

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2025年 5月 19日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 神戸大学 大学院 工学研究科

職 名 講師

氏 名 松本 拓也 

【提出書類】

(1)研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内):研究状況を示す写真等の資料

(2)収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合:支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

高接着強度・ゼロ残留応力・高熱伝導性を示すセルロース複合環境調和型接着剤の実現

(2)本研究の期間

(西暦) 2024年4月～2025年3月

(3)本研究の目的

近年、持続可能な開発目標(SDGs)の達成のために、環境調和型材料が重要視される中で、今後、バルク材料のバイオベース化だけでなく、製品として組み上げる際の接着剤にもバイオベース化が求められてきている。特に、接着技術に関しては、燃費向上に向けた軽量化のために炭素繊維強化プラスチック(CFRP)が主要な部材となりつつある自動車や航空機業界において、機械加工が不要な接着を用いた製造工程が注目を浴びているなど、社会的な要請も大きい。その社会実装のためにも、接着の高強度や界面の残留応力の低減などの接着技術の信頼性向上と、熱放散などの多岐にわたる高機能化が重要となる。

セルロースは植物が自身の骨格を支えるために生産する多糖類である。そして、毎年 2000 億トンと最も多量に生産されるバイオマス資源であり、低環境負荷、リサイクル性を有することから、再生可能な環境調和型材料として注目を集めているとともに古くから紙や繊維、フィルム、布などさまざまな形態で用いられてきた、身近な天然高分子の 1 つである。古くから利用されてきた理由としては、天然に豊富に存在することに加え、優れた材料特性を有しているためである。セルロースは、分子内および分子間に存在する強固な水素結合により、力学的、熱的に高い物性を有している。天然植物繊維の最高の引張強度としては 1GPa を上回り、ガラス繊維に匹敵する。さらに近年、繊維径 20 μm 程度の天然セルロース繊維から繊維径 100nm 以下のセルロースナノファイバー(CNF)を作製する手法が確立された。CNF は、鋼鉄の 1/5 の軽さで 5 倍以上の強度を有し、石英ガラスの 1/50 の低熱膨張率と 2 倍の高熱伝導率を併せ持ち、力学的、熱的に優れた性能を示す。

しかし、多くの材料のバイオベース化が進められているが、従前のこれまでの研究では合成高分子の単なる代替でしかなく、力学物性もバイオベース化により低下するなどの多くの課題が取り残されている。本研究では、CNF を利用したバイオベース接着剤を創出することで、単なる合成高分子の接着剤の代替ではなく、合成高分子では達成が困難なような CNF の特性を接着剤として発現していくことに取り組んでいく。特に、CNF は、高強度、高熱寸法安定性、そして高熱伝導性を兼ね備えており、その CNF を共有結合により接着剤のネットワーク構造に取り込み、CNF の構造を制御することで、これまでの代替品とは一線を画する CNF 複合接着剤の創出に取り組み、高接着強度・ゼロ残留応力・高熱伝導性の発現を目指すことを目的とした。

(4)本研究の概要

まず、本研究では、CNF の表面の官能基の変換を検討した。セルロースナノファイバー(CNF)に対し、アミノ化を施し、その構造と物性について評価を行った。この際、水中での過ヨウ素酸化反応後に還元的アミノ化を施すことで、有機溶媒を使用せずに、CNF 表面に多くのアミノ基を修飾可能かつ簡便な方法でアミノ化 CNF の作製を試み、アミノ化反応が CNF の各種物性に与える影響について検討を行った。機械的解繊処理を施した CNF として GCN、化学的解繊処理を施した CNF として TEMPO 触媒酸化セルロースナノファイバー(TOCN)を参照試料とした。GCNに対し、アミノ化反応を施すことで AGCN を作製した。

