

論文

バナナ繊維を用いたポリブチレンサクシネート複合体の機械特性

梶山 哲人^{*1)} 安田 健^{*1)} 清水 研一^{*1)} 林 孝星^{*1)}

Mechanical properties of poly (butylene succinate) composites using banana fiber

Tetsuto Kajiyama^{*1)}, Takeshi Yasuda^{*1)}, Kenichi Shimizu^{*1)}, Kose Hayashi^{*1)}

Banana fibers obtained from banana leaves can be used to develop new products, nevertheless, over one billion tons of banana leaves are discarded yearly throughout the world. Banana fiber (BF) / poly(butylene succinate) (PBS) composites were prepared using hexamethylene diisocyanate (HDI) as a compatibilizer, and the BF was treated with an NaOH aqueous solution. Tensile of BF/PBS composites were studied. When the HDI content in composites was increased, tensile strength increased. In addition, when blending times were increased, tensile strength increased. On the other hand, elongation at break of BF/PBS composites was lower than PBS. The fracture surface morphologies obtained by scanning electron microscope show that HDI improved adhesion between PBS and the BF. These results suggest that the two isocyanate groups (-NCO) of HDI reacted with the end hydroxy group (-OH) of PBS and/or hydroxyl groups of banana fiber and BF can be used as a reinforcement agent for polyester type plastics such as PBS.

キーワード：ポリブチレンサクシネート，バナナ繊維，ヘキサメチレンジイソシアネート

Keywords : Polybutylene succinate, Banana fiber, Hexamethylene diisocyanate

1. はじめに

1年間に排出されるバナナの葉は世界中で10億トン以上と推計されており，天然繊維として資源化が検討されてきた^{(1)~(3)}。その結果，紡績糸化したバナナ繊維が事業化に至っている。天然繊維を資源化するための他の方法として，外皮をはがした繊維質をそのまま樹脂と複合化する事がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この方法では紡績によるコストアップを回避できるが，複合体の機械的物性向上には図1に示す様な繊維-樹脂界面の接着性改善の必要性が指摘されている⁽⁶⁾。

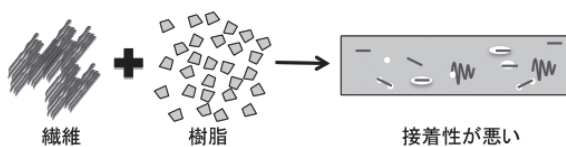
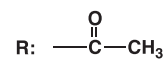
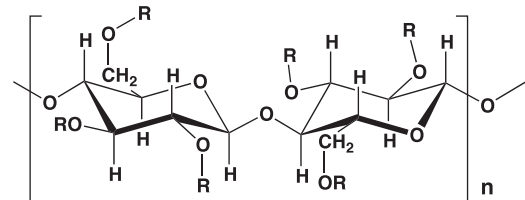


図1. 繊維-樹脂複合体の課題

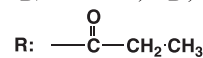
筆者らは，環境中で水と二酸化炭素に分解される高付加価値材料である脂肪族ポリエステルとバナナ繊維を複合化すれば，機械的強度の改善がされた環境に優しいエコマテリアルを創製できると考え，相容化剤による複合体の繊維-樹脂間の界面接着性の改善を期待して，バナナ繊維 (BF) とポリブチレンサクシネート (PBS) 及びポリカプロラク톤の複合体に図2に示すセルロースエステル類 (CEs) を非反応

型相容化剤として添加する検討を行った。その結果，添加するCEsの側鎖が長くなるほど繊維-樹脂間の密着性が改善され，引張特性の向上が見られた事を報告している⁽⁷⁾。更に，セルロースプロピオネート (CP) 及びセルロースアセテートブチレート (CAB) の添加量と引張強さの関係について詳細に検討し，CP及びCABは含有量が増えると相容化剤として作用するよりは，むしろPBSの可塑剤として作用する様になり，結果として引張強さが低下する事を報告している⁽⁸⁾。

そこで，我々は更なる機械的強度向上を期待してBFとポリブチレンサクシネート (PBS) の複合体に反応型相容化剤



セルロースアセテート (CA)



セルロースプロピオネート (CP)



セルロースアセテートブチレート (CAB)

図2. セルロースエステル類 (CEs) の化学構造式

としてヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) を添加する方法を考案した。本研究では、HDIの添加効果を引き出すためのBFのアルカリ処理条件、HDIの添加量及び混練時間が機械的強度に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

