

〔技術改善研究事業〕

廃棄綿糸を活用したナノセルロースの作製およびその特性評価に関する研究

新田恭平, 佐伯靖, 東山幸央, 中野恵之, 藤田浩行, 平瀬龍二, 長谷朝博^{※1}

1 目的

兵庫県内でも持続可能な開発目標(SDGs)を意識した取り組みに挑戦する中小企業が増加している。播州織産地(西脇市)では、生地を織る織機から排出される捨て耳糸や整経時の残糸がある(図 1)。2022 年度の繊維屑の廃棄量は、生産量約 13,000 千 mm² のため、繊維廃材が数~十数トン/年の排出量であると推定される。そこで、リサイクルの 1 つとして、廃棄綿糸のナノファイバー化に着目した。植物由来のナノ繊維であるセルロースナノファイバー(CNF)は、高いアスペクト比や比表面積、セルロース由来の化学的安定性や生分解性、低熱膨張性などの機能性を有していることから、高機能なバイオマス素材として注目されており多くの産業分野で社会実装に向けた研究開発が進められている。

本研究では、廃棄綿糸から CNF の作製を試みた。廃棄綿糸のナノファイバー化には、原料の裁断や酵素処理などの前処理検討を行い、ナノファイバー化工程では、ディスクミルによる機械的解繊処理を行った。作製したナノファイバーのゴム材料(天然ゴム: NR)への添加効果を調べ、その優位性を評価した。本研究で得られた成果は将来的に県内地場産業での CNF の活用を目指すための基礎データとして活用する。

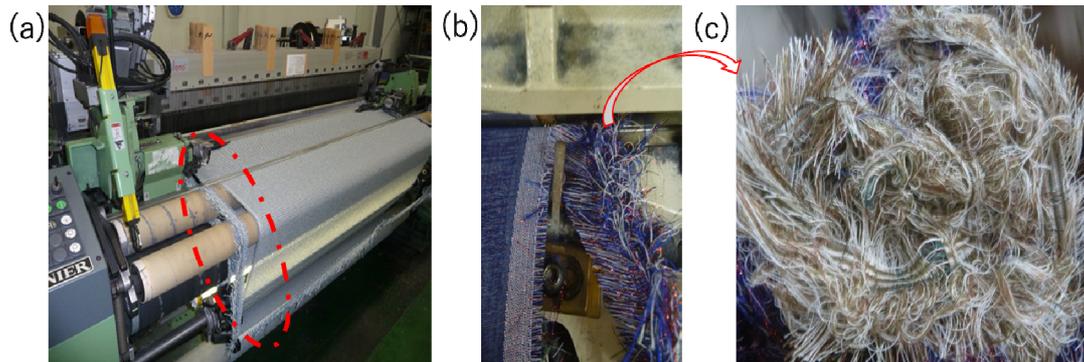


図 1 製織工程で排出される糸の例
(a) 製織工程 (b) 織布から切り離される耳糸 (c) 回収した耳糸

2 実験方法

2.1 原料について

CNF の原料となる廃棄綿糸は、播州織産地(西脇市)から排出された繊維屑であり、綿繊維の他に合成繊維(主にポリエステル糸)が含まれている。今回、廃棄綿糸由来の CNF との比較のため、合成繊維を含んでいない綿糸由来の CNF や繊維長の異なる 3 種のパルプ由来 CNF (BiNF_i-s, 株式会社スギノマシン (標準繊維(WFo-10005, 重合度 600 程度)、極短繊維(FMa-10005, 重合度 200 程度)、極長繊維(IMa-10005, 重合度 800 程度)を用いた。また、本研究で使用した廃棄綿糸について、ポリエステルの混入割合を把握するために、繊維混用率試験法(JIS L 1030-2)を参考に合成繊維の含有率を調べた。廃棄綿糸約 5.1 kg から約 0.50 g を無作為に 8 箇所から採取し乾燥させた。この試料を 60°C の 70%硫酸 25 mL に 30 min 浸け綿糸を溶解させ、ガラス濾過器で濾過した。残留繊維を水 10 mL×2 回、1%アンモニア水 10 mL×2 回洗浄し、最後に 5 分間水洗して乾燥させた。赤外分光光度計(FT-IR,

(※1 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

iS10, サーマフィッシャーサイエンティフィック株式会社)の ATR 法による測定結果から、残留繊維にセルロース成分がないことを確認した。試験前後の重量変化量から合成繊維の含有率を算出した結果、ポリエステル糸の混入割合は約 40%であった。

2.2 廃棄綿糸の前処理および解繊処理

2.2.1 原料の裁断

ナノファイバー化工程の前に、ハサミによる裁断を行い、繊維長を 2 cm 以下にした。

2.2.2 アルカリによる前処理の検討

綿糸の結晶構造をセルロース I からセルロース II への変態することを目的に、水酸化ナトリウムによるアルカリ処理を行った。¹⁾ 裁断した綿糸を浴比 1:100 となるように 20 w/vol%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、室温下で静置した。15 分浸漬した後、ガラス濾過器で濾過した。水で 10 mL×2 回、1%酢酸水溶液 10mL×2 回洗浄し、5 分間水洗した。乾燥させた試料を走査型電子顕微鏡(SEM, SU-3500, 株式会社日立ハイテクノロジーズ)による形態観察を行った。

