

製紙技術を活用したバイオマス複合材料の開発（第2報）

松原弘一¹、河瀬 剛¹、佐藤幸泰¹、野村貴徳¹、
杉野秀明²、遠藤浩一郎²

Development of Biomass-Composite by using Abaca Paper and PLA(Ⅱ)

Hirokazu MATSUBARA, Takeshi KAWASE, Yukiyasu SATO, Takanori NOMURA,
Hideaki SUGINO and Kouichiro ENDO

繊維強化型複合材料の脱ガラス繊維化を目的として、天然繊維とポリ乳酸を組み合わせ、環境調和性能を組み込んだセルロース繊維強化型複合材料の開発を検討した。セルロース水素結合を十分に活用した紙を強化材とし、複合材料作製と強度向上を図った結果、ガラス繊維強化型複合材料と同程度の機械強度特性を持つバイオマス複合材料の作製に成功した。

1. はじめに

地球温暖化の進展、資源の枯渇、地球環境の悪化により、環境・省資源・省エネルギーに対する様々な取り組みが世界規模で行われている。ものづくり産業分野においても、環境・資源・エネルギーは、今後の経済成長の大きな要因となっており、機能重視から環境重視の技術革新が強く求められている。特に工業製品では、循環型社会形成推進基本計画において、今までの大量生産、大量消費、大量廃棄を改め、資源保全、再使用、再資源化等の循環型経済システムの構築が求められている。また、岐阜県の長期構想では、「生産性や付加価値の向上を支援するための産学官、企業間連携による新技術・新商品開発の支援」等、今後県が取り組む政策の方向を明記している。また、岐阜県地球温暖化防止基本条例において、「地球温暖化の防止に貢献する技術に係る研究開発の促進並びに当該技術を有する産業の育成及び振興に関すること。」を県が実施する施策として定めている。

複合材料を使用する分野においては、年々増加するガラス繊維強化複合材料の廃棄問題が取り沙汰される中、カーボンニュートラル素材採用による温室効果ガス削減という新たな取り組みが行われるようになってきた。環境調和性能を組み込んだ製品として、天然繊維とバイオマスプラスチックを組み合わせた環境型複合材料開発が大手企業を中心に進められている。しかし、これら製品は主に射出成形法、押出成形法で作製されるが、樹脂中に高体積率の天然繊維を混練、均一分散させることが難しく、優れた強度特性が得られていない。このため、当センターでは、セルロース水素結合を活用した紙を強化材とする環境配慮型、バイオマス複合材料の開発研究¹⁾²⁾³⁾⁴⁾に取り組んできた。機械強度として引張強度及び曲げ強度 200MPa を目標に掲げ、複合材料の作製と強度向上を検討した結果、長繊維の苧麻繊維を強化材原紙に配合することで、ガラス繊維強化型複合材料と同程度の機械強度特性を持たせることに成功した。

今回は、苧麻繊維よりも安価である亜麻繊維を強化材原紙としたときの複合材料の作製と評価を検討した。また、より実用化に近い製造技術の確立を目指すため、強化材原紙の抄紙方法の設定、原材料の選定、成形加工法を検討した。

2. 実験

2. 1 長繊維強化材の紙料化

複合材料の強化材として、マニラ麻と亜麻繊維を用いた。王研式ビーター（東洋精機製作所（株））を用いて、マニラ麻パルプを叩解し、CSF485ml とした。亜麻繊維は、蒸解、打解、叩解、離解し、紙料とした。

2. 2 亜麻繊維強化複合材料

配合率を 0/100～100/0 とした亜麻／マニラ麻混合スラリーに製紙薬剤を添加した。これをタッピスタンダードシートマシン(200mm×250mm)により坪量 60g/m²で抄紙し脱水した後、120℃のプレス乾燥を行い成紙とした（以下亜麻／マニラ麻紙と略記）。また、マトリックス材料にはポリ乳酸フィルム（ユニチカ（株）テラマック T F 25μm）を用いた（以下 PLA フィルムと略記）。

