

環境低負荷型グリーンコンポジット創製法の開発と ナノ粒子添加による樹脂の強化に関する研究

邊 吾一*, 松田 匠**, 高橋 進*, 青木義男***,
上田政人****, 今村仙治*****, 依田満夫*****, 青木隆平*****

**A Study on Development of Fabrication Method for Green Composites
with less Environmental Burden and Reinforcement of Resin by addition of Nano Particles**

*Goichi BEN**, *Takumi MATUDA***, *Susumu TAKAHASHI**,
*Yoshio AOKI****, *Masato UEDA*****, *Senji IMAMURA******,
*Mitsuo YODA****** and *Takahira AOKI******

Conventional plastics have some problems in the case of disposal. The combustion disposal discharges the carbon dioxide in the air because the plastics are made of fossil fuel. In the case of disposal in the ground, these plastics remain semi-permanently without decomposing. Therefore, green composites are now developing instead of conventional plastics and are studied as a material of less environmental burden. In this paper, a pultrusion method was developed for fabricating green composites composed of PLA (Poly Lactic Acid) or PBS (Poly Butylene Succinate) resin as a matrix and kenaf fibers as reinforcement. Their tensile strengths at the different temperatures were examined. As a result, the performance of pultrusion method which could continuously fabricate green composites was demonstrated here and their tensile strengths and Young's moduli of PLA/kenaf and PBS/kenaf composites were larger than those of both resins alone at the different temperatures. This result showed the reinforcement effect to the matrix of PLA or PBS by kenaf fibers at the room and the higher temperatures. Furthermore, the tensile strength and Young's modulus with the pultrusion method were larger than those with the hot press method, because the tension applied to the fiber bundles during the pultrusion molding. The heat resistance of the PBS/kenaf composite was higher than that of PLA/kenaf composite. Finally, the mechanical properties of PBS/nano clay composites were also reported in order to improve the heat resistance of green composites.

Keywords: Kenaf fibers, Biodegradable resin, Pultrusion method, Tensile property

* 日本大学生産工学部機械工学科教授

** 日本大学大学院生産工学研究科博士前期課程機械工学専攻2年(現 株式会社東芝)

*** 日本大学理工学部精密機械工学科教授

**** 日本大学理工学部機械工学科専任講師

***** 日本大学工学部機械工学科教授

***** 東京大学大学院工学系研究科教授

1. 緒言

近年、私達の生活空間には数多くのプラスチック材料が使用されている。しかし、そのプラスチックのほとんどが石油を原料としているため、燃焼廃棄では二酸化炭素の排出、土壌廃棄では半永久的に土壌に残留するという課題を抱えている。

そこで現在、石油由来のプラスチック材料の代用品として、土壌で分解する植物由来の生分解性樹脂が開発されているが、従来のプラスチックに比べて強度と剛性が劣ることが否めない。そこで強化材として天然繊維を用いて生分解性樹脂と複合化させた環境負荷低減型複合材料、すなわちグリーンコンポジット^{1)~2)}が注目されている。

本研究では、強化材にケナフ繊維束を母材には植物由来で生分解性樹脂のPLA (Poly Lactic Acid) と、現在は石油由来であるが生分解性樹脂の性質を有し、植物から取り出す研究が行われているPBS (Poly Butylene Succinate) を用い、引抜成形法によりグリーンコンポジットを連続的に成形し、成形品の力学的特性を評価した。次に、引抜成形法で製作した幅の狭いグリーンコンポジットを用いて、グリーンコンポジットの一方方向板を成形して、その評価を行なった。さらに、高強度・高剛性のグリーンコンポジットを成形するために、天然繊維含有率を増加させた結果と生分解性樹脂の耐熱性を向上させ、グリーンコンポジットの応用範囲を拡大するために、PBS樹脂にナノクレイ粒子を添加した結果についても報告する。

2. 成形法の開発

2.1 構成材料

連続成形である引抜成形を行うために連続繊維である撚り糸状ケナフ繊維束（ユニバックス製、繊維直径0.8



Fig. 1 Yarned kenaf fiber bundle



Fig. 2 PLA pellets



Fig. 3 PBS pellets

mm) (Fig. 1) と押出機に投入するPLAペレット（三井化学製、粒径約4 mm) (Fig. 2), あるいはPBSペレット（昭和高分子製、粒径約3 mm) (Fig. 3) を用いた。PLAのガラス転移点は58°C、融点は148°Cであるが、PBSは熱変形温度の97°Cまで室温と同じ特性を示し、融点は114°Cである。

2.2 引抜成形法

Fig. 4に引抜成形の概略図を示す。成形には、押出機 (Fig. 5) と引取機 (Fig. 6) を使用した。熱硬化性樹脂の場合は室温で液体状態なので一般的に樹脂槽を用いるが、室温で固体（通常はペレット）状態の熱可塑性の樹脂を用いる本研究では、樹脂を溶融して液化化するために用いた押出機が重要な役割を担っている。強化繊維として、ポビンに巻いた撚り糸状ケナフ繊維束（以後ケナフ繊維と示す）を40本用意した。それらの束をまず押出機の手前に設置してあるクロスヘッドダイに通し、そこでケナフ繊維に液体化した樹脂を浸す。次に、形状を整え

