

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450239

研究課題名(和文) カルシウムシリケート処理を施したセルロースナノファイバー複合材料の開発と性能評価

研究課題名(英文) Evaluation of mechanical properties of the polymer composite with cellulose nanofiber treated calcium silicate hydrate

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、セルロースナノファイバー(CNF)の乾燥工程での凝集を防ぎ、簡易乾燥が可能となる条件を検証することを目的にケイ酸カルシウム水和物を用いてセルロースの表面改質を行った。条件としてケイ酸カルシウム水和物の添加量と吸い熱処理条件(温度と時間)を変化させた。結果として、簡易乾燥が可能なケイ酸カルシウム水和物処理CNFを作製するためのセルロースに対するSi/Ca量、水熱処理条件の最低条件が示された。またケイ酸カルシウム水和物で表面改質したCNFをプラスチックと複合化させることにより曲げ性能が向上することも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, surface modification of the cellulose by calcium silicate hydrates was performed. The objective of this study was to verify the effects of surface modification of CNF by calcium silicate hydrates on mechanical properties of composites. Addition of calcium silicate hydrate to the cellulose, and hydrothermal treatment were discussed. The surface modification could be performed efficiently by the combination of a wet ball-milling process in the presence of silica powder and Ca(OH)<sub>2</sub> and a subsequent hydrothermal treatment, giving rise to a formation of tobermorite crystals of calcium silicate hydrate. The surface-treated CNF products exhibited high heat resistance and no irreversible aggregation even after normal heat-drying at 60 °C. By an addition of the modified CNF filler to polypropylene-based WPC, the composite materials demonstrated high mechanical strength and high elastic modulus.

研究分野：木質科学

キーワード：木質材料 セルロースナノファイバー WPC 複合材料 表面改質

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な環境問題の顕在化を受け、資源消費型社会から資源循環型社会への転換が期待されている。それに伴い、地球上に1兆8千億トン存在するとされ、環境循環型資源であるバイオマスが注目されている。このバイオマスのうち、90%以上を地球上に森林として蓄えられている木質系バイオマスが占めている[1]。中でも木材を出発原料とするカーボンナノファイバーに関する研究は古くから行われており[2]、現在ではリグニンやバクテリアセルロース等の研究開発も広く行われている[3,4]。

一方、バイオマス由来のセルロースナノファイバー(CNF)に関する研究も2004年以降に急増し、2011年には年間の投稿論文数が400報に達している[5]。北米や北欧ではCNFの実用化技術開発が先行しており、日本ではCNF製造から複合材料化に係る基礎・応用研究が世界に先行している[6,7]。またCNFは『日本再興戦略』改訂2014においてマテリアル利用の促進に向けた取り組みを推進することが取り上げられており[8]、一層の研究開発が期待される分野である。

CNFに関連する研究はこれまでに多く行われている。近年では、CNFを単離するための技術開発が行われており、低濃度での解繊で均一なナノファイバーを得る方法として高圧ホモジナイザー法をはじめ様々な手法が提案されている。またセルロースの表面改質や複合材料化に関する研究も数多く報告されている。特にセルロースを充填繊維とする環境調和型複合材料に関する研究は盛んに行われている。

2. 研究の目的

CNFはその製造過程から含水状態で得られることが多い。そのため、樹脂等と混合し複合材料として使用する場合、乾燥工程が必須となる。しかしながら含水状態のCNFを乾燥させると凝集が発生し分散性が低下する。これにより、機械的性質に影響を及ぼす。また乾燥工程に起因したコスト高も実用化を妨げる一因となっている。TEMPO酸化[9]やそれを利用したカルボキシル化[10]など酸化等有機素材によるCNFの表面改質方法が多く提案されているが、酸化助剤等の残留回収やセルロースが酸化改質されることによってセウロン酸のように生分解性などの特性を有することで使用用途が制限されるなど[11]、産業的利用において課題がある。

本研究では、無機素材であるケイ酸カルシウム水和物を用いてセルロースの表面改質を行った。この目的は、表面改質によって乾燥工程における凝集を防ぐとともに、簡易乾燥が可能となる条件の検証であり、剛性のあるケイ酸カルシウム水和物を使用することで複合材料化した場合の機械的性質を評価することである。

