

研究論文

バイオポリウレタンを用いた天然繊維織物強化樹脂の開発

伊東寛明*1

Development of Natural Fiber Reinforced Plastic used to Bio Polyurethane

Hiroaki ITOH*1

Owari Textile Research Center *1

本研究は、二液硬化性樹脂であるバイオポリウレタンと天然繊維織物を用いて天然繊維織物強化樹脂(NFRP)を開発するものである。開発した NFRP は水分が入り込んで発泡反応を起こしたり、また加熱により天然繊維が黄変劣化を起こすため、熱プレス成形条件を検討した。この結果、加熱温度 110℃、成形時間 10~12 分の条件で熱プレス成形を行ったところ、水分除去や劣化抑制の面で最適であった。また、天然繊維織物の比率を増やし、より強固な NFRP の作製を検討したところ、繊維比率 68.4wt%で、引張強さ 86.4MPa、アイゾット衝撃値 25.1J/m、耐候性試験前後の物性保持率は 92%以上であった。

1. はじめに

地球温暖化や石油枯渇化、埋め立て処分場の減少により、ユニットバス、車両、建築などに使われてきたガラス繊維強化プラスチック(GFRP)も低炭素化社会への対応が迫られてきている。その中で、ガラス繊維の代わりに天然繊維を利用した NFRP は、温室効果ガスを増加させず、また廃棄時の焼却処分が可能であり、環境負荷を低減させることから、次世代工業材料として注目されている。

NFRP の素材には竹や麻、ケナフなどの天然繊維の他にも、ポリ乳酸、バイオナイロンなどのバイオプラスチックが使われている¹⁾。しかし、現状の NFRP は天然繊維/熱可塑性樹脂で構成されていることから強度や耐久性に問題がある。特に加熱することにより天然繊維の黄変や熱劣化が起こり、強度や耐久性が低下する恐れがある。これは、熱可塑性樹脂であるポリ乳酸やバイオナイロンは成形温度が 200℃前後であることから天然繊維中の成分が一部分解するためである。この天然繊維の熱劣化を抑えるには、NFRP の成形温度を可能な限り低く設定し、成形時間を短縮するのが望ましい。

そこで、これらの問題解決に向けて天然繊維織物/熱硬化性樹脂系の NFRP を考案した。熱可塑性樹脂の代わりに二液硬化樹脂を用いることで従来よりも低温で成形できるようになる。これにより、天然繊維の熱劣化を抑え、強度や耐久性を向上させることができる。また、天然繊維を短繊維から織物にすることにより、NFRP の高強度化が期待できる。

本研究では、熱硬化性樹脂であるバイオポリウレタン

と天然繊維織物を使用して NFRP を作製し、引張試験やアイゾット衝撃試験による物性評価を行った。また、耐候性試験後の NFRP の物性を調べることで耐候性評価を行った。

2. 実験方法

2.1 バイオポリウレタンの合成

まず始めに、二液硬化性樹脂であるバイオポリウレタンの合成を行った。バイオポリウレタンの原料であるバイオポリオール((株)伊藤製油製)とイソシアネート(日本ポリウレタン工業所(株)製)を 105℃で 1 日乾燥させた。その後、事前に真空乾燥機で絶乾状態にした容器に二液を入れてかくはんした。このとき、バイオポリウレタンの配合条件が未知であり、イソシアネート配合量は 30~70wt%の範囲で変えながら合成した。かくはんした混合液は厚さ 1mm の型に流し入れて、熱プレス成形機で 10 分間熱硬化させてバイオポリウレタンを作製した。なお、成形時に水とイソシアネートと反応して発泡する恐れがある(図 1)。これを防ぐために加熱温度は 110℃に設定し水分を除去した。また、硬化促進剤や消泡剤などの添加剤は加熱により揮発する恐れがあり未使用である。



図 1 発泡したバイオポリウレタン

*1 尾張繊維技術センター 機能加工室

作製したバイオポリウレタンをタイプ D デュロメータ硬度計(テックロック製)で硬度測定した。この硬度測定から、最大硬度を示すバイオポリウレタンとそのイソシアネート配合量を調べ、配合条件を決めた。また、この配合条件をもとに、厚さ 1mm の型で温度 110℃、圧力 5MPa の条件で再度熱プレス成形を行った。バイオポリウレタンが熱硬化するのに必要な加熱時間について調べることで硬化速度を評価した。

