

ナノ繊維添加による天然繊維と熱可塑性樹脂間の界面強化メカニズムの解明

松本 紘宜*** 竹村 兼一* 三林 誠治** 加藤木 秀章*** 高木 均***

Elucidation of the Interfacial Enhancement Mechanism of Introducing the Nanofibers at the Interface of Natural Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites

Koki MATSUMOTO*** Kenichi TAKEMURA* Seiji MITSUBAYASHI** Hideaki KATO*** Hitoshi TAKAGI***

1. 緒言

繊維強化プラスチック複合材料は、比強度・比剛性に優れた材料であり、金属材料と比較して非常に軽量であることから、モビリティ等にて温室効果ガス排出量削減への貢献が可能である。しかしながら、複合材料に用いられる熱硬化性樹脂や炭素繊維・ガラス繊維は機械的特性に優れる一方で、焼却処分が困難であり、埋め立て処理が必要であることから環境負荷が高いことが問題視されている^[1]。熱可塑性樹脂は熱を与えることによって溶融することからリサイクルが可能となるが、石油由来の樹脂が大半を占める。近年では環境省によるプラスチック資源循環戦略により、2030年までにバイオプラスチックを約200万トン導入することが策定されている^[2]。

これらの背景から、強化繊維に天然繊維を用い、マトリックス樹脂に生分解性樹脂を用いたグリーンコンポジットに再び注目が集まっている^[3]。天然繊維は主にセルロースからなり、セルロースの結晶弾性率はガラス繊維の約75 GPaと比較して136 GPaと非常に高い。Eガラス繊維の引張強さ(2000-3500 MPa)と比較して天然繊維の引張強さは劣るが、ヤング率は同等かそれ以上であり、ガラス繊維の代替品として期待されている。しかしながら、天然繊維を構成するセルロース等の成分は主に親水基からなり、主に疎水性を示すポリマーとは相溶性が悪いことから、界面接着性の弱さに起因して理想とする機械的特性の発現が困難であることが知られている。

そこで、界面接着性を改善する方法として、化学的手法のシラン処理^[4]やアセチル化処理^[5]等が挙げられる。これらは天然繊維表面の疎水化を目的としたものである。一方、物理的な手法としては、放電法(コロナ処理やプラズマ処理)^[6]が挙げられ、非極性ポリマーとの反応性を改善する試みが見られる。我々は、新たな試みとして物理的な界面補強手法として、天然繊維の表面へのセルロースナノファイバー(CNF)の添加による界面強化を試みた^[6]。我々が開発した仮解燃プロセスによりラミー糸の表面上に均一にCNFを配置

することが可能となり、微細な毛羽立ちの構造を構築することに成功した(図1)。体積含有率6-9 vol%のラミー糸への最適量のCNFの添加により、ラミー糸強化ポリ乳酸(PLA)複合材料の引張強さおよびヤング率をそれぞれ最大20.0%、および26.6%向上することに成功した。さらなる機械的特性の向上を目指すためには、CNF添加による強化機構を把握することが重要であるが、そのメカニズムは明らかになっていない。

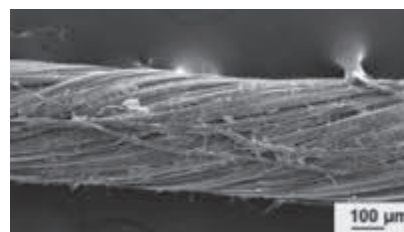


図1 CNF添加ラミー糸の表面構造(SEM)^[6]

これまでの研究成果から、複合則の観点よりCNFの添加によって理想とされる強度と実験値との差は小さくなることから、界面接着性が向上したことが示されている。図1に示すように、ラミー糸へのCNFの添加により、ラミー糸表面への毛羽立ちのような凸構造を付与することができることから、樹脂マトリックスとの接触面積が増大することが一つの要因と考えられる。しかしながら、添加したCNFは親水性を示すために、相溶性の観点から界面接着性は悪いと考えられ、強化メカニズムは他の点にあると考えられる。

PLAは結晶化速度が遅く、射出成形等の生産性を重視した冷却速度の速い成形加工プロセスでは十分な結晶化度が得られず、寸法安定性や耐熱性に劣ることが知られている^[7]。近年では、CNFの添加によりPLAの結晶化度や結晶化速度が向上することが報告されている^[8]。また、酸化グラフェンをラミー繊維へ吸着させることで、複合材料の界面部でトランスクリスタルと呼ばれる結晶化が誘起され、界面せん断強度が向上することも報告されている^[9]。従って、CNFの添加がラミー糸近傍のPLAの結晶化挙動に影響を及ぼす可能性があることが想定される。よって、CNFの添加が界面部の結晶成長に及ぼす影響について明らかにすることを本研究の目的とした。

