竹繊維を用いたスタンパブルシートの比曲げ強度および比弾性率の PVA 処理による改善[†]

小池 絢子 * 大窪 和也 ** 藤井 透 **

Effect of PVA Treatment on Specific Flexural Strength and Modulus of Stampable Sheet Fabricated with Bamboo Fibers

by

Junko KOIKE *, Kazuya OKUBO ** and Toru FUJII **

This study proposes an effective technique to improve the flexural strength and flexural modulus of the stampable sheet fabricated with bamboo fibers. Non-woven cloth fabricated with bamboo fibers and PP (polypropylene) slivers were prepared by conventional carding method. The non-woven cloth was pressed on a heat press machine to make the stampable sheet after soaking in a PVA(Poly Vinyl Alcohol) water solution and then they were dried in an electric oven (PVA treatment). Specific bending strength and specific elastic modulus of the stampable sheets were determined by three point bending tests. The interfacial strength between treated bamboo fiber and PP were also measured by the pull-out test, after the tensile property of treated bamboo fiber was investigated.

Results of three point bending tests showed, at first, that 80.1% of improvement in specific strength of was observed, when the stampable sheet was fabricated with the modified bamboo fibers appropriately treated by the PVA solution. It was suggested that the PVA worked as the adhesive between bamboo fibers and PP, in which interfacial failure was prevented by the PVA treatment, while debonding was observed in original stampable sheet with untreated bamboo fibers in this study. By the PVA treatment, 55.6% of improvement in specific flexural modulus of the stampable sheet was also obtained. It was also suggested that the enhancement of flexural modulus was explained by the improvement of observed elastic modulus around the connected bamboo fibers so that elastic deformation of adhesive connections constructing bamboo fibers network was prevented, if the bamboo fibers were treated with PVA solution.

Key words:

Stampable sheet, Bamboo fibers, PVA(Poly Vinyl Alcohol), Specific bending strength, Specific elastic modulus, Fiber network structure, Adhesion.

1 緒 言

スタンパブルシートとは、主繊維と熱可塑性の繊維とを予め機械的に混合し、熱プレスする事により熱可塑性繊維の部分だけを溶融して主繊維間を連結し、材料内部にある程度の空間を残したまま板状の部材とする比較的特異な複合材料の形態の一つである。溶融した熱可塑性材料は、いわゆる強化繊維全体を取り囲むような母材ではなく、主には主繊維の側面をランダムに連結するように機能する。

実際にスタンパブルシートの材料にはガラス繊維と熱可塑性樹脂が使われる事が多く、賦形性がよく廉価であることから、自動車用内装材料の基材部分等に広く用いられてきた。しかし、ガラス繊維を用いた複合材料は、製造・廃棄時に生ずる環境負荷が大きいとされ、最近では天然繊維がガラス繊維の代替材料として注目されてい

る^{1)~13)}。ここで自動車用の内装材料の原材料に求められる特性には、低価格であること、および安定的な供給が可能であることが挙げられる。この打開策として、竹繊維を用いた自動車内装材料に関する研究が進められている^{14), 15)}。竹繊維は成長速度が早く安定的な供給が可能であり、高い機械特性を有し、さらには低コストで繊維抽出が可能であり、自動車内装材料への応用が非常に期待される素材の一つである。内装用材料には一部の場合には高い衝撃強度などが求められるが、一般には生産性の観点から曲げに対する比強度や比弾性率の確保が求められることが多い¹⁶⁾。しかし、竹繊維を単純に用いるスタンパブルシートの曲げ特性はその密度に比例して増加することが知られており¹⁷⁾、曲げ特性と軽量化を両立させるには課題が多い。また実際に汎用的に使用されているガラス繊維を用いるスタンパブルシートの例えば曲げ強

[†] 原稿受理 平成25年9月24日 Received Sep 24, 2014

©2014 The Society of Materials Science, Japan

* 同志社大学大学院(研究当時) 〒610-0321京田辺市多々羅都谷, Former graduate student of Doshisha University, Kyotanabe, 610-0321

