

セルロース基成形体に関する研究

電子デバイス技術課 早苗徳光*1 生活工学研究所 吉田巧 金丸亮二*2

1. 緒言

近年、県内企業において天然バイオマス素材であるセルロースナノファイバー(CNF)が開発され、増粘剤や繊維強化材などへの応用が検討されている。CNFは主に水分散液の状態で供給されるが、そこから水を除去して得られる固形体は、強度や熱膨張などの物性に優れることからマトリクス素材としての利用も考えられる。本研究では、CNFの熱伝導性が高いとされることに着目し、CNFをマトリクスとする固形体の熱伝導性評価とその向上について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CNF材料として、水分散液、およびパウダー(いずれも楸スギノマシン BiNF-i-s)を用いた。水分散液は繊維長の異なる3種(短い方からS、M、Lとする)を用い、液状のまま使用するか、あるいは乾燥させて粒径約1mmの顆粒に整えて使用した。

熱伝導性フィラーとして、市販のマグネシア(MgO)2種、およびアルミナ(Al₂O₃)3種をそのまま使用した。

2.2 試験および測定方法

CNFをマトリクスとする固形体試料は、CNF材料(水分散液、顆粒、パウダー)とフィラー、および水を所定の割合で混合したコンパウンドを、図1に示す方式により加圧脱水し成形した。操作としては、30~60分毎に吸水したろ紙を交換するとともに0.04~28MPaまで段階的に加圧荷重を増加させた。その後型枠から取り出して室内環境下で4日間以上、更に20°C・65%RH環境下で2日間以上乾燥調整した。形状は直径25mm×厚さ5mmの円板状とした。

固形体試料の熱伝導率は、20°C・65%RH環境下、ホットディスク方式により、加圧面と半分に分断した断面の2面を測定した。(図1参照)

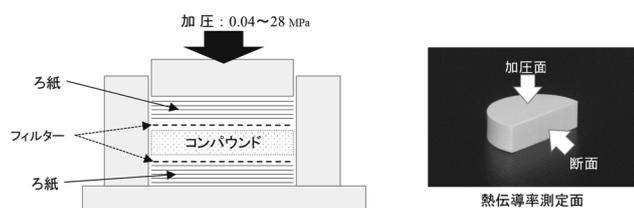


図1 試料成形方法と熱伝導率測定面

3. 実験結果および考察

表1に、CNFのみからなる固形体、およびPMMAとPOM(ともに市販板材)の熱伝導率を示す。いずれの試料もPMMA、POMに比較し大きい値を示し、CNF固形体は高分子系材料としては熱伝導性に優れることが確認できた。また、加圧面より断面の値が大きい傾向がみられるが、コンパウンドを一定方向にのみ加圧したことによる繊維配向のためと思われる。試料A~Cに比較し、試料D、Eでは測定面間の差が小さいが、CNF材料として用いた顆粒・パウダーのランダムな配向性が、試料成形行程を経ても一定維持されたものと思われる。このことは、異方性を緩和する方法の一つとして有効と考える。

CNF固形体の熱伝導性向上を図るため、熱伝導性フィラーの複合を検討した。表2に、コンパウンドの配合、熱伝導率の実測値、および予測値を示す。試料F~I、および試料J~Mの結果より、MgOの割合が増加するに従い複合体の熱伝導率は上昇した。しかし、例えば試料G(MgO:50vol%)の場合、実測値は予測値の約3割程度に過ぎず、十分な効果は得られなかった。また、いずれの複合割合においても、ランダム・小粒径のMgOを用いた方がやや高い値を示した。熱伝導の阻害要因として、気泡だけでなく、マトリクス-フィラー界面の存在がある。界面を減らし、かつフィラーを多く充填するには、球状で粒径の大きい方が有利となるが、今回はそれとは逆の結果になった。図2に、試料Gおよび試料KのX線CT画像とSEM画像(断面)を示す。X線CT画像(A)、(B)より、全体に気泡とみられる黒点が多数存在しており、(A)では組成にムラも見られる。SEM画像(a)からは、MgOの分散が不均一で粒子間に空隙が存在することや、界面の剥離、配向するCNF繊維間の剥がれも多数確認できる。SEM画像(b)においても空隙や剥離は多く存在するが、MgOの

表1 CNFのみからなる固形体の熱伝導率

試料名	CNF		熱伝導率(W/mK)	
	材料形態	繊維長	加圧面	断面
A	水分散液	S	0.61	0.74
B	水分散液	M	0.62	0.75
C	水分散液	L	0.62	0.80
D	顆粒	M	0.66	0.69
E	パウダー	M	0.65	0.70
POM	-	-	0.42	-
PMMA	-	-	0.26	-

