

植物繊維およびその複合材料の熱劣化時の色特性
と機械的特性に関する研究

哈 斯

京都工芸繊維大学大学院
工芸科学研究科
先端ファイブ科学専攻

目 次

第1章 緒論	1
1.1 地球環境問題と天然素材	2
1.2 天然繊維の現状	5
1.3 繊維強化複合材料	6
1.4 植物繊維の劣化と強度変化	8
1.5 高分子材料の劣化と色特性	9
1.6 セルロースの耐熱処理	11
1.7 研究の目的と本論文の構成	11
参考文献	14
第2章 植物繊維の熱負荷による色および強度変化	17
2.1 緒言	18
2.2 実験方法	19
2.2.1 使用材料と熱負荷条件	19
2.2.2 使用繊維の成分分析	19
2.2.3 走査型電子顕微鏡(SEM)による繊維の表面観察	20
2.2.4 単繊維の引張試験	20
2.2.5 色特性測定および変色評価試験	20
2.3 結果および考察	21
2.3.1 使用繊維の含有成分が色および強度変化におよぼす影響	21
2.3.2 SEMによる表面観察	23
2.3.3 熱負荷による繊維の強度変化	23
2.3.4 熱負荷条件による繊維の色特性の変化	24
2.3.5 熱負荷による強度変化と色特性の変化の関係	26

第4章 耐熱処理したコットン繊維を用いた繊維強化複合材料	
	の機械的特性..... 45
4.1 緒言	46
4.2 実験方法	46
4.2.1 使用材料	46
4.2.2 繊維強化複合材料の成形方法	47
4.2.3 繊維強化複合材料の引張試験	47
4.2.4 SEMによる繊維強化複合材料の断面観察	48
4.3 結果および考察	48
4.3.1 繊維強化複合材料の引張破断面	48
4.3.2 繊維強化複合材料の引張特性	49
4.3.2.1 強化繊維の含有率が複合材料の引張特性におよぼす影響	49
4.3.2.2 耐熱処理の有無が複合材料の引張特性におよぼす影響	49
4.4 結言	52
参考文献	53
第5章 耐熱処理したコットン繊維を用いた繊維強化複合材料の色特性	
	と機械的特性..... 54
5.1 緒言	55
5.2 実験方法	55
5.2.1 使用材料	55
5.2.2 繊維強化複合材料の成形方法	56
5.2.3 色特性測定および変色評価試験	56
5.2.3.1 コットン繊維の測色	56

5.2.3.2 繊維強化複合材料の測色.....	56
5.3 結果および考察.....	56
5.3.1 熱負荷によるコットン繊維およびコットン繊維強化複合材料 の色特性の変化および耐熱処理の影響.....	57
5.3.1.1 コットン繊維の熱負荷による色特性の変化.....	57
5.3.1.2 複合材料の加熱成形による色特性の変化.....	57
5.3.2 熱負荷によるコットン繊維およびコットン繊維強化複合材料 の色特性の変化と引張特性の関係.....	58
5.3.2.1 熱負荷によるコットン繊維の色特性の変化および引張特性 との関係.....	58
5.3.2.2 加熱成形による複合材料の色特性の変化および引張特性 との関係.....	59
5.4 結言.....	59
参考文献.....	61
第6章 結論.....	62
研究業績.....	66
謝辞.....	69

第 1 章

緒論

1.1 地球環境問題と天然素材

近年，地球環境問題が深刻になり人々の健康や生命の安全にまで影響をおよぼす事態が生じ，その解決は国際社会での重要な課題となっている．ここで，地球環境問題とは人類の活動に由来する周囲の環境の変化により発生した問題の総称を指す．

地球環境問題は人類の活動の歴史とともにある．人類は古くから文明を発展させる過程で工業材料を作製したり，燃料を使用したりすることで高い生産力を実現し，利便性を高めてきた．しかし，18～19世紀にヨーロッパを中心に産業革命，工業化が広まった頃から環境へのさまざまな悪影響が顕在化し始め，産業革命・工業化の波とともに世界中に波及していった．その時代から環境汚染などの被害が発生していたものの，それが「環境汚染」「環境問題」，つまり人間やその生活を取り巻く「環境」におきている汚染や問題として広く認知されるのは20世紀半ば頃であった．そして人口の増加とともに大量生産，大量消費，大量廃棄社会の傾向は一段と顕著になり，自然環境に大きな負担をかけることになった．一方で自然は自己修復性を持っており，ある程度の負荷ならば短期間で回復可能である．自然の自己修復性を表す事例としては，植物が伐採されたあと再び芽生えて元のように成長したり，物を燃やした際に出る灰や煙が拡散・沈殿などを経て分解されたりすることが挙げられ，生物学や物理化学によってその挙動は説明される．しかし自然が持つ自己修復性を超えて負担をかけることにより自己修復性が損なわれると，回復が間に合わず結果的に人類をはじめとした地球上の生物に悪影響を及ぼすことになる．これまでの人間活動の結果から上記のプロセスを経て今日まで様々な環境問題が発生している．

現在，認識されている環境問題としては，地球温暖化，酸性雨，オゾン層の破壊，森林の減少・資源の枯渇，大気・水資源の汚染，砂漠化，有害廃棄物問題などが挙げられる[1-7]．いずれの問題も人類の活動によるものと考えら

れているが、特に地球温暖化は環境問題の中でも最も解決が難しい問題の一つである。その理由としては、エネルギーを使う人間活動のほとんどが地球温暖化の原因となっているからであり、先進国や途上国といった区別なく地球範囲の大きな問題である。

地球温暖化とは、人の活動に伴って発生する温室効果ガス（二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、フロン類など）が大気中に拡散され濃度上昇することにより、一度地球に届いた太陽光のエネルギーが地球外に再放出されにくくなり地表近くの温度が上昇する現象をいう。二酸化炭素の大気中濃度は、産業革命前は280ppm前後でほぼ安定していたが、産業革命以後急激に上昇し、現在は約370ppmと約3割程度増加しており、このままでいくと21世紀末には540～970ppmになると予想される。また、地表の温度はこの100年間で0.3～0.6℃上昇している。気候変動に関する政府間パネル（IPCC）の予測では、現状のままで推移すれば、地表の平均温度は21世紀末までに1.8～5.8℃上昇すると予測される[8]。このような温暖化は地球環境に大きな影響を及ぼす可能性がある。特に、多くの樹木は100年という植物にとっては短期間の気温上昇スピードに適応することができないため、大きな打撃を受けることが予想される。また、地球温暖化が進むと、氷河の融解や海水の膨張などにより、海面が上昇する。IPCCの予測では21世紀末までに海面が9～88cm上昇するとされており、島国や低地に住む人々にとっては深刻な問題である。これ以外にも、降水パターンの変化による自然災害の多発化、世界の穀倉地帯の乾燥化による食糧生産への影響、動物媒介性感染症の流行地域の拡大など、様々な影響の可能性が指摘される。

このような現状の中で、広い分野にわたる技術面および政策面での対策が必要とされている。技術面から見ると、省エネルギー低電力消費の製品の普及や設備更新、電力・エネルギー消費が少ない経済システムへの転換、不要なエネルギー消費の削減、省資源などが考えられる。また、二酸化炭素を固

定化させる手段としては、植林を始め、森林伐採量の抑制、灌漑、水資源の適切な管理、休耕地の積極的な利用、二酸化炭素吸収の多い作物への転換、自然植生の保護、砂漠緑化、海藻栽培、単細胞藻類の利用などが挙げられる。これらも含めた地球温暖化の対策として様々な自主的な努力、および政策による対策が進められ[9-16]、幾つかはその有効性が認められている。たとえば、2013年9月23日から26日にスウェーデンのストックホルムで、IPCCの第1作業部会の総会が開かれた。このIPCC報告書は、温暖化の科学に関する最新の報告をまとめる場であり、ここで発表される報告書は、国際的にもっとも信頼のある知見として認められ、気候変動枠組条約など、各国が国際交渉に臨む際の基礎となっている。これらの地球温暖化防止対策として、低炭素社会、再生可能エネルギーの利用、環境税、吸収源活動、排出取引、クリーン開発メカニズム、共同実施、二酸化炭素貯留、温暖化防止条約などが提案された。しかし、これらの取り組みは緒についたばかりであり、現在も温室効果ガスの排出量は増え続けている。

このような環境問題の解決法として天然素材の利用が注目されている。天然素材の厳密な定義は存在しないが一般的には木、鉄、ガラスなど自然にある材料をできるだけそのまま使用して得られる素材のことで、古くから我々の生活と密接した材料である。天然素材である木など植物材料は自然がもたらすリサイクル物質で、成長することにより多くの二酸化炭素を吸収し、地球温暖化防止、炭素貯蔵効果、生物多様性の保全、土砂災害防止など多くのメリットがある。

世界の木材生産量は年間約35m³であり、地域で見るとアジアの生産量が最も多く、約3割を占めている。世界で生産される木材のうち、約53%は薪炭材として使われ、残りの約47%は建築や紙の材料など産業用に利用されている。日本の木材需要量をみると、概ね年間7千万m³程度で推移している。日本は国土の3分の2が森林で覆われており、木材資源が豊富な世界有数の森

林大国である。森林の約4割が人工林で、昭和20年代半ばから植林されて成長してきた木はその多くが本格的に利用可能な樹齢に達している。その蓄積量は年々増え続け、量的には充実してきており、人工林では26億 m^3 に達している。日本国内で消費される木材の用途の内訳は建築・土木の分野が約43%、紙・板紙として約42%、家具・建具として約6%、木箱・梱包として約5%である。木材以外の植物材料も多様な分野で使用されている。今後これらの植物材料を持続的に利用拡大することが地球環境問題の解決において重要であると考えられる。

1.2 天然繊維の現状

天然繊維は天然素材の一種であり、現在も世界中で幅広く用いられている。天然繊維は繊維のうち人工的に作られた物ではない物の総称である。天然繊維は大別すると植物繊維、動物繊維、鉱物繊維に分類され、植物繊維には木、コットン、麻など、動物繊維には動物毛、シルクなど、鉱物繊維には石綿などが含まれる。これらの天然繊維は古代より衣料品として用いられていた。特に植物繊維は植物から得られた繊維であり、主成分は植物細胞の骨格成分であるセルロースである。植物繊維は地球上でもっとも多く存在している炭水化物であり、再生可能で、カーボンニュートラル性、生分解性があり、環境に優しい素材である。現在、大量の植物繊維が印刷、建築、衣料、食品、化粧品、医療品、断熱材、絶縁材、複合材料の強化材など様々な分野で使用されている[17-23]。

現在最も多く生産されている天然繊維であるコットンの2009年における生産量上位5カ国は中国7,185千トン、インド5,879千トン、アメリカ3,484千トン、パキスタン2,243千トン、ブラジル2,025千トンであり、輸出上位5カ国は、アメリカ合衆国、インド、ウズベキスタン、ブラジル、パキスタンである。また自国では基本的に生産しておらず輸入率が高い主な国としては北

朝鮮，ロシア，台湾，日本，香港が挙げられる．綿花から取り出された長繊維は紡績して綿糸・紐・綿織物製品として，または不織布あるいはそのままの形で医療・衛生用品，ぬいぐるみ等の充填物として広く使用される．また，綿花から取り出された短繊維はパルプ，レーヨン，セルロース誘導体合成の原料として用いられている．

麻繊維は植物表皮の内側にある柔繊維や葉茎などから採取される長くて強い繊維の総称である．世界には，20種類以上の特徴の異なる麻があるが，その中でラミーは繊維が太く長い，丈夫でシャリ感と涼感があり，発散性に優れているという特徴を持ち，衣料品，紙，漁網などに利用されている．ラミーは南アジアから日本を含む東アジア地域まで広く分布し，古くから植物繊維を取るために栽培されてきた．

ケナフは，アフリカ原産のアオイ科植物のことであり，インド，バングラデシュ，タイ，アフリカの一部，ヨーロッパの東南部などで古くから栽培されてきた．ケナフは一年草であるが，稀に多年草となる．生長は非常に早く，だいたい100日から125日で成熟し，高さ1.5-3.5m，茎の直径1-2cmになるため，成長力が大きく成長時に二酸化炭素を吸収することから，地球温暖化対策に有効として日本では学校などで環境教育の一環として栽培されている．ケナフ繊維はケナフの靱皮繊維から得られる繊維であり，糸，パルプ，樹脂の強化材などに利用されている．特にケナフパルプは，その大量消費が森林破壊の一因となっている木材パルプの代替材料として2000年頃から注目を浴びるようになってきている．以上のように植物繊維の利用は長い歴史があると同時に，適切な利用は地球環境保全に有用であると考えられることから，更なる用途拡大が望まれる．その，新しい取り組みの一つについて次節で述べる．

1.3 繊維強化複合材料

複合材料は 2 種以上の異なる素材を一体的に組み合わせて元の素材の特性を高めたり、全く新たな特性を持たせたりした材料である。中でも樹脂（母材）と強化繊維によって組み合された繊維強化プラスチックは近年急速に普及しており、軽量かつ高強度などの特徴から鉄やアルミニウムなどの金属に替わる材料として注目されている。その用途は住宅・建築、スポーツ用具、自動車、航空・宇宙など多岐に渡っており、今後も更なる用途展開が期待されている[24-28]。強化繊維に使用される主な繊維として、ガラス繊維および炭素繊維がある。ガラス繊維は、高温で液状になった熔融ガラスをノズルから噴出させて高速で引抜きながら固化し繊維にしたもので、強化繊維の中で最もシェアがあり、軽量で引張強度が強い、耐熱性、耐薬品性を有するといった特徴がある。また、近年生産量が増加している炭素繊維は、主にポリアクリロニトリル(PAN)からなるアクリル長繊維を炭化焼成して得られる PAN 系炭素繊維と石油ピッチまたは石炭タールから得られるピッチ系炭素繊維がある。ガラス繊維より引張強度が高く、摩耗性、耐熱性、電気伝導性が良い特徴がある。炭素繊維やガラス繊維で強化した複合材料は力学的、化学的な耐久性に優れているなどの特徴から需要が拡大している。しかし、ガラス繊維や炭素繊維は自然に分解しにくく難燃性であるため、それらから作製された複合材料製品は使用後の処理が困難であり、廃棄物容量低減や再利用可能な循環型社会形成を目指す上では問題がある[29-31]。このような問題の解決策の一つとして、近年は強化繊維として自然環境中で容易に分解される天然繊維の利用が注目されている。天然繊維強化複合材料は軽量、低エネルギー消費、高比強度、高比弾性率、人体、環境に低負荷、生分解性や易焼却性などの利点があるため世界各地で研究が盛んに行われている。これまでに、フラックス（亜麻）、ヘンプ（大麻）、ジュート（黄麻）及びケナフなどの植物繊維が複合材料の強化材として試みられている。インドや東南アジアはバナナ繊維や椰子繊維の研究が多く、欧州各国ではフラックス、ジュート、ラミ

一、大麻や竹繊維、コットン繊維などを用いた複合材料の研究が盛んになっている。また、日本では非木材で二酸化炭素吸収能力が高いケナフから取れる繊維の強化材としての利用に関する研究が進んでいる[32-36]。

1.4 植物繊維の劣化と強度変化

植物繊維を含む高分子材料は身近な材料として至る所に使用され、生活空間にあふれている。しかし、高分子材料は外的要因により劣化を引き起こす。高分子材料の劣化を誘発する環境要因としては、光、熱、放射線などの外部エネルギーのほか、薬品、水分、機械的作用、電気的作用、微生物や大気とその汚染物質などの副次的な環境因子がある[37-40]。一般的には材料の劣化が進行する過程には変色、変形、機械的性能低下などの現象が発生する。分子量の観点から見ると、高分子とは単位構造の化合物が多数重合してできた高分子量の化合物のことであり、物性値はその分子量の大きさに大きく依存する。光や熱など外的要因により高分子の分子量が低下する場合、強度や弾性率といった材料特性は劣化する。したがって、分子量の低下を招く分解反応は、高分子材料の劣化現象と切り離すことができない重要な反応である。高分子材料は、分子の鎖として主に共有結合が連続した化合物である。したがって、分解反応、すなわち高分子鎖の切断反応とは、共有結合を分断する反応である。熱など外部からのエネルギーを受けることにより、高分子が熱分解し解重合反応が進行すれば、分子鎖の切断が進行することになる。

植物繊維も高分子であることから、植物繊維を用いて製品を作製したり植物繊維製品を長期間使用したりする過程において外的環境により劣化が発生する。一例として、植物繊維を強化材として熱可塑性樹脂と複合化し複合材料を作る際には成形加工工程で熱負荷が加わる。ここで、植物繊維に熱エネルギーが加わり劣化するプロセスを考える上では、その主成分であるセルロースの熱分解が重要になってくる。セルロースはグルコサンを繰り返し単位

として、各単位がグリコシド結合によって等しく結合された直鎖ポリマーである。グルコサン単位は3個の水酸基を有し、反応性はそれぞれ異なる。コットン、木材、麻類などの天然セルロースは6000~8000の重合度があり、結晶領域と非結晶領域を構成する。天然セルロースの分子鎖は、強い水素結合によって分子鎖間および分子鎖内で固定され剛直である。しかし、非結晶領域では、水酸基が反応性に富み、グリコシド結合が結晶領域に比べて弱い。また、結晶領域においても構造は完全に一定でない。このようにセルロースは、その安定性が化学的にも構造的にも一様でないことから、熱分解過程は極めて複雑である。一般的に、セルロースは加熱温度とともに分子が変化し、反応による生成物も違ってくる。加熱温度が約275°C以下では、解重合とは別に結晶領域と非結晶領域の転移、活性基の脱離と架橋反応により共役二重結合が形成される。約275°C以上の温度では、セルロース高分子骨格中の結合の切断が進行し、重合度は穏やかに低下する。また、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 など、ガス生成しながらタール状物生成や炭化が穏やかに進行する[41-44]。このようなセルロースの熱分解機構から、比較的低い温度範囲（約160~240°C）では分子内の活性基脱離が熱劣化の大きな要因であると考えられる。このような熱劣化にともない、セルロース高分子構造が変化し分子鎖配向が乱れ、分子量低下が起きることでセルロース材料の強度低下や変色などの物性変化が引き起こされる。

1.5 高分子材料の劣化と色特性

人間に認識される物体の色は物体の特性および物体を照らす光と関連している。物体に入射する光が観測者の方向へ反射する際に、その物体の物性に応じた特定の波長のみが反射されそれ以外は吸収されるという現象が起こる。観測者には反射された光だけが届くため、その波長に基づき判断される色が、「その物体の色」として認識される。一般的な色は、人間の視覚即ち可視光

線の範囲内を基準として表現されている。色の違いは色味や濃淡（強度）や明暗といった言葉で表現されるが、定量的な値としては色の色相，彩度，明度という 3 属性で表せる。色相は赤，黄，緑，青，紫といった色の様相の相違であり，特定の波長が際立っていることによる変化である。彩度は色の鮮やかさを意味し，物体の分光反射率が平坦になる程，彩度は低くなる。明度は色の明るさを意味し，明度の高低は，物体の反射率との相関性が高い。材料の劣化による変色を考える場合においても，色相，彩度，明度の値の変化により定量的に評価できる。

1.4 節で述べたように，外的要因により高分子の劣化が発生すると変色や強度低下などの現象が生じる。高分子は熱エネルギーを与えられると，内部の分子構造が変化，すなわち熱変性する。熱変性により高分子から水分子やカルボニル基が脱離する反応が起きると共役二重結合が形成される場合がある。一般に共役二重結合を含む原子団，すなわち共役系は強い色を呈する特徴がある。世の中にある多くの色素は分子内に共役系を有している。共役系内の電子が適切な波長の光子を吸収すると，電子遷移を伴って励起され高エネルギーレベル状態になる。これらの電子遷移のほとんどは，偶対称性を持つ 1 つの共役 π 系分子軌道から奇対称性を持つもう 1 つの共役 π 系分子軌道への遷移 ($\pi \rightarrow \pi^*$) である。しかし電荷移動錯体でしばしば起こるように，他の状態の電子もまた π 系分子軌道に働きかけることができる ($n \rightarrow \pi^*$)。共役二重結合の連なりが 8 本よりも少ない共役系は紫外領域の光子しか吸収せず，人間の眼には無色に見える。高分子の熱分解が進むと共役系が長くなり，共役系は長波長（低エネルギー）の光子を吸収し，材料の呈する色は黄色から赤色へと変わっていく。

高分子が熱劣化した時の機械的特性の変化と変色の要因は両方とも分子内および分子間の構造の変化に由来する。そのため，材料の熱劣化が発生する際の変色と機械的特性の変化には相関関係があると推測できる。そこで，両

者の関係を明確にできれば、材料の変色から材料の機械的特性の変化を判断できると考えられる。

1.6 セルロースの耐熱処理

以上に述べたようなセルロースが熱劣化特性をもつことから、多くの実用分野でセルロースの耐熱性の向上が強く要求されている。また、植物繊維の応用を広くするため、セルロース繊維の一次構造の修飾やコーティング剤による保護などの改質により有機溶剤可溶化、水可溶化、難燃性付与、耐熱性向上などセルロースに新しい特性・機能を与える研究が進んでいる。ここで難燃性とは、主に有機化合物が炎に直接さらされた際に、燃焼に対して抵抗する性質をいう。それに対して、耐熱性とは物質が高温にさらされた際に、物性を維持する性質をいう。難燃性付与については、セルロースをホウ酸やナノシリカ粒子と複合する方法や赤リンを添加するなどの方法が試みられている[45, 46]。しかし、難燃性はセルロースが燃焼するような高い温度領域での安定特性であり、例えば、熱可塑性樹脂を用いた繊維強化複合材料の成形時の200°C前後の安定性と難燃性は必ずしも一致しない。今までの耐熱性に関する研究では化学処理方法によりセルロースの耐熱性を向上させる研究が多く行なわれている。例として、セルロースをアセトニトリルによりシアノエチル化する方法、アセチル化する方法、ジシアンジアミド等のアミンを添加する方法[47-49]等が試みられている。これらの処理を行った製品においても複雑な処理工程の割には耐熱性の向上が十分でないためか、アミン添加セルロースが一部採用されているだけで、ほとんどの製品において耐熱性向上のための処理がされていない現状にある。

1.7 研究の目的と本論文の構成

前述のように、植物繊維は多くの分野への応用が期待されているにもかかわらず

ならず、耐熱性がまだまだ不十分であるため熱負荷を受ける場合には熱劣化が生じることが多々あり、さらなる用途拡大を目指す上で障壁となっている。ここで上述のように天然繊維に熱負荷を加えると変色と強度変化が同時に起こることから両者には何らかの相関があると考えられる。したがって両者の相関関係を明確にし、例えば、熱劣化による変色の度合いから、材料強度を判断することができれば、材料の物性評価と繊維製品の寿命推測の一環として利用できるものと考えられる。そこで、本研究では、植物繊維に熱負荷を与えたときの強度変化と色変化について考察し、両者の相関関係を求めることにより熱劣化時の変色から強度変化を予測することが可能かどうか検討することを目的とした。

また、繊維の耐熱性が不十分であり熱劣化による変色と強度低下が生じ易いことから、多くの分野で繊維の耐熱性を向上させることが要求されている。そこで、天然繊維の用途拡大に寄与するために、天然繊維を化学処理することにより耐熱性の向上を目指し、処理の方法が機械的特性に及ぼす影響を検討した。さらに、得られた耐熱性繊維を用いて複合材料を成形しその機械的特性および色特性を考察した。

本論文は、これらの研究成果を第 2~5 章にまとめたものである。

第 2 章では、熱負荷と植物繊維の機械的特性の関係を明らかにすることを目的として、植物繊維の中で広く使われている、コットン、ラミーおよびケナフ繊維に様々な温度と時間で加熱して熱負荷を与えた後に単繊維の引張強度試験を行った。また、熱負荷と植物繊維の色特性の関係を明らかにすることを目的として上記の繊維の色測定試験を行った。これらの結果から、繊維に熱負荷を与えた時の変色と強度変化の相関関係についても言及した。

第 3 章では、熱負荷による植物繊維の機械的特性低下の抑制、すなわち耐熱性の向上を目的とし、その一例としてコットン繊維に対しケイ素化処理を施した。その際、コットン繊維をプラスチックの強化材として用いることを

念頭に置き、汎用樹脂であるポリプロピレン(PP)樹脂の融点付近の温度での耐熱性を繊維の強度・弾性率から検討した。また、耐熱処理する前後のコットン繊維の熱重量分析を行い熱劣化時の重量変化を検討した。

第4章では、第3章で作製した耐熱性コットンを実際にプラスチックの強化材として用いた場合に、成形時の熱負荷に対してどのような影響を受けるかを検討する目的でPP樹脂と複合した繊維強化複合材料を作製した。成形温度および成形時間、強化繊維の含有率が異なる複数の複合材料の機械的特性を評価することで繊維の耐熱性が成形品の機械的特性向上に及ぼす影響を検討した。

第5章では、コットンおよびコットン繊維強化複合材料において、耐熱処理が熱負荷による繊維の変色に及ぼす影響を評価した。また、耐熱性コットンおよびその繊維強化複合材料の機械的特性と色特性の相関関係についても言及した。

第6章では、第2~5章で得られた結果をもとに、本論文の総括を行った。

参考文献

1. 橋本典明, 河合弘泰, 松浦邦明, 海岸工学論文集, 52, 1221 (2005)
2. S. Matsuoka, R. Matsumoto, I. Kochi, Environmental science, 11(4), 349 (1998)
3. T. Kikuchi, Japanese Journal of Ecology, 43(3), 223 (1993)
4. N. Mori, T. Shimura, T. Yasuda and H. Mase, Journal of Japan Society of Civil Engineers, 66 (1), 1231 (2010)
5. K. Mori, Japanese journal of limnology, 61(1), 51 (2000)
6. 鶴田治雄, 科学, 59, 305 (1989)
7. I. Nouchi, Collected papers of agricultural meteorolgy, 4(31), 295 (1990)
8. 気象庁, IPCC 特別報告書, (2001)
9. 矢幡久, 九州大学熱帯農学研究センター, 1(1), 20 (2008)
10. Y. Hirose, Japanese Journal of Social Psychology, 10(1), 44 (1994)
11. 王仁, 陳財輝, 陳信佑, 鍾欣芸, 劉恩好, 李宗宜, 劉瓊靄, 林業研究季刊, 32(3), 35 (2010)
12. 藤原敬大, 佐藤宣子, 日本森林学会誌, 92(1), 41 (2010)
13. 濱崎宏則, 政策科学, 16(2), 83 (2009)
14. 高橋裕, 安藤義久, 伊藤孝, 伊藤和夫, 土木学会論文報告集, 337, 75 (1983)
15. 宮本和明, 科学技術動向, 15, 27 (2002)
16. 森杉壽芳, 赤松隆, 上田孝行, 日交研シリーズ A, 33(1), 328 (2002)
17. T. Fujii, Journal of the Society of Materials Science, Japan 50(5), 556 (2001)
18. S. Okauchi, N. Yamamoto, Journal of the Textile Machinery Society of Japan, 61(3), 204 (2008)
19. N. Yoda, H. Aotani, Kobunshi, 26(9), 630 (1977)
20. 松下義弘, 繊維学会誌, 67(4), 107 (2011)
21. 清水教之, 村本裕二, 電気学会論文誌A, 127 (8), 429 (2007)
22. 村本裕二, 岸本雄, 清水教之, 低温工学, 4, 138 (2008)

23. 赤星栄志, 木谷収, 遠藤良輔, 石山徹, 舟山秀太郎, 日本エネルギー学会誌, 88(10), 900 (2009)
24. H. Takeyama, N. Iijima, S. Noguchi, Y.Kagami, Journal of the Japan Society of Precision Engineering, 53(9), 1447(1987)
25. 三輪実, 大沢直志, 富田厚志, 高分子論文集, 41(6), 353(1984)
26. A. Yamanaka, T. kashima, S. Nishijima, T. Okada, Cryogenic engineering, 33(11), 710(1998)
27. S. Ishihara, I. Ide, C. Nagasawa, S. Kawai, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 42(473), 147(1993)
28. 井出勇, 日本木材学会誌, 38(8), 777(1992)
29. 西田斉, 強化プラスチック, 45, 362 (1999)
30. 木村照夫, 井野晴洋, 花田功治, 香取重尊, 成形加工, 22(5), 251 (2010)
31. 森耕三, 松井久次, 山口直樹, 廃棄物学会, 13, 654 (2002)
32. M. S. Sreekala, M. G. Kumaran and S. Thomas, J. App. Polymer Sci., 66, 821 (1997)
33. S. Luo and A. N. Netravali, Polymer Composites, 20, 367 (1999)
34. 蔣建業, 藤井透, 強化プラスチック, 45, 365 (1999)
35. 島和洋, 溝口宏徳, 大窪和也, 藤井透, 田中達也, 材料, 51, 826 (2002)
36. 越智真治, 高木均, 任木龍佑, 材料, 51, 1164 (2002)
37. 木口実, 木材保存, 19(6), 262 (1993)
38. P. D. Evans, P. D. Thay, K. J. Schmalzl, Wood Sci. Technol. , 30(6), 411 (1996)
39. R. S. Williams, W. C. Feist, J. Coat. Technol., 66(828), 109 (1994)
40. H. Toyotaka, T. Kobayashi, K. Takeda, Materials life, 9(3), 127(1997)
41. T. Hirata, M.Maya and T. Nohmi, J. Mass Spectrom, Soc. Jpn, 46(4), 259 (1998)
42. P. H. Hermans, Elsevier, New York, p. 13, (1949)

