

高混練二軸押出機を用いた乾燥 CNF/PP 複合材料の 作製と性能評価に関する研究

ものづくり基盤技術課 川野優希 水野 渡 岡野 優 藤牧寛城*1

1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、高強度・高弾性率・低線膨張係数といった特徴から、樹脂材料へのフィラー材料として期待できる。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時にセルロース分子同士が強固に凝集して固化し、優れたフィラーとしての補強効果が活かせなくなる。

これまでに、CNF の凝集固化を防ぎながら乾燥させる前処理方法の検討を行った結果、ステアリン酸骨格を持つ分散剤を添加しセルロース混合可塑化成形装置を用いて乾燥処理することで凝集物の少ない CNF の乾燥材(乾燥 CNF)が得られることを見出した。また、セルロース混合可塑化成形装置を用いて乾燥 CNF とポリプロピレン(PP)の複合材料を作製し CNF 分散状態と強度特性を評価したところ、複合材料内には直径 100 μm 程度の凝集物が存在し凝集物の大きさが強度特性の低下に影響を及ぼすことを明らかにした。

本研究ではより凝集物の少ない複合材料の混練方法を検討するため、混練時に強いせん断を与えることのできる高混練二軸押出機を用いて乾燥 CNF と PP の複合材料を作製し強度特性および CNF 分散状態を評価した。

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。分散剤はステアリン酸骨格を持つ分散剤を用いた。分散剤の添加量は、CNF の固形分に対して 20 mass%とした。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、CNF と PP の界面強度の向上を目的とし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 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。

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 $^{\circ}\text{C}$ 、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、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。成形条件は、樹脂熔融温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、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 複合材料強度評価方法

複合材料の強度評価として引張試験および 3 点曲げ試験を行った。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。

2.5 複合材料内 CNF 分散状態評価方法

乾燥 CNF/PP 複合材料内の CNF の分散状態の評価には、高分解能デスクトップ型 X 線 CT(BRUKER 社製、SKYSCAN 1272)を用いた。測定サンプルは射出成形した引張試験片の中央部から、4×4×10 mm の大きさに切り出したものを使用した。測定条件は、加速電圧 40 kV、空間分解能 2 μm 、積算回数 2 回とし、回転角度 0.2 $^{\circ}$ 毎に 360 $^{\circ}$ 撮影を行った。また、X 線 CT 分析は測定サンプルの中心部 1×1×1 mm の範囲とした。

3. 実験結果および考察

Table 1 に、強度試験結果を示す。試験結果より、引張強度および曲げ強度は分散剤、MAPP を用いることで PP 材料よりも高い値を示した。また、引張弾性率および曲げ弾性率は分散剤、MAPP を用いることで PP 材料と同等の値を示した。また、分散剤および MAPP を用いることで

*1 現 生活工学研究所

Table 1 Strength test result

Sample	MAPP	Dispersant	Tensile strength [MPa]	Tensile modulus [MPa]	Flexural strength [MPa]	Flexural modulus [MPa]
①D-CNF/PP	No addition	No addition	31.2	2040	48.2	1680
②D-CNF-A/PP		Addition	31.0	2000	48.2	1770
③D-CNF/PP/MAPP	Addition	No addition	32.1	1960	47.9	1620
④D-CNF-A/PP/MAPP		Addition	33.0	2130	49.8	1720
⑤PP	Comparison material		32.6	2140	48.3	1710

