

セルロースナノファイバー複合材料に関する基礎的研究

生産システム課 早苗徳光 金丸亮二

1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は天然バイオマス由来の環境低負荷型素材であることや、高強度・高弾性率、低熱膨張等の特徴を持つことから、複合材料用強化材としての利用が期待されている。しかしながら、通常、CNFは1~10wt%程度の水分散液として供給されるため、高分子材料との複合化に際しては、水分をどう扱うかが一つの課題となっている。近年、その解決方法の一つとしてCNF分散液から不織布や多孔性シートを作成することが試みられ注目されている。

そこで本研究では、FRP成形方法に適用可能な強化材シートの作成を目標に、CNF分散液の多孔質化における溶媒浸漬効果について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

CNFは、10wt%水分散液(スギノマシン(株)BiNF-i-s、以下CNF分散液)を使用した。

浸漬溶媒は、試薬の水溶性有機溶媒数種類、および、ヘキサンをそのまま用いた。

CNFの前処理剤は、試薬のメタクリル酸系モノマーをそのまま使用した。

2.2 操作手順

50mm×50mm×2mmの平板形状に整えたCNF分散液試験体を、室温下、シャーレ中で溶媒50mlに24時間浸漬。この操作を1回ごとに新しい溶媒に交換しながら所定回数繰り返したのち取り出し、ステンレスメッシュ上で乾燥した。乾燥方法は、室内雰囲気下での自然乾燥(ND)、または、真空アシスト乾燥(VD)によった。

多孔質化の成否については、試験体の初期体積に対する処理後の体積割合(以下、体積保持率)を指標とした。ただし、ほぼ全ての試験体でソリ・変形が発生したため、体積保持率はややラフな値である。

3. 実験結果および考察

CNF分散液を乾燥機などの通常の手法で乾燥すると、ファイバー同士が凝集して緻密な固形物やフィルムになってしまう。計算上、10wt%分散液の場合、体積保持率で約0.07(元の7%程度に収縮)となる。そこで、CNF分散液を有機溶媒に浸漬して水を置換することにより、ファ

イバー同士の凝集を抑制できないか検討した。

表1に、主な処理条件での体積保持率を示す。処理条件は、上段から、溶媒浸漬回数、ヘキサン浸漬回数、乾燥前 or 乾燥方法の順で表記した。まず、浸漬1回・乾燥前の条件において、炭素数の多いアルコールやMEKなどは体積保持率が1.00より小さく、浸漬ただけで収縮することがわかる。次に、浸漬回数の影響については1回よりも3回の方が、乾燥方法についてはNDよりもVDの方が体積保持率は向上する傾向がみられた。しかし、DMFなど全く多孔質化しない溶媒も存在した。これらの結果より、多孔質化には水溶解度や表面張力など溶媒の性質が影響を及ぼすとともに、乾燥時の吸湿も含め水分の低減が非常に重要であることが示唆された。

そこで、水分低減を図るため、溶媒浸漬3回に加え、疎水性溶媒であるヘキサンに浸漬することを試みた。溶媒にはn-アルコール3種を使用した。その結果を表2に示す。いずれの溶媒においてもヘキサン浸漬により体積保持率は向上し、浸漬回数が多い方が効果は大きいことがわかった(表1参照)。一方、乾燥方法がNDの場合とVDの場合では差が小さいことから、乾燥時の吸湿による影響も一定抑制されていると考えられる。

再び表1のn-アルコール系溶媒の結果に着目すると、1-プロパノールは浸漬時には収縮しないが乾燥時に収縮し、炭素数が一つ増えた1-ブタノールでは、浸漬時に収

表1 溶媒浸漬処理CNF試験体の体積保持率

| | 1回 乾燥前 | 1回 ND | 3回 ND | 3回 VD |
|----------|-----------|----------|----------|----------|
| メタノール | 1.11 | 0.05 | 0.06 | 0.12 |
| エタノール | 1.14 | 0.05 | 0.06 | 0.24 |
| 1-プロパノール | 1.12 | 0.05 | 0.17 | 0.25 |
| 1-ブタノール | 0.42 | 0.28 | 0.35 | 0.42 |
| 1-ペンタノール | 0.29 | 0.19 | - | - |
| 1-ヘキサノール | 0.20 | 0.16 | - | - |
| アセトン | 1.11 | 0.05 | 0.17 | 0.18 |
| MEK | 0.72 | 0.05 | 0.37 | 0.50 |
| ジエチルエーテル | 1.11 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| DMF | 1.12 | 0.05 | 0.05 | - |

表2 n-アルコール系溶媒での体積保持率

| | 3回 +ヘキサン 1回 ND | 3回 +ヘキサン 3回 ND | 3回 +ヘキサン 3回 VD |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| エタノール | 0.24 | 0.44 | 0.44 |
| 1-プロパノール | 0.22 | 0.39 | 0.45 |
| 1-ブタノール | 0.40 | 0.46 | 0.44 |

