

セルロースナノファイバー (CNF) マスターバッチの希釈方法の検討

化学材料科 結城 茜 野澤 遼 小泉雄輔* 菅野尚子** 鷺坂芳弘***
株式会社サンケミカル 鎌田真一

Study of dilution method for cellulose nanofiber masterbatch

YUKI Akane, NOZAWA Ryo, KOIZUMI Yusuke

KANNO Naoko, SAGISAKA Yoshihiro and YARITA Shinichi

Keywords: cellulose nanofiber, masterbatch, dry blending, kneading, mechanical property

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、自動車業界等から注目されている。通常 CNF 複合樹脂は高濃度に CNF を含む CNF マスターバッチを原料樹脂で混練希釈することで作製される。CNF マスターバッチの希釈方法の違いが機械的性質に影響することが考えられたため、ドライブレンド希釈した材料及び混練希釈した材料を比較評価した。評価の結果、希釈方法の違いによる曲げ強さ、引張強さ、シャルピー衝撃強さへの影響はほぼ無く、ドライブレンド希釈でも混練希釈と同等の材料が得られることが分かった。

キーワード: セルロースナノファイバー、マスターバッチ、ドライブレンド、混練、機械的性質

1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は植物由来の高強度ナノ素材で、樹脂材料の補強繊維としての利用が期待されている。CNF 複合樹脂を成形する際、通常 CNF を高い濃度で樹脂に混ぜ込んだペレット (CNF マスターバッチ) を原料樹脂ペレットに混合し、所定濃度に希釈してから成形する。ドライブレンド希釈は、混練希釈に比べ工程が少なく、時間がかからない希釈方法だが、混練希釈より分散性が劣ることで、機械的性質が低下することが懸念された。そこで、CNF マスターバッチをドライブレンド希釈した材料及び混練希釈した材料を用いて、射出成形により試験片を作製し、引張、曲げ及び衝撃特性を比較したので報告する。

2 方法

2.1 試験片の作製

ドライブレンド希釈材料は、CNF 濃度が 5% となるようにポリプロピレン (PP、(株) サンケミカル提供) 及び CNF マスターバッチ (CNF 濃度 30%、(株) サンケミカル提供) を袋に入れ、混ぜ合わせた材料を用いた。混練希釈材料は、CNF 濃度が 5% となるように

PP 及び先の CNF マスターバッチを混練した材料 ((株) サンケミカル提供) を用いた。ドライブレンド希釈材料、混練希釈材料及び比較として PP を用いて、射出成形機 EC100SXIII-2A (芝浦機械 (株) 製、スクリュ径 32mm) にて表 1 の試験片 (JIS K7139: 2009、多目的試験片タイプ A1) を作製した。

表 1 試験片

PP/CNF 5_D	CNF濃度5%(ドライブレンド希釈)
PP/CNF 5_K	CNF濃度5%(混練希釈)
PP/CNF 0	CNF濃度0%

2.2 実験方法

(1) 機械的性質

曲げ特性は精密万能試験機 AGX-50kNV ((株) 島津製作所製) を用いて JIS K 7171: 2016 に基づき、試験条件: 試験速度 5 mm/min、により曲げ強さ (N=5) 及び曲げ弾性率 (N=5) を求めた。引張特性は、上記精密万能試験機を用いて JIS K 7161-1: 2014 に基づき、試験速度 5 mm/min、により引張強さ (N=5) を求めた。衝撃特性は、シャルピー衝撃試験機 CIT-25J-CI ((株) オリエンテック製) を用いて、JIS K 7111-1: 2012 に基づき、試験条件: ハンマー容量 2

* 現 富士工業技術支援センター 技術支援担当、** 現 浜松工業技術支援センター 材料科、*** 退職

J、切削ノッチ付試験片（ノッチ形状A）、エッジワイズ衝撃によりシャルピー衝撃強さ（N=10）を求めた。

（2）セルロース繊維の分散性

PP/CNF 5_D及びPP/CNF 5_Kの断面を調整し、偏光顕微鏡LEICA DM750P（ライカマイクロシステムズ（株）製）で観察した。また、PP/CNF 5_D及びPP/CNF 5_Kの断面を調整し、顕微赤外分光分析装置Frontier-Spotlight400（PerkinElmer 製）を用いて、測定条件：測定分解能 8 cm^{-1} 、ピクセルサイズ $1.56\text{ }\mu\text{m}$ 、積算回数2回/ピクセル、測定サイズ $200\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ }\mu\text{m}$ により、ATRイメージング測定を行った。上記測定結果から「 $1,050\text{ cm}^{-1}$ ピーク面積（セルロース）/ $1,380\text{ cm}^{-1}$ ピーク面積（PP）」を測定領域内の各ピクセルで計算した16,384点の値を用い、岡田らの方法¹⁾により窓枠サイズの異なる平均化フィルタを適用してCV値（変動係数）を算出し、窓枠サイズとの関係をグラフに表した（N=3）。

