

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

西谷要介¹⁾, 向田準¹⁾, 梶山哲人²⁾

¹ 工学院大学 工学部 機械工学科, 〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

² (地独) 東京都立産業技術研究センター, 〒135-0064 東京都江東区青海 2-4-10

Influence of Alkaline Treatment on the Friction and Wear Properties of Hemp Fiber Reinforced Plant-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites

Yosuke Nishitani^{1)*}, Jun Mukaida¹⁾, Tetsuto Kajiyama²⁾

¹ Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kogakuin University
2665-1 Nakano, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan

² Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2-4-10 Aomi, Koto, Tokyo 135-0064, Japan

*E-mail : at13152@ns.kogakuin.ac.jp

Abstract

We have studied the influence of alkaline treatment on the friction and wear properties of hemp fiber (HF) reinforced plant-derived polyamide 1010 (PA1010) biomass composites. Hemp fibers were surface-treated by four types of surface treatment methods: (a) alkaline treatment by sodium hydroxide (NaOH) solution, (b) alkaline treatment by sodium chlorite (NaClO₂), (c) surface treatment by ureidosilane coupling agent (A-1160) after NaOH alkaline treatment, and (d) surface treatment by A-1160 after alkali treatment by NaClO₂. These HF/PA1010 biomass composites were prepared by melt-mixing using a twin-screw extruder, and subsequently, samples of various shapes were injection-molded using an injection-molding machine. The friction and wear properties under two types of testing using a ring-on-plate type sliding wear tester were evaluated for these biomass composites. Friction and wear properties of NaClO₂ alkaline treated HF/PA1010 biomass composites were better than those of NaOH alkaline treated HF/PA1010 biomass composites. This may be attributed to the change in the mode of friction and wear mechanism by the interfacial adhesion between fiber and matrix polymer according to the type of alkaline treatment and silane coupling agent used. In particular, the combining NaClO₂ and A-1160 showed the best improvement effect for the friction and wear properties of these biomass composites in this study.

Keywords : Alkaline treatment, Biomass polymer composites, Plant-derived polyamide, Natural fiber, Tribology

Received March 4, 2021; accepted April 2, 2021

1. 緒言

高分子材料系機械しゅう動部材（高分子トライボマテリアル）では、環境負荷低減や循環型社会形成を推進するために、植物（バイオマス）由来の原材料から生成されるバイオマスプラスチックの適用が近年盛んに検討されている^{1~6)}。しかしながら、従来の石油などの化石資源を原材料とした高分子トライボマテリアルと比較して、機械的性質や摩擦摩耗特性などの各種性能が劣るため、強化繊維との複合化をはじめとした何らかの改質が必要である。その中でも、同じ植物由来の天然繊維を強化繊維に用いた複合化が可能となれば、総て植物由来による天然繊維強化植物由来バイオマスプラスチック系複合材料となるため、高性能化かつ、より環境に優しい魅力的な材料となる。

筆者らはこれまでに、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として、エンジニアリングプラスチック（エンプラ）系バイオマスプラスチックの1種であるトウゴマ由来のひまし油を原材料とした植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) をマトリックス樹脂とし、天然繊維の1種である麻繊維（ヘンプ麻繊維, HF）と複合化した植物由来 PA1010 系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などを実験的に検討し、各種性能を明らかにしてきた^{7~14)}。特に前報¹²⁾では、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を用いたアルカリ処理とアミノシランカップリング剤 (A-1120) による表面処理を併用することにより、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向上させることを明らかにしてきた。また、別報¹³⁾では、シランカップリング剤の種類がトライボロジー的性質に及ぼす影響を検討し、ウレイドシランカップリング剤 (A-1160) が最も機械的およびトライボロジー的性質を向上させることを明らかにしてきた。

