Jute 連続繊維強化 PLA 複合材料の耐熱性および機械的特性評価[†]

田 中 和 人^{*} 桂 孝 典^{**} 篠 原 正 浩^{***}
森 田 有 亮^{*} 片 山 傳 生^{*} 宇 野 和 孝^{****}

Heat-Resistant and Mechanical Property of Jute Continuous Fiber Reinforced PLA

by

Kazuto TANAKA^{*}, Takafumi KATSURA^{**}, Masahiro SHINOHARA^{***},
Yusuke MORITA^{*}, Tsutao KATAYAMA^{*} and Kazutaka UNO^{****}

Due to the increasing of the environmental issues, in recent years, natural fiber reinforced biodegradable polymers, green-composites, has attracted attention. Within these green-composites, natural fiber reinforced PLA has attracted considerable attention. The disadvantages of natural fiber reinforced PLA are low heat resistant and low strength. Crystallization of PLA has been the subject of research and development in injection-moulding, which can be achieved by addition of nucleating agent and annealing process. The annealing process of PLA has not been applied to natural continuous fiber reinforced PLA, because it is difficult to control mould temperature during annealing process.

In this study, jute continuous fiber and polylactic acid were used and moulded by electromagnetic induction heating system (IH system). This system allows heating and cooling of the mould surface instantaneously. Therefore the temperature of the mould surface can be arbitrarily controlled. The nucleating agent was added to the PLA to enhance crystallization. The IH system was applied to this PLA for maintaining the crystallization temperature. Heat-resistant and mechanical property of jute continuous fiber reinforced PLA were measured. As a result from the temperature of deflection under load, highly crystallized PLA composites had higher heat resistance than low crystallized PLA composites. Temperature of deflection under load of highly crystallized PLA composites was 123.5°C and bending strength was 75.9 MPa.

Key words : Jute fabric, PLA nonwoven fabric, Heat-resistant, Nucleating agent, Electromagnetic induction

1 緒 言

繊維強化プラスチックは、その優れた成形性と諸特性を生かして、鉄道車両・自動車・航空機などの広範囲な分野にわたって利用されてきた。^{1)~4)}しかし、従来から用いられてきた強化繊維やマトリックス樹脂は、廃棄後自然環境下で分解されず、廃FRPのセメント原料処理⁵⁾なども検討されているが、一般の焼却処理場では焼却処分も困難であることが問題視されており、強化繊維に天然繊維、マトリックスに生分解性樹脂を用いたグリーンコンポジットが注目を集めている。天然繊維の中で、ジュートは生産性が高いことからコストが低く、適度な強度を有するとして注目を浴びている。^{6)~7)}また、マトリックスとしては、機械的性質に優れ、植物由来であるポリ乳酸が多く用いられている。^{8)~9)}しかし、ポリ乳酸のガラス転移温度が60°C程度であることから耐熱性が低く、自動車部品などへの適用は限定されているのが現状である。¹⁰⁾これまでのポリ乳酸樹脂の耐熱性向上に関する研究においては、ポリ乳酸に結晶核剤を添

加する方法により、結晶化に必要な時間を短縮し、高い耐熱性を実現している研究や、^{11)~12)}熱処理によって結晶化を進行させる方法などが提案されている。^{13)~14)}しかし、熱処理に数時間を必要とすることや、成形後に成形機とは別の装置を使う必要があるなど、短時間かつ低コストが要求される量産化に適した有効な方法は確立されていない。特に、連続繊維強化複合材料の成形において、量産に適した熱処理を自由に行える成形方法は確立されていないのが現状である。

著者らは任意の温度で金型表面を保つことができる電磁誘導急速加熱・冷却システムを用いて、不織布状樹脂をマトリックスとした新しいFRTP高速プレス成形法(Induction heating system : IH system)を提案してきた。¹⁵⁾本システムでは任意の温度で金型表面温度を保持できるため、PLAの結晶化に必要な熱処理工程に応用することが期待できる。

