

# 博士学位論文審査要旨

2013年 2月17日

論文題目: Study on the Effects of Green Micro/nano Fiber Addition on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites  
(グリーン・マイクロおよびナノ繊維添加による炭素繊維強化エポキシ複合材料の機械的特性に関する研究)

学位申請者: Nguyen Tien Phong

審査委員:

主査: 理工学研究科 教授 藤井 透  
副査: 理工学研究科 教授 大窪 和也  
副査: 理工学研究科 教授 田中 達也

要 旨:

地球温暖化問題を背景に、複合材料の分野でも再生産可能天然資源の利用や省資源・環境負荷低減などが喫緊の課題となっている。一方、CNT（カーボンナノチューブ）やナノクレイなど、ナノサイズの充填材が、その僅かな添加でプラスチックの性質を大きく変化させることが報告されているが、それ以来、複合材料の最先端分野での研究開発でもナノ素材による母材樹脂の改質が話題となっている。しかし、ナノ素材はコストも高く、またSPM（浮遊粒子状物質）やアスベストに見られるように、CNTをはじめとするナノ繊維状物質では健康への被害も懸念される。

これらを背景に本研究では、従来のナノ繊維に比べ、環境に優しいグリーン複合材料に関して、二つのトピックス：①強化材としてのナノ・マイクロ繊維であるMFC（Micro Fibrillated Cellulose）も取り出せる竹繊維を低環境負荷で如何に取り出すか？②環境に優しいナノ・マイクロ繊維を使って先端複合材料の耐久性を如何に増すか？について検討し、具体的成果を得ている。

本論文は5章からなる。第1章は序論で、竹をはじめとする植物系繊維の成り立ち、構造、セルロースの結晶性繊維の集合であるMFC（Micro Fibrillated Cellulose）の形態を示すとともに、MFCを繊維から取り出す手段：高圧ホモジナイザーや精密摩砕機による取り出し方法について説明している。さらに、MFCに加えて、本論文で用いられる環境適合型ナノ繊維の代表的製造法であるエレクトロスピンニング法についても、その原理を説明している。

第2章では、はじめに竹MFCを取り出す前段階でもある竹繊維の各種取り出し法について調べている。ここでは、機械的製造法、化学的（NaOHによるアルカリ）処理法、爆砕による方法を相互に比較し、それぞれの方法により、どのような竹繊維が取り出せるか調べた。取り出された繊維の形態および特性と取り出し法の関係を明らかにし、工業的に利用可能な竹繊維を取り出すにはアルカリ処理法が適切であることを示した。しかし、アルカリ処理では、強アルカリの廃液が残る。経済性を考慮すると、竹繊維はジュートなどと同じくベトナムなど東南アジアの発展途上国で生産されることが考えられる。その場合、安価で安全な廃液処理システムが望まれる。そこで、本章の後半では、主たる地球温暖化効果ガスであるCO<sub>2</sub>を有効に活用した、新たな廃液

処理（アルカリ中和）法を提案し、その有効性を明らかにした。

第3章では、第2章で示した取り出し法により得られた竹繊維からのMFCを用い、代表的先端複合材料であるカーボン繊維強化エポキシ樹脂積層板(CFRP)の長寿命化を試みた。このCFRPはボーイング787に代表されるように航空機など軽くて、強く、また高い剛性も必要とする構造材料に幅広く使われている。航空機では、経済性の観点から一層の耐久性⇒疲労寿命の向上が望まれている。CFRPの疲労破壊は母材樹脂中のき裂とその成長に支配されるが、ナノ繊維を母材樹脂に少量添加するだけでその疲労特性が向上することが期待される。そこで、本論文提出者は、竹から取り出したMFCを用いてエポキシ母材を変性し、CFRPの耐久性向上を試みている。本研究の結果、適切な処理により取り出されたMFCは高次のネットワーク構造を有し、0.8%程度の少量添加でCFRPの高サイクル寿命域での耐久性が飛躍的に向上することを見出した。また、従来の木質パルプから得られるMFCに比べて竹MFC添加の効果の高いこと、エポキシ母材に対するMFC含有量が0.8wt%までもその効果が増すことを明らかにした。これらの特性向上は、専ら、母材の高じん化に加え、樹脂と繊維との界面破壊特性向上によりもたらされることを明らかにした。

第4章では、MFC代えて、工業的に大量生産が可能で、環境や人体への影響も小さいPVA(Poly Vinyl Alcohol)を素材とするナノ繊維を使ったCFRPの特性向上法を開発した。PVAは普段、家庭ではYシャツの洗濯糊や紙の結合材として用いられ、生分解することも報告されている。本研究では、このPVAを水で溶解させ、エレクトロ・スピニング法によりナノ繊維を製造した。はじめに、本論文提出者はCFRPのエポキシ母材の変性に適した高品位なナノ繊維を取り出す条件を見出した。これにより、50~100nm径のナノ繊維が安定的に製造できる方法を確認した。次いで、プロセスホモジナイザーを使ってPVAナノ繊維を均等にエポキシ母材に分散させる方法を開発した。ここではエポキシ母材をエタノール希釈することによって均一分散させることに成功した。PVAナノ繊維を0.1wt%程度、少量エポキシ樹脂に添加することにより、耐久性が飛躍的に向上することを見出した。加えて、MFC変性では見られなかったCFRPの静的強度の向上も顕著で、層間破壊じん性も増すことを明らかにした。MFCに比べて、PVA繊維では剛性（ヤング率）が数10倍も低いと考えられるが、マイクロドロップテストなどを併用し、PVAナノ繊維によるCFRP改質効果は樹脂／繊維間の接着強度改善によるものであることを明らかにした。

