

強度と弾力性を備えたバイオセラミックスの開発とバイオプラスチックとの複合(第2報)

—セルロースナノファイバーとセラミックスおよび高分子エマルジョンとの複合化—

浅倉秀一

Development of bioceramics with strength and elasticity and complex with bioplastics (II)

— Composites of cellulose nanofibers and ceramics or polymer emulsion —

Shuichi ASAKURA

産業用資材として広く使われている炭酸カルシウムと、粘着剤・接着剤やセラミックス成形用バインダーとしても使われる高分子エマルジョンについて、セルロースナノファイバー(CNF)との複合化を行った。炭酸カルシウムでは、これまでのアルミナやリン酸カルシウムと同様な湿式法で、CNFとの複合体を作製できた。解繊度の異なるCNFを5 wt%複合化し、成形時の加圧方法を変えて成形した試験片の曲げ強度を測定した結果、同じ圧力で成形したものは、解繊度による大きな違いはなかった。成形時に高い圧力をかけたものは、CNFの水素結合に由来するネットワークの間隔が小さくなるため、ひずみは小さくなるが、曲げ強度は上昇した。一方、アクリル系高分子エマルジョンの水分分散液とCNF水分分散液は、均一に混合およびフィルム化が可能であり、CNFを10 wt%添加すると、アクリルのみのフィルムと比べて引張強度は約10倍に、引張弾性率は約60倍向上した。

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)とセラミックスとの複合化についてこれまで報告してきた¹⁻⁵⁾。その中で母材のセラミックスは、樹脂との複合材と異なり、非焼成の状態では融着していないため、CNFのネットワークを欠陥なく形成させることで強度や靱性が発現することを述べた。また高分子についても、ポリビニルアルコールのような水溶性のものならば、CNFの水分分散溶液と混合し複合材料を作製することが可能である。無機粉体や高分子のいずれの場合においてもCNFの水分分散溶液を原料に用いて湿式プロセスで作製すれば、CNFが均一に分散した状態で複合体が形成できる。

CNFには、様々な種類のものが製造されており、中越パルプ工業(株)製では、CNFの素材としては、針葉樹、広葉樹、竹製のものがある。解繊度は低・中・高解繊さらには、解繊処理の方法を制御すれば、より解繊度の低いものや、数十 nm径のさらに高解繊のCNFもある。無機粉体と複合化し、CNFのネットワークが形成されるためには、CNFの長さは長い方が有利であるが、解繊度が高くなるにつれて、長さが極端に短くなっている訳ではないため、様々な形態を持つ無機粉体に対して低解繊から高解繊まで幅広いCNFの選択肢があるといえる。

CNFと無機粉体の複合体中では、無機粉体はCNFのネットワーク間に存在するため、水素結合で形成されているCNF間のネットワーク力が弱くなると思われる。無機粉体の形態に対するCNFとの組み合わせやCNFの添加割合、さらには成形時の圧力によってもCNFネットワークの密度が変化するため、それぞれのパラメータによって物性値にどれ程の違いが出るか調べておく必要がある。一方、高分

子とCNFの複合の場合は、CNFを均一に分散させることができれば、強度や剛性が大きくなると予想できる。

そこで本研究では、無機粉体として炭酸カルシウムを用いて、CNFの解繊度や成形時の圧力による強度変化について調べた。さらに、セラミックスの成形時のバインダーとしても使われる水系の高分子エマルジョンと、CNFを複合したフィルムを作製し、物性を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 セラミックススラリーの調整方法

CNFは、約1 wt%水分分散液(中越パルプ工業製、針葉樹由来の低解繊タイプ(Aタイプ)、高解繊タイプ(Cタイプ)およびさらに解繊度の高い超高解繊タイプ(Dタイプ)を用いた。炭酸カルシウムは試薬品(和光純薬製)を用いた。秤量した無機粉体に対して、5~20wt%の固形分の割合になるようにCNF溶液を少しずつ粉体が入った容器に加えていき、葉さじで攪拌しながらスラリーを調整した。