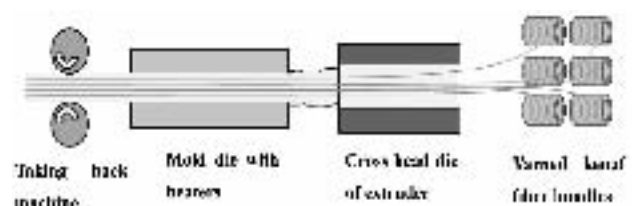


Fig. 4 Schematic view of pultrusion molding

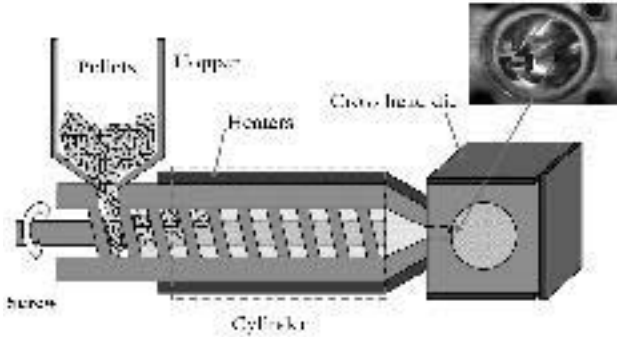


Fig. 5 Schematic view of extruder

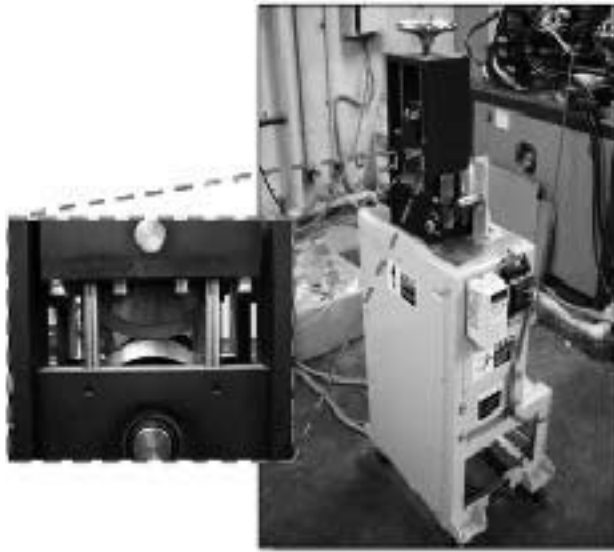


Fig. 6 Taking back machine

るためと樹脂と繊維の含浸性を高めるために加熱した金型 (Mold, 断面寸法 15×2 mm) に樹脂を含浸した 40 本のケナフ繊維を通し、引取機で引き抜いた。金型の入口に余分な樹脂が溜まるが、それにより繊維に張力をかけた状態で成形することが可能となった。また、押出機を通り抜けた繊維と樹脂は金型を通ることで徐々に冷却されるが、最後の引取機により成形速度を調節した。この成形方法を用い、PLA を用いた試験体と PBS を用いた試験体の二種類のグリーンコンポジットを成形したが、それぞれの成形条件を **Table 1** と **2** に示す。繊維体積含有率は成形前のケナフ繊維の重量と成形後のグリーンコンポジット全体の重量の比から求めたが、PLA の場合は 30%、PBS は 28% となった。成形した連続的な長さのグ

Table 1 Pultrusion molding conditions (PLA)

Cylinder temperature	[°C]	185
Temperature of cross head die	[°C]	185
Die temperature	[°C]	150
Screw revolution	[rpm]	3 ~ 4
Pulling speed	[mm/min]	41

Table 2 Pultrusion molding conditions (PBS)

Cylinder temperature	[°C]	190
Temperature of cross head die	[°C]	190
Die temperature	[°C]	140
Screw revolution	[rpm]	3 ~ 4
Pulling speed	[mm/min]	41

リーンコンポジットを 160 mm ずつにダイヤモンドカッターで切断して $2 \times 15 \times 160$ mm の短冊状の大きさを作り、標点間距離が 100 mm となるように両端にタブを接着して引張試験片とした。

2.3 加熱圧縮成形法

引抜成形品の完成度を検討するために、従来から使用されている加熱圧縮成形³⁾により作製した一方向グリーンコンポジット板 (繊維体積含有率 38%) と比較を行った。

厚さ 0.24 mm のフィルム状の PLA シートを用いた場合、一方向ケナフシート材 (ケナフ織物材の一方の繊維を取り除いて作ったもの) の繊維方向を同じ方向に揃えて、PLA シートの層間 4 箇所挿入する。それを用いて加熱圧縮成形装置と成形金型としてピクチャーフレームで $300 \times 300 \times 2$ mm の一方向板材を成形した (**Fig. 7**)。成形条件を **Table 3** に示す。

PBS フィルムを用いた場合、PBS シートの厚さが 0.08 mm と薄いため、PLA の場合と繊維体積含有率を等しくするため、1 枚の PLA フィルムの代わりに 3 枚ずつの PBS フィルムを用いて、加熱圧縮成形法により成形したが、その成形条件を **Table 4** に示す。

両成形品の繊維方向が引張方向と一致するようにして

Table 3 Hot press molding conditions with PLA resin

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

Table 4 Hot press molding conditions with PBS resin

Process	Clearance removal ⇒ Melting ⇒ Impregnation ⇒ Cooling			
Temperature [°C]	140			- 5 °C/min
Pressure [MPa]	10	1	10	1
Time	10 sec.	20 min.	10 sec.	

