

機関番号：34310

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360058

研究課題名（和文） 竹繊維から取り出したナノファイバークラスター（BNFC）の創生とその応用

研究課題名（英文） Study on how to extract nano fiber clusters from bamboo and their application

研究代表者

藤井 透 (FUJII TORU)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：20156821

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、竹及び木質パルプからその強さの根源である MFC（Micro-Fibrillated Cellulose）を効率的に取り出し、その有効利用を図ることである。MFC を機械的操作により取り出そうとすれば、Cluster 構造を呈する（NFC: Nano Fiber Cluster）。本研究では、はじめにじん性向上と耐熱性の向上が強く望まれている環境適合材料：PLA（ポリ乳酸）のフィブリル化した竹単繊維／BNFC による特性改善を試みた。その際、フィブリル化度＝NFC の構造複雑性を新たな指標：フィブリル化度  $\alpha$  を導入し、定量的に評価した。フィブリル化が進むと吸水性の高いセルロースの表面積が増す。そこで、 $\alpha$  として吸水率を用いて表すこととした。PLA との複合では、 $\alpha=3.5$  が最も適切な射出成型品ができることを見出した。Cellulose を主体とする NFC を適切に固化できれば、その高い特性が期待できる。強度だけでなく、結晶性繊維の繊維方向の線膨張係数は鉄の 1/10 以下である。そこで、低線膨張係数を生かして高い曲げ強度を有すると半導体ブルーベディスク用材料を開発することができた。MEMS 用の光硬化エポキシ樹脂はじん性が低く、剛性を低下させずに高じん化する方法が期待されている。脱 Lignin した NFC は透明であり、密度も 1.5 と小さい。寸法が小さく、樹脂中で均一分散する。わずか 1%未満の NFC 添加により、その破壊じん性値を 2 倍まで高めることができた。ここで、エポキシ樹脂の特性を損なうことなく親水性の NFC を分散させるため、溶剤置換法を開発した。NFC の少量添加でエポキシ樹脂が高じん化することから、これを先端複合材料の母材の変性に用いた。その結果、僅か 0.3 重量%NFC をカーボン繊維強化複合材料のエポキシ母材に添加することで、高サイクル疲労寿命が飛躍的に向上する結果がえられた。

研究成果の概要（英文）： Nano fibers called MFC (Micro-Fibrillated Cellulose) were extracted from raw bamboo as well as other plant pulps. When they are mechanically extracted, MFC forms NFC (Nano Fiber Cluster). First, PLA was reinforced with fibrillated bamboo mono-filaments/BNFC. PLA is brittle and less temperature resistance. With an increase of mechanical process for extracting, NFC becomes complicated. The degree of cluster,  $\alpha$  was well quantitatively determined by water absorption since the surface of nano fiber cellulose being hydrophilic increased with an increase of fibrillating process. When BNFC was mixed with PLA to form compounds for improving its toughness, strength and thermal resistance,  $\alpha=3.5$  was suitable. Light curing epoxy was well modified in its ductility by adding a small amount of NFC. NFC was hydrophilic, and solvent replacement method such as ethanol was developed. The fracture toughness of light curing epoxy significantly increased due to a small amount of NFC, 0.5~1% dispersion. Finally, epoxy matrix of carbon fiber composites was modified with NFC up to 1% and their high cycle fatigue strength was examined under tension-tension loading. The significant extension of fatigue life was obtained when 0.3wt% NFC was mixed into epoxy resin, where the ethanol replacement method was also applied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2009年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：ナノコンポジット 竹繊維 複合材料 セルロースマイクロファイバール ナファイバークラスタ

1. 研究開始当初の背景

竹は木と同じく柔細胞と厚壁細胞からなる。木、竹等は長手方向に走る維管束がその強度を発揮する。維管束鞘は差し渡し15μm程度の単繊維(パルプ)の集合である。単繊維は図1に示すような層構造をなす。その組成は主にセルロース、

ヘミセルロース(HC)、リグニン(Lg)である。一辺が3~5nmのセルロースの結晶は長いものではなく、数十~数百nm間隔で、非晶化している(図2)。それらは互いにHC、Lgで強固に結合されている。繊維状のセルロースはMFC(Micro-Fibrillated Cellulose)と呼ばれ、結晶化している部分は2GPaと高い強度を有する。また、繊維方向の線膨張係数も極めて小さい。アルカリ(NaOH)処理によりペクチンなどを溶解し、単繊維、いわゆるパルプを取り出すことはできる。

