

セルロースナノファイバーによる高性能CFRPの開発

長谷部裕之* 奥村航*

セルロースナノファイバー(CNF)添加による熱可塑性炭素繊維複合材料(CFRP)の力学的性質の向上を目的に、疎水化CNFを現場重合型熱可塑エポキシモノマーへ添加・攪拌した後、重合させることでCNF添加エポキシポリマーを得る手法を検討した。その結果、エポキシポリマー中に疎水化CNFが均一に分散し、CNFを1.0wt%添加することで曲げ強さが約8%向上した。次に、CNFを添加したエポキシモノマーを炭素繊維織物に含浸させ、プレス成形によりCNF添加CFRPを得た。得られたCFRPの曲げ試験及び衝撃試験を行った結果、CNFを1.0wt%添加することでCFRPの曲げ強さ及びシャルピー衝撃強さがともに約11%向上した。

キーワード：セルロースナノファイバー，現場重合樹脂，熱可塑性CFRP

Development of High-Performance CFRP by Adding Cellulose Nanofibers

Hiroyuki HASEBE and Wataru OKUMURA

In order to improve the mechanical properties of CFRP through the addition of cellulose nanofibers (CNF), we investigated a method to obtain CNF-added epoxy polymer by adding hydrophobized CNF to *in-situ* polymerizable thermoplastic epoxy monomer, stirring it, and then polymerizing it. As a result, the hydrophobized CNF was uniformly dispersed in the epoxy polymer. In addition, the flexural strength of the epoxy polymer to which CNF was added at 1.0wt% was improved by 8%. Carbon fiber fabrics were then impregnated with the CNF-added epoxy monomer and a CNF-added CFRP was obtained by press molding. The CFRP was then subjected to bending and impact tests, and the flexural strength and Charpy impact strength of the CFRP to which CNF was added at 1.0wt% was found to have improved by 11%.

Keywords: cellulose nanofiber, *in-situ* polymerizable resin, thermoplastic CFRP

1. 緒言

セルロースナノファイバー(以下、CNF)は優れた力学的性質を有しており、植物由来のため環境負荷が少なく、カーボンニュートラルやSDGsに資する材料として近年注目されている^{1),2)}。このCNFを熱可塑性ポリマーに添加・分散させることで、熱可塑性ポリマーの力学的性質を向上させる試みが多くなされている³⁾⁻⁶⁾。CNFを汎用性の熱可塑性ポリマーに分散させる手法として図1に示す溶融混練法が一般的であるが、CNFは親水性であり疎水性の熱可塑性ポリマーに混ざりにくいことや、熱可塑性ポリマーの粘度が高いことから混練時にCNFが凝集し、十分にCNFが分散しないことが課題となっている。さらに、この方法での熱可塑性ポリマーの溶融温度は200℃以上となり、CNFが熱分解

・劣化するという課題もある。

一方、我々は現場重合型熱可塑エポキシモノマーを炭素繊維織物に含浸した後に重合し、熱可塑性炭素繊維複合材料(以下、CFRP)を得る製造方法を報告した⁷⁾。この際用いたエポキシモノマーの重合温度は150℃近傍であり、一般的な熱可塑性ポリマーより粘度が低く、流動性が高い特徴を持つ。

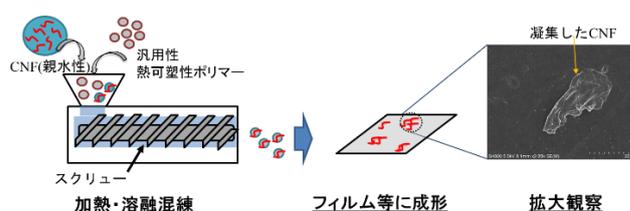


図1 熱可塑性ポリマーへの従来のCNF混練方法

*繊維生活部

そこで本研究では、疎水化したCNFをエポキシモノマーに添加した後、重合させることでCNFが分散したエポキシポリマーを得る手法を検討した。さらに、CNF添加エポキシモノマーをマトリックス樹脂とするCFRPを試作し、その力学的性質を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 エポキシモノマーへのCNF添加及び重合

