

バクテリアセルロースで補強した環境配慮型竹繊維
ポリマー複合材料に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2014-02-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小島, 陽一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/7586

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 25 年 5 月 9 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22780159

研究課題名（和文） バクテリアセルロースで補強した環境配慮型竹繊維ポリマー複合材料に関する研究

研究課題名（英文） Effect of cellulose nanofibers in bamboo fiber/polymer composites

研究代表者

小島 陽一 (KOJIMA YOICHI)

静岡大学・農学部・准教授

研究者番号：80377796

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、竹ポリマー複合材料におけるセルロースナノファイバー(CNF)による補強効果を検討した。まず、市販セルロースパウダーよりナノサイズの毛羽立ちを持った CNF の作成を行った。遊星型ボールミルを使用し、湿式状態で処理することで CNF が作成できることが分かった。また、ボールミルの処理条件（回転数や処理時間）を変化させることで作成できる CNF の形状に大きな差が出ることも明らかにした。さらに、このセルロースナノファイバーを竹ポリマー複合材料に混合することで耐水性の向上や引張強度の向上という新たな機能が付与されることが確認できた。

研究成果の概要（英文）：

To improve the physical and mechanical properties of bamboo fiber/polymer composites, the addition of cellulose nanofiber (CNF) on formulations was studied. The composites were prepared by injecting molding with a basic composition of equivalent amounts of bamboo fiber and polymer, and the melting fluidity of the compounds, tensile strength, and tensile modulus of the composites were determined. When evaluating the compatibility between bamboo fiber and plastic using CNF, positive effects were noted for water resistance, melting fluidity, and tensile modulus. Overall, a novel positive property (increased tensile modulus) and an increased water resistance were observed after CNF addition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：接着・木質材料

1. 研究開始当初の背景

森林資源の枯渇と地球環境の汚染が深刻な社会問題となっている中で、化石・金属資源に代替するような循環可能な資源を模索する必要がある。近年の熱帯林破壊によって大気中の二酸化炭素量が格段に上昇している。これは地球温暖化の大きな要因であり早急な対応が求められている。このような状況下における緊急課題は木質資源に代替するバイオマス資源の探索であり、解決策は未利用バイオマスの有効利用にあると考えた。そこで近年大きな注目を集めているのが非木質系リグノセルロース材料の竹である。現在、竹林は放置化が大きな問題となっており有効な利活用技術が求められている。竹は軽重量かつ高強度と木材と同等に優れた力学的性質を有していることが知られている。竹財をストランド化して層化する（竹ストランドボード）ことにより高強度の材料製造が可能であることが実証されている。しかし、竹ストランドボードは高強度ではあるが寸法安定性や熱特性など改善の余地が多いのも事実である。そこで注目したのが木材・プラスチック複合材料(WPC)である。WPCの市場は欧州を中心に規模が拡大している。WPCは木材（充填材）と熱可塑性プラスチック（ベースポリマー）による混合成形材料であり、建築材料（内装材やエクステリア）や自動車内装材等に用いられつつある。木質資源の枯渇が問題となっているために今後は充填材の代替材料を検討する必要があり、以前より竹材による充填材の代替を提案してきた。竹材とポリマーによる複合材料の性能は竹材の質、両者の界面構造、両者の混合比率に大きく依存する。またポリマー中にナノサイズの鉱物（ナノクレイ）を添加することで複合材料の材料特性があり程度強化されることを明らかにしている。しかしながら、コスト面の問題や実用化する可能性が低いということでこれらの技術を応用する研究へ発展させるには至っていない。つまり、竹ポリマー複合材料の性能を劇的に向上させるための、より現実味のある手法を考える必要に迫られている。そこで注目したのがバクテリアセルロース（セルロースナノファイバー：以下CNF）である。CNFはナノサイズのファイバーであり、強度面、熱膨張特性において優れた素材であることは良く知られている。竹ポリマー複合材料にCNFを添加することによって三次元的な補強が可能となりナノクレイでは十分に補強できなかった衝撃耐久性や熱膨張性を格段に向上させることができると考えた（右図を参照）。

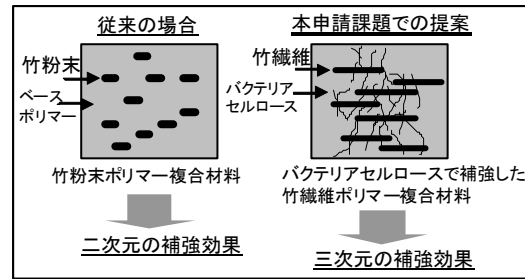


図 本研究の重要なポイント

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の点である

- (1)竹とポリマーとの接着性を向上させるための適切な竹繊維表面の処理方法の開発
- (2)セルロースナノファイバー(CNF)の添加方法と添加割合の検討
- (3)製造された複合材料の機械的性質および熱特性評価
- (4)CNF 添加によるポリマー・竹繊維間における界面状態の観察（CNFの役割の明確化）

