

【研究論文】

【平成29年度～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, 佐久間 華織, 推野 敦子, 佐藤 勲征
材料開発・分析技術部

CNF添加による機械的特性のさらなる向上を目的に、PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量的評価、繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価、CNFのウレタン材料への添加検討を行った。

PPへの疎水変性CNF添加によりPPの降伏応力が向上し、CNF添加1wt%までであれば、PP単体の衝撃強度をほぼ維持したまま、曲げ弾性率が向上した。

TEMPO酸化CNFの長さ違い水分散液(1wt%)を用いたレオロジー評価においては、ある一定以上のひずみまでは弾性的な振る舞いをし、さらにひずみを与えると、弾性を示す構造が壊れるものと推測された。また、短いものはひずみ量にかかわらず液状の振る舞いを示した。

ウレタン材料へのCNFの添加は、引張強度および切り欠きありアングル形試験片を用いた引裂強度を向上させ、その割合はTEMPO酸化CNFより機械解繊タイプのCNFの方が大きかった。

キーワード：セルロースナノファイバー(CNF)、ポリプロピレン(PP)、疎水化、レオロジー、ウレタン、引裂強度

1 緒言

木質材料の構成成分であるセルロースを主要骨格とす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、塗料などの機能性向上のため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⁾。

このような背景の中、筆者らは地域企業によるCNF活用推進のため、これらの特徴を活かした用途開発や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。

筆者らはこれまでに機械解繊タイプのCNFを独自の手法で疎水変性することによりポリプロピレン(PP)中での分散性を向上し、PPの機械的特性を向上させること²⁾、また、水性塗料の原料にCNFを添加することで降伏点相当の値が増え、破断伸びが低下する傾向を示すことを見い出した²⁾。

一方、CNFは国内で21社のメーカーから市販またはサンプル提供がされているが、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、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。田中からは、CNF分散液の粘度や粘弾性を計測することで、CNFの繊維長を推測しているが³⁾⁴⁾、筆者らも市販のTEMPO(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノンオキシラジカル)酸化CNFを用いたレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行っており、TEMPO酸化CNFの水分散液の粘度は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すことを確認した。

動的粘弾性のひずみ依存性計測により、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ことが確認され、ある一定以上のひずみに達すると、弾性を示す構造が破壊されることが示唆された⁵⁾。

これまでの結果をふまえ、CNF添加による機械的特性のさらなる向上のため、PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量評価(山形大学との共同研究)、繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価、CNFのウレタン材料への添加検討を行ったので報告する。

2 PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量評価

2.1 実験方法

2.1.1 材料

CNF はダイセルファインケム(株)のセリッシュ KY100G(水分散液)を原料とし、独自に疎水化した疎水変性ドライ CNF を用いた。PP は、(株)プライムポリマーのプライムポリプロ J-700GP を用いた。

2.1.2 複合材料の作製

二軸混練機(レオ・ラボ株式会社製 Xplore15 小型混練機)を用いて、CNF 添加量 0,0.25,0.5,1.0wt%の複合材料を作製した。温度 190℃、回転数 30rpm の状態で、PP と疎水変性ドライ CNF を同時に投入し、その後、回転数を 100rpm にあげて 10 分間混練した。混練した複合材料は、超小型電動射出成形機(新興セルビック製 C.Mobile-0813)を用い、樹脂温度 235℃、金型温度 50℃でダンベル試験片と矩形試験片を作製した。

2.1.3 機械的特性の評価

引張試験には万能材料試験機((株)東洋精機製作所製ストログラフT)を用い、試験速度10mm/minで実施した。三点曲げ試験にも同様の万能材料試験機を用い、試験速度2mm/minで実施した。シャルピー衝撃試験には(株)マイズ試験機製の衝撃試験機を用いた。この時のノッチ深さは1mmとした。

2.2 実験結果及び考察

各CNF添加量の複合材料における引張試験により得られた応力-歪曲線を図1に、各CNF添加量の複合材料におけるシャルピー衝撃強度と三点曲げ試験から算出された弾性率を図2に示す。

