

解 説

セルロースナノファイバー添加が ポリマーの結晶化に及ぼす影響

引間 悠太

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

(受取日：2021年10月31日，受理日：2021年11月16日)

The Effect of Adding Cellulose Nanofiber to Polymers on the Crystallization Behavior

Yuta Hikima

Kyoto University, Graduate school of engineering, Department of chemical engineering

(Received Oct. 31, 2021; Accepted Nov. 16, 2021)

To control the solidification process during industrial polymer melt processing, it is crucial to understand the effect of adding additive agents, such as a filler, a plasticizer, a nucleating agent, and so on, to a polymer on its crystallization behavior under the rapid cooling condition. The crystallization behavior of polypropylene (PP) / hydrophobic-modified cellulose nanofiber (CNF) composite was investigated using fast scanning calorimetry (FSC). FSC was very useful to reveal the crystal nucleating effect of hydrophobic modified CNFs because it allowed us to investigate the change of crystallization temperature range in the wide range of cooling rate, and the crystallization kinetics in the wide temperature range.

Keywords: cellulose nanofiber, fast scanning calorimetry, polymer crystallization, crystal nucleating effect

1. はじめに

熱可塑性高分子は高温で溶融させ、紡糸や押出延伸、金型への充填、積層などの成形操作を行うことにより、様々な形状を付与することができる。このとき賦形と同時に材料は冷却され、流動に伴う分子配向と緩和、冷却に伴う結晶化やガラス転移などの固化現象が同時に進行し、固化後の材料内の高次構造は複雑に変化する。よって高分子材料の成形加工では、プロセスの操作により材料内の高次構造形成をいかに制御するかが、物性・機能性を引き出す上で重要になる。そしてそのためには、材料の構造変化における速度論（キネティクス）を理解することが重要となる。また高分子には物性向上や機能性改質のため、補強用フィラーや可塑剤、増粘剤、熱安定化剤、結晶核剤など様々な物質が添加される。これらの添加剤は本来期待した作用以外にも、材料の構造変化における速度論に複雑な影響を及ぼす。よってその影響を評価し、体系的に整理することは、高分子成形加工の観点から重要な課題と言える。

特にナノファイバー材料の添加は、高分子の性質を大きく変化させる。溶融高分子中でナノファイバーは柔軟に形状を変化させ、絡み合い、ネットワーク構造を形成するために、溶融状態での複合材料の粘弾性特性は高分子単体とは大きく異なっている。またナノサイズの物質を高分子中

に分散させた場合、従来の添加剤よりもはるかに多くの界面が存在するため、その界面構造は高分子の物性や結晶化過程、ガラス転移現象などにも影響を及ぼす。すなわちナノファイバーは、従来フィラーのような補強効果や熱伝導性の向上といった物性改質効果だけでなく、粘弾性や固化過程を改質する効果を併せ持つ多機能添加剤として捉えることができる。我々は、バイオマス由来のナノ材料であるセルロースナノファイバー（CNF）を高分子に添加した際に、高分子の成形性に及ぼす効果について調べてきた。本稿ではポリプロピレン（PP）に対して、分散性向上のために疎水化変性を施した CNF が、実成形プロセス相当の高速冷却条件あるいは高過冷却度条件下において PP の結晶化に及ぼす影響を高速カロリメトリ（FSC）で評価した事例を紹介する。

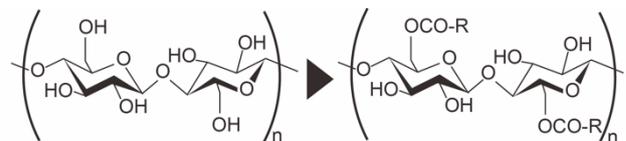


Fig.1 Chemical structures of (left) cellulose and (right) esterified cellulose (DS = 1).

