

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656394

研究課題名(和文) 製紙スラッジ由来セルロースナノ繊維の低コスト抽出法の開発とバイオ複合材料への応用

研究課題名(英文) Development of low-cost extraction method for cellulose nanofiber from paper sludge and application to biocomposites

研究代表者

高木 均 (Takagi, Hitoshi)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：20171423

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：製紙スラッジ(PS)は製紙産業における典型的な廃棄物である。しかしPSにはミネラル分が含まれており、加えてパルプも損傷を受けているためリサイクルし難い。本研究ではこのPSに対して化学処理と機械的処理を組み合わせた抽出方法を適用してセルロースナノ繊維の抽出を行った。そして生分解性樹脂と組み合わせたグリーンコンポジットを試作しその力学的特性の評価を行った。その結果、引張強さ115MPa、ヤング率6.8GPaの引張特性を有するグリーンコンポジットが得られた。この高い強度特性はセルロースナノ繊維による補強に加えて抽出時の超音波照射によって微細化したミネラルの補強効果によってもたらされたと推察される。

研究成果の概要(英文)：Paper sludge (PS) is one of the typical waste materials in the papermaking industry. The reuse of PS was difficult due to the existence of various minerals and damages in the pulps. Therefore, we extracted cellulose nanofiber from the PS by using chemical and physical treatments. The extracted cellulose nanofibre was combined with biodegradable resin to make green composites, and then the mechanical properties were examined. We found that the green composites obtained had tensile strength of 115 MPa and Young's modulus of 6.8 GPa. It is suggested that these high properties were derived from fiber reinforcement from cellulose nanofiber extracted and refinement of mineral particles by ultra-sonication during the extraction process.

研究分野：複合材料工学

キーワード：製紙スラッジ セルロースナノ繊維

1. 研究開始当初の背景

生活の豊かさに比例して紙類の消費が飛躍的に拡大してきた。そしてこの紙類の消費量増加に伴って製造中に発生する製紙スラッジ(PS)の量も増えている。しかし、この製紙スラッジに対する有効なリサイクル技術が無いためその大部分は有効利用されることなく焼却処分されている。

この問題を解決するため、これまでに行われてきた同様な取り組みの代表としては、谷口らによるセルロースナノ繊維「セリシュ」の開発が挙げられる[1]。谷口らは精製した木材パルプをピストン振動型高圧ホモジナイザーによって高いせん断力を付加して木質系パルプをマイクロフィブリル化してセルロースナノファイバーの抽出を行った。しかしこの方法は、装置が大型で高価であることに加えて材種によってはマイクロフィブリル化が困難であり、未開織の太いパルプ繊維が残留する問題を有する。次の事例として旭化成が開発したセルロース微結晶「アピセル」が挙げられる[2]。これは精製した木材パルプを酸加水分解して非結晶部を取り除いた後、機械処理を施すことによってセルロース微結晶を得る。この方法では得られるセルロースナノファイバーの長さが短く、かつ機械処理中に導入されるダメージにより繊維自身の強度が低下する問題がある。

2. 研究の目的

本研究では、パルプの内部構造を考慮して、セルロースナノファイバー同士を結合させているヘミセルロース、リグニンなどを化学処理により溶解させた後、これに超音波照射して開織を行ってナノファイバーを抽出し、この抽出したナノファイバーと生分解性樹脂を組み合わせたバイオマス複合材料開発を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) PS の処理 まず PS の汚れを落とすために蒸留水をマントルヒーター(HB-2000T, アズワン株式会社)で 70℃ に保ち 2 時間、攪拌機(PM-204, アズワン株式会社)を用いて 300rpm で攪拌を行った後、1 回脱水した。次にアルカリ処理として 5wt.%水酸化ナトリウム水溶液に PS を投入し、70℃, 300rpm で 3 時間攪拌を行った後、2 回脱水した。次に亜塩素酸処理として PS 量 2.5g につき 水 150ml、酢酸 0.2ml、亜塩素酸ナトリウム 1g の割合で水溶液を作製した。この溶液中に PS を投入し 75℃, 300rpm で 3 時間攪拌を行った。1 時間ごとに溶液作製時と同量の酢酸と亜塩素酸ナトリウムを懸濁液に投入した後、2 回脱水した。ここまでの脱水にはふるいを用いた。次に硫酸処理として 65wt.%硫酸水溶液に繊維を投入し、45℃, 300rpm で 40 分間攪拌した。次に超音波処理として硫酸処理後の PS を水に投入し、繊維含有率 5wt.%の懸濁液を作製した。この懸濁液をスターラー(HS-1D,

