

PP および PP/CNF 複合材料の耐候性評価

菊谷 有希^{*1)}, 筒井 文菜^{*2)}, 琴原 優輝^{*1)}

Evaluation of PP and PP/CNF weather resistance

KIKUTANI Yuki^{*1)}, TSUTSUI Fumina^{*2)}, KOTOHARA Yuki^{*1)}

本報告では、プラスチックの中でポリエチレンと並んで最も生産量の多いポリプロピレン（以下、PP）について、セルロースナノファイバー（以下、CNF）の添加によって、屋外暴露における劣化がどのように変化するかを調査した。PP のみ、および PP に 10 wt%CNF を添加してダンベル試験片形状に射出成形したサンプルを、奈良県産業振興総合センターの屋上の架台にセットし、3 か月、6 か月、12 か月、18 か月、24 か月間屋外暴露した。これらのサンプルを用いて、外観観察、引張強度測定、赤外分光測定、蛍光分光測定を行い、CNF の有無による違いを分析した。その結果、外観観察ではいずれも 12 か月暴露以降に顕著に白亜化しており CNF の有無による差異は見られなかったが、赤外分光測定、蛍光分光測定では 6 か月後から差異が見られた。また引張強度測定では、CNF を含むサンプルの方が強度を維持する結果となった。

1. 緒言

近年、プラスチック業界では、マイクロプラスチック問題や脱炭素社会の実現の観点から、プラスチックの使用削減やバイオマス資源の活用が推進されている。特にポリプロピレン（以下、PP）は、ポリエチレンと並んでプラスチックの中で最も生産量が多く、様々な製品に使われているが、一方で PP は紫外線に弱く劣化が速いことが知られている。一般的に屋外での使用を想定した PP には、紫外線吸収剤や酸化防止剤といった添加剤を用いることが多いが、本研究では、植物資源バイオマスの代表的な成分であるセルロースを解繊して得られる、セルロースナノファイバー（以下、CNF）を PP に混練し、屋外暴露と機械的強度の関係を調べることにした。CNF は鉄鋼と比較して、密度は 1/5、比強度は 5 倍以上であり、軽くて強い繊維とされている。このことから、PP に CNF を混練した PP/CNF 複合材料の機械的強度面の物性は多く研究事例があるものの、耐候性はほとんど評価されていない。今回、CNF を PP に混練することで、耐候性の向上に資するのかを調査することを目的に、産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会高分子分科会では、令和 4 年度～令和 6 年度の共同研究として、「ポリプロピレンとセルロースナノファイバーを用いた複合材料の屋外暴露試験及び評価」を実施し、本県も参加したので、得られた結果について本県独自の測定結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

本研究で使用了試験片は、高知県工業技術センターに

て射出成形機によりダンベル試験片（150 mm × 10 mm × 4 mm）に成形、各参加機関に配布されたものを用いた。PP はノバテック MA04（日本ポリプロ（株）製）、PP/CNF は、STARCEL T-NC316（星光 PMC（株）製）マスターバッチをノバテック MA04 で 10 wt%に希釈したものを用いて作製されたものである。

2.2 屋外暴露試験

2.1 の試験片のうち、PP15 本および PP/CNF15 本を奈良県産業振興総合センター（以下、当センター）3F 屋上に設置した暴露台（角度 30°、南向き）にセットし、3 か月後、6 か月後、12 か月後、18 か月後、24 か月後にそれぞれ 3 本ずつ取り外して、分析に供した。図 1 に試験片をセットした暴露台の様子を示す。



図 1 屋外暴露試験の様子

2.3 外観観察

比較対象となる暗所保管したサンプル（屋外暴露 0 か月）および各暴露期間後に回収した試験片（以下、各暴露

^{*1)} 環境技術支援科, ^{*2)} 元 環境技術支援科

試験片)を、目視、デジタルマイクロスコープ((株)キーエンス製 VR-3200)および偏光顕微鏡(ニコン(株)製 LV-100D-U)にて暴露面および裏面を観察した。

