

博士論文

ケナフ靱皮繊維/高分子複合材料  
における繊維細胞の特徴的構造  
の活用に関する研究

国立群馬大学  
沈 軼驊

# 目次

第一章 序論.....	5
1. 背景.....	5
1.1. 複合材料の歴史.....	5
1.2. 植物繊維強化高分子複合材料と地球環境問題.....	7
2. 天然繊維.....	10
2.1. 天然繊維および植物繊維.....	10
2.2. ケナフ(Kenaf)およびケナフ靱皮繊維(KF).....	14
2.3. ケナフ茎およびケナフ靱皮繊維の高次構造.....	16
2.4. ケナフ靱皮繊維細胞の微細構造.....	19
3. 高分子マトリックス.....	22
4. 植物繊維の特徴的構造の活用.....	24
4.1. 植物繊維の特徴的な微細構造変化による靱性の向上.....	24
4.2. 植物繊維の特徴的な高次構造ルーメンの活用.....	29
5. 本研究の目的.....	31
参考文献.....	32
第二章 アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の構造および機械的特性に及ぼす影響...	36
1. 緒言.....	36
2. 実験.....	37
2.1. ケナフ靱皮繊維(KF).....	37
2.2. アルカリ処理・マーセル化.....	38
2.3. 評価方法.....	40
3. 結果と考察.....	48

3.1.	アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の化学組成に及ぼす影響	48
3.2.	アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の密度に及ぼす影響	51
3.3.	アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の機械的特性	53
3.4.	アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の表面形態	58
3.5.	アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の結晶構造	61
3.6.	アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の引張挙動	64
4.	結論	69
	参考文献	71
第三章 ケナフ靱皮繊維のアルカリ処理およびシラン処理がケナフ靱皮繊維強化高分子複合材料の機械的特性に及ぼす影響		
		72
1.	緒言	72
2.	実験	73
2.1.	試料	73
2.2.	ケナフ靱皮繊維強化ポリスチレン複合材料の作製方法	76
2.3.	評価方法	81
3.	結果と考察	82
3.1.	ケナフ靱皮繊維のアルカリ処理およびシラン処理がケナフ靱皮繊維強化ポリスチレン複合材料の引張特性に及ぼす影響	82
3.2.	ケナフ靱皮繊維のアルカリ処理およびシラン処理がケナフ靱皮繊維強化ポリスチレン複合材料の動的粘弾性に対する影響	97
4.	結論	107
	参考文献	109
第四章 ケナフ靱皮繊維強化高分子複合材料の熱伝導特性に及ぼす繊維高次構造の影響		
		110
1.	緒言	110

2. 実験.....	111
2.1. 試料 .....	111
2.2. ケナフ靱皮強化ポリエチレン複合材料の作製方法 .....	112
2.3. 評価方法 .....	118
3. 結果と考察.....	121
3.1. ケナフ靱皮繊維の寸法 .....	121
3.1.1. ケナフ靱皮繊維長さおよび幅の分布.....	121
3.1.2 ケナフ靱皮繊維のルーメン比率.....	124
3.2. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの空隙率に及ぼす成形方法の影響 .....	127
3.2.1. 成形方法がケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの密度に及ぼす影響 127	
3.2.2. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの断面観察 .....	130
3.3. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの熱的特性.....	134
3.3.1. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの熱伝導率に及ぼす繊維含有率 の影響.....	134
3.3.2. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの熱伝導率に及ぼすルーメン構 造の影響.....	135
4. 結論.....	137
第五章 総括.....	140
関連文献.....	144
謝辞.....	145

# 第一章 序論

## 1. 背景

### 1.1. 複合材料の歴史

複合材料とは、2つ以上の異なる材料を一体的に組み合わせた材料のことである[1]。自然に存在する植物自体も見事な複合材料である。竹の構造はその典型であろう。断面をみると表皮の部分から内皮に向かって細管の直径が大きくなっている（図 1-1）。すなわち、維管束の体積含有率が外側から内側にかけて次第に増加している。風雪に耐えるために自然に進化したこのような構造を人工的に作ることは、現在の技術をもってしても至難の業である。

複合材料のルーツは、古代エジプトの日干しレンガだと言われている。土を太陽光で乾燥させたままでは脆いので、切りわらと砂を入れて複合化したのである。しかし、Bernal の研究によると[2]、古代エジプト文明より古い旧石器時代に籠に粘土を塗って水が漏れないようにした土器が作られていた。これは紛れもなく複合材料である。同様な例は和風建築の壁にも見られる。土の中に切りわらを入れて、現在では繊維架橋と呼んでいる現象を利用して、き裂の進展を止めている。

このようにわれわれの先人は、自然に存在する複合材料を利用したり、用途に適合した材料を創造したりしながら、その機能を活用してきた。従って複合化の思想は極めて古い。

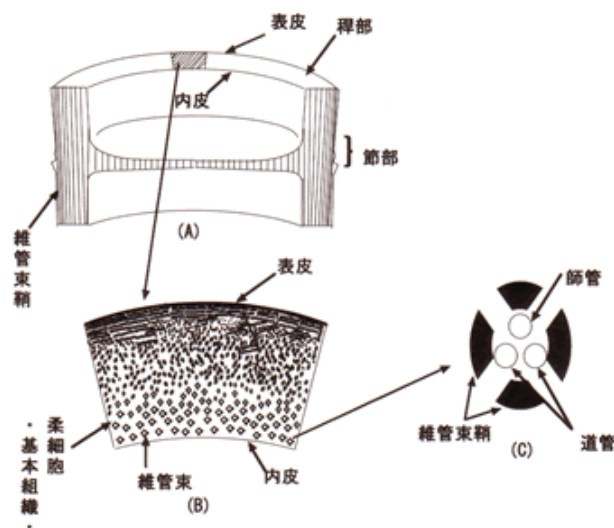


図 1-1 竹の断面構造[3]

近代の複合材料の発端は 1942 年にアメリカで開発されたガラス繊維強化ポリエステルにある。今から 70 年以上前のことである。さらにこの 78 年前、Keker が硫化銀および銅からウイスカの成長を観察した[4]。そして、1952 年ベル研究所の Herring と Galt はウイスカの実測強度が理論強度に近いことを示した。このように強化材の発見が先行し、近代の複合材料が発展してきた。表 1-1 にその歴史を示す。

表 1-1 複合材料の発展 [5]

期 年	主要事項
↑ 1942 ~1955 ↓	ガラス繊維強化ポリエステル (GFRP) アメリカで誕生 アメリカで GFRP の工業化 日本 GFRP 工業発足 アメリカから導入 1958 日本最初の GFRP レドーム製作 (林設計) アメリカ General Electric 社 $Al_2O_3$ ウイスカ 70mm 開発成功 1960 アメリカ Hamilton Standard 社ホウ素繊維開発
↑ ~1967 ↓ 1970	各国で複合材料研究盛んになる 工業化進歩 FRR FRP FRM にわたって広範囲化 FRP 各種成形品製作 1967 複合材料研究会設立 (東京) 炭素繊維 (CF) の日本国内開発, 生産 1970 日本の SMC 技術, 工業化
一創成期 ↑ 1971 ~1975 ↓ 1980	アメリカ DuPont 社でアラミド繊維 Kevlar 開発 アメリカ Tyco 社で Tyco sapphire filaments 開発 ~1975 CF 強化エポキシ, GF 強化エポキシが航空機, ロケットの部材へ使用 1973 第一次石油ショック 1975 日本複合材料学会 (JSCM) 発足 1976 第一回国際複合材料会議 (ICCM-1) 開催 (ジュネーブ, ボストン) 1978 アメリカ DuPont 社, $Al_2O_3$ 連続繊維成功開発 GFRP 年間生産量: アメリカ 55 万トン, 日本 24 万トン, 西ドイツ 14 万トン

## 1.2. 植物繊維強化高分子複合材料と地球環境問題

高分子複合材料は金属材料より密度が低いにもかかわらず、強度や剛性が高いために、建材、人工衛星、飛行機など幅広い分野で利用されている[6-8]。そして、軽量化と安全性が求められている次世代の電気自動車用構造材料としても注目されている。通常、高分子複合材料はエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂など熱硬化性樹脂をマトリックスとし、人造繊維（例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維）を強化材として、含浸・積層加工で成形することが多い。しかし、伝統的な高分子複合材料は限りある石油資源を消費し、焼却時に CO<sub>2</sub> を発生するため、地球環境に対する悪影響があることも否めない。さらに、世界中で利用されている石油のほとんどは中東、ロシアなど産油国に依存しており、石油の需要が続く限りある石油資源の価格は長期的に高騰し、経済や国際関係の不安定要因が増えることも考えられる。

そこで、地球環境問題の取り組みの一つとして、石油資源の保全、焼却処分に伴う CO<sub>2</sub> 発生抑制という環境保護の観点から、使用する原料を可能な限り持続的かつ再生可能な天然資源へ転換することを目的として、ガラス繊維やカーボン繊維といった強化繊維をケナフ繊維（KF）などの植物繊維に代替する研究開発が進められている[9-10]。図 1-2 は植物繊維製品のライフサイクルを示す。

植物繊維を強化繊維として用いることは、環境保護の観点だけでなく、ガラス繊維や炭素繊維といった従来の強化繊維と比べ、低密度、低コスト、低工具摩耗性[10]であることにも利点がある。更に、表 1-2 に示すように、植物繊維はガラス繊維と匹敵できる比弾性率および比強度をもっている[12]。植物繊維は低コストで望ましい強度および弾性率を実現できるため、既に日本およびヨーロッパの自動車メーカーに採用されてきた。

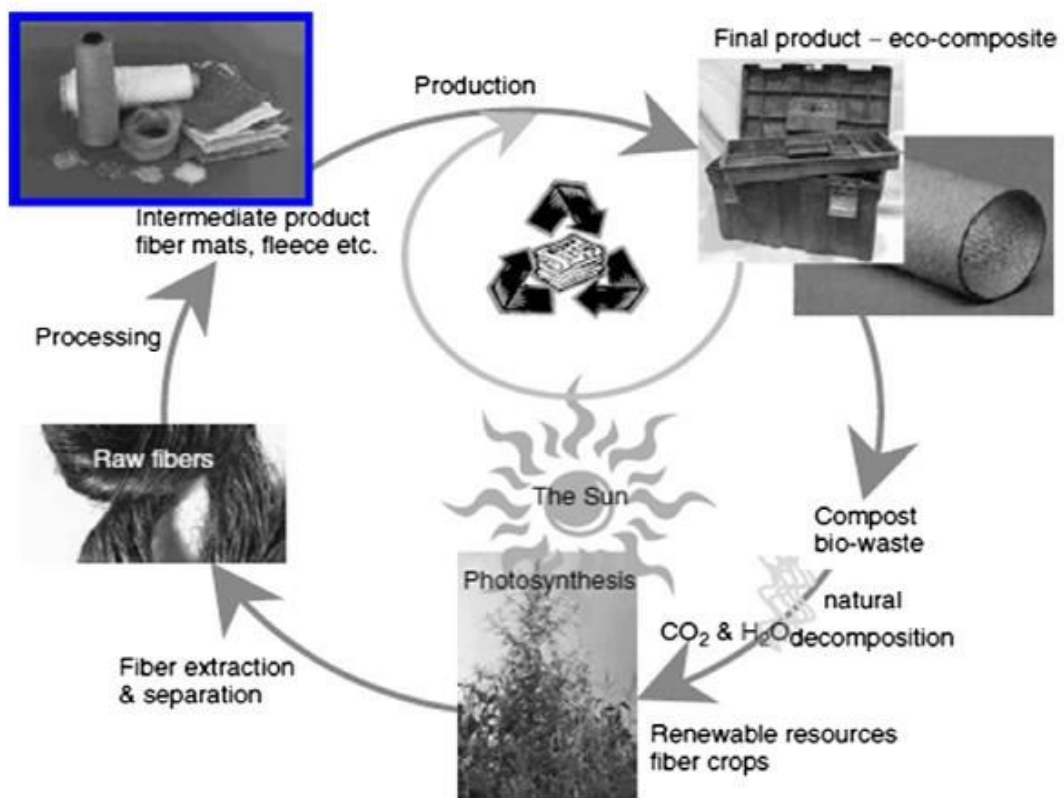


図 1-2 植物繊維製品のライフサイクル[11]



表 1-2 各種繊維強化ポリプロピレン複合材料の性質 [13]

Filler/reinforcement in PP	Units	Neat PP	Kenaf	Glass	Talc	Mica
Filler by weight	%	0	50	40	40	40
Filler by volume	%	0	39	19	18	18
Specific gravity	-	0.9	10.7	1.23	1.27	1.26
Tensile modulus	GPa	1.7	8.3	9	4	7.6
Specific tensile modulus	GPa	1.9	7.8	7.3	3.1	6.0
Tensile strength	MPa	33	65	110	35	39
Specific tensile strength	MPa	37	61	89	28	31
Flexural modulus	GPa	1.4	7.3	6.2	4.3	6.9
Specific flexural modulus	GPa	1.6	6.8	5.0	3.4	5.5
Elongation at break	%	≥10	2.2	2.5	-	2.3
Notched Izod impact	J/m	24	32	107	32	27
Water absorption (24 h)	%	0.02	1.05	0.06	0.02	0.03

## 2. 天然繊維

### 2.1. 天然繊維および植物繊維

天然繊維は植物、動物、またミネラルに由来していることに基づいて分類されている。図 1-3 に天然繊維の分類を示す。植物繊維は、セルロースの優れた機械的性質を持つことにより、繊維強化複合材料における強化繊維とし幅広い分野で利用されている。植物繊維は靱皮繊維(ジュート・亜麻・ヘンプ・ラミーとケナフ)、葉脈繊維(マニラアサ・サイザルアサ・パイナップル)、種子毛繊維(ココヤシ皮の繊維・綿花・カポック)、果実繊維(ココヤシ)、木質繊維等に分類される。

植物繊維の化学組成はかなり複雑である。綿以外のほとんどの植物繊維は、一般にセルロース、ヘミセルロース、リグニン、ワックス、およびいくつかの水溶性化合物から構成されている。そのうち、セルロース、ヘミセルロース、リグニンが主成分である。表 1-3 に各種植物繊維のセルロース、ヘミセルロース、リグニン、ペクチンほか、各成分の重量含有率を示す。また、セルロースおよびリグニンの部分構造を図 1-4 に示す。セルロースはグルコースの重合体であり、水酸基が多く含まれ、親水性が高い。

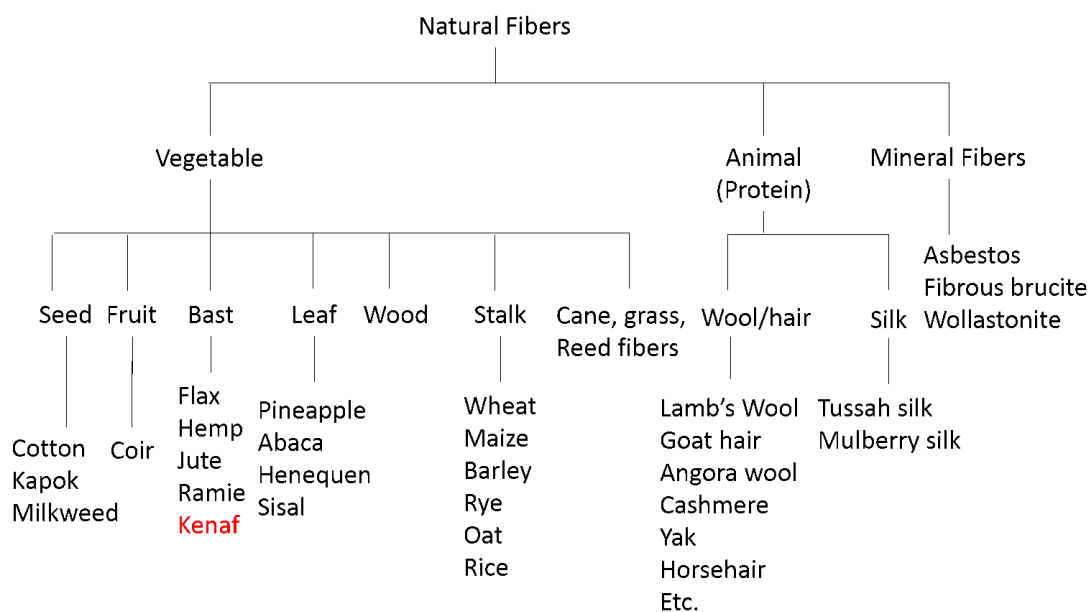
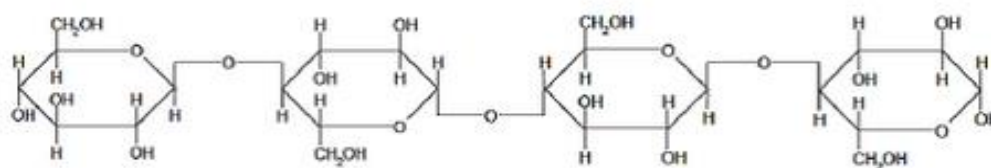


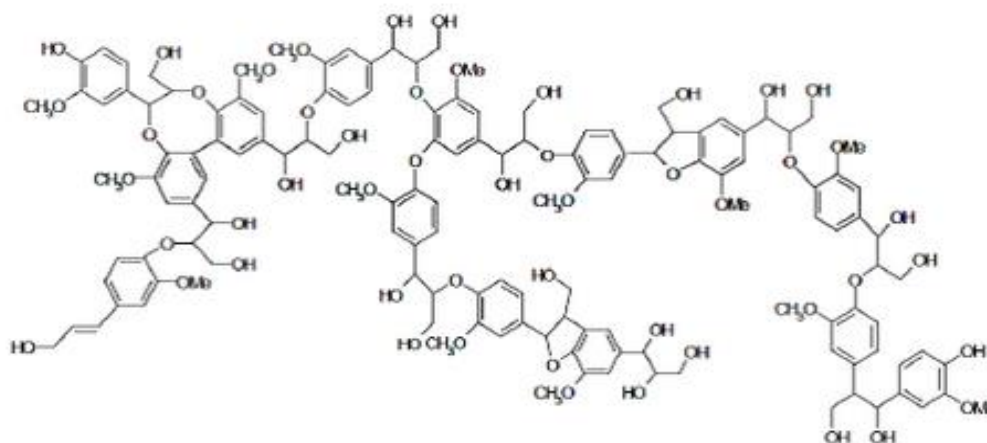
図 1-3 天然繊維の分類[11]

表 1-3 植物繊維の化学組成 [14]

Fibers	Cellulose(%)	Hemicellulose(%)	Lignin(%)	Pectin(%)	Moisture content(%)
Flax	71	18.6-20.6	2.2	2.3	8-12
Hemp	70-74	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9	6.2-12
Jute	61-71.5	13.6-20.4	12-13	0.2	12.5-13.7
Kenaf	45-57	21.5	8-13	3-5	
Ramie	69.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7	1.9	7.5-17
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	
Cotton	85-90	5.7		0-1	7.85-8.5



セルロース



リグニン

図 1-4 セルロースおよびリグニンの部分構造[15]

表 1-4 に靱皮繊維である亜麻、ヘンプ、ジュート、ケナフ、ラミーおよび、木綿、E ガラス、炭素繊維の物性をそれぞれ示す。植物繊維が優れた機械的特性を有することが明らかである。亜麻繊維は引張強度が  $1500\text{MPa}$  に達する。ヘンプ繊維の弾性率は  $70\text{GPa}$  と、ガラス繊維とほぼ同等の値となっている。一方、植物繊維の破断ひずみはほとんどの場合 1-3%である。このように、靱皮繊維は高い引張強度と弾性率を有するため、複合材料の強化材に適している。また、世界中の商業用植物繊維の生産量を表 1-5 に示す。植物繊維が大量に流通していることが分かる。

表 1-4 工業用繊維の物性[16]

<b>Fibers</b>	<b>Tensile Strength(MPa)</b>	<b>Young's modulus(GPa)</b>	<b>Elongation at break(%)</b>
Flax	345-1500	27.6	2.7-3.2
Hemp	690	70	1.6
Jute	393-800	13-26.5	1.16-1.5
Kenaf	930	53	1.6
Ramie	400-938	61.4-128	1.2-3.8
Cotton	287-800	5.5-12.6	7-8
E-glass	3400	73	2.5
Carbon	3400-4800	240-425	1.4-1.8

表 1-5 2008 年世界植物繊維の生産量 [17]

<b>Fibers</b>	<b>World production(10<sup>3</sup>ton)</b>
Bamboo	30,000
Jute	2,300
Kenaf	970
Flax	830
Sisal	378
Hemp	214
Coir	100
Ramie	100

## 2.2. ケナフ(Kenaf)およびケナフ靱皮繊維(KF)

ケナフは、アフリカ原産のアオイ科フヨウ属に属する双子葉植物である。ケナフの栽培は 4000 年以上の歴史を有している。古代アフリカで繊維作物としての栽培に初めて成功し、現在ではインド、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栽培されている[18]。ケナフは一年生あるいは多年生の草であり、茎は靱皮（師部）と木部（コア）よりなるが、靱皮が茎の乾燥重量の約 35%を占める。葉は長さ 10-15cm で、根に近い部分につくものは 3-7 片に深裂するが、端に近いものはほとんど切れこまず槍形になる。花は直径 8-15cm ほどで、色は白、黄色、紫がある。

図 1-5 にケナフの栽培状況を示す。ケナフの生長は非常に速く、約 4-5 か月で高さ 1.5-4.5m、直径 1.5~2cm になり、1 エーカーあたりの年間乾燥繊維収穫量は 600~1,000kg である[11,19]。ケナフから取れる繊維には、靱皮から摘出される長繊維および木部から摘出される短繊維の 2 種類がある[20]。ケナフは経済的および生態学的利点を有するセルロース資源としてよく知られている。害虫に抵抗性がある繊維質の茎を持つ丈夫な植物であるので、幅広い気候条件で栽培することができ、最小限の肥料、水、農薬しか必要としない[21]。そのために、ケナフ繊維で従来の人造繊維を代替しようとする動きが注目されるようになった。

ケナフ靱皮繊維の摘出は、浸漬というプロセスで行う。まず、収穫したケナフ茎の靱皮を剥ぎ、靱皮（師部）と木部（コア）を分離する。次に、剥いだ靱皮が室温で水に浸漬する。水に浸漬プロセスは細菌および気候の組み合わせ作用によって、繊維細胞束を囲った物質を分解する工程である[23]。浸漬プロセスでは、繊維細胞を接着しているペクチン豊富な中間ラメラ層を部分的に破壊し、靱皮繊維を取り外す[24]。



図 1-5 ケナフの栽培[22]

### 2.3. ケナフ茎およびケナフ靱皮繊維の高次構造

ケナフは双子葉植物であり、茎は3層に分かれている(図 1-6a)。各層は、外側の師部という靱皮組織層、内側の木質コア層・木(質)部、中央のスポンジ状の組織からなる髓である[25-26]。師部(靱皮)とコア(木部)の乾燥重量比は約 3:7 であるが、改良された品種では 2:3 まで靱皮の割合が増えたものもある。

通常、靱皮繊維(Bast fiber)は厚壁繊維(Sclerenchyma fibers)と呼ばれる特殊細胞の束である。厚壁繊維は、それが見出された組織によって分類されている。ケナフでは、厚壁繊維は師部組織の一部であり、師部繊維(Phloem fiber)とも呼ばれている[20]。

ケナフ靱皮繊維の横断面写真(図 1-6c)および模式図(図 1-7a)に示すように、ケナフ靱皮繊維は基本繊維細胞(Elementary Fibrous Cells)またはマクロフィブリル(Macrofibrils)が横断面あたり 10 から 20 個ほど集合したハニカムのような繊維束状の構造体である。このような構造を持つ繊維は多細胞型(Multi-Cell)繊維と呼ばれる。植物繊維には、ケナフ靱皮繊維と異なり、単細胞型(Single-Cell)繊維もある。これは基本繊維細胞単独の繊維である。単細胞型繊維で代表的な繊維は綿繊維や亜麻繊維であり、繊維幅が 20-80 $\mu\text{m}$ とケナフやジュートなどの麻繊維と比較して小さい。単細胞型繊維は基本繊維細胞単独の長さが長く、摘出や精練工程において繊維細胞同士を分離しでも紡績用の長繊維が得られる。一方、ケナフ、ジュート、サイザルなどの多細胞型繊維は、基本繊維細胞単独の長さが短く、摘出や精練工程においてはマイルドな処理条件を適用し、繊維細胞同士がお互いに膠着した長繊維状態を保つようにする。このようにして得られた長繊維状態の繊維束は、工業用繊維(Technical Fiber)とも呼ばれる。

また、図 1-7b および図 1-8 に示すようにケナフ靱皮繊維の基本繊維細胞は外径約 10 $\mu\text{m}$ 、長さ約 3mm の円筒状であり、先端部は少し膨れて丸みを帯びている。そして、基本繊維細胞は、非常に厚い二次細胞壁と内孔(ルーメン)を有し、横断面は丸みを帯びた多角形である[20]。特に注意しなければならないことは、中間ラメラ(Middle Lamella)ともよばれる基本繊維細胞同士を接



着している膠質が基本繊維細胞の間に存在していることである(図 1-8)。中間ラメラは、主にペクチンやリグニンの混合物である。その強度と弾性率はセルロースに比べて 1-2 桁小さい[27]。

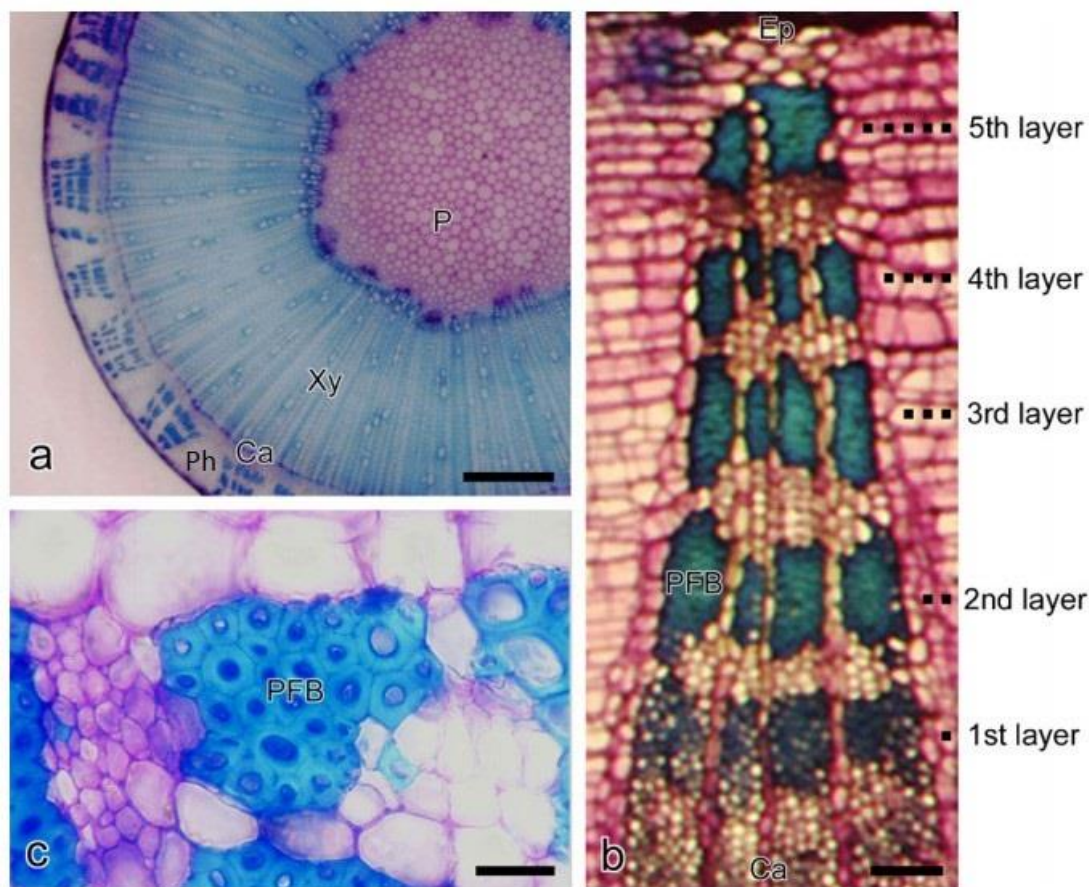
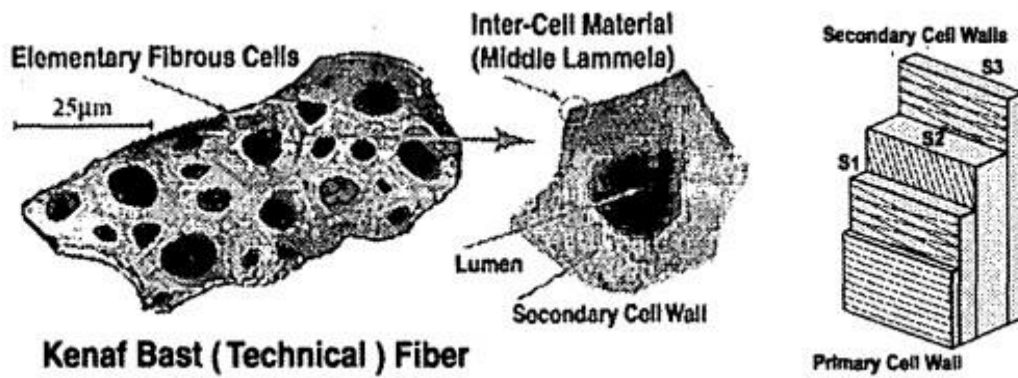
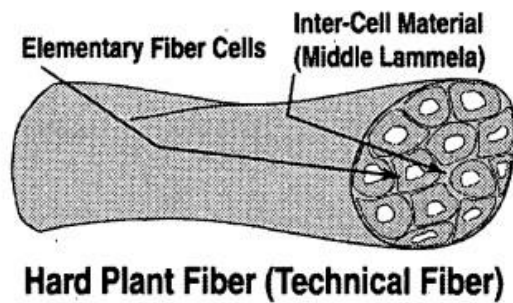


図 1-6 (a)ケナフ茎の横断面 bar=1.2mm  
 (b)師部において繊維束の配置 bar=60 $\mu$ m  
 (c)厚い二次細胞壁を有する細胞構成される一本の師部・師部繊維束 bar=20 $\mu$ m  
 Ph:師部 Ca: 維管束形成層 Xy: 木(質)部 P: 髓 Ep:表皮 PFB: 師部・師部繊維束[20]

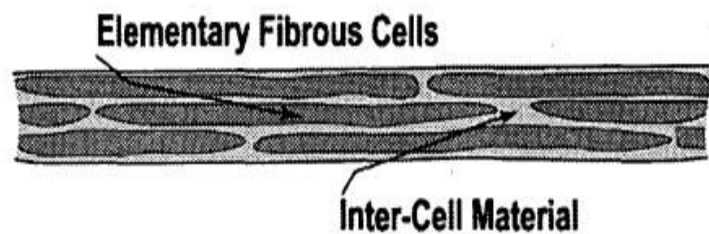


(a) 繊維束の横断面      (b) 素繊維細胞の構造      (c) 細胞壁構成

図 1-7 ケナフ師部繊維横断面 [27]



(a) 靱皮繊維



(b) 靱皮繊維の縦断面

図 1-8 ケナフ靱皮繊維の模式図

## 2.4. ケナフ靱皮繊維細胞の微細構造

ケナフ靱皮の繊維細胞は、セルロースを強化材、非結晶のヘミセルロースやリグニンを母材（マトリックス）とする複合材料と見なすことができる。図 1-9 に、(a)ケナフ靱皮繊維断面の走査型電子顕微鏡写真、(b)マクロフィブリルの構造模式図および、(c)セルロースのミクロフィブリルの模式図を示す[28]。図 1-4 に示したように、グルコースの重合によりセルロースの分子鎖が生成されるが、その長さは約  $1\mu\text{m}$  である。その分子鎖は水酸基由来の水素結合によって平行に集合してセルロースミクロフィブリル（Cellulose Microfibrils ,CMF）を形成する。CMF の構造を図 1-10 に示す。図 1-9(b)に示すように、CMF は螺旋状の高次構造を形成しており、ケナフ繊維軸方向の強度と弾性率などは CMF の螺旋角 (Microfibrillar Angle, MFA) に依存する。また、CMF にはセルロース分子鎖が規則的に配列した結晶領域（Crystal Region）と、分子鎖配列が乱れた非結晶領域（Amorphous Region）が存在している。セルロース結晶領域の弾性率は  $138\text{GPa}$  と高く、一方、非結晶領域の弾性率は  $58\text{GPa}$  と低く、大きな差がある[29]。

ケナフ繊維に代表される靱皮繊維を含め、種々の植物繊維細胞壁の模式を図 1-11 に示す。2.3 で述べたように、植物基本繊維細胞には、中心部にルーメンという中空構造が存在している。また、基本繊維細胞の成長初期では、ランダム配向のミクロフィブリルがセヘミセルロース、リグニン、ペクチンなどを含みながら、薄い一次細胞壁を形成する。この一次細胞壁は繊維細胞の寸法を決める。一次壁成長完了後に、セルロースミクロフィブリルは一次細胞壁の内側において螺旋状に引き続き成長し、厚い二次細胞壁になる。図 1-11(A)は木質繊維細胞壁の模式図である。木質繊維の細胞壁は一次細胞壁および三層（S1,S2,S3）の二次細胞壁で構成されている。このうち S2 層は細胞壁の中で最も厚くなっている。図 1-11(B)は靱皮繊維の細胞壁の模式図である。靱皮繊維の S2 層は複数の層から構成されている。一般に、靱皮繊維の MFA は殆どが  $10^\circ$  以下であると報告されている。また、すべての S2 層が殆ど同じ角度で配列している。図 1-11(C)は、単子葉植物の細胞壁の模式図である。単子葉植物は、異なる MFA を持つ多層の二次細胞壁を有している。図 1-11(D)は木綿

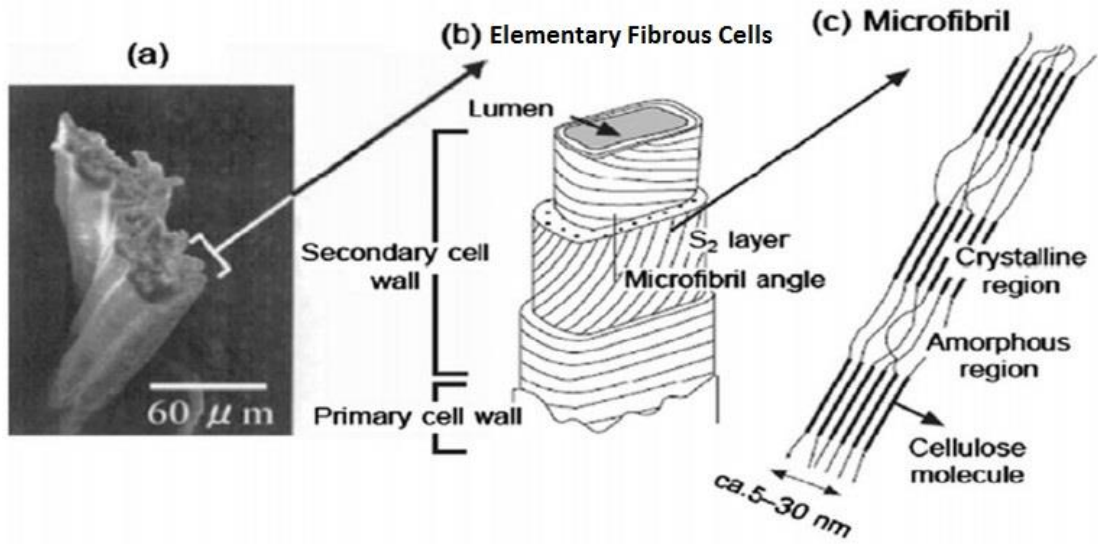


図 1-9 (a) ケナフ師部繊維断面  
 (b) 素繊維細胞 マクロフィブリル  
 (c) セルロースマイクロフィブリル[28]

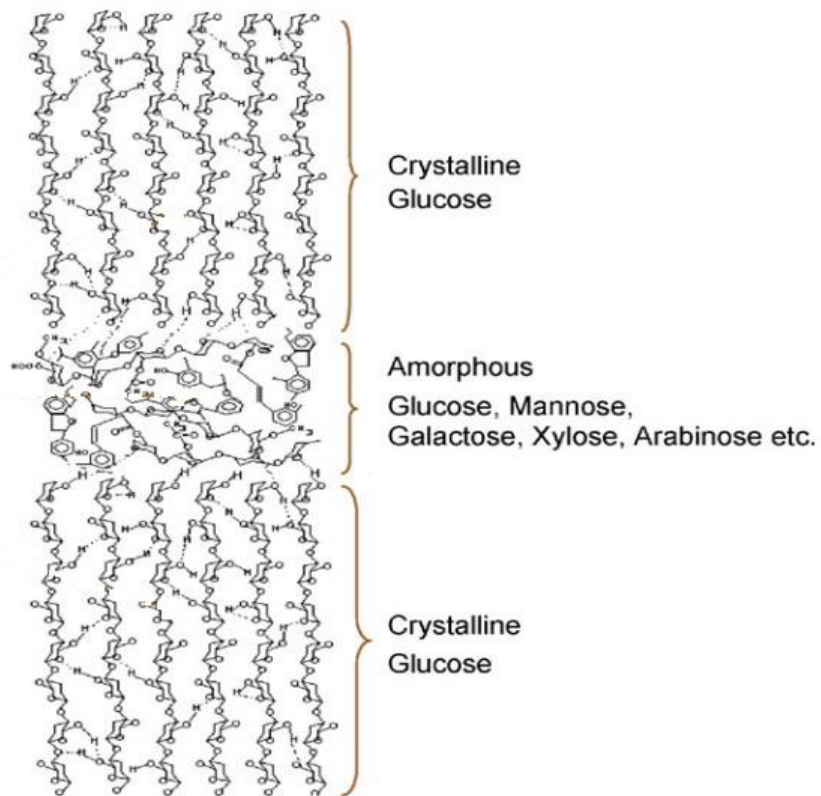


図 1-10 セルロースマイクロフィブリルの分子構造[30]

などの種子毛繊維の細胞壁構造の模式図である。同様の細胞壁層でも、種子毛繊維は MFA の方向が異なることがわかる。

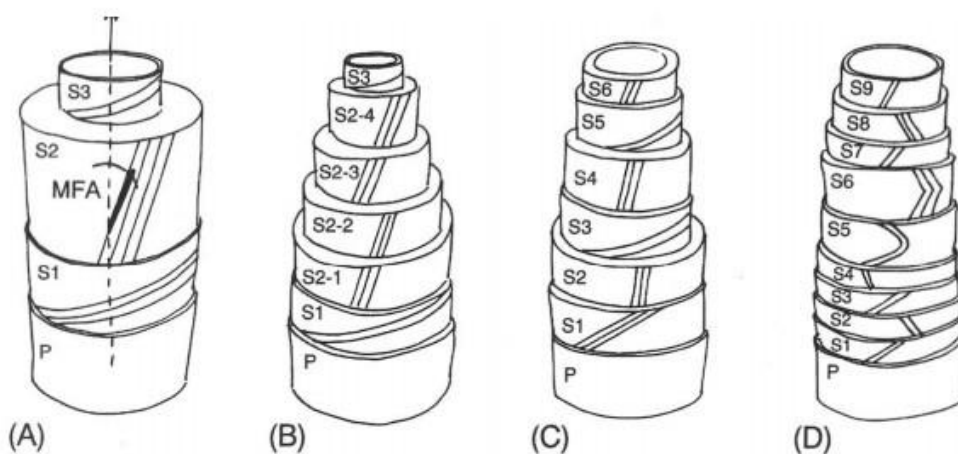


図 1-11 植物繊維細胞壁の構造[31]

(A)木質繊維 (B)靱皮繊維 (C) 単子葉植物繊維 (D)種子毛繊維

### 3. 高分子マトリックス

マトリックスは、繊維強化高分子複合材料の性能において重要な役割を果たす。様々な熱硬化性樹脂および、熱可塑性樹脂がマトリックスとして用いられるが、近年は環境問題の観点から生分解性樹脂が注目されている。

エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂は、炭素繊維やガラス繊維強化複合材料のマトリックスとして広く利用されている。これらの複合材料は優れた力学的性質、熱的性質を有しているが、焼却処理が困難であり、機械粉碎などの方法で処分しなければならないという問題がある[32]。

一方、生分解性樹脂は、石油由来の高分子マトリックスの代替品として注目されている。商業化が進んでいる例としてはポリ乳酸があるが、耐熱性およびコスト面で問題があり、広範囲に従来の高分子マトリックスを代替することはできていない[33]。

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)などの汎用熱可塑性樹脂は、低価格であるだけでなく、高流動性、高生産性などの優れた性質を持っており、自由度の高い製品設計が可能である。これらの樹脂は押出成形、射出成形、ブロー成形など、様々な成形法で製品化されている。

表 1-6 に植物繊維複合材料に関する報告と研究をまとめて示す[34-66]。表に示すように、木材、サイザル、ジュート繊維については多くの報告があるが、ケナフ繊維に関する研究は比較的少ない状況である。また、用いられている熱可塑性樹脂は、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)が多く、ポリスチレン(PS)を用いた事例は少数である。

