

変性セルロースナノファイバー配合樹脂「STARCEL[®]」の 発泡材料への応用

Application of modified cellulose nanofibers/resin composites
("STARCEL[®]") to foamed material

星光PMC株式会社
技術本部 関口 尊文
山田 修平
黒木 大輔
佐藤 明弘

1. はじめに

近年、地球温暖化問題を背景に循環型資源である植物バイオマスの利用技術が盛んに研究されている。特にセルロースナノファイバー(CNF)は、高強度、高弾性率、低線熱膨張係数、ナノメートルオーダー幅の微細な繊維形状による大きいアスペクト比、大きい比表面積などの特徴を有することから、樹脂の補強材、増粘剤、ガスバリアフィルム(包装材料用)、透明シート(光学材料用)、乳化剤、CNF 成形物など、様々な用途での活用に向けた研究が行われている。

当社は、大きな市場があると期待される樹脂やゴムの補強材として CNF を適用する検討に注力し、変性 CNF を配合した熱可塑性樹脂「STARCEL[®]」を開発した。変性 CNF を配合することにより、樹脂の補強のみならず、耐熱性(高温での変形しにくさ)の向上、発泡適性の向上、変形時のエネルギー損失の低減などの特長が得られることを見出している。これらの特長から、自動車や家電、建材など、さまざまな樹脂材料(成形体、発泡体、フィルム等)やゴム材料への応用が期待される。

本稿では、変性 CNF 配合樹脂 STARCEL[®]の製造法、特徴、および特に発泡材料に適用した場合の特徴について紹介する。

2. 開発経緯

当社変性 CNF 樹脂複合材料 STARCEL[®]の開発経緯を述べる。当社は 2006 年から CNF の開発に着手、2007 年から京都大学 矢野浩之教授を中心とする NEDO プロジェクトに参画し、変性 CNF 樹脂複合材料の開発を本格化させた。2013 年度からはそれまでの NEDO プロジェクトの成果を応用した独自開発も並行して始め、経済産業省イノベーション拠点立地推進事業の補助を受けて当社 竜ヶ崎工場(茨城県)に変性 CNF 樹脂複合材料を製造する実証設備(パイロットプラント)を整備しサンプル配布件数を増やすことで用途探索を加速させた。更に設備増強工事を経て、2018 年 1 月より商業生産を開始した。生産能力は変性セルロースで年間 70t、CNF 複合材料で年間 200t とした。そして同年 6 月には、株式会社アシックスのランニングシューズの部材(ミッドソール部分のスポンジ材)原料の一部にご採用頂き、これまでに累計で約 700 万足が製造されている。

3. 製造法

変性 CNF 配合樹脂 STARCEL[®]の製造フローを示す(図 1)。木材パルプなどの植物繊維を疎水変性した後、樹脂との熔融混練において解繊、ナノ分散を同時に達成している。現在提案されている CNF の多くは親水性であり、親和性の高い水中で解繊、分散さ



図 1. 変性 CNF 配合樹脂 STARCEL® の製造フロー

れて得られるのに対し、当社の方法では親水性の植物繊維を予め疎水変性して樹脂との親和性を向上することで、樹脂中でのナノ解繊、および変性 CNF の均一な分散を達成している。

また、パルプを水系でナノ解繊した CNF を得てから疎水変性をするのではなく、疎水変性したパルプを樹脂との熔融混練時にナノ解繊する利点としては、工程の簡素化が挙げられる。一般に水系でナノ解繊した CNF を出発原料に用いると、CNF が水を多く含んでいるためその除去に多大なエネルギーコストがかかる点が課題となる。一方、疎水変性したパルプを直接樹脂と混練する方法は工程がシンプルであり、CNF と樹脂との複合化工程のコストダウンが期待できる手法である。変性 CNF を配合する樹脂としては、セルロースの耐熱性を考慮し PE(ポリエチレン)、PP(ポリプロピレン)など、200℃以下で熔融する熱可塑

