

# 博士學位論文

氏名（本籍）	森野麻衣子（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲185号
学位授与年月日	令和6年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	植物由来ポリアミドの機械的および トライボロジー的性質の高性能化に関する 研究

論文審査委員	主査	西谷要介	教授
	副査	立野昌義	教授
	〃	鈴木健司	教授
	〃	橋本成広	教授
	〃	梶原稔尚	教授（九州大学）
	〃		
	〃		

植物由来ポリアミドの機械的およびトライボロジー的性質の高性能化に関する研究  
Study on Enhancing the Mechanical and Tribological Properties of Plant-Derived Polyamide

	Page
目次	1
記号の説明	5
第1章 緒論	7
1.1 研究背景	7
1.2 本論文の目的および構成 (参考文献)	11 13
第2章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的および トライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響	18
2.1 緒言	18
2.2 実験方法	19
2.2.1 材料	19
2.2.2 成形方法	20
2.2.3 実験方法	22
2.3 実験結果と考察	27
2.3.1 フーリエ変換赤外分光法を用いた麻繊維の表面分析	27
2.3.2 バイオマス複合材料のモルフォロジー観察	29
2.3.3 熔融粘弾性に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響	31
2.3.4 熱的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響	33
2.3.5 機械的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響	34
(1) 引張り特性	35
(2) 3点曲げ特性	36
(3) デュロメータ硬さ	36
2.3.6 固体粘弾性に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響	37
2.3.7 トライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響	39
(1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験	39
(2) ステップロード法によるすべり摩耗試験	44
2.4 結言 (参考文献)	45 46

	Page
第3章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的および トライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響	50
3.1 緒言	50
3.2 実験方法	51
3.2.1 材料	51
3.2.2 成形方法	52
3.2.3 実験方法	52
3.3 実験結果と考察	53
3.3.1 各種バイオマス複合材料のモルフォロジー観察	53
3.3.2 機械的性質に及ぼす繊維種の影響	55
(1) 引張り特性	55
(2) デュロメータ硬さ特性	57
3.3.3 トライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響	57
(1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験	57
(2) ステップロード法によるすべり摩耗試験	60
3.4 結言	61
(参考文献)	62
第4章 植物由来ポリアミド 1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線 照射の影響	63
4.1 緒言	63
4.2 実験方法	64
4.2.1 材料	64
4.2.2 成形方法	65
4.2.3 実験方法	66
4.3 実験結果と考察	66
4.3.1 示差走査熱量測定に及ぼすガンマ線照射の影響	66
4.3.2 固体粘弾性に及ぼすガンマ線照射の影響	70
4.3.3 機械的性質に及ぼすガンマ線照射の影響	74
(1) 引張り特性	75
(2) 3点曲げ特性	75
(3) デュロメータ硬さ特性	75
4.3.4 トライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響	75
(1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験	75
(2) ステップロード法によるすべり摩耗試験	77
4.4 結言	79

	Page
(参考文献)	79
第 5 章 ガンマ線照射植物由来ポリアミド 1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響	83
5.1 緒言	83
5.2 実験方法	83
5.2.1 材料	83
5.2.2 成形方法	84
5.2.3 実験方法	84
5.3 実験結果と考察	84
5.3.1 機械的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響	84
(1) 引張り特性	84
(2) デュロメータ硬さ特性	86
5.3.2 固体粘弾性に及ぼす架橋助剤添加量の影響	86
5.3.3 示差走査熱量測定に及ぼす架橋助剤添加量の影響	91
5.3.4 トライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響	94
(1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験	94
(2) ステップロード法によるすべり摩耗試験	96
5.4 結言	97
(参考文献)	98
第 6 章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響	100
6.1 緒言	100
6.2 実験方法	101
6.2.1 材料	101
6.2.2 成形方法	101
6.2.3 実験方法	101
6.3 実験結果と考察	102
6.3.1 熔融粘弾性に及ぼすスクリュ構成の影響	102
6.3.2 各種バイオマス複合材料のモルフォロジー観察	104
6.3.3 機械的性質に及ぼすスクリュ構成の影響	104
(1) 引張り特性	104
(2) デュロメータ硬さ特性	105
(3) 固体粘弾性	106
6.3.4 トライボロジー的性質に及ぼすスクリュ構成の影響	107

	Page
(1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験	108
(2) ステップロード法によるすべり摩耗試験	109
6.4 結言	110
(参考文献)	110
第7章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的および トライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響	113
7.1 緒言	113
7.2 実験方法	113
7.2.1 材料	113
7.2.2 成形方法	114
7.2.3 実験方法	114
7.3 実験結果と考察	114
7.3.1 機械的性質に及ぼすガンマ線照射の影響	114
(1) 引張り特性	114
(2) デュロメータ硬さ特性	116
(3) 固体粘弾性	116
7.3.2 トライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響	119
7.4 結言	120
(参考文献)	121
第8章 結論	122
謝辞	125
研究業績	126

## 記号の説明

A-1160: ウレイドシランカップリング剤

$A_a$ : 見かけの接触面積 ( $\text{cm}^2$ )

AF: アバカ麻繊維

$C_{TAIC}$ : 架橋助剤(TAIC)添加量 (wt.%)

$D$ : 円板径 (mm)

$E'$ : 貯蔵弾性率 (Pa)

$E''$ : 損失弾性率 (Pa)

$E_b$ : 曲げ弾性率 (GPa)

EP: エポキシ樹脂

$E_i$ : 引張り弾性率 (GPa)

FF: フラックス麻繊維

$G'$ : 貯蔵弾性率 (Pa)

$G''$ : 損失弾性率 (Pa)

$H$ : 平行円板間隔 (mm)

HDD: デュロメータ硬さ

HF: ヘンプ麻繊維

JF: ジュート麻繊維

$L$ : すべり距離 (m)

$M_c$ : 架橋点間分子量 (g/mol)

$\text{NaClO}_2$ : 亜塩素酸ナトリウム

NF: 天然繊維

PA: ポリアミド

PA1010: ポリアミド 1010

PA66: ポリアミド 66

$P_{lim}$ : 臨界荷重 (N)

POM: ポリオキシメチレン(ポリアセタール)

$R$ : 気体定数 (J/K.mol)

$R_a$ : 算術平均粗さ ( $\mu\text{m}$ )

RF: ラミー麻繊維

SF: サイザル麻繊維

S45C: 機械構造用炭素鋼

$T$ : 温度 (°C)

TAIC: 架橋助剤(トリアリルイソシアネート)

$T_c$ : 結晶化温度 (°C)

$T_m$ : 融点(融解温度) (°C)

$T_{m1}$ : 第1融解温度 (°C)

$T_{m2}$ : 第2融解温度 (°C)

$V_f$ : 繊維充填量 (vol.%)

$V_s$ : 比摩耗量 (mm<sup>3</sup>/Nm)

$f$ : 周波数 (Hz)

$p$ : 臨界面圧 (MPa)

$\tan \delta$ : 損失正接(=損失弾性率  $E''$ /貯蔵弾性率  $E'$ )

$v$ : すべり速度 (m/s)

$\Delta H_c$ : 結晶化熱 (J/g)

$\Delta H_f$ : 融解熱 (J/g)

$\Delta H_{f0}$ : PA1010 の 100%結晶の融解熱 (J/g)

$\gamma$ : ひずみ振幅 (%)

$\delta$ : 位相角 (rad)

$\varepsilon_i$ : 引張り破断伸び (%)

$|\eta^*|$ : 複素粘度 (Pa.s)

$\mu$ : 摩擦係数

$\nu$ : ポアソン比

$\nu_c$ : 架橋密度 (mol/m<sup>3</sup>)

$\rho_a$ : PA1010 の非晶相の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$\sigma_b$ : 曲げ強さ (MPa)

$\sigma_i$ : 引張り強さ (MPa)

$\phi$ : 繊維径 (μm)

$\phi_{TAIC}$ : TAIC 重量分率 (wt.%)

$\chi_c$ : 結晶化度 (%)

$\omega$ : 角周波数 (rad/s)

# 第1章 緒論

## 1.1 研究背景

プラスチックは軽くて良好な成形加工性を有することから、身の回りの日常用品だけでなく工業製品など幅広く用いられており、現在我々の生活に欠かせない材料の一つになっている。しかしながら、プラスチックの原料は石油や石炭をはじめとした化石資源を利用しているため、その化石資源の枯渇をはじめ、二酸化炭素排出による大気汚染や地球温暖化、さらには海洋プラスチックごみやマイクロプラスチックなど、多くの環境問題が存在しているのが現状である。これらプラスチックを取り巻く環境問題の解決および持続型社会を構築していくためには、非化石燃料資源かつ再生可能(リニューアブル)資源である植物(バイオマス)を原料とした高性能なバイオマスプラスチックの開発が強く求められている<sup>1-3)</sup>。日本政府においても「プラスチック資源循環戦略」(令和元年5月31日策定、消費者庁・外務省・財務省・文部科学省・厚生労働省・農林水産省・経済産業省・国土交通省・環境省)が策定され、3R(リデュース, リユース, リサイクル)+リニューアブルを基本原則とし、6つのマイルストーンを目指すべき方向性として掲げている<sup>4)</sup>。その概要を Fig. 1.1 に示す。特に注目されるのは、2030年までにバイオマスプラスチックを我が国においても約200万トン導入することをマイルストーンの一つとして掲げていることである。バイオマスプラスチックをより普及させるためには、現状のバイオマスプラスチックの用途である日常用品や容器包装材だけではなく、工業製品などにも用途を拡大していく必要がある。

一方で、全世界における2022年のバイオマスプラスチックの生産量は約107万トンであり、生分解性プラスチックの約114万トンと合わせても全プラスチックの生産量約3.9億トン(39,000万トン)の1%以下に留まっているのが現状である<sup>5)</sup>。Fig. 1.2 に全世界におけるバイオプラスチックの生産量とその予測を示すが、European Bio Plastics によれば世界のバイオプラスチックの生産能力は2027年には約630万トン(バイオマスプラスチック:356万トン, 生分解性プラスチック:274万トン)に増加することが予測されている<sup>5)</sup>。今後バイオプラスチックの需要が益々高まり、その生産についても増加が見込まれているものの、バイオマスプラスチックの普及をより進めていくためには、バイオマスプラスチックの耐熱性や機械的性質をはじめとした各種物性を高性能化することが必要不可欠である。

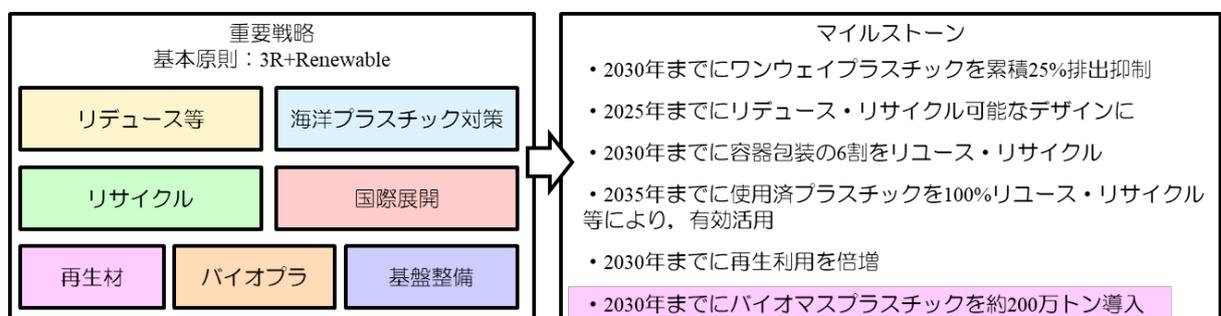


Fig. 1.1 プラスチック資源循環戦略の概要<sup>4)</sup>

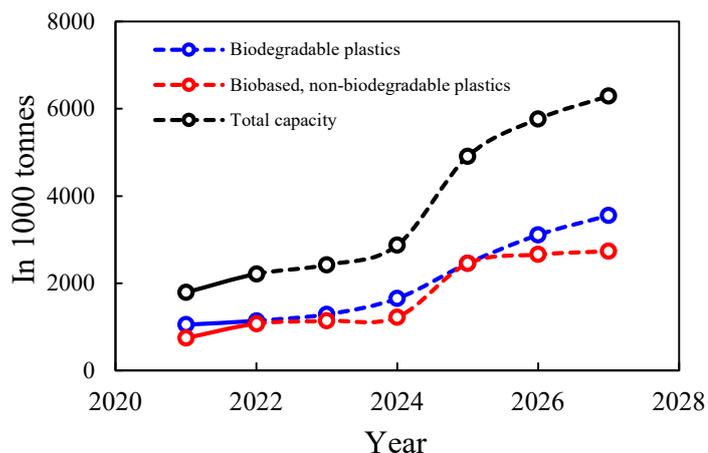


Fig. 1.2 全世界におけるバイオプラスチックの生産量とその予測<sup>5)</sup>

これまでも、高性能なバイオマスプラスチックの開発は多くの開発・研究者らにより取り組まれている<sup>1,6-19)</sup>。その中でも、トウモロコシやでんぷんなどの可食植物を原料としたポリ乳酸(PLA)の耐熱性や機械的性質の性能向上を中心として多くの検討<sup>1,11,12)</sup>がなされてきた。ただし、PLAは強度や剛性はあるものの、靱性や耐熱性などが低いため、高性能化された材料であっても、その用途は食品容器包装材や日用品など限定的である。また、PLAは可食植物由来のため、将来の食糧問題とも競合する恐れがある。バイオマスプラスチックの普及が進めていくためには、より高い性能が求められる構造部材や機械しゅう動部材(トライボマテリアル)などの工業製品にも適用できるように、耐熱性、機械的性質、耐久性やトライボロジー的性質などの各種性能について、より高性能化を図る必要がある。

本研究では、実際の工業製品に適用可能な性能を有するバイオマスプラスチックをベースとした高性能なトライボマテリアルの創製を目指して、そのベース材料として植物由来ポリアミド(PA)に着目した。植物由来PAは基本的に原料として非可食植物であるトウゴマの種子から採取したひまし油を用いており、PA1010、PA610、PA410、PA10T および PA11 などがある<sup>9,13)</sup>。その中でも、植物由来PAの1種である植物由来PA1010はひまし油由来のセバシン酸とデカメチレンジアミンから生成される100%植物由来樹脂であるため環境性能が高いだけでなく、食糧との競合もなく、また非生分解性であるため耐久性が必要とされる機能製品に適用可能である。さらには、エンジニアリングプラスチック(エンプラ)に分類され、かつ結晶性プラスチックでもある。そのため、植物由来PA1010は他のバイオマスプラスチックと比較して、耐熱性、機械的およびトライボロジー的性質にも優れており、トライボマテリアルとしての活用が期待されている樹脂である。しかしながら、実際にトライボマテリアルとしての活用されている石油由来エンプラの1種であるポリオキシメチレン(ポリアセタール、POM)やポリアミド66(PA66)などと比較して、植物由来PA1010の機械的およびトライボロジー的性質は低いため、トライボマテリアルとして利用するためには、各種物性、特に耐摩耗性をはじめとしたトライボロジー的性質の高性能化が必要である。例えば、植物由来PA1010の機械的およびトライボロジー的性質は、引張り強さ $\sigma_t$ は40 MPa、引張り弾性率 $E_t$ は1.4 GPa、摩擦係数 $\mu$ は0.9、および比摩耗量 $V$ 、

は  $166.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  であるのに対し、POM の  $\sigma_t$  は 59 MPa,  $E_t$  は 1.9 GPa,  $\mu$  は 0.4, および  $V_s$  は  $2.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  である。ただし、すべり摩耗試験はリングオンプレート型すべり摩耗試験を用い、荷重 140 N, すべり速度 0.2 m/s, およびすべり距離 600 m で測定した結果である。したがって、実際のトライボマテリアルとして適用可能なバイオマスプラスチックをベースとした高性能トライボマテリアルを創製するためには、POM の機械的およびトライボロジー的性質と同程度以上に高性能化する必要がある。

プラスチックのトライボロジー的性質を高性能化する手法としては、様々な手法がある。そのひとつとして、工業的に簡便であるため、充填材(フィラー)、固体潤滑剤、および強化繊維の充填などによる複合化(複合材料化)が多く検討されている。複合化による PA1010 のトライボロジー的性質の改質に関する先行研究例としては、Wang ら<sup>20-22)</sup>による二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )フィラーおよび炭素繊維(CF)強化 PA1010 複合材料の摩擦摩耗挙動の検討がある。 $\text{MoS}_2$  のみの充填では PA1010 の摩耗が増加するものの、 $\text{MoS}_2$  および CF 同時充填系の摩耗および摩擦係数は低下することが報告されている<sup>20)</sup>。また、酸化銅( $\text{CuO}$ )フィラーおよび CF 強化 PA1010 複合材料の摩擦摩耗特性について、CF 添加による低摩耗化に対する効果は大きく、特に CF20%および  $\text{CuO}$ 10%添加 PA1010 複合材料の摩耗量が最も低摩耗を示すことを明らかにしている<sup>21,22)</sup>。別の報告例としては、酸化亜鉛粒子とウイスキーで強化した PA1010 複合材料の機械的およびトライボロジー的性質について、酸化亜鉛粒子とウイスキーの添加は PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質を向上させた報告がある<sup>8)</sup>。しかしながら、これらの先行研究は、植物由来 PA1010 が 100%植物由来材料であるにも関わらず、強化繊維や充填材に植物由来以外の材料を用いており、植物由来度(バイオマス度)が低下する問題点もある。バイオマスプラスチックの普及を考えた場合、単に高性能化を図るだけでなく、環境性能も低下させないことが重要と考える。そのため、強化繊維や充填材などにおいても植物由来材料を採用することで、総植物由来原料により環境性能を低下させずに植物由来 PA1010 の各種物性の高性能化を図ることが可能となる。

具体的な解決方法としては、植物由来 PA1010 を複合化する強化繊維として天然繊維を用いることが魅力的である。一般的に、樹脂系バイオマス複合材料の強化繊維としては竹繊維、バナナ繊維、フラックス繊維、ヘンプ繊維、ジュート繊維、ケナフ繊維、ラミー繊維、サイザル繊維、アバカ繊維およびバガス繊維などの天然繊維が採用されている<sup>3,7,10,23-25)</sup>。特に、マトリックス樹脂にバイオマスプラスチックを適用した天然繊維強化樹脂系バイオマス複合材料の検討例としては、Bajpai らの報告<sup>12)</sup>がある。具体的には、PLA をマトリックス樹脂として、強化繊維として天然繊維であるネトル繊維やサイザル繊維などを用いた複合材料のトライボロジー的性質について検討した結果、PLA 単体と比較して、天然繊維と複合化した天然繊維強化 PLA 複合材料の摩耗特性は改善されることが報告されている。

一方、天然繊維強化樹脂系バイオマス複合材料の高性能化の手法としては、繊維表面処理を用いるのが一般的に用いられている。なぜならば、このようなバイオマス複合材料の主な欠点として、天然繊維とマトリックス樹脂間の界面特性(界面相互作用や界面接着性)が低いことがあげられる。特に、天然繊維は親水性を示すため、疎水性を示す樹脂との界面接着性が低く、繊維表面処理を施すことにより天然繊維/樹脂間の界面特性を制御する必要がある<sup>7,10,26)</sup>。適切な繊維表面処理を施す

ことによりバイオマス複合材料の界面特性を改善することができれば、バイオマス複合材料の機械的性質だけでなく、バイオマス複合材料の摩擦・摩耗などのトライボロジー的性質も向上させることができる<sup>1,17)</sup>。天然繊維の表面処理法としては、大別して、化学的処理(アルカリ処理(マーセル化)、アセチル化、シランカップリング剤処理、イソシアネート処理、グラフト共重合、およびマレイン酸処理など)と物理的処理(コロナ処理、プラズマ処理、および $\gamma$ 線処理など)の方法がある<sup>7,10,26)</sup>。天然繊維強化樹脂系バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼす繊維表面処理の影響については数多くの検討例<sup>1,7,10,25-30)</sup>があるものの、同複合材料のトライボロジー的性質に及ぼす繊維表面処理の影響についてはわずかな検討例<sup>1,7,11,16,31,32)</sup>がある程度である。例えば、Yousifら<sup>31)</sup>はアブラヤシ(Oil Palm)繊維に対して水酸化ナトリウム(NaOH)を用いたアルカリ処理を施し、ポリエステルと複合化したバイオマス複合材料のトライボロジー的性質に及ぼす影響を検討し、アルカリ処理によりトライボロジー的性質が向上することを報告している。Chandら<sup>7,32)</sup>はサイザル麻繊維強化ポリエステル複合材料のトライボロジー的性質、また Goriparthi ら<sup>11)</sup>はジュート繊維強化 PLA バイオマス複合材料の摩擦特性に及ぼすシランカップリング剤による繊維表面処理の影響について検討し、表面未処理系と比較して、表面処理を施した天然繊維強化樹脂系バイオマス複合材料のトライボロジー的性質が著しく向上することを報告している。したがって、本研究で用いる天然繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質において、繊維表面処理による改質法は期待されるものであるが、天然繊維/PA1010 間の界面における最適な表面処理方法は明らかになっていないのが現状である。したがって、アルカリ処理およびシランカップリング剤による表面処理以外の新規表面処理を用いた天然繊維/PA1010 間の界面制御方法を確立することが求められる。

樹脂のトライボロジー的性質に関する他の改質法としては、ガンマ線( $\gamma$ 線)や電子線などの電離放射線照射を用いた改質法がこれまでも多く検討されている<sup>33-39)</sup>。具体的には、人工関節用途に使用されている超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を中心に $\gamma$ 線照射による改質法が検討されている。大西らは、ガンマ線照射により UHMWPE の耐摩耗性の改質を検討しており、 $\gamma$ 線照射により架橋構造を形成することで摩耗量が低下することを報告している<sup>34,38)</sup>。一方、植物由来 PA1010 も放射線架橋型高分子であるものの、 $\gamma$ 線照射による架橋や結晶構造などに関する検討例<sup>40,41)</sup>がいくつかある程度である。例えば、Feng ら<sup>41)</sup>は PA1010(100%)および PA1010 に架橋助剤として N,N'-ビスマレイミド-4,4'-ビフェニルメタン(BMI)を添加した系への $\gamma$ 線照射の効果について検討し、 $\gamma$ 線照射により PA1010 の架橋構造が発現され、また BMI の存在下で $\gamma$ 線照射すると、PA1010 架橋反応は促進され、かつ融解および結晶化挙動が著しく変化すること、さらに必要な $\gamma$ 線照射線量を減少できることなどを報告している。しかしながら、PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響を検討した事例はもちろんのこと、BMI 以外の架橋助剤添加やその添加量依存性などに関する検討例などは、筆者らが知る限り、報告されていないのが現状である。

さらに、バイオマス複合材料の高性能化の手法としては、前述した複合化、繊維表面処理、 $\gamma$ 線照射、および架橋助剤添加などの材料設計的手法だけでなく、成形加工の手法を用いた制御法も魅力的である。一般的には、本研究での検討対象である短繊維(不連続繊維)強化熱可塑性樹脂系複合材料の成形加工は、工業的にも簡便で、大量かつ安価で製造できるため、連続式かつかみ合い型同方向二軸を用いた熔融混練法が採用されている<sup>6,42,43)</sup>。これは同二軸押出機が良好な押出

性能と混練性能を有するためであり、これまでも、多くの実験的および数値解析的な検討が行われてきた<sup>44-50</sup>。これらの検討結果から、混練性能を向上させるために、混練用スクリュエレメント(ニーディングディスク)を増加させるなどスクリュ構成の変更により複合材料の各種物性を向上できることが明らかにされており、成形加工的手法は物性の改質法として、とても有効的であると考えられる。ただし、樹脂系バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすスクリュ構成の違いを検討した例はわずかな報告がある程度である。具体的には、天然繊維に限らず再生セルロース繊維やセルロースナノファイバー(CeNF)などを含めた植物由来繊維に拡げても、Zhangらの木質繊維(WF)/高密度ポリエチレン(HDPE)<sup>51</sup>、González-Sánchezらのセルロースファイバー/ポリプロピレン<sup>52</sup>、Puchらの亜麻繊維/ポリプロピレン<sup>53</sup>、Feldmannらの再生セルロース繊維/PA1010<sup>6</sup>、およびAbhijitらのCeNF/エチレン・アクリル酸共重合体<sup>54</sup>について報告されている程度である。したがって、樹脂系バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすスクリュ構成の影響は未だに不明な点が多いのが現状であり、バイオマスプラスチックをベースとした高性能なトライボマテリアルを創製するためには、これら成形加工的手法を用いた改質法も検討する必要がある。

これまでに筆者らの研究室において、環境に優しい新規の高性能な高分子トライボマテリアルの開発を目的に、天然繊維の1種である麻繊維(ヘンプ麻繊維, HF)を強化繊維とした麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)について、熱的、レオロジー的、機械的およびトライボロジー的性質を実験的に検討し、各種性能を明らかにしてきた<sup>14-19</sup>。特に HF の表面処理として、アルカリ処理とシランカップリング剤処理の2種類を併用すること<sup>15-19</sup>、また第3成分として植物由来の熱可塑性エラストマーを添加すること<sup>14,15</sup>で、機械的およびトライボロジー的性質の両者をバランス良く向上させることを明らかにしてきた。物性向上の理由としては、繊維表面処理や第3成分の導入により、麻繊維の分散分配状態、麻繊維が造り出すネットワーク構造、および麻繊維/樹脂間の界面相互作用などのバイオマス複合材料中の内部構造が変化するためである。しかしながら、実際のしゅう動部の機能製品(歯車、軸受、ゴム、シールなど)に用いられている POM や PA66 などの石油由来エンプラと比較すると、開発した麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマスプラスチック複合材料の機械的およびトライボロジー的性質でもまだ十分な性能とは言えず、トライボマテリアルとして利用するためには、各種物性、特に耐摩耗性をはじめとしたトライボロジー的性質のさらなる高性能化が必要である。

以上の背景を踏まえて、本研究では実際の工業製品に適用可能な性能を有するバイオマスプラスチックをベースとした高性能トライボマテリアルの創製を目的に、材料設計的手法と成形加工的手法を用いて植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質のさらなる高性能化について系統的に研究する必要がある。具体的な高性能化の手法としては、材料配合設計的手法として、(1)各種天然繊維に対する新たな繊維表面処理技術の構築、(2)天然繊維の繊維種の影響、(3)ガンマ線照射による改質、(4)架橋助剤添加量の影響、また成形加工的手法として(5)二軸押出機のスクリュ構成の影響について実験的に検討する。

## 1.2 本論文の目的および構成

本研究では、プラスチックを取り巻く環境問題の解決や持続型社会の構築を目指し、実際の工業

製品に適用可能な性能を有するバイオマスプラスチックをベースとした高性能機械しゅう動部材(トライボマテリアル)の創製を目的に、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010)の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化について多角的かつ系統的に研究する。具体的には、植物由来 PA1010 を例にとり、材料設計的手法と成形加工的手法を用いて、植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化を実験的に検討するものである。

本論文は 8 章から成り、その概要は次の通りである。

第 1 章では、本論文における緒論であり、本論文の研究背景、研究目的、および論文の概要を述べた。本論文の構成を Fig. 1.3 に示す。

第 2 章では、天然繊維/植物由来 PA1010 間における新規の繊維表面処理技術の構築を目的に、植物由来 PA1010 に強化繊維として天然繊維の一種であるヘンプ麻繊維 (Hemp fiber, HF) を複合化した HF/PA1010 バイオマス複合材料の各種物性(熔融粘弾性、熱的、機械的およびトライボロジー的性質)に及ぼすエポキシ樹脂を用いた繊維表面処理の影響について実験的に検討した結果を記述する。具体的には、予め裁断した HF に次に示す 4 種類の繊維表面処理: (1) アルカリ処理 (NaClO<sub>2</sub>)、(2) アルカリ処理 (NaClO<sub>2</sub>) + エポキシ樹脂処理、(3) アルカリ処理 (NaClO<sub>2</sub>) + シランカップリング剤 (A-1160) による処理、および (4) アルカリ処理 (NaClO<sub>2</sub>) + シランカップリング剤 (A-1160) による処理 + エポキシ樹脂処理を施した系について成形し、各種物性を比較評価する。

第 3 章では、第 2 章の結果をもとに、HF 以外の天然繊維 (NF) の種類の影響、および各種 NF に対するエポキシ樹脂を用いた表面処理効果の検証を目的に、エポキシ樹脂処理を施した各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響について検討する。本章で用いた天然繊維としては、第 2 章で用いたヘンプ麻 (HF) のほかに 5 種類の天然繊維: マニラ麻 (AF)、リネン麻 (FF)、黄麻 (ジュート麻, JF)、苧麻 (ラミー麻, RF)、およびサイザル麻 (SF) の 6 種類を用いたものである。

第 4 章では、植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線 ( $\gamma$ 線) 照射の影響について記述する。特に、 $\gamma$ 線照射線量 (20 kGy, 50 kGy) の影響、および効率よく架橋構造を形成するための架橋助剤添加の有無について実験的に検討する。使用した架橋助剤はトリアリルイソシアヌレート 60 wt.% を含浸させた珪酸カルシウム (TAIC) であり、その添加量は 1 wt.% である。

第 5 章では、 $\gamma$ 線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響について記述する。第 4 章において、 $\gamma$ 線照射と架橋助剤添加を併用することで架橋構造を形成し、植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化できることを示しているものの、適切な架橋助剤添加量は不明なため、架橋助剤である TAIC 添加量 (0~10 wt.%) が  $\gamma$ 線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす影響を実験的に検討する。

第 6 章では、成形加工的手法を用いた植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化を目的に、麻繊維 (HF) /植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響について検討する。バイオマス複合材料の調整は二軸押出機を用いた熔融混練法が一般的に利用されている。しかしながら、親水性を示す天然繊維をバイオマスプラスチックに分散させるのは困難であるのにも関わらず、材料設計的な手法が中心であり、混練用スクリュエレメントを増加させるなど二軸押出機のスクリュ構成の変更による高性能化、すなわち成形加工

的な手法に関する高性能化の検討が必要不可欠である。本章では、混練性能を向上させるためにニーディングディスクなどの混練用スクリュエメントを増加させたスクリュ構成と一般的なスクリュ構成で調整した系を比較評価する。

第7章では、第2章から第6章までに得られた知見をもとに、各章で得られた機械的およびトライボロジー的性質を最もバランス良く性能向上できた材料配合設計の手法および成形加工の手法を組み合わせることで、 $\gamma$ 線照射麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質のさらなる高性能化について実験的に検討する。具体的にはラミー繊維強化、E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理、 $\gamma$ 線照射(25kGy)、架橋助剤(TAIC)添加量 2 wt.%, および改良スクリュ sc2 のスクリュ構成を組み合わせ調整したバイオマス複合材料を成形し、そのバイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質について述べる。

第8章は、本論文における結論として本研究を総括し、今後の展望について述べている。

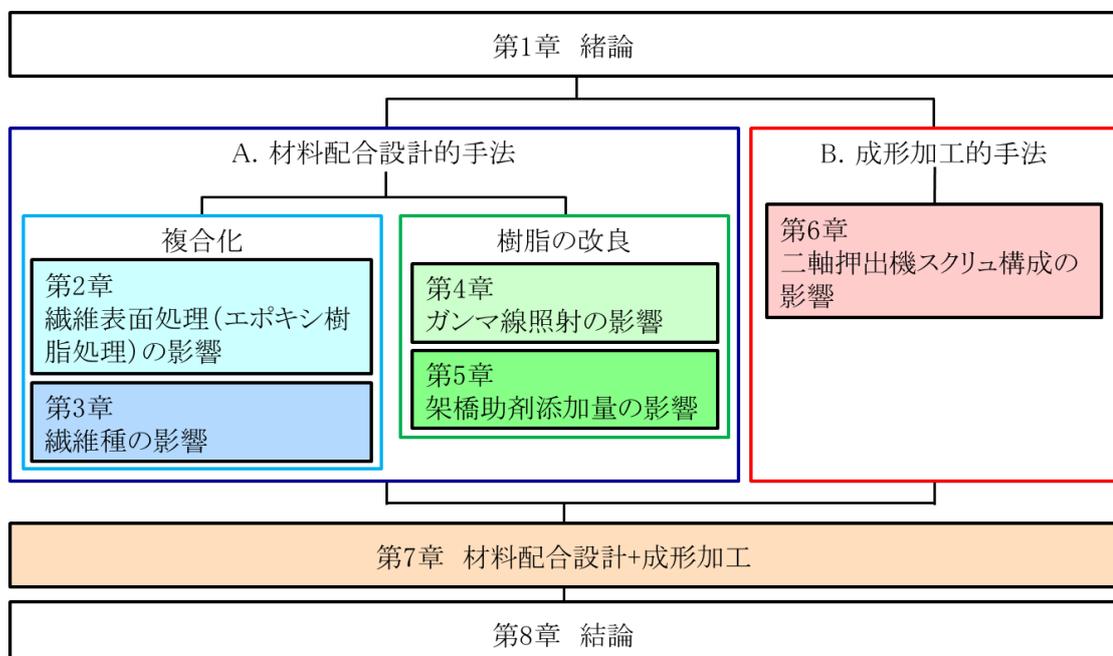


Fig.1.3 本論文の構成

(参考文献)

- 1) Shalwan, A. and Yousif, B.F.: “In state of art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres”, Materials and Design, Vol 48, pp. 14-24 (2013)
- 2) 西谷要介: 高分子複合材料のトライボロジー, 潤滑経済, No.663, 22-28 (2020)
- 3) Paul, R., Gouda, K. and Bhowmik, S.: “Effect of Different Constraint on Tribological Behaviour of Natural Fibre/Filler Reinforced Polymeric Composites: a Review”, Silicon, Vol. 13, No. 8, pp. 2785-2807 (2021)
- 4) 環境省 HP: <https://plastic-circulation.env.go.jp/about/senryaku> (閲覧日: 2023年12月3日)

- 5) European Bioplastics, Bioplastics market data: <https://www.european-bioplastics.org/market/>  
(閲覧日:2023年12月3日)
- 6) Feldmann, M., Heim, H.-P. and Zarges, J.-C.: "Influence of the process parameters on the mechanical properties of engineering biocomposites using a twin-screw extruder", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 83, pp. 113-119 (2016)
- 7) Chand, N., Fahim, M. *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*, 1st ed., Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2008, pp. 1-205.
- 8) Wang, S., Ge, S. and Zhang, D.: "Comparison of tribological behavior of nylon composites filled with zinc oxide particles and whiskers", *Wear*, Vol. 266, pp. 248-254 (2009)
- 9) 中山敦好, ポリアミドのバイオベース化の現状, *繊維と工業*, Vol.66, No.11, 368-372 (2010)
- 10) Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P. and Sain, M.: "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010", *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, No. 11, pp. 1552-1596 (2012)
- 11) Goriparthi, B.K., Suman, K.N.S. and Rao, N.M.: "Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, No. 10, pp. 1800-1808 (2012)
- 12) Bajpai, P.K., Singh, I. and Madaan, J.: "Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites", *Wear*, Vol. 297, pp. 829-840 (2013)
- 13) 宮保淳, ヒマシ油由来ポリアミドの最新動向と用途展開, *日本ゴム協会誌*, Vol.86, No.6, pp. 188-193 (2013)
- 14) Mukaida, J., Nishitani, Y. and Kitano, T.: "Effect of addition of plants-derived polyamide 11 elastomer on the mechanical and tribological properties of hemp fiber reinforced polyamide 1010 composites", *AIP Conference Proceedings*, 1664, 060008 (2015)
- 15) 向田準, 西谷要介, 山中寿行, 梶山哲人, 北野武, 3成分系植物由来複合材料(麻繊維/ポリアミド 1010/TPE)の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす植物由来 TPE の種類の影響, *材料試験技術*, 61, 1, pp. 3-11 (2016)
- 16) 西谷要介, 荷見愛, 向田準, 梶山哲人, 山中寿行, 北野武, 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質, *材料技術*, 35, pp. 9-17 (2017)
- 17) Nishitani, Y. Kajiyama, T. and Yamanaka, T.: "Effect of Silane Coupling Agent on Tribological Properties of Hemp Fiber-Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites", *Materials*, 10, 1040 (2017)
- 18) Nishitani, Y., Sugawara, N., Kawasaki, K. and Kajiyama, T.: "Tribological properties of ureidosilane treated natural fiber reinforced plant-derived polyamide1010 biomass composites", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 213926, 120001 (2019)
- 19) 西谷要介, 向田準, 梶山哲人: "麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼすアルカリ処理の影響", *材料技術*, 39, pp. 1-9 (2021)
- 20) Wang, J., Gu, M., Songhao, B. and Ge, S.: "Investigation of the influence of MoS<sub>2</sub> filler on the tribological properties of carbon fiber reinforced nylon 1010 composites", *Wear*, Vol. 255, pp. 774-

779 (2003)

- 21) Wang, J.-X. and Gu, M.-Y.: “Investigation of the influence of CuO filler and carbon fiber on wear and transfer film of nylon composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, pp. 2397–2401 (2004)
- 22) Wang, J. and Gu, M.: “Wear properties and mechanisms of nylon and carbon-fiber-reinforced nylon in dry and wet conditions”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, pp. 789–795 (2004)
- 23) Wambua, P., Ivens, J. and Verpoest, L.: “Natural fibres Can they replace glass in fibre reinforced plastics?”, *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1259–1264 (2003)
- 24) Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K. and Arora, S.: “Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* Vol. 35, pp. 371–376 (2004)
- 25) Kalia, S., Kaith, B.S. and Kaur, I.: “Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composite—A review”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49, pp. 1253–1272 (2009)
- 26) Tanasa, F., Zanoaga, M., Teaca, C.-A., Nechifor, M. and Shahzad, A.: “Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications—A review. I. Methods of modification”, *Polymer Composites*, Vol. 41, pp. 5–31 (2020)
- 27) Sullins, T., Pillay, S., Komus, A. and Ning, H.: “Hemp fiber reinforced polypropylene composites: The effects of material treatments”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 114, pp.15-22 (2017)
- 28) Xie, Y., Hill, C.A.S., Xiao, Z., Miltz, H. and Mai, C.: “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 806–819 (2010)
- 29) John, M.J. and Thomas, S.: “Biofibres and biocomposites”, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 71, pp. 343–364 (2008)
- 30) Li, X., Tabil, L.G. and Panigrahi, S.: “Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review”, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 15, pp. 25–33 (2007)
- 31) Yousif, B.F. and El-Tayeb, N.S.M.: “Adhesive Wear Performance of T-OPRP and UT-OPRP Composites”, *Tribology Letters*, Vol. 32, pp. 199–208 (2008)
- 32) Chand, N. and Dwivedi, U.K.: “Sliding Wear and Friction Characteristics of Sisal Fibre Reinforced Polyester Composites: Effect of Silane Coupling Agent and Applied Load”, *Polymer Composites*, Vol. 29, pp. 280-284 (2009).
- 33) Matsubara, K. and Watanabe, M.: “The wear properties of high-density polyethylene irradiated by gamma rays”, *Wear* Vol. 10, pp. 214–222 (1967)
- 34) Oonishi, H., Tsuji, E., Hanatate, Y. and Mizukoshi, T.: “Tribological Studies on Retrieved Total Joint Prostheses”, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, Vol. 36, pp. 928–934 (1991)
- 35) Oonishi, H., Ishimaru, H. and Kato, A.: “Effect of cross-linkage by gamma radiation in heavy doses

- to low wear polyethylene in total hip prostheses”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 7, pp. 753–763 (1996)
- 36) Oonishi, H., Kuno, M., Tsuji, E. and Fujisawa, A.: “The optimum dose of gamma radiation–heavy doses to low wear polyethylene in total hip prostheses”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 8, pp. 11–18 (1997)
  - 37) Ikada, Y., Nakamura, K., Ogata, S., Makino, K., Tajima, K., Endoh, N., Hayashi, T., Fujita, S., Fujisawa, A., Masuda, S. and Oonishi H.: “Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene irradiated with  $\gamma$ -rays and electron beams to high doses”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, pp. 159–168 (1999)
  - 38) Oonishi, H., Kadoya, Y. and Masuda, S.: “Gamma-irradiated cross-linked polyethylene in total hip replacements–analysis of retrieved sockets after long-term implantation”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol.58, pp. 167–171 (2001)
  - 39) Chai, L., Ning, K., Qiao, L., Wang, P. and Weng, L.: “Comparative study on microstructure, mechanical, and tribological property of gamma-irradiated polytetrafluoroethylene, polyetheretherketone, and polyimide polymers”, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 54, pp. 13–24 (2021)
  - 40) Lihua, Z., Yuchen, Q., Suhua, L., Donglin, C., Zicheng, Z., Zhang, L., Qi, Y., Li, S., Chen, D. and Zhang, Z.: “Characterization of gamma-irradiated crystalline polymers I. characterization of gamma-radiation induced crosslinked polyamide 1010 by crystallization temperature”, *Chinese Journal of Polymer Science*, Vol. 3, pp. 332–340 (1985)
  - 41) Feng, J., Zhang, L. and Chen, D.: “Characterisation of gamma-irradiated crystalline polymer—III. Thermal behaviour of gamma-irradiated polyamide 1010”, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 38, pp. 105–112 (1991)
  - 42) 梶原稔尚, 名嘉山祥也, 溶融混練の基礎理論と現状, *成形加工*, 23, pp. 72-77 (2011)
  - 43) プラスチック成形加工学会編, “最先端プラスチック成形加工シリーズ第 4 巻 先端成形加工技術I”, *プラスチックスエージ*, 2012.
  - 44) Yam, K.L., Gogoi, B.K., Laiand, C.C. and Selke S.E.: “Composites from compounding wood fibers with recycled high density polyethylene”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 30, pp. 693-699 (1990)
  - 45) Villmow, T., Pötschke, P., Pegel, S., Haussler, L. and Kretzschmar, B.: “Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix”, *Polymer*, Vol. 49, No. 16, pp. 3500-3509 (2008)
  - 46) Jiang, G. and Huang, H.-X.: “Microstructure and rheologic development of polypropylene/nano-CaCO<sub>3</sub> composites along twin-screw extruder”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, No. 3, pp. 1687-1693 (2009)
  - 47) Villmow, T., Kretzschmar, B. and Pötschke, P.: “Influence of screw configuration, residence time,

- and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 14, pp. 2045-2055 (2010)
- 48) Kajiwara, T. and Nakayama, Y.: “Capturing the Efficiency of a Melt-Mixing Process for Polymer Processing”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 44, No. 11, pp. 831-839 (2011)
- 49) Bumm, S.H., White, J.L. and Isayev, A.I.: “Glass Fiber Breakup in Corotating Twin Screw Extruder: Simulation and Experiment”, *Polymer Composites*, Vol. 33, pp. 2147-2158 (2012)
- 50) Hirata, K., Ishida, H., Hiragohri, M., Nakayama, Y. and Kajiwara, T.: “Effectiveness of a Backward Mixing Screw Element for Glass Fiber Dispersion in a Twin-Screw Extruder”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 54, pp. 2005-2012 (2014)
- 51) Zhang, J., Park, C.B., Rizvi, G.M., Huang, H. and Guo, Q.: “Investigation on the Uniformity of High-Density Polyethylene/Wood Fiber Composites in a Twin-Screw Extruder”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, pp. 2081-2089 (2009)
- 52) González-Sánchez, C. and González-Quesada, M.: “Novel automated method for evaluating the morphological changes of cellulose fibres during extrusion-compounding of plastic–matrix composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 69, pp. 1-9 (2015)
- 53) Puch, F. and Hopmann, C.: “Experimental Investigation of the Influence of the Compounding Process and the Composite Composition on the Mechanical Properties of a Short Flax Fiber–Reinforced Polypropylene Composite”, *Polymer Composites*, Vol. 36, pp. 2282-2290 (2015)
- 54) Abhijit, V., Johannes, T., Sahlin-Sjövolld, K., Mikael, R. and Boldizar, A.: “Melt Processing of Ethylene-Acrylic Acid Copolymer Composites Reinforced with Nanocellulose”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 60, pp. 956-967 (2020)

## 第 2 章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響

### 2.1 緒言

植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) の高性能化の手法として、PA1010 をマトリックス樹脂に、天然繊維 (NF) を強化繊維として複合化する、いわゆる NF/PA1010 バイオマス複合材料化が挙げられる。しかしながら、天然繊維は親水性を示すのに対して PA1010 は疎水性を示すので、天然繊維と樹脂間の界面相互作用や界面接着性が低いという問題点があり、適切に天然繊維/樹脂間の界面を制御しなければ、機械的およびトライボロジー的性質が低下する可能性が高い<sup>1-4)</sup>。したがって、NF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質をさらに向上させるためには、天然繊維と樹脂間の界面および界面領域周辺の問題、特に界面相互作用や界面接着性など、を積極的に制御する必要がある。具体的な界面制御方法としては、天然繊維の表面を物理的および化学的な方法を用いて表面処理を施すことにより、天然繊維と樹脂間の界面を最適化することができる。例えば、天然繊維の表面処理方法について、化学的処理としてはアルカリ処理 (マーセル化)<sup>5)</sup>、アセチル化<sup>6)</sup>、シランカップリング処理<sup>1,3,7)</sup>、イソシアネート処理<sup>8)</sup>、グラフト共重合<sup>9)</sup>、およびマレイン酸処理<sup>10)</sup>、一方、物理的処理としてはコロナ処理<sup>11)</sup>、プラズマ処理<sup>12)</sup>、およびガンマ線 ( $\gamma$ 線) 処理<sup>13)</sup>などがこれまでも検討されてきている。このような化学的もしくは物理的処理による天然繊維の表面処理を用いた改質が、天然繊維強化樹脂系バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす影響について、かなりの注目が集まっている<sup>1,3,14-23)</sup>。

筆者らの研究室においても、天然繊維の 1 種であるヘンプ麻繊維 (HF) と PA1010 のバイオマス複合材料の熱的、レオロジー的、機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす HF 表面処理の影響について検討してきた。特に、水酸化ナトリウム (NaOH) または亜塩素酸ナトリウム ( $\text{NaClO}_2$ ) 溶液を用いたアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を組み合わせた表面処理により、HF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質が向上することを明らかにしてきた<sup>3,26)</sup>。しかしながら、バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質の更なる高性能化のためには、アルカリ処理とウレイドシランカップリング剤の組み合わせ以外の繊維表面処理がバイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす影響を明らかにすることが必要不可欠である。

本章では、強度や弾性率などの機械的性質、および摩擦係数、比摩耗量や限界  $pv$  値などのトライボロジー的性質の向上を目的に、エポキシ樹脂を用いた新しい表面処理法 (エポキシ樹脂処理) を提案する。このエポキシ樹脂処理は、アルカリ処理を施した HF 表面において、エポキシ樹脂中のエポキシ基とウレイドシランカップリング剤中のウレイド基との間に水素結合を生じさせるとともに、エポキシ樹脂中のエポキシ基と PA1010 の末端基であるアミノ基やカルボキシル基などの反応性の高い官能基との間に化学反応を生じさせることが期待されるものである。

本章では、総非可食植物由来材料を用いた新たな高分子トラボマテリアルの開発を目的に、ヘンプ麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響について実験的に検討する。具体的には 4 種類の HF 表面処理: (a) 亜

塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_2$ )溶液を用いたアルカリ処理, (b) $\text{NaClO}_2$  アルカリ処理後のエポキシ樹脂 (EP)による表面処理( $\text{NaClO}_2 + \text{EP}$ ), (c) $\text{NaClO}_2$  処理後にウレイドシランカップリング剤を用いた表面処理( $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160}$ ), (d) $\text{NaClO}_2$  処理およびウレイドシランカップリング剤を用いた表面処理後にエポキシ樹脂による表面処理( $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$ )が HF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質について検討する.

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 材料

本研究で使用した材料は, 母材として植物由来ポリアミド 1010 (PA1010, Vestamid Terra DS16, ポリプラ・エボニック(株))を使用した. PA1010 はトウゴマ由来のひまし油から生成したセバシン酸およびデカメチレンジアミンを原料とする 100%植物由来樹脂(バイオマスプラスチック)である. 強化繊維として天然繊維の 1 種であるヘンプ麻繊維 (HF, 繊維径 $\phi 50 \sim 100 \mu\text{m}$ , ヘンプレボ(株))を使用した. HF は予め 5 mm に裁断したものを扱い, 充填量は 20 vol.% に統一した. 使用した材料を Fig. 2.1 に示す.

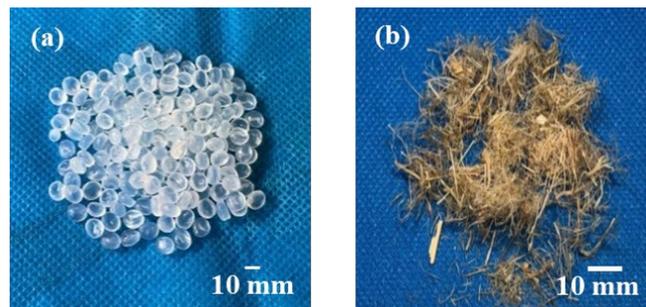


Fig. 2.1 Materials using this study: (a) PA1010 and (b) HF.

HF の表面処理としては, 次に示す 4 種類の表面処理: (1) 亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_2$ )によるアルカリ処理( $\text{NaClO}_2$ と示す), (2)  $\text{NaClO}_2$ によるアルカリ処理後にエポキシ樹脂 (EP)による表面処理( $\text{NaClO}_2 + \text{EP}$ と示す), (3)  $\text{NaClO}_2$ によるアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160)による表面処理( $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160}$ と示す), および(4)  $\text{NaClO}_2$ によるアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160)による表面処理を施し, さらにエポキシ樹脂による表面処理( $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$ と示す)を施したものをを使用した. アルカリ処理は, 5 wt.%の  $\text{NaClO}_2$ 水溶液に HF を浸漬させ, スリーワンモータを用いて 4 h 攪拌した後, 常温で 24 h および真空乾燥炉で  $80 \text{ }^\circ\text{C} \times 5 \text{ h}$ の乾燥を行った. 次に, ウレイドシランカップリング剤による表面処理は, 処理液としてウレイド基を有する 3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン (A-1160, ウレイドシラン, モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ)を用い, 処理剤濃度は 1 wt.%に固定した. ただし, A-1160 の 1 wt.%水溶液は, pH を 3.5 に調整するために 0.5 wt.%の酢酸を加えて調整した. この A-1160 水溶液を 15 min 攪拌して得られた処理液に前述のアルカリ処理済み HF を投入してスリーワンモータを用いて 60 min 攪拌しながらシラン処理を施した. その後, 前述のアルカリ処理と同様の条件で乾燥させた. 一方, エポキシ樹脂処理は,

ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (jER828, 三菱ケミカル(株))を用い, 2-ブタノン(メチルエチルケトン)で希釈した 1wt. %溶液を用いた. このエポキシ樹脂溶液を 15 min 攪拌して得られた処理液に, 前述のアルカリ処理済み HF またはシラン処理済み HF を投入して, スリーワンモータを用いて 60 min 攪拌しながらエポキシ樹脂処理を施した. その後, 前述の処理と同様の条件で乾燥させた. これらの繊維表面処理工程の手順を Fig. 2.2 に示す. これら各種表面処理を施した HF の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6360LA, 日本電子(株))により観察した. また, フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, FT/IR-6300, 日本分光(株))を用いて HF 表面状態の化学構造を分析した. 測定はダイヤモンドプリズムを用いた全反射 (ATR) 法により測定した. 測定条件は室温下, 積算回数 64 回, 分解能  $8\text{ cm}^{-1}$ , 波数範囲  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  である. 本研究に用いた FT-IR を Fig. 2.3 に示す.

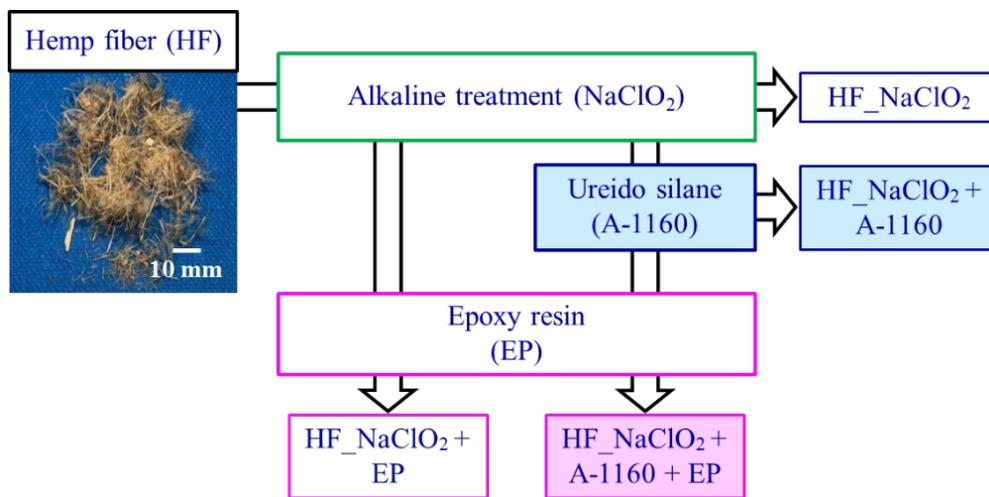


Fig. 2.2 Method of surface treatment of hemp fiber.

