

製紙技術を活用したバイオマス複合材料の開発(第3報)

神山真一、河瀬 剛、佐藤幸泰、杉野秀明*

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

Shinichi KOHYAMA, Takeshi KAWASE, Yukiyasu SATO and Hideaki SUGINO

繊維強化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、強度向上を目的とした複合材料の作製を行った結果、ガラス繊維強化型複合材料(短繊維)と同程度の物性強度を持つバイオマス複合材料の開発に成功した。また、紙に印刷を施すことで意匠性を向上させる事が出来た。

1. はじめに

資源の枯渇、地球環境の悪化により、環境・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。ものづくり産業においても、製品に求められる多様な機能を重視するだけでなく、環境負荷が低減した加工技術や製品提案が必要となってきた。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が明記されている。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。

一方で、ガラス繊維強化複合材料の廃棄や処理等の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複合材料の開発が多くの研究機関で進められている。しかし、多くは射出成型法や押出成型法で作製されるため、樹脂中に高充填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。当所においては、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のバイオマス複合材料の開発研究^{1),2)}に取り組んできた結果、ガラス繊維強化型複合材料(短繊維)と同程度の物性強度特性(引張強度及び曲げ強度)を持たせることに成功した。

今回は、靱皮長繊維である苧麻繊維を配合した紙による強化向上を目的に、苧麻繊維配合マニラ麻紙とポリ乳酸フィルム(以下、PLAフィルム)からなるバイオマス複合材料の作製と物性強度向上に関する検討を行った。

また、強化基材としてマニラ麻紙を用い、マトリックスとしてPLAフィルムを原料とした場合の複合材料を作製し、物性強

度の値だけでなく、荷重たわみ温度や衝撃試験について測定を行った。さらに、付加価値として意匠性を向上させるため、印字や印刷を行った紙基材を最表層に積層し、熱プレス加工を行って複合材料を作製し、意匠性の検討も行った。

2. 実験

2. 1 苧麻配合紙の試作と複合材料の試作

複合材料の強化基材として、苧麻配合マニラ麻紙を試作した。マニラ麻パルプはビーターでCSF485mlに叩解した。苧麻繊維を25mmにカットし、ナギナタビーターで離解後にマニラ麻パルプと混合して紙料とした。第1報¹⁾を参考に配合率を20%とした。

調整したスラリーに製紙薬剤を添加して、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。

さらに、紙業部のコンビネーションテストマシンにより、坪量30g/m²の条件で機械抄紙を行った。また、苧麻配合紙の比較として、マニラ麻紙の抄紙も行った。

なお、第1報¹⁾では、紙業部で抄紙したポリ乳酸紙をマトリックス材料として検討したが、今回はPLAフィルム(ユニチカ(株)テラマック25μm)を供試して検討を行った。

積層条件は、紙基材が坪量60g/m²の場合(タッピ抄紙)は20枚、30g/m²の場合(機械抄紙)は40枚(20×2枚)とし、PLAフィルムは23枚で、紙とフィルムを交互に積層して、最表面がPLAフィルムとなるように調整した試料をホットプレス機(神藤金属工業所社製)により複合材料を作製した。

なお、成型した複合材料の物性強度を評価するため、万能試験機((株)島津製作所製)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。

2. 2 バイオマス複合材料の他の特性

県内の製紙企業が抄紙したマニラ麻紙(坪量30g/m²)を使

*岐セン(株)

用して作製した複合材料について、特性評価試験を行った。衝撃試験は計装衝撃試験機(ZWICK社製)を使用して、シャルピー衝撃試験とアイゾット衝撃試験を行った。ハンマは7.5J、打撃方向としてエッジワイズで試験を行った。また、荷重たわみ温度の測定は、熱変形温度測定装置((株)東洋精機製作所製)により、限界ひずみになった温度を測定した。なお、両試験に供したサンプルは、1.4mmと4.0mmの板厚の複合材料について試験測定を行った。

2. 3 意匠性付与と種々の板厚サンプルの作製

印字や印刷を行った1枚の原紙を紙層の最表面におき、積層した試料を熱プレス加工することで、意匠性を付与した。その際試験に用いたプリンターは、カラーレーザープリンター(B社製)とインクジェットプリンター(E社製)を用いた。また、紙基材とPLAフィルムの積層枚数や積層条件をかえて種々の板厚の複合材料を作製する試みを行った。

