

生分解性樹脂とケナフ繊維からなるグリーンコンポジットの開発と機械的特性

日大生産工 (院) ○木原 裕一
日大生産工 邊 吾一

1. 緒言

現在、多くのFRPが世の中で使用されている。大半のFRPは廃棄の際に問題が起こる。主な問題としてその多くが石油を主原料とした樹脂を使用していることから燃焼廃棄での大気中の二酸化炭素の増加、土壌廃棄の際には高い耐久性から土壌に残留する問題がある。¹⁾

本研究では生分解性の樹脂に強化材として擬似的に連続繊維とした撚り糸状ケナフ繊維束を用い環境負荷低減型複合材料(グリーンコンポジット)の開発と機械的特性を調査することを目標とする。樹脂には植物由来のPLA (Poly lactic acid) と新たに現在は石油由来であるが、植物から取り出す研究が行われているPBS (Poly butylene succinate) を用いた。

2. 構成材料

2.1 繊維 天然繊維であるケナフ靱皮繊維を撚り糸状の繊維束に加工し、それを平織りにした織物材(ユニパックス製)(Fig.1)を使用した。また、一方強化複合材を成形する際には、ケナフ織物の横糸を取り去ることによって作成した一方ケナフシートを用いた。

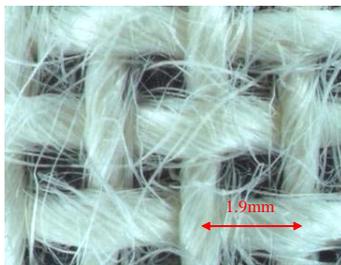


Fig.1 Kenaf textile

2.2 樹脂 植物由来であるポリ乳酸(以後PLAと示す)(三井化学 レイシアH-440)を厚さ0.25mmのシート状に加工したものを用意した。

樹脂の熱特性を調査するためDSC測定し、その結果から成形温度を185°Cと設定した。

3. 積層構成

板状の成形品の大きさは、300×300×2mmとした。PLAシート5枚の各層間に1枚のケナフ織物挿入し、計4枚のケナフ織物を強化材として複合したものを織物複合材(繊維体積含有率38%)

と呼び、その繊維配向を0°と90°の繊維方向をもつ物を織物複合材A(クロスプライ)とし、0°と90°、±45°の繊維方向をもつ物を織物複合材B(擬似等方性)とする。

一方複合材は織物複合材の繊維体積含有率と等しくするために一方ケナフシートを2枚1組の計8枚用い、PLAシート5枚と複合させた。

以上の成形品を加熱圧縮成形法(Fig.2)により成形温度185°C、加圧時間20分間の成形条件により作成した。²⁾

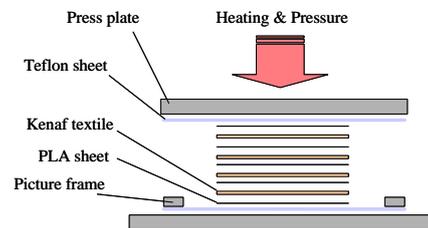


Fig.2 Hot press molding of green composite

4. 静的引張試験

4.1 試験条件 JIS K7113に準じて、各試験片の静的引張特性を測定した。試験片は加熱圧縮成形により作成した板状成形品から精密切断機で250×25×2mmの大きさの短冊形に切り出し、両端にタブを接着して作成した。

4.2 引張試験結果 静的引張試験より得られた結果をTable.1に、織物複合材Aと一方複合材の0°方向と90°方向の破壊様相をFig.3に示す。

織物複合材Aの引張特性はケナフ繊維の補強により引張強度、ヤング率共にPLA単体の値よりも増加することが確認できる。

擬似等方性的な織物複合材Bでは、僅かではあるがPLA単体よりも強度が低下している。

また、一方複合材の0°方向では引張強度、弾性率共にPLA単体の値よりも増加し、引張強度は約2倍以上の向上が見られた。

一方複合材の90°方向では弾性率がPLA単体よりも増加したが、引張強度は低下した。また一方複合材の45°方向でも90°方向と同様に引張強度は母材であるPLA単体よりも大幅に低下した。

Development and Mechanical Properties of Green Composites Composed of Biodegradable Resin and Kenaf fiber

