

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 4月 13日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20560090

研究課題名（和文） セルロースフィブリルを利用した低線膨張特性を有する環境適応型  
高分子系複合材料の開発研究課題名（英文） Development of Eco-friendly polymer composite with low coefficient  
of expansion ratio using micro fibrillated cellulose

研究代表者

大窪 和也（OKUBO KAZUYA）

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60319465

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、製造時に自ら凝集しがちなセルロースの微細フィブリルを高分子系複合材料の中で適した力学構造を持つ『第3の材料』として添加させ、低線膨張特性を有すると共に高レベルな疲労耐久性を付与する事を目的とした。微細フィブリルを薄層化した樹脂液中に配しせん断作用を利用すれば適切な分散ができると共に、添加繊維の相対的なサイズ差を利用して材料内部に3段階の階層部を作り、き裂防止による材料特性の改善が可能である事を示した。

研究成果の概要（英文）：

We developed novel technique to apply very thin additional fibers such as micro-fibrillated cellulose (MFC) to improve the mechanical fatigue properties with low thermal expansion of conventional composites based upon polymer as matrix and long fibers as main reinforcement, respectively. In fabrication, agglomeration of micro-fibrillated cellulose which was utilized as the “third material” in the liquid resin was adequately prevented by a dispersion technique with shear in very thin layer. The results showed that mechanical properties were improved by that hierarchy of reinforcement was created around the interphase due to the relative difference in scale between micro-sized fibers and reinforcing main fibers.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 1,300,000 | 390,000   | 1,690,000 |
| 2009年度 | 800,000   | 240,000   | 1,040,000 |
| 2010年度 | 700,000   | 200,000   | 910,000   |
| 2011年度 | 700,000   | 200,000   | 910,000   |
| 総計     | 3,500,000 | 1,030,000 | 4,550,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・材料力学

キーワード：マイクロ材料力学

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題に適応する新材料として、天然繊維を強化繊維とし、天然のプラスチック母材とする新材料（いわゆる天然由来の高分子系複合材料）を先駆的に利用する事は、環境問題を解決する手段となるだけで

はなく、我が国が、環境適応型材料の実用技術の中で世界の中で大きなシェアを担える分野であると信じる。しかしこの天然由来の高分子系複合材料は一般に力学的に貧弱であり、何かの機能的特長に特化して高機能化を模索しないと、広く既存の工

業材料の置換品を目指すだけでは、その2次的な代替品の域を出ない。この視点に至らなかった段階では、一般の工業原料を使う複合材料と比較して一般には劣る天然由来の高分子系複合材料の機械的特性を改善しようとして、多くの研究がなされてきた。例えば強化繊維にある化学処理が施されたり、高度で煩雑な過程をとまう予加工を施す手法〔例えば、特許公開2003-226821〕が提案されたりしている。これらの方法は天然繊維に確実な強化能力を付与できるが、天然由来の材料を作成するために工業的な原料または薬品を使用するとの矛盾を生じさせる。本申請者も、H17～H19年度における「高充填竹繊維強化熱可塑性樹脂グリーンコンポジットの開発」(日本学術振興会、基盤研究(B)(一般)、番号17360053)の研究分担者として、研究課題を通してこの基礎となる研究課題に取り組み、竹の天然繊維を化学処理や高度な機械加工なしに天然由来の高分子系複合材料の強化繊維とできる手法を提案して来た。しかし前述のように、広く一般的な機械的特性の確保だけを目指しては、材料開発における特化した先駆性を失う事となる。