作製した各 CNF の FT-IR スペクトルを比較したところ、いずれの CNF においてもグルコピラノース環に由来する吸収バンドが確認された。さらに、各 CNF の X 線回折プロファイルと比較すると、セルロースの I β 型結晶の 200 面に由来する回折ピークが観察された。以上から、解繊、アミノ化後においてもセルロースの分子構造及び結晶構造が維持されていることが示された。また、作製した各 CNF の熱膨張率を比較したところ、AGCN の熱膨張率は増大した。これは、アミノ化の過程でグルコピラノース環の一部が切断されたことにより AGCN 弾性率が低下したためであると考えられた。つづいて、熱伝導率に着目すると厚み方向、面内方向のいずれにおいても各 CNF の熱伝導率は同程度の高い熱伝導性を示した。このことから、アミノ化後も CNF は熱伝導性フィラーとしての利用が可能であることが示された。

さらに、水性エポキシ樹脂の主剤(EP)に対し、GCN、TOCN、AGCN を硬化剤としての役割を兼ね備えたフィラーとして充てんすることで、EP/GCN、EP/TOCN および EP/AGCN 複合材料を作製した。この際、EP と各セルロースナノファイバー(CNF)水分散液を水中にて混合する、有機溶媒を使用しない簡便な手法を用いて EP/CNF 複合材料を作製し、CNF の表面官能基や分散性が複合材料の構造と各種物性へ与える影響について検討を行った。作製した複合材料のトルエンへの膨潤率から架橋密度を算出したところ、EP/GCN と比較して EP/AGCN の架橋密度が最も高くなった。これは、AGCN の表面のアミノ基のエポキシ基との反応性が高く、GCN と比べてより密に架橋を形成することができたためであると考えられた。

熱膨張性を比較したところ、EP/PA が温度上昇に伴い、熱膨張した一方で EP/CNF の熱膨張は大幅に抑制された。これは、低熱膨張性を有する CNF が複合材料内で架橋を形成し、その補強効果を発揮したためであると考えられた。また、EP/GCN と比較して EP/AGCN の熱膨張率が小さくなった。これは、GCN と比較して AGCN がより多くの架橋点を形成したためであると考えられた。さらに、複合材料の熱伝導性を比較したところ、面内方向において EP/AGCN の熱伝導性が最も高くなった。これは、AGCN がフィルム表面に対して平行な方向に配向したこと、複合材料内で凝集したことに起因していると考えられた。

以上の結果より、AGCN を硬化剤としての役割を兼ね備えたフィラーとして利用することで、AGCN のアミノ基がエポキシ基と反応し、マトリックスである EP と架橋構造を形成することによって、熱寸法安定性が増大することが明らかとなった。さらに、AGCN が熱伝達経路を形成することで複合材料の熱伝導性が増大することが明らかとなった。

(5)本研究の内容及び成果

固形分濃度 0.8 wt%の GCN 水分散液 500 mL に対し、2-プロパノールを 35 mL 加え、攪拌した。さらに、過ヨウ素酸ナトリウムを 2.16g 加えた。過ヨウ素酸ナトリウムは光によって分解するため、容器ごとアルミホイルで包むことで光が侵入しない状態で 1 時間反応させた。反応後、エチレングリコールを 2g 加え、過ヨウ素酸酸化反応を停止させることで過ヨウ素酸酸化 GCN(POGCN)分散液を得た。POGCN 分散液に対し、2-ピコリンボラン 0.18g, 酢酸アンモニウム 0.85 g を加え、攪拌した。その後、pH が 9 を超えないように時間をかけて 0.2mol/L のアンモニア水溶液 70 mL を加えた。その後、1 晩攪拌することでアミノ化反応を行った。反応終了後、水素化ホウ素ナトリウム 0.07g を加え、4 時間攪拌することで残存するアルデヒド基をすべてヒドロキシ基へと還元した。試料に対し、遠心分離機による遠心分離と純水への再分散(500 mL)によって洗浄を行った。洗浄終了後、得られたアミノ化後の GCN のヒドロゲルをセルロース固形分濃度が 0.5 wt%となるように蒸留水に分散させ、高速せん断ミキサー(Waring, X-TREME MX1200XT)に投入し、11000 rpm で 1 分間攪拌し、AGCN 水分散液を作製した。

