

バイオマス由来ナノ繊維シートを利用した繊維強化複合材料の開発

瀬野修一郎, 細川 真明, 土田 晋士, 可児 浩, 吉田 昌充, 山岸 暢

Development of Fiber-reinforced Composite Materials using Biomass-derived Nanofiber Sheet

Shuichiro SENO, Masaaki HOSOKAWA, Shinji TSUCHIDA,
Hiroshi KANI, Masamitsu YOSHIDA, Tohru YAMAGISHI

抄 録

セルロースやキチンをナノ解繊したバイオマスナノファイバー (BNF) は軽量・高強度のバイオマス新素材として注目されている。材料のバイオマス化が求められる社会となるなか、バイオマス原料を活用した軽量・高強度の複合材料開発を目指し、BNFが疑似連続構造を形成するナノシートと熱可塑性樹脂からなる積層複合材料の開発を行った。プレス条件や積層構成など種々の検討を行った結果、一部の機械的特性においてガラスマット繊維強化樹脂相当の材料を作製することができた。一方で構造材料としての利用には物性が不足するため、さらなる改良が必要となる。

キーワード：バイオマスナノファイバー, シート, 積層, 複合材料

Abstract

Biomass nanofibers (BNF), which are made by nano-fibrillating cellulose and chitin, are attracting attention as a new lightweight and high-strength biomass material. As a society in which materials made from biomass resources required, we aimed to develop lightweight and high-strength composite materials using biomass resources, and developed a laminated composite material consisting of nanosheets in which BNF forms a pseudo-continuous structure and thermoplastic resin. As a result of various investigations into pressing conditions and lamination configurations, we were able to develop a material equivalent to glass mat fiber-reinforced resin in some mechanical properties. But further improvement will be required for use as a structural material.

KEY-WORDS : Biomass nanofiber, Sheet, Lamination, Composite

1. はじめに

樹脂関連材料が目指す方向性の一つとして自動車や航空機等の車体及び部品等に利用できる連続炭素繊維強化樹脂 (CFRP) のような金属材料に代わりうる軽くて強い材料の開発が強く期待されている。一方、政府によって策定された

プラスチック資源循環戦略では、2030年までに約200万トンのバイオマス樹脂導入が目標とされており、バイオマス由来の材料が今後もより一層求められる社会となる。

バイオマス由来のセルロースやキチンをナノサイズに解繊したバイオマスナノファイバー (BNF) は、ポスト炭素繊維として大変注目されている新素材^{1,2)} で、音響機器・スポー

事業名：経常研究

課題名：環境に優しいBNFシート積層複合材料の開発 (令和3～5年度)

ツ用品・食品など様々な用途での利用が拡大している。道内には原料となるセルロース資源（木材，農業残さなど）やキチン資源（カニ殻，エビ殻など）が豊富にあることから，こうした地域資源の高付加価値化を図り，産業利用につなげることが期待されている。

このBNFと樹脂の複合化によりバイオマス由来の軽量・高強度材料の開発が活発に行われているなか，近年実用化が進んでいるセルロース系BNF強化樹脂³⁾については，繊維が個々に独立して樹脂中に分散した状態の複合材料であるため，連続繊維の繊維強化樹脂のように繊維強度のポテンシャルを最大限に活用できていないと推測される。繊維自身が持つ強度を最大限に引き出すためには，複合材中で繊維同士が連続した構造であること（たとえばシート状のBNFなど）が必要であると考えられる。実際にバクテリアセルロースナノファイバーシートに熱硬化性樹脂を含浸させた複合材料においては最大強さが400MPa以上，弾性率が30GPa程度のマグネシウム合金並の物性となることが報告されている⁴⁾。

そこで，本研究ではそのような疑似連続構造の形成が推測されるBNFシートを用いて，熱硬化性樹脂のかわりに成形性に優れた熱可塑性樹脂からなる高強度・高剛性のBNF複合材料の作製を試みた。

