

CNF 複合材料(CNFRP)の CNF 分散状態に関する研究

ものづくり基盤技術課 高松周一、川野優希、岡野 優、水野 渡^{*1}

1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)を複合化した高分子複合材料(CNFRP)は、単体に比して力学的強度の向上が期待され、その向上効果は特に CNF 分散状態に大きく影響されると考えられる。当センターでは、ナノフォーカス X 線 CT による CNF(凝集体含む)の分散状態と物性の評価を実施してきている¹⁾。

一般的に、CNF のようなフィラーの分散状態も含め、高分子材料の内部構造(モルフォロジー)観察は、透過電子顕微鏡(TEM)観察により行うが、像コントラストを得るために、電子染色剤(四酸化ルテニウム $\text{RuO}_4^{23)}$ 、四酸化オスミウム $\text{OsO}_4^{45)}$ 等)によって電子密度を高め、超薄切片を調製することで TEM 観察を行う。

また、電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)も、近年の高性能化に伴いサブミクロンオーダーでのモルフォロジー評価が可能な有効な手段となっている。

本研究では、ベース樹脂に生分解性樹脂として良く知られているポリ乳酸(PLA)、汎用樹脂であるポリプロピレン(PP)を使用し、X 線 CT より詳細な、CNF 分散状態も含めたモルフォロジー観察の手法確立を目指した。

2. 実験方法

2.1 試料

CNF は固形分 10%となる中越パルプ工業株式会社製の含水 CNF(nanoforest-S / BB-S-1(10 %))を用い、ベース樹脂には、ポリ乳酸(ユニチカ株式会社製 TE-2000)、およびポリプロピレン(株式会社プライムポリマー社製 H700 : HomoPP)を用いた。

2.2 混練方法および成形方法

CNFRP の成形は、株式会社ソデック社製 MS100 真空射出成形機を用いて、CNF/PLA では引張試験片の形状(ダンベル形・タイプ 1A 形)に、CNF/PP では曲げ試験片の形状(短冊形・タイプ B)に成形した。

成形条件は、樹脂熔融温度 180 °C、金型温度 40 °C、冷却時間 20 sec とした。

混練方法も含め、その詳細は既報を参照されたい¹⁾。

2.3 面出しおよび電子染色

CNF/PLA については、室温にてガラスナイフで切削後、ダイヤモンドナイフを使用し、切削厚 100nm で数回切削し、その面を FE-SEM 観察面とした。

CNF/PP については、短冊試験片から約 400 μm 角の針

状に試料を切り出し、ダイヤモンドナイフを使用し、-165°C で面出し後、 RuO_4 水溶液の気相中において、65°C、6 時間染色を行った。

2.4 超薄切片作製

LEICA 社製 ULTRACUT UCT を使用し、室温にて約 50nm の超薄切片に切り出した。この切片を、TEM 観察用銅グリッド上へ直接捕集し、TEM 観察試料とした。

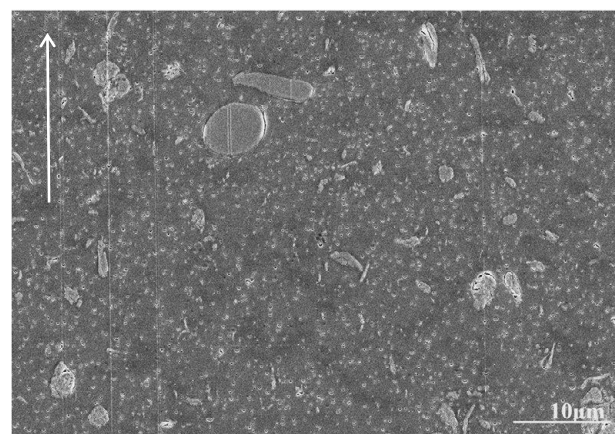
2.5 電子顕微鏡観察

FE-SEM 観察は、株式会社日立ハイテクサイエンス社製 SU5000 を使用し、オスミウムコート後、加速電圧 5kV で行った。

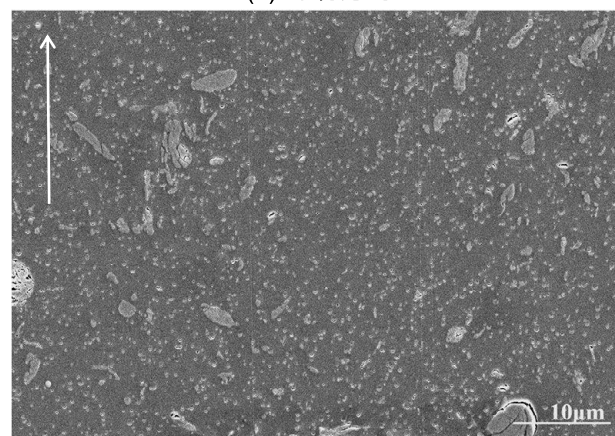
TEM 観察は、日本電子株式会社製 JEM-2100 を使用し、加速電圧 100kV で行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、CNF(10wt%)/PLA の FE-SEM 写真を示す。写真中の左上部の矢印は、試験片の厚さ方向を示すと