CNFは、疎水化したCNF(表面疎水化CNF nanoforest-M・中越パルプ工業㈱)(以下、疎水化CNF)および、親水性のCNF(BiNF-i-s BMa10010・スギノマシン㈱)(以下、親水性CNF)を用い、エポキシモノマーはXNR6850A・ナガセケムテックス㈱を用いた。図2にエポキシモノマーへのCNF添加及び重合工程を示す。40℃に加熱したエポキシモノマーに0.5~2.0wt%のCNFを添加し、攪拌しながら100℃まで加熱した。その後、105℃の真空乾燥機で60 min減圧、脱泡した。

次に、エポキシモノマーに重合触媒(XNH6850EY・ナガセケムテックス㈱)を重量比50:1で加え、150℃、60 min加熱することでエポキシポリマーを得た。

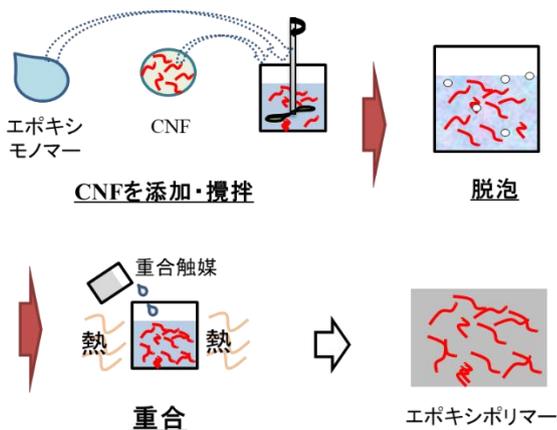


図2 エポキシモノマーへのCNF添加及び重合工程

2.2 CNFの分散性及びエポキシポリマーの強度評価

エポキシモノマー内へのCNFの分散性評価のため、溶融粘弾測定装置(MCR702・アントンパール・ジャパン)を用い、φ25 mmの平行ルーン、角周波数10 rad/sの条件で20~150℃の温度域の粘度を測定した。また、エポキシポリマー内へのCNFの分散性評価のため、表面の樹脂を5 minのエタノール処理で除去後、オスミウムを蒸着して走査型電子顕微鏡(FE-SEM S-4800・㈱

日立製作所)で観察した。

エポキシポリマーの強度評価として、万能試験機(AG-100KNplus㈱・島津製作所)を用いて3点曲げ試験を行った。試験条件は幅25 mm, 長さ60 mm, 厚さ2 mmの試料に対して支点間距離32 mm, 試験速度5 mm/minで5回の平均値を求めた。

2.3 CFRPの作製

図3にCNF添加CFRPの作製工程を示す。基材として、炭素繊維織物(T700SC-12000-50C・東レ㈱)の平織、目付200 g/m²)を用いた。先と同様に重合触媒を加えた疎水化CNF添加エポキシモノマーを炭素繊維織物に塗布し、温度120℃, 圧力0.28 MPa, 4 minでプレス成形し、ラミネートシートを作製した。このラミネートシートを10枚積層し、高温型プレス機(SA-401-S型・テスター産業㈱)を用いて、温度150℃, 圧力4 MPa, 60 minでプレス成形後、30℃まで冷却することでCNF添加CFRPを得た。