3 結果及び考察

3.1 機械的性質

表2に曲げ強さ、曲げ弾性率、引張強さ、シャルピー衝撃強さの結果を示した。PP/CNF 5_D及びPP/CNF 5_Kの4つの物性値の内、曲げ弾性率はMann-WhitneyのU検定（有意水準5%）で有意差があったが、その他の3物性値は有意差がなかった。CNFマスターバッチの希釈方法（混練、ドライブレンド）による曲げ強さ、引張強さ、シャルピー衝撃強さへの影響はほぼ無いと考えられた。

3.2 セルロース繊維の分散性

偏光顕微鏡観察結果（図1）から、PP/CNF 5_D及びPP/CNF 5_Kともにセルロース繊維の凝集は見られなかった。図2にPP/CNF 5_D及びPP/CNF 5_Kのセルロース繊維の分散性を数値化したグラフを示した。窓枠サイズ $1.56\text{ }\mu\text{m}$ のCV値が2以下で、分散性良好と判断されるが、いずれも2を超過している。分散性が良くなかったがPP/CNF 0よりも機械的物性は向上した。PP/CNF 5_Dの方がPP/CNF 5_KよりもCV値が大きく、セルロース繊維の分散性が悪かったため、曲げ弾性率が低かった可能性が推察される。岡田らの報告¹⁾では、CNFの分散性と力学試験結果は相関があることを確認しているが、力学試験結果がCNFの分散性に依存しないサンプル

表2 引張、曲げ及び衝撃の物性値

	曲げ強さ (MPa)		曲げ弾性率 (GPa)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
PP/CNF 5_D	58.8	0.132	2.11	0.0114
PP/CNF 5_K	59.1	0.330	2.17	0.0179
PP/CNF 0	56.9	0.524	1.94	0.0167

	引張強さ (MPa)		シャルピー衝撃 強さ(kJ/m ²)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
PP/CNF 5_D	37.0	0.482	2.4	0.51
PP/CNF 5_K	36.7	0.364	2.2	0.096
PP/CNF 0	36.2	0.377	1.8	0.26

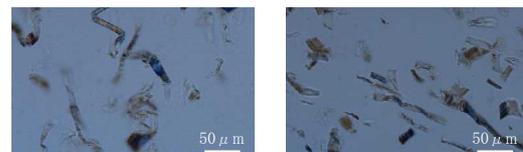


図1 セルロース繊維の偏光顕微鏡写真
左：PP/CNF 5_D 右：PP/CNF 5_K

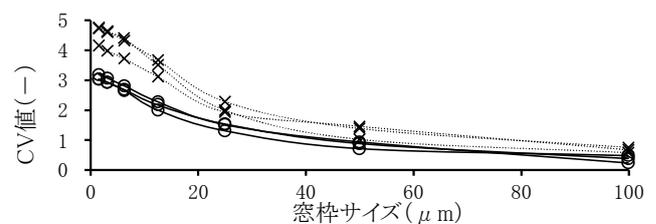


図2 セルロース繊維の分散性
×:PP/CNF 5_D ○:PP/CNF 5_K

もあった。今回作製した試験片の曲げ強さ、引張強さ、シャルピー衝撃強さはCNFの分散性に依存していないと推定される。

4 まとめ

CNFマスターバッチをドライブレンド希釈した材料及び混練希釈した材料を評価した結果、いずれの希釈方法でもセルロース繊維の凝集が無く、曲げ強さ、引張強さ、シャルピー衝撃強さへの影響はほぼ無かった。ドライブレンド希釈は、混練希釈よりも工程が少なく、熱履歴も軽度となるため、CNFマスターバッチを原料樹脂ペレットで希釈し、射出成形する場合、有用といえる。

参考文献

- 岡田きよみ 他：FT-IRイメージングを用いたポリマーコンポジット中の添加剤の分散評価法. 高分子論文集, 75 (2), 212-220 (2018).