

セルロースナノファイバーによるポリアミド樹脂の強化

材料技術グループ 有機系材料チーム 仙波 健, 伊藤 彰浩
 材料技術グループ 繊維系材料チーム 上坂 貴宏
 企画情報室 北川 和男
 京都大学生存圏研究所 矢野 浩之, 中谷 丈史

要 旨

セルロースナノファイバー (CNF) 強化ポリアミド (PA) 12複合材料を作製し、CNFへの化学修飾が各種物性に及ぼす影響を検討した。X線コンピュータドモグラフィ (X-CT) 像、固体動的粘弾性特性及び破断面観察の結果から、CNFへの化学修飾によりPA12におけるCNFの分散性及びCNF/PA12の界面接着性が向上することが明らかとなった。この両者が向上したCNF/PA12複合材料は、力学的特性では静的な曲げ試験及び動的な衝撃強度において優れた特徴ある性能を示した。さらに荷重たわみ温度試験 (HDT) による耐熱性評価においても顕著な性能向上が見られ、代表的なナノコンポジットである有機化モンモリロナイト強化材料を上回った。これはCNFの高いアスペクト比及びCNFのネットワーク構造によるものであると考えられる。

1. はじめに

炭酸ガスによる地球温暖化、産油国の政情不安による原油価格高騰、ピークオイルを過ぎたとも言われる原油生産量、新興国の台頭による需要の増大、採掘事故による環境汚染など、化石資源を取り巻く環境はますます厳しさを増している。これに伴い化石資源に依存してきたプラスチック産業においては、バイオベース材料の採用に代表される環境性能の付与が重要な課題となっている。このような背景から、近い将来にバイオマスから得られるバイオポリマーが普及し、それを強化することを見据えた場合、汎用手法であるガラス繊維強化は、その熔融紡糸時における大量の化石燃料の消費及び廃棄処分の難しさから決して良い選択とは思えない。そこで最も有望な強化繊維として期待されるのはセルロース系繊維である。植物が光合成によりつくりだす地球上で最も豊富な再生可能バイオマス資源であるうえ、セルロース繊維を極限まで解繊したセルロースナノファイバー (CNF) は、高弾性、高強度、低熱膨張、安全性などから、様々な分野への活用が試みられている。現在、世界中の研究開発者及び企業が、最も注目している素材である。

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

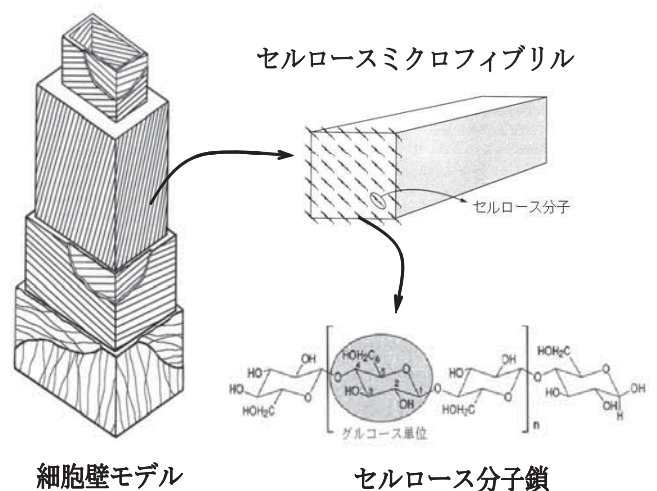


図1 木材の細胞構造とセルロースナノファイバー

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。このCNFは、優れた諸物性に加え強化繊維に極めて重要となる低比重という特徴を備えている。その比重は、ガラス繊維の2.5に対して1.5程度である。著者らのグループの最近の研究では、ガラス繊維20wt%強化ポリプロピレン (PP) と同等の弾性率及び強度をCNF30wt%による強化によって達成している¹⁾。比重をPP 0.9, GF 2.5, CNF 1.5とすると約11%の軽量

