植物由来エンブラ・ポリアミド 11 の衝撃特性の評価*

西田 政弘^{*1}, 加藤 英則^{*2}

Evaluation of Impact Properties of Plant-Derived Engineering Plastic Polyamid11

Masahiro NISHIDA^{*1} and Hidenori KATO^{*1} Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 466-8555 Japan

Stress-strain curves of the polyamid11, which is one of bio-based plastics (plant-derived plastics), were measured over a wide range of strain rates from 10^{-4} s^{-1} to 10^3 s^{-1} , using a quasi-static compression testing machine and a split Hopkinson pressure bar (SHPB) method. Young's modulus and flow stress were increased with increasing strain rate, as is commonly seen in most machine materials. We confirmed the effects of water absorption and temperature from 5 °C to 65 °C on flow stress. The specimens were soaked in distilled water at 35°C. After 30 days, water absorption in the specimens did not increase much and the percentage of water absorption was 1% of their weight. The flow stress was decreased with increasing water absorption. Young's modulus and flow stress were decreased with increasing temperature, as is commonly seen in most engineering plastics.

Key Words : Impact Strengths, Strain Rate, Water Absorption, Temperature, Split Hopkinson Pressure Bar, Plant-Derived Plastic

1. 緒 言

近年, カーボンニュートラルや石油資源の保護といった「持続可能な開発」という観点から, 再生可能な有機資源であるバイオマス資源が注目されるようになった. それに伴い, 世界中で年間 1 億トン以上生産されているプラスチックについても植物などを原料とするバイオマスプラスチックの研究・開発が進められている. また, バイオマスプラスチックの機械的特性の改善を目指し, 天然繊維による複合材料化やバイオマスプラスチック同士によるポリマーブレンド化, ポリマーアロイ化といった試みも行われている^{(1)~(3)}.

本研究では, 今後, ポリマーブレンドやポリマーアロイの構成材料としての用途も期待されるバイオマスプラスチックのポリアミド 11 に注目し, その基礎データ, 特に衝撃特性を評価することを目的としてホプキンソン棒法による衝撃圧縮試験を行い, ひずみ速度の影響を調べた. また, プラスチックの中には吸水や温度が機械的特性に大きく影響する場合があるため, それらが衝撃特性に与える影響についても確認した.

2. 実験方法

2・1 測定試料

本研究では, 結晶性プラスチックのポリアミド 11 (アルケマ社製, Rilsan BMN O TLD, 射出用グレード, 密度 $1.03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) を用いた. ポリアミド 11 は, ヒマの種子から抽出されたひまし油から作られており, ヒマが非可食植物であることに特長がある. 試験片は準静的試験では直径 7 mm, 厚さ 12 mm, 動的試験法であ

* 原稿受付 2010 年 10 月 25 日

^{*1} 正員, 名古屋工業大学 大学院 工学研究科 (〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町)^{*2} 名古屋工業大学 大学院 工学研究科

E-mail: nishida.masahiro@nitech.ac.jp

るホプキンソン棒法では直径 15 mm、厚さ 5 mm の円柱形とし、機械加工により作成した。機械加工後の試験片圧縮面には研磨紙 800 番まで研磨を施した。試験片のサイズは、予備実験として、曲げ試験、アイゾット衝撃試験を行った結果を参考に決定した。吸水を行う際には、小型恒温槽（タイテック社、ETB）を用いて $35 \pm 5^\circ\text{C}$ に保った蒸留水（和光純薬工業）に試験片を浸漬させた。図 1 に吸水履歴を示す。約 30 日で吸水の増加割合が低下し、飽和吸水量は 1% 程度であり、ナイロン 6、ナイロン 66⁽⁴⁾ と比較して、飽和吸水量は少ない。JIS K 7171 を参考に、試験片サイズを厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80 mm、支点間距離を 64 mm とし、静的 3 点曲げ試験（変形速度 2 mm/min）を行ったところ、図 2 のような曲げ応力—曲げひずみ曲線を得た。5 回の実験で、曲げ弾性係数の平均値は 1.3 GPa、標準偏差は 0.08 GPa、最大曲げ応力の平均値は 56 MPa、標準偏差は 1.3 MPa であった。さらに、試験片サイズを、長さ 63.5 mm、幅 6.0 mm、厚さ 12.7 mm の A ノッチ付きで、ひょう量を 10 kg・cm としてアイゾット衝撃試験を行ったところ、5 回の実験で、アイゾット衝撃値の平均は 6.1 kJ/m²、標準偏差は 0.5 kJ/m² となった。

