

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13787

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーを用いた革新的ポリエチレン結晶構造制御

研究課題名(英文)Generation of shish-kebab crystal structure of HDPE using cellulose nanofibers

研究代表者

矢野 浩之 (Yano, Hiroyuki)

京都大学・生存圏研究所・教授

研究者番号：80192392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：系統的に構造をデザインした6種類の官能基をセルロースナノファイバー表面に導入し、熔融混練によりHDPEに添加し、射出成形後のTEM観察と粘弾性試験および強度試験よりシシケバブ構造の形成について検討した。ピバロイル化CNFをCNF重量ベースで10%添加すると樹脂中での分散性は良くないが、セルロースナノファイバーをシシとしてその表面からHDPEの折り畳み結晶が成長したシシケバブ構造とHDPEの伸び切り鎖結晶をシシとしてその表面からHDPEの折り畳み結晶が成長したシシケバブ構造が顕著に形成された。強度特性との比較からシシケバブ構造の形成がHDPEの補強に貢献していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Six systematically designed chemical structures were incorporated to study cellulose nanofiber surface design for polymer reinforcement. The CNFs were melt extruded with high-density polyethylene (HDPE) and injection molded to evaluate their mechanical reinforcing efficiency. Although the pivaloylated CNFs show poor dispersibility in HDPE, the reinforcing efficiencies of the Young's modulus and tensile strength, as well as linear thermal expansion, are higher for pivaloylated CNFs than for other chemically modified CNFs. Transmission electron microscopy observation of pivaloylated-CNF-reinforced HDPE revealed that extended HDPE crystal chains were generated and an orderly folded crystal of HDPE chains grew from the extended HDPE crystal chains, as well as the surface of CNFs (double shish-kebab structure), after injection molding.

研究分野：木質科学

キーワード：セルロースナノファイバー ポリエチレン HDPE 伸び切り鎖結晶 複合材料 熔融混練 射出成形

1. 研究開始当初の背景

ポリエチレン(PE)は、軽量でポリマー生産量の約3割を占める代表的な汎用性樹脂である。最近、バイオマス由来のPEも上市されており、持続型社会を支える重要な高分子素材としての期待も大きい。しかし、現在のPEは弾性率が低く、用途が包装素材や容器、パイプ等に限定されている。一方で、PEは、その単純な構造から伸び切り鎖結晶の形成により鋼鉄を上回る高弾性率が得られることが理論的に知られており、実際、超高分子量ポリエチレンを用いた一軸方向への延伸で、200GPaを越える弾性率が得られている(鋼鉄: 210GPa@密度 7.8g/cm³)。もし、3次元成形体において、この高弾性を強く発現させることが出来れば、高分子材料の世界が変わるといっても過言では無い。軽量で高弾性の部材として、自動車部材や建築部材への利用が大きく進み、我が国の産業を支える大型資材となる。

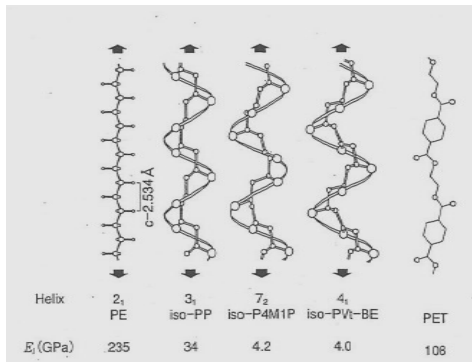


図1 高分子鎖の骨格構造と結晶弾性率(中前 2001, 未来材料)

研究代表者らは、表面を化学修飾したセルロースナノファイバーとHDPEを複合し射出成形すると、セルロースナノファイバーが射出方向に配向し、ナノファイバー間にPEの伸び切り鎖結晶が多数形成されることを発見した。さらに、セルロースナノファイバーとPE伸び切り鎖結晶の双方からPEの折り畳み鎖結晶(ケバブ)が規則的に成長し、CNFおよびPEをシシとした2種類のダブル・シシケバブ構造が形成されることも見出した。結晶性ポリマーにおいて、高速延伸等、特殊な条件下でのせん断応力の負荷でシシケバブ構造が形成されることはこれまでも知られているが、簡単な汎用的加工技術である射出成形で、しかも通常の射出成形条件下において、高密度にシシケバブ構造が形成された報告は無い。もし、200GPaの弾性率を示すPEシシを高密度で形成出来れば、少量のCNF添加で高弾性PE成形体の製造も期待できる。