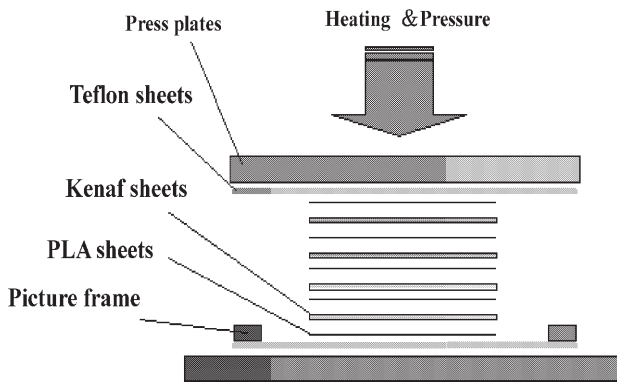


Fig. 7 Hot press molding of green composite

精密切断機を用いて 250×25×2 mm の短冊状に切断し、標点間距離が 150 mm となるように両端にタブを接着し引張試験片 (UD 0°) とした。

3. 引張試験

3.1 室温での試験

引張試験機を用いて各成形品について試験片本数 5 本として静的引張試験を行ったが、ストローク制御により試験速度は 1 mm/min とした。

室温での静的引張試験結果を **Table 5** に示す。比較のために加熱圧縮成形した樹脂単体の試験結果⁴⁾も併せて

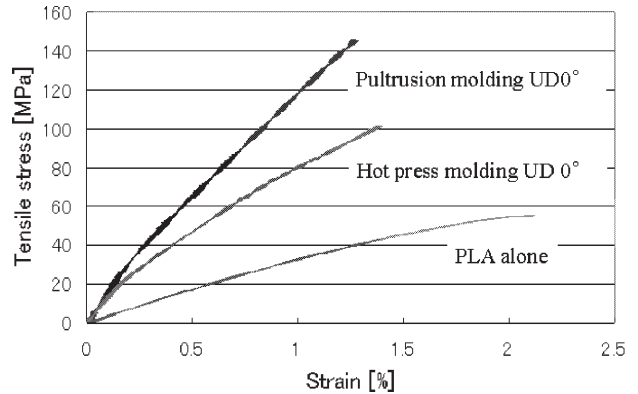


Fig. 8 Stress-strain curves of PLA/kenaf composites and PLA alone

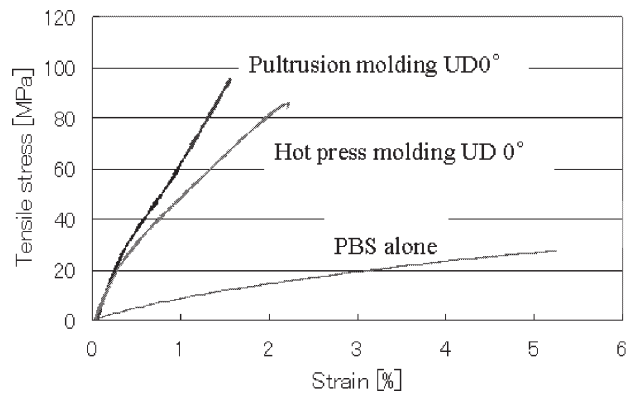


Fig. 9 Stress-strain curves of PBS/kenaf composites and PBS alone

Table 5 Results of tensile test

		Vf [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]
PLA	PLA alone	0	54.9	3.4
	Hot press molding UD 0°	38	112.3	11.8
	Pultrusion molding UD 0°	30	152.4	13.5
PBS	PBS alone	0	30.4	0.8
	Hot press molding UD 0°	38	86.2	8.8
	Pultrusion molding UD 0°	28	98.3	10.2