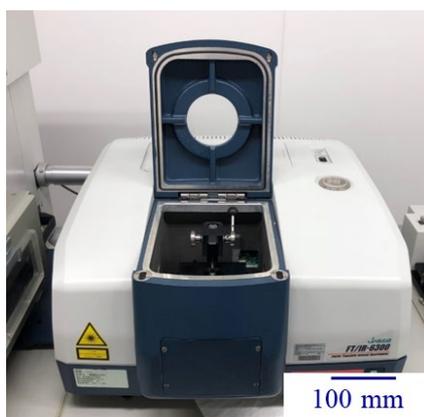


Fig. 2.3 FT-IR spectrometer (FT/IR-6300, JASCO Co., Japan)

### 2.2.2 成形方法

各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の成形は, 密封したプラスチック製容器内で各種表面処理

を施した HF と植物由来 PA1010 をドライブレンドした後、真空乾燥炉にて乾燥 (80 °C, 12h) し、二軸押出機 (TEX-30HSS, (株) 日本製鋼所) を用いて熔融混練 (220 °C, 85 rpm) し、ペレタイザーを用いて約 5 mm 長のペレットに調整した。その後、再び乾燥 (80 °C, 12h) させた後、射出成形機 (NEX30IV-2EG, 日精樹脂工業 (株)) を用いた射出成形 (シリンダ温度 220 °C, 金型温度 30 °C, 射出率 13 cm<sup>3</sup>/s) により各種試験片を成形した。本研究に用いた二軸押出機を Fig. 2.4 に、射出成形機を Fig. 2.5 に、および HF/PA1010 バイオマス複合材料の成形品を Fig. 2.6 にそれぞれ示す。なお、各種試験に用いた試験片は JIS K 6920-2 に準拠した乾燥状態 (射出成形後すぐに防湿容器に入れ、室温 (23 °C) で 24 時間以上状態調節を施し、水分率 0.2 wt.% 未満) のものを使用した。



Fig. 2.4 Twin-screw extruder (TEX30HSS, Japan Steel Works, Ltd.)



Fig. 2.5 Injection-molding machine (NEX30IV-2EG, Nissei Plastic Industrial, Co. Ltd.)



Fig. 2.6 Test pieces of HF/PA1010 biomass composites

### 2.2.3 実験方法

#### (1) モルフォロジー観察

各種表面処理済み HF/PA1010 バイオマス複合材料の繊維分散状態を評価するために、液体窒素下で割断した破断面について、研磨機 (MI-233-A/J15, メイワフォーシス(株)) を用いて鏡面研磨を施した複合材料表面についても走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6360LA, 日本電子(株)) により観察した。ただし、SEM 観察試料については、オスmiumコータ (Neoc-Pro, メイワフォーシス(株)) によりオスmium (Os) 蒸着の前処理を行った。なお、本研究に用いた SEM を Fig. 2.7 に、研磨機を Fig. 2.8 に、およびオスmiumコータを Fig. 2.9 に示す。



Fig. 2.7 SEM (JSM-6360LA, JEOL Ltd., Japan)



Fig. 2.8 Polishing machine (MI-233-A/J15, Meiwafoosis Co. Ltd.)

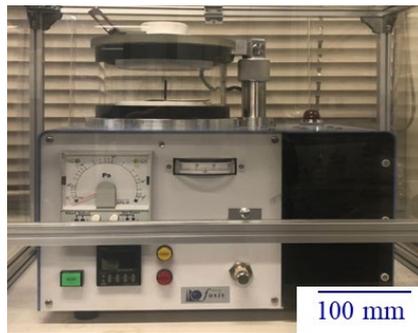


Fig. 2.9 Osmium coater (Plasma enhanced chemical vapor deposition (CVD) equipment)  
(Neoc-Pro, Meiwafoasis Co. Ltd.)

### (2) 熱的性質

熱的性質として熱重量測定 (TGA) を行った. 示差熱・熱重量同時測定装置 (DTG-60, (株) 島津製作所) を用い, 試験片は射出成形により成形した矩形型試験片から 10 mg の小片を切り出したものを使用した. 測定条件は測定温度領域  $T = -50 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  において, 昇温速度  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした. 本研究に用いた示差熱・熱重量同時測定装置を Fig. 2.10 に示す.



Fig. 2.10 Thermogravimetric analysis (TGA) equipment (DTG-60, SHIMADZU Co. Ltd.)

### (3) レオロジー的性質

レオロジー的性質として熔融状態における動的粘弾性 (熔融粘弾性) の測定を行った. 熔融粘弾性は, 平行円板型レオメータ (ARES-G2, TA インスツルメント (株)) を用い, 回転モードによる振動流試験により評価した. ただし, 円板径  $D$  は 25 mm であり, 平行円板間隔  $H$  は熔融した試料をわずかに圧縮した状態で測定するため  $H = 2 \text{ mm}$  とした. 測定条件は, 温度  $T = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , ひずみ振幅  $\gamma = 0.05 \%$ , 角周波数領域  $\omega = 0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$  とした. 本研究に用いた平行円板型レオメータを Fig. 2.11 に示す.

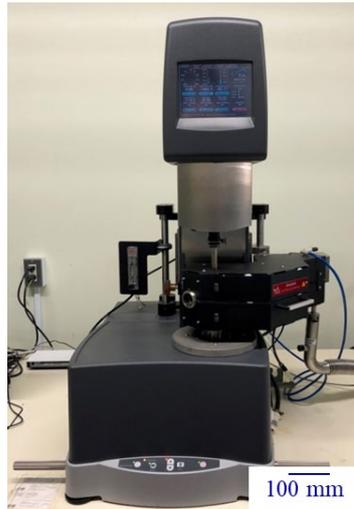


Fig. 2.11 Parallel plate-type rotational rheometer (ARES-G2, TA instruments Japan, Inc.)

#### (4) 機械的性質

機械的性質は引張り試験, 3点曲げ試験, およびデュロメータ硬さ試験について評価した.

引張り試験は, JIS K 7161 に準拠し, 万能型材料試験機 (オートグラフタイプ, V10-C, (株) 東洋精機製作所) を用いた. 試験片は射出成形により成形したダンベル型の二号試験片 (12 mm x 60 mm x 2 mm, 標線間距離 35 mm) を用い, 引張り速度 50 mm/min かつ室温下で試験を行い, 引張り強さ  $\sigma_t$ , 引張り弾性率  $E_t$ , および引張り破断伸び  $\epsilon_t$  を評価した. ただし, 同一試料において 7 回測定し, 最大値と最小値を除外した 5 回の平均値を実験値とした. 本研究に用いた万能型材料試験機を Fig. 2.12 に示す.

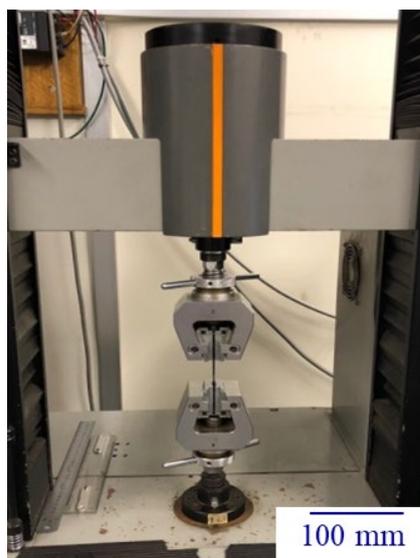


Fig. 2.12 Universal tester (Strograph V-10, Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

3点曲げ試験は、JIS K 7171 に準拠し、引張り試験と同じ万能型材料試験機を用いた。試験片は射出成形により成形した矩形試験片(12 mm x 62 mm x 3 mm)を用い、クロスヘッド速度 2 mm/min、かつ室温下で試験を行い、曲げ強さ $\sigma_b$ 、および曲げ弾性率  $E_b$ を評価した。ただし、同一試料において5回測定し、最大値と最小値を除外した3回の平均値を実験値とした。

デュロメータ硬さ試験は、JIS K 7215 に準拠し、デュロメータ硬さ試験機(デジタル硬度計 SD-C, ASTM type D, (株)東洋精機製作所)を用いた。試験片は射出成形により成形した平板試験片(30 mm x 30 mm x 3 mm)を用い、圧子押し付け荷重は 50 N かつ室温下で試験を行い、デュロメータ硬さ  $HDD$  を評価した。ただし、同一試料において12回測定し、最大値と最小値を除外した10回の平均値を実験値とした。本研究に用いたデュロメータ硬さ試験機を Fig. 2.13 に示す。



Fig. 2.13 Digital hardness tester (SD-C, ASTM type D, Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

#### (5) 固体粘弾性

固体状態における動的粘弾性、いわゆる固体粘弾性(DMA)は、前述した熔融粘弾性と同一のレオメータ(ARES-G2, TA インストルメント(株))を用いて引張り振動モードにより測定した。試験片は射出成形により成形した矩形試験片から機械加工によって短冊状試験片(50 mm x 5 mm x 2 mm)に切り出した試験片を用いた。試験条件としては窒素雰囲気下において、測定温度領域  $T = -100 \sim 220$  °C, 昇温速度 2 °C/min, 周波数  $f = 1$  Hz, およびひずみ振幅  $\gamma = 0.05$  %で試験を行い、貯蔵弾性率  $E'$ , 損失弾性率  $E''$ , および損失正接 ( $\tan \delta = \text{損失弾性率 } E'' / \text{貯蔵弾性率 } E'$ )を評価した。ただし、同一試料において3回測定し、その平均値を実験値とした。

#### (6) トライボロジー的性質

トライボロジー的性質はリングオンプレート型すべり摩耗試験機(EFM-III-E, (株)オリエンテック)を用いて、一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験、およびステップロード法による限界  $pv$  (pressure  $p$  x velocity  $v$ ) 値試験の2種類により評価した。

すべり摩耗試験は JIS K 7218-A に準拠し、樹脂試験片は射出成形により成形した平板試験片(30 mm x 30 mm x 3 mm)を用い、金属相手材は機械構造用炭素鋼(S45C)製リング( $\phi 20$  mm x  $\phi 25.6$  mm x 15 mm, みかけの接触面積  $A_a = 2$  cm<sup>2</sup>)を用い、試験条件は垂直荷重  $P = 50$  N, すべり速

度  $v = 0.2 \text{ m/s}$ , およびすべり距離  $L = 600 \text{ m}$  とし, 室温・大気中・無潤滑下にて測定した. なお, 樹脂試験片および金属相手材は試験前の表面状態を一定(算術平均粗さ  $Ra = 0.4 \mu\text{m}$ )に調整するため, 予め樹脂試験片および金属相手材の表面を耐水研磨紙(cc#240 および cc#800)により研磨した. 評価に用いた摩擦係数  $\mu$  は摩擦係数が安定した定常状態になったすべり距離  $L = 400 \sim 600 \text{ m}$  における平均値により算出し, また比摩耗量  $V_s$  は試験前後の質量差により算出したものである. ただし, 同一試料において 3 回測定し, その平均値を実験値とした. また, 摩擦摩耗メカニズムを解明するために, すべり摩耗試験後の相手材表面, 摩擦面および摩耗粉を SEM により観察した. さらに樹脂摩擦面については形状測定レーザマイクロスコップ(VK-X200, (株)キーエンス)も用いて観察した.

一方, ステップロード法による限界  $pv$  値試験は, すべり摩耗試験と同じリングオンプレート型すべり摩耗試験機を用い, 初期荷重  $P_0 = 50\text{N}$ , 一定時間(3 min)ごとに荷重を 25 N ずつ上昇させるステップロード( $P_s = 25 \text{ N/3 min}$ ), および 3 種類のすべり速度  $v = 0.3, 0.4$ , および  $0.5\text{m/s}$  で測定した. ただし, 樹脂試験片が熔融, 異常摩耗, 焼き付きもしくは破壊した場合はその荷重で試験を終了させ, その試験終了時の荷重から 1 ステップ前の荷重を限界荷重  $P_{lim}$  とし,  $P_{lim}$  を樹脂試験片と相手材のみかけの接触面積( $A_a = 2 \text{ cm}^2$ )で除した面圧を限界面圧  $p$  とした. この  $p$  とすべり速度  $v$  の積から限界  $pv$  値を算出した. ただし, 同一試料において 3 回測定し, その平均値を実験値とした. なお, 試験中の摩擦面温度および熔融しているかどうかを確認するために, 金属相手材表面より 1 mm の高さに穴を設け, 熱電対を取り付け温度測定による確認も行った. 本研究に用いたリングオンプレート型すべり摩耗試験機を Fig. 2.14 に, リングオンプレート型すべり摩耗試験機の模式図を Fig. 2.15 に, および形状測定レーザマイクロスコップを Fig. 2.16 に示す.

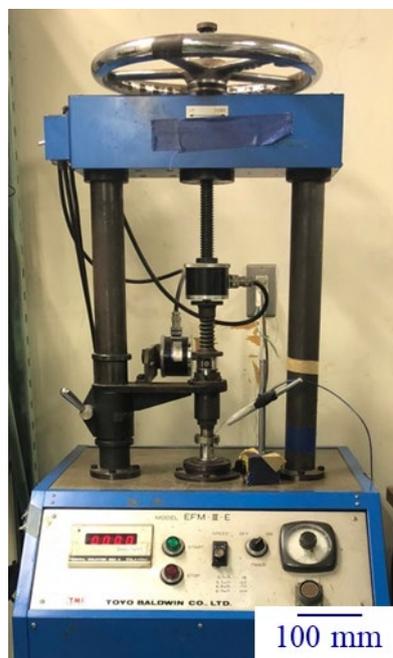


Fig. 2.14 Ring-on-plate type sliding tester (EFM-III-E, Orientec, Co. Ltd.)

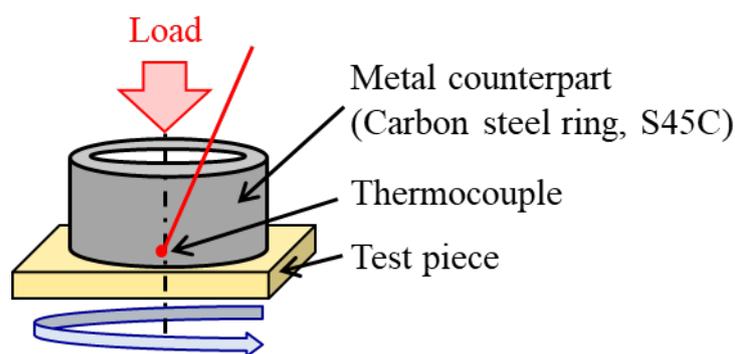


Fig. 2.15 Schematic diagram of ring-on-plate type sliding tester



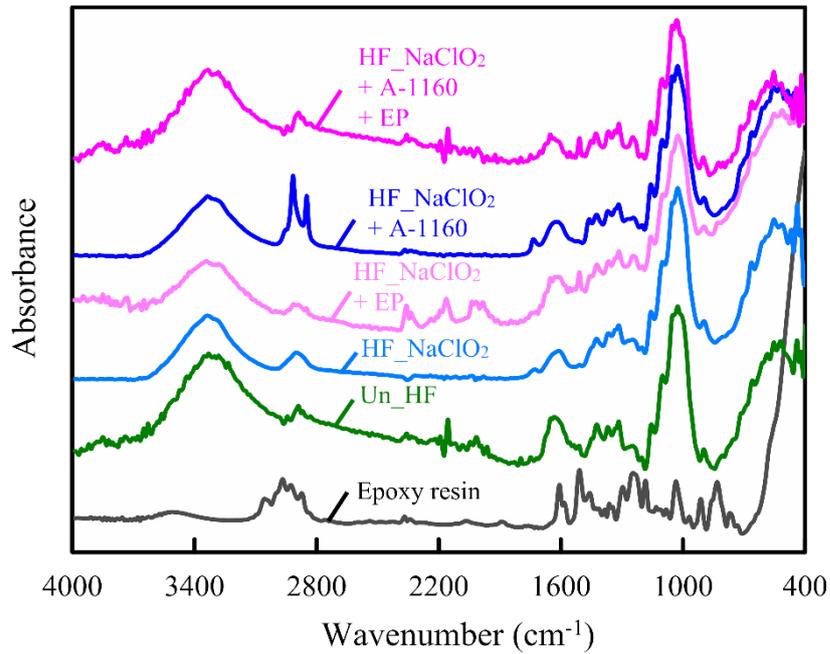
Fig. 2.16 Three-dimensional laser scanning confocal microscope (VK-X200, Keyence Corp.)

## 2.3 実験結果と考察

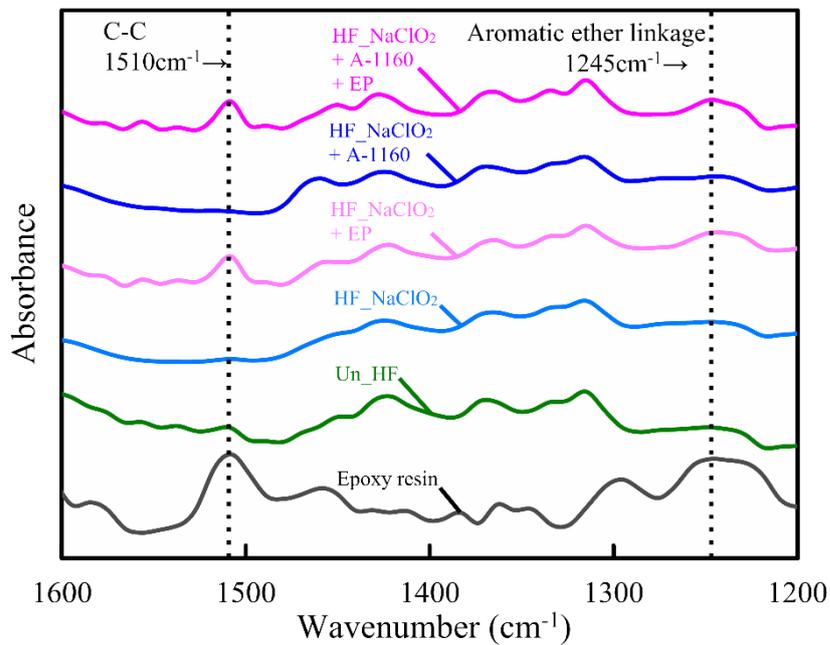
### 2.3.1 フーリエ変換型赤外分光法を用いた麻繊維の表面分析

本節では各種表面処理を施したヘンプ麻繊維(HF)について、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いた繊維表面分析結果について論じる。Fig. 2.17 に各種表面処理を施した HF の FT-IR スペクトルを示す。ただし、Fig. 2.17(a)は  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 、および Fig. 2.17(b)は  $1600 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  の拡大図である。なお、比較として未処理の HF (Un\_HF) およびエポキシ樹脂の結果も併せて同図に示す。表面未処理系の麻繊維(Un\_HF)の FT-IR スペクトルではセルロース、ヘミセルロース、およびリグニン由来などの複数のピークが認められる。具体的には、 $1162 \text{ cm}^{-1}$  ではセルロースおよびヘミセルロースの C-O-C 逆対称伸縮、 $1400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  では  $\text{CH}_2$  結合由来の伸縮振動、 $1610 \text{ cm}^{-1}$  ではリグニンのベンゼン環の C-C 由来の伸縮振動、 $1730 \text{ cm}^{-1}$  ではヘミセルロースの C=O 伸縮振動、 $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$  ではワックス成分の  $\text{CH}_2$  伸縮振動および多糖類の C-H 伸縮振動、さらに  $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  では多糖類の OH 伸縮振動である<sup>1,7,27-29</sup>。筆者らの研究室における先行研究でも報告されているように、 $1400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1616 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1730 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 、および  $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  のピークは、亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_2$ )水溶液を用いたアルカリ処理を施すことにより消失する。しか

も  $\text{NaClO}_2$  は水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 水溶液を用いたアルカリ処理よりも HF に対する攻撃性が高く、HF 繊維束からより多くのリグニン、ワックスおよびヘミセルロースを除去すること、また同時に HF 表面に OH 基をより多く置換することができる。



(a) 4000~400  $\text{cm}^{-1}$



(b) 1600~1200  $\text{cm}^{-1}$

Fig. 2.17 FT-IR spectra of various surface-treated HF.

一方、ウレイドシランカップリング剤(A-1160)を用いた表面処理系の FT-IR スペクトルでは、1730  $\text{cm}^{-1}$  に C=O 伸縮振動、2850  $\text{cm}^{-1}$  および 2910  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{CH}_2$  結合由来の伸縮振動、および 3200~3600  $\text{cm}^{-1}$  に OH 伸縮振動に起因するピークが認められる。NaClO<sub>2</sub> 処理のみを施した系ではこれらのピーク(1710  $\text{cm}^{-1}$ , 2850  $\text{cm}^{-1}$ , および 2910  $\text{cm}^{-1}$ )は存在しないことから、A-1160 を用いて表面処理を行った場合に、表面に A-1160 が存在することを示す。ちなみに、Sawpan ら<sup>29)</sup>、Valadez-Gonzalez ら<sup>25)</sup>、および Pothan ら<sup>30)</sup>は、708  $\text{cm}^{-1}$  に-Si-O-Si-由来の対称伸縮振動、780  $\text{cm}^{-1}$  に-Si-C-由来の対称伸縮振動、および 1203  $\text{cm}^{-1}$  に-Si-O-C-由来の対象伸縮振動に起因するピークを示すことにより繊維表面上のウレイドシランカップリング剤の存在を報告している。しかしながら、Sgriccia ら<sup>28)</sup>によっても報告されているように、繊維表面上に存在するシランカップリング剤の濃度は、FT-IR で検出するには小さすぎるため、本研究においてもすべてのピークを観察することはできなかったことが考えられる。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の FT-IR スペクトルではいくつかの明らかなピークが現れており、特に 2 つの大きな明確なピークが認められる。第 1 のピークとしては 1245  $\text{cm}^{-1}$  の芳香族エーテル結合の逆対称伸縮振動に由来するものであり、第 2 のピークとしては 1510  $\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環の C-C 伸縮振動に由来するものである<sup>32)</sup>。一方、これらエポキシ樹脂を示す特有なピークは、HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP 処理系および HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+ EP 処理系のスペクトルにおいても観察され、HF のエポキシ樹脂で表面処理を施したことに起因するエポキシ樹脂の存在が示唆される。他方、これらのエポキシ樹脂由来によるピークは、エポキシ樹脂処理を行っていない HF\_NaClO<sub>2</sub> 処理系および HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 処理系では認められないことから、本研究で用いた HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP 処理系および HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+ EP 処理系のように、NaClO<sub>2</sub> を用いたアルカリ処理後、あるいは NaClO<sub>2</sub> を用いたアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤(A-1160)を用いた表面処理後の HF に対して、エポキシ樹脂を用いた表面処理法が有効であることがわかる。

### 2.3.2 バイオマス複合材料のモルフォロジー観察

本節では、各種表面処理を施したヘンプ麻繊維(HF)強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)における HF と PA1010 間の界面相互作用やバイオマス複合材料中の繊維分散性などの材料内部構造を明らかにするために、各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料内部のモルフォロジー観察した結果について論じる。ただし、モルフォロジー観察に用いた破断面は液体窒素下で割断したものであり、それら破断面を SEM 観察したものである。

各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の破断面を SEM 観察した結果を Fig. 2.18 に示す。ただし、Fig. 2.18(a)は HF\_NaClO<sub>2</sub>, Fig. 2.18(b)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP, Fig. 2.18(c)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160, および Fig. 2.18(d)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP である。HF\_NaClO<sub>2</sub> の破断面(Fig. 2.18(a))における繊維表面は比較的きれい、かつ滑らかであり、HF に樹脂の付着はほとんど認められないことから、HF と PA1010 化学的および物理的な相互作用が乏しいことが示唆される。一方、HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP(Fig. 2.18(b)), HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160(Fig. 2.18(c)), および HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP(Fig. 2.18(d))の破断面においては、繊維表面に凹凸が多く存在し、かつ繊維表面に樹脂の付着も認められる。また、繊維と樹脂間にはボイド等も存在しないことがわかる。したがって、表面処理による物理的および化学的相互作用は良好なことが示唆される。特に、HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP(Fig.

2.18(d)の表面には、HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP (Fig. 2.18(b))および HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 (Fig. 2.18(c))と比較して、多くの樹脂の付着が認められる。このことから、アルカリ処理、ウレイドシラン処理およびエポキシ樹脂処理の3つを併用した系で最も HF/PA1010 間の界面接着性が高いことがわかる。これは、エポキシ樹脂中のエポキシ基、アルカリ処理を施した HF 表面上に存在するウレイドシランカップリング剤中のウレイド基、および PA1010 の末端基として存在するアミノ基およびカルボキシル基のような反応性の高い官能基間の化学反応によるものと考えられる。

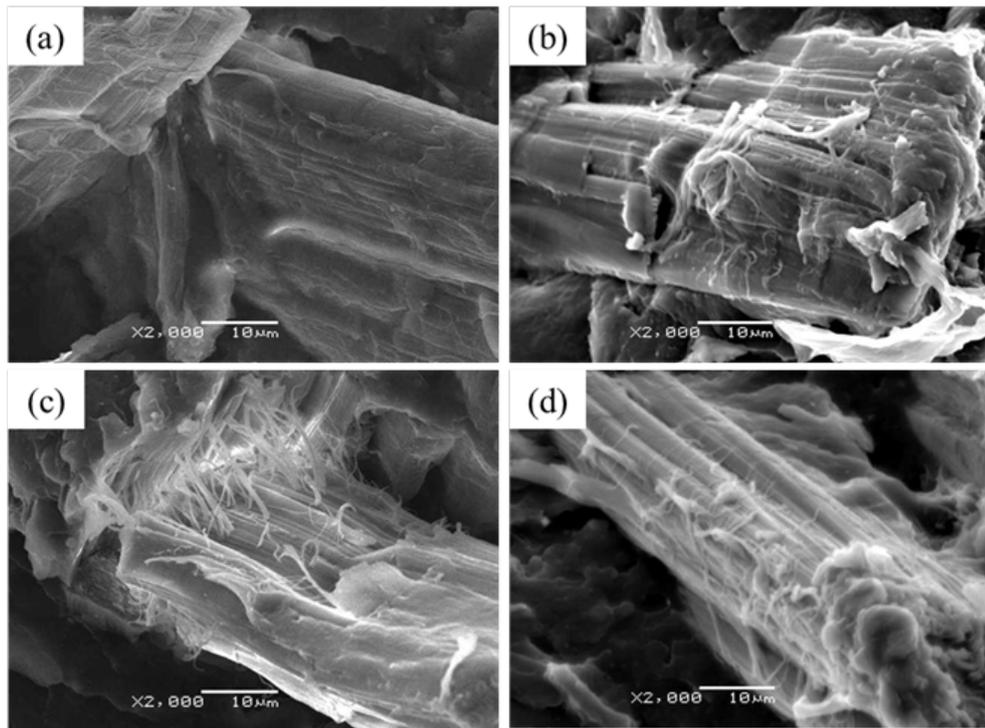


Fig. 2.18 SEM photographs of cryogenically fractured surface of various HF/PA1010 biomass composites: (a) HF\_NaClO<sub>2</sub>, (b) HF\_NaClO<sub>2</sub> + EP, (c) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160, and (d) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP.

次に、複合材料中の繊維分散状態の違いを明らかにするために、各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の研磨面を SEM 観察した結果を Fig. 2.19 に示す。ただし、Fig. 2.19(a)は HF\_NaClO<sub>2</sub>, Fig. 2.19(b)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP, Fig. 2.19(c)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160, および Fig. 2.19(d)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP である。バイオマス複合材料内の繊維分散状態は、HF\_NaClO<sub>2</sub> (Fig. 2.19(a)) < HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP (Fig. 2.19(b)) < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 (Fig. 2.19(c)) < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP (Fig. 2.19(d)) の順に良分散を示しており、繊維表面処理の種類によって異なる改善効果を示すことがわかる。特に、HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP (Fig. 2.19(d)) では最も良好な繊維分散状態を示しており、また繊維の凝集も認められず、3つの表面処理を組み合わせることは、繊維分散性の向上にも有効な繊維表面処理方法である。この繊維分散性は、HF の表面処理の種類の違いにより、複合材料を調整する二軸押出機を用いた熔融混練時における HF と PA1010 との界

面相互作用が変化に関係しており、特に、HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の3つの表面処理を併用した表面処理は、他の表面処理よりも HF と PA1010 の界面相互作用が強くなるためと考えられる。

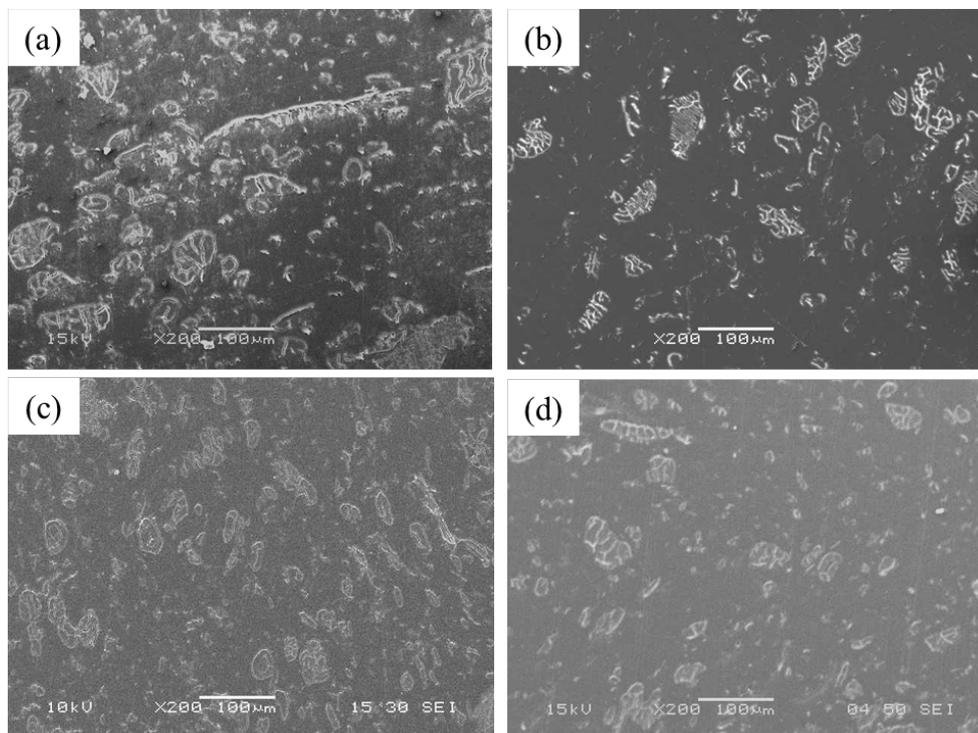


Fig. 2.19 SEM photographs of polished surface of various HF/PA1010 biomass composites: (a) HF\_NaClO<sub>2</sub>, (b) HF\_NaClO<sub>2</sub> + EP, (c) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160, and (d) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP.

### 2.3.3 熔融粘弾性に及ぼすエポキシ樹脂の影響

本節では各種表面処理を施したヘンプ麻繊維(HF)強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)の熔融粘弾性に及ぼすエポキシ樹脂の影響について論じる。振動流試験による熔融粘弾性を測定することは、バイオマス複合材料の流動成形時の基礎データの取得だけでなく、材料の内部構造やその変化を知ることができるものである<sup>32)</sup>。各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の熔融粘弾性における最も基本的な性質である角周波数 $\omega$ 依存性の代表例として、Fig. 2.20(a)に貯蔵弾性率 $G'$ と $\omega$ の関係を、Fig. 2.20(b)に損失弾性率 $G''$ と $\omega$ の関係を、および Fig. 2.20(c)に複素粘度 $|\eta^*|$ と $\omega$ の関係を示す。また、Fig. 2.20(a)の $G'$ - $\omega$ 曲線および Fig. 2.20(b)の $G''$ - $\omega$ 曲線の低 $\omega$ 領域(0.1~1 rad/s)および高 $\omega$ 領域(10~100 rad/s)におけるそれぞれの曲線の傾きを Table 2.1 に示す。一般的に(未充填の)高分子単体においては、線形粘弾性モデルでは、 $G'$ は $\omega^2$ に比例、すなわち $G'$ - $\omega$ 曲線の傾きは2を示すことが知られている<sup>33,34)</sup>。一方、各種繊維強化高分子複合材料の $G'$ - $\omega$ 曲線の傾きは2より小さくなり、特に低 $\omega$ 領域において、 $\omega$ に対してあまり $G'$ が変化しない、いわゆるゴム状第二平坦領域を示す<sup>33-36)</sup>。この現象は長時間緩和に由来するものであり、繊維強化高分子複合材料においては、複合材料中の繊維がつくりだすネットワーク構造、繊維分散性や繊維/樹脂間の界

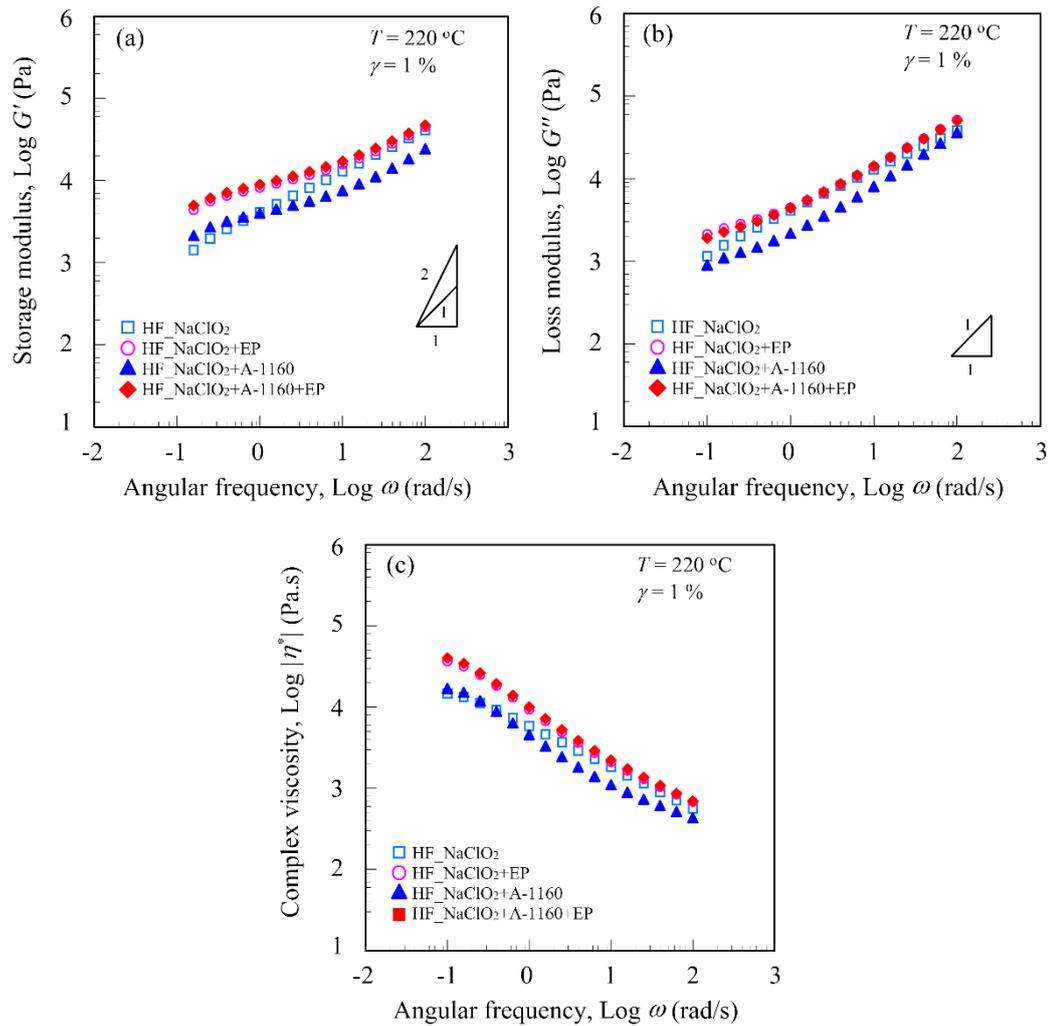


Fig. 2.20 Dynamic viscoelastic properties as a function of angular frequency for HF/PA1010 biomass composites: (a) Storage modulus, (b) Loss modulus, (c) Complex viscosity

面相互作用に起因していると考えられる。本研究においては、各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $G'$ - $\omega$  曲線は、傾きは 2 より小さくなり、かつ低 $\omega$ 領域において明確なゴム状第二平坦領域を示し、前述したような典型的な繊維強化高分子複合材料の挙動<sup>33,35,36</sup>を示す。低 $\omega$ 領域における各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $G'$ - $\omega$  の傾きは、 $\text{HF\_NaClO}_2 > \text{HF\_NaClO}_2+\text{A-1160} > \text{HF\_NaClO}_2+\text{EP} > \text{HF\_NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$  の順に小さくなる。したがって、表面処理の種類により複合材料中の内部構造が変化していることがわかる。一方、高 $\omega$ 領域における各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $G'$ - $\omega$  の傾きは 0.44~0.51 程度であり、表面処理の種類の違いにより若干の増減はあるものの、大きな変化は認められない。一般に、高 $\omega$ 領域における  $G'$  はマトリックスポリマーが支配的<sup>37</sup>であることが知られているが、繊維表面処理の違いによるマトリックスポリマーである PA1010 の変化はほとんどないことが考えられる。次に、損失弾性率  $G''$ - $\omega$  曲線について論じる。一般的には高分子単体における線形粘弾性モデルでは、 $G''$  は  $\omega$  に比例、すなわち  $G''$ - $\omega$  曲線の傾きは 1 を示す<sup>33,34</sup>。Fig. 2.20(b) に示す各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $G''$ - $\omega$  曲線の傾きは 1 よりも小さ

く、低 $\omega$ および高 $\omega$ 領域ともに、基本的には前述した  $G'-\omega$  とほとんど同様な傾向を示す。一方、各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の複素粘度 $|\eta^*|$ は、全ての $\omega$ 領域において $\omega$ の増加に伴い急速に低下する、いわゆるシエアシンニング効果を示し、また $|\eta^*|-\omega$ 曲線は $-45^\circ$ の傾きを有する。この挙動は、繊維強化複合材料における典型的な挙動であり、低 $\omega$ 領域においてみかけ上の降伏応力の存在を示している。また、 $|\eta^*|-\omega$ 曲線の全領域において、エポキシ樹脂処理を施さない系の $|\eta^*|$ よりもエポキシ樹脂処理を施した系の $|\eta^*|$ の方が高い値を示す。

Table 2.1 Slope of  $G'-\omega$  curves in Fig. 2.20 (a) and those of  $G''-\omega$  curves in Fig. 2.20(b); parameters are shown separately for low and high  $\omega$  regions.

	$G'-\omega$		$G''-\omega$	
	Low $\omega$	High $\omega$	Low $\omega$	High $\omega$
	(0.1-1 rad/s)	(10-100 rad/s)	(0.1-1 rad/s)	(10-100 rad/s)
HF_NaClO <sub>2</sub>	0.64	0.50	0.55	0.47
HF_NaClO <sub>2</sub> +EP	0.42	0.46	0.31	0.56
HF_NaClO <sub>2</sub> +A-1160	0.43	0.51	0.37	0.65
HF_NaClO <sub>2</sub> +A-1160+EP	0.38	0.44	0.36	0.55

### 2.3.4 熱的性質

各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の熱安定性に対する表面処理の影響を評価するために、これら各種バイオマス複合材料の熱重量測定 (TGA) について論じる。Fig. 2.21 に各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の温度  $T$  の関数としての重量変化 (TG 曲線) を示す。先行研究<sup>7)</sup>と同様に、各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の TG 曲線から2種類の大きな重量低下が認められる。1回目の重量低下は、HFの脱水と、リグニンやヘミセルロースの熱分解により、温度  $T=80\sim 200$  °C 間で発生する<sup>17)</sup>。特に、HF\_NaClO<sub>2</sub> が他の材料と比べて大きく低下している。これは、NaClO<sub>2</sub> を用いたアルカリ処理のみでは、リグニンやヘミセルロースなどの HF の副成分が残存するのに対し、ウレイドシランカップリング剤 (A-1160) やエポキシ樹脂処理を施した系 (HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP および HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP) では  $T=80\sim 200$  °C 間における重量低下が少ないことから、各種表面処理の被膜で HF が覆われ、リグニンやヘミセルロースなどの HF の副成分の熱劣化が抑制されるものと考えられる。一方、2回目の重量低下は HF 中のセルロースの分解により温度  $T=300$  °C 以上において発生し、しかも重量変化は 20%以上と大きく変化する Table 2.2 に各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の 10 wt.%および 15 wt.%低下時の温度を示す。これらの低下時の温度は HF\_NaClO<sub>2</sub> < HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の順に上昇する。これは、ウレイドシランカップリング剤 (A-1160) 処理を施すことで HF が保護されていることに起因し、熱分解温度が上昇するものと考えられる。さらにウレイドシランカップリング剤 (A-1160) 処理とエポキシ樹脂処理を併用することで、より熱分解温度が上昇する。

この傾向は Lu ら<sup>38)</sup>も同様に報告しており、例えば、ビニルシランカップリング剤処理を施した麻織

維強化高密度ポリエチレン (HDPE) 複合材料の熱安定性は、表面未処理系やアルカリ処理のみを施した系よりも高くなる。特に、ビニルシランカップリング剤処理によって麻繊維の表面が改質されるだけでなく、ビニルシランカップリング剤処理を施した麻繊維がマトリックス樹脂である HDPE と接触すると、シランカップリング剤中の有機官能基が HDPE と結合し、その結合強度が高まる。さらに、HDPE との相容性とともにより共有結合が強化されることで、複合材料の熱安定性が向上すると結論づけている。したがって、本研究で用いたウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた表面処理により HF と PA1010 の界面相互作用が増大し、熱安定性も向上すると考えられる。これらの結果から、エポキシ樹脂を用いた表面処理の前処理として、 $\text{NaClO}_2$  によるアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた表面処理を組み合わせる前処理が必要不可欠であることを示唆している。

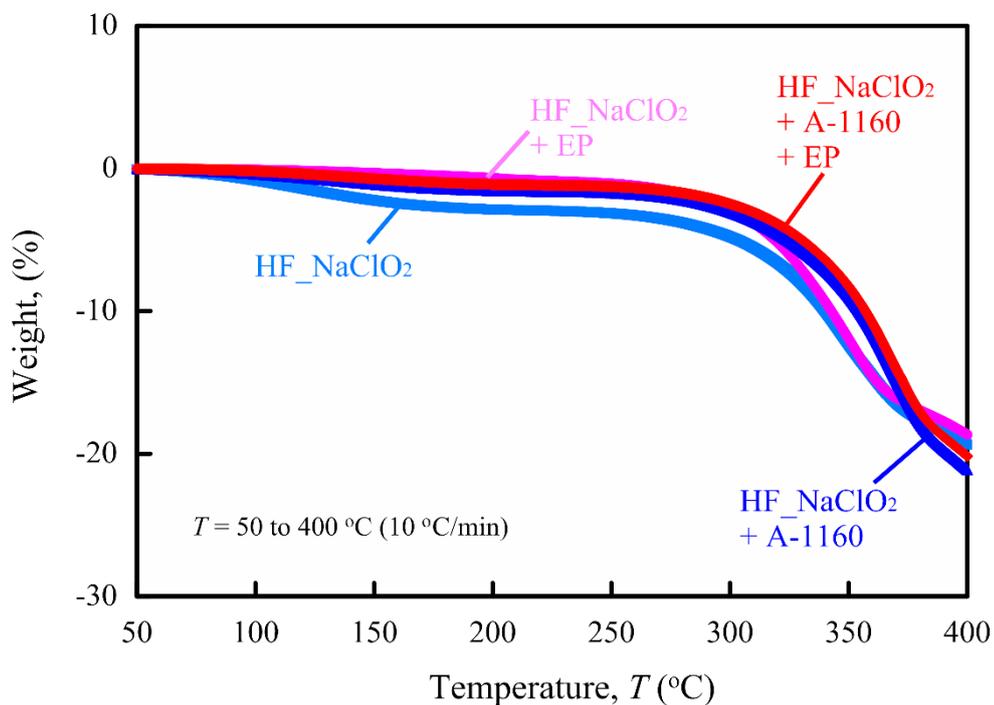


Fig. 2.21 Weight as a function of temperature  $T$  (thermogravimetric (TG) curve) of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

Table 2.2 Temperatures at 10 and 15 wt. % loss of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

Temperature (°C)	HF_NaClO <sub>2</sub>	HF_NaClO <sub>2</sub> +EP	HF_NaClO <sub>2</sub> +A-1160	HF_NaClO <sub>2</sub> +A-1160+EP
10 wt.% loss	340.1	342.9	354.1	357.2
15 wt.% loss	362.2	362.3	370.4	373.2

### 2.3.5 機械的性質

本節では、HF/PA1010 バイオマス複合材料の引張り特性、3 点曲げ特性およびデュロメータ硬さな

どの(静的)機械的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響について論じる。

(1) 引張り特性

各種表面処理を施したHF/PA1010バイオマス複合材料の引張り特性をFig. 2.22に示す。ただし、Fig. 2.22(a)は引張り強さ $\sigma$ 、Fig. 2.22(b)は引張り弾性率 $E_t$ 、およびFig. 2.22(c)は引張り破断伸び $\varepsilon_t$ である。 $\sigma$ および $E_t$ は、HF\_NaClO<sub>2</sub> < HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EPの順に上昇する。つまり、ウレイドシランカップリング剤(A-1160)処理やエポキシ樹脂処理によって物性が向上する。一方、 $\varepsilon_t$ は表面処理の組み合わせによって若干異なるものの、いずれもほぼ同程度の値である。

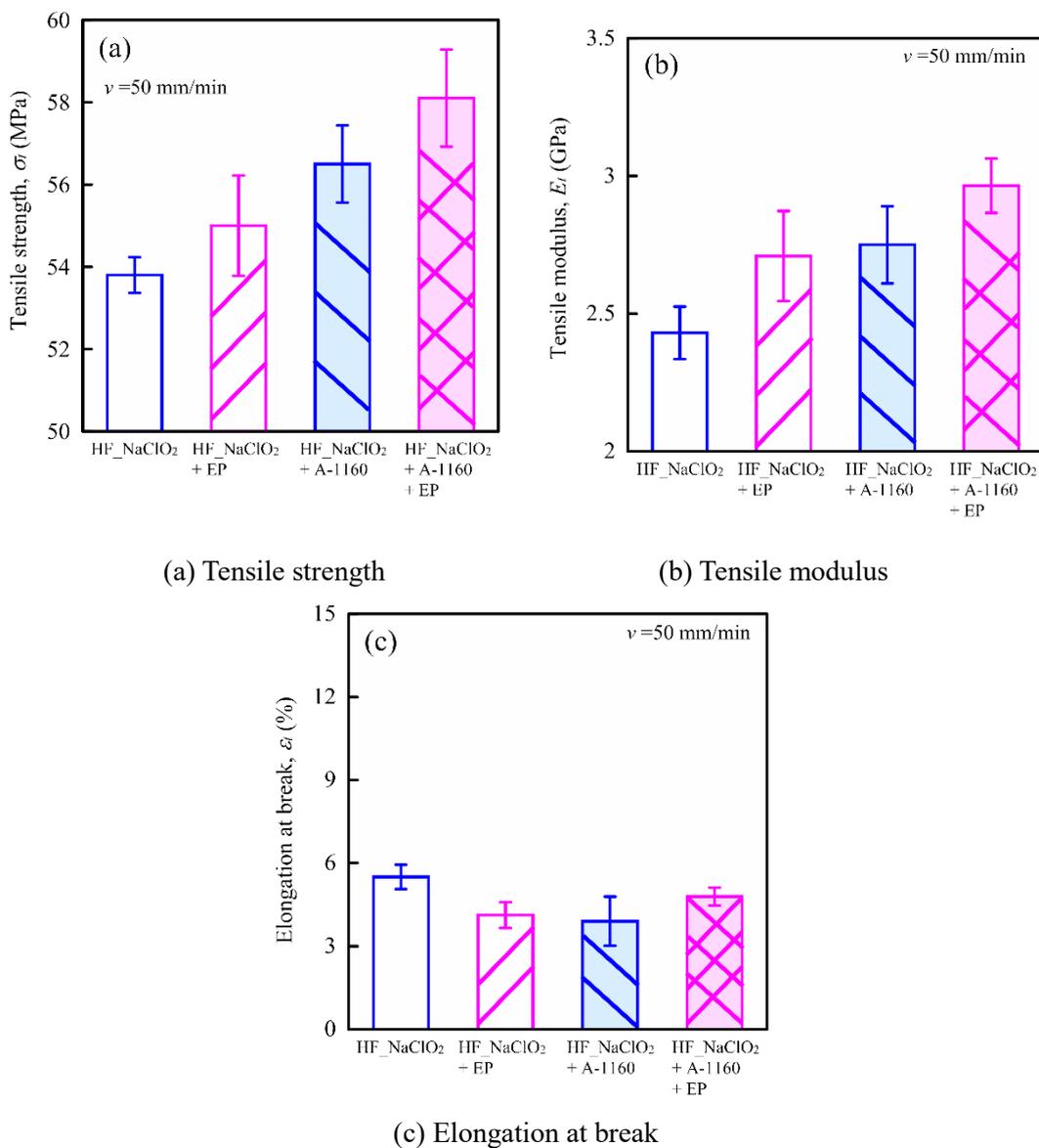


Fig. 2.22 Tensile properties of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) Tensile strength, (b) Tensile modulus and (c) Elongation at break

## (2) 曲げ特性

各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の 3 点曲げ特性を Fig. 2.23 に示す。ただし、Fig. 2.23(a)は曲げ強さ $\sigma_b$ 、および Fig. 2.23(b)は曲げ弾性率 $E_b$ である。 $\sigma_b$  および  $E_b$  は HF\_NaClO<sub>2</sub> < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 < HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の順に向上する。ただし、引張り特性とは異なる傾向を示す。

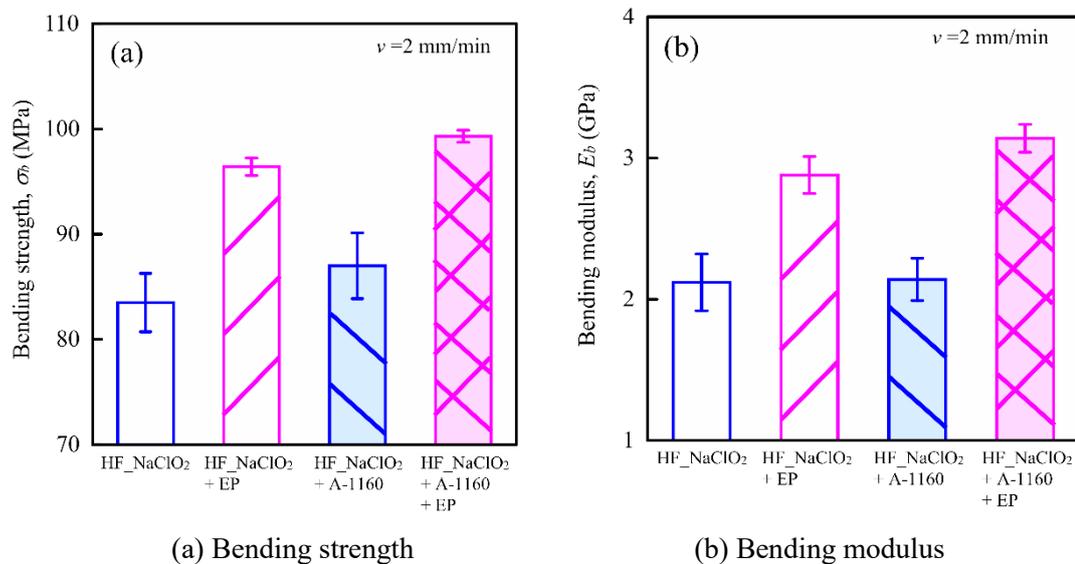


Fig. 2.23 Bending properties of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

## (3) デュロメータ硬さ特性

各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料のデュロメータ硬さ  $HDD$  を Fig. 2.24 に示す。HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 の  $HDD$  が若干高い値を示すものの、いずれもほぼ同程度の値を示し、表面処理による明確な差異は認められない。

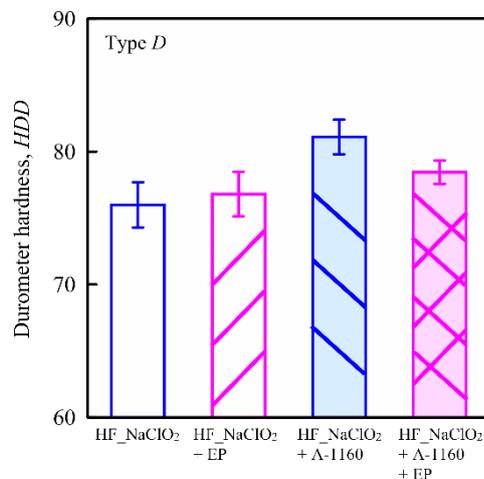


Fig. 2.24 Durometer hardness of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

これらの引張り特性、曲げ特性およびデュロメータ硬さなどの(静的)機械的性質の結果から、HF/PA1010 バイオマス複合材料の強度、剛性および硬さなどの機械的性質を向上させるためには、 $\text{NaClO}_2$ を用いたアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤(A-1160)処理を組み合わせた前処理を施した後にエポキシ樹脂(EP)処理を用いた表面処理を施した系(HF\_  $\text{NaClO}_2$ +A-1160+EP)が最も効果的であることがわかる。これは、表面処理の種類の違いにより、HF と PA1010 間の界面相互作用が変化するためと考える。具体的には、これらの界面相互作用は、HF\_  $\text{NaClO}_2$ +A-1160+EP の表面処理を施した HF と PA1010 間の化学反応の物理的相互作用の組合せであり、以下に示す①～④に示すメカニズムに基づいていると考えられる。

- ①  $\text{NaClO}_2$ を用いたアルカリ処理により、HF 表面からリグニン、ワックス、およびヘミセルロースなどの HF の副成分が除去されるとともに、表面粗さが荒くなり、また水酸基(-OH)も生成する。
- ② 一般的にシランカップリング剤はアルコキシシラン基を生成し、この基が加水分解後に、水酸基が豊富な繊維表面と反応することができる<sup>39)</sup>。  
したがって、本研究においても、HF は  $\text{NaClO}_2$ を用いたアルカリ処理を施した後、ウレイドシランカップリング剤(A-1160)のシラノール基と HF 表面の水酸基との縮合反応が発生しやすくなる。
- ③ 一方、A-1160 のウレイド基は、エポキシ樹脂中の水酸基やエポキシ基と水素結合を起こすことができる。これにより A-1160 とエポキシ樹脂の界面相互作用が強化され、2 相間の相溶性が向上する。
- ④ また、エポキシ樹脂中のエポキシ基と、PA1010 の末端基に存在する反応性の高いアミノ基やカルボキシル基との化学反応が発生しやすくなる。

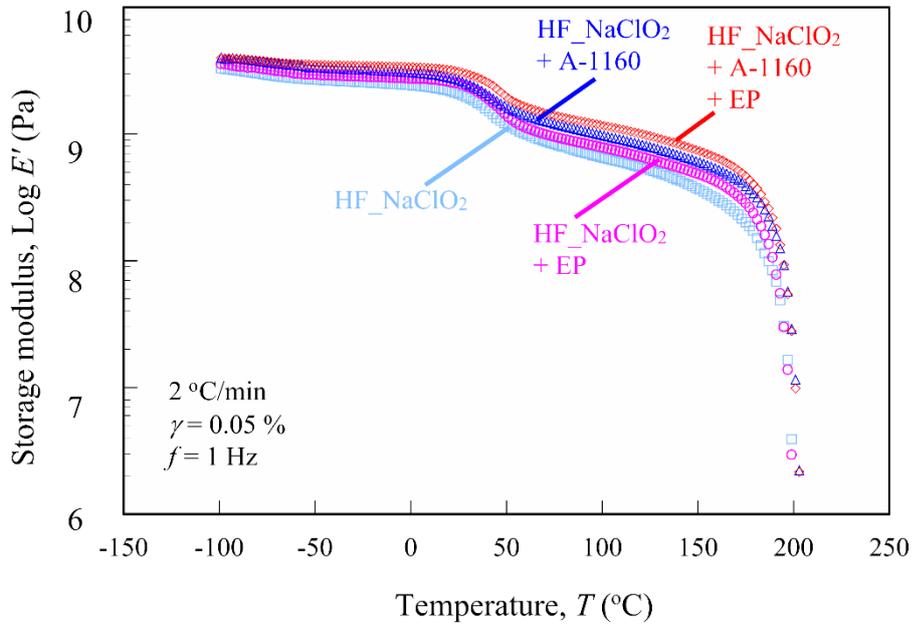
したがって、エポキシ樹脂処理は、前述①～④のメカニズムに基づき、HF と PA1010 の界面相互作用を変化させ、その結果、強度や弾性率などの機械的性質を著しく向上させるものと考えられる。

一方、引張りおよび曲げ特性に対する表面処理効果の違いは、それぞれの試験における変形モードの違いに起因していると考えられる。具体的には、引張り試験ではひずみと同じ方向に加わる力に対する引張り応力を測定するのに対し、3 点曲げ試験では引張り応力と圧縮応力からなる複合応力である曲げ応力を測定しており、また本研究で実施した試験では、異なる試験速度および試験片形状(試験片厚み)が用いられているため、異なる傾向を示したものと考えられる。しかしながら、現時点では詳細な理由を特定することは困難であり、継続した検討が必要と考えられる。

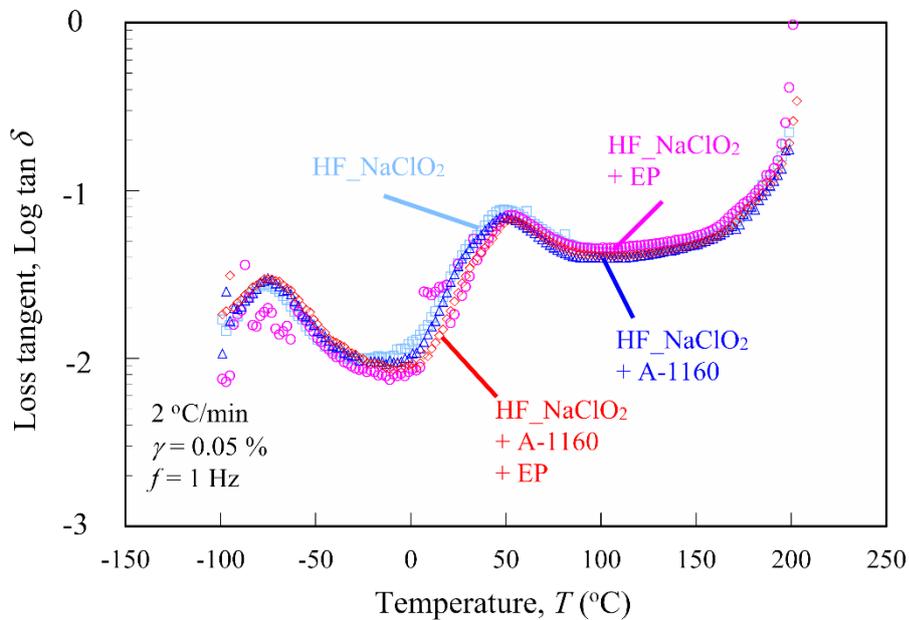
### 2.3.6 固体粘弾性に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響

各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の固体状態における動的粘弾性(固体粘弾性、動的機械分析、DMA)について論じる。各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の貯蔵弾性率  $E'$  および損失正接  $\tan \delta$  (=損失弾性率  $E''$ /貯蔵弾性率  $E'$ ) を温度  $T$  の関数としてプロットした温度分散を Fig. 2.25(a) および Fig. 2.25(b) に示す。各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E'$  は HF\_  $\text{NaClO}_2$  < HF\_  $\text{NaClO}_2$ +EP < HF\_  $\text{NaClO}_2$ +A-1160 < HF\_  $\text{NaClO}_2$ +A-1160+EP の順

に上昇し、特に HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の  $E'$  は測定したすべての温度範囲において最も高い値を示す。  $E'$  が高いほど高い剛性を示すことから、 HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP は他の表面処理よりも高剛性を示すことがわかる。 また、 PA1010 のガラス転移温度  $T_g$  に関連する  $T=40\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$  において、各種バイオマス複合材料の  $E'$  は急激に低下し、ガラス状態からゴム状態に変化する。 この変化から求め



(a) Storage modulus



(b) Loss tangent

Fig. 2.25 Dynamic mechanical analysis (DMA) curves as a function of temperature for various HF/PA1010 biomass composites: (a) storage modulus  $E'$  and (b) loss tangent  $\tan \delta$ .

