

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：84510

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560840

研究課題名(和文) バイオマス比率の高い機能性ゴム系グリーンコンポジットの創製及び機能性評価

研究課題名(英文) Preparation and Evaluation of Functionality of Biomass-rich and Highly-functional Rubber-based Green Composites

研究代表者

長谷 朝博(Nagatani, Asahiro)

兵庫県立工業技術センター・材料・分析技術部・上席研究員

研究者番号：10470220

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：植物バイオマスであるセルロースから扁平状微粒子及びナノファイバーを作製し、天然ゴムの補強剤として活用することにより、バイオマス比率の高い機能性グリーンコンポジットを創製し、その機能性評価を行った。

扁平状微粒子については、エポキシ化した母材を用いることで微粒子の添加効果が顕著にあらわれ、制振性やガスバリア性が大きく向上した。ナノファイバーについては、結合処理剤の利用により引張物性が大きく向上した。また、繊維長の引張物性への影響も顕著であった。

研究成果の概要(英文)： Flake-shaped cellulose particles(FSCPs) and cellulose nanofibers(CNFs) were prepared by mechanical ball milling and wet milling of fibrous cellulose. Biomass-rich and highly-functional rubber-based green composites were prepared by compounding these fillers with natural rubber(NR). Mechanical and functional properties of the composites were evaluated.

The damping and gas barrier properties of NR/FSCP composites were greatly improved by use of epoxidized NR as matrices. The tensile properties of NR/CNF composites were improved remarkably by the addition of chemical treating agents and affected significantly by the length of CNF.

研究分野：複合材料・物性

キーワード：バイオマス グリーンコンポジット 天然ゴム セルロース 扁平状微粒子 ナノファイバー 制振性
ガスバリア性

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、木材パルプセルロースに粉碎助剤を添加して機械的粉碎を行うことにより、扁平状微粒子が生成することを見出した(特許第 3787598 号『扁平セルロース粒子の製造方法』, 2006)。さらに、粉碎助剤の種類を選択することによって、微粒子の形状や表面特性が制御できることを明らかにし、化粧品原料としての応用に成功した。この微粒子は扁平状でバイオマス由来の微粒子であることから、後述するセルロースナノファイバーとともに、グリーンコンポジット開発のための補強剤としても注目を集めている。

一方、申請者らは、木材パルプセルロースを水に分散させた懸濁液を調製し、解繊処理することによって繊維径が約 30 nm のナノファイバーを作製し、天然ゴムとの複合化を行ってきた。セルロースナノファイバーを高分子材料の補強剤として用いたコンポジットに関する研究は、京都大学の矢野教授ら(例えば、A. N. Nakagaito at el., *Composites Science and Technology*, 2009)、神戸大学の西野教授ら(例えば、H. Yousefi at el., *Polymer Journal*, 2011)のグループで行われているが、ゴムを母材としたコンポジットに関する研究はプラスチックを母材としたコンポジットに比べて極めて少ない。申請者らは、天然ゴムにセルロースナノファイバーを 5 部添加することで、カーボンブラックを 20 部添加したものと同程度の補強効果があることを見出しており(A. Nagatani at el., *International Journal of Modern Physics*, in press)、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

(1)アスペクト比が約 100 のナノファイバーの作製

申請者らのこれまでの研究では、繊維径が約 30 nm でアスペクト比が数 100 のナノファイバーを補強剤として使用していたが、繊維同士が絡まり合ってゴム中での分散性に悪影響を及ぼしていることが認められた。そこで、繊維切断によってアスペクト比を 10 分の 1 程度にすることで絡まり合いを抑制し、アスペクト比の低減がナノファイバーのゴム中での分散性、コンポジットの機械的特性や機能性に及ぼす影響を明らかにする。

(2)天然ゴムと補強剤との界面相互作用向上を目的とした補強剤の表面処理の検討

コンポジットの機械的特性の向上や機能性発現のためには、天然ゴムと補強剤との界面相互作用の向上が不可欠である。界面相互作用の向上を図るための手法として、本研究では粉碎助剤による扁平状微粒子の表面処理及び水分散液によるナノファイバーの表面処理について検討し、界面相互作用がコンポジットの機械的特性や機能性に及ぼす影響を明らかにする。

