

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 最適成形条件の検討

日大生産工（院）○木原 裕一
日大生産工 邊 吾一

1 緒言

私たちの生活空間には数多くのプラスチック材料が使われている。そのプラスチック材料の大半は石油を原料としているため、廃棄の際に問題が起こる。まず燃焼廃棄では二酸化炭素の発生により地球の温暖化を促進し、土壌に廃棄した場合はそのまま残留してしまう問題である。¹⁾

そこで石油由来のプラスチック材料の代替として、土壌で分解する植物由来の生分解性樹脂に強化材として天然繊維を複合化した環境負荷低減型複合材料（グリーンコンポジット）に注目が集まっている。本研究ではグリーンコンポジットの加熱圧縮成形法における最適成形条件の検討した結果について報告する。樹脂には植物由来のポリ乳酸（PLA：Poly lactic acid）と天然繊維には撚り糸状ケナフ繊維束を用いた。^{2,3)}

2 構成材料

2.1 生分解性樹脂

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 0.25 mm のシート状に加工したものを用意した（Fig.1）。DSC 特性（Fig.2）によりガラス転移点 58℃、融点 148℃であったことなどから、成形温度 185℃・成形時間 20 分とした。

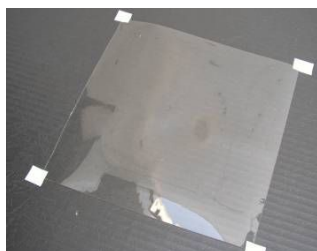


Fig.1 PLA sheet

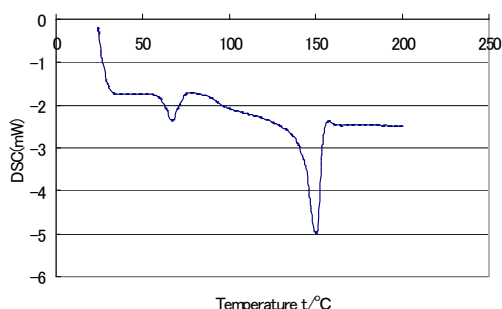


Fig.2 Result of DSC for PLA

2.2 天然繊維

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.3）を使用した。また、一方向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向ケナフシート（Fig.4）を用いた。



Fig.3 Kenaf textile



Fig.4 UD Kenaf sheet

3 積層構成

3.1 織物複合材（Textile composite）

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 枚のケナフ織物を挿入し、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° とした物を織物複合材 A（クロスプライ）、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。（Fig.5）

3.2 一方向複合材（UD）

一方向複合材は織物複合材と繊維体積含有率を等しくするために一方向ケナフシートを 2 枚 1 組の計 8 枚を用意し、PLA シート 5 枚の各層間に積層した。（Fig.6）

成形後に試験片の切断方向を 0° と 90° ・45° と変えることにより、三つの一方向複合材を得た。（以後この三つ試験片を UD0° ， UD45° ， UD90° とする）