一方、前処理として利用されているアルカリ処理（マーセル化）を各種天然繊維に施すとリグニン、ワックス、ならびにヘミセルロ

ースなどの副成分を除去するだけでなく、繊維表面のネットワーク構造の水素結合が破壊され、それに伴い繊維表面の凹凸化が促進され、また水酸基も付与されることが知られている^{1,2)}。したがって、アルカリ処理を施すことにより繊維/樹脂間の界面接着性が向上することが期待される。例えば、ヘンプ麻繊維 (HF) 強化高分子複合材料におけるアルカリ処理の検討例としては、Aziz ら¹⁵⁾による不飽和ポリエステル樹脂系、Bledzki ら¹⁶⁾によるポリプロピレン系、Masirek ら¹⁷⁾、Song ら¹⁸⁾ならびに Mazzanti ら¹⁹⁾によるポリ乳酸系、および Sepe ら²⁰⁾によるエポキシ樹脂系などの報告がある。しかしながら、これらの検討例はすべて NaOH を用いたアルカリ処理であり、NaOH 以外のアルカリ処理はほとんど検討されていない。またアルカリ処理と併用するシラン処理との組み合わせが HF/PA1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすアルカリ処理の影響も不明な点が多い。

本研究では、総植物由来原料を用いた高性能な高分子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) を母材とし、天然繊維の1種であるヘンプ麻繊維 (HF) を強化繊維とした麻繊維強化植物由来 PA1010 (HF/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について実験的に検討した結果を報告する。具体的には、水酸化ナトリウム (NaOH) または亜塩素酸ナトリウム (NaClO₂) の2種類の水溶液によるアルカリ処理と、それぞれのアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤 (A-1160) によるシラン処理を組み合わせた合計 4 種類の表面処理を用いたものである。

2. 実験

本研究で使用した材料は、2種類のアルカリ処理およびウレイドシランカップリング剤の組み合わせた表面処理を施したヘンプ麻繊維 (HF) と、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) を複合化したバイオマス複合材料 (HF/PA1010) である。マトリックス樹脂として市販の植物由来 PA1010 (VESTAMID® Terra DS16, ダイセル・エボニック (株)) を用いた。また、強化繊維と

Table 1 Code, composition, alkaline treatment and silane coupling agent of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites used in this study.

Code	PA1010 (vol.%)	Hemp Fiber (vol.%)	Alkaline treatment by NaOH	Alkaline treatment by NaClO ₂	Silane coupling agent by A-1160
PA1010	100	-	-	-	-
NaOH	80	20	○	-	-
NaClO ₂	80	20	-	○	-
NaOH+A-1160	80	20	○	-	○
NaClO ₂ +A-1160	80	20	-	○	○

して 5 mm に予め切断した麻繊維（ヘンプ麻, Hemp Fiber: HF, $\phi 50 \sim 100 \mu\text{m}$ ）を用い、繊維充填量 V_f は 20 vol.% で固定した。麻繊維の表面処理としては、次に示す 4 種類：(1) 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液によるアルカリ処理、(2) 亜塩素酸ナトリウム (NaClO₂) 水溶液によるアルカリ処理、(3) NaOH 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表面処理、および (4) NaClO₂ によるアルカリ処理後に A-1160 による表面処理を施したものをを用いた。Table 1 に本研究で用いた各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の記号および配合を示す。

2 種類のアリカリ処理は、5 wt.% の NaOH 水溶液または NaClO₂ 水溶液に HF を浸漬したものを 4 h 攪拌した後、常温で 24 h および真空乾燥炉で 80 °C × 5 h の乾燥を行った。一方、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リカリ処理済み麻繊維を投入して 60 min 攪拌しながらシラン処理を施した。その後、前述のアリカリ処理と同様の条件で乾燥させた。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, 日本電子 (株), JSM-6380LA) により観察した。また、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR, FT/IR-6100, 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。測定条件は積算回数 64 回、分解能 8 cm⁻¹, 波数範囲 4000 ~ 400 cm⁻¹ である。

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 °C, 85 rpm) 後、小型射出成形機 (NS20-2A, 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 60 °C, 射出率 13 cm³/s) により各種試験片を成形した。

実験は機械的性質およびすべり摩耗試験による 2 種類のトライボロジー的性質を評価した。機械的性質としては、引張り試験、曲げ試験およびノッチ付きアイゾット衝撃試験を評価した。成形および機械的性質の詳細は前報¹²⁾ に詳しいので、ここでは省略する。