表 1-6 これまでに報告された植物繊維強化複合材料の構成成分に基づく分類

Type of Fiber	Matrix Polymer
Wood	PE,PP,PVC,PS,PU
Jute	PP, Epoxy, Polyester, Phenol-Formaldehyde
Sisal	PE, Rubber, Polyester, Epoxy
Abaca	Epoxy
Pineapple	PE, Polyester
Oil Palm	Rubber
Hemp	PP, Polyester
Kenaf	PP, PE
Coir	Rubber
Banana	Polyester
Flax	PP,PE
Wheat straw	PP
Bamboo	Epoxy

## 4. 植物繊維の特徴的構造の活用

### 4.1. 植物繊維の特徴的な微細構造変化による靱性の向上

材料設計では、使用する材料の特性を知ることが非常に重要である。また、材料特性にも物理的特性、機械的特性、熱的特性、電気的特性、など様々な種類がある。表 1-7 に材料特性の種類を示す。この中で、強度、弾性率などの機械的特性は複合材料を設計する上でも重要な特性であり、植物繊維強化プラスチックに関しても機械的特性について数多くの研究がされてきた。2.1 で述べたように、植物繊維はガラス繊維などに匹敵する優れた機械的特性を有しているが、主成分であるセルロースの繰り返し単位であるグルコサンは構造中に 3 個の水酸基を有し、親水性が極めて高い。一方、現在工業的に多用されている熱可塑性樹脂の殆どは PE、PP、PS など疎水性の樹脂であり、分散相である植物繊維の強度や弾性率などの特性を複合材料に反映させるためには、マトリックスであるプラスチックの界面親和性が大きな課題になる。植物繊維／プラスチック間の親和性が低いために、植物繊維強化複合材料の強度、弾性率などの機械的性質は、ガラス繊維や炭素繊維などを強化材とする複合材料と比べて低く、使用範囲が制限されているのが現状である。そのため、植物繊維の前処理によって、繊維の表面特性を改質する研究も進められている。例えば、アルカリ処理、エステル化、マレイン酸処理、プラズマ処理、シランカップリング剤処理方法などが広く検討されている [64-69]。中でも、アルカリ処理が最も多く研究されている。アルカリ処理の化学反応式を次式に示す [70]。



一般に植物繊維強化複合材料の前段階として、リグノセルロース系植物繊維に低濃度 (<15wt%) のアルカリ処理を施すことで、植物繊維を強化材とする複合材料の強度や弾性率などが向上することが多く報告されてきた。Edeerozey らは、異なる濃度(3,6,9wt%)の NaOH 水溶液を用いて、3 時間ケナフ繊維の化学処理を行った [71]。6wt% の濃度については 2 つの温度条件 (室温および 95°C) を使用した。彼らは、9wt% の NaOH 溶液で処理した繊維よりも高い引張強度を有することから、95°C、6wt% が最適な処理条件であると結論した。Mahjoub らの研究では、ケナフ繊維を異なる濃度の NaOH 溶液 (5,7,10,15wt%) に室温で 3 時間あるいは 24 時間浸漬した [72]。彼らは、10wt%



および 15wt%の NaOH 溶液で処理された繊維は、未処理繊維よりもはるかにねじれが多く、より細かく、脆くなることを見出した。この結果は、ケナフ繊維のテクスチャーがアルカリ処理によって損傷されることを示している。彼らは、5wt%の NaOH 溶液に 3 時間浸漬することが最適な処理条件であると結論した。Kawahara らは、1,4,7%の NaOH 水溶液を用いて、1 時間 50°C でケナフ繊維の化学処理を行った[73]。彼らは、1%の NaOH 水溶液で処理した繊維は最も小さいマイクロポイド率を示し、最も高い引張強度を示した。そして、NaOH 水溶液の濃度が 1%を超えると、濃度増加によりケナフ繊維のマイクロポイド率が増加することを確認した。以上のような低濃度アルカリ処理の研究では、アルカリ処理されたケナフ繊維の強度と弾性率は向上するものの、破断ひずみは殆ど変化しないことが分かっている。

一方、天然繊維に対するアルカリ処理は、今までに約 170 年の歴史がある。そのルーツは「マーセル化」という処理方法である。マーセル化は、1844 年にイギリスの John Mercer が綿布で濃アルカリ溶液をろ過する時に発見した綿布の収縮現象である。その 46 年後、Horace Lowe は、綿布に張力をかけながら高濃度アルカリ処理することにより、絹の様な光沢を与える技術を発明した。このような経緯により、紡績業界では、リグノセルロース系繊維に対する高濃度アルカリ処理はマーセル化 (Mercerization) と呼ばれている。繊維のマーセル化は、紡績業界において繊維の発色性および光沢性を向上させる技術として注目されてきた。また、マーセル化した際の繊維の化学構造変化に関する研究も精力的に行われ、繊維のペクチン、リグニンおよびワックスなどの化学組成の変化だけではなく、セルロースの結晶構造やマイクロフィブリルの配向など、超分子レベルでも構造が著しく変化することが明らかになっている[74-75]。

さらに、高濃度のアルカリ処理でマーセル化した繊維は、低濃度アルカリ処理繊維にみられない力学的性質を有する。例えば、Goda らは、ラミー繊維を 15wt%の NaOH 溶液で 2 時間処理した[30]。その際に、繊維に 0.049N および 0.098N の荷重を加えて繊維を引張状態に保ち、負荷を加えない、たるんだ状態と比較検討した。彼らは、荷重が加えられたか否かにかかわらず、繊維の

破断ひずみが大幅に増加することを見出した。また、引張状態でアルカリ処理した場合は繊維の引張強度が増加したが、たるんだ状態で処理すると引張強度がわずかに減少することも確認した。

このように、マーセル化という高濃度アルカリ処理は、リグノセルロース系植物繊維の機械的特性を激変させ、特に破断ひずみを大きく増加させる可能性がある。しかし、このようなマーセル化植物繊維を用いた複合材料に関する研究はこれまでにほとんど行われていない。

表 1-7 材料特性の分類

Physical Properties	Density
	Specific Volume
	Refractive Index
	Transparency
Mechanical Properties	Tensile Strength
	Fracture Strain
	Young's Modulus
	Bending Strength
Thermal Properties	Thermal Conductivity
	Specific Heat
	Thermal Diffusivity
	Thermal Expansion
Electrical Properties	Impedance
	Breakdown Characteristic
	Permittivity
	Electrical Conductivity
Others	Light Resistance
	Machinability
	Flame Resistance

アルカリ処理以外に、繊維強化複合材料の製造において繊維と樹脂の界面結合を向上するために、人造繊維、天然繊維に関わらず、樹脂へのシランカップリング剤に代表される相溶化剤添加が普遍的に行われる。通常、シラン処理は、繊維を希釈したシラカップリング剤の水/アルコールまたは水/ケトン溶液中に浸漬して行われる。図 1-12 にシラカップリング剤の反応式を示す。

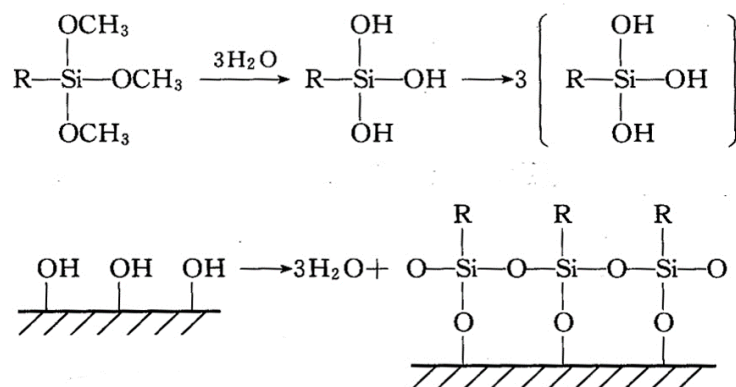


図 1-12 シラカップリング剤の表面修飾メカニズム

水の存在下で、シランカップリング剤はシラノールとアルコールに分解する。そして、シラノールは植物繊維表面のセルロースの水酸基と反応し、細胞壁との安定な共有結合を形成して繊維表面に化学吸着される。シラン処理により、植物繊維表面の水酸基が減少し、植物繊維とマトリックス樹脂との濡れ性・親和性が高くなる。リグノセルロース系植物繊維にシラン処理を施すことで、植物繊維を強化材とする複合材料の機械的特性が向上することが多く報告されている[76]。また、前述のように、アルカリ処理すると植物繊維表面のペクチンやワックスなどの付着成分が除去され、表面の粗さが大きくなり、セルロースが繊維表面に暴露されるためにシランカップリング剤が効率的に反応し、樹脂との界面結合性が増加する。シラン処理とアルカリ処理との相乗効果により、複合材料の機械的特性が大幅に向上することも報告されている。Asumani らは、異なる濃度(1-8wt%)の NaOH 水溶液を用いて、24 時間 45°C でケナフ繊維の化学処理を行った[33]。その後、NaOH 処理繊維をさらに 5%の 3-aminopropyltriethoxy silane 溶液に 4 時間浸漬した。彼らは、5wt%アルカリ処理とシラン処理を併用した繊維の複合材料が最大の引張強度を発現し、未処

理および同濃度のアルカリ単独処理に比べ、それぞれ 75%、40%向上することを報告している。したがって、単独のアルカリ処理またはシラン処理と比較して、アルカリーシラン併用処理により複合材料の機械的特性が著しく増加することが明らかになった。しかし、アルカリーシラン併用処理の研究については、使用するアルカリ濃度は殆ど 10wt%を超えず、マーセル化された植物繊維強化複合材料の機械的特性に及ぼすシラン処理効果については十分解明されていない。

## 4.2. 植物繊維の特徴的な高次構造ルーメンの活用

表 1-6 に示したように、機械的特性以外の特性も材料にとって非常に重要である。その中の一つとして熱的特性が挙げられる。例えば、建材などで使用される場合、材料の強さといった機械的特性だけでなく、断熱性能といった熱的特性を考えることが必要となる。

材料の熱的特性の一つとして、熱の伝わりやすさを表す熱伝導率が主に使われる。一般的なセラミック材料、各種金属の熱伝導率を図 1-13 に示す。これらの絶縁性を有する高分子材料および電気絶縁性を有するフィラーの熱伝導は金属のような電子による熱伝播機構ではなく、フォノンの伝播とされている[77]。一般的に熱の伝導を起こす媒体としては、自由電子、格子振動、そして分子運動が代表的である。自由電子による熱伝導を起こす物質は、電気伝導体であるものに限られ、金属などが相当する。また、分子の伸縮、変角、ねじれといった格子振動はフォノンという量子化された粒子と同義であり、自由電子を持たない無機セラミックや有機高分子においては、そのフォノンによる熱伝導が支配的となる。また、分子運動による熱伝導は液体や気体が相当し、その熱伝導率は低くなる傾向がある。したがって、ポリエチレンなどの結晶性高分子は、フォノンによって熱伝導が行われることがわかる。高分子の熱伝導率を図 1-14 に示す。セルロースを主成分とする植物繊維は、これらの材料の中で低熱伝導率を有することが分かる。さらに、植物繊維の特徴として、繊維内にルーメンを有する。つまり、繊維内に空隙ができ、より低熱伝導率になる可能性が考えられる。したがって、植物繊維強化プラスチックは機械的特性の向上だけでなく、断熱・遮熱効果といった熱的特性を発現する可能性があり、建材や自動車部品などの分野での応用が期待できる。

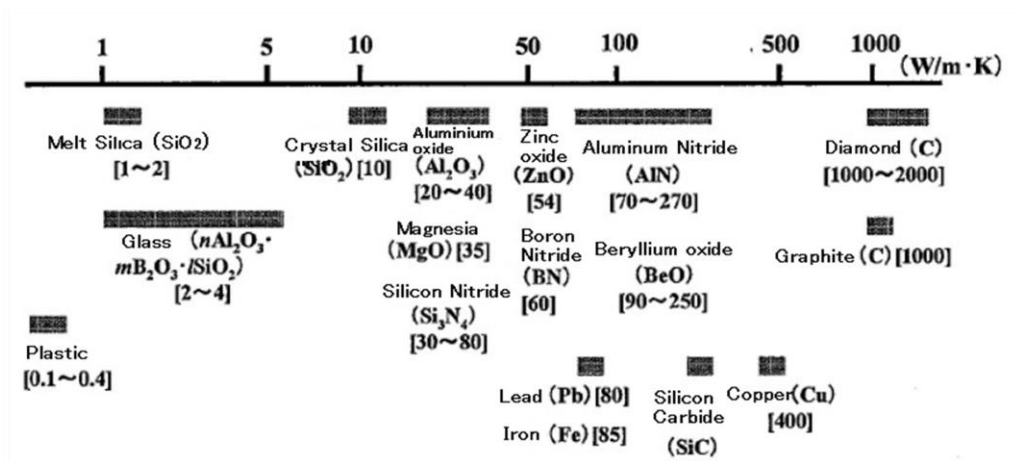


図 1-14 各種プラスチックの熱伝導率[78]

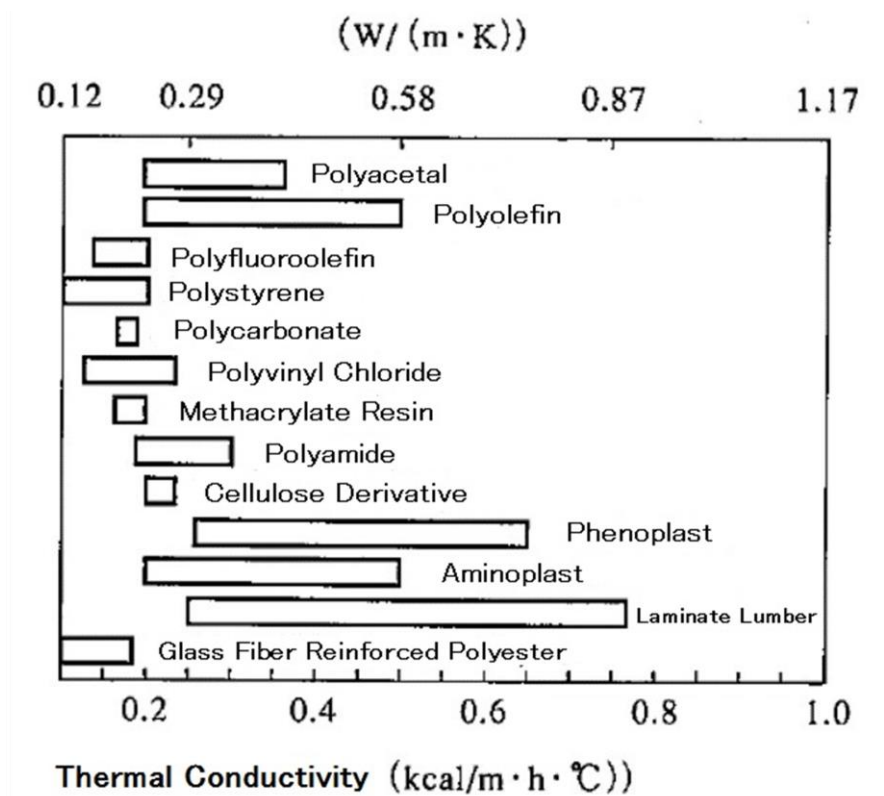


図 1-13 各種セラミック材料の熱伝導率

## 5. 本研究の目的

本研究においては、ケナフ靱皮繊維の特徴的高次構造および低次構造を活用して複合材料を調製し、評価する。そのため、第二章では、ケナフ繊維の低次構造に対する影響が大きいアルカリ処理、特に高濃度アルカリ処理によるマーセル化を調査する。ケナフ繊維に低濃度から高濃度まで一連のアルカリ処理を施し、マーセル化した際の繊維の機械的特性に及ぼすアルカリ処理効果を評価する。また、アルカリ処理がケナフ繊維の低次構造に対する影響を明らかにするため、繊維の化学組成、表面形態および結晶構造の変化を測定する。これに基づき、ケナフ繊維の塑性変形モデルを提案する。

第三章では、アルカリ処理されたケナフ繊維とポリスチレンの複合材料を射出成形法で調製する。マーセル化によるケナフ繊維特性の変化が複合材料の特性に及ぼす影響を評価するため、複合材料の静的および動的機械的特性を調査する。また、マーセル化したケナフ繊維の特性を最大限に活かすために、シランカップリング剤を用いる処理も併用し、マーセル化されたケナフ繊維強化複合材料におけるシラン処理の有効性を評価する。

第四章では、ケナフ靱皮繊維細胞に特有なルーメンという高次構造に注目し、高分子に複合化した際の断熱効果を検討する。ケナフ靱皮繊維とポリスチレンの複合材料を調製し、繊維含有率および成形方法の違いが複合材料の熱伝導率に及ぼす影響を明らかにする。また、熱伝導率の理論解析結果と実測結果の差異について考察し、成形加工過程におけるルーメン構造の変化を明らかにする。

第五章では、結言として第二、三、四章を総括する。

## 参考文献

- [1]福田 博等. 新版複合材料・技術総覧. 産業技術サービスセンター 2011.
- [2]J. D. Bernal. 鎮目恭夫訳, 歴史における科学. みすず書房 1967.
- [3]志村 史夫等. 生物たちの超技術. 洋泉社 2015.
- [4]A. P. Levitt. Whisker Technology. John Wiley & Sons Corporation 1979.
- [5]複合材料知る事典. 日本複合材料学会 1982.
- [6]S. Shibata, Y. Cao, I. Fukumoto. *Polymer Testing*. 2006;**25**:142-148.
- [7]T. M. Gowda, A. C. B. Naidu, R. Chhaya. *Composites Part A*. 1999;**30**:277-284.
- [8]小柳 卓治. *材料*. 2001.
- [9]D. Ray, B. K. Sarkar, S. Das, A. K. Rana. *Composites Science and Technology*, 2002;**62**:911-917.
- [10]P. Wambua, J. Ivens, I. Verpoest. *Composites Science and Technology*, 2003;**63**:1259-1264.
- [11]H. M. Akil, M. F. Omar, A. A. M. Mazuki, S. Safiee, Z. A. M. Ishak, A. Abu Bakar. *Materials and Design*, 2011;**32**:4107-4121.
- [12]M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra. *Composite Science Technology*, 2006;**66**:1813-24.
- [13]R. M. Rowell, A. Sanadi, R. Jacobson, D. Caulfield. *Processing and products. Mississippi: Ag & Bio Engineering*, 1999.
- [14]A. Bismarck, S. Mishra, T. Lampke. Natural fibers, biopolymers and biocomposites. Boca Raton (FL): CRC Press 2005.
- [15]中野 準三, 住本 野之, 樋口 隆昌, 石津 敦. 木材化学. ユニ出版株式会社 1983.
- [16]D. Rouison, M. Sain, M. Couturier. *Composites Science and Technology*, 2004;**64**:629-44.
- [17]M. P. Staiger, N. Tucker. Natural-fibre composites in structural applications, Cambridge, UK: Woodhead Publishing 2008.
- [18]PD. Meints, CA. Smith. *Industrial Crops and Products*, 2003;**17**:73-9.
- [19]M. Zaveri. Absorbency characteristics of kenaf core particles. Master of Science. USA: Department of Textile Engineering, North Carolina State University 2004.
- [20]A. Nishimura, H. Katayama, Y. Kawahara, Y. Sugimura. *Industrial Crops and Products*, 2012;**37**:547-52.
- [21]C. Pang, RA. Shanks, F. Daver. *Composites: Part A*, 2015;**70**:52-8.
- [22]R. Karnani, M. Krishnan, R. Narayan R. *Polymer Engineering & Science*, 1997;**37**:476-83.
- [23]L. Pari. *Bast fibre crops harvesting*. Summer school of FIBRA, Catania, Italy; 21-27 July 2013.
- [24]J. Zhang, H. Henriksson, IJ. Szabo, G. Henriksson, G. Johansson. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2005;**32**(10):431-8.
- [25]JM. Felix, P. Gatenholm. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991;**42**:609-20.



- [26] Sellers Jr T, Reichert NA, Columbus E, Fuller M, K. Williams. *Kenaf properties, processing and products*. MS: Mississippi State University; 1999.
- [27] S. Kohji, K. Isao, F. Kunio. *The Japan Society of Mechanical Engineers*, 910; M&M2004 Akita City, Japan.
- [28] C. Baillie. *Green composites: polymer composites and the environment*. CRC Press; 2004.
- [29] T. Nishino, K. Takano, K. Nakamae. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1995; **33**:1647-51.
- [30] K. Goda, M.S. Sreekala, A. Gomes, T. Kaji, J. Ohgi. *Composites: Part A* 2006; **37**:2213–2220.
- [31] J. Müssig, *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*. John Wiley and Sons, 2012.
- [32] V. Fiore, G. Di Bella, A. Valenza. *Composites: Part B* 2015; **68**:14–21.
- [33] O.M.L. Asumani, R.G. Reid, R. Paskaramoorthy. *Composites: Part A*, 2012; **43**:1431–1440.
- [34] G. Cantero, A. Arbelaz, F. Mugika, A. Valea, I. Mondragon. *Journal of Reinforce Plastic Composite*, 2003; **22**: 37-50.
- [35] K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran. *Polymer*, 1996; **37**: 5139-5142.
- [36] B. Singh, M. Gupta, A. Verma. *Polymer Composite*, 1996; **17**: 910-919.
- [37] K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran. *Journal of Reinforce Plastic Composite*, 1993; **12**: 139-144.
- [38] R. P. Kumar, P. Amma, M. L. Geethakumari, S. Thomas. *Journal of Application Polymer Science*, 1995; **58**: 597-621.
- [39] S. Varghese, B. Kuriakose, S. Thomas, C. K. Premalatha, A. T. Koshy. *Plastic, Rubber Composite Process Application*, 1993; **20**: 93-112.
- [40] A Stamboulis, CA Baillie, SK Garkhail, HGH Van Melick, T Peijs. *Application of Composite Material*, 2000; **7**: 273-294.
- [41] S. Varghese, B. Kuriakose, S. Thomas. *Journal of Adhesive Science Technology*, 1994; **8**: 235-243.
- [42] E. T. N. Bisanda, M. P. Ansell. *Composite Science and Technology*, 1991; **41**:165-174.
- [43] Bo Madsen, Anders Thygesen, Hans Lilholt. *Composites Science and Technology*, 2009; **69**: 1057-1069.
- [44] A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, R. M. Rowell. *Plastic Engineer*, 1994; **50**: 27-48.
- [45] Vincent Placet. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009; **40**: 1111-1118.
- [46] K. Andrzej. Bledzki, Adam Jaszkiwicz, Dietrich Scherzer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009; **4**: 404-412.
- [47] J. George, K. Joseph, S. S. Bhagawan, S. Thomas. *Material Letter*, 1993; **18**: 163-169.
- [48] J. George, S. S. Bhagawan, S. Thomas. *Journal of Thermal Analysis and Calorimety*, 1996; **47**: 1121-1132.
- [49] L. U. Devi, S. S. Bhagawan, S. Thomas. *Journal of Application Polymer*

- Science, 1997; 64: 1739-1745.
- [50]D. Maldas, B. V. Kokta. Journal of Adhesive Science Technology, 1991; 5: 727-734.
- [51]P. R. Hornsby, E.Hinrichsen, K. Tarverdi. Journal Material Science, 1997; 32, 1009-1021.
- [52]YoldaşSeki. Materials Science and Engineering, 2009; 20: 247-252.
- [53]W. H. Zhu, B. C. Tobias, Journal of Material Science Letter, 1995; 14: 508-514.
- [54]M. M. Laurent, C. B. Park, J. J. Balatinez. Journal of Engineer Application Science, 1996; 2: 1900-1921.
- [55]V. G. Geethamma, K. M. Thomas, R. Lakshminarayanan, S. Thomas. Polymer, 1998; 39: 1483-1497.
- [56]Hazizan Md Akil, Leong Wei Cheng, Z.A. Mohd Ishak, A. Abu Bakar, M.A. Abd Rahman.Composites Science and Technology, 2009; 69: 1942-1948.
- [57]Mubarak A. Khan, Johannes Ganster, Hans-Peter Fink. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009; 40: 846-851.
- [58]Lifang Liu, Jianyong Yu, Longdi Cheng, Xiaojie Yang. Degradation and Stability, 2009; 94: 90-94.
- [59]K. Varma, S.R. Anantha Krishnan, S. Krishnamoorthy. Composites, 1989; 20: 383-388.
- [60]M. M. Laurent, C. B. Park, J. J. Balatinez. Journal of Engineer Application Science, 1996; 2: 1900-1909.
- [61]Yan Li, K.L. Pickering, R.L. Farrell.Industrial Crops and Products, 2009; 29: 420-426.
- [62]Sirisart Ouajai, Robert A. Shanks.Composites Science and Technology, 2009; 69: 2119-2126.
- [63]Bo Madsen, Anders Thygesen, Hans Lilholt.Composites Science and Technology, 2009; 69: 1057-1069.
- [64]M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne. *Composite Science and Technology* 2007;**67**:1627–39.
- [65]AK. Mohanty, MA, Khan, G. Hinrichsen. J Mater Sci 2000;**35**:2589–95.
- [66]AK. Mohanty, MA. Khan, G. Hinrichsen. Composites: Part A 2000;**31(2)**:143–50.
- [67]Rowell RM. In: Science & technology of polymers and advanced materials. New York: Plenum Press; 1998; 717.
- [68]Sanadi AR, Caulfield DF. Composite Interfaces 2000;**7(1)**:31–43.
- [69]Gassan J, Bledzki AK. Composites Science and Technology 1999;**59**:1303–9.
- [70] M. Ramesh. Progress in Materials Science, 2016; **78-79**: 1–92.
- [71]AMM. Edeerozey, HM. Akil, AB. Azhar, MIZ. Ariffin. Mater Lett, 2007;**61**:2023.
- [72] R. Mahjoub, JM. Yatim, AR. Mohd Sam, SH. Hashemi. Constr Build Mater, 2014;**55**:103.

- [73]Y. Kawahara, K. Tadokoro, R. Endo, M. Shioya. SEN'I GAKKAISHI, 2005;61(4):116-117.
- [74]T. Fujimoto, T. Nakano. Journal of the Japan Wood Research Society, 2000;46(3):238-241.
- [75]Y. Nishiyama, S. Kuga, T. Okano. Journal of the Japan Wood Research Society, 2000;46:452-457.
- [76]Y. Xie, C. AS. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai. Composite Part:A 2010;41:806-19.
- [77] C. Kittel. キッテル固体物理学入門(上)、丸善、1998、第6版.
- [78] 荻原 慎二、山口 真、千葉 敬仁. 高熱伝導性 CFRP を用いた放熱部材の実験的評価,JCOM 講演論文集 2007;36: 310-314.

## 第二章 アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の構造および機械的特性に及ぼす影響

### 1. 緒言

第一章の 4.1 で述べたように、繊維と高分子マトリックスの界面性能を高めるため、人造繊維、植物繊維に関わらず、繊維表面の改質やシランカップリング剤に代表される相溶化剤の添加などが行われる。このような方法では一般に、繊維の内部構造および機械的特性をできるだけ温存しながら界面における相互作用を高めようとする。そのために、アルカリ処理に関する研究が多いが、主に比較的低濃度(10wt%以下)の NaOH 水溶液を用いた手法に集中している。

一方、植物繊維は、品種、栽培地の気候、栽培方法、繊維摘出方法の違いなどにより特性が異なるので、アルカリ処理の最適条件を統一的に決定することはできないが、経験的には 5%以下のアルカリ濃度が良いとされている。しかし、NaOH 水溶液濃度が高まると、植物繊維そのものの構造がマーセル化という変化を起こし、力学的性質も付随して変化することが知られている。この新たな特性は、ラミー繊維を対象に解明され、マーセル化によって破断ひずみが未処理繊維の約 2 倍に増大することが報告されている[1]。マーセル化は、綿繊維に代表される紡績用繊維に多く報告されているが、複合材料用植物繊維に対する関連研究は数少ない。

本章では、多細胞繊維型のケナフ靱皮繊維を対象に、低濃度から高濃度まで一連のアルカリ処理を施し、その力学的性質に及ぼす影響の解明を目指す。そのため、アルカリ処理繊維の化学組成、表面形態、力学的挙動および結晶構造について多角的に検討した。

## 2. 実験

### 2.1. ケナフ靱皮繊維(KF)

本研究で使用したケナフ靱皮繊維(KF)は、大連工業大学により提供された水蒸気加熱洗浄した繊維束(Technical Fiber)である。KF繊維束の太さは約100  $\mu\text{m}$  であり、繊維長は裁断により2-3 mmとした。裁断後のKFを11 $\times$ 12 mesh $\cdot\text{cm}^{-2}$ のふるいを用いて、長い繊維や混入部の除去を行った。アルカリ処理前に、80 $^{\circ}\text{C}$ で12h真空乾燥を行った。図2-1、図2-2に用いたKF、篩をそれぞれ示す。

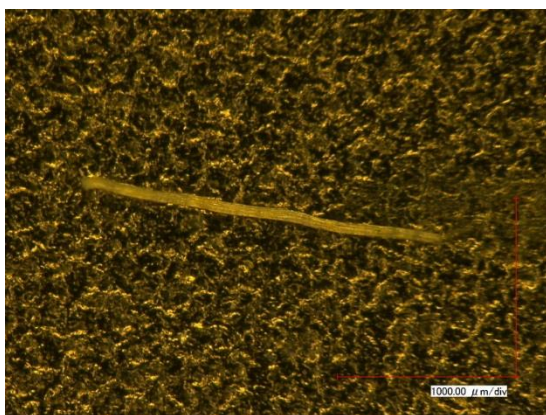


図 2-1 研究で用いたケナフ靱皮繊維(KF)

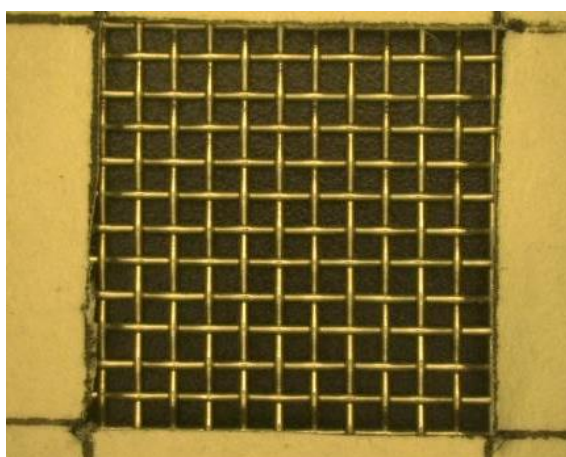


図 2-2 材料調製に使用した篩

## 2.2. アルカリ処理・マーセル化

アルカリ処理がケナフ靱皮繊維(KF)の形態、構造、化学組成および機械的特性に及ぼす影響を確認するために、一連の異なる濃度の水酸化ナトリウム水溶液を使用した。処理方法としては、まず、異なる濃度の水酸化ナトリウム水溶液(2,5,10,15,20,25wt%)を調製した。処理装置を図 2-3 に示す。アルカリ溶液をステンレス製の容器に注ぎ、オイルバスで 100°C まで加熱した。次に、ケナフ靱皮繊維を入れて、2h 加熱還流を行った。処理後、KF を含む液を篩を用いて KF と廃液に分離し、蒸留水で洗い流した。その後、KF を容器に入れて蒸留水を注ぎ、pH を測定した。そして、1%酢酸を pH が 7 になるまで添加した。その後、蒸留水で洗浄を繰り返した。洗浄後の KF はまず室温で 24 時間乾燥し、さらに 80°C で 12 時間乾燥した。表 2-1 にアルカリ処理条件を示す。UT-KF は未処理ケナフ靱皮繊維である。アルカリ処理繊維は\*-KF で、\*が処理濃度を表す。

表 2-1 ケナフ繊維のアルカリ処理条件

Fibers	NaOH Conc.(wt%)	Time(h)
UT-KF	0	0
02-KF	2	2
05-KF	5	2
10-KF	10	2
15-KF	15	2
20-KF	20	2
25-KF	25	2

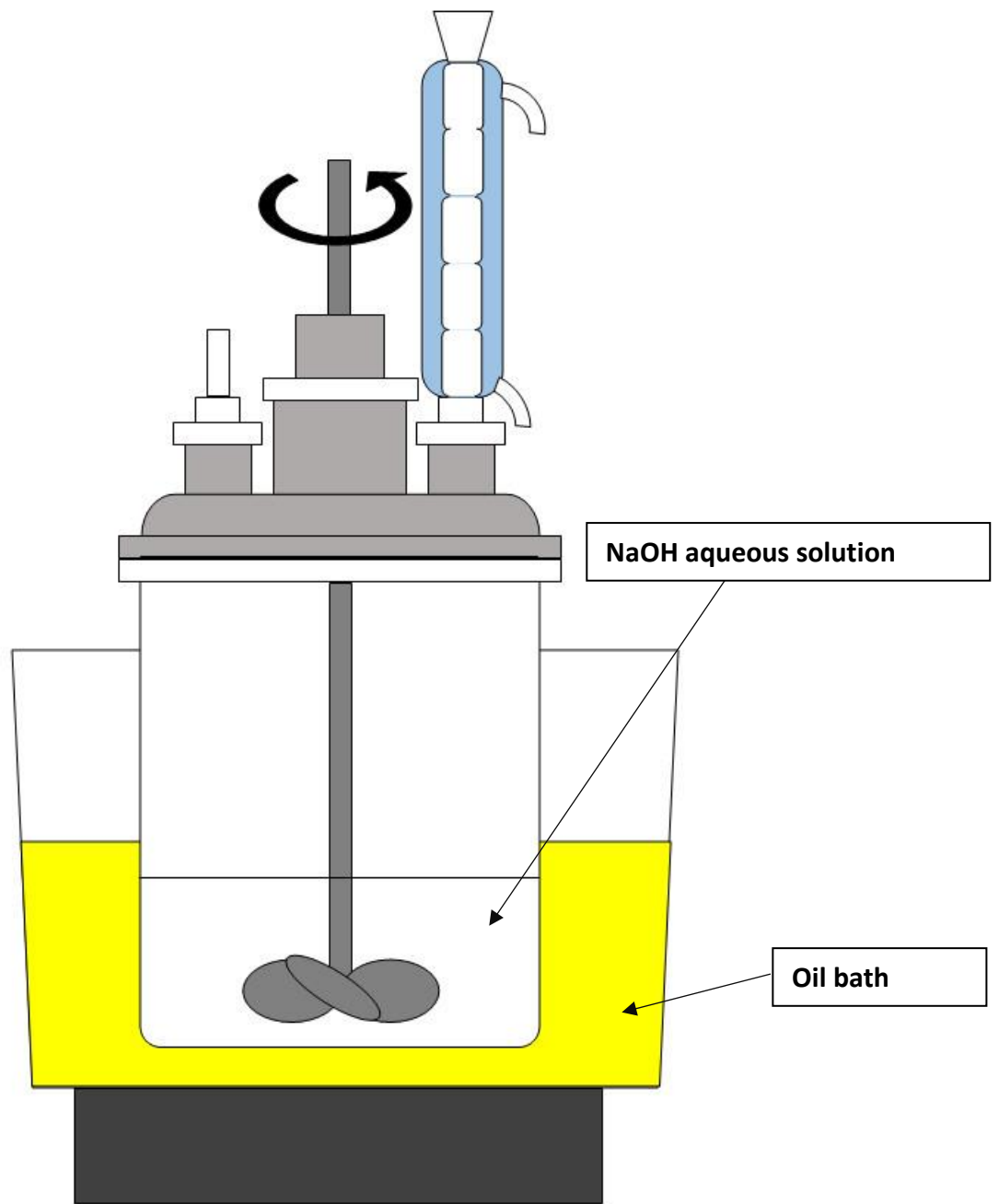


図 2-3 アルカリ処理装置

## 2.3. 評価方法

### 2.3.1. 化学組成の測定方法

未処理 KF の化学組成は GB/T 5889-86 により、以下に述べる方法で測定した。測定結果を表 2-2 に示す。

Thermofisher Nicolet iS50 分光光度計を使用し、未処理およびアルカリ処理 KF の化学構造の変化を解析した。ケナフ繊維を粉碎し、臭化カリウムとペレット化した後に透過法で IR スペクトルを測定した。

#### 2.3.1.1. ワックス含有量の測定

約 5g の KF を乾燥後に精秤した。繊維をソックスレー抽出器に入れ、フラスコにベンゼンと無水アルコール(体積比 2:1)の溶液を入れて、装置を組み立てた。油浴の温度を制御し、還流速度を 1 時間当たり 4-6 回とした。抽出時間は 3 時間とした。その後、ワックスを抽出したケナフ繊維を乾燥し、重量を測定した。ワックス含有量は式(1)によって計算した。

$$W_1 = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (1)$$

$W_1$  ワックス含有量 %

$G_0$  ワックス抽出前 KF の重量 g

$G_1$  ワックス抽出後 KF の重量 g

#### 2.3.1.2 水溶物含有量の測定

ワックスを抽出した KF をフラスコに入れ、150mL の水を入れて 1 時間煮沸した。水を交換し、さらに 2 時間煮沸した。水溶物を抽出した KF を乾燥し、重量を測定した。水溶物含有量は式(2)によって計算した。

$$W_2 = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (2)$$

$W_2$  水溶物含有量 %

$G_2$  水溶物抽出後の KF の重量 g

#### 2.3.1.3 ペクチン質含有量の測定



水溶物抽出後の KF をフラスコに入れ、150mL の 5g/L シュウ酸アンモニウム溶液をフラスコに入れて 3 時間煮沸した。ペクチン質抽出後の KF を乾燥し、重量を測定した。ペクチン質含有量は式(3)によって計算した。

$$W_3 = \frac{G_2 - G_3}{G_0} \times 100 \quad (3)$$

W<sub>3</sub> ペクチン質含有量 %

G<sub>3</sub> ペクチン質抽出後のケナフ繊維の重量 g

#### 2.3.1.4. ヘミセルロース含有量の測定

ペクチン質抽出後の KF をフラスコに入れ、150mL の 20g/L の水酸化ナトリウム溶液をフラスコに入れて 3.5 時間煮沸した。KF を乾燥し、重量を測定した。ヘミセルロース含有量は式(4)によって計算した。

$$W_4 = \frac{G_3 - G_4}{G_0} \times 100 \quad (4)$$

W<sub>4</sub> ヘミセルロース含有量 %

G<sub>4</sub> ヘミセルロース抽出後の KF の重量 g

#### 2.3.1.5 リグニン含有量

ワックスを抽出した KF を約 1g 乾燥後に精秤した。繊維をフラスコに入れ、30mL の 72%硫酸溶液を入れて 24 時間放置した。その後、水を入れて 300mL に希釈した。希釈した溶液を 1 時間煮沸した。最後に、重量を測定した漏斗で溶液をろ過し、漏斗を乾燥して重量を測定した。リグニン含有量は式(5)によって計算した。

$$W_5 = \frac{G'' - G'}{G''_0 - G'_0} \times 100 \quad (5)$$

W<sub>5</sub> リグニン含有量 %

G'' リグニンと漏斗の重量 g

G' 漏斗の重量 g

G''<sub>0</sub> 繊維とフラスコの重量 g

G'<sub>0</sub> 繊維の重量 g

表 2-2 未処理ケナフ靱皮繊維の化学組成

Composition	Measured Value(%)	Ref. Value(%)
Wax	0.49	1.5-3
Water-soluable	1.77	
Pectin	0.72	1.1-1.3
Hemicellulose	13.59	13-18
Lignin	14.07	11-19
Cellulose	55.3	45-57

### 2.3.2. 単繊維引張測定方法

アルカリ処理したケナフ靱皮繊維(KF)について引張試験を行った。未処理の繊維も対照として測定した。

RTF-1350 汎用試験機を用いて、クランプの変位および繊維に加えられる力を記録した。クランプ間で繊維を可能な限り真っ直ぐに保持するために、Ochiら[2]が報告したように板紙(図 2-4)に接着して固定した。引張速度は1mm/min、スパン長は25mm に設定した。すべての繊維に対して50N のロードセルを使用した。単繊維の断面積は、KEYENCE VHX-600 デジタル顕微鏡で測定した平均直径から計算した。例えば、図 2-5 に示すようなケナフ靱皮繊維の平均直径は64.57 $\mu\text{m}$  であり、断面積は0.003272 $\text{mm}^2$  である。各処理条件の KF について、10~15 本を測定した。

