

複合材料の適用技術に関する研究 ～ 複合材料の信頼性評価手法の開発 その1 ～

素材開発室 西川 康博, 長瀬 尚樹, 福島 清

Study on Applied Technology of Composite Materials ～ Development of Reliability Evaluation Method for Composite Materials Part1 ～

Yasuhiro NISHIKAWA, Naoki NAGASE and Kiyoshi FUKUSHIMA

落花生殻とPVA樹脂を用いた落花生殻パーティクルボード(PHPボード)を開発した。また、この材料の曲げ特性、吸水特性および熱伝導特性を評価し、落花生殻粒子径がこれらの特性に及ぼす影響について検討した。PHPボードの曲げ特性を最大にする最適な落花生殻粒子(本研究では目開き1.4mmの篩を通過し、1mmの篩に残った粒子)径が存在した。PHPボードの24時間後の吸水率は、落花生殻粒子径によらず一定であった。一方、厚さ膨張率は落花生殻粒子径が大きくなるほど高くなった。空洞体積含有率が同じであるため、落花生殻粒子径によらず、PHPボードの熱伝導率は一定であった。また、PHPボードはヒノキと同程度の熱伝導率を有した。

1. 緒言

千葉県は全国でも有数の落花生の産地である。2007年度における千葉県の落花生生産量は約13,800tであり、これは全国における生産量(18,800t)の約73%にあたる¹⁾。これら落花生のうち約半分はむき実(残りは殻つき)商品として加工・販売される。この時に出される落花生殻は千葉県内でも年間約1,700tにもなる。落花生殻は燃料として、あるいは2年ほどかけて堆肥化し、再び落花生の栽培に利用されている。しかし、大半は産業廃棄物として処理されている。落花生殻は(1)加工工場において排出および集積される(低収集コスト)、(2)現在、工業的利用は見られず、原材料としての価値は見出されていない(低原料コスト)、(3)処理には木材ほど大きな施設・装置を必要としない(低設備コスト)という特徴を有する。これらの点から、落花生殻を必要最小限で処理できれば、低コストの未活用天然材料として有効活用できる可能性が大きい。

天然材料の活用に関して、これら材料と高分子樹脂、特に熱可塑性樹脂²⁾⁻⁵⁾、生分解性樹脂⁶⁾⁻⁸⁾を母材あるいはバインダーとした複合材料の研究開発が活発に行われている。著者らも先の研究⁹⁾において、落花生殻粉末と水系分散体のポリ乳酸樹脂を用いた複合材料を開発し、その機械的特性について評価した。そして、落花生殻粉末の質量

含有率が50%までは、それが高くなるに伴い、複合材料の曲げ弾性率が向上することを示した。また、曲げ剛性を基にした材料の費用対効果についても検討し、落花生殻粉末がプラスチックの充填材として十分利用できることを示した。しかし、粉末状充填材として用いた場合、図1に示すような落花生殻が有する多量の繊維や微小空洞をうまく利用できているとは言えない。これらの特徴を活かした材料開発を行うことができれば、落花生殻の利用価値も高くなると考えられる。

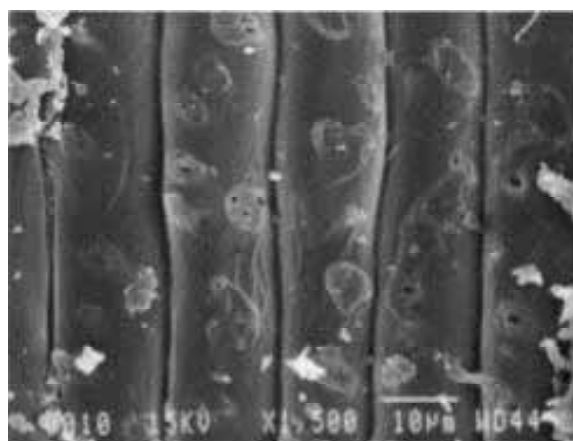
そこで本研究では落花生殻の有効活用法の1つとして、ホットプレスによるポリビニルアルコール樹脂をバインダーとした落花生殻パーティクルボード(以下、PHP(Peanut Husk Particle)ボードと呼ぶ)の成形方法を提案する。この材料の曲げ特性、吸水特性および熱伝導特性を評価し、落花生殻粒子径がこれらの特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