43. 和田昌久, 近藤哲男, 岡野健, 高分子学会予稿集, 46, 868 (1997)
44. W. J. Parker and A. E. Lipska, “A Proposed Model for the Decomposition of Cellulose and the Effect of Flame Retardants”, USNRDL-TR-69 (1969)
45. 阿部寛, 木材保存, 18 (1977)
46. 八百健二, 大越雅之, 坂本英明, 日本バイオプラスチック協誌, 11(3), 5(2011)
47. T. Hino, “Selection point of electrical insulation material”, Japanese Standards Association, Tokyo, p. 130 (1987)
48. N. Jia, S. Li, M. Ma, J. Zhu and R. Sun, BioResources, 6 (2), 1186 (2011)
49. M. Yamakado and S. Nakanishi, Journal of home economics of Japan, 42 (2), 171 (1991)

第2章

植物繊維の熱負荷による色および強度変化

2.1. 緒言

産業革命以降の社会における資源の大量消費や化石資源依存率の増加により、第 1 章で述べたような環境問題が生じている。これらの問題への対応策の一つとして再生可能な、化石資源に代わる資源としてバイオマス(現生生物体構成物質由来資源)の利用を見直す動きが広がりつつある。中でもセルロースは材料素材など様々な分野での用途拡大が試みられている [1-8]。

しかし、セルロースのような高分子材料は第 1 章で述べたように外的要因に伴い、物理的、化学的性質が変化を起し易く、多くの場合、外観が変形・変色し、性能低下など劣化が生じる[9-13]。高分子材料の安定的な利用を考える上では劣化の原因や挙動について詳しく調べる必要がある。これまで化学薬品、微生物による分子量低下や光酸化による変色など高分子材料の劣化について多くの研究がなされている[14-16]。特に高分子の熱劣化に関する研究では、熱による材料強度の変化、分子構造の変化、含有元素量の変化などから劣化を分析した研究がある[17-19]。また、変色に関しては、熱劣化による変色と化学構造の関係に関する研究がいくつか報告されている[20, 21]。ここで、第 1 章で述べたように、セルロースの熱劣化による強度低下と変色は両方とも分子構造の変化から起因していることから両者には高い相関があると考えられるが、セルロースの熱劣化による強度変化と変色の関係について詳細に検討した研究は見られない。両者の相関関係を明らかにし、熱劣化による変色の度合いから、材料強度変化を判断することができれば、例えば、セルロース繊維強化複合材料の成形加工プロセス中の製品の強度管理、材料の物性評価に利用できると考えられる。

そこで、本章ではセルロース繊維に熱負荷を与えた場合の強度変化と変色について考察するとともに、両者の関係について明らかにすることを目的とした。セルロース繊維としては一般的に広く用いられている繊維素材であるコットン(木綿)、ラミー(苧麻)、ケナフを試料として用い、これらに熱負荷を

与えた場合の物性を評価した。熱負荷としては加熱時間と加熱温度を変化させ、繊維の変色および単繊維の引張強度変化を調べるとともに変色と引張強度の相関関係を考察した。

2.2. 実験方法

2.2.1 使用材料と熱負荷条件

繊維の組成とその成分比は熱負荷による強度変化および変色に大きく影響を与えると考えられる。そこで本研究では天然植物繊維の中でセルロース含有率が極めて高い繊維としてコットン(*Gossypium hirsutum L.*)の綿花繊維(Fig.2-1)、また、天然繊維の着色成分としてのリグニンの含有率が異なりそれ以外の成分含有率が同程度のラミー(*Boehmeria nivea var. Candicans*, Fig.2-2)およびケナフ(*Hibiscus cannabinus*, Fig.2-3)の靱皮繊維を用いた。今回用いた各繊維の平均繊維長および平均繊維径はコットン繊維では 27.1mm および 19.5 μm 、ラミー繊維では 45.3mm および 48.5 μm 、ケナフ繊維では 43.0mm および 41.2 μm であった。

熱負荷としては各種繊維を温度 25~240 $^{\circ}\text{C}$ 、時間 0~120 分で加熱し、熱負荷を与えた後の強度変化および変色の大きさを調べた。恒温装置を予め熱負荷試験の温度で30分間加熱して温度を安定させるとともに装置内の水蒸気を除いてから、各種繊維を装置に入れて加熱試験を行った。

2.2.2 使用繊維の成分分析

植物繊維は品種や産地、育成条件、植物中の採取する部位などによって組成や構造などが異なる。コットン、ラミー、ケナフの主成分は、セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンであり、これらで 90%以上を占めている。他には、無機成分(灰分)、含窒素化合物(タンパク質等)、脂肪族化合物(脂質)等が含まれている。本章では、各繊維の組成が熱劣化に及ぼす影響を考

察するため、予め用いた繊維の組成を調べた。すなわちセルロース、ヘミセルロース、リグニンを Van Soest 法、脂質をソックスレー抽出法、タンパク質の含有率をケルダール法によりそれぞれ測定した。

2.2.3 走査型電子顕微鏡(SEM)による繊維の表面観察

熱負荷を与える前後のコットン、ラミー、ケナフ繊維の外観の相違を調べるため、各繊維の表面状態を SEM により観察した。SEM 用試料はイオンコーター (E-1010, 日立製作所製) を用い、蒸着電流 20mA で 5 分間金蒸着した。SEM の観察には S-3000(日立製作所製)を用いて測定した。

2.2.4 単繊維の引張試験

コットン、ラミー、ケナフ繊維について各条件で熱負荷を与え、室温に戻した後の単繊維の引張試験を行い、繊維の熱負荷による強度変化を評価した。すなわち JIS L 1069(天然繊維の引張試験方法) [22]に基づいて、卓上形精密万能試験機 (AGS-J, 島津製作所製) を用いて単繊維引張試験を行った。Fig.2-4 に示したように、繊維試料は台紙を長さ 20mm 幅 5mm に切り、中央に長さ 20mm の試料 1 本を緩く張った状態で両端を接着剤で固定した。また、試験前にマイクロスコープ(VHX-100, キーエンス製)により繊維径を測定した。次に、試験機の治具に台紙ごとつかみ間隔 10mm で固定した後に台紙の中央部分を切り離し、引張試験速度 20mm/min で、破断するまでの荷重と変位を記録した。

2.2.5 色特性測定および変色評価試験

熱負荷前後のセルロース繊維の変色の度合いを以下の方法により測定した。日本の工業分野での色彩管理における色差の測定には $L^*a^*b^*$ 表色系が最も広く用いられている。これによると、 L^*, a^*, b^* の値がそれぞれ (L_1, a_1, b_1) と $(L_2,$

a₂, b₂)である色に対して 2 色間の色差は下記の式(1)から計算される色差値ΔEにより表わされる.

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad \dots\dots\dots(2-1)$$

本章では JIS Z 8729[23]に基づき, 分光測色計(CM-3600d, コニカミノルタ)を使用して試料の L*a*b*値を測定した. 即ち熱負荷前後のコットン, ラミー, ケナフ繊維について, 室温で分光測色計により測色し, 熱負荷前の各繊維の色を基準にして, 熱負荷後の色差値ΔE*を算出した. 今回の実験では, 熱負荷による繊維の外観の変化にとくに主眼を置いて, 色差による繊維の変色の検討を行った. より詳細な繊維の構造変化と光の吸収反射率を検討する際には K/S 値による考察も重要であると考えられるが本論文の範囲外とした.

2.3 結果および考察

2.3.1 使用繊維の含有成分が色および強度変化におよぼす影響

各繊維の組成を調べた結果を Table 2-1 に示す. 表から分かるように, コットンセルロースの含有率が 91.1wt%と高く, ヘミセルロースとリグニンの含有率は合計 1wt%以下である. ラミーとケナフではセルロースの含有率が約 69wt%, ヘミセルロース含有率が約 16wt%とほぼ同量であるが, リグニン含有率はラミーが 4.5wt%であるのに対しケナフは 3.8wt%と少し低い, 一方, タンパク質については, ケナフはコットンおよびラミーに比べ約 2 倍の含有率である. 本章の目的である繊維の熱負荷による強度変化および変色を考察する上では, これらの成分の対熱負荷特性の違いを明確にしておく必要がある. すなわち, セルロースは多数の β-グルコース分子がグリコシド結合により直鎖状に重合した天然高分子であり, 今回用いた繊維においては含有成分の多くを占めており, 材料強度を保つ主体であると考えられる. また, 可視光領

域には目立った吸収ピークがないことから無彩色であるが、加熱により変性し共役二重結合が生成すると可視光を吸収するようになり変色が生じる。ヘミセルロースは、細胞壁構成多糖類のうちセルロース以外の成分の総称で数種の構成糖からなり、植物繊維中ではセルロースとリグニンを結びつける役目を担っている。ヘミセルロースは加熱により分子構造の変化が起こり素材の強度低下を引き起こす[24]。また、ヘミセルロースはセルロースと同様にほとんど無彩色であるが、セルロースと同様の機構により加熱で変色する。リグニンはフェノール性の高分子化合物であり複雑な3次元網目構造を有している。植物中ではセルロースやヘミセルロースに絡みつき、細胞を固定する接着剤のような働きをしている。リグニンは本来白～薄い黄色であるがリグニン中にはフェノール性水酸基、カルボニル基、二重結合などが存在し、これらが種々に組み合わさって潜在的発色団を構成している[25]。加熱するとフェノール基成分が空気中の酸素と反応したり熱分解したりして変色する。タンパク質はアミノ酸が鎖状に重合した高分子化合物であり加熱により容易に熱分解して変色する他、還元糖とともにメイラード反応を起こして褐色物質(メラノイジン)を生成する。脂質は空気中の酸素により酸化され共役ジエンヒドロペルオキシドなどの過酸化物が生成する。また約180℃以上では過酸化物の生成および分解反応が速やかに進行し分解生成物であるカルボニル化合物やカルボン酸が生成し変色する[26]。このように各成分で強度および変色への影響が異なることから、成分比率の異なる3種の天然繊維の熱負荷による物性変化も異なると推測される。すなわち、コットンはセルロースの含有率が高くリグニンをほとんど含有しないことからセルロース成分の熱負荷に対する特性が強く現れる一方、ラミーとケナフではリグニン以外の組成成分の含有率が同程度であることから、両者の比較により熱負荷によるリグニン含有率の影響を検討できると考えられる。

2.3.2 SEMによる表面観察

Fig.2-5, Fig.2-6 および Fig.2-7 に熱負荷を与える前および加熱温度 240°C, 加熱時間 15 分で熱負荷を与えた後のコットン, ラミー, ケナフ繊維の各表面 SEM 写真を示す. 図から明らかなように各繊維において, 加熱前後の繊維の表面性状には変化が見られない. この結果は本章におけるすべての加熱温度, 加熱時間に対して同様であった. このことから今回の熱負荷条件の範囲では加熱によって繊維の物性変化が生じる場合, その要因は繊維内部のミクロレベルでの構造変化によるものと考えられる.

2.3.3 熱負荷による繊維の強度変化

Fig.2-8 にコットン, ラミー, ケナフ繊維について, 加熱時間 15 分, 加熱温度を 25~240°C として熱負荷を与えた後に室温まで戻した試料の加熱温度と引張強度の関係を示す. 図から明らかなように, 3 種の繊維の熱負荷を与える前の強度は異なり, 高い順にラミー>ケナフ>コットンとなっている. このような強度の相違は, それぞれの繊維の成分と構造が違うために生じると考えられる. すなわち, リグニンはセルロース等の成分を接着させる効果があるため, リグニンをほとんど含まないコットンはラミーおよびケナフと比べて強度が低くなる. また, ラミー繊維は高度に発達した微細構造を持つため, コットンとケナフに比べると重合度, 結晶化度, 繊維配向度が高いことから強度が高くなるものと思われる[27].

3 種の繊維の熱負荷による強度への影響を見ると, いずれの繊維も加熱温度が高いほど, また加熱時間が長いほど引張強度は低下する. Fig.2-8 より, 強度低下は加熱温度約 160°C までは緩やかであるのに対し 180°C 以上では著しくなる. 本研究の温度範囲では, セルロース結晶領域の変性にともなう配向性の低下や水素結合の切断, 分子内脱水により強度が低下すると考えられるが, 加熱温度約 180°C 以上では特に分子内脱水反応が激しくなり強度低下が顕著

に現れたと思われる。そこで、Fig.2-9 に 3 種の繊維について加熱温度を強度低下が顕著になる 180℃として、加熱時間を 0~120 分とした試料の加熱時間と引張強度の関係を示す。Fig.2-9 より加熱温度 180℃では、加熱時間の増加に伴い強度は指数関数的に低下する。これは、180℃におけるセルロースの熱分解反応が一次反応であることを示している。また、図から明らかなように、3 種の繊維における強度の高低順位は同じ条件の熱負荷では変わらないことが分かる。

ここで、熱負荷がそれぞれの繊維強度の変化割合に及ぼす影響を検討するために、次の式(2)で定義する強度保持率を検討した。

$$\text{強度保持率(\%)} = \frac{\text{熱負荷を与えた後の強度(MPa)}}{\text{熱負荷を与える前の強度(MPa)}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2-2)$$

Fig.2-10 および Fig.2-11 にそれぞれ加熱温度および加熱時間と強度保持率の関係を示す。両図から明らかなように 3 種の繊維では加熱温度および加熱時間に対する強度保持率はほぼ同じ傾向を示すことが分かる。いずれの繊維もセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分で 89wt%以上を占めており、主にこれらの成分が材料強度を担っていると考えられるが、今回の結果からは 3 成分間の含有率の違いや繊維中の微細構造の違いは熱負荷による強度保持率には大きな影響を及ぼさないとと言える。

2.3.4 熱負荷条件による繊維の色特性の変化

3 種のセルロース繊維について、加熱時間を 15 分として温度 25~240℃で加熱した時の写真を Fig.2-12, Fig.2-13 および Fig.2-14 に示す。また、Fig.2-15 に 3 種のセルロース繊維について、加熱時間を 15 分として温度 25~240℃で加熱した際の加熱温度と加熱前後の繊維の色差の関係を示す。一方、Fig.2-16 に 3 種の繊維の温度 180℃、時間 0~120 分で加熱した時の写真を示す。また、

Fig.2-17 には 3 種の繊維を温度 180°C, 時間 0~120 分で加熱した際の加熱時間と加熱前後の繊維の色差の関係を示す. 両図から明らかなように, 加熱温度が高く, 加熱時間が長くなるほど各繊維の色差が大きくなる. これは, いずれの繊維においても 2.3.1 節で述べたように繊維の各成分が熱負荷により変性することで色差が大きくなったと考えられる. また, 各熱負荷条件においてラミーおよびケナフと比べてコットンでは加熱前後の色差が特に大きいことが分かる. コットンが成分において他の 2 繊維と大きく異なる点としてヘミセルロースおよびリグニンの含有率が極めて低くセルロースの含有率が高いことが挙げられる. 2.3.1 節で述べたようにセルロースとヘミセルロースともに多糖類高分子であり, 熱負荷による変色挙動は似通っていると思われることを考慮に入れると, 植物繊維においてはリグニンではなくセルロースおよびヘミセルロースの含有率が高いほど熱負荷による色差が大きくなると考えられる. 一方, Table 2-1 よりタンパク質の含有率は高い順にケナフ>コットン>ラミーであり繊維種による色差の大きさの傾向とは一致しない. また, 脂質の含有率は高い順にラミー>ケナフ>コットンであるがラミーとケナフの含有率差は 0.6 ポイントであるのに対しケナフとコットンの含有率差は 0.2 ポイントと小差であり, ラミーとケナフが近い色差を示しコットンがより大きな色差を示すことの関連性は低いと考えられる. タンパク質および脂質は多数の化合物の総称であるため, 繊維種ごとの詳細な組成を検討しないと断言できないが, タンパク質および脂質が熱負荷による変色に及ぼす影響は小さいと考えられる.

次に, 変色についてより詳細に分析するために, 明度と彩度に分けて検討した. Fig.2-18(a),(b)にそれぞれ加熱温度および加熱時間と明度の関係を示す. 図から分かるように熱負荷を与えることによりいずれの繊維も明度は低下する. また, いずれの熱負荷条件においても, コットンがラミーおよびケナフと比べて明度が高い. 次に, Fig.2-19(a),(b)にそれぞれ加熱温度および加熱時

間と彩度の関係を示す。図より、熱負荷を与えることによりいずれの繊維も彩度が上昇することが分かる。熱負荷を与える前ではラミー>ケナフ>コットンの順に彩度が高いが、熱負荷を与えることによりその順序は彩度が高い順にラミー>コットン>ケナフと入れ替わる。しかし熱負荷が高くなるにつれて繊維種間の彩度の差は小さくなる。これらの結果より、コットンは熱負荷前においてラミーおよびケナフと比較して明度が高く彩度が低い、すなわち白色度が高いが熱負荷を与えた後は明度および彩度は他の2種の繊維と比べて大きく変化し、3種の繊維間の明度および彩度の差が小さくなると言える。このことから、Fig.2-15 および Fig.2-17 で示したようにセルロースの含有率が高いコットンの方がリグニンの含有率が高い他の2種の繊維より熱負荷時に変色しやすいという結果になったと思われる。明度および彩度は約180°C以上で変化量が大きくなるが、これは上述の強度変化と同様に180°C以上では分子内脱水反応が激しくなるためと考えられる。

2.3.5 熱負荷による強度変化と色特性の変化の関係

繊維に熱負荷を与えた場合の強度変化と色差の相関関係を検討するため、Fig.2-20 に加熱温度25~240°Cおよび加熱時間0~120分の範囲における熱負荷前後の繊維の色差と熱負荷による強度保持率の関係を示す。図から明らかのように、コットンでは色差が約20以下、ラミーおよびケナフでは色差が約10以下の領域では強度保持率は色差の増加に対してほぼ直線的に減少する。これは、熱負荷が小さく、色差が小さい場合、繊維の熱負荷による強度変化と変色はともに繊維が熱劣化する際に生じる結晶変性と脱水からの分子構造変化に由来するためであり、分子構造変化の強度および変色に及ぼす寄与率が同程度であったためと考えられる。また、コットンにおいてはラミーおよびケナフと比べて直線の傾きが緩やかであり、同じ色差ではより強度が保たれていることが分かる。言い換えると、同じ強度保持率ではコットンの色差が

より大きくなる。ここで、3種の繊維成分の比較から、リグニン含有率が高くなるほど直線の傾きが急になると考えられる。一方、Fig.2-15 および Fig.2-17 より、加熱温度 200°C、加熱時間 60 分の熱負荷を与えるとコットンは色差が約 20 になり、強度保持率が約 30%まで低下する。また、ラミーおよびケナフは同じ熱負荷で色差が約 10 になり、強度保持率が約 30%まで低下する。これ以上の色差を示す領域では強度保持率と色差の相関関係が見られず。これは、熱負荷が大きくなるとガス放出、タール状物生成、炭化などの熱劣化現象が主になるためと考えられる。一般的に、セルロースを工業製品の材料として用いる場合、強度保持率が 30%以下まで劣化した状態では利用に適さないと思われる。したがって、以上の結果から、実用領域では繊維の熱劣化における変色が繊維の強度変化の評価指標となり得るものと考えられる。

今回の実験では色差が 10 以下になると強度と色差の関係はほぼ直線的に変化することにより色差が 2~3 の時でも強度は直線的に変化すると考えられる。しかし、実際に実験する場合繊維の強度および色の変化が小さく、ばらつきが大きくなる。そのため、色差が小さい場合においてはより精密な測定法を検討することが今後の課題といえる。

2.4. 結言

本章では、コットン、ラミー、ケナフという 3 種の植物繊維について加熱温度 25~240°C、加熱時間 0~120 分の熱負荷を与えた場合の強度変化および変色について検討した。

単繊維の引張試験の結果から、3種の繊維とも加熱温度が高く、また加熱時間が長くなるほど強度が低下することが示された。また、強度保持率で比較すると各繊維は同じ熱負荷条件ではほぼ同じ強度保持率を示すことを明らかにした。

変色評価試験の結果からは、いずれの繊維も加熱温度が高く、また加熱時

間が長くなるほど熱負荷を与える前との色差が大きくなることが示された。また、コットンはラミーおよびケナフと比較して熱負荷による色差が大きいことを明らかにした。

さらに、3種の繊維について熱負荷を与えた際の強度変化と変色の相関を検討したところ、加熱による色差が大きくなるほど強度が低下することが示された。特に、コットンでは色差約 20 以下、ラミーおよびケナフでは色差約 10 以下の範囲においては繊維種ごとに色差と強度保持率が直線関係で対応付けられること明らかにした。以上のことから、植物繊維に熱負荷が与えられた場合、強度保持率が大きく、実用的な範囲においては色差が強度変化の評価指標となりうることを明らかにした。

今回の試験はセルロース繊維について、セルロースの含有率が 70%以上、リグニンの含有率が 5%以下の繊維を対象に行った。植物繊維においてリグニンはセルロース等の成分を接着させる効果を示すことから、一定のリグニン含有率までは含有率が高くなるほど繊維の強度が向上するが、リグニンの含有率が高くなりすぎるとセルロースの秩序構造を崩し、繊維の強度が低下する。そのことから、今回得られた繊維の強度と色差の関係に関する結果はセルロース繊維の含有率およびリグニンの含有率が今回の実験で用いた試料から外れた植物繊維では適用できないと考えられる。

参考文献

1. H. Yano, *Zairyo*, 57(3), 310 (2008)
2. Y. Akahoshi, O. Kitani, R. Endo, T. Ishiyama and H. Funayama, *J. Jpn. Inst. Energy*, 88(10), 900 (2009)
3. N. Sekino, Y. Kawamura and G. Yamauchi, *Mokuzai Gakkaishi*, 51(6), 380 (2005)
4. K. Takaya, *Zairyo*, 54(3), 346 (2005)
5. K. Okubo, H. Yakagi and K. Goda, *Zairyo*, 55(4), 438 (2006)
6. G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, M. Malinconico, A. Buzarovska, A. Grozdanov, G. Gentile and M. E. Errico, *Polym. Compos.*, 28(1), 98 (2007)
7. S. Luo, A. N. Netravali, *J. Mater. Sci.*, 34(15), 3709(1999)
8. D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza and T. Saha, *Polym. Degradation and Stability*, 51(2), 211 (1996)
9. N. Kohara, *J. Reliability Engineering Association of Japan*, 16(3), 2 (1994)
10. F. Konoma, X. Cai, Y. Okada and Z. Osawa, *Materials Life*, 12(3), 150 (2000)
11. N. Takeda, T. Naruse and M. Iwasa, *Zairyo*, 59(7), 527 (2010)
12. M. Sugiura, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 82(4), 161 (2009)
13. S. Doi, *Mokuzai Gakkaishi*, 51(1), 52 (2005)
14. M. Kishino and T. Nakano, *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.*, 19(1), 13 (2005)
15. K. Shimada, A. Nishida, I. Takano and K. Usami, *Bull. For. & For. Prod. Res. Inst.*, 347, 187 (1987)
16. H. Kikkawa, T. Nakamura, K. Hyakutake, T. Kobayashi, S. Ueda, R. Miyagawa and Y. Ohtake, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 76(1), 20 (2003)
17. T. Kawashima, T. Ogawa, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 75(6), 257 (2002)

18. Y. Shichi, M. Arita, *Bunseki Kagaku*, 38, 463 (1989)
19. H. Hosoi, F. Funami, N. Yasuda, M. Nomura, H. Yui and N. Ikuta, *Seikei-kakou*, 19(6), 375 (2007)
20. Y. Kataoka, *Mokuzai Gakkaishi*, 54(4), 165 (2008)
21. K. Yamamoto, Y. Kataoka, Y. Furuyama, T. Matsuura and M. Kiguchi, *Mokuzai Gakkaishi*, 53(6), 320 (2007)
22. Japanese Standards Association: JIS Handbook “Textiles”, Japanese Standards Association, (2012)
23. Japanese Standards Association: JIS Handbook “Colours”, Japanese Standards Association, (2012)
24. K. Minami and K. Kawamura, *Japanese Forestry Society*, 40(2), 61 (1958)
25. J. Nakano, *Zairyo*, 16(169), 790 (1967)
26. K. Ichikawa, *J. Nagoya Bunri University*, 9, 101 (2009)
27. K. Goda, M. S. Sreekala, A. Gomes, T. Kaji and J. Ohgi, *Composites Part A*, 37(12), 2213 (2006)



Fig.2-1 Cotton fiber



Fig.2-2 Ramie fiber



Fig.2-3 Kenaf fiber

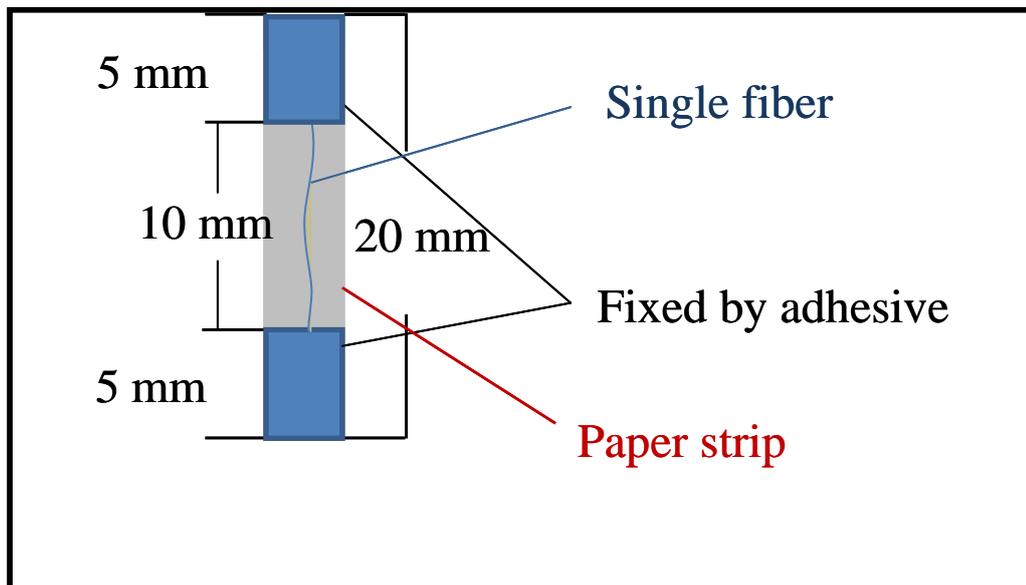


Fig.2-4 Size of specimen

Table 2-1: Composition of cotton, ramie and kenaf fiber

	Cotton	Ramie	Kenaf
Cellulose [wt%]	91.1	69.3	69.2
Hemicellulose [wt%]	0.8	16.0	16.4
Lignin [wt%]	<0.2	4.5	3.8
Protein [wt%]	0.14	0.11	0.24
Lipid [wt%]	0.5	1.3	1.7