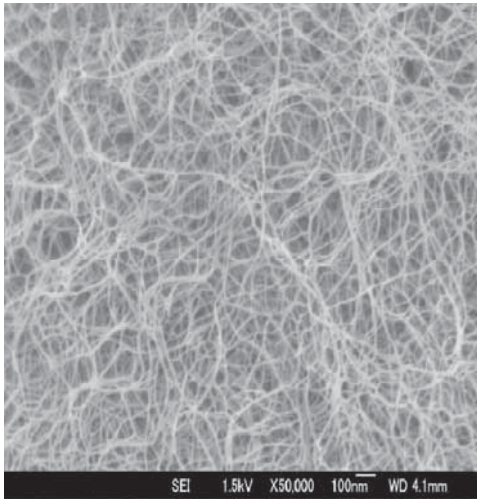


図2 木材細胞壁中のセルロースナノファイバー
(図中のバーは100nm：京都大学、栗野博士提供)

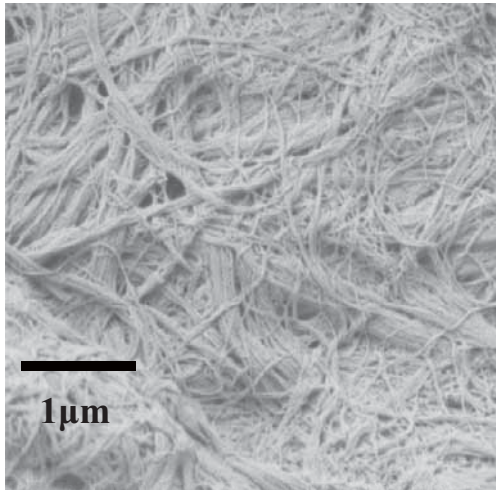


図3 ミクロフィブリル化セルロース
(クラフトパルプ (NBKP) を
高圧ホモジナイザーにより解繊)

化が図れることになる。このような軽量化効果は、特に車両分野での燃費向上に直接繋がることから、材料面からだけでなく実用面からも炭酸ガス排出削減への貢献が可能となる。

このように高い潜在能力を有するCNFであるが、その製造及びポリマー複合材料化には困難な課題を解決する必要がある。植物は高度な階層構造により構成されており、セルロース分子の集合体であるCNFは複雑且つ強固に配置されており、これを解繊するには大きなエネルギーを必要とする。さらに、セルロース水酸基に起因する水素結合は解繊性を阻害するだけでなく、CNFとポリマーの複合化において凝集を引き起こす原

因となる。これらの課題を解決する解繊方法には、機械的に解繊する方法、化学修飾により水素結合などを緩和する方法がある。代表的な方法として前者では、高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、ボールミル、グラインダー、二軸押出機²⁾など、後者ではTEMPO酸化³⁾、イオン液体の利用などが挙げられる。

本研究では、このような技術的課題を解決するためにカチオン化修飾剤を利用した。セルロース表面はアニオン性であるため、カチオン性修飾剤のセルロースへの親和性は高い。さらに用いたカチオン性修飾剤は、セルロース水酸基に共有結合できる官能基を有するため、強固にセルロース表面への導入が可能となる。また、カチオン化されたCNFは、静電反発により凝集を起こしにくいと考えられる。このカチオン化CNFを熱可塑性ポリマーの中でも極性材料との親和性が高いと言われるポリアミド樹脂と複合化させたCNF強化ポリアミド複合材料の成形試作及びその物性評価について検討した結果を報告する。

2. 実験

2-1 材料及び複合化

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。CNFとポリマーとの複合化においては、CNFの脱水は必要不可欠であることから、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。化学修飾剤にはカチオン性反応修飾剤を用いた。図4に、本研究において使用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の電子顕微鏡写真を示す。これは機械的手法により解繊したCNFである。図5に、この未修飾CNFと化学修飾CNFの濾過後のケーキ（含水状態）を水中に投入したときの状態を示す。未修飾CNFは長時間放

