

異なる方法で混練した CNF/PMMA 複合化樹脂の曲げ特性の比較

琴原 優輝^{*1)}, 柚田 有加^{*1)}, 荒堀 康史^{*1)}, 辻坂 敏之^{*1)}, 植村 哲^{*1)}

Effect of mixing method on flexural properties of CNF/PMMA composites

KOTOHARA Yuki ^{*1)} SOMADA Yuka ^{*1)} ARAHORI Yasushi ^{*1)} TSUJISAKA Toshiyuki ^{*1)} UEMURA Satoshi ^{*1)}

樹脂に対する CNF の複合化方法の違いが曲げ特性に及ぼす影響を明らかにするため、同一ロットの CNF について、溶融混練法、混和重合法及びキャスト成形法により複合化したポリメタクリル酸メチル(PMMA)の曲げ弾性率及び最大曲げ応力を評価、比較を行った。その結果、補強効果が発揮される CNF 濃度や曲げ特性の振る舞いについては方法毎に特徴が見られたが、その効果の程度については概ね同様であった。これらのことから、CNF を添加することで得られる補強効果の程度については、混練方法ではなく CNF 自体の性質が大きく影響している可能性があることが分かった。

1. 緒言

近年、木材を解せんして得られるセルロースナノファイバー(Cellulose Nano Fiber 以下 CNF)が注目を集めている。この CNF は、高強度、高弾性率、低熱膨張率、高アスペクト比といった優れた特徴を保有しており、環境負荷も少ないことから様々な分野で工業的利用が検討されている¹⁾。とりわけ、プラスチックの分野では、樹脂に複合化させることにより機械的強度を向上させる試みが盛んに行われている。

この機械的強度を向上させる方法として主に、CNF 表面を改質²⁾することや相溶剤³⁾を添加することにより樹脂との相溶性を向上させることが検討されており、樹脂を溶融させてから混練する方法やモノマーに添加してキャスト成形する方法などにより複合化され検証されている。このように、1つの複合化方法の元で CNF と樹脂の相溶性に着目した機械的強度の検討は様々なされている一方、CNF と樹脂の相溶性を固定し複合化の方法に着目して検証された例は見かけられない。また、CNF は同様の手法で製造されたものであっても、繊維長や繊維幅、繊維分布など CNF の品質が同一であるかどうか不明であることが多く、製造方法や入手時期の異なる CNF で実施された報告例同士では単純に比較することは難しい。

そこで本研究では、複合化方法の差を明らかにするため、同一ロットの CNF について異なる方法でポリメタクリル酸メチル(PMMA)と複合化し、曲げ弾性率及び最大曲げ応力の比較を行った。

2. 実験方法

2.1 CNF/PMMA の複合化

比較する PMMA の複合化方法は次の 3 種類とした。す

なわち、溶融混練による複合化(溶融混練法)、混和重合による複合化(混和重合法)、CNF 添加モノマーの重合による複合化(キャスト成形法)とした。各複合化の手順は次の(1)~(3)に記載のとおりである。なお、特に断りがない限り、各方法で使用された材料は、PMMA はパウダービーズである(株)クラレ製パラペット G-1000P を、メタクリル酸モノマー(MMA モノマー)は富士フィルム和光純薬(株)製メタクリル酸メチル、モノマー(安定剤 0.005%)を、CNF は固形分濃度が 2.2wt%であるセルロースナノファイバー水分散液を用いた。