2. 高分子/CNF 複合材料

植物により生産される木質バイオマスは、構造部材や紙などの材料や燃料としての用途だけでなく化成品への転化などの研究なども進んでおり、再生可能資源として有用な物質である。植物細胞壁内でセルロースは分子 30~40 本が束となった幅約 3 nm のセルロースマイクロフィブリルを形成している。¹⁾ このセルロースマイクロフィブリルはセルロース分子に次ぐ最小要素であり、その間にヘミセルロースやリグニンなどが充填され、階層構造を形成し、植物繊維（パルプ）を構成している。セルロースマイクロフィブリルは引張弾性率が 140 GPa、引張破断強度が約 30 GPa 程度²⁾ と言われており、高強度なナノファイバー材料である。機械的解繊や化学的処理によって、木質パルプからナノセルロース材料を取り出す研究は数多くなされており、高アスペクト比である CNF だけでなく、針状結晶のセルロースナノクリスタル (CNC) などが工業的に生産されている。また TEMPO 触媒を用いてセルロースをマイルドな条件で酸化させることで得られる TEMPO 酸化 CNF³⁾ をはじめとし、様々な CNF の製造方法が提案、実用化されており、現在研究開発が進んでいる。さらに、CNF を高分子中へと均一分散させることで、軽量かつ鋼鉄並みの強度を有する高分子/CNF 複合材料を作製することができる。³⁾ 近年では、CNF 表面に化学変性を施すことで、ポレオレフィンなどの疎水性が強い高分子を母材とした CNF 複合材料が実用化されつつあり、軽量を求められる分野への応用が期待されている。実際に CNF 複合材料をランニングシューズのミッドソール部材への利用した例や、CNF 複合材料を用いた自動車部材の軽量化の実証として環境省がナノセルロースビークル (NCV) というコンセプトカーを出展した例などがある。

高分子との複合化において CNF を化学変性することでその表面を疎水化する処理が重要となる。なぜならセルロースはグルコースユニットが連なった構造をしており、その結晶構造の表面にも多数の水酸基が存在するため、CNF は親水性の材料であるためである。CNF を疎水性の高分子中へと均一分散させ、高強度な複合体を製造するためには、結晶表面の水酸基を疎水化変性処理することが有効である。例えば Fig.1 に示すようなセルロース水酸基のエステル化を施すことで、疎水性高分子中への分散性を向上させることができる。このときセルロース内のグルコースユニットあたり 3 つの水酸基のうち、幾つの水酸基を置換したかを表す水酸基置換度 (DS: degree of substitution) が疎水化変性進行の指標として利用されている。^{4,5)} DS が増加すると、疎水性高分子との親和性が向上し分散性が向上することで、透明性の向上や、⁴⁾ 強度の増加⁵⁾ が見られる。一方で DS が大きすぎるとセルロースの結晶性が低下するため、複合材料の機械的強度は低下する。^{5,6)} これらの効果が競合するため、エステル化による CNF の疎水化変性には、複合材料の物性が極大となる適切な DS が存在する。適切な DS に制御された疎水化変性 CNF の添加により、荷重たわみ温度の上昇、線熱膨張係数の低減、射出成形体内での結晶核剤効果、増粘効果などがあることが報告されている。⁷⁾ CNF 表面を化学修飾することで、疎水性高分子中への分散性を向上させ、ナノファイバー特有の様々な機能性を引き出すことができるため、疎水化変性 CNF は一種の多機能添加剤とみなすことができ、その性能を疎水化変性により制御できる可能性がある。

3. 疎水化変性 CNF の結晶核剤効果

著者らは、PP に疎水化変性 CNF を添加した複合材料

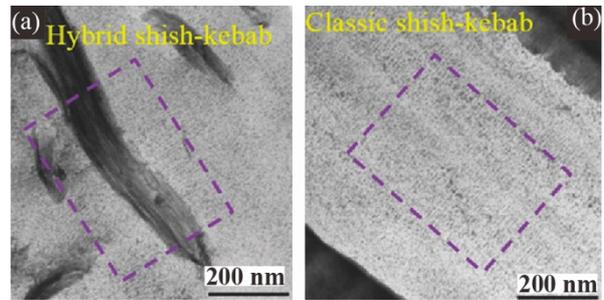


Fig.2 TEM micrographs for PP/CNF nanocomposites foam. (a) The hybrid shish-kebab structure around CNF and (b) the classic shish-kebab structure. These images are reprinted with permission from reference 9. Copyright © 2017 American Chemical Society. (Color online).