2.2.3 セルラーゼ酵素による前処理の検討

綿糸を脆化させ解繊効率を向上させる目的で、セルロースの酵素加水分解を行った。酸性のセルラーゼ酵素と pH 調整剤は、洛東化成工業株式会社のエンチロン CM-40L(トリコデルマ種酵素)とブライト BAF CONC を使用した。裁断した廃棄綿糸(および染色綿糸) 80 g を水 2000 mL に入れ、酵素溶液 50 mL、pH 調整剤 10 mL を添加し、50°C、pH4.5 下で 3 時間から 10 日間、シェーカーで振とうした。処理終了後は 80°C で 20 分以上加熱し酵素を失活させた。75 メッシュのふるいを用いて処理後の試料を濾過し、10 分間水洗した後に残留物を回収、乾燥した。

2.2.4 ボールミルによる種々の綿糸のフィブリル化

綿糸のナノファイバー化の可否を確認するため、遊星型ボールミル(プレミアムライン P-7, フリッチュ・ジャパン株式会社)を用いて、回転速度 450 rpm×10 分間、運転停止 10 分間を 1 セットとし、12 セットの条件で叩解処理した。2.2.2 および 2.2.3 で前処理し、湿らせた綿糸サンプルを叩解し、回収したサンプルを SEM 観察し、フィブリル化の程度を確認した。

2.2.5 ディスクミルによる廃棄綿糸 CNF および綿糸 CNF の作製

叩解処理により解繊の程度が良好であったサンプルに対し、ディスクミル(MKCA6-2, 増幸産業株式会社)による処理を行った(図 2 (a))。廃棄綿糸約 60 g に水 2000 mL を加えてパワーミキサーで数分間かき混ぜ、懸濁液を調製した。無気孔砥石は、深溝タイプと標準タイプを適宜使用した。砥石間の



図 2 ディスクミル(スーパーマスコロイダー)による機械的解繊の様子
(a) スーパーマスコロイダー (b) 装置への懸濁液の投入 (c) スラリー状になった試料

初期のクリアランスを 7000 μm とし、回転速度 1800 rpm で解繊した。懸濁液の粘性状態に合わせてクリアランスを狭めていき、300 μm までを予備解繊とした。クリアランス 300 μm からは段階的(20 μm 毎)に狭めていき、回転砥石に通した。最終的に 140 μm を通過するまで処理し、スラリー状となった水分散液を回収した(図 2 (b)、(c))。

スラリー状試料の水分率をハロゲン水分計(HX204, メトラー・トレド株式会社)で測定した。(以下、廃棄綿糸由来 CNF を「廃綿 CNF」、染色綿糸由来 CNF を「綿 CNF」とし、サンプル名は、例えば、酵素処理を 18 時間行った廃棄綿糸は「廃綿 18h」と略称する。)

2.3 作製した廃棄綿糸 CNF の特性評価

2.3.1 廃棄綿糸 CNF に含まれる合成繊維混入割合の算出

スラリー状試料から水分を除去するため、回転速度 6000 rpm \times 20 分で遠心分離した。沈殿物にメタノールを加えて溶媒置換した。この操作を 3 回行った後、試料を乾燥させた。乾燥試料を乳鉢で粗く砕き、60°C のヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)で、ソックスレー抽出した。FT-IR の ATR 法による測定でポリエステル成分が除去できていることを確認し、試験前後の重量変化量から、合成繊維の混入割合を算出した。

2.3.2 超高分解能走査型電子顕微鏡による CNF の形態観察

SEM による形態観察を行うために、水分散液をアルコール置換し凍結乾燥試料を調製した。水分散試料を遠沈管に移し、20°C 下、回転速度 9000 rpm \times 10 分で遠心分離機(Model 7000, 久保田商事株式会社)にかけた。上澄み液を除去し、*tert*-ブチルアルコール(*t*-BuOH)を注いで沈殿を激しく混ぜて再分散させた。*t*-BuOH の凍結を防ぎながら、この操作を 5 回繰り返した。*t*-BuOH 分散液を一晩冷蔵庫で静置した。凍結した試料を凍結乾燥機(FDU-2100, 東京理科器械株式会社)にかけ、1 週間以上乾燥させた。調製した試料をオスミウムコーター(Neoc-Pro, メイワフォーシス株式会社)により膜厚 3 nm となるようにオスミウム酸染色を施した。形態観察は、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM, SU9000, 株式会社日立ハイテク)により、加速電圧 1 kV の条件で行った。

2.3.3 ガス吸着による CNF の比表面積測定

t-BuOH 置換した後、凍結乾燥した CNF の比表面積は、ガス吸着方式比表面積計(BELSORP-max, マイクロトラック・ベル株式会社)を用いて測定した。乾燥させた比表面積測定用のサンプル管に約 0.20 g の乾燥 CNF を入れ、液体窒素を満たした装置に設置して-196°C 下で窒素ガスの吸脱着により等温線を測定した。得られた Brunauer – Emmett – Teller (BET)プロットから比表面積を求めた。

