改質天然繊維/ポリブチレンサクシネート複合体の機械的特性

安 田 健*・梶 山 哲 人*

Mechanical Properties of Modified Natural Fiber /Poly(butylene succinate) Composites

Yasuda, Takeshi^{*1}/Kajiyama, Tetsuto^{*2}

More than one billion tons of banana leaves are discarded per year. Banana fibers can be made from banana leaves. In the present study, banana fibers without being processed (BF), banana fibers with an alkali treatment (BF-A), banana fibers treated in an alkali aqueous solution with tension (BF-AT), and poly(butylene succinate) (PBS) were used to make BF/PBS composites, BF-A/PBS and BF-AT/PBS composites by applying a twin screw extruder, respectively. The specimens were prepared using an injection molding machine. The three-point flexural test and the charpy impact test were conducted. The results of three-point flexural test showed that when the weight fraction of banana fibers was increased in composites, both flexural strength and flexural modulus increased. Flexural strength and flexural modulus of composites containing BF were higher than in composites containing BF-A. Flexural strength and flexural modulus of composites containing BF were higher than in composites containing BF-AT. The results of charpy impact test showed that when the weight fraction of banana fibers was increased in composites, impact strength increased. Charpy impact strength of composites containing BF-A was higher than that of composites containing BF. Charpy impact strength of composites containing BF-AT was higher than that of composites containing BF-A. The reason was verified that the surface treatment on banana fibers enhanced the polymer wettability and increased the broken-out displacement of composites.

Key words : Natural Fiber, Banana Fiber, Poly(butylene succinate),
Alkaline Treatment, Mechanical Properties

1. はじめに

現在、プラスチック製品の利用は飛躍的に拡大し、生活に欠かせない材料の一つとなっている。そのプラスチック製品の多くは、石油から精製されている。しかし、石油資源の枯渇による原料不足や地球環境問題の側面から温室効果ガスの排出による地球温暖化により我々の生活環境への影響が問題視されている。このように、石油資源枯渇問題解消および地球温暖化防止は最重要課題である。プラスチック業界としてできることの一つに再生可能な植物由来資源いわゆるバイオマスへの原料転換が注目されている。その中で、現在プラスチック業界において有望視されてい

るのが、バイオマス由来のプラスチックおよび生分解性プラスチックである。バイオマス由来のプラスチックは、石油資源ではなく、植物から製造することのできるプラスチックで、様々な樹脂が開発されている。生分解性プラスチックは、自然界に生息する微生物によって分解され、最終的には水や二酸化炭素、あるいはメタンや二酸化炭素に変わるプラスチックである。

一方、自然界に存在する資源を有効利用することも温室効果ガスの排出低減となる。我々は、主に赤道付近の国々で栽培され、実は食されるが、他の部分のほとんどが廃棄されている図1に示すバナナの葉部の有効利用方法を検討した。バナナは、約130の国や地域で栽培されており、そのほとんどが発展途上国である。バナナの実の年間1億トンの生産量であるが、副産物として10億トンの葉部が生産される。葉部の一部は、堆肥などとして使用されているが、大部分が廃棄されているのが現状である。バナナは、株を植えると3ヶ月から6ヶ月で成長し、実が収穫できる非常に生産性の高い作物である。さらにそのサイクルは20年以上も続き、やせた土地でも生長できる。元来廃棄されて

* 東京都立産業技術研究センター 開発本部
Research and Development Department, Tokyo Metropolitan
Industrial Technology Research Institute
東京都江東区青海 2-4-10 (〒135-0064)
2-4-10, Aomi, Koto-ku, Tokyo, 135-0064, Japan
yasuda.takeshi@iri-tokyo.jp
2013. 3. 26 受理