Yuichi KIHARA and Goichi BEN

Table.1 Result table of static tensile test

Composites	Vf [%]	Tensile strength [MPa] (CV[%])	Young's modulus [GPa] (CV[%])	Maximum strain [%] (CV[%])
PLA only	0	55.4	1.4	4.8
Textile composite A	38	66.5 (0.93)	4.3 (6.79)	2.3 (6.58)
Textile composite B	38	54.0 (4.88)	3.52 (10.8)	2.2 (8.13)
UD 0[deg]	38	111.6 (8.23)	5.9 (5.57)	2.7 (8.66)
UD 45[deg]	38	24.5 (12.3)	3.2 (6.62)	1.0 (7.37)
UD 90[deg]	38	22.4 (5.22)	3.6 (5.34)	0.9 (8.49)

4.3 破壊様相の比較 一方向複合材の 0° 方向ではノコギリ状に繊維破断による破壊が見られるが、織物複合材 A と一方向複合材の 90° 方向の破壊は繊維と樹脂の界面で起こっていることから、界面強度の改善が必要である。

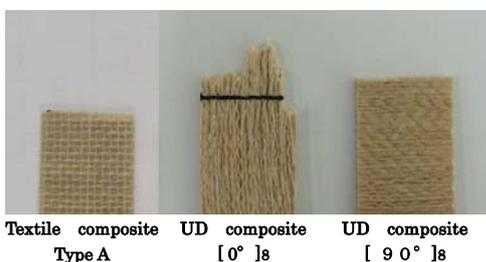


Fig.3 Comparison of tensile fracture

5. 界面強度の改善法

界面試験片は表面処理を施した一方向ケナフシートを一枚だけ用い、上下4枚ずつのPLAシートを積層した専用試験片を観察対象とした。

5.1 煮沸処理 一方向ケナフシートを沸騰した蒸留水に投入する。煮沸処理は5分、30分、3時間とした。

5.2 シランカップリング処理 アミノシラン系のシランカップリング剤 (信越化学工業 KBM-603) を用い、蒸留水により2%に希釈し30分間攪拌した後、一方向ケナフシートを5分間浸漬し、その後乾燥させた。

5.3 溶媒による浸漬処理 溶媒は99.5%エタノールを用い、一方向ケナフシートを投入後5分間浸漬し、その後乾燥させた。

5.4 表面処理済試験片の引張試験結果 煮沸処理、シラン処理、溶媒による浸漬処理を施した繊維を

用いて製作した専用 90° 試験片の引張強度比較を Table.2 に示す。

煮沸処理では処理時間 30 分で強度が大きく向上し、エタノールによる処理でも大幅に強度が改善した。全体としては、各種表面処理法による試験片の初期弾性率には違いが見られなかった。

そこで、ケナフ織物にエタノールによる浸漬処理を施し、再度織物複合材 A・B を作成し、同様に静的引張試験を行い、表面処理を施していない未処理との比較を行なった。結果の比較を Table.3 に示す。

以上から織物複合材 A・B 共に引張強度・弾性率が改善されていることが確認できるが、特に未処理の場合よりも強度の低い値であった織物複合材 B もエタノール処理を行うことで強度の改善が見られた。

Table.2 Test result of surface treated specimen

Treatment method	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Breaking strain [%]
Non treatment	31.6	2.51	1.31
Boiling (5min) +dry	32.6	2.55	0.73
Boiling (30min) +dry	41.6	2.45	2.01
Boiling (3h) +dry	34.2	2.75	0.84
Silane	17.8	2.55	0.73
Boiling(30min) + silane	24.5	2.80	0.99
Ethanol+dry	41.3	2.48	2.01

Table.3 Comparison with Tensile strength of PLA non-treated and ethanol treated

	Method of processing	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Breaking strain [%]
PLA only		55.4	1.4	4.8
Textile composite A	non treatment	66.5	4.15	2.27
	ethanol	70.4	5.31	1.94
Textile composite B	non treatment	54.0	3.52	2.19
	ethanol	63.1	4.66	2.03

5.5 破壊様相の比較 ここで未処理とエタノール処理の破壊様相の比較を Fig.3 に示す。この破壊様相から未処理は繊維の大半が破断しているが、エタノール処理を施した物は中心部分の繊維が抜けた状態で破断していることが確認できる