3. 結果及び考察

3. 1 苧麻配合紙の試作と複合材料の試作

苧麻繊維を20%配合した原料の抄紙適性を確認するためにタッピ抄紙を行った結果、地合ムラが少し見られたが抄紙が可能であることが分かった。次に、紙業部の抄紙機で苧麻配合紙を抄紙した結果、抄紙は出来たが、図1のように長繊維が絡まるダマが発生し、地合の良い箇所が幾つか確認された。なお、物性強度測定のために、地合の良い場所から紙基材を切り出し、苧麻20%配合紙の複合材料を作製した。

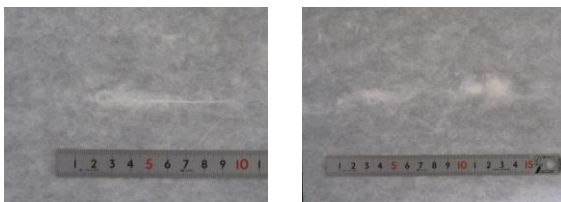


図1. 苧麻20%配合紙(ダマ発生部)

また、比較のために、ほぼ同重量のマニラ麻紙を用いて複合材料を作製した。これらサンプルの物性強度試験の結果を図2に示す。タッピと抄紙機のいずれの場合も苧麻配合による補強効果は確認出来なかった。加工の手間やダマの発生等を考慮すると、マニラ麻100%の紙が基材として適しているという結果となった。

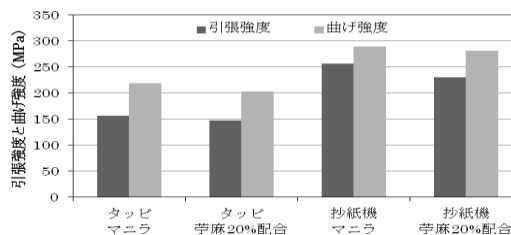


図2 苧麻配合紙を使用した複合材料の物性強度

3. 2 バイオマス複合材料の他の特性

マニラ麻紙を基材とした複合材料について、物性強度を

測定した結果、引張強度が229MPa、曲げ強度が264MPaを示した。なお、その材料のVfは57.8%で、密度が1.4g/cm³であった。

次に、物性強度以外の特性評価試験として行ったシャルピー衝撃試験とアイゾット衝撃試験の結果を表1に示す。ノッチ切削加工機でノッチを付けたサンプルについてはノッチ付とし、繊維配向に対するハンマーの衝撃方向を垂直、平行と記した。

表1 バイオマス複合材料の衝撃試験結果

厚み (mm) 対配向	シャルピー(kJ/m ²)		アイゾット (kJ/m ²)		備考
	ノッチ無	ノッチ付	ノッチ無	ノッチ付	
1.4 平行	34.1	—	24.9	—	⇐
4.0 平行	36.1	—	26.6	—	
1.4 垂直	74.8	7.6	52.6	7.1	⇐
4.0 垂直	72.6	5.9	64.0	6.2	

衝撃方向と繊維配向が垂直のサンプルの衝撃強さは、平行と比較して約2倍の数値を示した。参考データとして、プラスチック成形材料取引便覧³⁾によるシャルピー衝撃試験の数値を下記に示した。ポリアミド樹脂がマトリックスで、ガラス繊維60%の射出成形品における比較であるが、今回作製したバイオマス複合材料のノッチ無し(垂直)の衝撃値と同程度であったが、ノッチを付ける事により、便覧値の三分の一程度と低い結果となった。この結果から、今回開発したバイオマス複合材料は、傷や切れ目がつく事で衝撃性が著しく低下する可能性を示唆した。

●シャルピー衝撃強度の参考データ

◎ポリアミド樹脂(GF60%)射出成形

①シャルピー衝撃試験 (ISO-179)

・ノッチ無: 60、90kJ/m²

・ノッチ付: 17、18kJ/m²

②シャルピー衝撃試験 (ISO-179)

・ノッチ付: 14~22kJ/m² (4社)

次に、荷重たわみ温度の測定結果を表2に示す。

限界ひずみになった温度が、1.4mm厚の複合材料では55℃前後で、4.0mm厚では、164℃であった。規格(プラスチック荷重たわみ温度の求め方-JIS 7191-2)では4.0mm厚のサンプルを推奨していることから、1.4mmは薄すぎて正確な数値が得られていないと推測された。なお、いずれのサンプルも加熱測定時に層間剥離が生じており、今回開発したような板材の複合材料をさらに熱成型加工し応用展開を図っていく場合には、対策を講じる必要がある。

