

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420735

研究課題名(和文) 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創製

研究課題名(英文) The development of the natural fiber reinforced engineering plastic biomass composites based on all plants-derived materials

研究代表者

西谷 要介 (Nishitani, Yosuke)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号：30439260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、エンジニアリングプラスチック(エンブラ)に匹敵する性能を有する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創製を目的に検討したものである。マトリックス樹脂としてトウゴマ由来のポリアミドを、強化繊維としては麻繊維を用いた複合材料をベースに、植物由来の熱可塑性エラストマーの添加、また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の種類、さらには表面処理方法、熔融混練時の材料投入法などを検討することで、麻繊維の分散性や樹脂と繊維間の接着性を向上させ、高性能な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を創製できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop the natural fiber reinforced biopolymer composites based on all plants-derived materials for new engineering materials having a performance comparable to engineering plastics. The materials used were hemp fiber reinforced plants-derived polyamide 1010 biomass composites. Plants-derived polyamide 1010, which was obtained from plants-derived castor oil, was used as the matrix polymer. The effect of the addition of plants-derived thermoplastic elastomer, the type of alkali treatment, the type of silane coupling agent, the type of surface treatment method, and the processing sequence in melt-mixing on the various physical properties of these biomass composites was investigated. It was found that the dispersion of hemp fiber 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：工学

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 表面処理 エンジニアリングプラスチック

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化や資源枯渇などが叫ばれている中、省エネルギーやCO₂削減のため、機械・装置などの小型・軽量化が進んでおり、特に、それらに用いられている材料に対する要求性能も厳しくなっている。そのため、金属材料に替わり、樹脂をはじめとした高分子材料やそれらをベースとした高分子系複合材料が多く利用されている。しかしながら、高分子系複合材料のベースとして使用されている樹脂のほとんどは石油(化石資源)由来の材料であり、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、将来の資源枯渇の問題になることが予想される。これまでも、ポリ乳酸などをはじめとしたバイオマス原料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⁾。これらの原材料は植物由来であるため、環境負荷低減は実現できる可能性はあるものの、得られた複合材料の物性、特に強度・弾性率・衝撃・摩擦摩耗特性などの機械的性質や耐熱性などが、一般的な熱可塑性樹脂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が難しいという欠点がある。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。同時に、将来のエネルギー問題や食糧問題を考慮すると、需要競争が予想される可食植物ではなく、非可食植物を原料とすることも望まれているため、同時にこれらの問題を解決する必要がある。これらの問題点を解決するためには、(1)植物由来樹脂をベースとした複合材料用マトリックス樹脂の開発、特に、非可食植物をベースとした材料で考えること、(2)強化繊維である天然繊維の分散制御技術の確立、および(3)天然繊維および樹脂間の接着性などの界面制御技術の確立、の3つが必要である。

2. 研究の目的

本研究は、強化繊維および樹脂材料とともに植物由来の原料を用いて、実際の機械材料として多用されているエンジニアリングプラスチック(エンプラ)に匹敵する性能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的とし、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の天然繊維強化エンプラ系複合材料の創製について検討する。具体的には、(1)植物由来ポリアミドをベースとした複合材料用マトリックス樹脂の開発、(2)天然繊維の分散制御技術の確立、および(3)天然繊維/樹脂間の界面制御技術の確立、の3点を目的とする。

3. 研究の方法

(1)植物由来ポリアミドをベースとした複合材料用マトリックス樹脂の開発としては、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1010(PA1010)をベース材料とし、植物由来原料から精製した植物由来熱可塑性エラストマー(TPE)をブレンド材とし、二軸押出機を用いた熔融混練法によりポリマーブレンド化することで調整した。使用した植物由来TPEとしては、ポリアミド11エラストマー(PA11E)および植物由来熱可塑性ポリウレタン(TPU)の2種類である。これらの専用マトリックス樹脂材料を評価するために、麻繊維で強化した麻繊維強化植物由来複合材料を成形して各種物性を評価した。具体的には、予めアルカリ脱脂およびウレイドシランカップリング剤を用いて表面処理を施した麻繊維(HF)を、開発した複合材料用マトリックス樹脂に、二軸押出機を用いた熔融混練および射出成形により試験片を製作して、引張り特性などの機械的性質やすべり摩耗試験によるトライボロジック的性質などを評価した。

(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の2つについては密接に関連しているため、次の5点を同時に検討した。

