

| | |
|----------|---|
| 氏名 | きゅうとく ひろふみ 久徳 博文 |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 博甲第925号 |
| 学位授与の日付 | 平成31年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 研究科・専攻 | 工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻 |
| 学位論文題目 | 添加剤や表面改質した繊維を用いた複合材料の機能性評価 |
| 審査委員 | (主査)教授 西村寛之 教授 横山敦士 教授 奥林里子 准教授 山田和志 |

論文内容の要旨

プラスチックは一般的に軽量で加工性に優れており、様々な用途に利用されている。ただし、樹脂材料単体で利用されることは少なく、使用環境に合わせて、機能性や耐久性の向上のために、添加剤や繊維との複合化が図られている。温水用ポリエチレン管には酸化防止剤が添加されて耐久性の向上が図られているが、住宅や設備機器の長寿命化により更なる耐久性が求められている。また、繊維強化複合材料も各種製品に実用化が進んでいるが、耐久性の観点から評価された事例はまだ少ない。本論文は、汎用の熱可塑性樹脂に特殊な添加剤を加えて耐久性を向上させることや表面改質した炭素繊維とエポキシ樹脂、天然繊維と生分解性樹脂との組み合わせにより100%天然資源から作られた複合材の機能性や耐久性を評価することを目的とした。添加剤としてケイ素Siを骨格構造にもつポリシランをポリエチレンに添加することにより、長期耐久性が求められている温水用ポリエチレン管の熱間内圧クリープ強度が調べられた。また、繊維としてピッチ系炭素繊維を陽極酸化することによりエポキシ樹脂との密着性が調べられた。更に、環境配慮の観点から着目とされているサイザル麻やセルロースなどの天然繊維と生分解性樹脂であるポリ乳酸(PLA)との複合材料を試作して、解繊方法による性能向上や高温環境および高温高湿度環境下での機械的特性の経時的な変化が調べられた。

第1章では、緒論として温水用ポリエチレン管の耐久性向上、炭素繊維強化プラスチックやバイオマスプラスチックの物性向上、セルロース等の天然繊維の樹脂複合化の研究動向を述べ、本論文の目的および構成について述べた。

第2章では、各種添加剤による温水用ポリエチレン管の耐久性への影響を評価して、ポリエチレン管にポリシランを添加すると熱間内圧クリープ試験や連続温水循環試験での破壊までの時間が無添加のポリエチレン管と比較して、約1.7倍長くなることがわかった。これはポリエチレン管内部に存在するポリシランが徐々に管内面に移行し、ポリエチレンと温水との接触を阻害し、ポリエチレンの酸化劣化を遅延させる効果があると考えられる。また、2種類のポリシランを比較すると、オリゴマー状の低分子量ポリシラン1.0wt%では、固体粉末の高分子量ポリシラン0.3wt%よりも添加量は多かったが、移行速度が速く、熱間内圧クリープ試験や連続温水循環試験での破壊までの時間は、高分子量ポリシラン0.3wt%の方が長くなる傾向を示した。このポリシランの酸化防止剤としての機能は今まであまり報告されておらず、プラスチック全般に応用できる

新しい使用方法として期待される。

第3章では、陽極酸化によって表面改質したピッチ系炭素繊維強化複合材料の層間せん断強度(ILSS)の改善について検討を行った。陽極酸化によって炭素繊維の表面にカルボニル基やカルボキシ基の形でO原子が導入されており、それにより炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性を改善していることがわかった。ただし、陽極酸化には0.02A/2K程度の微弱な電流値で十分な表面処理が可能で、過度な酸化は炭素繊維内部を劣化させて、炭素繊維複合材料の機械的強度を低下させることがわかった。

第4章では、サイザル繊維とPLAの100%バイオマス複合材料にてサイザル繊維の前処理による機械的物性への影響について検討を行った。サイザル繊維を単純にPLAと熔融混練しても良好な分散性は得られない。そこで、サイザル繊維をグラインダーで細かく解繊し、更にPLAを溶解し、サイザル繊維との親和性が高いジエチレングリコールメチルエチルアセテート(DIGLYME)という溶媒を選定して、サイザル繊維を湿潤させた後にPLAと混合して押出成形にてペレットを作製した。DIGLYMEは熔融混練の過程でベンダ孔から回収した。前処理をしないでサイザル繊維とPLAを熔融混練したサンプルに比べて、分散性が飛躍的に改善して、引張強度や引張弾性率も向上することがわかった。サイザル繊維の初期の繊維長2mmと10mmの違いはあまり顕著ではないが、繊維長10mmの方が機械的特性の向上が見られた。解繊回数に関しては、1回の解繊で十分であり、3回の解繊では機械的特性が低下した。これは過度の解繊により繊維長が短くなり、繊維も損傷するために逆効果となることを示している。

