ニ軸オープンロール機を用いて作製した

セルロースナノファイバーマスターバッチの性能評価

小林 愛雲* 渡辺 克人*

Evaluation of Cellulose Nanofiber/Polypropylene Master Batches Compounded using Open Roll Continuous Kneader KOBAYASHI Azumi and WATANABE Katsuto

> 二軸オープンロール機(ロール機)を用いて作製された50 wt% セルロースナノファイバー(CNF)/ポリ プロピレン(PP)マスターバッチ(MB)について,二軸混練押出機による希釈混練条件を検討して10 wt% CNF/PPペレットを作製した。作製したペレット断面には,幅数µmから数+µmのCNF凝集物が確認された。 ロール機温度が低いと,10 wt% CNF/PP成形品の希釈混練条件の違いによる引張強度の差は大きく,引張, 曲げ強度・弾性率は高い傾向があった。相溶化剤濃度を変えて作製されたMBから作製した10 wt% CNF/PPペ レットのCNF凝集物-PP界面の隙間は,相溶化剤0 wt%では多く,50 wt%ではほとんど見られなかった。成 形品の引張,曲げ強度は相溶化剤の添加で大きく向上したが,相溶化剤濃度による差は大きくなかった。 Key words: セルロースナノファイバー,マスターバッチ,混練,元素マッピング,射出成形

1 はじめに

植物由来の繊維であるセルロースナノファイバー (CNF)を樹脂内部に分散させた CNF 複合樹脂は,軽く て高強度であることから,自動車,家電業界等から注 目されている^{1),2)}。CNF 複合樹脂を成形する際には,通 常 CNF を高濃度に含有した樹脂ペレット(マスターバ ッチ:MB)を原料樹脂ペレットに混合し,所定濃度に 希釈して成形する。製品の適性に応じて CNF 濃度を調 整し,樹脂材料設計の自由度を高めるため,CNF を高濃 度化した MB が求められている。

委託者では、フィラーを高濃度に混練できる二軸オ ープンロール機(以下ロール機)を用いて、CNFを高濃 度に配合したポリプロピレン(PP)MBを作製してい る。しかし CNF/PPMBの CNF分散性は十分でなく、ま た希釈成形品においては、CNFの複合化による強度向上 の効果が十分得られていない。そこで本研究では、高 濃度、高分散な CNF/PPMBの作製を目的に、委託者が ロール機による処理条件を検討して作製した CNF/PPMB について、県南技術支援センターが二軸混練押出機に よる希釈混練条件の検討と、希釈混練により得られた ペレットの CNF分散状態、物性評価を行ったので報告 する。

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

2 研究の方法

2.1 CNF/PP MB の希釈混練

2.1.1 ロール機温度の検討

委託者がロール機を用いて作製した 2 種類の 50 wt% CNF/PP MB (CNF に対する相溶化剤濃度: 2.5 wt%) (以 下 MB1, MB2) について次のとおり希釈混練を行った。な お MB1 と MB2 は原料の配合は同じだが,ロール機の排出 直前温度(非開示)が MB1 より MB2 の方が 5℃低い条件 で作製されている。

MB1, 2を箱形乾燥機((株)松井製作所製 PO-50SH-J) で80℃,8h予備乾燥した後,MB1,2とCNFを含まな いPP(以下ニートPP)ペレットをそれぞれ1対4でド ライブレンドし,原料とした。原料を二軸混練押出機(芝 浦機械(株)製 TEM-18DS)を用いて,原料フィーダー流量 2.5 kg/h,混練温度155(MB2のみ),165,175,185℃, スクリュー回転数100,300,500 rpmで希釈混練し,得 られた溶融樹脂(ストランド)を水冷した後,ペレタイ ザーでカットしペレット化することで10 wt% CNF/PPペ レットを作製した。

2.1.2 2段階希釈混練の検討

MB2を①CNF 50 wt%→20 wt%→10 wt% (以下 50→20→
10), ②CNF 50 wt%→30 wt%→10 wt% (以下 50→30→
10)の2条件で2段階希釈混練した。