2.1 材料 BFには図3に示すフィリピン産のバナナ葉部を使用した。PBSにはビオノーレ#1020 (昭和高分子株式会社) を用いた。相容化剤として、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI, 関東化学) を用いた。図4にHDIの化学構造式を示す。

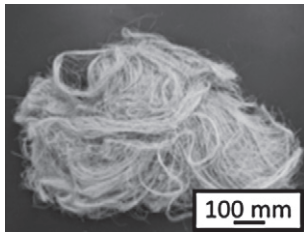


図3. 使用したフィリピン産バナナ繊維

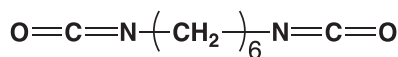


図4. ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の化学構造式

2.2 バナナ繊維のアルカリ処理 BFを10から20 wt%の水酸化ナトリウム水溶液に室温で2時間浸漬し、流水で洗浄した (図5)。水酸化ナトリウム水溶液の量はBF100 gに対して3000 mlとした (浴比1:30)。また、洗浄はバナナ繊維に付着した水のpHがアルカリ性を示さなくなるまで行った。その後、70℃で一晩乾燥し、5 mm程度にカットして使用した。以下、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液で処理したBFをBF-A-10、20 wt%水酸化ナトリウム水溶液で処理したBFをBF-A-20とする。

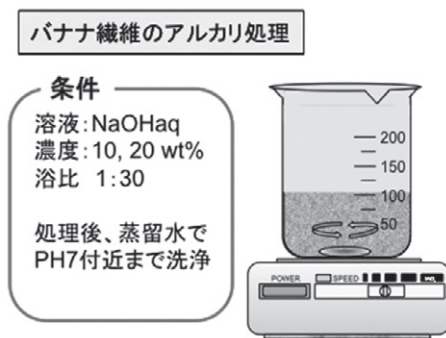


図5. バナナ繊維のアルカリ処理方法

2.3 複合体の作製 アルカリ処理の有無にかかわらずBFとPBSの混合比を2:8とし、目的に応じてHDIを0から5 per hundred resin (phr) 添加して、バッチ式混練機 (IMC-188B型, 井元製作所) を用いて複合体を作製した (図6)。混練温度は130℃とし、混練時間は10から30分とした。その後、

シリンダー温度130℃とした空圧式射出成形機 (Mining & Chemicals Co. Ltd.) を用いてダンベル試験片 (平行部の長さ40 mm×幅5 mm×厚さ3 mm) を作製した。

2.4 引張試験 テンシロン (オリエンテック) を用いて試験速度1 mm/min, チャック間距離65 mm, n=3の条件で行った。

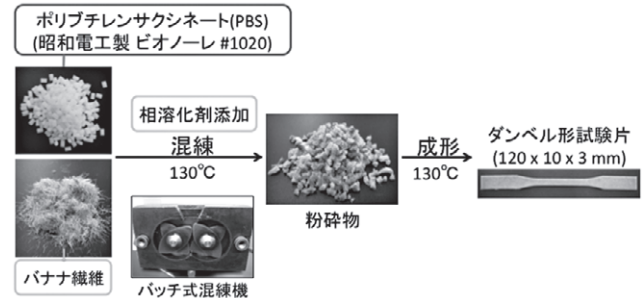


図6. 試験片の作製手順

2.5 破断面観察 BF/PBS複合体の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, VE-98000, キーエンス) を用いて観察した。

3. 結果と考察

3.1 引張特性に及ぼすBFの前処理における水酸化ナトリウム水溶液濃度の効果 HDIを1 phr添加して複合体を混練時間10分で作製し、引張試験を行った。結果を図7, 8に示す。図7, 8中には比較のため、BFを混練していないPBS (PBS) とHDI無添加のBF-A-20/PBS複合体 (No-HDI) の結果を示した。図7に示すように、No-HDIやBFをアルカリ処理していないBF/PBS/HDIは、PBSよりも引張強さが低下した。これに対し、BFをアルカリ処理した時のNaOH濃度を10 wt%以上にしたBF-A/PBS複合体にHDIを1 phr添加したBF-A-10/PBS/HDI, BF-A-20/PBS/HDIでは、PBSに比べて引張強さが向上した。一方、図8に示す様にBFのアルカリ処理の有無によらずBFとPBSの複合体の破断時の伸びはPBSよりも低下し、アルカリ処理したBFとHDIを組み合わせても、BF/PBS/HDIやNo-HDIと比較してほとんど差が無かった。

