している様子が観察された。

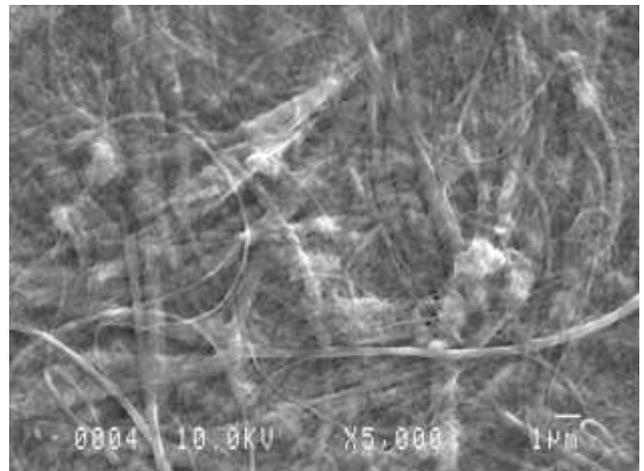


図1 低解繊CeNFのSEM画像



図2 CeNFと無機ファイラーの混合溶液とスプレードライ後の複合粉体

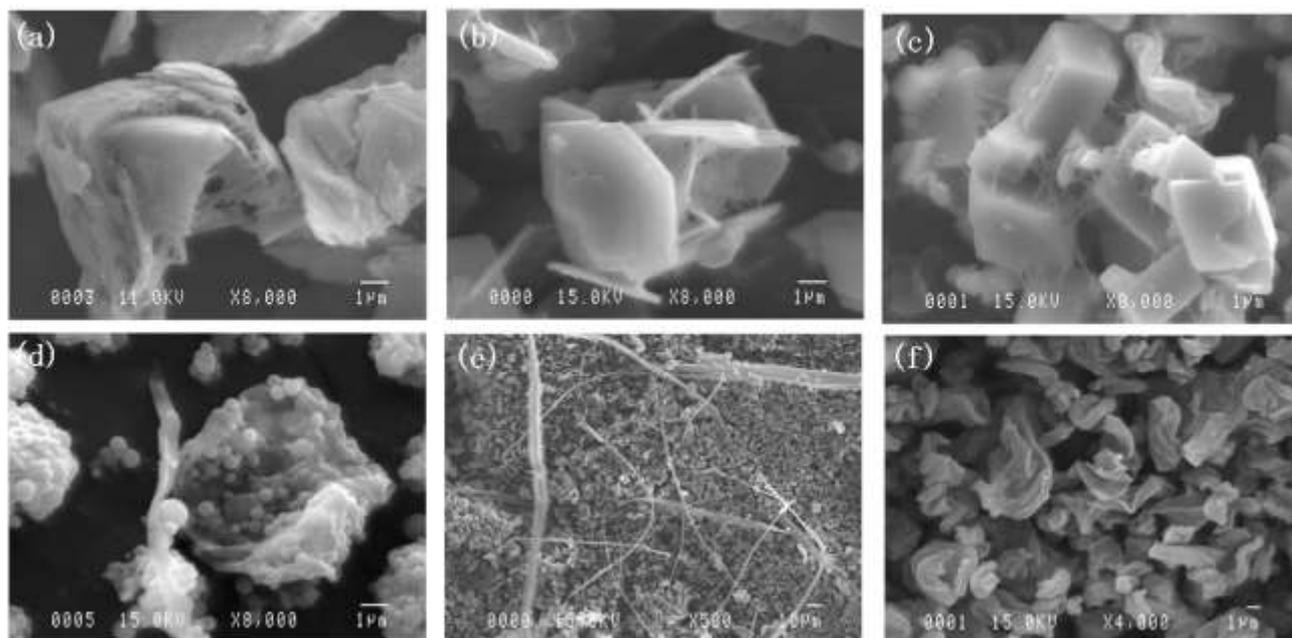


図3 スプレッドドライ後の複合ファイバーまたはCeNFのSEM画像;(a) タルク/CeNF、(b) ベーマイト)/CeNF、(c) 炭酸カルシウム/CeNF、(d) シリカ/CeNF、(e),(f) CeNF

表1 各ファイラーおよびCeNFとの複合ファイラーの粒度(D50)

ファイラーの種類	処理前	スプレッドドライ後
タルク	4.9 $\mu\text{m}$	5.1 $\mu\text{m}$
ベーマイト	4.9 $\mu\text{m}$	5.6 $\mu\text{m}$
炭酸カルシウム	8.3 $\mu\text{m}$	6.2 $\mu\text{m}$
シリカ	0.95 $\mu\text{m}$	4.3 $\mu\text{m}$

