

セルロースナノファイバーを少量含有した
熱可塑性樹脂複合材料の力学特性に関する研究

2024年3月

尾崎 郁彦

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 高分子材料	1
1.1.2 天然繊維	3
1.1.3 CeF の研究開発動向	5
1.1.3.1 CeF/PP 樹脂複合材料	5
1.1.3.2 CeF ナノファイバー化技術	7
1.1.3.3 CNF 乾燥方法	7
1.1.4 CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料	8
1.1.5 CNF 少量含有	8
1.2 本研究の目的および論文の構成	10
参考文献	12
第 2 章 セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性	15
2.1 緒言	15
2.2 実験方法	16
2.2.1 供試材	16
2.2.2 試験片作製方法	19
2.2.3 球晶観察	22
2.2.4 引張試験	22
2.2.5 破断面観察	22
2.3 代表体積要素モデルを用いた複合材料の微視構造評価	23
2.4 実験結果および考察	25
2.4.1 球晶観察結果	25
2.4.2 RVE モデルによる複合材料の微視構造評価	29
2.4.3 応力—ひずみ曲線	33

2.4.4	降伏応力と破断ひずみ	36
2.4.5	破断面観察結果	44
2.5	結言	46
	参考文献	48
第3章	セルロースナノファイバー少量含有ポリアミド6/ポリプロピレン樹脂複合材料の力学特性	49
3.1	緒言	49
3.2	実験方法	51
3.2.1	供試材	51
3.2.2	試験片作製方法	53
3.2.3	透過型電子顕微鏡観察	56
3.2.4	力学特性評価	56
3.2.5	熱変形温度測定	56
3.3	実験結果および考察	57
3.3.1	TEM 観察結果	57
3.3.2	応力-ひずみ曲線	59
3.3.3	引張特性	60
3.3.4	曲げ特性	63
3.3.5	シャルピー衝撃強度	66
3.3.6	熱変形温度	68
3.4	結言	70
	参考文献	71
第4章	セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリアミド6/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性	73
4.1	緒言	73
4.2	実験方法	74
4.2.1	供試材	74

4.2.2	試験片作製方法	74
4.2.3	引張試験方法	75
4.3	実験結果および考察	76
4.3.1	応力-ひずみ曲線	76
4.3.2	引張特性評価	78
4.4	結言	82
	参考文献	83
第5章	セルロースナノファイバー少量含有ポリプロピレン樹脂複合材料の破壊特性	84
5.1	緒言	84
5.2	実験方法	85
5.2.1	供試材	85
5.2.2	複合材料作製方法	85
5.2.3	試験片作製方法	86
5.2.4	引張破壊試験方法	87
5.3	実験結果および考察	89
5.3.1	荷重-変位曲線	89
5.3.2	最大荷重と最大荷重時の変位	91
5.3.3	J 積分値評価	97
5.3.4	破断時の変位	100
5.4	結言	103
	参考文献	104
第6章	結論	105
6.1	本研究の主要な成果	105
6.1.1	セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性	105
6.1.2	セルロースナノファイバー少量含有ポリアミド6/ポリプロピレン樹脂複合材料の力学特性	107

6.1.3	セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリ アミド 6/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特 性	108
6.1.4	セルロースナノファイバー少量含有ポリプロピレ ン樹脂複合材料の破壊特性	109
6.2	本研究の総括	110
6.3	今後の課題	111
	謝辞	112

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 高分子材料

高分子材料は、大別すると天然高分子と合成高分子がある。特に、合成高分子に分類される合成樹脂は、工業製品に広く用いられている⁽¹⁾。近年、合成樹脂は、自動車部材の軽量化のため使用されており、自動車部材全体に対する使用量は、Fig.1-1 に示すように増加傾向にある⁽²⁾。自動車部材の軽量化は、排出ガスや燃料消費の削減につながるため、自動車産業において重要な課題である。そこで、合成樹脂の中でも熱可塑性樹脂を Fig.1-2 に示すようにバンパーカバーやヘッドランプカバーなどに使用されており、ポリプロピレン (polypropylene, PP) 樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂などが使用されている⁽¹⁾。熱可塑性樹脂である PP 樹脂は、軽量で低価格であることに加え、耐水性、耐薬品性、成形加工性に優れる点から自動車部材にも使用され、自動車で使用される PP 樹脂の使用率はプラスチックの 40%以上を占めている⁽³⁾。また、自動車部材に要求される性能を満たすため、PP 樹脂をマトリックスとしてフィラーを複合化し、軽量で高強度な材料の研究開発が行われている。

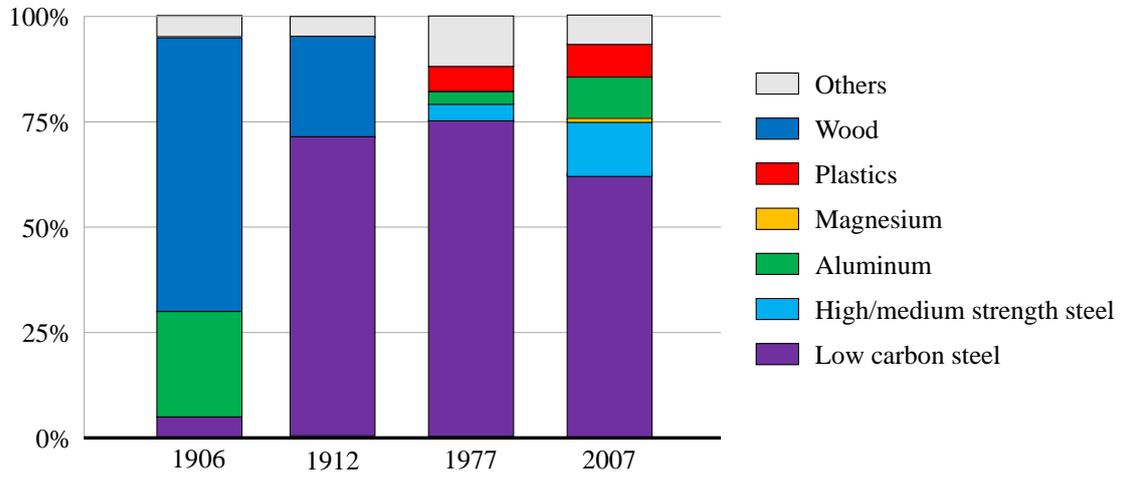


Fig.1-1 Vehicle composition by mass

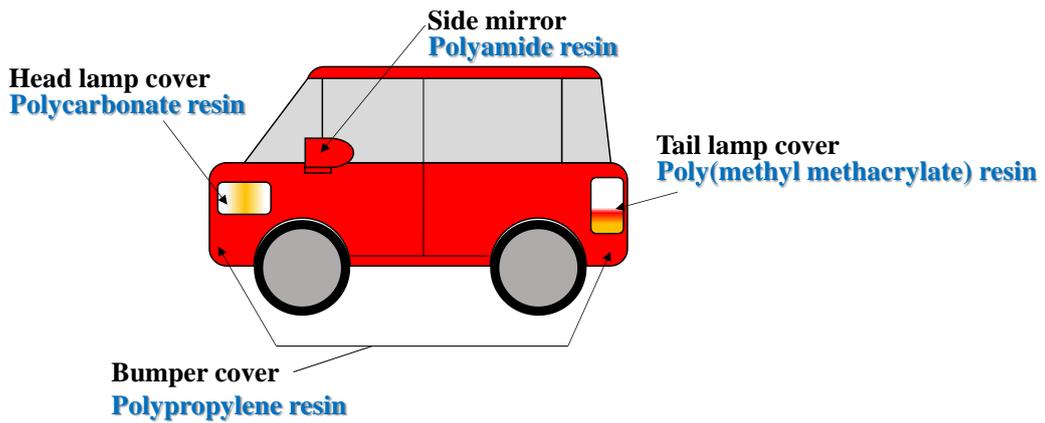


Fig.1-2 Vehicle composition by mass

1.1.2 天然繊維

複合材料に用いられるフィラーは、動植物から得られる天然繊維、ガラス繊維 (glass fiber, GF) や炭素繊維 (carbon fiber, CF) などの合成繊維、タルク (talc, TC) やシリカなどの無機材料がある。天然繊維は、Fig.1-3 に示すように綿やジュート、セルロースなどの植物系、羊毛や絹糸などの動物系、ブルーサイトやワラストナイトなどの鉱石系に分類され⁽⁴⁾、加工のしやすさ、コストの低さ、軽量などの特徴を有する環境にやさしい材料として知られている⁽⁵⁾。また、GF や CF などの合成繊維と比べて、リサイクル性が高く、Fig.1-4 に示すように製造に必要なエネルギーが少ないため、天然繊維をフィラーとしてマトリックスに複合化した天然繊維強化複合材料の研究開発が行われている⁽⁶⁾。天然繊維の中でもセルロースファイバー (cellulose fiber, CeF) は、入手が容易であり、再生可能資源であり、高強度 (1.6~6GPa)⁽⁷⁾、高剛性 (114~180GPa)⁽⁸⁾、低線膨張係数 ($0.17 \times 10^{-6}/K$)⁽⁹⁾等の優れた特性を有しているため、GF の代替材料として注目されている⁽¹⁰⁾。

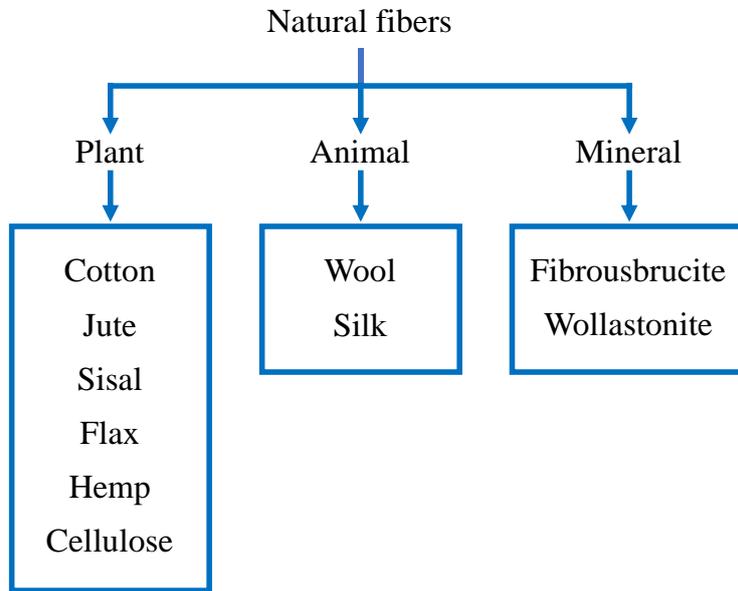


Fig.1-3 Classification of natural fibers

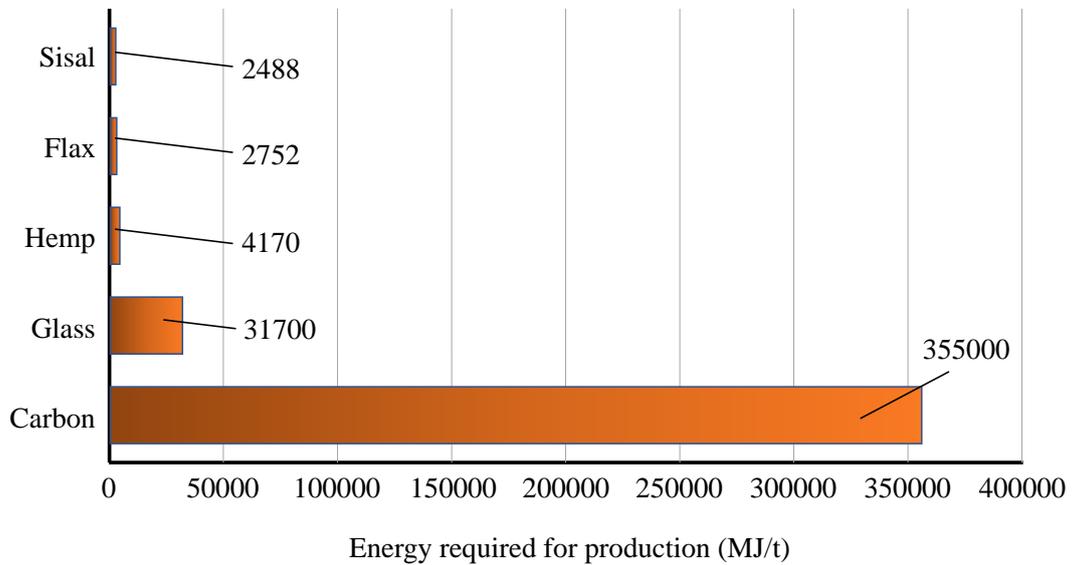


Fig.1-4 Energy required for production of natural and synthetic fibers

1.1.3 CeF の研究開発動向

1.1.3.1 CeF/PP 樹脂複合材料

1.1.2 で述べたように CeF は、力学特性や環境負荷が低い点から研究開発が活発になっている。しかし、CeF を構成するセルロース分子は、多くの水酸基を有するため (Fig.1-5), PP 樹脂などの疎水性の熱可塑性樹脂内で CeF 同士が凝集してしまい、フィラー含有による特性の向上が発現しづらくなるという欠点がある⁽¹¹⁾。そこで CeF と PP 樹脂の界面接着を改善するために PP 樹脂に無水マレイン酸をグラフト化した無水マレイン酸変性 PP (maleic-anhydride modified polypropylene, MAPP) 樹脂が用いられる⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。MAPP 樹脂は、Fig.1-6 に示すような構造をとっており、PP セグメントは、PP 樹脂に相溶化する。続いて、Fig.1-7 に示すように、カルボン酸セグメントは、CeF に含まれるまたは CeF が吸湿した水分と反応することでジカルボン酸セグメントとなる。そして、カルボキシ基と CeF が有する水酸基がエステル結合することにより、MAPP 樹脂が PP 樹脂と CeF の界面形成をする⁽¹²⁾。Qiu ら⁽¹⁴⁾は、結晶化度の高い CeF と PP 樹脂を複合化した複合材料の力学特性に及ぼす MAPP 樹脂の添加量の影響を検討し、CeF/PP 樹脂複合材料の場合、PP 樹脂単体と比べて、ヤング率は増大するが、引張強度、破断ひずみは低下した。しかし、CeF/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合、CeF/PP 樹脂複合材料と比べて、引張強度、ヤング率、破断ひずみが増大することを報告している。この界面接着性の向上のため、CeF/PP 樹脂複合材料に MAPP 樹脂を添加する方法は、多くの研究で用いられている。

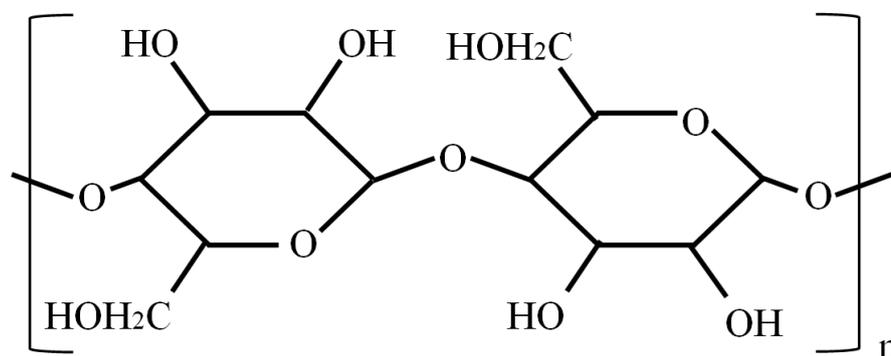


Fig.1-5 Structural formula of cellulose fiber.

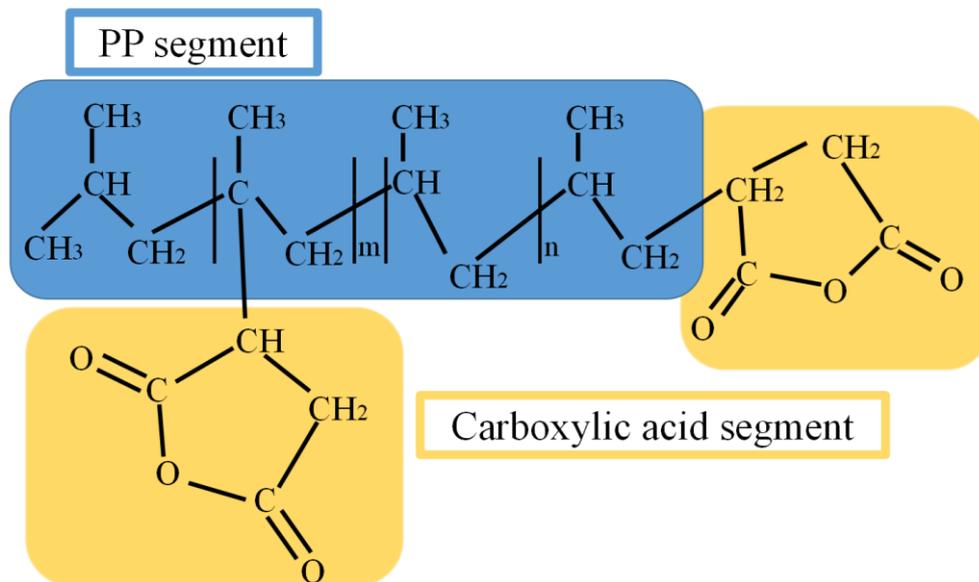


Fig.1-6 Structural formula of maleic-anhydride modified polypropylene.

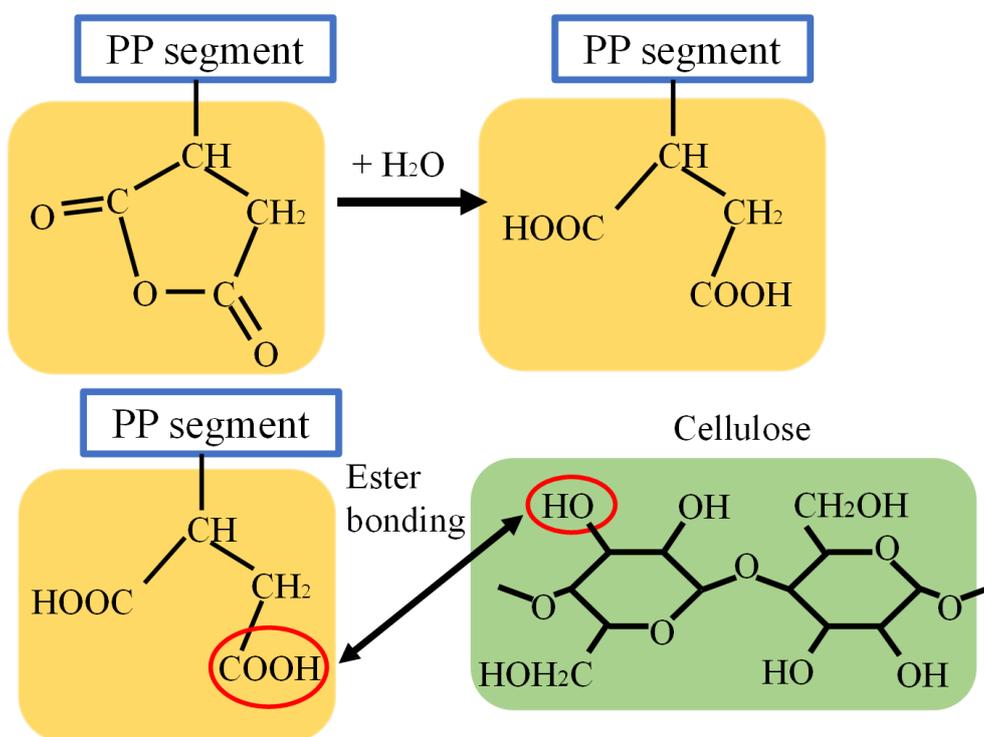


Fig.1-7 Reaction scheme showing the ester bonding between carboxy group of MAPP and hydroxy group of CNF.

1.1.3.2 CeF ナノファイバー化技術

1.1.2 で述べたように力学特性や環境負荷が低い点から研究開発が活発になっている CeF をナノファイバー化したセルロースナノファイバー (cellulose nanofiber, CNF) が注目されている。CeF をナノファイバー化することにより、高アスペクト比の材料が得られ、この CNF を高分子材料中に高分散させ、ネットワーク構造が形成できれば、効率的に高強度、高弾性、高靱性が達成できると考えられる⁽¹¹⁾。CNF の製造は、水中下において高圧ホモジナイザーや 2 軸混練装置、高速ブレンダーなどによる機械的なせん断で CeF を解繊する方法が用いられる⁽¹¹⁾ (15)。また、解繊処理前に CeF を化学処理する手法も研究されてきた。CeF の化学処理には、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシラジカル (2,2,6,6 tetramethylpiperidine-1-oxyl radical, TEMPO) 酸化、C2,C3 ジカルボシキ化などの方法があり⁽¹⁶⁾、これらの化学処理により得られた CeF を水中下での機械的なせん断により解繊することで、形状の揃った CNF が得られる。この CNF には表面に荷電基を有するため、対イオンの交換により多種多様な金属イオンまたはアルキルアンモニウム塩を導入でき、CNF に表面疎水化、耐水化や抗菌性、消臭性などの特性を付与することが可能である⁽¹¹⁾。

1.1.3.3 CNF 乾燥方法

CNF は、水中下において解繊され、スラリー状であり、水分を除去しながら疎水性である熱可塑性樹脂と溶融混練すると、CNF に吸着している水分子と CNF が多く有する水酸基により、CNF 同士が凝集体を形成しやすくなるという問題点がある。そこで CNF が良好に分散した熱可塑性樹脂複合材料を作製するため、1.1.3.1 で記述したような CNF 表面の疎水化や CNF スラリーを乾燥させ、ドライパウダー化する方法が研究されている。Zimmermann ら⁽¹⁷⁾は、水または溶媒に分散している CNF の乾燥方法として、溶媒乾燥法、凍結乾燥法、超臨界状態の流体を用いた乾燥法 (超臨界乾燥法)、噴霧乾燥法が検討されており、CNF の乾燥法として有効であるのは、凍結乾燥と超臨界乾燥であることを報告している。

1.1.4 CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料

CNF を熱可塑性樹脂に複合化した複合材料の研究例を挙げる。Chang ら⁽¹⁸⁾は、竹繊維を加圧熱水処理して得られた CNF とポリウレタン (polyurethane, PU) 樹脂を複合化した複合材料の力学特性を評価し、CNF 重量分率の増大に伴い、引張強度、ヤング率が増大するが、破断ひずみが減少することを報告している。Gong ら⁽¹⁹⁾は、機械的せん断により得られた CNF とポリ酢酸ビニル (polyvinyl acetate, PVAc) 樹脂を複合化した複合材料の力学特性を評価し、CNF 重量分率の増大に伴い、引張強度、ヤング率が増大するが、破断ひずみが減少することを報告している。Norrrahim ら⁽²⁰⁾は、過熱水蒸気または水酸化カリウムによる処理を施した CNF と PP 樹脂を複合化した複合材料の力学特性を評価し、どちらの処理を施した CNF においても PP 樹脂単体と比べて、引張強度、ヤング率、曲げ弾性率は増大したが、破断ひずみは低下することを報告している。

1.1.5 CNF 少量含有

CNF を熱可塑性樹脂に複合化することにより、力学特性向上が認められるが、GF を強化材とした複合材料と同等の力学特性向上効果は発現していないのが現状である⁽²¹⁾。

有限要素解析ソフトウェア Digimat-FE (MSC ソフトウェア株式会社) を用いて Fig.1-8 に示すような CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料の代表体積要素 (representative volume element, RVE) モデルを作成し、CNF 分散状態を検討した。CNF を重ならないように一辺 $12\mu\text{m}$ の立方体に含有する条件の場合、CNF 重量分率 0.5wt% 以上では、CNF の重なりを許容しなければならないことが明らかとなった⁽²²⁾。なお、CNF の形状は、繊維径 20nm 、繊維長 $10\mu\text{m}$ とし、Digimat-FE の機能を用いて強さ 5 のうねりを考慮した。繊維のうねりは、11 の制御点から成り立つランダムベジェ曲線で生成される。これまでに報告されている研究の CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料では、CNF 重量分率が数 wt% から数十 wt% の場合を検討されているため、CNF が重なり合った領域と 1 本の CNF が分散している領域から構成される不均質な構造をとっていると考えられる。そこで、CNF 重量分率が 1wt% 以下の CNF 少量含有熱可塑性複合材料の力学特性を評価し、ヤング率、降伏応力は大きく変化しないが、破断ひずみ、アイゾット衝撃強度が増大する傾向を示すことを見出した^{(22) (23)}。以上のように CNF 少量含有により、

延性向上, 衝撃強度向上が認められたが, 強度特性向上に課題があり, 延性向上を議論するためのデータも少なく, CNF 重量分率 1wt%以下の複合材料に関する検討はほとんど行われていないのが現状である. そこで, CNF 少量含有による延性向上効果が CNF と強化材である TC をハイブリッドした場合やポリマーブレンド樹脂に CNF を少量含有した場合においても発現するのか否かを検討することにより, 強度・剛性と延性の両方が優れた熱可塑性樹脂複合材料の開発の新たな手法になるのではないかと考えられる.

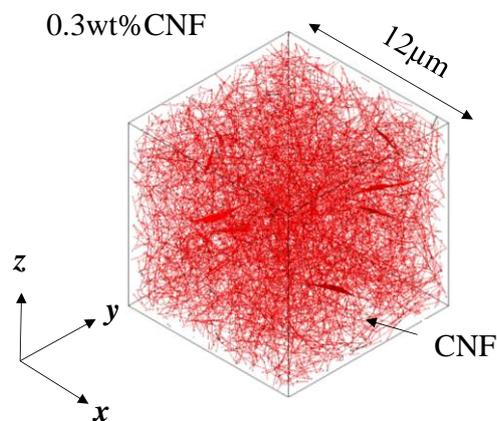


Fig.1-8 RVE models of CNF/PP composites.

