

受託研究

高濃度セルロース繊維複合樹脂の配合及び射出成形条件が 成形時のフィラー凝集や物性に及ぼす影響

小林 愛雲* 八丁 佳功*

Influence of Compatibilizer and Injection Molding Conditions on Appearance and Mechanical Properties of Cellulose Fiber/Polypropylene Composites

KOBAYASHI Azumi and HATCHO Yoshinaru

委託者である日本コークス工業(株)が作製した 50 wt% セルロース繊維 (CeF) /ポリプロピレン (PP) /無水マレイン酸変性 PP (MAPP) ペレット (PP:PP4; MAPP:MAPP1, MAPP2, MAPP3) (以下 CeF/PP4/MAPP ペレット) を、射出成形した。CeF/PP4/MAPP 成形品は全体的に黄変しており、シリンダー温度が高いと黄褐色化した。また、CeF/PP4/MAPP 成形品には CeF 凝集物とみられる白色部が点在しており、この白色部は射出速度が速いほど少なかった。CeF/PP4/MAPP 成形品の引張、曲げ強さは、成形時の射出速度が速いと高い傾向があった。CeF/PP4/MAPP1 成形品は、CeF/PP4/MAPP2 及び CeF/PP4/MAPP3 成形品よりも引張強さが高い傾向があり、また CeF 凝集物が少ない傾向がみられた。

Key words: セルロース, 複合樹脂, 射出成形, 物性, 分散

1 はじめに

プラスチック関連企業では、近年 SDGs を背景に環境に配慮したフィラーの配合等によるプラスチック使用量の削減が求められており、高濃度のフィラーを配合したペレットが注目されている。委託者である日本コークス工業(株)では、植物由来のセルロース繊維 (CeF) を高濃度に樹脂に混練したいという問い合わせが増えていくことから、二軸オープンロール機「ニーデックス」(以下ロール機)を用いて、CeF を 50 wt%以上配合したポリプロピレン (PP) ペレット (以下 CeF/PP ペレット) を作製した。令和 4 (2022) 年度の研究において、作製した 50 wt% CeF/PP ペレットを射出成形したところ、成形品には CeF 凝集物とみられる白色部が点在していた。CeF 凝集物は、成形品の外観不良だけでなく、物性低下につながる可能性がある。そこで本研究では、CeF の分散性を改善することを目的として、委託者が相溶化剤である無水マレイン酸変性 PP (MAPP) の配合を検討して作製した高濃度 CeF 複合樹脂ペレットについて、射出成形条件と、成形品の外観、物性の関係を明らかにする。

2 研究の方法

2.1 高濃度 CeF 複合樹脂ペレットの流れ試験

令和 4 (2022) 年度の研究の結果、50 wt% CeF/PP4/MAPP

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

ペレット (以下 CeF/PP4/MAPP ペレット) (PP4: 射出成形耐衝撃グレード PP) が最も高い物性を示した¹⁾。なお、このペレットに配合されていた MAPP は MAPP1 (酸価 26, 分子量 (Mw) 45,000) である。そこで、委託者が相溶化剤の種類を検討して作製した CeF/PP4/MAPP2, CeF/PP4/MAPP3 ペレットと、昨年度作製した CeF/PP4/MAPP1 ペレットについて、以降の試験を行った (MAPP2: 酸価 52, Mw=30,000; MAPP3: 酸価 11, Mw=70,000)。CeF/PP4/MAPP ペレットのメルトマスフローレイト (MFR) は、メルトインデクサ (宝工業(株)製 L-207) を用いて、試験温度 190°C、公称荷重 2.16 kg で測定した (JIS K7210:1999 A 法参考)。

CeF/PP4/MAPP ペレットのスパイラルフロー長さは、射出成形機 (日精樹脂工業(株)製 NEX 80IV-9EG) を用いて、シリンダー温度 180°C、射出速度 (v) 3, 10, 100 mm/s、金型温度 48°C (固定側ミラープレートの熱電対により計測し調整) で成形し、測定した (金型キャビティ寸法: 長さ 1,150×幅 5×厚さ 3 mm)。

2.2 高濃度 CeF 複合樹脂ペレットの射出成形

CeF/PP4/MAPP ペレットを箱形乾燥機 ((株)松井製作所製 P0-50SH-J) で 80 °C、6 h 予備乾燥した後、射出成形機 (日精樹脂工業(株)製 NEX 80IV-9EG) を用いて、表 1 の条件で成形した。RAMP Pp1 [s] は、保圧切替後、設定保圧 Pp1 に到達するまでの時間 (保圧への変圧時間) で

あり、大きい値を設定すると、ゆっくり保圧 Pp1 に到達する。また、CeF を含まない PP4 (以下ニート PP4) ペレットについても同様に射出成形した。なお、物性評価用試験片 (v=10, 100 mm/s) 成形時の保圧 (Pp1) は、v=10 mm/s における射出ピーク圧の 6 割とした。

2. 3 成形品の外観評価

成形品の成形不良の有無を目視により確認した。また CeF/PP4/MAPP 成形品の分光反射率は、分光測色計 (コニカミノルタセンシング(株)製 CM-2600d) を用いて光源 D65, 視野 10°, 測定径 8 mm, 正反射光除去 (SCE) 方式で測定した。

2. 4 成形品の物性評価

射出成形により得られた成形品をゲートカットして JIS K7139:2009 のダンベル形引張試験片タイプ A1 を作製した。またダンベル形引張試験片の一部を樹脂試験片ノッチ加工機 ((株)安田精機製作所製 No.189-PNCA) を用いて加工し、短冊形試験片を作製した。

作製したダンベル形引張試験片の引張強さ、弾性率は、JIS K 7161-1:2014 により万能材料試験機 (50 kN) ((株)島津製作所製 AG-50kN-XV (特型)) を用いて、試験速度 v₁=0.5 mm/min, v₂=5 mm/min (速度切替位置: ひずみ 0.3%) で測定した。引張弾性率の測定には接触式伸び計 ((株)島津製作所製 SSG50-10SH, 標線間距離 50 mm) を用いた。短冊形試験片の曲げ強さ、弾性率は JIS K 7171:2016 により万能材料試験機 (50 kN) を用いて、支点間距離 64 mm, 試験速度 2 mm/min で測定した。曲げ弾性率の測定にはたわみ測定装置 ((株)島津製作所製 3 点曲げ試験用たわみ測定装置) を用いた。

2. 5 成形品の X 線 CT 観察

CeF/PP4/MAPP 成形品を X 線 CT ((株)島津製作所製 Xseeker 8000) を用いて X 線管電圧 160 kV, X 線管電流 1.2 mA, ビュー数 2400, アベレージ数 2 で撮影した。撮影したデータは、VGSTUDIO MAX (Volume Graphics Co., Ltd.) の欠陥/介在物解析モジュールを用いて解析し、CeF 凝集物のサイズと分布を評価した。

3 結果及び考察

3. 1 高濃度 CeF 複合樹脂ペレットの流れ試験

ニート PP4, CeF/PP4/MAPP ペレットの MFR, スパイラルフロー長さを表 2 に示す。昨年度の研究において、CeF/PP4/MAPP1 は射出成形できることを確認している¹⁾。CeF/PP4/MAPP2 と CeF/PP4/MAPP3 は、CeF/PP4/MAPP1 と同等の流動性を示すことから、CeF/PP4/MAPP1, CeF/PP4/MAPP2, CeF/PP4/MAPP3 とニート PP4 ペレットについて、射出成形を行った。

3. 2 高濃度 CeF 複合樹脂成形品の外観評価

ニート PP4 ペレットと CeF/PP4/MAPP ペレットをそれぞれシリンダー温度, 射出速度 (v [mm/s]), 保圧への変圧時間 (RAMP Pp1 [s]), 金型温度を変えて射出成形し、ペレットの成形可否と成形品の外観を評価した。

各ペレットの成形条件と成形可否を表 3 に示す。ニート PP4 は、低射出速度でボイドやシワ等の外観不良が見られたが、今回検討したすべての条件において成形可能であった。一方、CeF/PP4/MAPP ペレットは、射出速度が遅いとショートショットとなり成形できなかった。また CeF/PP4/MAPP1, CeF/PP4/MAPP2 においては、条件 (d) 金型温度 68°C の時は v=3 mm/s で成形できたが、条件 (a) 金型温度 48°C の時は成形できなかった。これは、金型温度が低いと熔融樹脂の冷却が速く、流動性が低下しやすいためと考えられる。

なお、図は示していないが、検討したすべての条件において、ニート PP4 成形品はペレット同様白色であるのに対し、CeF/PP4/MAPP 成形品は黄変した。ただし CeF/PP4/MAPP 成形品は一律に黄変せず、一部 CeF 凝集物とみられる白色部が点在しており、この白色部は射出速度が速いほど少ない傾向があった。さらに、v=100 mm/s の成形品において、白色部は、流動末端に見られる傾向があった (図 1)。この流動末端付近の白色部は、

表 1 射出成形条件

条件	シリンダー温度 [°C]	保圧への変圧時間: RAMP Pp1 [s]	金型温度 [°C]	射出速度: v [mm/s]
(a)	180	0.1	48	1, 2, 3, 5, 10, 100
(b)	195			
(c)	180	0.5	68	
(d)		0.1		

表 2 ニート PP4, CeF/PP4/MAPP ペレットの MFR (試験温度 190°C, 公称荷重 2.16 kg) とスパイラルフロー長さ (シリンダー温度 180°C, 射出時間 3 s, 金型温度 48°C)

名称	MFR [g/10min]	スパイラルフロー長さ [mm]		
		v=3	v=10	v=100
ニートPP4	49.4 ¹⁾	470~480	490~500	510~520
CeF/PP4/MAPP1	0.6 ¹⁾	—	310~320	350~360
CeF/PP4/MAPP2	1.0	270~280	310~320	360~370
CeF/PP4/MAPP3	0.7	270~280	310~320	350~360