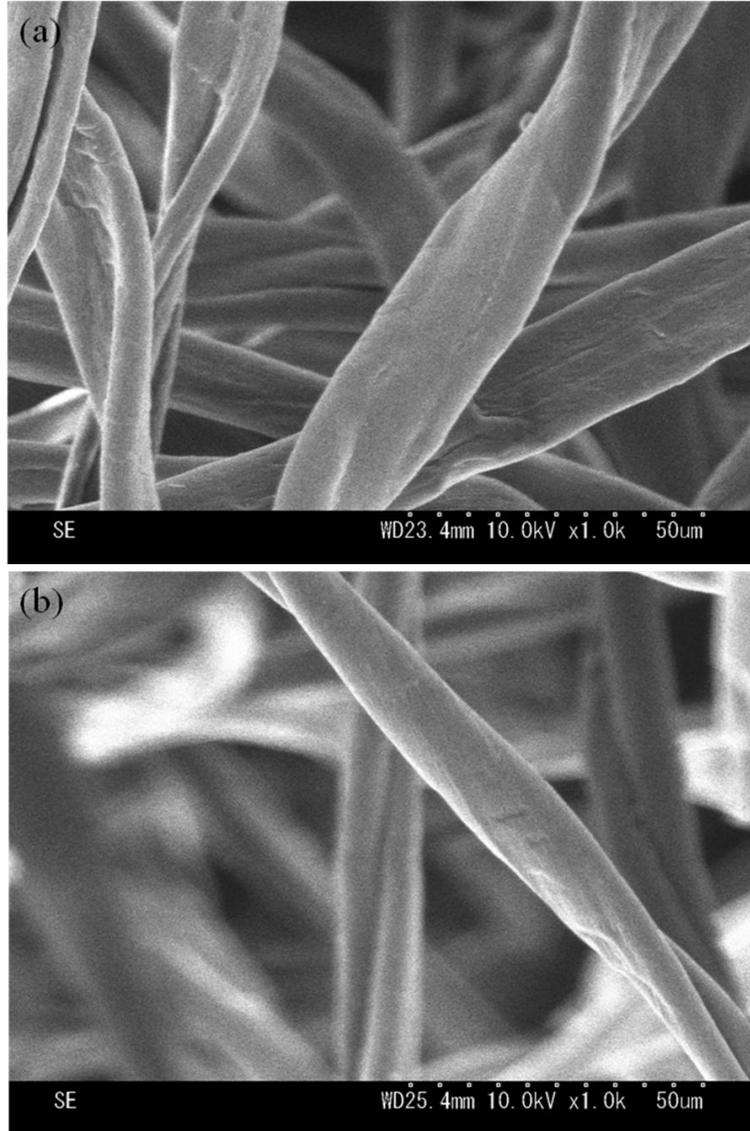


Fig.2-5 SEM image of cotton fiber surface

(a) before heating (b) after heating

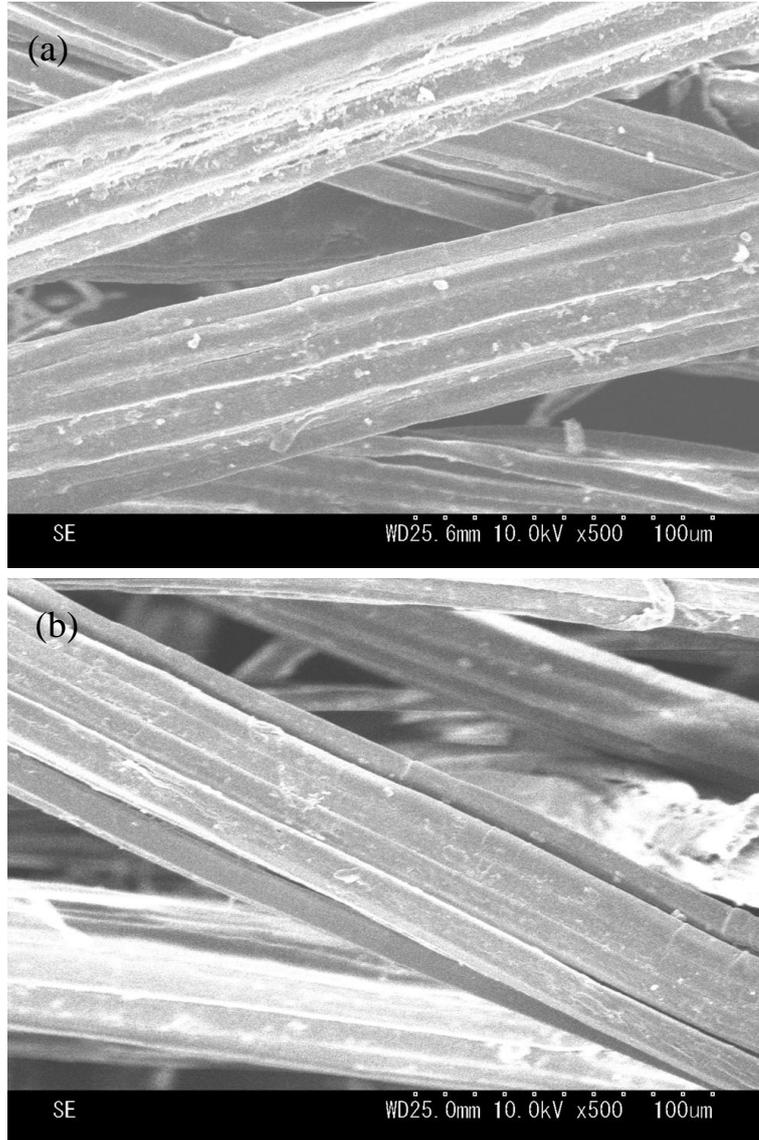


Fig.2-6 SEM image of ramie fiber surface

(a) before heating (b) after heating

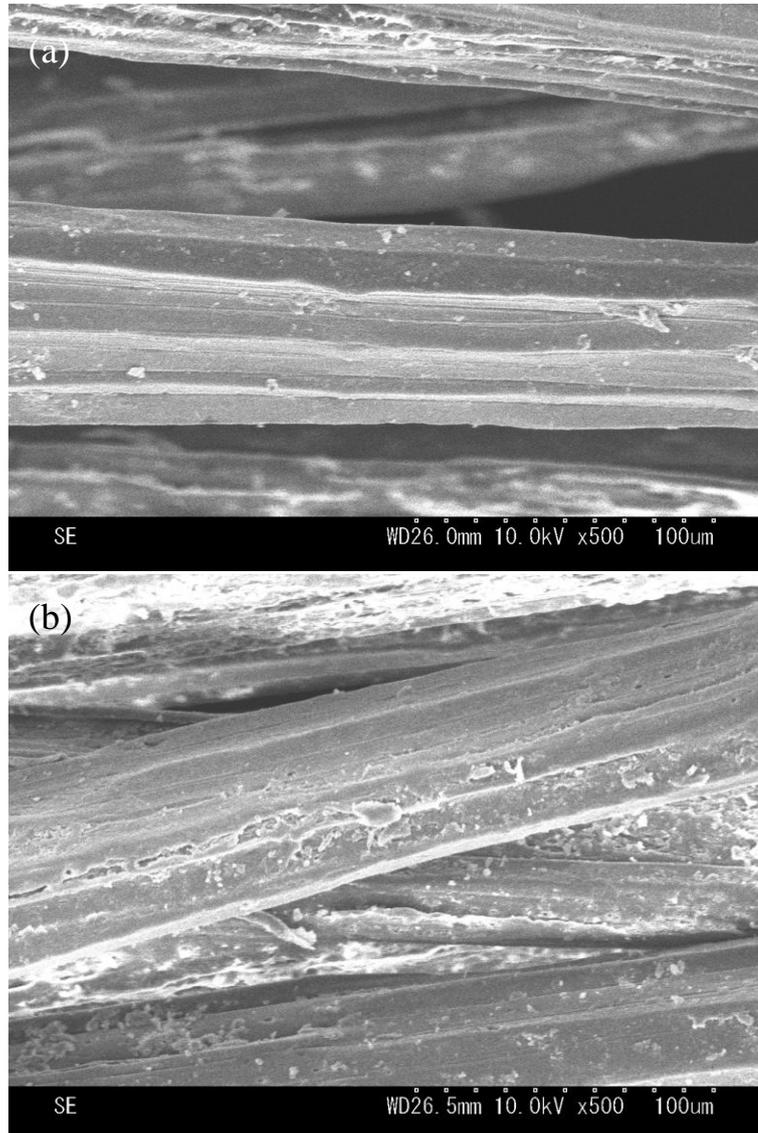


Fig.2-7 SEM image of kenaf fiber surface

(a) before heating (b) after heating

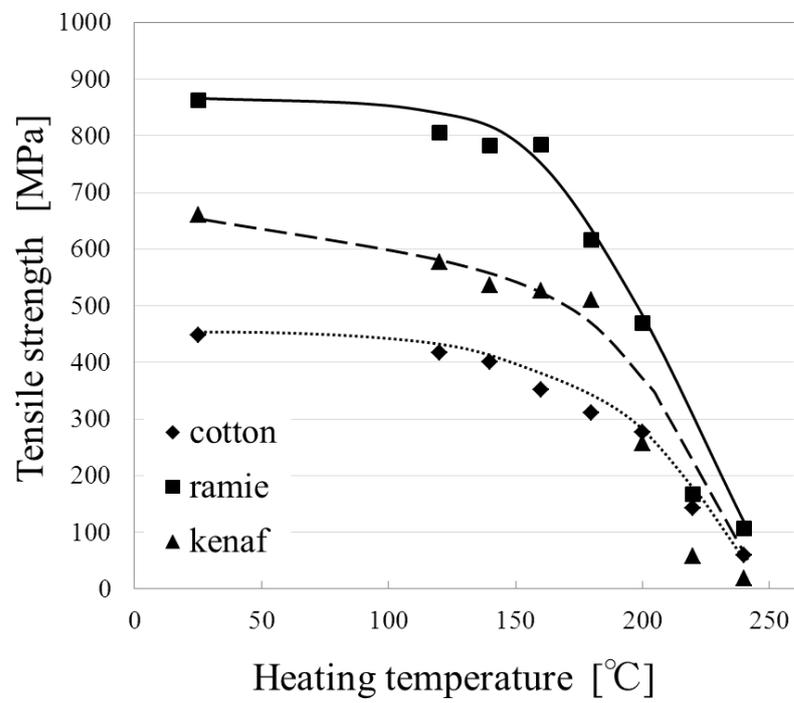


Fig.2-8 Tensile strength of single fiber after heating
(heating period : 15 min)

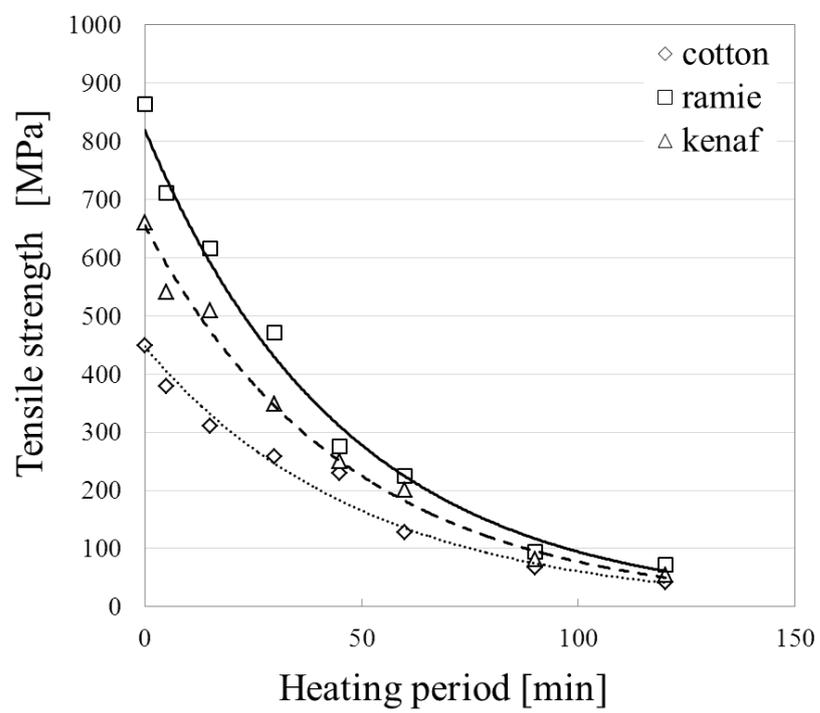


Fig.2-9 Tensile strength of single fiber after heating
(heating temperature : 180°C)

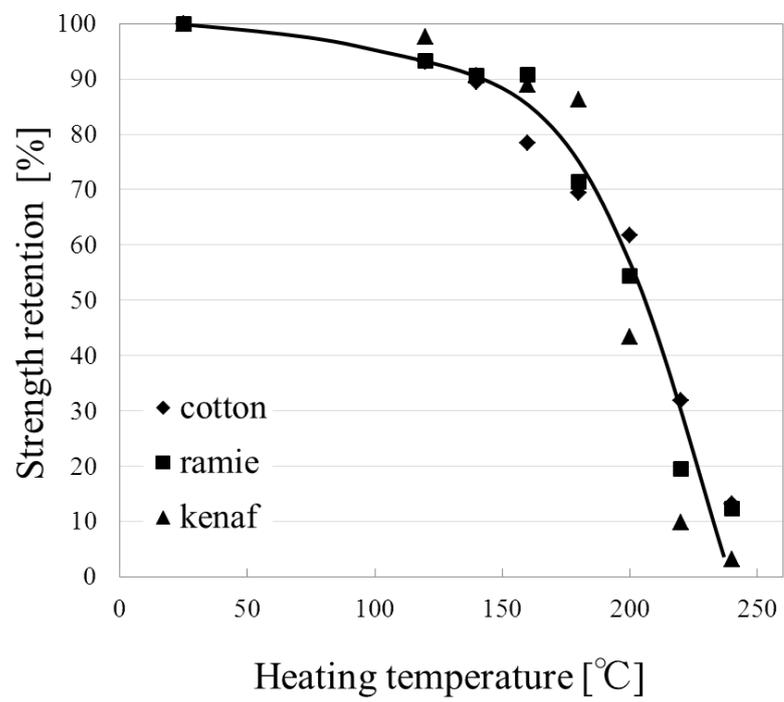


Fig.2-10 Strength retention of fiber after heating
(heating period : 15 min)

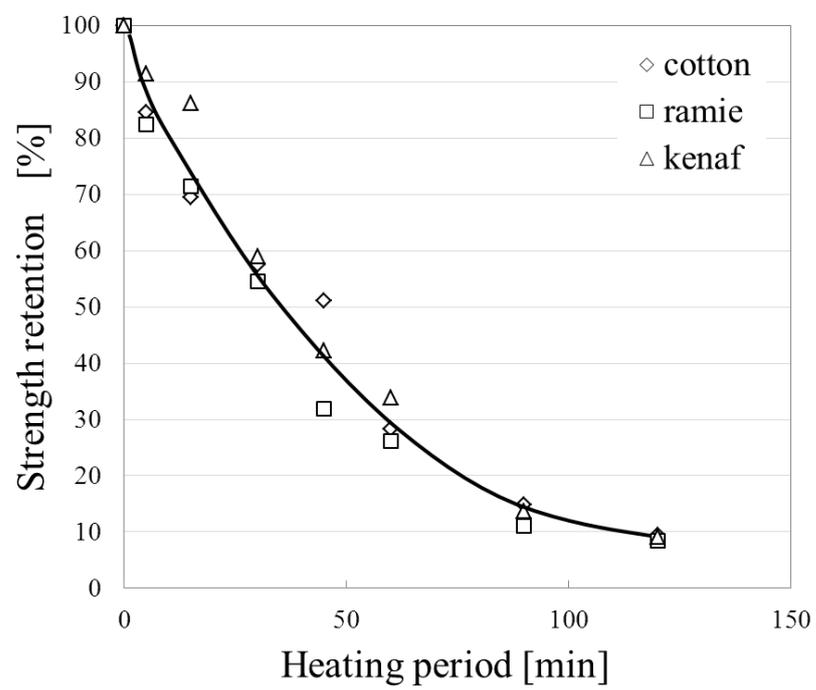


Fig.2-11 Strength retention of fiber after heating
(heating temperature : 180 °C)



Fig.2-12 Cotton fiber after heating

(heating period : 15 min)

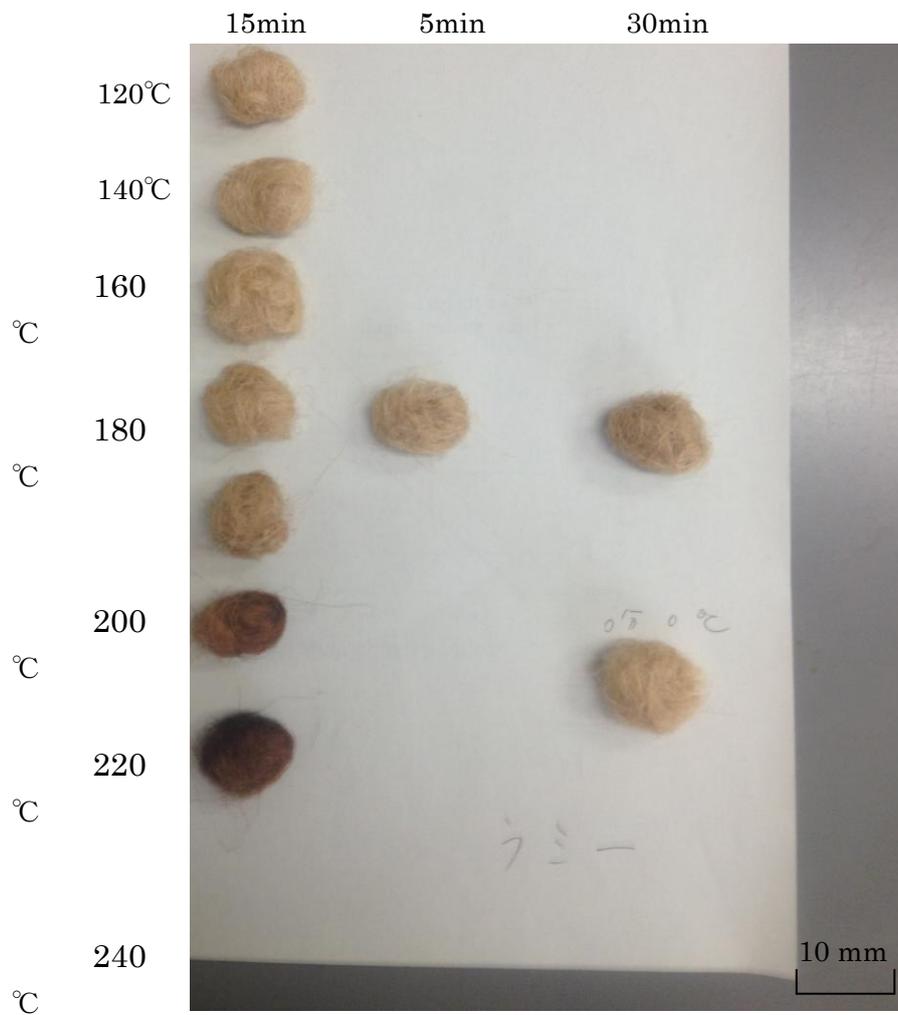


Fig.2-13 Ramie fiber after heating

(heating period : 15 min)

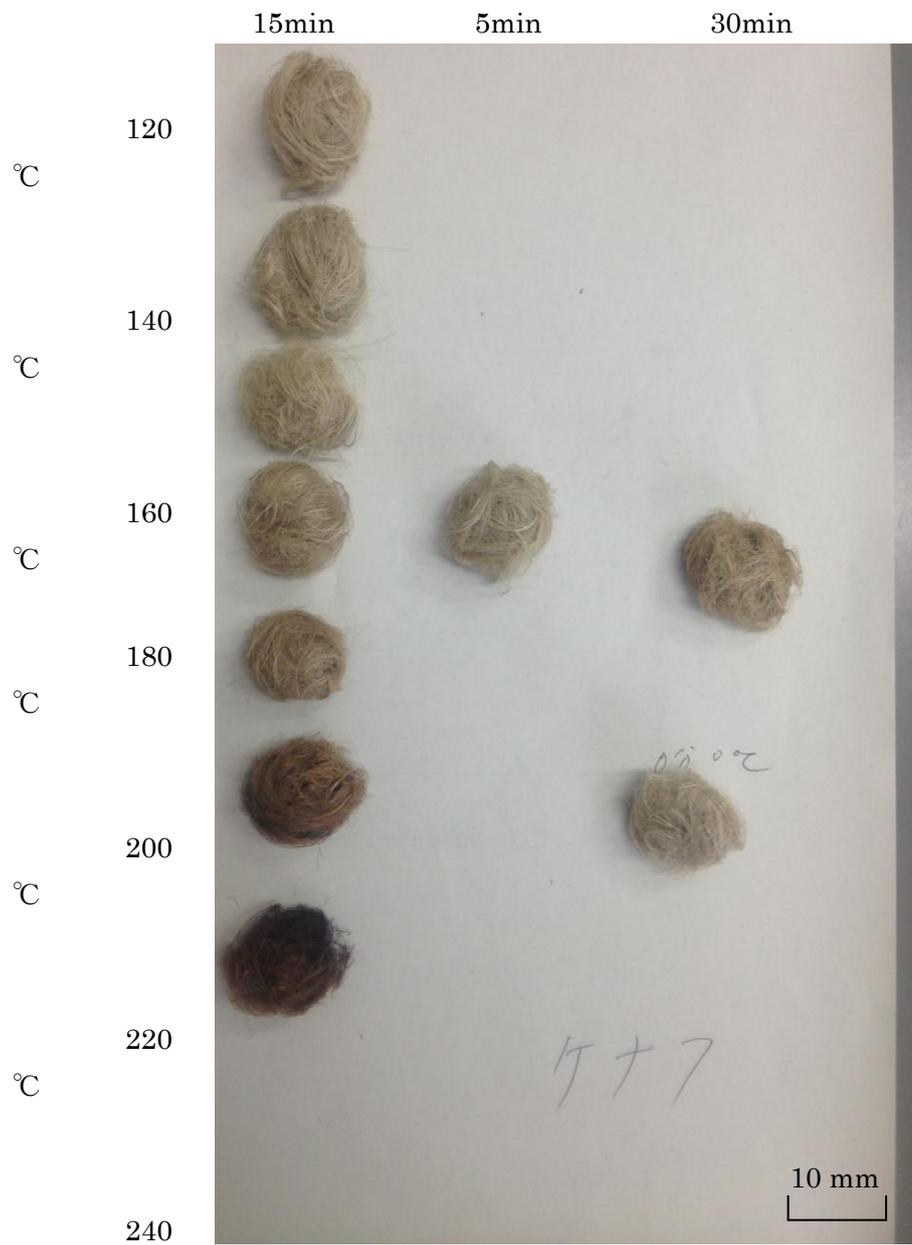


Fig.2-14 Kenaf fiber after heating

(heating period : 15 min)

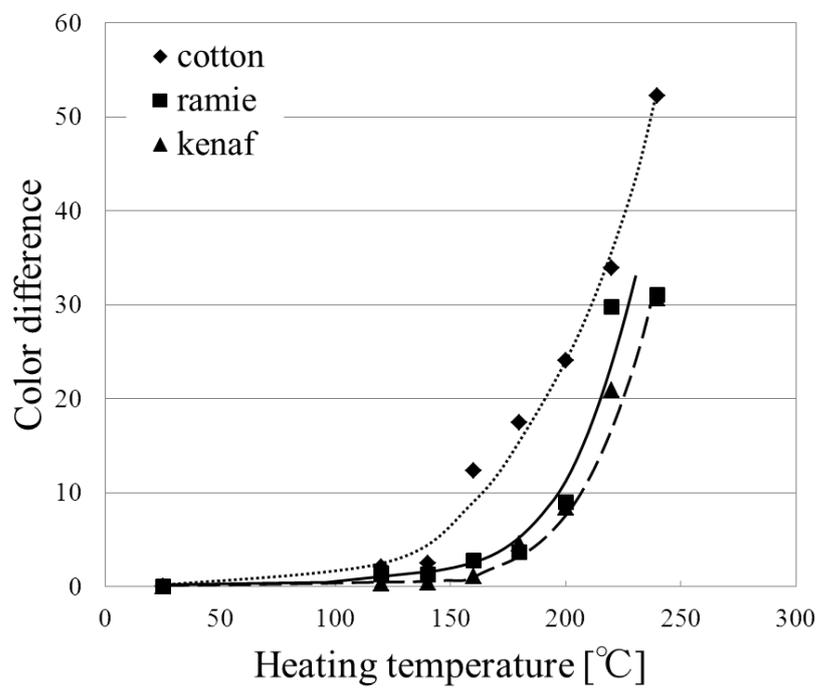


Fig.2-15 Color difference of fiber after heating

(heating period : 15 min)

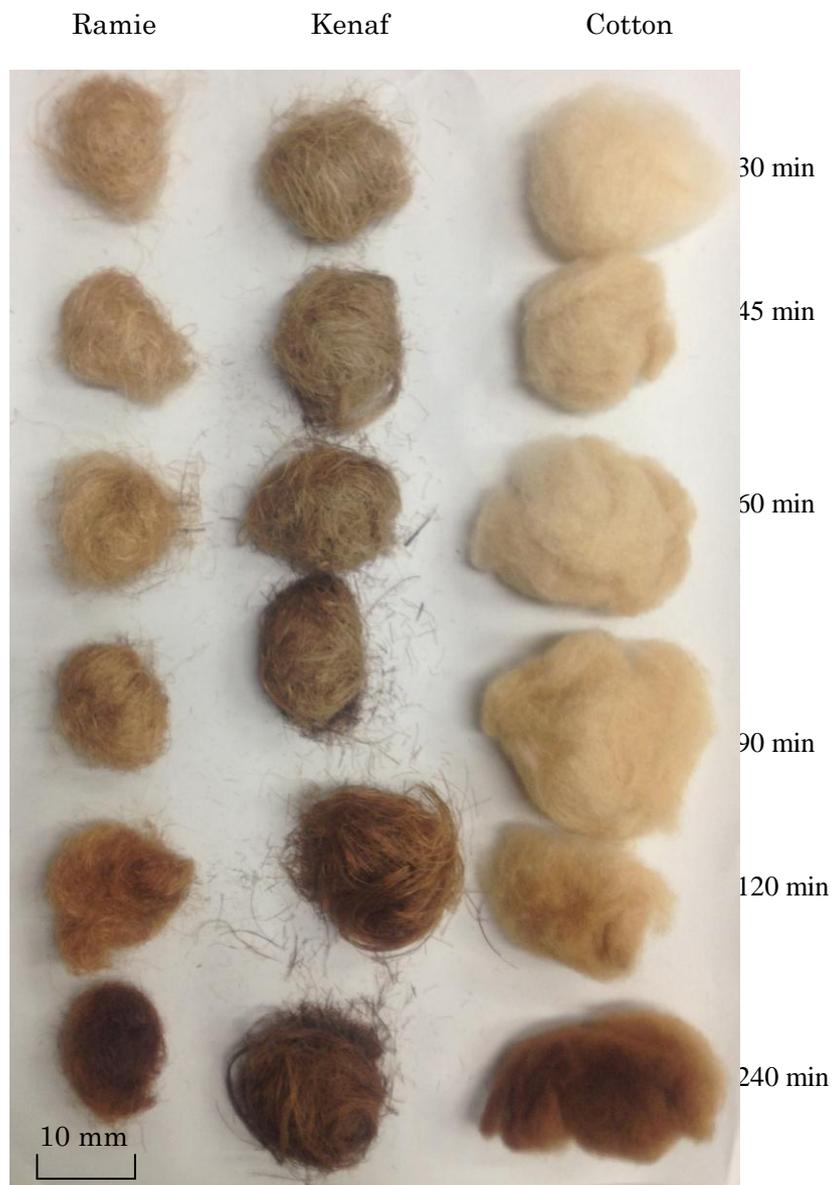


Fig.2-16 Fibers after heating
(heating temperature : 180 °C)

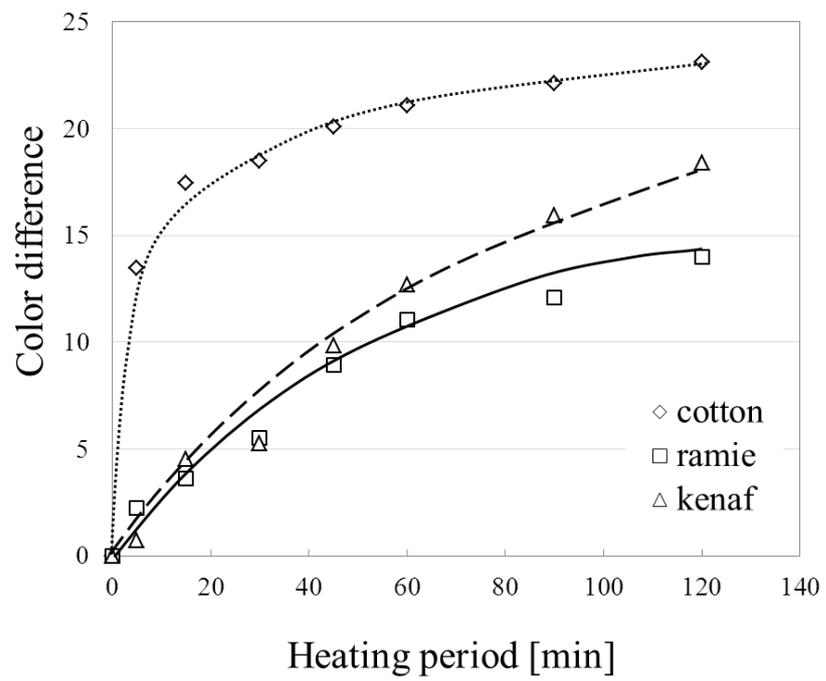


Fig.2-17 Color difference of fiber after heating

(heating temperature : 180 °C)