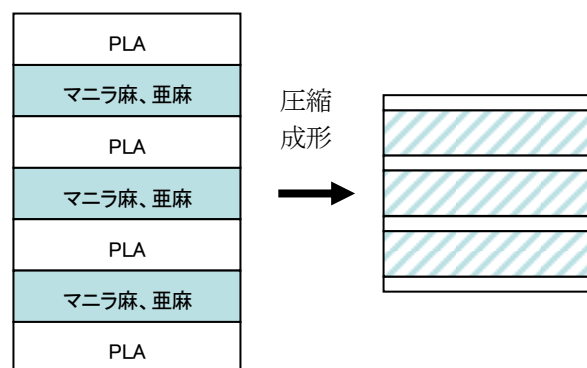


図1 バイオマス複合材料の成形概念と成形体断面

これらの製紙材料を出発材料として複合材料の作製を

¹岐阜県産業技術センター、²岐セン（株）

検討した。坪量 $60\text{g}/\text{m}^2$ の亜麻／マニラ麻紙 20 枚と PLA フィルム 23 枚を用いて、両表面が PLA フィルムとなるように交互に積層し、2 枚の板状金型に挟み込み真空引きを行いながらホットプレス機（SF-37：神藤金属工業所）を用いて圧縮成形加工した。金型温度は 180°C とし、所定時間後、水冷し試験片とした。このとき作製した試験片の寸法は $110\text{mm}\times 90\text{mm}\times 1\sim 2\text{mm}$ とした。複合材料の成形概念と成形体断面を図 1 に示す。

2. 3 製造技術の確立

複合材料の成形条件によっては、成形体中の強化材部分に破断が発生する場合があるので、その原因追究のため、マニラ麻のろ水度による複合材料成形体の機械強度への影響を検討した。

次にタッピ抄のデータを基に、紙研究部コンビネーションテストマシンでマニラ麻の連続紙作製を行った。このときマニラ麻は CSF485ml に叩解したものを用いた。円網／円網二層抄と短網抄を行い、ヤンキードライヤーによる乾燥を行い $15\sim 40\text{g}/\text{m}^2$ の成紙とした。

3. 結果及び考察

3. 1 長繊維強化材の紙料化

亜麻繊維は平均繊維長 $25\sim 30\text{mm}$ 、幅 $15\sim 25\mu\text{m}$ の韌皮部分を活用する繊維であり、柔軟で、細く、長いことが特徴である⁵⁾。通常の抄紙で用いる木材繊維や韌皮繊維等よりも亜麻繊維は長いので、抄紙性は劣るが、複合材料用強化材に適していることを予想した。



図 2 原料打解機

亜麻繊維は、濡れの向上、蒸解、打解（図 2）、叩解、離解を行い、紙料化の最適化を図った。亜麻繊維のフィブリル化によるスラリー分散性、シート地合への影響を検討しながら、フィブリル化亜麻紙を作製し、引張強さ、破裂強さ、引裂強さを測定した。その結果を図 3 に示す。フィブリル化マニラ麻紙の機械強度特性（図 4）と比較すると、亜麻紙は比破裂強さ、比引張強さは弱く、比引裂強さが強いことが分かった。そこで、曲げ強度を出すための亜麻繊維（CSF468ml）と、引張強度を出すためのマニラ麻とを混合し、亜麻／マニラ紙を強化材とすることにした。マニラ麻は葉脈繊維であり、繊維の長さ $2\sim 12\text{mm}$ 、幅 $16\sim 32\mu\text{m}$ であり、製紙では良く用いられるものである。マニラ麻は叩解によりフィブリル化が進