1.2 本研究の目的および論文の構成

本論文は、CNF 少量含有熱可塑性樹脂複合材料の力学特性に関する研究を行ったもので、実験と解析の両面から詳細な考察を加え、力学特性の発現メカニズム解明を図った。

以下に、Fig.1-9 に示した本論文の構成に基づいて、各章の内容の概要を述べる。

第1章「序論」では、軽量で優れた強度、剛性、低線熱膨張係数を有する CNF を取り上げ、製造方法や熱可塑性樹脂への複合化に関する課題を示した。また、CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料に関する研究動向を調査し、複合材料の問題点と解決策を示して、本論文の目的を明らかにしている。

第2章「セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性」では、CNF とタルク (talc, TC) をハイブリッドした CNF/TC/PP 樹脂複合材料を作製し、引張試験を行って、引張特性に及ぼす CNF 重量分率の影響を実験的に検討している。

第3章「セルロースナノファイバー少量含有ポリアミド 6/ポリプロピレン樹脂複合材料の力学特性」では、ポリアミド 6 (polyamide 6, PA6) /PP ブレンド樹脂に CNF を少量含有した複合材料を作製し、力学特性を評価した。また、透過型電子顕微鏡を用いて PP 中の PA6 相構造を観察し、力学特性、耐熱性と PA6 相構造との関連性について考察を加えた。

第4章「セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリアミド 6/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性」では、TC/PA6/PP 樹脂複合材料に、1wt%以下の CNF を複合化した TC/CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を作製し、引張試験を行い、引張特性を評価し、TC の存在下での CNF の少量含有による延性増大効果を検証した。

第5章「セルロースナノファイバー少量含有ポリプロピレン複合材料の破壊特性」では、1wt%以下の CNF を PP 樹脂に複合化した CNF/PP 樹脂複合材料を溶融混練で作製し、片側切欠き引張 (single-edge notched tensile, SENT) 試験片を用いた破壊試験を行って、複合材料の破壊特性に及ぼす CNF の少量含有による延性増大効果の影響を検討した。

第6章「結論」では、各章で述べた内容や主要な研究成果を総括している。

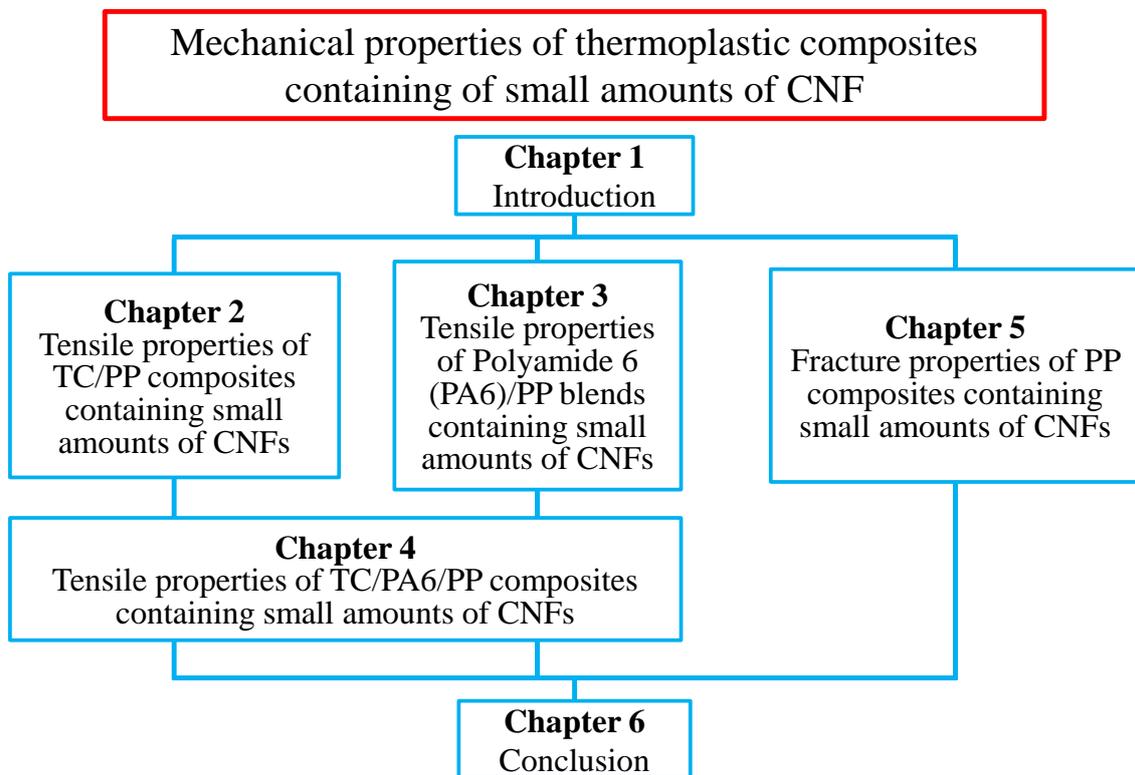


Fig.1-9 Schematic diagram of thesis structure.

参考文献

- (1) 井上和人, 清水秀信, 岡部勝, “物質工学入門シリーズ 基礎からわかる高分子材料”, 森北出版株式会社, pp. 1-114, 2015.
- (2) A. I. Taub, P. E. Krajewski, A. A. Luo and J. N. Owens, “The evolution of technology for materials processing over the last 50 years: The automotive example”, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 59, pp.48-57, 2007.
- (3) J. Agarwal, S. Sahoo, S. Mohanty and S. K Nayak, “Progress of novel techniques for lightweight automobile applications through innovative eco-friendly composite materials: A review”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, pp.1-36, 2019.
- (4) R. Lalit, P. Mayank and K. Ankur, “Natural fibers and biopolymers characterization: A future potential composite material”, *Journal of MECHANICAL ENGINEERING*, Vol. 68, pp.33-50, 2018.
- (5) S. Chandgude and S. Salunkhe, “In state of art: Mechanical behavior of natural fiber-based hybrid polymeric composites for application of automobile components”, *Polymer Composites*, Vol. 42, pp. 2678-2703, 2021.
- (6) G. Cristaldi, A. Latteri, G. Recca and G. Cicala, “Composites Based on Natural Fibre Fabrics”, in P. D. Dubrovski (ed.), “Woven fabric engineering” *InTech*, pp. 317-342, 2010.
- (7) T. Saito, R. Kuramae, J. Wohler, L. A. Berglund and A. Isogai, “An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: the strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation” , *Biomacromolecules*, Vol.14, pp.248 -253, 2013.
- (8) S. Iwamoto, W. Kai, A. Isogai and T. Iwata, “Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy”, *Biomacromolecules*, Vol.10, pp.2571–2576, 2009.
- (9) T. Nishino, I. Matsuda and K. Hirao, “All-cellulose composite”, *Macromolecules*, Vol.37, pp.7683–7687, 2004.
- (10) K. Okubo, H. Takagi and K. Goda “Composites science/technology and new challenges for tomorrow’ s applications IV: green composites’ research and today’ s progress” , *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.55, pp.438-444, 2006.
- (11) 磯貝明, “セルロースおよびセルロースナノファイバーの構造と化学”, 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男監修, “セルロースナノファイバー研究と実用化の

- 最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス, pp.3-15, 2021.
- (12) 渡辺直己, 笹谷宜志, 小澤修二, 浦木康光, “マレイン酸・グリセリンによるセルロースのアシル化”, 北海道大学農学部 演習林研究報告, Vol. 48, pp.259-270, 1991.
- (13) K. Hariprasad, K. Ravichandran, V. Jayaseelan and T. Muthuramalingam, “Acoustic and mechanical characterisation of polypropylene composites reinforced by natural fibres for automotive applications”, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol.9, pp.14029–14035, 2020.
- (14) W. Qiu, F. Zhang, T. Endo and T. Hirotsu, “Preparation and characteristics of composites of high-crystalline cellulose with polypropylene: Effects of maleated polypropylene and cellulose content”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, pp.337-345, 2003.
- (15) 磯貝明, “セルロースナノファイバーの国内外の開発動向と応用事例”, シーエムシー出版編集部, “セルロースナノファイバー研究と実用化の最前線”, 株式会社シーエムシー出版, pp.1-12, 2016.
- (16) A. Isogai, “Cellulose nanofibers: recent progress and future prospects”, *Journal of Fiber Science and Technology*, Vol. 76, pp.310-326, 2003.
- (17) M. V. Zimmermann, C. Borsoi, A. Lavoratti, M. Zanini, A. J Zattera and R. M. Santana, “Drying techniques applied to cellulose nanofibers”, *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, Vol. 35, pp.682-697, 2016.
- (18) F. Chang, S.-H. Lee, K. Toba, A. Nagatani and Takashi Endo, “Bamboo nanofiber preparation by HCW and grinding treatment and its application for nanocomposite”, *Wood Science Technology*, Vol.46, pp.393-403, 2012.
- (19) G. Gong, J. Pyo, A. P. Mathew and K. Oksman, “Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc)”, *Composites part A: applied science and manufacturing*, Vol.42, pp.1275-1282, 2011.
- (20) M. N. F. Norrrahim, H. Ariffin, T. A. T. Yasim-Anuar, M. A. Hassan, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus and H. Nishida, “Performance evaluation of cellulose nanofiber with residual hemicellulose as a nanofiller in polypropylene-based nanocomposite”, *Polymers*, Vol.13, 1064, 2021.
- (21) M. D. R. Batista, L. T. Drzal, A. Kiziltas and D. Mielewski, “Hybrid cellulose-

inorganic reinforcement polypropylene composites: Lightweight materials for automotive applications”, *Polymer Composites*, Vol.41, pp.1074-1089, 2020.

- (22) R. Hara, K. Nagata, K. Sanada, Y. Inagaki, M. Ootubo, K. Ogura and Y. Morimoto, “Tensile and impact fracture properties of polypropylene composites containing cellulose nanofibers with different lengths”, *Proceedings of the 57th Conference of the Hokuriku Shin-etsu Branch of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 2020.
- (23) 永田員也, 真田和昭, “富山県におけるセルロースナノファイバーコンポジットの研究開発”, 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男監修, “セルロースナノファイバー研究と実用化の最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス, pp.210-222, 2021.

第2章 セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性

2.1 緒言

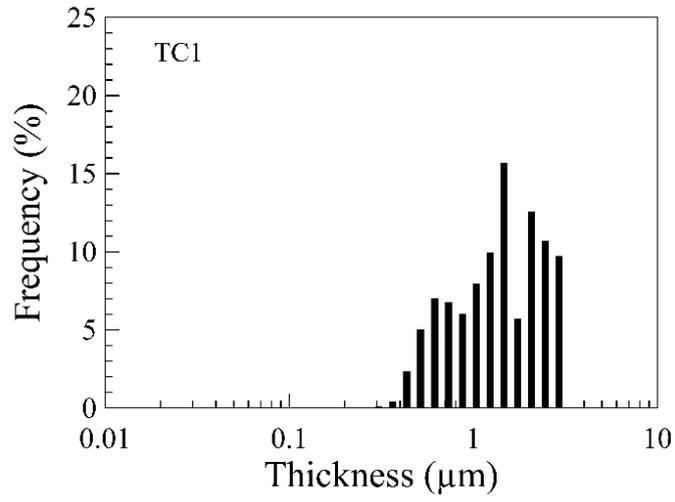
第1章に述べたようにセルロースファイバー (CeF) またはセルロースナノファイバー (CNF) は、自動車部材などで高い要求性能が必要な場合、ガラス繊維 (GF) と同等の力学特性向上が発現していないのが現状である。この問題を解決する方法として、フィラーのハイブリッドがある。CeF/ポリプロピレン (PP) 樹脂複合材料に、自動車用部材で使用される複合材料の強化材として実績のあるタルク (talc, TC) のハイブリッドにより力学特性向上が期待され、いくつかの研究が行われている。Butylina ら⁽¹⁾は、PP 樹脂に木材片と TC を複合化した複合材料の衝撃特性を評価し、木材片のみを複合化した複合材料よりも減少することを報告している。Batista ら⁽²⁾は、PP 樹脂に CeF と TC を複合化した複合材料の引張特性を評価した。CeF/TC/PP 樹脂複合材料の引張強度は、CeF または TC のみを含有した複合材料よりも増大したが、ヤング率は、TC のみを含有した場合の複合材料が最も高い値を示した。また、最大荷重時の引張ひずみと衝撃強度は、PP 樹脂単体が最も高く、CeF/TC/PP 樹脂、CeF/PP 樹脂、TC/PP 樹脂複合材料がほぼ同じ値を示すことを報告している。Huda ら⁽³⁾は、PP 樹脂にリサイクル新聞紙 CeF と TC を含有した複合材料の力学特性を評価し、曲げ強度、曲げ弾性率、衝撃強度は、TC を含有していない場合よりも向上することを報告している。以上のように、TC を含有した複合材料は、強度、剛性が向上するが、延性が著しく減少することが報告されている。

本章は、TC/PP 樹脂複合材料に、1wt%以下の CNF を少量含有した TC/CNF/PP 樹脂複合材料を作製し、複合材料の延性向上を検証した。複合材料を熔融混練で作製し、引張試験を行い、応力-ひずみ曲線を得るとともに、降伏応力、破断ひずみを評価した。また、デジタルマイクロスコプを用いた球晶観察と走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) を用いた破断面観察に加え、代表体積要素モデルを用いた球晶の粒径評価を行い、CNF の少量含有による複合材料の微視構造と変形挙動の関係についても考察を加えた。

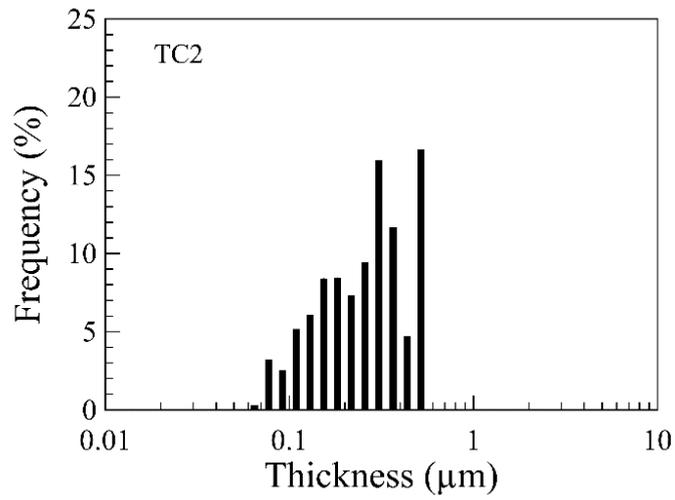
2.2 実験方法

2.2.1 供試材

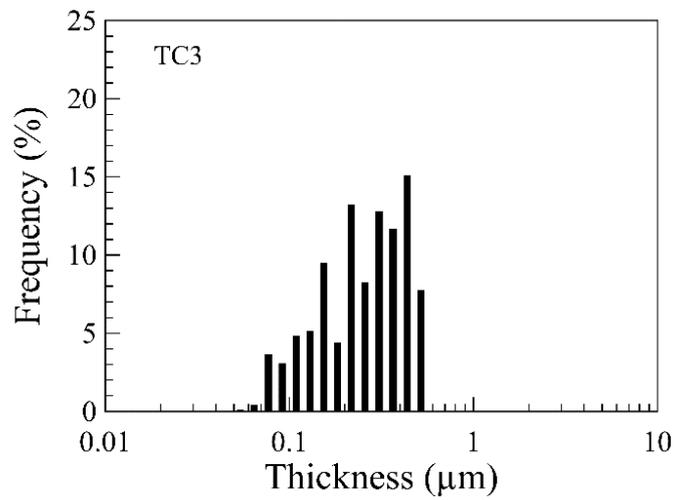
本研究では、マトリックスとしてホモポリマーの PP 樹脂 (PX600N, サンアロマー株式会社) を用い、密度は 0.9g/cm^3 , MFR は $7.5\text{g}/10\text{min}$ である。また、結晶化度は、本研究室での DSC 測定より測定温度が $-50^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$, 加熱速度, 冷却速度が共に $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で、37%程度である。また、フィラーとして CNF (BiNF-i-s WFO-UNDP, 株式会社スギノマシン), 3 種類の TC (林化成株式会社) を用いた。CNF は、繊維状で水分含有量 3wt% 以下の粉末であり、繊維径約 20nm , 繊維長 $10\mu\text{m}$ 以上である。TC は、平板状であり、平板長さ と板厚の異なる 3 種類のものを用いた。Fig. 2-1 は、TC の板厚の頻度分布を示したもので、(a) は TC1, (b) は TC2, (c) は TC3 の場合である。TC の板厚は、液体窒素で凍結後に破断させた 20wt%TC/PP 樹脂複合材料の破断面を電界放出形走査電子顕微鏡 (JSM-7001FTTL, 日本電子株式会社) で観察した画像を用いて、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア (Mac-View, 株式会社マウンテック) で得た TC の板厚と頻度の分布における累積頻度が 50% の時の値とした。また、TC の平板長さは、5min 超音波印加した TC 濃度 0.2wt% のエタノール混合溶液を用いて、粒度分布測定器 (SALD-200V ER, 株式会社島津製作所) で得た球換算粒径と頻度の分布における累積頻度が 50% の時の値とした。平板長さ $14.7\mu\text{m}$, 板厚 $1.3\mu\text{m}$ のものを TC1, 平板長さ $4.8\mu\text{m}$, 板厚 $0.47\mu\text{m}$ のものを TC2, 平板長さ $5.2\mu\text{m}$, 板厚 $0.24\mu\text{m}$ のものを TC3 とした。また、TC1, TC2, TC3 の平板長さの標準偏差は、それぞれ 0.38, 0.28, 0.31 である。TC1, TC2, TC3 の板厚の標準偏差は、それぞれ 0.8, 0.19, 0.14 である。Table 2-1 に TC の平板長さ, 板厚, アスペクト比を示す。なお、アスペクト比は、平板長さ と板厚の比である。CNF と TC の密度は、文献値とし、それぞれ、 $1.5^{(4)}$, $2.8^{(5)}\text{g/cm}^3$ である。CNF と PP 樹脂の界面形成のため、無水マレイン酸変性 PP (maleic anhydride-modified polypropylene, MAPP) 樹脂 (UMEX1010, 三洋化成工業株式会社) を用い、密度は 0.95g/cm^3 である。混練時の摩擦発熱軽減のため、滑剤としてステアリン酸カルシウム (calcium stearate, CS) (太平化学産業株式会社) を用い、密度は文献値とし、 $1.08^{(6)}\text{g/cm}^3$ である。PP 樹脂の熱と酸化による劣化を防ぐため、安定剤 Irganox B225 (BASF ジャパン株式会社) を用いた。この安定剤は、Irganox1010 と Irgafos168 を 1:1 で混合した混合物であり、それぞれの密度は 1.15, 1.03g/cm^3 である。



(a)



(b)



(c)

Fig.2-1 Thickness distribution of TCs: (a) TC1; (b) TC2; (c) TC3.

Table 2-1 Talc used in this study.

Talc	Length (μm)	Thickness (μm)	Aspect ratio
TC1	14.7 ± 0.38	1.3 ± 0.8	11
TC2	4.8 ± 0.28	0.47 ± 0.19	10
TC3	5.2 ± 0.31	0.24 ± 0.14	22

2.2.2 試験片作製方法

Table 2-2 に本実験で使用した材料の重量分率を示す。TC 重量分率 W_f^{TC} 、CNF 重量分率 W_f^{CNF} は、次式のように定義した。

$$W_f^{TC} = \frac{W_{TC}}{W_m + W_{TC}} \quad (2.1)$$

$$W_f^{CNF} = \frac{W_{CNF}}{W_m + W_{CNF}} \quad (2.2)$$

ここで、 W_{TC} は TC の重量、 W_{CNF} は CNF の重量、 W_m はマトリックスの重量であり、 W_m は次式のように定義した。

$$W_m = W_{PP} + W_{MAPP} + W_{CS} + W_{B225} \quad (2.3)$$

ここで、 W_{PP} は PP 樹脂の重量、 W_{MAPP} は MAPP 樹脂の重量、 W_{CS} は CS の重量、 W_{B225} は安定剤 (B225) の重量である。式 2.1~2.3 より TC 重量分率 W_f^{TC} は 10 または 20wt% とし、CNF 重量分率 W_f^{CNF} を 0.1, 0.5, 1wt% と変化させた。

複合材料の作製は、まず、攪拌機 (7012BU, Waring 社) を用いて、回転数 3400rpm、攪拌時間 1min の条件で、粉末状の PP 樹脂、TC、CNF、CS、B225 を攪拌し、混合物を得た。次に、混合物と MAPP 樹脂を混合した。その後、2 軸小型混練機 (MC15, Xplore Instruments 社) (Fig. 2-3) を用いて、混練温度 200°C、スクリー一回転速度 150rpm、混練時間 10min の条件で熔融混練した。

Table 2-2 Weight fraction of materials in the composites.

PP (wt%)	TC (wt%)			CNF (wt%)	MAPP (wt%)	CS (wt%)	B225 (wt%)
	TC1	TC2	TC3				
89.8	10	10	10	0	0		
89.6	10	10	10	0.1	0.1		
88.8	10	10	10	0.5	0.5	0.1	0.1
87.8	10	10	10	1	1		
79.8			20	0	0		
79.6			20	0.1	0.1		
78.8			20	0.5	0.5		
77.8			20	1	1		



Fig.2-3 Appearance of kneading machine

試験片は、2軸小型混練機で熔融混練したPP樹脂単体または複合材料を射出成型機 (IM12, Xplore instruments 社) (Fig. 2-4) を用いて、射出圧力 1.6MPa, 金型温度 40°Cの条件で金型に打ち込み、成型した。Fig. 2-5 に本研究で用いた試験片の形状と寸法を示す。試験片は、ASTM D638-14 規格⁽⁷⁾に準拠した Type-1 のダンベル型試験片である。

フィルムは、熔融混練したPP樹脂単体または複合材料をペレット化し、ホットプレス機 (AH-1T, アズワン株式会社) を用いて 200°Cで 1min 加熱, 20MPa で 1min プレスし、球晶の成長を促すため、80°Cで 1min 冷却の条件で作製した。得られたPP樹脂単体と複合材料のフィルムの厚さは、40~60 μ m である。



Fig.2-4 Appearance of injection molding machine

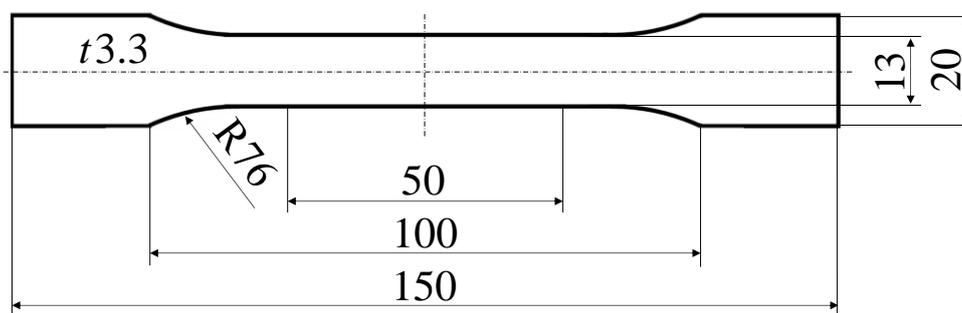


Fig.2-5 Geometry and dimension of specimen (dimensions in mm).

2.2.3 球晶観察

球晶観察は、フィルムに光を透過させ、偏光板を介してデジタルマイクロスコープ（VHX-7000，株式会社キーエンス）を用いて観察した。

2.2.4 引張試験

引張試験は、ダンベル型試験片 5 本を対象に、精密万能試験機（AG-Xplus，株式会社島津製作所）を用いて、室温（約 25°C）、クロスヘッド速度 20 mm/min で行った。応力は、測定で得られた荷重を初期断面積で除した値とし、ひずみは、初期ではビデオ式伸び計の値、降伏以降では連続的につながるように補正したクロスヘッド変位の値（試験機の測定ソフトウェアにて自動処理）を標線間距離で除した値とした。なお、TC3 を用いた 10wt%TC/PP の場合のみ、ひずみは、補正しないクロスヘッド変位の値を標線間距離で除した値としたが、補正したクロスヘッド変位を用いた場合のひずみと比較して小さくなり、その差異はひずみ 100% 以上で 10% 以下となるため、破断ひずみの比較には問題ないと判断した。

2.2.5 破断面観察

破断面観察は、複合材料を液体窒素で凍結後に破断させた面と引張試験後の破断面を対象にマグネトロンスパッタ装置（MSP-1S，株式会社真空デバイス）にて真空中で 30s 間白金をコーティングした後、それぞれ、電界放出型 SEM（JSM-7800F，日本電子株式会社）、SEM（TM-1000，株式会社日立ハイテクノロジーズ）を用いて行い、試験片の長さ方向に垂直な面を観察した。

2.3 代表体積要素モデルを用いた複合材料の微視構造評価

Fig. 2-6 に示すように、TC/PP 樹脂複合材料、TC/CNF/PP 樹脂複合材料の微視構造を考慮した代表体積要素 (Representative volume element, RVE) モデルを用いて TC の粒子間距離、複合材料内部に存在可能な球晶の粒径を検討した。RVE モデルは Digimat-FE (MSC ソフトウェア株式会社) を用いて作成した。Fig.3(a)は、PP 樹脂中に円盤状の TC がランダムに分散し、その隙間に球状の球晶が存在した TC/PP 樹脂複合材料の RVE モデル、Fig.3(b)は、PP 樹脂中に円盤状の TC と円柱状の CNF がランダムに分散し、その隙間に球状の球晶が存在した TC/CNF/PP 樹脂複合材料の RVE モデルである。なお、RVE モデルの寸法 L は、20 個の TC が所定の TC 体積分率になるように決定した。また、TC の形状は、Digimat-FE で作成できる平板が円盤状であるため、Table 2-1 に示す実験で得られた平板長さと同板厚を用いた円盤状とした。CNF の形状は、直径 $0.2\mu\text{m}$ 、長さ $10\mu\text{m}$ とし、Digimat-FE の機能を用いて強さ 5 のうねりを考慮した。TC/PP 樹脂複合材料、TC/CNF/PP 樹脂複合材料の TC 重量分率 10wt%、CNF 重量分率 0.5wt% を TC の密度 2.8g/cm^3 、CNF の密度 1.5g/cm^3 を用いて体積分率に換算し、TC 体積分率は 3.6vol%、CNF 体積分率 0.34vol%とした。RVE モデル内の TC および CNF の配置は、モンテカルロシミュレーション手法を用いて行った。RVE モデルの作成では、1つのフィラーの位置座標を決め、他のフィラーと重ならない場合は、その位置に配置し、重なった場合は、失敗回数 1 として、新たに位置座標を決めるといった手順を繰り返す。従って、失敗回数はフィラーの配置に失敗し試行した回数を示しており、その回数により RVE モデル作成終了を判断し、今回は 10 万回でモデル作成を終了した。TC および CNF 同士の接触は考慮していない。TC の平均最近接粒子間距離は、Digimat-FE の Nearest neighbor distance 機能を用い、充填した TC の重心に基づいて得た TC の最近接粒子間距離と頻度の分布における累積頻度が 50%の時の値とした。実際の球晶の重量分率が把握できていないため、TC、CNF、球晶の順に充填した際、球晶の最大重量分率がゼロとなり、全く球晶が入らなくなった時点の粒径を臨界粒径とし、球晶の最大重量分率と臨界粒径を評価した。

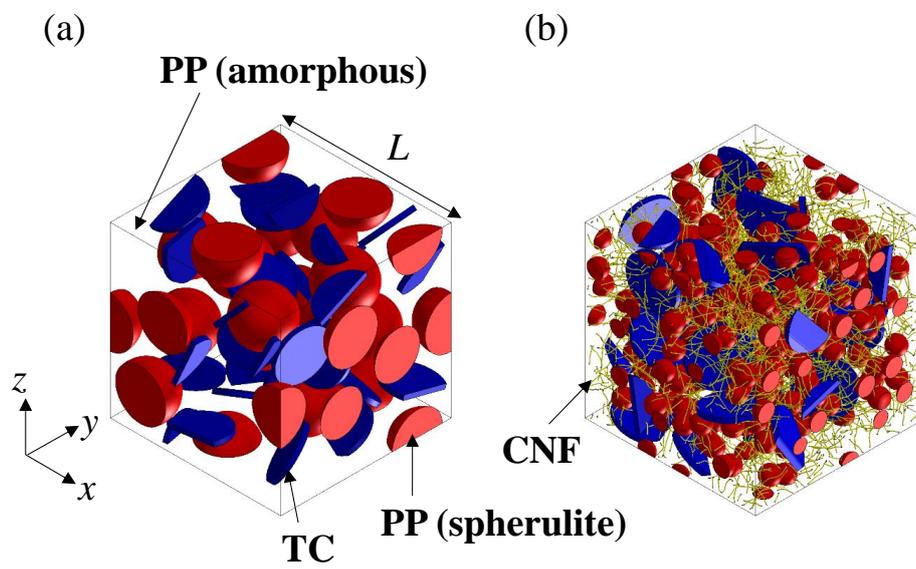


Fig. 2-6 RVE models of TC/PP composites: (a) without CNF, (b) with 0.5wt%CNF.