アズワン株式会社)により 200rpm で攪拌させながら、超音波発振機(UH-150, 株式会社エスエムテー)を用いて 1 時間の超音波処理を行った。ここまでの処理を“従来の処理”と呼ぶことにする。また作製条件の調整として、従来の処理からアルカリ処理を省略した PS, かつ超音波処理時間を 2 時間とした PS, かつ亜塩素酸処理後にふるいによる脱水を 2 回余分に行った PS の 3 種類を追加で作製した。

(2) タルク量の測定 前節で処理した PS を 75wt.%硫酸水溶液に繊維を投入し、33℃, 300rpm で 15 分間攪拌することで、セルロースを除去し、ふるいによる脱水回数が 3 回または 5 回の際のタルク量を測定した。

(3) 機械的特性の評価 PVA を 100℃ の水に溶解させ PVA 含有率 2wt.%の水溶液を作製した。真空脱泡スターラー(VDS-1, アズワン株式会社)により脱泡を行った。脱泡終了後、ポリスチレン容器に PVA 水溶液を投入した。その後 PVA 水溶液から水分を除去するために、30℃ の定温送風乾燥機(DRX-420DA, アドバンテック東洋株式会社)中に 48 時間放置することで乾燥させ、PVA フィルムを作製した。次に PS 含有率 10wt.%の PVA フィルムを作製するために、脱泡前の PVA 水溶液に処理した PS を投入した後、上記と同様の方法で PS 含有率 10wt.%の PVA フィルムを作製した。作製したフィルムを幅 10mm, 長さ 100mm の試験片に切り分け、インストロン万能試験機(5567 型, INSTRON)を用いて 試験速度 1.0mm/min, 標点間距離 30mm の条件で引張試験を行った。

4. 研究成果

(1) タルク量の測定 脱水回数が 3 回の場合では、タルクの質量率は 76wt.%, 体積率は 63vol.%となり、脱水回数が 5 回に増すと、タルクの質量率は 69wt.%, 体積率は 56vol.% と減少した。この差は脱水の際に、繊維やタルクが流出したためと推察される。

(2) 機械的特性の評価 引張試験の結果を図 1 に示す。アルカリ処理を省略して抽出したセルロースナノ繊維強化複合材料は、従来の複合材料よりも引張強度が 42%, ヤング率が 27%低下した。これは脱水回数が減少し、処理後の PS に含まれるタルクの比率が増加し、複合材料中の欠陥となることで機械的特性が低下したためと考えられる。次にアルカリ処理を省略し、超音波処理を 2 時間行った複合材料は、従来の複合材料よりも引張強度が 9%, ヤング率が 8%向上した。これは超音波処理によりタルクが微細化され、凝集が発生しても、欠陥となる程の大きさになり難かったこと、タルクと樹脂の接着面積が増大することで機械的特性が改善されたためと考えられる。次にアルカリ処理を省略し、超音波処理を 2 時間行い、ふるいによる脱水を 2 回追加で行った複合材料は、従来の複合材料

よりも引張強度が22%、ヤング率が8%向上し、115MPa、6.8GPaとなった。この結果から、この高い強度特性はセルロースナノ繊維による補強に加えて抽出時の超音波照射によって微細化したミネラルの補強効果によってもたらされたと推察される。

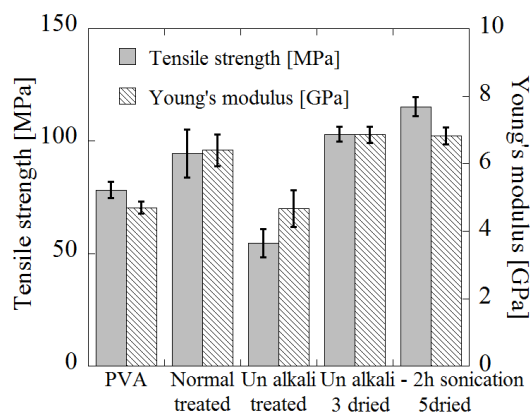


図1 試作したグリーンコンポジットの引張特性の変化

<引用文献>

- [1]谷口寛樹,尾道 浩,西村 協,微小繊維状セルロース「セリッシュ」の構造と物性,Cellulose communications, 2(2),1995
- [2]鎌田悦雄,セルロース系材料の応用:結晶セルロース アビセルの新展開,繊維学会誌, 51(12), 1995

