

【研究論文】

【平成29～令和元年度 次世代素材活用推進事業】

次世代強化繊維の高度利用技術の開発

遠藤 崇正, 今野 奈穂, 四戸 大希, 推野 敦子, 佐藤 勲征
材料開発・分析技術部

市販のTEMPO酸化CNFを用いてレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行った。TEMPO酸化CNFは1.0, 0.5, 0.25wt%希釈の濃度範囲において強いせん断速度依存性を示した。

動的粘弾性のひずみ依存性計測の結果, TEMPO酸化CNFは2.0, 1.5, 1.0, 0.25wt%希釈の濃度範囲において, ひずみの値が1になる付近で損失弾性率が貯蔵弾性率を上回る結果となった。ある一定以上のひずみに達すると, 弾性を示す構造が壊れるものと推測される。0.5, 1.0wt%希釈品には傾きが大きく変化する点, すなわち降伏点が観測された。

応力増加試験の結果, 0から100Paの応力範囲においては0.5wt%と1.0wt%で降伏点が観測されたが, 1.5, 2.0wt%希釈品では, 降伏点は見えなかった。

キーワード: CNF, 粘度, 粘弾性

1 緒言

木質材料の構成成分であるセルロースの主要骨格であるセルロースナノファイバー(CNF)を含むナノセルロース(NC)は, 非常に細く結晶化度も高いことから, 鋼鉄の1/5の軽さで, その5倍以上の強度を有している。この特徴を利用し, 樹脂やゴム, 塗料などの次世代強化繊維としての活用が注目され, 国内外で活発に研究されている¹⁾。

そのような背景の中, 我々は地域企業によるCNF活用推進のため, 特徴を活かした用途開発, CNF疎水化処理技術開発, CNFならびにCNF複合材料の特性評価技術開発, CNF複合材料のための分散(要素)技術開発を行っている。

ところで, CNFは国内で10社以上のメーカーから市販またはサンプル提供されているが, これらのCNFは製法の違いに由来し, 特性が異なることが予想される。そのため, 各用途に適したCNFを選択する指標の一つとして, CNFの種類の違いによる材料形態および溶媒分散状態での粘度特性等の基礎物性を把握することが重要と考えられる。そこで, 今回は市販のTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジンオキシラジカル)酸化CNFを用いてレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 評価材料

TEMPO 酸化 CNF である第一工業製薬製レオクリスタ I-2SX 標準グレード(Na 型)を用いた。原液は固形分濃度 2.2wt%でメーカーより提供され, それを水で希釈し, 2.0, 1.5, 1.0, 0.5, 0.25wt%希釈品を得た。

2.2 評価用試料の調整

遠沈管に, 原液(又は希釈品)を分取し, イオン交換水を添加し, 蓋を閉め, 上下に振り混和した後, ヒスコロン(マイクロテック・ニチオン製 NS-57S)で 8,000rpm, 10min の条件で攪拌した。その後, 自転公転ミキサー(シンキー製泡とり練太郎 AR-100 大気圧タイプ)を用いて, 2,200rpm, 5min の条件で脱泡し, 評価用試料とした。

2.3 粘度及び粘弾性評価

粘度及び粘弾性評価には Anton Paar 社 MCR302 を用いた。

粘度評価は, 50mm ϕ 1° のコーンプレートを用い, 温度 20°Cで, 速度 0.1 から 1000s⁻¹, 1000 から 0.1s⁻¹の順に 2 往復せん断をかけ実施した。評価には 1.0, 0.5, 0.5wt%希釈品を使用した。

粘弾性評価として、一定の周波数のもとでひずみ振幅を段階的に増大させていき、そのときの応答波形を観測するひずみ依存性の計測と、せん断応力をゼロから任意の値まで一定の割合で徐々に増加させる応力増加試験を行った。評価には2.0, 1.5, 1.0, 0.5wt%希釈品を使用した。

ひずみ依存性の計測は、50mm φ の平行プレートを用い、ギャップを0.5mm, 1.0mmとして、温度20°Cで、振動モードを用い、角周波数10rad/s、ひずみ量0.001から10、10から0.001の順に実施した。

