

セルロースナノファイバーバイオコンポジットの特性

材料技術グループ 有機系材料チーム 仙波 健, 伊藤 彰浩, 上坂 貴宏
 企画情報室 北川 和男
 星光PMC 佐藤 明弘
 京都大学 田熊 邦郎, 俵 正崇, 矢野 浩之

要 旨

セルロースナノファイバー (CNF) によりバイオポリマーであるポリアミド 11 (PA11) を強化したオールバイオコンポジットを作製し、その力学的特性、耐熱性を評価した。PA11 との相容性向上のため、CNF を 4 種類のカチオン性表面処理剤により化学修飾した。その結果、高分子量且つセルロース水酸基との反応性が高い官能基を有するカチオン性ポリマーが最も効果があることを確認できた。その特性は、化学修飾 CNF10wt% 添加において、曲げ弾性率 2060MPa、曲げ強度 72.7MPa であり、ニート PA11 材料に対して +78%、+47% の補強効果が得られた。さらに荷重たわみ温度は、同じく化学修飾 CNF10wt% 添加において、低応力 (0.45MPa) 試験および高応力 (1.8MPa) 試験において 164℃ および 109℃ であり、ニート PA11 材料に対して +53℃ 及び +62℃ 向上した。これらの特性は、自動車外板材に適用可能なポリマーアロイ材料に近い特性であった。

1. 緒言

セルロースナノファイバー (CNF) は、セルロース分子が集合した最も基本となる単位であるセルロースマイクロフィブリル (図 1)、それが 4 本程度のゆるやかな束となったセルロースマイクロフィブリル束 (図 2)、そのようなマイクロフィブリル束が、数十から数百 nm の束となりクモの巣状のネットワークを形成しているマイクロフィブリル化セルロース (図 3) など、様々な形態のナノファイバーを含んだ総称である。鋼鉄の 5~8 倍の引張強度、石英ガラス並みの低熱膨張、さらにはガラス繊維 (GF: 比重 2.5) や炭素繊維 (CF: 比重 1.8) と比較し低比重 (比重 1.5) である。植物が光合成により作り

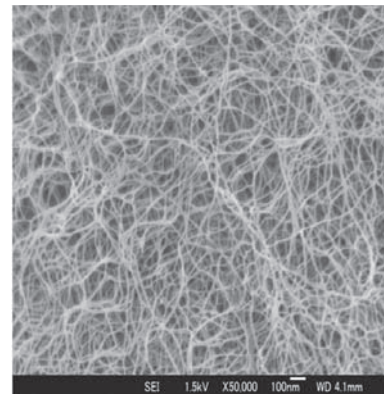


図 2 木材細胞壁中のセルロースナノファイバー (図中のバーは 100nm: 京都大学, 粟野博士提供)

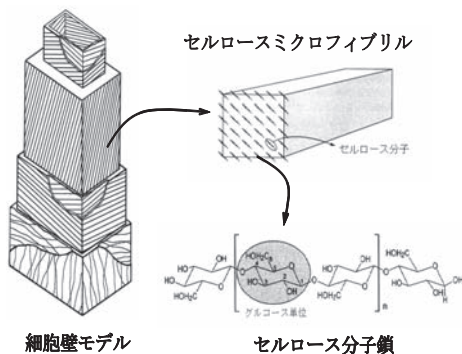


図 1 木材の細胞構造とセルロースナノファイバー

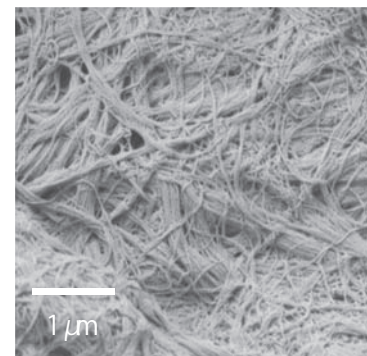


図 3 ミクロフィブリル化セルロース (クラフトパルプ (NBKP) を高圧ホモジナイザーにより解繊)

