

[事例・トピックス]

バイオマスポリマーナノコンポジット の特徴と用途

豊田工業大学 岡本 正巳*

バイオマスポリマーナノコンポジット研究は、単なる(ナノサイズの)複合化にはとどまらず、次世代の材料工学体系の基盤を構築・発展する研究分野として位置づけられる。バイオマスポリマーであるポリ乳酸は、生体適合性が極めて高い高分子材料であることから、再生医療の足場やドラッグデリバリー、更には細胞分離膜までを視野に入れた新しい多機能材料としての展開が期待される。

はじめに

材料科学研究の究極の目標の一つに多機能材料の開発が挙げられる¹⁾。これらの材料はそれを構成する物質の特性が2つ以上同時に強化された結果、2つ以上の従来の材料を一度に代替できることが可能となる。例えば、航空機の翼や胴体で使用可能な軽量かつ高剛性、そして導電性・高耐火性を兼ね備えた多機能複合材料である。世界規模で急速な発展を遂げたポリマー/クレイ系ナノ複合材料も、この多機能複合材料としてこれまでに技術発展してきた。またポリマー系ナノコンポジット研究の全分野と用途を扱うすばらしい総説記事や解説書も既に出版されている²⁾³⁾。

しかし、ナノコンポジット材料の世界市場は研究状況に見られるような劇的な変化はなく、むしろゆっくりとしたものである。ナイロン6/クレイナノコンポジット⁴⁾はエンジンプロック付近の金属部品に代わる材料として軽量化をもたらした。最近の用途展開の例としては、高耐衝撃性と低線膨張係数を併せ持つオレフィン系熱可塑性エラストマーナノコンポジットが開発され、Hummer H2

SUT車に搭載されたことが米GM社から発表されている⁵⁾。そして、ナノフィラーは難燃性添加剤に対してほぼ普遍的に相乗効果をもたらすことが明らかとなっていることから、Kabelwerk Eupen AG社は電線被覆材料を、PolyOne[®]社は難燃性ポリプロピレン/クレイナノコンポジットをそれぞれ開発している⁶⁾。

一方で、枯渇資源である石油の代替材料としてのバイオマスポリマーを用いたナノコンポジットの研究・開発にも、社会的背景から多くの期待が寄せられている。既にバイオマスポリマーとしての地位を固めつつあるポリ乳酸(PLA)⁷⁾においては、更なる高性能化を目指した研究が行われている⁸⁾。

バイオポリマーの更なる普及拡大には、新機能の付与と高付加価値化が必要である。その一例として、超臨界CO₂を利用したナノコンポジット材料の開発に焦点を絞って紹介する。

超微細発泡体

超臨界CO₂を利用したナノコンポジット発泡体創成は、注目すべき研究分野である。特に、ナノフィラーが核形成効果を発現してセル数密度を増加させることが報告されてから⁹⁾、研究はますます活発化している。ある限られた条件で発泡成形

*おかもと まさみ：大学院工学研究科 研究教授
〒468-8511 名古屋市天白区久方2-12-1
☎052-809-1861

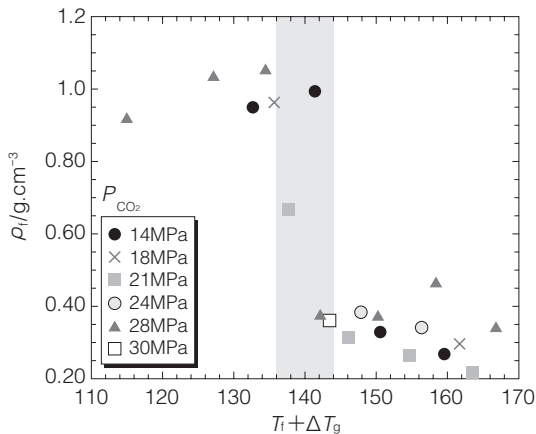


図1 異なる含浸圧力で得られたポリ乳酸系ナノコンポジット発泡体の密度(ρ_i)と発泡温度($T_i + \Delta T_g$)との関係

を行うと、セル形成の初期成長過程において密度がほとんど低下することなく超微細(ナノ)セル構造が形成されていることが見出されている¹⁰⁾。つまり、セルの合一を阻止することがナノセル構造を構築するためには重要な要素であることが分かってきた。そして、この研究にはポリプロピレンよりも剛性率の高いPLAが適している。セル形成条件を詳細に検討した結果、半結晶性ポリマーの融点より少し低い温度領域でマイクロセル構造からナノセル構造への劇的な転移が起こる領域が存在することが見出された。

