

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、高強度・高弾性率等の特徴を持つことから、ポリマー用強化材への利用が期待されている。しかし、CNFは水分散液として供給される場合が多く、疎水性ポリマーへの分散、複合化に課題がある。そこで本研究では、CNFが均一に分散した加熱成形可能なポリマー素材を得ることを目的として、CNF水分散液中でのポリマー重合を試み、効率的な重合条件、CNFへのグラフト重合の可能性、得られた複合体の加熱成形性などについて検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CNFは1%水分散液(中越パルプ工業(株)、広葉樹高解繊タイプ、以下CNF分散液)を使用した。モノマーは試薬のメタクリル酸メチル(MMA)を減圧蒸留して用いた。触媒は金属塩系開始剤を用いた。CNFへのポリマーグラフトを検証するためのモデル物質としてレーヨンを用いた。レーヨンはJIS添付白布から採取したフィラメントを数ミリ程度の長さにかットして使用した。

2.2 試験体作成

サンプル瓶中で材料を混合し、静置状態で一定温度下、所定時間重合した。材料の配合量はCNF分散液10g、MMA0.1g、触媒0.005gを基準とし、温度は20°Cを基準とした。(以下、特に記載のない条件は基準の配合量、温度に準拠している。) サンプル瓶内の雰囲気は空気(air)、窒素(N₂)、酸素(O₂)に調整した。重合後、混合液をろ過・脱水し、20°C・65%RHの環境下で24時間調湿してCNFとPMMAの複合体(以下、CNF複合体)を得た。また、熱機械分析(TMA)のための試験体として、CNF複合体を180°Cで30秒間加熱後、0.4MPaでロール加圧しフィルム状に整えたものも作成した。

グラフトポリマーの生成を検証するため、CNF分散液の代わりにレーヨン0.1gを分散させた蒸留水10gを用い、N₂雰囲気下、24時間重合処理した。処理後、混合液中の固体分をろ過し、アセトンで超音波洗浄して重合処理レーヨンを得た。

2.3 評価

投入した材料の重量と得られたCNF複合体の重量からPMMA収率を算出し重合状況の評価した。グラフトポリマー生成については、走査型電子顕微鏡(SEM)観察および

FT-IRにより評価した。CNF複合体の加熱成形性については、TMAにより、引張モード、荷重800mN/mm²一定、昇温スピード5°C/minの測定条件で評価した。

3. 実験結果および考察

図1、2に、PMMA収率に及ぼす重合雰囲気の影響と触媒量の影響を示す。図1より、例えば処理時間24hrの収率を比較すると、N₂の場合がほぼ100%であるのに対し、airでは70数%、O₂ではほぼ0%であることから、酸素による重合阻害が明らかである。図2より、触媒量が0.001gと少ない場合、重合速度が低下するとともに収率も処理時間24hrで約90%にとどまった。液中の溶存酸素の影響が考えられ、一定以上の触媒が必要とわかった。また、処理温度(0~40°Cの範囲)については、重合速度に影響するが、収率への影響はないことを確認した。

CNF分散液中での重合により、PMMAがCNFにグラフトすれば、分散性、密着性に優れた複合化が可能となる。そこで、グラフトポリマー生成の有無を確認した。ただし、CNF一本を取り出して評価するのは困難なため、

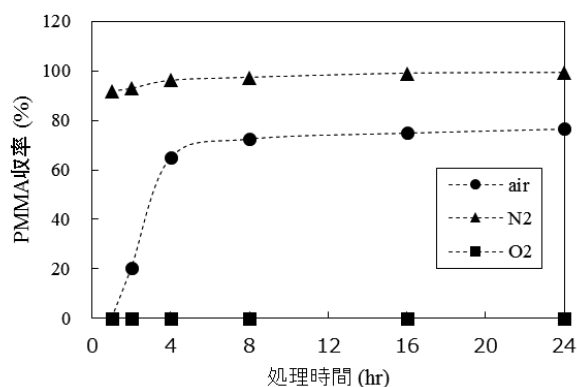


図1 処理雰囲気の影響

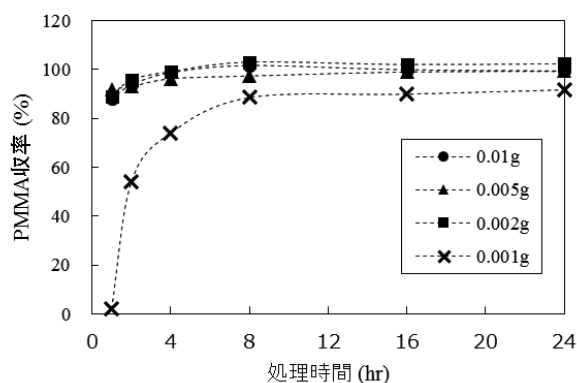


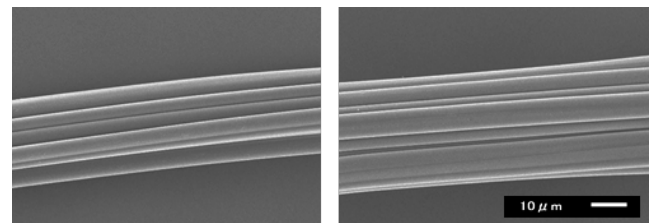
図2 触媒量の影響 (N₂雰囲気下)

