

9,9' ビスフルオレン修飾セルロースと竹繊維の成形耐熱性

琉球大学 工学部機械工学コース

教授 柴田 信一

(2022 年度 国際会議等参加助成 AF-2022048-X2)

キーワード：ナノセルロース、成形耐熱性、繊維強化複合材料

発表日時・場所 2023 年 6 月 19 日～21 日・ポルトガル、マデイラ (ICNF 2023)

1. 研究の目的と背景

9,9'-ビス(アリール)フルオレンは、カルド基をその大きな立体構造に持つことから、樹脂との高い分散性と相溶性を有している。これは、様々なポリマーコンポジットの補強材料やバインダーとしての潜在的な可能性を持っています。一方、高い融点を持つエンジニアリングポリマーに対して、植物繊維強化材料を作製するには植物繊維の加工耐熱性は重要となる。

エンブラとの混練を考慮すると 210 度から 270 度の温度域での耐熱性と熱分解特性の改善が重要になる。本研究は、植物繊維強化材料として使用できる FCNF (フルオレン修飾ナノファイバー) と竹繊維の両方において、成形時における熱分解と機械特性の低下の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2・1 竹繊維束の抽出およびアルカリ処理および FCF 粉末の作製

外皮を削いだ竹片を 0.75 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、120 分間煮沸した。温水 (100℃) で 3 回洗浄し、温水に 10 分間浸漬し、pH 測定を行った。pH が 9 以上を示し、明らかにアルカリ性を示した場合は 1.28mol/L の硫酸を数滴加え、中和処理を行った。24 時間放置し、再度水溶液の pH 測定を行い、pH が 7 から 8 程度であれば、小さく刻んで乾燥させた。乾燥させた竹片を粉碎し、篩を通過した竹繊維束のみを取り出した。FCF は図 1 に示す生成過程で作製された。作成後に塊状であったのでアルカリ処理を施さず、石臼と篩を用いて粉末状にした。

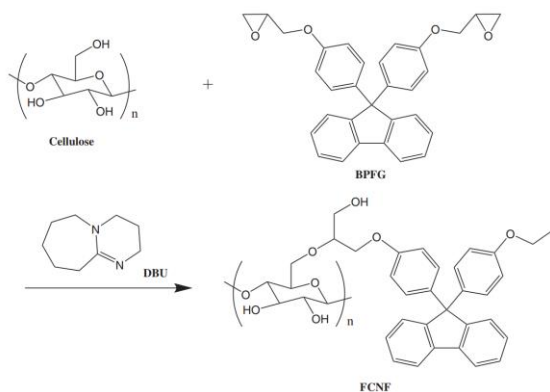


図1 フルオレン修飾ナノセルロースの生成過程

2・2 TGA (Thermogravimetric analysis)

TGA は重量熱分析であり、加熱しながら試料の重量変化を計測する。2.1 で作製した竹繊維束および FCF 粉末を 210℃から 270℃までの各温度で 7 分間恒温加熱し TGA 測定を行った。

2・3 竹繊維束および FCF 粉末と樹脂との混練

竹繊維および FCF と各樹脂 (質量比 3 : 7) をポリエチレンフリーザバッグに入れ、よく振り混ぜた。それらをガラス製の瓶に入れ、24 時間真空乾燥させた。乾燥後瓶内の混合物を単軸押出混練機に入れ、竹繊維および FCF 粉末と各樹脂の混練ストランドを作製し、冷却後に電動カッターを用いて 5mm 程度の長さで切断した (以下ペレットと称する)。

3. 実験結果

TGA 試験の結果を図 2 に示す。FCNF と竹繊維の両方の重量損失は加熱温度の上昇に伴い増加した。FCNF のほうが竹繊維よりも著しく劣化が小さかったことが判明した。図 3 は竹繊維の引張り強度の変化を示しており、7 分間の加熱後、竹の強度は約 250 度で半減した。図中の誤差棒は標準偏差を示す。270 度では、強度は 50 MPa 未満となった。図 4 は竹の残留強度 (100%は室温時) と竹の重量損失との関係を示す。残留引張強度は重量損失の増加とともに減少しました。この実験結果から、竹繊維のわずかな熱分解が強度の低下に影響を与えていることが示唆される。FCNF の場合、約 7 分間の加熱で極めて少量の熱分解が生じる。FCNF とエンジニアリングポリマー (加工温度範囲が 210 ~270 度の ABS、PA6、PA66 など) をブレンドして成形する場合、FCNF 複合材料の機械的特性の低下がより少ないことが期待される。

