

令和元年6月13日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06750

研究課題名(和文)天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の界面接着性および分散性技術の構築

研究課題名(英文)The construction of the fiber dispersion technology and of the interfacial adhesion technology of natural fiber reinforced plant-derived engineering plastics composites

研究代表者

西谷 要介(Nishitani, Yosuke)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：30439260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、強化繊維および樹脂材料ともに植物由来の原料を用い、実際の機械材料として多用されているエンブラに匹敵する機械的性質や耐熱性を有する高性能なエンブラ系複合材料を創製することを目的とし、天然繊維強化エンブラ系複合材料の高性能化を目的に、天然繊維コーティング技術、天然繊維の分散制御技術、および天然繊維/樹脂間の界面制御技術を検討した。マレイン酸処理やエポキシ樹脂処理などの新しいコーティング技術を考案した。また界面接着性や繊維分散性を向上させるためにマレイン酸変性樹脂の導入などの材料設計技術だけでなく、スクリュ構成の変更などの成形加工技術も組み合わせ高機能化を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、実際の機械材料として利用可能なエンジニアリングプラスチック(エンブラ)に匹敵する各種性能を有する天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の創製に必要な技術として、(1)天然繊維コーティング技術、(2)繊維分散制御技術、および(3)繊維/樹脂間の界面制御技術の3つを確立したことが最大の特徴である。特に、総植物由来原料を用いた天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料は、世界的に見ても希少な成果であり、しかも繊維コーティング技術、第3成分の導入のような材料設計技術だけでなく、二軸押出機中のスクリュ構成などの成形加工技術を用いており、様々な高分子系複合材料の開発の指針となる成果である。

研究成果の概要(英文)：To develop new polymeric engineering materials made of only inedible plant-derived materials, which have a performance comparable to engineering plastics, we investigated the influence of (1) coating technology of natural fiber, (2) control technology of fiber dispersion, and (3) control technology of interface between fiber and polymer, on the mechanical properties and the heat resistance of natural fiber reinforced plant-derived engineering plastics composites. The effect of coating technology of natural fiber such as maleic acid treatment and epoxy resin treatment, the effect of the addition of maleic acid resin, and the effect of screw configuration in twin screw extruder on the various physical properties of these biomass composites was investigated. It was found that the fiber dispersion and the interfacial adhesion between fiber and polymer are improved. It follows from these results that it may be possible to develop the new engineering materials with high-performance.

研究分野：高分子複合材料の成形と物性

キーワード：バイオマス 複合材料・物性 材料加工・処理 グリーンコンポジット 環境材料 機械的性質 表面処理 エンジニアリングプラスチック

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化をはじめとした環境問題は近年とても深刻な問題になっており、プラスチックをはじめとした高分子材料においても持続可能な社会を構築するためには、環境負荷が少なくかつ高性能な材料の開発が強く望まれている。一般的に工業製品の多くはエンジニアリングプラスチック（エンプラ）をはじめとした高性能なプラスチック材料が利用されているが、このエンプラのほとんどは化石燃料資源である石油由来材料であり、環境負荷を低減するためにも、バイオマスなどの再生可能資源由来の原材料にシフトしていかなければ、将来の資源問題に直面することが予想される。これまでも、バイオマスを用いた高分子系複合材料の開発が多く検討されてきた【1】。代表例としては、天然繊維強化系ポリ乳酸複合材料などがある。同複合材料はベース樹脂および強化材である天然繊維ともに植物由来であるため、環境負荷低減を実現できるものの、得られた複合材料の物性、特に機械的性質や耐熱性などが、一般的なエンプラ系複合材料に比べて著しく低く、実際の機械や部品などへの適用は困難である。したがって、機械的性質や耐熱性がより高性能な植物由来材料系複合材料の開発が望まれていることは明らかである。また、将来のエネルギー問題や食糧問題を考慮すると、可食植物ではなく、非可食植物を原料とすることも望まれているため、それらを同時に解決する必要がある。筆者らはこれまでに先行研究（科研費基盤研究(c) 25420735, H25~H27）として、マトリックス樹脂として非可食植物（トウゴマ）由来のポリアミドを、強化繊維としてはヘンプ麻繊維を用いた複合材料について、植物由来の熱可塑性エラストマーの添加や麻繊維の表面処理としてアルカリ脱脂やシランカップリング剤処理を施すことにより高性能な植物由来原料を用いた天然繊維強化エンプラ系複合材料を創製できることを明らかにしてきた。しかしながら、実際の機械部材として用いるためには、更なる機械的性質や耐熱性の向上などの高性能化が必要である。高性能化するための具体的な方法としては、(1)天然繊維コーティング技術、(2)天然繊維の分散制御技術、および(3)天然繊維/樹脂間の界面制御技術、の3つの技術を確立することが重要となる。

