

セルロースナノファイバー・ゴム複合材料の作製方法と物性評価

山口翔大

A preparation method for composite material of cellulose nano fiber and rubber, and its physical property evaluation

YAMAGUCHI Shota

従来からゴムの補強の目的でカーボンブラックが配合剤の一つとして使用されている。カーボンブラックは母材ゴムの補強に効果がある一方で、加えることで材料そのものが黒色を呈し、他の色が必要な場面において使用が難しいという欠点がある。そこで、カーボンブラックに代わる材料としてセルロースナノファイバーを使用することで意匠性を損なうことなく、カーボンブラックと同等以上の補強効果が得られれば、特徴ある複合材料の作製が可能となる。本研究では、カーボンブラック配合の材料と比較する前段階として、各種のセルロースナノファイバーを用いてゴム複合材料を作製し材料ごとの物性の違いを評価した。

キーワード：ゴム，カーボンブラック，セルロースナノファイバー

1. 緒言

セルロースは木材を構成する主要な成分であり、地球上で最も豊富に存在する有機化合物の一種である。また、これらはβ-グルコースをモノマーとする直鎖状の高分子化合物で繊維状の物質である。

セルロースナノファイバーは、近年、ゴムやプラスチック用の添加剤をはじめ様々な分野から注目を集めており、比強度が大きいという特徴から各種補強材として利用が期待されている。現在、セルロースナノファイバー複合材の用途展開は進んでいないが、後々は自動車、家電、建築、容器等への適用が予想され、潜在的な市場規模も大きいと考えられる。

当センターでは、代表的なゴム材料の配合剤であるカーボンブラックに代わる材料として、セルロースナノファイバーの使用を試みた。なお、性能の評価に関してはゴムの基本的な物性である引張強度および粘弾性を測定した。

2. 試験方法

2.1 試験片の作製について

本研究で用いたセルロースナノファイバーおよびゴム用配合剤をそれぞれ表1、表2に示す。物性試験に使用した試験片の作製方法は以下のとおりである。

まず、各種セルロースナノファイバーを予め水溶液の状態にし、25%アンモニア水によりpHを調整したものを天然ゴムラテックスに加え、超音波ホモジナイザー（株式会社エスエムテック製ULTRASONIC HOMOGENIZER）により10分間攪拌混合した。その混合物を酢酸水溶液に入れ、ラテックスを十分に酢酸水溶液に晒すことで凝集物中に

余分な水分を残さないように凝集させた。これらの凝集物を70℃、72時間恒温乾燥機により乾燥することで、ゴムセルロースナノファイバー混合物を作製した。

表1 セルロースナノファイバーの種類

材料名	メーカー
セリッシュ	ダイセルファインケム(株)
BiNFi-s	(株)スギノマシン
セルロースパウダーA	トスコ(株)
セルロースパウダーB	トスコ(株)

表2 配合剤の種類と配合割合

材料名	配合割合 (重量部数)
天然ゴム ラテックス	100
酸化亜鉛	6
硫黄	3.5
ステアリン酸	0.5
加硫促進剤 (スルフェンアミド系)	0.7

次に、十分に乾燥したゴムセルロースナノファイバー混合物に表2に示す配合剤を順次加え、オープンロール（広島化成株式会社製）により混練りすることでゴムマスターバッチを作製した。

引張り強度試験片および粘弾性測定用試験片は、加熱圧縮成形機（高木金属工業株式会社製）を用いて、温度150℃、圧力8MPa、時間8minにより作製した厚さ2mmのシートから切り出した。写真1に引張り強度試験片お

よび粘弾性測定用試験片の外観を示す。



写真1 セルロースナノファイバー配合天然ゴム
 左：粘弾性試験用短冊状試験片
 右：引張試験用ダンベル状試験片

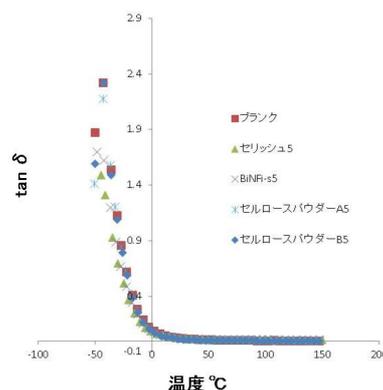


図1 損失係数 $\tan \delta$ の温度依存性 (1Hz)

2.2 試験方法について

引張り強度試験は、万能試験機（株式会社島津製作所製 AUTOGRAPH AG-10TB）を使用し、JIS K6251 に示すダンベル形状7号形（写真1）を用い、速度 500mm/min により行った。