トライボロジー的性質は一定荷重かつ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 p_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 法に準拠し、射出成形により成形した平板状試験片 (30 × 30 × 3 mm) を用い、リングオンプレート型すべり摩耗試験機 ((株) オリエンテック, EFM-III-E) により、室温・大気中・無潤滑下にて測定し、摩擦係数 μ および比摩耗量 V_s を評価した。相手材としては機械構造用炭素鋼 S45C のリング (内径 ϕ 20 mm × 外径 ϕ 25.6 mm, みかけの接触面積 $A_a = 2 \text{ cm}^2$) を用い、表面状態を一定 ($Ra = 0.4 \mu\text{m}$) とするため、予め試験片および相手材表面を 800 番研磨紙により研磨した。試験条件は、すべり速度 $v = 0.2 \text{ m/s}$, 荷重 $P = 50 \text{ N}$ (みかけの面圧 p_a は 0.25 MPa) およびすべり距離 $L = 600 \text{ m}$ とした。評価に用いた摩擦係数 μ_l は摩擦係数が安定した定常状態になっ

たすべり距離 $L = 400 \sim 600$ 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より算出したものである。さらに、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。

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、3種類のすべり速度 $v = 0.3, 0.4$ および 0.5 m/sにおいて、一定の時間間隔で荷重を上昇させるステップロード法により測定した。試験開始時の試験荷重 P_0 を 50 Nとし、 3 minごとに 25 Nずつ上昇させて測定した。ただし、試験片が溶融または破壊した場合はその荷重で試験を終了させ、ひとつ手前のステップ荷重を限界荷重 P_{lim} と定義した。限界荷重 P_{lim} からみかけの限界面圧 p を求め、それにすべり速度 v を乗じて、限界 pV 値を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 繊維表面分析

本節では各種表面処理を施した麻繊維(HF)表面状態について論じる。水酸化ナトリウム(NaOH)または亜塩素酸ナトリウム(NaClO_2)水溶液によるアルカリ処理を施したヘンプ麻(HF)表面をSEM観察した結果をFig. 1に示す。ただし、Fig. 1(a)は表面未処理、Fig. 1(b)はNaOH、およびFig. 1(c)は NaClO_2 である。表面未処理(Fig. 1(a))ではHF表面にリグニンやワックスなどの副成分が付着されているのに対し、NaOH(Fig. 1(b))および NaClO_2 (Fig. 1(c))ではそれら副成分が除去され、HFの主成分であるセルロースがより露出されている。また、NaOHに比べて NaClO_2 の表面では凹凸化がより促進

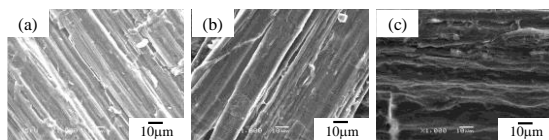


Fig. 1 SEM images of untreated and alkaline-treated hemp fibers: (a) Untreated, (b) NaOH, (c) NaClO_2 .

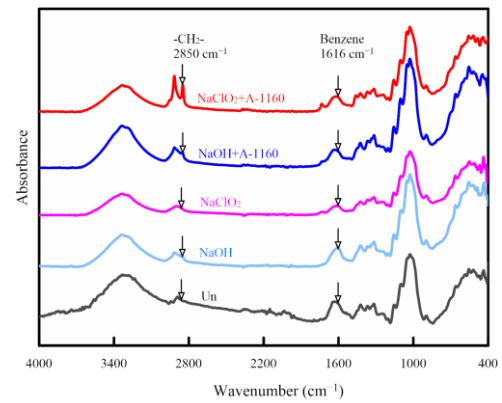


Fig.2 Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of various surface-treated hemp fibers.

されていることがわかる。したがって、使用するアルカリ水溶液の種類により HF への攻撃性が異なることがわかる。

Fig. 2 に各種表面処理を施した HF の FT-IR スペクトルを示す。HF は主成分であるセルロースを、リグニン、ペクチン、ヘミセルロース、ワックスおよび多糖類などの副成分で覆われている^{1,11,12,20-23}。具体的には、リグニン、ペクチンおよびヘミセルロースなどの CH_2 結合由来の伸縮振動が $1400 \sim 1500$ cm^{-1} 、リグニンのベンゼン環由来の伸縮振動は 1616 cm^{-1} 、ヘミセルロースに存在しているアセチル中の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動は 1710 cm^{-1} 、ワックス成分中の CH_2 の伸縮振動は 2910 cm^{-1} 、および多糖類の OH 結合由来の伸縮振動は $3200 \sim 3600$ cm^{-1} などがスペクトル中に観察される。NaOH または NaClO_2 によるアルカリ処理を施すことにより、本研究においても Fig. 2 に示すように、これら副成分由来のピークが減少することが確認できる。特にリグニンのベンゼン環由来の伸縮振動である 1616 cm^{-1} の減少が顕著に現れる。一方、ウレイドシランカップリング剤 (A-1160) を併用した系である NaOH+A-1160 または NaClO_2 +A-1160 では、 CH_2 基の伸縮振動に由来する 2850 cm^{-1} におけるピークが明確に現れることが特徴であり、特に NaClO_2 +A-1160 の方がこのピークは顕著に現れる。この 2850 cm^{-1} のピークの存在は、ウレイドシランカップリング剤中のアルコキシ基および加水分解により生成したシラノール基と、HF 表面