層構造を有する単繊維に、繊維に平行に強力なせん断力を与えると解すことができる。木質系セルロースパルプを高圧ホモジナイザーで十数回処理すれば、微細なセルロース・フレークが得られるが、まだ十分ほぐれていないMFCの集合体である。完全に解すことはできていない。しかし、単繊維と比較

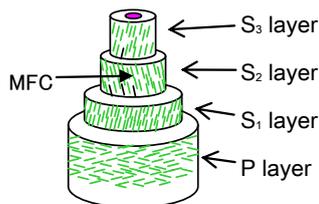


図1 竹繊維のマイクロ構造とMFC

すると表面積は桁違いで大きく、セルロースがOH基を沢山含んでおり、極めて親水性で感応基を有するポリマーとの相性はよい。

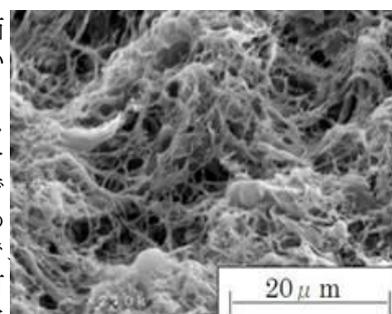


図3 竹のナノファイバークラスタ

竹単繊維を精密磨砕機で複数回(粗・細、通常10回以上)処理した後、高圧ホモジナイザーで高圧せん断力を加えれば、極めて微細化したナノサイズのMFCが互いに密に絡んだクラスタ構造(Nano Fiber Cluster: NFC)が得られる(図3)。ナノ繊維は高次のスケルトン構造を有し、その比表面積は大きい。

MFCにOH反応基があることからエポキシ樹脂との接着性が良好である。そこで、高じん化の要求の高い光硬化性エポキシ樹脂の強化材としての利用が考えられる。NFCは寸法も小さく、MEMS用として適切であり、かつ光透過性がある。しかし、セルロースが主であるNFCが親水性であり、乾燥すれば凝集、水に分散させた状態では樹脂との混合ができない。しかし、これらは水のアルコール置換により解決できる目処がある。木質パルプでも処理を最適化すれば同様なNFCが得られると期待される。

竹繊維から取り出されたNFCの機能・特性については未知であり、潜在的能力も不明であるが、しかし、本ナノファイバークラスタの原料である竹は極めて豊富な天然資源で、その機能・特性が明らかにでき、それを生かした利用が出来れば環境に優しいばかりでなく、新素材開発に繋がる。

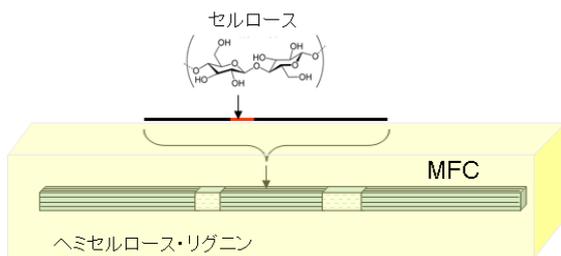


図2 MFCと複合構造

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、竹および木質パルプからその強さの根源である MFC を効率的に取り出し、その有効利用を図ることである。そのため、竹短繊維および針葉樹パルプを構成する MFC に注目、これを機械的に取り出すとともに、そのナノ寸法と構造を生かした応用技術を開発することである。すなわち、

- (1) フィブリル化した竹単繊維による PLA の強化とフィブリル化/NFC の形態の定量的表現・評価法の確立と
- (2) NFC の低線膨張係数と高い曲げ強度を必要とする半導体ブルーブディスク用材料の開発
- (3) MEMS 用光硬化エポキシ樹脂の NFC による高じん化
- (4) NFC によるエポキシ母材の高じん化により、先端複合材料の一つ、カーボン繊維強化積層板の層間接着強度の向上および高サイクル疲労寿命の向上を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 竹単繊維からの NFC の抽出