ケイ酸カルシウム水和物で表面改質されたCNFはセルロースに対するケイ酸カルシ

ウム水和物の添加量および水熱処理条件(温度と時間)を変化させることで、CNF表面でのケイ酸カルシウム水和物の結晶の形成条件、凝集の有無、乾燥性を検証した。また、ケイ酸カルシウム水和物によって表面改質されたCNFと、それを使用した複合材料の機械的特性の評価を一連の実験として行った。

3. 研究の方法

(1) ケイ酸カルシウム水和物添加量の影響

材料と配合比

セルロースパウダー、二酸化ケイ素、水酸化カルシウム、蒸留水を使用し、ケイ酸カルシウム水和物処理CNFを作製することとした。表1に示す8条件の配合比で混合した。SiO<sub>2</sub>とCa(OH)<sub>2</sub>はモル比1:1を固定しセルロースに対する両者の添加量を変化させた。

表1 材料の配合比

No.	Cellulose (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	Distilled water (g)
1		18.00	21.90	
2		9.00	11.00	
3		6.75	8.25	
4	13.5	4.50	5.50	200
5		3.00	3.67	
6		2.25	2.75	
7		1.50	1.83	
8		1.13	1.38	

ケイ酸カルシウム水和物処理CNFの作製

表1に示した配合比で材料を混合し、遊星型ボールミルを用いて湿式粉碎しCNF化させた。湿式粉碎の条件は200rpm、4時間とし、粉碎媒体としてアルミナ製ポットおよびボールを使用した。粉碎後、CNF表面に結晶を形成させるために水熱処理を行った。水熱処理はステンレス耐圧管に湿式粉碎後の試料を入れ、175の恒温槽内にて18時間行った。水熱処理終了後に冷水で急冷し、その後、サンプルを回収し、凍結乾燥および60乾燥の2種類の乾燥方法で乾燥させた。いずれの乾燥後もケイ酸カルシウム水和物処理CNFを粉碎機にて粗粉碎した。

各種試験方法

ケイ酸カルシウム水和物処理CNFについてセルロースやケイ酸カルシウム水和物の結晶性を評価するためにエックス線回折装置による測定を行った。また、ケイ酸カルシウム水和物CNFの粒度分布および粒径を測定した。さらに表面を電子顕微鏡にて観察した。

(2) 水熱処理温度の影響

材料と配合比

(1)と同様の材料を使用した。配合比は表2に示す条件とした。

表2 材料の配合比

Cellulose (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	Distilled water (g)
13.5	9	11	200

ケイ酸カルシウム水和物処理CNFの作製

(1)と同様の手法を用いた。ここでは、加温温度を135、145、155、165、175の5条件を設定し、各温度で6、18、24時間の3条件を設定した。

各種試験方法

(1)と同様の試験を実施した。

(3)水熱処理時間の影響

材料と配合比

(1)と同様の材料を使用した。配合比は表3に示す条件とした。

表3 材料の配合比

No.	Cellulose (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	Distilled water (g)
1		18	21.9	
2		9	11	
3	13.5	6.75	8.25	200
4		4.5	5.5	

ケイ酸カルシウム水和物処理 CNF の作製

(1)と同様の手法を用いた。ここでは、処理温度を0、6、9、12、15、18、21、24時間の8条件を設定し、温度は175 に固定した。

各種試験方法

(1)と同様の試験を実施した。

(4)機械的特性の評価

材料と配合比

(1)と同様の材料を使用した。配合比は表4に示す条件とした。複合材料を作製するためにポリプロピレン樹脂(PP)、相容化剤に無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MaPP)を使用した。

表4 材料の配合比

No.	Cellulose (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	Distilled water (g)
1		18.00	21.90	
2		9.00	11.00	
3		6.75	8.25	
4	13.5	4.50	5.50	200
5		3.00	3.67	
6		2.25	2.75	
7		1.50	1.83	
8		1.13	1.38	

ケイ酸カルシウム水和物処理 CNF の作製

(1)と同様の手法を用いた。ここでは、処理温度を0から18時間行い、温度は175 に固定した。条件を表5に示す。

表5 試験体作製条件

No.	Freeze-Drying	60	-Drying
1	-	0h, 175	6h, 175 9h
2	-	0h, 175	9h, 175 12h
3	-	0h, 175	9h, 175 12h
4	-	0h, 175	9h, 175 12h
5	175 18h	-	-
6	175 18h	-	-
7	175 18h	-	-
8	175 18h	-	-

