絹繊維を強化材とする 熱可塑性複合材料の射出成形

香 取 重 尊*, 木 村 照 夫**

1. はじめに

循環型社会の構築のため環境対応型素材の開発に大きな関心が寄せられている。特に最近では自然環境中で容易に分解され、焼却しても有毒ガスの発生が少ない生分解性樹脂が注目され、大手メーカーが量産を目的に本格的に生産に取り組むなど、環境対応型素材の開発に一層拍車がかかっている。複合材料の分野ではこれまで強化繊維として用いられてきたガラス繊維や炭素繊維に代わり、天然繊維を用いて補強する天然繊維強化複合材料に強い関心が寄せられている。特に欧州の大手自動車メーカーで積極的に用いられたことをきっかけに、我が国においてもすでにいくつかの車種でケナフなどの植物繊維を用いた複合材料が実用化されている。また、最近ではノート型パソコンの部品として用いる動きもあり、天然繊維複合材料は工業的に重要な位置にある。しかし、その性能は必ずしも十分なものではなく、通常用いられる麻などのセルロース繊維は親水性が高く母材との接着性が悪い。また、高い吸湿性を示すなど多くの課題が残されている。

天然繊維の中にはセルロース繊維の他にタンパク質からなるものもあり、ウールやシルクなどがこれに相当する。タンパク質は幾種類ものアミノ酸のポリペプチドであり、それぞれのアミノ酸の側鎖は多様である。特に繊維表面の化学的組成は複合材料に用いた際、母材との接着性に大きな影響を与えるが、側鎖の中には疎水性の官能基も多く含まれ、糖を主成分とするセルロースとは異なる界面接着性を示すことが予測される。また、力学的性質や耐熱性などもセルロース繊維とタンパク質繊維では大きく異なる。このため、場合によってはセルロース繊維複合材料の欠点を補うような材料が得られることも期待できる。

本研究ではタンパク質繊維のなかでも特にシルクに注

目している。シルクは繊維部分の結晶性（結晶化度、配向性など）が良く、力学的性質にも優れている。また、天然繊維の中では稀な連続繊維であり、フィラメントの長さは数百メートルにも及ぶ。このため、工業的に用いた際、目的に応じて繊維長を自在に変化させることが可能である。特に繊維分散系の複合材料では強化繊維の長さは材料特性に大きな影響を与えるため、シルクのこのような性質は材料設計の上で大きな利点となり得る。

本研究では環境への負荷を考慮した天然繊維複合材料の開発のひとつとして、これまで強化繊維としてほとんど検討されていなかったタンパク質繊維に注目し、特に絹繊維の複合材料強化材としての可能性を検討するとともに、絹複合材料の特性を従来のガラス繊維複合材料と比較検討し、新たな天然繊維複合材料の創生を試みる。

2. 複合材料強化材としての絹繊維の特性

一般的に複合材料の強化材にはいくつかの性質が求められる。母材よりも高い強度や弾性率が要求されることはいうまでもないが、母材との接着性、成形のしやすさ、また天然繊維の場合は特に成形工程中に受ける熱負荷による劣化があるため耐熱性などが求められる。

絹繊維は良く知られているようにセリシンとフィブロインの2種類のタンパク質から構成され、2本のフィブロインの周りをセリシンが取り巻く構造をとっている。通常アパレルなどには精練の工程を経てセリシンを除去し、風合いを良くしたものが用いられる。ここで絹繊維を複合材料の強化繊維の観点から考えると、精練は表面処理のひとつとして捉えることができる。つまりセリシンの除去は繊維表面の化学的な組成を変化させる工程となり、マトリックスとの接着性に影響を与えるものである。しかし、本研究では絹繊維強化複合材料を開発する研究の第一歩として、精練を施していない生糸を強化繊維

* KATORI Shigetaka, 京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー, ** KIMURA Teruo, 京都工芸繊維大学