2.4 引張強度試験

各暴露試験片を、インストロン社製インストロン 5565にて、試験速度 1 mm/min, つかみ具間距離 115 mmで引張試験を行った。引張強度は $n=3$ で行い、その平均値とした。また、屋外暴露 0 か月の引張強度を 100 %として、それぞれの保持率を算出した。

2.5 赤外分光測定

各暴露試験片の暴露面および裏面を日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-6000 を用いて、ATR 法で $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外分光測定を行った。

2.6 蛍光分光測定

(株)日立ハイテクサイエンス製分光蛍光光度計 F-7100 を用いて、各暴露試験片の暴露面を固体試料ホルダにセットし、励起波長 $200\text{ nm}\sim 900\text{ nm}$ 、蛍光波長 $200\text{ nm}\sim 900\text{ nm}$ 、サンプリング間隔 5 nm、スキャンスピード 60000 nm/min 、ホトマル電圧 400 V で 3 次元蛍光スペクトルを測定した。また、これら 3 次元蛍光スペクトルを多変量解析ソフト「3D SpectAlyze」により、主成分分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 試験片の外観変化

3 か月暴露後の試験片の外観を図 2 に示す。PP/CNF は、成形時の熱により CNF が変色して試験片全体が茶色であったが、3 か月以上経過したサンプルでは、白く退色が進行していた。なお、両端の茶色が残っている部分は、ダンベル試験片を暴露台に固定するために、金具で押さえつけており、太陽光が当たらなかった部分である。図 3 に 12 か月暴露試験片のマイクロスコープ観察画像(12 倍)を示す。12 か月以上暴露したものでは、PP 暴露試験片は暴露面および裏面両方、PP/CNF 暴露試験片では暴露面のみに、白亜化が見られた。

6 か月および 18 か月暴露試験片の顕微鏡観察の結果を図 4 (PP) および図 5 (PP/CNF) に示す。PP、PP/CNF 問わず、6 か月以降でひび割れが長さ方向に対し垂直方向に観察された。いずれも表面にひび割れが見られるが、PP 暴露試験片と比較して PP/CNF 暴露試験片の方がひび割れがより顕著であることが分かる。このことから CNF 添加による表面のひび割れ抑制効果はないことが分かった。また、0 か月では見られなかった黒い点が 3 か月以降の暴露試験片で、暴露面および裏面両方で見られた。この黒い点は、共同研究参加の他機関でも観察されており、熊本県産業技

術センターが自機関の暴露試験片に付着した黒い点を、特定遺伝子検出、サンガー法(PCR 法を含む)で同センター保有の Applied Biosystems 社製, SeqStudio Genetic Analyzers およびアナリティクイエナ社製, Biometra TOne により DNA 塩基配列を分析したところ、*Aureobasidium pullulans* の登録配列との相関率が最も高く(100 %), 黒酵母の一種と推定されるとの報告¹⁾があった。当県のサンプルでも黒い点の付着の様子や形状が類似しており、同様の菌類の繁殖が考えられる。



図 2 PP/CNF 暴露試験片(3 か月暴露したもの)



図 3 12 か月暴露試験片(左: PP, 右: PP/CNF)のマイクロスコープ画像(12 倍)



図 4 PP 暴露試験片(左: 6 か月, 右: 18 か月)の顕微鏡画像(100 倍)



図 5 PP/CNF 暴露試験片(左: 6 か月, 右: 18 か月)の顕微鏡画像(100 倍)