複合材料の作製

乾燥後に粗粉碎したケイ酸カルシウム水和物処理 CNF と PP、MaPP をそれぞれ重量比で 10:85:5 となるように混合し、小型混練機で混練し、射出成形を行い、試験体を作製した。ここでは PP のみで作製した試験体をコントロールとした。

各種物性試験

作製した試験体の機械的特性を評価するために曲げ試験および引張試験を実施した。それぞれ強さおよび弾性率を算出した。

4. 研究成果

(1) ケイ酸カルシウム水和物添加量の影響

エックス線回折

表1に示すNo.1-8のエックス線回折結果より、No.1 から No.5 までの添加量条件においてトバモライトと思われる結晶形成がされていると確認されたが、No.6 以下の添加量条

件では結晶形成は確認されず、結晶形成という点においてセルロースに対する添加量として不十分であると判断した。

粒度分布

得られたモード径およびメジアン径を図1および表6に示す。No.1 から No.8 へ移行するにつれて粒径は徐々に小さくなっているが、これはケイ酸カルシウム水和物の添加量が少なくなっていることに起因する。No.4 以下の条件において 60 乾燥条件でのメジアン径がスラリーのものと比較して大きくなっており、凝集によって粒径が大きくなっていることを意味する。

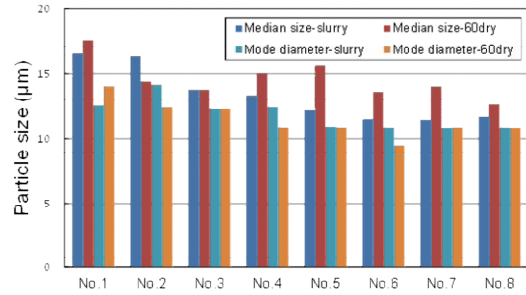


図1 メジアン径とモード径

表6 粒径比較 (凍結乾燥と通常乾燥)

	Median size (μm)			Mode diameter (μm)			Mean diameter (μm)		
	Slurry	FD	60dry	Slurry	FD	60dry	Slurry	FD	60dry
No.1	16.94	17.59	17.58	12.51	14.06	14.04	30.97	34.69	30.10
No.2	16.32	12.75	14.40	14.14	12.26	12.37	26.96	22.56	20.84
No.3	13.76	12.82	13.76	12.27	12.34	12.27	28.06	18.09	28.06
No.4	13.32	12.41	15.03	12.36	12.26	10.85	20.93	19.04	36.38
No.5	12.17	13.62	15.61	10.87	12.33	10.83	19.81	25.26	43.07
No.6	11.47	14.20	13.59	10.82	12.36	9.47	17.09	24.44	13.61
No.7	11.44	11.48	14.03	10.81	10.84	17.59	18.22	31.54	
No.8	11.68	11.89	12.60	10.83	10.82	10.81	18.34	19.32	27.75

電子顕微鏡観察

凍結乾燥条件のNo.5のSEM写真を図2に示す。エックス線回折結果とあわせて、No.5ではケイ酸カルシウム水和物の結晶でCNF表面が覆われていることが分かる。また結晶は鱗片状をしており、これに覆われているためCNFと思われる繊維は確認されなかった。No.6以下では結晶が形成されておらず、乾燥による凝集および水熱処理での熱による影響を繊維が受けていることが確認された。

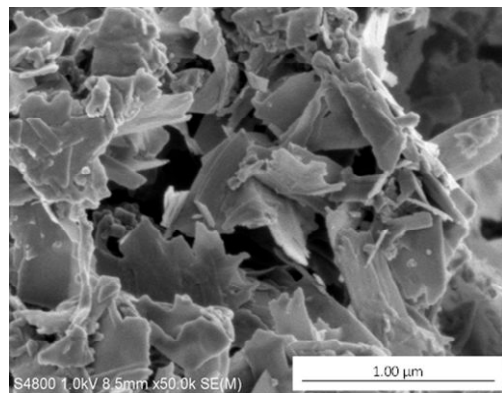


図2 No.5における凍結乾燥処理 CNF

まとめ

ここでは、セルロースに対するケイ酸カルシウム水和物の添加量を変化させ、その影響を検証した。エックス線回折および SEM に

よる観察から、No.1-5 の条件ではケイ酸カルシウム水和物の結晶（トバモライト）が確認された。No.6 以下の添加量では結晶形成は確認できなかった。粒度分布から、結晶形成がされていた No.1 と No.2 では簡易乾燥である 60 乾燥でも凝集することなく乾燥が可能であったが、No.3 の添加量以下の条件では凝集が見られた。