(1) 溶融混練法による複合化

固形分濃度で、0.7, 7, 13wt%となるよう CNF を PMMA に添加し、攪拌した後、乾燥物の重量変化が見られなくなるまで 70°C で真空乾燥を行った。その後、得られた乾燥物を大阪ケミカル製フォースミルで粗粉碎し、CNF 濃度が 0.5, 5, 10wt%になるよう PMMA を加え(株)東洋精機製作所製 4C150 型の微量混練分散装置ラボプラストミルで溶融混練した。混練は、R60 タイプのセグメントミキサーを用いて温度 190°C、毎分 40 回転の条件で 10 分間行った。得られた混練物を、フォースミルで粗粉碎し、熱プレスにより 15cm×6.5cm×3mm 厚の CNF/PMMA 板に成形した。熱プレスは、190°C で 10 分間予熱した後、100kgf/cm²の圧力で 2 分間行った。それぞれ得られた板から丸鋸盤で 2.5cm×6.5cm×3mm 厚の短冊状に切り出したものを曲げ試験用の試験片とした。また、PMMA のみを同様の操作で熱プレスし、2.5cm×6.5cm×3mm 厚の短冊状に切り出したものをブランクとした。

(2) 混和重合法による複合化

(1)で得た 1.5, 7.5, 15wt%の CNF/PMMA 乾燥物に対して CNF 濃度が 0.5, 5, 10wt%になるよう MMA モノマーを添加し、重合開始剤として和光純薬製特級の 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)を 1.1wt%量加え 5 分間程度

*1) 繊維・毛皮革・高分子グループ

混和した。その後、餅状の混和物を熱プレスにより 15cm×15cm×3mm 厚の CNF/PMMA 板に成形した。熱プレスは、100kgf/cm²の圧力を印加しながら、75℃で90分間、次いで、100℃で30分間行った。それぞれ得られた板から丸鋸盤で2.5cm×6.5cm×3mm 厚の短冊状に切り出したものを曲げ試験用の試験片とした。また、PMMA のみで同様の操作により作成した 2.5cm×6.5cm×3mm 厚の短冊状の試験片をブランクとした。

(3) キャスト成形法による複合化

ポリプロピレン製遠心ビンに最終濃度が 0.5, 2wt%になるよう CNF を計り取り、9M に調整した和光純薬製の有害金属測定用 HCl で洗浄、9000 rpm で30分間遠心分離した後デカンテーションにより上澄み液を取り除いた。次いで沈渣を蒸留水で洗浄し、9000 rpm で30分間遠心分離した後、デカンテーションにより上澄み液を取り除いた。その後、分散媒を段階的に置換するため、沈渣にナカライテスク製エタノール(99.5)を添加し1~3日振とう、9000 rpm~10000rpm で30~60分間遠心分離し、デカンテーションにより上澄み液を取り除く操作を行った。この操作を3回繰り返した後、添加する溶媒を MMA に替え、同様の操作を2~3回繰り返した。その後、所定の CNF 濃度になるまで沈渣に MMA を添加、AIBN を 0.082wt%量加え、ガラス板とフッ素ゴムで作成したセルに流し込み 75℃で4時間温浴、次いで 120℃で1時間オープンに掛け、最大で 17cm×17cm×3mm 厚の CNF/PMMA 板を得た。それぞれ得られた板から丸鋸盤で 2.5cm×6.5cm×3mm 厚の短冊状に加工したものを曲げ試験用の試験片とした。また、MMA のみで成形した 2.5cm×6.5cm×3mm 厚の短冊状の試験片をブランクとした。

2.2 曲げ特性試験

曲げ弾性率及び最大曲げ応力の測定には、万能試験機（インストロン社製インストロン 5582）を用いた。曲げ弾性率は3点曲げ、支点間距離 48mm、試験速度 1mm/min で行った。最大曲げ応力は3点曲げ、支点間距離 48mm、試験速度 10mm/min で行った。それぞれ n=3 とした。

3. 結果及び考察

3.1 溶融混練法による試験片の曲げ特性

溶融混練法における曲げ弾性率及び最大曲げ応力の結果を図1に示す。以降、とくに断りがない限り、塗りつぶした棒が曲げ弾性率を、斜線の棒が最大曲げ応力を、バーは標準偏差を示している。曲げ弾性率について見ると、CNF 濃度が 0.5wt%の試験片ではブランクと同等の値であったが、5wt%の試験片ではブランクと比較して約7%の向上が認められた。また、10wt%では再びブランクと同等の値を