モデル物質として同じセルロースであるレーヨンを CNF 同様に重合処理し評価した。その結果を図 3、4 に示す。図 3 より、重合処理レーヨンは径が少し太くなっているものの、表面は未処理レーヨン同様スムーズで付着物による凹凸などは観察されない。一方、図 4 の重合処理レーヨンのスペクトルからは、 1730cm^{-1} 付近の吸収をはじめとして PMMA の存在が確認できる。これらの結果は、PMMA がレーヨン内部に存在することを示していると思われ、セルロース表面(水との界面)でのグラフトポリマー生成の可能性は低いとわかった。

CNF 複合体を素材として製品化を図る場合、スタンパブルシートのように加熱成形性を持つことが必要である。そこで、CNF 体積含有率の異なる複合体について、TMA を用い加熱時の塑性変形を比較、評価した。結果を図 5 に示す。図より、CNF 0% (PMMA のみ) では 100°C を境に急激に可塑性化して伸長するのに対し、CNF 10%、50% では 200°C まで加熱しても大きく可塑性化・変形する挙動は見られなかった。10%程度の含有率でも、複合体が乾燥する際に CNF 同士が凝集、結合して網目状の構造を形成するためと思われる。本研究方法を利用して、複合体からの加熱成形によらず成形体を得ようとする、ろ過と同時に、ろ過直後の水分を多く含むコンパウンド状態であれば賦形できないため、その後の乾燥による体積収縮が避けられない。従って、所定の寸法に安定的に成形することは、現状では極めて困難と思われる。

4. 結言

CNF 分散液中での MMA 重合を試みた結果、窒素雰囲気下で一定量以上の触媒があれば PMMA が高収率で得られること、CNF 表面におけるグラフトポリマー生成の可能性は低いこと、本方法により得られた CNF 複合体は



未処理 重合処理

図 3 レーヨンの SEM 画像

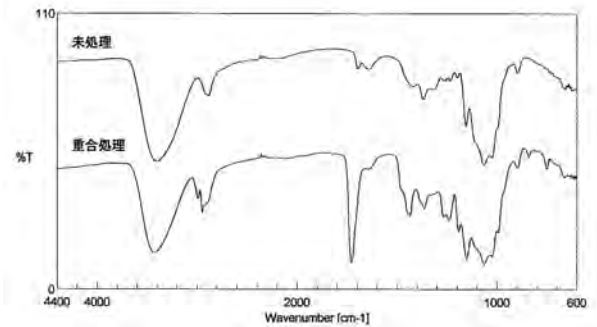


図 4 レーヨンの FT-IR スペクトル

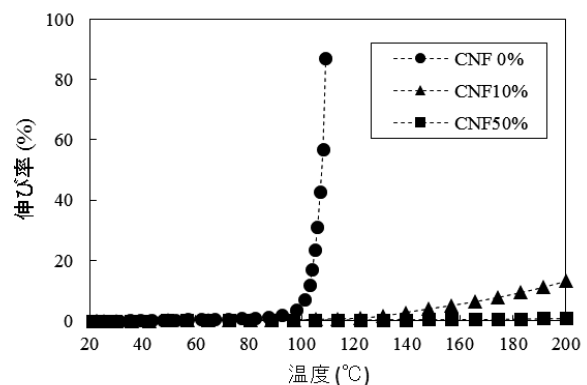


図 5 CNF 複合体の加熱による一定荷重下での伸び

加熱により可塑性化しないため、成形は極めて困難であることなどがわかった。

キーワード：セルロースナノファイバー、水分散液、MMA、重合、加熱成形性

Fundamental Study on Cellulose Nanofiber Composite Material

Norimitsu SANAE and Ryoji KANAMARU

In order to obtain the composite of cellulose nanofiber(CNF) and polymethylmethacrylate(PMMA), we tried polymerizing PMMA in the CNF aqueous dispersion, and investigated properties of obtained compounds. As a result, it was found that PMMA can be obtained with high yield when the polymerization was carried out under a nitrogen atmosphere and in the presence of a certain amount or more of a catalyst, and PMMA was not only present in the dispersion but may also be present inside the CNF. In addition, it was unfortunately found that it is extremely difficult to mold CNF/PMMA compounds into composites since compounds were not thermoplastic.