*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

2. CNF 添加による化学的構造の変化

はじめに、CNF 自体が化学変性されており、PLA との化学的な結合能力が改善された可能性について検証を行った。例えば、アセチル化による疎水性の付与や、CNF への開繊を目的に TEMPO 酸化処理が施され、カルボキシル基が界面接着性を向上^[10]させている可能性がある。そこで、フーリエ変換赤外線分光法 (FTIR) を用いて化学構造を調べた。FTIR には、Thermo Scientific Nicolet iN10 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社) を用い、ゲルマニウム結晶の圧子による ATR (attenuated total reflection) 法を用いた。ゴールドプレートにラミー糸または CNF 添加ラミー糸をテープで貼り付け、圧子を押しかけて測定を行った。CNF の場合は、スラリー状であるため、スライドガラスに適量をたらし、薄く伸ばした上で 24 時間以上乾燥させた。測定範囲は 4000 から 675 cm^{-1} の範囲とし、分解能は 4 cm^{-1} 、64 回のスキャンを行った。

図 2 に FTIR の測定結果を示す。例えば、図中の CNF-1.0 は濃度 5 wt% の CNF スラリーを 1 wt% に薄め、ラミー糸に塗布した CNF 添加ラミー糸の結果を示している。 3336 , 2900 , 1056 cm^{-1} にメインピークが見られ、これはセルロースの構造に起因する O-H, C-H, C-O の伸縮振動に該当することが知られている^[11]。この結果から、CNF 単体、ラミー糸、CNF 添加ラミー糸は同じ位置にピークが見られており、ラミー糸と CNF を比較してもピーク位置は同じ位置にあることから、CNF 自体は化学変性していないことが分かる。また、CNF 単体の場合、 3336 cm^{-1} のピーク強さはラミー糸と比べて高いことから、OH 基が多く親水性を示していることが分かる。PLA との相溶性の低下が懸念されるが、CNF 添加ラミー糸ではラミー糸のピーク強度とほぼ変化がないことから、その相溶性は大きく変化しないと想定される。CNF とラミー糸は水素結合し結合力が強いことが想定され、-OH ピークの位置が低波数側にシフトすることが想定されるが、その位置はほぼ変化が見られなかった。これは、CNF の添加率が非常に低いことが考えられる。以上の結果を踏まえ、ラミー糸に CNF を塗布したことによる化学的な構造の変化が見られないことから、界面接着性の向上は化学的な構造による変化ではないことを示唆している。

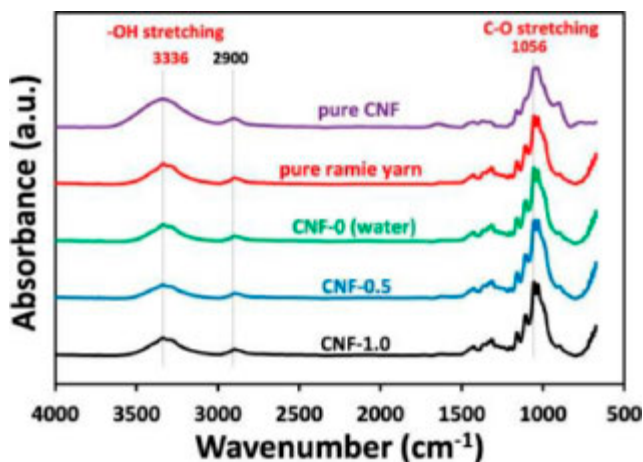


図 2 CNF, ラミー糸, CNF 添加濃度の異なるラミー糸の FTIR 測定結果^[6]

3. CNF 添加による複合材料の界面部の結晶成長

3. 1 界面における結晶成長のその場観察方法

本研究では、透過型の偏光顕微鏡 (CX31-P, オリンパス株式会社) に、顕微鏡用ホットステージ (IMC-0203 型, 株式会社井元製作所) をセットし、クロスニコル下にて結晶観察できるようにした。ホットステージの構造の詳細を図 3 に示す。スライドガラス上にサンプルを設置し、スライドガラス設置部の下部にヒーターが取り付けられ、ヒーター横に熱電対 (測温抵抗体) が取付られている。温調は室温から $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで可能であり、昇温速度・降温速度を調整できるようにプログラム温調が可能となっている。冷却水は筐体の冷却を目的にしており、液体窒素による冷却や不活性ガスによる酸化防止なども可能である。結晶構造の観察には、クロスニコル下にて結晶部が観察できるように透過軸に対して 45° 方向に繊維を配置した。