2. 実験方法

2.1 BNFシートと樹脂粉末からなる中間複合材の作製

たとえばCFRPにおいては，炭素繊維間への樹脂の含浸度が最終的な成形体の物性に大きく影響するため，プリプレグ（樹脂が事前中含浸された繊維シート）と呼ばれる中間複合材が製造されており，そのプリプレグを積層複合化して，連続繊維のCFRP成形体が作製されている。BNFのシート化はBNFの懸濁液を吸引ろ過などの方法でシート状に脱水した後，乾燥することで得ることができる。BNFにおいてもシート化することでその繊維間は非常に狭くなり，樹脂の含浸が容易ではないことが予想されるため，CFRPを参考にまず中間複合材の作製を試みた。

BNFの繊維間に樹脂が含浸しやすいようにBNFをシート化する前に懸濁液の段階で樹脂粉末と混合し，その後，吸引ろ過を行い，シート化・乾燥することでBNF間に樹脂粉末が分散した中間複合材を作製した（図1，2）。BNFにはマイクロフィブリル化セルロース（セリッシュ KY100S，ダイセルミライズ社製，繊維長300 μ m～1000 μ m，平均繊維径0.14 μ m）を，樹脂にはナイロン6（以下，PA6）とポリ乳酸（以下，PLA）を使用した。PA6にはユニチカナイロン6 A1020LP（ユニチカ社製，MFR*=18.9g/10min [240 $^{\circ}$ C，0.35kg]）およびPLAにはテラマックTE-2000（ユニチカ社製）を用いた（*Melt Flow Rateの略，熱可塑性樹脂の流動性の指標となる値）。

さらにPA6においては，流動性が物性に与える影響を調べるために，より分子量が高く，流動性が低いグレード（アミラン CM1026，東レ社製，MFR=8.4g/10min[240 $^{\circ}$ C，2.16kg]，以下，高PA6）についても中間複合材の作製を試みた。高PA6とPLAにおいては形状がペレット状のグレードであったため，液体窒素下での凍結粉碎によって平均粒径が100 μ m程度までになるよう粉碎を行った。



図1 熱プレス前の中間複合材のサンプルイメージ

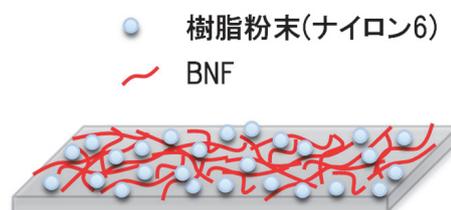


図2 作製した中間複合材のサンプルイメージ

2.2 中間複合材の機械的特性評価

2.1節で作製した中間複合材を熱プレス機を用いて圧縮成形（温度：240 $^{\circ}$ C，加圧時間：1分，ゲージ圧力：10MPa）した後，ダンベル型の打ち抜き刃で打ち抜き試験片を作製した。続いて，万能材料試験機を使い，作製した試験片の引張試験を行った。引張試験条件については以下のとおりである。

試験速度：2mm/min

試験片：JIS K7162 5B形

試験温度：23 $^{\circ}$ C

試験装置：オートグラフAG-100kNXplus（榊島津製作所）

2.3 BNFの疎水変性

BNFの疎水化による影響を調べるために，既報文献⁵⁾を参考に無水酢酸を用いたアセチル化により疎水変性を行った。この時の水酸基の変性度は赤外分光分析によるアセチル基の吸収から算出した結果，0.54であった。変性度はセルロースを構成するグルコース中の3つの水酸基がすべて置換された場合に3となる。

2.4 中間複合材と樹脂からなる積層複合材料の圧縮成形

2.1節で作製した中間複合材と厚み0.3mmの市販の樹脂シートを積み重ねた後，熱プレス機を用いて加熱圧縮成形することで，一体化させ積層複合化を行った。成形条件については圧力（ゲージ圧力）・時間・温度を変えて圧縮成形を行

い好適な成形条件を求めた。

2.5 中間複合材の断面観察

2.1節で作製した中間複合材を液体窒素に浸漬することで脆性破壊した断面の形態観察を電界放出形走査電子顕微鏡（JSM-7001F, 日本電子(株)）で観察した。観察面の蒸着は白金薄膜により行った。

2.6 積層複合材料の機械的特性評価

2.4節で作製した積層複合材料を切断し、短冊状（幅10mm, 長さ50mm程度, 厚み1～1.3mm程度）の試験片を作製した。万能材料試験機を用いて、作製した短冊状の試験片の三点曲げ試験を行った。試験条件については以下のとおりである。

