

セルロース配合樹脂「STARCEL[®]」の構造材料への応用

Application of cellulose resin composites (“STARCEL[®]”) to structural material

星光PMC株式会社
技術本部 寺尾 雄也
吉村 知章
黒木 大輔

1. はじめに

近年、持続可能な社会構築に向けた取り組みに関心が集まり、また世界中で活発化している。中でもプラスチック材料分野においては、化石資源の枯渇による原料不足、廃プラスチックや海洋プラスチック等による環境汚染が世界的課題となっており、日本でも2019年に策定されたプラスチック資源循環戦略において、バイオマス素材の有効活用やリサイクルの推進が唱えられている。

セルロース繊維は、植物木材などのバイオマスで非可食な資源を原料としていることに加え、再生可能であることからカーボンニュートラルを可能とする。セルロース繊維をナノレベルまで解した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、様々な用途での活用に向けた研究が行われている。当社においてはセルロース繊維表面を疎水変性することで、通常は困難なPPやPE等の汎用熱可塑性樹脂へのCNF分散を可能とし、樹脂の補強、発泡体・ゴムへの適用¹⁾を中心に開発を進めている。

中でも構造材料と呼ばれる自動車の内装・外装、家電製品の筐体、建築材料などは大きな市場であり、CNFの配合により樹脂の強度向上・軽量化が可能となれば、これらの分野で用いられている数多くの金属材料や樹脂材料をCNF配合樹脂に置き換えること

が期待できる。

一方、CNF配合による樹脂の耐衝撃性能の低下や、コストの問題から本格的な普及には至っておらず、当社においてもこれら課題の解決へ向けて取り組んでいる。本稿では構造材料向けセルロース配合樹脂として、CNF配合樹脂STARCEL[®] NCシリーズ、耐衝撃性を改善したセルロースマイクロファイバー配合樹脂STARCEL[®] HCシリーズの特徴、および低コスト化へ向けた取り組みについて紹介する。

2. STARCEL[®]の製造法

一般的にCNFはセルロース繊維を水に懸濁させそのまま機械処理するか、化学的な前処理によりイオン性を付与した後、機械処理を施すことで繊維を細く解す(水中で解繊すること)で生産されている^{2), 3)}。一方当社では、疎水化したセルロース繊維と熱可塑性樹脂を熔融混練することで、樹脂中でナノ解繊・ナノ分散させるパルプ直接混練法⁴⁾「京都プロセス」を用いてCNFを製造している(図1)。京都プロセスでは、熔融混練の過程で幅数十 μm のセルロース繊維が外側からほぐれていき、幅数十から数百 nm のCNFになる。この為本製造方法において、CNFはポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)といった熱可塑性樹脂中に分散された状態で得られる。京都プロセスは水中で解繊したCNFを使用する方法と比べ、水の除去によるエネルギーロスが小さく効率の良いCNF配合樹脂の製造方法といえる。また、当社の特徴で