2. 研究の目的

本研究は、強化繊維および樹脂材料ともに植物由来の原料を用い、実際の機械材料として多用されているエンプラに匹敵する機械的性質や耐熱性を有する高性能なエンプラ系複合材料を創製することを目指し、マトリックス樹脂として非可食植物であるトウゴマを原料としたポリアミドを、強化繊維としては麻繊維などの天然繊維を用いた総植物由来原料を用いた天然繊維強化エンプラ系複合材料の高性能化を目的に、繊維/樹脂間の界面接着性および樹脂中への繊維分散性について検討する。具体的には、(1)天然繊維コーティング技術、(2)天然繊維の分散制御技術、および(3)天然繊維/樹脂間の界面制御技術、の3つの技術を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)天然繊維コーティング技術については、①マレイン酸処理および②エポキシ樹脂処理の2種類を検討した。

①マレイン酸処理については、前処理として水酸化ナトリウム (NaOH) 5wt.%水溶液もしくは亜塩素酸ナトリウム 5wt.%水溶液を用いてアルカリ脱脂を施したヘンプ麻 (HF) を、マレイン酸 (MA) 5wt.%水溶液中で1時間攪拌した後、24時間常温乾燥を施した。なお、比較のため、ウレイドシランカップリング剤 (A-1160) 処理も同時に評価した。

②エポキシ樹脂処理については、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1wt.%を2-ブタノン溶液に溶解した表面処理液にて HF を1時間攪拌した後、24時間常温乾燥を施した。

各種表面処理を施した HF とマトリックス樹脂である植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) を小型樹脂容器にてドライブレンドした後、二軸押出機を用いた熔融混練にて HF/PA1010 バイオマス複合材料を調整し、各種試験片を射出成形機により成形した。評価は引張りや曲げ特性をはじめとした機械的性質やすべり摩耗試験によるトライボロジー的性質などを実施した。また、繊維分散状態や繊維/樹脂間の界面接着性を観察するために、表面研磨を施した断面を SEM による観察、もしくは X 線 CT を用いて観察した。

(2)天然繊維の分散制御技術および天然繊維/樹脂間の界面制御技術の確立については、両者とも密接に関連しているため、同時に、次の3点を検討した。

①ヘンプ麻 (HF) の分散性および界面接着性の向上を目的に、第3成分としてマレイン酸変性ポリプロピレン (PP-g-MA) もしくはエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体 (E-GMA) の添加の影響を実験的に検討した。具体的には、HF, PA1010, および PP-g-MA もしくは E-GMA をドライブレンドした後、二軸押出機による熔融混練法により調整し、各種物性を評価した。

②次に、成形加工を用いた手法による HF の分散性および界面接着性の向上を目的に、熔融混練時に使用する二軸押出機のスクリュパターンを変更した影響を実験的に検討した。具体的には、混練力をアップさせるために、圧縮部と混練部のスクリュ構成を変更した新スクリュを製作し、従来スクリュを用いたものと比較評価した。

③さらに、ヘンプ麻 (HF) 以外の天然繊維、具体的には、ジュート麻 (JF)、ラミー麻 (RF)、

およびサイザル麻 (SF) についても、PA1010 との複合化を行い、繊維の種類の違いが天然繊維強化植物由来 PA1010 複合材料の物性に及ぼす影響を実験的に検討した。

