

学位論文〔博士（工学）〕

**天然長繊維強化熱可塑性生分解樹脂
複合材料における成形プロセス
最適化に関する研究**

2015 年 3 月

藤浦 貴保

表 題

天然長繊維強化熱可塑性生分解樹脂複合材料における 成形プロセス最適化に関する研究

目 次

第 1 章 序論

1-1 繊維強化プラスチック（FRP）の歴史	1
1-2 循環型天然資源を原料とする FRP「グリーンコンポジット」の開発・実用化	4
1-2-1 従来型 FRP の抱える課題	4
1-2-2 バイオプラスチックの開発と利用	5
1-2-3 植物繊維の FRP 強化材への利用	6
1-2-4 バイオプラスチック/植物繊維からなる「グリーンコンポジット」の開発	8
1-3 グリーンコンポジットの成形加工と機械的特性に関する課題	10
1-3-1 成形加工法と機械的特性	10
1-3-2 克服すべき課題	12
1-4 既往の研究	14
1-4-1 植物繊維強化プラスチックの開発	14
1-4-2 グリーンコンポジット研究への取り組み動向	14
1-4-3 既往の研究例	15
1-5 本研究の概要	20
1-5-1 既往研究の総括	20
1-5-2 本研究の目的と概要	20

第2章 ジュート長繊維強化ポリ乳酸（PLA）コンパウンド製造プロセスの確立

2-1 諸言	25
2-2 長繊維強化熱可塑性樹脂（LFT）ペレット製造装置・プロセス	27
2-2-1 装置およびプロセスの概要	27
2-2-2 LFT ペレットから得られる射出成形材の特性	31
2-2-3 植物繊維の連続撚糸を用いた LFT ペレットの製造方法	33
2-3 ジュート/PLA 組成の LFT ペレットの試作および射出成形材の評価試験方法	34
2-3-1 材料	34
2-3-2 ペレット製作、射出成形による試験片作製および特性評価の方法	35
2-3-3 実部材金型を用いたジュート/PLA ペレットの射出成形性の確認	36
2-4 実験結果および考察	37
2-4-1 ジュート/PLA-LFT ペレットの試作結果およびペレット性状	37
2-4-2 ジュート/PLA 射出成形材の機械的特性および諸性状	38
2-4-3 DSC によるジュート/PLA 複合材の熱的測定評価	42
2-4-4 小型ブレーカ筐体の成形によるジュート/PLA ペレットの射出成形性の確認	44
2-5 結言	45

第3章 熱可塑性生分解樹脂（マトリックス）の加水分解の抑制技術

3-1 諸言	47
3-2 ジュート/PLA 複合材の PLA 分子量と機械的性質の相関	48
3-2-1 LFT ペレットおよび射出成形試験片の製作方法	48
3-2-2 LFT ペレットおよび射出成形試験片の評価試験方法	50
3-2-3 実験結果および考察	51
3-3 加水分解抑制剤による PLA 分子量低減抑止の効果	55

3-3-1 本実験で使用した加水分解抑制剤の基本構造と反応機構	55
3-3-2 実験方法	57
3-3-3 試験結果および考察	57
3-4 ジュート連続長繊維の乾燥技術の検討	59
3-4-1 実験方法	59
3-4-2 ジュート繊維の乾燥実験結果および考察	60
3-4-3 乾燥ジュート繊維を用いたジュート/PLA 複合材の特性評価結果および考察	62
3-5 非加水分解型バイオマス樹脂を用いたジュート強化複合材の試作と評価	63
3-5-1 ポリアミド 11 (PA11) の特徴と基本物性	64
3-5-2 実験方法	65
3-5-3 実験結果および考察	65
3-6 結言	68

第 4 章 天然長繊維の熱劣化防止のための乾燥・コンパウンド条件の最適化

4-1 諸言	71
4-2 天然長繊維乾燥条件の最適化（乾燥温度と強度の関係）	73
4-2-1 材料	73
4-2-2 実験方法	73
4-2-3 実験結果及び考察	74
4-3 ジュート繊維を用いるコンパウンド条件の最適化	76
4-3-1 実験試料	76
4-3-2 実験方法	76
4-3-3 実験結果及び考察	79
4-4 結言	82

第 5 章 天然長繊維強化熱可塑性樹脂複合材料（LFT）の高機能化

5-1 諸言	83
5-2 実験方法	84
5-2-1 材料	84
5-2-2 ジュート/PLA および PET/PLA ペレットの作製方法	85
5-2-3 射出成形によるジュート繊維/PET 繊維強化 PLA 材の作製と評価	86
5-3 試験結果および考察	85
5-3-1 ジュート/PLA 材の曲げ特性および衝撃特性	85
5-3-2 ジュート繊維および PET 繊維でのハイブリッド強化による衝撃特性向上	87
5-4 結言	89

第 6 章 混練プロセスを付加した高繊維分散 LFT による複合材の高強度化

6-1 諸言	91
6-2 ジュート/PLA コンパウンド調製法の概要	92
6-2-1 LFT ペレットの混練押出による開繊ペレットの調製（LFT 再混練法）	92
6-2-2 二軸混練押出機への材料直接投入による SFT ペレットの調製	93
6-3 LFT 再混練法による開繊ペレット調製および評価	94
6-3-1 材料	94
6-3-2 複合材の調製	95
6-3-3 複合材の機械的特性の評価	97
6-3-4 複合材中のジュート繊維の形態把握	97
6-3-5 実験結果及び考察	99
6-4 ダイレクト混練法による開繊ペレット調製および評価	110
6-4-1 使用材料および開繊ペレットの調製方法	110
6-4-2 射出成形試験片の作製および引張特性評価	110

6-4-3 実験結果及び考察	110
6-5 結言	112
第 7 章 結論	115
参考文献	119
謝辞	

第 1 章 序論

1-1 繊維強化プラスチック（FRP）の歴史

合成樹脂工業の歴史は 1907 年にアメリカの L.H.ベークランドが発明したベークライト（bakelite）に始まり、以降、20 世紀における石油化学技術の著しい進歩によって多数の有用なプラスチック素材が開発・製品化された。そして、今もその技術と市場は発展し続けている。プラスチック素材は、鋼などの金属素材に比較して、軽量である、成形性に優れるという大きな長所がある。一方、その使用に際しては、金属素材やコンクリート材料に比べ機械的特性が劣るという欠点がある。その課題を克服するため、第二次世界大戦中の 1942 年に、加熱・加圧を必要としない、常温・常圧で硬化する不飽和ポリエステル樹脂が米国で開発され [1-3]、それを機に、同樹脂をマトリックスとし高強度なガラス繊維を強化材としたガラス繊維強化プラスチック（GFRP：Glass Fiber Reinforced Plastics）が生み出された。その結果、プラスチック素材をベースとする GFRP は、軽量でありつつ高強度・高剛性・耐食性などを兼ね備えた「軽くて丈夫な」工業材料として一躍注目されるようになった。米国では、戦時中に GFRP で救命ボートを作り太平洋上の遭難した将兵を救助したといわれ、これが繊維強化プラスチック（FRP）の実用化の第一歩だったといわれている。その後、不飽和ポリエステル樹脂のほか、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を用いた FRP に加え、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド（PA）などの各種熱可塑性樹脂をマトリックスとした FRTP（Fiber Reinforced Thermoplastics）が出現したことや [4, 5]、各種成形加工法が発達・進化したことにより [6, 7]、その技術的展開は多様な方向に向かい、現在の FRP・FRTP の用途は機械、電気、航空宇宙、車両、船舶、住設・土木、その他民生用・工業用製品の極めて広範囲に及んでいる。また、1970 年代初頭には、ガラス繊維より低密度で強度・弾性率に優れる炭素繊維を強化材とした FRP が使用され始め、炭素繊維強化プラスチック（CFRP；Carbon Fiber Reinforced Plastics）が実用化された [8]。実用化当初は、高弾性を活かしたゴルフシャフトや釣り竿などのスポーツ用品、ないしは軽量化が重要な宇宙分野など先端的な用途への適用が主であったが、CFRP の成形性改善や生産性向上につれて、その適用範囲は航空機・自動車・鉄道車両などの輸送機器、

圧力容器、風力発電用ブレード、パソコン筐体など一般産業用途に広がっている [8-10]。Fig.1-1 に、FRP・F RTP 製品に用いられる主要な強化繊維およびマトリックス樹脂、成形加工法ならびに主な用途分野例を示す。原材料と成形加工法のバリエーションの拡大や発展が、FRP・F RTP の多様な用途・製品の創出を支えている。

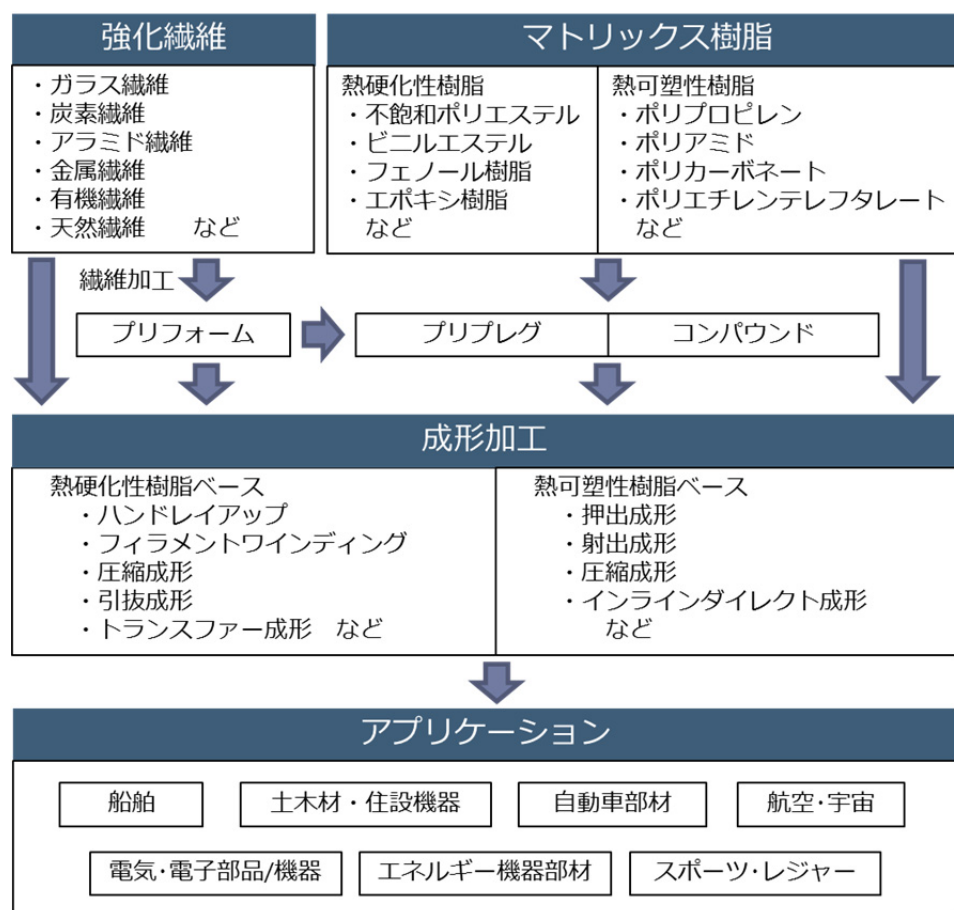


Fig.1-1 Variations of materials and molding process of FRPs/F RTPs and their application areas.

FRP の用途展開のなかでも近年の大きなトピックは、航空機材料への CFRP 適用拡大であろう。環境・資源問題への関心の高まりから、躯体の軽量化が燃費向上に直結する航空機材分野への CFRP 適用は著しく進展し、2009 年に初飛行を遂げたボーイング社の次世代中型旅客機「B787」では、機体重量に占める CFRP の比率は 50%にまで至った (Fig.1-2) [11]。「B787」は、従来のアルミニウム合金製航空機に比べ燃費が 20%も改善された「環境に優しい」航空機である。化石燃料の消費量や CO2 の排出量の削減な

ど、地球を取り巻く環境・資源問題がよりいっそう深刻化する現在の状況にあって、CFRP は今後の航空機材料の救世主になるものと期待されている。

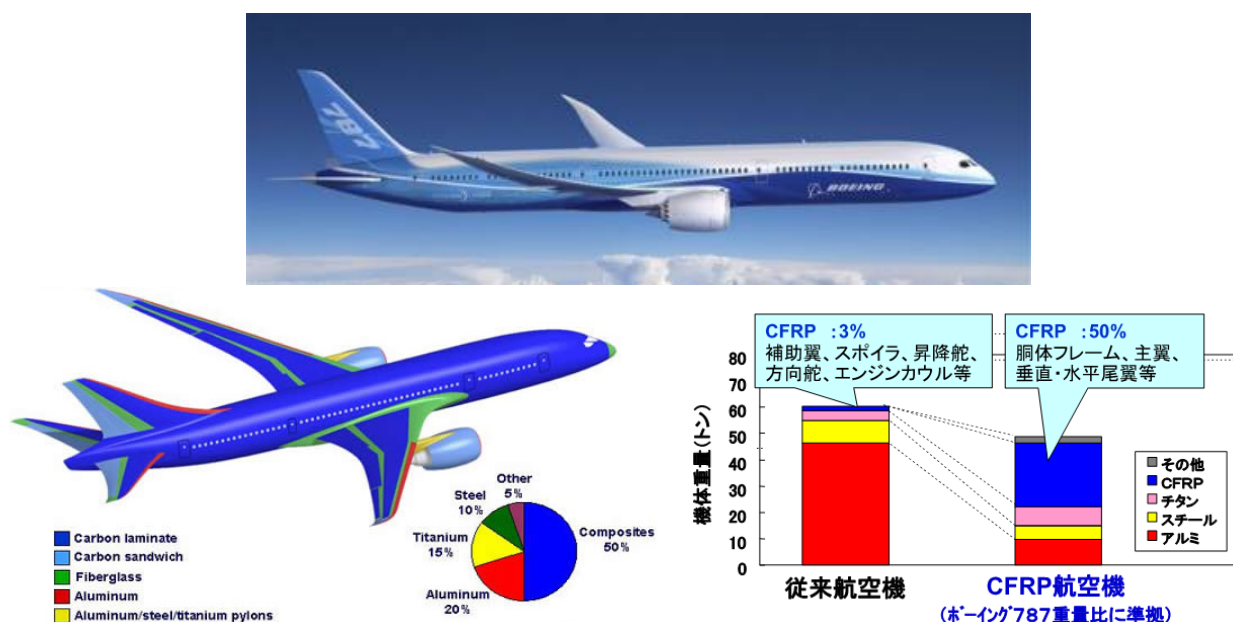


Fig.1-2 Projections for composite use in the Boeing 787 [12].

さらには、航空機分野での各種技術を転用し、車体軽量化や燃費向上を目的とした自動車部材への CFRP 適用の動きも加速しており、BMW が 2013 年に販売開始した電気自動車「BMW i3」のボディーフレームやパネル材、2014 年に発表された「Audi A3 クラブスポーツ・クワトロ・コンセプト」のトリム材など、従来以上に構造上重要な部品や大型部品に採用・実用化されている。「BMW i3」の CFRP 製ボディーフレームおよびボディパネル材を Photo 1-1 に示す [13]。このように、20 世紀半ばに生まれた FRP は、われわれの生活や産業全般に深く関わるようになり、現代社会における必要不可欠な材料として、今後、構成素材の多様化や製造技術の進展につれ需要がいっそう拡大していくものと考えられる。



Photo 1-1 CFRP chassis and body panel of BMW i3 [13].

1-2 循環型天然資源を原料とする FRP「グリーンコンポジット」の開発・実用化

1-2-1 従来型 FRP の抱える課題

上述したように、FRP はわれわれの生活に利便性をもたらし、航空機や自動車など大型の輸送機器に加え、パソコン、携帯電話などのモバイル機器に至るまで、その軽量化用途に使用され、環境保全や化石燃料の消費量低減などの大きなメリットを生み出している。しかし、その一方で、FRP の需要拡大に伴い、その構成素材である合成樹脂の原料となる石油資源の使用量や、強化材であるガラス繊維や炭素繊維を製造するために消費されるエネルギーが増大することもまた事実である。また、FRP は、一般にいったん複合化した後には構成素材の分離が困難であるため、使用後のリサイクルや廃棄処分が難しいという課題も抱えており、廃棄まで含めたライフサイクルコストを考えた場合、製造・購入時の想定以上に高価な材料となる可能性がある [14-16]。汎用的な GFRP の場合、使用済み製品の多くは現在も焼却処分されているが、燃焼時の発熱量が非常に大

きいため専用の焼却炉が必要となること、焼却してもガラス繊維が残渣となり、これを処分するのに副次的なエネルギーが必要となることなど、使用後の環境負荷に関する課題も抱えている。限りある石油資源の消費を抑え、将来にわたって地球環境を維持して循環型・持続可能な社会を発展させていくためには、FRP の構成素材自体にできるだけ環境負荷の低い原材料を活用していくことが重要な選択肢のひとつといえよう。

1-2-2 バイオプラスチックの開発と利用

上述したような指向のもと、近年、樹脂材料分野において、植物・農産物などの非石油資源を出発原料とする数多くの樹脂が開発・実用化され、広く民生・産業用途に採用が進んでいる。これらの樹脂は「バイオプラスチック」と総称され [17]、その多くは、生育時に CO₂ を吸収・固定化したバイオマスから得られる成分を重合し樹脂化したものであり、かつ微生物によって水と CO₂ に分解される生分解性を有している [18]。そのため、廃棄後にもトータルで地上の CO₂ の増減に影響を与えない「カーボンニュートラル」の特質を持っている。また、最近では、バイオマス原料を部分的に用い石油由来の成分と合成した樹脂も開発されている [17]。代表的なバイオプラスチックの分類と種類を Table 1-1 に示す。さらには、石油化学系樹脂の代表であるポリエチレン・ポリプロピレンをバイオマス原料より製造する計画も世界的に取り組まれており、現在市場に供給されている殆どのプラスチックが将来バイオプラスチックとして供給される可能性も高まっている。

Table 1-1 Dominant bioplastics

Types	Dominant Polymers
Completely Biomass-Resourced Plastics	Polylactic Acid (PLA) Polyhydroxybutyrate (PHA) Bio-polyolefin (BPE,BPP)
Partially Biomass-Resourced Plastics	Acetylcellulose (CA) Bio-polytrimethylene terephthalate (PTT) Polyamide 11 (PA11), Polyamide 610 (PA610) Bio-polyurethane Bio-unsaturated polyester Bio-polycarbonate Bio-polybutylene succinate (PBS)

市場に投入されているバイオプラスチックの中で最も多用されているのが、ポリ乳酸（PLA：Polylactic Acid）である。ポリ乳酸の製造工程を Fig.1-3 に示す [17]。ポリ乳酸は、乳酸ユニットがエステル結合で連なった、分子量が数万以上あるポリエステルであり、トウモロコシなどから得られるデンプン（スターチ）を原料として、生物学的過程（発酵）と化学的過程（重合）を組み合わせたプロセスで製造されている。ポリ乳酸は、透明性が良く、融点が 175℃程度と比較的高いこと、特性がポリスチレン（PS）やポリエチレンテレフタレート（PET）と類似していることに加え、高い生分解性を有することから、樹脂単体として食品包装材・容器類、農業資材、医療用品などの多分野で利用されている [19]。しかしながら、自動車材分野などでより幅広く使われている PP や PA などの汎用樹脂（エンジニアリング樹脂を含む）に比較して耐衝撃性や耐熱性などの機械的特性に劣ることから、これらの代替製品としての適用拡大が阻まれ、需要が伸び悩んでいるという側面もある [20, 21]。

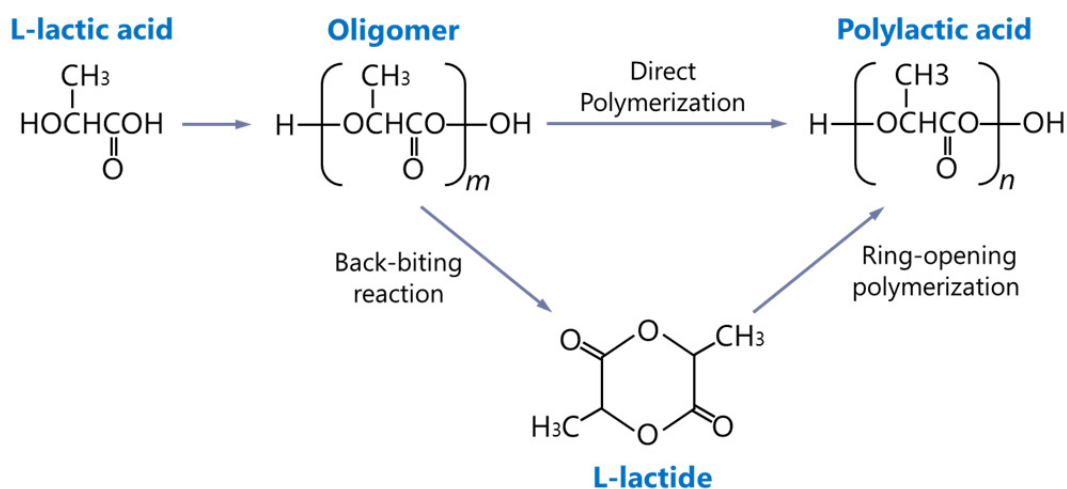


Fig.1-3 Synthetic scheme for polylactic acid (PLA).

1-2-3 植物繊維の FRP 強化材への利用

一方、FRP の分野では、樹脂との複合化が可能な植物繊維を、従来の GF や CF に代わって強化材に用いる動きが盛んになっている [22]。強化材としての適用事例が見られる代表的な植物繊維とその物性例を、一般的な GF（E-glass）の物性を併記して Table 1-2 に示す [22-24]。植物繊維の密度は、GF 素材に用いられている E-glass のおおむね

6～7 割であり、従来繊維に比して軽量であることが大きな特長のひとつといえる。引張強度は E-ガラスには大きく及ばないが、弾性率では E-glass に匹敵するレベルの植物繊維もあり、高い比剛性を有することが判る。これらの植物繊維も、バイオプラスチックの原料と同様に空気中の CO₂ を吸収して光合成で成長し、使用後は土中で自然に分解する循環型材料であることから、強化材に適用することで FRP の機械的特性と軽量化とを両立させつつ、環境負荷を大きく低減することが期待できる。

Table 1-2 Properties of dominant natural plant fibers.

Fibers	Specific Gravity	Tensile Strength [MPa]	Young's Modulus [GPa]	Specific Strength	Specific Modulus
Jute	1.3	393	55	213-663	42
Sisal	1.3	510	28	392	22
Flax	1.5	344	27	229	19
Bamboo	0.8	391-713	15-55	490-890	23-69
Pineapple	1.56	170	62	109	40
E-Glass	2.5	3400	72	1328	28

植物繊維は、各植物の靱皮や葉脈からレッティング（水に浸漬して表皮を発酵分解させる）やスカッチング（破碎して木質部を除去する）などの抽出工程を経て繊維に加工される。ジュートなど麻系の繊維では、紡糸工程に供する長さの繊維を取り出すことが可能であり、廉価かつ容易に入手できる工業製品として紡績糸やそれを用いた織物などが製造されている。また、竹繊維の抽出に関しては、通常の破碎やアルカリ処理に加え、高温高圧水蒸気を用いた爆砕方法も研究されており [25, 26]、繊維の折損や劣化を最小限にしてより長い繊維を取り出す試みが広がっている。Photo1-2 にケナフ繊維の加工事例 [27] および竹繊維の加工事例を示す。こうして取り出された植物繊維と各種樹脂との複合化や得られた FRP の特性に関する研究、あるいは実際の FRP 製品としての実用化が数多くなされている。



(a) Kenaf fibers [27]



(b) Bamboo fibers

Photo 1-2 Examples of processed natural plant fibers.

1-2-4 バイオプラスチック/植物繊維からなる「グリーンコンポジット」の開発

さらに、上述のバイオプラスチックをマトリックス樹脂とし、強化材に植物繊維を用いた、いわゆる「グリーンコンポジット」への注目が高まっている [23, 24, 28-31]。グリーンコンポジットは、100%バイオマス由来の複合材料であり、従来の FRP に比べ大きく環境負荷を低減できるものと期待されている。グリーンコンポジットに関する研究は、欧米や日本を中心に 1990 年代より様々な観点から行われてきた。欧米では、従来の合成樹脂をマトリックスとして、植物繊維や木粉で強化した熱硬化／熱可塑性プラスチックの開発・実用化が先行し [32-38]、自動車内装材を主体に適用が進展している [39-43]。その一例として、Fig.1-4 に Mercedes-Benz における植物繊維強化樹脂材の乗用車部品への適用事例を示す。Mercedes-Benz 社では、Abaca 繊維の栽培を含めた世界規模のサプライチェーンを構築して植物繊維強化樹脂材の量産体制を作り、従来材料に対する低コスト化や軽量化のメリットを追求している [44]。



Fig.1-4 Natural fiber reinforced plastics for Mercedes-Benz S-class
(<http://www.globalhemp.com/2011/02/automotive-composites.html>)

一方、日本では従来の合成樹脂をマトリックスとした植物繊維強化樹脂の開発と並行して、ポリ乳酸や PBS をマトリックスとしたグリーンコンポジットの研究が盛んに行われてきた [28, 29]。そして、2002 年に日本で初めてグリーンコンポジット研究についての国際会議（International Workshop on Green Composites; IWCC）が開催され、これを契機に研究開発の動きがさらに加速し、自動車内装部品や電気・電子機器筐体などへ実用化するに至った。2003 年に世界で初めてプレス成形法で作製したケナフ繊維強化ポリ乳酸組成のグリーンコンポジットが自動車用内装材（スペアタイヤカバー）に適用された [30, 31, 45, 46]。また 2005 年には同じくケナフ繊維とポリ乳酸を組み合わせた材料を筐体に採用した携帯電話が発売され話題になった [31, 47, 48]。これら両製品を Photo 1-3 に示す。後者の携帯電話筐体の場合、高い植物成分比率（全樹脂成分の 90%）を達成しつつ難燃性や強度の面で従来材と同様の品質を確保し、さらに製造時の CO₂ 排出量が従来の ABS 樹脂と比べて約半分になるという優れた環境特徴を有する。

しかしながら、原料・製造コストや、プレス成形であるゆえの生産性の低さなどの課題をかかえ、本格的な普及には至っていない。



(a) Spare-tire cover in automotive

※日経テクノロジーオンラインより



(b) Housing of mobile phone

※NEC ホームページより

Photo 1-3 Examples of 'Green Composite' products ;
kenaf fiber reinforced polylactic acid.

1-3 グリーンコンポジットの成形加工と機械的特性に関する課題

1-3-1 成形加工法と機械的特性

グリーンコンポジットの普及を図る上では、バイオプラスチックおよび植物繊維の長所を十分に活かして特性を発揮させることに加え、量産性に優れた成形加工法を確立していくことが重要といえる。

Fig.1-5 に、FRP 全般についての強化繊維形態に対する機械的特性と成形性の模式的な相関を表す [49]。FRP の機械的特性は主に複合材中の強化繊維の繊維長によって決まる [50-53]。すなわち、複合材中の繊維のアスペクト比を高くすることで、高い引張強度や衝撃強度を得ることができる。一方、成形加工の観点からは、強化形態は繊維基材の種類や成形法によって長繊維強化と短繊維強化に大別され、製品としての形状、要求品質、求められる生産性などによって使い分けられる [54]。長繊維強化であれば、千本から数千本の連続繊維を一方向に引き揃えたロービングや、このロービングから加工した織物、連続ストランドマットやチョップドストランドマットなどのランダムマット

が用いられ、ハンドレイアップ法、圧縮成形法、移送成形法（トランスファモールディング）を主体に適用される。この手法は、二次元平面形状の大型成形品を製造するのに適し、FRP 中に長い繊維が存在しているため製品に高い機械的特性が期待できる反面、一般に成形性（生産性）は高いとはいえない。一方、短繊維強化形態では、圧縮成形法以外にも、数 mm～数十 mm に切断した繊維を原料にバッチ式混練機や二軸混練押出機にて樹脂と複合化したコンパウンドから射出成形法で製品を得るプロセスが汎用的である。この手法は、複合材料中の繊維がコンパウンド化工程や射出成形工程で加わるせん断力により折損して多くは 1mm 以下となるため、製品の機械的特性が圧縮成形品に劣る。しかしながら、生産性に優れ、複雑形状の製品を容易に製造できることが大きな特長である。射出成形の場合、例えばマトリックスに PP、強化繊維に GF20%を用いた長繊維強化樹脂ペレットを原料に用い、かつ適切な成形条件を選択することで、残存繊維長を 5mm 以上として GF の補強効果を効果的に引き出し、100MPa 以上の成形品引張強度を達成することが可能である [55]。

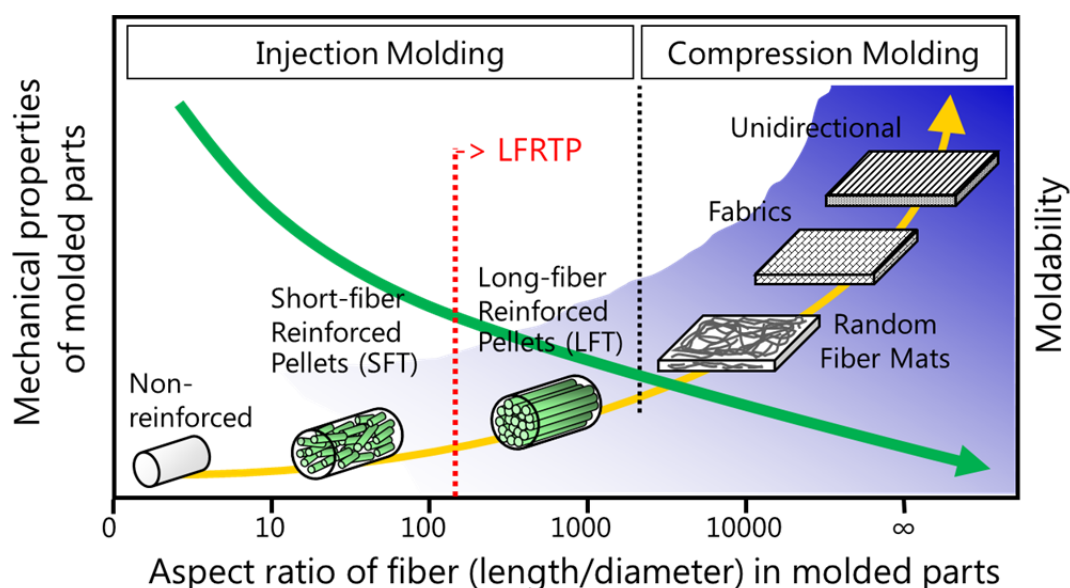


Fig.1-5 Effect of fiber aspect ratio on mechanical properties of FRTP.

グリーンコンポジットの場合にも、Fig.1-5 に示した強化繊維形態と機械的特性の関係は概ね当てはまる [54]。植物繊維では、GF のような人工繊維と異なり完全連続糸を製造し得えないことから、ロービングの代替として連続紡績糸が用いられることが多い

が、マット状、織物状など様々な形態の繊維加工品が製品化されていることから [56-59]、基本的な成形加工法自体に関して特に新たな手法は必要とされず、従来の FRP 製造方法をほぼそのまま踏襲することが可能である。近年開発・商品化されているバイオプラスチックは大半が熱可塑性樹脂であるため、グリーンコンポジットの成形加工法としては圧縮成形法ないし射出成形法が主流となっている [31, 54, 60, 61]。

1-3-2 克服すべき課題

しかしながら、バイオプラスチックや植物繊維を原料に用いるゆえの、グリーンコンポジット特有の成形加工上および機械的特性上の課題として、次の 3 つの重要な点が挙げられる。

- (1) 複合化（成形加工）工程における、植物繊維の折損や熱履歴による劣化
- (2) 植物繊維に含まれる吸湿水分による、成形加工の作業性やマトリックス樹脂特性の低下
- (3) 植物繊維固有の特性や形態、すなわち、異方性構造である、樹脂との親和性が低い、靱性が低いなどの要因から、従来の GF 強化複合材料に比較して衝撃強度や破断伸びが劣る

(1)の植物繊維の熱劣化は、天然繊維を構成するセルロースやリグニンが熱に弱く 200℃以上で熱分解することに起因しており、繊維の劣化が複合材料としての機械的特性低下や変色を引き起こす [62, 63]。このため、植物繊維は特に 200℃を超える融点を持つ熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とした複合化ではその利用が困難で、使用される樹脂は限定される [64]。竹繊維では、140℃以上の温度で加熱処理を施すと、引張強度が低下すると報告されている [65]。また、成形加工の手法にかかわらず、工程中において植物繊維を長時間高温状態に曝すことを避けた加工条件の設定が必要となる。

(2)の植物繊維の水分による影響は、天然繊維が大気中にて数%から十数%の水分を吸湿する特質があり、強化材として使用する際の事前乾燥が不十分であった場合に、高温の成形工程で吸湿水分が気化し、作業トラブルや成形品不良を生じたり、樹脂に劣化を及ぼしたりするという問題である [24, 65]。特に、バイオプラスチックとして汎用され

ている PLA は、その化学構造上、高温において容易に加水分解して分子量が低下し、強度や耐熱性が本来あるべきよりも大幅に低下する [17, 19, 66, 67]。このため、水分を含んだ植物繊維との複合化では、繊維強化された以上に機械的特性が損なわれることは十分考えられ。また、PLA の融点は約 170℃であることから、実際には 200℃以上の温度環境下で植物繊維と複合化する必要があり、この成形加工工程が植物繊維を劣化させる原因となる。結果として、PLA と植物繊維との複合化には熱履歴の点で大きな矛盾を含んでいることが判る。複合材料として自動車部品などへの適用を考えると、このように融点の低い PLA をマトリックス樹脂とした場合は当然ながら耐熱性も低くなり、利用される部位も限定される。

(3)は根本的には植物繊維自そのものに起因する課題である。植物繊維は、表面が親水性であり、かつ繊維が異方性構造を有するため、そのまま使用してもマトリックスの補強効果が充分得られにくい。これを改善する手段として、表面をアルカリ処理やシラン処理で改質し、マトリックス樹脂との接着性を向上させる方法が広く行われている [68-73]。また、樹脂側についても無水マレイン酸処理 PP などをカップリング剤として用いることでさらに繊維-マトリックス間の界面せん断強度 (IFSS) を向上させることができる [61, 74]。Thomason による研究では、植物繊維による補強効果得られにくいことは、その異方性が要因と推定している [75]。すなわち、植物繊維強化では、GF 強化に比較して強化方向に直交軸の剛性やせん断剛性が低いため、IFSS の値を大きく左右する圧縮残留応力が低いものとしている [76]。また、植物繊維は、構造上 GF と大きく異なり、リグニンを接着成分としてセルロースで強化された形態を有している。したがって、繊維を構成するセルロースフィブリル (微細繊維) 同士の配列の度合によって、機械的特性が左右されることになる。例えば、ジュート繊維 (直径 20~50μm) は、他の植物繊維に比較してセルロースフィブリルの配向度が低いため、高剛性を示すものの、脆性的である [75]。また、GF は多数本のモノフィラメントがサイジング剤を用いて束ねられた形態であるのに対し、植物繊維は撚糸法によって製造される撚り糸の形態であることも大きな相違点である。近年では、GF の場合と同様の手法で、植物繊維を使用した長繊維強化樹脂ペレットが製作されている例があるが [77-79]、植物繊維に対して有効な技術としては未だ確立されていない。

複合材料の機械的特性を左右する他の主要な因子としては、上述した複合材料中の平

均繊維長（あるいはアスペクト比）なども挙げられる。平均繊維長は成形加工法によって一定の制約を受け、製品としての形状や構造の設計、また生産性などを鑑みて成形加工法を選択する実情にあつては、実質上支配的な因子といえる。すなわち、圧縮成形であれば成形品中に長い繊維を存在させて機械的特性を確保することも可能である一方で、高い量産性を見込めないが、バッチ式混練機や二軸混練押出機によるコンパウンドを射出成形するのであれば、高い量産性が見込まれる一方、成形品中に長い繊維を残すことが不可能となり、高い機械的特性を確保することが困難である。いわゆる、材料特性と生産性（加工性）が相反する（ジレンマの）関係にあり、両方向で向上させることは極めて難しいことがわかる。

1-4 既往の研究

1-4-1 植物繊維強化プラスチックの開発

先述の通り、植物繊維を強化材とする FRP に関する研究は、様々なマトリックス樹脂を対象として古くから行われてきた。既に 1970 年代には、麻系繊維であるジュートを強化材として、熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステルと複合化した積層板の材料特性に関する研究例が見られたという。1990 年代から 2000 年代にかけては PE、PP をはじめとする熱可塑性樹脂との複合化の研究が盛んになり、ジュート [80-89]以外にもケナフ、亜麻（フラックス）[90]、サイザル [91, 92]、竹繊維 [25, 26, 93-96]など植物繊維のバリエーションも広がって、成形加工法や機械的特性の改善も大きく進展した。

1-4-2 グリーンコンポジット研究への取り組み動向

グリーンコンポジットに関する研究開発も、基本的には上述の成形加工技術や特性改善のアプローチを活用・踏襲しつつ、グリーンコンポジット特有の諸課題への取り組みが進められている。グリーンコンポジットの創製は、Harman らによると 1994 年に最初に報告された。ラミー麻、ヘンプ麻、亜麻と糊化澱粉/PVA (Polyvinyl Alcohol) 系生分解性樹脂の複合化によって、引張強度およびヤング率が GFRP の 50~60%レベルに発現されることを報告されている [97]。また、グリーンコンポジットという名称は、

パイナップル繊維/PHBV (Polyhydroxybutyrate-co-valerate) 系生分解性樹脂の組み合わせにおいて Netravali らの論文で初めて使われた [98]。Netravali らは、ラミー麻やヘンブ麻を用いた一方向グリーンコンポジットで引張強度が 200~275MPa のレベルに達することを論じるとともに、構造材料としての適用可能性を強調している [99]。

日本におけるグリーンコンポジット研究は、藤井らの竹繊維/生分解性樹脂に関する研究が先駆けであり [100]、高木らのマニラ麻/コーンスターチ系生分解性樹脂に関する研究がこれに続く [101]。前者は、剛性の高い竹繊維に着目し、竹繊維を強化材とするグリーンコンポジットの構造材料への可能性をいち早く論じている。後者は、マニラ麻繊維の高強度に着目し、繊維含有率を 60wt%としてマトリックス中に緻密に分散させることで引張り強さが 300MPa 以上の一方向グリーンコンポジットの開発に成功している。また、綿繊維 [102]やラミー麻 [103]、さらに植物系天然繊維の主成分であるセルロース [104, 105]を強化材とするグリーンコンポジット研究も台頭している。

以上の流れは、グリーンコンポジット研究の黎明期である。消費者の環境保全志向を満たす上では充分であるものの、グリーンコンポジットを工業材料として恒常的に使用していくには、機械的特性に関して GFRP と対等といえない事例が多かった。つまり、実際には植物繊維の機械的性質が GF に比べて劣ることや、成形加工における繊維の熱劣化や折損などにより、構造材料に欠かせない機械的機能、すなわちグリーンコンポジットの強度・靱性の向上とその信頼性の確保が充分とはいえなかった。また、そこで、グリーンコンポジットの機械的特性に少しでも近づくための、あるいは GFRP と差別化できる機能を付与するための様々な研究・技術開発が鋭意行われている。

以下、グリーンコンポジットの機械的特性の評価やその向上について、材料改質の面や、成形加工の手法・条件と関連付けて取り組まれた既往研究について触れる。

1-4-3 既往の研究例

(1) 植物繊維の表面処理によるマトリックス樹脂との接着性改善

先述したように、植物繊維強化熱可塑性樹脂プラスチックが十分な機械的特性を得られない主要因のひとつが、繊維－樹脂間の接着力が乏しいことである。植物繊維の表面は親水性であるため、特にマトリックスに PP、PE などの疎水性樹脂を用いる場合には両

者の親和性の低さが顕著であり、これを改善するために、樹脂側の改質として無水マレイン酸変性 PP (MAPP) を用いて接着強度を向上させることは広く行われている [106, 107]。PLA をマトリックス樹脂とする場合にも、植物繊維との接着力は必ずしも高いとは言えず、繊維に事前表面処理を施すことで PLA との接着強度を向上させ得る。Huda ら [108] は、竹繊維をシランカップリング剤処理することで、PLA との複合材（繊維含有率 30%）の衝撃荷重に対するクラック進展を抑制し、未処理の竹繊維を用いた場合に比べて衝撃強さが 3 割以上向上することを示している。

(2) ナノ繊維添加による竹繊維強化複合材料の強度および靱性の向上

大窪らは、木材パルプの開繊することによって得られるマイクロフィブリル化セルローズ (MFC) を竹繊維/PLA 複合体に添加することにより、複合材の弾性率や靱性の向上を図れることを報告している [23, 109]。スラリー状の混合原料をろ過し、ホットプレス成形した、組成比 PLA : BF : MFC = 50 : 40 : 10 の複合体では、MFC を添加しない場合 (PLA : BF = 50 : 50) に比べ、曲げ強度が向上し、靱性を表す破壊エネルギー解放率は約 90% 向上した。

MFC はナノレベルで蜘蛛の巣状のネットワークを形成し、弾性率がケブラー繊維と同等の 130MPa に達する MFC 化により、繊維同士をナノレベルで接近させ、繊維間に高い相互作用をもたらすことができる。

MFC の添加は繊維/樹脂間での界面破壊を阻止し、破壊形態を界面破壊から凝集破壊に移行させ、複合材の機械的特性の向上をもたらすとしている。

(3) 植物繊維のアルカリ処理・カ学処理によるグリーンコンポジットの塑性変形能向上

合田らは、植物繊維を構成するマイクロフィブリルと周辺のヘミセルローズの構造をアルカリ処理によって制御することにより、植物繊維の機械的性質を大きく変えることに成功している [23]。そのような組織構造制御をマーセル化 (mercerization) と呼んでおり、ラミー麻繊維を NaOH 溶液中で処理することにより、繊維の破断ひずみが大きく増加する。未処理繊維の破断ひずみが 2% 程度であるのに対し、マーセル化繊維は 8% 近くまで大きく変形する。この作用は、繊維中の MFC が引張軸方向に配向することと、ヘミセルローズが除去されることによるセルローズの変形助長および MFC 間でのすべ

りに起因するとしている [110]。マーセル化麻繊維を用いたグリーンコンポジットは、引張ひずみ 1%を超えた辺りから非線形を示しながら大きく変形し、破断ひずみは 4～6%に達する。GFRP には達成できないこの大きな塑性ひずみを応用して、複合材としての破壊靱性や耐衝撃性の改善を図れることを検証した [111]。また、合田らは、クラフ繊維に繰り返し負荷を施し不可逆的な変形を与えることで、MFC の配向を制御という力学処理を試みて、繊維引張強度の向上を検証し、同処理が高強度化のための有効な手段であると結論付けている [112]。

(4) 複合材の機械的性質に及ぼすコンパウンディングと射出成形の効果に関する評価

Barkoula らは、各種のコンパウンディング手法を用い、亜麻短繊維強化 PP 複合材料中の繊維長低下と繊維長分布に及ぼすコンパウンディングと射出成形の効果を比較した [78]。長さ 10mm の亜麻繊維を原料として、A)ニーダー、B)ヘンシェルミキサー、C)圧縮成形物を二軸混練機でペレット化、D)引抜き法による長繊維強化ペレット化の 4 法でコンパウンドを行った。C 法は、A、B 法より均一な顆粒が得られるが、コンパウンディング段階で相当の繊維破断が生じ、コンパウンド中の平均繊維長は 4 法で最も短く 0.4mm 程度となる。長い繊維長を保持した A および D 法によるコンパウンドの射出成形品は相対的に高い引張特性を示し、コンパウンディング手法とそれによる繊維長が射出成形後の製品特性に影響を及ぼすことを検証した。一方、Oksman らは、4 種の植物繊維（サイザル、亜麻、バナナ、ジュート）を用いてコンパウンディング後の残存繊維長と射出成形品の機械的特性や繊維モルフォロジーとの相関を調べている [113]。連続繊維を樹脂とともに二軸混練機に投入するコンパウンド作製方法にてサイザルが最も長い繊維長を保持し、射出成形品の衝撃特性も良好であったことから、繊維自身の靱性がコンパウンディング中の繊維折損度合に影響し、それが複合材の衝撃強さを左右していると判断している。

(5) インラインコンパウンディングにおけるチョップ繊維併用による機械的特性改善

Scheruebl らは、自動車材向けの NFRP 量産技術として活用されているインラインコンパウンディング法（In Line Compounding; ILC）における NFRP の特性向上策について述べている [114]。ILC は、連続植物繊維を二軸混練機に投入して樹脂と混合し、混

練物をそのまま圧縮成形する手法であるが、複数種の植物繊維の併用や繊維含有率の向上で機械的性能を改善できるとしている。また、成形品中の繊維長の均一性が機械的特性に大きく影響を与えることを指摘し、連続繊維に加え、チョップした繊維を二軸混練機の後段に投入し併用することによって、繊維の熱劣化が抑制され、かつ成形品中の繊維長が 15~25mm 程度に揃い、機械的特性やその等方性の向上、表面品質の改善が図れるとしている。

(6) 麻繊維強化 PLA 複合材の特性に及ぼす水熱エージング処理の影響評価

Islam らは、積層成形法にてヘンプ繊維強化 PLA 複合材を試作し、25℃ないし 50℃の水中で最大 3 ヶ月間の浸漬エージング処理した場合の吸水率や機械的特性の推移を調べている [115]。PLA の加水分解や分子量変化については触れられていないが、エージングに伴って複合材の引張強さ、曲げ強さ、ヤング率は低減する一方で衝撃強さは増加し、その要因を、繊維の吸水による膨潤や繊維-PLA 界面の可塑化で繊維引抜き抵抗が増大したためと推論している。

(7) 既往研究に見る植物繊維/PLA 複合材の機械的特性

Table 1-3 に既往研究例にある植物繊維/PLA 複合材の引張特性の値をまとめた。なお、曲げ強度は、引張強度の 1.6 倍程度の値であるとの研究例がある [75]。Table1-3 に示した各種複合材は、使用する天然繊維の種類や長さ、繊維含有率、成形法などにより引張特性が大きく異なることが判る。このうち最も高強度を達成しているのは Plackett らの研究例であり [116]、不織布上のジュート繊維マットと PLA フィルムを複数層重ね、圧縮成形により複合材を製作している。この場合の強度発現には、PLA やジュート繊維を劣化させることなく、一定の高温で樹脂を繊維間に含浸させることが重要な因子としている。工程中での繊維の熱劣化は見られず、その結果として非常に高い強度が得られたとしているが [117]、この成形手法は長い工程時間を要し、大量生産には不向きであると考えられる。

Table 1-3 Comparison of the mechanical properties of PLA based green composites fabricated by various process.