従来の副産物材料には合成繊維が主に用いられてきた。合成繊維は強度が比較的高い反面、環境への負荷が大きいために木質資源（木粉）が用いられるようになり、結果としてWPCの開発が行われた。しかしながら、木質資源の枯渇が問題となっているために更なる代替材料の模索が緊急課題となった。これまでに行ってきた竹ポリマー複合材料の研究においてより高性能な材料を目指すには何らかの補強が必要であると思われる。そこでバクテリアセルロース（セルロースナノファイバー：CNF）で補強することで三次元的な絡みつきが期待でき、高性能な材料開発が可能となると考えた。これまで天然物由来の繊維とポリマー、さらにCNFを混合した材料開発が行われた研究例はなく、非常に斬新なアイデアであると確信している。また、環境への負荷を考慮して非木質資源である竹繊維を使い、さらにCNFを使うことでナノオーダーで物性を評価できる点は本研究課題の独創的な点であるといえる。本研究の成果は、従来のWPCや天然繊維ポリマー複合材料に比べて高性能な材料の作製が可能となり、将来的には自動車内装材や建築材料へ応用が期待でき、循環型社会構築に向けた貢献度の高い研究であると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、より高性能な竹繊維ポリマー複合材料の作製およびその性能評価を目的とした。そのために本研究の鍵となる強度効率の高い竹繊維の条件と高品質な竹繊維の抽出方法の確立および竹繊維とポリマーの接着性を向上させるための適切な竹繊維の表面処理方法の開発を行い、竹繊維ポリマー複合材料の作製を行った。またセルロースナノ

ファイバーの作製方法についても検討を行った。以下に詳細な計画を示す。

(1)強度効率の高い竹繊維の条件と高品質な竹繊維の抽出方法の確立

爆砕法およびアルカリ処理によって竹材から竹繊維を取り出す手法を検討した。できるだけ品質の良い繊維を取り出すために様々な条件で行った。

(2)竹繊維ポリマー複合材料の作製

従来、木材繊維に対して行われている表面処理方法を竹繊維に施すことでポリマーとの接着性の向上を試みた。

(3)セルロースナノファイバーの作製

遊星型ボールミルによって湿式粉碎を行い、セルロース粉末表面にナノサイズの毛羽立ちを有した CNF の作製を行った。粉碎条件（遊星型ボールミルの回転数および粉碎時間）を数段階設定し、できあがった繊維の形状を比較した。

(4)作製した複合材料の性能評価

作製した竹繊維ポリマー複合材料の性能評価を行い、特徴を把握するために以下の実験項目を実施した。

①強度試験

ASTM 規格に準拠して引張試験、曲げ試験および衝撃耐久試験を行い、複合材料の基礎物性データを得た。

②耐水性試験

複合材料の耐水性能を評価するために 20 度および 60 度水中浸漬試験を行い、寸法変化および重量変化について検討した。

③熱分析試験

含有揮発成分の量、分解点の情報を得るために熱重量/示差熱分析測定を実施した。

4. 研究成果

Table1 に本研究で作製した試験体の詳細を示す。No.1 はコントロール（高密度ポリエチレン:HDPE）である。No.2-4 は HDPE と竹材の配合比率による影響を検討するために設定した。No.5-7 は HDPE と竹材が等量で相溶化剤添加効果を検討するために設定した。No.8-9 は CNF 添加による補強効果を検討するために設定した。各材料の詳細を以下に示す。竹材はモウソウチク粉末を 180 μ m で分級し、105 度で 24 時間乾燥させたものを使用した。ベースポリマーであるプラスチックは高密度ポリエチレン樹脂(HDPE)、相溶化剤は酸変性樹脂を使用した。CNF は市販セルロースパウダーを蒸留水で 6%の濃度に調整した後、遊星型ボールミルで 250rpm、4 時間粉碎したものを凍結乾燥して作製した。

Fig.1 に HDPE 添加量と吸水率の関係を示す。HDPE 添加量の増加に伴い、吸水率は低下し、HDPE 添加量が 10%増加すると吸水率が 1.3%低下することが明らかとなった。竹材

/HDPE 複合材料の実測密度と配合 (Table1) と原材料密度から算出した理論密度の値の差は殆ど無く、吸水は複合体中の空隙ではなく、竹材に由来するものと考えられる。

Table1 試験体の詳細

No.	Bamboo		HDPE		MaPE		CNF
	content (%)	content (%)	M603	E265	content (%)		
1	-	100	-	-	-	-	
2	49	49	2	-	-	-	
3	39	59	2	-	-	-	
4	29	69	2	-	-	-	
5	50	50	-	-	-	-	
6	49	49	-	2	-	-	
7	49	49	2	-	-	-	
8	48	49	2	-	-	1	
9	44	49	2	-	-	5	

