

セルロース基成形体に関する研究

電子デバイス技術課 早苗徳光 生活工学研究所 金丸亮二

1. 緒言

近年、県内企業において天然バイオマス素材であるセルロースナノファイバー(CNF)が開発され、添加剤や繊維強化材などへの応用が検討されている。CNF は主に水分分散液の状態で供給されるが、そこから水を除去して得られるCNFの固形体は強度や熱膨張などの物性が優れており、新たなマトリクス素材となり得る。本研究では、CNF固形体の物性改善や機能性付与を行う方法の一つとして、固化した後に液中で樹脂成分を含浸する後加工の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CNFは10wt%水分分散液(スギノマシン社製 BiNF*i*-s 長繊維タイプ)を使用した。各種有機溶媒、4,4'-ジイソシアン酸メチレンジフェニル(MDI)は試薬をそのまま用いた。樹脂液は、組成は異なるがいずれもポリウレタン系樹脂(PU)を含む2種で、水系のディスパージョン(第一工業製薬社製 SF150)、および、ペレット状 TPE(日本ミラクトラン社製溶解用)をジメチルスルホキシド(DMSO)溶液としたものを使用した。

2.2 試験および測定方法

試験基材として板状のCNF固形体(CNF板)を用いた。CNF板の作成は、図1のように水分分散液をろ紙で挟んで加圧脱水する方法とし、水分分散液重量が初期の11~12%程度になるまで約30分毎にろ紙交換を繰り返した。脱水後は室内環境下2日間程度乾燥、調整した。

CNF板の膨潤性は、室温下10倍量の溶媒に浸漬したときの浸漬前後の体積比を膨潤度とし評価した。

PUの含浸は、CNF板を室温下10倍量の樹脂液に24時間浸漬して行った。浸漬後、ディスパージョンの場合は図1の操作により脱液した。DMSO溶液の場合は、まず図1と同様の操作を90℃の熱板上、加圧力0.003MPaにて4



図1 CNF板作成方法模式図

時間行い DMSO を蒸発除去し、続いて室温下10倍量の水に24時間浸漬して残ったDMSOを抽出、更に図1の操作を行うことで脱液した。脱液後のCNF板は室内環境下2日間程度乾燥、調整し試料とした。

CNFの表面処理は、CNF板をArガス雰囲気下50℃で10倍量のMDI濃度2% DMSO溶液に24時間浸漬して行った。浸漬後は表面の余分な液を拭き取り、直ちに樹脂液(DMSO溶液)に浸漬しPU含浸操作を行った。

CNF板の物性は、万能試験機(インストロン社 5567型)により3点曲げ試験を行い評価した。測定条件は、試験片寸法48mm×10mm×0.9mm、支点間距離32mm、クロスヘッドスピード2mm/minとした。

PUの含浸状態は、赤外分光光度計(日本分光社 FT/IR-6100・IRT-7000)によりCNF板表面と断面のスペクトルを測定し評価した。

3. 実験結果および考察

樹脂液を浸透させるには、溶媒によりCNF板が膨潤する必要がある。図2に、汎用極性溶媒に対するCNF板の膨潤例を示す。48時間までの浸漬では、水、DMF、DMSO以外ほとんど膨潤しなかった。

上記結果を基に、まず水系のディスパージョンを用いて浸漬処理を行った。表1にPU濃度0~20%のディスパージョンで処理したCNF板の曲げ特性を示す。最大応力、弾性率ともにPU濃度による違いはほぼ見られなかった。また赤外吸収スペクトルによりPUの含浸状態を評価したところ、CNF板表面からはPU由来の吸収は検出されなかった。確認のため、CNF板断面の表層部(表面から

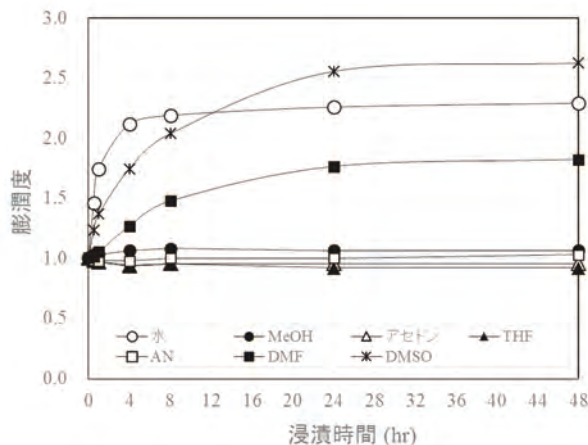


図2 極性溶媒に対するCNF板の膨潤性例

100 μm の深さまでのエリア)も測定したが、やはり PU 由来の吸収は見られなかった。ディスパージョンの PU 粒径が約 30nm、CNF 繊維径が 20~50nm (いずれもカタログ値)であるので、膨潤度が 2 前後では CNF 繊維間の隙間は PU 粒径と同等か小さいと見積もられ、PU 粒子の浸透が困難であったと思われる。