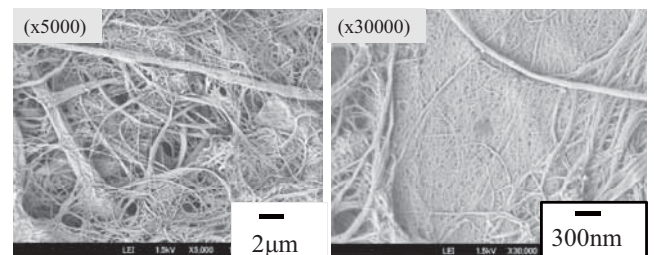


図4 使用したCNFの電子顕微鏡写真

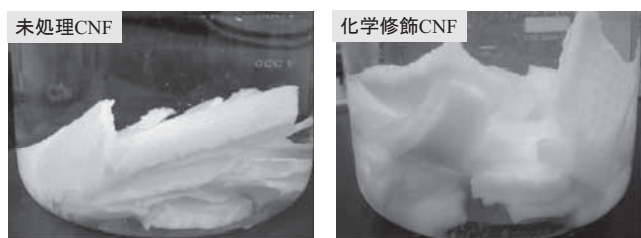


図5 未処理CNFと化学修飾CNF含水ケーキの水中投入直後の状態

置しても変化がないが、化学修飾CNFは投入直後に膨潤した。未修飾CNFは、水素結合によりCNF間に水が浸透しにくい、化学修飾CNFでは、水酸基が封鎖され、水素結合力が低下したため速やかに膨潤したものと考えられる。図6に、化学修飾CNFの水中及びポリマー中での分散イメージを示す。カチオン性を有する化学修飾剤が、アニオン性を有するセルロースに共有結合及びイオン結合することにより水酸基を封鎖し水素結合を抑制する。これによりCNF表面はカチオン化され、静電反発により分散性が高まることが考えられる。

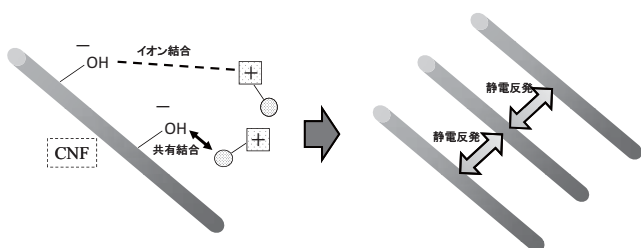


図6 化学修飾CNFの水中、ポリマー中での分散イメージ

この化学修飾CNFとポリアミド12 (PA12) の複合化には、二軸押出機 (KZW15: φ15, L/D45, (株) テクノベル製) を用いCNF添加量は5wt%とした。全ての材料の混練温度は180~190℃とした。作製材料の一覧を

表1に示す。サンプル1はマトリックスPA12のみ、サンプル2は未修飾CNF添加材料、サンプル3はカチオン化CNF添加材料、サンプル4は未洗浄カチオン化CNF添加材料である。未洗浄のカチオン化CNFは、洗浄を行ったカチオン化修飾CNFよりも静電的にセルロースに吸着したカチオン化剤が多く存在し、より高い分散効果が得られる可能性があるため作製した。また、比較材料として代表的なナノフィラーである有機化モンモリロナイト (OMMT) を5wt%添加した複合材料 (サンプル5) も作製した。

2-2 X線コンピュータドモグラフィによるCNF複合材料の観察

X線コンピュータドモグラフィ (X-CT) (SKY Scan1172: SKYSCASN) による複合材料のCNF分散状態の観察を行った。X-CT像は、縦横の一辺が500 μm, 分解能は700nmである。700nm以下のCNFの分散を観察することはできないが、CNFの凝集を観察するには適した手法である。

2-3 複合材料の固体動的粘弾性の温度依存性測定

CNFのポリマー中での分散状態及びCNF/ポリマー界面の状態を検証するためCNF/PA12複合材料固体の動的粘弾性測定を実施した。測定にはねじり方式の粘弾性測定装置 (ARES: Rheometric scientific F.E.) を用いた。測定条件は、温度範囲-140~200℃, 昇温速度3℃/min, ひずみ0.1%, 周波数6.28rad/secとした。

2-4 力学的特性評価と破断面観察

静的力学的特性評価として曲げ試験, 動的力学的特性評価としてIzod衝撃試験を実施した。曲げ試験には, 万能試験機 (オートグラフAG5000E: (株) 島津製作所製) を用い, 支点間距離64mm, 試験速度10mm/min, 温度23℃, 湿度55%の条件下において行った。

表1 作製材料一覧

番号	略称	概要	材料組成 (%)				
			PA12	未処理CNF	カチオン化CNF	未洗カチオン化CNF	有機化モンモリロナイト
1	PA12	PA12のみ	100	0	0	0	0
2	NT-CNF/PA12	未処理CNF添加	95	5	5	0	0
3	C-CNF/PA12	カチオン化CNF添加		0			
4	NWC-CNF/PA12	未洗カチオン化CNF添加		0	5		
5	OMMT/PA12	有機化モンモリロナイト添加		0	0		