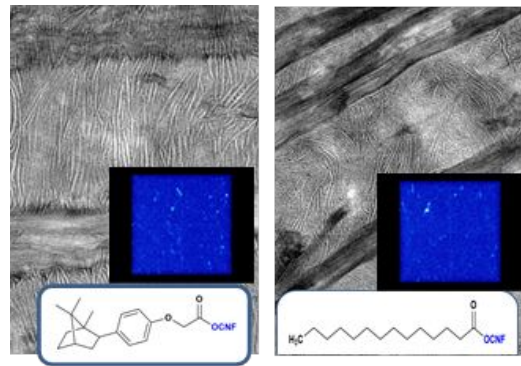


図2 表面化学修飾と結晶構造。左: ボルナンフェノール処理、右: ミリストイル化。

2. 研究の目的

本研究では、CNFの調整・化学変性・樹脂複合化に関する技術を、“PE伸び切り鎖結晶(シシ)を大量に形成する革新的結晶構造制御技術の開発”に特化して進め、PEの大幅な強度特性向上の可能性を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

これまでの検討の中で、直鎖状のかさ高いミリストイル基の導入では相溶性が優れていてもシシケバブ構造は形成されないこと、一方で、剛直なボルナンフェノール基を導入すると、相溶性は同程度でもシシケバブ構造が形成され、射出成形体の弾性率が大きく向上することが明らかになっている。このことから、シシケバブ構造の形成は、3つのステップによると考えている。すなわち、

- 1) 射出成形時の溶融 PE のせん断流動、伸長流動で剛直な CNF が射出方向に配向し、
- 2) その際、CNF 表面に PE 分子鎖が強く拘束され(直鎖状のミリストイル基とベンゼン環を有するボルナンフェノール基との違い)、PE 分子鎖も配向し、伸び切り鎖結晶(シシ)を形成。
- 3) シシ形成後、PE 折り畳み鎖による結晶性ラメラ(カバブ)がエピタキシー的に成長。同時に CNF からカバブがリング状に成長。

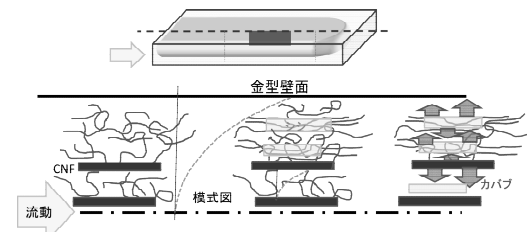


図3 射出成形によるシシケバブ構造形成の機構(推測)

以上のシシカバ形成の機構が正しいとすると、CNFを細くかつ均一にPE中に分散すればCNFの比表面積が増大し、かつ、適切な化学構造の導入により流動場内の乱れが小さくなり、単位体積あたりのシシが増大し、弾性率が增大すると考えられる。

このことから、本研究は、均一なCNFの調整、その化学変性および樹脂複合化に関する技術、複合体成形に関する技術を組み合わせ、“PE中でのCNFの均一分散を達成し、表面の化学修飾でPEシシを高密度に形成し、PEの飛躍的な強度特性向上について検討した。

(1) 実験材料

セルロースナノファイバーはリファイナー処理した針葉樹漂白パルプ(NBKP)をビーズミル(NVM-2, AIMEX Co., Ltd., Tokyo, Japan)により解繊して得た。ビーズミル処理は0.75wt%のパルプスラリーを1mmのジルコニア粒子を用い、回転速度2000rpm、600ml/minのフィード速度で行った。ビーズの充填率は70%である。図4にビーズミル処理CNFのSEM画像をリファイナー処理NBKPとともに示す。