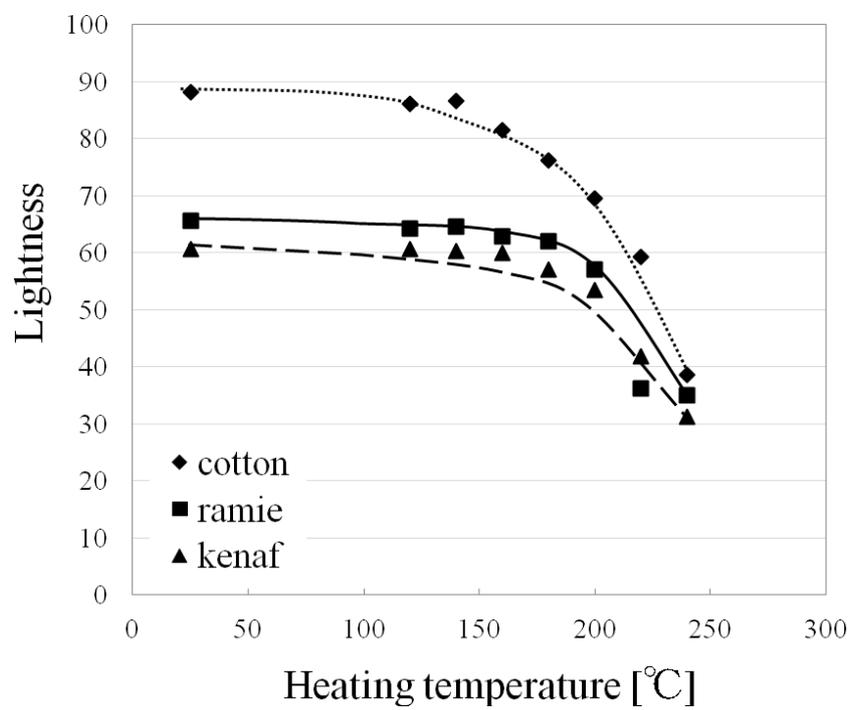


Fig.2-18(a) Lightness of fibers after heating
(heating period : 15 min)

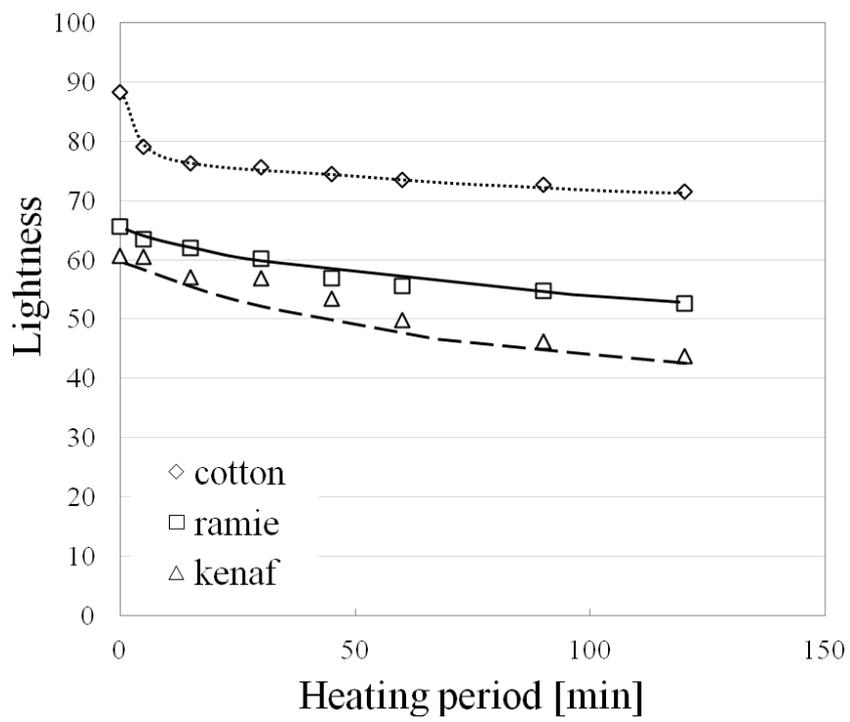


Fig.2-18(b) Lightness of fiber after heating

(heating temperature : 180 °C)

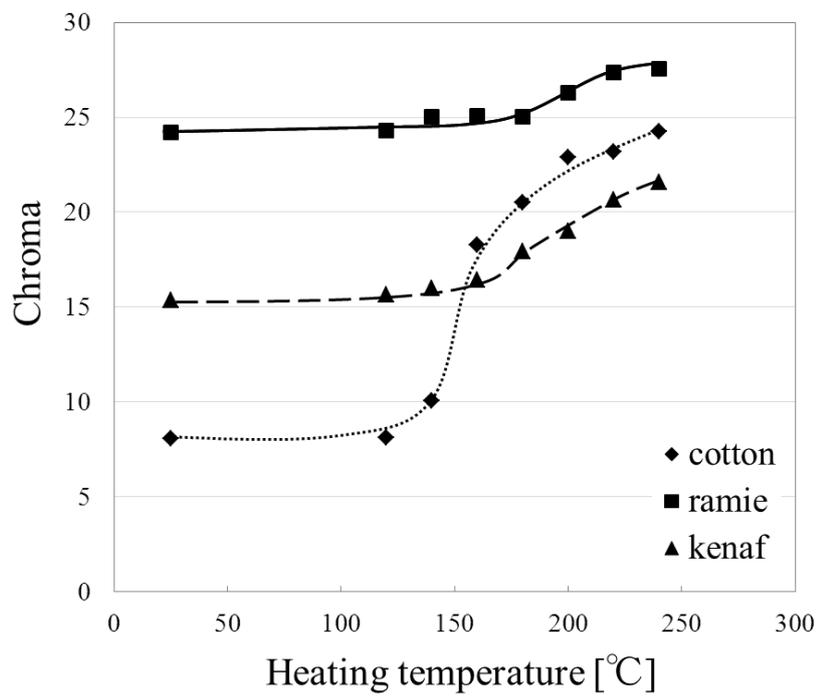


Fig.2-19(a) Chroma of fiber after heating

(heating period : 15 min)

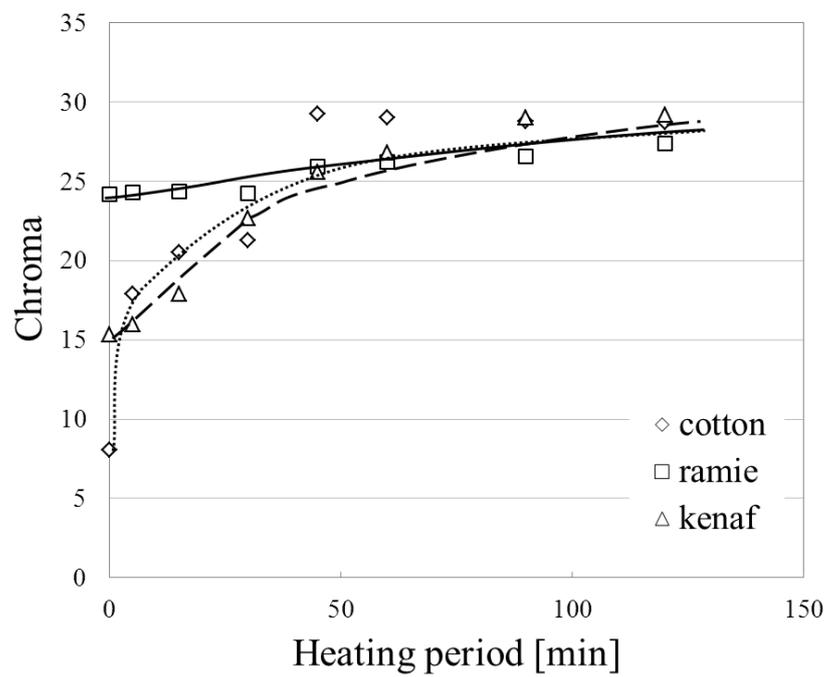


Fig.2-19(b) Chroma of fiber after heating

(heating temperature : 180°C)

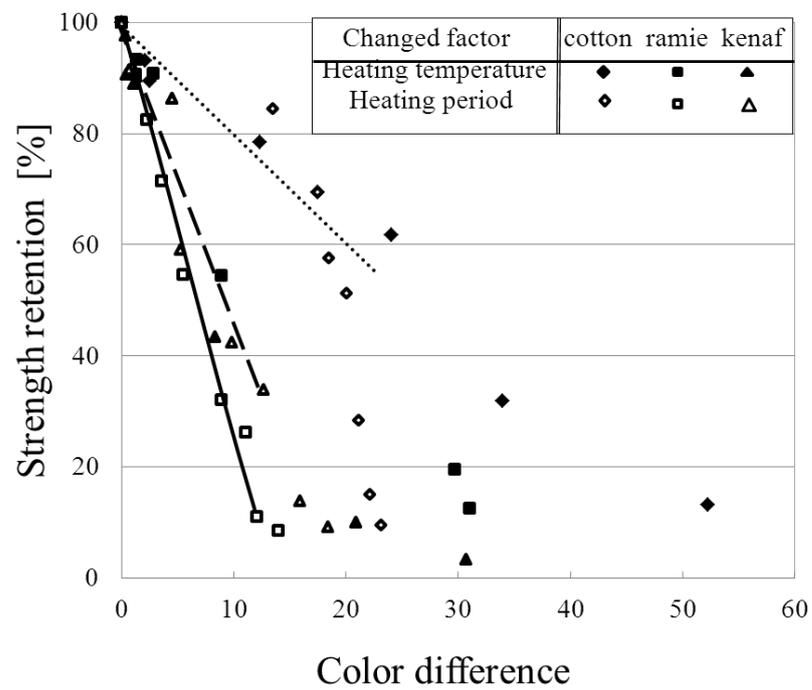


Fig.2-20 Relationship between color difference and strength retention of fiber after heating

第3章

コットン繊維の耐熱処理と熱劣化時の機械的特性

3.1 緒言

前章で述べたように、植物繊維は熱負荷により強度低下や変色を引き起こすことから、植物繊維の用途拡大を目指す上では植物繊維の耐熱性の向上が強く要求される。このような背景の下、セルロースの耐熱性を向上させる様々な方法が研究されている。例として、セルロースをアセトニトリルによりシアノエチル化する方法、アセチル化する方法[1-3] 等が報告されているが、耐熱性の向上が十分でないため工業的にはほとんど実施されていない。また、エポキシ樹脂などをセルロース繊維の上にコーティング処理する方法も試みられているが[4,5]、樹脂と繊維の界面接着性に難点がありいまだ実用化されていない状態にある。

また、セルロース繊維の熱分解過程における物性変化については X 線構造解析、赤外吸収分光、熱分析 (TGA, DSC) などの手段により検討した研究が多数報告されている[6-9]。しかし、これらの研究では加熱による繊維の分子、結晶構造の変化を主に検討しており、繊維材料の強度評価には及んでいない。また、TGA では重量減少が顕著に現れる約 300°C以上の高い温度範囲の挙動を詳細に検討している研究がほとんどで、PP を用いた複合材料の成形温度である 180°C程度の温度では重量変化は小さく、耐熱性に関係しない不純物の重量変化も相対的に大きく現れ得ることから重量変化をもとに繊維の熱劣化について評価することは難しい。一方、繊維をプラスチックの強化材として用いた際の、繊維強化複合材料自体の強度評価から繊維の耐熱性を検討する研究は多くなされているが[10,11]、複合材料においては繊維と樹脂の接着性や繊維同士の絡み合い、成形条件の違いによる影響も大きいことから、確実に繊維自体の耐熱性を評価できているか疑問である。より明確に熱負荷と繊維の強度の関係を明らかにする上では、一本の繊維を取り出して熱負荷を与えた後の単繊維の強度試験をすることが不可欠である。

そこで、本章ではセルロース繊維強化複合材料への応用を念頭に置き、特

に汎用樹脂である PP や生分解性樹脂である PLA などの融点付近である 200℃ 程度の温度範囲におけるセルロースの耐熱性向上を目指した。特に耐熱性を表す指標として単繊維に熱負荷を与えた後の引張強度に着目した。

セルロース高分子中の水酸基分解による脱水を防ぐためには、セルロースの水酸基と試薬を反応させ安定な結合を形成する手法が考えられる。シロキサン結合(Si-O)は安定性が高く、水酸基を持つ有機物に導入することで耐候性や絶縁性を向上させられることから、シロキサン結合を有する高分子材料が各種機能性材料や電子材料として利用されている[12]。さらに、シロキサン結合の安定性を利用してセルロースの熱安定性を改善する研究も行われている[13,14]。しかしこれらの研究では水酸基の置換のみでなくセルロース繊維の表面にケイ素化合物が析出して表面をコーティングするほど多量の Si を導入しており、また難燃性評価やケイ素のネットワーク構造解明を主眼においているため機械的強度に関しては検討していない。本章ではセルロース繊維強化複合材料の成形加工時における、耐熱性向上のための化学処理方法として、より少量のケイ素化合物を用いて表面性状が変化しない程度にシロキサン結合を形成した状態での利用することを検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 使用材料および耐熱処理

本章では耐熱処理の影響を検討するセルロース繊維として、第 2 章で用いた植物繊維のうちセルロース含有率が高いコットン(*Gossypium hirsutum L.*)の繊維を用いた。Fig.3-1 にコットンの写真を示す。今回用いたコットン繊維の平均繊維長は 27.1mm、平均繊維径は 19.5 μ m であった。

耐熱性向上のためコットン繊維表面の水酸基を保護してシロキサン結合を形成させる反応試薬として、テトラエトキシシラン(TEOS)を用いた。また、反応触媒として塩酸を、分散媒として *n*-ヘキサンを用いた。試薬はいずれも

ナカライテスク株式会社より購入した。

以下に処理方法を記す。まず、わた状のコットン繊維を所定量秤量し、コットン繊維に対し重量比で約 20 倍の *n*-ヘキサンに浸漬した。次に、HCl が TEOS の 7 倍当量となるように TEOS と 0.1M HCl_{aq} を混合した反応液を調製した。ここで、式(3)により「TEOS 重量比」を定義して、その値が 0.69~69.4 となるように、上述のコットン繊維を浸漬した *n*-ヘキサン液に添加した。

$$\text{TEOS重量比} = \frac{\text{反応に用いた TEOS の重量(g)}}{\text{反応させたコットンの重量(g)}} \quad \dots\dots\dots(3-1)$$

混合物をそのまま 1 時間ガラス棒により攪拌したのちコットン繊維を取り出し、0.1M Na₂CO₃ 水溶液にて洗浄することで残存する酸性成分を中和した。その後、105°C の乾燥機で 24 時間乾燥させて耐熱処理したコットン繊維を得た。得られたコットン繊維の写真を Fig. 3-2 に示す。

3.2.2 SEM によるコットン繊維の表面観察

コットン繊維表面の形状は複合材料を作製する際の成形性に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、耐熱処理前後のコットン繊維について、SEM により繊維の表面を観察した。測定するコットン繊維にイオンコーター (E-1010, 日立製作所製) を用い、蒸着電流 20mA で 5 分間金を蒸着して SEM 用試料とした。SEM 装置は S-3000 (日立製作所製) を用いた。

3.2.3 X 線光電子分光(XPS)によるコットン繊維の元素組成分析

コットン繊維の処理前後では TEOS との反応により元素組成が変化していると考えられる。そこで、XPS system(JPS-9010MC/SP, JEOL)により試料の含有元素を測定した。試料としてはわた状のコットン繊維を乾燥機中で絶乾したものをを用いた。装置内の真空度を 10⁻⁷-10⁻⁸ Pa とし、X線源として MgKα (*hν*=1253eV) を用い、X線源の加速電圧は 10kV, エミッション電流は 10mA

とした。

3.2.4 コットン単繊維の引張試験

コットン繊維は加熱することにより高分子鎖内の結合解裂などの反応が起こり物性が変化する。耐熱処理前後のコットン繊維について 180~240°Cの範囲で 5~30 分間の熱負荷を与え、室温に戻した後の単繊維の引張強度を測定することにより、繊維の耐熱性を評価した。また、熱負荷を与えていないコットン繊維についても単繊維の引張強度を測定した。

単繊維引張試験は JIS L 1069(天然繊維の引張試験方法) に基づいて、島津製作所卓上形精密万能試験機 (AGS-J) を用いて行った。Fig. 3-3 に示したように、繊維を固定するために、台紙を長さ 20mm 幅 5mm に切り中央に長さ 20mm の試料 1 本ずつを緩く張った状態で、両端を接着剤で固定し、試験前にマイクロスコープ (VHX-100, キーエンス製) により繊維径を測定した。次に、台紙ごと試験機の治具に固定した後台紙の真ん中部分を切り離し、つかみ間隔 10mm, 試験速度 20mm/min として破断するまでの荷重-変位関係を測定した。

3.2.5 熱重量分析(TGA)法によるコットン繊維の熱重量変化測定

コットン繊維は熱分解反応により発生したガス成分が飛散することで全体の重量が減少する。そこで試料の TG 分析を行い、熱分解挙動について検討した。

TG 分析には Hi-ResTGA2950 (ティー・エイ・インスツルメント製) を用いた。約 5mg の試料を用い、空気を 60ml/min の流速で流しながら 20°C/min の昇温速度で 105°Cまで加熱し、その温度で 30 分間保持することにより繊維が吸着していた水分を除去した。その後、260°Cまで 20°C/min の昇温速度で加熱し、その温度で 60 分間保持しその間の重量変化を記録した。また、窒素を

60ml/min の流速で流し，500°Cまで昇温速度 20°C/min で昇温しながら熱重量曲線を記録した。

3.2.6 広角 X 線散乱(WAXD)法によるコットン繊維中のセルロース分子鎖の状態測定

コットン繊維を耐熱処理する過程において，コットン繊維中のセルロースの分子構造変化によりセルロースの結晶化度が変化すると考えられる．そこで，耐熱処理によるコットン繊維の結晶化度の変化を明らかにするため，繊維・高分子用 X 線回折装置 (D8 DISCOVER with GADDS 型，ブルカー・エイエクセス製) を用いて広角 X 線散乱(WAXD)法によりコットン繊維を測定した．実験条件は，印加電圧 40kV，印加電流 40mA，露光時間 300 秒，X 線ターゲット Cu(CuK α :0.154nm)，入射ビーム径 300 μ m で集中方式光学系により測定を行った．Fig.3-4 に未処理コットン繊維の WAXD パターンを示す．ここで， Fig.3-4 に示す WAXD パターンの 0°および 90°方向における 002 面のピーク強度を I_0 , I_{90} として，結晶の異方性を表す因子 I_0/I_{90} を計算した．また，セルロースにおいては結晶領域と非晶領域の明確な境界がないことから厳密な結晶化度の定義は困難であるが，今回はセルロースの結晶状態を表す指標の一つとして，Ruland-Vonk 法[15]により求めた値を用いた．さらに，結晶サイズとしては 002 面のピークの半価幅より式(4)で表される Scherrer の式より算出した．

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad \dots\dots\dots(3-2)$$

ここで，Dは結晶サイズ， λ はX線源の波長， β はピークの半値幅， θ は回折角，KはScherrer定数である．本論文では結晶性セルロースにおけるKの値として0.9を用いた[16]．

3.3 結果および考察

3.3.1 コットン繊維の表面形状

コットン繊維を耐熱処理する前後の試料の表面を SEM で観察した画像を Fig.3-5 に示す。SEM 写真から、処理前後の試料の表面はいずれも平滑で、処理による性状に変化が見られないことが分かる。また、マイクロ스코ープにより測定した結果、処理前後の平均繊維径には有為な差は見られなかった。このことから、今回の耐熱処理では、表面形状に変化は生じないと言える。

3.3.2 コットン繊維表面の含有元素の変化

耐熱処理前後のコットン繊維の XPS スペクトルを Fig.3-6 に示す。Fig.3-6(a)より、 C_{1s} 由来の 285eV、 O_{1s} 由来の 533eV、 O_{KLL} 由来の 748eV、 C_{KLL} 由来の 995eV のピークが確認できる。また、60~180eV の領域におけるスペクトルを拡大した Fig.3-6(b)からは耐熱処理後のコットン繊維のみに Si_{2p} に由来する 99eV、 Si_{2s} に由来する 151eV のピークが観測され、耐熱処理により Si 元素が導入されたことが確認できる。また、ピーク面積から繊維表面中の Si の含有率を SiO_2 の重量で換算したところ 6.2%であった。

3.3.3 熱負荷前後の単繊維引張強度

3.3.3.1 TEOS 重量比と引張強度の関係

約 275°C以上の高温ではセルロースは急速に分解して揮発性物生成や炭化が起きるのに対し、それより低温では結晶領域の変性、活性基の脱離、架橋反応などが主に起きる。本章では熱可塑性樹脂複合材料の成形温度付近である約 200°Cでの熱挙動に着目していることから、主にセルロース分子内の水酸基脱離による熱劣化の抑制を検討する。

180°Cの温度で 15 分間熱負荷を与えた前後のコットン繊維における TEOS 重量比と引張強度の関係を Fig.3-7 に示す。図から明らかなように、熱負荷の

有無に関わらず TEOS で処理することによりコットン繊維の引張強度が向上する。これは TEOS 処理によりセルロース分子内および分子鎖間に新しい結合ができたため引張強度が向上したものと考えられる。また、TEOS の重量比が大きくなるほど引張強度がより向上した。しかし、コットン繊維を処理する TEOS の重量比が約 20 以上では、強度の向上は小さくなった。セルロースと反応する TEOS の量を増やすとセルロースと TEOS の反応がより進行したために引張強度が向上した。しかし、セルロースを処理する TEOS の重量比が約 20 以上では強度がほとんど向上しない理由として、この範囲では TEOS が反応可能なセルロース中の水酸基がほぼすべて反応したためと考えられる。コットンを純粋なセルロースと考えた場合、TEOS の重量比約 20 においてはセルロース中の水酸基に対し 5.9 当量の TEOS を加えた場合に相当する。熱負荷を与えた後の強度低下を抑える目的では TEOS の重量比は約 20 以上にしても更なる効果は期待できないことになる。

また Fig.3-7 から明らかなように、熱負荷前後の強度の低下量を比較すると、耐熱処理してない試料は熱負荷を与えることにより引張強度は 33% 低下するのに対し、重量比約 20 で TEOS 処理した場合は熱負荷を与えても引張強度低下は 14% であることが分かる。コットン繊維を TEOS で処理することにより熱負荷を与えた後も強度低下が抑えられるのは、耐熱処理によりセルロース分子中の水酸基がシロキサン結合を形成し、セルロースの分子内脱水とそれに続く分子変形が抑えられたためと考えられる。また、TEOS の重量比が多いほどその抑制効果が高まったと考えられ。

3.3.3.2 加熱温度および加熱時間と機械的特性の関係

未処理のコットン繊維と、TEOS 重量比約 20 で耐熱処理したコットン繊維について室温に静置した試料および加熱温度 160~240°C、加熱時間 5~30 分で熱負荷を与えた後の試料の単繊維引張強度および引張弾性率の測定結果を

Fig.3-8 に示す. 加熱温度 240°C, 加熱時間 30 分の熱負荷を与えた試料は繊維がもろくなり治具に保持できなかつたため引張強度および弾性率は測定できなかった.

Fig.3-8 より明らかなように, 耐熱処理前後のどちらの繊維においても, 加熱温度が高く, 加熱時間が長いほど引張強度および弾性率は低下する. また, いずれの加熱時間においても, 耐熱処理したコットン繊維は耐熱処理をしていないコットン繊維と比べて同じ熱負荷を与えても引張強度, 弾性率の低下がより少ないことが分かる. このことから, 本章の方法で耐熱処理することにより, 熱負荷付与時のセルロース高分子の熱劣化が抑えられ耐熱性が向上したことが示された. また, いずれの条件においても引張強度の低下に比べ引張弾性率は低下率が低い. これは, 引張強度は高分子の分解による局所的な欠陥の形成により大きく低下するのに対し, 引張弾性率は材料自体の変形のしやすさが大きく影響するために引張強度に比べ影響が出にくかつたからだと考えられる. さらに, 加熱温度が 240°C, 加熱時間 15 分以上の時には耐熱処理する前後の強度がほとんど同じ値に低下している. これは 240°C以上の温度領域ではセルロース分子の水酸基以外の部分の熱分解も生じるために, TEOS による耐熱処理の効果が表れなかつたためだと考えられる. 一方, 引張弾性率は 240°Cでも耐熱処理したセルロースの値の方が高く, 耐熱処理の効果が残存していることがわかる.

Fig.3-9 に未処理のコットン繊維と, 耐熱処理したコットン繊維を加熱時間 15 分で熱負荷を与えた後の単繊維破断伸びの測定結果を示す. 図より, 破断伸びは加熱温度が高くなるほど低下し, 耐熱処理したセルロースの破断伸びは未処理セルロースより大きいことがわかる. この結果は繊維の引張強度および引張弾性率の結果と同様の傾向であり, 加熱によるセルロース高分子の劣化と耐熱処理による劣化の抑制が生じていると考えられる. このような傾向は加熱時間 5 分および 30 分における破断伸びについても同様であった.

