

【研究論文】

【令和2～4年度 みやぎ発展税活用事業】

次世代素材活用推進事業

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

セルロースナノファイバー(CNF)は、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。地域企業によるCNF活用推進のため、機械解繊タイプの疎水化CNFの置換度(DS)がCNFのPP中での分散性とポリプロピレン(PP)の機械的特性へ与える影響を調べた結果、DSの増加に伴い分散性は向上することが分かった。特に疎水化CNF/PP複合材料の降伏応力は、疎水化CNFのDSを適切にコントロールすることで、PP単体に比べ向上することが明らかとなった。一方、TEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測により、せん断流動下での光学遅延を生じさせる構造のでき方やできた構造は繊維長や濃度により異なることがわかった。

キーワード：CNF、疎水化、置換度、レオ・オプティクス、複屈折

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、CNF疎水化処理技術開発、CNF及びCNF複合材料の特性評価技術開発並びにCNF複合材料のための分散技術開発を行ってきた。

筆者らはこれまでに疎水化した機械解繊タイプのCNFを複合化したポリプロピレン(PP)において、疎水化反応時間を変えた機械解繊タイプの疎水化CNFの置換度(DS)を算出し、DSがCNFのPP中での分散性とPPの機械的特性へ与える影響を調べた結果、DSが高いほどCNF凝集体が少なくなり、分散が良化することを明らかにした。また、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の水分散液を用いたレオ・オプティクス計測を行った結果、せん断速度が大きくなるにつれて複屈折値が大きくなる傾向を示し、繊維長が短く、濃度が低ければ、低いせん断速度においても複屈折性を示すことを明らかにした²⁾。

今年度は、疎水化した機械解繊タイプのCNFを複合化したPPにおいて、様々なDSの疎水化CNFを作製し、

PP中での分散性と機械的特性へ与える影響の調査を調べた(山形大学との共同研究)。また、昨年度実施したTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測結果について解析を行ったので報告する(長岡技術科学大学との共同研究)。

2 疎水化CNFのDSがPP中の分散性及び機械的特性へ与える影響

2.1 実験方法

2.1.1 材料

CNFはダイセルミライズ製セリッシュKY100G(水分散液)を原料とし、疎水化反応条件を固定し、疎水化剤の添加量を変えてDSの異なる疎水化CNFを作製した。

PPはプライムポリマー製プライムポリプロJ-700GPを用いた。

2.1.2 DSの算出と疎水化CNFの評価

既報²⁾に従い、FT-IRでピーク強度比を算出し、検量線によりDSを求めた。また、疎水化CNFの変性がCNFの結晶化度に及ぼす影響について、X線回折装置(SmartLab、リガク)を用いて調べた。結晶化度は結晶ピーク面積を非結晶面積と結晶ピーク面積で除算して求めた。

2.1.3 CNFの分散性評価

分散性評価用の試料はPPとDSの異なる疎水化CNFを用いて、疎水化CNFの添加量が1 wt%になるように二軸混練機(Xplore15、レオ・ラボ)を用いて作製した。混練条件は、温度190 °C、回転数30 rpmでPPと疎水化CNFを同時に投入後、100 rpmに回転数を上げ10分間混練した。分散性は、透過光学顕微鏡(BH-2、オリンパス)を用いて試料観察を行った。光学顕微鏡のスケールでは比較できなかった試料の分散性はX線CT測定によって比較した。装置はサブミクロン三次元X線顕微鏡(nano3DX、リガク)を用いて、分解能1.3 μmで測定した。

2.1.4 DSCによるCNF/PP複合材料の結晶化度評価

CNFの分散性がPPの結晶化度に及ぼす影響を見るため、示差走査熱量計(Q2000、TA instruments)を用いた測定を実施した。温度範囲は30~200 °Cであり、昇温・降温ともに10 °C/minで行った。結晶化度は2回目昇温の融解エンタルピーから求めた。

