

新型リファイナーで微細化したセルロース繊維を原料にした PP/CNF自動車部材の試作

CNF科	大竹正寿*	田中翔悟	河部千香**
機械電子科	中島大介***		
工業技術研究所 化学材料科	菅野尚子	稲葉彩乃****	小泉雄輔 真野 毅
静岡大学農学部	青木憲治		
相川鉄工株式会社	武安裕也	山村延彦	
芝浦機械株式会社	安倍賢次	岡本暢彦	
イオインダストリー株式会社	豊田峻大		

Trial manufacture of PP/CNF automobile parts made from cellulose fibers refined by a new type of refiner

OTAKE Masatoshi, TANAKA Shogo, KAWABE Chika, NAKASHIMA Daisuke, KANNO Naoko, INABA Ayano, KOIZUMI Yusuke, MANO Tsuyoshi, AOKI Kenji, TAKEYASU Yuya, YAMAMURA Nobuhiko, ANBAI Kenji, OKAMOTO Nobuhiko and TOYODA Takahiro

This study aimed to improve the dispersibility and strength of PP/CNF masterbatches for molding CNF composites from polypropylene (PP), the most commonly used plastic in automobiles.

We developed a new method of producing CNF by using a refiner that is suitable for producing long fibers and succeeded in developing a CNF suitable for masterbatches that has higher strength when composited than commercial products.

In addition, CNF was produced from pulp with an optimal composition (BCTMP: bleached chemithermomechanical pulp), and then a masterbatch for molding was made. Using this masterbatch as a raw material, the trial production of automobile parts using actual equipment was conducted at an automobile parts molding manufacturer in the prefecture, and it was verified that the masterbatch could be molded without any problems, even for complex shapes, and that the strength was improved by more than 20%.

Keywords : cellulose nanofiber, CNF, refiner, masterbatch, automobile parts

本研究では、自動車用プラスチックで最も使われているポリプロピレン（PP）のCNF複合材を成形するためのPP/CNFマスターバッチの分散性と強度の向上を目指した。比較的長繊維のCNF作製に適したリファイナーを用いたCNFの作製方法を検討し、市販品より複合化した時の強度が大きい「マスターバッチに適したCNF」の開発に成功した。さらに最適組成のパルプ(BCTMP)からCNFを作製し、成形用マスターバッチを作製した。このマスターバッチを原料に、県内の自動車部品成形メーカーで実機による自動車部材を試作したところ、複雑な形状であっても問題なく成形ができることが検証でき、強度も20%以上向上していることが確認できた。

キーワード：セルロースナノファイバー、CNF、リファイナー、マスターバッチ、自動車部材

*現 工業技術研究所 金属材料科 **現 製紙科 ***現 CNF科
****現 沼津工業技術支援センター 機械電子科

1 はじめに

天然繊維であるセルロースナノファイバー(以下CNF)と樹脂の複合材は軽量、高強度で環境負荷が少ないため、自動車部材などの構造材へ活用することが世界的に期待されている¹⁾。しかしながら疎水性の樹脂と親水性のCNFは均一に混ぜることが難しいため、樹脂中でのCNFの分散性が悪く、強度などの物理特性が上がらない問題を抱えている。我々はこれまでに、自動車でも最も使われているポリプロピレン(以下PP)とCNFの複合材を成形する原料であるマスターバッチを作製し、CNFの分散性と樹脂の物理的特性が向上したPP/CNF複合材の開発を行ってきたが²⁾、その過程で、CNFの形状や組成が複合材強度に影響を及ぼすことを見出した^{3),4)}。本報告では、これまでの研究で得られた最適な形状、組成のCNFから作製したPP/CNF複合材の特性を調べ、さらに自動車部材を試作することで、実機による成形の検証を行った。

2 方法

2.1 リファイナーによるCNFの作製

これまでの研究で作製してきたCNFの範囲では、繊維長が長い方が複合材の強度が大きいことが分かったため、比較的長い繊維のスラリーが作製可能なリファイナー(相川鉄工(株)製)を使用し、市販の針葉樹漂白クラフトパルプ(以下NBKP)及び漂白ケミサーモメカニカルパルプ(以下BCTMP)からCNFの作製を行った。まず、これらのパルプをパルパー(相川鉄工(株)製)により3.5%で離解した。これを、新しく開発した叩解刃であるFINEBAR[®](相川鉄工(株)製)を取り付けたリファイナー(NBKPはラボリファイナーSDR-14型、BCTMPは新型リファイナー)を用いて、