応力増加試験は、50mm φ の平行プレートを用い、ギャップを0.5mmとして、温度20°Cで、0から100Paの範囲で応力を増加させ、ひずみの応答を計測した。計測は5分間の静置を挟み、繰り返し3回測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 粘度評価

レオクリスタ I-2SX 配合の1.0, 0.5, 0.25wt%希釈品の粘度評価結果を図1~3に示した。

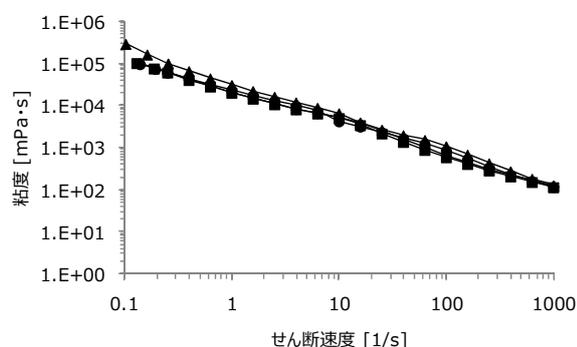


図1 1.0wt%希釈品の粘度評価結果

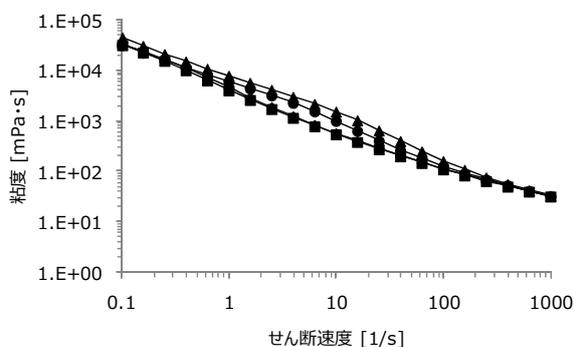


図2 0.5wt%希釈品の粘度評価結果

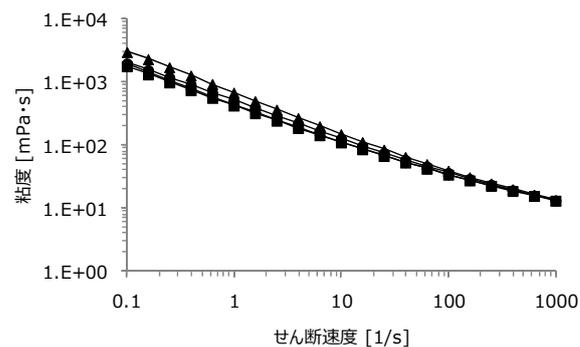


図3 0.25wt%希釈品の粘度評価結果

図1~3より、いずれの濃度においても強いせん断速度依存性を示した。

3.2 粘弾性評価

レオクリスタ I-2SX 配合の2.0, 1.5, 1.0, 0.5wt%希釈品のひずみ依存性計測結果を図4~7に示した。

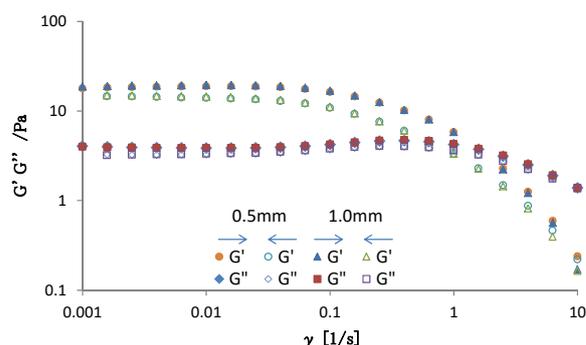


図4 0.5wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

