

### 3 リグノセルロースナノファイバーのポリエチレン用補強材利用

花ヶ崎裕洋, 田平公孝, 羽原雄太

Using lignocellulose nanofiber for reinforcement material of polyethylene

HANAGASAKI Hiromi, TAHIRA Kimitaka and HABARA Yuta

Cellulose nanofiber is produced from chemical pulp removed lignin and hemicellulose from wood by chemical or physical treatment. Cellulose nanofiber is expected to be applied to variety materials and have been studied actively. On the other hand lignocellulose nanofiber is produced from wood by hydrothermal treatment. Lignocellulose nanofiber contains lignin and hemicellulose and lignocellulose nanofiber is more hydrophobic than cellulose nanofiber. On this study, lignocellulose produced by hydrothermal treatment was mixed to polyethylene. We considered that lignocellulose nanofiber was used for reinforcement material of polyethylene by vacuum-freeze drying and freeze crushing. And we observed and analyzed the polyethylene mixed with lignocellulose nanofiber by scanning electron microscope and energy dispersion type X-ray analyzer.

キーワード: リグノセルロースナノファイバー, ポリエチレン, 真空凍結乾燥, 凍結粉碎

#### 1 結 言

セルロースナノファイバー (CNF) は、木質からリグニン、ヘミセルロース成分を取り除いた化学パルプに化学処理や物理処理を加えて製造され、様々な材料分野への応用が期待され研究が行われている<sup>1)</sup>。一方、リグニン、ヘミセルロース成分を含む木質から水熱処理技術を用いて製造されるリグノセルロースナノファイバー (リグノ CNF) は、化学パルプ由来の CNF よりも疎水性が高く、疎水性の高い樹脂材料への応用が期待されている<sup>6)</sup>。本研究では、水熱処理によりヘミセルロースの一部を分解する技術により製造したリグノ CNF をポリエチレン (PE) に混練し、補強材としての利用を検討した。PE と混練する前に真空凍結乾燥し、凍結粉碎したリグノ CNF を PE と混練させ成形し、引張試験、曲げ試験を行った。また、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型エックス線分析装置 (SEM/EDX) を用いて、PE に分散したリグノ CNF の様子を観察した。



図1 リグノセルロースナノファイバー  
固形分 約10% 水分 約90%

#### 2 実験方法

##### 2.1 リグノ CNF の真空凍結乾燥/凍結粉碎 混練機による PE との混練

ポリエチレンは Prime Polymer 社製ハイゼックス 2200J (HDPE)、リグノ CNF はモリマシナリー株式会社製のリグノ CNF45 を用いた。図1にリグノ CNF45 の画像を示す。

水分率約90%のリグノ CNF をワイゼンベルグ混練押出機 (株式会社井元製作所製) を用いて、水を蒸発させながら5wt%の割合でPEと混練し、小型成形機でダンベル形引張試験片、曲げ試験片を作製した。ワイゼンベルグ混練押出機を用いての混練は、ローター温度約160℃、樹脂温度約120℃、ローター回転数約50rpmで行い、混練機を10回通して複合樹脂を作製した。

遠心分離機を用いてリグノ CNF (水分率約90%) の水を $t$ -ブチルアルコールで置換し、 $t$ -ブチルアルコールに対して約2wt%濃度でリグノ CNF を分散させた溶液を凍結し、真空凍結乾燥機 (アズワン VFD-03) を用いて約-10℃の条件で真空凍結乾燥した。そのリグノ CNF を5wt%、10wt%の割合でワイゼンベルグ混練押出機を用いてPEに混練し、小型成形機でダンベル形引張試験片、曲げ試験片を作製した。また、PE、真空凍結乾燥したリグノ CNF (配合割合10wt%) を混ぜ合わせ、液体窒素で凍結した後、凍結粉碎機 (アズワン TPH-02) を用いて約20分間粉碎し、微粉末状にしたリグノ CNF 配合PEについても同様にダンベル形引張試験片、曲げ試験片を作製した。図2にリグノ CNF を配合したポリエチレン試験片の画像を示す。



図2 リグノ CNF 配合ポリエチレン

左：曲げ試験用短冊形試験片

右：引張試験用ダンベル形試験片

## 2.2 リグノ CNF 配合 PE の強度試験と SEM/EDX 分析

自然乾燥により水分を取り除いたリグノ CNF と真空凍結乾燥したリグノ CNF の SEM 観察を行った。

作製した試験片を用いて万能試験機（島津製作所 AG100KNE）により各 5 体の引張試験，曲げ試験を行い平均値を求めた。SEM/EDX（日本電子 JSM-6510A）を用いて，リグノ CNF 配合 PE の表面観察，元素マッピング分析を行った。



