

氏 名	お の よ し き 尾 野 凱 生
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 乙 第 43 号
学位授与の日付	平 成 8 年 7 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	短繊維強化ゴム複合体の製造中に生じる繊維の変形とメカノケミカル作用に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 小 西 孝 教 授 石 田 信 伍 教 授 自 念 榮 一

論 文 内 容 の 要 旨

汎用ゴム材料をマトリックスゴムとし、これに補強材である短繊維を充填した短繊維強化複合ゴムは、ゴムの柔軟性と短繊維の強度を併せ持つ複合効果に基づき、この複合体に高強度で高弾性率等の機械的性質の向上、経済性そして環境保全など数々の利点を付与させることからその重要性がますます増加している。本研究は、アスベスト代替複合材料の開発を目的として出発し、マトリックスゴムであるアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) とフィブリル構造を有する天然および合成繊維の短繊維を強力なせん断力をもつバンバリーミキサーによって混練し作製した短繊維強化ゴム複合体が、優れた機械的性質を示すことを明らかにし、この原因である混練による繊維のメカノケミカル反応の検討とともに繊維とマトリックスゴム間の相互作用を究明した一連の研究結果をまとめたものである。

第 1 章の序論に続いて第 2 章は、アスベストの代替繊維として有望な各種のアラミド短繊維を補強材として取り上げ、とくにケブラー短繊維とカルボキシル化アクリロニトリルブタジエンゴム (c-NBR) をバンバリーミキサーで混練作製した複合体の機械的性質について調べた。また、この中でとくに強度と弾性率に優れたケブラー短繊維を表面未処理のまま NBR および c-NBR に充てんし、混練によって作製したゴム複合体中におけるケブラー繊維のフィブリル化状態が、複合化に及ぼす補強効果や相違について検討を行った。

第 3 章は表面未処理のケブラー #29 短繊維を補強材として、これと極性ならびに非極性のマトリックスゴム、そしてニトリル含有量の異なる NBR との各種複合体を混練によって作製し、それらの複合体における機械的性質や繊維ゴムの相互作用に関する研究結果について述べた。

第 4 章においては、絹短繊維強化ゴム複合体の作製方法とその機械的性質に関する研究の結果について述べた。

第 5 章はセルロース系天然繊維であるラミーおよびリネンの麻短繊維を取り上げ、マトリックスゴムである c-NBR との混練による麻短繊維強化ゴム複合体におよぼす補強効果について調べた。

第 6 章は NBR や c-NBR のマトリックスゴムに短繊維を配合して混練を行ったときに生じる短繊維の特性変化ならびにメカノケミカル反応を究明するためのモデル実験として、麻短繊維を取り上げ、振動ボールミル摩砕麻繊維の基本的特性について調べた。

第 7 章は非晶質ラミーセルロースの結晶化挙動に関する研究結果について述べた。

以上のようにこの研究では、フィブリル構造を持つアラミド、絹そして麻短繊維を表面未処理のまま極性基を有するマトリックスゴムと混練によって複合化した結果、繊維の中でとくにケブラー #29 繊維、シナサク蚕繊維そしてラミー繊維の複合体が高強度、高弾性率の短繊維強化ゴム複合体として開発すること

ができた。これらの短繊維強化ゴム複合体は、補強材が混練によってメカノケミカル反応を生じて容易にフィブリル化することを利用したもので、そのため補強材である繊維の煩雑な表面処理や特別なゴム加工機が不必要であるにもかかわらず、優れた機械的性質を保有していることが特徴である。また、これらの短繊維強化ゴム複合体の開発は、アスベスト代替製品として利用が可能であるとともに、補強材として充てんする繊維については、製糸や製織時に発生する屑糸が有効利用でき、資源の再利用など環境問題の解決にも貢献できるものと考えられる。

本研究の主になる学術論文

1. 尾野凱生 谷垣輝之 山口幸一 谷野吉称 橋詰源蔵、“混練によるフィブリル化ケブラー繊維が及ぼすアクリロニトリルブタジエンゴム複合体の補強効果”、高分子論文集、46(7)、pp. 389-396 (1989)。
2. 尾野凱生 谷垣輝之 山口幸一 谷野吉称 橋詰源蔵、“絹短繊維／アクリロニトリルブタジエンゴム複合体の補強に及ぼす混練効果”、高分子論文集、48(12)、pp. 803-810 (1991)。
3. 尾野凱生 谷垣輝之 谷野吉称 土橋正三郎 橋詰源蔵、“麻短繊維／カルボキシル化アクリロニトリルブタジエンゴム複合体の補強に及ぼす混練効果”、高分子論文集、51(8)、pp. 530-539 (1994)。
4. 尾野凱生 網田佳代子 橋詰源蔵 石田信伍 小西 孝、“麻短繊維のボールミル摩砕による特性変化”、高分子論文集、52(5)、pp. 305-314 (1995)。

