セルロースナノファイバー強化ポリプロピレンの発泡成形

材料技術グループ 有機系材料チーム 伊藤 彰浩, 仙波 健

企画情報室 北川 和男

京都大学生存圈研究所 矢野 浩之, 奥村 博昭

要 旨

セルロースナノファイバー(CNF)強化ポリプロピレン(PP)の発泡成形について、材料の組成及び発泡条件が発泡体の気泡構造、機械的特性及び熱的特性に及ぼす影響について検討を行った。CNF強化PPは、二軸押出機を用いて湿潤パルプを粉末PPと混合すると同時に解繊することで作製した。発泡成形は、物理的(蒸発型)発泡剤として超臨界 CO_2 を用いた減圧発泡法により行った。比較的低温での発泡において、CNF強化PP発泡体はPP発泡体に比べて顕著な気泡径の増加が確認され、CNFは発泡核剤としての役割を果たすことが明らかになった。また、比較的高温での発泡においてもCNFを複合化したことによる増粘のため、気泡径の減少、気泡数密度の増加をもたらすことが明らかになった。得られたCNF強化PP発泡体の特性は、PP未発泡体よりも低比重でありながら高い曲げ弾性率、曲げ強度、衝撃エネルギー、熱変形温度(荷重たわみ温度)を示すことが明らかになった。これらの特性により、PPを使用した部材の性能を維持したまま軽量化を図ることが可能となる。CNFとの複合化は、PPの発泡性及び得られるPP発泡体の物理特性を改善させる有効な方法であることが示された。

1. はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は全ての植物細 胞壁の骨格成分で、植物繊維をナノサイズまで細かく ほぐすことで得られる。例えば、樹木細胞壁は鉄筋コ ンクリートと類似した構造をしており、約50%のリグ ニンやヘミセルロースの中に約50%の割合でCNFの東 が埋め込まれている。CNFは幅4~20nm,長さ 5μ m以 上の高アスペクト比を持つミクロフィブリルのことで, その特徴はセルロースの結晶構造に由来し鋼鉄の1/5 の密度で5倍以上の強度,250m²/g以上の大きな比表面 積, ガラスの1/50の低い線熱膨張率という優れた性質 を有する。また、植物由来であるため資源が豊富なこ ともあり、プラスチックの補強繊維をはじめ、様々な 用途開発が期待されている。さらにCNFは木材をはじ め、竹、稲わら、ポテトパルプ、バガス、水草、海藻 等の搾りかすからも得ることが出来ることから、未利 用資源の有効活用の可能性も秘めている1)。

CNFを植物から取り出す方法は、これまでに多数の報告がされている。例えば、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカル)と呼ばれる酸化触媒を用いることでセルロース表面の1級水酸基を全てカルボキシル基へと酸化させ、簡単な分散処理を加えることにより幅約4nmのCNFを得る方法2や、グライ

ンダー,混練機,ビーズミルなどの装置を用いて機械的に解繊する方法¹⁾,高圧ホモジナイザーを用いた方法,水に懸濁したセルロース繊維を相対するチャンバーに同時に分離し,両方から一点に向かって噴射衝突させる水中カウンターコリジョン法³⁾等が挙げられる

CNFは一般に水系で調製されるが、一旦乾燥させるとセルロース分子が有する水酸基同士の水素結合により強固に凝集する性質がある。そのため、疎水性を有するプラスチックとの複合化には高度な技術が必要になるが、これまでに材料面、装置面での多くの検討が行われ、ポリプロピレン(PP)やポリエチレン(PE)等の熱可塑性樹脂に対してCNFを分散させることで機械的特性、熱的特性が向上するといった有用性が示されてきている1.4。

PPは最も多く生産・消費されている汎用プラスチックの一つでありその発泡体も自動車用途から食品容器に至るまで幅広く用いられている。プラスチック発泡体は、一般に軽量性、断熱性、絶縁性、吸音性、衝撃吸収性等に優れるが、弾性率や強度といった機械的特性や熱変形温度等の熱的特性は未発泡のプラスチックよりも劣っている。近年、プラスチック発泡体の気泡径を小さくすることで機械的特性が改善されるとの報

告がある^{5,6)}。しかし、PPは融点を超えると大幅に粘度が低下する性質があるため、発泡成形において気泡径の制御が難しい。工業的には、架橋剤の添加や電子線照射により、分子に分岐構造を持たせることで溶融張力を増加させているが、熱に不溶となりリサイクルが出来なくなるなどの問題がある。