(3)機能性(制振性、ガスバリア性、耐摩耗性)についての評価

扁平度が 100 以上の扁平状微粒子、アスペクト比が約 100 のナノファイバーに形状最適化を図ることにより、その形状効果を機能性発現のために有効に活用することができる。従来からガスバリア性、制振性の付与に用いられているマイカ等の無機充填剤との比較により、その優位性について明らかにする。また、ゴムと補強剤との界面相互作用の向上による耐摩耗性の付与を図り、カーボンブラック配合ゴムとの比較により、その優位性についても明らかにする。

3. 研究の方法

(1)アスペクト比が約 100 のナノファイバーの作製

これまでは、繊維径が約 30 nm でアスペクト比が数 100 のナノファイバーを補強剤として使用していたが、繊維同士が絡まり合い、ゴム中での分散性に悪影響を及ぼしていた。そこで、アスペクト比を 10 分の 1 程度にすることによって絡まり合いを抑制し、ゴム中でのナノファイバーの分散性を向上させる。アスペクト比低減の手法としては、事前のアルカリ処理及び作製したナノファイバーのボールミルによる機械的粉碎の二つを計画している。

(2)天然ゴムと補強剤との界面相互作用向上を目的とした補強剤の表面処理の検討

これまでの研究で、微粒子作製時に粉碎助剤として少量添加した化合物が、扁平状微粒子の生成に寄与すると同時に、微粒子の表面処理剤としても機能することがわかっている(A. Nagatani at el., *International Journal of Modern Physics*, in press)。そこで、本研究ではマレイン酸変性ゴム、エポキシ変性ゴムをはじめとした各種変性ゴムの微粒子を粉碎助剤として添加し、粉碎時のメカノケミカル反応によってセルロースのヒドロキシ基と変性ゴムを反応させるという新規手法で表面処理を行う計画である。

使用するナノファイバーは水に分散した懸濁液であるため、水分散状態での表面処理が効率的である。そのため、水分散液であるレゾルシン・ホルマリン・ラテックス(RFL)による表面処理を計画している。表面処理は、ホモジナイザーによる 8000 rpm でのナノファイバー懸濁液と RFL との高速攪拌混合により行う。その後、乾燥処理し、乾燥したナノファイバー処理物と天然ゴムをゴム混練用の二本ロールで複合化する。なお、RFL による処理は、乾燥後の重量で繊維表面が 3 wt% の処理剤で被覆されるように調製する。

界面相互作用の向上は、コンポジットの機械的特性や機能性の向上を図る上での最重要課題であることから、補強剤の表面処理による界面相互作用の向上が当初計画ど

おりに進まない時には、相容化剤の添加について検討する。扁平状微粒子系コンポジットの場合、相容化剤としてマレイン酸変性ゴムあるいはエポキシ変性ゴムを添加することを試み、ナノファイバー系コンポジットの場合、エポキシ化天然ゴムラテックスを添加することを試みる。

(3)機能性（制振性、ガスバリア性、耐摩耗性）についての評価

扁平度が 100 以上の扁平状微粒子、アスペクト比が約 100 のナノファイバーに補強剤の形状最適化を図ることにより、その形状効果を機能性発現のために有効に活用することができる。このことから、上記手法により創製したコンポジットの補強剤の形状が以下に示す機能性に及ぼす影響について明らかにする。

①制振性の評価

コンポジットを平板状の鋼板に貼り付けた制振鋼板を作製し、JIS G 0602 に準じて片端固定常加振法により損失係数を求め、制振性を評価する。特に、補強剤の扁平度やアスペクト比が制振性に及ぼす影響について明らかにする。また、従来から制振性の付与に用いられているマイカやタルク等の無機充填剤に対する優位性についても明らかにする。

②ガスバリア性の評価

タイヤ等のゴム製品で特に重要視される空気、酸素のガス透過試験を JIS K 6275-1 に準じて差圧法で行い、ガス透過度を求めることによりガスバリア性を評価する。特に、補強剤の扁平度やアスペクト比がガスバリア性に及ぼす影響について明らかにする。また、従来からガスバリア性の付与に用いられているマイカ等の無機充填剤に対する優位性についても明らかにする。