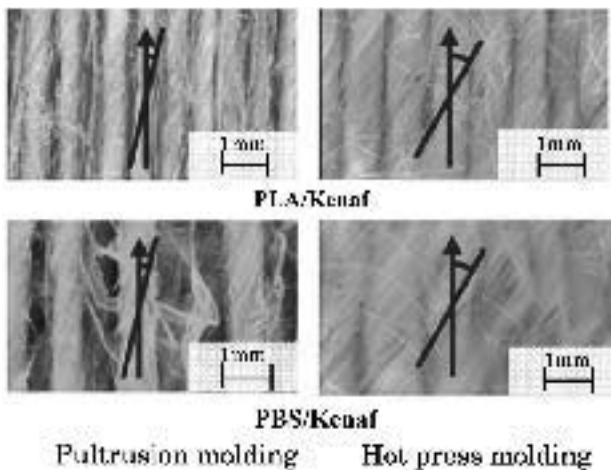


Fig. 10 Aspect of outer surface of both green composites

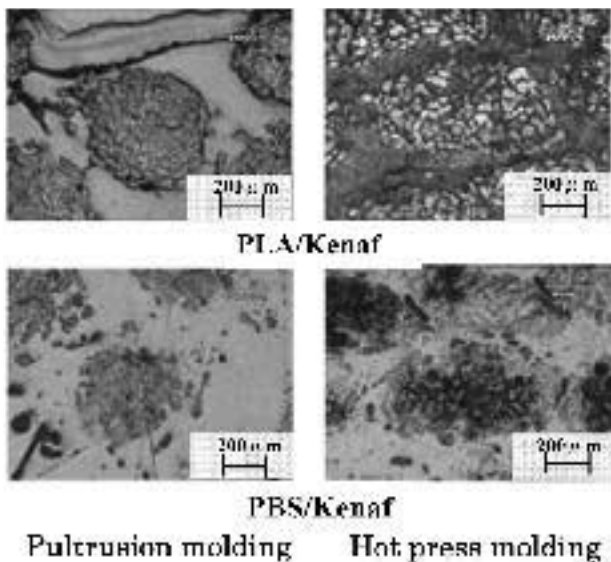


Fig. 11 Cross section of both green composites

示す。また、代表的な応力ひずみ曲線を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。引張試験結果から PLA/Kenaf 材における引抜成形品の引張強度は樹脂単体と比べて約 3 倍の値を示し、弾性率においては約 4 倍の値を示した。また、PBS/Kenaf 材における引抜成形品の引張強度は樹脂単体と比べて約 3 倍の値を示し、弾性率においては約 12 倍の値を示した。さらに引抜成形品は加熱圧縮成形品の UD 0° と比較して PLA を用いた試験体と PBS を用いた試験体は共に、引張強度および弾性率が向上し、高強度の複合材を成形することができた。

Fig. 10 と Fig. 11 に引抜法と加熱圧縮法で成形した PLA と PBS のグリーンコンポジットの表面と光学式顕微鏡 (50 倍) により観察した試験片断面の結果をそれぞれ示す。同じ繊維束を用いた両成形法の断面写真を比較すると成形後の繊維直径が小さいことから、引抜成形において張力をかけた状態で成形できていることが確認できる。また、加熱圧縮成形法では張力がかかっていな

い状態で成形したことから、加熱圧縮時に繊維の撚りを緩めてしまい、試験体の表面写真から見て取れるように繊維方向が引張方向から傾いてしまう。引抜成形では張力をかけながら成形したことで繊維方向が引張方向とずれが少ないため、引抜成形法による引張強度・弾性率の向上が達成できたと考えられる。

3.2 高温下での引張試験

室温では、PLA 樹脂を用いたグリーンコンポジットの方が高い引張特性を持っていたが、ここでは、高温下での引張試験を行い、高温下での引張特性について両グリーンコンポジットを評価した。これまでの試験機に高温槽を設置して試験温度 25, 50, 100 °C において試験を行った。

引抜成形法による PLA を用いた試験片と PBS を用いた試験片の、高温下における代表的な応力-ひずみ線図を Fig. 12 と Fig. 13 に示す。比較のために樹脂単体の高温下での引張試験の結果⁵⁾も併せて示す。

PLA 単体の 50 °C の場合はガラス転移点の 58 °C に近づくため、PLA は軟化し、50 °C 以上では結果を得られなかった。次に PLA/Kenaf 材ではケナフ繊維を複合して

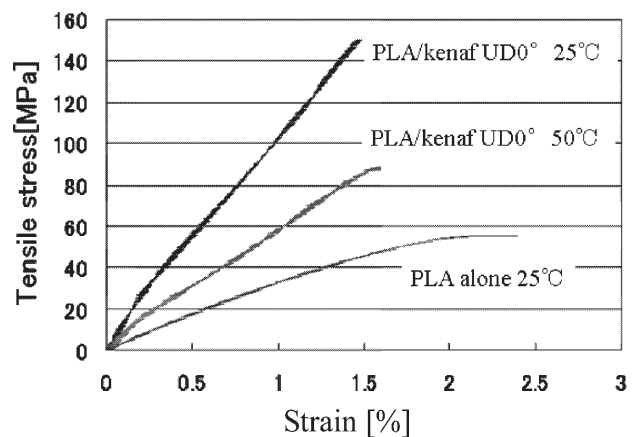


Fig. 12 Stress-strain curves of PLA composites and PLA alone at different temperatures