だす再生可能なバイオマス資源であることから枯渇の心配もなく、二軸押出機などを使ったセルロース繊維解繊技術による大量生産、低コスト化が可能である¹⁾。

一方、自動車部材においては、金属部品の樹脂化が進められている²⁾。これにより最も期待される効果は軽量化であり、燃費向上とそれに伴う航続距離の増加が達成される。今後、普及するであろう電気自動車の航続距離の増加にも有効となる。その他には、一体成形などによる部品のモジュール化による低コスト化、樹脂成形加工技術によるデザイン性の向上、耐腐食性の付与などが挙げられる。これまでも様々な部材において樹脂化が検討されてきており、例えばガソリントankはブロー成形技術により形状設計の自由度が増し、低床化などによる居住空間の確保、軽量化が達成されている。そして近年では、自動車の外装部材である窓ガラス、外板の樹脂化に関する検討も進められている。これらは車体重量に占める割合が大きいことから、樹脂化による軽量化のメリットが非常に大きい部材である。これまでの金属部材の樹脂化においては、エンジニアリングプラスチックの使用、GFなどとの複合化により樹脂部品の高弾性、高強度、高耐熱性、高耐衝撃性を達成してきた。しかしながらエンジニアリングプラスチックは化石資源への依存度およびコストが高く、GFについても溶融紡糸時の大量の化石資源の使用、さらには比重が高いという問題がある。このような背景から、自動車材料におけるエンジニアリングプラスチックおよびGF複合材料に代わり得る可能性を有するCNF強化樹脂材料が期待されている。

一方、バイオポリマーは、CNFと同様に植物を原料とする再生可能材料であることから注目を集めている。その中で最も認知されているのがポリ乳酸であり、これまでに多くの研究開発が実施されてきた。そして最近では、バイオポリエチレンの商業化、さらに数年後にはバイオポリプロピレンの商業化さえ現実味を帯びてきている。このようにバイオポリマーは近年商業化された印象が強いが、トウモロコシから得られるひまし油を原料とするポリアミド (PA) 11 は、過去 20 年以上にわたり自動車分野における燃料チューブ、エアブレーキチューブなどに使用され続けている³⁾。PA11 は耐薬品性、トライボロジー特性、耐寒衝撃性など優れた特性を有するが、自動車用構造部材において使用されているエンジニアリングプラスチック、GF 複合材料などと比較すると耐熱性、強度特性などが劣る。そこで本研究では、PA11 を CNF により強化することにより、長所である耐薬品性、

トライボロジー特性、耐寒衝撃性などは維持し、短所である耐熱性、強度特性を向上させた自動車用構造部材材料を創製することを目標とした。もちろん得られる材料は、強化材およびマトリックスの両材料に植物を原料とする持続的再生材料を使用したオールバイオナノコンポジットである⁴⁾。

2. 実験

2.1. CNF の表面処理と複合材料化

セルロース分子の表面には水酸基が数多く存在し、これらが水素結合することにより CNF が結束されている。機械的に解繊した CNF は、水中では分散するが、乾燥脱水すると水素結合により強固に凝集する。ポリマーとの複合化においては、脱水は避けて通ることができないことから、CNF の水酸基を化学修飾し水素結合を抑制することを試みた。ここでは機械的に解繊したナノサイズからマイクロサイズまでの繊維が混在した CNF を用いた (図 4)。処理剤には、図 5 の模式図に示す 4 種類のカチオン性を有するモノマーおよびポリマーを使用した。カチオン性剤を用いる理由は、セルロース表面は水中でアニオン性を有しているため、静電作用によるセルロース表面への薬剤の吸着が可能となるためである。図 5 の反応型モノマーは、セルロース水酸基と共有結合可能な官能基 (R1) を有するモノマーである。反応型ポリマー I は、セルロース水酸基と共有結合可能な官能基 (R2) を一分子内に複数有するポリマーである。反応型ポリ

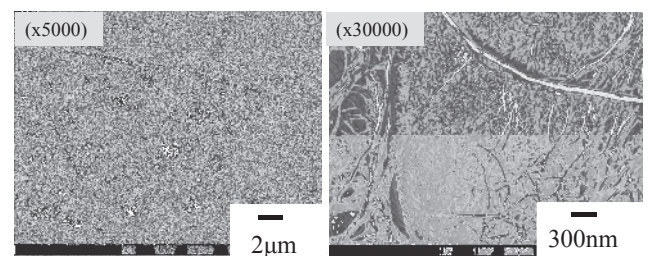


図 4 使用した CNF の電子顕微鏡写真

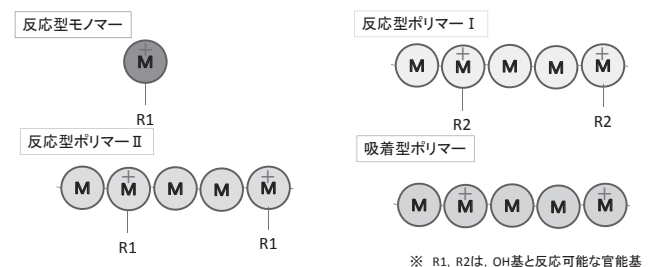


図 5 使用したカチオン化剤の模式図

マー II は、セルロース水酸基と共有結合可能な官能基 (R1) を一分子内に複数有するポリマーである。R1, R2 はセルロース水酸基との反応メカニズムが異なることから、その反応性に差があると考えられる。吸着型ポリマーは、セルロースと共有結合可能な官能基は有さず、セルロースに静電作用により吸着する能力のみを有している。以上の4タイプのカチオン性モノマーおよびポリマーにより CNF をカチオン変性処理し、それを PA11 の強化材として使用した。

