

## バイオマス資源によるプラスチック複合材料の開発とその応用

システム科学技術学部 機械知能システム学科

1年 捧 勇気

1年 笹瀬陽平

1年 照井駿磨

1年 三島嵩史

指導教員 システム科学技術学部 機械知能システム学科

助教 境 英一、教授 邱建輝、助教 伊藤一志

指導補助 システム科学技術学部 機械知能システム学専攻

1年 清水俊吾

### 1. はじめに

一般的に使用されている汎用プラスチックは石油から合成されており、自然環境に対してきわめて安定で分解しにくいことから不要となったプラスチック廃棄物による環境負荷が問題となっている。そこで、バイオマス由来の生分解性プラスチックが注目されているが、コストが高いため十分な普及には至っていない。指導教員らの研究室では、コストを抑制するため、秋田県で大量に発生している稲わらを添加した生分解性複合材料（グリーンコンポジット）を作製しているが、汎用プラスチックほどの強度は得られていない。

稲わらの主成分であるセルロースナノファイバーは、鉄鋼の5~6倍という強度を有するため、強化繊維としてPLAに添加すれば、高強度な複合材料の作製が可能となる。そこで、本グループは、稲わらを乾式および湿式で微粉碎することでセルロースナノファイバー（マイクロフィブリル）の抽出に挑戦し、これまでの稲わら/PLA複合材料に添加することで、環境にやさしく、高強度な材料開発を目指す。また、その応用として3Dプリンタ用フィラメントを作製する。

### 2. 使用材料と実験方法

#### 2-1 使用材料

- ・稲わら(2014年収穫, 秋田県産)
- ・PLAペレット(NatureWorksLCC製, Ingeo 3001D)

#### 2-2 実験方法

##### 2-2-1 稲わらの粗粉碎と粒度の篩い分け

稲わらを押し切りにて1~5cmに裁断し、カッターミル（FRITSCH製, PULVERISETTE 15）にて粉碎した。その後、粉碎加工後の稲わらを試験篩((株)野中理化工器製作所製)に投入し、電磁回転振とう機（ADOLF KUHNER AG製, LSR-V-50）に固定し、回転数200rpm, ふるい時間30minの条件で分級を行い、粒度300~1000 $\mu$ m, 106~300 $\mu$ m, 106 $\mu$ m以下をそれぞれ回収し、106~300 $\mu$ mの稲わらを実験に使用した。

## 2-2-2 セルロースナノファイバーの作製

遊星ボールミル（FRITSCH 製，pulverisette7）を用いて微粉砕し，セルロースナノファイバーの作製を試みた．まず，乾式粉砕として，粗粉砕した稲わら 2g，ボール（φ2mm）60g，回転数 400rpm，時間 1h，の条件で粉砕した．次に，湿式粉砕として，粗粉砕した稲わら 1g，水量 20g，ボール（φ2mm）80g，回転数 400rpm，時間 1h，の条件で粉砕した．湿式粉砕後の稲わらは，遠心分離機（LMS 製，MCF-1350）にて，8000rpm，3min の条件で遠心分離により回収し，走査型電子顕微鏡（SEM）（（株）日立ハイテクノロジーズ製，S-4300）で観察した．

## 2-2-3 二軸混練による複合材料の作製

混練を行う前に稲わらと PLA を 80℃で 8 時間以上乾燥させた．これらを二軸押出機（（株）テクノベル製，KZ25TW-60MG-NH (-1200) -AKT）にて，押出温度 180℃，スクリー回転数 100rpm の条件で熔融混練し，稲わらの添加量 10wt% のコンパウンドペレットを作製し，3D プリント用フィラメントの作製に使用した．

## 2-2-4 3D プリント用フィラメント製作機によるフィラメントの作製

3D プリント用フィラメント製作機（FilaBot 製，EX2FilamentExtruder）にて，PLA 単体，PLA に稲わらを 10wt% 添加したもの，それに微粉砕した稲わら 1wt% をさらに添加したものの計 3 種類の 3D プリント用フィラメントを作製した．なお，それぞれ単体，添加前，添加後とした．