いたこのバナナ葉部の有効利用法の一つとして橋本¹⁾、樋口ら²⁾は、その廃棄物を精練することにより繊維としての活路を見出し、紡績糸から織物や不織布として使用する方法を考案してきた。インド産のバナナ繊維について、Kulkarniら³⁾や Iyer ら⁴⁾がセルロースなどの成分の割合や機械的特性を評価している。バナナ繊維から作製されたテキスタイルの特性評価も行われている^{5)~7)}。しかしながら、有効に利用されている葉部は、全体の一部にすぎない。そこで我々は、さらなる活用を求め、樹脂材料へのフィラーとして使用することで、未利用資源の有効利用法を考案した。他の天然繊維を強化材とした樹脂系の複合材料に関する研究には、強化繊維としてケナフを使用した複合体⁸⁾、竹を使用した複合体⁹⁾、ラミー麻を使用した複合体¹⁰⁾などがあるが、バナナを利用した複合体の研究例¹¹⁾は、数少ない。

本研究では、三種類の 방법으로バナナ繊維を表面改質し、そのバナナ繊維を異なる含有量で樹脂と複合した複合体の機械的特性について報告する。

2. 材料と実験方法

図2に本研究で材料として使用した天然繊維であるバナナ繊維の改質方法の概略を示す。材料は、天然繊維系のフィラーとして、図2(a)のバナナ繊維（フルーツバナナ、フィリピン産、マルセル石鹼処理済）を、樹脂として、ポリブチレンサキシネート（以下PBS、ビオノーレ#1020、昭和電工製）を用いた。PBSの熱特性および溶融粘弾性特性を、示差走査熱量計（以下DSC、DSC-8210、リガク製）、回転型レオメータ（Gemini II、マルバーン製）を用いて測定した。バナナ繊維は、図2(b)のようにそのままの状態

で、5 mm にカットしたバナナ繊維（以下BF）、図2(c)のように10 wt%水酸化ナトリウム水溶液に室温で2時間浸漬した後、イオン交換水で中性になるまで洗浄し、長さ5 mm にカットしたバナナ繊維（以下BF-A）、図2(d)のように10%水酸化ナトリウム水溶液に室温で2時間浸漬した後、引張張力をかけ、イオン交換水で中性になるまで洗浄し、長さ5 mm にカットしたバナナ繊維（以下BF-AT）の3種類を用いた。BF-AT への引張張力のかけ方は、600 mm に切り出したバナナ繊維束を、重さ0.005 kgの束にして、60 Nの重りで張力をかけた。

これら三種類のバナナ繊維の表面形状を走査型電子顕微鏡（以下SEM、VE-98000、キーエンス製）を用いて表面観察し、赤外分光分析装置（以下FT-IR、FT/IR-6100、日本分光製）を用いて官能基の状態を測定した。

図3にバナナ繊維と樹脂の複合方法を示す。ホットプレス機を用いてPBSとBF、BF-A、BF-ATをサンドイッチ状にプレスした後、粉碎し、重量比でBF：PBS=10：90（以下BF-10）、20：80（以下BF-20）、BF-A：PBS=10：90（以下BF-A-10）、20：80（以下BF-A-20）、BF-AT：PBS=10：90（以下BF-AT-10）、20：80（以下BF-AT-20）となるように、二軸押出機（PCM-30、 $L/D=31.5$ 、 $D=30$ mm、 D はスクリー径、 L はスクリー長さ、池貝製）を用いて、シリンダー温度140℃で溶融混練し、複合体を作製した。その後、射出成形機（ネスター150/75、最大型締力75 t、住友重機械工業製）を用いて、多目的試験片を成形した。多目的試験片の両端を切断し、長さ80 mm×幅10 mm×厚さ4 mmの試験片を作製した。

作製した試験片を材料試験機（オートグラフAG-10TD、島津製作所製）を用いて、曲げ弾性率、曲げ強さの測定（支点間距離64 mm、試験速度2 mm/min）と先端半径0.25 mm、深さ2 mmの切欠きを入れ、シャルピー衝撃試験機

