

高せん断非外部加熱により乾燥処理した CNF の マスターバッチ作製方法の検討

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*1、出村奈々海

1. 緒言

環境負荷低減のため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)と熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)の複合材料(乾燥 CNF/PP)を作製し引張特性や曲げ特性など基本的物性、疲労特性、クリープ特性およびリサイクル性を評価したところ、乾燥 CNF/PP はいずれの特性も PP より向上することを明らかにした。しかし、得られた乾燥 CNF は粉体であり取り扱いが難しいため樹脂材料に分散状態良く混練することが困難である。そこで、あらかじめ分散の良い状態で熱可塑性樹脂に CNF を高充填したマスターバッチを作製することで用途拡大が期待できる。

本研究では、セルロース混合可塑化成形装置を用いて高せん断非外部加熱により乾燥処理した乾燥 CNF を PP に複合したマスターバッチの作製方法および条件を検討した。乾燥 CNF 含有量が 10、20、30、50%のマスターバッチを作製し 5 mass%に希釈し成形した複合材料と二軸混練機を用いて作製した乾燥 CNF 含有量 5 mass%の複合材料の密度、引張特性および曲げ特性を比較した。

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-441P:MAPP)を用いた。

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 2700rpm 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から 10 分で乾燥処理を終了した。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

マスターバッチの作製の混練方法にはセルロース混合可塑化成形装置を用いた。混練条件は、回転羽根の回転数を 2700rpm とし、回転羽根のトルクが急上昇した 5 sec 後に混練物を排出した。混練物は粉碎機にて 6 mm 角のスクリーンを用いて粉碎した。CNF の含有率は 10、20、30、50 mass%とし、界面活性剤の添加量は CNF の固形分に対して 60 mass%とした。

比較材である乾燥 CNF を 5 mass%添加した複合材料(CNF/PP(5 %))の混練にはラボプラスミル(株式会社東洋精機製作所製、4C150)を用いた。乾燥 CNF と PP をドライブレンドし、混練条件はバレル温度 180 °C、スクリーン回転数 30 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、引張試験片の形状(ダンベル形、タイプ 1A 形)および曲げ試験片の形状(短冊形、タイプ B)に成形した。マスターバッチについてはそれぞれ CNF の含有量が 5 mass%になるように PP とドライブレンドし成形機ホッパーへ投入した。成形条件は、樹脂溶融温度 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

成形品の密度は比重測定キット(株式会社エー・アンド・ディ、AD 16531653)を用いて液中ひょう量法(エタノール中)にて測定した。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 10 mm/min、標線間距離 50 mm、試験本数 5 本とし、引張強度、引張弾性率および破断伸びを算出した。曲げ試験条件は、試験速度 2

*1 令和 6 年 3 月退職

Table 1 List of physical property test results

Sample	Density [g/cm ³]	Tensile strength [MPa]	Tensile modulus [GPa]	Elongation at break [%]	Flexural strength [MPa]	Flexural modulus [GPa]
PP	0.893	31.6	1.77	>100	41.7	1.35
CNF/PP(5 %)	0.912	33.1	1.92	12	45.7	1.51
CNF/PP (MB 10 %)	0.911	33.6	1.99	12	47.3	1.57
CNF/PP (MB 20 %)	0.916	33.8	1.98	9.0	48.7	1.62
CNF/PP (MB 30 %)	0.916	34.4	2.09	8.9	48.9	1.65
CNF/PP (MB 50 %)	0.911	34.3	2.10	11	46.6	1.55

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。

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。CNF/PP(5 %)の密度は PP と比較し CNF を添加した分値が高くなっていることが分かる。また、CNF 含有率 10 mass% のマスターバッチを用いた複合材料(CNF/PP (MB 10 %))および CNF 含有率 50 mass% のマスターバッチを用いた複合材料(CNF/PP (MB 50 %))の密度は CNF/PP(5 %)と同等の値を示しており、複合材料の CNF 含有量が 5 mass% に調整されていると考えられる。CNF 含有率 20 mass% のマスターバッチを用いた複合材料(CNF/PP (MB 20 %))および CNF 含有率 30 mass% のマスターバッチを用いた複合材料(CNF/PP (MB 30 %))の密度は CNF/PP(5 %)よりも若干値が高く CNF の含有量が 5 mass% を超えている可能性が考えられる。

引張強度および引張弾性率はマスターバッチの CNF 含有量が多くなるに従い高くなる傾向を示した。これは複合材料内の CNF の分散状態が原因である可能性が考えら

れる。また、破断伸びについては CNF/PP (MB 20 %)および CNF/PP (MB 30 %)が CNF/PP (5 %)と比べて低くなっているがこれは複合材料内の CNF 含有量が 5 mass% を超えているためであると考えられる。曲げ強度および曲げ弾性率は CNF/PP (MB 20 %)および CNF/PP (MB 30 %)が CNF/PP (5 %)と比べて高くなっているがこれは破断伸びと同様に複合材料内の CNF 含有量が 5 mass% を超えているためであると考えられる。マスターバッチの最適な CNF 含有量を選定するためには引張特性と複合材料内の CNF 分散状態の関係を明らかにする必要があるため、今後は X 線 CT 分析を用いて複合材料内の CNF 分散状態を評価していく予定である。

4. 結言

CNF 含有量の異なるマスターバッチを作製し、CNF 含有量 5 mass% に希釈した複合材料の物性を評価したところ、引張特性はマスターバッチの CNF 含有量が多くなるにつれ向上することが分かった。曲げ特性は CNF/PP (MB 20 %)および CNF/PP (MB 30 %)が CNF/PP (5 %)よりも高い値を示すことが分かった。

キーワード：セルロースナノファイバー、複合材料、分散剤、強度評価

Examining on Masterbatch Preparation Method of Dry Cellulose Nanofiber by High-shear and Non-external Heating

Core Manufacturing Technology Section; Yuki KAWANO, Shuichi TAKAMATSU
Masaru OKANO, Shigekazu YAMAZAKI*¹ and Nanami DEMURA

In this study, examining on masterbatch preparation method of dry cellulose nanofiber (CNF) by high-shear and non-external heating were investigated. The physical properties of composite materials made by diluting masterbatches with different CNF contents to a CNF content of 5% were evaluated. It was found that the tensile properties improved as the CNF content of the masterbatch increased. The flexural properties of CNF/PP (MB 20%) and CNF/PP (MB 30%) showed higher values than CNF/PP (5%).