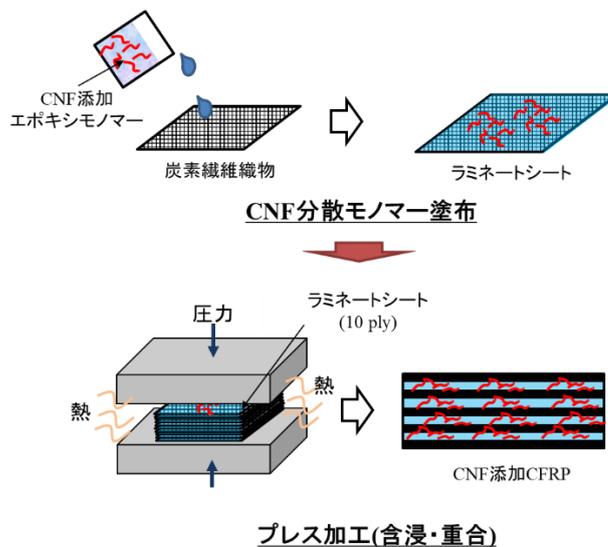


図3 CNF添加CFRPの成形工程

2.4 CFRPの評価

試作したCNF添加CFRPに対し、力学的性質として曲げ特性と衝撃特性を評価した。曲げ特性は2.2節と同様に3点曲げ試験を幅15 mm, 長さ100 mmの試料に対して支点間距離80 mm, 試験速度5 mm/minで5回の平均値を求めた。衝撃特性は、ハンマー型衝撃試験機(No.189-PNA-2・安田精機製作所㈱)を用い、幅10 mm, 長さ80 mmの試料に対して秤量5 Jの条件でフラットワイズ方向のシャルピー衝撃試験を実施し、で5回の平

均値を求めた。また、CFRPを包埋、鏡面研磨し、金属顕微鏡(GX71 DP73・オリンパス(株))で断面を観察した。

3. 結果及び考察

3. 1 CNFの分散性評価

CNFを添加したエポキシモノマーの粘度測定の結果をCNFが未添加のエポキシモノマー(以下、ブランク)と合わせて図4に示す。親水性CNFを添加したエポキシモノマーは、測定した温度域においてブランクと同程度の粘度を示すのに対し、疎水性CNFを添加したエポキシモノマーは、ブランクより高い粘度を示した。特に、100℃以上の温度域においては約2桁高い粘度を示した。さらに、疎水性CNFの添加量の増加に従い粘度は増加した。一般的に、CNFが液中に分散されると液体の粘度が増加することが報告⁸⁾されていることから、今回の場合も親水性CNFはエポキシ中にほとんど分散していないが、疎水性CNFは全域に渡って分散していると推測される。

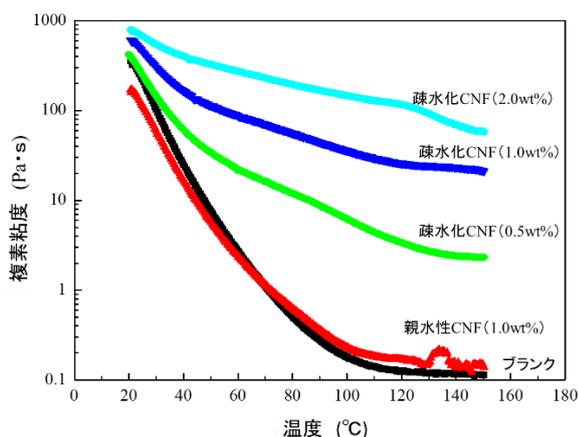
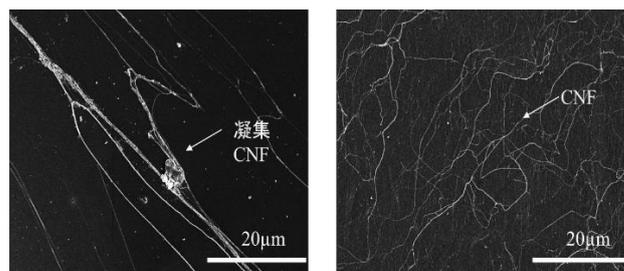