2.1.5 機械的特性の評価

機械的特性の評価試料は、PP単体、DSの異なる疎水化CNF/PPを射出成形機(IM12、Xplore Instruments)にて射出成形を行い、引張試験片を作製した。また、射出成形温度は190 °C、金型温度は50 °Cで行った。試験条件は、試験速度20 mm/min、チャック間距離50 mm、温度25 °Cで行った。引張試験には万能材料試験機(ストログラフT、東洋精機製作所)を用いた。

2.2 実験結果及び考察

2.1.2の方法で疎水化剤の添加量を変えて作製した疎水化CNFのFT-IRにより算出したDSと、X線回折測定により求めた結晶化度を表1に示す。表1より、結晶化度は未変性CNFの57 %からDSの増加に伴い低下し、DS=1.05では未変性CNFの1/2程度と大幅に結晶化度が低下した。図1にCNF/PP複合材料の分散性を透過光学顕微鏡で観察した結果を示す。未変性CNF及びDS=0.17の疎水化CNF/PP複合材料では目視でも凝集体が確認でき、光学顕微鏡観察でも明確に分散していないことが分かる。また、DS=0.34疎水化CNF/PP複合材料では目視では確認できなかったが、光学顕微鏡観察では、明確な凝集体が確認できた。一方、DS=0.57以

上のサンプルは、目立った凝集体が見られなかった。そこで、これらとDS=0.34のサンプルについては、サブミクロン三次元X線顕微鏡による観察を実施した。図2にその結果を示す。図2において白く見えるのがCNFの凝集体である。DS=0.34の疎水化CNF/PP複合材料では、光学顕微鏡でも観察されたように体積が大きい凝集体が確認できた。DS=0.57の疎水化CNF/PP複合材料は光学顕微鏡で確認できなかった凝集体が多く確認できたが、DS=0.34に比べ凝集体の体積が少ない。DSの増加に伴い、確認できた凝集体の体積が減り、DS=1.05では明確な凝集体がなくなった。これはDSの増加に伴い、CNFの自己凝集が抑制できたためだと考えられる。これらの結果から、DSの増加に伴いCNFの分散性が良くなっていることが確認できた。

表1 疎水化CNFのDSと結晶化度

サンプル	DS	結晶化度
未変性CNF	0	57
変性CNF(a)	0.17	50
変性CNF(b)	0.34	48
変性CNF(c)	0.57	42
変性CNF(d)	0.86	35
変性CNF(e)	1.05	29