流量150 L/min、クリアランス0.1 mmの条件で、繊維長が200 μm以下の繊維の割合が96%以上になるまでスラリーをそれぞれ100kgずつ作製した。なお、NBKP及びBCTMPから作製したスラリーをそれぞれリファイナーCNF(NBKP)、リファイナーCNF(BCTMP)と表記した。

2.2 樹脂ペレットの作製

作製したCNFからCNF50%粉体(無水マレイン酸変成ポリプロピレン混合粉体、静岡大学開発、以下MB)を作製し、PP(原料:プライムポリマー製J-107G(ホモ)又はJ-707G(ブロック)を粉体化したもの)と二軸混練機TEM-26SX-12/2V(芝浦機械(株)製、スクリュ径:φ26mm、L/D:48)で熔融混練してCNF濃度25%のマスターバッチを作製した。さらに同種のPPペレットで希釈混練してCNF濃度10%の成形用ペレットを得た。吐出量は5kg/h、バレル内温度は通常よりも低めの130℃→160℃とし、せん断力がより大きくかかるようにした。初期混練条件を表1に示す。原料投入方法として、MB及びPPをトップフィーダーから全量流すトップフィード、トップフィーダーからMBと一部のPPを流した後、残りのPPをサイドフィーダーから供給するサイドフィード、MBとPPをあらかじめ混合しトップフィーダーから流すプレミックスの3つの方法で行った。最終的にリファイナーCNF(NBKP)及びリファイナーCNF(BCTMP)から作製した樹脂ペレットを、それぞれPP/CNF10%(NBKP)、PP/CNF10%(BCTMP)と表記した。

2.3 試験片及び自動車部材の成形

PP/CNF10%(NBKP)、PP/CNF10%(BCTMP)及びPP単体ペレットについて、射出成形機(株)日本製鋼所製、型締力:55t)を用いてシリンダ温度190℃、射出速度32mm/sec、射出圧力40MPa、保圧20MPa

表1 初期混練条件

	混練A1	混練A2	混練A3	混練B
CNF原料	NBKPのリファイナー処理		BCTMPのリファイナー処理	
PP原料	ブロックタイプPP		ホモタイプPP	
原料投入方法	CNF(粉):TF PP(粉):TF	CNF(粉):TF PP(粉):TF	CNF(粉):TF PP(粉):TF/SF	CNF(粉)とPP(粉) をブレンド:TF
スクリュ回転数	100rpm	200rpm	200rpm	100rpm

TF: トップフィード、SF: サイドフィード

(PP/CNF)、40MPa (PP) の条件で成形し、試験片(引張試験用：平行部長さ10mm, 平行部幅3mm、厚さ3mm、曲げ試験用：幅10mm、長さ80mm、厚さ4mm)を作製した。さらに射出成形機(株日本製鋼所製、型締力：350t)を使用して、シリンダ温度190℃、射出速度20mm/sec、射出圧力170MPa (PP/CNF)、130MPa (PP)、保圧80MPaの条件で自動車窓枠部材を試作した。

2.4 評価方法

(1)物性試験

引張試験及び曲げ試験については、JISK7171:2016に準じて行った。引張試験は、引張・圧縮万能材料試験機テンシロンRTF-1250(株エー・アンド・デイ製)を用いて、試験条件：ロードセル5kN、試験速度2mm/min、つかみ具間隔30mmで行い引張強さを求めた。また、曲げ試験は、同装置を用いて試験条件：ロードセル250N、試験速度5mm/min、支点間距離64mmで3点曲げを行い、曲げ強さ及び曲げ弾性率を求めた。自動車部材については、両端を治具に固定した後、中央に図1に示す面内荷重又は面外荷重を圧子で加え、20mm/minの試験速度で最大25mmまで押込んだ時の荷重変化を測定した。