③耐摩耗性の評価

JIS K 6264-2 に準じて摩耗試験を行い、耐摩耗性を評価する。特に、ゴムと補強剤との界面相互作用が耐摩耗性に及ぼす影響について明らかにする。また、従来から耐摩耗性の付与に用いられているカーボンブラック配合ゴムとの比較検討を行い、その優位性についても明らかにする。

4. 研究成果

(1)セルロースナノファイバーとの複合化

セルロースナノファイバー (CNF) として、機械的解繊処理法により製造された市販の CNF (株スギノマシン製、BiNF-i-s) を使用した。長繊維品 (L-CNF)、短繊維品 (S-CNF) を使用するとともに、S-CNF の遊星型ボールミル (Fritsch 製 P-7) による粉碎処理によって CNF のアスペクト比の更なる低減を図った (Sm-CNF)。各 CNF のアスペクト比の定量化には至らなかったが、図 1 に示すように粉碎処理によって CNF が切断されている様子が観察されたことから、アスペクト比が低減されていることが明らかになった。

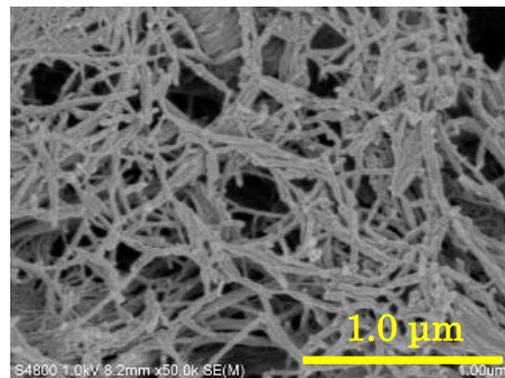


図 1 粉碎処理後の CNF の SEM 像

バイオマス由来のゴム材料である天然ゴム (NR) のハイアンモニア処理ラテックス及び各種 CNF を用い、CNF を高濃度 (10~20 wt%) で配合したウェットマスターバッチを作製した。ウェットマスターバッチを凝固乾燥処理した後、オープンロールで固形 NR (リブドスモークドシート (RSS) 1 号) にゴム用配合剤 (ステアリン酸, 酸化亜鉛, 硫黄, 加硫促進剤) とともに混ぜ込むという方法を採用し、ゴム中の CNF の均一分散化を図った。得られたゴム配合物を 150 °C で所定時間熱プレス成形を行うことにより加硫ゴムシートを作製した。

各種 CNF を NR に 5 部添加したコンポジットの応力-ひずみ曲線を図 2 に示す。L-CNF により補強したコンポジットでは、低伸長域での引張応力が大きくなる一方で、引張強さや破断伸びは小さくなることがわかった。これに対し、S-CNF や Sm-CNF により補強したコンポジットでは、低伸長域での引張応力はあまり上昇しないが、引張強さや破断伸びが向上することがわかった。これらの現象は、形状の違いにより CNF のコンポジット中での分散性が異なることに起因するものと推察された。このことを確認するため、マイクロ X 線 CT スキャナー (Xradia 社製、MicroXCT-400) を用いてコンポジットの内部構造の観察を行った。L-CNF を添加したコンポジットでは、コンポジット中に

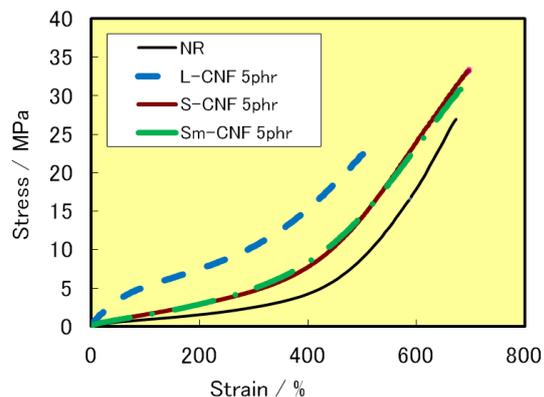


図 2 NR/CNF コンポジットの応力-ひずみ曲線 (CNF の繊維長の影響)

