

CNF コンパウンド技術の開発

Development of Compounding Technology for Cellulose Nanofibers (CNF)



竹内 貴季*
Takahide Takeuchi



藤田 康文*
Yasufumi Fujita



木村 嘉隆*
Yoshitaka Kimura



石橋 正通*
Masamichi Ishibashi



木村 公一**
Koichi Kimura



石黒 亮**
Ryou Ishiguro



三浦 拓也**
Takuya Miura



重安 洋希**
Hiroki Shigeyasu



宮川 真里奈**
Marina Miyagawa



石川 華奈**
Kana Ishikawa

要 旨

セルロースナノファイバー (CNF) は、優れた機械的特性を有することに加え、環境負荷も少ないので、近年高い注目を集めている材料である。そのため、プラスチック材料の補強材として、CNF を複合化させる技術に関する検討も盛んに行われている。本報では、二軸押出機を用いてプラスチックと CNF を連続的に複合化させる技術について紹介する。

— Synopsis —

Cellulose nanofibers (CNF) are materials that has received great attention in recent years because it is a material that has excellent mechanical properties and little impact to the environment. Therefore, studies are also actively conducted to use CNF to reinforce plastics by mixing CNF with plastics. In this report, we will introduce the technology to combine plastic and CNF using a twin-screw extruder.

1. 緒 言

二軸スクリュ押出機 TEX シリーズは、1978 (昭和 53) 年に開発が始まって以来、主にプラスチックの溶融混練用途に使用されているが、現在では適用範囲が大きく拡大し、コンパウンド、ポリマーアロイ、脱揮、脱水、反応など多くの分野で活用されている⁽¹⁾。

また、CNF は、単体では鋼鉄の 1/5 の軽さで、鋼鉄の 5 倍の強度、ガラスの 1/50 の低熱膨張性を有するなど、機械的特性が優れていることに加え、原料が木材であることから計画生産が可能で、枯渇の心配が無い持続的再

生可能資源であることもあり、様々な市場からの注目度が高い材料である⁽²⁾。

プラスチック分野においても、CNF はその優れた特性から、プラスチックへの複合化の検討も盛んに取り組まれている。例えば、2015 年に SDGs : 「持続可能な開発目標」が国連により採択され、こうした流れの中、国内では環境省が CNF を使用した自動車の軽量化プロジェクト ナノ・セルロース・ビークル (NCV) を立ち上げるなど、プラスチックへの CNF 複合化技術の開発は加速度的に進行している^{(3),(4)}。さらに、複合化の基礎検討の後には、量産化・連続生産化の検討が必要となると予想され、こ

* : 広島製作所 樹脂製造機械部
Plastics Machinery Department, Hiroshima Plant

** : 広島製作所 技術開発部
Technical Development Department, Hiroshima Plant

の手段として、汎用性・連続性に優れた二軸押出機が注目されている。弊社も二軸押出機メーカーとして、長きにわたり培ってきたプラスチックの混練技術を応用展開して、二軸押出機を用いてCNFとプラスチックを複合化する技術開発を進めてきた⁽⁵⁾。

本報では、弊社の二軸押出機の混練技術をCNFコンパウンドに応用展開する上で不可欠なCNFコンパウンドプロセス特有のスクリュ・シリンダ構成、周辺機器を含めた装置構成およびCNFの混練技術・脱水技術などを紹介する。

2. CNF原料の性状

CNFはその分子構造から多くの水酸基を有するため、水の無い環境では互いの水酸基同士が水素結合を形成し、強固に凝集する特性がある^{(6),(7)}。そこで、CNF原料は水分を多く含んだ状態でも提供されている。表1にCNF原料の含水率と原料形態を示す。

表1 CNF原料の含水率と原料形態

含水率	CNF濃度	原料形態
95wt%以上	5wt%以下	スラリー(水溶液)
10~95wt%	5~90wt%	ウェット系原料
10wt%以下	90wt%以上	ドライ系原料

3. 二軸押出機を用いたCNFコンパウンドプロセスの装置構成

表1に示すようにCNFの原料形態は含水率によってスラリーからドライ系まで変わるので、CNFコンパウンドプロセスにおける二軸押出機への供給方法や水分の除去方法も、含水率や原料形態に合わせて変更する必要がある。CNFコンパウンドプロセスの装置構成例を図1に示す。