3.2 暴露期間と引張強度の推移

各暴露試験片の引張強度保持率の経時変化を図 6 に示す。PP, PP/CNF ともに、3 か月暴露後の引張強度は 0 か月暴露と差が見られなかったものの、6 か月暴露後では、PP の暴露試験片では大きく強度が低下した一方で、PP/CNF の暴露試験片は強度に変化がなかった。その後 PP, PP/CNF ともに緩やかに引張強度は低下したものの、PP/CNF は 24 か月後でも 63.6 % を維持した一方、PP は 12.5 % まで低下する結果となった。このことと 3.1 の外観観察の結果から、PP/CNF では表面のひび割れは PP よりも大きかったものの、それ以上深部への太陽光暴露の影響を遅らせる効果があると推定された。また、当センターを含めた共同研究に参加した全機関の強度保持率の平均でも、6 か月目から PP と PP/CNF で差が開き、PP/CNF が緩やかに低下するのに対し、PP が 6 か月以後も大きく強度を落とす結果となっており、当センターの結果と一致していた。

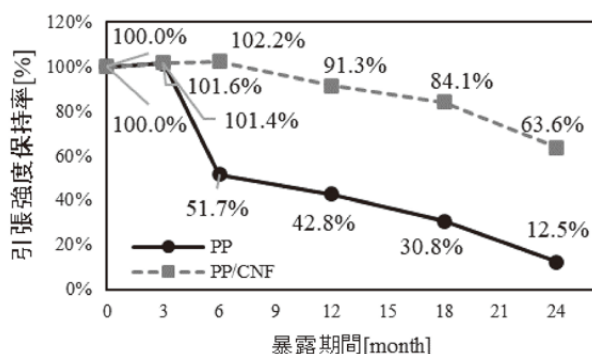


図 6 引張強度保持率の経時変化

3.3 IR スペクトルの経時変化

図 7 に PP 暴露面の各暴露試験片の IR スペクトルを示す。ここでは、Carbonyl Index (C.I.) に注目するために 800 cm^{-1} から 2000 cm^{-1} 付近を拡大して示している。暴露時間の経過とともに 1725 cm^{-1} 付近のピークが大きくなっていることが分かる。栗山ら²⁾は、ポリオレフィンの光もしくは熱による劣化は酸化によるもので、そのときカルボニル基の生成があるとし、C=O 伸縮による 1725 cm^{-1} 付近の吸光度と C-H 対称変角に由来する 1375 cm^{-1} 付近の吸光度との比を C.I. と定義した。各暴露試験片の暴露面と裏面を測定し

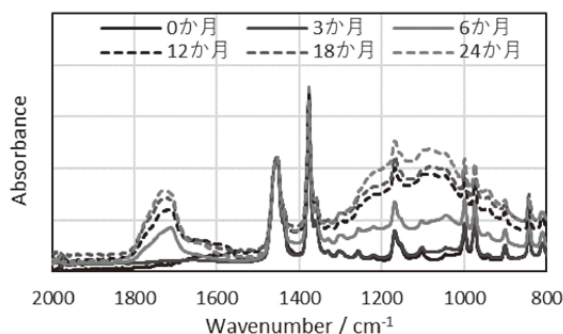


図 7 PP 暴露試験片の IR スペクトル

た結果から計算した C.I. を図 8 に示す。この結果から、PP では暴露面、裏面ともに C.I. がほぼ同じ推移をたどって増加しており、紫外線が暴露面および裏面ともに同程度の酸化反応が進行していることが分かった。一方 PP/CNF では、暴露面と裏面で C.I. の変化が異なっており、暴露面では PP と劣化の進行が同様もしくはやや速いが、裏面では酸化反応が抑制されていることが分かった。CNF により暴露面では酸化反応を促進させる一方、裏面までは紫外線を通さず、酸化反応を抑制することが推定された。以上のことから、引張強度において、6 か月暴露以降で PP と PP/CNF で大きく差が開いたのは、裏面の酸化反応の進行度合いの差が影響を与えたと推定される。

