

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

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 に限らず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)観察により行うことが多く、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 $\text{RuO}_4^{2,3}$ 、四酸化オスミウム $\text{OsO}_4^{4,5}$ 等)によって電子密度を高め、超薄切片を作製することで TEM 観察を行う。

本研究は、昨年度に引き続き、特に汎用樹脂であるポリプロピレン(PP)について、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と CNF 凝集体／繊維単体の観察を目指した。

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、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℃、金型温度 40℃、冷却時間 20 sec とした。

なお、添加剤として無水マレイン酸変性ポリプロピレン(理研ビタミン株式会社製リケエイド MG-441:MAPP)、および分散剤としてステアリン酸骨格を有するものを、CNF 固形分に対して 20wt%を添加している。

CNF と PP の混練方法も含め、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/PP の短冊試験片の中心部位付近から、約 300 μm 角の針状に試料を切り出し、クライオ用ダイヤモンドナイフを使用し、-165℃で面出し後、 RuO_4 水溶液の気相中において、65℃、6 時間の染色を行った。

また、次節「2.4 超薄切片作製」で作製した超薄切片については、 OsO_4 水溶液の気相中において、室温、24 時間の二重染色を行った。

2.4 超薄切片作製

LEICA 社製 ULTRACUT UCT を使用し、室温にて約 50nm の超薄切片に薄切した。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。

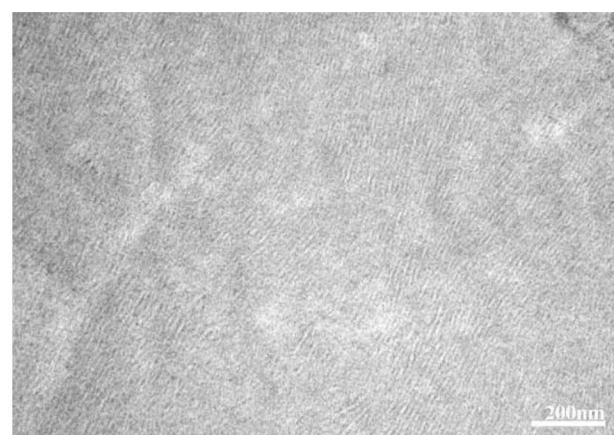
2.5 透過電子顕微鏡(TEM)観察

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。

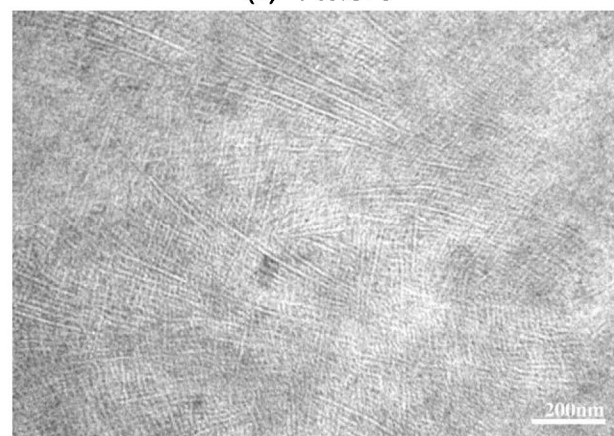
3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、CNF(10wt%)/PP の TEM 像を示す。

なお、(a)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、(b)垂直方向は、樹脂充填方向に対して垂直で試験片厚さ方向に対して平行な観察面を示す。



(a) 平行方向

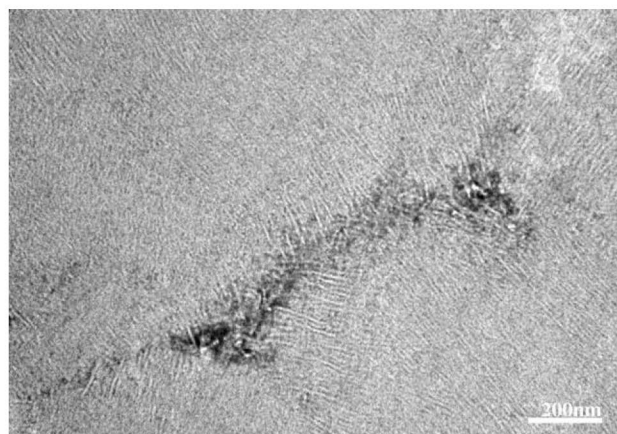


(b) 垂直方向

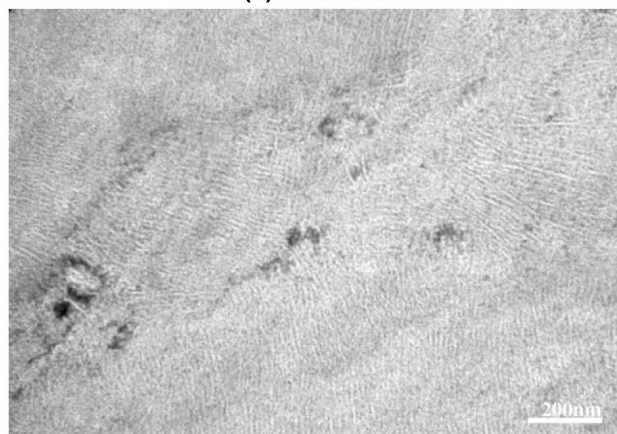
Fig. 1 CNF(10wt%)/PP の TEM 像

電子染色／超薄切片法で TEM 観察されるラメラ(板状のポリマー結晶)は、超薄切片に垂直(edge-on)のもののみ限定される。

並行／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 凝集体／CNF 繊維単体と思しきものは観察されず、CNF 凝集体の存在しない部分を観察した結果と考えている。



(a) 平行方向



(b) 垂直方向

Fig. 2 CNF(10wt%)/PP の TEM 像

Fig. 2 に、Fig. 1 のラメラのみが観察された部位とは異なる、特異的な部位の TEM 像を示す。平行方向、垂直方向は、Fig. 1 のそれと同様の観察面を示す。

(a)平行方向では、左下方から右上方にかけて、(b)垂直方向では、左下方から上部にかけてと左部と中央付近に数か所に、ラメラとは異なるモルフォロジーが観察されている。これらのモルフォロジーは、切片の各所で観察されていることから、少なくとも CNF 凝集体ではないかと推測している。

また、これらの部分からラメラが成長しており、核剤に近い機能も有しているのではないかと推測される。

しかしながら、電子染色／超薄切片／TEM 観察による CNF 凝集体／繊維単体の観察については実績がなく、今後も検証を続けていく必要がある。

なお、Ru 染色後に Os 染色した二重染色した超薄切片の観察では、マトリクス樹脂の PP が染色されず、CNF のみが染色され、TEM 観察されることを期待したが、期待される結果は得られなかった。

4. 結言

CNF(10wt%)/PP の電子染色／超薄切片／TEM 観察により、CNF 凝集体と推測されるモルフォロジーが観察できたが、今後の検証が必要である。

含水 CNF や CNF を乾燥したものをダメージなく電子染色可能、かつ、PP と混練することができれば、検証の一手段となると考えている。

また、二重染色は、染色条件の再検討が必要である。

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, *Macromolecules*, **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)

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 and Masaru OKANO

In order to investigate the dispersed state of Cellulose Nanofibre(CNF) in CNF-Reinforced Plastics(CNFRP), TEM observation were performed. As a results, it was confirmed that the existence of PP lamellae in CNF/PP by TEM observation. In addition, what was presumed to be a CNF aggregate was observed, however, future verification is required.