

イモゴライトナノフィラーの機能化とバイオマス複合材料への応用

河野, 竜輝 / KAWANO, Tatsuki

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025291>

イモゴライトナノフィラーの機能化と バイオマス複合材料への応用

FUNCTIONALIZATION OF IMOGOLITE NANOFILLERS AND APPLICATION TO BIOMASS COMPOSITES

河野竜輝

Tatsuki KAWANO

指導教員 渡邊雄二郎

法政大学理工学研究科応用化学専攻修士課程

Hydrophilic imogolite (Imogo) was synthesized from AlCl_3 and orthosilicate as raw materials. And then, it was modified with N^1 -(3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine (TA) to give hydrophobic imogolite (TA-Imogo). These powder samples were characterized by XRD, FT-IR, AFM. Furthermore, cellulose nanofibers (CNF) and cellulose acetate resin (Acety) were used as biomass materials, and biomass composite materials with imogolite nanofiller were prepared. For CNF/Imogo films, the Imogo-nanocomposite has improved the strength and elongation properties. For TA-Imogo/Acety composites, mechanical properties can be improved by controlling the orientation of TA-Imogo in the matrix.

Key Words: Imogolite, Cellulose nanofibers, Cellulose acetate resin, Biomaterials, Nanocomposite, Organic modification

1. 緒言

自動車に代表される輸送用機器において、金属部材の代替として高分子とナノフィラーからなる複合材料(ポリマーナノコンポジット)が注目を集めている。ナノフィラーとは機能を高めるために充填される無機または有機性のナノオーダー微粒子であり、粘土鉱物をはじめとする、炭素系、セルロース系物質が検討されている。粘土鉱物の一種であるイモゴライトは低結晶性アルミノケイ酸塩であり、天然鉱物としては珍しいチューブ状繊維形態を有している。これはカーボンナノチューブやセルロースナノファイバー(CNF)と同様に高分子材料の強化フィラーとしての応用が期待できる。

一方、近年の技術開発の潮流において化石資源系材料の代替となる材料の活用が重要視されており、バイオマスプラスチックや海水などで自然に分解される生分解性プラスチックなど環境に配慮した材料が注目されている。本研究では親水性及び疎水性イモゴライトナノフィラーを作製し、その特性評価を行った。さらにバイオマス素材との複合化を行いナノフィラーとしての可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 イモゴライト合成

イモゴライトは既報に従って合成した^[1]。ケイ素源としては、Si 濃度が 73 mmol/L となるようにオルトケイ酸ナ

トリウム水溶液を調製し、アルミニウム源としては、Al 濃度が 182 mmol/L となるように AlCl_3 水溶液を調製した。これらの水溶液を混合して、1 mol/L の NaOH 水溶液を極少量ずつ滴下し、反応溶液を pH 6.8 にした。洗浄による脱塩処理を繰り返した後、遠心分離後の沈降物を再度純水に分散させ 10 L の懸濁液を作成した。攪拌しながら、2.3 mol/L の HClO_4 水溶液を滴下して pH 4.0 にした後、100~140°C で 1~10 日間静置して反応させた。

2.2 有機修飾イモゴライトの調整

疎水性イモゴライトは、100°C、4 日間の条件で合成した Imogo0.1%溶液と N^1 -(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミン(TA)溶液を 1:10 の溶質質量比で攪拌混合し、沈殿物をろ過・洗浄後、乾燥して調製した。この乾燥粉末試料を TA-Imogo と表記する。

2.3 ナノフィラー特性評価

各合成条件の溶液試料を基板上にキャストし、タッピングモードにて AFM により形状観察をした。Imogo, TA-Imogo 粉末は XRD 及び FT-IR による評価を行い、さらに、それぞれ純水とトルエンの 0.2 mas%懸濁液を調製し、He-Ne レーザーを照射して分散状態を確認した。

2.4 複合材料作製

バイオマス素材との複合材料の作製を試みた。Imogo は CNF との複合フィルムを吸引ろ過により作製した。TA-

Imogo は酢酸セルロース樹脂 Acety(アセチ 37, ダイセル)と熔融混練によりポリマーコンポジットを作製した. 各試料の ISO ダンベル試験片(ISO 527-2)を射出成形機で作製した. 加えて, 熱プレス, メルトインデクサーを利用してフィルムおよび繊維形状の試験片を作製して変位速度 2 mm/min で引張試験を実施した.

3. 結果及び考察

3.1 ナノフィラー特性評価

水熱合成した Imogo 試料についての AFM 観察像を Fig. 1 に示す. 100°C で 4 日間反応させた試料(a)では繊維状物質が見られ, 外径が 2 nm のイモゴライトと考えられる. 一方, 100°C で 10 日間反応させた試料(b)は基板上で繊維同士が凝集し束になっており, ミクロンオーダーの網目状構造が形成されていた. また, 140°C, 1 日の試料(c)では短繊維と長繊維の混在する不均一な Imogo が観察されたが, 140°C, 2 日の試料(d)は短繊維が減少していた. この様に合成温度-反応時間で繊維長の顕著な変化が確認できた. また反応が進み過ぎると, アルミ水酸化物などの副産物を生成してしまうことが分かった.

