

木質セルロースナノファイバー配合による天然ゴムの物性改善

Improvement of Physicochemical Properties of Natural Rubber Reinforced with Nanofibrillated Woody Cellulose

研究代表者 工学部化学生命工学科*1 教授 白石 浩平
Kohei Shiraishi
共同研究者 西川ゴム工業株式会社*2 技術本部技術開発部 矢野 徹
Toru Yano
工学部生物化学工学科*3 学生 三田 浩貴
Hirotaka Mita
(独) 産業技術総合研究所中国センター*4 遠藤 貴士
Takashi Endo

Mechanical nanofibrillated cellulose (CNF) reinforced natural rubber(NR) composite was prepared by melting kneading process in the presence of peroxides as a crosslinker. CNF as an alternative material for petroleum-derived carbon black (CB) was used to improve physicochemical properties of NR based on homogenous dispersion of CNF in the NR and interfacial adhesion between NR and CNF. The tensile strengths of NR/CNF composites were up to 1.7 times higher than that of NR/CB one over 350% of the elongation. From a result of other CNF originated from woody celluloses such as Japanese cypress and eucalypt, the tensile strength of CNF/NR composites was increased with increasing the specific surface area regardless of their origin.

Keywords: natural rubber, nanofibrillated cellulose, woody cellulose, specific surface area

1. はじめに

汎用産業品としての「ゴム」は、自動車、家電、機械部品、日用品等様々な用途に使用される欠くことのできない素材である。しかし、素材の多くは将来、枯渇化が危惧される石油等の化石資源由来であり、さらに物性や耐候性を改善するため、しばしば同由来の多種類の添加剤が使用されている。化石資源由来の素材は、使用後、焼却処分等によって発生するCO₂の大気中への蓄積が地球温暖化の一因子とされ、削減も望まれている。国際的な経済活動の活性化で各種素材の価格も高騰するなか、原料コストを低減等も含む制限下で上記課題を解決する非化石資源による代替材料が注目されている^①。

再生可能資源である植物由来の天然ゴム(NR)は比較的安価であり、化石燃料由来の合成ゴムの代替材料として、転換が有効とされている。既に一部のタイヤメーカーによって構成成分の殆どがNRからなる産業品の開発も進んでいる。

一方、NRの合目的な利用には、合成ゴムと同様に、

物性や耐候性を高めるカーボンブラック(CB)等化石燃料由来添加剤の配合が必須であり、NRのみならず添加剤も安価な植物由来品での代替が求められる。

本研究ではカーボンニュートラルな産業品ゴム素材としてNRを実用化するため、CBの代替素材として植物由来のセルロースをナノ解繊したセルロースナノファイバー(CNF)の使用を試みた。セルロースファイバーは植物由来のみならず、人体無害、未利用バイオマス資源を用いる強化繊維としての多くの利点がある^②。また、ナノ単位の極細繊維であるCNFは、NR強化に必要なNRマトリクス中での分散性やNRとの分子レベルでの強い相互作用も期待され、少量添加で高い補強材としての効果が期待される^③。CNFは繊維間の強い凝集力により水等の溶媒分散系では安定であるが、乾燥すると再凝集する。NRへのCNFのナノコンポジット化の研究は進んでいるが^{④-⑤}、解繊並びにNRにCNFを分散及び配合する技術が必要で、メカニカル解繊とNRラテックスとの水分分散系での混合法について検討した。

さらに、実用化を視野に入れ、CNF添加効果を高めるため、ゴム分子間を架橋する過酸化物質、エポキシ化天然ゴム(ENR)を使用するなか、高性能なバイオベースゴムへの転換を試みた。なお、ナノセルロースの作製には、市販セルロース(W-50GK)のほか、ヒノキやユーカリ由来の木質セルロースについても同様に物性を評価した。

*原稿受付 2013年5月13日

*1,3 〒739-2116 東広島市高屋うめの辺1

E-mail siraisi@hiro.kindai.ac.jp

*2 〒733-8510 広島市西区三篠町2丁目2-8

*4 〒739-0046 東広島市鏡山3丁目11-32

2. 実験方法

2.1 試薬

NR(ペールクレープ：スリランカ製)，ENR(タイ・Limited 社製)，過酸化物(パーヘキサ 25B-40)，老化防止剤(ノンフレックス RD)(精工化学製)，セルロース粉末 W-50GK(日本製紙ケミカル)，ヒノキ粉末(ディスクミル処理品)(岡山県真庭市産)，ユーカリ粉末(ディスクミル処理品)(オーストラリア産)カーボンブラック(カーボン#60G:三菱カーボン製)をそのまま用いた。