繊維状のものが観察されたのに対し、S-CNF や Sm-CNF を添加したコンポジットでは繊維状のものは観察されなかった。装置の分解能から考えて、CNF が良好に分散していれば本観察においては何も観察されず、CNF 同士が凝集してミクロンオーダーの構造体を形成しておれば、その構造体は観察可能となる。このことから、L-CNF の場合には繊維同士の絡まり合い等によって凝集体を形成するため、コンポジットの引張強さや破断伸びが小さくなったものと考えられる。

NR と CNF との界面相互作用の向上を目的とした各種処理については、CNF の表面処理や相容化剤の添加といった計画を変更して、レゾルシン系結合処理剤の添加効果について検討した。NR/CNF コンポジットの引張物性への各種処理剤の添加効果を図 3 に示す。CNF と表記したものは従来法であるシランカップリング剤による処理を行ったもの、CNF(2) と表記したものはレゾルシン系結合処理剤を添加したものの応力-ひずみ曲線を示している。レゾルシン系結合処理剤を用いた場合の方がシランカップリング剤を用いたものよりも補強効果に優れ、コンポジットの更なる高強度・高弾性率化が可能なことがわかった。

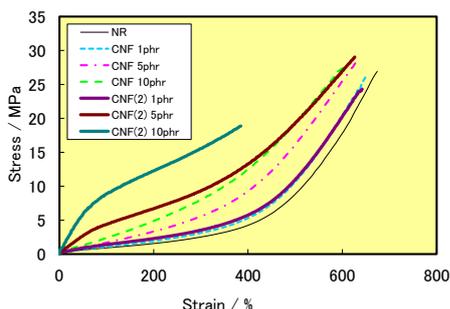


図 3 NR/CNF コンポジットの応力-ひずみ曲線 (界面相互作用の影響)

(2) 扁平状セルロース微粒子との複合化

マトリックス材としては、NR (リブドスモークドシート：RSS 1号) 及びエポキシ化 NR (ENR50：エポキシ化率=50 mol%) を使用した。機能性充填剤として用いた扁平状セルロース微粒子 (FSCP) は、粉碎助剤として N-アシルアミノ酸を 2 wt% 添加し、遊星型ボールミルによる機械的粉碎により作製したものを使用した (図 4)。ゴム用配合剤としてはステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤を用いた。さらに、ゴムと FSCP との界面相互作用を向上させるための配合剤としてレゾルシン系結合処理剤を用いた。

密閉型混練機 (株東洋精機製作所製、ラボプラストミル 10C100 型) を用いて、NR 及び ENR50 と FSCP との混練を行った。混練条件としては、混練時の充填率：0.7、混練温度：

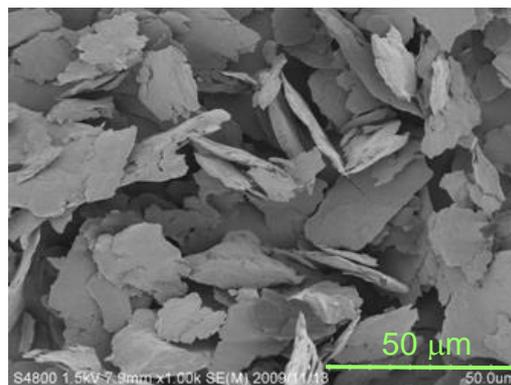
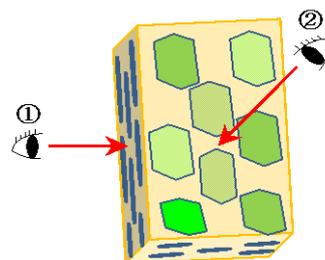


