

# CNF 添加グリーンコンポジットフィラメントの成形とその応用

松本 紘宜\*\*\* 竹村 兼一\* 喜多村 竜太\*\* 加藤木 秀章\*\*\* 高木 均\*\*\*\* 田中 達也\*\*\*\*\*

## Manufacturing Process and Applications of Cellulose Nanofiber Filled Green Composite Filament

Koki MATSUMOTO\*\*\* Kenichi TAKEMURA\* Ryuta KITAMURA\*\* Hideaki KATO\*\*\* Hitoshi TAKAGI\*\*\*\* Tatsuya TANAKA\*\*\*\*\*

### 1. 緒言

現在、日本は 2030 年までに 2013 年と比較して温室効果ガスの排出量を 46%削減し、2050 年にはカーボンニュートラルを目指すことを掲げている<sup>[1]</sup>。特に自動車分野においては、燃費向上のために車体の軽量化が常に検討されており、その中で繊維強化プラスチック複合材料（FRP）は比強度・比剛性に優れる材料として常に注目を浴びている。一方で、熱硬化性樹脂を母材に用いた FRP はリサイクルが困難であるために環境負荷が高いことが問題視されている。さらには、プラスチック材料自体の環境負荷が課題となっており、令和元年 5 月に策定されたプラスチック資源循環戦略では、石油由来プラスチック代替品の開発や 2030 年までにバイオマスプラスチックを約 200 万トン導入することが策定されている<sup>[2]</sup>。複合材料を取り巻く情勢は大きく変化し続けており、信頼性の高い複合材料の開発とともに環境負荷を減らすことが求められつつある。

強化繊維に天然繊維を用い、樹脂マトリックスに生分解性のバイオマスプラスチックを用いたグリーンコンポジットは、カーボンニュートラルな材料として長年に渡り注目を浴びている。天然繊維の主成分はセルロースであり、強度が 2-5 GPa、結晶弾性率が 138 GPa と推定されており、ガラス繊維の代替繊維として期待されている<sup>[3]</sup>。天然繊維は本来非連続繊維であり、紡績加工された撚糸として利用されることが多く、これらを一方向（UD）に配列することで繊維方向に優れた機械的特性が発現することが知られている<sup>[4,5]</sup>。しかしながら、繊維長と成形性はトレードオフの関係にあり、これらの UD 材を用いた積層プレス成形法による成形では複雑な形状への賦形は困難である。一方で、複雑形状の成形品を成形する手法として、射出成形法が挙げられるが、強化繊維は短繊維（数 mm）の非連続繊維強化形態となり、機械的特性は連続繊維強化形態のグリーンコンポジットに劣る<sup>[6]</sup>。

以上のことから、強化繊維は連続繊維強化形態でありながら、複雑な形状の成形品を成形する成形法の開発が求められている。その解決策の一つとして、連続繊維強化形態のフィラメントを用いた 3 次元積層造形による熱溶解積層法が挙げられる<sup>[7]</sup>。ジュート繊維の撚糸をポリ乳酸（PLA）に 6.1 vol%複合化した場合、PLA に対してヤング率が 57%、引張強さが 34%増加することが報告されている<sup>[8]</sup>。さらには、連続麻繊維を PLA に 30.4 vol%複合化した場合は、引張強さが 253.7 MPa、ヤング率が 23.3 GPa と非常に高い機械特性が得られることが報告されている<sup>[9]</sup>。一方で親水性の天然繊維と疎水性の PLA では、樹脂と繊維の接着性は乏しい。そのため、さらなる機械的特性の向上には、カップリング剤の利用による化学的な手法による界面の濡れ性を向上させることが重要<sup>[10]</sup>となる。

一方で、界面の物理的な強化手法として、ナノ繊維を界面に配置することによる選択的強化手法<sup>[11]</sup>も提案されている。本研究では、比較的機械的特性に優れるラミー糸を連続強化繊維として用い、ラミー糸と PLA 樹脂の界面強化にセルロースナノファイバー（CNF）を配置することを考えた。ラミー糸の表面に微細な繊維を配置することにより、樹脂との接触面積を向上させることを目的とし、成形プロセスの開発から成形したフィラメントの機械的特性の解明までを行う。本報では、工学研究所共同研究 A（2020 年-2021 年）に実施した内容について報告する。