** 正 会 員 同志社大学理工学部 〒610-0321京田辺市多々羅都谷, Doshisha University, Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321.

度は100~150MPa程度, 曲げ弾性率は4.5~6.2GPa程度, 密度は1.1~1.2kg/mm³程度であり^{18), 19)} (比強度で見ると83~136kNm/kg, 比剛性で見ると3.8~5.6MNm/kg), 竹繊維を単純に用いた場合のこれらは相対的に未だ低く, 竹繊維を用いるスタンパブルシートを実用化するには曲げ特性の改善が必要とされる. 別の方法として過去研究ではスタンパブルシート構造の別材料とのサンドイッチ化も検討されたが²⁰⁾, 製造工程が複雑となり実用化には困難性が伴う.

そこで本研究では, 竹繊維を用いるスタンパブルシートの曲げに対する比弾性率を別材料とのサンドイッチ化を行わずに改善する手法を提案する事を研究目的とした. 研究では後述するPVA (ポリビニルアルコール) を用いる手法を新たに考案した. PVAは, 一般的に製紙工程, 錠剤さらには不織布材料のバインダとして使用されている水溶性の高分子材料であり, 様々な天然繊維強化複合材料の母材や, 強化材料として採用されている実績も多く, 万一溶出した場合の安全性も高いとされている^{21)~23)}. 竹繊維を用いるスタンパブルシートの製造工程を考えると, PVA水溶液の中にシートの予備成形体を含浸させる手法が有効と考えられる. 実験では竹繊維およびPP繊維を混合した不織布に対してPVA処理を行い, プレス成形を行うことによりスタンパブルシートを製作し, その密度および曲げ弾性率の変化を調べた. またシート内部の構造を模したモデル試験を行い, 本件の竹繊維へのPVA処理の効果の理由を検証した.

(a) Bamboo fibers (b) Polypropylene fibers

Fig.1 Materials used in this study.

2 試験材料

2・1 竹繊維

同志社大学京田辺校地内に自生しているモウソウチクを用いた. 竹材の主成分であるリグニン, ヘミセルロースを除去するために水酸化ナトリウム水溶液中にて竹材を煮沸した^{24), 25)}. 水酸化ナトリウム水溶液の濃度を3 mol/l, 温度を90℃, 加熱時間を12時間とした. その後, 冷水にて十分に洗浄を行った後, 竹繊維束を抽出した. Fig.1 (a) に本研究で使用した竹繊維の外観を示す.

2・2 PP (ポリプロピレン) 繊維

Fig.1 (b) に用いたPP繊維の外観を示す. 本研究では, スライバー状のポリプロピレン (以下PP) 繊維 (繊維長50mm, 繊度2.2dtex, 融点162℃, チッソポリプロ製) をバインダ繊維に使用した.

2・3 不織布の作成

Fig.2 に不織布の作成方法を示す. 解繊機を用いて竹繊維とPP繊維を混合した後, カード機 (竹内製作所製) を用いて, 混合された繊維より竹繊維強化不織布を作成した. 本研究では, 竹繊維とPP繊維の重量比率を7:3とした.

Fig.2 Method of fabricating non-woven mat with bamboo fibers.

Fig.3 Granules of PVA.

Fig.4 Process of PVA treatment.

Table 1 Weight content of materials

Concentration of PVA solution [%]	0	3	5	10
Bamboo Fibers (wt%)	70	66	64	54
Polypropylene (wt%)	30	28	27	23
PVA (wt%)	0	6	9	23

2・4 PVA 処理

Fig.3 に本研究で用いた PVA の概観を示す. 本研究では顆粒状のポリビニルアルコール (以下 PVA, 日本酢ビバール株式会社 JP-05) を用いた. Fig.4 に PVA 処理手法の概要を示す. ヒーター付スターラーを用いて, 顆粒状の PVA を水中に 30 分間分散させた. PVA 水溶液の濃度条件を 0, 3, 5 および 10% と変化させた. その後, 水溶液を昇温し, 90℃の状態を 60 分間保った後, 水溶液を自然冷却した. 作製した PVA 水溶液をバット容器に移し, 不織布を 1 分間含浸させた後, 50℃の電気炉中にて 24 時間乾燥させた.