図 4 扁平状セルロース微粒子の SEM 像

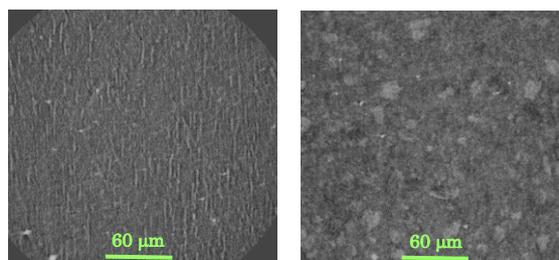
60℃、ロータ回転数：30 rpm とした。その後、オープンロールを用いて硫黄及び加硫促進剤をコンパウンドに混練した。

加硫試験機を用いて測定した加硫時間をもとに熱プレス成形を行った。なお、プレス温度は 150℃、プレス圧力は 10MPa とした。引張試験などの機械的特性試験及び制振性評価用には 2 mm 厚、ガスバリア試験用には 0.5 mm 厚の加硫ゴムシートを成形した。

NR に FSCP を 20 phr 添加したコンポジットについて、下記イメージ図の①及び②の方向からマイクロ X 線 CT スキャナーにより撮影した断面図を図 5 に示す。①の方向から撮影した断面図には縦方向に白い線状の粒子 (FSCP を厚み方向から見たもの) が観察されたのに対し、②の方向から撮影した断面図には板状粒子 (FSCP を平面方向から見たもの) が観察されたことから、ゴム中の FSCP は大きく変形を起こしたり、凝集塊を形成したりすることなく一方向に配列していることが明らかになった。



NR/FSCP 複合材料のイメージ図



①の方から撮影

②の方から撮影

図 5 NR/FSCP 複合材料のマイクロ X 線 CT 断面図

NR 及び NR/FSCP 複合材料 (FSCP 添加量 : 20,50 部) の応力-ひずみ曲線を図 6 に示す。FSCP のみを添加した系では NR に比べて引張応力がわずかに大きくなったものの応力-ひずみ曲線の形状は NR とほとんど変わらず、添加量の増大とともに引張強さ、伸びが減少した。このことは、NR と FSCP との界面相互作用が非常に弱いことを示している。これに対して、レゾルシン系結合処理剤を添加した系では引張応力が大きく向上し、FSCP 添加量 20 部のコンポジットでは 100 %モジュラス (M_{100}) が 1.2 倍、300 %モジュラス (M_{300}) が 2.0 倍上昇し、FSCP 添加量 50 部の複合材料では M_{100} が 3.5 倍上昇した。この結果から、結合処理剤の添加により NR と FSCP との界面相互作用が向上したものと考えた。

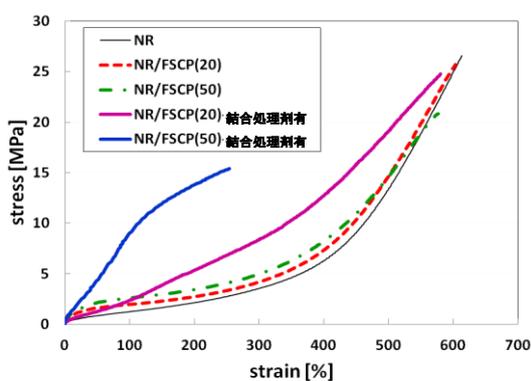


図 6 NR/FSCP コンポジットの応力-ひずみ曲線 (界面相互作用の影響)

NR 及び ENR50/FSCP 複合材料 (FSCP 添加量 : 20,50 部) の応力-ひずみ曲線を図 7 に示す。ENR50 の引張強さ及び伸びは NR に比べて大きく低下した。これは、ENR50 では硫黄架橋における反応部位が NR に比べて少ないため、架橋が十分ではなかったためと考えられる。したがって、ENR50 をマトリックス材として用いる場合には引張物性向上のために加硫配合系を見直す必要がある。一方、FSCP を添加した系