Fig.1 Banana leaves

Fig.2 Methods of surface treatment of banana fibers

Fig. 3 Methods for fabrication of composites

(DG-UB, 東洋精機製作所製) を用いてシャルピー衝撃試験を行った。シャルピー衝撃試験では、ハンマ部にロードセルを取り付け、衝撃試験時にかかる荷重の計測も行った。シャルピー衝撃試験後の破断した試験片について、SEMを用いて破断面と破断面に存在するバナナ繊維を観察した。

3. 結果と考察

PBS の DSC 測定の結果および動的粘弾性測定の結果を図 4, 5 に示す。図 4 より、今回用いた PBS の融点は 113°C 付近である。冷却時の結晶化温度は、 87°C 付近である。図 5 中の G' は貯蔵弾性率、 G'' は損失弾性率、 η^* は複素せん断粘度を表す。本研究の成形温度である 140°C での動的粘弾性測定の結果、複素せん断粘度は、 1 rad/s で $700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度であり、比較的流動性の高い樹脂である。

図 6 に BF の断面、BF, BF-A, BF-AT の表面の SEM 写真を示す。図 6(a) のように天然繊維であるバナナ繊維の主成分はセルロースであり、中空のセルロース繊維がリグニンにより接着され、集合体を形成している。図 6(b) のようにそのバナナ繊維の表面 (BF) は、リグニンが付着しているために比較的なめらかな表面をしていることがわかる。図 6(c) の BF-A のようにバナナ繊維をアルカリ溶液で、表面を処理することにより、表面上にあるリグニンが除去され、セルロース部分が露出する。リグニンが除去されたことにより、セルロース部分の拘束力が小さくなり、セルロース部分が収縮され、さらに凹凸が深くなったと考えられる。図 6(d) の BF-AT のようにアルカリ処理後、繊維方向に荷重をかけることにより、その収縮が抑制され、繊維の表層にリグニンが存在せず、セルロースも比較的まっすぐな繊維が形成されていることがわかる。

図 7 にアルカリ処理前後 (BF, BF-A) のバナナ繊維の FT-IR の結果を示す。BF のスペクトルでは 1740 cm^{-1} 付近に吸収がみられるが、BF-A のスペクトルではみられない。 1740 cm^{-1} 付近、 1260 cm^{-1} 付近の吸収はエステル結合に起因し、カルボニル基を有する結合である。そのカルボニル基は、天然繊維の主成分の一つであるヘミセルロー

Fig. 4 DSC analysis of PBS

Fig. 5 Angular frequency sweep measurements of PBS at 140°C

スとリグニンを結合する官能基の一つである。アルカリ処理を行うことにより、繊維上のリグニンが除去されていると考えられる。

図 8 に BF/PBS 複合体の三点曲げ試験における応力-ひずみ曲線を示す。BF の含有量を増加させると曲げ弾性率、曲げ強さともに高くなっていることがわかる。しかしながら、BF を多く含有させることで、破壊しやすくなっており、繊維含有率が高くなると破断ひずみが低下する。この特性は、フィラーとの複合体では、多くみられる現象である。

図9にBF-A/PBS複合体の三点曲げ試験における応力-ひずみ曲線を示す。BFのときと同様に、BF-Aの含有量が増加すると複合体の曲げ弾性率、曲げ強さともに高くなっていることがわかる。

図10にBF-AT/PBS複合体の三点曲げ試験における応力-ひずみ曲線を示す。こちらもBF、BF-Aのときと同様にBF-ATの含有量が増加すると複合体の曲げ弾性率、曲げ強さともに高くなっていることがわかる。本研究で用

Fig.6 SEM images of cross-section of banana fibers and surface of three kinds of banana fibers

Fig.7 FT-IR spectra of untreated banana fibers (BF) and alkaline treatment banana fibers (BF-A)