2.4 実験結果および考察

2.4.1 球晶観察結果

Fig. 2-7 は PP 樹脂単体，10wt%TC/PP 樹脂複合材料，10wt%TC/0.5wt%CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料のフィルム^⑧の球晶観察結果を示したもので，(a)はPP樹脂単体，(b)はTC1 のみの場合，(c)はTC1 とCNF の場合，(d)はTC2 のみの場合，(e)はTC2 とCNF の場合，(f)はTC3 のみの場合，(g)はTC3 とCNF の場合である。PP樹脂単体の場合，50 μm 程度の球晶が存在することが観察できた。TC/PP樹脂複合材料の場合，TC1 を用いた場合，数～十数 μm 程度まで，TC2 およびTC3 を用いた場合，数 μm 程度まで微細化されたPP樹脂の球晶が観察できた。これは，TCの存在により，球晶の成長が抑制されたため，球晶が微細化したと考えられる。また，TCを直方体と仮定し，平板長さ^⑧と板厚より体積を求めると，TC1は281 μm^3 ，TC2は11 μm^3 ，TC3は6.5 μm^3 となる。同じTC重量分率の場合，TCの体積が減少すると個数が増大し，TCの粒子間距離は小さくなると考えられたため，TC1の場合の球晶が最も大きく，TC3の場合の球晶が最も小さくなると予想される。一方，TC/CNF/MAPP/PP樹脂複合材料の場合，PP樹脂の球晶は，数～十数 μm 程度まで微細化されていたが，TC/PP樹脂複合材料の場合と球晶の大きさの違いは確認できなかった。しかし，CNFにはPP樹脂の球晶生成に対する核剤効果^⑧があることが報告されており，TC/PP樹脂複合材料の場合と比較して，微細な球晶が生成されている可能性があると考えられる。

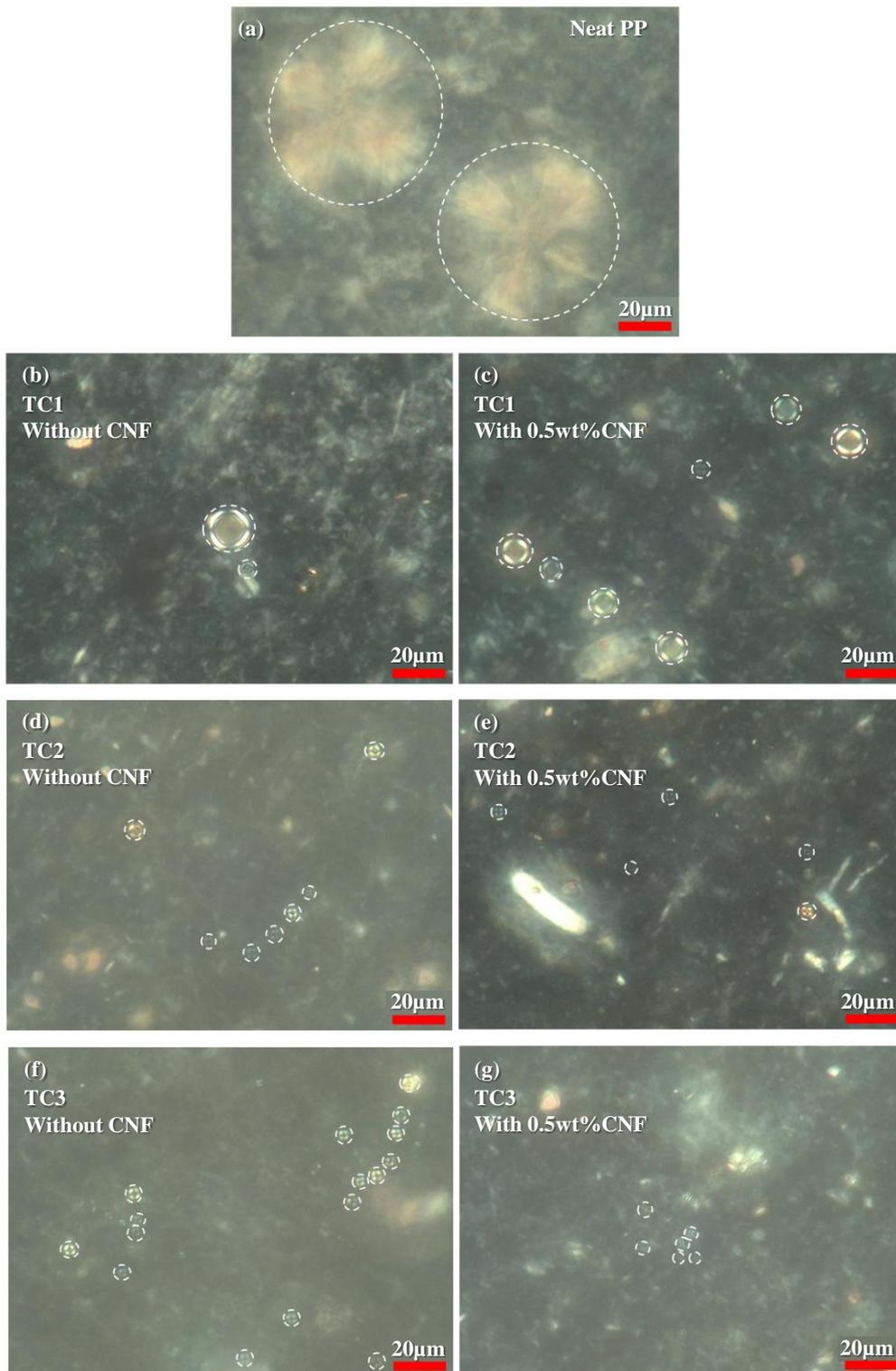


Fig.2-7 Polarized light micrographs of neat PP, 10wt%TC/PP and 10wt%TC/0.5wt%CNF/MAPP/PP composites: (a) neat PP; (b) TC1/PP; (c) TC1/CNF/MAPP/PP; (d) TC2/PP; (e) TC2/CNF/MAPP/PP; (f) TC3/PP; (g) TC3/CNF/MAPP/PP.

Fig.2-8 は、液体窒素で凍結後に破断させた 10wt%TC/PP 樹脂複合材料、10wt%TC/0.5wt%CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断面観察結果を示したもので、(a)は TC1 のみの場合、(b)は TC1 と CNF の場合、(c)は TC2 のみの場合、(d)は TC2 と CNF の場合、(e)は TC3 のみの場合、(f)は TC3 と CNF の場合である。得られた SEM 画像より TC の粒子間距離を測定すると、TC/PP 樹脂複合材料の TC の粒子間距離は TC1 を用いた場合、13.7 μm 程度、TC2 を用いた場合、6.3 μm 程度、TC3 を用いた場合、5.4 μm 程度であり、TC の粒子間距離が TC1, TC2, TC3 の順に小さくなる傾向を示した。これは TC の体積が減少すると個数が増大し、TC の粒子間距離は小さくなったと考えられる。一方、TC/0.5wt%CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の TC の粒子間距離は TC1 を用いた場合、11.8 μm 程度、TC2 を用いた場合、10.9 μm 程度、TC3 を用いた場合、6.6 μm 程度であり、TC/PP 樹脂複合材料の場合と同様に、TC の粒子間距離が TC1, TC2, TC3 の順に小さくなる傾向を示した。

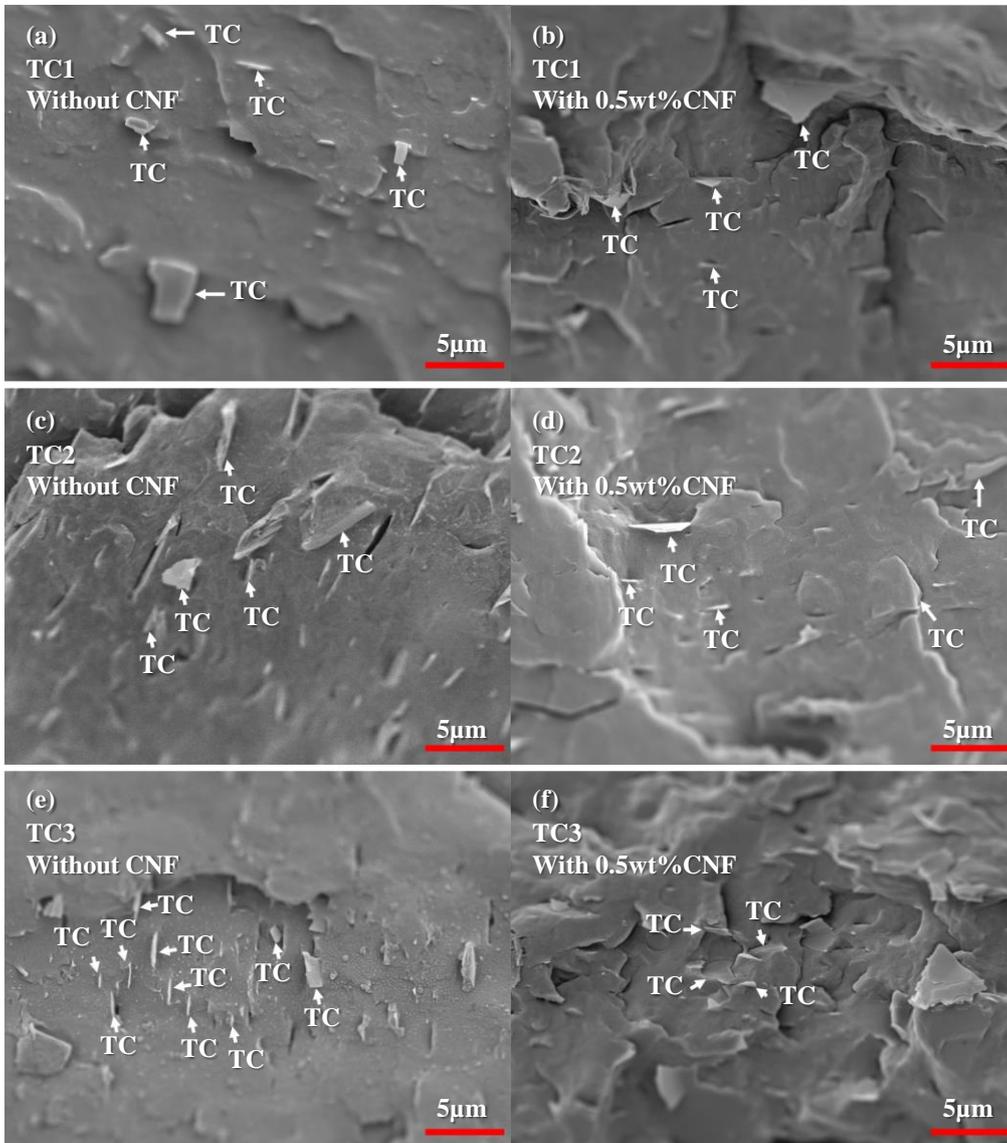


Fig.2-8 SEM micrographs of 10wt%TC/PP and 10wt%TC/0.5wt%CNF/MAPP/PP composites: (a) TC1; (b) TC1/CNF; (c) TC2; (d) TC2/CNF; (e) TC3; (f) TC3/CNF.

2.4.2 RVE モデルによる複合材料の微視構造評価

Fig.2-9 は, 10wt%TC/PP 樹脂複合材料の TC の最近接粒子間距離を示す. また, Table 2-3 に 10wt%TC/PP 樹脂複合材料の TC の最近接粒子間距離の数値をまとめた表を示す. 10wt%TC/PP 樹脂複合材料の TC の平均最近接粒子間距離は, TC1 の場合, 12.4 μm , TC2 の場合, 4.3 μm , TC3 の場合, 3.6 μm となり, TC の体積の減少に伴い, TC の平均最近接粒子間距離が減少する傾向を示した. この結果より, 球晶観察結果と同様に, 同じ TC 重量分率の場合, TC の体積が減少すると TC の個数が増大することで, TC の粒子間距離は小さくなることが明らかとなった.

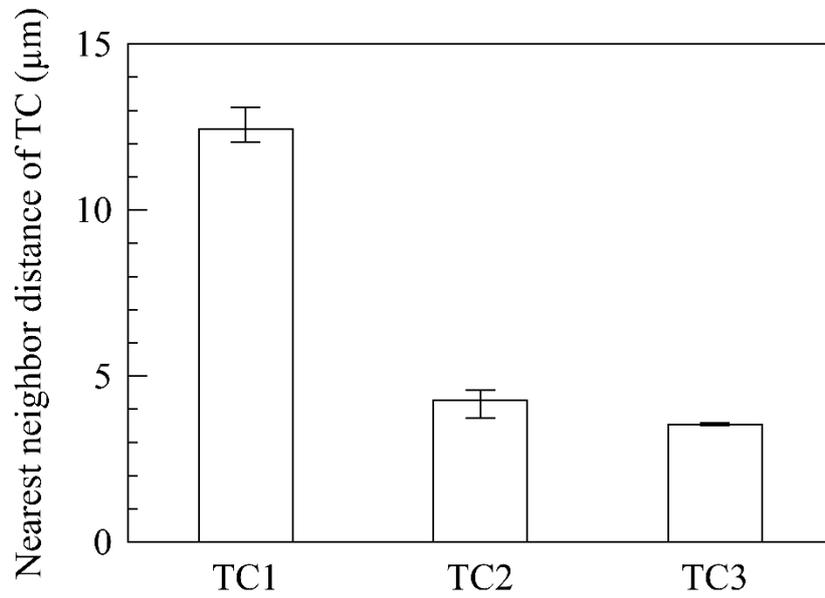


Fig.2-9 Nearest neighbor distance of TC in 10wt%TC/PP composites.

Table 2-3 Nearest neighbor distance of TC in 10wt%TC/PP composites.

	Nearest neighbor distance of TC (μm)
TC1	12.4
TC2	4.3
TC3	3.6

Fig.2-10 に、10wt%TC/PP 樹脂複合材料の PP 樹脂の球晶の最大重量分率と球晶の粒径の関係を示す。TC/PP 樹脂複合材料の PP 樹脂の球晶の臨界粒径は、TC1 の場合、35 μm 、TC2 の場合、15 μm 、TC3 の場合、10 μm となり、TC の体積の減少に伴い、臨界粒径が小さくなることが明らかとなり、Fig. 2-7 の球晶観察結果と同様な傾向が確認できた。Fig. 2-9 の TC の平均最近接粒子間距離の結果で明らかとなったように、TC の体積が減少すると TC の粒子間距離は小さくなるため、PP 樹脂の球晶の臨界粒径が減少したと考えられる。

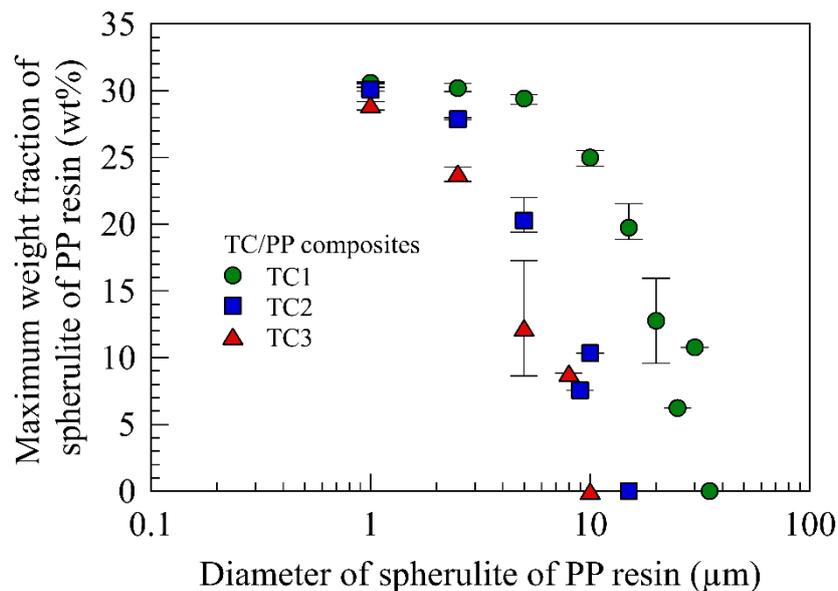


Fig.2-10 Maximum weight fraction versus diameter of spherulite of PP resin in 10wt%TC/PP composites.

Fig.2-11 は Fig.2-10 と同様なグラフであり，TC/CNF/PP 樹脂複合材料の場合の結果である．また，TC/CNF/PP 樹脂複合材料の PP 樹脂の球晶の臨界粒径は，TC1 の場合， $10\mu\text{m}$ ，TC2 の場合， $7.5\mu\text{m}$ ，TC3 の場合， $7.5\mu\text{m}$ となり，TC/PP 樹脂複合材料の場合と比較して小さくなる傾向を示した．これは，CNF 少量含有により球晶の存在できる間隙が減少したためと考えられ，CNF 少量含有による PP 樹脂の球晶の微細化が発現すると考えられる．

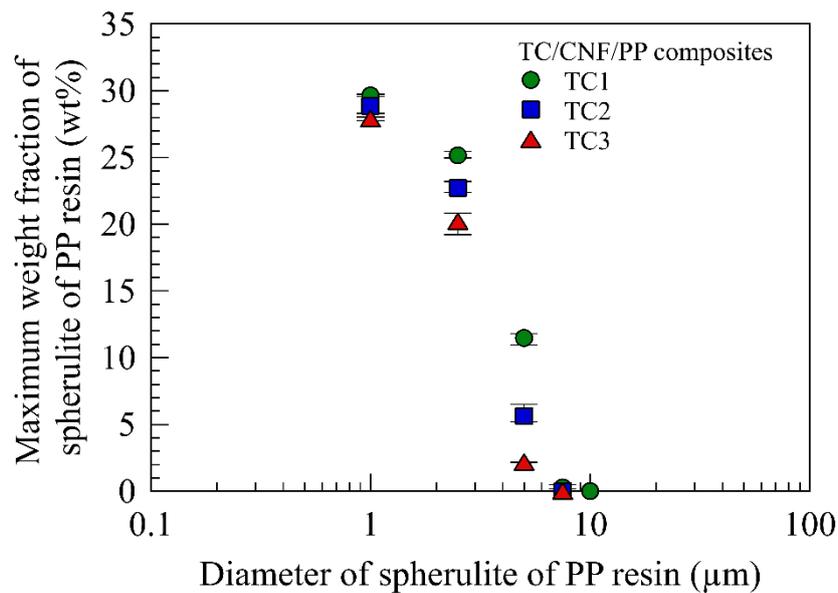
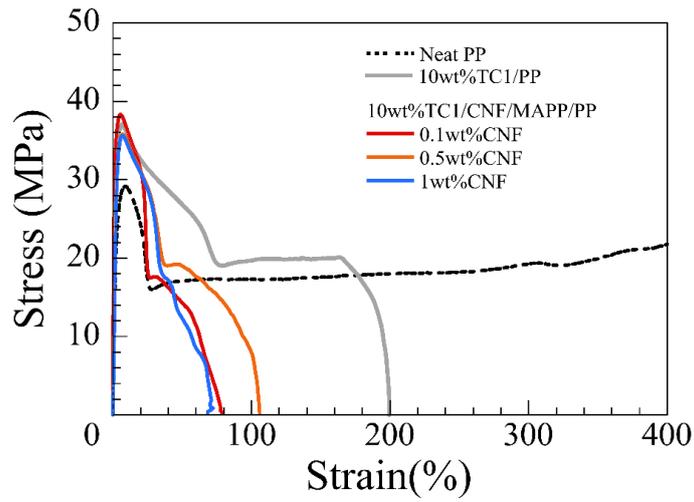


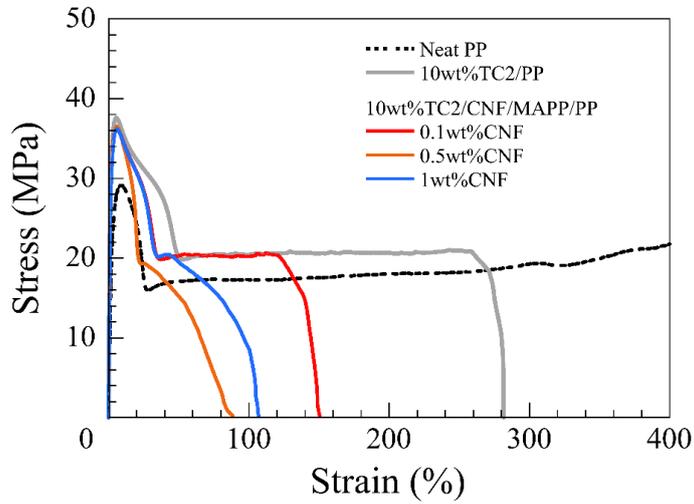
Fig.2-11 Maximum weight fraction versus diameter of spherulite of PP resin in 10wt%TC/0.5wt%CNF/PP composites.

2.4.3 応力-ひずみ曲線

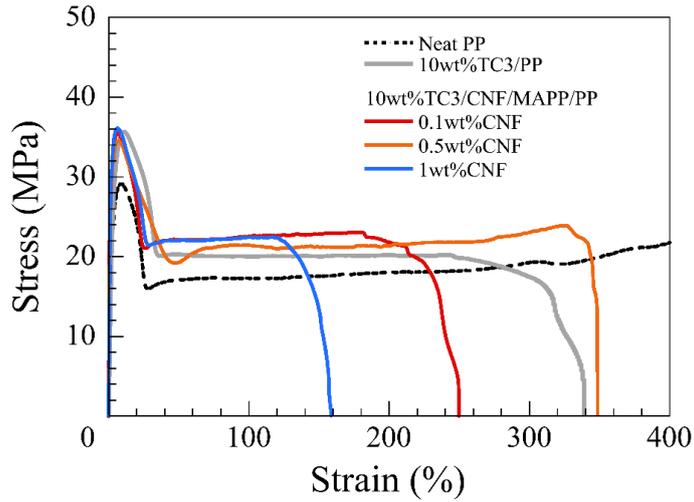
Fig. 2-12 は PP 樹脂単体, 10wt%TC/PP 樹脂複合材料, 10wt%TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の典型的な応力-ひずみ線図を示したもので, (a)は TC1 の場合, (b)は TC2 の場合, (c)は TC3 の場合である. また, 応力-ひずみ線図は, 破断ひずみが平均値に最も近い結果を示した. PP 樹脂単体の場合, 29MPa 付近で降伏し, 応力が 16MPa 付近まで低下した後, ほぼ一定の応力値を示して塑性変形し, ひずみが 400%まで破断しなかった. また, TC/PP 樹脂複合材料は, PP 樹脂単体と比較して, 降伏応力が増大し, 降伏後の応力低下の度合いが小さくなり, 約 20MPa の一定の応力値を示しながら塑性変形したが, ひずみが 200~300%の範囲で破断するようになった. 一方, TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは, TC/PP 樹脂複合材料の結果と比較して減少する傾向を示した. しかし, TC の平板長さや板厚の変化により破断ひずみの減少傾向に相違が見られた. TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の塑性変形挙動は, TC1 を用いた場合, いずれの CNF 重量分率においても, 降伏後の応力低下を示した後, 直ちに破断した. TC2 を用いた場合, CNF 重量分率 0.5, 1wt%では, 降伏後の応力低下を示した後, 直ちに破断したが, CNF 重量分率 0.1wt%では, 降伏後の応力低下を示した後, 一定の応力値を示しながら大きく塑性変形して破断した. TC3 を用いた場合, いずれの CNF 重量分率においても, 降伏後の応力低下を示した後, TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料の場合と比較して, 高い応力値を示しながら大きく塑性変形して破断した. 特に, CNF 重量分率 0.5wt%では, TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料の破断ひずみよりも大きな破断ひずみを示した. 従って, CNF を少量含有すると, TC の平板長さや板厚の変化により, 降伏で応力低下した後から破断に至るまでの塑性変形挙動に大きな違いが発現することが明らかになった.



(a)



(b)



(c)

Fig.2-12 Stress-strain curves of neat PP, 10wt%TC/PP and 10wt%TC/CNF/MAPP/PP composites: (a) TC1; (b) TC2; (c) TC3.

Fig.2-13 は Fig.2-12 と同様のグラフであり， TC3 が 20wt% の場合の結果である． TC3 を 10wt% から 20wt% に増大した場合， 降伏応力が 35MPa から 37MPa に増大したが， 破断ひずみが著しく減少した． TC3/PP 樹脂複合材料の場合， 降伏後の応力低下を示した後， 直ちに破断した． TC3/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合， CNF 重量分率 1wt% では， TC3/PP 樹脂複合材料の場合と同様な挙動を示したが， CNF 重量分率 0.1wt%， 0.5wt% では， 降伏後の応力低下を示した後， 応力一定で塑性変形して破断した． 従って， TC 重量分率が増大しても CNF 少量含有により塑性変形挙動に違いが発現した．

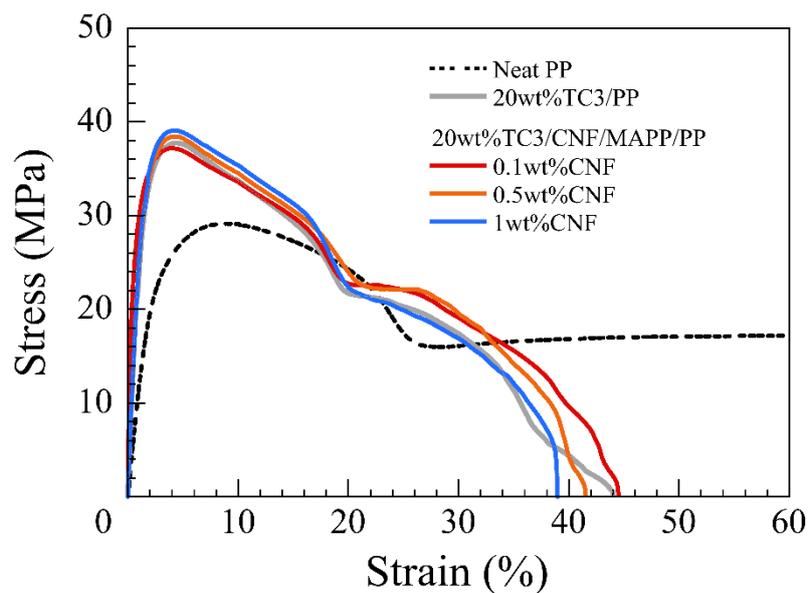


Fig.2-13 Stress-strain curves of neat PP, 20wt%TC3/PP and 20wt%TC3/CNF/MAPP/PP composites.

2.4.4 降伏応力と破断ひずみ

Fig.2-14 は PP 樹脂単体, 10wt%TC/PP 樹脂複合材料, CNF 重量分率を変化させた 10wt%TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力を示す. また, Table 2-4 に 10wt%TC/PP 樹脂複合材料の PP 樹脂単体, 10wt%TC/PP 樹脂複合材料, CNF 重量分率を変化させた 10wt%TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力の数値をまとめた表を示す. いずれの TC を用いた TC/PP 樹脂複合材料の降伏応力は, PP 樹脂単体の結果と比較して増大した. また, TC の平板長さや板厚が変化しても TC/PP 樹脂複合材料の降伏応力は, ほぼ同等な値であった. 一方, いずれの TC を用いた TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は, CNF 重量分率を変化してもほぼ同等な値であった. これは, CNF 重量分率が最大 1wt%と少ないため, PP 樹脂の降伏挙動に及ぼす CNF の影響が小さかったためと考えられる.