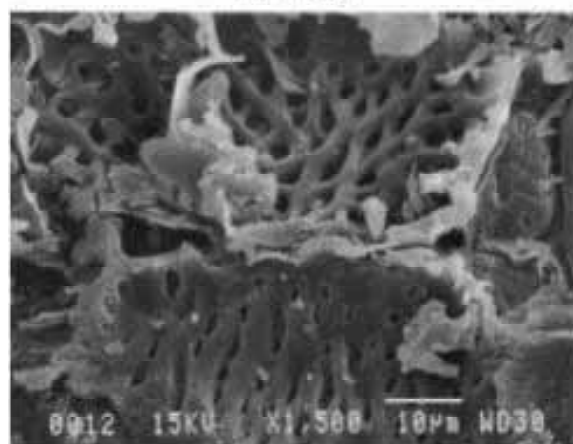
2.1 落花生殻粒子

本研究では千葉県八街市で栽培・加工された落花生殻を用いた。土等が付着した落花生殻を水洗いし、電気炉内で乾燥(100℃×6時間)させた。

その後、粉砕機を用いて粒子化し、目開き2mm、1.4mm、1mmおよび0.5mmの順に篩にかけた。以後、



(a) Fiber



(b) Cavity

図1. SEM photographs of peanut husk.

目開き1.4mm, 1mmおよび0.5mmの篩の上に残った落花生殻粒子をそれぞれ1.4mm-on粒子, 1mm-on粒子および0.5mm-on粒子と呼ぶ。なお, 0.5mmの篩を通過した粒子については, 粒子径が非常に小さく, 次節に示す方法では成形が困難であったため, 本研究では用いなかった。密度・比重測定装置(PENTA-PYCNOMETER; カンタクロム)を用いて1.4mm-on粒子, 1mm-on粒子および0.5mm-on粒子の密度を測定した結果は, それぞれ1.42, 1.42および1.43g/cm³であった。

2.2 成形方法

バインダーとして, 熱水で溶解する完全ケン化型(ケン化度: 99.0mol%以上)のポリビニルアルコール樹脂(V-S20: 日本酢ビ・ポパール, 以後, PVAと呼ぶ)粉末を用いた。前述の装置により測定をしたPVA粉末の密度は1.31g/cm³であった。

落花生殻粒子32g, PVA粉末8gに蒸留水24g(落花生殻の質量の75%)を混合し, これを寸法120×150×4mmの金型内に投入した。その後, ホットプレ

ス機を用いて加熱・加圧し, 落花生殻の質量含有率が80%であるPHPボードを成形した。加熱された蒸留水により溶解したPVAをバインダーとして, 落花生殻粒子同士を結合させた。その後, 水分を蒸発させ, PVA膜を形成させた。さらに, PVA膜に耐水性を付与するために熱処理¹⁰⁾を行った。高温での熱処理が望ましいが, 200°Cを超える熱処理はPVA自身を劣化させる。このPVAの溶解から熱処理までの成形工程を一括して行うために, 成形温度を180°C, 成形時間を5分, 成形圧力を3MPaとした。加熱・加圧後は実験室環境下で常温まで徐冷した。

成形したPHPボードの厚みは約3.8mmであった。各試験片はPHPボードから糸鋸を用いて所定の形状・寸法に切り出した。以後, 各粒子を用いた試験片を, それぞれ1.4mm-on試験片, 1mm-on試験片および0.5mm-on試験片と呼ぶ。

2.3 試験片および試験方法

本研究では, PHPボードの曲げ特性, 吸水特性および熱伝導特性を評価した。曲げ特性の評価には, 120×20mmの試験片を用いた。3点曲げ試験には万能材料試験機(Model 5567; インストロン)を用いた。変位速度を1mm/min, 支点間距離を64mmとした。試験は全て実験室環境下(23±2°C, 50±5%RH)で行った。