4. 研究成果

(1) 高性能な天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の創製を目的に、新たな天然繊維のコーティング技術として、①マレイン酸処理および②エポキシ樹脂処理の 2 種類の表面処理が各種物性に及ぼす影響を検討した。図 1 にヘンプ麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料 (HF/PA1010) の各種物性に及ぼすマレイン酸処理の影響を示す。図 1(a)は引張り特性、図 1(b)はトライボロジー特性である。引張り特性は前処理であるアルカリ処理の種類により傾向は異なるものの、水酸化ナトリウム水溶液で前処理を施した系ではシランカップリング剤処理よりマレイン酸処理の方が改善された。一方、リングオンプレート型すべり摩耗試験による摩擦係数および比摩耗量は前処理の種類によらずシランカップリング剤処理よりもマレイン酸処理を施すと大幅に改善した。これら物性改善メカニズムを解明するために繊維/樹脂間の界面状態を観察した。衝撃試験後の破断面を表面研磨した後にオスミウムコータを用いて蒸着した断面を SEM 観察した結果を図 2 に示す。図 2(a)に示すシランカップリング処理系よりも図 2(b)に示すマレイン酸処理系の方が界面の剥離が少ないことがわかる。したがって、界面接着性が向上していることが示唆される。一方、繊維分散状態を確認するために X 線 CT 観察した結果を図 3 に示す。図 3(a)に示すシランカップリング剤処理系に比べて、図 3(b)に示すマレイン酸処理系の方が繊維分散性も向上していることがわかる。前述した物性改善はこれらの界面接着性や繊維分散性が変化したためと考えられる。したがって、マレイン酸処理は HF/PA1010 バイオマス複合材料の高性能化に寄与することがわかった。