Table 2 Mechanical properties of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites used in this study.

Code	Tensile strength σ_t (MPa)	Tensile Modulus E_t (GPa)	Elongation at break ε_t (%)	Bending strength σ_b (MPa)	Bending modulus E_b (GPa)	Izod impact strength a_{iN} (kJ/m ²)
PA1010	43	1.4	42	52	1.1	5.2
NaOH	50	2.4	5	61	1.4	3.4
NaClO ₂	54	2.4	6	84	2.1	1.8
NaOH+A-1160	56	2.7	4	66	1.6	2.8
NaClO ₂ +A-1160	57	2.8	6	87	2.1	2.2

に生成されている OH 基の間で化学結合が形成されていることに由来するものと考えられる。特に NaClO₂+A-1160 でピークが大きいことは、NaClO₂ によるアルカリ処理により HF 表面上に生成された OH 基が多いためであり、その結果、繊維と A-1160 間の化学結合がより強固に形成されるためと考える。これは、NaClO₂ によるアルカリ処理により HF 表面のネットワーク構造中の多くの水素結合が破壊されることで、多くの OH 基が形成されていることに起因しているためと考える。

3.2 機械的性質

本節では各種表面処理を施した HF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質について論じる。Table 2 に各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質として引張り特性、曲げ特性およびノッチ付きアイゾット衝撃試験の結果を

示す。引張り強さ σ_t および引張り弾性率 E_t は PA1010 < NaOH < NaClO₂ < NaOH+A-1160 < NaClO₂+A-1160 の順に上昇する。これは表面処理の違いにより繊維/樹脂間の界面接着性が変化し、界面接着性の改善に伴い、強度や剛性が向上するためと考えられる。一方、曲げ強さ σ_b および曲げ弾性率 E_b は PA1010 < NaOH < NaOH+A-1160 < NaClO₂ < NaClO₂+A-1160 の順に上昇し、引張り特性とは異なる傾向を示す。この傾向は荷重のかかり方や変形速度などの試験モードの違いが影響しているためと考えられる¹⁴⁾。一方、引張り破断伸び ε_t およびアイゾット衝撃強さ a_{iN} は低下する。これらの結果から、基本的には強度および剛性は HF 充填効果および表面処理効果により改質されることがわかる。

Fig. 3 に各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の破断面を SEM 観察した結果を示す。ただし、Fig. 3(a)は NaOH, Fig. 3(b)は NaClO₂, Fig. 3(c)は NaOH+A-1160, および Fig. 3(d)は NaClO₂+A-1160 である。表面処理の違いにより、繊維表面の凹凸、繊維表面上の樹脂付着量および繊維/樹脂間の接着性などが異なることが確認できる。アルカリ処理として NaOH を用いた NaOH (Fig. 3(a)) および NaOH+A-1160 (Fig. 3(c)) と比較して、NaClO₂ を用いた NaClO₂ (Fig. 3(b)) および NaClO₂+A-1160 (Fig. 3(d)) の繊維表面は凹凸化が促進されていること、また A-1160 を用いたシラン処理を併用した NaOH+A-1160 (Fig. 3(c)) および NaClO₂+A-1160 (Fig. 3(d)) では繊維/樹脂間の界面に剥離が観察されないこと、さらには NaClO₂+A-1160 (Fig. 3(d)) の繊維表面の樹脂付着量が最も多いことがわかる。これらの繊維表面性状および繊維/樹脂間の界面接着性の違いが、前述した機械的性