吸水特性の評価には, 50×50mmの試験片を用いた。試験片端部には吸水防止策を行わなかった。試験片は事前に真空乾燥炉内にて50°Cで48時間乾燥させた。試験片質量を計測した後, 各試験片を蒸留水(23±2°C)中に浸漬した。24時間後に試験片を取り出し, フィルター紙で試験片表面の水滴を十分に拭き取り, 電子天秤を用いて吸水後の試験片の質量を計測した。吸水率 C_w [%] は以下の式を用いて算出した。

$$C_w = (m_t - m_0) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

ここで, m_0 , m_t は, それぞれ吸水前後の試験片質量である。また, 試験片の厚さ膨張率 C_t [%]を以下の式を用いて算出した。

$$C_t = (t_t - t_0) / t_0 \times 100 \quad (2)$$

ここで t_0 , t_t は, 吸水前後の試験片厚さである。

熱伝導特性の評価には, 120×150mmの試験片を用いた。なお, 本研究では周囲の空気による影響を小さくするため, 試験片2枚を重ね合わせて密着させた後に熱伝導率を測定した。試験には非定常熱線法の原理を基に測定する熱伝導率計(Kemtherm

QTM-D3；京都電子工業)を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 PHPボードの構造

図2に走査型電子顕微鏡(JSM-6100S；日本電子)を用いて各試験片の表面を観察した結果を示す。図に示すように、1.4mm-onおよび1mm-onの試験片表面では、落花生殻粒子の周りにPVAの膜が形成されている。一方、0.5mm-on試験片の表面では、落花生殻粒子間にPVA膜が存在しない部分があることがわかる。

試験片断面を観察するために、試験片をエポキシ樹脂中に包埋し、その後、バフ研磨を行った。図3に光学顕微鏡(X150-UWTT-NR；ニコンインテック)を用いて各試験片の断面を観察した結果を示す。図より1.4mm-on試験片では1mm-on試験片や0.5mm-on試験片と比較して、落花生殻粒子の周囲に大きな空洞が生じていることがわかる。ここで表1に各試験片の見かけの密度、各落花生殻粒子およびPVAの密度から求めた理論密度、また、両密度から計算した材料内における空洞の体積含有率を示す。表に示すように、各試験片の空洞体積含有率は、ほぼ等しいことがわかる。

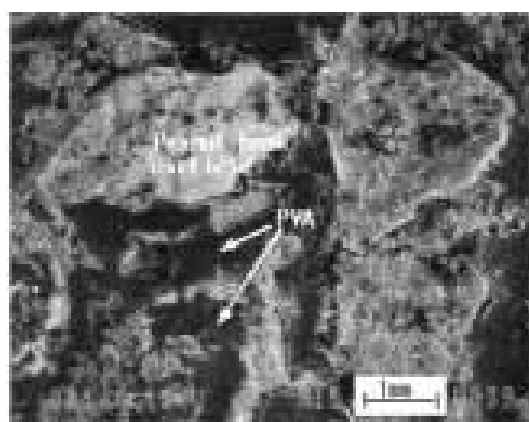
試験片の観察結果から、本研究において開発したPHPボードは、0.5mm-on粒子を用いた場合は明確ではないが、PVA膜を有する表層と、空洞が多く存在する内層で構成されていると言える。表層の厚みは薄く、PHPボードの大部分は内層構造をしていると考えられる。