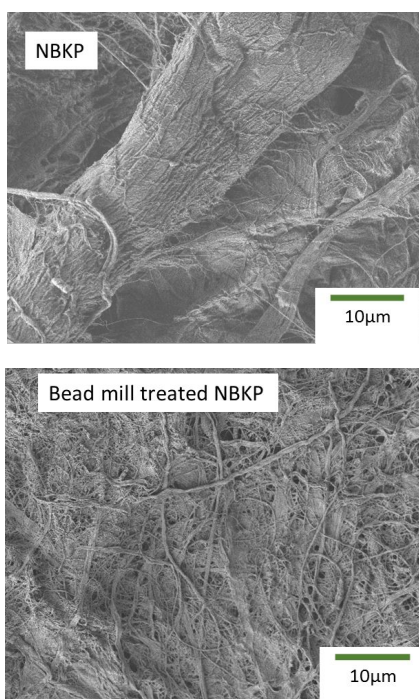


図4 原料パルプ(上)とビーズミルにより解繊したセルロースナノファイバー(下)

セルロースナノファイバーの凝集を生じないように注意しながらスラリー中の水分をNMP溶媒に置換した。続いて、無水酢酸あるいは酸クロライドを用い、図5に示す様々な表面の水酸基を選択的にエステル化したセルロースナノファイバーを調整した。水酸基の置換度は0.38-0.46の範囲である。

セルロースナノファイバーベースで

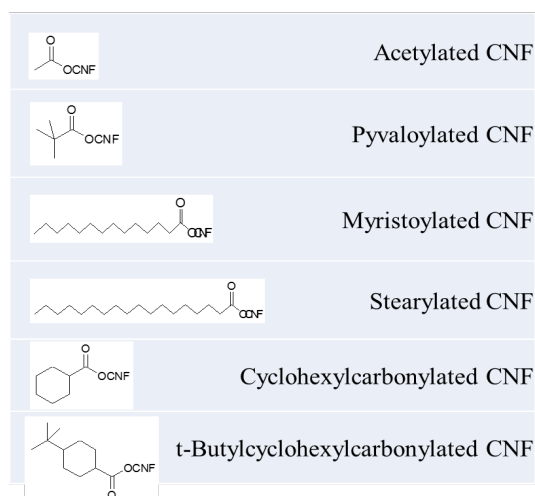


図5 セルロースナノファイバー表面に導入した官能基

	CNF, wt%	導入官能基, wt%	HDPE, wt%
	9.5%	1.0%	89.5%
	11.2%	2.6%	86.2%
	11.2%	6.6%	82.2%
	10.3%	7.4%	82.3%
	10.6%	3.5%	85.9%
	10.4%	4.7%	84.9%
未処理 CNF	10.7%	0.0%	89.3%

図6 各CNF添加樹脂ごとのCNF、導入官能基、HDPEの重量比

10wt%の樹脂混合物を得ることを目的とし、表面エステル化セルロースナノファイバーをイソプロパノールおよびHDPE粉末と混合し、それを二軸押出機(直径15mm、L/D:45)を用いてバレル温度を110-140に設定して200rpmで熔融混練した。押出速度は200g/時である。

得られたセルロースナノファイバー樹脂は射出成型機(NPX7-1F, Nissei-Plastic Industrial Co., Ltd., Nagano, Japan)によりダンベル型の試験片に加工した。射出成形

温度は 160、射出圧は 100MPa、射出速度は 80mm/s、金型温度は 40 とした。試験片の厚さは 1mm、長さは 80mm である。

(2) 評価方法：

射出成形試験片から TEM 観察用の試料をエポキシ樹脂中に包埋後ダイヤモンドナイフで切削した。サンプルは RuO₄ により染色してから観察に供した。観察には JEOL JEM1230 を持ち、加速電圧 120 kV で行った。