図1は、ナノコンポジット発泡体の密度と発泡温度との関係を示してある。ここでは、超臨界CO₂が含浸することで低下したガラス転移温度をGibbs-DiMarzioらの理論を使って補正してある。140±4°Cをしきい値にして転移が起こっていることが分かる。低温領域で得られたナノセル構造は、高温領域で得られたマイクロセル構造と比較してセルが不均一な分布をしている。電子顕微鏡観察(図2)から、ポイドは必ずナノフィラー(この場合はモンモリロナイト)近傍から形成されていることが確認できる。また同時に、ナノフィラーの近傍から結晶ラメラの成長も観察されるので、結晶化と発泡との両方の核剤効果が証明されている。平均のセル径は200nm、セル数密度は5×10¹³個/cm³である。

新規ナノセル構造体は、これまでのマイクロセ

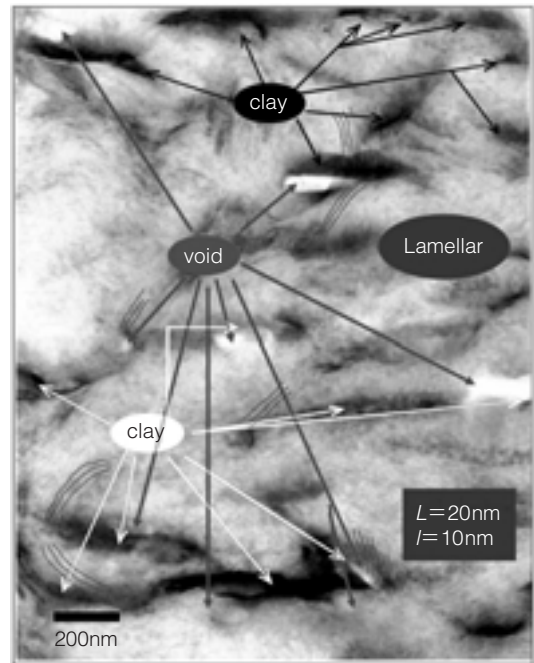


図2 ナノセル構造の電子顕微鏡像(L:長周期、l:ラメラ厚)

ル構造体では発現されなかった軽量・高剛性特性が見出されている。図3はPLAナノセル構造体(PLA/MMT-ODAとPLA/MMT-SBE)で得られた発泡体における比弾性率(K_i/K_p)と密度比(ρ_i/ρ_p)との関係を示している¹¹⁾。図中の実線は力学モデルから予測される値である。ナノセル構造体($\rho_i/\rho_p \sim 0.8$)は力学モデルの予想をはるかに上回り高い補強効率を示す。ほぼ同程度の相対密度をもつナノセル構造体と比較すると、より大きな補強効率はより小さなセル径で発現していることが分かる。このことはWeaireらの予測とよい一致を示している¹²⁾。ナノセル構造体はPLA発泡体と比較して5倍以上(23→122J/m)の衝撃強度が発現している。エラストマーを添加することなくナノセル構造体のみで衝撃強度の向上が図れることは、既にシミュレーションにて確認されているが、PLA単体よりも高い剛性率で、なお耐衝撃性が付与された材料が創成されている(図4)。

