

# ●エチレンカーボネート中で解繊したセルロースナノファイバーの ポリウレタンとの複合化効果

## Dispersion Effect of Cellulose Nanofibers fibrillated in Ethylene Carbonate on Mechanical Properties of Polyurethane

高田 じゅん

Jun Takada

Key Word : Cellulose nanofiber, Polyurethane, Composite, Ethylene carbonate

セルロースナノファイバー (CNF) はプラスチック補強材料として注目されている。しかし、水分散液として得られたCNFをプラスチックと複合化するプロセスには技術的な課題が多い。そこで本研究では、高分子原料中で直接CNFを調製し、そこからCNF-プラスチック複合材料とする方法を検討した。

具体的にはエチレンカーボネート (EC) 中でCNF調製を行い、CNF/EC分散液からポリウレタンを合成した。このようにして得られたCNF-ポリウレタン複合材料の物性を調べたところ、流動温度の上昇と、それに起因する高温での物性低下抑制が確認できた。

### 1 緒言

人類は太古より植物由来のセルロースを様々な用途に利用してきた。現代でも周囲を見渡すと建築材料や紙、衣料品といったものから、各種分離膜や光学フィルムにまでセルロースの利用を見ることができる<sup>1)</sup>。このように我々に身近なセルロースであるが、近年、新しい使い方が注目されている。それがセルロースナノファイバー (以下CNF : Cellulose Nanofiber<sup>2)</sup>) としての利用である。

主要な植物由来材料である木材を見ると、その構成成分は多糖類であるセルロース・ヘミセルロースと、ポリフェノールの一種であるリグニンに分けることができる<sup>3)</sup>。この中で材料として重要なものはセルロースであり、セルロースは木材中で以下のような階層的構造をとっている<sup>3,4)</sup>。

①セルロースはグルコースの重合体である。各グルコース分子はβ 1-4グリコシド結合でつながっており、直鎖状構造をとっている (直径0.4 nm)。

②直鎖状セルロース分子は、主に分子間水素結合により結晶状に会合する。この会合体にはセルロース分子が30~40本含まれ、セルロースマイクロフィブリルとよばれる (直径3~4 nm)。

③セルロースマイクロフィブリルは、分子間相互作用やヘミセルロース・リグニンの介在により、束を形成する (直径10~100 nm)。

④このようにしてできたセルロースマイクロフィブリルの束はさらに集まって植物繊維を形成する (直径20~40 μm)。

この植物繊維を何らかの方法でほぐし (これを「解繊」という)、直径100 nmオーダーからそれ以下にまでしたものをCNFとよんでいる。

植物繊維の解繊方法は、大きく物理的手法と化学的手法に分けることができる。物理的手法には高圧ホモジナイザー法、グラインダー法、水中カウンターコリジョン法などが挙げられる<sup>5)</sup>。化学的手法の代表例としてはTEMPO酸化法がよく知られている<sup>6)</sup>。また、CNFは強い親水性を持つため、解繊は水を分散媒として行われることがほとんどである。

このようにして得られるCNFの特長は、その力学特性である。CNFは鋼鉄の1/5の重さで5倍以上の強度と、ガラスの1/50以下という低い線熱膨張係数を示す<sup>7)</sup>。これらの特性から、CNFの主用途の1つにプラスチック強化繊維としての応用が積極的に検討されている。しかし、CNFをプラスチック強化繊維として用いる場合、次のような課題がある。

前述のようにCNFは水中で解繊され、CNF水分散液として得られるのが一般的である。このようなCNFを用いてプラスチックと複合化を行うには①CNFの再凝集を抑えながらの水の除去、②CNF表面の疎水化処理、③プラスチックへの分散といったプロセスを経る必要がある。これらのプロセスは技術的に困難であり、またCNF利用のコストを押し上げる要因ともなるため、回避することが望ましい。

そこで筆者らは「高分子の原料となる分散媒中でパルプを解繊し、CNF分散液を得る。そこから直接高分子を合成し、CNF-プラスチック複合材料とする」というコンセプトで、上記プロセスを避けることを発想した。具体的には分散媒に