Fiber	Fiber Content [wt%]	Process	Stress [MPa]	Strength in %	Young's Modulus [GPa]	Reference No.
Flax	30	CM	53	106	8.3	153
Hemp	40(vol.)	CM	54.6	156	8.45	178
Ramie	30(vol.)	CM	66.8	148	-	69
Jute	40	CM	100.5	182	9.4	116
Jute	35-39	IM	49	80	10.5	77
Cordenka	30	IM	58	130	4.85	118
Jute	30	IM	81.9	129	9.6	119
Jute	50	IM	82.2	121	-	179
Hemp	50	IM	75.5	148	8.18	72

CM: Compression molding, IM: Injection molding.

複合材の量産性の点で最も優れる成形手法が、射出成形法である。しかし、同法は生産加工性に長ける一方で、工程中に強化繊維が劣化しやすいという短所がある。Yang らは、ジュート長繊維強化樹脂ペレットを調製し、その射出成形品の評価を行っている [77]。ジュートによる強化で、樹脂単体の場合よりも弾性率は向上する一方、引張強度は低下した。Bax らも同様に射出成形によって Cordenka（高強力レーヨン）/PLA およびフラックス/PLA 複合材を製作し、前者の組成では 58MPa という高い強度ならびに最大 72kJ/m² の衝撃強度（非強化 PLA の 4.5 倍）を達成しており [118]、Cordenka 繊維による強化は PLA の脆性や衝撃特性の改善に有効と結論付けている。さらに良好な結果は Sawpan らの研究に見られ [71]、非強化 PLA の強度 51MPa に対して、40%のヘンプ繊維強化によって 75.5MPa の高い強度（非強化 PLA に対し 148%）を達成している。この事例では、繊維のアルカリ処理とシラン処理の効果を比較し、アルカリ処理の方が繊維/マトリックス間の接着性向上に優れ、機械的特性改善の効果が高いとしている。また、同様に高い機械的特性を達成している Bledzki らの研究では、マトリックス樹脂として PLA と PP を、強化繊維にジュート、アバカおよび人造セルロース繊維を用い、これら各材料の組み合わせの中では、ジュート/PLA が他に比較して高い引張弾性率を示すことを見出した [119]。この事例では二軸混練押出機にてコンパウンディングを行っているため、射出成形品中の平均残存繊維長は短いものの、ジュート/PLA 複合材（平

均残存繊維長 = 0.46mm) の引張強度は 81.9MPa に及んでおり、植物繊維/PLA 組成の射出成形品の機械的特性として報告されている中では最も高い値である。

1-5 本研究の概要

1-5-1 既往研究の総括

前項にて、いくつかの既往研究をレビューした。これらを総括すると、以下のような研究動向や課題点が伺える。

- (1) グリーンコンポジットの機械的特性の向上策として、繊維の表面処理やマトリックス樹脂への第三成分添加は効果的な方法といえる。一方で、これらの方法は、量産製品への応用を鑑みた場合に、事前処理コストや製造工程の複雑化などのハードルを抱えており、適用への道は簡単ではないものと推察される。
- (2) 一方、先述した技術的課題である、量産性と繊維長（機械的特性）のトレードオフ解消や、繊維の熱劣化抑制を解決する成形加工手法に関する研究事例は少ない。量産性の高い射出成形法に用いるためのコンパウンディングとして、ニーダーや二軸混練機を用いた複合化手法が見られるが、繊維の折損や劣化が激しく射出成形品としての機械的特性向上には限界がある。これは最近の研究事例で見られる ILC においても同様のことがいえる。
- (3) PLA をマトリックスに用いた研究例も数多く存在するものの、PLA の加水分解や、その機械的特性への影響を論じた事例は僅少である。

1-5-2 本研究の目的と概要

上述の観点から、本研究は、量産性と一定の機械的特性確保の両立が期待できる長繊維強化樹脂（LFT ; Long Fiber Reinforced Thermoplastics）ペレット製造手法を用い、ジュート繊維および PLA を対象としたグリーンコンポジットコンパウンドの製造プロセスを確立し、さらに同コンパウンドによる射出成形品の機械的特性の向上を図ること、また、ジュート繊維に含有される水分が加水分解によって PLA の分子量に与える影響、ひいては射出成形品の特性に与える影響を明らかにし、これを抑制するための方策を導

出して特性の向上と安定化を図ることを目的として実施した。

本研究で用いた LFT 製造法に関しては第 2 章に詳述する。一般に、引抜き法による LFT ペレットは、ペレット長と同じ長さの強化繊維が同一方向に複合された構造を有しており、短繊維強化コンパウンドに比べ、成形後の製品中の強化繊維長が長いこと、機械特性や電気特性など多くの面で優れた特性を発揮するという特長を有する [120]。また、汎用的な射出成形機で成形できることから、複合材の量産性にも優れている。本研究で用いた LFT ペレット製造方法は、繊維強化樹脂ストランドに撚りを与えつつ引き取りを行うことを最大の特徴としたものであり、GF/PP など従来材料の LFT ペレット製造において、繊維フィラメント間への良好な樹脂含浸を達成しつつ高速での引き取りを可能とした、コンパウンドの品質安定性と量産性を両立したプロセスである [121, 122]。

まず第 2 章では、ジュートの連続撚糸と PLA を用いた LFT ペレットの製造方法を検討し、好適なペレット製造条件を確立するとともに、同ペレットの射出成形を行って、成形性や成形品の基本特性を評価した。その結果、工程中の熱履歴によるジュート繊維の変色や劣化が殆どなく、かつジュート繊維間へ PLA が良好に含浸した、ジュートを 50wt%含有した LFT ペレットの安定製造を可能とした [122-124]。また、同ペレットが通常の射出成形機にて良好な成形性を有することを検証した。さらに、同ペレットの射出成形品の機械的特性評価から、同成形品が、非強化 PLA に対し高い強度、弾性率を有すること、現在自動車部品などの用途で汎用されている 20wt%-GF 強化 PP の射出成形品と比較して曲げ弾性率と引張強度に優れ、曲げ強度もほぼ比肩する一方、衝撃強度で大きく劣ることを見出した。

第 3 章では、ジュート/PLA 複合材の製造や特性の上で主要な問題である、ジュート水分によって引き起こされる PLA の加水分解挙動に焦点を当て、コンパウンディングおよび成形工程における加水分解の進行とそれが複合材の機械的特性に与える影響を調査するとともに、加水分解抑制剤の添加効果の検証、ならびにジュート長繊維の最適な事前乾燥手法の検討を行った。その結果、ジュート/PLA ペレットの水分含有率が高いほど、加水分解によって PLA の平均分子量は低下し、ひいては複合材の機械的特性の大幅な低下を招くことを定量的に把握した [79, 123, 125-130]。また、加水分解抑制

剤はジュート/PLA ペレットの射出成形工程における PLA 分子量低下を抑制し、複合材の機械的特性確保に有用であること [79]、ジュート長繊維に含まれる水分の低減には凍結乾燥法ないし加熱乾燥法が有効であることを明らかにした [126, 131]。さらに、加水分解性の低いポリアミド 11 (PA11) をマトリックスに用いた複合材の作製・評価を行って、成形温度上昇に伴うジュート繊維の熱劣化も複合材の機械的特性の低下をもたらすことを具体的に把握し [132-134]、繊維劣化を生じないコンパウンド・成形条件確立の端緒を示した。

また、第 4 章では、ジュート/PLA 複合材のコンパウンド・成形工程でジュート繊維の熱劣化を最小限に抑えるための条件最適化のため、熱履歴を加えたジュート繊維の単繊維引張試験、ジュート繊維の熱重量分析を行った。また、コンパウンド・成形において熱劣化の少ない高密度ポリエチレン (HDPE) をマトリックスとしたコンパウンド作製およびその射出成形材の特性評価を行った [135]。その結果、ジュート単繊維の引張強さは、80℃以上の温度域で乾燥温度が高くなるにつれ、また乾燥時間が長くなるにつれてより低下すること、また、ジュート繊維の加熱に伴う重量減少は常温から約 220℃までのなだらかな減少および 250℃以上における急激な減少の 2 段階で進行することを明らかにした。さらに、ジュート繊維と HDPE との混練温度を 190℃以上とした場合には、コンパウンドから得た射出成形材の変色が著しく、引張強度も大きく低下することを把握した。各温度域におけるこれらの挙動より、ジュート繊維の熱劣化はその成分であるヘミセルロース、セルロースやリグニンの熱分解が主因であると判断され、繊維劣化を抑制して樹脂との複合化を図るには、加熱による事前乾燥を 80~100℃程度で行うこと、またコンパウンディング・成形における実温を 200℃程度以下とすることが必須であることを示した。

第 5 章では、ジュート/PLA コンポジットの衝撃強度改善の手法として、破断伸度の大きい有機繊維との複合化（ハイブリッド強化）を検討した。ジュート/PLA の LFT ペレット製作と同様の手法で、ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維/PLA の LFT ペレットを試作し、両者を混合して調製したジュート/PET ハイブリッド強化 PLA 射出成形品の評価を行って、PET 繊維含有率が 10~20wt%と低い場合でも衝撃強度は飛躍的に改

善されることを検証した [123, 124]。一方で、同品の静的曲げ強度は PET 繊維含有率の増加に伴って低下することが確認され、ジュート/有機繊維/PLA ハイブリッド複合材の実用にあたっては、適切な有機繊維含有率を選定して所望の衝撃特性を達成しつつ、ジュート繊維を高含有率化するなどして他の特性を確保することで特性バランスを得る必要のあることを示した。

さらに第 6 章では、第 4 章で得た知見を踏まえ、成形材中のジュート繊維の分散性改善による複合材の機械的特性向上の方策として、ジュート繊維/PLA の LFT ペレットをさらに二軸押出機で混練して短繊維強化ペレット化し射出成形する手法を試み、複合材の機械的特性を向上させることを検討した。ジュート繊維の熱劣化と PLA の加水分解を抑制した方法にてジュート繊維/PLA の LFT ペレットを調製し、これをさらに二軸押出機で混練して短繊維強化ペレットを作製してその射出成形品の仔細評価を実施した [136]。その結果、同手法によれば、LFT ペレットから直接成形した場合に比較してジュート繊維束の開繊とマトリックス PLA 中への高分散が進行し、成形品の引張強度はこれまでに報告されている射出成形によるジュート/PLA の複合材では最も高い領域の 90MPa 超に及ぶことを明らかにした [136-138]。さらに、この手法は、二軸混練押出機に直接ジュート長繊維と PLA を投入し複合化するダイレクトコンパウンディングよりも成形材の機械的特性発揮の点で優れることを示し、本手法が、自動車用部材などの用途において GF/PP 複合材などの従来材料をグリーンコンポジットに代替する際の有力な複合材製造法となり得ることを検証した。

第 7 章では、各章の結果を総括し、今後グリーンコンポジットの実用化を加速するために残る技術課題と、今後の展望について述べた。

第2章 ジュート長繊維強化ポリ乳酸 (PLA) コンパウンド製造プロセスの確立

2-1 諸言

緒論にて述べたとおり、射出成形用コンパウンドの製造において強化繊維を樹脂と複合化する際、従来からは短繊維を原料としてバッチ式混練機や二軸混練押出機により混練造粒が行われている。この方法は高い生産性が期待できることから、グリーンコンポジットの製造にも積極的に用いられている。しかし一方で、この方法は、加工中の繊維折損による補強効果不足や、高温での長い滞留時間による繊維の熱劣化などの複合化時の問題に加えて、天然繊維の嵩密度がガラス繊維や炭素繊維などより小さい（嵩高い）ために従来装置での定量供給や樹脂への高濃度充填が困難であるなど、多くの実用上の課題も抱えている [139-141]。

上述の課題を解決し、実用に耐えうる良好な射出成型品を得る手法として、ジュートの連続撚糸と PLA による長繊維強化熱可塑性樹脂（Long Fiber Reinforced Thermoplastic; LFT）ペレットの製造方法を検討した。Fig.2-1 に、LFT ペレットおよび従来のバッチ式混練機や二軸混練押出機の混練造粒で得られる短繊維強化熱可塑性樹脂（Short Fiber Reinforced Thermoplastic; SFT）ペレットの模式図を示す [142]。SFT ペレットでは、繊維が混練によるせん断を受けて折損しペレット中の繊維長は 0.2～0.5mm 程度に短くなっているのに対し、LFT ペレットは樹脂を含浸させた連続繊維ストランドを所定長さに切断する手法で製造されるため、ペレット中の繊維長はペレット長さに等しく、一般には射出成形における送給性等の点からペレット長は 4～12mm とされることが多い。このように、LFT ペレット法によるコンパウンド化ではペレット中に長い繊維が存在するため、射出成形品にも長い繊維が残存することが期待できる。

繊維強化樹脂複合材の力学的特性と複合材中の繊維長さとの関係について、繊維－マトリックス界面の降伏せん断応力 τ を一定として導かれている Kelly-Tyson モデルでは、強化繊維に作用する引張応力が繊維の引張強度に達して繊維破断を生じる際の繊維長さ（臨界繊維長）は、式 (2.1) にて表される [173]。

$$L_c = \sigma_f d_f / 2\tau_m \quad (2.1)$$

ここで、 L_c は臨界繊維長、 σ_f は臨界繊維長 L_c における繊維の引張強度、 d_f は繊維直径、 τ_m は繊維／樹脂界面でのせん断応力伝達係数である。複合材中の繊維長さが L_c より長い場合に、繊維が破断するまで外力を繊維の引張応力で支えることができる。すなわち、 d_f および τ_m が定まった値である場合、複合材中の繊維長を長くすることで、複合材により高い力学的特性を与えられる。Fig.2-2 に、GF の単繊維径が $10\mu\text{m}$ 、GF とマトリックス樹脂である PP との接着強度が中程度とした場合の、GF/PP 組成の FRP 成形品の力学的特性発現率に対する強化繊維長の影響を示す [142]。成形品中の繊維長が長いほど特性発現率は向上し、特に衝撃特性を向上させるには繊維長を長くすることが有効となる。LFT ペレット化法では、射出成形品の残存繊維長が長いというこの効果に加え、ペレット化工程中での繊維の熱履歴（高温曝露）が少ない、特に混練造粒時に繊維が高温にさらされる時間がわずか 0.2 秒～2 秒程度と極めて短く熱劣化が抑制される点でも、成形品に高い機械的特性が期待できる [143, 144]。そこで、本章では、同方法で得られたジュート/PLA ペレットの射出成形性を確認するとともに、射出成形品の機械的特性を評価し、同様のプロセスで得た GF/PP 複合材との特性比較を行った。

本研究の LFT ペレットの製造方法には、引抜き法を基本にしつつストランド（樹脂を含浸させた連続繊維糸）の特殊撚り機構を備えた株式会社神戸製鋼所製 LFT ペレット製造装置 [120] を使用した。この撚り機構により、ジュート連続撚糸の持つ撚りを適度に解繊しつつ PLA の含浸と引取りを行うことができ、工程でジュート糸が破損することなく、50wt%以上のジュート繊維が充填可能なジュート/PLA 組成のペレットを連続安定して製造できた [121]。また、同ペレットの射出成形評価では、通常の射出成形機および成形条件にて良好な成形性を有することを確認した。

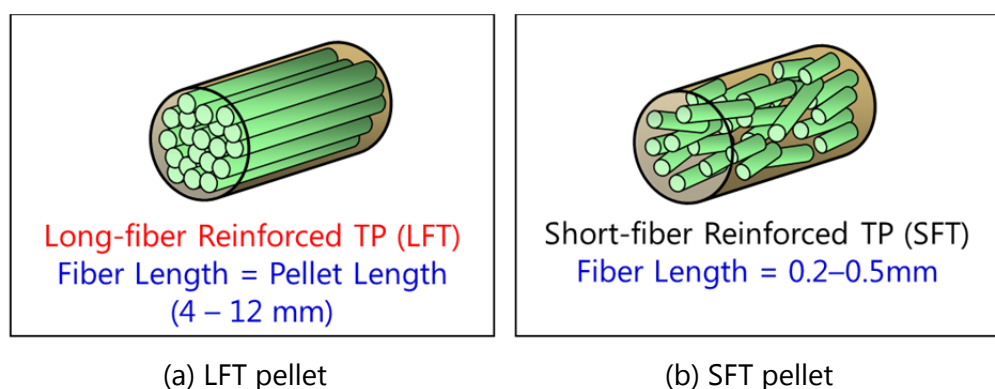


Fig.2-1 Schematic component structures of LFT and SFT pellets.

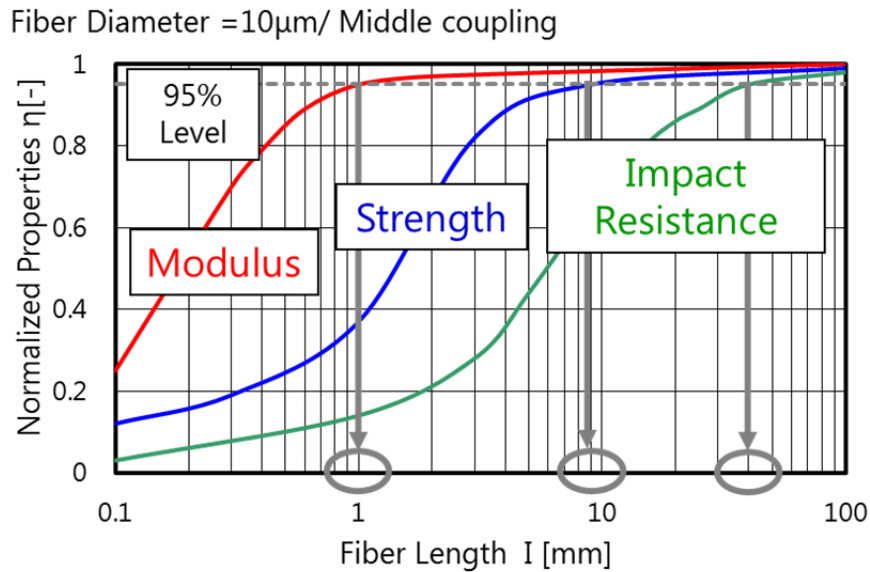


Fig.2-2 Influence of fiber length in molded parts on mechanical properties (GF/PP).

2-2 長繊維強化熱可塑性樹脂（LFT）ペレット製造装置・プロセス

2-2-1 装置およびプロセスの概要

本研究では、株式会社神戸製鋼所にて開発された、引抜き法を基本としつつストランド（樹脂を含浸させた連続繊維系）の特殊撚り機構を備える LFT ペレット製造装置を活用した。同装置は、元来ガラス繊維や炭素繊維を用いたコンパウンドの製造用に開発された装置であるが [120]、連続紡績糸とした植物繊維を用いれば、グリーンコンポジットのペレット製造にも適用可能である。

材料開発用の試験機と位置付けられている 1 ライン型（製造できるストランドが 1 本）の LFT ペレット製造装置の概略図を Fig.2-3 に、装置立面図を Fig.2-4 に示す [121, 122]。本装置は、以下の 6 機器で構成されている。

- ① ロービングスタンド（強化繊維の繰出し工程）
- ② 樹脂混練押出機（混練作用による熱可塑性樹脂の溶融および改質工程）
- ③ 樹脂含浸ヘッド（溶融樹脂を強化繊維へ含浸する工程）
- ④ ストランド冷却器（ストランドの冷却工程）
- ⑤ 引取装置（強化繊維にテンションをかけると共にストランドに撚りかける工程）

⑥ ペレタイザ（ストランドの切断ペレット化工程）

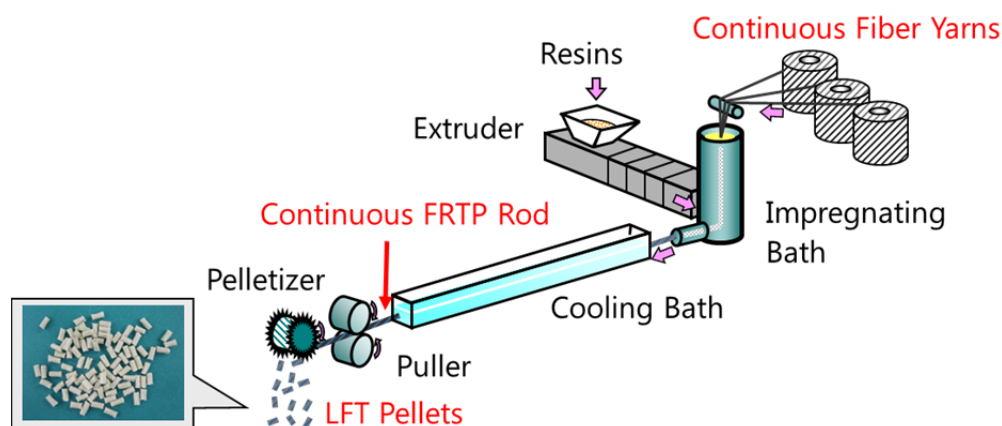


Fig.2-3 A scheme of manufacturing machine for LFT pellets.

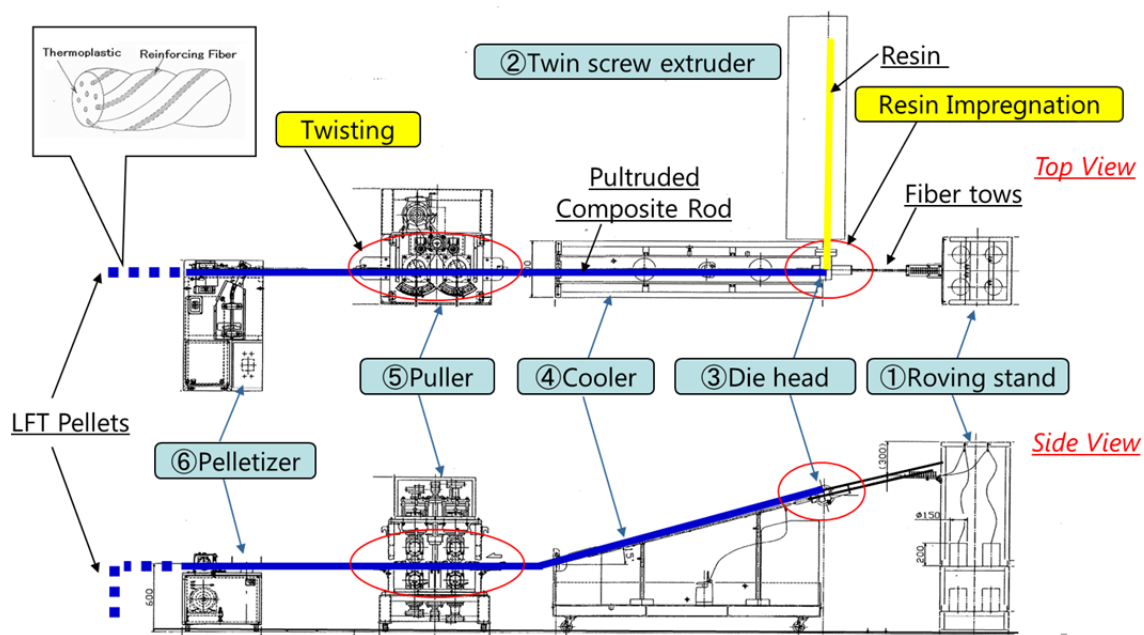


Fig.2-4 The diagram of KOBE STEEL's LFT production machine.

強化繊維束は①ロービングスタンドより繰り出され、③含浸ヘッドに送り込まれる。また、樹脂は②樹脂混練押出機で熔融されて③含浸ヘッドの内部に押し出される。含浸ヘッド内で熔融樹脂が強化繊維束内部に含浸し、繊維が一方向に配列した状態のストランドとなる。このストランドを含浸ヘッド出口に備えたダイスに通して引き抜き、④ストランド冷却器にて樹脂を冷却固化させながら連続的に引き取る。この際に、ストランドは⑤引取装置の有する撚り機構により回転しながら引き取られる。その後、⑥ペレタ

イザにて 3～15mm 程度の任意の長さに切断することによって射出成形用 LFT ペレットが得られる。本装置の基本となる機器構成・工程は、Fig.2-5 に示すような従来の引取方式による LFT ペレット製造装置と類似するが、本装置は、円筒内部に抵抗として配置された繊維拡幅のためのバーを有する②の含浸ヘッドと、⑤の引取装置によって繊維強化樹脂ストランドに撚りを与え繊維を拡幅し、解繊しつつ同時に収束させて引き取りを行うことを最大の特徴としている [121]。

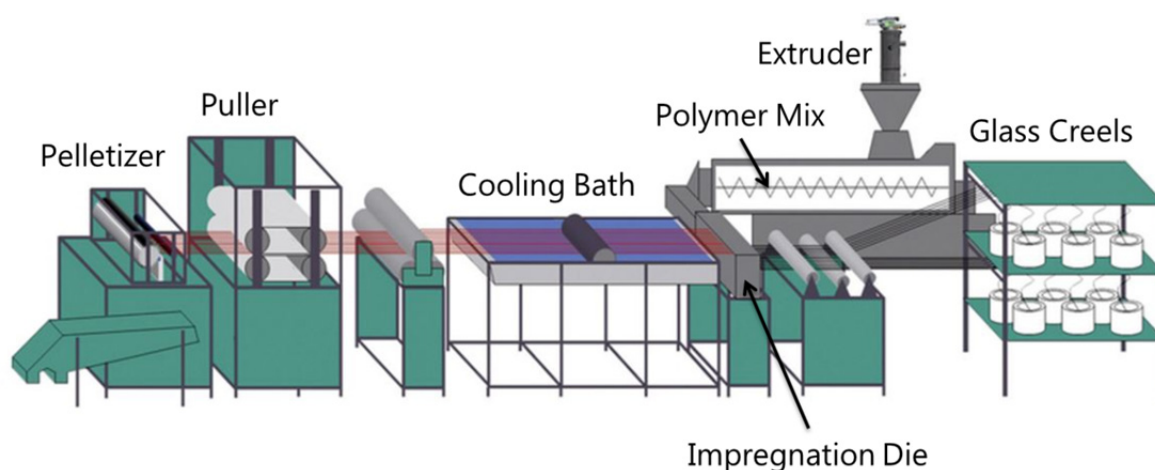


Fig.2-5 A scheme of conventional LFT production machine.

※ProTec Polymer Processing GmbH ホームページより

Fig.2-6 に、本装置と従来装置で得られる GF/PP ペレットの模式図と各ペレットの断面拡大写真を示す。本装置で製造されたペレットは、強化繊維がペレット断面において中央に集束し、ペレット外周部に樹脂層が形成されていることが判る。撚り引き取りによるこの効果により、ノズルにおけるストランドの引取抵抗や繊維の毛羽・折損の発生が大幅に低減されることから、高い繊維含有率においても安定した高速引取運転が可能で、50%-GF/PP 組成で 100m/min 以上の引取速度での安定運転の実績がある。また、実運転上で強化繊維を LFT ペレット中に高含有率（GF/PP 組成にて GF70wt%程度）で充填することができ、得られた LFT ペレットをマスターバッチとして利用可能である。さらに、Fig.2-6 のペレット断面拡大写真にて把握できる通り、従来の平行引取方式では繊維束内に巻き込まれた空気のために繊維と樹脂界面付近に空洞が多く存在しているのに対し、本装置による LFT ペレットにはそのような空洞がほとんど見られず、繊維と樹脂との密着性が高いことが判る。撚りをかけることでフィラメント間への樹脂含浸

が極めて良好となり、射出成形品のボイドや未含浸繊維等の欠陥が低減され、安定した射出成形品を得ることができる。

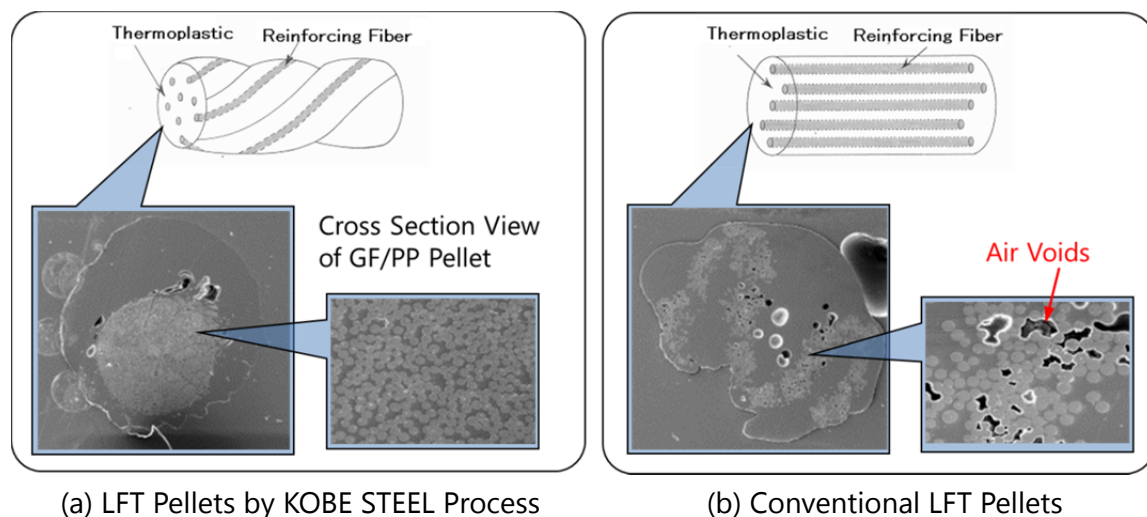
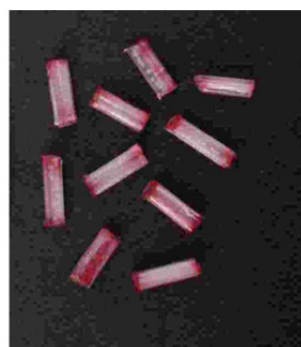


Fig.2-6 Comparison of characteristic structure of LFT pellets.

強化繊維と樹脂との密着性に関し、ボイドの簡易評価法として、LFT ペレット端面（切断面）からのインク浸透性を観察した。その結果を Photo 2-1 に示す。従来方式の場合、毛細管現象によりボイドを通してペレット内部にまでインクが浸透しており、繊維間への樹脂含浸が不十分であることを示している。一方、本装置による LFP では、インクによる着色はペレット端面のみに留まり、繊維－樹脂間の良好な密着性を示唆している。Photo 2-2 には、引取り時の撚り角度を変えることに伴う、LFT ペレット中での繊維束の存在形態および樹脂含浸状態の変化を示す [121]。撚り角 0° では、従来方式と同様に繊維束中に多くの空洞が見られるが、撚り角度が大きくなるにつれて気泡は繊維束の外部へ押し出されている。同時に、繊維束も中央に束ねられた状態となっていくが、繊維間（繊維表面）に樹脂で充分満たされていることが判る。

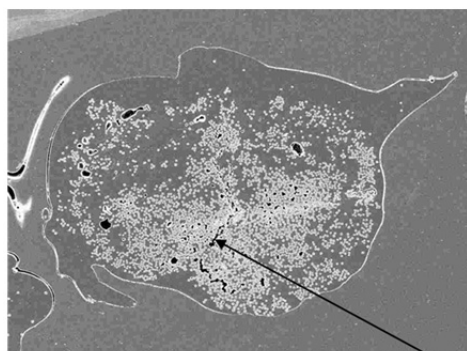


(a) LFT Pellets by KOBE STEEL Process
(GF content; 45wt%)

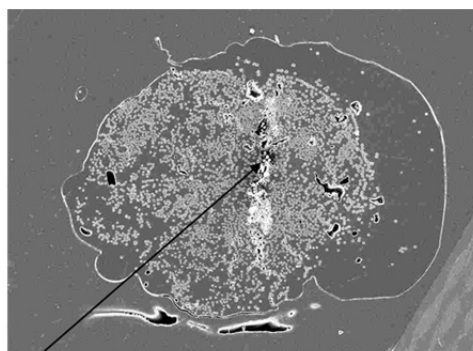


(b) Conventional LFT Pellets
(GF content; 40wt%)

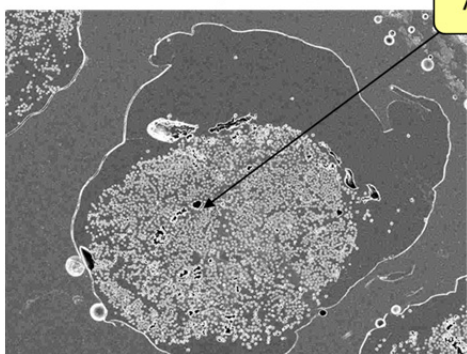
Photo 2-1 Simple evaluation for resin impregnation in LFT pellets.



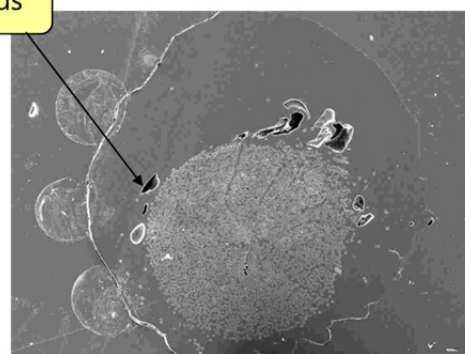
(a) Twist angle 0°(parallel)



(b) Twist angle 10°



(c) Twist angle 30°



(d) Twist angle 40°

Air Voids

Photo 2-2 Cross sectional views of GF/PP-LFT pellets with varied twist angle.