*1 現 生活工学研究所 *2 現 (公財)富山県新世紀産業機構

表2 フィラー複合系 CNF 固形体の熱伝導率

試料名	CNF		フィラー			複合割合 (vol%)		熱伝導率 (W/mK)		熱伝導率* 予測値
	材料形態	繊維長	種類	形状	粒径 (μm)	CNF	フィラー	加圧面	断面	
F	水分散液	M	MgO	球状	20	70	30	0.83	0.96	1.67
G	水分散液	M	MgO	球状	20	50	50	1.12	1.26	3.84
H	水分散液	M	MgO	球状	20	30	70	1.59	1.72	10.08
I	水分散液	M	MgO	球状	20	20	80	1.97	2.15	16.49
J	水分散液	M	MgO	ランダム	2	70	30	1.07	1.33	—
K	水分散液	M	MgO	ランダム	2	50	50	1.41	1.66	—
L	水分散液	M	MgO	ランダム	2	30	70	2.29	2.60	—
M	水分散液	M	MgO	ランダム	2	20	80	2.74	2.75	—
N	水分散液	M	Al ₂ O ₃	球状	0.3	50	50	1.04	1.16	3.60
O	水分散液	M	Al ₂ O ₃	球状	4	50	50	0.98	1.07	3.60
P	水分散液	M	Al ₂ O ₃	球状	43	50	50	0.88	0.94	3.60

* Bruggeman の式(球状フィラー充填系複合材の計算式)による。各材料の熱伝導率は CNF:0.62、MgO:40、Al₂O₃:30 W/mK とした。

分散は良好で比較的緻密な構造となっている。以上のことから、特に界面剥離によって CNF-MgO 間の熱伝搬が妨げられ、十分な複合効果を発現できなかったものと考えられる。複合体の熱伝導性を向上させるには、CNF の化学修飾やフィラーの表面処理などにより界面の密着性を改善することが不可欠と思われる。一方、MgO 粒径の影響については、小さい方が界面は増えるものの、CNF 繊維間へ分散するため繊維同士の絡み合いによって密着、保持されるため、熱伝導性が高まったものと考えられる。

他に MgO の複合効果が低い原因として、水分による MgO の変質(加水分解)も考えられるため、より耐水性に優れた Al₂O₃ を複合した場合も検討した。試料 N~P の結果より、Al₂O₃ でも MgO とほぼ同じ傾向を示しており、変質による影響は限定的であると確認した。

4. 結言

CNF をマトリクスとする固形体の熱伝率評価と MgO 等の熱伝導性フィラー複合による性能向上について検討した。CNF 固形体は汎用プラスチックと比較して高い熱

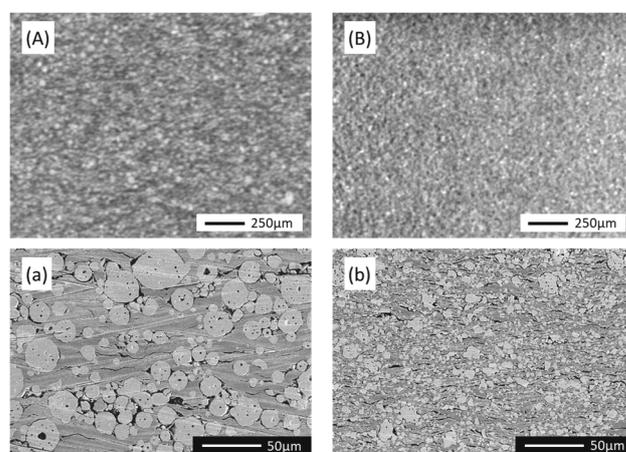


図2 MgO 複合 CNF 固形体の複合化状態
上段: X線CT画像、下段: SEM画像
(A) (a): 試料 G、(B) (b): 試料 K

伝導性を示すことが確認できた一方、フィラー複合による性能向上については、効果はあるものの予測値に比較し大幅に低い結果となった。CNF、フィラー表面の改質等により、分散性と界面の密着性改善が今後の大きな課題として残された。

キーワード: セルロースナノファイバー、固形体、熱伝導、フィラー、界面剥離

Study on Cellulose Matrix Moldings

Norimitsu SANAE and Takumi YOSHIDA and Ryoji KANAMARU

The thermal conductivity of cellulose nanofiber(CNF) moldings and composite materials of CNF and high thermal conductive fillers such as MgO was evaluated. While it was confirmed that CNF moldings have higher thermal conductivity than general-purpose plastics, improving the thermal conductivity of composite by filling the filler was not very efficient, the measured value was much smaller than the predicted value. In the future, it is necessary to improve dispersibility and bond strength at the interface by modifying CNF and filler surface.