本研究では、①NFC の元となる竹単繊維は弱 NaOH 高温水（10 時間浸漬）を用いたアルカリ処理法、②はじめに爆砕法で竹を解繊し、微弱 NaOH 中温水中に数分間浸漬する方法の 2 種類を用いた。得られた単繊維を精密磨砕機で磨砕した。粗い砥石と微細砥石の組み合わせで、繰り返し回磨砕する。その後、一層微細化する場合は、高圧ホモジナイザーに数回通す。

### (2) フィブリル化竹単繊維による PLA の強化とフィブリル化度/NFC 化度の定量化

代表的生分解性樹脂である PLA は、持続的再生産可能天然資源である植物を原料とし、CO<sub>2</sub> の排出抑制効果もあることから注目されている。しかし、PLA 単体ではその低いじん性、耐熱性が問題となっている。これらの問題を解決するため、PLA を BNFC で強化する方法を開発する。その時、BNFC の NFC 化度を定量的に評価する方法を開発した。NFC 化度の評価には MFC が親水性であることを利用し、単繊維の吸水状態を基準として対象 NFC の吸水保水率を使うこととした。BNFC の

目標物性値：GF20w%強化ABS  
 曲げ強度：110 MPa（3点曲げ試験）  
 曲げ剛性：5.5 GPa（3点曲げ試験）  
 耐衝撃性：4.8 kJ/m<sup>2</sup>（アイゾッド衝撃試験）  
 耐熱性：147 °C（荷重一たわみ温度測定 1.82MPa負荷時）

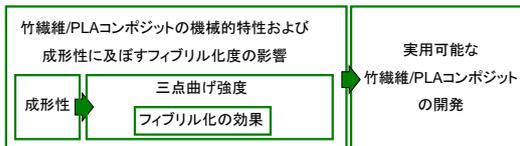


図4 竹のフィブリル化による PLA 性能向上

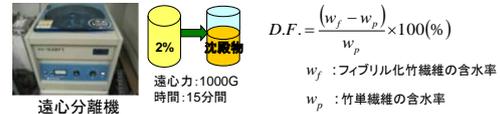
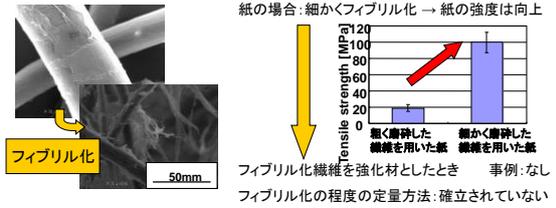


図5 フィブリル化度/NFC 度の定量化

重量含有率が 30% となるように BNFC と PLA を混練し、乾燥後射出成形により BNFC/PLA コンポジットを作製し、その特性を調べた。

(3) NFC による光硬化樹脂(エポキシ)の高じん化

NFC の親水性は極めて高い。通常は水を 90% 以上含む。水が無ければ凝集し、エポキシ樹脂に混ぜることはできない。そこで、本研究では水よりも水素結合力の高い溶剤による置換法を用いた。本研究では、溶剤の中でも安全性が比較的高く、取扱い容易なエタノールを用いた。水を 90% 含む NFC にその重量の 9 倍のエタノールを加える。水を濾紙により取り除くことにより、NFC はエタノールの中に囲まれる。これをエポキシ樹脂に混ぜ、プロセスホモジナイザーまたは超音波ホモジナイザーで攪拌した。その後、真空乾燥機でエタノールを蒸発させた。

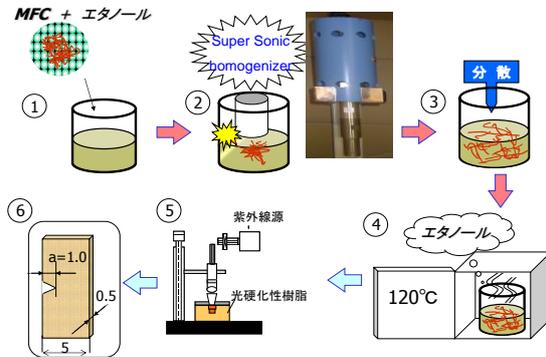


図6 エポキシ樹脂への NFC の混入法

(4) NFC の少量添加によるカーボン繊維強化エポキシ樹脂複合材料(CF/EP 複合材料)の高サイクル疲労寿命の向上

(3)と同様のエタノール置換法により NFC を均一に混入したエポキシ母材を用い、CF/EP 複合材料を HLU (Hand Lay Up) 法で成形した。強化材には平織カーボン繊維布を用いた。積層板より、JIS に準拠した短冊形試験片を切り出し、これを疲労試験した。疲労試験には電気油圧サーボ試験機を用い、応力比 R=0.1 の引張り-引張り疲労試験を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 竹単繊維からの NFC の抽出について

