

機関番号：16101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560642

研究課題名 (和文) 制御凝固法と凍結乾燥法を組み合わせたナノセルロース繊維強化グリーン複合材料の開発

研究課題名 (英文) Development of nano cellulose fiber green composites fabricated by combining controlled solidification and freeze-drying

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

研究成果の概要 (和文) : ナノメートルオーダーのセルロースファイバーと熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂とを組み合わせたグリーン複合材料を試作し, その機械的性質におよぼすプロセス条件の影響について実験的に調査した. 試作したグリーン複合材料の変形応力, 最大強度ならびに縦弾性係数は共に樹脂単体材と比較して大きくなり, 高強度ナノセルロースグリーン複合材料を得ることができた.

研究成果の概要 (英文) : In this project, the green composites which are composed of cellulose nano fiber and thermoplastic resin or thermosetting resin were fabricated, and the effects of processing conditions on their mechanical behavior were examined experimentally. Their deformation stresses, maximum strength and Young's modulus of the fabricated green composite materials increased in comparison with those of the neat resin. It can be seen from the experimental results that it is possible to obtain high-strength green composite by using the proposed method.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,00	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・ 複合材料・物性

キーワード：セルロース, ナノファイバー, グリーン複合材料, 繊維強化, ポリ乳酸, デンプン, バイオマス, 凍結乾燥

1. 研究開始当初の背景

(1) 軽量構造用材料としてこれまで用いられてきたガラス繊維強化複合材料 (GFRP) では, 使用中は優れた特性を発揮するものの, 使用後の廃棄時において環境への負荷が大きいという欠点を有することが知られている.

(2) 来るべき循環型社会を構築するためには, 使用後の廃棄処分がし易く, 廃棄時の環

境負荷が小さい, かつ, 原料供給の点で問題のない材料, いわゆる低環境負荷複合材料の新規開発を行う必要がある.

(3) しかし, これまでに強化繊維として使用されてきた麻繊維, ケナフ繊維ではその強度が不十分である. このため, より優れた力学的強度特性を有する天然由来強化繊維, すなわちナノセルロース繊維に対する関心が年々高まってきている.

2. 研究の目的

本研究では、上記の要請に呼応して、強化材としてナノメートルオーダーの高強度ナノセルロース繊維の優れた力学的特性に注目し、このナノ繊維と各種樹脂（熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂）を組み合わせた新規ナノグリーンコンポジットの開発ならびにその特性評価を目的とする。

3. 研究の方法

(1) ナノセルロース繊維/エポキシグリーン複合材料の試作と強度特性評価：

①ナノスケールセルロースプリフォームの準備：

(a)前処理：

酢酸中に保存されているマイクロバイアルセルロースネットワーク（ペリクル）に対してアルカリを用いてpH 7近傍になるように中和させた後、水洗した。

(b)制御凝固法：

-20℃以下の温度に冷却した冷媒の中へ試料を浸漬させて凝固制御を行った。また、同様に-20℃以下の温度に冷却した金属板をチラープレートとして用い、凝固組織の調整を行った。

(c)凍結乾燥法

上記で完全に凍結した試料を凍結乾燥機（FDU-1200, 東京理化学器械株式会社）を用いて、24時間以上かけてゆっくりと乾燥を行ってナノスケールセルロースプリフォームを準備した。

②ナノセルロース繊維強化グリーン複合材料の作製：

予め主剤と硬化剤を添加して十分にかくはんしたエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）を準備しておき、これと上で作製したナノスケールセルロースプリフォームを真空チャンバーの中に入れて樹脂の真空含浸を行い、ナノセルロース繊維強化グリーン複合材料を作製した。

③ナノセルロース繊維強化グリーン複合材料の特性評価：

上記②で得られた試料を予め決められた試験片サイズになるように切断・研磨して仕上げた。その後、万能材料試験機（Mode15567, インスロン株式会社）を使用して、室温で引張試験を実施した。

引張試験後、試験片の破面観察を走査型電子顕微鏡（S-4700, 日立製作所）を使用して行った。

(2) ナノセルロース繊維強化生分解性グリー

ン複合材料の作製と強度特性評価：

①原材料の準備：

2種類の木材パルプ由来のセルロースナノファイバー（KY-100G, KY-100S, ダイセル化学工業）と水とを混合し、混合機でかくはんしておく。これに所定の量の熱可塑性樹脂であるデンブン系生分解性樹脂（CP-300, ミヨシ油脂）あるいはポリ乳酸系生分解性樹脂（PL-2000, ミヨシ油脂）を添加してさらにかくはんした。

②予備成形体の作製：

①で作製したナノセルロース繊維と樹脂を含む水溶液に対して濾紙を使用して濾過を行い、大部分の水を取り除いた後、温風乾燥炉で乾燥し、グリーン複合材料の予備成形体を作製した。

③ナノセルロース繊維強化生分解性グリーン複合材料の成形：

②で作製した予備成形体を短冊状に切断した後、複数枚の短冊を重ねて金型に納め、温度140℃、圧力20MPaでホットプレス成形した。

④ナノセルロース繊維強化グリーン複合材料の特性評価：

上記③で得られた成形サンプルに対して万能材料試験機（Mode15567, インスロン株式会社）を使用して、室温で引張試験を実施した。

引張試験後、試験片の破面観察を走査型電子顕微鏡（S-4700, 日立製作所）を用いて行った。

4. 研究成果

(1) ナノセルロース繊維/エポキシグリーン複合材料の試作と強度特性評価：

①ナノスケールセルロースプリフォームの準備：

凝固組織の形態は、冷却の際の温度差に影響を受けることが分かった。また、表面の配向性はコントロール可能であるが、内部組織のコントロールは難しいことが分かった。さらには処理前のナノセルロース繊維の分散性が重要であることも明らかとなった。このようになる原因として、ナノセルロース繊維の分散が悪い場合、ナノセルロース繊維同士が絡まり、繊維配向のコントロールが難しくなるためと推察された。またこの絡まりを起点としてさらに絡まりが成長する傾向も確認され、内部組織コントロールのためにはナノセルロース繊維の分散性が重要であることがわかった。