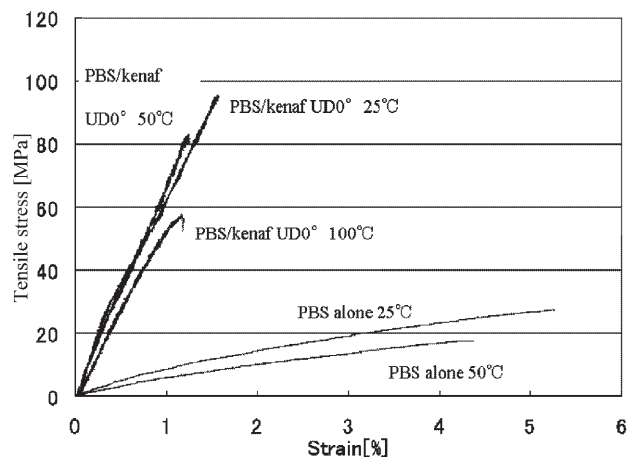


Fig. 13 Stress-strain curves of PBS composites and PBS alone at different temperatures

Table 6 Results of tensile test at different temperatures

Temperature [°C]	Tensile strength [MPa]			
	PLA/Kenaf UD 0°		PBS/Kenaf UD 0°	
	Pultrusion molding	Hot press molding	Pultrusion molding	Hot press molding
25	152.4	112.3	98.3	86.2
50	92.4	81.7	84.1	85.7
100	N.A.	N.A.	51.6	50.4
Temperature [°C]	Young's modulus [GPa]			
	PLA/Kenaf UD 0°		PBS/Kenaf UD 0°	
	Pultrusion molding	Hot press molding	Pultrusion molding	Hot press molding
25	13.5	11.8	10.2	8.8
50	8.7	6.6	8.0	8.7
100	N.A.	N.A.	7.8	7.0

いることにより 50 °C においても室温の約 6 割の強度を示したが、100 °C では PLA 単体と同様に結果は得られなかった。PBS 単体では 50 °C での結果は得られたが、100 °C では結果が得られなかった。しかし、PBS/Kenaf 材は 100 °C においては室温の約 5 割の強度保持を示した。これより、PLA と PBS 両方の樹脂において、ケナフ繊維の補強効果による高温下での引張特性の向上が確認できた。

引抜成形法と加熱圧縮成形法により作成した PLA/Kenaf 材と PBS/Kenaf 材の高温下での引張試験の結果を **Table 6** に示す。25 °C において、引抜成形品、加熱圧縮成形品共に PLA/Kenaf 材は PBS/Kenaf 材より高い値を示した。そして、50 °C において、PLA/Kenaf 材と PBS/Kenaf 材の引張強度は近い値となり、100 °C において、PLA/Kenaf 材の引張強度は樹脂の軟化により結果を得られなかった。それに対し PBS/Kenaf 材は室温の 5 割以上の強度保持を示した。

また弾性率においても、25 °C では、PLA/Kenaf 材の方が PBS/Kenaf 材よりも高い値を示したが、50 °C において PLA/Kenaf 材と PBS/Kenaf 材の弾性率は近い値となり、100 °C において、PLA/Kenaf 材の弾性率は樹脂の軟化により結果を得られなかった。それに対し PBS/Kenaf 材は室温での値の 7 割以上の弾性率を保持した。これらの結果より PBS/Kenaf 材の方が、PLA/Kenaf 材よりも高い耐熱性を有することを示した。

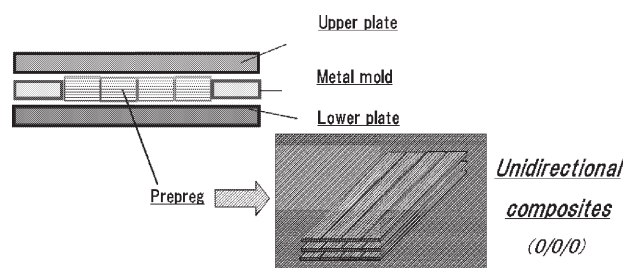
4. グリーンコンポジットの高性能化

4.1 一方向板の成形と引張特性

前述の引抜成形法では、幅 15 mm、厚さ 2 mm の

Table 7 Molding conditions of hot press molding

Process	Melting ⇒ Impregnation ⇒ Cooling		
Temperature [°C]	150		- 5 °C/min
Pressure [MPa]	0	10	1
Time	3 min.	10 sec.	

**Fig. 14** Schematic figure of hot press molding

PBS/Kenaf グリーンコンポジットを連続的に成形することができたが、より幅の広い板材、あるいは他の形状や寸法を成形するために、このグリーンコンポジットを用いることができる。このグリーンコンポジットは熱可塑性樹脂で成形されているため、再加熱により再び溶けて他の形状や寸法に成形が可能であり、熱硬化性樹脂を用いた CFRP 材のプリプレグのような使用が可能である。一方で、プリプレグのように低温で暗室に保存する必要がなく、取り扱いが容易である。

引抜法で成形した PBS/Kenaf を金型内に一方向に並べ、3層ずつ積層した (**Fig. 14**) PBS/Kenaf を加熱圧縮法にて、4 × 70 × 200 mm の一方向グリーンコンポジット板 (**Fig. 15**) を作成した。成形条件を **Table 7** に示す。成形には 150 °C で 3 分間圧力をかけずに保持した後、同じ温度で 10 秒間 10 MPa 圧力をかけて、最後に冷却して

