

論文内容要旨 (和文)

2022 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 姜 泉



論 文 題 目 汎用性の高い界面特性評価手法の提案とそれに基づいた
新規繊維強化熱可塑性プラスチックの開発

近年、自動車や航空機などの輸送機器から日用品までの幅広い範囲で使用されている熱可塑性プラスチック(TP)にセルロース繊維(CLF)を複合化した複合材料(Cellulose-FRTP)が検討されている。Cellulose-FRTPはTPと同様の熱可塑性を持つため、射出成形や押出成形などの熔融成形加工が可能であり、大量かつ高速生産できる。それに加えて、CLFは木材や農業廃棄物などから得られる再生可能な資源であり、生分解性を持つため、環境負荷の低減に寄与できる。しかし、CLFは無機繊維と比べて引張強さが低いため、Cellulose-FRTPの工業的利用にはCellulose-FRTPを高強度化する必要がある。Cellulose-FRTPの曲げ強さや衝撃強さなどの力学特性は多くの因子によって支配されている。これらの因子は材料に由来するものと繊維とマトリクスの界面に由来するものに大別される。界面の強さを評価する指標として、繊維軸に対して垂直方向の応力に由来する強さである界面強さ(IFS)と、せん断方向に由来する強さである界面せん断強さ(IFSS)がある。筆者らは、射出成形品から直接IFSSを評価する手法としてショートビームせん断試験を提案した。しかし、先行研究では評価を簡易にするために繊維は2次元配向していると仮定しており、実際の短冊状射出成形品内部に存在する繊維の配向状態とは異なる。特に柔軟な有機繊維に代表されるCLFは3次元ランダムに配向しており、2次元配向を想定した評価では正確な評価ができない。評価された値をFRTPの強さや衝撃強さの定量予測に使用することは難しい。さらに、界面結合の根源的強さやエネルギーレベルを示し界面相互作用力(γ_i)を従来の界面の強さを用いる力学モデルから γ_i を定量化することができない。

本研究では、まず、柔軟な有機繊維にも適用可能な、FRTP射出成形品を用いた汎用性の高い界面せん断強さの高精度評価手法を構築した。構築した評価手法を基に、界面強さと衝撃強さとの相関関係を定量化し、その力学モデルを構築した。さらに、構築した界面評価手法および力学モデルをCellulose-FRTP材料開発へ応用し、Cellulose-FRTPの界面相互作用力の定量化を試みた。

第1章では、背景および本研究と関係のある先行研究について述べ、本研究の目的について示した。

第2章では、FRTP射出成形品から直接界面せん断強さを評価する手法を確立し、その評価結果の妥当性の検証について述べた。本章では2種類の繊維配向状態の射出成形品を用いた。1つ目は単一の流動方向になるように流路を調整した短冊状成形品である。短冊状成形品の内部で繊維が3次元に配向する特徴から、試験中に繊維と母相の界面が3回すべることを想定し、従来の界面せん断強さ解析方法を修正した。2つ目はFRTP射出成形品中央にウエルドが形成されるように流路を調整したウエルド付き短冊状成形品である。ウエルド付き短冊状成形品を用いれば、ウエルド領域で繊維が2次元ランダムに配向する特徴を活かして、試験中に繊維と母相の界面が2回すべることを想定した従来の界面せん断強

さ解析方法で評価可能であることを見出した。これらの方法は、基本的にすべての繊維およびマトリックスへ適用できる。また、成形品の作製が容易であり、特別な装置を必要としない。これは、界面強さに関連する研究を進めるために有益な評価法であると言える。

第3章では、第2章で確立したIFSSを評価する手法を応用し、FRTP射出成形品のIFSとIFSSとノッチ付きシャルピー衝撃強さ(a_{IN})の相関関係の詳細を明らかにした。本章では射出成形品の衝撃負荷点を繊維が衝撃負荷方向と平行に配向していない場合と繊維が全て衝撃負荷方向と平行に配向している状態の衝撃エネルギーの吸収メカニズムを判明した。これらのメカニズムに基づいて、繊維の引き抜けによる界面摩擦により散逸するエネルギーと界面はく離により吸収するエネルギーの定量化モデルをそれぞれ提案した。モデルによる計算値と実測値はほぼ比率の関係にあり、相関係数は1に近い値を示した。

