

セルロースナノファイバー強化樹脂の材料特性

瀬野 修一郎, 吉田 昌充, 山岸 暢, 大市 貴志, 可児 浩, 松嶋 景一郎

Material Properties of Cellulose Nanofiber Reinforced Plastics

Shuichiro SENO, Masamitsu YOSHIDA, Tohru YAMAGISHI,
Takashi OHICHI, Hiroshi KANI, Keiichiro MATSUSHIMA

キーワード：セルロースナノファイバー強化樹脂, 曲げ特性, 温度, 吸水率

1. はじめに

近年, セルロースナノファイバー (CNF, 図1) は高強度・高弾性・低収縮率・低線膨張率などの特長を持ち, 持続性を有するバイオマス資源由来であることから, ガラス繊維, 炭素繊維に次ぐ樹脂強化用充填材として大変注目されている。そのCNF原料となるバイオマス資源は, 木材をはじめとして道内に豊富に存在し, より高度な産業利用が期待されている。

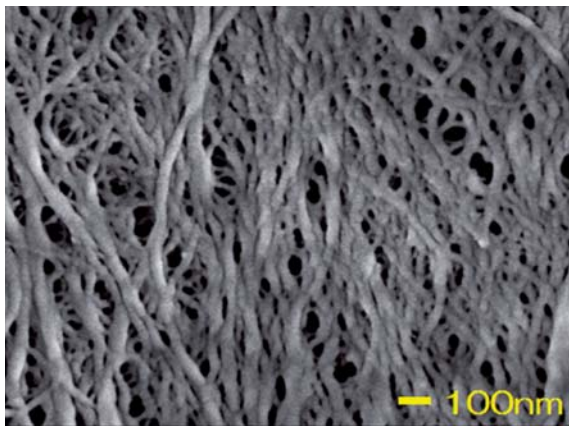


図1 セルロースナノファイバー

従来, 製品開発されてきた多くのCNFは, セルロースの機械的な解繊により製造されているため高価であり, また凝集を防ぐため水を含んだ製品がほとんどである。そのため一般的に乾燥していることが好ましい熱可塑性樹脂の充填材として使用するには, 取り扱いが困難であった。しかしながら, 安価なセルロース集合体であるパルプに化学変性を行った後,

事業名：経常研究

課題名：セルロースナノファイバー強化樹脂の成形加工技術に関する研究

溶融状態の熱可塑性樹脂とともに混練し, その高剪断力を利用し解繊し, 複合材料を製造する技術が近年開発され (パルプ直接混練法 [京都プロセス])¹⁾, これにより樹脂充填材としても比較的安価かつ取り扱いも容易な素材となる可能性が高くなった。

一方, 北海道は国内では寒冷な地域で亜寒帯気候に属し, 冬季には氷点下30℃を記録する地域もあるため, 低温における材料特性を把握することは非常に重要である。しかしながら, 今後普及が期待される最新の材料であるCNF強化樹脂の低温特性に関する報告例はほとんどない。そこで, CNF強化樹脂を作製し, 低温における材料特性について評価した。加えて温度依存性に関する傾向を掴むため, 高温における影響についても評価した。

また, セルロースは親水性であることから水を吸収しやすく, セルロースを主成分とする紙が含有水分量によって強度が変化することが知られている²⁾。そのため, CNF強化樹脂においても水分の有無によりその機械的強度や温度に対する影響が左右される可能性がある。そこで含水状態でのサンプルの材料特性についても評価した。

2. 実験方法

2.1 CNF強化樹脂の作製

市販の製紙用針葉樹晒クラフトパルプ (日本紙パルプ商事(株)) のエステル化により, アセチル変性パルプを作製した。その変性パルプを二軸混練機 (TEM-26SS, 東芝機械(株)) を用いて, ナイロン6 (PA6) 中でナノ解繊および複合化し, CNF含有率10%のCNF強化PA6 (以下, 10%CNF-PA6) のペレットを得た。得られたペレットから射出成形機 (EC100 SX, 東芝機械(株)) を用いて, ダンベル型試験片 (JIS K7139 タイプA) を作製した (図2)。

