

奈良県発 CNF マスターバッチによる CNF/PP のマテリアルリサイクル特性

琴原 優輝^{*1)}, 柚田 有加^{*2)}, 荒堀 康史^{*1)}, 山下 浩一^{*1)}, 賀儀山 善隆^{*3)}, 鈴木 俊雄^{*3)}

Effect of the CNF-MB from Nara on Material recycling properties of CNF/PP

KOTOHARA Yuki^{*1)}, SOMADA Yuka^{*2)}, ARAHORI Yasushi^{*1)}, YAMASHITA Hirokazu^{*1)},
KAGIYAMA Yoshitaka^{*3)}, SUZUKI Toshio^{*3)}

セルロースナノファイバー (CNF) を複合化したプラスチックはマテリアルリサイクル性が期待できることが知られている。そこで、本検討では、(株)吉川国工業所で製造を検討している奈良県発となるセルロースマスターバッチ (40% CNF-MB) を用い、希釈・調整した 10% CNF/PP についてマテリアルリサイクル特性を評価することを目的とし、ポリプロピレン (PP) 及び 10% CNF/PP について粉碎及び二軸押出成形を繰り返し実施し、各工程後に射出成形した試験片について曲げ弾性率、最大曲げ応力、最大引張応力、衝撃特性及び流動特性の評価を行った。その結果、10% CNF/PP では PP で変化が見られた流動特性を含め、4 サイクル後も物性はほとんど変化せず、マテリアルリサイクル性を期待できることが分かった。

1. 緒言

プラスチックを補強するために、一般に、ガラス繊維や炭素繊維といった繊維状フィラーと複合化することが行われている。しかし、これらを複合化したプラスチックを再利用しようとする、粉碎等のリサイクルの過程で繊維の破断や損傷が生じることによる強度低下が起きることが知られており、マテリアルリサイクルすることが難しい。一方、近年、プラスチックの補強材料として注目されている、木材をナノスケールまで解せんしたセルロースナノファイバー (CNF) は、上記繊維状フィラーと比較して微細であるため、複合化プラスチックのリサイクル工程における繊維の破断や損傷等が生じにくく、マテリアルリサイクルを期待できることが知られている。¹⁻³⁾

奈良県の地域未来牽引企業にも選定されている株式会社吉川国工業所では、奈良県発となる高曲げ弾性率のセルロースナノファイバーマスターバッチ (CNF-MB) の製造を研究している。この CNF-MB を用いると、高強度化だけでなくマテリアルリサイクル性のある複合化プラスチックを得ることが期待できる。そこで、本検討では、この CNF-MB を用いて調整した 10% CNF/PP について、粉碎及び二軸押出成形を繰り返し実施し、各工程後に射出成形した試験片について機械的特性 (曲げ弾性率、最大曲げ応力、最大引張応力、シャルピー衝撃値) 及び流動特性の試験を行い、マテリアルリサイクル性について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 材料

PP は日本ポリプロ (株) 製ノバテック PP-MA3 を対照用の原料として使用した。CNF/PP は、吉川国工業所製 40% CNF-MB を用い、二軸押出機 ((株) テクノベル製 KZW25TW-60MG-NH(-1200)) により PP で 10% CNF/PP に希釈・調整したものを原料として使用した。この時の成形条件を表 1 に示す。

表 1 二軸押出機における 10%CNF/PP の成形条件

成形温度[°C]			スクリーン 回転速度[rpm]
C1~C10	H	D	Vs
190	190	185	202

2.2 リサイクル工程

リサイクル工程は、京大生存研 本馬らの報告²⁾ を参考に次のとおりとした。すなわち、原料 (R0) から、粉碎 (R1) → 二軸押出成形 (R2) → 粉碎 (R3) → 二軸押出成形 (R4) を実施した。ここで粉碎には、1 mm のスクリーンを取り付けた超遠心粉碎機 (Retsch 製) を使用した。各粉碎は、発熱による材料のロスを低減するため、液体窒素により冷却しながら設定できる数値のうち比較的 low 回転速度である 8,000 rpm で行った。なお、二軸押出成形条件は表 2 に示したとおりである。後述する流動特性試験には、各工程後に得られる二軸押出成形後にペレタイズした樹脂及び粉碎した樹脂を用いた。

*1) 繊維・毛皮革・高分子グループ, *2) 元 繊維・毛皮革・高分子グループ (現 水資源政策課), *3) 株式会社吉川国工業所

表 2 二軸押出機における 10%CNF/PP の成形条件

サイクル数	成形温度[°C]			スクリー 回転速度[rpm]
	C1~C10	H	D	Vs
(R2)	190	190	185	202~205
(R4)				