性樹脂を主に選択している。

4. 変性 CNF 配合樹脂の特徴

変性 CNF 配合樹脂から樹脂成分を溶出除去した残渣を SEM 観察した(図 2)。その結果、変性 CNF の繊維径は 100~500nm 程度であった。

変性 CNF を配合したときの特徴として、

- (1) 熔融粘度の上昇
- (2) 樹脂成形体の強化
- (3) 結晶配向性の促進

の3つが挙げられる。

4-1. 熔融粘度の上昇

変性 CNF を配合すると樹脂粘度は上昇する傾向にある。動的粘弾性を測定した結果を示す(図 3)。

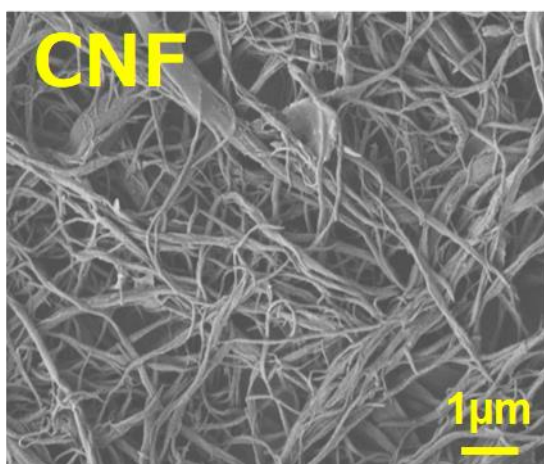


図 2. 変性 CNF 配合樹脂中の CNF の SEM 画像

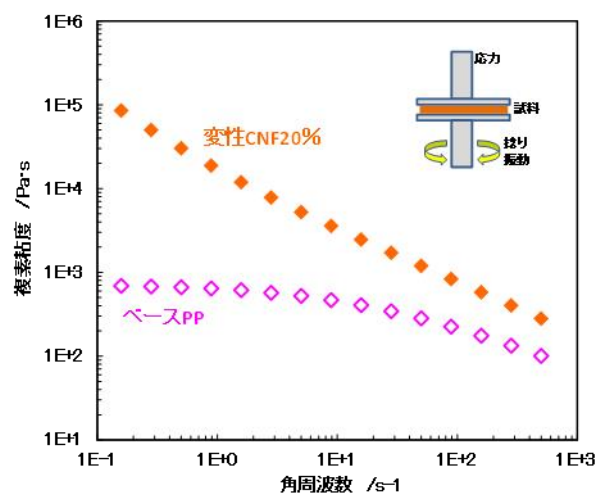


図 3. 変性 CNF 配合樹脂の動的粘弾性測定結果

いずれの角周波数においても変性 CNF 配合樹脂の方が高い複素粘度を示した。このとき、角周波数が大きくなるにつれてベース樹脂に近づく傾向も見られた。通常の射出成型においてノズルから吐出される際のせん断速度 ($1.0 \times 10^3 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$) においては、ベース樹脂と同様に流動することが推測される。流動場において CNF が流動方向に配向し整流作用が表れたためと考えている。

4-2. 樹脂成形体の強化

変性 CNF を配合した PP の射出成形体の強度物性を示す (表 1)。配合量の向上に伴い、曲げ弾性率、曲げ強さが向上、荷重たわみ温度が向上した。

表 1. 変性 CNF 配合樹脂の強度物性

変性セルロース	[%]	0	13	25
密度	[g/cm ³]	0.91	0.95	1.00
MFR	[g/10min]	44.7	27.8	12.0
曲げ弾性率	[MPa]	1950	2730	3530
曲げ強さ	[MPa]	56.4	62.6	67.7
シャルピー衝撃試験	[kJ/m ²]	1.9	1.3	1.2
荷重たわみ温度	[°C]	116	126	129

4-3. 結晶配向性の促進

変性 CNF を配合した HDPE (高密度ポリエチレン) の成形体を射出成形した場合、流動方向に PE の伸びきり鎖や CNF が配向し、その周りにラメラが形成さ

れたシシケバブ構造をとっていることが観察された¹⁾。また、変性 CNF を配合することで、PE が射出方向に配向していることがリターデーション量より確認された (図 4)²⁾。

5. 変性 CNF 配合樹脂 発泡体の特徴

変性 CNF の発泡体への寄与について、樹脂発泡体が形成されるまでの主な3工程 (1) 気泡核の発生、(2) 気泡壁の伸長と気泡の膨張、(3) 気泡壁の保形の観点から、特に変性 CNF 配合 PP を用いた窒素ガスを発泡剤とする物理発泡での詳細な検討例^{3), 4), 5)}をもとに述べる。物理発泡とは、樹脂に高圧下でガス (窒素、二酸化炭素、ブテンなど) を溶解させた後、圧力の解放と同時にガス相を発生させることで樹脂を膨張させて発泡体を得る方法である。