Izod衝撃試験では、ノッチから亀裂を進展させる2.75J-N及び亀裂の存在しないノッチの反対側から亀裂を進展させる5.5J-R試験を実施した。前者では、成形品にき裂が入った状態での耐衝撃性能、後者ではき裂の存在しない成形品の耐衝撃性を評価することができる。

Izod衝撃試験後の破断面を電界放射型電子顕微鏡（日本電子(株)製: JSM-6700F）を用いて観察を行った。

2-5 耐熱性評価

荷重たわみ温度（HDT）測定によるCNF強化複合材料の耐熱性評価にはHDT試験機（HDT TESTER 6M-2: 東洋精機製作所(株)製）を用いた。測定開始温度30°C、昇温速度120°C/h、負荷応力0.45及び1.8MPaとし、たわみ量が0.34mmに達したときの温度をHDTとした。

3. 結果と考察

3-1 X-CTによるCNFの分散状態観察

図7にX-CT像を示す。(1) PA12では、PA12マトリックスのみの像を示しており、若干の球状分散体以外の分散相は観察されなかった。(5) OMMT/PA12では、分解能である700nm以上の凝集塊がほとんど存在しておらず、OMMTの分散状態は良好であった。それらに対して(2) NT-CNF/PA12では、最大100 μ m程度のCNF凝集塊が観察された。(3) C-CNF/PA12においてもCNF凝集塊が多く観察されたが、分散状態は未修飾CNFよりも良好であった。(4) NWC-CNF/PA12では、数百 μ mの非常に大きな凝集塊が観察された。