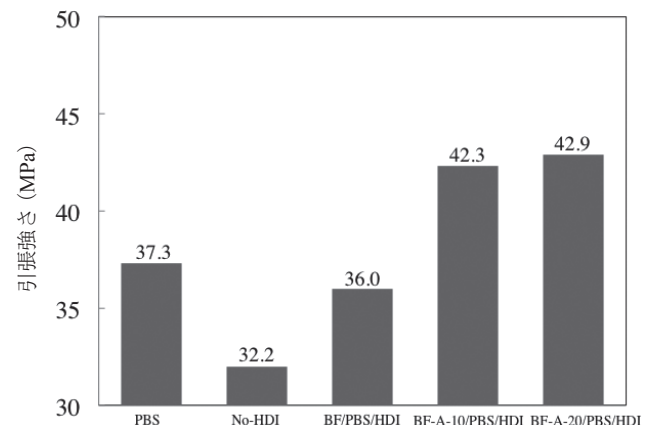


図7. 引張強さに及ぼすBFの前処理における水酸化ナトリウム水溶液濃度の効果

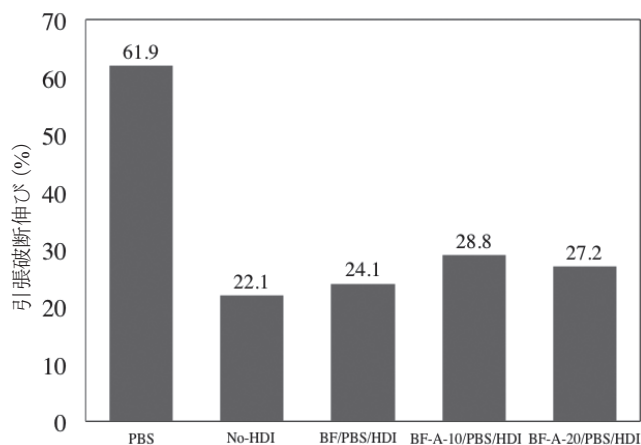


図8. 破断時の伸びに及ぼすBFの前処理における水酸化ナトリウム水溶液濃度の効果

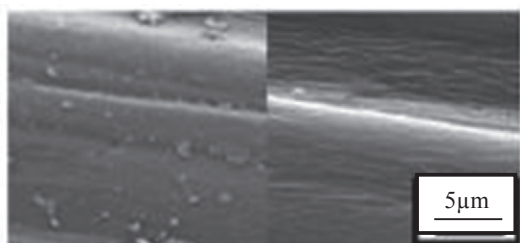


図9. バナナ繊維のSEM写真(左:未処理, 右:アルカリ処理後)

図9に示す様にバナナ繊維をNaOH濃度10%以上でアルカリ処理する事により、バナナ繊維表面のリグニンなどが除去され、ミクロな繊維質が観察される様になる。このため、アルカリ処理したBF表面は、未処理のBFの場合に比べて多数のセルロース水酸基(-OH)が存在する状態になっていると考えられる。これにより、図10に模式的に示す様なセルロースの水酸基とHDIのシアネート基(-NCO)が反応しやすくなる。更に、HDIのもう一つのシアネート基がPBSの分子末端水酸基と反応する事によって、未処理の場合よりもBF-PBS間の界面接着性が向上し、引張強さの改善が見られたと考えられる。しかしながら、BFとPBSの界面での応力集中は相変わらず存在し、高分子/フィラー複合体で一般に見られる様に破断時の伸びの低下は改善されなかった。

上記の仮説を裏付けるため、No-HDIとBF-A-20/PBS/HDIの破断面のSEM観察を行った。結果を図11に示す。No-HDI(図11上)とBF-A-20/PBS/HDI(図11下)の破断面を比較すると、No-HDIの破断面ではBFの引き抜けた穴やBFのほどけが多く見られたのに対し、BF-A-20/PBS/HDIの破断面ではBFの引き抜け穴がほとんど見られなかった。BFの長さはおよそ5mm以下であり、BFどうしの絡み合いが起るほどには長くない。このため、BFと樹脂の界面の接着性が悪ければ、BFが破断する以前にPBSから引き抜かれる機会は増加する。したがって、この結果はHDIの添加がBFとPBSの界面接着性の向上をもたらすという仮説を支持している。