試験速度：2mm/min

支点間距離：20mm

試験温度：23℃

試験装置：オートグラフAG-100kNXplus (株島津製作所)

3. 結果と考察

3.1 BNFシートと樹脂粉末からなる中間複合材の好適なBNF比率について

BNFと樹脂の配合比率が機械的特性に影響を与えることが予想されるため、好適なBNF比率を探索するために配合量を変えてBNF重量比が異なる中間複合材を作製し、引張最大強さの評価を行った。その結果を図3に示す。

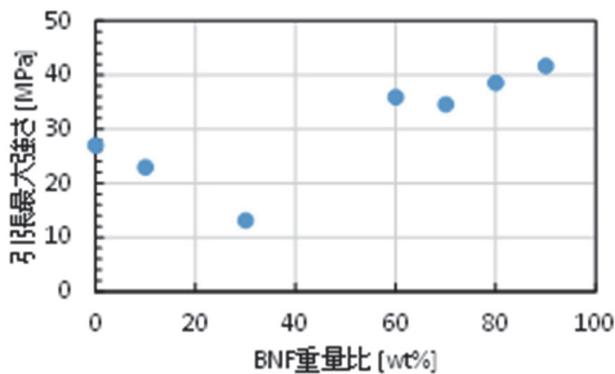


図3 BNF重量比と中間複合材の機械的特性の相関

この結果からBNF比率が向上するにつれて、引張最大強さが向上する傾向が見られており、60wt%以上では特に高い最大強さの結果が得られた。これはBNFとPA6の密度をそれぞれ1.50g/cm³、1.13g/cm³として計算を行い、60wt%を体積分率に換算すると53vol%となり、50vol%を超過していることから、BNF成分が系内で孤立した相ではなく、連続相をとりうることができ、BNF同士が分子間ネットワーク構

造を構築することができたため、急激に機械的特性が向上したものと考えられる。一方、体積分率が低下しBNFが系内で孤立した分散相となった場合は、BNFの表面が樹脂で覆われ、BNF間の水素結合が不十分となり強固なネットワークが構築できないため、BNF重量比が30wt%以下では機械的特性が大幅に低下したものと推測される。

以上の結果から、BNFの配合比率は60wt%以上の配合比率が機械的特性の観点からは好適な配合比率であると考えられる。一方で、成形性や積層性の観点からではバインダーとなりうる樹脂成分が可能な限り多い方がよいことが予想されるため、中間複合材のBNF/樹脂配合比率は6/4として今後の試験を実施することとした。

3.2 BNFの疎水変性と樹脂の粘度が中間複合材の機械的特性に与える影響について

BNFと樹脂の界面強度やBNF間への樹脂の含浸度が中間複合材の機械的特性に影響することが予想され、その影響因子としてBNF表面の極性や樹脂の粘度が考えられる。そこでBNFの変性の有無や樹脂の粘度を変えることによってその影響について調べた。アセチル化により疎水変性したBNF（A-BNF）を用いた中間複合材や、樹脂を粘度の高い高分子量グレードのPA6（高PA6）に変えた中間複合材をそれぞれ作製し、熱プレスにより圧縮成形した後、引張試験を行い比較した。BNFと樹脂の配合比率は3.1節の結果よりいずれの試験体においても6/4とした。

機械的特性試験の結果を図4に示す。樹脂の粘度を高くした場合（BNF/高PA6）、BNFの表面をアセチル化により疎水変性した場合（A-BNF/PA6）のいずれも最大強さは低下することがわかった。樹脂の高粘度化についてはバインダーとなりうる樹脂の粘度が高くなり、流動性が低下した結果、BNF間への含浸性が悪化し、引張最大強さが低下したものと考えられる。BNFの疎水変性についてはBNF表面の極性が低下し、樹脂とBNF間の界面強度は向上したものと予想されるが、一方でBNF間では水素結合などの分子間相互作用