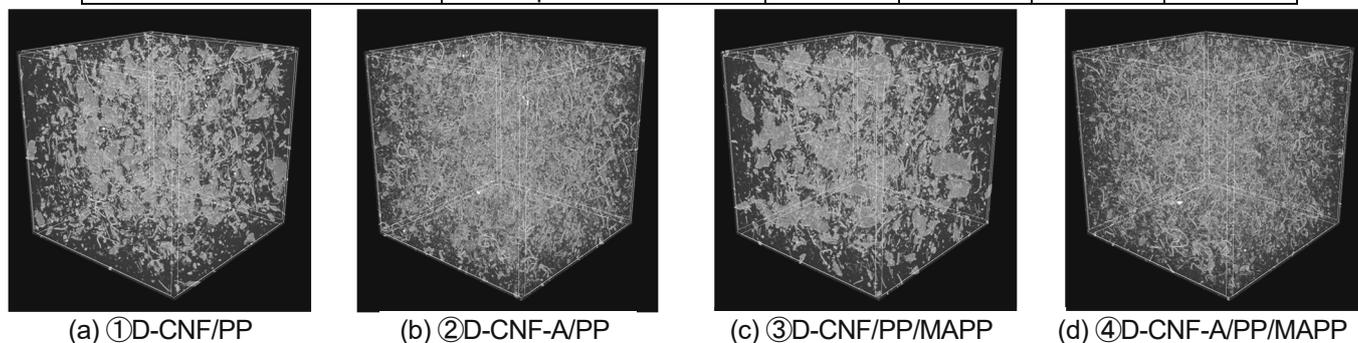


Fig. 1 X-ray CT images of composite materials

複合材料は分散剤を用いていない複合材料よりも高い強度を有しており強度特性に有効な影響を与えるといえる。また、曲げ弾性率は分散剤および MAPP を用いた複合材料よりも分散剤を添加し MAPP を用いていない複合材料の方が高い値を有している。これは、分散剤を用いていない複合材料の曲げ弾性率においても同様の傾向を示していることから MAPP を用いたことで母材である樹脂自体の曲げ弾性率が低くなったためであると考えられる。

Fig. 1 に、X 線 CT 分析より得られた乾燥 CNF/PP 複合材料の CT 画像を示す。図は分析範囲内部の CNF の分散状態を示している。分析結果より、分散剤を用いていない複合材料では CNF の大きな凝集物が多く見受けられるが、分散剤を用いた複合材料では大きな凝集物が見られず乾燥 CNF が複合材料内部に均一に分散していることが分かる。また、分散剤を用いた複合材料の CT 画像について数値解析をした結果、最大直径約 60 μm でありセルロース混合可塑化成形装置を用いて作製した複合材料に見られ

たような直径 100 μm を超える凝集物は確認されず、高混練二軸押出機を用いたことにより物性低下に影響を及ぼす大きな凝集物が減少したと考えられる。今後は乾燥 CNF/PP 複合材料の強度向上に適した添加剤の検討や疲労特性、長期熱安定性等の長期的な物性について評価を行い乾燥 CNF が複合材料に有効な影響を与える物性についての検討を行っていく予定である。

4. 結言

高混練二軸押出機を用いて乾燥処理した乾燥 CNF と熱可塑性樹脂の複合材料を作製し物性評価を行った。その結果、CNF の乾燥時に分散剤を、PP との複合時に界面活性剤を用いることで PP 材料と同等かそれ以上の物性を示すことを明らかにした。また、作製した複合材料の CNF 分散状態を評価した結果、高混練二軸押出機を用いて複合材料を作製することで凝集物の大きさが減少することを確認した。

キーワード：セルロースナノファイバー、高混練二軸押出機、分散剤、強度評価、X 線 CT

Study on Fabrication of Dry Cellulose Nanofiber / Polypropylene Composite Materials by the High Kneading Twin Screw Extruder and their Performance Evaluation

Core Manufacturing Technology Section; Yuki KAWANO, Wataru MIZUNO, Masaru OKANO and Hiroki FUJIMAKI*¹

In this study, fabrication of dry cellulose nanofiber (CNF) / polypropylene (PP) composite materials by the high kneading twin screw extruder (HKTSE) and their performance evaluation were investigated. Dispersant having stearic acid and maleic anhydride denaturing PP (MAPP) were used. It was found that the tensile strength and flexural strength of dry CNF / PP composite material using the dispersant and MAPP were higher than those of PP. Also, HKTSE had dispersion effect of CNF.