示す結果となった。一方、最大曲げ応力について見ると、CNF 濃度が上がるにつれて減少する傾向が認められ、曲げ弾性率が最大であった 5wt%の試験片でブランクと比較して約60%減少しており、10wt%の試験片ではさらに低い約50%の減少が見られる結果となった。一般に、樹脂にフィラーを添加した場合、曲げに対する応力をフィラーが担うことで曲げ弾性率を向上させることができる反面、フィラーに応力が集中することで折れやすくなることが知られており、本結果もこれと同様の傾向を示したと言える。その中で今回、CNF 濃度が 10wt%の試験片で曲げ弾性率の補強効果がなく最大曲げ応力も減少している結果となったのは、10wt%の試験片が 5wt%の試験片と比較して目視で多数認められた凝集塊の存在によるものであると考えている。特に、5wt%の曲げ弾性率の補強効果が一定得られていることから、この凝集塊は乾燥工程で生じたものではなく、溶融混練時に生じた二次凝集塊であり、本法に起因したものと考えられる。

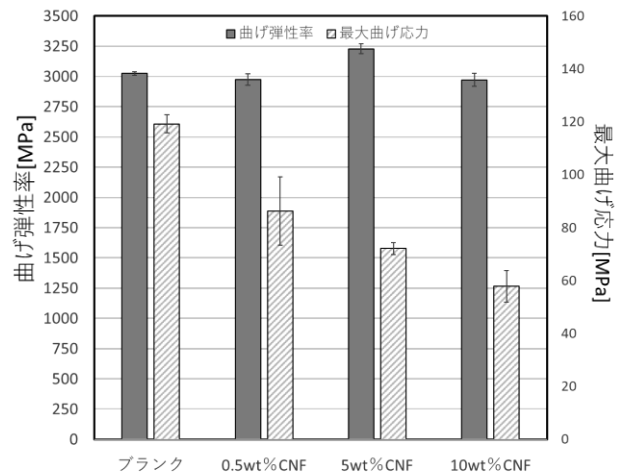


図1 溶融混練法における曲げ弾性率 (n=3)

3.2 混和重合法による試験片の曲げ特性

混和重合法における曲げ弾性率及び最大曲げ応力の結果を図2に示す。曲げ弾性率について見ると、溶融混練法と同様、CNF 濃度が 0.5wt%の試験片ではブランクと同等の値であったが、5wt%の試験片では約7%の向上が認められた。また、溶融混練法の場合と異なり本法では10wt%の試験片でも5wt%と同程度の向上が認められる結果となった。一方、最大曲げ応力では、CNF 濃度が 0.5wt%の試験片で約50%の減少が見られ、以降 CNF 濃度を上げてても概ね一定の値を示す結果となった。混和重合法では、樹脂を溶融させてから混ぜる溶融混練法と違い、粉末の樹脂をモノマーで膨潤させ重合により固める方法であるため、溶融混練法と比較してフィラーを均一に分散できない方法と言える。従って、フィラーへの応力集中が生じやすく、そのため、CNF 濃度が 0.5wt%の試験片でも最大曲げ応力が大きく減少しているものと考えられる。一方で、二次凝集塊が出来にく