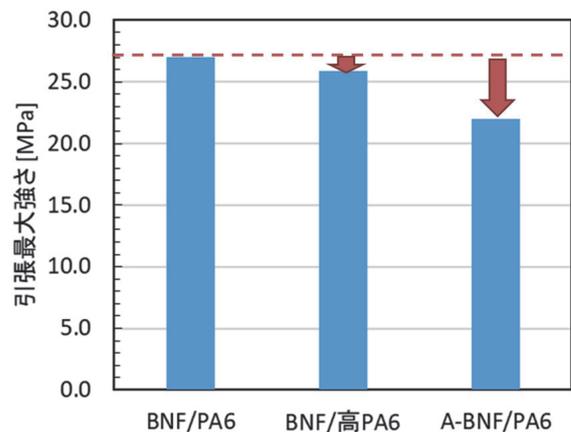


図4 BNF比率と中間複合材の機械的特性の相関

用が低下するため、マイナスの影響が大きく寄与したものと予想される。以上の結果より、PA6については従来の低粘度グレード、BNFについては未変性で検討を継続した方がよいことがわかった。

さらに樹脂の含浸程度や樹脂とBNFの界面の様子を捉え、先程の物性低下の要因の考察を支持するデータを収集するべく、圧縮成形後の中間複合材を液体窒素で脆性破壊した破断

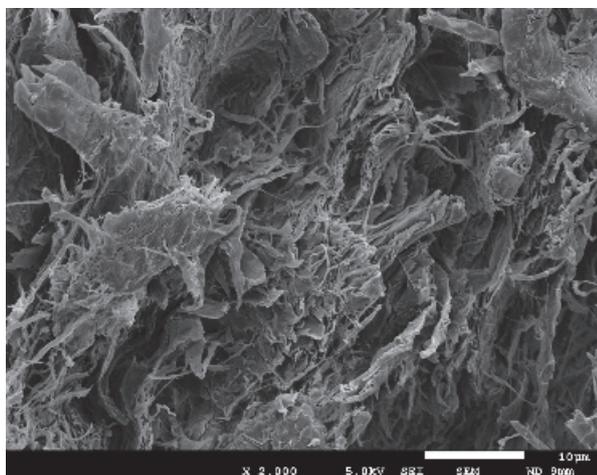
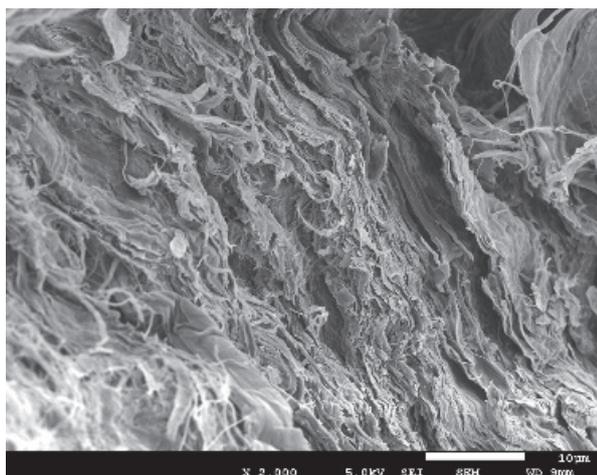
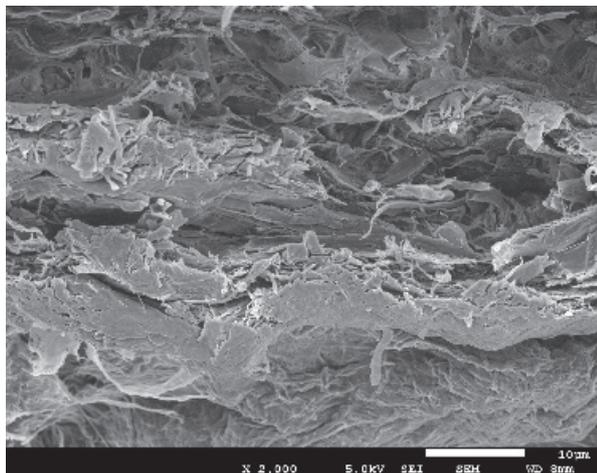


図5 脆性破断面の電子顕微鏡画像
(上：BNF/PA6，中：BNF/高PA6，下：A-BNF/PA6)