表2 荷重たわみ温度の測定結果

板厚	曲げ応力(MPa)	縦(°C)	横(°C)
1.4	0.45	57.7	52.7
1.4	1.80	58.4	55.8
4.0	1.80	164.3	164.3

3. 3 意匠性付与と種々の板厚サンプルの作製

マニラ麻紙にカラーレーザープリンターで印刷を行い、その紙を最表層に積層した試料を用いて作製した複合材料の写真を図3に示す。また、同様にインクジェットプリンターで印刷した紙を用いた複合材料の写真を図4に示した。カラーレーザープリンターの場合は、赤色が昇華し移染を起こした。一方で、無機顔料系のインクを使用しているインクジェットプリンターの場合は、色の昇華も無く印刷模様が鮮明に確認できる複合材料となり、意匠性の付与が可能であることが分かった。

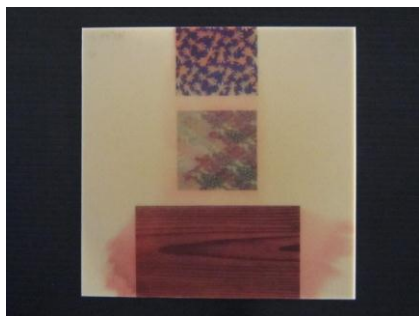


図3 カラーレーザーで印刷した紙を使用した複合材料



図4 インクジェットプリンターで印刷した紙を使用した複合材料

なお、今回のマニラ麻紙とPLAフィルムの積層体を熱プレス加工により作製したバイオマス複合材料は黄土色をしているため、色合わせが難しい色もある。そこで、紙基材に色見本を印刷した加工前のものと加工後の複合材料を上下に並べた比較写真を図5に示した。白色の表現は難しく、紙の色見本と比べ、黄色や赤をはじめ、他の色も若干濃い色となる傾向がみられた。

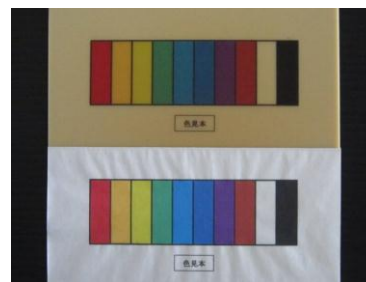


図5 色見本(上:バイオマス複合材、下:紙)

1.4mmと4.0mmの板厚サンプルについて検討をしてきたが、紙基材とPLAフィルムの積層枚数や積層条件を調整する事で、他の板厚(2.7mmや0.75mm)のサンプルも作製出来ることが確認できた。

4. まとめ

本研究では、天然材料の紙とPLAから構成された複合材料の製造技術に関する研究を行い、作製した複合材料の特性評価を実施した。

検討の結果、靱皮長繊維である苧麻の配合により強化向上を狙ったが、補強効果は確認出来なかった。また、マニラ麻紙を基材とした複合材料では、引張強度や曲げ強度がガラス繊維強化複合材料(短繊維)と同等以上であることが分かった。さらに、1枚の紙基材に顔料インク使用インクジェットプリンターで印字や印刷を行い、最表層に積層して熱プレス加工を行うことで、意匠性が向上することが分かった。そして、紙基材とPLAフィルムの積層枚数や積層条件を調整することで、種々の板厚のバイオマス複合材料が作製できることも分かった。

最後に、GFRPより軽量で、物性強度特性が優れたバイオマス複合材料の板材を作製できたが、さらなる市場展開を図っていくためには、加工適性をはじめとした特性把握や開発が必要である。そして、廃棄時に環境負荷が低減可能な本複合材料カーボンニュートラルとしての環境調和性能を発揮し、が、今後有望なもの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5, pp.54-57, 2011.
- 2) 松原ら, 岐阜県産業技術センター研究報告6, pp.40-43, 2012.
- 3) プラスチック成形材料商取引便覧(化学工業日報社)

Abstract

The biomass-composites used as Abaca paper and PLA film were performed by compression molding method. The physical-properties intensity of the composites was excellent.

Further, it turned out that design nature can be given to a composite material by printing by an ink jet printer.