3.3.3.3 TEOS 処理における添加薬品のおよぼす影響

コットン繊維を TEOS で処理する際には塩酸および *n*-ヘキサンを同時に加えている。そこで、それぞれの薬品が耐熱性に与える影響を明らかにするために未処理のコットン繊維、ヘキサンのみで処理したコットン繊維、塩酸および *n*-ヘキサンで処理したコットン繊維、および塩酸と *n*-ヘキサンと TEOS で処理したコットン繊維(以下 Cot(Raw), Cot(Hex), Cot(HCl), Cot(TEOS)と省略)の4種類の試料を作製した。この時、TEOS 重量比は 20 とした。4種類の試料について熱負荷前後(加熱温度 180°C, 加熱時間 15 分)の単繊維引張強度を調べた結果を Fig.3-10 に示す。図より明らかなように、Cot(Hex)および Cot(HCl)は熱負荷前後とも Cot(Raw)とほぼ同じ単繊維引張強度を示している。このことから、本章の処理における耐熱性向上は酸や有機溶媒による効果ではなく、TEOS との反応によるシロキサン結合の形成に由来する物であると言える。

3.3.4 コットン繊維の熱重量変化

3.3.4.1 TEOS 重量比と定温加熱時の時間経過による重量変化

Fig.3-11 にコットン繊維を空気雰囲気中 260°C で 1 時間熱負荷をかけた後の TEOS 重量比と重量減少率の関係を示す。図から明らかなように、TEOS の量が多くなるほど加熱後の重量減少率が低くなる。これは、先述の TEOS の重量比が高いほど熱負荷による単繊維強度低下が抑制されることと同じ傾向である。

3.3.4.2 コットン繊維の熱分解挙動

Fig.3-12 に窒素雰囲気中、昇温速度 20°C/min で 500°C まで加熱した時の熱重量曲線を示す。図より明らかなように、Cot(Raw)は 300°C 付近から急激に重

量が減少し、370°C以後は緩やかな重量減少を示した。文献 [17]においては、コットン繊維の TG 曲線は繊維形状や成熟度(Maturity)に依存し、ある一定の繊維形状および成熟度ではFig.3-12と同様の形状を持つTG曲線を示すことが報告されている。一方、Cot(TEOS)は330°C付近から急激に重量が減少し、400°C以降ではほぼ一定の重量となった。Cot(Raw)では重量が90%となる時の温度が303°Cであるのに対して、Cot(TEOS)においては重量が90%となる時の温度は330°Cである。このことは、本章の耐熱処理が300°Cにおけるコットン繊維の熱分解を低減することを示している。また、Cot(Hex)はCot(Raw)と比べてほとんどTG挙動の変化を示さないことから、コットン繊維はヘキサン中では高分子構造の変化が生じていないと考えられる。一方、Cot(HCl)のTG挙動はCot(TEOS)に類似している。しかし、Fig.3-10からはCot(HCl)は加熱温度180°C、加熱時間15分の熱負荷によりCot(Raw)と同程度の引張強度低下を起こすことが明らかになっている。以上のことから、今回主眼に置いている180~240°Cの範囲の熱負荷に対する繊維の引張強度変化から評価される耐熱性とFig.3-12で顕著な300°C以上の重量変化挙動から評価される耐熱性とは必ずしも関連しないということが分かる。

3.3.5 コットン繊維中のセルロース分子鎖の状態

Cot(Raw), Cot(Hex), Cot(HCl)およびCot(TEOS)をWAXD法により測定した結果をFig.3-13に示す。得られたスペクトルより計算したセルロースの結晶化度、結晶サイズ、結晶の異方性因子をTable 3-1に示す。表より、結晶の異方性因子はほぼ同じ値であることから、各処理によって繊維の配向性はほぼ変わらないことがわかる。さらに、Cot(Raw)とCot(Hex)では結晶化度および結晶サイズにはほぼ変化なく、ヘキサンのみの処理ではセルロース高分子の配列はほとんど影響を受けないことがわかる。このことは前節までに述べた単繊維の引張強度やTG曲線がほとんど変化していないことから推察さ

れる。一方、Cot(HCl)では結晶化度はほぼ変化ないが、結晶サイズが多少増大している。これはTG曲線の変化に対応しているように、酸の働きによりコットン繊維中の高分子配列に変化が生じたためと考えられる。しかしながら、酸希薄溶液を用いた穏やかな処理条件であることからセルロースの一次構造には大きな変化は生じていないために、3.3節で示したように熱負荷による単繊維引張強度の低下抑制効果は得られなかったと考えられる。また、Cot(TEOS)では、Cot(HCl)やCot(Raw)と比べて結晶化度、結晶サイズともに低下していることがわかる。これは、セルロース高分子表面の水酸基がシロキサン結合(Si-O)を生成し、一次構造の変化による秩序低下や有機ケイ素アモルファス層の形成が生じたためと考えられる。ここで、Cot(TEOS)の単繊維引張強度はCot(Raw)と比べて向上しているが、これはセルロースの結晶化度低下による強度低下の影響よりもシロキサン結合形成による強度向上の影響が大きかったためと考えられる。

3.4 結言

本章では、天然繊維であるコットン繊維の耐熱性を向上させる目的でTEOSによる化学処理を行った。処理した繊維は180~240°Cの範囲の熱負荷を与えた場合において、単繊維引張強度と引張弾性率の低下を抑制できることが明らかになった。また、そのメカニズムとして、分子内および分子鎖間のシロキサン結合の形成による加熱時の分子内脱水反応抑制の影響が示唆された。

また、200°C前後の温度範囲における繊維の耐熱性はTGAにおける300°C以上の重量変化挙動とは必ずしも一致しないことが示された。

本章で提案するコットン繊維の耐熱性向上手法は、より高強度な天然繊維強化複合材料の作製のみならずセルロース電気絶縁材等への用途拡大に大きく寄与すると考えられる。

参考文献

1. T. Hino, "Selection point of electrical insulation material", Japanese Standards Association, Tokyo, p.130 (1987)
2. N. Jia, S. Li, M. Ma, J. Zhu and R. Sun, *BioResources*, 6 (2), 1186 (2011)
3. M. Yamakado and S. Nakanishi, *Journal of home economics of Japan*, 42 (2), 171 (1991)
4. S. Thitithanasarn, Y. Leong, K. Yamada, H. Nishimura and H. Hamada, *SPE-ANTEC Technical Papers*, 57, 537 (2011)
5. L. Tang and C. Weder, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2 (4), 1073 (2010)
6. K. Van De Velde and P. Kiekens, *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (12), 2634 (2002)
7. R. Ball, A. C. McIntosh and J. Brindley, *Combustion Theory and Modelling*, 8 (2), 281 (2004)
8. F. Carrillo, X. Colom, J. J. Suñol, and J. Saurina, *European Polymer Journal*, 40 (9), 2229 (2004)
9. J. J. Suñol, J. Saurina, F. Carrillo and X. Colom, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72 (2), 753 (2003)
10. K. Takemura and K. Zenihana, *JSME annual meeting*, 2005 (1), 545 (2005)
11. S. Thitithanasarn, K. Yamada, U. S. Ishiaku and H. Hamada, *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (4), 2952 (2013)
12. Y. Cai, H. Ke, J. Dong, Q. Wei, J. Lin, Y. Zhao, L. Song, Y. Hu, F. Huang, W. Gao and H. Fong, *Applied Energy*, 88 (6), 2106 (2011)
13. L. Chang and R. Song, *Plastics Science and Technology*, 2012 (1), 50 (2012)
14. S. Sequeira, D.V. Evtuguin, I. Portugal and A. P. Esculcas, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (1), 172 (2007)
15. C. G. Vonk, *J. Appl. Crystallogr*, 6, 148 (1973)

16. R. H. Newman, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 15 (1), 21 (1999)
17. N. Abidi and E. Hequet, *Proceedings of 4th World cotton research conference*, 1801, (2007)



Fig. 3-1 Raw cotton fiber



Fig. 3-2 Heat-resistant cotton fiber

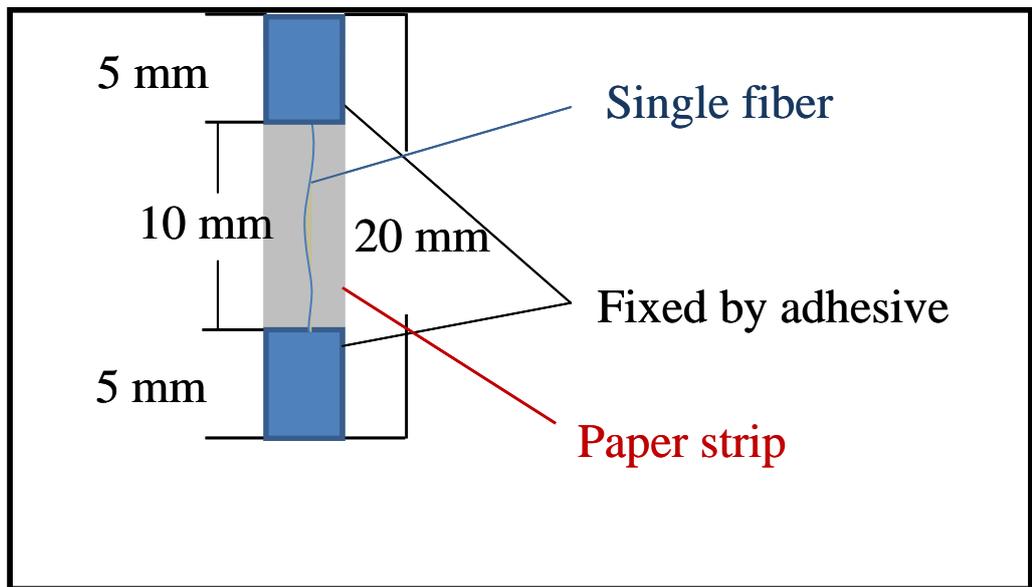


Fig.3-3 Size of specimen

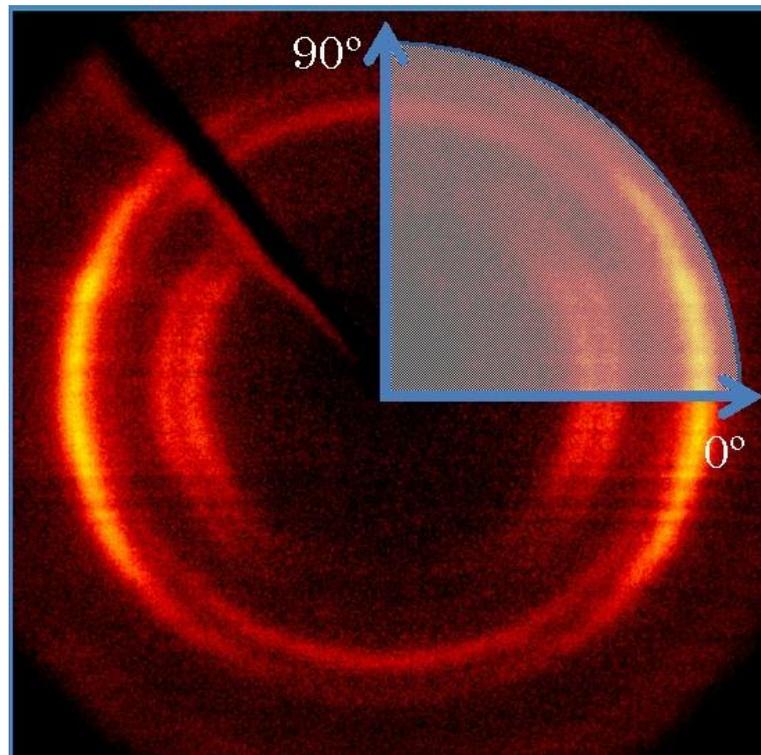


Fig.3-4 WAXD pattern of raw cotton sample

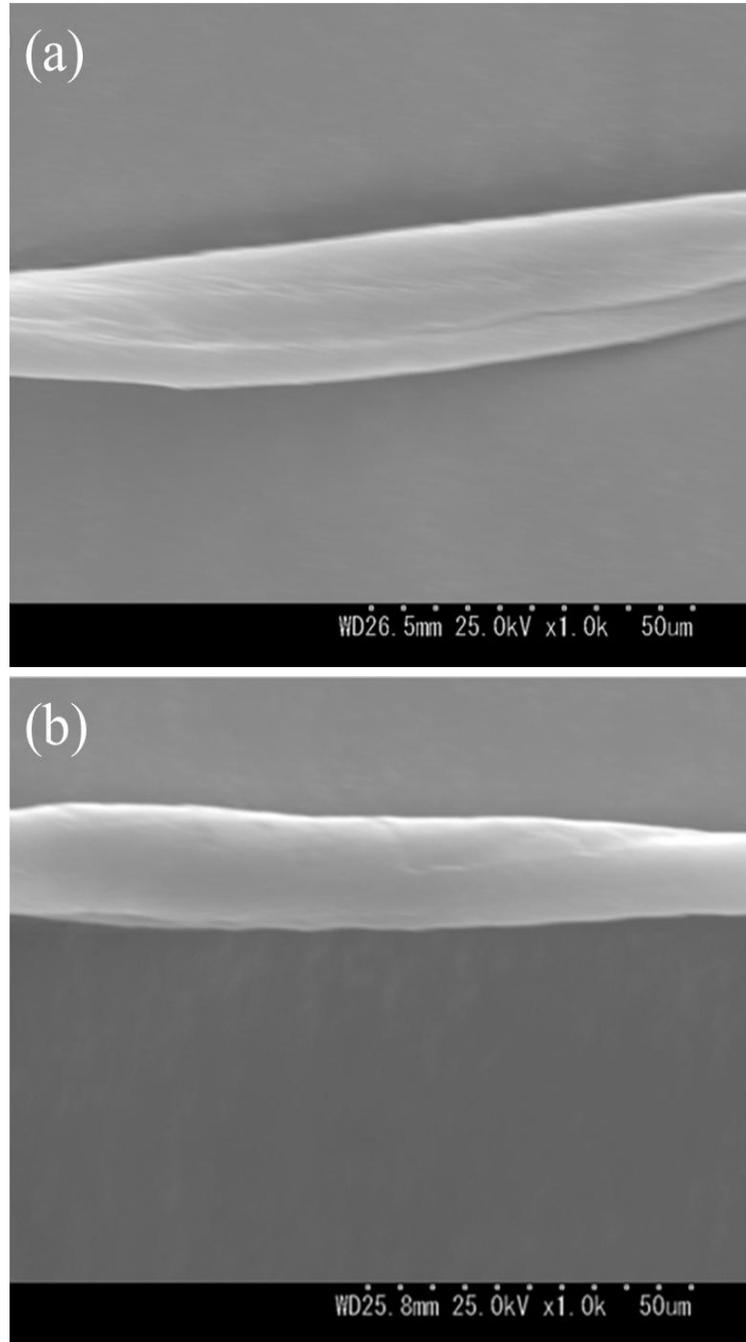


Fig.3-5 SEM image of the cotton fiber before and after TEOS treatment

(a: before treating b: after treating)

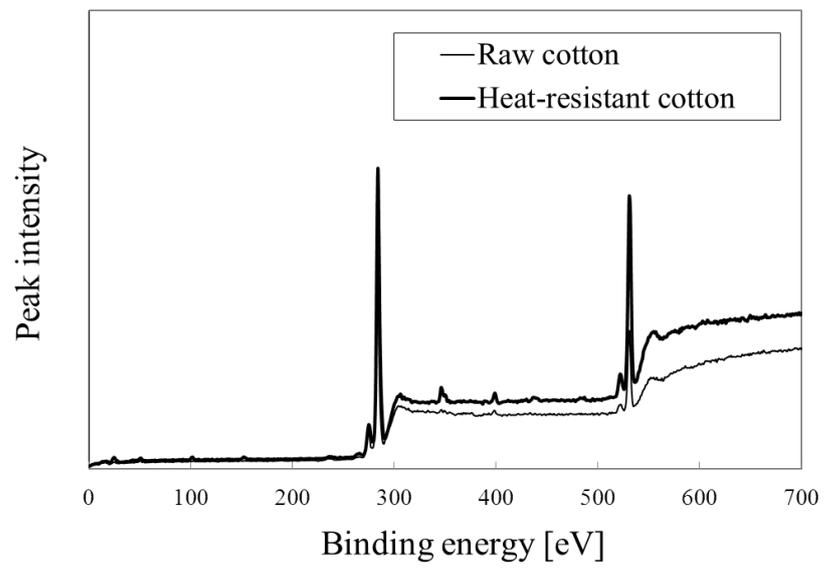


Fig.3-6 (a) XPS spectrum of the cotton fiber before and after TEOS treatment

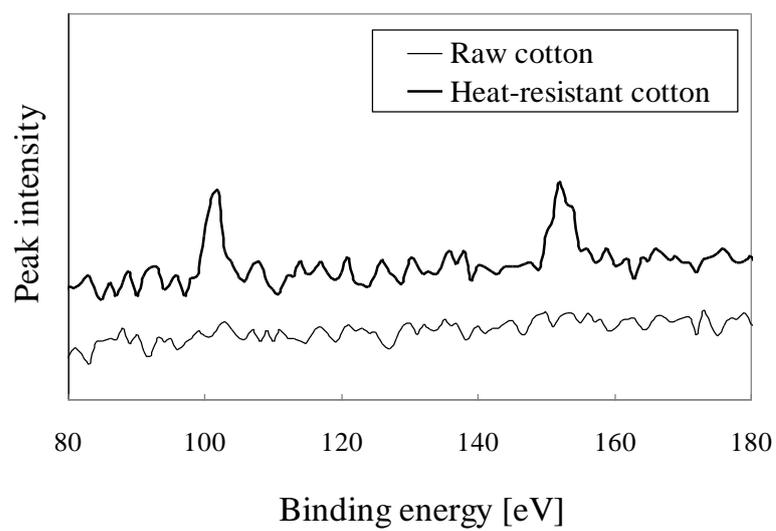


Fig.3-6 (b) Zoomed graph of XPS spectrum of the cotton fiber before and after TEOS treatment

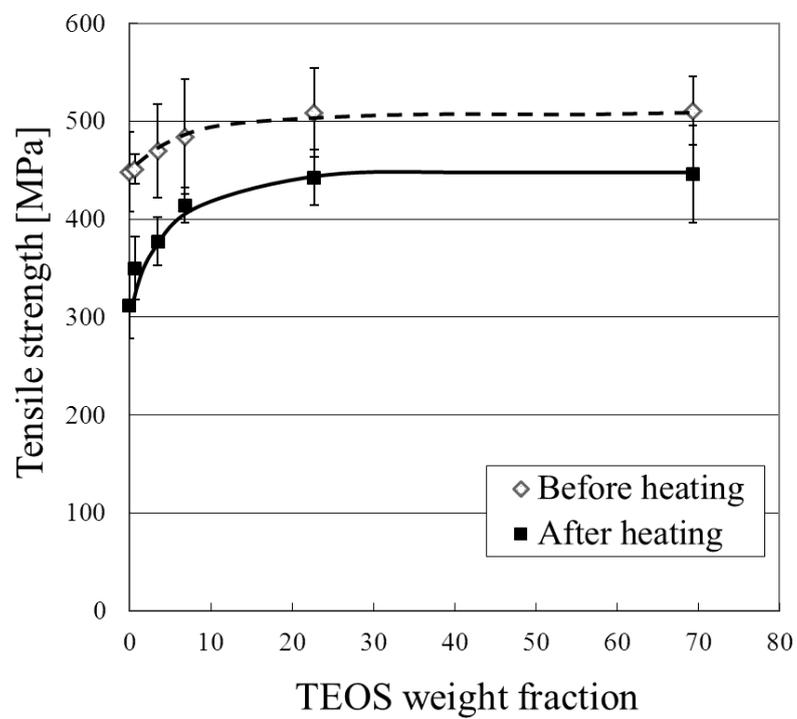


Fig.3-7 Tensile strength of TEOS treated single cotton fiber before and after heating (heating temperature : 180 °C, heating period : 15 min)

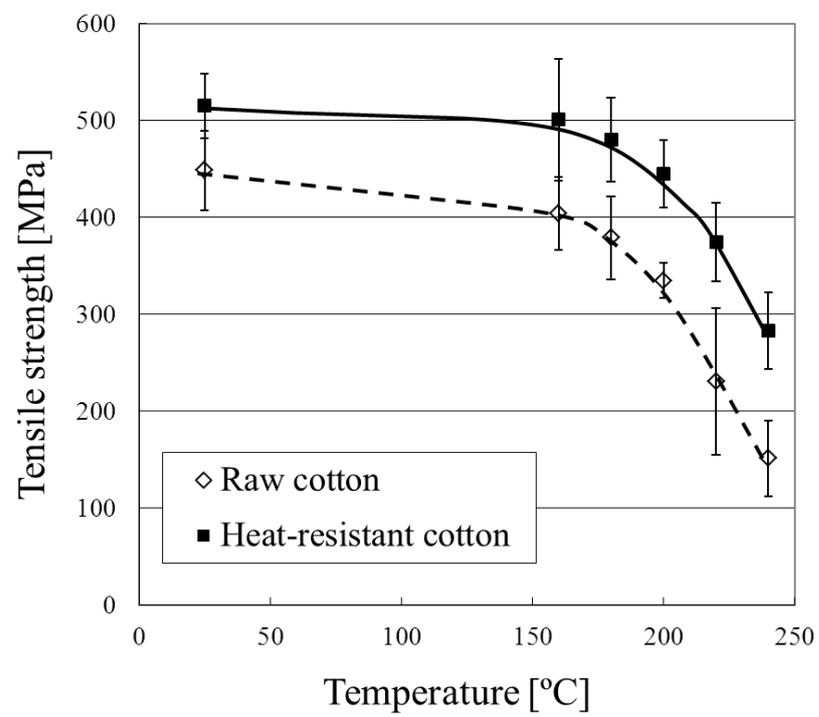


Fig.3-8 (a) Tensile properties of single cotton fiber
 (Tensile strength of single cotton, heating period : 5 min)

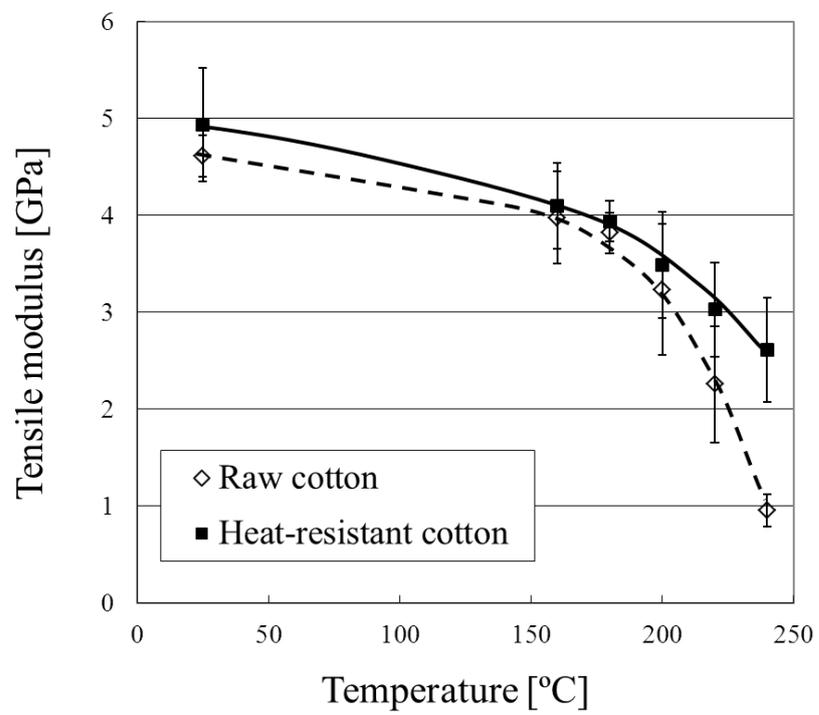


Fig.3-8 (b) Tensile properties of single cotton fiber

(Tensile modulus of single cotton, heating period : 5 min)

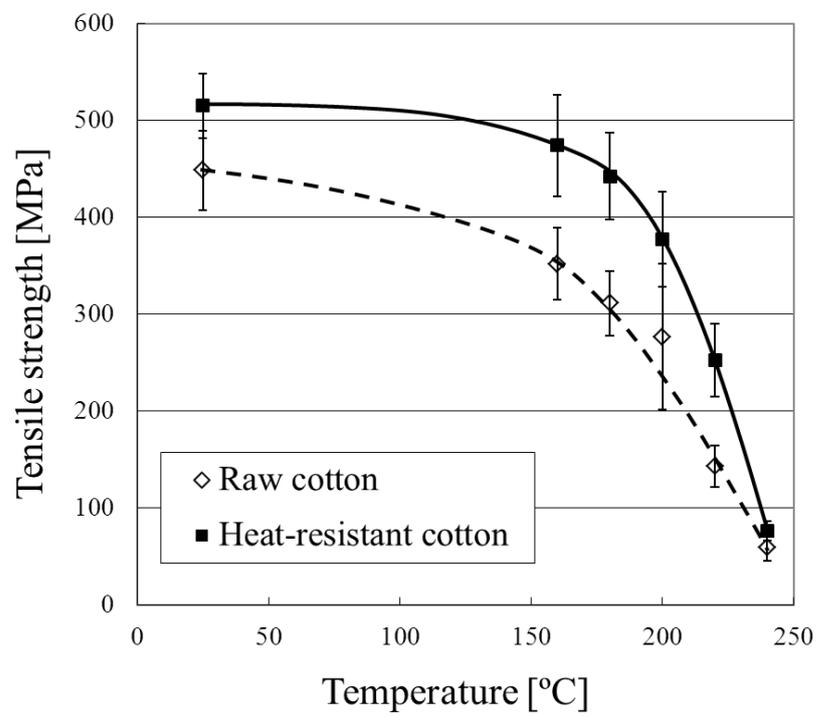


Fig.3-8 (c) Tensile properties of single cotton fiber

(Tensile strength of single cotton, heating period : 15 min)

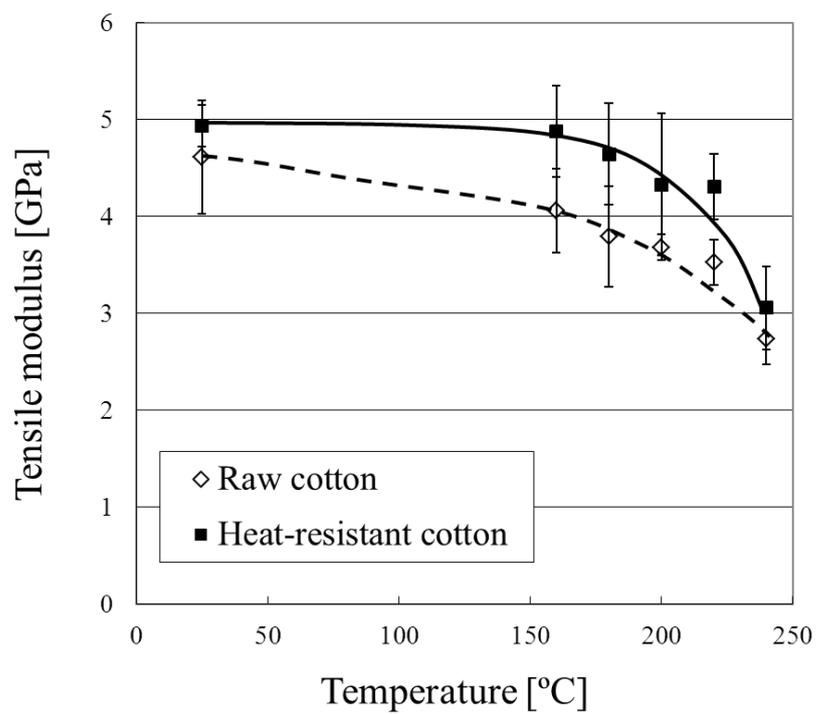


Fig.3-8 (d) Tensile properties of single cotton fiber

(Tensile modulus of single cotton, heating period : 15 min)

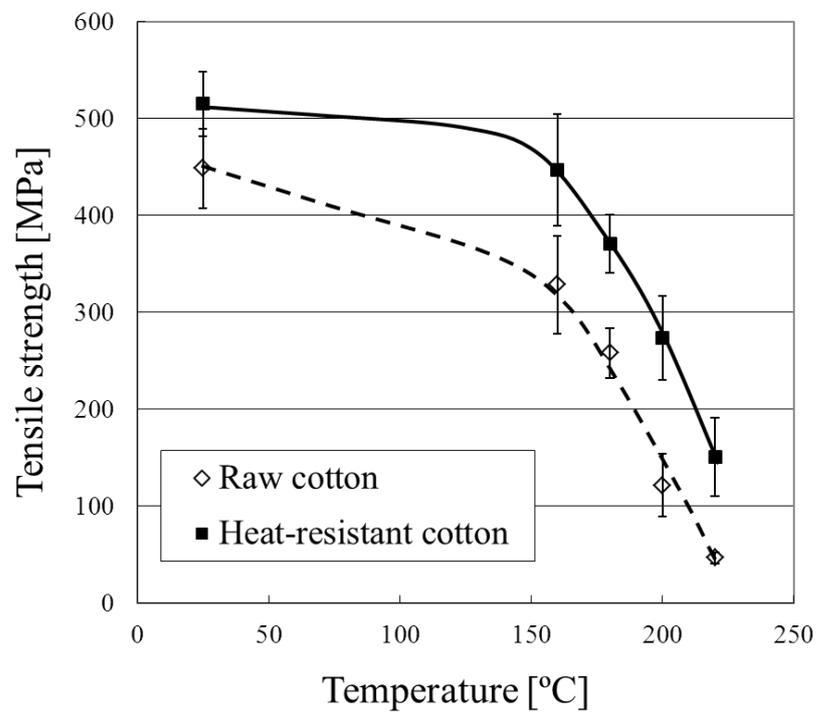


Fig.3-8 (e) Tensile properties of single cotton fiber
(Tensile strength of single cotton, heating period : 30 min)

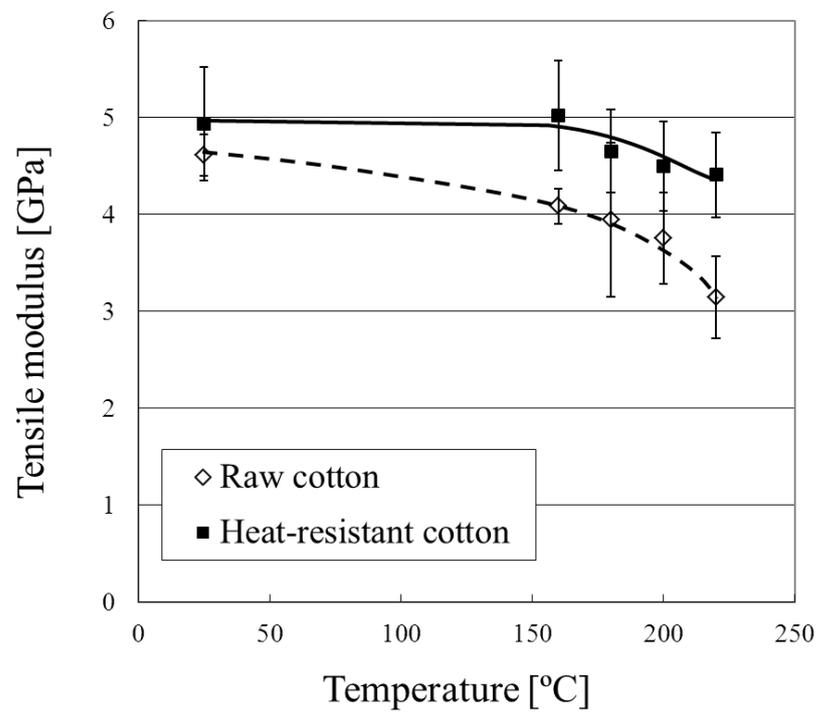


Fig.3-8 (f) Tensile properties of single cotton fiber
(Tensile modulus of single cotton, heating period : 30 min)