面の観察を行った(図5)。しかしながら、それぞれ観察された様子に明確な差異はみられず、推察を明確に支持するデータは得られなかった。

3.3 中間複合材と樹脂からなる積層複合材料の成形条件の探索

中間複合材と樹脂からなる積層複合材料の成形条件を探索するにあたり、中間複合材の上下を樹脂の重量比が約29%となるように挟み込んだ状態の積層体を、圧力(ゲージ圧力)・時間・温度を変えて熱プレスした機械的特性試験用の試験片を作製した。検討した熱プレス条件は以下のとおりである。

- ① 圧力=0.5, 1, 2, 3, 4MPa, 温度=230℃固定, 時間=1分固定
- ② 時間=1, 3, 5分, 温度=230℃固定, 圧力=1MPa固定
- ③ 温度=230, 240, 250℃, 時間=1分固定, 圧力=2MPa固定

それぞれの条件でプレスした後のシート外観を図6に示す。圧力においても時間においてもある一定の値以上ではBNFシートに割れが発生していることから、適切なプレス条件が必要であることがわかった。割れが発生しなかった条件で作製した試験片をダンベル状の試験片(JIS K7162 5B形)で打ち抜き、2.2節と同様の条件で引張試験を行った。得られた弾性率と引張最大強さの結果を図7～9に示す。

圧力については増加するにつれて、引張最大強さ・弾性率も共に増加し、割れが起きない程度に高い圧力(2MPa)が物性の面から良好であることがわかった。これは圧力が高いほど、BNF間の空隙に樹脂が浸透していったためと推測される。時間については引張最大強さ・弾性率に与える影響が小さく、圧力の影響の方が大きかった。以上の結果から物性の値が最も良好な条件は、圧力と時間については2MPa, 1分であった。

プレス温度については230℃と240℃でそれほど物性に变化がなく、250℃において引張最大強さが微減することがわかった。また、外観はプレス温度が高くなるにつれて成形体は褐色となっており、何らかの成分の熱劣化が進んでいることが予想される。これらのことからPA6の融点を超える温度で、できるだけ低い温度の230℃が好適であることが考えられる。