そこで、本研究ではCNFを複合化することでPP発泡体の気泡の微細化、物理的特性の向上を目指し、物理的(蒸発型)発泡剤として超臨界CO₂を用いた減圧発泡法により得られるCNF強化PP発泡体の気泡構造、機械的、特性、熱的特性に及ぼす材料組成、発泡条件の影響を明らかにすることを目的とした^{4,7)}。

2. 実験方法

2.1 実験材料

PP単体はペレットを長さ80mm,幅10mm,厚さ4mmの短冊状に射出成形し作製した(以下PP100%と称す)。

CNF強化PP複合体は含水パルプ及びPP粉末を所定の比率で混合したものを二軸押出機より混練することで、せん断によるパルプの解繊及びPP中へのパルプの分散、混合を行い、ナノサイズのセルロースミクロフィブリルを含む複合材料を得た。得られたCNF強化PP複合体を長さ80mm、幅10mm、厚さ4mmの短冊状に射出成形し実験材料に供した(以下CNF含有率10,20,30,50%のものをそれぞれCNF10%、CNF20%、CNF30%、CNF50%と称す) 10 。

2.2 動的粘弾性測定

2.1で作製したPP, CNF10%, CNF20%, CNF30%を 熱プレス機 ((株) 神藤金属工業所製NF-50) により180 $\mathbb C$ で厚さ1mmに圧縮成形した後,動的粘弾性測定装置 (Rheometric Scientific社製, ARES) でパラレルプレート (ϕ 25mm) を用いた構成により,測定温度170 $\mathbb C$, ひずみ0.1%において周波数分散測定を行い貯蔵弾性 率 $\mathbb G$ "の周波数依存性を測定した。

2.3 発泡体の作製

発泡は物理発泡剤として超臨界CO₂を用いたバッチ式の減圧発泡法により行った。発泡実験手順を図1に示す。

1)射出成形体(長さ80mm,幅10mm,厚さ4mm)を 同一形状で厚みが異なるキャビティ(長さ80mm, 幅10mm,厚さ4,5,6mm)を有する金型の中に入 れ、金型ごとバッチ式オートクレーブ (耐圧硝子工業 (株)製)の中に載置した。

- 2) オートクレーブを密閉後,容器内を3回ほど CO_2 で加減圧することで CO_2 雰囲気にした後,所定温度 に加熱し CO_2 で10MPaに加圧した。
- 3)温度・圧力が所定値で安定してから5時間保持した。
- 4) オートクレーブの排気バルブを大気解放し約1秒間で常圧にした。
- 5) 金型を冷却後発泡した試験片を取り出した。

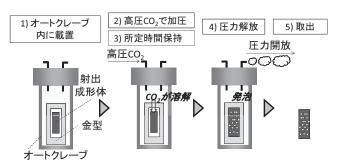


図 1 発泡実験手順

2.4 断面観察

未発泡体及び発泡体の断面をAu/Pd蒸着した上で, 走査型電子顕微鏡 (SEM,日本電子(株)製,JSM-5900LV)を用いて観察した。得られた画像を用いて, 気泡径と観察画面の面積と気泡の数から気泡数密度を 算出した。

2.5 発泡体の物性評価

2.5.1 発泡体の比重測定

発泡体の密度を電子精密分析天秤(ザルトリウス社製,MSE-224S-100-DU)及び比重/密度測定キット(同社製,YDK01)を用いて,JIS-K7112 5.1水中置換法(アルキメデス法)に基づいて23℃で測定した。測定した密度を23℃での水の密度0.9975g/cm³で除することにより発泡体の比重を算出した。

2.5.2 曲げ試験

万能試験機((株) 島津製作所製, オートグラフAG-5000E AG-Xリフレッシュ済)を用いて, 曲げ試験を行った。曲げ試験条件は上部支点R:5mm, 下部支点R:2mm, 下部支点間距離:64mm, 試験片寸法:

80mm×10mm×4~6mmt(発泡倍率による),試験速度: 10mm/minで試験を行い,試験結果から曲げ弾性率,曲げ強度を計算した。

2.5.3 荷重たわみ温度(HDT, 熱変形温度)試験

荷重たわみ温度(HDT)試験装置((株) 東洋精機製作所製)を用いて、JIS K-7191フラットワイズ法に基づいて荷重たわみ温度の測定を行った。試験条件は付加荷重: 0.45MPa,試験開始温度: 32°C,昇温速度: 120°C/h,試験片寸法: 80mm×10mm×4mmt(発泡体の場合は研磨処理で厚さ4mmにした)とし,たわみが0.34mmになる時の温度を荷重たわみ温度とした。