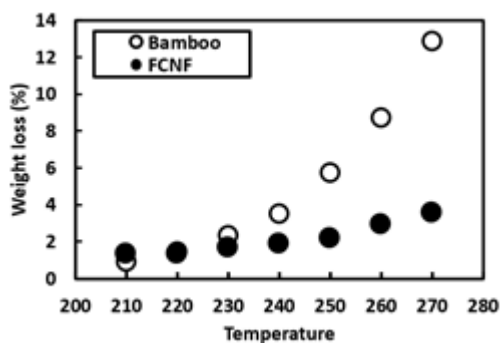


図2 FCF と竹の TGA 結果

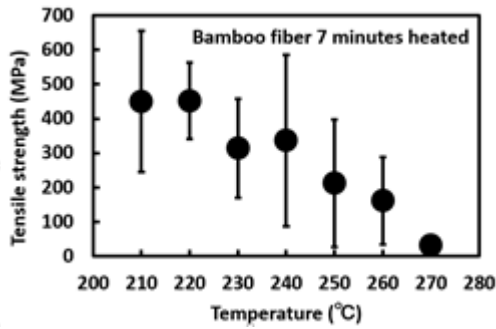


図3 竹の恒温加熱による強度との関係

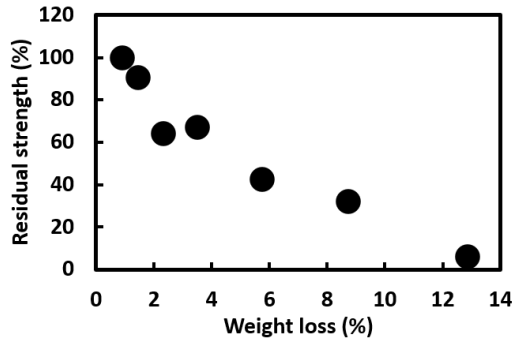


図4 竹繊維の引張強度と重量減少との関係

竹繊維の場合、240°C以上の温度で熱分解によりガスが発生する可能性があります。これは特にインジェクション成形などの成形プロセスで、成形品に空洞をもたらす可能性があります。一方、FCNFの場合、加工時の機械的特性の低下を回避するだけでなく、インジェクション成形時にこの空洞欠陥を減少させる可能性があります。

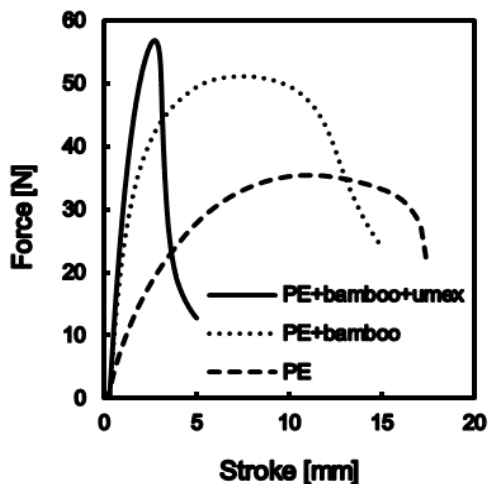


図5 PE+竹複合材料のFS線図

図6について、竹繊維束を混練すると、変位は小さくなっているものの、弾性率が向上し、図5におけるUMEXを混練させた場合のグラフと形状が似ていることが分かる。このことから、PA6はPEと比べ、竹繊維束と相性が良いということが分かり、相性の良い樹脂に竹繊維束を混練すると、硬く割れやすい材料に変化するということが推測される。

混練・射出成形温度の低いPEでは弾性率の増加率が約280%と最も大きく、混練・射出成形温度が高くなるにつれて、弾性率の増加率が徐々に小さくなっていることが確認できる。高温領域におけるTGAの結果と結びつけると、竹繊維束の加熱後の重量減少率が大きくなると、強化材(竹繊維やFCF)による弾性率の増加率は大きく低下するということが分かり、竹繊維束の熱分解による劣化の影響が生じたと推測される。

TGAの結果では、竹繊維束よりもFCF粉末の方が熱的耐性に優れていることが判明したが、曲げ試験から得られた機械的強度はほぼ全ての樹脂においてFCF粉末を混練した方が劣っていることが分かった。これは、繊維と粉という形状の違いによるものと推測されるため、竹繊維束のように細長い形状のFCFを抽出することが出来れば、さらに機械的強度の高い繊維強化複合材料の開発が期待される。

謝辞

本研究はICNF 2023 (ポルトガル、マデイラ)の発表に際し、公益財団法人天田財団の助成を受けた。ここに記し、感謝の意を表します。

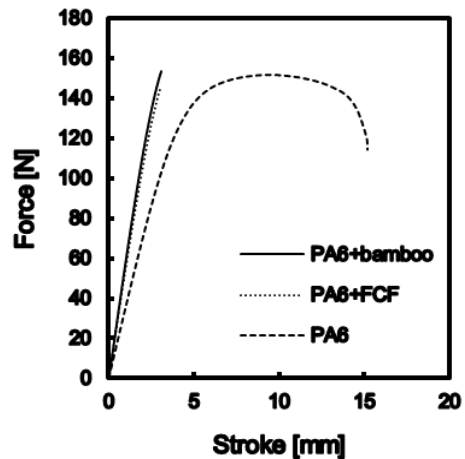


図6 PA6+FCFおよび竹複合材料のFS線図