		プレス圧力(ゲージ圧) [MPa]				
		0.5	1	2	3	4
プレス時間 [分]	1					
	3					
	5					

図6 様々な条件で成形した積層複合材料の外観

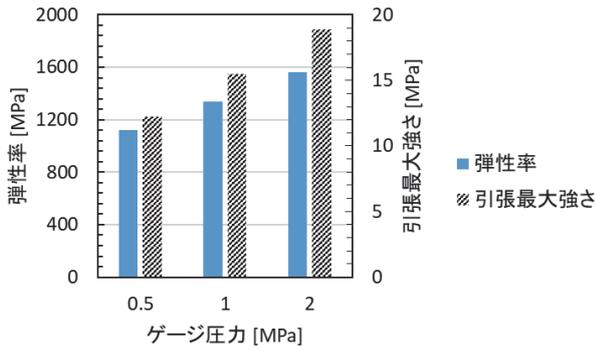


図7 プレス圧力の影響（温度=230℃、時間=1分）

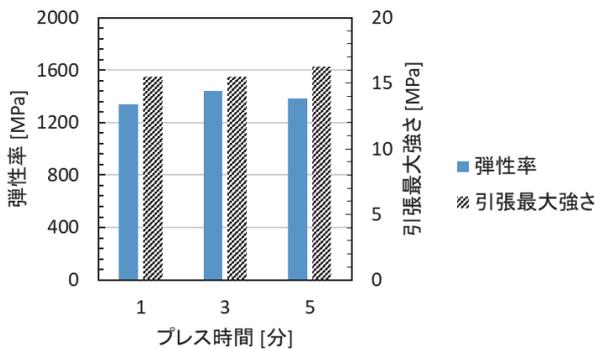


図8 プレス時間の影響（温度=230℃、圧力=1MPa）

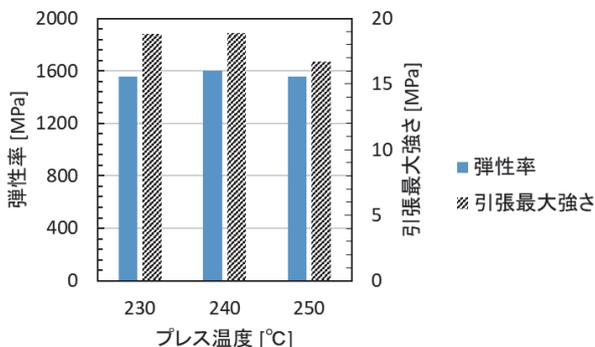


図9 プレス温度の影響（時間=1分、圧力=2MPa）

3.4 積層複合材料の積層構成と機械的特性の関係

中間複合材と樹脂シートからなる積層複合材の積層構成と機械的特性を評価するために、樹脂と中間複合材を交互に三層まで積層した交互積層複合材料と中間複合材を連続して四層まで積層した連続積層複合材料（図10）を3.3節で探索した好適なプレス条件をもとに作製し、短冊状の試験片を切り出し、三点曲げ試験による機械的特性評価を実施した。

積層複合材料の曲げ特性をBNF体積含有率で整理した結果を図11, 12に示す。BNF体積含有率についてはBNFとPA6の密度をそれぞれ1.50g/cm³、1.13g/cm³として計算を行った。可能な限り体積含有率の誤差をなくすため、圧縮成形により周囲にはみ出した樹脂部分については切り取って、重量

を計量し、体積分率を求めた樹脂部分の質量から除外し算出をした。

曲げ最大強さ、弾性率ともに中間複合材を交互積層したものの、連続積層したもののどちらにおいてもBNF体積含有率の増加とともに値が増加していく傾向であることがわかった。