2.2 天然繊維織物強化樹脂の作製

前処理として、ケナフ繊維織物((株)ユニパクス製)をジエチルエーテルに 10 分間浸すことで精練した。その後、ケナフ織物は真空乾燥機で絶乾状態にし、NFRP 化する直前までデシケーターや乾燥機で保存した。また、バイオポリオールとイソシアネートについても事前に恒温乾燥機で温め、粘度を下げることでかくはん効率を向上させた。1mm 厚の型に精練したケナフ繊維織物を敷いておき、かくはんした樹脂を流し入れ、熱プレス機の熱盤に移動させた。熱プレスは温度 110℃、圧力 5MPa の条件で余熱してから、温度 110℃、圧力 50MPa の条件で熱プレスし、冷却盤に移動させて水冷却した。その後、型から NFRP を慎重に取り外した(図 2)。

また、温度 110℃、圧力 70MPa の高圧条件下で熱プレス成形することで NFRP の繊維含有率の限界を調べた。



図 2 型から取り外された NFRP

2.3 天然繊維織物強化樹脂の物性評価

作製した NFRP から試験片を切り出し、引張試験による引張強さ、またアイゾット衝撃試験によるアイゾット衝撃値の評価を行った。さらに、サンシャインウェザーメータで水の噴霧 120 分中 18 分、ブラックパネル温度 63℃ の条件で 200 時間耐候性試験をした NFRP を用意し、同様に引張強さとアイゾット衝撃値を測定した。その後、耐候性試験前後の物性値を比較し、物性保持率を求めることで NFRP の耐候性を評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 バイオポリウレタンの硬度測定

3 種類のバイオポリオール(BPO-A、BPO-B、BPO-C)から合成された 3 種類のバイオポリウレタン(BPU-A、BPU-B、BPU-C)の硬度を示す(図 3)。

BPO-C は BPO-A や BPO-B に比べて硬度が低い、イソシアネート配合量 55~60wt% の時に最大硬度を示している点ではどのバイオポリウレタンも同じである。この結果をもとにそれぞれのバイオポリウレタン合成時の最適な配合比を決めることができる。なお、BPU-C の硬度が他のバイオポリウレタンに比べて低かったのは、硬化が不完全であることが考えられた。

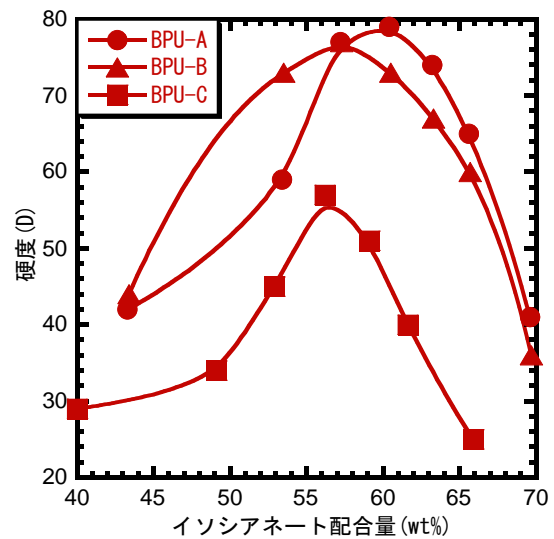


図 3 バイオポリウレタンの硬度測定

次に、配合比を決めることができたので、加熱時間を 10 分から 20 分に延ばした時に、バイオポリウレタンの硬度に変化があるかを調べた(表 1)。

BPU-A と BPU-B は加熱時間を変えても硬度に変化がないことから完全に硬化していることがわかる。一方で、BPU-C は硬度が 56 から 72 まで上昇したことから加熱時間 10 分ではまだ未硬化状態であると言える。この時点で、いずれのバイオポリウレタンも最適な配合比はイソシアネート配合量 55~60wt% であり、最大硬度は 75 前後であるが、硬化の速さには違いがあることが明らかである。