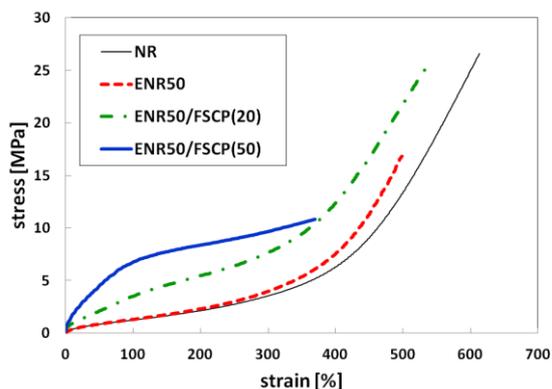


図 7 ENR50/FSCP コンポジットの応力-ひずみ曲線

では添加量の増大とともに M_{100} 、 M_{300} が大きく向上した。この結果から、レゾルシン系結合処理剤を添加した場合と同様に、マトリックス材として ENR50 を用いることによって FSCP との界面相互作用が向上したものと考えた。

コンポジットの制振性について、非拘束型制振鋼板を用い、制振性評価システム (B&K 社製) による片端固定定常加振法で求めた損失係数により評価した。ゴム材料の損失係数と FSCP 充填量の関係については、FSCP の充填量増大にともない損失係数が大きくなったことから、FSCP の添加によって制振性が向上することが明らかになった。次に、制振性を更に向上させる方法として、マトリックス材を ENR50 に置き換え、その制振性について評価した。その結果、FSCP の複合化による制振性改善効果がより顕著にあらわれ、FSCP を 50 部添加したゴム材料ではカーボンブラックを 50 部添加したブチルゴムを凌駕する制振性を発現した (図 8)。これは、マトリックス材である NR や ENR50 と弾性率が異なり、しかも扁平度の大きな FSCP が一方向に配列していることから、材料に曲げ加振が加わった際に、界面における摩擦によるエネルギー損失が大きくなるためと考えられる。なお、結合処理剤を添加した系では制振性の向上率が処理剤未添加の NR に比べて低下した。これは、添加剤の添加により NR と FSCP が強固に接着されたため、両者の界面における摩擦によるエネルギー損失が小さくなるためではないかと考えられる。

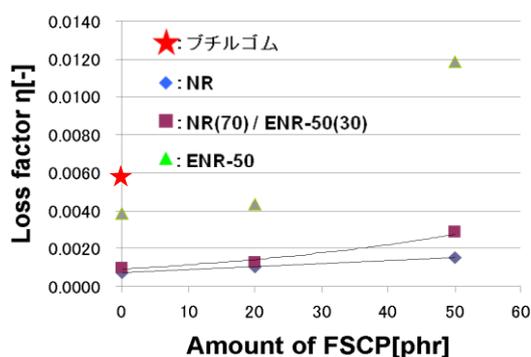


図 8 NR、ENR50 と FSCP とのコンポジットの損失係数と FSCP 充填量の関係

各種充填剤を NR に 20 部添加したゴム材料の損失係数を図 9 に示す。FSCP を添加したゴム材料は、類似形状をもつタルクやマイカなどの無機充填剤を添加したものに比べて制振性に優れていることが明らかになった。このように、FSCP はゴム材料に制振性を付与するための機能性充填剤としての活用が可能である。

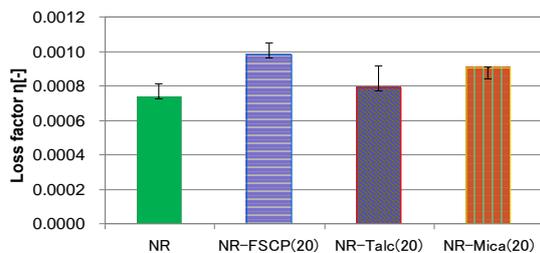


図9 NR及び各種充填剤を添加したゴム材料の損失係数

コンポジットのガスバリア性については、ガス透過度測定装置（株東洋精機製作所製、GTR テスター M-C3）を用いて差圧法で測定した酸素透過係数により評価した。ゴム材料の酸素透過係数と FSCP 充填量の関係を図 10 に示す。FSCP の充填量増大にともない酸素透過係数が小さくなったことから、FSCP の添加によってガスバリア性が向上することが明らかになった。これは、扁平度の大きな FSCP が NR 中で一方向に配列し、ガスの拡散経路に障害物として働き、ガスの拡散経路が長くなるためだと考えられる。