2.2 テストピース作製方法

2.2(a) セルロースナノファイバー(CNF)懸濁液調製

湿式ディスクミル(増幸産業(株))を用いて W-50GK, ヒノキ片, ユーカリ片から 3 種類のセルロース粉末をそれぞれ純水とともに粉碎し, 約 5.0w%濃度の CNF 懸濁液に調整する。5w%セルロース粉末懸濁液を湿式ディスクミルにより約 3 h 粉碎して CNF 懸濁液とした。このとき粉碎は, ディスクミル間隔 150 μ m~200 μ m, 1800 rpm の回転数で行った。

2.2(b) ゴム成分作製方法

自転公転ミキサーを用いて CNF 懸濁液 100 量部に對して所定濃度の NR ラテックス 100~400 量部を常温で混合する。次に, ラテックス混合物をテフロントレイに入れ, 80 $^{\circ}$ C で 3 日間乾燥する。テストロール(関西ロール(株))で, NR と ENR50 を混合する。配合量は NR (90 重量部), ENR50 (10 重量部), ラジカル発生剤(パーヘキサ 25B-40) (3 重量部), RD (3 重量部) を主なゴム成分とする。これらに上記調製した CNF, PCDI, CB(カーボン#60G)等を所定の割合で混合させ均一分散する。4 号真空プレス機(関西ロール製)を用い 180 $^{\circ}$ C で 360 秒加温し, 厚さ 2 mm のゴムシートに成型する。ゴムシートから金型を用いて 3 号ダンベル型試験片に打ち抜き引張強度試験に使用した。

2.3 機器分析

2.3(a) SEM 観察

ディスクミル処理した CNF(5.0w%)を約 20 g とり, 水 / t-Butyl Alcohol(tBuOH)の混合比を純水から段階的に水比を減少して置換—遠心分離—置換を繰り返して水が tBuOH に換わるまで置換した後, 凍結乾燥を 1 日, 真空乾燥を 1 週間行い, CNF 乾燥試料を得た。次に, 乾燥 CNF にスパッター装置(HITACHI ION SPUTTER E-1045)を用いて 15mA・90sec で白金表面コーティング後, SEM(HITACHI Scanning Electron Microscope S-4800)を用いて電子ビームの強さを 1 kV~7 kV に変化

して表面観察した。

2.3(b) CNF の粒度分布測定

各 CNF 懸濁液を純水で約 800 倍に希釈し, レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置(Horiba Partica LA-950V2)を用いて測定した。

2.3(c) 比表面積測定実験

ディスクミル処理した CNF(5.0w%)を約 20g とり, tBuOH を用いて 2.2 (b) と同様に乾燥粉末を調製した。BEL SORP -vac II (日本ベル株式会社)を用いてサンプル管内を 30~60 分間高速減圧する。サンプル管の重量を測定した後, 専用ロートで試料約 0.2 g をサンプル管に精評し, BEL SORP -MAX(日本ベル株式会社)を用いて比表面積を測定した。比表面積は, 窒素ガスをサンプルに吹き込みその吸着量を基に BET 吸着式 1 を用いて 1g 当たりの比表面積を測定した。

$$P/V(P_0-P)=1/V_m C + ((C-1)/(V_m C))(P/P_0)$$

式 1 BET の吸着等温式

P_0 : 飽和水蒸気圧

V_m : 単分子層吸着量, 気体分子が固定表面で単分子層を形成したときの吸着量

C : 吸着熱などに関するパラメーター >0

2.4 物性試験

2.4(a) 引張試験

物性試験は引張強度試験機(デジタル制御万能材料試験機 5566 : INSTRON 製)を用いて, JIS K7113 に準じて 3 号ダンベル型試験片を用いて引張強度を測定した。

2.4(b) 圧縮永久歪み試験

引張試験後の分断した試験片を用いて圧縮永久ひずみ試験を行った。圧縮永久歪み試験とは, 静的な圧縮やせん断力を受ける部分に用いられる架橋ゴムの圧縮による残留ひずみを測定する試験。100 $^{\circ}$ C で 22 h 圧縮させた後, 圧縮力を除いて 30 min 時間経過後に残留している歪みを圧縮永久歪み率(C_s)とし次の式で求める。

$$C_s = \{(t_0 - t_1)/(t_0 - t_2)\} \times 100$$

(式 2) 圧縮永久歪み率計算式

t_0 : 試験片の原厚(mm)

t_1 : 試験片を圧縮装置から取り出し 30 分経過した後の

厚さ(mm)

t_2 : 圧縮ひずみを加えた状態での試験片の厚さ(mm)