ここで天然由来の代表的な新材料として、セルロースの微細フィブリルがある。これは、いわゆる草木から古典的な方法で取り出されるミリメートル単位の大きさの「天然繊維」ではなく、数10～数マイクロメータ、あるいは数100ナノメータ単位の寸法を持つ微細繊維(フィブリル)である。セルロースの微細フィブリルも木材から精製する事ができ、天然繊維を使う高分子系複合材料への機能付与を目指すには、適した原材料である。このセルロース微細フィブリルはその単体で見ると極めて剛性や強度が高い材料であるだけでなく、熱温度変化に対する線膨張変化が極めて低い特長を持つ。この新材料を用いると、天然繊維で強化される環境適応の基本構造を持ちながら、天然由来の高分子系複合材料に対して熱変形しない極めて安定的な特性を付与できる可能性がある。しかしこのセルロース微細フィブリルは、その特徴である微細化された形状を持つため、単位質量当たりの比表面積が大きく、そのまま単に複合材料中に投入しても、自ら凝集して、本来の付与すべき機能を発揮しない。従って、適当な加工方法が必要である。このような背景をもとに、本研究課題を遂行した。

## 2. 研究の目的

本研究課題では本交付期間内に得る成果として、自ら凝集し本来の特長を発揮し

ないセルロースの微細フィブリルを、天然由来の高分子系複合材料の中で適した力学構造を持つ『第3の材料』として利用できる技術を確立する事を研究目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、天然由来な微細フィブリルをその高分子系複合材料の中に『第3の材料』として使用する事を手段とした。複合材料の強化材には、当初には天然繊維の一種である竹またはジュート繊維などを使用し、高分子系複合材料の母材には、同じくトウモロコシ等の糖質から精製される天然由来のポリ乳酸を使用した。このセルロースの『第3の材料』も同じく天然由来であり、高分子系複合材料の環境適応性を損なう事はない。この『第3の材料』を材料本体の中で最適な分散配置を行う事により、元々の天然由来材料の持つ社会的利点を損なう事なく、新機能を付与する事を本研究の特色とした。研究では特に、微細フィブリルを単に添加するだけではなく、少量にて最適な機能を発現させるべく、適切な配置と分散を実現させ、材料の持つ内力分担機構を変更させる事を具体的手段とした。本研究は国内外で行われているナノ複合材料に対する基本技術を環境適応型高分子系複合材料の分野に応用する応用研究であった。

## 4. 研究成果

- (1) 研究の1年目においては、微細フィブリルの凝集を適切に分断させ、樹脂液中で分散させる基本技術を確立した。研究では、高分子材料の中での微細フィブリルの、基本的な分散特性を把握し、使用する天然由来な微細フィブリルの高分子系複合材料に対する添加量と機械的特性との関係を示した。また添加する微細フィブリルを分散させるための有効な手段とその手法を明らかにした。具体的には、これを行うための素材には、水分散系のポリ乳酸および親水基を持つ竹繊維を母材ならびに主強化材とし、水中分散させた微細フィブリルを『第3の材料』のために使用するのが適切である事を判断した。また微細フィブリルの凝集化を防止して、母材中に添加した微細フィブリルを良好に分散するために、適量の純水を用いて薄層化する手法が適当である事も示した。またこれにより得られた材料を用いると、得られる複合材料の破壊に要するひずみエネルギーが特に向上する事も示した。
- (2) 研究の2年目においては、微細フィブリルを少量に複合材料の主強化繊維である天然繊維の周囲に適切に配置させ、強化繊維の持つ内力分担機構を変更させる手

法を確立した。具体的には、使用した天然繊維である竹繊維と親和性の高い水分散系のポリ乳酸の中に微細フィブリルを分散させ、適切な温度条件のもとで加圧成形する事により、強化材として使用した竹繊維と同質のセルロース成分が竹繊維の破壊、すなわち脆性的なき裂発生を抑制するような安定性の高い材料系を実現した。また具体的には、数 $\mu\text{m}$ の微細繊維を用いる本条件の場合には、微細フィブリルの線膨張係数が小さいため、薄層化した微細繊維の分散膜の中にせん断応力の勾配を設ける事が有効である事も示した。