縮するものの乾燥時の収縮はやや少ない。このことから、両者の長所を併せ持つ中間的な性質の溶媒があるのではないかと考え、ブタノールの異性体 3 種について検討を行った。表 3 の結果より、2-ブタノールについては、浸漬時にわずかに収縮したものの想定に近い傾向が見られ、VD 乾燥で 0.67 の体積保持率を示した。

この結果より、溶媒を順次変えて浸漬することで収縮を制御できるのではないかと考え、ブタノール系溶媒 4 種を用いて検討を行った。しかしながら、表 4 に示すとおり、1 回目に tert-ブタノールを用いることで浸漬時の収縮を抑制できたが、2、3 回目に使用した溶媒によらず、最終的には tert-ブタノールに 3 回浸漬した場合(表 3 参照)とほぼ同じ結果となった。このことから、最初の浸漬時、試験体内部の溶媒濃度が上昇する過程において CNF 濃度の不均一化が起こり、緩く凝集したネットワーク的な構造が形成されるのではないかと考える。そのため、その後の浸漬でも構造は保持されるが、乾燥時の脱溶媒により強い凝集へ移行し、収縮するものと推察する。

以上の結果から、溶媒浸漬のみでの更なる体積保持率向上は困難と予想される。そこで、あらかじめ CNF 分散液へ前処理剤を添加することで CNF の凝集を低減できないか検討を行った。添加量は CNF 分散液に対し 2wt%、溶媒にはエタノールと 2-ブタノールを用いた。結果を表 5 に示す。両溶媒ともに体積保持率は向上する傾向が見られ(表 2、3 参照)、2-ブタノールでは浸漬時の収縮も改善されていることから、一定の効果があるとわかった。

今回作成した試験体内部を電子顕微鏡により観察した。図 1 に、表 3 中の 2-ブタノール・VD 乾燥試験体の観察例を示す。SEM 写真中のスケールは 5 μ m である。単繊維状の CNF も見られるが、膜状の凝集やボイド状の空隙が多く見られ、ナノレベルでの均質化にまでは至っていないことがわかった。

キーワード：セルロースナノファイバー、強化材、分散液、多孔質化、有機溶媒

Fundamental study on cellulose nanofiber composite material

Norimitsu SANAE and Ryoji KANAMARU

Cellulose nanofiber(CNF) dispersion become dense solids or films, not become porous material, when dried by conventional drying method such as drying in the oven. Therefore, we tried to prepare the CNF porous material by immersing the CNF dispersion in organic solvents. As a result, it was found that to select appropriate solvents and to replace the water in the CNF dispersion with solvents were very important and essential. Also, it was effective in reducing the shrinkage of the specimen adding the pretreatment agent to the CNF dispersion in advance.

表 3 ブタノール系溶媒での体積保持率

| | 3回 + ヘキサン 3回 乾燥前 | 3回 + ヘキサン 3回 ND | 3回 + ヘキサン 3回 VD |
|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| tert-ブタノール | 1.04 | 0.41 | 0.49 |
| iso-ブタノール | 0.38 | 0.38 | 0.37 |
| 2-ブタノール | 0.94 | 0.59 | 0.67 |

表 4 溶媒を順次変えた場合の体積保持率

| | +ヘキサン 3回 乾燥前 | +ヘキサン 3回 VD |
|----------------------------------|-----------------|----------------|
| tert-ブタノール → 2-ブタノール → 1-ブタノール | 1.00 | 0.47 |
| tert-ブタノール → 2-ブタノール → iso-ブタノール | 1.01 | 0.48 |

表 5 前処理剤を使用した場合の体積保持率

| | 3回 + ヘキサン 3回 乾燥前 | 3回 + ヘキサン 3回 VD |
|---------|------------------------|-----------------------|
| エタノール | 1.10 | 0.66 |
| 2-ブタノール | 1.02 | 0.74 |

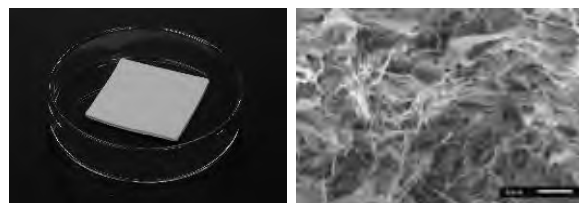


図 1 乾燥後の試験体外観および内部の SEM 観察例

4. 結言

CNF 分散液の多孔質化における溶媒浸漬効果について検討した結果、溶媒によって効果はかなり異なることや、水分の低減が重要であること、前処理剤は一定効果があることが確認できた。しかし、本研究の方法は多量の溶媒を使用するなど工業的な方法とは言いがたく、今後、より簡便なプロセスを模索したいと考えている。