カチオン化処理 CNF と PA11 の複合化には、二軸押出機 (設定温度: 170~190℃) を使用した。カチオン化処理 CNF の添加量は、一般的なプラスチック補強材であるガラス繊維の添加量に倣い 10wt% とした。得られた CNF/PA11 複合ペレットを射出成形 (設定温度: 180~210℃) により評価サンプルに加工した。

2.2. 力学的特性評価と耐熱性評価

射出成形体の3点曲げ試験 (速度 = 10mm/min, 支点間距離 64mm) およびアイゾット衝撃試験 (2.75J-N 試験: ハンマー容量 2.75J ノッチあり, 5.5J-R 試験: ハンマー容量 5.5J ノッチと反対側を打撃) を実施した。

射出成形体の荷重たわみ温度 (HDT) 試験を実施した。荷重応力は 0.45 および 1.8MPa の2水準とし、たわみ量 0.34mm に達したときの温度を HDT とした。

3. 結果と考察

3.1. CNF/PA11 バイオコンポジットの物性

先に述べたように、PA11 は種々の優れた特性を有するが、エンジニアリングプラスチックと比較すると、強度特性が劣る。そこで CNF/PA11 複合材料の曲げ特性を評価した。図6に CNF/PA11 複合材料射出成形体の曲げ応力 - ひずみ線図を示す。ニート PA11 に対して未処理 CNF, カチオン化処理 CNF を添加した複合材料は、

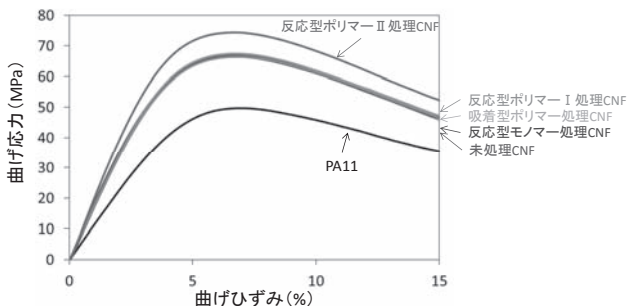


図6 CNF/PA11 複合材料射出成形体の曲げ応力 - ひずみ線図

応力の立ち上がりおよび最大応力値が大きく向上した。未処理, 反応型モノマー, 反応型ポリマー I, 吸着型ポリマー処理 CNF 添加複合体は同様の線図となったが、反応型ポリマー II 処理 CNF 添加複合体はそれらよりも応力の立ち上がりおよび最大応力値が大きく向上した。表1に曲げ弾性率および曲げ強度値を示す。未処理 CNF 添加複合体は、ニート PA11 に対して弾性率および強度がそれぞれ 63% および 36% 向上した。そして反応型ポリマー II 処理 CNF 添加複合体は、ニート PA11 に対して弾性率および強度がそれぞれ 78% および 47% 向上した。このように反応型ポリマー II により処理した CNF を添加することにより曲げ特性を向上させることが可能であることが確認できた。

PA11 の融点 (187℃) は、汎用樹脂より少し高い程度であり、一般的なエンジニアリングプラスチックと比較すると熱特性が不十分であると考えられる。したがって、自動車用構造部材を想定した場合、外板であれば塗装焼付け工程、金属部品との組み合わせにおいて重要な線熱膨張などの特性不足が懸念される。そこで CNF/PA11 複合材料射出成形体の荷重たわみ温度試験を実施した。図7に負荷応力 0.45MPa におけるたわみ - 温度曲線を示す。ニート PA11 は、試験開始温度 30℃ から急激にたわみが増加し、60℃ 付近からたわみ変化が小さくなった後、100℃ から再び急激にたわみが増加し、荷重たわみ温度は 111.4℃ であった。それに対して CNF 添加

表1 曲げ弾性率および曲げ強度値

添加繊維の種類	曲げ弾性率	曲げ強度
	MPa	
PA11	1160	49.6
未処理CNF	1890	67.4
反応型モノマー処理CNF	1780	66.6
吸着型ポリマー処理CNF	1780	65.8
反応型ポリマー I 処理CNF	1830	67.7
反応型ポリマー II 処理CNF	2060	72.7