CNF原料が含水率の非常に高いスラリー状の場合、図1の構成A)のようにポンプを用いた原料供給が必要となる。含水率が10wt%より高いウェット系原料では、ポンプ供給が難しいので、図1の構成B)のように固体原料として供給する必要がある。含水率10wt%以下のドライ系原料では、固体原料として扱うことが可能なので、二軸押出機への原料供給の難易度は低い(図1の構成C)。しかし、含水率が低いために、凝集が生じやすいので、セルロース原料を化学修飾するなど、原料製造の時点で工夫が必要となる。

以降、個々の構成について詳しく説明する。

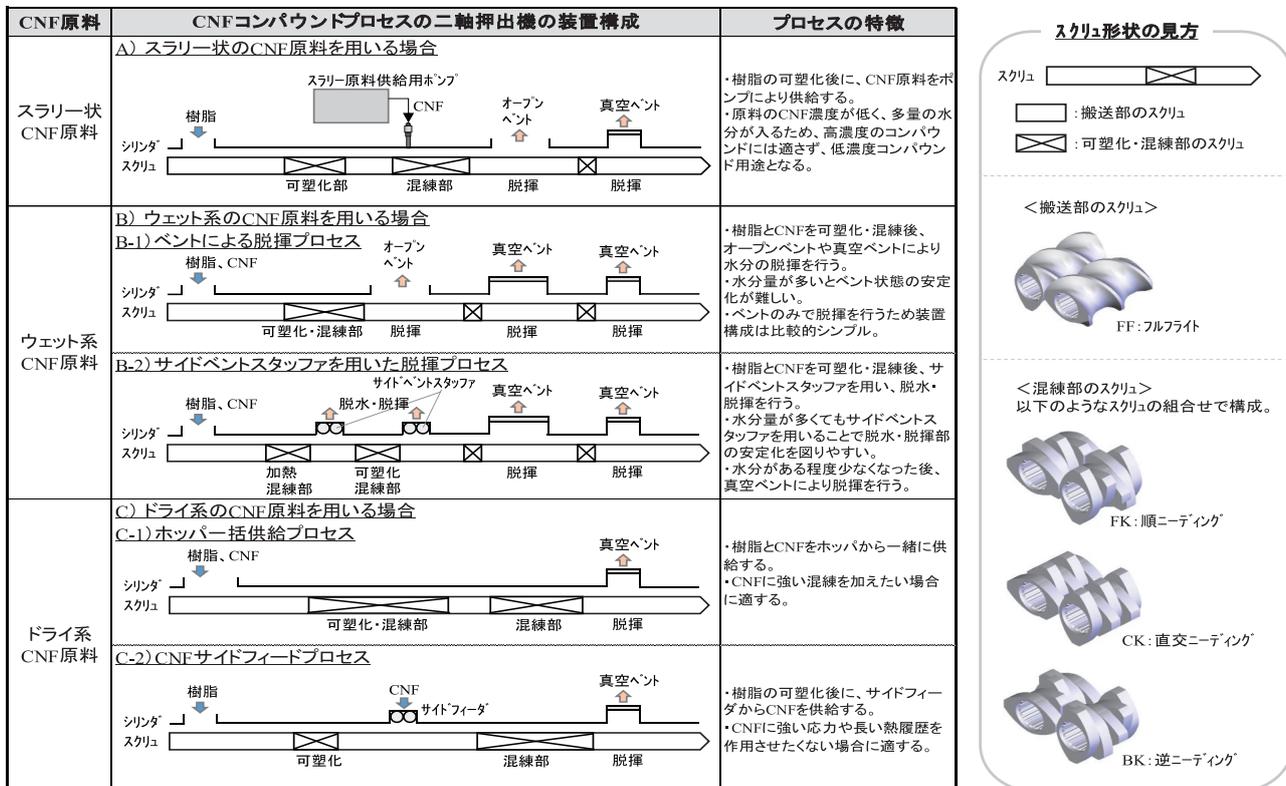


図1 CNFコンパウンドプロセスの装置構成例

3.1 スラリー状 CNF 原料のための装置構成

図1の構成 A)について説明する。この構成では、水分を多く含む CNF 原料が可塑化後の高温樹脂に添加されるため、混練部直後のベントから多量の水蒸気が排出される。その際、水蒸気の流速が大きすぎると、ベントの閉塞や噴出など不安定なベント状態が生じるので、水蒸気の流速を抑えるために開口面積の大きいベント形状が必要となる。また、スラリー状 CNF 原料の粘度に合った、最適なポンプの選定も必要となる。