維として用いることとした。図1に絹繊維と代表的なセルロース繊維のS-S曲線を示す。それぞれの繊維の強度はそれほど大きな違いは認められないが、明らかに破断伸度が異なることがわかる。セルロース繊維では約2～3%であるのに対し、絹繊維は20%以上を示し、約10倍の伸度を有している。このような繊維の力学的性質の違いは母材と複合化した際、成形品特性に大きな違いが生じることを予測させ、従来のセルロース繊維を用いた天然繊維複合材料とは異なる性質のものが得られることが期待される。

複合材料の強化繊維には成形工程中に受ける熱負荷に耐え得るだけの耐熱性が求められている。一般的なFRPにはガラス繊維や炭素繊維が用いられているため、この点はほとんど考慮する必要はないといえるが、天然繊維の場合、耐熱性は大きな課題のひとつである。そこで成形工程中に受ける熱負荷を想定し、絹繊維の耐熱性について検討を行った。ここでは成形性がよく汎用性の高いポリプロピレン (PP) をマトリックスとして用いることを想定して熱負荷温度は180℃一定とし、時間を変化させて熱負荷を与えたときの繊維強度の変化について検討した。図2に熱負荷を与えたときの絹繊維のS-S曲線を示す。熱負荷時間が長くなるに従い、強度、破断伸

度ともに小さくなることが明らかであるが、熱負荷時間60minであったとしても繊維の強度は約400MPaを有している。この値は小さいように見えるが、母材となる樹脂の強度は数十MPaのものが多いため一桁大きいこととなり、十分強化材としての機能を果たすと考えられる。また、同様の実験をセルロース繊維で試みたところ、30分間熱負荷を与えた繊維の強度は約320MPaまで低下することが明らかとなり、絹繊維はセルロース繊維よりも耐熱性が高く複合材料強化材として有効であると考えられる。

3. 絹繊維強化複合材料の射出成形

複合材料の成形手法には種々のものがあるが本研究では安定した成形品が量産できる射出成形法による成形を試みた。マトリックスには汎用樹脂であるポリプロピレンを使用し、強化繊維には精練を施していない生糸（以下絹繊維と呼ぶ）を用いた。このとき絹繊維を安定して成形機に投入するため、あらかじめ図3に示すような絹繊維含有の予備成形品を作製した。まずホットプレス機を用いてPPペレットをフィルム状に加工し、約5cm長にカットした繊維を繊維体積含有率 (Vf) が10%および20%になるようにフィルムにはさみ厚み2mmのサンドイッチ板を加熱圧縮成形した。最後に成形品を約3mm×10mmの大きさにカットしフレック状の予備成形品を得た。作製した予備成形品を十分に乾燥させた後、射出成形機に投入し、複合材料の成形を行った。また、PPをマトリックスとした場合、強化繊維との接着性が不十分となることが予測されるため、一般的によく用いられる無水マレイン酸変性PP (MAPP) をバインダー剤としてVf=10%のものに添加し、絹繊維との接着性について検討を行った。さらにガラス繊維強化複合材料と比較するため同種のマトリックスからなるガラス繊維入りポリプロピレンペレット (日本ポリケム製、NOVATEC PP HG30U) を素材とする試験片も成形した。成形品形状はJIS K7113に準拠したものである。なお、成形には一般的なインライン式射出成形機 (東洋機械金属製Plaster Ti-30G) を使用した。

図1 絹繊維とセルロース繊維の引張特性

図2 絹繊維の耐熱特性

図3 絹繊維含有予備成形品

4. 絹繊維強化複合材料の特性

4.1 成形品中の絹繊維の分散性

成形品中における絹繊維の分散状態について検討を行った。図4に成形品断面のSEM観察写真を示す。図は繊維含有率10%の場合についてガラス繊維複合材料の結果とともに示したものである。ガラス繊維はフィラメント状の繊維が断面一様に分散している様子が観察されるが、絹繊維の場合、多くの繊維はフィラメント状に分離することなく初期の生糸のまま存在していることがわかる。すなわち、生糸は十数本の絹フィラメントがセリシンによって結合されているが、成形工程においてこのセリシン部分の接着部はほとんどはがされることはなく、フィラメント状に分散していないことがわかる。しかし、いくらかの細い繊維も見られ一部はセリシン部分の分離も生じていると考えられる。したがって同体積含有率で比較するとフィラメント状に分散するガラス繊維に比べて絹繊維では繊維部分とマトリックス部分に明確に分離し、レジンリッチ部分が存在することになる。