を発泡射出成形し、疎水化変性 CNF が発泡成形性に与える影響について調べた。その結果、疎水化変性 CNF を添加することで、微細な気泡構造の形成や高発泡倍率における成形が可能になることを明らかにした。⁸⁻¹⁰⁾ 疎水化変性 CNF を添加すると、熔融 PP 中でネットワーク構造を形成し、特に低周波数領域で増粘効果を発現する。その結果、射出成形性を維持しながら、気泡の成長を抑制する効果が得られたと考えられる。またこのとき得られた発泡成形体内の気泡壁を電子顕微鏡観察すると、Fig.2 に示すように、疎水化変性 CNF との界面から PP の結晶が成長した「ハイブリッドシシケバブ構造」が形成していることが確認された。⁹⁾ これは CNF が PP の結晶成長の起点となっていることを示唆しており、PP に対する結晶核剤として疎水化変性 CNF が働くことを意味している。発泡射出成形において、金型内に注入された熔融高分子は、金型との界面近傍は毎秒数千°C以上で急速に冷却され固化しスキン層を形成するが、内部は毎秒数十°C程度の速度で冷却され、固化が進行する。このとき、固化が完了する前に減圧操作により気泡生成・成長させることで、得られる気泡構造を制御することができる。高速冷却条件下での結晶化がどのように進行するかを知ることで、適切な発泡成形操作条件を選定することが可能になるため熱分析による評価を試みた。

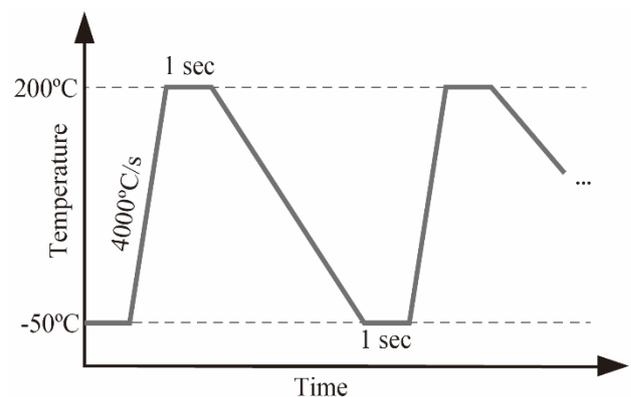


Fig.3 FSC temperature program for non-isothermal crystallization analysis of PP/CNF samples.

高速冷却条件下における疎水化変性 CNF の結晶核剤効果を調べるため、高速カロリメトリ (FSC) を用いて評価を行った。⁸⁾ FSC は高速温度走査が可能なチップ型センサーを用い、センサー直上にサンプルを接触させることで熱抵抗を低減することで、毎秒数千度以上での高速昇降温条件下での DSC 測定を可能にした測定法である。本研究ではメ

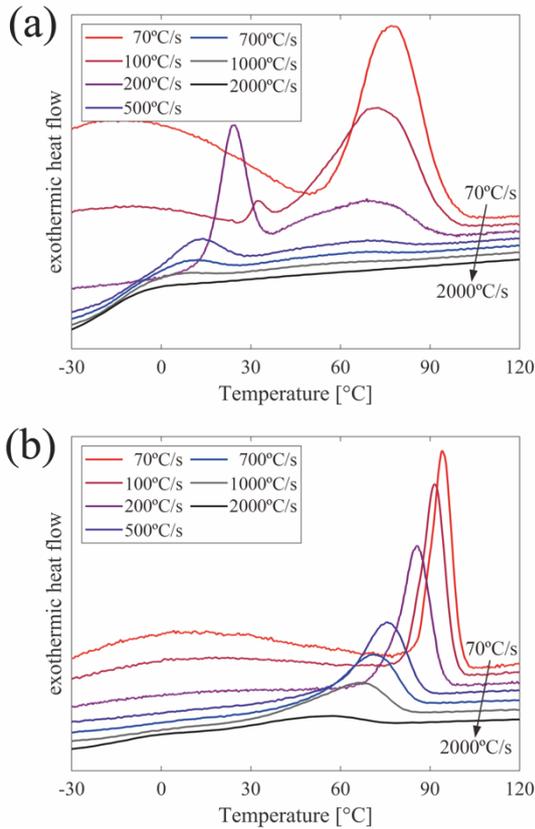


Fig.4 FSC cooling curves for (a) PP and (b) PP/ASA-CNF 5 wt% with various cooling rate. (Color online).

