

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー複合化による 熱可塑性樹脂の高性能化と新機能発現

(株) 富山環境整備¹、東大院農²、信州大先鋭材料研³
○片桐美香¹、新原健一¹、前川康二¹、斎藤継之²、磯貝明²、野口徹³

<背景>

近年、セルロースを解繊したセルロースナノファイバー (CNF) に注目が集まっている。CNF の中でも、2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) 酸化 CNF (TOCN)⁽¹⁾ は機械的解繊法により得られる CNF が繊維径数 10nm~数十 μm であるのに対して、繊維径が 3~4nm の極細ナノファイバーである。CNF はゴムや樹脂の補強材として優れた効果が期待されているが、CNF 表面が親水性であることや、凝集性が強いことから十分な解繊、分散状態で複合化することが難しく、十分な補強効果が得られていない。特に TOCN は通常水分散液であること、繊維径が細いことによる強い凝集性を有していることにより、ポリマーへの複合化が困難であり、複合材料としての製品事例は未だに少ない。本研究では TOCN と熱可塑性樹脂の複合化法を開発し、複合体の特性を評価した。

<実験>

TOCN 水分散液を凝集抑制剤と溶媒置換剤とをミキサーにて混合し、乾燥機にて脱水処理をした。脱水処理後に得られた中間体を Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) に加熱式オープン二本ロールにて複合化した。得られた複合体を熱プレス機にてシート成型後、テストピース (TP) を作製し評価した。比較のため、疎水化セルロースナノファイバー粉末 (Chemical modified CNF : C-CNF) (繊維幅: 数十 nm~数十 μm) とカーボンナノチューブ (MWCNT) の複合体試料を評価した。

<結果・考察>

Fig. 1 に CNF を複合化していないニート LLDPE (以降 LLDPE と表記) と TOCN を変量し複合化した複合体および、C-CNF を複合化した複合体の引張試験により得られた破断時伸びと降伏応力の相関図を示す。引張試験により LLDPE は降伏応力 8.8MPa、破断時伸び 800%であったのに対して、TOCN 複合体は LLDPE よりも降伏応力が增大していることが分かった。伸びは 10wt% の充てん率にて 600% となり、比較のため作製、評価した MWCNT 複合体と同様の補強効果を示した。一方、繊維幅の太い C-CNF 複合体は降伏応力の増大は確認できたが、10wt% の充てん量で伸びは 100% まで低下した。

複合体の凍結断面 SEM 観察により、TOCN 複合体中には TOCN 凝集体が確認されず、TOCN がマトリックス樹脂中でナノ解繊、分散していることが分かった。C-CNF 複合体中には数百 nm~数十 μm の凝集体が確認され、凝集体が破壊の起点となり、伸びの低下につながっていると考えられる。

MWCNT 複合体は、MWCNT がポリマーマトリックス中に一本一本解繊した状態で分散することで三次元的なネットワーク構造 (セルレーション構造) を形成し、機械特性・耐熱性・耐久性が向上することが報告されている^(2,3,4)。TOCN 複合体は MWCNT 複合体と同様の補強効果を示すことから、TOCN がマトリックス中でセルレーション構造を形成し、補強効果を発現させていると考えられる。

<参考文献>

- (1) T.Saito, et.al., *Biomacromolecules*, 2007, 8, 2485-2491
- (2) T. Noguchi, *Nature*, 2017, 552, 7683
- (3) M.Endo, T.Noguchi, et.al, *Advan.Funct.Mater.*, 2008, 18, 3403
- (4) S. Inukai, T. Noguchi, et. al. *Composites part B*, 2016, 91, 422

<謝辞>

本研究は農研機構生研支援センター「「知」の集積と活用」による革新的技術創造促進事業 (異分野融合発展研究) の支援を受けて行った。本研究の一部は国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) の研究成果展開事業「センター・オブ・イノベーション (COI) プログラム」の支援によって行われた。

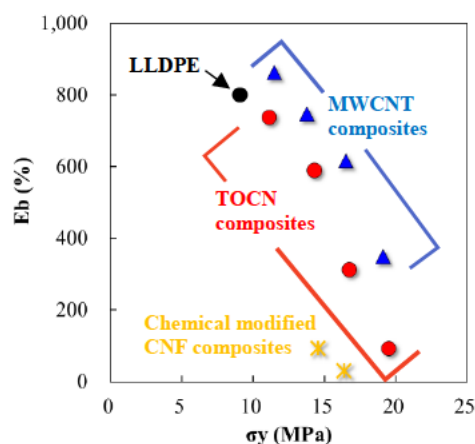


Fig. 1 Eb vs σ_y of LLDPE, CNF composites and MWCNT composites.

Mechanical properties and new functions of TEMPO Oxidized Cellulose Nanofiber / Thermoplastic resin Composite.

Mika KATAGIRI¹, Ken-ichi NIIHARA¹, Kouji MAEKAWA¹, Tsuguyuki SAITO², Akira ISOGAI², Toru NOGUCHI³ (¹Toyama Kankyo Seibi Co., Ltd., 3-3 Yoshitani Fuchu-chou Toyama 939-2638, Japan ²Department of Biomaterials Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi Bunkyo-ku Tokyo 113-8657, Japan ³Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato Nagano 380-8553, Japan)¹Tel: +81-76-469-5356, E-mail: mika.katagiri@tks-co.jp