表1にレーザー回折式粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル製、MT3300EX II)を用いて無機ファイラーのみの粒度(D50)と、スプレッドドライでCeNFと複合化した後の複合ファイラーの粒度を示す。無機ファイラー表面をCeNFで被覆しても被覆層の厚みは大変薄いので、粒度には反映されないと思われるが、タルク、ベーマイトの複合ファイラーで粒度が少し大きくなっているのは、CeNFを介して軽度の凝集が発生したことが原因と思われる。一方、炭酸カルシウムは試薬の状態で凝集があったものが、スプレッドドライによって分散されたことで粒度が小さくなったと考えられる。シリカについてはSEM像より、凝集したCeNFの粒度を測定しているのにほぼ等しい状態であるため、4.3  $\mu\text{m}$ となった。スプレッドドライによるこれらの粉体の回収率は、ファイラーの種類によって異なる傾向を示し、また同じファイラーでもCeNFとの割合や水での希釈の程度によっても変化した。平均的にはタルク/CeNFの場合が最も回収率は高く、77~78%であった。続いて、ベーマイト、シリカ、炭酸カルシウムの順で減少し、CeNFのみでは50%以下の回収率になった。この収率の減少はスプレッドドライ装置のガラスシリンダーへの粉体の付着や、サイクロンで捕集できず、フィルターに付着したものが増えたことに起因すると考えられる。スプレッドドライ後の複合粉体を150°Cで乾燥させても重量減はなかったことから、完全に水分が除

去された粉体が回収できていた。

### 3. 2 等温・非等温結晶化測定

今回、PLAに対するファイラーの割合を一定にするため、バッチ式の混練機を用いた。表2にそれぞれのファイラー単体とCeNFとの複合ファイラーおよびCeNF粉体のみをPLAと複合させてできた複合材料の半結晶化時間をDSCで測定した結果の一覧を示す。タルクは結晶核剤として使われているが、本研究においても他のファイラーと比べて高い効果を示し、他のファイラーと同様にPLAに対して5 wt%加えた場合は、結晶化が早く進みすぎて、40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で所定の温度に降温させている間に結晶化が始まっていた。このような系では、熱流束タイプのDSCでは測定不能であり、200  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上で降温できる入力補償タイプのDSCを用いる必要がある。従って、タルクに関してはPLAに対して1 wt%添加したが、それでも他の5 wt%ファイラーを添加したものより結晶化が早く進む結果が得られた。タルクの次にPLAの結晶化が促進されたのはCeNFのみの粉体を添加したものであった。CeNFは、前述のSEM画像のようにスプレッドドライによって凝集が起きているため、本来ならば100  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上と言われる比表面積は、減少していると思われるが、CeNFの表面でのPLAの結晶が促されていると考えられる。一方、ベーマイト、炭酸カルシウム、シリカのファイラー単独のものを5 wt%加えたものはPLAのみと比較して結晶化の促進はあまり見られなかった。しかしながら、それぞれをCeNFで複合させたファイラーをPLAに加えたものでは、どれも結晶化時間が短縮された。このことは、ファイラー表面のCeNFがPLAの結晶化に寄与しているためと考えられ、実際CeNF単独の粉体を加えたものと近い結晶化時間をどの温度帯においても示した。しかしながら、複合ファイラー中のCeNFの割合は20 wt%であるため、

表2 PLAおよび複合材料の温度と半結晶化時間(min)の関係

温度(°C)	PLA	タルク 1%	タルク /CeNF 1%	BMT 5%	BMT/CeNF 5%	炭酸カルシウム 5%	炭酸カルシウム/CeNF 5%	SiO2 5%	SiO2/CeNF 5%	低解繊 CeNF 5%
95	9.2	1.9	3.3	9.4	6.7	8.9	6.2	9.1	6.2	5.2
105	6.6	1.3	2.1	6.8	4.6	6.3	4.3	6.4	4.3	3.5
115	12.4	1.5	2.2	10.5	6.1	11.4	5.9	10.7	5.1	4.5
125	50.2	5.2	5.3	44.4	19.6	36.7	20.2	40.5	18.8	18.9

PLA に 5 wt%複合フィラーを加えた場合、PLA に占める CeNF の割合はわずか 1 wt%である。タルク以外の無機フィラーのみを 5 wt%加えた場合ではほとんど結晶化の効果がなかったに対し、CeNF をわずか 1 wt%加えただけで、CeNF を 5 wt%加えたものに近い結晶化促進の効果が見られたのは興味深い。ただし、タルクの場合では CeNF で被覆することで逆に結晶化時間が長くなった。つまり、結晶核剤としての効果はタルクが最もあり、その次に CeNF であることから、タルクの表面を CeNF で被覆し、かつ CeNF を加えた分のタルクの割合が減ったことで PLA に対するタルクの結晶核剤としての効果が減ったといえる。