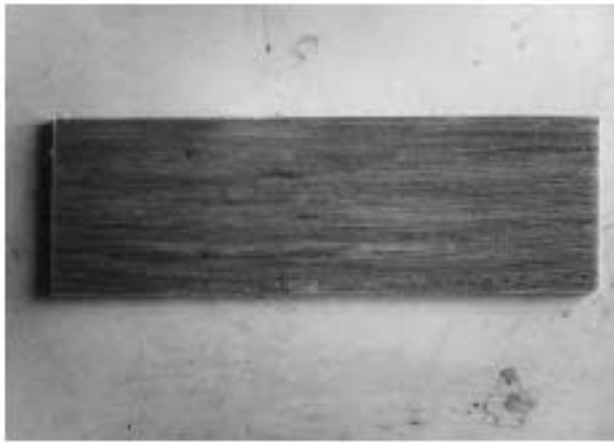


Fig. 15 Unidirectional plate of PBS/kenaf composite

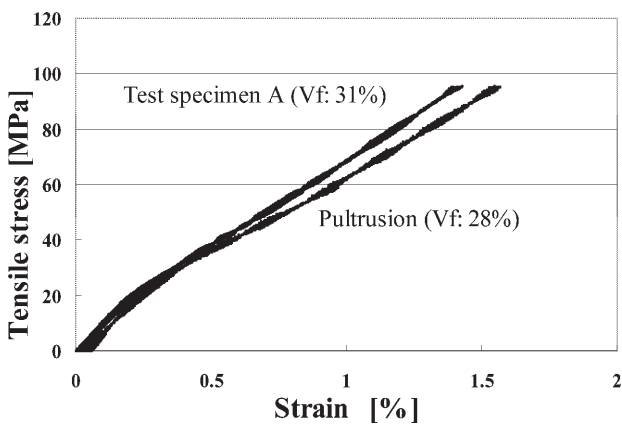


Fig. 16 Stress-strain curves of PBS/kenaf composites

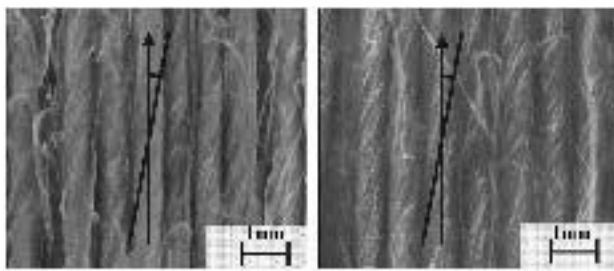


Fig. 17 Aspect of outer surface of PBS/kenaf green composites

成形を行った。

一方向板から $4 \times 20 \times 200$ mm の試験片 (試験片 A と呼ぶ) 3 本を切り出し、引張試験を行ったが、代表的な応力-ひずみ曲線を Fig. 16 に示す。比較のために引拔法だけで成形した (PBS/Kenaf) グリーンコンポジットの引張試験の結果も併せて示す。

試験片 A と引拔成形法だけの結果は強度、弾性率ともに近い値を示した。これにより、短冊状の形態から板材の成形が可能であり、引張特性も不変であることを示した。

Fig. 17 に引拔成形法だけの場合と試験片 A の表面写真を示す。引拔成形法だけの表面と比較して試験片 A の繊維直径はあまり変化が無く、繊維方向も変わらないことが示された。

これは、短冊状のグリーンコンポジットはあらかじめケナフ繊維に樹脂が含浸されているためと試験片 A を採取した一方向板の加熱圧縮成形条件において、圧力をかけている時間は 10 秒と短い時間であったためと考えられる。

4.2 繊維体積含有率と曲げ強度の関係

グリーンコンポジットの繊維体積含有率と曲げ強度の関係を明らかにするため、引拔成形におけるケナフ繊維の数を調節することにより繊維体積含有率を変化させ、JIS K7017 に準拠して、曲げ試験を実施した。

グリーンコンポジットの繊維体積含有率と曲げ強度の関係を Fig. 18 に、繊維体積含有率と曲げ弾性率の関係を Fig. 19 にそれぞれ示すが、樹脂単体の曲げ試験結果も併せて示す。試験結果より繊維体積含有率の増加に伴い、曲げ強度、弾性率共に線形的に増加することが示された。これにより、繊維体積含有率を増やして強度と剛