た  $T_g$  は  $\text{HF\_NaClO}_2 < \text{HF\_NaClO}_2 + \text{EP} < \text{HF\_NaClO}_2 + \text{A-1160} < \text{HF\_NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$  の順に高温側にシフトする。したがって、表面処理の違いによって  $T_g$  は変化することがわかる。この温度シフトはエポキシ樹脂を用いた表面処理により、PA1010 の非晶部における分子鎖の運動性が変化するためと考えられる。このようなシフト変化は、他の表面処理を施した天然繊維強化樹脂系バイオマス複合材料の固体粘弾性に関する検討でも生じることが報告されている<sup>7,40-44)</sup>。

一方、 $\tan \delta$  の温度分散では2つの緩和ピークが認められる。高温側から第1のピークである  $T=40 \sim 70$  °C 間における主分散 ( $\alpha$ 緩和) は  $T_g$  に由来するものである。また、第2のピークである  $T=-90 \sim -60$  °C 間における緩和ピークは PA1010 分子鎖間の水素結合の緩和 (副分散) に由来する。この第2ピークは表面処理の違いによって異なり、エポキシ樹脂処理を用いた表面処理を施した系においては若干高温側にシフトするため、分子鎖の運動が抑制されていることが考えられる。

前節で議論した各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の静的機械特性と、本節で議論した動的機械特性 (固体粘弾性) の結果から、 $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた表面処理を組み合わせた前処理後に、エポキシ樹脂 (EP) を用いた表面処理を併用した表面処理 ( $\text{HF\_NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$ ) を施すことが、HF/PA1010 バイオマス複合材料の静的および動的機械的性質を向上させるために、最も効果的な表面処理方法であることが結論づけられる。これらの知見は、2.3.2 章のモルフォロジー観察でも述べたように、破断面観察結果 (Fig. 2.18) や鏡面研磨した破断面観察結果 (Fig. 2.19) で認められた複合材料の形態と一致している。エポキシ樹脂による表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の高い強度と弾性率は、HF と PA1010 間の界面相互作用の変化と、複合材料中の繊維分散の形態変化によるものと考えられる。

### 2.3.7 トライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響

#### (1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験

本節では各種表面処理を施したヘンプ麻繊維 (HF) 強化 PA1010 バイオマス複合材料 (HF/PA1010) の一定荷重 ( $P = 50 \text{ N}$ ) および一定速度 ( $v = 0.2 \text{ m/s}$ ) 下におけるすべり摩耗試験によるトライボロジー的性質について論じる。Fig. 2.26 に各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の摩擦係数  $\mu$  と比摩耗量  $V_s$  の関係を示す。ただし、摩擦係数はすべり距離 400 m から 600 m 区間の平均摩擦係数、また比摩耗量は試験前後の質量差から算出した値である。このグラフでは、左下に向かって摩擦・摩耗が減少しており、トライボマテリアルとして適用するためにはより左下方向になることが望まれる。各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $\mu$  は、 $\text{HF\_NaClO}_2 > \text{HF\_NaClO}_2 + \text{EP} > \text{HF\_NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP} > \text{HF\_NaClO}_2 + \text{A-1160}$  の順に低下する。一方、同バイオマス複合材料の  $V_s$  は  $\text{HF\_NaClO}_2 > \text{HF\_NaClO}_2 + \text{A-1160} > \text{HF\_NaClO}_2 + \text{EP} > \text{HF\_NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$  の順に低下する。つまり、 $\mu$  と  $V_s$  では異なる改善効果を示す。これらの結果から、HF の表面処理の種類の違いにより、摩擦摩耗メカニズムが変化するためと考えられる。特にエポキシ樹脂処理を施した系の  $V_s$  は顕著に低い値を示すことから、低摩耗への効果が認められる。

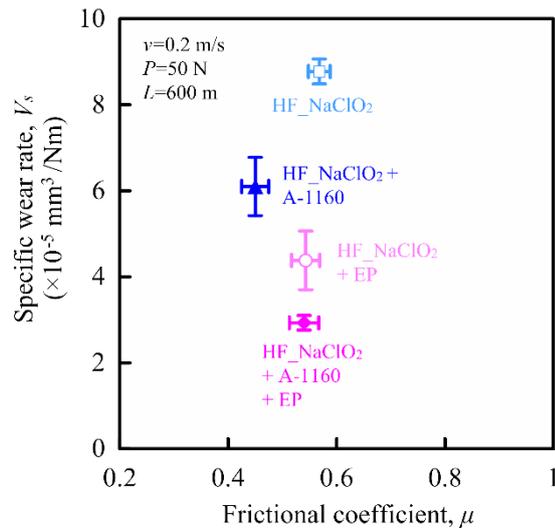


Fig. 2.26 Relationship between specific wear rate and frictional coefficient of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites ( $P = 50 \text{ N}$ ,  $v = 0.2 \text{ m/s}$ , and  $L = 600 \text{ m}$ ).

高分子複合材料のトライボロジー的性質は金属相手材表面に形成される移着膜、しゅう動面の削れ方や表面状態、および摩耗粉の大きさや形状などに強く影響を受ける。したがって、バイオマス樹脂系複合材料においても摩擦摩耗メカニズムを理解するためには、試験後のしゅう動面、摩耗粉、および相手材表面を観察することが必要不可欠である<sup>3,45,46</sup>。Fig. 2.27 に各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料のすべり摩耗試験前後の相手材（機械構造用炭素鋼 S45C）表面の SEM 画像（200 倍）を示す。ただし、Fig. 2.27(a)は試験前、Fig. 2.27(b)は HF\_NaClO<sub>2</sub>、Fig. 2.27(c)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP、Fig. 2.27(d)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160、および Fig. 2.27(e)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP である。試験前の金属相手材表面 (Fig. 2.16(a)) にはランダムな方向に研磨痕が認められる。これは、試験開始前に表面粗さ  $R_a = 0.4 \mu\text{m}$  一定となるように研磨紙により付与された研磨痕である。一方、試験後の相手材表面 (Fig. 2.16(b)~(e)) 上に形成される樹脂移着膜やその厚みは、HF 表面処理の種類により、異なることがわかる。基本的には金属相手材表面に形成された樹脂移着膜は薄く、かつ平滑である。移着膜のみかけの厚みは、前述したように、すべり摩耗試験前に金属相手材表面に付与した研磨痕の外観から判断することができる。具体的には、移着膜試験前の研磨により付与された研磨痕が鮮明に見えるほど移着膜は薄く、一方、移着膜が厚いほど研磨痕が目立たなくなる。Fig. 2.27 に示した画像から判断すると、樹脂移着膜の厚さは HF\_NaClO<sub>2</sub> > HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP > HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP > HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 の順に薄いことがわかる。また、すべての系において小さく薄い擦過痕が認められ、これらは試験前に付与された研磨痕が一部で残存しているためと考えられる。さらに、HF\_NaClO<sub>2</sub>、HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP、HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の相手材表面上に小さい摩耗粉の付着が認められる。これらの小さな摩耗粉の付着が  $\mu$  は比較的高くなる要因と考えられる。一方、HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 の相手材上への摩耗粉の付着はほとんど認められず、低い  $\mu$  を示す要因と考えられる。

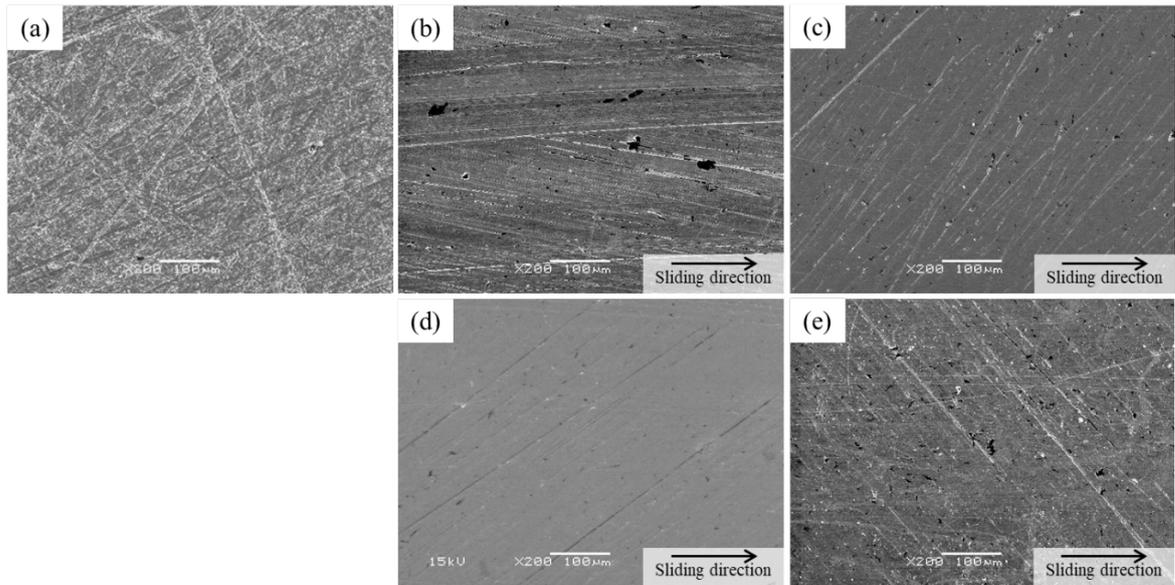


Fig. 2.27 SEM photographs of metallic counterface before and after sliding wear tests of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) before, (b) HF\_NaClO<sub>2</sub>, (c) HF\_NaClO<sub>2</sub> + EP, (d) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160, and (e) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP

次に、各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の摩耗粉の SEM 観察結果を Fig. 2.28 に示す。ただし、Fig. 2.28(a)は HF\_NaClO<sub>2</sub>、Fig. 2.28(b)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP、Fig. 2.28(c)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160、および Fig. 2.28(d)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP である。なお、摩耗粉は試験終了時にしゅう動面から採取したものである。摩耗粉の形状および大きさは、表面処理の種類によって異なることがわかる。HF\_NaClO<sub>2</sub> の摩耗粉 (Fig. 2.28(a)) は多くの細長いロール状摩耗粉と、いくつかの大きな鱗片状摩耗粉の混合物である。HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP の摩耗粉 (Fig. 2.28(b)) は多くの鱗片状摩耗粉とごく少量のロール状摩耗粉の混合物であるのに対し、HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 の摩耗粉 (Fig. 2.28(c)) は小さな細長いロール状と多くの鱗片状摩耗粉の混合物である。一方、HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の摩耗粉 (Fig. 2.28(d)) は大きな鱗片状のみ観察される。これらの結果より、HF/PA1010 バイオマス複合材料の摩耗粉形状と大きさは表面処理の種類により変化し、具体的にはウレイドシランカップリング剤 (A-1160) 処理およびエポキシ樹脂 (EP) 処理を施すことでロール状から鱗片状へと変化する。また、摩耗粉の大きさについては、HF\_NaClO<sub>2</sub> と比べて表面処理を施した系で大きくなるのがわかる。これらの差異は、HF 表面処理の種類に応じた摩擦摩耗メカニズムの変化が、HF と PA1010 間の良好な界面相互作用および複合材料中の繊維の良分散によって引き起こされるという仮定を支持するものと考えられる。

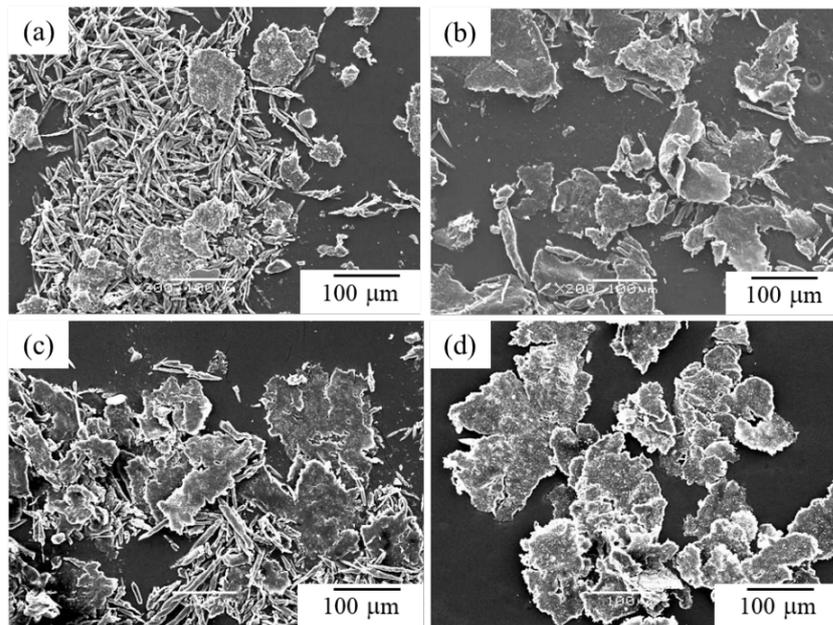


Fig. 2.28 SEM photographs of wear debris after sliding wear tests of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) HF\_NaClO<sub>2</sub>, (b) HF\_NaClO<sub>2</sub> + EP, (c) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160, and (d) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP

Fig. 2.29 は各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料のすべり摩耗試験終了後(すべり距離  $L=600$  m)の樹脂しゅう動面を形状測定レーザーマイクロスコープにて観察した 3 次元プロファイル画像を示す。ただし, Fig. 2.29(a)は HF\_NaClO<sub>2</sub>, Fig. 2.29(b)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP, Fig. 2.29(c)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160, および Fig. 2.29(d)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP である。3 次元プロファイル画像から各種バイオマス複合材料の摩耗痕深さと摩耗表面の粗さは, HF\_NaClO<sub>2</sub> > HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 > HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP > HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の順に低下する。Fig. 2.30 は各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料のすべり摩耗試験後のしゅう動面の SEM 観察結果である。ただし, Fig. 2.30(a)は HF\_NaClO<sub>2</sub>, Fig. 2.30(b)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP, Fig. 2.30(c)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160, および Fig. 2.30(d)は HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP である。これらのバイオマス複合材料のしゅう動面の形態は, 表面処理の種類の違いにより異なることがわかる。HF\_NaClO<sub>2</sub> のしゅう動面(Fig. 2.29(a)および 2.30(a))は, 非常に粗く, 凹凸のあるしゅう動面である。特に摩耗面と非摩耗面の境界には, 摩耗粉が堆積した摩耗壁が観察できるのが特徴である(Fig. 2.29(a))。さらに HF\_NaClO<sub>2</sub> のしゅう動面には無数の小さな摩耗痕があるものの, HF を明確に確認することができない(Fig. 2.30(a))。一方, HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 のしゅう動面(Fig. 2.29(c)および 2.30(c))は, HF\_NaClO<sub>2</sub> のしゅう動面よりも滑らかであり, しゅう動面上に HF が明確に現れている。ただし, 露出している HF は損傷しているのが特徴である。また, HF と PA1010 間にわずかな剥離が認められ, HF と PA1010 間の界面接着性が低いためと考えられる。それに対して, HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP のしゅう動面(Fig. 2.29(b)および 2.30(b))および HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP のしゅう動面(Fig. 2.29(d)および 2.30(d))は, 凹凸がほとんどなく, 非常に滑らかなしゅう動面が観察される。特に, HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の

しゅう動面上にも HF は明確に露出しており、しかも HF には大きな損傷が認められず、さらには HF と PA1010 間の界面にも亀裂等は認められない。これらのしゅう動面の違いにより、表面処理の種類の違いにより摩擦摩耗メカニズムが変化すること、特に、 $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$  処理を施すことにより、繊維/樹脂間の界面相互作用が強くなり、また複合材料中の繊維分散性が良好になるため、機械的性質だけでなく、摩耗特性も改善することが考えられる。これらの摩耗面の観察結果は、比摩耗量の顕著な改善を裏付けるものである。

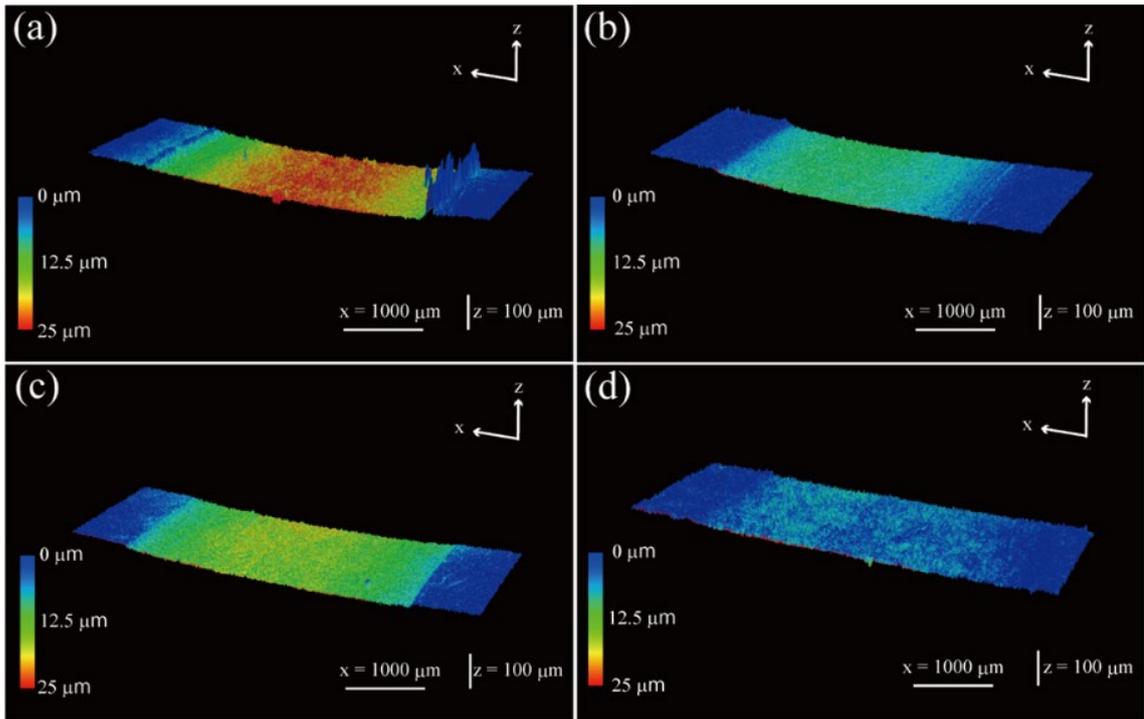


Fig. 2.29 Three-dimensional profiles of the worn surface of polymer composite specimens after the sliding wear test against carbon steel S45C of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) HF\_  $\text{NaClO}_2$ , (b) HF\_  $\text{NaClO}_2 + \text{EP}$ , (c) HF\_  $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160}$ , and (d) HF\_  $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$ .

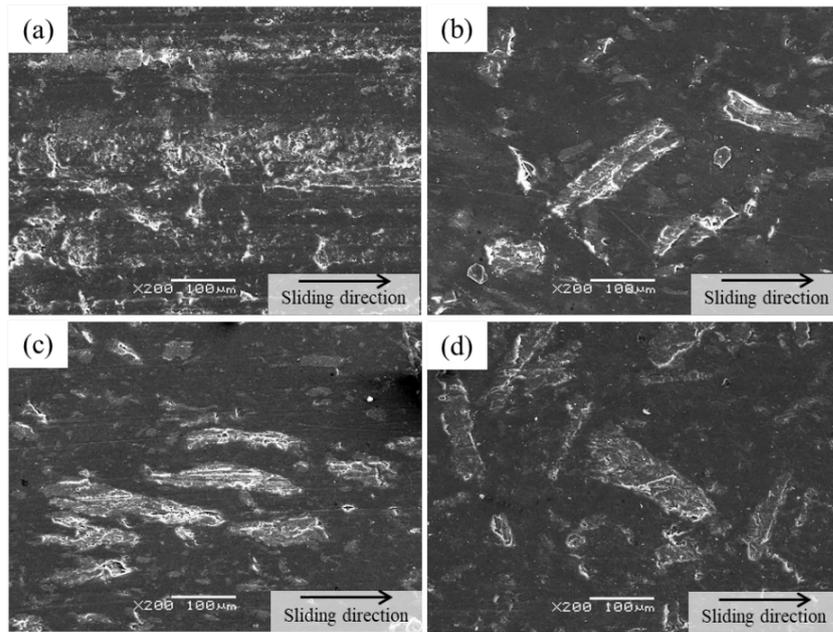


Fig. 2.30 SEM photographs of worn surface after sliding wear tests of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) HF\_NaClO<sub>2</sub>, (b) HF\_NaClO<sub>2</sub> + EP, (c) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160, and (d) HF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP

## (2) ステップロード法によるすべり摩耗試験

各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料のステップロード法によるすべり摩耗試験から求めた限界  $pv$  値(面圧  $p$  およびすべり速度  $v$  の積)について論じる. この限界  $pv$  値は, 荷重やすべり速度に耐えられなくなり材料が破壊や熔融する臨界運転条件を評価するための指標であり, トライボマテリアルの耐熱性や耐久性を定量化したとても重要な値である. Fig. 2.31 に各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料のステップロード法によるすべり摩耗試験結果である. ただし, Fig. 2.31(a)にみかけの限界面圧  $p$  とすべり速度  $v$  の関係, および Fig. 2.31(b)に限界  $pv$  値とすべり速度  $v$  の関係を示す. 各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $p$  は  $v$  の増加に伴い基本的には低下する傾向を示す.  $p$ - $v$  曲線(Fig. 2.31(a))は表面処理の種類によってシフトし, HF\_NaClO<sub>2</sub> < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160 < HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP < HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP の順に右上方向に上昇する. 一方, 各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料  $pv$  と  $v$  の関係については, 表面処理の種類によって異なる傾向を示す. エポキシ樹脂処理を施していない系(HF\_NaClO<sub>2</sub> および HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160)は  $v$  の増加による  $pv$  の変化はほとんどなく, ほぼ一定値を示すのに対して, HF\_NaClO<sub>2</sub>+EP は  $v$  の増加に伴い  $pv$  が上昇し, 一方, HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP は  $v=0.4$  m/s で極小値をとるような挙動を示す. 特に, HF\_NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP は高速度下において高い値を示すことから, 3 種類の表面処理を併用することが最も HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $pv$  値を改善することがわかる. これらの傾向は前述した 3 点曲げ試験と同様な傾向を示す. 一般的に, 限界  $pv$  値は複合材料の剛性(耐荷重能や変形抵抗性)と密接な関係があることが知られている<sup>26,47</sup>. 本研究における限界  $pv$  値の改善は, 繊維表面処理の種類の違いにより, HF と PA1010 間の界面相互作用

用および複合材料中における繊維分散性が変化し、その結果、摩擦摩耗メカニズムが変化するためと考えられる。

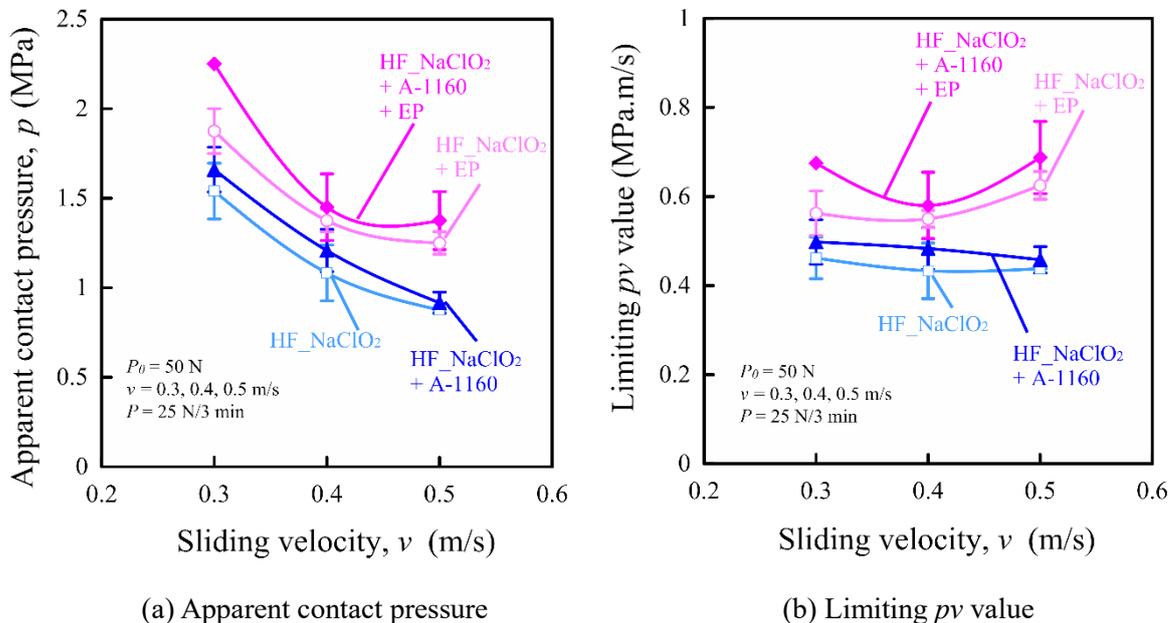


Fig. 2.31 (a) Apparent contact pressure and (b) limiting  $pv$  value as a function of sliding velocity for various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

## 2.4 結言

本章では総非可食植物由来材料を用いた新たな高分子トラボマテリアルの開発を目的に、ヘンプ麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響について実験的に検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) ヘンプ麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)の引張り強さ, 引張り弾性率, 曲げ強さ, 曲げ弾性率, およびデュロメータ硬さなどの機械的性質は, エポキシ樹脂を用いた表面処理によって改善すること。
- (2) 一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験において, HF/PA1010 バイオマス複合材料の比摩耗量はエポキシ樹脂を用いた表面処理により著しく改善するものの, 同材料の摩擦係数はエポキシ樹脂を用いた表面処理よりもウレイドシラン処理を施した系の方が低い値を示すこと。
- (3) 一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験後の金属相手材, 摩耗粉, しゅう動面の形態は, 繊維表面処理の種類によって異なること. これらの違いは HF と PA1010 間の界面相互作用および複合材料中の HF 分散状態に起因し, 表面処理の種類により摩擦摩耗メカニズムが変化するためと考えられる。
- (4) ステップロード法によって求めた HF/PA1010 バイオマス複合材料の限界  $pv$  値は, エポキシ樹脂

脂処理を施すことで改善すること。これらの改質効果は同バイオマス複合材料の曲げ特性，特に剛性の改質と同様な傾向であること。

- (5) 特に，エポキシ樹脂処理の前処理として， $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理のみよりも， $\text{NaClO}_2$  を用いたよるアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理を組み合わせた前処理 ( $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160}$ ) の方が，HF/PA1010 バイオマス複合材料の熱特性，強度，比摩耗率，限界  $p_v$  値を向上できること。
- (6) 結論として， $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理およびウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理を施した後，エポキシ樹脂 (EP) を用いた表面処理を施した系 ( $\text{NaClO}_2 + \text{A-1160} + \text{EP}$ ) が，HF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質を向上させるのに最も有効であること。

(参考文献)

- 1) Chand, N. and Fahim, M.: Tribology of Natural Fiber Polymer Composites, 1st ed., Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2008, pp. 1–205.
- 2) Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P. and Sain, M.: “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010”, Progress in Polymer Science, Vol. 37, pp.1552–1596 (2012)
- 3) Nishitani, Y., Kajiyama, T. and Yamanaka, T.: “Effect of silane coupling agent on tribological properties of hemp fiber-reinforced plant-derived polyamide 1010 biomass composites”, Materials, Vol. 10, 1040 (2017)
- 4) Tanasa, F., Zanoaga, M., Teaca, C.-A., Nechifor, M. and Shahzad, A.: “Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications—A review. I. Methods of modification”, Polymer Composites., Vol. 41, pp.5–31 (2020)
- 5) Yilmaz, N.D., Powell, N.B., Banks-Lee, P. and Michielsen, S.: “Hemp-Fiber based nonwoven composites: Effects of alkalization on sound absorption performance”, Fibers and Polymers, Vol. 13, pp.915–922 (2012)
- 6) Wei, L. and McDonald, A.G.: “A review on grafting of biofibers for biocomposites”, Materials, Vol. 9, 303 (2016)
- 7) Nishitani, Y., Yamanaka, T., Kajiyama, T. and Kitano, T. Thermal properties of hemp fiber reinforced plantderived polyamide biomass composites and their dynamic viscoelastic properties in molten state. In Viscoelastic and Viscoplastic Materials, El-Amin, M., Ed., InTech: Rijeka, Croatia, 2016, pp. 53–79.
- 8) Sreekala, M.S. and Thomas, S.: “Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres”, Composites Science and Technology, Vol. 63, No. 6, pp.861–869 (2003)
- 9) Mishra, S., Naik, J.B. and Patil, Y.P.: “The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant-fiber-reinforced novolac composites”, Composites Science and Technology, Vol. 60, pp.1729–1735 (2000)

- 10) Kajiyama, T., Yamanaka, T., Kawasaki, K., Sugawara, N. and Nishitani, Y.: Influence of maleic anhydride treatment on the tribological properties of hemp fiber reinforced plant-derived polyamide 1010 biomass composites. In Proceedings of the Polymer Processing Society 33rd Annual Meeting (PPS-33), Cancun, Mexico, 10–14 December 2017.
- 11) Pickering, K.L., Efendy, M.G.A. and Le, T.M.: “A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance.”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 83, pp.98–112 (2016)
- 12) Baltazar-y-Jimenez, A., Bistriz, M., Schulz, E. and Bismarck, A.: “Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres: Impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate”, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp.215–227 (2008)
- 13) Rahman, G.M.S., Mamun, M.A.A. and Khan, M.A.: “Effect of (Gamma)-Radiation on the physico-mechanical properties of grafted jute fabric reinforced polypropylene (PP) composites”, *Fibers and Polymer*, Vol. 15, pp.340–346 (2014)
- 14) El-Tayeb, N.S.M.: “A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composite for tribological applications”, *Wear*, Vol. 265, pp.223–235 (2008)
- 15) Omrani, E., Menezes, P.L. and Rohatgi, P.K.: “State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world”, *JESTECH*, Vol. 19, pp.717–736 (2016)
- 16) Nirmal, U., Yousif, B.F., Rilling, D. and Brevern, P.V.: “Effect of betelnut fibres treatment and contact conditions on adhesive wear and frictional performance of polyester composites”, *Wear*, Vol. 268, pp. 1354–1370 (2010)
- 17) Goriparthi, B.K., Suman, K.N.S. and Mohan Rao, N.: “Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 1800–1808 (2012)
- 18) Chand, N. and Dwivedi, U.K.: “Effect of coupling agent on abrasive wear behaviour of chopped jute fibre-reinforced polypropylene composites”, *Wear*, Vol. 261, pp. 1057–1063 (2006)
- 19) Chand, N. and Dwivedi, U.K.: “Sliding wear and friction characteristics of sisal fibre reinforced polyester composites: Effect of silane coupling agent and applied load”, *Polymer Composites*, Vol. 29, pp. 280–284 (2008)
- 20) Enciso, B., Abenojar, J. and Martínez, M.A.: “Effect of APPT treatment on mechanical properties and durability of green composites with woven flax”, *Materials*, Vol. 13, 4762 (2020)
- 21) Liu, Y., Xie, J., Wu, N., Wang, L., Ma, Y. and Tong, J.: “Influence of silane treatment on the mechanical, tribological and morphological properties of corn stalk fiber reinforced polymer composites”, *Tribology International*, Vol. 131, pp. 398–405 (2019)
- 22) Chandgude, S. and Salunkhe, S.: “Biofiber-Reinforced polymeric hybrid composites: An overview on mechanical and tribological performance”, *Polymer Composites*, Vol. 41, pp. 3908–3939 (2020)
- 23) Paul, R., Gouda, K. and Bhowmik, S.: “Effect of Different constraint on tribological behaviour of

- natural fibre/filler reinforced polymeric composites: A review”, *Silicon*, Vol. 13, pp. 2785-2807 (2020)
- 24) Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N. and Dufresne, A.: “Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading”, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 7-8, pp.1627-1639 (2007)
  - 25) Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R. and Herrera-Franco P.J.: “Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 30, No. 3, pp.321 - 331 (1999)
  - 26) 西谷要介, 向田準, 梶山哲人, “麻纖維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼすアルカリ処理の影響材料技術”, 39, 1-9 (2021)
  - 27) Le Troedec, M., Sedan, D., Peyratout, C., Bonnet, J.P., Smith, A., Guinebretiere, R., Gloaguen, V. and Krausz, P.: “Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp.514-522 (2008)
  - 28) Sgriccia, N., Hawley, M.C., and Misra, M.: “Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp. 1632-1637 (2008)
  - 29) Sawpan, M.A., Pickering, K.L. and Fernyhough, A.: “Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, pp. 888-895 (2011)
  - 30) Pothan, L.A., Bellman, C., Kailas, L., Thomas, S.: “Influence of chemical treatments on the electrokinetic properties of cellulose fibres”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 16, pp. 157-178 (2002)
  - 31) Nishioka, T. and Housaki, T. A: *Guide on Plastic Analysis*, Maruzen Publishing Co., Ltd.: Tokyo, Japan, 2011, pp. 213–224. ISBN978-462-108-444-1
  - 32) 西谷要介, 関口勇, 石井千春, 北野武, *材料技術*, 2010, 28, 135-145.
  - 33) Han, C.D.: “*Rheology and Processing of Polymeric Materials, Volume 1, Polymer Rheology*”, Oxford University Press, New York, 2007.
  - 34) Ferry, J.D.: “*Viscoelastic properties of polymers, 3rd ed.*”, John Wiley & Sons, Incorporated, New York, 1980.
  - 35) Kitano, T., Kataoka, T. and Nagatsuka, Y.: “Dynamic flow properties of vinylon fibre and glass fiber reinforced polyethylene melts”, *Rheologica Acta*, Vol. 23, No. 4, pp. 408-416 (1984)
  - 36) Hashmi, S.A.R., Kitano, T. and Chand, N.: “Dynamic Viscoelasticity of Hybrid Kevlar and Glass Fiber Reinforced LLDPE in the Molten State”, *Polymer Composites*, Vol. 23, No. 4, pp.500-509 (2002)
  - 37) Durmus, A., Durmus, A. and Durmus, C.W.: “Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology”, *Polymer*, Vol. 48, No. 15, pp. 4492–4502 (2007)

- 38) Lu, N. and Oza, S.: “Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 44, No. 1, pp. 484–490 (2013)
- 39) Gironès, J., Méndez, J.A., Boufi, S., Vilaseca, F., and Mutjé, P.: “Effect of silane coupling agents on the properties of pine fibers/polypropylene composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, pp. 3706–3717 (2007)
- 40) Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K. and Misra, M.: “Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers”, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 424–432 (2008)
- 41) Suresh Kumar, S.M., Duraibabu, D. and Subramanian, K.: “Studies on mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of untreated (raw) and treated coconut sheath fiber reinforced epoxy composites”, *Materials and Design*, Vol. 59, pp. 63–69 (2014)
- 42) Mohanty, S., Verma, S.K. and Nayak, S.K.: “Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 538–547 (2006)
- 43) Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H. and Li, Y.: “Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 499–505 (2010)
- 44) Etaati, A., Pather, S., Fang, Z. and Wang, H.: “The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 62, pp. 19–28 (2014)
- 45) Bahadur, S.: “The development of transfer layers and their role in polymer tribology”, *Wear*, Vol. 245, pp. 92–99 (2000)
- 46) Nishitani, Y., Yamada, Y., Ishii, C., Sekiguchi, I. and Kitano, T.: “Effects of addition of functionalized SEBS on rheological, mechanical, and tribological properties of polyamide 6 nanocomposites”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 50, pp. 100–112 (2010)
- 47) Song, F., Wang, Q. and Wang, T.: “The effects of crystallinity on the mechanical properties and the limiting PV, (pressure x velocity) value of PTFE”, *Tribology International*, Vol. 93, pp. 1-10 (2016)

### 第3章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響

#### 3.1 緒言

樹脂系複合材料の強化繊維として天然繊維の1種である麻繊維を用いることは、より高い植物由来度(バイオマス度)を維持するために必要であり、注目されている<sup>1-4)</sup>。例えば、Bachtiarらは、サトウキビ繊維にアルカリ処理<sup>5)</sup>、Sepeらはヘンプ麻繊維にアルカリ処理またはシランカップリング剤処理<sup>6)</sup>、などの検討がある。しかしながらその多くは、表面処理方法に対して1種類の繊維について検討している事例であるため、複数の麻繊維に対して繊維種の違いを検討している例は少なく、不明な点が多いのが現状である。本論文においても第2章において、麻繊維強化ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理について検討し、ヘンプ麻繊維にエポキシ樹脂処理を施すことで同バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質が向上することを明らかにした。しかしながら、ヘンプ麻のみの検討のため、それ以外の麻繊維に対するエポキシ樹脂処理が麻繊維強化 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす影響は不明である。

麻繊維は天然繊維の1種であり、他の天然繊維としては羊毛および絹などの動物繊維、綿および麻などの植物繊維が存在する。植物繊維のなかでも麻繊維は耐熱性が高いため、特に母材である PA1010 はエンジニアプラスチックであることから汎用プラスチックと比べて融点が高く、成形温度を上昇させる必要があるが、麻繊維はその場合でも強化繊維として用いることができる。麻繊維の種類は様々あり、マニラ麻(Abaca fiber, AF)、リネン麻(Flax fiber, FF)、大麻(Hemp fiber, HF)、黄麻(Jute fiber, JF)、苧麻(Ramie fiber, RF)、およびサイザル麻(Sisal fiber, SF)などが存在し、それぞれ異なる特徴を有する。FF, HF, JF, および RF は植物の茎から採取される靱皮繊維、AF および SF は植物の葉から採取される葉脈繊維である。Table 3.1 に各種天然繊維の化学配合内訳を示す<sup>4)</sup>。繊維種によって繊維に含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニンおよびワックスの割合が異なる。そのため、第2章で検討した表面処理効果が各種繊維に及ぼす影響は異なることが考えられる。また、Table 3.2 に各種天然繊維の機械的性質を示す<sup>4)</sup>。繊維種によって、機械的性質が異なり、これは複合化後の各種物性に影響を及ぼすことが考えられる。

本章では麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の高性能化を目的に、各種麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響について実験的に検討した結果を述べる。

Table 3.1 Chemical composition of various natural fiber<sup>4)</sup>

Fiber	Fiber Cellulose (wt%)	Hemicellulose (wt%)	Lignin (wt%)	Waxes (wt%)
Flax	71	18.6-20.6	2.2	1.5
Jute	61-71	14-20	12-13	0.5
Hemp	68	15	10	0.8
Ramie	68.6-76.2	13-16	0.6-0.7	0.3
Abaca	56-63	20-25	7-9	3
Sisal	65	12	9.9	2

Table 3.2 Mechanical properties of various natural fiber<sup>4)</sup>

Fiber	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Abaca	400	12	3-10	1.5
Flax	345-1035	27.6	2.7-3.2	1.5
Hemp	690	70	1.6	1.48
Jute	393-773	26.5	1.5-1.8	1.3
Sisal	511-635	9.4-22	2-2.5	1.5
Ramie	560	24.5	2.5	1.5

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 材料

本研究で使用した材料は、母材のマトリックス樹脂としては第 2 章と同様に植物由来ポリアミド 1010 (PA1010, Vestamid Terra DS16, ポリプラ・エボニック(株)), および強化線としては 6 種類の麻繊維: ラミー麻繊維 (RF, (株) 生川商店), ジュート麻繊維 (JF, 早瀬工業(株)), リネン繊維 (FF, (株) リネット), ヘンプ麻繊維 (HF, ヘンプレボ(株)), アバカ麻繊維 (AF, (株) 土谷九兵衛商店), およびサイザル麻繊維 (SF, 吉野石膏販売(株)) を使用した。各種麻繊維 (NF) はそれぞれ、生育サイクル (一年生, 多年生), 採取部分 (靱皮繊維, 葉脈繊維), 繊維径などの異なる性質を有する。各種麻繊維の充填量は 20 vol.% に統一した。使用材料の外観を Fig. 3.1 に、各種材料の特徴を Table 3.3 に示す。各種麻繊維 (NF) の表面処理としては、あらかじめ 5 mm に裁断した後、第 2 章で物性向上に効果的であった繊維表面処理: (1) NaClO<sub>2</sub> によるアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理, および (2) (1) の表面処理後にエポキシ樹脂による表面処理を施したものを使用した。繊維表面処理の詳細は第 2 章に詳しいため、ここでは省略する。

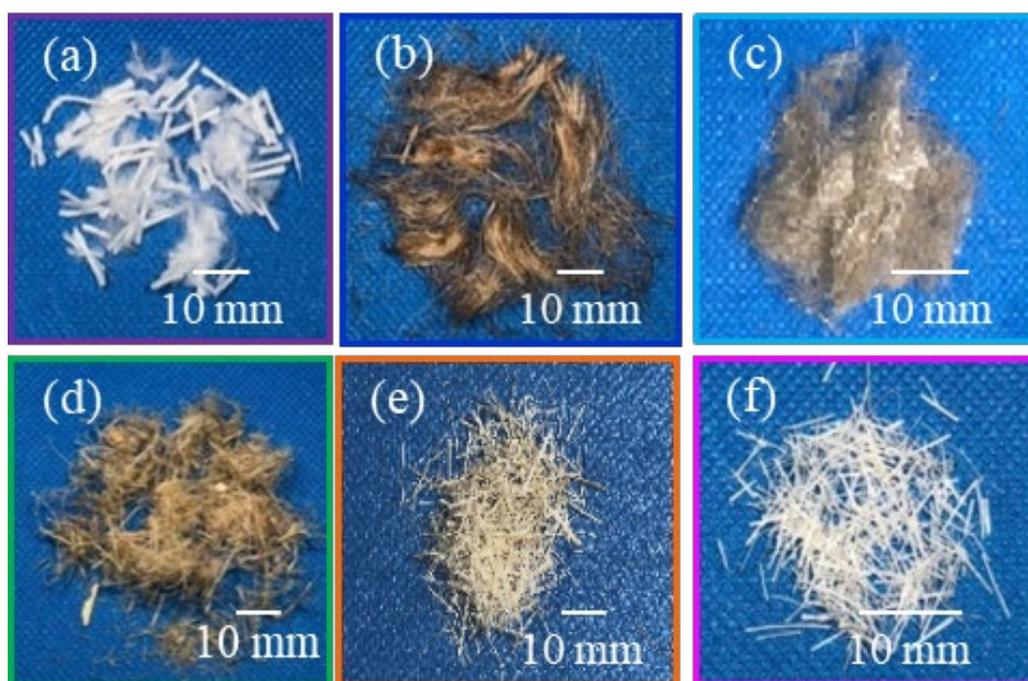


Fig. 3.1 Various natural fiber used in this study: (a) RF, (b) JF, (c) FF, (d) HF, (e) AF, and (f) SF.

Table 3.3 Natural fiber used in this study

Code	名称	サイクル	採取部位	繊維径 ( $\mu\text{m}$ )
RF	苧麻, ラミー	一年生	靱皮	10-40
JF	黄麻, ジュート	一年生	靱皮	20-50
FF	亜麻, フラックス	一年生	靱皮	30-80
HF	大麻, ヘンプ	一年生	靱皮	50-100
AF	マニラ麻, アバカ	多年生	葉脈	70-200
SF	サイザル麻, サイザル	多年生	葉脈	70-200

### 3.2.2 成形方法

各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の成形は、二軸押出機 (TEX-30HSS, (株) 日本製鋼所) を用いた熔融混練 (220 °C, 85 rpm) 後、射出成形機 (NEX30IV, 日精樹脂工業 (株)) を用いた射出成形 (シリンダ温度 220 °C, 金型温度 30 °C, および射出率 13 cm<sup>3</sup>/s) により各種試験片を成形した。

### 3.2.3 実験方法

モルフォロジー観察として、破断面および鏡面研磨した破断面を SEM 観察した。また、機械的性質として引張り試験およびデュロメータ硬さ試験、トライボロジー的性質はリングオンプレート型すべり摩耗試験機 (EFM-III-E, オリエンテック (株)) を用いて、一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験およびステップロード試験を評価した。詳細は第 2 章に詳しいため、ここでは省略する。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 各種バイオマス複合材料のモルフォロジー観察

本節では各種麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 (NF/PA1010) バイオマス複合材料のモルフォロジー観察について論じる。各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の矩形試験片を冷凍切断し、その破断面を自動研磨機により鏡面研磨仕上げした研磨断面観察した結果を示す。Fig. 3.2 に  $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理を施した各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料、また Fig. 3.3 に  $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた表面処理を施し、その後にエポキシ樹脂を用いた表面処理を施した各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料内部の研磨面をそれぞれ示す。ただし各図(a)は RF, (b)は JF, (c)は FF, (d)は HF, (e) は AF, および(f)は SF をそれぞれ示す。Fig. 3.2 および Fig. 3.3 の両者とも、RF, JF, FF および HF の研磨面は繊維が凝集せず比較的良分散を示すのに対して、AF および SF の研磨面においては一部に繊維の凝集が存在し、分散性があまり良くない。つまり、繊維種により異なる繊維分散状態を示すことがわかる。

次に、各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の破断面を SEM 観察結果について論じる。Fig. 3.4 に  $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理およびウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた表面処理を施した系の破断面を、また Fig. 3.5 に  $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた表面処理を施した後に、エポキシ樹脂を用いた表面処理を施した系の破断面を示す。ただし、各図(a)は RF, (b)は JF, (c)は FF, (d)は HF, (e) は AF, および(f)は SF をそれぞれ示す。両表面処理を施した RF, JF, FF および HF の破断面では天然繊維上に樹脂 (PA1010) が多く付着しているのに対して、AF および SF の破断面においては繊維に付着している樹脂が少ない。特に、エポキシ樹脂を用いた表面処理を施した系では、RF, JF, FF および HF においては繊維/PA1010 間の界面も強固に接着していることが挙げられる。これら各種バイオマス複合材料のモルフォロジー観察結果は同バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に強く影響を及ぼすことが考えられる。

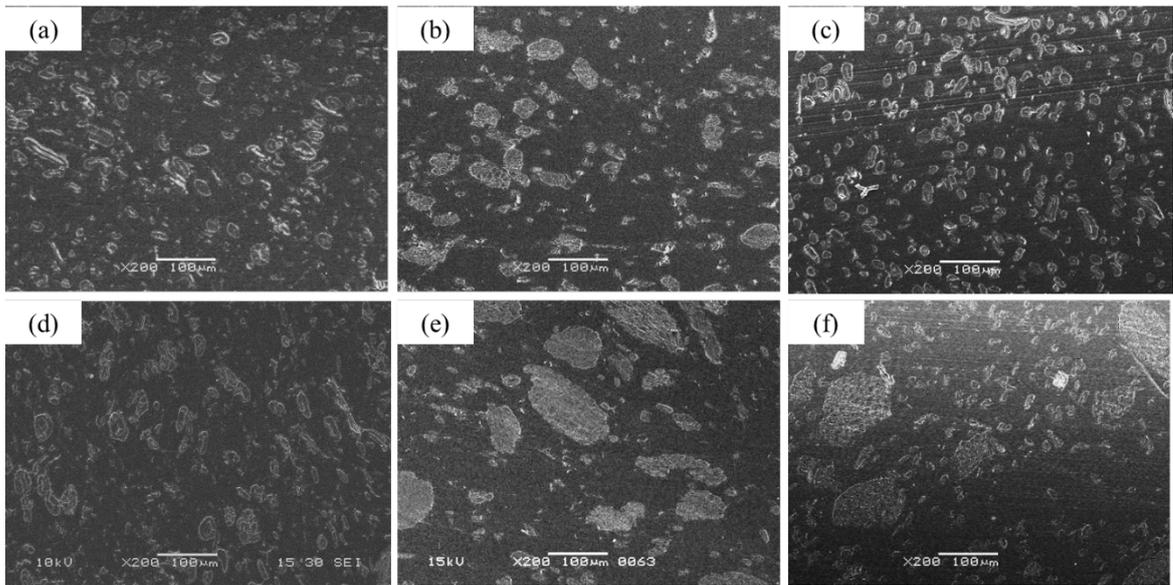


Fig. 3.2 SEM photographs of cryogenically fractured surface of various NF ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}$ ) /PA1010 biomass composites: (a) RF, (b) JF, (c) FF, (d) HF, (e) AF and (f) SF.