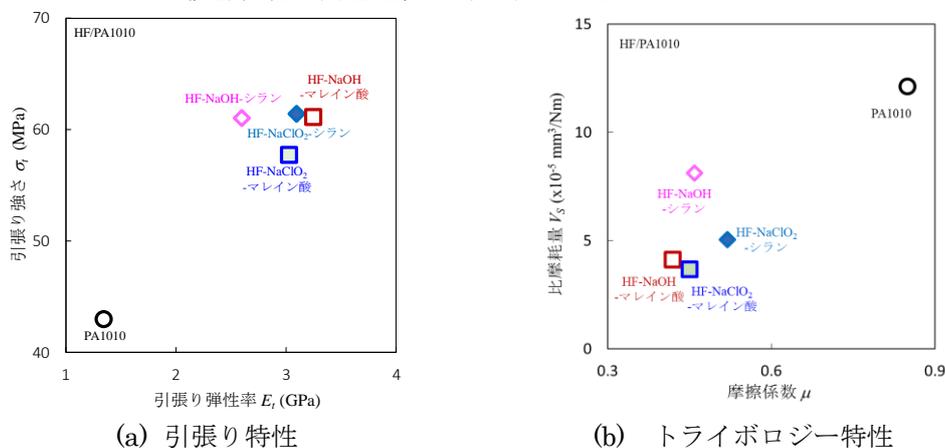


図 1 HF/PA1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすマレイン酸処理の影響

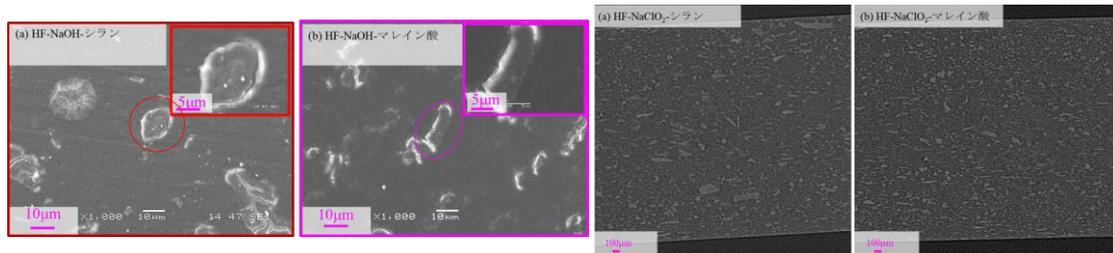


図 2 HF/PA1010 バイオマス複合材料の断面観察結果

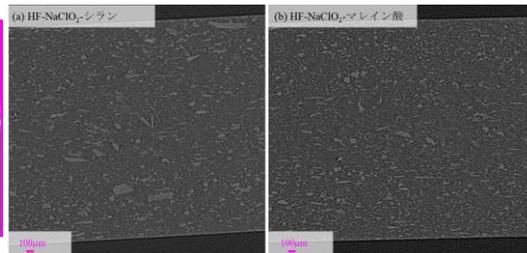


図 3 HF/PA1010 バイオマス複合材料の内部構造観察結果 (X 線 CT 像)

次に、HF/PA1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響について検討した結果を報告する。図 4 に HF/PA1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響を示す。図 4(a)は引張り特性、図 4(b)はトライボロジー特性である。表面未処理 (unHF) にエポキシ樹脂処理のみを施した系 (HF_Ep) は低下するものの、前処理として亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いたアルカリ処理を施した系 (HF_N) では、その HF_N にエポキシ樹脂処理を施した系 (HF_N_Ep) の方が引張り強さは低下するが引張り弾性率は向上することがわかる。また、前処理としてアルカリ処理 (HF_N) だけでなくウレイドシランカップリング剤処理を施した系 (HF_N_S) にエポキシ樹脂を施した系 (HF_N_S_Ep) では引張り強さおよび引張り弾性率ともに大きく向上した。一方、図 4(b)に示すトライボロジー特性においては、各前処理の違いにより摩擦係数は異なるものの、エポキシ樹脂を施すと全ての系とも摩擦係数は若干低下し、かつ比摩耗量は大幅に改善されること、特にアルカリ処理とシランカップリング剤処理を併用した系にエポキシ樹脂を施した系が最も改善することを明らかにした。

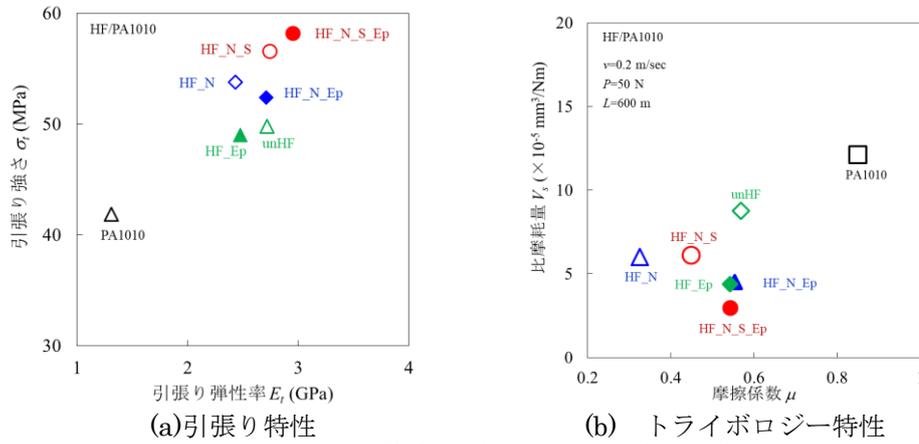


図 4 HF/PA1010 バイオマス複合材料の物性に及ぼすエポキシ樹脂処理の影響

(2) 次に、複合材料中の天然繊維の分散性や繊維/樹脂間の界面接着性を改善するために、第 3 成分としてマレイン酸変性ポリプロピレン (PP-g-MA) もしくはエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体 (E-GMA) の添加の影響を実験的に検討した結果を報告する。図 5 に HF/PA1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼす PP-g-MA および E-GMA 添加の影響を示す。図 5(a)に示す曲げ特性においては PP-g-MA および E-GMA 添加により曲げ強さは低下するものの、曲げ弾性率はわずかに向上した。一方図 5(b)に示すトライボロジー特性においては、第 3 成分の添加により比摩耗量が大幅に低下した。特に PP-g-MA は比摩耗量だけでなく、摩擦係数も改善できることを明らかにした。