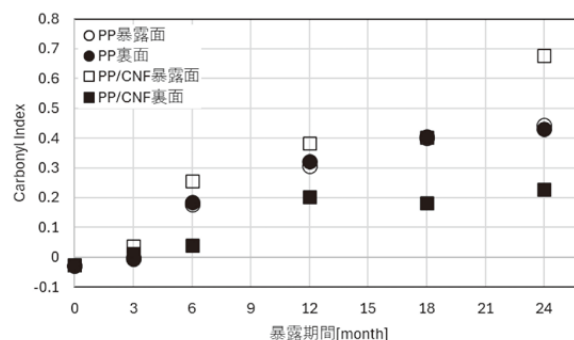


図 8 各暴露試験片の C.I. の経時変化

3.4 蛍光スペクトルの経時変化

図 9 に PP の、図 10 に PP/CNF の 0 か月と 18 か月の暴露試験片の 3 次元蛍光スペクトル (縦軸に励起波長 Ex, 横軸に蛍光波長 Em) を示す。PP では 0 か月時には励起波長 275 nm に対し蛍光波長 880 nm 付近にあったピークが、暴露期間とともに消失する様子が測定された。一方で、暴露期間とともに、励起波長 $300\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ に対し、蛍光波長 880 nm 付近にブロードなピークが見られた。これは

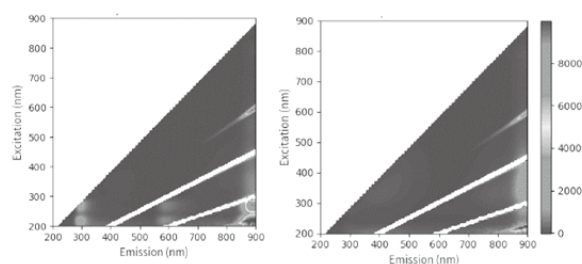


図 9 PP 暴露試験片の 3 次元蛍光スペクトル
(左: 0 か月, 右: 18 か月)

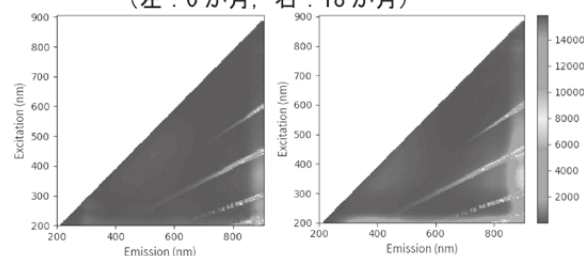


図 10 PP/CNF 暴露試験片の 3 次元蛍光スペクトル
(左: 0 か月, 右: 18 か月)