東亜合成株式会社 R&D総合センター 基盤技術研究所  
Base Technology Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

エチレンカーボネートを用いてCNF分散液を調製し、そこからポリウレタンを合成してCNF-ポリウレタン複合材料とした。本論文では、この合成過程と複合材料の物性について報告する。

## 2 CNF解繊溶媒の選定

CNFは強い親水性を持っており、疎水性の有機物中に分散させるのは困難である。しかし、繊維分野ではセルロースを溶解させてから成形する湿式成形のために様々な溶媒系が検討されている<sup>8)</sup>。その溶媒群から有機溶媒をみると、ほとんどがジメチルスルホキシド (DMSO) やジメチルホルムアミド (DMF) を主溶媒としている。これらの溶媒の特性を他の溶媒と比較すると、DMSO・DMFともドナー数と比誘電率の双方が大ききことを見出した<sup>9)</sup>。この結果を踏まえてドナー数と比誘電率が大きな有機溶媒を探すと、エチレンカーボネートがCNFの良分散媒となる可能性があることがわかった。また、エチレンカーボネートはジオールと反応させてポリカーボネートジオールとし、さらにイソシアナートと反応させることでポリウレタンを合成することができる。ポリウレタンは工業材料として広く利用されており、例えば、自動車内装用の人工皮革として使われている。よって、CNFによる補強効果が得られれば、車体の軽量化へもつながる。これらのことから、「水を介することなくエチレンカーボネート中でパルプを解繊し、CNF分散液を調製する。これを用いてポリウレタンを合成し、CNF-ポリウレタン複合材料とする」という方針を決定した。

## 3 実験方法

### 3.1 CNFのエチレンカーボネート(EC)分散液の調製

CNFの原料にはシート状の針葉樹パルプ (NSW) を用いた。これを1cm四方に切り、ある程度細かくするための予備解砕を行った。予備解砕後のNSWを加熱・融解させたエチレンカーボネート (EC) に1 wt%になるように加え、本解繊に使用した。

本解繊は吉田機械興業株式会社製の微粒子化装置ナノヴェイタTM (NVL-ES200-D10) を用い、解繊圧力を180 MPaとして所定回数の解繊を行った。解繊開始時にはパルプとECの混合物を加温し、ECが融解している状態でナノヴェイタに投入した。

### 3.2 ポリカーボネートジオールの合成

ポリカーボネートジオールの合成例を以下に示す。ECと反応させるジオールは1,6-ヘキサジオールを用いた。EC/1,6-ヘキサジオール=1.2のモル比になるようにセパラ

ブルフラスコに仕込み、攪拌しながら内温を160℃まで昇温した。内容物が均一になったことを確認し、テトラブチルチタネートを少量加えた。よく攪拌した後、フラスコ内を減圧した。この状態で反応生成物の留出が始まるのを待ち、内温を徐々に170℃まで昇温した。この留出が止まった時点で水酸基価を測定し、プレポリマーの分子量を見積もった。その後、内温150~170℃、減圧下でプレポリマー同士の反応を行い、所定の分子量になった時点で反応を終了した。

### 3.3 ポリウレタンの合成

3.2で合成したポリカーボネートジオールの水酸基価を測定し、OH基/NCO基のモル比が1/1となるようにジシクロヘキシルメタンジイソシアナート量を算出した。この量のポリカーボネートジオールとジシクロヘキシルメタンジイソシアナートを混合し、PTFEを切り抜いた型に流しこんだ。型の上下を密封し、常法に従って加熱によるウレタン化反応を行った。反応終了後、型から抜き出し、動的粘弾性測定と一軸伸長測定を行った。今回の物性評価に供したポリウレタン中のCNF含有量は0.86 wt% (実測値) であった。

また、CNFを添加したポリウレタンはテトラヒドロフランに不溶であったため、SECによる分子量測定は行わなかった。

### 3.4 物性測定

動的粘弾性測定 (温度分散) にはAnton Paar社製MCR301を用いた。測定には直径8 mmのパラレルプレートを使用し、測定周波数1 Hz、ひずみ0.1%、昇温速度2℃/minで測定を行った。