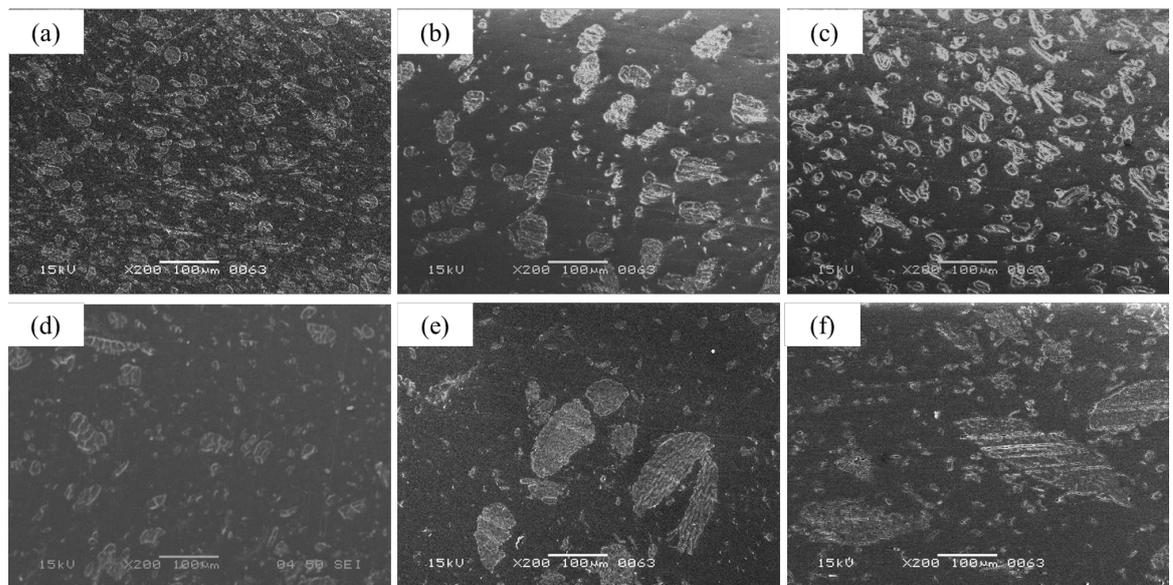


Fig. 3.3 SEM photographs of cryogenically fractured surface of various NF ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) /PA1010 biomass composites: (a) RF, (b) JF, (c) FF, (d) HF, (e) AF and (f) SF.

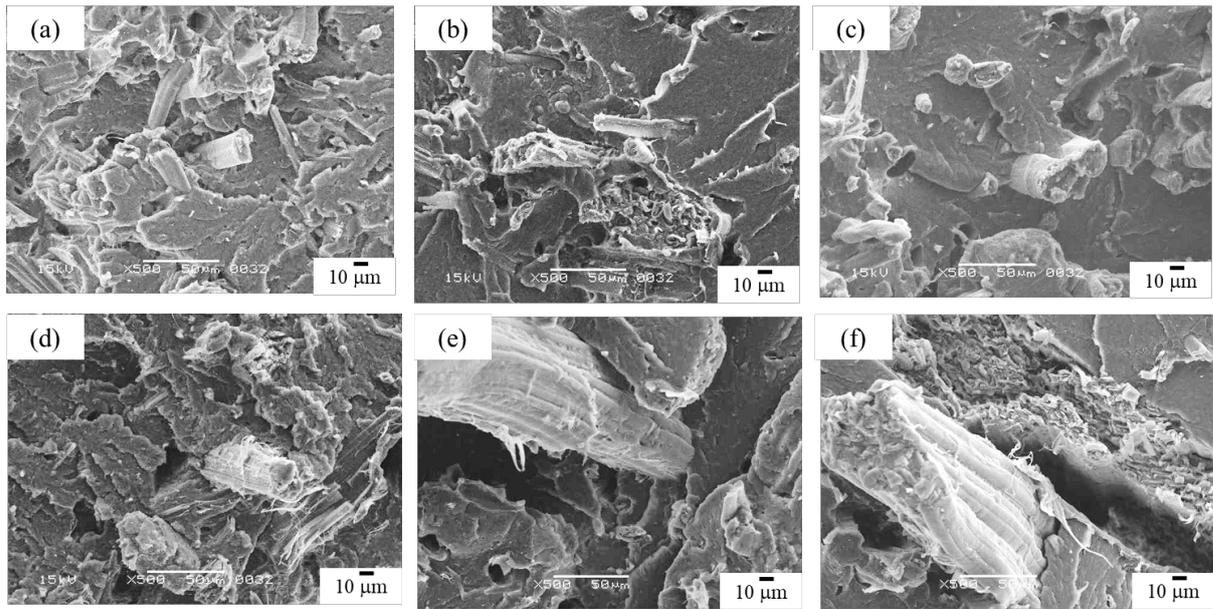


Fig. 3.4 SEM photographs of fracture surface of various NF (NaClO<sub>2</sub>+A-1160)/PA1010 biomass composites: (a) RF, (b) JF, (c) FF, (d) HF, (e) AF and (f) SF

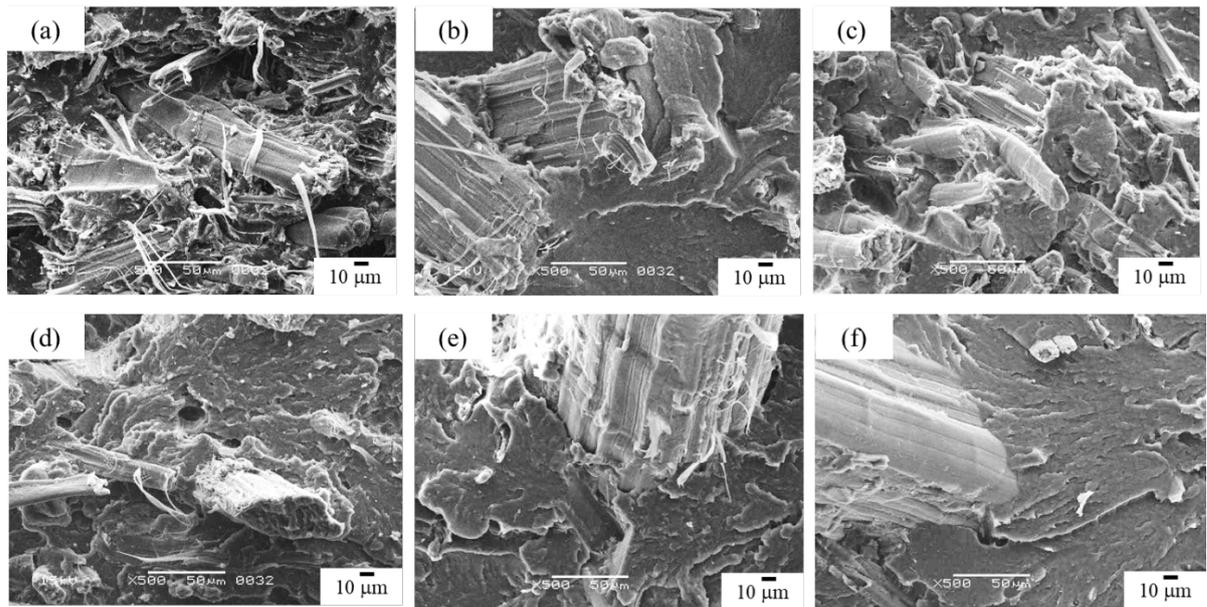


Fig. 3.5 SEM photographs of fracture surface of various NF (NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)/PA1010 biomass composites: (a) RF, (b) JF, (c) FF, (d) HF, (e) AF and (f) SF

### 3.3.2 機械的性質に及ぼす繊維種の影響

#### (1) 引張り特性

本節では各種麻繊維強化 PA1010 バイオマス複合材料 (NF/PA1010) の引張り特性に及ぼす繊維種の影響について論じる. Fig. 3.6 に NF/PA1010 バイオマス複合材料の引張り特性を示す. ただし Fig. 3.6(a)は引張り強さ $\sigma$ , Fig. 3.6(b)は引張り弾性率 $E_t$ , および Fig. 3.6(c)は引張り破断伸び $\varepsilon_t$ をそ

れぞれ示す.  $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理+ウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた表面処理を組み合わせた系 ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}$ , S シリーズ, 白抜き) と比較して,  $\text{NaClO}_2$  を用いたアルカリ処理+ウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を用いた処理+エポキシ樹脂 (EP) を用いた表面処理系の 3 つを併用した系 ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ , E シリーズ, 塗りつぶし) の  $\sigma_t$  および  $E_t$  は上昇する. ただし繊維種の違いによってそれらの上昇率は異なるものの, 第 2 章で述べたようにエポキシ樹脂を用いた表面処理を併用した E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) は HF に対して有効であったように, 各種麻繊維においても同様に E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) を用いることは有効であることがわかる. 特に E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) においては,  $\sigma_t$  は  $\text{AF} < \text{SF} < \text{JF} < \text{HF} < \text{FF} < \text{RF}$  の順に上昇する. 低い  $\sigma_t$  を示す AF および SF などの葉脈繊維は繊維径が大きく, 分散性も良くないので, 結果的にアスペクト比 (= 繊維長/繊維径) が小さくなるためであり, 一方, 高い  $\sigma_t$  を示す JF, HF, FF および RF などの韌皮繊維は分散性も良好で, かつ繊維径が小さいために, 結果的にアスペクト比も大きくなるので, 高い強度を示す. 一方, 引張り弾性率  $E_t$  においても S シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}$ ) よりも E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) の方が改質し,  $\text{SF} < \text{JF} < \text{AF} < \text{FF} < \text{HF} < \text{RF}$  の順に上昇する.  $E_t$  は  $\sigma_t$  とは異なる傾向を示すものの, SF が最も低く, RF が最も高い  $E_t$  を示す. なお, 引張り破断伸び  $\varepsilon_t$  については, 繊維種の違いにより若干の差異はあるものの, ほぼ同程度の値を示す.

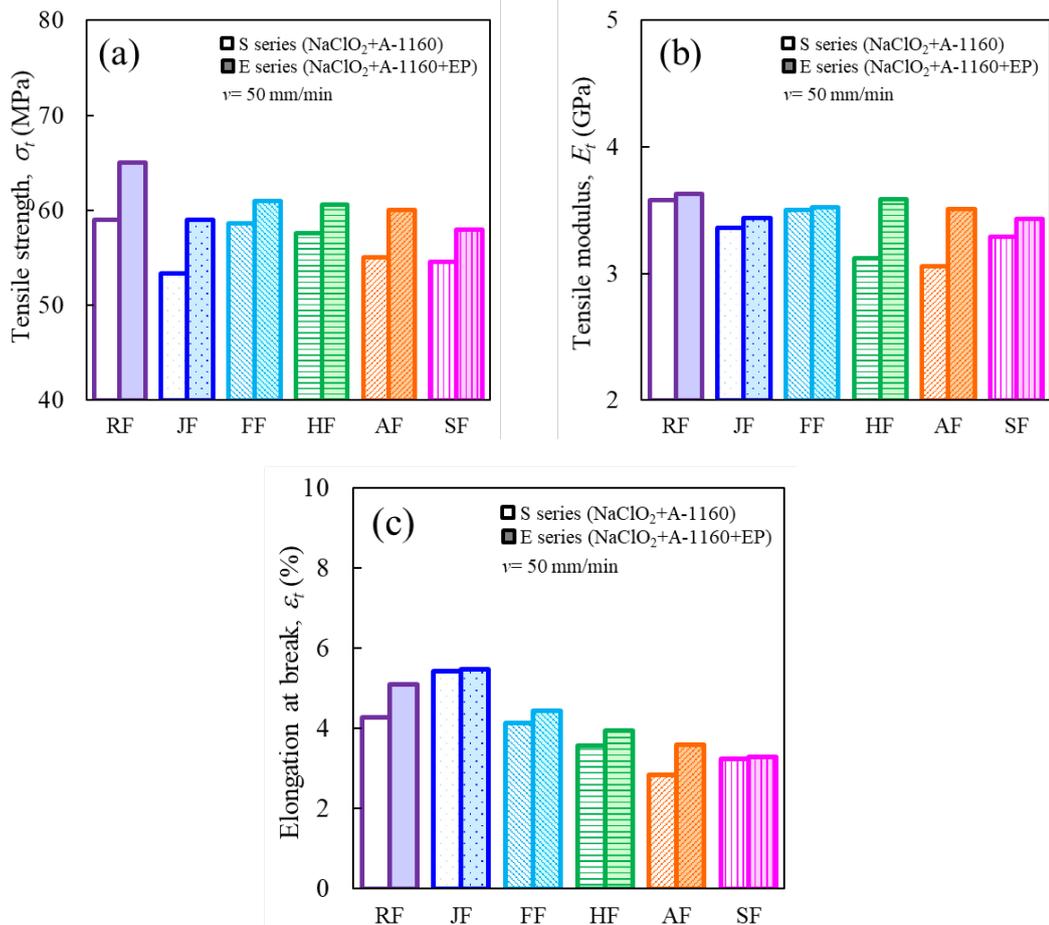


Fig. 3.6 Tensile properties of various NF/PA1010 biomass composites: (a) Tensile strength, (b) Tensile modulus and (c) Elongation at break

## (2) デュロメータ硬さ特性

本節では各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料のデュロメータ硬さ特性について論じる. Fig. 3.7 に各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料のデュロメータ硬さ  $HDD$  を示す. 各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の  $HDD$  は繊維種によって異なる傾向を示す. RF, JF, FF および HF は E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) の表面処理を施すことにより  $HDD$  が上昇し, 特に RF で高い値を示す. 一方, AF および SF では  $HDD$  に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響はほとんど認められない.

これらの機械的性質の変化については, 前述のバイオマス複合材料内部のモルフォロジーが関係していることが考えられる. RF, JF, FF, および HF などの靱皮繊維系バイオマス複合材料については, E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) の表面処理を用いることで, 繊維分散状態および繊維/樹脂間の界面接着性が比較的良好であることから, 機械的性質の向上に寄与したと考えられる. 一方で, AF および SF などの葉脈繊維系バイオマス複合材料については, E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) を用いても分散性が良くなく, 複合材料内部において繊維の凝集体が複数箇所において認められ, 繊維/樹脂間の界面接着性も低いため, 機械的性質の改質には至らないものとする.

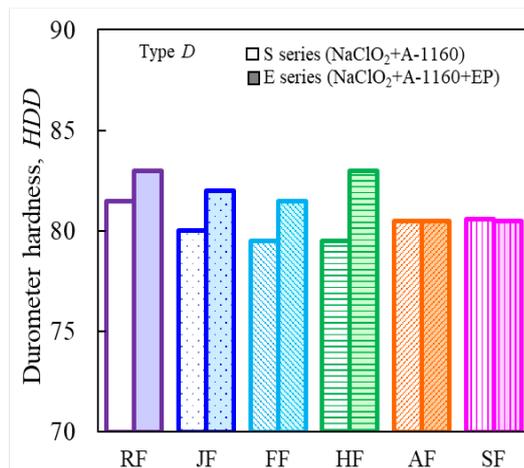


Fig. 3.7 Durometer hardness of various NF/PA1010 biomass composites.

### 3.3.3 トライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響

#### (1) 一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験

本節では一定荷重 ( $P = 50 \text{ N}$ ) および一定速度 ( $v = 0.2 \text{ m/s}$ ) 下におけるリングオンプレート型すべり摩耗試験機を用いた各種麻繊維強化 PA1010 バイオマス複合材料 (NF/PA1010) のトライボロジー的性質について論じる. Fig. 3.8 に NF/PA1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響を示す. ただし Fig. 3.8(a) は摩擦係数  $\mu$  および Fig. 3.8(b) に比摩耗量  $V_s$  をそれぞれ示す.  $\mu$  はすべり距離  $L = 400 \text{ m} \sim 600 \text{ m}$  の平均値,  $V_s$  は試験前後の質量差から算出した値である. 各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の  $\mu$  は S シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}$ ) よりも E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) の表面処理を施すことによって上昇する. この傾向は繊維種に依らず認められ, またその上昇率も異なる. なお, E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-1160}+\text{EP}$ ) の表面処理を施した系において,  $\mu$  は  $\text{AF} > \text{JF} > \text{SF} > \text{HF} > \text{FF} > \text{RF}$  の順に低下することがわかる. NF/PA1010 の  $V_s$  は E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A-}$

1160+EP)の表面処理を施すことでわずかであるものの、改善する。なお、E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理を施した系において、 $V_s$ はAF > SF > HF > JF > FF > RFの順に低下する。つまり、繊維径が比較的小さい靱皮繊維(RF, JF, FF, HF)系バイオマス複合材料は低摩耗を示すのに対し、繊維径が大きい葉脈繊維(AF, SF)系バイオマス複合材料は靱皮繊維よりも高い比摩耗量を示す。したがって、摩耗特性においては、繊維径も関係していることが考えられる。これらの結果より、強化繊維としてRFを用いた系において最も良好なトライボロジー的性質を示し、E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理を施すことで、さらに低摩耗を示すことがわかる。

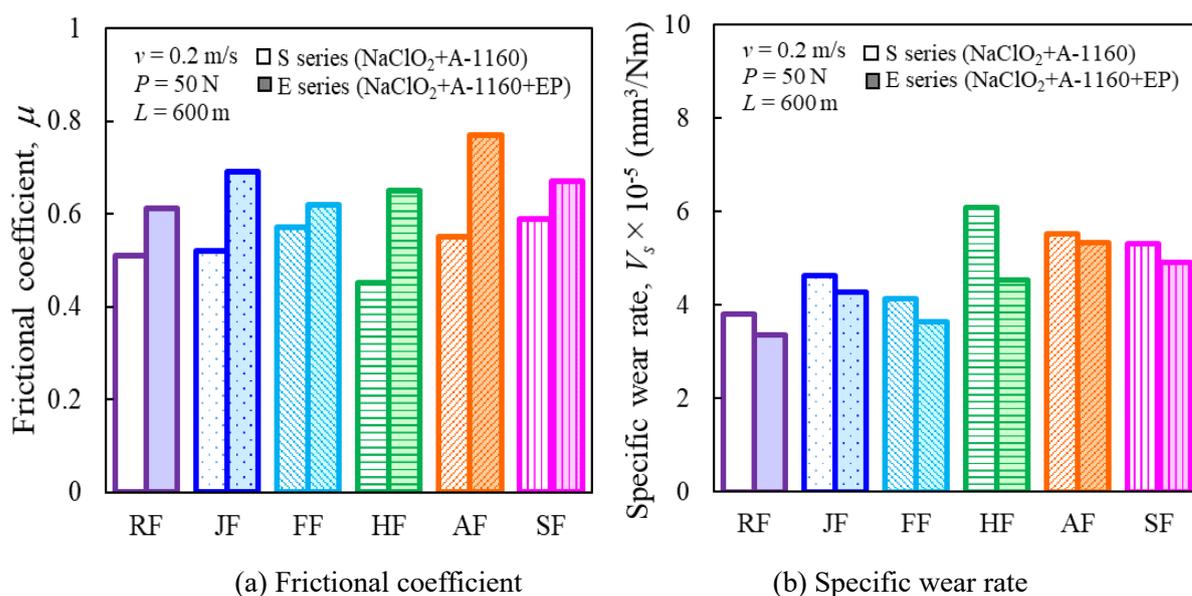


Fig. 3.8 Tribological properties of various NF/PA1010 biomass composites.

これらのトライボロジー的性質の変化は、試験片しゅう動面の削られ方や相手材への樹脂の移着などに強く影響を受けるため、特に良好なトライボロジー的性質を示したRF/PA1010バイオマス複合材料について形態観察を行った結果を報告する。RF/PA1010バイオマス複合材料の試験前および試験終了後(すべり距離 $L=600$  m)の金属相手材表面のSEM観察結果をFig. 3.9に示す。ただし、Fig. 3.9(a)は試験前、Fig. 3.9(b)は、Sシリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)の表面処理を施したRF/PA1010バイオマス複合材料の試験後、およびFig. 3.9(c)は、Eシリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理を施したRF/PA1010バイオマス複合材料の試験後である。Fig. 3.9(b)に示すSシリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)の研磨痕は微かに認められる程度なのに対して、Fig. 3.9(c)に示すEシリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の研磨痕は鮮明に認められる。つまり、Sシリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)の相手材表面に形成される樹脂移着膜は全体的に覆っているのに対し、Eシリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)では金属相手材表面の一部分にしか樹脂移着膜が形成されていないことがわかる。そのためSシリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)の表面処理を施したRF/PA1010バイオマス複合材料の $\mu$ の方が低くなると考えられる。

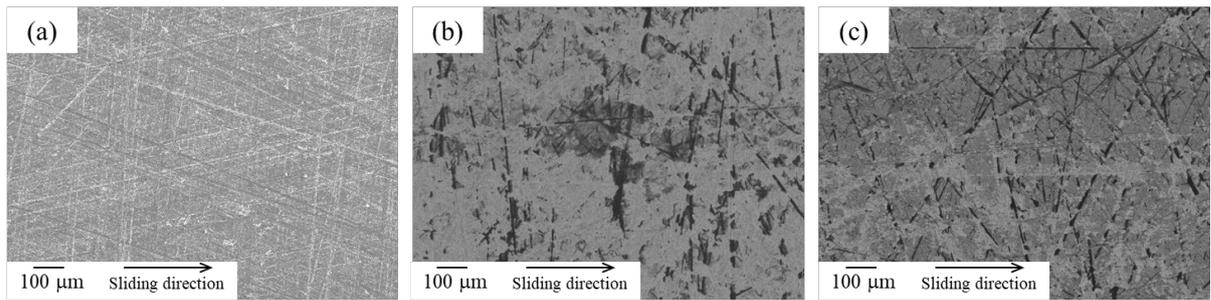
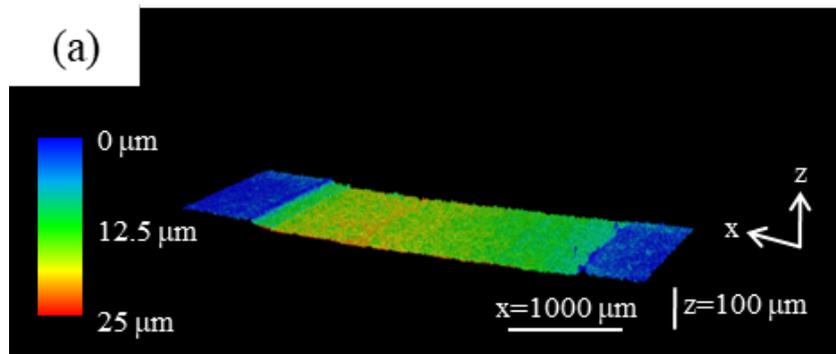
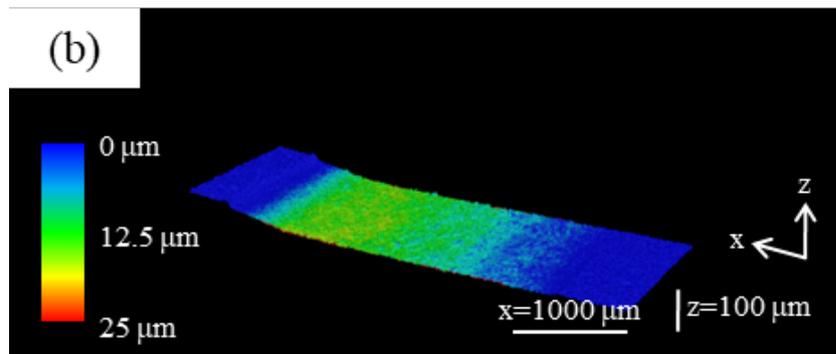


Fig. 3.9 SEM photographs of metallic counterface (carbon steel S45C) before and after sliding wear tests of various surface-treated RF/PA1010 biomass composites: (a) surface before sliding, (b) surface after sliding for RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 and (c) surface after sliding for RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP.

次に RF/PA1010 の試験終了後(すべり距離  $L=600$  m)のしゅう動面の3Dプロファイル画像を Fig. 3.10 に, SEM 観察結果を Fig. 3.11 に示す. ただし, 両図ともに図(a)は S シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)および図(b)は E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)である. Fig. 3.10 に示す 3D プロファイル画像から S シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)に比べて, E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の方が摩耗しておらず, かつ表面粗さも後者の方が滑らかであることがわかる. また, Fig. 3.11 に示す SEM 画像では, 図(a)に示す S シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)のしゅう動面上には大きなしゅう動痕, また繊維/樹脂間の界面に亀裂や, 露出した繊維表面が損傷していることが認められる. 一方, 図(b)に示す E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)のしゅう動面では小さなしゅう動痕は認められるものの, 繊維/樹脂間の亀裂はほとんど認められない. これらの観察結果が, E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理を施した  $V_s$  が改善した要因と考えられる.



(a) RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160



(b) RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP

Fig. 3.10 Three-dimensional profiles of the worn surface of polymer composite specimens after the sliding wear test against carbon steel S45C of various surface-treated RF/PA1010 biomass composites: (a) RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 and (b) RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP.

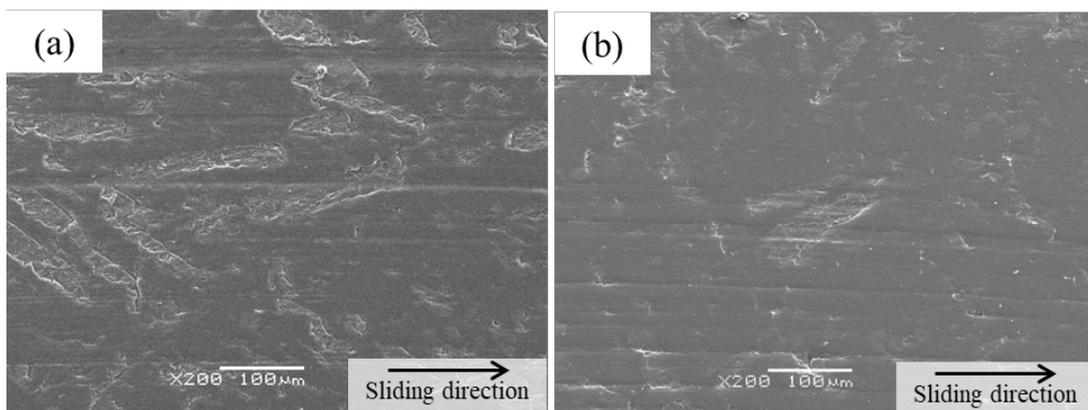


Fig. 3.11 SEM photographs of the worn surface of polymer composite specimens after the sliding wear test against carbon steel S45C of various surface-treated RF/PA1010 biomass composites: (a) RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 and (b) RF\_NaClO<sub>2</sub> + A-1160 + EP

(2) ステップロード法によるすべり摩耗試験

本節ではステップロード法により測定した各種麻繊維強化 PA1010 バイオマス(NF/PA1010)複合

材料の限界  $pv$  値に及ぼす繊維種の影響について論じる. Fig. 3.12 に NF/PA1010 バイオマス複合材料の限界  $pv$  値を示す. NF/PA1010 バイオマス複合材料の限界  $pv$  値は E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A}-1160+\text{EP}$ ) の表面処理を施すことで上昇する. 繊維種によってその上昇率は異なるものの, すべての繊維種においてエポキシ樹脂を用いた表面処理の効果が認められる. 特に, RF 強化 PA1010 バイオマス複合材料が最も高い限界  $pv$  値を示す. これは前述の機械的性質と同様な傾向を示している.

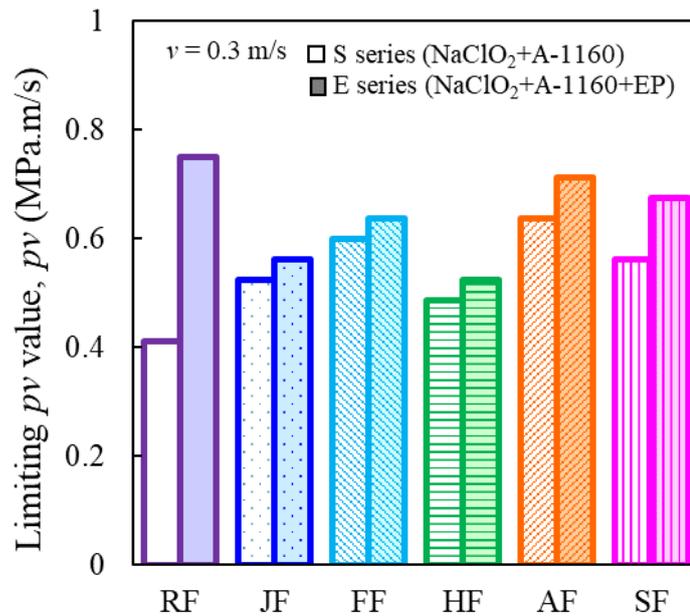


Fig. 3.12 Limiting  $pv$  value of various NF/PA1010 biomass composites

### 3.4 結言

本章では, 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の高性能化を目的に, 各種麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響について実験的に検討した結果, 以下のことがわかった.

- (1) 各種麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料 (NF/PA1010) のモルフォロジーは繊維種によって異なり, ラミー麻繊維 (RF), ジュート麻繊維 (JF), リネン麻 (FF) およびヘンプ麻繊維 (HF) などの靱皮繊維強化 PA1010 バイオマス複合材料は比較的良好な繊維分散状態および繊維/樹脂間の界面接着性を示すのに対して, マニラ麻 (AF) およびサイザル麻 (SF) などの葉脈繊維強化 PA1010 バイオマス複合材料はあまり良好ではない繊維分散状態および繊維/樹脂間の界面接着性を示すこと.
- (2) 各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質は, 基本的には E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A}-1160+\text{EP}$ ) の表面処理を施すことで改質すること. ただし, 繊維種によって改質率は異なり, 特に RF/PA1010 バイオマス複合材料が最も高い値を示すこと.
- (3) 各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質において, E シリーズ ( $\text{NaClO}_2+\text{A}-$

1160+EP)の表面処理を施すと、S シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160)の表面処理を施した系に比べて、摩擦係数は上昇するのに対し、比摩耗量は改質されること

- (4) 各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の限界 *p<sub>v</sub>* 値は、E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理を施すことにより上昇し、特に RF 強化系バイオマス複合材料が最も高い値を示すこと
- (5) これらの結果から、RF を強化繊維として用い、E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理を施すことにより、機械的およびトライボロジー的性質が最もバランス良く性能が向上できること。

(参考文献)

- 1) Bledzki A.K., Gassan J.: “Composites reinforced with cellulose based fibres”, Progress in Polymer Science (Oxford), Vol. 24, No. 2, pp. 221-274 (1999)
- 2) Li, X., Tabil, L. G. and Panigrahi, S.: “Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review”, Journal of Polymers and the Environment, Vol. 15, No. 1, pp. 25-33 (2007)
- 3) Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T. and Cardona, F.: “Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview”, Composites Part B: Engineering, Vol. 43, No. 7, pp. 2883-2892 (2012)
- 4) Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P. and Sain, M.: “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010”, Progress in Polymer Science, Vol. 37, No. 11, pp. 1552-1596 (2012)
- 5) Bachtiar, D., Sapuan, S.M., Hamdan, M.M.: “The effect of alkaline treatment on tensile properties of sugar palm fibre reinforced epoxy composites”, Materials and Design, Vol. 29, No. 7, pp. 1285-1290 (2008)
- 6) Sepe, R., Bollino, F., Boccarusso, L. and Caputo, F.: “Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites”, Composites Part B: Engineering, Vol. 133, pp. 210- 217 (2018)

## 第4章 植物由来ポリアミド 1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響

### 4.1 緒言

バイオマスプラスチックをベースとした高性能な高分子トライボマテリアルを創製するために、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) を例にとり、その PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の更なる高性能化のために、前章までに天然繊維との複合化および繊維/樹脂間の界面制御による方法を検討し、ヘンプ麻 (HF) やラミー麻 (RF) との複合化や、新規のエポキシ樹脂を用いた表面処理方法を併用することで、PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質を改質できることを明らかにしてきた。一方、高分子トライボマテリアルの改質方法としては、複合化や表面処理方法以外にも、ポリマーアロイ/ブレンド、潤滑剤の含浸や塗布、化学的改質、表面コーティング、および電子線やガンマ線 ( $\gamma$ 線) などの電離放射線処理による表面改質などが採用されている<sup>1)</sup>。高分子材料の耐摩耗性や耐久性向上を目的として電離放射線処理、特に  $\gamma$ 線照射による改質法は高密度ポリエチレン (HDPE)<sup>2)</sup>、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)<sup>3-9)</sup>、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)<sup>10-11)</sup>、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)<sup>12-14)</sup> などのトライボロジー特性向上に関して、以前から多くの研究が報告されている。なかでも人工関節用途に使用されている UHMWPE については数多くの先行研究があり、大西らは 1970 年代から  $\gamma$ 線照射による人工関節用 UHMWPE の耐摩耗性向上について研究し、 $\gamma$ 線照射による架橋によって UHMWPE の摩耗量が低下すること、また低摩耗特性に最適な  $\gamma$ 線照射条件を明らかにしてきた<sup>3-7)</sup>。基本的に、 $\gamma$ 線照射による摩耗特性の向上メカニズムは、高分子への  $\gamma$ 線照射により分子鎖の切断が生じて反応活性種 (C-C 結合や C-H 結合が切断されて生じた C 原子のフリーラジカル) を誘起させることにより、分子間で架橋反応が形成されるためである<sup>4,6)</sup>。

一方、本研究で用いる PA1010 も  $\gamma$ 線照射により架橋する高分子であることが知られており、これまでに架橋や結晶構造などの内部構造に対する  $\gamma$ 線照射の効果に関する研究がいくつか報告されている<sup>15-17)</sup>。Zhang ら<sup>15-17)</sup>は PA1010 (100%) および PA1010 に架橋助剤として N,N'-ビスマレイミド-4,4'-ビフェニルメタン (BMI) を添加した系への  $\gamma$ 線照射の効果について報告している。具体的には、PA1010 に BMI を添加した系に  $\gamma$ 線を照射することで、結晶構造などの内部構造が変化し、 $\gamma$ 線照射により PA1010 の架橋が促進され、また必要な  $\gamma$ 線照射線量を減らすことができる。また  $\gamma$ 線照射中に BMI が存在することで PA1010 の融解および結晶化挙動を著しく変化させることを報告している。しかしながら、 $\gamma$ 線照射 PA1010 に関する報告<sup>15-17)</sup>は、前述した架橋や結晶構造などの材料内部構造に関するものがわずかに報告されている程度であり、PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質をはじめとした各種物性に及ぼす  $\gamma$ 線照射の影響に関する検討事例はほとんどない。また、 $\gamma$ 線照射 PA1010 の各種物性に及ぼす BMI 以外の架橋助剤に関する検討例も、筆者らの知る限りでは、見当たらないのが現状である。

先に挙げたような、 $\gamma$ 線照射により UHMWPE や PTFE などの機械的性質や耐摩耗性の向上に関する数多くの研究例では、照射する  $\gamma$ 線の照射線量は数百 kGy から数千 kGy の範囲の高照射線量であることが多い。大西らは、人工股関節の低摩耗ポリエチレンに対する  $\gamma$ 線照射の  $\gamma$ 線照射線量の最適値について 0~2000 kGy の範囲で検討し、その結果、最適なガンマ線照射量は約 2000 kGy

であると結論づけている<sup>5)</sup>。また、Briscoeらは、 $\gamma$ 線照射線量 0~1000 kGy の範囲で $\gamma$ 線照射した PTFE の摩擦摩耗特性について報告している<sup>10)</sup>。彼らは、摩擦摩耗特性に生じる変化は全て $\gamma$ 線照射線量の関数であるが、ほとんどの影響は 200 kGy までに完全に現れることを発見している。Fengらも、0~12,000 kGy の範囲の高 $\gamma$ 線照射線量で、PA1010 と BMI/PA1010 の構造に対する $\gamma$ 線照射の影響を調査している<sup>16)</sup>。しかしながら、今後の研究では、持続可能な社会を実現するためには、さらなるエネルギー効率と省エネルギー化はもちろんのこと、工業製品への適用を踏まえて製造工程の短時間化によるコスト削減を図るためにも、 $\gamma$ 線照射線量を出来るだけ低くする必要がある。これまでも Jones, Jr.ら<sup>18)</sup>、Simisら<sup>9)</sup>、Sreekanthら<sup>19)</sup>は、UHMWPE の機械的およびトライボロジー的性質に対する 100 kGy 以下の低 $\gamma$ 線照射線量におけるガンマ線照射の影響について報告している。これらの研究では、50 kGy 以下の低 $\gamma$ 線照射線量においても、UHMWPE の熱的、機械的およびトライボロジー的性質はわずかであるものの改善されることを報告している。

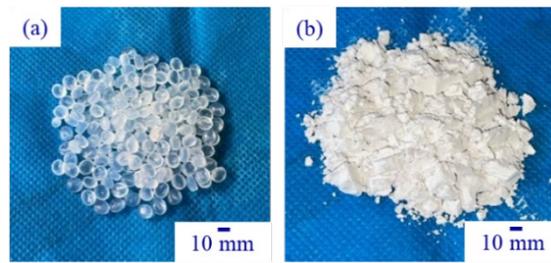
本研究では、植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の更なる高性能化のために、ガンマ線照射による改質を試みる。また、20 kGy や 50 kGy などの低 $\gamma$ 線照射線量による改質を検討する。さらに架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート(TAIC)の添加による影響も同時に検討する。TAIC はトリアジン(窒素 3 原子を有する 6 員環芳香族複素化合物)を主骨格に持ち、3 官能アリル基を有する多官能性化合物であり、各種プラスチックやゴムなどへの添加することにより、架橋速度、架橋密度、および耐熱性などを向上が可能な架橋助剤である。この TAIC は、ガンマ線照射による高分子架橋の架橋助剤としても利用されており、これまでもポリ乳酸(PLLA)<sup>20-22)</sup>やポリアミド 610 (PA610)<sup>23)</sup>などで耐熱性などの向上に有効な架橋助剤であることが報告されているものの、現状不明な点も多い。

本章では、ガンマ線( $\gamma$ 線)照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質を実験的に検討することを目的とした。特に $\gamma$ 線照射線量と架橋助剤である TAIC 添加が植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす影響を検討した結果を述べる。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 材料

本章で使用した材料は、母材としては、前章までと同様に、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010, Vestamid Terra DS16, ポリプラ・エボニック(株))を使用した。また、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート 60 wt.%を含浸させた珪酸カルシウム(TAIC, タイク M-60, 三菱ケミカル(株))を使用した。TAIC の添加量は 1 wt.%一定とした。使用材料を Fig. 4.1 に示す。



(a) PA1010

(b) TAIC

Fig. 4.1 Materials using in this study: (a) PA1010 and (b) TAIC.

#### 4.2.2 成形方法

各種材料の成形は、二軸押出機 (TEX-30HSS, (株) 日本製鋼所) を用いた熔融混練 (220 °C, 85 rpm) 後、射出成形機 (NEX30IV, 日精樹脂工業 (株)) を用いた射出成形 (シリンダ温度 220 °C, 金型温度 30 °C, 射出率 13 cm<sup>3</sup>/s) により各種試験片を成形した。得られた成形品に対してガンマ線照射機器 (Nordion Gamma Irradiators JS-8500, Nordion Inc.) を用いてコバルト-60 を照射 (コーガイソトープ (株)) し、ガンマ線の照射線量は 20 および 50 kGy とした。ガンマ線照射後の試験片は生成したフリーラジカルの反応を停止させるために熱処理 (100 °C, 2 hour) を施した。本章で用いる材料を Table 4.1 に、各種成形品を Fig. 4.2 にそれぞれ示す。成形に使用した二軸押出機および射出成形機は第 2 章と同様であるため、ここでは省略する。

Table 4.1 Codes, compositions of PA1010 and TAIC, and gamma-irradiation doses used in this study

Code	PA1010 (wt.%)	TAIC (wt.%)	Gamma-irradiation doses (kGy)
PA1010	100	-	-
PA1010_20	100	-	20
PA1010_50	100	-	50
PA1010/TAIC	99	1	-
PA1010/TAIC_20	99	1	20
PA1010/TAIC_50	99	1	50

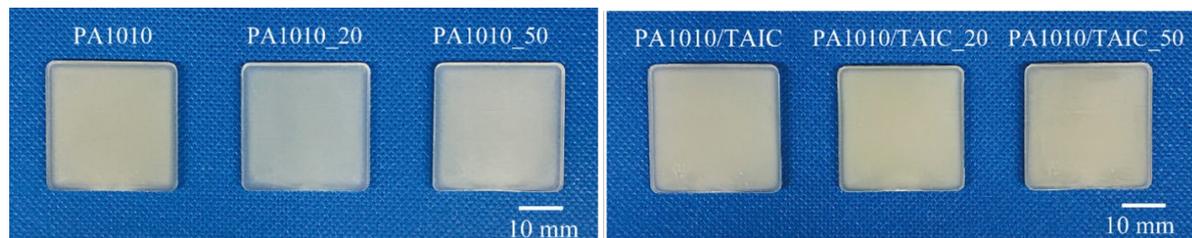


Fig. 4.2 Test pieces of gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC

### 4.2.3 実験方法

熱的性質として示差走査熱量測定 (DSC), および固体状態における動的粘弾性 (固体粘弾性, DMA) を行った. DSC は, Fig. 4.3 に示す示差走査熱量計 (STAR6000, エスアイアイ・ナノテクノロジー (株)) を用いて, 測定条件は測定温度領域  $T = 0 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 昇降温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  として行った. 測定試料は射出成形した矩形試験片より切り出した  $5 \text{ mg}$  の小片を使用した. 固体粘弾性は第 2 章と同様の測定装置で実施した. ただし, 試験条件は, 測定温度領域  $T = -100 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ , 昇温速度  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 周波数  $f = 10 \text{ Hz}$ , およびひずみ振幅  $\gamma = 0.05 \%$  にて評価した.



Fig. 4.3 Differential scanning calorimetry (DSC) equipment (STAR6000, SII Nanotechnology Inc., Japan)

次に, 機械的性質は引張り試験, 3 点曲げ試験, およびデュロメータ硬さ試験について評価した. 詳細は第 2 章と同じため, ここでは省略する.

また, トライボロジー的性質はリングオンプレート型すべり摩耗試験機 (EFM-III-E, オリエンテック (株)) を用いて, 一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験, およびステップロード試験を行った. 詳細は第 2 章と同様であるが, 一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験の試験条件は垂直荷重  $P = 140 \text{ N}$ , すべり速度  $v = 0.2 \text{ m/s}$ , およびすべり距離  $L = 600 \text{ m}$  にて評価した. また, ステップロード試験の試験条件は初期荷重  $P_0 = 50 \text{ N}$ , ステップ荷重  $P_s = 25 \text{ N}/3 \text{ min}$  (3min 毎に垂直荷重を  $25 \text{ N}$  ずつ上昇), すべり速度  $v = 0.3 \text{ m/s}$  とした.

## 4.3 実験結果と考察

### 4.3.1 示差走査熱量測定に及ぼすガンマ線照射の影響

本節では示差走査熱量計 (DSC) を用いた熱分析による植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) の結晶化温度  $T_c$ , 結晶化熱  $\Delta H_c$ , 融点  $T_m$ , 融解熱  $\Delta H_f$ , および結晶化度  $\chi_c$  などの結晶化挙動に及ぼす  $\gamma$  線

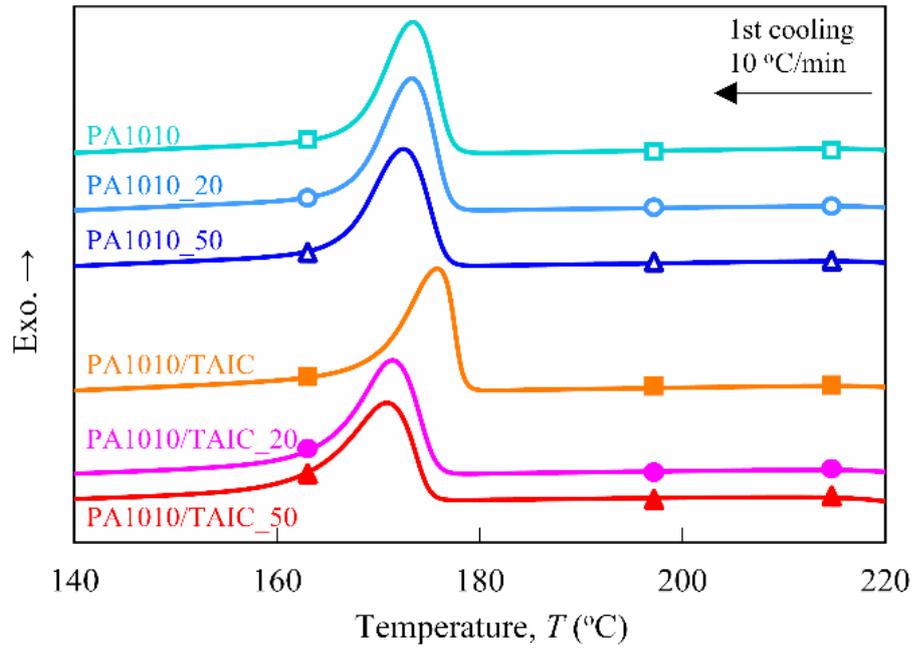
照射および架橋助剤 (TAIC) 添加の影響について議論する. PA1010 は結晶性熱可塑性樹脂に分類され, 結晶性熱可塑性樹脂の熱分析から得られる結晶化挙動や結晶構造などの熱的性質は, 機械的およびトライボロジック的性質に強い影響を与えるため, これらの熱特性を理解することが必要不可欠である. Fig. 4.4 に $\gamma$ 線照射 PA1010 および PA1010/TAIC の DSC 曲線を示す. ただし Fig. 4.4(a) は 1 次冷却曲線 (220 °C ~ 140 °C), および Fig. 4.4(b) は 2 次加熱曲線 (140 °C ~ 220 °C) である. また, Table 4.2 に Fig. 4.4 の DSC 曲線から算出した結晶化温度  $T_c$ , 結晶化熱  $\Delta H_c$ , 融点 (第 1 融点  $T_{m1}$  および第 2 融点  $T_{m2}$ ), 融解熱  $\Delta H_f$ , および結晶化度  $\chi_c$  などの各種 DSC パラメータをまとめて示す. ただし, 結晶化度  $\chi_c$  は次式<sup>24)</sup>から算出したものである.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{(1 - \phi_{TAIC}) \Delta H_{f0}} \quad (1)$$

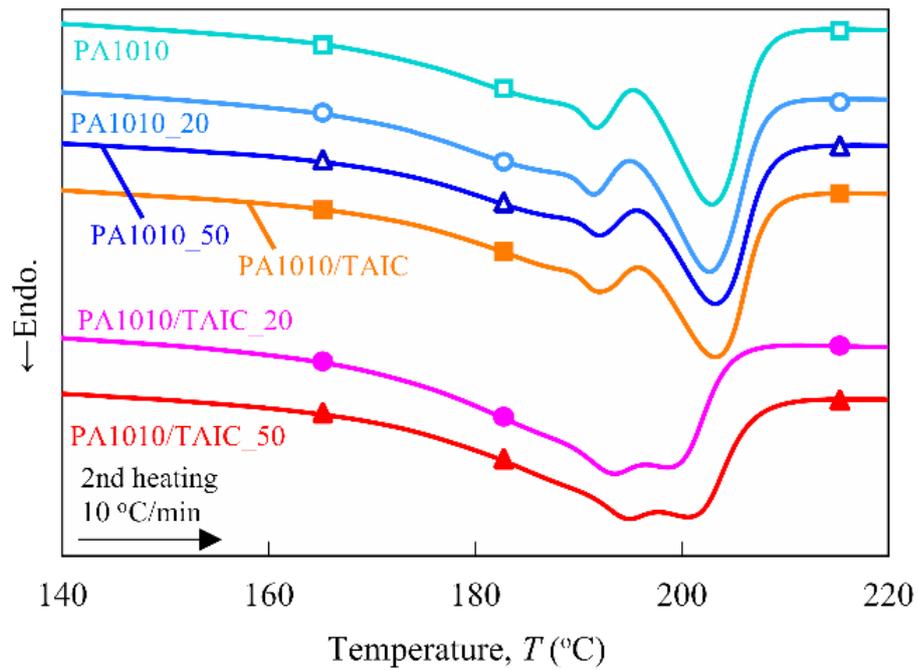
ここで,  $\Delta H_f$  は DSC 測定から得られる融解熱,  $\phi_{TAIC}$  は TAIC 重量分率 wt.%, および  $\Delta H_{f0}$  は PA1010 の 100% 結晶の融解熱を示す. なお,  $\Delta H_{f0}$  は理論的に算出した溶融エンタルピーの文献値 ( $\Delta H_{f0} = 244 \text{ J/g}$ )<sup>25-27)</sup>を用いた.

1 次冷却曲線 (Fig. 4.4(a)) では, DSC 曲線の形状は PA1010 系 (PA1010, PA1010\_20, PA1010\_50) の DSC 曲線はほぼ同じ形状を示すものの,  $\gamma$ 線照射線量の増加に伴いわずかに低温側にシフトする. 一方, PA1010/TAIC 系 (PA1010/TAIC, PA1010/TAIC\_20, PA1010/TAIC\_50) では, PA1010 と異なる傾向を示し, PA1010 に TAIC を添加することで  $T_c$  は上昇するものの, PA1010/TAIC に $\gamma$ 線を照射するところで,  $\gamma$ 線照射線量の増加に伴い  $T_c$  は劇的に低下する. また, PA1010/TAIC の  $\Delta H_c$  は複雑な挙動を示し,  $\gamma$ 線照射線量 20 kGy において最大値を示す.

次に, 2 次加熱曲線 (Fig. 4.4(b)) では,  $\gamma$ 線照射および TAIC 添加の有無によらず, 融解に伴う吸熱ピークが 2 つ認められる. ここで, 低温側を第 1 融点  $T_{m1}$ , また高温側を第 2 融点  $T_{m2}$  と定義する. しかしながら, PA1010, PA1010\_20, PA1010\_50 および PA1010/TAIC はほとんど同じ DSC 挙動を示すのに対して, PA1010/TAIC\_20 および PA1010/TAIC\_50 は大きく異なる曲線を示す. 特に, PA1010/TAIC\_20 および PA1010/TAIC\_50 の  $T_{m1}$  および  $T_{m2}$  は,  $\gamma$ 線照射によって  $T_{m1}$  が高温側にシフトし,  $T_{m2}$  が低温側にシフトすることで互いに近づく. また, PA1010/TAIC\_20 および PA1010/TAIC\_50 の融解ピークの幅は他の系と比較して大きい.



(a) 1st cooling curves



(b) 2nd heating curves

Fig. 4.4 DSC curves of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC: (a) 1st cooling curves and (b) 2nd heating curves

Table 4.2 DSC parameters of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC.