樹脂中での変性セルロースナノファイバーの分散性ならびに樹脂とセルロースナノファイバーとの相互作用を明らかにするために、レオメーター (AR-G2, TA Instruments、パラレルプレート、直径 8mm) を用いて動的弾性率の温度依存性を 110-160 の範囲で測定した。周波数は 1Hz、ひずみは 1%、昇温速度は 1 /min とした。

また、射出成形品の引張弾性率、引張強度をインストロン万能試験機により 23、相対湿度 50% の雰囲気下で測定した。クロスヘッドスピードは 10mm/min である。チャックにおける滑りの影響を除くために、試料の伸びはビデオカメラで測定した。

4. 研究成果

(1) 動的粘弾性

図 7 に各種化学修飾 CNF を CNF 重量ベースで 10wt% 添加した HDPE の動的弾性率 (G') について温度依存性を示す。

HDPE は 120 付近に融点を有しており、120 以上での G' が熔融状態での HDPE および CNF 添加 HDPE の熔融粘度に対応する。

CNF 添加により G' は大きく増大しているが、その程度は、表面に導入された官能基により異なることがわかる。並行しておこなった X 線トモグラフィによる解析では、樹脂中での分散性が最も悪いのは無処理の CNF、続いてアセチル化処理 CNF であり、分散性がすぐれていたのは長いアルキル鎖を導入したステアロイル化 CNF、ミリストイル化 CNF であった。また、シクロヘキサンカルボニレート CNF はターシャリーブチルの構造を導入することで相溶性が向上しており、導入した官能基の末端の構造が相溶性に影響することが示された。

長鎖のアルキル鎖を導入したことで CNF と HDPE との相溶性が向上しているステアロイル化 CNF、ミリストイル化 CNF において高い G' 値が見られるが、それとほぼ同等の補強性がピバロイル化 (赤線) で得られていることが解る。X 線トモグラフィによる解析からピバロイル化は相溶性は劣っており、樹脂中での分散性も良くない。それにも関わらず高い G' を示す点が特徴的である。セルロースナノファイバーにおいては、表面に導入した官能基と樹脂との相溶性、すなわち樹脂中での分散性だけでなく、官能基の構造も樹脂複合体の熔融粘度に影響するといえる。

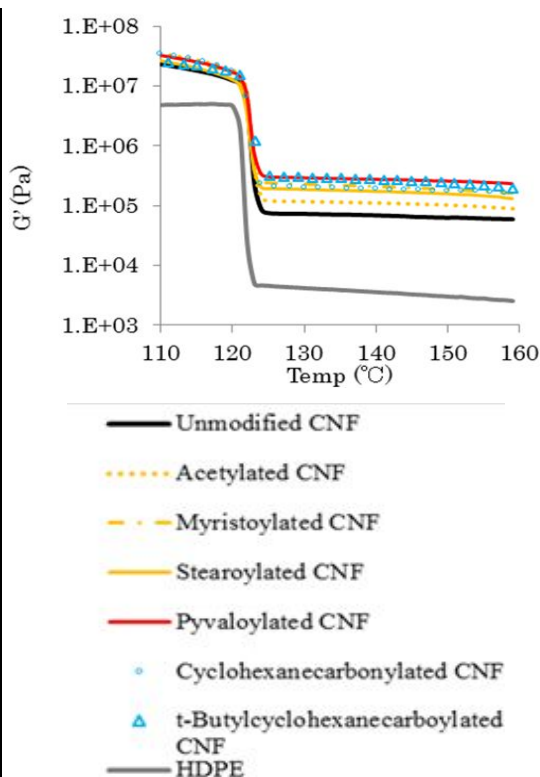


図 7 変性 CNF 添加 HDPE の動的弾性率

(2) TEM 観察によるシシケバブ構造の解析
図 8 に様々な官能基を導入した CNF を添加した HDPE の射出成形後の TEM 画像を示す。観察は射出成形品の金型に接する面から 100 μm ほど内部に入った個所で行っている。

