

セルロースナノファイバーのシランカップリング処理

山口 翔大

Examination on silane coupling agent treatment of cellulose nanofibers

YAMAGUCHI Shota

セルロースナノファイバー (CNF) は β -グルコースを構成要素とする材料であり、 β -グルコースがもつ水酸基により親水性を示すことが知られている。ゴムやプラスチックのように疎水性を示す材料に、CNF を添加剤あるいは充填剤として使用する際、その親水性が混合の妨げとなる。そこで、CNF をシランカップリング処理し疎水化することで、ゴムと CNF のような極性の異なる材料の混合をしやすくする。本研究では、その前段階として、CNF に適したシランカップリング処理の方法を報告する。

キーワード：セルロースナノファイバー、CNF、シランカップリング剤、ゴム、プラスチック

1. 緒言

低炭素化社会への取組みが活発化する今日、石油由来の材料に置き換わるものとして、植物由来のクリーンな材料であるセルロースナノファイバー (以下CNFと略する) が注目されている。CNFはガラス並みの低熱膨張率、鋼鉄の1/5の軽さで10倍の強度を有すなどポテンシャルの高い材料として期待される¹⁾。

このような性質を利用した新たな複合材料の開発において、親水性の材料である CNF は、疎水性のゴム、プラスチックとは混ざりにくいといった欠点がある。

そこでこのように相反する性質の材料を混合するため、シランカップリング剤の使用を試みた。シランカップリング剤は、単分子中に有機材料と無機材料のそれぞれに結合可能な二つの官能基をもち、通常では結合しにくい二種類の材料の架け橋として働く²⁾。本研究では、CNFに適したシランカップリング処理の方法を示し、処理前後の性能を評価した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

CNF として、(株)スギノマシン製 BiNF-i-s FMa-10002 (2Wt%)、シランカップリング剤として、和光純薬工業(株)製オクチルトリクロロシランを使用した。シランカップリング剤は水分との反応性が高いため、CNF を効果的に処理する場合、予めCNFを乾燥する必要がある。使用するCNFは水分分散体であり、通常であれば凍結乾燥法などで乾燥させる必要があるが、CNFは乾燥することで繊維同士が凝集し開織が困難になる³⁾。

これは母材中で繊維が凝集し、複合材中で均一に分散できないことを意味している。そこで CNF を水分分散体のままシランカップリング処理する方法を試みた。

2.2 処理および分析方法

処理方法はシランカップリング剤の加水分解性を考慮し、他の水分との反応を抑制するため、予め 100mL ビーカーにアセトン 20mL を取り、そこにシランカップリング剤 0.04mL を加えた。溶媒の分散状態を均一にするためマグネチックスターラーで 5 分間攪拌した後、水分分散体の BiNF-i-s 5g (乾燥状態の CNF が 0.1g とする量) を加え、30 分間攪拌後、試料を室温下で 24 時間、自然乾燥させた (以下、これを処理後 CNF とする)。

CNF にオクチルトリクロロシランが単なる付着か化学的な反応かを確認するために、オクチルトリクロロシランを溶解するヘキサンで処理後 CNF を次の手順で洗浄した。処理後 CNF を 100mL ビーカーに入れ、そこにヘキサン 20mL を加えマグネチックスターラーにて 5 分間攪拌後、ろ紙を設置した吸引濾過機によりヘキサンを取り除いた。この操作を計 3 回繰り返した (以下、これを洗浄後 CNF とする)。

洗浄後 CNF を自然乾燥し得られた乾燥物を日本分光株式会社製赤外分光光度計 FT/IR6100 (以下、FT/IR と略する) により官能基を、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡 JML-6000 により成分をそれぞれ分析した。

3. 結果及び考察

図 1 にオクチルトリクロロシラン原液および処理前後の CNF を、FT/IR により分析した結果を示す。処理前後の CNF を比較すると、波数 2800~3000 cm^{-1} 付近のピークに

違いが認められる。処理後CNFの $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ のピークは、位置および形状がオクチルトリクロロシラン原液のピークと似ていることから、CNFにオクチルトリクロロシランが付着していると考えられる。次に図2に洗浄後CNFをFT/IR分析した結果を示す。図より、洗浄前後のピークを確認すると、 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 付近のピークに強度の変化が認められる。ヘキサン洗浄後のピーク強度の低下から、洗い流されたものがある一方で、シランカップリング剤由来のピークは残っており、一部は化学的に反応している。

