

リアクティブプロセッシングによるセルロースナノファイバーと樹脂の複合化

ものづくり基盤技術課 水野 渡、寺田 堂彦*1、川野 優希

1. 緒言

セルロースナノファイバー (CNF) は、直径1~100nm程度で、長さ数 μm 程度の極細繊維状物質であり、セルロースを解繊処理して得ることが出来る。このCNFは、素材として高強度・高弾性率・低線膨張係数の優れた性質を持つことから、CNFの開発と実用化のための取り組みが行われている。

本研究では、CNFの優れた特性を生かし、樹脂と複合化することにより材料物性を向上させるフィラーとしての用途について検討した。これまで、CNFと樹脂の表面特性(親・疎水性)の違いから両者の界面強度が低く、CNFが強く凝集して分散性が悪いことが課題となっていた。そこで、複合化工程でCNFの水酸基と反応または相互作用を起こす添加剤を加えCNFの表面特性を変化させて課題を解決することを検討した。ここでは、CNFとポリプロピレン (PP)を複合化する際に添加剤を加え、その際の成形加工性と複合材料の物性について検討した。

2. 実験方法

2.1 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を用いた。PPには(株式会社プライムポリマー製、H700)を用いた。昨年度検討した相溶化剤から衝撃値が高かった無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP)として理研ビタミン株式会社製リケイドMG-441Pを使用した。今回検討する添加剤として、水溶性カチオンポリマー2種、センカ株式会社製ユニセンスFPA100IL (A) およびセンカ株式会社製ユニセンスFPA100L (B)、界面活性剤系コポリマー株式会社ゼネラルサイエンスコーポレーション製ポリ無水マレイン酸-alt-1-オクタデセン (C)、アズワン製PVA (D)の検討を行った。

2.2 複合化

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式混合熔融機MF-1001R)により複合化を行った。この装置は、高速衝突粉砕・攪拌により、バイオマス中の水分を利用して装置内で高温・高圧水蒸気を作りだし、バイオマス成分の変性と汎用樹脂に対する溶解性の向上を図り汎用樹脂を複合化するものである。実験

では、PPに対して仕上りのCNF配合割合が5% (w/w)、相溶化剤が3% (w/w)、添加剤が1% (w/w)になるように複合材料を作製した。

2.3 物性評価

作製した材料は、小型射出成形機(日精樹脂工業株式会社製NPX7-1F)により、試験片を射出成形し、小型強度試験機(株式会社島津製作所製EZ-LX)で引張試験を行い、衝撃試験機(株式会社東洋精機製)でシャルピー衝撃値を測定した。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。複合材料内のPPの結晶状態の評価は、試料からマイクローム(マイクローム製HM-355S、ダイヤモンドナイフナイフ)により送り10 μm で薄片を切り出し、光学顕微鏡(ライカ製DM-6000)により偏光観察を行った。

3. 実験結果および考察

作製した材料および射出成形品を目視で観察すると、CNFの凝集物が見られ、CNFを複合化すると材料が淡黄色に着色した。さらに添加剤A、B、Dを加えた場合にはより着色が進んだ。これは、添加剤の組成が約200 $^{\circ}\text{C}$ の複合化温度を想定されていないため熱劣化を起こしたものと考えられた。一方Cでは、他とは逆に着色が淡くなった。このことから、CはCNFと何らかの相互作用があり、複合化時に発生する局所的なせん断や発熱を低減するものと推定された。

表1にPPおよびPPにCNF、MAPP、添加剤を加えた材料の物性を示した。PPの弾性率は約1700MPaであるのに対し、CNF、MAPP、添加剤を加えると若干高くなった。さらに添加剤Cを加えると約2100MPaとなり、20%の向上を示した。引張強度、破断点変位、シャルピー衝撃値は、いずれの試料もPPと同等かそれ以下となったが、中ではCが比較的良好的な値を示した。シャルピー衝撃値の低下は、凝集物が影響するものと考えられた。

複合材料中のCNFの分散状態(凝集物の分散)をX線CTにより三次元的に評価した。図1に添加剤Dの場合の結果を示した。図中で白くなっている部分がCNFの凝集物である。この測定結果を基に、検出できる約5 μm 以上の球相当径を持つ凝集物の分布を求めた。凝集物は5 μm から90 μm の間で分布しており、5 μm から10 μm の球相当径を持つ凝

