

セルロースナノファイバーを活用した複合材料の特性向上と地場産品への用途展開(第2報)

-セルロースナノファイバーとバイオセラミックスの複合化-

浅倉秀一

Using cellulose nanofibers (CNF) to improve the characteristics of composite materials

- Composites of CNF and bioceramics -

Shuichi ASAKURA

セルロースナノファイバー(CNF)の新たな用途開発を目指し、CNFとバイオセラミックスの複合化を行った。骨補填材に用いられるリン酸カルシウムとCNFの混合スラリーを作製し、乾式または湿式加圧成形によって複合体を作製した。乾式法では、混合スラリーを噴霧乾燥して粉体化し、その後冷間等方加圧成形した。その結果、CNFを10%添加したものは、リン酸カルシウムのみ成形体より68%圧縮強度が向上した。湿式法では、混合スラリーは水を約98%含むため、遠心分離と加熱により水分含有率を約70%まで減少させ、金属型に詰め込み、水を吸収する素焼き板の上で加圧成形を行った。その結果、CNFが含まれていないリン酸カルシウムのみでは脆いもののができたのに対し、CNFを含む成形体は圧縮試験を行っても途中で破壊することなく、靱性の大きい特性を示した。さらに、遠心分離後のスラリーを室温で真空乾燥した結果、ほとんど収縮せずに水分が気化し、気孔率が約90%の多孔体構造が作製できた。以上の粘り強い性質の付与や、多孔体構造が作製できたのは、スラリー中のCNFがネットワークを形成しながら乾燥したことに起因していると考えられる。

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)は、主として木材を原料とするため、石油のように資源枯渇の心配のない持続型資源といってもよい。木材などの植物細胞は、多糖類であるセルロースとヘミセルロース、リグニンから構成されている。このセルロースの最小単位は、幅約3nmのセルロースマイクロフィブリルと呼ばれる糸状構造であり、セルロース分子が30~40本規則的に束になっている¹⁾。木材は、このセルロースマイクロフィブリルが集合して束になった食物繊維の周りにリグニンが強固に接着している。CNFは、従来のセルロース繊維と比べると、高い比表面積や低比重で高強度であることや、熱膨張係数がガラスの1/50であるという特性を持っている。フィルム化すれば高ガスバリア性を示すことから、プリンテッド・エレクトロニクス分野での応用や、包装材料、電子基板等への応用も期待されている。さらに、CNFの水分分散液は高粘度や高チキソ性を示すことから、増粘剤・ゲル化剤として化粧品・食品分野での利用も考えられている。これまでの実用化例は、ボールペン用インクの増粘剤、消臭効果のある大人用紙おむつ、スピーカーコーンへの採用などであり、CNFがポスト炭素繊維といわれているが、全く異なる分野で利用されている。一方、樹脂との複合化については、京大の矢野らのグループが、パルプを解繊しやすいように表面処理して、2軸押出機内で解繊・分散させることによって樹脂との複合化を行っている²⁾。以上のようにCNFは水系の用途にも樹脂等への複合化用途にも展開でき、植物を原料としている素材であることから、環境にも人にも優しい材料開発が可能である。

バイオセラミックスと呼ばれているものには、ジルコニアやアルミナ、チタニアの他、ハイドロキシアパタイト(HAP;

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)や結晶化ガラスに代表される生体活性セラミックスや、 β 型リン酸三カルシウム(β -TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)のように生体吸収性セラミックス等が含まれる。これらのリン酸カルシウム系のバイオセラミックスは、1000℃以上の高温で焼結して成形されている。しかしながら、セラミックスが硬くて変形しにくい特性を持っているように、バイオセラミックスにおいても塑性変形することなく、弾性領域を過ぎたら一気に破壊する特性を持つ。バイオセラミックスの用途である骨補填材には、緻密構造だけでなく、生体細胞が染み込みやすいように多孔体構造も実用化されているが、さらに脆くなり、機械的強度が小さくなる。従って昨今は、ポリ乳酸とリン酸カルシウムとの複合体、リン酸カルシウムをコラーゲン線維で補強したもの³⁾などが、提案されている。これらの有機物とリン酸カルシウムの複合体は焼結できないが、脆性破壊しにくい特性が付与できることが期待されている。骨が簡単には折れない柔軟性を持つのは、コラーゲン線維の周りにリン酸カルシウムが接着している構造を取っているためであり、これはCNF骨格にリグニンが接着している木が強風でも簡単には折れない柔軟性を持つのと似ている。そこで、CNFを骨格としてリン酸カルシウムと複合すれば補強効果が得られると考えられる。