### 2. 材料および実験装置

#### 2. 1. 材料

強化繊維には単糸のラミー糸（トスコ株式会社、番手 20/1）を用いた。ナノ繊維には CNF（BiNFi-s BWFo-10002、スギノマシン株式会社）を用いた。2 wt%の CNF が水に分散したスラリーであり、平均繊維径は 10-50 nm、比表面積は 120 m<sup>2</sup>/g、粘度は 6.0 Pa・s である。マトリックスには、PLA（TERRAMAC、TE-2000、ユニチカ株式会社）を用いた。スラリー中の CNF 濃度の調製には、蒸留水を加え、ハイフレックスホモジナイザー（Cell Master, CM-100、アズワン株式会社）を用いて、回転数 5000 min<sup>-1</sup>にて 5 分間の攪拌を行った。

#### 2. 2. 実験装置

CNF 添加ラミー糸強化 PLA フィラメントの成形には、押出成形法をベースに、①糸の搬送と CNF の添加（ディップコーティング）、②単軸押出機による CNF 添加ラミー糸への PLA の被覆に分かれる。

\*教授 機械工学科

Professor, Dept. of Mechanical Engineering

\*\*助教 機械工学科

Assistant Professor, Dept. of Mechanical Engineering

\*\*\*客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering

\*\*\*\*客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

\*\*\*\*\*教授 同志社大学機械理工学科

Professor, Dept. of Mechanical Engineering and Science

装置（図 1）の詳細については前報の報告書を参考にされたい<sup>[12]</sup>。本研究では、ローラーチューブポンプを用いて所定の濃度の CNF スラリーを溜めた桶にラミー糸をくぐらせて CNF を添加する手法を用いた。しかしながら、本手法ではラミー糸表面に均一に CNF を塗布することが困難であることが分かった。そのため、CNF の均一塗布を目的に、ニップツイスターを用いてラミー糸の撚りを連続的に解撚しながら、CNF を糸に含浸させ、撚りを戻すことができるニップツイスターによる「仮解撚機構」<sup>[13]</sup>を用いて CNF の添加を行った。仮解撚機構の模式図を図 2 に示す。

