

氏名	むはまど ぬる あずみ びん のるでいん MOHD NUR AZMI BIN NORDIN
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第675号
学位授与年月日	平成27年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程) システム設計工学系専攻
学位論文題目	Fatigue Fracture Properties of Nanoclay and Wood Plastic Composites
論文審査委員	主査 山口大学 教授 合田 公一 山口大学 教授 藤田 正則 山口大学 教授 陳 献 山口大学 准教授 大木 順司 山口大学 准教授 野田 淳二 伊藤 弘和

【学位論文内容の要旨】

Composite materials have become an appropriate alternative medium that can be used instead of the conventional single material in many industries. These are applied as the primary structural material for many sport's equipments-tennis racket, golf shaft, bicycle frame and kayaks, as well as for automotives and architecture applications. This is because composite materials offer wide range of advantageous such as high durability, light weight, high stiffness and low maintenance. Moreover, the composite properties can be directed to the desired properties that suit the application by selecting two or more appropriate constituents. This benefit matches to the manufacturers who desire the reduced production cost besides excellent properties of the materials, and in particular reduction of the environmental impact. These days, the environmental aspect turns to a global concern that needs to be considered in most applications. The usage of petroleum-derived materials that is commonly difficult to recycle affects the environment. Moreover, less energy efficiency due to the usage of single conventional materials causes more wastage and also results in an environmental problem. Taking an advantage from the composite materials processing method, the environmentally friendly composite materials, or known as *green composites* can be produced, for example, by combining bio-based fillers with a biodegradable resin or minimizing the use of petroleum-derived materials such as polymer by incorporating the natural-based reinforcements into the polymeric matrix. In this study, two types of reinforcement agent were incorporated into the polymer matrix to form a composites; nanoclays and wood fibers.

The study on nanoclay nanocomposites gains many attentions due to its advantages of cost-savings and excellent properties. However, clay particles tend to agglomerate due to the poor reactivity among the clays or with the matrix. The agglomeration of clays caused the change in the structure of nanocomposites and affects the properties of the composites. Therefore, it is important to analyze the morphology of the fracture surface to obtain a

clear picture of the fracture behavior of nanocomposites regarding to the formation of agglomerates or clusters. The dispersion of clays in polymer commonly tends to become partially exfoliated and intercalated clusters, where the clays are homogeneously distributed. The distribution states are able to be verified through a X-ray Diffraction (XRD) method analysis or with high resolution observation by using transmission electron micrographic (TEM). Consequently, the evaluation on dispersion order of nanoclay particles commonly has been done through a qualitative analysis. The qualitative analysis is commonly used to give an *average* feature of cross-sectional structure or fracture surface of the materials. In other words, although it is recognized as a general interpretation, it sometimes misses some hidden information. Thus, this study was conducted to introduce quantitative analysis of nanoclay agglomerates for use with observation of fatigue-fractured nanoclay-filled epoxy resin matrix composites, and to clarify nanoclay agglomerates' size and dispersion states. For this purpose, different amounts of nanoclays were incorporated into the resin through the conventional mechanical and ultrasonic processes. Analyses were conducted using EPMA at arbitrary and crack initiation areas on the fatigue-fractured surface. Finally, we examined the affinity between the results obtained from quantitative analysis and fatigue tests.

On the other hand, wood fibers was used in this study as the reinforcement constituent of polypropylene (PP) matrix to form natural-based composites, or so called as *green composites*. Although there are many natural based resources available, wood fibers are compatible as a filler of *green composites* because of its ease of availability and low production cost. Single wood materials have been used in many products such as household articles, furniture and other interior items for centuries. However, the single wood or ply-wood material can be replaced with the wood fibers filled composite materials, which are much lighter and less cost, named wood-plastic composites (WPCs). As a kind of *green composites*, the WPCs brings a new sight in wood-based application, i.e. high durability and excellent mechanical properties such as high tensile strength and stiffness. In spite of that, due to the incompatibility of wood surface structure with the polymer matrix, it might be difficult to obtain the maximum performances of compounded wood fibers composite materials - similar difficulties are posed by other natural based fibers in producing *green composites*. Thus, by using WPCs as the material of subject, this study aims at understanding the fatigue behavior of wood flour filled polypropylene matrix composite materials and its relation to the morphology of the fatigue fracture surface. For this purpose, first, the compatibility of wood fibers with the hydrophobic PP matrix was characterized by clarifying the effect of weight fractions of the coupling agent (maleic anhydride polypropylene, MAPP) on the tensile and fatigue properties. Next, the influences of wood fibers weight fraction and the degree of wood fiber dispersion on WPCs fatigue life were clarified, and finally discussed about the fatigue fracture surface inherent in the WPCs.