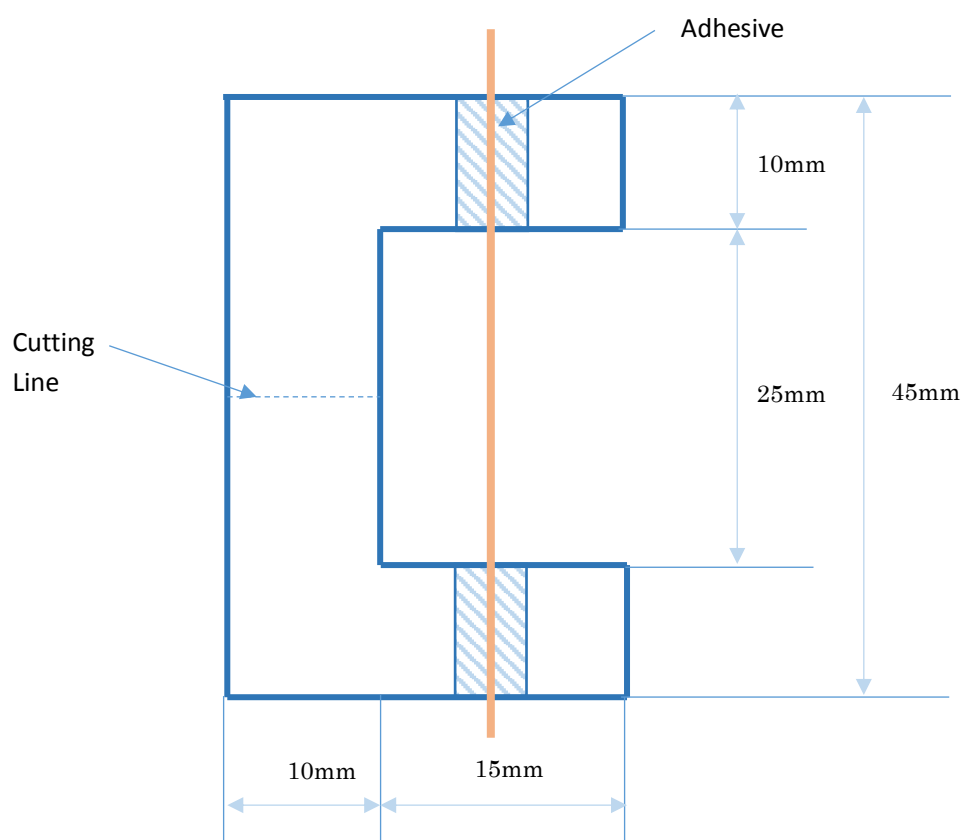


図 2-4 ケナフ繊維の固定方法

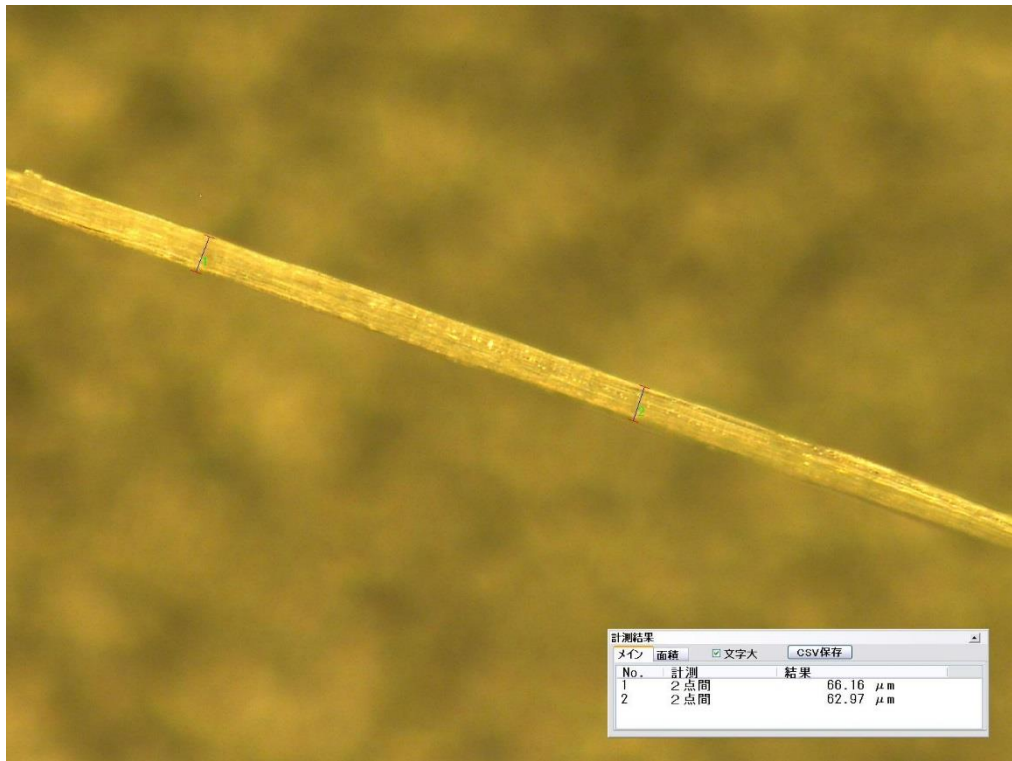


図 2-5 ケナフ靱皮繊維の直径の測定

### 2.3.3. 繊維重量損失および密度の測定手法

アルカリ処理ケナフ靱皮繊維(KF)の処理前後の重量を測り、下記の式(6)により、アルカリ処理 KF の重量損失率を測定した。

$$W_{loss} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (6)$$

$W_{loss}$  KF の重量損失率 %

$W_0$  処理前 KF の重量 g

$W_1$  処理後 KF の重量 g

また、未処理およびアルカリ処理 KF の密度は島津製の電子天秤 AUW-120D を用いて、アルキメデス法で測定した。測定時の温度は 25°C、液体は 2-プロパノールを使用した。

### 2.3.4. 繊維表面形態の観察

HITACHI 製の走査型電子顕微鏡(SEM) S-3000N および島津製の走査型電子顕微鏡 SS550 を用いて、未処理およびアルカリ処理 KF の表面を観察した。分析前に各処理条件の KF を金とパラジウムでコーティングした。

### 2.3.5. 繊維結晶構造の評価方法

リグノセルロース系植物繊維の高濃度アルカリ処理により、マーセル化と呼ばれる現象が起こり、セルロースの結晶系がセルロース I からセルロース II へ変化することが知られている。アルカリ処理された KF の構造を調査するために WAXD 測定を行った。

測定装置は図 2-6 に示すような Spring-8 (兵庫県) の BL05XU ビームラインを使用した。X 線波長は 0.1nm である。X 線回折の 2d 画像を得るため、浜松ホトニックスのフラットパネル C9728DK-10 を使用した。カメラ長は 94.456mm とした。図 2-7 の概略図に示すように繊維軸は X 線に垂直とし、カメラ平面の上下 (子午線) 方向に設置した。

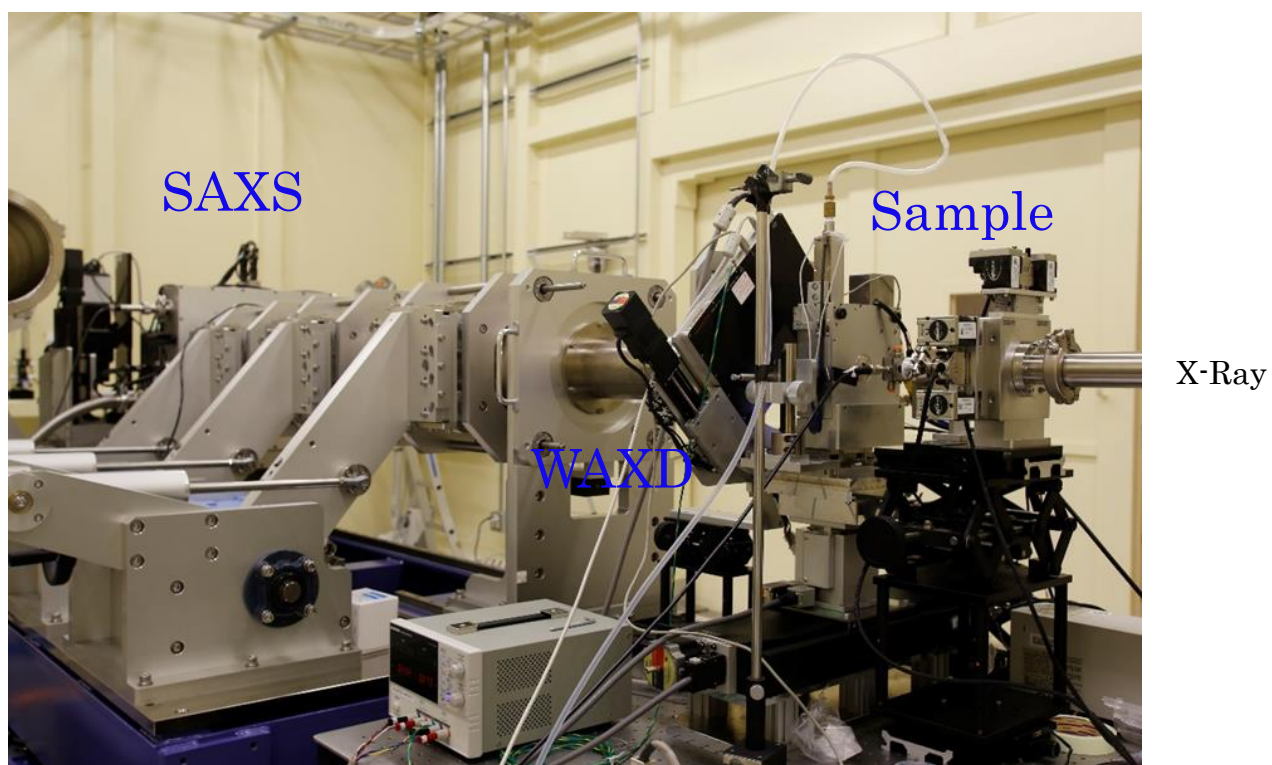


図 2-6 Spring-8 BL05SS WAXD/SAXD 同時測定装置

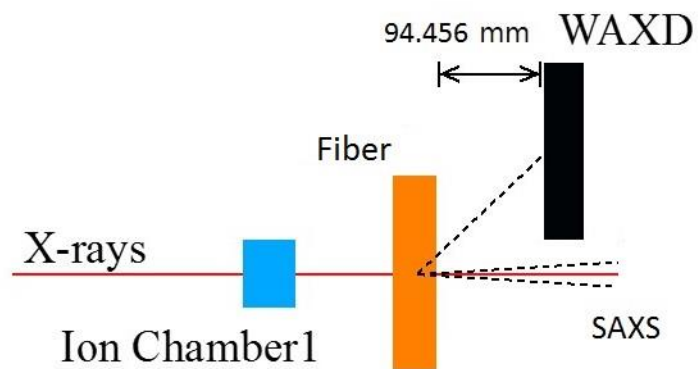


図 2-7 WAXD 測定 の概略図

### 3. 結果と考察

#### 3.1. アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の化学組成に及ぼす影響

透過法で測定したアルカリ処理および未処理ケナフ靱皮繊維 (KF) の FTIR スペクトルを図 2-8 に示す。アルカリ処理および未処理 KF の両方の FTIR スペクトルは、約  $3400\text{cm}^{-1}$  付近に強い O-H 結合の伸縮吸収および  $2900\text{cm}^{-1}$  付近に顕著な C-H 伸縮吸収を示した。これは植物繊維の典型的なスペクトルである。

未処理繊維は  $1740\text{cm}^{-1}$  に顕著な吸収ピークを示した。このピークは、ヘミセルロースのアセチル基およびエステル基あるいはリグニンおよびヘミセルロースに含まれるフェルラ酸および p-クマル酸エステルの C = O 伸縮振動に起因する[3]。  $1250\text{cm}^{-1}$  に観察されるピークは、未処理繊維中のリグニンに含まれる芳香族環の C-O 伸縮に基づく[4]。  $1740\text{cm}^{-1}$  のピークは NaOH で処理した繊維のスペクトルには全く存在しない。これより、ケナフ靱皮繊維中のヘミセルロースが低濃度の 2wt% および高濃度の 25wt% の水酸化ナトリウム水溶液により除去されたことが明らかである。  $1250\text{cm}^{-1}$  のピークは NaOH 濃度増加によって、小さくなることが分かった。これは、リグニンが NaOH 濃度増加に伴い、次第に除去されたものと思われる。しかし、この吸収が完全には消失していない。リグニンの芳香核単位には、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を持たない H 型、メトキシ基を 1 つ有する G 型、2 つ有する S 型がある。KF では G 型を 34% 含むために[5]架橋等の変化を起し易く、不溶化して残存しているものと推定される。

また、図 2-9 にアルカリ処理による KF の重量損失率を示す。2wt% から 15wt% の NaOH 濃度の範囲では、濃度増加とともに KF の重量損失率が単調に増加するが、NaOH 濃度が 15wt% を超えると KF の重量はそれ以上変化しないことを確認した。また、図 2-10 のアルカリ処理された KF の外観写真より、25% 処理された KF は茶色を示している。これは、リグニンが変化した共役キノン構造型の発色団に起因すると考えられる。したがって、15wt% およびこれ以上の濃度の NaOH 水溶液で処理された KF にはリグニン成分が完全には除去されずに残存していると考えられる。



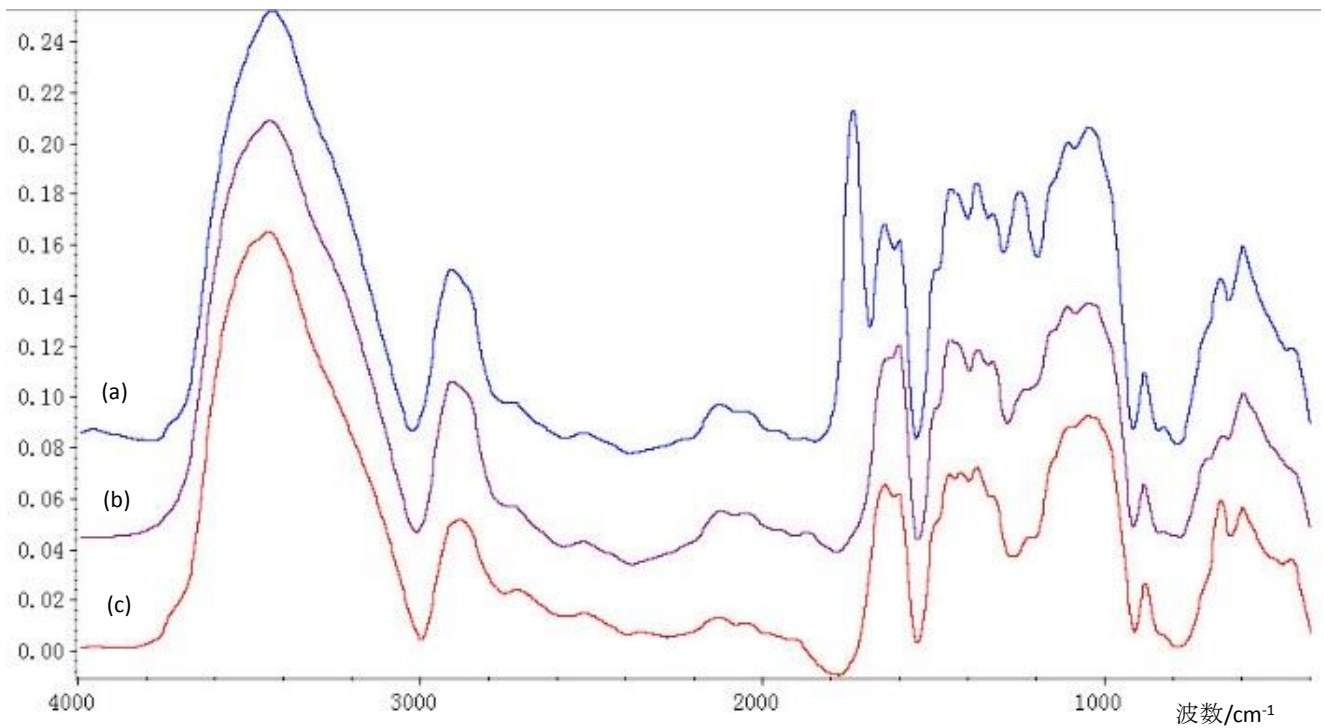


図 2-8 FTIR スペクトル(a)UT-KF (b)02-KF (c)25-KF

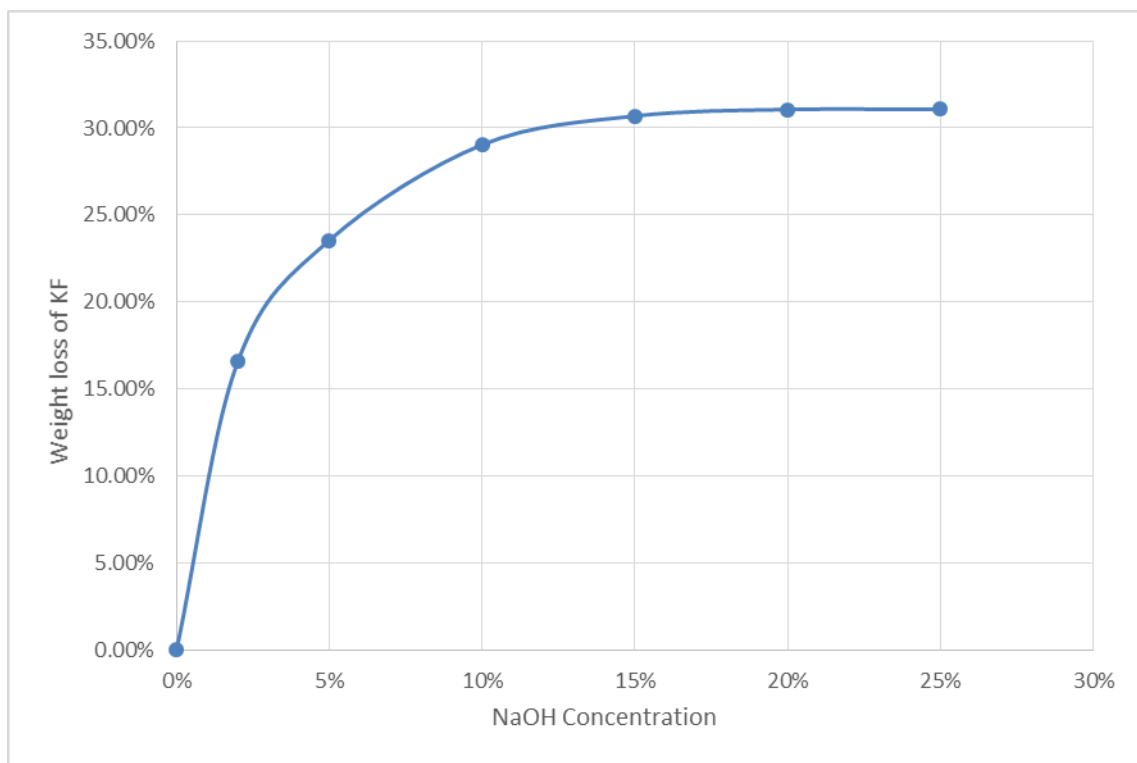


図 2-9 ケナフ繊維の重量損失率に及ぼす NaOH 濃度依存性



図 2-10 アルカリ処理されたケナフ繊維の外観写真

### 3.2. アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の密度に及ぼす影響

異なる濃度の NaOH 水溶液がケナフ靱皮繊維 (KF) の密度に及ぼす効果を図 2-11 に示す。5wt% の NaOH 水溶液処理 KF で最大の密度が観察された。5wt% を超えると、密度が単調に減少している。NaOH 濃度が 5wt% 以下の範囲では、KF のヘミセルロースおよびリグニンの除去により、セルロースマイクロフィブリルの再配向と再結晶が誘起され、密度の向上がもたらされたと思われる。この結果は Kawahara らの研究と一致している[6]。彼らは、NaOH 濃度 (7%以下) の増加により、KF の結晶化度および結晶サイズが増加することを報告されている。

また、NaOH 濃度が 5% を超えると KF の密度が減少するが、これは非晶質マトリックス中に存在するヘミセルロース、ペクチンおよびリグニンなどが加速的に除去され、セルロースマイクロフィブリルの再配向および再結晶の密度増加効果によっては補償されないマイクロボイドが形成されたと考えられる。この結果は Modibbo らの研究と一致している[7]。彼らは、高濃度アルカリ処理 (10-25wt%) により KF の密度が低下することを確認している。また、高濃度の NaOH 水溶液 (3N 以上) では、セルロース I 型結晶が崩壊し、セルロース II 型結晶が生成し、繊維結晶化度が減少して密度の低下を引き起こすことも報告されている[8-9]。

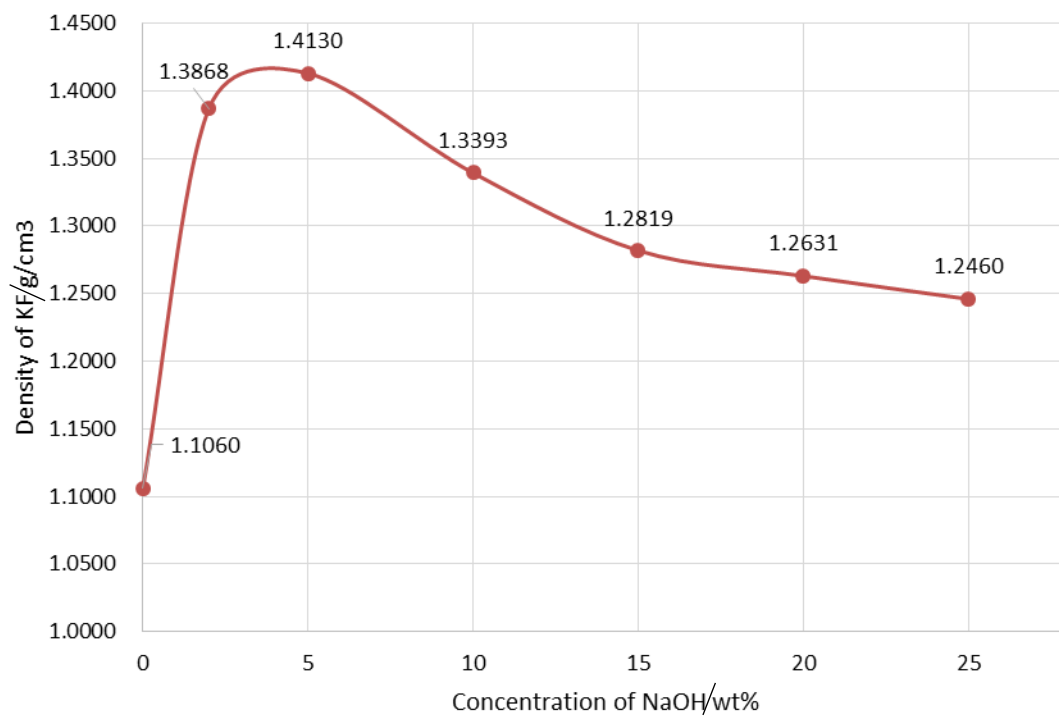


図 2-11 ケナフ繊維密度に及ぼす NaOH 濃度の影響

### 3.3. アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の機械的特性

ケナフ靱皮繊維 (KF) の引張強度を図 2-12 に示す。図より、02-KF は UT-KF と比較して、引張強度が平均約 3.3%とわずかに増加することが分かる。また、水酸化ナトリウム濃度が増加した 05-KF および 10-KF では引張強度が低下し、それぞれ UT-KF より 8.7%、20%減少している。これより、KF の引張強度は 2wt%以下の低濃度 NaOH 水溶液処理によって向上し、比較的高濃度 (5-10wt%)の NaOH 水溶液によって減少すると結論できる。この事実は 2wt%以下の低濃度の範囲では Kawahara らの結果[5]と一致し、5-10wt%の範囲では Mahjoub らの結果[10]と一致する。しがし、Edeerozey らによると、3%および 6%の NaOH 処理により KF の引張強度は増加した[11]。一方、NaOH の濃度が 15wt%を超える場合、濃度が増加しても KF の引張強度はほぼ不変である。この結果は、Chen らの結果に類似する[12]。彼らは竹繊維を 10%、15% および 20%の NaOH 溶液で処理したが、三者の引張強度はほぼ変化しないと報告している。一般に高濃度アルカリ処理では、KF の基本繊維細胞間の中間ラメラという膠着成分が除去され、KF 束が基本繊維細胞まで分解され、KF の強度が失われると考えられるが、本研究の結果はこの予想に反したものとなった。本章 3.1、3.2 で述べたように、高濃度アルカリ処理後も変質したリグニン成分が残存していることから、基本繊維細胞同士が架橋されたリグニン成分により結合していると考えられる。また、一次細胞壁中のランダム配向セルロースマイクロフィブリルが絡み合いを形成している可能性もある。

KF の引張弾性率を図 2-13 に示す。引張弾性率の変化は、引張強度と類似した傾向を示している。02-KF は UT-KF と比較して、引張弾性率が殆ど変化していない。05-KF、10-KF および 15-KF の引張弾性率はそれぞれ 26.8GPa、14.7GPa、13.0GPa であり、UT-KF と比べ著しく減少した。この結果は Mahjoub の研究結果と比べて低下度が大きい[10]。このような低下は、NaOH 濃度増加により、KF のヘミセルロース、リグニンおよびペクチンなどが除去され、マイクロボイドの分率が増加した結果と解釈できる。また、アルカリの濃度が 15wt%を超えると、濃度が増加しても KF の引張弾性率は殆ど変化していない。この結果も、Chen らの結果と類似する[12]。

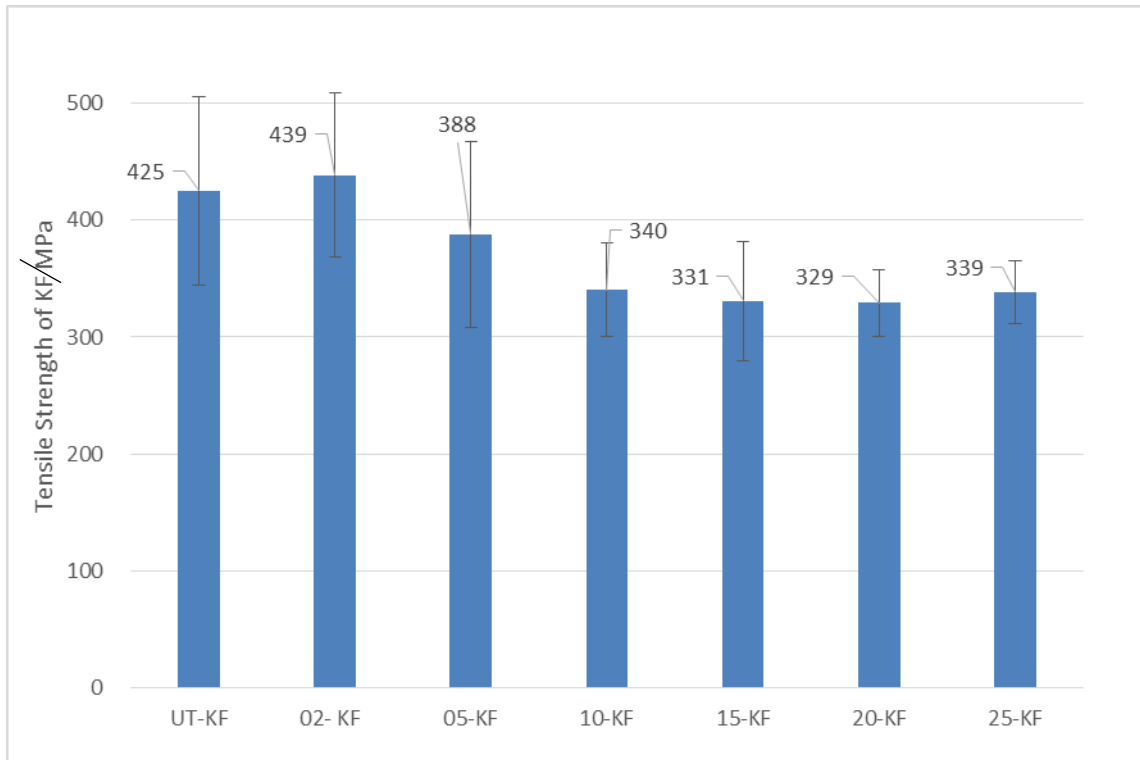


図 2-12 NaOH 処理濃度によるケナフ繊維引張強度の変化

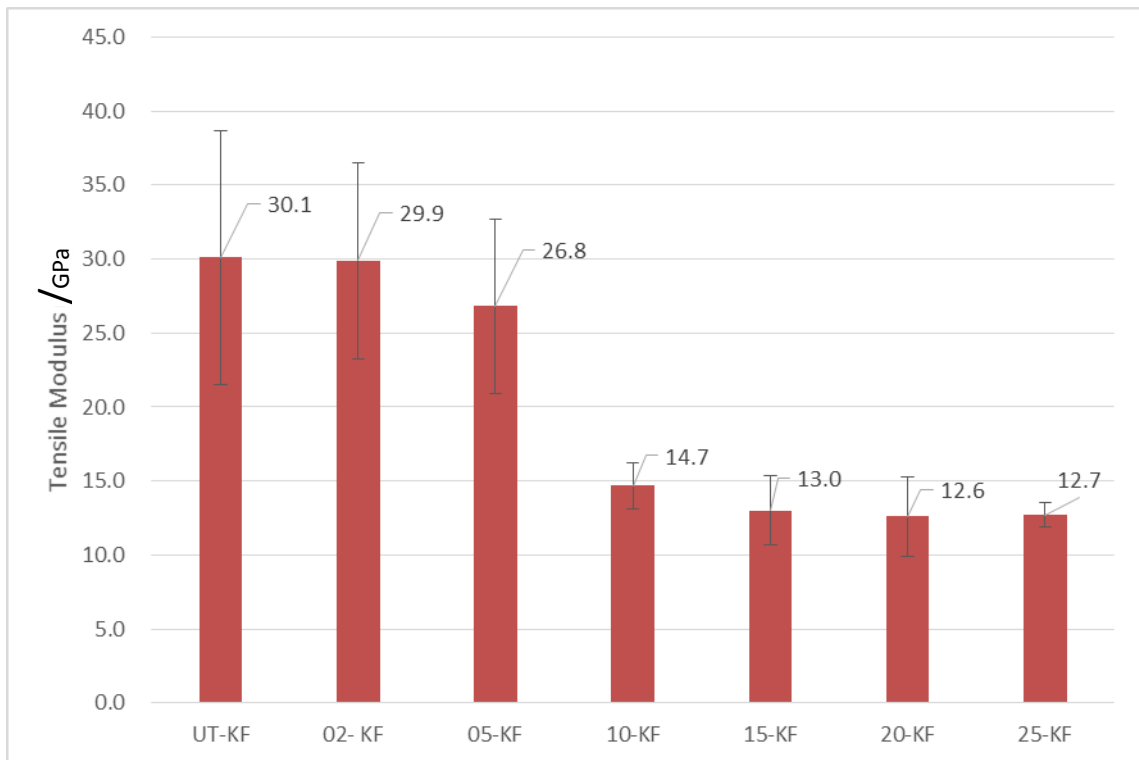


図 2-13 NaOH 処理濃度によるケナフ繊維引張弾性率の変化

KF の破断ひずみを図 2-14 に示す。図より、02-KF および 05-KF の破断ひずみは UT-KF と比べてそれぞれ 2.3%、17.2%低下している。10-KF の破断ひずみは UT-KF と比べ若干増加した。Kawahara らは 1%および 4%NaOH 処理の KF は未処理 KF より破断ひずみは僅かに増加するが、7%処理の KF は未処理 KF より低いとを報告している[6]。一方、Mahjoub の研究結果では、5%、7%および 10%NaOH 処理の KF は未処理 KF と比べ破断ひずみが低下した。本研究の結果がこれらの結果と異なるのは、KF の種類、栽培条件の差異に起因すると思われる。

興味深い点は、NaOH 濃度が 15wt%を超えると KF の破断ひずみが著しく増加することである。特に、25-KF はすべての各処理条件の繊維で最大値を示し、UT-KF に比べ約 5 倍増加した。Goda らは、マイクロフィブリル間のすべりが 15%NaOH で処理されたラミー繊維の破断ひずみの増加原因であると報告している[1]。図 2-15 の模式図に示すように、リグノセルロース系植物繊維がマーセル化されると、細胞壁に含まれるヘミセルロースが除去され、セルロースマイクロフィブリル間の拘束が弱くなり、すべり易くなる。その結果、繊維を引張った際に繊維の塑性変形によるひずみが増加する。しかし、このようなモデルは、NaOH 濃度が 15wt%を超えると濃度上昇に伴って破断ひずみが増加する現象を説明できない。

先に引張強度の結果について考察したように、高濃度アルカリ処理後も変質したリグニン成分により基本繊維細胞同士が結合していると考えられる。また、一次細胞壁中のランダム配向セルロースマイクロフィブリルが絡み合いを形成している可能性もある。一方、Klemm らの報告によると、100°C の処理温度では、NaOH 濃度が 13wt%を超えると、濃度増加とともにリグノセルロース系植物繊維の結晶に Na<sup>+</sup>セルロース I が生じ、中和後にセルロース II へ変態することが分かっている[13]。したがって、KF の破断ひずみの大幅な増加は、セルロースの結晶化度の低下および結晶系がセルロース II へ変化することと関連している可能性もある。従って、アルカリ処理 KF の結晶構造の評価も必要である。

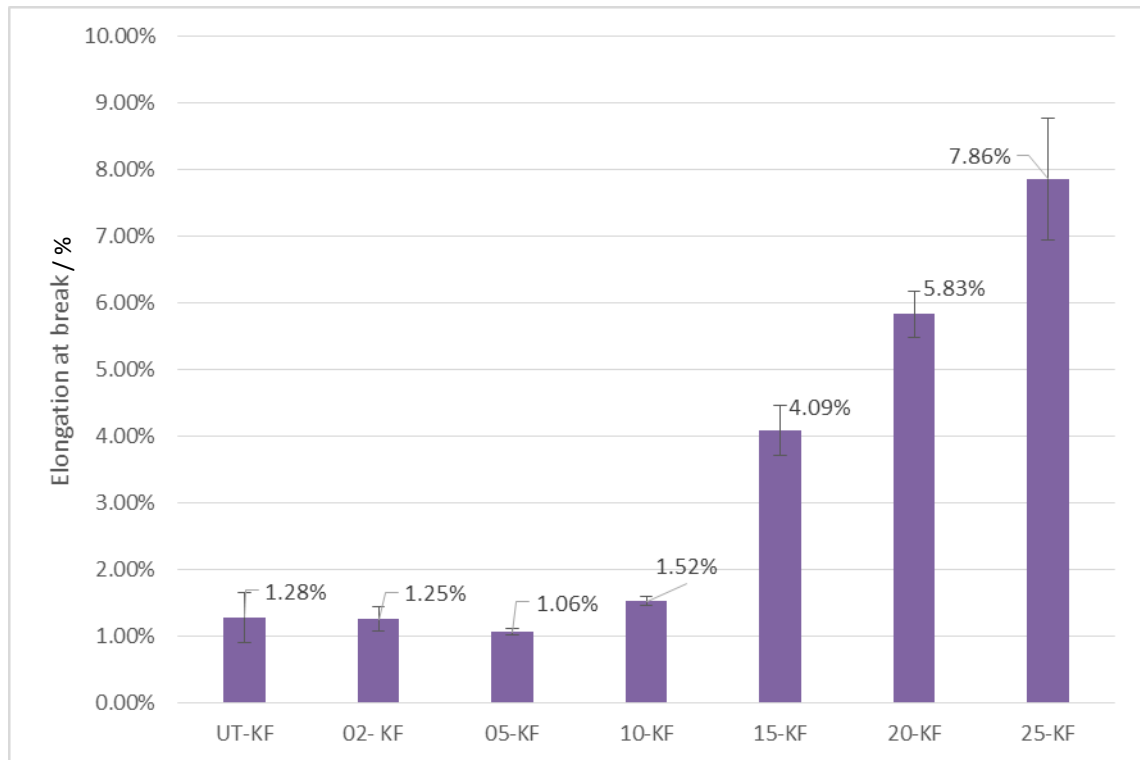


図 2-14 NaOH 処理濃度がケナフ繊維破断ひずみの変化

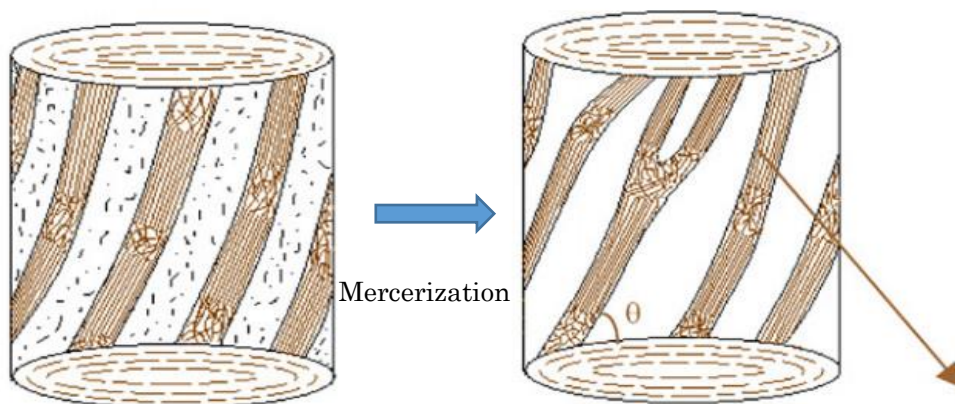


図 2-15 高濃度アルカリ処理濃度によってケナフ繊維の構造変化の図[1]



各処理を行った KF の代表的な応力-ひずみ線図を図 2-16 に示す。また、破断エネルギーを応力-ひずみ曲線から算出した。UT-KF と 25-KF の応力-ひずみ曲線下の面積を求め、単位体積あたりの破断エネルギーに換算した。結果を表 2-3 に要約する。マーセル化された 25-KF の破断エネルギーは未処理繊維と比べ約 3.4 倍向上し、靱性は大幅に改善されることが明らかである。

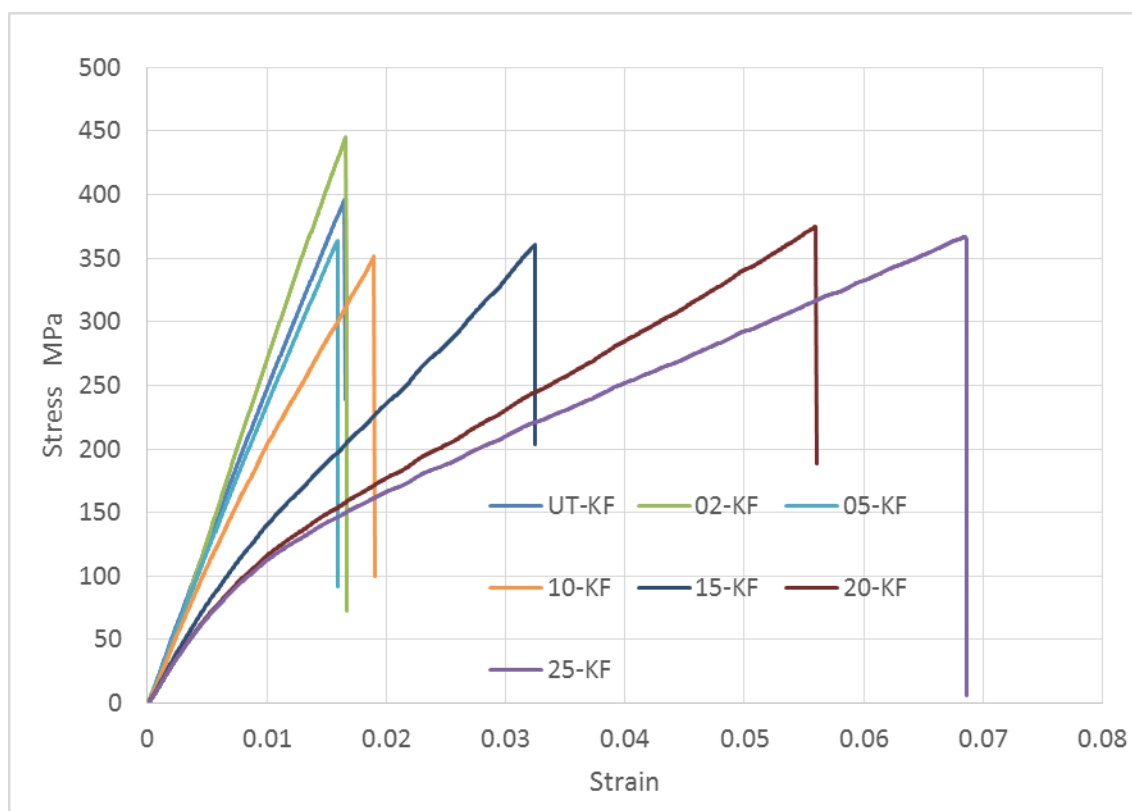


図 2-16 未処理およびアルカリ処理 KF 繊維の応力-ひずみ曲線

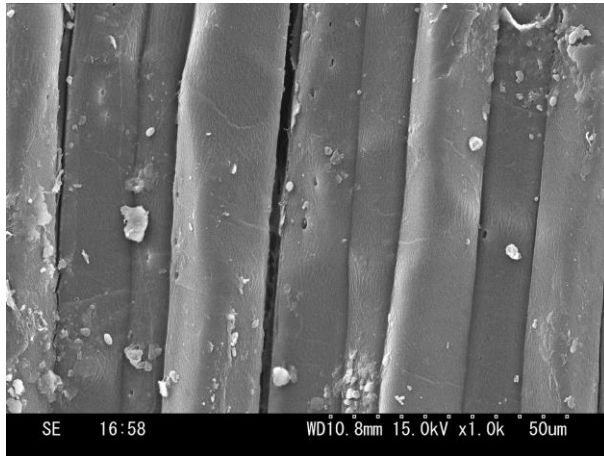
表 2-3 UT-KF および 25-KF 繊維の破壊エネルギー

Fiber	UT-KF	25-KF
Energy to Failure (J/m <sup>3</sup> )	3.27×10 <sup>6</sup>	14.5×10 <sup>6</sup>

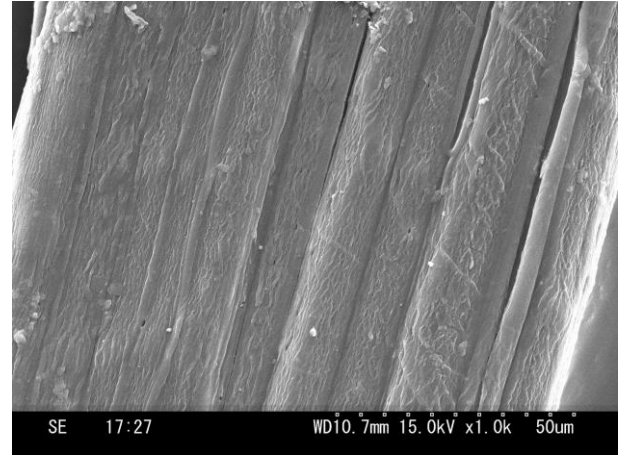
### 3.4. アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の表面形態