(a) 絹繊維複合材料

(b) ガラス繊維複合材料

図4 成形品断面のSEM観察

4.2 引張特性

図5は絹繊維複合材料の典型的な荷重－変位曲線を示したものである。PPの場合、最大荷重を示した後も破断には至らず延性的な材料であることがわかる。一方、絹繊維を複合化させると最大荷重はPP単体よりも高く、補強効果が得られていることがわかる。しかしながら、PP単体のように大きく変形することはなく最大荷重点で急激な破断に至っている。また、ガラス繊維複合材料およびバインダー剤を添加した場合を見てみるとMAPPの添加により破断伸びは若干小さくなるが、最大荷重は顕著に大きくなることがわかる。これはMAPPにより繊維／マトリックス界面の接着性が改善されたためである。次にガラス繊維複合材料と比較すると最大荷重はかなり小さいが、破断伸びは非常に大きいことがわかる。すなわち、絹複合材料は同体積ガラス含有率のガラス繊維複合材料に比べて柔軟性のある材料であるといえる。図6および図7に引張弾性率および引張強度と繊維含有率の関係を示す。弾性率、強度ともに繊維含有率の増加とともに増加し、補強効果が認められる。しかしながら、ガラス繊維複合材料と比べるとその値は決して

図5 絹繊維複合材料の引張荷重－変移曲線

図6 引張弾性率と絹繊維含有率の関係

図7 引張強度と絹繊維含有率の関係

高いものとはいえない。このことは強化繊維であるガラス繊維と絹繊維の強度、弾性率の違いが複合材料の特性にも明確に現れたためといえる。

4.3 曲げ特性

絹複合材料の曲げ特性について繊維含有率10%の場合を例に示す。図8は実験によって得られた典型的な荷重－たわみ線図をガラス繊維複合材料の結果とともに示したものである。絹複合材料はPP単体と同様に最大荷重に達した後もガラス繊維複合材料のような急激な破断には至らず、延性的な挙動を示していることがわかる。すなわち、引張特性と同様に絹複合材料はガラス繊維複合材料に比べて柔軟性のある複合材料であるといえる。

表1は荷重－たわみ線図の初期の傾きより求めた曲げ弾性率および最大荷重より求めた曲げ強度について示している。PP単体に比べて曲げ弾性率は1.4倍、曲げ強度は1.2～1.4倍の向上が得られ、絹繊維は曲げ負荷に対しても強化材として有効であるといえる。

4.3 衝撃特性

図9は絹複合材料のアイゾット衝撃特性について示したものである。マトリックス単体に比べて絹複合材料の衝撃値は非常に高く、同体積含有率のガラス繊維複合材料と比べてみるとほぼ同程度の値を有していることがわかる。先述の引張、曲げ試験においては、絹複合材料の特性はガラス繊維複合材料に及ばなかったが、衝撃特性においてはガラス繊維複合材料に匹敵する耐衝撃性を有していることがわかる。また、セルロース繊維を用いた射出成形品では成形工程中の熱負荷による繊維劣化の影響などがあり、あまり高い衝撃特性は得られなかった。このため天然繊維を用いた射出成形品においてガラス繊維複合材料に匹敵する特性が得られたことは非常に大きな知見といえる。

また、図10は各試験片の破断の様子を示したものである。PP単体は2つに破壊していることがわかるが、絹

図8 曲げ荷重－たわみ曲線

表1 絹複合材料の曲げ特性

	曲げ強度 σ_B (MPa)	曲げ弾性率 E_B (GPa)
PP	52.2	1.72
絹繊維複合材料	64.3	2.41
絹繊維複合材料(MAPP)	72.9	2.46
ガラス繊維複合材料	116.3	4.64