3.2 ウェット系 CNF 原料のための装置構成①

図1の構成 B-1)について説明する。比較的水分を多く含む CNF 原料がホッパから供給されるプロセスなので、可塑化・混練部では樹脂が可塑化され難くなることも予想されるため、可塑化・混練能力の高いスクリュ構成を組む必要がある。また、構成 A)と同様に、可塑化・混練部直後のベントでは排出される水蒸気の流速を下げるために、開口面積の大きなベント形状が必要となる。

3.3 ウェット系 CNF 原料のための装置構成②

図1の構成 B-2)について説明する。CNF 原料の含水率が高く、構成 B-1)では安定運転が困難な場合には、構成 B-2)のようにサイドベントスタッファ (TSV) の採用が有効な解決策となる。TSV の概略構造を図2に示す。

TSV は二軸スクリュを有する構造によって、本来であれば水蒸気とともに噴出される原料を二軸押出機内へ押し戻すと同時に、水分や水蒸気は二軸押出機外へ排出させることができる。TSV 設置後のベントにおいて水蒸気の噴出量が減らず、ベント状態が不安定ならば、TSV の増設にて対応できる。ベント構造と TSV が二軸押出機外に安定して排出可能な水分排出量を表2に示す。TSV はベント構造よりも多くの水分や水蒸気を安定して排出できる。また、複数台の TSV を用いることによって、さらに多量の水分や水蒸気も排出可能である。

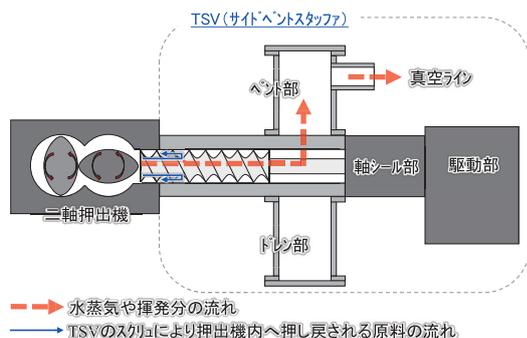


図2 TSVの構造

表2 安定排出可能な水分量

	TEX44での水分排出量 [kg/h]	安定運転可否
ベント (1ブロック)	6.5	○
	10.8	△
	12.9	×
TSV (サイドベントスタッファ)	13.0	○
	50.0 (TSV複数台使用時)	○

3.4 ドライ系 CNF 原料のための装置構成①

図1の構成 C-1)について説明する。スラリー状やウェット系 CNF 原料とは異なり、ドライ系 CNF 原料では、二軸押出機内へ入る水分に起因した課題はないものの、密度が低い高高い原料が多いため、供給面での難しさがある。構成 C-1)では、ホッパから樹脂と一緒に CNF を供給する構成であるが、高高い CNF 原料の二軸押出機内への食い込み性を高めるために、供給口の大きいロングホッパが使用される。

ロングホッパの構造を図3に示す。ロングホッパは標準シリンドラの2ブロック分に相当する全長の長いシリンドラにホッパ口を設けているため、従来のシリンドラと比較して非常に大きな開口面積が得られる。

通常の原料は重量式フィーダから落下後、スクリュとシリンドラ間やスクリュとスクリュ間の溝に入り込み、スクリュ回転による搬送によって二軸押出機内に搬送供給されていくが、ドライ系 CNF 原料のように高高い原料は、スクリュ間の溝などに入り込み難いため、供給量が制限されやすい。一方、ロングホッパの場合、開口面積が軸方向に長く、露出されるスクリュの溝が増えるので、供給可能な量が改善される。