5-1. 気泡核の発生

変性 CNF は、PP 系では気泡核の発生数を増やす。PP の高速冷却過程において変性 CNF が配合されていると結晶化温度が高くなることが確認されている³⁾。窒素ガスを発泡剤とする物理発泡において、予め PP 中に均一に溶存していた窒素が PP の結晶化に伴い結晶周囲に押しやられ、窒素が結晶界面で過飽和となり起泡する。すなわち、間接的ではあるものの変性 CNF が発泡核剤として機能し得ることがわかる。

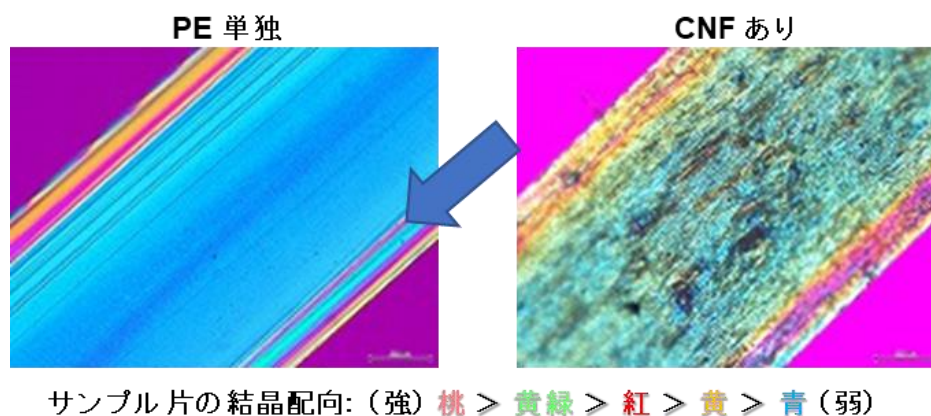


図 4. 変性 CNF の配合による樹脂の結晶配向性促進効果

5-2. 気泡壁の伸長と気泡の膨張

変性 CNF は気泡の膨張を抑制する効果がある。変性 CNF を配合すると上記 4-1 項で示したように樹脂の複素粘度が向上する³⁾。すなわち、気泡壁の伸長に抵抗する力が強くなるため、気泡の粗大化、破泡、合一を抑制する効果が期待される。

同時に、高い発泡倍率を求める場合には変性 CNF の配合は足枷となる可能性がある。その場合、発泡剤の増量などの工夫が必要になると予想される。一例ではあるが、変性 CNF を 5% 配合した PP を用いて窒素ガスを発泡剤とするコアバック物理発泡をしたところ、18 倍にも膨張させられている⁴⁾。

5-3. 気泡壁の保形

変性 CNF 複合樹脂は、上記 4-2 項で示したように樹脂の補強効果を有する。発泡体の壁においても同様に補強効果を発現し、破泡を抑制していると考えられる。また、発泡体自身の強度特性の向上にも寄与する。

また、上記 4-3 項で示したような樹脂の結晶構造や配向への影響が、発泡体においても確認されている^{4), 5)}。

変性 CNF を配合した PP を用いて、窒素ガスを発泡

剤とする物理発泡で発泡体を作製し、その気泡壁の断面を TEM 観察した結果を示す(図 5)。気泡壁内部にシシケバブ構造が確認された。

6. 発泡体の特性評価

変性 CNF を配合した L-LDPE を用いて加圧発泡法にて発泡体を作製し、引張特性を評価した。加圧発泡法とは、樹脂に発泡剤、発泡助剤、架橋剤を混合したコンパウンドを溶融した状態で金型に封入し、コンパウンドの膨張を抑えるよう金型を加圧しつつ保持、架橋反応と発泡剤の分解を十分に行わせた後、金型を急減圧することでコンパウンドを膨張させ発泡体を得る方法である。

発泡剤、発泡助剤、架橋剤の添加量を調整して発泡倍率(発泡体密度)の異なる発泡体を作製し、得られた発泡体から切り出した試験片を用いて引張試験を行った(図 6)。引張特性としては、伸度が 50% のときの引張応力を評価した。

同発泡体密度で比較した場合、変性 CNF を配合することで引張強度および引張弾性率が向上することが確認された。換言すると、ベース樹脂の引張特性を、変性 CNF 配合樹脂であればより軽量の発泡体で達成できる。