第5章は結論で、これまで成果をまとめている。

このように、本論文では、環境に優しいマイクロ／ナノ繊維によって先端複合材料の特性、特に耐久性が飛躍的に高める手法を見出すとともに、繊維取り出しに伴う廃液などの処理に新しい方法を確認するなど、工学的のみならず、工業的にも価値ある成果を得ている。よって、本論文は博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2013年2月17日

論文題目: Study on the Effects of Green Micro/nano Fiber Addition on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites  
(グリーン・ミクロおよびナノ繊維添加による炭素繊維強化エポキシ複合材料の機械的特性に関する研究)

学位申請者: Nguyen Tien Phong

審査委員:

主査:	理工学研究科 教授	藤井 透
副査:	理工学研究科 教授	大窪 和也
副査:	理工学研究科 教授	田中 達也

要 旨:

本論文提出者は、2002年 ベトナム・ハノイ工科大学大学院を修了後、同大学付属で、ベトナム国家重点研究所の一つである Polymer Center に研究員として採用され、研究を行ってきた。2010年4月から本学博士課程後期課程に進学した。論文提出者は、Polymer Center において化学的側面から環境に優しい素材である竹の高度利用および同繊維を使ったグリーンコンポジットの成形に関する研究を進めてきた。博士課程進学後は、これまでの研究を一層進めるとともに、ナノ繊維の有効活用もターゲットとした先端研究にも研究領域を広げた。

本論文の主たる内容は、①J. Materials and Design, V.47, N.5 (2013) pp.624-632, ②J. Composite Structures, V.99, N.3 (2013) pp.380-387, ③J. of Materials Science Research, V.1, N.1 (2012) pp.144-155, ④Vietnam J. Chemistry, V.50, N.5A (2012) pp.25-29 に掲載され十分な評価を受けている。

提出者は、各年度において優れた成績を挙げている。英語による論文も多数発表しており十分な英語能力を有すると認められる。また、ロシア語についても十分な能力を有すると認定されている。2013年1月29日に学術講演会が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、十分な学力を有することが確認できた。よって、総合試験の結果は合格であると認める。

## 博 士 学 位 论 文 要 旨

論文題目: Study on the Effects of Green Micro/nano Sized Reinforcement on  
Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites

氏 名: NGUYEN TIEN PHONG

要旨:

The thesis is divided into the major three parts. The part one deals with the investigation of the extraction methods for bamboo fibers from raw bamboo by the mechanical extracting technique, the steam-explosion technique and the alkaline-treatment technique. How to control pH of wastewater yielding from the alkali treatment method is also one of the primary objectives of this part. The mechanical properties (tensile strength, maximum strain at failure, Young's modulus, and microstructure configuration) of the extracted bamboo fibers were measured. Interfacial strengths were tested between bamboo fiber bundles and typical resins (unsaturated polyester and polypropylene). The variation of moisture absorption of the extracted fiber bundles was determined. The experimental results proved that the extracted fiber performances of the alkaline-treatment technique were better than the steam-explosion technique and the mechanical technique for applications of green composite materials. This study also revealed that CO<sub>2</sub> gas was applicable to reduce pH from 10.8 to 7.0 within 110 minutes by aeration.

The second part deals with fabricating micro/nano sized bamboo fibrils (MBF) from raw bamboo (1-3 years) using the alkaline treatment technique and the mechanical extraction method (micro-grinding). With the addition of MBF, the fracture toughness of epoxy resin at 0.8 wt.% MBF significantly increased by 84.6% from 0.639 MPa.m<sup>1/2</sup> for neat epoxy to 1.18 MPa.m<sup>1/2</sup>. The mode-I interlaminar fracture toughness of the carbon fiber reinforced epoxy composite containing 0.8 wt.% MBF for both crack initiation and crack propagation also

improved by 35.30% and 47.32%, respectively. The toughening effect could be attributed to the matrix crack encountered with obstacles (fiber bridging) which gradually deflect the crack orientation so that more energy was required, resulting in higher fracture toughness. The fatigue life of the MBF modified composites dramatically increased 12-25 times longer than that of the unmodified composites at high cycle fatigue while the tensile strength slightly increased. This could be attributed to MBF delay the onset of matrix crack, and reduce the crack growth in the CF/EP composites through their encounter (bridging mechanism) which resulted in higher fatigue life.

The third part deals with how to fabricate green nanofibers by the electrospinning process, and use such green nanofibers to the carbon fibers reinforced epoxy composite (CF/EP composite). The experimental results revealed that randomly-aligned web of poly(vinyl alcohol) nanofibers (nPVA) with a ranging of diameter (50-100 nm) were produced by the electrospinning process. The effects of nPVA on the mechanical properties of the CF/EP composite were investigated. The fracture toughness of nPVA-epoxy improved by 15% with the addition of 0.1 wt.% nPVA. The incorporation of 0.1wt.% nPVA contributed to improvement in the IFSS between single carbon fiber and micro-droplet epoxy by about 20%. There was a slight increase of the tensile strength by 5% with the addition of 0.05 wt.% nPVA. The initiation and propagation interlaminar fracture toughness in mode-I significantly increased by 65% and 73%, respectively due to the modification of 0.1 wt.% nPVA. There was an increase of the mode-II interlaminar fracture toughness ( $G_{IIC}$ ) by 30% in case of 0.1 wt.% nPVA. The heat resistance of CF/EP composite in DMA tests decreased with the presence of nPVA. The fatigue life of the modified composite dramatically extended 10-30 times longer than the unmodified composite at all conditions of maximum cyclic stress.