ロングホッパによる原料供給量の向上効果を表3に示す。表3の結果は無機系フィラーのコンパウンドにおいて得られた結果であり、ドライ系 CNF 原料に対する効果については、実際に押出機を用いたテストによる確認が必要となるが、高高い原料であれば類似の効果が期待できる。

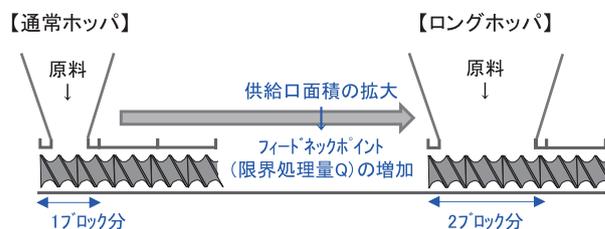


図3 ロングホッパの構造

表3 ロングホッパによる原料供給量の向上効果

	パウダ原料の最大供給量 (同じスクリュ回転速度にて比較)
通常ホッパ	100 % (通常ホッパを100%とする)
ロングホッパ	150~200 %

3.5 ドライ系 CNF 原料の構成②

図1の構成 C-2)について説明する。ドライ系 CNF 原料が高い応力の作用により強固に凝集する場合には、樹脂の可塑性の後、サイドフィーダにて CNF 原料を供給する C-2)の装置構成が適している。

しかし、CNF 原料の凝集性が著しく、サイドフィーダを用いた供給方式においても凝集する場合には、サイドフィーダにて CNF を供給した直後の混練部に、内圧低減効果の高い TKD スクリュのようなスクリュピースを用いると効果的である。

TKD スクリュを図4、その内圧低減効果を図5に示す。TKD スクリュは、ニーディングディスクのチップ部に傾斜を有することを特徴としたスクリュであり⁽⁸⁾、チップ部の傾斜方向とディスクのずらし方向の組合せ方で様々な形状が考案され、形状毎に異なる混練特性が得られると報告されている^{(9),(10)}。その中でも、高い内圧低減効果を有する形状は、図4や図5のように、チップの傾斜方向とディスクずらし方向が共に順方向(右ねじ方向)となる FTKD-F である。

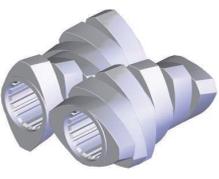
表示記号	FTKD-F	外観形状
表示形状		
名称	Forward Twist Kneading Disk - Forward 順リード・順スランツイストニーディングディスク	FTKD-F

図4 TKD スクリュ

4. CNF コンパウンド事例

実際にドライ系 CNF 原料を用いたコンパウンドを行い、複合材料の強度評価まで実施した事例を紹介する。試行条件の詳細を表4、二軸押出機のスクリュ形状を図6に示す。CNF 供給位置の異なる2種類の装置構成において、混練強さを強弱2種類に設定した計4本のスクリュ形状を用いて得られた混練品を比較した。

表4 ドライ系 CNF コンパウンドの試行条件

原料	マトリクス樹脂	エンプラ系樹脂
	CNF原料	セオラス(旭化成(株)製)
	CNF添加量	10-50wt%
混練条件	二軸押出機	TEX44α II
	押出量	20kg/h
	スクリュ回転速度	100-300rpm
	シリンダ温度	150-230°C
評価	評価方法	混練品をCNF10wt%の濃度に希釈後、射出試験片を用い引張試験を実施。