実験に関連した学術論文

5. 若松 盈 竹内信行 永井裕樹 尾野凱生 石田信伍、“銅釉の色調に及ぼす炉内雰囲気の影響—赤色化のための雰囲気条件—”、窯業協会誌、94(4)、387-92 (1986)。
6. 尾野凱生 石田信伍 林 雅彦 竹内信行 若松 盈、“ドロマイトを含むコンクリートの劣化に及ぼす塩化ナトリウムの影響”、窯業協会誌、95(7)、746-48 (1987)。
7. S. Imamura, T. Yoshie and Y. Ono, “Effect of Samarium on the Thermal Stability and Activity of the Mn/Ag Catalyst in the Oxidation of CO”, Journal of Catalysis, 115, 258-264 (1989)。
8. 尾野凱生 網田佳代子 橋詰源蔵 金治幸雄、“二水セッコウの高圧 DTA 曲線におよぼす添加物（媒晶剤）の影響”、日本化学会誌（化学と工業化学）、11、p.1238-1243 (1990)。

論文審査の結果の要旨

申請者は昭和44年本学繊維学部大学院修士課程を修了し、兵庫県立繊維工業指導所に入所し現在兵庫県立工業技術センターの開発部長として在籍している。兵庫県の主要産業であるパッキングゴム研究中に公害材料として使用を禁止されたアスベストフィラーの代替品の開発が急遽必要となった。その後、およそ8年にわたる代替品の開発に関する論文をまとめたものである。

代替品の有力材料としてパラアミド繊維が最初に採用された。ケブラー#29短繊維は他のアラミド短繊維と比べて、その複合体の機械的性質を飛躍的に向上させることに成功した。このメカニズムは強力なせん断力を持つ混練機によってケブラー#29短繊維にメカノケミカル反応が生じることであり、容易にフィブリル化し比表面積を増して表面活性となり、繊維とマトリックスゴムとの間で相互作用が生じることを立証した。

また、ケブラー#29短繊維と極性ゴムである c-NBR やクロロブレン (CR) の複合体は、非極性ゴムである天然ゴム (NR) やエチレンプロピレンゴム (EPDM) の複合体と比べて機械的性質が大幅に向上することや、また NBR のニトリル含有量の増加とともに複合体の機械的性質やポリマーゲル分も増大することが認められ、混練によってフィブリル化したケブラー#29短繊維がマトリックスゴムのニトリル基や塩基などの極性基と相互作用が生じ、ニトリル含有量が多いほどその相互作用が大きくなることを立証した。

一方、環境問題を考慮に入れた補強材として表面未処理のシナサク蚕繊維とマトリックスゴムである

c-NBR との複合体について、その機械的性質および短繊維の補強効果について調べ、シナサク蚕短繊維複合体は、低伸度で高強度、高弾性率となり優れた補強効果が得られることを証明した。シナサク蚕は切断、解繊されてフィブリル化し表面活性となり c-NBR とのメカノケミカル反応に基づく相互作用が生じたためであることを確認した。

バンバリーミキサーを用いて混練して作製したラミー短繊維強化ゴム複合体も補強効果に優れていることを見出した。これは、ラミー短繊維が混練中にメカノケミカル反応を生じてフィブリル化するとともに繊維表面も表面活性となり、繊維表面の水酸基、ゴム分子鎖中のカルボキシル基やニトリル基との間で相互作用が生じていることを立証した。

メカノケミカル反応機構を調べるために、リネン短繊維を用い空気やアルゴン雰囲気でラジカル補足剤であるトルエンを添加して摩砕した。これらの繊維の非晶質に至るときの繊維の形状、比表面積および重合度の変化を調べるとともに表面活性度の変化についても検討を加えた。その結果、これらの繊維はいずれも摩砕時に機械的エネルギーによってフィブリル化し比表面積を増加させることがわかった。また、摩砕繊維の湿潤熱測定から求めた表面活性度は、摩砕時間とともに増加するが、その大きさは摩砕雰囲気の相違によって異なり、(空気雰囲気>アルゴン雰囲気>空気雰囲気でトルエン添加)の順で小さくなり、トルエン添加によって摩砕時のメカノケミカル反応を抑制できることを見いだした。