2-2-2 LFT ペレットから得られる射出成形材の特性 [121]

Fig.2-7 に、PP/GF 組成の LFP につき、ペレット製造時に与えた撚り角度とその成形品の引張強度および衝撃値との関係を示す。撚り角度 40°程度まで、撚り角度を上げるに伴って成形品の力学的特性が向上することが判る。これは、前項で述べた、繊維間へ樹

脂が良好に含浸することで繊維－樹脂間の密着性が向上したことが主因と考えられる。また、これらの特性向上には、撚りに伴うペレット中の繊維長さの増大も寄与しているものと考えられる。一方で、撚り角度を 40°より大きくした場合には力学的特性は横ばいしないしは低下する。これは、ペレット中で GF が撚りによって強く収束し、同一条件で射出成形した場合に GF の開繊、PP 中への分散が不十分となるためと推察される。

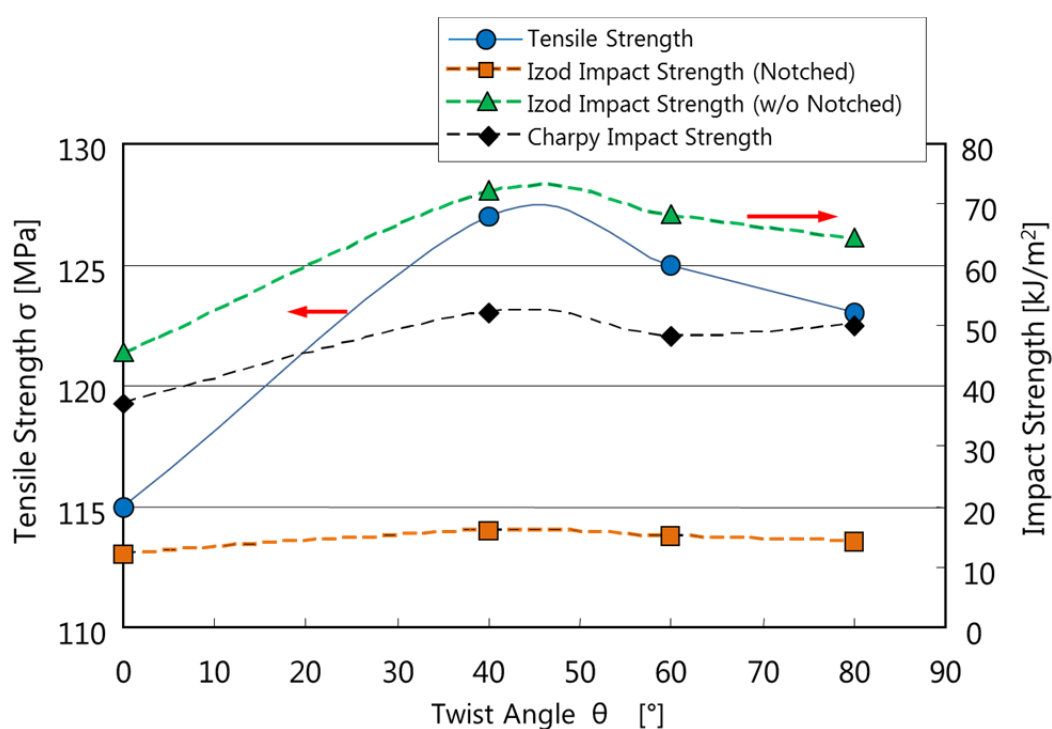


Fig.2-7 Effect of twist angle in LFT pellet production on mechanical properties of injection-molded specimens. (40wt%-GF/PP)

2-2-3 植物繊維の連続撚糸を用いた LFT ペレットの製造方法

LFT ペレット製造装置では、連続モノフィラメント糸でないジュートのような張力の低い天然紡績糸からも LFT ペレットを製造することが可能である。前項で述べた通り、繊維束の含浸ヘッド部での滞留時間は約 0.2~2 秒程度と、従来のニーダーや二軸混練押出機によるコンパウンディングに比較してごく短いため、繊維に熱劣化を殆ど及ぼさないことがプロセスとしての大きな特長である。また、一般に紡績糸内部への高粘度の熱可塑性樹脂の含浸は困難であるが、本装置のストランド撚り機構を有効に活用することにより、繊維間への良好な樹脂含浸が可能となる。その含浸方法の模式図を Fig.2-8 に示す [144, 145]。紡績糸の繊維束の撚り方向には S 撚りと Z 撚りの 2 種類がある。S 撚りとは繊維束が右ネジの方向に、また Z 撚りとは左ネジの方向に撚られた状態のものである。例えば、ジュート紡績糸は Fig.2-8 に示すように Z 撚りであるため、ストランド引き取りの際の回転方向として S 方向へ撚りながら引き取ることで、繊維束は含浸ヘッド内にて一定の解繊状態（撚りが緩められた状態）で熔融樹脂と一体化する。その結果、繊維束内部まで樹脂は含浸し、その後さらに S 方向へ撚りが加えられる結果、樹脂が良好に含浸した S 撚りのストランドができる。反対に、Z 方向に撚られて引き取られた場合は、繊維束がほぐれない（元の撚りが一層強まる）ため、樹脂は繊維束内部まで含浸せず、表面だけを被覆された状態の Z 撚りのストランドとなる。すなわち、ストランド製造時に、原料である紡績糸に加えられている撚りと逆方向の撚りを与えることによって繊維束が解繊され、ここに熔融した熱可塑性樹脂が入り込み易くなるという作用である。実際に、50wt%-ジュート/PP 組成にて S 方向および Z 方向に撚り引き取りを行って製作した LFT ペレットの射出成形材では、Fig.2-8 に示すように S 方向に撚りを加えた材料が Z 方向に撚りを加えた材料より 3 割程度高い引張強度を示した。本章では、ジュート紡績糸および PLA を原料として、この撚り機構を適用した LFT ペレットの連続製造を試みるとともに、得られたペレットの射出成形性および成形材の特性評価を行った。

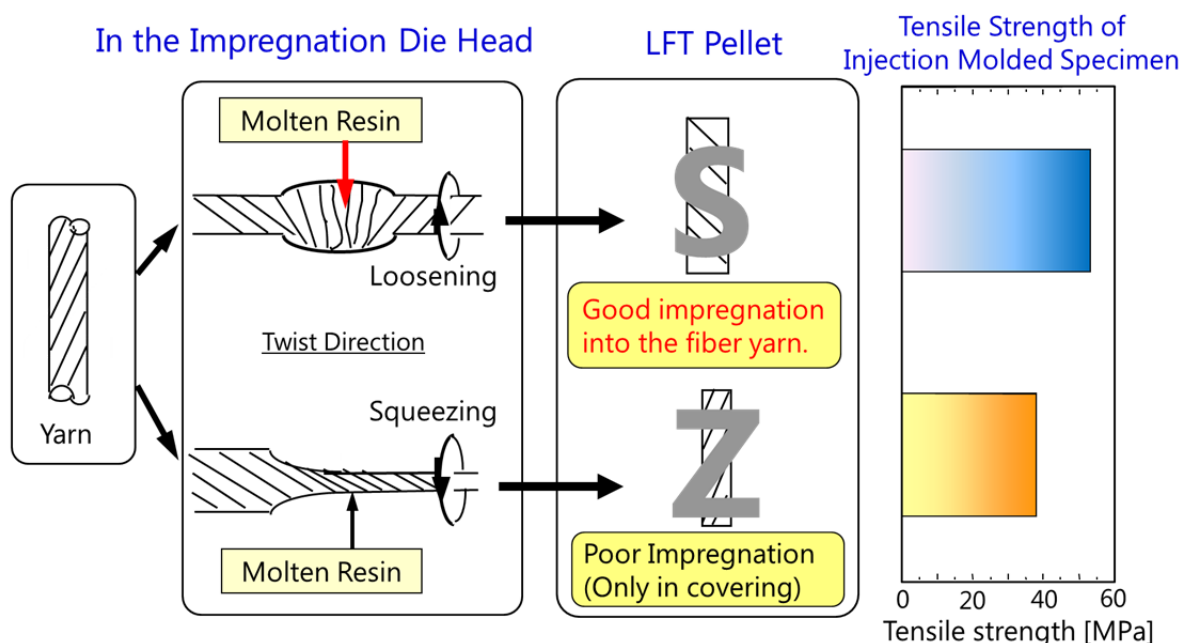


Fig.2-8 Twisting effect of spun fiber yarn in LFT production process on resin impregnation and tensile properties of injection molded parts.
(Evaluated material ; 50wt%-Jute/PP)

2-3 ジュート/PLA 組成の LFT ペレットの試作および射出成形材の評価試験方法

2-3-1 材料

天然繊維強化材には、Photo 2-3 に示す市販の漂白ジュート繊維ヤーン（（株）テザック：K16.5 晒）を用いた。ヤーンを構成するジュートの繊維径は 20～100 μ m である。ジュート繊維は、80℃に設定したオーブン中にて 48 時間事前乾燥し、ペレット製作に供する直前にオーブンより取り出して使用した。

PLA 母材には、市販のポリ乳酸（三井化学（株）：レイシア H-100J）を用いた。また、特性比較用の材料として製作したジュート繊維強化 PP の母材には、ポリプロピレン（日本ポリプロ（株）：ノバテック BC05G）にマレイン酸変性ポリプロピレン（三洋化成工業（株）：ユーメックス 1001）を 5wt%の割合でドライブレンドしたものを用いた。



Photo 2-3 Spun jute yarn (Tesac Corp.; K16.5, breached)

2-3-2 ペレット製作、射出成形による試験片作製および特性評価の方法

(1) ジュート/PLA 組成の LFT ペレットの製作

ペレットの製作には、Fig.2-4 に示した（株）神戸製鋼所製の 1 ライン型の LFT ペレット製造装置を使用した。強化繊維であるジュート繊維束は、Fig.2-9 に示した通り Z 撚りであり、ストランドの撚りを S 方向（右ねじの方向に撚るもの）として、樹脂含浸ヘッドにおいて繊維束が緩みジュート繊維間への樹脂含浸が良好となる条件にてペレットを製作した。また、樹脂含浸槽の設定温度は、PLA、PP を用いた場合でそれぞれ 240℃、280℃とした。いずれの樹脂においても、LFT ペレット中のジュート繊維の重量含有率は、50wt%とし、ストランドの引取速度は 20m/分、ペレット長さは 6mm とした。

(2) 射出成形によるジュート/PLA 試験片の作製

前項の方法にて得た LFT ペレットから、射出成形により試験片を作製した。成形前にペレットを熱風乾燥器中 80℃にて 12 時間乾燥させた後、射出成形機（東芝機械：IS-100EN、スクリュー直径 40mm）で引張試験片、曲げ試験片および衝撃試験片を成形した。試験片の成形条件は、ジュート/PLA の場合でシリンダ-ノズル温度 150-170℃、スクリュー速度 60rpm、射出圧力 190MPa とし、対照試料として PLA 単体でも同一条件で試験片作製を行った。また、比較試料であるジュート/PP の成形条件は、シリンダ-ノズル温度 170-190℃、スクリュー速度 60rpm、射出圧力 190MPa とした。

(3) ジュート/PLA 射出成形材の評価

a) 機械的特性の評価

ジュート/PLA 成形材および PLA 単体の成形材につき、引張試験、3 点曲げ試験およびアイゾット衝撃試験を行った。引張試験、3 点曲げ試験は、試験機として島津製作所製 AUTOGRAPH AG-1 を用い、それぞれ JIS K7113、JIS K6911 に従って実験室雰囲気中室温下 ($23\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、 $65\pm 5\%\text{RH}$) にて実施した。なお、いずれも荷重負荷速度は 1mm/min とした。アイゾット衝撃試験は、米倉製作所製 6J アイゾット式衝撃試験機を用い、JISK7062 に従って行った。ハンマの持ち上げ角度を 147.5°C 、打撃方向はエッジワイズとした。

b) 射出成形材中のジュート繊維径および繊維長さの計測

射出成形材中に存在するジュート繊維長・繊維径と複合材の機械的特性との相関を把握する目的から、成形材からジュート繊維を単離し、繊維径・繊維長を実測した。射出成形材から切り出した約 5g の試料をクロロホルム中でソックスレー抽出し、PLA を全て溶解させた。残存したジュート繊維をクロロホルムで洗浄し 60°C で乾燥した後、水中に分散させて光学顕微鏡にて 10 倍および 30 倍の倍率で繊維画像を撮影し、画像解析ソフト (Sigma Scan Pro5) により画面上のジュート繊維の径および長さを測定し平均値を算出した。なお、1 試料あたりに測定対象とする繊維サンプル数は約 1,000 本とした。

c) 示差走査熱量測定 (DSC) による熱分析

ジュート/PLA ペレットおよびその射出成形材、ならびに原料 PLA につき、ガラス転移、結晶化度などの熱物性比較を目的として、示差走査熱量測定 (DSC ; Differential scanning calorimetry) を行った。測定には、セイコーインスツルメンツ製示差走査熱量計 DSC-6200 を使用した。各試料から約 10mg を採取して測定に供し、窒素雰囲気中で $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で室温から 200°C まで加熱し、DSC サーマグラムを得た。

2-3-3 実部材金型を用いたジュート/PLA ペレットの射出成形性の確認

上述の特性評価用試験片以外に、ジュート/PLA ペレットの溶融流動性、射出成形性を確認する目的から、三次元の複雑形状製品の一例として、配電部品である小型ブレー

力筐体の金型（大和合成株式会社殿より借用）での射出成形を行い、成形品の外観観察を行った。

2-4 実験結果および考察

2-4-1 ジュート/PLA-LFT ペレットの試作結果およびペレット性状

前項に示した LFT 製造装置およびプロセス条件にて、50wt%-ジュート/PLA ペレットを安定して連続製造することが可能であった。50wt%-ジュート/PLA ペレットの外観を Photo 2-4 に示す。一般に、植物繊維は高温で一定時間以上曝露された場合に、主成分であるセルロースが熱分解し茶色～黒色に変色するが [63]、本ペレットは、原料である漂白ジュート糸の色調とほぼ同じ薄い黄白色である。ペレット製作時に、ジュート繊維が樹脂含浸槽中の熔融樹脂に滞留するのは約 1 秒とごく短い時間であるため、繊維の熱劣化（セルロース分解）は僅少であるものと考えられる。Photo 2-5 には、ジュート/PLA ペレット断面の SEM 写真を示す。ジュート繊維はペレット断面全体にほぼ満遍なく分散し、未含浸部やボイド等は見られない。また、高倍率の観察では、ジュート繊維間に PLA 樹脂が入り込んでいることが確認され、良好な含浸状態であることが判る。このペレット試作における PLA の熔融・含浸温度である 240℃では、PLA の粘度は 100～数百 Pa・s 程度に低下しているものと推定され、前項に述べた撚り引き取りによるジュートの解繊効果で、樹脂含浸槽におけるごく短い滞留時間でも PLA が繊維間に行き渡ったものと考えられる。



Photo 2-4 The appearance of 50wt%-Jute/PLA LFT pellets.

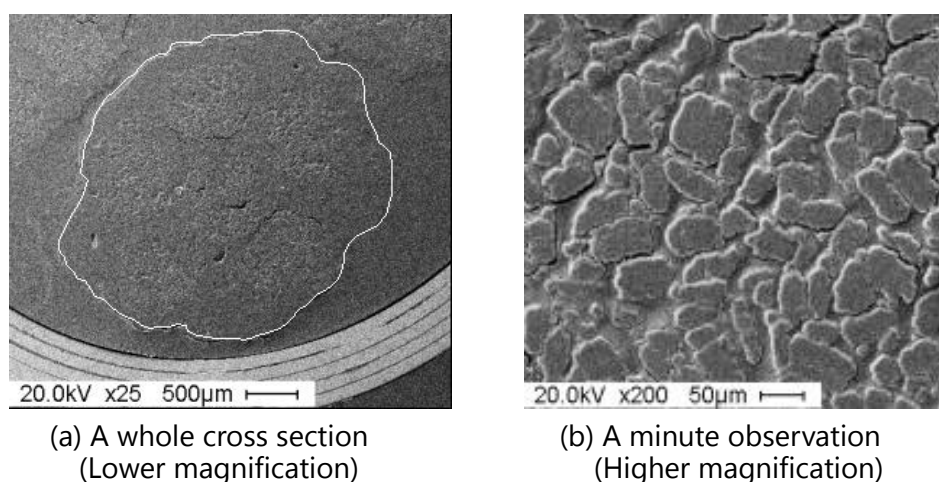


Photo 2-5 Typical SEM image of cross sectional view of Jute/PLA LFT pellet.

2-4-2 ジュート/PLA 射出成形材の機械的特性および諸性状

Fig.2-9 に、非強化 PLA および 50wt%-ジュート/PLA ペレットの射出成形材の引張応力-ひずみ曲線の一例を示す。PLA をジュート繊維で強化することにより、非強化 PLA の場合に比べ破断伸びは約 3 割低下するものの、約 0.3%の歪みまでは線形性が保たれ、破断強度は約 4 割の向上がみられた。また、弾性率も 2 倍以上に大きく向上しており、ジュート繊維が強化材として十分な補強効果示すことが判る。Fig.2-10 に、ジュート/PLA 射出成形材および比較材として評価したジュート/PP 射出成形材の曲げ応力-ひずみ曲線を示す。本実験で使用した PLA（三井化学（株）：レイシア H-100J）の曲げ強度、曲げ弾性率、引張伸度はそれぞれ 98MPa、3,700MPa、4.0%、一方使用した PP（日本ポリプロ（株）：ノバテック BC05G）の曲げ強度、曲げ弾性率、引張伸度はそれぞれ 36MPa、1,350MPa、10%である。ジュート/PLA、ジュート/PP の各複合材の曲げ強度はそれぞれ 102MPa、67MPa であり、PP ではジュート強化による大きな補強効果がみられるのに対し、PLA では曲げ強度に対するジュートの補強効果がごく小さいことが判る。また、各複合材の弾性率やひずみ率の相対比較では、それぞれのマトリックス樹脂の特質を反映し、ジュート/PLA では高弾性率・低ひずみ、ジュート/PP では低弾性率・高ひずみという傾向を示すが、曲げ破断ひずみはそれぞれ 1.4%、2.8%と樹脂単体の伸度と比較して双方材ともかなり低く、ジュート強化による複合材は樹脂単体に比べ脆性的な特質となることが判る。

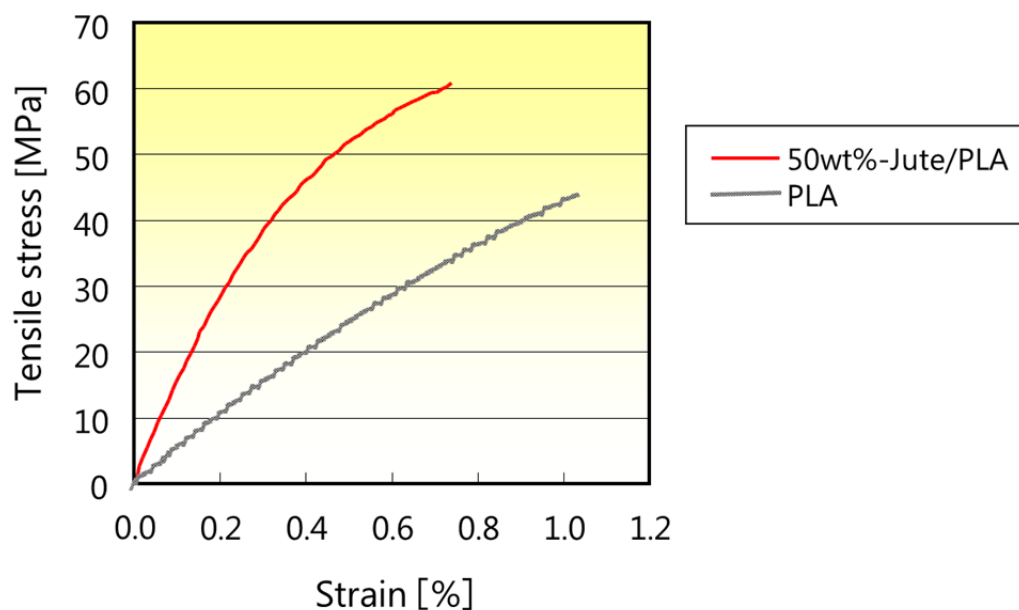


Fig.2-9 Tensile stress-strain curves of 50wt%-Jute/PLA and non-reinforced PLA injection-molded specimens.

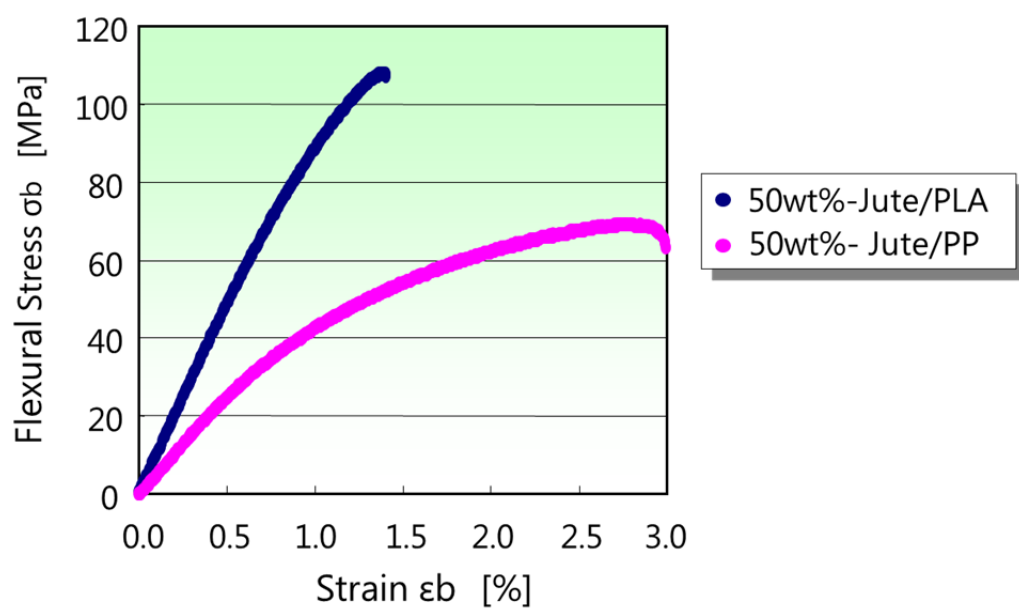


Fig.2-10 Flexural stress-strain curves of 50wt%-Jute/PLA and 50wt%-Jute/PP injection-molded specimens.

Photo 2-6 には、ジュート/PLA、ジュート/PP 曲げ試験片の破断面の SEM 写真を示す。ジュート/PLA 材では、PLA 母材から一部の繊維が引き抜け、露出している部分も見られ、両者の界面接着強度が低いことが示唆された。一方、ジュート PP 材では、繊維と

母材 PP との接着性は必ずしも充分とはいえないものの、一部の繊維束表面に PP 樹脂が付着していることが認められる。天然繊維は親水性であり、PP のようなポリオレフィンでは疎水性であるため、一般に両者は親和性を欠き接着性に乏しいが、母材に無水マレイン酸変性 PP を結合助剤として加えることにより、界面接着性が向上することが知られている [146, 147]。今次使用したジュート繊維の場合も、母材に添加した無水マレイン酸 PP によりマトリックス PP-ジュート間の親和性が向上し接着性が高められたものと考えられる。

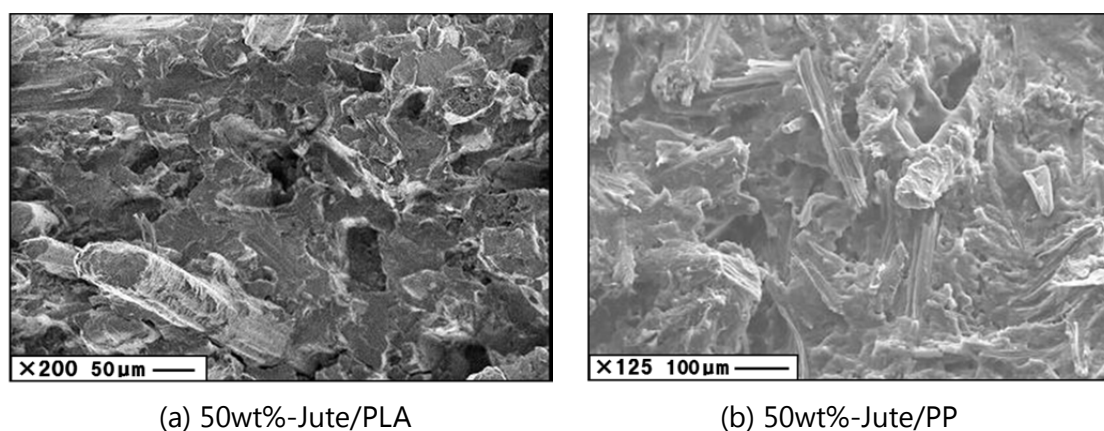


Photo 2-6 SEM photographs of fracture surface of flexural test specimens.

Fig.2-11 に、ジュート/PLA および比較材としたジュート/PP 両材料の曲げ強度、曲げ弾性率およびアイゾット衝撃強度を示す [148-150]。上述の通り、各樹脂自体の特性を反映し、ジュート/PLA はジュート/PP に比較して高い曲げ特性を示す一方、衝撃強度に劣ることが判る、特に、ジュート/PLA 材では、PLA 単体のアイゾット衝撃強度が約 4.8kJ/m であるのに対し、ジュート強化した場合でも衝撃強度は約 5.4kJ/m に留まり、PLA に対するジュート強化では衝撃特性の向上に殆ど効果のないことが判った。Table 2-1 には、ジュート/PLA 射出成形材から単離したジュート繊維の繊維径ならびに繊維長の平均値を示す。繊維径・繊維長は、射出成形試験片から繊維を取り出した部位によって異なり、樹脂流れの下流側により長い繊維が存在する不均一な状態となっている点については成形プロセス・条件の改良が必要であるが、残存繊維長は中央部で約 1.3mm に及んでいる。従来のニーダーや二軸混練押出機にて製造される短繊維強化ペレット (SFT) からの射出成形材では、残存繊維長は一般に 0.2~0.5mm 程度とされる [54]。

これに比較すると、本実験による LFT ペレット化、射出成形プロセスでは成形材中に長い繊維を残すことが可能であると検証されたが、Fig.2-2 に示したような、強化繊維の長繊維化による衝撃強度の向上はこの材料組成およびプロセスでは達成できず、衝撃特性の改善にはさらなる他手法の検討が必要であると考えられる

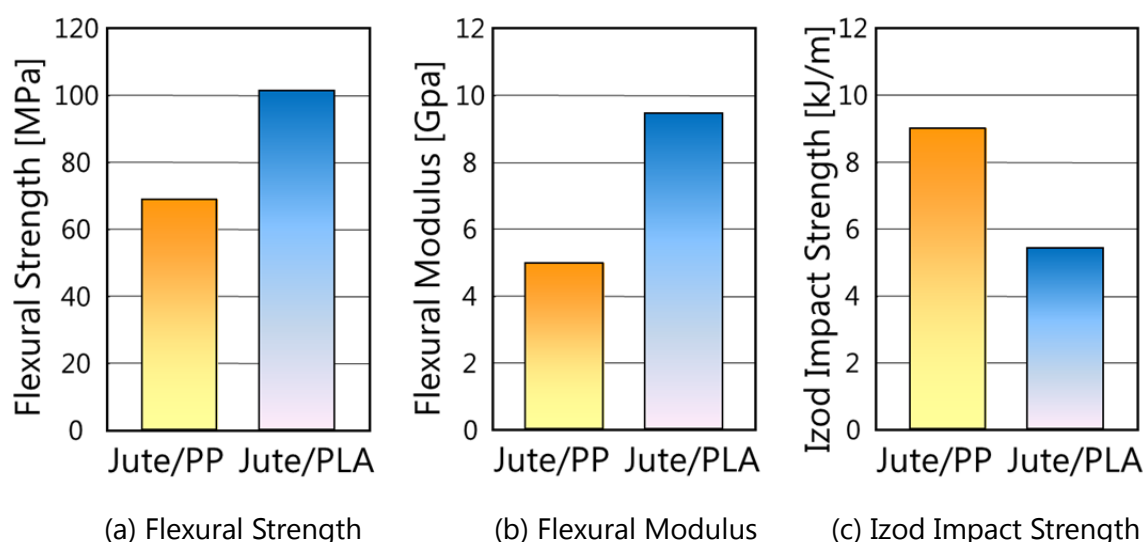


Fig.2-11 Flexural and Izod impact properties of 50wt%-Jute/PLA and 50wt%-Jute/PP injection-molded specimens.

Table 2-1 Diameter and length of Jute fibers in injection-molded specimens. and 50wt%-Jute/PP injection-molded specimens.

Sampling Point In Specimen	Fiber diameter [μm]	Fiber length [μm]
upstream	66.8	741.9
center	65.7	1302.9
downstream	72.8	1924.8
*LFT pellet	58.7	5987.6

*LFT pellet; As-prepared by LFT production machine

近年、自動車部品などの用途では、GF を 20wt%程度含む GF/PP 組成の LFT ペレットの射出成形材が適用される事例が見られる [39, 120]。これらの用途を、ジュート/PLA のようなグリーンコンポジットで代替するには、まず機械的特性が同等以上であることが必要条件といえる。Fig.2-12 に、本研究による 50wt%-ジュート/PLA 射出成形品の機械的特性ならびに 20wt%-GF/PP の LFT 射出成形材の機械的特性例 [121, 143, 151]を示

す。なお、図中には、参考として 30wt%および 50wt%-ジュート/PP 射出成形品の特性も併記した。50wt%-ジュート/PLA 材は、20wt%-GF/PP 材に対して曲げ弾性率と引張強度には優れ、曲げ強度もほぼ同等となる一方、衝撃強度には大きく劣ることが判る。前述した通り、ジュート/PLA 材の場合は、両材料とも破断伸びが小さく衝撃吸収エネルギーに乏しいことが低い衝撃強度の主因と考えられる。用途によって求められる機械的特性の項目やレベルは異なるが、汎用的な材料である GF/PP 材との比較に基づけば、ジュート/PLA 材の実用にあたっては衝撃特性の向上が大きな課題のひとつといえる。この課題に対しては、本研究では破断伸びの大きい PET 繊維を第二の強化繊維として用いるハイブリッド強化にて衝撃特性の改善を試みており、その内容については第 5 章に詳述する。

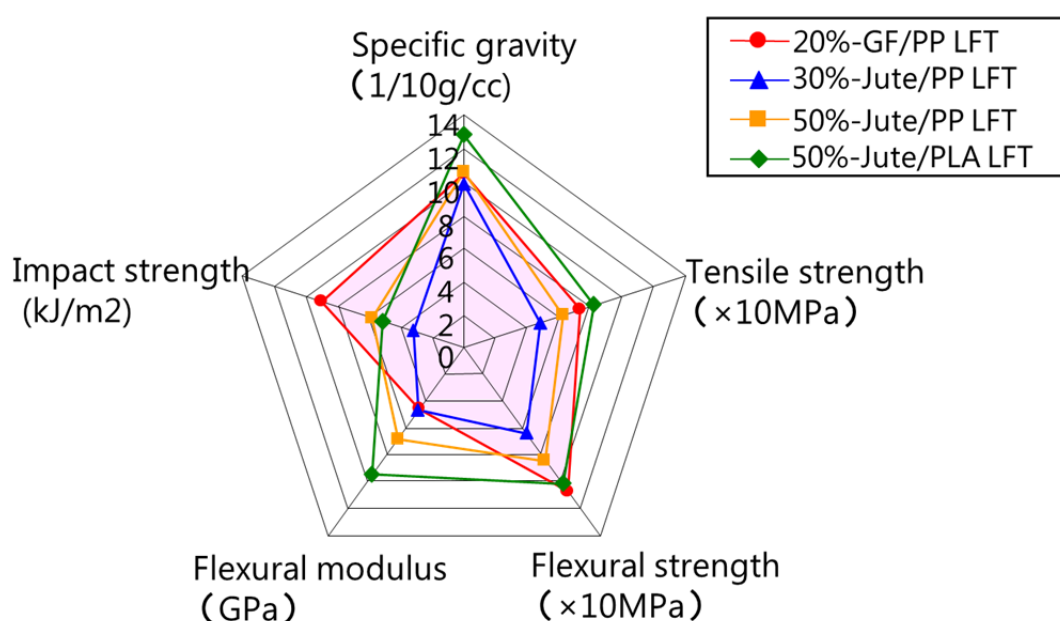


Fig.2-12 Comparison in properties of Jute reinforced LFT composites with conventional GF/PP LFT Composites

2-4-3 DSC によるジュート/PLA 複合材の熱的測定評価

Fig.2-13 に、原料 PLA、ジュート/PLA ペレットならびにその射出成形材の加熱時の DSC サーマグラムを示す。PLA は結晶性の高い高分子材料であり、ガラス転移温度 (T_g) は約 55°C、融点は約 170°C である。一般に、PLA 中の非晶性部分が多いほど、DSC サーマグラムにおいては、55°C 近辺にてガラス転移による吸熱でのベースラインシフト、

ならびに 100℃近辺での冷結晶化による発熱ピークが顕著に現れる。

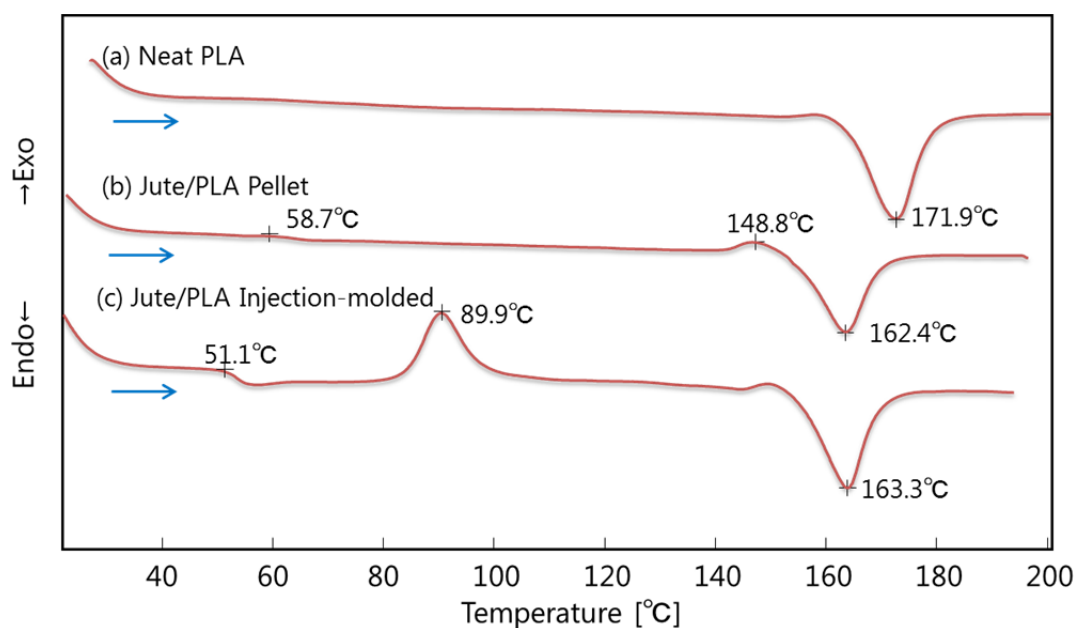


Fig.2-13 DSC thermogram of neat-PLA, Jute/PLA pellet and Jute/PLA injection-molded specimen.

Fig.2-13 中の (a)原料 PLA では、観察されたピークは 172℃付近の大きな融解ピークのみであることから、本実験で使用した PLA は原料の段階で高い結晶性を有していることが判る。また、(b)ジュート/PLA ペレットでは、59℃付近にガラス転移による僅かなベースラインシフトが観察されるが、冷結晶化のピークはみられず、高い結晶性を保持しているものと推定される。一方、同ペレットより得た (c)ジュート/PLA 射出成形材では、明確なガラス転移シフトと結晶化ピークが観察された。一般に、ガラス繊維など無機物系の繊維状強化材は、結晶性樹脂の剛性や耐熱性を向上させる効果がある。これは、強化材による樹脂の変形防止（物理的な補強効果）に加え、強化材表面での樹脂の結晶化促進が要因とされている [48]。すなわち、PLA 単体では、その特性を充分発現させるため、成形後の長時間のアニール処理による結晶化が必要であるのに対し、強化材の存在によってより短時間で結晶化が進行する。これは、強化材との複合化によってアニール時間を短縮することに繋がり、製品としての量産性を向上させられるという利点も生まれる。(c)のジュート/PLA 射出成形材の DSC サーモグラムからは、植物繊維であるジュート繊維にも、上述と同様の PLA に対する結晶化促進の効果があるものと推定

される。すなわち、射出成形の過程で PLA の結晶性はいったん低下するものの、DSC の加熱条件である 10℃/分の急速な昇温でも結晶化が進行しているものと解釈できる。ジュート/PLA 材の実用にあたって特性を最大限に引き出すには、成形後の冷却、アニール条件の適正化で PLA の結晶化を高次に進行させることが肝要といえる。

また、(b)および(c)のジュート/PLA 複合材のサーモグラムでは、融解ピークが従来の PLA の融点よりも約 10℃低温側である 162～163℃にシフトしている。これは、(b)、(c)の各材中の PLA の分子量が原料段階よりも低下していることを示唆しており、LFT ペレット化ならびに射出成形工程において、PLA が加水分解を生じている可能性が考えられる。この点の検証に関しては、第 3 章にて詳述する。

2-4-4 小型ブレーカ筐体の成形によるジュート/PLA ペレットの射出成形性の確認

Photo 2-7 に、ジュート/PLA ペレットの射出成形による小型ブレーカ筐体成形品を示す。なお、成形にあたっては、ジュート・/PLA ペレットに白色顔料のマスターバッチを少量添加している。本成形品のジュート繊維含有率は 50wt%と高いが、外観上は繊維の偏在やショートショットは見られず、細いリブ部分にも良好に繊維および樹脂が行き渡っている [152]。また、色調はごく薄い茶色であり、成形時の熱履歴に伴うセルロース分解による変色が殆どなく、LFT ペレット製造時の熱劣化の少ないことが成形品の着色性を良好にしていることが示唆される。この結果より、漂白ジュート糸を強化繊維として本プロセスによるペレット化、射出成形を経ることで、成形品に自由度の高い着色を行うことが可能であるものと推察される。

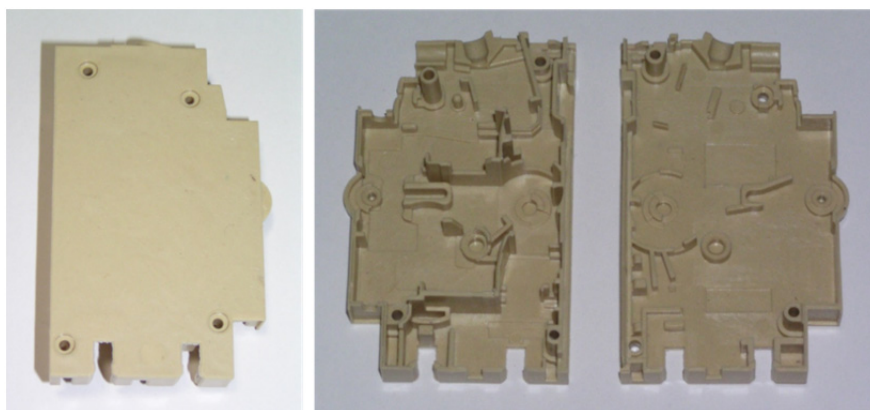


Photo 2-7 A circuit breaker case trially molded with Jute/PLA LFT pellets.

2-5 結言

本章では、ジュート長繊維強化 PLA コンパウンド製造プロセスを確立することを目的に、繊維強化樹脂ストランドに撚りを加えながら引取りを行うことを特徴とする LFT ペレット製造プロセスにて 50wt%-ジュート/PLA ペレットの試作を行った。さらに、同ペレットを射出成形し、成形材について機械的特性をはじめとする諸性状や特性、また射出成形性などを評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 当 LFT 製造プロセスにて、ジュート繊維間への PLA の含浸が良好で、かつジュート繊維の熱劣化が僅少な 50wt%-ジュート/PLA ペレットを安定して連続製造することが可能である。
- (2) ジュート繊維による PLA の強化は引張特性、曲げ特性の向上に有効であり、20wt%-GF/PP 射出成形材の各特性とほぼ同等以上である。
- (3) 一方で、ジュート/PLA 複合材の破断伸びは PLA 単体より低く、複合材は脆性的な破壊を示す。また、衝撃特性に対してはジュートによる補強効果は小さく、GF/PP 材の代替をはじめとする実用上の用途においては特性改善の余地がある。
- (4) 小型実部材金型を用いた射出成形実験の結果、50wt%-ジュート/PLA ペレットは良好な成形性を示し、細部まで繊維・樹脂が充填し、繊維の熱劣化も少ない成形材が得られた。
- (5) DSC による熱分析の結果、ジュート繊維には PLA の結晶化を促進する効果のあることが示唆された。一方、複合材の融解ピーク温度は PLA 単体の融点より約 10℃低下し、ペレット化工程、射出成形工程にて PLA が分解し低分子量化している可能性が示された。

第3章 熱可塑性生分解樹脂（マトリックス）の加水分解の抑制技術

3-1 諸言

前章において、ジュート/PLA のコンパウンド手法として LFT ペレット製造プロセスを提案し、安定製造条件を明示するとともに、同ペレットの良好な射出成形性、ならびに PLA に対するジュート繊維の補強効果を明らかにした。一方で、同複合材の熱分析から、マトリックスである PLA が分解し低分子量化している可能性が示された。

第1章で述べた通り、ジュートをはじめとする天然繊維は、大気中にて数%から十数%の水分を吸湿する特質がある。一方で、乳酸を重合したポリエステル樹脂である PLA は、その化学構造上、高温で容易に加水分解し、分子量の低下を生じる。その分解機構を Fig.3-1 に示す [17]。加水分解によって PLA 自体の強度や耐熱性が低下するため、複合材の機械的特性や耐久性が損なわれることになる。特に、複合材のコンパウンディングや成形加工で PLA が高温・熔融状態にあって水分が共存した場合には、加水分解が短時間で著しく進行してしまう。前章の熱分析評価における PLA の融点の低下も、LFT ペレット化工程や射出成形工程における、ジュート繊維に含まれていた水分との反応による加水分解が主因であるものと推察される。

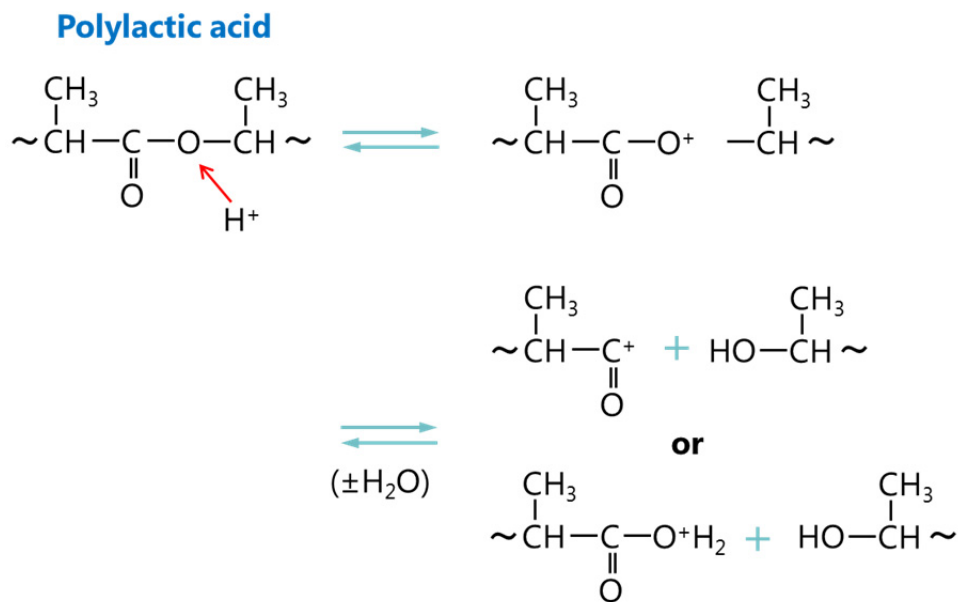


Fig.3-1 Hydrolysis reaction of polylactic acid (PLA).

天然繊維強化 PLA 複合材料の成形や特性に関する研究例は数多く存在し、工程における天然繊維の熱劣化やその抑制に言及している例はあるものの [68, 77, 116, 153]、PLA の加水分解やその機械的特性への影響を論じている事例は殆ど見られない。本研究で提案するジュート/PLA 複合材のコンパウンディング・成形プロセスにて、機械的特性や耐久性をはじめとする品質面で実用に耐えうる複合材の安定製造を実現するには、プロセス中の各工程における PLA の加水分解挙動を定量的に把握し、加水分解抑制のための具体的な対策を講じることが不可欠である。

本章では、まずジュート繊維に含有する水分が引き起こす PLA の加水分解による分子量低下、ならびにそれが複合材の機械的特性に及ぼす影響を詳細に調査した。ジュート/PLA ペレットの射出成形前の水分含有率と射出成形品の PLA 平均分子量には明確な相関があり、水分含有率が高いほど PLA の平均分子量は低下して射出成形材の機械的特性の大幅な低下を招くことを把握し、機械的特性確保にはプロセス中での PLA 加水分解を抑制することが肝要であることを示した [129]。また、PLA 加水分解抑制の具体的な手段として、PLA に対するカルボジイミド系加水分解抑制剤の効能を検証するとともに、ジュートの事前乾燥による水分除去を試みた。種々の乾燥手法のうち、凍結乾燥法およびオープンによる加熱乾燥法がジュート繊維からの効率的な水分除去に有効であることを見出し、加水分解抑制剤の活用とジュート繊維の事前乾燥が、当コンパウンディング・成形プロセスにおける PLA の加水分解の抑止、ひいては複合材の機械的特性確保に有効であることを示した [73]。さらに、加水分解性の低い PA11 をマトリックスに用いた複合材の作製・評価を通じて、バイオマス樹脂に対する加水分解の有無の影響を明らかにし、加えて成形温度を上昇させることに伴うジュート繊維の熱劣化挙動を把握し、繊維劣化を生じないコンパウンド・成形プロセス条件確立に向けた端緒を見出した [134]。

3-2 ジュート/PLA 複合材の PLA 分子量と機械的性質の相関

3-2-1 LFT ペレットおよび射出成形試験片の製作方法

第 2 章における実験と同様、強化繊維には市販の漂白ジュート繊維ヤーン（（株）テ

ザック：K16.5 晒）を、PLA 母材には市販のポリ乳酸（三井化学（株）：レイシア H-100J）を用いた。ジュート繊維は事前乾燥を行わずそのままペレット製作に使用した。

ジュート/PLA の LFT ペレット作製は、第 2 章に示した LFT 製造装置（（株）神戸製鋼所）にて行った。LFT ペレット中のジュート繊維含有率が約 50wt%となるよう、1 本のストランド作製に対し 4 本のジュート繊維ヤーンを用い、樹脂含浸槽出口のストランド引出部のダイスノズルには孔径 2.4mm のものを用いた。樹脂押出機の設定温度は上流部を 250℃、中・下流部を 260℃とし、樹脂含浸槽の外熱ヒータ設定温度は 255℃とした。また、ストランドの撚りは S 方向として撚り角度は 35°とし、ペレットの切断長さは 6mm とした。さらに、LFT ペレットの水分量と射出成形後の PLA 分子量の相関の把握する目的で、ストランドの冷却方法や、LFT ペレットを射出成形に供する前の事前乾燥の条件を変え、含有水分量の異なる LFT ペレット試料として調製した。各 LFT ペレットの作製条件一覧を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Preparing conditions for Jute/PLA LFT pellets.