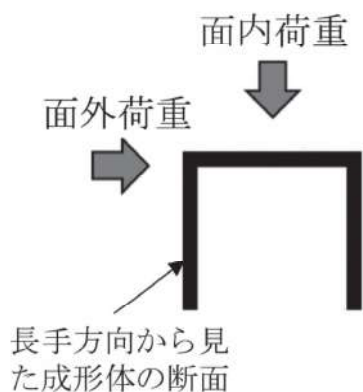


図1 自動車部材押込み試験の荷重方向

(2) X線CTによる複合材中CNFの分散性評価

高分解能3DX線頭微鏡nano3DX(株リガク製)を使用し、複合材を1mm×1mm×3mmに切り出して測定した。測定条件は、X線源：Cu(管電圧40kV、管電流30mA)、測定視野：φ0.9mm×0.7mm、画素サイズ：0.81μm/voxel、撮影枚数：600枚、照射時間：16sec/枚とした。

(3)複合材のSEM及びTEM観察

SEMについては、複合材をソックスレー抽出(サンプル量60mg、溶媒：pキシレン、抽出時間：14h)して樹脂を除去し、N₂ガスを吹き付けて半日乾燥した後、電界放射型走査電子顕微鏡JSM-7800F(日本電子(株)製)を使用して、3kVの加速電圧で観察した。TEMについては、複合材をエポキシ樹脂で包埋後、ダイヤモンドナイフ装着のクライオウルトラマイクロームULTRACUTS(LEICA製)でトリミング、面出しをした。次に金属酸化物(RuO₄)で染色して超薄切片を作製し、断面を原子分解能分析電子顕微鏡JEM-ARM200F(日本電子(株)製)を使用して200kVの加速電圧で観察した。

3 結果および考察

3.1 樹脂ペレットの作製

作製した2種類のCNFの外観を写真1に示す。このうち、リファイナーCNF(NBKP)を3つの条件で二軸混練して作製したPP/CNF10%(NBKP)をフィルム化した写真を写真2(a)~(c)に示す。(a)、(b)、(c)の順番に凝集物の量が少なく小さくなっており、回転数は100rpmより200rpm、混練方法はCNFリッチかつ低温の状態で効果的なせん断を付与した後、樹脂を添加するサイドフィード方式が、分散性が良いことが分かった。この結果から、最終的に、回転数200rpm、サイドフィーダー使用の条件でPP/CNF10%(NBKP)ペレットを約10kg作製した。

同様に、リファイナーCNF(BCTMP)を二軸混練して作製したPP/CNF10%(BCTMP)をフィルム化した写真を写真2(d)に示す。あらかじめCNF粉体とパウダー化したPPを予備混合しておくプレミックスの方法を採用したことで、これまでの方法よりもさらにCNFの分散性が向上した。あらかじめ混合しておくことで、可塑化混練ゾーンのせん断作用により一気に可塑化



写真1 リファイナーにより作製したスラリー

左：リファイナーCNF(NBKP)：濃度3.5%

右：リファイナーCNF(BCTMP)：濃度3.0%

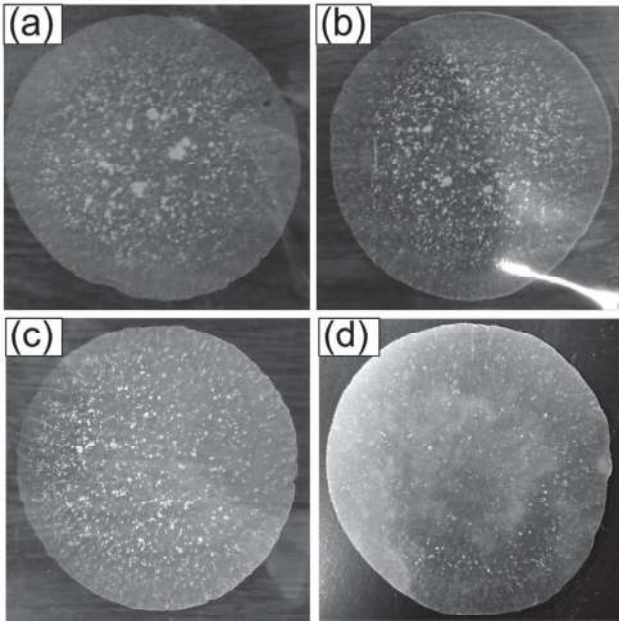


写真2 二軸混練したPP/CNF10%複合材のフィルム
(a)混練A1 (b)混練A2、(c)混練A3、(d)混練B

とCNFの分散が進行したためだと考えられる。この方法で、PP/CNF10% (BCTMP) ペレットを約10kg作製した。

3.2 試験片の評価

成形した試験片の後方から光を照射した外観の写真を写真3に示す。PP/CNF10% (NBKP)、PP/CNF10% (BCTMP) とともに樹脂中に凝集物が見られたが、後者では凝集物の大きさが小さくなり、CNF