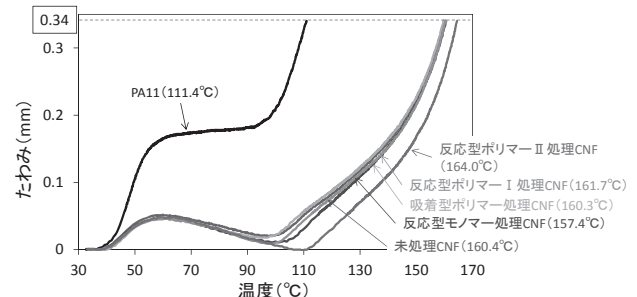


図7 負荷応力 0.45MPa におけるたわみ - 温度曲線 () 内は、HDT 温度

複合材料では、たわみ-温度曲線が高温側にシフトした。未処理、反応型モノマー、反応型ポリマー I、吸着型ポリマー処理 CNF 添加複合材料は、同様の曲線を描いたが、反応型ポリマー II 処理 CNF 添加複合材料のみ特に曲線の高温側へのシフトが顕著であった。各材料の荷重たわみ温度を図中 () 内に記しているが、未処理 CNF 添加複合材料の 160.4℃ に対して、カチオン化ポリマー II 処理 CNF 添加複合体は 164.0℃ まで向上した。さらに荷重たわみ温度試験において、負荷応力を 1.8MPa に上げた試験を実施した。図 8 にたわみ-温度曲線を示す。PA11 と 5 種の CNF 複合材料との荷重たわみ温度値の相関は、負荷応力 0.45MPa 時と同様であったが、反応型ポリマー II 処理 CNF 添加複合体は、50℃ 以上においてたわみ変化量が鈍化し、荷重たわみ温度値は 109.4℃ となった。PA11 と比較して 62℃、未処理 CNF 添加複合材料と比較して 43.5℃ の大きな向上が得られた。この 50℃ 以上におけるたわみ変化量の鈍化は、カチオン化ポリマー II 処理による分散性の向上、CNF/PA11 の界面接着性の改善の何れか一方、もしくは両方の影響であると考えられる。

次に自動車用構造部材において最も重要な耐衝撃性の

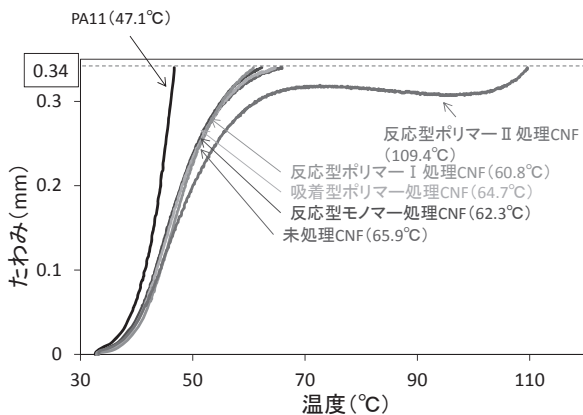


図 8 負荷応力 1.8MPa におけるたわみ-温度曲線 () 内は、HDT 温度

表 2 各材料の Izod 衝撃強度値

添加繊維の種類	Izod 衝撃強度 (kJ/m ²)	
	2.75J-N	5.5J-R
PA11	8.04	NB
未処理 CNF	3.88	54.8
反応型モノマー処理 CNF	4.27	43.5
吸着型ポリマー処理 CNF	3.62	51.1
反応型ポリマー I 処理 CNF	3.93	58.9
反応型ポリマー II 処理 CNF	4.58	80.7

NB: Not Break

結果を述べる。特に外板材料では、高い耐衝撃性が要求されるため、Izod 衝撃試験を実施した。試験は、2.75J のハンマーを用いてノッチ挿入面を打撃しノッチ先端からき裂を進展させる 2.75J-N 試験、5.5J のハンマーを用いてノッチ挿入面と反対面を打撃しノッチの無い成形体表面からき裂を進展させる 5.5J-R 試験を行った。表 2 に各材料の Izod 衝撃強度値を示す。2.75J-N、5.5J-R 試験何れにおいても PA11 が最も高い衝撃値を示した。2.75J-N 試験においては、未処理 CNF、反応型ポリマー I 処理は 4kJ/m² 以下であったが、反応型モノマーおよび反応型ポリマー II 処理 CNF 添加複合体は、4kJ/m² を超えた。特に反応型ポリマー II 処理が、CNF 添加による衝撃特性の低下抑制に有効であった。同様に 5.5J-R 試験においても、反応型ポリマー II 処理 CNF 添加複合体は、CNF 添加による耐衝撃性の低下が抑制されていた。カチオン化ポリマー II 処理 CNF が先に述べた曲げ、耐熱性だけでなく、耐衝撃性の改善にも効果があることがわかった。