	1st cooling		2nd heating			
	$T_c$	$\Delta H_c$	$T_{m1}$	$T_{m2}$	$\Delta H_f$	$\chi_c$
	(°C)	(J/g)	(°C)	(°C)	(J/g)	(%)
PA1010	173.35	69.3	191.71	202.94	102.4	42.0
PA1010_20	173.27	69.2	191.48	202.70	98.8	40.5
PA1010_50	172.49	66.7	192.05	203.26	90.1	36.9
PA1010/TAIC	175.78	61.3	192.02	203.29	97.6	40.4
PA1010/TAIC_20	171.36	72.0	193.52	198.60	95.1	39.4
PA1010/TAIC_50	170.84	65.5	194.94	200.56	91.3	37.8

これらの、2つの融解ピークが現れる現象は PA1010<sup>25,28)</sup>他のポリアミド<sup>24,27)</sup>でも報告されており、それらの先行研究において、低温側  $T_{m1}$  は1次冷却時に形成された薄いラメラに起因し、また高温側  $T_{m2}$  は加熱およびアニーリング時における形成される厚い結晶構造が融解することに起因することが明らかにされている<sup>29)</sup>。本検討においては、各種ガンマ線照射 PA1010 の  $T_{m1}$  は  $\gamma$ 線照射線量によってやや複雑な挙動を示すものの、大きな変化は認められない。一方、PA1010/TAIC の  $T_{m1}$  は  $\gamma$ 線照射線量の増加に伴い上昇する。しかしながら、PA1010、PA1010\_20、PA1010\_50 および PA1010/TAIC の  $T_{m2}$  はほとんど変化しないのに対して、PA1010/TAIC\_20 および PA1010/TAIC\_50 は大きく低温側にシフトする。また、 $T_{m1}$  および  $T_{m2}$  とは逆に、PA1010 と PA1010/TAIC の  $\Delta H_f$  および  $\chi_c$  は  $\gamma$ 線照射線量の増加とともに減少し、PA1010/TAIC の  $\Delta H_f$  および  $\chi_c$  は PA1010 よりもわずかに低い。これらは、 $\gamma$ 線照射および TAIC 添加の併用によって PA1010 の結晶構造が大きく変化するためと考えられる。

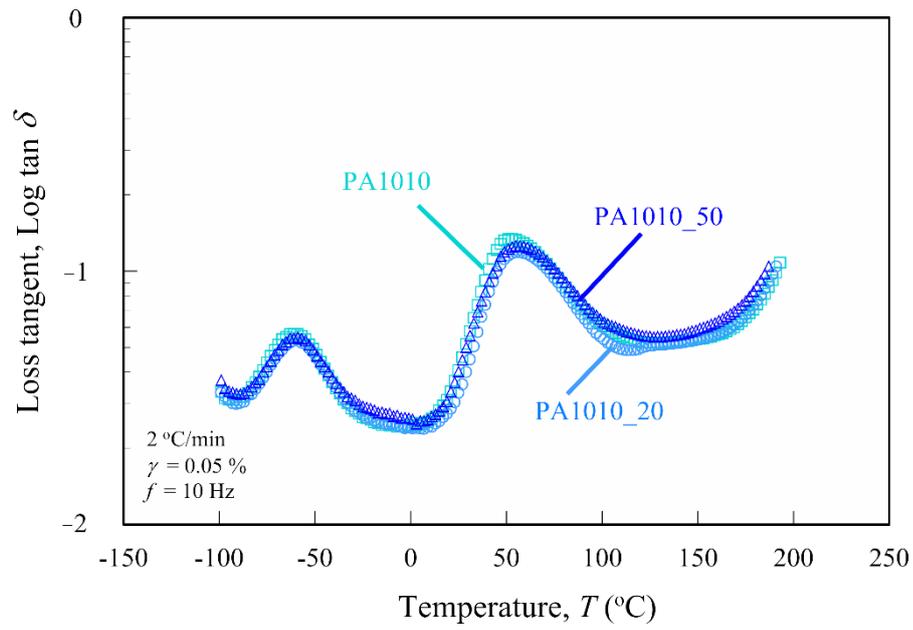
一般的に  $\gamma$ 線照射された高分子は、分子鎖同士の架橋を誘発するだけでなく、分子鎖切断や酸化劣化を引き起こすことが知られている<sup>12,20,29-32)</sup>。低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、および超高分子量ポリエチレンなどの結晶性樹脂は、結晶相と非晶相で構成されている。Lagarde らは、これら結晶性樹脂の  $\gamma$ 線照射による内部微細構造の変化に関するメカニズムを明らかにしている<sup>29)</sup>。結晶性樹脂に  $\gamma$ 線を照射すると、非晶相においてフリーラジカルの生成と再結合が起こるので、主に分子鎖の切断と架橋が発生する。特に、非晶相で分子鎖が切断されると、分子鎖が折りたたまれて結晶化させる。その結果、各種ポリエチレンの結晶化度が上昇し、融点  $T_m$  も高温側にシフトする。一方、結晶相で生成されたフリーラジカルは、結晶相では分子鎖の運動性が低下するため、捕捉されたままとなる。その後、 $\gamma$ 線照射した樹脂を融点よりも高い温度にて熱処理すると、熱処理によってフリーラジカルは結晶相から放出され、結晶相における分子鎖の運動性が活発になり、放出されたフリーラジカルが新たな架橋を形成できるようになる。さらに、融点以上に熱処理した樹脂を室温まで冷却すると、架橋の増加により分子鎖の折りたたみが抑制され、結晶化度と結晶サイズが小さくなる。一方、Dong らも、限られた線量範囲で  $\gamma$ 線照射した PA1010、PA6 および PTFE などの樹脂は、結晶化が抑制されることを報告している<sup>30)</sup>。PA1010 の  $\gamma$ 線照射による架橋は、他の結晶性樹脂と同様に、非晶相で最も多く起こるが、結晶の破壊によりラメラの折り返し面で  $\gamma$ 線照射による損傷が生じる。これらの現

象は Li らも報告している<sup>33)</sup>.

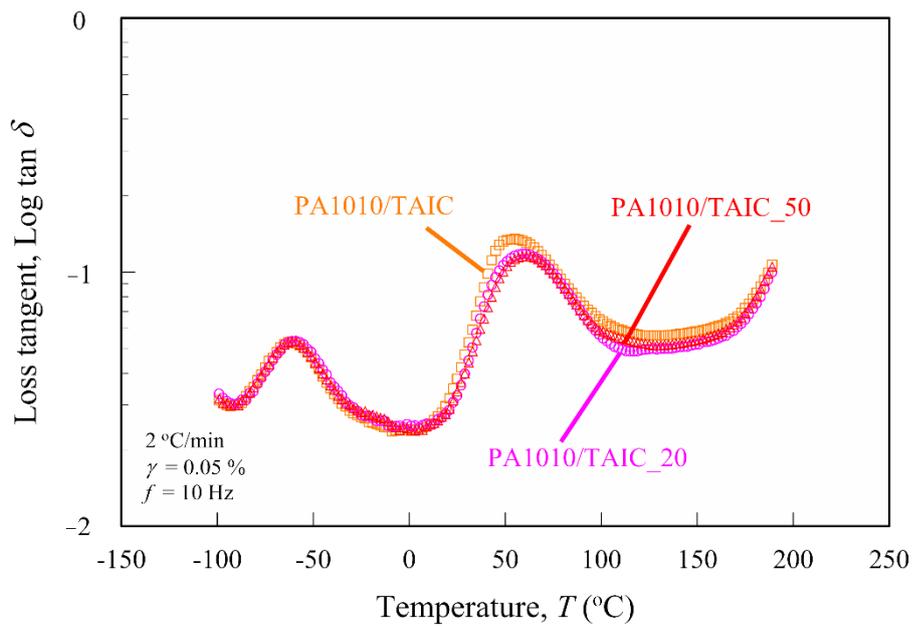
これら先行研究の知見をもとに、DSC 曲線より得られた各種 DSC パラメータを用いて、 $\gamma$ 線照射による植物由来 PA1010 の内部構造の変化について考察する. PA1010(100%)の  $T_c$ ,  $T_{m1}$ , および  $T_{m2}$  は $\gamma$ 線照射によって大きく変化しないが, PA1010 の $\Delta H_c$ ,  $\Delta H_f$ , および $\chi_c$  は $\gamma$ 線照射線量の増加に伴いわずかに減少する. したがって PA1010 の内部構造は $\gamma$ 線照射によってわずかに変化し, 具体的には, 結晶化挙動がわずかに抑制および低下されると考えられる. 一方,  $\gamma$ 線未照射の PA1010/TAIC の  $T_c$  と  $T_m$  はわずかに高温側にシフトし,  $\Delta H_c$ ,  $\Delta H_f$ , および $\chi_c$  は TAIC の添加により減少する. したがって, TAIC 添加が DSC パラメータに与える影響としては, PA1010 の結晶化挙動を促進するのに役立つ. これは, TAIC に含まれるケイ酸カルシウムが結晶核剤として作用していることが一因と考えられる. 一方, PA1010/TAIC\_20 および PA1010/TAIC\_50 の  $T_c$ ,  $T_{m2}$ ,  $\Delta H_f$ , および $\chi_c$  は $\gamma$ 線照射により劇的に低下するが, PA1010/TAIC\_20 と PA1010/TAIC\_50 の $\Delta H_c$  および  $T_{m1}$  は $\gamma$ 線照射により上昇する. さらに, PA1010/TAIC\_20 と PA1010/TAIC\_50 の  $T_{m1}$  および  $T_{m2}$  の融解ピークは, 本研究における他の材料の融解ピークと比較して互いに近づき, また, これら 2 つの融解ピークの  $\Delta H_f$  は他の材料よりも低くかつ広い. したがって PA1010/TAIC の場合,  $\gamma$ 線照射により鎖切断が起こり, フリーラジカルが発生する可能性があり, すなわち, 架橋はアモルファス相で発生しているものと考えられる. これらの理由から  $\gamma$ 線照射は PA1010/TAIC の結晶化挙動を阻害し,  $T_c$  を低温に大きくシフトさせる. 一方, PA1010 と PA1010/TAIC の結晶構造は $\gamma$ 線照射によって変化し, 損傷を受ける. 具体的には, 形成されたラメラは厚くなるため  $T_{m1}$  は高温側にシフトし, また再結晶化した結晶が融解するため  $T_{m2}$  は低温側にシフトする. また, 融解熱と結晶化度は, 結晶構造の変化や損傷により小さくなっている. まとめて, PA1010 の結晶相と非晶相の内部微細構造は,  $\gamma$ 線照射と TAIC 添加に強く影響される. 特に,  $\gamma$ 線照射と TAIC 添加の併用は, PA1010 の内部構造を大きく変化させる.

#### 4.3.2 固体粘弾性に及ぼすガンマ線照射の影響

本節では植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) の固体状態における動的粘弾性 (固体粘弾性, DMA) に及ぼす $\gamma$ 線照射および架橋助剤 (TAIC) 添加の影響について議論する. 高分子の弾性, 粘性, および粘弾性などの力学的挙動や高分子の状態やその遷移だけでなく, 分子運動や架橋についても明らかにできるため, DMA を測定することが必要不可欠である<sup>32,35-37)</sup>. Fig. 4.5 に $\gamma$ 線照射 PA1010 および PA1010/TAIC の損失正接  $\tan \delta$  ( $=$  損失弾性率  $E''$  / 貯蔵弾性率  $E'$ ) を温度  $T$  の関数とした温度分散 ( $\tan \delta$  vs.  $T$ ) を, また Fig. 4.6 に貯蔵弾性率  $E'$  の温度分散 ( $E'$  vs.  $T$ ) を示す. ただし, それぞれ Fig. (a) は PA1010 を, また Fig. (b) は PA1010/TAIC を示すとともに, Fig. 4.6(b) 中には同じ  $E'$  vs.  $T$  のグラフの 190 °C から 230 °C までの拡大図も同時に示す. これら DMA の測定結果をもとに算出したガラス転移温度  $T_g$ , 210 °C における  $E'$ , 架橋点間分子量  $M_c$ , および架橋密度  $\nu_c$  をまとめて Table 4.3 に示す.

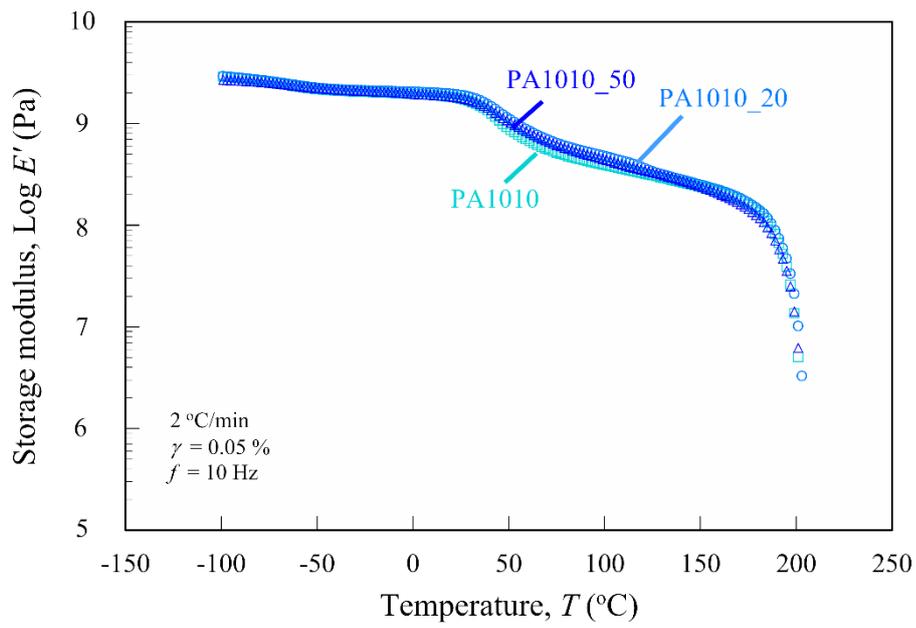


(a) PA1010

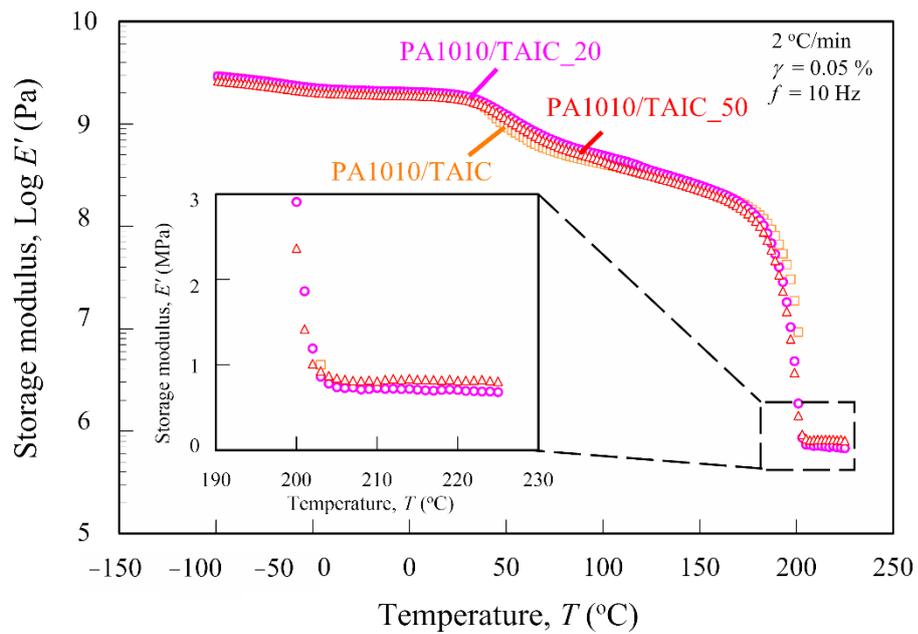


(b) PA1010/TAIC

Fig. 4.5 Loss tangent  $\tan\delta$  of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC as a function of temperature  $T$ : (a) PA1010 and (b) PA1010/TAIC



(a) PA1010



(b) PA1010/TAIC

Fig. 4.6 Storage modulus of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC as a function of temperature  $T$ : (a) PA1010 and (b) PA1010/TAIC

Table 4.3 DMA parameters of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC.

	$T_g$ (°C)	$E'$ at 210 °C (MPa)	$M_c$ at 210 °C ( $\times 10^3$ g/mol)	$\nu_c$ at 210 °C (mol/m <sup>3</sup> )
PA1010	50.8	-	-	-
PA1010_20	52.8	-	-	-
PA1010_50	54.8	-	-	-
PA1010/TAIC	57.8	-	-	-
PA1010/TAIC_20	60.8	0.74	16.3	61
PA1010/TAIC_50	61.8	0.81	15.0	67

Fig. 4.5 に示す PA1010 と PA1010/TAIC の  $\tan \delta$  は 2 つの緩和ピークを有する. 高温側の 50 °C から 70 °C 付近にかけてのピークは主分散 ( $\alpha$ 緩和) を示し, これはガラス転移温度  $T_g$  を表す. PA1010 および PA1010/TAIC の  $T_g$  は,  $\gamma$ 線照射線量の増加に伴い上昇する. これらは, TAIC の存在だけでなく, 分子運動性, セグメント間の分子間力(アミド基の水素結合), 架橋構造の導入など $\gamma$ 線照射により非晶相の内部構造が変化するためと考えられる. もちろん, 分子鎖の切断や分子間のからみ合いの減少などの負の要因も考慮しなければならない. しかしながら,  $\gamma$ 線照射線量増加に伴い  $T_g$  が上昇することから, 前者の変化が非晶相を拘束する主な原因であることが示唆している. ただし,  $\gamma$ 線照射が PA1010 および PA1010/TAIC の  $T_g$  に及ぼす効果については, 他の構造解析手法を用いてさらに検討する必要がある. 一方, -60 °C 付近の低温側における緩和ピークは, PA1010 鎖間の水素結合由来の副分散を示す<sup>30,37</sup>. これらの副分散の緩和ピークは,  $\gamma$ 線照射によって温度が高くなったり低くなったりすることはない. したがって,  $\gamma$ 線照射は PA1010 鎖間の水素結合の変化にはあまり影響しないことが考えられる.

PA1010 と PA1010/TAIC の貯蔵弾性率  $E'$  は, すべての温度領域において $\gamma$ 線照射により, 未照射 (0kGy) < 50kGy < 20kGy の順に上昇する. 特に, PA1010 および PA1010/TAIC において, 固体状態(結晶相)とゴム状態(非晶相)の複合体である皮革状の  $E'$  は $\gamma$ 線照射により強く影響を受ける. ここで, 皮革状は  $T_g$  と  $T_m$  の間の範囲である. 一方,  $E'$  が熱可塑性プラスチックの  $T_m$  より高い場合, 結晶相が融解するため, 一般的には  $E'$  はゼロに近づき, 流動状態となる. このため, PA1010 の  $E'$  が  $T_m$  より高い場合,  $\gamma$ 線照射の有無にかかわらず,  $E'$  は著しく低下する. それに対して, PA1010/TAIC の  $E'$  では $\gamma$ 線照射の有無によって異なる挙動を示す.  $\gamma$ 線未照射の PA1010/TAIC の  $E'$  は, PA1010 と同様に 0 に近づく. しかしながら,  $\gamma$ 線照射系の PA1010/TAIC\_20 と PA1010/TAIC\_50 の  $E'$  は, 温度の上昇に伴い急激に低下するものの, 融点  $T_m$  以上でプラトー(平坦)な挙動を示す. しかも, PA1010/TAIC\_50 のプラトー領域の  $E'$  は, PA1010/TAIC\_20 のプラトー領域の  $E'$  よりも高い値を示す. このプラトー領域は, 分子鎖の絡み合いや架橋から生じるゴム状のプラトー, いわゆるゴム状平坦領域であると考えられている<sup>34,35,38</sup>. 言い換えれば, ガンマ線照射した PA1010/TAIC は, 分子鎖のからみ合いや架橋に起因するネットワーク構造を有する. UHMWPE を含む放射線架橋型樹脂の場合, からみ合い点間分子量または架橋間分子量  $M_c$  は, ゴム弾性理論を用いて, ゴム状平坦領域

における  $E'$  から求めることができ、次式(2)から算出される<sup>34,35,38</sup>):

$$M_c = \frac{\rho_a RT}{G'} \quad (2)$$

ここで、 $G'$  はせん断貯蔵弾性率、 $\rho_a$  は PA1010 の非晶相の密度 ( $\rho_a = 1.003 \text{ g/cm}^3$ <sup>39</sup>),  $R$  は気体定数、および  $T$  は絶対温度である。なお、せん断貯蔵弾性率  $G'$  は、引張りモードでの DMA 測定で得られた貯蔵弾性率  $E'$  からポアソン比  $\nu$  を用いた次式(3)から換算することができる:

$$E' = 2(1 + \nu)G' \quad (3)$$

さらにはからみ合い密度または架橋密度  $\nu_c$  は次式(4)から算出される。

$$\nu_c = \frac{\rho_a}{M_c} \quad (4)$$

したがって、架橋密度  $\nu_c$  は架橋点間分子量  $M_c$  と相反し、 $M_c$  が小さいほど  $\nu_c$  は大きくなる。γ線照射した PA1010/TAIC の 210 °C の  $E'$  から計算した  $M_c$  および  $\nu_c$  の結果を Table 4.3 に示すが、PA1010/TAIC の架橋はγ線照射線量の増加に伴い進行する。しかしながら、本研究におけるγ線照射 PA1010/TAIC の  $M_c$  および  $\nu_c$  は、Lee ら<sup>35</sup> や Xie ら<sup>38</sup> が報告した UHMWPE にガンマ線照射した系と比較して、 $M_c$  は一桁高く、また  $\nu_c$  は一桁低い値を示す。これらのことから、γ線照射 PA1010/TAIC の架橋構造はγ線照射 UHMWPE の架橋構造よりも弱いことが考えられる。結論として、DMA 測定から得られた  $T_g$  や  $\nu_c$  などの結果は、次節以降で議論する機械的およびトライボロジー的性質に大きな影響を与えることが予想される。

#### 4.3.3 機械的性質に及ぼすガンマ線照射の影響

本節では植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) の機械的性質に及ぼすγ線照射の影響について議論する。Table 4.4 にγ線照射 PA1010 および PA1010/TAIC の引張り特性、3 点曲げ特性およびデュロメータ硬さなどの機械的性質の結果をまとめて示す。

Table 4.4 Mechanical properties of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC

	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (GPa)	$\varepsilon_t$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$E_b$ (GPa)	HDD
PA1010	40±1.2	1.4±0.06	121±5	53±0.8	1.2±0.04	75±1.4
PA1010_20	48±4.2	1.6±0.19	110±24	67±0.5	1.2±0.11	77±2.4
PA1010_50	45±2.9	0.9±0.24	130±14	62±0.5	1.3±0.00	78±1.2
PA1010/TAIC	43±2.9	1.4±0.12	111±15	54±0.3	1.2±0.07	76±1.1
PA1010/TAIC_20	50±0.9	1.8±0.06	70±15	71±0.2	1.5±0.00	79±1.5
PA1010/TAIC_50	44±1.5	1.0±0.20	90±18	68±0.2	1.5±0.11	79±0.7

#### (1) 引張り特性

PA1010 と PA1010/TAIC の引張り強さ $\sigma_t$  および引張り弾性率  $E_t$  は、 $\gamma$ 線照射により上昇し、 $\gamma$ 線照射線量が 20 kGy において最大値を示す。さらに、PA1010/TAIC の $\sigma_t$  および  $E_t$  は PA1010 よりも高い値を示す。一方で、PA1010 と PA1010/TAIC の引張り破断伸び $\varepsilon_t$  は、 $\gamma$ 線照射により低下し、 $\sigma_t$  および  $E_t$  とは逆の傾向を示す。

#### (2) 3点曲げ特性

3点曲げ試験により求めた曲げ強さ  $\sigma_b$  および曲げ弾性率  $E_b$  は $\gamma$ 線照射線量の増加に伴い上昇し、さらに PA1010/TAIC の方が PA1010 よりも高い値を示す。

#### (3) デュロメータ硬さ特性

デュロメータ硬さ  $HDD$  は $\gamma$ 線照射線量の増加に伴い上昇し、また PA1010/TAIC の  $HDD$  の方が PA1010 の  $HDD$  よりも高い値を示し、曲げ特性と同様の傾向を示す。

これらの機械的性質の変化は、DSC や DMA で示した PA1010 の結晶構造、非晶構造、および架橋の進行などの内部微細構造の変化と密接に関係していることがよく知られている。一般的に、強度と弾性は結晶化度 $\chi_c$ 、ガラス転移温度  $T_g$ 、および架橋密度 $\nu_c$  の増加とともに上昇し、 $\varepsilon_t$  は低下する。しかしながら、本研究では、PA1010 の $\chi_c$ 、 $T_g$ 、および $\nu_c$  は $\gamma$ 線照射に対して異なる傾向を示す。具体的には、 $\chi_c$  は $\gamma$ 線照射線量の増加や TAIC 添加により低下するのに対して、 $T_g$  は $\gamma$ 線照射線量の増加や TAIC 添加により上昇する。さらに、 $\nu_c$  も $\gamma$ 線照射線量の増加とともに低下する。PA1010 の強度、弾性率、および硬さなどの機械的性質は $\gamma$ 線照射と TAIC 添加によって基本的には向上することから、本研究においては、結晶化度 $\chi_c$  の低下よりも、ガラス転移温度  $T_g$  の上昇および架橋の進行が機械的性質の向上に強く影響していると考えられる。

#### 4.3.4 トライボロジー的性質及ぼすガンマ線照射の影響

本節では植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) のトライボロジー的性質に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響について議論する。PA1010 のトライボロジー的性質は、リングオンプレート型すべり摩耗試験機を用いて、室温・大気中・無潤滑環境において、一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験およびステップロード法による限界  $pv$  値測定によって評価する。

#### (1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験

Fig. 4.7 に $\gamma$ 線照射 PA1010 および PA1010/TAIC のトライボロジー的性質(垂直荷重  $P=140$  N, すべり速度  $v=0.2$  m/s, およびすべり距離  $L=600$  m)と $\gamma$ 線照射線量の関係を示す。ただし、Fig. 4.7(a)は摩擦係数、Fig. 4.7(b)は比摩耗量である。PA1010 の摩擦係数 $\mu$ と比摩耗量  $V_s$  は、TAIC 添加により低下する。PA1010 と PA1010/TAIC の $\mu$ と  $V_s$  は、 $\gamma$ 線照射線量の増加に伴い基本的には低下するが、PA1010/TAIC\_50 の  $V_s$  は PA1010/TAIC\_20 の  $V_s$  よりもわずかに高い。これらの傾向は前節で議論した機械的性質と類似した傾向を示す。

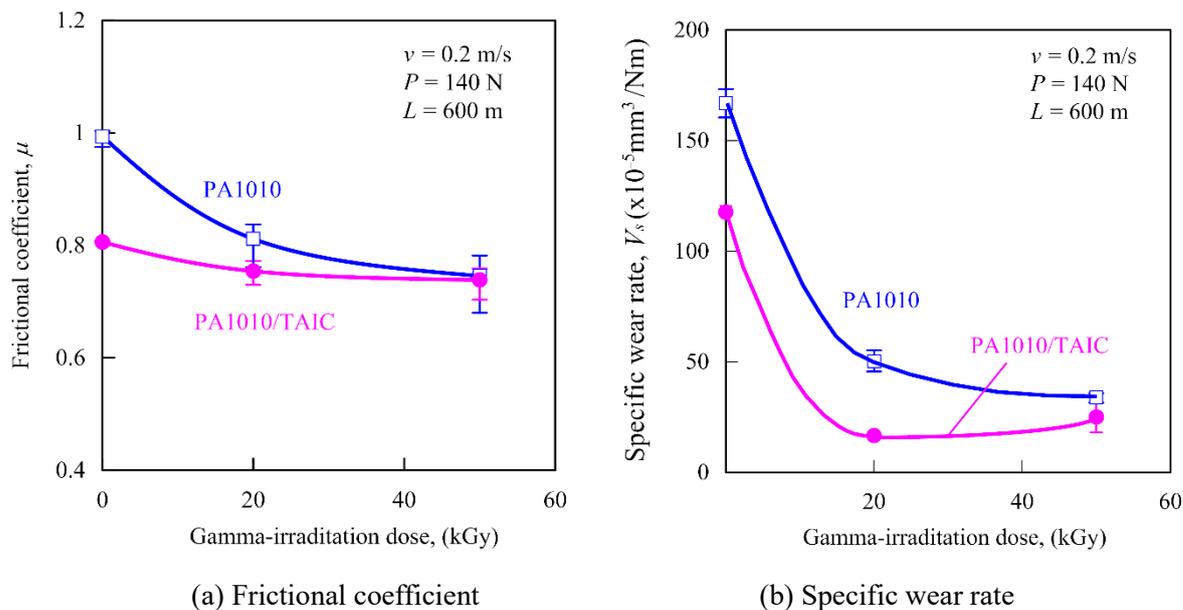


Fig. 4.7 Relationship between tribological properties and gamma-irradiation dose of PA1010 and PA1010/TAIC: (a) Frictional coefficient and (b) Specific wear rate

UHMWPE のような $\gamma$ 線照射架橋型樹脂の耐摩耗性は、 $\gamma$ 線照射により改質できることがよく知られている<sup>3-8</sup>。これは、 $\gamma$ 線照射により結晶構造、結晶化度、非晶相、および架橋度などの内部微細構造が変化するためである。その結果、UHMWPE の耐摩耗性や強度、弾性率、硬度、クリープ性、および疲労特性などの機械的性質は $\gamma$ 線照射により向上する。つまり、適切な $\gamma$ 線照射線量を与えることで、樹脂の結晶構造、結晶化度、非晶相、および架橋度などの内部微細構造が最適化され、耐摩耗性や機械的性質が向上する可能性がある<sup>8</sup>。同様に、本研究においても、 $\gamma$ 線照射により PA1010 および PA1010/TAIC も内部構造を変化させ、機械的性質だけでなくトライボロジー的性質も向上させる可能性がある。

$\gamma$ 線照射の有無による PA1010 および PA1010/TAIC の摩擦摩耗メカニズムを明らかにするためには、しゅう動試験中に発生する摩耗粉の形状や大きさを観察する必要ある<sup>40,41</sup>。Fig. 4.8 に $\gamma$ 線照射 PA1010 および PA1010/TAIC のしゅう動試験後に採取した摩耗粉の SEM 画像を示す。ただし、Fig. 4.8(a)は PA1010、Fig. 4.8(b)は PA1010\_20、Fig. 4.8(c)は PA1010/TAIC、Fig. 4.8(d)は PA1010/TAIC\_20 を示す。PA1010 と PA1010/TAIC の摩耗粉の形状と大きさは、 $\gamma$ 線照射によって大きく変化するものの、TAIC 添加による変化はわずかである。PA1010 単体の摩耗粉 (Fig. 4.8(a)) は、長いロール状摩耗粉と小さな粒子状の混合物から構成されており、これらは各種 PA 単体でよく観察される形状である<sup>9</sup>。一方、PA1010\_20 の摩耗粉 (Fig. 4.8(b)) は、少しの短いロール状摩耗粉と多数の粒子状摩耗粉から構成されている。また、PA1010/TAIC の摩耗粉 (Fig. 4.8(c)) は PA1010 と同様であるのに対し、PA1010/TAIC\_20 の摩耗粉 (Fig. 4.8(d)) は PA1010\_20 と同様の構成を示した。しかしながら、PA1010\_TAIC および PA1010/TAIC\_20 の摩耗粉に含まれる粒子状摩耗粉の大きさは、それぞれ PA1010 および PA1010\_20 よりもわずかに大きい。これらのことから、PA1010 の摩耗粉形状と大きさに及ぼす $\gamma$ 線照射の影響は、TAIC 添加による影響よりもはるかに強いことを示唆している。 $\gamma$ 線

照射と TAIC 添加によって, PA1010 の摩耗粉形状や大きさにこのような違いが生じるのは,  $\gamma$ 線照射により PA1010 の内部微細構造が変化し, それに伴い PA1010 の機械的性質が向上するため, 摩擦摩耗メカニズムも変化するためと考えられる.

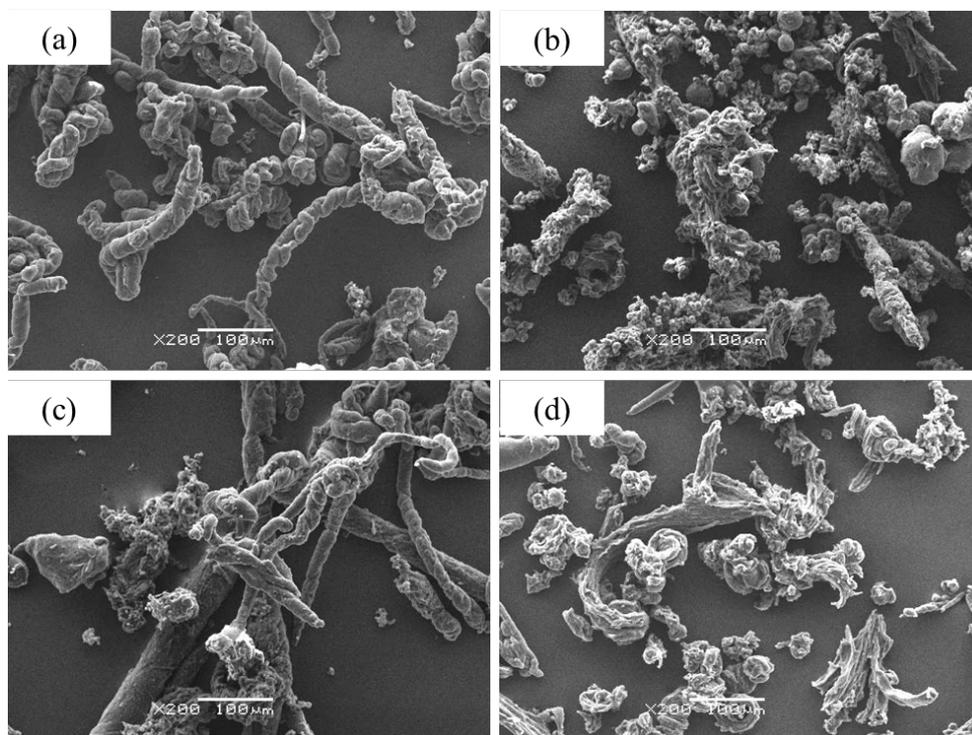


Fig. 4.8 SEM photographs of wear debris of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC collected from the outside of sliding surface after the sliding wear test: (a) PA1010, (b) PA1010\_20, (c) PA1010/TAIC and (d) PA1010/TAIC\_20

## (2) ステップロード法によるすべり摩耗試験

次に, ステップロード法によるすべり摩耗試験を用いた限界  $pv$  値の測定結果について述べる. Fig. 4.9 にステップロード法によるすべり摩耗試験から得られた PA1010 および PA1010/TAIC の荷重  $P$  および摩擦係数  $\mu$  と距離  $L$  の関係を示す. Fig. 4.9(a) に示す PA1010 の  $\mu$  は, 約 75 N ( $L=150$  m) までは  $P$  の増加とともに急激に上昇し, その後は  $P$  の増加とともに低下する. 限界荷重  $P_{lim}$  は, 試験片が破断または溶融する直前の荷重を示し, PA1010 < PA1010\_50 < PA1010\_20 の順に上昇する. 一方, Fig. 4.9(b) に示す PA1010/TAIC の  $\mu$  も約 75 N までは  $P$  の増加とともに急激に上昇し, その後  $P$  の増加とともに低下する. しかし, PA1010/TAIC の  $P_{lim}$  は PA1010/TAIC < PA1010/TAIC\_20 < PA1010/TAIC\_50 の順に上昇し, PA1010 系とは異なる傾向を示す.

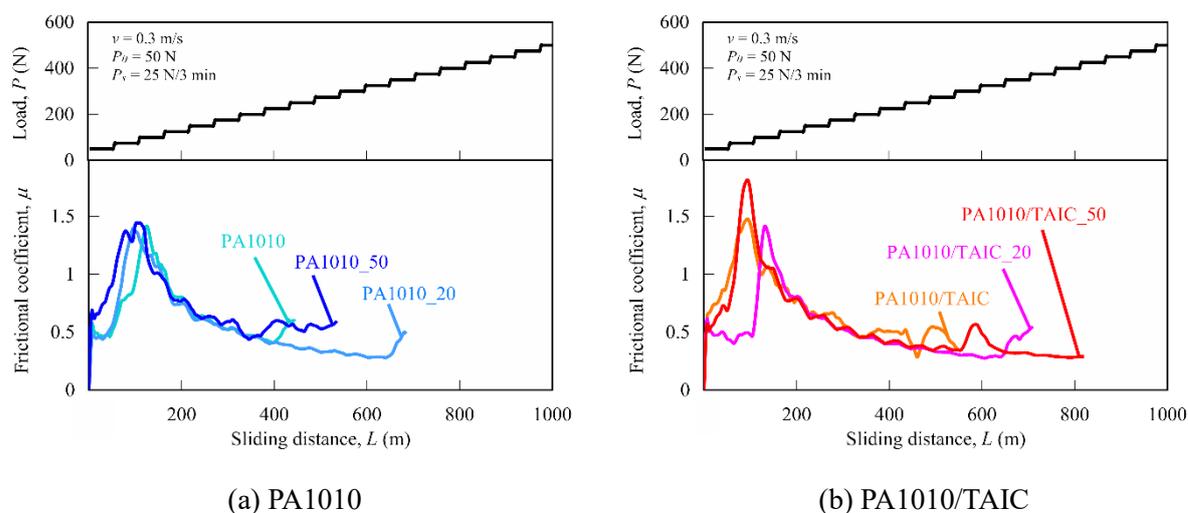


Fig. 4.9 Limiting  $pv$  values calculated by step load method of gamma-irradiated various PA1010 and PA1010/TAIC: (a) PA1010 and (b) PA1010/TAIC.

臨界面圧  $p$  は,  $P_{lim}$  を見かけの接触面積  $A_a=2 \text{ cm}^2$  で除した値であり,  $p$  に試験速度  $v$  を乗じて限界  $pv$  値とした. Fig. 4.10 に, PA1010 および PA1010/TAIC のステップロード法から求めた限界  $pv$  値と  $\gamma$ 線照射量の関係を示す. PA1010 の限界  $pv$  値は,  $\gamma$ 線照射および TAIC の添加により上昇する. PA1010 の限界  $pv$  値は 20 kGy で最大ピークを示すものの, PA1010/TAIC の限界  $pv$  値は  $\gamma$ 線照射量の増加に伴い上昇する. これらの限界  $pv$  値は一般に耐荷重性と密接な関係があることが知られている<sup>40,42</sup>.  $\gamma$ 線照射と TAIC 添加が PA1010 および PA1010/TAIC の限界  $pv$  値に及ぼす影響は, 同材料の機械的性質と一致している. したがって, これらの限界  $pv$  値は, PA1010 および PA1010/TAIC の内部組織が変化した結果, 機械的性質が向上し, その結果摩擦摩耗メカニズムが変化したためと考えられる.

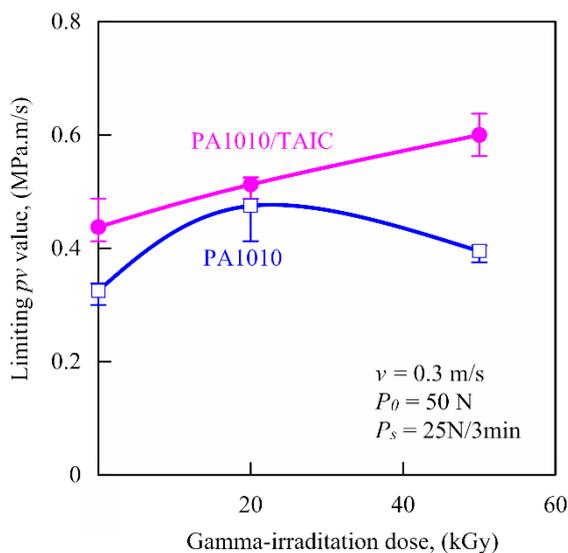


Fig. 4.10 Relationship between limiting  $pv$  values calculated by step load method and gamma-irradiation dose of gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC

#### 4.4 結言

本章では、ガンマ線( $\gamma$ 線)照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質を実験的に検討することを目的とし、特に $\gamma$ 線照射線量と架橋助剤である TAIC 添加が植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす影響を検討した結果、以下のことがわかった。

- (1)  $\gamma$ 線照射または TAIC 添加が PA1010 の熱的、機械的およびトライボロジー的性質に影響を及ぼし、特に $\gamma$ 線照射および TAIC 添加を併用することで強く影響を及ぼすこと。
- (2)  $\gamma$ 線照射や TAIC 添加は PA1010 の結晶相・非晶相などの内部構造の変化に強く影響を及ぼし、特に $\gamma$ 線照射と TAIC 添加の併用は、PA1010 の結晶構造と結晶化度を大きく変化させた。
- (3) PA1010 のガラス転移温度は TAIC 添加、特に $\gamma$ 線照射量の増加とともに上昇すること。
- (4)  $\gamma$ 線照射 TAIC 添加系 PA1010 は、DMA 測定において融点以上の温度領域で $\gamma$ 線照射によって生じた架橋に由来するゴム状平坦部を示すこと。
- (5)  $\gamma$ 線照射と TAIC 添加を併用することは、PA1010 の内部構造を著しく変化させ、それによって PA1010 の強度、弾性率などの機械的特性が向上すること。
- (6) これらの知見から、ガラス転移温度の上昇と架橋の進行は、結晶化度の低下よりも機械的特性の向上に強く影響すること。
- (7) 一定荷重および一定速度下でのすべり摩耗試験の結果、PA1010 のトライボロジー特性は、 $\gamma$ 線照射と TAIC 添加によって改善され、特に $\gamma$ 線照射と TAIC 添加は、PA1010 の摩擦係数よりも摩耗量を改善させること。
- (8) ステップロード法による PA1010 の限界  $p_v$  値は、 $\gamma$ 線照射と TAIC 添加により向上すること。

#### (参考文献)

- 1) 西谷要介監修: 高分子トライボロジーの制御と応用, 西谷要介, 第 9 章アロイ・ブレンド・複合材料による制御, シーエムシー出版, pp.89-99 (2015)
- 2) Matsubara, K. and Watanabe, M.: "The wear properties of high-density polyethylene irradiated by gamma rays", *Wear*, Vol. 10, pp. 214–222 (1967)
- 3) Oonishi, H., Tsuji, E., Hanatate, Y. and Mizukoshi, T.: "Tribological Studies on Retrieved Total Joint Prostheses", *Journal of Japanese Society of Tribologists*, Vol. 36, pp. 928–934 (1991)
- 4) Oonishi, H., Ishimaru, H. and Kato, A.: "Effect of cross-linkage by gamma radiation in heavy doses to low wear polyethylene in total hip prostheses", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 7, pp. 753–763 (1996)
- 5) Oonishi, H., Kuno, M., Tsuji, E. and Fujisawa, A.: "The optimum dose of gamma radiation—heavy doses to low wear polyethylene in total hip prostheses", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 8, pp. 11–18 (1997)
- 6) Ikada, Y., Nakamura, K., Ogata, S., Makino, K., Tajima, K., Endoh, N., Hayashi, T., Fujita, S., Fujisawa, A., Masuda, S. and Oonishi, H.: "Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene irradiated with  $\gamma$ -rays and electron beams to high doses", *Journal of Polymer Science*,

Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, No. 2, pp. 159-168 (1999)

- 7) Oonishi, H., Kadoya, Y. and Masuda, S.: “Gamma-irradiated cross-linked polyethylene in total hip replacements—analysis of retrieved sockets after long-term implantation”, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 58, No. 2, pp. 167–171 (2001)
- 8) 澤野 貴紀, 村上 輝夫, 澤江 義則: “人工関節用超高分子量ポリエチレンの摩耗に及ぼす $\gamma$ 線照射量の影響”, *日本機械学会論文集 C 編*, 71(705), pp. 1760–1765 (2005)
- 9) Simis, K.S., Bistolfi, A., Bellare, A. and Pruitt, L.A.: “The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene”, *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 1688–1694 (2006)
- 10) Briscoe, B.J. and Ni, Z.: “The friction and wear of  $\gamma$ -irradiated polytetrafluoroethylene”, *Wear*, Vol. 100, pp. 221–242 (1984)
- 11) Blanchet, T.A., Peng, Y.L. and Nablo, S.V.: “Tribology of selectively irradiated PTFE surfaces”, *Tribology Letters*, Vol. 4, pp. 87–94 (1998)
- 12) Chai, L., Ning, K., Qiao, L., Wang, P. and Weng, L.: “Comparative study on microstructure, mechanical, and tribological property of gamma-irradiated polytetrafluoroethylene, polyetheretherketone, and polyimide polymers”, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 54, pp. 13–24 (2021)
- 13) Khare, N., Limaye, P., Soni, N. and Patel, R.: “Gamma irradiation effects on thermal, physical and tribological properties of PEEK under water lubricated conditions”, *Wear*, Vol. 342–343, pp. 85–91 (2015)
- 14) Chai, L., Zhang, B., Qiao, L., Wang, P. and Weng, L.: “Influence of gamma irradiation-induced surface oxidation on tribological property of polyetheretherketone (PEEK)”, *Polymer Bulletin*, Vol. 79, pp. 6513-6531 (2021)
- 15) Lihua, Z., Yuchen, Q., Suhua, L., Donglin, C., Zicheng, Z., Zhang, L., Qi, Y., Li, S., Chen, D. and Zhang, Z.: “Characterization of gamma-irradiated crystalline polymers I. characterization of gamma-radiation induced crosslinked polyamide 1010 by crystallization temperature”, *Chinese Journal of Polymer Science*, Vol. 3, No. 4, pp. 332–340 (1985)
- 16) Feng, J., Zhang, L., and Chen, D.: “Characterisation of gamma-irradiated crystalline polymer—III. Thermal behaviour of gamma-irradiated polyamide 1010”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 38, No. 1, pp. 105-112 (1991)
- 17) Zhang, L., Zhang, H. and Chen, D.: “Influence of interface on radiation effects of crystalline polymer—Radiation effects on polyamide-1010 containing BMI”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 56, No. 3, pp. 323–331 (1999)
- 18) Jones Jr., W.R., Hady, W.F. and Crugnola, A.: “Effect of  $\gamma$  irradiation on the friction and wear of ultrahigh molecular weight polyethylene”, *Wear*, Vol. 70, No. 1, pp. 77–92 (1981)
- 19) Sreekanth, P.R. and Kanagaraj, S.: “Influence of multi walled carbon nanotubes reinforcement and gamma irradiation on the wear behaviour of UHMWPE”, *Wear*, Vol. 334-335, pp. 82–90 (2015)

- 20) Jin, F., Hyon, S.-H., Iwata, H. and Tsutsumi, S.: “Crosslinking of Poly(L-lactide) by  $\gamma$ -Irradiation”, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 23, No. 15, pp. 909-912 (2002)
- 21) Mitomo, H., Kaneda, A., Quynh, T.M., Nagasawa, N. and Yoshii, F.: “Improvement of heat stability of poly(L-lactic acid) by radiation-induced crosslinking”, *Polymer*, Vol. 46, pp. 4695-4703 (2005)
- 22) Xia, X., Shi, X., Liu, W., He, S., Zhu, C. and Liu, H.: “Effects of gamma irradiation on properties of PLA/flax composites”, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 29, pp. 581-590 (2020)
- 23) Feng, W., Hu, F.M., Yuan, L.H., Zhou, Y. and Zhou, Y.Y.: “Radiation crosslinking of polyamide 610”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 63, pp. 493-496 (2002)
- 24) 西谷要介, 富樫翔, 関口勇, 石井千春, 北野武: “カーボンナノファイバー充填ポリアミド 66 複合材料のトライボロジー的性質”, *材料技術*, 28(6), pp.292-302 (2010)
- 25) Yan, M. and Yang, H.: “Improvement of polyamide 1010 with silica nanospheres via in situ melt polycondensation”, *Polymer Composites*, Vol. 33, pp. 1770-1776 (2012)
- 26) Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Boronat, T., Balart, R. and Torres-Giner, S.: “Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tubes prepared by profile extrusion”, *Polymer Testing*, Vol. 61, pp. 421-429 (2017)
- 27) Muthuraj, R., Hajee, M., Horrocks, A. and Kandola, B.: “Biopolymer blends from hardwood lignin and bio-polyamides: Compatibility and miscibility”, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 132, pp. 439-450 (2019)
- 28) Nishitani, Y., Yamanaka, T., Kajiyama, T., Kitano, T.: Thermal properties of hemp fiber reinforced plant-derived polyamide biomass composites and their dynamic viscoelastic properties in molten state. In *Viscoelastic and Viscoplastic Materials*, El-Amin, M., Ed., InTech: Rijeka, Croatia, 2016, pp. 53-79.
- 29) Lagarde, M., de Paz, A., Del Grosso, M.F., Fasce, D., Dommarco, R., Laino, S. and Fasce, L.A.: “On the comparison of changes induced in crystallinity and surface nanomechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene by and swift heavy ion irradiations”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 258, pp. 293-299 (2014)
- 30) Dong, W., Zhang, W., Chen, G. and Liu, J.: “Radiation effects on the immiscible polymer blend of nylon1010 and high-impact polystyrene (HIPS) I: Gel/dose curves, mathematical expectation theorem and thermal behaviour”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 57, No. 1, pp. 27–35 (2000)
- 31) Khonakdar, H., Jafari, S., Wagenknecht, U. and Jehnichen, D.: “Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 75, No. 1, pp. 78-86 (2006)
- 32) Kang, P.H. and Nho, Y.C.: “The effect of  $\gamma$ -irradiation on ultra-high molecular weight polyethylene recrystallized under different cooling conditions. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 60, No. 1-2, pp. 79-87 (2001)
- 33) Li, B. and Zhang, L.: “ $\gamma$ -Radiation damage to nylon 1010 containing neodymium oxide”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 55, No. 1, pp. 17-20 (1997)

- 34) Reinitz, S.D., Carlson, E.M., Levine, R.A., Franklin, K.J. and Van Citters, D.W.: “Dynamical mechanical analysis as an assay of cross-link density of orthopaedic ultra high molecular weight polyethylene”, *Polymer Testing*, Vol. 45, pp. 174-178 (2015)
- 35) Lee, C.S., Jho, J.Y., Choi, K. and Hwang, T.-W.: “Dynamic mechanical behavior of ultra-high molecular weight polyethylene irradiated with gamma rays”, *Macromolecular Research*, Vol. 12, pp. 141-143 (2004)
- 36) Davenas, J., Stevenson, I., Celette, N., Vigier, G. and David, L.: “Influence of the molecular modifications on the properties of EPDM elastomers under irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 208, pp. 461-465 (2003)
- 37) Zeng, H., Gao, C., Wang, Y., Watts, P.C., Kong, H., Cui, X. and Yan, D.: “In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior”, *Polymer*, Vol. 47, pp. 113-122 (2005)
- 38) Xie, M. and Li, H.: “Viscosity reduction and disentanglement in ultrahigh molecular weight polyethylene melt: Effect of blending with polypropylene and poly(ethylene glycol)”, *European Polymer Journal*, Vol. 43, No. 8, pp. 3480-3487 (2007)
- 39) Zhishen, M., Qingbo, M., Jinhua, F., Hongfang, Z. and Donglin, C.: “Crystal structure and thermodynamic parameters of Nylon-1010”, *Polymer International*, Vol. 32, pp. 53-60 (1993)
- 40) Nishitani, Y., Kajiyama, T. and Yamanaka, T.: “Effect of Silane Coupling Agent on Tribological Properties of Hemp Fiber-Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites”, *Materials*, Vol. 10, 1040 (2017)
- 41) Morino, M., Kajiyama, T. and Nishitani, Y.: “Influence of Epoxy Resin Treatment on the Mechanical and Tribological Properties of Hemp-Fiber-Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites”, *Molecules*, Vol. 26, 1228 (2021)
- 42) Song, F., Wang, Q. and Wang, T.: “The effects of crystallinity on the mechanical properties and the limiting PV (pressure x velocity) value of PTFE”, *Tribology International*, Vol. 93, pp. 1-10 (2016)