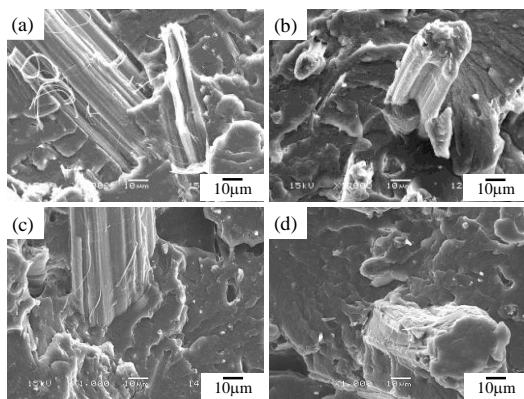


Fig.3 SEM images of fracture surface of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) NaOH, (b) NaClO₂, (c) NaOH+A-1160, and (d) NaClO₂+A-1160.

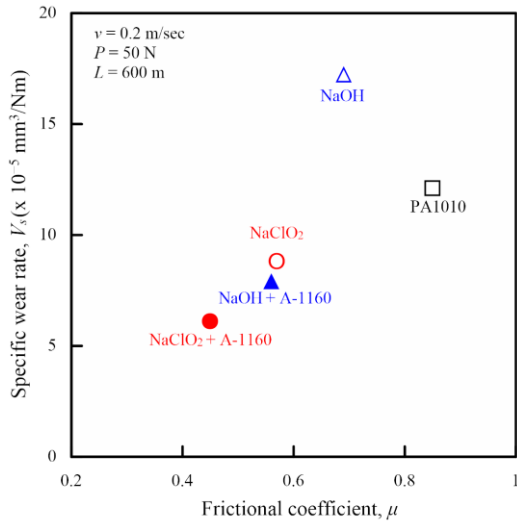


Fig.4 Relationship between specific wear rate and frictional coefficient of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

質に強く影響を及ぼしているためと考えられる。

3.3 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すべり摩耗特性について論じる。Fig. 4 に各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の比摩耗量 V_s と (平均) 摩擦係数 μ の関係を示す。 μ および V_s とも表面処理の種類により変化率は異なるものの、表面処理を施すことにより μ および V_s とも $\text{NaOH} > \text{NaClO}_2 > \text{NaOH+A-1160} > \text{NaClO}_2\text{+A-1160}$ の順に低下する。特に、 NaClO_2 アルカリ処理とウレイドシラン (A-1160) 処理との併用が最も改質効果が高いことがわかる。これは、表面処理の種類により繊維/樹脂間の界面接着性が変化し、それに伴い摩擦摩耗のメカニズムが異なるためと考えられる。したがって、HF/PA1010 バイオマス複合材料の摩擦摩耗特性は、繊維/樹脂間の界面接着性が良好になるほど、低摩擦および低摩耗になる。

これらの摩擦摩耗のメカニズムを明確にするためには、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樹脂

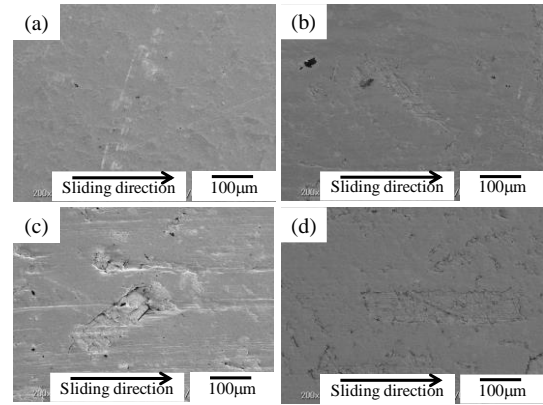


Fig.5 SEM images of worn surface after sliding wear tests of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) NaOH, (b) NaClO_2 , (c) NaOH+A-1160, and (d) $\text{NaClO}_2\text{+A-1160}$.