まずは、麻繊維強化植物由来ポリアミド1010複合材料(HF/PA1010)の各種物性に及ぼすアルカリ処理の種類の影響について検討した。具体的には、麻繊維の分散性や界面接着性を向上させるため、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH)と亜塩素酸ナトリウム(NaClO₂)の2種類のアルカリ水溶液を用いて麻繊維の表面処理を行い、HF/PA1010バイオマス複合材料を前述した熔融混練法により調整し、各種物性を評価した。

次に、麻繊維強化植物由来ポリアミド1010複合材料(HF/PA1010)の各種物性に及ぼす表面処理の影響について検討した。具体的には、前述のアルカリ処理を施した麻繊維に、アミノシランカップリング剤(A-1120)、エポキシシランカップリング剤(A-187)、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、HF/PA1010バイオマス複合材料を前述した熔融混練法により調整し、各種物性を評価した。

③さらに、麻繊維強化植物由来ポリアミド1010複合材料(HF/PA1010)の各種物性に及ぼす表面処理方法の影響について検討した。具体的には、麻繊維にシランカップリング剤による表面処理方法として、スターラを用いた処理方法、本研究費にて購入した自転公転ミキサを用いた処理方法、およびディップコータを用いた処理方法を検討した。ただし、スターラを用いた処理方法および自転公転ミキサを用いた処理方法については、乾式法および湿式法の両者を、ディップコータを用いた処理方法については湿式法のみ検討した。なお、処理液としてはウレイドシランカップリング剤を用い、前述と同様にHF/PA1010バイオマス複合材料を前述した熔融混練法により調整し、各種物性を評価した。

次に、熔融混練法を用いた麻繊維強化植物由来 PA1010 複合材料 (HF/PA1010) において、更なる麻繊維やブレンド材である植物由来 TPE の分散性などを改良するために、二軸押出機を用いた熔融混練時における材料投入手順の違いが各種物性に及ぼす影響を検討した。具体的には、全ての材料を同時に投入する 1 段階混練法に加え、2 種類の材料を投入して混練した後に、もう 1 種類を投入する 2 段階混練法など 5 種類の混練手順が各種物性に及ぼす影響を検討した。5 種類の混練手順を図 1 に示す。

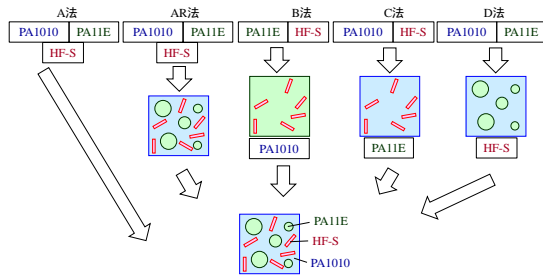


図 1 5 種類の混練手順のイメージ図

⑤更なる高性能化のため、充填する麻繊維の繊維長や充填量が麻繊維強化植物由来 PA1010 複合材料 (HF/PA1010) の各種物性に及ぼす影響を検討した。具体的には、麻繊維の初期繊維長を 5, 10, 20 および 50mm に変化させ、また麻繊維の充填量を 10, 20 および 30vol.% と変化させた複合材料を調整し、各種物性を評価した。

(3) 開発した麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料 (HF/PA1010) の麻繊維と樹脂間の界面接着性、また麻繊維の分散性などを確認するために、SEM を用いた材料内部構造観察、FT-IR を用いた化学分析、および熔融状態の動的粘弾性などのレオロジー的性質を評価した。

4. 研究成果

(1) 植物由来ポリアミドをベースとした複合材料用の専用マトリックス樹脂を開発するために、植物由来ポリアミド (PA1010) に 2 種類の植物由来の熱可塑性エラストマー (bio-TPE) を添加し、さらに実際の複合材料としての各種物性を評価するために、充填材として天然繊維の 1 種である麻繊維 (HF) を添加した 3 成分系複合材料 (HF/PA1010/bio-TPE) を熔融混練法により調整した。その代表的な結果として、図 2 に同複合材料のリングオンプレート型すべり摩耗試験による比摩耗量と摩擦係数の関係を示す。図は左下になるほど、低摩擦および低摩耗を示すため、良好な結果を示すものである。添加する bio-TPE の種類により異なる傾向を示し、植物由来熱可塑性ポリウレタン (TPU) よりも植物由来ポリアミド 11 エラストマー (PA11E) を添加した系の方が低い摩擦摩耗特性を示