Non treatment UD composite [0°]s Ethanol treatment UD composite [0°]s

Fig.4 Comparison of tensile fracture

6. PBS(Poly butylene succinate)

石油由来であるが、生分解性を持つPBS(ビオノーレ#1001 昭和高分子)をPLAとの比較をふまえて機械的特性の調査をする。³⁾

6.1 構成材料 厚さ 0.08 mmのシート状に加工した物を PLA と比較するため未処理の一方ケナフシートを用いて一方複合材の 0° 方向に積層する。(繊維体積含有率を等しくするため各織物の層間に 3 枚ずつ積層) カタログ値より融点 114°C, 熱変形温度 97°Cであるので成形温度は 140°Cに設定し, 試験片を作成した後, 静的引張試験を行った。

6.2 機械的特性 PLA との比較をふまえた引張試験の結果を Fig.5 に示す. PBS でもケナフ繊維による引張強度, 弾性率の向上が確認できる. PLA と PBS について複合則を用いてそれぞれの樹脂での撚り糸状ケナフ繊維束の引張強度・弾性率を求めてみると, PLA の場合は 233.5MPa・13.2GPa, PBS では 190.8MPa・11.2GPa となり, 擬似的に連続繊維とした撚り糸状ケナフ繊維束の機械的特性を生かすことが複合材の特性向上に大きく関与してくる。

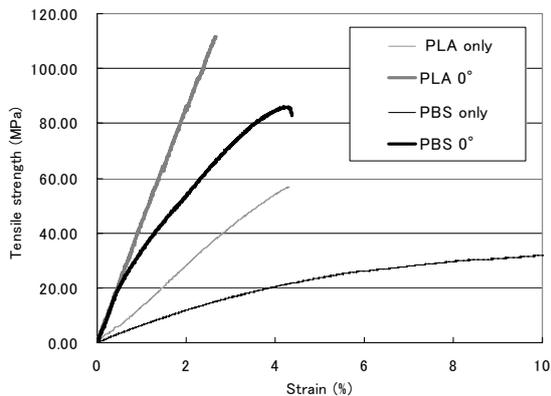


Fig.5 Comparison with Tensile strength PLA and PBS

6.3 破壊様相比較 引張試験後の PLA と PBS 一方複合材の 0° 方向の破壊様相を Fig.6 に示す.母材に PBS を用いた物は破断面で繊維の引き抜けが起こり破壊へと至ってしまい, 撚り糸

状ケナフ繊維束全体の特性を生かしきれずに破壊に至ると考えられる。



PLA UD composite [0°]s PBS UD composite [0°]s

Fig.6 Comparison of tensile fracture

7. 射出成形

一般的な成形法である射出成形を目指して, 樹脂と繊維を組み合わせたペレットの作成と射出成形条件の検討を行う。

7.1 構成材料 繊維にはこれまでは織物を構成する糸としてあった撚り糸状ケナフ繊維束(ユニバックス製 撚り糸径 約 0.8 mm) (Fig.7 右側) を用い, 樹脂にはポリ乳酸をペレット状にした PLA ペレット (三井化学製 粒径 約 4 mm) (Fig.7 左側) を用意した。



Yarned Kenaf fiber bundle



PLA pellet

Fig.7 Constituent material

7.2 天然繊維の樹脂被覆ペレット作成 繊維と樹脂から一体型のペレットを作成するため押出機と引取機 (Fig.8 右) を使用し, 繊維体積含有率を約 20%となるように成形条件 (スクリー回転速度, 押出機出口の口径, 引取速度) を調整し, 1m 天然繊維の樹脂被覆物を作成した. その作成した物をファンカッター (星プラスチック) により 5 mmに切断し, 天然繊維の樹脂被覆ペレット (Fig.8 左) を得た。



Resin coated pellet of Natural fiber.



Extruder and Taking back machine

Fig.8 Pellet preparation

7.3 射出成形の成形条件の検討 射出成形を行うために成形条件について考えてみると、成形温度・射出圧力・射出速度・スクリー回転数・背圧など存在する因子が多く、それぞれが独立したものではなく中には従属する因子もある。今回はそのような関係の少ないスクリー回転数によるノズル内に充填される物について回転数を変化し比較・検討を行った。

7.4 スクリュー回転数による充填物の比較 ノズル温度（成形温度）をこれまでと同じく 185℃に取りスクリー回転数を 25・50・75rpm と変化させノズル出口を開放した状態で天然繊維の樹脂被覆ペレットを射出成形機へ投入し充填物の比較を外観と光学式顕微鏡（×200）で観察した。（Fig.9）25rpm では外観からも繊維がそのままの状態であることが確認できる。点線の断面を顕微鏡で観察しても繊維束がそのままの状態が残っていた。

