

ウレタンゴム中における表面修飾セルロースナノファイバーの 凝集構造の解析

Aggregation Structure of Surface-Modified Cellulose Nanofiber in Urethane Rubber

遠藤 崇正, 伊藤 桂介, 四戸 大希, 推野 敦子, 今野 奈穂, 佐久間 華織,
浦 啓祐, 曾根 宏, 佐藤 勲征

Takamasa Endo, Keisuke Itoh, Daiki Shinohe, Atsuko Suino, Nao Konno, Kaori Sakuma,
Keisuke Ura, Hiroshi Sone, Noriyuki Sato

宮城県産業技術総合センター

Industrial Technology Institute of Miyagi Prefectural Government

本研究では、ウレタンゴム中におけるセルロースナノファイバー(CNF)の凝集構造を調べることを目的として、表面修飾により表面の化学構造が異なる種々 CNF のウレタンゴム中における凝集構造を小角 X 線散乱, 及び超小角 X 線散乱により調べた。なお、本実験は産業利用ビームライン BL19B2 の測定光学系を用いて行った。その結果、CNF への表面修飾の有無で散乱プロファイルに明確な違いが観測され、ウレタンゴム中における凝集構造が異なることが示唆された。

キーワード： セルロースナノファイバー (CNF), 小角/超小角 X 線散乱 (SAXS/USAXS)

背景と研究目的：

ゴムの複合材料研究と産業利用において、高弾性と高引裂強さの両立は中核的なテーマである。一方で持続可能な循環型社会の構築に向けて、環境・資源・エネルギーを保護する研究や技術開発が強く要請されており、自然由来のナノセルロース材料をフィラーとして利用したゴム複合材料の開発が盛んに行われている [1, 2]。こうした中で、近年我々はセルロースナノファイバー(CNF)と呼ばれるナノ繊維物質をウレタンゴムに極少量添加することで、ゴムとしての弾性を保ちつつ引裂強さを大きく上昇させることに成功した。この結果は、CNF が高弾性と高引裂強さを両立させる特異なフィラー材料であることを強く示唆しており、そのメカニズムを解明することは、基礎・応用両面で大きな意義を持つ。CNF の凝集構造は材料物性に大きく影響を及ぼすと考えられるため、この凝集構造を調べることは非常に重要である。そこで本課題では、表面修飾がもたらす CNF の凝集構造変化を散乱プロファイルとして捉えることを目的として、小角/超小角 X 線散乱(SAXS/USAXS)測定を行った。

実験：

測定に用いた試料は、種々の修飾剤で表面修飾した CNF(表面修飾 CNF)と未修飾 CNF をウレタンゴムに任意の濃度(0-1 wt%)混練し、厚さ 2 mm のシート状に成型したものをを用いた。なお、CNF は解繊方法の異なる化学解繊 CNF と機械解繊 CNF をを用いた。また事前準備として、シート状に成型したウレタンゴム試料は自動試料交換システムでの測定を念頭に置き、50 mm × 50 mm のスライドマウントに保持した。

SAXS/USAXS 測定は SPring-8 産業利用ビームライン BL19B2 の小角散乱測定光学系にて実施した。測定におけるカメラ長は SAXS は約 3 m, USAXS では約 41 m, X 線のエネルギーは 18 keV とした。また、各試料に対する X 線の露光時間は SAXS, USAXS とともに 60 秒とした。検出器は PILATUS-2M をを用いた。測定は各試料を挟み込んだスライドマウントを自動試料交換システムにセットし、多数の試料を連続的に測定した。

結果および考察：

Fig. 1 に未修飾及び表面修飾 CNF の散乱プロファイルを示す。ここに示すのは USAXS と SAXS の測定により得られた散乱プロファイルをマージしたものである。なお、 $I(q)$ は散乱強度、 q は散

乱ベクトルの大きさである。Fig.1 において未修飾及び表面修飾 CNF の散乱プロファイルと比較すると、未修飾 CNF の散乱プロファイルは散乱強度が概ね単調減少するのに対して、表面修飾 CNF では複数の変曲点が観測された。これは表面修飾 CNF がウレタンゴム中で階層的な凝集構造を形成していることを示唆している。