*1 現 生活工学研究所

集物が約 70%となり、平均粒子径が 10.6 μm であった。この値は添加剤を入れない PP/CNF/MAPP の場合と大きな違いは見られなかった。このことから、D は CNF の分散に影響を与えないものの CNF の界面の接着性を高める可能性が得られた。

偏光観察により複合材料のダンベル試験片射出成形品の平行部部分の PP の結晶状態を観察した。図 2 に添加剤 C の場合の結果を示した。図中で白くなっている部分が CNF の凝集物で、成形時の樹脂流動により凝集物が扁平になっていることがわかる。凝集物の間を直径が 20 μm から 30 μm の PP の球晶が埋めている様子が観察された。この状態は添加剤を入れない PP/CNF/MAPP においても同様となった。一般的に添加剤が PP 中に存在する場合、その結晶構造が変化することから、今回の条件では添加剤は PP 中より PP/CNF 界面や CNF 凝集物中に存在するものと考えられた。

4. 結言

PP/CNF の複合材料について添加剤の効果を検討したところ界面活性剤系のコポリマーの添加が界面特性の向上に効果があるものと推定された。しかしながら、比較的大きな CNF の凝集物は、衝撃値の低下を起こしたことから、物性を向上させるために CNF の分散を向上させる必要がある。

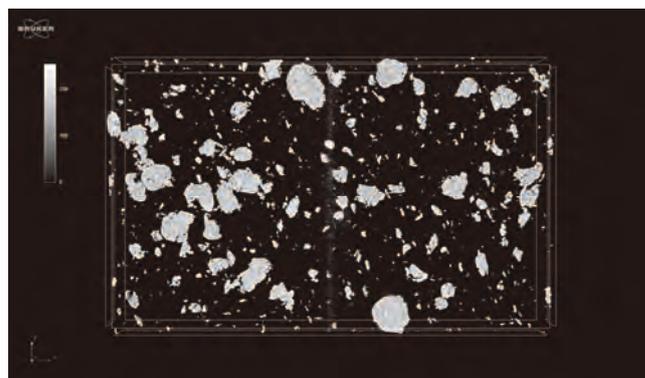


Fig. 1 Distribution of CNF in PP/CNF/MAPP/D

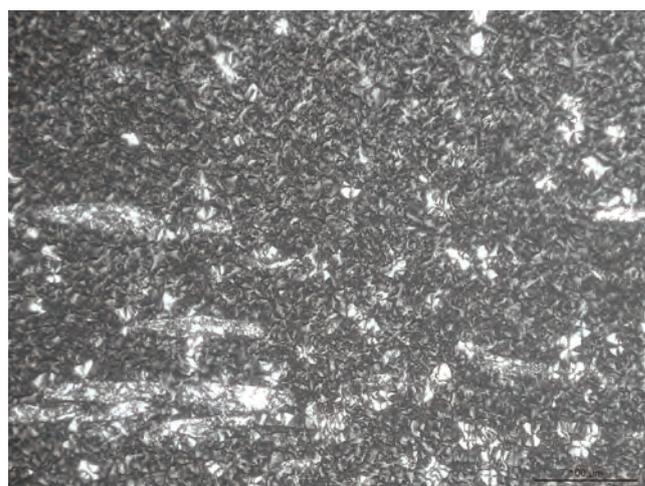


Fig. 2 Morphology of CNF in PP/CNF/MAPP/D

Table 1 Properties of samples

Sample	Tensile Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Displacement at break (mm)	Charpy impact toughness (kJ/m ²)
PP	1720	32.1	-	2.20
PP/CNF	1891	30.8	5.2	1.90
PP/CNF/MAPP	1876	30.4	5.2	1.70
PP/CNF/MAPP/A	1806	30.1	6.8	1.80
PP/CNF/MAPP/B	1850	31.0	6.5	1.90
PP/CNF/MAPP/C	2099	32.1	9.6	1.90
PP/CNF/MAPP/D	1778	30.7	8.0	1.80

キーワード：セルロースナノファイバー、ポリプロピレン、セルロース混合可塑化成形装置、射出成形、添加剤

Compounding of Cellulose Nanofiber and Resin by Reactive Processing

Core Manufacturing Technology Section; Wataru MIZUNO, Dohiko TERADA, Yuki KAWANO

Composite materials containing cellulose nanofiber and polypropylene were produced by the cellulose mixing-plastication molding machine. The effects of additives were investigated on the PP / CNF composite material. The addition of the copolymer was effective in improving the physical properties of the composite material. However, relatively large aggregates caused a reduction in impact value. It is necessary to improve the dispersion of CNF in order to improve the physical properties.