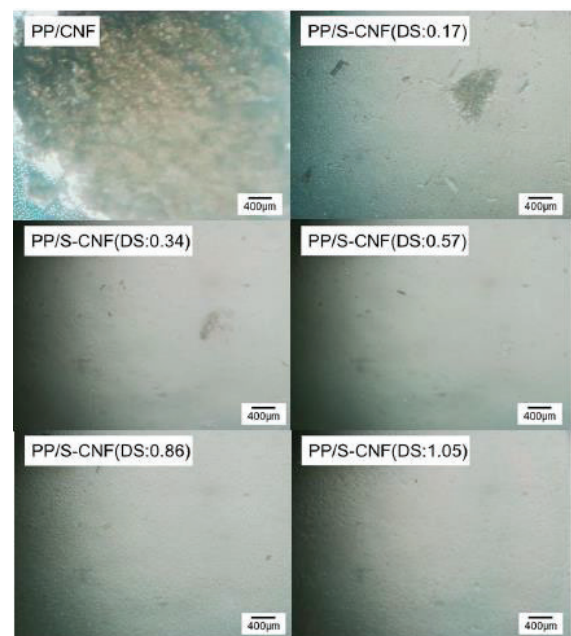


図1 DSの異なる疎水化CNF/PP複合材料の光学顕微鏡による観察結果

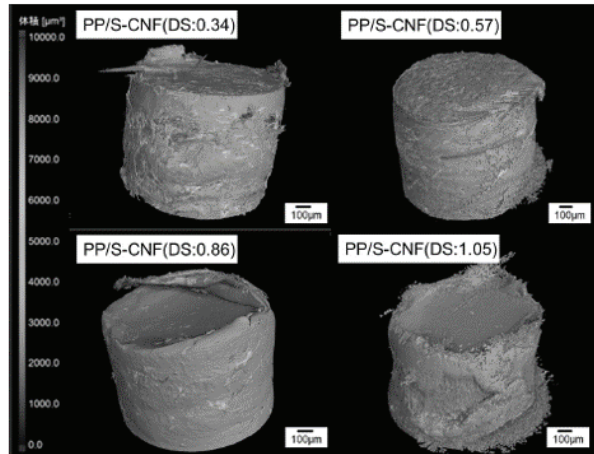


図2 CNF/PP複合材料のX線CTによる観察結果

図3に疎水化CNF/PP複合材料の結晶化度とDSの関係を示す。図3より、DSの増加に伴い結晶化度が増加し、DS=0.57では57%と非常に高い結晶化度を示すが、これを超えたDSでは結晶化度が大幅に低下し、DS=1.05ではPP単体と同程度になった。DS=0.17、0.34において、結晶化度に大きな変化がなかったのは、CNFの凝集により均一な分散ができなかったためだと考えられる。CNFはPPの結晶核剤として働いている推定され、分散性が悪くなると結晶核生成が減ってしまうため、DS=0.17、0.34は結晶化度に大きな変化が見られなかったと考えられる。

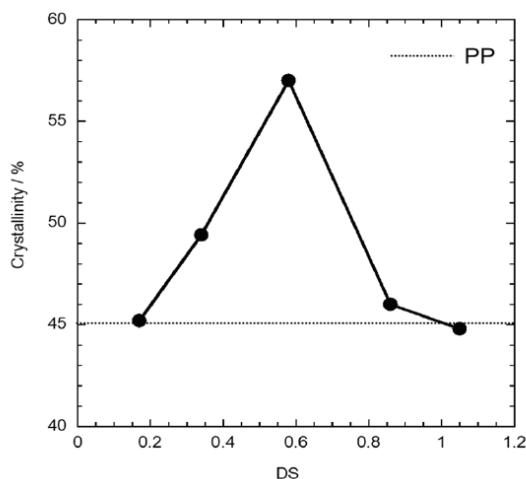


図3 疎水化CNF/PP複合材料の結晶化度とDSの関係

疎水化CNF/PP複合材料のDS=0.86、1.05の結晶化度が低下したのは、DSの増加に伴い疎水化CNF 1 wt%に占める疎水化剤の量が増加し、CNFの含有量が減り、結晶核生成が少なくなったためだと考えられる。