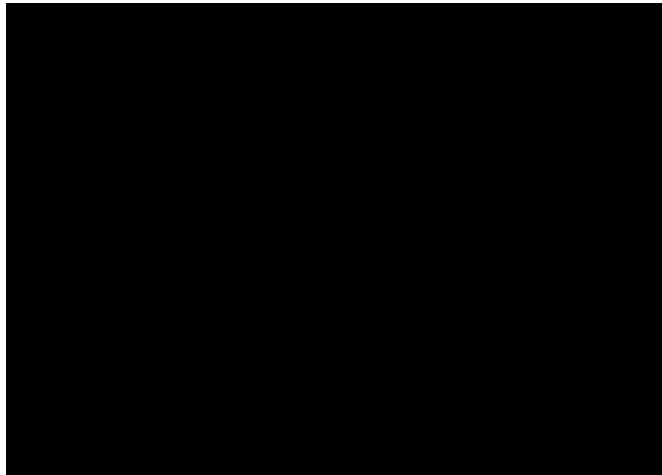


図 1. フィラメント製造装置の概要図

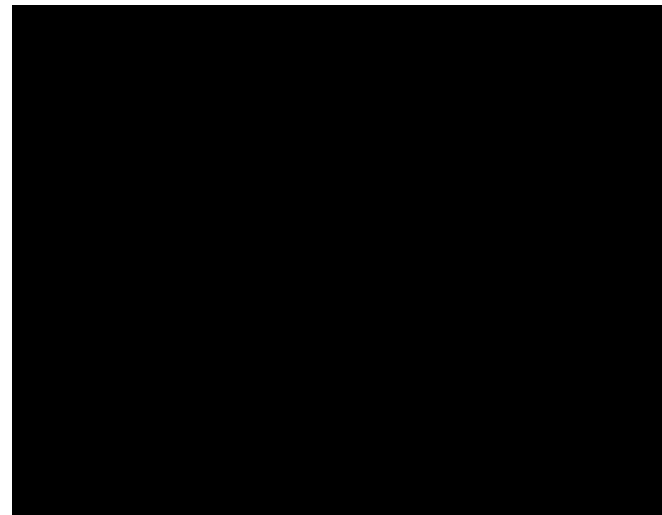


図 2. ニップツイスターによる仮解撚機構<sup>[13]</sup>

### 2. 3. フィラメントの作製方法と引張試験方法

本研究では、あらかじめ CNF を塗布したラミー糸のみを作製した。CNF スラリーは多くの水分を含んでいるため、PLA と複合化する前に真空乾燥機にて 80 °C、24 時間以上の乾燥を事前に行った。なお、乾燥前のラミー糸の水分率は約 20-30% であり、乾燥させることにより水分率が約 10% にまで減少することが確認されている。特に高温下における PLA は繊維中に含まれる水分によって加水分解し、分子量の低下が懸念される<sup>[6]</sup>。なお、本研究ではラミー糸の複合化する本数を 1 本（2-3 vol%）、および 3 本（6-9 vol%）とした。

乾燥させた CNF 添加ラミー糸をクロスヘッドダイにおくりながら、スクリュ径 15 mm の単軸押出機（VS-15、田辺プラスチック機械株式会社）を用いて、熔融 PLA をクロスヘッドダイに搬送することで複合化を行った。押出機のパレル温度およびクロスヘッドダイの温度を 190 °C とし、スクリュ回転数は 3.5 min<sup>-1</sup> とした。

CNF 添加ラミー糸および、CNF 添加ラミー糸強化フィラメントの機械的特性を調べるために、試験速度 1 mm/min として、万能試験機を用いて撚糸およびフィラメントの引張試験を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1. ラミー糸の機械的特性に対する CNF の添加効果

解撚処理を行わず、CNF をラミー糸に添加した場合のラミー糸の応力ひずみ曲線を図 3 に示す。スラリー中の CNF 濃度の増加に伴い、ヤング率は向上していることが分かる。この理由については、SEM 観察よりラミー糸周りの CNF 層の形成が確認されており、CNF の絡み合いが、ラミー糸の変形を抑制しているものと推察される。CNF の添加により、ラミー糸のヤング率は最大で 21% 増加することが分かった。一方で、引張強さには顕著に影響を及ぼさないことから、CNF の添加はラミー糸のヤング率の向上に寄与することが分かった。ニップツイスターによる解撚の影響<sup>[12]</sup>については、機械的特性に対する明確な傾向は見られず、解撚による糸へのダメージも少ないことが分かっている。