Fig.8 Results of three-point flexural test of BF/PBS composites

いた三種類のどのバナナ繊維を複合しても、PBSとの複合体の曲げ弾性率、曲げ強さは、高くなることがわかる。

図11に20 wt%のBF/PBS, BF-A/PBS, BF-AT/PBS複合体の三点曲げ試験における応力-ひずみ曲線を示す。曲げ弾性率、曲げ強さは、わずかであるがBF-20が一番高いことがわかる。また、BF-A-20は、BF-20と比較して、破断伸びが大きくなっており、BF-AT-20は、破断伸びが最も大きくなっていることがわかる。BFに含まれるリグニンは、複合体の高弾性率化、高強度化に寄与していると考えられ、BF-Aを用いた複合体のようにリグニンを除去することによりわずかながら、複合体の曲げ弾性率および

Fig.9 Results of three-point flexural test of BF-A/PBS composites

Fig.10 Results of three-point flexural test of BF-AT/PBS composites

Fig.11 Results of three-point flexural test for three kinds of composites (BF-20, BF-A-20 and BF-AT-20)

曲げ強さが低くなる。BF-AT-20では、わずかながらBF-A-20より、曲げ強さが大きくなる。アルカリ処理を行ったことにより、樹脂-リグニンの界面から樹脂-セルロースの界面に変わっていると考えられ、破断伸びが大きくなっていることから、樹脂-セルロース界面のほうが、界面接着性が高いと考えられる。

図12にシャルピー衝撃試験の結果を示す。今回試験を行った7種類の試験体の中でシャルピー衝撃強さは、PBSが最も高い。PBSとバナナ繊維を複合することで、PBS単体に比べ、シャルピー衝撃強さは小さくなるもののバナナ繊維の含有量が増加すると、シャルピー衝撃強さは高くなる。通常、繊維状のフィラーを複合した複合体においては、フィラーの複合量を増加させると、シャルピー衝撃強さなどの衝撃強さは、低くなるが、バナナ繊維では、高くなっている。鉱物系やガラス系、炭素系のフィラーなどの樹脂に比べ、非常に大きな弾性率を持つフィラーでは、弾性率が高くなるが、破断ひずみは小さくなるため、破壊に必要なエネルギーは小さくなる。これは、変形時に変形しにくいフィラーと変形しやすい樹脂界面で隙間が生じることにより、破壊を促進しているものと考えられるが、樹脂に比べ、高弾性率ではあるが、比較的樹脂と近い弾性率であるバナナ繊維では、変形時にゴムのような挙動を示したのではないのかと考えられる。破壊現象は、材料の不安定現象であり、特に衝撃試験などの変形速度の速い現象においては、現象の把握が非常に困難であるため、今後の課題の一つである。そこで破壊現象を把握するための一つの手段として、シャルピー衝撃試験機のハンマ部分にロードセルを取り付け、衝撃試験機の計装化を行った。PBSとBF-10、BF-20、BF-AT-20のシャルピー衝撃試験時の荷重-変位曲線を図13に示す。厳密には等価ではないが、各荷重-変位曲線と横軸で囲まれる部分の面積の大小は、衝撃時に吸収されるエネルギーの大小を表している。破断時の変位量は、PBS単体に比べ、BF-10、BF-20とバナナ繊維の含有量が増加すると小さくなっている。また、同じバナナ繊維の含有量でも、BF-20に比べ、BF-AT-20のほうが、破断時の変位量が大きくなっている。図12で示したように、BF-20のシャルピー衝撃強さは、BF-10に比べ高いが、破断時の変位量が大きくなったことが原因ではなく、複合体の剛性が高くなったことにより、最大荷重が大きくなり

シャルピー衝撃強さが高くなっていることがわかる。また、バナナ繊維を改質したBF-AT-20では、BF-20に比べ、破断時の変位量が大きくなったことにより、シャルピー衝撃強さが高くなっていることがわかる。