## 2-2-5 圧縮成形と打ち抜きによる試験片の作製

用意したフィラメントをペレタイザによりペレット化し，80℃で前日乾燥させた．これらをプレス成形機（井元製作所製）にて，成型温度 180℃，型厚 2mm，圧力 200kgf/cm<sup>2</sup> の条件でプレス成形し，その後，プレス冷却機（井元製作所製）にて冷却し，プレートを成形した．その後，試験片打抜刃（（株）高分子計器製）を使用し，プレス成形機にてプレートを JIS K 7162 に準じた 1BA 形ダンベル型に打ち抜き，試験片を作製し引張試験に使用した．

## 2-2-6 評価

デジタルマイクロスコープにて，粗粉砕後の稲わら粉末の幅と長さを測定し，各粒度でのアスペクト比を算出した．サンプル数は 20 とした．湿式粉砕前の稲わらをデジタルマイクロスコープにて，湿式粉砕後を SEM にて観察した．作製した試験片を用いて，5kN のロードセルを備えた万能材料試験機（INSTRON 製，Series 3360）にて，室温 23±2℃，引張速度 10mm/min で引張試験を行い，得られた荷重と変位から，試験前に測定した試験片の断面積および平行部の長さを用いて，応力-ひずみの関係を得た．引張試験後の破断面を SEM にて観察した．

## 3. 実験結果

図 1 に算出した粗粉砕後の稲わらのアスペクト比を示す．図 1 より，各粒度を比較すると，粒度 106-300μm の稲わらはアスペクト比が他の粒度に比べ高いことがわかる．アスペクト比が高いと荷重方向に繊維が配向しやすくなるため，複合材料の強化繊維として適しているといえる．

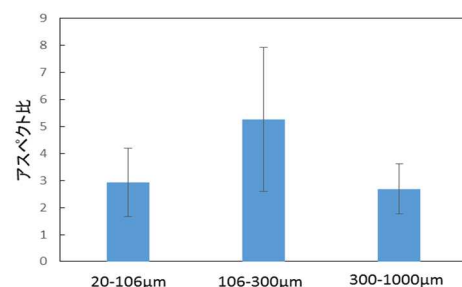


図 1 アスペクト比

図2に湿式粉碎前の稲わらをデジタルマイクロスコープにて観察した写真, 図3に湿式粉碎後の稲わらを遠心分離した後の沈澱物をSEMで観察した写真をそれぞれ示す. 図3より, 繊維幅 $1\mu\text{m}$ 程度のセルロースマイクロフィブリルが露出しているのが確認でき, 湿式粉碎の効果が表れているといえる. したがって, 完璧ではないが, セルロースナノファイバーの作製に成功したことが分かった.



図2 湿式粉碎前の稲わら

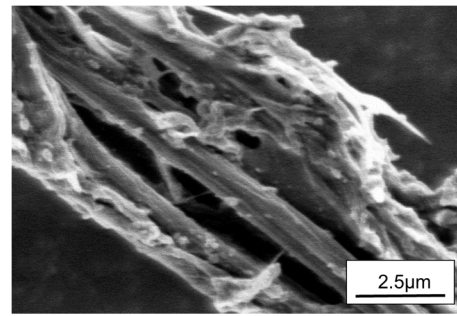


図3 湿式粉碎後の稲わら

図4に応力-ひずみ線図を示す. ここで添加前, 添加後は稲わら/PLA 複合材料へのセルロースナノファイバー (CNF) の添加の有無を表している. 図より, 稲わらの複合材料はPLA 単体よりも弾性率, 引張強度共に減少している. しかし, CNF を添加すると弾性率が向上した. 引張強度にほとんど変化がなく, 弾性率が向上していることから, CNF 添加により複合材料が変形しにくく強くなったと考えられる.