②ナノセルロース繊維強化グリーン複合材料の強度特性評価：

凍結乾燥後の表面の性状に依存して樹脂の含浸性が変化することがわかった。この対策として乾燥後にブルフォーム表面に微細な穴空け処理を行うことで樹脂の含浸性が向上することを見いだした。ナノセルロース繊維を 12.5wt.%含むグリーン複合材料の引張強さは62MPaを示した（この強度値は樹脂単体材の強度（38MPa）の約 1.6 倍に相当する。）また、剛性（ヤング率）においても向上が認められ、ナノセルロース添加による力学的特性改善効果が発現することが明らかになった。

（2）ナノセルロース繊維強化生分解性グリーン複合材料の作製と強度特性評価：

①ナノセルロース繊維強化グリーン複合材料の特性評価：

2 種類のセルロースナノファイバー（KY-100G, KY-100S）とデンプン系（CP-300）とポリ乳酸系（PL-2000）の 2 種類の生分解性樹脂を組み合わせた 4 種類の生分解性グリーンコンポジットを作製し（繊維添加量は全て 50wt.%），その引張試験を実施した結果を図 1 に示す。

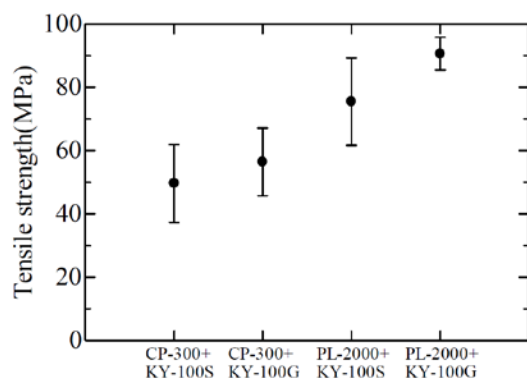


図 1 2 種類のセルロースナノファイバー（KY-100G, KY-100S）と 2 種類の生分解性樹脂（CP-300, PL-2000）を組み合わせた 4 種類の生分解性グリーンコンポジットの引張強度の変化。

樹脂単体材に対する引張試験も実施した結果、樹脂単体材の強度は 10–20MPa であることが分かった。この結果から、本試作材において、セルロースナノファイバーによる強化が行われていることがわかる。そしてさらには、繊維をより細かく開繊されているセルロースナノファイバー（KY-100G）を使用した方がより高強度になることがわかった。マトリクス樹脂の種類による変化に注目すると、デンプン系樹脂（CP-300）よりもポリ乳酸系樹脂（PL-2000）の方がより高強度になることを明らかにした。

最も引張強さが高くなる組み合わせであ

る、より細かく開繊されているセルロースナノファイバー（KY-100G）とポリ乳酸系樹脂（PL-2000）を組み合わせたグリーンコンポジットの引張強度に及ぼす繊維添加量の影響を図 2 に示す。

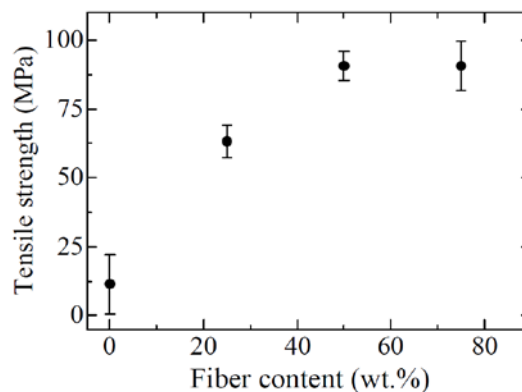


図 2 KY-100G とポリ乳酸系生分解性樹脂 PL-2000 を組み合わせた生分解性グリーンコンポジットの引張強度に及ぼす繊維添加量の影響。

引張強さは約 50wt.%で飽和する傾向があることがわかる。また、最大の引張強さは約 90MPa に達し、現在、幅広い分野で使用されているガラス繊維強化プラスチック（GFRP）に匹敵する強度特性を有することが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ① Hitoshi Takagi, Strength properties of cellulose nanofiber green composites, Key Engineering Materials, Vol. 462-463, pp. 571-581, 2011. 査読有

〔学会発表〕（計 5 件）

- ① Hitoshi Takagi, Nano-scale green composites: Combination of biomass polymer and cellulose nanofiber, The Proceedings of the 1st International Conference on Materials Engineering, 2011. 2. 2, Jogjakarta, Indonesia.
- ② Hitoshi Takagi, Strength properties of cellulose nanofiber green composites, The Proceedings of the 8th International Conference on Fracture and Strength of Solids, 2010. 6. 7, Kuala Lumpur, Malaysia.
- ③ Hitoshi Takagi, Mechanical properties of cellulose nanofiber composites, Proceedings of the Asian Workshop on Polymer Processing in Malaysia 2009, 2009. 12. 2, Penang, Malaysia.

④ Hitoshi Takagi, Characterization of cellulosic green nanocomposites, Proceedings of the Ninth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2009.1.22, Nagoya, Japan.

⑤ Hitoshi Takagi, Processing and characterization of nano-cellulose fiberboard, Proceedings of the International Conference on Advanced Materials, Development and Performance, 2008.10.13, Beijing, China.

[その他]

ホームページ等

<http://www.me.tokushima-u.ac.jp/takagi/jindex.html>

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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：