次に、DSの異なる疎水化CNF添加PP複合材料の引

張試験により得られた応力-ひずみ曲線を図4に示す。引張試験から求めた降伏応力とDSの関係を図5に、破断ひずみとDSの関係を図6に示す。

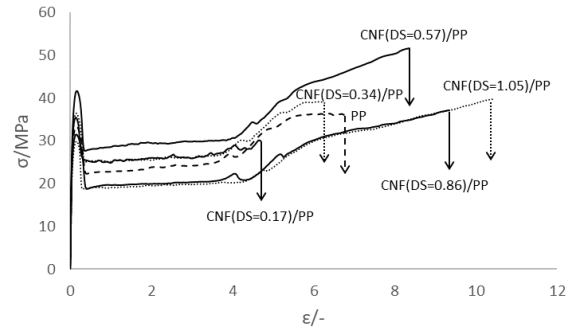


図4 CNF/PP複合材料の応力-ひずみ曲線

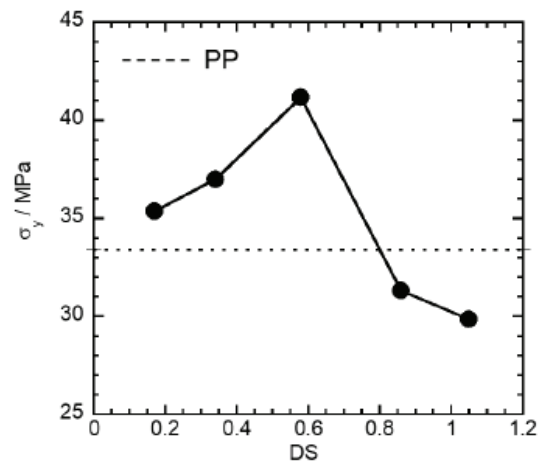


図5 降伏応力とDSの関係

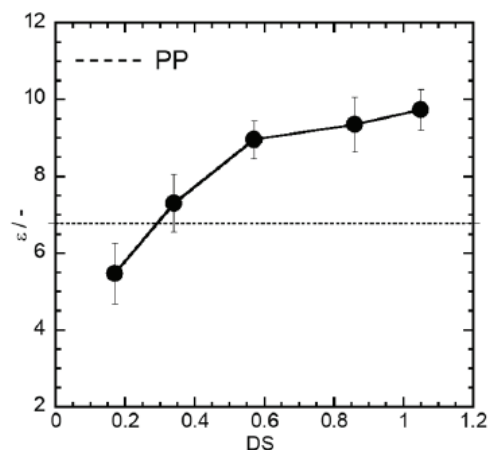


図6 破断ひずみとDSの関係

図5より、降伏応力の観点では、低DSのDS=0.17、0.34はPP単体に比べわずかな降伏応力の向上を確認できたが、明確な向上は確認することができなかった。

CNFの分散が十分でなく、凝集体で応力集中を起こしたためと考えられる。また、DS=0.86、1.05は良好な分散性を示していたのにも関わらず、PP単体に比べ降伏応力が低下した。これは高いDSを持つため、疎水化CNFの1 wt%に占める疎水化剤の量が増加し、CNFの含有量が減ったこと、CNFの結晶核剤効果が少なくなったためだと考えられる。一方、DS=0.57ではPP単体に比べ、約1.3倍の降伏応力を示し、明確な向上を確認することができた。これは疎水化によってCNFが均一に分散し、疎水化CNF内のCNFの含有量が過半数以下に低下しなかったため、DS=0.57が最も高い降伏応力を示したと考えられる。図6より、破断ひずみの観点では、DSの増加に伴い増加した。疎水化剤は可塑剤としてPPの網目構造中に入り込み分子間の結合を弱めて柔軟化させていると考えられる。可塑剤として機能する疎水化CNF内の疎水化剤の含有量がDSの増加に伴い増加したことで、破断ひずみも向上したと考えられる。

3 TEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測

3.1 実験方法

3.1.1 評価材料

既報²⁾のとおり、繊維長の異なる TEMPO 酸化 CNF 2 種類(繊維長が短い順に SS、S とした)を用い、それぞれの濃度は SS では 2.0、4.0、5.0(原液) wt%、S では 0.5、1.0、2.0 wt%である。

3.2 レオ・オプティクス計測結果の解析

既報²⁾で報告した結果をもとに、SS、S それぞれの各せん断速度での粘度をプロットしたものを図7、8に示す。SS、Sともせん断速度が大きくなると、粘度が低下するシアニングを示した。同じ濃度(2 wt%)では、粘度はS > SSとなり、繊維長が短い方が低粘度である。なお、せん断速度 0.1 s^{-1} 及び 1 s^{-1} の SS 2 wt%は上下平板間の応力差が生じており、そのものの粘度が捉えられなかった。

既報²⁾のオプティクス計測結果の Anisotropy (異方性の大きさ)から数学的手法により位相差を算出した。この位相差を SS、S それぞれの各せん断速度でプロットしたものを図9、10に示す。図9より、SSは高せん断速度ほど位相差が大きくなる傾向がある。図10より、Sの0.5 wt%及び1 wt%は、せん断速度 10 s^{-1} から位相差が増加

する傾向を示す。Sの2 wt%やSSの4 wt%と5 wt%は測定開始から位相の遅れを生じる構造が形成されていると推定され、SSの4 wt%と5 wt%は 1 sec^{-1} から位相差が大きくなるのに対し、Sの2 wt%では 10 sec^{-1} まであまり変化せず、 100 s^{-1} から位相の遅れが大きくなる予兆を示す。せん断流動下での光学遅延を生じさせる構造のでき方やできた構造は繊維長や濃度により異なると考えられる。位相差が生じる構造の一つに CNF クラスターの配向が考えられる。