MB2 を箱形乾燥機で 80 ℃, 8 h 予備乾燥した後, MB2

とニート PP ペレットを CNF が①20 wt%または②30 wt% になるようドライブレンドし,原料とした。原料を二軸 混練押出機を用いて,原料フィーダー流量 2.5 kg/h,混 練温度 165℃,スクリュー回転数 100 rpm で希釈混練し, 2.1.1と同様の方法で①20 wt%, ②30 wt% CNF/PP ペレットをそれぞれ作製した。①20 wt%, ②30 wt% CNF/PP ペレットとニート PP ペレットを CNF が 10 wt%に なるようドライブレンドし,前述と同じ条件で希釈混練 して 10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。

2.1.3 相溶化剤濃度の検討

委託者がロール機を用いて,相溶化剤濃度を変えて作 製した 50 wt% CNF/PP MB (CNF に対する相溶化剤濃度: 0, 5, 10, 50 wt%) (以下 MB3) について,次のとおり 希釈混練を行った。

MB3 を箱形乾燥機で 80 ℃, 8 h 予備乾燥した後, MB3 とニート PP ペレットを 1 対 4 でドライブレンドし, 原 料とした。原料を二軸混練押出機を用いて, 原料フィー ダー流量 2.5 kg/h, 混練温度 165℃, スクリュー回転数 100 rpm で希釈混練し, 2.1.1 と同様の方法で 10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。

2. 2 CNF/PP ペレットの CNF 分散状態評価

 wt% CNF/PP ペレットを液体窒素中で切断し,断面 を金(Au)蒸着後,走査型電子顕微鏡:SEM(日本電子(株) 製 JSM-IT200LA)を用いて加速電圧 5 kV,照射電流(PC)
 30 で観察した。また SEM 付属のエネルギー分散型 X 線 分析装置を用いて,加速電圧 8 kV, PC50,デュエルタイム 0.20 ms,スイープ回数 20 で元素マッピングした。

2.3 試験片の作製

作製した 10 wt% CNF/PP ペレットを箱形乾燥機で 80 ℃, 6 h予備乾燥した後,射出成形機(日精樹脂工業 (株)製 NEX 80IV-9EG)を用いてシリンダー温度 180℃, 射出速度 10 mm/min,保圧 23 MPa,保圧時間 21 s,金型 温度 48℃(固定側ミラープレートの熱電対により計測し 調整)で成形し,得られた成形品をゲートカットして JIS K7139:2009 のダンベル形引張試験片タイプ A1 を作製 した。またダンベル形引張試験片の一部を樹脂試験片ノ ッチ加工機((株)安田精機製作所製 No.189-PNCA)を用 いて加工し,短冊形試験片を作製した。ニート PP ペレ ットについても同様に射出成形し,試験片を作製した。 以下,MB1~3を希釈混練して作製した 10 wt% CNF/PP 成 形品をそれぞれ成形品 1~3 とする。

2.4 試験片の物性評価

作製したダンベル形引張試験片の引張強度・弾性率 は、JIS K 7161-1:2014により万能材料試験機(50 kN) ((株)島津製作所製 AG-50kN-XV(特型))を用いて、試 験速度 v₁=0.5 mm/min, v₂=5 mm/min(速度切替位置:ス トローク 0.5 mm) で測定した。引張弾性率の測定には接 触式伸び計((株)島津製作所製 SSG50-10SH) を用いた。 短冊形試験片の曲げ強度・弾性率は JIS K 7171:2016 に より万能材料試験機(50 kN)を用いて,支点間距離 64 mm,試験速度 2 mm/min で測定した。曲げ弾性率の測定 にはたわみ測定装置((株)島津製作所製 3 点曲げ試験用 たわみ測定装置)を用いた。

3 結果及び考察

3.1 ロール機温度の検討

作製した 10 wt% CNF/PP ペレット(以下 CNF/PP ペレ ット)と試験片は、二軸混練押出機の混練温度、スクリ ュー回転数が高いほど黄変する傾向が見られた。ニート PP ペレットを二軸混練押出機で処理後、射出成形して得 た試験片は、混練温度、スクリュー回転数による黄変等 の変化が見られなかったことから、 CNF/PP ペレット、 試験片の黄変は、CNF が変色したことによるものと考え られる。