試験片および摩耗粉などを観察する必要がある。なぜならば、高分子複合材料の摩擦・摩耗は、樹脂試験片 (摩擦面) の削られ方、および生成された摩耗粉の形状や大きさなどに強い影響を受けるためである^{13,24,25}。Fig. 5 にすべり摩耗試験後の樹脂試験片表面を SEM 観察した結果を示す。ただし、Fig. 5(a)は NaOH, Fig. 5(b)は NaClO_2 , Fig. 5(c)は NaOH+A-1160, および Fig. 5(d)は $\text{NaClO}_2\text{+A-1160}$ である。表面処理の違いにより異なる摩擦面を示す。NaOH によるアルカリ処理を施した系 (Fig. 5(a)および Fig. 5(c)) の摩擦面よりも、 NaClO_2 によるアルカリ処理を施した系 (Fig. 5(b)および Fig. 5(d)) の摩擦面の方が比較的滑らかな面を示す。特に、A-1160を併用した NaOH+A-1160 (Fig. 5(c)) および $\text{NaClO}_2\text{+A-1160}$ (Fig. 5(d)) では HF が一部露出されており、しかも摩擦面から HF は脱落せずに樹脂中に埋まっており、あたかも HF がスライスされながら樹脂と一緒に削られており、繊維/樹脂間の界面接着性が向上していることがわかる。しかしながら、前者の NaOH+A-1160 (Fig.5 (c)) においては、繊維/樹脂間に明確な隙間が生じているのに対し、後者の A-1160+ NaClO_2 (Fig.5 (d)) では繊維/樹脂間の剥離などは認められないように強固な界面接着性を示している。

Fig. 6 にすべり摩耗試験後に採取した摩耗粉

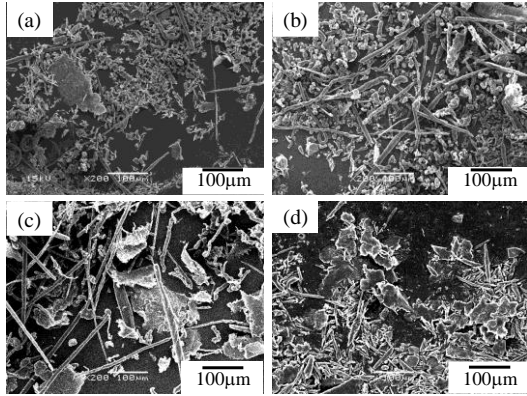


Fig.6 SEM images of wear debris after sliding wear tests of various surface-treated HF/PA1010 biomass composites: (a) NaOH, (b) NaClO₂, (c) NaOH+A-1160, and (d) NaClO₂+A-1160.

を SEM 観察した結果を示す。ただし, Fig. 6(a) は NaOH, Fig. 6(b) は NaClO₂, Fig. 6(c) は NaOH+A-1160, および Fig. 6(d) は NaClO₂+A-1160 である。摩耗粉の大きさおよび形状も表面処理の種類によって異なることがわかる。NaOH (Fig. 6(a)) では細長いひも状と大きな鱗片状に加えて多量な細かな粉状摩耗粉が観察されるのに対し, NaClO₂ (Fig. 6(b)) では細長いひも状が増え, かつ粉状摩耗粉も大きいものが増える。一方,

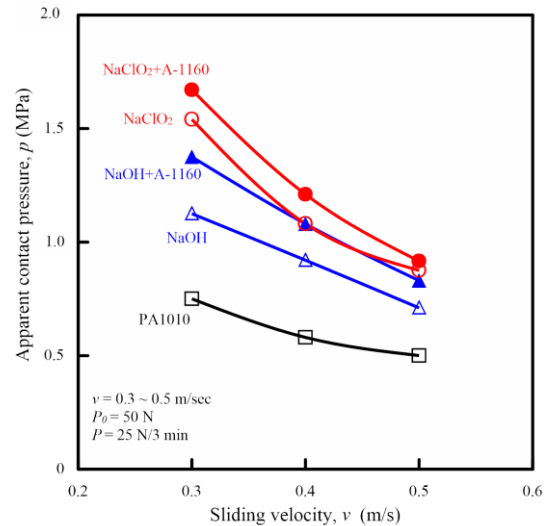


Fig.7 Apparent contact pressure as a function of sliding velocity for various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

NaOH+A-1160 (Fig. 6(c)) では細長いひも状と大きな鱗片状の摩耗粉が増え, 粉状摩耗粉が少ない。さらに NaClO₂+A-1160 (Fig. 6(d)) では短めのひも状と多くの鱗片状摩耗粉が多く観察される。これまでの検討結果から, PA1010 単体では細長いひも状摩耗粉と細かな粉状摩耗粉が観察されること, 一方, HF を充填すると HF と樹脂が同時に削れることで鱗片状摩耗粉となり, さらに耐摩耗性が良くなるほど鱗片状摩耗粉の