Sample ID	Cooling methods of Jute/PLA strand	Putruding speed [m/min.]	Drying Conditions of Jute/PLA Pellets
LJF/PLA-1	Dipping in water bath	20	80℃×24hr
LJF/PLA-2	Dipping in water bath	20	-
LJF/PLA-3	Dipping in water bath	20	80℃×25hr
LJF/PLA-4	Showering water mist	20	80℃×25hr
LJF/PLA-5	Showering water mist	20	-
LJF/PLA-6	Air-blowing	10	-
LJF/PLA-7	Air-blowing	10	-
PLA	-	-	80℃×24hr

得られた LFT ペレットから、射出成形機（東芝機械製；IS-100EN、スクリュ直径：40mm）を用いて試験片を成形した。また、比較材として PLA 単体の試験片も作製した。射出条件は、シリンダ・ノズル温度を 190℃、射出圧力を 145MPa とした。

3-2-2 LFT ペレットおよび射出成形試験片の評価試験方法

(1) LFT ペレットの水分含有率測定

射出成形後の PLA 分子量との相関を把握する目的から、Table 3-1 に示した各ペレットの水分含有率を、成形試験に供する前に測定した。測定は、赤外線水分計（FD-660（株）ケツト科学研究所；FD-660）を用い、測定 1 回あたりのペレット量を 10g 程度として行った。同水分計は、精密天秤と中波長赤外線クオーツヒータによる加熱乾燥機能を装備した装置であり、対象物の加熱前後の秤量値の差分を水分として自動算定するものである。

(2) 射出成形材の機械的特性評価

射出成形で製作した各試験片について、第 2 章に記載した方法、条件にて引張試験、曲げ試験、アイゾット衝撃試験を行った。また、射出成形後の加熱乾燥による機械的特性変動の有無を調べる目的から、各試験片を 80℃にて 24 時間アニール処理し、処理後の試験片についても同様に引張試験、曲げ試験、アイゾット衝撃試験を実施した。

(3) 射出成形材中の PLA 分子量の測定

ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC）により、各射出成形材中の PLA および原料 PLA の分子量測定を行った。使用した機器および測定条件を Table 3-2 に示す。標準物質には分子量が既知のポリスチレン（分子量：1,570,000、591,000、139,000、52,500、6,940、3,180）を用いた。また、射出成形材は各 100mg を採取してクロロホルム 8ml に溶解させた後、孔径 0.45μm のフィルターでろ過して試料液とし、測定に供した。

Table 3-2 GPC Equipment and operating condition for measurement of molecular weight of PLA.

Equipment	Showa Denko Shodex GPC-101
Column	Showa Denko LF-804×2
Mobile Phase	Chloroform
Flow Rate	1.0ml/min.
Detector	Refractive Index Detector (Showa Denko Shodex RI-71S)
Column Temperature	40°C
Sample Amount	100μL

3-2-3 実験結果および考察

Table 3-1 に示した各試料について、射出成形前の LFT ペレットの水分含有率、成形材の機械的特性および成形材中の PLA 分子量の測定結果一覧を Table 3-3 に示す。本実験では、第 2 章での試験評価と異なりジュート繊維の事前乾燥を行わず、また、ペレット調製時のストランド冷却条件やペレット調整後の乾燥有無をパラメータとしたところ、LFT ペレットの水分含有率はこれらの条件によって大きく異なった。ストランド冷却条件に関しては、水冷した場合にはペレットの水分含有率が 2wt% ないし 6wt% となったのに対し、空冷した場合には水分含有率を概ね 1wt% 台に抑えることができる。また、ペレットの加熱乾燥に関しては、乾燥を行った試料では水分含有率は 1wt% 以下と低くなっていることから、ペレットに調製した後もジュート繊維に含まれる水分を除去することは可能であるといえる。

Table 3-3 Evaluation results on LJF/PLA LFT pellets and injection-molded specimens.

Sample ID	Moisture content of Jute/PLA pellets [%]	Properties of injection-molded composites			
		Mw of PLA	Tensile strength [MPa]	Flexural strength [MPa]	Izod impact strength [kJ/m ²]
LJF/PLA-1	0.828	35,000	58.0	97.7	2.31
LJF/PLA-2	6.157	17,000	20.0	39.3	1.97
LJF/PLA-3	0.894	32,000	50.3	83.5	2.07
LJF/PLA-4	0.646	37,000	62.2	98.8	2.21
LJF/PLA-5	2.097	26,000	23.9	54.3	1.92
LJF/PLA-6	1.300	26,000	35.7	69.3	1.77
LJF/PLA-7	1.125	30,000	49.6	82.1	2.17
PLA	0.080	60,000	42.9	67.6	1.78

Fig.3-2 に、射出成形前に測定した LFT ペレットの水分含有率と、射出成形材の PLA 分子量との関係を示す。両者の間には明白な相関があり、ペレット水分含有率が高いほど成形材の PLA 分子量が低下する傾向から、ペレットに含まれていた水分が射出成形工程にて PLA と反応し、加水分解が進行していることが判る。なお、原料 PLA のみを

射出成形した試料の PLA 分子量は 60,000、ジュート/PLA ペレット中の PLA 分子量はペレットの調製条件に関わらずほぼ一定の 47,000 程度であり、ペレット化工程においては、PLA の若干の分解は進行するものの大きな分子量低下は生じないことが判った。これに対し、Fig.3-1 に示すように、水分を 6.2%含む LFT ペレットの射出成形材では、PLA 分子量は 17,000 まで低下した。ジュート繊維が水分を多量に含有した状態のコンパウンドを成形に供することは、成形後の PLA 分子量を著しく低下させる要因となり、分子量低下を抑制するには、コンパウンド後の水分含有率をできるだけ低減させることが肝要といえる。

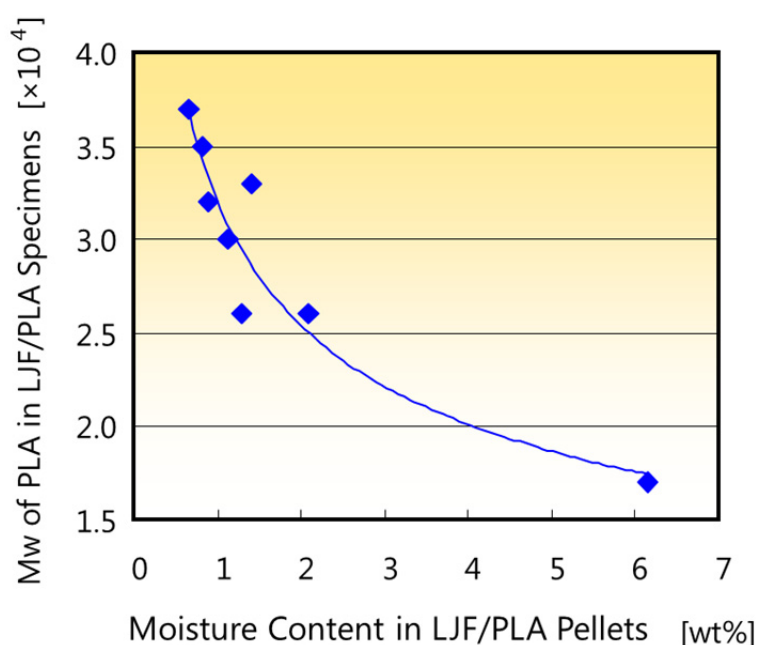


Fig.3-2 Relationship between the moisture contents in LjF/PLA pellets and the average molecular weights of PLA matrices in LjF/PLA specimens.

Fig.3-3 に、射出成形材の PLA 分子量と引張強度との関係を示す。両者の間にも明白な相関があり、射出成形工程における PLA の分子量低下が複合材の機械的特性の低下をもたらしていることが判る。PLA 単体の射出成形材の引張強度が約 43MPa であったのに対し、分子量低下の著しいジュート/PLA 成形材の引張強度にはこれを下回るものもあることから、ジュートによる補強効果以上にマトリックスである PLA の加水分解による劣化が複合材の機械的特性に影響を及ぼしていることが明らかである。この相関は、Table 3-3 に示した曲げ強度についても同様の傾向であった。これらの結果から、

より高い複合材の機械的特性を達成するためには、コンパウンド及び射出成形工程における PLA の分子量低下を極力抑制することが必須であるといえる。Fig.3-3 では、PLA の分子量と複合材の引張強度は線形的に相関している。複合材中のマトリックス PLA の分子量を単体の場合と同じ 60,000 程度に保つことができれば、複合材料の引張強度を大きく改善されることが期待できる。

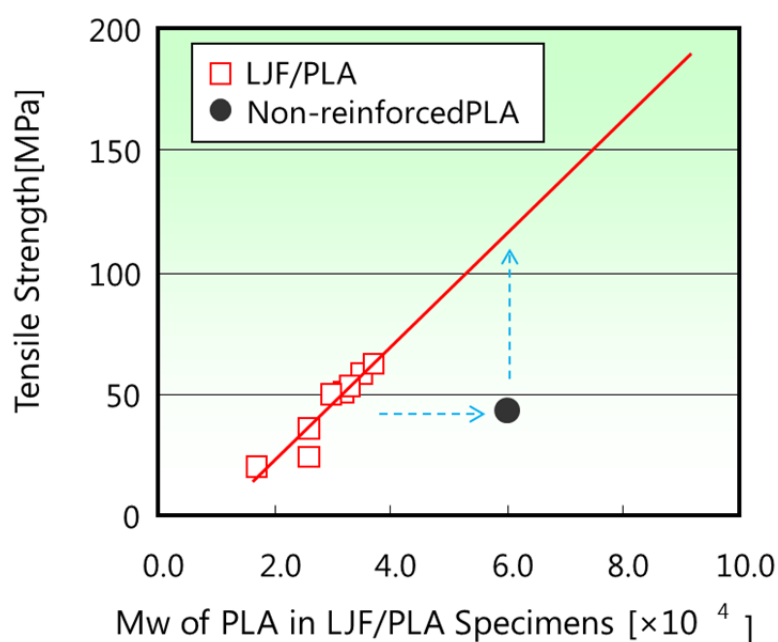


Fig.3-3 Relationship between the average molecular weights of PLA matrices and tensile strengths of LJF/PLA specimens.

Table 3-4 に、各射出成形材の 80℃アニール処理後の機械的特性値を、アニール処理前の特性値と比較して示す。殆どの試験材でアニール処理を行うことで機械的特性値は大幅に低下し、最も水分含有率の低い（0.65wt%）LFT ペレットから作製した試料⑥でも、引張強度は 63MPa から 39MPa に、曲げ強度は 56MPa から 36MPa に低下している。

Table 3-4 Evaluation results on mechanical properties of as-molded and annealed LJF/PLA specimens.

Sample ID	Moisture contents of LJF/PLA pellets [%]	Tensile strength [MPa]		Flexural strength [MPa]		Izod impact strength [kJ/m ²]	
		As-molded	Annealed	As-molded	Annealed	As-molded	Annealed
LJF/PLA-1	0.828	58.0	33.7	97.7	68.5	2.31	2.73
LJF/PLA-2	6.157	20.0	8.2	39.3	25.0	1.97	1.65
LJF/PLA-3	0.894	50.3	32.7	83.5	56.2	2.07	2.06
LJF/PLA-4	0.646	62.2	39.3	98.8	76.4	2.21	1.93
LJF/PLA-5	2.097	23.9	18.1	54.3	35.8	1.92	1.72
LJF/PLA-6	1.300	35.7	16.8	69.3	43.1	1.77	1.98
LJF/PLA-7	1.125	49.6	20.5	82.1	49.0	2.17	1.90
PLA	0.080	42.9	-	67.6	-	1.78	-

試料⑥のアニール処理前後の外観変化を Fig. 3-4 に示す。アニール処理後には試験片は白化しており、⑥以外の他の試料もこれと同様の白化現象を示した。Photo 3-1 には、アニール処理を行わない場合および行った場合の試料⑥の引張破断面を示す。両者には繊維、樹脂および界面接着状態に大きな差異は認められなかった。これらの観察結果から、射出成形材のアニール処理による試験片の白化や機械的特性の低下は、加熱によってジュート繊維に含まれていた水分が PLA の加水分解を引き起こし、PLA の分子量低下を招いたことが主因と考えられる。なお、射出成形材で生じたような PLA の白化現象は、LFT ペレットの加熱乾燥時には見られなかった。両者の挙動から推察すると、LFT ペレットの段階での加熱乾燥では、ジュート繊維の含有する水分はペレット端面から放散しやすいために PLA の著しい劣化は生じにくい一方、射出成形材ではジュート繊維に残存している水分が外部に逃げにくく、加熱によって容易に PLA の加水分解反応を引き起こすものと考えられる。すなわち、いったん射出成形材に加工した後での加熱処理は、ジュート繊維の乾燥効果は得られずむしろ PLA の劣化を招くこととなる。PLA の加水分解抑制のためのジュート繊維からの水分除去は、少なくとも射出成形前の LFT ペレットの段階で行う必要があり、さらには、より上工程である LFT ペレットを作製す

る段階で行うことがより望ましいと考えられる。

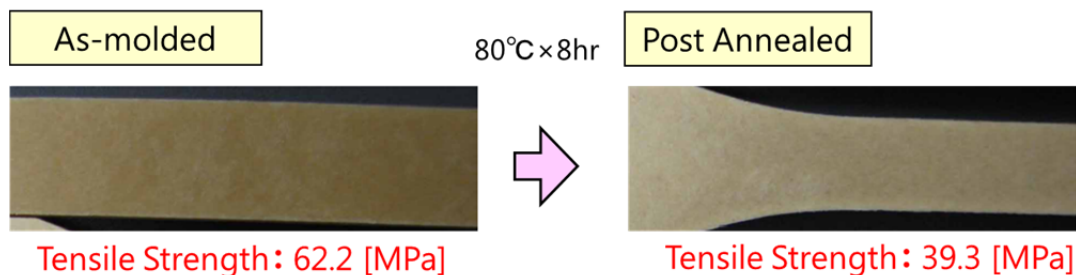


Fig.3-4 Discoloration of LJF/PLA specimens with annealing at 80°C for 8hr.

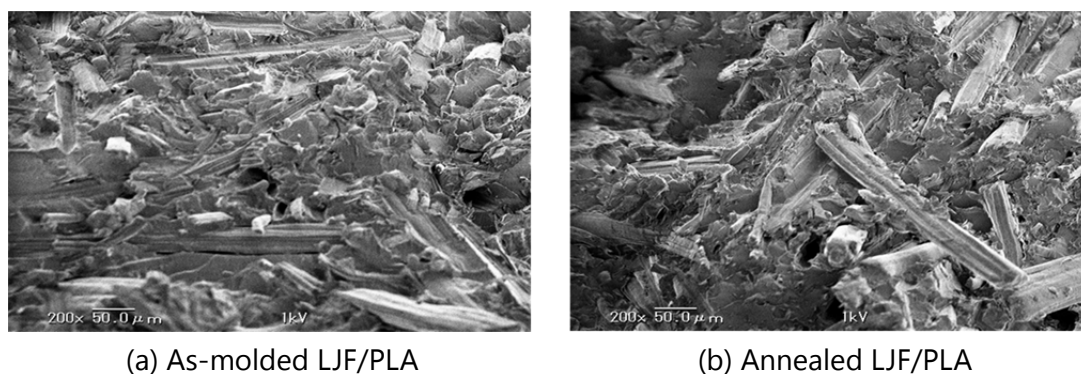


Photo 3-1 SEM photographs of fracture surface of tensile test specimens.

3-3 加水分解抑制剤による PLA 分子量低減抑止の効果

前項では、ジュート繊維/PLA の LFT ペレットから射出成形材を得るプロセスにおいて、ジュート繊維に含まれる水分が PLA の加水分解の原因となり、ジュート/PLA 複合材の機械的特性を低下させることが判った。複合材の機械的特性確保のためには、射出成形工程以前の段階でジュート繊維からの水分除去を行うことが肝要である。しかし、前項の実験では、LFT ペレットを加熱乾燥して水分含有率を 0.65wt%まで低減した場合でも、PLA 分子量の低下は不可避であった。そこで本項では、本成形プロセスにおける PLA 分子量低下を極力低減させることをねらいに、加水分解抑制剤を使用して LFT ペレットの作製とその射出成形材の特性評価を行い、同剤による PLA 分子量低下抑止の効果ならびに複合材の機械的特性に与える影響を調べた。

3-3-1 本実験で使用した加水分解抑制剤の基本構造と反応機構

本実験で使用した加水分解抑制剤は、カルボジイミド系化合物（日清紡ケミカル株式会社；LA-1）である。カルボジイミドは、分子中に化学式 $-N=C=N-$ の官能基、およびその構造を含む化合物の総称であり、1800 年代の中盤に初めて合成が確認されて以来、その優れた反応性から多くの用途で展開が進んでいる [66]。また、近年ではポリエステルをはじめとする汎用樹脂や PLA に代表される生分解性樹脂の耐久性付与剤として着目されている。これは、ポリエステル類の加水分解の促進要因となるカルボン酸などの酸性基に対するカルボジイミドの反応選択性と反応性が高いためである。Fig.3-5 に、カルボジイミドのカルボン酸基に対する反応機構を示す [154]。PLA などポリエステルの高分子鎖中に存在するエステル結合には加水分解性があり、一部の分子鎖が加水分解するとその末端にカルボン酸基が生成する。この末端カルボン酸は自己触媒反応を引き起こし、水分が存在する高温環境下でポリエステルの分解・低分子低下を助長させることが知られている。カルボジイミドは、この末端カルボン酸と反応して不活性化させ、カルボキシル基濃度を低減させる「封止作用」により、加水分解の進行を抑制する。本実験で使用した加水分解抑制剤 LA-1 は、軟化点が 55°C 、平均粒径 1mm 未満の白色粉末状であり、樹脂ペレットに事前混合して用いることができる。また、同剤は毒性も低く、食品容器などに使用できる物質としてポリオレフィン等衛生協議会が定めた自主基準であるポジティブリストにも登録されている [155]

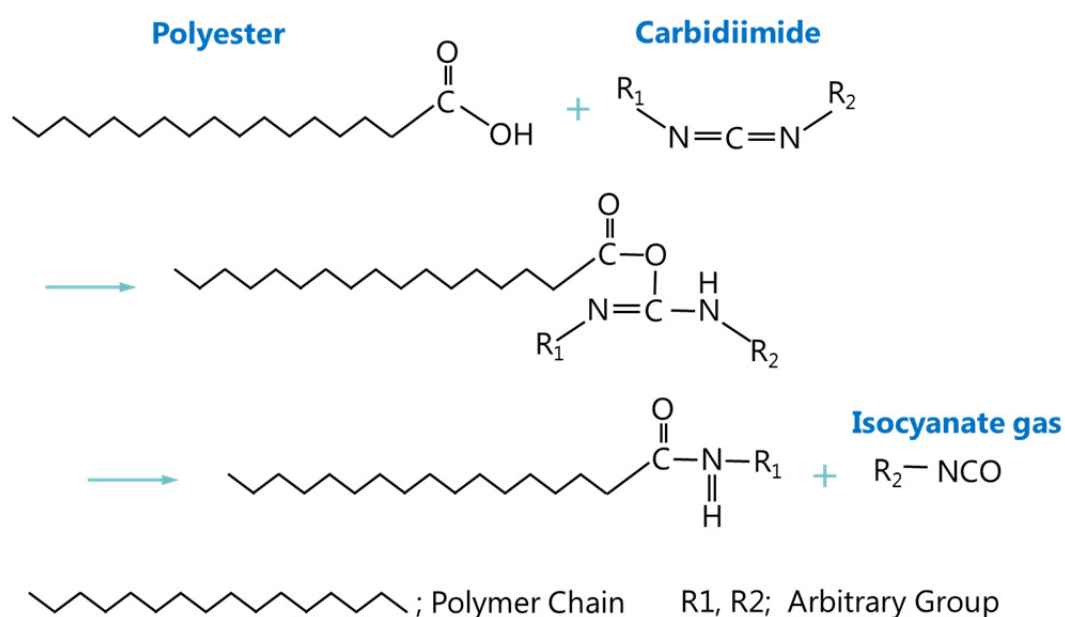


Fig.3-5 Capping reaction of carbodiimide with carboxylic group at the end of polymer chain.

3-3-2 実験方法

PLA 樹脂には、ユニチカ（株）製テラマック TE-8000×3N を使用した。ジュート/PLA 組成の LFT ペレット作製にあたり、加水分解抑制剤 LA-1 を PLA ペレットに対し事前に 1.0wt% 添加し、ドライブレンドして用いた。以降は、3-2.項に示した方法に従って LFT ペレット作製、その射出成形ならびに成形材の特性評価を行った。

3-3-3 試験結果および考察

Table 3-5 に、LFT ペレットの水分含有率と PLA 分子量、射出成形材の引張強度、曲げ強度、アイゾット衝撃値ならびに成形材の PLA 分子量の一覧を示す。なお、表中の Jute/PLA/0% が LA-1 を添加していない試料であり、Jute/PLA/1%-1 および Jute/PLA/1%-2 が LA-1 を PLA に 1.0wt% 事前添加した試料である。また、Jute/PLA/0% および Jute/PLA/1%-1 については、ペレット作製後に乾燥器にて 80℃ 乾燥を行い、以降の成形および評価に供した。

Table 3-5 Evaluation results on LJT/PLA LFT pellets and injection-molded specimens.

Sample ID	LA-1 [wt%]	LFT pellets			Injection-molded specimens			
		Oven-Dried	Water content [%]	Mw of PLA	TS [MPa]	FS [MPa]	IS [kJ/m ²]	Mw of PLA
Jute/PLA/0%	0.0	Yes	0.07	27,000	30.3	68.2	3.95	17,000
Jute/PLA/1%-1	1.0	Yes	0.08	35,000	71.5	122.4	4.59	34,000
Jute/PLA/1%-2		No	0.83	36,000	71.8	135.3	5.09	35,000
PLA	-	-	0.07	69,000	52.1	93.1	2.06	70,000

TS; Tensile Strength, FS; Flexural Strength, IS; Izod Impact Strength

Jute/PLA/0%の PLA 分子量は、LFT ペレットの段階で 27,000、射出成形後には 17,000 まで大きく低下したのに対し、LA-1 を添加した両試料は、LFT ペレットおよび射出成形材とも分子量が 35,000 前後であり、射出成形工程での分子量低下を抑制できた。また、

これらの試料では射出成形材の機械的特性にも高い値が得られ、加水分解の抑制が複合材の機械的特性向上に不可欠であることが改めて裏付けられた。さらに、LFT ペレット段階の水分含有率に着目すると、Jute/PLA/1%-1 は Jute/PLA/0% とほぼ同等の 0.08wt%、Jute/PLA/1%-2 はその約 10 倍にあたる 0.83wt% であったが、水分含有率の高い後者でも射出成形工程での分子量低下が抑制されている。すなわち、本プロセスにおいて LA-1 を有効に作用させ射出成形工程での PLA 加水分解を抑制するためには、LFT ペレットの水分含有率を、乾燥などの方法によって少なくとも 0.8wt% 程度以下まで低減させる必要がある。Fig.3-6 に、ジュート/PLA ペレットを 80℃ で乾燥させた場合の経過時間に対する水分含有率の変化の一例を示した。前項でも触れたように、LFT ペレット製造装置にて作製したジュート/PLA ペレットの端面にはジュート繊維が露出しており、ここから水分が蒸発するため、5 時間以内の乾燥で容易に水分含有率を 0.1wt% 以下まで乾燥することが可能である。

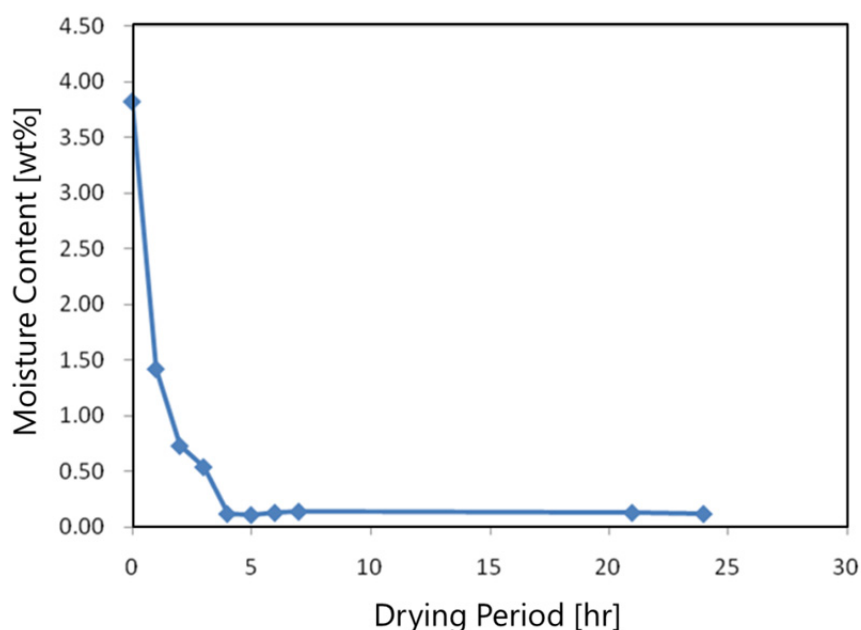


Fig.3-6 Decrease in moisture content of Jute/PLA LFT pellets with drying at 80℃.

一方、本プロセスに残る課題として、LFT ペレット作製工程における PLA 分子量低下の抑制が挙げられる。PLA 単体で成形した場合に比較し、LFT ペレットでは加水分解抑制剤を使用した場合でも分子量は半分程度に低下している。ペレット化プロセスでは、

PLA は樹脂混練機にて溶融押出され樹脂含浸槽に滞留するため、一定の分子量低下は避けがたいものと考えられるが、使用するジュートの水分含有率を予め減少させることで、工程中で生じている PLA の加水分解の抑制が期待できる。

3-4 ジュート連続長繊維の乾燥技術の検討

前項にて、加水分解抑制剤がジュート/PLA LFT ペレットを射出成形する際の PLA 分子量低下抑止に大きな効果を示すものの、LFT ペレット作製工程においては依然 PLA 分子量の低下が生じており、その防止にはジュート繊維の事前乾燥による水分含有率低減が不可欠であることが示唆された。天然繊維強化 FRP の水分という観点では、FRP の状態での吸水・吸湿量を評価している研究例が見られるが、成形前の事前乾燥については、ある一定の加熱条件で行っているのみで、乾燥条件に応じた繊維中の水分量の評価している例は少ない。そこで、本項では、種々の乾燥機器を用いてジュート繊維の乾燥を行い、効率的に水分除去するための手法および適正な条件を検討した [156-157]。

3-4-1 実験方法

ジュート繊維の乾燥実験には、3-2.項の実験に使用したのと同じ市販の漂白ジュート繊維ヤーン（（株）テザック：K16.5 晒）を用いた。

乾燥実験は、加熱乾燥、真空乾燥ならびに凍結乾燥を試みるものとして、①オープン型定温恒温器（いすゞ製作所；EPPH-212S）、②シート型バッチ乾燥機（モリミ加工機）、③恒温恒湿槽（エスペック；HUMIDITY CABINET）、④真空定温乾燥器（アドバンテック；DRV-320DA）、⑤凍結乾燥機（東京理化器械；EYELA-FDU-1100）を用いて行った。各装置での設定温度などの試験条件を Table 3-6 に示す。各手法での乾燥開始後、15 分、30 分、1 時間、2 時間、3 時間、4 時間、24 時間、48 時間にて供試ジュート繊維の一部を採取し、直ちにその水分含有率を測定した。水分含有率の測定は、3-2.項の実験と同様、赤外線水分計（FD-660（株）ケツト科学研究所；FD-660）を用いて行った。

また、この上記の実験でジュート繊維の水分除去効果が高いことが認められた①オープン型定温恒温器および⑤凍結乾燥機による乾燥方法については、実際に乾燥を施した

ジュート長繊維を用いた LFT ペレットの調製、その射出成形ならびに成形材の引張試験、曲げ試験、アイゾッド衝撃試験を、3-2.項と同様の装置および条件にて行った。

Table 3-6 Equipment and operating conditions for drying Jute fiber.

Drying Equipment	Drying Conditions
①Oven-Type Drier	80℃ in circulated air
②Sheet Hot Drier	80℃ in non-circulated air
③Humidity Cabinet	80℃, 0%R.H. in non-circulated air air
④Vacuum Drier	80℃ in vacuum
⑤Freeze Drier	-60℃ in vacuum

3-4-2 ジュート繊維の乾燥実験結果および考察

Fig.3-7 に、各乾燥手法によるジュート繊維の水分含有率の推移を示す。いずれの乾燥手法においても乾燥開始後 15 分で大きな水分の減少が見られ、水分含有率は 10wt% 強の初期値から 3~6wt%まで低下した。以降、水分含有率は漸減ないし横ばいの傾向を示し、②シート型バッチ乾燥機や③恒温恒湿槽による乾燥では、乾燥開始から 4 時間後においても 4~5wt%程度に下がるに留まった。これら両法は、乾燥器チャンバー中の空気循環がない方式であることから、時間が経過してもジュート繊維からの水分の揮発が進みにくいものと考えられる。また、④真空定温乾燥器もチャンバー中の空気循環のない方式であるが、加熱に加え系内を脱気していることで、②や③の方式よりも繊維からの水分除去が進み、より低い水分含有率まで下がったものと考えられる。一方、①オーブン型定温恒温器および⑤凍結乾燥機による乾燥では、乾燥開始から 30 分~4 時間にかけて徐々に水分除去が進行し、4 時間後には水分含有率がそれぞれ約 1.6wt%、1.3wt%まで低下した。

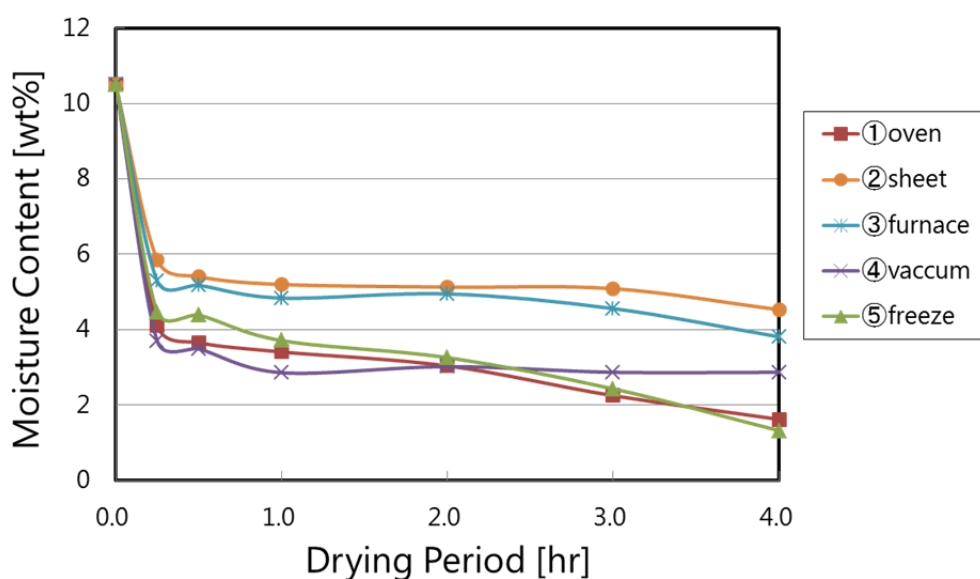


Fig.3-7 Decrease in moisture content of Jute fiber with various drying methods.

①オーブン型定温恒温器および⑤凍結乾燥機による乾燥の2法については、4時間経過時にも水分が減少する傾向にあったことから、乾燥時間を48時間まで延長して測定を継続した。両手法による、乾燥開始から24時間および48時間における水分含有率をプロットしたグラフをFig.3-8に示す。48時間経過時点の水分含有率は、①オーブン型定温恒温器による乾燥でおよそ2wt%程度であったのに対し、⑤凍結乾燥機による乾燥ではより低い1wt%程度まで下がった。これは、オーブンで乾燥させた場合にはジュート繊維に含まれる水分を揮発させるのにムラができるのに対し、凍結乾燥機ではチャンバー内を真空状態にするため、繊維の水分をムラなく取り除くことができるためと推察される。以上の結果より、本実験で試みた乾燥手法の中では、ジュート繊維を1日以上かけて凍結乾燥することで最も水分含有量を減少させられることが判った。

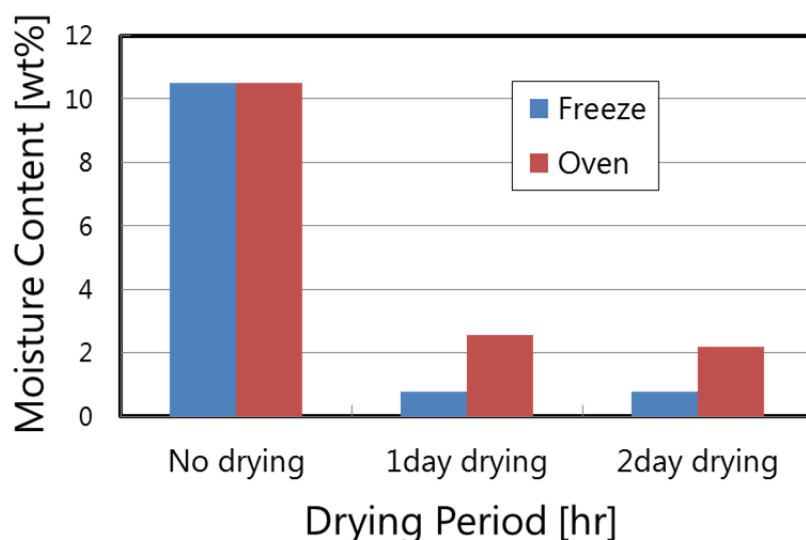


Fig.3-8 Decrease in moisture content of Jute fiber in 1day and 2day drying.

3-4-3 乾燥ジュート繊維を用いたジュート/PLA 複合材の特性評価結果および考察

前項の乾燥実験結果から水分除去に効果の高いことが明らかとなった、①オープン型定温恒温器および⑤凍結乾燥機を用いてジュート長繊維の乾燥を行い、乾燥済みの各繊維を強化材として LFT ペレットを調製、さらにその射出成形を行って成形材の特性を調べた。Table 3-7 に、LFT ペレットの PLA 分子量および成形材の機械的特性値を、PLA 単品射出成形品の特性値と併せて示す。各材の PLA 分子量の比較から、いずれの繊維乾燥処理からのジュート/PLA ペレットでも、ペレット化工程で一定の PLA 加水分解が生じているものの、Table 3-5 に示したジュートの事前乾燥を行わない場合に比較して PLA 分子量は高く、事前乾燥を行うことである程度加水分解を抑制できることが判った。この結果、成形材の機械的特性はいずれも PLA 単体よりも高い値を示している。

Table 3-7 Evaluation results on LJF/PLA LFT pellets and injection-molded specimens prepared with oven-dried and freeze-dried dried jute fiber.

Sample ID	LA-1 [wt%]	LFT Pellets	Injection-molded specimens		
		Mw of PLA	Tensile strength [MPa]	Flexural strength [MPa]	Izod impact strength [kJ/m ²]
Oven-dried Jute/PLA	2.0	53,000	64.9	134.8	3.98
Freeze-dried Jute/PLA	2.0	54,000	65.2	147.5	4.39
PLA	-	60,000	42.9	67.6	1.78

乾燥手法の効果の比較という点では、凍結乾燥法はオープン乾燥法に比べ 48 時間乾燥後の繊維の水分含有率が低かったことから、LFT ペレット化工程での PLA 分子量低下がより抑制され、複合材の機械的特性値も高くなることが期待されたが、両乾燥法での各評価値にはさほど顕著な差は見られなかった。両手法による乾燥処理後のジュート繊維の水分含有率は 1~2wt% の範囲にあり、この域では、加水分解抑制剤を添加している本実験系において、コンパウンディング・成形プロセス中での PLA 加水分解の程度、ひいては複合材の機械的特性には大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。

前項および本項の実験結果から、凍結乾燥とオープン乾燥が LFT ペレット作製にあたる繊維の事前乾燥法として有用で、ペレット化工程での PLA 分子量低下に一定の効果を果たすことが判った。ただし、凍結乾燥法は処理コストが高く、かつ手間がかかるために工業的に実用化することは難しく、ジュート繊維の事前乾燥にはオープンによる加熱乾燥が望ましいといえる。その反面、加熱乾燥では、乾燥温度や処理時間によってはジュート繊維の熱劣化を生じるという懸念が課題として残った。

3-5 非加水分解型バイオマス樹脂を用いたジュート強化複合材の試作と評価

本研究にて複合材料のマトリックス樹脂の対象としている PLA は、融点が 170℃ 程度であることから比較的低温で容易にコンパウンディングや成形加工を行うことができ、一方、前項までに示した通り、水分の存在下で加水分解による分子量の低下を生じ、ひいては複合材料の特性低下をもたらす。そこで本項では、加水分解性のない植物由来樹脂であるポリアミド 11 に着目し、本研究にて提案するジュート繊維との LFT ペレッ

ト化および射出成形プロセスに適用し、特性の評価ならびに成形加工プロセス上の課題抽出を試みた [134]。

3-5-1 ポリアミド 11 (PA11) の特徴と基本物性

ポリアミド 11 (PA11) は、トウゴマ (学名 *Ricinus Communis*) という熱帯東部アフリカとインドを原産とする植物の種子から抽出したひまし油より製造できる。その分子構造を Fig.3-9 に、PLA と比較した基本特性を Table 3-8 に示す。PA11 は、融点は 190°C 前後と PLA より高いが、柔軟性に富み、PLA に比較して耐熱性や耐衝撃性に優れるエンジニアプラスチックである。また、ポリアミド 11 は全てのポリアミドの中で最も低い吸水率を示し、加水分解性の極めて低い 100%植物由来のプラスチックでもある [158]。優れた物性に加え環境対応にも適していることから近年需要が急増しており、包装、自動車の燃料用・エアブレーキ用チューブ、海底油田の採掘用パイプなどに多量に採用されている。また、最近では、その柔軟性を活かしてノートパソコンのコネクタカバーに適用される新たな適用例も見られ、環境負荷の低い樹脂として耐久材分野での用途拡大が見込まれている。本研究では、アルケマ社の射出成形用の基本グレードである Rilsan® BMF O を実験に用いた。

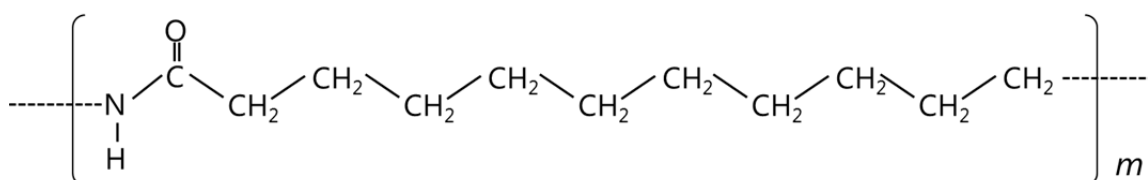


Fig.3-9 Chemical structure of polyamide 11.

Table 3-8 Property data of PA11 and PLA

Property	PA11*	PLA**
Specific Gravity	1.02	1.49
Melting Point [°C]	189-193	170
Tesile Streigth [MPa]	40	54
Tensile Yield Elongation [GPa]	6	2
Charpy Impact Strength (23°C) [kJ/m2]	8	2.0
HDT (0.45MPa) [°C]	132	145

* Catalogue data of Alkema 'Rilsan® BMF O' grade

** Catalogue data of Unitika 'Terramac®TE-8000' grade

3-5-2 実験方法

PA11（アルケマ社；Rilsan® BMF O）をマトリックス樹脂に用いて、ジュート繊維含有率が 50wt%の LFT ペレット調製、その射出成形による試験片作製ならびに機械的特性評価を、3-2.項に示したものと同様の装置および方法にて行った。なお、ジュート連続繊維は、乾燥器にて 80°C 事前乾燥させたものを LFT ペレット調製工程に使用した。また、LFT ペレット調製の際の混練押出機の設定温度は 240～250°C、樹脂含浸槽の設定温度は 255°C とした。射出成形材の特性評価として、引張試験、曲げ試験を行った。

3-5-3 実験結果および考察

PA11 の融点は PLA の融点より約 20°C 高いが、LFT ペレットの調製は PLA の場合とほぼ同様の混練機ならびに樹脂含浸槽の設定温度で、10m/分のストランド引取速度にて可能であった。Photo 3-3 に、本実験で得られた 50wt%-ジュート/PA11 組成の LFT ペレットを示す。その外観はジュート/PLA ペレットと同様に薄黄色であり、顕著な樹脂や繊維の劣化は生じていないことが窺われる。



Photo 3-3 The appearance of 50wt%-Jute/PA11 LFT pellets.