4 種類のカチオン性表面処理剤により化学修飾した CNF は、PA11 への補強効果が大きく異なった。反応型ポリマー I と II の効果を比較した場合、セルロース水酸基と反応可能な R1、R2 では、R2 の方がよりセルロースとの反応性が高く、効果的に CNF の凝集を抑え、界面接着性を向上させていると言える。また反応型モノマーと反応型ポリマー II を比較した場合、同じ反応基 R1 が同じでも、高分子量の方が有効であった。

4. まとめ

本研究では、自動車用構造部材材料を目指した検討として、オールバイオコンポジットである CNF/PA11 複合材料について紹介した。この CNF/PA11 と外板に適していると言われるポリフェニレンエーテル (PPE) 系アロイ^{5), 6), 7)} の特性を比較した (あくまで代表的な PPE 系アロイグレードのデータを掲載しているため、実際の外板材料の要求性能値を完全に満たしているかは定かでない)。図 9 に曲げ弾性率、曲げ強度、荷重たわみ温度、Izod 衝撃強度の比較を示す。曲げ特性は外板材料に用いた場合の耐デント性など、荷重たわみ温度は塗装焼付け時の反り、間接的ではあるが金属部品との組み合わせにおける熱膨張特性など、Izod 衝撃強度は耐衝撃性に繋がる特性である。まず曲げ弾性率、曲げ強度は、PPE/PA アロイよりわずかに劣るものの、PPE/PP アロイよりも高い。次に荷重たわみ温度 (負荷応力 0.45MPa) については、PPE/PA アロイと同等以上の値

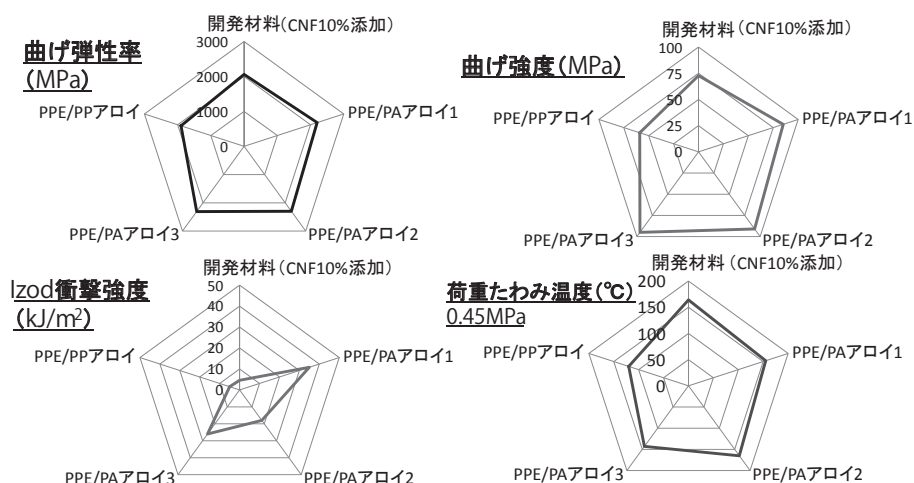


図9 曲げ弾性率，曲げ強度，荷重たわみ温度，Izod 衝撃強度の比較

となっている。しかしながら Izod 衝撃強度については、PPE/PP アロイとは同等であるものの、PPE/PA アロイよりも大きく低い値である。

このように CNF/PA11 は、一部の特性においては、PPE 系アロイ並みの物性に到達しているが、耐衝撃性、そしてまだ評価を行っていない流動性、吸湿性など様々な課題をクリアしていかなければならない。今後ますます重要となるバイオ材料の一翼を担う CNF ナノコンポジットの創製を目指し引き続き検討を進める。

謝辞

本検討は、京都大学 生存圏研究所 教授 矢野浩之をプロジェクトリーダーとし、平成 23 年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構 グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発」において取り組んだ内容の一部である。本紙面をお借りし、御支援、御助言および御指導をいただいた方々に心から謝意を表します。

参考文献

- 1) 矢野浩之：高分子, 60, p.525 (2011).
- 2) 日経 Automotive Technology 2005 年春号 (2005).
- 3) 安田真穂, 宮保淳：繊維と工業, 66, p.137 (2010).
- 4) 第 200 回京大生生存圏シンポジウム・第 7 回バイオ材料プロジェクト予稿集 (2012).
- 5) 特開 2005-97477
- 6) レマロイ, 三菱エンジニアリングプラスチックホームページ

7) XYRON, 旭化成ホームページ