また, 従来の補強繊維であるガラス繊維 (GF) と比較

するため、市販されているガラス繊維含有率30%のGF強化PA6 (CM1011G-30, 東レ (株)) にPA6 (CM1017, 東レ(株)) をブレンドし、希薄化することで、10%GF強化PA6 (以下、10%GF-PA6) を作製した。



図2 ダンベル型試験片
上) PA6, 下) 10%CNF強化PA6

2.2 電子顕微鏡観察

解繊後のパルプの繊維径を確認するため、CNF強化PA6中のPA6成分をヘキサフルオロイソプロパノールで溶解し、解繊後の繊維のみを抽出し、電子顕微鏡観察を実施した。抽出された解繊後繊維の表面に白金薄膜を蒸着し、FE-SEM (JSM-7001F, 日本電子(株)) で観察した。

2.3 3点曲げ試験

3点曲げ試験では、ダンベル試験片中央の平行部を用いてJIS K7171に準拠し、曲げ強さと曲げ弾性率を測定した。試験は射出成形直後の試験片に水分が入らないようアルミ袋や密閉容器で保管し、絶乾状態に近い状態で実施した。試験条件、使用した装置などの詳細は以下のとおりである。

試験速度：10mm/min.

支点間距離：64mm

試験温度：-40℃, 23℃, 80℃

試験装置：オートグラフAG-100kNXplus (株)島津製作所)

2.4 吸水試験

吸水試験は、ダンベル型試験片 (JIS K7139 タイプA) を水中に浸漬し、恒温室 (23±2℃, 50±10%RH) にて一定時間静置後の重量を測定することで行った。吸水量は初期重量との差から求め、その吸水量を初期重量で除すことで吸水率を算出した。

含水状態での3点曲げ試験に供した試験片も同様の方法で調整した。試験片の吸水率は通常大気状態 (23℃, 60%RH) におけるナイロン6の平衡吸水率である3.5%及びその中間の1.7%を目安に調整し、曲げ試験を実施した。試験を実施した各試験片の実際の吸水率は、以下のとおりである。

PA6：1.7%, 3.5%

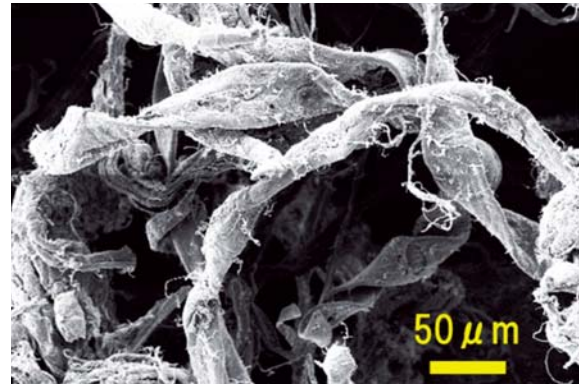
10%CNF-PA6：1.7%, 3.7%

10%GF-PA6：1.7%, 3.5%

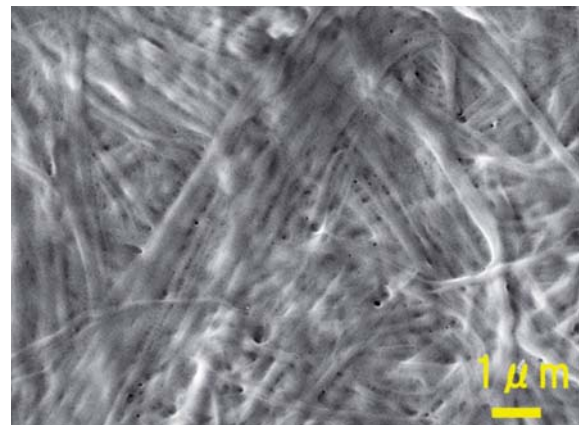
3. 結果と考察

3.1 解繊後パルプの電子顕微鏡観察

解繊後パルプの電子顕微鏡観察結果を図3に示した。30~50μmほどあった繊維径が50~200nm程度まで細くなり、ナノスケールまで解繊されていることが確認された。