この結晶核剤として効果は、非等温結晶化測定の結果からも示せた。表 3 にフィラー単独および CeNF で被覆した複合フィラー、CeNF 単独の粉体を PLA に 5 wt%(タルクでは 1 wt%) 添加した場合の降温結晶化温度を示す。熔融状態から 1 °C/min で降温させた場合の結晶化による発熱ピークの際の温度は、PLA のみが 104.8°Cだったのに対し、タルクを 1 wt%加えたものは 122.7°Cとなり、熔融状態(180°C)から冷却していった際に早く結晶化が始まることを意味しており、タルクが結晶核剤として働いていることが分かる。また、ベーマイト、炭酸カルシウム、シリカ単独に関しては PLA のみとほとんど結晶化温度が変わらなかったのに対し、CeNF で被覆した複合フィラーを添加した場合は 113~115°Cに結晶化のピークが現れ、結晶化が促進されていると言える。さらに、CeNF 粉体のみを添加したときは、115°Cであり、この結果からもタルク以外のフィラーを CeNF で被覆することで CeNF 単独と同様の結晶核剤として働いていることが分かった。PP に関しても、タルク系を 20 wt%または炭酸カルシウム系を 10 wt%添加したものの複合シートを用いて非等温結晶化測定を行っ

た結果、PP のみが 105.2°Cに降温結晶化のピーク温度を示したのに対し、タルクを添加すると CeNF の有無にほとんど影響せず 118°C付近に、炭酸カルシウムの場合は、CeNF 無しが 109.4°Cだったのに対し、複合フィラーでは 113.6°Cを示した。PP においても炭酸カルシウムの場合は CeNF との複合効果が現れていた。以上より、結晶核剤としてほとんど働かないような無機フィラーでも、CeNF と複合化することで結晶化が進み、成形サイクルの短縮化へとつながると期待できる。

### 3. 3 引張試験

PLA にタルクまたはベーマイト、PP にタルクまたは炭酸カルシウムを複合化させたシートを、引張試験を行った結果を表 4 に示す。PLA および PP にフィラーや CeNF との複合フィラーを添加した結果、引張応力は大きく変化しなかった。一方、引張弾性率に関しては、無機フィラーの剛性の影響でどれも向上したが、タルクに関しては複合フィラーを添加した場合の方が、向上率が小さくなった。ベーマイトと炭酸カルシウムは、それぞれ PLA および PP に添加した結果、複合フィラーを添加した場合の方がフィラー単独を添加した場合より引張弾性率は向上した。図 4 に PP に炭酸カルシウムの

表4 引張試験結果

ポリマー/フィラー	引張応力 (MPa)	引張弾性率 (GPa)	向上率(弾性率)(%)
PLAのみ	56.5	2.4	-
PLA/タルク 1wt%	61.6	3.3	38
PLA/タルク/CeNF 1wt%	61.4	3.2	33
PLA/タルク 10wt%	61.1	4.1	71
PLA/タルク/CeNF 10wt%	60.0	3.9	63
PLA/BMT 5wt%	58.5	3.4	42
PLA/BMT/CeNF 5wt%	57.3	3.5	46
PPのみ	33.0	1.5	-
PP/タルク 20wt%	33.1	2.6	73
PP/タルク/CeNF 20wt%	29.8	2.3	53
PP/炭カル 10wt%	30.0	1.7	13
PP/炭カル/CeNF 10wt%	30.6	1.8	20

表3 PLAおよび複合材料の非温結晶化測定結果

フィラーの種類	降温結晶化温度 (°C)	
	CeNF被覆無	CeNF被覆有
タルク	122.7	122.6
ベーマイト	106.3	112.7
炭酸カルシウム	105.4	113
シリカ	106.3	115
低解繊CeNFのみ		114.8
PLAのみ	104.8	

みと複合フィラーをそれぞれ 10 wt%加えた複合シートを凍結破断させた断面の SEM 画像を示す。炭酸カルシウムのみを混ぜたものでは、PP 中にフィラーの大きな凝集物が多く見られ、また破断の際にできたキュービック状のフィラーが抜けた跡がはっきりと分かった。一方、複合フィラーを混ぜた場合では凝集は少なく、フィラーが抜けた跡が炭酸カルシウムのみと比べて目立たなかった。以上より、CeNF と複合化することで、熔融混練中でのフィラーの再凝集を防ぎ、PP とフィラーとの界面強度が上がることで、破断させた場合に樹脂とフィラーとの界面より、樹脂間での凝集破壊が起こる割合が多くなっている可能性が考えられる。引張試験結果の傾向は、等温・非等温結晶化測定におけるフィラーの結晶核剤としての効果に類似していた。つまり、フィラーや CeNF 表面での樹脂の結晶成長による結晶化度の変化や、樹脂とフィラーまたは複合フィラー表面の界面強度に違いが出て、これらが引張強度に影響していると考えられる。しかしながら、今回作製した複合フィラーはフィラー表面に CeNF が被覆しており、単独でファイバーとして存在している CeNF は少ないため、これを樹脂に混ぜた場合に、ガラス繊維や炭素繊維のように繊維による強度補強が十分発揮されなかった。