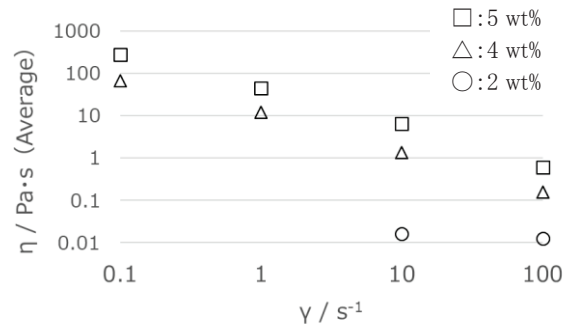


図7 SSの各せん断速度での粘度

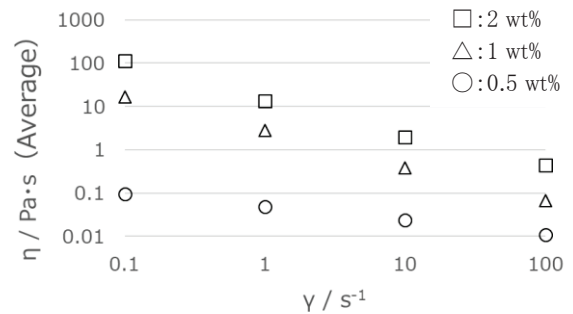


図8 Sの各せん断速度での粘度

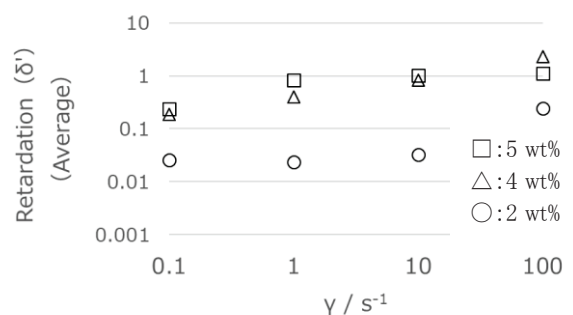


図9 SSの各せん断速度での位相差

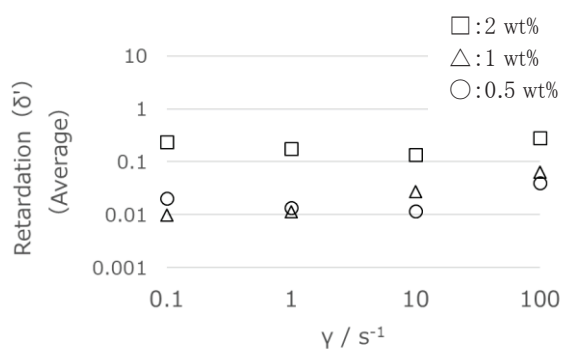


図 10 S の各せん断速度での位相差

次に、位相差 (Retardation) を透過光距離 ($d = \text{Gap}$ 1 mm) と光の波長 ($\lambda = 632.8$ nm) で無次元化して複屈折を算出した。この複屈折を SS、S それぞれの各せん断速度でプロットしたものを図 11、12 に示す。図 11、12 より SS に比べ S の複屈折値が低いようにみられるが、SS と S で計測している濃度が違うため、図 13 として同濃度で比較した。