2.2 炭酸カルシウムの成形方法

10 mm×60 mmの短冊状にカットされた厚み40 mmの金型をムライト製の素焼き板に置いて、上から調整したスラリーを流し込んだ。この時、素焼き板に吸収される水の蒸発を助けるために、約80℃に温めたホットプレート上で行った。型に流し込んだスラリーの嵩は、水分が吸収されるにつれて徐々に減少していき、スラリーを全量流し込んだ後、水分が吸収され粘性が高くなった頃から金属製の押さえでスラリーを押し込んでいった。この時、金型と押さえの間から透明な水分が抜けてくる。手で押さえても水分が出なくなった後、熱プレス機に素焼き板も含めてセットし、熱プレス機の上板(約70 kg)を徐々に下ろし、70 kgが常にか

かる状態にして放置した。この時の金型にかかる圧力は、約1.2 MPaであった。この他、油圧プレス機で徐々に約250 MPaまで加圧して成形した試験片も作製した。

2.3 高分子エマルジョンとの複合方法

アクリル系エマルジョン(固形分約40 wt%、三井化学製アルマテックス)と、高解繊のCタイプよりも解繊度の高いDタイプCNF(固形分約1 wt%)を用いて、複合フィルムを作製した。フィルム中に含まれるCNFの固形分を、0、1、5、10 wt%になるように、エマルジョン溶液とCNF分散液を攪拌し、PP製のトレイに流し、室温で7日間乾燥させた後、40℃で24時間真空乾燥させた。

2.4 評価方法

セラミックス成形体の曲げ強度は、万能試験機(島津製作所製AG-10TB)を用いて、支点間距離30 mmで0.5 mm/minの速度で3点曲げ試験を行い、最大強度を測定した。

エマルジョンとCNFの複合フィルムは、ダンベル片型の6号形金型で打ち抜いた後、同様の万能試験機を用いて、つかみ具距離30 mmで、50 mm/minの速度で引っ張り、引張強度および引張弾性率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 炭酸カルシウムとCNFの複合体

表1に炭酸カルシウムと解繊度が異なるCNFをそれぞれ5 wt%添加し作製した短冊試験片の曲げ試験の結果を示す。試験片はどれも、熱プレスの上板からの自重で約1.2 MPaでプレスしたものである。表1より、解繊度の低いものから高いもので傾向は見られず5.8~7.5 MPaを示した。これらの熱プレスの上板のみの荷重で作製した試験片の嵩密度は約1.05 g/cm³であった。炭酸カルシウムの密度が2.7 g/cm³、CNFの密度が1.5 g/cm³であることから、自重での熱プレスでは、多孔体が形成されているといえる。本研究では、非焼成であるため、無機粒子同士の融着はない。炭酸カルシウムは水に少し溶解するが、炭酸カルシウムのみで同様に成形すると、バラバラになって全く形作ることができないことから、結合剤の役割を果たすものが必要がある。CNFはその結合剤の役割を果たし、CNF同士が形成するネットワークによって成形することができる。また、この強固なネットワークが緻密化を妨げることにより、多孔体が形成されたといえる。高解繊(Cタイプ)の割合を10 wt%、20 wt%と増やすと、強度はそれぞれ12 MPa、19

表1 CNFの種類・割合・加圧による炭酸カルシウム複合体の曲げ試験結果

	低解繊5%	高解繊5%	超高解繊5%
曲げ強度(MPa)	5.8	7.5	5.8
ひずみ(%)	1.2	1.5	1.0
高解繊10%	高解繊20%	低解繊5%加圧	高解繊5%加圧
12.1	19.1	30.0	29.2
1.7	2.8	0.65	0.57

MPaと上昇した。

次に、炭酸カルシウム/CNF複合スラリーを熱プレス時に約250 MPaの高い圧力をかけて成形したものは、厚みが上記の自重で作製したものより約半分の3.4 mmまで圧縮され、嵩密度は2.2 g/cm³であった。CNFには低解繊のものと高解繊のものを用いて、それぞれ5 wt%添加させて加圧成形したが、どちらも曲げ強度は変わらず、約30 MPaであり、ひずみは0.6%前後であった。この結果から、空隙率が低くなり、CNF同士も高密度なネットワークを形成することで強度が上昇したと考えられる。また、約4 μmの粒径を持つ炭酸カルシウムに対しては、低解繊と高解繊のCNFの繊維径の差から生じるネットワークの強度の差が及ぼす影響は小さい結果となった。