2・5 成形条件

前節にて作製した予備成形体を汎用のヒートプレスを用いて 190℃の条件下にて, 5 分間のプレス成形を行った. 成形後のシート内部における竹繊維, PP, PVA の重量分率を Table 1 に, Fig.5 に成形後のスタンパブルシートの外観をそれぞれ示す. 成形品の厚みを約 2.5mm, いわゆる目付 (単位面積あたりの質量) を 550g/m² とした.

Fig.5 Stampable sheet fabricated with bamboo fiber mat.

Fig.6 Specimen for tensile test.

3. 実験方法

3・1 曲げ試験

得られたスタンパブルシートより, 30mm, 長さ 100mm の試験片を切り出し, 曲げ試験を行った. 標点間距離を 80mm, 試験速度を 30mm/min, 同条件での試験数を 3 以上とした.

3・2 竹繊維の引き抜き試験および引張試験

後述する竹繊維と PP 母材との間の界面強度を把握するために, 2・3 節にて得られた PVA 処理後の竹繊維の引張り引き抜き試験を行った. JIS R7061 に準じ, チャック間距離を 25mm, 試験速度を 1mm/min, 同条件での試験数を 5 以上とした. また Fig.6 に示す試験片を用いて, 同条件にて繊維の引張り試験も行った.

4. 実験結果および考察

4・1 曲げ荷重下での比強度

Fig.7 に, 3 点曲げ試験の結果を示す. スタンパブルシートの曲げ比強度は PVA 処理により向上し, PVA 水溶液の濃度が 3% のとき, PVA 処理を行わなかったそれと比較して, 80.1% の改善が見られた.

ここで Fig.8 に, 3 点曲げ試験後の試験片の写真を示す. 特に PVA 処理を行わない場合には, スタンパブルシートの破壊形態は不織布間のはく離によるものである事がわかった. そこで前述の通り竹繊維の引き抜き試験を行い, 竹繊維と PP 間の界面強度 (単位面積当たりの接着強度) を測定した. その結果を Fig.9 に示す. 図より PVA 処理によって, 竹繊維と PP の間の界面強度は PVA 水溶液の濃度が 3% のとき界面強度は大きく改善し, 水溶液の濃度をそれ以上とすると, 竹繊維と PP の間の界面強度の改善率は減少した. 一般に接着層が厚くなればなるほど接着せん断強度は低下することは知られており^{26)~28)}, 本研究の場合, PVA 水溶液の濃度を過剰に 5%, 10% とした場合には竹繊維と PP 間に適切な界面強度が得られなかったと思われる. 以上の事から, 本研究で用いた材料には, 竹繊維を用いるスタンパブルシートの曲げ強度を向上させる PVA 水溶液の濃度条件は 3% 程度が適当である事がわかった.

Fig.7 Flexural strength of stampable sheet.

Fig.8 State of fracture of stampable sheet (a) untreated specimen and (b) treated with 3% PVA solution.

4・2 曲げ荷重下での比弾性率

Fig.10 に、曲げ試験により得られたスタンパブルシートの曲げ比弾性率を示す。図より、PVA 処理によりスタンパブルシートの曲げ比弾性率は改善し、PVA 水溶液の濃度は前節での条件と同じ3%のとき、PVA 処理を行わなかったそれと比較して、55.6%の改善が見られた。なお前述の比強度についてはガラス繊維を用いるスタンパブルシートのそれと比較してまだ十分な値ではないが、比弾性率については、本手法により天然の竹繊維を用いても、ガラス繊維を用いるスタンパブルシートのそれに比較的近い値にまで改善できる事を示した。

Fig.9 Interfacial strength between bamboo fiber and PP.