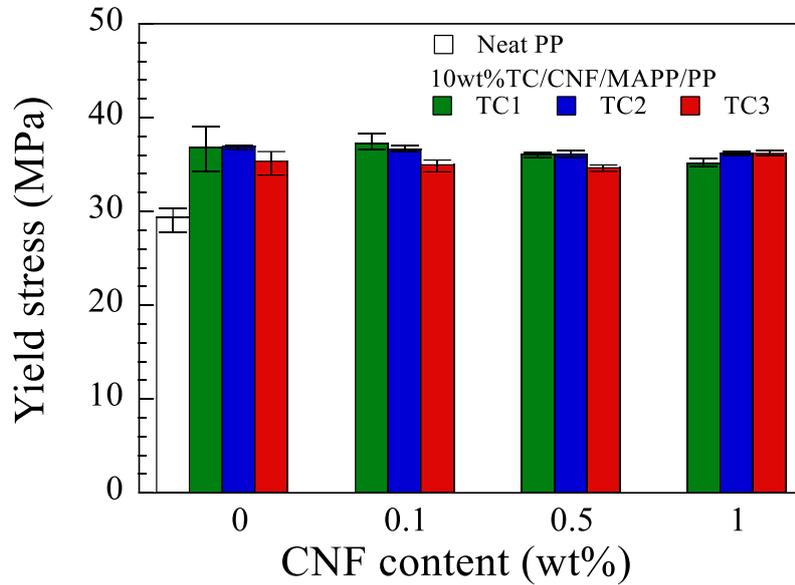


Fig.2-14 Yield stress of neat PP , 10wt%TC/PP and 10wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

Table 2-4 Yield stress of neat PP , 10wt%TC/PP and 10wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

CNF (wt%)	Yield stress (MPa)			
	Neat PP	10wt%TC/CNF/MAPP/PP		
		TC1	TC2	TC3
0	29.4	36.8	36.9	35.3
0.1		37.3	36.7	34.9
0.5		36.0	36.1	34.6
1		35.0	36.2	36.2

Fig.2-15 は PP 樹脂単体, 20wt%TC3/PP 樹脂複合材料, CNF 重量分率を変化させた 20wt%TC3/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力を示す. また, Table 2-5 に 20wt%TC/PP 樹脂複合材料の PP 樹脂単体, 20wt%TC/PP 樹脂複合材料, CNF 重量分率を変化させた 20wt%TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力の数値をまとめた表を示す. TC3/PP 樹脂複合材料の降伏応力は, PP 樹脂単体の結果と比較して増大した. また, TC3/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は, CNF 重量分率が変わってもほぼ同等な値を示した. これは, TC3 重量分率 10wt%の場合と同様に CNF 重量分率が最大 1wt%と少ないため, PP 樹脂の降伏挙動に及ぼす CNF の影響が小さかったためと考えられる.

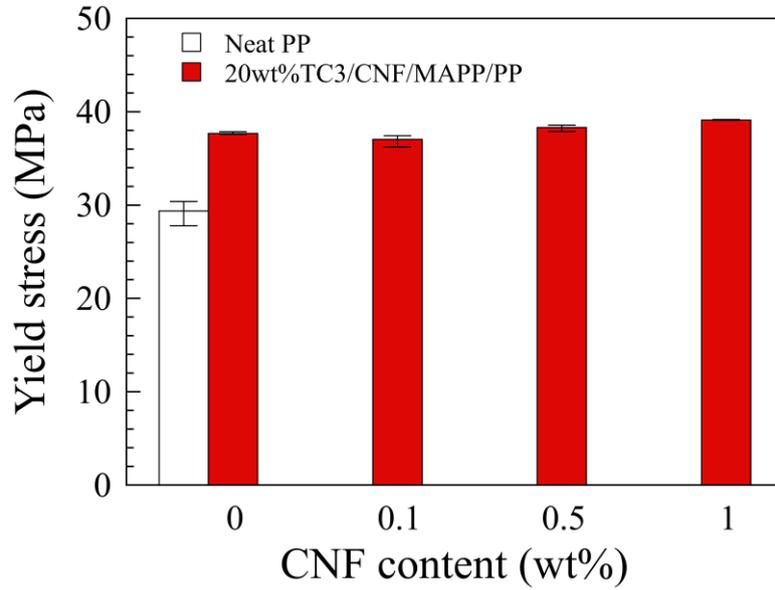


Fig.2-15 Yield stress of neat PP , 20wt%TC/PP and 20wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

Table 2-5 Yield stress of neat PP , 20wt%TC/PP and 20wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

CNF (wt%)	Yield stress (MPa)	
	Neat PP	20wt% TC3/CNF/MAPP/PP
0	29.4	37.7
0.1		37.0
0.5		38.3
1		39.1

Fig.2-16 は Fig.2-14 と同様なグラフであり、破断ひずみの場合である。また、Table 2-6 は Table 2-4 と同様な表であり、破断ひずみの場合である。TC の平板長さ と板厚が変化しても TC/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、バラツキが大きい が平均値はほぼ同等な値を示した。しかし、TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、TC の平板長さ と板厚、CNF 重量分率の影響を強く受けた。TC1 および TC2 を用いた TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、いずれの CNF 重量分率においても TC1 および TC2 を用いた TC/PP 樹脂複合材料の結果 と比較して減少し、特に TC1 を用いた場合は著しく減少した。CNF には、球晶を微細化して塑性変形しやすくさせる核剤効果と塑性変形を抑制する強化材効果があると考えられる。TC1 を用いた場合、粒子間距離が大きく、球晶が大きく成長しやすくなり、CNF の核剤効果がほとんど現れず、強化材効果だけが強く現れたため、降伏後の塑性変形が抑制されて破断ひずみが著しく減少したと考えられる。また、TC2 を用いた場合、TC1 を用いた場合と比較して、粒子間距離が小さくなり、球晶があまり大きく成長できず、CNF の核剤効果が少し現れて強化材効果を小さくしたため、破断ひずみの低下割合が小さくなったと考えられる。一方、TC3 を用いた TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料の結果と比較して、CNF 重量分率が 0.1、1wt%で減少したが、0.5wt%で増大した。これは、TC3 を用いた場合、TC3 は、TC2 と比較して体積が約半分であり、アスペクト比が 2 倍程度大きく、TC の粒子間距離が小さくなりやすいため、球晶の微細化がしやすいと考えられる。そのため、TC1 および TC2 を用いた場合と比較して、球晶の大きさがさらに小さくなり、CNF の核剤効果が強く現れ、破断ひずみが CNF 重量分率 0.1wt%で低下する傾向が小さくなり、CNF 重量分率 0.5wt%で増大する傾向を示したと考えられる。しかし、CNF 重量分率 1wt%では、CNF の核剤効果が CNF 重量分率 0.5wt%の場合よりも強くならず、球晶が十分に微細化した状態になったため、CNF の強化材効果だけが強くなり、塑性変形を抑制した結果、破断ひずみが減少したと考えられる。

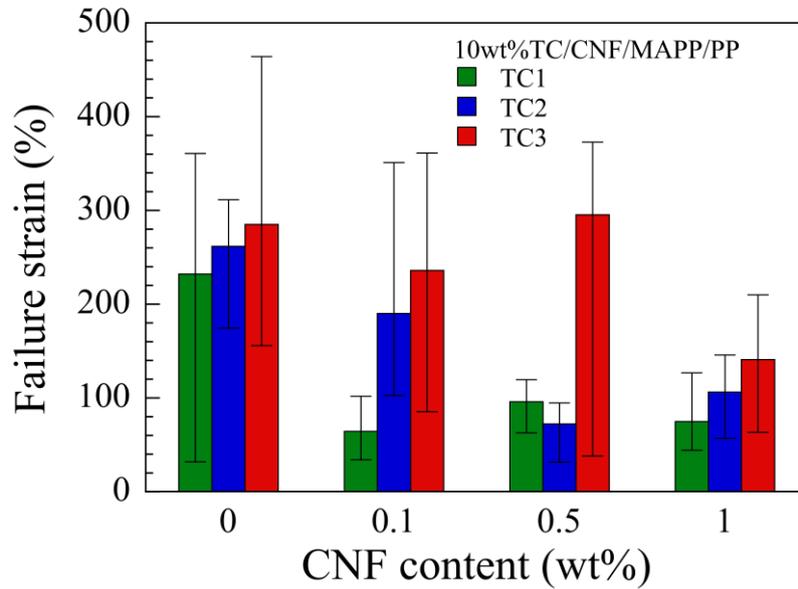


Fig.2-16 Failure strain of neat PP, 10wt%TC/PP and 10wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

Table 2-6 Failure strain of neat PP, 10wt%TC/PP and 10wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

CNF (wt%)	Failure strain (%)		
	10wt%TC/CNF/MAPP/PP		
	TC1	TC2	TC3
0	232	261	285
0.1	64.3	189	236
0.5	95.9	72.2	295
1	74.8	106	141

Fig.2-17 は Fig.2-15 と同様なグラフであり，破断ひずみの場合である．また，Table 2-7 は Table 2-5 と同様な表であり，破断ひずみの場合である．TC3/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは，TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料の結果と比較して減少し，CNF 重量分率の増大に伴い，減少した．これは，TC 重量分率 20wt%では，TC の間隙に存在する球晶が十分に小さい状態になっており，CNF の核剤効果がほとんど現れず，CNF の強化材効果だけが強くなり，塑性変形を抑制した結果，破断ひずみが減少したと考えられる．

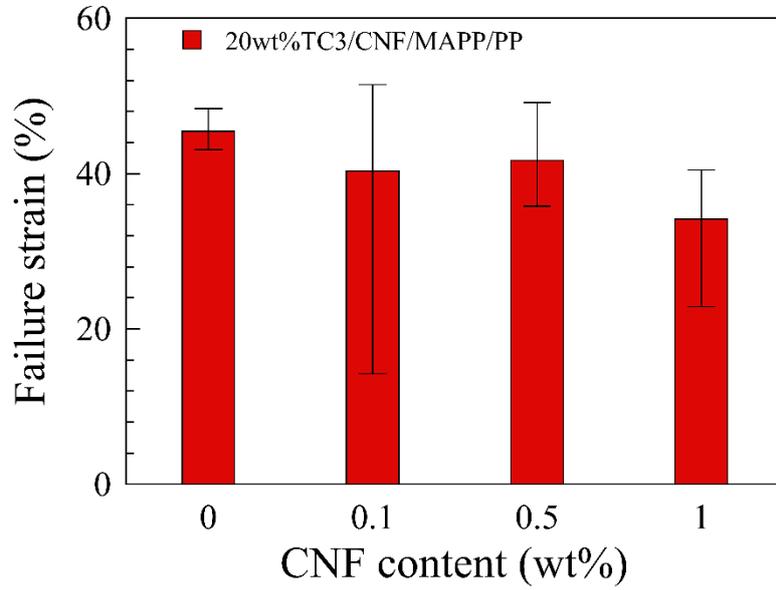


Fig.2-17 Failure strain of neat PP, 20wt%TC/PP and 20wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

Table 2-7 Failure strain of neat PP, 20wt%TC/PP and 20wt%TC/CNF/MAPP/PP composites.

CNF (wt%)	Failure strain (%)
	20wt%TC3/CNF/MAPP/PP
0	45.5
0.1	40.3
0.5	41.7
1	34.1

2.4.5 破断面観察結果

Fig. 2-18 は、10wt%TC/PP 樹脂複合材料、10wt%TC/0.5wt%CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の代表的な破断面観察結果を示したもので、(a)は TC1 の場合、(b)は TC2 の場合、(c)は TC3 の場合である。TC/PP 樹脂複合材料の場合、いずれの TC を用いた場合も断面の微視構造の様子がほぼ同様であることが観察された。これは、同様な降伏・塑性変形挙動で破断に至ったと考えられ、その結果、いずれの TC を用いた複合材料の降伏応力、破断ひずみがほぼ同等であったと考えられる。TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合、TC の平板長さや板厚の変化により、破断面の微視構造に違いが観察された。TC1 を用いた場合、PP 樹脂が細かく引きちぎられるように延伸し、破断していた。これは、CNF の強化材効果が強く現れ、PP 樹脂の塑性変形が抑制されたためであると考えられる。TC2 を用いた場合、TC1 を用いた場合と比較して PP 樹脂が大きな領域ごとに延伸し、破断していた。これは、CNF の核剤効果により PP 樹脂の球晶が小さくなり、変形の不均一性が減少し、塑性変形しやすくなったためであると考えられる。TC3 を用いた場合、TC1 および TC2 を用いた場合と比較して、PP 樹脂がさらに大きな領域ごとに延伸し、破断していた。これは、CNF の核剤効果が強く現れたため、球晶が十分に微細化され、変形の不均一性がさらに減少し、全体的に大きく塑性変形することができるようになったためと考えられる。

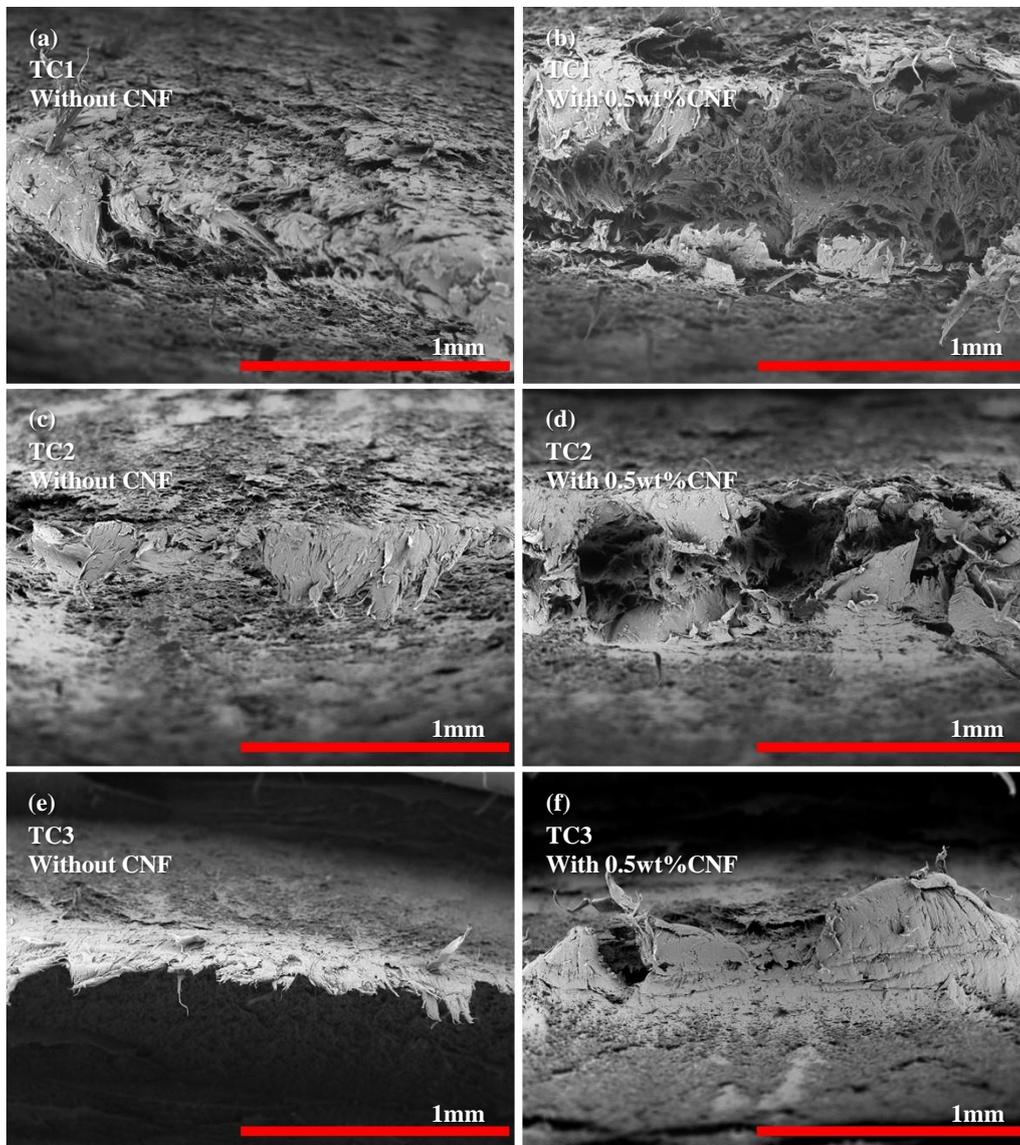


Fig.2-18 SEM micrographs of fracture surfaces of 10wt%TC/PP and 10wt%TC/0.5wt%CNF/ MAPP/PP composites: (a) TC1; (b) TC1/CNF; (c) TC2; (d) TC2/CNF; (e) TC3; (f) TC3/CNF.

2.5 結言

本章では、CNF 少量含有 TC/PP 樹脂複合材料を対象に、引張試験を行い、力学特性に及ぼす CNF 重量分率の影響を検討した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. 応力-ひずみ線図の結果より、TC1 および TC2 を用いた TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料は、TC1 および TC2 を用いた TC/PP 樹脂複合材料と比較して破断ひずみが減少する傾向を示し、TC の平板長さと板厚の変化により減少傾向に相違が認められた。TC3 を用いた TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料は、いずれの CNF 重量分率においても降伏後の応力低下を示した後、TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料よりも高い応力値を示しながら塑性変形し、CNF 重量分率 0.5wt%では、TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料よりも大きな破断ひずみを示した。従って、CNF を少量含有すると、TC の平板長さと板厚の変化により、降伏で応力低下した後から破断に至るまでの塑性変形挙動に大きな違いが発現した。
2. TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は、いずれの TC を用いた場合においても CNF 重量分率に依存せず、ほぼ同等の値であった。これは、CNF 重量分率が 1wt%以下と少ないため、PP 樹脂の降伏挙動に及ぼす CNF の影響が小さかったと考えられる。
3. TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、TC1 用いた場合、いずれの CNF 重量分率においても、TC/PP 樹脂複合材料よりも著しく減少した。TC2 用いた場合、いずれの CNF 重量分率においても、TC/PP 樹脂複合材料よりも著しく減少したが、TC1 を用いた複合材料と比較して破断ひずみの減少割合が小さくなった。TC3 を用いた場合、TC/PP 樹脂複合材料の結果と比較して、CNF 重量分率が 0.1, 1wt%で減少したが、0.5wt%で増大した。これは、CNF の球晶を微細化する核剤効果と強化材としての効果が関係していると考えられる。TC 重量分率が同じ場合、TC3 が最も粒子間距離も小さくなり、PP 樹脂の球晶の成長が妨げられ、小さくなると考えられる。そのため、CNF の核剤効果が現れやすくなり、強化材効果が抑制され、CNF 重量分率 0.5wt%で延性向上効果が発現したと考えられる。
4. TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断面観察結果より、TC1 を用いた場

合，PP 樹脂が細かく引きちぎられるように延伸し，破断した．TC2 を用いた場合，TC1 を用いた場合と比較して PP 樹脂が大きな領域ごとに延伸し，破断した．TC3 を用いた場合，TC1 および TC2 を用いた場合と比較して，PP 樹脂がさらに大きな領域ごとに延伸し，破断した．これは，CNF の核剤効果による球晶の微細化の程度が TC1，TC2，TC3 の順に傾向が強くなり，変形の不均一性が減少したためであると考えられる．

参考文献

- (1) S. Butylina, M. Hyvärinen, T. Kärki, “ Accelerated weathering of wood - polypropylene composites containing minerals ” , *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.43, pp. 2087-2094, 2012.
- (2) M. D. R. Batista, L. T. Drzal, A. Kiziltas, D. Mielewski, “Hybrid cellulose-inorganic reinforcement polypropylene composites: Lightweight materials for automotive applications”, *Polymer Composites*, Vol.41, pp.1074-1089, 2020.
- (3) M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra, “The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newsprint fibers/talc hybrid composites”, *Composites Part B: Engineering*, Vol.38, pp.367–379, 2007.
- (4) A. Dufresne, J-Y Cavaille’ and M. R. Vignon, “Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils”, *Journal of applied polymer science*, Vol.64, pp.1185-1194, 1997.
- (5) 守吉佑介, 門間英毅, “無機材料必須 300—原理・物性・応用—”, 三共出版株式会社, p.491, 2008.
- (6) P. Chindaprasirt, P. Jitsangiam and U. Rattanasak, “Hydrophobicity and efflorescence of lightweight fly ash geopolymer incorporated with calcium stearate”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 364, 2022.
- (7) ASTM D638-14. Standard test method for tensile properties of plastics, *Annual Book ASTM Standards American Society for Testing and Materials*, pp.55-67, 2014.
- (8) M. N. F. Norrrahim, H. Ariffin, T. A. T. Yasim-Anuar, M. A. Hassan, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, H. Nishida, “Performance evaluation of cellulose nanofiber with residual hemicellulose as a nanofiller in polypropylene-based nanocomposite”, *Polymers*, Vol.13, 2021.

第3章 セルロースナノファイバー少量含有ポリ アミド 6/ポリプロピレン樹脂複合材料の 力学特性

3.1 緒言

第2章は、セルロースナノファイバー (CNF) 少量含有タルク (TC) ポリプロピレン (PP) 樹脂複合材料を対象に、引張試験を行ったもので、力学特性に及ぼす CNF 重量分率の影響を明らかにした。複合材料の研究開発には、第2章のようにフィラーによる、力学特性向上を目指す手法があるが、他にはポリマーブレンドという手法がある。

熱可塑性樹脂である PP 樹脂は、低価格で耐水性、耐薬品性、成形加工性などの優れる点があるが、耐熱性の低さが欠点である⁽¹⁾。一方、ポリアミド (polyamide, PA) 樹脂は、PP 樹脂と比較して優れた力学特性を有し、耐熱性も高いが、吸水率が高く、吸水により力学特性が変化してしまうことや耐酸性が低いことから、PP 樹脂と PA 樹脂の欠点を補うために、PA6/PP ブレンド樹脂が注目され、多くの研究が行われている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。Zeng ら⁽²⁾は、PA6/PP ブレンド樹脂にマレイン酸変性ポリエチレン-オクテン-エラストマーまたはマレイン酸変性 PP 樹脂を添加した場合の PA6 樹脂相の界面と力学特性の影響について検討している。マレイン酸変性 PP 樹脂を添加した PA6/PP ブレンド樹脂は、PP 樹脂と PA6 樹脂相間に高い界面接着性を示し、引張強度とヤング率が增大するにもかかわらず、衝撃強度が減少することを報告している。これは、マレイン酸変性 PP 樹脂の添加により PP 樹脂と PA6 樹脂相間の界面接着性が良好になり、界面剥離が生じる前に PP 樹脂でき裂が進展したためと考察されている。中村ら⁽¹⁾は、PA6/PP ブレンド樹脂において 2 種類の相溶化剤 (分子量とマレイン酸変性度の異なるマレイン酸変性 PP 樹脂) の添加量による力学特性の変化と PA6 樹脂相の大きさに及ぼす影響について検討し、PP/PA6 ブレンド樹脂は相溶化剤の添加量増大に伴い、引張破断伸びとヤング率が向上するが、衝撃強度は相溶化剤添加効果が認められないことを報告している。このように、PA6/PP ブレンド樹脂の研究は多く報告されているが、衝撃強度が向上しない等の課題を残している。

そこで、PA6/PP ブレンド樹脂にフィラーを複合化することで、力学特性向上を期待できるが、研究報告例が少ないのが現状である⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。A. Langhorst ら⁽⁶⁾は、PA6/PP ブレンド樹脂に CeF を 10wt%含有した CeF/PA6/PP 樹脂複合材料の力学特性について検討し、CeF を 10wt%含有した場合、ヤング率、曲げ弾性率は向上したが、衝撃強度は減少する結果を報告している。Annandarajah, Langhorst ら⁽⁸⁾は、PA6/PP ブレンド樹脂にフィラー含有量 30wt%一定として、CeF、ガラス繊維 (GF) または CeF と GF を同時に複合化した場合の力学特性について検討している。GF/PA6/PP 樹脂複合材料の場合、破断伸びは減少するが、引張特性、曲げ特性、衝撃強度が向上している。しかし、CeF/PA6/PP 樹脂複合材料の場合、ヤング率、曲げ弾性率は向上するが、破断伸び、衝撃強度が減少する結果を報告している。

CNF には PA6 樹脂のアミド基と親和性が高い水酸基が多いため、PA6 樹脂が CNF 界面に存在すると推察される。そこで、本章は、CNF を用いて図 3-1 に示すような PP 樹脂中の PA6 樹脂の共連続構造の形成を目的として、PA6/PP ブレンド樹脂に CNF を 1wt%含有した CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を作製し、力学特性評価として引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験を行い、耐熱性評価として熱変形温度測定を行った。また、透過型電子顕微鏡を用いて PP 樹脂中の PA6 樹脂相構造を観察し、力学特性、耐熱性と PA6 樹脂相構造との関連性について考察を加えた。

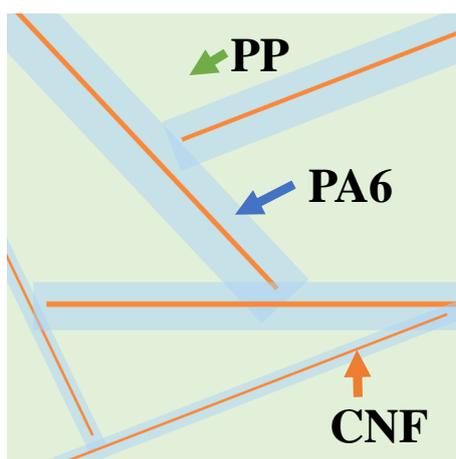


Fig.3-1 The scheme of co-continuous morphology formation of PA6 resin in PP resin.

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

複合材料のマトリックス樹脂として、第2章と同様なPP樹脂(PX600N, サンアロマー株式会社)とPA6樹脂(CM1017, 東レ株式会社)を用いており、密度は 1.13 g/cm^3 である。この2種類の樹脂のブレンド材を用い、複合材料のフィラーとしてCNF (BiNFi-s WFo-UNDP, 株式会社スギノマシン)、CNFとマトリックス樹脂の界面形成のためMAPP樹脂(UMEX1010, 三洋化成工業株式会社)、滑剤としてステアリン酸カルシウム(CS, 太平化学産業株式会社)、安定剤としてIrganoxB225 (BASF ジャパン株式会社)も第2章と同様なものを用いた。Table 3-1にPP樹脂とPA6樹脂の力学特性と耐熱性を示す。なお、PP樹脂の力学特性と耐熱性は、本研究の実験で得られた結果であるが、破断時の引張強度、破断ひずみは、試験機の許容ストローク内で試験片が未破断であったため、文献値とした。また、PA6樹脂の力学特性と耐熱性は、文献値とした。

Table 3-1 Mechanical properties and heat resistance of neat PA6 and PP.