2.3.4 CNF の結晶化度の測定

乾燥試料約 0.15 g を 0.02MPa でタブレット形状に成型した。X 線構造回折装置(RINT TTR3, 株式会社リガク)により、管電圧 50 kV、管電流 300 mA、 $2\theta = 2-60^\circ$ の条件で X 線回折を行った。得られた(110)の X 線回折ピークの強度比から結晶化度を算出した(式 1)。²⁾

$$\text{結晶化度(\%)} = \frac{B}{A} \times \alpha \times 100$$

A : 110 の強度

B : 110 の強度 - 非晶の強度

α : 装置に依存する補正值(使用した装置の場合は 1 とした)。

2.4 CNF/NR 複合材料の評価

2.4.1 CNF/天然ゴム複合材料(CNF 無配向)の作製

CNF をハイアンモニア処理 NR ラテックス(固形分濃度：約 62%)に投入し、自転公転ミキサー(ARE-310, 株式会社シンキー)で回転速度 2000 rpm×5 分攪拌し、均一に混合させた。40°Cで 4 日以上乾燥させ、NR 重量 100 に対して CNF を 5 phr 配合したマスターバッチ(MB)を作製した(廃棄綿糸 CNF の場合は混入している合成繊維を含んで 5 phr とした)。バンバリー形ブレードを装着した小型密閉式混練機(ラボプラスミル 3S500, 株式会社東洋精機製作所)により、50°Cで回転速度 60 rpm で MB を素練りした。その後、同条件で表 1 に示す配合剤を混練した後、本練りを 10 分間行い、CNF 配合未加硫ゴムを作製した。このゴムを 15 cm×15 cm の専用金型に入れ、熱プレス機により 150°C×10 MPa×8 分の条件で加硫成形し、2 mm 厚の CNF/NR シート試料を作製した。

表 1 ゴム配合表

試薬	配合量 [phr]
NR	100.00
CNF	5.00
酸化亜鉛	6.00
硫黄	3.50
ステアリン酸	0.50
加硫促進剤	0.70

2.4.2 CNF/NR 複合材料の硬度測定

2.4.1 で作製したゴム試料を 6 mm 厚に積層させ、デュロメータ硬さ計(タイプ A, 株式会社テックロック)を用いてゴム硬度を測定した(JIS K 6253 に準拠)。

2.4.3 CNF/NR 複合材料の耐摩耗試験

2.4.1 で作製したゴム試料を穴あけポンチで打ち抜き、ディスク形状の試料片を作製した。DIN 摩耗試験装置(QC-618A, コムテック株式会社)により、試料片を専用サンドペーパーで摩耗した(JIS K 6264 準拠)。試験前後のゴム試料の重量から摩耗量を算出した(式 2)。

$$\Delta V = (\Delta G \times 200) / (D \times \Delta S) \dots (式 2)$$

ΔV : 摩耗量 [mm³]

ΔG : 試験片摩耗重量 ($G_0 - G_1$) [g]

D: 試験片比重 [mg/mm³]

ΔS : 標準試験片の摩耗重量 [g]

2.4.4 CNF/NR 複合材料(CNF 配向あり)の作製

2.4.1 を参考に CNF/NR の MB を作製した。NR に CNF を添加した際、CNF の異方性を制御するためにゴムの練り工程で、ゴム用二本ロール機($\phi 6 \times 15$ テストロール機, 関西ロール株式会社)を使用し、CNF の配向性を付与したゴム試料を作製した。なお、NR への CNF の配合量を 5 phr とした(廃棄綿糸 CNF の場合は混入している合成繊維を含んで 5 phr となる)。NR と加硫剤の種類と配合量は表 1 のとおりである。混練方法は、50°Cのロールにゴムを巻き付け切り返しながら MB を素練りした。次に酸化亜鉛とステアリン酸を投入し、混練後、硫黄と加硫促進剤を投入して混練した。本練り

として丸め通しや三角折り通しなどを数分間行い、2 mm 厚の CNF/NR のシート状試料を作製した。未加硫ゴム試料の適切な加硫時間を調べるために、加硫判定機(キュラストメーター 7 型 TYPE R, JSR トレーディング株式会社)による評価を 150°Cで行った。加硫は、ゴム試料を 15 cm×15 cm の専用金型に入れ、熱プレス機(圧縮成形機 NF-50, 神藤金属工業所株式会社)により 150°C×10 MPa、測定した加硫時間で加硫成形をし、CNF 配向性を付与した 2 mm 厚の CNF/NR シート試料を作製した。

2.4.5 CNF/NR 複合材料の引張強度測定

2 mm 厚のゴム試料から、試験片打抜刃(ダンベル状 3 号形)を用いて、引張方向が列理、反列理方向になるように試験片を打ち抜いた。精密万能試験機(AG-20kNXDplus 型, 株式会社島津製作所)を用いて、室温下 500 mm/min の引張速度で、引張試験を実施した。(JIS K 6251 に準拠)。

3. 結果と考察

3.1 原料の前処理法の検討および機械的解繊処理法による CNF の作製

撚りのある長い糸である原料は解繊装置に絡まることで、解繊の阻害や装置の破損に繋がるため、解繊前により細かく裁断した(図 3 (a))。綿花を原料としてナノファイバー化を行う場合でも酸やアル