あるセルロースの疎水化技術により、PE や PP といった熱可塑性樹脂、ゴムといった種々の疎水性樹脂に

対して、本来親水性のセルロースを凝集させることなく分散可能となり、高い補強効果が得られている。

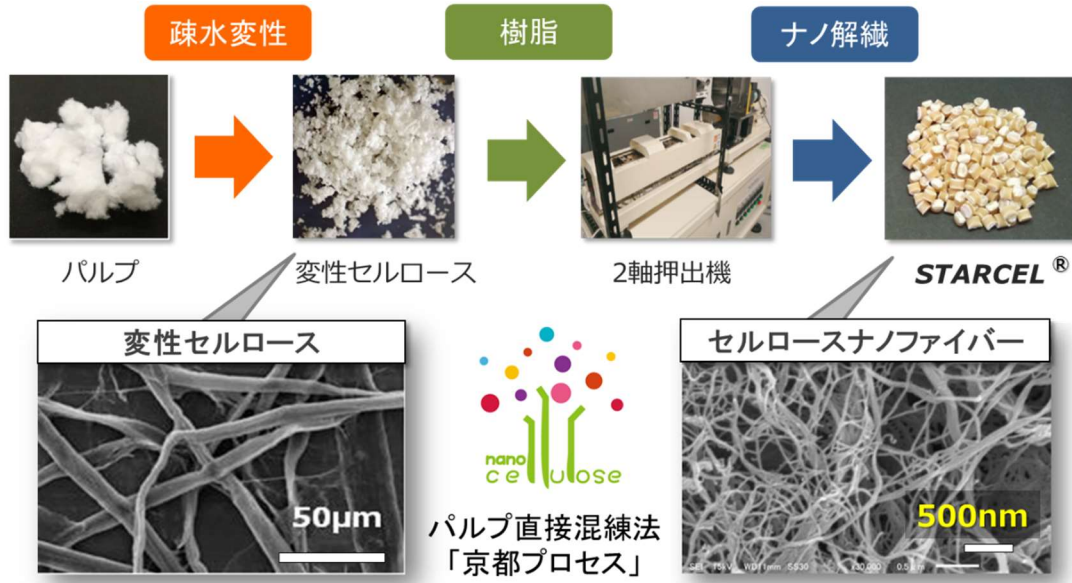


図 1. STARCEL® の製造プロセス(京都プロセス)

3. 構造材料向け STARCEL® の特徴

CNF は軽量、高強度、高弾性、低線熱膨張といった種々の優れた特性を持っており、樹脂との複合化によりバイオマス度向上といった環境面の特徴だけでなく、様々なユニークな特徴が得られることがわかってきている。ここでは(1)強度向上による軽量化、(2)リサイクル性、(3)成形収縮抑制について紹介する。

3-1. 強度向上による軽量化

図2に構造材料用途向け CNF 配合 PP (NC シリーズ)の射出成形体の強度物性を示す。CNF 配合量の増加に伴い、曲げ弾性率、曲げ強さが向上した。CNF は一般的な補強繊維の中でも低比重であるため、強度向上による樹脂の薄肉化により軽量化が可能であることが示された。

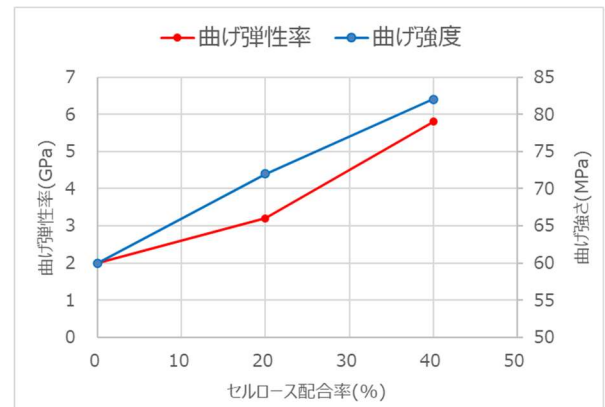


図 2. STARCEL® NC シリーズの曲げ弾性率と曲げ強さ

3-2. リサイクル性

NC シリーズと、ガラス繊維(GF)を 20%配合した PP の成形を繰り返すことで、物性がどのように変化するか(リサイクル性)を図3に示した。GF 配合 PP はリサイクル数を増やすとともに GF の切断が起こるため、強度、弾性率が低下し、4 回リサイクルすると強度が 3 割も低下する。一方、CNF 配合 PP はリサイクルを繰り返しても物性低下が 1 割未満に抑制されることが明らかとなった。これは、射出成形時に発生するランナー、スプール、或いは切削加工時に発生する端材などの工程内リサイクルや、製品を回収

し再利用するマテリアルリサイクルが可能であることを示している。更に、CNF 配合 PP は焼却処分する際に熱エネルギーとして回収するサーマルリサイクルも可能との利点がある。