Fig.10 Flexural modulus of stampable sheet.

ここで Fig.11 に、PVA 処理を行わないスタンパブルシートおよび PVA 処理されたスタンパブルシートの内部状態を示す。PVA 処理を行わない図(a)を見るとわかるように、竹繊維は溶融したバインダのPPにより覆われており、シート内部において空隙部を持つような竹繊維による網目構造が構成されている事が確認できる。次に PVA 処理を行った場合には (図(b))、PP により接合されたその竹繊維間が網目構造の接合部付近に小さな補間物が見られ、PVA 処理により PVA の残着物が付与されたような構造を有する事も観察できる。

そこでこの竹繊維による網目構造をラーメン構造と模し、竹繊維間の接合点近傍の変形に対する PVA 処理の効果把握するためのモデル試験片を作成し、その改善の

効果を検証する事とした。なお念のため、PVA 処理による竹繊維自体の引張弾性率の変化を調べたが、PVA 処理時に用いる水溶液の濃度を変化させても竹繊維の引張弾性率には大きな変化は見られなかった (Fig.12)。

Fig.11 Fiber network structure in stampable sheet (a) original stampable sheet, (b) stampable sheet with 3% PVA treatment.

Fig.12 Change of tensile modulus of bamboo fibers.

Fig.13 Model specimen connected with two bamboo fibers.

Fig.13 に竹繊維間の接合点近傍の変形を模したモデル試験片の構成と形状を示す。2本の竹繊維をPPによって接着し、試験片の片端 (図中の右端) を固定した。この際、面外方向から見た接着部の幅を実際のスタンパブルシート内に見られるような繊維直径の範囲の約2倍とし、溶融温度をPPの融点温度、接着点数を1点、接着厚みを0.5mm以下とした。グリップ部の変位速度を1mm/minとし、試験片を開脚するような図中水平方向の荷重を与えた。その際の反力とグリップ部変位との関係の測定結果の例を Fig.14 に示す。PVA 処理を行った試験片の荷重-たわみ線図は常に PVA 処理を行っていない試験片のそれを上回った。この破断時の変位の0.05~0.1の範囲の弾性応答関係と次式を用いて見かけのばね定数を求めた。

$$u = P \left(\frac{2L}{AE} \cos^2 \theta + \frac{L^3}{6EI} \cos^2 \theta \right) \quad (1)$$

ここで, u は, 荷重点変位, P は負荷荷重, L は竹繊維の長さ, A は, 竹繊維の断面積, I は, 竹繊維の断面二次モーメント, θ は, 荷重方向と竹繊維のなす角度を示す. ここで, 全体の見かけのばね定数 k を用いると,

$$k = \frac{12AIE}{12IL + AL^3} \quad (2)$$

と表される. 本研究では, $A=1.32 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ (PVA 処理なし), $2.64 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ (PVA 処理あり), $E=27.2 \text{ GPa}$ (上述の引張試験により得られた PVA 処理を行わなかった竹繊維の公称弾性率を採用), $L=20.0 \text{ mm}$, $I=1.40 \times 10^{-5} \text{ mm}^4$ (PVA 処理), $5.55 \times 10^{-5} \text{ mm}^4$ (PVA 未処理)とした.

実験により得られたこの見かけのばね定数の実測値と, 式 (2) により計算した見かけのばね定数の値との比較を Table 2 に示す. まず PVA 処理を行わない場合, 実測値と計算値はほぼ同じ値を示す事を確認した. 次に PVA 処理を行うと, 見かけのばね定数は大きく変化した. この実測値 k_O と, 計算により得られたばね定数 k_C との差異が PVA 処理により付与された部分が生み出す見かけのばね定数 k_E と考え, これを算術計算した.