次に、DMSO 溶液を用いて浸漬処理を行った。表 2 に PU 濃度 0~10%の溶液で処理した CNF 板の曲げ特性を示す。最大応力、弾性率ともに PU 濃度による差はあまり見られなかった。なお、表 1 のディスパージョンの結果と比較し、DMSO 溶液処理では物性値が大幅に低下している。CNF 板に染みこんだ DMSO は加圧ではほとんど排除できず加熱により蒸発除去した。この時の加圧力がディスパージョンの場合に比べ非常に小さかったため、CNF 繊維の配向性がやや低い状態で脱液、固化化したものと推察される。(DMSO の吸着、残留の可能性も否定できないが、熱重量測定による重量変化では確認できなかった。) 図 3 に CNF 板表面の赤外吸収スペクトルを示す。わずかではあるが PU 由来の吸収(矢印部)が見られ、PU 濃度の増加に伴い吸収は増加する傾向が見られた。しかし、断面表層部のスペクトルではこの吸収は確認できなかったことから、PU は含浸していても極表面のみである。PU が粒子状ではなく溶解状態であっても、10nm オーダーの隙間は分子サイズと比較して充分に大きくなかったものと思われる。

そこで、PU の浸透性改善を企図して、MDI による CNF の表面処理を試みた。しかしながら、比較的 low molecular weight の MDI でも、CNF 板表面から極浅い範囲を改質するにとどまっていることが赤外吸収スペクトルより確認され、樹脂液で浸漬処理した CNF 板の物性、PU の含浸状態についても、表面処理しない場合と差は見られなかった。

表 1 ディスパージョン処理 CNF 板の曲げ特性

PU濃度	0%	5%	10%	20%
最大曲げ応力(MPa)	140.5	139.5	142.6	135.5
曲げ弾性率(GPa)	11.61	11.54	12.11	10.99

表 2 DMSO 溶液処理 CNF 板の曲げ特性

PU濃度	0%	2%	5%	10%
最大曲げ応力(MPa)	107.8	106.1	106.2	102.2
曲げ弾性率(GPa)	9.85	9.92	9.85	9.53

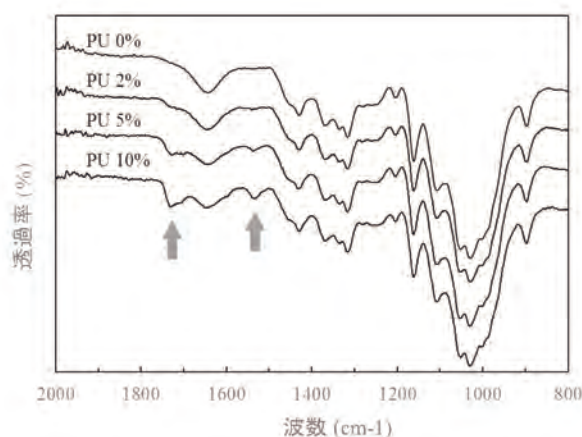


図 3 DMSO 溶液処理 CNF 板の赤外吸収スペクトル

4. 結言

CNF の固体体を水あるいは DMSO を溶媒とする樹脂液に浸して樹脂成分を含浸する加工方法を検討した。しかし、CNF 繊維径が小さい故に膨潤時の繊維間隙も小さく、樹脂成分は浸透しなかった。また、浸透性改善のための表面処理剤として用いた MDI でも極浅い範囲しか改質できず、課題を解決するには至らなかった。

キーワード：セルロースナノファイバー、固体体、膨潤、含浸、後加工

Study on Cellulose Matrix Moldings

Norimitsu SANAE and Ryoji KANAMARU

For the purpose of preparing the composite of cellulose nanofiber(CNF) molding and resin, it was examined to impregnate the polyurethane(PU) resin into the CNF plate by immersing in the aqueous dispersion or dimethyl sulfoxide(DMSO) solution containing the PU resin and swelling with solvent. However, it was not possible to impregnate the PU resin into the plate, since the gaps between CNF fibers were not large enough compared to the particle size in dispersion and the molecular size in solution when the value of swelling degree was about 2.3 to 2.6.