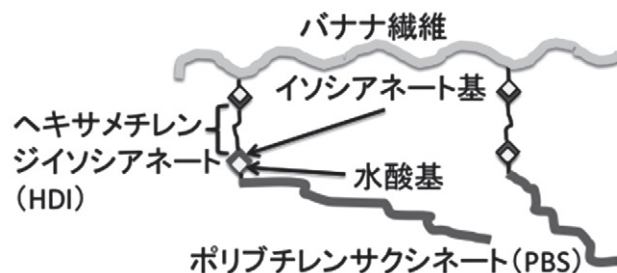
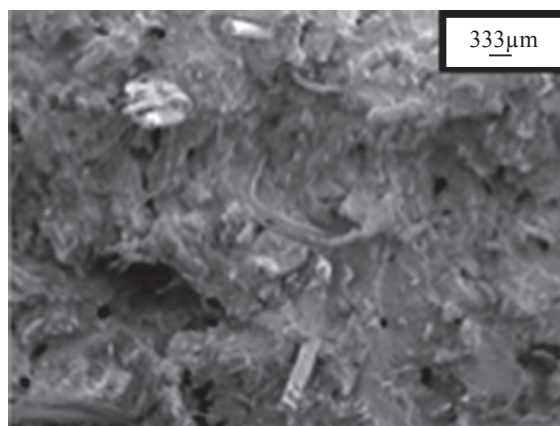
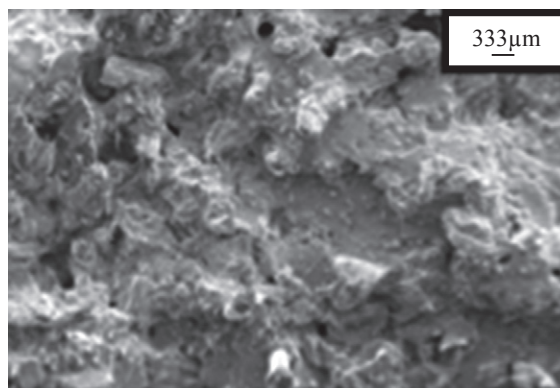


図10. HDIの相容化剤としての作用



No-HDI



BF-A-20/PBS/HDI

図11. 複合体破断面のSEM写真

3. 2 引張特性に及ぼすHDI添加量の効果 図12にBF-A-20/PBS/HDIにおけるHDIの添加量と引張強さの関係を示す。混練時間は10分である。図12のようにHDIを添加するとBF-A-20/PBSの引張強さが劇的に向上した。一方、添加量を1 phrから5 phrに増加させても、引張強さに大きな差は無かった。HDIの添加量を増せば、BFとPBSの界面欠陥が改善される機会が増加すると考えられたが、実際には、この効果を得るために必要なHDIの添加量は1 phrほどで十分である事がわかった。定量的な評価は行っていないが、反応に関与するPBSの水酸基は末端にしか存在しないため、少量のHDI添加でPBSの水酸基のほとんどが反応したと考えられる。

3. 3 引張特性に及ぼす混練時間の効果 図13にHDIを1 phr添加したBF-A-20/PBS/HDI複合体作製時の混練時間

文 献

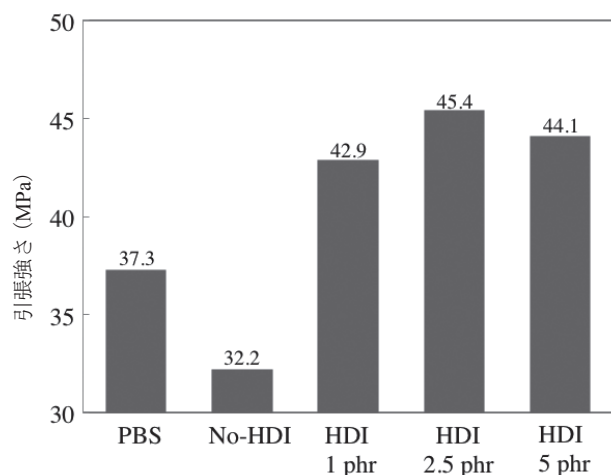


図12. 引張強さに及ぼすHDI添加量の効果

と引張強さの関係を示す。混練時間を10分から30分にすると引張強さは徐々に増加した。しかしながら、その増加の割合は10分の混練によってBF-A-20/PBSへのHDIの添加効果が得られるのに比べると小さかった。混練時間が長時間になるほど引張強さが向上したのは、時間の経過と共にBF-HDI, PBS-HDI間の反応が進行し、より多くのウレタン結合が形成されて界面接着性が向上したためと考えられるが、HDI添加の本質的な効果は10分程度の非常に短時間で得られる事がわかった。

