

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02031

研究課題名(和文)セルロースナノファイバー含有樹脂の表面被覆による高分子系複合材料の強度改善

研究課題名(英文) Strength improvement of polymer composite material by surface coating of CNF included resin

研究代表者

合田 公一 (Goda, Koichi)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：10153743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ照射および表面被覆を施した木粉強化ポリプロピレン複合材料(WPC)の引張特性について検討した。木粉(WF)を0 wt%、25 wt% (WP25)、50 wt% (WP50)の含有率とし、試験片表面にプラズマ処理を施した。そして、セルロースナノファイバー(CNF)を添加したアクリル塗料中に浸漬させて表面被覆を行った。PP、WP25、WP50の引張強度はそれぞれ5.4-7.1%、3.5-3.7%、3.0-3.6%の割合で増加したが、CNFの添加効果はさほどみられなかった。しかしながら、本手法による表面被覆はWPCの機械的特性を向上させる方法としての適用性は認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズマ照射および表面被覆を施した木粉強化ポリプロピレン複合材料(WPC)の引張特性について検討した。木粉の重量含有率を変化させてプラズマ処理を施し、セルロースナノファイバー(CNF)を添加したアクリル塗料中に浸漬させて表面被覆を行った。PP単体およびWPCの引張強度は3～7%の割合で増加したが、CNFの添加効果はさほどみられなかった。しかし、本手法による表面被覆はWPCの機械的特性を向上させる方法としての適用性は認められた。すなわち、表面被覆は複合材料やプラスチックの表面仕上げを向上させるだけでなく、引張強度を向上させる有効な技術的手段であり、実用的に有効であることが実証された。

研究成果の概要(英文)：The tensile properties of wood-flour reinforced polypropylene composites (WPC) with plasma irradiation and surface coating were investigated. Wood flour (WF) content was 0 wt%, 25 wt% (WP25), and 50 wt% (WP50), and the specimen surfaces were plasma treated. The tensile strengths of PP, WP25, and WP50 increased by 5.4-7.1%, 3.5-3.7%, and 3.0-3.6%, respectively, while the effect of CNF addition was not as expected. However, the applicability of this surface coating method as a method to improve the mechanical properties of WPC was recognized.

研究分野：複合材料学, 信頼性工学

キーワード：WPC セルロースナノファイバー ポリプロピレン 表面被覆 プラズマ照射 射出成型 表面粗さ 引張強度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

グリーンコンポジットは、生分解性樹脂や熱可塑性樹脂をマトリックスとし、天然繊維やバイオマス由来繊維などの生分解性繊維を補強材として構成されているため、製造に組み込むことが二酸化炭素排出量を削減する上で重要である。グリーンコンポジットに適した強化材としては、廃材や間伐材由来の木質繊維があり、母材としては産業廃棄物のプラスチックが適している。木質繊維は、穀物粉に近い大きさ、外観、質感の微粒子であることから木粉とも呼ばれ、高い剛性率と低い熱膨張率を有している。一方、廃棄される工業用熱可塑性樹脂や純樹脂は、リサイクル性が高く、耐久性、耐水性、成形性に優れている。これら2つの要素を組み合わせることで得られるWood Plastic Composites (WPC)は、木材とプラスチックの両方の弱点を補う優れた相乗効果を発揮する。

このようなプラスチック技術の代替品であるWPCは、その実用性が認められて以来、潜在的に需要が増加している。2019年、WPCsの世界市場規模は47.7億ドルで、2022年には87.6億ドル、2027年には90.3億ドルに達すると予測されている。この予測期間中の累積年間成長率は8.57%であり、2022年の時点で予測される世界市場規模は800万トンである。この有望な傾向に基づき、また、より幅広い用途への適合性を保証するために、WPCの強度向上技術が増加していることから、引き続き需要の増加が予想されている。これまで、WPCの機械的特性に対する大きな効果は、原料比率の最適化や、カップリング剤や相溶化剤などの改質剤の添加によって達成されてきたが、これらは材料の種類や使用条件に応じて選択される。しかし、近年、ナノ材料を配合することで、繊維間の隙間を埋めてWPCのコンパクト性を向上させ、機械的特性を向上させることも明らかになっている。これまで、カーボンナノチューブ、ナノ二酸化チタン、ナノ二酸化ケイ素、ナノ酸カルシウムなどのナノ材料が注目されてきたが、将来的にはWPC製造に応用可能なグリーンナノ材料の探索が必要である。その意味でWPCは適時の研究であり、プラスチック廃棄問題の解決と合わせて、工学の用途におけるWPCの幅広い利用を促進するのに役立つものである。