3.2 PHPボードの曲げ特性

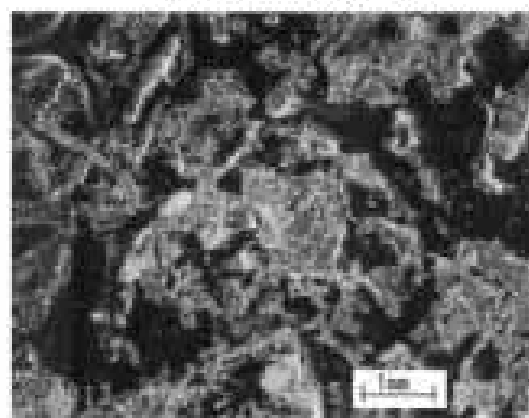
図4に各試験片の代表的な曲げ応力-ひずみ線図を示す。各試験片共に変形初期では、曲げ応力-ひずみの関係は線形であるが、曲げひずみが0.005近傍になるとその関係は非線形となった。各試験片共に最大曲げ応力に達した後、試験片の引張側から破断した。

図5および図6に各試験片の曲げ弾性率および曲げ強度の平均値を示す。試験片本数は、同条件で5本とした。また両図には参考のために、落花生殻の質量含有率が85%、90%であるPHPボードの曲げ弾性率および曲げ強度の平均値も示した(これら質量含有率の異なるPHPボードの成形においても、加える蒸留水の質量は落花生殻の質量の75%とした)。両図に示すように、落花生殻の質量含有率の変化に関わらず、1mm-on試験片の曲げ弾性

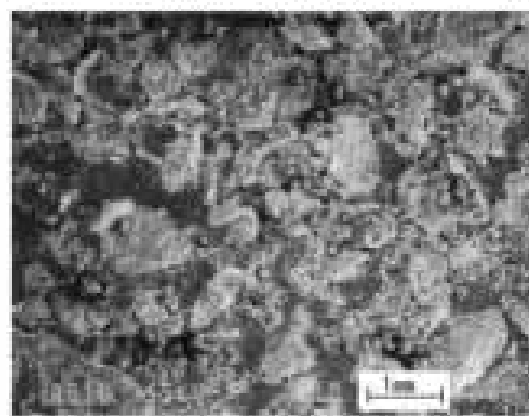
率および曲げ強度が最も高くなった。これらの結果から、PHPボードの曲げ特性を最大にする最適な落花生殻粒子径が存在し、本研究においては1mm-on粒子であると言える。



(a) 1.4mm-on specimen



(b) 1mm-on specimen



(c) 0.5mm-on specimen

図2. SEM photographs of surface of specimens.

0.5mm-on試験片の場合、図2(c)に示すように、表層においてPVAの存在しない部分が他の試験片と比較して多く、この部分が曲げ変形時の破壊の起点になると考えられる。また、図3(c)からわ

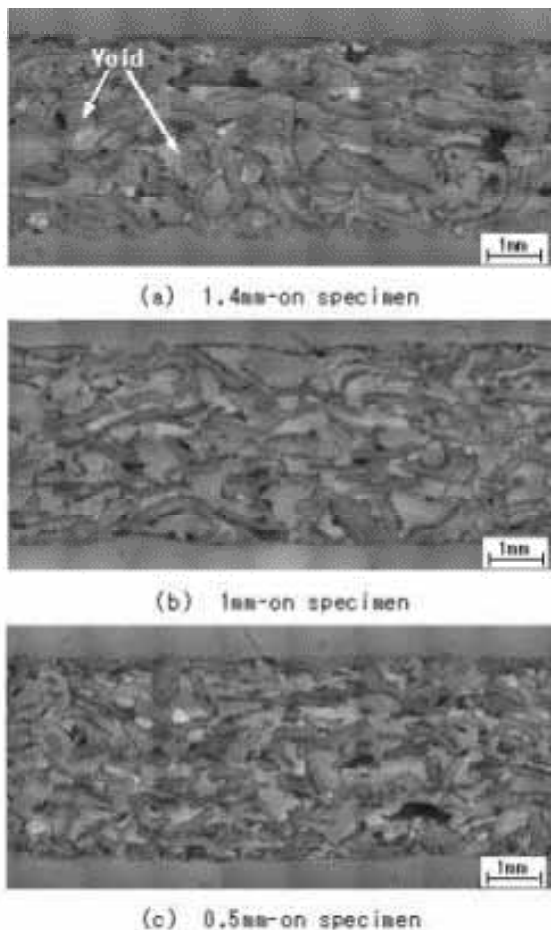


図3. Microscope photographs of cross-section of specimens.