一方、このペレットの射出成形において、成形機のシリンダ温度を変えて成形した各試験片を Photo 3-4 に示す。成形温度がジュート/PLA の場合と同じ 190℃では成形材中のジュート繊維の分散状態が極端に悪いことから、シリンダ設定温度を 200℃、220℃に高めて成形を行ったが、200℃では繊維分散の改善は見られず、220℃では繊維分散の改善はあるものの試験片全体が黒色となった。

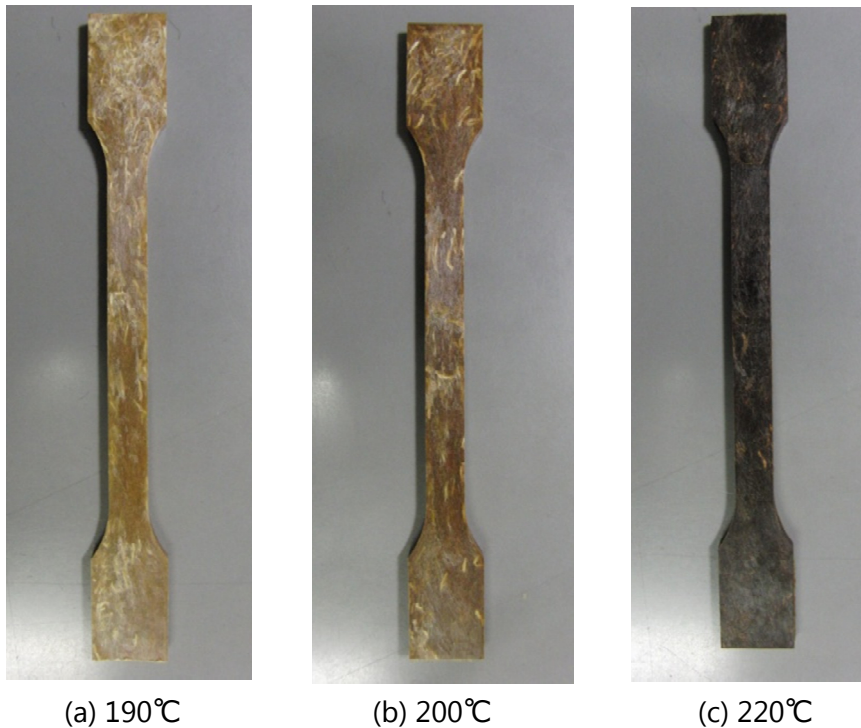


Photo 3-4 The appearance of injection-molded Jute/PA11 specimen at various molding temperature.

上述のジュート/PA11 試験片の引張強度および曲げ強度を、PA11 単体の成形品の特
 性と併せて Fig.3-10 に示す。成形温度 220℃の試験片では、外観上はジュート繊維の分
 散が改善されていたものの、引張強度、曲げ強度の値は 190℃ないし 200℃成形の場合
 よりも低下しており、PA11 単体の特性値をも下回る結果となった。以上の、220℃成形
 における試験片の黒変および機械的特性の低下から、同温度の成形ではジュート繊維が
 熱劣化をきたし、強化材としての補強機能が低下しているものと推察される。このジュー
 ト繊維の熱劣化挙動を確認するため、220℃に設定した乾燥器中にジュート繊維単体
 を 24 時間保持したところ、Photo 3-5 に示すように繊維は黒く焦げ、極めて脆い状態
 となることが判った。哈らは、コットン、ラミー、ケナフの加熱による変色と繊維強度
 との関係を調べ、加熱による色差が大きくなるほど強度が低下することを明らかにして
 いる [63]。本実験での乾燥器による熱処理は、ジュート繊維の置かれた雰囲気は射出
 成形工程とは異なる（空気中にあるか、PA11 中に存在しているか）ため単純に詳細比
 較はできないが、射出成形工程のシリンダ内である温度以上にさらされる結果、ジュー
 ト繊維の熱劣化による特性低下が確実に進行するものと考えられる。

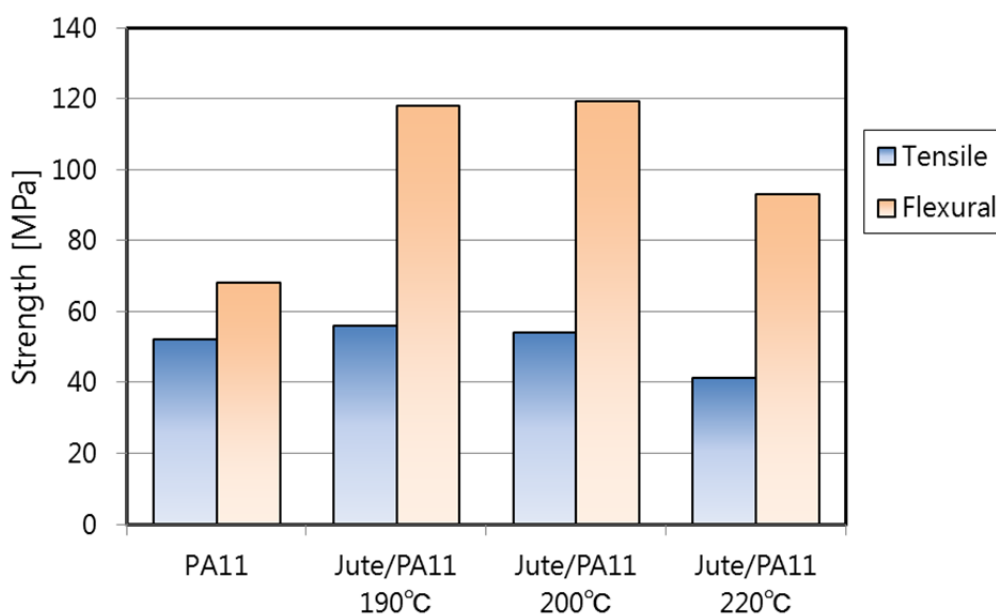


Fig.3-10 Tensile and flexural strength of Jute/PA11 injection-molded specimen.



Photo 3-5 Jute fiber yarn heat-decomposed at 220°C for 24hr.

以上の知見から、本成形プロセスにおいてジュート/PLA 複合材の外観や機械的特性を確保するためには、前述したジュート繊維の十分な事前乾燥に加え、ジュート繊維の高温劣化挙動を見極め、プロセス温度を繊維劣化の生じない領域に制御することが必須であると言える。

3-6 結言

本章では、ジュート/PLA 複合材のコンパウンディング・成形プロセスにおいて PLA の加水分解を抑制する観点から、各工程における加水分解の進行とそれが複合材の機械的特性に与える影響を定量的に把握した。特に、加水分解抑制剤の添加効果の検証、ならびにジュート長繊維の最適な事前乾燥手法の検討を行った。さらに、加水分解性の低いバイオマス樹脂である PA11 をマトリックス樹脂に用い、ジュート/PA11 複合材の特性評価ならびに成形加工プロセス上の課題抽出を試みた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) ジュート/PLA 複合材の機械的特性はマトリックス PLA の分子量に相関し、その PLA 分子量は、射出成形前の LFT ペレットの水分含有率が高いほど、成形工程で生じる加水分解作用によって低下する。
- (2) LFT ペレットの水分含有率は、その調整時にストランドを水冷せず空冷すること、あるいは調製後に加熱乾燥することで低減することができ、射出成形における PLA 分子量低下を抑制することができる。一方、射出成形試験片を加熱すると、ジュート繊維に残存していた水分が PLA の加水分解を引き起こし、分子量の低下を生じる。
- (3) 本実験で使用したカルボジイミド系加水分解抑制剤は、ジュート/PLA ペレットの射出成形工程における PLA 分子量低下を抑制し、複合材の機械的特性確保に有用である。同剤を有効に作用させるためには、LFT ペレットの水分含有率を少なくとも 0.8wt% 程度以下に低減させる必要がある。

(4) ジュート長繊維に含まれる水分の低減には凍結乾燥法が最も有効である。一方、コンパウンディング・成形プロセス中での PLA 分子量低下抑制と複合材の機械的特性確保の点からは、凍結乾燥法に比べてより工業的に実用しやすいオーブンによる加熱乾燥法もほぼ同等の効果がある。

(5) PA11 をマトリックスとしたジュート強化複合材の試験評価にて、射出成形温度を上げることで成形材中のジュート繊維分散が改善される一方、ジュート繊維の熱劣化により複合材の機械的特性は低下し、ジュート繊維の高温劣化を生じさせないコンパウンド・成形プロセス条件を見出すことの重要性が示唆された。

第4章 天然長繊維の熱劣化防止のための乾燥・コンパウンド条件の最適化

4-1 諸言

第3章におけるジュート/PLA-LFTペレットの試作・評価において、コンパウンディング工程および射出成形工程におけるPLAの加水分解を抑制することを目的にジュート繊維の事前乾燥方法を検討し、ジュート繊維からの効率的な水分除去には凍結乾燥法および加熱乾燥法が適していることを見出した。また、両工法のうち、工業的に大量・迅速な乾燥処理を行うに望ましい加熱乾燥法を理利用する場合、水分除去を促進させるには乾燥温度を上昇させること、あるいは乾燥時間を長くすることが必要であることを明らかにした。一方、天然繊維であるジュート繊維の加熱乾燥においては、高温曝露されることによるジュート繊維の熱劣化が懸念される。ジュート繊維を含む各種靱皮繊維は、Fig.4-1に示すような階層構造を有している [159]。また、その成分はFig.4-2に示すような化学物質から成っており、ミクロフィブリル化したセルロースを主成分として、その間のマトリックスにリグニンやペクチン、ヘミセルロースなどの不純物、セルロース誘導体を多く含んでいる [160]。ヘミセルロース、セルロースおよびリグニンの熱分解温度はそれぞれ180~350℃、275~350℃、250~500℃とされ [161, 162]、乾燥温度を過昇にする、あるいは長時間の高温乾燥を行うことで繊維としての物性低下を招く可能性がある。したがって、ジュート繊維強化PLAの機械的特性を追求する上では、ジュート繊維の熱劣化を最小限に抑えつつ、効率的に水分を除去できる最適な乾燥条件を見出す必要がある。本章では、種々の条件にて加熱乾燥させたジュート繊維より単繊維を取出してその引張強度の評価を行い、乾燥条件とジュート繊維の熱劣化の進行度との関係を明らかにした。

さらに、高温曝露によるジュート繊維の熱劣化は、事前乾燥時のみならずジュート繊維と樹脂を複合化するコンパウンディング工程でも起こり得る問題である。第2章および第3章で示したLFTペレット化手法においては、強化繊維が熱にさらされるのは樹脂含浸槽を通過する約1秒程度の時間であり、LFTペレット化前後でジュート繊維の変色が殆ど見られなかったことから、その熱劣化は僅少であると考えられる。一方、射出成形材用のコンパウンドを得る代表的手法である二軸混練押出機での混練・ペレット化で

は、外部ヒーターから流入する熱エネルギーおよび混練スクリュにより与えられるせん断発熱で、強化繊維や樹脂は一般的な滞留時間である十数秒から数十秒の間高温にさらされる。本章では、ジュート繊維と樹脂の混練工程における実温を変化させてコンパウンドを調製し、その射出成形材の機械的特性を評価することにより、ジュート繊維の熱劣化度合を調査した。なお、複合材の特性評価においてジュート繊維の熱劣化の影響のみを把握する目的から、樹脂材料には、高温で分解しにくく耐水性や成形性にも優れる高密度ポリエチレン（HDPE）を用い、樹脂劣化という因子を排除して評価を行った。

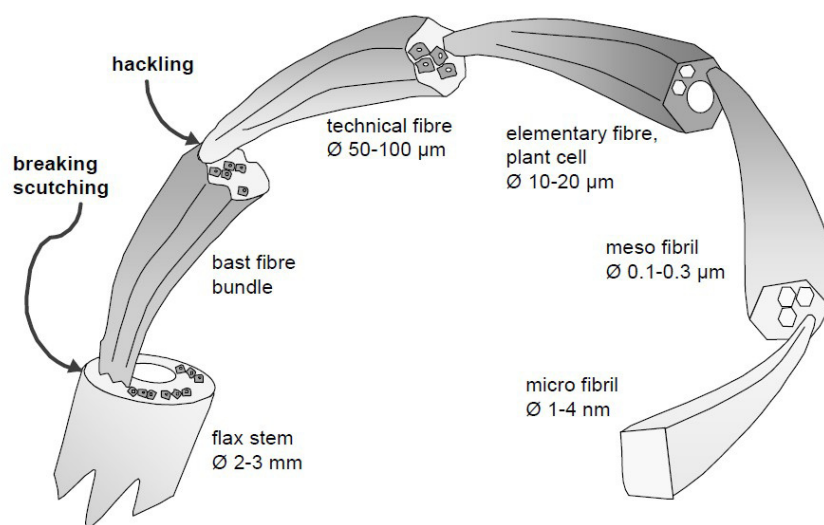


Fig.4-1 A schematic microstructure model of natural bast fiber.

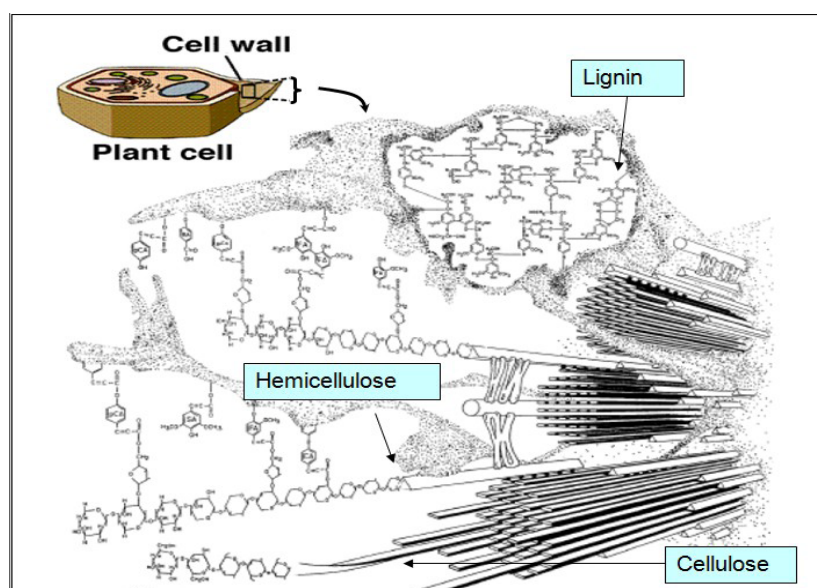


Fig.4-2 Chemical composition of natural plant fiber.

4-2 天然長繊維乾燥条件の最適化（乾燥温度と強度の関係）

4-2-1 材料

本実験におけるジュート繊維には、市販の漂白ジュート繊維ヤーン（（株）テザック：K16.5 晒）をそのまま用いた。

4-2-2 実験方法

(1) ジュート繊維の乾燥および単繊維引張試験

ジュート繊維の乾燥は、オープン乾燥器を用いて行った。乾燥温度は、乾燥器の設定温として 80、90、100、120、150℃の 5 水準とし、乾燥時間は各温度において 1 日間（24 時間）および 2 日間の 2 水準とした。乾燥後、ジュート繊維をほぐして単繊維を取り出し、Photo 4-1 に示すように画用紙に固定し、試験片とした。この試験片を用い、引張試験機（島津製作所製、小型卓上試験機 Ez-s）にて引張試験を行った。引張試験は JIS L1069 に従って実施し、試験速度は 1mm/min、標点間距離は 20mm とした。また、供試体数は一つの乾燥条件につき 30 本とした。加熱乾燥による熱劣化の進行度を検証するため、比較材として乾燥していないジュート繊維についても同様の引張試験を行った。

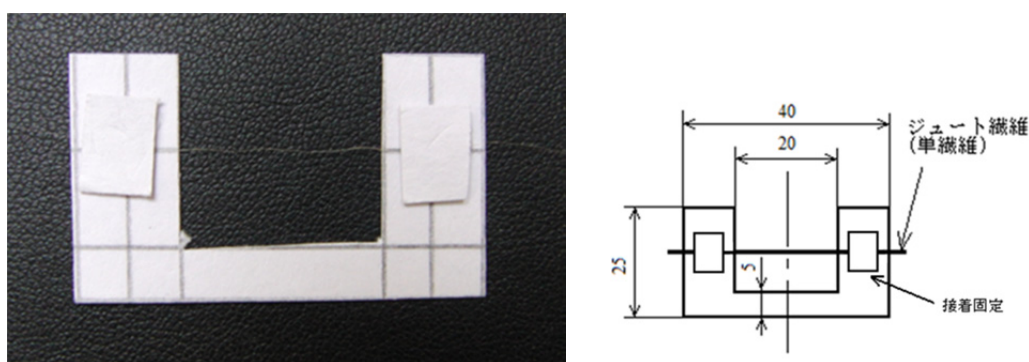


Photo 4-1 A fixture of Jute single fiber specimens for tensile test.

(2) 熱重量分析（TGA）によるジュート繊維の熱分解挙動評価

諸言に述べた通り、ジュート繊維に含まれるヘミセルロース、セルロースおよびリグ

ニンなどの成分はおよそ 180℃以上の温度域で順次熱分解反応を生じ、CO₂ や H₂O など、主としてガス状で低分子の分解成分を放出して、徐々に炭化が進行する。そこで、本章では熱重量分析（TGA ; Thermogravimetric Analysis）を用いてジュート繊維の加熱に伴う重量減少を計測し、熱分解の進行挙動と前項で評価したジュート繊維の引張強度との相関把握を試みた。分析には、熱分析装置（株式会社島津製作所製 ; DTG-60）を使用した。ジュート繊維を 2.5mg 精秤し、内径 5.8mm、高さ 1.5mm のアルミニウム製試料容器に入れて装置に装填し、エアポンプによる空気気流中（100mL/min.）にて室温より 600℃まで 5℃/min にて昇温し、昇温過程における重量変化を計測した。

4-2-3 実験結果及び考察

各温度で1日間および2日間乾燥させたジュート単繊維の引張強さの平均値および標準偏差を Fig.4-3 に示す。天然繊維は、力学的性質に及ぼす寸法の影響が大きく繊維径の増加に伴って引張強度やヤング率が顕著に低下するとの報告があるが [163]、本実験においても、引張強度のばらつきが大きく見られる結果であった。また、強度平均値では 80~100℃の乾燥においても引張強度は低下し、乾燥温度が高くなるにつれて強度低下が大きくなることが判った。また、100℃以上の乾燥温度においては、乾燥時間を長くすると大きく強度低下が進行する。これらの挙動から、当実験における乾燥温度域ではヘミセルロース等の急激な分解は生じないものの、加熱によって水分の脱離や一部の構成成分の変質などが起こり、繊維強度の低下を招いているものと考えられる [135]。

ジュート繊維の熱重量分析の結果を Fig.4-4 に示す。バイオマスの熱分解過程は、組成成分や加熱条件に密接に関連して複雑に進行するものと考えられるが [164]、本実験では、ジュート繊維の重量減少は、①常温から約 220℃までのなだらかな減少、および②その後の 250℃以上における急激な減少のほぼ 2 段階で進行することが判る。①における重量減少は 10%程度であることから、この温度域においては、まずジュートに含まれていた水分が脱離し、その後 180℃以上でヘミセルロースが徐々に分解し始めているものと推定される。一方、②で急激な重量減少が生じる 250℃付近は、セルロースやリグニンの分解開始温度とほぼ一致している。セルロースが水分を抱えている場合には、低温度域からの分解が促進されるとの報告もあり、250℃以上の温度域において、繊維

の基本骨格をなすこれらの成分の熱分解が急速に進行しているものと考えられる [165]。

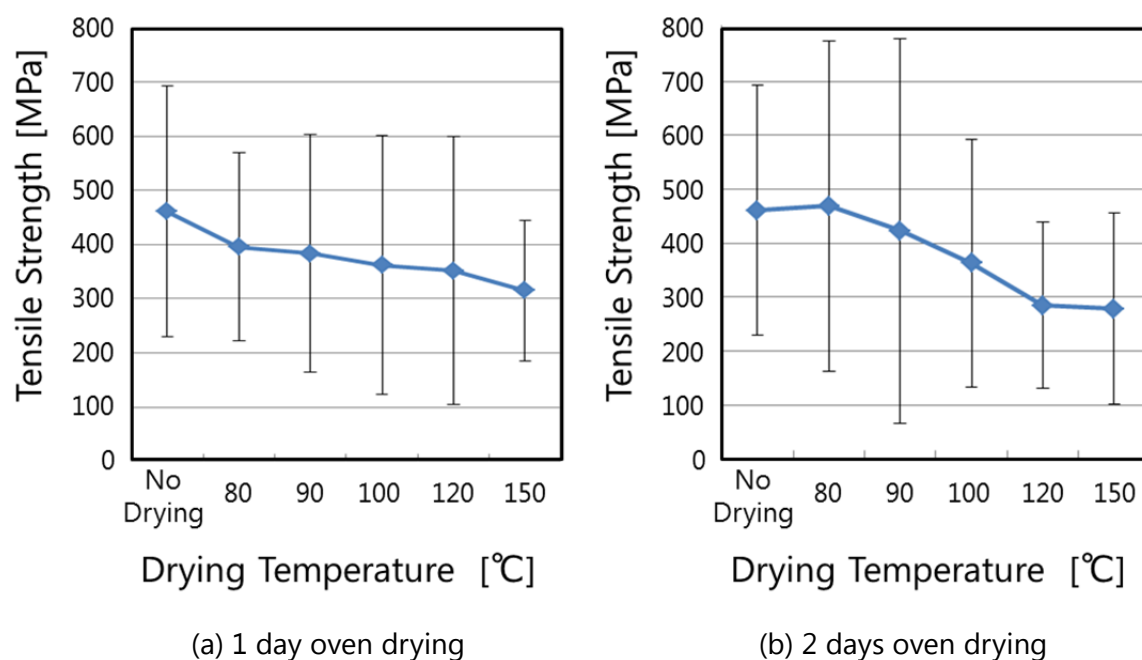


Fig.4-3 Tensile strength of Jute single fiber dried at various temperature.

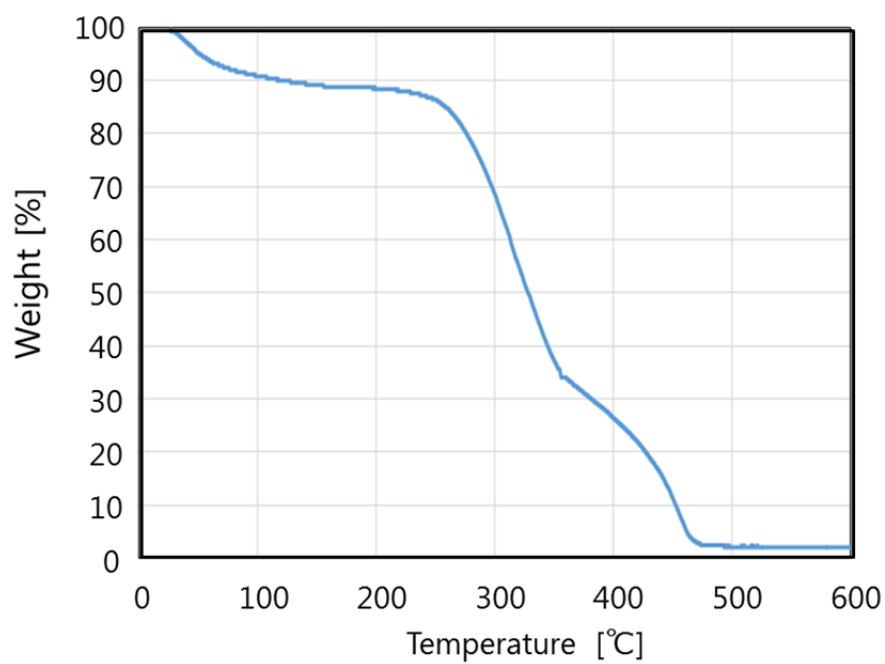


Fig.4-3 Thermogravimetric curve of Jute fibers.

以上の評価から、ジュートの熱劣化をできるだけ抑制して樹脂との複合化を図るには、加熱による事前乾燥 80～100℃程度の温度域で行うことが望ましく、また樹脂との混練工程における実温は 200℃程度以下に保つことが必要であると考えられる。次項においては、この知見を踏まえて二軸混練押出機を用いたジュート/HDPE ペレットの調製とその射出成形材の評価を行い、混練温度がジュート繊維の熱劣化にどのように影響するか、またその熱劣化が射出成形材の機械的特性にどのように影響するのかを把握した。

4-3 ジュート繊維を用いるコンパウンド条件の最適化

4-3-1 実験試料

ジュート繊維には、前項の実験と同一の材料を使用した。本実験は、混練時の加熱によるジュート繊維の劣化度を見極め、コンパウンド条件を最適化することが狙いであるため、複合化する樹脂には高密度ポリエチレン（HDPE；株式会社プライムポリマー製 HI-ZEX 1608J、MFI=18g/10min.）を用いた。諸言にて述べた通り、HDPE は融点が低く、高温において劣化しにくい。さらに、PLA とは異なり加水分解性がないことから、コンパウンド時の樹脂の変質や劣化を要因とする複合材の機械的特性の変動が僅少であり、ジュート繊維の熱劣化の影響のみを評価できるものと判断した。

4-3-2 実験方法

コンパウンド試験には、Photo 4-2 に示す同方向回転噛合型二軸混練押出機（Coperion 社製 ZSK18）を使用した。二軸混練押出機内のスクリュ構成を Photo 4-3 に示す。スクリュ構成内には、上流においてコンパウンド材に高せん断力を与えるニーディングディスク部を設け、下流側 2 カ所に樹脂と強化繊維の混合を促進するミキシングスクリュ部を設けた。



Photo 4-2 Twin screw extruder (Coperion; ZSK18).

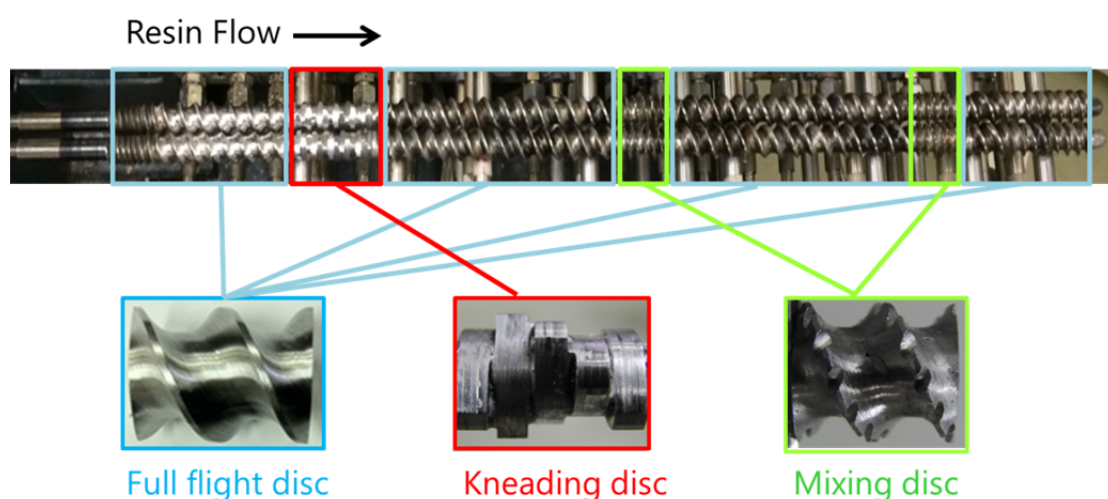


Photo 4-3 Screw configuration of twin screw extruder in compounding experiment.

Fig.4-4 にコンパウンド試験の模式図を示す。HDPE を二軸混練押出機のフィーダより定量供給し、さらにジュート繊維をその下流側の材料供給口から連続供給した。ジュート繊維は、押出機内の混練スクリュで切断されたのち HDPE 中に分散・混合される。混練機の出口より押し出される溶融物を冷却・切断してジュート/HDPE 複合ペレットを得た。Table 4-1 にコンパウンド条件を示す。スクリュの回転数は 200rpm で一定とし、バレルの設定温度を 5 水準として各コンパウンドを得た。なお、Table 4-1 には、実験時に実測した二軸混練押出機のスクリュ出口から出てくる溶融物の温度を併記してい

る。さらに、コンパウンド時の HDPE の劣化有無を確認する比較試験として、Table 4-1 に示した溶融物実温に合わせた温度で HDPE のみの混練を行って、熱履歴を受けた HDPE ペレットを調製した。

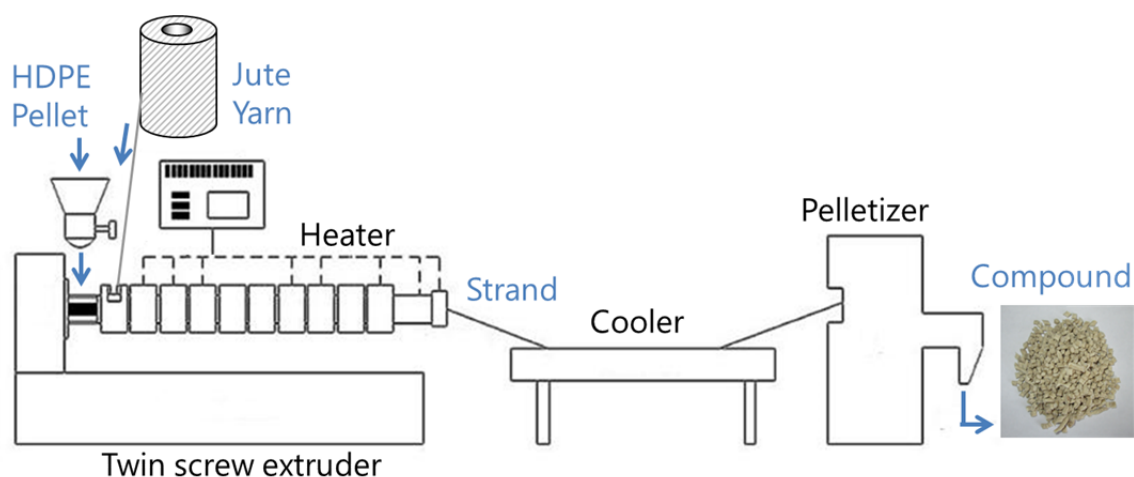


Fig.4-5 A schematic diagram of Jute/HDPE compounding test.

Table 4-1 Operating conditions for preparation of Jute/HDPE pellets.

Screw L/D	40
Screw speed[rpm]	200
Jute Fiber content[wt%]	50
Set Barrel Temperature[°C]	150, 180, 200, 220, 240
Measured Resin temperature[°C]	163, 193, 212, 232, 251

得られた各ペレットから、射出成形機（東洋機械金属株式会社製 PLASTER ET-40V）にて引張試験片を作製した。射出成形条件を Table 4-2 に示す。なお、射出スクリューには標準型のスクリューを使用した。作製した試験片につき、万能試験機（株式会社島津製作所製 Autograph AG-1）を用いて引張試験を行った。

Table 4-2 Conditions for injection molding of Jute/HDPE pellets.

Screw rotation speed [rpm]	150
Injection pressure [MPa]	100
Back pressure [MPa]	2.7
Holding pressure [MPa]	30
Cylinder temperature [°C]	130
Injection speed [mm/sec]	100
Mold temperature [°C]	40

4-3-3 実験結果及び考察

Photo 4-4 に、各温度水準で混練して得られたジュート/HDPE ペレットの外観を示す。コンパウンド時の実温が高くなるにつれて、ペレットの色は黄色から濃い茶色に変色した。一方、Photo 4-5 に、比較試験として HDPE のみを混練して得られたペレットの外観を示す。HDPE ペレットには混練温度の上昇に伴う変色は見られず白色のままであることから、ジュート/HDPE ペレットで生じた変色は、ジュート繊維の変性・熱分解に起因するものであることが判る。先述の通り、繊維がおよそ 180℃以上に加熱される領域で、繊維の構成成分であるヘミセルロース、セルロースおよびリグニンが順次熱分解しているものと考えられる [164]。

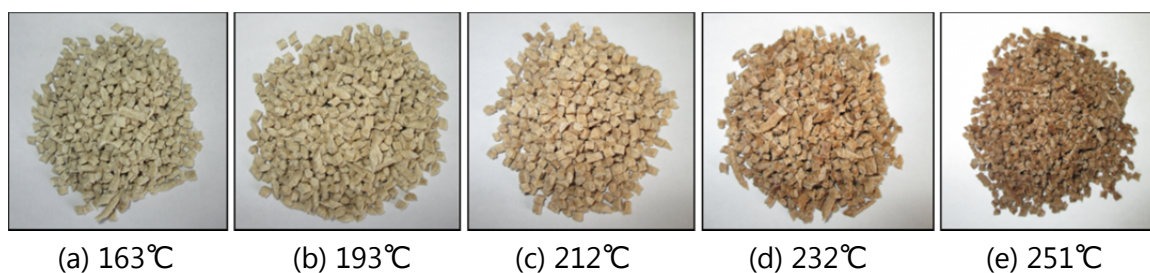


Photo 4-4 The appearance of Jute/HDPE pellets prepared at various temperature.

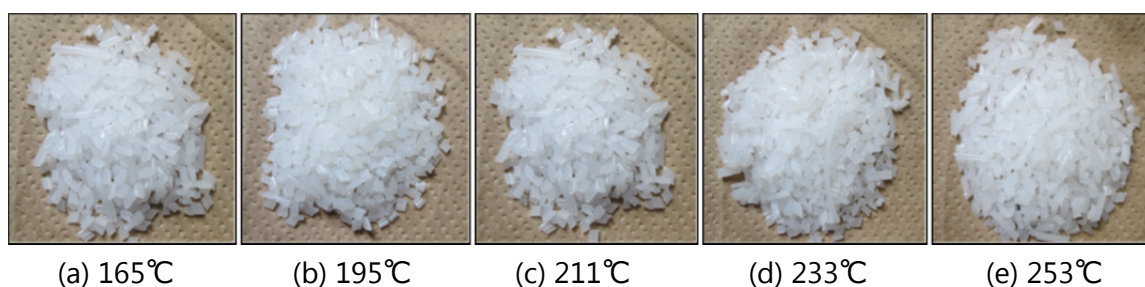


Photo 4-5 The appearance of Jute/HDPE pellets prepared at various temperature.

Fig.4-6 に、ジュート/HDPE および HDPE 単体の混練時の実温と、各射出成形材の引張強度との関係を示す。ジュート/HDPE 複合材は、混練温度が高いほど成形材の引張強度が低落し、特に 210°C以上で大きく強度低下することが判った。一方で、HDPE 単体は混練温度に依存せず成形材がほぼ一定の引張強度を示していることから、ジュート/HDPE 複合材の引張強度低下の要因はジュート繊維の熱劣化であるものと判断される。そこで、ジュート/HDPE 複合材の引張強度低下とジュート繊維の熱重量分析 (TGA) による重量減少挙動との結果を照らし合わせて考察する。ペレット混練温度に対する複合材の引張強度の変化と熱重量分析結果を、温度を共通軸に重ね合わせたグラフを Fig.4-7 に示す。引張強度の低下は、TGA で急激な重量減少が生じる 250°C以上の領域で起こるのではなく、ヘミセルロースの熱分解開始温度といわれる約 180°C付近から進行し始めていることが判る。また、混練温度の上昇に伴い引張強度の低下率は増大していることから、200°C付近よりセルロースやリグニンの分解が徐々に生じ、ジュート繊維の熱劣化の進行が加速しているものと考えられる。これらの結果からも、ジュート繊維の熱劣化を抑え複合材の機械的特性を確保するためには、ジュート繊維と樹脂をコンパウンドする際の混練温度は 200°C以下とすることが望ましいといえる。

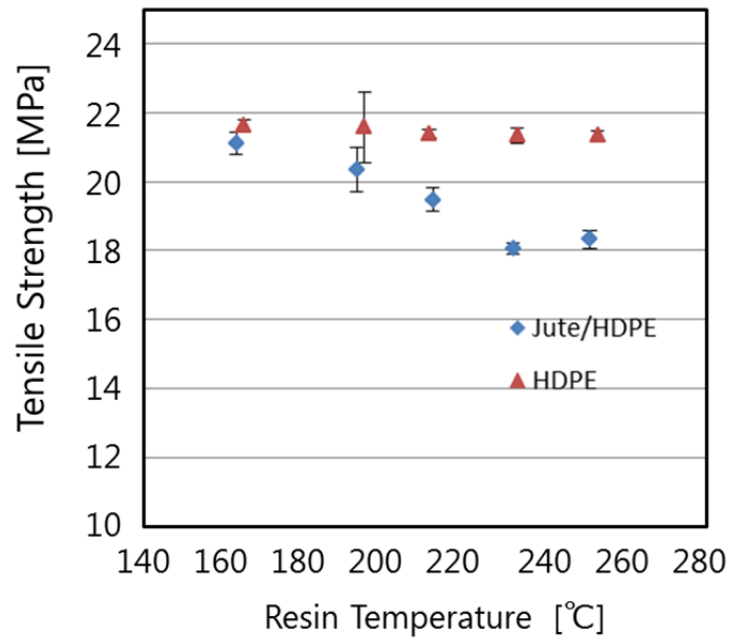


Fig.4-6 Tensile strength of injection-molded specimens in correlation with actual resin temperature in compounding.

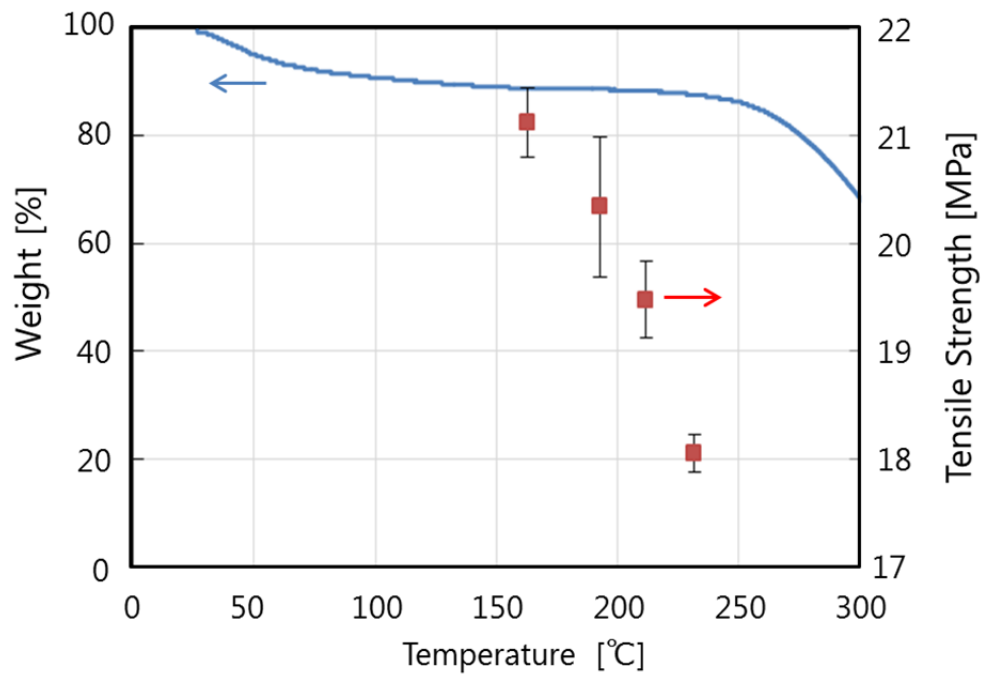


Fig.4-7 Overlaid coincidence of tensile strength of Jute/HDPE with thermogravimetric curve of Jute fiber.

4-4 結言

本章では、ジュート繊維強化樹脂材料の製造プロセスや機械的特性発現の上で重要な課題である、繊維の事前乾燥やコンパウンドを行う温度域における繊維の熱劣化に焦点を当て、これらの工程でジュート繊維の熱劣化を最小限に抑えるための条件最適化を検討した。まず、種々の条件にて加熱乾燥させたジュート繊維の単繊維引張試験、続いてジュート繊維の熱重量分析、さらに、コンパウンド時のジュート繊維の熱劣化挙動を把握するための HDPE と組み合わせた混練実験によるペレット作製およびその射出成形材の引張試験を行った。これらの実験から、以下の結果を得た。

- (1) ジュート単繊維の引張強さは、80～100℃における 1 日間以上の乾燥にて低下し、乾燥温度が高くなるにつれて強度低下が大きくなる。また、100℃以上では、乾燥時間を長くすると大きく強度低下が進行する。これらの挙動は、加熱による水分の脱離や、ヘミセルロースなど繊維構成成分の変質に起因するものと考えられる。
- (2) 加熱に伴うジュート繊維の重量減少は、常温から約 220℃までのなだらかな減少、およびその後の 250℃以上における急激な減少の 2 段階で進行する。前者では、ジュートに含まれていた水分の脱離とヘミセルロースの分解開始が、後者ではセルロースやリグニンの急速な熱分解が生じているものと推定される。
- (3) ジュート繊維と HDPE との混練温度が高いほどジュート繊維の熱劣化によるコンパウンドペレットの変色度が大きくなる。また、190℃以上の混練温度では、射出成形材の引張強度は大きく低下する。

以上の結果から、ジュートの熱劣化をできるだけ抑制して樹脂との複合化を図るには、加熱による事前乾燥を 80～100℃程度の温度域で行うことが望ましく、また樹脂との混練工程における実温を 200℃程度以下に保つことが必要と考えられる。

第 5 章 天然長繊維強化熱可塑性樹脂複合材料（LFT）の高機能化

5-1 諸言

第 2 章におけるジュート/PLA-LFT ペレットの射出成形材評価において、ジュートによる強化が引張および曲げ特性の向上に効果がある一方、衝撃特性に対しては補強効果がごく小さいことを明らかにした。第 1 章に述べた通り、元来、PLA 自体は汎用樹脂である PP や PE に比較して脆性的であり耐衝撃性に劣ること、また、ジュートに代表される天然繊維の多くも GF などの無機系強化繊維に比較して靱性が低いことが知られている。既往の研究では、天然繊維/PLA 複合材の衝撃特性を改善する策として、繊維表面をアルカリ溶液やシランカップリング剤にて処理して繊維/樹脂界面の接着強度を向上し、衝撃荷重に対するクラック進展を抑制する手法 [108]、繊維の組織構造をアルカリ処理によって制御し（マーセル化）、繊維の破断伸びを向上させる手法 [23]など、繊維に事前処理を施すことによる改良の試みがなされているが、いずれも処理の工程やコスト等を鑑みると、量産製品適用へのハードルは高いといえる。

本研究の対象としている LFT ペレット製造プロセスは、多様の強化繊維を用いてペレットを作製できることが特徴のひとつである。母材樹脂を同一として、異なる繊維を強化材とする LFT ペレットを作製し、これらを適宜混合して射出成形に用いることで所望の特性バランスを発現できる可能性がある。本章では、ジュート繊維/PLA 複合材の衝撃強度改善の実用的な手法として、有機繊維のひとつであり、破断伸度の大きいポリエチレンテレフタレート（PET）繊維を用い、ジュート繊維および PET 繊維にて PLA をハイブリッド強化することを試みた。PET 繊維/PLA の LFT ペレットをジュート繊維/PLA の LFT ペレット製作と同様の手法で試作し、両者を事前混合して射出成形に供し、ジュート/PET ハイブリッド強化 PLA 射出成形材の評価を行った。その結果、複合材中の PET 繊維含有率が 10～20wt%と低い場合でも、複合材の衝撃強度は飛躍的に改善されることを見出した[123, 124]。同ハイブリッド複合材の静的曲げ強度は、PET 繊維含有率の増加に伴って低下するが、実用にあたっては、適切な有機繊維含有率を選定して所望の衝撃特性を達成するとともに、ジュート繊維をさらに高含有率化するなどして他の必要特性を確保し、実用上の諸特性を満たす複合材を得られる可能性のあることを示した。

5-2 実験方法

5-2-1 材料

天然繊維強化材には、第 2 章に示した市販の漂白ジュート繊維ヤーン（（株）テザック：K16.5 晒）をそのまま用いた。有機繊維強化材として、ポリエチレンテレフタレート（PET）連続糸（ユニチカファイバー（株）：1670T192-E223）を使用した。同 PET 繊維の外観を Photo 5-1 に、主な性状を Table 5-1 に示す。



Photo 5-1 PET fiber yarn (Unitika Fiber; 1670T192-E223)

Table 5-1 Characteristic values of PET fiber.