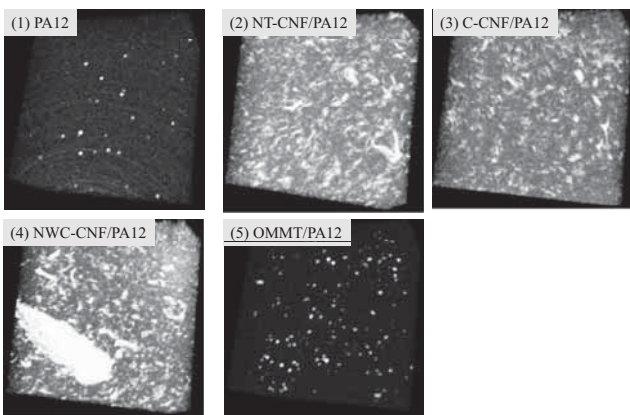


図7 CNF/PA12及びOMMT/PA12のX線CT像

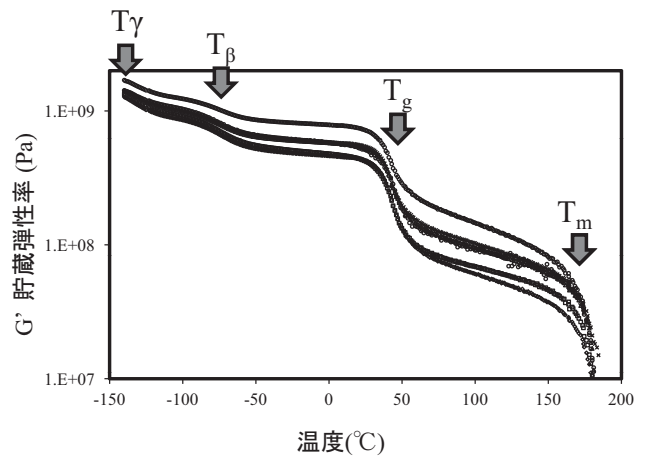


図8 CNF/PA12複合材料の貯蔵弾性率の温度依存性

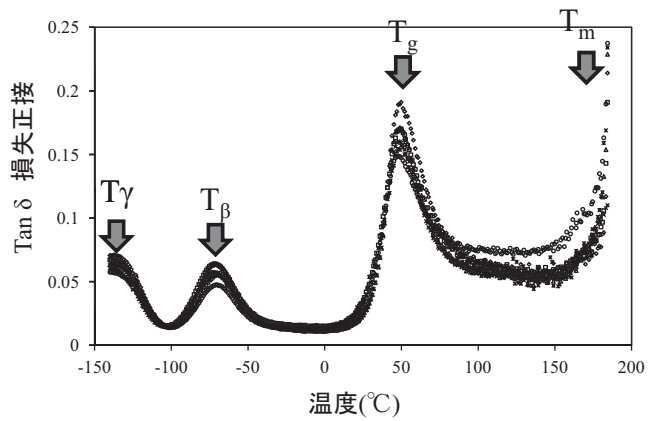


図9 CNF/PA12複合材料の損失正接の温度依存性

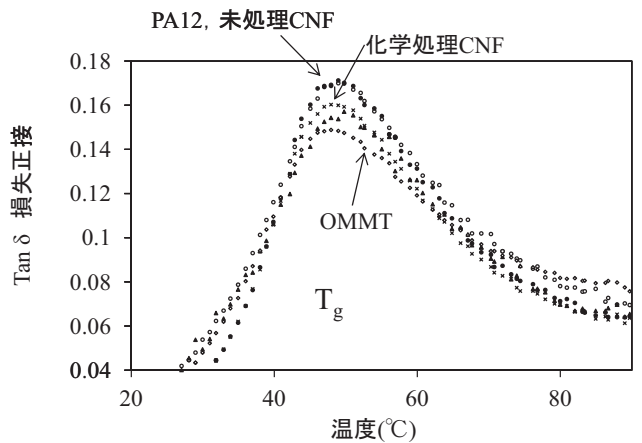


図10 CNF/PA12複合材料の損失正接の温度依存性 (50°C付近拡大)

3-2 複合材料固体の動的粘弾性の温度依存性測定

図8, 9に全ての作製組成材料の-140~200°Cの貯蔵弾性率及び損失正接を示す。PA12マトリックス由来の

表2 CNF/PA12複合材料の物性

番号	略称	曲げ試験		Izod衝撃試験		HDT試験	
		弾性率(MPa)	強度(MPa)	2.75J-N(kJ/m ²)	5.5J-R(kJ/m ²)	0.45MPa(°C)	1.8MPa(°C)
1	PA12	1160	49.8	4.29	NB	107	42.0
2	NT-CNF/PA12	1520	58.8	4.57	62.1	126	51.3
3	C-CNF/PA12	1590	61.3	4.24	NB	140	62.5
4	NWC-CNF/PA12	1560	61.5	4.40	72.8	133	55.7
5	OMMT/PA12	1620	58.6	7.82	49.5	111	51.7

NB: 破断せず

T_g (ガラス転移温度) が50°C付近, 180°C付近にT_m (融点) が観測された。これら以外には, T_δ (T_gより低温の転移温度) が-140°C付近, T_β (T_gより低温の転移温度) が-70°C付近に観測された。PA12の分子運動が活発になるT_gにおけるtan δのピーク拡大図を図10に示す。ピーク高さは, PA12及び未修飾CNFが最も高く, 次に化学修飾CNF, そしてOMMTが最も低かった。これはPA12のT_gにおける分子運動を, 最も分散性に優れたOMMTが強く抑制していることを意味する。そして, 次に分散性に優れた化学修飾CNFが, 未修飾CNFよりもPA12の分子運動を抑制していることを示しており, これらはX-CT像の結果と一致していた。