## 第5章 ガンマ線照射植物由来ポリアミド 1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響

### 5.1 緒言

前章において、植物由来 PA1010 にガンマ線 ( $\gamma$ 線) 照射およびトリアリルイソシアヌレート (TAIC) を 60 wt.% 含浸させた珪酸カルシウムから成る架橋助剤 (タイク M-60, 以下 TAIC と示す) の 1 wt.% 添加により、材料内部構造 (結晶相・非晶相, 架橋構造形成など) が変化し、機械的およびトライボロジー的性質を高性能化できることを明らかにしてきた。特に  $\gamma$ 線照射と TAIC を併用することで 20~50 kGy 程度の低い  $\gamma$ 線照射線量でも材料内部構造を変化させ、その結果、機械的およびトライボロジー的性質を改質できることを示した。しかしながら、人工関節用途に用いられている超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の架橋密度  $\nu_c$  は数百 mol/m<sup>3</sup> 程度<sup>1)</sup> であるのに対して、第4章で算出したガンマ線照射植物由来 PA1010/TAIC (1 wt.%) の  $\nu_c$  は 61 mol/m<sup>3</sup> を示し UHMWPE よりも 1 桁程度低い値である。そのため、機械的およびトライボロジー的性質の更なる高性能化のためには、架橋密度や各種物性に及ぼす TAIC 添加量の影響を明らかにすることが必要である。一般にガンマ線照射系樹脂材料の架橋助剤添加量については、Kodal ら<sup>2)</sup> がポリ乳酸 (PLA) に架橋助剤 TAIC を 3 または 7 wt.% 添加した材料に対して  $\gamma$ 線を照射 (照射線量: 25, 50, および 100 kGy) し、それらの機械的性質の評価を行った結果、TAIC を 7 wt. % 添加した PLA は TAIC を 3 wt. % 添加した PLA よりも架橋が促進し、引張り強さおよび弾性率が上昇することを報告している例がある程度である。一方、電子線照射系に拡大しても、各種物性に及ぼす TAIC 添加量依存性は、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE)<sup>3)</sup> およびポリアミド 6 (PA6)<sup>4)</sup> などの検討事例が報告されている程度であり、基本的には、電子線を照射した樹脂に対して TAIC 添加量を増加させると、その添加量の増加に伴い架橋反応が促進され、架橋密度の上昇に伴い強度や弾性率などの機械的性質が向上するが、評価項目により異なるものの強度や弾性率などを最も向上させる最適値が存在することも報告されている。しかしながら、 $\gamma$ 線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす TAIC 添加量の影響は現時点不明であり、今後、高性能材料を設計するための指針として、これら  $\gamma$ 線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす TAIC 添加量の影響、特に機械的およびトライボロジー的性質をバランス良く向上できる TAIC 添加量を明らかにする必要がある。

本章では、ガンマ線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤 (TAIC) 添加量の影響について実験的に検討した結果を述べる。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 材料

本章で使用した材料は、第4章と同様の植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) および、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート 60 wt.% を含浸させた珪酸カルシウム (TAIC) である。ただし、本章では TAIC の添加量  $C_{TAIC}$  は 1, 2, 3, 5, および 10 wt.% と変化させた。

### 5.2.2 成形方法

各種材料の成形方法は、第4章と同様であるため、ここでは省略する。ただし、ガンマ線照射線量については第4章での検討した結果、20 kGy および 50 kGy の両者で大きな差異がなかったため、本章でのガンマ線照射線量は 20 kGy 一定とした。配合表を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 Codes, compositions of PA1010 and TAIC, and gamma-irradiation doses used in this study

Code	PA1010 (wt.%)	TAIC (wt.%)	Gamma-irradiation dose (kGy)
$C_{TAIC}=0$ (0kGy)	100	-	
$C_{TAIC}=1$ (0kGy)	99	1	
$C_{TAIC}=2$ (0kGy)	98	2	
$C_{TAIC}=3$ (0kGy)	97	3	
$C_{TAIC}=5$ (0kGy)	95	5	
$C_{TAIC}=10$ (0kGy)	90	10	
$C_{TAIC}=0$ (20kGy)	100	-	
$C_{TAIC}=1$ (20kGy)	99	1	
$C_{TAIC}=2$ (20kGy)	98	2	20
$C_{TAIC}=3$ (20kGy)	97	3	
$C_{TAIC}=5$ (20kGy)	95	5	
$C_{TAIC}=10$ (20kGy)	90	10	

### 5.2.3 実験方法

機械的性質として引張り試験およびデュロメータ硬さ試験、固体状態における動的粘弾性(固体粘弾性, DMA), 熱的性質としては示差走査熱量測定(DSC), またトライボロジー的性質はリングオンプレート型すべり摩耗試験機(EFM-III-E, オリエンテック(株))を用いて、一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験, およびステップロード試験を行った。試験条件は第4章と同様のため省略する。

## 5.3 実験結果と考察

### 5.3.1 機械的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響

#### (1) 引張り特性

本節ではガンマ線照射植物由来 PA1010 の引張り特性に及ぼす架橋助剤(TAIC)添加量の影響について議論する。Fig. 5.1 にガンマ線照射 PA1010/TAIC の引張り特性と TAIC 添加量  $C_{TAIC}$  の関係を示す。ただし Fig. 5.1(a)は引張り強さ $\sigma_t$ , Fig. 5.1(b)は引張り弾性率  $E_t$ , および Fig. 5.1(c)は引張り破断伸び $\varepsilon_t$ の結果である。未照射系(0 kGy)の $\sigma_t$ は  $C_{TAIC} = 1 \sim 3$  wt.%までの添加までは  $C_{TAIC}$  の増加に伴い上昇するものの、それ以降の  $C_{TAIC}$  では  $C_{TAIC}$  の増加に伴い低下する。一方、ガンマ線照射系(20 kGy)の $\sigma_t$ は未照射系(0 kGy)の $\sigma_t$ に比べて全体的に高い値を示し、基本的には  $C_{TAIC}$  の増

加に伴い上昇する。なお、未照射系(0 kGy)の $\sigma_t$ では全ての  $C_{TAIC}$  において降伏時の引張り降伏応力ではなく、破壊時の引張り破壊応力において最大値(引張り強さ)を示すのに対し、ガンマ線照射系(20 kGy)の $\sigma_t$ では全ての  $C_{TAIC}$  において降伏時の引張り降伏応力において最大値(引張り強さ)を示す。次に、引張り弾性率  $E_t$  では、未照射系(0 kGy)の  $E_t$  は  $C_{TAIC} = 1$  wt.% 添加で向上するものの、それ以降の  $C_{TAIC}$  では  $C_{TAIC}$  の増加により緩やかに低下する。一方、ガンマ線照射系(20 kGy)の  $E_t$  も未照射系(0 kGy)に比べて向上し、 $C_{TAIC}$  により多少の増減はあるものの、基本的に TAIC 添加により若干上昇する傾向を示す。また、引張り破断伸び  $\varepsilon_t$  はガンマ線照射の有無に関わらず低下するが、未照射系(0 kGy)では  $C_{TAIC}$  の増加による変化は少なく、かつ高止まりしているのに対し、ガンマ線照射系(20 kGy)では  $C_{TAIC}$  の増加に伴い大きく低下する。

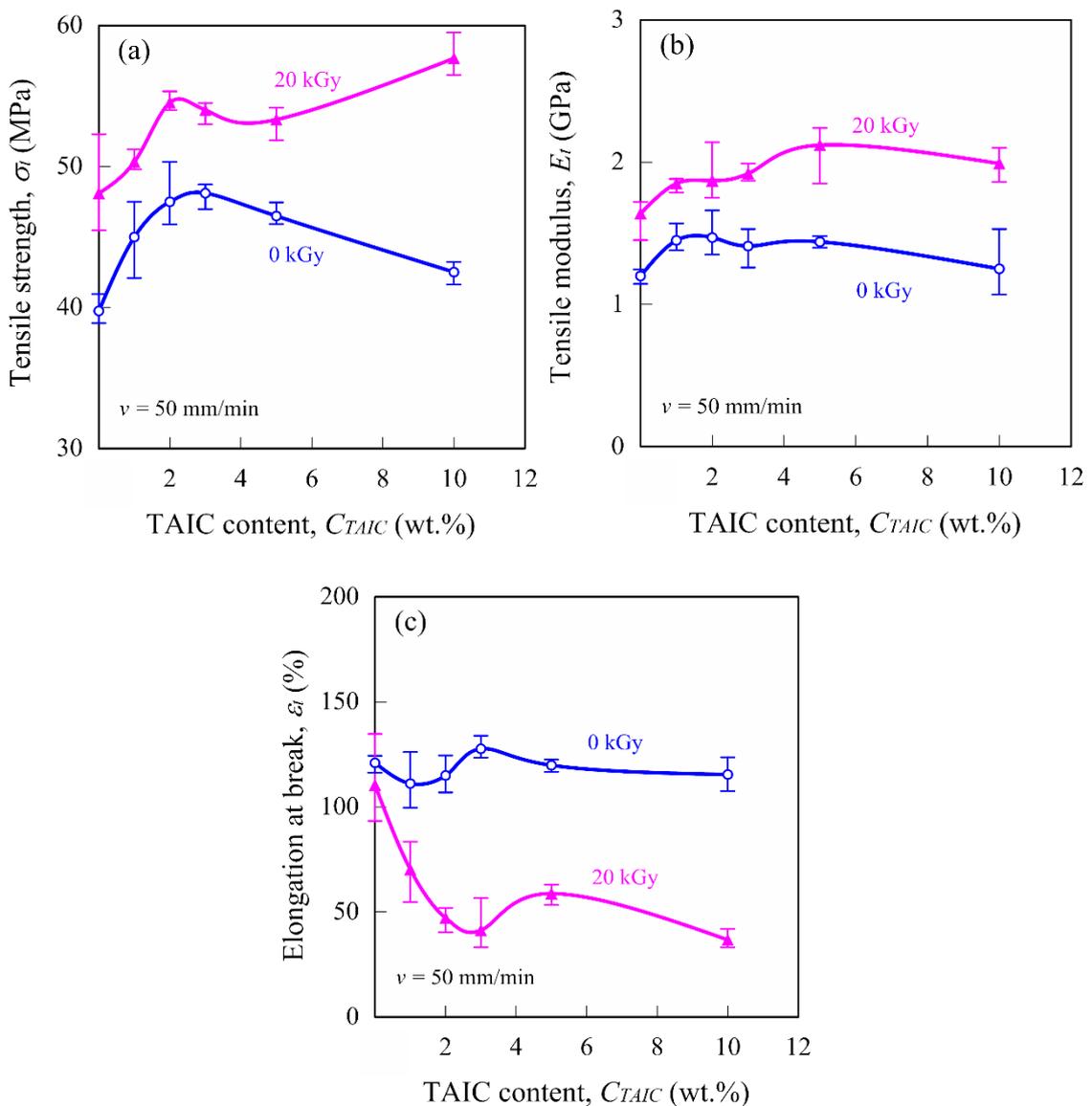


Fig. 5.1 Relationship between tensile properties and TAIC content of gamma-irradiated PA1010/TAIC: (a) Tensile strength, (b) Tensile modulus and (c) Elongation at break

## (2) デュロメータ硬さ特性

本節ではガンマ線照射植物由来 PA1010 のデュロメータ硬さに及ぼす TAIC 添加量の影響について議論する。Fig. 5.2 にガンマ線照射 PA1010/TAIC のデュロメータ硬さ  $HDD$  と TAIC 添加量  $C_{TAIC}$  の関係を示す。PA1010/TAIC の  $HDD$  は未照射系 (0 kGy) よりもガンマ線照射系 (20 kGy) の方が全体的に高い値を示し、かつ両者とも  $C_{TAIC}$  の増加に伴い上昇する。

これら機械的性質が変化する要因は、ガンマ線照射有無および TAIC 添加量の違いにより、材料内部構造 (結晶相・非晶相の構造、架橋構造形成および架橋密度など) が変化するためと考える。これら材料内部構造変化や熱的性質を調べるために、次節以降で固体状態における動的粘弾性 (DMA) 測定や示差走査熱量 (DSC) 測定した結果について論じる。

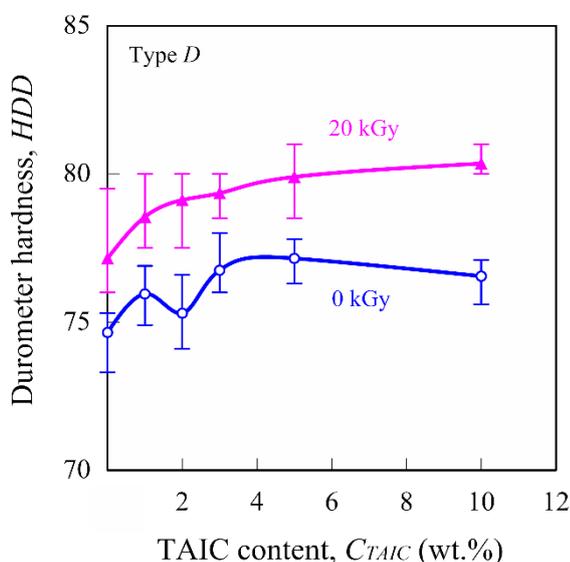
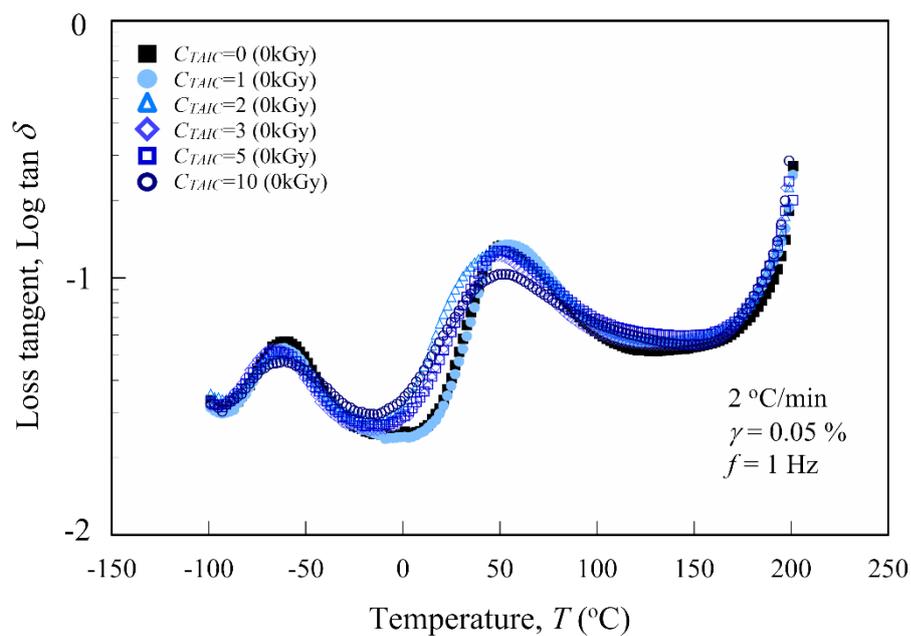


Fig. 5.2 Relationship between Durometer hardness and TAIC content of gamma-irradiated PA1010/TAIC.

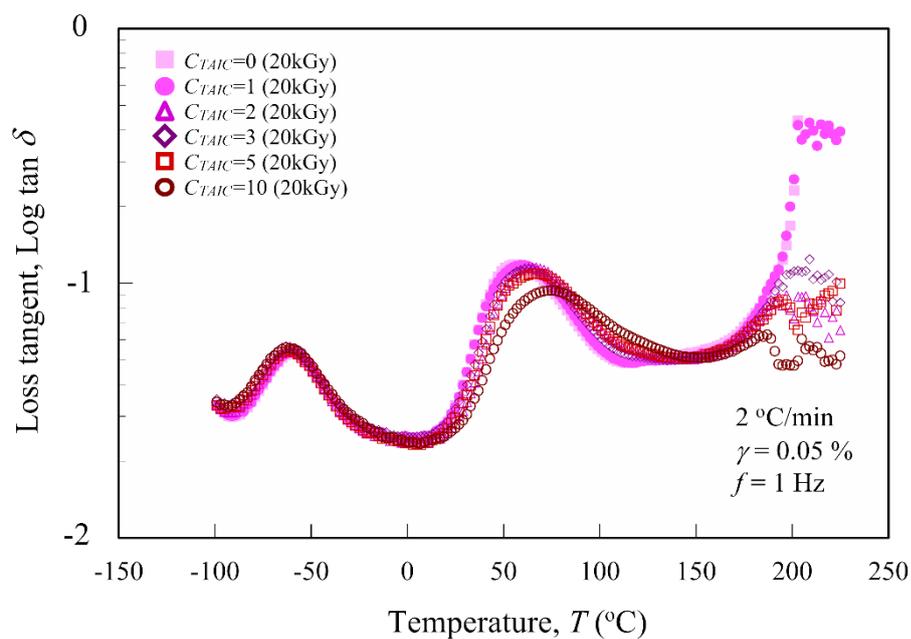
### 5.3.2 固体粘弾性に及ぼす架橋助剤添加量の影響

本節ではガンマ線照射植物由来 PA1010 の固体状態における動的粘弾性 (固体粘弾性, DMA) に及ぼす  $C_{TAIC}$  の影響について論じる。Fig. 5.3 にガンマ線照射植物由来 PA1010 の損失正接  $\tan \delta$  および Fig. 5.4 に貯蔵弾性率  $E'$  を温度  $T$  の関数、いわゆる温度分散を示す。ただし、両図とも (a) は未照射系 (0 kGy)、および (b) はガンマ線照射系 (20 kGy) である。また、Fig. 5.4 (b) 中には 160 ~ 240 °C の拡大図も同時に示す。

Fig. 5.3 (a) (未照射系 (0 kGy)) および Fig. 5.3 (b) (ガンマ線照射系 (20 kGy)) に示す  $\tan \delta$  ともに、2つの緩和機構が存在する。高温側の 50 ~ 70 °C 付近で観察される緩和機構は主分散 ( $\alpha$ 緩和) であり、そのピーク値はガラス転移温度  $T_g$  を示す。Fig. 5.3 の  $\tan \delta$  の  $\alpha$ 緩和とピーク値から求めた  $T_g$  と TAIC 添加量  $C_{TAIC}$  の関係を Fig. 5.5 に示す。植物由来 PA1010 の  $T_g$  に及ぼす  $C_{TAIC}$  の影響は、ガンマ線照射有無により異なる傾向を示す。基本的には、未照射系 (0 kGy) では  $C_{TAIC}$  が増加すると

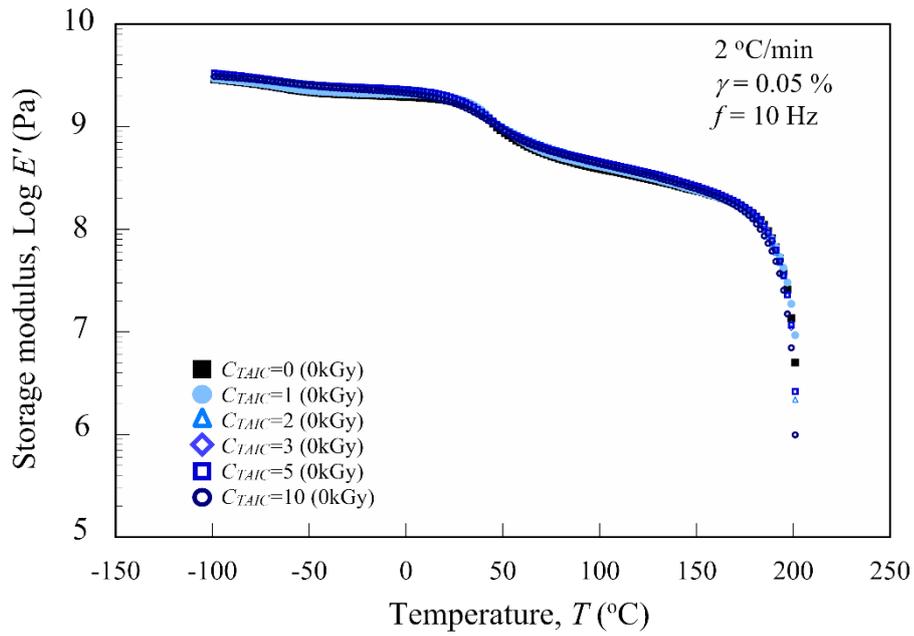


(a) 0kGy

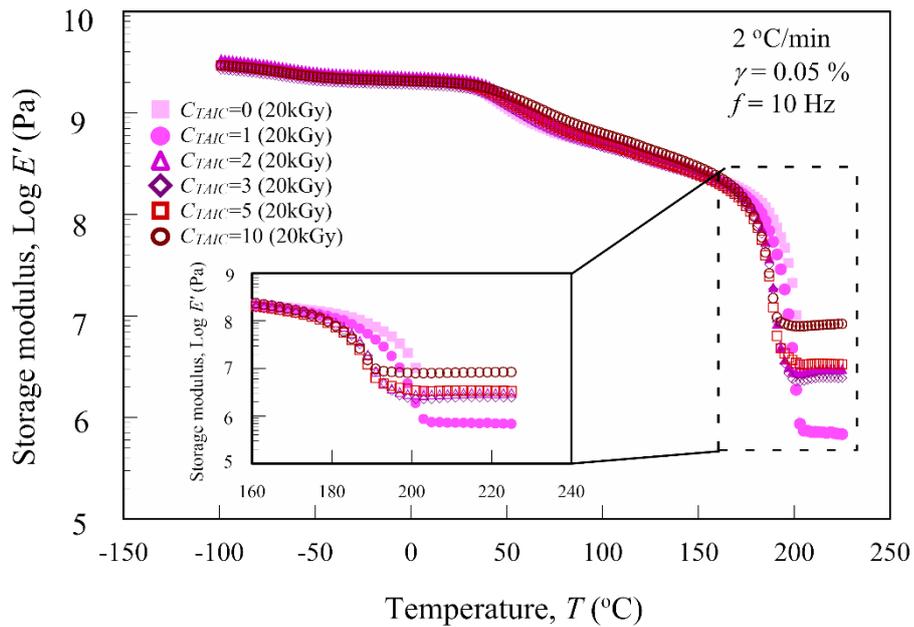


(b) 20kGy

Fig. 5.3 Loss tangent  $\text{tan } \delta$  of gamma-irradiated PA1010/TAIC as a function of temperature  $T$ : (a) 0kGy and (b) 20kGy.



(a) 0kGy



(b) 20kGy

Fig. 5.4 Storage modulus  $E'$  of gamma-irradiated PA1010/TAIC as a function of temperature  $T$ :  
(a) 0kGy and (b) 20kGy.

$T_g$  は若干の増減はあるものの大きな変化は示さないのに対し、ガンマ線照射系(20 kGy)では  $C_{TAIC}$  の増加に伴い顕著に上昇する。これはガンマ線照射と TAIC 添加の有無により、分子鎖の切断や分子の絡みあいの減少などによる  $T_g$  低下を引き起こすことも予想されるものの、非晶相を拘束する要因となる結晶相とその構造だけでなく、架橋構造の発現とその架橋密度の増加、また非晶相の構造

変化,さらには結晶相と非晶相との境界領域の構造変化などにより,分子運動性が変化するため,結果的に  $T_g$  が上昇するものと考えられる.

一方,低温側の-80~-60 °C 付近で観察される緩和機構は副分散であり,これは PA1010 分子鎖間の水素結合に由来するものである<sup>3)</sup>. Fig. 5.3(a)に示す未照射系(0 kGy)において,植物由来 PA1010(100%)に比べて TAIC を添加した系ではわずかに副分散のピーク温度は低下するものの,TAIC を添加した系では未照射系(0 kGy)およびガンマ線照射系(20 kGy)ともに  $C_{TAIC}$  を変化させても副分散のピーク温度はほぼ一定値を示す.つまり,ガンマ線照射有無や  $C_{TAIC}$  の違いは,PA1010 鎖間の水素結合を変化させる役割を果たしていないことが示唆される.

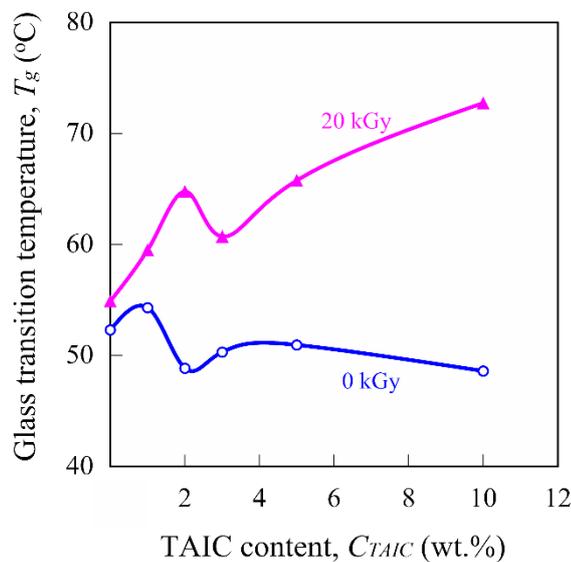


Fig. 5.5 Relationship between glass transition temperature and TAIC content of gamma-irradiated PA1010/TAIC

次に, Fig. 5.4 に示すガンマ線照射植物由来 PA1010 の貯蔵弾性率  $E'$  に及ぼす  $C_{TAIC}$  の影響について述べる. Fig. 5.4(a)の未照射系(0 kGy)および Fig. 5.4 (b)のガンマ線照射系(20 kGy)の  $E'$  とともに,主分散( $\alpha$ 緩和)より低温側( $T_g$ 以下であるガラス状態),および主分散より高温側( $T_g$ 以上  $T_m$ 以下である皮革状態(結晶部は固体状,非晶部はゴム状))の両者において,TAIC 添加および  $C_{TAIC}$  増加により  $E'$  は上昇する.特に,ガンマ線照射系(20 kGy)の皮革状態における  $E'$  においては  $C_{TAIC}$  の増加に伴い明確に右上方向にシフトしており,  $C_{TAIC}$  の強い影響を受けていることがわかる.一方,結晶相が融解して流動状態に変化する温度領域(融点  $T_m$  以上)における挙動は,ガンマ線照射有無により異なる挙動を示す. Fig. 5.4(a)の未照射系(0 kGy)においては,  $C_{TAIC}$  によらずほぼ一定温度において  $E'$  は急激に低下し,0 に近づく挙動を示す.しかしながら, Fig. 5.4(b)のガンマ線照射(20 kGy)においては,TAIC 無添加である PA1010(100%)では,前述の未照射系(0 kGy)と同様に  $E'$  は急激に低下して0 に近づく挙動を示すのに対し,TAIC を添加した系では  $E'$  が急激に低下を開始する温度( $T_m$ )が異なり,  $C_{TAIC}$  の増加に伴い  $T_m$  は低下する.同時に,これら TAIC を添加したガンマ線

照射系(20 kGy)では融点  $T_m$  以上でプラトー, いわゆるゴム状平坦部を示し, これらのゴム状平坦部の  $E'$  は  $C_{TAIC}$  の増加に伴い上昇する. このゴム状平坦部は分子鎖のからみ合いもしくは架橋によるネットワーク構造から生じたものと考えられている<sup>1,4,5</sup>. 一般的に, 架橋構造を示す高分子では, 古典的なゴム弾性理論に基づき, ゴム状平坦部の  $E'$  を用いてからみ合い点間分子量を求める方法と同様に式(2)から架橋点間分子量  $M_c$  が決定できる. また, 算出した  $M_c$  から式(3)および(4)を用いて架橋密度  $\nu_c$  が求められる. Table 5.2 に 210 °C における貯蔵弾性率  $E'$  および架橋点間分子量  $M_c$  を, また Fig. 5.6 にガンマ線照射植物由来 PA1010/TAIC の 210 °C における架橋密度  $\nu_c$  と  $C_{TAIC}$  の影響を示す. 植物由来 PA1010 の  $\nu_c$  は  $C_{TAIC}$  の増加に伴い線形的に上昇する. したがって,  $C_{TAIC}$  は植物由来 PA1010 の架橋に大きな影響を与えることがわかる. これら DMA 測定から得られた  $T_g$  や  $\nu_c$  が上昇する結果が, 前節で述べた機械的性質において, 強度, 弾性率, および硬さなどの上昇や破断伸びが低下する要因の一つであると考えられる.

Table 5.2 DMA parameters of various gamma-irradiated PA1010/TAIC

$C_{TAIC}$ (wt.%)	$\gamma$ -ray (kGy)	$E'$ at 210°C (MPa)	$M_c$ at 210°C ( $\times 10^3$ g/mol)
1		0.74	16.3
2		3.18	3.8
3	20	2.97	4.1
5		4.28	2.8
10		8.69	1.4

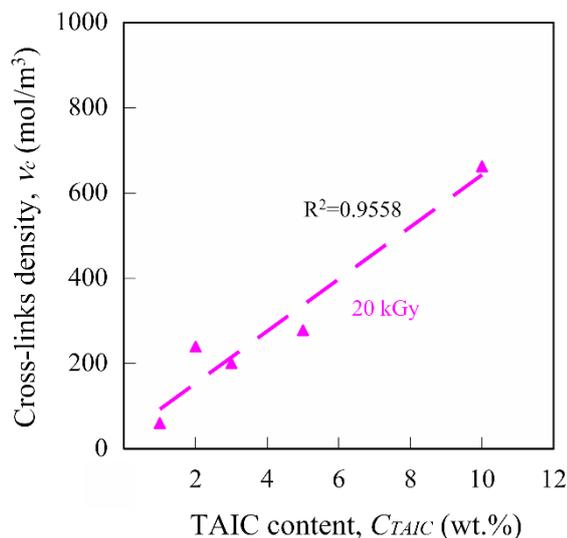
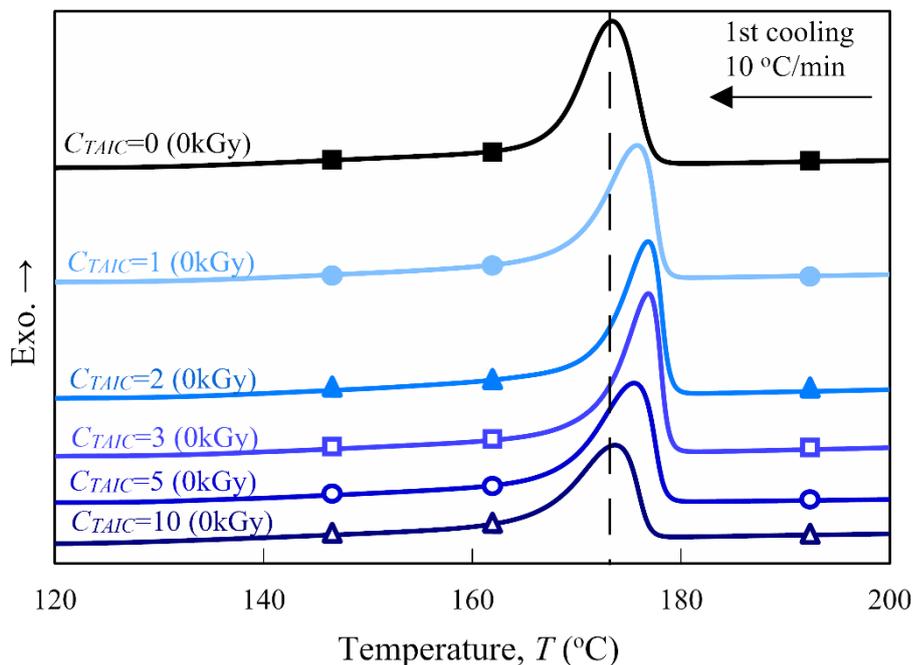


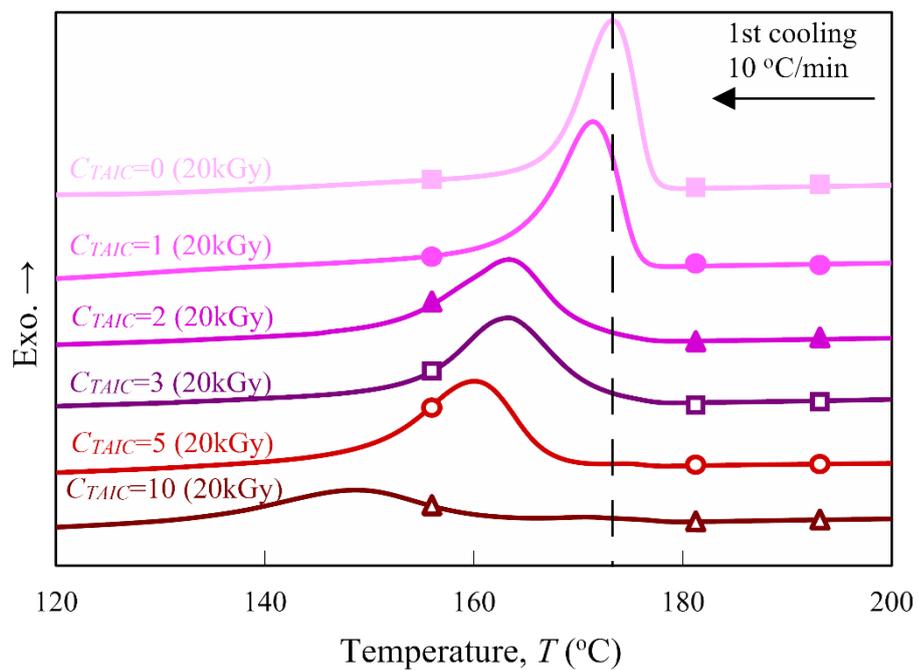
Fig. 5.6 Relationship between the cross-links density and TAIC content of gamma-irradiated PA1010/TAIC

### 5.3.3 示差走査熱量測定

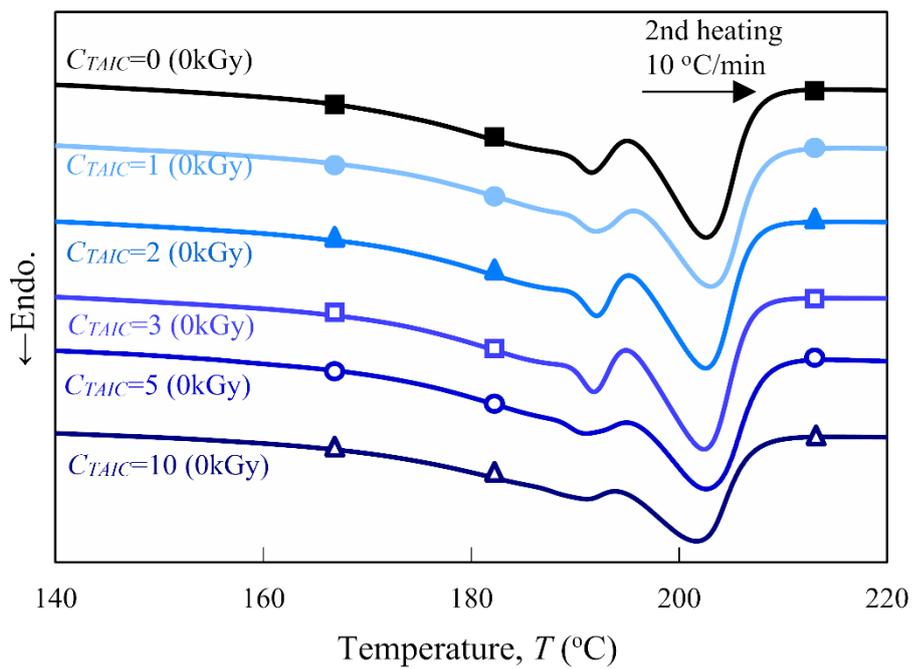
本節ではガンマ線照射植物由来 PA1010 の示差走査熱量測定 (DSC) から得られる融解温度, 結晶化温度, および結晶化度などの結晶化挙動に及ぼす架橋助剤 (TAIC) 添加量の影響について議論する. Fig. 5.7 にガンマ線照射植物由来 PA1010 の DSC 曲線を示す. ただし, Fig. 5.7(a) は未照射系 (0 kGy) の 1 次冷却曲線 (200→120 °C), Fig. 5.7(b) はガンマ線照射系 (20 kGy) の 1 次冷却曲線 (200→120 °C), Fig. 5.7(c) は未照射系 (0 kGy) の 2 次加熱曲線 (140→220 °C) および Fig. 5.7(d) はガンマ線照射系 (20 kGy) の 2 次加熱曲線 (140→220 °C) を示す. これらの DSC 曲線から求めた融解温度 (結晶化温度  $T_c$ , 結晶化熱  $\Delta H_c$ , 融解温度  $T_m$  (2 つの融解ピークを有する場合は低温側から順に第 1 融解温度  $T_{m1}$ , 第 2 融解温度  $T_{m2}$  とする), 融解熱  $\Delta H_f$ , および結晶化度  $\chi_c$  を Table 5.3 に示す. Fig. 5.7(a) および Fig. 5.7(b) の 1 次冷却曲線において, 結晶化温度  $T_c$  および結晶化熱  $\Delta H_c$  における TAIC 添加量  $C_{TAIC}$  依存性はガンマ線照射有無により異なる傾向を示す. 未照射系 (0 kGy) では  $T_c$  は  $C_{TAIC} = 3$  wt.% までは  $C_{TAIC}$  の増加に伴いわずかに高温側にシフトするものの, それ以上の  $C_{TAIC}$  では逆に低温側にシフトする. 一方, ガンマ線照射 (20 kGy) の  $T_c$  は  $C_{TAIC}$  の増加に伴い低温側に大きくシフトする. また,  $\Delta H_c$  に及ぼす  $C_{TAIC}$  の関係は複雑な挙動を示すものの, 基本的には  $C_{TAIC}$  の増加に伴い  $\Delta H_c$  は低下し, 特に  $C_{TAIC} = 10$  wt.% では, ガンマ線照射有無に関わらず大きく低下する.



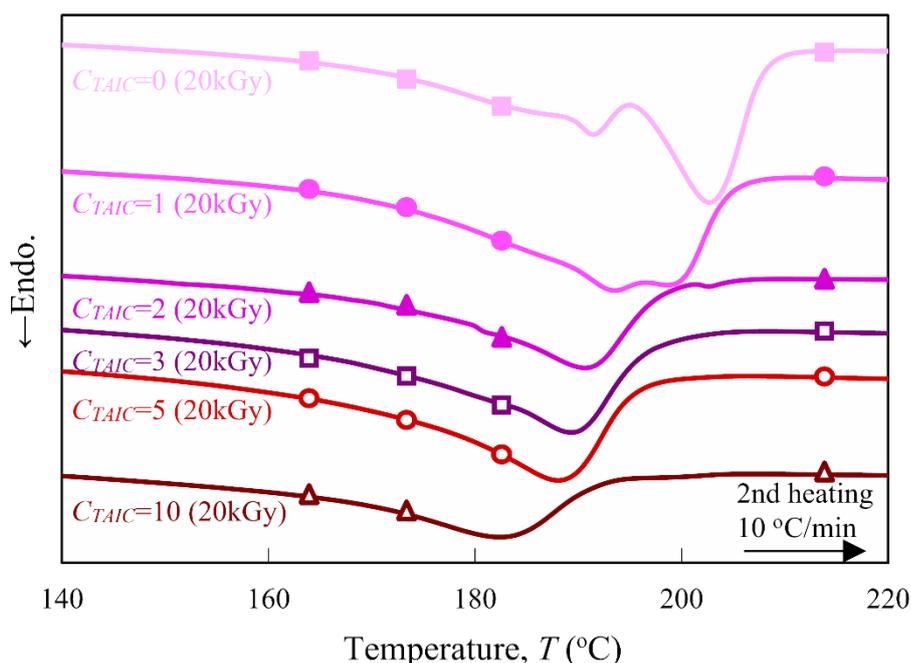
(a) 1st cooling curves (0kGy)



(b) 1st cooling curves (20kGy)



(c) 2nd heating curves (0 kGy)



(d) 2nd heating curves (20kGy)

Fig. 5.7 DSC thermograms of various gamma-irradiated PA1010/TAIC: (a) 1st cooling curves (0kGy), (b) 1st cooling curves (20kGy), (c) 2nd heating curves (0kGy) and (d) 2nd heating curves (20kGy)

Fig. 5.7(c)および Fig. 5.7(d)の 2 次加熱曲線においても、ガンマ線照射の有無により各種 DSC パラメータと  $C_{TAIC}$  の関係は大きく異なる。PA1010(100%)の 2 次加熱曲線において、融解に伴う吸熱ピークが 2 つ観察される。ここで、低温側から第 1 融解温度  $T_{m1}$  および第 2 融解温度  $T_{m2}$  と定義する。PA1010 の結晶構造はアニーリングにより比較的簡単に成長することもあり、DSC 測定においてラメラ構造の再配列化が進行するため、2 つの吸熱ピークが PA1010 に現れることが指摘されている<sup>8,9)</sup>。ちなみに、 $T_{m1}$  は冷却中に形成されたラメラの融解に起因し、 $T_{m2}$  は加熱およびアニーリング時における厚い結晶構造が融解することに起因するものである。Fig. 5.7(c)に示す未照射系 (0 kGy) では、PA1010(100%) および全ての TAIC を添加した系において、2 つの融解ピークが観察される。また  $T_{m1}$  および  $T_{m2}$  とともに  $C_{TAIC}$  の増加に伴い、わずかな増減はあるものの大きな温度変化は認められず、さらには融解熱  $\Delta H_f$  および結晶化度  $\chi_c$  も  $C_{TAIC}$  の増加に伴いわずかな増減はあるものの、全体的にはわずかに低下する傾向を示す。したがって、未照射系 (0 kGy) では  $C_{TAIC}$  が増加すると結晶化はわずかに阻害されるものの、 $T_c$ 、 $T_{m1}$ 、 $T_{m2}$  および  $\chi_c$  などは大きく変化しないことがわかる。つまり、結晶相や非晶相などの材料内部構造はあまり変化しないことが考えられる。一方、Fig. 5.7(d)に示すガンマ線照射系 (20 kGy) では、PA1010(100%) および  $C_{TAIC} = 1$  wt.% では未処理系と同様に 2 つの吸熱ピークが観察されるのに対し、 $C_{TAIC} = 2$  wt.% 以上では、明確な吸熱ピークは 1 つのみになる。しかも、 $C_{TAIC} = 1$  wt.% では  $T_{m1}$  は高温側にシフトするとともに  $T_{m2}$  は低温側にシフトするように 2 つの吸熱ピークは近付き、また  $C_{TAIC} = 2$  wt.% 以上では  $C_{TAIC}$  の増加に伴い、1 つになった融解ピークは顕著に低温側にシフトし、さらには  $\Delta H_f$  および  $\chi_c$  も顕著に低下する。したがって、ガンマ線照射系 (20 kGy)

では  $C_{TAIC}$  が増加すると、前節の DMA 測定結果からもわかる通り、架橋構造の形成が進行し、その架橋密度も高くなるため、結晶化が大幅に阻害され、 $T_c$  や  $T_{m2}$  など大きく低下し、さらには  $\Delta H_c$ 、 $\Delta H_f$  および  $\chi_c$  も顕著に低下するので、結晶相や非晶相などの材料内部構造が大きく変化することがわかる。

Table 5.3 DSC parameters of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC

$C_{TAIC}$ (wt.%)	$\gamma$ -ray (kGy)	1st cooling		2nd heating			
		$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
0	0	173.3	69.3	191.7	202.9	102.4	42.0
1		175.8	61.3	192.0	203.3	97.6	40.4
2		176.8	57.4	192.1	202.6	95.4	39.9
3		176.9	60.0	191.8	202.4	96.2	40.7
5		175.5	68.0	190.8	202.5	96.8	41.8
10		173.7	55.9	191.6	202.3	80.3	36.5
0	20	173.3	69.2	191.5	202.7	98.8	40.5
1		171.4	72.0	193.5	198.6	95.1	39.4
2		163.4	62.2	-	190.6	54.8	22.9
3		163.3	65.1	-	189.3	67.6	28.6
5		160.0	64.2	-	188.0	62.1	26.8
10		148.6	43.6	-	182.4	38.6	17.6

#### 5.3.4 トライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響

##### (1) 一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験

本節ではガンマ線照射植物由来 PA1010 のトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤(TAIC)添加量  $C_{TAIC}$  の影響を検討するために、リングオンプレート型すべり摩耗試験機を用いた一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験結果について議論する。すべり速度  $v = 0.2$  m/s, 垂直荷重  $P = 140$  N およびすべり距離  $L = 600$  m の試験条件下におけるガンマ線照射植物由来 PA1010 の摩擦係数  $\mu$  と  $C_{TAIC}$  の関係を Fig. 5.8(a)に、また比摩耗量  $V_s$  と  $C_{TAIC}$  の関係を Fig. 5.8(b)に示す。PA1010/TAIC の  $\mu$  については、 $C_{TAIC} = 3$  wt.%以下の少ない添加量では、未照射系(0 kGy)の  $\mu$  は 0.75~1.07 の間を上下動する複雑な挙動を示すのに対し、ガンマ線照射系(20 kGy)の  $\mu$  では未照射系(0 kGy)の  $\mu$  と比べて若干低く、かつ 0.75~0.86 程度の小さな上下動を示す。ただし、 $C_{TAIC} = 5$  wt.%以上では、未照射系(0 kGy)およびガンマ線照射系(20 kGy)ともに同じ  $C_{TAIC}$  では同程度の  $\mu$  を示し、 $C_{TAIC} = 5$  wt.%では 0.75 と比較的低い  $\mu$  を示すのに対して、 $C_{TAIC} = 10$  wt.%では 0.95 と高い  $\mu$  を示す。一方、PA1010/TAIC の  $V_s$  はガンマ線照射の有無により異なる  $C_{TAIC}$  依存性を示す。未照射系(0 kGy)では、 $C_{TAIC} = 3$  wt.%以下では  $C_{TAIC}$  の増加に伴い  $V_s$  は低下し、それ以上の  $C_{TAIC}$  では

ほとんど変化しないのに対し、ガンマ線照射系 (20 kGy) の  $V_s$  は全体的に未照射系 (0 kGy) よりも低い値を示し、かつ  $C_{TAIC} = 2$  wt.% で極小値を有する挙動を示す。

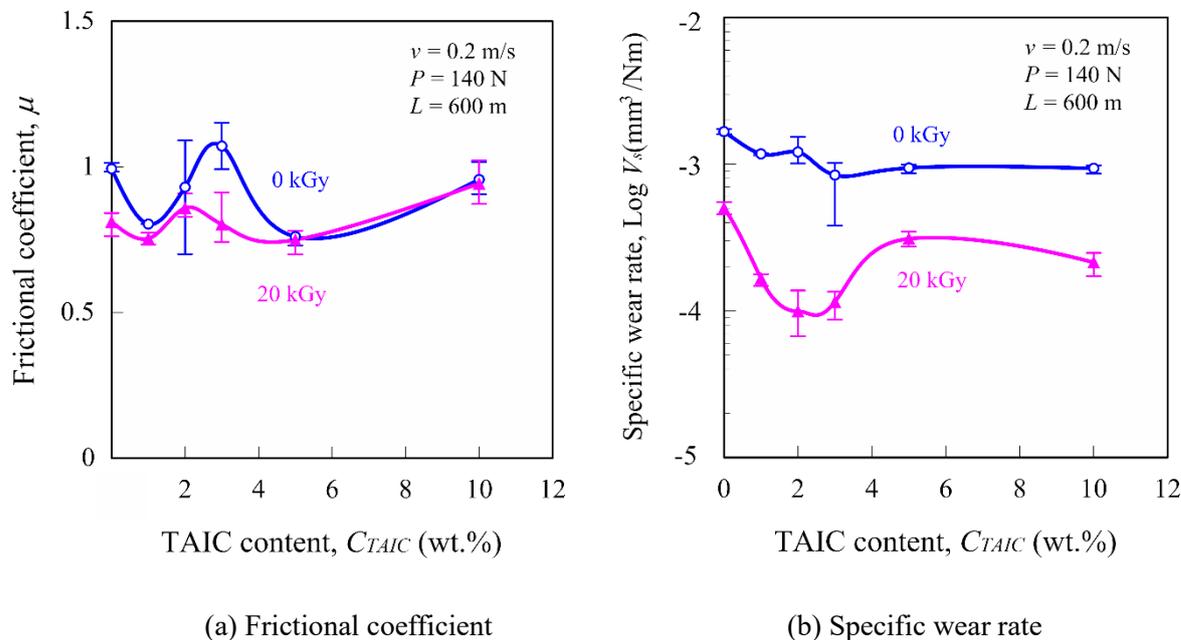


Fig. 5.8 Relationship between tribological properties and TAIC content of gamma-irradiated PA1010/TAIC: (a) Frictional coefficient and (b) Specific wear rate

高分子材料の摩擦摩耗特性は樹脂試験片 (摩擦面) の削られ方、および金属相手材表面に形成される移着膜などに強く影響を受けること<sup>10,11)</sup>が知られており、ガンマ線照射植物由来 PA1010 の摩擦摩耗メカニズムを明確にするためには、すべり試験終了後の摩擦面などを観察することが必要不可欠である。Fig. 5.9 にガンマ線照射植物由来 PA1010 のすべり摩耗試験終了後の樹脂摩擦面表面を SEM 観察 (500 倍) した結果を示す。ただし、Fig. 5.9(a) は未照射系 (0 kGy) の  $C_{TAIC} = 2$  wt.%, Fig. 5.9(b) は未照射系 (0 kGy) の  $C_{TAIC} = 10$  wt.%, Fig. 5.9(c) はガンマ線照射系 (20 kGy) の  $C_{TAIC} = 2$  wt.%, Fig. 5.9(d) はガンマ線照射系 (20 kGy) の  $C_{TAIC} = 10$  wt.%, および Fig. 5.9(e) は Fig. 5.9(d) と同一の  $C_{TAIC} = 10$  wt.% の試験片における異なる場所の樹脂摩擦面である。ガンマ線照射有無および  $C_{TAIC}$  の違いにより、異なる摩擦面を示す。未照射系 (0 kGy) の  $C_{TAIC} = 2$  wt.% の摩擦面 (Fig. 5.9(a)) では、表面が比較的荒れており、かつ摩擦面から樹脂が引き伸ばされて千切れている箇所がいくつか観察される。一方、未照射系 (0 kGy) の  $C_{TAIC} = 10$  wt.% の摩擦面 (Fig. 5.9(b)) では、Fig. 5.9(a) と同様に荒れており、かつ樹脂が大きく引き伸ばされている箇所がより多く認められる。他方、ガンマ線照射系 (20 kGy) の  $C_{TAIC} = 2$  wt.% の摩擦面 (Fig. 5.9(c)) および  $C_{TAIC} = 10$  wt.% の摩擦面 (Fig. 5.9(d)) では、いくつかの擦過痕は認められるものの、未照射系と比べて滑らかな摩擦面を示す。しかし、 $C_{TAIC} = 10$  wt.% の摩擦面では、大部分は Fig. 5.9(d) に示す摩擦面を示すものの、一部では Fig. 5.9(e) に示すように複数の微小凹み (穴) が多数認められる箇所も観察される。これら摩擦面の SEM 観察結果だけでなく、前述の機械的性質も踏まえて、摩擦摩耗メカニズムを考えると、未照射系 (0

kGy)では $C_{TAIC}$ の増加に伴い強度や弾性率は低下するものの、破断伸びは高い値を保持しており、延性的な樹脂の破壊が多く発生しながら凝着摩耗が進行すると考えられる。また、 $C_{TAIC}$ の増加に伴いTAIC中に含まれる珪酸カルシウムも増加するので、1種の強化フィラーとしての役割を示し、 $V_s$ の上昇を抑制されていることも考えられる。一方、ガンマ線照射系(20 kGy)ではTAIC添加により架橋反応が発生し、かつ $C_{TAIC}$ の増加に伴い架橋密度 $v_e$ が上昇するので、強度、弾性率および硬さなどの機械的性質も向上し、またDMA測定結果から皮革状態における弾性率も向上しているため、滑らかな摩擦面を形成しながら凝着摩耗が進行する。しかしながら、 $C_{TAIC} = 10 \text{ wt.}\%$ では高い架橋密度 $v_e$ を示すため、伸びも大きく低下するので、熱硬化性樹脂などの脆い材料で熱分解に至らない場合に観察されることが知られている<sup>12,13)</sup>ように、局所的に脆性的な破断が発生して微粉化しながら摩耗するため、部分的に微小凹み(穴)が発生し、結果的に材料全体としては摩耗量が増加するものと考えられる。

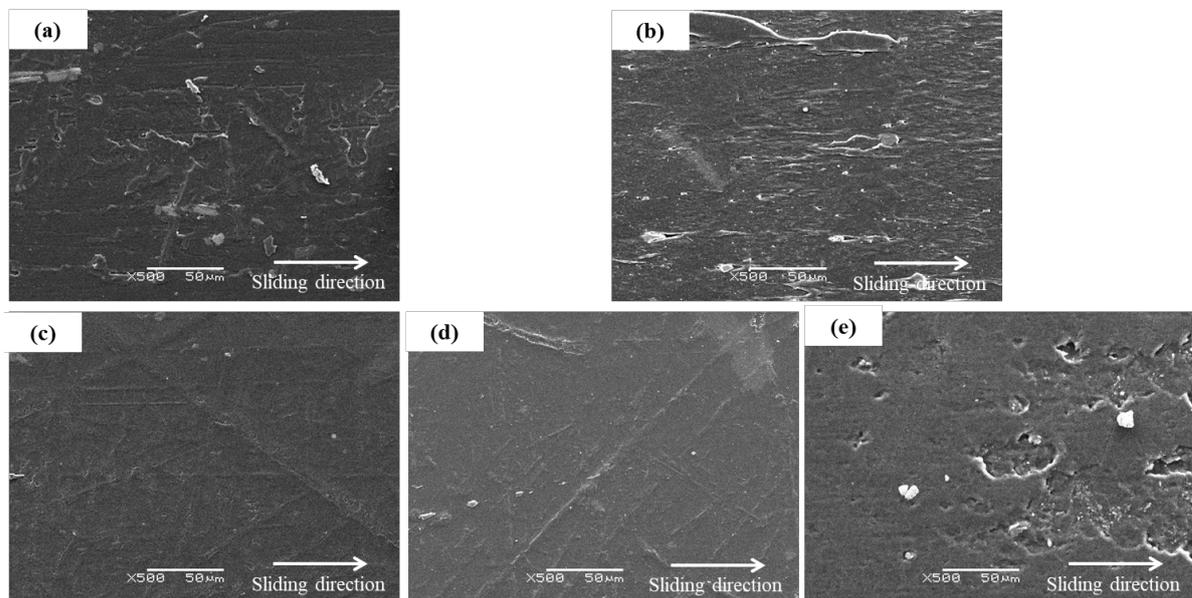


Fig. 5.9 SEM photographs of worn surface of various gamma-irradiated PA1010/TAIC: (a)  $C_{TAIC} = 2 \text{ wt.}\%$  (0 kGy), (b)  $C_{TAIC} = 10 \text{ wt.}\%$  (0 kGy), (c)  $C_{TAIC} = 2 \text{ wt.}\%$  (20 kGy), (d)  $C_{TAIC} = 10 \text{ wt.}\%$  (20 kGy) and (e)  $C_{TAIC} = 10 \text{ wt.}\%$  (20 kGy)

## (2) ステップロード法による限界 $pv$ 値測定

本節では高分子トライボマテリアルの耐久性評価の基準として採用されている限界  $pv$  値(面圧  $p$  と速度  $v$  の積)<sup>14-16)</sup>について、段階的に荷重を増加させながら測定するステップロード法によるすべり摩耗試験結果について論じる。Fig. 5.10 にガンマ線照射植物由来 PA1010 の限界  $pv$  値と TAIC 添加量  $C_{TAIC}$  添加量の関係を示す。ガンマ線照射の有無によらず、基本的には  $C_{TAIC}$  の増加に伴い限界  $pv$  値は上昇する。特にガンマ線照射系(20 kGy)において微量な  $C_{TAIC}$  においても大きく向上すること、また  $C_{TAIC} = 10 \text{ wt.}\%$ では未照射の PA1010(100%)の4倍程度向上することがわかる。この限界  $pv$  値は、摩擦摩耗特性だけでなく、強度・弾性率など機械的性質や耐熱性などの総合的な結果と

考えられる。したがって、植物由来 PA1010 においても、ガンマ線照射と  $C_{TAIC}$  の増加により架橋密度が高くなることで、限界  $pv$  値についても高性能化を図れることがわかる。

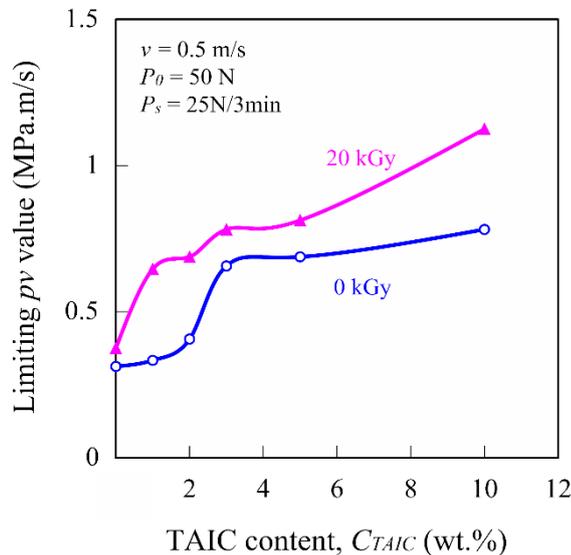


Fig. 5.10 Relationship between limiting  $pv$  value and TAIC content of gamma-irradiated PA1010/TAIC

#### 5.4 結言

本章では、ガンマ線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤 (TAIC) 添加量の影響について実験的に検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす TAIC 添加量の影響はガンマ線照射の有無により異なること。
- (2) ガンマ線を照射した PA1010 では TAIC 添加量の増加に伴い、PA1010 の引張り強さ、引張り弾性率およびデュロメータ硬さは上昇すること、一方引張り破断伸びは低下すること。
- (3) DMA 測定結果から、ガンマ線を照射した PA1010 では TAIC 添加量の増加に伴い、PA1010 の貯蔵弾性率、ガラス転移温度および架橋密度は上昇すること。
- (4) DSC 測定結果から、ガンマ線を照射した PA1010 では TAIC 添加量の増加に伴い、結晶化温度、結晶化熱、融解温度、融解熱および結晶化度が大きく低下すること。
- (5) PA1010 の摩擦係数は、ガンマ線照射の有無に関わらず、TAIC 添加量の違いによる差異はほとんど認められないこと。
- (6) ガンマ線を照射した PA1010 の比摩耗量は、TAIC 添加量に対してピーク値を有する挙動を示し、特に TAIC 添加量が 2 wt.% で最も低い値を示すこと。
- (7) ガンマ線を照射した PA1010 の限界  $pv$  値は未照射系よりも高く、かつ TAIC 添加量の増加に伴い上昇すること。

- (8) 本章にて検討したガンマ線照射 PA1010/TAIC のなかでは、TAIC 添加量が 2 wt.%において最も機械的およびトライボロジー的性質をバランス良く性能向上できること。

(参考文献)

- 1) Lee, C.S., Jho, J.Y., Choi, K. and Hwang, T.-W.: “Dynamic Mechanical Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Irradiated with Gamma Rays”, *Macromolecular Research*, Vol. 12, No. 1, pp. 141-143 (2004).
- 2) Kodali, M., Wis, A.A. and Ozkoc, G.: “The mechanical, thermal and morphological properties of  $\gamma$ -irradiated PLA/TAIC and PLA/OvPOSS”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 153, pp. 214-225 (2018).
- 3) Gu, L.-Y., Lei, Y., Chen, M.-G., Li, J.-X. and Zheng, Z.: “Influence of Solid TAIC on Crosslinking LLDPE by Electron Beam Radiation”, *International Polymer Processing*, Vol.36, pp. 103-109 (2021).
- 4) Pramanik, N.K., Haldar, R.S., Bhardwaj, Y.K. and Khandal, R.K.: “E-beam induced crosslinking of highly crystalline Nylon 6: Optimization of Triallyl isocyanurate concentration”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 187, 109587 (2021).
- 5) Zeng, H., Gao, C., Wang, Y., Watts, P.C., Kong, H., Cui, X. and Yan, D.: “In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior”, *Polymer*, Vol. 47, No. 1, pp. 113-122 (2006).
- 6) Xie, M. and Li, H.: “Viscosity reduction and disentanglement in ultrahigh molecular weight polyethylene melt: Effect of blending with polypropylene and poly(ethylene glycol)”, *European Polymer Journal*, Vol. 43, No. 8, pp. 3480-3487 (2007).
- 7) Reinitz, S.D., Carlson, E.M., Levine, R.A., Franklin, K.J. and Van Citters, D.W.: “Dynamical mechanical analysis as an assay of cross-link density of orthopaedic ultra high molecular weight polyethylene”, *Polymer Testing*, Vol. 45, pp. 174-178 (2015).
- 8) Yan, M. and Yang, H.: “Improvement of polyamide 1010 with silica nanospheres via in situ melt polycondensation”, *Polymer Composites*, Vol. 33, No. 10, pp. 1770-1776 (2012).
- 9) Muthuraj, R., Hajee, M., Horrocks, A. and Kandola, B.: “Biopolymer blends from hardwood lignin and bio-polyamides: Compatibility and miscibility”, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 132, pp. 439-450 (2019).
- 10) Nishitani, Y. Kajiyama, T. and Yamanaka, T.: “Effect of Silane Coupling Agent on Tribological Properties of Hemp Fiber-Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites”, *Materials*, Vol. 10, 1040 (2017).
- 11) Bahadur, S.: “The development of transfer layers and their role in polymer tribology”, *Wear*, Vol. 245, No. 1-2, pp. 92-99 (2000).
- 12) 渡辺真, 笠原又一, 関口勇, 広中清一郎: 高分子トライボマテリアル, 共立出版, 43 (1990).
- 13) 西谷要介: 高分子トライボロジーの制御と応用, シーエムシー出版, 84 (2015).