CNFは、水に分散している状態が安定で、その溶液から水を除去するとCNF同士が水素結合により凝集して、元のようにほぐれなくなる。従って、リン酸カルシウムとCNFとを複合するためには、一度CNF溶液との混合スラリーを調整してから乾燥および成形が必要となる。ただし、CNFの耐熱温度は220℃程度であるため、一般的に行われている、成形した後に高温で焼結させるという手法を取ることはできない。セラミックスの水系スラリーの成形方法は、加圧成形や

鑄込み成形が代表的である。加圧成形は、スラリーを噴霧乾燥等で粉体化した後、冷間等方加圧法(CIP)もしくは熱間等方加圧法(HIP)で全方向から加圧成形するものや、金属型等に粉体を入れ一軸加圧して成形する方法である。鑄込み成形は、石膏等の透水性のある型にスラリー(泥漿)を流し込み、型に水を吸水させて成形する方法である。

本研究では、これらの成形方法を応用することによる新たなリン酸カルシウム系バイオセラミックスと CNF の複合化手法および多孔体構造の作製方法について述べ、CNF の有無による物性の違いについて報告する。

2. 実験

本研究で行ったどの成形方法でも、原料となるリン酸カルシウムと CNF の混合スラリーの作製方法は同じである。本稿では、リン酸カルシウムの中でも生体吸収性セラミックスであるリン酸三カルシウム(TCP)と CNF の複合体を作製することを目指した。以下に TCP が 90 wt%、CNF が 10 wt%含まれる複合体 10 g の作製手順を示す。まず、CNF の約 1%水分散液(中越パルプ工業(株)製、広葉樹林由来の低解繊タイプ)100 g(CNF 固形分約 1 g)に純水を 200 g 加えてさらに薄めた。これは、原液のままでは粘度が高く、攪拌できないためであり、解繊度が異なれば CNF 溶液の粘度も変わってくるため、加える水の量は調整した。十分攪拌した後、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、試薬品)粉末に純水を少量加えて分散させたものを CNF 溶液に添加した。さらに十分攪拌させた後、リン酸(H_3PO_4 、試薬品)を Ca/P のモル比が 1.5 になるようにビュレットを用いて少しずつ添加した。リン酸が滴下されることで水酸化カルシウムと反応して、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の化学式の TCP が生成される。しかしながら、TCP を水溶液系から合成するのは難しいようで、安定なハイドロキシアパタイトが形成されやすい⁴⁾。一般的には、Ca/P のモル比を 1.5 になるように調整したリン酸水素カルシウム(CaHPO_4)と炭酸カルシウム(CaCO_3)の混合粉末を焼成して合成されている。実際、作製したリン酸カルシウムを X 線回折やフーリエ変換赤外分光光度計で分析すると、前述した化学式を持つ HAP もしくは、非化学量論的アパタイトが形成されていた。以下の章より、作製したスラリーを様々な方法で成形し、圧縮強度試験または曲げ試験により CNF の添加効果を評価した結果を示す。

3. 結果および考察

3.1 乾式加圧成形

最初に行った成形方法は、骨補填材のメーカーでよく行われている CIP で粉体を成形する手法である。リン酸カルシウムのみならば、スラリー中の水分を加熱して蒸発させれば、残った固まりは容易に乳鉢等で粉砕、粉体化可能であった。しかしながら、CNF を混合したスラリーを同様に乾燥させたものは硬く、乳鉢でも粉砕機を使っても粉体化することは困難であった。そこで、作製した混合スラリーを粉体化するために、噴霧乾燥を行った。噴霧乾燥機(スプレードライヤー B-290; Buchi 製)を用いて、以下の条件(入口温度;170℃、