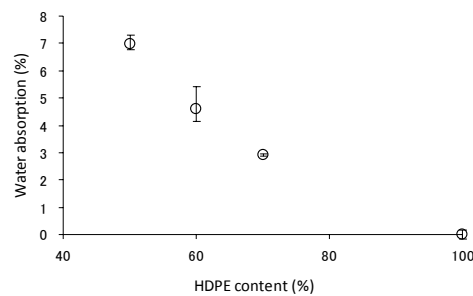


Fig.1 HDPE 添加量と吸水率の関係

Table2 に作製した試験体の流動性、引張特性について示す。この表より引張強度は HDPE 添加量に対して大きく変化していないが、弾性率は HDPE 添加量の増加に伴い低下することが分かった。MFR は HDPE 添加量の増加に伴い増加する傾向を示したが、MFR10g/10min 以上では成形が困難となり成形性の観点から、実用的な HDPE 添加量は 60%程度であると思われる。

Table2 試験体の流動性と引張特性

No.	MFR	Tensile	
	(g/10min)	strength (MPa)	modulus (MPa)
1	40.4 (1.1)	32.0 (0.45)	322.6 (45.7)
2	5.8 (0.2)	32.9 (0.74)	735.3 (10.9)
3	8.7 (0.2)	35.3 (0.38)	617.3 (52.2)
4	13.6 (0.1)	34.0 (0.66)	560.7 (75.0)
5	2.8 (0.1)	25.0 (2.22)	740.3 (64.8)
6	4 (0.1)	44.7 (1.67)	773.7 (81.4)
7	6.5 (0.5)	38.6 (2.22)	771.9 (97.0)
8	6.3 (0.2)	38.3 (0.77)	850.7 (86.4)
9	7.1 (.6)	38.2 (1.35)	867.8 (84.7)

Fig.2 に HDPE と竹材が等量の系において、吸水率に対する相溶化剤添加の効果を示す。無添加の系 (No.5) は相溶化剤添加の系 (No.2、No.6) と比較して高い吸水性を示し、相溶化剤添加により、竹材のセルロース表面が改質

され疎水化された効果が確認できた。また、Table1 より相溶化剤添加により引張強度は向上するが弾性率には影響を及ぼさないことが分かった。

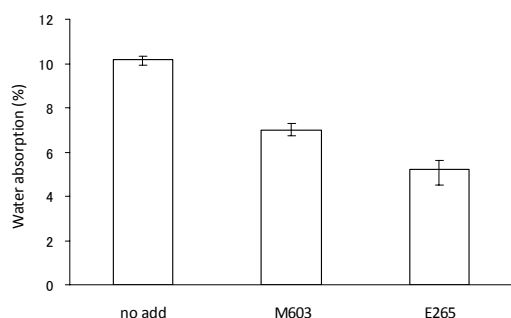


Fig.2 相溶化剤の効果

Fig.3 に CNF 添加量による竹材/HDPE 複合材料の耐水性効果を示す。CNF 添加量の増加に伴い、耐水性は向上する傾向を示した。Table2 より CNF 添加により引張強度の値に差は見られなかったが、弾性率は向上した。これは竹材表面に添加した CNF により、竹材表面にフィブリル状の毛羽立ちが形成され、フィブリル同士の相互作用が発現したことによりものと思われる。

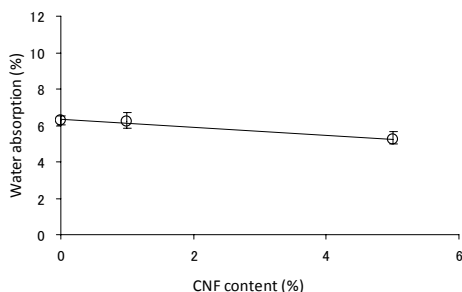


Fig.3 CNF 添加による影響

本研究をまとめて以下の結論が導き出した。

竹材/HDPE 複合体での耐水性向上効果は HDPE 添加量を増やすと吸水率が減少するものの弾性率の低下に伴い、実用面での課題が残った。一方、相溶化剤、CNF 添加による効果は、耐水性の向上に加えて引張強度の向上あるいは弾性率向上といった新たな機能が付与されることが確認できた。

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 1 件)

①A. Isa, J. Minamino, H. Mizuno, S. Suzuki, Y. Kojima, H. Ito, R. Makise, M. Okamoto, T. Hasegawa. Increased water resistance of bamboo flour/polyethylene composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 33(3):208-216 (2013)
DOI: 10.1080/02773813.2013.768672
査読有り

〔学会発表〕(計 1 件)

①伊佐亜希子、南野淳、水野春菜、鈴木滋彦、小島陽一、伊藤弘和、牧瀬理恵、岡本真樹、長谷川荘玄、竹粉・ポリエチレン複合体における耐水性の向上、2012 年度日本木材学会中部支部大会、三重県営サンアリーナ (三重県)、2012 年 9 月 27~28 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 陽一 (KOJIMA YOICHI)
静岡大学・農学部・准教授
研究者番号：80377796

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし