

ポリプロピレン (PP) の形態が無水マレイン酸変性PPを含むCNF複合材料の物性に及ぼす影響

化学材料科

浜松工業技術支援センター 材料科

静岡大学農学部

芝浦機械株式会社

菅野尚子 小泉雄輔

木野浩成

青木憲治

安倍賢次 岡本暢彦 横尾大輔 渡邊隆弘

Influence of polypropylene type on mechanical properties of CNF composites containing maleic anhydride-grafted polypropylene

KANNO Naoko, KOIZUMI Yusuke, KINO Hironari, AOKI Kenji, ANBAI Kenji, OKAMOTO Nobuhiro, YOKOO Daisuke and WATANABE Takahiro

In this paper, the authors evaluated the mechanical properties of test samples, namely, polypropylene/cellulose nanofiber composites (PP/CNF composites) containing maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP). It was found that there were some differences between the mechanical properties of the block-type PP composites and the homo-type PP composites. We considered the reasons for this result by conducting microscopic observation and infrared microscopic image analysis, focusing on the interaction between MAPP, CNF and PP.

Keywords : homo-type PP, block-type PP, dispersibility, mechanical properties, cellulose nanofiber (CNF)

著者らは、無水マレイン酸変性PP (MAPP) を含むポリプロピレン/セルロースナノファイバー (PP/CNF) 複合材料の力学的特性を評価した。PPとしてブロックPPとホモPPを適用した複合材料の力学的特性にはいくつかの異なる点があることが見出された。我々は、本結果の理由について、顕微鏡観察や赤外分光イメージング測定により、MAPP、CNF及びPPの相互関係に着目し考察を行った。

キーワード : ホモPP、ブロックPP、分散性、力学的特性、セルロースナノファイバー (CNF)

1 はじめに

高濃度のセルロースナノファイバー (CNF) を含むマスターバッチ (MB) を用いたポリプロピレン (PP) /CNF複合材料の試作と評価において、ブロックPPを用いたこれまでの取組¹⁾では、成形体の外観不良の改善及び低いCNF濃度での物性向上が課題であった。また、外観不良の原因である茶色斑点は、「CNF+無水マレイン酸変性PP (MAPP) 関連反応物+MAPP未反応物」の集合体であることを明らかにした。ところでブロックPPは、相分離構造がホモPPの海の中に共重合体の島が分散した海島構造になっており、この島がCNFやMAPPの導入に影響を及ぼしている可能性も考えられる。そこで我々は、ブロックPPと島が存在しない単一重合体であるホモPPをCNF複合材料に適用し、試作評価試験を行い、それぞれの物性を比較したところ、新たな知見を得たので報告

する。

2 方法

2.1 試料の調製

MB (静岡大学農学部・富士工業技術支援センター製、CNF濃度50%、MAPP含有) を各PP (株) プライムポリマー製J707Gブロック、同J107Gホモ) と溶融混練し、CNF濃度30%とした。次に同じPPと溶融混練し、CNF濃度20%、10%、5%及び1%のCNF複合材料 (ブロックPP及びホモPP) を作製した。混練はいずれも二軸押出混練機 (芝浦機械(株)製TEM-26S-12/2V) を用い、試験条件 : スクリュー径 ϕ 26mm、スクリュー回転数200rpm、L/D=48、バレル内温度130 $^{\circ}$ C \rightarrow 160 $^{\circ}$ Cにより行った。

上記複合材料は、射出成形機 (芝浦機械(株)製EC100SXII-2A、スクリュー径 ϕ 32mm) を用い、厚さ

4mmのダンベル型試験片とし、試験に供した。

2.2 試験方法

(1) 物性試験

引張特性は、精密万能試験機（株エー・アンド・デイ製テンシロンRTC-2410）を用いて、試験条件：ロードセル5kN、試験速度5mm/min、つかみ具間距離115mmにより引張試験を行った。曲げ特性は、同装置を用いて試験条件：ロードセル250N、試験速度5mm/min、支点間距離64mmにより3点曲げ試験を行った。耐衝撃性は、シャルピー衝撃試験（装置株オリエンテック製CIT-25J-CI、ハンマー容量2J、支点間距離62mm、切削ノッチ付試験片）を行った。