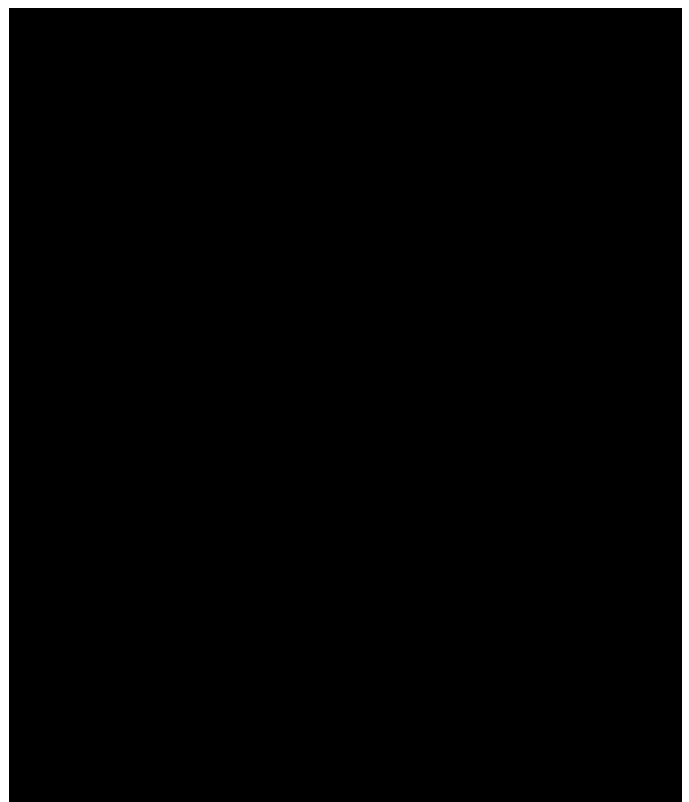


図 3 ホットステージの構造

3. 2 サンプル調製方法

前報にて記載した手法^[12,13]にて CNF 添加ラミー糸を作製した。CNF スラリーの濃度を $0.5\text{ wt}\%$ とし、濃度調整には高速ホモジナイザー (Cell Master CM-100, アズワン株式会社) を用い、回転数 2500 min^{-1} 、攪拌時間 15 分とした。また、仮解燃プロセスの適応時には CNF 塗布条件として、ニップツイスターの回転数を 80 min^{-1} 、糸送り時のニップローラーの回転数を 5 min^{-1} (搬送速度 9.1 mm/s) とした。この時、送り速度に対する解燃速度の比は 11.3 であり、前報^[6]を参考に十分に解燃される条件とした。

ホットステージでの観察のために、作製した CNF 添加ラミー糸をあらかじめ作製しておいた PLA シート (厚み $150\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$) で挟み、ポリエステル離型フィルム (厚み $100\text{ }\mu\text{m}$) をさらに最外層に配置し、ステンレス鋼のプレートを使用して、ヒートプレス機 (Mini Test

Press, MP-WCL, 株式会社東洋精機製作所) によってホットプレスし、一本のラミー糸が PLA 中に配置されたシート (厚み 200-250 μm) を得た。この時のプレス条件はラミー糸の熱劣化を抑えるために、余熱温度 190 $^{\circ}\text{C}$ 、余熱時間 3 分とし、成形時は同温度にて、油圧圧力 3 MPa、10 分間とした。成形後、ラミー糸が中心にくるように、20 mm 角のサンプルを切り出し、スライドガラスの左端面から 21 mm 離れた位置にサンプルを配置し、サンプルの上には何も載せずにホットステージのカバーを閉じた。

3. 3 等温結晶化における観察条件

結晶化は、熔融状態から一定の降温速度下にて結晶化が生じる非等温結晶化と、熔融状態から急冷して所定の温度を保持することによって生じる等温結晶化に大別される。実際の成形加工プロセスを考慮すると、非等温結晶化で議論をする必要があるが、本研究では液体窒素を使用していないため、厳密な降温速度の制御が困難であることから、等温結晶化の環境下にて結晶化の観察を行った。

