

高分子結晶で被覆したセルロースナノファイバーの作製条件と構造および分散性の関係

(岡山大学院・自然) ○藪根亮太、矢内梨沙、内田哲也

[緒言] セルロースナノファイバー(CNF)は幅約 5~50nm、長さ数 μm と縦横比(アスペクト比)が大きい。また軽量で生分解性が高く、高強度、高弾性率、低膨張係数、高透明性などの優れた特徴を持つ¹⁾。これらの特徴から、CNF は複合体中のフィラー(補強材)として期待されている。しかし CNF は水中で解繊した後、一度乾燥すると、水に再分散しないという問題がある。このように CNF には強い自己凝集性があり、複合体中で分散させることが困難である。本研究では新しい分散方法として、CNF 表面に直接高分子を析出・結晶化させたナノ複合体繊維(NCF)の作製が行われてきた²⁾。この方法では CNF 表面を高分子結晶が覆うことで自己凝集性の抑制、表面の凹凸による添加効果の向上が期待できる。これまで高分子結晶としてポリビニルアルコール(PVA)を用い、CNF 表面を被覆させた NCF(CNF/PVA)の作製に成功している。また異なる高分子結晶としてエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)を用いた NCF(CNF/EVOH)の作製にも成功している(Fig.1)。

溶融混練などによる汎用ポリマーを用いた複合体への応用を検討するには、比較的多くの NCF が必要となる。NCF 作製時に CNF の濃度を高くすると一度に多くの NCF を作製することができるが、CNF の濃度が高いと凝集してしまう。そこで本研究では、スケールアップに向けた予備検討として、より高い濃度で NCF(CNF/EVOH)を作製するために最適な作製条件を検討した。また、作製した NCF(CNF/EVOH)の構造と分散性を評価した。

[実験] CNF (ダイセルファインケム社製セリッシュ KY100G 固形分 10%) に蒸留水を加え超音波照射を行い静置した後、CNF の水分分散液の上澄み液を回収した。NCF 作製に適した CNF 濃度を決定するため、濃度が異なる上澄み液を調製した。蒸留水と 1-プロパノールの混合溶媒に CNF 水分分散液と EVOH を所定の濃度で加え結晶化溶液を調製した。調製した結晶化溶液を 85℃に加熱し、EVOH を完全に溶解させた後、降温速度 5℃/hour で徐冷結晶化を行い、NCF(CNF/EVOH)を作製した。得られた NCF(CNF/EVOH)の形態を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。CNF 水分分散液の凍結乾燥物と作製した NCF(CNF/EVOH)の凍結乾燥物の水への再分散性評価を行った。

[結果と考察] 回収した上澄み液(CNF 濃度 0.05wt%)では濃度が高いため凝集が確認された。そこで CNF 濃度を 0.005wt%に希釈した CNF 水分分散液を作製した。その SEM 観察結果を Fig.2 に示す。絡み合いが少なく CNF が分散している形態が観察された。CNF 濃度が 0.0075wt%の水分分散液でも、CNF が分散している形態が観察された。一方、CNF 濃度を 0.01wt%に希釈した CNF 水分分散液では凝集が確認された。したがって、CNF 濃度 0.005wt%および 0.0075wt%の水分分散液が NCF の作製に適していることがわかった。

CNF の濃度を 0.0075wt%として、CNF/EVOH=0.0075wt%/0.0375wt%で、徐冷結晶化により作製した NCF(CNF/EVOH)では、凝集した CNF の表面に EVOH が被覆している形態が観察された。一方、CNF 濃度を 0.005wt%として、CNF/EVOH=0.005wt%/0.025wt%で作製した徐冷結晶化物の SEM 観察結果(Fig.3)では、一本一本に分散した CNF の表面に EVOH の球状結晶が被覆して結晶化している NCF が観察できた。したがって、これまで作製してきた CNF 濃度 0.002wt%に対して、2.5 倍の CNF 濃度による NCF の作製に成功した。次に、CNF 濃度を 0.005wt%として作製した NCF(CNF/EVOH)の凍結乾燥物の水への再分散性評価の結果を Fig.4 に示す。凍結乾燥物の水への再分散を確認することができた。以上の結果より、従来の 2.5 倍の NCF を一度に作製することに成功した。また、その方法で作製した NCF は従来と同様の形態および、水への再分散性を示すことがわかった。

[参考文献]

- 1) D. H. Page, et al., *Journal of Pulp and Paper Science*, 9, 99-100 (1983)
- 2) T. Uchida, et al., *RSC Adv.*, 7, 19828-19832 (2017)

Relationship between structure and dispersibility of cellulose nanofiber coated with polymer crystal

Ryota YABUNE, Risa YANAI, Tetsuya UCHIDA, (Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku Okayama 700-8530, Japan) Tel: +81-86-251-8103, E-mail: tuchida@cc.okayama-u.ac.jp

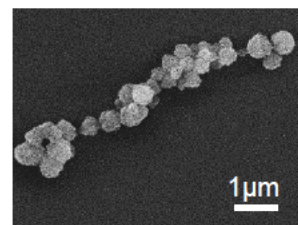


Fig.1 NCF(CNF/EVOH=1/5)
(CNF 濃度 0.002wt%)

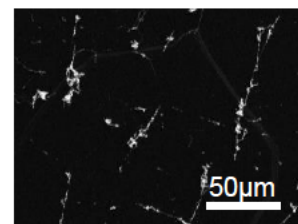


Fig.2 CNF(濃度 0.005wt%)

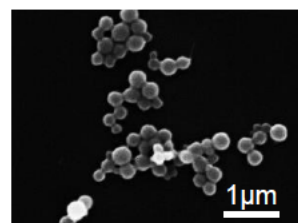


Fig.3 NCF(CNF/EVOH=1/5)
(CNF 濃度 0.005wt%)



Fig.4 NCF(CNF/EVOH=1/5)の
分散性評価