(2) 赤外分光イメージング測定及びCNF分散性の数値的評価

試験片の断面を調整し、ATRイメージング測定（装置PerkinElmer社製Frontier-Spotlight400、分解能 8cm^{-1} 、ピクセルサイズ $1.56\ \mu\text{m}$ 、積算回数2回/ピクセル、測定サイズ $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ ）を行った。

上記測定結果から、「 1050cm^{-1} ピーク面積（CNF）/ 1380cm^{-1} ピーク面積（PP）」を測定領域内の各ピクセルで計算した16,384点の値を用い、岡田らの方法²⁾により窓枠サイズの異なる平均化フィルタを適用してCV値（変動係数）を算出し、窓枠サイズとの関係をグラフに表した。

(3) 破断面観察

上記（1）の引張試験で破断した試験片破断面を、実体顕微鏡（Leica S8APO）で観察した。

(4) 偏光顕微鏡観察

断面試料をスライドガラス及びカバーガラスに挟み 190°C でプレスし、偏光顕微鏡（Leica DM750P）のクロスニコル法を用いて観察した。

(5) 試料中MAPP未反応物の量的比較

（2）で行った赤外分光イメージング測定の結果から、 1780cm^{-1} ピーク面積（MAPP未反応物（酸無水物））/ 1380cm^{-1} ピーク面積（PP）を算出し、イメージング画像を作成した。

(6) PP中のMAPP分散性の数値的比較

試験に用いたブロックPP及びホモPPにMAPPを10%の割合で混練した試料について、（2）と同じ方法で赤外分光イメージング測定を行った。得られた結果から 1780cm^{-1} ピーク面積（MAPP（酸無水物））/ 1380cm^{-1} ピーク面積（PP）を測定領域内の各ピクセル

で計算した16,384点の値を用い、岡田らの方法²⁾により窓枠サイズの異なる平均化フィルタを適用してCV値（変動係数）を算出し、窓枠サイズとの関係をグラフに表した。

3 結果および考察

(1) 物性試験

図1～図3に各PP（ブロックPP及びホモPP）を用いたCNF複合材料（以下、ブロックPP、ホモPPとする）の引張特性の結果を示した。引張強さ（図1）については、CNF濃度が高いほど引張強さの値が高いが、ニート材（CNF濃度0%）に対する向上率はホモPPの方が高かった。一方で、CNF濃度1%のように低いCNF濃度の場合、ブロックPPはニート材より低下した。

図2は、CNF濃度が10%と20%の引張応力-ひずみ線図である。CNFを配合すると必然的に伸びは低下するが、ブロックPP、ホモPPともに引張破断ひずみは12～19%であり、10%台を維持していた。一方、CNF濃度1%のような低濃度の引張応力-ひずみ線図（図3）においては、ホモPPはネッキング現象が

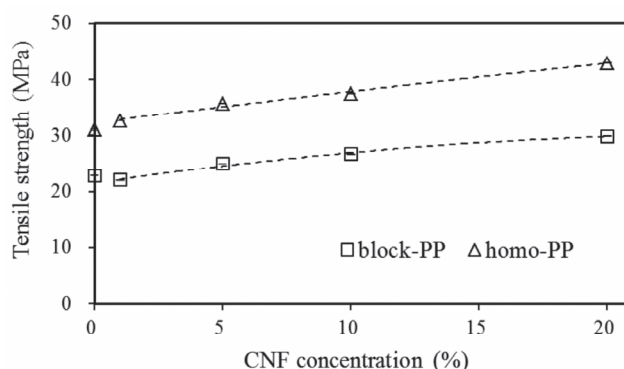


図1 試料の引張強さの比較

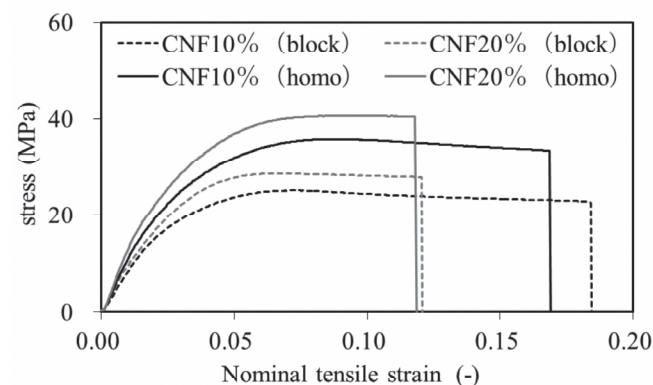


図2 試料の引張応力-ひずみ線図 (CNF濃度10%及び20%)

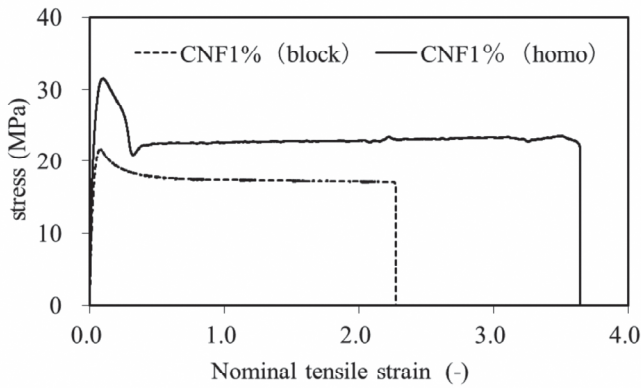


図3 試料の引張応力-ひずみ線図(CNF濃度1%)

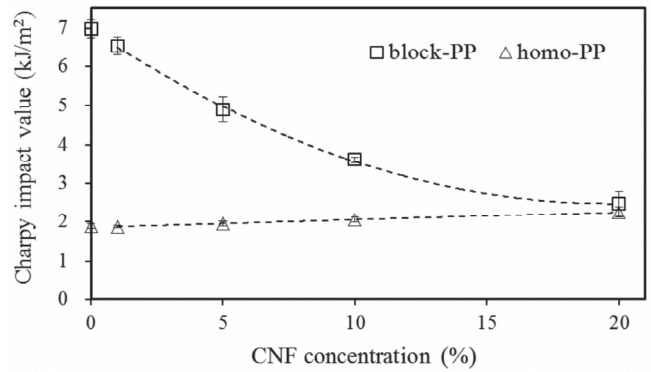


図7 試料の耐衝撃性の比較

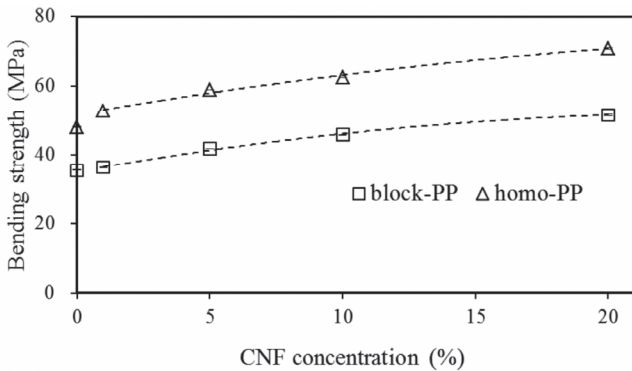


図4 試料の曲げ強さの比較

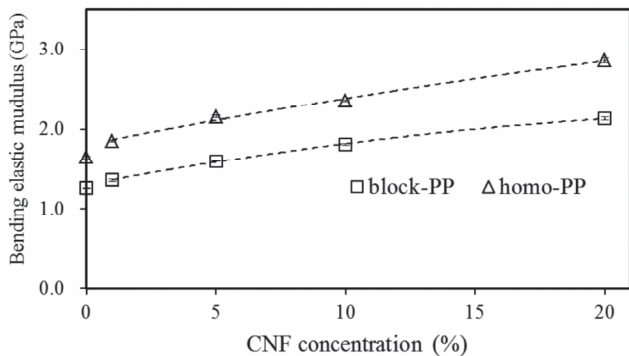


図5 試料の曲げ弾性率の比較

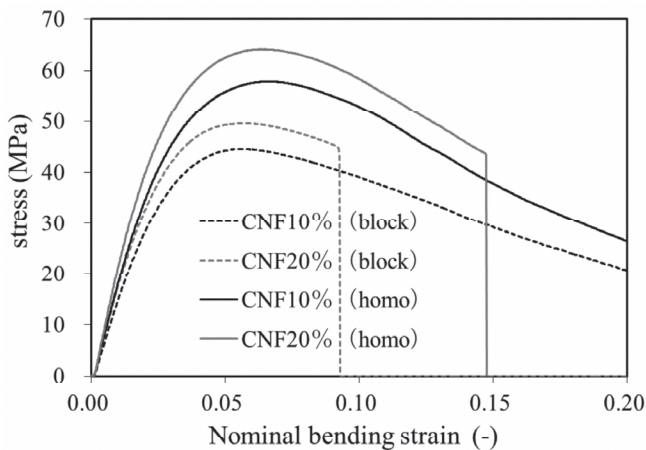


図6 試料の曲げ応力-ひずみ線図 (CNF濃度10%及び20%)

見られ靱性を示しているが、ブロックPPはネッキングすることなく引張応力が低下し、ホモPPに比べ脆いことがうかがえる。

図4～図6に曲げ特性の結果を示した。CNF濃度が高いほど曲げ強さ(図4)、曲げ弾性率(図5)は高いが、ニート材に対する物性向上率はホモPPの方が高かった。特にCNF濃度1%の場合、ホモPPではニート材に対し曲げ強さ10%、曲げ弾性率13%向上し、低いCNF濃度でも1割程度の向上がみられたが、ブロックPPでは2%、8%とホモPPより低い値に留まった。

図6は、CNF濃度が10%と20%の曲げ応力-ひずみ線図である。CNF濃度20%の曲げ破断ひずみはブロックPPで9%、ホモPPで15%であり、両曲線からホモPPの方が靱性を有していることがわかる。

図7に耐衝撃性の結果を示した。CNF配合により、ブロックPPはシャルピー衝撃値が大幅に低下し、CNF濃度20%ではニート材の3分の1に低下した。一方、ホモPPは徐々に数値が増加し、CNF濃度20%ではニート材に対し20%向上した。このように、耐衝撃性はブロックPPとホモPPで対照的な結果が得られた。

以上の結果から、物性におけるCNF配合効果はホモPPで顕著に現れたことがわかる。

(2) 赤外分光イメージング測定及びCNF分散性の数値的評価

図8の右の画像は、CNF濃度1%試料の赤外吸収スペクトルにおける、PPに対するセルロースのピーク面積の比を画像として表したものである。また左のグラフは、右の画像を16,384個の数値として取り出し、統計処理を行ったものであり、分散性を変動係数CV値で表した。CNF濃度1%のような低いCNF濃度で

は、ブロックPPにおいて、画像ピクセルサイズ $1.56\mu\text{m}$ におけるCV値がホモPPより高くなっており、分散性が悪いことがわかる。

(3) 破断面観察

引張試験後の試験片（CNF濃度10%、5%、1%）の破断面を表1に示した。CNF濃度10%と5%においては、複数の破壊の起点を有するブロックPPに対し、ホモPPでは1つの起点に応力が集中し脆性的に破壊に至ったとみられる。一方、CNF濃度1%の場合、ホモPPは破壊の起点が中心部、最終破断面が試験片の表面となる理想的な延性破壊の破面を示したが、ブロックPPは破壊の起点が複数あり、引き千切れたような複雑な破面であった。また、いずれの濃度もブロックPPでは起点に茶色斑点が観察され、茶色斑点が物性の向上に好ましくない影響を与えていたと推察される。