図3 リグノ CNF 1.0g

左：自然乾燥 右：真空凍結乾燥

## 3 実験結果および検討

### 3.1 真空凍結乾燥したリグノ CNF の SEM 観察

リグノ CNF を自然乾燥，真空凍結乾燥の二方法で乾燥させたサンプル(1.0g)の外観を図3に，SEM 画像を図4に示す。

真空凍結乾燥したリグノ CNF は，自然乾燥したリグノ CNF に比べ見掛けの体積が約 10 倍になっていた。また SEM による観察を行うと，自然乾燥したリグノ CNF に比べ真空凍結乾燥したリグノ CNF は繊維が枝分かれしており，空隙が多くなっている様子が観察された。真空凍結乾燥したリグノ CNF の見掛けの体積が増加したのは，空隙の割合が多くなったことが原因として考えられる。

### 3.2 リグノ CNF 配合 PE の強度試験結果

万能試験機を用いた強度試験の結果を表1に示す。

水分率約 90%のリグノ CNF をワイゼンベルグ混練押出機を用いて，水を蒸発させながら PE と混練した樹脂は，目視で判別できる大きさのリグノ CNF の粒が多く見られた。また，ダンベル形試験片を用いた引張試験での引張強度が低下した。



自然乾燥

真空凍結乾燥

図4 自然乾燥リグノ CNF と真空凍結乾燥リグノ CNF の走査型電子顕微鏡画像

表1 各試験体の引張試験，曲げ試験結果

	リグノCNF配合量 wt%	混練方法	引張試験		曲げ試験	
			強度	破断ストローク	強度	弾性率
			MPa	mm	MPa	MPa
PE	-	-	35.8	4.98	34.8	$9.37 \times 10^2$
PE/混練乾燥リグノCNF	5	混練機 10回	33.1	4.36	37.8	$9.93 \times 10^2$
PE/真空凍結乾燥リグノCNF	5	混練機 10回	38.9	2.55	36.4	$1.00 \times 10^3$
PE/真空凍結乾燥リグノCNF	10	混練機 10回	39.3	2.74	38.0	$1.11 \times 10^3$
PE/真空凍結乾燥リグノCNF	10	凍結粉碎 混練機10回	40.4	2.05	38.6	$1.19 \times 10^3$