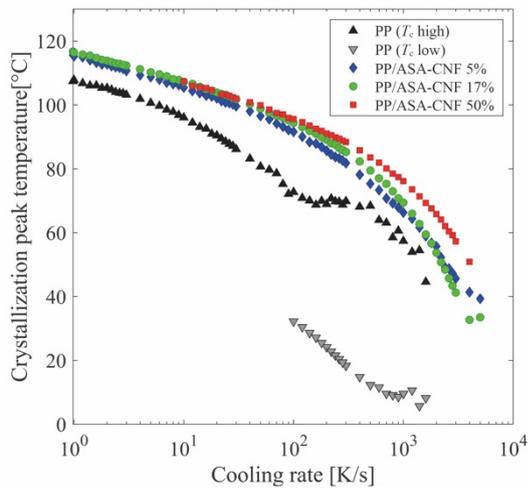


Fig.5 Dependence of crystallization peak temperature on cooling rate for PP and PP/ASA-CNF composites. Only neat PP indicated double crystallization peaks under higher cooling rates than 100 K/s. Each crystallization peak temperature was plotted with the different markers. (Color online).

トラー・トレド社の Flash DSC1 を用いて実験を行った。試料としてアルケニル無水コハク酸 (ASA) 変性 CNF⁵⁾ (DS = 0.4) を添加した PP (F133A, プライムポリマー) を用いた。ASA 変性 CNF を 5, 17, 50 wt% 添加した試料について FSC 測定を実施し、PP の結晶化挙動に CNF が与える影響について評価を行った。まず、Fig.3 に示すような温度プログラムを用いて、非等温結晶化解析を行った。試料を

-50 °C から 200 °C まで 4000 °C s⁻¹ で昇温し、1 秒間熔融させた後に -50 °C まで様々な冷却速度で急冷した。PP 単体および ASA-CNF を 5 wt% 添加した試料について、様々な冷却速度における FSC 冷却カーブを Fig.4 に示す。ここで各曲線の縦軸は試料量で規格化はしておらず、冷却速度のみで規格化を行った。Fig.4(a) に示すとおり、PP 単体では 70 °C s⁻¹ 程度の冷却速度では 80 °C 近傍に結晶化ピークを示すが、冷却速度が大きくなると結晶化ピークが低温側にシフトするとともに、40 °C 以下の領域でもう一つの結晶化ピークが現れ、ダブルピークとなった。

さらに冷却速度が増加すると高温側の結晶化ピークから消失し、2000 °C/s の冷却速度では結晶化ピークは見られなくなった。一方で Fig.4(b) に示すように、ASA-CNF を 5wt% 添加した試料では結晶化ピークがシャープになり、同一の冷却速度条件では高温側へとシフトした。さらに冷却速度の増加とともに結晶化ピークは低温側へとシフトしたが、ダブルピークとはならなかった。また 2000 °C s⁻¹ の冷却速度であってもわずかに結晶化ピークが見られた。結晶化ピーク温度を冷却速度に対してまとめた結果を Fig.5 に示す。PP 単体と比較して、ASA-CNF を添加した試料では、結晶化温度が全冷却速度域で上昇した。特に 100 °C/s 以上の高速冷却条件では、CNF 添加量が多いほど結晶化温度が上昇する傾向がみられた。このことから、ASA-CNF の添加は結晶化温度を上昇させる効果があり、その効果は高速冷却条件において顕著になることがわかった。