2. 研究の目的

バイオマス繊維や生分解性繊維の中でも特に注目されている繊維として、セルロースナノファイバー (CNF) が挙げられる。これは、木材由来の繊維 (パルプ) を数百分の1マイクロメートルあるいはそれ以下のナノスケールまで微細化した極細のセルロース繊維である。CNFは、植物繊維を原料とするため、製造工程や廃棄時の環境負荷が少ない世界最先端のバイオマス素材ともいわれる。軽量、高比表面積、アラミド繊維に匹敵する高弾性率、ガラス並みの熱膨張率などの優れた特性を有している。また、CNF膜は、酸素やその他のガスに対して高い不透透性を示す。これらの優れた特性により、電子材料、自動車、塗料、製紙、家電製品などの様々な製造用途でCNFの活用が期待されている。2014年からは、CNFに着目していたバタフライ (株式会社タマス) が、日本の大手製紙会社である大王製紙株式会社と共同でCNF搭載のラケットの開発を開始した。両社は、卓球ラケットにCNFを配合することで、打球の威力を高めることを証明した。CNFを強化した卓球ラケットは、「レボルディアCNF」の名で親しまれ、現在、世界的に製造・販売されている。これまでに達成されたマイルストーンは、CNF単体と樹脂との複合化であったが、WPCsなどグリーンコンポジットの機械的特性を向上させる補完的な役割を追究することも可能性として期待されている。そこで本研究では、コーティング樹脂にCNFを添加することにより、WPCとPP単体 (ポリプロピレン) を強化することを目的の一つとして試みる。

天然繊維の力学的特性は幅広く議論されている。Eichhornらによれば、多様な起源を持つリグノセルロース系繊維は、特に相対密度を考慮した場合、ガラス繊維と有利に競合できる機械的特性を示す。リグノセルロース繊維強化複合材料の最適な機械的性能を得るためには、材料の配合や構成要素の予備処理など、使用する加工技術に注意を払う必要がある。特に、WPCの機械的特性は、木質繊維の含有量、マトリックスの種類、および処理パラメータに依存することが知られている。現在の文献によると、繊維の表面改質、難燃化、相溶化、マトリックス要素へのカップリング剤の添加などの前処理は、WPCの機械的性能を向上させるために利用されている。一方で、複合材料の機械的性能を向上させる手段としての表面処理の可能性は、まだ十分に検討されていない。現在行われているプラスチックの表面コーティングは、耐候性、装飾性、防錆性、耐摩耗性の向上、電気特性や光沢の付与などを目的としており、強度にプラスに働くかマイナスに働くかは十分に明らかではない。一方、表面改質は、疎水性PPの組成や構造を変化させ、コーティング材との接着を容易にするために用いられている。ポリマー材料に適用される代表的な表面改質機構には、化学処理、カップリング剤処理、スチーム処理、表面グラフト化などの化学処理法、あるいはUV照射、オゾン処理、プラズマ処理などの物理処理法などがある。

Friedrichらは、PP、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンテレフタレート (PET) に対して紫外線照射とオゾン処理を試みた。彼らの研究では、低圧酸素プラズマ処理とコロナ処理を行い、ポリマー表面の接着特性や表面エネルギーに与える影響を比較した。その結果、17 J/molの低圧プラズマは、表面エネルギーを65 mN/mに増加させるのに最も効果的であり、コロナ処理の45 mN/mよりも高い値であることが示されました。Yáñezらは、大気圧プラズマジェットを用いて

異なるポリマーからなるWPCの表面改質を行い、プラットフォーム速度とノズル距離を変化させて複合材料の表面特性に及ぼす影響を調査した。その結果、プラズマ処理によりWFの大部分が除去され、樹脂が表面に露出し、新たな極性炭素部位が形成されることで表面化学やトポグラフィが変化することが確認された。その結果、接着性の向上を見出した。さらに、表面ノズル距離1cm、プラットフォーム速度0.5~2m/minが、最良の接着結果を得るための最適条件であることを立証した。一方、無機フィラーや木材含有量が少ない複合材では、プラズマ処理後の表面改質は効果がさほどみられなかった。Scarselliらは、ポリエーテルエーテルケトンとポリフェニレンサルファイドをベースにした複合材料の接合部にUV照射と大気圧プラズマ処理を行ったところ、ラップせん断強度が大幅に増加することを確認した。彼らの結果によると、プラズマ処理はUV処理よりも効果的であることが判明した。これは、プラズマ処理によって材料表面が活性化され、自由表面エネルギーが増加するためであり、UV照射では達成できない現象であるからである。