Fig. 1 Water absorption history

Fig. 2 Bending stress—bending strain curve at 2 mm/min

2・2 実験装置

準静的圧縮試験には万能試験機（エー・アンド・デイ社製）を用い、動的圧縮試験には図 3 に示すスプリットホプキンソン棒法を用いた。試験片の温度管理はシリコンラバーヒーターを用いて間接的に行った。入出力棒に用いたアルミニウム合金（A2024）の物性値を表 1 に示す。

Fig. 3 Experimental system of SHPB method

Table 1 Properties of input bar and output bar

Material	Density	Velocity of bar wave c_0	Young's modulus E
A2024	2.77×10^3 [kg/m ³]	5150 [m/s]	73.6 [GPa]

ホプキンソン棒法では、試験片を入力棒と出力棒の間にはさみ、入力棒の他端に衝撃棒を衝突させる。このとき発生するひずみパルス波を入出力棒に貼付したひずみゲージにより測定し、それを以下の式⁽⁵⁾に代入することによって試験片に生じる公称ひずみ、ひずみ速度、公称応力を得る。ここで、 $\varepsilon(t)$ は公称ひずみ、 $\dot{\varepsilon}(t)$ はひずみ速度、 $\sigma(t)$ は公称応力、 $\varepsilon_i(t)$ は入射ひずみ、 $\varepsilon_t(t)$ は透過ひずみ、 c_0 は入出力棒の棒波速度、 l_s は試験片長さ、 A は入出力棒断面積、 A_s は試験片断面積、 E は入出力棒のヤング率である。ひずみ速度は、ひずみ—ひずみ速度線図の平均値から求めた⁽⁵⁾。

$$\varepsilon(t) = \int_0^t [\varepsilon_i(t') - \varepsilon_i(t)] dt' \quad (1)$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{2c_0}{l_s} [\varepsilon_i(t) - \varepsilon_i(t)] \quad (2)$$

$$\sigma(t) = \frac{AE}{A_s} \varepsilon_i(t) \quad (3)$$

3. 実験結果

3・1 ひずみ速度と吸水の影響

図4に実験により得られた公称応力—公称ひずみ曲線を示す. このように動的圧縮試験により得られた結果と準静的圧縮試験による結果では, 公称応力—公称ひずみの形状が大きく異なっており, 縦弾性係数および流動応力には強いひずみ速度依存性があることがわかる. また, 図5に示すように, 吸水によって流動応力が低下した. これは, 吸水により水分子が水素結合を切断した⁽⁶⁾ためと思われるが, 詳細は今後調べる必要がある. 図6は, 試験片温度 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ での 10% ひずみ時流動応力とひずみ速度の関係を表したものである. この材料は弾性限界付近で最大値など応力—ひずみ線図に明確な変化がみられなかったため, 10% ひずみ時の流動応力を, 流動応力の指標とした. 吸水の有無に関わらず, ひずみ速度の増加に伴い, 10% ひずみ時流動応力が増加した. しかし, そのひずみ速度依存性は吸水の有無で異なった. これは, 吸水により, ミクロ構造が変化したためと思われるが, 詳細はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) や動的粘弾性分析装置

Fig. 4 Comparison of stress-strain curves between no absorption and water absorption

Fig. 5 Relationship between 10% flow stress and strain rate

Fig. 6 Relationship between 10% flow stress and strain rate

Fig. 7 DSC curve of polyamide11

(DMA) による測定が必要であり、今後の課題である。ひずみ速度依存性は他のエンジニアリングプラスチックと同程度であり、例えば、吸水・吸湿のないナイロン101の室温におけるひずみ速度依存性⁷⁾に比べ、本研究で用いた材料の方が、1.5倍程度大きいひずみ速度依存性である。

また、本実験におけるひずみ速度と10%ひずみ時流動応力の関係を示す実験式を、低ひずみ速度域を線形近似し、さらにRee-Eyringの理論による式⁸⁾を足し合わせることで高ひずみ速度域にも対応させることで表した。

$$\text{吸水なし} \quad \sigma_{0.1} = 3.22 \times \log \dot{\varepsilon} + 61.1 + 11.7 \times \sinh^{-1} (3.90 \times 10^{-3} \times \dot{\varepsilon}) \quad (4)$$

$$\text{吸水あり} \quad \sigma_{0.1} = 2.23 \times \log \dot{\varepsilon} + 43.9 + 8.3 \times \sinh^{-1} (1.60 \times 10^{-2} \times \dot{\varepsilon}) \quad (5)$$