(a) 解繊前パルプ



(b) 解繊後パルプ

図3 解繊前後パルプ繊維の微細構造

3.2 室温 (23℃) におけるCNF強化樹脂の曲げ特性

絶乾状態における室温での曲げ特性の評価の結果を図4に示した。10%CNF-PA6の最大強さは161MPa, 弾性率は5.2GPaとなり、PA6単体 (最大強さ：112MPa, 弾性率：2.8GPa) に比べて最大強さが1.4倍、弾性率が1.9倍と大きく向上した。

10%GF-PA6の曲げ特性を評価したところ、最大強さは162MPa, 弾性率は4.5GPaとなり、CNF強化と比べ強さは同等、弾性率は劣るものであった。このことから曲げ特性に対するCNFによる補強効果はGFによるものと同等かそれ以上であることが示唆された。

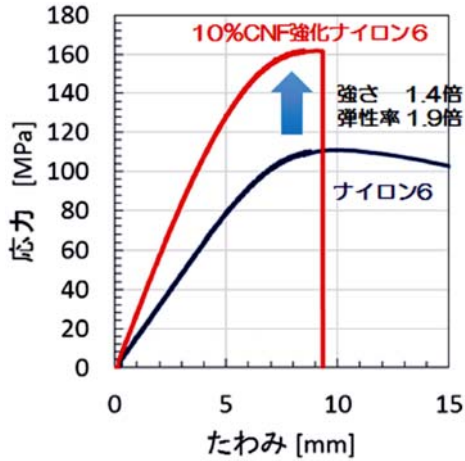


図4 10%CNF強化PA6の曲げ特性

3.3 CNF強化樹脂の曲げ特性に与える温度の影響

絶乾状態の試験片の各温度における曲げ特性を評価した結果を図5、及び図6に示した。23°Cと低温環境下となる-40°Cでは10%CNF-PA6、10%GF-PA6は弾性率、最大強さともに10%以内の変化で顕著な差はなかった。一方でPA6においては弾性率について大きな変化はなかったが、最大強さについては-40°Cが23°Cに比べて40%ほど大きく上昇した。このことから繊維強化樹脂は、その繊維の種類に関係なく低温下では曲げ特性が大きく変化しないことが明らかとなった。

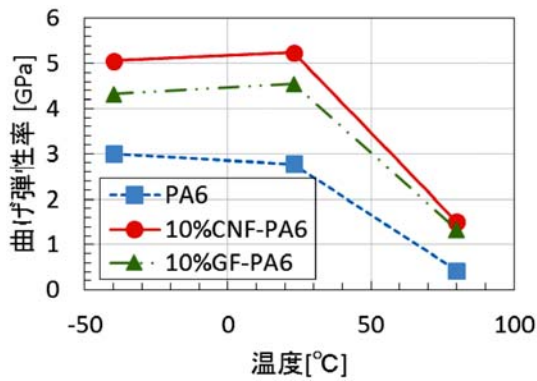


図5 各樹脂の曲げ弾性率の温度依存性

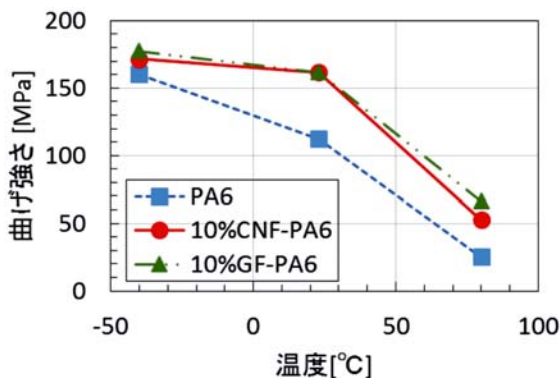


図6 各樹脂の曲げ強さの温度依存性

80°Cにおいてはいずれの試験片においても弾性率、最大強さの低下が見られた。PA6のガラス転移温度は55°Cとの報告があり³⁾、ガラス転移温度を超えた雰囲気下で弾性率や強さが急激に低下する一般的な樹脂の傾向と一致していた。