良質な単繊維を安価に得るには、竹の場合、竹齢が2年未満が適している。特に、竹齢が1年未満ではアルカリ処理でも容易に単繊維が得られる。さらに、NFCを製造する観点では、爆砕⇒微弱アルカリ処理が向いていることが分かった。

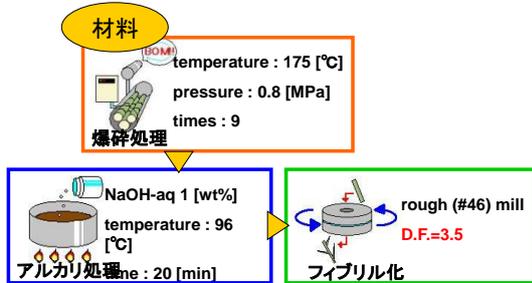


図7 フィブリル化/NFC化プロセス

##### (2) フィブリル化度/NFC化度の定量化と PLA コンパウンドの機械的特性を最適化する BNFC

①三点曲げ強度試験の結果から、PLAの特性向上にフィブリル化した竹単繊維/BNFCの混入が有効であることがわかった。衝撃試験の結果からも、フィブリル化はコンポジットの耐衝撃性の向上にも有効であることがわかった。これは、フィブリル化により界面の接着性が向上し、繊維/BNFCが樹脂から引抜ける際に必要なエネルギーが増加することに起因した。

②荷重-たわみ温度の測定結果から、PLAコンポジットの荷重-たわみ温度は160°Cとなり、PLAの荷重-たわみ温度と比較して耐熱性が大きく向上した。

③PLAの場合、D.F. ( $\alpha$ )=3.5とする爆砕処理繊維を用いることで、実用可能な環境適応型材料が製作できることがわかった。

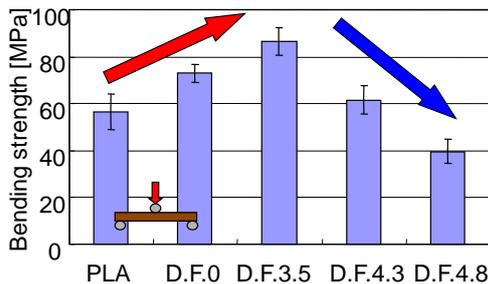


図8 フィブリル化度/NFC度と曲げ強度の変化

##### (3) NFCの低線膨張係数と高い曲げ強度を必要とする半導体プローブディスク用材料の開発

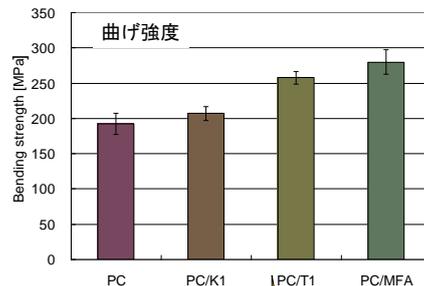
①NFC微細化はセルロースの強度向上に有効である事がわかった。微細化は繊維間の隙間を減らし、互いに無数の点で一樣に絡み合うことで自己接着力が高くなり高強度が得られる。

②セルロースの微細化は線膨張率の増加を

促進させる。そこで、フィブリル化アラミド繊維を添加し、所定の線膨張係数を有する材料が開発できた。

③セルロース複合材料中のアラミド繊維の繊維径が小さくなるほどアラミド繊維セルロース複合材料の曲げ強度は向上した。微細アラミド繊維を添加した複合材料(PC/MFA)の曲げ強度は280MPa以上となった。アラミド繊維・セルロース複合材料においてセルロース繊維同士の自己接着性を阻害しない微小サイズの強化材が曲げ強度の向上に有効であることがわかった。