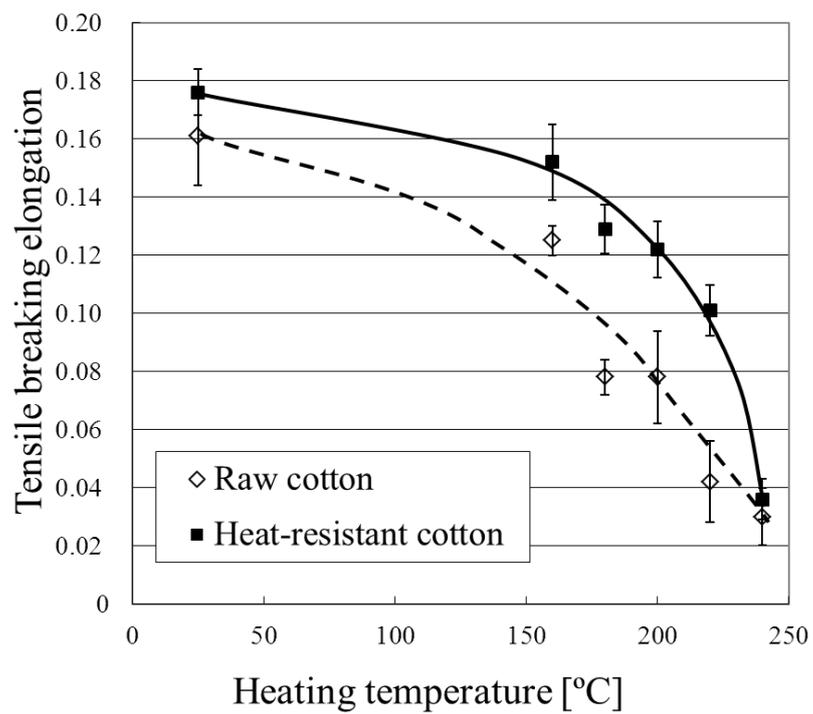


Fig.3-9 Tensile breaking elongation of single cotton fiber
(heating period : 15 min)

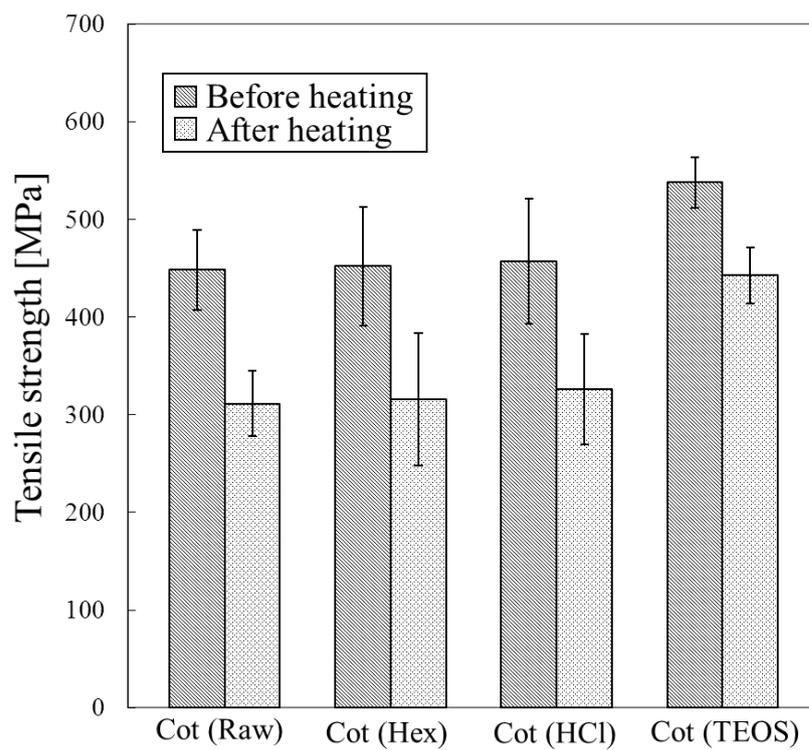


Fig.3-10 Relationship between tensile strength of single cotton fiber and treating compounds

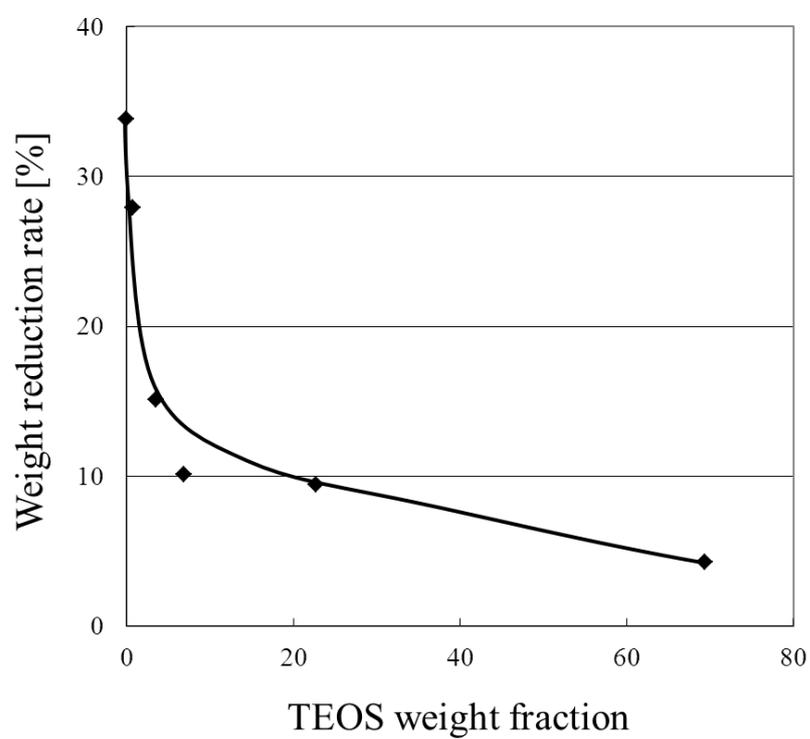


Fig.3-11 Weight reduction rate of cotton as a function of TEOS weight fraction (heating temperature : 260 °C, heating period : 60 min)

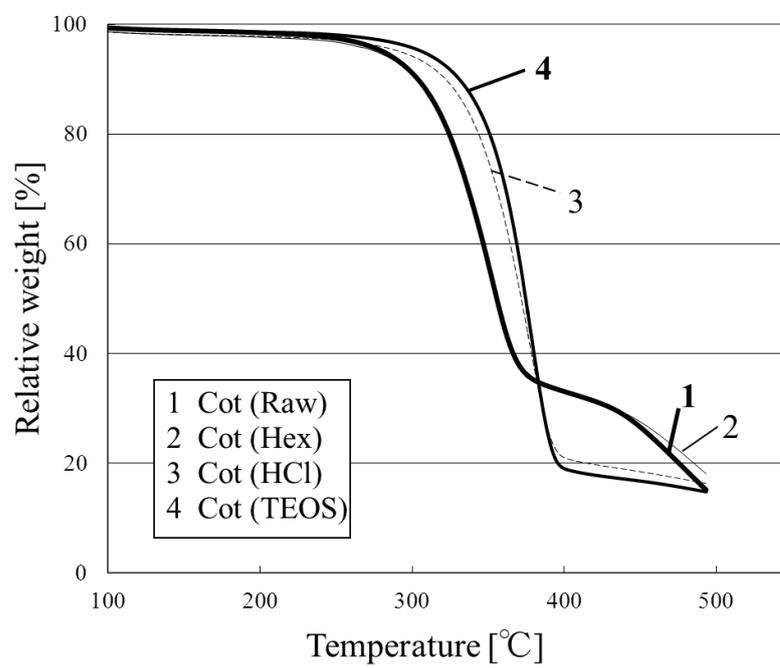


Fig.3-12 TG curve of cotton

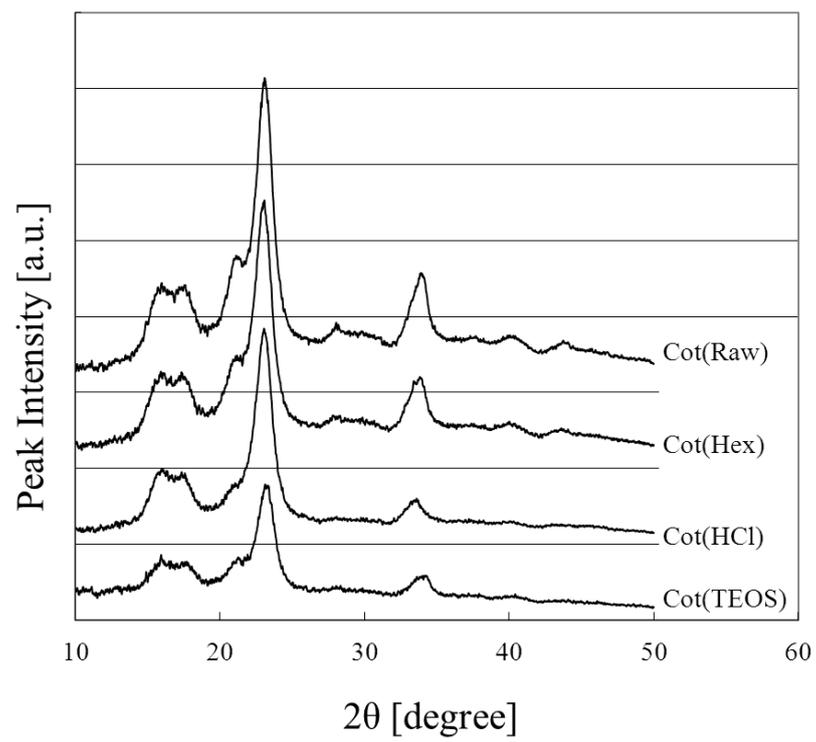


Fig.3-13 X-ray diffraction intensity profile of cotton

Table 3-1 Degree of crystallinity, crystal size, and anisotropic factors of Cot(Raw), Cot(Hex), Cot(HCl) and Cot(TEOS)

	Cot(Raw)	Cot(Hex)	Cot(HCl)	Cot(TEOS)
Degree of crystallinity(%)	81.1	81.7	81.5	76.1
Crystal size(Å)	65.1	64.6	68.1	64.1
Anisotropic Factor ($I_{0^\circ} / I_{90^\circ}$)	4.15	4.13	4.12	4.29

第4章

耐熱処理したコットン繊維を用いた繊維強化複合材料の
機械的特性

4.1 緒言

第 1 章に述べたように繊維強化複合材料は近年急速に普及しつつある。中でもガラス繊維や炭素繊維は、その高い機械的特性から強化材として幅広く活用されている[1-3]。しかしガラス繊維や炭素繊維で強化した複合材料は非生分解性であり、その高い強度から廃棄時の破砕に高いコストを要する、さらに、強化繊維が焼却炉を損傷させることから一般の焼却炉で焼却処分が困難という欠点を有する[4, 5]。そのため、埋め立て処分場余地の逼迫や廃材の不法投棄といった問題を引き起こしている。このような問題点の解決策の一つとして近年では繊維強化プラスチックにおいても、天然素材の利用が注目されている。特に、繊維強化複合材料において天然のコットン繊維を強化材に用い、熱可塑性樹脂をマトリックスに用いた複合材料の開発も進められている[6-9]。

前章では、コットン繊維の熱劣化を抑制する手段について検討し、単繊維の引張強度評価の結果から、コットン繊維をケイ素化処理することにより耐熱性が向上することを明らかにした。しかし実際の複合材料への応用を考える上では、コットンなどのセルロース繊維に耐熱処理を施すことがセルロース繊維強化複合材料の機械的特性へどのような影響を及ぼすかを確認する必要がある。そこで本章では、前章の手法により耐熱処理を施したコットン繊維を用いて繊維強化複合材料を成形し、その機械的特性を検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 使用材料

本章では繊維強化複合材料の成形に用いるセルロース繊維として、前章と同様に工業的に広く使用されているコットン繊維を用いた。今回用いたコットン繊維の平均繊維長は 27.1mm、平均繊維径は 19.5 μm であった。耐熱処理前のコットン繊維を以後は「未処理コットン繊維」と表記する。また、前章

の手順により耐熱処理を施した繊維を「耐熱性コットン繊維」と表記する。

未処理コットン繊維および耐熱性コットン繊維を用いて繊維強化複合材料を成形する際のマトリックス材としては、汎用の熱可塑性樹脂で融点が比較的低い、ポリプロピレン(PP)を用いた。その際、コットン繊維と混合して成形する時に均一に混合しやすい、繊維状のポリプロピレン（以下 PP 繊維とする）を用いた。PP 繊維はダイワボウポリテック(株)から購入した(商品名 PZ, 繊度 6.7dtex, 繊維長 64mm)。その外観を Fig.4-1 に示す。

4.2.2 繊維強化複合材料の成形方法

繊維強化複合材料の成形方法を以下に記す。まず、所定量の耐熱性コットン繊維または未処理コットン繊維と PP 繊維をあらかじめ手で軽く混ぜ合わせた後に、反毛用のサンプルカードローラー機 ((有)大和機工製) に投入し反毛操作を 3 回繰り返す事で、両繊維を均一に混ぜ合わせた予備成形体を作製した。Fig.4-2 にカードローラー機を示す。次に、この予備成形体をあらかじめ加熱した金型 (Fig.4-3) 内で加熱圧縮し、PP を溶融させて複合材料を成形した。得られた成形品の密度は $0.97\sim 1.05\text{g/cm}^3$ であった。得られた成形品の外観を Fig.4-4 に示す。複合材料の特性に大きく影響を与える成形条件として、成形品中の繊維含有率 (C wt%)、成形時間 (t min)、成形温度 (T °C) の 3 条件に着目し、これらの組み合わせ M(C, t, T)の影響を検討した。この時、繊維含有率 C は 20 および 40、成形時間 t は 5~60、成形温度 T は 170~220 の範囲で変化させた。また、成形品内部の樹脂および繊維の状態を考察するため、成形条件 M(40, 15, 180), M(40, 5, 180), M(40, 15, 170)および M(20, 5, 180)で成形した試料の切断面を 4.2.3 述べる走査型電子顕微鏡により観察した。

4.2.3 繊維強化複合材料の引張試験

成形したコットン繊維強化複合材料についてコットン繊維の耐熱処理が繊

維強化複合材料の機械的特性におよぼす影響を引張試験により検討した。

引張試験は JIS K 7113 (プラスチックの引張試験方法) [10]に基づいて、卓上形精密万能試験機(AGS-J, 島津製作所製)を用いて行った。試験片のサイズは Fig.4-5 に示すように 100×10×1mm とし、つかみ具間距離 70mm, 試験速度 20mm/min とし、破断するまでの荷重と変位を測定した。

4.2.4 SEM による繊維強化複合材料の断面観察

複合材料においては強化繊維と樹脂の間の接着性が成形品の機械的特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、引張試験後の試料の破断面を SEM により観察した。

測定するコットン繊維強化複合材料にイオンコーター (E-1010, 日立製作所製) を用い、蒸着電流 20mA で 5 分間金を蒸着して SEM 用試料とした。SEM 装置は S-3000(日立製作所製) を用いた。

4.3 結果および考察

4.3.1 繊維強化複合材料の引張破断面

繊維をプラスチックの強化材として用いる際に、強度や耐熱性などの特性を向上させる目的であらかじめ化学処理もしくは表面コーティングを施す試みが行われているが、その結果として繊維と樹脂の間の接着性が低下する場合もある[11]。したがって繊維と樹脂間の接着性は非常に重要となる。そこで、今回用いた耐熱性コットン繊維と PP 樹脂間の接着性を検討するため、成形品の引張破断面を SEM により観察した。その写真を Fig.4-6 に示す。写真から明らかのように、未処理コットン繊維もしくは耐熱性コットン繊維を用いた成形品の引張破断面において、いずれも切断された繊維と樹脂の間に空隙があることが観察された。このことから、今回の処理ではコットン繊維と PP 樹脂間の接着性の向上には大きな寄与はないと考えられる。

4.3.2 繊維強化複合材料の引張特性

4.3.2.1 強化繊維の含有率が複合材料の引張特性におよぼす影響

Fig.4-7 に加熱温度 180℃，加熱時間 15 分で成形した複合材料に対して，未処理コットン繊維の含有率と複合材料の引張強度の関係を示す．図から明らかかなように，強化繊維であるコットン繊維の含有率が 40wt% の時，複合材料の強度が最も大きくなる．これは，コットン繊維の含有率が 40wt% より低いと強化繊維の量が少ないため，複合材料の強度が低くなったものと考えられる．また，コットン繊維の含有率が 40wt% より高い条件では，コットン繊維の量が多くなるとともに PP 樹脂の量が少なくなり，PP 樹脂のコットン繊維間への含浸が不十分となり，複合材料の強度が低くなったものと考えられる．以降はコットン繊維の含有率が 40wt% の場合を代表として複合材料の諸特性について検討を行う．

4.3.2.2 耐熱処理の有無が複合材料の引張特性におよぼす影響

コットン繊維強化複合材料において，耐熱性コットン繊維を用いた場合は未処理コットン繊維を用いた場合とは最適な成形時間が異なる可能性がある．そこで，繊維含有率 40wt%，成形温度 180℃ の条件において，成形時間と繊維強化複合材料の引張強度および弾性率の関係を調べた．Fig.4-8 および Fig.4-9 にそれぞれの結果を示す．図から明らかかなように，耐熱性コットン繊維を用いた成形品は未処理コットン繊維を用いた成形品と比べて引張強度および弾性率が向上した．これは，3.3.3.2 で述べたように，コットン繊維自身が耐熱処理により強度および弾性率が向上したため，耐熱性コットン繊維強化複合材料の強度および弾性率も未処理コットン繊維強化複合材料より向上したと考えられる．また，成形品の引張強度および弾性率が最大値をとる成形時間が存在している．この原因を考察するため，成形品の切断面を観察し

た. Fig.4-10 に成形品の切断面の SEM 写真を示す. Fig.4-10(a), M(40, 15, 180), では切断面は平滑で強化繊維が点在しており, 気泡はほとんど観測されない. 一方, 成形時間の短い Fig.4-10 (b), M(40, 5, 180) では, 断面上に複数の大きな気泡が存在していることから, PP の熔融が不十分で, PP が繊維間へ含浸しきれていないことが分かる. このことから, 成形時間が短い場合繊維間への樹脂の含浸不良により引張強度および弾性率が低かったと考えられる, 一方, 成形時間が長い場合は繊維の熱劣化の影響が大きくなるため引張強度および弾性率が低くなったものと考えられる. 引張強度および弾性率が最大値をとる成形時間は未処理コットン繊維強化複合材料では 15 分であるのに対し, 耐熱性コットン繊維強化複合材料では 30 分であった. これは, 耐熱性コットン繊維強化複合材料では繊維の熱劣化が少ないため, より長い成形時間でも Cotton の機械的特性低下を抑えつつ, 樹脂の含浸を進行させることができたからと考えられる.

次に, 繊維含有率 20wt%, 成形温度 180°Cにおける成形時間と成形品の引張強度および弾性率の関係を Fig.4-11 および Fig.4-12 に示す. 繊維含有率 40wt%の場合と比べると全ての成形時間において引張強度および弾性率は低くなっている. 一方, 繊維含有率 40%の場合とは異なり成形時間が変化しても機械的特性のピークは生じていない. Fig.4-10 (c), M(20, 5, 180), は Fig.4-10 (a), M(40, 15, 180), と同様に切断面上に気泡がほとんど観察されず, 繊維含有率 20wt%の時は成形時間 5 分で樹脂が充分含浸していることが分かる. これは, 強化繊維の含有率が低い場合は樹脂の強化繊維間への含浸がより容易なため成形に長い時間を要せず, 今回の系では最も成形時間の短い 5 分で充分含浸ができたと考えられる. またそのため, それ以上長い時間成形しても成形品中の樹脂の含浸性向上による機械的特性向上の効果は少なく繊維の熱劣化による機械的特性低下の影響が大きかったと考えられる. 次に, 繊維含有率 40wt%, 成形時間 15 分における成形温度と繊維強化複合材料の引張強度

および弾性率の関係をそれぞれ Fig.4-13 および Fig.4-14 に示す。図から明らかかなように、いずれの成形温度においても耐熱性コットン繊維を用いた成形品の引張強度および弾性率は未処理コットン繊維を用いた成形品より向上した。Fig.3-8 よりコットン繊維自体は加熱温度 220°C以下では耐熱処理した方が強度および弾性率が高いことから、今回の成形条件では複合材料として成形する場合においても繊維のケイ素化処理による耐熱性向上の効果は保たれていると考えられる。また、引張強度および弾性率はいずれの成形品も成形温度 180°Cの時に最大値を取る。成形温度が 180°Cより低い場合、Fig.4-10(d), M(40, 15, 170),では Fig.4-10(b), M(40, 5, 180)と同様に断面上に複数の大きな気泡が存在しており、PP の含浸不足による成形不良が原因で引張強度および弾性率が低下したと考えられる。一方、成形温度が 180°Cより高温になると繊維の熱劣化により得られた成形品の引張強度および弾性率が低下したと考えられる。

また、熱負荷が繊維および繊維強化複合材料の強度の変化割合に及ぼす影響を検討するために、強度保持率を検討した。ここで、繊維および繊維複合材料の強度保持率を比較するために、それぞれの材料の加熱温度 180°Cおよび成形温度 180°Cの時の強度を基準(強度保持率 100%)とした。

繊維と繊維強化複合材料の強度保持率と加熱温度の関係を Fig.4-15 に示す。図から明らかかなように、複合材料の強度保持率は繊維単体の強度保持率より高く、また加熱温度が高くなるといずれの材料も強度保持率が低下するが、それぞれの材料の強度保持率の順序は変わらないことがわかる。これは、今回作製した複合材料では実験の温度範囲内でコットンより熱による強度低下を起こしにくい PP 樹脂をマトリクスとして用いているため、複合材料の方が繊維単体と比べ加熱による強度保持率が高くなったと考えられる。また、基準とした 180°Cより高いいずれの加熱温度においても耐熱性コットン繊維強化複合材料の強度保持率は未処理コットン繊維強化複合材料の強度保持率よ

り高いことがわかる。これは、コットン繊維の耐熱処理により加熱に対する強度保持率が向上し、この効果が樹脂と混合して成形する際にも保たれることを示していると言える。

4.4 結言

本章においては、前章で作製した耐熱性コットン繊維を複合材料として成形した場合の成形品の機械的特性への影響を検討する目的で、耐熱性コットン繊維強化 PP 複合材料を成形した。成形品の引張試験より、成形温度 170~220℃、成形時間 5~60 分の条件において未処理コットン繊維を用いた成形品と比べて耐熱性コットン繊維を用いた成形品では成形時の熱負荷による強度低下が抑えられることを示した。また、コットン繊維に耐熱処理を施すことで複合材料成形時の繊維の熱劣化を抑制できることから、成形により長い時間をかけることが可能になり、その結果、樹脂の強化繊維間への含浸性を高めた機械的特性の高い複合材料が成形できることを明らかにした。

参考文献

1. Takahashi, J.: J. Soc. Automot. Eng. Jpn., 59(11), 17 (2005)
2. Kobayashi, H.: J. Jpn. Soc. Compos. Mater., 25(1), 3 (1999)
3. Kondo, T., Yamamoto, R. and Hattori, M.: Jpn. Plast. Age, 43(4), 127 (1997)
4. Liu, X. Dai, G. J, Chem. Eng, 4(21), 586 (2007)
5. Kimura, T.: J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 50(10), 1158 (2001)
6. Takagi, H. Okubo, K. and Goda, K.: J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 55(4), 438 (2006)
7. Kimura, T. Kataoka, Y., Kondo, Y. and Takahashi, T.: J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 49(1), 111 (2000)
8. Kurasaka, M., Matsuoka, T., Sakaguchi, K. and Fujita, H.: J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 53(5), 539 (2004)
9. Itakura, M.: J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 60(1), 79 (2011)
10. Japanese Standards Association: JIS Handbook “Plastics”, Japanese Standards Association, (2012)
11. S. Thitithanasarn, K. Yamada, U. Ishiaku, H. Hamada1: Applied Polymer Science, 127(4), 2952 (2013)



Fig.4-1 Matrix resin source of fiber reinforced composite material
(PP fiber)



Fig.4-2 Carding machine with cotton/PP mixture fiber

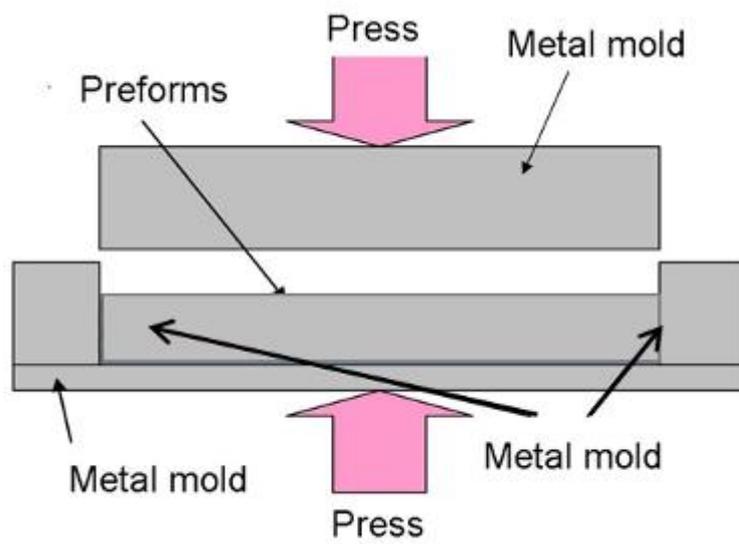


Fig.4-3 Scheme of compression molding

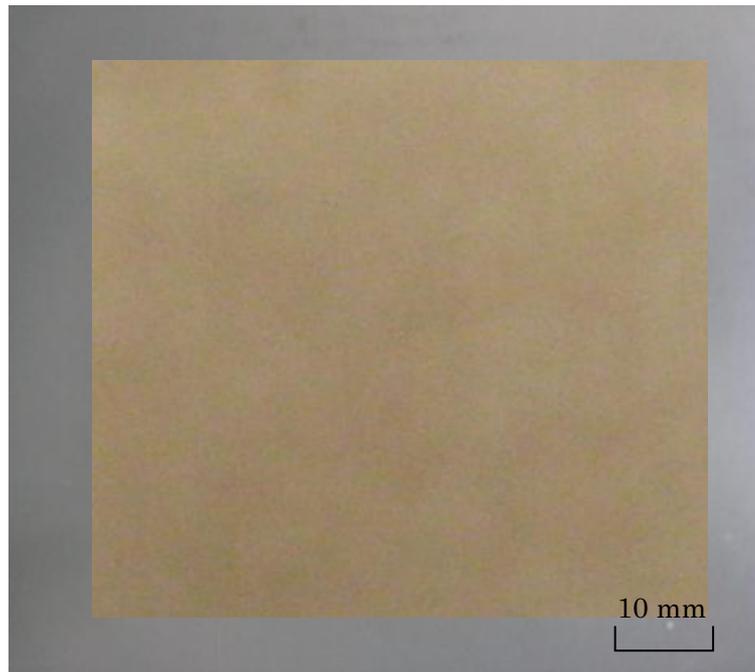


Fig.4-4 Molded heat-resistant cotton fiber reinforced PP composite
(Molding temperature 180 °C, molding period 15 min,
content ration of cotton fiber 40wt%)