一軸伸長測定にはインストロン社製INSTRON5566Aを用いた。試験片は厚さ約1.5 mm×幅5 mm×長さ6 mmとした (一部長さ3 mmでも実施)。測定温度は60℃とし、伸長速度は200 mm/minとした。

## 4 実験結果と考察

### 4.1 各段階でのCNF分散状態

今回の実験ではNSWはEC中で解繊されてから、ポリカーボネートジオール合成とポリウレタン合成へ進んでいく。この過程でCNFが凝集してしまうと、十分な添加効果が発現しなくなる。そこで、各段階でのCNFの分散状態を光学顕微鏡で観察した。

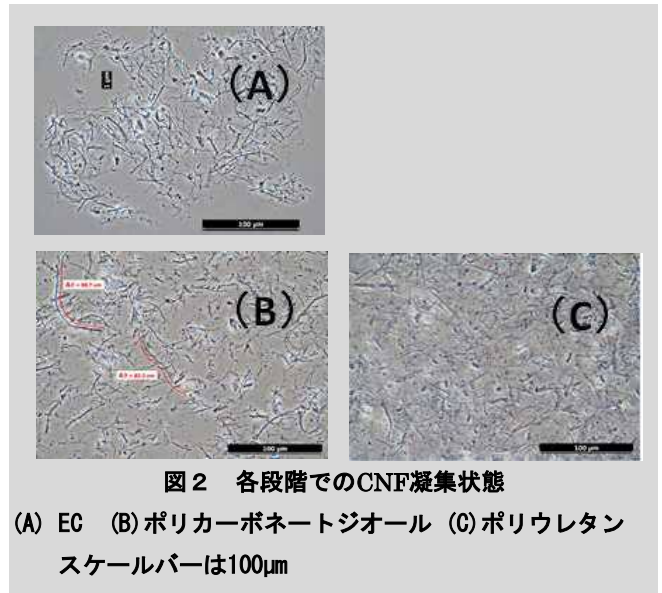
まず、**図1**にEC中でNSWを解繊して得られたセルロースの光学顕微鏡像を示す。NSWは直径200 nm~1  $\mu$ m、長さ数十~100  $\mu$ mの大きさにまで解繊が進んでおり、水中で機械解繊されたCNFと同等の水準にあることがわかる。そこで、このCNFの添加によって樹脂特性の補強効果が期待できると考え、このサンプルを用いてポリカーボネートジオール合成とポリウレタン合成に進んだ。

**図2**には、EC中解繊後のCNF分散状態と、ポリカーボネートジオール合成後、ポリウレタン合成後のCNF分散状態を示した。これら3つを比較すると、合成段階が進んでもCNF分散状態に大きな違いはないことがわかる。よって、こうして得られたポリウレタンサンプルを用いて、物性評価を行った。