2.3 機械的特性試験片の成形

各工程で得られた材料について、油圧射出成形機（日精樹脂工業（株）FS120S18ASE）により 1A 型ダンベル試験片（曲げ弾性率、最大曲げ応力及び最大引張応力用）及びノッチ試験片（シャルピー衝撃試験用）を成形した。これらを、各機械的特性試験に用いた。材料は真空乾燥機により予備乾燥させたものを用いた。試験片成形時の射出成形機のパラメーター及び温度条件を表 3 に示す。

表 3 試験片の成形条件

シリンダー温度[°C]				金型温度[°C]		
190				40		
射出	冷却	PB	Vs	SM	SD	TM
80	50	5	60	30	1	1.0
P3	P2-P1	V1-V4	S4	S3	S2	S1
35	45	50	10	12	15	20

2.4 機械的特性試験

曲げ弾性率及び最大曲げ応力の測定には万能試験機（インストロン社製インストロン 5582）を用いた。また、最大引張応力の測定は万能試験機（インストロン社製インストロン 5565）を用いた。シャルピー衝撃値には 2 J のハンマーを取り付けた万能衝撃試験機（(株)安田精機製作所製）を用いた。インストロンによる各試験条件は表 4 に示したとおりである。なお、シャルピー衝撃試験は n=10 で、それ以外は n=5 で実施した。

表 4 インストロンの試験条件

	ロードセル	試験速度	その他の条件
曲げ弾性率	100 N	2 mm/min	支点間距離：64 mm
最大曲げ応力	5 kN	10 mm/min	
最大引張応力	5 kN	50 mm/min	チャック間距離：115 mm

2.5 流動特性試験

流動特性試験は、メルトインデクサー（(株)東洋精機製作所製 T-01）を用いて 230 °C、2.16 kg の条件下でメルトフローレート（MFR）を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 機械的強度試験の結果

図 1 に機械的強度試験の結果を示す。それぞれ (a) が曲げ弾性率、(b) が最大曲げ応力、(c) が最大引張応力、(d) がシャルピー衝撃値の結果であり、サイクル数に対して各平均値をプロットしている。また、図中のバーは標準偏差を示している。始めに、(a) 曲げ弾性率の結果について見る。原料段階 (R0) では、PP が 1226 MPa であるのに対し 10 % CNF/PP が 1689 MPa であった。約 39 % 向上しており、CNF-MB による補強効果が得られていることが分かる。ここからサイクル数を重ねていくと、PP では 1271 MPa (R1)、1315 MPa (R2)、1278 MPa (R3)、1252 MPa (R4) と、(R0) ~ (R4) の平均値 1268 MPa から ± 4 % 以内で増減しながら推移し、(R0) と (R4) では 2 % 程度の差となり物性がほぼ変わっていないと言える。同様に、10 % CNF/PP においても曲げ弾性率が 1708 MPa (R1)、1753 MPa (R2)、1680 MPa (R3)、1735 MPa (R4) と、(R0) ~ (R4) の平均値 1713 MPa から ± 3 % 以内で増減しながら推移し、(R0) と (R4) でも 3 % 程度の差が維持され、物性が変わっていないと言って良い結果であった。既報²⁾によると、20 % ガラス繊維強化 PP では粉碎、熔融混練の過程を経るたびに強度特性が大きく低下することが報告されている。したがって、曲げ弾性率においては 10 % CNF/PP ではマテリアルリサイクル性が期待できる結果であることが分かった。次に、(b) 最大曲げ応力の結果について見る。(R0) では、PP が 39.6 MPa であるのに対し、10 % CNF/PP では 47.6 MPa であった。約 20 % 向上しており、曲げ弾性率と同様、CNF-MB による補強効果が得られていることが分かる。ここからサイクル数を重ねていくと、PP では 41.8 MPa (R1)、42.3 MPa (R2)、41.4 MPa (R3)、40.7 MPa (R4) と、(R0) ~ (R4) の平均値 41.1 MPa から ± 約 4 % 以内の増減で推移し、(R0) と (R4) では 3 % 程度の差に収まるなど物性にほぼ変化がないと言える結果であった。10 % CNF/PP でも同様に、48.7 MPa (R1)、48.9 MPa (R2)、48.2 MPa (R3)、48.8 MPa (R4) と、(R0) から (R4) の平均値 48.4 MPa から ± 約 2 % 以内の増減で推移し、(R0) と (R4) で 3 % 程度の差となり物性低下は起きていないと言える結果であった。曲げ弾性率の結果と同様、既報²⁾の 20 % ガラス繊維強化 PP の曲げ強度の低下の程度を見ると、本検討で用いた 10 % CNF/PP では最大曲げ応力においてもマテリアルリサイクル性が期待できる結果であると言える。次に、(c) 最大引張応力の結果について見る。(R0) では、PP は 30.5 MPa、10 % CNF/PP は 35.5 MPa であった。曲げ弾性率