図3に処理後CNFの表面を走査型電子顕微鏡で成分分析した結果を示す。分析結果より、CNF表面にオクチルトリクロロシラン由来のSiが存在している。

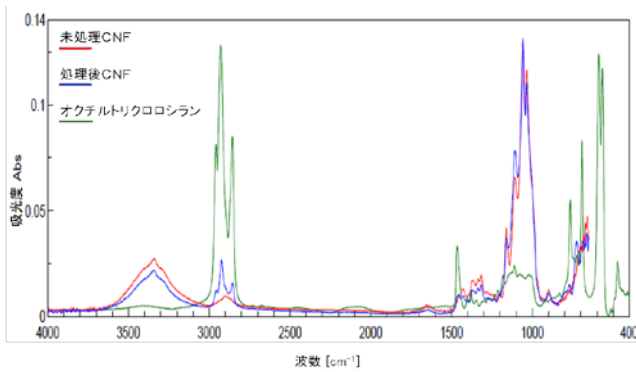


図1 処理後CNFの赤外分光光度計による分析結果

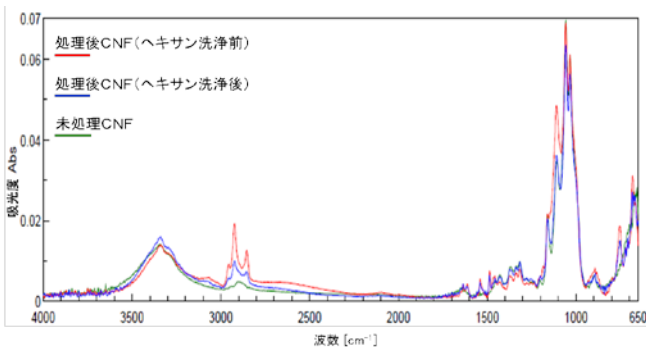
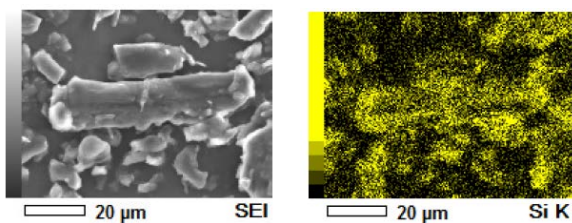


図2 洗浄後CNFの赤外分光光度計による分析結果



(a) 洗浄後CNFの実像 (b) 洗浄後CNFの成分分析図

図3 洗浄後CNFの走査型電子顕微鏡による分析結果

これらの結果から、CNFはオクチルトリクロロシランと化学的に反応しており、この反応はオクチルトリクロロシランと水分散体CNFの水分が加水分解反応してシラノール基を生成後、シラノール基がCNFの水酸基と反応したためと推測できる。

4. 結 言

CNFのシランカップリング処理を実施した結果、有機溶媒であるアセトンとシランカップリング剤をCNFと共に混ぜ、自然乾燥するといった比較的簡易な方法でCNFを処理することができた。これはCNFのもつ水酸基とオクチルトリクロロシラン由来のシラノール基が反応したためと推測される。

本研究の最終的な目標は、CNFを添加剤、充填剤としてゴム、プラスチックのような疎水性の材料に加え、機能性を付与した複合材を作製することである。今回の結果を考慮し、今後は他のシランカップリング剤を使用した際のCNFの処理状態や、ゴムに加えた際の複合材としての機能性を確認していく。

本研究で使用したセルロースナノファイバーは、経済産業省近畿経済産業局「平成29年度地域中核企業創出・支援事業」のCNFに係る公設試研究者向けの勉強会から提供を受けた。

文 献

- 1) 技術情報協会編:セルロースナノファイバーの調製分散・複合化と製品応用, 技術情報協会, 2015, p. 140
- 2) 山谷正明:シリコン, 化学工業日報社, 2003, p. 17
- 3) 技術情報協会編:セルロースナノファイバーの調製分散・複合化と製品応用, 技術情報協会, 2015, p. 447