

## セルロースナノファイバーゲルを用いた透明複合樹脂の開発

小林 愛雲\* 大森 和宏\* 加藤 栄\*

Preparation of Transparent Resin Composite using Cellulose Nanofiber Gel  
Azumi KOBAYASHI, Kazuhiro OMORI and Sakae KATO

セルロースナノファイバー (CNF) ハイドロゲルを調製後、水を除去して得られた多孔質体にアクリルモノマーを含浸し、紫外線を照射する方法で、複合樹脂を作製した。CNF 複合樹脂の透明性向上を目的に CNF ゲルの疎水変性 (アセチル化) 処理条件を検討し、アセチル化によってゲル乾燥時に CNF の凝集を抑制できることを確認した。得られた CNF 複合樹脂は高い透明性を示し、波長 600 nm における全光線透過率が 80 % 以上の複合樹脂 (厚さ: 約 4 mm, CNF 含有率: 約 1.4 wt%) を作製することができた。

Key words: セルロースナノファイバー, ゲル, 透明樹脂, 複合樹脂

### 1 はじめに

自動車や建設関連分野では車両や建材等の軽量化のため樹脂化が進んでおり、ガラスの代替として使用できる高強度な透明複合樹脂が求められている。植物由来の繊維であるセルロースナノファイバー (CNF) を透明樹脂中に分散させて作製した複合樹脂は、樹脂の透明性を保ちながら強度特性を改善できることが報告されており<sup>1,2)</sup>、ガラスの代替として期待される。しかしながら、これらはフレキシブルで薄型の透明複合シートを作製する技術である。CNF 複合樹脂のガラス代替としての利用のために、厚板作製方法の開発が求められている。

ハイドロゲル (以下ゲル) は、紙おむつの吸水体やソフトコンタクトレンズ等として使われている高分子材料であり、水中に高分子が分散したネットワーク構造を有する。我々は高分子鎖が分散したゲルの構造に着目し、セルロース鎖の集合体である CNF を用いてゲルを調製し、CNF ゲル中の水を樹脂に置き換えることで、CNF が樹脂中に分散した厚板複合材料を作製できると考えた。これまでに、CNF 水分散液を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると、セルロース鎖同士が絡み合いゲルを形成することが報告されている<sup>3)</sup>。しかし親水性である CNF と疎水性の樹脂を複合化するためには、容易に疎水変性できる機械解繊 CNF を共有結合により架橋したゲル (化学ゲル) を用いることが望ましいと考えられる。

そこで本研究では、機械解繊 CNF 化学ゲルの調製後、水を除去して得られた多孔質体に樹脂を含浸する方法で複合樹脂を作製した。CNF ゲルの疎水変性 (アセチル化) 処理条件を検討することで乾燥時の凝集を抑制し、

透明な CNF 複合樹脂の作製を試みたので報告する。

### 2 研究の方法

#### 2. 1 CNF 多孔質体の作製

2 wt% CNF 水分散液 (スギノマシン, BiNF-i-s IMA-10002) にエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) (東京化成工業) を添加し、5 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH=12.8 のプレゲル溶液を調製した。EGDE の添加量は、CNF 水分散液に対して 1, 3, 5, 7, 9 wt% とした。調製したプレゲル溶液を 60×40×3 mm の型に流し込み、60℃で 24 時間反応させることで CNF ゲルを調製した。調製したゲルを多量の 50 wt% イソプロピルアルコール (IPA) 水溶液に浸漬することで未反応の EGDE を除去した。IPA 浸漬後のゲルを多量の蒸留水に浸漬することで洗浄した。

得られた CNF ゲル 2 枚を酢酸 (関東化学, 特級) 200 ml に浸漬し、無水酢酸 (関東化学, 特級) を加え、80℃で 3 時間反応させることでアセチル化 CNF ゲルを調製した。無水酢酸の添加量は、5.5, 13.75, 22.0 g とした。調製したアセチル化 CNF ゲルを多量の蒸留水に浸漬することで洗浄した。

次にアセチル化 CNF ゲルを液体窒素で予備凍結した後、真空凍結乾燥機 (共和真空製 RLE II-103) を用いて -40℃で凍結乾燥し CNF 多孔質体を得た。