図 2-17 および図 2-18 に、ケナフ靱皮繊維の SEM 画像(×1000)を示す。これより各繊維は次のような特徴を有することがわかる。

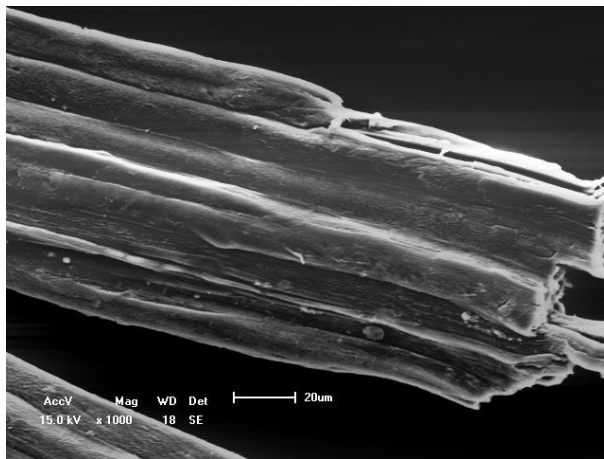
- i. UT-KF 繊維は、表面に多くの不純物を有し、マトリックスとの接着性が損なわれる可能性がある。(図 2-17 a)
- ii. 02-KF 繊維は、NaOH 水溶液の洗浄効果により、不純物が少なく、清浄な表面を示す。また、表面粗さは UT-KF より粗い。(図 2-17b)
- iii. 05-KF と 10-KF 繊維は清浄な表面だけではなく、02-KF 繊維よりも粗い表面状態を示す。(図 2-17 c d)
- iv. 15-KF 繊維は、細胞間に浅い隙間が生じている。これはアルカリ処理により、中間ラメラと呼ばれる繊維細胞間の物質が除去されたことに起因すると考えられる。(図 2-18 a)
- vi. 20-KF 繊維は、15-KF 繊維より深い隙間が生じている。また、細胞が膨張したように見える。これはマーセル化による繊維組織構造の変化に起因する。(図 2-18 b)
- vii. 25-KF 繊維は、長さ方向にねじれを示す。また、すべての繊維で細胞が著しく膨張し、深い隙間が生じている。これは NaOH 濃度の増加により、マーセル化が進行したことに起因する。このような凹凸の表面構造は、複合材料中で繊維とマトリックスとの間の機械的接着を増加させることが可能であると思われる。(図 2-18 c、d)



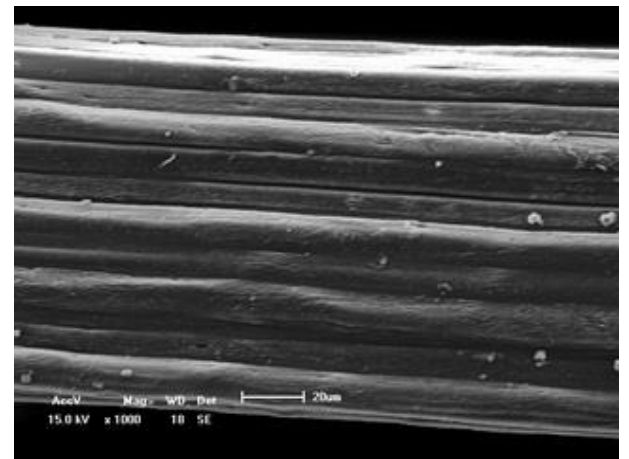
(a)



(b)

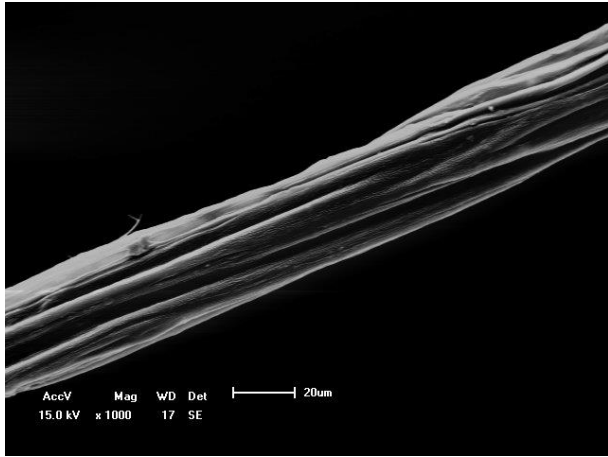


(c)

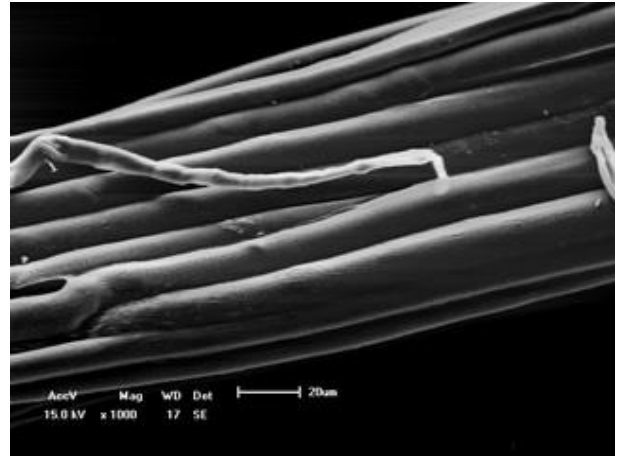


(d)

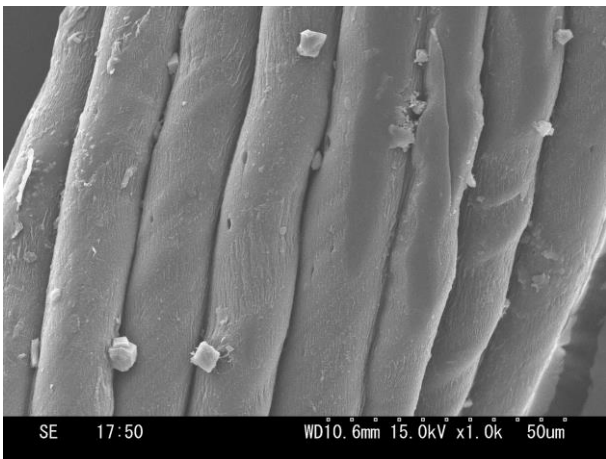
図 2-17 アルカリ処理されたケナフ繊維の表面形態  
(a)UT-KF (b)02-KF (c)05-KF (d)10-KF



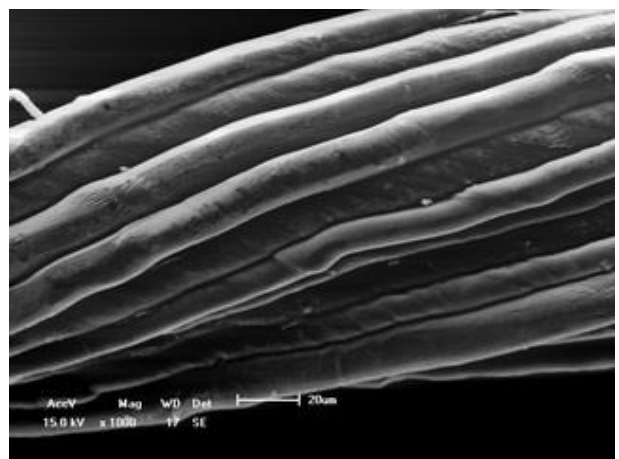
(a)



(b)



(c)



(d)

図 2-18 アルカリ処理されたケナフ繊維の表面形態  
(a)15-KF (b)20-KF (c)、(d)25-KF

### 3.5. アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の結晶構造

図 2-19 に各濃度でアルカリ処理を施した KF 繊維の 2D-WAXD パターンを示す。また、図 2-19(a)に示すように、30°C 幅で積分し、赤道方向のプロファイルを計算した。結果を図 2-20 に示す。図 2-20 の横軸は逆格子ベクトルの大きさ  $q$ 、縦軸は強度である。逆格子ベクトルの大きさ  $q$  と回折角度  $2\theta$  の関係を式(7)に示す。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (7)$$

ここで、 $\lambda$  は X 線の波長である。図 2-20 により、05-KF および 10-KF の回折ピークは  $11.4\text{nm}^{-1}$  および  $16\text{nm}^{-1}$  にある。これはセルロース I に基づくことがよく知られている [14]。15-KF は、 $11.4\text{nm}^{-1}$  のピークが分裂し、 $10.6\text{nm}^{-1}$  および  $12\text{nm}^{-1}$  に変化している。また、図 2-21 により、 $14.5\text{nm}^{-1}$  における回折強度は 05-KF および 10-KF より少々強くなっている。これは 15-KF のセルロース I がセルロース II へ変化し始めているものと考えられる。20-KF はセルロース II のピーク位置である  $8.7\text{nm}^{-1}$  および  $14.5\text{nm}^{-1}$  に変化している。しかし、 $10.6\text{nm}^{-1}$  および  $12\text{nm}^{-1}$  のピークが未だ存在している。これは 20-KF が完全にはマーセル化していないことを示す。25-KF は、 $8.7\text{nm}^{-1}$  および  $14.5\text{nm}^{-1}$  にあるピークが 20-KF より強い。また、 $10.6\text{nm}^{-1}$  および  $12\text{nm}^{-1}$  のピークが殆ど消失していることが確認できる。これは、25-KF 繊維のマーセル化の程度が大きいことを示唆している。

図 2-21 は NaOH 濃度が KF の破断ひずみおよび  $14.5\text{nm}^{-1}$  の回折強度に及ぼす影響を示す。KF の破断ひずみおよび回折強度の変化傾向がほぼ一致していることが分かった。したがって、KF のセルロース結晶構造の転移は破断ひずみの増加の原因の一つと考えられる。

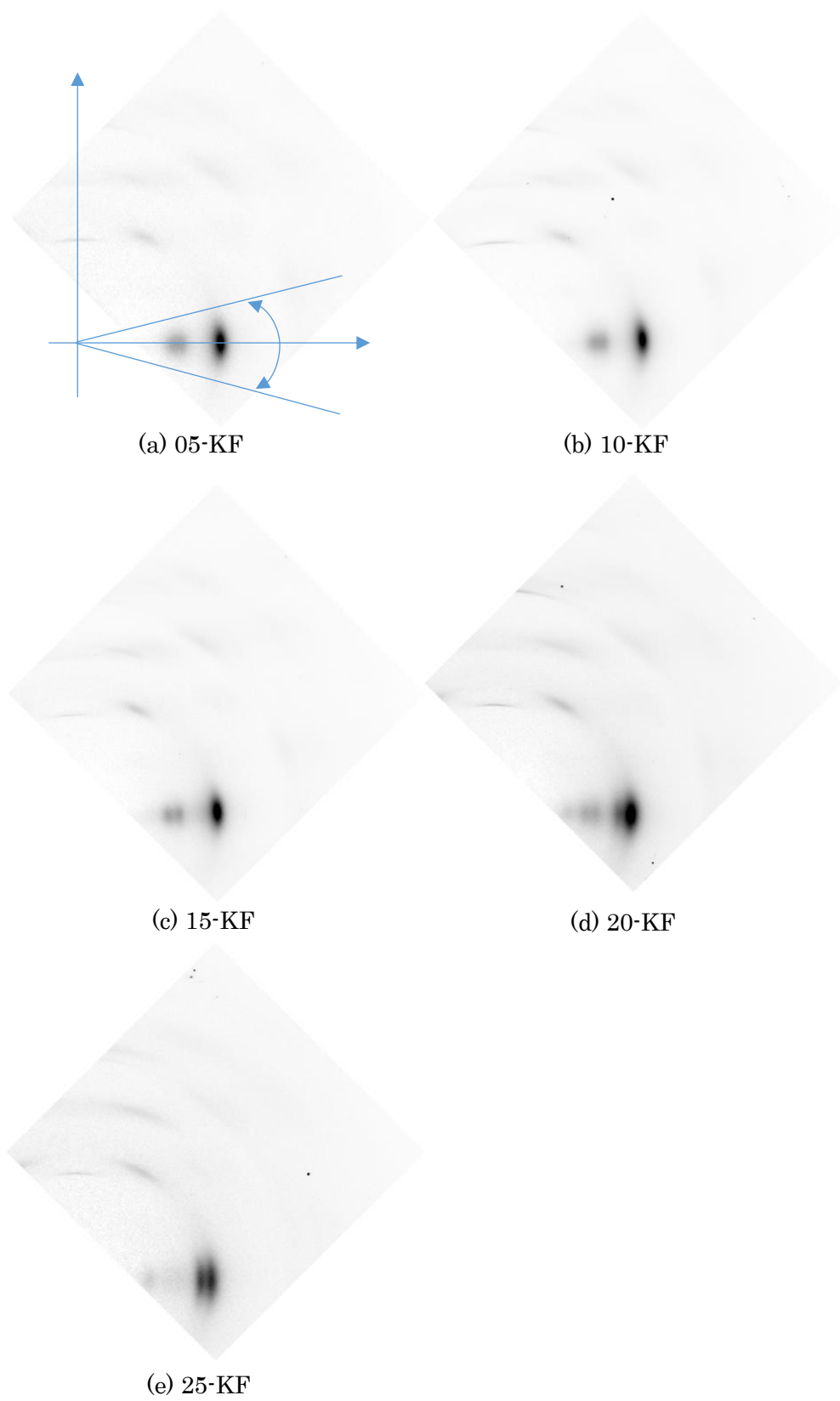


図 2-19 アルカリ処理された KF 繊維の 2D-WAXD パターン

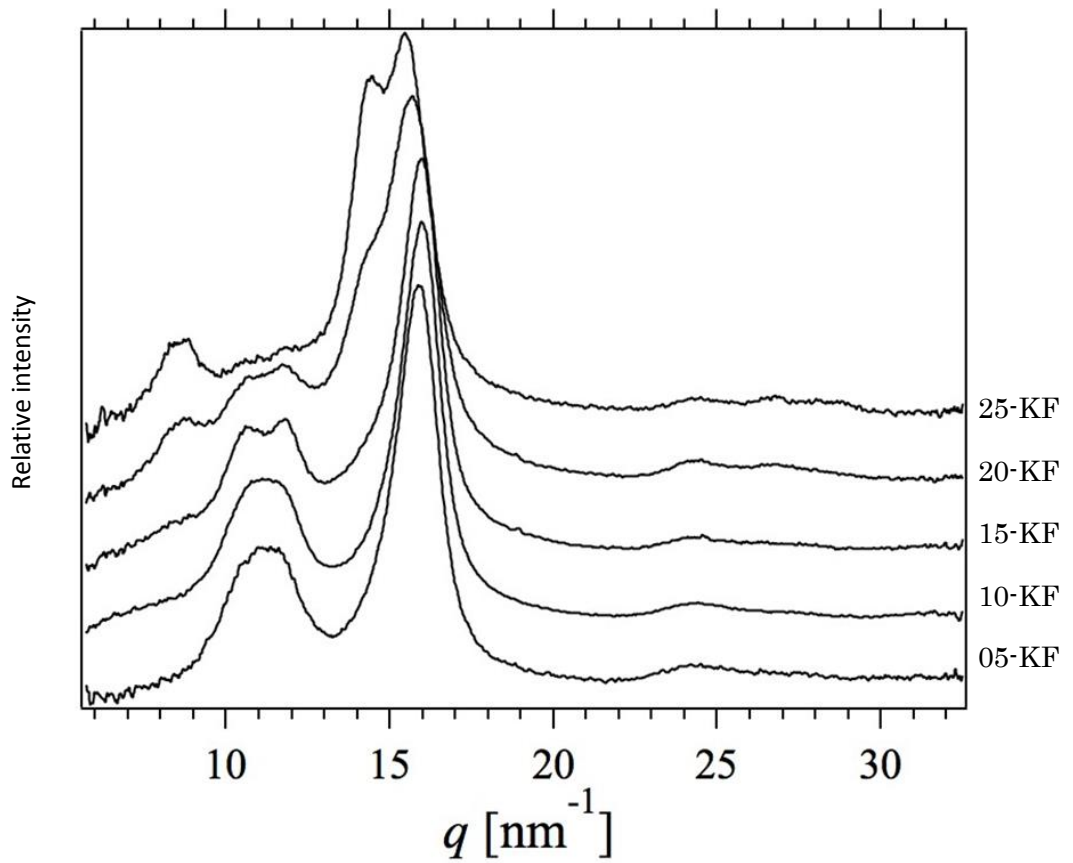


図 2-20 アルカリ処理された KF の赤道方向プロファイル

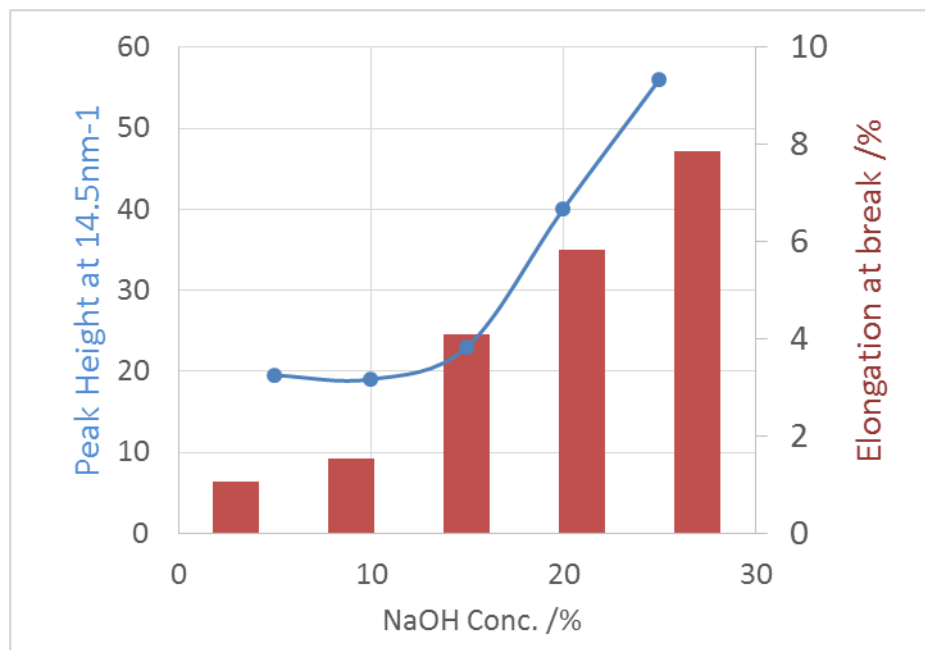


図 2-21 KF の破断ひずみと  $q=14.5 \text{ nm}^{-1}$  における回折強度に及ぼす NaOH 濃度の影響

### 3.6. アルカリ処理ケナフ靱皮繊維の引張挙動

Duval らは大麻繊維の応力-ひずみ曲線により、三種類の力学的挙動を報告した[15]。図 2-22 に示すように、Type 1 はほぼ弾性挙動を示し、Type 2 はある程度塑性的な挙動を示している。Type 3 では非線形的な挙動を示している。Place らは、植物繊維の非線形的な挙動はマイクロフィブリルのらせん角の変化およびセルロースの断裂に起因すると考察している[16]。図 2-23 に典型的な大麻繊維の応力-ひずみ線図を示す。Charlet らは、亜麻繊維の Type 3 のような非線形的な挙動を三つのステージに分類した[17]。最初の線形部をステージ I とし、繊維の細胞壁の弾性変形が主に生起する。非線形的なステージ II はせん断力によって繊維細胞非晶質成分の粘性流動およびセルロースマイクロフィブリルの繊維軸方向への配向が起こることに対応している。最後の直線部のステージ III は引張ることにより繊維軸方向に配向されたセルロースマイクロフィブリルの弾性変形と考えられる。

図 2-24 に示すように UT-KF 繊維は典型的な線形挙動を示している。引張った際に、セルロースマイクロフィブリル同士間で滑りが発生する傾向があるが、未処理ケナフ靱皮繊維には膠着効果があるリグニンおよびヘミセルロースが大量に存在し、マイクロフィブリル間のすべりが起き難い(図 2-26)。そのため、未処理ケナフ靱皮繊維は、弾性体に類似した挙動を示している。一方、25-KF は非線形的な挙動を示している。図 2-25 に示すように、Charlet らおよびの Place ら結論に基づき、マーセル化されたケナフ靱皮繊維の応力-ひずみ線図は 3 つのステージに分類できると考えられる。最初のステージ I は、マーセル化された繊維の非晶セルロースおよび残りのヘミセルロース、リグニンなどの弾性変形が主に生起すると思われる。次の段階ステージ II は、マイクロフィブリル同士がすべりながら繊維軸方向に配向することによる塑性変形と考えられる。最後の段階のステージ III は引張りにより繊維軸方向に配向されたマイクロフィブリル間のすべりおよび弾性変形と考えられる(図 2-27)。



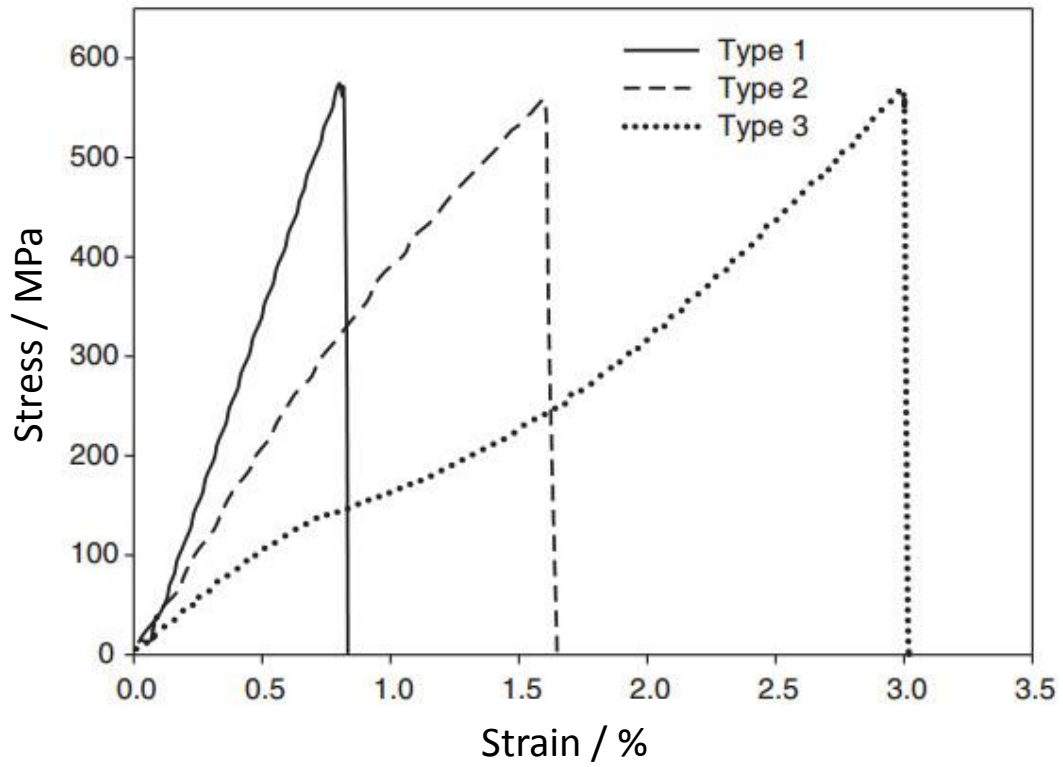


図 2-22 大麻繊維の代表的な応力-ひずみ線図[9]

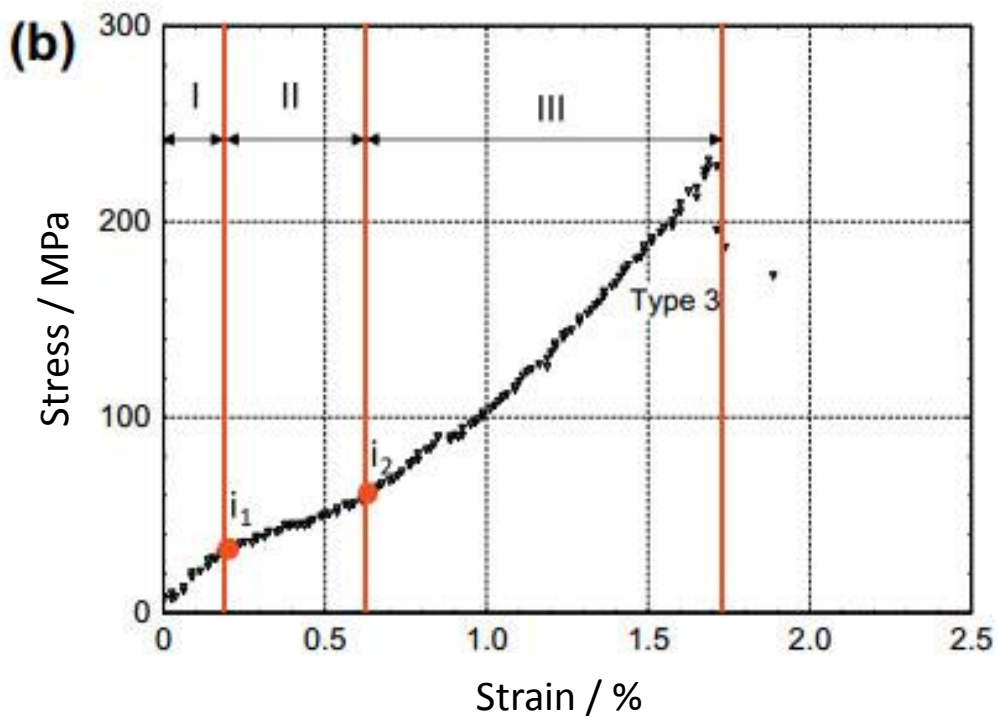


図 2-23 大麻繊維の応力-ひずみ線図のステージ分類[10]

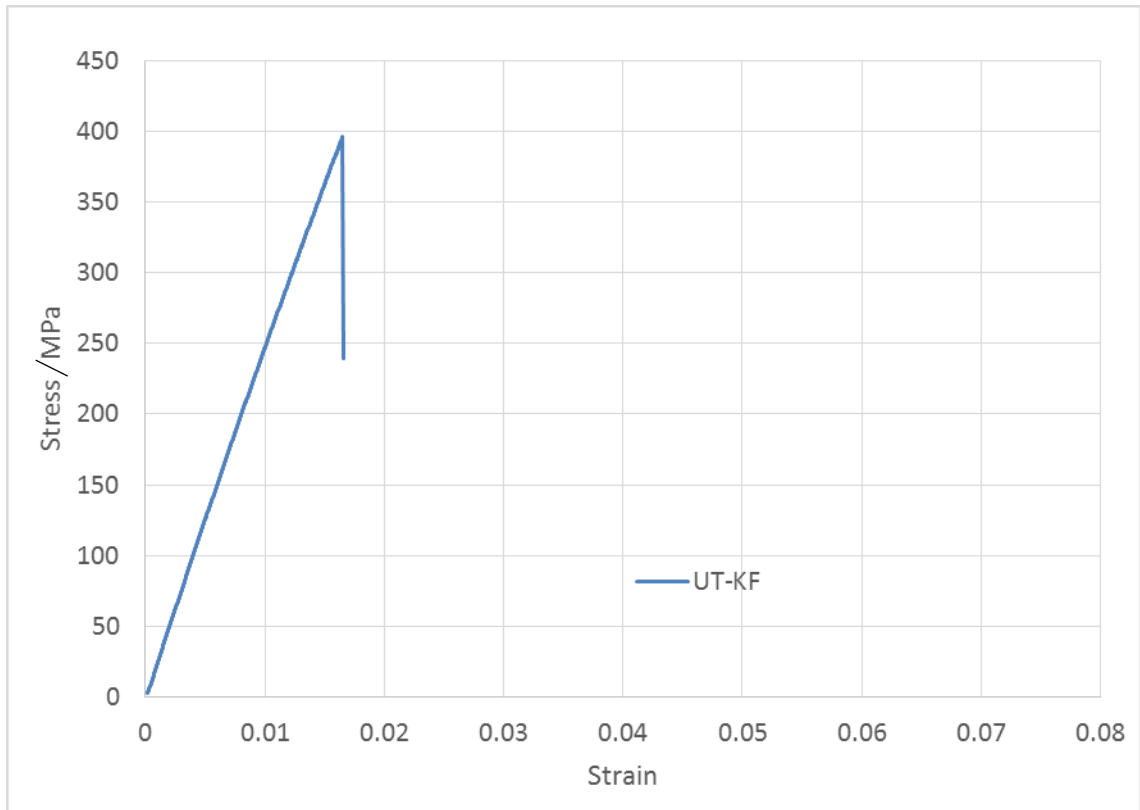


図 2- 24 UT-KF の代表的な応力-ひずみ線図

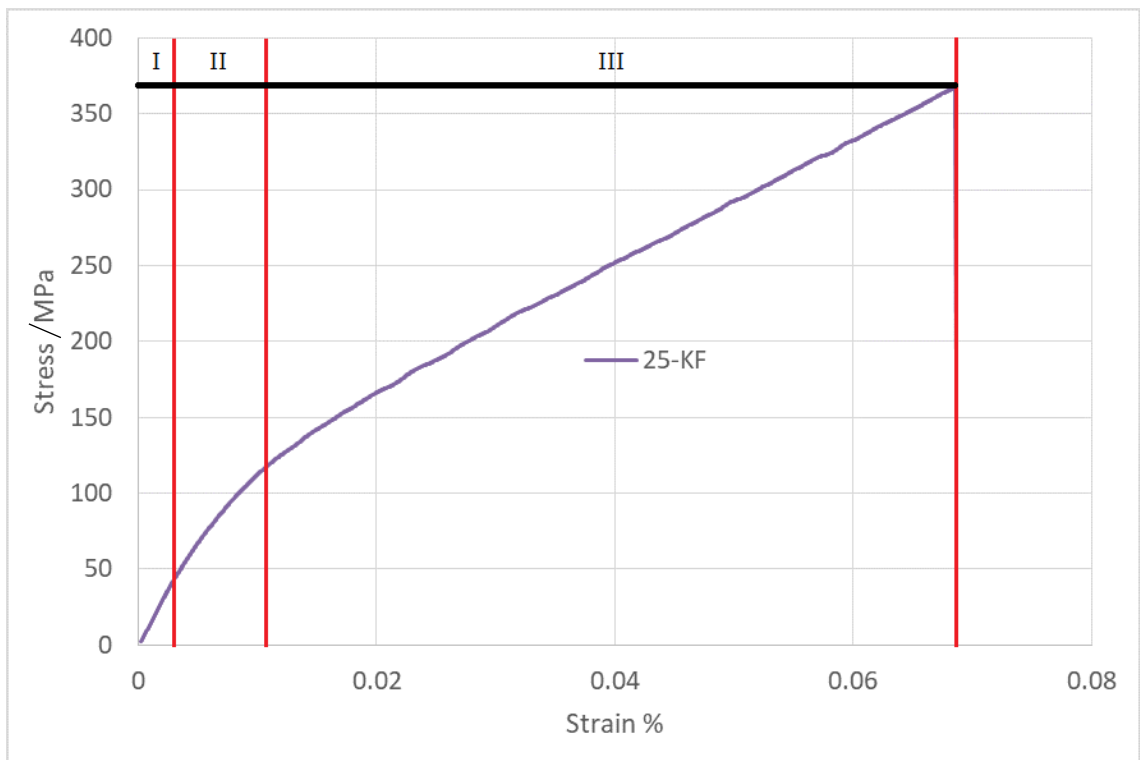


図 2- 25 25-KF の代表的な応力-ひずみ線図

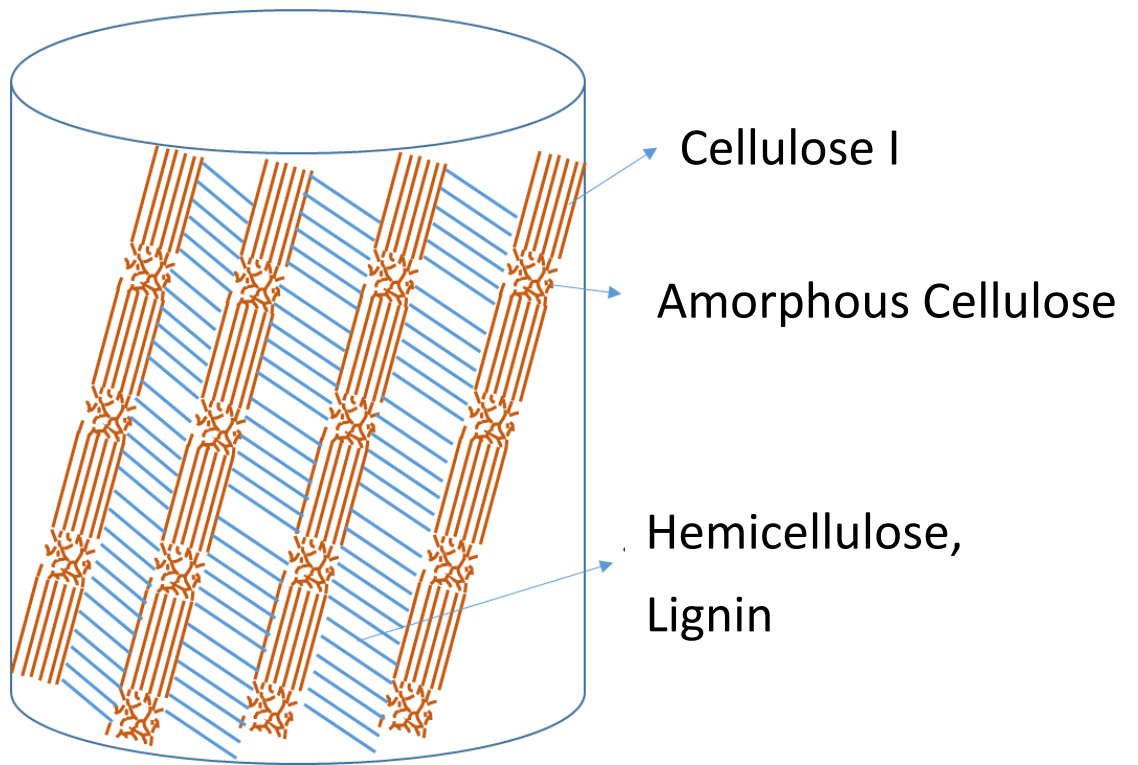


図 2-26 未処理ケナフ繊維の構造模式図



図 2-27 マーセル化されたケナフ繊維の構造模式図

以上の一連の結果から、ケナフ靱皮繊維のアルカリ処理において、処理濃度の違いにより繊維の機械的特性が大幅に変化することが分かった、処理濃度により、次の三つの段階に分かれる。

最初に、NaOH 濃度が 2wt%未満の場合、非晶質マトリックスの除去によるセルロースマイクロフィブリルの再配向と再結晶が生起し、ケナフ靱皮繊維密度が向上し、引張強度および弾性率が両方とも向上するが、ヘミセルロースおよびリグニンなどの膠着成分が大量に存在しているので、破断ひずみは変化しない。

次に、NaOH 濃度が 2wt%を超えて 15wt%未満の場合、非晶質マトリックス中に存在するヘミセルロース、ペクチンおよびリグニンなどが加速度的に除去され、マイクロボイドが形成され、引張強度と弾性率が大幅に低下する。しかし、ヘミセルロースおよびリグニンなどが依然として存在しているので、マイクロフィブリル同士間のすべりは起こりにくい。

最後に、NaOH 濃度が 15wt%を超える場合、非晶質マトリックス中に存在するヘミセルロース、ペクチンおよびリグニンなどの大部が除去されるだけでなく、セルロースの結晶化度が低下し、結晶構造が弾性率の高いセルロース I から弾性率の低いセルロース II へ変態することにより、マイクロフィブリルの変形が起こりやすくなり、KF の破断ひずみが著しく増加する。

#### 4. 結論

本章でアルカリ処理されたケナフ靱皮繊維の構造および機械的性質について検討を行ったところ、以下のことが明らかになった。

##### ケナフ靱皮繊維の化学組成に及ぼすアルカリ処理濃度の影響

NaOH 濃度の違いによらず、ヘミセルロースおよびリグニンに基づく  $1750\text{cm}^{-1}$  が消失し、リグニン芳香族環由来の  $1250\text{cm}^{-1}$  のピークが減少する。また、NaOH 濃度が 2wt% から 15wt% までの範囲で、濃度増加とともに KF の重量損失率が増加し、15wt% を超えるとそれ以上変化しない。従って、15wt% の NaOH 水溶液の処理により KF 中のヘミセルロース、リグニンなどの大部分が反応して除去されると考えられる。しかし、 $1250\text{cm}^{-1}$  の吸収が完全には消失していないことから、リグニンが架橋等の変化を起こして残存しているものと推定される。

##### ケナフ靱皮繊維の表面形態に及ぼすアルカリ処理濃度の影響

SEM の観察から NaOH 濃度が 15wt% 以下の場合、NaOH 処理は主に表面洗浄効果を示す。NaOH 濃度が 15wt% を超えると中間ラミラの除去および KF の膨張により、繊維細胞間に隙間が生じる。これにより KF とマトリックス樹脂間の機械的接着性の増加が可能となると考えられる。

##### ケナフ靱皮繊維の力学的挙動に及ぼすアルカリ処理濃度の影響

NaOH 濃度が 2wt% 以下の場合、セルロースマイクロフィブリルの再配向と再結晶により、ケナフ靱皮繊維密度が向上し、引張強度および弾性率の両者が増加したが、破断ひずみはほとんど変化しなかった。

NaOH 濃度が 2wt% から 15wt% までの場合、KF にマイクロボイドが形成され、KF の引張強度と弾性率が大幅に低下した。

NaOH 濃度が 15wt% を超える場合、引張強度と引張弾性率は殆ど変化しないが、破断ひずみが著しく増加した。

## ケナフ靱皮繊維の結晶構造に及ぼすアルカリ処理濃度の影響

WAXD の測定から、アルカリ処理濃度が 15wt%以下の場合、KF の結晶構造はセルロース I のままである。アルカリ処理濃度が 15wt%を超えると、KF の結晶構造はアルカリ濃度の増加に伴って、セルロース I からセルロース II へ次第に変化した。

したがって、KF の破断ひずみの増加は、アルカリ処理により、細胞壁のヘミセルロースとリグニンが除去されるとともに、セルロースの結晶化度の低下と同時に結晶系が II 型に転移することにより、マイクロフィブリルの変形が起きやすくなることが原因と考えられる。

以上のことから、ケナフ靱皮繊維の靱性を向上させるためには、適切な種類のケナフを用いてアルカリ処理することが重要であり、15wt%以上の NaOH 濃度によって処理することが必要であることが分かった。

## 参考文献

- [1] K. Goda, M.S. Sreekala, A. Gomes, T. Kaji, J. Ohgi. *Composites: Part A* 2006;37:2213–2220.
- [2] S. Ochi, *Mecha Mater*, 2008;40:446.
- [3] R. Zuluaga, J.L. Putaux, J. Velez, I. Mondragon. *Carbohydr Polym*, 2009;76:51.
- [4] M. Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen, Krausz. *Composites: Part A*, 2008;39:514.
- [5] T.T. Yan. Doctor Thesis, Donghua University, 2011.
- [6] Y. Kawahara, K. Tadokoro, R. Endo, M. Shioya. *SEN'I GAKKAISHI*, 2005;61(4):116-117.
- [7] U. U. Modibbo, B. A. Aliyu, I. I. Nkafamiya. *International Journal of Physical Sciences* 2009;4 (11): 698-704.
- [8] Y. Nishiyama, S. Kuga, T. Okano. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 2000;46:452-457.
- [9] B. Focher, M.T. Palma, M. Canetti, G. Torri, C. Cosentino, G. Gastaldi. *Industrial Crops and Products*, 2001;13:193– 208.
- [10] R. Mahjoub, J. M. Yatim, A. R. M. Sam, S. H. Hashemi. *Construction and Building Materials*, 2014;55:103–113.
- [11] AMM. Edeerozey, HM. Akil, AB. Azhar, MIZ. Ariffin. *Mater Lett*, 2007;61:2023.
- [12] H. Chen, T. Yu, T. Zhong, Y. Wu, Y. Li, Z. Wu, B. Fei. *Cellulose*, 2017; 24:333–347.
- [13] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. *Comprehensive Cellulose Chemistry: Volume 2*, WILEY-VCH, 1998;42-43.
- [14] Y. Liu, Hong Hu. *Fibers and Polymers*, 2008; 9(6):735-739.
- [15] A. Duval, A. Bourmaud, L. Augier, C. Baley. *Materials Letters* 2011;65: 797–800.
- [16] V. Placet, O. Cissé, M. Lamine Boubakar. *Composites: Part A* 2014;56:319–327.
- [17] K. Charlet, S. Eve, J.P. Jernot, M. Gomina, J. Breard. *Procedia Engineering* 2009;1:233-236.

