

セルロースナノファイバー（CNF）を用いた複合材料の 形態観察および CNF の構造解析

形態科学研究部	増田 昭博
構造化学研究部	木村 一雄
有機分析化学研究部	竹本 紀之
東レテクノ株式会社	小杉 剛史

要 旨 CNF を扱う研究開発のうち、ほぼすべての材料分野、研究フェーズで電子顕微鏡を用いた観察は必要な評価となっている。特にポリマー中に分散する CNF を TEM 観察するためには、これまで高分子材料の TEM 試料作製を実施する上で不可欠であった「電子染色」の技法を駆使する必要がある。今回、CNF を用いた複合材料の形態観察事例を紹介すると共に、CNF 自体の観察事例、構造解析例として ^{13}C 核 固体 NMR 法による結晶化度、および酸加水分解 HPLC-蛍光検出法による構成糖分析の例を示す。

1. はじめに

弊社は民間の分析受託調査会社として、長年幅広い分野の素材を扱っており、最先端の素材に触れる機会も多い。特に、電子顕微鏡を用いた観察はほぼすべての材料分野、研究フェーズで必要な評価となっていることが別報の調査でも明らかになっており、近年はセルロースナノファイバー（以下、CNF と称す）についてのお問い合わせをいただく機会が増えている。そこで今回は、CNF を用いた複合材料の形態観察事例を紹介する。また、CNF 自体の観察事例、構造解析例として ^{13}C 核 固体 NMR 法による結晶化度、および酸加水分解 HPLC-蛍光検出法による構成糖分析の例を示す。

2. 形態観察の概要

CNF はパルプを砕いて得られる粉砕物から、ウェット環境下で微分散化することにより得ることができる。ゴム・プラスチックなどに CNF で複合化する際に、ドライな状態で得られる粉砕物はサイズが大きく、フィ

ラーとしての特性が得られない問題が生じる。一方サイズの小さい CNF はウェットな状態で親水性であるため、疎水性の樹脂への分散は困難である。そこで、CNF 分散性向上のために様々な検討が進められており、例えば樹脂粉末を水系に置き CNF と均一分散後、脱水乾燥、熔融混練して成形加工する方法¹⁾や CNF をカチオン化処理して PA11 に分散させる方法²⁾などがある。開発過程において CNF の分散状態を形態的に解析することは、物性との相関を図る上で非常に重要である。形態観察の手法としては、X 線 CT、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、3D-SEM、3D-TEM 等が用いられている。 μm オーダーの凝集体の分散状態解析であれば X 線 CT が有効であるが、解繊が進行した CNF のナノメートルレベルの微細構造解析には SEM、TEM が適している。また、X 線 CT や 3D-SEM などの三次元形態観察結果からは、CNF のサイズなどの定量解析も可能になる。

3. CNF および CNF/ポリマーの観察事例

まず、原料である CNF 水分散体の TEM 写真を図 1 お