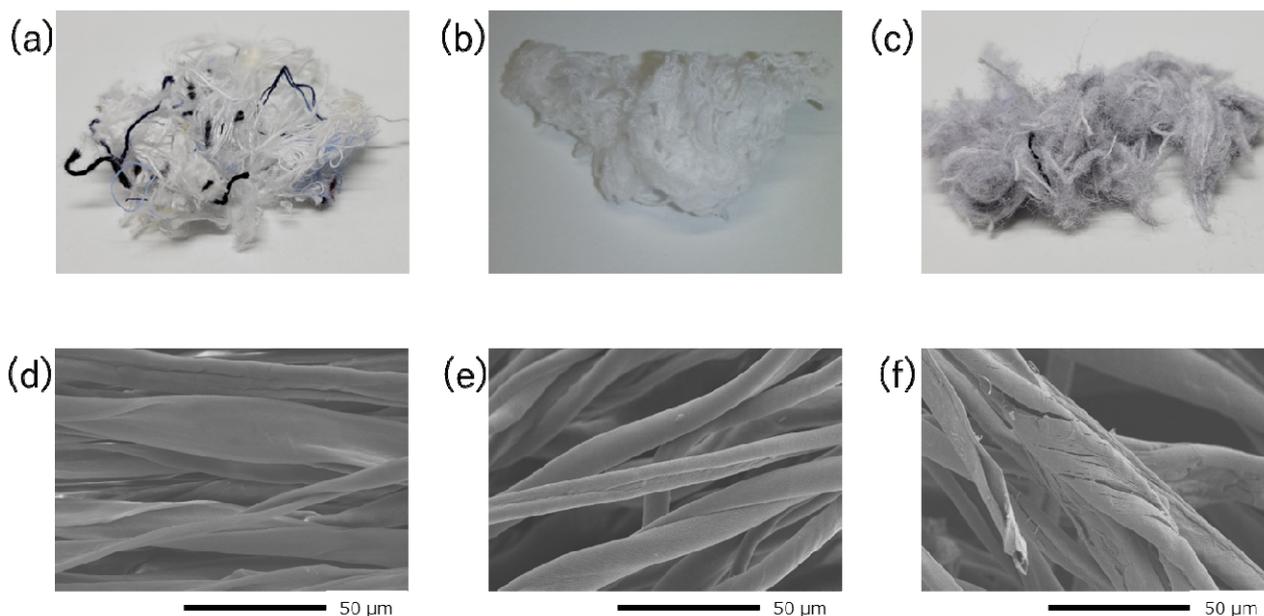


図 3 原料の前処理法の検討における外観像および SEM 像

- (a) 裁断した試料の外観 (b) アルカリ処理後の試料の外観 (c) 酵素処理後の試料の外観
 (d) 処理前の綿糸の表面形態 (e) アルカリ処理した綿糸の表面形態
 (f) 酵素処理した綿糸の表面形態 (SEM 像のスケールバー: 50 μm)

表 2 作製した CNF 試料の情報

サンプル	原料	酵素処理時間	酵素処理後の 収率 [%]	水分量計測定 固形分率 [%]	合成繊維 混入率 [%]
廃綿18h	廃棄綿糸(合繊含)	18 hr	88.4	1.19	22.7
廃綿4d	廃棄綿糸(合繊含)	4 days	77.4	1.62	36.4
廃綿10d	廃棄綿糸(合繊含)	10 days	72.9	1.27	38.1
綿3h	染色綿糸(綿100%)	3 hr	70.9	1.55	-
綿3d	染色綿糸(綿100%)	3 days	68.8	1.04	-

カリーを用いた前処理が検討されている。³⁾ 本研究においても、ディスクミルによる解繊を効率よく行うために、繊維の裁断の他に、アルカリ処理や酵素処理の方法を検討した。高濃度のアルカリ処理で、セルロースの結晶中の水素結合やコンフォメーションが変化し、セルロースⅠからセルロースⅡへ変態する。セルロースⅡは、セルロースⅠより非晶性の割合が多くなり、強度も劣るとされているためナノファイバー化の効率性に影響を与えると考えた。アルカリ処理前後の綿糸の状態を確認すると、外観は膨らみをもち捲縮していることが確認できた(図 3 (a), (d))。アルカリ処理前後の綿糸を SEM 観察すると、扁平状であった繊維の形態が丸みのある形態へと変化していることが確認されたため、結晶形態の変化によるものだと推察した(図 3 (b), (e))。酵素処理の場合は、18 時間処理した綿糸表面を観察すると、外観は毛羽立ちが目立ち、繊維表面を SEM 観察すると亀裂のような痕跡が確認されたことからセルロースの分解が進行していると推察する(図 3 (c), (f))。また、処理時間が長くなるとセルロースの分解が進行するため収率も低下した(表 2)。

種々の前処理した試料に対し、機械解繊の可否を判断するために簡易的にボールミルによる叩解処理を行った。叩解処理後の試料の形態を確認した結果、処理前の図 4 (a)のような形態が、アルカリ処理した試料では、繊維は細くなっているが凝集し塊状となって観察された(図 4 (b))。酵素処理を 18 時間おこなった試料では繊維がより細くなっていることが観察された(図 4 (c))。酵素処理と叩解処理を複合させてパルプを CNF 化する検討は行われており、有効性が確認されている。⁴⁾ 酵素処理は、繊維加工法として綿製織物の風合いなどを改質する際にも用いられている。本研究では添加する酵素濃度を、繊維加工に使用されるメーカー推奨量(1~5 g/L)よりも 5 倍以上過剰(25 g/L)に使用したことが、セルロースの分解を促進させ綿繊維のナノファイバー化にも有効であったと考える。