(3) 研究の3年目においては、分散化された微細フィブリル化セルロースを用いた天然繊維強化複合材料を実際に作成し、その力学的特性（強度および破壊じん性値）の向上と、それを支配する破壊損傷機構の改善を検証した。具体的には、本手法によって対象とした材料の臨界的な最大強度の増加はわずかに増加するとともに、一般に天然繊維を用いる高分子系複合材料では低いと言われる破壊エネルギーを約2倍（200%）に向上させる事ができた。本手法によって微細フィブリル化セルロースを適切に添加すると、特に繊維強度が低い天然繊維を利用する複合材料の最終破壊を支配するき裂進展が強化繊維の直前位置に達し繊維/母材間の界面破壊を引き起こすまでに至るまでの間に比較的大きな変形が強化繊維の周辺にて許容され、その結果としてき裂進展の経路付近で局所的なひずみエネルギーが分散化される事によりこれらの改善がもたらされるような力学機構が存在する事も示唆できた。またこれらの改善手法は、天然繊維を強化材とする複合材料にだけでなく、カーボン繊維などの汎用的な工業繊維を使う複合材料でも応用可能である事がわかった。



図1 添加繊維が主繊維付近に生じる損傷き裂の進展を抑制したモデル実験の例。

(4) 研究の4年目においては、研究内容を発展させ、天然のプラスチック母材とする複合材料（いわゆる天然由来の高分子系複合材料）だけでなく、汎用の高機能タイプの炭素繊維強化複合材料にも、本手法

を展開する事とした。特に強化繊維と母材に添加する微細フィブリルとの破壊時の力学的な干渉作用を明らかにし、安定した機械的特性の改善を得られるような力学条件を明確化した。研究では添加した微細繊維が混在した材料をマクロに評価するのではなく、単繊維と微細フィブリル含有樹脂だけの干渉効果の基本特性を把握できるモデル試験法を模索し、その評価手法を確立し、本研究で得られた効果の特徴付けを定量的に行えるようにした。

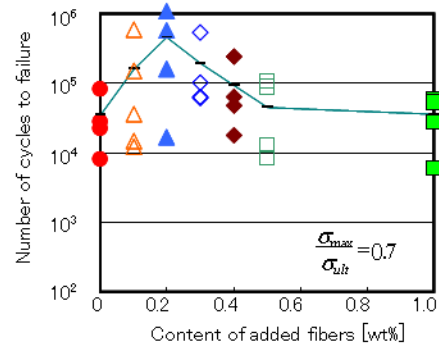


図2 微細繊維の添加による疲労耐久寿命の改善の一例。

具体的には、フィブリルが存在する母材中に生じる内部損傷き裂が強化繊維（いわゆる主繊維）を横切る際のき裂進展抵抗を定量化する検証実験を行い、その改善の効果の原理に関する力学的に合理的な説明モデルを提案した。なお現実の支配現象の不安定性を決定するパラメータの本質的定義にまでは至らなかったが、本研究にて明らかにした改善の効果は、実際には複合材料の強化繊維（いわゆる主繊維）が多数に並列的に存在するが故に発現する考え方も提案する事ができた。

これらにより、セルロースに代表される微細フィブリルを、繊維強化複合材料の耐久特性を改善するための『第3の材料』として利用する際の基本技術とそれに関連する力学的知見を提示する事ができた。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計10件）

1. Nguyen Tien Phong, Toru Fujii, Bui Chuong, Kazuya Okubo, Study on How to Effectively Extract Bamboo Fibers From Raw Bamboo and Wastewater Treatment, J. Materials Science Research, 査読有, Vol.1, No.1, pp.144-155 (2012), .