3.4 CNF強化樹脂の曲げ特性に与える吸水率の影響

セルロースは、構成単位の中に3つの水酸基を含み、親水的な性質を持つため、CNF強化樹脂も水の影響を強く受けることが予想される。そこで、CNFの添加による複合材の吸水率への影響と、曲げ特性と吸水率の関係について調べた。

各樹脂の吸水特性の結果を図7に示した。10%CNF-PA6はPA6に比べて短時間で同程度の吸水率に達し、吸水率が高い。これは、親水性の高いセルロース成分を複合化しているためと推察される。一方で10%GF-PA6はPA6よりも同程度の吸水率に達するのに多くの時間を要し、吸水率は低かった。ガラス繊維自体は吸水率が低く、ガラス繊維よりもより吸水しやすい試験片中のPA6の体積分率が減少しているためと考えられる。

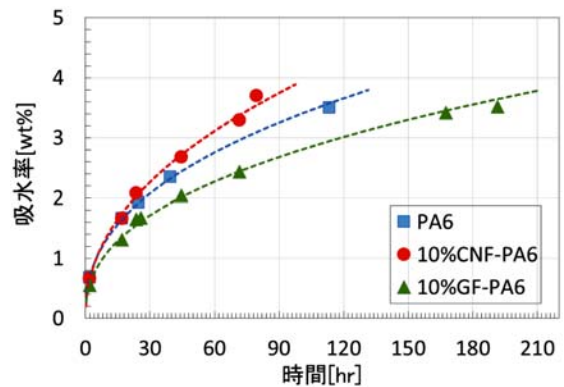


図7 各種樹脂の吸水特性

次に23°CにおけるCNF強化樹脂の曲げ特性に与える吸水率の影響について評価した。その結果を図8～11に示した。図10、11は絶乾状態の曲げ弾性率、強さを1とした際の変化度を示したものである。いずれの試験片も吸水率が高くなるとともに曲げ弾性率および最大強さは低下した。その変化度は吸水率1.7%前後で0.5～0.7程度、吸水率3.5%前後で0.3～0.5程度でサンプル間でそれほど大きな差異はないが、吸水率1.7%前後では弾性率と強さの何れもPA6の変化度がそれぞれ約0.5、約0.6と大きかった。さらに吸水が進んだ3.5%前後では弾性率ではいずれの試験片も同程度の変化度であったが、最大強さにおいては10%GF-PA6やPA6に比べて10%CNF-PA6の変化度が約0.3と大きかった。セルロースを主成分とする紙も含有水分量によって強度が変化することが知られており²⁾、これはセルロースが水の影響を受けやすい繊維であることに起因するものと推測される。

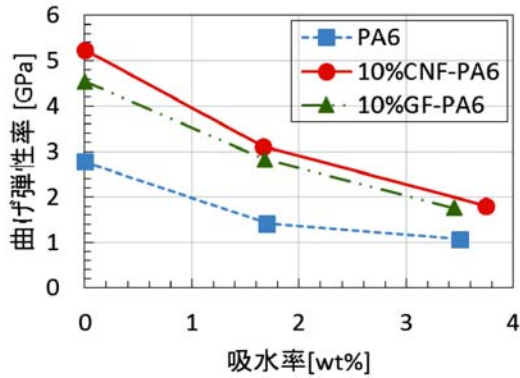


図8 各樹脂の曲げ弾性率の吸水率依存性 (23°C)

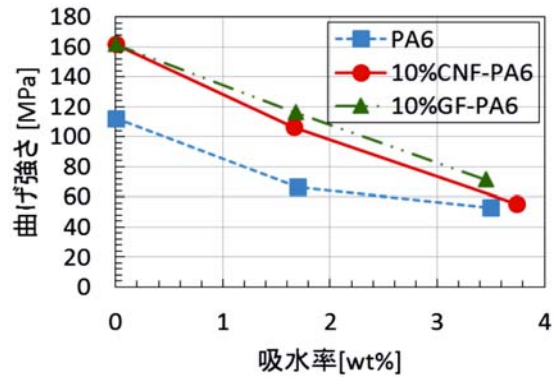


図9 各樹脂の曲げ強さの吸水率依存性 (23°C)