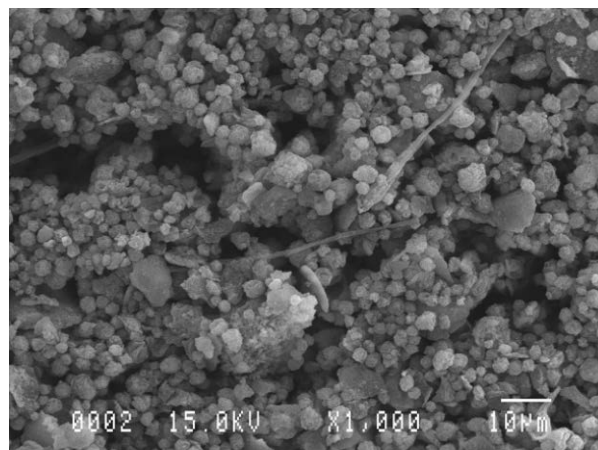


図1 スプレードライ後のリン酸カルシウム/CNF複合粉体

出口温度;80℃、噴霧空気流量;600 L/h、サンプル送液速度;5 ml/min、乾燥空気流量;32 m³/h)に設定し、0.7 mm 径の二流体ノズルを用いて、粉体化されたものを回収した。混合スラリーの濃度が高いとノズルの目詰まりによる処理速度の低下や、作製される粉体の粒径が大きくなるため、前節の方法で作製した混合スラリーにさらに水を加えて濃度を薄くした方がスムーズに粉体化できた。レーザー回折式粒度分布測定装置で粒度を測定すると、D50 が 4.2 μm であった。この複合粉体の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図 1 に示す。今回用いている CNF は低解繊タイプで、太いものは径が数ミクロン、長さが数十ミクロンあり、このような太くて長い CNF はそのまま乾燥された。一方、それ以外の CNF はスプレーノズルから放出された後、周りの水分が急激に乾燥されることで、単独で丸まった状態で凝集したものや、近くのリン酸カルシウムと球状の複合粉体を形成して乾燥した。こうして形成された複合粉体をゴム型に入れて、約 300 MPa で CIP (日機装(株)製)で成形を行った。今回、CNF を 5、10 wt% 添加した複合粉体と、比較として同様に作製したリン酸カルシウムだけの粉体を CIP で成形し、得られた円筒状のサンプルの圧縮強度を測定した。その結果、図 2 に示すようにリン酸カルシウムのみが 76 MPa の最大強度を示して破壊したのに対し、CNF を 5 wt% 添加したものは 91 MPa、10 wt% 添加したものは 128 MPa の最大強度を示し、約 68% 強度が向上した。以上より、リン酸カルシウムに CNF を複合化することは、樹脂に CNF を添加することで強度が向上するのと同様に補強ファイラーとしての効果があった。しかしながら、CNF を添加したリン酸カルシウムも脆性破壊の挙動を示した。そこで前述した通り、リン酸カルシウムと CNF の複合スラリーをそのまま乾燥させると粘りが出て粉砕機でも粉砕できなかったことから粉体化してから成形するより、スラリーをそのまま乾燥・成形する手法を試した。

3.2 鑄込み成形

次に、スラリーの状態から乾燥させる鑄込み成形を行った。一般的に行われている鑄込み成形は、水分量が 15 ~ 35% 前後で行われているが、作製した混合スラリーは、固形