2. 鈴木茂之, 大窪和也, 藤井透, 竹繊維を用いた紙のセラック添加による複合化とその比弾性率に及ぼす効果, 材料, 査読有, Vol.60, No.5, pp.413-417 (2011).
  3. Mohamed H. Gabr, Mostafa Abd Elrahman, Kazuya Okubo, Toru Fujii, Interfacial adhesion improvement of plain woven carbon fiber reinforced epoxy filled with micro-fibrillated cellulose by addition liquid rubber, 査読有, J. Material Science, pp.3841-3850 (2010).
  4. Takahiko Yoshi, Kazuya Okubo, Toru Fujii, Stiffness reduction of woven CFRP and CFRTP spring under ultra high cyclic fatigue for vibration conveyor, Advanced Materials Research, 査読有, Vol.123-125, pp.217-220 (2010).
  5. Mohamed H. Gabr, Mostafa Abd Elrahman, Kazuya Okubo, Toru Fujii, Effect of microfibrillated cellulose on mechanical properties of plain-woven CFRP reinforced epoxy, Composite Structures, 査読有, Vol.92, pp.1999-2006 (2010).
  6. Mohamed H. Gabr, Mostafa Abd Elrahman, Kazuya Okubo, Toru Fujii, A study on mechanical properties of bacterial cellulose/epoxy reinforced by plain-woven carbon fiber modified with liquid rubber, 査読有, Composites: Part A, Vol.41 pp.1263-1271 (2010).
  7. 田中千晶, 大窪和也, 藤井透, 摩砕した竹繊維のフィブリル化度の最適化によるPLA複合材料の機械的特性の改善, 材料, 査読有, Vol.58, No.15, pp.368-373 (2009).
  8. Kazuya Okubo, Toru Fujii and Erik T. Thostenson, Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose, 査読有, Composites: Part A, Vol.40, pp.469-475 (2009).
  9. Norifumi Takagaki, Kazuya Okubo and Toru Fujii, Improvement of fatigue strength and impact properties of plain-woven CFRP modified with Micro Fibrillated cellulose, Advanced Material Research, 査読有, Vols.47-50, pp.133-136 (2008).
  10. Kazuya Okubo, Tastyua Tanaka, Toru Fujii, Takayasu Fujiura, How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers, Ryoko Tokoro, Duc Minh Vu, J. Material Science, 査読有, Vol.43, pp.775-787 (2008).
- [学会発表] (計 24 件)
1. Nguyen Tien Phong, Kazuya Okubo and Toru Fujii, CAN QUITE A FEW AMOUNT OF POLY(VINYL ALCOHOL) NANO-FIBERS SIGNIFICANTLY IMPROVE THE DURABILITY OF CARBON CARBON FIBER/EPOXY COMPOSITE, 第3回日本複合材料合同会議 (JCCM-3), 2012年3月7日, キャンパスプラザ京都 (京都市)
  2. 河合江美, 大窪和也, 藤井透, 微細 Polymer 繊維の添加による炭素繊維強化プラスチックの疲労特性の改善, 第3回日本複合材料合同会議 (JCCM-3), 2012年3月7日, キャンパスプラザ京都 (京都市)
  3. J. Koike, K. Okubo, T. Fujii, EFFECT OF NEEDLE PUNCHING ON STRENGTH OF STAMPABLE SANDWICH SHEET FABRICATED WITH BAMBOO FIBER AND RECYCLED CARBON FIBER MAT, The 18th International Conference on composite Materials, 2011年8月21日, ICC Jeju, (Jeju, 韓国)
  4. Ruriko MONOBE, Kazuya OKUBO, Toru FUJII, Improvement of mechanical properties of sandwich sheets fabricated with bamboo and recycled carbon fibers previously, International Symposium on Sustainable Composites, 2011年10月5日, Songhua University, (Shanghai, China)
  5. Nguyen tien Phong, Toru fujii, Kazuya Okubo, Sutudy on how to effectively extract bamboo fibers from raw bamboo and wastewater treatment, 56th FRP CON-EX 2011 講演会, 2011年11月1日, 大阪市立工業研究所(大阪市)
  6. 河合江美, 大窪和也, 藤井透, 微細 Polymer 繊維添加による炭素繊維強化プラスチックの機械的特性の改善, 56th FRP CON-EX 2011 講演会 2011年11月1日, 大阪市立工業研究所(大阪市)
  7. Wataru Okabe, Kazuya OKUBO, Toru FUJII, Improvement of Fatigue Life of Plain-woven CFRP Enhanced with Novgorod Fibers, The Eighth Korea-Japan Joint Symposium on Composite Materials, 2011年11月17日, Changwon National University,