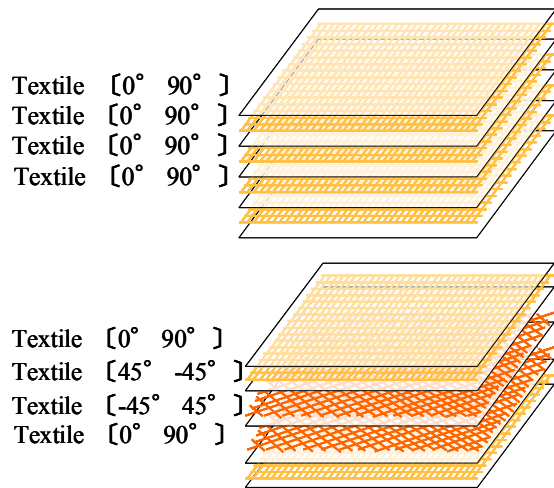


Fig.5 Stacking sequences of textile composites

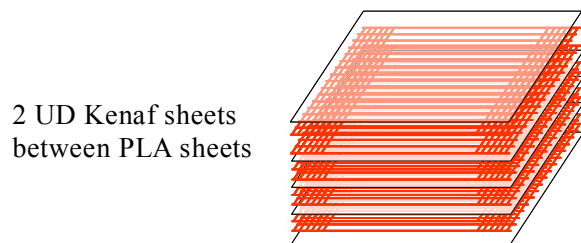


Fig.6 Stacking sequence of UD composite

3.3 加熱圧縮成形（ホットプレス成形）

積層した PLA とケナフ繊維を加熱圧縮成形法（ホットプレス成形法）（Fig.7）を用いて、複合材料を作成した。成形条件を Table 1 に示す。²⁾

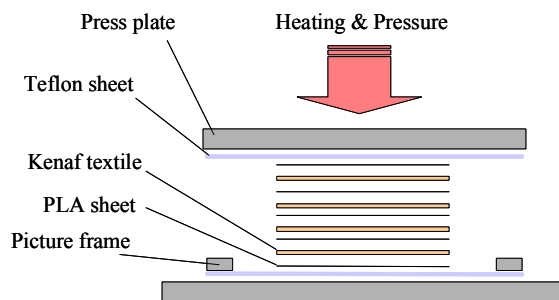


Fig.7 Hot press molding of green composite

Table 1 Molding condition of green composite

Process	Clearance removal	Melting	Impregnation	Cooling
Temperature[°C]		185		-5[°C/min]
Pressure[MPa]	10	1	10	1
Time[min]	10 sec	20	10 sec	

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

静的引張試験の結果を Table 2 に示す。織物複合材 A はケナフ繊維の補強効果により引張強度、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たが、擬似等方性的な織物複合材 B の弾性率は向上した。強度は僅かではあるが PLA 単体よりも低下した。

また、一方向複合材の UD0° では引張強度、弾性率共に PLA 単体の値よりも増加し、特に引張強度では約 2 倍以上の向上が見られたが、一方向複合材の UD90° と UD45° では弾性率においては PLA 単体よりも増加したが、引張強度は低下した。

4.3 破壊様相の比較

織物複合材 A と UD0° ・UD90° の破壊様相を Fig.8 に示す。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きていることから、界面が破壊の起点となっていることが確認できた。

Table.2 Results of static tensile test

	Vf [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Maximum strain [%]
PLA only	0	55.4	1.4	4.8
Textile composite A	38	66.5	4.2	2.3
Textile composite B	38	54.0	3.5	2.2
UD 0[deg]	38	111.6	5.9	2.6
UD 45[deg]	38	24.5	3.2	1.0
UD 90[deg]	38	22.4	3.6	0.9



Textile composite A UD 0° UD 90°

Fig.8 Comparison of tensile fracture mode

5 成形条件の再検討

5.1.1 融解温度と時間

これまでの成形条件 (Table 1) は PLA 樹脂を主体として考案したが、ここではケナフ繊維を含めての成形条件を検討する。

まず PLA 樹脂の融解工程において温度を 160℃ から 190℃ まで、それぞれの温度での時間を 5 分から 25 分まで変化させた。それぞれの成形条件において織物複合材 A を成形し、静的引張試験の結果を比較した。(Table 3)

静的引張試験結果から融解温度 185℃、時間 15 分において最大引張強度を示した。

5.1.2 断面観察

加えて Fig.9 に示した融解温度 185℃・時間 10・15・20 分の断面観察から、ある温度に対して時間が短いと PLA 樹脂が十分に融解せず撚り糸状ケナフ繊維束が押し潰された状態となり十分に含浸しないため引張強度が低下し、逆に長くすると PLA 樹脂は含浸するがケナフ繊維が熱により劣化し強度が低下したと考えられる。