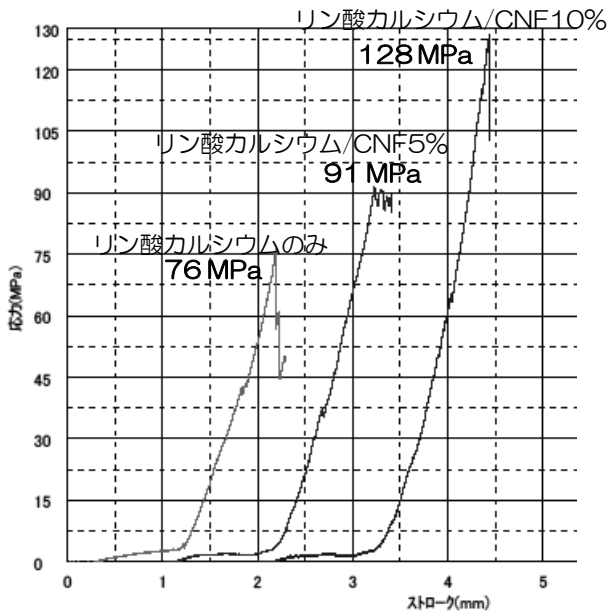


図2 CIP成形したリン酸カルシウムおよび5または10 wt%CNFを含んだ複合体の圧縮試験結果

分 1 wt%の CNF 水溶液にさらに水を加えているように、98 %前後水で構成されている。従って、このままでは水ばかりを石膏型に流すだけで成形体を得るのは困難である。そこで、遠心分離処理によって水分の除去を行った。3500 rpm の回転速度で 10 分間処理後、上澄みを捨てて残ったスラリーの水分量は、約 85%程度に減少するのみであった。遠沈管から取り出してみると図 3(a)のように流動性のないものであり、これを石膏型に流し込むということは不可能であった。石膏に水を吸わせながら型に押し込んで成形することも可能であるが、労力を要するだけでなく、詰め方によるばらつきもでるため、さらに簡単な成形方法を模索した。

3.3 湿式加圧成形

まず、遠心分離後の水分率 85 wt%高粘度スラリーからさらに水分を除去するために、100℃の乾燥機に 3 時間程度入れて水分率を 70 wt%前後になるまで除去した。次に、図 3(b)のように素焼き板の上で 35 mm φ の円柱状金型に高粘度スラリー詰めて、上から金属の丸棒で押さえた状態で、100℃