そこで本研究では強化繊維にジュート繊維を用い、マトリックスであるポリ乳酸に結晶核剤を添加し、結晶化

[†] 原稿受理 平成 21 年 10 月 13 日 Received Oct. 13, 2009 © 2010 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 同志社大学生命医科学部医工学科 〒610-0394 京田辺市多々羅, Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara, Kyotanabe, 610-0394

^{**} 学生会員 同志社大学大学院 〒610-0394 京田辺市多々羅, Dept. of Mech. Eng., Doshisha Univ., Tatara, Kyotanabe, 610-0394

^{***} 正 会 員 舞鶴工業高等専門学校 〒625-8511 舞鶴市字白屋, Maizuru National College of Tech., Shiroya Maizuru, 625-8511

^{****} 丸紅㈱ 〒541-8588 大阪市中央区本町, Marubeni Co., Chuo-ku, Osaka, 541-8588

のための適切な温度制御を行うことにより、耐熱性のあるジュート繊維強化複合材料の開発を行い、耐熱性および機械的特性評価を行った。

2 試料および実験方法

2・1 成形材料

成形に用いたジュート繊維平織物を Fig. 1 に示す。本研究では梱包や園芸に用いられるヘッシャンクロス（目付 370g/m²）の 0°/90° 平織物を用いた。平織物から単繊維を取り出し、引張試験を行った結果、ジュート繊維の引張強度は 500MPa であった。¹⁶⁾ 樹脂には、ポリ乳酸（カーギル・ダウ LLC 製、平均分子量 15 万）を用い、結晶核剤を入れていないもの（以下 PLA と称す）と結晶核剤を添加したもの（C-PLA）を準備し、メルトブローン法により目付 50g/m² の不織布（クラレ試供品）に加工した（Fig. 2）。なお、樹脂単体の強度は 2 種類のポリ乳酸のペレットを射出成形機（ET-40v, 東洋機械金属製）を用いて背圧 2.7MPa、保圧 200MPa、保圧時間 15 秒、射出速度 50mm/s、成形温度 190℃ の条件で射出成形した試験片から求めたところ、C-PLA が 70.3MPa、PLA が 84.2MPa の曲げ強度を有していた。複合材料の成形においては、ジュート繊維平織物と PLA 不織布を積層して、繊維体積含有率 50%、成形品の厚さ約 2.8mm とした。なお、成形品は Fig. 3 に示すような、一部しぼりを有するトレー形状である。

2・2 成形方法

成形には電磁誘導急速加熱・冷却システム（Cage System[®], Roctool 製）を用いた FRTP 高速プレス成形法（Induction heating system：以下 IH system と称す）を用いた。¹⁵⁾ 電磁誘導加熱は、コイルに交流電流を流し、電流の大きさに応じて発生した磁界により、コイル内の電気誘導体表面に渦電流が誘起され、電流によるジュール熱で発熱させる原理を用いている。Cage System は、金型を取り囲むように設置したコイル（Fig. 4）に、交流電流を流し、電磁誘導により金型表面のみを加熱する技術である。冷却は金型内部を通るパイプに冷却水を通すことで行う。金型表面のみを加熱しているため、熱容量が小さく、短時間で加熱および冷却が可能となる。たとえば、50℃ から成形温度である 190℃ までの昇温に約 40 秒しか必要とせず、コイルへの電力供給を調整することにより、金型表面温度のコントロールが容易であることから、成形中に試験片のアニーリングを簡便に行うこともできる。成形後にアニーリング処理を行う従来の方法と比べ、成形型内で成形時にアニーリングを行う事が出来るため、アニーリングを含む成形時間を飛躍的に短縮することが可能となる。

2・3 成形条件

各試験片の成形条件を Table 1 に示す。成形圧力は 3.0MPa、成形温度は 190℃ とし、成形温度での保持時間は 60 秒とした。PLA をマトリックスとする試験片の成形は、材料を型内に設置し加圧後、金型温度を 190℃ まで上昇させ、60 秒保持し、50℃ まで冷却し、成形品を取り出した。C-PLA の場合は、Fig. 5 に温度履歴を示す

Fig. 1 Jute fabric.