や最大曲げ応力ほどではないが, PP と比べ 10% CNF/PP の最大引張応力でも約 16% 向上しており CNF-MB による補強効果が現れていることが分かる. ここからサイクル数を重ねると, PP では 30.5 MPa (R1), 32.0 MPa (R2), 31.8 MPa (R3), 31.6 MPa (R4) となり, 曲げ弾性率や最大曲げ応力と同じように増減しながら推移し, (R0) と (R4) で 4% 程度の差であり物性低下していないといえる結果であることが分かる. 一方, 10% CNF/PP では 35.7 MPa (R1), 35.4 MPa (R2), 35.2 MPa (R3), 34.7 MPa (R4) とこれまでと異なり段階的にやや減少するような推移が見られる結果となった. 引張に対する補強は, PP と CNF の界面の密着性のほか, 引き抜け防止の効果を考えると CNF の繊維長も大きく影響を与えると考えられる. 今回検討に用いた CNF-MB は, CNF の繊維長が出来るだけ長くなるよう検討を重ねられたものである. 詳細についてはさらなる検討が必要と考えられるが, 多少なりとも短繊維化することで曲げ特性試験の場合よりも減少傾向が見られる結果となったと考えられた. しかしながら, (R0) と (R4) を比較するとわずか 2% 程度の低下であり, このサイクル数の範囲では物性としてはほぼ変わらず, マテリアルリサイクル性が期待できる結果であると言って良いと考えられる. 最後に, (d) シャルピー衝撃値の結果について見る. (R0) では, PP は 3.9 kJ/m², 10% CNF/PP は 4.6 kJ/m² であった. PP と比べ 10% CNF/PP で物性の向上が見られているのはこれまでと同様である. ここからサイクル数を重ねると, PP では 4.4 kJ/m² (R1), 4.4 kJ/m² (R2), 4.7 kJ/m² (R3), 4.3 kJ/m² (R4) と, (R0) から (R4) の平均値 4.4 MPa から土約 10% 内で変動しながら推移し, (R0) と (R4) で同じ 10% 程度の差となった. バラツキが大きいため確かとは言えないが, 数値としてはむしろ向上しており, 物性低下は起きていない結果であるとして良いと考えられる. また, 10% CNF/PP においても, 4.9 kJ/m² (R1), 4.8 kJ/m² (R2), 4.8 kJ/m² (R3), 5.0 kJ/m² (R4) と, (R0) から (R4) の平均値 4.8 MPa から土約 4% 以内で変動しながら推移し, (R0) と (R4) では 9% 程度の差となった. (R4) のバラツキが大きいため, PP 同様確かなことは言えないが, 数値としてはやはり向上しており, 物性低下は起きていないと見てよいと考えられる. 特に, シャルピー衝撃値については, 既報²⁾によると, 補強効果は大きいもののガラス繊維強化 PP では数サイクルでニートの PP と同程度まで低下することが報告されている. 従って, シャルピー衝撃値についてもマテリアルリサイクル性が期待できる結果であると言って良いと考えられる.

3.2 流動特性の結果

図 2 に流動特性試験の結果を示す. サイクル数に対し MFR をプロットしている. (R0) では, PP で 11 g/10 分, 10% CNF/PP で 9 g/10 分となり, 10% CNF/PP の方が流動性の低い結果となった. CNF-MB による増粘効果が現れた