Property	Unit	Characteristic value	Notice
Yarn size	dtex	1,670	
Specific gravity	-	1.38	
Melting point	°C	250	
Fiber diameter	μm	28.3	
Tenacity	N	140	
Strength	dN/dtex	8.4	
Elongation at break	%	15.0	
Shrinkage in hot water	%	4.3	100°C×20min.
Shrinkage in dry air	%	13.4	180°C×20min.

PLA 母材には、第 2 章の実験と同様、市販のポリ乳酸（三井化学（株）：レイシア H-100J）を用いた。比較評価用の材料として製作したジュート繊維強化 PP の母材には、第 2 章

と同様にポリプロピレン（日本ポリプロ（株）：ノバテック BC05G）にマレイン酸変性ポリプロピレン（三洋化成工業（株）：ユーメックス 1001）を 5wt%の割合でドライブレンドしたものを用いた。

5-2-2 ジュート/PLA および PET/PLA ペレットの作製方法

ジュート/PLA 組成の LFT ペレットは、第 2 章の Fig.2-4 に示した（株）神戸製鋼所製の 1 ライン型 LFT 製造装置を用いて製作した。LFT ペレット中のジュート繊維の重量含有率が 50wt%となるように調整し、ストランドの撚り方向は、樹脂含浸ヘッドにおいてジュート繊維束が緩み樹脂含浸が良好となる S 方向とした。また、樹脂含浸槽の設定温度は 240℃とした。LFT ペレット製作時のストランドの引取速度は 20m/分とし、ペレット長さは 6mm とした。

PET/PLA 組成のペレットも同様に、上述の装置を用いて製作した。ペレット中の PET 繊維の重量含有率は 30wt%とし、ペレット長さは 6mm とした。

5-2-3 射出成形によるジュート繊維/PET 繊維強化 PLA 材の作製と評価

ジュート/PET 繊維ハイブリッド強化 PLA 材は、前項の方法にて得たジュート繊維/PLA ペレットおよび PET 繊維/PLA ペレットを事前にドライブレンドした混合物を射出する方法にて作製した。両者の混合比率は、前者/後者のペレット重量比で 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100 とし、第 2 章 2-3-3 項に示した装置および方法にて射出成形試験片を得た。

得られた試験片を用い、第 2 章 2-3-4 項に示す方法にて曲げ特性およびアイゾット衝撃特性を評価した。また、SEM により衝撃試験片の破断面の観察を行った。

5-3 試験結果および考察

5-3-1 ジュート/PLA 材の曲げ特性および衝撃特性

Fig.5-1 に、50wt%-ジュート/PLA 射出成形材の曲げ強度および曲げ弾性率を、PLA 単体の特性と併せて示す。なお、同図中には、2 章にて作製・評価したジュート/PP 射出

成形材および PP 単体の特性も比較例として示した。ジュート/PLA 材では、曲げ強度は PLA 単体と同等でありジュート繊維の強度改善への寄与が少ないものの、曲げ弾性率は PLA 単体に比べ 2 倍以上に向上することがわかる。一方、比較材であるジュート/PP 材では、曲げ強度、曲げ弾性率ともジュート繊維による強化で大幅に向上する。第 2 章に述べた通り、この補強効果の差は、ジュートと各樹脂間の界面接着強度の差異によるものと考えられる。すなわち、当ジュート/PP 材の PP には結合助剤として無水マレイン酸変性 PP を加えており、良好な界面接着が強度の向上効果を果す一方、ジュートと PLA 間の接着強度は低く、ジュート強化にて曲げ強度向上が見られなかったものと推察される。

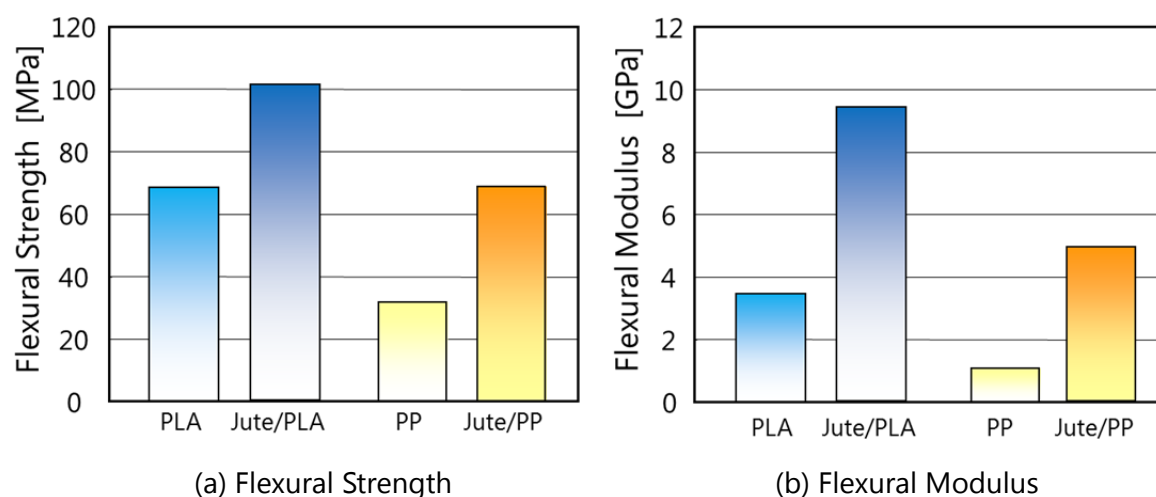


Fig.5-1 Flexural properties of Jute/PLA and Jute/PP injection-molded specimens.

Fig.5-2 に、ジュート/PLA およびジュート/PP 材のノッチ付アイゾッド衝撃強度を、各樹脂単体の衝撃強度と併せて示す。曲げ強度にみられた傾向と同様、PP についてはジュート繊維強化により大幅に衝撃強度が向上したのに対して、PLA では衝撃強度に対するジュート繊維強化の効果は殆ど認められない。上述したようにジュート繊維－PLA 間の接着は不充分であり、衝撃荷重に対しても破壊時の繊維破断や繊維－樹脂間の界面剥離によるエネルギー吸収効果が僅少で、強度向上に寄与が小さいものと考えられる。

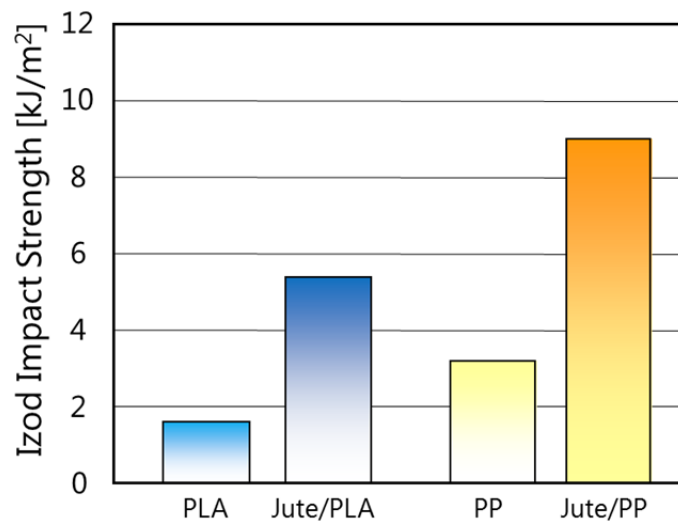


Fig.5-2 Izod impact strength of Jute/PLA and Jute/PP injection-molded specimens..

5-3-2 ジュート繊維および PET 繊維でのハイブリッド強化による衝撃特性向上

Fig.5-3 に、ジュート長繊維強化 PLA と PET 長繊維強化 PLA とを各種の比率で混合して得られた射出成形体のアイゾット衝撃強度および曲げ強度を示す。複合材中の PET 繊維含有率の増加に伴って曲げ強度は直線的に低下し、今次使用した PET 繊維は PLA に対して補強効果は見られなかった。一方で、アイゾット衝撃強度は PET 繊維含有率増加に伴って大幅に向上し、PET 繊維含有率が 10～20wt% という少量の混入でも衝撃強度は 10～16kJ/m² に大きく改善された。Bax らは、射出成形によって伸びの大きい Cordenka (高強力レーヨン) 繊維と PLA の複合材を製作し最大 72kJ/m² の衝撃強度 (非強化 PLA の 4.5 倍) を達成しており、本実験においても伸びの大きな PET 繊維にてマトリックスを補強することが PLA の脆性や衝撃特性の改善に有効と検証された [118]。

Photo 5-2 に PET 繊維含有率の異なる各複合材のアイゾット衝撃試験後の試験片破壊面を示す。PET 繊維を含有する(b)～(d)の試験片破壊面には数十から数百 μm の長さの PET 繊維の露出や繊維の抜けた孔が多く観察され、その数は PET 繊維含有率の増加とともに多くなっている。また、一部の PET 繊維はその径が元の単繊維径より小さくなっており、伸びが塑性変形域に達し破断していることが窺われる。これらから、当ハイブリッド強化複合材では、衝撃荷重に伴う PET 繊維の破断に至る伸び、ならびに PET 繊維-PLA 間での界面破壊 (繊維/樹脂間での引き抜き破壊) の際の界面摩擦抵抗が衝撃工

エネルギーの吸収に大きく寄与し、衝撃強度の大幅な向上に繋がったものと考えられる。

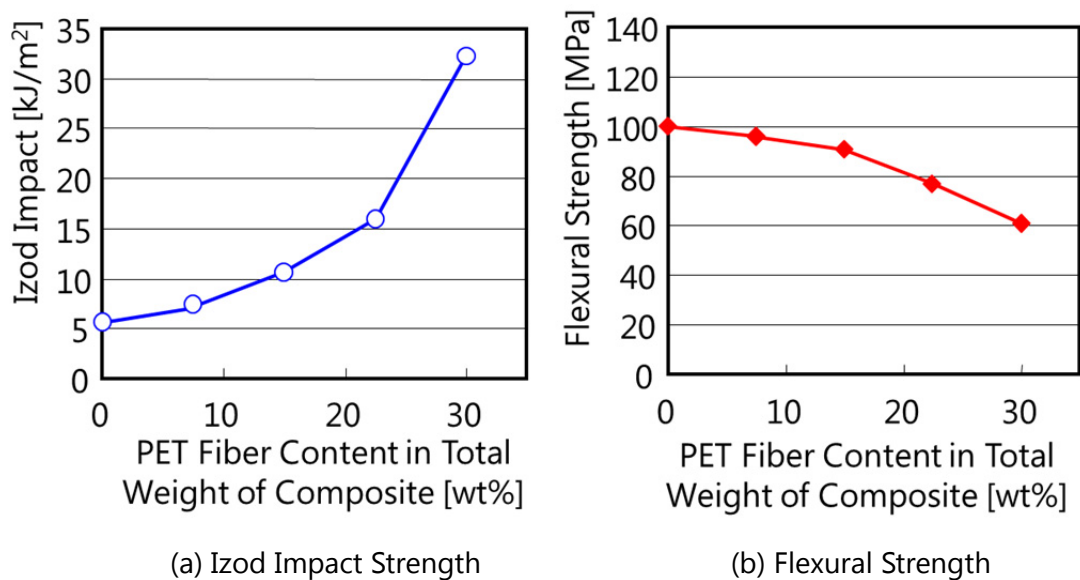
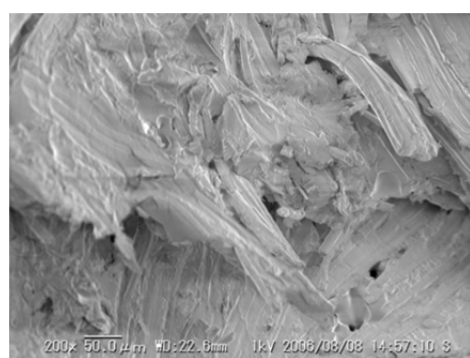


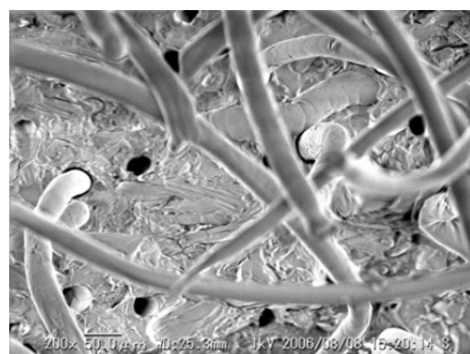
Fig.5-3 Izod impact strength and flexural strength of Jute/PET reinforced PLA in correlation with PET fiber contents in composites.



(a) Jute/PET=100/0



(b) Jute/PET=75/25



(c) Jute/PET=50/50



(d) Jute/PET=25/75

Photo 5-2 SEM Photographs of fracture surface of Jute/PLA and Jute/PET/PLA impact test specimens.

上述の通り、ジュート繊維に加え PET 繊維を用いて PLA をハイブリッド強化することで、ジュート/PLA 複合材の短所であった衝撃特性の改善を図ることができる。このハイブリッド強化複合材の実用にあたっては、適切な PET 繊維含有率を選択して所望の衝撃特性を確保しつつ、さらにジュート繊維を高含有率化するなどして他の特性を確保することで、必要なスペックをバランスよく満たす製品を得られる可能性がある。また、PET 繊維のみならず、特性の異なる他種の有機繊維を強化材として用いることで、さらに複合材としての特性設計のバリエーションを拡大することができよう。このハイブリッド強化複合材は、構成素材の一部に石油由来の有機繊維を用いることとなるが、従来の汎用的材料である GF/PP 材に比較すれば化石資源の消費抑制やカーボンニュートラルの観点で優れており、焼却時の残渣も発生しないという特長もあるなど、将来に亘る持続可能社会の実現や環境負荷低減のための効果的な材料になり得るものと期待される。

5-4 結言

ジュート/PLA 複合材の衝撃特性改善を目的に、ジュート繊維に加え PET 繊維を強化材に用いて PLA をハイブリッド強化し、その効果を検証した。ジュート/PLA 組成および PET 繊維/PLA 組成の LFT ペレットを作製し、それらを混合して得た射出成形材の特性評価を行い、以下の結果および知見を得た。

- (1) 複合材中の PET 繊維含有率増加に伴い、複合材の曲げ強度は低下するものの衝撃強度は向上し、10～20wt%という少量の PET 繊維含有率でも複合材の衝撃強度は 10～16kJ/m² に大きく改善された。
- (2) 衝撃試験片の破断面観察から、ハイブリッド強化による衝撃強度の向上は、PET 繊維の伸びならびに PET 繊維－PLA 間での界面破壊（繊維／樹脂間での引き抜き破壊）によるエネルギー吸収増大によりもたらされたものと推察された。
- (3) ジュートおよび有機繊維によるハイブリッド強化において有機繊維の種類や含有率を適切に選択し調和の取れた特性を確保することで、実用上のスペックを満たし、かつ環境負荷の面で代表的な従来型複合材である GF/PP 材よりも優れる複合材料を実現できる可能性がある。

第 6 章 混練プロセスを付加した高繊維分散 LFT による複合材の高強度化

6-1 諸言

ジュート/PLA 複合材の機械的特性向上を目的として、第 3 章では、同複合材の LFT ペレット化および射出成形工程における PLA の加水分解の程度がジュート繊維に含まれる水分量と密接に相関していることを明らかにし、加水分解抑制剤添加の有用性を検証した上、加水分解を防ぐためのジュート繊維の事前乾燥手法の検討から、凍結乾燥法が水分含有率低減に最も効果のあることを示した。また、第 4 章では、実用的な乾燥方法である加熱乾燥を採り上げ、加熱に伴うジュート繊維の熱劣化挙動を明らかにした上、実際のコンパウンディング工程における熱履歴でのジュート繊維の劣化の進行状況を把握し、劣化抑制のためには 200℃以下でのコンパウンディングが望ましいことを示した。すなわち、PLA およびジュートの有する本来の特質・特性を損なわずに複合材としての力学的特性を発揮させるには、ジュート繊維の劣化が進行しない条件にてジュート含有水分を除去することが必須であり、そのための適切な処理手段と条件を見出した。

ジュート/PLA 複合材を LFT ペレットから射出成形にて得る手法に残る課題として、成形材中のジュート繊維の分散性向上が挙げられる。LFT ペレットでは、ジュートの繊維長はペレット長と同一であり、混練機等で材料に強いせん断力を与えて製作される SFT ペレットからの複合材作製に比較し、射出成形後に長い繊維が成形材中に残存してより高い機械的特性を発現することが期待される利点のひとつである [120, 122, 142]。しかしながら、コンパウンド中の繊維が長いゆえに射出成形工程でのジュート繊維の開繊は進行しにくく、成形品中の繊維分散が不十分となると繊維が偏在し、本来の補強効果を発揮できない [77, 119]。本章では、第 3 章および第 4 章の結果を踏まえつつ、ジュート/PLA 複合材のさらなる機械的特性向上をねらいとしたコンパウンディング・成形加工面のアプローチとして、ジュート/PLA 複合材中のジュート繊維の分散性改善を試みた。すなわち、ジュート繊維の熱劣化と PLA の加水分解を抑制した方法にてジュート繊維/PLA の LFT ペレットを調製し、これをさらに二軸押出機にて繊維折損の少ない条件で混練し開繊状態の良好なペレット（開繊ペレット）を作製するという手法である [136-138]。得られた開繊ペレットを射出成形し、成形品中のジュート繊維長・繊維

径の計測、繊維の分散度評価および破面観察から、LFT ペレットより直接成形した場合に比較してマトリックス PLA 中のジュート繊維の分散が著しく向上することを確認した。この手法では、射出成形材中の残存平均繊維長は LFT ペレットの直接成形の場合に比べ短くなるものの、平均繊維径も小さくなる、すなわち、LFT ペレットを混練することによりジュート繊維束の開繊が進行し、繊維長さ/繊維径比を維持した繊維としてマトリックス PLA 中に高分散する。この結果、成形品の引張強度は、50MPa 程度から GF/PP 複合材と同等の 90MPa 以上に改善された。

さらに、開繊ペレットの調製法としてより簡便と考えられる、二軸混練押出機に直接ジュート長繊維と PLA を投入し複合化するダイレクトコンパウンディングを試み、得られたペレットの射出成形材の機械的特性を評価した。その結果、複合材の引張強度は、上述の LFT ペレットから開繊ペレットを経て得られた射出成形材を得る手法が、ダイレクトコンパウンディング法より優れ、同手法の方がジュート/PLA 複合材の機械的特性発現の上で優位な方法であることを検証した。これは LFT ペレット化工程がジュート繊維間に PLA を十分に含浸させる効果があり、その後の混練機によるせん断力でのジュート繊維の開繊が進行しやすくなり、射出成形材中にジュート繊維が良好に分散するためと結論付けた。

これらの検討を通じ、上述の LFT ペレットから開繊ペレットを経て射出成形を行う手法が、50wt%-ジュート/PLA 組成にて、従来材料（20wt%-GF/PP）に比肩した機械的特性を発現する複合材の調製法であることを検証した。この手法は、ジュートの熱劣化を抑制可能で、かつ量産性にも優れるという利点も有しており、今後、自動車用部材などの用途において従来材をグリーンコンポジットに代替する際の有力な複合材製造法となることが期待される。

6-2 ジュート/PLA コンパウンド調製法の概要

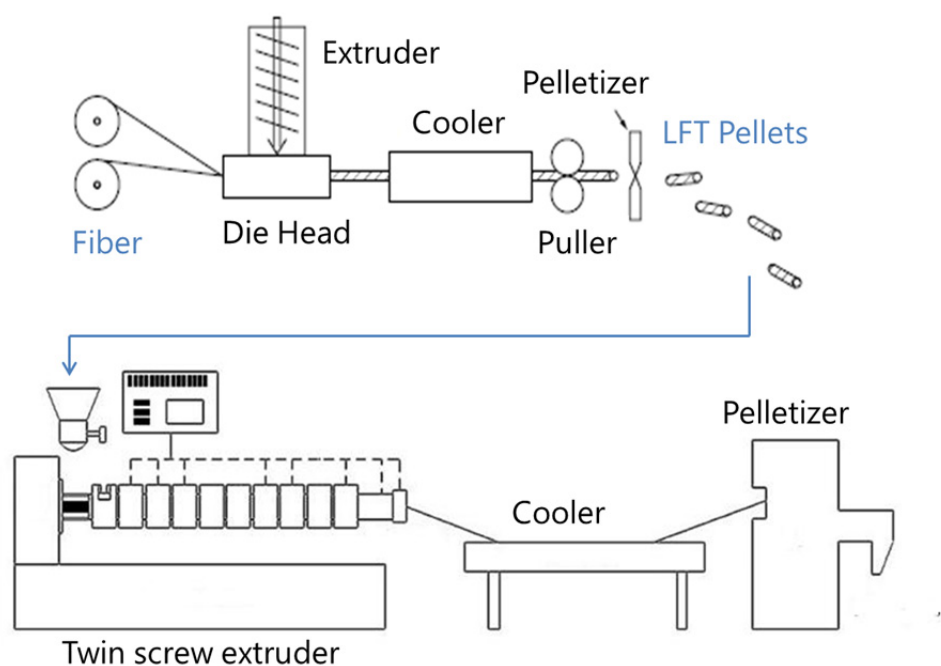
6-2-1 LFT ペレットの混練押出による開繊ペレットの調製（LFT 再混練法）

本法のプロセス模式図を Fig.6-1 (a)に示す。まず、事前乾燥したジュートおよび PLA を用い、前章までに示した方法と同一の、ストランドを撚りながら引取りを行う方式にて LFT ペレットを作製する。次に、LFT ペレットを二軸混練押出機に投入し、混練スク

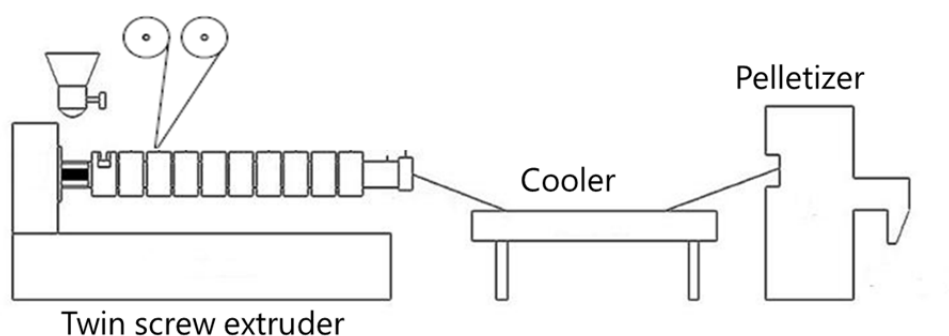
リュによるせん断力を与えて混練し、押し出される溶融物を冷却・切断してコンパウンド（開繊ペレット）を得る。混練スクリュの構成を変えることによって、コンパウンディングの滞留時間やせん断力を変化させることができる。一般に、混練で強化繊維の分散を図る上では、より長い滞留時間・高いせん断力でのコンパウンディングが望ましいが、一方でこれらの条件はコンパウンドの温度を上昇させる。ジュート繊維を強化材としたコンパウンディングでは、繊維の熱劣化を最小限とするため操作中の実温が 200℃以下に留まるようなスクリュ構成および混練条件にすることが重要である。

6-2-2 二軸混練押出機への材料直接投入による開繊ペレットの調製 （ダイレクト混練法）

コンパウンディング過程で LFT ペレット化を経る上述の LFT 再混練法に対し、同工程を経ず二軸混練押出機のみで射出成形用コンパウンドを得る手法として、混練押出機に樹脂および連続強化繊維を直接供給して複合化する「ダイレクト混練法」が挙げられる。この複合化手法は、予め短く切断した強化繊維を混練押出機に投入する従来のコンパウンド法に比べ、コンパウンド中により長い強化繊維が存在し、製品に高い諸特性が期待できること、工程数が少ないため低コスト・高生産性で複合材を製造しうることなどの利点から、近年、「インラインコンパウンディング」法として GFRTP や CFRTP を主対象に機器やプロセスの開発・実用化が進んでいる [166-168]。本研究では、複合材の特性発現に関する LFT 再混練法との比較の意図から、ダイレクト混練法にてジュート/PLA コンパウンドペレットを試作し、その射出成形材の評価を行った。同混練法の模式図を Fig.6-1 (b)に示す。二軸混練押出機のフィーダから PLA を供給し、その下流側の材料供給口からジュート連続糸を供給して溶融した PLA と混合する。ジュート繊維は押出機内の混練スクリュにて切断されるとともに PLA 中に分散し、押し出される溶融物を冷却・切断してコンパウンド（開繊ペレット）を得る。



(a) Processing by re-compounding LFT pellets.



(b) Processing by direct compounding with continuous fiber.

Fig.6-1 A schematic diagram of preparation for fiber-opened pellets.

6-3 LFT 再混練法による開繊ペレット調製および評価

6-3-1 材料

ジュート繊維には、第2章に示した市販の漂白ジュート繊維ヤーン（（株）テザック：K16.5 晒）を用いた。また、PLA には、市販のポリ乳酸（ユニチカ（株）：テラマック TE-8000）を用いた。コンパウンドおよび成形工程中のポリ乳酸の加水分解を抑えることを目的に、第3章に示した加水分解抑制剤（日清紡ケミカル（株）：カルボジライト

LA-1) を使用した。また、PLA の結晶化を促進させる目的から、ポリ乳酸用結晶核剤（日産化学（株）：エコプロモート）を用いた。

ジュート繊維は、LFT ペレットの調製に供する前に乾燥器中にて 80℃、72 時間の事前乾燥を行った。

6-3-2 複合材の調製

(1) LFT ペレットの混練押出による開繊ペレットの調製

ジュート/PLA 組成の LFT ペレットは、第 2 章の図 2-2 に示した（株）神戸製鋼所製の 1 ライン型 LFT 製造装置を用いて製作した。使用する PLA には予めカルボジライト LA-1 およびエコプロモートをそれぞれ 2wt% 加え、ドライブレンドして混練押出機に投入した。LFT ペレット中のジュート繊維の重量含有率は 50wt% となるように調整し、ストランドの撚り方向は、樹脂含浸ヘッドにおいてジュート繊維束が緩み樹脂含浸が良好となる S 方向とした。また、樹脂含浸槽の設定温度は 240℃とした。LFT ペレット製作時のストランドの引取速度は 20m/分とし、ペレット長さは 8mm とした。

得られたジュート/PLA 組成の LFT ペレットを、第 4 章に示した同方向回転噛合型二軸混練押出機（Coperion 社製 ZSK-18、スクリュ径：18mm、スクリュ L/D：40）にて溶融混練し、開繊ペレットを作製した。

二軸混練押出機による混練では、バレル設定温度、スクリュ回転数およびスクリュ構成がコンパウンドの品質に対する主要な影響因子である。バレル設定温度は、第 4 章に示した通りジュートの熱劣化に大きく影響を及ぼし、200℃以上では顕著にジュート繊維の劣化が進行する。本実験においては、混練中のジュート繊維の熱劣化を抑制する目的からバレル設定温度を 180℃ とした。また、スクリュ回転数は、混練物に対するせん断応力を左右する主因子であり、スクリュ回転数を上げるほど混練物に高いせん断応力を与え繊維分散を促進する一方で、せん断発熱によりコンパウンドの温度の上昇を招く。このため、混練物の実温は一般に設定温度より 10～20℃高くなる。本実験では、せん断発熱によるジュート繊維の熱劣化を最小にするために、スクリュ回転数を 150rpm とした。さらに、本実験では、ジュート繊維の分散度を変化させて評価を行うため、2 つの異なったスクリュ構成で開繊ペレットの調製を行った。そのスクリュ構成

を Photo 6-1 に示す。ひとつは、樹脂を送り出す機能のみを有し混練機能を殆ど持たないフルフライトスクリュのみから成る構成（FF）であり、混練物に対するせん断力の低い低混練性の構成である。もうひとつは、樹脂に高いせん断力を加え混練する機能を持つミキシングスクリュをフルフライトスクリュと組み合わせた高混練性の構成（MIX）である。一般に、混練物中の繊維やフィラーの分散性向上には、高いせん断応力を与えるニーディングディスク型のエレメントが汎用されるが、同エレメントでは混練物の温度が過昇する懸念がある。そのため、本実験ではニーディングディスク型エレメントに代わりミキシングスクリュを使用した。ミキシングスクリュは、高いせん断混合を与えつつ分散の量を最小限にし、複雑な流れによる分配混合を促進させる機能を有している。混練により得られたジュート/PLA ペレットを Photo 6-2 に示す。

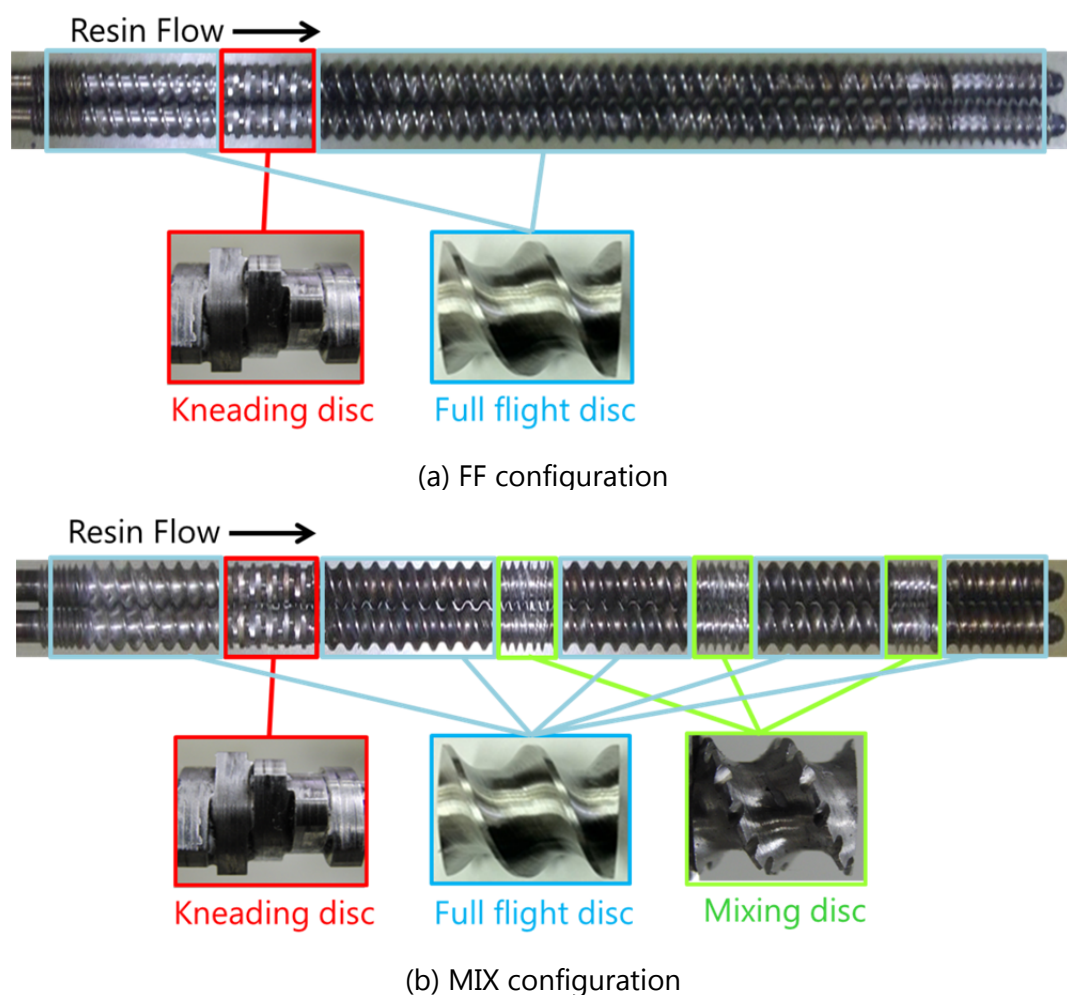


Photo 6-1 Screw configuration of twin screw extruder in compounding experiment.



Photo 6-2 The appearance of Jute/PLA fiber-opened pellets, prepared by re-compounding LFT pellets.

(2) 射出成形による試験片の作製

前項で調製したジュート/PLA ペレットを、射出成形機（東洋機械金属（株）：PLASTER ET-40V）にてダンベル形状（180×10×8 mm）に成形した。射出スクリュの回転数は 150 rpm、バレル温度は 180 °C とした。

6-3-3 複合材の機械的特性の評価

ジュート/PLA 射出成形材の引張試験および衝撃試験を、第 2 章に示した機器を用いて、それぞれ JIS K7113、JISK7062 に従って行った。引張試験においては、伸び計（（株）島津製作所：ST10-10）を用いて試験中のひずみの測定を行った。また、引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した。

6-3-4 複合材中のジュート繊維の形態把握

本章では、LFT ペレットを二軸混練機で混練することによりジュート繊維の開繊を促し、成形材中における繊維分散を向上させることをねらいとしている。そこで、得られた成形品について、第 2 章と同様のジュート繊維径・繊維長測定に加え、フラクタル次元によるジュート繊維の分散性評価ならびに X 線 CT スキャンを用いた繊維形態・分布の評価を行った。

(1) 射出成形材中のジュート繊維径・繊維長の計測

射出成形材中に存在するジュート繊維長・繊維径と複合材の機械的特性との相関を把握する目的から、第2章に示した方法・手順と同一の手法にて成形材からジュート繊維を単離し、繊維径・繊維長の計測を行った。

(2) 射出成形材断面の観察画像からのジュート繊維の分散性評価

射出成形材断面の観察画像から、フラクタル次元を用いてジュート繊維の分散性評価を行った。成形材を中央部にて小片に切断し、エポキシ樹脂に埋め込んで固化させた後、成形材断面を自動研磨機にて研磨した。光学顕微鏡を用いて成形材断面を撮影し、得られた画像をジュート繊維部が黒色となるよう二値化した。処理画像を $n \times n$ の領域に分割し、各領域においてジュート繊維が占める面積率を算出するとともに、その平均値 \bar{a} 、標準偏差 σ_a を算出し、式 (6.1) より変動係数 $C_v(n)$ を求めた。

$$C_v(n) = \bar{a} / \sigma_a \quad (6.1)$$

n を種々変化させて $C_v(n)$ を求め、X 軸に $1/n$ 、Y 軸を $C_v(n)$ として両対数プロットする。二値化した処理画像の例およびプロットの模式図を Fig.6-2 に示す。両者の間に直線関係が成立した場合。その直線の傾きに -1 を乗じたものがフラクタル次元 D となる [169]。一般的にフラクタル次元が大きいほど分散性は良好であるという結果が報告されている [170]。そこで、成形材中のジュート繊維の分散性を定量的に評価するため、フラクタル次元を分散性の指標として用いた。

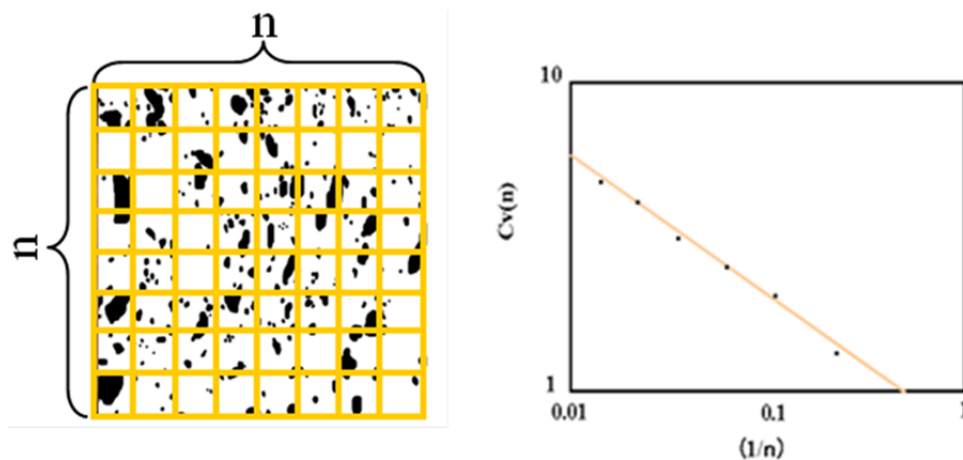


Fig.6-2 Fractal dimension analysis on fiber dispersion state in composites.

(3) X線 CT スキャンによる成形材内部画像からの繊維形態・分布の評価

非破壊検査などに用いられる X 線 CT スキャン装置を用いてジュート/PLA 複合材の内部画像を撮影し、ジュート繊維の分布や配向状態を評価した。射出成形材から 2.0mm×2.0mm×2.0mm の観察試料を切り出し、試料を X 線 CT スキャナー（BRUKER 社：SkyScan 1172）のステージ上で回転させ、X 線の透視像を 360°で捉えた。透視像のデータをコンピュータに蓄積し、画像解析ソフト（CTvox）にて断層像を再構成した [171]。透視像の撮影は、分解能 2.1μm、電圧 80kV、電流 100μA にて行った。

6-3-5 実験結果及び考察

(1) 機械的特性

Table 6-1 に、PLA 単体、LFT ペレットからの射出成形材および LFT ペレットを混練して得た開繊ペレットからの射出成形材の引張特性値ならびに衝撃特性値の一覧を、Fig.6-3、Fig.6-4 および Fig.6-5 にこれら各特性値の比較をグラフにて示す。これらの図表中には、各特性値の標準偏差も併記している。また、図表中では、LFT ペレットをそのまま射出成形したものを LJF/PLA と標記しており、LFT ペレットの混練で得た開繊ペレットを射出成形したものを SJF/PLA と標記している。また、開繊ペレットに関しては、フルフライトスクリュ構成のみで混練したものは FF、ミキシングエレメントを有する構成で混練したものは MIX と記している。さらに、Fig.6-6 には PLA 単体ならびに LFT ペレットから作製したジュート/PLA 複合材の応力-ひずみ線図を示す。

Table 6-1 Mechanical properties of PLA and jute/PLA composites.

Material	Modulus [GPa]	Strength [MPa]	Impact strength [kJ/m]
PLA	2.8 ± 0.1	49.8 ± 0.53	2.68 ± 0.27
LFT	10.3 ± 0.26	65.2 ± 2.2	4.39 ± 0.76
SFP (FF)	11.5 ± 0.26	78.6 ± 0.80	4.57 ± 0.29
SFP (MIX)	12.3 ± 0.17	90.7 ± 1.3	4.22 ± 0.15

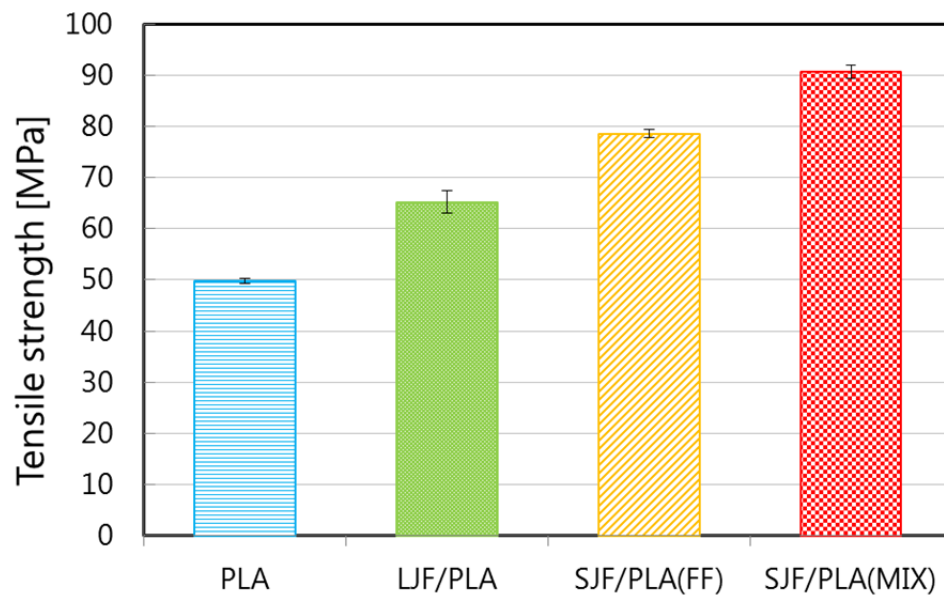


Fig.6-3 Tensile strength of LJF/PLA and SJF/PLA composites..

