

# セルロース混合可塑化成形装置を用いたセルロースナノファイバーの前処理方法の検討

ものづくり基盤技術課 川野優希 寺田堂彦\*1 水野渡

## 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、木質パルプ等から作製した天然由来の高分子材料であり、高強度・高弾性率・低線膨張係数といった特徴を有しているため、樹脂材料に複合することで強度・弾性率向上や線膨張係数低減など優れたフィラー効果が期待できる。

ここで、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化が困難である。また、CNF を熱可塑性樹脂と複合化するために前処理としてCNF を脱水乾燥させるとセルロース分子同士が強固に凝集して固化し、樹脂材料と複合化した際に優れたフィラーとしての補強効果が活かせなくなる。

本研究ではCNF を樹脂材料と複合化するための前処理方法として乾燥処理を採用し乾燥処理する際にCNF の凝集を防ぐことのできる分散剤を検討した。CNF の乾燥処理にはセルロース混合可塑化成形装置を用いた。また、分散剤を添加し乾燥処理した CNF(乾燥 CNF)と熱可塑性樹脂の複合材料におけるの物性を評価するために乾燥 CNF とポリプロピレンの複合材料を作製し、複合材料内のCNF 分散状態の評価および強度評価を行った。

## 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-1 [10%])を用いた。分散剤はステアリン酸骨格を持つ分散剤(以下、分散剤 A と表記)とエステル系の分散剤(以下、分散剤 B と表記)の 2 種類を用いた。分散剤の添加量は、CNF の固形分に対して分散剤 A は 20%、分散剤 B は 10%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: 以下、PP と表記)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 乾燥 CNF/PP 複合方法および成形方法

乾燥 CNF と PP の複合にはセルロース混合可塑化成形装置を用いた。乾燥 CNF の含有量は CNF の固形分で PP に対して 5 mass%とした。複合条件は、回転羽根の回転数 2580 rpm とし、PP が溶融し回転羽根のトルクが急上昇したのち 6 秒後に払出ドアから取り出した。取り出した乾燥 CNF と PP の複合材料を粉碎機(FRITCH 社製、pulverisette 19)を用いて粉碎しペレット状に加工した。複合材料の成形には小型射出成形機(日精樹脂工業株式会社製、NPX7-1F)を用いて、引張試験片の形状(ダンベル形、タイプ 1B 系 A 形)および曲げ試験片の形状(短冊形、タイプ B)に成形した。ここで、分散剤を添加していない乾燥 CNF と PP の複合材料を乾燥 CNF/PP 複合材料、分散剤 A を添加した乾燥 CNF の複合材料を乾燥 CNF(分散剤 A)/PP 複合材料、分散剤 B を添加した乾燥 CNF の複合材料を乾燥 CNF(分散剤 B)/PP 複合材料と表記する。また、強度試験の比較材料として PP のみを射出成形した試験片を作製した。以下、PP 材料と表記する。

### 2.4 乾燥 CNF/PP 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、2×2×5 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 4 回、回転角度 0.2°とした。

### 2.5 乾燥 CNF/PP 複合材料強度評価方法

乾燥 CNF/PP 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 25 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。

## 3. 実験結果および考察

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。(a)には乾燥 CNF/PP 複合材料、(b)には乾燥 CNF (分散剤 A)/PP 複合材料、(c)には乾燥 CNF

\*1 現 生活工学研究所

(分散剤 B)/PP 複合材料の X 線 CT 像を示している。また、X 線 CT 分析は測定サンプルの中心部 1×1 mm の範囲で行っており、(a) – (c)の左側の X 線 CT 像は分析範囲表面の樹脂と CNF の状態を、右側の X 線 CT 像は分析範囲内部の CNF の状態を示している。分析結果より、乾燥 CNF (分散剤 A)/PP 複合材料では大きな凝集物がほとんど見受けられず、分散剤 A は CNF の凝集防止効果が高いと考えられる。含水状態の CNF と熱可塑性の複合材料を作製する前処理として、分散剤 A を添加した乾燥処理が適していると考えられる。