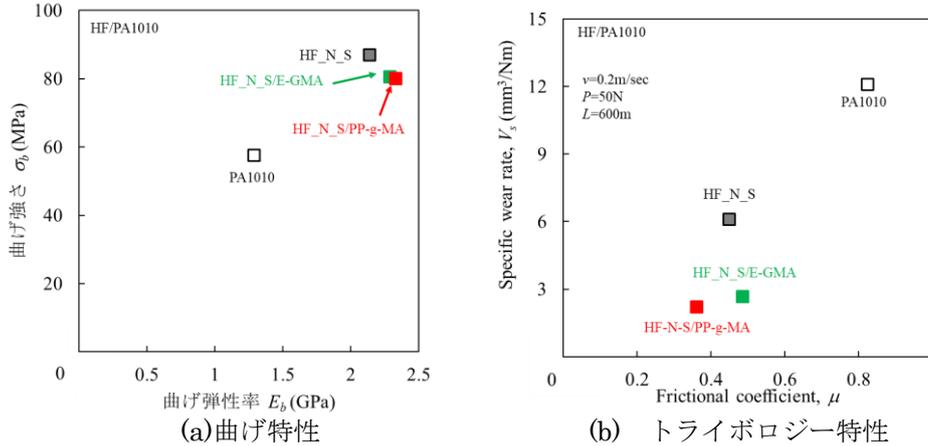


図 5 HF/PA1010 バイオマス複合材料の物性に及ぼす PP-g-MA および E-GMA 添加の影響

(3) 成形加工を用いた手法による HF の分散性および界面接着性の向上を目的に、熔融混練時に使用する二軸押出機のスクリュパターンを変更した影響を実験的に検討した結果を報告する。図 6 にスクリュパターンの模式図を示す。上図が現行スクリュ (sc1) に対して、下図が新スクリュ (sc2) である。圧縮部および混練部の一部 (赤色部) のスクリュ構成を変更することにより混練力をアップさせたものである。図 7 に HF/PA1010 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を示す。同時に植物由来熱可塑性エラストマーの 1 種である植物由来ポリアミド 11 エラストマー (PA11E) を添加した系 (HF/PA1010/PA11E) も図中に示す。図 7(a)に示す引張り特性では、HF/PA1010 および HF/PA1010/PA11E バイオマス複合材料とも新スクリュ (sc2) を用いた系は大幅に向上した。一方、図 7(b)に示すトライボロジー特性においても、両複合材料とも新スクリュ (sc2) を使用することで顕著に低下しており、特に比摩耗量の改善が大きいことがわかった。図 7(c)は熔融状態の動的粘弾性を回転式レオメータで測定した貯蔵弾性率と角周波数の関係である。新スクリュ sc2 は現行スクリュ sc1 と比較して、広い角周波数領域において大きく低下した。これは繊維分散性や界面接着性が大きく変化したためと考えられるため、内部構造を観察するために、破断面を SEM により観察した結果を図 8 に示す。図 8(a)に示す現行スクリュ (sc1) に比べて、図 8(b)に示す新スクリュ (sc2) では繊維分散性が大幅に変化していることがわかった。このような内部構造変化が各種物性に大きく影響を及ぼしていることを明らかにした。