図9 アイゾット衝撃値と繊維含有率の関係

図10 アイゾット衝撃試験後の破壊様相

複合材料は破断には至らず、繊維の変形に多くの衝撃エネルギーが吸収されたものと考えられる。なお、MAPPを用いた場合には繊維の切断が見られ衝撃値はMAPPを用いない場合に比べ若干小さな値となった。

5. まとめ

天然繊維複合材料の開発の一環としてタンパク質からなる絹繊維と汎用樹脂であるポリプロピレンを用いて複合材料を射出成形し、成形品特性を検討した結果を以下にまとめる。

- (1) 絹繊維の含有率の増大とともに強度、弾性率は向上し、絹繊維は複合材料強化材として十分に使用可能であり、またガラス繊維と比べて比重が小さいため、成形品の軽量化に有効である。
- (2) 絹繊維を生糸の状態で使用するとマトリックス中への分散性が不十分であり、絹繊維を強化材として有効利用するには精練の効果の吟味が必要である。
- (3) PPと生糸の接着に無水マレイン酸変性PPの添加が有効である。
- (4) 絹繊維の複合化により、衝撃吸収に対してガラス繊維に匹敵する効果が得られる。

6. おわりに

本研究は環境対応型素材開発の一環として天然繊維のなかでも、これまで複合材料の強化繊維としては検討されていなかったシルクに注目し研究を行ったものである。しかし、シルクに限らず天然に存在する材料を工業的に利用することは単に環境への配慮という面だけではなく、別の一面も同時に併せ持っている。すなわち、天然材料の多くは古くから地域産業と密接に結びついている場合が多い。したがって、それらの材料を用いることは地域産業の活性化にも大きく結びつくものといえよう。

本研究で用いたシルクも京都の伝統産業のひとつであり、これを複合材料の分野に用いることは伝統産業と先

端技術との融合としての側面でもある。また、諸外国においても椰子繊維やバナナ繊維などを用いる複合材料があるが、それらはその地域でしか取れないものを有効利用しようとする動きのひとつでもある。天然資源を積極的に先端材料に応用する動きが、単に環境問題だけではなく地域産業の活性化とも有効に結びつき、伝統的な産業に新たな展開をもたらすような、より大きな発展を遂げることを願うところである。

香取 重尊(かとり しげたか)

平成15年、京都工芸繊維大学大学院博士後期課程修了、現在、京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーに勤務、セルロースおよびタンパク質系の天然繊維を用いた複合材料の開発を行うとともに、光・電子機能をもつ有機材料に関する研究に従事。(京都大学VBL, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, TEL. 075-753-7578, FAX. 075-753-7579,)

木村 照夫(きむら てるお)

昭和53年、同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻博士課程後期単位取得退学後、福井大学工学部機械工学科助手、助教授を経て、現在、京都工芸繊維大学大学院先端ファイブ科学専攻教授、ファイブ環境工学部門を担当。(京都工芸繊維大学大学院先端ファイブ科学専攻, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, TEL. 075-724-7863, FAX. 075-724-7800,)

繊維産業に携わる研究者・技術者は日本繊維機械学会の会員に！

日本繊維機械学会は、繊維産業（繊維製造～アパレル～流通）に携わる研究者・技術者の結集体として昭和23年創立以来、56年にわたって産学連携を基調に絶やまざる活動を続けております。

また、本学会内に設置された研究会（不織布研究会、生活環境と繊維の研究会、テクテキスタイル研究会、繊維リサイクル技術研究会、織機研究委員会、染色加工研究会、コンポジテックス研究会、染織品と染織文化財研究会、テキスタイル科学研究会ほか）にもそれぞれの分野の方々が参加されています。

学会活動の活発化や会員の相互啓発は会員が多数であればあるほど、より高まり深くなります。会員各位におかれましてもお知り合いの方でまだ未入会の方がおられましたら、ぜひご入会をおすすめいただきますようお願い致します。