Fig. 2 PLA nonwoven fabric.

Fig. 3 Jute fiber reinforced thermoplastic.

Fig. 4 Mould.

Fig. 5 Temperature history of mould surface.

Table 1 Moulding condition.

Specimens	Matrix	Temperature(°C)	Pressure(MPa)	Holding time(s)	vf(%)	Annealing time(s)	Annealing temperature (°C)
CP60	C-PLA	190	3.0	60	50	60	100
CP0						Without anneal	
P60	PLA					60	100
P0						Without anneal	

Table 2 Conditions of X-ray diffraction analysis.

Characteristic X-ray	Cu
Tube voltage (kV)	40
Tube current (mA)	40
Scanning speed (deg/min)	2

ように, 成形後アニーリング温度である 100℃まで冷却し, 60 秒間 100℃で保持した後, 再度 50℃まで冷却して成形品を取り出した。

2・4 評価方法

2・4・1 ポリ乳酸の結晶化度測定 試験片のマトリックスであるポリ乳酸の結晶化度測定には X 線回折装置 (XRD-6100, 島津製作所製) を用いた。測定条件を Table 2 に示す。

2・4・2 3 点曲げ試験 万能材料試験機 (5566, インストロン製) を用いて 3 点曲げ試験を JIS K 7017 に基づいて行った。変位速度は 1mm/min, 支点間距離 40mm, 実験室空気中の室温で実験を行った。試験片はウォータージェット加工により, 60mm×15 mm の大きさに切断した。

2・4・3 ボイド率の測定・試験片断面観察および樹脂流動性評価 X 線 μ CT (SMX-160CTS, 島津製作所製) を用いてピクセル当量長 28.5 μ m で試験片のボイド率を測定した。また, 樹脂の繊維束への含浸状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6390LT, JEOL 製) を用いて観察した。また, 不織布状マトリックスの流動性評価のために JIS-K7210 に基づき, メルトインデクサー (テスター産業製) を用いて PLA と C-PLA の 2 種類の不織布の MFR (Melt mass-Flow Rate) を測定した。測定荷重は 2.16kg, 6 分間の滞留時間とした。

2・4・4 耐熱性試験 試験片の耐熱性評価は JIS K 7191 に基づき, 荷重たわみ温度測定により行った。試験機には熱変形温度測定機 (S3-FH, 東洋精機製作所製) を用いた。昇温速度 2℃/min, 負荷応力を 1.8MPa, 試験片数 5 本, 3 点曲げとし, たわみを測定した。必要なたわみ量は下記の式を用いて計算した。

$$\Delta_s = \frac{L^2 \Delta \varepsilon_f}{600h} \quad (1)$$

ここで L : 支点間距離 $\Delta \varepsilon_f$: 曲げひずみ増分 (= 0.2%)
 h : 試験片厚さである。試験片は 110×12.7mm の大きさ

にウォータージェットにより加工した。支点間距離は 100mm である。

2・4・5 金型表面温度分布測定 金型の表面温度はサーモグラフィ (TVS-500, NEC Avio Infrared Technologies 製) を用いて測定した。