以上より、剛性を除けば要求性能を満足する半導体プローブディスク材料を開発することができた。



アラミド繊維径の繊維径 小 曲げ強度 向上  
PC/MFAの強度 PCの1.5倍

図9 半導体プローブディスク用材料

##### (4) NFCによるエポキシ母材の高じん化により、先端複合材料の一つ、カーボン繊維強化積層板の層間はく離強度の向上および高サイクル疲労寿命の向上

NFCをエポキシ母材にわずか0.3重量%混ぜるだけで、カーボン繊維強化エポキシ複合材料の高サイクル寿命が飛躍的に増すことが確認できた。これは、NFCが生物由来のバクテリアセルロースであっても同様であり、最適NFC含有率も0.3%と同じである。疲労寿命だけでなく、層間はく離強度も増すことが分かった。

①MFCおよびナタデココの添加は、平織りCFRPの疲労寿命向上に有効であった。本研究で対象とした範囲では、0.3wt%のMFCおよび

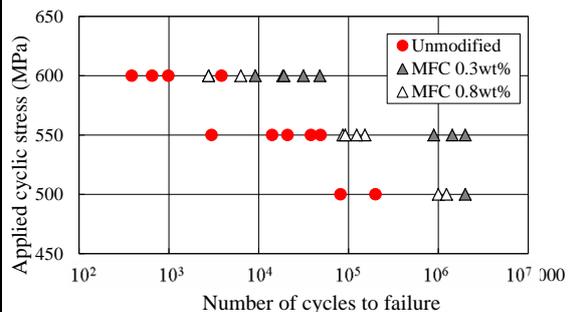


図10 NFC混入による耐久性(疲労寿命の向上)

ナタデココの添加が最も疲労寿命を大きく向上させた。また、ナタデココ添加による疲労寿命向上の効果は、MFC 添加のそれよりも高い。

②MFC およびナタデココの添加は、炭素繊維層間および横繊維束内の疲労き裂進展の抑制効果を生み、疲労寿命向上に貢献している。また、ナタデココ添加によるき裂進展抑制の効果は、MFC 添加のそれよりも高い。

③MFC およびナタデココの添加は、炭素繊維マトリクス間の界面せん断強度を改善し、界面破壊防止に貢献する。

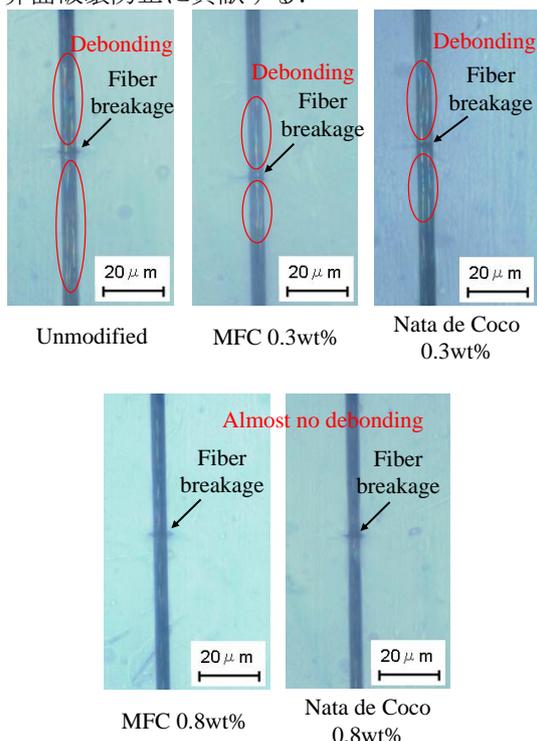


図11 ナノNFC 混入によるCF 表面の改質

④MFC およびナタデココを過度に添加すると、過度に界面せん断強度が改善し、平織り CFRP 内の 0 度方向のき裂進展抵抗値を低下させる。

(5) その他

多くの場合、フェノール樹脂を母材として、これを焼成することにより C/C (Carbon/Carbon) 複合材料が製造される。しかし、焼成では、フェノール母材の炭化工程での樹脂の分解ガスにより気泡が生じ、一回の焼成で緻密な C/C 複合材料を得ることはできない。数回の焼成による緻密化工程が必要である。また、気泡が残ったままでは強度や耐食性も低下する。今回、ナノサイズのセルロースネットワーク構造を有する NFC を得たことから、これを予め炭化し、C/C 複合材料の焼成助材として用いてみた。すなわち、C/C 複合材料のフェノール母材に予め炭化 CNF を混入させて、材料を焼成した。その結果、密度を上げることはできなかった。しか