### 第三章 ケナフ靱皮繊維のアルカリ処理およびシラン処理がケナフ靱皮繊維強化高分子複合材料の機械的特性に及ぼす影響

#### 1. 緒言

第二章では、アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の機械的特性に及ぼす影響を検討した。NaOH 処理の濃度により、ケナフ靱皮繊維の表面形態、構造および力学的挙動に大きな差異があることを見出した。特に、15wt%以上の高濃度アルカリで処理されたケナフ靱皮繊維は構造の変化によって破断ひずみが大幅に増加するだけでなく、表面形態も著しく変化することを確認した。このような特性および構造上の大きな変化は、ケナフ靱皮繊維強化高分子複合材料に与える影響も大きいと予想される。

本章はプラスチック部品生産におけるよく利用されている押出成形法および射出成形法を用いて、第二章に述べた異なる濃度の NaOH 処理されたケナフ靱皮繊維と高分子マトリックスとしたポリスチレンを複合化し、短繊維強化ポリスチレン複合材料を試作した。また、シランカップリング剤を用いた処理とアルカリ処理の併用効果を評価するため、追加のシラン処理を行った。シラン処理されたケナフ靱皮繊維もポリスチレンと複合化して短繊維強化ポリスチレン複合材料を作成した。さらに、これらの複合材料の静的および動的機械的性質を測定し、ケナフ靱皮繊維と PS マトリックスの界面状態を考察した。



## 2. 実験

### 2.1. 試料

#### 2.1.1. ケナフ韌皮繊維(KF)

第二章 2.1.および 2.2.と同様。

未処理およびアルカリ処理 KF、計 7 種類。

##### 2.1.1.1. シラン処理

第二章 2.1.および 2.2.の未処理およびアルカリ処理 KF に図 3-1 に示すシランカップリング剤、3-Glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPS) を用いて追加のシラン処理を行った。各種類の KF を THF で 30min 熱還流して洗浄し、さらに下記の表 3-1 に示す溶液に室温で 2h 浸漬後、80°C で一晩乾燥した。

表 3-1 シラン処理液の組成

GPS(g)	Ethanol(mL)	Water(mL)
4.5	500	500

GPS 濃度は約 0.5%

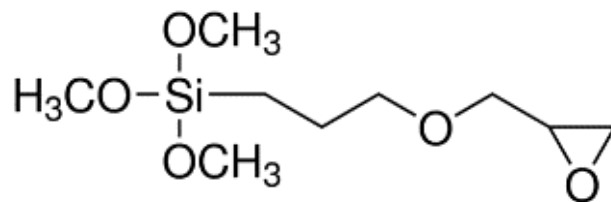


図 3-1 3-Glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPS)

### 2.1.2. マトリックスポリマー

マトリックスポリマーとしてポリスチレン (PS) を使用した。PS には、PS ジャパン(株)社製のポリスチレン H9152(PS H9152)を用いた。PS の化学構造と基本性能を図 3-2 と表 3-2 にそれぞれ示す。ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography: GPC)で測定した PS H9152 の分子量および分子量分布を図 3-3 と表 3-3 に示す。

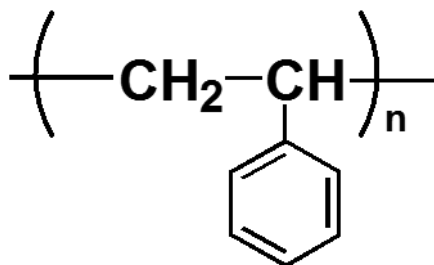


図 3-2 PS の化学構造

表 3-2 PS の基本性能

	PS H9152
Catalog Value	
MFR/g · 10 <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	5.5
Density/g · cm <sup>-3</sup>	1.04
Tensile StrengthMPa	35
Fracture Strain/%	40
Flexural Modulus/MPa	2600

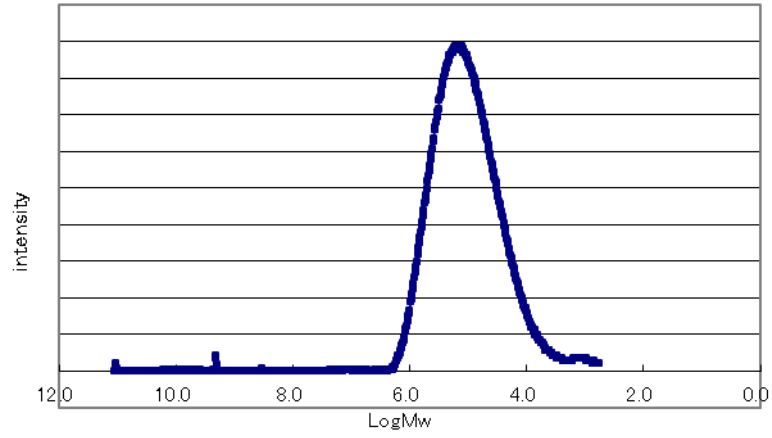


図 3-3 PS H9152 の分子量分布

表 3-3 PS の分子量

	PS H9152
Mn/g·mol <sup>-1</sup>	48300
Mw/g·mol <sup>-1</sup>	206500
PDI(Mw/Mn)	4.3

## 2.2. ケナフ靱皮繊維強化ポリスチレン複合材料の作製方法

### 2.2.1. 押出成形法

KF を 80°C で 12 時間真空乾燥させた後、PS と KF を表 3-4 に示す所定重量分率で混合し、2 軸押出成形機（東洋精機製 押出機 2D25S ）を用いてストランドを作製した。混練条件は温度 180°C、スクリュー回転数 30 rpm とした。押出したストランドを空气中で冷却し、カットしてペレット化した。2 軸押出成形機で作製したペレットを図 3-4、図 3-6 にそれぞれ示す。

### 2.2.2. 射出成形法

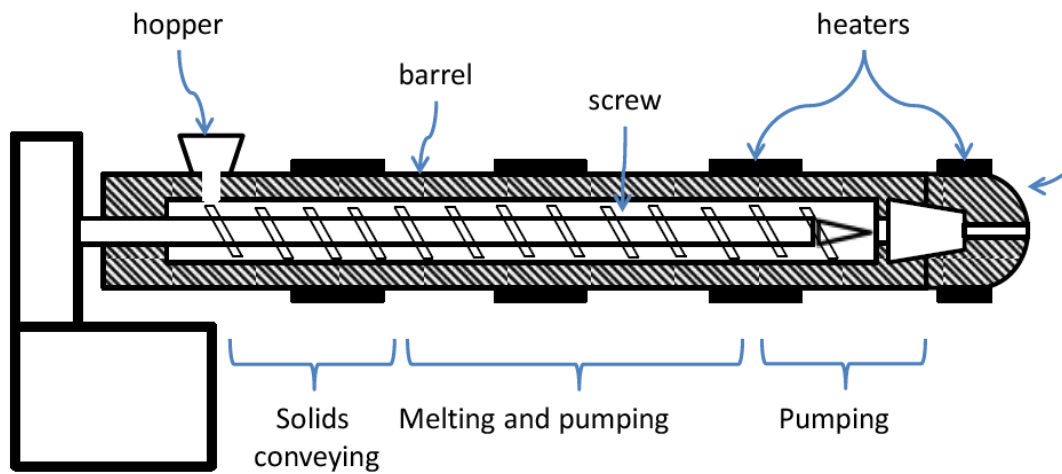
射出成形については、2.2.1 押出成形法で作成したペレットを原料として、射出成形機（新潟鉄工所製射出成形機 CAN II）を用いて、ミニダンベル状のサンプルを作成した。射出成形の条件を 3-5 に示す。なお、射出成形法を用いて作製した KF 強化 PS 複合材料は、NaOH 処理および NaOH-シラン併用処理の二種類の KF をもちいたそれぞれに対して、\*-Com および\*-COM\_g と表す。\*が NaOH 処理濃度を表す。射出成形機および作製した JIS K7113 標準のダンベル試験片を図 3-5、図 3-7 にそれぞれ示す。

表 3-4 PS と KF の組成比

Sample	PS H9152/g	KF/g
*-Com	120	30
*-Com_g	120	30

表 3-5 射出成形条件

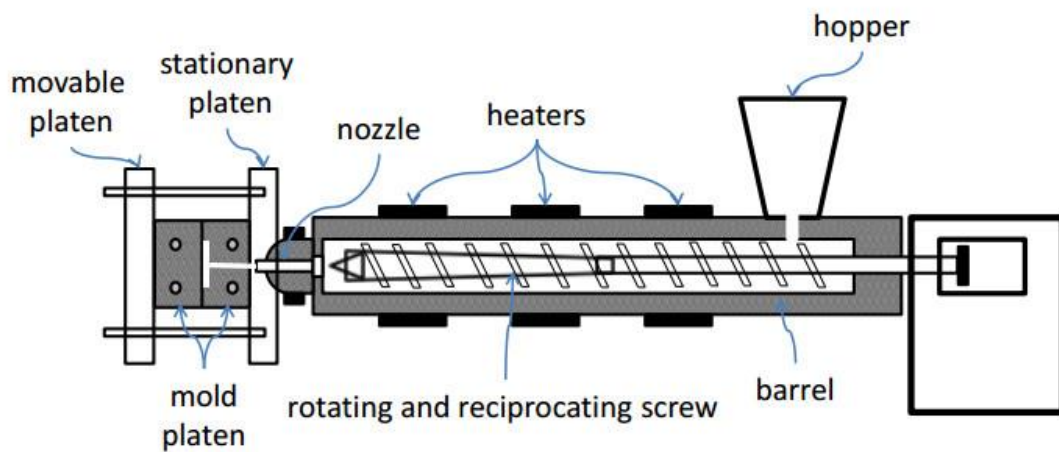
Sample	Injection Temp./°C	Injection Stress/MPa	Mould Temp./°C	Cooling Time/s
*-Com	180-180-180-180	105	40	20
*-Com_g	180-180-180-180	105	40	20



○押出成形法作製手順

- (i)重量比によって混合した KF、PS をホッパーから押出機内に投入する
- (ii)ノズルより押出されたストランドを空気中で冷却する
- (iii)ストランドはペレタイザーを用いて、カットしペレット化を行う

図 3-4 押出成形法実験図 上：装置外観図 下：2 軸押出機の詳細図および作成条件



○射出成形法作製手順

- (i) 押出で作製したペレットをホッパーから射出成形機内に投入し熔融する
- (ii) ノズルより熔融樹脂を一定圧力で金型に注入する
- (iii) 冷却後、ミニダンベル状のサンプルを得る

図 3-5 射出成形法実験図 上：装置外観図 下：射出成形機の詳細図および作成条件



図 3-6 ペレット



図 3-7 ミニダンベル試験片



## 2.3. 評価方法

### 2.3.1. 複合材料試験片の引張測定

複合材料の引張試験は、10kN のロードセルを装着した RTF-1350 汎用試験機を用いて ASTM 規格に従って実施した。引張強度について、引張速度は 50mm /min とし、引張弾性率の測定速度は 1mm /min とし、スパン長は 55mm とした。各複合材料について、5-10 個の試験片を測定した。

### 2.3.2. 複合材料試験片の動的粘弾性

動的粘弾性の測定は、150N のロードセルを備えた HITACHI 製 S6100 を用いて行った。測定は引張モードにより 10Hz の周波数で行った。試験片寸法は 40mm×5mm×2mm とした。測定は、空気雰囲気下、2°C /min の加熱速度で室温から 150°C まで実施した。

### 2.3.3. 複合材料破壊断面の観察

SHINADZU 製の走査型電子顕微鏡(SEM) SS550 を用いて引張試験後の複合材料の破壊断面を観察した。分析前に断面を金とパラジウムでコーティングした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. ケナフ靱皮繊維のアルカリ処理およびシラン処理がケナフ靱皮繊維強化ポリスチレン複合材料の引張特性に及ぼす影響

##### 3.1.1. 引張強度

アルカリ処理 KF 強化 PS 複合材料の引張強度の変化を図 3-8 に示す。全ての複合材料は、PS よりも高い引張強度を示した。また、KF 単独では引張強度が低下するにもかかわらず、アルカリ処理 KF 強化 PS 複合材料の引張強度は逆に増加した。引張強度の最大値は 25wt%の NaOH 溶液で処理した KF 強化 PS で発現している。25 wt %NaOH 処理により、20%の繊維含量で未処理の複合材料に比べて引張強度は 8.5%向上した。また、NaOH 濃度 15wt%以上の高濃度のアルカリ処理では、複合材料の引張強度の増加の程度が濃度 15wt%以下の処理の場合に比べて大きくなっていることが注目される。15%以上の高濃度アルカリ処理植物繊維によって強化した複合材料に関する研究は殆どないが、10%以下の低濃度の場合には多く報告されている [1-5]。その中で、Asumani らは 1-8%濃度の NaOH で処理された KF とエポキシの複合材料を作製した。5%NaOH で処理された KF 強化エポキシにおいて最大の引張強度と弾性率が得られた。この結果は本研究の結果と一致しない。これは KF の種類や栽培環境および摘出方法の差異が原因であると思われる。

一般に、繊維強化高分子複合材料の機械的特性は、繊維とマトリックスとの界面接着性、繊維の配向および繊維によるマトリックスの結晶性の変化に影響を受ける。本研究で使用した耐衝撃ポリスチレンは非結晶性樹脂であるので、マトリックスの結晶性の変化は無視できる。また射出成形過程におけるケナフ靱皮繊維の配向に関しては、我々のこれまでの研究により、流動性が大きく異なる KF 含有量の試料でも流動方向に配向する繊維の割合は 50~60%でほとんど変化しないことが分かっている [6]。従って、複合材料の引張強度が向上したのは、アルカリ処理繊維の表面形状と状態により繊維がマトリックスと良好な機械的結合を形成したことが要因であると考えられる。

アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の引張強度を図 3-9 に示す。追加のシラン処理により、未処理 KF およびアルカリ処理 KF で強化した複合材料と比べ、アルカリ-シラン併用処理の複合材料の強度が著しく増加するこ

とが明らかになった。NaOH 濃度の変化による引張強度への影響は、まず濃度 2wt%から 10wt%までの範囲では、実験誤差の範囲で未処理の場合とほぼ変化が認められない。NaOH 濃度が 15wt%以上になると、複合材料の強度が顕著に増加した。このような傾向は、アルカリ処理のみの KF を用いた複合材料と異なり、追加のシラン処理により KF の性質が複合材料に反映されたものと思われる。第二章に述べたように NaOH 濃度が 15wt% 超えると、マーセル化が進行し、KF は繊維の膨張および中間ラメラの除去により隙間が生じ、表面積が増大する。さらに、シラン処理を行うことによって KF に対する PS の濡れ性が向上し、KF とマトリックス PS との接触面積が増加し、両者の相互作用がより一層増大したと思われる。

また、図 3-10、図 3-11 および図 3-12 はそれぞれ 15wt%、20wt%および 25wt%の複合材料試験片の破壊面写真を示す。図により、一部の KF が開裂し、基本繊維細胞単独のマクロフィブリルになっている様子が観察される。これは高濃度アルカリ処理により、KF 繊維細胞同士を膠着している中間ラメラが失われ、射出成形過程における高せん断力で KF 繊維束が部分的に開裂したものと考えられる。このような開裂は、複合材料中における KF の表面積の大幅な増加をもたらすと考えられる。したがって、15wt% 以上の高濃度アルカリで処理された KF の引張強度の低下が繊維とマトリックスとの界面結合の増加で補われ、複合材料の引張強度が向上したものと推察される。

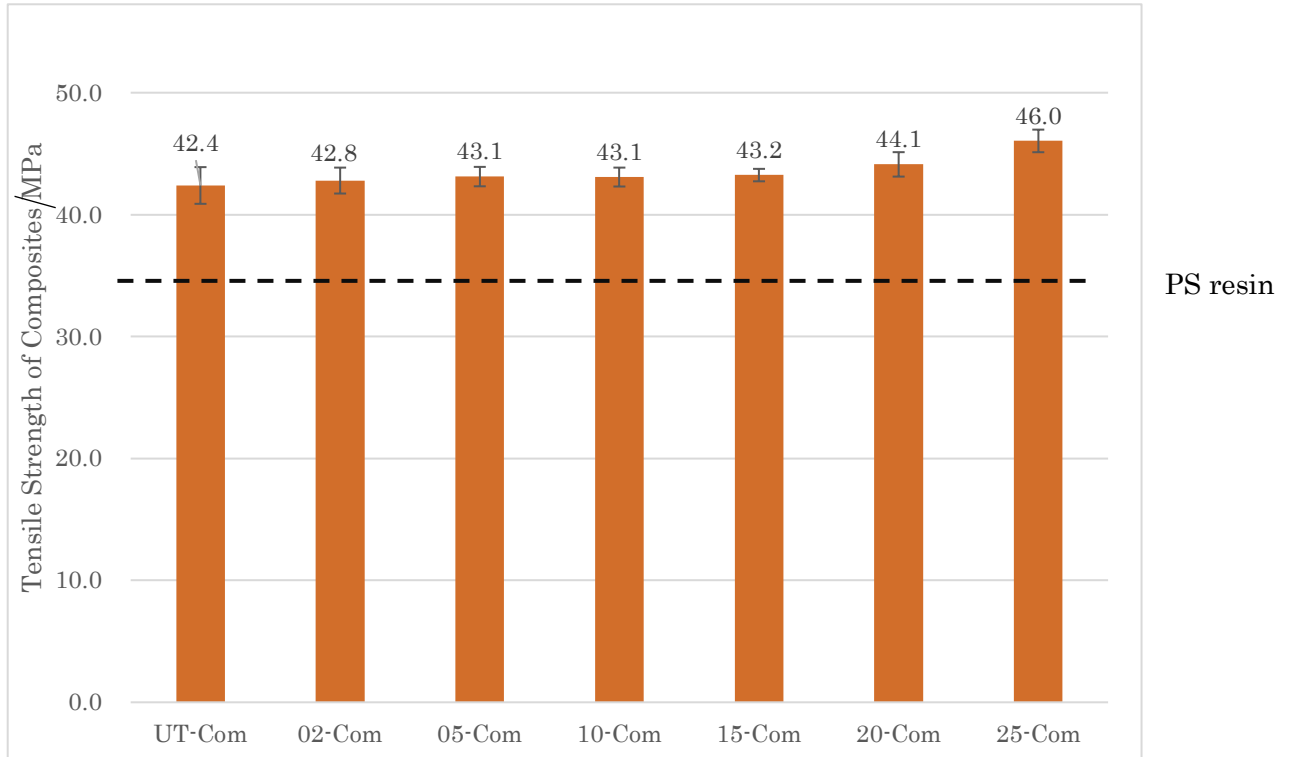


図 3-8 アルカリ処理 KF 強化 PS の引張強度

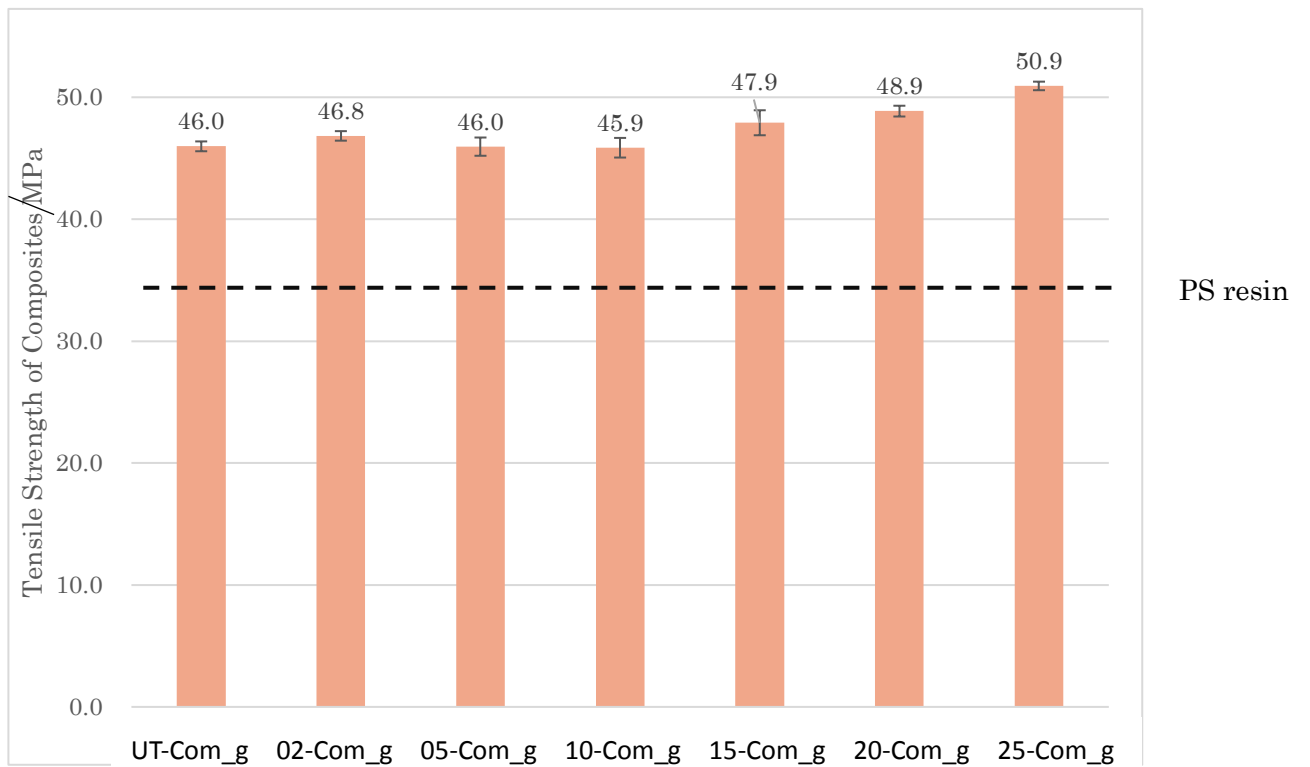


図 3-9 アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS の引張強度

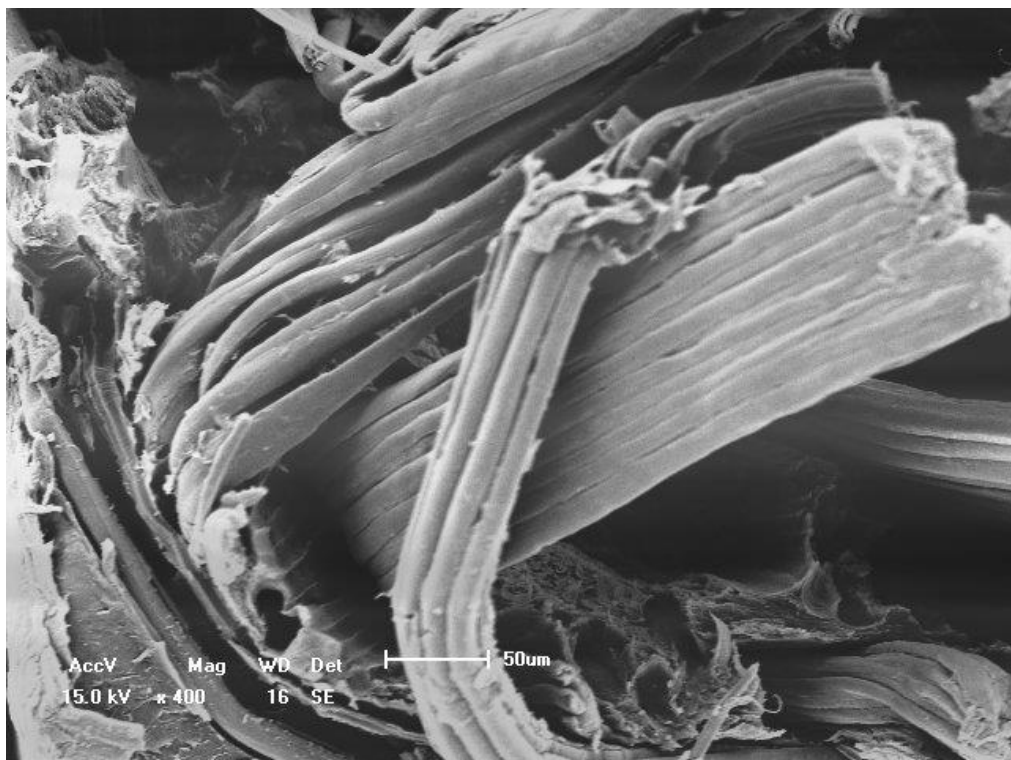


図 3-10 15wt% NaOH 処理 KF 強化 PS の破断面

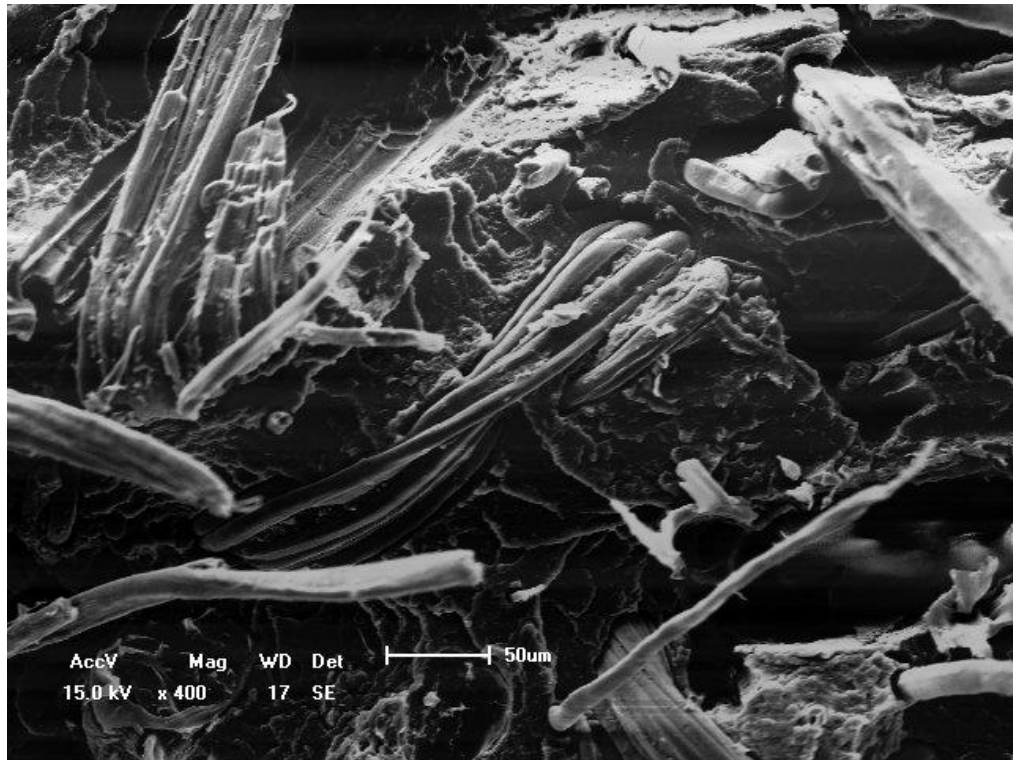


図 3-11 20wt% NaOH 処理 KF 強化 PS の破断面



図 3-12 25wt% NaOH 処理 KF 強化 PS の破断面

### 3.1.2. 引張弾性率

アルカリ処理された KF 強化 PS 複合材料の引張弾性率の変化を図 3-13 に示す。全ての複合材料は、PS よりも高い引張弾性率を示した。具体的には、UT-Com、02-Com および 25-Com 複合材料は、純粋な PS よりもそれぞれ約 79%、82% および 61% 高い引張弾性率を示した。また、複合材料の引張弾性率の変化は KF 単独の変化の傾向と類似し、2wt%NaOH 濃度まではわずかに増加する一方、これより高濃度の NaOH で処理した場合は単調に低下する。すなわち、UT-Com と比較すると、05-Com、10-Com、15-Com、20-Com および 25-Com の引張弾性率は、それぞれ約 1.3%、3.8%、6.8%、9.0% および 9.9% 低下している。この結果は、前述したように、アルカリ処理が KF 単独の引張弾性率を低下させた影響と考えられるが、繊維単独の弾性率の変化に比べて複合材料における変化は小さくなっていることが注目される。

アルカリ-シラン併用処理を施された KF 強化 PS 複合材料の引張弾性率を図 3-14 に示す。追加のシラン処理により、未処理繊維およびアルカリ処理繊維強化した複合材料と比べ、アルカリ-シラン併用処理の複合材料の引張弾性率は増加することが明らかになった。具体的に、対応濃度のアルカリ処理の複合材料と比較すると、引張弾性率がそれぞれ約 1.5%、1.4%、1.8%、1.6%、3.2%、3.2% および 2.2% 向上することが分かった。しかし、15wt%以上の NaOH 濃度の範囲では、引張強度における変化と異なり、弾性率は顕著な増加を示していない。これは、前章でも述べたように、NaOH 濃度が 15wt% を超える場合は KF の非晶質マトリックス中に存在するヘミセルロース、ペクチンおよびリグニンなどの大部が除去されるだけでなく、セルロースの結晶化度が低下し、結晶構造が高弾性率のセルロース I から低弾性率のセルロース II へ転移することにより、初期弾性率が本質的に低下することが原因であると考えられる。

より定量的な考察を行うために、複合則を用いてアルカリ処理ケナフ靱皮繊維の複合材料の引張弾性率を予測した[7]。計算式を下に示す。式中の  $E$  は弾性率、 $f$  は体積分率を表し、下記 com は複合材料、m はマトリックス、kf はケナフ靱皮繊維を表す。

$$E_{com} = f_{kf}E_{kf} + (1 - f_{kf})E_m$$



アルカリ処理 KF 強化 PS の複合材料の予測値と実測値の差を図 3-15 に示す。UT-Com、02-Com および 05-Com 複合材料の弾性率の実測値は 15-Com、20-Com など高濃度アルカリ処理複合材料よりも高いが、それぞれの予測値との乖離が大きいことが分かる。この結果は、5%以下の濃度の NaOH で処理した KF で強化した PS 複合材料においては KF/PS 界面の結合が弱いことを示唆している。一方、15-Com、20-Com および 25-Com 複合材料の弾性率の実測値は、それぞれの予測値との乖離が小さい。このことは、15%以上の濃度の NaOH で処理した KF で強化した PS 複合材料においては KF/PS 界面の結合が強いことを示唆しており、本章節 3.1 に述べた結果と一致している。

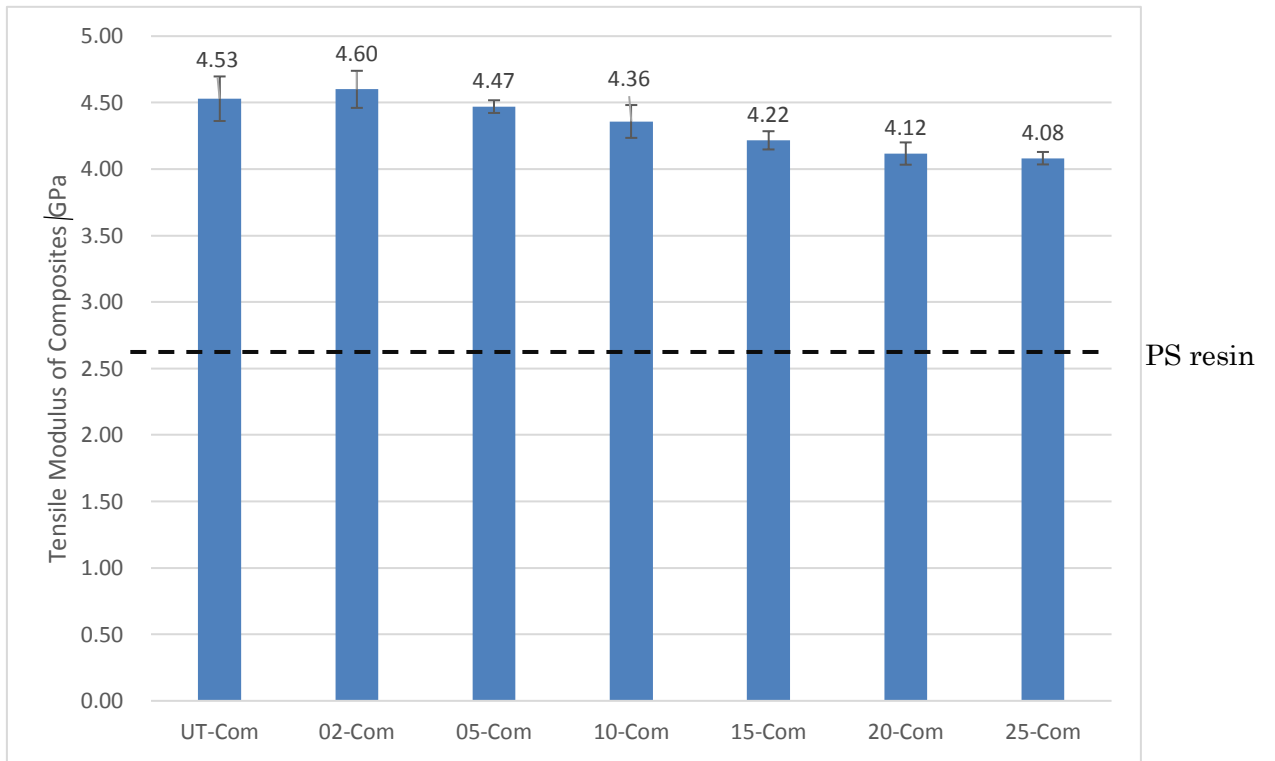


図 3-13 アルカリ処理 KF 強化 PS の引張弾性率

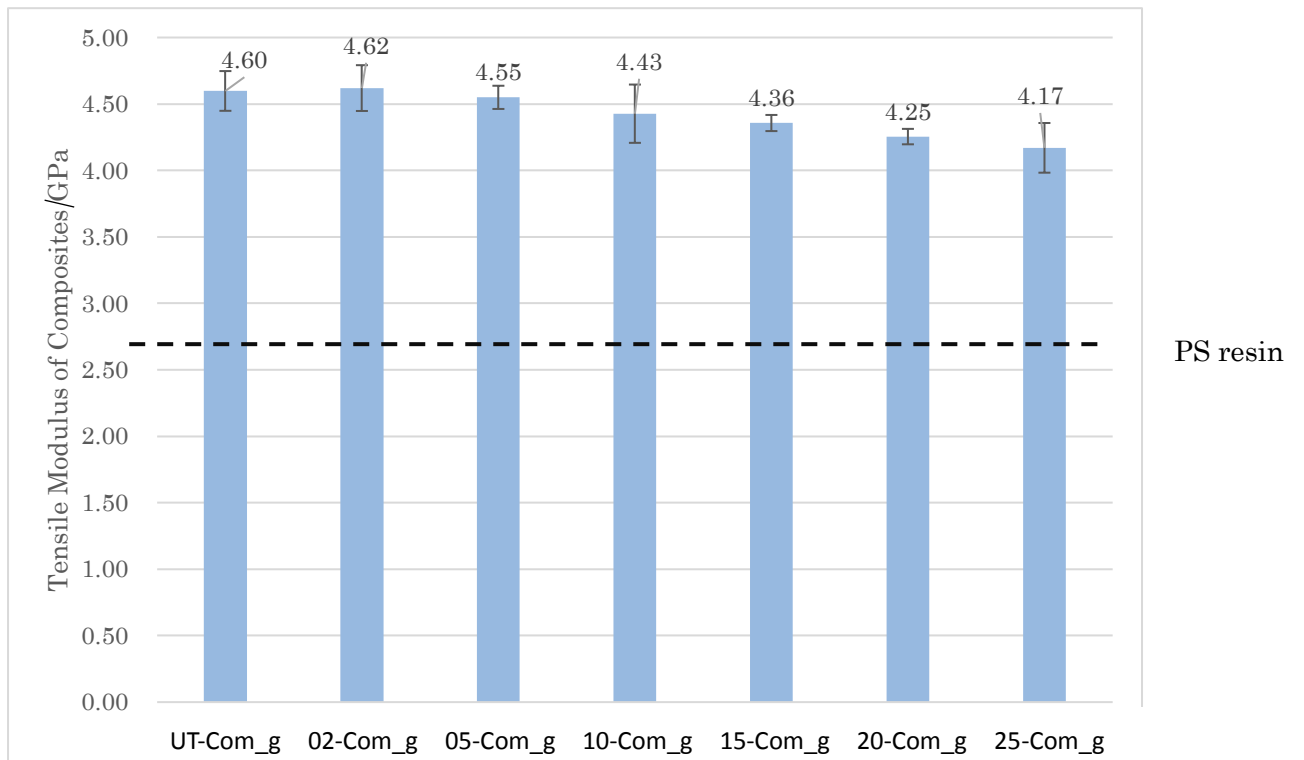


図 3-14 アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS の引張弾性率

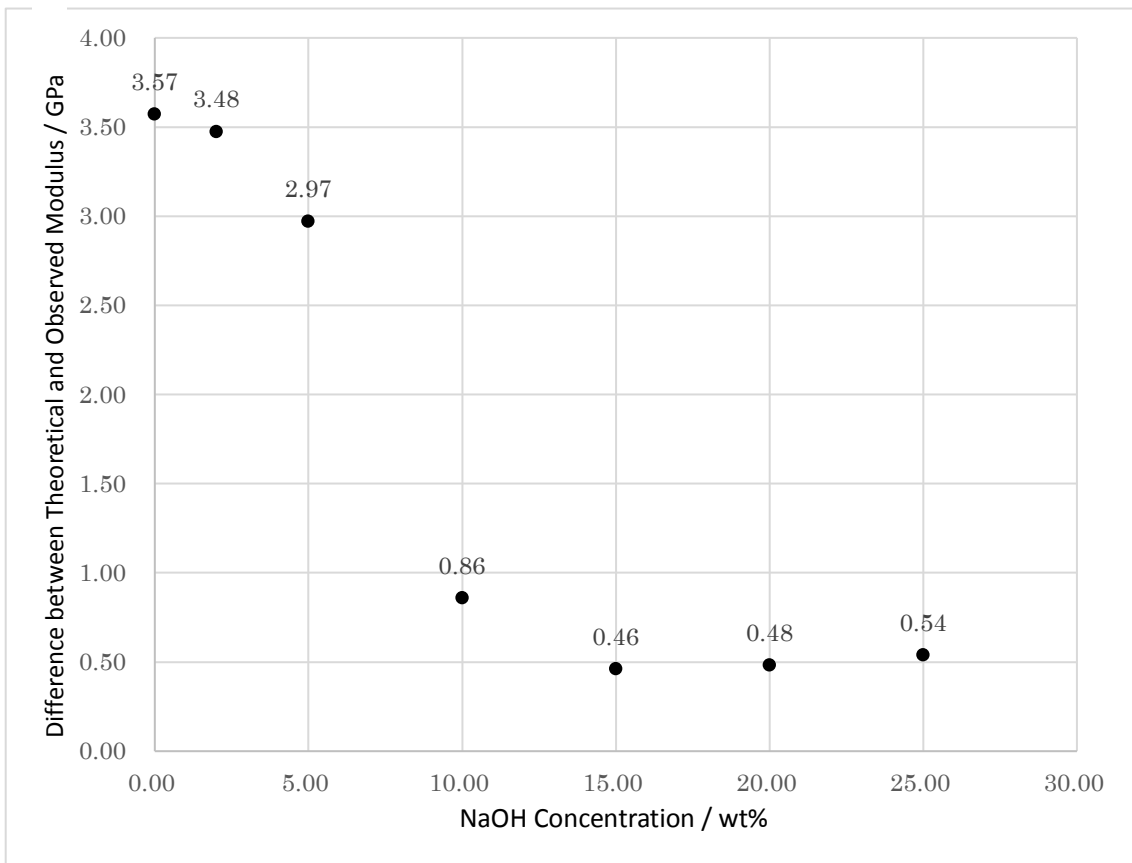


図 3-15 アルカリ処理 KF 強化 PS の引張弾性率予測値と実測値の乖離

### 3.1.3. 破断ひずみ

図 3-17 に、アルカリ処理 KF 強化 PS 複合材料の破断ひずみを示す。未処理および低濃度 NaOH (10%以下) 処理 KF 強化 PS 複合材料の破断ひずみは 3%以下であるが、15%以上の高濃度 NaOH 処理 KF 強化 PS 複合材料の破断ひずみは 3%を超えることを示している。特に、25wt%処理 KF 強化 PS 複合材料はすべてのアルカリ処理複合材料中で最も大きな破断ひずみを示し、UT-Com より約 41%増加した。これは、15wt%以上の NaOH 処理により、マーセル化によって KF 単独の破断ひずみが著しく増加したことが原因であると考えられる。

アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の破断ひずみを図 3-18 に示す。すべてのアルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の破断ひずみは、未処理およびアルカリ処理 KF 繊維強化した複合材料と比べて向上することが分かる。また、破断ひずみの変化はアルカリ処理のみの KF を用いた複合材料と類似し、15%以上の高濃度 NaOH 処理の場合の破断ひずみは低濃度の場合より著しく大きいことが分かる。特に、25wt%NaOH-シラン併用処理複合材料の破断ひずみは 4.41%に達する。15%以上の高濃度の NaOH で処理した KF はねじれを示し、比較的大きな変形の場合、繊維の伸長や回転などが発生すると考えられる。この段階では、繊維とマトリックスの界面における剥離が破断に対して決定的な影響を及ぼすと考えられる。従って、シラン処理により、KF と PS の界面結合力が強まることにより、アルカリ処理のみの KF を用いた複合材料より大きな破断ひずみが得られたものと結論できる。

また、25-KF 単独の破断ひずみは 7.86%であるが、今回作成した試験片における破断ひずみの最大値は 4.41%しかない。これは、射出成形プロセスにおいて KF が成形体内でほぼランダムに配向し、引張方向に配向方向が揃っていないことが原因であると考えられる。本研究の射出成形条件と同様の条件で実施した当研究室における従来の研究により、KF 含有量を 10wt%から 50wt%まで変動させて射出成形した試料でも、ダンベル中央部において流動方向に配向する KF の割合は 50~60%でほぼ一定となることが分かっている。つまり、5割の KF は引張方向と平行になるものの、残りの 5割は引張方向に対して傾いている。そのため、図 3-16 に示すように、KF 軸方向が引張方向と平均し