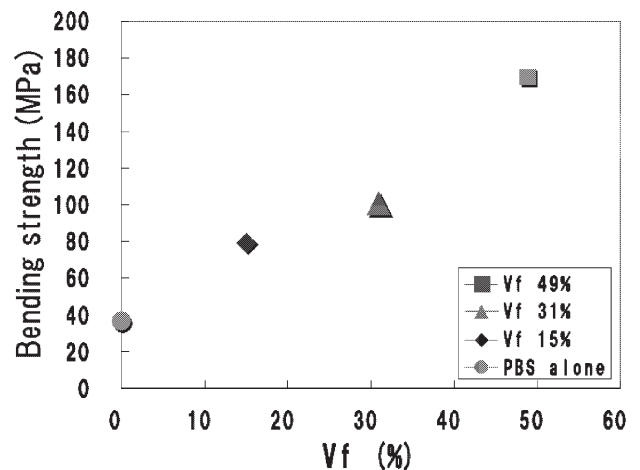


Fig. 18 Relationship between Vf and bending strength

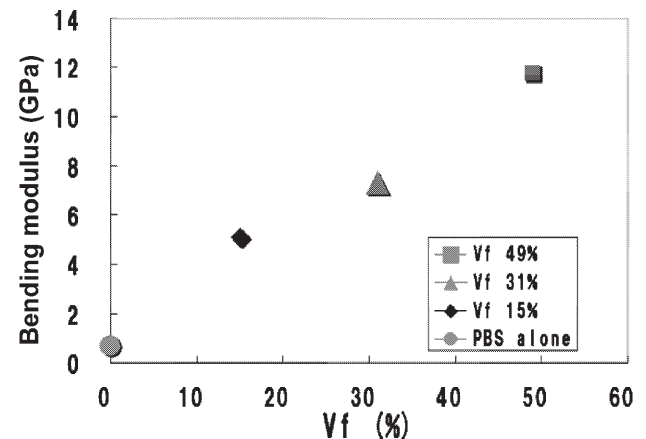


Fig. 19 Relationship between Vf and bending modulus

性の大きいグリーンコンポジットの板材の成形が可能であることを示した。

4.3 ナノ粒子添加による生分解性樹脂の耐熱化

生分解性樹脂の耐熱性を向上させるために、PBS樹脂とTable 8に示す3種類の有機変性粘土鉱物（ナノクレイ）を用いて、2軸押出機で溶融混練法により、PBSとナノクレイからなるナノコンポジットを成形し、その機械的特性に及ぼすナノクレイ含有量の影響を検討した。

Fig. 20にXRDパターンの測定結果を示すが、3種類のナノコンポジットのXRDピークは低角度側へ移動し、ピーク強度も弱化した。これはナノクレイの層間にPBS樹脂が挿入されたことによる層間距離の拡大を示

Table 8 Properties of nanoclay

Nanoclay	Density [g/cm ³]	Typical dry particle size [μm]
10 A	1.90	13
15 A	1.66	13
30 B	1.98	13

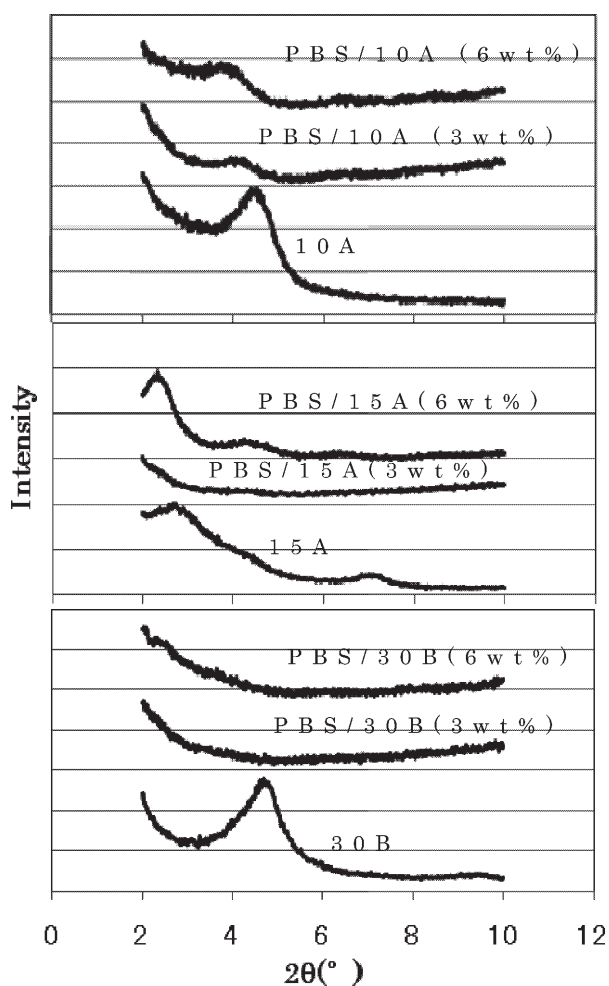


Fig. 20 XRD patterns of nanoclays and PBS/nano composites

す。これにより溶融混練法によって層間挿入型ナノコンポジットを得られたことが確認された。また、30 B>15 A>10 Aの順で層間距離は拡大したが、PBSに対しては30 Bが層間距離を拡大する上で適していると言える。