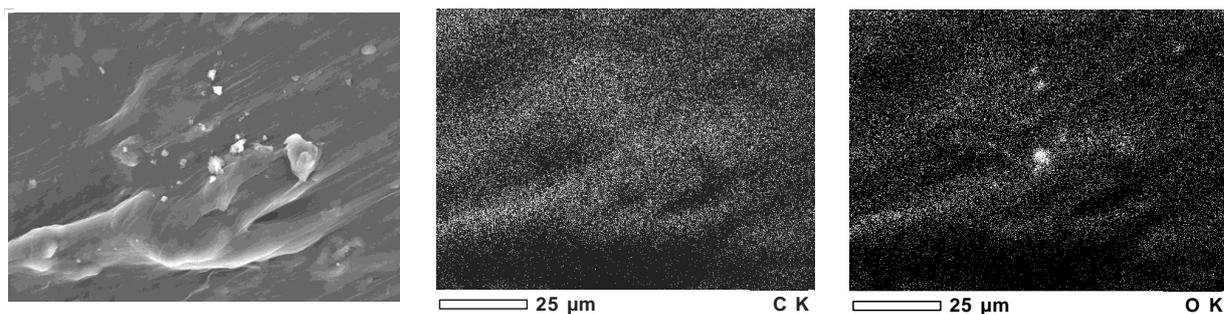


図5 真空凍結乾燥したリグノ CNF 配合 PE の SEM/EDX 分析画像

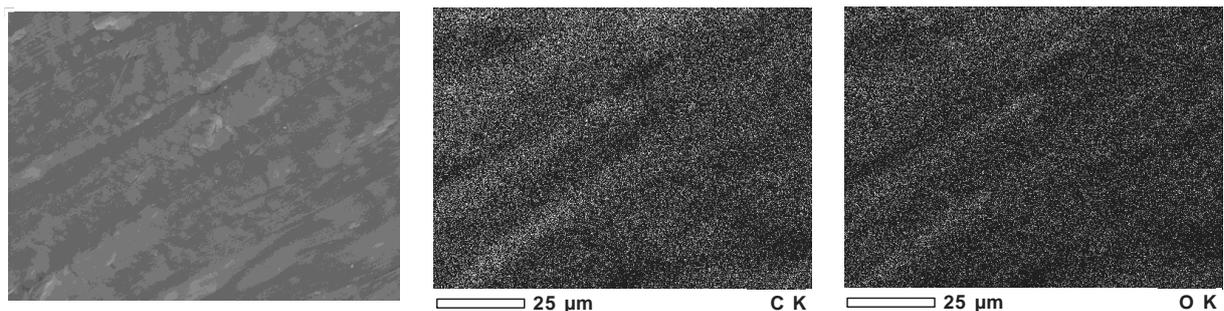


図6 凍結粉碎処理を加えた真空凍結乾燥リグノ CNF 配合 PE の SEM/EDX 分析画像

真空凍結乾燥したリグノ CNF を配合した PE で引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率が向上した。大幅な上昇ではないが、凍結粉碎処理を加えた真空凍結乾燥リグノ CNF 配合 PE でさらに強度、弾性率の向上が見られた。リグノ CNF 配合 PE の引張試験における破断ストロークは、PE のみの試験体に比べ低下した。

真空凍結乾燥したリグノ CNF 配合 PE (配合割合 10wt%) の表面画像とマッピング画像を図5に、凍結粉碎処理を加えた凍結乾燥リグノ CNF 配合 PE (配合割合 10wt%) の表面画像とマッピング画像を図6に示す。

SEM 観察では、真空凍結乾燥したリグノ CNF 配合 PE と凍結粉碎処理を加えた真空凍結乾燥リグノ CNF 配合 PE の表面で数  $\mu\text{m}$  サイズの粒子が観察された。EDX マッピング分析を行うと、これらの粒子からは PE に含まれず、リグノ CNF に含まれる酸素元素が観察でき、リグノ CNF の粒子であることが確認された。また、真空凍結乾燥したリグノ CNF 配合 PE に比べ、凍結粉碎処理を加えた真空凍結乾燥リグノ CNF 配合 PE では、リグノ CNF の粒子が比較的少ない様子が観察された。

## 4 結 言

本研究では、水熱処理により作製したリグノセルロースナノファイバーをポリエチレン用補強材に利用する検討を行った。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 水熱処理により製造したリグノ CNF を  $\gamma$ -ブチルアルコールにより真空凍結乾燥すると、見掛けの体積が自然乾燥に比べ約 10 倍となった。
- (2) SEM による観察を行うと、真空凍結乾燥したリグノ CNF は自然乾燥のものよりも繊維が枝分かれしていた。また、自然乾燥リグノ CNF よりも空隙が多く見られた。
- (3) 水に分散したリグノ CNF を混練押出機で水を蒸発させながら PE と混練すると、複合樹脂中にリグノ CNF の凝集体ができ、引張強度が低下した。
- (4) 真空凍結乾燥したリグノ CNF をポリエチレンに混練すると、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率が向上した。
- (5) 真空凍結乾燥リグノ CNF と PE に凍結粉碎処理を加え、混練したリグノ CNF 配合 PE は、大幅な上昇ではないが、さらに強度性能が向上した。
- (6) リグノ CNF 配合 PE の引張試験における破断ストロークは、PE のみの試験体に比べ低下した。
- (7) SEM/EDX による観察を行うと、真空凍結乾燥リグノ CNF 配合 PE では数  $\mu\text{m}$  サイズのリグノ CNF 粒子が観察されたが、凍結粉碎処理を加えた複合樹脂ではリグノ CNF の粒子が比較的少ない様子が観察された。

## 文 献

- 1) 近藤：木材学会誌, 54(2008), 107-115
- 2) B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu and K. C. Tam: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 89(2011)1191-1206
- 3) 磯貝：セルロースの材料科学, 東京大学出版会(2001)
- 4) 磯貝：東京大学農学部演習林報告, 126, 1-43(2001)
- 5) 齋藤, 廣田, 田村, 磯貝：第 59 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 58(2009)
- 6) 岩本, 山本, 遠藤：第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 51(2014)
- 7) 北野, 安藤, 中坪, 矢野：第 64 回日本木材学会大会発表要旨集, 102(2014)
- 8) 伊佐, 佐野, 鈴木, 小島, 伊藤, 牧瀬, 岡本：第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 164(2014)
- 9) 花ヶ崎, 田平, 羽原：第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 172(2014)
- 10) 野上, 川端, 遠藤：第 65 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 91(2015)
- 11) 花ヶ崎, 田平, 羽原：第 65 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 171(2015)
- 12) 小島, 小堀, 鈴木, 石野, 伊藤, 牧瀬, 岡本：第 65 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 171(2015)