3. 結果と考察

3.1 SEM 観察による CNF の形状

湿式メカニカル解繊により調製した各 CNF の凍結乾燥品の SEM 写真を図 1～図 3 に示す。

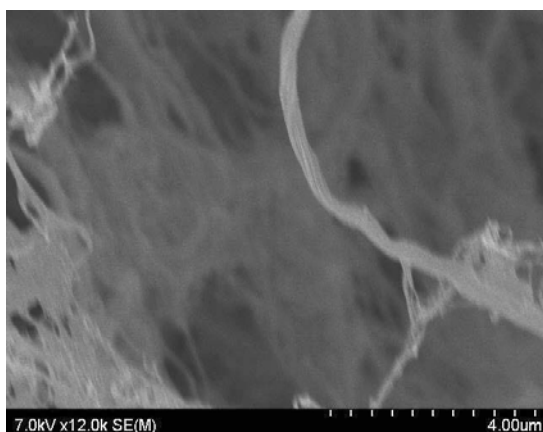


図 1 W-50GK 由来 CNF の SEM 像(×12,000 倍)



図 2 ヒノキ由来 CNF の SEM 像 (×4410 倍)

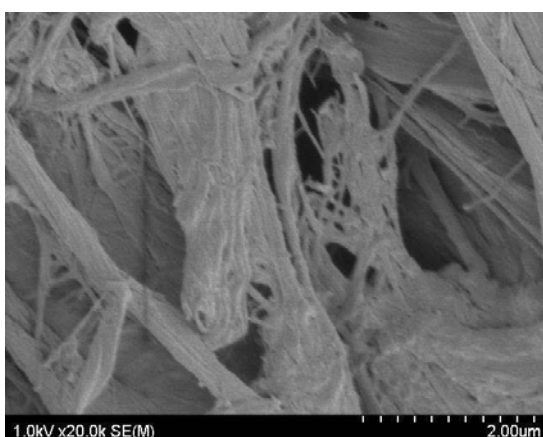


図 3 ユーカリ由来 CNF の SEM 結果(×20,000 倍)

図から、セルロース精製市販精製品(W-50GK)、ヒノキ、ユーカリとも繊維形状を保ち、繊維径が何れも約 60～100nm でナノレベルに解繊可能であると考えられる。また、湿式ディスクミル法では、木質セルロースの由来に依らず上記ナノサイズに解繊可能であると考えられる。

3.2 粒度分布測定

セルロースの形状を知るため、市販セルロース精製品(W-50GK)のディスクミル処理後の粒度分布結果を図 4 に示す。

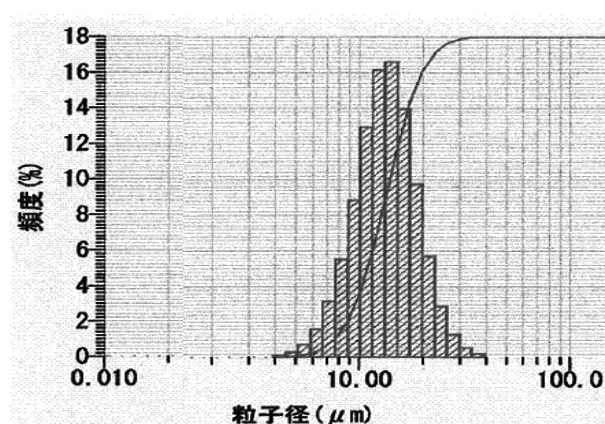


図 4 ディスクミル処理後 W-50GK の粒度分布

図から、平均繊維長が約 13 μm であり、SEM 観察の結果と併せて、約 100～200 の高アスペクト比の繊維に解繊されていると考えられる。

3.3 CNF の偏光顕微鏡観察

CNF 繊維のさらに詳細な形態を知るため、偏光顕微鏡を用いて、CNF 形態を観察した結果を図 5 に示す。

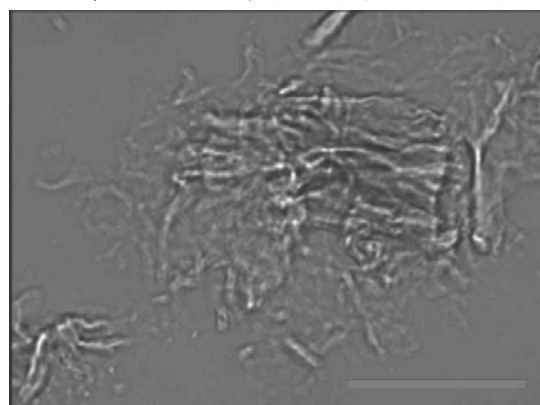


図 5 W-50GK 由来 CNF 偏光顕微鏡写真 (ラインの長さが 5μm)