表1. Apparent density, theoretical density and vacancy volume content of specimens.

Specimen name	Apparent density [g/cm ³]	Theoretical density [g/cm ³]	Vacancy volume content [%]
1.4 mm-on specimen	0.55	1.40	60
1 mm-on specimen	0.55	1.40	61
0.5 mm-on specimen	0.55	1.40	61

かるように、0.5mm-on試験片の場合、落花生殻粒子数が他の試験片と比較して多い。このため、粒子表面積の合計も多くなる。PVA量の不足により粒子間にPVAが存在しない部分が多くなることから、曲げ特性が他の試験片より低下したと考えら

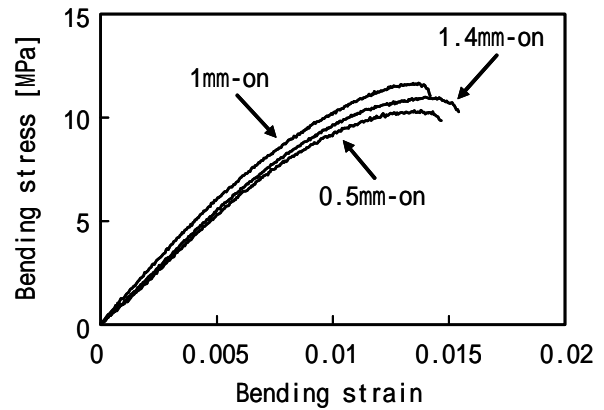


図4. Typical bending stress-strain curves.

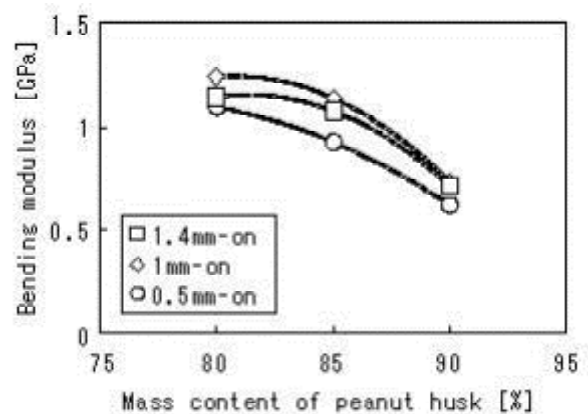


図5. Relationship between bending modulus of PHP board and mass content of peanut husk.

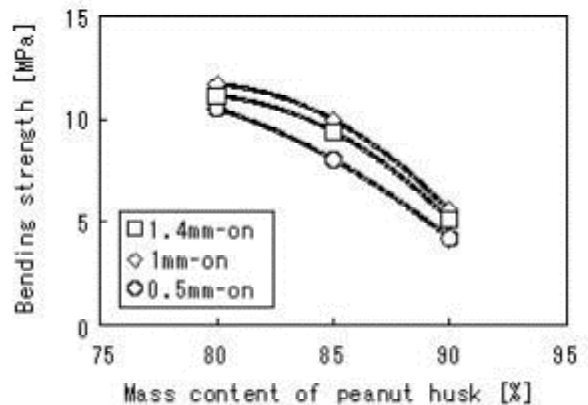


図6. Relationship between bending strength of PHP board and mass content of peanut husk.