表 3 ニート PP4, CeF/PP4/MAPP ペレットの成形条件と成形可否

	条件	シリンダー温度 [°C]	RAMP Pp1 [s]	金型温度 [°C]	射出速度: v [mm/s]					
					1	2	3	5	10	100
ニートPP4	(a)	180	0.1	48	—	—	シワ	○	○	○
	(b)	195			シワ	—	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	68	シワ	—	○	○	○	○
	(d)		0.1		—	○	○	○	○	○
CeF/PP4/MAPP1	(a)	180	0.1	48	—	—	×	○	○	○
	(b)	195			×	—	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	68	—	—	×	○	○	○
	(d)		0.1		—	×	○	○	○	○
CeF/PP4/MAPP2	(a)	180	0.1	48	—	×	×	○	○	○
	(b)	195			—	×	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	68	—	×	×	○	○	○
	(d)		0.1		—	×	○	○	○	○
CeF/PP4/MAPP3	(a)	180	0.1	48	—	×	×	○	○	○
	(b)	195			—	×	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	—	×	×	○	○	○	

○:成形不良なし ×:成形不可(ショートショット) —:未実施

図 1 (a)と比較して、シリンダー温度が高い(図 1 (b)), 保圧への変圧時間が長い(図 1 (c)),あるいは金型温度が高い(図 1 (d))と、観察されにくい傾向があった。ここで、保圧への変圧時間に着目すると、RAMP Pp1=0.1 sよりRAMP Pp1=0.5 sの方が、保圧切換後、ゆっくり設定保圧 Pp1 に到達する。そのため、流動末端付近における保圧切換後から Pp1 に到達するまでの樹脂の流速は、RAMP Pp1=0.1 sよりRAMP Pp1=0.5 sの方が緩やかに低下すると考えられる。したがって、シリンダー温度や金型温度が高い、あるいは保圧への変圧時間が長いと、流動末端付近の白色部が低減されるのは、熔融樹脂が良く流れ、表面の CeF 凝集物を覆うためと推察される。な

お MAPP の違いによる白色部の明らかな差は見られなかった。

図 2 に、表 1 の条件(a)~(d) (v=10, 100 mm/s)で射出成形して得られた CeF/PP4/MAPP 成形品の分光反射率(SCE)を示す。シリンダー温度が高いと、*a**値(値が正に大きいほど赤色が強い)及び*b**値(値が正に大きいほど黄色が強い)は大きい傾向があり、成形品がより黄褐色化していることが分かった。また射出速度が速いと明暗を示す*L**値が低下する傾向があり、暗色化していることが分かった。また MAPP の違いによる明らかな差は見られなかった。昨年度の研究結果から、この CeF/PP4/MAPP 成形品の黄変は、熱による CeF の変色が

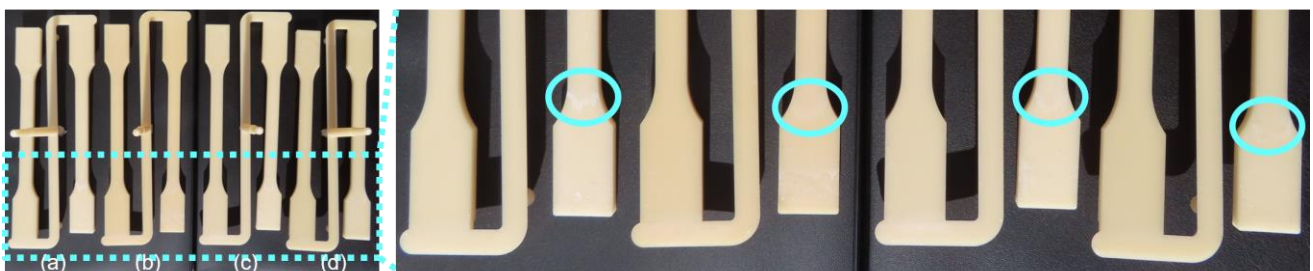


図 1 CeF/PP4/MAPP2 成形品 (v=100 mm/s) の外観

(a)シリンダー180°C, RAMP Pp1 0.1 s, 金型 48°C ; (b)シリンダー195°C, RAMP Pp1 0.1 s, 金型 48°C ; (c)シリンダー180°C, RAMP Pp1 0.5 s, 金型 48°C ; (d)シリンダー180°C, RAMP Pp1 0.1 s, 金型 68°C