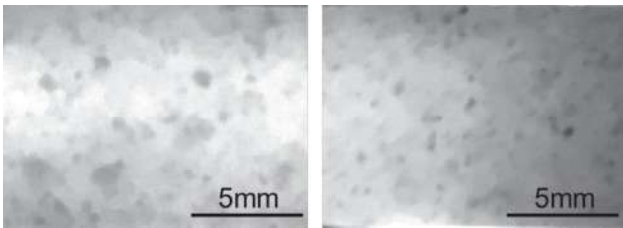


写真3 複合材の外観

左:PP/CNF10%(NBKP)、右:PP/CNF10%(BCTMP)

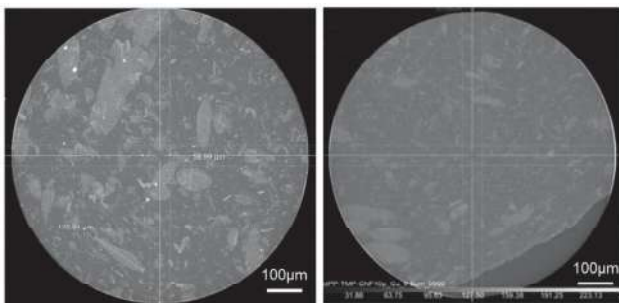


図2 PP/CNF10%複合材のX線CT像

左:PP/CNF10%(NBKP)、右:PP/CNF10%(BCTMP)

の分散性が向上していた。さらに、これを詳細に観察するため、X線CT像を測定した結果を図2に示す。CNF10% (BCTMP) はCNF10% (NBKP)に比べて凝集物の大きさが小さいだけでなく樹脂と凝集物の境がぼやけており、樹脂マトリックスの部分には微細なセルロース繊維がより均一に広がっている様子が見られた。CNF10% (BCTMP)のCNFの分散性が改善したのは、より適した混練条件で作製できたことが1つの理由だが、BCTMPに含まれるリグニンのために、CNFと樹脂のなじみがよかったことも要因としてあったと考えられる。

表2に成形した試験片の引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率及び伸びを示す。PP/CNF10% (NBKP) ではCNF10%の配合により、引張強さ、曲げ強さ、曲げ弾性率がそれぞれPP単体に比べて15%、21%、35%向上し、破断伸びは68%減少した。一方PP/CNF10% (BCTMP) では同様のCNF配合により、引張強さ、曲げ強さ、曲げ弾性率がそれぞれPP単体に比べて20%、22%、36%向上し、伸びは75%減少した。PPの種類が異なるため単純には比較できないが、PP/CNF10% (NBKP) よりPP/CNF10% (BCTMP) のCNF添加による向上率がわずかに大きかったのは、CNFの分散性がよかったことが理由だと考えられる。

さらに成形体のSEM写真及びTEM写真をそれぞれ写真4及び写真5に示す。SEM写真からは、樹脂中にあまり解繊されていない太い繊維(矢印で示す)が見られたが、一方で、幅が100nm以下の繊維がネットワーク状になっている様子も見られた。また、TEM写真からは、樹脂中に細い繊維と太い繊維が分散しており、そのうち太い繊維では繊維表面が毛羽立ち(フィブリル化)しているものも見られた。我々のこれまでの研究で、PPとCNFを複合化した場合、市販CNFよりもリファイナーから作製したCNFを配合した方が樹脂強度は大きくなる結果が得られている⁴⁾。リファイナーから作製したCNFは広い範囲の繊維幅分布を持っていることと、フィブリル化している繊維があることから、より強固なネットワークを形成したためだと考えられる。