ニートの HDPE ではランダム構造の球晶が多く形成されている。

画像で長い白い線として見えるのが HDPE の伸び切り鎖結晶、すなわち“シシ”である。結晶部には RuO₄ (染色薬剤) が入らないために白く見える。その表面から折り畳み結晶が成長しており、HDPE が形成するシシケバブ構造を形成している。また、セルロースナノファイバー表面からも折り畳み結晶の成長が認められる。セルロースナノファイバーはセルロースの伸び切り鎖微結晶なので、この構造もシシケバブ構造といえる。すなわち、射出成形時に、HDPE 伸び切り鎖結晶をシシとしたシシケバブ構造とセルロースナノファイバーのシシとしたシシケバブ構造の二種類のシシケバブ構造が CNF 複合 HDPE 中に同時に形成されるといえる。

このダブルシシケバブ構造の形成は、セルロースナノファイバー表面に導入した官能基の構造によって大きく異なる。

アセチル化 CNF 添加 HDPE ではセルロースナノファイバーが樹脂中で凝集体を形成しているため、シシケバブ構造がわずかに観察される程度である。

一方、ミリストイル化 CNF の添加では、セルロースナノファイバー表面から成長して

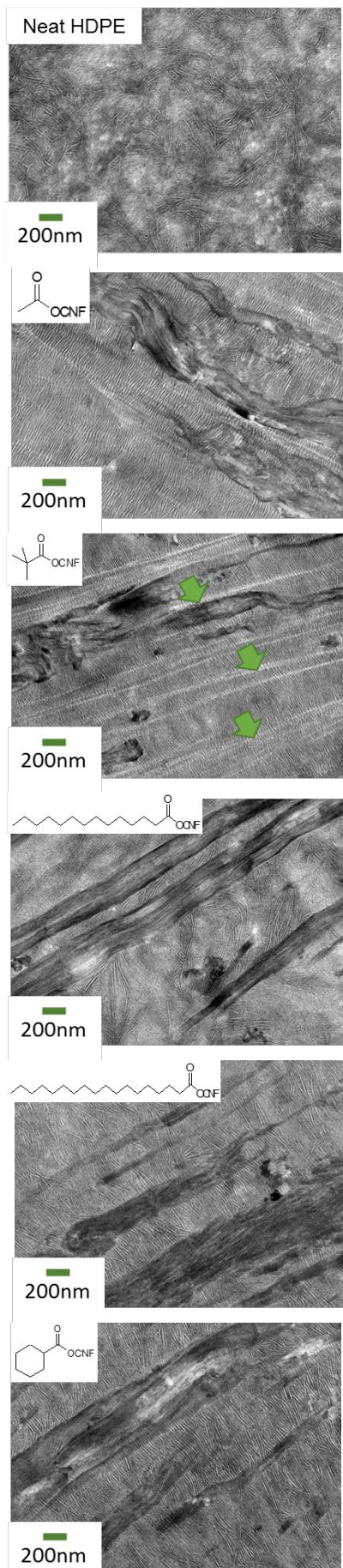


図 8 CNF 添加 HDPE 射出成形体におけるシシケバブ構造の形成

いるポリエチレンの折り畳み結晶の成長方向が揃っていない。CNF 表面がフレキシブルな長いアルキル鎖で覆われていることが原因と思われる。同様の傾向はステアロイル CNF 添加 HDPE でも見られる。ダブルシシケバブ構造は射出成形時のせん断場で形成されると考えられるが、その際、表面にフレキシブルな官能基が導入されていると CNF 表面上に HDPE 分子鎖が不規則に並び、結果として、表面から成長する折り畳み鎖の方向もそろわず不規則になると考えられる。

これに対してピバロイル化 CNF を添加して HDPE では、高い頻度で HDPE 伸び切り鎖結晶をシシとするシシケバブが形成されていることが解る（図中の矢印）。また、セルロースナノファイバー表面からも垂直の方向に規則的に折り畳み結晶が成長している。このダブルシシケバブ構造を立体的に考えるとセルロースナノファイバーを軸として放射方向にブラシの様に成長した HDPE の折り畳み結晶と伸び切り鎖の HDPE 結晶を軸として同じく放射方向にブラシの様に成長した HDPE の折り畳み結晶が射出方向に並行に規則的に並んだ構造をイメージできる。シクロヘキサンカルボニレート化 CNF についてもピバロイル化に次ぐダブルシシケバブ構造の形成を見ることが出来る。