Material	PA6	PP
Young's modulus (GPa)	3 ⁹⁾	1.37
Tensile strength at break (MPa)	43 ¹⁰⁾	17.6 ¹³⁾
Failure strain (%)	273 ¹⁰⁾	123 ¹³⁾
Impact strength (kJ/m ²)	10.9 ¹¹⁾	2.05
Bending strength (MPa)	105 ⁹⁾	46.4
Heat distortion temperature(°C)	106 ¹²⁾	92.2

3.2.2 試験片作製方法

Table 3-2 に本実験で使用した材料の配合比率を示す。複合材料の調整は、まず、攪拌機(7012BU, Waring 社)を用いて、回転数 3400rpm, 攪拌時間 1min の条件で、粉末状の PP 樹脂, CS, B225 を攪拌した。次に、混合物と CNF, ペレット状の PA6 樹脂および MAPP 樹脂を手混ぜ混合した。CNF 重量分率 W_f^{CNF} は次式より求めた。

$$W_f^{\text{CNF}} = \frac{W_{\text{CNF}}}{W_{\text{m}} + W_{\text{CNF}}} \quad (3.1)$$

ここで、 W_{CNF} は CNF の重量、 W_{m} はマトリックス樹脂の重量であり、 W_{m} は次式のように定義した。

$$W_{\text{m}} = W_{\text{PP}} + W_{\text{PA6}} + W_{\text{MAPP}} + W_{\text{B225}} + W_{\text{CS}} \quad (3.2)$$

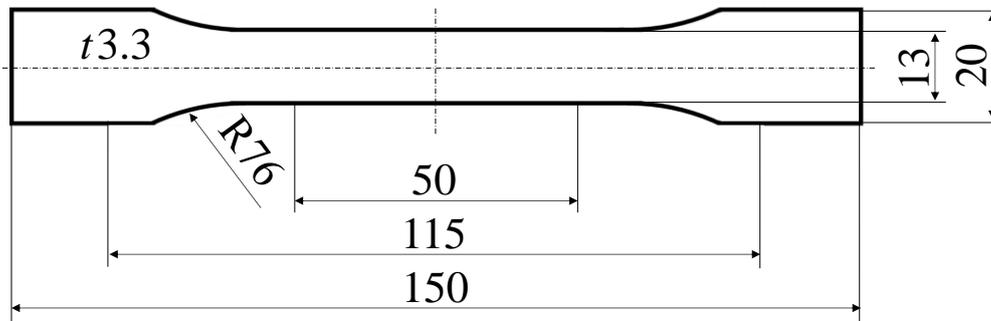
ここで、 W_{PP} は PP 樹脂の重量、 W_{PA6} は PA6 樹脂の重量、 W_{MAPP} は MAPP 樹脂の重量、 W_{CS} は CS の重量、 W_{B225} は B225 の重量である。式 3.1 および 3.2 より CNF 重量分率 W_f^{CNF} は 1wt% とした。

その後、2 軸小型混練機(MC15, Xplore Instruments 社)を用いて、混練温度 250°C, スクリュー回転速度 150rpm, 混練時間 10min の条件で、混合物を窒素雰囲気下で熔融混練し、複合材料を作製した。

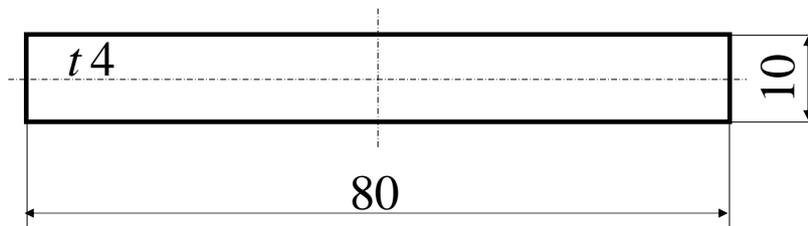
試験片は、2 軸小型混練機で熔融混練した複合材料を射出成型機(IM12, Xplore instruments 社)を用いて、射出圧力 1.6MPa, 金型温度 40°C, 射出成型温度 250°C の条件で金型に打ち込み、成型した。Fig.3-2 に本研究で用いた試験片の形状と寸法を示す。(a)は ASTM D638 規格⁽¹³⁾Type-1 に準拠したダンベル型試験片であり、引張試験で用いた。また、(b)は JISK7139 規格⁽¹⁴⁾Type B1 に準拠した短冊状試験片であり、曲げ試験と熱変形温度測定で用いた。(c)はノッチ加工を施した短冊状試験片であり、シャルピー衝撃試験に用いた。

Table 3-2 Weight fraction of materials in CNF/PP/PA6/MAPP composites.

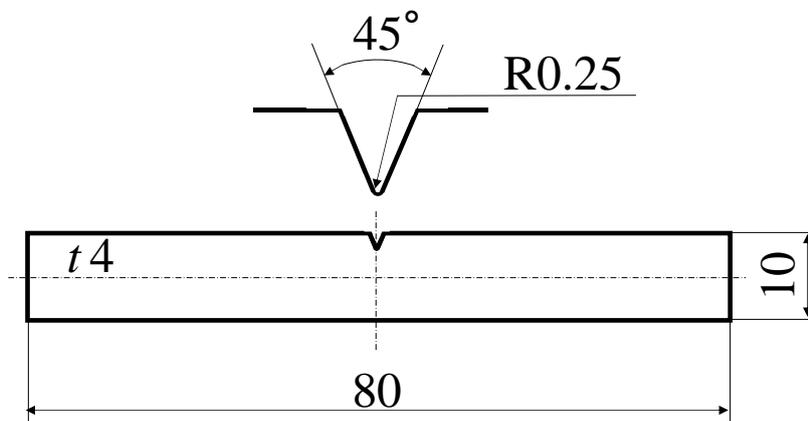
PP (wt%)	CNF (wt%)	PA6 (wt%)	MAPP (wt%)	CS (wt%)	B225 (wt%)
93.8	0	5	1		
87.8	0	10	2		
75.8	0	20	4		
63.8	0	30	6		
92.8	1	5	1	0.1	0.1
86.8	1	10	2		
74.8	1	20	4		
62.8	1	30	6		



(a)



(b)



(c)

Fig.3-2 Geometry and dimension of specimens: (a) ASTM D638 Type-1; (b) JIS K 7139 Type B1; (c) JIS K 7111-1/1eA⁽¹¹⁾.

3.2.3 透過型電子顕微鏡観察

PP 樹脂中に存在する PA6 樹脂相構造を観察するため透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, TEM) を用いた。TEM 観察はマイクロトームで約 100 nm に切り出した薄片を電子染色し観察した。装置は日立製 H800 を用い、加速電圧は 200 kV とした。

3.2.4 力学特性評価

引張試験は、ダンベル型試験片 5 本を対象に、ASTM D-638 に準拠し、精密万能試験機 (AG-Xplus, 株式会社島津製作所) を用いて、室温(25°C)下、試験速度 20 mm/min で行った。

曲げ試験は、短冊状試験片 5 本を対象に、JIS K7171⁽¹⁶⁾規格に準拠し、精密万能試験機 AG-Xplus を用いて、室温(25°C)下、試験速度 5 mm/min で行った。

シャルピー衝撃試験は、ノッチ加工を施した短冊状試験片 5 本を対象に、デジタル衝撃試験機 (株式会社東洋精機製作所) を用いて、衝撃エネルギー 4J で行った。

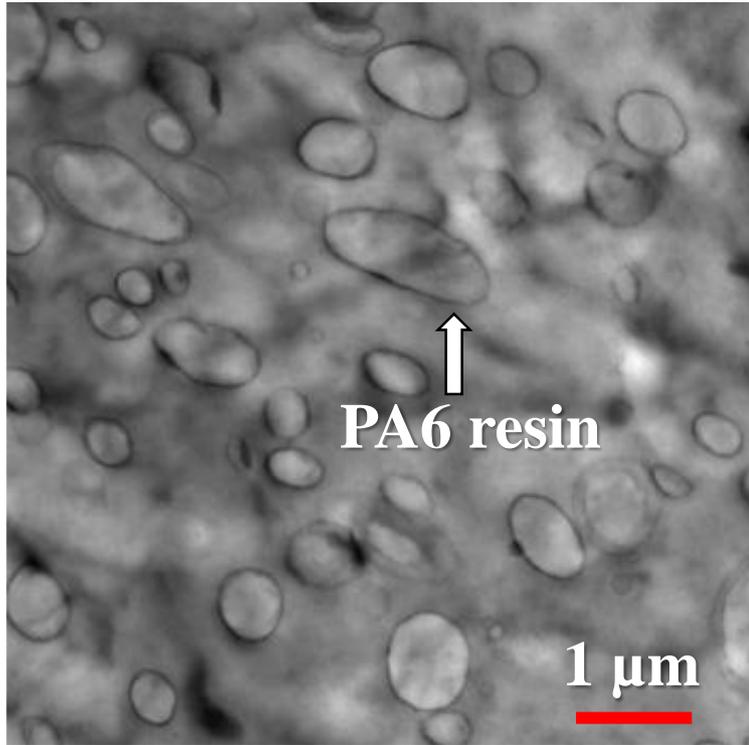
3.2.5 熱変形温度測定

熱変形温度は、短冊状試験片 1 本を対象に、JIS K7191⁽¹⁷⁾規格に準拠し、熱変形温度測定装置 (HD-500, 株式会社安田精機製作所) を用いて、試験開始温度 50°C, 昇温速度 120°C/h, 曲げ応力が 0.45MPa 発生するように負荷して測定した。

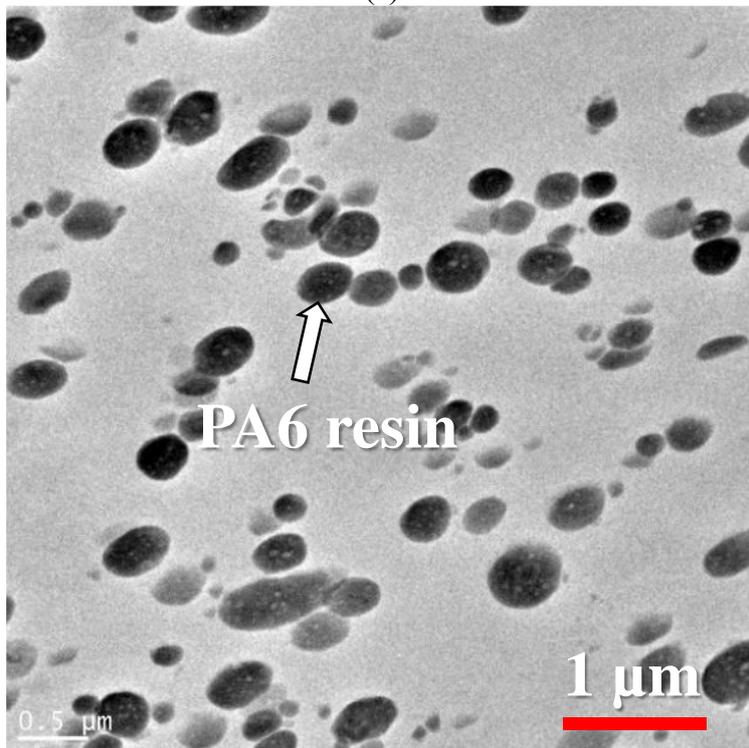
3.3 実験結果および考察

3.3.1 TEM 観察結果

Fig.3-3 は、PP 樹脂中の PA6 樹脂相構造の TEM 観察結果を示したもので、(a) は 20wt%PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂、(b)は 1wt%CNF/20wt%PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合である。(a)の結果より、CNF が含有されていない場合、数 μm 程度の大きさの PA6 樹脂相が多く存在したが、CNF を 1wt%含有した場合、PA6 樹脂相が 500nm 程度の大きさまで微細になった。しかし、CNF を用いた PP 樹脂中の PA6 樹脂の共連続構造の形成は認められなかった。これは CNF と PA6 樹脂の親和性は高いと考えられるが、PA6 樹脂同士の凝集が形成されやすかったため、CNF を覆うように界面に存在しなかったと考えられる。PA6/PP ブレンド樹脂における PA6 樹脂相の大きさは、相溶化剤を添加することで小さくなり、添加量を増大させることでさらに微細になることが報告されている^{(1),(2)}。CNF を含有することで、相溶化剤添加と同様に、PA6 樹脂相が微細することが明らかとなった。



(a)



(b)

Fig.3-3 TEM micrographs of morphology of PA6 phases in the composites: (a) 20wt%PA6 /MAPP/PP; (b) 1wt%CNF/20wt%PA6/MAPP/PP.

3.3.2 応力-ひずみ曲線

Fig.3-4 に PP 樹脂単体, 20wt%PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂および 1wt%CNF/20wt%PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の典型的な応力-ひずみ曲線を示す. 20wt%PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂は, 降伏後, 応力が 23MPa 程度まで減少した. その後, 応力を維持しながらひずみが増大し, 破断に至った. この傾向は, CNF を 1wt%含有した場合も同様に認められたが, CNF を含有していない場合よりも応力が 4%程度減少した. これは CNF 含有により PA6 樹脂相が微細化されたためであると考えられる. PA6 樹脂は, PP 樹脂に比べて弾性率が高いため, PP 樹脂中の PA6 樹脂相は, フィラーとして振る舞っていると考えられる. マトリックス中にフィラーが存在する場合, 塑性変形の流動を妨げる効果があり, 小さなフィラーの場合, 大きいフィラーの場合に比べて, 流動に追従しやすくなると思われるため, PA6 樹脂相が微細化すると変形しやすくなると思われる.

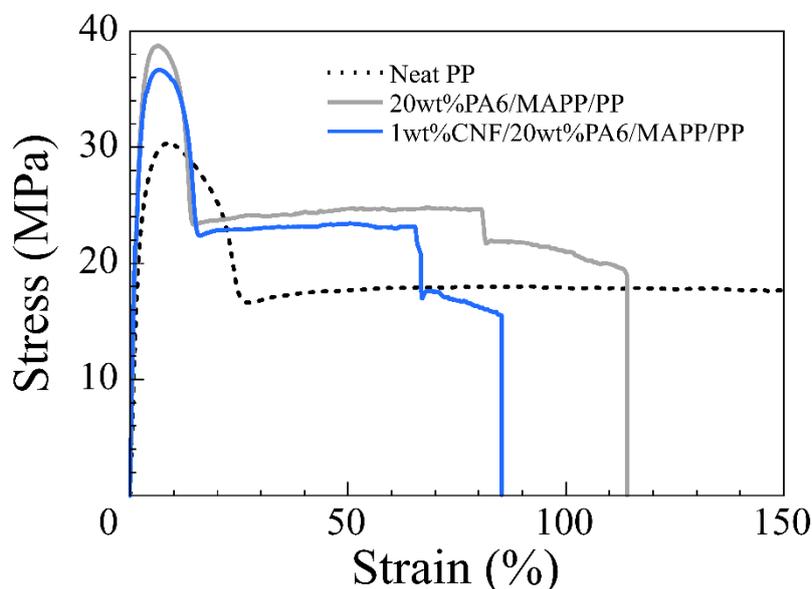
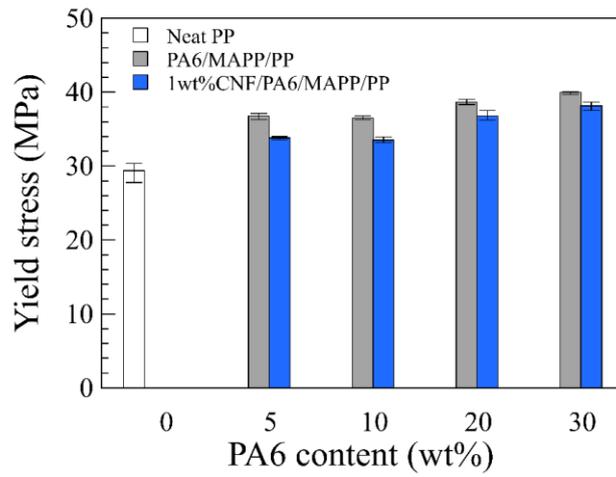


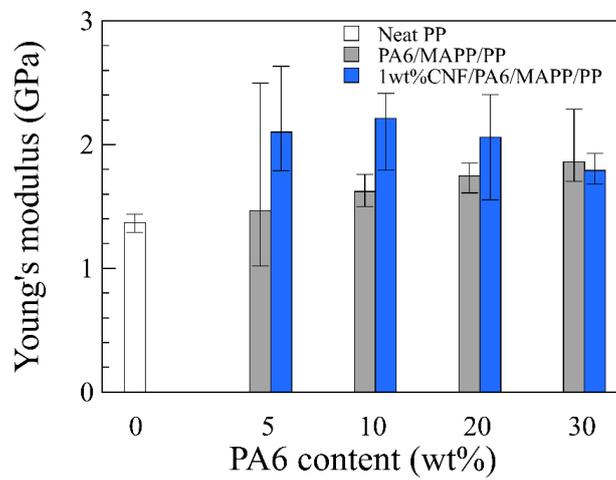
Fig.3-4 Stress-strain curves of 1wt%CNF/20wt%PA6/MAPP/PP composites and 20wt%PA6/MAPP/PP blends.

3.3.3 引張特性

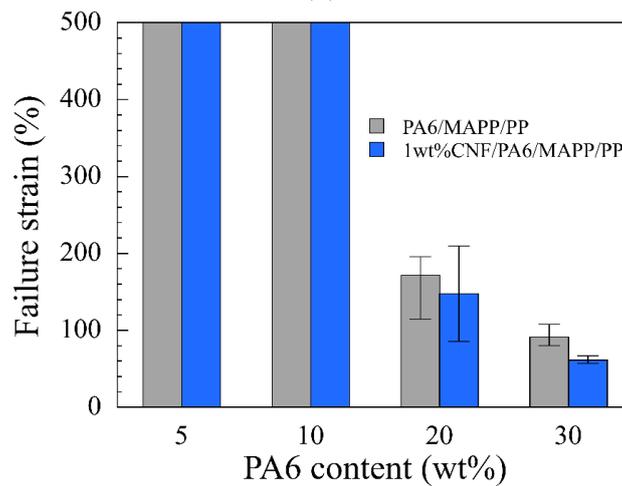
Fig.3-5 は、PP 樹脂単体、PA6 樹脂重量分率を変化させた場合の PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂および 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の引張特性を示したもので、(a)は降伏応力、(b)はヤング率、(c)は破断ひずみである。また、Table 3-3, 3-4, 3-5 に PP 樹脂単体、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力、ヤング率、破断ひずみの数値をまとめた表である。降伏応力は、CNF を含有することで約 4~8%減少した。また、ヤング率は、PA6 樹脂重量分率 5, 10, 20wt%で、CNF を含有しない場合よりもそれぞれ約 43%, 36%, 18%増大したが、PA6 樹脂重量分率 30wt%では約 4%減少した。PA6 樹脂重量分率 5~20wt%までの降伏応力とヤング率の傾向は、Annandarajah らが報告している PA6/PP ブレンド樹脂に CeF を 10wt%含有した複合材料の引張特性や Kiziltas らが報告している PP/PA12 ブレンド樹脂に直径が 20 μ m の CeF を 5, 10, 20wt%含有した複合材料の引張特性と同様な傾向を示している^{(5),(8)}。一方、破断ひずみは、PA6 樹脂重量分率 5, 10wt%では、試験機の許容ストローク内で未破断であったため、最大ひずみ 500%を破断ひずみとした。PA6 樹脂重量分率 20, 30wt%では、CNF の含有により、約 14%, 約 33%減少し、少量 CNF の含有による延性向上効果^{(18),(19)}は、認められなかった。しかし、PA6 樹脂重量分率 5, 10, 20wt%において、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率が、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合に比べて増大していることから、CNF と PA6/PP の界面は良好に接着されていると考えられる。



(a)



(b)



(c)

Fig.3-5 Tensile properties of 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends: (a) yield stress; (b) Young's modulus; (c) failure strain.

Table 3-3 Yield stress of neat PP, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

PA6 (wt%)	Yield stress (MPa)	
	Neat PP	1wt%CNF/PA6/MAPP/PP
0	29.4	
5		33.8
10		33.5
20		36.7
30		38.1

Table 3-4 Young's modulus of neat PP, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

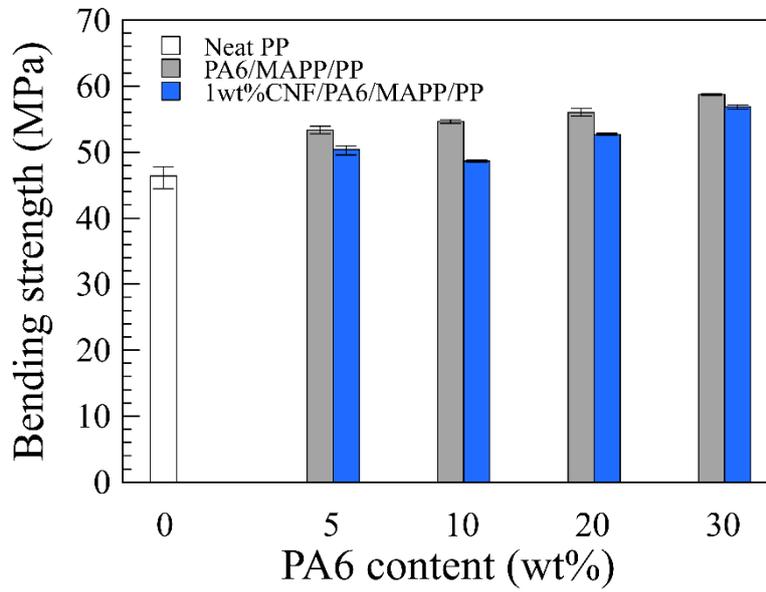
PA6 (wt%)	Young's modulus (GPa)	
	Neat PP	1wt%CNF/PA6/MAPP/PP
0	1.37	
5		2.10
10		2.21
20		2.06
30		1.79

Table 3-5 Failure strain of neat PP, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

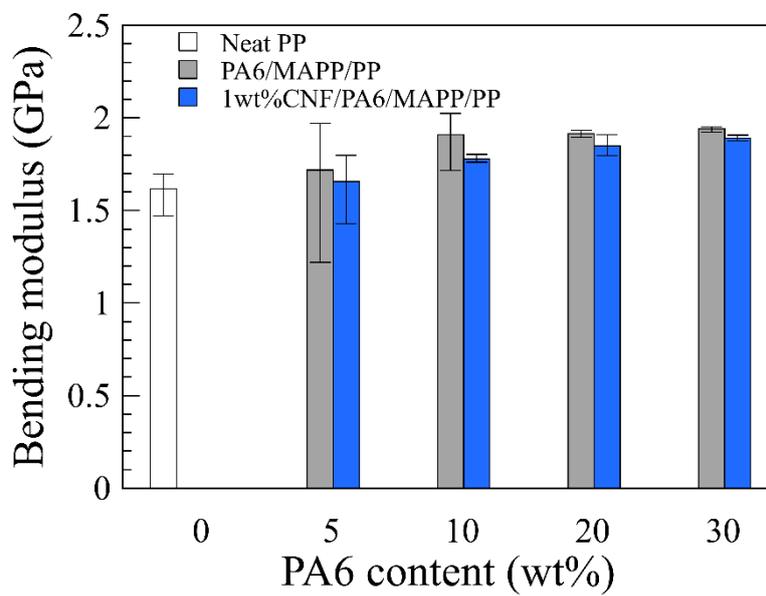
PA6 (wt%)	Failure strain (%)	
	PA6/MAPP/PP	1wt%CNF/PA6/MAPP/PP
5	500	500
10	500	500
20	171	147
30	91.2	61.1

3.3.4 曲げ特性

Fig.3-6 は、PP 樹脂単体、PA6 樹脂重量分率を変化させた場合の PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂および 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の曲げ特性を示したもので、(a)は曲げ強度、(b)は曲げ弾性率である。また、Table 3-6, 3-7 に PP 樹脂単体、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の曲げ強度、曲げ弾性率の数値をまとめた表である。1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の曲げ強度は、PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合に比べて、約 3~10% 減少した。この傾向は、Annandarajah らや Kiziltas らが報告している曲げ強度の結果と同様の傾向を示した^{(5),(8)}。一方、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の曲げ弾性率も PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合に比べて、約 3~7%減少した。1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は、CNF のヤング率の影響を強く受けるため、CNF の含有に伴い増大したと考えられる。これに対し、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の 3 点曲げ試験における曲げ弾性率は、引張側での弾性率と圧縮側での弾性率が関係していると考えられる。引張側では CNF のヤング率が直接的に反映されるが、圧縮側では、CNF の座屈変形が大きな影響を与え、オイラーの式より考察すると、アスペクト比の大きな CNF は、容易に座屈変形が生じると考えられるため、複合材料全体としての曲げ弾性率が減少したと考えられる。



(a)



(b)

Fig.3-6 Bending properties of 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends: (a) bending strength; (b) bending modulus.

Table 3-6 Bending strength of neat PP, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

PA6 (wt%)	Bending strength (MPa)		
	Neat PP	PA6/MAPP/PP	1wt%CNF/PA6/MAPP/PP
0	46.4		
5		53.3	50.4
10		54.6	48.6
20		55.9	52.7
30		58.7	56.9

Table 3-7 Bending modulus of neat PP, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

PA6 (wt%)	Bending modulus (GPa)		
	Neat PP	PA6/MAPP/PP	1wt%CNF/PA6/MAPP/PP
0	1.62		
5		1.72	1.66
10		1.91	1.78
20		1.92	1.85
30		1.94	1.89

3.3.5 シャルピー衝撃強度

Fig.3-7 に PP 樹脂単体, PA6 樹脂重量分率を変化させた場合の PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂および 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のシャルピー衝撃試験結果を示す. また, Table 3-8 に PP 樹脂単体, PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のシャルピー衝撃強度の数値をまとめた表である. 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の衝撃強度は, PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合と比較して増大した. また, PA6 樹脂重量分率 5, 10, 20wt% では, PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の衝撃強度は減少したのに対し, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の衝撃強度は, ほぼ一定値を示した. Fig.3-3 に示すように, PA6 樹脂相が微細化した PA6/PP ブレンド樹脂は, 衝撃強度が減少する結果が報告されているが^{(1), (2)}, CNF と PA6/PP 間の良好な界面形成と CNF の存在が衝撃強度減少を抑制したと考えられる.