すことを明らかにした。また、機械部材として使用するための指標となる限界 pv 値の測定結果を図 3 に示す。図 2 の摩擦摩耗特性と同様に PA11E 添加した 3 成分系複合材料 (HF/PA1010/PA11E) が最も高い値を示した。これらの結果から、PA11E を添加することで摩擦摩耗特性をバランス良く向上させることが可能であり、トライボマテリアル向けの高性能な植物由来複合材料の専用マトリックス材料として最適であることを示した。

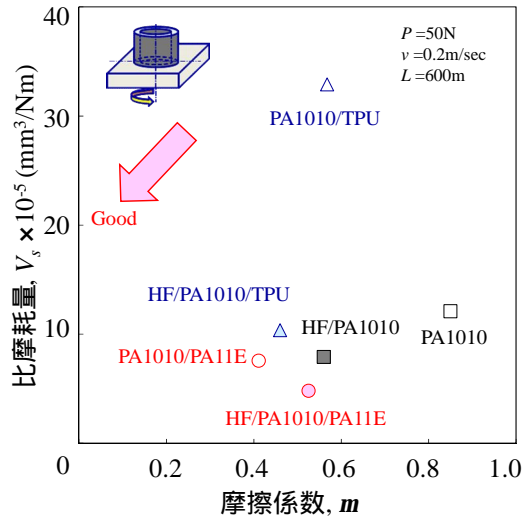


図 2 3 成分系複合材料 (HF/PA1010/bio-TPE) の摩擦摩耗特性

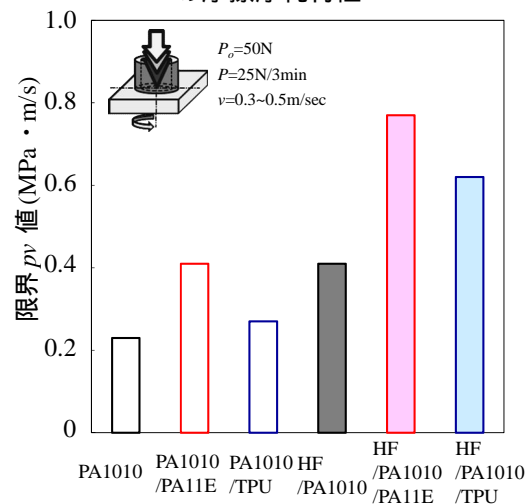


図 3 3 成分系複合材料 (HF/PA1010/bio-TPE) の限界 pv 値

(2) 天然繊維の分散制御技術と天然繊維/樹脂間の界面制御技術の確立を目的に、麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料 (HF/PA1010) を例にとり、まずはアルカリ脱脂の種類が各種物性に及ぼす影響を検討した。図 4 にアルカリ脱脂の種類が HF/PA1010 複合材料の引張り強さおよび比摩耗量に及ぼす影響について示す。本図 4 においては左上になるほど、引張り強さは高く、比摩耗量は低下するため、機械的強度と耐摩耗性を両立した高性能な材料であることを示している。アルカリ脱脂の種類としては、水酸化ナ

トリウム (NaOH) よりも亜塩素酸ナトリウム (NaClO₂) の方が優れており、またアルカリ脱脂の単独処理よりも、ウレイドシランカップリング剤を併用した系が最もバランス良く高性能化できることがわかる。この結果より、HF/PA1010 複合材料の高性能化には、アルカリ脱脂は NaClO₂ が優れていること、またウレイドシランカップリング剤を併用する方がより効果的であることがわかった。

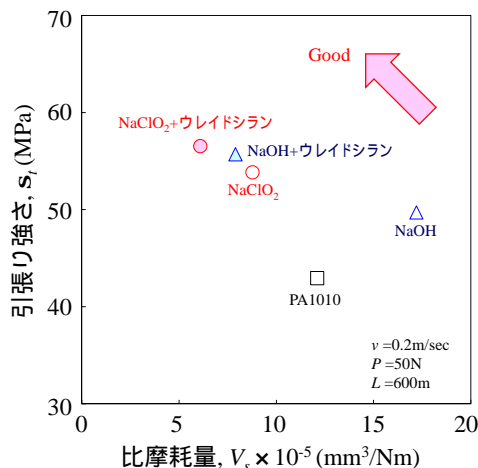


図4 HF/PA1010 複合材料の引張り強さおよび比摩耗量に及ぼすアルカリ脱脂の種類の影響

(3)次に、HF/PA1010 複合材料の各種物性に及ぼすシランカップリング剤の種類の影響について検討した結果を報告する。図5にHF/PA1010 複合材料の引張り強さおよび比摩耗量に及ぼすシランカップリング剤の種類の影響について示す。ただし、本図5も、前述の図4と同様に左上になるほど高性能化していることを示している。シランカップリング剤の種類により異なる傾向を示すものの、ウレイドシランカップリング剤を使用したものが各種性能を最もバランス良く高性能化できることを明らかにした。