し、所定の性能を持った C/C 複合材料を得るために通常なら数回程度の緻密化工程が必要であったが、新しい方法ではたった 1 回の焼成工程で達成できた。これは、C/C 複合材料の緻密化工程で、炭化 NFC が均一で、形状の穏やかな気泡を作るのに役立ったためと考えられる。

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 7 件)

- ① 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  
Journal of Materials Science, 2010 年 Vol 45 pp -3841-3850
- ② Mohamed H. GABR, Mostafa ABD ELRAHMAN, Kazuya OKUBO, Toru FUJII  
Effect of microfibrillated cellulose on mechanical properties of plain woven CFRP reinforced epoxy 査読有  
Composite Structures, 2010 年 Vol 92 pp 1999-2006
- ③ 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 2010 年 COMPOSITE A, Vol. 41, 1 pp.1263-1271
- ④ 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 P L A 複合材料の機械的特性の改善, 査読有  
材料, Vol.58, No.15, pp.368-373 (MAY 2009)
- ⑤ Norifumi Takagaki, Kazuya Okubo and Toru Fujii,  
Improvement of fatigue strength and impact properties of plain-woven CFRP modified with Micro Fibrillated cellulose 査読有  
Advanced Material Research Vols. 47-50, pp.133-136, 2008

[学会発表] (計 16 件)

- ① Toru FUJII; "Can Bio-nano-fibers

(MFC) Extend The Fatigue Life of Carbon Fiber/epoxy Composites?”, Changwon National Univ., The 5th International Symposium on Advanced Mechatronics Engineering, Jan. 6 2011, Changwon National Univ., Korea

② Kazuya OKUBO, Toru FUJII, 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”, 5<sup>th</sup> Vietnam conference on Chemical Science Hanoi University of Tecnology, Nov. 16 2010

③ 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), Sept. 10 2010, Geumosan Hotel

④ Tomoya YASHIRO, Kazuya Okubo, Toru Fujii,

“Application of natural MFC (Micro Fibrillated cellulose) to improve fatigue life of plain CFRP”, JISSE-11 (11th Japan International SAMPE Sympo. & Exhibition, "Advanced Material Technology for Sustainable Development"), Nov. 27 2009, Tokyo

⑤ Kaho MATSUOKA, Kazuya OKUBO and Toru FUJII

“Application of High Homogenization Technique to Fabrication of Electric Testing Prove Disk Using Micro-Fibrillated Bacteria Cellulose”, the Third International Conference on Material and Processing, October 7-10, 2008 Northwestern University, Evanston, Illinois, USA, Oct. 2008, MSEC ICMP2008-72473

〔産業財産権〕

○出願状況 (計4件)

名称：炭素繊維強化複合材料及びその製造方法

発明者：藤井透、大窪和也、小武内清貴、竹内康德、中辻毅

権利者：学校法人同志社 サンスター技研株式会社

種類：特許出願

番号：特願 2010-188976

出願年月日：2010年8月25日

国内外の別：国内

名称：樹脂組成物の製造方法及び混練押出機

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 株式会社神戸製鋼所

種類：特許出願

番号：2010-008092

出願年月日：2010年1月18日

国内外の別：国内

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：特許出願

番号：2010-012030

出願年月日：2010年1月22日

国内外の別：国内

名称：炭素繊維強化炭素複合材料及びその製造方法

発明者：藤井透、大窪和也、小武内清貴、竹内康德、中辻毅

権利者：学校法人同志社 サンスター技研株式会社

種類：特許出願

番号：特願 2009-194259

出願年月日：2009年8月25日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://engineering.doshisha.ac.jp/kenkyu/lab0/mech/me\\_02/index.html](http://engineering.doshisha.ac.jp/kenkyu/lab0/mech/me_02/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井 透 (FUJII TORU)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：20156821

### (2) 研究分担者

大窪 和也 (OKUBO KAZUYA)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60319465

(H22：連携研究者)

### (3) 連携研究者

なし