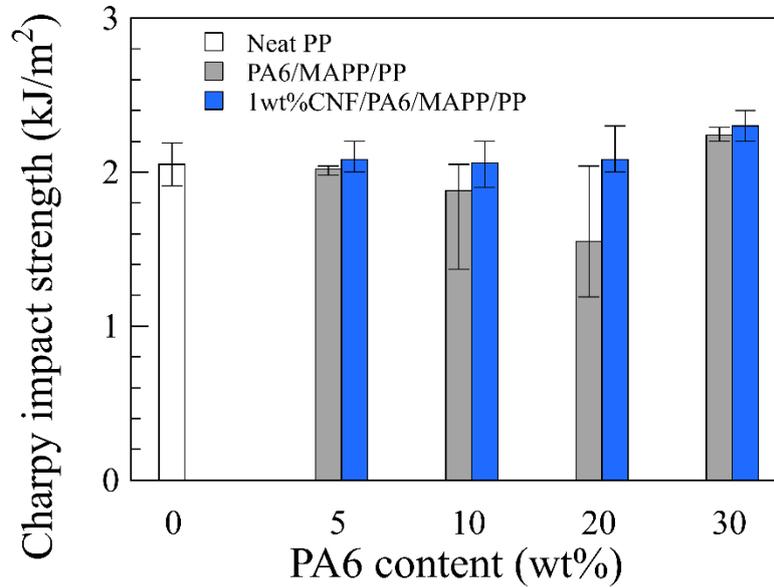


Fig.3-7 Charpy impact strength of 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

Table 3-8 Charpy impact strength of neat PP, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

PA6 (wt%)	Charpy impact strength (kJ/m ²)		
	Neat PP	PA6/MAPP/PP	1wt%CNF/PA6/MAPP/PP
0	2.05		
5		2.02	2.08
10		1.88	2.06
20		1.55	2.08
30		2.24	2.3

3.3.6 熱変形温度

Fig.3-8 に PP 樹脂単体, PA6 樹脂重量分率を変化させた場合の PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂および 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の熱変形温度を示す。また, Table 3-9 に PP 樹脂単体, PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の熱変形温度の数値をまとめたものを示す。PA6 樹脂重量分率の増大に伴い, 熱変形温度が増大した。また, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の熱変形温度は, PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合と比較して増大し, PA6 樹脂重量分率の増大に伴い熱変形温度の増大傾向が著しくなった。Fig.3-3 で示したように CNF を含有した場合, 微細化された PA6 樹脂相が多くなり, PA6 樹脂相のネットワークが形成されたと考えられる。そのため, PA6 樹脂の特性である耐熱性⁽¹⁾を発現しやすくなったと考えられる。

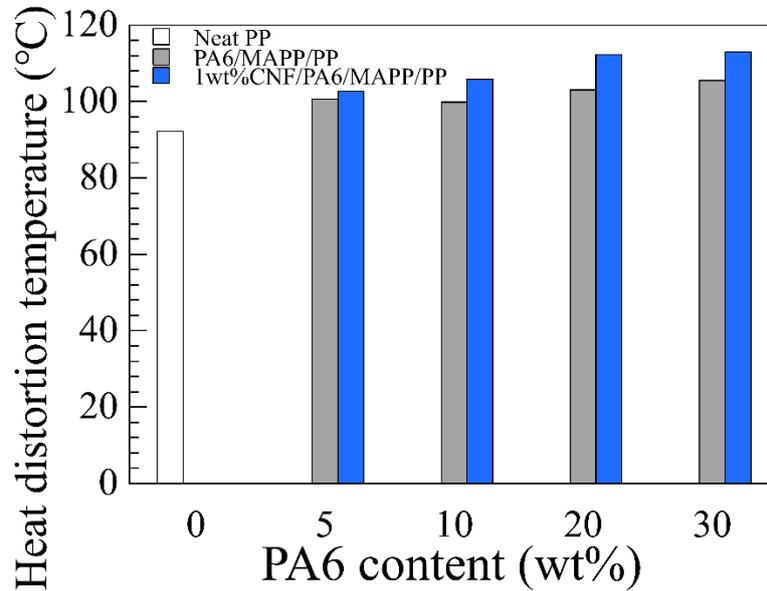


Fig.3-8 Heat distortion temperature of 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

Table 3-9 Heat distortion temperature of neat PP, 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP composites and PA6/MAPP/PP blends.

PA6 (wt%)	Heat distortion temperature (°C)		
	Neat PP	PA6/MAPP/PP	1wt%CNF/PA6/MAPP/PP
0	92.2		
5		101	103
10		99.8	106
20		103	112
30		106	113

3.4 結言

本章では、PA6/PP ブレンド樹脂に CNF を 1wt%含有した CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を作製し、力学特性評価として引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験を行い、耐熱性評価として熱変形温度測定を行った。また、透過型電子顕微鏡を用いて PP 樹脂中の PA6 樹脂相構造を観察し、力学特性、耐熱性と PA6 樹脂相構造との関連性について考察を加えた。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の PP 樹脂中に存在する PA6 樹脂相は、数 μm 程度の楕円形であったが、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料では、500nm 程度となり、CNF の含有により PA6 樹脂相が微細化した。しかし、CNF を用いた PP 樹脂中の PA6 樹脂の共連続構造の形成できなかった。
2. 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力、破断ひずみは、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合に比べて減少したが、ヤング率は PA6 樹脂重量分率 20wt%までの範囲で増大した。
3. 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の曲げ強度、曲げ弾性率は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂に比べて、減少した。1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は、CNF のヤング率の影響を強く受けるため、CNF の含有に伴い向上したと考えられる。これに対し、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の曲げ弾性率は、引張側では CNF のヤング率が直接的に反映されるが、圧縮側では、CNF の座屈変形が大きな影響を与え、オイラーの式より考察すると、アスペクト比の大きな CNF は、容易に座屈変形が生じると考えられるため、曲げ弾性率が減少したと考えられる。
4. PA6 樹脂重量分率 5~20wt%の範囲では、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の衝撃強度は低下したが、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の衝撃強度は、ほぼ一定値を示した。
5. 1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の熱変形温度は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合と比較して、増大し、PA6 樹脂重量分率の増大に伴い増大傾向が著しくなった。これは、CNF 複合により微細化された PA6 樹脂相が多くなり、PA6 樹脂相のネットワークが形成されたため、PA6 の特性である耐熱性を発現しやすくなったと考えられる。

参考文献

- (1) S. Nakamura, K. Oka, K. Tokumitsu, Y. Yamashita, K. Kikuchi and T. Kanzawa, "A study of mechanical properties and morphological change of polypropylene/polyamide with addition of PP-g-MAH through reactive processing method", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.62, pp.1-7, 2013.
- (2) N. Zeng, S.L. Bai, C. G'Sell, J-M Hiver and YW Mai, "Study on the microstructures and mechanical behaviour of compatibilized polypropylene/poly-amide-6 blends", *Polymer International*, Vol.51, pp.1439-1447, 2002.
- (3) F. P. Tseng, J. J. Lin, C. R. Tseng and F. C. Chang, "Poly(oxypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends", *Polymer*, Vol.42, pp.713-725, 2001.
- (4) J. Roeder, R. V. B. Oliveira, M. C. Gonçalves, V. Soldi and A. T. N. Pires, "Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains", *Polymer Testing*, Vol.21, pp. 815-821, 2002.
- (5) E. E. Kiziltas, A. Kiziltas and E. C. Lee, "Structure and properties of compatibilized recycled polypropylene /recycled polyamide 12 blends with cellulose fibers addition", *Polymer Composites*, Vol.39, No.10, pp. 3556-3563, 2018.
- (6) A. Langhorst, A. Kiziltas, D. Mielewski and E. Lee, "Selective dispersion and compatibilizing effect of cellulose filler in recycled PA6/PP blends", *Materials Research and Advanced Engineering*, Ford Motor Company, Dearborn, MI 48124, 2015
- (7) K. Okubo, H. Takagi and K. Goda "Composites science/technology and new challenges for tomorrow's applications IV: green composites' research and today's progress", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.55, pp.438-444, 2006.
- (8) C. Annandarajah, A. Langhorst, A. Kiziltas, D. Grewell, D. Mielewski and R. Montazami, "Hybrid cellulose-glass fiber composites for automotive applications", *Materials*, pp.1-11, 2019.
- (9) A. R. Bhattacharyya, S. N. Maiti and A. Misra, "Mechanical properties and morphology of PA6/EVA blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.85, No.8, pp.1593-1606, 2002.

- (10) A. Gullu, A. Ozdemir and E. Ozdemir, “Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics”, *Materials and Design*, 2004.
- (11) Y. Liu, M. He, D. Zhang, Q. Zhao, Y. Li, S. Qin and J. Yu, “P(N-Phenylmaleimide-Alt-Styrene) introduced with 4-carboxyl and its effect on the heat deflection temperature of nylon 6”, *Materials*, Vol.11, No.11, 2018.
- (12) A. N. Wilikinson, L. Laugel, M. L. Clemens, V. M. Harding and M. Marin, “Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends”, *Polymer*, Vol.40, pp.4971-4975, 1999.
- (13) ASTM D638-14. Standard test method for tensile properties of plastics, *Annual Book ASTM Standards American Society for Testing and Materials*, pp.55-67, 2014.
- (14) JIS K 7139, “プラスチック-試験片”, JIS ハンドブック ㊿プラスチック I 試験, 2014.
- (15) JIS K 7111-1, “プラスチック-シャルピー衝撃特性の求め方-第 1 部：非計装化衝撃試験”, JIS ハンドブック ㊿プラスチック I 試験, 2014.
- (16) JIS K 7171, “プラスチック-曲げ特性の求め方”, JIS ハンドブック ㊿プラスチック I 試験, 2014.
- (17) JIS K 7191, “プラスチック-熱変形温度の求め方”, JIS ハンドブック ㊿プラスチック I 試験, 2014.
- (18) R. Hara, K. Nagata, K. Sanada, Y. Inagaki, M. Ootubo, K. Ogura and Y. Morimoto, “Tensile and impact fracture properties of polypropylene composites containing cellulose nanofibers with different lengths”, *Proceedings of the 57th Conference of the Hokuriku Shin-etsu Branch of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 2020.
- (19) 永田員也, 真田和昭, “富山県におけるセルロースナノファイバーコンポジットの研究開発”, 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男監修, “セルロースナノファイバー研究と実用化の最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス, pp.210-222, 2021.

第4章 セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリアミド6/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性

4.1 緒言

第2章では、セルロースナノファイバー (CNF) 少量含有タルク (TC) ポリプロピレン (PP) 樹脂複合材料を対象に、引張試験を行ったもので、TC含有による強度特性の向上と CNF 少量含有による延性向上の両立を達成することが明らかとなった。第3章では、ポリアミド6 (PA6) /PP ブレンド樹脂に CNF を少量含有した CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を作製し、引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験、熱変形温度測定を行った。シャルピー衝撃強度と熱変形温度は向上したが、強度特性が向上しなかった。そこで、CNF/PA6/PP 樹脂複合材料に TC を含有することにより、強度特性の向上が期待できる。

Yousfi ら⁽¹⁾は、TC を PA6/PP ブレンド樹脂に複合化した複合材料の引張特性を評価し、TC を複合化した場合、ヤング率、降伏応力が増大することを報告している。Gahleitner ら⁽²⁾は、PA6/PP ブレンド樹脂に TC を複合化した場合、曲げ弾性率は増大するが、シャルピー衝撃強度が減少することを報告している。このように TC 含有により PA6/PP ブレンド樹脂は、強度の向上はするが、延性が低下することが報告されている⁽¹⁾⁽³⁾。

本章は、TC/PA6/PP 樹脂複合材料に、1wt%以下の CNF を複合化した TC/CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を作製し、引張試験を行った。そして、引張特性を評価し、CNF の少量含有による延性増大効果を検証した。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

複合材料のマトリックス樹脂として、第2章と同様なPP樹脂(PX600N, サンアロマー株式会社), PA6樹脂(CM1017, 東レ株式会社)のブレンド材を用い、複合材料のフィラーとして第2章と同様なCNF(BiNF-i-s WFo-UNDP, 株式会社スギノマシン)を用い、TC(林化成株式会社)は、第2章でCNF少量含有による延性向上効果を発現した平板径 $5.2\mu\text{m}$, 板厚 $0.24\mu\text{m}$ のTC3を用いた。CNFとマトリックス樹脂の界面形成のため無水マレイン酸変性PP(MAPP)樹脂(UMEX1010, 三洋化成工業株式会社), 滑剤としてステアリン酸カルシウム(CS, 太平化学産業株式会社), 安定剤としてIrganoxB225(BASFジャパン株式会社)も第2章と同様なものを用いた。

4.2.2 試験片作製方法

TC重量分率 W_f^{TC} , CNF重量分率 W_f^{CNF} は、次式のように定義した。

$$W_f^{\text{TC}} = \frac{W_{\text{TC}}}{W_{\text{m}} + W_{\text{TC}}} \quad (4.1)$$

$$W_f^{\text{CNF}} = \frac{W_{\text{CNF}}}{W_{\text{m}} + W_{\text{CNF}}} \quad (4.2)$$

ここで、 W_{TC} はTCの重量、 W_{CNF} はCNFの重量、 W_{m} はマトリックスの重量であり、 W_{m} は次式のように定義した。

$$W_{\text{m}} = W_{\text{PP}} + W_{\text{PA6}} + W_{\text{MAPP}} + W_{\text{B225}} + W_{\text{CS}} \quad (4.3)$$

ここで、 W_{PP} はPPの重量、 W_{PA6} はPA6の重量、 W_{MAPP} はMAPPの重量、 W_{B225} はB225の重量、 W_{CS} はCSの重量である。

ここで、 W_{PP} はPP樹脂の重量、 W_{MAPP} はMAPP樹脂の重量、 W_{B225} は安定剤(B225)の重量、 W_{CS} は滑剤(CS)の重量である。式4.1~4.3よりTC重量分率 W_f^{TC}

は 10wt%一定とし、CNF 重量分率 W_f^{CNF} を 0.1, 0.5, 1wt%と変化させた。

複合材料の作製は、まず、攪拌機 (7012BU, Waring 社) を用いて、回転数 3400rpm、攪拌時間 1min の条件で、粉末状の PP 樹脂、TC、CNF、B225、CS を攪拌した。次に、混合物とペレット状の PA6 樹脂および MAPP 樹脂を混合した。その後、2 軸小型混練機を用いて、混練温度 250°C、スクリー回転速度 150rpm、混練時間 10min の条件で、混合物を窒素雰囲気下で熔融混練し、複合材料を作製した。

試験片は、2 軸小型混練機で熔融混練した複合材料を射出成型機 (IM12, Xplore instruments 社) を用いて、射出圧力 1.6MPa、金型温度 40°C、射出成型温度 250°C の条件で金型に打ち込み、成型した。Fig.4-1 に本研究で用いた試験片の形状と寸法を示す。試験片は、ASTM D638-14 規格⁽⁴⁾に準拠した Type-1 のダンベル型試験片である。

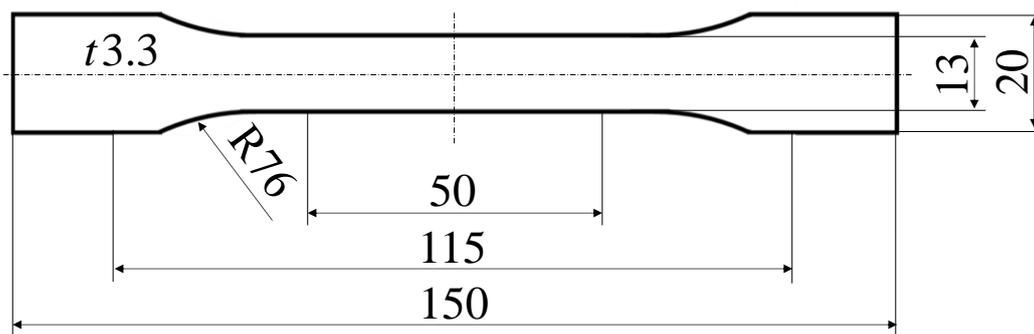


Fig.4-1 Geometry and dimension of specimen (dimensions in mm).

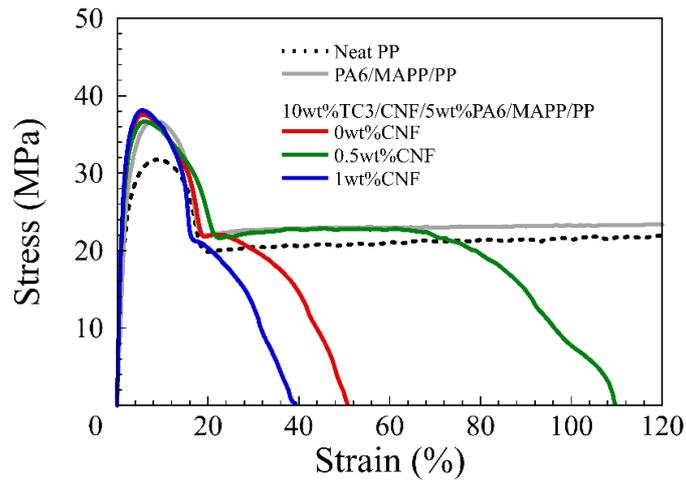
4.2.3 引張試験方法

第 2 章および第 3 章と同様に、引張試験は、ダンベル型試験片 5 本を対象に、ASTM D-638 に準拠し、精密万能試験機 (AG-Xplus, 株式会社島津製作所) を用いて、室温(25°C)下、試験速度 20 mm/min で行った。

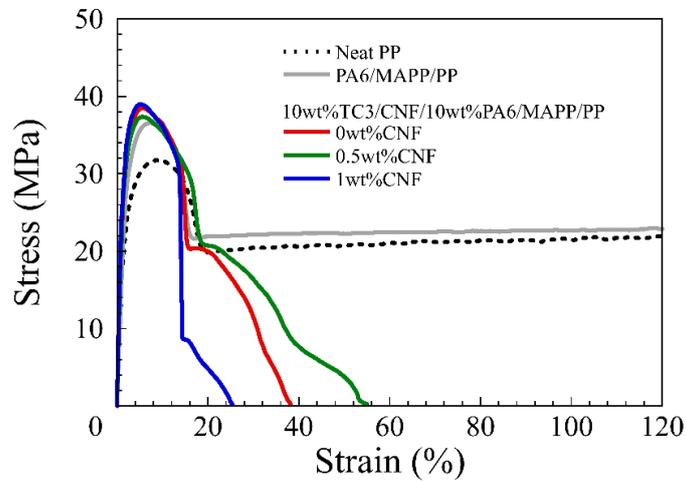
4.3 実験結果および考察

4.3.1 応力-ひずみ曲線

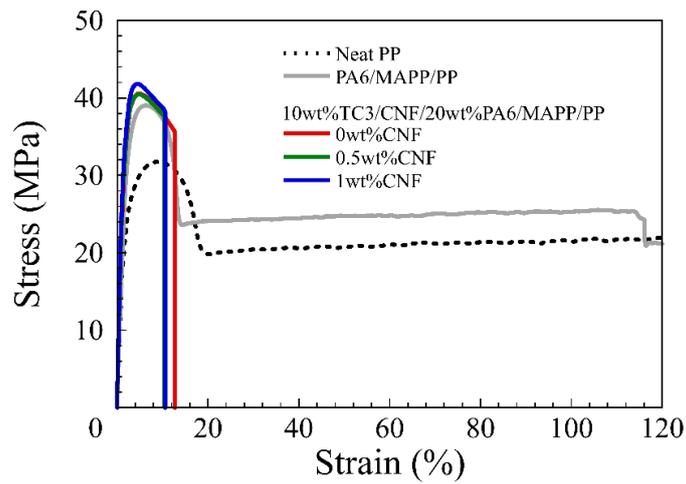
Fig. 4-2 は PP 樹脂単体，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂，10wt%TC3/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の典型的な応力-ひずみ線図を示したもので，(a)は 5wt%PA6 の場合，(b)は 10wt%PA6 の場合，(c)は 20wt%PA6 の場合である．また，応力-ひずみ線図は，破断ひずみが平均値に最も近い結果を示した．PP 樹脂単体の場合，29MPa 付近で降伏し，応力が 16MPa 付近まで低下した後，ほぼ一定の応力値を示して塑性変形し，ひずみが 400%まで破断しなかった．また，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂は，どの PA6 樹脂重量分率でも PP 樹脂単体に比べて，降伏応力が増大し，降伏後の応力低下の度合いが小さくなり，約 22MPa の一定の応力値を示しながら塑性変形したが，PA6 樹脂重量分率 5, 10wt% の場合，未破断で引張試験を終了し，PA6 樹脂重量分率 20wt% の場合，ひずみが 150~200%の範囲で破断するようになった．一方，TC3/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の結果に比べて減少する傾向を示した．しかし，PA6 樹脂重量分率の変化により破断ひずみの減少傾向に相違が見られた．PA6 樹脂重量分率 5wt%の TC3/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合，TC3 のみ含有した場合には，降伏後の応力低下を示した後，直ちに破断したが，CNF 重量分率 0.5wt%では，降伏後の応力低下を示した後，一定の応力値を示しながら大きく塑性変形して破断した．CNF 重量分率 1wt%では，降伏後の応力低下を示した後，直ちに破断し，TC3 のみ含有した場合よりも破断ひずみが減少した．PA6 樹脂重量分率 10wt%の TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合，いずれの CNF 重量分率でも，降伏後の応力低下を示した後，直ちに破断した．PA6 樹脂重量分率 10wt%の TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の場合，いずれの CNF 重量分率でも，降伏後，直ちに破断した．従って，TC を含有すると，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂に比べて破断ひずみが減少するが，PA6 と CNF の重量分率の変化により，降伏で応力低下した後から破断に至るまでの塑性変形挙動に大きな違いが発現することが明らかになった．



(a)



(b)



(c)

Fig.4-2 Stress-strain curves of neat PP, PP/PA6/MAPP blends and 10wt%TC/CNF/PA6/PP composites: (a) 5wt%PA6; (b) 10wt%PA6; (c) 20wt%PA6.

4.3.2 引張特性評価

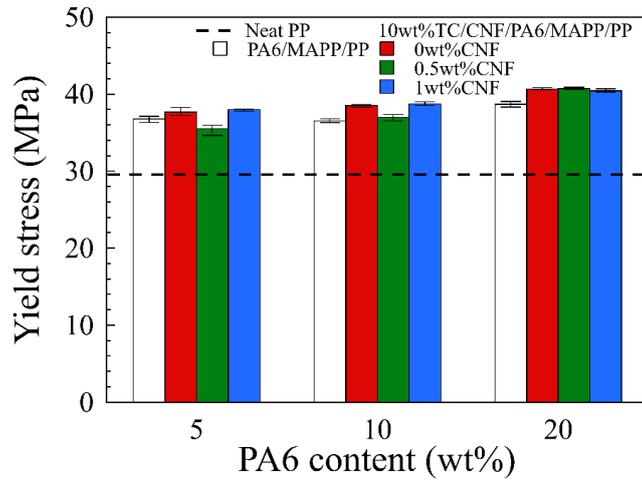
Fig.4-3 は PP 樹脂単体，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂，10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の引張特性を示したもので，(a)は降伏応力，(b)はヤング率，(c)は破断ひずみである．また，Table 3-3, 3-4, 3-5 に PP 樹脂単体，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂，10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力，ヤング率，破断ひずみの数値をまとめた表である．

10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂と比べて増大したが，PA6 樹脂重量分率 5，10，20wt%の場合，それぞれで約 2%，5%，5%と僅かであった．これは，TC の比表面積が関係していると考えられる．Yousfi ら⁽¹⁾が用いた TC の比表面積は $14\text{m}^2/\text{g}$ ，アスペクト比が 21 であり，この TC を用いた TC/PA6/PP 樹脂複合材料の降伏応力は，TC 未含有と比べて，約 30%増大した．本章で用いた TC3 は，比表面積 $3.25\text{m}^2/\text{g}$ ，アスペクト比 22 であり，比表面積が Yousfi らが用いた TC よりも小さかったため，降伏応力の向上が僅かであったと考えられる．10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は，CNF 重量分率 0.5wt%では，PA6 樹脂重量分率 5，10wt%の場合，10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて，それぞれ約 5%，4%と僅かに減少した．PA6 樹脂重量分率 20wt%の場合，ほとんど変わらなかった．CNF 重量分率 1wt%では，いずれの PA6 樹脂重量分率の場合でもほとんど変わらなかった．これにより，比表面積の小さい TC 含有と CNF 少量含有は，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の降伏応力に及ぼす影響は小さいことが明らかとなった．

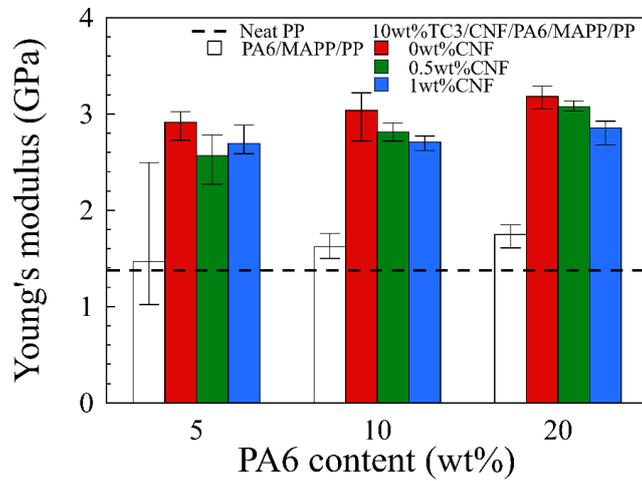
10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は，PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂と比べて増大した．10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は，10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて，いずれの PA6 樹脂重量分率でも減少した．

10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは，10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて，CNF 重量分率 0.5wt%では，PA6 樹脂重量分率 5，10wt%の場合，増大したが，PA6 樹脂重量分率 20wt%の場合，減少した．CNF 重量分率 1wt%では，いずれの PA6 樹脂重量分率でも減少した．これは，CNF 重量分率 0.5wt%では，第 2 章で述べたように CNF の核剤効果による球晶の微細化により，延性向上効果が発現し，塑性変形しやすくなったためであると考えられる．CNF 重量分率 1wt%では，CNF の量が増大し，強化材としての効果

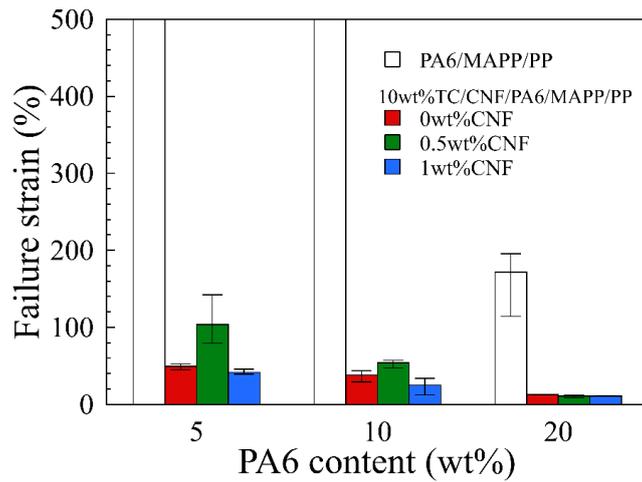
が強くなり，CNF 少量含有による延性の向上が起きず，破断ひずみが CNF 未含有よりも減少したと考えられる。



(a)



(b)



(c)

Fig.4-2 Tensile properties of neat PP, PP/PA6/MAPP blends and 10wt%TC/CNF/PA6/PP composites: (a) yield stress; (b) Young's modulus; (c) failure strain.

Table 4-1 Yield stress of neat PP, PP/PA6/MAPP blends and 10wt%TC/CNF/PA6/PP composites.

PA6 (wt%)	Yield stress (MPa)			
	PA6/MAPP/PP	10wt% TC3/CNF/PA6/MAPP/PP		
		0wt%CNF	0.5wt%CNF	1wt%CNF
5	36.8	37.7	35.5	37.9
10	36.5	38.5	36.9	38.7
20	38.7	40.7	40.7	40.4

Table 4-2 Young's modulus of neat PP, PP/PA6/MAPP blends and 10wt%TC/CNF/PA6/PP composites.

PA6 (wt%)	Young's modulus (GPa)			
	PA6/MAPP/PP	10wt% TC3/CNF/PA6/MAPP/PP		
		0wt%CNF	0.5wt%CNF	1wt%CNF
5	1.47	2.91	2.57	2.69
10	1.62	3.04	2.81	2.71
20	1.75	3.18	3.08	2.85

Table 4-3 Failure strain of neat PP, PP/PA6/MAPP blends and 10wt%TC/CNF/PA6/PP composites.