れる。一方、1.4mm-on試験片では、粒子径が大きく、他の試験片と比較して曲げ特性が高くなると考えられた。しかし、本試験片では、図3(a)に示すように、落花生殻粒子の周囲に大きな空洞が存在している。また、PHPボードの厚さ方向に粒

子が配向する様子も観察できる。これらは、曲げ変形に対する抵抗として有効に作用せず、その結果、1.4mm-on試験片の曲げ特性は、1mm-on試験片より低くなったと考えられる。

3.3 PHPボードの吸水特性

表2に24時間後の各試験片の吸水率および厚さ膨張率の平均を示す。試験片個数は、同条件で3個とした。表に示すように、吸水率は各試験片共に同程度であった。一方、厚さ膨張率は1.4mm-on試験片が最も高くなった。これは1.4mm-on試験片において落花生殻粒子の周囲に大きな空洞が存在していることから、吸水による落花生殻粒子およびPVAの膨潤に対する拘束が小さかったためと考えられる。

各試験片における主な吸水メカニズムは、毛細管現象による内部空洞への水の浸透・拡散であると考えられる。表1に示すように、各試験片は内部に約60%の空洞を有している。このことから、落花生殻粒子によって完全に囲まれ孤立した空洞は少なく、むしろ空洞同士がつながって1つの集合体を形成していると考えられる。試験片の隅々まで広がった空洞内を水が浸透・拡散することにより、短時間で約70%の吸水率を達成したと考えられる。また各試験片共に同程度の空洞体積含有率を有していることから、吸水率には違いが現れなかったと考えられる。

3.4 PHPボードの熱伝導率

表3に各試験片の熱伝導率を示す。熱伝導率測定における測定点は3箇所とした。表には見かけの密度および空洞の体積含有率も示した。表を見ると、各試験片共に熱伝導率はほぼ等しく、熱伝導率に及ぼす落花生殻粒子径の影響は小さいと言える。図7にPHPボード、空気、木材(含水率0%)および断熱材における熱伝導率¹¹⁾と密度の関係を示す。図より、PHPボードの熱伝導率はヒノキのそれと同程度であることがわかる。

PHPボードを多孔質材料であると仮定した場合、その熱伝導率の予測式¹²⁾を以下に示す。

$$\lambda_b = [(1 - V^{1/3}) / \lambda_p + V^{1/3} / \{(1 - V^{2/3}) \lambda_p + V^{2/3} \lambda_a\}]^{-1} \quad (3)$$

式(3)によりPHPボードの熱伝導率と空洞体積含有率の関係を求めた結果を図8に示す。ここで、 λ_b はPHPボードの熱伝導率(平均値として0.129W/Km)、 λ_p は落花生殻粒子・PVAのみの熱伝導率、 λ_a は空気の熱伝導率(0.026W/Km)、 V は空洞体積含有率である。図より傾向として、PHPボードの熱伝導率

表2. Water absorption ratio and thickness increasing ratio after immersion.

Specimen name	Water absorption ratio [%]	Thickness Increasing ratio [%]
1.4mm-on specimen	72.7	8.6
1mm-on specimen	68.9	7.3
0.5mm-on specimen	71.3	6.6

表3. Thermal conductivity, apparent density and vacancy volume content of specimens.

Specimen name	Thermal conductivity [W/Km]	Apparent density [g/cm ³]	Void volume fraction [%]
1.4mm-on specimen	0.133	0.55	60
1mm-on specimen	0.129	0.55	61
0.5mm-on specimen	0.125	0.55	61

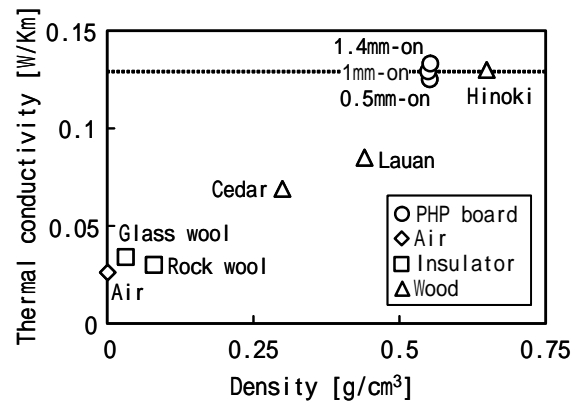


図7. Relationship between thermal conductivity and density.