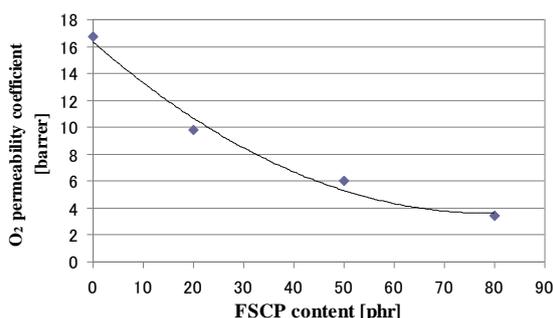


図10 NR/FSCP 複合材料の酸素透過係数と FSCP 充填量の関係

コンポジットの耐摩耗性の評価も計画していたが、本研究ではその評価まで至らなかった。今後、コンポジットの靴底材への応用を見据え、検討していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 5 件）

①K. Araki, S. Kaneko, K. Matsumoto, A. Nagatani, T. Tanaka, Y. Arai : Improvement of The Functionalities of Natural Rubber/Cellulose Composites Using Epoxidized Natural Rubber, *Advanced Materials Research*, Peer reviewed, 1110, 2015, pp.51-55, 10.4028/www.scientific.net/AMR.1110.51

②長谷朝博：分散化・界面制御によるセルロースナノファイバー強化ゴム材料の作製、機能材料、査読無、34、2014、pp.19-24

③長谷朝博、田中達也：扁平状セルロース微粒子を用いた環境にやさしい機能性ゴム材

料の開発、Polyfile、査読無、51、2014、pp.46-51

④K. Araki, S. Kaneko, K. Matsumoto, A. Nagatani, T. Tanaka, Y. Arai : Comparison of Cellulose, Talc and Mica as Filler in Natural Rubber Composites on Vibration-damping and Gas Barrier Properties, *Advanced Materials Research*, Peer reviewed, 844, 2013, pp.318-321, 10.4028/www.scientific.net/AMR.844.318

⑤長谷朝博：特殊形状セルロースを用いた環境に優しい機能性ゴム材料の開発、WEB Journal、査読無、145、2013、pp.17-20

〔学会発表〕（計 24 件）

①K. Araki, S. Kaneko, K. Matsumoto, A. Nagatani, T. Tanaka, Y. Arai : The Improv-

ement in Functional Characteristics of Eco-friendly Composites Made of Natural Rubber and Cellulose, *The 30th International Conference of Polymer Processing Society*, 2014.6.11, Cleveland(USA)

②金子翔之介、荒木邦紘、長谷朝博、田中達也、荒尾与史彦：天然ゴム／セルロースコンポジットの制振性とガスバリア性に関する研究、第 26 回プラスチック成形加工学会年次大会、2014.6.4、タワーホール船堀（東京）

③長谷朝博、荒木邦紘、金子翔之介、松本紘宜、田中達也：扁平状セルロース微粒子を用いた機能性ゴム材料の開発、第 21 回プラスチック成形加工学会秋季大会、2013.11.8、倉敷市芸文館（岡山）

④K. Araki, K. Matsumoto, A. Nagatani, T. Tanaka, Y. Arai : Functionalities of Flake-shaped Cellulose Particle Reinforced Natural Rubber Composites, *The 29th International Conference of Polymer Processing Society*, 2013.7.16, Nuremberg (Germany)

⑤K. Araki, K. Matsumoto, A. Nagatani, T. Tanaka, Y. Arai : Mechanical Properties of Flake-shaped Cellulose Particle Reinforced Natural Rubber Composites, *The 28th International Conference of Polymer Processing Society*, 2012.12.15, Pattaya (Thailand)

⑥A. Nagatani, K. Honda, S. H. Lee, T. Endo, K. Araki, K. Matsumoto, T. Tanaka : Preparation and Properties of Cellulose Nanofiber-Natural Rubber Composites, *The 28th International Conference of Polymer Processing Society*, 2012.12.12, Pattaya (Thailand)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷 朝博 (NAGATANI, Asahiro)

兵庫県立工業技術センター・

材料・分析技術部・上席研究員

研究者番号：10470220