#### 2. 2 CNF 複合樹脂の作製

紫外線 (UV) 硬化型アクリルモノマー 13 g に 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン (東京化成工業) 0.26 g, ジフェニル (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド (東京化成工業) 0.26 g, カレンズ MT

\* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

PE1 (昭和電工) 0.13 g を加え、アクリルモノマー液を調製した。アクリルモノマーは、CNF (屈折率: 1.58) と近い屈折率を有する新中村化学工業製 NK エステル A-9300-1CL, NK エステル A-DCP, NK エステル A-BPE-10 を用いた (表 1)。

アクリルモノマー液と CNF 多孔質体を 62×42×5 mm の型に入れ、デシケータ内で 2 時間減圧し、CNF 多孔質体にアクリルモノマー液を含浸させた。その後、サンプルをデシケータより取り出し、UV 照射により樹脂を硬化させ、CNF 複合樹脂 (厚さ: 約 4 mm) を作製した。なおニート樹脂 (CNF を含まないアクリル樹脂) も、前述の CNF 複合樹脂と同様の手法で作製した。

### 2. 3 評価

CNF 多孔質体のアセチル化の評価には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, 日本分光製 FT/IR-350) を用い、KBr 錠剤法により測定した。また CNF 多孔質体の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-6510LA) を用いた。SEM 観察は、サンプルを金蒸着して行った。

作製した CNF 複合樹脂とニート樹脂の波長 600 nm における全光線透過率は、自記分光光度計 (日本分光製 V-670DS) を用いて測定した。測定は 1 試料につき 3 箇所行った。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 CNF 多孔質体の作製

CNF ハイドロゲルの形成結果を表 2 に示す。今回検討した条件のうち、EGDE 濃度 5 wt% 以上でゲル形成が認められ、白色のゲルが得られた (図 1)。セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロースを EGDE で架橋しゲルを調製した事例が報告されており<sup>4)</sup>、CNF も同様の架橋反応によりゲルが形成したと考えられる。

CNF 多孔質体の FT-IR スペクトルを図 2 に示す。アセチル化処理した多孔質体の IR スペクトル (図 2 (b)~(d)) には、未処理の試料 (図 2 (a)) には見られないアセチル基由来の 1730 及び 1230  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収 (図 2 の矢印の吸収) が出現しており、多孔質体へのアセチル基の導入が確認された。またセルロースのグルコピラノース環に由来する 1050  $\text{cm}^{-1}$  の吸収を基準として比較すると、1730 及び 1230  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は、無水酢酸量の増加に伴い増大する傾向が見られた。アセチル化処理における無水酢酸量が多いほど、アセチル化が進行することが示唆される。

図 3 に CNF 多孔質体 (EGDE 濃度: 7 wt%) の SEM 観察結果を示す。すべての多孔質体において、凍結乾燥の過程で生成した氷晶が乾燥してできたと思われる空洞が多数観察された。また幅数 10 nm~数百 nm の繊維が観察

され、これらが CNF であると考えられる。図 3 の四角部分を比較すると、未処理の試料では CNF が凝集しているが、アセチル化した試料では CNF が分散して存在していることが確認された。アセチル化により、乾燥過程において CNF の水素結合生成が阻害されることで凝集が抑制され、分散性が向上したと考えられる。

表1 アクリルモノマー

品名	主成分	屈折率 (25°C)
A-9300-1CL	カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート	1.498
A-DCP	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	1.503
A-BPE-10	エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート	1.516

引用:新中村化学工業株式会社"製品カタログ"

表2 CNFハイドロゲルの形成結果

	EGDE濃度 <sup>*)</sup> [wt%]				
	1	3	5	7	9
2 wt% CNF	×	×	○	○	○

※) ○:ゲル化 ×:ゲル形成せず

\*) CNF水分散液に対する濃度



図1 CNFゲル (EGDE濃度: 7 wt%, アセチル化なし)