新規な3次元ナノ多孔体の創成

ナノセル構造体を用いた新規な3次元ナノ多孔

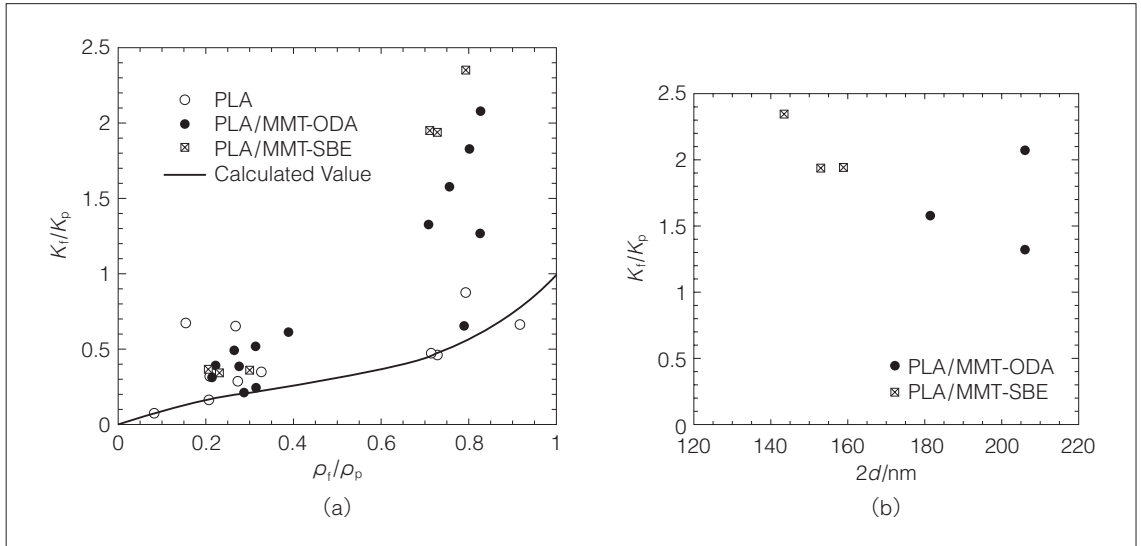


図3 (a)ポリ乳酸系ナノコンポジット発泡体における比弾性率(K_f/K_p)と密度比(ρ_f/ρ_p)との関係、(b)同程度の相対密度をもつナノコンポジット発泡体における比弾性率(K_f/K_p)とセル径($2d$)との関係

体の創成も試みられている。独立したナノセル構造をオープン構造に変化させることで、再生医療の足場やドラッグデリバリーを目指した用途展開が期待される¹³⁾¹⁴⁾。オープン構造(open pore)の構築には、穏やかな条件下で酵素を使った加水分解反応が利用されている¹⁵⁾¹⁶⁾。図5はPLAの分解酵素であるProteinase-Kを用いて、37℃にて分解実験を行った結果である。大きな比表面積を有するPLAナノセル構造体($3.6 \times 10^5 \text{mm}^2$)は、バルク(320mm^2)に比較して同じ結晶化度で約5倍分解速

度が大きいことが分かる。Poreの分布曲線を見ると、240時間分解後に得られた構造は球晶構造の骨組みを残しつつ、新たに10–100 μm のopen poreが形成されている(写真、図6)。ナノセル構造と酵素分解時間を制御することで、さまざまなporeサイズをもつ3次元ナノ多孔体を創成することが可能となる。

しかし、高機能材料としての用途を考えると、得られた3次元ナノ多孔体をより高精度に加工す

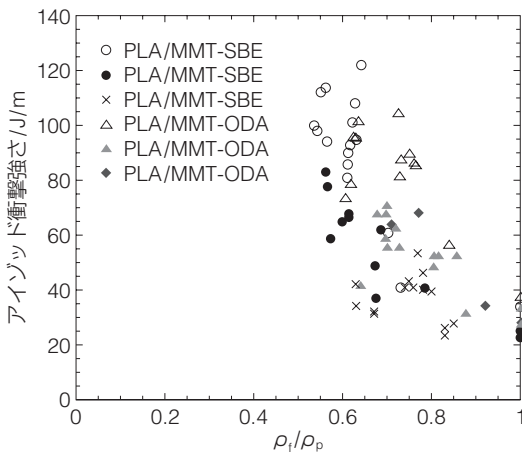


図4 ポリ乳酸系ナノコンポジット発泡体におけるIzod衝撃値

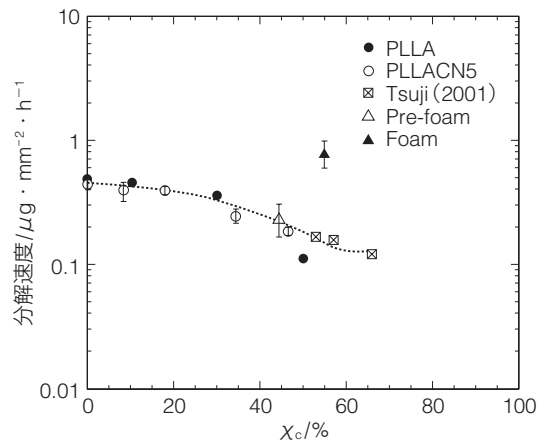


図5 Proteinase-Kを用いたポリ乳酸系ナノコンポジット(PLACN5)およびその発泡体(Foam)の加水分解反応速度の結晶化度依存性

ることが要求される。そのために近年大きく発展してきたラピッド製造(Rapid Manufacturing: RM)法を用いて、ナノセル構造体の2次加工を行い、新しい多機能材料の創製とその加工プロセスを構築することが検討されている。RM法は製品の設計、生産サイクルの短縮を目指して開発された革新的な加工方法で、従来の射出成形では実現不可能な3次元複雑構造体を容易に創製するための技術としてこれまで発達してきた。RM法ではCADを用いて複雑な形状の成形体を設計し、高分子材料の微粒子(約50 μm)を積層して選択的レーザー焼結(Selective Laser Sintering: SLS)にて界面を融着する。このプロセスを繰り返し(連続層化)を行うことで成形体を得られる(図7)。PLAは生体適合性が極めて高い高分子材料のひとつであることから、細胞分離膜までを視野に入れた新しい材料展開が期待できる可能性は十分にある¹⁷⁾。

