

セルロースナノファイバー複合材料に関する基礎的研究

生産システム課 早苗徳光 金丸亮二

1. 緒言

エレクトロスピンニング法によるナノファイバー製造など、繊維分野においてもナノテクノロジー関連の研究が活発に行われている中、新たな素材としてセルロースナノファイバー(CNF)が注目されてきている。CNF は天然バイオマス由来の環境低負荷型素材であることや、低比重、高強度、低熱膨張等の特徴を持つことから、複合材料用強化材としての利用が期待されている。しかしながら、製造方法上 CNF は1~10wt%程度の水分散体として供給されるため、高分子材料との複合化には技術的課題が多いのが現状である。そこで本研究では、FRP 成形の手法を基礎にした CNF 複合材の成形と基本的な特性への影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

CNF は、10wt%水分散体(スギノマシン(株))を使用した。マトリックス樹脂となるモノマーには、試薬のメタクリル酸メチル(MMA) をそのまま使用した。

CNF の前処理剤として、試薬のメタクリル酸系モノマー3種(a~c)をそのまま使用した。

重合開始剤はパーオキシジカーボネート系を使用した。

2.2 試験体成形

強化材の調整は、CNF10wt%水分散体を 50mm×50mm×所定厚さに整えたのち、凍結乾燥したもの(FD タイプ)と、浸漬処理により分散溶媒をモノマーに置換したもの(IM タイプ)の2種類を作成した。また、FD タイプの強化材を5wt%の前処理剤を含むMMA 溶液25mlに室温下24hr浸漬し、余分な前処理剤を除去するためさらにMMA50mlに24hr浸漬したものも作成した。

複合材試験体の成形は、重合開始剤1phrを含むMMAを強化材に含浸させ、厚さ約1mmになるようガラス板で挟み、恒温槽中2.5°C/hrで85°Cまで昇温したのち室温まで冷却、脱型した複合材をさらに100°Cで2hrアフターキュアした。

2.3 評価

曲げ試験は、試験体寸法を48mm×10mm×1mmとし、支点間距離32mm、クロスヘッドスピード2mm/minで行い、最大曲げ応力、曲げ弾性率を算出した。また、曲げ試験後の試験体破面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

動的粘弾性測定は、試験体寸法40mm×4mm×1mm、つかみ間隔20mm、周波数1Hz、引張モードで実施し、主に貯蔵弾性率(E')を評価の指標とした。

3. 実験結果および考察

図1、2に、各試験体の曲げ試験における最大応力、弾性率を示した。(以下、試験体名は、およそのCNF体積含有率(0~50%)—強化材調整方法(FD or IM)—前処理剤種類(a~c)で表記する。) 図より、CNF含有率の増加に伴い最大応力、弾性率ともにその値は大きくなる傾向を示した。しかし、10%-FDの最大応力については0%よりも小さくなった。本研究での強化材調整方法ではCNFの繊維配向はランダム(無配向)であることに加え、CNF—マトリクス樹脂間の密着性が低いためと考えられる。

そこで、CNFに前処理を行うことにより密着性を改善できないか検討した。その結果を図3に示す。図より、いずれの前処理剤を使用した場合も最大曲げ応力が増加しており、一定の効果があったと思われる。今回の結果からは、どのような構造を持つ前処理材が効果的なのか明確でないものの、複合材の物性向上を図る有効な手段の一つと思われる。