Fig.14 Load-displacement curve of connected bamboo fibers.

Table 2 Observed and calculated spring constant of two bamboo fibers connected with PP.

	Spring constant k	
	Observed	Model
Original [N/mm]	6.4×10^{-4}	5.71×10^{-4}
Treated by PVA [N/mm]	2.5×10^{-3}	2.26×10^{-3}

その結果を Fig.15 に示す. PVA 処理により付与された見かけのばね定数は, PVA 処理を行っていないものと比較して 2~3 倍程度増加した. 従ってこの PVA 処理による見かけの竹繊維間見かけのばね定数の変化の考え方を Fig.16 の模式図に示す. すなわち PVA 処理により竹繊維間に付与される PVA の残着により, 結果的に接着部分の体積や竹繊維

維間の接合の機会を増加させ, これにより見かけのばね定数を増加させた事がスタンプابلシートの剛性の改善に寄与したと考えられる.

Fig.15 Change of observed spring constants of model specimens

Fig.16 Schematic models of PVA treatment to improve elastic response of stampable sheet.

5 結 言

- (1) PVA 処理により竹繊維強化スタンプابلシートの曲げ比強度および曲げ比弾性率は, PVA 水溶液の濃度が 3% のとき, 80.1% および 55.6%, それぞれ改善した.
- (2) 本研究で用いた材料を用いる場合には, 竹繊維を用いるスタンプابلシートの曲げ比強度および弾性率を向上させる PVA 水溶液の濃度条件は 3% 程度が適当である事がわかった.
- (3) 竹繊維を用いるスタンプابلシートでは, 曲げ比強度の改善の効果は界面強度の変化により, 曲げ比弾性率の改善は PVA 処理により付与される竹繊維間見かけのばね定数の変化により, それぞれもたらされる事がわかった.

本研究は, 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—先端複合材料技術による自動車開発— (同志社大学)」の支援を受けた.

参 考 文 献

- 1) H. Shimizu, "Fiber texture and mechanical graded structure of bamboo", Composites Part B, Vol.28 pp.13-20 (1997).
- 2) H. Takagi, R. Takemura, Y. Ichihara, S. Ochi, H. Misawa and R. Niki, "The mechanical properties of bamboo