3 実験結果および考察

3・1 ポリ乳酸の結晶化度測定結果

Fig. 6 に C-PLA をマトリックスとし, アニーリングを行った試験片 CP60 の XRD 測定結果を示す。図からポリ乳酸の結晶質のピークを観察することができる。この試験片 CP60 の結晶化度は 24.7% であった。Fig. 7 に PLA をマトリックスとし, アニーリングを行った試験片 P60 の XRD 測定結果を示す。アニーリングを行ったにもかかわらず, 結晶核剤を添加していない P60 は PLA の結晶化度が低く, 結晶化度は 9.1% であった。Fig. 8 に各試験片の結晶化度測定結果を示す。結晶核剤を添加し, アニーリングを行った CP60 が最も高い結晶化度を示した。また, アニーリングを施していない CP0 は 20.8% の結晶化度であった。この値は P60, P0 の結晶化度よりも高く, PLA の結晶化促進には結晶核剤の添加が有効であることがわかる。また, CP60 と CP0 を比較すると, アニーリングを行った結果, 結晶化度が向上することがわかる。しかし, 結晶核剤を添加していない PLA においては, 本研究のような 60 秒という短時間のアニーリングの有無に関わらず同程度の低い結晶化度を示した。一般に PLA の結晶化には数時間単位の時間がかかると報告されており,^{10), 12)} 結晶核剤を導入してい

Fig. 6 XRD pattern of C-PLA (CP60).

Fig. 7 XRD pattern of PLA (P60).

Fig. 10 Flexural modulus of JFRTP.

Fig. 8 Crystallinity degree of PLA.

Fig. 11 SEM observation of cross section (P60).

Fig. 12 SEM observation of cross section (CP60).

Fig. 9 Bending strength of JFRTP.

ない場合は、本研究における 60 秒のアニーリングが結晶化に寄与することはなかった。つまり、PLA は結晶核剤を添加することで結晶化が起りやすくなり、アニーリングを行うことで結晶化度を更に高めることができる。

3・2 3点曲げ試験結果

3点曲げ試験から得られた各試験片の曲げ強度を Fig. 9 に示す。C-PLA をマトリックスとする CP0, CP60 は 74.2MPa, 75.9MPa を示した。また、PLA をマトリックスとする P0, P60 はいずれも 100MPa の曲げ強度を示した。Fig. 10 に各試験片の曲げ弾性率を示す。P0 と P60 に大きな差はないが CP0 に対して CP60 の弾性率は低下した。結晶化度と曲げ試験結果を比較すると Fig. 8 に示したようにポリ乳酸の結晶化度は CP0, CP60 の方が P0, P60 よりも高いにもかかわらず曲げ強度は低い結果となった。Figs. 11, 12 に P60 と CP60 の試験片断面の SEM 観察結果を示す。P60 に比べて CP60 は繊維と樹脂の界面付近に繊維樹脂界面はく離やボイドがあることから繊維樹脂界面強度が弱いことが示唆される。X 線 μ CT を用いて測定したボイド率は CP60 が 6.3%,

Table 3 Results of MFR.

Temperature (°C)	C-PLA (g/10min)	PLA (g/10min)
170	1.8	5.9
180	33.8	71.5
190	65.5	>200.0
200	99.5	
210	169.4	

CP0 が 6.4%, P60 が 2.6%, P0 が 4.5% を示し, C-PLA をマトリックスとする試験片のボイド率が高かった. Table 3 に 2 種類の樹脂の MFR 測定結果を示す. 成形温度である 190°C において PLA は 200g/10min を超えているのに対して, C-PLA は 65.5g/10min に留まっている. このことから C-PLA は流動性が悪く, 繊維束へ含浸しにくいと考えられる. 以上より, C-PLA をマトリックスとする複合材料は繊維樹脂界面強度が弱く, さらに樹脂の流動性が悪くボイド率も高いことから, PLA をマトリックスとする試験片よりも強度が低かったと考えられる. また, CP0 における強度のばらつきが他の試験片のばらつきに比べて大きかった. この原因として P0 および P60 は樹脂の流動性が C-PLA に比べて高いことから良好な含浸状態が得られるが C-PLA は流動性が悪いことから含浸状態にばらつきが出たものと考えられ, 熱処理を施していない CP0 の曲げ強度のばらつきが大きかったと考えられる.