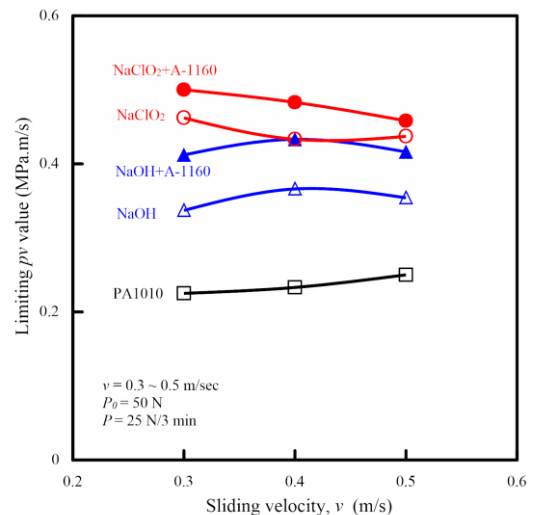


Fig.8 Limiting pv values as a function of sliding velocity for various surface-treated HF/PA1010 biomass composites.

量が増えることがわかっている^{12,13)}。本研究においても、比摩耗量 V_s が改善されるほど粉状摩耗粉が少なくなり、鱗片状摩耗粉が増え、同様な傾向を示すことが確認できる。特に、 $\text{NaClO}_2+\text{A}-1160$ (Fig. 6(d)) では繊維/樹脂間の界面接着性の向上により、繊維と樹脂が同時に削られていくために、鱗片状摩耗粉の生成が主となるものと考えられる。

3. 4 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すべり摩耗試験結果について論じる。Fig. 7 に各種 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 の関係を示す。ただし、初期荷重 $P_0 = 50$ N、およびステップ荷重 $p = 25$ N/3 min である。 p はステップロード法により求めた限界荷重 P_{lim} をみかけの接触面積 ($A_c = 2$ cm²) で除して求めた値である。 p は v の増加に伴い低下する傾向を示し、また HF 充填効果および表面処理効果により p v 曲線は上昇する。Fig. 8 に各種 HF/ PA1010 バイオマス複合材料の限界 p v 値とすべり速度 v の関係を示す。限界 p v 値はみかけの限界面圧 p とすべり速度 v の積から求めた値である。限界 p v 値は、基本的に v によらず一定値をとるものの、表面処理の種類の違いにより向上率は異なり、 $\text{PA1010} < \text{NaOH} < \text{NaOH}+\text{A}-1160 < \text{NaClO}_2 < \text{NaClO}_2+\text{A}-1160$ の順に上昇する。この傾向は 3.2 節で述べた曲げ特性と同様な傾向を示す。これは、限界 p v 値が複合材料の耐荷重能や変形抵抗力と密接な関係を示しており²⁶⁾、表面処理の種類の違いによる界面接着性の変化が強く影響を及ぼしているためである。

4. 結言

本研究では、総植物由来原料を用いた高性能な高分子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) を母材とし、天然繊維の 1 種であるヘンプ麻繊維 (HF) を強化繊維とした麻繊維強化植物由来 PA1010 (HF/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について実験的に検討した結果、次の知見を得た。

- 1) 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液によるアルカリ処理液よりも、亜塩素酸ナトリウム (NaClO_2) 水溶液によるアルカリ処理の方が、ヘンプ麻 (HF) 表面を覆っているリグニンやヘミセルロースなどの副成分をより除去できること。また、HF 表面上に多くの水酸基 (OH 基) を付与すること。
- 2) HF/PA1010 バイオマス複合材料の強度や剛性などの機械的性質は NaOH によるアルカリ処理よりも NaClO_2 によるアルカリ処理の方が改質されること。特に、 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) による表面処理と併用した系が最も改質されること。
- 3) HF/PA1010 バイオマス複合材料の摩擦係数および比摩耗量は繊維表面処理の違いにより異なり、 $\text{NaOH} > \text{NaClO}_2 > \text{NaOH}+\text{A}-1160 > \text{NaClO}_2+\text{A}-1160$ の順に小さな値を示すこと、すなわち、良好な摩擦摩耗特性を示すこと。
- 4) 限界 p v 値は曲げ特性と同様な傾向を示し、 $\text{PA1010} < \text{NaOH} < \text{NaOH}+\text{A}-1160 < \text{NaClO}_2 < \text{NaClO}_2+\text{A}-1160$ の順に向上すること。
- 5) 本研究で用いた繊維表面処理の中では、機械的性質および摩擦摩耗特性の両者をバランスよく改質表面処理は、 NaClO_2 によるアルカリ処理と A-1160 による表面処理を併用した系であること。