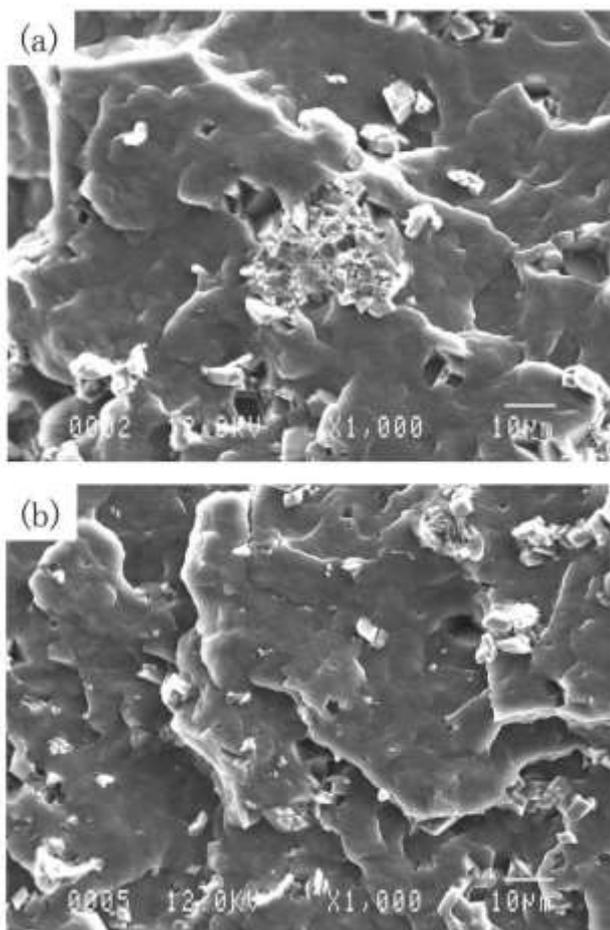


図4 シートの破断面のSEM画像；  
(a)PP/炭酸カルシウム、(b)PP/炭酸カルシウム/CeNF

#### 4. まとめ

本研究では、CeNF を直接 PLA や PP 樹脂と混ぜて熱的・機械的物性の向上を目指すのではなく、従来使われてきた無機フィラーと CeNF を複合化したフィラーを添加することで物性の向上を目指した。複合フィラーは、スプレードライ法によって行い、5  $\mu$ m 前後の無機フィラーの表面を CeNF が被覆している複合フィラーが作製できた。CeNF で被覆していない無機フィラーと複合フィラーを同量 PLA に添加して作製した複合シートの等温結晶化測定を行った結果、タルクは他のフィラーと比べてわずか 1 wt% 追加しただけで大幅に結晶化が促進された。一方、ベーマイト、炭酸カルシウム、シリカ単独では PLA のみと比較して結晶核剤としての効果は小さかったが、表面を CeNF で被覆した複合フィラーを添加すると、結晶化時間が短縮された。CeNF のみで構成される粉体を PLA に添加した場合は、タルク単独を添加した場合より結晶核剤としての効果は小さかったことから、タルクの表面を CeNF で被覆したフィラーでは、タルクのみと比べて効果が小さくなった。PLA や PP と複合フィラーから成る複合シートの引張試験を行った結果、無機フィラーの剛性の影響で引張弾性率は向上した。ベーマイトと炭酸カルシウムに関しては CeNF で被覆した複合フィラーを加えた方が引張弾性率は向上したが、タルクの場合は CeNF で被覆することで逆にタルクのみと比べて減少した。今後は、複合フィラーを作製する際の条件を変えることで、フィラーの表面を被覆した CeNF と、凝集せずに繊維状として残る CeNF が同時に作製できれば、フィラー表面の活性度を上げることによる結晶化促進と、繊維の補強効果の両立が可能になると考えている。

#### 【参考文献】

- 1) L. Suryanegara, A.N. Nakagaito, and H. Yano, The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites, *Comp. Sci. Technol.* 69, pp.1187-1192 (2009).
- 2) Y. Peng, D.J. Gardner, and Y. Han, Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method, *Cellulose* 19, pp.91-102 (2012).