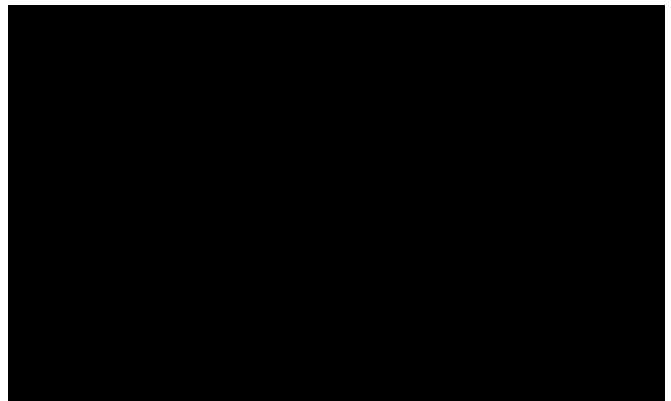


図 3. CNF 添加ラミー糸の応力-ひずみ曲線

### 3. 2. ラミー糸強化フィラメントの機械的特性

本研究では、ラミー糸を 1 本または 3 本複合化させた。ラミーの直径より体積含有率を算出すると、ラミー糸 1 本を複合化した場合の体積含有率は約 2-3 vol%，ラミー糸 3 本を複合化した場合の体積含有率は約 6-9 vol% となることに注意されたい。図 4 にラミー糸のみを複合化した応力ひずみ曲線を示す。ラミー糸の複合化により引張強さとヤング率は増加し、破断ひずみについては大幅な減少は見られない結果となった。ラミー糸 1 本の複合化により、引張強さは約 14.5 %，ヤング率は約 9% 増加し、ラミー糸 3 本の複合化により引張強さは約 31.9%，ヤング率は約 12.4% 増加したことが分かった。Matsuzaki らによると 6.1 vol% のジュート繊維を複合化することで、引張強さ 57.1 MPa，ヤング率 5.1 GPa が得られている<sup>[8]</sup>。6-9 vol% のラミー糸を PLA に複合化することで、引張強さ 70.4±2.8 MPa，ヤング率 3.1±0.3 GPa が得られており、先行研究と同等の高い補強効果が得られていることが分かった。



図 4. CNF 未添加ラミー系強化 PLA フィラメントの応力-ひずみ曲線

### 3. 3. ラミー系強化 PLA フィラメントにおける CNF の添加効果

解燃処理を行わず、濃度 1.0wt% の CNF スラリーをラミー系に添加した場合のフィラメントの応力ひずみ曲線を図 5 に示す。CNF の添加によりヤング率と引張強さはさらに向上することが分かった。詳細データは記載を省略するが、ラミー系 1 本の場合においては、スラリー濃度 1.0wt% において引張強さは最大 5.1 % 増加し（PLA に対して引張強さは 20.3% 増）、ラミー系 3 本の場合においては、スラリー濃度 0.5wt% において引張強さは最大 20.0% 増加（PLA に対して引張強さは 45.0% 増）となった。ラミー系の本数の増加に伴って、CNF の添加効果が顕著に見られた。つまり、PLA 樹脂とラミー系との接触面積の増加に伴い樹脂/繊維界面に存在する CNF がアンカー効果の役割を果たしているものと推察される。しかしながら、高濃度（～2.0wt%）のスラリー添加においては、引張強さが低下する結果も得られた。今後、CNF 添加による繊維表面の表面積の変化等を調査するなど、定量的な考察を行う必要があると考えている。

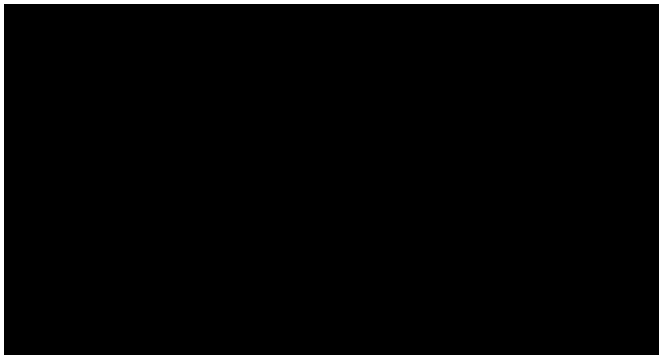


図 5. 解燃処理無しの場合の CNF 添加ラミー系強化 PLA フィラメントの応力-ひずみ曲線：a) ラミー系を 1 本複合化した場合、b) ラミー系を 3 本複合化した場合

### 3. 4. ニップツイスターによる仮解燃処理効果

燃糸を CNF スラリー中にくぐらせてディップコーティングさせた場合の糸の SEM 観察像を図 6(a) に示す。自己組織化した CNF がラミー系表面に不均一に存在していることが分かった。本研究で新たに提案した仮解燃処理を行った場合のラミー系の SEM 観察像を図 6(b) に示す。自己組織化した CNF の塊は減少し、CNF がラミー系の表面に微細な構造を作り絡まっている様子が確認された。この微細構造の生成は、ニップツイスターによる摩擦効果によるものと考えられる。