- fibers prepared by steam-explosion method”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, No.4, pp.353-356 (2003).
- 3) M. Kimura, “Fiber material for automotive”, *SEN'I KIKAI GAKKAISHI*, Vol.60 No.6, pp.291-294 (2004).
- 4) T. Takagishi, “Eco-friendly textile”, *SEN'I KIKAI GAKKAISHI*, Vol.60, No.6, pp.226-230 (2004).
- 5) N. H. Tung, H. Yamamoto, T. Matsuoka and T. Fujii, “Effect of surface treatment on interfacial strength between bamboo fiber and PP resin”, *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*, Vol. 47, pp.561-565 (2004).
- 6) K. Okubo, T. Fujii and Y. Yamamoto, “Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties”, *Composites Part A*, Vol.35, pp.377-383 (2004).
- 7) J. Holbery and D. Houston, “Natural fiber-reinforced polymer composites for automotive interiors”, *Journal of Minerals, Metals and Materials Society*, Vol.58, pp.80-86 (2006).
- 8) M. Das and D. Chakraborty, “Influence of chemical modification and filler loading on fundamental properties of bamboo fibers reinforced polypropylene composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, pp.5050-5056 (2006).
- 9) K. Okubo, H. Tajagi and K. Goda, “Composites science/technology and new challenges for tomorrow's applications IV: green composites' research and today's progress”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.55, No.4, pp.438-444 (2006).
- 10) M. Yamauchi, “On the present condition and the future outlook for automotive interior decoration materials”, *SEN'I KIKAI GAKKAISHI*, Vol.59, No.8, pp.275-278 (2009).
- 11) K. Okubo, T. Fujii and E. T. Thostenson, “Multi-scale hybrid bio composite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with micro fibrillated cellulose”, *Composites: Part A*, Vol. 40, pp.469-475 (2009).
- 12) K. Takemura, “Effect of surface and heat treatments on tensile properties of jute fiber reinforced composites”, *High Performance Structures and Materials V (The Build Environment Vol.112)*, pp.167-175 (2010).
- 13) S. K. Chattopadhyay, R. K. Khandal, R. Uppaluri and A. K. Ghoshal, “Bamboo fiber reinforced polypropylene composites and their mechanical, thermal, and morphological properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.119, pp.1619-1612 (2011).
- 14) N. T. Phong, T. Fujii, B. Chuong and K. Okubo, “Study on how to effectively extract bamboo fibers from raw bamboo and waste water treatment”, *Journal of Materials Science Research*, Vol.1, No.1, pp.144-155 (2012).
- 15) T. Fujii and K. Okubo, “Eco-composite using bamboo”, *SEN'I KIKAI GAKKAISHI*, Vol.59, No.3, pp.84-88 (2003).
- 16) A. P. Deshpande, M. B. Rao and C. L. Rao, “Extraction of bamboo fibers and their use as reinforcement in polymeric composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, pp.83-92 (2000).
- 17) X. Fu, K. Okubo and T. Fujii, “Application of spring-back molding and needle punching technique to fabrication of stampable bamboo fiber sheet”, *Proceedings of The 7th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-7)*, Session 9, pp.88 (2011).
- 18) S. Nomura, “Compound composite-V”, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.18, No.6, pp.219-225 (1992).
- 19) T. Matoba, “Compound composite-VI”, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.19, No.1, pp.3-7 (1993).
- 20) J. Koike, K. Okubo and T. Fujii, “Effect of needle punching on strength of stampable sandwich sheet fabricated with bamboo fiber and recycled carbon fiber mat”, *Proceedings of The 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18)*, pp.W5-5 (2011).
- 21) T. Schuman, M. Wikström and M. Rigdahl, “Coating of surface-modified papers with poly (vinyl alcohol)”, *Surface and Coating Technology*, Vol.183, pp.96-105 (2004).
- 22) M. Yamada, H. Kato and K. Taki, “Adhesion of woods with poor bonding capacity using phase-separated blends of polyvinyl alcohol (PVA) (2): improved adhesion performance of wood species with poor bonding capacity”, *Journal of The Adhesion Society of Japan*, Vol.48, No.7, pp.222-227 (2012).
- 23) R. Miyoshi and T. Nakanishi, “Properties of poly vinyl alcohol”, *Journal of Human Environmental Engineering*, Vol.2, No.2, pp.72-78 (2012).
- 24) R. Tokoro, D. M. Vu, K. Okubo, T. Tanaka, T. Fujii and T. Fujiura, “How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers”, *Journal of Material Science*, Vol.43, pp.775-787 (2008).
- 25) K. Ogawa, T. Hirogaki, E. Aoyama and H. Imamura, “Bamboo fiber extraction method using a machining center”, Vol.2, No. 4, pp.550-559 (2008).
- 26) C. Thomas, “Influence of layer thickness on cohesive properties of an epoxy-based adhesive - an experimental study”, *The Journal of Adhesion*, Vol.86, Issue 8, pp.816-835 (2010).
- 27) K. Naito, M. Onta and Y. Kogo, “The effect of adhesive thickness on tensile and shear strength of polyimide adhesive”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 36, pp.77-85 (2012).
- 28) Lucas F. M. da Silva, T. N. S. S. Rodrigues, M. A. V. Figueiredo, M. F. S. F. de Moura and J. A. G. Chousala, “Effect of adhesive type and thickness on the lap shear strength”, *The Journal of Adhesion*, Vol.82 No.11, pp.1091-1115 (2006).