図1から、CNF添加によりPPの降伏応力が向上しており、降伏後ネッキングが開始し、さらに成長していき延伸され、分子硬化により応力が増し、PP単体を上回る応力で破断したことがわかる。CNFを1wt%添加時がもっとも高い値を示したが、0.5wt%添加時より0.25wt%添加時の方が高い値を示す結果となった。この要因については今後の検討課題である。図2から、CNF添加1wt%までであれば、PP単体の衝撃強度をほぼ維持し、CNFの添加

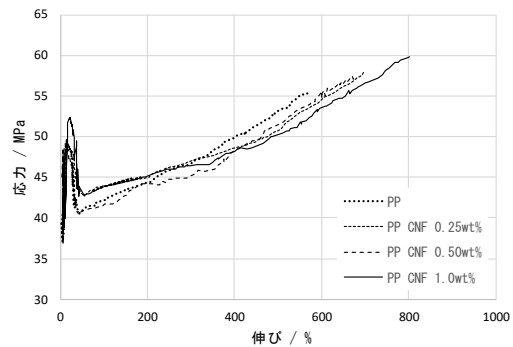


図1 PP複合材料の応力-歪曲線に及ぼす CNF添加量依存性

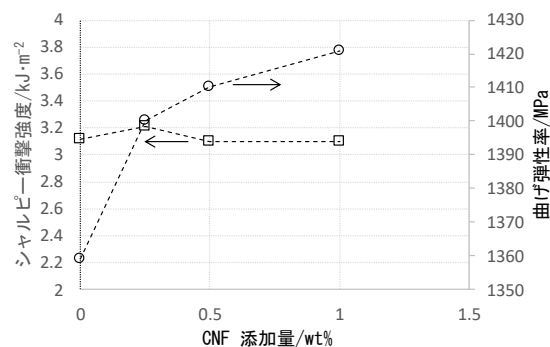


図2 PP複合材料のシャルピー衝撃強度と曲げ弾性率に及ぼすCNF添加量依存性

量の増加とともに、曲げ弾性率の向上が明らかとなった。

3 繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価

3.1 実験方法

3.1.1 評価材料

繊維長の異なる TEMPO 酸化 CNF の水分散液として、第一工業製薬(株)製レオクリスタ I-2SX 標準グレード(Na 型)と、このサンプルを元に調整した繊維長の異なる 2 種類のサンプルを用意した。今回のレオロジー評価材料のうち最も繊維長が長いものを TEMPOCNF-L とし、TEMPOCNF-L より繊維長が短いものを TEMPOCNF-M、さらに短いものを TEMPOCNF-S とした。

3.1.2 評価用試料の調整

プラスチックボトルに、原液を分取し、固形分濃度 1.0wt%になるように、イオン交換水を添加し、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, 評価用試料とした。

3.1.3 レオロジー評価

レオロジー評価として, 定常流粘度及び動的粘弾性評価, 応力増加試験を行った。いずれの計測も Anton Paar 社 MCR302 を用いた。

定常流粘度評価は, 50mm ϕ のコーンプレートを用い, 温度 20°Cで行った。計測はせん断速度 100 $^{\circ}$ で 1 分間回転させ, その後 10 分間放置する予備せん断をかけた後, 速度 0.1 から 1000 s^{-1} , 1000 から 0.1 s^{-1} の順に 2 往復せん断をかけ実施した。

動的粘弾性評価として, 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を行った。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 1.0mm として, 温度 20°Cで, 振動モードを用い, 定常流粘度評価と同様の予備せん断をかけた後, 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 1.0mm として, 温度 20°Cで定常流粘度評価と同様の予備せん断をかけた後, せん断応力をゼロから任意の応力(降伏点が観測されまでの応力)まで 0.25Pa/sec の割合で徐々に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。