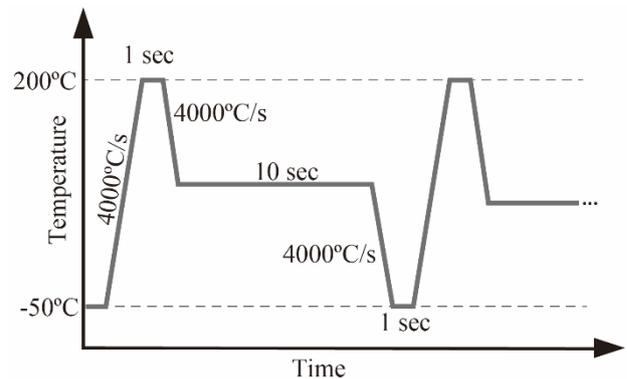


Fig.6 FSC temperature program for isothermal crystallization analysis of PP/CNF samples.

ASA-CNF の添加が結晶化速度に与える影響を調べるため、Fig.6 に示す温度プログラムを用いて等温結晶化解析を行った。試料を -50 °C から 200 °C まで 4000 °C s⁻¹ で昇温し、1 秒間熔融させた後、等温結晶化させる温度まで 4000 °C s⁻¹ の冷却速度で冷却した。試料を 10 秒間保持後に -50 °C まで冷却した。等温結晶化温度は 0~120 °C の間で変化させ、各温度での結晶化速度を調べた。結晶化ピークを積分し、相対結晶化度が 0.5 となるまでの時間、半結晶化時間を算出し、結晶化速度の指標として用いた。Fig.7 に PP 単体および PP/ASA-CNF 複合材料の半結晶化時間の温度依存性を示す。PP 単体に着目すると、110 °C~80 °C の温度範囲では低温ほど結晶化が速くなり、80 °C~50 °C の間ではほぼ半結晶化時間は変化しなかった。50 °C 以下の温度では半結晶化時間が急激に短くなり、20 °C 付近で半結晶化時間が最小となるような挙動を示した。この半結晶化時間の温度依存性については、50 °C 以上では α 晶の形成が支配的となり、50 °C 以下ではメソフェイズの形成が支配的になることに由来することが知られている。¹¹⁾ 一方、ASA-CNF を添加した試料では、5 wt% 添加試料では 40 °C 以上、17, 50 wt% 添加試料では 30 °C 以上で半結晶化時間が短くなることが

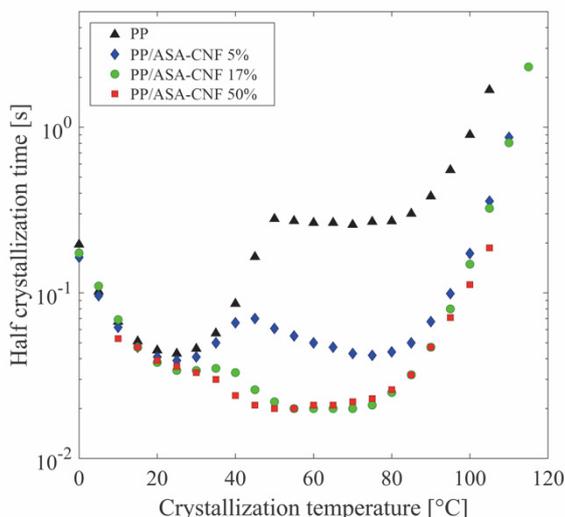


Fig.7 Dependence of half crystallization time on temperature for PP and PP/ASA-CNF composites. (Color online).

確認された。さらに ASA-CNF 添加量が多いほど半結晶化時間が短くなり、結晶化が促進された。これは、ASA-CNF が PP の不均一核生成を促進し、結晶核剤として働いたことを意味する。ASA-CNF の結晶核剤効果は特に 50 °C ~ 80 °C の温度域で大きくなった。ASA-CNF の添加によりこれらの温度域で結晶化速度が増大したことで、Fig.5 に示したように、500 °C s⁻¹ 以上の高速冷却条件においても結晶化ピークが明瞭に現れたと考えられる。