PP/CNF でも同様に観察された。これらの 3 次元蛍光スペクトルの主成分分析について、PP の結果を図 11 に、PP/CNF の結果を図 12 に示す。

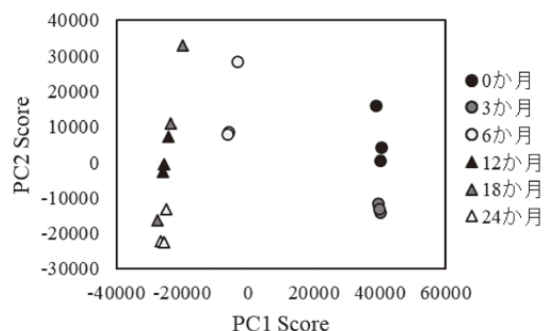


図 11 PP の 3 次元蛍光スペクトルの PCA プロット

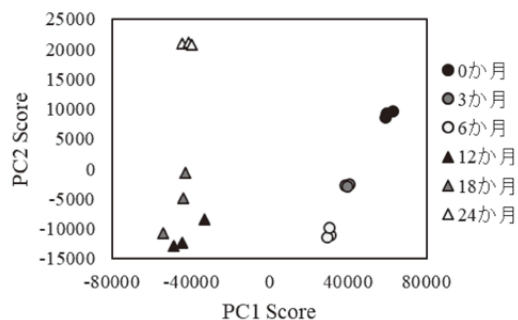


図 12 PP/CNF の 3 次元蛍光スペクトルの PCA プロット

PP では、3 か月暴露では変化が確認できないものの、6 か月暴露から 24 か月暴露で PC1 のスコアがマイナス方向に大きくなっている。この変化は 3.3 の IR スペクトルにおける C.I. の変化と一致していることから、PC1 は PP の酸化反応に関係する成分を表していると考えられる。また、PP/CNF では、PP と同様に PC1 のスコアが暴露期間とともにマイナス方向に大きくなっているが、PC2 のスコアに注目すると、0 か月暴露から 6 か月および 12 か月暴露を底にマイナス方向に動き、その後 24 か月暴露に向けて、再びプラス方向に大きくなるよう変化している。これは、CNF マスターバッチに由来する物質が、屋外暴露とともに 6 か月および 12 ヶ月をピークとする一段階目の反応と、その後 24 か月暴露の間で、更に二段階目の反応がおきたと考えられる。この内二段階目の反応について、C.I. が 18 か月

から 24 か月暴露において、PP/CNF の暴露面でのみ、更に大きくなっていることに着目し、考察を行った。図 13 に示した PP/CNF の IR スペクトルのうち、暴露期間が増加するにつれて、C=O に由来する 1730 cm^{-1} 付近のピーク³⁾ (図 13 の①) が増加する一方で、グルコース環の C-O 伸縮に由来する 1055 cm^{-1} (図 13 の②)、 1030 cm^{-1} (図 13 の③) が減少していることから、PP 自身の酸化に加えて、CNF のピラノース環の水酸基の酸化反応が進行したと推測され、これが PCA プロットの PC2 に影響を与えた可能性がある。

4. 結言

PP および PP/CNF を用いた屋外暴露試験を行い、暴露期間と引張強度の関係を求めた。その結果、PP では 6 か月暴露を境に大きく強度が低下する一方、PP/CNF では一気に強度を落とすのではなく、徐々に強度低下が起こることがわかった。この差について、赤外分光測定の結果から、PP では紫外線を透過するために暴露面、裏面ともに 6 か月以降で酸化反応が生じているのに対し、PP/CNF では 6 か月から 18 か月暴露で暴露面は PP と同様の酸化反応をしているが、裏面は酸化反応が進行していないためと考えられた。また、蛍光分光光度計による 3 次元蛍光スペクトルでは、主成分分析を行うことで、酸化反応の指標と見られる成分を抽出できることがわかった。

5. 謝辞

本研究で用いた試験片は産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会高分子分科会共同研究「ポリプロピレンとセルロースナノファイバーを用いた複合材料の屋外暴露試験及び評価」より提供されたものです。共同研究幹事の皆様に厚くお礼申し上げます。

本研究で使用した FT-IR、分光蛍光光度計は、公益財団法人 JKA の「機械振興補助事業」により導入、設置したものです。ここに厚く御礼申し上げます。



参考文献

- 1) 永岡 昭二, 令和 6 年度 産業技術連携推進会議 ナノテクノロジー・材料部会 高分子分科会 総会, 2025
- 2) 栗山卓, 山田佳枝, マテリアルライフ学会誌, 25, [3], pp.61, 2013
- 3) 栗原福次, プラスチックの劣化, 日刊工業新聞社, 1970

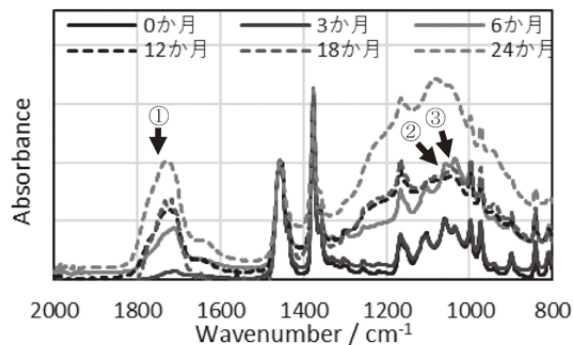


図 13 PP/CNF 暴露試験片の IR スペクトル