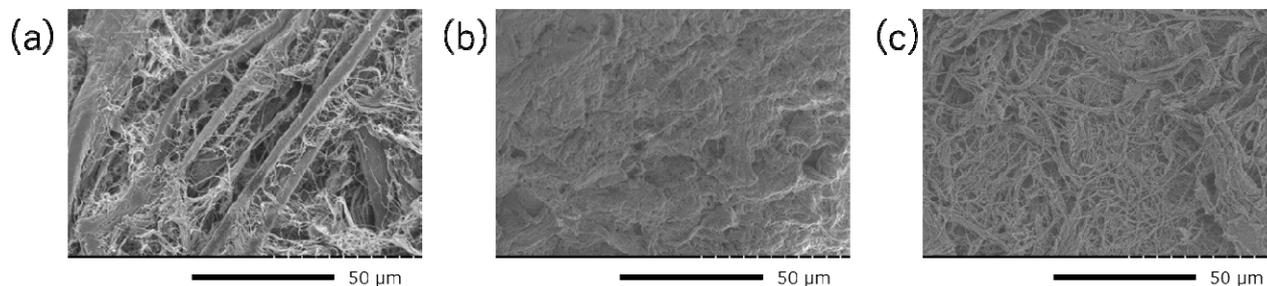


図 4 叩解処理後の綿糸の SEM 観察像
(a) 未処理の試料 (b) アルカリ処理後の試料 (c) 酵素処理後の試料
(SEM 像のスケールバー: 50 μm)

ボールミルでの検討結果から、酵素処理を施した原料の方が効率的にナノファイバー化できる可能性が高いと推察した。酵素処理した試料に対し、ディスクミルによる解繊処理を行った。試料がクリアランス 200~500 μm を通過するまでは深溝タイプの砥石を使用し、その後は標準タイプの砥石を装着させナノファイバー化を行った。また、試料は撚りのかかった廃棄綿糸であったため、砥石間への凝集物の詰まりや回転軸への絡まりが発生したが、最終的にスラリー状の水分散の試料を得た。表 2 のとおり、水分計により水分散液中の水分量を測定し、固形分量を調べた。水分散液中の廃綿 CNF および綿糸 CNF の濃度は、1~2%であった。処理中に解繊できなかった繊維体は都度除去していたため、酵素による前処理時間と水分散液中の固形分濃度の相関性は確認できなかった。廃綿 CNF 水分散液中に含まれている合成繊維の量を調べた結果、その合成繊維の含有割合は 20~40%程度であった。また、酵素による前処理時間が長い場合、低分子量体へ分解されるセルロースの量も多くなるため、作製した廃綿 CNF 中の合成繊維の含有割合も大きくなったと推察する。

3.2 作製した CNF の特性評価

水に分散した CNF を t-BuOH に置換し凍結乾燥することで、セルロース同士の分子間の水素結合が解離し、繊維同士が解れた状態の乾燥試料が得られる。この試料について、形態観察や比表面積などを調べ、廃綿 CNF と綿 CNF の差異について考察した。

FE-SEM による形態観察画像を図 5 に示す。廃綿 CNF、綿 CNF とともに、スケールバーとの比較から繊維幅が約 20 nm 以上、繊維長が 500 nm 以上の繊維構造を形成していることが確認された(図 5 (a)、(c))。図 5 (c)の綿 CNF では、ナノ繊維体のみが観察されたが、廃綿 CNF では合成繊維が混入しているため、樹脂片や樹脂に埋入した CNF と推察される物質も観察された(図 5 (b))。解織処理の際に、ディスクの摩擦熱により合成繊維(主にポリエステル)がガラス転移温度を超えて軟化し、CNF を取り込んだ凝集体を形成していると考えられる。

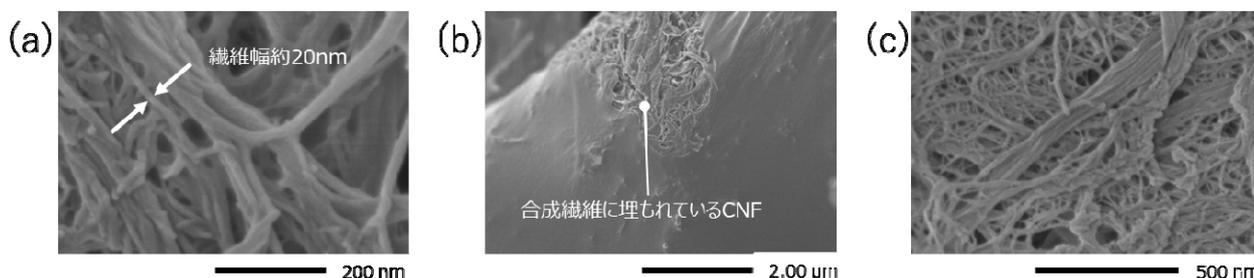


図 5 ディスクミルで作製したアルコール置換 CNF の FE-SEM 観察像
 (a) 廃綿 CNF (b) 合成繊維に包埋した状態の CNF (c) 綿 CNF
 (FE-SEM 像のスケールバー: (a) 200 nm (b) 2.00 μm (c) 500 nm)