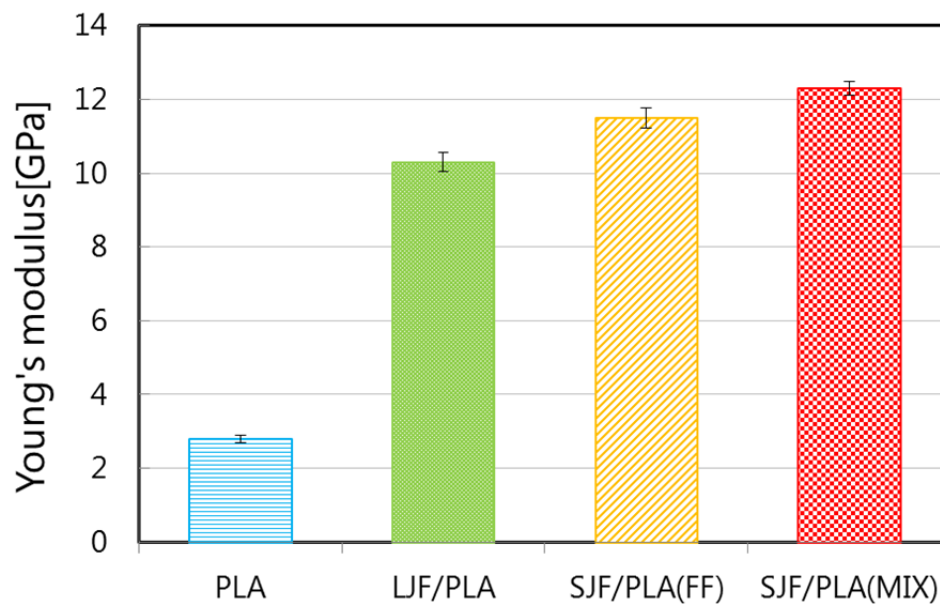


Fig.6-4 Young's Modulus of LJF/PLA and SJF/PLA composites..

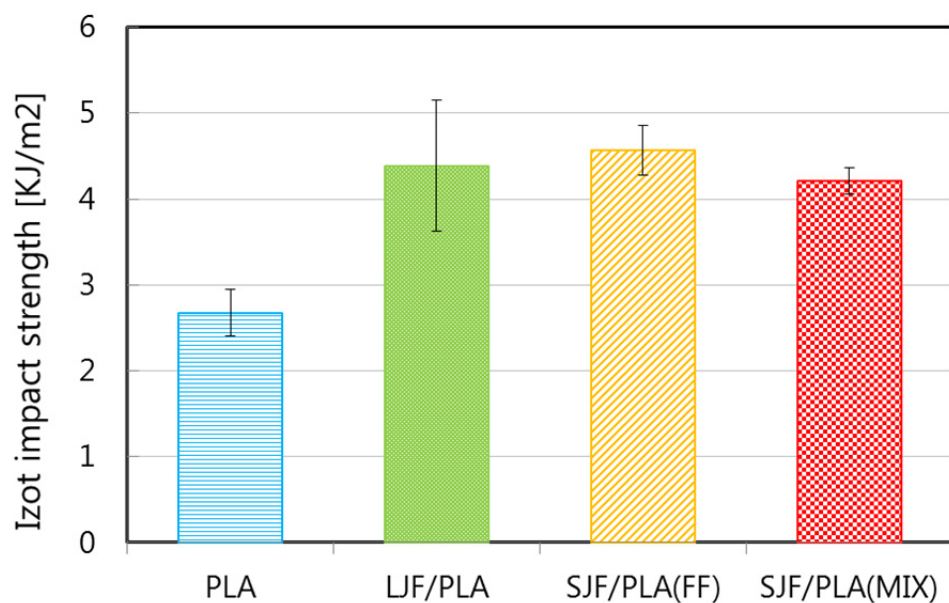


Fig.6-5 Izod impact strength of LJF/PLA and SJF/PLA composites..

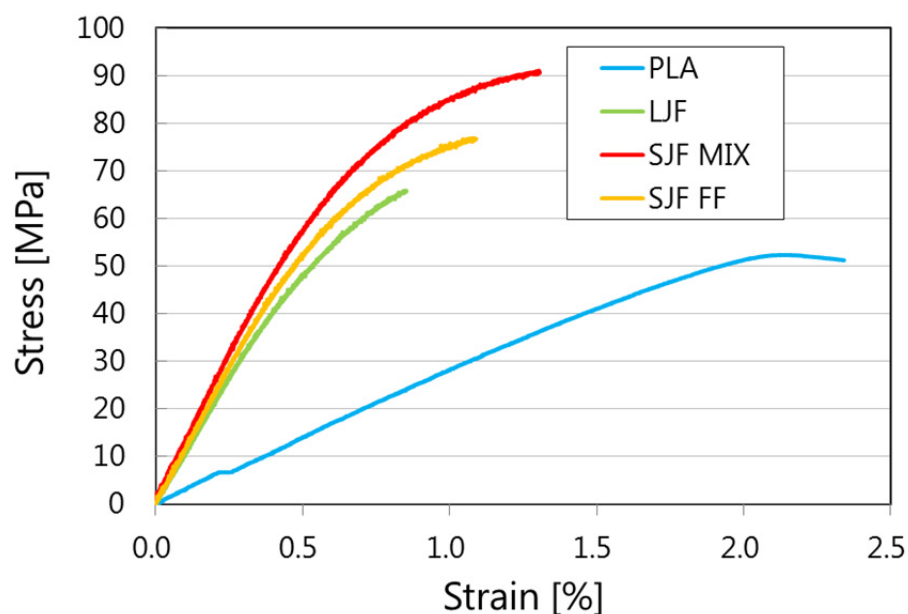


Fig.6-6 Stress-strain curves of LJF/PLA and SJF/PLA composites..

引張試験においては、Table 6-1 の標準偏差値が示す通り、同一種の試験片間のばらつきは極めて小さく、それぞれの試料種でほぼ一様の応力-ひずみ線図が得られた。LJF/PLA は、PLA 単体よりも弾性率が大幅に高く、僅かながら強度も向上していることが判る。また、SJF/PLA、特にミキシングスクリュ用いて強い混練作用を与えた SJF/PLA (MIX) は、LJF/PLA と比較して強度、弾性率、破断伸びの全てにおいて特性が高く、

引張強度は 90 MPa 超の高い値を示した。また、SJF/PLA は、LJF/PLA に対し引張強度のみならず引張弾性率にも向上が見られた。一般に、GF や CF で強化した射出成形用樹脂コンパウンドの場合、LFT ペレット成形材の方が開繊ペレット成形材に比べ高い機械的特性が得られる [120]。これは、コンパウンド中に存在する繊維長が LFT ペレットにおいて長く、射出成形で一定のせん断力を受けて繊維折損した後でも平均の残存繊維長も大きいためとされる。しかしながら、本実験におけるジュート/PLA 複合材においては、LFT ペレットを原料にしてさらに強い混練を与えた開繊ペレットを用いた方が、引張特性に優れる結果となった。同じような傾向は、Barkoula らの研究における flax/PP 複合材で確認されており、ニーディングディスクを用いてコンパウンドされた複合材は、LFT ペレットから作られた複合材に比べて高い引張強度と硬度硬さを示している。

本実験にて SJF/PLA (MIX) のペレットを用いた場合に得られた 90 MPa 超の引張強度は、これまでに報告されている射出成形によるジュート/PLA の複合材料では最も高い領域の強度であり [77]、一般に広く使用されている 20wt%-GF/PP 材にほぼ比肩するものである。Plackett らの研究では、Jute/PLA 複合材にて 100.5 MPa の引張強度を示している例がある [116]。同研究では、連続ジュート繊維の熱間プレス成形により複合材の調製を行っており、複合材中に長繊維を残存させ高い機械的特性を達成するという点では望ましい成形手法といえる。しかしその一方で、この熱間プレス成形法は、中間材料の調製や成形に長い時間を要し、量産プロセスに適しているとはいえない。これに比較し、本研究ではより量産性の高いプロセスにて、従来の 20wt%-GF/PP 材に匹敵する引張強度を達成できた。このような高強度が得られたのは、繊維の事前乾燥および LA-1 の添加によりコンパウンディングおよび成形工程における PLA の加水分解を抑制したこと、ならびに繊維の熱劣化を極力抑えた温度範囲で成形を行ったことという、第 3 章および第 4 章で得られた知見に基づくプロセス上の改善を施したことが前提にあると考えられる。さらに、LFT ペレットを混練し開繊ペレット化する工程を経たことで、複合材料の機械的特性に影響を及ぼす因子である、①繊維のアスペクト比、②樹脂と繊維の界面せん断応力 (IFFS)、③繊維の分散性 [172, 173]に変化がもたらされたためと推測される。これらの作用については、次項以降の繊維分散度等の評価結果も併せて考察する。

一方、アイゾット衝撃値については、PLA に対するジュート強化自体の補強効果は見

られたが、LJF/PLA と SJF/PLA の間には顕著な差異は認められなかった。衝撃特性の向上には、複合材中の繊維長を長くすることが有効であるが、本実験で行った LFT ペレットの混練による開繊ペレット化はむしろ繊維折損が進行し平均繊維長が短くなる処理である。また、衝撃特性は繊維－樹脂界面の接着強度にも依存するが、本実験における LJF/PLA と SJF/PLA の間では接着強度は衝撃特性に影響を与えるレベルでは変化していないものと考えられる。この材料組成およびプロセスにおける複合材の衝撃特性改善には、第 5 章に示した破断伸度の大きい有機繊維等によるハイブリッド強化が有効であろう。なお、SJF/PLA とすることで衝撃値のばらつきは小さくなっていることが確認された。これは、開繊ペレット化における強混練作用でジュート繊維の分散性が改善されたためと考えられる。ばらつきの小さいことは、複合材を製品として実用するにあたり、製品品質の安定性という点で望ましい利点になるといえる。

(2) 射出成形材中のジュート繊維の繊維長・繊維径

射出成形材より PLA を溶剤にて除去し分離したジュート繊維は、繊維径が 2～3 μm から数百 μm の広い範囲に分布していることから、光学顕微鏡による繊維長および繊維径の観察・画像撮影は 10 倍と 30 倍の 2 水準で行った。観察倍率 10 倍で正しく計測される繊維径は 40 μm 程度以上であり、倍率 30 倍の観察では直径 60 μm 程度以下の小径繊維を対象に計測した。Fig.6-7 に繊維長の分布、Fig.6-8 に繊維径の分布を示す。また、Table 6-2 に各計測から算出した平均繊維長、平均繊維径および繊維のアスペクト比（繊維長/繊維径）をまとめた。

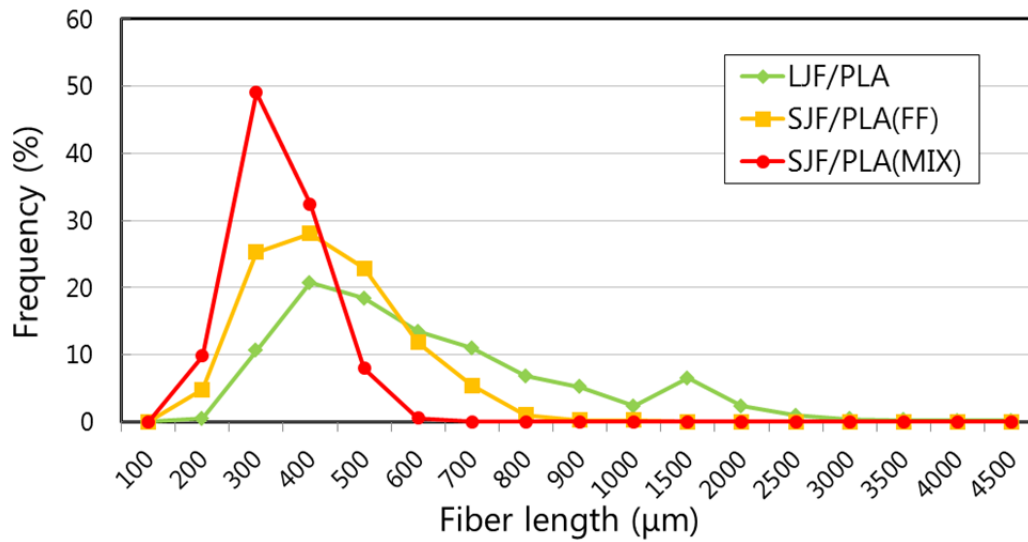


Fig.6-7 Distribution of Jute fiber length in LJF/PLA and SJF/PLA composites..

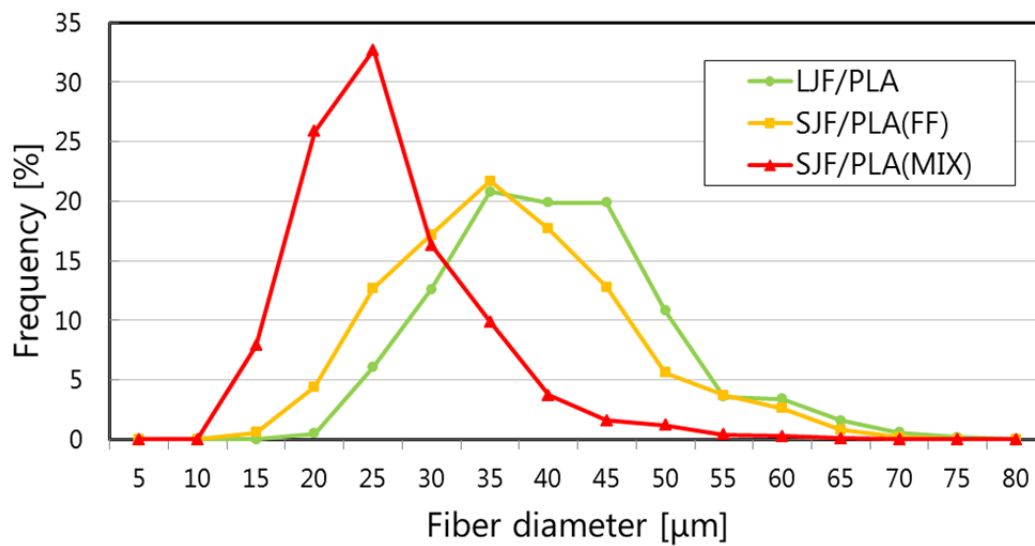


Fig.6-8 Distribution of Jute fiber diameter in LJF/PLA and SJF/PLA composites..

Table 6-2 Average fiber length, diameter and aspect ratio at x30 magnification in LJF/PLA and SJF/PLA composites. .

	Length [μm]	Diameter [μm]	Aspect ratio
LFT	614	38.1	17.2
SFP (FF)	383	34.2	12.2
SFP (MIX)	288	23.6	13.3

SJF/PLA の繊維長分布は、LJF/PLA に対し短い側にシフトしており、平均繊維長は SJF/PLA (MIX) でより小さくなっている。これは、LFT ペレットを二軸混練押出機で混練する過程でジュート繊維が折損していること、また高いせん断力を与える MIX スクリュ構成にて折損が激しく生じていることを裏付けている。一方、繊維径については、各材とも 10~20 μ m から 100 μ m 程度の繊維が分布しており、平均繊維径は LJF/PLA、SJF/PLA (FF)、SJF/PLA (MIX) の順、すなわちジュート繊維に対する工程中のせん断力の増加に伴って減少した。一般的なジュートの単繊維径は 20~50 μ m 程度であることから [174]、直径 50 μ m 以上の繊維は、単繊維が 2 本以上束になった状態で存在しているものと推測される。注目すべきは、直径 20 μ m 以下の繊維が SJF/PLA (MIX) で多く観察されたことであり、MIX スクリュ構成による混練中のせん断力で、繊維の折損のみならず繊維束がほぐされて単繊維となる「解繊」が進行することが明らかになった。

ジュート繊維のアスペクト比は、コンパウンディング過程で繊維がせん断力を受けていない LJF/PLA で高く、LFT ペレットに混練を加えた SJF/PLA では低下した。第 1 章に述べた通り、繊維強化樹脂複合材料中に存在する強化繊維のアスペクト比は複合材の機械的特性を支配する主要因子のひとつであり、一般に GF や CF などの合成（人工）繊維による強化においては、他の因子が一定とすれば機械的特性はアスペクト比の増加に従って向上する [49, 142]。しかし本実験結果はこの傾向になく、SJF/PLA (MIX) が顕著に高い強度を示した。すなわち、これら一連の複合材においては、アスペクト比の観点から強度向上に結び付く結果を説明することはできない。強度向上に関して、繊維の分散状態の影響についての考察を次項に詳述する。

なお、Table 6-2 において、ジュート繊維のアスペクト比が、観察倍率が 30 倍において 10 倍の場合より顕著に高い点にも着目したい。倍率 10 倍で観察した繊維の多くは短繊維が束になった状態のものである一方、倍率 30 倍の観察対象は主に単繊維化した繊維である。すなわち、束状の繊維は単繊維化している繊維よりも平均的にアスペクト比が低い。しかし、LFT ペレットの混練でのせん断力付加では、繊維折損による繊維長減少というアスペクト比低減作用のみならず、解繊による繊維径減少でのアスペクト比増大の作用も生じていることに留意する必要がある。これは、GF や CF などの合成繊維と異なり天然繊維特有の挙動であり、その補強効果については、コンパウンディングに伴うジュート繊維の状態変化を慎重に観察し評価することが重要といえる。

(3) 成形材中のジュート繊維の分散性

Fig.6-9 に各ジュート/PLA 射出成形材断面の解析より得たフラクタル値を示す。SJF/PLA は LJF/PLA より高いフラクタル値を示し、2 種の SJF/PLA 間では、LFT ペレットの混練時により高いせん断力のかかる SJF/PLA (MIX) がより高いフラクタル値を示した。前項では、混練がジュート繊維長・繊維径に与える影響について述べたが、この結果から、二軸混練押出機による混練は、射出成形材中の繊維分散性に大きく影響し、強いせん断による混練で分散性が大幅に向上することが判る。Photo 6-3 に、LJF/PLA および SJF/PLA (MIX) の射出成形試験片の外観写真を示す。LJF/PLA は、成形材にかなりの量のジュート繊維束が存在しているのに対して、SJF/PLA (MIX) では外観上ジュート繊維束はみられない。LJF/PLA では、多くのジュート繊維が束のまま存在しているため、PLA に対する補強効果が低い上、繊維束が成形材中の欠陥として作用し、低い機械的特性に留まったものと判断される。一方、SJF/PLA では、ジュート繊維の分散性改善が図られたことで繊維と樹脂の応力伝達が向上し、より高い機械的特性が得られたものと考えられる。

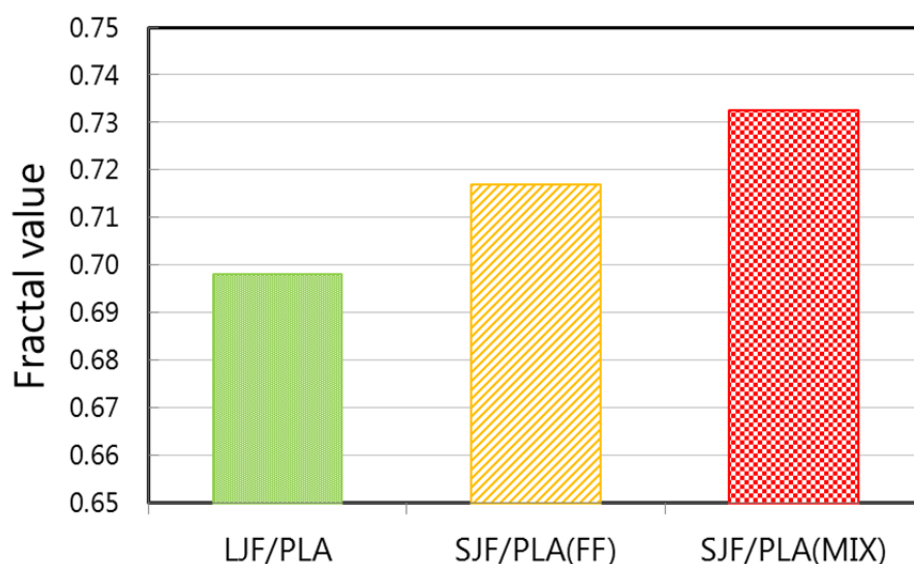


Fig.6-9 Fractal value for fiber dispersion index of LJF/PLA and SJF/PLA composites..

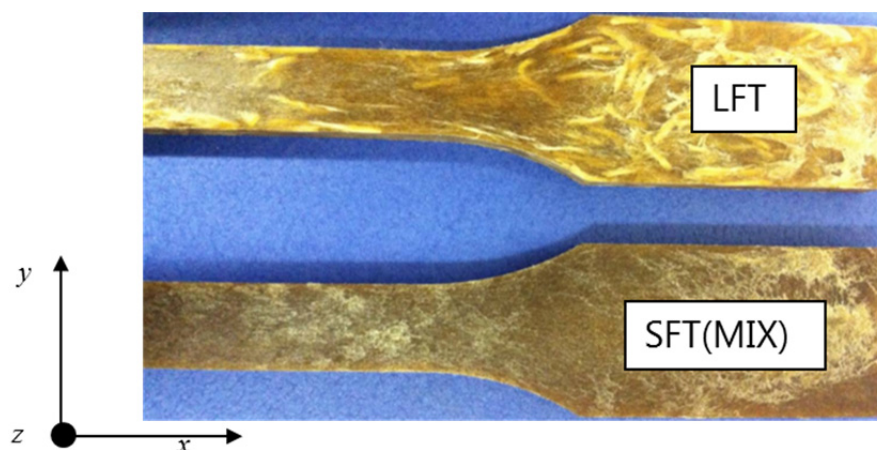


Photo 6-3 The appearance of injection-molded specimen from Jute/PLA LFT pellets and SFT(MIX) pellets.

Photo 6-4 に、X 線 CT スキャンを用いて観察した各射出成形材の断面画像を示す。なお、撮影の分解能は $2.1\mu\text{m}$ である。これらの画像は、PLA とジュート繊維との X 線透過率の違いを利用して両者を判別させたボリウムレンダリング (VR) 画像であり、画像中の白色～灰色の部分がジュート繊維を表している。LJF/PLA の画像に見られる、数十から $100\mu\text{m}$ 程度の大きな灰色部分は、未解繊のジュート繊維束であると思われる。一方、SJF/PLA ではそのような繊維束は殆ど観察されず、LFT ペレットの混練にて開繊ペレットを調製しさらに射出成形する過程にて、ジュート繊維の解繊が進行したことが、この観察評価によっても裏付けられた。

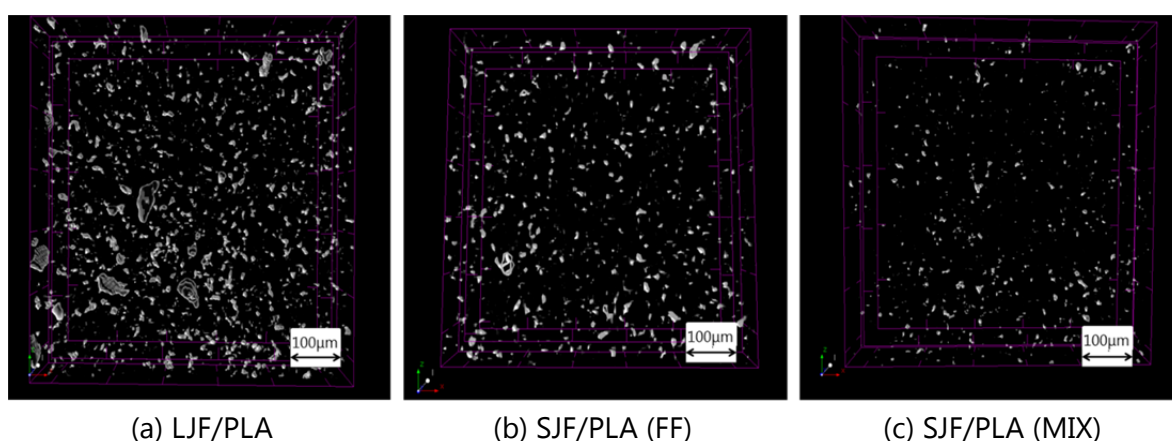


Photo 6-4 Images of cross section of injection-molded Jute/PLA LFT and SFT composites obtained by X-ray CT scanner.

さらに注目すべきは、SJF/PLA (MIX) の画像では、ジュート繊維を示す領域が SJF/PLA

(FF) に比較して減少している点である。これは、一部のジュート繊維が、混練による解繊で X 線 CT スキャンの分解能よりも小さい径になり画像に捉えられなかったものと考えられる。前項に示した繊維径測定結果およびこの X 線 CT スキャンによる観察結果から、ジュート繊維は、混練から成形に至る過程において、まずジュートヤーンから直径 20~50 μm の単繊維ないし複数本繊維の束に解繊され、さらに単繊維からそれを構成する微細繊維に剥離されて樹脂中への分散が進行することが判る。繊維の存在形態が複合材の機械的特性に大きく影響するという点では GFRP や CFRP も同じであるが、ジュート繊維の場合、機械的特性に対し、混練で繊維折損を発生させるマイナス要因よりも、繊維径の減少によってある程度の繊維アスペクト比が確保されることから、繊維を解繊・分散させるプラス要因の方が優位に作用する結果となった。このように混練作用による解繊・剥離・分散の段階を経て機械的特性が向上する現象は GF や CF では見られない天然繊維に特有の挙動であり [175, 176]、これをコンパウンディングにおいて効率的に進行させることが、実製品を量産する上で重要となる。

(4) 射出成形材の破面観察

Photo 6-5 に、引張試験後のジュート/PLA 射出成形材試験片破面の SEM 観察画像を示す。LJF/PLA ではマトリックス PLA から引き抜かれて露出したジュート繊維が多数みられ、かつジュート繊維表面への樹脂の付着が少ないことから、ジュート-PLA 間の界面接着が弱いことがわかる [68, 113, 116]。一方、SJF/PLA ではジュート繊維の露出は殆どみられず、破断面近傍にあるジュート繊維は樹脂で覆われており、LJF/PLA に比べて界面接着が強固であることが窺われる。この接着性の改善が、成形材の引張特性向上に大きく寄与しているものと考えられる。

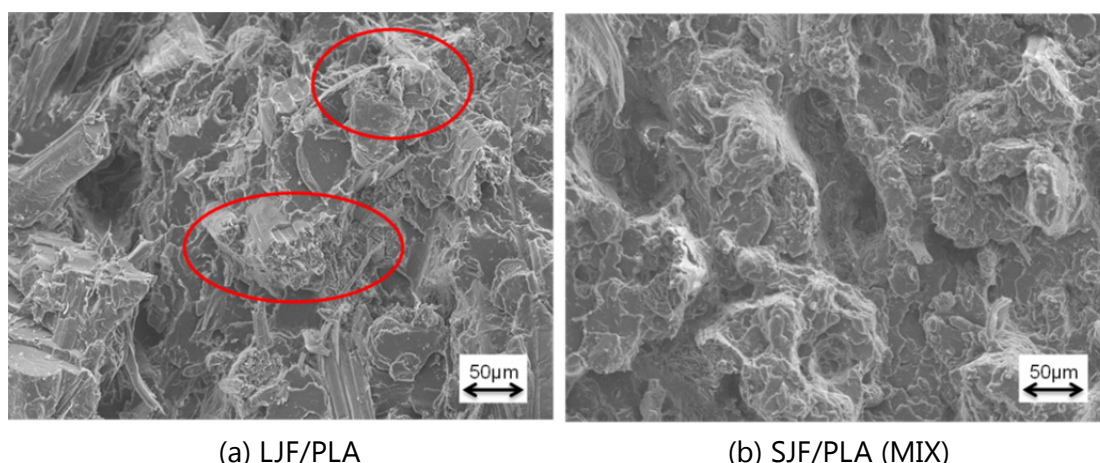


Photo 6-5 SEM Photographs of fracture surface of LJF/PLA and SJF/PLA(MIX) tensile test specimens.

一般に天然繊維－マトリックス樹脂間の界面接着強度は、天然繊維の異方性や表面の化学構造に影響されるが、元来、ジュート繊維の表面には水酸基などの親水基が存在し、ポリエステル構造を有する PLA との界面接着性は良好であるものと思われる。しかし、本研究で使用したジュート繊維は、紡績糸として製造される際に、撚糸性や生産効率の向上のためのプロセスオイル（鉱物油などのエマルジョン）が表面に塗布され [177]、製品表面に残留している。このプロセスオイル成分は疎水性であり、LJF/PLA でジュート繊維と PLA の接着性が不良であったのは、このプロセスオイルが両者の界面に介在して接着を妨げたためと推察される。これに対し、SJF/PLA では、当初の成分としてプロセスオイルが含まれる点は同一であるが、二軸押出機で強混練を行うことでジュート繊維が解繊・剥離し、オイルの付着していない本来の親水性を有する新生面が多く現れ、PLA との接着性が向上したものと考えられる。

前項までの繊維長・繊維径ならびに繊維の分散性の評価結果も総合すれば、ジュートのような天然繊維を強化材として用いる場合、コンパウンド工程にて繊維にせん断力を与えることで、樹脂中での繊維分散ならびに界面接着性も向上させて応力伝達を良好にすることができる。この結果、機械的特性に対し、繊維折損による繊維長減少というマイナス効果を、開繊での繊維径減少によるアスペクト維持、および開繊でジュートの新生面が現れる効果などにより、従来の結果を大きく上回る改善を図ることができる。

6-4 ダイレクト混練法による開繊ペレット調製および評価

6-4-1 使用材料および開繊ペレットの調製方法

ジュート繊維、PLA 加水分解抑制剤ならびにポリ乳酸用結晶核剤には、6-3-1.項に記載したものと同一の材料を用い、加水分解抑制剤と結晶核剤は各 2wt%を事前に PLA にドライブレンドした。同方向回転噛合型二軸混練押出機（Coperion 社製 ZSK-18）のフィーダーより配合樹脂を定量供給し、さらにジュート繊維を押出機の方法投入口からスクリュに巻き込むことで連続供給して、混練押出された開繊ペレットを得た。

なお、二軸混練押出機には、6-3-2.項に示した高混練性のスクリュ構成（MIX）を使用した。また、複合材中のジュート繊維含有率が特性に与える影響を評価するため、ジュート繊維含有率 40wt%と 50wt%の 2 種類の試料を調製した。Table 6-3 にペレット作製条件を示す。

Table 6-3 Conditions of direct compounding for preparing Jute/PLA pellets.

	Fiber contents	rotation speed	temperature
	[%]	[rpm]	[°C]
40wt%-DSJF/PLA	40	150	180
50wt%-DSJF/PLA	50	200	180

6-4-2 射出成形試験片の作製および引張特性評価

6-3-2 項に示したものの同一の機器および条件にて開繊ペレットを射出成形し、その引張試験を行った。

6-4-3 実験結果及び考察

Fig.6-10、Fig.6-11 にダイレクト混練法による開繊ペレットからの射出成形材の引張強度およびヤング率を、前項で評価した LJF/PLA、SJF/PLA の各特性と併せて示す。なお、ここではダイレクト混練法からの複合材を、それぞれのジュート繊維含有率を冠して 40wt%-DSJF/PLA、50wt%-DSJF/PLA と標記する。40wt%-DSJF/PLA、50wt%-DSJF/PLA

の両材料とも、LJF/PLA より引張強度は高く、ヤング率ほぼ同等であるが、それぞれ SJF/PLA (MIX) よりも低い値に留まった。DSJF/PLA は二軸混練機にてジュート繊維にせん断力が与えられるため、LJF/PLA に比較すると繊維の解繊および分散が良好となり、より高い特性に至ったものと考えられる。一方で、特性が SJF/PLA (MIX) に及ばなかったのは、要因としてジュート繊維間への PLA の含浸が不十分であることが考えられる。すなわち、SJF/PLA (MIX) は、良好な樹脂含浸を図ることのできる LFT ペレット化プロセスを経由しており、前項までに示した通り、その後の混練によるせん断力で効果的に解繊と PLA 中への分散、さらに繊維－樹脂間の界面接着性向上が進行している。これに対し、今回の DSJF/PLA を調製したダイレクト混練法の条件では、ジュート繊維間に PLA が充分入り込まないまま混練されてせん断力が溶融樹脂からジュート繊維へ伝わらず、ジュート繊維の解繊・分散がなされなかったものと推察される。また、40wt%-DSJF/PLA と 50wt%-DSJF/PLA の間で特性に顕著な差が見られなかったことも、ジュート繊維の解繊・分散が不十分であることを裏付けている。ダイレクト混練法においてこの点を克服するには、スクリュ構成の変更でより強いせん断力を与える、混練時間を長くするなどの策が想定されるが、いずれも工程中の樹脂温度上昇によるジュート繊維の熱劣化が懸念される。また、ダイレクト混練法では、繊維含有率がスクリュ回転数にも依存するため、混練条件の変更を行いつつ繊維含有率を独立制御することが難しいという課題もある。このダイレクト混練法に比較し、本研究で詳細検討した LFT ペレットを混練押出して開繊ペレットとするコンパウンド法は、ジュートの熱劣化を抑制可能で、かつ効率的に天然繊維を解繊・分散し、複合材の高い機械的特性を発現できる手法である。ダイレクト混練法より工程数は多いものの、量産性の点では他の手法に比較しても十分に実用可能なレベルと言え、自動車用部材をはじめとする射出成形材用途において、従来材料をグリーンコンポジットに代替する有力な複合材製造法となり得ると考えられる。

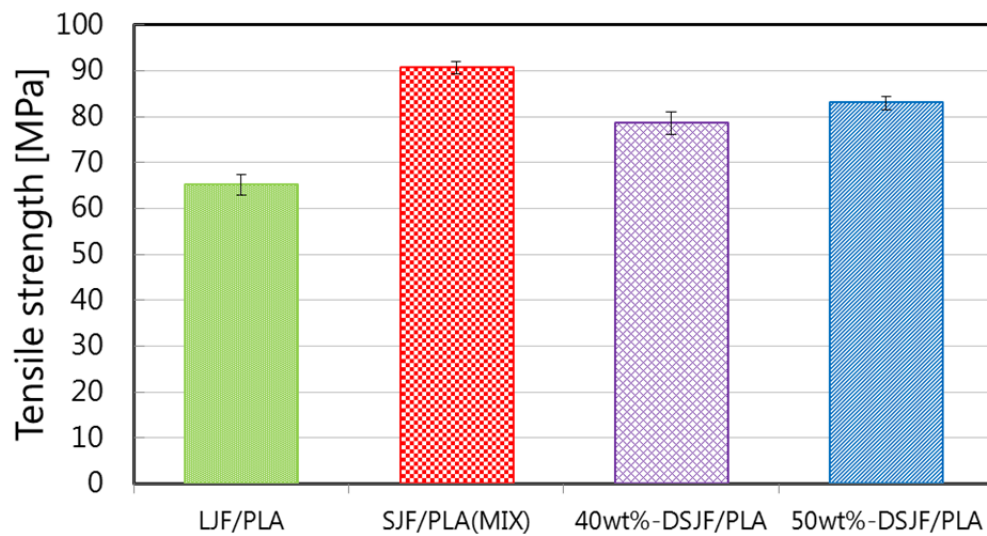


Fig.6-10 Tensile strength of injection-molded LJF/PLA, SJF/PLA(MIX) and DSJF/PLA composites..

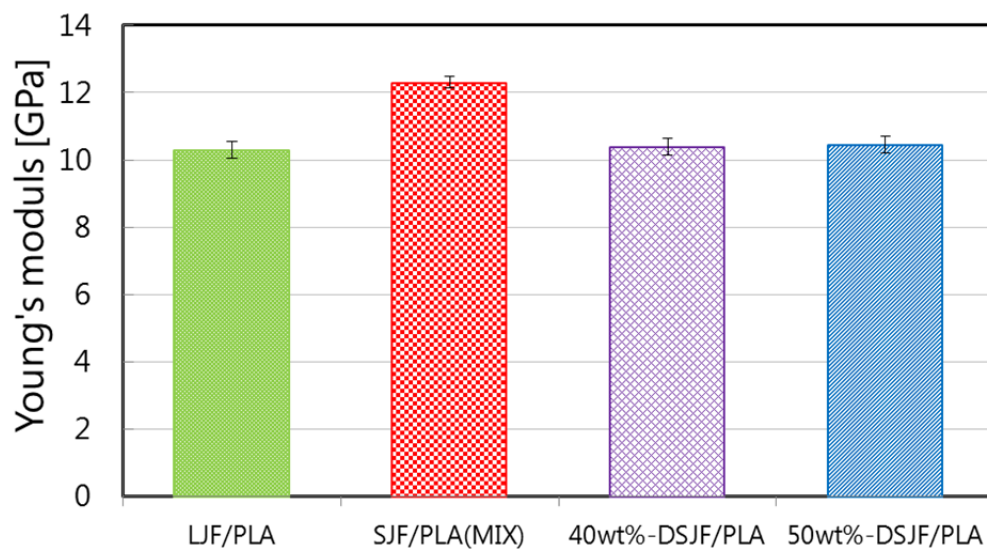


Fig.6-11 Young's modulus of injection-molded LJF/PLA, SJF/PLA(MIX) and DSJF/PLA composites..