3.2 実験結果及び考察

TEMPOCNF-L,M,S それぞれにおける 1.0wt%希釈品の定常流粘度評価結果を図 3~5 に示す。

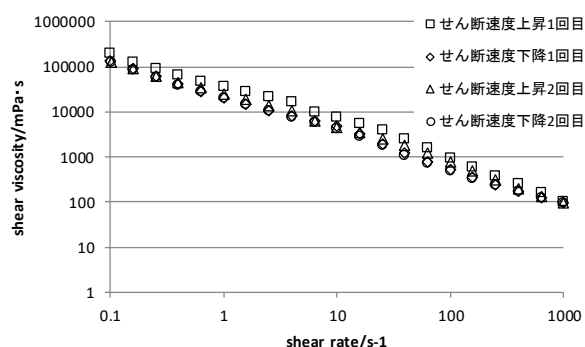


図 3 TEMPOCNF-L の定常流粘度

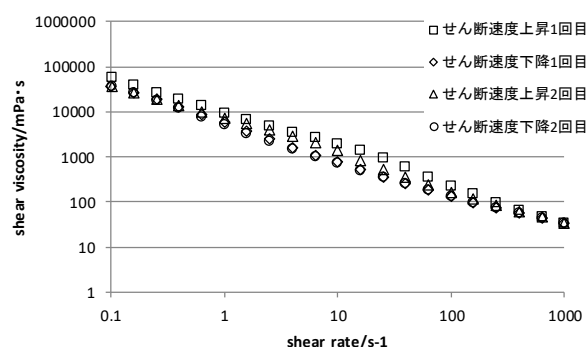


図 4 TEMPOCNF-M の定常流粘度

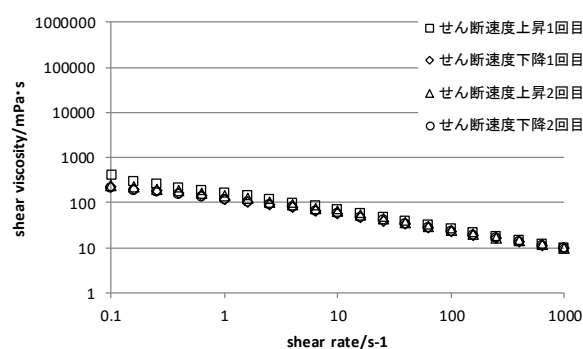


図 5 TEMPOCNF-S の定常流粘度

いずれの長さの試料においても, 強いせん断速度依存性を示し, 繊維長の違いにより, 定常流粘度が異なることが認められた。

TEMPOCNF-L,M,S それぞれにおける 1.0wt%希釈品のひずみ依存性計測結果を図 6~8 に示す。

TEMPOCNF-L,M においては, ひずみの値が 1 になる付近で損失弾性率 G'' が貯蔵弾性率 G' 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ことによるものと推測される。低ひずみ側からひずみを上げた場合, 高ひずみ側から下げた場合の G' の挙動を見ると, 似た傾向を示すが, 全く同じではない。このことは, 弾性を示す構造は短時間で回復する, もしくは構造が壊れ切っていないが, もとの状態に戻るまでには時間が要することが考えられる。TEMPOCNF-S は液状の振る舞いを示した。これらの結果により, CNF の長さの違いによりレオロジー特性が異なることがわかった。