PA6 (wt%)	Failure strain (%)			
	PA6/MAPP/PP	10wt% TC3/CNF/PA6/MAPP/PP		
		0wt%CNF	0.5wt%CNF	1wt%CNF
5	500	49.4	104	41.4
10	500	38.2	54.0	25.1
20	171	12.7	10.6	10.7

4.4 結言

本章では、TC/CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を引張試験し、ヤング率、降伏応力、破断ひずみを評価した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. 10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂と比べて僅かに増大した。また、10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は、CNF 重量分率 0.5wt%では、PA6 樹脂重量分率 5, 10wt%の場合、10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて僅かに減少したが、CNF 重量分率 1wt%ではほとんど変わらなかった。
2. 10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂と比べて増大した。また、10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は、10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて、いずれの PA6 樹脂重量分率でも減少した。
3. 10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて、CNF 重量分率 0.5wt%では、PA6 樹脂重量分率 5, 10wt%の場合、増大した。これより、TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料においても CNF 少量含有による延性の向上が認められた。

参考文献

- (1) M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, J. C. Leblond, M. G. Hooper, J. D. Rumeau, “Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers : morphology, thermal, and mechanical properties”, *Journal of Applied Polymer SCIENCE*, Vol. 131, 2014.
- (2) M. Gahleitner, B. Kretzschmar, D. Pospiech, E. Ingolic, N. Reichelt, K. Bernreitner, “Morphology and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6 nanocomposites prepared by a two-step melt-compounding process”, *Journal of Applied Polymer SCIENCE*, Vol.100, pp. 283-291, 2006.
- (3) X. Almeras, M. L. Bras, P. Hornsby, S. Bourbigot, G. Marosi, S. Keszei, F. Poutch, “Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 82, pp. 325-331, 2003.
- (4) D638-14 standard test method for tensile properties of plastics, *Annual Book ASTM Standards American Society for Testing and Materials*, pp.55-67, 2014.
- (5) M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, C. L. Roux, J. C. Leblond, M. G. Hooper, J. D. Rumeau, “Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 403, pp. 29-42, 2013.

第5章 セルロースナノファイバー少量含有ポリ プロピレン樹脂複合材料の破壊特性

5.1 緒言

CeF は優れた特性を有しているため、ガラス繊維等の代替材料としての応用が期待され、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン (PP) 樹脂に複合化した複合材料の力学特性の評価が行われている。静的試験は材料の力学特性を測定するためによく行われる。特に、破壊特性は材料の破壊の開始や伝播の過程を考えるために重要である⁽¹⁾。Yang ら⁽¹⁾は、CeF または CeF をナノ化した CNF を PP 樹脂に複合化した複合材料を対象に動的破壊試験である衝撃試験を行い、衝撃強度が CeF または CNF の増大に伴い、減少し、これは CeF の分散不良が原因であることを報告している。Ranganathan ら⁽²⁾は、ジュートファイバー/PP 樹脂に CeF を複合化した複合材料のコンパクトテンション (compact tension, CT) 試験片を用いて引張破壊試験を行い、破壊靱性 K と破壊エネルギーを評価し、CeF 増大に伴い、著しく増大することを報告している。Zarges ら⁽³⁾は、CeF と PP 樹脂を複合化した複合材料の CT 試験片を用いた引張破壊試験を行い、破壊靱性 K と J 積分値に及ぼす CeF 含有量、カップリング剤、繊維配向の影響を検討し、CeF の増大に伴い、 J 積分値が増大した。また、カップリング剤の添加により破壊靱性 K は増大したが、 J 積分値は減少した。そして、繊維がき裂方向に対して垂直である場合、平行の場合と比べて破壊靱性 K と J 積分値が増大することを見出した。

第1章で述べたように PP に 1wt% 以下の少量の CNF を複合化した CNF/PP 複合材料の平滑試験片を用いて引張特性を検討した。その結果、降伏応力、ヤング率は大きく変化しないが、降伏後の塑性変形が増大し、破断伸びが増大する傾向を示すことを見出したが^{(4),(5)}、ネッキングによる不均一な変形のためばらつきが大きくなり、延性向上効果を十分に議論できなかった。そこで、本章は、1wt% 以下の CNF を PP 樹脂に複合化した CNF/PP 樹脂複合材料を熔融混練で作製し、片側切欠き引張 (single-edge notched tensile, SENT) 試験片を用いた破壊試験を行って、複合材料の破壊特性に及ぼす CNF 重量分率の影響を検討した。高分子材料の破壊特性評価に関する文献を調査したところ、SENT 試験片を用いた文献があったため、それを参考にして、本研究でも SENT 試験片を用いて破壊特性評

価を行った。また、破壊特性に対する CNF の少量含有による延性向上効果について考察を加えた。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

複合材料のマトリックス樹脂として、第 2 章～第 4 章と同様な粉末状の PP (PX600N, サンアロマー株式会社) を用い、CNF (BiNFi-s, 株式会社スギノマシン) は、水分含有量 3wt% 以下の粉末状であり、繊維径 10~50nm, 繊維長 10 μ m 以上のものを CNF-W-L, 繊維径 18~36nm, 繊維長 10 μ m 以上のものを CNF-N-L, 繊維径 12~20nm, 繊維長 1 μ m のものを CNF-N-S とした。また、CNF と PP 樹脂の界面形成のため、無水マレイン酸変性 PP (MAPP) 樹脂 (UMEX1010, 三洋化成工業株式会社) を用いた。さらに、安定剤として Irganox B225 (BASF ジャパン株式会社), 滑剤としてステアリン酸カルシウム (CS, 太平化学産業株式会社) を用いた。

5.2.2 複合材料作製方法

複合材料作製では、まず、攪拌機 (7012BU, Waring 社) を用いて、回転数 3400rpm, 攪拌時間 1min の条件で、CNF, PP 樹脂, B225, CS を攪拌した。次に、混合物と MAPP 樹脂を手混ぜ混合した。CNF 重量分率 W_f^{CNF} は 0.1, 0.3, 0.5, 1wt% とした。その後、2 軸小型混練機 (MC15, Xplore Instruments 社) を用いて、混練温度 200 $^{\circ}$ C, スクリュー回転速度 150rpm, 混練時間 10min の条件で、混合物を熔融混練し、CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料を得た。

5.2.3 試験片作製方法

Fig.5-1 に本研究で用いた SENT 試験片の形状と寸法を示す。SENT 試験片は、2 軸小型混練機で熔融混練した複合材料を射出成型機 (IM12, Xplore instruments 社) を用いて、射出圧力 1.4MPa, 金型温度 40°C, 射出成型温度 200°C の条件で、金型に打ち込み、成形した。試験片長さ H は 120mm, 試験片厚さ t は 1.6mm, 試験片幅 W は 30mm, 標線間距離 Z は 70mm である。SENT 試験片の切欠きは、ASTM D6068-10⁽⁶⁾ に準拠し、ウォータージェットマシン (KATANAI, 株式会社スギノマシン) を用いて、深さ $0.5W$ となるように機械加工した。その後、切欠きにカッターの刃を挿入し、軽く叩くことで、鋭いき裂を導入した。鋭いき裂の長さは、切欠き長さの 5% 以上とし、切欠きと鋭いき裂の長さの合計を a とした。

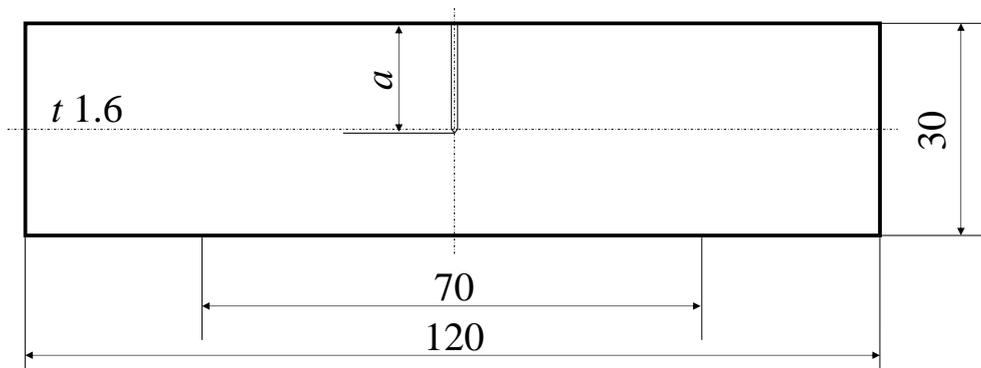


Fig.5-1 Geometry and dimension of SENT specimens (dimensions in mm).

5.2.4 引張破壊試験方法

引張破壊試験は、精密万能試験機（AG-Xplus, 株式会社島津製作所）を用いて、室温（約 25°C）、試験速度 15 mm/min で行った。ヤング率は、測定で得られた荷重を初期断面積で除した公称応力とビデオ式伸び計で得られたひずみを用いて算出した。

最大荷重時の J 積分値 J_{\max} は、次式より求めた⁽⁷⁾。

$$J_{\max} = \frac{1}{B(W-a)} (U_e \eta_e + U_p \eta_p) \quad (5.1)$$

ここで、 U_e および U_p は、それぞれ Fig.5-2 に示す荷重－変位曲線下の弾性領域と塑性領域の面積に相当し、 η_e および η_p は次式を用いて求めた⁽⁷⁾。

$$\eta_e = \frac{(1-a/W)(a/W)Y^2(a/W)}{\int (a/W)Y^2(a/W)d(a/W) + Z/\pi W} \quad (5.2)$$

$$\eta_p = \frac{(1-a/W)}{\alpha} \left\{ \frac{1-a/W}{\alpha - (a/W)} + 1 \right\} \quad (5.3)$$

$$\alpha = \{1 - 2(a/W) + 2(a/W)^2\}^{1/2} \quad (5.4)$$

$$Y(a/W) = 1.99 - 0.41(a/W) + 18.7(a/W)^2 - 38.48(a/W)^3 + 53.84(a/W)^4 \quad (5.5)$$

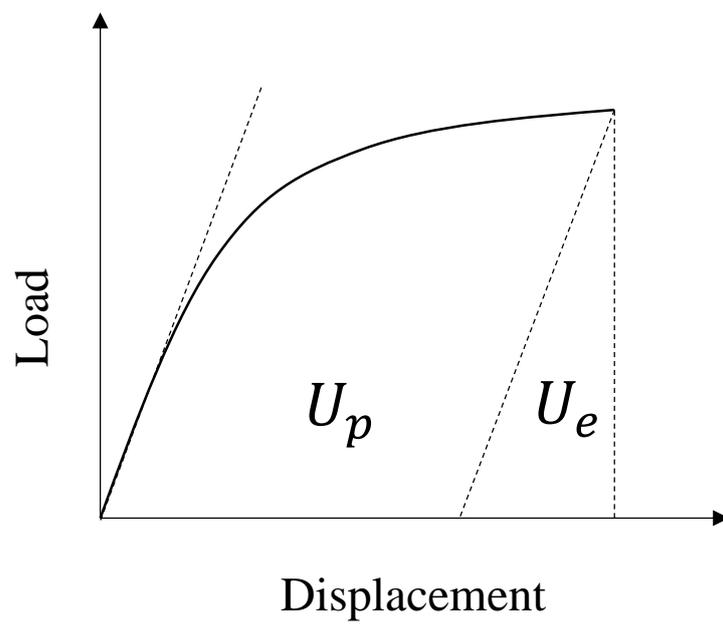


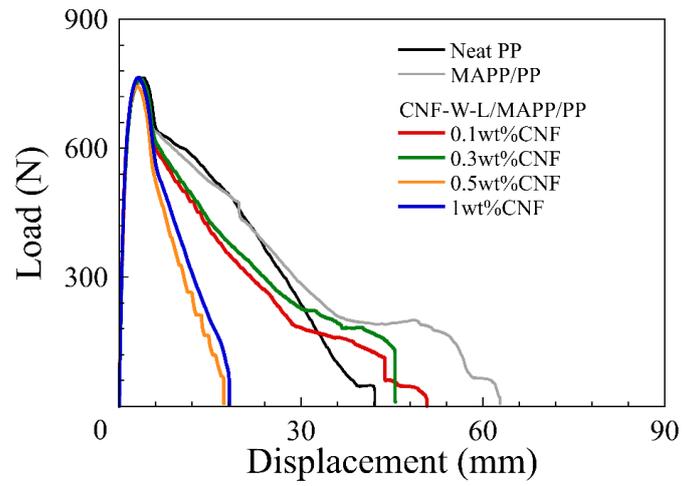
Fig.5-2 Definition of area for J -integral value calculation.

5.3 実験結果および考察

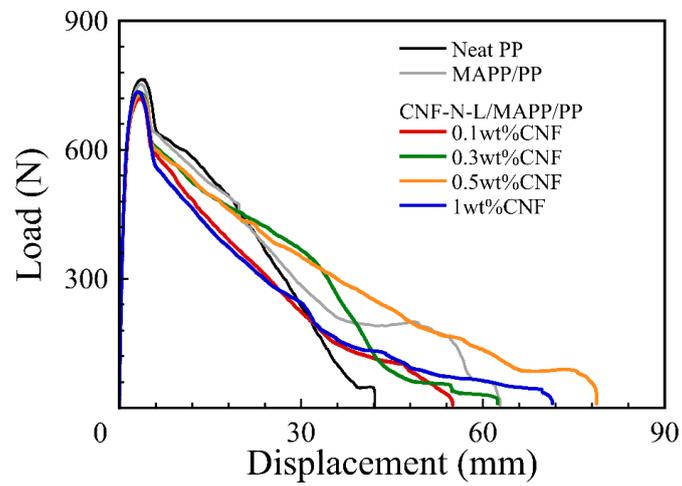
5.3.1 荷重－変位曲線

Fig.5-3 に PP 樹脂単体, MAPP/PP 樹脂, CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の代表的な荷重－変位曲線を示したもので, (a)は CNF-W-L, (b)は CNF-N-L, (c)は CNF-N-S を用いた場合である. PP 樹脂単体と MAPP/PP 樹脂は, 740N 付近で降伏後, 640N 程度まで荷重が減少した. その後, 420N 程度までは緩やかに荷重が減少したが, 変位 20mm を超えると荷重の減少傾向が増大した. また, MAPP/PP 樹脂は, 荷重が 200N 程度で維持しながら変位が増大し, 破断した.

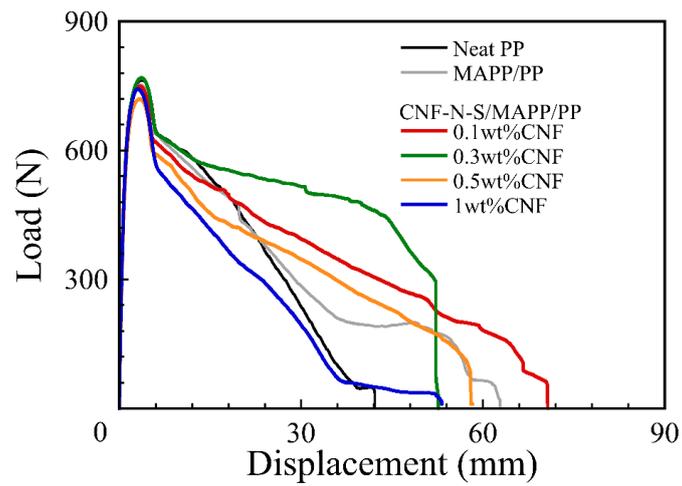
CNF-W-L を用いた場合, CNF 重量分率 0.3wt%までは 740N 付近で降伏後, 620N 程度まで荷重が減少すると, 荷重の減少傾向が緩やかになり, 破断したが, CNF 重量分率 0.5wt%以上では降伏後の荷重の減少傾向が増大し, 破断にした. CNF 未含有の場合と比べると CNF 重量分率の増大に伴い, 荷重の減少傾向が増大した. 一方, CNF-N-L, CNF-N-S の用いた場合, 720N 付近で降伏後, CNF 重量分率 0.5wt%までは 620N 程度, CNF 重量分率 1wt%では 560N 程度まで荷重が減少すると, 荷重の減少傾向が緩やかになり, 破断した. そして, CNF-N-L を用いた場合, 降伏後の荷重は, CNF 未含有と同程度の傾きでほぼ一定に減少し, 特に 0.5wt%CNF の場合, CNF 未含有と比較して破断時の変位が増大した. また, CNF-N-S を用いた場合, CNF 重量分率 0.1wt%では CNF-N-L を用いた 0.5wt%CNF の複合材料と同様な結果であったが, CNF 重量分率 0.3wt%以上では CNF 未含有と比較して荷重の減少傾向が増大した.



(a)



(b)



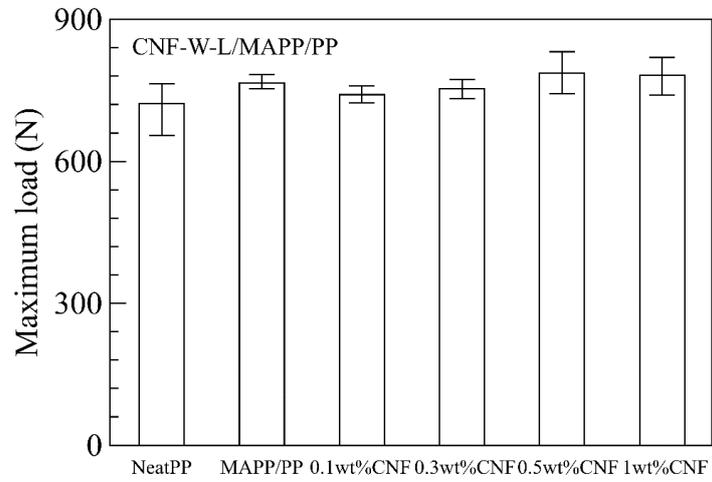
(c)

Fig.5-3 Load-displacement curves of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites:

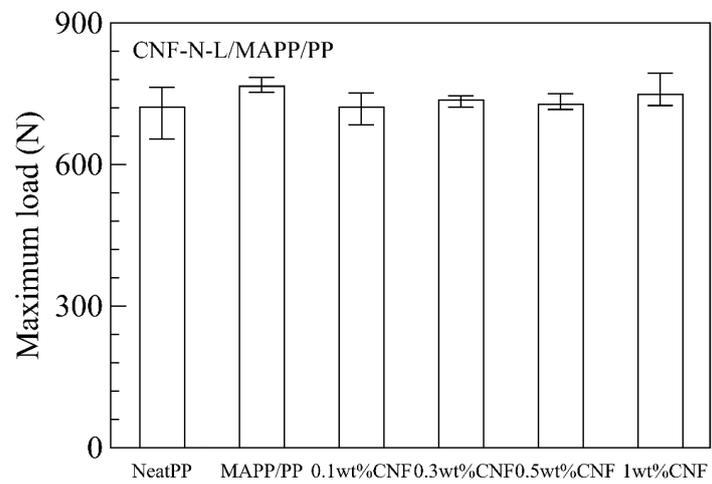
(a) CNF-W-L; (b) CNF-N-L; (c) CNF-N-S.

5.3.2 最大荷重と最大荷重時の変位

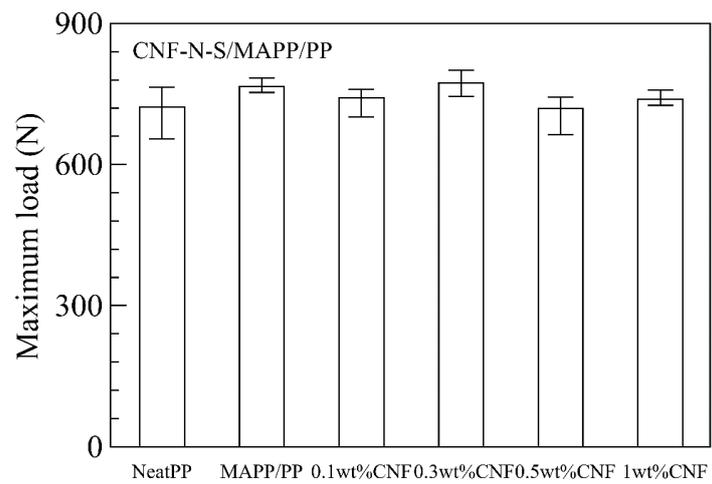
Fig.5-4 に PP 樹脂単体, MAPP/PP 樹脂, CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重を示したもので, (a)は CNF-W-L, (b)は CNF-N-L, (c)は CNF-N-S を用いた場合である. また, Table 5-1 に PP 樹脂単体, MAPP/PP 樹脂, CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重の数値をまとめた表を示す. CNF-W-L の複合材料の最大荷重は, CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.3wt%まででは, 約 3%減少し, CNF 重量分率 0.5wt%以上では, 約 2.5%増大した. CNF-N-L の複合材料の最大荷重は, CNF 未含有と比較して僅かに減少し, 減少割合は 6%以内であった. CNF-N-S の複合材料の最大荷重は, CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.3wt%では, 約 1%増大したが, CNF 重量分率 0.1, 0.5, 1wt%では, 僅かに減少し, 減少割合は 6%以内であった. どの種類の CNF でも CNF 未含有と比較して CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重の変化割合は, 6%以内であるため, CNF 重量分率 1wt%以下では最大荷重に大きな影響を及ぼさないと考えられる.



(a)



(b)



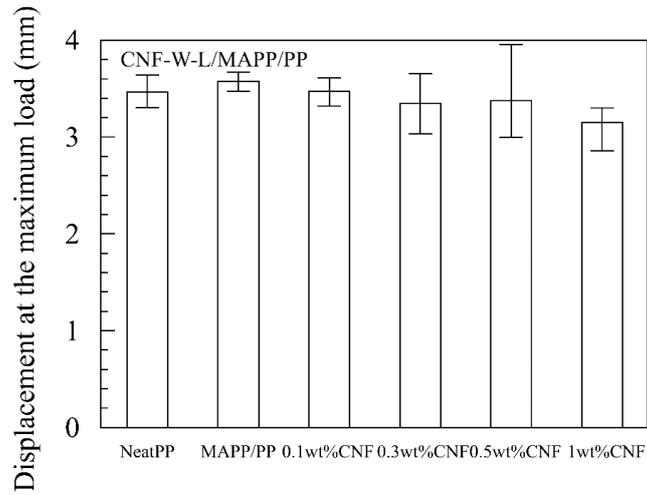
(c)

Fig.5-4 Maximum load of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites: (a) CNF-W-L; (b) CNF-N-L; (c) CNF-N-S.

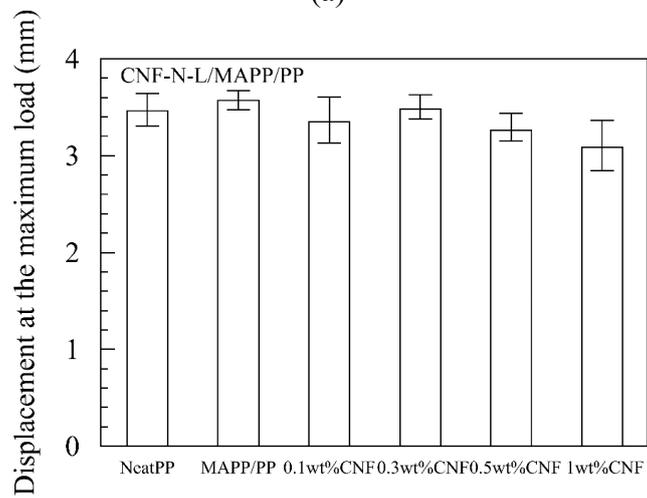
Table 5-1 Maximum load of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites.

CNF (wt%)	Maximum load (N)				
	Neat PP	MAPP/PP	CNF/MAPP/PP		
			CNF-W-L	CNF-N-L	CNF-N-S
0	721.6	765.8			
0.1			740.6	721.6	741.4
0.3			754	737	773.4
0.5			786.6	727.2	719.4
1			781.6	748.2	738

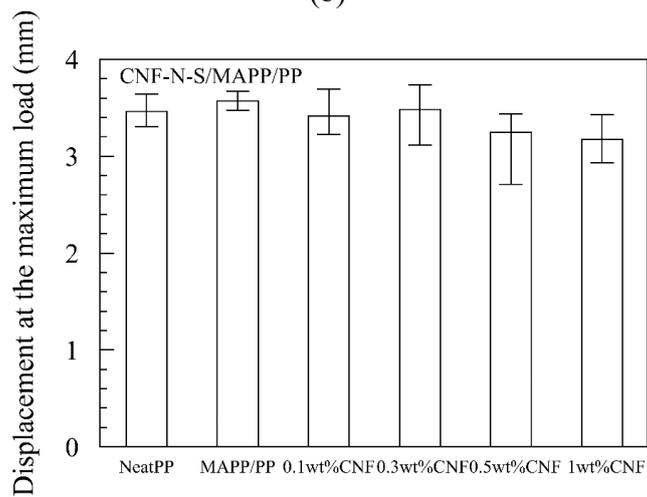
Fig.5-5 に PP 樹脂, MAPP/PP 樹脂, CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重時の変位を示したもので, (a)は CNF-W-L, (b)は CNF-N-L, (c)は CNF-N-S を用いた場合である. また, Table 5-2 に PP 樹脂, MAPP/PP 樹脂, CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重時の変位の数値をまとめた表を示す. CNF-W-L, CNF-N-L, CNF-N-S を用いた複合材料の最大荷重時の変位は, CNF 未含有と比較して減少する傾向を示した. どの種類の CNF でも CNF 未含有と比較して CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重時の変位の減少割合は, CNF 重量分率 0.5wt%までで 9%以内であったが, CNF 重量分率 1wt%の場合, 11%以上であった.



(a)



(b)



(c)

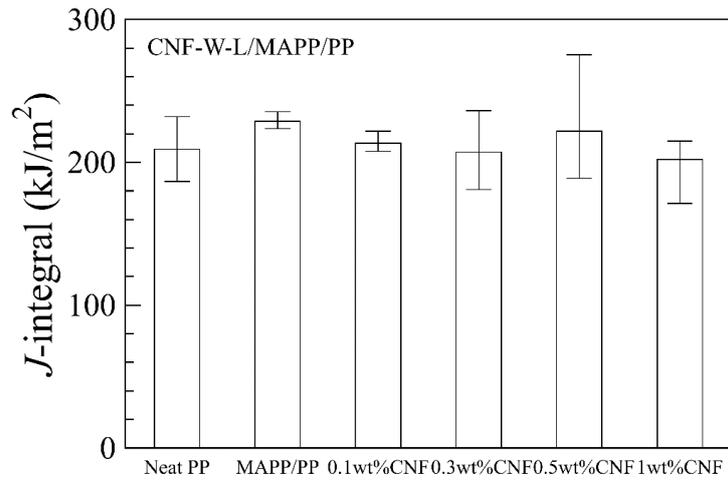
Fig.5-5 Displacement at the maximum load of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites: (a) CNF-W-L; (b) CNF-N-L; (c) CNF-N-S.

Table 5-2 Displacement at the maximum load of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites.