展 望

無機フィラーのサイズではなくナノフィラーの性質を理解することで、ナノコンポジットの構造と物性の制御が可能となることが分かってきた。ナノコンポジット研究には次世代材料科学の発展に必要なエッセンスが凝集されている感がある。ナノコンポジットは機械的特性、可燃特性やガスバリア性を改善する目的で今後も使用されていくと思われるが、クレイ化学の基本原則に基づく制約が、電子伝導性や熱伝導性を必要とする用途や光学的用途で使用することを妨げている。この開発の方向には、他のナノ充填剤(量子ドット)と組み合わせる可能性が考えられる。将来的な用途として、本当の意味での多機能材料開発に焦点を当てなければならない。

国際的な動きとしては、2006年11月に韓国・ソウルで開催されたVersailles Project on Advanced Materials and Standards(VAMAS)¹⁸⁾運営委員会でポリマー系クレイナノコンポジットに関する新規Technical

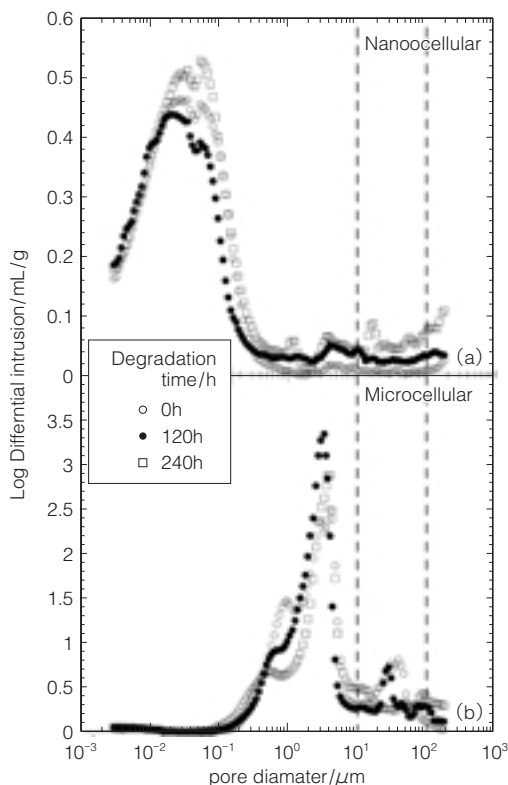


図6 poreの分布曲線。(a)ナノセル構造、(b)マイクロセル構造

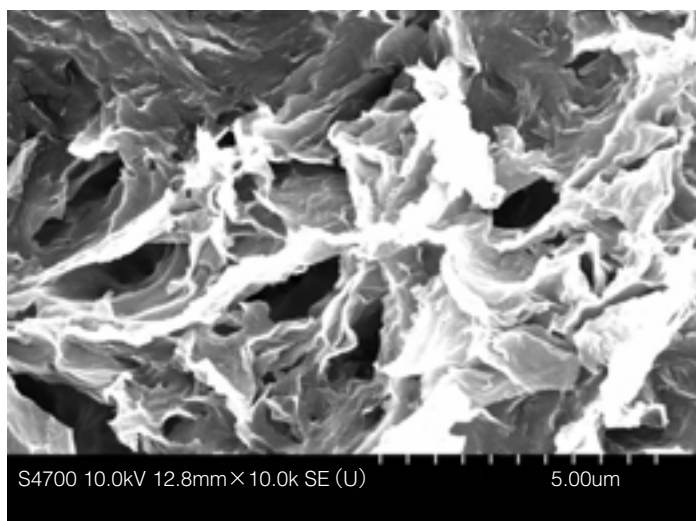


写真 240時間分解後に得られたopen pore構造

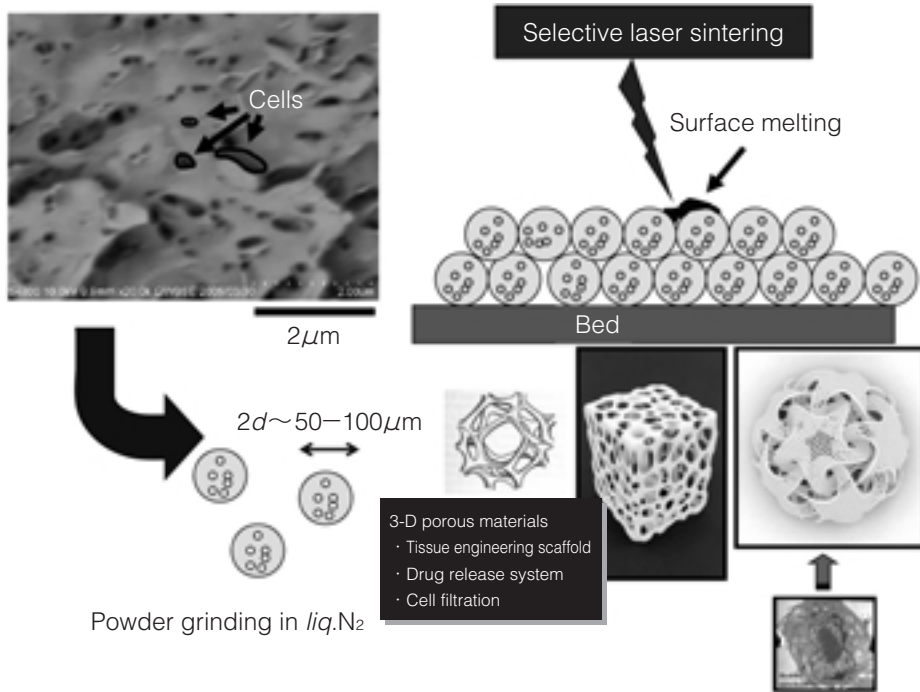


図7 選択的レーザー焼結ラビッド製造法を用いたナノセル構造体の2次加工

Working Areas(TWA)が提案され、2007年11月にTWA-33としてVAMASから正式に承認された。この国際プロジェクトに大きな期待が寄せられるとともに、ナノコンポジットの新たな局面が見られることを期待したい。

参考文献

- 1) F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, "Review article : Polymer Matrix Nanocomposites, Processing manufacturing and application : An Overview" J. Comp Mater., 40 1511-1576 (2006).
- 2) LA Utracki, "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", Rapra Technology Ltd., Shawbury, London (2004).
- 3) S. Sinha Ray, M. Okamoto, "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing" Progress in Polym. Sci., 28 (11), 1539-1641 (2003).
- 4) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1174 (1993).
- 5) HS Lee, PD Fasulo, WR Rodgers, DR Paul, Polymer 47, 3528 (2005).
- 6) Nanocomposites 2007, Brussels, Belgium, March 14-16 (2007).