図より、平均繊維長が 10 μm である粒度分布測定と同様な結果を得た。さらに、繊維はバラバラに分散しておら

ザナノ径繊維が部分的に凝集して表面のナノ繊維が突き出したようなマイクロ粒子様の形状を認めた。配合時に樹脂等の補強に有効な 10 μm 前後サイズの粒子形状と表面に突き出した結合性の強いナノ繊維によるゴム等のマトリクス素材等との高い結合力が期待される。

3.4 比表面積測定結果

3-1~3-3 項の SEM 画像、粒径分布、及び偏光顕微鏡の測定結果は CNF の凝集状態を反映して同一ではない。ナノレベルに解繊した CNF の NR への添加効果を指標する物性として、CNF の比表面積を求めた結果を図 6 及び図 7 に示す。

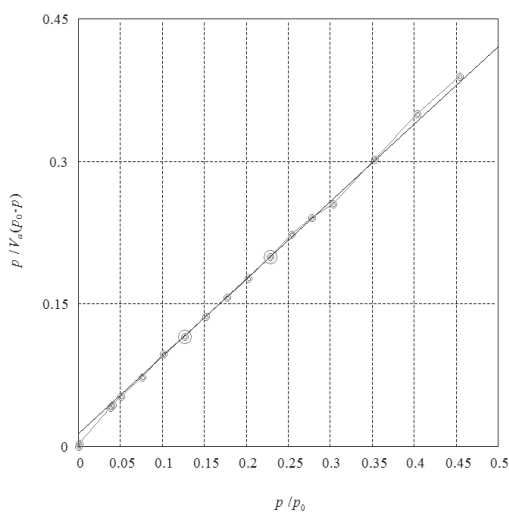


図 6 W-50GK の比表面積測定

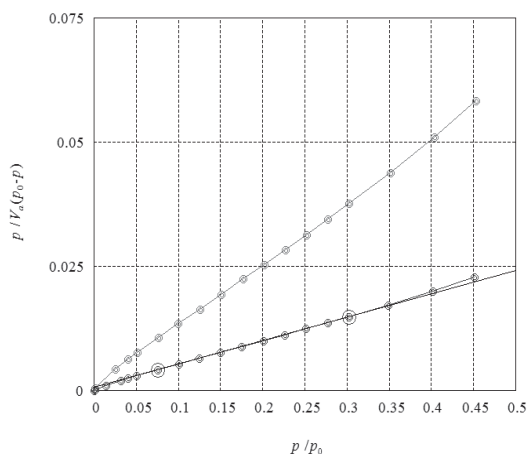


図 7 ヒノキ(上)とユーカリ(下)の比表面積測定

図 6 及び図 7 から得られた比表面積を表 1 にまとめる。

表 1 比表面積測定結果

CNF	比表面積 (m^2/g)
セルロース市販精製品(原料)	5.3
セルロース市販精製品	124.0
ユーカリ粉末	102.0
ヒノキ粉末	112.0

湿式ディスクミルによる解繊の結果、原料に比較して、比表面積が約 25 倍に増加した。また、由来の異なる木質セルロースからの比表面積も同様に増加した。なお、増加した比表面積も繊維の凝集塊として評価されていると考えられる。

3.5 引張強度試験結果

CNF の NR 補強材としての性能を知るために、作製した NR/CNF コンポジット(G3~G6)を NR/CB コンポジット(G2)と比較検討した。コンポジット配合比を表 2 に示す。なお、ゴム X は CNF と水分散混合した NR ラテックスで、ゴム Y は ENR を示す。

表 2 CNF/NR コンポジット配合比(重量%)

Sample 重量比	G1	G2	G3	G4	G5	G6
NR(パールクレープ)	100				54	
ゴムX					10	
ゴムY					36	
カーボンブラック(CB)		10				
セルロース市販精製品(原料)			10			
セルロース市販精製品				10		
ユーカリ粉末					10	
ヒノキ粉末						10
老化防止剤					3	
過酸化物					3	