窒素ガスを利用した BET 法によって比表面積を求めた結果、95—205 m²/g 程度であった(図 6、表 3)。ウォータージェット法で作製されたパルプ由来 CNF の比表面積が 120—150 m²/g とされていることから、ほぼ同等の比表面積をもつ CNF が作製できたと推察する。⁵⁾ 廃綿 CNF 中の 20—40% は廃棄綿糸であるが、綿 CNF の比表面積は廃綿 CNF の 1.4 倍以上高くなった。この結果から、合成繊維と CNF の凝集体に起因し SEM による観察で確認した通り、合成繊維が軟化し CNF を包埋した凝集体の存在に起因していると考えられる。さらに前処理の酵素処理時間が長い場合、合成繊維の含有率が高く、廃綿 CNF の比表面積も小さくなる傾向にあった。

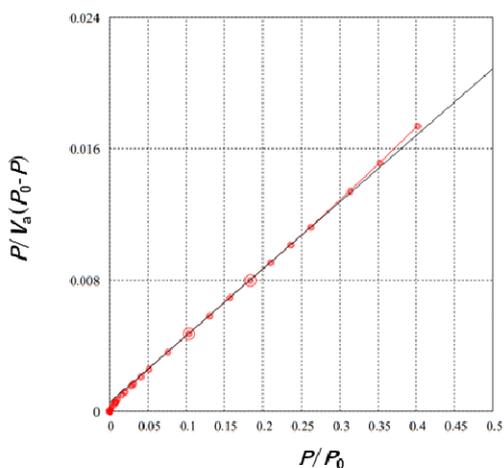


図 6 BET 法による廃綿 18h の比表面積測定結果

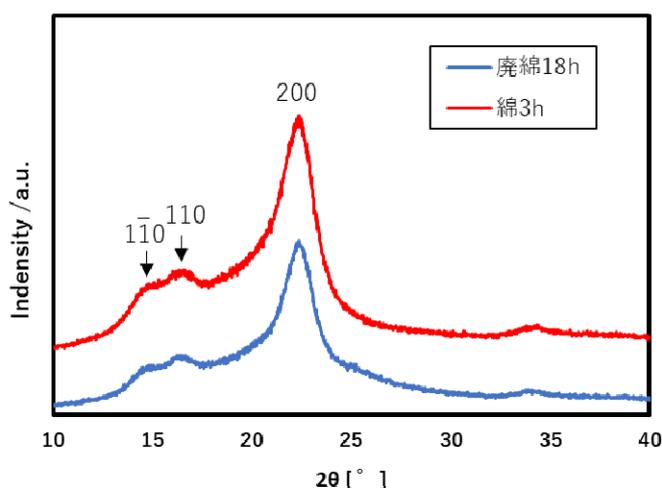


図 7 廃綿 CNF および綿 CNF の回折ピーク

表3 作製した CNF の特性評価結果

サンプル	BET法 比表面積 [m ² /g]	XRD 結晶度 [%]
廃綿18h	122	72.5
廃綿4d	95	73.8
廃綿10d	106	70.4
綿3h	175	85.5
綿3d	206	86.0

図7に廃綿 CNF と綿 CNF の X 線回折のプロファイルを示す。セルロースの回折ピークはそれぞれ 15°、16°、23° 付近にあり、(110)、(110)、(200)の結晶パターンと考えられる。XRD で得られたピーク強度から求めた CNF の結晶化度は、廃綿 CNF は、70—74%、綿 CNF は 85%程度であった。綿 CNF には合成繊維が混入していないため、高い値となったと推察する(表3)。

3.3 CNF/NR 複合材料の評価

小型密閉式混練機を用い、NR100 phr に対して作製した CNF が 5 phr となるように添加し、熱プレス機で CNF/NR 複合材料サンプルを作製した。そのため、繊維系フィラーである CNF の配向性はランダムとなる。硬度測定の結果を図8および表4に示す。廃綿 18h および廃綿 4d を添加した廃綿 CNF/NR の硬度は約 50、52 であった。綿 3h と綿 3d を添加した綿 CNF/NR は、それぞれ 57 と 56 であり、コントロールの NR は 45 であった。CNF の添加に起因し、ゴム硬度の向上が確認されたが、廃綿 CNF/NR の方が綿 CNF/NR より物性値が低くなった。この結果については、廃綿 CNF 中の 20—40%は廃棄綿糸であり、合成繊維と CNF の凝集体も存在している。また、添加されている CNF の配合量は実質的に 3—4 phr 程度であると見積もることができる。ゴムの硬度に影響を及ぼしているのは、合成繊維よりも CNF の方が支配的であったと推察されるため、ゴム中の CNF の配合量が少ないと見積もられる廃綿 CNF/NR の方が、ゴム硬度が低くなったと考える。