【論文審査結果の要旨】

今日、金属材料や高分子材料を単体で使う代わりに、粒子や短繊維を樹脂に混入した粒子分散型複合材料が様々な産業分野で使用されている。この流れは、カーボンナノチューブやナノクレイなど、粒子サイズをナノオーダーに変えた研究分野に発展しており、さらに最近では木粉や天然繊維のような天然素材を強化材として適用する分野も現われている。粒子サイズをナノ化した複合材料の問題点として、分散が母相中で均

一にならず、一方でナノ粒子の凝集がしばしば起こり、機械的性質を低下させる。凝集体周辺では応力集中が起こり、たとえ低応力であっても繰り返して負荷されると材料内の亀裂発生の原因になるため、静的試験のみならず疲労試験によって分散効果を確認する必要がある。一方、Wood plastic composites（以下、WPCと記す）と呼ばれる木粉複合材料はデッキ材やベンチなど住宅資材に使用されてきたが、近年、木粉の微細化や均一分散に優れるようになり、種々の産業分野への応用展開が期待されている。この材料を構造材として広く使用するためには疲労寿命などの基礎物性を抑えておく必要があるが、現在までWPCの疲労研究はほとんどなされていない。

以上の背景を踏まえ、本研究はナノクレイ及びWPCの疲労破壊特性の解明を目的としている。まず、ナノクレイ系複合材料の疲労試験を行ない、その疲労破面の特徴を明らかにするとともに、定量化によって疲労寿命との相関性を論じている。続いてWPCの疲労試験を行い、木粉/樹脂間の界面接着を制御することにより、疲労寿命に及ぼす影響を明らかにしている。またWPC固有の疲労損傷・破壊プロセスを新たに解明している。

内容は、まず緒言（第1章）で本研究の必要性を述べた上で、以下のように要約されている。

1. ナノクレイ/熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂）複合材料を作製し、電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用い、疲労亀裂がナノクレイの凝集体から発生・進展することを確認している。試験片の任意断面におけるEPMA分析結果とも比較し、亀裂は試験片全体のうち比較的大きな凝集体に起因して発生・進展することを突き止めている。また最近接粒子解析を用い、疲労寿命に及ぼす凝集体群の影響について考察を追加している。（第2章）。

2. 木粉/熱可塑性樹脂（ポリプロピレン）複合材料の疲労寿命に及ぼす製造プロセスの影響を明らかにしている。その結果、相溶化剤（無水マレイン酸変性ポリプロピレン）を木粉粉碎時に同時に添加する新たな手法は、従来の製造手法に比べて疲労寿命が改善されることを見出している。この手法に従うと、相溶化剤の添加量の増大とともに疲労寿命が向上することも明らかにしている（第3章）。

3. 木粉/熱可塑性樹脂（ポリプロピレン）複合材料の疲労損傷・破壊の特徴を明らかにしている。通常、疲労損傷は亀裂の発生に起因するが、この材料は樹脂のクレーズ（白化）が疲労損傷に対応することを新たに見出している。巨視的には亀裂の生成は見られず、クレーズによるフィブリルが疲労過程で現われ、その進展によって最終的に材料が疲労破壊を引き起こすことを明らかにしている。（第4章）。

4. 以上の総括を行なっている（第5章）。

以上のように、本研究はナノクレイおよび木粉を強化材とする複合材料の疲労破壊の特徴を新たに見出すことに成功している。前者では分散性に不具合のある粒子分散型複合材料を対象に、その疲労破壊の原因を明らかにしている。また後者では分散性がよく、しかも界面接着力の高い粒子分散型複合材料を対象に、その疲労破壊プロセスを明らかにしている。当該材料の実用化が進む中、今後、その疲労研究が盛んに行われると予想され、本結果はその先駆けとして当該分野の発展に大きく貢献できるものと判断される。

本審査会では、予備審査会で指摘された不十分な箇所の訂正、追加を行うとともに、質問事項に対する回答があった。また、公聴会における主要な質問内容は、SN線図における疲労寿命のばらつきの意味と評価方法、最近接関数（nearest neighbor function）の物理的意味、当該材料の実用化などであったが、いずれの質問に対しても的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、発展性、工学的価値に優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。論文内容及び本審査会、公聴会での質問に対する応答などから総合的に判断し、最終試験を合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は以下のとおりである。

※査読付き論文（1編）

1. M. N. A. Nordin, Y. Matsuda, K. Tokuno and K. Goda, Electron Probe Microanalyzer Evaluation of Fatigue Fracture Surface of Nanoclay-Epoxy Composite Materials, Journal of Failure Analysis and Prevention, Vol. 15, (2015) pp. 445-456

※査読のある国際会議の会議録（4編）

1. Y. Matsuda, K. Tokuno, A. Nordin, K. Goda and J. Noda, Influence of nanoclay agglomerates on tensile and fatigue properties of nanoclay/epoxy matrix composites, The 8th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-8) CD 配布, 6pages, 2012.10 発行 (Kuala Lumpur, Malaysia)

2. Mohd Nur Azmi bin Nordin, Yuki Matsuda and Koichi Goda, Quantitative evaluation of agglomerate effect on the tensile and fatigue properties of clay/epoxy composite material, 9th International Conference on Fracture & Strength of Solids (FEOFS 2013) USB 配布, 8pages, 2013.6 発行 (Jeju, Korea)

3. A. Nordin, Y. Matsuda, Y. Nitta and K. Goda and H. Ito, Fatigue properties of a wood flour/polypropylene composite material, 11th International Conference on Ecomaterials (ICEM-11) USB 配布, pp.49-54, T-16, 2013.11 発行 (Hanoi, Vietnam)

4. M.N.A. Nordin, Y. Makino, K. Goda and H. Ito, Fatigue behavior of wood filled polypropylene composite materials, 20th International Conference on Composite Materials (ICCM-20) USB 配布, 9pages, 2015.7 発行 (Copenhagen, Denmark)