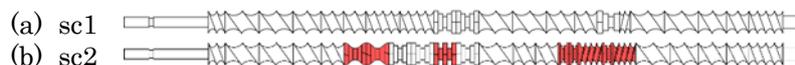
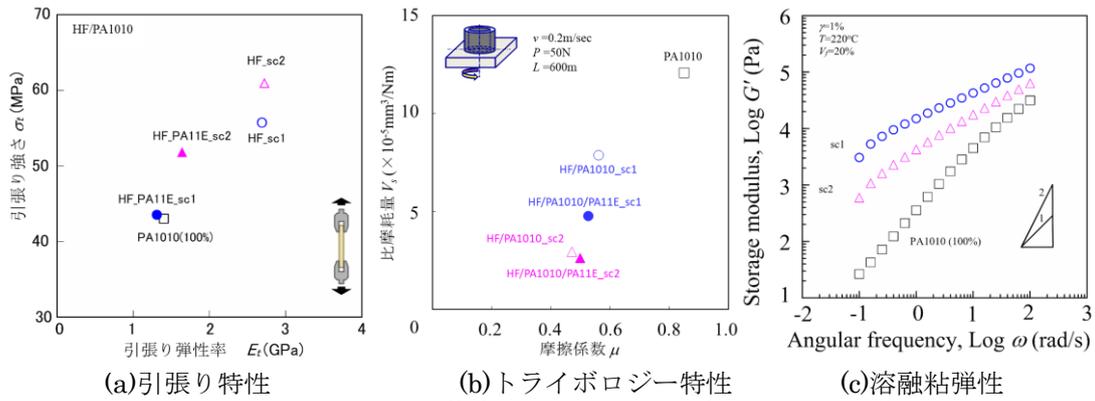
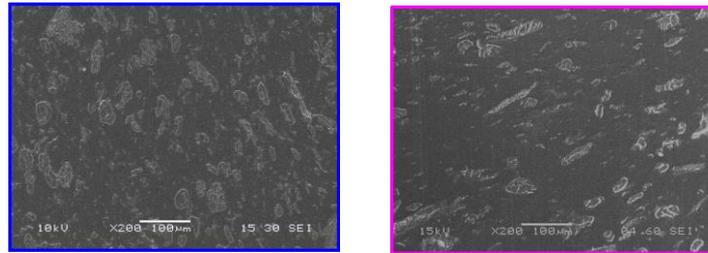


図 6 スクリュパターンの模式図



(a)引張り特性 (b)トライボロジー特性 (c)溶融粘弾性
 図7 HF/PA1010 バイオマス複合材料の物性に及ぼすスクリュ構成の影響



(a)現行スクリュ(sc1) (b)新スクリュ (sc2)
 図8 HF/PA1010 バイオマス複合材料の破断面観察結果

(4) 天然繊維 (NF) の種類の違いが NF 強化植物由来 PA1010 複合材料の物性に及ぼす影響を実験的に検討した結果を報告する. 使用した NF はヘンプ麻 (HF) 以外に, ジュート麻 (JF), ラミー麻 (RF), およびサイザル麻 (SF) の 4 種類である. 図 9 に NF/PA1010 バイオマス複合材料の引張り特性に及ぼす NF の種類の影響を示す. 繊維の種類により改善効果は異なり, 引張り強さの向上には RF が最も効果があるのに対し, 引張り弾性率の向上には SF が最も良いことがわかった. 図 10 に材料内部構造を観察するために破断面を SEM 観察した結果を示す. 繊維の種類により異なる繊維分散性を示しており, これらの違いが各種物性に強く影響していることがわかる.