Table 1 に、強度試験結果の一覧を示す。乾燥 CNF/PP 複合材料の引張強度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率は PP 材料と比較して低下が見られた。乾燥 CNF (分散剤 A)/PP 複合材料および乾燥 CNF (分散剤 B)/PP 複合材料の引張強度は PP 材料と同程度の値を示した。引張弾性率は PP 材料と比較していずれも 15%程度の低下が見られた。曲げ強度は PP 材料と比較していずれも 20%程度の向上が見られた。曲げ弾性率は PP 材料と比較して 20–30%の向上が見られた。分散剤を添加した乾燥 CNF は複合材料の曲げ特性に有効な影響を与えることを確認した。また、引張弾性率の低下は、CNF と PP の界面密着性が低いためであると考えられる。本研究では、CNF と PP の界面密着性について検討を行っていないため、今後は界面活性剤を用いて引張特性向上の検討を行っていく予定である。

#### 4. 結言

含水 CNF と熱可塑性樹脂の複合化の前処理方法として分散剤を添加した乾燥処理について検討を行った。乾燥 CNF と PP の複合材料を作製し複合材料内の CNF 分散状態を評価した結果、分散剤 A において凝集防止効果が高いことを確認した。強度試験の結果、乾燥 CNF (分散剤 A)/PP 複合材料は PP のみの材料と比較して、曲げ強度において 20%、曲げ弾性率において 30%の向上が見られた。

キーワード：セルロースナノファイバー、セルロース混合可塑化成形装置、分散剤、X 線 CT、強度評価

### Investigation of Pretreatment Method of Cellulose Nanofiber by the Cellulose Mixing-plasticization Molding Machine

Core Manufacturing Technology Section; Yuki KAWANO, Dohiko TERADA<sup>\*1</sup>, Wataru MIZUNO

In this study, pretreatment method of Cellulose Nanofiber (CNF) by the cellulose mixing-plasticization molding machine was investigated. Two kinds of additives were used. One was additive having stearic acid. The other was ester-based additive. It was found that the dry CNF using the additive having stearic acid had spacing effect. The bending strength and bending modulus of composite material of the dry CNF using the additive having stearic acid and ester-based additive improved.

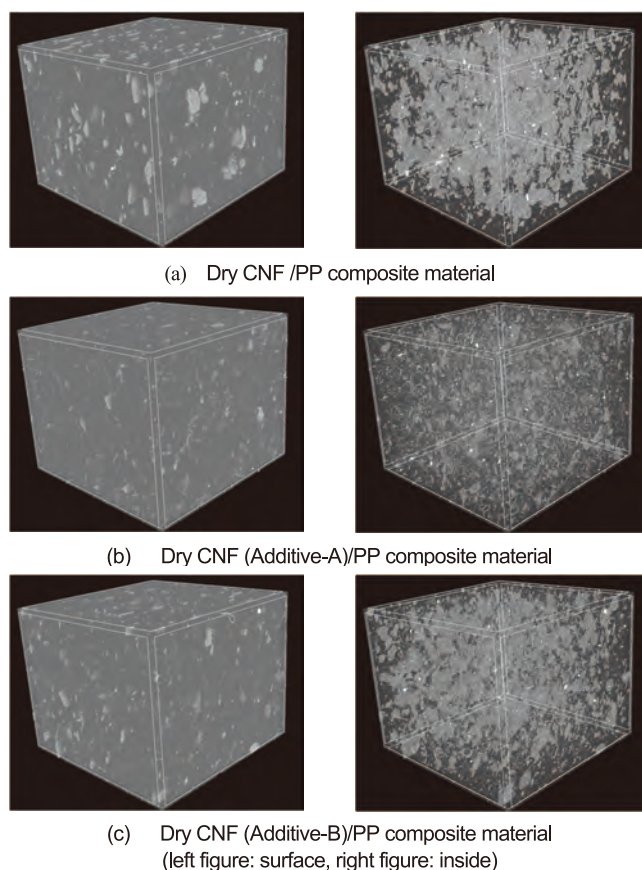


Fig. 1 X-ray CT images of composite material

Table 1 Strength test result

	Tensile strength, MPa	Tensile modulus, MPa	Bending strength, MPa	Bending modulus, MPa
PP material	30.7	1910	36.9	737
Dry CNF /PP composite material	29.4	1570	41.9	851
Dry CNF (Additive-A)/PP composite material	30.5	1630	45.0	959
Dry CNF (Additive-B)/PP composite material	31.0	1640	44.2	901