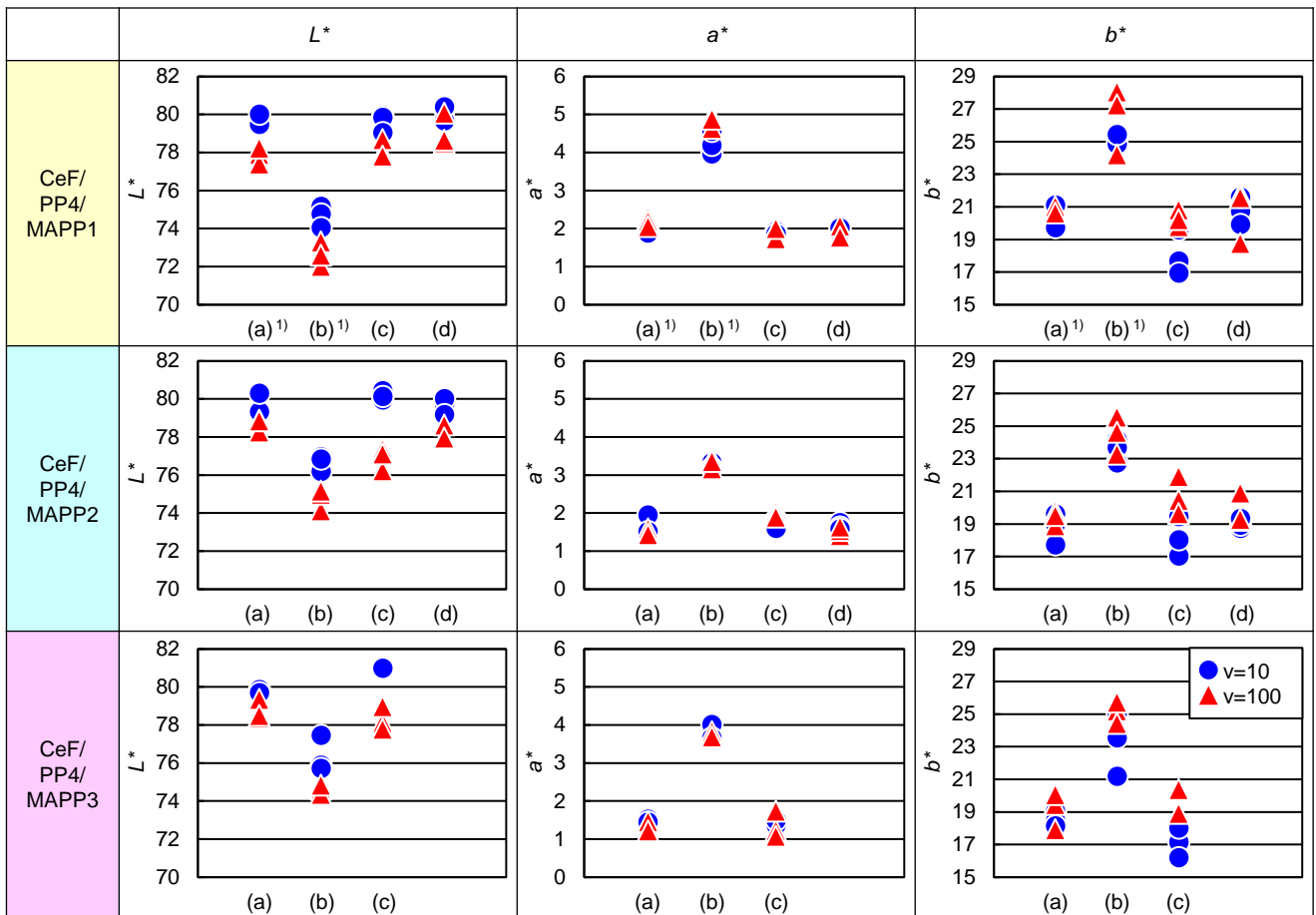


図2 CeF/PP4/MAPP 成形品の分光反射率 (SCE)