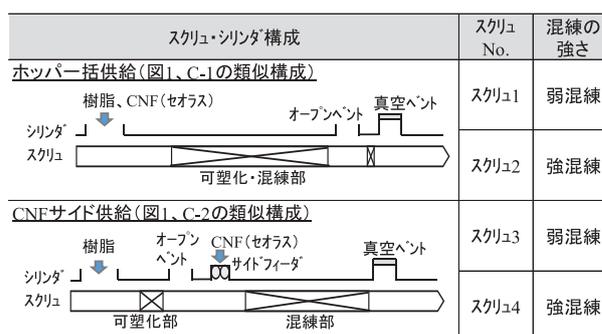


図6 ドライ系 CNF の混練試行に用いたスクリュ形状

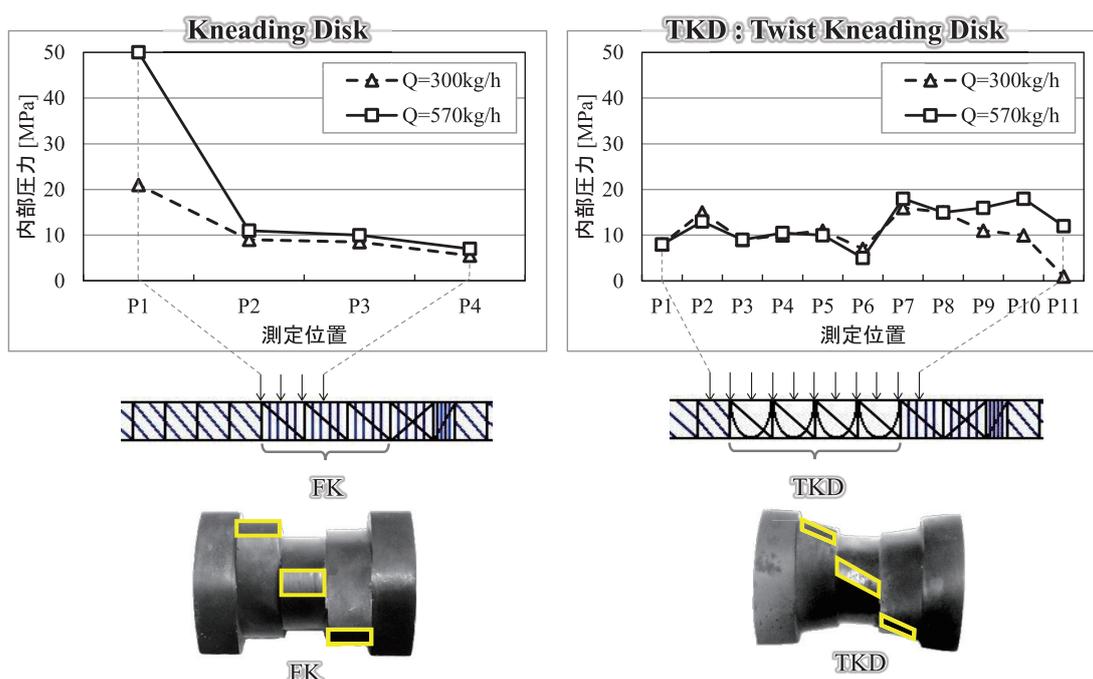


図5 TKD スクリュによる内圧低減効果

4.1 混練条件とCNF 複合材料の強度発現傾向

まず、二軸押出機の運転条件と混練品の試験片強度の関係性を確認した。二軸押出機のスクリュ回転速度と試験片の引張強度および引張弾性率の関係を図7に示す。ほとんどの条件において、スクリュ回転速度の低い条件ほど、引張強度と引張弾性率が高くなっている。