み、水素結合によるシート強度の増加が見込めるため CSF485ml とした。

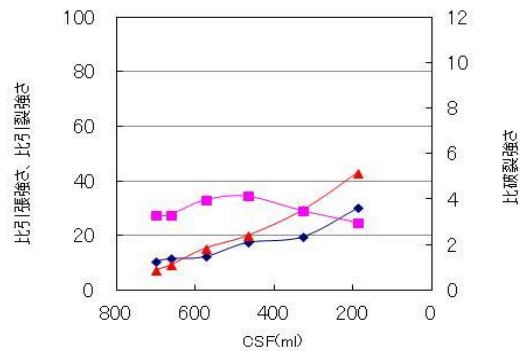


図 3 亜麻紙（タッピ抄）の叩解度・強度特性

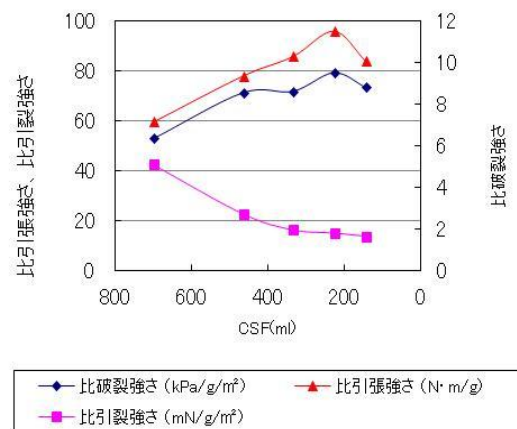


図 4 マニラ麻紙(タッピ抄)の叩解度・強度特性

3. 2 亜麻繊維強化複合材料

小型プレス機を用いて亜麻／マニラ麻紙と PLA フィルムとの積層体を圧縮成形加工した。このとき成形温度 180°C 、成形圧力 7.5MPa 、成形時間 4 分とし、亜麻とマニラ麻との配合率による成形体強度への影響を検討した。

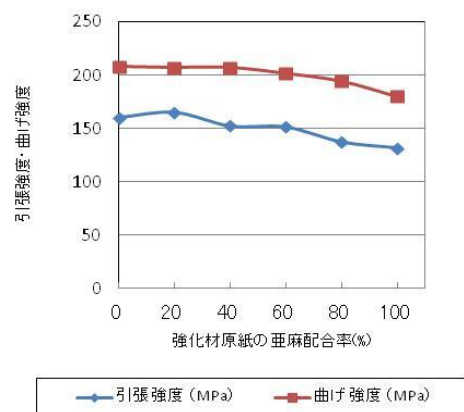


図 5 亜麻／マニラ麻／PLA 成形体の強度特性

成形した複合材料の機械強度特性を評価するため、万能試験機（AG-20kNG：（株）島津製作所）で引張試験、曲げ試験を行った。なお、つかみ具の移動速度は5mm/min、支点間距離は50mmとした。このときの結果を図5に示す。

亜麻／マニラ麻が20/80のときに複合材料成形体は引張強度：165MPa、曲げ強度：207MPaとなり、機械強度特性が一番優れていた。しかし、これを前回報告した苧麻／マニラ麻／PLA成形体⁴⁾と比較すると、機械強度特性の優位はない。作製した紙の地合も良くななく、亜麻繊維を用いることで紙料化工程が多くなることもあり、実用化には不適切であると判断した。

3. 3 製造技術の確立

マニラ麻の過度のフィブリル化は成形体中の強化材部分を破断させる原因となり、さらに抄紙時のろ水性を悪くするため、マニラ麻のフィブリル化度合いによるバイオマス複合材料の機械強度特性を評価した。その結果を図6に示す。マニラ麻 CSF485ml のとき、マニラ麻／PLA成形体の引張強度：157MPa、曲げ強度：217MPa、マニラ麻 CSF300ml のとき、マニラ麻／PLA成形体の引張強度：151MPa、曲げ強度：226MPaとなった。マニラ麻紙の抄紙性と成形体強度とを考慮して、マニラ麻はCSF485mlを採用することとした。

