

# 高せん断非外部加熱による乾燥 CNF/PP 複合材料の 耐久性・リサイクル性に関する研究

ものづくり基盤技術課 川野優希、高松周一、岡野 優、山崎茂一、出村奈々海

## 1. 緒言

環境負荷低減のためプラスチックのリサイクルやバイオマスプラスチックの開発が進められている中、セルロースナノファイバー(CNF)は、天然由来の高分子材料であるため注目されている。CNF は高強度・高弾性率・低線膨張係数といった特徴から樹脂へのフィラー材料として期待されている。しかし、CNF は水分を含んだ材料であるため、疎水性熱可塑性樹脂との複合が困難となっている。また、セルロース分子同士は結合しやすく凝集物が発生する。凝集物は優れたフィラーとしての効果が活かせず強度低下の原因となる。

これまでに、セルロース混合可塑化成形装置を乾燥処理に用いることで高せん断を掛けながら短時間で処理した CNF の乾燥材(乾燥 CNF)が得られることを見出した。また、得られた乾燥 CNF と熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)の複合材料を作製し引張特性や曲げ特性など基本的物性や疲労特性、リサイクル性を評価してきた。その結果、界面活性剤による CNF と PP の界面強度の変化が各物性に影響を及ぼすことを明らかにした。しかし、界面活性剤がどの物性にどのような影響を及ぼすかについては検討しておらず、耐久性・リサイクル性に優れた複合材料を開発するためには界面活性剤と物性の関係を明らかにすることが重要である。

本研究では、セルロース混合可塑化成形装置を用いて処理した乾燥 CNF と PP の複合時に添加する界面活性剤と物性の関係を明らかにするため構成の異なる界面活性剤を使用した PP/CNF 複合材料の引張特性、曲げ特性、衝撃特性および熱変形特性を評価し、界面活性剤と物性の関係について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

CNF は固形分 10%となる中越パルプ工業株式会社製の含水 CNF(nanoforest-S/BB-S-1(10%))を用いた。熱可塑性樹脂にはポリプロピレン(株式会社プライムポリマー製、H700:PP)を用いた。また、乾燥処理時には CNF の凝集を防ぐ目的でステアリン酸骨格を持つ分散剤を用いた。界面活性剤の検討として無水マレイン酸変性ポリプロピレン(理研ビタミン株式会社製、リケエイド MG-44IP:MAPP)および高分子型反応相溶化剤(理研ビタミン株式

会社製、リケエイド KG-005:PTC)を用いて比較した。

### 2.2 CNF 乾燥方法

CNF の乾燥処理にはセルロース混合可塑化成形装置(株式会社エムアンドエフ・テクノロジー製、MF-1001R)を用いた。乾燥条件は、回転羽根の回転数を 2700 rpm とし、水分が蒸発し CNF が粉体となって回転羽根のトルクが減少したところで乾燥処理を終了した。乾燥処理終了後、チャンバーを開け乾燥 CNF を回収した。また、分散剤の添加量は、CNF の固形分に対して 20 mass%とした。

### 2.3 混練方法および成形方法

乾燥 CNF と PP の混練には高混練二軸押出機(東芝機械株式会社製、TEM-48)を用いた。乾燥 CNF の含有量は CNF の固形分で複合材料総量に対して 5 mass%とした。乾燥 CNF と PP はドライブレンドし、混練条件はバレル温度 180 °C、材料供給量 12 kg/h、スクリー回転数 200 rpm とし、水冷した後ペレタイザーでペレット化した。また、界面活性剤の添加量は複合材料総量に対して 3 mass%とした。複合材料の成形には真空射出成形機(株式会社ソデック製、MS100)を用いて、疲労試験片の形状(ダンベル形、タイプ 1A 形)に成形した。成形条件は、樹脂熔融温度 180 °C、金型温度 40 °C、冷却時間 20 sec とした。また、比較材料とし PP のみを射出成形した試験片を用意した。