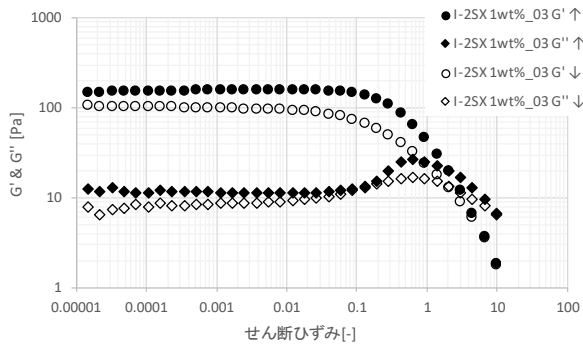


図 6 TEMPOCNF-L のひずみ依存性

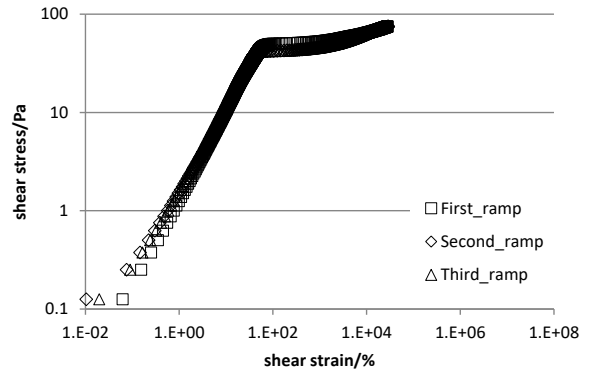


図9 TEMPOCNF-Lの応力増加試験結果

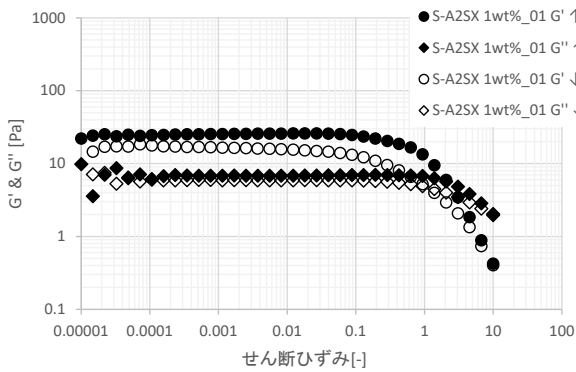


図 7 TEMPOCNF-M のひずみ依存性

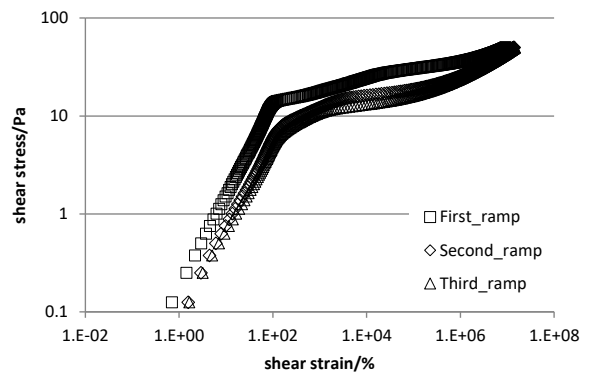


図10 TEMPOCNF-Mの応力増加試験結果

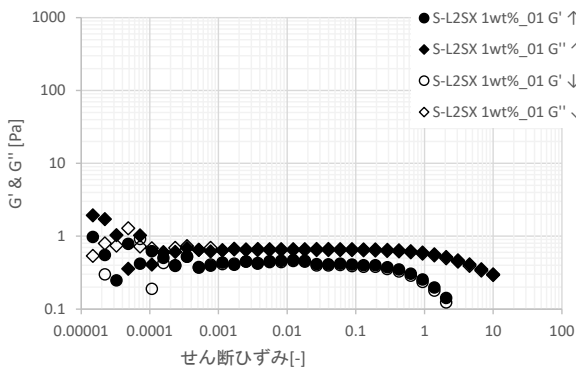


図 8 TEMPOCNF-S のひずみ依存性

次に、あるひずみ量までは弾性的な振る舞いを示す TEMPOCNF-L, M についての応力増加試験結果を図 9, 10 に示す。

双方ともに、傾きが大きく変化する点、すなわち降伏点が観測され、1 回目応力増加の降伏点より 2 回目以降の応力増加の降伏点が低い値となっている。このことは 1 回目の応力増加により CNF 水分液の構造が破壊し、その後の 5 分間の静置では、その構造の回復が完全でなく、2 回目の降伏点の値が低くなったものと考え

ている。

1 回目の応力増加による TEMPOCNF-L の降伏点が約 50 Pa、TEMPOCNF-M が 10 ~ 20 Pa の間と、その降伏点の値が CNF の繊維長によって異なり、繊維長がより短い方が小さい応力で降伏することがわかった。

4 CNF のウレタン材料への添加検討

4.1 実験方法

4.1.1 材料

CNF は 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) と機械解繊タイプの中越パルプ製ナノフォレスト BS を用いた。また、ウレタン主剤はポリエーテル型ポリオールを、硬化剤はイソシアネート系化合物を用いた。