さらに、熱硬化するまでの加熱時間を詳しく調査することで、3 種類のバイオポリウレタンの硬化速度を評価した。成形温度 110℃、厚さ 1mm の型を使用した場合、加熱時間は BPU-A で 5 分、BPU-B で 7 分、BPU-C で 13 分であった。ここから、硬化速度が最も早いバイオポリウレタンは BPU-A であり、最も遅いのは BPU-C であることがわかった。この硬化速度の違いはバイオポリウ

レタンに使用するバイオポリオールとイソシアネートの相性が影響していると考えられる。

表 1 加熱時間と硬度の関係

	BPU-A	BPU-B	BPU-C
バイオポリオール(wt%)	40	43	44
イソシアネート(wt%)	60	57	56
加熱時間 10 分 硬度(D)	79	77	56
加熱時間 20 分 硬度(D)	79	77	72

3.2 天然繊維織物強化樹脂の熱プレス成形

3 種類のバイオポリウレタン(BPU-A、BPU-B、BPU-C)で NFRP を成形した時にかかる時間を示す。(表 2) なお、作業時間とは、樹脂をかくはんし始めてからサンプルを熱プレス機に移動するまでの時間である。

いずれのバイオポリウレタンも NFRP 作製にかかる作業時間や冷却時間は同じである。しかし、バイオポリウレタンの硬化速度の違いから、加熱時間には大きな差が生じている。本研究で開発した NFRP の作製時間は、水分除去や劣化抑制を考慮すると合計は 15 分以内にするのが望ましいが、BPU-C は 18 分かかっており、発泡や熱劣化を起こす危険性も高い。BPU-C の時間短縮について検討したが、よい方法が見つからなかった。そのため、BPU-C は評価項目から除外し、今後は BPU-A と BPU-B のみで試験することにした。

表 2 NFRP の成形時間

	BPU-A	BPU-B	BPU-C	目標
作業時間(min)	3	3	3	—
加熱時間(min)	5	7	13	—
冷却時間(min)	2	2	2	—
合計(min)	10	12	18	15

次に、ケナフ繊維織物の量を増やし、圧力 70MPa の高圧条件で熱プレスした時に作製できる NFRP の繊維含有率を調べた (図 4)。最も繊維含有率が高いのは BPU-A とケナフ繊維織物 3 枚を使用して作製された NFRP で 68.4wt%であった。そこからさらにケナフ繊維織物をもう 1 枚増やしたが効果が無かった。これらから開発した NFRP の繊維含有率の限界は 70wt%程度であることがわかった。なお、70MPa 以上の圧力がかけられる熱プレス成形機があれば、繊維含有率をさらに向上させられる可能性はある。

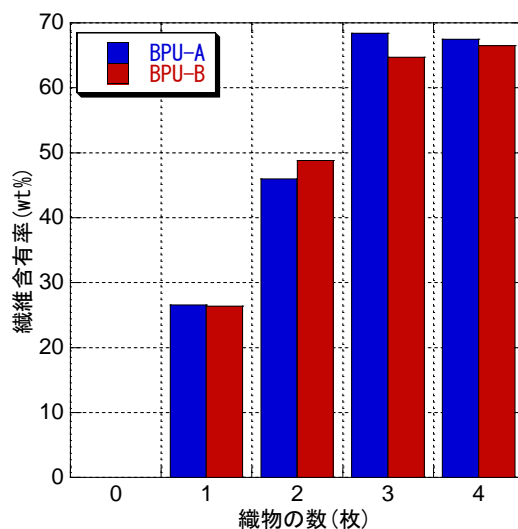


図 4 NFRP の繊維含有率

3.3 評価試験

2 種類のバイオポリウレタン(BPU-A、BPU-B)により作製された NFRP の引張試験の結果を示す (図 5)。BPU-A と BPU-B で比較すると、全体的に BPU-A の方が大きいことがわかる。また、どちらの NFRP も引張強さは繊維含有率にほぼ比例して上がることから、ケナフ繊維織物による補強効果は出ていることは明らかである。最も強度が高いのは、BPU-A から成形された繊維含有率 68.4wt%の NFRP であり、引張強度は 85MPa を超えた。また、繊維含有率 70wt%程度の NFRP は樹脂単体と比較した場合、引張強さは 3~4 倍程度向上する結果となった。