4. 疎水化変性が結晶核剤効果に与える影響

CNF 表面の疎水化変性によって、疎水性高分子との親和性が変化し、CNF の分散性が向上する。高分子中での CNF の比表面積が大きいほど、結晶核剤効果が大きくなるため、疎水化変性の程度によって添加量と同じ場合にも結晶核剤効果が変わると予想される。そこで、未変性の CNF および DS が 0.2, 0.4 の ASA-CNF を PP に添加し、結晶核剤効果を比較した結果について紹介する。^{12,13)} 未変性のパルプおよび化学変性パルプを PP と一緒に熔融二軸混練することで製造されたマスターバッチペレットを用い、PP ペレットと混合し射出成形することで、5 wt% の PP/CNF 試料を得た。得られた試料を FSC 測定することで、疎水化変性の度合いが CNF の結晶核剤効果に与える影響を評価した。

Fig.8 に非等温結晶化解析によって得られた結晶化ピーク温度の冷却速度依存性を示す。CNF を添加した試料では、疎水化変性の有無に関わらず、PP 単体と比較して結晶化温度が上昇した。一方で結晶化ピーク温度の DS 依存性は顕著に見られなかった。続いて等温結晶化解析により得られた、半結晶化時間の温度依存性を Fig.9 に示す。全ての CNF 添加試料で 40 °C 以上の温度範囲において半結晶化時間が減少し、結晶化速度の上昇が見られた。また、DS が 0.2 の ASA-CNF の結晶核剤効果が最も大きく、DS が 0.4 の ASA-CNF、未変性 CNF の順に結晶核剤効果が小さくなった。形態観察の結果、未変性 CNF は粗大な凝集構造を形成しており、比表面積が減少したことから、結晶核剤効果が減少したと考えられる。一方で、DS の異なる ASA-CNF に関しては、どちらも良好な分散性が見られたが、繊維のアスペクト比は DS が 0.4 の試料の方が大きかった。CNF の形状と結晶核剤効果の関連ははっきりと明らかになっていないが、疎水化変性 CNF が結晶核剤として働いた一方で CNF が形

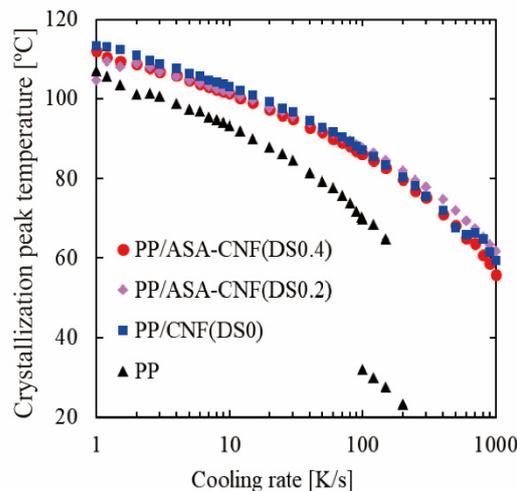


Fig.8 Crystallization peak temperature of PP and PP/CNF composites for different values of DS as a function of cooling rate. This image is reprinted with permission from reference 12. Copyright © 2018 Elsevier Ltd. (Color online).

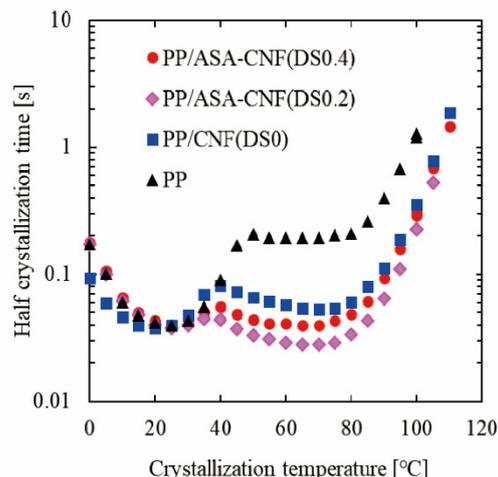


Fig.9 Half crystallization time of primary crystallization of PP and PP/CNF composites with different DS content as a function of temperature. This image is reprinted with permission from reference 12. Copyright © 2018 Elsevier Ltd. (Color online).