3.3 自動車部材の成形及び評価

PP/CNF10% (NBKP) 及びPP/CNF10% (BCTMP) のペレットから自動車部材を試作した。PP/CNF10% (BCTMP) から作製した成形体の写

表2 成形体の物性

		PP/CNF10% (NBKP) (PP:ブロックタイプ)			PP/CNF10% (BCTMP) (PP:ホモタイプ)		
		PPのみ	PP/CNF10%	増加率(%)	PPのみ	PP/CNF10%	増加率(%)
引張強さ	(MPa)	23.5	27.0	15	31.8	38.3	20
破断伸び	(%)	39.9	12.6	-68	30.0	7.6	-75
曲げ強さ	(MPa)	32.3	39.1	21	45.8	55.7	22
曲げ弾性率	(MPa)	1239	1668	35	1636	2225	36
曲げ最大ひずみ	(%)	6.4	5.9	-	7.0	6.3	-

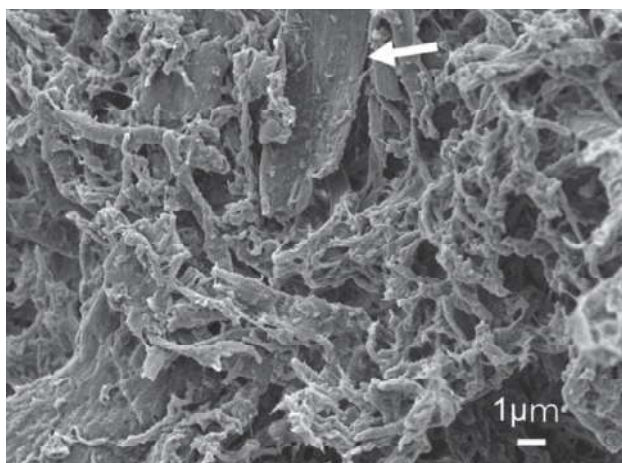


写真4 複合材内部のSEM像

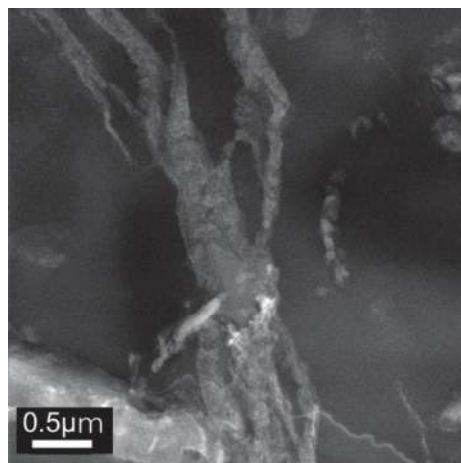


写真5 複合材内部のTEM像

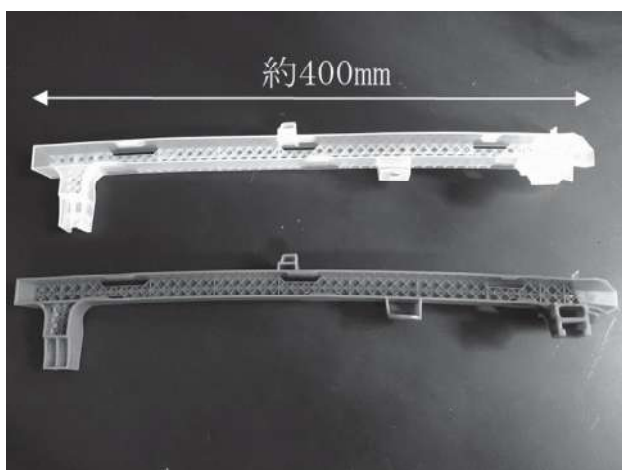


写真6 試作した自動車部材

上:PP、下:PP/CNF10%

真を例に写真6に示す。成形した自動車部材は複雑な形状だったが、射出条件を最適化することで、ショートショットやヒケなどの問題がなく成形することができた。また、熱履歴によって元々の薄い茶色の色が少し濃くなったが、強度低下やにおいなどの問題はなかった。

自動車部材の押込み試験の結果を図3及び図4に示す。CNF添加により、PP/CNF10% (NBKP) の最大荷重は22% (面外荷重)、4% (面内荷重)、PP/CNF10% (BCTMP) の最大荷重は17% (面外荷重)、8% (面内荷重)増加した。なお、面外荷重と面内荷重の増加率が異なるのは、部材の形状効果のためだと考えられる。