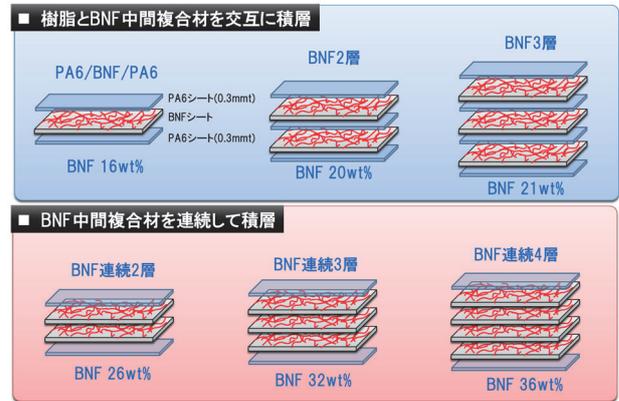


図10 積層構成の模式図

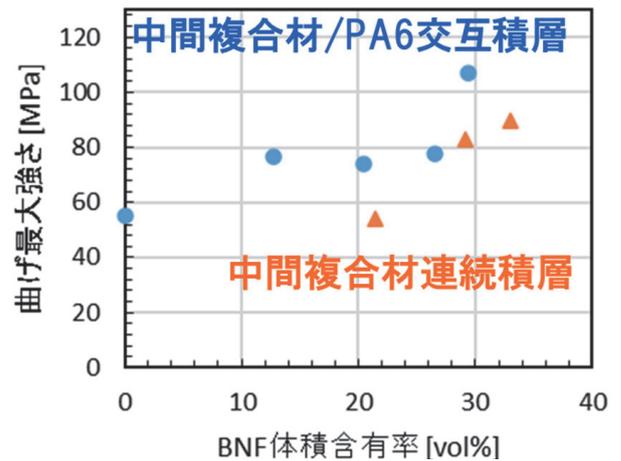


図11 曲げ最大強さとBNF体積含有率の関係

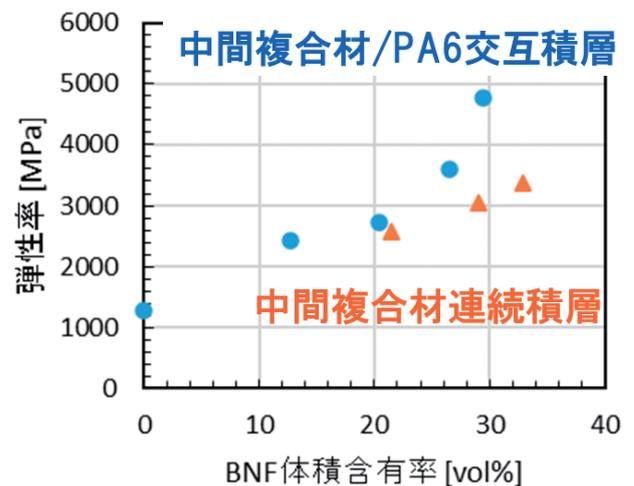


図12 弾性率とBNF体積含有率の関係

これは樹脂より曲げ最大強さ・剛性が高いBNFの割合が増加した結果だと考えられる。

一方で連続積層した積層複合材料は交互積層したものに比べて同程度の体積含有率では物性が低下することがわかった。曲げ試験後の試験片を見てみると層間剥離が生じており、この層間剥離が物性低下を招いたものと考えられる。交互積層したものには明確な層間剥離は確認されなかった。中間複合材中に含まれる樹脂成分だけでは層間のバインダーとなりうる樹脂が少なく、接着が不十分であると推察される。

3.5 積層複合材料の物性的な位置づけ

作製した積層複合材料の位置づけを把握するべく、鉄道車両部品のガラス繊維強化樹脂の規格⁶⁾を参考に汎用プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン等）の物性領域と併せて、その位置づけを確認した。最も物性が良好なBNF体積含有率が高く交互積層した積層複合材料では最大強さが100MPa程度、弾性率が5GPa程度であったことから、力学的特性だけをみるとガラスマット繊維強化樹脂相当の材料であることがわかった。

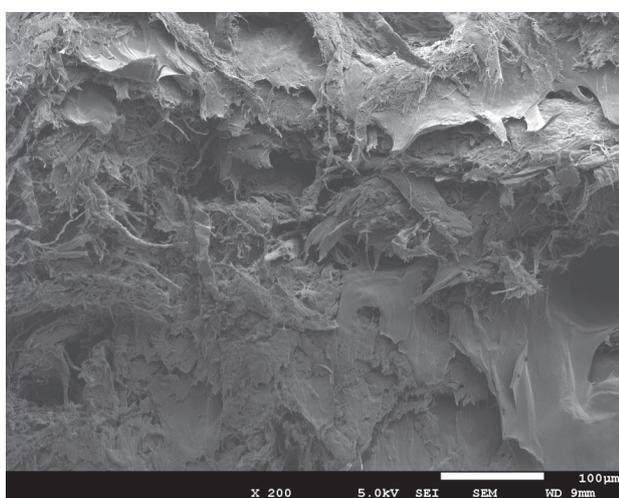
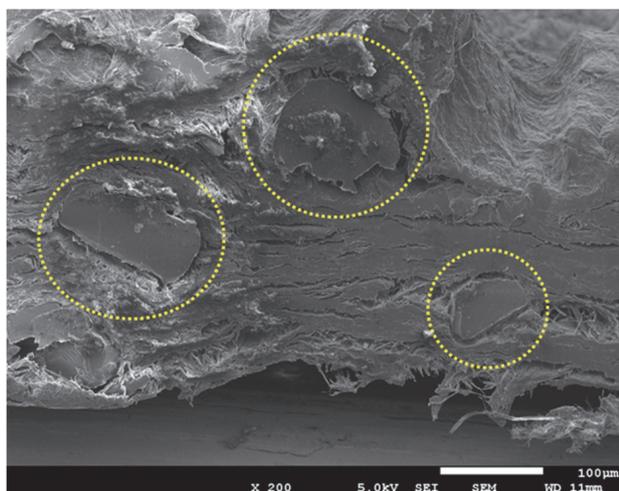


図13 積層複合材料のプレス前後の断面
(上：プレス前，下：プレス後)

BNFの持つ物性ポテンシャルからすると期待した機械的強度からは少し遠い結果となったが、その原因について考察した。積層複合材料の断面を観察すると（図13）、プレス前にはBNF間にあった約100 μ m径の樹脂粒子（点線丸部）がプレスにより消失し、繊維間に含浸している様子がわかるが、BNF間の空隙は樹脂粒子よりもさらに細かいため、粒子をさらに細かくすることでBNFの体積含有率を高め、機械的強度の向上が図れる可能性があると考えられる。BNFが水の懸濁液で得られることを考えると、たとえばエマルジョンのような水中に懸濁した粒子を活用することでさらなる機械的強度向上の可能性があると考える。