50rpm では外観と顕微鏡観察において十分に混合された状態になっていた。

75rpm では外観は繊維がむき出しになっているような状態であり、顕微鏡観察からは繊維と樹脂は良く混合していたが、空洞（ボイド）が多く見られた。

以上をまとめるとスクリー回転数が低い場合には樹脂と繊維が混合せずに充填され、逆に高い場合は空気も一緒に充填してしまうので、これをなくすためには成形温度や背圧などを検討する必要がある。

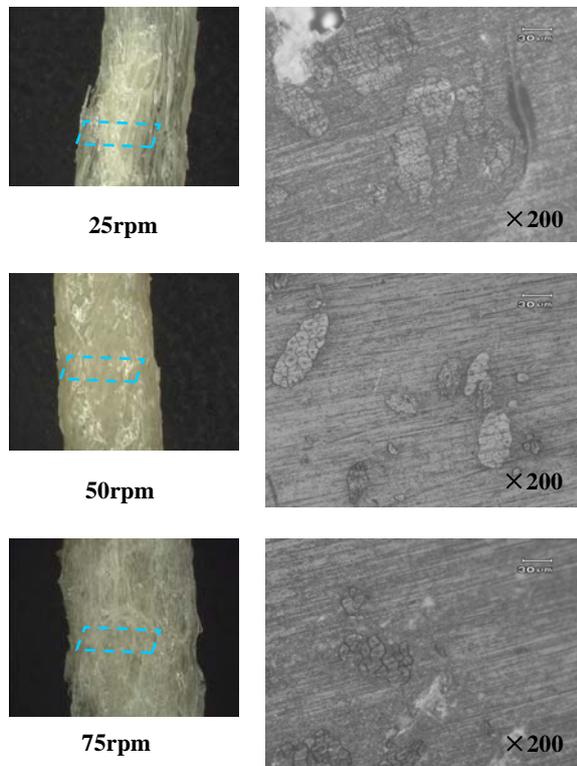


Fig.9 Observation by Optical microscope

7.5 射出成形の試作 以上のことを踏まえ実際に射出成形を行い試作品（板状 185×65×2 [mm]

（Fig.10）を作成した。しかし成形条件の検討中のため均一な試作品を得ることはできなかったが、試作品の状態から天然繊維の樹脂被覆ペレットを使用した射出成形は可能であると考えられる。

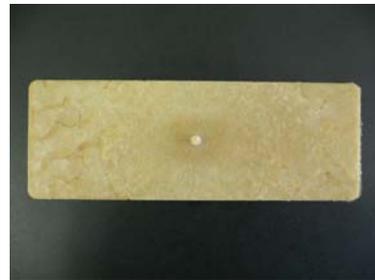


Fig.10 Prototype by Injection molding

8. 結言

- 1) 撚り糸ケナフ繊維束をポリ乳酸に複合させることにより、引張強度・弾性率の改善が可能であることが確認できた。
- 2) 繊維の表面処理方法の中で煮沸処理(30分)とエタノール処理はケナフ繊維束の界面特性の改善に寄与することが確認できた。
- 3) PBS についてもケナフ繊維を強化材として用いることで、引張強度・弾性率の改善が可能であることが確認できた。さらに樹脂単体への補強効果は PLA（弾性率約 4 倍・強度約 2 倍）と比較において PBS は（弾性率約 10 倍・強度は約 2.2 倍）高い値を示した。
- 4) 天然繊維の樹脂被覆ペレットを使用した射出成形は可能であり、成形条件の再検討が必要である。

9. 今後の展望

- 1) PLA の粘性について融点の温度以上で加熱時間とどのような関係があるか調査する。
- 2) DSC 法による PBS の熱特性の解明。
- 3) PBS の熱変形温度が 97℃とある程度高いことからケナフ繊維を複合した場合の高温下での引張試験により特性を調べる。
- 4) PBS とエタノール処理を施したケナフ繊維を積層させた試験片を作成し機械的特性を調査する。
- 5) 射出成形の成形条件の再検討を行い、均一な成形品を作成し機械的特性を調査する。
- 6) 連続成形可能な引抜成形の検討をする。

10. 参考文献

- 1) 邊, 中森: 49th FRP CON-EX 2004 講演会 講演要旨集 PP.94-95
- 2) Ben, Nakamori :IWGC-3 2005 PP.78-81
- 3) 邊, 木原: 50th FRP CON-EX 2005 講演要旨集 PP.8-9 (A4/1-A4/2)