ナノクレイの含有率を変化させたときの引張強さおよび弾性率の3本の平均値をFig. 21とFig. 22にそれぞれ示す。引張強さはナノクレイの含有量の増加につれて低下したが、この理由としてはPBS/ナノクレイの界面相互作用が弱いためであると考えられる。一方、弾性率はナノクレイ含有率の増加につれて向上する傾向を示した。これはナノクレイが鉱物を原料とする事によるものと考えられる。また、層間距離の拡大と機械的特性の関係は必ずしも見られず、層間距離拡大が最も少ないPBS/10 Aが弾性率・強度ともに高い値を示した。このことからナノコンポジットの機械的特性はナノクレイの分散状態のみならずPBS/ナノクレイの界面相互作用の影響も受けるものと考えられる。

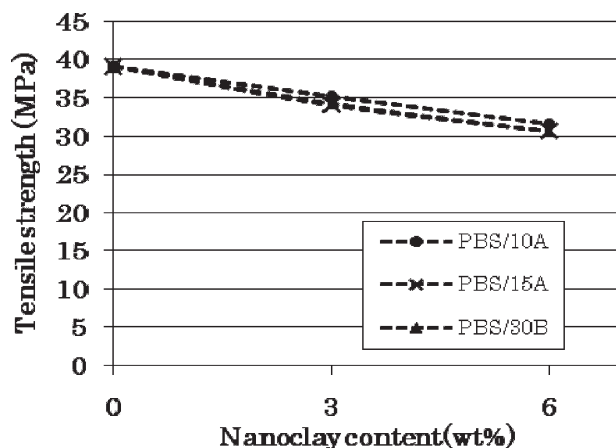


Fig. 21 Changes of tensile strength with different nanoclay content

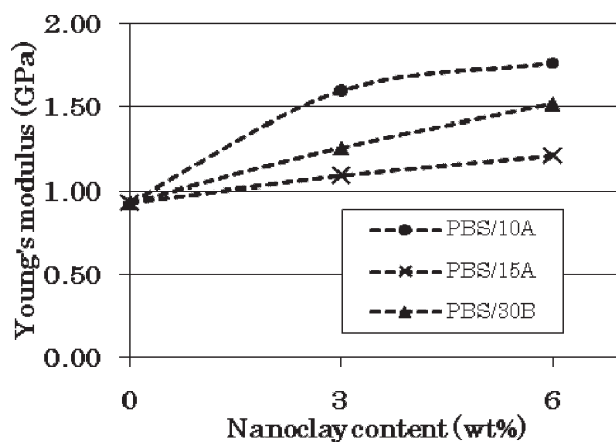


Fig. 22 Changes of Young's modulus with different nanoclay content

5. 結言

- 1) 撚り糸状ケナフ繊維束と押出機を用いた引抜成形法によりグリーンコンポジットの連続成形が可能であることを示した。
- 2) 撚り糸状ケナフ繊維束を PLA, PBS に複合化させることで生分解性樹脂の強度・弾性率の改善が可能であることが確認できた。また高温下の引張試験結果から、高温においても、ケナフ繊維の補強効果が確認できた。
- 3) 引抜成形では、撚り糸状ケナフ繊維束に張力をかけながら成形することにより、高い引張強度と剛性を与えることを示した。
- 4) 高温下において PBS/Kenaf 材の方が、PLA/Kenaf 材よりも高い引張特性を示し、PBS の高い耐熱性を確認できた。
- 5) 繊維体積含有率の異なる PBS/Kenaf を成形し、CFRP 材のプリプレグ材のように板材等の他の形状の成形が可能であることが示された。
- 6) 2 軸押出機を用いた熔融混練法により層間挿入型 PBS/ナノクレイコンポジットが得られたことを確認し、引張試験より弾性率がナノクレイ含有率の増加とともに向上し、PBS/10 A (6 wt%) の値は PBS 単体と比べ 90% 向上した。

本研究は平成 20 年度日本大学学術研究助成金〔総合研究〕「ナノ粒子添加による環境低負荷型グリーンコンポジット創製法の開発と評価に関する研究」として行なわれたことを記し、関係各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) 邊吾一：資源循環型 FRP 複合材料，機械の研究，57 巻 5 号，2005 年，pp.544-550.
- 2) 邊吾一：天然繊維を用いた FRP (応用・展開・未来)，強化プラスチック，52 巻 6 号，2006 年，pp.246-250.
- 3) Goichi Ben and Takumi Matsuda : Development of Pultrusion Method for Fabricating Kenaf Fiber Bundles with PLA or PBS Resin, IWGC-5, 2008 年，pp.17-22.
- 4) Goichi Ben, Yuichi Kihara, Keita Nakamori and Yosio Aoki : Examination of heat resistant tensile properties and molding conditions of green composites composed of kenaf fibers and PLA resin, Advanced Composites Materials, Vol. 16, No. 6, 2007 年，pp.361-376.
- 5) 邊吾一，松田匠：引抜成形法による天然繊維/生分解性樹脂グリーンコンポジットの開発と高温引張り特性，第 32 回複合材料シンポジウム講演要旨集，2007 年，pp.55-56.
- 6) 邊吾一，小林雅彦：PBS/ナノクレイコンポジットの高温特性評価，第 33 回複合材料シンポジウム講演要旨集，2008 年，pp.213-214.

(H 21. 6 .10 受理)