4.1.2 複合材料の作製

CNFの分散媒である水をアセトンに置換したものを最終固形分として1,0.5wt%になるように、ウレタン主剤に添加し、自転公転ミキサー（シンキー製あわとり練太郎AR-100）で攪拌・混合した。その後、所定量の硬化剤を添加し、再び自転公転ミキサーで攪拌・混合した。混合した材料を減圧状態で所定時間放置することで、攪拌時の泡の除去とCNFの分散媒であるアセトンを減らし、型に流し込み室温で一昼夜放置し、約2mm厚さのシート状試料を作製した。作製したシートは60℃で8時間減圧乾燥を行った後、所定の形状に打ち抜き、機械的特性の評価に供した。

4.1.3 機械的特性の評価

ゴム硬さは、JIS K 6253を参考にし、デュロメータ（高分子計器製ゴム硬度計、タイプA）を用いて、同じ試験片を3カ所測定し、その平均値を求めた。引張試験は、JIS K 6251のダンベル状5号型試験片を用いて、試験速度20mm/minで実施した。試験には、万能材料試験機（東洋精機製作所製ストログラフV10C）を用いた。引裂試験は、JIS K 6252-1の切込みありアングル形試験片（切込み量1mm）を用い、試験速度20mm/minで実施し、切込みから引裂きが成長・伝播するのに要する力を求めた。試験には、万能材料試験機（島津製作所製オートグラフAG20kN plus）を用いた。

4.2 実験結果及び考察

各種複合材料のゴム硬さを表1に示す。

表1 ゴム硬さ(タイプA)

CNF添加量 [wt%]	ウレタン 単体	I-2SX	BS
0	64	—	—
0.5	—	63	65
1.0	—	64	70

表1より、TEMPO酸化CNFであるI-2SXを1.0wt%まで添加しても硬度は変化しないが、機械解織タイプのBSは添加量が増すことにより、硬度も硬くなる傾向がわかった。