## (2)水熱処理温度の影響

### エックス線回折

CNF 表面にケイ酸カルシウム水和物の結晶であるトバモライトを形成することで表面改質を行うため、トバモライトが形成されるかどうか検討した。結果、セルロース表面におけるトバモライト形成には温度と時間が相互に作用しており、高温かつ長時間であるほど形成されやすいと考えられ、また高温であれば比較的短い時間でもトバモライト形成が可能であることが示唆された。

### 粒度分布

エックス線回折からトバモライトが形成されたと推察される 165 24 時間、および 175 18 時間、175 24 時間の各処理条件では、CNF 表面が改質され、60 乾燥が可能であると判断される。

### 電子顕微鏡観察

水熱処理 135 24 時間条件での SEM 写真を図 3 に示す。145 24 時間でも同様であった。135 および 145 の条件では、SEM による観察においてもトバモライトと思われる結晶は確認できなかった。165 24 時間条件の CNF 表面の写真を図 4 に示す。鱗片状の結晶が折り重なるように形成されており、CNF は被覆されているため、繊維と思われるものは確認できなかった。この条件ではエックス線回折でトバモライト結晶が確認されており、SEM 写真からも結晶形成が確認できる。

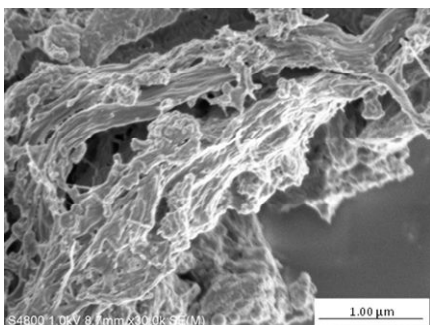


図 3 水熱処理 135 24 時間条件の写真

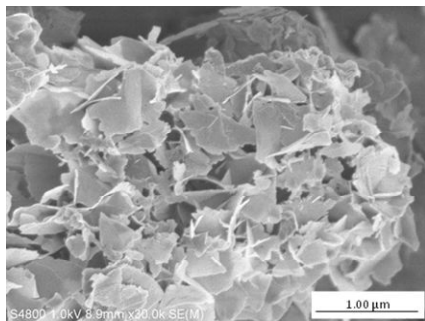


図 4 水熱処理 165 24 時間条件の写真

## まとめ

ここではセルロースに対するケイ酸カルシウム水和物の添加量を固定し、水熱処理条件を変化させた。温度を 135、145、155、165、175 と変化させ、時間も 6、18、24 時間と変化させ、各温度と時間でのトバモライトの結晶形成について関係を検証した。

エックス線回折および SEM 観察から、165 24 時間および 175 18 時間、24 時間の条件でトバモライトの結晶形成が確認された。これらの条件において粒度分布結果から凝集を抑えて 60 乾燥を行うことが可能であることも確認された。

## (3)水熱処理時間の影響

### エックス線回折

添加量が多い No.1 の条件では水熱処理時間が 9 時間と短い時間でトバモライト形成が可能であると判断された。No.2 以下の添加量では No.1 よりやや処理時間の長い 12 時間で形成され、添加量によって水熱処理時間が変動することが確認された。

### 粒度分布

No.1 および No.2 において、100μm 付近で形成されるピークは水熱処理によるトバモライトの結晶が形成されることによるものであり、凍結乾燥および 60 乾燥によって凝集は発生しないことが確認された。また、No.3 と No.4 の添加量の少ない条件においては、トバモライトの結晶形成がなされても粒径に大きな影響を与えておらず 60 乾燥においてはトバモライト形成に関係なく、乾燥による凝集が発生した。