謝辞

本研究の一部は JSPF 科研費 16K06750, 工学院大学総合研究所プロジェクト研究, および同機能表面研究センター (FMS, 私立大学戦略的基盤形成支援事業, MEXT) の助成を受けたものであり、各関係者のご支援に感謝致します。

参考文献

- 1) N. Chand, M. Fahim, "Tribology of natural fiber polymer composites", p.1-205, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK (2008).

- 2) O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P. Fink, M. Sain, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 1552-1596.
- 3) A. Shalwan, B.F. Yousif, *Mater. Des.*, 2013, **48**, 14-24.
- 4) U. Nirmal, J. Hashim, M.M.H.M. Ahmad, *Tribol. Int.*, 2015, **83**, 77-104.
- 5) E. Omrani, P.L. Menezes, P.K. Rohatgi, *Eng. Sci. Technol. An Int. J.*, 2016, **19**, 717-736.
- 6) R. Paul, K. Gouda, S. Bhowmik, *Silicon*, 2020, <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00613-z>.
- 7) 荷見愛, 西谷要介, 北野武, 成形加工シンポジウム'11 予稿集, 秋田, p. 491-492 (2011).
- 8) M. Hasumi, Y. Nishitani, T. Kitano, *The Proceedings of the Polymer Processing Society 28th Annual Meeting (PPS-28)*, Pattaya, 07-324 (2012).
- 9) Y. Nishitani, M. Hasumi, T. Kitano, *AIP Conference Proceedings*, 2015, **1664**, 060007.
- 10) J. Mukaida, Y. Nishitani, T. Yamanaka, T. Kajiyama, T. Kitano, *AIP Conference Proceedings*, 2016, **1779**, 060005.
- 11) Y. Nishitani, T. Yamanaka, T. Kajiyama, T. Kitano, "Viscoelastic and Viscoplastic Materials", ed. by M. F. El-Amin, In Tech, Chap. 4, p. 53-79, Rijeka, Croatia (2016).
- 12) 西谷要介, 荷見愛, 向田準, 梶山哲人, 山中寿行, 北野武, *材料技術*, 2016, **35**, 9-17.
- 13) Y. Nishitani, T. Kajiyama, T. Yamanaka, *Materials*, 2017, **10**, 1040.
- 14) M. Morino, T. Kajiyama, Y. Nishitani, *Molecules*, 2021, **26**, 1228.
- 15) S.H. Aziz, M.P. Ansell, *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64**, 1219-1230.
- 16) A.K. Bledzki, H.-P. Fink, K. Specht, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **93**, 2150-2156.
- 17) R. Masirek, Z. Kulinski, D. Chionna, E. Piorkowska, M. Pracella, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **105**, 225-268.
- 18) Y.S. Song, J.T. Lee, D.S. Ji, M.W. Kim, S.H. Lee, J. R. You, *Compos. Part B*, 2012, **43**, 856-860.
- 19) V. Mazzanti, R. Pariente, A. Bonanno, O. Ruiz de Ballesteros, F. Mollica, G. Filippone, *Compos. Sci. Technol.*, 2019, **180**, 51-59.
- 20) R. Sepe, F. Bollino, L. Boccarusso, F. Caputo, *Compos. Part B*, 2018, **133**, 210-217.
- 21) M.L. Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen, P. Krausz, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2008, **39**, 514-522.
- 22) N. Sgriccia, M.C. Hawley, M. Misra, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2008, **39**, 1632-1637.
- 23) M.A. Sawpan, K.L. Pickering, A. Fernyhough, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2011, **42**, 888-895.
- 24) S. Bahadur, *Wear*, 2000, **245**, 92-99.
- 25) Y. Nishitani, Y. Yamada, C. Ishii, I. Sekiguchi, T. Kitano, *Polym. Eng. Sci.* 2010, **50**, 100-112.
- 26) F. Song, Q. Wang, T. Wang, *Tribol. Int.*, 2016, **93**, 1-10.