3.2 高分子エマルジョンとCNFの複合体

アクリル系エマルジョンは、粘着剤や接着剤として用途の他、セラミックス成形のバインダーとしても使われている材料である。エマルジョンには、有機溶媒系のものと水分散系のものがあるが、水分散したアクリルエマルジョンでは、CNF水分散液中に攪拌しながら加えていくと、分離することなく均一な混合液が作製できた。これを溶媒キャスト法でフィルム化したものの引張試験結果を図1に示す。CNFは、アクリルの固形分に対し、1、2.5、5および10 wt%になるように添加した。図1より、引張強度は、CNFが含まれていないアクリルエマルジョンのみで作製したフィルムより5 wt%の添加で約5倍、10 wt%の添加で約10倍に上昇した。

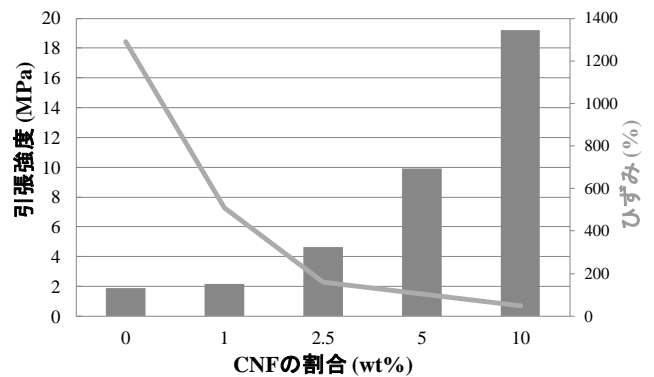


図1 アクリル系高分子エマルジョンとCNFの複合フィルムのCNFの割合による引張強度の変化

一方、フィルムの伸びは約1300%あったものが、CNFを添加することで伸びは小さくなり、10 wt%添加することで48%まで伸びなくなった。一方引張弾性率は、図2よりCNFを10 wt%添加すると約60倍まで上昇した。このように、オレフィン等のペレットを原料としたプラスチックと熔融混練した場合と異なり、水系の高分子エマルジョンとCNFを湿式プロセスで混ぜることで、容易にCNFの均一分散が可能であり、その結果大幅な引張強度・弾性率の向上が見られた。CNFは解繊度の高いDタイプのCNFを用いたが、さらに解繊度の高いシングルナノサイズの径のCNFでは、比表面

積がさらに大きくなるため、少ない量でも強固なネットワークの形成が期待でき、今回とは異なる結果がでると思われる。

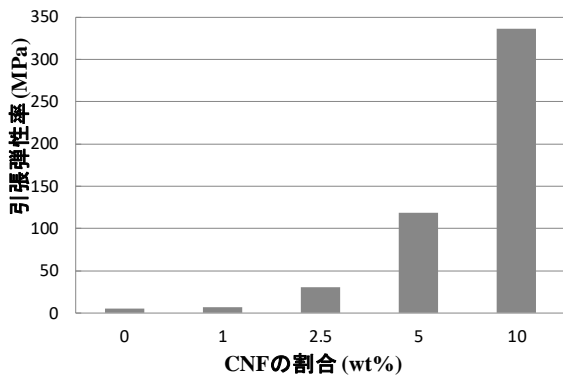


図2 アクリル系高分子エマルジョンとCNFの複合フィルムのCNFの割合による引張弾性率の変化

4. まとめ

本稿では、炭酸カルシウムと高分子エマルジョンに対し、CNFの解繊度や割合、成形方法による強度変化について述べた。CNFは解繊度が高くなるにつれて、増粘効果や比表面積が大きくなり、CNF同士の水素結合によるネットワークの緻密性も高まるが、セラミックスと複合した結果、機械的解繊のCNFでは、低解繊と高解繊には大きな差異は見られなかった。一方、高分子エマルジョンと複合化した結果、引張強度は大きく上昇したが、シングルナノのCNFを用いた場合、1wt%以下の少量でも効果があるという報告がある。今後は、シングルナノサイズのCNFと、石灰を含んだセラミックスやエマルジョンとの複合についても試してみる予定である。

【参考文献】

- 1) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 11, pp. 1-4, 2017
- 2) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 12, pp. 1-4, 2018
- 3) 浅倉秀一, 成形加工, 30(6), pp. 243-245, 2018
- 4) 浅倉秀一, 繊維機械学会誌, 71(4), pp. 228-232, 2018
- 5) 浅倉秀一, *Fine Ceramics Reports*, 35(2), pp.69-73, 2017