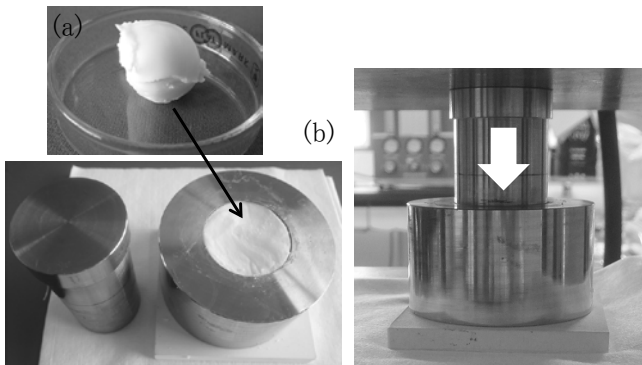


図3 (a) 遠心分離後の高粘度スラリー、(b) 加圧鋳込み成形法

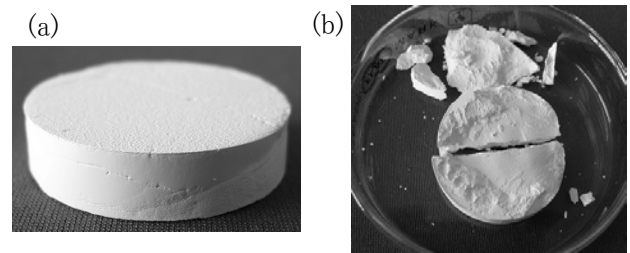


図4 加圧鋳込み成形後の成形体:(a) リン酸カルシウム/CNF10 wt%、(b) リン酸カルシウムのみ

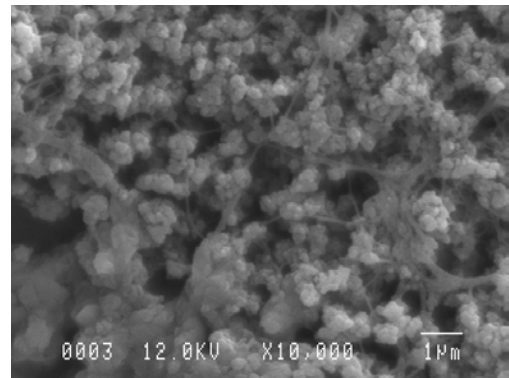


図5 リン酸カルシウム/CNF10 wt%の混合スラリーを薄膜状に乾燥させたサンプルのSEM画像

に保持した熱プレスで一軸加圧成形を行った。この時水分は、素焼き板からの吸収、押さえる丸棒の隙間からの染み出しによって除去されていった。この結果、図 4(a)のように成形体を得られた。一方、リン酸カルシウムのみを原料にしたスラリーを同様に金型に詰めて成形すると、図 4(b)のように脆く、砕けた。遠心分離前の低濃度の混合スラリーを SEM 試料台上で乾燥させて観察した結果、図 5 のように、1 μm 以下のリン酸カルシウムの粒の間を CNF のネットワークが形成されている様子が観察できた。従って、粘土状のスラリーから乾燥させることで、CNF のネットワークが切れずに強固なリン酸カルシウムとの複合成形体が作製されたと思われる。

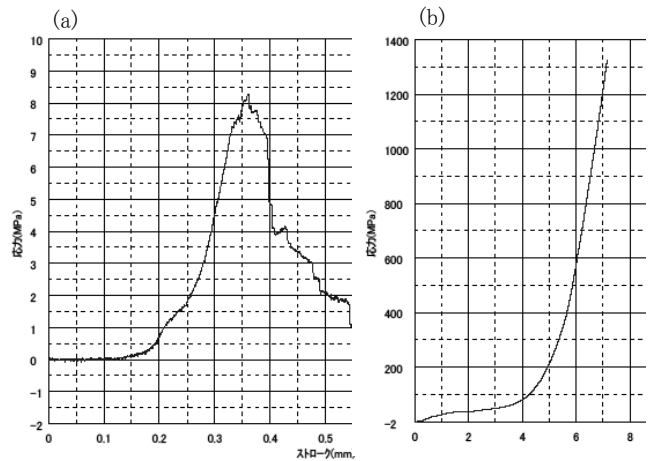


図6 圧縮試験結果:(a) リン酸カルシウムのみ、(b) リン酸カルシウム/CNF10 wt%

図6に示すように圧縮試験で強度を評価した結果、リン酸カルシウムのみでは、図6(a)のように約8 MPaの最大強度を示して粉々に脆性破壊した。強度が非常に弱かったのは、バインダーが含まれておらず、熱プレスでの加圧成形も天板の自重による圧力のみのため、空隙(欠陥)の多い構造を取っており、その結果すぐに亀裂および破壊が起きたためと考えられる。一方、CNFを添加したものは、同様に空隙の多い構造を取っているが、破壊が起きず、図6(b)のように50%程圧縮された後、急激に強度が上昇していった。これは、CNFの強固なネットワークによって複合体に亀裂が発生しにくいことと、亀裂が発生しても進展しにくいことによって粘り強い性質を示すようになったと考えられる。結果的に、破壊による最大強度を示さず、万能試験機の最大荷重である10トンまで圧縮し、停止した。

3.4 多孔体構造の作製

さらに、多孔体構造の作製を行った。焼成が可能なサンプルならば、高分子ビーズ等と一緒に成形した後、焼成によって高分子を熱分解させる方法で多孔体構造が作製できるが、CNFが存在する系では低温で作製する必要がある。そこで、これまでの加圧成形でも鑄込み成形のどちらでもなく、遠心分離後のスラリーを収縮しないように水を除去することで多孔体構造を作製する方法を試した。遠心分離後に、遠沈管に残った混合スラリーを取り出さずに、そのまま真空定温乾燥器に入れ、室温で2日間約1 kPaで真空乾燥した。その結果、図7(a)のように遠沈管内のスラリーの状態からほとんど収縮せずに、スラリー中の水分が真空中で沸騰・気化することで多孔体構造が形成された。比較のため、同様に遠沈管のまま60℃の大気雰囲気下で2日間ゆっくり乾燥させたものは図7(b)のように収縮したものが形成された。60℃大気乾燥サンプルを1050℃で3h焼成すると、CNFが熱分解することで重量は約1割減少し、寸法も約75%に収縮した。