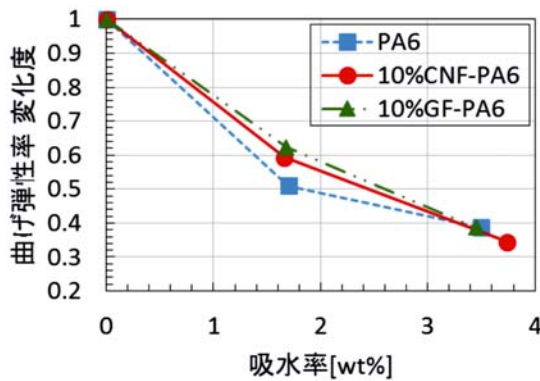


図10 各樹脂における吸水率に対する曲げ弾性率の変化度

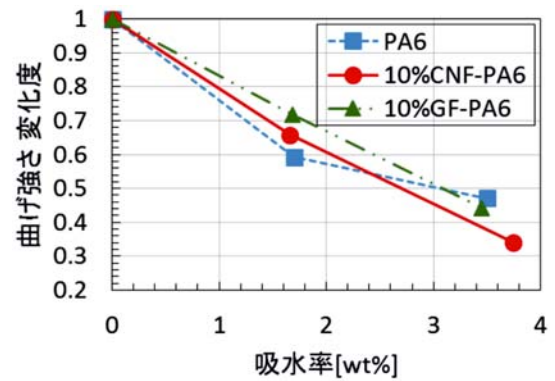


図11 各樹脂における吸水率に対する曲げ強さの変化度

3.5 CNF強化樹脂の曲げ特性に与える吸水率と温度の影響

試験片中に吸収された水分は水点下においては凍結し、その物性へ影響を与えることが予想されるため、含水状態（吸水率1.7%、3.5%前後）で温度が曲げ特性に与える影響について評価した結果を図12～15に示した。

曲げ弾性率、曲げ強さについていずれの試験片、吸水率においても温度の上昇とともに値が低下する傾向が見られた。吸水率が3.5%前後の場合は室温における弾性率、強さともに絶乾状態と比べて3～5割程度と大きく低下しているが、-40°Cでは室温における値と比べて約3倍ほど上昇し、絶乾状態

と同等かそれ以上の値となっていた。低温下では高分子鎖の運動が抑制され、弾性率や強さが大きくなることは一般的な傾向としてよく知られているが、それに加えて繊維強化樹脂中の水分の凍結も寄与したものと推察される。吸水率がいずれの場合も10%CNF-PA6の-40°Cにおける弾性率は最も大きいですが、最大強さにおいては10%GF-PA6に及ばず、PA6と同程度の強さまでしか向上しなかった。この繊維による補強効果による違いはおそらく強化繊維が水分を吸収するか否かの差異に起因するもので、吸水したCNFが弾性率の向上に大きく寄与するが、強さの向上にはそれほど寄与しないことが示唆された。

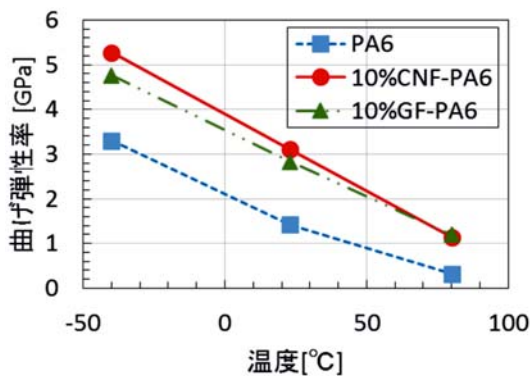


図12 各樹脂の曲げ弾性率の温度依存性 (吸水率1.7%前後)