3・2 試験片温度の影響

3・2・1 示差走査熱量測定

衝撃特性に与える試験片温度の影響を考察するうえで、まず示差走査熱量測定(DSC)を用い、高分子材料特有のガラス転移温度や融点などを測定した。図7にポリアミド11のDSC測定結果を示す。DSC曲線には2つの吸熱ピークが見られ、低温側のピークはガラス転移によるもの、高温側のピークは融解によるものと考えられる。そこで、低温側のピークが始まる直前とピークの平均温度をガラス転移温度、高温側のピークの温度を融点とすると、それぞれ39℃、191℃であった。ここで、ガラス転移温度は、図7中に示すように、昇温過程に二本の延長線を引き、延長線間の二等分線とDSC曲線の交点から求めた⁹⁾。

Fig. 8 Stress-strain curves at high strain rate

Fig. 9 Stress-strain curves at low strain rate

Fig. 10 Relationship between 10% flow stress or Young's modulus and specimen's temperatures in dynamic compression

Fig. 11 Relationship between 10% flow stress and strain rate in several specimen's temperature

3・2・2 圧縮試験

試験片温度を、ガラス転移温度の上下、それぞれ2点の5°C、24°C、45°C、65°Cに設定し実験を行った。各温度での応力-ひずみ曲線を図8図9に示す。温度の上昇に伴い、流動応力、ヤング率は低下した。高ひずみ速度域における各温度での10%ひずみ時流動応力とヤング率の関係を図10に示す。10%ひずみ時流動応力とヤング率は温度の増加に伴い、ほぼ一定の割合で低下し、ガラス転移温度付近でも傾向に大きな変化は見られなかった。この物理的な意味は不明で、動的粘弾性分析装置 (DMA) による測定が必要である。なお、荷重たわみ温度 (Heat Deflection Temperature) は、カタログ値で0.45MPaの時で138°Cであり、今回の設定温度よりかなり高い。

図11には各温度での10%ひずみ時流動応力とひずみ速度の関係を示した。これから、どの温度においても流動応力にはひずみ速度依存性がみられ、その依存性はほぼ同じであった。温度とともに変化する現象は、他のエンジニアリングプラスチックと同様であったが、例えば、ポリメチルメタクリレート (PMMA) の報告⁽¹⁰⁾より若干小さい依存性であった。

4. 結 語

本研究では、万能試験機による準静的圧縮試験とスプリットホプキンソン棒法による動的圧縮試験の結果から、植物由来のプラスチックであるポリアミド11の衝撃特性に与えるひずみ速度、吸水、試験片温度の影響を詳しく調べた。ポリアミド11の縦弾性係数や流動応力はひずみ速度の増加とともに増加し、そのひずみ速度依存性を式として示した。また、試験片を吸水させると流動応力が低下し、流動応力に対するひずみ速度依存性は変化した。試験片温度が上昇すると、流動応力や縦弾性係数は低下した。

謝 辞

本研究を遂行するに際し、試料を提供して頂いた、アルケマ株式会社 宮保 淳氏、土肥 康治氏、松野 真也氏に感謝致します。

文 献

- (1) 猪俣勲, “バイオマスプラスチックをめぐる最近の動向”, 繊維と工業, Vol.64, No.11, (2008), pp. 371-376.
- (2) 早田祐介, 野田明夫, “変性ポリカーボネートによるポリカーボネート/ポリ乳酸ブレンドの機能性向上”, 成形加工シンポジウム'06, (2006), pp. 275-276
- (3) 加藤真理子, 坂本浩規, 川口隆文, 川崎真一, 西村寛之, “相溶化技術を利用した植物由来樹脂(ポリ乳酸)の性能改善”, 成形加工シンポジウム'06, (2006), pp. 279-280
- (4) 高分子学会編, 高分子材料便覧, コロナ社, (1973), p.122
- (5) Nakai, K. and Yokoyama, T., “Strain Rate Dependence of Compressive Stress-Strain Loops of Several Polymers, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering”, Vol. 2, No. 4 (2008), pp. 557-566.
- (6) Puffer, R. and Sebenda, J., “On The Structure and Properties of Polyamides XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides”, Journal of Polymer Science Part C, Vol. 16 (1967), p. 79-93.
- (7) Farrokh, B. and Khan, A. S., “A Strain Rate Dependent Yield Criterion for Isotropic Polymers: Low to High Rates of Loading”, European Journal of Mechanics A/Solid, Vol. 29, No. 2 (2010), p. 274-282.
- (8) 綾哲也, 中山登史男, “高分子材料の降伏応力に及ぼすひずみ速度の影響”, 塑性と加工 (日本塑性加工学会誌) Vol. 40, No. 461, (1996), pp. 596-600.
- (9) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善, (1998), pp. 142-143.
- (10) Bauwens-Crowet, C., “The Compression Yield Behaviour of Polymethyl Methacrylate Over a Wide Range of Temperatures and Strain-rates” Journal of Materials Science, Vol. 8, No. 7 (1973), pp. 968-979.