原因と考えられる¹⁾。

3. 3 高濃度 CeF 複合樹脂成形品の物性評価

ニート PP4 ペレットと CeF/PP4/MAPP ペレットをそれぞれ表 1 の条件(a)~(d) (v=10, 100 mm/s) で射出成形

して得られた成形品の引張強さ, 引張弾性率, 曲げ強さ, 曲げ弾性率を測定した。

3. 3. 1 ニート PP4 成形品の物性評価

ニート PP4 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を図 3

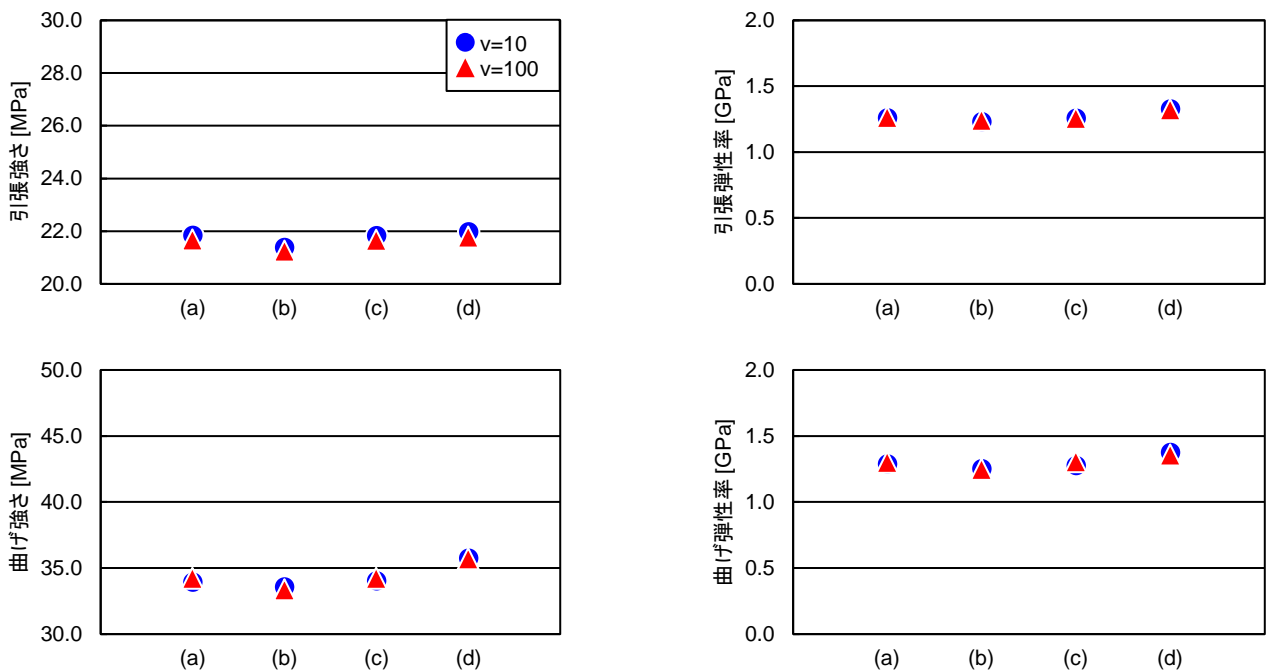


図3 ニート PP4 成形品の引張強さ, 引張弾性率, 曲げ強さ, 曲げ弾性率

に示す。成形条件の違いによるニート PP4 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率の差はわずかで、ばらつきも小さかった。

3. 3. 2 CeF/PP4/MAPP1 成形品の物性評価

CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を図 4 に示す。v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP1 の引張強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。これは、v=100 mm/s は、v=10 mm/s と比較して、CeF が配向しやすいためと考えられる。なお、CeF/PP4/MAPP1 の引張強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間、金型温度を変えても変わらなかった。

v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP1 の曲げ強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高かった。このことから、v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP1 は、v=10 mm/s と比較して、表面の CeF が配向していると考えられる。また、表 2 より、v=100 mm/s は v=10 mm/s よりスパイラルフロー長さが長い、すなわち流動性が高いため、熔融樹脂が CeF 間に入りやすく、成形品の欠陥（樹脂の充填不足）が低減されていると考えられる。保圧への変圧時間 0.5 s で成形した CeF/PP4/MAPP1 の曲げ強さは、0.1 s で成形したものよりも高い傾向があった。また、CeF/PP4/MAPP1 の曲げ強さは、シリンダー温度、金型温度を変えても変わらなかった。

なお、今回検討したすべての条件において、CeF/PP4/MAPP1 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率はニート PP4 より高くなった。

3. 3. 3 CeF/PP4/MAPP2 成形品の物性評価

CeF/PP4/MAPP2 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を

図 5 に示す。CeF/PP4/MAPP1 と同様、v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP2 の引張強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、CeF/PP4/MAPP2 の引張強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間、金型温度を変えても変わらなかった。

v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP2 の曲げ強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、金型温度 68℃で成形した CeF/PP4/MAPP2 の曲げ強さは、48℃で成形したものよりも高い傾向があった。これは、金型温度が高いと熔融樹脂の冷却が遅く、粘度が低く、流動性が高いため、熔融樹脂が CeF 間に入りやすく、成形品表面の欠陥（樹脂の充填不足）が低減されるためと考えられる。CeF/PP4/MAPP2 の曲げ強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間を変えても変わらなかった。

なお、CeF/PP4/MAPP1 と同様、今回検討したすべての条件において、CeF/PP4/MAPP2 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率はニート PP4 より高くなった。

3. 3. 4 CeF/PP4/MAPP3 成形品の物性評価

CeF/PP4/MAPP3 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を図 6 に示す。CeF/PP4/MAPP1、CeF/PP4/MAPP2 と同様、v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP3 の引張強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、シリンダー温度 180℃で成形した CeF/PP4/MAPP3 の引張強さは、195℃で成形したものよりも高い傾向があった。さらに、保圧への変圧時間 0.1 s で成形した CeF/PP4/MAPP3 の引張強さは、0.5 s で成形したものよりも高い傾向があった。