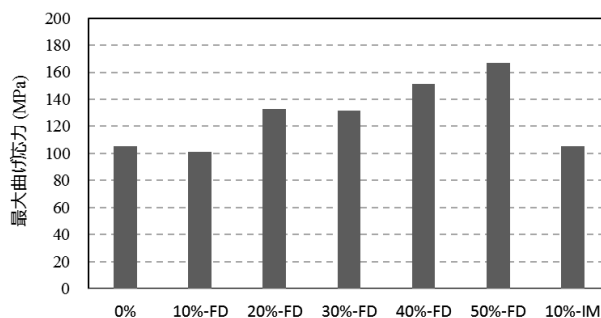


図1 各試験体の最大曲げ応力

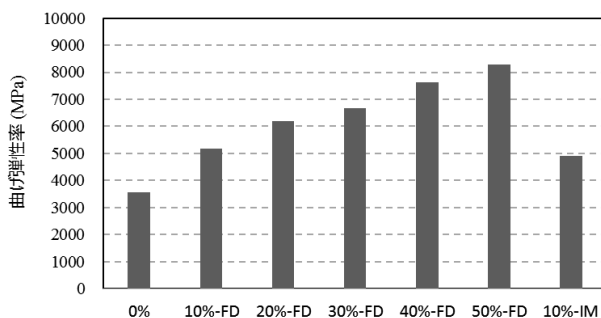


図2 各試験体の曲げ弾性率

次に、CNF 強化材の調整方法による影響について検討した。図 1、2 より、最大曲げ応力、弾性率については 10%-FD と 10%-IM の間に大きな差は見られなかった。しかしながら、図 4 に示すように、 E' の温度依存性については、特に高温域での違いが顕著となった。具体的には、10%-IM に比較し、10%-FD の方が E' の低下し始める温度 (T_g) は低いものの、より高温域での E' 低下は小さくなった。このような違いが生じる理由を検討するにあたり、各々の曲げ試験体破面を SEM により観察し比較した。図 5 に破面の SEM 像を示す。図より、10%-IM では CNF 由来と思われる微細な筋が全体に観察されるのに対し、10%-FD では微細な筋の見られない樹脂リッチ部(点線で囲んだ部分)が多く存在しており、CNF の分散状態に差があることがわかった。FD タイプの強化材については、CNF 分散体が凍結する際に溶媒成分の結晶粒が大きく成長してしまい、乾燥後にはその部分が空隙となってスポンジのような構造の CNF 集合体が形成されたと思われる。従って複合材は均質ではなくなり、樹脂リッチ部の性質が T_g に、スポンジ構造 CNF の性質が高温域に表れたのではないかと考えている。

4. 結言

PMMA をマトリクス樹脂に用いた CNF 複合材について、いくつかの基本的物性を評価した。その結果、強化材の調整方法や前処理の有無等によって CNF の分散状態や密着性は変化し、諸物性に影響を与えることが分かった。今後はより現実的な複合化方法を模索するとともに、効果的な前処理剤の探索、柔軟なマトリクス樹脂との複合などについて検討を進めたいと考えている。

キーワード：セルロースナノファイバー、PMMA、複合材料、動的粘弾性

Fundamental study on cellulose nanofiber composite material

Norimitsu SANAE and Ryoji KANAMARU

Basic physical properties of cellulose nanofiber(CNF) composite materials using polymethylmethacrylate as the matrix resin were examined. As results, maximum bending stress and bending modulus of composites increased with increasing of the volume fraction of CNF generally, and the adhesion of matrix resin and CNF was improved by pretreating with methacrylic acid based monomers, and also dynamic viscoelastic properties in high-temperature region in particular were affected by the dispersion state of CNF in composites.

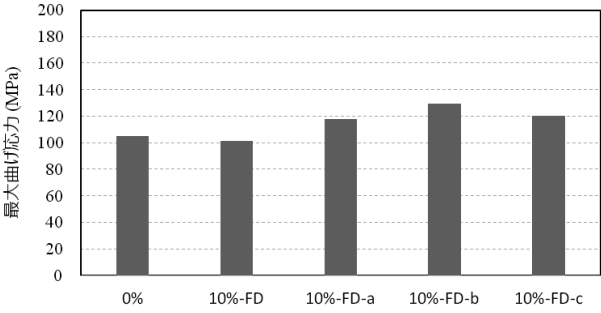


図 3 前処理試験体の最大曲げ応力

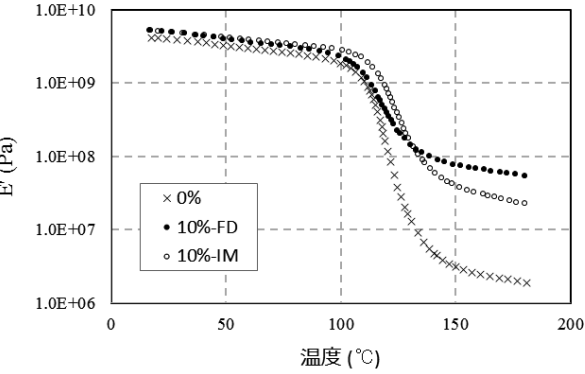


図 4 貯蔵弾性率(E')の温度依存性

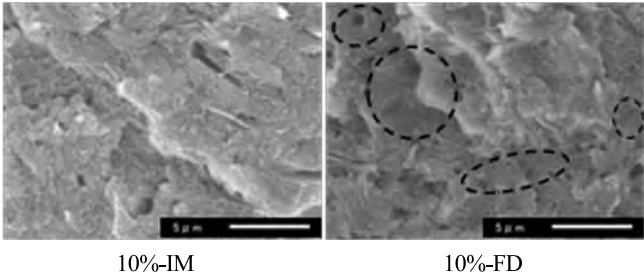


図 5 曲げ試験体破面の SEM 像