3.6 オールバイオマス積層複合材料の作製

原料がオールバイオマスとなる積層複合材の作製を目指し、樹脂成分にPLAを用いて、これまでの熱圧縮成形条件や積層構成の知見を基に積層複合材料を作製した。圧縮成形条件についてはPA6とPLAでは融点が異なるので、PLAの融点を超え、可能な限り低い温度の200 $^{\circ}$ Cとし、圧力は2MPaだと割れが起きたため、1.5MPaとした。成形時間についてはPA6の場合と同様にして1分で積層複合材が得られた。積層構成については中間複合材と樹脂の交互積層とした。得られた積層複合材料を短冊状に切り出し、三点曲げ試験を行った結果を図14に示す。PA6の場合と同様に体積含有率の異なる積層複合材を数種作製し、機械的特性とBNF体積含有率の相関を整理すると、弾性率はPA6と同様に体積含有率とともに向上することがわかった。しかしながら、曲げ最大強さについてはPA6の場合とは異なり、物性の向上が見られなかった。これはBNFとPA6の界面の相互作用がPLAと異なっていたためと予想される。最大強さも向上させるにはBNFと樹脂間の界面最大強さを向上させるべく、BNFの表面処理などの工夫が必要であると考えられる。

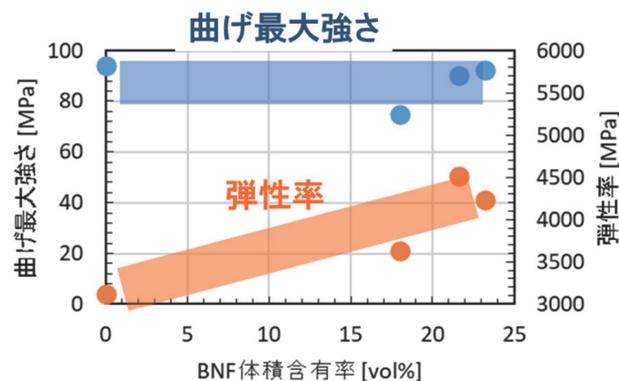


図14 曲げ最大強さ・弾性率とBNF体積含有率の関係

4. おわりに

バイオマス由来で軽量かつ高強度な構造材料を目指し、BNFが連続繊維様構造を有する積層複合材の作製を試みた。曲げ最大強さと弾性率においては熱硬化性樹脂をベースとするガラスマット繊維強化樹脂相当の位置づけとなる材料であることがわかったが、構造材料としての利用にはさらなる機械的特性の改良が必要となる。バイオマス由来の構造材料は持続可能な社会構築を目指すためには今後も必ず必要とされる環境循環型材料であると考えられるため、さらなる改良を加え実用化・普及に向けて、引き続き開発を進める予定である。

謝辞

本研究で使用したオートグラフAG-100kNXplusは競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 矢野浩之：構造用CNFの現状と将来展望，工業材料，第68巻，第8号，pp.14-16（2020）
- 2) Shinsuke Ifuku and Hiroyuki Saimoto, "Chitin nanofibers : preparations, modifications, and applications", *Nanoscale*, 4, pp.3308-3318 (2012)
- 3) Takeshi Semba, Akihiro Ito, et al., "Thermoplastic Composites of Polyamide-12 Reinforced by Cellulose Nanofibers with Cationic Surface Modification", *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, pp.40920 (2014)
- 4) A.N. Nakagaito, S Iwamoto, et al., "Bacterial cellulose : the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites", *Applied Physics A*, 80, pp.93-97 (2005)
- 5) 角田惟緒, 佐々木健一郎 他：紙パ協会誌, Vol.74, No.12, pp.82-85, (2020)
- 6) JRS-17433-2A-15AR5. 日本国有鉄道規格「車両用強化プラスチック一般」(昭和40年11月27日制定).