- 14) Lancaster, J.: "Estimation of the limiting PV relationships for thermoplastic bearing materials", Tribology, Vol. 4, No. 2, pp. 82-86 (1971).
- 15) Yamaguchi, Y. and Kashiwagi, K.: "The limiting pressure-velocity (PV) of plastics under unlubricated sliding", Polymer Engineering and Science, Vol. 22, pp. 248-253 (1982).
- 16) Song, F., Wang, Q. and Wang, T.: "The effects of crystallinity on the mechanical properties and the limiting PV (pressure x velocity) value of PTFE", Tribology International, Vol. 93, pp. 1-10 (2016).

## 第 6 章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響

### 6.1 緒言

植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化の手法として、前章までに検討してきたように、材料設計的な手法が有効である。具体的には、各種天然繊維（麻繊維）との複合化、天然繊維/樹脂間の界面制御のための繊維表面処理技術、複合材料中の繊維分散性制御、およびガンマ線 ( $\gamma$ 線) 照射と架橋助剤の併用によるマトリックス樹脂への架橋構造導入などである。一方、これら材料設計的な手法に比べて検討例は少ないものの、成形加工的な手法<sup>1-3)</sup>を用いた機械的およびトライボロジー的性質の高性能化も魅力的と考える。

一般的に、本研究での検討対象である短繊維強化熱可塑性樹脂系複合材料の成形加工において、最も重要な工程であるコンパウンディング (混練) は、工業的にも大量、簡便かつ安価で製造できるため、連続式、かつ、かみ合い型同方向回転二軸押出機を用いた熔融混練が採用されている<sup>3-5)</sup>。これは同二軸押出機が良好な押出性能と混練性能を有するためである。これまでも、短繊維強化系やナノフィラー充填系などを中心に熱可塑性樹脂系複合材料の混練プロセスに関しては、多くの実験的および数値解析的な検討が行われてきた<sup>6-12)</sup>。

ここ最近 10 年間に限ってみても、二軸押出機の高トルク化が進んだことや、表面処理などの材料設計技術も進化していることもあり、熱可塑性樹脂系複合材料の各種物性に及ぼす二軸押出機の混練特性、特に二軸押出機のスクリュ構成の違いが及ぼす影響<sup>13-17)</sup>について積極的に報告されてきている。これらの検討結果から、混練性能を向上させるために、混練用スクリュエレメント (ニーディングディスク) を増加させるなどスクリュ構成の変更により複合材料の各種物性を向上できることが明らかにされており、成形加工的な手法は物性の改質法として、とても有効的であると考えられる。

しかしながら、バイオマス複合材料において、親水性を示す天然繊維を樹脂中に分散させるのは困難であるのにも関わらず、材料設計的な手法による改質が中心であり、成形加工的な手法、特にバイオマス複合材料の各種物性に及ぼすスクリュ構成の違いを検討した例は、わずかな報告がある程度である。具体的には、天然繊維に限らず再生セルロース (ビスコース) 繊維やセルロースナノファイバー (CeNF) などを含めた植物由来繊維に拡げても、Zhang らの木質繊維 (WF) /高密度ポリエチレン (HDPE)<sup>18)</sup>、González-Sánchez らのセルロースファイバー/ポリプロピレン<sup>19)</sup>、Puch らの亜麻繊維/ポリプロピレン<sup>20)</sup>、Feldmann らの再生セルロース繊維/PA1010<sup>3)</sup>、および Abhijit らの CeNF/エチレン・アクリル酸共重合体<sup>21)</sup>の検討が報告されているだけである。したがって、バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすスクリュ構成の影響は未だに不明な点が多いのが現状である。

本章では総植物由来原料を用いた高分子トライボマテリアルのさらなる高性能化を目的に、麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響について実験的に検討した結果を述べる。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 材料

本研究で使用した材料は、2章と同様の植物由来ポリアミド 1010 (PA1010, Vestamid Terra DS16) および天然繊維の一種であるヘンプ麻繊維 (HF, 繊維径  $\phi 50 \sim 100 \mu\text{m}$ ) を使用した。HF の充填量は 20 vol.% に統一した。HF の表面処理としては、予め 5 mm に裁断した HF に対して 2章で示した、亜塩素酸ナトリウム ( $\text{NaClO}_2$ ) によるアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理を施したものを使用した。詳細は 2章と同様のため省略する。

### 6.2.2 成形方法

各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の成形は、二軸押出機 (TEX-30HSS, (株) 日本製鋼所) を用いた熔融混練 ( $220^\circ\text{C}$ , 85 rpm) により複合材料を調整した。本章では、スクリュ構成の違いが各種物性に及ぼす影響を検討するために、異なる 2 種類のスクリュ構成を用いた。第 1 のスクリュ構成は現行スクリュ (従来型, sc1), および第 2 のスクリュ構成は混練力を向上させた改良スクリュ (混練用スクリュエレメント追加型, sc2) である。これら 2 種類のスクリュ構成の模式図を Fig. 6.1 に示す。ここで、スクリュ構成を設計する際の考え方としては、まずは材料を輸送して熔融・可塑化させながら混練用スクリュエレメント (ニーディングディスク) で繊維とポリマーを混練し輸送スクリュにて緩和させながら輸送し、再び混練と緩和を繰り返すものである。本研究においては、現行スクリュ sc1 に対して混練力を向上させるために、輸送用スクリュエレメント数を 5 ケ減少 (Fig. 6.1 上図の青色部) させ、改良スクリュ sc2 ではその減少させた分を複数種類の混練用スクリュエレメント (ニーディングディスク) に置き換えた (Fig. 6.1 下図の赤色部) ものである。混練の後、射出成形機 (NEX30IV, 日精樹脂工業 (株)) を用いた射出成形 (シリンダ温度  $220^\circ\text{C}$ , 金型温度  $30^\circ\text{C}$ , 射出率  $13 \text{ cm}^3/\text{s}$ ) により各種試験片を成形した。

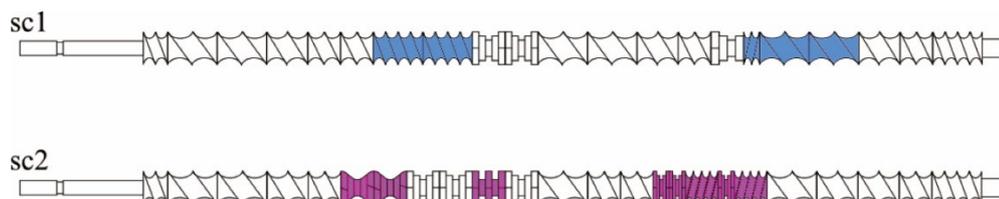


Fig. 6.1 Schematic diagram of screw configuration in a twin screw extruder: (a) Original screw (conventional type, sc1, top) and (b) New screw (mixing elements-added type, sc2, bottom).

### 6.2.3 実験方法

レオロジー的性質の評価は熔融状態における動的粘弾性 (熔融粘弾性) および固体状態における動的粘弾性測定 (固体粘弾性, DMA) の 2 種類を評価した。機械的性質としては引張り試験およびデュロメータ硬さ試験, トライボロジー的性質は一定荷重および一定速度下におけるすべり摩擦試験およびステップロード試験を行った。それぞれ 2章と同様の測定方法のため、詳細は省略する。

### 6.3 実験結果と考察

#### 6.3.1 熔融粘弾性に及ぼすスクリュ構成の影響

本節ではヘンプ麻繊維(HF)強化 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)の熔融状態における動的粘弾性(熔融粘弾性)に及ぼすスクリュ構成の影響について論じる. 各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の熔融粘弾性における最も基本的な性質である角周波数 $\omega$ 依存性の代表例として, Fig. 6.2(a)に貯蔵弾性率  $G'$ と $\omega$ の関係を, Fig. 6.2(b)に損失弾性率  $G''$ と $\omega$ の関係を示す. また, Fig. 6.2(a)の  $G'$ - $\omega$ 曲線および Fig. 6.2(b)の  $G''$ - $\omega$ 曲線の低 $\omega$ 領域(0.1~1 rad/s)および高 $\omega$ 領域(10~100 rad/s)におけるそれぞれの曲線の傾きを Table 6.1 に示す. 現行スクリュ sc1 で調整した HF/PA1010 バイオマス複合材料(以下, HF\_sc1)の  $G'$ は,  $\omega$ の全領域において改良スクリュ sc2 で調整した HF/PA1010 バイオマス複合材料(以下, HF\_sc2)の  $G'$ よりも大きな値を示す. また, HF\_sc1 および HF\_sc2 の  $G'$ - $\omega$ 曲線は両者とも典型的な繊維強化高分子複合材料の挙動<sup>22-24)</sup>を示す. 一方, HF\_sc1 および HF\_sc2 の  $G'$ - $\omega$ 曲線の傾きは2より小さく, 特に低 $\omega$ 領域において HF\_sc1 では0.30, また HF\_sc2 では0.48 と傾きは緩やかになり,  $\omega$ に対してあまり  $G'$ が変化しない, いわゆるゴム状第二平坦領域を示す. しかも, HF\_sc2 の傾きは, HF\_sc1 よりもわずかに大きな傾きを示す. これらの結果から, 二軸押出機中のスクリュ構成の違いにより, 繊維ネットワーク形成, 繊維分散性, および HF と PA1010 の界面相互作用など, HF/PA1010 バイオマス複合材料の内部構造が変化していることがわかる. 一方, 高 $\omega$ 領域における HF\_sc2 の  $G'$ も HF\_sc1 の  $G'$ よりも小さな値を示す. 一般に, 高 $\omega$ 領域での  $G'$ はマトリクスポリマーが支配的<sup>25)</sup>であることが知られている. したがって, 本研究においては, 二軸押出機のスクリュ構成の違いによりマトリクスポリマーである PA1010 の分子量低下などの分子構造の変化も示差される結果と考えられる. なお, Fig. 6.2(b)に示す  $G''$ も  $G'$ とほとんど同様な傾向を示すことがわかる.

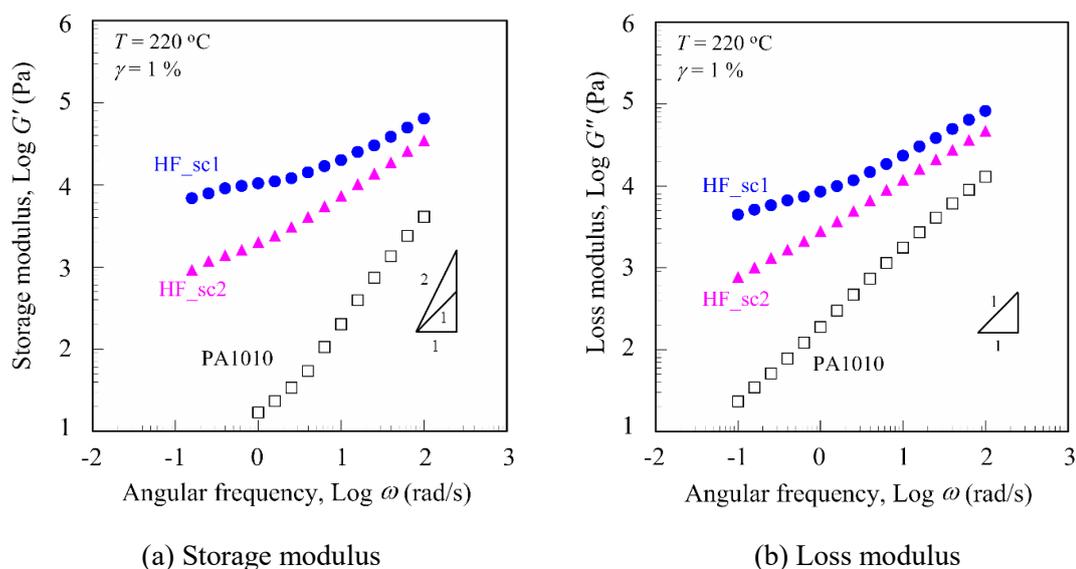


Fig. 6.2 Dynamic viscoelastic properties as a function of angular frequency for HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder: (a) Storage modulus and (b) Loss modulus.

Table 6.1 Slope of  $G'-\omega$  curves in Fig. 6.2 (a) and those of  $G''-\omega$  curves in Fig. 6.2(b); parameters are shown separately for low and high  $\omega$  regions.

	$G'-\omega$		$G''-\omega$	
	Low $\omega$	High $\omega$	Low $\omega$	High $\omega$
	(0.1-1 rad/s)	(10-100 rad/s)	(0.1-1 rad/s)	(10-100 rad/s)
PA1010	-	1.31	0.91	0.86
HF_sc1	0.30	0.50	0.28	0.55
HF_sc2	0.48	0.67	0.56	0.60

次に、複素粘度 $|\eta^*|$ と角周波数 $\omega$ の関係を Fig. 6.3 に示す. ただし, Fig. 6.3(a)は HF\_sc1, および Fig. 6.3(b)は HF\_sc2 であり, それぞれ  $n=7$  測定した結果である.  $|\eta^*|-\omega$  曲線の全領域において, HF\_sc1 の $|\eta^*|$ よりも HF\_sc2 の $|\eta^*|$ の方が低い値を示し, また HF\_sc1 の $|\eta^*|-\omega$  曲線はバラツキが大きいのに対し, HF\_sc2 のバラツキは小さくて再現性が高いことがわかる. 同様な結果は, Zhang らの木質繊維(WF)/高密度ポリエチレン(HDPE)複合材料<sup>18)</sup>においても報告されている. Zhang らは, このような挙動になる理由としては, 混練用スクリュエメントを増加させたスクリュで調整すると高いせん断力が付与されるため, 通常のスクリュで調整した複合材料と比較して, 複合材料中の HF が分散すると共に, WF の繊維長  $l$  および繊維径  $d$  の両者とも小さくなるので WF のアスペクト比  $l/d$  が小さくなる. その結果, 熔融状態において  $l/d$  が小さくなった WF は流動抵抗が小さくなり, HDPE 中をスムーズに流動することができるため,  $|\eta^*|$  が小さな値を示し, かつ $|\eta^*|-\omega$  曲線の再現性も高くなると論じている. 本研究の HF/PA1010 バイオマス複合材料においても, HF\_sc1 に比べて混練用スクリュエメントを増加させた sc2 で調整した HF\_sc2 の方が高いせん断力が付与されるため, HF が良分散すると共に HF の  $l/d$  も小さくなり, その結果,  $|\eta^*|$  も低くなり, かつ $|\eta^*|-\omega$  曲線の再現性も高くなるものと考えられる.

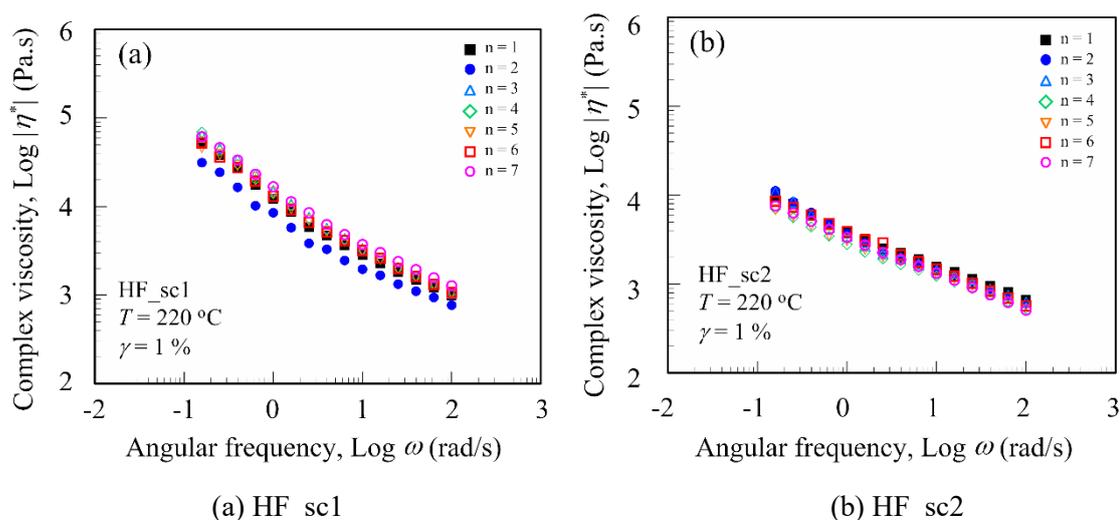


Fig. 6.3 Complex viscosity as a function of angular frequency for HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder: (a) HF\_sc1 and (b) HF\_sc2.

### 6.3.2 各種バイオマス複合材料のモルフォロジー観察

本節ではヘンプ麻繊維(HF)強化 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)のモルフォロジー観察について論じる. HF/PA1010 バイオマス複合材料中の繊維分散性, 繊維がつくりだす構造および繊維/樹脂間の界面相互作用などの材料内部構造を観察するために, Fig. 6.4 に異なるスクリュ構成を用いて調整した HF/PA1010 バイオマス複合材料の冷凍割断により得た破断面を研磨機により研磨した表面を SEM 観察した結果を示す. ただし, Fig. 6.4(a)は HF\_sc1, Fig. 6.4(b)は HF\_sc2 である. HF\_sc2 中の HF の繊維長  $l$  や繊維径  $d$  などの繊維形状は HF\_sc1 の HF よりも小さく, かつ HF の凝集体も認められない. したがって, HF\_sc1 の繊維分散性よりも HF\_sc2 の繊維分散性の方が良いことがわかる. これらの SEM 観察結果は, 前節で述べた HF/PA1010 バイオマス複合材料の熔融粘弾性に及ぼすスクリュ構成の影響に関する結果を支持するものである.

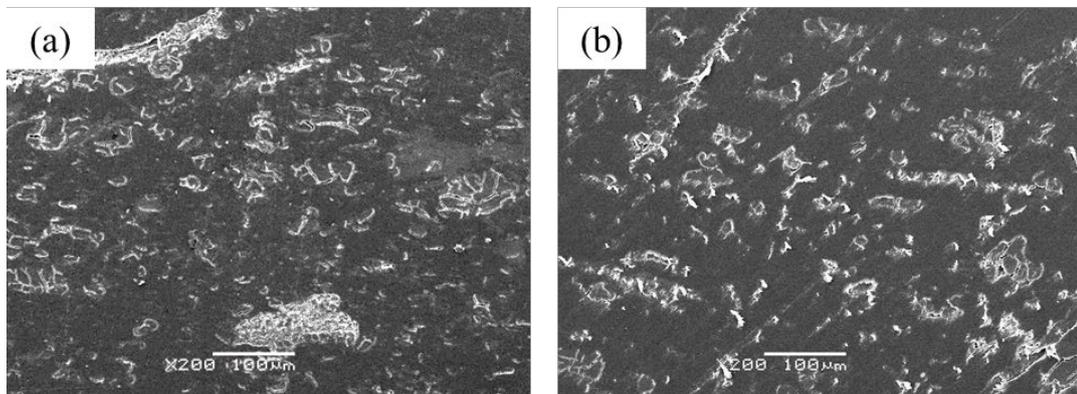


Fig. 6.4 SEM photographs of polished cross-sectional surface of HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder: (a) HF\_sc1 and (b) HF\_sc2.

### 6.3.3 機械的性質に及ぼすスクリュ構成の影響

#### (1) 引張り特性

Fig. 6.5 に各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の引張り特性を示す. ただし Fig. 6.5(a)は引張り強さ $\sigma_t$ , Fig. 6.5(b)は引張り弾性率  $E_t$ , および Fig. 6.5(c)は破断伸び $\varepsilon_t$  である. 引張り強さ $\sigma_t$ , 引張り弾性率  $E_t$ は HF\_sc1 よりも HF\_sc2 の方がわずかではあるものの上昇するのに対し, 引張り破断伸び $\varepsilon_t$  は低下することがわかる.

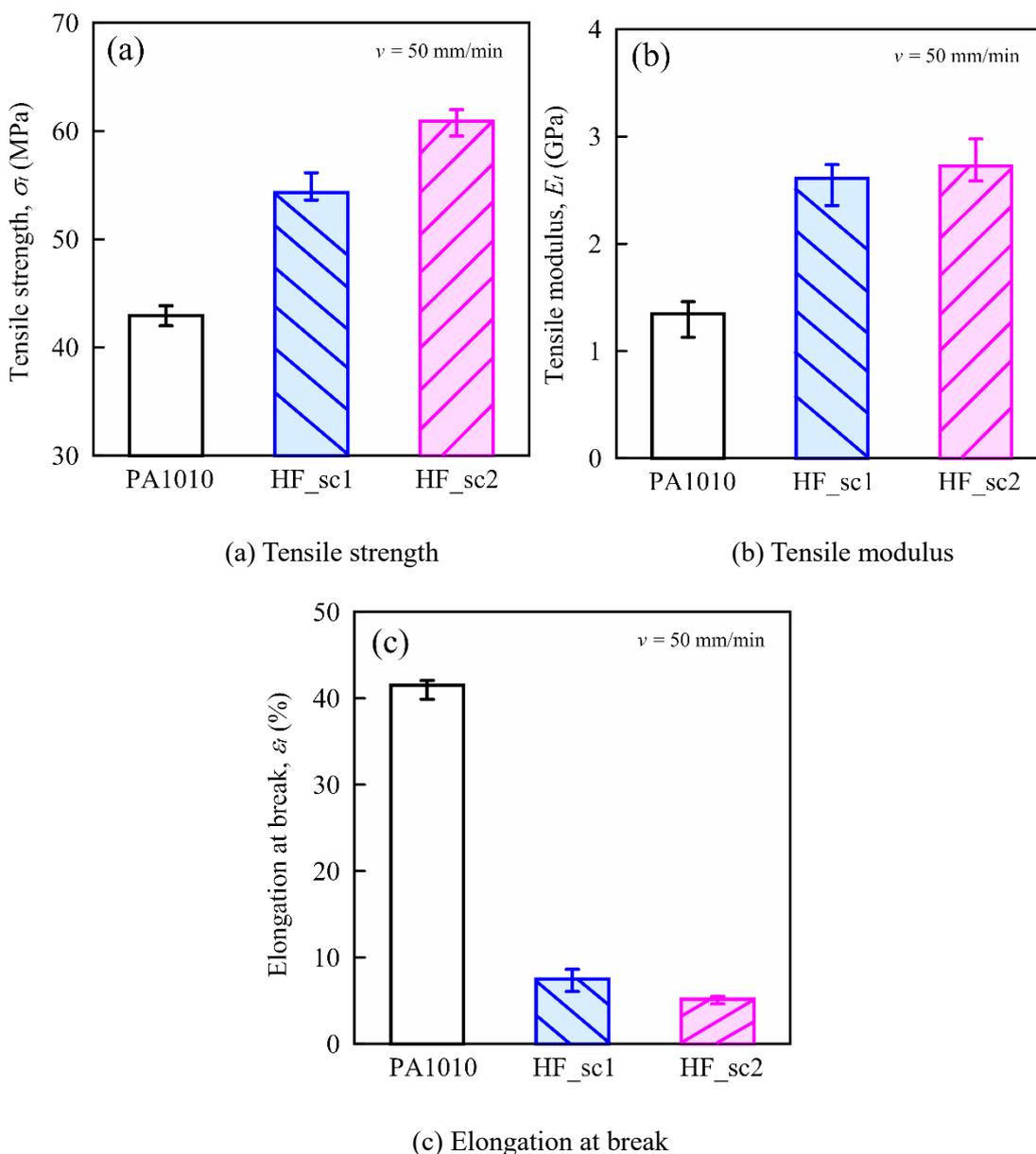


Fig. 6.5 Tensile properties of HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder: (a) Tensile strength, (b) Tensile modulus and (c) Elongation at break

## (2) デュロメータ硬さ特性

Fig. 6.6に各種HF/PA1010バイオマス複合材料のデュロメータ硬さHDDを示す。HDDはHF\_sc1よりもHF\_sc2の方がわずかではあるものの上昇し、 $\sigma_t$ 、および $E_t$ 、と同様の傾向を示す。

つまり、混練用スクリエlementを増加させたsc2を用いた場合、HFの分散性は良好になるものの、熔融粘弾性で議論したように、HFのアスペクト比も小さくなり、かつPA1010の分子量低下も考えられるため、互いに打ち消す方向となるので、機械的性質の改質はわずかに向上する結果になったものと考えられる。このような傾向は、別の植物繊維強化系バイオマス複合材料<sup>3,18,19)</sup>でも報告され

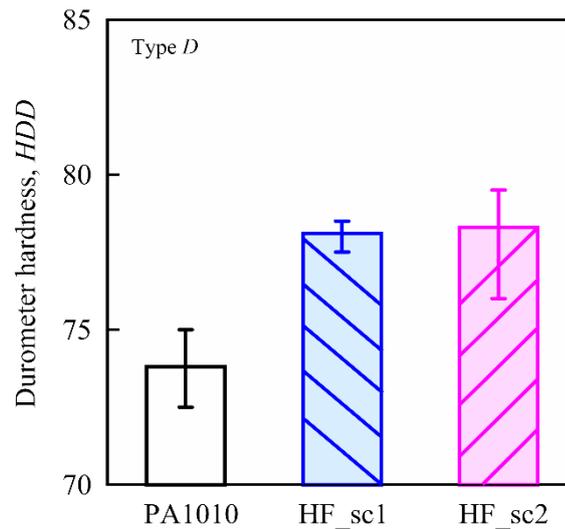
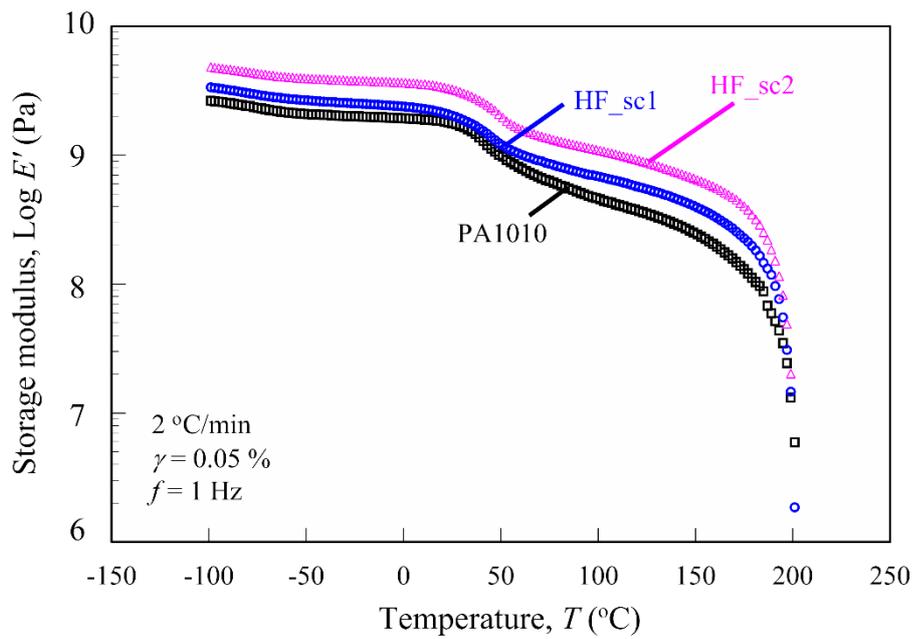


Fig. 6.6 Durometer hardness of HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder

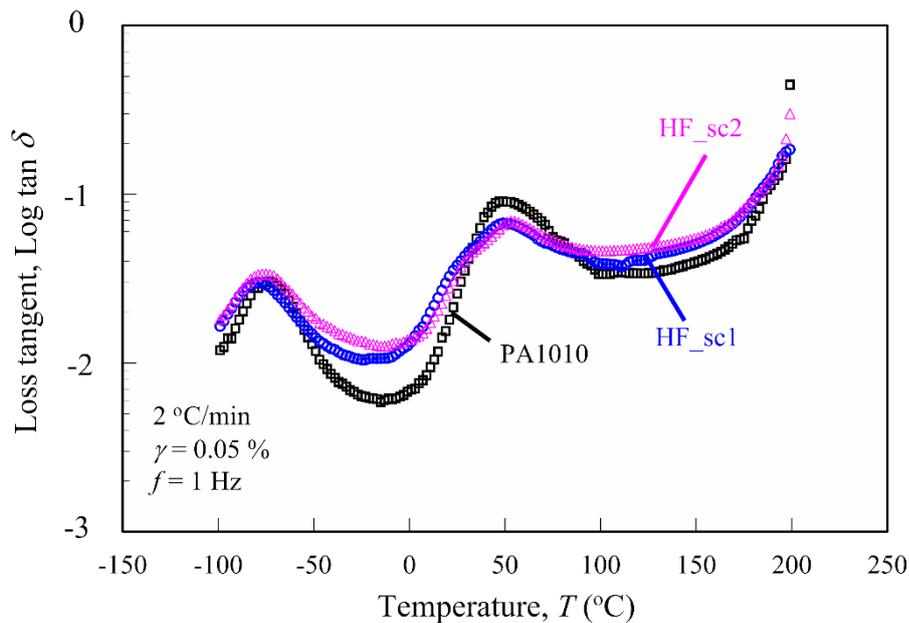
ているものである。

### (3) 固体粘弾性

本節では HF/PA1010 バイオマス複合材料の動的な機械的性質である固体状態における動的粘弾性(固体粘弾性, DMA)に及ぼすスクリュ構成の影響を論じる. Fig. 6.7(a)に貯蔵弾性率  $E'$  の温度分散を, Fig. 6.7(b)に損失正接  $\tan \delta$  (=損失弾性率  $E''$ /貯蔵弾性率  $E'$ ) の温度分散を示す. HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E'$  は測定した全ての温度域において, HF\_sc1 よりも HF\_sc2 の方が高い値を示す. 静的な引張り弾性率  $E_t$  とは異なり, 動的粘弾性における弾性成分由来の弾性率である  $E'$  の上昇率は比較的高いのが特徴的である. 一方, HF/PA1010 バイオマス複合材料の  $\tan \delta$  は  $50^\circ\text{C}$  付近にある  $T_g$  由来の主分散および  $-70^\circ\text{C}$  付近にある局所緩和に由来する副分散のそれぞれのピーク値は, HF\_sc1 および HF\_sc2 とともにほとんど変化せず, それ以外の温度域においては HF\_sc1 よりも HF\_sc2 の  $\tan \delta$  の方がわずかに高い.



(a) Storage modulus  $E'$



(b) Loss tangent  $\tan \delta$

Fig. 6.7 Dynamic mechanical analysis (DMA) curves as a function of temperature for HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder: (a) Storage modulus  $E'$  and (b) Loss tangent  $\tan \delta$ .

#### 6.3.4 トライボロジー的性質に及ぼすスクリュ構成の影響

本節ではヘンプ麻繊維 (HF) 強化 PA1010 バイオマス複合材料 (HF/PA1010) のトライボロジー的性質に及ぼすスクリュ構成の影響について論じる。

(1) 一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験

本節ではヘンプ麻繊維(HF)強化 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)の一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験に及ぼすスクリュ構成の影響について論じる. Fig. 6.8 に HF/PA1010 バイオマス複合材料の一定荷重一定速度下におけるすべり摩耗試験におけるトライボロジー的性質を示す. ただし, Fig. 6.8(a)に摩擦係数 $\mu$ および Fig. 6.8(b)に比摩耗量  $V_s$  を示す.  $\mu$ はすべり距離  $L=400\sim 600$  m(終点)の平均値であり, HF\_sc1 よりも HF\_sc2 の方がわずかに低い. また  $V_s$  は試験前後の質量差から算出した値である.  $V_s$  は HF\_sc1 よりも HF\_sc2 の方が大幅に改質されていることがわかる. これらの摩擦摩耗メカニズムを解明するために, すべり試験終了後の樹脂試験片の摩耗面を SEM により観察した結果を Fig. 6.9 に示す. ただし, Fig. 6.9(a)は HF\_sc1, また Fig. 6.9(b)は HF\_sc2 である. HF\_sc1 のしゅう動面はすべり方向と同方向に擦過痕が観察されるとともに, 大きな形状の HF が露出され, かつその露出した HF は損傷しており, さらに HF 周辺の樹脂部の表面凹凸が明確に観察される. 一方, HF\_sc2 の摩耗面にもすべり方向と同方向に擦過痕が観察されるものの, HF\_sc1 と比較して露出している HF は小さな形状が多く観察され, かつそれら HF 周辺の樹脂部の表面は滑らかである. したがって, 大きな HF が存在している HF\_sc1 のしゅう動面では摩耗が進行し全体的に荒れている表面を示すのに対し, HF が良分散された HF\_sc2 のしゅう動面では滑らかな面を示す. つまり, 二軸押出機のスクリュ構成の違いにより異なる HF 分散性を示すことが, トライボロジー的性質に強く影響を及ぼすことがわかる.

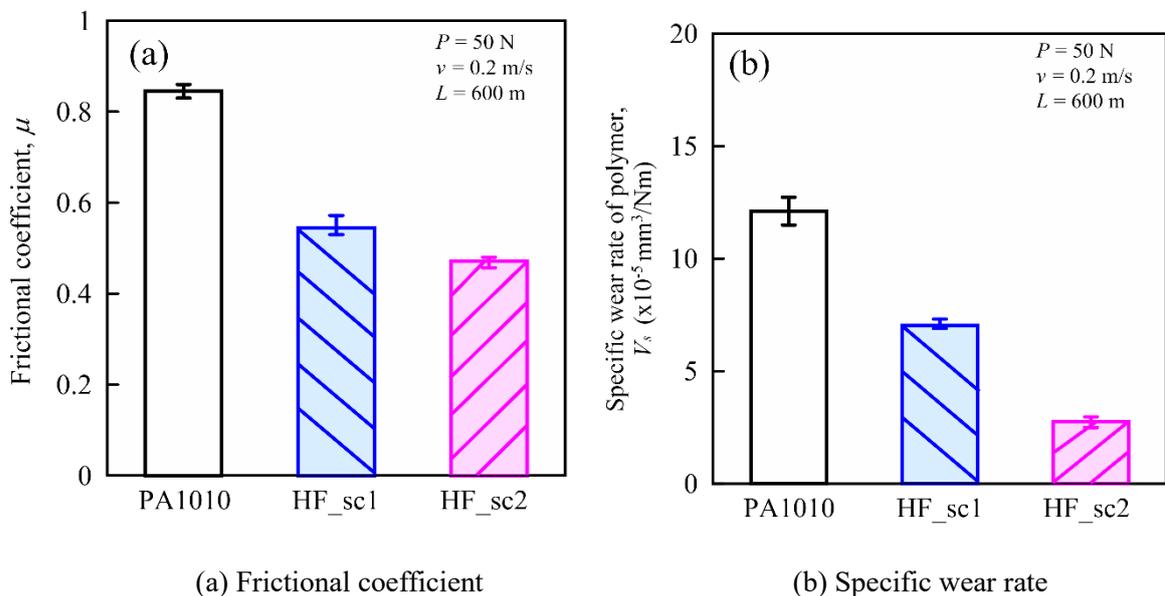


Fig. 6.8 Tribological properties of HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder: (a) Frictional coefficient and (b) Specific wear rate.

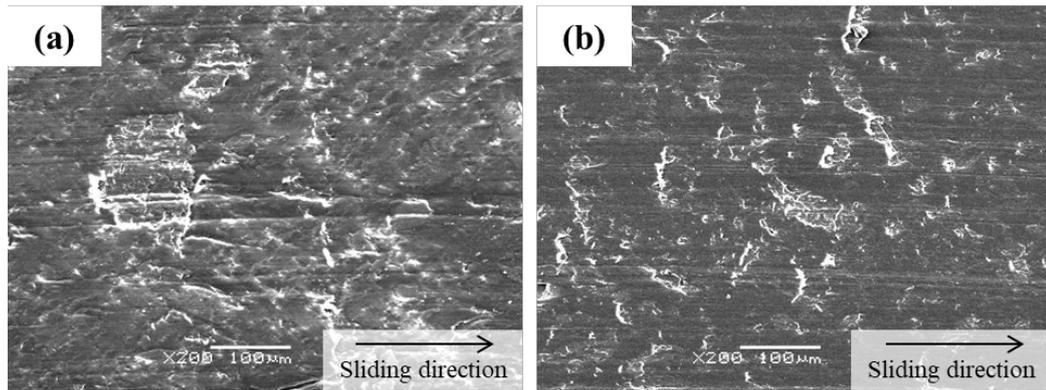


Fig. 6.9 SEM photographs of worn surface of HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder: (a) HF\_sc1 and (b) HF\_sc2.

## (2) ステップロード法によるすべり摩耗試験

本節ではヘンプ麻繊維(HF)強化 PA1010 バイオマス複合材料(HF/PA1010)のステップロード法によるすべり摩耗試験に及ぼすスクリュ構成の影響について論じる. Fig. 6.10 に異なるスクリュ構成で調整した HF/PA1010 バイオマス複合材料のみかけの限界面圧  $p$  とすべり速度  $v$  の関係( $p$ - $v$  曲線)を示す. 各材料の  $p$  は  $v$  の増加に伴い低下するものの, HF\_sc1 の  $p$ - $v$  曲線に比べて HF\_sc2 の  $p$ - $v$  曲線は上昇する傾向を示す. ここで, 限界  $p$  値は  $p$  と  $v$  の積から求める値であり, Fig. 6.10 の  $p$ - $v$  曲線から求めた限界  $p$  値は PA1010 (0.23~0.25) < HF\_sc1 (0.41~0.43) < HF\_sc2 (0.43~0.48) の順に高くなる. 一般的に, 限界  $p$  値は複合材料の機械的性質, 特に剛性と密接な関係があり, 材料の耐荷重能や変形抵抗力が大きく影響を及ぼすことが知られている<sup>26,27</sup>. 先に述べたように, スクリュ構成の違いが HF/PA1010 バイオマス複合材料の分散性を変化させ, その結果, 機械的性質が改質されたため, 限界  $p$  値も向上したものとする.

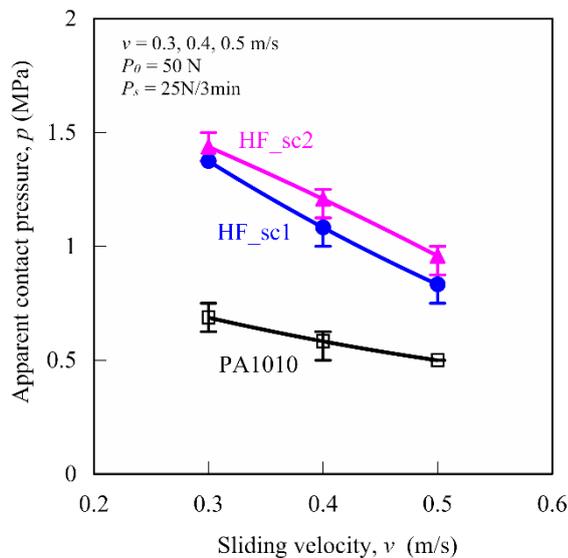


Fig. 6.10 Apparent contact pressure as a function of sliding velocity by step load method for HF/PA1010 biomass composites prepared by different screw configurations in a twin screw extruder.

## 6.4 結言

本章では、麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 (HF/PA1010) バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響について実験的に検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) HF/PA1010 バイオマス複合材料の熔融粘弾性は、スクリュ構成の違いにより異なる傾向を示し、特に混練用スクリュエレメントを追加した改良スクリュ sc2 で調整したバイオマス複合材料 (HF\_sc2) の貯蔵弾性率、損失弾性率および複素粘度は、現行スクリュ sc1 で調整したバイオマス複合材料 (HF\_sc1) に比べて、低い値を示すこと。
- (2) 同複合材料中の HF 分散性を観察するために、断面研磨面を SEM 観察した結果、HF\_sc1 に比べて HF\_sc2 の分散性は良好であること。
- (3) 同複合材料中の HF 分散性の低い HF\_sc1 の  $|\eta^*|-\omega$  曲線はバラツキが大きいのに対し、良分散性を示す HF\_sc2 のバラツキは小さく再現性が高いこと。
- (4) 同複合材料の機械的性質は、HF\_sc1 よりも HF\_sc2 の方が、わずかに改質されること。
- (5) 同複合材料の固体粘弾性を測定した結果、測定した全ての温度域において、貯蔵弾性率は HF\_sc1 に比べて HF\_sc2 の方が高い値を示すこと。
- (6) 同複合材料のトライボロジー的性質も、スクリュ構成の違いにより変化し、摩擦係数、比摩耗量および限界  $pv$  値ともに HF\_sc1 に比べて HF\_sc2 の方が改質されること。特に、比摩耗量は大きく改質されること。

### (参考文献)

- 1) 由井浩, “ポリマー系複合材料—基礎・実践・未来”, プラスチックスエージ, 2005.
- 2) 藤山光美, “ポリマー/フィラー複合材料のコンパウンディング技術”, プラスチックス, 56, 12, pp. 93-98 (2005)
- 3) Feldmann, M., Heim, H.-P. and Zarges, J.-C.: “Influence of the process parameters on the mechanical properties of engineering biocomposites using a twin-screw extruder”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 113-119 (2006)
- 4) 梶原稔尚, 名嘉山祥也, “熔融混練の基礎理論と現状”, *成形加工*, 23, 2, 72-77 (2011)
- 5) プラスチック成形加工学会編, “最先端プラスチック成形加工シリーズ第 4 巻 先端成形加工技術 I”, プラスチックスエージ, 2012.
- 6) Yam, K.L., Gogoi, B.K., Lai, C.C. and Selke, S.E.: “Composites From Compounding Wood Fibers With Recycled High Density Polyethylene”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 30, No. 11, pp. 693-699 (1990)
- 7) Villmow, T., Pötschke, P., Pegel, S., Haussler, L. and Kretschmar, B.: “Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix”, *Polymer*, Vol. 49, pp. 3500-3509 (2008)
- 8) Jiang, G. and Huang, H.-X.: “Microstructure and Rheologic Development of Polypropylene/Nano-

- CaCO<sub>3</sub> Composites along Twin-Screw Extruder”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, pp. 1687-1693 (2009)
- 9) Villmow, T., Kretzschmar, B. and Pötschke, P.: “Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 14, pp. 2045-2055 (2010)
  - 10) Kajiwara, T. and Nakayama, Y.: “Capturing the Efficiency of a Melt-Mixing Process for Polymer Processing”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 44, No. 11, pp. 831-839 (2011)
  - 11) Bumm, S.H., White, J.L. and Isayev, A.I.: “Glass Fiber Breakup in Corotating Twin Screw Extruder: Simulation and Experiment”, *Polymer Composites*, Vol. 33, pp. 2147-2158 (2012)
  - 12) Hirata, K., Ishida, H., Hiragohri, M., Nakayama, Y. and Kajiwara, T.: “Effectiveness of a Backward Mixing Screw Element for Glass Fiber Dispersion in a Twin-Screw Extruder”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 54, pp. 2005-2012 (2014)
  - 13) Zhong, J. and Isayev, A.I.: “Ultrasonic Treatment of PP/CNT Composites During Twin-Screw Extrusion: Effect of Screw Configuration”, *Polymer Composites*, Vol. 38, pp. 2695-2706 (2017)
  - 14) He, S., Zhang, J., Xiao, X., Lai, Y., Chen, A. and Zhang, Z.: “Study on the morphology development and dispersion mechanism of polypropylene/graphene nanoplatelets composites for different shear field”, *Composites Science and Technology*, Vol. 153, pp. 209-221 (2017)
  - 15) Lekube, B.M., Purgleitner, B., Renner, K. and Burgstaller, C.: “Influence of Screw Configuration and Processing Temperature on the Properties of Short Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 59, pp. 1552-1559 (2019)
  - 16) Yang, M., Kuboki, T., Wood, J. and Ugresic, V.: “Effects of Extruder Screw Configurations on Thermal Properties of Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6 Composites Throughout the Direct Long-Fiber-Reinforced Thermoplastics Process”, *Polymer Composites*, Vol. 40, pp. 3500-3509 (2019)
  - 17) Ren, J., Zhou, Z., Zhao, B. and Yu, X.: “Effect of screw configuration and processing parameters on glass fiber residual length and properties of glass fiber reinforced polybutylene terephthalate composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 140, No. 18, e53816 (2023)
  - 18) Zhang, J., Park, C.B., Rizvi, G.M., Huang, H. and Guo, Q.: “Investigation on the Uniformity of High-Density Polyethylene/Wood Fiber Composites in a Twin-Screw Extruder”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, pp. 2081-2089 (2009)
  - 19) González-Sánchez, C. and González-Quesada, M.: “Novel automated method for evaluating the morphological changes of cellulose fibres during extrusion-compounding of plastic–matrix composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 69, pp. 1-9 (2015)
  - 20) Puch, F. and Hopmann, C.: Experimental Investigation of the Influence of the Compounding Process and the Composite Composition on the Mechanical Properties of a Short Flax Fiber–Reinforced Polypropylene Composite”, *Polymer Composites*, Vol. 36, pp. 2282-2290 (2015)
  - 21) Abhijit, V., Johannes, T., Sahlin-Sjövolld, K., Mikael, R. and Boldizar, A.: “Melt Processing of

- Ethylene-Acrylic Acid Copolymer Composites Reinforced with Nanocellulose Polymer Engineering and Science”, Vol. 60, pp. 956-967 (2020)
- 22) Kitano, T., Kataoka, T. and Nagatsuka, Y.: “Dynamic flow properties of vinylon fibre and glass fiber reinforced polyethylene melts”, *Rheologica Acta*, Vol. 23, No. 4, pp. 408-416 (1984)
  - 23) Hashmi, S.A.R., Kitano, T. and Chand, N.: “Dynamic Viscoelasticity of Hybrid Kevlar and Glass Fiber Reinforced LLDPE in the Molten State”, *Polymer Composites*, Vol. 23, No. 4, pp.500-509 (2002)
  - 24) Han, C.D.: “Rheology and Processing of Polymeric Materials, Volume 1, Polymer Rheology”, Oxford University Press, New York, 2007.
  - 25) Durmus, A., Kasgoz, A. and Macosko, C.W.: Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology”, *Polymer*, Vol. 48, pp. 4492–4502 (2007)
  - 26) Song, F., Wang, Q. and Wang, T.: “The effects of crystallinity on the mechanical properties and the limiting PV (pressure x velocity) value of PTFE”, *Tribology International*, Vol. 93, pp. 1-10 (2016)
  - 27) 西谷要介, 向田準, 梶山哲人, 麻纖維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼすアルカリ処理の影響, *材料技術*, 39, pp. 1-9 (2021)

## 第 7 章 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響

### 7.1 緒言

本研究において、ガンマ線( $\gamma$ 線)照射および架橋助剤を併用することで、植物由来ポリアミド(PA1010)の機械的およびトライボロジー的性質を高性能化できることを、第 4 章および第 5 章において明らかにしてきた。しかしながら、天然繊維強化樹脂系バイオマス複合材料の各種物性に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響については、これまでも Albano らによるポリプロピレンを母材に、充填材としてサイザル繊維または木粉を用いたバイオマス複合材料<sup>1)</sup>、また Vasco らによるポリウレタンを母材に、充填材としてサイザル繊維を用いたバイオマス複合材料<sup>2)</sup>の検討がある程度であり、不明な点が多いのが現状である。したがって、本研究で検討している麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響について検討する必要がある。

$\gamma$ 線照射以外にも、前章までに明らかにしてきた PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質をバランス良く性能向上できる材料配合および成形加工的手法、具体的には、第 2 章および第 3 章で得られた強化繊維として苧麻(RF)、また繊維表面処理として 3 種類の表面処理を併用した E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)による処理方法、第 5 章で得られた架橋助剤(TAIC)添加量 2 wt.%, および第 6 章で得られた混練性能を向上させた改良型スクリュ構成(sc2)であることを組み合わせることで更なる PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化が図れるものと考えられる。

本章では、実際の工業製品に適用可能なバイオマスプラスチックをベースとして高性能トライボマテリアルの創製を目的に、麻繊維(RF)強化植物由来ポリアミド 1010(PA1010)バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響を中心に、これまでに得られた知見も組み合わせたバイオマス複合材料の各種物性について実験的に検討する。また、併せて実際のトライボマテリアルとして多用されている化石資源である石油由来エンジニアリングプラスチックの 1 種であるポリオキシメチレン(POM, ポリアセタール)との比較についても論じる。

### 7.2 実験方法

#### 7.2.1 材料

本章で使用した材料は、マトリックス樹脂として植物由来ポリアミド 1010(PA1010, Vestamid Terra DS16, ポリプラ・エボニック(株))を、また強化繊維として天然繊維の一種であるラミー麻繊維(RF, (株)生川商店, 繊維径 $\phi$ 10~40  $\mu$ m)を、さらに架橋助剤としてトリアルリルイソシアヌレート 60 wt.%を含む珪酸カルシウム(TAIC, タイク M-60, 三菱ケミカル(株))を使用した。また、比較材料として実際のトライボマテリアルとして多用されている化石資源である石油由来エンジニアリングプラスチックの 1 種であるポリオキシメチレン(POM, ポリアセタール, ユピタール F20-05, グローバルポリアセタール(株))を用いた。本章で使用した各種 PA1010 バイオマス複合材料の配合としては、マトリックス樹脂である PA1010 と架橋助剤である TAIC の配合比を PA1010/TAIC=98/2 wt.%一定とし、強化繊維である RF の充填量は 20 vol.%一定とした。本章で用いたコードおよび配合表を Table 7.1 に示す。ただし、配合比はすべて wt.%に換算したものである。なお、RF の表面処理としては、2 章で示し

た 2 種類の処理: (1) NaClO<sub>2</sub> によるアルカリ処理後にウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理 (S シリーズ (NaClO<sub>2</sub>+A-1160)), および (2) NaClO<sub>2</sub> によるアルカリ処理およびウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理後にエポキシ樹脂処理を施した表面処理 (E シリーズ (NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)) を使用した. 詳細は 2 章と同様のためここでは省略する.

