

博士学位論文要旨

「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

工学研究科 機械工学専攻 博士後期課程

学籍番号 AD21004

氏名 森野麻衣子

指導教員 西谷要介 教授

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、大気汚染や地球温暖化、さらには海洋プラスチックごみなどの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。これまでも、高性能バイオマスプラスチックの開発はトウモロコシなどの可食植物由来原料であるポリ乳酸(PLA)を中心に多くの検討がなされてきた。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常用品など限定的である。

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機械しゅう動部材(トライボマテリアル)の創製を目指して、植物由来ポリアミド(PA)の一種である植物由来 PA1010 に着目した。植物由来 PA1010 は環境性能が高いだけでなく、非可食植物であるトウゴマから採取したひまし油を用いた 100%植物由来樹脂であるため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あることから、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いる。しかしながら、石油由来エンプラのポリオキシメチレン(POM)やポリアミド 66(PA66)などと比較して植物由来 PA1010 の各種性能は低いため、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 の各種物性は、引張り強さ σ_t は 40 MPa、引張り弾性率 E_t は 1.4 GPa、摩擦係数 μ_t は 0.9、および比摩耗量 V_s は $166.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であるのに対し、POM の σ_t は 59 MPa、 E_t は 1.9 GPa、 μ_t は 0.4、および V_s は $2.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ である。したがって、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。先行研究では、植物由来 PA1010 の高性能化を目的として天然繊維の 1 種である麻繊維との複合化や他種ポリマーとのポリマーブレンド化などによって植物由来 PA1010 の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。しかしながら、実際の工業製品として利用するためには、植物由来 PA1010 の各種物性、特に耐摩耗性のさらなる高性能化が必要である。

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トライボマテリアルの創製を目的に、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について多角的かつ系統的に研究したものである。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した結果を、8 つの章にまとめた。以下に各章の要約を示す。

第 1 章では、本論文における緒論であり、本論文の背景、研究、目的および論文の概要を述べた。

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

表面処理技術の確立を目的に、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(HF)を複合化した HF/PA1010 バイオマス複合材料の熔融粘弾性、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。予め裁断した HF にアルカリ処理(NaClO₂)+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組合わせた繊維表面処理(E シリーズ(NaClO₂+A-1160+EP))を施すことで、繊維/樹脂間の界面相互作用がより強固になり、その結果、HF/PA1010 バイオマス複合材料の強度や弾性率などの機械的および比摩耗量や限界 *pv* 値などのトライボロジー的性質などを改質できることを明らかにした。

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(NaClO₂+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検討した。本章で用いた天然繊維は、第 2 章で用いたヘンプ麻のほかにマニラ麻、リネン麻、黄麻、苧麻、およびサイザル麻繊維の 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改質効果は異なること、また 6 種類の麻繊維とも E シリーズ(NaClO₂+A-1160+EP)の表面処理を施すことにより強度、弾性率および比摩耗量などは向上すること、特に苧麻(ラミー麻繊維, RF)に E シリーズ(NaClO₂+A-1160+EP)の表面処理を施すと、機械的およびトライボロジー的性質ともに、バランス良く高性能化できることを明らかにした。

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(γ 線)照射の影響について検討した。特に γ 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 γ 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、および架橋密度が変化し、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比摩耗量や限界 *pv* 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。

第 5 章では、 γ 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検討した。第 4 章において、 γ 線照射と TAIC 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改質できることを明らかにしたものの適切な TAIC 添加量が不明なため、TAIC 添加量(0~10 wt.%)が、 γ 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。 γ 線照射植物由来 PA1010 は TAIC 添加量増加に伴い強度、弾性率、硬さ、限界 *pv* 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 TAIC 添加量が 2 wt.%において最も改質できることを示した。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、TAIC 添加量 2 wt.%であることを明らかにした。

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、HF/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 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。

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、 γ 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。具体的にはラミー麻繊維強化、E シリーズ (NaClO₂+A-1160+EP) の表面処理、 γ 線照射 (25kGy)、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。また、石油由来のトライボマテリアルである 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。

第 8 章は、本研究を総括した。

以上