以上のようなWPCの表面処理に関する進展にもかかわらず、現状では、紫外線保護、耐傷性、耐摩耗性、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性、光沢特性、耐熱性といった従来の目的に比重が置かれており、表面コーティングによる材料自体の機械的特性の変化については、広く検討されていない。そこで本研究では、重量含有率を変化させた木質繊維-ポリプロピレン系複合材料を開発し、複合材料の表面粗さおよび引張強度に及ぼすコーティング剤およびCNF添加の影響について検討した。特に、試験片表面へのコーティング剤の付着性を向上させることを目的としたプラズマ処理効果に注目した。

3. 研究の方法

3.1. 原材料

本研究で使用した強化材は、繊維長150 μ mの木粉(WF)にポリプロピレン(PP)を予め配合したマスターバッチ(Celbrid-N、Toclas Co.Ltd)である。マトリックス樹脂は、プライムポリマー(株)のPP(J-108 M)を使用した。マトリックス樹脂として、プライムポリマー(株)のPP(J-108 M)を、相溶化剤として、Kayaku Akzo(株)の無水マレイン酸グラフトポリプロピレン(MAPP, Kayabrid 006PP-N)と共に使用した。相溶化剤は、マトリックスに対して2wt%の割合で添加した。WF/PPマスターバッチ要素の比率を表1に示す。さらに、Momentive Inc.製の液状アクリル塗料(SHP470-FT2050)をPEG化CNFと混合してCNFベースのサスペンションとし、これをコーティング剤とした。

Table 1. Percentage proportions of masterbatch constituents.

WF	PP	MAPP
68.1 wt%	29.2 wt%	2.7 wt%

3.2. 試験片の作製

PPペレット, WFマスターバッチ, MAPPを混練機(DS0.5-3MHB-E, 佐竹化学機械工業株式会社)にて混練した。PP, マスターバッチ, MAPPの配合比率は、木粉重量含有率が0wt%, 25wt%, 50wt%になるように、混練工程で3セットを設定した。この混練物を、粉碎機(U-280, ZI-420型, 株式会社蓬萊)を用いて長さ約5mmの薄片に粉碎し、その後射出成形機(Babyplast 6/10P, 株式会社ランバルディ)を用いて成形温度200 で成形した。離型剤としてシリコンスプレー(呉工業株式会社)を金型上に塗布した。このようにして、JIS K7139-A32規格に準拠した長さ30mm, 幅5mm, 厚さ2mmのダンベル型標準試料を作製した。図1に引張試験片の幾何学的モデルを示す。試験片作製後、プラズマ処理とCNFコーティングを行う前に、脱脂剤(シリコンリムーバー, 武蔵ホルト株式会社)を用いて試験片表面のシリコンスプレーを除去した。

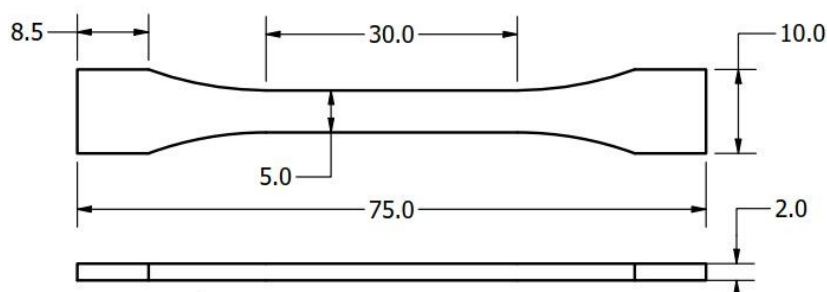


Figure 1. 2D CAD models of JIS K7139-A32 tensile test specimen (all dimensions are in mm).