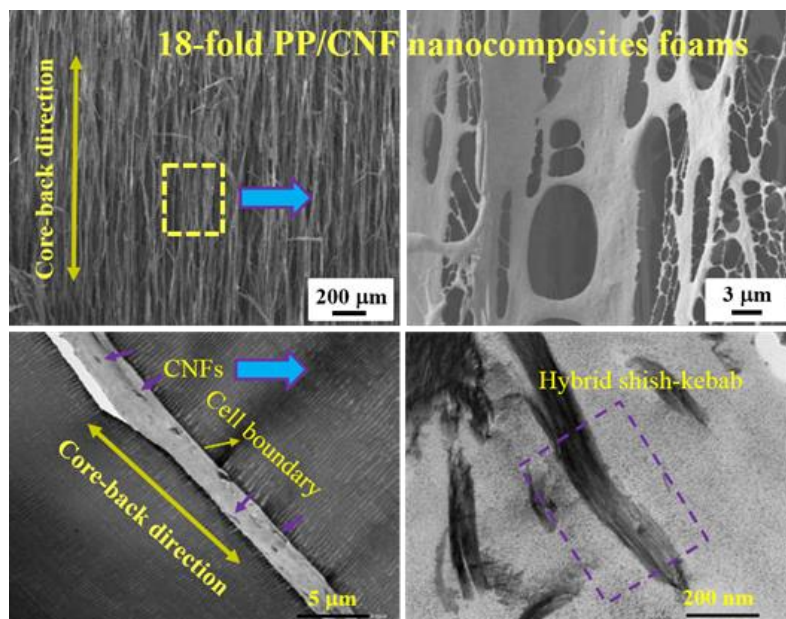


図 5. 変性 CNF 配合 PP 発泡体の TEM 画像

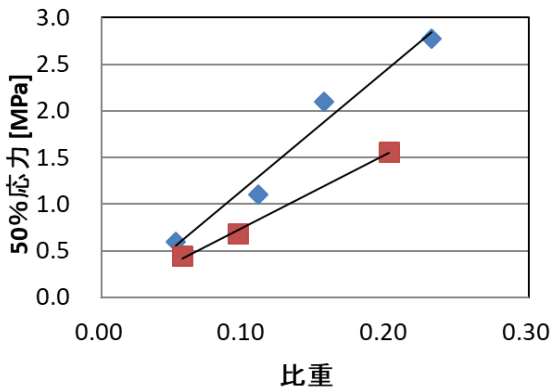


図 6. 変性 CNF 配合 L-LDPE 発泡体の引張強度

ここで得られた発泡体の断面を観察した結果、同じ密度であれば変性 CNF を配合した方が気泡径は小さかった(図 7)。上記 5-1~5-3 のいずれの効果によるものか明らかではないが、微細な気泡を多く有する構造にできたことが、引張特性向上の一因であると思われる。

次にクッション性の評価として、低荷重での圧縮永久ひずみを比較した(図 8)。この試験では、発泡体を 0.6MPa で 24 時間圧縮し、圧力を解放してから直後および 30 分後の戻り率を算出している。数値が大きいくほど復元率が高いことを示している。変性 CNF を 6% 配合した発泡体は、CNF 無配合のブランクに対して、優れた復元率を示している。高い復元率を示した要因を示す一例として、圧縮永久ひずみ試験後の気泡壁の状態を観察した結果を示す(図 9)。ブランクで

は気泡壁の破れが発生しているのに対して、変性 CNF 配合発泡体では気泡壁が補強されたことにより気泡の耐久性が向上し、結果として高弾性でかつ高耐久性を示す発泡体が得られたものと考えている。