3・3 耐熱性試験結果

C-PLA をマトリックスとしアニーリングを行った試験片 CP60 および, PLA をマトリックスとしアニーリングを行った試験片 P60 の荷重たわみ温度測定結果を Fig. 13 に, アニーリングをしていない CP0, P0 の荷重たわみ温度測定結果を Fig. 14 に示す. PLA をマトリックスとする試験片 P60 と P0 はガラス転移点である 55°C 付近において急激にたわみが増加していることがわかる. 一方, 結晶核剤が添加された試験片 CP60 と CP0 のたわみ増加量は緩やかであることがわかる. これは結晶核剤を添加することにより, 結晶化度が高くなり, 熱変形開始温度が無添加の PLA に比べて向上するためであると考えられる. これより, 結晶核剤を添加し, アニーリングを行った試験片 CP60 の荷重たわみ温度の平均値は 123.5°C となった. Fig. 15 に各試験片の荷重たわみ温度を示す. C-PLA をマトリックスとし, アニーリングを行った試験片 CP60 が最も高い荷重たわみ温度を示した. 無添加の PLA ではアニーリングを施した試験片 P60 の荷重たわみ温度の平均値は 67.5°C を示し, 結晶核剤を添加しアニーリングを施していない CP0 よりも低い値となった. P0 は 7.3GPa の弾性率を有しているが昇温に伴う弾性率の変化量が大きいことから 4.7GPa の弾性率を有する CP60 よりも低い荷重たわみ温度となった. 報告されている結果と同様,¹⁷⁾ 結晶化度が高いほうが昇温に

伴う弾性率の変化量は小さく荷重たわみ温度が高い結果となった. Fig. 8 に示したように CP60 の結晶化度が 24.7% であるのに対して P60 は 9.1% と低く, ポリ乳酸の耐熱性確保には高い結晶化度が必要であり, 結晶化度の向上には結晶核剤添加の有無の影響が大きいことがわかる. CP0 については, Fig. 8 に示したように CP60 よりも結晶化度が低かったことに対応して荷重たわみ温度の平均値は CP60 よりも低くなった. また, CP0 は試験片毎で荷重たわみ温度のばらつきが一番大きかった. このばらつきが大きい原因は成形中の冷却工程が原因であると考えられる. Figs. 16, 17 にサーモグラフィを用いて測定した IH system におけるアニーリング状態を模した 100°C における金型温度分布と冷却中に 100°C になった時の金型温度分布を示す. アニーリング中は加熱により金型表面温度が安定しているため, 試験片全体が均一に結晶化するのに対して, 冷却中は, 金型内部の冷却パイプとの位置関係から急冷部と徐冷部が存在し, この温度むらにより結晶化が進む部分と進まない部分が発生し, 荷重たわみ温度の結果に影響したと考えられる.

Fig. 13 Results of Temperature of deflection under load (Anneal).

Fig. 14 Results of Temperature of deflection under load (Without anneal).

Fig. 15 Temperature of deflection under load.

Fig. 16 Thermogram of mould (Within anneal).

Fig. 17 Thermogram of mould (Cooling).

4 結 言

本研究では、任意の温度で金型表面を保つことができる電磁誘導急速加熱・冷却システムを用い、不織布状樹脂をマトリックスとした新しいFRTP高速プレス成形法を用いて、耐熱性に優れたジュート連続繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料の開発を行い、ポリ乳酸への結晶核剤の添加やアニーリングが、成形品の機械的特性に及ぼす影響について考察した。得られた結果を以下に示す。

(1) 結晶核剤をPLAに添加することで結晶化度を9.1%から20.8%に向上させることができ、さらに60秒間のアニーリングで結晶化度を20.8%から24.7%に向上させることができる。

(2) 結晶化度の高い試験片では、高い耐熱性を得ることができ、結晶核剤を添加し、アニーリングを行った

試験片の荷重たわみ温度は123.5℃であった。

(3) ジュート繊維とPLAの複合材料は熱処理の有無にかかわらず100MPaの曲げ強度を得たのに対して、結晶核剤を添加したC-PLAとジュート繊維の複合材料はCP0が74.2MPa、CP60が75.9MPaの曲げ強度であった。