また、粘弾性試験は動的粘弾性自動測定器（株式会社オリエントック製 RHEOVIBRON DDV-25FP）を使用し、短冊状（長さ 40mm、幅 6 mm、厚さ 2 mm：写真1）の試験片を用いて行った。粘弾性試験の測定条件を表3に示す。

表3 粘弾性試験の測定条件

測定温度(℃)	-50~150
昇温速度(℃/min)	5
加振モード	単一波形
加振振幅(μm)	10
加振周波数(Hz)	1, 50

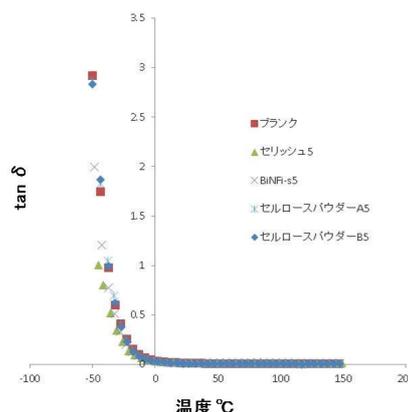


図2 損失係数 $\tan \delta$ の温度依存性 (50Hz)

3. 試験結果および考察

引張り強度試験および粘弾性試験の測定結果を表4および図1, 2に示す。表および図における各種試料名の語尾の数値は、ゴム配合剤としての添加重量部数を示している。またブランクとは、配合剤としてセルロースナノファイバーおよびカーボンブラックを使用せず、天然ゴム中に表2に示す配合剤のみを含む材料を意味している。

表4 各試験体の引張強度と対ブランク比

試料名	引張強度 (MPa)	対ブランク比
ブランク	3.2	1.0
セリッシュ5	8.0	2.5
セリッシュ10	13.5	4.3
BiNFi-s5	7.5	2.4
セルロースパウダーA5	4.2	1.3
セルロースパウダーB5	4.6	1.5

3.1 引張り強度試験について

ブランクおよび各種セルロースナノファイバーを含む試料の引張り強度試験の結果は表4に示すとおりである。このように各種セルロースナノファイバーを含む試料は、ブランクに比べおよそ 1.3~4.3 倍以上の強度をもち、母材ゴム中にセルロースナノファイバーが含まれることで引張り強度が向上したことがわかる。これは、セルロースナノファイバーが母材ゴム中に含まれることで、繊維束が引張方向に作用し、材料全体として引張応力の向上に寄与したためと考えられる。

そして、セリッシュおよびBiNFi-sに関しては、セルロースパウダーに比べブランクとの強度差がより大きくなっている。これはセリッシュおよびBiNFi-sが高アスペクト比をもつ材料であるのに対し、セルロースパウダーがこれらに比べアスペクト比が低い材料であるためだと考えられる^{2), 3)}。

本研究で使用した天然ゴムはポリイソプレンを基本骨格とし、その構造中に複数のメチル基をもつことから疎水性を示す物質である。一方、セルロースナノファイバーは構成要素のβ-グルコースに水酸基を複数個もつ親水性を示す物質で、このように接着性が良いとは言えない材料の組み合わせでも効果が得られた。このことから、セルロースナノファイバーの疎水化や分散性の向上ができれば、母材ゴムの補強効果が高まり、さらに物性

の向上が可能であると予想される。

3.2 粘弾性試験について

各種セルロースナノファイバーを含む試料において、**図 1** および **図 2** で示すように材料の防振性能を示す指標の一つである $\tan \delta$ は、測定周波数 1 Hz および 50Hz ともにブランクと類似の挙動を示した。

4. 結 言

天然ゴムと各種セルロースナノファイバーを混合することで、以下の結果が得られた。引張り強度は、ブランクと比較しおよそ 1.3~4.3 倍となった。粘弾性試験による $\tan \delta$ にはほとんど影響しなかった。今後、さらに引張り強度を向上させるため、母材ゴムおよびセルロースナノファイバーの接着性を上げる。そのためには、セルロースナノファイバーの疎水化処理が必要になると考えられる。

本研究で使用したセルロースナノファイバーは、経済産業省近畿経済産業局 平成 27 年度「新分野進出支援事業」部素材産業を核とした CNF 実用化支援事業 CNF に係る公設試研究者向けの勉強会から提供を受けた。

文 献

- 1) 技術情報協会編：セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用，技術情報協会，2015，p.10.
- 2) ダイセルファインケム株式会社webサイトのセリッシュ/微小繊維状物：<http://www.daicelfinechem.jp/business/wspdiv/celish.html>
- 3) 株式会社スギノマシン web サイトの BiNF-i-s/バイオマスナノファイバー：<http://www.sugino.com/site/biomass-nanofiber/>