いため、曲げ弾性率の補強効果も一定得られたものと考えられ、最大曲げ応力の挙動と併せて本法による特徴が出た結果であると言える。

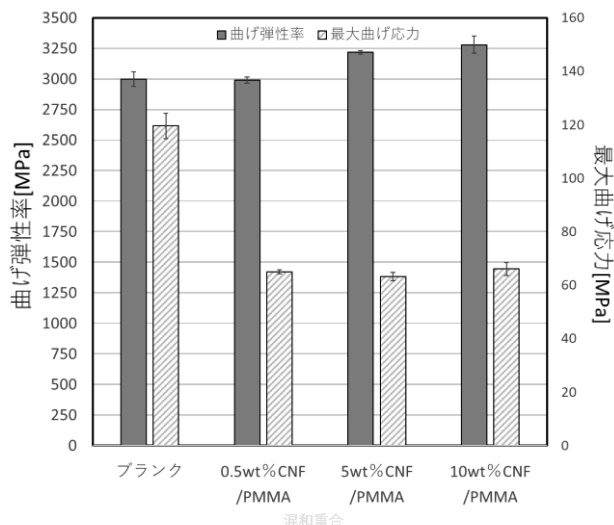


図2 混和重合法における曲げ弾性率 (n=3)

3.3 キャスト成形法による試験片の曲げ特性

キャスト成形法における曲げ弾性率及び最大曲げ応力の結果を図3に示す。本来、比較のためには他の方法と同様にCNF濃度が0, 5, 10wt%となるようにCNF/PMMA複合樹脂を調整する必要がある。しかし、キャスト成形法においては、添加するCNFの量を増やすにつれモノマーが液体状からゼリー状となり、亀裂なくセルに流し込むことができなくなったため、成形できた最大濃度である2wt%を検討に用いている。図3に示したとおり、曲げ弾性率について見ると、CNF濃度が0.5wt%の試験片ではブランクよりも約4%向上しており、2wt%の試験片では逆にブランクよりも約5%減少している結果となった。キャスト成形法ではモノマーの段階でCNFと混ぜるため、分散性については溶融混練法や混和重合法よりも良いと考えられる。従って、今回、他の方法よりも低濃度である0.5wt%の試験片で曲げ弾性率が向上したのは、CNFが良く分散されているためであると考えられる。一方で、2wt%の試験片で曲げ弾性率が低くなったのは、CNFを添加したことでMMAの重合が阻害され、成形されたPMMAの分子量が低くなったためであると考えている。これについては、追加で検証が必要である。また、最大曲げ応力では、CNF濃度が高くなるにつれ減少する傾向が見られた。これについては、溶融混練法の場合と同様、フィラーに対する応力集中によるものと考えられる。これらの結果のとおり、CNF濃度が低いものでも曲げ弾性率の向上が見られる反面、濃度が高くなると曲げ弾性率が低下する点について、本法による特徴が出た結果と言える。

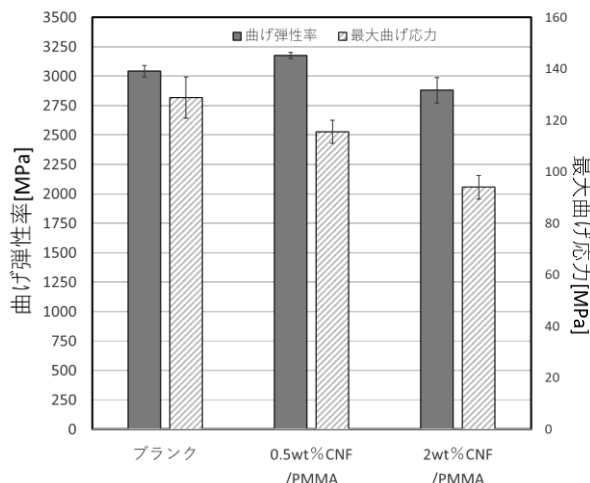


図3 キャスト成形法における曲げ弾性率 (n=3)