(4) 偏光顕微鏡観察

CNF濃度10%、5%、1%の試料断面の偏光顕微鏡観察結果を表2に示した。いずれの濃度もブロック

PPでは茶色斑点が観察され、CNF濃度が低いほど茶色斑点のサイズが大きいことが確認されたが、ホモPPはこの茶色斑点が見られなかった。

(5) 試料中MAPP未反応物の量的比較

これまでの取組¹⁾で、茶色斑点は「CNF+MAPP関連反応物+MAPP未反応物」の集合体であることがわかったので、MAPP未反応物に注目し、ブロックPPとホモPPの複合材料における未反応物の量を赤外分光イメージング画像により比較した。

MAPPが反応済みであれば、CNFとエステル結合しているが、未反応のMAPPは、射出成形時の高温（ 190°C ）環境に曝されているため、そのほとんどは酸無水物として存在すると考えられる。図9は、PPに対する酸無水物のピーク面積の比を画像として表したもので、これによりブロックPPとホモPPの複合材料中の未反応物量を画像として比較できる。画像から、MAPP未反応物はブロックPPに多く残っていることがわかる。

(6) PP中のMAPP分散性の数値的比較

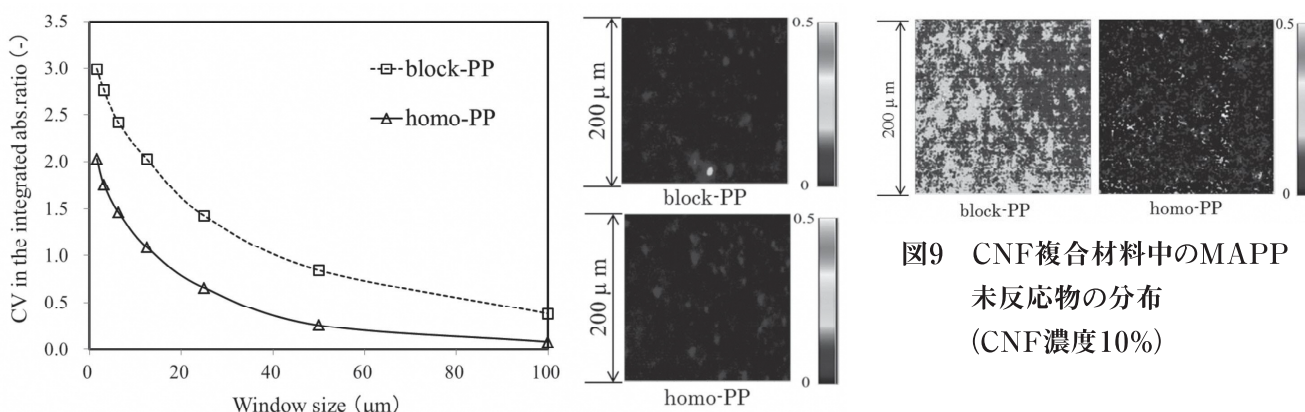


図8 CNF分散性の数値的比較(CNF濃度1%)

図9 CNF複合材料中のMAPP未反応物の分布 (CNF濃度10%)