(4) Jute/PLA複合材料の耐熱性確保にはPLAの結晶化促進が有効であり、結晶核剤を添加したPLAと、アニーリング工程を含む成形をより短時間で可能とする電磁誘導急速加熱・冷却システムを用いたFRTP高速プレス成形法は非常に有用な成形方法である。

本研究の一部は、文部科学省私立大学研究高度化推進事業「先進複合材料の開発とその応用ー先端複合材料技術による自動車開発ー(同志社大学)」の支援を受けた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. Verdenhalven and M. Heine, "Industrialization of the carbon composite industry", Jec magazine, No.47, pp.24-25 (2009).
- 2) M. Reyne, COMPOSITE SOLUTIONS Thermosets and thermoplastics, pp.169-196 (2006) JEC PUBLICATIONS.
- 3) J. B. Monteil, "The European automotive industry will use more and more composites", Jec magazine, No.34, pp.24-26 (1998).
- 4) H. Nomoto, "Tetsudousharyo", REINFORCED PLASTICS, Vol.51, No.5, pp.227-233 (2005).
- 5) T. Ishidate, S. Somiya and Y. Resource, "Assessment of the Environmental Impact on Resource Recycling of Waste-FRP", REINFORCED PLASTICS, Vol.52, No.10, pp.500-507 (2006).
- 6) D. Plackett, T. L. Andersen, W. Batsberg and L. Nielsen, "Biodegradable composites based on L-poly(lactide) and jute fibers", Composites science and technology, Vol.63, pp.1287-1296 (2003).
- 7) C. Scarponi, "Industrial applications for natural fiber reinforced composites", Jec magazine, No.46, pp.46-48 (2009).
- 8) K. Oksman, M. Skrifvars and J. F. Selen, "Natural fibers as reinforcement in poly(lactide) (PLA) composite", Composites Science and Technology, Vol.63, pp.1317-1324 (2003).
- 9) M. Murariu and P. Dubois, "The green challenge:high performance PLA (nano) composites", Jec composites magazine, No.45, pp.66-69 (2008).
- 10) H. Kawamoto, "Development in Composites Technology for Reduction of Environmental Load:Nanocomposite Poly(lactide) Acid as a Green Composite", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.57, No.10, pp.1067-1073 (2008).
- 11) R. Mitsuta, R. Inoue, R. Hara and S. Sato, "Influence of Filler on the Mechanical Properties and Kinetic Crystallization Behavior of Poly(lactide) Acid(PLA)", Journal of the Japan Society of Polymer Processing, Vol.19, No.11, pp.730-735 (2007).

- 12) S. Serizawa, K. Inoue and M. Iji, "Kenaf Fiber-Reinforced Poly(lactic acid) Used for Electronic Products", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.100, pp.618-624 (2006).
- 13) H. Tsuji, H. Takai and S. K. Saha, "Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid):Effects of streocomplex as nucleating agent", *Polymer*, Vol.47, pp.3826-3837 (2006).
- 14) N. Kawamoto, A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara and E. Tobita, "Nucleating Agent for Poly(L-lactic acid)-An Optimization of Chemical Structure of Hydrazide Compound for Advanced Nucleation Ability", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.103, pp.198-203 (2007).
- 15) K. Tanaka, T. Katayama and K. Uno, "Eco-efficient Manufacturing Process of Fiber Reinforced Thermoplastic", *High performance Structures and Materials IV*, WIT Transactions on the Built Environment, Vol.97, pp.203-210 (2007).
- 16) K. Tanaka, T. Katsura, N. Endo, T. Katsura, T. Katayama and K. Uno, "Influence of Molding Time on the Mechanical Property of Jute Fabric Reinforced Thermoplastics" *Proceedings of Third China-Japan Joint Seminar on Green Composite*, GP7 (2007).
- 17) S. D. Park, M. Todo, K. Arakawa and M. Koganemaru, "Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid)", *Polymer*, Vol.47, pp.1357-1363 (2006).