6-5 結言

本章では、ジュート/PLA 複合材のさらなる機械的特性向上を目的としたコンパウンディング・成形加工面のアプローチとして、ジュート繊維の熱劣化と PLA の加水分解を抑制した方法にてジュート繊維/PLA の LFT ペレットを調製し、これをさらに二軸押出機で混練し射出成形用の開繊ペレットを作製するという新規のプロセスを試み、成形

材の性状および特性を評価した。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 上記の新規プロセスを経ることで、ジュート/PLA 射出成形材の引張特性は LFT ペレットを直接成形した場合に比べて大きく向上する。特に、高いせん断力を与えるスクリュ構成にて LFT ペレットを混練することで、成形材の引張強度は、これまでに報告されている射出成形によるジュート/PLA の複合材では最も高い領域の 90MPa 超に達した。一方で、衝撃特性については当プロセスを経ることによる改善効果は見られなかった。
- (2) 当新規プロセスでは、混練によってジュート繊維の折損とともに繊維束の解繊・剥離（単繊維化）も進行し、射出成形材中の平均繊維長・平均繊維径およびアスペクト比は、LFT ペレットを直接成形した場合に比べて小さくなる。一方で、PLA 中のジュート繊維の分散性は著しく改善し、開繊で繊維新生面が現れることにより、繊維ジュート繊維－マトリックス PLA 間の接着性も向上した。
- (3) 当新規プロセスに比べ工程上より簡便な、二軸混練押出機に直接ジュート長繊維と PLA を投入し混練するダイレクト混練法によるジュート/PLA 複合材の引張特性は、当新規プロセスによる複合材の特性を下回った。

第 7 章 結論

本研究では、実用性の高い天然長繊維強化熱可塑性生分解樹脂複合材料の成形法を確立することをねらいに、長繊維強化樹脂（LFT）ペレット製造法によるコンパウンド化とその射出成形によるプロセスの最適化と、複合材の機械的特性の向上・安定化を検討した。その結果、具体的な試験評価を行った第 2 章から第 6 章において、以下のような知見を得た。

第 2 章では、天然繊維であるジュートの連続撚糸とポリ乳酸（PLA）を用いた LFT ペレットの製造方法を検討し、好適なペレット製造条件を確立するとともに、同ペレットの射出成形を行って、成形性や成形品の基本特性を評価した。

その結果、工程中の熱履歴によるジュート繊維の変色や劣化が殆どなく、かつジュート繊維間へ PLA が良好に含浸した、ジュートを 50wt%含有した LFT ペレットの安定製造を可能とした。また、同ペレットが通常の射出成形機にて良好な成形性を有することを検証した。さらに、同ペレットの射出成形品の機械的特性評価から、同成形品が非強化 PLA に対し高い強度、弾性率を有すること、現在自動車部品などの用途で汎用されている 20wt%-GF 強化 PP の射出成形品と比較して曲げ弾性率と引張強度に優れ、曲げ強度もほぼ比肩する一方、衝撃強度で大きく劣り改善の余地があることを見出した。

第 3 章では、ジュート/PLA 複合材の製造や特性の上で主要な問題である、ジュート水分によって引き起こされる PLA の加水分解挙動に焦点を当て、コンパウンディングおよび成形工程における加水分解の進行とそれが複合材の機械的特性に与える影響を調査するとともに、加水分解抑制剤の添加効果の検証、ならびにジュート長繊維の最適な事前乾燥手法の検討を行った。

その結果、ジュート/PLA ペレットの水分含有率が高いほど、加水分解によって PLA の平均分子量は低下し、ひいては複合材の機械的特性の大幅な低下を招くことを定量的に把握した。また、加水分解抑制剤はジュート/PLA ペレットの射出成形工程における PLA 分子量低下を抑制し、複合材の機械的特性確保に有用であること、ジュート長繊維に含まれる水分の低減には凍結乾燥法ないし加熱乾燥法が有効であることを明らかにした。さらに、加水分解性の低いポリアミド 11（PA11）をマトリックスに用いた複合

材の作製・評価を行って、成形温度上昇に伴うジュート繊維の熱劣化も複合材の機械的特性の低下をもたらすことを具体的に把握し、繊維劣化を生じないコンパウンド・成形条件確立の端緒を示した。

第4章では、ジュート/PLA 複合材のコンパウンド・成形工程でジュート繊維の熱劣化を最小限に抑えるための条件最適化のため、熱履歴を加えたジュート繊維の単繊維引張試験、ジュート繊維の熱重量分析を行った。また、コンパウンド・成形において熱劣化の少ない高密度ポリエチレン（HDPE）をマトリックスとしたコンパウンド作製およびその射出成形材の特性評価を行った。

その結果、ジュート単繊維の引張強さは、80℃以上の温度域で乾燥温度が高くなるにつれ、また乾燥時間が長くなるにつれてより低下すること、また、ジュート繊維の加熱に伴う重量減少は常温から約 220℃までのなだらかな減少および 250℃以上における急激な減少の2段階で進行することを明らかにした。さらに、ジュート繊維と HDPE との混練温度を 190℃以上とした場合には、コンパウンドから得た射出成形材の変色が著しく、引張強度も大きく低下することを検証した。各温度域におけるこれらの挙動より、ジュート繊維の熱劣化はその成分であるヘミセルロース、セルロースやリグニンの熱分解が主因であると判断され、繊維劣化を抑制して樹脂との複合化を図るには、加熱による事前乾燥を 80～100℃程度で行うこと、またコンパウンディング・成形における実温を 200℃程度以下とすることが必須であることを示した。

第5章では、ジュート/PLA 複合材の特性上の課題点である衝撃強度改善の実用的な手法として、破断伸度の大きい有機繊維との複合化を試み、ジュート/PET ハイブリッド強化 PLA 射出成形品の作製・評価を行った。

その結果、PET 繊維含有率が 10～20wt%と低い場合でも複合材の衝撃強度は飛躍的に改善されることを検証し、試験片の破断面観察から、衝撃強度の改善は PET 繊維の伸びならびに PET 繊維－PLA 間での界面破壊によるエネルギー吸収増大によるものであることを明らかにした。この評価を通じ、同ハイブリッド複合材の実用にあたっては、有機繊維の含有率を最適化して所望の衝撃特性を発現させ、さらにジュート繊維を高含有率化するなどして他の特性を確保することで、必要な諸特性を満たす複合材を得られる

可能性を示した

第6章では、当コンパウンド・成形プロセスに残る課題である、成形材中のジュート繊維の分散性改善による複合材の機械的特性向上の方策として、ジュート繊維/PLA のLFTペレットをさらに二軸押出機で混練して開繊状態の良好なペレットとし、これを射出成形に供するという手法を試み、成形材中のジュート繊維長や破面観察ならびに特性評価を行った。

その結果、同手法によれば、LFTペレットから直接成形した場合に比較して射出成形品におけるマトリックス PLA 中への高分散が進行し、成形品の引張強度はこれまでに報告されている射出成形によるジュート/PLA の複合材では最も高い領域の 90MPa 超に及ぶことを明らかにした。さらに、この手法は、二軸混練押出機に直接ジュート長繊維と PLA を投入し複合化するダイレクトコンパウンディングよりも成形材の機械的特性発揮の点で優れることを示し、本手法が、自動車用部材などの用途において GF/PP 複合材などの従来材料をグリーンコンポジットに代替する際の有力な複合材製造法となり得ることを検証した。

以上のように、本研究では天然長繊維強化熱可塑性生分解樹脂複合材料の成形法として、長繊維強化樹脂（LFT）ペレットを経て射出成形材を得るプロセスを提案するとともに、天然繊維を強化材に用いる際の特有の課題でありながら既往の研究では明らかにされていなかった、繊維の含有水分により引き起こされる樹脂劣化や、繊維自体の熱履歴による特性低下の挙動を仔細に把握・解析し、これらの問題を克服する方策を具現化して、より高い複合材の機械的特性を実現するための適切なプロセスウィンドウを明確化した。また、複合材の機械的特性向上に対する、有機繊維の併用やマトリックス樹脂中での天然繊維の分散性改善の有効性も示し、本プロセスがグリーンコンポジット製造法として高い有用性を持つことを示した。

人類が将来にわたって地球環境を維持し、循環型・持続可能な社会を発展させていく手立てのひとつとして、循環型天然資源を原料とするグリーンコンポジットの実用化と利用拡大は極めて重要な課題といえる。現状では、研究開発されているグリーンコンポジットの構造材料や基幹部品への採用にあたる信頼性はいまだ必ずしも充分とは言え

ず、機械的特性はもちろん、品質安定性や耐久性などの点でもさらなる改良が必要である。また、将来の工業レベルの生産においては、天然繊維の量的確保や流通の仕組み・コストなども大きな課題となる。本研究で確立したプロセスや諸技術も、決して本研究のみで完成を遂げたわけではなく、さらなるプロセスウィンドウの拡大や量産性の観点からの改良の余地が残っている。例えば、樹脂との混練前、すなわち押出機に導入される直前に連続的に天然繊維に最適な表面処理を施すことによって、繊維の乾燥・水分除去、繊維表面の濡れ性や樹脂との密着性の向上を行うことで、より一層の特性向上を図ることが可能であろう。また、LFTペレット化工程にて繊維束を物理的に開繊させる手段を講じることや、射出成形においてもせん断応力を最適化したスクリュ形状を採用することで、全体をより簡略化したプロセスとしつつ、天然繊維が高度に分散し高い機械的特性を発揮する複合材を得ることが期待される。グリーンコンポジットの実用化を加速する一助として、これらの技術課題に対して今後も継続的に検討が必要であると考えている。

参考文献

- [1] 牧廣, “FRP について (FRP 特集号)”, 日本ゴム協会誌, Vol.46, No.2, pp.81-88 (1973)
- [2] 大石新, “その他の製品 (FRP 特集号) -- (FRP の応用)”, 日本ゴム協会誌, Vol.46, No.2, pp.154-165 (1973)
- [3] “FRP50 年の歩み”, 強化プラスチック協会 (2005)
- [4] 佛性尚道, “熱可塑性ガラス繊維強化プラスチックの展望 (FRP 特集号)”, 日本ゴム協会誌, Vol.46, No.2, pp.166-173 (1973)
- [5] 可部聡, “FRP50 年の歩み 成形材料 FRTP ”, 強化プラスチック, Vol.51, No.6, pp.251-253 (2005)
- [6] 田尻邦夫, “FRP の成形法 (FRP 特集号)”, 日本ゴム協会誌, Vol.46, No.2, pp.117-129 (1973)
- [7] 森本尚夫, “成形法 成形法の変遷 (特別企画・FRP50 年の歩み)”, 強化プラスチック, Vol.51, No.4, pp.175-185 (2005)
- [8] “炭素繊維の最新応用技術と市場展望”, シーエムシー出版 (2000)
- [9] 居谷富士男, “FRP50 年の歩み 強化材 炭素繊維”, 強化プラスチック, Vol.51, No.4, pp.156-164 (2005)
- [10] 河村雅彦, “P A N系炭素繊維の現状と将来”, 日本化学繊維協会 炭素繊維協会委員会 第 27 回複合材料セミナー資料 (2014)
- [11] 北野彰彦, “航空機の軽量化を支える炭素繊維複合材料”, 化学と教育, Vol.59, No.4, pp.226-229 (2011)
- [12] 日本化学繊維協会 炭素繊維協会委員会 ホームページ,
<http://www.carbonfiber.gr.jp/field/craft.html>
- [13] “特集 1 鉄並みに安くなる炭素繊維 鉄並みに安くなる炭素繊維- C F R P が大衆車に搭載へ”, 日経ものづくり, No.721, pp.36-37 (2014)
- [14] 森智和, 佐野慶一郎, 田原 聖, “LCA 手法による新規 FRP 処理プロセスの評価”, 第 1 回日本 LCA 学会研究発表会講演要旨集, pp.126-127 (2005)
- [15] 柴田勝司, “FRP のリサイクル技術”, ネットワークポリマー, Vol.28, No.4, pp.247-256 (2007)
- [16] 高橋淳, “天然繊維を用いた環境に優しい FRP(5) 天然繊維を用いた FRP (LCA・社会受容性)”, 強化プラスチック, Vol.52, No.5, pp.208-212 (2006)
- [17] 日本バイオプラスチック協会, “バイオプラスチック材料のすべて”, 日刊工業新聞社 (2008)
- [18] 生分解プラスチック研究会, “生分解プラスチックの本”, 日刊工業新聞社,

- pp.10-22 (2004)
- [19] 村瀬繁満, 望月政嗣, “植物由来プラスチックの成形加工技術について – ポリ乳酸の最新技術および市場開発動向 –”, 工業材料, Vol.54, No.5, pp.18-24 (2006)
 - [20] 田崎裕人, “最新 ポリ乳酸の改質・高機能化と成形加工技術”, 技術情報協会 (2007)
 - [21] 上倉正雄, 今村彰志, 豊田明男, 三原崇, “ポリ乳酸の脆性の改良”, DIC Technical Review, No.10, pp.1-9 (2004)
 - [22] 藤井透, “天然繊維 (特別企画・FRP50 年の歩み)”, 強化プラスチック, Vol.51, No.8, pp.358-362 (2005)
 - [23] 大窪和也, 高木均, 合田公一, “実用化期の複合材料と課題 4.グリーンコンポジットとその研究の新展開”, 材料, Vol.55, No.4, pp.438-444 (2006)
 - [24] 高木均, “天然繊維を用いた環境に優しい FRP 2.FRP に使える天然繊維強化材”, 強化プラスチック, Vol.51, No.12, pp.587-590 (2005)
 - [25] 荒木悟郎, 山本雄三, 大窪和也, 藤井透, “竹繊維強化複合材料の強度を向上させる最適爆砕条件とそのメカニズム”, 日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演会講演前刷集, Vol.2003, pp. 5.11 (2003)
 - [26] 藤井透, “天然繊維を用いた複合材料の可能性を探る – 持続的再生産可能天然資源としての竹の有効利用 –”, 日本学術会議材料研究連合講演会講演論文集, Vol.47th, pp.23-26 (2003)
 - [27] “ケナフ繊維添加ポリ乳酸”, 日本電気株式会社ホームページ,
http://jpn.nec.com/rd/innovation/innovative/bioplastics/03_1.html
 - [28] 藤井透, 大窪和也, “天然繊維を用いた複合材料の開発とその特性”, 第 39 回同志社大学理工学研究所研究発表会 2001 年度同志社大学ハイテクリサーチ、学術フロンティア合同シンポジウム, pp.91-96 (2001)
 - [29] 高木均, “天然繊維強化材で環境に優しい FRP をつくる”, 工業材料, Vol.54, No.4, pp.51-54 (2006)
 - [30] 邊吾一, “天然繊維を用いた環境に優しい FRP 6.天然繊維を用いた FRP (応用・展開・未来) ” 強化プラスチック, Vol.52, No.6, pp.246-250 (2006)
 - [31] 高木均, “グリーンコンポジット ～循環型社会の実現に不可欠なバイオマス材料～”, 日本機械学会誌, Vol.110, No.1059, pp.50 (2007)
 - [32] D. N. Saheb and J. P. Jog, “Natural fiber Polymer Composites: A Review”, Advances in Polymer Technology, Vol.18, No.4, pp.351-363 (1999)
 - [33] M. Flake and A. Hansen, “Ecological Assessment of Natural Fibre Reinforced Components and Thermoplastics for Automotive Parts”, Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol., Vol.18, No.4, pp.219-245 (2002)

- [34] J. Busch, "Plastic go on a natural-fiber diet", *Machine Design*, Vol.74, No.5, pp.100-102 (2002)
- [35] M. Defosse, "Natural fibers' growing needs", *Mod. Plast. Int.*, Vol.34, No.3, pp.58-59 (2004)
- [36] S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty and S. Arora, "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?", *Composites Part A*, Vol.35, pp.371-376 (2004)
- [37] S. Panthapulakkal, S. Law and M. Sain, "Performance of Injection Molded Natural Fiber-Hybrid Thermoplastic Composites for Automotive Structural Applications", *SAE Tech. Pap. Ser.*, No.SAE-2006-01-0004 (2006)
- [38] S. Panthapulakkal, M. Sain and S. Law, "Injection Molded Hybrid Natural Fibre-Thermoplastic Composites for Automotive Interior Parts", *SAE Tech. Pap. Ser.*, No.SAE-2004-01-0014 (2004)
- [39] D. Vink, "Automotive LFT Exteriors", *Eur. Plast. News*, Vol.32, No.8, pp.27 (2005)
- [40] D. Vink, "AUTOMOTIVE MATERIALS The natural alternative", *Eur. Plast. News*, Vol.35, No.8, pp.26 (2008)
- [41] H. BEWA, "Applications for plant fibre/polymer composites in the industrial sector", *JEC Compos. Mag.*, No.46, pp.43-45 (2009)
- [42] R. Miel, "Automotive Interiors Car designers return to natural look", *Eur. Plast. News*, Vol.36, No.5, pp.24 (2009)
- [43] B. Heesel, "Engineering Polymers. Improved Resource Efficiency.", *Kunststoffe International*, Vol.100, No.12, pp.75-78 (2010)
- [44] "自動車情報プラットフォーム 調査レポート No.522 植物素材の採用", マークラインズ社ホームページ,
http://www.marklines.com/ja/report/rep522_200611
- [45] 宮本康司, "自動車における樹脂材料", *高分子*, Vol.54, No.10, pp.746-749 (2005)
- [46] 河本洋, "植物由来プラスチックの研究開発動向 ―自動車用ナノ複合ポリ乳酸の視点から―", *科学技術動向*, No.65, pp.1-22 (2006)
- [47] 望月政嗣, "バイオプラスチック「テラマック」の環境対応型耐久消費材への応用 ―世界初、携帯電話筐体に採用―", *産業と環境*, Vol.35, No.11, pp.23-27 (2006)
- [48] 井上和彦, 芹澤慎, 位地正年, "ケナフ添加バイオプラスチックの開発", *NEC 技報*, Vol.57, No.1, pp.77-80 (2004)

- [49] E. Burkle, M. Sieverding and J. Mitzler, "Spritzgieß-Verarbeitung von langglasfaser-verstärktem PP", *Kunststoffe*, Vol.93, No.3, pp.47-50 (2003)
- [50] J. L. Thomason and M. A. Vluc, "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus.", *Composite Part A*, Vol.27, No.6, pp.477-484 (1996)
- [51] J. L. Thomason, M. A. Vluc, G. Schipper, and H. G. L. T. Krikor, "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 3. Strength and strain at failure.", *Composite Part A*, Vol.27, No.11, pp.1075-1084 (1996)
- [52] J.L. Thomason, "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP.", *Composite Part A*, Vol.33, No.12, pp.1641-1652 (2002)
- [53] J. L. Thomason, "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content.", *Composite Part A*, Vol.36, No.7, pp.995-1003 (2005)
- [54] 繊維分散系熱可塑性樹脂複合材料における長繊維化と繊維分散技術, 田中達也, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, Vol.86, No.6, pp.231-236 (2013)
- [55] A. Inoue, K. Morita, T. Tanaka, Y. Arao and Y. Sawada, "Effect of screw designs on fiber breakage and dispersion of GFRTTP in injection molding plasticization.", *Journal of Composite Materials*, DOI:10.1177/0021998313514872.
- [56] 高田啓太, 小林訓史, SONG Dong-Yeul, "竹レーヨン連続繊維/ポリ乳酸複合材料の力学的特性に及ぼす成形条件の影響", *日本複合材料学会誌*, Vol.38, No.1, pp.8-14 (2012)
- [57] 仲井朝美, "FRPの成形技術：第4章 引抜成形法-2. 熱可塑性樹脂-", *日本複合材料学会誌*, Vol.37, No2, pp.39-45 (2011)
- [58] 加藤木秀章, 島村佳伸, 東郷敬一郎, 藤井朋之, "一方向ジュート紡績糸プリフォームを用いたジュート紡績糸/PLA 複合材料の製作とその疲労特性", *成形加工*, Vol.21, pp.217-218 (2010)
- [59] 邊吾一, 高橋進, 松田匠, 青木義男, 上田政人, 今村仙治, 依田満夫, 青木隆平, "環境低負荷型グリーンコンポジット創製法の開発とナノ粒子添加による樹脂の強化に関する研究", *日本大学生産工学部研究報告 A 理工系*, Vol.42, No.2,

pp.1-9 (2009)

- [60] 坂本俊介, Y. Cao, 合田公一, 大木順司, “ケナフ繊維強化グリーンコンポジットの機械的性質”, 成形加工シンポジア, Vol.2007, pp.241-242 (2007)
- [61] Z. Y. Sun Zhan, H. S. Han Hai, G. C. Dai, “Mechanical properties of injection-molded natural fiber-reinforced polypropylene composites: formulation and compounding processes.”, J Reinf Plast Compos, Vol.29, No.5, pp.637-650 (2010)
- [62] 越智真治, 高木均, “天然繊維強化複合材料の熱劣化挙動”, 日本機械学会年次大会講演論文集, Vol.2004, pp.311-312 (2004)
- [63] 哈斯, 井野晴洋, 木村照夫, “植物繊維の熱劣化による変色と強度変化”, 繊維学会誌, Vol.70, No.5, pp.89-95 (2014)
- [64] 繊維学会, “やさしい繊維の基礎知識”, 日刊工業新聞社, pp.46-47 (2004)
- [65] 竹村 兼一, “天然繊維を用いた環境に優しいFRP 4.天然繊維を用いたFRP (成形・問題” 強化プラスチック, Vol.52, No.4, pp.175-178 (2006)
- [66] 高橋 郁夫, “カルボジイミド系耐加水分解安定剤とその処方 (特集 水に濡れにくいはずの樹脂材料が,なぜ水劣化するのか?--その傾向と対策)”, マテリアルステージ, Vol.10, No.11, pp.59-61 (2011)
- [67] 高木均, “バイオポリマー バイオベース複合材料技術”, 成形加工, Vol.24, No.8, pp.449-454 (2012)
- [68] H. Ma and C. W. Joo, “Structure and mechanical properties of jute-poly(lactic acid) biodegradable composites.” Journal of Composite Materials, Vol.45, No.14, pp.1451-1460 (2011)
- [69] T. Yu, J. Ren, S. Li, H. Yuan and Y. Li, “Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. ”, Composite:Part A, Vol.41, No.4, pp.499-505 (2010)
- [70] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty and M. Misra, “Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers.”, Composites Science and Technology, Vol.68, N.2, pp.424-432 (2008)
- [71] M. A. Sawpan, K. L. Pickering and A. Fernyhough, “Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites.”, Composites: Part A, Vol.42, pp.310-319 (2011)
- [72] B. K. Goriparthi, K. N. S. Suman and N. M. Rao, “Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites.”, Composites: Part A, Vol.43, pp.1800-1808 (2012)

- [73] R. Csizmadia, G. Faludi, K. Renner, J. Móczó and B. Pukánszky, "PLA/wood biocomposites: Improving composite strength by chemical treatment of fibers.", *Composites: Part A*, Vol.53, pp.46-53 (2013)
- [74] T. T. L. Doan, S. L. Gao and E. Mäder "Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification.", *Composites Science and Technology*, Vol.66, No.7-8, pp.952-963 (2006)
- [75] J. L. Thomason, "Dependence of interfacial strength on the anisotropic fiber properties of jute reinforced composites.", *Polymer Composites*, Vol.31, No.9, pp.1525-1534 (2010)
- [76] J. L. Thomason and L. Yang, "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre polypropylene composites.", *Composites Science and Technology*, Vol.71, No.13, pp.1600-1605 (2011)
- [77] Y. Yang, M. Murakami and H. Hamada, "Molding method, thermal and mechanical properties of jute/PLA injection molding. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol.20, No.4, pp.1124-1133 (2012)
- [78] N. M. Barkoula, S. K. Garkhail and T. Peijs, "Effect of compounding and injection molding on the mechanical properties of flax fiber polypropylene composites.", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol.29, No.9, pp.1366-1385 (2010)
- [79] T. Fujiura, T. Okamoto, T. Tanaka and Y. Imaida, "Improvement of mechanical properties of long jute fiber reinforced polylactide prepared by injection molding process.", *WIT transactions on Ecology and Environment*, Vol.138, pp.181-188 (2010)
- [80] A. K. Mohanty and M. Misra, "Studies on jute composites – A literature review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.34, No.5, pp.729-792 (1995)
- [81] 溝口宏徳, 島和洋, 大窪和也, 松岡敬, 藤井透, J. Jiang, 門脇良策, 田中達也, "天然繊維強化ペレット(エココンポジット)を用いた射出成形品の強度に及ぼす繊維長及び撚り方向の影響", *成形加工シンポジウム*, Vol.2000, pp.97-98 (2000)
- [82] 溝口宏徳, 島和洋, 大窪和也, 藤井透, 平野康雄, 田中達也, "ジュート長繊維ペレットを用いた射出成形品の強度評価 ペレット繊維長,背圧,繊維含有率,撚り方向が強度に及ぼす影響", *日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演会講演前刷集*, Vol.2001, pp.14.16 (2001)
- [83] 竹村兼一, 千葉博行, 藤井透, 田中達也, "ジュート繊維強化 PP(エココンポジット)の曲げクリープ特性", *FRP シンポジウム講演論文集*, Vol.30th, pp.107-108

(2001)

- [84] 島和洋, 溝口宏徳, J. Jiang, 大窪和也, 藤井透, 平野康雄, 田中達也, “天然ジュー
ート長繊維ペレット(エココンポジット)を用いた射出成形品の強度評価”, FRP
シンポジウム講演論文集, 30th, pp.127-128 (2001)
- [85] 溝口宏徳, 大窪和也, 藤井透, “ジュート繊維強化プラスチックの機械的特性に
及ぼす繊維の吸水膨潤の影響”, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集,
Vol.2002, OL. 2002, pp.351-352 (2002)
- [86] 島和洋, 大窪和也, 藤井透, “ジュート繊維強化ポリプロピレンの強度と界面強
度との関係に及ぼす繊維長の影響”, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文
集, Vol.2002, pp.353-354 (2002)
- [87] 今岡優介, 島和洋, 大窪和也, 藤井透, “ジュート繊維強化ポリプロピレンの短繊
維と母材間の最適界面強度と内部クラック進展”, 日本機械学会関西学生会卒業
研究発表講演会講演前刷集”, Vol.2003, pp.3.18 (2003)
- [88] 本莊光重, 溝口宏徳, 大窪和也, 藤井透, “吸水による繊維束の膨張および撚りの
ほぐれが引き起こすジュート繊維強化プラスチックの強度変化”, 日本機械学
会関西学生会卒業研究発表講演会講演前刷集, Vol.2003, pp.4.12 (2003)
- [89] 大窪和也, 藤井透, 島和洋, “環境適合型複合材料の開発-天然繊維の界面強度と
複合材料の引張り強度との関係-”, 日本学術会議材料研究連合講演会講演論文集,
Vol.47th, pp.43-44 (2003)
- [90] P. R. Hornsby, E. Hinrichsen and K. Tarverdi, “Preparation and properties
of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers”,
J. Mater. Sci, Vol.32, pp.1009-1015 (1997)
- [91] K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran and M. Brahmakumar, “Tensile
properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites”, J. App.
Polym. Sci., Vol.47, pp.1731-1739 (1993)
- [92] K. Joseph, S. Thomas and C. Pavithran, “Effect of chemical treatment on
the tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene
composites”, Polymer, Vol.37, pp.5139-5149 (1996)
- [93] 新井学, 山本雄三, 大窪和也, 藤井透, 喜多泰夫, “竹繊維を高い含有率で混入し
た射出成形用ペレットの製造方法の開発とそれを用いた射出成形品の機械的特
性の評価”, 日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演会講演前刷集, Vol.2004,
pp.7.5 (2004)
- [94] 藤井透, 高橋宣也, 大窪和也, “竹のセルロースマイクロフィブリルを用いたナノ
コンポジットの創生とその特性評価”, 同志社大学理工学研究報告, Vol.45,
No.4, pp.51-55 (2004)
- [95] 高橋宣也, 大窪和也, 藤井透, “マイクロフィブリル化した竹繊維を用いたグリー

- ンコンポジットの開発”, *Bamboo J*, No.22, pp.81-92 (2005)
- [96] 久保田秀典, 藤井透, 大窪和也, 田中達也, 藤浦貴保, 長谷朝博, “竹繊維強化 PP ペレット製作時の繊維折損防止”, *日本機械学会年次大会講演論文集*, Vol.2008, No.vol.1, pp.369-370 (2008)
- [97] A. S. Herrman, J. Nickel and U. Riedel, “Construction materials based upon biologically renewable resources from components to finished parts”, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol.59, pp.251-261 (1998)
- [98] S. Luo and N. Netravali, “Interfacial and mechanical properties of environmental-friendly “green” composites made from pineapple fibers and poly (hydroxybutyrate-co-valerate) resin”, *J. Mater. Sci.*, Vol.34, pp.3709-3719 (1999)
- [99] A. N. Netravali and S. Chabba, “Composites get greener”, *Materials Today*, No.4, pp.22-29 (2003)
- [100] J. Jiang and T. Fujii, “Fabrication of biodecomposable composites using bamboo fibers and their strength properties”, *Reinforced Plastics*, Vol.45, pp.365-371 (1999)
- [101] H. Takagi, T. Fujii, R. Takura, S. Ochi and H. Tanaka, “Development of high-strength green-composites”, *Proceedings of 30th FRP Symposium*, pp.117-120 (2001)
- [102] T. Kimura, Y. Kataoka, Y. Kondo and T. Takahashi, “Injection molding and material property of biodegradable composite using waste of cotton fiber as reinforcement”, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, Vol.49, No.1, pp.111-116 (2000)
- [103] K. Goda, T. Asai and T. Yamane, “Development of ramie fiber reinforced bildegradable resin matrix composites by press forming and effect of chemical treatments”, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, Vol.52, No.10, pp.1245-1252 (2003)
- [104] T. Nishio, I. Matsuda and K. Hirao, “All-cellulose composite”, *Macromolecules*, Vol.37, pp.7683-7687 (2004)
- [105] H. Yano, “High strength wood materials”, *Cellulose Communication*, Vol.10, No.1, pp.22-27 (2003)
- [106] H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi and N. Shiraishi, “Composites of wood and polypropyrenes I”, *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.34, No.2, pp.133-139 (1988)
- [107] 白石 信夫, 工藤 謙一, 谷 吉樹, 福田 和彦, “実用化進む生分解性プラスチック—持続・循環型社会の実現に向けて”, *工業調査会*, pp.112-137 (2000)

- [108] M. S. Huda, L. T. Drzal, D. Ray, A. K. Mohanty and M. Mishra, "Natural-fiber composites in the automotive sector", Properties and performance of natural-fiber composites, Woodhead Publishing, pp.221-268 (2008)
- [109] 所良子, 山下直也, 大窪和也, 藤井透, "ミクロフィブリル化セルロースの添加による竹繊維強化複合材料の強度およびじん性の向上", 日本機械学会関西学生卒業研究発表講演会前刷集, No.2004, pp.7.16 (2004)
- [110] 加治岳士, 宇野隆, 合田公一, 大木順司, "Toughening of green composites reinforced by mercerized ramie fibers", FRP シンポジウム講演論文集, Vol.34, pp.135-139 (2005)
- [111] T. Uno, N. Suizu, K. Goda and J. Ohgi, Proc. China Japan Join Symposium on Green Composites, G4-6 (2005)
- [112] 松尾貴則, A. Gomes, 田辺克典, 合田公一, 大木順司, "クラフ繊維グリーンコンポジットの作製と高靱化・高強度化", FRP シンポジウム講演論文集, Vol.35, p.125 (2006)
- [113] K. Oksman, A. P. Mathew, R. Langstroem, B. Nystoem and K. Joseph, "The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre", Compos. Sci. Technol., Vol.69, No.11-12, pp.1847-1853 (2009)
- [114] B. R. Scheruebl and B. Wulf, "The use of different natural fibres in the compression moulding process a highly competitive approach", Int. J. Mater. Prod. Technol., Vol.36, No.1/4, pp.304-316 (2009)
- [115] M. S. Islam, K. L. Pickering and N. J. Foreman, "Influence of Hydrothermal Ageing on the Physico-Mechanical Properties of Alkali Treated Industrial Hemp Fibre Reinforced Polylactic Acid Composites", J. Polym. Environ., Vol.18, No.4, pp.696-704 (2010)
- [116] D. Plackett, T. L. Andersen, W. B. Pedersen and L. Nielsen, "Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres.", Composites Science and Technology, Vo.63, No.9, pp.1287-1296 (2003)
- [117] K. Jayaraman, "Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation.", Composites Science and Technology, Vol.63, No.3-4, pp.367-374 (2003)
- [118] B. Bax and J. Müssig, "Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites.", Composites Science and Technology, Vol.68, No.7-8, pp.1601-1607 (2008)
- [119] A. K. Bledzki and A. Jaszkievicz, "Mechanical performance of

- biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres- A comparative study to PP.”, *Composites Science and Technology*, Vol.70, No.12, pp.1687-1696 (2010)
- [120] 奥村欽一, 浅井俊博, “長繊維強化熱可塑性樹脂の自動車部品への適用”, *神戸製鋼技報*, Vol.47, No.2, pp.73-76 (1997)
- [121] 藤浦貴保, 多代直行, 田中達也, “長繊維強化樹脂ペレット 製造装置と材料特性”, *強化プラスチック*, Vol.52, No.9, pp.432-436 (2006)
- [122] 藤浦貴保, “長繊維強化熱可塑性樹脂ペレットの製造と応用”, *成形加工シンポジア*, Vol.2008, p.47-48 (2008)
- [123] T. Fujiura, K. Sakamoto, T. Tanaka and Y. Imaida, “A study on preparation and mechanical properties of long jute fiber reinforced polylactic acid by the injection molding process.”, *WIT Transactions on The Built Environment*, Vol.97, pp.231-240 (2008)
- [124] 藤浦貴保, 田中達也, 今井田豊, “ジュート長繊維強化ポリ乳酸ペレットを射出成形した複合材の機械的特性評価”, *強化プラスチック*, Vol.53, No.10, pp.430-436 (2007)
- [125] K. Sakamoto, T. Tanaka, Y. Imaida and T. Fujiura, “Influence of moisture in the mechanical properties of long jutefiber reinforced polylactic acid.”, *Second Chine-Japan Joint Seminar on Green Composites*, pp.G51-G53 (2007)
- [126] T. Fujiura, T. Okamoto, T. Tanaka and Y. Imaida, “Improvement fo mechanical properties of long jute fiber reinforced polylactic acid prepared by injection molding peocess.”, *Third Chine-Japan Joint Seminar on Green Composites*, G03, pp.1-3 (2009)
- [127] 藤浦貴保, 菊池直樹, 坂本佳直美, 田中達也, 今井田豊, “ジュート長繊維強化ポリ乳酸の機械的特性に及ぼす水分の影響”, *成形加工シンポジア*, Vol.2007, pp.7-8 (2007)
- [128] 田中達也, 今井田豊, 藤浦貴保, “長繊維(Jute)強化ポリ乳酸複合材料中の Jute 繊維水分が機械的特性に及ぼす影響”, *同志社大学理工学研究所研究発表会・同志社大学ハイテク・リサーチ, 学術フロンティア合同シンポジウム講演予稿集*, Vol.45th-2007, pp.48-51 (2007)
- [129] 坂本佳直美, 今井田豊, 田中達也, 藤浦貴保, “天然繊維強化ポリ乳酸の加水分解が機械的性質に及ぼす影響”, *JCOM 講演論文集*, Vol.38, pp.269-272 (2009)
- [130] 藤浦貴保, 坂本佳直美, 田中達也, “天然繊維強化ポリ乳酸の加水分解が機械的性質に及ぼす影響”, *成形加工年次大会*, Vol.20th, pp.23-24 (2009)
- [131] T. Okamoto, Y. Arao, T. Tanaka and T. Fujiura, “Strength improvement of

- jute fiber-reinforced composite material.”, 6th International Conference on Advanced Materials Development and Performance (2011)
- [132] 岡本泰輔, 田中達也, 今井田豊, 藤浦貴保, “ジュート強化ポリ乳酸射出成形材の機械的特性に及ぼす繊維分散の影響”, 成形加工シンポジア, Vol.2010, pp.127-128 (2010)
- [133] 岡本泰輔, 田中達也, 今井田豊, 藤浦貴保, “ジュート強化ポリ乳酸射出成形材の機械的特性に及ぼす繊維分散の影響”, 成形加工年次大会, Vol.22nd, pp.59-60 (2011)
- [134] 岡本泰輔, 田中達也, 荒尾与史彦, 藤浦貴保, “ジュート繊維強化ポリ乳酸射出成形材の機械的特性に及ぼす繊維分散の影響”, FRP CON – EX 講演要旨集, Vol.56th, pp.61-63 (2011)
- [135] T. Fujiura, R. Nakamura, T. Tanaka and Y. Arao, “Effect of jute fiber's thermal degradation on the fiber strength and its polymer composites.”, 7th International Conference on Advanced Materials Development and Performance, Session No. A203 (2014)
- [136] Y. Arao, T. Fujiura, S. Itani and T. Tanaka, “Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites”, Composites: Part B, Vol.68, pp.200–206 (2015) 公表予定
- [137] 荒尾与史彦, 田中達也, 井谷 智, 藤浦貴保, “ジュート繊維/ポリ乳酸複合材料における強度向上のための成形手法の提案”, 同志社大学 先端複合材料研究センター 第5回自動車用途コンポジットシンポジウム (2013)
- [138] T. Fujiura, S. Itani, Y. Arao and T. Tanaka, “Study on the strength improvement of natural fiber reinforced composites”, Composites Week @ Leuven and TexComp-11 Conference (2013)
- [139] 田中達也, 藤浦貴保, 藤沢和久, 藤井透, 大窪和也, “竹繊維を 50wt%(重量比)以上混入した射出成形用ペレットの製造方法”, 成形加工年次大会, Vol.15th, pp.139-140 (2004)
- [140] 藤浦貴保, 田中達也, 藤井透, 大窪和也, 長谷朝博, “竹繊維を 50wt%以上混入した射出成形用ペレットの製造方法(II)”, 成形加工年次大会, Vol.16th, pp.199-200 (2005)
- [141] 竹繊維強化 PP ペレット製作時の繊維折損防止, 久保田秀典, 藤井透, 大窪和也, 田中達也, 藤浦貴保, 長谷朝博, 日本機械学会年次大会講演論文集, Vol.2008, No.Vol.1, pp.369-370 (2008)
- [142] M. Schemme, “Industrial survey and material basics of LFT – Materials, processes and fundamental properties of LFT.”, EATC Automotive Seminar, Lecture 2 (2005)

- [143] 藤浦貴保, 田中達也, “バイオポリマー 天然長繊維強化複合材料の製造技術”, 成形加工, Vol.24, No.8, pp.455-459 (2012)
- [144] 田中達也, 平野康雄, “長繊維ペレット製造装置 天然複合材 (エココンポジット) への応用”, 神戸製鋼技報, Vol.51, No. 2, pp.62-66 (2001)
- [145] 田中達也, “天然繊維強化複合材料の混練造粒及び射出成形技術”, プラスチックスエージ, Vol.54, No.7, pp86-95 (2008)
- [146] L. M. Arzondo, C. J. Perez and J. M. Carella, “Injection molding of long sisal fiber-reinforced polypropylene: Effects of compatibilizer concentration and viscosity on fiber adhesion and thermal degradation”, Polymer Engineering and Science, Vol.45, No.4, pp.613-621 (2005)
- [147] 合田公一, “天然繊維を用いた環境に優しい FRP(3) 天然繊維を用いた FRP(特性・問題)”, 強化プラスチック, Vol.52, No.4, pp.171 -174 (2006)
- [148] T. Fujiura, T. Nagoka and T. Tanaka, “Properties and applications of natural fiber reinforced plastics (Properties of jute reinforced PP)”, Japan Korea Plastic Processing Joint Seminar, Vol.6th, pp.47-52 (2006)
- [149] T. Fujiura and T. Tanaka, “Properties and application of natural fiber reinforced plastics (Properties of jute reinforced PP)”, Society of Plastics Engineering Asia Conference 2006 (2006)
- [150] T. Fujiura, T. Tanaka and T. Fujii, “Development of long jute fiber reinforced thermoplastic pellets for injection molding”, 3rd Wood Fibre Polymer Composites International Symposium (2007)
- [151] 藤浦貴保, 田中達也, 長岡猛, “天然繊維強化プラスチックの特性と応用(ジュート強化 PP 樹脂の特性)”, 塑性加工春季講演会講演論文集, Vol.2006, pp.245-246 (2006)
- [152] 田中達也, 藤浦貴保, 藤井透, 大窪和也, 奥野健太郎, “白色ジュートを用いた長繊維強化樹脂ペレット(エココンポジット)の開発”, 成形加工年次大会, Vol.16th, pp.213-214 (2005)
- [153] K. Oksman, M. Skrifvars and J. F. Selin, “Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites.”, Composites Science and Technology, Vol.63, No.9, pp.1317-1324 (2003)
- [154] 庄司信一郎, “新規環状カルボジイミドの開発”, 高分子, Vol.62, No.12, pp.737-738 (2013)”
- [155] “ポリ乳酸樹脂用改質剤”, 日清紡ケミカル株式会社ホームページ,
<https://www.nisshinbo-chem.co.jp/products/carbodilite/polyl.html>
- [156] C. V. Srinivasa and K. N. Bharath, “Water Absorption behaviour of Areca Fiber Reinforced Polymer Composites.”, International Journal of Materials

- and Biomaterials Applications, Vol.2, No.2, pp/12-14 (2012)
- [157] H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang and M. O. W. Richardson, "Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites.", *Composites Science and Technology*, Vol.67, No.7-8, pp.1674-1683 (2007)
- [158] 木村浩一, 堀越裕三, "植物性プラスチックの研究開発と製品適用", *FUJITSU*, Vol.59, No.2, pp.127-133 (2008)
- [159] R. Malkapuram, V. Kumar and Y. S. Negi, "Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites.", *Journal of Reinforced Plastics*, Vol.28, pp.1169-1189 (2009)
- [160] I. M. D. Rosa, S. Carlo and F. Sarasini, "Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated Phormium tenax leaf fibers.", *Materials & Design*, Vol.31, pp.2397-2405 (2010)
- [161] H. S. Kim, H-S. Yang, H. J. Kim and H. J. Park, "Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites.", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.76, No.2, pp.395-404 (2004)
- [162] H .P. S. A. Khalil and N. L. Suraya, "Anhydride modification of cultivated kenaf bast fibers: Morphological, spectroscopic and thermal studies.," *BioResources*, Vo.6, No.2, pp.1122-1135 (2011)
- [163] 張敏, 岸本芳昌, 川井秀一, 佐々木光, "天然ファイバーの引張強度と寸法との関係", *木材研究・資料*, Vol.30, pp.32-39 (1994)
- [164] 加藤 貴史, 大原 聖美, "木質系バイオマス組成成分の熱分解特性", *福岡大学工学集報*, Vol.78, pp.9-13 (2007)
- [165] 松岡聖二, 河本晴雄, 坂志朗, "セルロースの低温熱分解における還元性末端の役割", *第 18 回日本エネルギー学会年次大会講演集*, Vol.18, pp.98-99 (2009)
- [166] "インラインコンパウンディング装置・技術開発の最新動向", *マークラインズ社ホームページ 市場・技術レポート*, No.S-178 (2009), http://www.marklines.com/ja/report/solrep178_200909
- [167] 坂上守, "インラインコンパウンディング技術・装置の進歩(5) 3.ダイレクトエクストルージョンの進展(1)", *プラスチックスエージ*, Vol.56, No.6, pp.120-127 (2010)
- [168] 坂上守, "インラインコンパウンディング技術・装置の進歩(5) 3.ダイレクトエクストルージョンの進展(2)", *プラスチックスエージ*, Vol.56, No.7, pp.102-107 (2010)

- [169] 水野喜久, 清水敏之, 寺下敬次郎, 宮南啓, “複合材料内部のフィラー分散状態評価へのフラクタル次元の応用”, 材料, Vol. 42, No.478, pp.836-842 (1993)
- [170] 片山傳生, 田中達也, 三浦義継, “LF RTP 成形品における解繊状態と機械的特性に及ぼす影響”, 日本材料学会 学術講演会講演論文集, Vol.47, pp.163-164 (1998)
- [171] F. Gehring and V. Bouchart, “Microstructure, mechanical behavior, damage mechanisms of polypropylene/short hemp fibre composites: Experimental investigations.”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol.31, pp.1576-1585 (2012)
- [172] 葭原法, “樹脂用添加剤・配合剤ガイドブック (第 5 回) 強化材”, ポリファイル, Vol.47, No.5, pp.63-65 (2010)
- [173] A. Kelly and W. R. Tyson, “Tensile properties of fiber reinforce metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum.”, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol.13, No.6, pp.329-338 (1965)
- [174] 上野和義, 朝倉守, 岩崎謙次, “繊維のおはなし -天然繊維から機能性繊維まで-”, 日本規格協会, pp.23-25 (1998)
- [175] J. Beaugrand and F. Berzin, “Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding condition on defibrization and mechanical ,properties.” Journal of Applied Polymer Science, Vol.128, pp.1227-1238 (2013)
- [176] F. Berzin, B. Vergnes and J. Beaugrand, “Evolution of lignocellulosic fibre lengths along the screw profile during twin screw compounding withpolycaprolactone.”, Compos Part A, Vol.59, pp.30-36 (2014)
- [177] 木村照夫, “リサイクル最前線--よみがえる繊維くず”, 繊維機械学会誌, Vol.54, No.5, pp.167-171 (2001)
- [178] R. Hu and J. Lim, “Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fiber reinforced polylactic acid composites.” Journal of Composite Materials, Vol.41, pp1655-1669 (2007)
- [179] M. A. Gunning, L. M. Geever, J. A. Killion, J. G. Lyons and C. L. Higginbotham, “The effect of processingconditions for polylactic acid based fibre composites via twin-screw extrusion.”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol.33, pp.648-662 (2014)

謝 辞

本論文は、同志社大学大学院理工学研究科 田中達也教授の御指導のもとに行った研究をまとめたものです。本研究を遂行するにあたって、田中達也教授には研究に関するご教示、本論文の執筆をはじめあらゆる面に関して、長期に亘り終始懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました。ここに、深甚なる感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり、同志社大学理工学部 藤井透教授、松岡敬教授、今井田豊 元教授、同志社大学生命医科学部 片山傳生教授、田中和人教授には多くの有益な御助言と御指導を賜りました。心より深謝申し上げます。

また、本研究の実施とまとめに際し、同志社大学理工学部機械システム工学科 荒尾与史彦助教には多大なる御指導を頂きました。心より謝意を表します。

併せて、実験の実施に際し多大なご協力を頂いた、坂本佳直美氏、澤頭良彦氏、岡本大輔氏、小野貴史氏、竹内貴彦氏、矢島知晃氏、井谷智氏、中村遼介氏ならびに同志社大学大学院理工学研究科 応用材料工学研究室の皆様には心より感謝の意を表し、御礼の言葉とさせていただきます。

研究の実施に際し、山口大学 合田公一教授、徳島大学 高木均教授には温かい御助言と多くの御示唆を賜りました。心から深く感謝申し上げます。また、兵庫県立工業技術センター 長谷朝博上席研究員には多大なるご助言と研究遂行にあたる激励を頂戴致しました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、上司として御理解と御指導を賜りました神戸製鋼所 菊池直樹氏、本家浩一氏に心より謝意を表します。また、元神戸製鋼所 長岡猛氏には技術的な面から多くのご助言を賜りましたことに厚く御礼申し上げます。また、実験の遂行にあたって御理解と御協力を頂きました神戸製鋼所 多代直行氏に心から感謝申し上げます。加えて、研究開始当初から元神戸製鋼所 隈元純二氏、神戸製鋼所 鈴木哲雄氏、中西裕信氏をはじめ同社機械研究所 化学環境研究室の皆様には様々な面から御助言、御協力と温かい激励を頂きましたことに深くお礼申し上げます。また、実験面で多大なご協力を頂きました神戸製鋼所 高村嘉津弥氏、善家清二氏をはじめ同社試作実験室の皆様、心よりお礼申し上げます。

2015 年 3 月

藤浦 貴保