- Changwon, (韓国)
8. Ryohei Aoyama, Kazuya Okubo and Toru Fujii, Modification of CFRP pipe with MFC (Micro Fibrillated Cellulose) to improve fatigue life under cyclic impact loading, The Eighth Korea-Japan Joint Symposium on Composite Materials, 2011年11月17日, Changwon National University, Changwon, (韓国)
  9. Syunichi Uematsu, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, Improvement of fatigue life of CFRP pipe modified with micro-fibrillated cellulose subjected to cyclic impact loading, Hybrid Materials 2011, 2011年3月9日, the Palais des Congrès, (Paris, France)
  10. Xiaochen Fu, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, Application of spring-back molding and needle punching technique to fabrication of stampable bamboo fiber sheet processed with pressed mat, The 7th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-7), 2010年11月16日, Taipei World Trade Center Club (Taipei, Taiwan).
  11. KAZUYA OKUBO, TORU FUJII and XIAOCHEN Fu, An application of bamboo fiber in Japan - Effect of needle punching and spring-back molding on stiffness of stampable bamboo fiber sheet processed with pressed mat -, 5th Vietnam Conference on Chemical Sciences- VCCS-5, 2010年11月16日, Hanoi University of Technology (Hanoi, Vietnam)
  12. Tomoya YASHIRO, Kazuya Okubo Toru Fujii, Application of natural (Micro Fibrillated cellulose) to improve fatigue life of plain CFRP, JISSE-11(11th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition, "Advanced Material Technology for Sustainable Development"), 2009年11月27日, 東京ビックサイト (東京都).
  13. Xiaochen Fu, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, Effect of needle punching and PVA treatment on mechanical properties of stampable sheet processed with bamboo fiber mat, Third Japan-China Joint Seminar on Green Composites, 2009年10月7日, Donghua University (Shanghai, China)
  14. 大窪和也, 藤井透, 鈴木茂之, 竹単繊維を用いて沙紙する紙の比剛性に及ぼす竹齢の影響, 日本機械学会 2009年度年次大会, 2009年9月16日, 岩手大学 (岩手市)
  15. Keisuke Wakasugi, Kazuya Okubo, Toru Fujii, Improvement of strength of bamboo fiber paper by addition of MFC (Micro Fibrillated cellulose), The Sixth International Workshop on Green Composites (IWGC-6), 2010年9月10日, Geumosan Hotel (Geumosan市, 韓国)
  16. Takahiko Yoshi, Kazuya Okubo, and Toru Fujii, Stiffness reduction of woven CFRP and CFRTP spring under ultra high cyclic fatigue for vibration conveyor, The 3rd International Conference on Multi-Functional Materials and Structures (MFMS2010), 2010年9月16日, Jeonbuk Provincial Government (Jeonbuk市, 韓国)
  17. 若杉景祐, 大窪和也, 藤井透, フィブリル化アラミド繊維により強化した圧縮化セルロースの機械的および熱特性, 第58期日本材料学会学術講演会, 2009年5月24日, 愛媛大学 (愛媛市).
  18. Yohei JINN, Shigeyuki SUZUKI, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, Kazuyoshi MIMURA, Effect of surface treatment and addition of micro fibrillated bamboo fiber on mechanical properties of loudspeaker diaphragm, The IUMRS International Conference in Asia, 2008年12月9日, 名古屋国際会議場(名古屋市)
  19. 矢代友哉, 大窪和也, 藤井透, エポキシ樹脂へのMFC添加による平織りCFRPの疲労寿命の向上, 53th FRP. CON-EX 2008, 2008年11月25日, 同志社大学今出川キャンパス (京都市).
  20. Kaho MATSUOKA, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, APPLICATION OF HIGH HOMOGENIZATION TECHNIQUE TO FABRICATION OF ELECTRIC TESTING PROBE DISK USING MICRO-FIBRILLATED BACTERIA CELLULOS, The Third International Conference on Material and Processing, 2008年10月8日, Northwestern University (Evanston, Illinois, USA)
  21. Nnorifumi TAKAGAKI, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, Fatigue and impact properties of plain-woven CFRP modified with Micro Fibrillated Cellulose, The 6th Asian-Australian Conference Materials, 2008年9月25日, 熊本大学 (熊本市).
  22. Kaho MATSUOKA, Kazuya OKUBO, Toru FUJII, High Homogenization