図11に曲げ試験における応力-ひずみ曲線を示す。いずれの複合材料もPA12単体と比較して, 曲げ弾性率及び曲げ強度が大きく向上した。NT-CNF/PA12は,

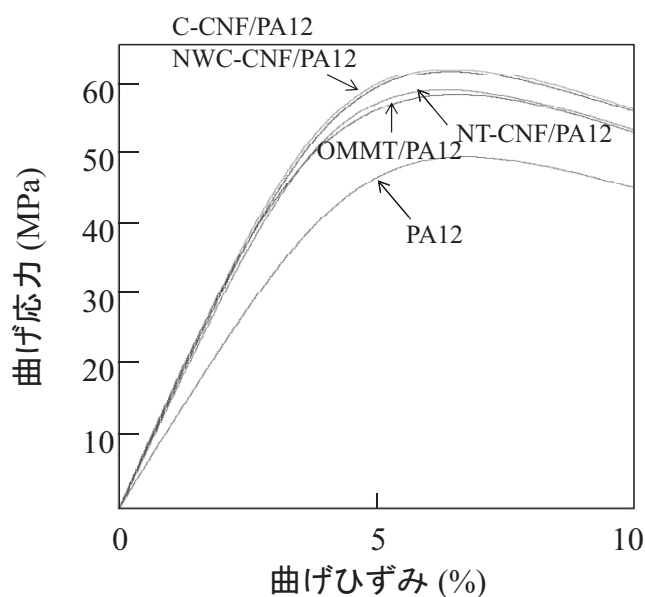


図11 CNF/PA12の曲げ試験における応力-ひずみ線図

OMMTと同様の挙動を示し, C-CNF/PA12, NWC-CNF/PA12は, それらよりも高い応力値を示した。この曲げ試験では, いずれの材料も破断に至らなかった。表2に曲げ弾性率値及び曲げ強度値を示す。未修飾CNFを添加することにより弾性率及び強度が大きく向上した。さらにCNFを化学修飾することにより強度が向上し, 代表的なナノコンポジットであるOMMT/PA12と比較して同等以上の性能となった。

表2にIzod衝撃強度値を示す。2.75J-Nでは, OMMT/PA12が最も優れた特性を示した。しかし, 5.5J-Rでは, C-CNF/PA12は破断せず (NB) にハンマーをブロックした。これは高い弾性率と耐衝撃性が付与されたことによるものと考えられる。PA12も破断に至らなかったが, これは柔軟であるため大きく折れ曲がりハンマーを避けたためである。このようにPA12とC-CNF/PA12では, 同じNBであっても材料の試験中の挙動は全く異なった。NWC-CNF/PA12は, 曲げ特性はC-CNF/PA12と同様であったが, Izod試験における5.5J-Rは低くなった。図12に全てのサンプルが破断したIzod衝撃試験2.75J-Nの破断面ノッチ周辺の電子顕微鏡観察写真を示す。最も耐衝撃性に優れたOMMT/PA12の

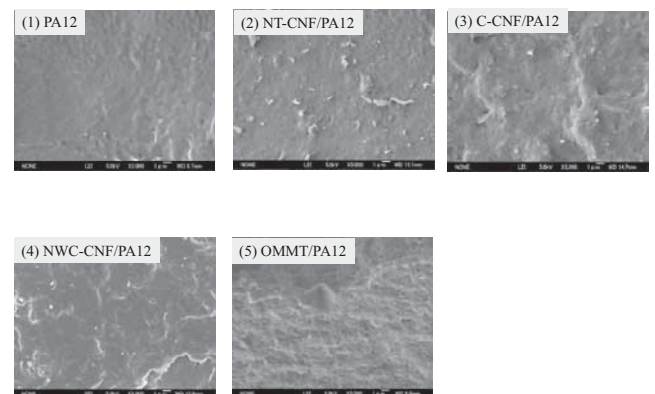


図12 CNF/PA12のIzod衝撃試験片の破断面

破断面には、100nm程度の粒子を起点に凹凸や樹脂の延伸が形成されており、これが衝撃吸収の役割を果たしているものと思われる。一方、CNFを添加した材料は全般的に平滑な破断面であった。NT-CNF/PA12では繊維径1 μ m程度のCNFが露出していたが、C-CNF/PA12及びNWC-CNF/PA12では、CNFの露出は大きく減少していたが、その繊維径もNT-CNF/PA12よりも小さくなった。これは化学修飾によりCNF/PA12の界面接着性及び分散性が向上したためであり、これが5.5J-R試験における高耐衝撃性に影響を及ぼしていると考えられる。

図13に作製材料の負荷応力0.45MPaにおけるHDT曲線を示す。PA12では、試験開始直後からたわみ量が増加し、50から100 $^{\circ}$ Cまではたわみ量変化が鈍化し、その後急激にたわみ量が増加して0.34mmに達し、HDT値は107 $^{\circ}$ Cであった。OMMT/PA12は、PA12よりも曲線が高温側にシフトし、HDT値は111 $^{\circ}$ Cであり4 $^{\circ}$ Cの向上に留まった。それに対してNT-CNF/PA12では、曲線が大きい