各種複合材料における引張試験により得られる応力-歪曲線を図11, 12に示す。

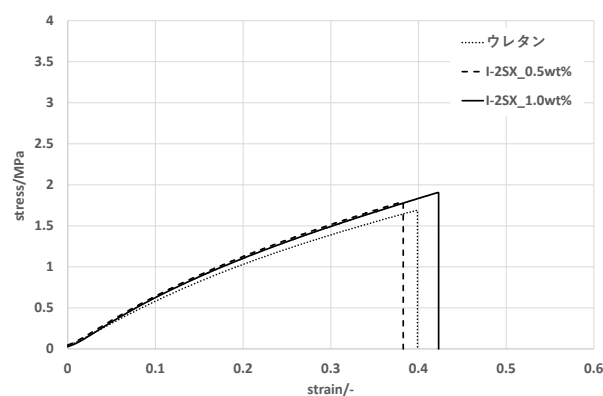


図11 I-2SX添加複合材料のSS曲線

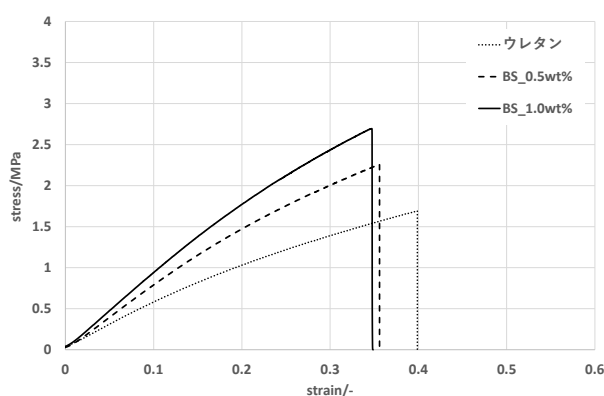


図12 BS添加複合材料のSS曲線

CNFの添加により引張強度は向上するが、その割合はTEMPO酸化CNFのI-2SXより機械解織タイプのBSの方が大きいことがわかった。

次に、各種複合材料における切り込みありアングル形試験片を用いた引裂試験結果を図13, 14に示す。

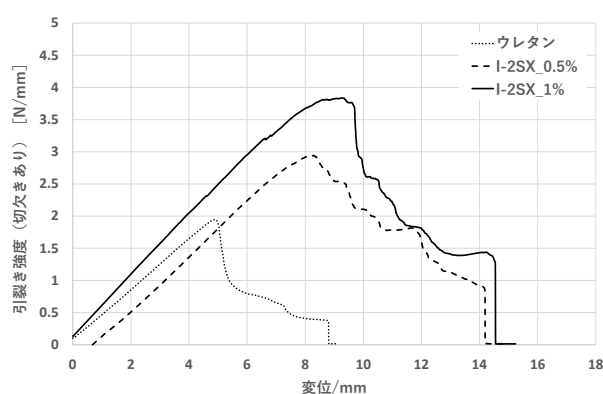


図13 I-2SX添加複合材料の引裂試験結果

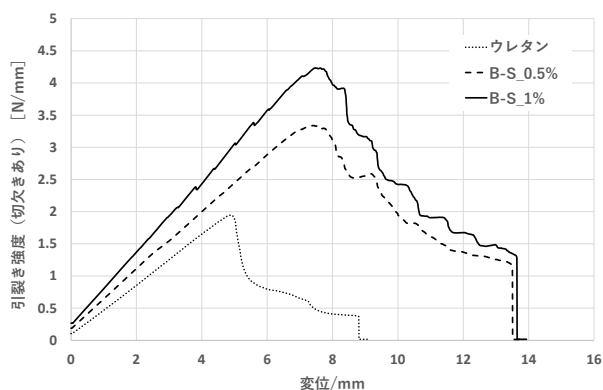


図14 BS添加複合材料の引裂試験結果

図13より、CNFの添加によりウレタンの引裂強度が大幅に向上することがわかった。その割合は引張強度同様の傾向を示した。また、図13、14からわかるように、CNF添加材料は最大強度から、多段階的に強度が低下する特徴的な挙動を示した。今後は、試験N数を増すとともに、その向上の要因や挙動を調査していく予定である。

4 結言

汎用性が高く幅広い分野で利用されているPPの機械的特性向上を目指し、均一なCNF添加手法を種々検討した結果以下のことがわかった。

- (1) PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量評価を実施した結果、CNF添加によりPPの降伏応力と破断応力を上回ることがわかった。また、CNF添加1wt%までであれば、PP単体の衝撃強度をほぼ維持し、CNFの添加量の増加とともに、曲げ弾性率が向上することがわかった。
- (2) 繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価を行った結果、今回評価した範囲の長さでは、いずれの試料においても強いせん断速度依存性を示した。また、繊維長が長いものと中くらいのものは、ある一定以上のひずみまでは弾性的な振る舞いをし、さらにひずみを与えると、弾性を示す構造が壊れるものと推測された。一方、繊維長が短いものはひずみ量にかかわらず液状の振る舞いを示した。
- (3) 応力増加試験では、繊維長が長いものと中くらいのものは降伏点が観測された。また、この降伏応力がCNFの繊維長によって異なり、繊維長がより短い方が小さい応力で降伏することがわかった。これら結果により、長さ違いによりレオロジー特性が異なることがわかった。

- (4) CNFのウレタン材料への添加検討を行った結果、CNF添加により引張強度が、また、切り欠きありアングル形試験片を用いた引裂強度が向上することがわかった。この割合はTEMPO酸化CNFより機械解繊タイプのCNFの方が大きかった。

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) 遠藤崇正ら:次世代強化繊維の高度利用技術の開発. 平成29年度宮城県産業技術総合センター研究報告, No.15(2017)
- 3) Tanaka R, Saito T, Ishii D, Isogai A:「Determination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement」, Cellulose(2014), 21:1581-1589
- 4) Ishii D, Saito T, Isogai A:「Viscoelastic evaluation of average length of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation」, Biomacromolecules. 12 (2011), 548-550
- 5) 遠藤崇正ら:次世代強化繊維の高度利用技術の開発. 平成30年度宮城県産業技術総合センター研究報告, No.16(2018)

謝辞

本研究の一部は、山形大学工学部杉本教授との共同研究の成果である。杉本正隆教授、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。