図 6. CNF 添加ラミー系の SEM 観察像：a) 仮解燃処理無し、b) 仮解燃処理あり

さらに、ニップツイスターによる仮解燃処理がフィラメントの機械的特性に与える影響を図 7 にまとめた。なお、ニップツイスターによる解燃効果は糸の搬送速度を  $V_f$ 、図 2 における糸の搬送方向に垂直な方向のローラー速度  $V_y$  を用いて、以下の式で表される。

$$\frac{R}{Y} = \frac{V_y}{V_f} \quad (1)$$

$R/Y$  値はニップツイスターの解燃効果の指数として用いることができる。なお、前報では、搬送速度によらず  $R/Y$  値によって解燃度合が決まることが分かっている<sup>[12]</sup>。図 7 に示すように、 $R/Y$  には最適値が存在し、仮解燃処理により引張強さは微増することが分かった。ラミー系 1 本の場合では、最大で引張強さ  $65.1 \pm 2.1$  MPa を示し（PLA に対して 22.0% 増）、ラミー系 3 本の場合では、最大で  $84.6 \pm 4.7$  MPa を示した（PLA に対して 58.3% 増）。よって、これらの結果はラミー系に CNF を均一に塗布することが重要であることを示している結果であると言える。しかしながら、さらに  $R/Y$  を増加させると引張強さの低下も確認された。解燃処理による燃糸自体の引張強さの顕著な低下は確認されていないことから、ラミー系自体の機械的特性による影響ではないと考えられる。明確な原因は追究できていないが、ラミー系表面の CNF の変化や表面積の変化等も要因として挙げられると考えている。ニップツイスターによる解燃処理は有効ではあるが適切な  $R/Y$  値を決める必要があることが分かった。

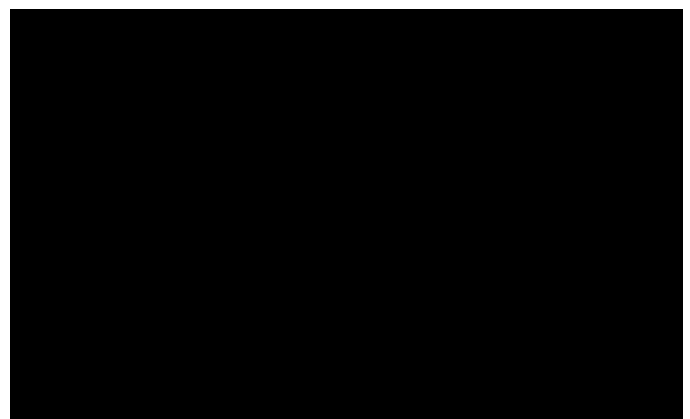


図 7. ニップツイスターによる解燃効果指数  $R/Y$  と CNF 添加ラミー系強化フィラメントの機械的特性の関係：a) ラミー系 1 本の場合、b) ラミー系 3 本の場合

#### 4. CNF 添加グリーンコンポジットフィラメントの応用

##### 4. 1. 3D プリンティング

これまでの研究結果から、CNF を均一配置したラミー糸を PLA に複合化することで、グリーンコンポジットの機械的特性を飛躍的に向上させることができることが分かった。また、本フィラメントを用いた単純形状の造形に成功している(図8)。PLA 内に連続糸が存在するため、造形物の機械的特性を最大限に発揮させるためには積層経路の選定も重要となる。引き続き、本フィラメントの成形性や成形品の機械的特性の調査等進めている。