4 まとめ

リファイナーから作製したCNFを原料にPP/CNF10%のペレットを作製し、それを実機成形して自動車部材を成形するとともに評価を行ったところ、問題なく成形可能で、材料としての強度 (曲げ強さ) も20%以上増加していることが明らかになった。リファイナーを利用することで、市販品にはない自由度の高いCNFを容易に得ることができ、樹脂と複合化した時の強度も高くなる可能性があるため、今後の複合材のCNF作製方法として期待される。

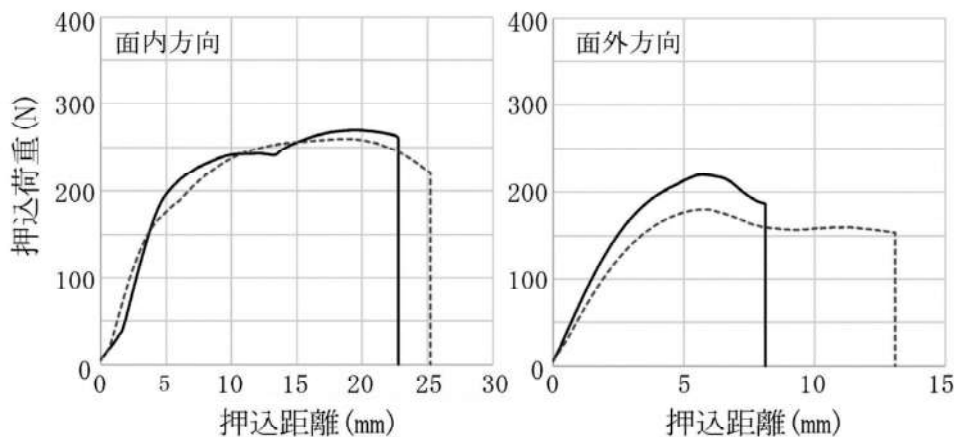


図3 窓枠部材サッシュの押込み試験(PP/CNF10%(NBKP))

----- PP ——— PP/CNF10%

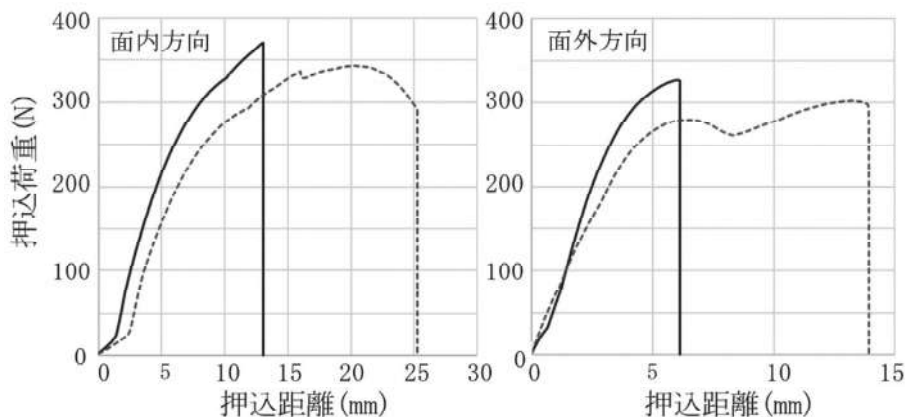


図4 窓枠部材サッシュの押込み試験(PP/CNF10%(BCTMP))

----- PP ——— PP/CNF10%

参考文献

- 1) 仙波健：セルロースナノファイバーを用いた高機能複合材料の開発．日本塑性加工学会会報誌，第5号，338-341 (2018).
- 2) 菅野尚子 他：高濃度CNFのマスターバッチを用いたPP/CNF複合材料の試作と評価．静岡県工業技術研究所研究報告，第14号，8-12 (2021).
- 3) 大竹正寿 他：次世代自動車軽量化のためのCNF 複合材の開発．静岡県工業技術研究所研究報告，第13号，75-76 (2020).
- 4) 河部千香 他：リファイナーを用いたCNF製造の試み．静岡県工業技術研究所研究報告，第14号，83-88 (2021).