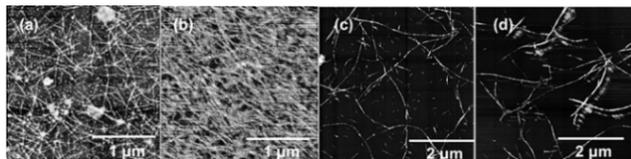


Fig. 1 AFM images of imogolite prepared under various conditions: (a)100°C for 4d, (b)100°C for 10d, (c)140°C for 1d, and (d)140°C for 2d.

また, XRD 測定の結果, $2\theta = 4.5, 9.5, 13.5^\circ$ 付近にイモゴライトに特徴的なブロードな反射が観察された. FT-IR 測定においても Si-OH のバンドが $993, 936\text{cm}^{-1}$ に見られた. TA-Imogo ではプロピル基の $>\text{CH}_2$ の伸縮振動が 2920 と 2860cm^{-1} 付近に観測され, NH_2 に基づく対称振動が $3348, 3275\text{cm}^{-1}$ 近傍にそれぞれ観察された. Imogo/水, TA-Imogo/トルエンそれぞれの懸濁液は, LED ライトの光路が(チンダル効果)が確認できた(Fig. 2).

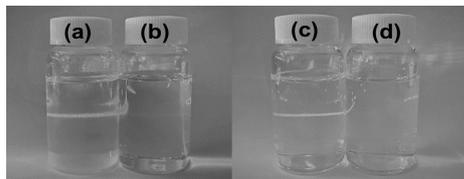


Fig.2 Suspensions of Imogo/water (a), water (b), TA-Imogo/toluene (c) and toluene (d) in glass bottles. Red LED light from the right demonstrates the Tyndall effect of the colloidal suspensions.

3.2 CNF/Imogo ナノコンポジットフィルム

引張試験に使用した試料と結果を Fig. 3 に示す. CNF に Imogo を複合化することによって, 引張強度と伸び率の増

加傾向が観察された. 伸び率の増加傾向は, Imogo ナノ粒子同士の会合構造や CNF/Imogo 結晶間の階層構造の緩和に起因すると考えられる. この特徴により強靱で柔軟な透明フィルムを得た. 一方, 2mass% Imogo 複合系では Imogo 凝集構造が増加して物性低下を誘発すると考えられる.

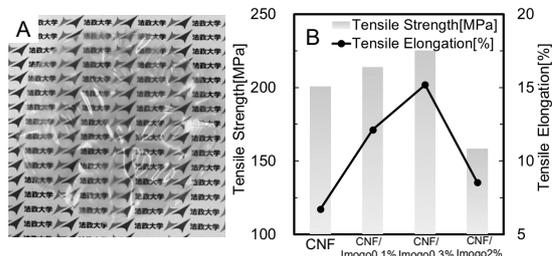


Fig. 3 (a) CNF/Imogo film prepared by filtration of the colloidal suspension and (b) tensile properties of CNF/Imogo nanocomposites.

3.3 Acety/TA-Imogo ナノコンポジット

Acety ニートポリマーと Acety/TA-Imogo(5 mass%) ナノコンポジットの評価試験片と引張試験の結果を Fig. 4 に示す. これらの材料の成形加工性は良好で様々な形態の試験片を成形することができた. ナノコンポジットの引張強度は, ダンベル試験片では 25.9 MPa(11.6%増加), フィルム試験片では 31.3 MPa(17.7%増加)を示した. また, Acety/TA-Imogo の繊維状試料でも強度 17.4MPa(13%増加), 伸び率 40.5%(63%増加)が確認された. 本検討結果から, イモゴライトの配向性が力学性能に大きな影響を与えており, その制御技術が今後材料開発の鍵になると考えられる.

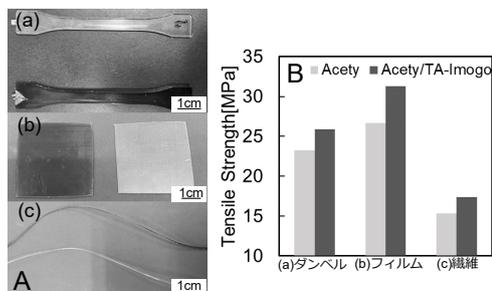


Fig.4 (A) Acety/TA-Imogo nanocomposites of various test pieces: (a) dumbbells, (b) films, (c) fibers and (B) comparison of their tensile strength.

4. 結言

親水性および疎水性イモゴライトナノフィラーを調製できた. CNF/Imogo ナノコンポジット, Acety/TA-Imogo ナノコンポジットでは少量のイモゴライトの複合化によって力学特性の改善効果が発現した. イモゴライトの分散性, 配向性を制御することでより高性能のバイオマスナノコンポジットの創製が期待できる.

参考文献

- 1) 鈴木正哉他, 粘土科学, 46 (4),194-199 (2007).