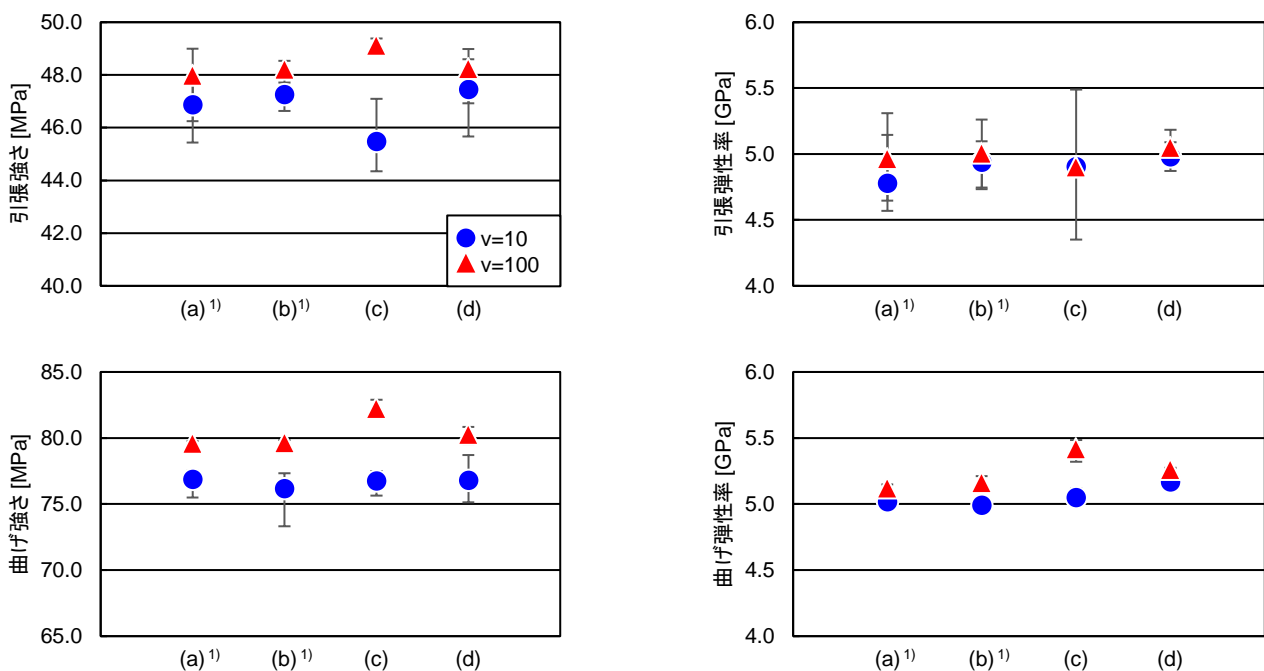


図 4 CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率

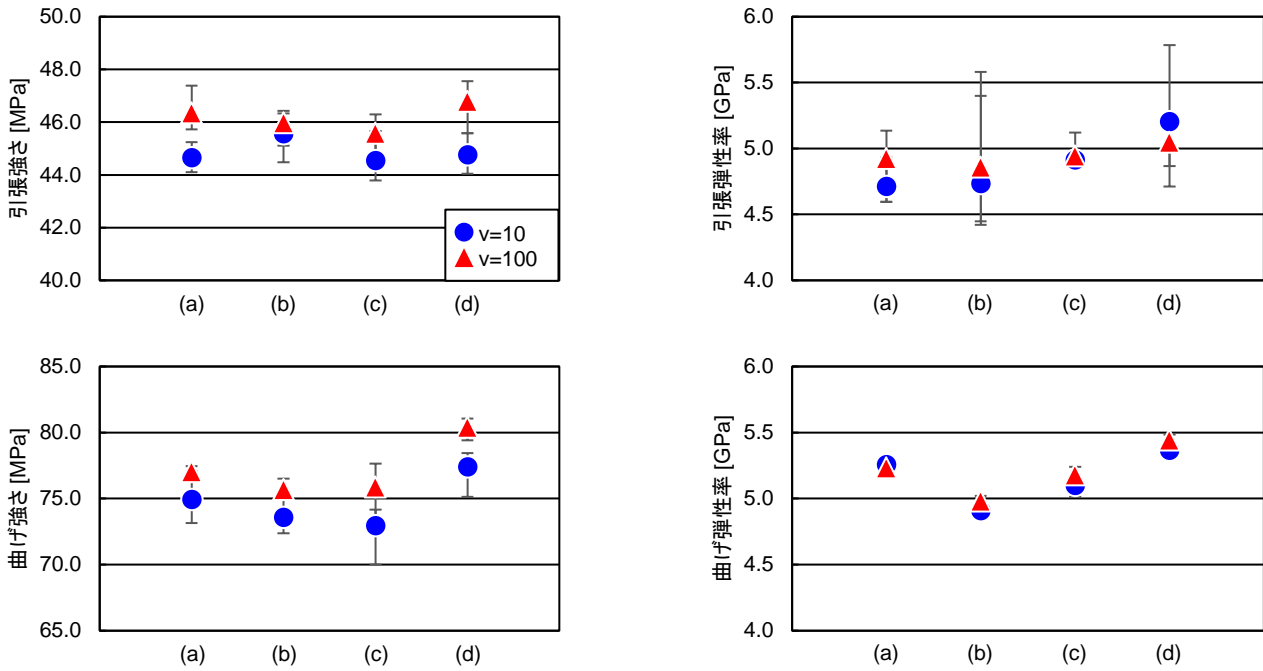


図5 CeF/PP4/MAPP2 成形品の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率

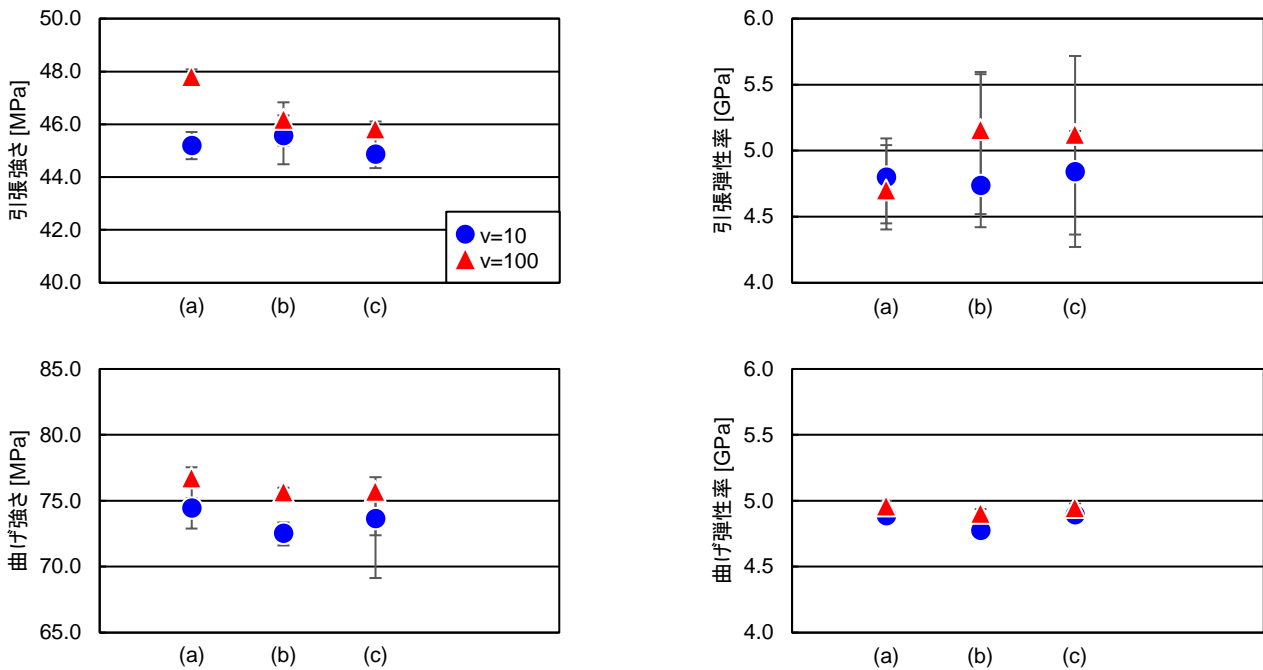


図6 CeF/PP4/MAPP3 成形品の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率

v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP3 の曲げ強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、CeF/PP4/MAPP3 の曲げ強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間を変えても変わらなかった。

なお、CeF/PP4/MAPP1、CeF/PP4/MAPP2 と同様、今回検討したすべての条件において、CeF/PP4/MAPP3 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率はニート PP4 より高くなった。

以上のことから、MAPP1、MAPP2、MAPP3 のいずれにお

いても、射出速度が速いと、CeF/PP4/MAPP 成形品の引張、曲げ強さは高くなる傾向があるといえる。また、CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さは、CeF/PP4/MAPP2 成形品や CeF/PP4/MAPP3 成形品よりも高い傾向があった。

ここで、表 1 の条件 (a) (v=10, 100 mm/s) で成形した CeF/PP4/MAPP 成形品の CeF 分散性を比較するため、X 線 CT 撮影を行った。CeF 凝集物の分布を図 7 に示す。なお、検出された CeF 凝集物は、各分布図の左側のカラーバーのとおり、サイズによって色分けされている。図