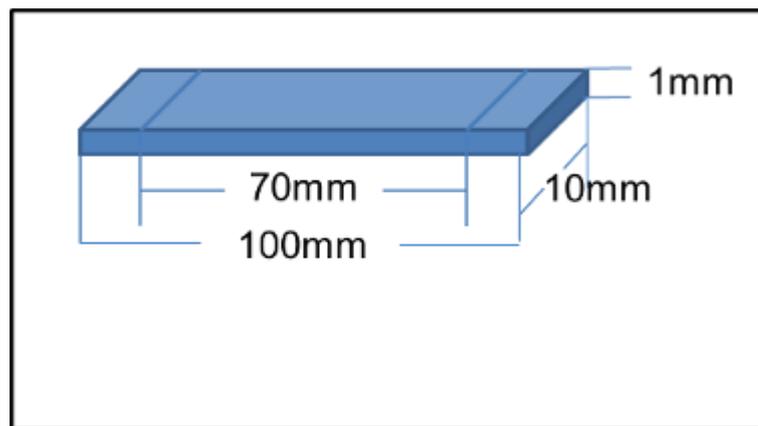


Fig.4-5 Size of specimen

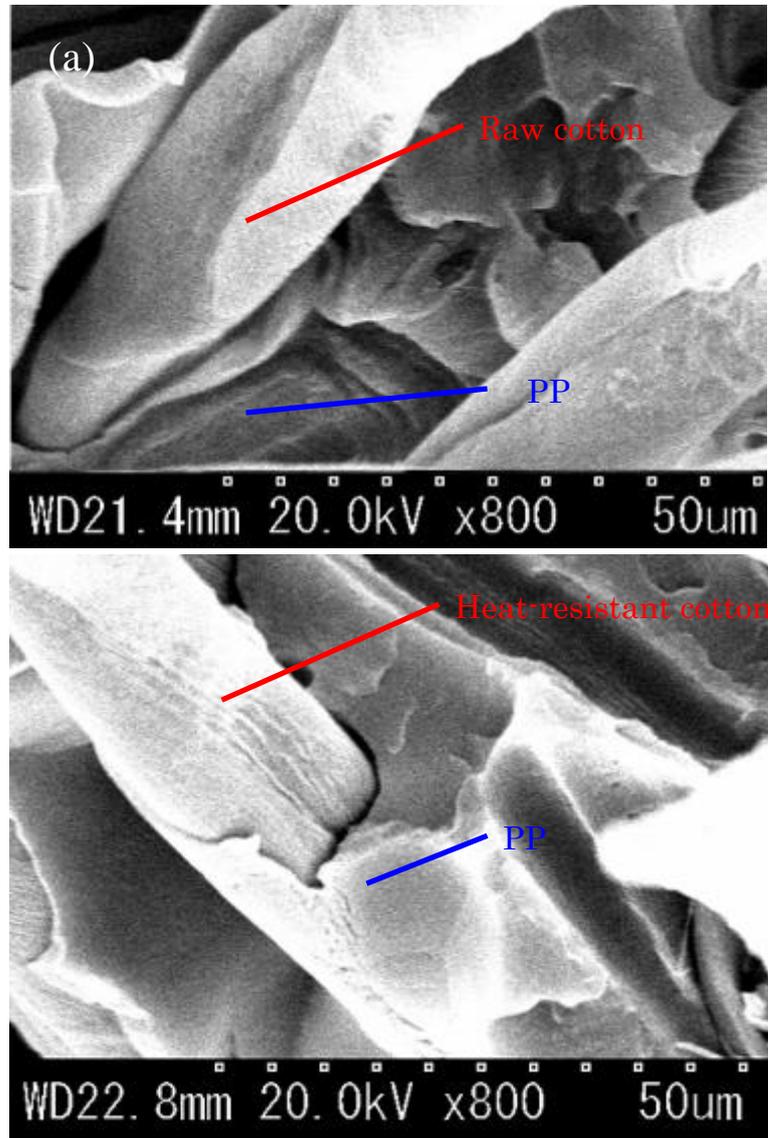


Fig.4-6 SEM photographs of fracture cross section of composite materials, (a) raw cotton (b) heat-resistant cotton

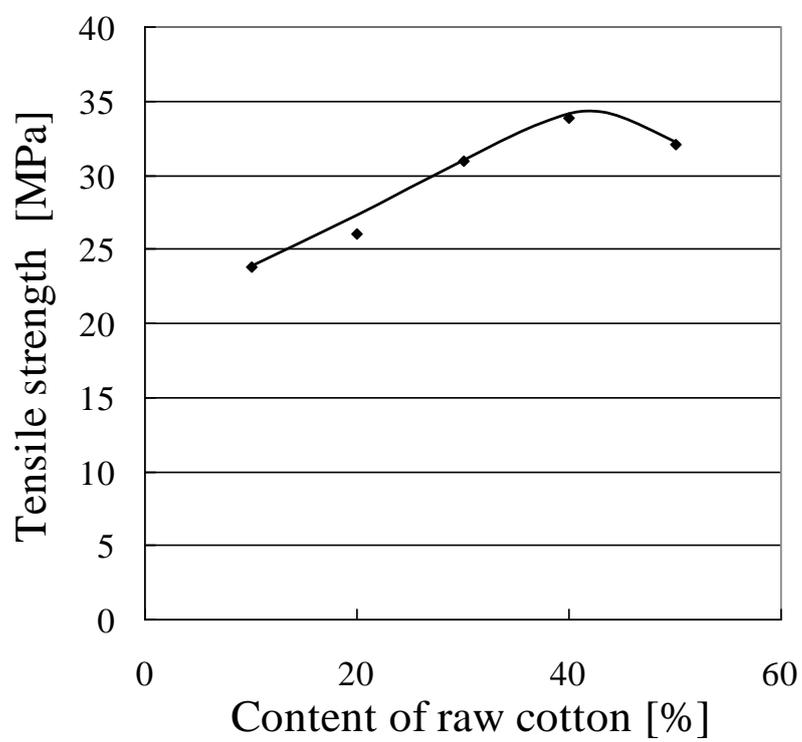


Fig.4-7 Relationship between content of raw cotton and tensile strength of composite

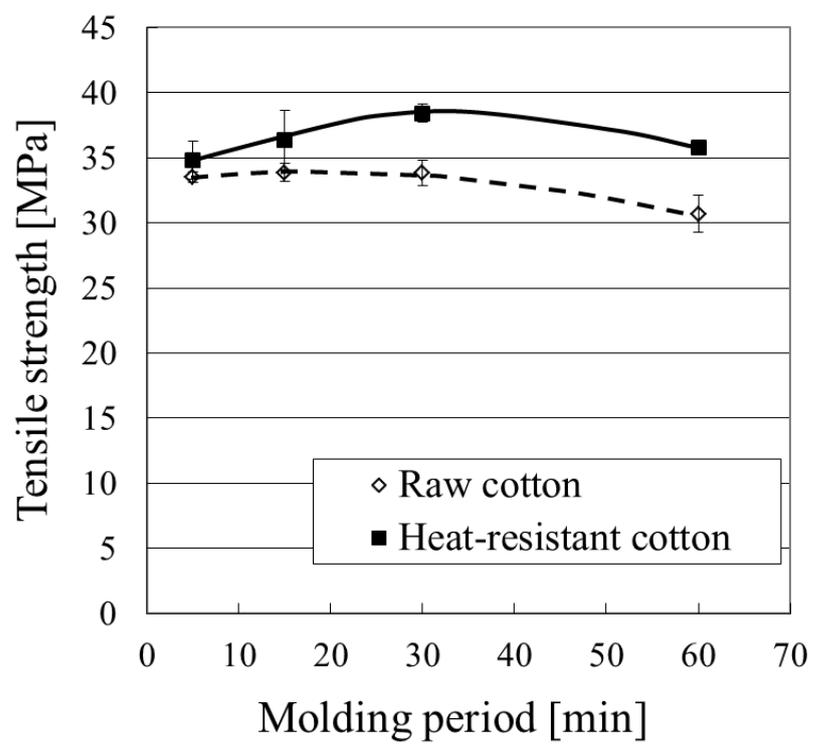


Fig.4-8 Relationship between molding period and tensile strength of composite materials

(fiber content : 40wt%, molding temperature : 180 °C)

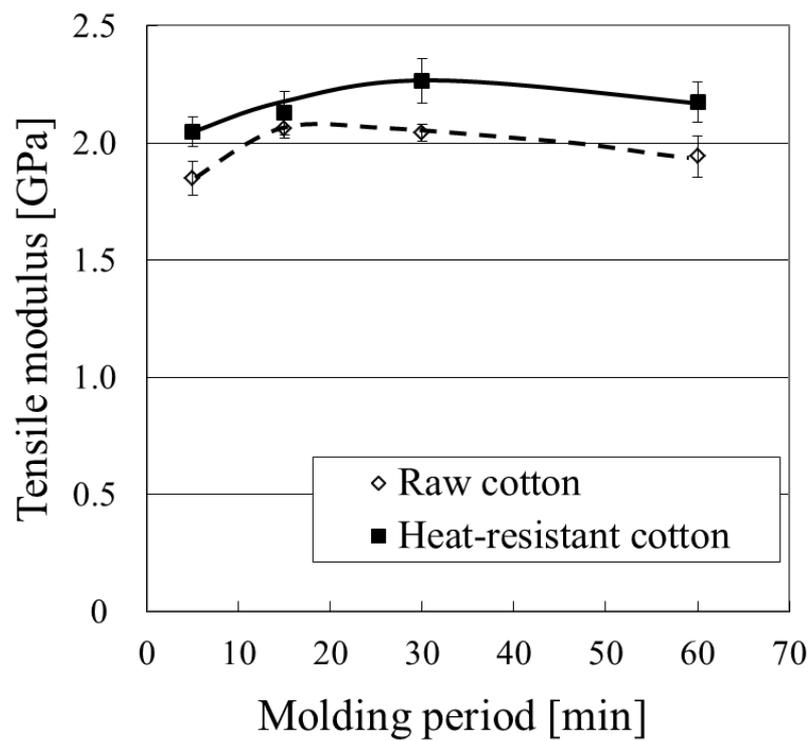


Fig.4-9 Relationship between molding period and tensile modulus of composite materials

(fiber content : 40wt%, molding temperature : 180 °C).

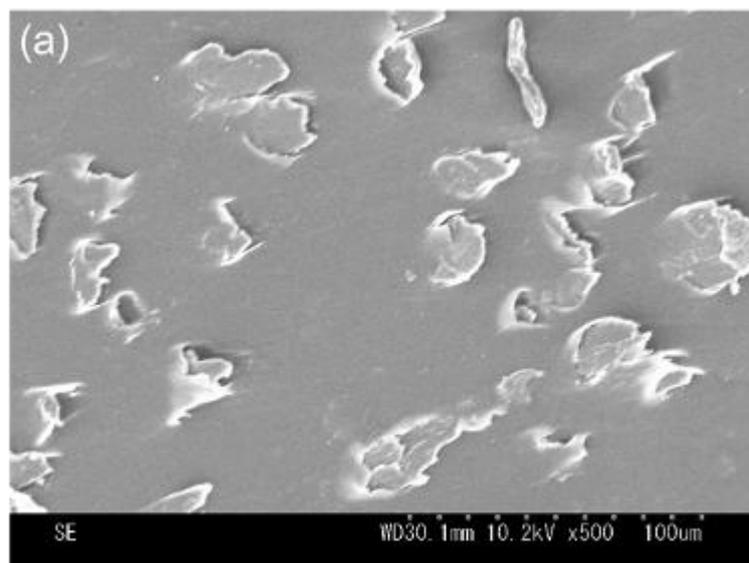


Fig.4-10 (a) SEM photograph of cut surface of heat-resistant cotton fiber reinforced composite material [M (40, 15, 180)]

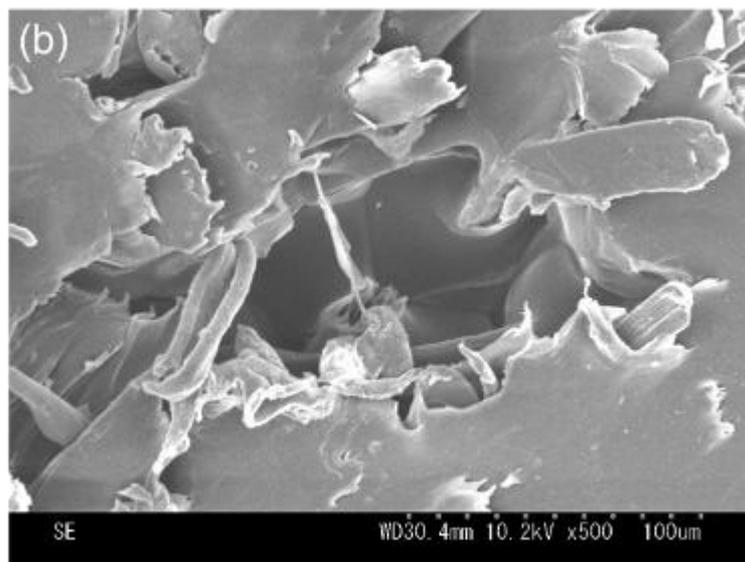


Fig.4-10 (b) SEM photograph of cut surface of heat-resistant cotton fiber reinforced composite material [M (40, 5, 180)]

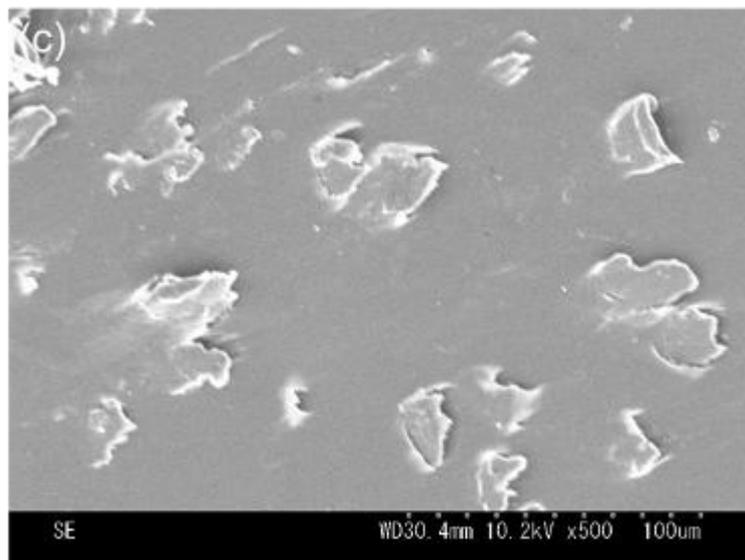


Fig. 4-10 (c) SEM photograph of cut surface of heat-resistant cotton fiber reinforced composite material [M (20, 5, 180)]

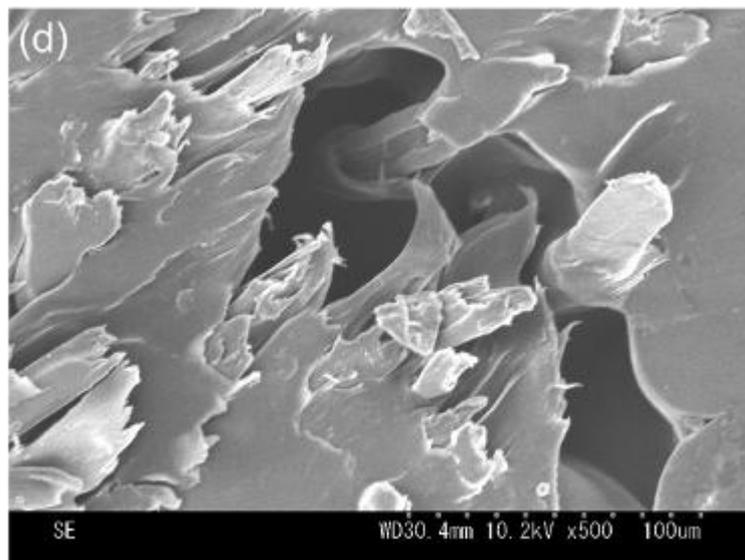


Fig. 4-10 (d) SEM photograph of cut surface of heat-resistant cotton fiber reinforced composite material [M (40, 15, 170)]

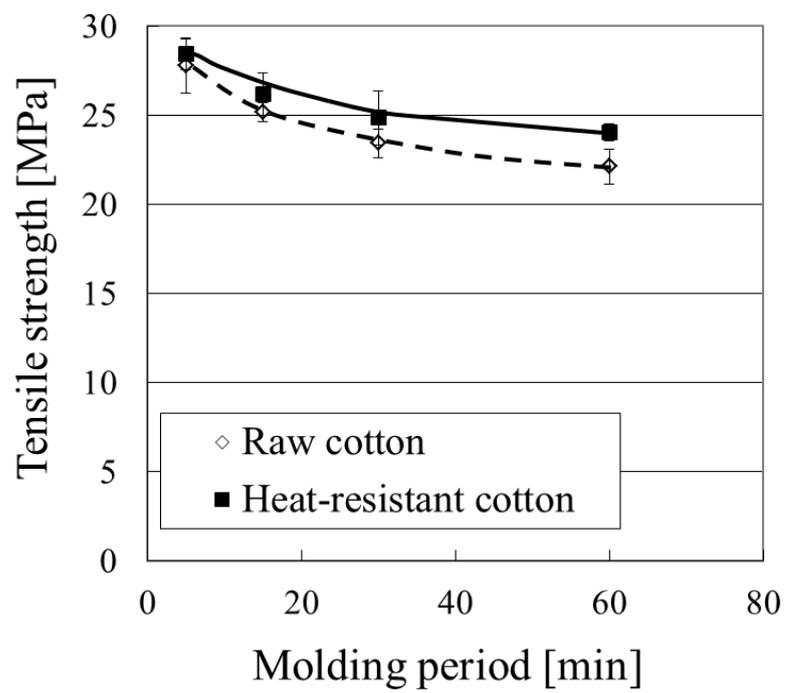


Fig.4-11 Relationship between molding period and tensile strength of composite materials

(fiber content : 20wt%, molding temperature : 180 °C)

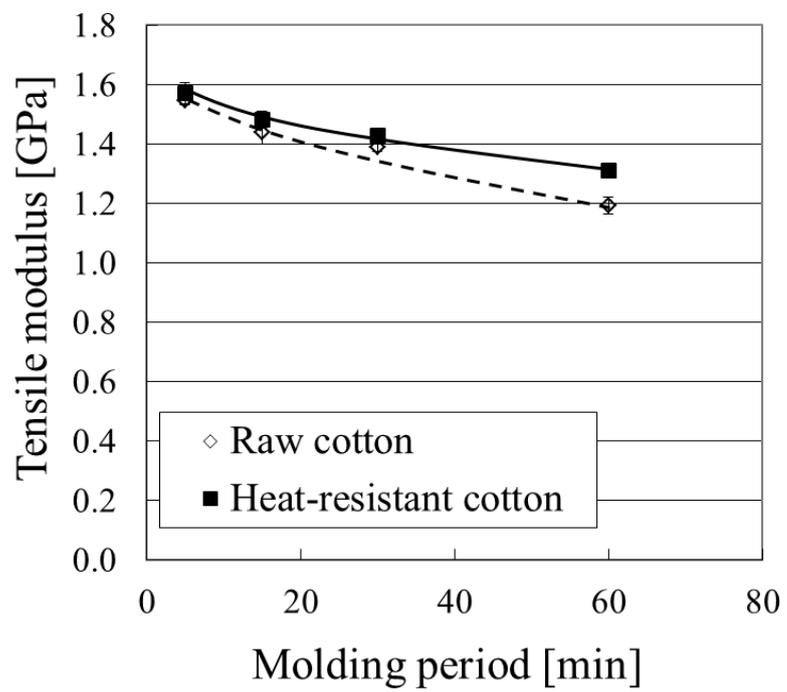


Fig.4-12 Relationship between molding period and tensile modulus of composite materials.

(fiber content : 20wt%, molding temperature : 180 °C).

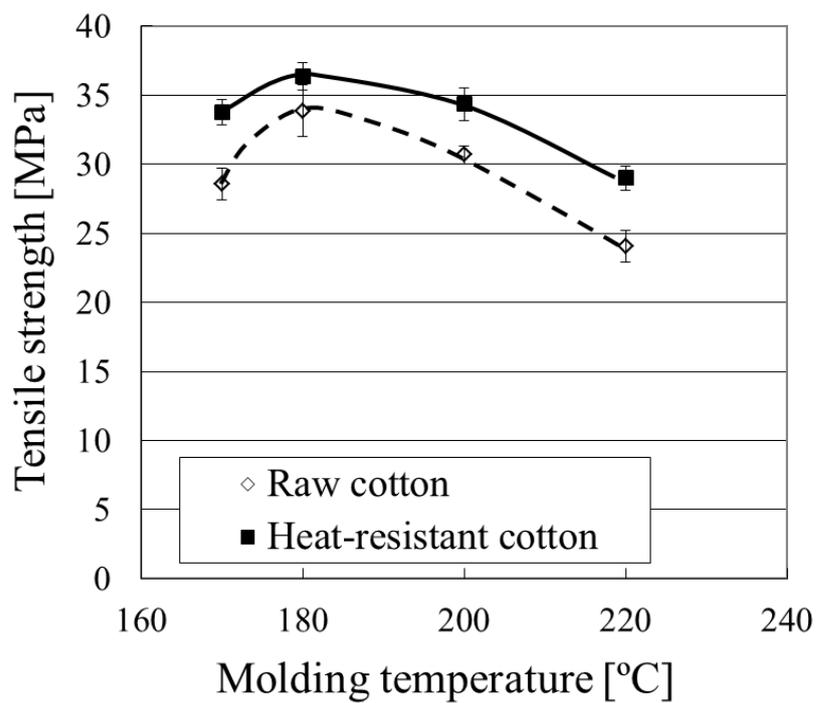


Fig. 4-13 Relationship between molding temperature and tensile strength of composite materials (fiber content : 40wt%, molding period : 15 min)

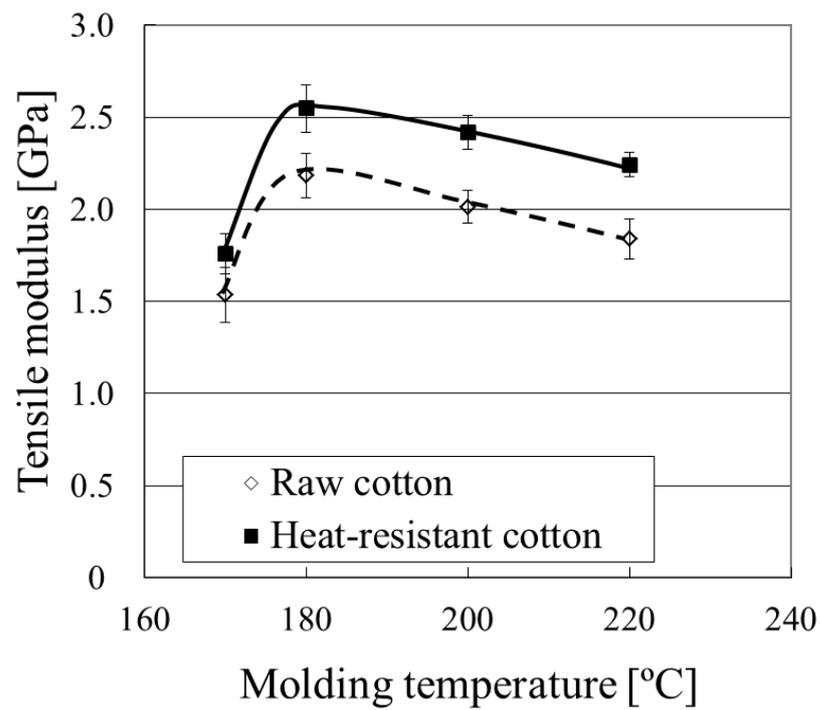


Fig. 4-14 Relationship between molding temperature and tensile modulus of composite materials (fiber content : 40wt%, molding period :15 min)

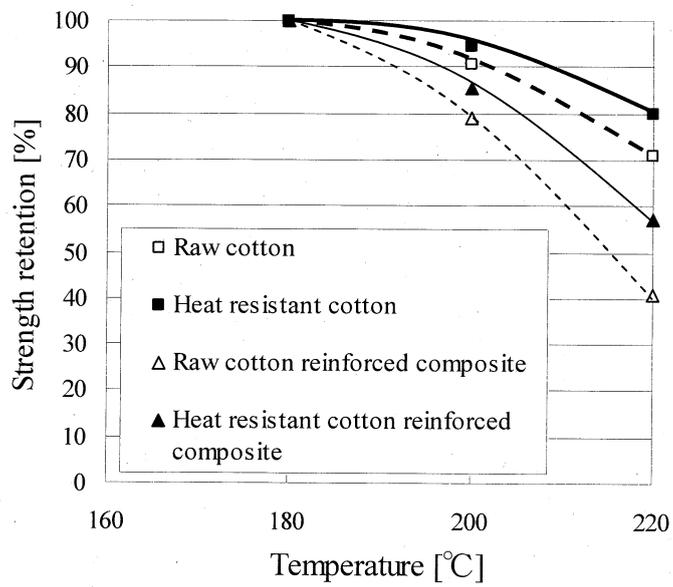


Fig. 4-15 Relationship between temperature and strength retention of composite materials and fiber (fiber content : 40 wt%, molding period :15 min)

第5章

耐熱処理したコットン繊維を用いた繊維強化複合材料の
色特性と機械的特性

5.1 緒言

本論文の第2章では、植物繊維に熱負荷を与えた際の繊維の機械的特性と色特性の関係を解明した。さらに、第3章では植物繊維の熱負荷による強度低下を抑制するため、コットン繊維を用いてケイ素化处理することにより耐熱性コットン繊維を作製した。しかし、第3章で行った耐熱処理が熱負荷による繊維の色特性の変化に及ぼす影響は明らかになっていない。

また、前述のように複合材料の成形においては強化繊維の熱劣化による変色が大きな問題となっている。高分子は熱、光、化学薬品、微生物などの外的環境により劣化して変色するケースが多く、これまでも外的環境がどのように材料を変色させるかを調べる研究[1-3]が行われている。材料の変色とその時の物性変化の関係を調べる研究についてもいくつか行われているが[4, 5], 天然繊維複合材料成形時の熱負荷による変色と強度の関係を調べた研究は見当たらない。

そこで本章では、第3章と第4章で述べた耐熱性コットン繊維、および耐熱性コットン繊維を用いた繊維強化複合材料について、熱負荷による色特性変化、および熱負荷による機械的特性変化と色特性変化の関係について検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 使用材料

本章では耐熱処理の影響を検討するセルロース繊維として、前章と同じコットン繊維を用いた。

未処理コットン繊維および耐熱性コットン繊維を用いて繊維強化複合材料を作製する際のマトリックス材としては、前章と同じ繊維状のPP樹脂を用いた。

5.2.2 繊維強化複合材料の成形方法

繊維強化複合材料の成形方法としては 4.2.2 で述べた方法と同様であり、耐熱性コットン繊維または未処理コットン繊維と PP 繊維を混ぜ合わせた後、あらかじめ加熱した金型に入れて圧縮し、PP を熔融させて複合材料を成形した。得られた成形品の密度は $0.97\sim 1.05\text{g/cm}^3$ であった。

5.2.3 色特性測定および変色評価試験

セルロースや PP などの化合物が熱劣化すると材料の変色が発生する。そこで、第 3 章および第 4 章で作製したコットン繊維およびコットン繊維を強化材とする複合材料の熱劣化による色特性への影響を明らかにするために熱負荷を与えた試料について JIS Z 8729 [6] に基づき、分光測色計(CM-3600d, コニカミノルタ)を使用して測色した。5.2.3.1 および 5.2.3.2 に試料の詳細を述べる。

5.2.3.1 コットン繊維の測色

耐熱性コットン繊維および未処理コットン繊維について $160\sim 240^\circ\text{C}$ で 5~30 分間の熱負荷を与え、室温に戻した後の繊維の色について、分光測色計により測色し、熱負荷前の繊維の色を標準にして、熱負荷後の繊維の色との色差値 ΔE^* を算出した。

5.2.3.2 繊維強化複合材料の測色

耐熱性コットン繊維および未処理コットン繊維を用い、PP 繊維と混合して成形温度 $170\sim 220^\circ\text{C}$ 、成形時間 5~60 分の条件で成形した試料について分光測色計により測色し、後述する基準サンプルと成形品の色差値 ΔE^* を算出した。

5.3 結果および考察

5.3.1 熱負荷によるコットン繊維およびコットン繊維強化複合材料の色特性の変化および耐熱処理の影響

5.3.1.1 コットン繊維の熱負荷による色特性の変化

耐熱性コットン繊維および未処理コットン繊維について熱負荷付与前後の繊維の写真を Fig.5-1 に示す。また、加熱時間を 15 分に固定して加熱温度を変化させて得られた色差値 ΔE^* の結果を Fig.5-2 に示す。図から明らかなようにいずれの加熱温度においても耐熱性コットン繊維の熱負荷による変色の色差は未処理コットン繊維の変色の色差より小さいことがわかる。これは、未処理コットン繊維は熱劣化によりセルロース高分子中の水酸基脱離とそれとともに共役二重結合形成が生じやすいのに対し、耐熱性コットン繊維ではシロキサン結合によりコットン繊維表面の水酸基の脱離が抑制され、結果として形成される共役二重結合の量が少なくなり変色が抑制されたと考えられる。

5.3.1.2 複合材料の加熱成形による色特性の変化

繊維含有率 40wt%の耐熱性コットン繊維強化複合材料および未処理コットン繊維強化複合材料において成形温度 180°Cとした時の、成形時間と成形品の色の関係を検討した。その際、加熱圧縮成形前の試料はわた状のコットン繊維および PP 繊維の繊維集合体であり、加熱圧縮成形後とは表面形状や光の反射率が大きく異なることから、成形品間の色差を検討する際の標準としては不適當である。そこで、成形時間 5 分間で耐熱性コットンを用いて成形した試料の色を標準として他の成形品の色差値 ΔE^* を求めた。Fig.5-3 にその結果を示す。また、成形時間を 15 分とした時の成形温度と成形品の色の関係を、成形温度 170°Cで耐熱性コットンを用いた成形品の色を標準として求めた色差値 ΔE^* を Fig.5-4 に示す。図から明らかなように、同じ成形条件においては耐熱性コットン繊維を用いた成形品の ΔE^* は未処理コットン繊維を用いた成