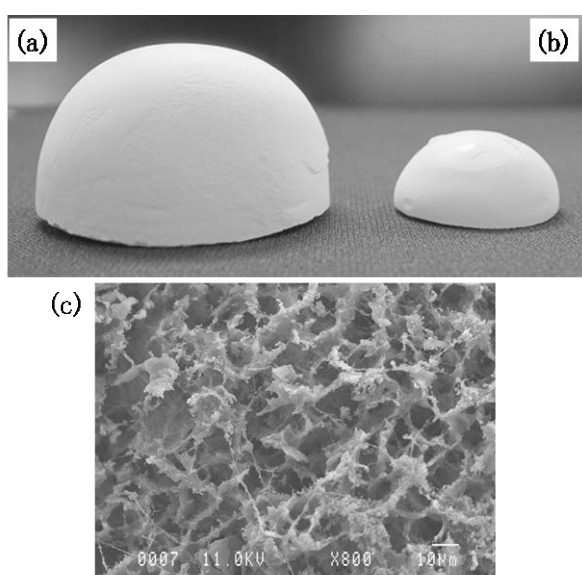


図7 リン酸カルシウム/CNF10wt%乾燥品：
(a) 室温真空乾燥、(b) 60℃大気乾燥、(c) 室温真空乾燥サンプルの断面SEM画像

正確な気孔率は測定していないが、焼結後のサンプルを基準にすると室温乾燥したものは約90%の気孔率があると思われる。この多孔体の断面をSEMで観察した画像を図7(c)に示す。孔径が10 μm前後のスポンジ構造を持つCNFのネットワークが形成されており、リン酸カルシウムがCNF表面に存在していることが分かる。一方、リン酸カルシウムのみをスラリーを同様に遠沈管ごと室温で真空乾燥すると、脆く粉々になった。従って、CNFのネットワークが存在することによって形が保持され、多孔体構造が形成できるといえる。この多孔体構造の骨格はCNFであるため、圧縮試験を行っても破壊はせず、低強度のまま70%程圧縮された後、強度が上昇していった。CNFの種類を低解繊ではなく、もっと径の細い高解繊タイプのCNFを用いて、CNFの量も20wt%に増やして複合体を作製した結果、比表面積が大きくなることにより保水力が増し、同様に作製した多孔体構造は、さらに気孔率が大きくなり、15%程度の圧縮では元の形に戻る弾力性を示した。このことは、セラミックスは脆性破壊するものという概念とは異なるものであり、このような弾力性とCNFの吸水性および吸着特性が備われば、強度だけでなく機能性骨補填材の開発も可能になるのではと考えている。

4. 最後に

本稿では、CNFの新たな応用分野拡大として、バイオセラミックスとの複合化方法について報告した。リン酸カルシウムとCNFを複合化することで、CNFが形成するネットワークにより、リン酸カルシウム単独の脆性的特性とは異なり、破壊しにくい粘り強い性質に変化した。今後は、CNFと複合したことによる表面の吸着特性や濡れ性、ゼータ電位等が変化することによる生体組織や細胞との毒性反応・異物反応、その他安全性試験を行う必要がある。さらには、骨補填材として、このリン酸カルシウム/CNF複合体を動物に埋め込んだ時に、果たして新生骨に置き換わるのか評価していく必要がある。また、CNFは木材由来以外にも他の天然系材料では、カニなどの殻に含まれるキチン類を原料にしたキチン・キトサンナノファイバーや、ナタデココを作っている酢酸菌類のバクテリアセルロースがある。複合体の生体適合性を考慮する際には、これらのファイバーを使用した方がいい可能性もある。いずれにせよ、本研究で、CNFが樹脂やフィルム、水系用途以外にもセラミックスと複合化が可能であることを示すことができた。

【参考文献】

- 1) T. Saito *et al.*, *Biomacromolecules*, 7(6), pp.1687-1691, 2006
- 2) 矢野浩之, *プラスチックスエージ*, 63(1), pp.49-55, 2017
- 3) 菊池正紀ら, *FC Report*, 31(4), pp. 140-144, 2013
- 4) 赤尾勝, *ニューセラミックス*, 3(4), pp. 73-76, 1991