(a) 平行方向



(b) 垂直方向

Fig. 1 CNF(10wt%)/PLA 切削面の FE-SEM 写真

^{*1} 現 企画管理部

もに、ダイヤモンドナイフでの切削方向を示している。

また、平行方向は、樹脂充填方向および試験片厚さ方向に対して平行な、垂直方向は、樹脂充填方向に対し垂直で試験片厚さ方向に対しては平行な観察面を示す。

ベース樹脂の PLA はガラス転移温度が比較的高い(約 60°C)ため、電子染色せずに常温での切削で CNF 凝集物や繊維径が 100nm 程度までの CNF が確認できた。

また、どちらの方向での観察でも CNF 繊維方向に平行な断面が観察されていない。これは、観察面の切り出し位置が試験片の中央内部であることから、樹脂流動が抑制された状態で固化したベース樹脂中の CNF の分散状

態とも捉えられる。

Fig. 2 に、CNF(5wt%)/PP の TEM 写真を示す。平行方向、垂直方向は、Fig. 1 のそれと同様の観察面を示す。

ポリエチレン(PE)や PP に代表される樹脂の結晶(ラメラ)において、RuO₄は非晶部で反応し沈着が起こるため、非晶部が黒く結晶部が白く筋状に観察される。

並行方向、垂直方向ともに、厚さ約 10nm 前後のラメラが観察されている一方、CNF 凝集物/CNF 繊維単体と思しきものは観察されていない。

電子染色に使用した RuO₄は酸化力が強く、PP と共に CNF の染色にも期待したが、染色の程度が弱かったか、或いは、CNF 繊維が存在しない部分のモロフォロジーのいずれかであると考えている。

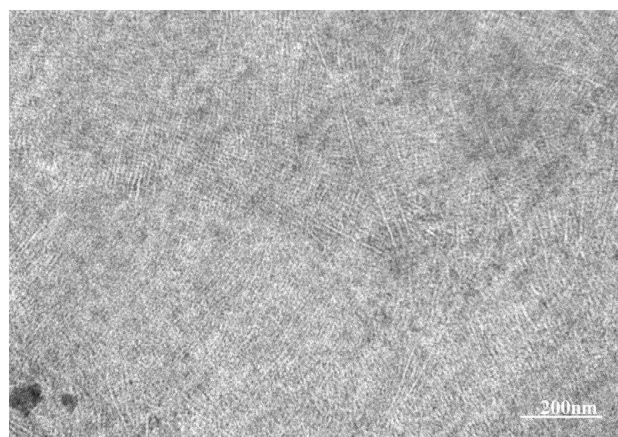
4. 結言

ベース樹脂に PLA のようなガラス転移温度の高い樹脂を、常温での切削/FE-SEM 観察で CNF の分散状態が十分に評価可能である。

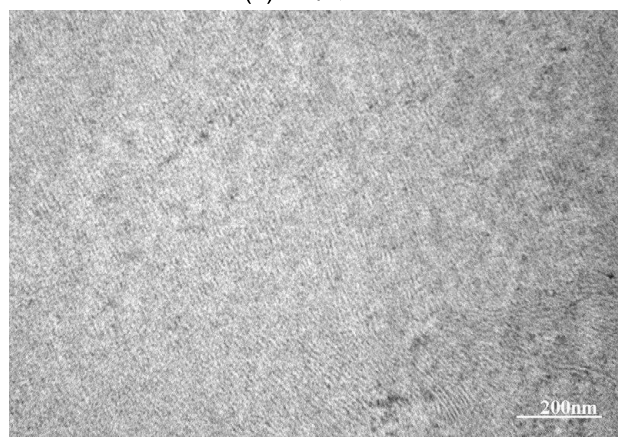
一方、電子染色が必要な PP のような樹脂については、OsO₄やヨウ素イオンのように選択的に CNF を染色可能と考えられる、二重染色の必要性が課題となった。

参考文献

- 1)例えば、川野、富山県工業技術センター研究報告、**2020**, 34, p5.
- 2)J.S.Trent, J.I.Scheinbeim, and P.R.Couchman, *Macro-molecules*, **16**, 589(1983)
- 3)J.S.Trent, *Macromolecules*, **17**, 2930(1984)
- 4)E.H.Andrews and J.M.Stubbs, *J.R.Microsc.Soc.*, **82**, 221(1964)
- 5)K.Kato, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 38(1967)



(a) 平行方向



(b) 垂直方向

Fig. 2 CNF(5wt%)/PP の TEM 写真

キーワード：モルフォロジー、CNF、TEM、FE-SEM

Dispersed state of Cellulose Nanofibre in Cellulose Nanofibre-Reinforced Plastics

Core Manufacturing Technology Section; Shuichi TAKAMATSU, Yuki KAWANO, Masaru OKANO, Wataru MIZUNO

In order to investigate the dispersed state of Cellulose Nanofibre(CNF) in CNF-Reinforced Plastics(CNFRP), FE-SEM and TEM observation were made. As a result, uniform dispersion of CNF in CNF/PLA(Polylactic acid) was confirmed by FE-SEM observations. On the other hand, it was confirmed that the existence of PP lamellae in CNF/PP by TEM observation, however, the dispersion of CNF could not be confirmed in CNF/PP.