MB1 を混練温度 165, 175, 185℃, スクリュー回転数 100 rpm で希釈混練し作製した成形品 1 の引張,曲げ試 験の結果を図 1 a)に, MB2 を混練温度 155, 165, 175, 185℃, スクリュー回転数 100 rpm で希釈混練し作製し た成形品 2 の結果を図 1 b)に示す。ニート PP と比較す ると,成形品 1 の引張強度は変わらないものの,引張弾 性率,曲げ強度・弾性率は高くなった。また成形品 1 の 引張,曲げ強度・弾性率すべてにおいて,混練温度によ る有意差は見られなかった。一方,成形品 2 は,引張, 曲げ強度・弾性率すべてにおいてニート PP より高くな った。また 165℃で混練し作製した成形品 2 の引張,曲 げ強度は,他の温度で混練した成形品 2 の引張,曲

混練温度 165℃, スクリュー回転数 100, 300, 500 rpm で希釈混練し作製した成形品の結果を図 2 に示す。ニー ト PP と比較すると,成形品 1 の引張弾性率,曲げ強度・ 弾性率は高くなった。また 100 rpm で混練し作製した成 形品 1 の引張強度は, 300, 500 rpm で混練した成形品よ りわずかに高いことが分かった。一方,成形品 2 は,引 張,曲げ強度・弾性率すべてにおいてニート PP より高 くなった。また 100 rpm で混練し作製した成形品 2 の引 張,曲げ強度は, 300, 500 rpm で混練した成形品よりわ ずかに高いことが分かった。

成形品2は成形品1よりも希釈混練条件の違いによる 引張強度の差が大きく,また引張,曲げ強度・弾性率す べてにおいて高い傾向があることが分かった。これは MB2の作製時におけるロール機の排出直前温度が MB1よ り5℃低いため,せん断応力が大きくなり,CNFの分散







図2 スクリュー回転数の違いによる10 wt% CNF/PP 成形品の引張,曲げ強度・弾性率

性が向上したためと推察される。

MB2を165℃,100 rpmで希釈混練し作製した CNF/PP ペレット断面の SEM 像を図3に示す。他の条件で作製し たペレット断面の SEM 像は示していないが,今回検討し たすべての条件において, CNF/PP ペレット断面には,幅 数 μm から数+ μm の CNF 凝集物が複数確認された。CNF 凝集物-PP界面の一部に隙間(図3の丸で囲んだ部分) が見られたことから, CNFと PPの密着性は不十分であ ると考えられる。また CNF/PPペレット断面を SEM で元 素マッピングしたところ,酸素(0)と CNF 凝集物の位 置が一致することが明らかになった(図4)。酸素(0) マッピングにより幅数 µm 以上の CNF 凝集物の分散状態 が評価可能と見込まれることから,本手法により各 CNF/PPペレット断面の酸素(0)マッピングを行った(図 5)。その結果, CNF 凝集物サイズ,分散状態において, MB 作製時のロール機温度,希釈混練時の混練温度,スク リュー回転数による明らかな差は見られなかった。

3.2 2段階希釈混練の検討

MB2 において、最も高い強度を示した 165℃, 100 rpm の条件で 2 段階希釈混練(以下 2 段階希釈)を検討し た。2 段階希釈により作製した CNF/PP ペレット断面の SEM 観察,酸素(0) マッピング(図6)を行った。SEM 像は示していないが, CNF/PP ペレット断面には,図3(1 段階希釈(50→10))と同様の CNF 凝集物及び CNF 凝集 物-PP 界面の隙間が見られた。また図6より,1段階希 釈と2段階希釈において,CNF 凝集物サイズ,分散状態 の明らかな差は見られなかった。CNF 等のセルロース繊 維は相溶性の良い樹脂との溶融混練時には分散(解繊) が進行することが知られているが³⁾,疎水性の高い PP と の相溶性は良くないため,今回検討した原料においては 希釈段数を増やしてもそれほど分散しなかったと考え られる。

成形品 2 の希釈条件(段数)の違いによる引張,曲げ 試験の結果を図7に示す。2 段階希釈(50→20→10,50 →30→10)の引張,曲げ強度は,1 段階希釈(50→10) より低くなった。これは2 段階希釈に伴う CNF 分散によ る強度向上よりも、劣化による強度低下の影響が大きい ためと推察される