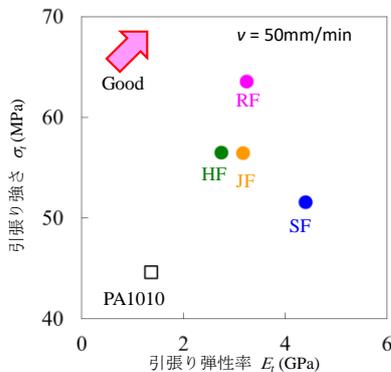


図9 NF/PA1010 バイオマス複合材料の引張り特性に及ぼす NF の種類の影響

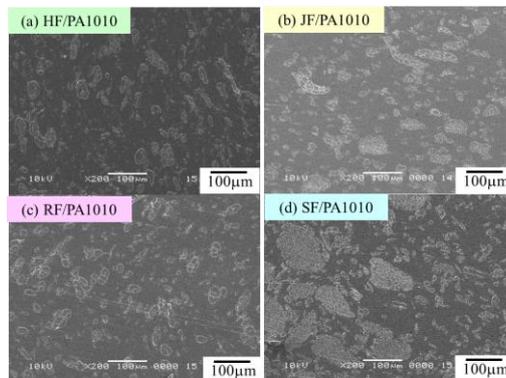


図10 各種 NF/PA1010 バイオマス複合材料の破断面 SEM 観察結果

(5) 本研究は, 強化繊維および樹脂材料ともに植物由来の原料を用い, 実際の機械材料として多用されているエンブラに匹敵する機械的性質や耐熱性を有する高性能なエンブラ系複合材料を創製することを目指し, マトリックス樹脂として非可食植物であるトウゴマを原料とした植物由来ポリアミドを, 強化繊維としては天然繊維を用いた総植物由来原料を用いた天然繊維強化エンブラ系複合材料の高性能化を目的に, ①天然繊維コーティング技術, ②天然繊維の分散制御技術, および③天然繊維/樹脂間の界面制御技術を検討したものであり, 上記(1)~(4)を組み合わせることで, 実際の機械材料として利用可能な性能を有することが最大の特徴である. 特に, 総植物由来原料を用いた天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料は, 世界的に見ても希少な成果であり, しかも繊維コーティング技術, 第3成分の導入のような材料設計技術だけでなく, スクリュ構成など成形加工技術を用いており, 様々な高分子系複合材料の開発の指針となる成果であり, これらの研究がより進展されることが強く望まれる.

<引用文献>

① O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, Prog. Polym. Sci., 37 (2012) 1552-1596

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 9 件）

- ① Yosuke Nishitani, Tetsuto Kajiyama, Yamanaka Toshiyuki, Effect of Silane Coupling Agent on Tribological Properties of Hemp Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, *Materials*, 査読有, 10 (9), 2017, 1040 (1-21), 10.3390/ma10091040
- ② 西谷 要介, 荷見 愛, 向田 準, 梶山 哲人, 山中 寿行, 梶山 哲人, 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, 査読有, 35, 2017, 9-17 他 7 件

〔学会発表〕（計 26 件）

- ① 西谷 要介, 総植物由来原料を用いた天然繊維強化エンブラ系バイオマス複合材料の開発, 第 95 回千葉地域活動高分子研究交流講演会（高分子学会関東支部）, 2018 年
- ② Yosuke Nishitani, Yurika Ito, Tetsuto Kajiyama, Dynamic Viscoelastic Properties of Ternary Biomass Composites (Hemp Fiber/Plant-Derived PA1010/PP-g-MA) in Molten State, *Polymer Processing Society Americas Regional Conference 2018*, 2018
- ③ Yosuke Nishitani, Jun Mukaida, Toshiyuki Yamanaka, Tetsuto Kajiyama, Takeshi Kitano, Influence of Initial Fiber Length on the Mechanical and Tribological Properties of Hemp Fiber Reinforced Plants-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites, *The 32nd International Conference of the Polymer Processing Society*, 2016 他 23 件

〔図書〕（計 3 件）

- ① Yosuke Nishitani, Toshiyuki Yamanaka, Tetsuto Kajiyama and Takeshi Kitano, *IntechOpen, Thermal Properties of Hemp Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide Biomass Composites and their Dynamic Viscoelastic Properties in Molten State, Viscoelastic and Viscoplastic Materials* (edited by Mohamed Fathy El-Amin), 2016, 363 (53-79) 他 2 件

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

・ホームページ等

工学院大学機械工学科高分子材料研究室 HP : <http://www.mech.kogakuin.ac.jp/labs/polymer/>
・展示会（イノベーション・ジャパン 2017～大学見本市&ビジネスマッチング～, 東京ビックサイト, 2017 年 8 月 31 日～9 月 1 日, 題目「環境に優しい総植物由来原料を用いたエンブラ系複合材料」）への出展

6. 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

研究協力者氏名：北野 武

ローマ字氏名：(KITANO, takeshi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。