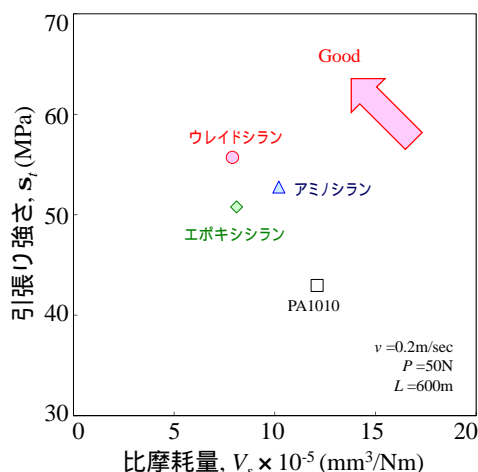


図5 HF/PA1010 複合材料の引張り強さおよび比摩耗量に及ぼすシランカップリング剤の種類の影響

(4)更なる高性能な天然繊維強化エンブラ系複合材料を開発するために、HF/PA1010 複合材料の引張り強さおよび比摩耗量に及ぼす表面処理方法の種類の影響を検討した結果を図6に示す。ただし、同図6も左上になるほど高性能化を示している。表面処理方法の種類により各種物性に及ぼす影響は異なり、基本的にはスターラを用いた処理方法(L法)よりも自転公転ミキサを用いた処理方法(P法)およびディップコータを用いた処理方法(D法)の方が優れており、また各種処理方法とも乾式法(Dry)よりも湿式法(Wet)の方が優れていることがわかる。特に、引張り強さなどの機械的性質の改質に優れる処理方法は湿式法によるディップコータを用いた処理方法(D-wet)であり、一方、摩擦摩耗特性の改質に優れる処理方法としては、湿式法による自転公転ミキサを用いた処理方法であった。つまり、使用目的に応じて、適切な処理方法を選定する必要があることを示唆している。

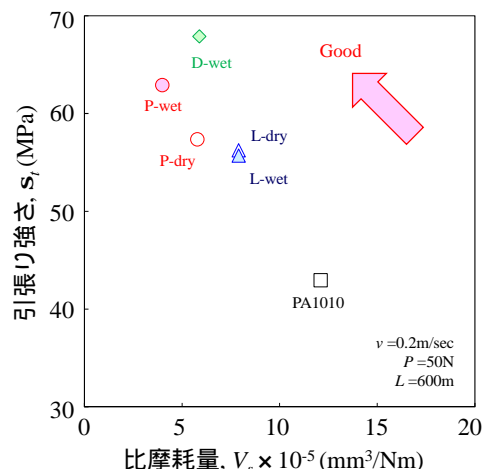


図6 HF/PA1010 複合材料の引張り強さおよび比摩耗量に及ぼす表面処理方法の種類の影響

(5)3 成分系複合材料 (HF/PA1010/PA11E) の更なる高性能化のため、二軸押出機を用いた溶融混練時における混練手順の違いが各種物性に及ぼす影響について検討した結果、混練手順の違いにより、材料内部構造が変化するため、各種物性が変化することを明らかにした。その代表的な結果として、図7に溶融時の複素粘度の温度依存性を示す。全ての材料を同時に添加する1段階混練法であるA法および先にPA1010とPA11Eのポリマーブレンドを調整した後に麻繊維(HF)を投入する2段階混練法であるD法に比べて、HFを2回溶融混練するAR法、B法およびC法の複素粘度は低くなることわかる。これは複合材料中における麻繊維の分散状態やPA11E分散相の形状が変化するためであり、これらをSEM観察することで明らかにした。