温度条件は室温から 3 分かけて 220 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ、結晶部を熔融させるために 5 分間温度を維持し、その後 3 分間かけて所定の温度まで冷却し、30 分間温度保持した。本実験では等温結晶化時の温度を 125 $^{\circ}\text{C}$ 、135 $^{\circ}\text{C}$ とした。

3. 4 結晶の厚みの計測および XRD による結晶構造の測定方法

設定温度に到達後所定の時間の経過時に撮影を行った。ImageJ を用いて結晶部の面積を算出し、界面長さで除すことによって結晶の厚みと定義した。X 線回折法 (XRD) には、RINT Ultima III (株式会社リガク) を用い、加速電圧および管電流を 40 kV、40 mA、0.02 $^{\circ}$ の間隔、スキャンスピード 1 $^{\circ}/\text{min}$ にて測定を行った。

3. 5 実験結果および考察

図 4 に 135 $^{\circ}\text{C}$ にて等温結晶化させた場合の偏光顕微鏡画像を示す。スケールバーは 200 μm であり、図中には 5 分、15 分、30 分経過時の偏光顕微鏡画像を示してある。図 4 (a) は PLA 単体にて等温結晶化させた場合である。球晶の個数が少ないことから、PLA は結晶化が困難であることがわかる。図 4 (b) は CNF 未添加のラミー糸を配置したものであり、PLA 単体とは結晶組織は大きくことなることが分かった。ラミー糸周りから結晶成長しており、トランスクリスタルが形成されることが分かった。図 4 (c) はスラリー濃度 0.5 wt% の CNF をラミー糸に単純塗布した場合の結果であり、CNF 未添加ラミー糸と同様に界面部にて結晶が成長していることが分かる。図 4 (d) は CNF 添加時に仮解燃処理を適応した場合の結果であり、CNF を単純塗布した場合と比較して結晶核の個数は増えていることが分かった。また、繊維から離れた PLA マトリックスにおける結晶成長よりも、複合材料界面部における結晶成長が優先的に起こっていることも分かった。

結晶成長速度について議論を行うために、異なる温度にて等温結晶化させた時の経過時間と結晶の厚みの関係をまとめたものを図 5 に示す。等温結晶化時の温度を比較すると、125 $^{\circ}\text{C}$ と比べて 135 $^{\circ}\text{C}$ の方が、結晶成長速度 (グラフの傾き) が速く、複合材料の界面部に見られるトランスクリスタルの厚さも厚いことが分かる。また、CNF 未添加系に比べて、CNF 添加系は結晶成長速度が速く、結晶の厚みも厚いことが分かる。さらに、仮解燃処理を施すことによって、さらに結晶成長速度と結晶の厚みが増大することが分かった。これらの結果は、CNF の添加および適切な CNF の配置が界面部の結晶

生成に大きな影響を及ぼすことを示している。しかしながら、等温結晶化においては結晶成長速度が最も早くなる温度が存在することが知られており、広範囲の温度領域において、同様の傾向が得られるのかはさらなる検討が必要である。

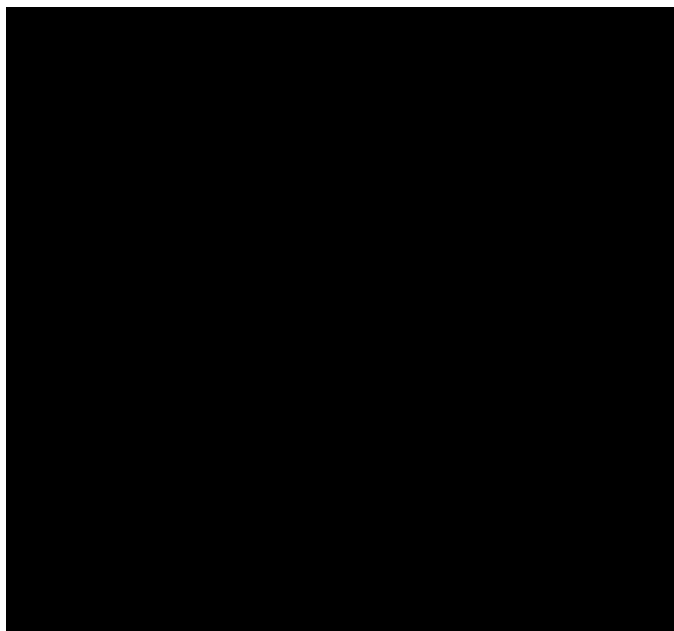


図 4 135 $^{\circ}\text{C}$ にて等温結晶化させた場合の 5 分後、15 分後、30 分後の偏光顕微鏡画像 : a) PLA, b) ラミー糸/PLA, c) CNF 添加ラミー糸/PLA (単純塗布), d) CNF 添加ラミー糸/PLA (仮解燃処理適応)