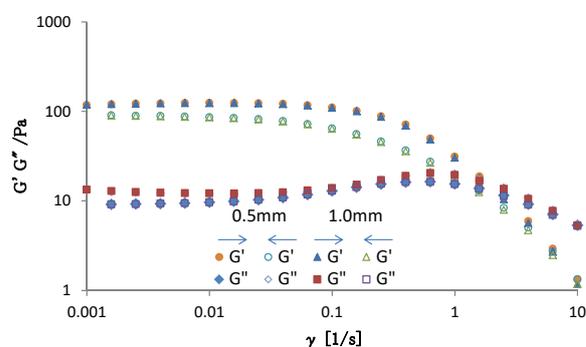


図5 1.0wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

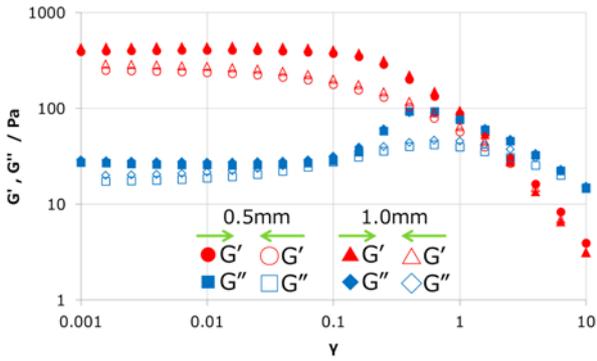


図6 1.5wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

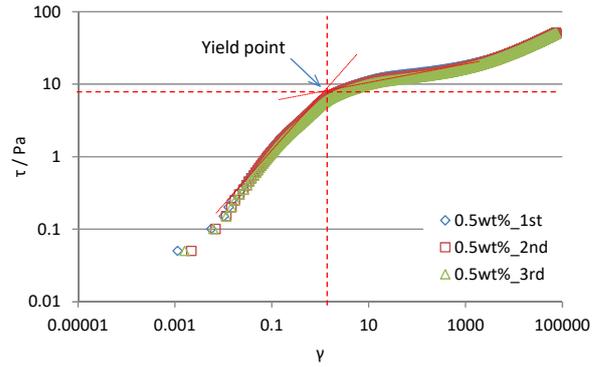


図8 0.5wt%希釈品の応力増加試験結果

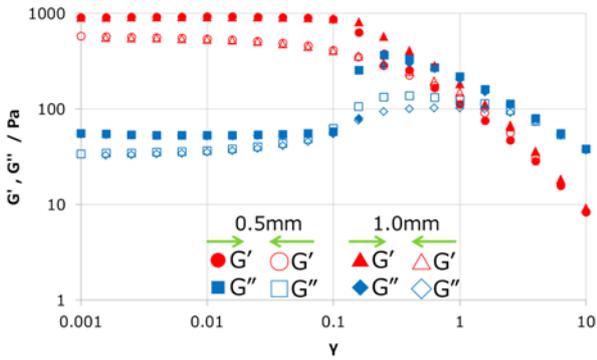


図7 2.0wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

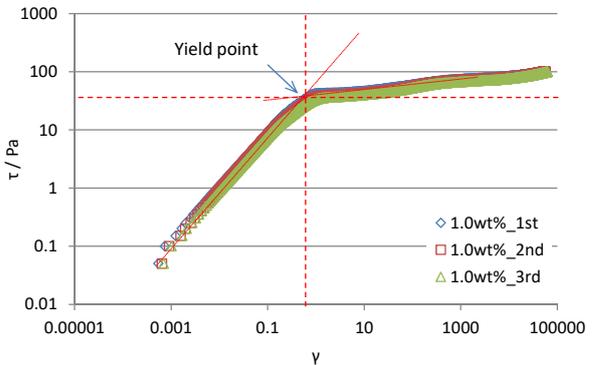


図9 1.0wt%希釈品の応力増加試験結果

今回の評価用試料の TEMPO 酸化 CNF は、濃度 0.1wt% 以上ではそれぞれが水素結合を介してゆるやかなネットワーク構造を形成しており、このネットワーク構造は、せん断を加えることで破壊されるが、静置することで回復する可逆的な構造であるとされている²⁾。