耐摩耗性を試験した結果を図9および表4に示す。NR の摩耗量が 184 mm³であったのに対し、廃綿 18h および廃綿 4d を添加した廃綿 CNF/NR では、それぞれ 163 mm³、161 mm³であり、綿 3h と綿 3d を添加した綿 CNF/NR はそれぞれ 151 mm³、綿 3d が 158 mm³であった。つまり、CNF を添加することで摩耗量が減少していることから、NR の耐摩耗性が向上していることが確認された。廃

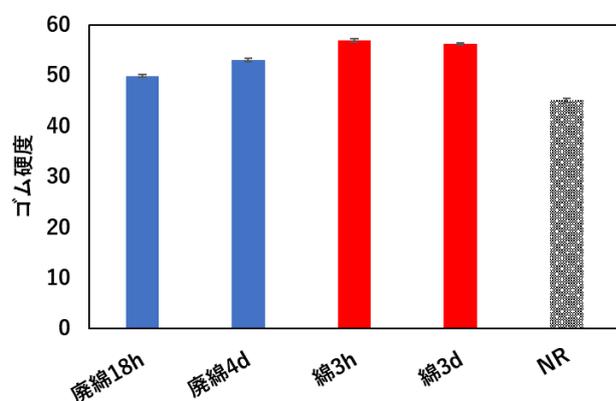


図8 CNF/NR 複合材料の硬度試験結果 (CNF 配向性：ランダム)

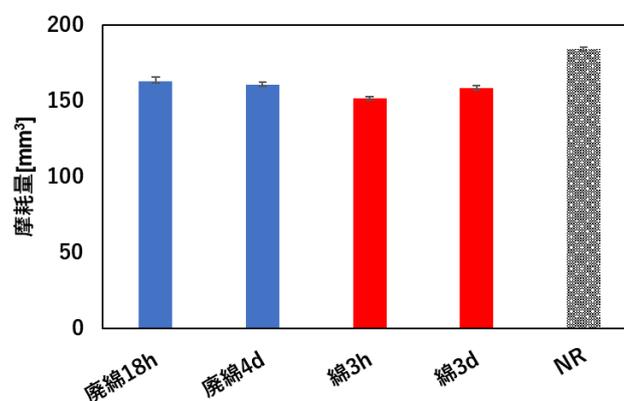


図9 CNF/NR 複合材料の耐摩耗性試験結果 (CNF 配向性：ランダム)

表 4 CNF/NR 複合材料の物性評価比較(CNF 量: 5 phr)

サンプル名	ゴム硬度試験	耐摩耗性試験	引張強度試験【列理】		引張強度試験【反列理】	
	Hs (A)	摩耗量 [mm ³]	最大点応力 [MPa]	破断点ひずみ [%]	最大点応力 [MPa]	破断点ひずみ [%]
廃綿18h	49.9	162.8	25.2	606.6	25.0	646.2
廃綿4d	52.3	160.5	25.6	607.7	27.0	653.7
綿3h	56.9	151.4	28.1	545.8	26.4	606.6
綿3d	56.2	158.4	29.1	567.6	28.2	626.6
BiNFi-s標準	-	-	28.7	568.3	-	-
BiNFi-s極短	-	-	29.1	567.6	-	-
BiNFi-s極長	-	-	28.1	543.2	-	-
NR (CNFなし)	45.1	184.2	28.0	699.6	-	-

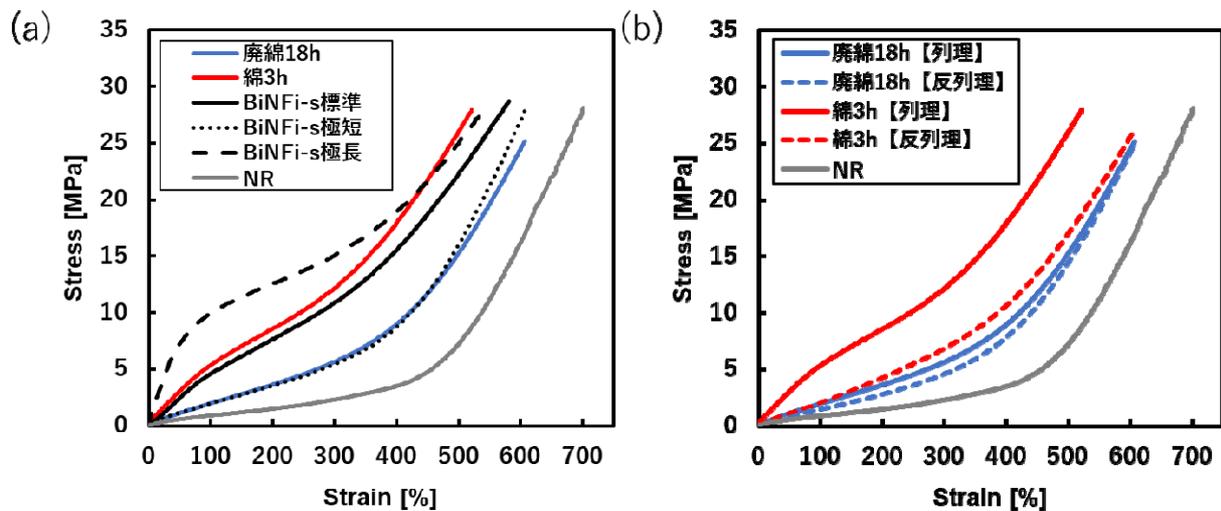


図 10 CNF/NR 複合材料の応力-ひずみ曲線
 (a) CNF 配向性: 列理比較 (b) CNF 配向性: 列理-反列理比較

綿 CNF/NR の耐摩耗性は、綿 CNF/NR よりも小さくなった。廃綿 CNF には合成繊維が含まれているため、綿 CNF と比較した場合、同重量での添加では CNF の含有量が低くなる。さらに、ゴム硬度の測定結果と同様に、補強効果は合成繊維に起因したものではなく、CNF によるものだと考えられる。そのため、これらの実験系では CNF を母材へ分散させることで CNF がゴム成分と物理的に絡まり合って母材を補強していると推察する。