第5章では、セルロース繊維とPLAのバイオマス複合材料の耐久性における繊維の表面処理効果について検討を行った。セルロース繊維を単純にPLAと熔融混練しても良好な分散性や密着性は得られない。そこで、セルロース繊維に4種類の表面処理剤を含んだ溶媒に湿潤・乾燥させた後にPLAと混合して押出成形にてペレットを作製した。また射出成形によりダンベル試験片を作製後、90℃、3時間放置してPLAの結晶化を行った。その後60℃の高温環境下で加速劣化試験を実施した。2,000時間放置後もPLA単体、4種類の表面処理品や未処理品の融解熱、融解温度に大きな変化はなかった。一方60℃/70%RHの高温高湿度環境下では、2,000時間放置後、PLA単体、2種類の表面処理品や未処理品ではPLAの加水分解などにより融解温度が低下した。一方2種類の低分子量表面処理品では顕著な劣化は見られなかった。この理由は、低分子量表面処理剤は熔融混練時にPLA中にも分散して存在しており、60℃/70%RHの高温高湿度環境下でPLAの加水分解後にPLAと架橋反応が起こっていると考えられる。また、DMAにより貯蔵弾性率を測定した結果、高分子量の表面処理剤であるメチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体では60℃/70%RHの高温高湿度環境下で、1,000時間まで貯蔵弾性率は高いが、2,000時間では貯蔵弾性率が低下することがわかった。低分子量表面処理剤であるポリグリセロールポリグリシジルエーテルがセルロース繊維とPLAの複合材料の耐久性の確保に一番有効であることがわかった。

第6章では、結論として本研究で得られた知見をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文では、添加剤としてケイ素Siを骨格構造にもつポリシランをポリエチレンに添加するこ

とにより、長期耐久性が求められている温水用ポリエチレン管の熱間内圧クリープ試験や連続温水循環試験による破断までの時間が約 1.7 倍増加することがわかった。ポリシランが酸化防止剤としての機能を有することは全く新しい知見であり、今後の広い用途展開が期待できる。また、ピッチ系炭素繊維はごく軽微に陽極酸化するだけでエポキシ樹脂との密着性が向上し、層間せん断強度(ILSS)が増加することがわかった。ピッチ系炭素繊維の表面処理方法として適用が期待できる。更に、サイザル繊維と PLA の複合材料では、サイザル繊維を解繊し、ジエチレングリコールメチルエチルアセテート(DIGLYME)という溶媒にて、サイザル繊維を湿潤させた後に PLA と熔融混練することにより、分散性が飛躍的に改善して、引張強度や引張弾性率も向上することがわかった。DIGLYME は親水性繊維と疎水性樹脂をうまく混合させる大変有用な溶媒であり、新たな発見と言える。セルロース繊維と PLA との複合材料では、セルロース繊維を 4 種類の表面処理剤を含んだ溶媒に湿潤・乾燥させた後に PLA と熔融混練した。60°C/70%RH の高温高湿度環境下で、2,000 時間放置後、PLA 単体、2 種類の表面処理品や未処理品では PLA の加水分解などにより融解温度が低下したが、2 種類の低分子量表面処理品では顕著な劣化は見られなかった。これは PLA の加水分解後に低分子量表面処理剤が PLA と架橋反応を起こしているためと考えられる。特に低分子量表面処理剤であるポリグリセロールポリグリシジルエーテルがセルロース繊維と PLA の複合材料の耐久性の確保に一番有効であることがわかった。今後天然繊維と PLA との組み合わせにはこの表面処理剤が広く活用できると思われる。

これら一連の研究結果は学術的に新規性があり、工業的にも価値が高いと考えられる。また、天然繊維と生分解性樹脂の組み合わせに広く応用できる。高耐久性の管や複合材料の実用性に向けて、新しい添加剤や繊維の改質技術を本論文にて提案した価値は高いと言える。

本論文の内容は査読システムが確立した次の学術論文 2 報に掲載されており、2 報すべてが申請者を筆頭著者とするものである。また、二重投稿等の研究者倫理に反することがないことを確認した。

(学術論文)

1. 久徳博文、井川一久、本間秀和、福西佐季子、阿部健明、山田和志、西村寛之
「各種添加剤による温水用ポリエチレン管の耐久性への影響評価」、マテルアルライフ学会誌、Vol.29 (3) , pp.75-85 (2017)
2. Hirofumi Kyutoku, Nanaka Maeda, Hiroki Sakamoto, Hiroyuki Nishimura, Kazushi Yamada
“Effect of Surface Treatment of Cellulose Fiber (CF) on Durability of PLA/CF Bio-composites”, Carbohydrate Polymers, 203, pp.95-102 (2019),
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.033>

(参考論文)

1. Hirofumi Kyutoku, Masaaki Yoshikawa, Yoshikazu Kondo, Kazushi Yamada, Hiroyuki Nishimura
“Surface Treatment of Carbon Fiber by Anodic Oxidation and Improvement of ILSS in CFRP”, SPE-ANTEC Anaheim 2017, W17_117
2. Hirofumi Kyutoku, Hiroki Sakamoto, Kazushi Yamada, Hiroyuki Nishimura, Yoshikazu Kondo

“Mechanical Properties and Effects of Microfibrillation of 100% Biomass Sisal-PLA Composite”, SPE-ANTEC Orlando 2018, W03_349

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。