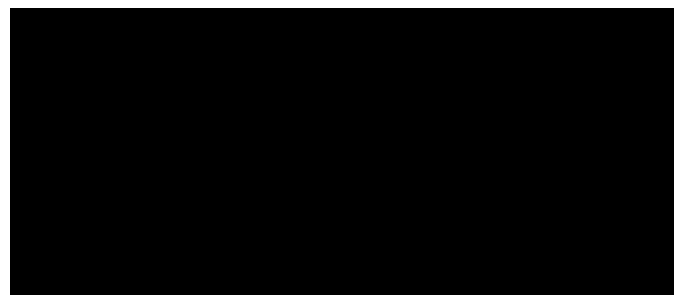


図 8. CNF 添加ラミーフィラメントを用いた3次元積層造形: a) 作製したフィラメント, b) ノズル先端部から溶融したフィラメントが押出されている様子, c) 3次元積層造形により成形した引張試験片

##### 4. 2. 長繊維ペレット化による射出成形

繊維の長さや成形性はトレードオフの関係にあるが、ペレットの長さを長繊維化(10-30mm, アスペクト比 100 以上)することで、成形品内の繊維長をできるだけ長く残し、射出成形による複雑形状の成形を可能とする手法も存在する。本研究で作製したフィラメントを用い、ペレタイザー(井元製作所製, IMC-5412)を用いて、図9(a)に示すペレットに加工を行った。使用する射出成形のスクリュ溝幅の都合上、今回はペレット長を  $6.02 \pm 0.16$  mm とした。また、図9(b)に示すように引張試験片に射出成形を行った。

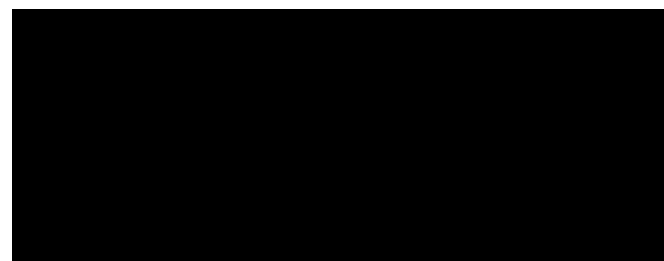


図 9. CNF 添加ラミーフィラメントのペレット化による射出成形: a) CNF 添加ラミー糸複合化 PLA ペレット, b) 射出成形により成形した引張試験片(赤枠内は繊維束の様子を示す。)

また、射出成形により成形した引張試験片の引張強さの結果を図10に示す。なお、ラミー糸を3本複合化し、ニップツイスターによる解捻処理を行った結果である。引張強さは PLA 単体と同等かそれ以下となり、CNF スラリー濃度 1.0wt%においては、引張強さが大幅に低下する結果となった。試験片内にはラミー糸の繊維束がうねりを伴って配置されていることが確認され、引張方向へ繊維束が配向していないことに加えて、樹脂マトリックス内に繊維が分散して

いないことも要因となり、引張強さの向上につながらなかったと考えられる。また、繊維束内への樹脂の含浸度合も機械的特性に与える重要なパラメーターとなる。

射出オーバーモールド成形技術は、連続繊維強化形態の複合材料の基材上に、短繊維・長繊維強化形態の複合材料を射出成形によりリブ・ボス等を成形し、高強度で複雑形状の成形品を得ることができる成形法であるため注目が集まっている。そのような成形技術においても、本ペレットはリブ・ボス部への成形に適応が可能であると考えている。長繊維ペレットを用いた射出成形による高強度・複雑形状の部品の成形技術の確立は重要な課題である。

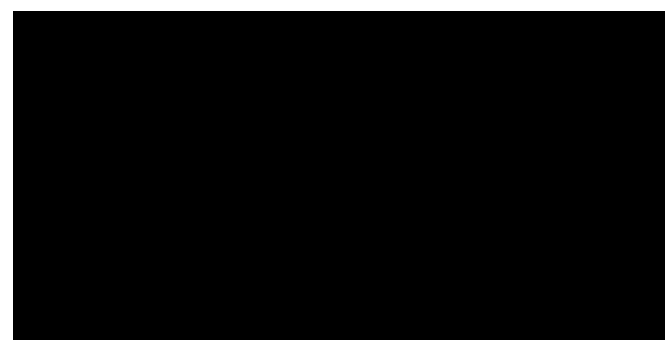


図 10. CNF 添加ラミー複合化ペレットを用いて射出成形した引張試験片の引張強さ(ラミー糸 6-9 vol%を複合化した場合. PLA はラミー糸を複合化しない場合のデータを示す。)