以上の結果からは、CNF 表面にリジッドな構造が形成された方が長いアルキル鎖が導入されるよりもシシケバブ構造が形成しやすいといえる。一方で、そのような構造は HDPE との相溶性に劣るために CNF の均一分散を達成しにくく、CNF をシシとしたシシケバブ構造を形成しにくい方向にあると考えられる。

（3）強度特性

（2）で観察したシシケバブ構造と成形品の強度特性との関係について検討する。図よりピバロイル化 CNF の添加において最も高い補強性が得られていることが解る。続いて、ターシャリーブチルシクロヘキサンカルボニレート化 CNF およびシクロヘキサンカルボニレート CNF である。両者の比較からはターシャリーブチル基の効果は認められない。相溶性が良いミリストール化 CNF ならびにステアロイル化 CNF も比較的高い補強性を示すが、その程度はピバロイル化 CNF と比較すると低いといえる。これらの結果からはダブルシシケバブ構造の形成が HDPE の弾性率向上に貢献していることが明らかである。さらに、ミリストール化 CNF の結果から推測すると、ピバロイル化 CNF の様な HDPE の動きを拘束する官能基で、さらに相溶化剤等の添加により HDPE との相溶性を向上させ樹脂中での分散性を良くし比表面積を大きくすることができれば、より多くのシシケバブ構造が形成され、高い補強性が得られると考えられる。今後の課題である。

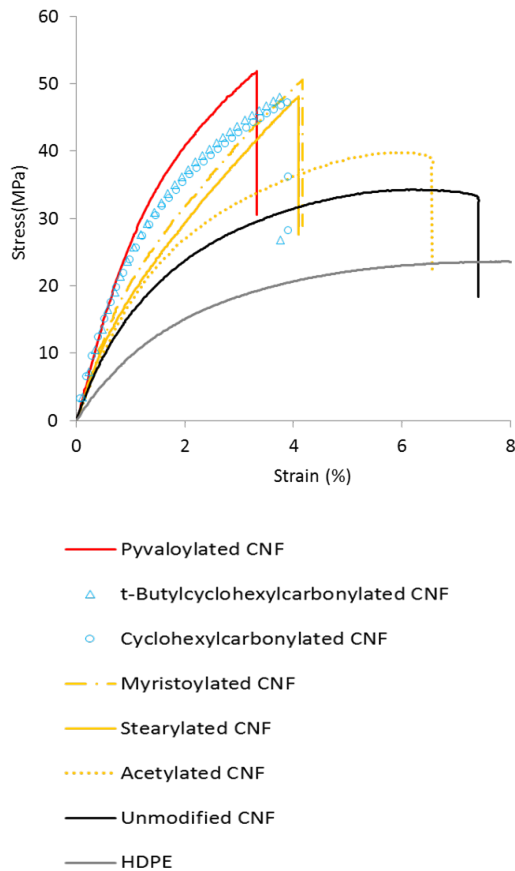


図9 変性 CNF 添加 HDPE の強度特性

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 2 件)

Nanocellulose composites projects for structural applications from 2005 in Kyoto, Hiroyuki Yano and Fumiaki Nakatsubo, 251st ACS National Meeting & Exposition, 2016 年 3 月.

セルロースナノファイバーによる熱可塑性樹脂の補強, 矢野浩之, セルロース学会第 22 回年次大会, 2015 年 7 月.

[図書](計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 浩之 (YANO HIROYUKI)
京都大学・生存圏研究所・教授
研究者番号: 8 0 1 9 2 3 9 2

(2) 研究分担者

阿部 賢太郎 (ABE KENTARO)
京都大学・生存圏研究所・准教授
研究者番号: 2 0 4 0 2 9 3 5