次に、アイゾット衝撃試験の結果を図 6 に示す。アイゾット衝撃値も BPU-A の方が大きく、繊維含有率に比例して上がることから、引張強さの結果と類似していることがわかる。最も強度の高いのは、BPU-A から成形された繊維含有率 68.4wt%の NFRP であり、アイゾット衝撃値は 25J/m を超えた。ただし、アイゾット衝撃値は繊維含有率 70wt%程度にすることで樹脂単体の 4~8 倍程度向上がみられ、繊維織物による補強効果が特に顕著にみられた。

さらに、200 時間の耐候性試験を行い、引張強さやアイゾット衝撃値の物性保持率を示す (図 7)。どちらの NFRP も最低 92%以上の物性を保持していることから、強度劣化はほぼないと言える。

これら評価試験から、本研究で最も優れた結果を示したのは BPU-A で繊維含有率を 70wt%程度まで高めた NFRP であった (図 8)。

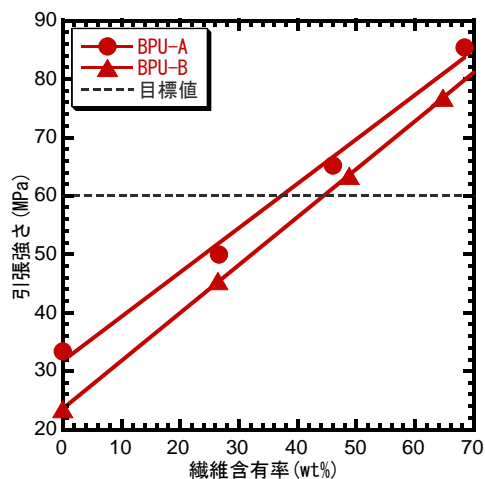


図5 NFRPの引張強さ

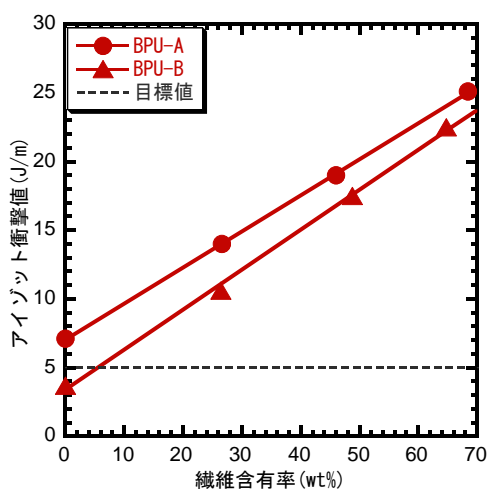


図6 NFRPのアイゾット衝撃強さ

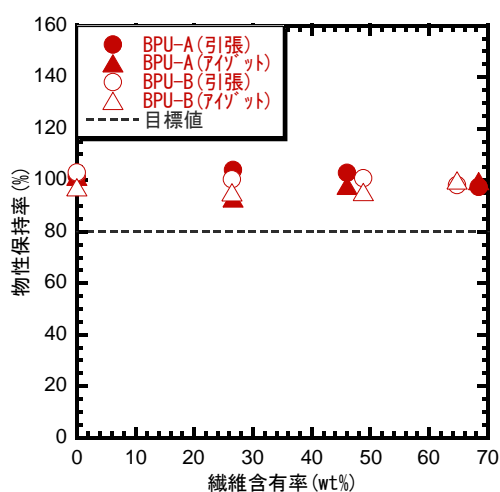


図7 NFRPの物性保持率



図8 繊維含有率を70wt%程度まで高めたNFRP

4. 結び

開発したNFRPは熱プレス成形機により、圧力70MPaのもとでケナフ繊維織物の量を増やして成形することで、繊維含有率を70wt%程度まで高め、10~12分で作製することができた。この時、天然繊維の熱劣化対策や水分除去のため、加熱温度は110℃に設定しており、この熱で揮発する恐れのある添加剤は使用しなかった。本研究の中で最も高い強度を示したのはBPU-Aから成形された繊維含有率68.4wt%のNFRPであり、耐候性にも優れることが確認できた。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成25年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプにおいて実施されたものである。

文献

- 1) 福田, 伊東, 高橋, 門川, 山口: あいち産業科学技術総合センター研究報告, 2, 106(2013)