また、Fig.2 には未修飾及び表面修飾 CNF の SAXS 測定結果に対する Kratky プロットを示す。表面修飾 CNF ではブロードな極大値を持ち、 $d = 5.2 \text{ nm}$ に相当するピーク構造が観測されたのに対し、未修飾 CNF では極大ピークが観測されず、小角に向け増大を続けている。このことは、未修飾 CNF が測定限界 ($\approx 103 \text{ nm}$) 以上の大きさに凝集しているか、凝集サイズが著しくランダムかのどちらかと推定される。

Fig.1, 2 の結果より、未修飾 CNF と表面修飾 CNF ではウレタンゴム中における凝集構造が異なることが強く示唆される。CNF の凝集構造は引張強さや引裂強さ等の機械的性質に大きく影響を及ぼすと考えられるため、今回の測定によって得られた結果、すなわち未修飾 CNF と表面修飾 CNF のウレタンゴム中における凝集構造の差異を明らかにしたこと、は大変意義深く、物性との相関を考える際の基礎的な知見として重要である。

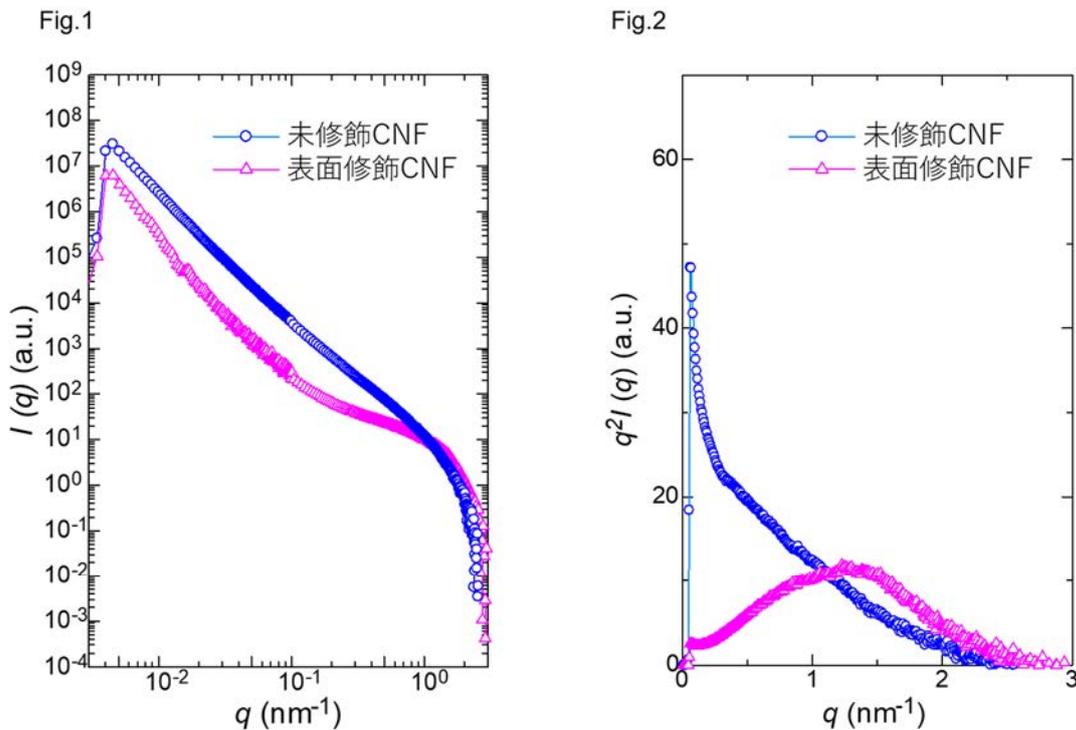


Fig. 1 Combined USAXS and SAXS profiles of unmodified (unfilled circle) and modified (unfilled triangle) CNFs.

Fig. 2 Kratky plots of unmodified (unfilled circle) and modified (unfilled triangle) CNFs.

今後の課題：

今後は他の測定試料についても、詳細な解析を行うことに加えて電子顕微鏡等での観察を行い、解析結果に対する解釈の妥当性について複合的な検討を行うことを予定している。

参考文献：

- [1] G. Siqueira *et al.*, *Cellulose*, **18**, 57–65 (2011).
- [2] S. Fukui *et al.*, *Cellulose*, **26**, 463–473 (2019).