表1 試料の引張試験後の破断面

	block-PP	homo-PP
CNF濃度10%		
CNF濃度5%		
CNF濃度1%		

表2 試料断面の偏光顕微鏡観察画像

	block-PP	homo-PP
CNF濃度10%		
CNF濃度5%		
CNF濃度1%		

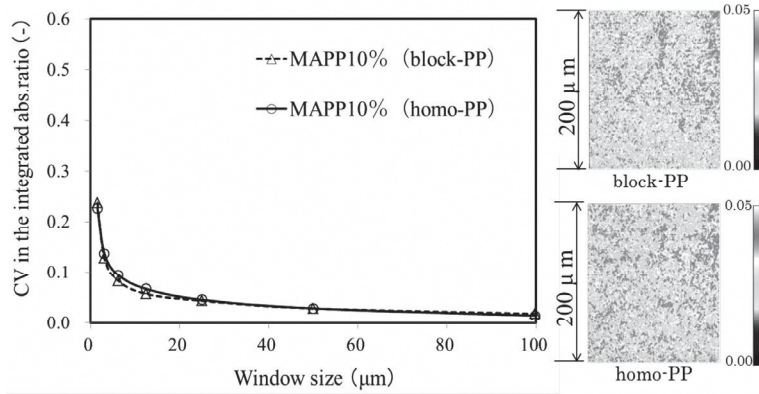


図10 CNFが存在しない系でのMAPP分散性の数値的比較

図10の右の画像は、赤外吸収スペクトルにおける、PPに対する酸無水物のピーク面積の比を画像として表したものである。また左のグラフは、右の画像を16,384個の数値として取り出し、統計処理を行ったものであり、MAPP分散性を変動係数CV値で表した。グラフから、PP中のMAPP分散性はブロック・ホモ両タイプのPPで曲線がほぼ一致し、MAPPはPPの形態に関わらず良く分散することがわかる。すなわち、CNFが存在しない系では、PPの形態に関わらずPPとMAPPは良好な分散性を維持すると考えられる。

以上の結果から、ブロックPPを用いたCNF複合材料で物性が上がらない理由を、複合化の過程と耐衝撃性について考察する。ブロックPPの場合、MBとPPを混練し複合化を行うと、CNFはPPの鎖と絡み合いを形成するものの、一部は共重合体と絡み合い、分散が阻害される。衝撃に対しては、衝撃吸収を担う共重合体が分散不十分なCNFに阻害され、耐衝撃性が低下する。ホモPPの場合には、CNFとPPは良く分散し、衝撃吸収はCNFネットワーク構造が担うと考えられる。しかし、衝撃吸収効果はブロックPPの場合より弱いと推察される。

4 まとめ

ホモPP中に共重合体が分散した海島構造となっているブロックPPと、単一重合体であるホモPPをCNF複合材料に適用し、それぞれの物性を比較したところ、以下の知見を得た。

- (1) 引張・曲げ特性については、ブロックPPよりもホモPPの方がニート材に対する物性向上率が高く、ホモPPは低いCNF濃度でも向上した。また、ホモPPはブロックPPより靱性を有していた。
- (2) 耐衝撃性については、CNF配合によりブロック

- PPでは大きく低下し、ホモPPでは向上した。
- (3) CNF分散性は低いCNF濃度で違いが見られ、ホモPPの方が良好であった。
- (4) ブロックPPの引張試験後の試料破断面においては、複数の破壊の起点を有し凹凸が複雑であり、いずれの濃度でも破壊の起点に茶色斑点が存在していることを確認した。茶色斑点が物性の向上に好ましくない影響を与えていたことが推察される。
- (5) MAPP未反応物はブロックPPを適用した複合材料中に多く残存していたが、CNFが存在しない系でのPP中のMAPP分散性は、ブロックPP・ホモPPでほぼ同じであり、MAPPはPPの形態に関わらず良く分散する。
- (6) ブロックPPにおいて、特に低いCNF濃度で引張特性や曲げ特性が向上しないのは、ブロックPP中の共重合体の存在でCNFが分散しにくいためと考えられる。一方で、分散が不十分なCNFにより、ブロックPP中の共重合体の衝撃吸収機能が阻害されるため、耐衝撃性が大きく低下すると考えられる。

参考文献

- 1) 菅野尚子 他：高濃度CNFのマスターバッチを用いたPP/CNF複合材料の試作と評価. プラスチック成形加工学会第28回秋季大会成形加工シンポジア'20富山 講演要旨集, p.161-162, オンライン開催 (2020)
- 2) 岡田きよみ 他：FT-IRイメージングを用いたポリマーコンポジット中の添加剤の分散評価法. 高分子論文集, 75 (2), 212-220 (2018).