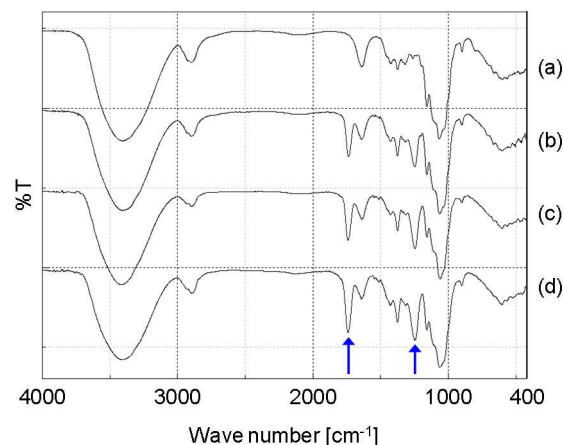


図2 CNF多孔質体 (EGDE濃度: 7 wt%) のFT-IRスペクトル  
無水酢酸量 [g/200 ml]: (a) 0, (b) 5.5, (c) 13.75, (d) 22.0

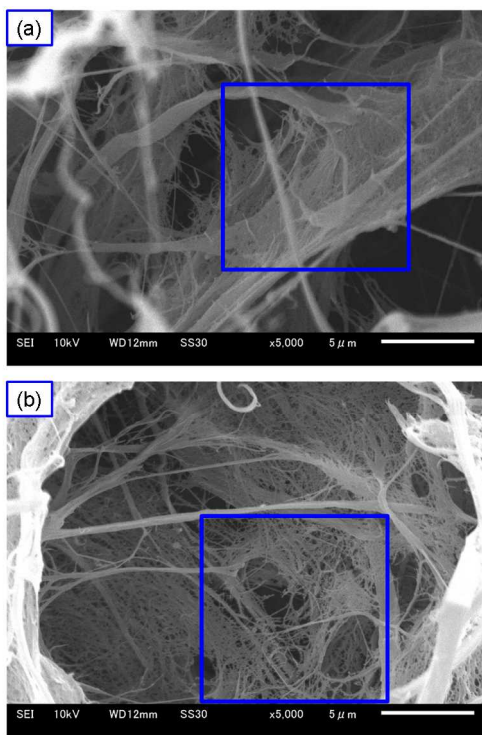
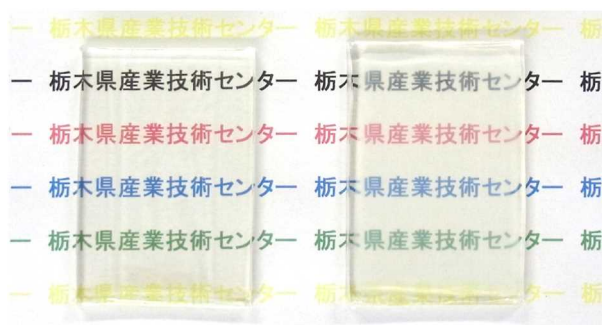


図3 CNF多孔質体 (EGDE濃度: 7 wt%) のSEM像  
無水酢酸量 [g/200 ml]: (a) 0, (b) 22.0



ニート樹脂 CNF複合樹脂\*  
\*) EGDE濃度: 7 wt%  
無水酢酸量: 22.0 g/200 ml

図4 CNF複合樹脂及びニート樹脂

### 3. 2 CNF 複合樹脂の作製

CNF 多孔質体 (EGDE 濃度: 9 wt%, 無水酢酸量: 22.0 g/200 ml) に A-9300-1CL, A-DCP, A-BPE-10 を含浸し, CNF 複合樹脂の作製を行った。各 CNF 複合樹脂を目視観察したところ, いずれも高い透明性を有していた。これは CNF と各モノマーの屈折率が近く, 樹脂/CNF 界面での光の屈折が抑制されたためと考えられる。しかし A-9300-1CL で作製した複合樹脂は高い粘性のため残存したと考えられる微小な気泡が見られ, A-DCP で作製した複合樹脂は硬化収縮によると考えられる大きな凹凸が観察された。そこで用いるモノマーを, 気泡や大きな凹凸なく複合樹脂を作製できた A-BPE-10 とし, 以降の実験を行った。

EGDE 濃度, 無水酢酸量を変えて調製した CNF 多孔質体

表3 CNF複合樹脂 (EGDE濃度: 7 wt%) の  
全光線透過率 (波長600 nm)

無水酢酸量 [g/200 ml]	全光線透過率 [%]	厚さ [mm]
0	74.0	3.4
	75.9	4.9
	75.6	3.4
5.5	80.5	3.8
	80.8	4.9
	80.3	4.2
13.75	81.2	4.1
	80.4	4.3
	82.4	4.0
22.0	81.6	3.8
	81.7	4.2
	81.5	3.5