図 8 に NR/CNF コンポジットフィルムを NR のみのコントロール(G1)と NR/CB コンポジット(G2)と比較して示す。

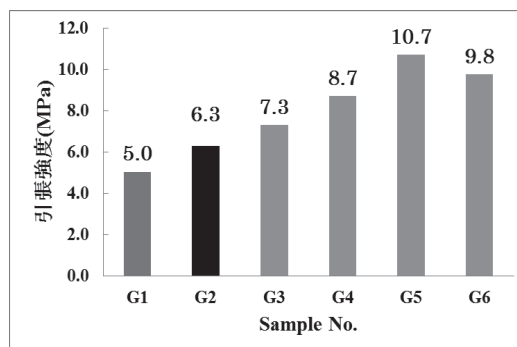


図 8 引張強度試験

図8から、CNFの添加あるいはセルロースファイバーの添加によって、いずれも実用化目標値の6.9MPa以上で、CBと同様あるいはそれ以上の強度を示した。また、木質セルロースの由来に依らずNRの引張強度を増大させる効果を示している。さらに、原料繊維よりもナノ繊維化したCNFの強度が増大している。従って、原料にも補強効果は認められるが、ナノ化によって比表面積増大したCNFはゴム中での分散安定性およびNR等との界面結合が強化されたため、原料対して高い補強効果を示したと考える。なお圧縮永久歪み(Cs)はG1~G6のいずれも目標値の40%以下であった。

図9に試験片の伸び率の結果を示す。

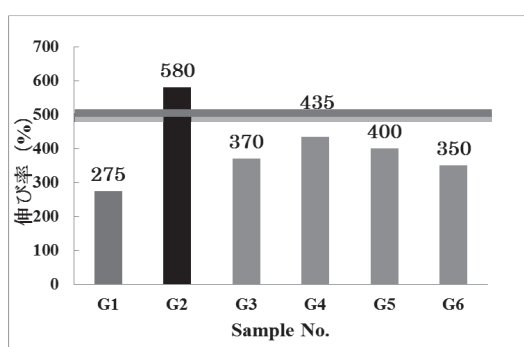


図9 引張伸び率試験

図から、CB添加系よりは幾分低下しているが、G4は目標値の500%をほぼ達成する435%の伸びを示し、他の木質セルロース添加も350%以上の伸び率を示した。また、引張強度と同様にナノ解繊によって、ゴムの伸び率も向上させる効果も認められた。ナノ解繊ヒノキ粉末(G6)は比表面積がG4、G5と同様であるにも拘わらず幾分低下している。CB表面は-COOH, フェノール性OH基, 芳香族環等のイオン結合性, 水素結合性, 疎水結合性の様々な官能基が存在するが、セルロースの表面の官能基は主としてOH基のみであることから、官能基による分散媒となるNR/ENRとの結合性の差が考えられ、物性を向上させるため、CNFへの酸化官能基付与等による検討も必要と考える。

4. まとめ

- セルロースをナノレベルにすることでCBと同程度、または高い引張強度が得られた。
- セルロースの由来によらず、物性の向上が認められた。これはセルロースを解繊して起こる、毛羽立ちによるCNFの反応性と天然ゴム中での分散均一性が増大したためと考えられる。

- これまで解繊による毛羽立ちの程度が写真でしか表すことができなかったが、比表面積を測定することで数値評価することが可能になり、物性との相関を認めた。以上のことから石油由来のCBを用いなくとも、セルロースを解繊したCNFを用いることにより、物性が改善されるとともに、セルロースの由来によらず物性が改善されるため、安価なセルロースを用いることでコストの削減ができ、環境への負荷が小さい素材として自動車部品など産業用部品として幅広い分野への応用が期待できる。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(平成21年~平成25年)「地域連携による次世代自動車技術に関する研究」の援助によって実施したものであり、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- J. Sahari and S. M. Sapuan, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **30**, (2011)166-174.
- D. Feldman, *J. Macromol. Sci., Part A-Pure. Appl. Chem.*, **49(9)**, (2012)784-793.
- E. Abraham, B. Deepa, L. A. Pothan, M. John, S. S. Narine, S. Thomas, and R. Anandjiwala, *Cellulose*, **20**, (2013)417-427.
- A. Bendahou, H. Kaddami, and A. Dufresne, *Eur. Polym. J.*, **46(4)**, (2010) 609-620.
- G. Siquira, S. Tapin-Lingua, J. Bras, PD da Silva, *Cellulose*, **18(1)**, (2011) 57-65.
- PM Visakh, S. Thomas, K. Oskman, AP Mathew, *Compos. A. Appl. Sci. Manuf.*, **43(4)**, (2012) 735-741.