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Kazuya Kusaka, Yuya Muneta, Development of green nanocomposites reinforced by cellulose nanofibers extracted from paper sludge, Modern Physics Letters B, 査読有り, Vol.29, No.06n07, 1540025_1-1540025_5, 2015

DOI: 10.1142/S0217984915400254
Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Bistamam Shahril Amin Mohd, Extraction of cellulose nanofiber from waste papers and application to reinforcement in biodegradable composites, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 査読有り, Vol.32, No.20, 1542-1546, 2013. DOI: 10.1177/0731684413494109

Jitendra K. Pandey, Antonio N. Nakagaito, Hitoshi Takagi, Fabrication and applications of cellulose nano-particle based polymer composites, Polymer Engineering and Science, 査読有り, Vol. 53, 1-8, 2013
DOI: 10.1002/pen.23242

[学会発表](計 11 件)

Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Yuya Muneta, Cellulose nanofiber from paper sludge and application to reinforcement in green nanocomposites, 2nd International Materials, Industrial & Manufacturing Engineering Conference, 2015年2月5日, バリ(インドネシア)
Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Kazuya Kusaka, Yuya Muneta, Development of nanocomposites reinforced by cellulose fibers from paper sludge, 7th International Conference AMDP 2014, 2014年7月18日, 釜山(大韓民国)
Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Satoshi Sugano, Yuya Muneta, Jitendra K. Pandey Performance of biocomposites reinforced by cellulose nanofiber obtained from paper wastes, International Symposium on Green Manufacturing and Applications (ISGMA 2014), 2014年6月27日, 釜山(大韓民国)
Hitoshi Takagi, Yuya Muneta, Antonio N. Nakagaito, Isolation and characterization of cellulose nanofibers from waste paper sludge, Mini Symposium on Green Composites, 2013年11月15日, ソウル(大韓民国)
Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Masahiro Katoh, Yuya Muneta, Jitendra K. Pandey, Characterization of cellulose nanofiber extracted from waste bio-resource, International Symposium on Green Manufacturing and Applications, 2013年6月26日, ホノルル(アメリカ合衆国)
Hitoshi Takagi, Yuya Muneta, Antonio N. Nakagaito, Jitendra K. Pandey, Extraction of cellulose nanofiber from used paper pulp, Sixth Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, 2013年6月4日, 武漢(中華人民共和国)
Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Bistamam Shahril Amin Mohd, Jitendra K. Pandey, Biodegradable composites reinforced with cellulose nanofiber extracted from waste paper pulp, 9th International Conference on Composite Science and Technology, 2013年4月24日, ソレント(イタリア)
Hitoshi Takagi, Bistamam Shahril Amin Mohd, Antonio N. Nakagaito, Jitendra K. Pandey, Extraction and application of cellulose nanofiber from waste materials, 7th Australasian Congress on Applied Mechanics, 2012年12月12日, アデレード(オーストラリア)
Hitoshi Takagi, Bistamam Shahril Amin Mohd, Antonio N. Nakagaito, Jitendra K. Pandey, Cellulose nanofiber from waste

paper and its application to green composites, 8th Asian-Australasian Conference on Composite Materials, 2012年11月7日, クアラルンプール(マレーシア)

Hitoshi Takagi, Bistamam Shahril Amin Mohd, Antonio N. Nakagaito, Jitendra K. Pandey, Green composites reinforced by extracted cellulose nanofiber from paper waste, 3rd International Cellulose Conference, 2012年10月11日, シュトルゼンガト-キングダム サッポロ ホテル(札幌市・北海道)

Bistamam Shahril Amin Mohd, Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, Masahiro Katoh, Kazuya Kusaka, Jitendra K. Pandey, Development of green nanocomposites reinforced by cellulose nanofibers from waste newspaper, 9th Joint Canada-Japan Workshop on Composites, 2012年7月31日, 京都工芸繊維大学(京都市・京都府)

[図書](計 1 件)

高木均, アントニオ ノリオ ナカガイト 他 78 名, 技術情報協会, セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用, 2015, 535(181-184)

[その他]

ホームページ等

徳島大学工学部機械工学科エコマテリアル研究室

<http://www.me.tokushima-u.ac.jp/talagi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 均 (Takagi, Hitoshi)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：20171423

(2) 研究分担者

アントニオ ノリオ ナカガイト (Nakagaito, Antonio Norio)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：50523156