図4 CNF添加エポキシモノマーの粘度測定結果

図5に(a)親水性CNF及び(b)疎水性CNFをそれぞれ添加したポリマー表面の電子顕微鏡像を示す。図中に白く線状に観察されるのがCNFであり、親水性CNFは線が太く凝集状態が観察されるのに対し、疎水性CNFは線が細く視野一面にネットワーク状に広がっている形態が観察された。このことから、疎水性CNFはエポキシモノマーに均一に分散しており、重合してエポキシポリマーとなっても疎水性CNFの分散状態は保持されていることが推察される。



(a)親水性CNF(1.0wt%) (b)疎水性 CNF (1.0wt%)

図5 CNF添加エポキシポリマーの表面

図6に親水性CNF及び疎水性CNFをそれぞれ添加したエポキシポリマーの曲げ試験結果を示す。ブランクの107 MPaに対して、親水性CNFを添加したエポキシポリマーは72 MPaであり、曲げ強さが低下した。一方、疎水性CNFを添加したエポキシポリマーは添加量の増加と共に曲げ強さも増加し、CNFを1.0wt%添加した時に最大値116 MPaの曲げ強さが得られ、ブランクに対して曲げ強さが約8%増加した。

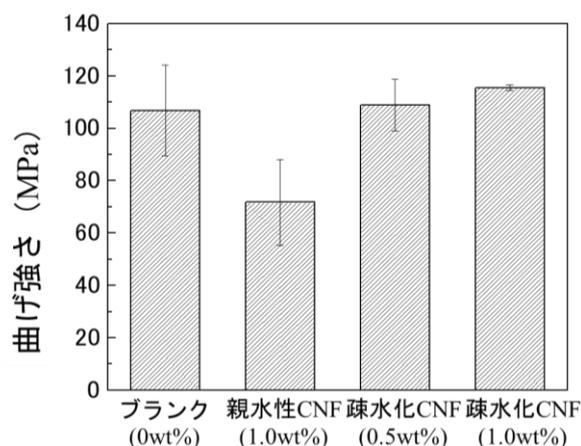


図6 CNF添加エポキシポリマーの曲げ試験結果

3. 2 CNF添加CFRPの力学的性質の評価

得られた疎水性CNF添加CFRPの曲げ試験結果を図7に示す。ブランクの973 MPaと比較して、CNFを0.5, 1.0wt%添加したCFRPはそれぞれ1030, 1086 MPaとCNFの添加量に伴い曲げ強さが増加し、ブランクに対し最大で約11%向上した。しかし、CNFを2.0wt%添加したCFRPでは曲げ強さの低下が見られた。

次に、シャルピー衝撃試験の結果を図8に示す。ブランクの150 kJ/m²と比較して、CNFを0.5, 1.0wt%添加したCFRPはそれぞれ163, 175 kJ/m²であり、曲げ試験

と同様にCNFの添加量に伴い衝撃強さが増加し、ブランクに対して最大で約11%向上した。しかし、CNFを2.0wt%添加したCFRPでは衝撃強さは低下した。

これまでに、炭素繊維表面とポリマーの接着性がCFRPの曲げ強さに及ぼす影響⁹⁾やCNFをCFRPのマトリックス樹脂に添加することで炭素繊維とマトリックス樹脂の界面強度の向上¹⁰⁾が報告されている。このことから、本研究でも0.5~1.0wt%の添加量においてはCNFを介することで炭素繊維とエポキシポリマーの界面接着性が向上し、CFRPの力学的性質が向上したと推察される。

次に、ブランクに対してCFRPの曲げ強さ及び衝撃強さが低下した理由を考察する。表1にCFRPの厚さ、繊維体積分率 V_f 、ポイド率 V_v の結果を示す。全ての試料で V_v は1.0%以下であり、十分に小さな値のため力学的性質への影響はないものとする。CNF2.0wt%以外のCFRPは厚さが2.1 mm、 V_f が約55%に対し、CNF2.0wt%は厚さが2.3 mm、 V_f が約50%となった。ま