### 電子顕微鏡観察

No.1 の 6 時間処理の写真を図 5 に、9 時間処理の写真を図 6 にそれぞれ示す。6 時間処理では針状の結晶が形成されたが、12 時間処理では針状の結晶が鱗片状に変化している。

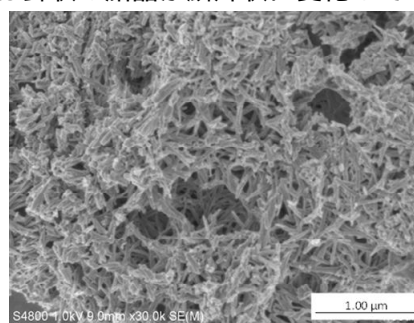


図 5 水熱処理 6 時間条件の写真

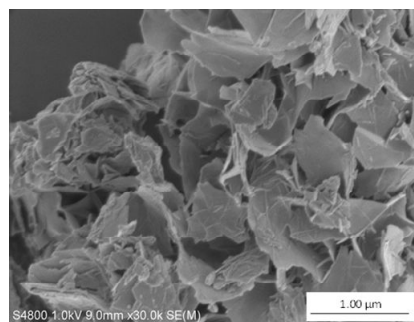


図 6 水熱処理 9 時間条件の写真

まとめ

エックス線回折より、No.1 では 9 時間、No.2-4 では 12 時間の時点でトバモライトのピークが確認された。SEM 観察では、このトバモライトのピークが確認された条件において、それぞれ鱗片状の結晶が観察されたが、No.3 や No.4 で確認された結晶は No.1 や No.2 のものと比較すると結晶の大きさが小さく、添加量による影響が示唆された。また、乾燥性に関しては、No.1 ではトバモライト形成に関係なく、60 乾燥が有効であるが、No.2 では、トバモライト形成により 60 乾燥が有効となり、添加量が少ない No.3 や No.4 では凝集が発生した。

(4)機械的特性の評価

凍結乾燥処理 CNF 添加系

曲げ強さを図 7 に、引張強さを図 8 にそれぞれ示す。曲げ強度はコントロールと比較して、CNF 添加によって向上したが、引張強度は大きく向上することはなかった。