成するネットワーク構造により結晶成長が抑制された可能性がある。一方で、過冷却度の小さい領域では、セルロース表面に疎水化変性を施さないほうが結晶核剤効果が大きくなるといった報告もなされており、¹⁴⁾ PP との親和性の変化が結晶核剤効果に影響した可能性も考えられる。

5. おわりに

本稿では、疎水化変性 CNF を PP に添加した際に結晶化に与える影響について紹介した。ここで示した疎水化変性処理以外にも様々な CNF の表面改質手法、高分子との複合化手法が報告されている。改質手法や高分子中での CNF の状態によって、結晶化に及ぼす影響も異なると考えられる。一方で見方を変えれば、CNF の表面改質を駆使することで、高分子の結晶化現象を制御できる可能性があるとも言える。特に本稿で示したように、FSC を利用することで、PP のよ

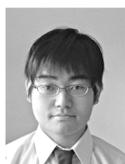
うな結晶化速度の大きい高分子に対しても、高速冷却条件、あるいは高過冷却度条件での結晶化に対してフィラー添加が与える影響を評価できる。広い範囲で冷却速度や温度に対する結晶化挙動の変化を調べられるため、疎水化変性の種類や度合い、あるいは分散状態などの様々な因子がどのように寄与するかを系統的に評価する上で、FSCは有用な手法であると言える。疎水化変性 CNFに限らず、様々なフィラー添加が高分子の結晶化速度に及ぼす影響について、結晶化機構の観点から体系化することができれば、材料設計において有用な指針が得られると考えている。

謝 辞

本稿で紹介した研究内容は JST-ALCA ホワイトテクノロジー (JPMJAL1503) の支援を受けて実施されました。本稿で示した PP/疎水化変性 CNF に関する実験は、京都大学工学研究科の大嶋正裕教授、Long Wang 特定助教 (現中国科学院) とともに実施しました。また本研究を実施するにあたり、京都大学生存圏研究所の矢野浩之教授、京都市産業技術研究所の仙波健様、伊藤彰浩様、星光 PMC 株式会社の関口尊文様をはじめとする多数の共同研究者には試料・技術提供などのご指導・ご支援をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

文 献

- 1) 「セルロースナノファイバー技術資料集」(第1章), シーエムシー出版 (2016).
- 2) A. Isogai and T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale* **3**, 71-85 (2011).
- 3) A. N. Nakagaito, H. Yano, *Appl. Phys. A* **78**, 547-552 (2004).
- 4) S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, and H. Yano, *Biomacromolecules* **8**, 1973-1978 (2007).
- 5) A. Sato, D. Kabusaki, H. Okumura, T. Nakatani, F. Nakatsubo, and H. Yano, *Composites Part A* **83**, 72-79 (2016).
- 6) 仙波健, 西岡聡史, 田熊邦郎, 俵正崇, 伊藤彰浩, 北川和男, 片岡弘匡, 中坪文明, 矢野浩之, 成形加工 **28**, (6), 232-235, 2016.
- 7) 仙波健, 繊維学会誌, **76** (11), 449-455, 2020.
- 8) L. Wang, M. Ando, M. Kubota, S. Ishihara, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, A. Sato, and H. Yano, *Composites Part A*: **98**, 166-173 (2017).
- 9) L. Wang, S. Ishihara, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, A. Sato, and H. Yano, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 9250-9254 (2017).
- 10) L. Wang, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, and H. Yano, *RSC Advances* **8**, 15405-15416 (2018).
- 11) C. Silvestre, S. Cimmino, D. Duraccio, and C. Schick, *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 875-881 (2007).
- 12) L. Wang, K. Okada, M. Sodenaga, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, and H. Yano, *Composite Science and Technology* **168**, 412-419 (2018).
- 13) L. Wang, K. Okada, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, and H. Yano, *Polymers*, **11**, 249 (2019).
- 14) M. Janicek, M. Polaskova, R. Holubar, and R. Cermak, *Cellulose* **21** 4039-4048 (2014).



引間 悠太
Yuta Hikima
E-mail: hikima@cheme.kyoto-u.ac.jp