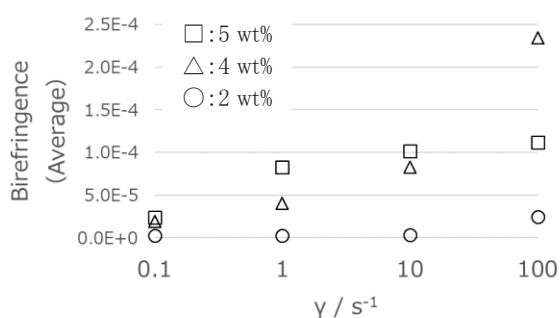


図 11 SS の各せん断速度での複屈折

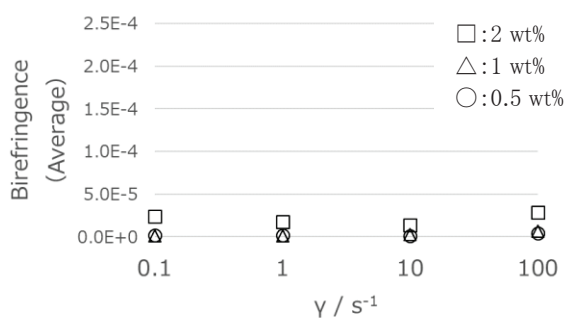


図 12 S の各せん断速度での複屈折

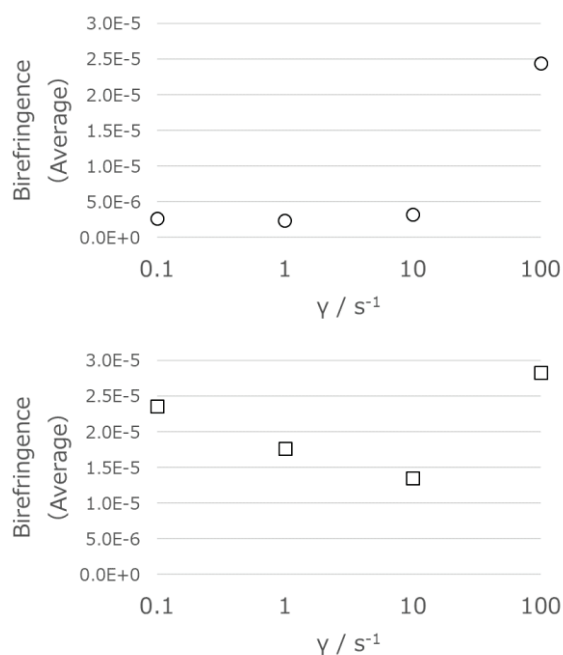


図 13 同濃度での複屈折 (上: SS、下: S)

図 13 より、同じ濃度 (2 wt%) の複屈折は $S > SS$ となり、長繊維の方がせん断流動による配向性が高いと推測される結果となった。流動条件の見直しや他の濃度や他の繊維長での追加検討が今後の課題である。

ところで、S の 2 wt% と SS の 4 wt% は、同様の粘度を示すが、複屈折値は異なる挙動を示す。このことを利用すれば、レオ・オプティクス計測により繊維長の違いを見分けられる可能性がある。今後、検討を重ねたい。

4 結言

機械解繊タイプの疎水化 CNF の DS が PP 中での CNF の分散性、複合体としての強度にどのような影響を調べた結果、分散性は DS の向上に伴い向上した。これは自己凝集を抑制できたためだと考えられる。疎水化 CNF/PP 複合材料の降伏応力は、 $DS = 0.57$ の疎水化 CNF を添加した際に最も向上し、PP 単体に比べ約 1.3 倍向上した。これは疎水化によって CNF の含有量を大きく損なうことなく、PP 中で高い分散性をしたためだと考えられる。

また、昨年度実施した TEMPO 酸化 CNF の水分散液を用いたレオ・オプティクス計測結果について解析を行ったところ、せん断流動下での光学遅延を生じさせる構造のでき方やできた構造は繊維長や濃度により異なることがわかった。位相差が生じる構造の一つに CNF クラスターの配向が考えられた。

謝辞

本研究は、山形大学大学院有機材料システム研究科 杉本昌隆教授と、長岡技術科学大学工学研究科 高橋勉教授との共同研究の成果である。杉本昌隆教授、高橋勉教授、研究室学生には多大なる御協力を頂いた。ここに、謝意を表す。

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.2012,85(12),p.376-381.
- 2) 佐藤勲征、遠藤崇正、今野奈穂、四戸大希、推野敦子.次世代素材活用推進事業.令和3年度宮城県産業技術総合センター研究報告.2022,No.19