は空洞体積含有率に大きく支配されると考えられる。表3に示したように各試験片共に空洞体積含有率が等しく、結果として熱伝導率も等しくなったと考えられる。

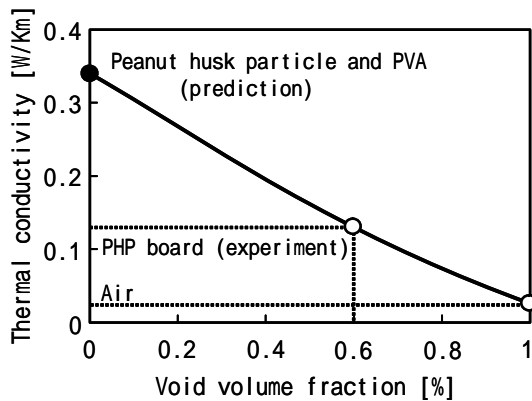


図8. Relationship between thermal conductivity and void volume fraction.

4. 結言

本研究では、落花生殻(質量含有率80%)とPVA樹脂を用いた落花生殻パーティクルボード(PHPボード)を開発した。また、この材料の曲げ特性、吸水特性および熱伝導特性を評価し、落花生殻粒子径がこれら特性に及ぼす影響について検討した。以下に本研究により得られた結果を示す。

- 1) 同じ条件下で成形されたPHPボードの見かけの密度および空洞体積含有率は、落花生殻粒子径によらず一定である。
- 2) PHPボードはPVA膜を有する表層と、空洞が存在する内層で構成される。
- 3) PHPボードの曲げ弾性率・曲げ強度を最大にする最適な落花生殻粒子径が存在する。
- 4) PHPボードの24時間後の吸水率は、落花生殻粒子径によらず一定である。一方、吸水後におけるPHPボードの厚さ膨張率は落花生殻粒子径が大きくなるほど高くなる。
- 5) 空洞体積含有率が同じであるため、落花生殻粒子径によらず、PHPボードの熱伝導率は一定である。また、PHPボードはヒノキと同程度の熱伝導率を有する。

次年度は、本研究で開発したPHPボードを用いて材料の信頼性評価について検討する予定である。

本研究の一部は、財団法人双葉電子記念財団・平成19年度自然科学研究助成によったことを記し

謝意を表します。また、本研究に協力してくれた当時日本大学学生、岩崎崇生君に感謝します。

参考文献

- 1) The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan, Statistics on Crop 2007, (2008).
- 2) Woodhams, R. T., Thomas, G. and Rodgers, D. K., Polymer Engineering and Science, Vol. 24, No.15, pp.1166-1171, (1984).
- 3) Felix, J. M., and Gatenholm, P., Polymer Composites, Vol.14, No.6, pp.449-457, (1993).
- 4) Sandi, A. R., Rowell, R. M. and Young, R. A., Journal of Materials Science., Vol.28, pp.6347-6352, (1993).
- 5) Dong, S., Sapieha, S. and Schreiber, H. P., Polymer Engineering and Science, Vol.33, No.6, pp.343-346, (1993).
- 6) Yamashita, N., Okubo, K. and Fujii, T., Bamboo Journal, Vol.21, pp.35-45, (2004).
- 7) Luo, S. and Netravali, A. N., Journal of Materials Science, Vol.34, pp.3709-3719, (1999).
- 8) Takagi, H. and Takura, R., Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.52, No.4, pp.357-361, (2003).
- 9) Nishikawa, Y., Nagase N. and Fukushima K., Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.73, No.71, pp.782-787, (2007).
- 10) Nagano, K., Yamane, S. and Toyoshima, K., Polyvinyl-alcohol (in Japanese), Koubunshikankoukai, pp.212-220, (1981).
- 11) The Japan Society of Mechanical Engineers ed., JSME Date Handbook: Heat Transfer 4th Edition, The Japan Society of Mechanical Engineers, p.322, (1986).
- 12) Morita, M., Kimpara, I. and Fukuda, H., Composite materials (in Japanese), Nikkan Kogyo Shimbun Ltd, pp.50-51, (1981).