以上3.1,3.2の検討から、ロール機、二軸混練 押出機の条件変更のみによる大幅な物性、CNF分散性向 上は困難であり、材料の見直し(CNFの疎水化、相溶化 剤濃度の検討等)が必要であることが示唆された。

3.3 相溶化剤濃度の検討

作製した CNF/PP ペレット断面の SEM 像を図8に示す。 相溶化剤0 wt%のペレット断面には, CNF 凝集物-PP 界 面の隙間が多く観察された。また CNF が抜けてできたと みられる穴(図8の矢印部)が観察された。一方で相溶 化剤50 wt%のペレット断面には, CNF 凝集物-PP 界面 の隙間がほとんど見られなかったことから,相溶化剤濃 度を高くすることで, CNF-PP 界面の密着性が向上する ことが確認された。なお SEM 像は示していないが,相溶 化剤5,10 wt%のペレット断面には,図3と同程度の CNF 凝集物-PP 界面の隙間が観察された。作製した CNF/PP ペレット断面の酸素(0) マッピング像を図9に示す。 CNF 凝集物サイズ,分散状態において,相溶化剤濃度に よる明らかな差は見られなかった。

各成形品 3 の引張,曲げ試験の結果を図 10 に示す。 成形品 3 の引張,曲げ強度は相溶化剤の添加で大きく向 上することが明らかとなった。しかし今回検討した条件 においては,相溶化剤濃度による差は大きくなかった。 データは示していないが,ニート PP ペレットと相溶化 剤をドライブレンドし,射出成形して得た試験片の引張 強さは,相溶化剤濃度が高いと低下する傾向が見られ た。相溶化剤濃度を高くすると CNF-PP 界面の密着性は 向上する一方で, PP の強度は低下するため,相溶化剤濃 度による強度差は大きくなかったと考えられる。



図3 MB2を165℃,100 rpm で希釈混練し作製した10 wt% CNF/PP ペレット断面の SEM 像



図4 MB2を165℃,100 rpm で希釈混練し作製した10 wt% CNF/PP ペレットの元素マッピング像



Ē

「弾」

≣





50

10

図 10 10 wt% CNF/PP 成形品(成形品 3)の引張,曲げ強度・弾性率

4 おわりに

5

0

ニートPP

高濃度,高分散な CNF/PP MB の作製を目的に,委託者 がロール機による処理条件を検討して作製した 50 wt% CNF/PP MB について,二軸混練押出機による希釈混練条 件を検討し,10 wt% CNF/PP ペレットを作製した。作製 したペレットの CNF 分散状態を SEM により,物性を射出 成形後,引張,曲げ試験により評価し,次の知見を得た。

- (1) 10 wt% CNF/PP ペレット断面には、幅数 µm から数 + µm の CNF 凝集物が複数確認された。またペレッ ト断面の元素マッピングにより、酸素(0) と CNF 凝集物の位置が一致することが明らかになった。
- (2) MB1 より低温で作製された MB2 を希釈混練し作製 した成形品2は、成形品1よりも希釈混練条件の 違いによる引張強度の差が大きく、また引張、曲げ 強度・弾性率が高い傾向があった。

(3) MB2 を 2 段階希釈混練して作製した成形品は,1 段 階希釈で作製した成形品と比較して,CNF 分散状態 は同等であり,引張,曲げ強度は低下した。

5

50

10

0

ニートPP

(4) 相溶化剤濃度を変えて作製された MB3 を希釈混練 し作製した 10 wt% CNF/PP ペレットの CNF 凝集物 -PP 界面の隙間は、相溶化剤 0 wt%では多く、50 wt%ではほとんど見られなかった。成形品の引張、 曲げ強度は相溶化剤の添加で大きく向上したが、 相溶化剤濃度による差は大きくなかった。

参考文献

- 1) 矢野浩之: "日本ゴム協会誌", 85 (12), 376-381, (2012)
- 2) 矢野浩之: "工業材料", 68 (8), 14-16, (2020)
- 3) 仙波健: "WEB Journal", 2018.11, 10-12, (2018)