第4章では、Cellulose-FRTPの曲げ強さ、 a_{IN} および γ_i に及ぼすポリアミド添加効果を明らかにした。本章では、第3章で構築した定量的な力学モデルに基づいて、材料間の親和性を利用して、セルロース繊維強化ポリプロピレン(Cellulose-FRPP)にポリアミド11(PA11)やポリアミド12(PA12)を適量分散させた。無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAHPP)と併用することで、曲げ強さと衝撃強さを同時に向上させることができた。Cellulose-FRTPの曲げ強さや曲げ弾性率は界面特性だけではなく、成形品スキン層の繊維配向にも影響を受けやすいことが分かった。また、第3章の力学モデルをCellulose-FRTPに適用できるように修正した。修正モデルによる計算値と実測値はほぼ比率の関係にあり、相関係数は1に近い値を示した。さらに、Cellulose-FRTPの γ_i を定量化する力学モデルを確立し、IFSSと熱流量曲線で解析した固化温度(T_{solid})を用いて、 γ_i を定量化した。定量化した結果から、PAの添加により γ_i は低下する傾向を示した。第3相であるPAの存在はMAHPPの濡れ性改善効果も妨害した。一方、PP/CLF/MAHPPの曲げ強さが大幅に向上されたのに対して a_{IN} がほとんど変化しなかった。この結果に対して、PP/PA/CLF/MAHPPの a_{IN} と曲げ強さが同時向上された。これは、適度な濡れ性の制御により、 a_{IN} と曲げ強さを両立することができると示唆された。

第5章では、本論文全体を通して得られた知見を総括した。

本論文では、精度の高いIFSS評価手法を確立し、界面特性とノッチ付き衝撃強さの相関関係を定量化し、Cellulose-FRTPに応用できることを実証した。これらの成果は新規FRTPを開発するための新たな材料設計の指針となりえる。

論文内容要旨 (英文)

2022 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 _____ 姜 泉



論 文 題 目 Highly versatility evaluation method of interfacial mechanical properties and development of cellulose-fiber reinforced thermoplastics

In recent years, cellulose fiber reinforced thermoplastics (Cellulose-FRTP) which composed of cellulose fibers (CLF) dispersed in a thermoplastic (TP) matrix, have gained attention for a wide range of applications, from automobiles and aircraft components to everyday products. The mechanical properties of fiber-reinforced thermoplastics (FRTP), including flexural strength and notched impact strength (a_{iN}) are influenced by fiber-matrix interface. The authors previously proposed a short beam shear test to directly evaluate interfacial shear strength (IFSS) from injection-molded parts. However, this prior approach was simplified by assuming two-dimensional fiber orientation, which does not reflect the three-dimensional orientation, such as cellulose fibers in molded parts. This discrepancy made accurate evaluation difficult and hindered the ability to predict FRTP flexural strength, a_{iN} or interfacial interaction force (γ_i) quantitatively.

This study developed a high accuracy IFSS calculation method suitable for FRTP injection molded parts containing flexible organic fibers, such as CLF. Using this method, the correlation between IFSS and a_{iN} was quantified, leading to the construction of a quantitative model for impact energy dissipation. Finally, the model was applied to Cellulose-FRTP to perform a quantitative evaluation of the interfacial interaction force γ_i .

Chapter 1 outlines the background, reviews relevant previous research, and clarifies the purpose of this study.

Chapter 2 detailed the method for calculating IFSS directly using FRTP injection-molded parts. Both two-dimensionally and three-dimensionally oriented injection-molded parts were employed. By accounting for twice and thrice fiber-matrix interface slippage during testing, the IFSS could be calculated with high accuracy.

Chapter 3 clarified the correlation between interfacial strength (IFS), IFSS, and a_{iN} . This chapter elucidated two impact energy absorption mechanisms: fiber pull-out and interface debonding. The predicted results showed good consistency with the experimental data.