図4～7より、いずれの濃度においても、低ひずみ領域では貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' は線形応答を示すが、ひずみ振幅が1を超えると貯蔵弾性率 G' が低下し始め、弾性を示す構造が壊れたものと推測される。ひずみ振幅 $\gamma = 0.001$ から $\gamma = 10$ の範囲で、低ひずみ側から測定した場合と、高ひずみ側から測定した場合に、線形領域の弾性率が同程度となることから、弾性を示すネットワーク構造は、ひずみの除去により短時間で回復するものと考えられる。また、ギャップが0.5mmの場合と1.0mmの場合では、結果に差は見られなかった。このことから、いずれの濃度も大きなサイズの凝集体はないと推測される。

次に、レオクリスタ I-2SX 配合の 2.0, 1.5, 1.0, 0.5wt%希釈品の応力増加試験結果を図8～11に示した。

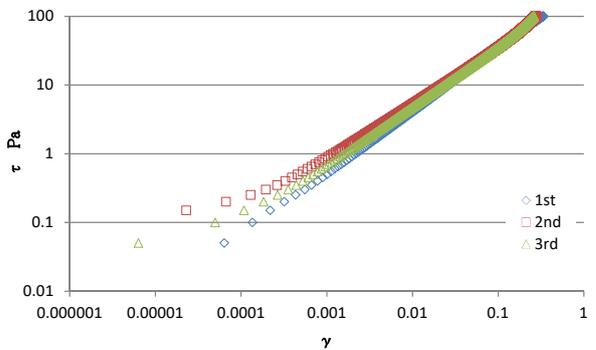


図10 1.5wt%希釈品の応力増加試験結果

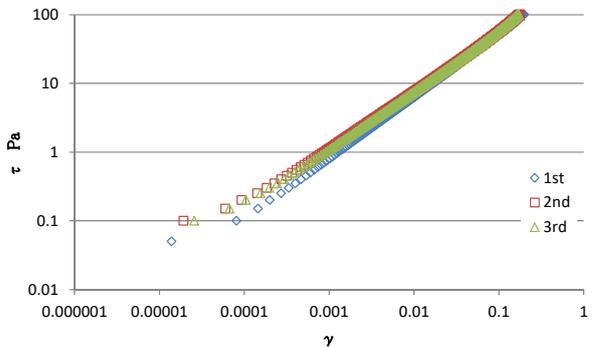


図11 2.0wt%希釈品の応力増加試験結果

図8, 9より, 0.5, 1.0wt%希釈品には傾きが大きく変化する点, すなわち降伏点が観測された。0.5wt%と1.0wt%を比較すると, 降伏応力・降伏ひずみどちらも大きく異なっている。試料間の比較をする際, 構造の強度についての議論する際に有効な計測法と言える。図10, 11より, 1.5, 2.0wt%希釈品には, 応力100Paまでの範囲では, 降伏点は見えなかった。今後, 応力を増やして計測を計画している。

4. 結言

市販のTEMPO酸化CNFを用いてレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行った。TEMPO酸化CNFは1.0, 0.5, 0.25wt%希釈の濃度範囲において強いせん断速度依存性を示した。

動的粘弾性のひずみ依存性計測の結果, TEMPO酸化CNFは2.0, 1.5, 1.0, 0.25wt%希釈の濃度範囲において, ひずみの値が1になる付近で損失弾性率が貯蔵弾性率を上回る結果となった。ある一定以上のひずみに達すると, 弾性を示す構造が壊れるものと推測される。0.5, 1.0wt%希釈品には傾きが大きく変化する点, すなわち降伏点が観測された。

応力増加試験の結果, 0から100Paの応力範囲においては0.5wt%と1.0wt%で降伏点が観測されたが, 1.5, 2.0wt%希釈品では, 降伏点は見えなかった。

謝辞

本研究は, 仙台高等専門学校 名取キャンパス 総合工学科 本間一平助教との共同研究の成果である。

本間一平助教, 研究室学生には多大なるご協力をいただいた。ここに, 謝意を表する。

参考文献

- 1) 矢野浩之:セルロースナノファイバーとその利用, 日本ゴム協会誌, Vol. 85, No. 12(2012)
- 2) 後居洋介:TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの増粘剤としての利用, 森林科学, No.81(2017)