二軸押出機のシリンダ設定温度と試験片の引張強度の関係を図8に示す。スクリュ2の条件を除き、シリンダ設定温度の高い方が、高い引張強度を得られている。

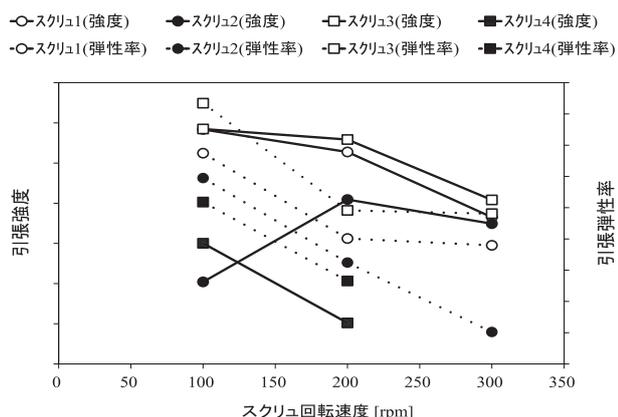


図7 スクリュ回転速度と引張特性

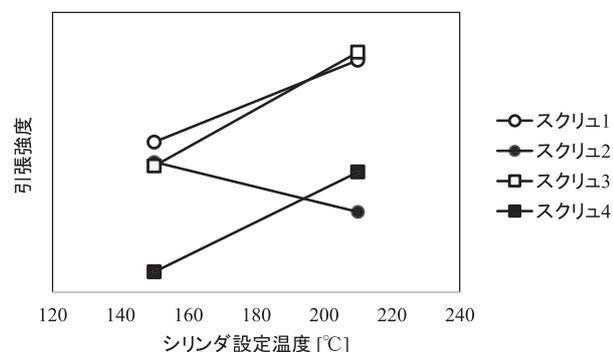


図8 シリンダ温度と引張強度

図7と図8より、スクリュ回転速度が低く、シリンダ設定温度が高い混練条件において、高い引張強度や引張弾性率が得られたことから、せん断応力の低い混練が適していると推測される。式(1)にせん断応力の関係式を示す。ここで、 τ ：せん断応力 Pa、 η ：溶融粘度 Pa・s、 $\dot{\gamma}$ ：せん断速度 s^{-1} である。スクリュ回転速度が低いほどせん断速度は小さくなり、シリンダ設定温度が高いほど樹脂温度が上昇して粘度は下がるので、前述のとおり、高い引張強度や弾性率はせん断応力の低い条件で得られたと考えられる。

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \dots \dots \text{式(1)}$$

4.2 混練状態の評価

樹脂とCNFの混練状態の確認のため、混練品をホットプレスしたプレスシート中のCNFの凝集状況を確認した。図9にCNFホッパー一括供給の弱混練(スクリュ1)およびCNFサイド供給の弱混練(スクリュ3)のプレスシートを示す。両者とも弱混練の条件であるが、ホッパー一括供給と比較して、樹脂の可塑化後にCNFをサイド供給した方がCNF凝集塊の形成が少ない。よって、「3.5ドライ系CNF原料の構成②」で説明したように、ドライ系CNFをサイド供給するプロセスの方が、凝集形成を抑制しやすいプロセスであることが再認識できる結果となった。

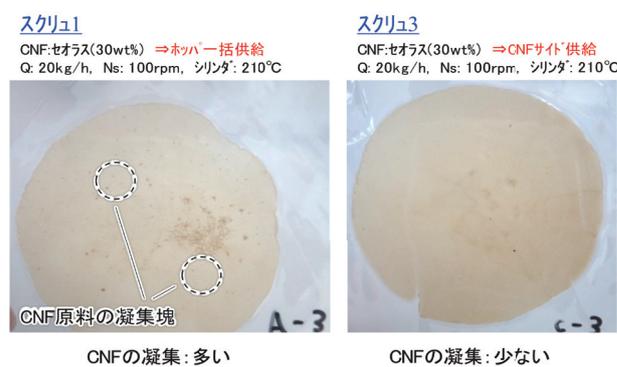


図9 CNF凝集の形成状態

4.3 CNF原料の供給位置の最適化検討

図9の結果から、ホッパー一括供給のプロセスよりも、CNFサイド供給のプロセスが本原料の混練に適していることが確認されたが、両者のスクリュ形状が異なるため、添加位置の影響のみによる結果なのか判断できない。そこで、バッチ式混練装置[ラボプラストミル 4M160：(株)東洋精機製作所製]を用いた詳細評価により、二軸押出機プロセスにおける最適なCNF添加位置を検討した。

バッチ式混練装置を用いた試行条件を表5に、その結果を図10に示す。図10の結果から、ドライ系CNF原料のセオラスを用いたコンパウンドにおいては、樹脂原料の溶融後にCNFを供給することで、最も引張強度の高いCNF複合材料を得られることが確認された。これは、二軸押出機を用いて得られた図9の結果において、CNFをサイド供給した方が凝集を抑えられたことと一致する傾向であり、樹脂の可塑化後にCNFを添加することで、CNFの凝集塊の形成を抑制し、より良い状態でCNFを分散・分配できた結果と考えられる。ただし、これらの結果はエンブラ系樹脂原料とドライ系CNFセオラスを用いて得られた結果であり、原料の違いにより全く異なる結果となる可能性は十分考えられるため、原料やプロセス毎にCNF原料の供給位置の最適化検討が必要である。