Table 3 Effects of melting temperature and time on tensile strength

Melting		Tensile strength [MPa]		
Temperature [°C]	Time [min]	Ave	MAX	MIN
160	5			
	10			
	15	70.99	72.58	68.08
	20	75.15	77.88	72.57
	25			
170	5			
	10			
	15	72.30	73.57	71.47
	20	76.57	79.69	73.83
	25	75.76	77.06	73.61
180	5			
	10	73.80	74.97	72.33
	15	74.00	76.74	69.94
	20	81.68	82.25	80.29
	25	75.79	78.96	73.76
185	5			
	10	74.22	76.12	71.57
	15	82.28	83.04	81.49
	20	67.19	70.70	65.32
	25			
190	5	72.80	76.13	71.61
	10	80.72	84.12	77.59
	15	71.63	72.83	70.28
	20			
	25			

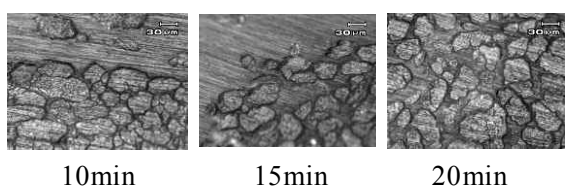


Fig.9 Comparison of cross section in specimens at melting temperature of 185℃

5.2.1 含浸時間

PLA 樹脂の融解工程の後にある、ケナフ繊維束への樹脂含浸工程について検討する。

これまで含浸工程では温度 185℃・圧力 10MPa で含浸時間を十数秒間としてきたが、ここで 10 秒と 30 秒の二つで成形する。この際の融解工程の条件は前述で最大の引張強度を示した温度 185℃・時間 15 分・圧力 1MPa に設定し、試験片にはすべての積層構成を用いた。

静的引張試験結果を Fig.10 に示す。まず織物複合材 A・B においては含浸時間 30 秒の方が引張強度は大きく、逆に一方向複合材では 10 秒の方が大きくなった。

5.2.2 断面観察

Fig.11 に織物複合材 A と一方向複合材のそれぞれ含浸時間を 10 秒と 30 秒の断面観察を示す。織物複合材で 10 秒の場合は繊維への含浸は見られず、30 秒では良く含浸しているのが解る。一方向複合材では共に含浸は良くしているが、30 秒において繊維の色が濃くなっていることが確認できた。

以上のことから撚り糸状ケナフ繊維束が交差している織物複合材の場合は樹脂を含浸させるために十分な時間が必要であるが、繊維束が交差していない一方向複合材では短い時間で樹脂の含浸ができていることが確認できた。

さらに余分な時間以上含浸工程を行った場合も、融解工程と同じく熱による繊維の劣化が起こっていると考えられる。

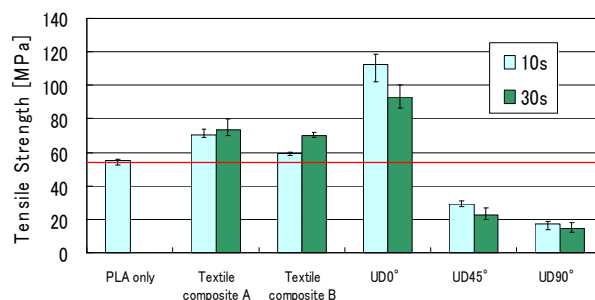


Fig.10 Difference of impregnation time for tensile strength

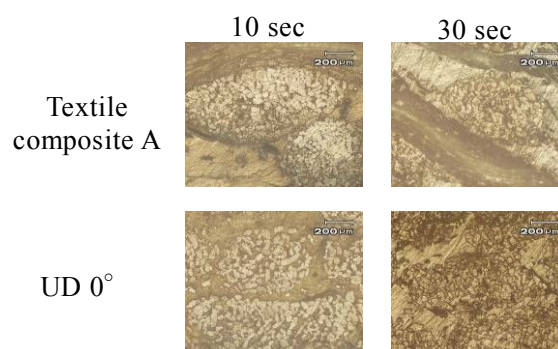


Fig.11 Comparison of specimens for impregnation time of 10 sec and 30 sec

6 高温下での引張試験

6.1 試験方法

これまでの常温での引張試験よりグリーンコンポジットの機械的特性を評価してきたが、ここでは高温下での引張試験をして、グリーンコンポジットの耐熱性について評価を行う。