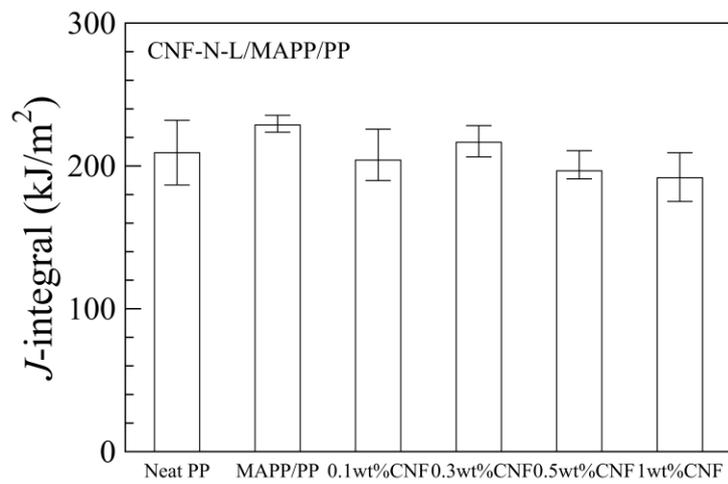
CNF (wt%)	Displacement at the maximum load (mm)				
	Neat PP	MAPP/PP	CNF/MAPP/PP		
			CNF-W-L	CNF-N-L	CNF-N-S
0	3.462	3.572			
0.1			3.472	3.352	3.414
0.3			3.344	3.48	3.484
0.5			3.374	3.26	3.25
1			3.15	3.086	3.172

5.3.3 J 積分値評価

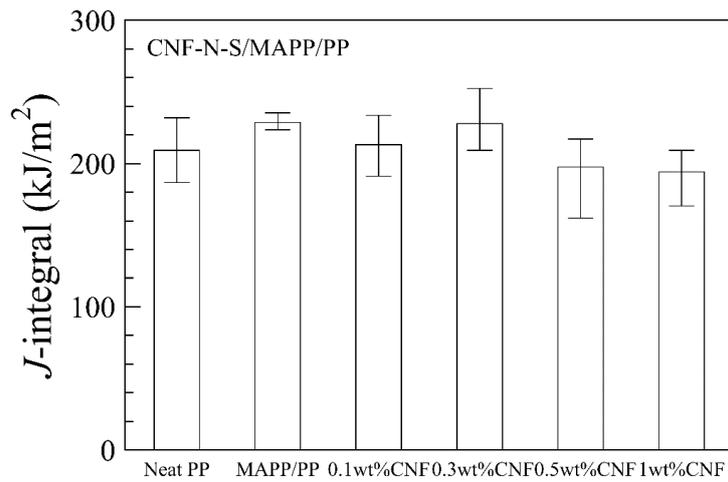
Fig.5-6 に PP 樹脂単体, MAPP/PP 樹脂, CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重時の J 積分値を示したもので, (a)は CNF-W-L, (b)は CNF-N-L, (c)は CNF-N-S を用いた場合である. また, Table 5-3 に PP 樹脂単体, MAPP/PP 樹脂, CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重時の J 積分値をまとめた表を示す. CNF-W-L を用いた複合材料の最大荷重時の J 積分値は, CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.1wt% の場合, 約 6%, 0.3wt% の場合, 約 9%, 0.5wt% の場合, 約 3%, 1wt% の場合, 約 11% 減少した. CNF-N-L を用いた複合材料の最大荷重時の J 積分値は, CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.1wt% の場合, 約 10%, 0.3wt% の場合, 約 5%, 0.5wt% の場合, 約 14%, 1wt% の場合, 約 16% 減少した. CNF-N-S を用いた複合材料の最大荷重時の J 積分値は, CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.1wt% の場合, 約 6%, 0.3wt% の場合, 約 0.4%, 0.5wt% の場合, 約 13%, 1wt% の場合, 約 15% 減少した.



(a)



(b)



(c)

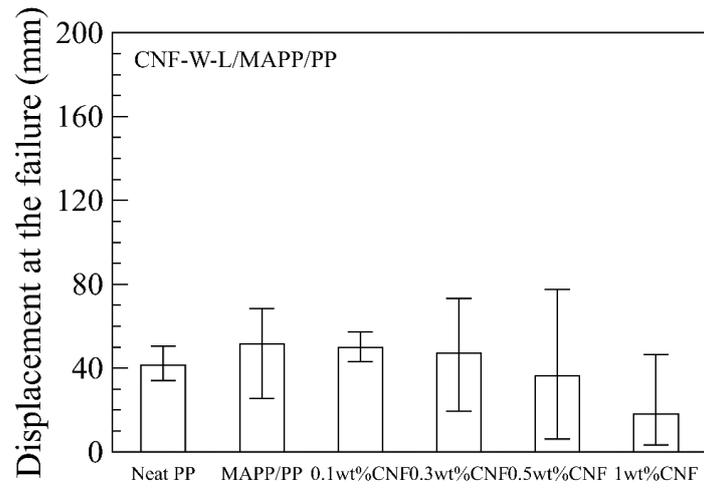
Fig.5-6 *J*-integrals of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites: (a) CNF-W-L; (b) CNF-N-L; (c) CNF-N-S.

Table 5-3 *J*-integrals of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites.

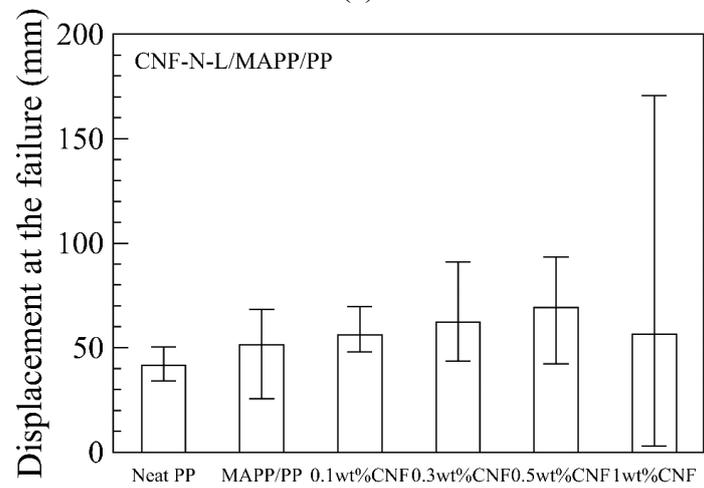
CNF (wt%)	<i>J</i> -integral (kJ/m ²)				
	Neat PP	MAPP/PP	CNF/MAPP/PP		
			CNF-W-L	CNF-N-L	CNF-N-S
0	209.21	228.66			
0.1			213.44	204.05	213.15
0.3			207.27	216.61	227.76
0.5			221.81	196.54	197.63
1			202.04	191.7	194.12

5.3.4 破断時の変位

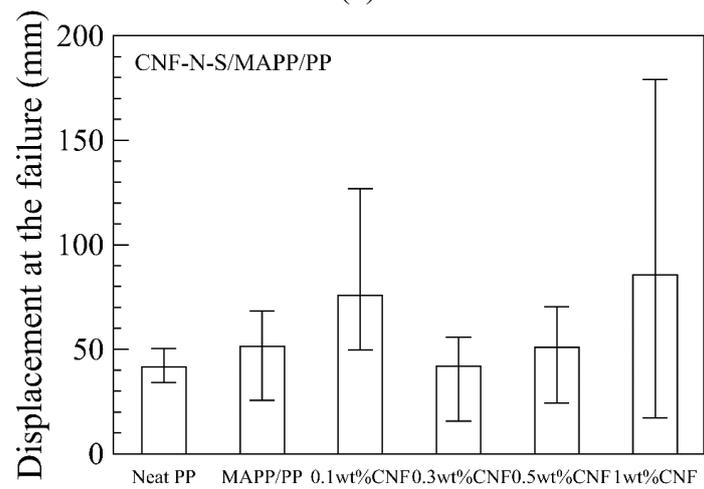
Fig.5-7 は、PP 樹脂単体、MAPP/PP 樹脂、CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断時の変位を示したもので、(a)は CNF-W-L、(b)は CNF-N-L、(c)は CNF-N-S を用いた場合である。また、Table 5-4 に PP 樹脂単体、MAPP/PP 樹脂、CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断時の変位をまとめた表を示す。CNF-W-L を用いた場合、破断時の変位は、CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.1wt% の場合、約 3% 減少と僅かであったが、CNF 重量分率の増大に伴い、減少する傾向を示した。CNF-N-L を用いた場合、破断時の変位は、CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.5wt% まででは重量分率の増大に伴い増大したが、CNF 重量分率 1wt% では同等の値まで減少した。CNF-N-S を用いた場合、破断時の変位は、CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.1、1wt% の場合、増大したが、CNF 重量分率 0.3wt% の場合、減少し、CNF 重量分率 0.5wt% の場合、ほぼ同等の値を示した。



(a)



(b)



(c)

Fig.5-7 Displacement at the failure of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites:

(a) CNF-W-L; (b) CNF-N-L; (c) CNF-N-S.

Table 5-4 Displacement at the failure of neat PP, MAPP/PP and CNF/MAPP/PP composites.

CNF (wt%)	Displacement at the failure (mm)				
	Neat PP	MAPP/PP	CNF/MAPP/PP		
			CNF-W-L	CNF-N-L	CNF-N-S
0	41.486	51.436			
0.1			49.736	56.201	75.69
0.3			47.258	62.094	41.969
0.5			36.265	69.17	50.853
1			18.058	56.402	85.487

5.4 結言

本章では、CNF を少量含有した CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の引張破壊試験を行い、最大荷重時の J 積分値を求め、破壊特性を評価した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. CNF-W-L を用いた場合、CNF 未含有の場合と比較して CNF 重量分率の増大に伴い、荷重の減少傾向が増大した。一方、CNF-N-L、CNF-N-S の用いた場合、CNF 重量分率 0.5, 1wt%では降伏後の荷重低下を示した後、荷重の減少傾向が緩やかになり、破断した。そして、CNF-N-L を用いた場合、降伏後の荷重は、CNF 未含有と同程度の傾きでほぼ一定に減少し、特に 0.5wt%CNF の場合、CNF 未含有と比較して破断時の変位が増大した。
2. CNF-W-L、CNF-N-L を用いた場合、最大荷重時の J 積分値は、CNF 未含有と比較して少し減少した。CNF-N-S を用いた場合、最大荷重時の J 積分値は、CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.3wt%ではほとんど変わらなかったが、CNF 重量分率 0.1, 0.5, 1wt%では僅かに減少した。
3. CNF-W-L を用いた場合、破断時の変位は、CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.1wt%では変わらなかったが、CNF 重量分率 0.3wt%以上では減少した。しかし、CNF-N-L、CNF-N-S を用いた場合、破断時の変位は、それぞれ CNF 重量分率 0.5wt%までと CNF 重量分率 0.1, 1wt%で CNF 未含有と比較して増大した。

参考文献

- (1) H. S. Yang, D. J. Gardner and J. W. Nader, “Characteristic impact resistance model analysis of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites”, *Composites part A: applied science and manufacturing*, Vol.42, No.12, pp. 2028-2035, 2011.
- (2) N. Ranganathan, K. Oksman, S. K. Nayak and M. Sain, “Structure property relation of hybrid biocomposites based on jute, viscose and polypropylene: The effect of the fibre content and the length on the fracture toughness and the fatigue properties”, *Composites part A: applied science and manufacturing*, Vol.83, pp.169-175, 2016.
- (3) J.C. Zarges, D. Minkley, M. Feldmann and H.P. Heim, “Fracture toughness of injection molded, man-made cellulose fiber reinforced polypropylene”, *Composites part A: applied science and manufacturing*, Vol.98, pp.147-158, 2017.
- (4) R. Hara, K. Nagata, K. Sanada, Y. Inagaki, M. Ootubo, K. Ogura and Y. Morimoto, “Tensile and impact fracture properties of polypropylene composites containing cellulose nanofibers with different lengths”, *Proceedings of the 57th Conference of the Hokuriku Shin-etsu Branch of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 2020.
- (5) 永田員也, 真田和昭, “富山県におけるセルロースナノファイバーコンポジットの研究開発”, 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男監修, “セルロースナノファイバー研究と実用化の最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス, pp.210-222, 2021.
- (6) American society for testing and materials D6068-10 standard test method for determining J - R curves of plastic materials, pp.348-355, 2018.
- (7) N. A. Hocine and M. N. Abdelaziz, “A new alternative method to evaluate the J -integral in the case of elastomers”, *International Journal of Fracture*, Vol.124, pp.79-92, 2003.

第6章 結論

6.1 本研究の主要な成果

本論文は、自動車産業をはじめとして、生活用品や医療分野等の幅広い分野で利用されている熱可塑性樹脂にセルロースナノファイバー (CNF) を用いた CNF 少量含有熱可塑性樹脂複合材料を提案し、力学特性に関する実験的研究を行ったものである。

CNF 少量含有熱可塑性樹脂複合材料は、ポリプロピレン (PP) 樹脂に CNF 重量分率 1wt%以下で複合化することにより PP 樹脂の延性が向上するが強度・剛性が十分に向上しないという課題が残されている。また、CNF 少量含有 PP 樹脂複合材料の引張試験では、試験機の許容ストローク内で未破断の結果があり、延性向上効果を十分に議論できなかった。

そこで、本研究では、CNF 少量含有熱可塑性樹脂複合材料を対象に、引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験、熱変形温度測定、引張破壊試験を行い、力学特性・耐熱性・破壊特性に及ぼす CNF 少量含有の影響を詳細に検討した。本章の 6.1.1 節から 6.1.4 節に各章で得られた主要な結果および考察の要約を示す。

6.1.1 セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性

第 2 章にて、1wt%以下の CNF を複合化した TC/CNF/PP 樹脂複合材料を作製し、引張試験を行った。そして、降伏応力、破断ひずみを評価し、CNF の少量含有による延性増大効果を検証した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- ・ 応力-ひずみ線図の結果より、10wt%TC/PP 樹脂複合材料は、いずれの TC を用いた場合においても降伏後に応力低下し、応力一定で塑性変形し、200～300%の範囲で破断した。一方、10wt%TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料は、10wt%TC/PP 樹脂複合材料と比べて破断ひずみが減少する傾向を示し、TC の平板径と板厚の変化により減少傾向に相違が認められた。TC1 を用いた場合、いずれの CNF 重量分率においても降伏後に応力低下した後、

直ちに破断した。TC2 を用いた場合、CNF 重量分率 0.1wt%では、TC2/PP 樹脂複合材料と同様な塑性変形挙動を示し、破断したが、CNF 重量分率 0.5, 1wt%では、降伏後に応力低下した後、直ちに破断した。TC3 を用いた場合、いずれの CNF 重量分率においても降伏後の応力低下を示した後、TC3/PP 樹脂複合材料よりも高い応力値を示しながら塑性変形し、特に CNF 重量分率 0.5wt%では、TC3/PP 樹脂複合材料よりも大きな破断ひずみを示した。従って、CNF を少量含有すると、TC の平板径と板厚の変化により、降伏で応力低下した後から破断に至るまでの塑性変形挙動に大きな違いが発現することが明らかとなった。

- また、塑性変形挙動の大きな違いが発現した TC3 を用いた 10wt%TC3/PP, 10wt%TC3/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の TC 重量分率を 20wt%に増大した場合、20wt%TC3/PP 樹脂複合材料は、降伏後に応力低下した後、直ちに破断した。一方、20wt%TC3/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料は、CNF 重量分率 0.1, 0.5wt%では、降伏後の応力低下を示した後、一定の応力値を示しながら塑性変形して破断した。従って、TC 重量分率が増大した場合においても CNF を少量含有すると、降伏で応力低下した後から破断に至るまでの塑性変形挙動に違いが発現することが明らかとなった。
- TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は、いずれの TC を用いた場合においても CNF 重量分率が変化してもほぼ同等の値を示した。これは、CNF 重量分率が 1wt%以下と少ないため、PP 樹脂の降伏挙動に及ぼす CNF の影響が小さかったと考えられる。
- TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、TC1 用いた場合、いずれの CNF 重量分率においても、TC1/PP 樹脂複合材料よりも著しく減少した。TC2 用いた場合、いずれの CNF 重量分率においても、TC2/PP 樹脂複合材料よりも著しく減少したが、TC1 を用いた複合材料と比べて破断ひずみの低下割合が小さくなった。一方、TC3 を用いた場合、TC3/PP 樹脂複合材料の結果と比べて、CNF 重量分率が 0.1wt%でほとんど変化せず、0.5wt%で増大し、1wt%で減少した。これは、CNF が有する核剤効果と強化材としての効果に加えて、TC の粒子間距離が関係していると考えられる。TC 重量分率が同じ場合、TC を直方体と仮定し、平板径と板厚から体積を計算すると、TC1, TC2, TC3 の順に体積が小さくなり、粒子間距離も小さくなるため、PP 樹脂の球晶成長が妨げられ、球晶が微細化される。そのた

め、CNFの核剤効果がTC1、TC2、TC3の順に現れやすくなり、強化材効果が抑制される。従って、TC3を用いたTC/CNF/MAPP/PP樹脂複合材料の場合、CNF重量分率0.5wt%において、TC3/PP樹脂複合材料と比べて破断ひずみが増大する傾向を示した。

- ・ TC/CNF/MAPP/PP樹脂複合材料の破断面観察結果より、TC1を用いた場合、PP樹脂が細かく引きちぎられるように延伸し、破断しており、TC2を用いた場合、TC1を用いた場合に比べてPP樹脂が大きな領域ごとに延伸し、破断していた。一方、TC3を用いた場合、TC1およびTC2を用いた場合に比べて、PP樹脂がさらに大きな領域ごとに延伸し、破断していた。これは、CNFの核剤効果による球晶の微細化具合がTC1、TC2、TC3の順に良好になり、変形の不均一性が減少したためであると考えられる。

6.1.2 セルロースナノファイバー少量含有ポリアミド6/ポリプロピレン樹脂複合材料の力学特性

第3章にて、PA6/PPブレンド樹脂にCNFを1wt%複合化したCNF/PA6/PP樹脂複合材料を作製し、力学特性評価として引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験を行い、耐熱性評価として熱変形温度測定を行い、透過型電子顕微鏡を用いてPP樹脂中のPA6樹脂相構造を観察し、力学特性、耐熱性とPA6樹脂相構造との関連性について考察を加えた。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- ・ PP樹脂中に存在するPA6樹脂相は、PA6/MAPP/PPブレンド樹脂の場合、数 μm 程度のだ円形であったが、1wt%CNF/PA6/MAPP/PP樹脂複合材料の場合、CNF含有によりPA6樹脂相が500nm程度に微細化された。しかし、CNFを用いたPP樹脂中のPA6樹脂の共連続構造の形成は認められなかった。
- ・ 引張試験において、1wt%CNF/PP/PA6/MAPP樹脂複合材料の場合、PP/PA6/MAPPブレンド樹脂の場合と比較して、降伏応力、破断ひずみが減少したが、ヤング率はPA6樹脂重量分率20wt%までの範囲で増大した。また、曲げ試験において、1wt%CNF/PP/PA6/MAPP樹脂複合材料の場合、PP/PA6/MAPPブレンド樹脂の場合に比べて、曲げ強度、曲げ弾性率が減

少した。1wt%CNF/PP/PA6/MAPP 樹脂複合材料のヤング率は、CNF のヤング率の影響を強く受けるため、CNF の複合化に伴い向上したと考えられる。これに対し、1wt%CNF/PP/PA6/MAPP 樹脂複合材料の曲げ弾性率は、引張側では CNF のヤング率が直接的に反映されるが、圧縮側では、CNF の座屈変形が大きな影響を与え、オイラーの式より考察すると、アスペクト比の大きな CNF は、容易に座屈変形が生じると考えられるため、曲げ弾性率が減少したと考えられる。

- PA6 樹脂重量分率 5~20wt%の範囲では、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の衝撃強度は減少したが、1wt%CNF/ PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の衝撃強度は、ほぼ一定値を示した。これは、CNF と PA6/PP 間の良好な界面形成が衝撃強度低下を抑制したと考えられる。
- 1wt%CNF/PP/PA6/MAPP 樹脂複合材料の熱変形温度は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合と比較して、増大し、PA6 樹脂重量分率の増大に伴い増大傾向が著しくなった。CNF 含有により微細化された PA6 樹脂相が多くなり、PA6 樹脂相のネットワークが形成されたと考えられる。そのため、PA6 樹脂の特性である耐熱性を発揮しやすくなったと考えられる。

6.1.3 セルロースナノファイバー少量含有タルク/ポリアミド6/ポリプロピレン樹脂複合材料の引張特性

第 4 章にて、TC/CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を引張試験し、ヤング率、降伏応力、破断ひずみを評価した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂と比べて僅かに増大した。また、10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力は、CNF 重量分率 0.5wt%では、PA6 樹脂重量分率 5、10wt%の場合、10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて僅かに減少したが、CNF 重量分率 1wt%ではほとんど変わらなかった。
- 10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂と比べて増大した。また、10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は、10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて、いずれの PA6 樹脂重量分率でも減少した。

- 10wt%TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、10wt%TC/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料と比べて、CNF 重量分率 0.5wt%では、PA6 樹脂重量分率 5, 10wt%の場合、増大した。これより、TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料においても CNF 少量含有による延性の向上が認められた。

6.1.4 セルロースナノファイバー少量含有ポリプロピレン樹脂複合材料の破壊特性

第 5 章にて、CNF を少量含有した CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の引張破壊試験を行い、最大荷重時の J 積分値を求め、破壊特性を評価した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- CNF-W-L を用いた場合、CNF 未含有の場合と比較して CNF 重量分率の増大に伴い、荷重の減少傾向が大きくなった。一方、CNF-N-L, CNF-N-S の用いた場合、CNF 重量分率 0.5, 1wt%では降伏後の荷重低下を示した後、荷重の減少傾向が緩やかになり、破断に至った。そして、CNF-N-L を用いた場合、降伏後の荷重は、CNF 未含有と同程度の傾きでほぼ一定に減少し、特に 0.5wt%CNF の場合、CNF 未含有と比較して破断時の変位が増大した。
- CNF-W-L, CNF-N-L を用いた場合、最大荷重時の J 積分値は、CNF 未含有と比較して少し減少した。CNF-N-S を用いた場合、最大荷重時の J 積分値は、CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.3wt%ではほとんど変わらなかったが、CNF 重量分率 0.1, 0.5, 1wt%では僅かに減少した。
- CNF-W-L を用いた場合、破断時の変位は、CNF 未含有と比較して CNF 重量分率 0.1wt%では変わらなかったが、CNF 重量分率 0.3wt%以上では減少した。しかし、CNF-N-L, CNF-N-S を用いた場合、破断時の変位は、それぞれ CNF 重量分率 0.5wt%までと CNF 重量分率 0.1, 1wt%で CNF 未含有と比較して増大した。

6.2 本研究の総括

第2章の結果から CNF 少量含有による延性向上効果は、CNF の核剤効果により球晶が微細化し、塑性変形しやすくなることで発現したことを明らかにした。第3章の結果から PA6/PP ブレンド樹脂に CNF を 1wt%複合化しても延性向上効果が認められず、PP 樹脂中に PA6 樹脂の共連続構造が形成されなかったが、CNF の複合化により PA6 樹脂相が微細化され、PA6 樹脂相のネットワーク構造が形成され、PA6 樹脂の特性である耐熱性が発現しやすくなることを明らかにした。第5章の結果から最大荷重時の J 積分値は CNF 重量分率の増大に伴い、わずかに減少し、少量の CNF は初期の破壊挙動には大きな影響を与えなかったが、繊維径分布の小さい CNF を用いた場合、破断時の変位が CNF 未含有と比べて増大し、CNF の核剤効果による球晶の微細化が破壊挙動に影響したことが明らかとなった。以上より、CNF は、PP 樹脂の力学特性に大きな影響を及ぼす球晶の生成挙動に影響を及ぼし、CNF と親和性の高い PA6 樹脂を PP 樹脂にブレンドすると PA6 樹脂のネットワーク構造を PP 樹脂中に形成できることが大きな特徴である。これは、CNF 少量含有でも発現されることが明らかとなった。また、CNF の強化材としての効果が強まると、延性向上効果が発現しなくなることも明らかとなったため、今まで報告されてきた CNF 重量分率が数 wt%から数十 wt%の複合材料の研究にはない新規性が本研究にはある。さらに、CNF と TC をハイブリッドした TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の降伏応力が TC/PP 樹脂複合材料の場合と比べてほぼ同程度であり、CNF 少量含有による延性向上効果が発現するため、高強度と高延性を両立することができた。この点も他の研究にはない新規性である。

6.3 今後の課題

本章の 6.2 節で示したように、本論文では CNF 少量含有熱可塑性樹脂複合材料を対象に、力学特性・耐熱性・破壊特性に及ぼす CNF 少量含有の影響について、実験を行い、複合材料の力学特性は CNF による球晶微細化効果に影響を受けることが明らかとなった。このことから球晶の大きさをコントロールする技術、微細化された球晶の大きさ、数を定量的に評価する手法、PP 球晶と CNF の微視構造を表現した代表体積要素 (RVE) モデルを対象に有限要素解析を行い、より優れた特性を有する材料を設計できると考えられる。球晶の大きさをコントロールする技術では、本研究において CNF 少量含有により延性向上効果が認められたが、球晶の大きさを思うようにコントロールできなかった。今後の課題として CNF 表面の改質、コントロールに適した繊維径、繊維長を調査することが挙げられる。続いて、微細化された球晶の大きさ、数を定量的に評価する手法では、本研究で行った偏光板を用いた球晶観察において、数 μm までの PP 樹脂の球晶しか観察できなかった。そのため、マイクロスケールよりも小さいスケールを観察できる原子間力顕微鏡等を用いることにより、より正確な大きさを評価できると考えられる。得られた画像を画像解析ソフトにより、定量的に評価し、球晶の大きさ・数と力学特性の関係を詳細に検討できると考えられる。有限要素解析では、まず材料中の球晶を考慮した RVE モデルを対象に解析を行っている研究例がほとんどない。力学特性に大きな影響を及ぼす球晶と CNF の微視構造を考慮した RVE モデルでの有限要素解析を行うことにより、CNF 少量含有した際の優れた力学特性を発現する球晶サイズと数、フィラーの配置を検討できると考えられる。以上の 3 つの手法が優れた特性を有する材料を設計するための今後の課題であると考えられる。

謝辞

本研究に取り組み、学位論文をまとめるに当たり、多くのご支援とご指導を賜りました。お世話になった皆様に、この場をお借りして感謝申し上げます。

富山県立大学工学部機械システム工学科教授の真田和昭先生には、6年間という長い期間、指導教官としてご指導、ご鞭撻を賜りました。基礎的な知識をはじめ、研究に対する姿勢や研究の難しさ等、研究に関するあらゆることを教えていただき、研究に対する真摯な行動の重要性を学ぶことができました。また、数多くのご助言とご指摘を賜り、研究がより良いものになるよう指導してくださいました。さらに、論文執筆や学会発表等の際には、間違えた点や至らない点に対し、数多くの改善案、ご助言をいただき、大きな励みとなりました。深く感謝申し上げます。

学位論文審査において、ご指導を賜りました静岡大学工学部機械工学科教授の島村佳伸先生、富山県立大学工学部機械システム工学科教授の堀川教世先生、中川慎二先生、棚橋満先生に感謝申し上げます。学位論文をまとめるための大変貴重なご意見をいただきました。

富山県立大学工学部機械システム工学科客員教授の永田員也先生には、セルロースナノファイバーやタルクに関する数多くのご指導、ご助言をいただきました。感謝申し上げます。また、同学科助教の納所泰華先生には、日々の研究において、多くのご指摘、ご助言を下さいました。新しい視点に気づくことができ、研究内容が充実したものになりました。感謝申し上げます。

株式会社スギノマシン、林化成株式会社には本研究で使用したフィラーを提供していただきました。感謝申し上げます。

実験を実施するための環境を整備していただき、数多くのご支援をいただいた元研究補助員の森井多美子氏、岡田哲朗氏には感謝しております。

研究の遂行に当たり、材料設計加工学研究室の皆様にはお世話になりました。特に、卒業生の原侘輔氏には、実験機器の使い方に始まり、実験の進め方を教えていただきました。竹村紀孝氏、中條雄介氏には、実験を進める上で、多大な協力をいただき、研究を円滑に進めることができました。皆さんの研究に取り組む姿勢に刺激を受け、多くのことを学ぶことができました。感謝申し上げます。

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「平成28年度中堅・中小企業への橋渡し研究開発促進事業」、公益財

団法人 富山県新世紀産業機構 (TONIO)「令和2年度 産学官オープンイノベーション推進事業」および TONIO「令和3年度 戦略的基盤技術高度化支援事業」の助成を受けて実施しました。ここに記して感謝の意を表します。

最後に、私の意思を尊重し、温かく見守り、また全力で支援して下さった家族に心より感謝申し上げます。