て 45°傾いていると仮定すると、図により、25-KF の引張ひずみは引張方向に対して最大 5.56% となると見積もられる。したがって、強化 KF がほぼランダムに配向した複合材料である本研究において、25wt%NaOH-シラン併用処理複合材料で破断ひずみが 4.41% となったことは、KF の破断が複合材料破断のトリガーになっている割合が高く、KF/PS 界面は十分な接合強度を持っていることを示唆していると考えられる。

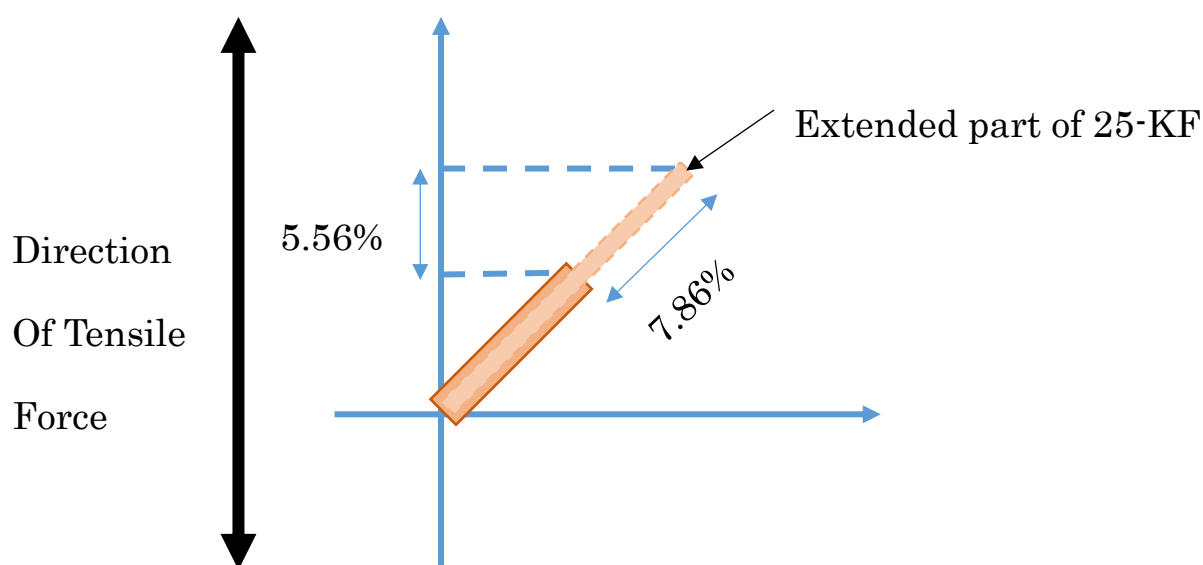


図 3-16 引張方向に対して 45 度傾いた 25-KF の引張変形の模式図

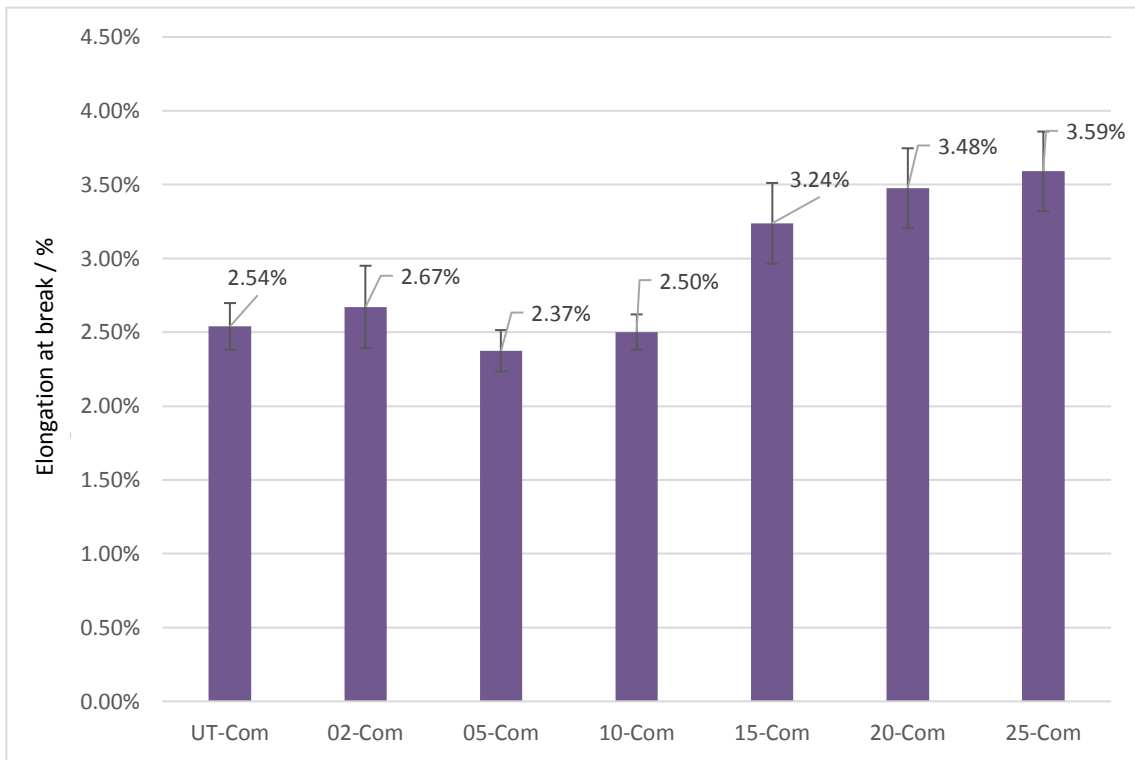


図 3-17 アルカリ処理 KF 強化 PS の破断ひずみ

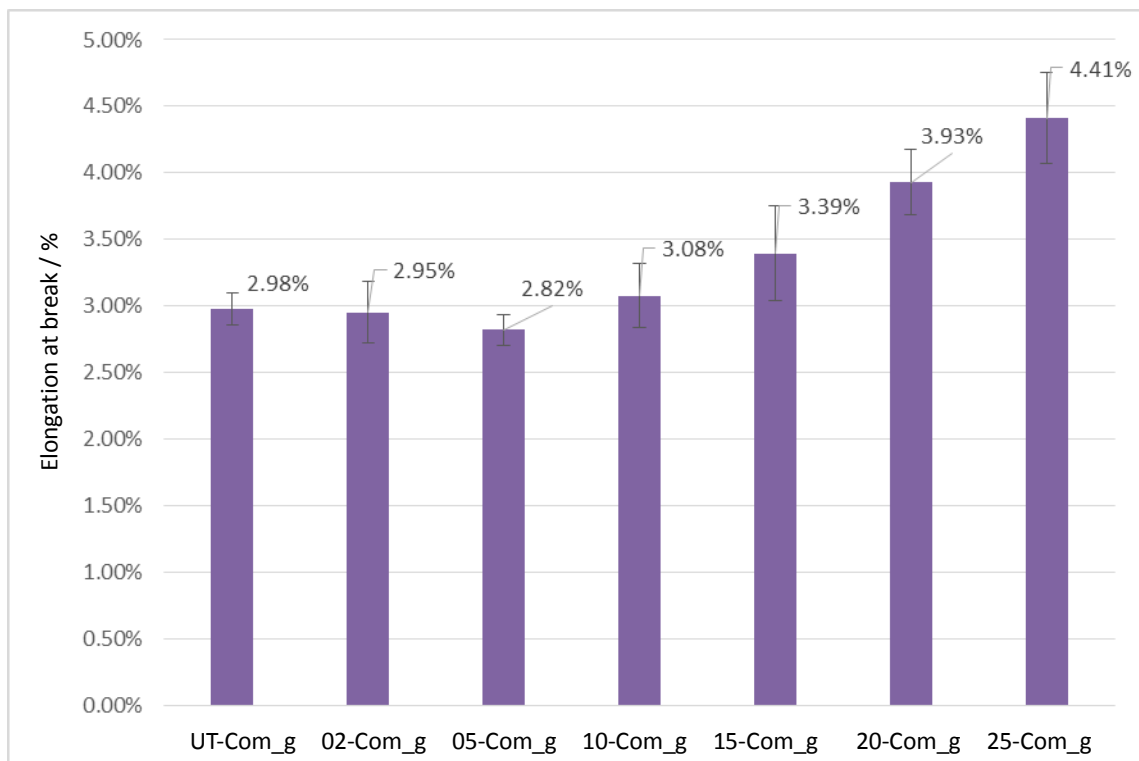


図 3-18 アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS の破断ひずみ

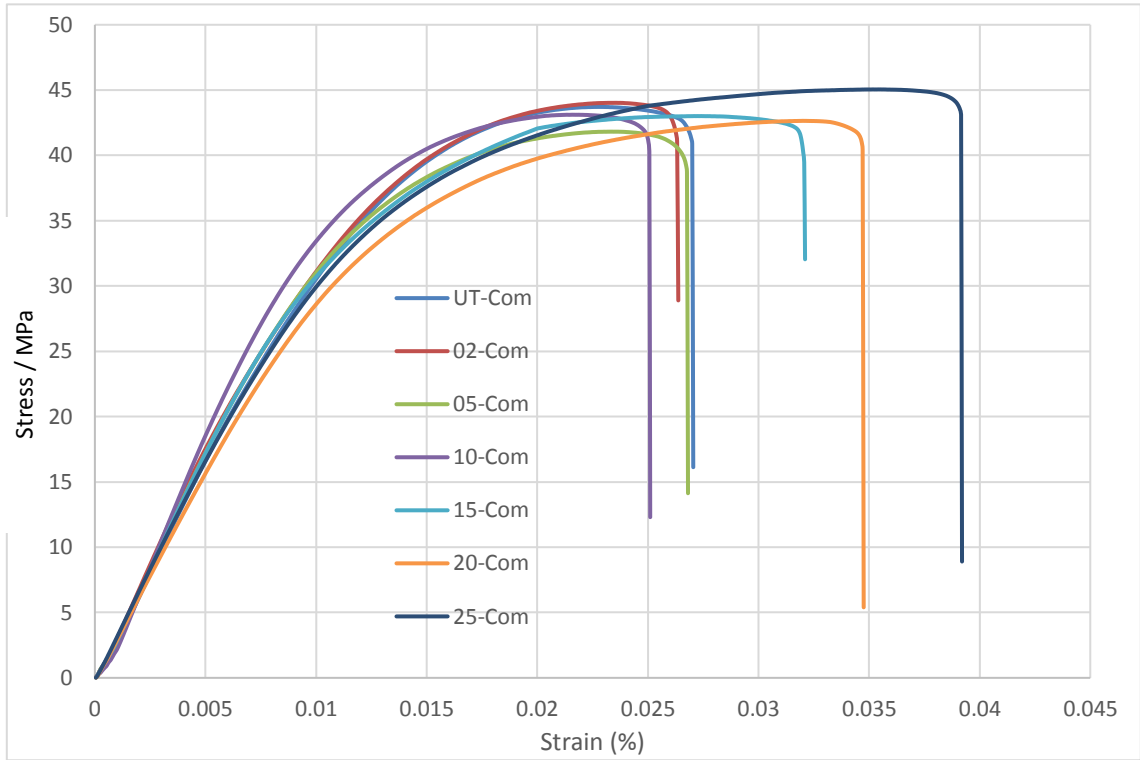


図 3-19 アルカリ処理 KF 強化 PS の応力-ひずみ線図

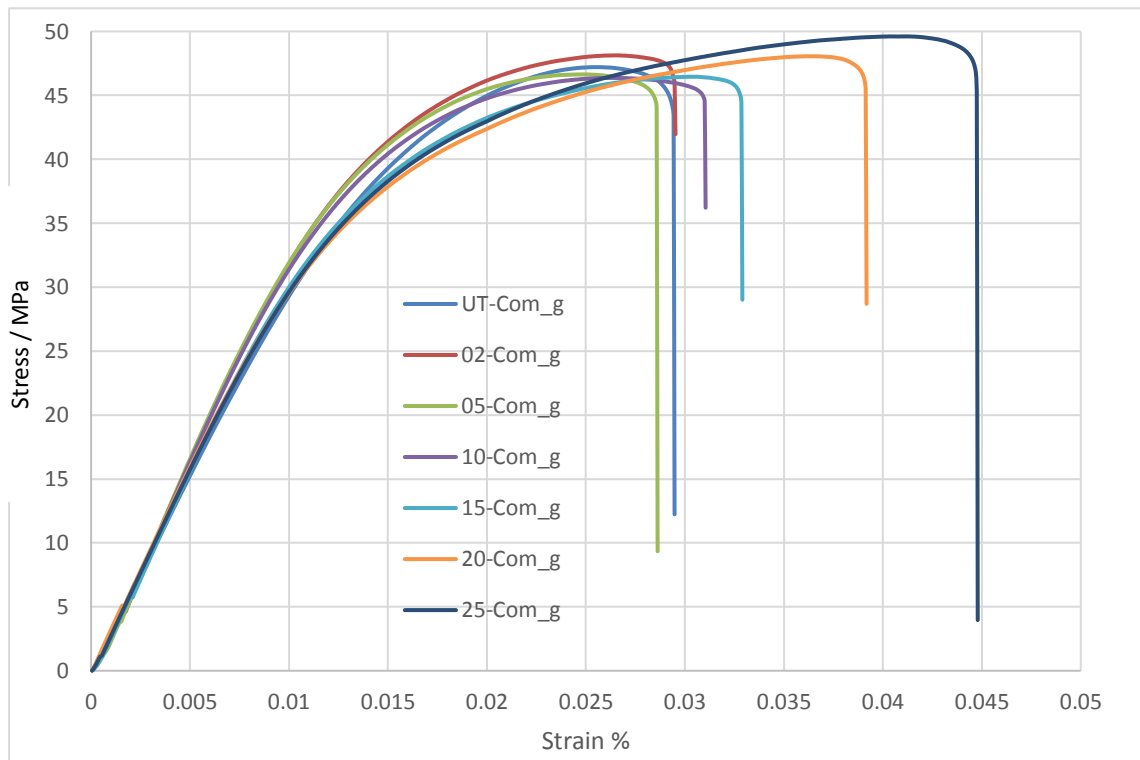


図 3-20 アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS の応力-ひずみ線図

最後に、表 3-6 に破壊エネルギーを応力-ひずみ線図から算出して示す。図 3-18 および図 3-19 の応力-ひずみ線図より、UT-Com、25-Com、UT-Com\_g、25-Com\_g の複合材料の線図下の面積を求め、単位体積あたりの破壊エネルギーに換算した。その結果、25-Com の破壊エネルギーは UT-Com より約 62% 向上したことが分かった。アルカリ-シラン処理の 25-Com\_g 複合材料はすべての材料の中で最も大きな破壊エネルギーとなり、UT-Com より約 102% 向上した。この結果から、マーセル化された KF で強化した PS 複合材料は靱性が大幅に改善されることが明らかとなった。

表 3-6 複合材料単位体積あたりの破壊エネルギー

	UT-Com	25-Com	UT-Com_g	25-Com_g
Energy to Failure J/m <sup>3</sup>	8.5×10 <sup>5</sup>	13.8×10 <sup>5</sup>	9.9×10 <sup>5</sup>	17.2×10 <sup>5</sup>



## 3.2. ケナフ靱皮繊維のアルカリ処理およびシラン処理がケナフ靱皮繊維強化ポリスチレン複合材料の動的粘弾性に対する影響

### 3.2.1. 貯蔵弾性率

図 3-21 に 10Hz の周波数における PS およびアルカリ処理 KF 強化 PS 複合材料の貯蔵弾性率  $E'$  の温度依存性を示す。PS のガラス転移温度以下において、アルカリ処理複合材料の貯蔵弾性率は PS よりも高いことが分かる。温度が PS のガラス転移温度以上に上昇すると、PS マトリックスとケナフ靱皮繊維の弾性率が低下し、 $E'$  の値が低下する。貯蔵弾性率の低下は、PS よりも複合材料の方が比較的少ない。また、図 3-22 に 10Hz の周波数における PS およびアルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の貯蔵弾性率  $E'$  の温度依存性を示す。貯蔵弾性率  $E'$  の温度依存性はアルカリ処理ケナフ靱皮繊維強化複合材料と同じ傾向を示している。

図 3-23 に NaOH 濃度が複合材料の 50°C における貯蔵弾性率に与える影響を示す。図より、NaOH 濃度の増加によって、貯蔵弾性率はまず僅かに増加してその後減少することが分かる。このような傾向は、KF 単独の弾性率の変化の傾向と同様である。また、アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の貯蔵弾性率は、アルカリ処理のみの KF で強化した複合材料より著しく高い。この結果は本章節 3.1.2. の結果と一致している。これは、追加のシラン処理によって KF と PS マトリックスとの間の界面接着性が向上したことが原因であると考えられる。

図 3-24 は NaOH 濃度が複合材料の 150°C における貯蔵弾性率に与える影響を示す。NaOH 濃度の増加によって、150°C における貯蔵弾性率が増加する傾向がある。特に、NaOH 濃度が 10wt% を超えると、貯蔵弾性率が著しく向上している。この結果は、PS のガラス転移温度以上の温度では、KF の剛性が複合材料の貯蔵弾性率に大きく寄与し、その程度は、界面の結合性の増加に伴って大きくなるものと結論できる。

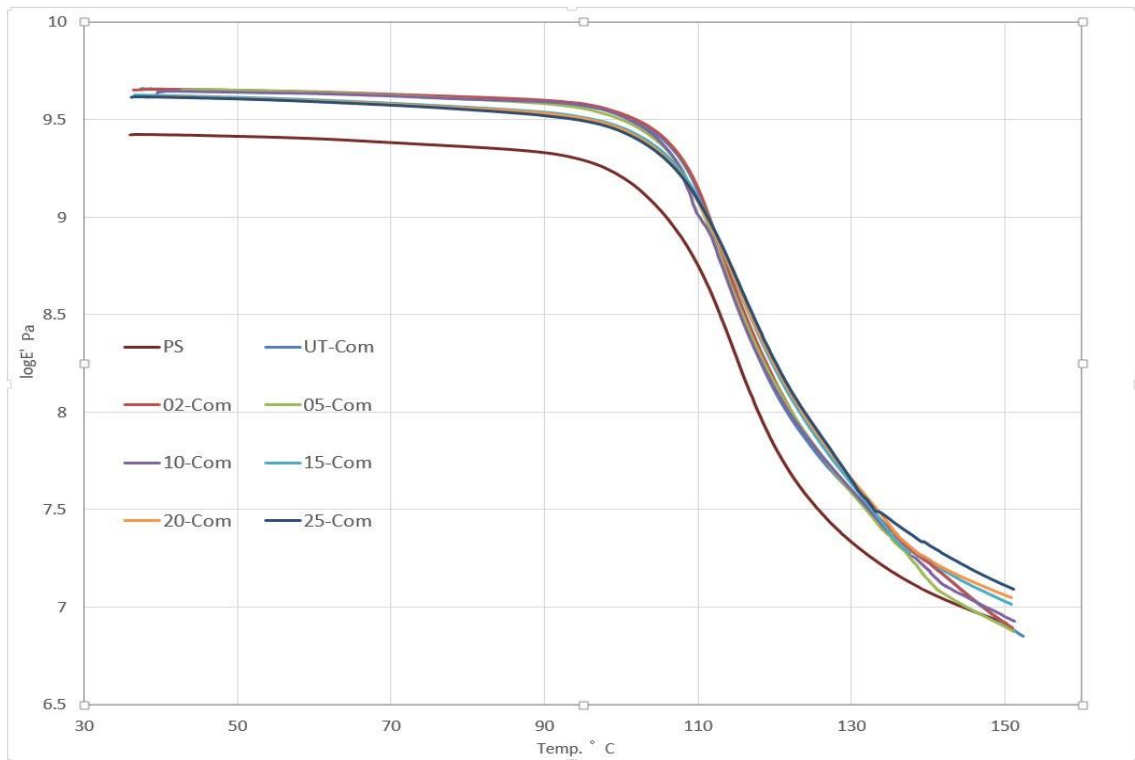


図 3-21 アルカリ処理 KF 強化 PS の貯蔵弾性率

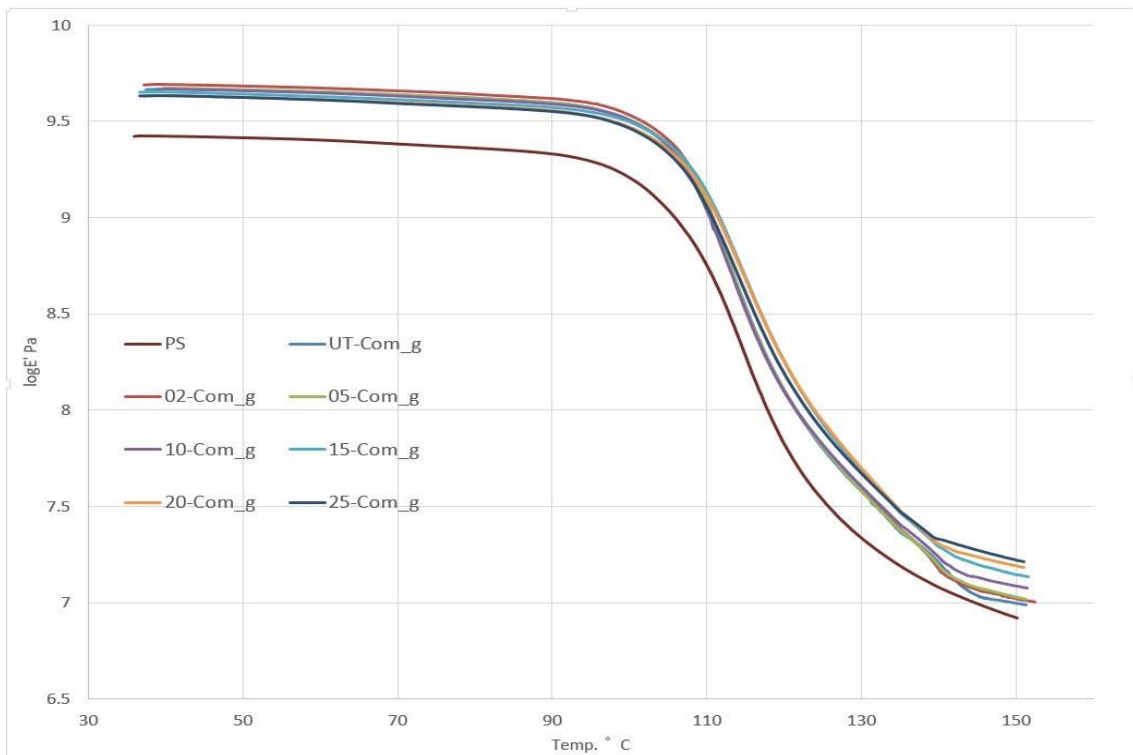


図 3-22 アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS の貯蔵弾性率

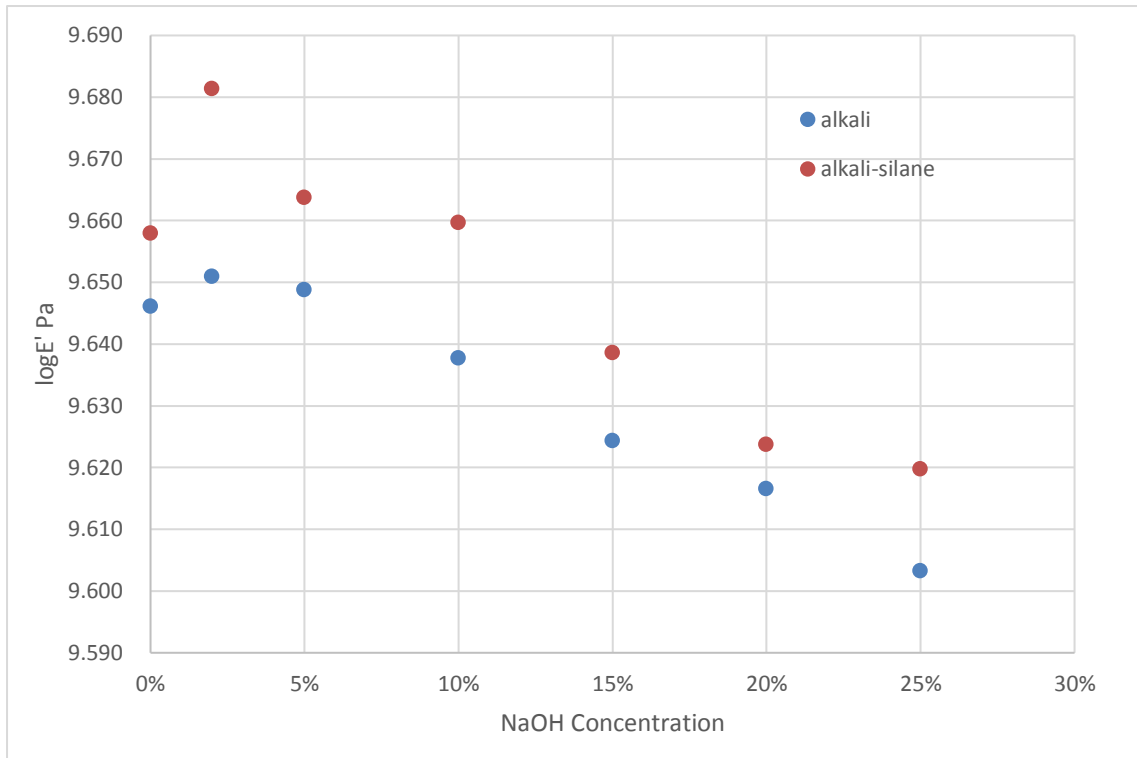


図 3-23 50°C における KF 強化 PS 貯蔵弾性率に及ぼす NaOH 濃度の影響

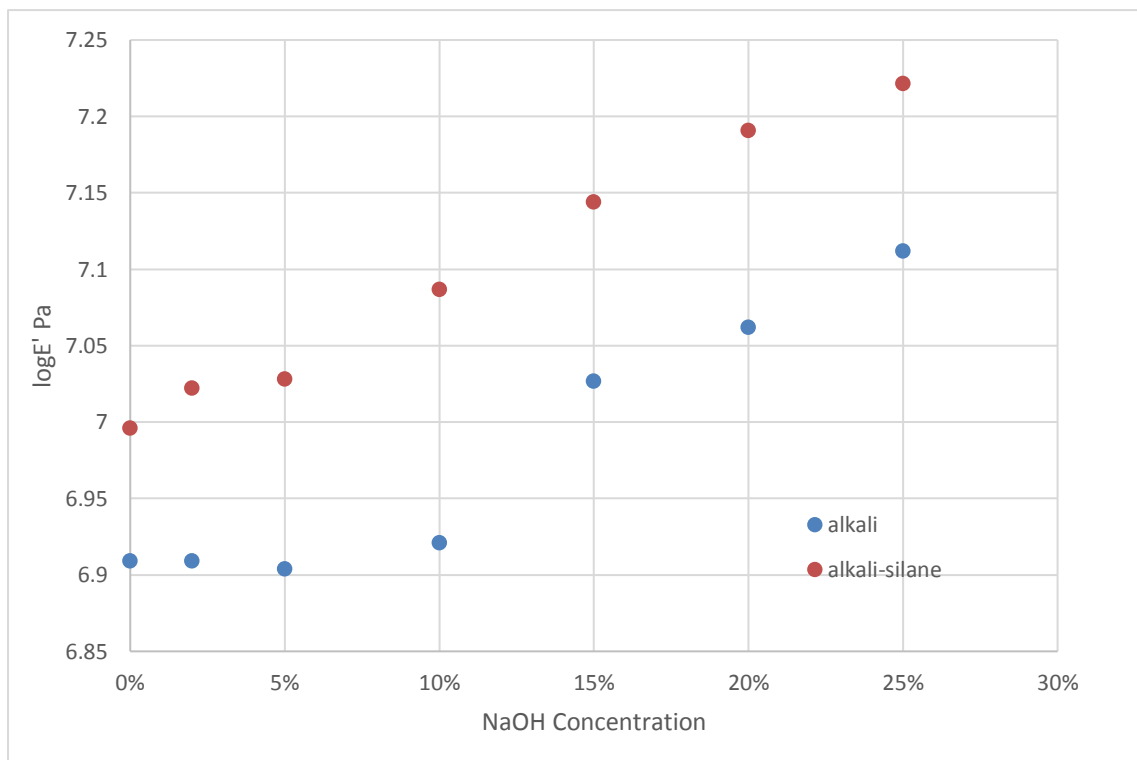


図 3-24 150°C における KF 強化 PS 貯蔵弾性率に及ぼす NaOH 濃度の影響

### 3.2.2. 損失弾性率

損失弾性率  $E''$  は、正弦波変形のサイクル当たりの熱量として散逸されるエネルギーの指標であり、材料の粘性応答を表す[8]。図 3-25 に、PS およびアルカリ処理された繊維複合材料の損失弾性率  $E''$  の温度依存性を示す。損失弾性率は温度上昇に伴って増加し、約 110°C 以上では温度の上昇に伴って減少することが分かる。110°C 付近の温度範囲では、複合材料の損失弾性率は PS よりも高い。特に、50°C における UT-Com の損失弾性率(57.4 MPa)は、全ての試験片の中で最も高い。この結果は、未処理 KF と PS マトリックスとが相互作用が小さいために滑りやすく、エネルギーの散逸がアルカリ処理された繊維の複合材料よりも多いことを示唆している。また、図 3-26 に PS およびアルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の損失弾性率  $E''$  の温度依存性を示す。アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の損失弾性率  $E''$  の変化はアルカリ処理 KF 強化 PS 複合材料と類似しているが、対応濃度のアルカリ処理のみの複合材料より低い値を示している。

全ての複合材料の損失弾性率  $E''$  のピーク値を図 3-27 に示す。繊維の添加が  $E''$  のピーク値を増加させることは注目すべきである。これは、繊維/マトリックス界面の生成に伴って、界面におけるすべりがエネルギーの散逸を増加させて結果である。アルカリ処理 KF を用いた複合材料では、02-Com が最高のピーク値を有し、UT-Com が二番目であり、25-Com が最も低いことが確認できる。これは、25wt%NaOH 水溶液処理により、PS マトリックスと KF との間の滑りによるエネルギー損失が減少したことを示すと考えられる。また、アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料の  $E''$  のピーク値は対応するアルカリ処理のみよりも低い値を示している。これは、シラン処理によるケナフ靱皮繊維と PS マトリックスとの間の界面接着性が向上し、滑りによるエネルギー損失が減少したことを示唆している。

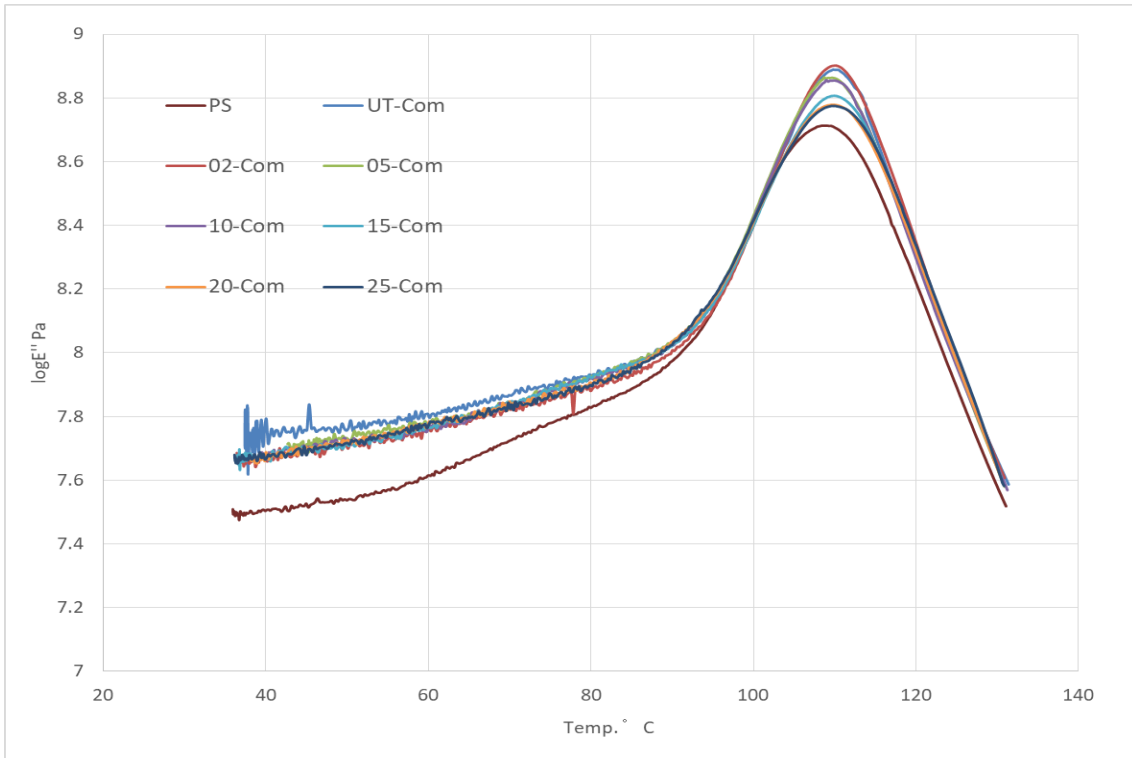


図 3-25 アルカリ処理 KF 強化 PS の損失弾性率

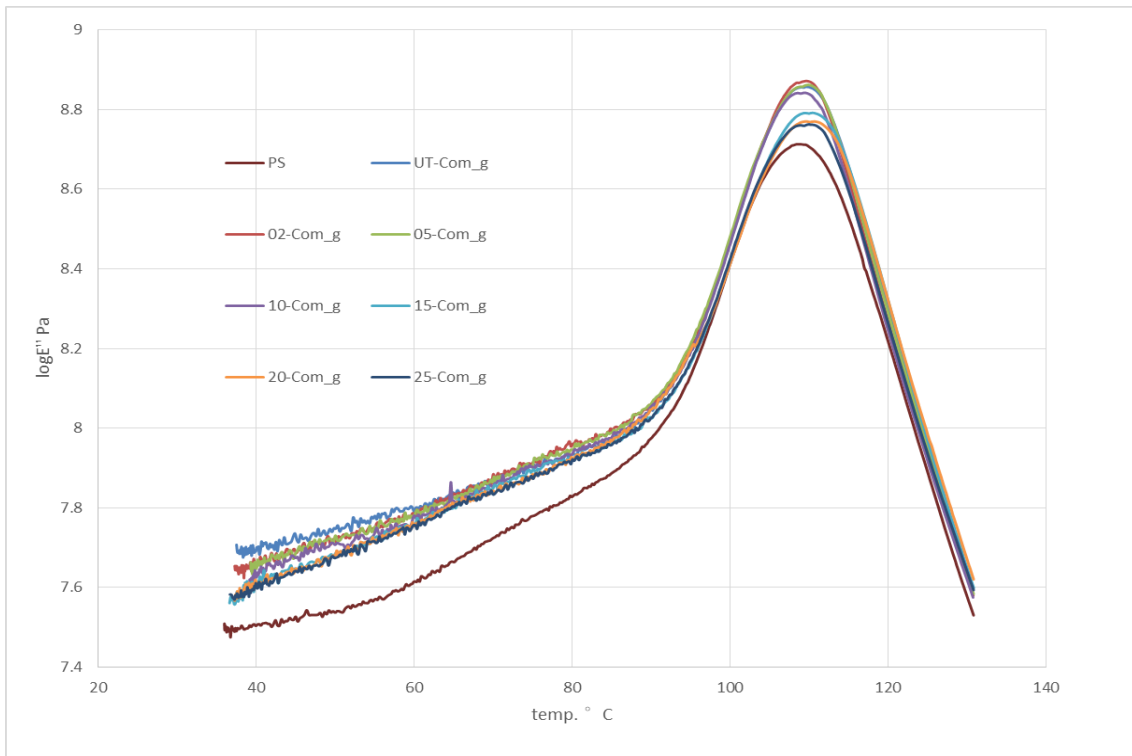


図 3-26 アルカリ・シラン併用処理 KF 強化 PS の損失弾性率

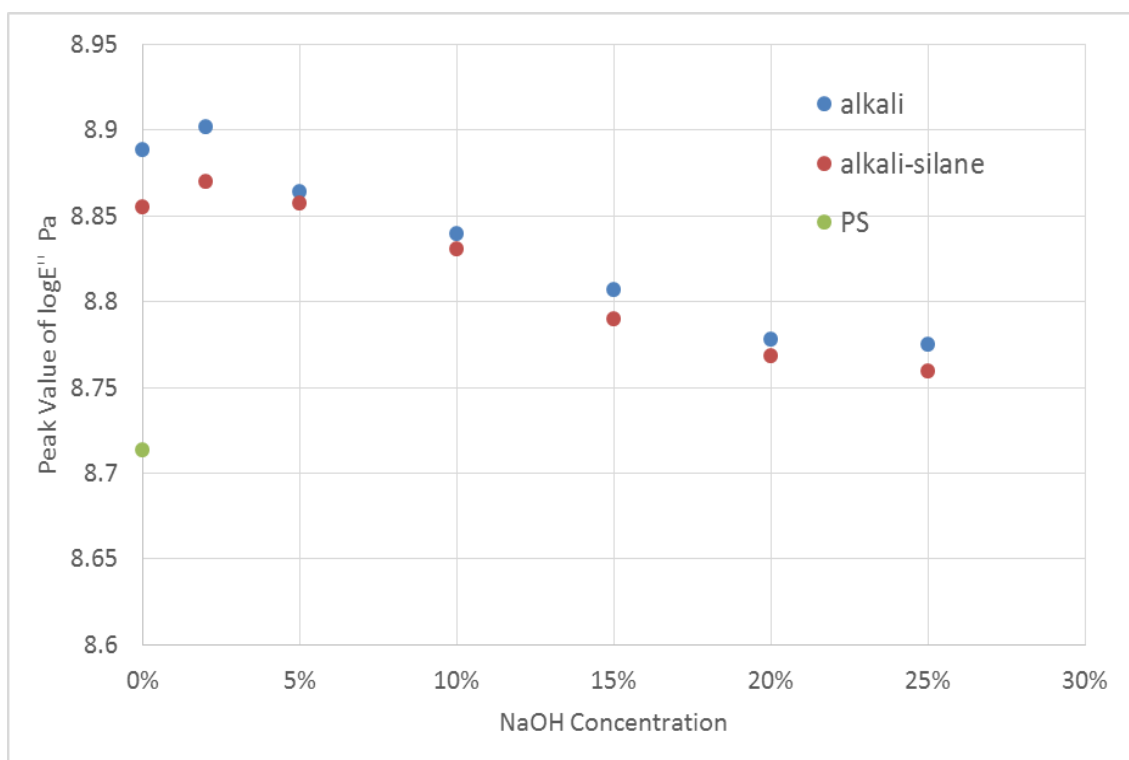


図 3-27 KF 強化 PS の損失弾性率のピーク値に及ぼす NaOH の影響

### 3.2.3. 損失正接

図 3-28 に、アルカリ処理 KF 強化 PS 複合材料および PS の  $\tan\delta$  の温度依存性を示す。 $\tan\delta$  は、損失弾性率と貯蔵弾性率の比によって決定され、0 に近いほど弾性体に近く、大きいほど粘性体に近いと言える。複合材料では、 $\tan\delta$  は繊維の添加によって変化し、繊維の粘弾性ならびに繊維とマトリックス界面の結合性の影響を受ける[9]。 $\tan\delta$  が大きいほど、界面の結合性が弱いことを示す。図 3-28 では KF の添加により複合材料の  $\tan\delta$  のピーク値は PS のそれよりも大幅に低下している。これは、KF がポリマー鎖の移動性を制限し、低  $\tan\delta$  値をもたらすものと解釈できる。図 3-29 は、アルカリ-シラン併用処理 KF 強化 PS 複合材料および PS の  $\tan\delta$  の温度依存性を示す。アルカリ処理 KF を用いた複合材料の変化とほぼ同様であるが、図 3-30 に示す  $\tan\delta$  ピーク値の NaOH 濃度に対する依存性でも見られるように、アルカリ-シラン併用処理 KF を用いた複合材料の  $\tan\delta$  ピーク値はアルカリ処理 KF を用いた複合材料より小さいことが確認できる。これは、シラン処理により、KF と PS マトリックスの界面の結合性が向上した結果である。

図 3-30 では、NaOH 濃度の増加と共に、 $\tan\delta$  ピーク値が減少している。特に、25-Com の  $\tan\delta$  ピーク値は、すべてのアルカリ処理 KF 複合材料の中で最も低くなっている。この結果は、前の結果と一致している。低濃度のアルカリ処理による洗浄効果で KF と PS マトリックスが直接接着して界面接着性が向上して  $\tan\delta$  が低下する。また、高濃度（15wt%以上）のアルカリ処理による KF が膨張し、表面の凹凸が拡大し、機械的結合力が向上する。さらに、射出成形過程の高せん断力で、KF が部分的に開裂し、KF の表面積を拡大する。その結果、PS マトリックスとの界面接着性が向上し、良好な応力伝達が行われるものと解釈される。