#### 4.2 CNF添加による動的粘弾性の変化

**図3**にポリウレタンのみと、CNF添加ポリウレタンの動的粘弾性測定結果を示した。この結果を用いて、①ガラス転移温度 ( $T_g$ )、②ゴム状平坦部弾性率、③流動温度 (緩和時間) について議論していく。

まず、CNF添加が $T_g$ に与える影響について考える。本研究では $G''$ がピークを示す温度を $T_g$ とする。**図3**からそれぞれ

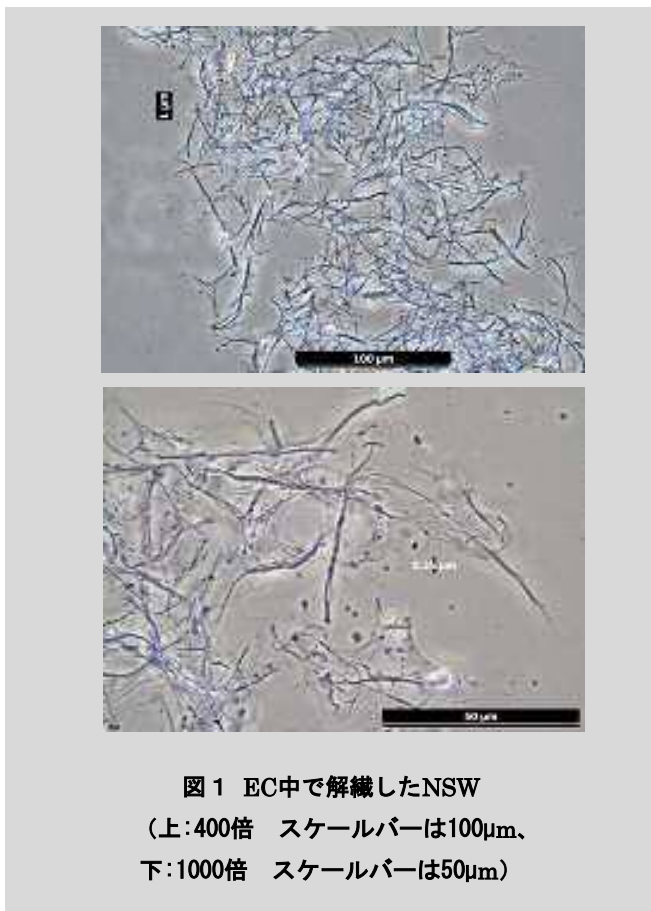


の $T_g$ を読み取ると、CNFなしで $-18^\circ\text{C}$ 、CNFありは $-14^\circ\text{C}$ であった。他のサンプルでもCNF添加によって $T_g$ が $3\sim 4^\circ\text{C}$ 上昇するという結果が得られており、わずかではあるがCNF添加によってポリウレタンの $T_g$ が上昇したと判断した。

微粒子を高分子材料に添加することで高分子の $T_g$ が上昇した場合、添加微粒子と高分子鎖セグメント<sup>10)</sup>の相互作用の結果として議論することができる<sup>11)</sup>。つまり、添加した微粒子表面と高分子鎖セグメントの間に引力的相互作用が存在すると、高分子鎖セグメントは固体である微粒子表面に吸着する。このような高分子鎖セグメントは熱運動が抑制され、より高温でなければガラス転移が起きなくなると考えることができる。このように考えると、 $T_g$ の上昇はポリウレタンとCNF間の引力的相互作用を示唆している。ウレタン結合はプロトドナー・アクセプターの双方として働き、水素結合を形成する。この水素結合能によりCNFの水酸基とも水素結合を形成し、これが引力的相互作用の主要素だと考えている。

次にゴム状平坦部弾性率をみていく。ゴム状平坦部弾性率を比較する場合、ゴム領域で $\tan \delta$ が最小になる温度での $G'$ をゴム状平坦部弾性率とすることが多い。この方法でゴム状平坦部弾性率を読み取ると、CNFの有無にかかわらず2.6 MPaであった。この結果から、0.86 wt%のCNF添加量ではゴム状平坦部弾性率に影響は与えていないと判断した。一方、ナイロン樹脂に疎水変性CNFを $3\sim 10\%$ 添加した場合には、明確にゴム状平坦部弾性率が上昇する報告がなされている<sup>12)</sup>。そのため、CNF添加量を増やせば今回の系でもゴム状平坦部弾性率は上昇すると考えている。

最後に流動温度の違いについて述べる。ポリウレタンが昇温によって流動し始める温度を、 $\tan \delta$ が1を超える温度とする。CNFなしの流動温度は $140^\circ\text{C}$ であるのに対し、CNFありでは $165^\circ\text{C}$ と $25^\circ\text{C}$ の上昇が観察された。温度-時間換算



**図1 EC中で解繊したNSW**  
(上:400倍 スケールバーは100 $\mu$ m、  
下:1000倍 スケールバーは50 $\mu$ m)

則が成り立っていることを仮定すると、流動温度の上昇は高分子鎖同士のからみ合いの緩和時間が増大したと考えることができる。この緩和時間の増大は、 $T_g$ の上昇で議論したCNF-ポリウレタン間の水素結合によるものと考えている。この水素結合は、ゴム状平坦部弾性率を高くするほどの濃度では形成されていない。しかし、ポリウレタンのマクロブラウン運動を遅くする効果はあり、これによって緩和時間が増大したと推定している。このような緩和時間が長い成分の存在は大変形下での応力発現にも影響を与える。このような推論に基づき、一軸伸長測定を60°Cの温度で行うこととした。