CNF を列理方向に沿って配向させた NR の応力-ひずみ曲線を図 10 (a)、引張物性値を表 4 に示す。種々の引張物性をみると、CNF を添加することで NR への影響が顕著にあらわれた。それぞれのひずみ領域における引張応力は大きくなり、破断伸びは小さくなる傾向がみられた。しかし、廃綿 18h および廃綿 4d を添加した廃綿 CNF/NR は破断点伸びが約 610%であり、最大点応力がいずれも約 25 MPa であることから、引張強度としてはコントロールである NR より小さくなった。廃棄綿糸 CNF/NR 中の CNF 量が低いことと、合成繊維に起因する凝集体の存在が NR の引張物性への低下に影響を及ぼしていると考えられる。綿 3h と綿 3d を添加した綿 CNF/NR の破断伸びは、約 550%と約 570%程度で、最大点応力はいずれも約 28 MPa、29 MPa と近い値となった。綿糸 CNF/NR の破断伸びの差異については、酵素処理によるセルロースの分解の進行度による効果も考えられるが、結晶化度や比表面積との相関性がないため、本検討ではわからなかった。綿 CNF/NR の方が、廃綿 CNF/NR や NR より破断伸びが小さくなった。また、比較として繊維長の異なる BiNFi-s を添加した場合の破断伸びは、標準繊維、極短繊維では約 570%、極長繊維では約 540%であった。つまり、NR

と比較して、廃綿 CNF を添加した試料以外は引張強さが大きくなった。それぞれ挙動を比較すると、廃綿 CNF/NR は補強効果が小さく、ひずみ領域における引張応力は BiNFi-s 極短繊維に相当であると推察する。綿 CNF/NR は BiNFi-s 標準繊維以上の補強効果が確認された。ゴム硬度や耐摩耗試験の結果と同様に、廃綿 CNF より綿糸 CNF の方が、ゴムへの補強効果が良好であった。

図 10 (b)に、CNF の列理-反列理に配向させた NR の応力-ひずみ曲線の比較結果を示す。廃綿 18h の CNF を添加した NR では異方性の差が挙動にほとんど現れなかった。廃綿 CNF は、図 5 (b)で観察されたように解繊処理時の摩擦熱により軟化した合成繊維が CNF を取り込んで凝集体を形成しているため、見かけ上のアスペクト比が小さくなり、応力-ひずみ曲線に影響を与えていると考えられる。一方で、綿 3h の CNF を添加した NR では異方性による挙動の差が顕著であり、引張物性が小さくなった。表 4 の破断伸びをみると、廃綿 18h および廃綿 4d を添加した廃綿 CNF/NR では、いずれも約 650%、綿 3h と綿 3d を添加した綿 CNF/NR は、それぞれ約 610%、約 630%程度であり、いずれの試料も約 40—60%程度の増加が確認された。よって、廃綿 CNF と綿 CNF では、NR へ分散する CNF の状態が異なることが示唆された。

4 結論

本研究で得られた知見は以下の通りである。

- ・酵素による前処理と機械的解繊法により、廃棄綿糸から CNF を作製することができた。
- ・特に綿糸 CNF を NR に添加することで、種々の物性値の向上が確認された。
- ・酵素処理の時間と、CNF の特性および CNF/NR 複合材料物性との相関性は明確にできなかった。

廃棄綿糸から CNF を作製し、その基本特性およびゴム材料用フィラーとしての評価を行った。廃綿 CNF と綿糸やパルプ由来の CNF を比較した結果、基本特性では明確な優位差は確認できなかった。複合材料評価では、廃綿 CNF の方が物性値は低くあらわれた。廃棄綿糸に含まれている合成繊維の影響によるものと推察される。今後、合成繊維の除去方法や高効率な解繊のために処理方法を改良する必要がある。

謝辞

本研究成果の一部は、国立研究開発法人産業技術総合研究所における地域産業活性化人材育成事業により得られたものです。関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 林嚮治助, 山田拓司, 木村規矩也, 渡辺貞良, 日本化学会誌, 10, 1967 (1974)
- 2) https://unit.aist.go.jp/ischem/ischem-clm/technical_point/technical_point18.html
- 3) W. Chen, K. Abe, K. Uetani, H. Yu, Y. Liu, and H. Yano., Cellulose, 21, 1517 (2014)
- 4) 林徳子, 森林科学, 81, 11 (2017)
- 5) <https://www.sugino.com/site/biomass-nanofiber/lineup.html>

(問合せ先 新田恭平)