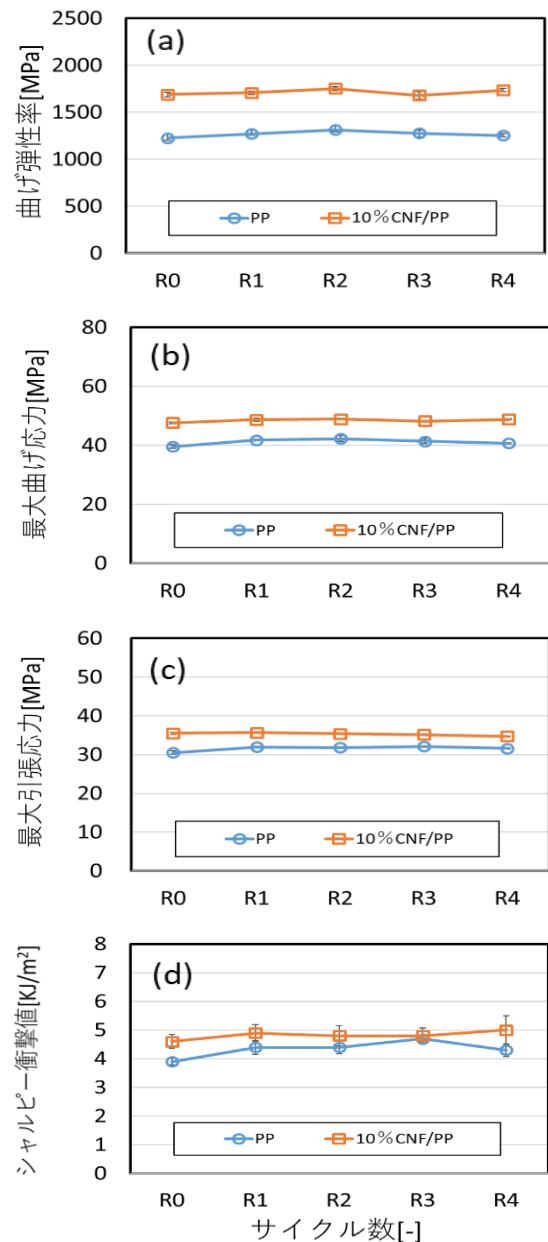


図 1 機械的強度試験の結果

((a) 曲げ弾性率, (b) 最大曲げ応力,
(c) 最大引張応力, (d) シャルピー衝撃値)

ものと考えられる. 以降, サイクル数を重ねる度に PP では目視で明らかなように流動性が高くなっていき, (R4) で 16 g/10 分と (R0) に比べ約 45% 向上する結果となった. これに対し, 10% CNF/PP では, 9~10 g/10 分を繰り返しながら推移し概ね一定の値を示す結果であった. 近年, 樹脂をリサイクルすると, 成形履歴等に伴う物理劣化が起きることが知られている⁴⁾. PP ではこの物理劣化が流動性に大きい影響を与えたものと考えられる. 10% CNF/PP でも PP の物理劣化は起きて良いと考えられるが, CNF-MB による増粘作用が働いたため, 結果的に流動性にあまり変化がなかったと思われる. 以上のとおり, 流動性において

も、10% CNF/PP ではPP のような物性変化はなく、むしろほとんど MFR の数値が変わらない結果であり、マテリアルリサイクル性が期待できる結果であると言える。

ピー衝撃値) 及び流動特性の試験を行った。その結果、10% CNF/PP ではPP で変化が見られた流動特性を含め、4 サイクル後も物性はほとんど変化せず、マテリアルリサイクル性を期待できることが分かった。

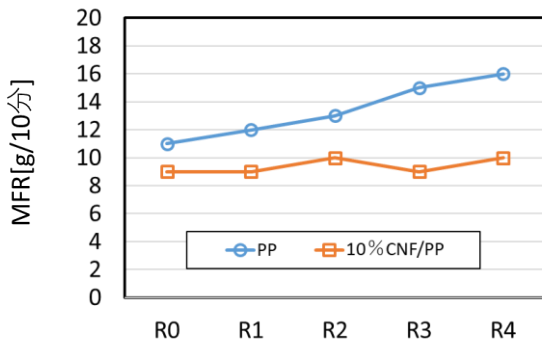


図 2 流動特性試験の結果

4. 結言

今回、(株)吉川国工業所で製造を検討している奈良県発となる CNF-MB で複合化した 10% CNF/PP についてマテリアルリサイクル特性を評価することを目的とし、機械的特性(曲げ弾性率, 最大曲げ応力, 最大引張応力, シャル

謝辞

本研究は、戦略的基盤技術高度化支援事業の支援を受けて実施した。

参考文献

- 1) 仙波健, セルロースナノファイバー強化樹脂のリサイクル, 成形加工, No.30, 56-58 (2018)
- 2) 本馬洋子, 齋藤由美子, 奥村博昭, 矢野浩之, セルロースナノファイバー強化樹脂材料のマテリアルリサイクル特性, セルロース学会第 25 回年次大会講演要旨集, 137-138 (2018)
- 3) トヨタ車体, 平成 30 年度セルロースナノファイバーリサイクルの性能評価事業委託業務成果集, 平成 31 年 3 月
- 4) 八尾滋, プラスチックリサイクル研究で学んだこと, 成形加工シンポジウム'19, 49-50 (2019)