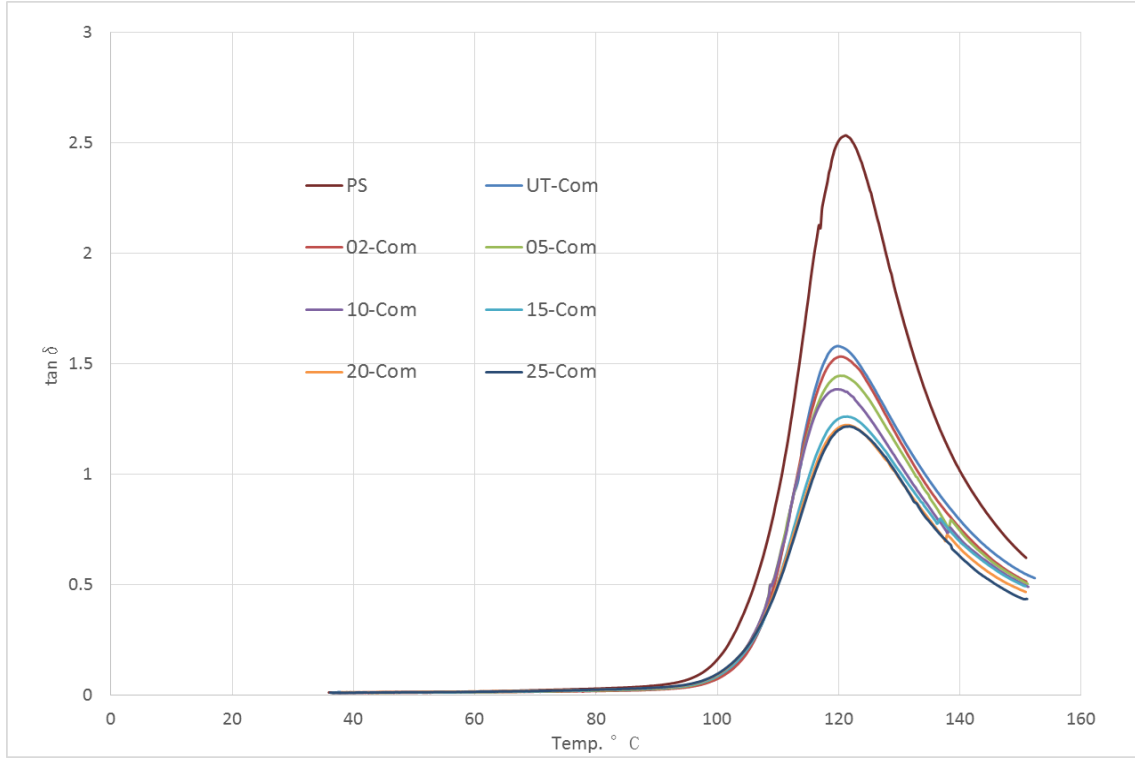


図 3-28 アルカリ処理 KF 強化 PS の  $\tan\delta$  の温度依存性

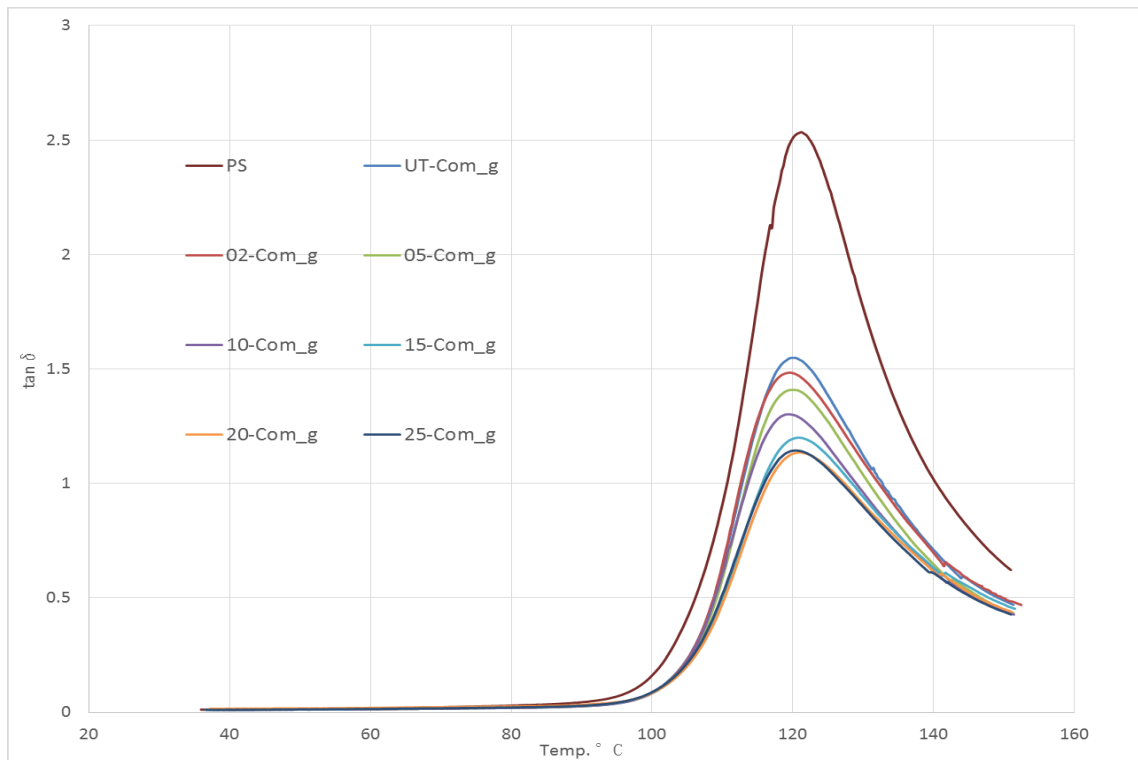


図 3-29 アルカリ-シラン処理 KF 強化 PS の  $\tan\delta$  の温度依存性



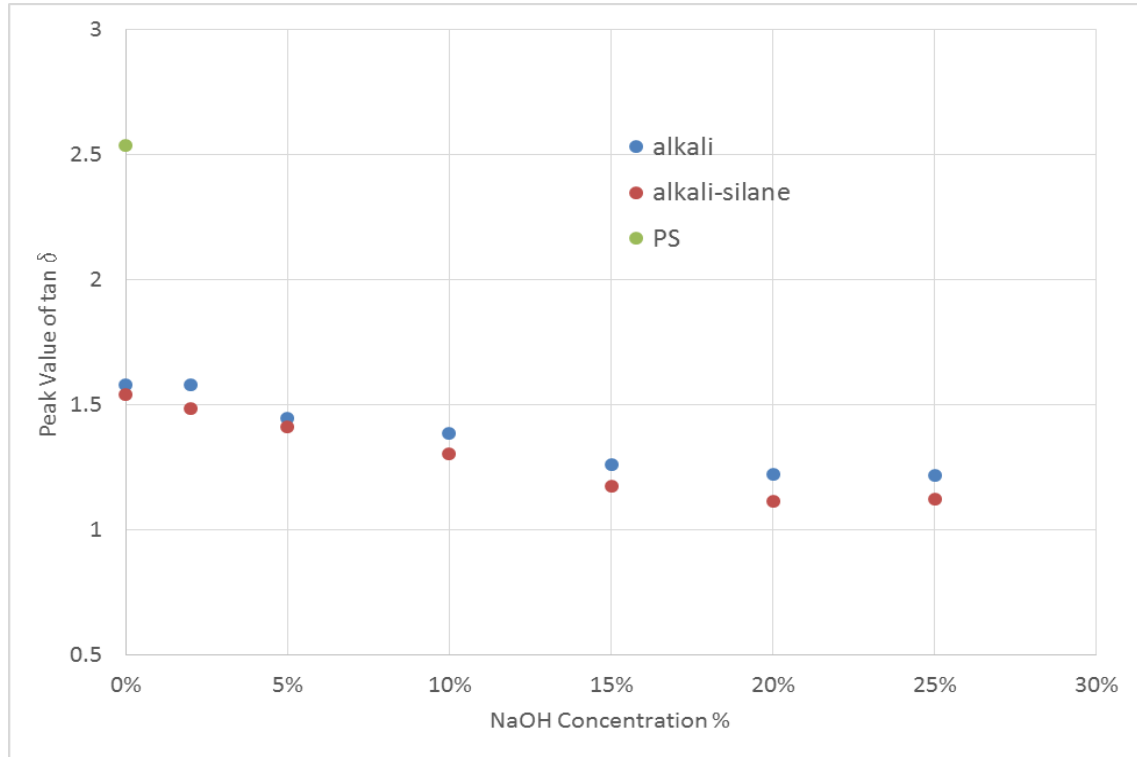


図 3-30 KF 強化 PS の  $\tan \delta$  ピーク値に及ぼす NaOH 濃度の影響

表 3-7 に、 $\tan\delta$  曲線および  $E''$  曲線から見積もられた  $T_g$  値を合わせて示した。02-KF 以外のアルカリ処理された KF を用いた複合材料では、 $\tan\delta$  曲線から見積もられた  $T_g$  値が増加しており、強化材としての繊維の有効性が確認できる。

表 3-7  $\tan\delta$  曲線計算されたガラス転移温度

NaOH Conc.(%)	$T_g$ (from $\tan\delta$ curve)
0	119.8
2	119.4
5	120.3
10	119.7
15	121.0
20	121.3
25	121.9

#### 4. 結論

本研究でアルカリ処理およびアルカリ・シラン併用処理されたケナフ靱皮繊維（KF）強化ポリスチレン複合材料の静的機械的特性および動的粘弾性について検討を行ったところ、以下のことが明らかになった。

##### KF 強化 PS の静的機械的特性に及ぼすアルカリ処理濃度の影響

KF 単独では引張強度が低下するにもかかわらず、NaOH 濃度の増加により、KF 強化 PS の弾性率はやや低下したが、引張強度は逆に増加した。アルカリ処理 KF 強化 PS の破断ひずみは 15%以下の低濃度 NaOH 処理では 3%以下であるが、15%以上の高濃度 NaOH 処理では 3%を超えて靱性が向上した。15wt%以上における大幅な増加は、高濃度アルカリ処理した KF が射出成形過程において開裂し、表面積が増大することも原因となっている。

##### KF 強化 PS の静的機械的特性に及ぼすアルカリ・シラン処理の影響

アルカリ・シラン併用処理された KF 強化 PS の引張強度は、NaOH 濃度が 0 から 10wt%まではほぼ一定で、NaOH 濃度が 15wt%以上で大幅に増加した。引張弾性率は、アルカリ処理 KF 強化 PS よりも向上した。変化の傾向は、アルカリ処理 KF 強化 PS と同様である。破断ひずみに関しては、アルカリ処理のみの KF を用いた複合材料と類似し、15%以上の高濃度 NaOH で処理した KF を用いた複合材料の破断ひずみの増加が顕著であった。特に、25wt%NaOH・シラン併用処理 KF 強化 PS の破断ひずみは 4.41%に達した。強化 KF がほぼランダムに配向した複合材料である本研究において、25wt%NaOH・シラン併用処理複合材料で破断ひずみが 4.41%となったことは、KF の破断が複合材料破断のトリガーになっている割合が高く、KF/PS 界面は十分な接合強度を持っていることを示唆している。

##### KF 強化 PS の動的粘弾性に及ぼすアルカリ処理濃度の影響

測定温度が PS のガラス転移温度以下の場合、アルカリ処理 KF 繊維強化 PS 複合材料の貯蔵弾性率  $E'$  はアルカリ濃度の増加とともに低下し、測定温度が

PS のガラス転移温度以上の場合、アルカリ濃度の増加とともに向上した。これは、アルカリ処理が KF 単独の引張弾性率を低下させた影響が PS のガラス転移温度では大きくなるが、PS のガラス転移温度以上では、KF と PS の相互作用が強まるにつれて、KF の剛性の寄与が増大した結果と考えられる

また、KF 強化 PS の損失弾性率のピーク値は、アルカリ濃度の増加により低下した。これは、アルカリ濃度の増加により PS マトリックスと KF 繊維との間の相互作用が大きくなるために、滑りによるエネルギー損失が減少した結果と解釈できる。

25wt%NaOH 処理 KF をシランカップリング剤処理後に PS に対して 20wt%添加して複合化することにより、従来のシラン処理 KF 強化 PS に比べて強度が 1.13 倍、破断ひずみが 1.53 倍となる複合材料を調製できた。

## 参考文献

- [1]O.M.L. Asumani, R.G. Reid, R. Paskaramoorthy. Composites: Part A, 2012;**43**: 1431–1440.
- [2]D. Ray, B.K. Sarkar, A.K. Rana, N.R. Bose. Composites: Part A, 2001;**32**:119–127.
- [3]S.H. Aziz, M.P. Ansell. Composites Science and Technology, 2004;**64**:1219–1230.
- [4] B.F. Yousif, A. Shalwan, C.W. Chin, K.C. Ming. Materials and Design, 2012;**40**:378–385.
- [5] V. Fiore, G. Di Bella, A. Valenza. Composites: Part B, 2015;**68**:14–21.
- [6]X. Tuo. Doctor Thesis, Gunma University, 2013.
- [7]R.M. Jones, United State: Hemisphere Publishning Corporation, 1975;**86**.
- [8]N. Saba, M. Jawaid, Othman Y. Alothman, M.T. Paridah. Construction and Building Materials, 2016;**106**: 149–159.
- [9]L.A. Pothan, Zachariah Oommen, Sabu Thomas. Composites Science and Technology, 2003;**63**: 283–293.

## 第四章 ケナフ靱皮繊維強化高分子複合材料の熱伝導特性に及ぼす繊維高次構造の影響

### 1. 緒言

第一章に述べたように、ケナフ靱皮繊維 (KF) は、セルロースマイクロフィブリルの特徴的低次構造を有するだけではなく、繊維細胞由来のルーメンという中空高次構造も有しているので、ガラス繊維やカーボン繊維などの強化繊維材料に比べ低密度である。KF を強化繊維として複合化することで材料を軽量化することができるため、軽量型補強材料としても大きな注目を集めている。さらに、ルーメン構造による複合材料内に空隙を作ることによる断熱・遮熱効果といった熱的特性への応用も可能となる。今まで、多くの研究者たちはヘンプ、アバカー、亜麻など植物繊維強化高分子複合材料の熱伝導率を研究してきたが、ケナフに関する研究は殆ど行われていない[1-5]。また、植物繊維が断熱性を有する高分子複合材料に応用する際の注意点は、植物繊維の繊維細胞の形態が繊維の種類や摘出部位によって大きく変化することである。したがって、研究でフィラーとして使用する繊維の繊維長、繊維幅といった繊維形状およびルーメン形状を把握することが重要である。

第三章では、マーセル化により低次構造が改質された KF を用いたポリスチレン複合材料の機械的特性を調査した。また、KF のアルカリ-シラン併用処理により KF 強化ポリスチレンの靱性が向上することを確認した。しかし、KF の高次構造を利用した KF 強化プラスチックの熱的特性はまだ明らかになっていない。

本章では、複合材料に使用した KF の繊維長、繊維幅といった繊維寸法およびルーメン形状について観察を行い、マトリックスポリマーをポリエチレンとした KF 強化ポリエチレンの作製方法の違いによるルーメン形態および複合材料中の空隙率への影響を明らかにする。また、複合材料の熱拡散率を測定する。これらの結果に基づき、KF 含有率および作製方法の違いが複合材料の熱伝導率に及ぼす影響を検討する。

## 2. 実験

### 2.1. 試料

#### 2.1.1. ケナフ韌皮繊維(KF)

第二章 2.1.1.と同様。

#### 2.1.2. マトリックスポリマー

マトリックスポリマーとしてポリエチレン(PE)(日本ポリエチレン株式会社製ノバテック HD HB111R)を使用した。PEの化学構造と基本性能を図4-1と表4-1に示す。

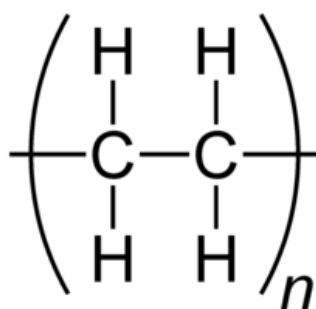


図 4-1 PEの化学構造

表 4-1 PEの基本性能

	PE
Name	NOVATEC HD HB111R
カタログ値	
MFR/g · 10 <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	6
Density/g · cm <sup>-1</sup>	0.945
Tensile Strength/MPa	24
Fracture Strain/%	> 400
Bending Modulus/MPa	950
Melt Temp.(DSC)/°C	129

### 2.1.3. 参照フィラー (GB)

複合材料に及ぼす空隙の影響を検討するために、参照フィラーとして中空ガラスビーズ (ポッターズ・バロティーニ製、平均粒径：約  $45\mu\text{m}$ 、ガラス壁膜厚： $1\sim 2\mu\text{m}$ 、空隙率：約 96%) を用いた。

## 2.2. ケナフ靱皮強化ポリエチレン複合材料の作製方法

### 2.2.1. 溶媒法

KF を  $80^{\circ}\text{C}$  で 12 時間真空乾燥させ、PE と KF を表 4-2 に示す所定重量分率で混合した後に、 $135^{\circ}\text{C}$  の熱キシレン中で 2 時間攪拌後、 $80^{\circ}\text{C}$  で熱風乾燥をした。作製した KF 強化 PE を真空プレス機を用いて板状 ( $70\times 70\times 1\text{mm}$ ) に成形した。なお、溶媒法を用いて作製した KF 強化 PE を PEKF\_sl と表す。実験装置の略図を図 4-2 に、真空プレス条件のフローチャートを図 4-3 に、溶媒法により作製した KF 強化 PE を図 4-4 に、それぞれ示す。

### 2.2.2. 押出成形法

KF を  $80^{\circ}\text{C}$  で 12 時間真空乾燥させ、PE と KF を表 4-3 に示す所定重量分率で混合した後に、2 軸押出成形機 (東洋精機製 押出機 2D25S) を用いてストランドを作製した。混練条件は温度  $180^{\circ}\text{C}$ 、スクリュウ回転数 30 rpm として、繊維分散を良好にするため 2 回混練を行った。押出したストランドを空気中で冷却し、カットしてペレット化した。作製したペレットを 2.3.1 で述べた溶媒法と同様の条件で板状に成形した。押出成形法により作製した KF 強化 PE を図 4-5 に示す。なお、押出成形法を用いて作製した KF 強化 PE を PEKF\_ex と表す。

### 2.2.3. 参照複合材料

参照フィラーの GB を用いて、2.2.1 と同様に複合材料を調製し、真空プレスにより板状に成形した。この参照複合材料を PEGB と表す。

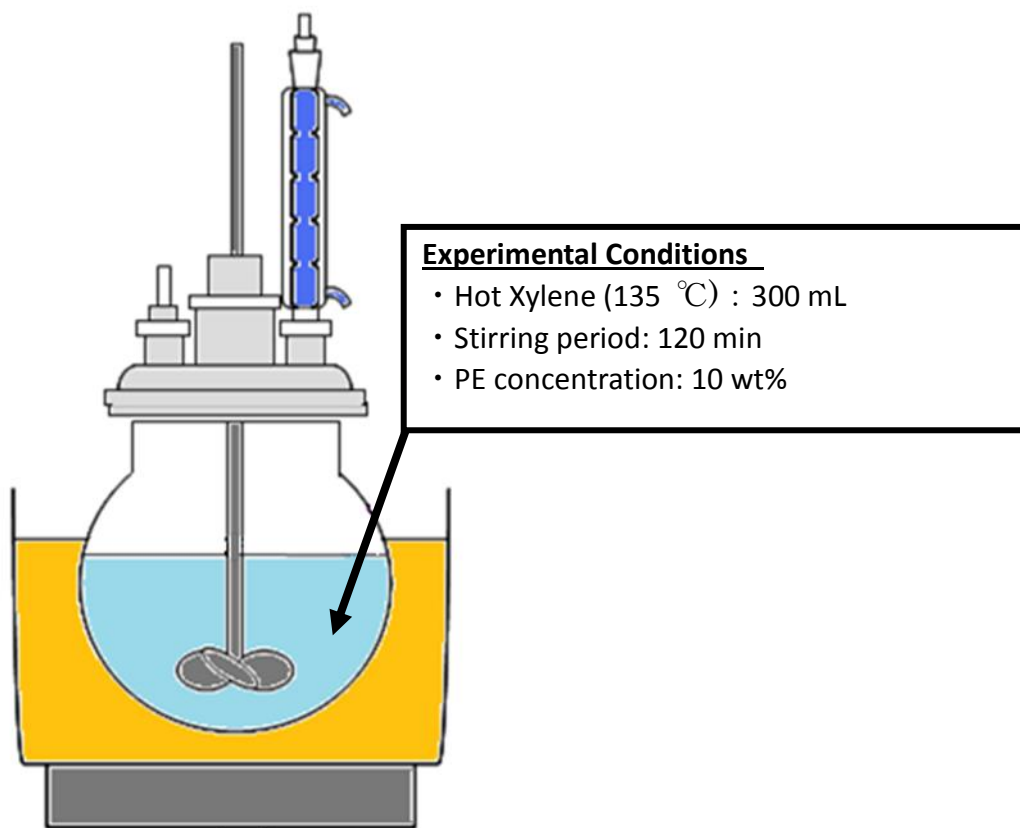


表 4-2 PEKF\_sl の組成比

Samples	PE/g	KF/g
PEKF_sl14 wt%	28.0	4.5
PEKF_sl39 wt%	28.0	17.6
PEKF_sl59 wt%	28.0	40.9

表 4-3 PEKF\_ex の組成比

Samples	PE/g	KF/g
PEKF_ex10 wt%	180	20
PEKF_ex30 wt%	140	60
PEKF_ex50 wt%	100	100



### ○溶媒法作製手順

- (i) フラスコ内にキシレンを入れる
- (ii) フラスコ内に重量比によって調製 KF、PE を入れる  
(PE はキシレンの 1 wt%)
- (iii) フラスコをオイルバス内に入れ、キシレンを昇温させる
- (iv) キシレン温度が 135 °C なるのを確認し、30 分間攪拌
- (v) PE をキシレンに対して 10 wt% になるように追加し、90 分間攪拌
- (vi) 複合材料をトレー内に取り出し、ドラフト内で乾燥後に 80 °C で熱風乾燥

図 4-2 溶媒法の装置図および作製手順

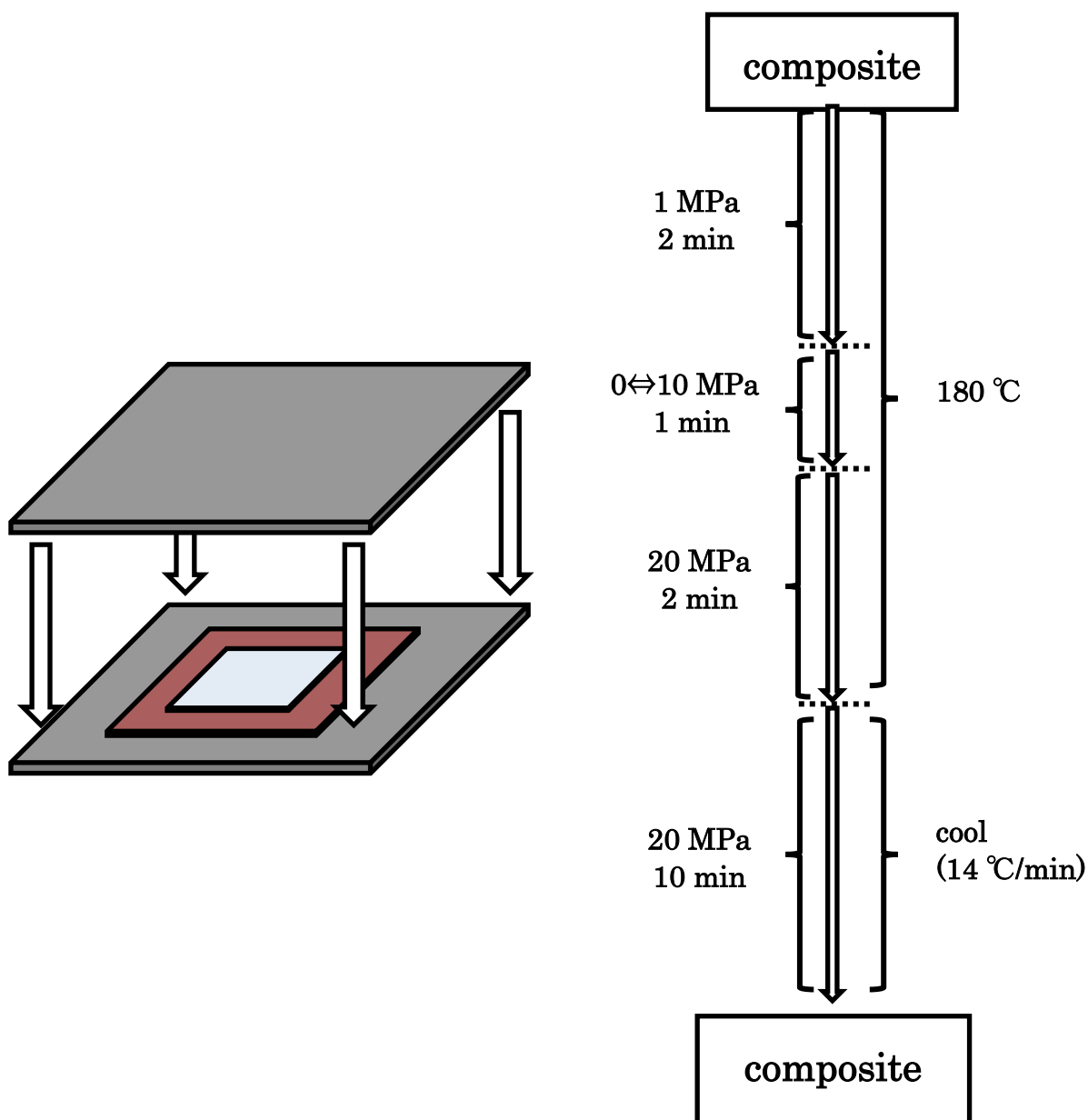


図 4-3 真空プレスの装置図および作製条件のフローチャート



(a)

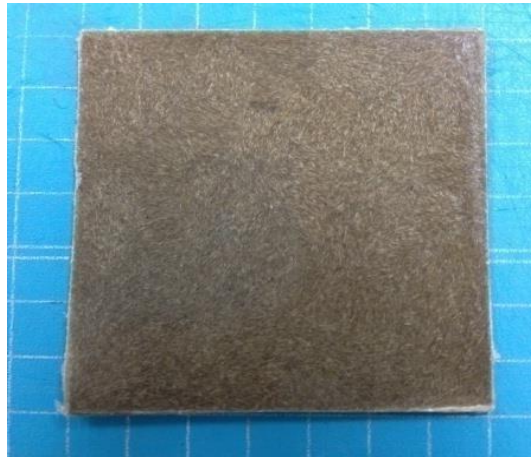


(b)

図 4-4 溶媒法により作製した PEKF\_sl39wt% (a)真空プレス前 (b)真空プレス後



(a)



(b)

図 4-5 押出成形法により作製した PEKF\_ex30wt% (a)真空プレス前 (b)真空プレス後

## 2.3. 評価方法

### 2.3.1. ケナフ靱皮繊維の形状観察

#### 2.3.1.1. ケナフ靱皮繊維の長さおよび幅の測定

デジタルマイクロスコープ(KEYENCE 製 VHX-600)を用いて、ふるい分けして調製した KF の繊維長、繊維幅を観察した。KF 観察数は 500 本とした。

#### 2.3.1.2. ケナフ靱皮繊維のルーメン観察

ふるい分けして調製した KF の両端をセロテープで固定後、繊維の中心をトリミング用カミソリを用いて切断した。その KF 断面に存在するルーメンを走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子株式会社製 JCM-5700)を用いて観察した。観察数は 100 本とした。ルーメンサイズを画像解析ソフト imageJ を用いて測定した。また、測定したルーメンサイズから、式(1)を用いてルーメン比率(=空隙率)を推定した。 $V$ は体積分率、 $S$ は面積を表し、下記の  $lumen\_n$  は一本の KF 繊維に対するルーメン数を表す。

$$V_{lumen} = (S_{lumen\_1} + S_{lumen\_2} + S_{lumen\_3} + \dots + S_{lumen\_n}) / S_{KF} \quad (1)$$

### 2.3.2 ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンに及ぼす成形方法の影響

#### 2.3.2.1. 密度測定

ふるい分けして調製した KF および、PE、PEKF\_sl、PEKF\_ex をそれぞれ板状(10×10×1mm)に切り出したサンプルの密度を測定した。密度は 2-プロパノール溶媒を用いたアルキメデス法によって測定した。また、複合材料内の KF のかさ密度  $\rho_{KF}$  を式(2)、式(3)を用いて推定した。なお、 $W$  は重量分率を表し、下記の  $com$  は複合材料を表す。

$$\rho_{com} = \rho_{PE}(1 - V_{KF}) + \rho_{KF}V_{KF} \quad (2)$$

$$(\rho_{KF}V_{KF}) / \rho_{com} = W_{KF} \quad (3)$$

### 2.3.2.2 ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの断面観察

PEKF\_sl、PEKF\_ex をそれぞれ板状(10×10×1mm)に切り出したサンプルの中心を切断し、帯電防止のためその切断面にPd/Auコーティングを行った。それぞれの複合材料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)(HITACHI 製 S-3000N)を用いて観察した。また、PE がルーメンに侵入しているか否かを確認するため、切断後の繊維断面を熱キシレンで洗浄し、再度観察した。また、PEKF\_exは液体窒素中で冷却しながら折断し、その中のKF断面をSEM/EDXで分析した。

### 2.3.3 ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレン熱伝導率の測定

#### 2.3.3.1. 熱拡散率測定

PE、PEKF\_sl、PEKF\_ex をそれぞれ板状 (10×10×1 mm) に加工した後、レーザー照射を熱変換させるためのカーボン塗装(黒色)を行った。各試料について、をキセノンフラッシュアナライザー(NETZSCH 製 LFA 447 Nanoflash)を用いて、室温下(25±1 °C)で熱拡散率  $\alpha$  を測定した。

#### 2.3.3.2. 比熱測定

2.2.3.1 熱拡散率測定と同様に各試料についてキセノンフラッシュアナライザーを用いて室温下(25±1 °C)で比熱を測定した。測定の参照試料にはパイレックス(表 4-4)を使用した。また、複合材料の比熱を式(4)を用いて推定を行った。なお、 $C_p$ は比熱、 $W$ は重量分率を表し、下記の com は複合材料、PE はポリエチレン、filler はフィラーを表す。また、比熱の文献値を表 4-5 に示す。

$$C_{p_{com}} = C_{p_{PE}} W_{PE} + C_{p_{filler}} W_{filler} \quad (4)$$

#### 2.3.3.3. 熱伝導率の算出

作製した材料の熱伝導率を(5)式を用いて算出した。

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p \quad (5)$$

$\lambda$ は熱伝導率、 $\alpha$ は熱拡散率、 $\rho$ は密度、 $C_p$ は比熱を表す。

表 4-4 比熱測定用の標準試料

	Pyrex 7740
Thick/ mm	0.988
Long / mm	9.98
Diameter/ mm	9.98
Mass / g	0.2193
Density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.23
Specific Heat / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.761
Thermal diffusivity / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.650
Thermal Conductivity / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1.098

表 4-5 各種物質の比熱値

Samples	$C_p / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Polyethylene	2.3
Cellulose	1.47
Glass Fiber	0.66
Air	1.01



### 3. 結果と考察

#### 3.1. ケナフ靱皮繊維の寸法

##### 3.1.1. ケナフ靱皮繊維長さおよび幅の分布

強化繊維として使用した KF の繊維長と繊維幅をそれぞれ図 4-6、図 4-7 に示す。本研究でフィラーとして用いた KF の繊維長の範囲は 1.2~4.0 mm の範囲で分布し、最頻値は 2.2 mm である。また、繊維幅の範囲は主に 60~200  $\mu\text{m}$  であり、100  $\mu\text{m}$  付近で最頻値をとっていることが分かる。

既に我々はケナフ靱皮繊維を高圧で減容化したケナフ靱皮繊維を用いて、繊維形状に及ぼす成形過程の影響を図 4-8、図 4-9 に示すように明らかにした[1]。なお、図中の KF は減容化した KF、KF-E は押出工程段階の KF、KF-I は射出段階（射出成形機のノズルから吐出した段階）の KF、KF-M は成形段階（金型内に注入された段階）の KF を表す。成形過程前の減容化した KF と本研究で使用した KF とを比較すると、KF 長さのヒストグラムは長繊維側へシフトしており、KF 幅のヒストグラムに大きな違いは見られない。これは、もとの KF の調製法の差によるものだと考えられる。この結果から、減容化のように、KF に高圧をかけることによって、繊維長は大きな影響を受けるが、繊維幅への影響は少ないと考えられる。また、減容化をした KF を用いて 2 軸押出機を用いた際に、KF 長さが短繊維側にシフトし、KF 幅の分布は狭くなることが観察されている。この結果からも KF は外力によって、KF 繊維長に大きな影響を及ぼすことが分かる。したがって、本研究で使用した KF も 2 軸押出機を用いることで KF 長が短繊維側へシフトするが、繊維幅に大きな変化は起こらないと考えられる。

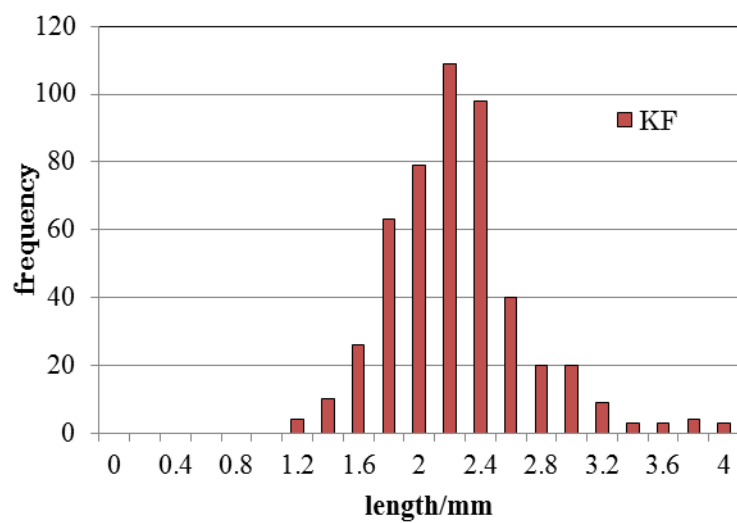


図 4-6 KF長さのヒストグラム

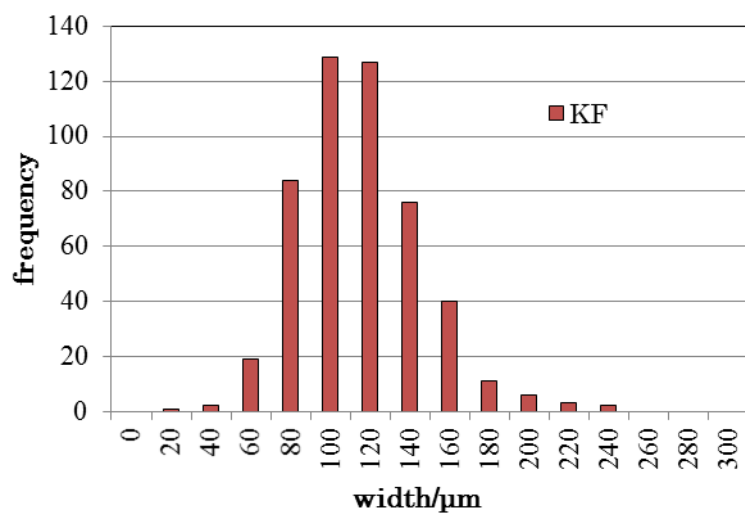


図 4-7 KF幅のヒストグラム

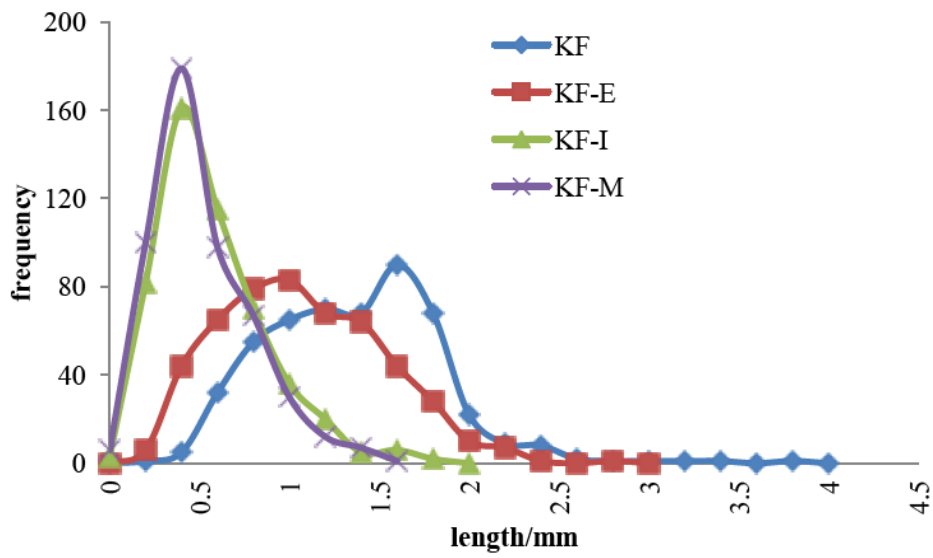


図 4-8 押出-射出成形過程中の繊維長分布[6]

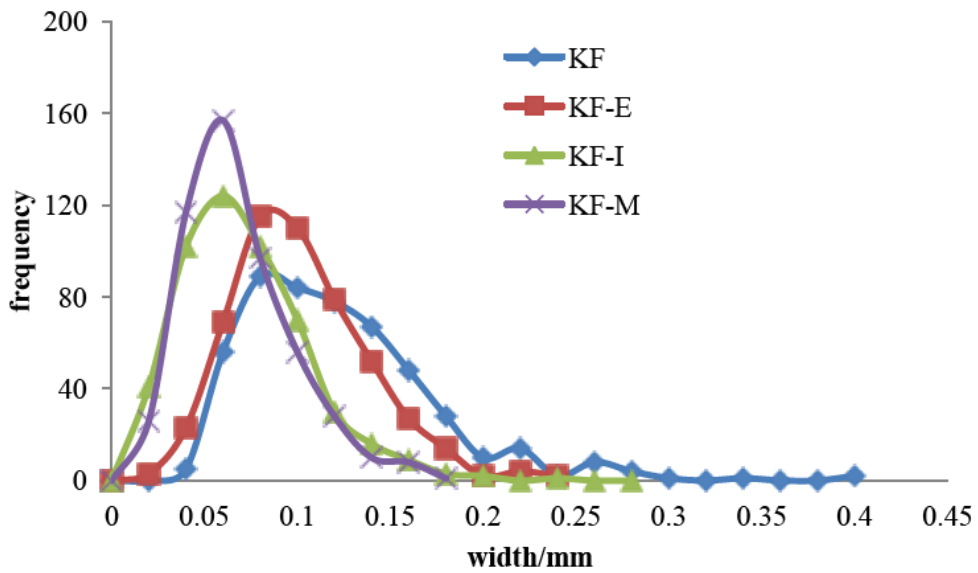


図 4-9 押出-射出成形過程中の繊維幅分布[6]

### 3.1.2 ケナフ靱皮繊維のルーメン比率

KF の断面観察を行った 3 つの例を図 4-10 に示す。(a)~(c)の KF 断面図からも分かるように KF は繊維ごとに様々な大きさのルーメンを有している。さらに、KF の 1 本の内でもその大きさには分布があり、不均一であることが分かる。また、図 4-10 (a)~(c)の空隙率は本章で示した式(1)よりそれぞれ 0.03、0.06、0.25 と推定した。この結果からも分かるように、KF はルーメンサイズだけでなく繊維内に有する空隙率も大きく異なっている。観察した SEM 画像に対して画像解析ソフト ImageJ を用いて解析した KF ルーメンサイズのヒストグラムおよび、1 本の KF に対するルーメン比率をそれぞれ図 4-11 と図 4-12 に示す。本研究でフィラーとして用いた KF のルーメンサイズの範囲は 0~100  $\mu\text{m}^2$  の範囲で分布し、最頻値は 10  $\mu\text{m}^2$  である。また、ルーメン比率の範囲は 0~0.3 であり、0.04 付近で最頻値をとっていることが分かる。また、ルーメンサイズ、ルーメン比率の平均値はそれぞれ 23  $\mu\text{m}^2$ 、0.07 であった。つまり、本研究でフィラーとして使用した KF の多くは図 4-10(b)のようなルーメン形態をしていることが示唆される。また、この結果から、研究に使用した KF 部位が、地上からの距離が小さい根元に近い部位であることが示唆される。