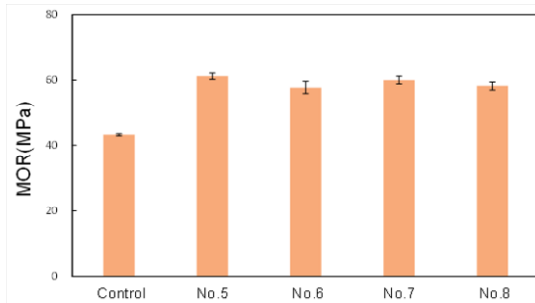


図 7 添加割合と曲げ強さの関係

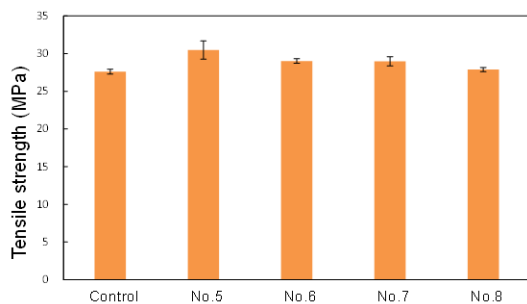


図 8 添加割合と引張強さの関係

60 乾燥処理 CNF 添加系

曲げ強さを図 9 に、引張強さを図 10 にそれぞれ示す。曲げ強さはコントロールと比較して向上した。引張強さは一部の条件でコントロールよりも低くなった。

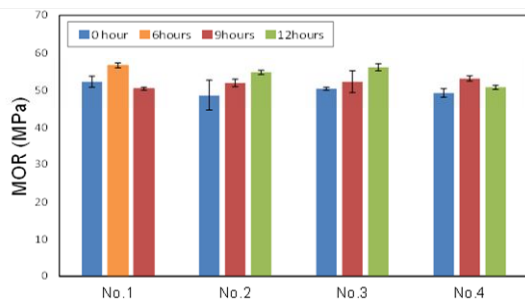


図 9 添加割合と曲げ強さの関係

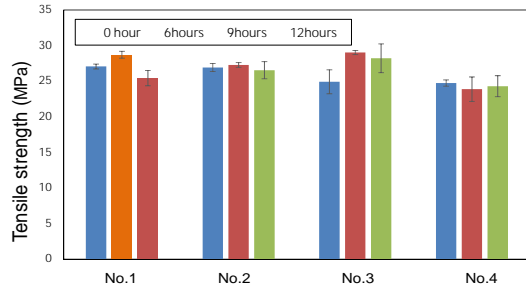


図 10 添加割合と引張強さの関係

< 引用文献 >

- Whittaker, R. H.; Likens, G. E. "The Biosphere and Man", in Leith, H. & Whittaker, R. H.: Primary Productivity of the Biosphere. Springer-Verlag, 305-328. ISBN 0-3870-7083-4 : Ecological Studies, Vol. 14 (Berlin) (1975). : <http://en.wikipedia.org/wiki/Biomass>
- 吉岡まり子、桂寛文、白石信夫：木質バイオマス由来カーボンファイバーの調製と特性化(Fabrication and Characterization of Carbon Fiber Derived from Woody Biomass) : Journal of the Society of Materials Science, Japan Vol.60, No.1, pp.35-40 (2011)
- Kubo S., Kadla J. F. and Uraki Y. , "The present situation and future prospects of the study for lignin carbon fiber" : Wood Industry, Vol.60, No.6, pp.250-255 (2005)
- Oya S. and Matsuo S. , "Carbon material under network condition" : Japanese published unexamined application 2007-55865 (2007)
- 京都大学生存圏研究所生物機能材料分野 HP : <http://vm.rish.kyoto-u.ac.jp/W/LABM/wp-content/uploads/2013/02/eca0ffa01c5867b837c88459750769ff.pdf>
- バイオナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査 : Investigation on the Current Research and Development State of Bionanofiber-Based Materials in Europe and North America : (平成 18 年度 国際共同研究先導調査事業実施報告書)
- 株式会社三菱化学テクノリサーチ : 平成 24 年度中小企業支援調査(セルロースナノファイバーに関する国内外の研究開発、用途開発、事業化、特許出願の動向等に関する調査) 報告書 : 平成 25 年 3 月
- 「日本再興戦略」改訂 2014-未来への挑戦 - : 平成 26 年 6 月 24 日
- Isogai Akira, Saito Tsuguyuki and Fukuzumi Hayaka: TEMPO-oxidized cellulose nanofibers : Nanoscale, Vol.3, pp.71-85 (2011)
- Saito Tsuguyuki, Hirota Masayuki, Tamura Naoyuki, Kimura Satoshi, Fukuzumi Hayaka, Heux Laurent and Isogai Akira: Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions : Biomacromolecules,

Vol.10 (7), pp 1992–1996 (2009)

11) ISOGAI, A., and KATO, Y. : Preparation of poluurononic acid from cellulose by TEMPO-oxidation: Cellulose , Vol. 4, pp. 153-164 (1998)

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

伊藤弘和、岡本真樹、牧瀬理恵、伊佐亜希子、藤中恵美、小島陽一、鈴木滋彦、遠藤貴士、寺本好邦、ケイ酸カルシウム水和物によるマイクロフィブリル化セルロースの表面改質、木材学会誌、Vol.59、No.6、2013、375-382、[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwrs/59/6/59\\_375/pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwrs/59/6/59_375/pdf)、査読有

〔学会発表〕(計2件)

伊藤弘和、岡本真樹、牧瀬理恵、伊佐亜希子、小島陽一、鈴木滋彦、遠藤貴士、寺本好邦、ケイ酸カルシウム水和物によるマイクロフィブリルセルロースの表面処理、セルロース学会第20回年次大会、京都大学、京都、2013年7月18、19日

伊藤弘和、岡本真樹、牧瀬理恵、藤中恵美、伊佐亜希子、小島陽一、鈴木滋彦、遠藤貴士、寺本好邦、ケイ酸カルシウム水和物で表面処理したマイクロフィブリル化セルロースを用いた複合材の性能、日本木材加工技術協会第31回年次大会、静岡県男女共同参画センター、静岡、2013年10月31日、11月1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

鈴木 滋彦 (SUZUKI, Shigehiko)  
静岡大学農学部・教授  
研究者番号：40115449

### (3)研究協力者

伊藤 弘和 (ITO, Hirokazu)  
トクラス株式会社