3.3. アクリル塗料中へのCNF懸濁液の調製

幅約3 nmのセルロースナノファイバー(CNF)をアクリル樹脂に懸濁させ、コーティング材を作製した。CNFは繊維長が0.2~0.3 μ mの短いCNF(CNF-S)と繊維長が0.7 μ mの長いCNF(CNF-L)に分類される。この2つのカテゴリーから、Fujisawaraが提供する方法に従ってPEG

化CNFを作製した。まず、超音波ホモジナイザー（US-300E、Nissei、Japan）でホモジナイズした蒸留水に、0.2 wt% CNF-Lと1.0 wt% CNF-Sの濃度でCNFサスペンションを準備した。その後、1M HClをゆっくりと加え、マグネチックスターラーを用いて室温で30分間攪拌することにより、懸濁液をpH 2に調整した。その後、遠心分離によりゲル化したCNFを回収し、0.1M HClおよび蒸留水で洗浄した。遠心分離によりCNF懸濁液の溶媒をPGM（プロピレングリコール1-モノメチルエーテル、富士フイルム和光純薬株式会社）に交換した後、TEMPO酸化CNF（Cellenpia TC-01A, TC-02X, 日本製紙株式会社）のカルボキシル基1molに同molのPEG-NH2（SUNBRIGHT MEPA-20H, NOF株式会社）を加えた。最終的に水中で超音波ホモジナイズし、PEGグラフトCNFのPGMサスペンションを得た。これをアクリル塗料と混合するものである。ここでは、短CNF、長CNFともに固形分比4%とした。

3.4. プラズマ処理と表面コーティング

母材（PP）は疎水性であるため、試験片の表面にコーティング樹脂が付着することを確認するために、プラズマ処理装置（日本プラズマトリート株式会社）を用いて試験片の両面にプラズマ照射を行った。このとき、極性を最大にし、試験片表面へのダメージを最小にする最適な処理速度とノズル-基板間距離を決定することが重要である。本研究では、様々なノズル距離とプラズマ処理条件を検討した結果、ノズル-基板間距離5mm、プラズマ処理速度50mm/sで、プラズマ処理前の24.78mN/mに比べて、70.12mN/mの最大の表面極性が得られることが判明した。この条件下では、母材に目立った損傷は生じなかった。さらに、水の接触角が107.9°から24.48°に最も減少し、表面の密着性が向上したことが確認された。このため、プラズマ処理には上述の最適条件を採用した。また、比較のため、プラズマ処理を行わない試料をもう1セット用意した。最初のもは0%のCNFを含むアクリル塗料で、他の2つはアクリル塗料に4%の長短PEG化CNFをそれぞれ懸濁させたものである。塗布した試験片を恒温槽（三洋電機製、Japan）に入れ、温度80°C、時間30分の条件で乾燥させた。各試験片の幅と厚みは、マイクロメーターで測定した。測定は、塗布前と塗布後のゲージ長さの異なる3箇所で行い、その平均値を求めた。その後、コーティングの厚みは、コーティング前後の試料の厚みの差の半分とした。このように、すべてのカテゴリーの試験片について、コーティングの厚さは、ニートPP、WP25、WP50のそれぞれについて、2.4 - 6.0 μm 、1.9 - 7.4 μm 、2.9 - 7.5 μm の範囲にあることがわかった。

3.5. 試験片の名称

PP単体とWF/PPの試験片をそれぞれPPとWPと名付ける。したがって、WP25とWP50は、それぞれ25wt%WFと50wt%WFの試験片を意味する。さらに、試験片は以下のように分類される：
-UT：未処理試料
-P○：プラズマ処理されたもの（○印には、c0、Lc4またはSc4が入る）
-c0：アクリル塗料を塗布し、CNF0%溶液を塗布した試料
-Lc4：4%長繊維CNFアクリル塗料でコーティングした試料
-Sc4、4%短繊維CNFアクリル塗料でコーティングした試料

3.6. SEM観察および表面粗さ測定

試料表面の観察は電界放出型走査電子顕微鏡（SEM JSM - 7000F, 株式会社日本電子光学研究所）を用い、表面粗さの測定はカラーレーザー顕微鏡（株式会社キーエンス, モデルVK9700/VK9710SP2214）を用いて行った。

3.7. 引張試験

引張試験は精密小型引張試験機（5965型、インストロン社製）を使用し、常温で行った。試験速度は10mm/minに設定し、各条件で6本の試験片を試験した。

4. 研究成果

研究成果については、現在、学術ジャーナルに投稿中のため、ジャーナルの掲載が決定後に公表する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masahiro Kondo, Takahisa Ogino, Ondiek Wycliffe, Maki Adachi, Koichi Goda, Arnaud Macadre
2. 発表標題 Strength properties of CNF-coated composites reinforced with wood flour
3. 学会等名 Intrnational Conference on Green Composites (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	足立 真希 (Adachii Maki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------