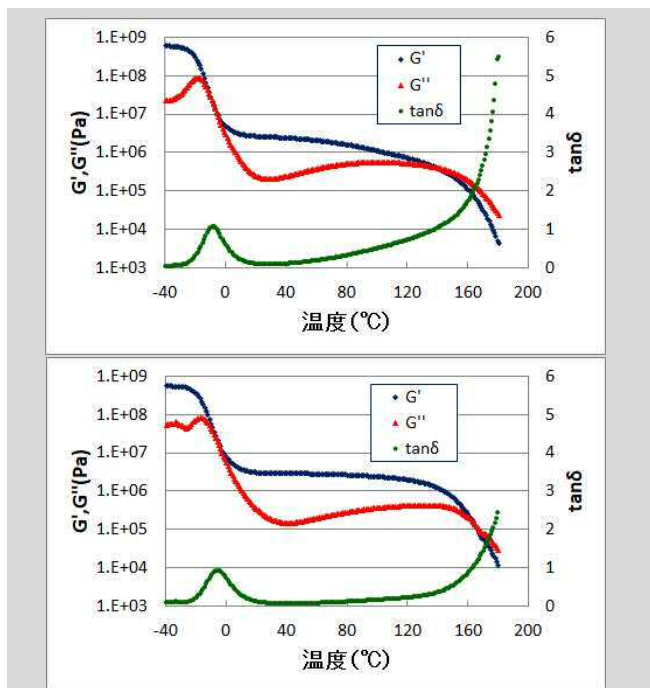


図3 CNF添加による動的粘弾性の変化  
上：CNFなし 下：CNFあり (0.86wt%)

#### 4.3 CNF添加による一軸伸長測定の変化

図4に60°Cにおける各サンプルの一軸伸長結果を示した。この結果より、CNFの有無によって応力-ひずみ曲線に大きな違いがあることがわかる。CNFなしでは変形初期に応力が増大するもののすぐにピークを迎え、それ以降は徐々に応力が低下した。一方、CNFありでは架橋ゴムでよくみられる逆S字型の応力-ひずみ曲線が得られた。この結果は、前節で議論した緩和時間の変化によって説明することができる。

CNFなしのサンプルでは、60°Cから高分子鎖の並進運動(マクロブラウン運動)による緩和が始まっている(図3参照)。よって、60°Cで一軸伸長測定を行った場合、初期にはややゴム弾性を示すものの、時間経過とともに弾性体から粘性体の挙動に近づいていく。これにより応力が緩和し、図4に示した応力-ひずみ曲線が得られたと考えられる。

CNFありのサンプルでは、高分子鎖の並進運動による緩

和は60°Cではおきていない。そのため、今回の一軸伸長測定の下では架橋ゴムのようにふるまい、典型的な架橋ゴムの応力-ひずみ曲線が得られたと考えられる。

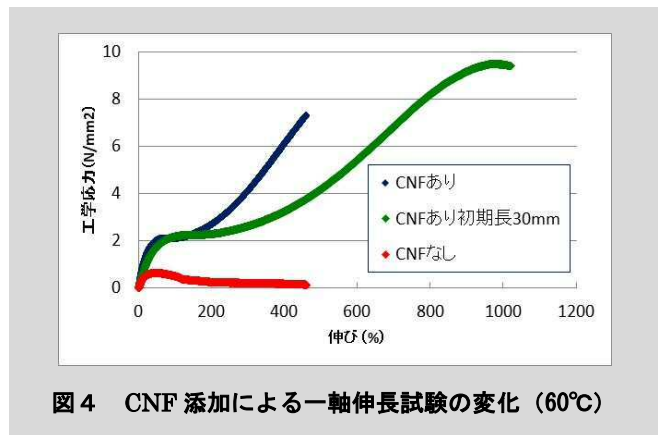


図4 CNF添加による一軸伸長試験の変化 (60°C)