図14にシャルピー衝撃試験後のノッチ付近の破断面のSEM写真、図15にシャルピー衝撃試験後の破断面に存在するバナナ繊維のSEM写真を示す。図14(a)のBF-20では、破断面上の樹脂が乱れており、また、バナナ繊維が樹脂から抜けた形跡が多くみられる。図14(b)のBF-A-20では、BF-20に比べ、バナナ繊維の抜けが少ない。図14(c)のBF-AT-20では、バナナ繊維の抜けがBF-A-20と比較して多くなっているが、BF-20より少ない。図15(a)、(c)のBF、BF-ATには、樹脂の付着をみることはできないが、図15(b)のBF-Aには、樹脂の付着がみられる。セルロースと樹脂の接着性は、リグニンと樹脂と比べるとよく、さらに、セルロースの収縮による凹凸も加わったことにより、界面接着性が向上したものと考えられる。

4. 結 言

本研究では、ポリブチレンサクシネートと表面処理の異なる三種類のバナナ繊維とその濃度の異なる複合体を作製し、機械的特性の評価を行い、以下の知見が得られた。

- I. 表面処理の状態に関わらず、バナナ繊維の含有量を増加させると、曲げ弾性率、曲げ強さが高くなる。
- II. バナナ繊維をアルカリ溶液で表面処理することにより、曲げ試験における破断ひずみが大きくなる。この原因としてバナナ繊維とポリブチレンサクシネートの濡れ性が向上したことが考えられる。
- III. シャルピー衝撃強さの値は、ポリブチレンサクシネートが最も高い。バナナ繊維を複合した複合体では、表面処理の状態に関わらず、バナナ繊維の含有量を増加させると、シャルピー衝撃強さが高くなる。
- IV. バナナ繊維をアルカリ溶液で表面処理することにより、アルカリ溶液で表面処理しない場合に比べ、破断時の変位量が大きくなることで、シャルピー衝撃強さが高くなる。

Fig. 12 Results of charpy impact test of PBS and composites

Fig. 13 Results of load-displacement curves of charpy impact test of PBS, BF/PBS BF-AT/PBS composites

(a) BF-20

(b) BF-A-20

(c) BF-AT-20

Fig.14 SEM images of broken-out section around notch of three kinds of composites (BF-20, BF-A-20 and BF-AT-20)

(a) BF-20

(b) BF-A-20

(c) BF-AT-20

Fig.15 SEM images of three kinds of surface of banana fibers on broken-out section (BF-20, BF-A-20 and BF-AT-20)

参 考 文 献

- 1) 橋本京子：繊維と工業，**60**(1)，10(2004)
- 2) 樋口明久，橋本京子，山本直文：加工技術，**40**(4)，225(2005)
- 3) Kulkarni, A. G., Satyanarayana, K. G., Rohatgi, P. K. and Vijayan, K. : *J. Mat. Sci.* **18**, 2290(1983)
- 4) Bhama Iyer, P., Vivekanandan, M. V., Sreenivasan, S. and Krishna Iyer, K. R. : *Ind. Text. J.*, 42(1995)
- 5) Zuluaga, R., Putaux, J. -L., Restrepo, A., Mondragon, I. and Ganan, P. : *Cellulose*, **14**, 585(2007)
- 6) Justiz-Smith, N. G., Virgo, G. J. and Buchanan, V. E. : *Material Characterization*, **59**, 1273(2008)
- 7) Mukhopadhyay, S., Fanguero, R. and Shivankar, V. : *Textile Research Journal*, **79**, 387(2009)
- 8) Avella, M., Bogoeva-Gaceva, G., Buzarovska, A., Errico, M. E., Gentile, G. and Grozdanov, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3542(2008)
- 9) Lee, S. -H. and Wang, S. : *Composites Part A*, **37**, 80(2006)
- 10) 合田公一，浅井隆，山根達也：材料，**52**(10)1245(2003)
- 11) Kajiyama, T., Yasuda, T., Mimoto, S., Shimizu, K., Hayashi, K., Yamanaka, T. and Murakami, M. : *Int. Polym. Process*, 58(2013)