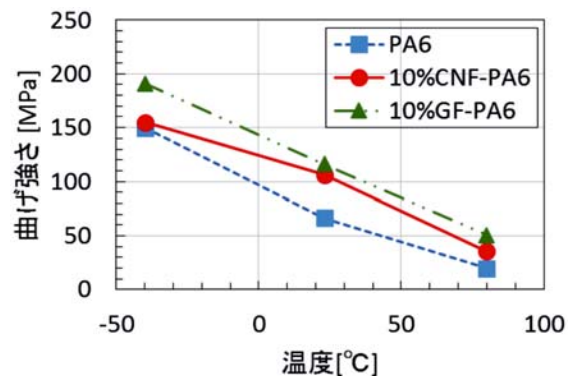


図13 各樹脂の曲げ強さの温度依存性 (吸水率1.7%前後)

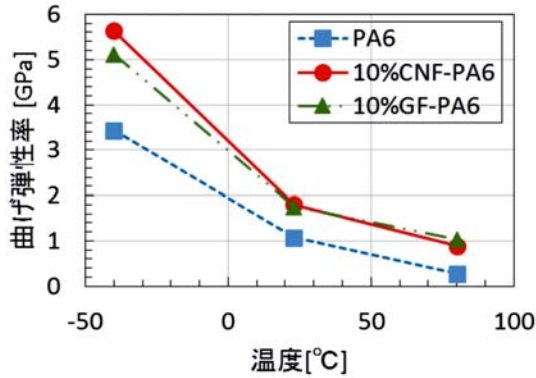


図14 各樹脂の曲げ弾性率の温度依存性
(吸水率3.5%前後)

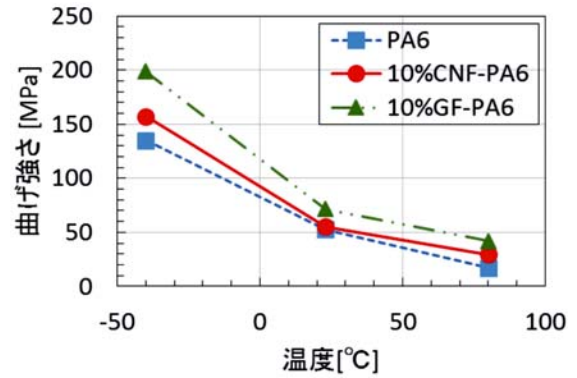


図15 各樹脂の曲げ強さの温度依存性
(吸水率3.5%前後)

80°Cにおいてはいずれの吸水率や試験片の場合も弾性率、強さともに低下し、温度が上昇した際の一般的な樹脂の傾向と一致した。

4. まとめ

CNF強化樹脂の曲げ特性への、温度や吸水率による影響について評価した結果、以下のことが明らかとなった。

- 10%CNF-PA6は、PA6単体や10%GF-PA6と同様に温度の上昇とともに弾性率や最大強さが低下する。
- セルロースが親水性のため、10%CNF-PA6はPA6単体よりも吸水しやすい材料である。
- 吸水した場合、10%CNF-PA6の弾性率、最大強さは吸水率の上昇とともに低下し、吸水性を有する樹脂の一般的な傾向と同様の傾向である。
- 吸水した試験片の温度の影響を評価した結果、絶乾状態の試験片と同様、温度の上昇とともに弾性率や最大強さが低下する。

これらのことから、強さや剛性の観点からは低温下での使用は問題ないが、さらに衝撃強さ等の他の特性も今後調査していく予定である。

謝辞

本研究を実施するにあたり、京都大学生存圏研究所矢野教授を始め研究室の皆様、京都市産業技術研究所の皆様には、多大なご協力を頂きました。

また、本研究で使用した射出成形機、二軸混練機（東芝機械(株)）は独立行政法人科学技術振興機構の地域産学官共同研究拠点整備事業により、オートグラフAG-100kNXplus（(株)島津製作所）は公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 京都大学生存圏研究所 生物機能材料分野 矢野研究室：
http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/labm/wp-content/uploads/2015/12/KyodaiG_OriginalMethod_1.pdf
- 2) 武 祐一郎・太田隆之・八十島治雄：紙の強度における諸問題（第4章）紙の強度におよぼす含有水分の影響，紙パ技協誌，第18巻第4号，pp.19-23，（1964）
- 3) 新保正樹・越智光一・伊藤和平他：ナイロンの摩擦挙動，材料，第27巻，第294号，pp.88-94，（1978）