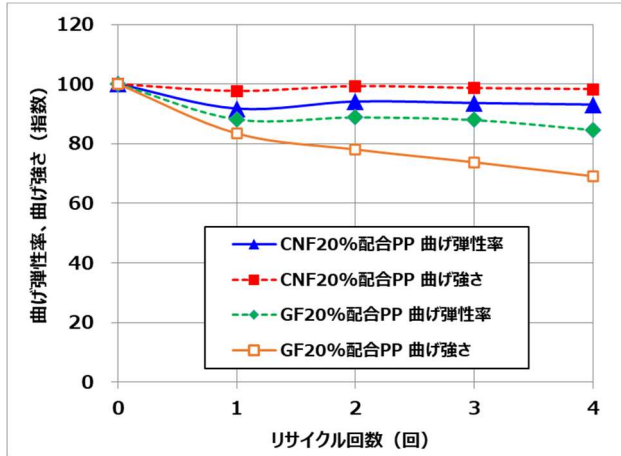


図3. リサイクル回数と曲げ物性
(リサイクル前を100とした指数)

3-3. 成形収縮抑制

熱可塑性樹脂は熱をかけて溶融した樹脂を再び冷却固化することで成形される。固化する際には体積が減少するが、減少した比率は収縮率と呼ばれる。特にPPやPEなどの結晶性樹脂は収縮率が大きく、狙った寸法とは異なった成形体を得られるため、一般的に射出成形では収縮率を考慮し金型寸法を設計するといった対応をとる。

一方、近年家庭用にも普及が進んでいるFDM方式(熱溶解積層方式)の3Dプリンターでは、樹脂の収縮により反りが発生し設計通りの造形物が得られないことが大きな問題となる。そこでCNFの配合により樹脂を補強し収縮を抑制することで、FDM方式3Dプリンターによる造形性向上を図った。FDM方式3Dプリンターにおいて一般的に使用されるポリ乳酸(PLA)にCNFを配合した成形体の収縮率を図4に示す。元々収縮率の低いPLAであるが、CNF配合量を増やすにつれさらに収縮率を低減させることができ、より高精度な造形を可能とすることが示唆された。図5にホッティーポリマー(株)様にて実際に3Dプリンターで造形したCNF配合PLAの造形見本を示す。反

りが無く木質感のある外観の造形物が得られている。

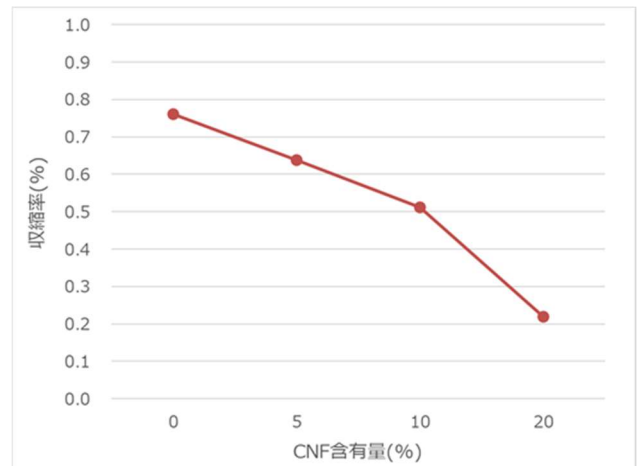


図4. CNF配合PLAの収縮率

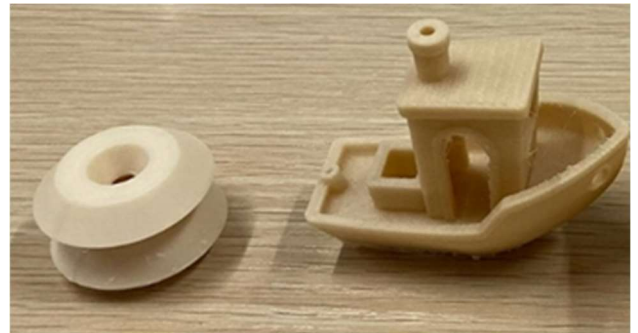


図5. CNF配合PLAの3Dプリンター造形物
(ホッティーポリマー(株)様ご提供)