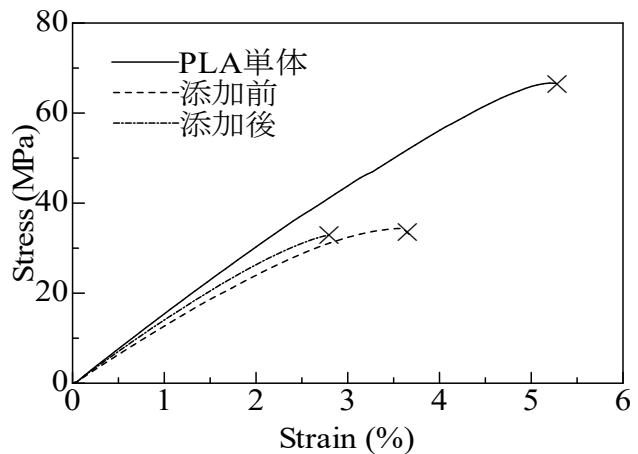
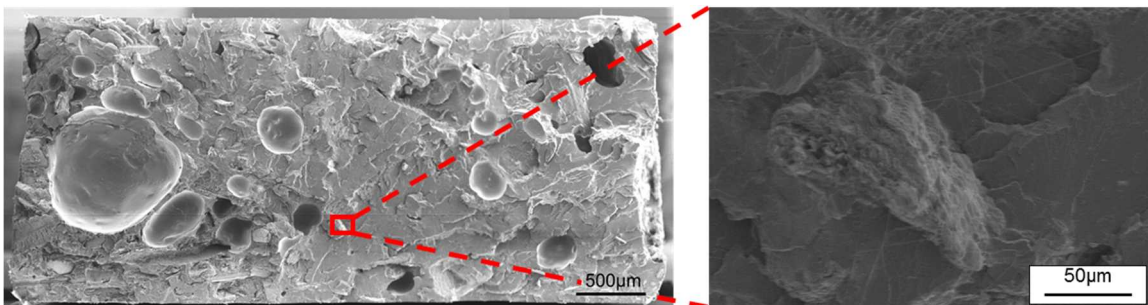
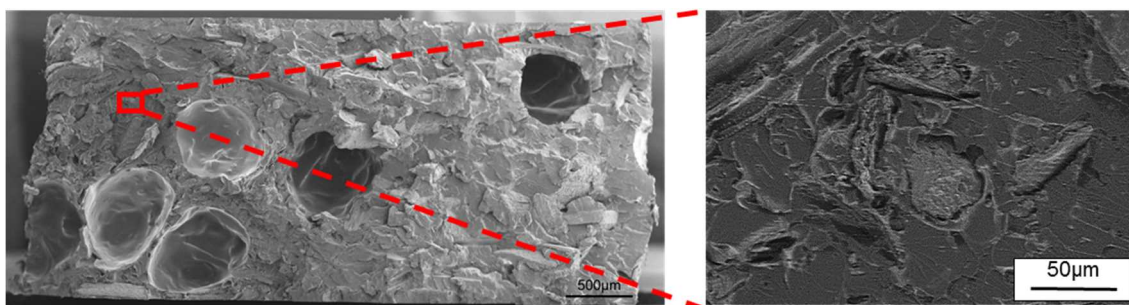


図4 応力-ひずみ線図

図5に引張試験後の試験片の破断面をSEMにて観察した写真を示す. 図より, 添加前は稲わらとPLA 間の隙間が小さいことから物質間の結びつきが強いことがわかる. 一方, 添加後は, 微粉碎した稲わらが凝集していることに加え, 成形時の吸水・吸湿などにより発生した気泡の量が多いため密度が小さくなっていることが, 強度の低下につながったと考えられる.



(a) CNF 添加前



(b) CNF 添加後

図5 稲わら/PLA 複合材料の引張破断面と破断面拡大写真

図6に作製した3Dプリンタ用フィラメントの写真をそれぞれ示す。PLA単体では透明だが、稲わらの複合材料は茶色に変化している。しかし、右側の図のCNF添加後では添加前よりもやや薄い色合いとなり、比較的きれいになった。



図6 3Dプリンタ用フィラメント

#### 4. まとめ

稲わらは粗粉碎すると様々な粒度に砕けるが、106-300µmの粒度に砕けるものが最も多く、また、106-300µmの粒度の稲わらはアスペクト比が他の粒度に比べ高く、強化繊維として適している。この粗粉碎した稲わらをボールミルにより湿式粉碎することで、セルロースナノファイバー（マイクロフィブリル）まで取り出すことに成功した。しかし、完ぺきとまでは言えないため、セルロースマイクロフィブリルをさらに分解する方法を模索する必要がある。

PLAに稲わらを混合させ、その後、CNFを添加させると、弾性率が上昇し硬い物質を作製できた。その破断面の観察結果から、この複合材料は成形時に気泡が入りやすく、それによりPLA単体よりも強度が著しく低下してしまうことが分かった。今後は気泡が入りにくい成形法を模索し、より密度の高い成形物を作製できるようにすることが課題となる。

この材料により3Dプリンタ用のフィラメントを作製することができた。CNF添加後では添加前よりもやや薄い色合いとなり、比較的きれいになった。今後は、このフィラメントを用いて様々な試作品を作りたい。