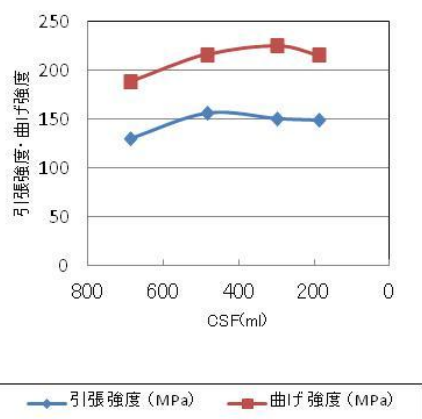


図6 マニラ麻/PLA成形体の強度特性



図7 積層イメージ（強化材原紙×PLA）

次に図7に示すように強化材原紙の坪量、プライ枚数を調整し、機械抄（紙研究部テストマシン）によるマニラ麻強化材原紙（15～40g/m²）を用いたバイオマス複合材

料成形体の機械強度特性を追究した。円網/円網2層抄マニラ紙を重ねて強化材層を60g/m²とし、PLAフィルムと組み合わせて成形体を試作した。強化材原紙×PLAプライ枚数は、強化材原紙15g/m²のとき（20×4）×23ply、20g/m²のとき（20×3）×23ply、30g/m²のとき（20×2）×23ply、40g/m²のとき20×23plyとした。成形時間4分、成形圧力7.5MPaの成形条件とし、成形とサンプリング方向を図8に示すように紙の流れ方向をMD、直交方向をCDとして積層体プライ枚数による強度への影響を検討した。

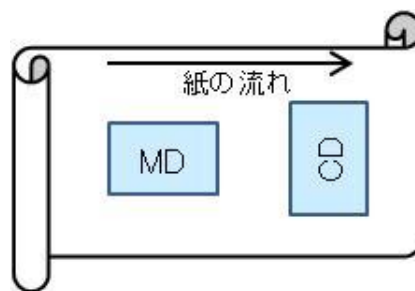


図8 成形とサンプリング方向

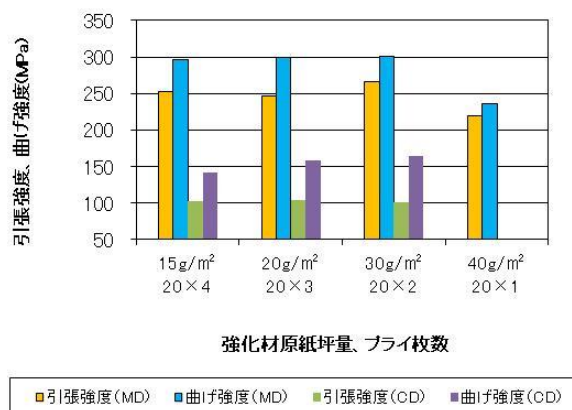


図9 バイオマス複合材料の強度特性1
（強化材層を60g/m²に固定）

その結果を図9に示す。強化材原紙坪量が15、20g/m²のとき、CDの成形体に紙の流れと同じ方向に皺が発生した。これは紙に繊維の一軸配向性が強く出るため、紙の直交方向は弱く、よく伸びるので発生したと推測できる。また、強化材原紙坪量が40g/m²のとき、CDの成形体の紙部分に割れが生じた。これは、本来なら強化材層60g/m²とするところを抄紙の都合上40g/m²としたため、強化材の配合率が低く強化材層の強度も低下し、成形圧力に耐えられなかったと推測できる。

次に強化材原紙を20g/m²、強化材原紙×PLAプライ枚数を（20×3）×23ply、（20×4）×23ply、（20×5）×23plyとしたときの積層体プライ枚数によるバイオマス複合材料成形体強度への影響を検討した。その結果を図10、表1に示す。強化材層が20×4のとき、強化材 Vf が