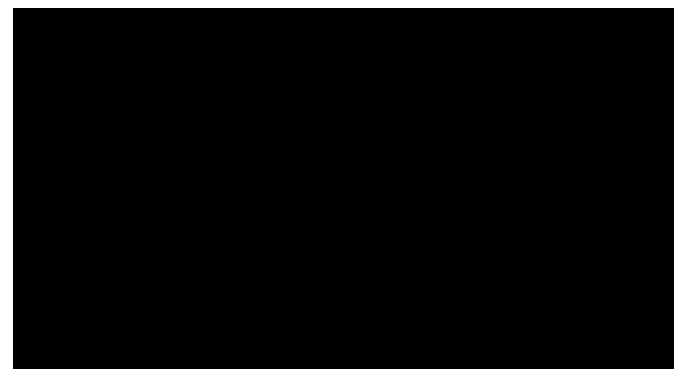


図 5 異なる温度下における等温結晶化時のトランスクリスタル (TC) の厚みの変化 : a) 125 $^{\circ}\text{C}$, b) 135 $^{\circ}\text{C}$

次に、結晶の構造を調べるために測定した XRD の結果について考察する。図 6 にラミー糸単体と 135 $^{\circ}\text{C}$ にて 30 分間等温結晶化させた PLA の回折パターンを示す。図 6 (a) はラミー糸の回折パターンを示しており、14.5 $^{\circ}$ 、16.5 $^{\circ}$ 、22.5 $^{\circ}$ 付近にピークがみ見られる。これは、Cellulose I の典型的な構造^[14]を示している。一方、図 6 (b) は PLA の回折パターンを示しており、14.6 $^{\circ}$ 、19.2 $^{\circ}$ におけるピークは α 晶の回折面 (010), (203) であることが知られている^[15]。図 7 にラミー糸/PLA 複合材料または、CNF 添加ラミー糸複合材料の回折パターンを示す。得られた回折パターンはセルロースと PLA の回折ピークが合成されたものとなっていることが分かった。22.5 $^{\circ}$ 付近のピークを見ると、ブロードのピークとなっており、2 つのピークが存在すると考えられる。22.3 $^{\circ}$ は PLA の α 晶^[16]であり、ラミー糸お

よび CNF 添加ラミー糸の存在が PLA の結晶構造に影響を与えたものと推察される。しかしながら、CNF の添加に関わらずピークの位置が変化しないことから、CNF の添加は PLA の結晶構造自体には大きな影響を及ぼさないと考えられる。今後の課題として、結晶と界面強度の関係について議論を深めたいと考えている。

4. 結言

1. 使用した CNF にはセルロース以外の官能基は見られなかった。
2. CNF の添加および仮解熱処理により接合界面部の結晶成長速度が増加し、結晶の厚みが増大することが分かった。
3. CNF を添加しても PLA の回折パターンは変化せず、PLA の結晶構造には影響を及ぼさないことが分かった。

謝辞

本研究は、2022 年度工学研究所共同研究 A の研究助成を受けた。また研究の遂行にあたって神奈川大学竹村兼一研究室の氏原弘貴氏の協力を得た。ここに謝意を表する。