4. 高耐熱・高耐衝撃グレード STARCEL® HC シリーズ

現行品 NC シリーズはセルロース配合量を増やすにつれ弾性率、強度、耐熱性(荷重たわみ温度:HDT)が向上することから、剛性や耐熱性の必要な用途においてお客様でご評価頂いている。一方で衝撃強度が低下する欠点があることや、成形時の着色により意匠が制限されてしまうことから、衝撃強度向上やさらなる淡色化の要望が多い。

そこで、曲げ引張物性は若干劣るものの、衝撃強度やHDT、成形時の着色を大幅に改善したHCシリーズを開発した。HCシリーズは非木材パルプを原料とし、セルロース繊維の疎水化方法を見直すと共に、セルロース繊維の解繊の程度を調整することで耐熱

性と耐衝撃性の向上に成功した。表1及び図6に現
行品 NC シリーズ及び開発品 HC シリーズを射出成

形して得られた試験片の曲げ引張物性、衝撃物性、
HDT の評価結果を一例として示す。

表 1. 構造材料用STARCEL®の物性比較

測定方法	単位	PP		NCシリーズ		HCシリーズ		
		0	20	40	20	40		
セルロース配合率	%	0	20	40	20	40		
比重	JIS K7112	0.91	1.00	1.12	0.99	1.11		
MFR	JIS K7210 230℃	2.16kgf	g/10min	45	12	-	14	-
		10kgf	g/10min	-	-	25	-	16
曲げ弾性率	JIS K7171	MPa	2.0	3.2	5.8	2.9	5.0	
曲げ強さ		MPa	60	72	82	70	94	
引張弾性率	JIS K7161	MPa	1.9	2.8	4.5	2.6	4.0	
引張強さ		MPa	39	44	52	45	63	
Izod衝撃強度	JIS K7110	ノッチ付き	kJ/m ²	2	2	2	4	4
		ノッチ無し	kJ/m ²	31	22	15	31	32
荷重たわみ温度	JIS K7191-1	0.45MPa	℃	117	127	136	137	149

(表中の数値は代表値)