これまでの試験機に高温槽を設置して試験温度 25, 50, 100℃において試験をする、変化の大きい温度間で再度試験する。

6.2 構成材料

ここでは PLA の他に耐熱性に優れる生分解性樹脂であるポリブチレン・サクシネート (以後 PBS と示す) のシートも用意した。 (Fig.12) PLA が 58℃ で軟化するのに対して、PBS は 97℃まで常温と同じ強度を示す材料である。また PBS の融点は 114℃となっていることから成形温度は 140℃とした。それぞれの樹脂において試験片には樹脂単体と一方向複合材 0° (以後、樹脂名/Kenaf UD0° と示す) を用いた。



Fig.12 PBS sheet

6.3 高温下での引張試験結果

PLA と PBS 樹脂を用いた樹脂単体と一方向複合材の高温下での引張試験の引張強度と縦弾性率を以下に示す。PLA 単体と PLA/Kenaf UD0° で変化の大きかった 25℃ (常温) と 50℃の間の 35℃においても試験した。

・ 引張強度

それぞれの試験での引張強度を Table 4 に示す。PLA 単体では軟化する 58℃に近づくにつれて強度が低くなっていき、50℃以上では結果を得られなかった。次に PLA/Kenaf UD0° ではケナフ繊維を複合していることにより 50℃においても常温の約 70%の強度を示したが、100℃では PLA 単体と同様に結果は得られなかった。

PBS 単体では 100℃に向かうにつれて徐々に強度が減少していったが、PBS/Kenaf UD0° ではケナフ繊維の補強効果により 50℃までほぼ同等の値を示した。100℃においては約 50MPa の強度を示した。

・ 縦弾性率

それぞれの試験での縦弾性率を Table 5 に示す。PLA 単体と PLA/Kenaf UD0° では共に 35℃まで変化は見られなかったが、軟化する温度に近い 50℃で急激に弾性率は減少し、100℃では結果は

得られなかった。

PBS 単体は引張強度と同じように徐々に弾性率は減少していき、100℃では結果は得られなかった。PBS/Kenaf UD0° では 50℃まで弾性率は減少せず、100℃においても約 7GPa を示した。

Table 4 Tensile strength at high temperature

Test temperature [°C]	Tensile strength [MPa]			
	PLA only	PLA/Kenaf UD0°	PBS only	PBS/Kenaf UD0°
25	54.9	112.3	30.4	86.2
35	42.4	117.5		
50	N.A.	81.7	23.4	85.7
100	N.A.	N.A.	N.A.	50.4

Table 5 Young's modulus at high temperature

Test temperature [°C]	Young's modulus [GPa]			
	PLA only	PLA/Kenaf UD0°	PBS only	PBS/Kenaf UD0°
25	3.4	11.8	1.1	8.2
35	3.3	11.6		
50	N.A.	3.0	0.6	8.2
100	N.A.	N.A.	N.A.	7.0

7 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) 成形条件を考える際には PLA 樹脂を融解させることだけではなく、ケナフ繊維を熱劣化させないことが重要であることを示した。
- 3) ケナフ繊維束の形状や織り方によって含浸時間を変える必要性を示した。
- 4) 高温下の引張試験において撚り糸状ケナフ繊維束を複合化することで PLA・PBS の軟化する温度での引張強度の低下を抑制することが可能である。
- 5) 試験温度 50℃で PLA 単体と PLA/Kenaf UD0° の縦弾性率は急激な低下が見られたが、PBS では軟化する温度でもケナフ繊維の補強効果で低下を抑制した。このことから PBS の高い耐熱性を確認できた。

「参考文献」

- 1) 邊, 木原: 50th FRP CON-EX 2005 講演要旨集 PP.8-9 (A4/1-A4/2)
- 2) 邊, 木原: 第 35 回 FRP シンポジウム講演論文集 PP.138-141 (I-15)
- 3) Goichi Ben & Yuichi Kihara: IWGC-4 2006 PP.106-111