60.3%で樹脂含浸性と機械強度特性とのバランスが良かったため、MD で引張強度 267MPa、曲げ強度 331MPa となった。強化材層が 20×5 のとき、引張破断時に試験体の層間剥離が発生した。

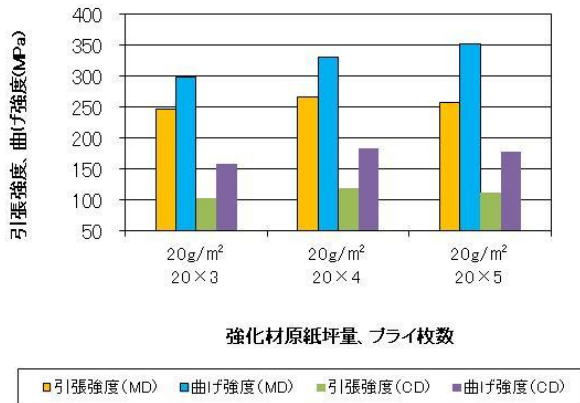


図10 バイオマス複合材料の強度特性2
(強化材原紙 20g/m²のときのプライ枚数)

表1 強化材 Vf と層間剥離の関係

強化材原紙	20×3	20×4	20×5
強化材 Vf	52.6%	60.3%	66.3%
層間剥離	無	無	有 (引張時)

機械抄(紙研究部テストマシン)の抄網種類(円網/円網、短網)によるバイオマス複合材料成形体の機械強度特性を追究した。それぞれの抄網でのマニラ麻強化材原紙は 20g/m²、強化材原紙×PLA プライ枚数は (20×4) ×23ply とし、抄網種類によるバイオマス複合材料成形体強度の結果を表2に示す。

短網 MD は円網/円網 MD よりも引張強度、曲げ強度共に若干低かったが、CD は短網の方が機械強度特性は向上した。つまり、一軸配向性を要求される場合は円網/円網での強化材原紙を用い、縦横の強度バランスが要求される場合は短網での強化材原紙を用いる等、それぞれを用途に応じて使い分ければ良いと考える。

表2 バイオマス複合材料の強度特性3 (抄網種類)

強化材原紙	円網/円網 MD	円網/円網 CD	短網 MD	短網 CD
引張強度 MPa	266.6	119.5	258.3	142.1
引張弾性率 GPa	2.1	2.7	1.8	1.9
曲げ強度 MPa	330.9	184.2	322.8	214.3
曲げ弾性率 GPa	24.3	10.0	23.1	12.4

4. まとめ

本研究では、カーボンニュートラル素材から構成される複合材料の開発について検討した。環境に優しい天然素材であるマニラ麻紙とトウモロコシを原料としたプラスチックであるポリ乳酸を複合化し、これを圧縮成形加工することにより、製紙材料を出発材料としたバイオマス複合材料を作製し、その評価を行った。その結果、マニラ麻紙/PLA フィルムの積層体から作製したバイオマス複合材料は、引張強さ 250MPa、曲げ強さ 300MPa 以上を示した。この機械強度特性はガラス繊維強化複合材料と同等であるため、その代替となる可能性が出てきた。また、素材がカーボンニュートラルであるため、廃棄時の環境負荷を低減することができる。この材料が輸送機器等の構造体へ採用された場合、軽量化することで、より温室効果ガスの削減に寄与でき、今後、有望な材料となることを期待している。

【参考文献】

- 1) 松原ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 2, pp.49-51, 2008.
- 2) 松原ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 3, pp.39-41, 2009.
- 3) 松原ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 4, pp.45-47, 2010.
- 4) 松原ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 5, pp.54-57, 2011.
- 5) 石川ら, 繊維, 東京電機大学出版局, pp.57-58, 1988.

Abstract

The biomass-composites using Manila hemp paper and PLA film have been molded by compression method. As a result, the composites were improved tensile and bending stress, comparing with the composite that molded mixing Manila hemp, PLA fiber