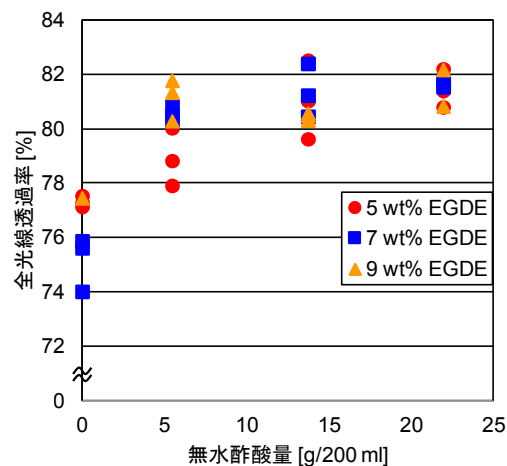


図5 CNF複合樹脂 (厚さ: 4±1 mm) の全光線透過率 (波長600 nm) と無水酢酸量の関係

に A-BPE-10 を含浸し, 複合樹脂を作製した。多孔質体質量を複合樹脂質量で除して算出した CNF 含有率は約 1.4 wt%であった。作製した複合樹脂 (EGDE 濃度: 7 wt%, 無水酢酸量: 22.0 g/200 ml) 及びニート樹脂の外観を図4に示す。複合樹脂はニート樹脂より僅かに白いが, 樹脂の下の台紙に印字された文字を確認することができ, 良好な透明性を有していることが分かる。また複合樹脂を目視観察したところ, 検討したすべての条件において CNF の明らかな凝集は見られなかった。

### 3. 3 CNF 複合樹脂の透明性

複合樹脂 (EGDE 濃度: 7 wt%) の波長 600 nm での全光線透過率を表3に示す。厚さにばらつきがあるものの, すべての試料が透過率 74 % 以上であり高い透明性を示した。なおデータは示していないが, EGDE 濃度による全光線透過率に大きな相違は見られなかった。

複合樹脂 (厚さ: 4±1 mm) の全光線透過率 (波長 600 nm) と無水酢酸量の関係を図5に示す。アセチル化処理

により複合樹脂の全光線透過率は上昇した。またアセチル化処理において無水酢酸量を増やすと、複合樹脂の全光線透過率は僅かに上昇する傾向が見られた。CNF 多孔質体の IR スペクトル (図 2) と SEM 写真 (図 3) が示すとおり、アセチル化処理において無水酢酸量を増やすとアセチル化が進行すること、アセチル化によって CNF の凝集が抑制されることが確認されており、これらのことにより複合樹脂の透明性が向上したものと考えられる。

#### 4 おわりに

CNF ゲルの調製後、水を除去して得られた多孔質体にアクリルモノマーを含浸し、UV 照射する方法で、複合樹脂を作製した。複合樹脂の透明性向上を目的に、CNF ゲルのアセチル化処理条件を検討した。各条件で作製した CNF ゲル、多孔質体、複合樹脂の評価を行い、次の知見を得た。

- (1) CNF 水分散液 (CNF : 2 wt%) に対し、EGDE を 5, 7, 9 wt% 添加することで、CNF ゲルが形成した。
- (2) 無水酢酸を用いた疎水変性 (アセチル化) 処理により、CNF ゲルがアセチル化されたことを確認した。またアセチル化処理における無水酢酸量の増加に伴い、アセチル化が進行することが示唆され

た。さらに CNF ゲルを凍結乾燥して得た CNF 多孔質体において、アセチル化処理による CNF 分散性の向上を確認した。

- (3) CNF 多孔質体に NK エステル A-BPE-10 を含浸し作製した複合樹脂において、CNF の明らかな凝集は見られなかった。また CNF 含有率は約 1.4 wt% であった。
- (4) アセチル化処理により複合樹脂の透明性が向上した。波長 600 nm における全光線透過率が 80 % 以上の CNF 複合樹脂を作製することができた。

#### 参考文献

- 1) 矢野浩之: "日本接着学会誌", 47, 210-214, (2011)
- 2) H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, K. Handa: "Advanced Materials", 17, 153-155, (2005)
- 3) 田崎裕人編: "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, 455-459, (2015)
- 4) 仁平淳史, 小林愛雲, 湯澤祥, 湯澤真人: "栃木県産業技術センター研究報告", 11, 4-6, (2014)