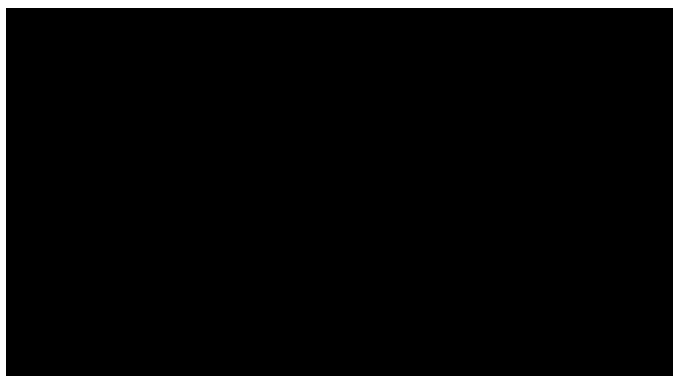


図 6 XRD の回折パターン : a) ラミー糸単体, b) PLA 単体

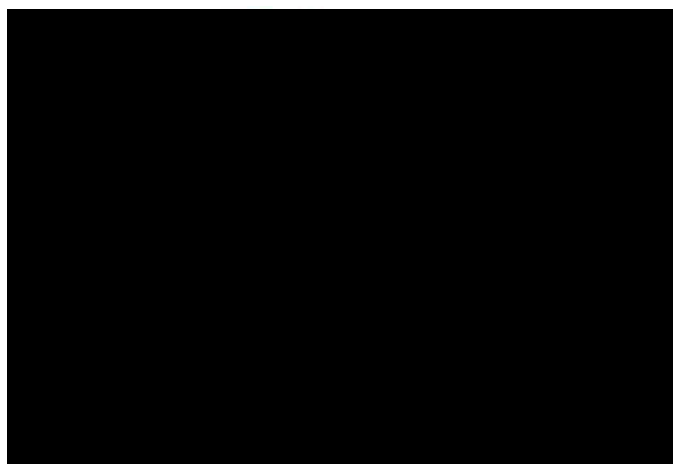


図 7 CNF 未添加ラミー糸/PLA, 単純塗布をした場合の CNF 添加ラミー糸/PLA, 仮解熱処理をした場合の CNF 添加ラミー糸/PLA の XRD の回折パターン

参考文献

- [1] 加茂 徹, 炭素繊維強化プラスチック (CFRP) のリサイクルの現状と課題, 廃棄物資源循環学会誌, 29 (2), 133-141 (2018).
- [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] I. Elfaleh, F. Abbassi, M. Habibi, F. Ahmad, M. Guedri, M. Nasri and C. Garnier, A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials, *Results in Engineering*, 19, 101271 (2023).
- [4] R. Agrawal, N.S. Saxena, K.B. Sharma, S. Thomas and M.S. Sreekala, Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites, *Materials Science and Engineering: A*, 227 (1-2), 77-82 (2000).
- [5] S. O. Amiamdhamen, M. Meincken and L. Tyhoda, Natural fibre modification and its influence on fibre-matrix interfacial properties in biocomposite materials, *Fibers and Polymers*, 21, 677-689 (2020).
- [6] K. Matsumoto, K. Takemura, R. Kitamura, H. Katogi, T. Tanaka and H. Takagi, Cellulose nanofiber-introduced continuous-ramie yarn-reinforced polylactic acid filament for 3D printing: Novel fabrication process and mechanical properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 176, 107836 (2024).
- [7] 望月政嗣, 高 L 組成ポリ乳酸 (LLA-rich PLA) の結晶化挙動 D-乳酸含率が結晶化速度、結晶化度および融点に及ぼす影響, 繊維学会誌, 66 (2), 70-77 (2010).
- [8] E. Vatansever, D. Arslan and M. Nofar, Polylactide cellulose-based nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 912-938 (2019).
- [9] L. Xie, B. Shan, X. Sun, Y. Tian, H. Xie, M. He, Y. Xiong and Q. Zheng, Natural Fiber-Anchored Few-Layer Graphene Oxide Nanosheets for Ultrastrong Interfaces in Poly(lactic acid), *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5 (4), 3279-3289 (2017).
- [10] B.E.B. Uribe, E.M.S. Chiromito, A.J.F. Carvalho, R. Arenal and J.R. Tarpani, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers as interfacial strengthener in continuous-fiber reinforced polymer composites, *Materials & Design*, 133, 340-348 (2017).
- [11] B. Soni, E.B. Hassan and B. Mahmoud, Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks, *Carbohydrate Polymers*, 134, 581-589 (2015).
- [12] 松本紘宜, 竹村兼一, 喜多村竜太, 高木均, 加藤木秀章, 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), 65-69 (2022).
- [13] 松本紘宜, 竹村兼一, 喜多村竜太, 高木均, 加藤木秀章, 田中達也, 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, 神奈川大学工学研究, (6), 29-33 (2023).
- [14] J. Gong, J. Li, J. Xu, Z. Xiang and L. Mo, Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs, *RSC Advances*, 7, 33486-33493 (2017).
- [15] Z. Zhu, Z. Yu, Y. Bian, X. Zhang, R. Zeng and B. Yang, Evaluation of relative content and crystallization behavior of homogeneous crystals in poly (lactic acid) by terahertz spectroscopy, *Polymer*, 270, 125779 (2023).
- [16] J. Yang, H. Pan, X. Li, S. Sun, H. Zhang and L. Dong, A study on the mechanical, thermal properties and crystallization behavior of poly(lactic acid)/thermoplastic poly(propylene carbonate) polyurethane blends, *RSC Advances*, 7, 46183-46194 (2017).