Technique for Micro-fibrillated bacteria Cellulose to Fabricate electric testing probe Disk, International Workshop on Green Composites, 2008年8月9日, コラッセふくしま(福島市)

23. Norifumi Takagaki, Kazuya Okubo and Toru Fujii, Improvement of fatigue strength and impact properties of plain-woven CFRP modified with Micro Fibrillated cellulose, Advanced Materials Research, 2008年7月27日, The Hong Kong Polytechnic University (Hong Kong).
24. 高垣宜史, 大窪和也, 藤井透, 大森一寛, 繰り返し衝撃 3 点曲げ荷重を受ける CFRP 円筒のき裂発生と進展モード, JCOM-38, 2008年3月11日, 同志社大学今出川キャンパス(京都市).

[図書] (計1件)

1. 藤井透, 西野孝, 合田公一, 岡本忠, 大窪和也ら, シーエムシー出版, 環境調和型複合材料 一開発から応用まで, 2011年, 276 ページ.

[産業財産権]

○出願状況 (計8件)

1. 名称: 炭素繊維の回収方法  
発明者: 藤井透, 大窪和也  
権利者: 学校法人同志社  
種類: 特許  
番号: 2012-069382  
出願年月日: 2012年3月26日  
国内外の別: 国内
2. 名称: 繊維強化プラスチック用組成物及び炭素繊維強化プラスチック  
発明者: 藤井透, 大窪和也, Nguyen Tien Phong  
権利者: 学校法人同志社  
種類: 特許  
番号: 2012-046521  
出願年月日: 2012年3月02日  
国内外の別: 国内
3. 名称: 不織布、及び、この不織布の製造方法  
発明者: 藤井透, 大窪和也  
権利者: 学校法人同志社  
種類: 特許  
番号: 2012-039703  
出願年月日: 2012年2月27日  
国内外の別: 国内
4. 名称: 再生炭素繊維の製造方法  
発明者: 藤井透, 大窪和也

権利者: 学校法人同志社  
種類: 特許  
番号: 2012-007831  
出願年月日: 2012年1月18日  
国内外の別: 国内

5. 名称: 繊維強化複合体  
発明者: 藤井透, 大窪和也, 植松峻一, 大森一寛, 御園和則  
権利者: 学校法人同志社, 美津濃株式会社  
種類: 特許  
番号: 2010-012030  
出願年月日: 2010年1月22日  
国内外の別: 国内
6. 名称: 炭素繊維強化炭素複合材料及びその製造法  
発明者: 藤井透, 大窪和也, 小武内清貴, 水野雅之, 仲辻毅  
権利者: 同志社大学, サンスター技研株式会社  
種類: 特許  
番号: 特願 2010-188976  
出願年月日: 2010年8月26日  
国内外の別: 国内
7. 名称: MFC を C/C 複合材料用プリフォーム材への添加による高強度 C/C 素材  
発明者: 藤井透, 大窪和也, 小武内清貴, 竹内康徳, 仲辻毅  
権利者: 同志社大学, サンスター技研株式会社  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-194259  
出願年月日: 2010年4月22日  
国内外の別: 国内
8. 名称: 炭素繊維強化炭素複合材料及びその製造法  
発明者: 藤井透, 大窪和也, 小武内清貴, 竹内康徳, 仲辻毅  
権利者: 同志社大学, サンスター技研株式会社  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-191034  
出願年月日: 2008年7月24日  
国内外の別: 国内
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
大窪 和也 (OKUBO KAZUYA)  
同志社大学・理工学部・教授  
研究者番号: 60319465