形品の ΔE^* より小さいことがわかる。また Fig.5-2 と Fig.5-4 を比較すると、繊維単体と複合材料では ΔE^* は熱負荷に対して同じような傾向を示している。これは、PP のような透明な樹脂をマトリクスに用いた複合材料では強化繊維であるコットン繊維の色が複合材料にも反映されるためと考えられる。この際、強化繊維を含まず PP 繊維のみを用いて同様の加熱圧縮条件で成形した成形品では成形時の変色による色差値 ΔE^* は最大でも 2.6 であり今回の試験における複合材料色差値 ΔE^* と比べて小さいことから、PP の変色の影響はほとんどないと言える。また、PP 樹脂に包埋されても熱劣化による変色は抑えられないことが示され、今回の成形条件におけるコットン繊維の変色は周囲環境の空気などにはあまり影響されず、セルロース高分子自体の構造変化が生じていることが示唆される。以上の結果から、耐熱性コットン繊維強化複合材料の成形時では未処理コットン繊維強化複合材料の成形時と比べ変色が抑制される事が確認できた。

5.3.2 熱負荷によるコットン繊維およびコットン繊維強化複合材料の色特性の変化と引張特性の関係

5.3.2.1 熱負荷によるコットン繊維の色特性の変化および引張特性との関係

耐熱性コットン繊維および未処理コットン繊維に対し 5.3.1.1 と同様の条件で加熱した場合の色差値 ΔE^* と引張強度の関係を Fig.5-5 に示す。図から明らかのように、コットン繊維の色差が大きくなると引張強度は直線的に低下する。これは第 2 章で述べたコットン繊維の強度と変色の関係と同様である。また、Fig.5-6 に色差値 ΔE^* と強度保持率の関係を示す。図から明らかのように、未処理コットン繊維と比べて耐熱性コットン繊維の直線の傾きは急である。すなわち、同じ強度保持率では耐熱性コットン繊維の方が色差値が小さく、コットンを耐熱処理することにより、熱負荷を受ける時の変色が抑えられることを示している。これは第 3 章で述べたように耐熱処理をすることで

セルロース内の水酸基脱離が抑制され、その結果それにともなう共役二重結合形成が低減した結果、変色も抑えられたと考えられる。

以上の結果から、繊維に熱負荷が加わった時の色の変化は強度がどの程度低下しているかを判断するための指標になり得ることが示唆された。

5.3.2.2 加熱成形による複合材料の色特性の変化および引張特性との関係

耐熱性コットン繊維および未処理コットン繊維強化複合材料を 5.3.1.2 と同様の条件で成形時間 15 分として成形した際の複合材料の色差値 ΔE^* と引張強度の関係を Fig.5-7 示す。図からわかるように、耐熱性コットン繊維を用いた成形品においては、色差値が約 5 の時、引張強度が最高になり、それ以上では色差が大きくなるにつれて引張強度が低下した。一方、未処理コットンを用いた成形品では、色差値が約 15 の時、引張強度が最高となった。このように複合材料の引張強度が色差の変化に対してピークを取る理由としては次のように考えられる。すなわち、成形品の強度に影響を及ぼす因子としては、加熱成形による強化繊維間への樹脂の含浸性向上と熱負荷による強化繊維の熱劣化という 2 つの大きな要因が存在し、色差値が小さい領域では前者が強度の向上に寄与し、色差が大きい領域では後者が強度の低下に大きく影響したためと考えられる。そして、ピーク以降は耐熱処理の有無にかかわらず、色差値が等しいと引張強度もほぼ同じ値を示すことがわかる。

これらの結果から、強度のピークをとる色差値より大きな色差値を示す領域、すなわち加熱温度 180℃以上で成形した樹脂の繊維間への含浸性が良好と考えられる成形品においては熱負荷による複合材料の色の变化を、成形品の強度低下を判断するための指標にできる可能性が示唆された。

5.4 結言

本章では耐熱性コットン繊維を用いた繊維強化 PP 複合材料を成形し、高分

子の劣化現象である変色について検討した。その結果、加熱温度 160~240℃、加熱時間 15 分の熱負荷を与えた場合において、耐熱性コットン繊維の変色が未処理コットン繊維より少ないことを明らかにした。また、耐熱性コットン繊維を用いて複合材料を成形した場合、成形温度 170~220℃、成形時間 15 分の条件において耐熱性コットン繊維を用いることにより成形品の変色を低減できることが示された。

さらに、繊維自身およびその複合材料の強度と色差の関係より、繊維強化複合材料においても変色の程度が強度低下の評価指標となることが示唆された。

参考文献

1. Yamamoto, K., Kataoka, Y., Furuyama, Y., Matsuura, T. and Kiguchi, M.: Mokuzaï Gakkaishi, 53(6), 320 (2007)
2. Kennedy, J. F., Phillips, G.O. and Williams, P.A.: Wood Processing and Utilization. Ellis Horwood. (1989)
3. Kataoka, Y.: Mokuzaï Gakkaishi, 54(4), 165 (2008)
4. Huang, R., Lu, J. and Zhao, Y.: Mokuzaï Gakkaishi, 57(5), 276 (2011)
5. Harada, M. and Hirose, S.: Rep. Aichi. Ind. Technol. Inst., 4, 222 (2005)
6. Japanese Standards Association: JIS Handbook “Color”, Japanese Standards Association, (2012)

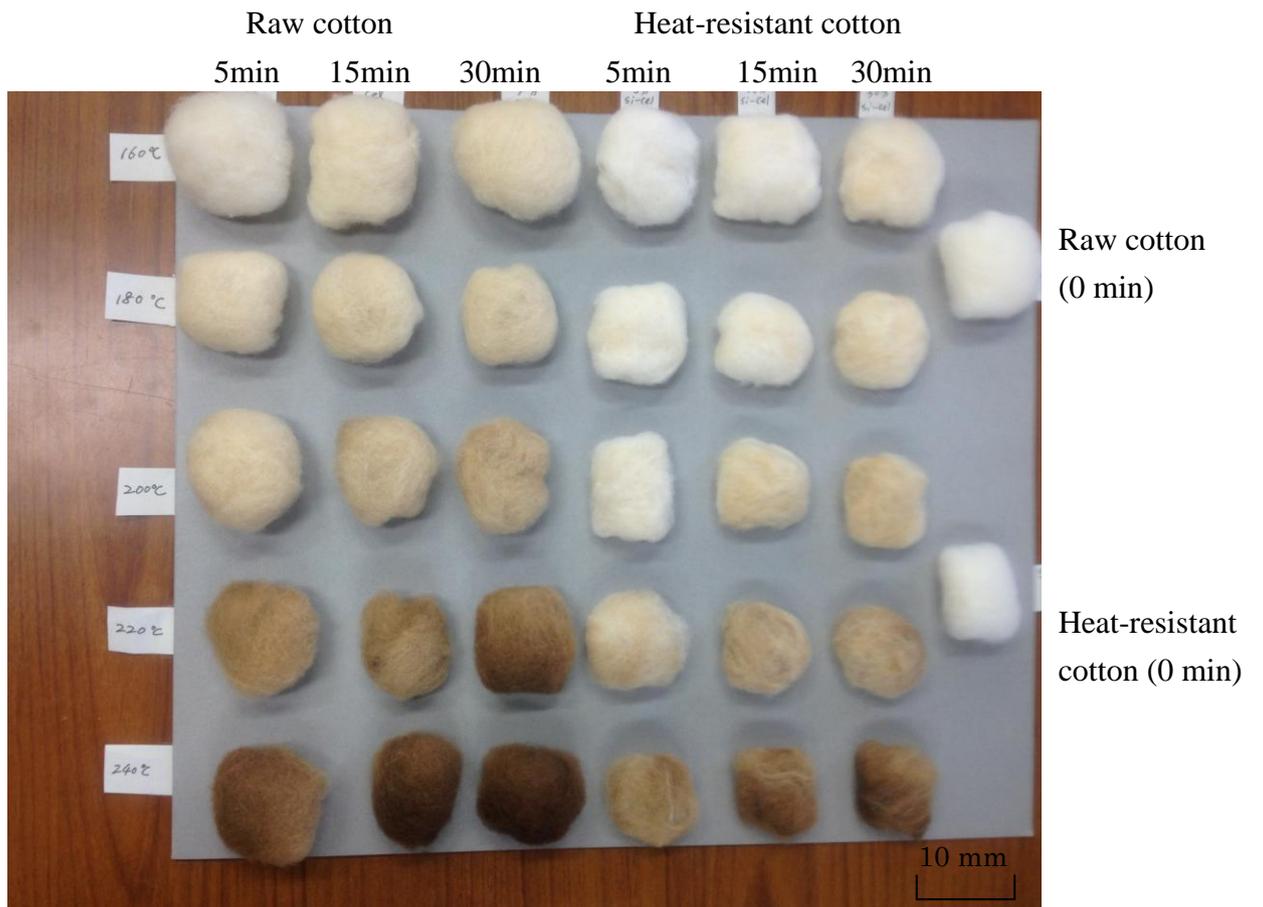


Fig. 5-1 Cotton fiber after heating

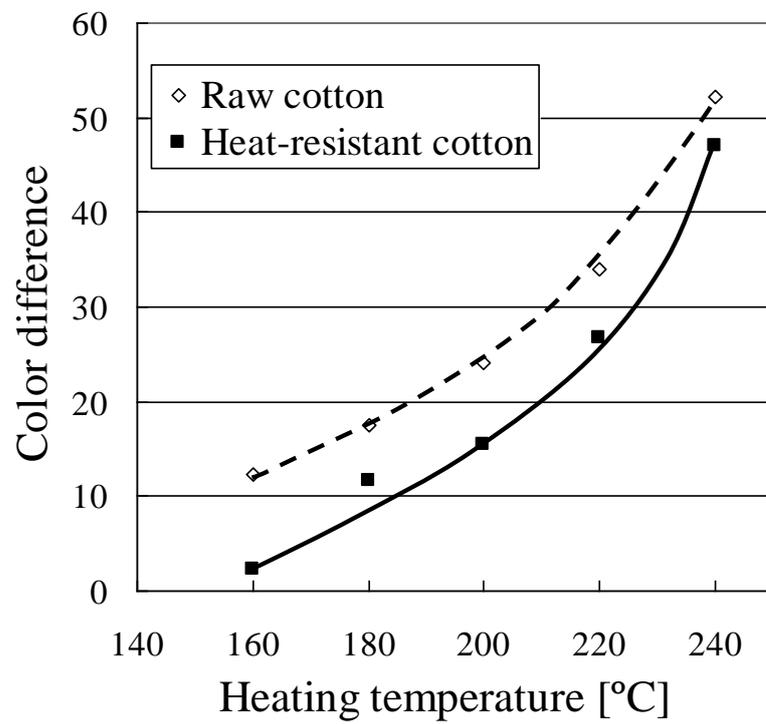


Fig. 5-2 Relationship between heating temperature and color difference of fibers (heating period : 15min)

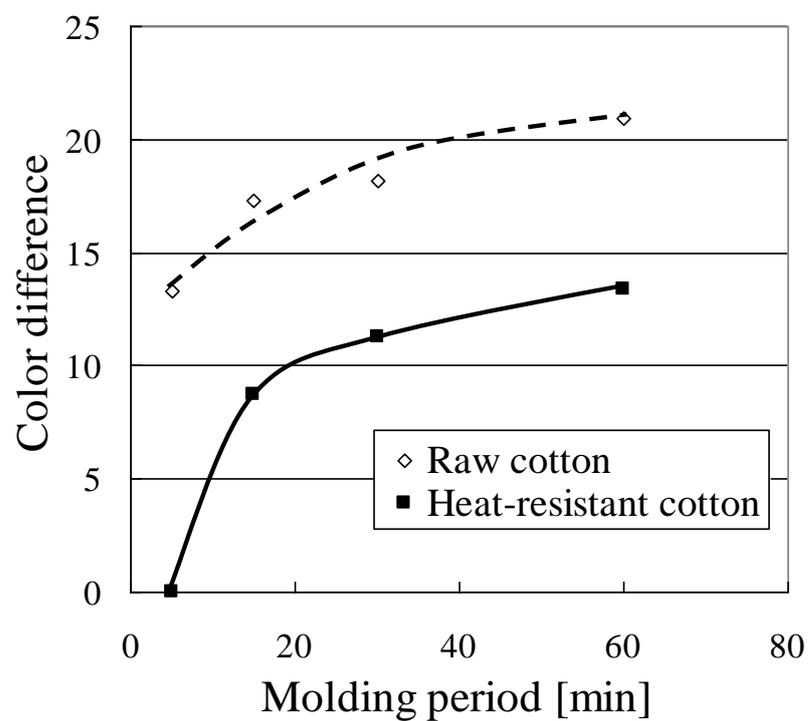


Fig.5-3 Relationship between molding period and color difference of composite materials

(fiber content : 40wt%, molding temperature : 180 °C)

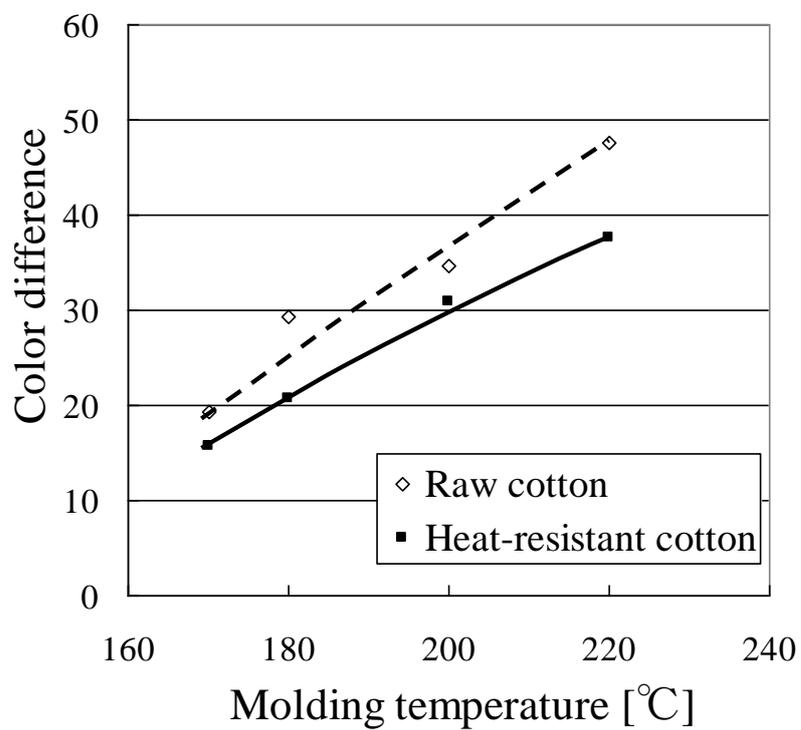


Fig.5-4 Relationship between molding temperature and color difference of composite materials (fiber content : 40wt%, molding period : 15min)

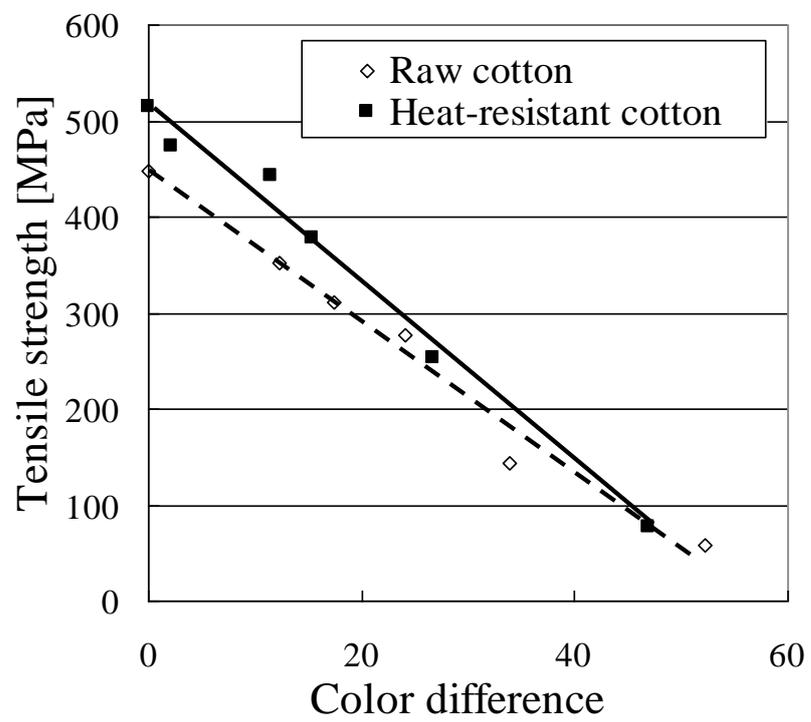


Fig.5-5 Relationship between color difference of composite materials and tensile strength
(fiber content : 40wt%, heating period : 15min)

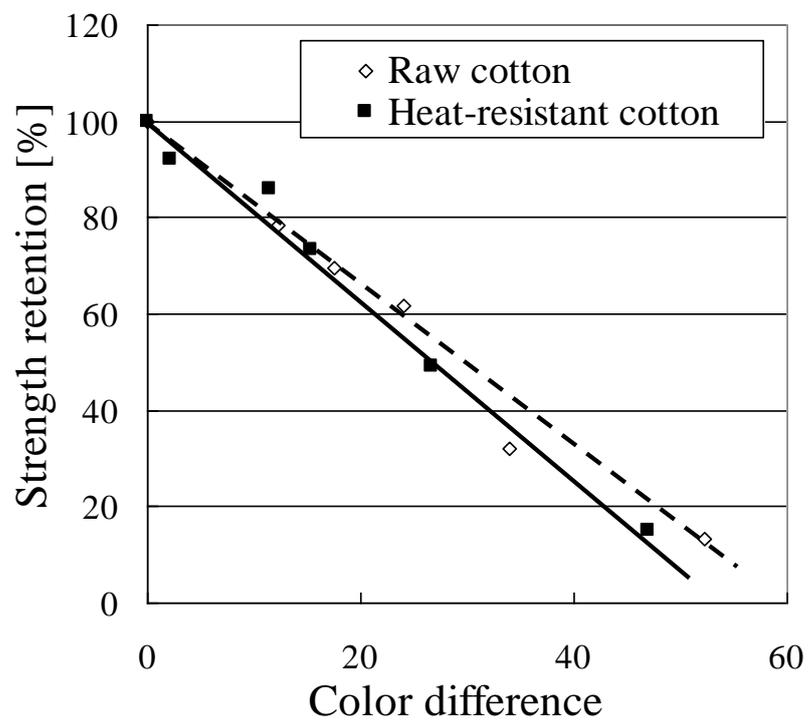


Fig.5-6 Relationship between color difference of composite materials and strength retention (fiber content : 40wt%, heating period : 15min)

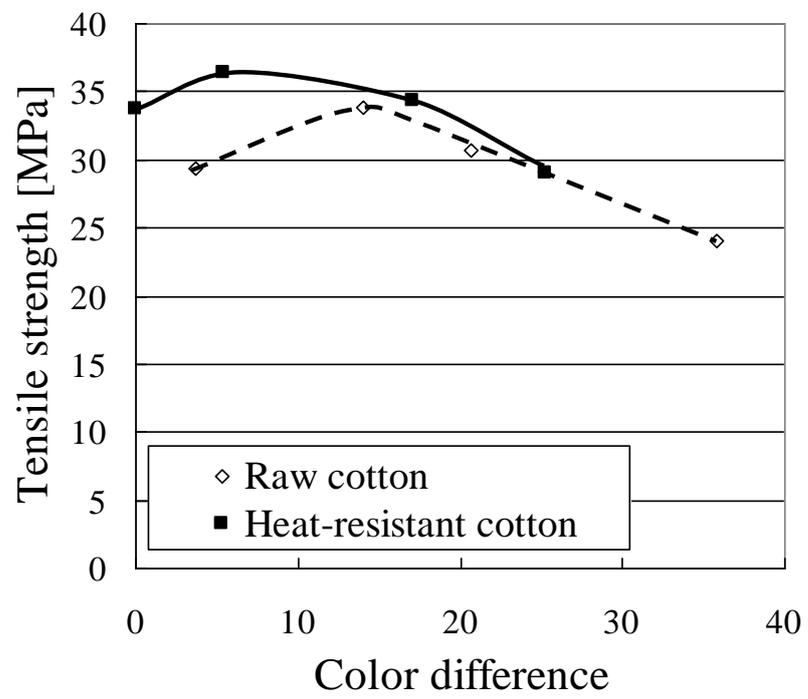


Fig.5-7 Relationship between color difference of fiber and tensile strength (heating period : 15min).

第 6 章

結論

天然植物繊維であるセルロースは主に植物によって地球上で最も多量に生産され、カーボンニュートラル性、生分解性を備え、色々な分野で幅広く使用されている。しかし、セルロースは熱負荷を与えると結晶領域の転移、脱水、ガス放出、タール状物生成、炭化といった現象が生じ、強度低下を引き起こす。このことから、多くの分野でセルロース繊維の耐熱性の向上が要求されている。また、セルロースは熱負荷により分子構造が変化し共役二重結合が生成され可視光のエネルギーを吸収し変色が発生するため使用範囲に制約が生じている。ここで、セルロースの熱劣化による強度低下と変色は同じ原因に由来することから両者には高い相関があると考えられる。

本論文では、熱負荷を受けるセルロース繊維の変色と強度変化を考察し、さらには両者の関係を明らかにすることにより、変色から強度変化を予測できるかについても検討を行った。また、セルロース繊維の強化プラスチック複合材料への応用を念頭に置き、200℃程度の温度範囲におけるセルロースの耐熱性向上を目指した。すなわち、セルロース繊維であるコットンを代表として耐熱性を向上させる目的で TEOS による化学処理を行い、処理後の繊維の機械的特性と色特性を考察した。さらに、耐熱性処理したコットン繊維を用いて複合材料を成形し、その成形品の機械的特性と色特性を評価した。以下に各章で得られた知見をまとめ、本論文を総括する。

第2章では、コットン、ラミー、ケナフという3種の植物繊維について加熱温度 25~240℃、加熱時間 0~120 分とした熱負荷を与えた時の単繊維の引張強度の変化と変色について考察した。その結果、3種の繊維とも加熱温度が高く、また加熱時間が長くなるほど強度が低下することが示された。また、強度保持率で比較すると各繊維は同じ熱負荷条件ではほぼ同じ強度保持率を示すことを明らかにした。変色評価試験の結果からは、いずれの繊維も加熱温度が高く、また加熱時間が長くなるほど熱負荷を与える前との色差が大きくなることが示された。また、コットンはラミーおよびケナフと比較して熱負

荷による変色の色差が大きいことを明らかにした。

さらに、3種の繊維について熱負荷を与えた際の強度変化と変色の相関を吟味したところ、加熱による色差が大きくなるほど強度が低下することが示された。特に、コットンでは色差が約20以下、ラミーおよびケナフでは色差が約10以下の範囲においては繊維種ごとに色差と強度保持率が直線関係で対応付けられること明らかにした。以上のことから、セルロース繊維に熱負荷が与えられた場合、強度保持率が大きな実用的な範囲においては色差が強度変化の評価指標となりうることを明らかにした。

第3章では、セルロース繊維であるコットン繊維の耐熱性を向上させる目的でTEOSによる化学処理を行い、その効果について検討した。処理した繊維は160~220℃の範囲の熱負荷を与えた場合において、単繊維引張強度と引張弾性率の低下を抑制できることが明らかになった。また、そのメカニズムとして、分子内および分子鎖間のシロキサン結合の形成による加熱時の分子内脱水反応抑制の影響が示唆された。

さらに、200℃前後の温度範囲における繊維の耐熱性は300℃以上の重量変化挙動とは必ずしも一致しないことが示された。

第4章では、3章で得られた耐熱性コットン繊維を用いた繊維強化ポリプロピレン複合材料を成形し、成形品の機械的特性を調べた。その結果、成形品の引張試験より、成形温度170~220℃、成形時間5~60分の条件において未処理コットン繊維を用いた成形品と比べて耐熱性コットン繊維を用いた成形品は成形時の熱負荷による強度低下が抑えられることを示した。また、耐熱性セルロース繊維を用いることで繊維の熱劣化が抑制され、複合材料の成形により長い時間をかけることが可能になり、その結果、樹脂の含浸性を高めた機械的特性の優れた複合材料が成形できることを明らかにした。

第5章では、耐熱性コットン繊維を用いた繊維強化ポリプロピレン複合材料を成形し、高分子の劣化現象である変色について検討した。その結果、加

熱温度 160~240°C，加熱時間 15 分の熱負荷を与えた場合において，耐熱性コットン繊維の変色は未処理コットン繊維より小さくなることを明らかにした。

また，耐熱性コットン繊維を用いて成形温度 170~220°C，成形時間 15 分の条件において複合材料を成形した場合，未処理コットン繊維を用いた場合と比べて成形品の変色を低減できることが示された。

さらに，繊維自身および成形品の強度変化と色差の関係より変色の程度が強度低下の評価指標となることが示唆された。

以上の様に，本研究で得られた結果は，環境負荷低減の観点から今後ますます利用拡大が期待されているセルロース繊維(天然繊維)の使用条件の設定や評価に大きく貢献するものと考えられる。

研究業績

学術論文

- [1] 哈斯, 井野晴洋, 木村照夫, “植物纖維の熱劣化による変色と強度変化”, 成形加工学会誌. (投稿中)
- [2] Ha Si, Haruhiro Ino, Teruo Kimura and Akihiro Suzuoka, “Improvements in Heat Resistance of Cellulose Fiber by Surface Silylation”, Sen’i Gakkaishi., Vol.69, No.11 (2013), p. 213-221.
- [3] Ha Si, Haruhiro Ino, Teruo Kimura and Akihiro Suzuoka, “The Effect of Molding Conditions on the Mechanical and Color Properties of Cellulose Fiber Reinforced Composites”, Seikei-kakou. (印刷中)

国際会議発表

- [1] Ha Si, Teruo Kimura, “Development of PLA/Cellulose Composite Paper for Heat Forming”, The Seventh Asian-Australasian Conference on Composite Materials, Taipei, (2010)
- [2] Ha Si, Haru Ino, Teruo Kimura, “Development of high heat-resistant cellulose fiber contributing to green products”, ISGMA2013 International Symposium on Green Manufacturing and Applications, Hawaii, USA, (2013)
- [3] Ha Si, Haru Ino, Teruo Kimura, “Study on chemical treatment of cellulose fiber to improve heat resistance and the mechanical property of composite materials using treated fiber”, 19th International Conference on Composite materials, Montreal, Canada. (2013)
- [4] Ha Si, Haruhiro Ino, Teruo Kimura and Akihiro Suzuoka, “Study on heat resistance improvement of cellulose fiber and composite materials using improved fiber”, The 42nd Textile Research Symposium, 第42回繊維工学研究討論会論文集, 富士市, (2013)

国内会議発表

[1] 哈斯, 木村照夫, 井野晴洋, “セルロース/PLA 混合紙の熱および機械的特性”,第 62 回 日本繊維機械学会年次大会論文集, 大阪, (2009), p. 26-27.

[ベストポスター発表賞]を受賞.

[2] 哈斯, 木村照夫, 井野晴洋, “PLA/セルロース混合紙を用いた加熱成形体の機械的特性”, 第 1 回 日本複合材料合同会議論文集, JCOM-39/JSCM, 京都, (2010), p. 9-11.

[3] 哈斯, 木村照夫, 井野晴洋, “加熱成形可能なパルプ/PLA 機能紙の開発”, 第 63 回 日本繊維機械学会年次大会論文集, 大阪, (2010), p.8-9.

[4] 哈斯, 木村照夫, “加熱成形可能な PLA/パルプ混抄紙の開発と紙物性”, 第 21 回 日本プラスチック成形加工学会論文集, 東京, (2010), p. 101-102.

[5] 哈斯, 井野晴洋, 木村照夫, “化学処理による耐熱性セルロース繊維の作製とそれを用いた複合材料の機械的特性”, 第 24 回 日本プラスチック成形加工学会論文集, 東京, (2013), p. 191-192.

[6] 哈斯, 井野晴洋, 木村照夫, “化学処理によるセルロース繊維の耐熱性向上に関する研究”, 第 66 回 日本繊維機械学会年次大会論文集, 大阪, (2013), p. 40-41.