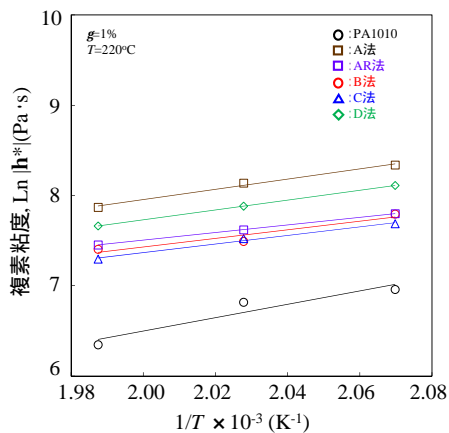


図7 3成分系複合材料(HF/PA1010/PA11E) 複合材料の複素粘度の温度依存性

(6)天然繊維強化エンブラ系複合材料の更なる高性能化のため、HF/PA1010 複合材料の機械的性質に及ぼす初期繊維長の影響について検討した結果、各種物性に及ぼす初期繊維長の影響としては測定項目により異なる初期繊維長依存性を示すことを明らかにした。代表的な結果として、図8にHF/PA1010 複合材料の曲げ特性に及ぼす初期繊維長の影響を、また図9に同複合材料のアイゾット衝撃強さに及ぼす初期繊維長の影響を示す。曲げ強さは初期繊維長の増加に伴い単調に上昇

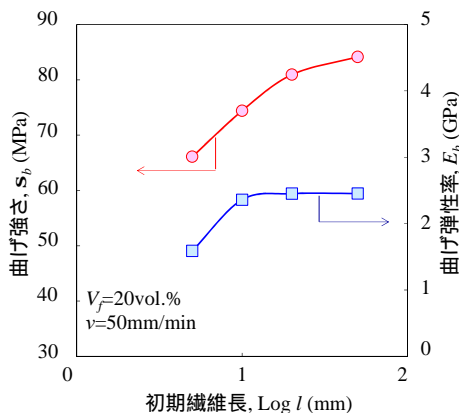


図8 HF/PA1010 複合材料の曲げ強さおよび曲げ弾性率に及ぼす初期繊維長の影響

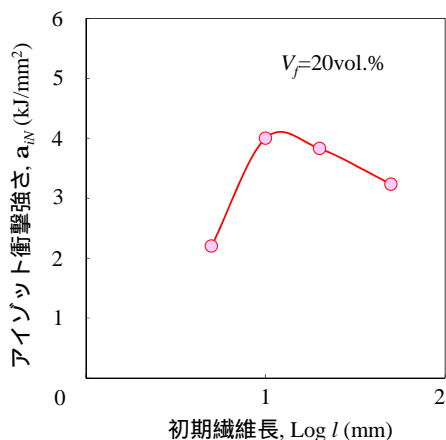


図9 HF/PA1010 複合材料のアイゾット衝撃強さに及ぼす初期繊維長の影響

し、曲げ弾性率も基本的には繊維長の増加に伴い上昇するものの10mm以上では一定値を示す。それに対して、アイゾット衝撃強さは初期繊維長が10mmで最大値を示し、測定項目により異なることがわかった。つまり、使用目的に応じて、適切な繊維長を選定する必要があることを示唆している。

(7)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の天然繊維強化エンブラ系複合材料の創製について検討した結果、上記(1)~(6)を組み合わせることで、実際の機械材料として多用されているエンジニアリングプラスチック(エンブラ)に匹敵する機械的性質を有する高性能なエンブラ系複合材料を創製できることを明らかにした。同時に、本複合材料の創製に必要な天然繊維の分散技術、および天然繊維/樹脂間の界面制御技術の構築を行った。本研究で創製した複合材料は、従来検討されてきた植物由来原料を用いた複合材料に比べて、機械的およびトライボロジー的性質に優れており、実際の歯車や軸受などの機械部品への応用が可能な石油由来のエンブラと同等以上の性能を有することが最大の特徴である。このような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は、世界的に見ても希少な成果であり、今後の更なる発展が期待される成果である。本複合材料を更に高性能化するためには、材料設計技術だけでなく、成形加工技術なども組み合わせ、より高度な樹脂/繊維間の界面接着性や天然繊維分散技術を構築する必要がある、これらの研究が進展されることが望まれる。

<引用文献>

例えば、“Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites”, K. Oksmana, M. Skrifvarsb and J.-F. Selinc, *Composi. Sci. Technol.*, 63, 1317-1324 (2003)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