表5 バッチ式混練装置の試行条件

混練条件	混練手順
①樹脂単体	樹脂単体を混練
②樹脂/CNFを同時供給	樹脂とCNFを同時投入し混練
③CNF先供給	CNF単体で混練後、樹脂を投入し混練
④CNF後供給	樹脂単体で混練後、CNFを投入し混練

※共通条件:シリンダ設定温度:200℃

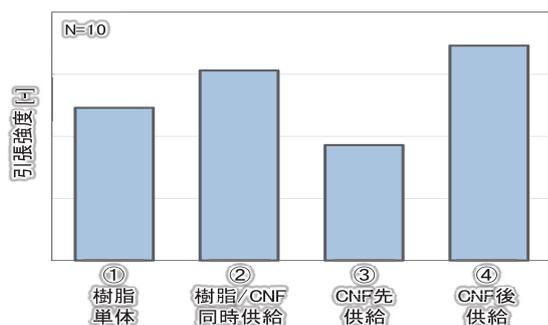


図10 バッチ式混練装置の試行結果

5. 結 言

二軸スクリュ押出機 TEX シリーズの新しい適用分野の開拓を目指して、今後、高い市場成長が期待される CNF 原料と樹脂の複合化プロセスの技術開発に着手した。本報で紹介したように、二軸押出機のスクリュ・シリンダ構成や周辺装置との組合せにより、現在においても、様々な CNF 原料や複合化プロセスに対応可能である。しかし、CNF は木材由来ゆえに他の無機フィラーに比べて熱劣化し易いため、プラスチックへの複合化の難度が高い。また、現状では CNF 原料自体が開発途上で適用分野の探索が盛んに行われている点や、ナノ材料であることなども鑑みると、今後、プラスチックへの CNF の複合化に求められる要求値は更に高度化することが予想される。この期待に応えるためにも、二軸押出機を用いた CNF コンパウンドに関する技術開発を継続的に行い、CNF コンパウンドの優れた製造設備や研究設備として、弊社二軸押出機をご愛顧頂けるよう取り組んでいく所存である。

参 考 文 献

- (1) 山澤 隆行、木村 嘉隆、柿崎 淳、兼山 政輝、福島 武、藤原 幸雄、鎰谷 敏夫、井上 茂樹：“樹脂機械の技術の変遷と将来展望”，日本製鋼所技報，66号，(2015)，pp.6-12
- (2) 矢野 浩之：“<総説>セルロースナノファイバー”，pp.1-7，生存圏研究，第14号，(2018)
- (3) 加茂 徹：“プラスチックのマテリアルリサイクルに関する最新技術動向”，pp.32-37，プラスチックスエージ，vol.63，(2017) No.12
- (4) 三宅 仁：“バイオ複合プラスチック”，pp.50-54，プラスチックスエージ，vol.64，(2018)，No.12
- (5) 木村 嘉隆、佐賀 大吾、東定 誠、藤田 康文、村中 航平：“二軸スクリュ押出機 TEX における新分野対応”，日本製鋼所技報 67号 (2016)，pp.52-61
- (6) 仙波 健、伊藤 彰浩、上坂 貴宏、北川 和男、佐藤 明弘、田熊 邦郎、俵 正崇、矢野 浩之：“セルロースナノファイバーバイオコンポジットの特性”，pp.1-5，京都市産業技術研究所 研究報告 (2014) No.4
- (7) 伊藤 彰浩、仙波 健、田熊 邦郎、俵 正崇、西岡 聡史、大嶋 正裕、矢野 浩之：“変性セルロースナノファイバー強化ナイロン樹脂の射出発泡成形”，pp.1-6，京都市産業技術研究所 研究報告 (2016) No.6
- (8) 石橋 正通：“ニーディングディスク部”，特許 3746996，(2003)
- (9) 重石 高志、富山 秀樹、名嘉山 祥也、梶原 稔尚：“二軸スクリュ押出機における特殊混練スクリュ“TKD”の混練特性Ⅱ”，日本製鋼所技報，62号，(2011)，pp.1-6
- (10) 野口 雄太、中 明弘、名嘉山 祥也、梶原 稔尚、木村 公一、竹内 貴季、富山 秀樹：“二軸スクリュ押出機の混練エレメントの実験的評価法の開発”，第22回プラスチック成形加工学会秋季大会要旨集，(2014)，pp.247-248