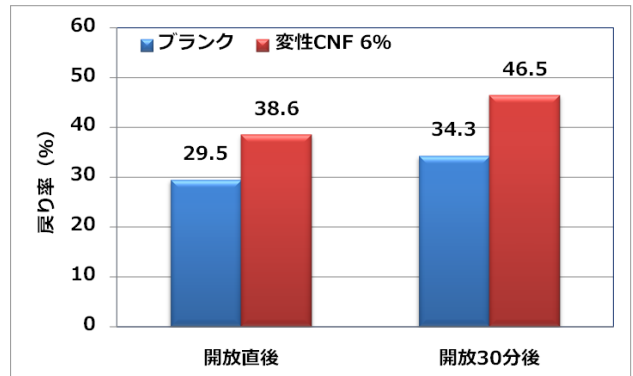
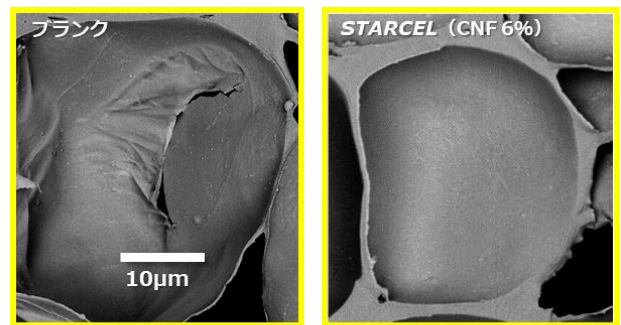
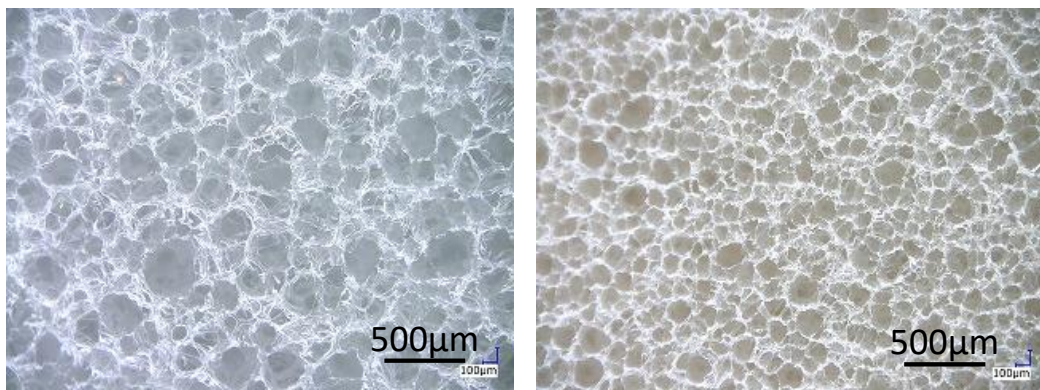


図 8. 変性 CNF 配合 L-LDPE 発泡体の圧縮永久ひずみ評価結果



気泡壁の破れを確認 気泡壁の破れなし

図 9. 変性 CNF 配合 L-LDPE 発泡体の圧縮永久ひずみ試験後の気泡壁 SEM 画像



L-LDPE 比重 0.096

変性 CNF 配合 L-LDPE 比重 0.110

図 7. 変性 CNF 配合 L-LDPE 発泡体の断面図

7. まとめ

変性 CNF 配合樹脂を発泡材料に利用すること検討した結果、3つの効果(気泡核の生成、気泡の膨張抑制、気泡壁の補強)が生じることが示唆された。

実際に変性 CNF 配合樹脂で発泡体を作製した結果は、これらの効果が複雑にからみあった結果ではあるが、ベース樹脂での発泡体に比べて確かに気泡径は小さく、軽量、高強度な発泡体が得られた。すなわち、変性 CNF 配合樹脂は発泡用添加剤として有用と考えられる。

<参考文献>

1) A. Sato, H. Sano, H. Yano et al. : *Polymer Preprints, Japan*, **61**(2), 5411 (2012).

2) 黒木大輔 : 日本画像学会誌, **55**(3), 97 (2016).

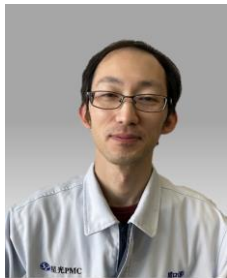
3) L. Wang, S. Ishihara, Y. Hikima, M. Ohshima, H. Yano et al.: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **98**(1), 166 (2017).

4) L. Wang, S. Ishihara, Y. Hikima, M. Ohshima, H. Yano et al.: *ACS Applied Materials and Interfaces*, **9**(11), 9250 (2017).

5) L. Wang, Y. Hikima, M. Ohshima, H. Yano et al.: *RSC ADVANCES*, **8**(28), 15405 (2018).

本稿で言及した内容の一部は、平成 21-24 年度 NEDO グリーンサステナブルケミカルプロセス(GSC)基盤技術開発事業の成果を含みます。また、平成 27 年度より継続中の JST 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発(ALCA)の成果を含みます。

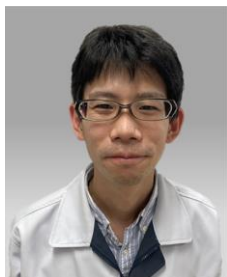
研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社
技術本部
CNF 事業推進部
主任 関口 尊文
(Takafumi Sekiguchi)



星光 PMC 株式会社
技術本部
CNF 事業推進部
課長 黒木 大輔
(Daisuke Kuroki)



星光 PMC 株式会社
技術本部
CNF 事業推進部
山田 修平
(Shuhei Yamada)



星光 PMC 株式会社
技術本部
CNF 事業推進部
部長代理 佐藤 明弘
(Akihiro Sato)