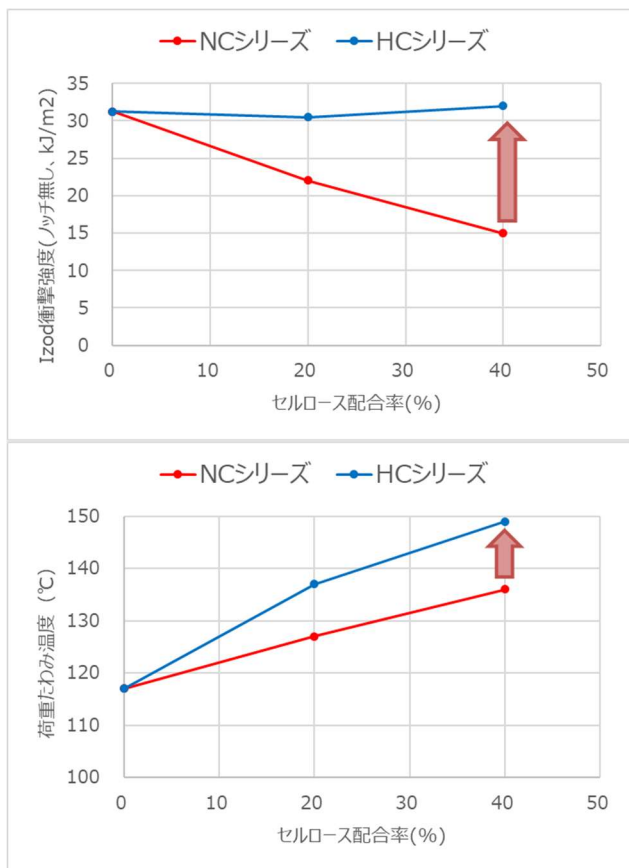


図 6. 構造材料用STARCEL®の衝撃強度と荷重
たわみ温度

HC シリーズのセルロース繊維を撮影した走査電子
顕微鏡 (SEM) 写真を図7に示す。マイクロサイズの
繊維表面にナノサイズの繊維が存在していることが
わかる。表面の微細化した繊維が CNF の性能を発
揮するとともにマイクロサイズの繊維が耐衝撃性に
寄与していると考えられる。また図8に NC シリーズ
及び HC シリーズのセルロース配合率 40%のペレッ
ト外観を示す。HC シリーズは NC シリーズと比べ着
色が抑えられており、意匠性改善も可能である。図9
は HC シリーズと NC シリーズに使用している変性セ
ルロースの TGA(熱重量分析)結果である。HCシリー
ズに使用している変性セルロースは熱による重量減
少が抑えられており、混練時のセルロースの分解を
抑制することで分解物(ヒドロキシメチルフルフラール、
レボグルコサン、タール等)による着色を抑えることが
できていると考えられる。HCシリーズは 10 月の提供
開始を目指している。

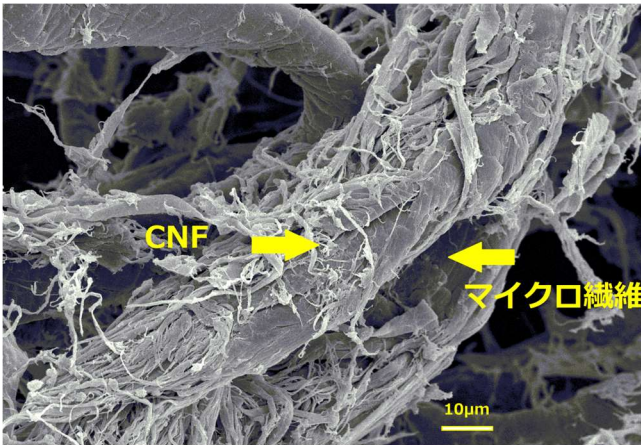


図 7. HCシリーズのセルロース繊維のSEM画像



図 8. NC シリーズ及び HC シリーズの外観(セルロース分 40%)