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*, 査読有, Vol.61, No.1, 2016, pp.3-11, http://www.mtraj.jp/old_journal/journal_old_2016.html

〔学会発表〕(計35件)

Jun Mukaida, Yosuke Nishitani, Toshiyuki Yamanaka, Tetsuto Kajiyama, Takeshi Kitano, FABRICATION OF HEMP FIBER

REINFORCED PLANTS-DERIVED POLYAMIDE 1010 BIOMASS COMPOSITES AND THEIR MECHANICAL PROPERTIES, 14th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE14), 2015年12月8日, Shiinoki Cultural Complex, Kanazawa (石川県金沢市)

西谷要介, 向田準, 山中寿行, 梶山哲人, 北野武, 麻纖維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料のレオロジー的性質に及ぼすアルカリ処理の影響, プラスチック成形加工学会第23回秋季大会(成形加工シンポジウム'15 福岡), 2015年11月3日福岡大学(福岡県博多市)

③ Jun Mukaida, Yosuke Nishitani, Toshiyuki Yamanaka, Tetsuto Kajiyama, Takeshi Kitano, Influence of Types of Alkali Treatment on the Mechanical Properties of Hemp Fiber Reinforced Polyamide 1010 Composites, The Proceedings of Regional Conference of Polymer Processing Society Graz 2015, 2015年9月22日, Messecongress Graz, Graz, Austria

Yosuke Nishitani, Jun Mukaida, Toshiyuki Yamanaka, Tetsuto Kajiyama, Takeshi Kitano, Effect of Processing Sequence on the Dynamic Viscoelastic Properties of Ternary Biomass Composites (Hemp Fiber/ PA1010/ PA11E) in the Molten State, The Proceedings of Regional Conference of Polymer Processing Society Graz 2015 (PPS-2015), 2015年9月22日, Messecongress Graz, Graz, Austria

⑤ Yosuke Nishitani, Jun Mukaida, Toshiyuki Yamanaka, Tetsuto Kajiyama, Takeshi Kitano, Thermal Properties of Hemp Fiber Filled Polyamide 1010 Biomass Composites and the Blend of These Composites and Polyamide 11 Elastomer, The Proceedings of the 31st International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-31), 2015年6月10日, ICC Jeju, Jeju, Korea

⑥ 西谷要介, 向田準, 梶山哲人, 山中寿行, 北野武, バイオマスポリアミド 1010 のレオロジー的性質に及ぼす植物由来 TPE 添加の影響, プラスチック成形加工学会第22回秋季大会(成形加工シンポジウム'14 新潟), 2014年11月14日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

西谷要介, 植物由来原料を用いた高分子系複合材料の成形と物性, 第1回材料技術研究協会討論会の出前講演会, 2014年10月15日, 日本大学理工学部駿河台キャンパス(東京都千代田区)(招待講演)

Yosuke Nishitani, Megumi Hasumi, Takeshi Kitano, Influence of Silane Coupling Agents on the Rheological Behavior of Hemp Fiber Filled Polyamide 1010 Biomass Composites in Molten State, 30th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-30), June 10, 2014, Renaissance Hotel, Cleveland, Ohio, USA

西谷要介, 荷見愛, 向田準, 北野武, 総植物由来原料を用いた天然纖維強化エンプラ系複合材料の成形と物性, 日本ゴム協会2014年年次大会, 2014年5月21日, 埼玉会館(埼玉県さいたま市)

⑩ 西谷要介, ポリマーブレンドをベースとした複合材料の成形と物性, 平成25年度第2回プラスチック成形加工学会押出成形専門委員会, 2014年1月31日, 五反田文化会館(東京都品川区)(招待講演)

西谷要介, 荷見愛, 向田準, 北野武, 麻纖維充填 PA1010 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表面処理の影響, 第25回高分子加工技術討論会, 2013年10月21日, 名古屋市工業研究所(愛知県名古屋市) 他24件

〔図書〕(計1件)

西谷要介, 他, 高分子トライボロジーの制御と応用, シーエムシー出版, 2015, pp.12-27, pp.84-99

〔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
工学院大学工学部機械工学科高分子材料研究室, <http://www.mech.kogakuin.ac.jp/labs/polymer/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西谷 要介 (NISHITANI, Yosuke)
工学院大学・工学部機械工学科・准教授
研究者番号: 30439260

(2) 研究協力者

北野武 (KITANO, Takeshi)
トマスバータ大学・工学部・教授