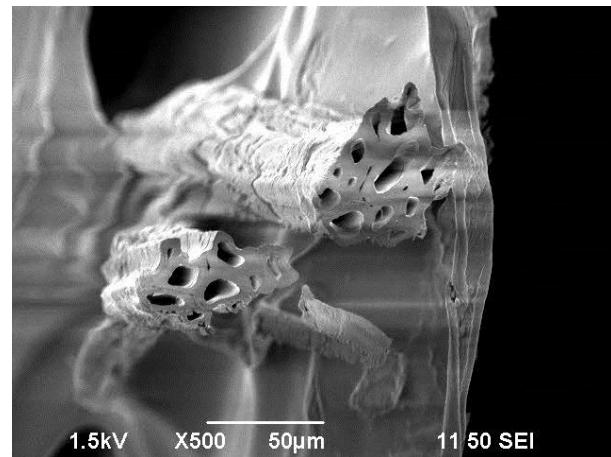
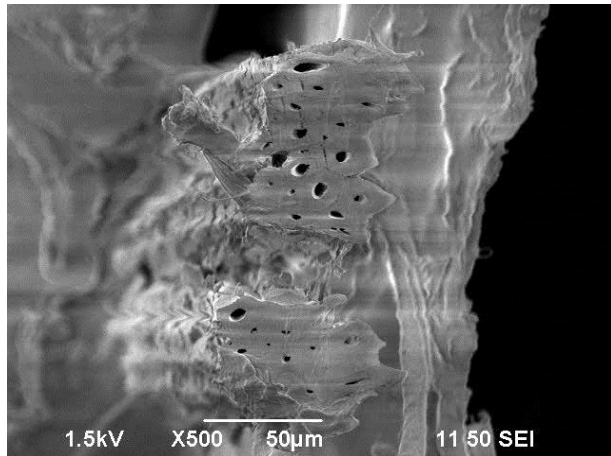
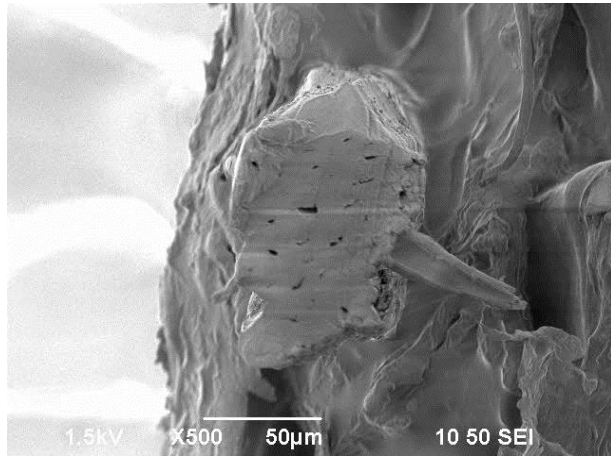


图 4-10 KF 纖維断面写真

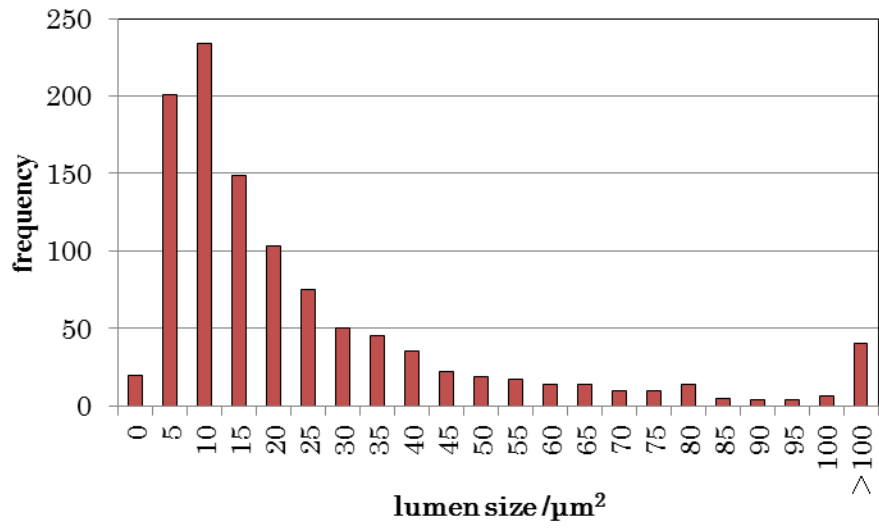


図 4-11 KF のルーメン断面積のヒストグラム

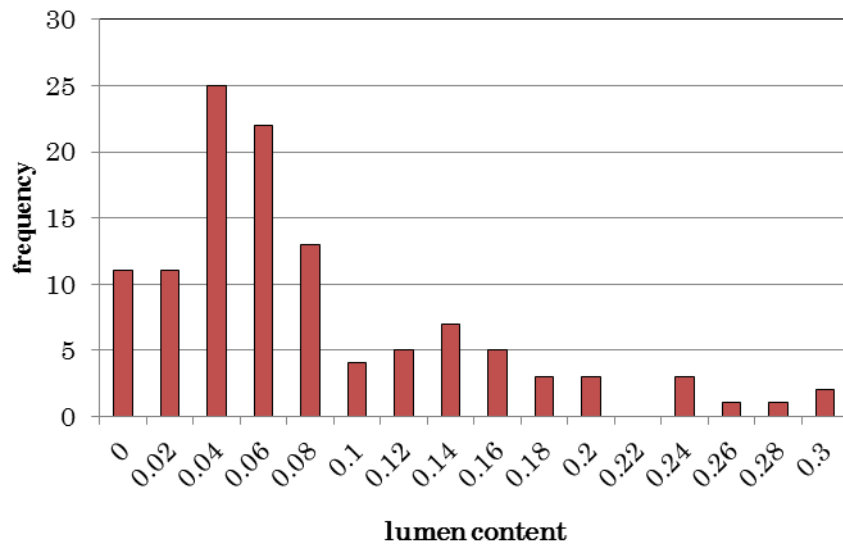


図 4-12 1本の KF におけるルーメン比率のヒストグラム

## 3.2. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの空隙率に及ぼす成形方法の影響

### 3.2.1. 成形方法がケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの密度に及ぼす影響

KF 強化 PE の密度に及ぼす KF 含有率の影響を図 4-13 に示す。KF 含有率の増加に伴い、KF 強化 PE の密度は増加している。これは、PE の密度( $0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )よりも KF 密度が高いためであると考えられる。しかし、PEKF\_sl は PEKF\_ex よりも KF 含有率に対する密度の増加の程度が少ないことがわかる。この結果は、複合材料の作製工程で KF が内包するルーメンの空隙が変化したためと考えられる。PEKF\_sl は PEKF\_ex に比べ、複合材料内により多くの空隙ができたと考えられる。

アルキメデス法では、KF の KF 細胞壁部の密度を測定することができるが、KF 内のルーメンを含めた KF のかさ密度を測定することはできない。そこで、式(1)を用いて複合材料の密度より KF のかさ密度 ( $\rho_{\text{KF}}$ ) を推定した。

KF かさ密度に対する KF 含有率の影響を図 4-14 に示す。アルキメデス法で求めた KF 細胞壁部の密度は  $1.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  であった。PEKF\_ex における  $\rho_{\text{KF}}$  はほぼ同じ値になっており、PEKF\_ex 内の KF がせん断力によってルーメン構造を崩していると思われる。このメカニズムとして、三つの可能性が考えられる。1 番目は、押出過程におけるせん断力によって KF が軸方向から裂けて、ルーメン構造が消失するメカニズムである。しかし、本章の 3.1.1 により、押出成形における KF の幅は殆ど変化していないが分かっている。従ってこの可能性は否定される。2 番目は、せん断力によって KF が圧壊され、ルーメン構造が潰れるメカニズムである。3 番目は、せん断力によって PE 樹脂がルーメンに侵入するメカニズムである。2 番目と 3 番目のメカニズムを確認するためには、KF および複合材料の断面観察が必要である。一方、PEKF\_sl における  $\rho_{\text{KF}}$  は小さくなっており、PEKF\_sl 内の KF はルーメン空隙を保存していると考えられる。測定した KF 繊維細胞壁の密度と算出した KF かさ密度より KF の空隙率を求めた。KF 空隙率に及ぼす KF 含有率の影響を図 4-15 に示す。PEKF\_sl はルーメン構造に由来する空隙率が  $0.08 \sim 0.14$  であるのに対し、PEKF\_ex は空隙率がゼロになっていることが分かる。

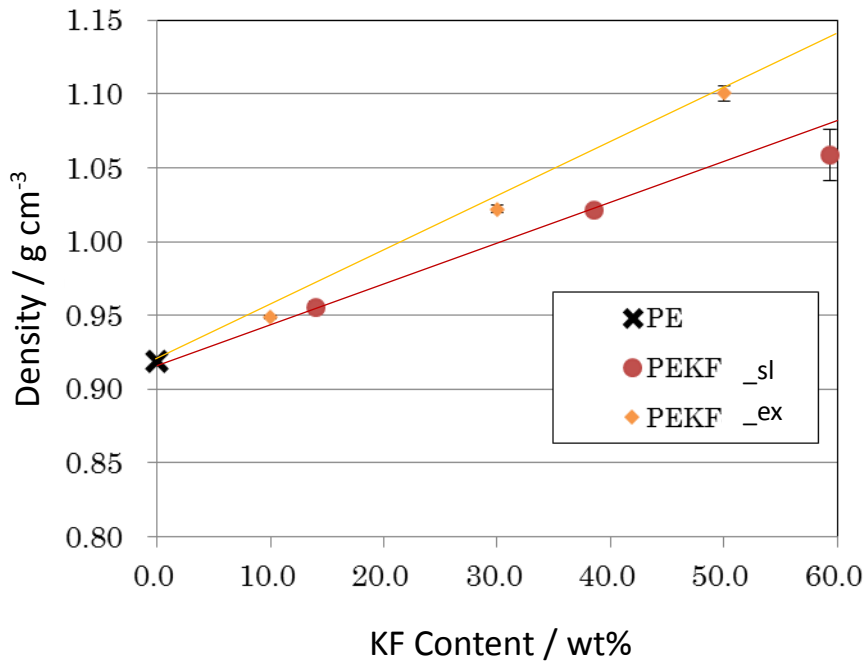


図 4-13 KF 強化 PE の密度に及ぼす KF 含有率の影響

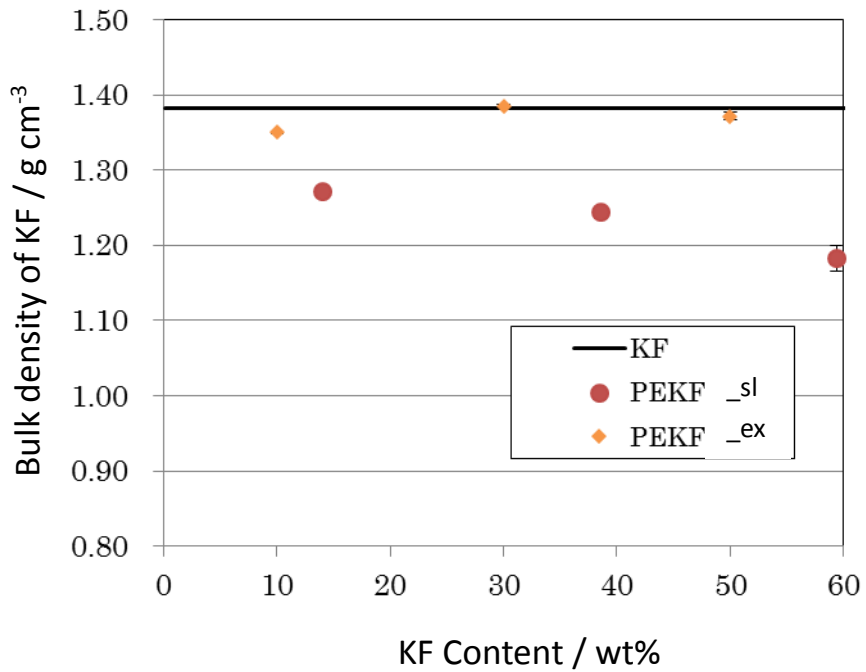


図 4-14 KF のかさ密度に及ぼす KF 含有率の影響



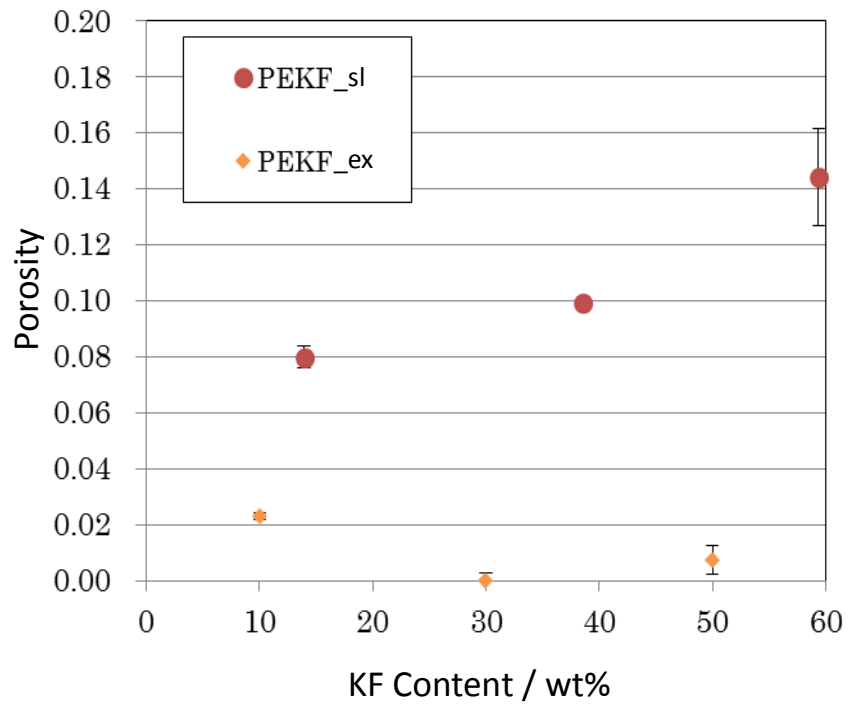


図 4-15 KF 空隙率に及ぼす KF 含有率の影響

### 3.2.2. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの断面観察

PEKF\_sl、PEKF\_ex の断面図をそれぞれ図 4-16、図 4-17 に示す。この図からも明らかなように、PEKF\_sl 内の KF にはルーメンが認められるが、PEKF\_ex ではルーメンを確認できない。また、PEKF\_ex 内の KF をカミソリで切断後、熱キシレンで洗浄したところ、洗浄前後の断面はそれぞれ図 4-18、4-19 のようになった。カミソリで切断の KF 横断面は平であったが、キシレン洗浄後には KF ルーメン構造が観察された。

さらに、液体窒素中で折断した PEKF\_ex の断面観察により、KF ルーメン構造に何らかの物質が侵入していることが認められた（図 4-20）。表 4-6 の EDX 面分析により、ルーメン内の物質は酸素を含有していないことが分かった。この物質は PE である可能性が高い。以上の一連の観察結果より、PE が押出成形プロセスにおいてルーメン中に侵入する可能性は否定できないと思われる。

従って、PEKF\_ex は、押出成形時に KF にかかるせん断力などの負荷が繊維にかかることで繊維長が変化するだけでなく、KF 内のルーメンが圧壊するか、または圧力により PE がルーメンに侵入するものと考えられる。一方 PEKF\_sl は溶媒法により作製されたため KF に負荷がかからず、ルーメンは潰れずに空隙が保持されたと考えられる。また、溶媒のキシレンが PE を溶解する前にルーメン内を満たし、複合化されてから揮発したことで、もとの KF の形態を保持したまま複合化されたと考えられる。

以上により、複合材料の作製方法の違いにより、複合材料内で KF が有するルーメンという空隙の状態が変化することが明らかになった。

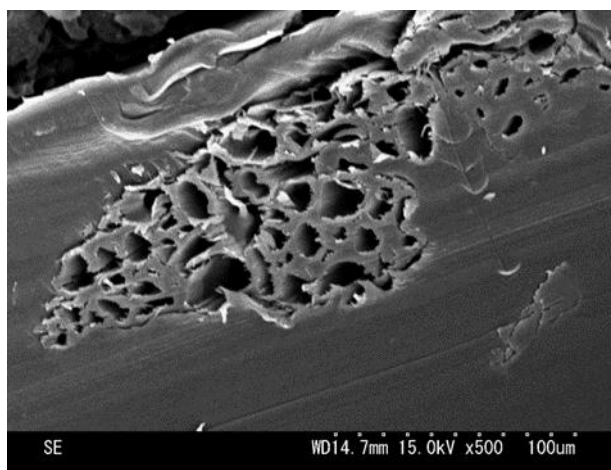


図 4-16 PEKF\_sl の KF 断面

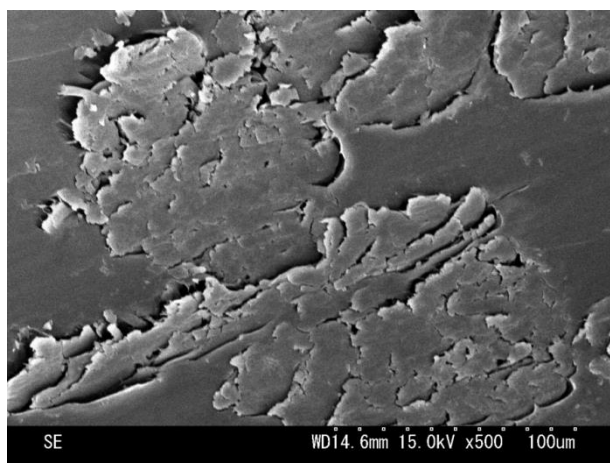


図 4-17 PEKF\_ex の KF 断面

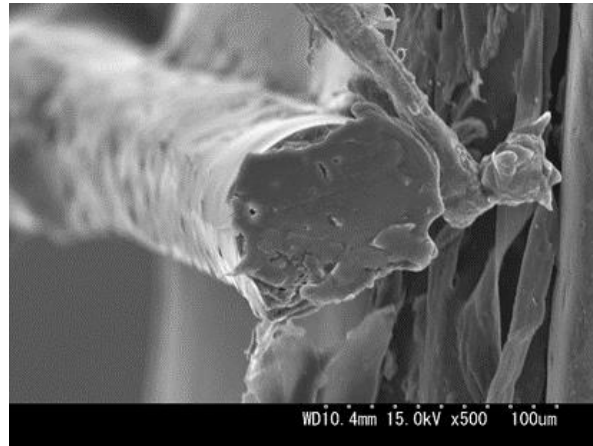


図 4-18 カミソリで切断した PEKF\_ex の KF 断面

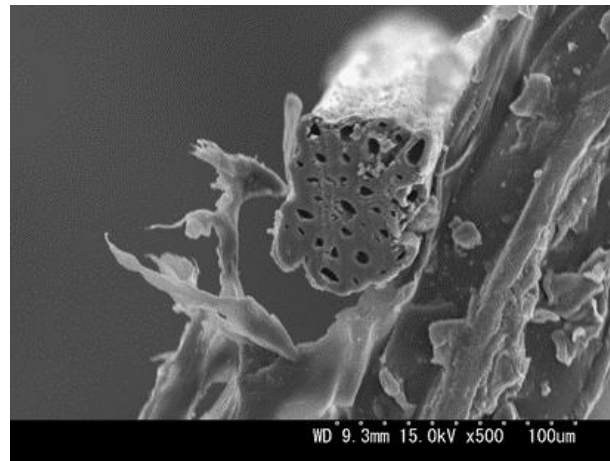


図 4-19 カミソリで切断後、キシレン洗浄した PEKF\_ex の KF 断面

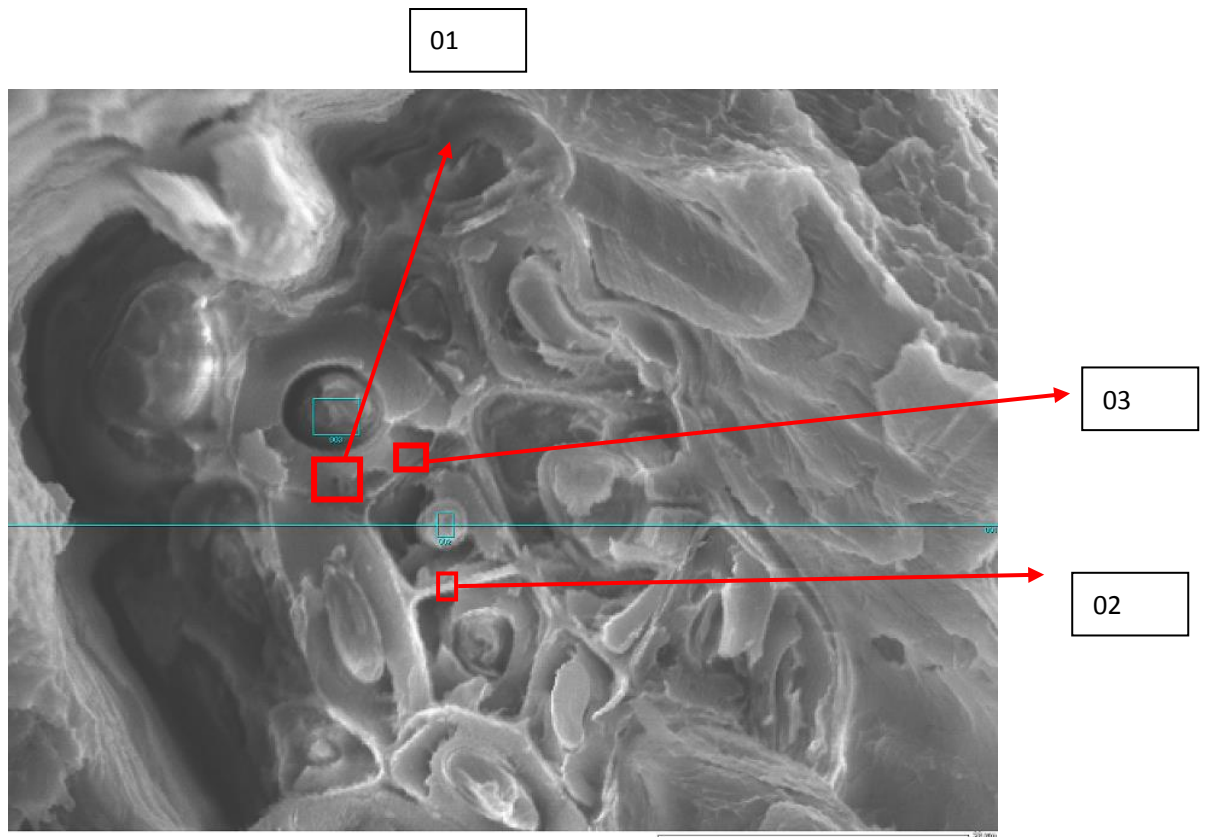


図 4-20 液体窒素中で冷却しながら折断した PEKF\_ex の KF 断面

表 4-6 EDX 面分析結果

Element	01	02	03
C(%)	91.37	90.63	69.55
O(%)	-	-	6.99
Pd(%)	3.72	3.99	10.44
Au(%)	4.90	5.38	13.02

### 3.3. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの熱的特性

#### 3.3.1. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの熱伝導率に及ぼす繊維含有率の影響

本章 2.3.2.1 で求めた KF 細胞壁部の密度を用いて、空隙を含めた KF のかさ体積を求め、熱伝導率に及ぼす影響を検討した。結果を図 4-21 に示す。また、PEKF\_ex のフィラー含有率 100 vol% の値をフィラー-KF 膜壁部の熱伝導率 ( $0.28 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) として、二相系モデル[1]を用いて推定した熱伝導率を併せて示した。この結果より、推定値と PEKF\_ex の実験値が概ね一致していることが分かる。つまり、混合則に基づいて空隙を有していない複合材料の熱伝導率を推定することが可能であると考えられる。しかし、推定値と PEKF\_sl の実験値との差が認められる。これは、PEKF\_sl 内のフィラーは KF ルーメンを保持したまま複合化されているため、材料内に空隙を有しているためだと考えられる。したがって、空隙を含んだ複合材料の熱伝導率は PE、KF 膜壁部、ルーメン(空隙)の 3 相系とみなして推定しなければならないと思われる。

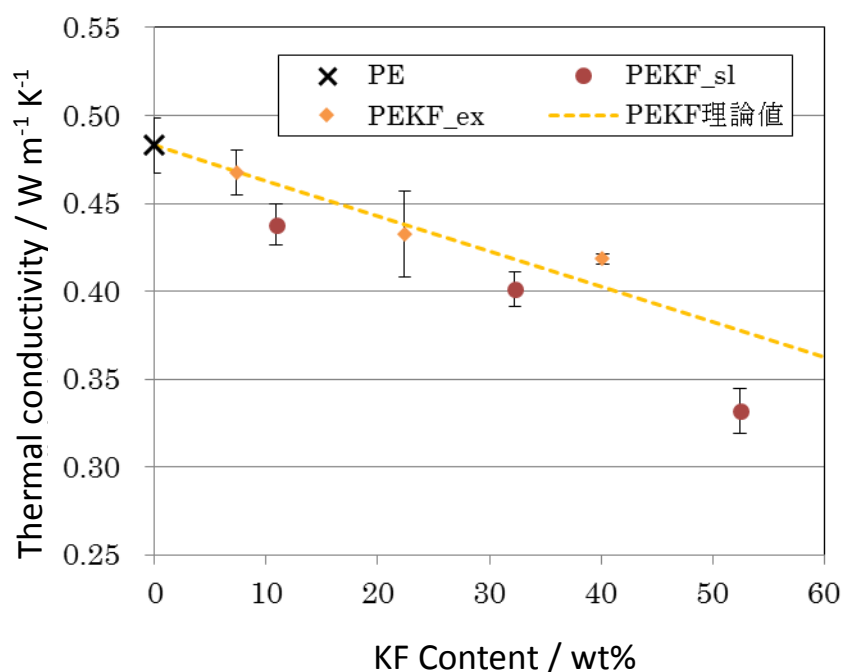


図 4-21 複合材料の熱伝導率に及ぼす KF 含有率の影響および理論計算値

### 3.3.2. ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの熱伝導率に及ぼすルーメン構造の影響

図 4-22 のモデル図のように複合材料を PE と KF 細胞壁部およびルーメン(空隙)の 3 相系とみなして、式(6)により複合材料の熱伝導率を推定した。結果を図 4-23 に示す。なお、式中の  $\lambda$  は熱伝導率、 $V$  は体積分率を表し、下付の  $com$  は複合材料、 $KF$  は KF の細胞壁部、 $air$  は空気、 $lumen$  はルーメンをそれぞれ示す。

$$\lambda_{com} = \lambda_{PE}V_{PE} + \lambda_{KF}V_{KF} + \lambda_{air}V_{lumen} \quad (6)$$

ルーメンの割合が増加するのに伴い、KF 強化 PE 複合材料の熱伝導率が減少することが分かる。また、KF 含有率が同一の複合材料でもルーメン比率が変わると熱伝導率が大きく変化することが分かる。さらに、ルーメン率 100 vol%と参照複合材料である PEGB の値が一致している。つまり、空隙率によって複合材料の熱伝導率を制御できることが示唆される。したがって、KF 強化 PE の熱伝導率は KF 含有率だけで制御することは困難であり、目的に応じたルーメンの大きさを設定した上、所定のルーメン構造を実現できる成形方法を選択することが、複合材料の材料設計上非常に重要であると考えられる。

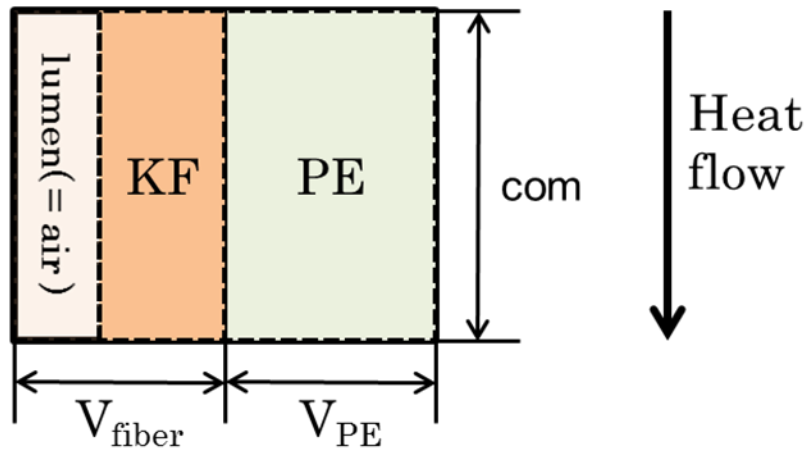


図 4-22 複合材料熱伝導率推定モデル

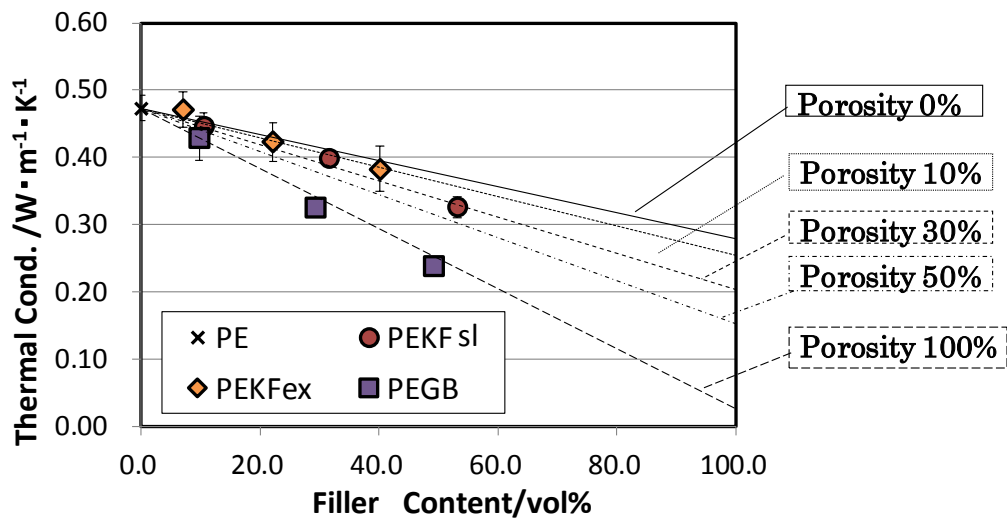


図 4-23 KF 強化 PE の熱伝導率に及ぼす KF ルーメンの影響



#### 4. 結論

本研究で用いた KF の観察および押出成形工程による KF 形態の検討を行った。また、KF 強化 PE の熱的特性について検討を行ったところ、以下のことが明らかになった。

##### KF 寸法測定

・本研究で用いた KF は、繊維長は 1.2~4.0 mm の範囲で分布し、最頻値は 2.2 mm、繊維幅は主に 60~200  $\mu\text{m}$  で分布し、最頻値は 100  $\mu\text{m}$  付近であった。しかし、既存の研究より、押出成形工程により繊維長の分布が短繊維側へシフトすることが示唆される。

・本研究で用いた KF ルーメンサイズは 0~100  $\mu\text{m}^2$  の範囲で分布し、最頻値は 10  $\mu\text{m}^2$ 、繊維サイズに対するルーメンサイズの割合は 0~0.3 で分布し、最頻値は 0.04 付近であった。既存の研究より、押出成形工程より繊維幅の分布の広がり狭まること示唆される。

##### KF 強化 PE の密度測定および KF ルーメン観察

・マトリックスポリマーを PE とした KF 強化 PE の密度測定より、熱キシレンを用いた溶媒法と 2 軸押出機を用いた押出成形法では、KF 含有率に対する複合材料の密度の依存性に違いが見られた。つまり、成形方法によって、複合材料内の KF ルーメン形状が変化をすることによる空隙率の違いによるものだと示唆された。

・溶媒法を用いて作製した PEKF\_sl 内の KF のかさ密度は約 1.2 ~ 1.3  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  であり、KF 膜壁の密度 1.38  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  よりも小さくなった。つまり、KF ルーメンに由来する空隙が 0.08~0.14 あることが分かった。一方、押出成形法で作製した PEKF\_ex 内の KF のかさ密度は約 1.38  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  であった。つまり、KF ルーメンに基づく空隙がほとんどないことが分かった。また、PEKF\_sl、PEKF\_ex のそれぞれの断面図より、PEKF\_sl にはルーメンが確認できたが、PEKF\_ex にはルーメンが確認できなかった。

### KE 強化 PE の熱伝導率に及ぼす KF 含有率の影響

KF 強化 PE の熱伝導率の実験値と推定値の比較より、PEKF\_ex のようにフィラー内に空隙を有していない複合材料は 2 相系の複合則により、複合材料の熱伝導率を推定することが可能であるが、PEKF\_sl のようにフィラー内に空隙を有している複合材料は 2 相系の複合則により、複合材料の熱伝導率を推定することは困難である。

### KF 強化 PE の熱伝導率に及ぼす KF ルーメンの影響

3 相系の複合則を用いた複合材料の熱伝導率の推定結果より、ルーメンサイズの増加に伴い、KF 強化 PE の熱伝導率が大きく減少することが示唆された。これより、空隙率が大きくなると材質や形状によらず空隙率によって複合材料の熱伝導率を制御できることが示唆された。

## 参考文献

- [1] T. Bhzad, M. Sain. *Polymer Engineering and Science*, 2007;**47**:977-983.
- [2] K. Liu, Z. M. Yang, H. Takagi. *Composite Structures*, 2014;**108**:987-991.
- [3] H-R Kymäläinen, A-M Sjöberg. *Building and Environment*.  
2008;**43**:1261–9.`
- [4] Kim SW, Lee SH, Kang JS, Kang KH. *International Journal of Thermophysics*. 2006;**27(6)**:1873–81.
- [5] K. Liu, H. Takagi, R. Osugi, Z.M. Yang, *Composites Part: A*,  
2012;**43**:1234-1241.
- [6] X. H. Tuo, *Material scientific study on the processing condition for Kenaf fiber / polystyrene composites*, Doctor Thesis, Gunma University.

## 第五章 総括

現在、プラスチックに代表される高分子材料のほとんどは石油を原料として生産されており、従って、高分子材料は、石油資源および地球環境問題と深い関わりを持っている。また、ガラス繊維強化プラスチック、炭素繊維強化プラスチックなどの繊維強化プラスチックは焼却処分が難しく、リサイクルも困難であり、廃棄物の大部分が埋め立て処分されており、環境負荷が大きくなっている。このような問題を改善するために、カーボンニュートラル、再生可能といった性質を持つ、植物繊維を高分子材料に充填した環境調和型複合材料によって、従来の繊維強化プラスチック製品を代替しようとする動きが顕著になっている。

植物繊維を強化繊維として用いることは、環境保護の観点だけでなく、ガラス繊維や炭素繊維といった従来の強化繊維と比べ、低密度、低コスト、低工具摩耗性であることにも利点がある。更に、植物繊維は優れた機械的特性を有している。例えば、ヘンプ、ラミー、ケナフの弾性率は  $E$  ガラス繊維に匹敵し、比強度も比較的大きい。

当研究室では、ケナフに注目して高分子との複合化に関する研究を行ってきた。これまでに、熱可塑性樹脂のポリスチレンを用いて、二軸押出成形および射出成形によってケナフ繊維強化ポリスチレン複合材料を作製した。ケナフ靱皮繊維および高分子カップリング剤をポリスチレンに添加することにより、材料の引張強度および弾性率が向上した。しかし、一方では、破断伸びが大きく低下した。その結果、複合材料製品をねじ止めするときボスが脆性破壊するという問題が生じた。従って、これまで研究で重視されてきた材料の剛性や強度だけではなく、靱性やその他の特性に注目することが重要になる。

これまで紡績産業では、マーセル化という化学処理方法が繊維に含まれるヘミセルロースやリグニンなどを除去し、細胞壁の構造を変化させ、繊維の光沢性および発色性を向上させるために利用されてきた。また、マーセル化によりラミー繊維、竹繊維の破断伸びが向上することも報告されているが、マーセル化ケナフ繊維に関する研究はほとんど行われていない。また、ケナフ基本繊維細胞は、その中心部にルーメンと呼ばれる中空構造が存在している。このよう

な構造を有するケナフ靱皮繊維を高分子マトリックスと複合化すると、複合材料に空隙を内包させることが可能である。ケナフ靱皮繊維添加により、複合材料の力学性能の向上だけではなく、断熱効果も期待できる。

そこで、本研究はケナフ靱皮繊維細胞の特徴的構造を活用し、靱性および断熱性を有するケナフ靱皮繊維／高分子複合材料を開発することにより、植物繊維含有高分子複合材料の新たな応用可能性を提示することを目的とした。

第一章では前述の問題を踏まえて本研究の目的を述べた。

第二章ではケナフ靱皮繊維の力学的特性に影響を与える細胞壁構造に着目し、ケナフ靱皮繊維の高靱性化を実現するマーセル化条件を見出した。また、マーセル化ケナフ靱皮繊維の力学的特性を調査し、繊維強化複合材料の基礎データとした。結果を以下に記す。

ケナフ繊維のアルカリ処理について、NaOH濃度が10wt%以下では、ケナフ靱皮繊維の強度と弾性率が低下し、破断ひずみはほとんど変化しなかった。NaOH濃度が15wt%以上では、濃度増加によって、ケナフ靱皮繊維の強度と弾性率はほとんど変化しないが、破断ひずみが大幅に増加した。ケナフ靱皮繊維の破断ひずみの増加は、アルカリ処理により、細胞壁のヘミセルロースとリグニンが除去されるとともに、セルロースの結晶化度の低下と同時に結晶系がII型に転移することにより、マイクロフィブリルの変形が起きやすくなることが原因と考えられる。従って、ケナフ靱皮繊維の靱性を向上するためには、適切な種類のケナフを用いてアルカリ処理することが重要であり、15wt%以上のNaOH濃度によって処理することが必要であることが分かった。

第三章では、第二章の結果を踏まえて、マーセル化ケナフ靱皮繊維とポリスチレンよりなる複合材料を押出成形、射出成形により作製し、その力学特性を明らかにした。結果を以下に記す。

アルカリ処理濃度の増加により、ケナフ靱皮繊維強化ポリスチレンの弾性率はやや低下したが、引張強度は逆に増加した。15wt%以上の高濃度NaOHで処理したケナフ靱皮繊維を用いた複合材料の破断ひずみおよび靱性は、NaOH

濃度の増加と共に向上した。また、シラン処理を併用することにより、複合材料の界面接着性が向上し、引張強度、弾性率、破断ひずみなどが増加し、靱性が大幅に向上した。

25wt%NaOH 処理ケナフ靱皮繊維をシランカップリング剤処理後にポリスチレンに対して 20wt%添加して複合化することにより、従来のシラン処理ケナフ靱皮繊維強化ポリスチレンに比べて強度が 1.13 倍、破断ひずみが 1.53 倍となる複合材料を調製できた。

第四章では、植物繊維細胞の特徴的構造であるルーメンに着目し、その中空構造を利用して、断熱効果に優れたケナフ靱皮繊維/ポリエチレン複合材料を開発した。結果を以下に記す。

成形プロセスによらず、ケナフ靱皮繊維含有量の増加に伴い、複合材料の熱伝導率が減少した。成形プロセスによって、ルーメン構造を変化させ、空隙率を異なる複合材料を作ることができた。したがって、ケナフ靱皮繊維強化ポリエチレンの熱伝導率はケナフ靱皮繊維含有率だけで制御することは困難であり、目的に応じたルーメンの大きさを設定した上で、所定のルーメン構造を実現できる成形方法を選択することが、複合材料の材料設計上非常に重要であると考えられる。また、溶媒法によりケナフ靱皮繊維のルーメン由来の中空構造を維持したままでポリエチレンとの複合化を行うことにより、繊維含有率 50% の複合材料において熱伝導率をポリエチレンの  $2/3$  に低下させることができた。

以上により、本研究では、植物繊維細胞の特徴的構造に基づく特性を有する新規高分子複合材料を提案できた。

## 今後の課題

本研究では、アルカリ処理がケナフ靱皮繊維の破断ひずみに及ぼす影響を調査したが、処理時間、温度の影響は未解明である。従って、処理温度および処理時間を制御してアルカリ処理を行い、ケナフ靱皮繊維の機械的特性に与える影響を解明することが実用化のためにも非常に重要である。

一方、15wt%以上の高濃度 NaOH で処理した場合に、濃度増加に伴ってケナフ靱皮繊維の破断ひずみが増加することが明らかになったが、そのメカニズムは、ミクロフィブリル間のすべりだけでは説明が困難である。本研究で提示したセルロース結晶系の転移はに関する測定は十分とは言えず、今後、WAXD、SAXS、USAXS 測定などを積み重ね、詳細に解析することが必要である。

また、本研究の第四章では、SEM/EDX による断面観察で、樹脂がケナフ靱皮繊維ルーメン内へ侵入する可能性を示した。しかし、単純な断面観察ではこの現象を断定することはできない。そこで、今後はマイクロ CT 等でこの現象を精査することが必要である。また、ケナフ靱皮繊維は熱伝導率に異方性があるので、繊維の配向状態を把握・制御すること必要となる。

## 関連文献

[1] Enhanced Toughness of Mercerized Kenaf Bast Fibers and Their Composites with Polystyrene

Yihua SHEN, Laijiu ZHENG, Takahiko KAWAI, Shin-ichi KURODA

Journal of Materials Life Society 2018年1月 掲載決定

[2] アルカリ処理がケナフ繊維およびそのポリスチレン複合材料の特性に及ぼす影響.

沈 軼驊、閻俊、鄭来久、河井貴彦、黒田真一.

次世代ポリオレフィン総合研究 2017;11:113-119.

[3]ケナフ繊維強化プラスチックの熱伝導特性に関する研究.

沈 軼驊、不破健雄、萩原崇之、河井貴彦、黒田真一.

次世代ポリオレフィン総合研究 2014;8:42-46.



## 謝辞

本論文を執筆するにあたりその貴重な機会を与えて下さるとともに、ご指導、ご意見を下さいました黒田真一 教授に心より感謝申し上げます。また、本研究に対し多くの貴重な助言とご指導を賜りました河井貴彦 助教に感謝申し上げます。

本論文を完成させるにあたり、懇切なるご指導と審査を賜りました河原豊教授、米山賢 教授、粕谷健一 教授、奥浩之 教授に厚く御礼申し上げます。

必要な試料の提供および研究協力をくださいました大連工業大学紡績材料学院および坂本工業株式会社に御礼申し上げます。特に、鄭 来久 教授、不破健雄 様には、研究についてのご指導を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

また、本研究において助言・協力をくださった、細井克比古 博士、鈴木雄士 君をはじめ黒田研究室の皆さまの支えなしでは成し遂げることができなかったと深く感じております。心から感謝申し上げます。

本研究に対し私は非常に興味深く取り組み、これまで以上に知見を広げることができました。このような環境で研究を行えたこと、陰ながら支えてくれた家族に深く感謝申し上げます。