- 7) <http://www.natureworksllc.com/>
- 8) Bio-inorganic hybrid Nanomaterials, E.Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y.M. Lvov Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).
- 9) M. Okamoto, P. H. Nam, M. Maiti, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, Hasegawa N, Okamoto H. Nano Lett., 1, 503 (2001).
- 10) Y. Ema, M. Ikeya, M. Okamoto Polymer, 47, 5350 (2006).
- 11) M. Okamoto, "Nano-structure Development and Foam Pro-

cessing in Polymer/Layered Silicate Nano-composites" in Polymeric Foams: Recent Development in Technology and Regulation, Process and Products S.T. Lee Eds., Taylor and Francis, pp 176-218 (2009)

- 12) D. Weaire, T-L. Fu J. Rheol, 32, 271 (1988).
- 13) A. G. A. Coombes, M. C. Meikle. Clin. Mater. 17, 35 (1994).
- 14) S. M. Hoedle, M. S. Watson, M. J. Whitaker, V. K. Popov, M. C. Davies, F. S. Mandel, J. D. Wang, K. M. Shakesheff, Chem. Commun. 109 (2001).
- 15) M. Bitou, M. Okamoto, Int. Polym. Process, 22, 446 (2007).
- 16) M. Bitou, M. Okamoto, Polym. Degrad. Stab., 93, 1081 (2008).
- 17) Loughborough 大学 (英国) の Innovative Manufacturing & Construction Research Center は、1.2Mポンドの研究予算を計上して、選択的レーザー焼結ラビッド製造法による高分子材料の加工に関するプロジェクトを2007年から推進している。筆者らは The Royal Society の国際ジョイントプロジェクトに採択され共同研究を推進している。
- 18) <http://www.vamas.org/> : VAMAS は材料や測定方法等に関する世界標準を提案し決定する国際組織であり、これまでの G7 (サミット構成国) に加え、韓国、中国、オーストラリアなどの参加希望国があり、VAMAS の組織・体制が拡大されつつある。日本では (独) 物質・材料研究機構 (NIMS) が標準化関係を担当しておりこの活動に参加、筆者はとりまとめ (world coordinator) を行っている。