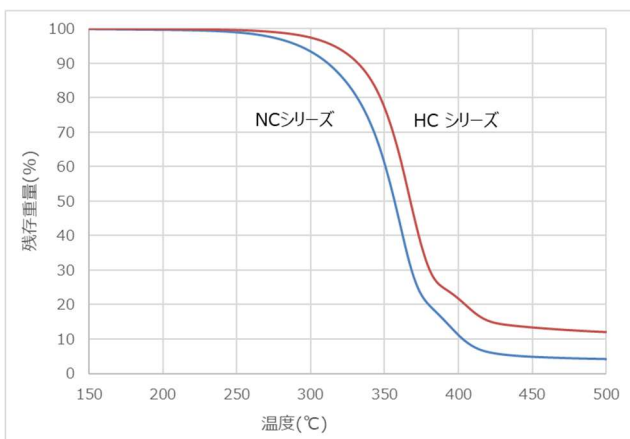


図 9. NCシリーズ及びHCシリーズに使用している変性セルロースのTGA曲線

5. 高生産性プロセス確立に向けた取り組み

CNF は前述の様な優れた特性を持つことから、食品、化粧品、レジャー・スポーツ用品などの分野で実用化が進んでいる。その一方で、市場ニーズの高い構造材料用途では実用化が殆ど進んでいない。この構造材料分野で CNF を本格的に普及させるためには、前項のような材料としての特性に加え、更に生産コストを下げる必要がある。そこで当社では 2020 年より国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業にて CNF 配合樹脂の物性改善と製造コストの削減を目指して CNF 配合樹脂の製造プロセス開発を行っている。より具体的には CNF 配合樹脂、及びその中間体である変性セルロースの製造プロセスの改良検討を行っている。CNF 配合樹脂の製造は2項で述べた京都プロセスを採用しており、同プロセスでは熔融混練時にセルロースのナノ解繊を行う。この為、生産性を上げるために吐出量を増やすと2軸混練機中の原料滞留時間が短くなりセルロースの解繊性が低下し、それに伴い複合材料の物性が低下する。そこで、2軸混練機の混練条件を見直すなどの改良を行った。図10に高吐出条件で得られた混練物を熱プレスしたフィルムの写真を示す。従来プロセスで得られた材料にはセルロースの未解繊物(写真中の白点)が散見されるが、改良プロセスで得られた材料にはセルロースの未解繊物が見えず、解繊性が向上していることがわかる。また、図11に生産速度と曲げ弾性率の関係を示す。改良プロセスでは滞留時間が短くなっても良好な分散性を確保できるため、物性を維持しながら生産性を従来の3倍以上に上げられる見通しが立った。加えて、混練時の良品比率が向上したことから製品の歩留り向上の目途も得ることが出来た。得られた混練物については基礎物性の評価に加え、自動車部材としての実用物性評価も行っている。引き続き高生産性を維持しながら物性の更なる改善を図り開発を進めていきたい。

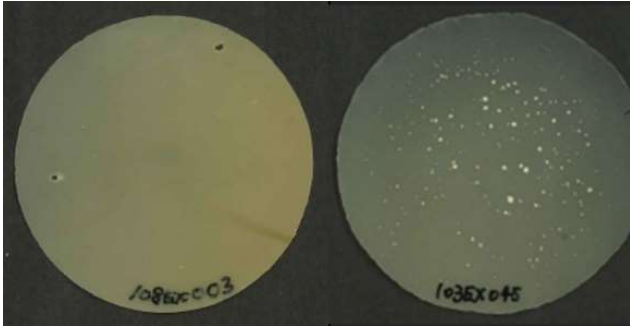


図 10. 混練物のプレスフィルム(高吐出条件、
左:改良プロセス、右;従来プロセス)

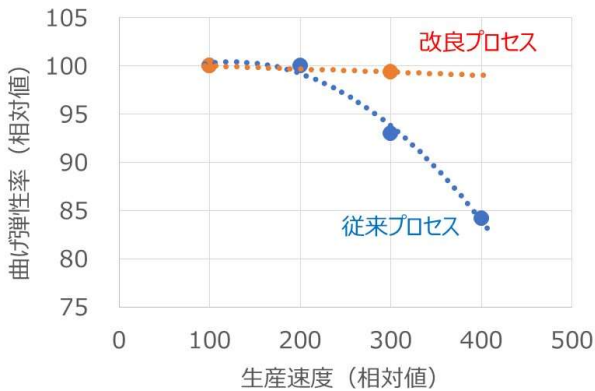


図 11. CNF 複合材料の生産速度と曲げ物性の関係
(NEDO プロジェクト成果)

6. まとめ

構造材料向け CNF 配合樹脂として、耐衝撃性、耐熱性を向上させた HC シリーズを開発した。またプロセスの改善により大幅なコストダウンの見通しも立ってきている。CNF は非常に可能性を秘めた素材であるものの、未だそのポテンシャル全てを発揮させることができているとは言い難い。また工業材料として広く普及するためにはコストの問題が非常に大きい。お客様、関係各所との協業により開発を加速させ、CNF 普及により環境、社会の持続可能性の向上に貢献すべく引き続き課題解決に向けて取り組んでいきたい。

<参考文献>

- 1) 宮森良, 紙パルプ技術タイムズ, 6, 19-22 (2023).
- 2) 磯貝明, 紙パルプ技術タイムズ, 6, 9-19 (2021).
- 3) 遠藤貴士, 紙パルプ技術タイムズ, 6, 21-25 (2021).
- 4) Y. Igarashi, A. Sato, H. Okumura, F. Nakatsubo, H. Yano, Chemical Engineering Journal, 354, 563-568 (2018).

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
寺尾 雄也
(Yuya Terao)



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
主任 吉村 知章
(Tomoaki Yoshimura)