3.4 各方法における曲げ特性比較

最後に、各方法について曲げ弾性率及び最大曲げ応力を比較した結果を図4及び図5に示す。ここで塗りつぶした棒は溶融混練法を、左斜線が混和重合法を、右斜線がキャスト成形法を示している。図4のとおり曲げ弾性率について見ると、これまで述べたようにCNF濃度に対する曲げ弾性率の振る舞いは各方法による特徴が反映されていると考えられる。しかしながら、最大値に着目してみると、明らかに異なる方法で複合化しているにも関わらず概ね同程度である。同様に、図5に示したとおり最大曲げ応力についても、CNF濃度に対する曲げ弾性率の振る舞いは各方法による特徴が反映されていると考えられるが、最小値について見ると、10wt%まで複合化できた溶融混練法と混和重合法で概ね同程度となっている。これらのことから、方法毎に補強効果を発揮するCNF濃度は異なるものの、その効果の程度についてはCNF自体の性質が大きく影響している可能性がある。その場合、曲げ弾性率の補強効果について着目した場合、混練方法よりも適切なCNFを選択することが重要であると言える。

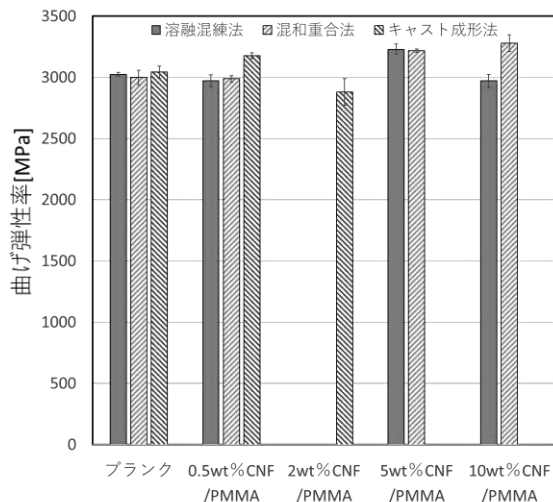


図4 各方法における曲げ弾性率の比較

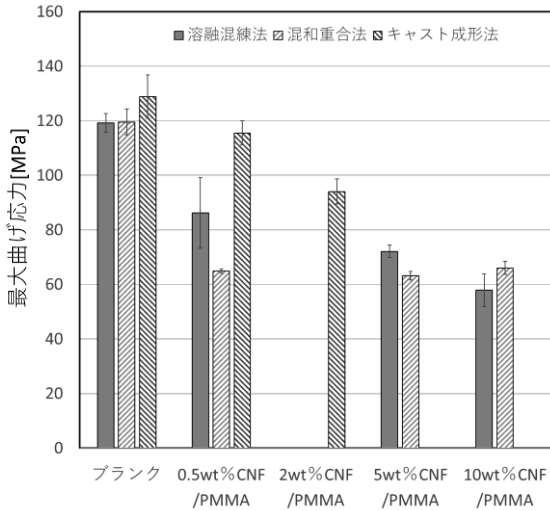


図 5 各方法における最大曲げ応力の比較

4. 結言

今回、溶融混練法及び混和重合法、キャスト成形法による CNF/PMMA 複合樹脂の曲げ弾性率及び最大曲げ応力について評価を行った。その結果、曲げ弾性率、最大曲げ応力ともに方法毎に特徴のある振る舞いが認められた。一方で、CNF の添加による効果の程度については各方法で概ね同様の結果となった。このことから、補強効果を発揮する CNF 濃度や振る舞いについては混練方法で異なるが、得られる効果の程度については混練方法によらず CNF 自体の性質が大きく影響している可能性があることが分かった。その場合、曲げ弾性率の補強効果について着目した場合、混練方法よりも適切な CNF を選択することが重要であると言える。

5. 謝辞

本研究の実施にあたり、熱プレス用の金型作製には奈良県産業振興総合センター内に設置された「なら A I ラボ」を活用させて頂きました。ご協力頂いた職員の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) ナノセルロースフォーラム, トコトンやさしいナノセルロースの本, p88-143, 2017 第一版
- 2) 櫻澤麻希子, プラスチックの補強材としてのセルロースナノファイバー, 成形加工, 28(8), p314, 2016
- 3) 青木憲治, CNF/樹脂複合化における無水マレイン酸変性樹脂の機能と役割, 成形加工シンポジウム'18, p123-124, 2018