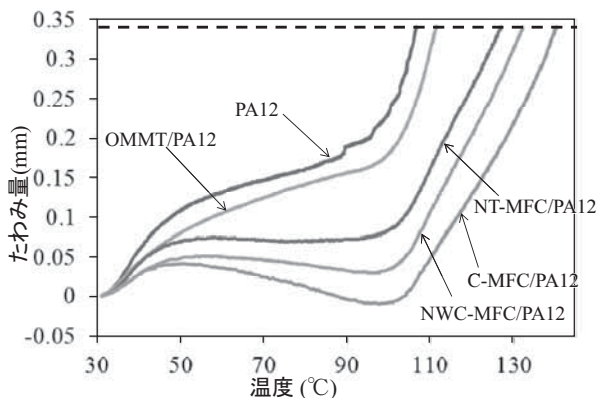


図13 CNF/PA12の負荷応力0.45MPaにおけるHDT曲線

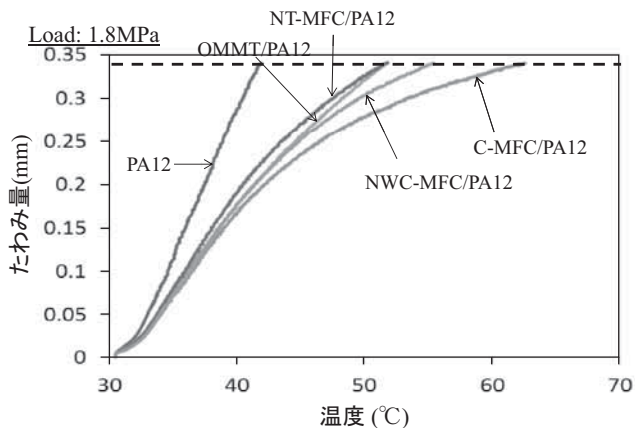


図14 CNF/PA12の負荷応力1.8MPaにおけるHDT曲線

く高温側にシフトし、HDT値は126 $^{\circ}$ Cであった。さらに、化学修飾を行ったC-CNF/PA12及びNWC-CNF/PA12では、HDT値が各々140及び133 $^{\circ}$ Cとなり大きな補強効果が得られた。図14に作製材料の負荷応力1.8MPaにおけるHDT曲線を示す。曲線の形状は0.45MPaの場合とは異なり、OMMT/PA12とNT-CNF/PA12が同様のHDT値となった。しかし、化学修飾を行ったCNF強化PA12は高いHDT値を示し、中でも最もC-CNF/PA12が高かった。負荷応力0.45及び1.8MPaとも、NWC-MFC/PA12はC-CNF/PA12よりもHDT値が低くなったのは、CNFと未反応且つ静電的にも吸着できなかった化学修飾剤がマトリックスに溶け出すことにより可塑剤として働き、C-MFC/PA12のHDT値を低下させたと考えられる。

X-CT、固体動的粘弾性特性及び破断面観察の結果から、CNFへの化学修飾によりPA12におけるCNFの分散性及びCNF/PA12の界面接着性が向上することが明らかとなった。この両者が向上したC-CNF/PA12複合材料は、力学的特性では静的な曲げ試験及び動的な衝撃強度において、優れた特徴ある性能を示した。さらにHDTによる耐熱性評価においても顕著な性能向上を図ることができた。これらは代表的なナノコンポジットであるOMMT強化材料を上回るものであった。X-CT及び固体動的粘弾性測定において化学修飾CNF複合材料は、OMMTと比較して不十分な分散状態であったにも関わらず全般的に高い物性を示した。これはCNFの高いアスペクト比及びCNFのネットワーク構造によるものであると考えられ、今後の分散技術の向上によりCNFの高いポテンシャルをさらに引き出すことが可能であることを示唆している。

4. まとめ

魅力的な特性を有するCNFとポリマーの複合化においては、分散性、界面接着性の他に熱分解性、吸水性、難燃性付与、コストなどが今後の課題である。また、多くのポリマーマトリックスにおいて、CNF添加により高い剛性と十分な耐衝撃性を同時に発現させるには至っていないため、これらの改善は必須である。日本はCNF製造技術とその複合材料の開発において、世界をリードする立場にあり高度な技術の蓄積がある。これらを活かし多くの課題を克服すべく様々な研究者が各方面での検討を行い、日本発のCNF関連製品の製品化を期待したい。

本検討は、京都大学 生存圏研究所 矢野浩之教授をプロジェクトリーダーとし、平成19-21年度NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）大学発事業創出プロジェクト「変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発」及び平成22年度NEDO GSCプログラム「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、御助言及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（8），525-526（2011）。
- 2) 京大大学生存圏研究所シンポジウム2009予稿集。
- 3) 磯貝明：高分子，58（2），90-91（2009）。
- 4) Junichi Masuda, John M. Torkelson, *Macromolecules*, 41, 5974-5977（2008）。