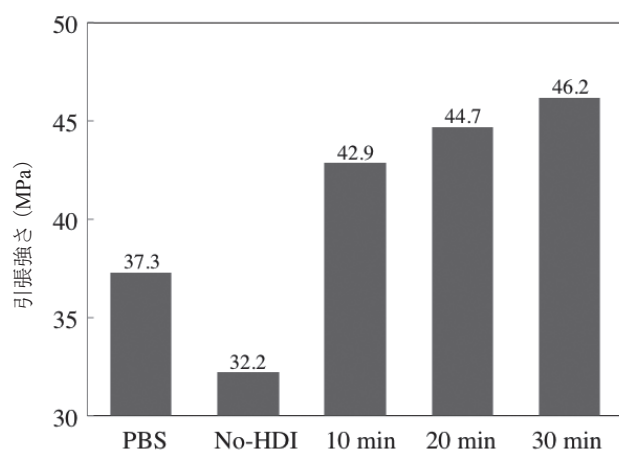


図13. 引張強さに及ぼす混練時間の効果

4. まとめ

本検討により、アルカリ処理したバナナ繊維を用い、HDIを添加することでバナナ繊維/PBS複合体の機械的物性が向上し、HDIの添加効果は1 phr程度と少量かつ混練時間10分程度と短時間で得られる事がわかった。未利用バナナ繊維の有効利用法の一つとしてプラスチック材料との複合化を挙げる事ができるようになり、中小企業などが、現在盛んに行われている様々な環境に優しい材料作製と同様な検討⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾を行うための一つのモデルとなる事ができた。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月12日再受付)

- (1) 樋口明久, 橋本京子, 山本直文: 「バナナの繊維化技術と実用化に向けて」, 加工技術, Vol.40, pp.225-230 (2005)
- (2) 小川俊彦, 高田誠, 佐藤幸泰, 久保修, 鬼頭秀和, 安立光宏, 永井しのぶ, 品川俊一: 「バナナ・パイナップル繊維のパルプ化および製紙適正」, 機能紙研究会誌, No.43, pp.29-33 (2004)
- (3) R. Zuluaga, J.L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon, P. Ganan: "Cellulose Microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization", Cellulose, Vol.14, pp.585-592 (2007)
- (4) M. Avella, G.B. Gaceva, A. Buzarovska, M.E. Errico, G. Gentile, A. Grozdanov: "Poly(lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers", J. Appl. Polym. Sci., Vol.108, pp.3542-3551 (2008)
- (5) S.H. Lee, S. Wang: "Biodegradable polymers/bamboo fibers, biocomposite with bio-based coupling agent", Composites Part A, Vol.37, pp.80-91 (2006)
- (6) M. Takatani, K. Ikeda, K. Sakamoto, T. Okamoto: "Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly(lactic acid) composite", J. Wood Sci., Vol.54, pp.54-61 (2008)
- (7) 梶山哲人, 安田健, 清水研一: 「未利用バナナ繊維を用いた脂肪族ポリエステル改質」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.6, pp.98-99 (2011)
- (8) 梶山哲人, 安田健, 清水研一, 林孝星: 「バナナ繊維を用いたポリブチレンサクシネート複合体」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.7, pp.114-115 (2012)
- (9) T. Ohkita, S.H. Lee: "Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LDI) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch", J. Adhesion Sci. Technol., Vol.18, pp.905-924 (2004)
- (10) E. Ranucci, Y. Liu, M.S. Lindblad, A.C. Albertsson: "New biodegradable polymers from renewable sources. High molecular weight poly(ester carbonate)s from succinic acid and 1,3-propanediol", Macromol. Rapid. Commun., Vol.21, pp.680-684 (2000)
- (11) Y. Tachibana, T. Masuda, M. Funabashi, M. Kunioka: "Chemical synthesis of fully biomass-based poly(butylene succinate) from inedible-biomass-based furfural and evaluation of its biomass carbon ratio", Biomacromolecules, Vol.11, pp.2760-2765 (2010)
- (12) T. Willke, K.D. Vorlop: "Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry", Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol.66, pp.131-142 (2004)