TOCN, GCN および AGCN 水分散液に対して、表面に剥離処理を施されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いて作製した箱状の容器に静かに流し込み、40 °C のオープン中で 4 日間キャストすることで、膜厚がおよそ 50 μm の TOCN 単体, GCN 単体および AGCN 単体フィルムを作製した。

さらに、EP の濃度が 50 wt%の水分散液に対して GCN, AGCN および TOCN 水分散液を加え、攪拌した。この時、各 CNF の充填量は、フィルム全体に対して 30 wt%となるように調整した。これらの水分散液に対し、およそ 30 分間、減圧脱泡処理を施した。その後、表面にはく離処理を施してあるポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上で、オープンにて 40 °C で 4 日間キャストし、120 °C で 4 時間加熱することで硬化させ、厚さ 100 μm , 縦横 100 mm のフィルムを作製した。また、参照試料として PA 水分散液および PVA 水溶液を用いて同様の手法で EP/PA, EP/PVA フィルムを作製した。

そして、得られた CNF の同定として、原子間力顕微鏡(AFM)や電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察、フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定および電気電導度滴定による官能基評価、X 線回折測定によるセルロースの結晶性評価、熱機械分析(TMA)測定による線膨張係数評価を行った。

さらに、複合材料フィルムの EP/GCN, EP/TOCN および EP/AGCN の評価として、膨潤率測定による架橋密度評価および動的粘弾性測定(DMA)による力学特性、示差走査熱量測定(DSC)によるガラス転移挙動評価、TMA 測定による熱膨張挙動評価、周期加熱放射測温法による熱拡散率及び熱伝導率測定、バイメタル法による残留応力評価に取り組んだ。

(6)本研究の考察

まず、各種表面特性を有する CNF の繊維径を原子間力顕微鏡(AFM)や電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察により評価した。その繊維径は GCN および AGCN の繊維径は GCN で $36.7 \text{ nm} \pm 15.3 \text{ nm}$, AGCN で $28.7 \text{ nm} \pm 18.4 \text{ nm}$, TOCN で $1.9 \pm 0.5 \text{ nm}$ と算出され、いずれもナノファイバーへと解繊されたことが示された。また、GCN のナノファイバー形態に着目すると繊維が一部凝集している様子が観察された。さらに、AGCN において数十 nm から数 nm と幅広い直径の繊維が観察された。これは、アミノ化の過程で、繊維表面の一部が剥離したためであると考えられた。

さらに、添付の図 1 に示した。GCN, TOCN および AGCN の FT-IR スペクトルを示した。精製ケナフ, GCN および TOCN のいずれのスペクトルにおいても、 1060 cm^{-1} 付近に現れるグルコピラノース骨格振動のバンドに変化が見られなかった。したがって、グラインダー処理、および TEMPO 酸化処理は、セルロースの骨格構造に影響を及ぼさないことが示された。一方で AGCN では、グルコピラノース環に由来する吸収バンドの強度が低下した。このことから、アミノ化の過程で、グルコピラノース環の一部が開環していることが示唆された。TOCN においては、精製ケナフのスペクトルには現れなかった 1650 cm^{-1} 付近のバンド強度が増加した。これはカルボニル伸縮振動のバンドであることから、TOCN において TEMPO 触媒酸化によるカルボキシ基の導入が定性的に示された。さらに電気伝導度滴定の結果から、TOCN に含まれるカルボキシ基量は $1.38 \text{ mmol/g-cellulose}$ となり、カルボキシ基量の定量化に成功した。AGCN に含まれるアミノ基量は $1.69 \text{ mmol/g-cellulose}$ であることも確認できた。また、図 1 の X 線回折プロファイルからセルロース β 型由来の、 $2\theta = 14.9^\circ$ の(110)面、 $2\theta = 16.6^\circ$ の(1-10)面、 $2\theta = 22.5^\circ$ の(200)面が現れた。これより、ナノファイバー化およびアミノ化により結晶構造に変化がないことが確認された。その結晶化度は、GCN で 62%, TOCN で 54%となった。また、AGCN において、セルロース II 型由来の $2\theta = 12.1^\circ$ の(101)面や $2\theta = 20.2^\circ$ の(10-1)面の回折ピークが観察された。このことから、アミノ化の過程で II 型結晶が形成されていることが示唆された。また、その結晶化度は、セルロース I 型において 58%, セルロース II 型において 6%となった。さらに、線膨張係数は、GCN, TOCN および AGCN フィルムの CTE はそれぞれ $12.4 \times 10^{-6} / \text{K}$, $23.5 \times 10^{-6} / \text{K}$, $4.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ となり、アルミニウム($23.1 \times 10^{-6} / \text{K}$)や銅($16.5 \times 10^{-6} / \text{K}$)の CTE に匹敵していた。