た、図9はCNF添加CFRPの断面を金属顕微鏡で観察した結果を示したもので疎水化CNFを2.0wt%添加したCFRPは、CNFを0.5及び1.0wt%添加したCFRPの試料に対し、厚みのある樹脂層が確認された。前述のCNFの添加量の違いによるモノマーの粘度の変化と併せて考えると、CNFを2.0wt%添加したエポキシモノマーの場合、粘度増加により流動性が低下し、プレスによるCFRP作製時に樹脂が炭素繊維近傍に残存した結果、厚みのある樹脂層が形成されたと考えられる。それに伴い V_f が低下し、CNFを0.5及び1.0wt%添加したCFRPの試料と比較して曲げ強さ及び衝撃強さが低い値を示したと考えられる。

表1 試作した疎水化CNF添加CFRP

試料	厚さ (mm)	V_f (%)	V_v (%)
(a)CNF (0.5wt%)	2.1	54.4	0.28
(b)CNF (1.0wt%)	2.1	55.1	0.17
(c)CNF (2.0wt%)	2.3	49.7	0.40

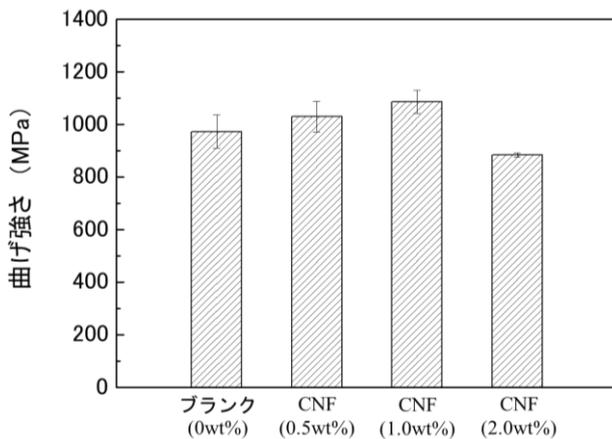


図7 疎水化CNF添加CFRPの曲げ試験結果

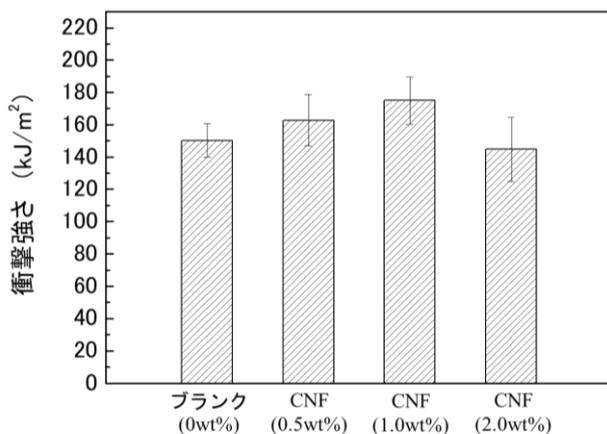


図8 疎水化CNF添加CFRPの衝撃試験結果

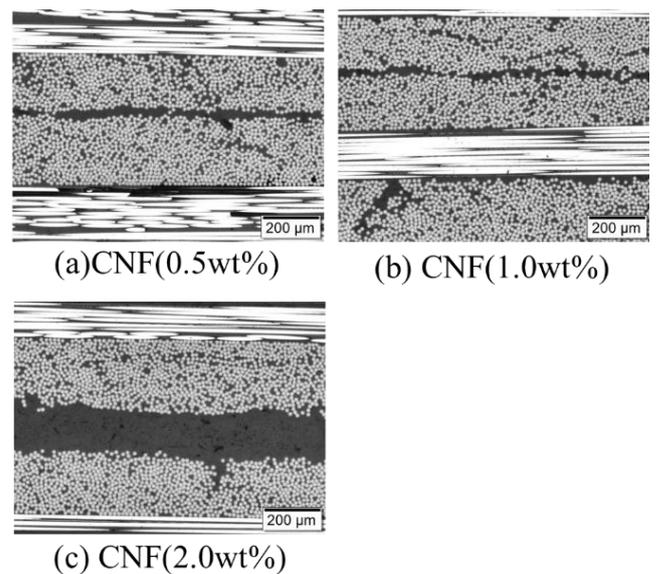


図9 疎水化CNF添加CFRPの断面

4. 結 言

CNF添加によるCFRPの力学的性質の向上を目的に、CNFを現場重合型熱可塑エポキシモノマーへ添加・攪拌した後、重合させることでCNF添加エポキシポリマーを得る手法を検討し、以下の結果が得られた。

(1)CNFをエポキシモノマーに添加した結果、親水性CNFがエポキシポリマー中で凝集するのに対し、疎水

化CNFはエポキシポリマー中に均一に分散していることが明らかになった。

(2)疎水化CNFを1.0wt%添加することで曲げ強さはブランクに対して約8%向上した。

(3)疎水化CNFを添加したエポキシモノマーを炭素繊維織物に含浸させ、プレス成形により得られたCFRPは、CNFを1.0wt%添加することで、曲げ強さ及びシャルピー衝撃強さはブランクに対してともに約11%向上した。

参考文献

- 1) 環境省. “脱炭素・循環経済の実現に向けたセルロースナノファイバー利活用ガイドライン”. <https://www.env.go.jp/content/900441261.pdf> (参照 2022-08-01).
- 2) 矢野浩之. 脱炭素社会に向けたセルロースナノファイバーの利用. 廃棄物資源循環学会誌. 2021, vol. 32, no. 4, p. 292-299.