Chapter 4 applied the IFSS calculation methods and a_{iN} quantitative models to Cellulose-FRTP. By blending appropriate amounts of polyamide (PA11 or PA12) and maleic anhydride-modified polypropylene (MAHPP) into cellulose fiber-reinforced polypropylene (Cellulose-FRPP), both flexural strength and a_{iN} were improved simultaneously. After slight modifications of the prediction model for a_{iN} , the impact energy absorption model can

successfully apply to Cellulose-FRTP. Moreover, by using the solidification temperature (T_{solid}) and IFSS, the γ_i was quantified. Although PA additions tended to reduce γ_i , a balanced control of wettability allowed simultaneous improvements both flexural strength and α_{IN} .

Chapter 5 summarizes the key findings and significant contributions of this dissertation.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2025 年 2 月 7 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 西岡 昭博

副査 香田 智則

副査 森 秀晴

副査 高山 哲生

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 姜 泉		
論文題目	汎用性の高い界面特性評価手法の提案とそれに基づいた新規繊維強化熱可塑性プラスチックの開発		
学位論文審査結果	合 格	論文審査年月日	2025 年 1 月 28 日～ 2025 年 2 月 7 日
論文公聴会	2025 年 2 月 7 日	場 所	工学部 2-301 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2025 年 2 月 7 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文では短繊維強化熱可塑性プラスチック (以後 SF RTP と略) の射出成形品を用いた界面せん断強さ (以後 IFSS と略) の評価手法を開発し、その結果を用いてノッチ付き衝撃強さの力学モデルを構築している。この力学モデルを基にセルロース繊維強化ポリプロピレンの強度と靱性を改善する組成を提案し、その妥当性を検証したものであり、この分野の研究として特筆すべき結果を得ている。本論文は全 5 章で論じられている。以下各章の内容を記す。

第 1 章では、セルロースや SF RTP に関する基礎事項を述べた後に成形品を用いた界面力学特性の重要性や研究目的等が述べられている。第 2 章では、SF RTP の IFSS 評価としてショートビームせん断試験 (以後 SBST と略) を 2 次元ランダム配向状態と 3 次元ランダム配向状態を想定した射出成形品を用いて実施し、得られた結果の妥当性を検証している。SBST で得られた IFSS は従来法で得られた結果よりも高精度の再現性を示した。また、SBST を実施する際には繊維配向状態を的確に把握することが肝要であることも指摘された。第 3 章では、SF RTP のノッチ付き衝撃強さに関する力学モデルを、IFSS を用いて構築し、その妥当性を検証した。ほとんどの繊維配向角の範囲で構築した繊維の引抜けによるエネルギー散逸モデルと界面はく離モデルで説明できることを示した。第 4 章ではセルロース繊維強化熱可塑性プラスチックの曲げ特性とノッチ付き衝撃強さを改善する添加剤としてポリアミド 11 およびポリアミド 12 を提案し、それらの添加効果を検証した。ポリアミドはセルロース表面に局在することで曲げ強さとノッチ付き衝撃強さの両方を改善できることを明らかにし、そのメカニズムについて界面相互作用力の観点からも考察している。本研究の成果は、SF RTP 成形品の界面力学特性に関する重要な知見を与えており、新規性、独自性が認められる。本研究を計画、遂行するための専門的知識を基に、研究背景や目的が正しく述べられている。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、設定した研究テーマに沿った論理的かつ明確な結論が述べられていた。本学位論文から得られた結果の一部は、申請者を筆頭著者とした査読付き学術論文 5 報にまとめられ、すでに掲載済みである。以上、当該専攻の審査基準に基づき総合的に判断した結果、審査員一同は合格と判断した。

研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続き

研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続きについて確認します。手続きの有無について該当する項目の□にチェックの上、手続きを要した場合は、手続きの内容を記入してください。

☐ 本論文は、研究倫理又は利益相反に係る手続きを要する研究内容を含んでいます。

内容：

☒ 本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験を公聴会終了後に主査及び副査 3 名により実施した。学位論文を中心とし、関連のある科目について口頭試問を行った。その結果、学位論文に関わる界面特性評価に関する測定原理や繊維強化熱可塑性プラスチックの力学特性に関わる専門的な知見などの基礎的事項についての的確な説明を得ることができた。その結果、博士の学位を授与されるのに十分な知識と能力を有していると確認できたことから、審査員一同は合格と判断した。