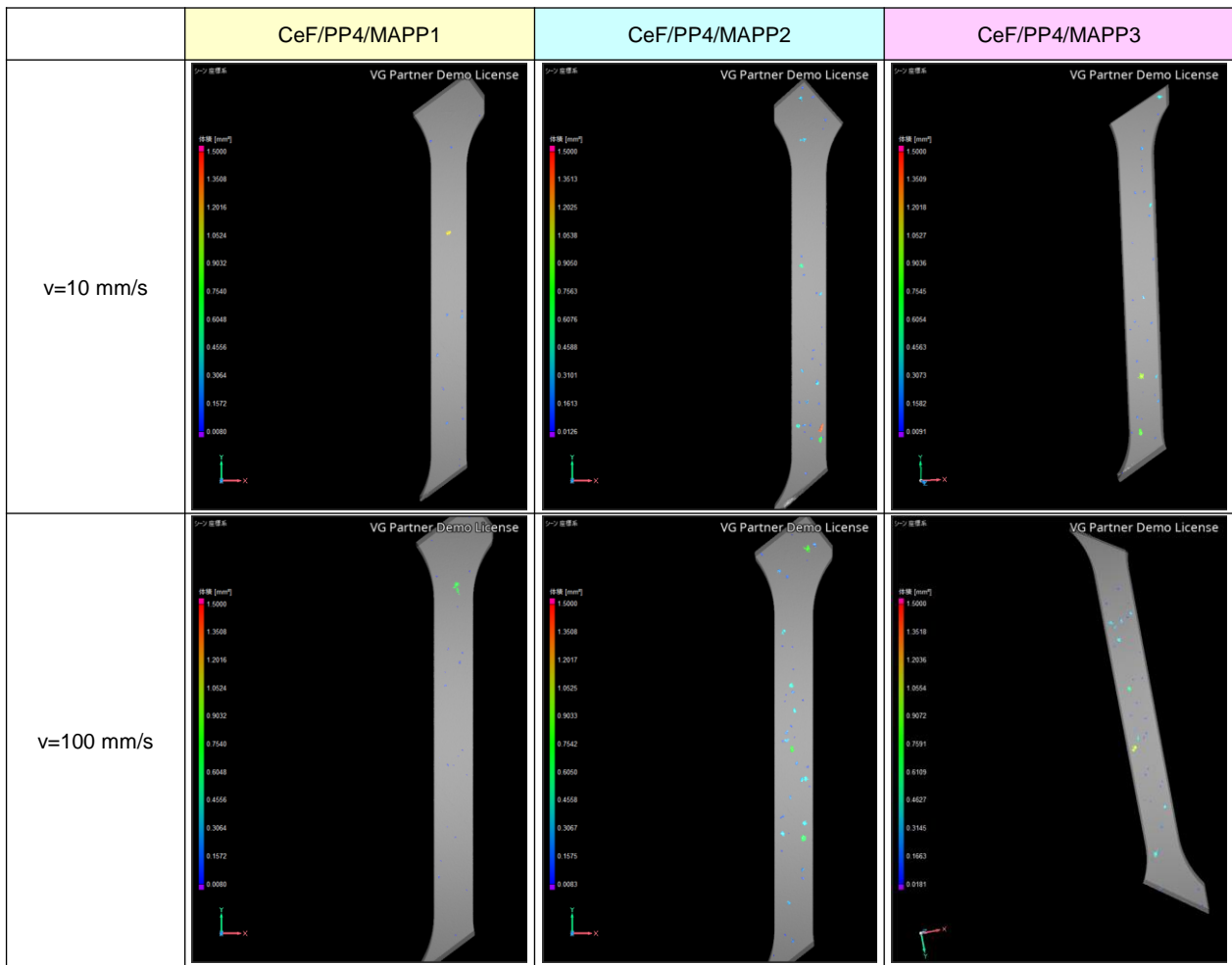


図7 CeF/PP4/MAPP 成形品（成形条件(a)）のCeF凝集物分布

7より、CeF/PP4/MAPP1 成形品は、CeF/PP4/MAPP2 成形品やCeF/PP4/MAPP3 成形品よりも、CeF凝集物が少ないことが分かる。このことが、CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さが、他の成形品よりも高い傾向にある理由の一つと推測される。

また、図は示していないが、表1の条件(a) (v=100 mm/s) で成形したCeF/PP4/MAPP 成形品の引張破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、抜けたCeFの一部にPPが付着している様子が見られ、特にCeF/PP4/MAPP1 成形品で多く見られた。

MAPPは、MAグラフト量が多いほど、CeF等のフィラーと多くの化学結合を形成できる。また、分子量が大きいと、MAPPはマトリックスのPP分子鎖と絡み合いやすくなる。この化学結合形成と分子鎖の絡み合いが、フィラーの分散性向上、複合樹脂の物性向上に寄与することが知られている²⁾。ここで、MAPP1, MAPP2, MAPP3を比較すると、MA量と相関がある酸価はMAPP3(酸価11) < MAPP1(26) < MAPP2(52)、分子量(Mw)はMAPP2(Mw=30,000) < MAPP1(45,000) < MAPP3(70,000)である。したがって、MAPP2は酸価が高いためCeFと結合しやすいが、分子量が低いためPP4との絡み合いが少ないのに対し、

MAPP3は分子量が高いためPP4との絡み合いが多いが、酸価が低いためCeFと結合しにくいと考えられる。以上のことから、本研究で使用したCeFとPP4に対して、MAPP1は適度の酸価と分子量を有しており、MAPP2やMAPP3よりもCeF-PP4界面の密着性を向上できるため、高いCeF分散性、引張強さが得られたと推測される。

4 おわりに

委託者である日本コークス工業(株)がロール機を用いて作製した3種類の50 wt% CeF/PP4/MAPPペレット(以下CeF/PP4/MAPPペレット)(MAPP1, MAPP2, MAPP3)とニートPP4ペレットについて射出成形を行い、外観、物性を評価し、次の知見を得た。

- (1) CeF/PP4/MAPP成形品は全体的に黄変しており、シリンダー温度が高いと黄褐色化した。また、CeF/PP4/MAPP成形品にはCeF凝集物とみられる白色部が点在しており、この白色部は射出速度が速いほど少なかった。さらに、流動末端付近の白色部は、シリンダー温度が高い、保圧への変圧時間が長い、あるいは金型温度が高いと、観察されにくい傾向があった。

- (2) CeF/PP4/MAPP 成形品の引張、曲げ強さは、成形時の射出速度が速い ($v=100$ mm/s) 方が、高い傾向があった。
- (3) CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さは、CeF/PP4/MAPP2 成形品や CeF/PP4/MAPP3 成形品よりも高い傾向があり、また、CeF 凝集物は少ない傾向がみられた。

参考文献

- 1) 小林愛雲, 渡辺克人: “栃木県産業技術センター研究報告”, 20, 29-36, (2023)
- 2) 青木憲治: “日本接着学会誌”, 57(2), 22-27, (2021)