- 3) Shinichiro Iwamoto, Shigehiro Yamamoto, Seung-Hwan Lee, Takashi Endo. Solid-state shear pulverization as effective treatment for dispersing lignocellulose nanofibers in polypropylene composites. *Cellulose*. 2014, vol. 21, p. 1573-1580.
- 4) 北川和男, 仙波健, 伊藤彰浩, 上坂貴宏. セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂との複合化及び微細発泡. 日本ゴム協会誌. 2013, vol. 86, p. 35-40.
- 5) 仙波健. 最先端技術 セルロースナノファイバーとプラスチック. *プラスチック成形加工学会*. 2018, vol. 30, no.7, p. 361-364.
- 6) 仙波健, 伊藤彰浩, 上坂貴宏, 北川和男, 田熊邦郎, 俵正崇, 矢野浩之, 佐藤明弘. セルロースナノファイバーとバイオポリアミドの複合化. *プラスチック成形加工学会*. 2014, vol. 26, no.7, p. 355-358.
- 7) Wataru Okumura, Hirofumi Nishida, Katsuhiko Nunotani, Estsurou Sugimata, Hiroyuki Hasebe, Daisuke Mori, Kiyoshi Uzawa. Development of CFTP Intermediate Substrates using In-site Polymerizable Thermoplastic Epoxy Resin. *Journal of Fiber Science and Technology*. 2021, vol. 77, no. 7, p. 188-195.
- 8) 山本莉沙, 吉田美悠, Nguyen Dung, 高瀬弘嗣, 高田じゅん, 山本勝宏. ポリアクリル酸2メトキシエチル/アクリルアミド共重合体の力学的性質に与えるセルロースナノファイバー複合効果. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*. 2019, vol.68, no.1, p. 42-46.
- 9) 杉俣悦郎, 石田応輔, 附木貴行, 上田久偉, 奥村航, 長谷部裕之, 森大介, 鶴沢潔. サイジング剤の熱処理がCFRTP複合材料の機械的強度に及ぼす影響. *繊維学会誌*. 2020, vol. 76, no. 2, p. 88-94.
- 10) 小武内清隆, 大窪和也, 林研太. セルロースナノファイバーの添加による平織りCFRP積層板の疲労寿命改善とそのメカニズム. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*. 2020, vol. 69, no.5, p. 351-337.