この違いは、一軸伸長測定後のサンプル形状にも影響を与えた。測定後のサンプル形状を図5に示した。これからわかるように、CNFなしではサンプルの一部が糸状に伸びている。これは緩和によってサンプルが粘性体としてふるまい、伸長によって細くなった部分のみが変形したためである。これに対して、CNFありではほぼ最初の寸法に戻っていた。このことも、CNF添加によって緩和時間が増大し、架橋ゴムとしての性質を示したと考えることで説明できる。また、サンプル初期長を30 mmとし、1000%まで伸長してもサンプル寸法は元に戻った。これより、CNF添加効果は大きく変形しても保持されているといえる。

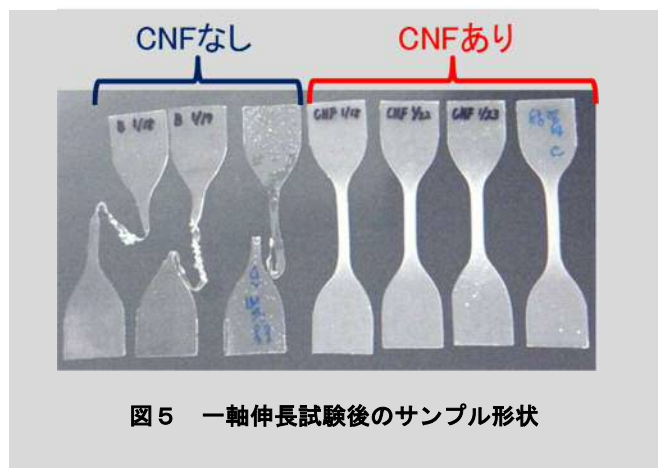


図5 一軸伸長試験後のサンプル形状

## 5 まとめ

本論文の内容は以下のようにまとめられる。

- ・パルプを解繊する際の分散媒をエチレンカーボネート(EC)とすることで、CNFを得ることができた。
- ・ポリウレタンを合成する過程で、CNFの再凝集などの添

---

加効果を損なう現象は観察されなかった。

- ・動的粘弾性測定から、 $T_g$ と流動温度の上昇が観察された。
- ・一軸伸長測定から、CNF添加によって60°Cでもポリウレタンの物性が低下しないことが観察された。

今後は、室温での一軸伸長測定や引き裂き試験なども行い、CNFの添加効果をより広範に調べていく予定である。

## 6 謝辞

本研究は知の拠点あいち重点研究プロジェクトⅡ期の助成を受けて行われた。また、共同研究者である名古屋工業大学大学院山本勝宏准教授からは有益なご助言をいただいた。ここに感謝の意を表する。

## 引用文献と注釈

- 1) 磯貝明編集, “セルロースの科学”, 初版, 朝倉書店 (2003) 2章, 10章.
- 2) CNF以外にもセルロースナノフィブリルやナノフィブリル化セルロース (NFC) といった言葉も使われる。これらはほぼ同じ意味である。
- 3) 磯貝明, *高分子*, **64**, 85 (2015).
- 4) 池北雅彦, 入村達郎, 辻勉, 堀戸重臣, 吉野輝雄共著, “糖鎖学概論”, 丸善株式会社 (1997) p.55.
- 5) ナノセルロースフォーラム編集, “トコトンやさしいナノセルロースの本”, 初版, 日刊工業新聞社 (2017) p.30, 34, 40.
- 6) 磯貝明, *日本ゴム協会誌*, **85**, 388 (2012).
- 7) 矢野浩之, *日本ゴム協会誌*, **85**, 376 (2012).
- 8) 磯貝明, “セルロースの材料科学”, 東京大学出版会 (2001) 2章.
- 9) 大瀧仁志, 田中元治, 船橋重信著, “溶液反応の化学”, 初版, 学会出版センター (1997) p.115.
- 10) 松下裕秀編著, 金谷利治, 渡辺宏, 下村武史, 佐藤尚弘, 伊藤耕三, 田中敬二, 井上正志著, “高分子の構造と物性”, 講談社サイエンティフィク (2013) p.269.
- 11) 萩田克美, 高野宏, 土井正男, 森田裕史, *日本物理学会講演概要集*, **67**, 385 (2012).
- 12) 伊藤彰浩, *JETI*, **66**, 11 (2018).