### 7.2.2 成形方法

各種 RF/PA1010 バイオマス複合材料の成形は, 二軸押出機 (TEX-30HSS, (株) 日本製鋼所) を用いた熔融混練 (220 °C, 85 rpm) により複合材料を調整した. 本章で用いた二軸押出機用スクリュ構成は改良スクリュ (混練用スクリュエレメント追加型, sc2) を用いた. 詳細は 6 章に詳しいため, ここでは省略する. 熔融混練後, 射出成形機 (NEX30IV, 日精樹脂工業 (株)) を用いて射出成形 (シリンダ温度 220 °C, 金型温度 30 °C, 射出率 13 cm<sup>3</sup>/s) により各種試験片を成形した. 得られた成形品に対してガンマ線照射 (照射線量: 25 kGy) を施し, その後熱処理 (100 °C, 2 hour) も施した. 詳細は 4 章に詳しいため, ここでは省略する.

Table 7.1 Code and composition of various biomass composites in this study.

Code	RF (wt.%)	PA1010 (wt.%)	TAIC (wt.%)	POM (wt.%)	Surface treatment by RF	Screw configuration
POM	-	-	-	100	-	sc1
PA1010	-	100	-	-	-	sc1
RF (S series)_sc2	26.7	72.7	0.6	-	S シリーズ (NaClO <sub>2</sub> +A- 1160)	sc2
RF (E series)_sc2	26.7	72.7	0.6	-	E シリーズ (NaClO <sub>2</sub> +A- 1160+EP)	sc2

### 7.2.3 実験方法

機械的性質としては引張り試験, デュロメータ硬さ試験および固体状態における動的粘弾性 (固体粘弾性, DMA), またトライボロジー的性質は一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験を評価した. 試験方法および試験条件などは 4 章と同様のため, 詳細は省略する.

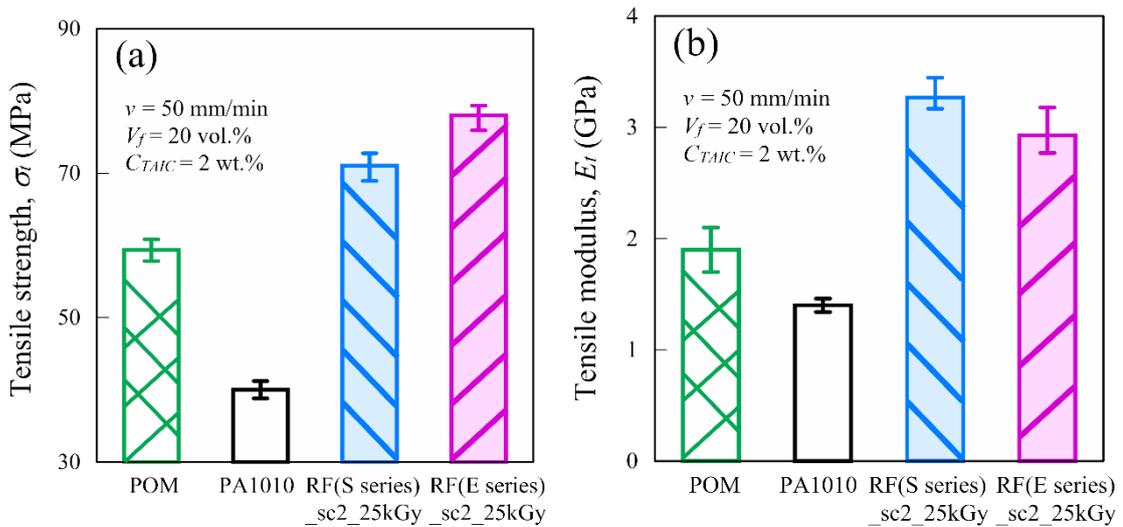
## 7.3 実験結果と考察

### 7.3.1 機械的性質に及ぼすガンマ線照射の影響

#### (1) 引張り特性

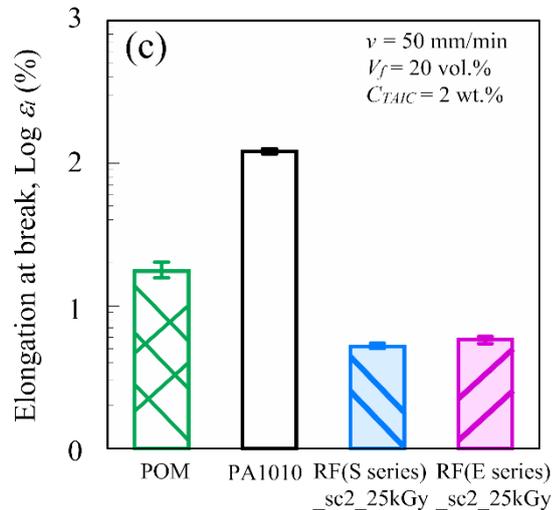
本節ではラミー麻繊維 (RF) 強化 PA1010 バイオマス複合材料 (RF/PA1010) の引張り特性に及ぼすガンマ線照射の影響について論じる. Fig. 7.1 にガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の引張り特性を示す. 同時に POM (100%) および PA1010 (100%) の各種引張り特性もあわせて同図

に示す。ただし、Fig. 7.1(a)は引張り強さ $\sigma$ 、Fig. 7.1(b)は引張り弾性率 $E_t$ 、およびFig. 7.1(c)は引張り破断伸び $\varepsilon_t$ である。ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の $\sigma$  は PA1010 (100%) 単体と比較して RF(S series)\_sc2\_25kGy は 77%増、および RF(E series)\_sc2\_25kGy は 94%増を示す。したがって、RF 添加、ガンマ線照射、架橋助剤添加、およびスクリュ構成の変更を組み合わせることにより PA1010 の $\sigma$  を改質できることがわかる。また、実際のトライポマテリアルとして用いられている石油由来エンジニアリングプラスチックの 1 種であるポリオキシメチレン (POM (100%)) と比較すると、PA1010 (100%) では 67%程度の低い $\sigma$ を示すものの、ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材



(a) Tensile strength

(b) Tensile modulus



(c) Elongation at break

Fig. 7.1 Tensile properties of gamma-irradiated RF/PA1010 biomass composites: (a) Tensile strength, (b) Tensile modulus and (c) Elongation at break.

料の $\sigma_t$ は向上し、特に RF(E series)\_sc2\_25kGy の $\sigma_t$ は POM の 30%増を示す。次に、ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E_t$ は、PA1010(100%)と比較して RF(S series)\_sc2\_25kGy は 133%増、および RF(E series)\_sc2\_25kGy は 109%増を示し、大幅に改質される。ただし、エポキシ樹脂処理の有無による差異はわずかであるものの $\sigma_t$ とは逆の傾向を示す。一方、POM(100%)の  $E_t$ と比較すると、ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E_t$ は 50%増を示す。つまり、RF 添加、ガンマ線照射、架橋助剤添加、およびスクリュ構成の変更を組み合わせることにより石油由来 POM (100%)と比較して 1.5 倍以上の  $E_t$ を示し、顕著に改質できることがわかる。一方、ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の引張り破断伸び $\varepsilon_t$ は、PA1010(100%)と比較して大幅に低下し、4%程度の値を示す。また POM(100%)の $\varepsilon_t$ と比較すると、PA1010(100%)は 591%増であるのに対し、ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の $\varepsilon_t$ は大きく低下し、3%程度の値を示す。

### (2) デュロメータ硬さ特性

本節では RF/PA1010 バイオマス複合材料のデュロメータ硬さに及ぼすガンマ線照射の影響について論じる。Fig. 7.2 にガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料のデュロメータ硬さ  $HDD$  を示す。RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $HDD$  は前述した引張り強さ $\sigma_t$ と同様な傾向を示す。POM (100%)の  $HDD$  と比較すると、PA1010(100%)の  $HDD$  は 89%の値を示すのに対して、RF(S series)\_sc2\_25kGy の  $HDD$  は 1%減であり、一方 RF(E series)\_sc2\_25kGy の  $HDD$  は 1%増を示す。つまり、PA1010(100%)の  $HDD$  は、RF 添加、ガンマ線照射、架橋助剤添加、およびスクリュ構成の変更を組み合わせることにより、石油由来 POM(100%)の  $HDD$  と同程度に改質できることがわかる。

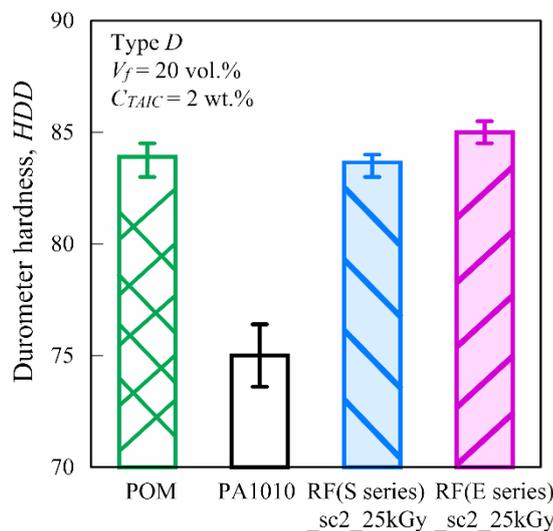


Fig. 7.2 Durometer hardness of gamma-irradiated RF/PA1010 biomass composites.

### (3) 固体粘弾性

本節では RF/PA1010 バイオマス複合材料の固体状態における動的粘弾性(固体粘弾性, DMA)に及ぼすガンマ線照射の影響について論じる。Fig. 7.3 にガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合

材料の貯蔵弾性率  $E'$  の温度分散を示す。同時に POM(100%) および PA1010(100%) の  $E'$  もあわせて同図に示す。PA1010(100%) の  $E'$  は、前章までに議論したように、50 °C 付近のガラス転移温度  $T_g$  において  $E'$  は大きく低下し、それ以降の皮革状態において  $E'$  は緩やかに低下し、200 °C 付近で結晶融解(融点  $T_m$ )して急激に低下する。また、各種ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E'$  も PA1010(100%) と同様な傾向を示すが、 $E'-T$  曲線は全体的に右上にシフトするように向上することがわかる。さらに  $T_m$  以上においてガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E'$  はプレート(平坦部)領域、すなわちゴム状平坦部を示す。一方、POM(100%) の  $E'$  は PA1010(100%) および各種ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E'$  とは異なる挙動を示す。POM(100%) の  $E'$  はガラス転移温度  $T_g$  である -60 °C 付近を境にして  $E'$  が大きく低下した後 160 °C 付近までの皮革状態において  $E'$  は緩やかに低下し、その後 160 °C 付近で結晶融解して  $E'$  は急激に低下する。Fig. 7.3 に示す各種材料の  $E'$  を比較すると、POM の  $T_g$  (約 -60 °C) 以上から融点  $T_m$  までの温度領域においては PA1010(100%) < POM(100%) < RF(S series)\_sc2\_25kGy < RF(E series)\_sc2\_25kGy の順に  $E'$  は右上にシフトしている。したがって、石油由来 POM(100%) と比較して、各種 RF/PA1010 バイオマス複合材料の耐熱性が向上していること、特に RF の繊維表面処理としてエポキシ樹脂処理(E シリーズ)を施した系がより高い耐熱性を示すことがわかる。一方、第 4 章および第 5 章でも述べたように、各種 PA1010 バイオマス複合材料の  $T_m$  以上で確認されるゴム状平坦部は分子鎖のからみ合いもしくは架橋によるネットワーク構造から生じたものと考えられる<sup>3-5)</sup>。古典的なゴム弾性理論に基づき、架橋点間分子量  $M_c$ 、および架橋密度  $\nu_c$  を算出した結果を Table 7.2 に示す。ただし、210 °C における  $E'$  から算出した  $M_c$  および  $\nu_c$  である。各種ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $E'$  および  $\nu_c$  は、5 章で検討した PA1010 に TAIC 添加量 2wt.% 添加した系 (PA1010/TAIC2) と比較しても高い値を示すことがわかる。つまり、RF 充填系バイオマス複合材料においてもガンマ線照射および TAIC 添加によって架橋構造を発現し RF 充填により高い架橋密度を示すことがわかる。ただし、これらバイオマス複合材料の架橋密度を算出するのに用いた  $E'$  は、RF が充填されたものであり、RF 自身や RF がつくりだすネットワーク構造由来の弾性率成分も含まれている可能性も考えられることから、すべて架橋構造由来の弾性率とは限らないため、膨潤法などの他の方法によって算出された架橋密度と比較する必要があると考える。他方、 $E'-T$  曲線の皮革状態の  $E'$  から高温側に延長した直線と、同曲線の流動状態に変化する(弾性率が急激に低下して 0 に近づく領域)こう配が最大になる点で引いた接線との交点(オンセット)から求めた  $T_m$  を Table 7.2 に示す。各種材料の  $T_m$  は、POM(100%) < RF(E series)\_sc2\_25kGy < PA1010(100%) < RF(S series)\_sc2\_25kGy の順に上昇し、POM(100%) と比較すると、ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $T_m$  は最大で 31 °C の上昇が認められる。

次に、Fig. 7.4 にガンマ線照射バイオマス複合材料の損失正接  $\tan \delta$  の温度分散を示す。同時に POM(100%) および PA1010(100%) の  $\tan \delta$  もあわせて同図に示す。PA1010(100%) およびガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $\tan \delta$  は、第 4 章および第 5 章で議論したように、2 つの緩和ピークが観察される。高温側から順に、50 °C 付近に観察される緩和ピークはガラス転移温度  $T_g$  由来の主分散であり、また -70 °C 付近に観察される緩和ピークは局所緩和に由来する副分散である。一方、POM(100%) では、先行研究<sup>6,7)</sup>と同様に、3 つの緩和ピークが観察される。高温側から 120 °C

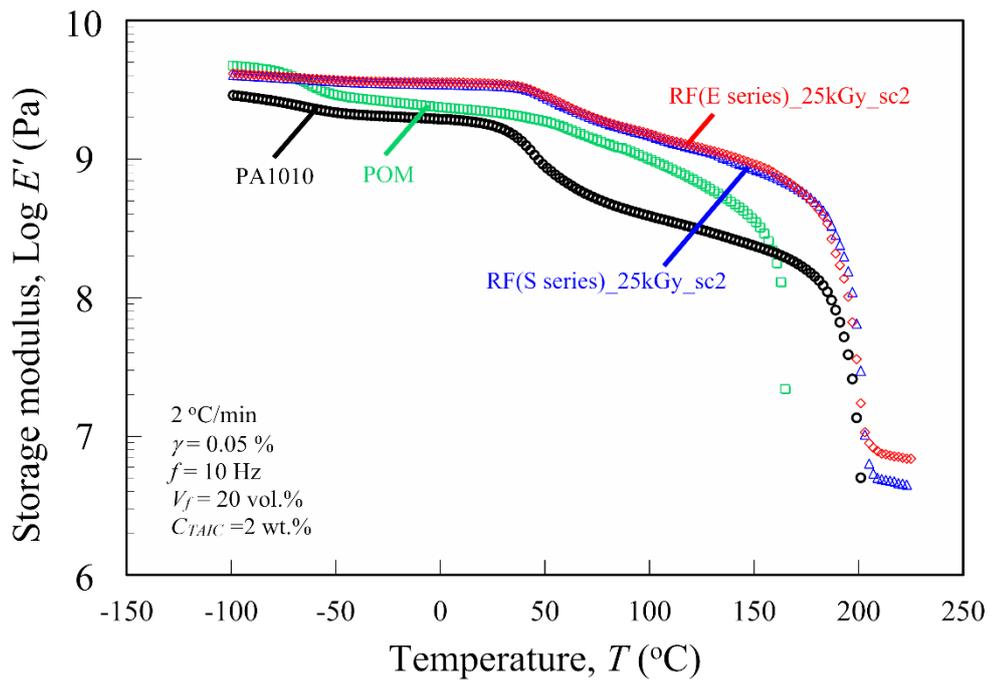


Fig. 7.3 Storage modulus  $E'$  of various gamma-irradiated RF/PA1010 biomass composites as a function of temperature.

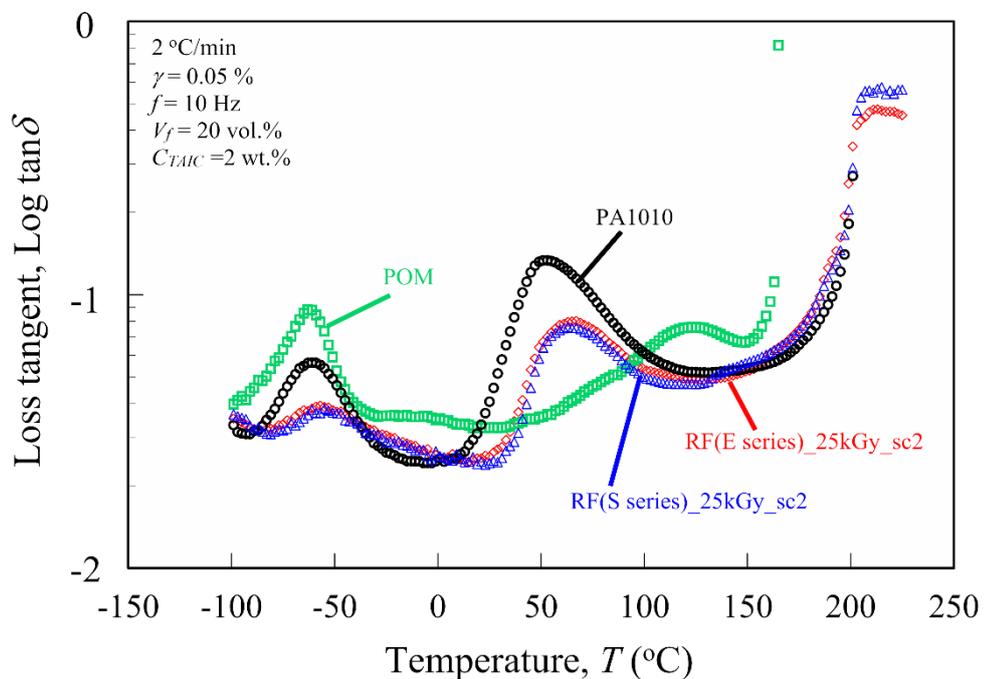


Fig. 7.4 Loss tangent  $\tan \delta$  of various gamma-irradiated RF/PA1010 biomass composites as a function of temperature.

付近に観察される緩和ピークは結晶緩和由来であり,  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に観察される緩和ピークは非晶部の高分子の長いセグメント運動由来<sup>6,7)</sup>もしくはラメラ表面における結晶粒界のすべりに由来<sup>8)</sup>による緩和挙動であり,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に観察される緩和ピークは  $T_g$  由来の主分散である. Table 7.2 に各種材料の  $\tan\delta$  の主分散のピーク値から算出した  $T_g$  の結果も同時に示す. ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $T_g$  は PA1010 単体と比較して高温側にシフトする. 特にエポキシ樹脂を用いた表面処理を施した RF(E series)\_sc2\_25kGy の方が高い  $T_g$  を示す.

これらの DMA 測定から得られた  $T_g$  や  $\nu_c$  が上昇する結果が, 前節で述べた強度や弾性率などの機械的性質が改質される要因の一つであると考ええる.

Table 7.2 DMA parameters of various gamma-irradiated RF/PA1010/TAIC biomass composites.

	$E'$ at 210 $^{\circ}\text{C}$ (MPa)	$M_c$ at 210 $^{\circ}\text{C}$ ( $\times 10^3$ g/mol)	$\nu_c$ at 210 $^{\circ}\text{C}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
POM	-	-	-	-62.0	163.8
PA1010	-	-	-	54.9	192.1
RF(S series) _sc2_25kGy	3.3	3.7	409	65.9	195.0
RF(E series) _sc2_25kGy	7.6	1.6	636	66.9	190.7

### 7.3.2 トライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響

本節では各種ラミー麻繊維(RF)強化 PA1010 バイオマス複合材料(RF/PA1010)のトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線( $\gamma$ 線)照射の影響について論じる. トライボロジー的性質としては, リングオンプレート型すべり摩耗試験機を用い, 一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験により評価した. 試験条件はすべり速度  $v = 0.2\text{ m/s}$ , 垂直荷重  $P = 140\text{ N}$  およびすべり距離  $L = 600\text{ m}$  である. ガンマ線照射 RF/PA1010 バイオマス複合材料の摩擦係数 $\mu$ を Fig. 7.5(a)に, また同バイオマス複合材料の比摩耗量  $V_s$ を Fig. 7.5(b)に示す. 同時に, PA1010(100%)および石油由来の POM(100%)の結果もあわせて示す. 各種 RF/PA1010 バイオマス複合材料の $\mu$ は RF 強化,  $\gamma$ 線照射, 架橋助剤添加, およびスクリュ構成変更を組み合わせることで, PA1010(100%)の $\mu$ よりわずかに低下する. しかしながら, POM(100%)と比較すると, 2 倍程度高い $\mu$ を示す. 一方, 各種 RF/PA1010 バイオマス複合材料の  $V_s$  は,  $\mu$ とは異なり, 顕著に改質する. また  $V_s$  の改質は, 繊維表面処理の有無によっても異なり, エポキシ樹脂を用いた表面処理を施した RF(E series)\_sc2\_25kGy が最も低い値を示す. さらに石油由来の POM(100%)と比較すると, RF/PA1010 バイオマス複合材料系(RF(S series)\_sc2\_25kGy および RF(E series)\_sc2\_25kGy)の  $V_s$  は, POM(100%)の  $V_s$  とほぼ同等程度の値まで改質していることがわかる. これは, 前節で示したようにガラス転移温度  $T_g$  や架橋密度  $\nu_c$  が上昇するに伴い, 良好な機械的性質を示すことにより摩擦摩耗メカニズムが変化するため耐摩耗性が向上するものと考ええる. したがって,  $\gamma$ 線照射は RF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質や

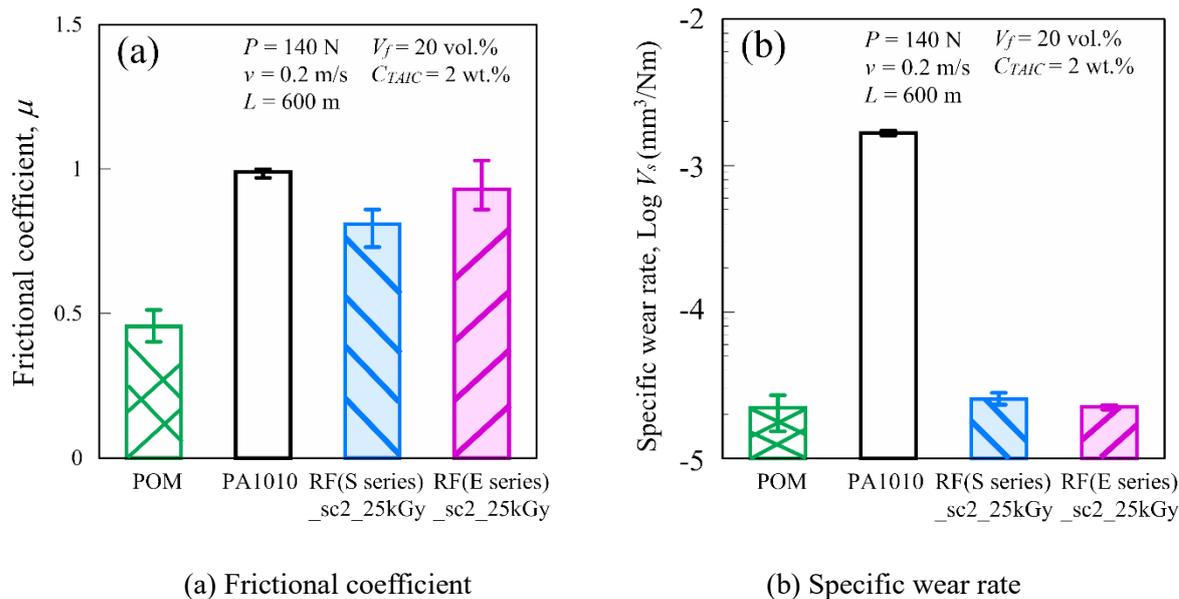


Fig. 7.5 Tribological properties of gamma-irradiated RF/PA1010 biomass composites: (a) Frictional coefficient and (b) Specific wear rate

摩耗特性の改質にとっても有効であることがわかる。

#### 7.4 結言

本章では、実際の工業製品に適用可能なバイオマスプラスチックをベースとして高性能トライボマテリアルの創製を目的に、麻繊維 (RF) 強化植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響を中心に、これまでに得られた知見も組み合わせたバイオマス複合材料の各種物性について実験的に検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 第 2 章から第 6 章までに得られた結果から、機械的およびトライボロジー的性質の最もバランス良く性能向上できる材料配合設計および成形方法を組み合わせたバイオマス複合材料、具体的にはラミー繊維との複合化、E シリーズ (NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP) の表面処理、ガンマ線照射、架橋助剤 TAIC 添加量 2 wt.%, および改良スクリュ sc2 を用いたバイオマス複合材料は、引張り強さおよび引張り弾性率などの機械的性質を最も改質できること。
- (2) 上記 (1) に示す同バイオマス複合材料は、比摩耗量も顕著に改質できること。
- (3) 固体粘弾性 (DMA) 測定結果から、上記 (1) に示す同バイオマス複合材料の貯蔵弾性率、ガラス転移温度および架橋密度は顕著に上昇すること。
- (4) 実際のトライボマテリアルとして用いられている石油由来エンジニアリングプラスチックであるポリオキシメチレン (POM (100%)) と比較すると、上記 (1) に示すバイオマス複合材料は POM (100%) を上回る機械的性質を示すこと、また POM (100%) と同等程度の耐摩耗性を示すこと。

(参考文献)

- 1) Albano, C., Reyes, J., Ichazo, M., González, J., Brito, M. and Moronta, D.: “Analysis of the mechanical, thermal and morphological behaviour of polypropylene compounds with sisal fibre and wood flour, irradiated with gamma rays”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 76, No. 2, pp. 191-203 (2002)
- 2) Vasco, M. C., Neto, S. C., Nascimento, E. M. and Azevedo, E.: “Gamma radiation effect on sisal/polyurethane composites without coupling agents”, *Polimeros* Vol. 27, No. 2, pp. 165-170 (2017)
- 3) Lee, C.S., Jho, J.Y., Choi, K. and Hwang, T.-W.: “Dynamic Mechanical Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Irradiated with Gamma Rays”, *Macromolecular Research*, Vol. 12, pp. 141-143 (2004)
- 4) Xie, M. and Li, H.: “Viscosity reduction and disentanglement in ultrahigh molecular weight polyethylene melt: Effect of blending with polypropylene and poly(ethylene glycol)”, *European Polymer Journal*, Vol. 43, No. 8, pp. 3480-3487 (2007)
- 5) Reinitz, S.D., Carlson, E.M., Levine, R.A., Franklin, K.J. and Van Citters, D.W.: “Dynamical mechanical analysis as an assay of cross-link density of orthopaedic ultra high molecular weight polyethylene”, *Polymer Testing*, Vol. 45, pp. 174-178 (2015)
- 6) Siengchin, S., Karger-Kocsis, J., Psarras, G. C. and Thomann, R.: “Polyoxymethylene/polyurethane /alumina ternary composites: Structure, mechanical, thermal and dielectric properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, No. 3, pp. 1613-1623 (2008)
- 7) Horrión, J., Cartasegna, S. and Agarwal, P.K.: “Morphology, thermal, and mechanical properties of polyacetal/ionomer blends”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, No. 16, pp. 2061-2068 (1996)
- 8) 高分子学会編, “基礎高分子科学 第2版”, 東京化学同人, 2020, pp. 302.

## 第 8 章 結論

本研究では、プラスチックを取り巻く環境問題の解決や持続型社会の構築を目指し、実際の工業製品に適用可能な性能を有するバイオマスプラスチックをベースとした高性能機械しゅう動部材(トライボマテリアル)の創製を目的に、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010)の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化を系統的に研究した。具体的には、植物由来 PA1010 を例にとり、材料設計的手法および成形加工的手法を用いて植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化を実験的に検討したものである。

本研究の総括として、本研究の概要と結論を以下のように要約した。

- (1) 第 1 章では、近年注目されているプラスチックを取り巻く環境問題の解決や持続型社会の構築を目指し、バイオマスプラスチックおよび高分子機械しゅう動部材(トライボマテリアル)の現状や課題などを本研究の背景として説明した。同時に実際の工業製品に適用可能な性能を有するバイオマスプラスチックをベースとした高性能機械しゅう動部材(トライボマテリアル)の創製のため、バイオマスプラスチックの機械的およびトライボロジー的性質の高性能化の必要性を示した。具体的には、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010)を例にとり、材料設計的手法および成形加工的手法による高性能化について論じた。その上で、本研究の目的および論文構成などを示した。
- (2) 第 2 章では、材料設計的手法の一つである天然繊維/植物由来 PA1010 間における新規の繊維表面処理技術の構築を目的に、植物由来 PA1010 に強化繊維として天然繊維の一種であるヘンプ麻繊維(Hemp fiber, HF)を複合化した HF/PA1010 バイオマス複合材料の各種物性(熔融粘弾性, 熱的, 機械的およびトライボロジー的性質)に及ぼすエポキシ樹脂を用いた繊維表面処理の影響について実験的に検討した。麻繊維の表面処理方法として、エポキシ樹脂処理の前処理として亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_2$ )水溶液を用いたアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤(A-1160)による表面処理を組み合わせた表面処理(E シリーズ( $\text{NaClO}_2$ +A-1160+EP))を施すことにより、繊維(HF)/樹脂(PA1010)間の界面相互作用がより強固になり、HF/PA1010 バイオマス複合材料の熱的, 強度や弾性率などの機械的, および比摩耗量や限界  $p_v$  値などのトライボロジー的性質を向上できることを明らかにした。
- (3) 第 3 章では、第 2 章の結果をもとに、HF 以外の天然繊維(NF)の種類の影響, および各種 NF に対するエポキシ樹脂を用いた表面処理効果の検証を目的に、エポキシ樹脂処理(E シリーズ( $\text{NaClO}_2$ +A-1160+EP))を施した各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす繊維種の影響について実験的に検討した。本章で用いた天然繊維としては、第 2 章で用いたヘンプ麻(HF)のほかにも 5 種類の天然繊維: マニラ麻(AF), リネン麻(FF), 黄麻(ジュート麻, JF), 苧麻(ラミー麻, RF), およびサイザル麻(SF)の 6 種類を用いた。各種麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質は、測定項目や繊維種により各種物性の改質効果は異なること, 特に苧麻(RF)に 3 種類を併用した表面処理(E シリーズ( $\text{NaClO}_2$ +A-1160+EP))を施すことにより機械的およびトライボロジー的性質の両者をバランス良く高性能化できることを明らかにした。
- (4) 第 4 章では、植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線( $\gamma$ 線)

照射の影響について、特に $\gamma$ 線照射線量(20 kGy, 50 kGy)の影響、および効率よく架橋構造を形成するために架橋助剤添加の有無について実験的に検討した。使用した架橋助剤はトリアリルイソシアヌレート 60 wt.%を含浸させた珪酸カルシウム(TAIC)であり、その添加量は 1 wt.%である。これらの検討結果から、植物由来 PA1010 に対してガンマ線照射と架橋助剤添加を併用することにより、材料内部構造の変化(結晶および非晶構造、架橋構造の形成など)が生じ、融点、結晶化度、ガラス転移温度、架橋密度が変化し、その結果、植物由来 PA1010 の強度、弾性率、硬さなどの機械的性質および耐摩耗性や限界  $p_v$  値などのトライボロジー的性質を改質できることを明らかにした。

- (5) 第 5 章では、 $\gamma$ 線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響について実験的に検討した結果を記述した。第 4 章において、 $\gamma$ 線照射と架橋助剤添加を併用することで架橋構造が形成され、機械的およびトライボロジー的性質を高性能化できることを示したものの、適切な架橋助剤添加量は不明なため、架橋助剤である TAIC 添加量(0~10 wt.%)が、 $\gamma$ 線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす影響を検討したものである。 $\gamma$ 線照射植物由来 PA1010 は架橋助剤添加量の増加に伴い強度、弾性率、硬さ、限界  $p_v$  値および架橋密度が上昇すること、また伸び、融点、および結晶化度などは低下すること、さらには耐摩耗性については架橋助剤添加量が 2 wt.%において最も改質できることを明らかにした。これらの結果から、トライボマテリアルとして重要な機械的およびトライボロジー的性質について、最もバランス良く性能向上が図れる材料配合設計としては、架橋助剤添加量 2 wt.%が最適値であることを見出した。
- (6) 第 6 章では、成形加工的手法を用いた植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質の高性能化を目的に、麻繊維(HF)/植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響について検討した。具体的には、熔融混練に用いる二軸押出機のスクリュ構成について、混練性能を向上させるためにニーディングディスクなどの混練用スクリュエレメントを増加させたスクリュ構成と一般的なスクリュ構成で調整した系について比較評価した。その結果、混練用スクリュエレメントを増加させたスクリュ構成を用いることで麻繊維/植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質を改質できることを示した。これは、スクリュ構成の変更により複合材料内部の繊維分散状態が変化するためであり、SEM 観察や熔融粘弾性の測定結果から明らかにした。
- (7) 第 7 章では、第 2 章から第 6 章までに得られた知見をもとに、各章で得られた機械的およびトライボロジー的性質を最もバランス良く性能向上できた材料配合設計的手法および成形加工的手法を組み合わせることで、 $\gamma$ 線照射麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質のさらなる高性能化について実験的に検討した。具体的にはラミー繊維強化、E シリーズ(NaClO<sub>2</sub>+A-1160+EP)の表面処理、 $\gamma$ 線照射(25kGy)、架橋助剤(TAIC)添加量 2 wt.%、および改良スクリュ sc2 のスクリュ構成を組み合わせ調整したバイオマス複合材料を成形し、そのバイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質を実験的に検討した。その結果、各章で得られた結果を組み合わせ同バイオマス複合材料の引張り強さ、引張り弾性率、貯蔵弾性率、ガラス転移温度および架橋密度は、これまでに調整したバイオ

マス複合材料の中で最も上昇し、かつ比摩耗量は最も低下することを示した。同時に、比較材料として、化石資源である石油由来のトライボマテリアルの代表的な樹脂であるポリオキシメチレン(POM)と比較し、同バイオマス材料は1.3倍以上の強度や弾性率などの機械的性質、また同等程度の摩耗特性を示すことを明らかにした。

(8) 第8章では、本研究を総括した。

以上の検討結果から、実際の工業製品に適用可能な性能を有するバイオマスプラスチックをベースとした高性能トライボマテリアルの創製を目的に、植物由来 PA1010 を例にとり、材料配合設計的手法および成形加工の手法を用いることで、バイオマスプラスチックの機械的およびトライボロジー的性質の高性能化について、多角的かつ系統的に研究した。併せて実際のトライボマテリアルとして用いられている POM と比較して 1.3 倍以上の機械的性質および同等程度の摩耗特性を示すことも明らかにした。本研究で得られた知見は、植物由来 PA1010 だけでなく様々な高性能バイオマスプラスチックおよびそれらをベースとしたトライボマテリアルの創製はもちろんのこと、各種高分子複合材料の高性能化にも必要な設計指針に成り得るものである。特に、本論文においては、強化繊維として麻繊維の1種であるラミー麻繊維、繊維表面処理として亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_2$ )を用いたアルカリ処理、ウレイドシランカップリング剤(A-1160)を用いた表面処理およびエポキシ樹脂を用いた表面処理を併用した E シリーズ( $\text{NaClO}_2$ +A-1160+EP)の表面処理、 $\gamma$ 線照射、架橋助剤(TAIC) 2 wt.% 添加、および二軸押出機のスクリュ構成として混練用スクリュエレメントを増加させたスクリュ構成 sc2 を組みわせることで、バイオマス複合材料の機械的およびトライボロジー的性質を最も高性能化できることを示した。最後に、下記に示す課題点および問題点なども挙げられるため、バイオマスプラスチックを用いた高性能トライボマテリアルを創製していくためには、更なる検討が必要と考える。

#### 課題点

- (a) 本研究で創製した植物由来 PA1010 をベースとした高性能なトライボマテリアルを用いた実際の機械しゅう動部品(歯車、軸受など)への適用とその性能評価
- (b) 本研究で明らかにした高性能化の手法を用いた植物由来 PA1010 以外のバイオマスプラスチックを用いた高性能なトライボマテリアルの開発
- (c) 成形加工の手法、特に新たなスクリュ構成などを用いた更なる高性能化に関する検討

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり終始御指導いただき、学部生から博士後期課程において素晴らしい研究および発表の機会を与えて頂いた工学院大学 工学部 機械工学科 西谷要介教授に厚く御礼を申し上げます。

本論文をまとめるにあたり御指導頂いた工学院大学 工学部 機械工学科 立野昌義教授, 機械システム工学科 鈴木健司教授, 機械工学科 橋本成広教授に厚く御礼を申し上げます。

本論文をまとめるにあたり外部審査員をお引き受けいただき、かつ御指導いただいた九州大学大学院工学研究院 化学工学部門 梶原稔尚教授に厚く御礼を申し上げます。

本論文 2 章および 3 章において、共同研究に御協力いただいた東京都立産業技術研究センターの梶山哲人氏をはじめとした関係者の皆様に深く感謝致します。

本論文 4 章, 5 章, 7 章を進めるにあたり御協力いただいた、共同研究者であるスターライト工業株式会社の北川達也氏, 菊谷慎哉氏に深く感謝致します。

本論文 6 章および 7 章において用いた二軸押出機用スクリューエレメントを御提供いただいた、株式会社日本製鋼所様に感謝申し上げます。

本論文全般にわたって助言をいただいた、北陸先端科学技術大学院大学 物質科学フロンティア研究領域 山口政之教授, 長崎大学 総合生産科学域物質科学部門 村上裕人教授, 名城大学理工学部 材料機能工学科 榎本和城准教授, 滋賀県立大学 工学部 ガラス工学研究センター 木田拓充講師に御礼申し上げます。

本論文全般において旋盤, フライス盤などの使用にあたり御指導頂いた工学院大学実習工場(ふらっと)の技術指導員の先生方, クリーンルームを使用させていただいたクリーンルーム管理室の皆様に深く御礼申し上げます。

また、高井祐美氏, 大井秀典氏をはじめとした高分子材料研究室の皆様には本研究遂行のために多大な御協力をいただき、感謝申し上げます。

最後に、学生生活全般において支えて頂いた両親と家族に対して心より感謝致します。

工学院大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 博士後期課程 森野麻衣子

## 研究業績

### I. 審査付論文

1. 森野麻衣子, 西谷要介, 北川達也, 菊谷慎哉, ガンマ線照射植物由来 PA1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす TAIC 添加量の影響, 成形加工(投稿中)・・・本論文の第5章にあたる
2. 森野麻衣子, 向田準, 西谷要介, 麻繊維/植物由来 PA1010 複合材料の物性に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響, 材料技術(Accepted)・・・本論文の第6章にあたる
3. M. Morino, Y. Nishitani, T. Kitagawa and S. Kikutani, Thermal, Mechanical and Tribological Properties of Gamma-Irradiated Plant-Derived Polyamide 1010, *Polymers*, Vol.15, No.14, 3111 (-17 pages), 2023. ...本論文の第4章にあたる
4. M. Morino, T. Kajiyama and Y. Nishitani, Influence of Epoxy Resin Treatment on the Mechanical and Tribological Properties of Hemp-Fiber-Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, *Molecules*, Vol.26, No.5, 1228 (-20 pages), 2021. ...本論文の第2章にあたる

### II. その他の研究論文(著書, 学術雑誌, 研究機関への研究報告, 解説など)

1. 井上潤, 梶山哲人, 竹澤勉, 森野麻衣子, 高井祐美, 西谷要介, 表面処理による総天然由来ポリアミド複合材料の改質, *JETI*, Vol.69, No.1, pp.73-76, 2021.

### III. 口頭研究発表

(国外)

1. M. Morino, K. Saito and Y. Nishitani, Influence of Addition of PP-g-MA on the Mechanical Properties of Walnut Shell Powder Filled Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, 38th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-38), St.Gallen, Switzerland, 2023.5.24
2. R. Kancherla, S. Kim, K. Sugiyama, M. Morino, H. Oi, H. Takada and Y. Nishitani, Effect of Addition of Fillers on the Tribological Properties of CF/PEEK Composites, 7th World Tribology Congress (WTC2022), Lyon, France, 2022.7.12
3. M. Morino, Y. Natori, T. Kajiyama and Y. Nishitani, Influence of Epoxy Resin Treatment on the Tribological Properties of Natural Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, 36th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-36), Montreal, Canada (Online), 2021.9.27
4. M. Morino and Y. Nishitani, Effect of Epoxy Resin Treatment on the Mechanical Properties of

Hemp Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, 5th International Conference on Mechanics of Composites (MECHCOMP2019), Lisbon, Portugal, 2019.7.1

5. Y. Nishitani and M. Morino, Influence of Screw Configuration in Twin Screw Extruder on the Tribological Properties of Hemp Fiber Reinforced Plant-Derived PA1010 Biomass Composites, 5th International Conference on Mechanics of Composites (MECHCOMP2019), Lisbon, Portugal, 2019.7.1
6. Y. Nishitani and M. Morino, Influence of Screw Configuration in Twin Screw Extruder on the Dynamic Viscoelastic Properties of Hemp Fiber Reinforced Plant-Derived PA1010 Biomass Composites in Molten State 35th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-35), Cesme-izmir, Turkey, 2019.5.28

(国内)

1. 森野麻衣子, 穂積瑠海, 古澤蘭, 西谷要介, 北川達也, 菊谷慎哉, ガンマ線照射植物由来 PA1010 の摩擦摩耗特性に及ぼす TAIC 添加量依存性, プラスチック成形加工学会第 31 回秋季大会, 山形, 2023.11.29
2. 森野麻衣子, 穂積瑠海, 西谷要介, 北川達也, 菊谷慎哉, ガンマ線照射植物由来 PA1010 の機械的性質に及ぼす TAIC 添加量依存性, 第 35 回高分子加工技術討論会, 名古屋, 2023.10.26
3. M. Morino and Y. Nishitani, Friction and Wear Behavior of Epoxy Resin Treated Hemp Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, 9th International Tribology Conference, Fukuoka 2023 (ITC Fukuoka 2023), Fukuoka, 2023.9.29
4. S. Kim, K. Sugiyama, M. Morino and Y. Nishitani, Effect of Addition of Filler on the Tribological Properties of CF/PEEK Composites, 9th International Tribology Conference, Fukuoka 2023 (ITC Fukuoka 2023), Fukuoka, 2023.9.27
5. 森野麻衣子, 穂積瑠海, 西谷要介, 北川達也, 菊谷慎哉, ガンマ線照射植物由来 PA1010 の機械的性質, プラスチック成形加工学会第 34 回年次大会, 東京, 2023.6.21
6. 森野麻衣子, 穂積瑠海, 西谷要介, 北川達也, 菊谷慎哉, 植物由来 PA1010 のトライボロジー的性質に及ぼすガンマ線照射の影響, トライボロジー会議 2023 春, 東京, 2023.5.29
7. 森野麻衣子, 天野辰紀, 西谷要介, 各種相手材に対するクルミ殻充填植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の摩擦摩耗特性, プラスチック成形加工学会第 30 回秋季大会, 京都, 2022.11.28
8. M. Morino, R. Ayabe and Y. Nishitani, Influence of Isocyanate Silane Treatment on the Tribological

- Properties of Ramie Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, International Conference on Materials & Processing 2022 (ICM&P 2022), Okinawa, 2022.11.9
9. 森野麻衣子, 天野辰紀, 西谷要介, クルミ殻充填植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の熔融粘弾性および機械的性質, プラスチック成形加工学会第 33 回年次大会, 東京, 2022.6.15
  10. M. Morino and Y. Nishitani, Mechanical and Tribological Properties of Hemp and Glass Fiber Hybrid Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, 37th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-37), Fukuoka, 2022.4.12
  11. 天野辰紀, 森野麻衣子, 西谷要介, クルミ殻充填植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼすアルカリ処理の影響, 日本機械学会関東学生会第 61 回学生員卒業研究発表講演会, オンライン, 2022.3.14
  12. 綾部涼太, 森野麻衣子, 西谷要介, 各種天然繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼすイソシアネートシラン処理の影響, 日本機械学会関東学生会第 61 回学生員卒業研究発表講演会, オンライン, 2022.3.14
  13. 森野麻衣子, 西谷要介, ウレイドシラン処理を施した天然繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の構造と物性, 第 13 回日本複合材料会議(JCCM-13), オンライン, 2022.3.7
  14. 森野麻衣子, 西谷要介, 麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の各種性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の処理濃度の影響, 2021 年度材料技術研究協会討論会, オンライン, 2021.12.3
  15. 森野麻衣子, 西谷要介, ラミー麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質, プラスチック成形加工学会第 29 回秋季大会, オンライン, 2021.11.30
  16. 森野麻衣子, 高井祐美, 木村知路, 西谷要介, PA1010/PLA バイオマスブレンドのトライボロジー的性質に及ぼす E-GMA 添加の影響, 第 33 回高分子加工技術討論会, 名古屋, 2021.10.29
  17. 森野麻衣子, 西谷要介, 麻繊維/GF/植物由来 PA1010 複合材料のトライボロジー的性質, トライボロジー会議 2021 秋, オンライン, 2021.10.27
  18. 森野麻衣子, 佐藤朗, 梶山哲人, 西谷要介, 麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼすイソシアネートシラン処理の影響, プラスチック成形加工学会第 32 回年次大会, オンライン, 2021.6.16
  19. 森野麻衣子, 西谷要介, GF 強化植物由来 PA1010 複合材料のトライボロジー的性質に及ぼす金属相手材の種類の影響, トライボロジー会議 2021 春, オンライン, 2021.5.25
  20. 森野麻衣子, 梶将季, 西谷要介, 各種金属相手材に対する麻繊維/植物由来 PA1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質, プラスチック成形加工学会第 28 回秋季大会, オンライン, 2020.12.1

21. 森野麻衣子, 梶将季, 西谷要介, 真鍮相手材に対する麻繊維/植物由来 PA1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質, トライボロジー会議 2020 秋, オンライン, 2020.11.11
22. 森野麻衣子, 名取祐介, 梶山哲人, 西谷要介, 各種天然繊維/植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の成形と物性に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響, 第 32 回高分子加工技術討論会, 名古屋, 2020.10.29
23. 森野麻衣子, 名取祐介, 梶山哲人, 西谷要介, 各種天然繊維/植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響, プラスチック成形加工学会第 31 回年次大会, 東京, 2020.6.24
24. 森野麻衣子, 梶山哲人, 西谷要介, 麻繊維/PA1010 バイオマス複合材料の熱的性質に及ぼすエポキシ樹脂を用いた繊維表面処理の影響, 2019 年度材料技術研究協会討論会, 東京, 2019.12.6
25. 井上潤, 竹澤勉, 梶山哲人, 高井祐美, 森野麻衣子, 西谷要介, 表面処理を施した天然繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的特性と繊維分散性の関係, プラスチック成形加工学会第 27 回秋季大会, 高松, 2019.11.13
26. 森野麻衣子, 西谷要介, 梶山哲人, 麻繊維/植物由来 PA1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質に及ぼすエポキシ樹脂処理濃度の影響, プラスチック成形加工学会第 27 回秋季大会, 高松, 2019.11.13
27. 森野麻衣子, 西谷要介, 梶山哲人, エポキシ樹脂処理を施した麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の成形と物性, 第 31 回高分子加工技術討論会, 名古屋, 2019.10.24
28. M. Morino and Y. Nishitani, Effect of Type of Natural Fiber on the Tribological Properties of Natural Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, Japan Society of Tribologists, International Tribology Conference 2019 (ITC2019), Sendai, 2019.9.18
29. 森野麻衣子, 西谷要介, 麻繊維/PA1010 バイオマス複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼすエポキシ樹脂を用いた繊維表面処理の影響, プラスチック成形加工学会第 30 回年次大会, 東京, 2019.6.12
30. 森野麻衣子, 西谷要介, 井上潤, 竹澤勉, 梶山哲人, 各種麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼすシランカップリング剤の影響, 2018 年度材料技術研究協会討論会, 東京, 2018.12.1
31. 西谷要介, 向田準, 高井祐美, 森野麻衣子, 井上潤, 竹澤勉, 梶山哲人, 3 成分系バイオマス複合材料(麻繊維/植物由来 PA1010/植物由来 PA11E)の機械的性質に及ぼすスクリュ構成の影響, プラスチック成形加工学会第 26 回秋季大会, 浜松, 2018.11.27
32. 西谷要介, 向田準, 高井祐美, 森野麻衣子, 麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材

料の機械的性質に及ぼす二軸押出機のスクリュ構成の影響, 第 30 回高分子加工技術討論会,  
名古屋, 2018.10.25

V. その他の業績(特許・資格・賞罰も含む)

1. 2023.6.21 プラスチック成形加工学会第 34 回年次大会 優秀学生ポスター賞
2. 2022.3.20 工学院大学 優秀論文賞
3. 2022.2.8 2021 年度材料技術研究協会討論会 優秀口頭講演賞
4. 2021.10.31 工学院大学 大学表彰
5. 2021.6.17 プラスチック成形加工学会第 32 回年次大会 優秀学生ポスター賞
6. 2020.1.17 2019 年度材料技術研究協会討論会 ゴールドポスター賞
7. 2019.1.23 2018 年度材料技術研究協会討論会 ゴールドポスター賞