

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*1、岡野 優、高松周一

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)を作製することで様々な物性が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。昨年度は乾燥 CNF 含有量が 10、20、30、50 %のマスターバッチを作製し 5 mass%に希釈した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。

本年度は、各マスターバッチの複合材料内部の CNF の分散状態を評価することで CNF 分散状態が物性に及ぼす影響について明らかにしマスターバッチの乾燥 CNF 含有率の最適化を図った。

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-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 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 2700 rpm 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。

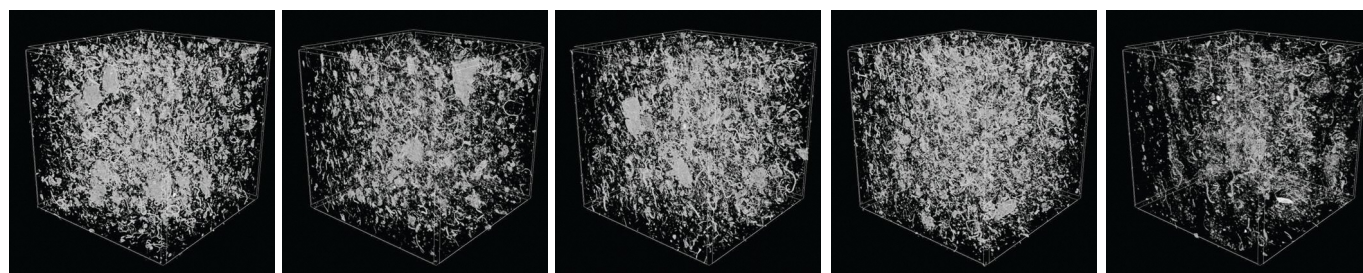
比較材である乾燥 CNF を 5 mass%添加した複合材料(CNF/PP(5 %))の混練にはラボプラスミル(株式会社東洋精機製作所製、4C150)を用いた。乾燥 CNF と PP をドライブレンドし、混練条件はバレル温度 180 °C、スクリー回転数 30 rpm とし、水冷した後ペレタイザーでペレット化した。また、界面活性剤の添加量は複合材料総量に対して 3 mass%とした。

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)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。

2.4 複合材料 CNF 分散状態評価方法

複合材料内の CNF 分散状態評価には、高分解能デスクトップ型エクス線 CT(BRUKER 社製、SKYSCAN 1272)を用いた。測定サンプルは各マスターバッチを CNF の含有量が 5 mass%になるよう希釈した射出成形品から長さ 10 mm の部分を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 μ m、積算回数 2 回とし、

*1 現 商工労働部



(a) CNF/PP(5%) (b) CNF/PP(MB10%) (c) CNF/PP(MB20%) (d) CNF/PP(MB30%) (e) CNF/PP(MB50%)

Fig. 1 CT images of CNF/PP composite materials

Table 1 Size distribution of CNFs by numerical analysis of CT analysis

CNF size [μm]	-5	5-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-
CNF/PP(5%)	109400	15455	5311	778	148	28	11	6	2	3	0	0
CNF/PP(MB10%)	209262	14618	3980	599	117	29	10	1	1	0	0	1
CNF/PP(MB20%)	153633	17045	4863	666	135	27	7	0	0	2	0	2
CNF/PP(MB30%)	231716	21842	5734	767	130	29	7	2	1	1	1	0
CNF/PP(MB50%)	199673	10528	2693	329	85	30	9	5	5	1	1	0

回転角度 0.2°毎に 360°撮影を行った。CT 像は 1 mm $\times$ 1 mm $\times$ 1 mm の範囲で 3D モデルとした。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、各マスターバッチを CNF 含有量 5 mass% に希釈した複合材料のエクス線 CT 像を示す。また、Table 1 に CT 分析の数値解析より得られた CNF の個々の大きさ分布を示す。数値解析より得られた CNF の総数は CNF/PP(5 %)が 131,142 個、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 %))が 228,618 個、CNF/PP (MB 20 %)が 176,380 個、CNF/PP (MB 30 %)が 260,230 個、CNF/PP (MB 50 %)が 213,359 個となりマスターバッチを用いた複合材料はいずれも CNF/PP(5 %)よりも数が多いことが分かる。また、大きさ 5 μm 以下の CNF の個数を上記の CNF の総数で除して割

合を算出すると、CNF/PP(5 %)が 83 %、CNF/PP (MB 10 %)が 92 %、CNF/PP (MB 20 %)が 87 %、CNF/PP (MB 30 %)が 89 %、CNF/PP (MB 50 %)が 94 %となり CNF/PP(5 %)よりも CNF が細かく分散していることが確認された。昨年度の本研究でマスターバッチを用いた複合材料の引張特性が CNF/PP(5 %)よりも向上がみられたが、これは CNF の分散状態が高いためであると考えられる。

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についてエクス線 CT を用いて CNF 分散状態を評価したところ、マスターバッチを用いた複合材料は CNF の個数が多く、大きさ 5 μm 以下の CNF の割合が高く、CNF の分散状態が良いことが分かった。

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^{*1}, Masaru OKANO and Shuichi TAKAMATSU

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 number of CNF agglomerates in the composite material decreased as the CNF content in the masterbatch increased, further improving the dispersion state.