さらに、エポキシとの複合材料の結果を図 2 に示した。膨潤率測定による架橋密度評価から EP/GCN と比較して、EP/AGCN の架橋密度が高くなった。これは、アミノ基の導入により EP/AGCN 間の架橋密度が高くなったと考えられた。また、EP/CNF 複合材料の中では EP/TOCN の架橋密度が最も高くなった。 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ における各試料の DSC 曲線を、表 5 には、DSC の測定結果から得られた、各試料の T_g を示した。EP/CNF 複合材料において EP/AGCN の T_g が最も高くなり、DMA から得られた結果と一致した。さらに、 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ における各試料の E' の温度依存性を示した。EP/PA ではガラス転移温度(T_g)を境に E' が大幅に低下した一方、EP/GCN, EP/AGCN および EP/TOCN ではこの低下が抑制された。これは、各 CNF が補強効果を発揮したことに起因すると考えられた。さらに、EP/AGCN の T_g が最も高くなった。これは、複合材料内で EP/AGCN が密に架橋構造を形成したためであると考えられた。そして、接膨張係数は、

⑤

EP/GCN, EP/TOCNと比較するとEP/AGCNの熱膨張率が最も小さくなった。これは、EP/AGCN間により多くの架橋点が形成されたことで、EPの分子鎖の運動性が低下したことに起因すると考えられた。また、面内方向ではEP/AGCNの熱伝導性が最も大きくなった。これには3つの要因があると考えられた。まず1つ目は、AGCNの面内配向性が高いため、より多くの面内方向の熱伝達経路を形成したことが影響したと考えられた。2つ目に複合材料内でAGCNが凝集したことにより、繊維間の接触頻度が増したことで熱の伝達効率が增大したことも影響していると考えられた。3つ目に、GCNと比較してAGCNは、EPとより多くの架橋点を形成し、EP/AGCN間の界面の熱伝達が促進されたことも寄与していると考えられた。以上これらの3つの要因により、EP/AGCNの面内方向の熱伝達が最も高くなったと考えられた。そして、バイメタル法より得られた各試料の残留応力を、測定に用いたEP/TOCNアルミ板試料の写真を示した。この結果、EP/GCNおよびEP/AGCNにおいては、圧縮方向に応力が生じていることが明らかとなった。これは、被着体であるアルミ板と比較して、EP/GCNおよびEP/AGCNの熱膨張率が小さいことに起因していると考えられた。一方で、EP/PAおよびEP/PVAにおいては、引張方向に応力が生じていることが明らかとなった。これは、被着体であるアルミ板と比較して、EP/PAおよびEP/PVAの熱膨張率が大きいことに起因していると考えられた。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

神戸大学 大学院 工学研究科 教授, 西野 孝

(8)本研究の成果の公表先

特になし

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。