### 2.4 複合材料物性評価方法

引張試験および 3 点曲げ試験はいずれの試験も小型強度試験機(株式会社島津製作所製、EZ-LX)を用いた。引張試験条件は、試験速度 5 mm/min、標線間距離 50 mm、試験本数 5 本とし、引張強度および引張弾性率を算出した。曲げ試験条件は、試験速度 1 mm/min、支点間距離 64 mm、試験本数 5 本とし、曲げ強度および曲げ弾性率を算出した。衝撃試験はシャルピー衝撃試験機(株式会社東洋精機製作所製、UNIVERSAL IMPACT)を用いた。試験条件は、ハンマー秤量 4 J、支店間距離 64 mm、ノッチ形状タイプ A(切欠き深さ 2 mm、切欠き先端半径 0.25 mm)、試験本数は 10 本とした。熱変形特性の評価として熱変形温度測定装置(株式会社安田精機製作所製、No.148-HD-500)を用いて荷重たわみ温度を測定した。試験条件は、負荷応力 0.45 MPa、昇温速度 120 °C/hour、試験本数 2 本とした。

Table 1 List of physical property test results

Sample	Tensile strength [MPa]	Tensile modulus [GPa]	Flexural strength [MPa]	Flexural modulus [GPa]	Charpy impact value [kJ/m <sup>2</sup> ]	Deflection temperature under load [°C]
PP	30.7	1.53	42.6	1.36	2.13	100
PP/CNF	31.6	1.64	47.6	1.56	2.07	105
PP/CNF (MAPP)	33.0	2.13	49.8	1.72	1.98	105
PP/CNF (PTC)	31.7	1.64	47.4	1.57	2.59	107

### 3. 実験結果および考察

Table 1 に、物性評価結果の一覧を示す。引張特性は MAPP を添加した PP/CNF 複合材料が最も高い値を示しており PP と比較して引張強度は約 10 %、引張弾性率は約 40 %の向上が見られた。PTC を添加した PP/CNF 複合材料は PP よりも高い値を示したが界面活性剤を添加していない PP/CNF と同等の値を示しており、界面活性剤による物性の向上は見られなかった。曲げ特性は、引張特性同様 MAPP を添加した PP/CNF 複合材料が最も高い値を示しており PP と比較して曲げ強度は約 15 %、曲げ弾性率は約 25 %の向上が見られた。PTC を添加した PP/CNF 複合材料についても引張特性同様 PP よりも高い値を示したが界面活性剤を添加していない PP/CNF と同等の値を示しており、界面活性剤による物性の向上は見られなかった。シャルピー衝撃値は PTC を添加した PP/CNF 複合材料が最も高い値を示し、PP と比較して約 20 %の向上が見られた。MAPP を添加した PP/CNF 複合材料は最も低い値を示し約 10 %の低下がみられた。熱変形特性は PTC を添加した PP/CNF 複合材料が最も高い値を示し、

PP と比較して 7 °C の向上が見られた。実験結果より、界面活性剤の成分や構造によって向上の期待できる物性が異なると考えられるため、今後は界面活性剤による物性向上のメカニズムを界面活性剤の成分や構造から検討することにより各種物性の向上に最適な界面活性剤の選定や添加量の検討、耐久性やリサイクル性に有効な界面活性剤の検討をしていく予定である。

### 4. 結言

2 種類の界面活性剤について PP/CNF 複合材料の引張特性、曲げ特性、衝撃特性および熱変形特性の評価をしたところ、引張特性および曲げ特性は MAPP を添加した PP/CNF 複合材料が最も高い値を示すことが分かった。衝撃特性および熱変形特性は PTC を添加した PP/CNF 複合材料が最も高い値を示すことが分かった。

### 参考文献

- 1) 川野優希ほか:富山県産業技術研究開発センター研究報告, **36** (2022) pp. 6, 15 - 16

キーワード：セルロースナノファイバー、複合材料、分散剤、界面活性剤、強度評価

## Study on Durability and Recyclability of Dry Cellulose Nanofiber / Polypropylene Composite Materials by High-shear and Non-external Heating

Core Manufacturing Technology Section; Yuki KAWANO, Shuichi TAKAMATSU  
Masaru OKANO, Shigekazu YAMAZAKI and Nanami DEMURA

In this study, effect of cellulose nanofiber (CNF) dried by high shear and non-external heating on durability and recyclability of composite materials were investigated. Drying treatment of CNF was used by the cellulose mixing- plasticization molding machine. Kneading of dry CNF and PP were used by the high kneading twin screw extruder. Maleic anhydride-modified polypropylene (MAPP) and polymer type compatibilizer (PTC) were used as surfactants. Tensile test, flexural test, impact test and heat distortion temperature (HDT) measurement were performed as physical property evaluation. It was found that tensile and flexural properties of dry CNF/PP composite material using MAPP were highest. Impact and HDT properties of dry CNF/PP composite material using PTC were highest.