#### 5. 結言

本研究では、ナノ繊維である CNF をラミー糸の表面に配置し、PLA とラミー糸の界面接着強度の向上を目指した。また、フィラメントの連続生産を可能とすべく、連続的にラミー糸表面に CNF を均一配置させるプロセスの開発及び装置の開発を行った。また、CNF のラミー糸への均一塗布方法として、仮解捻技術を開発した。

最適な CNF 添加量と均一な塗布を行うことで、PLA フィラメントの引張強さを最大 58.3%増加させることに成功し、ラミー糸の体積含有率 6-9 vol%において、引張強さ 84.6 MPa が得られた。ナノ繊維を樹脂/強化繊維の界面に配置することで、グリーンコンポジットの機械的特性を飛躍的に向上させる可能性を示すことができた。

今後、3次元積層技術や、射出成形、異なる成形法を組み合わせたオーバーモールド技術への展開を目指していく。また、CNF を複合材料の界面に配置することで強度が向上するメカニズムについて、様々な観点から考察を進めていく所存である。

#### 謝辞

本研究は工学研究所共同研究 A「ナノ繊維の高度利用を目的としたマルチスケール複合材料の新規創製プロセスに関する研究(2021年度)」の助成を受けた。ここに謝意を表する。

#### 参考文献

- [1] 外務省, 気候変動, 日本の排出削減目標, [https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w\\_000121.html](https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000121.html), (2022).
- [2] 環境省, 環境再生・資源循環, バイオプラスチック導入ロードマップ, <https://www.env.go.jp/recycle/plastic/bio/roadmap.html>, (2021).

- [3] 土井貴文, 伊藤昌弘, 加治岳士, 中村理恵, 合田公一, 大木順司, 繰返し引張負荷によるラミー麻繊維及びラミー麻糸グリーンコンポジットの特性改善, 日本複合材料学会誌, 35 (2), 56-63 (2009).
- [4] 合田公一, 浅井隆, 山根達也, プレス成形法によるラミー麻/生分解性樹脂複合材料の創製と化学処理効果, 材料, 52 (10), 1245-1252 (2003).
- [5] 邊 吾一, 松田 匠, 上野 雄太, 引抜成形法によるケナフ繊維グリーンコンポジットの開発と機械的特性, 日本複合材料学会誌, 36 (2), 41-47 (2010).
- [6] 藤浦 貴保, 田中 達也, 天然長繊維強化複合材料の製造技術, 成形加工, 24 (8), 455-459 (2012).
- [7] 複合材料成形技術の最前線, 4. 3D プリンティングによる CFRP の成形, 材料, 67 (9), 885-888 (2018).
- [8] R. Matsuzaki et al., Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation, Scientific Reports, 6, 23058 (2016).
- [9] A. Le Duigou, A. Barbé, E. Guillou and M. Castro, 3D printing of continuous flax fibre reinforced biocomposites for structural applications, Materials & Design, 180 (15), 107884 (2019).
- [10] Y. Long, Z. Zhang, K. Fu and Y. Li, Efficient plant fibre yarn pre-treatment for 3D printed continuous flax fibre/poly(lactic) acid composites, Composites Part B: Engineering, 227 (15), 109389 (2021).
- [11] V. Dikshit, S.K. Bhudolia and S.C. Joshi, Multiscale Polymer Composites: A Review of the Interlaminar Fracture Toughness Improvement, fibers, 5 (4), 38 (2017).
- [12] 松本紘宜, 竹村兼一, 喜多村竜太, 加藤木秀章, 高木均, 田中達也, ナノ繊維添加繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の創製プロセスに関する研究, 神奈川大学工学研究, (5), 65-59 (2022).
- [13] 松本紘宜, 竹村兼一, 複合フィラメントの製造方法及び複合フィラメント, 特願 2021-142375 (2021).