3. 実験結果

3.1 動的粘弾性

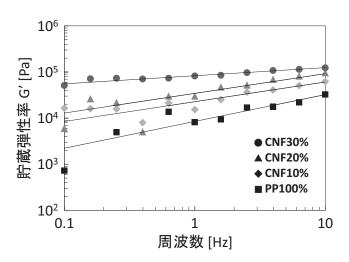


図2 貯蔵弾性率の周波数依存性 (測定温度:170℃,

ジオメトリ:25mmφパラレルプレート)

3.2 断面観察

PP100%, CNF10%の未発泡体及び発泡温度140 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C, 160 $^{\circ}$ C, 170 $^{\circ}$ Cで得られた発泡体の断面SEM画像を図3に示す。140 $^{\circ}$ Cでは、PP100%, CNF10%ともに数百nm $^{\circ}$ 1 $^{\mu}$ m程度の径を持つ気泡がごくまばらに観察された。150 $^{\circ}$ Cでは、PP100%で数百nm $^{\circ}$ 1 $^{\mu}$ m程度の

径を持つ気泡が確認されたのに対し、CNF10%では 1μ m未満の気泡が高い数密度で観察された。160 \mathbb{C} 、170 \mathbb{C} では、PP100%では数百 μ mの径を持つ比較的大きな気泡が確認されたのに対して、CNF10%では 100μ m以下程度の気泡が観察された。

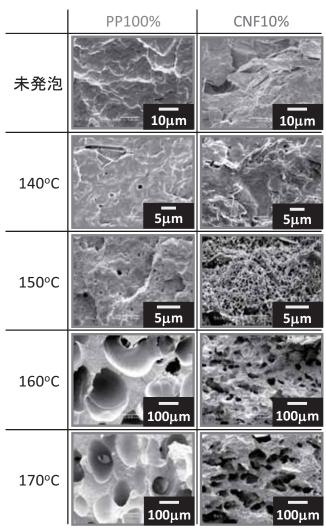


図3 発泡体断面SEM

3.3 気泡性状

発 泡 温 度160℃で 得 ら れ たPP100%, CNF10%, CNF20%, CNF50%の発泡体の気泡径及び気泡数密度を図 4 に示す。CNF含有率が高い程気泡径は小さく, 気泡数密度は高くなった。

3.4 発泡体の比重

PP100%, CNF10%, CNF20%, CNF50%の発泡温度 に対する比重を図5に示す。実験を行った範囲内では,

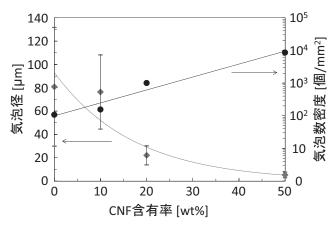


図4 CNF含有率に対する発泡体の気泡径, 気泡数 密度 (発泡温度:160℃)

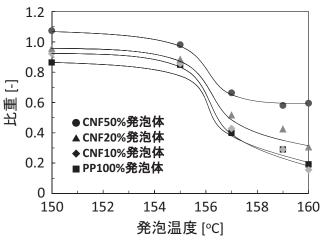


図5 発泡温度に対する発泡体比重

発泡温度が高くCNF含有率が低い程,発泡体の比重は 小さくなった。

3.5 機械的, 熱的特性

PP100%の未発泡体及びCNF30%の未発泡体, CNF30%の発泡体の比重に対する曲げ弾性率を図6に, 比重に対する曲げ強度を図7に, 比重に対する荷重たわみ温度を図8にそれぞれ示す。PPにCNFを30%複合化することで比重は0.9から1.05へと増加するものの, 弾性率, 強度はそれぞれ約1.8倍, 約1.4倍に増加し, 荷重たわみ温度は38℃増加した。それに対して発泡温度を変化させることで作製した比重の異なるCNF30%発泡体は, 比重が小さいほど低い曲げ弾性率, 曲げ強度, 荷重たわみ温度を示した。

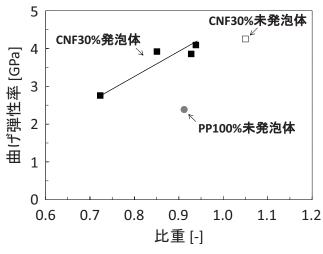


図6 比重に対する曲げ弾性率

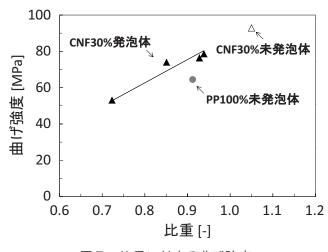


図7 比重に対する曲げ強度

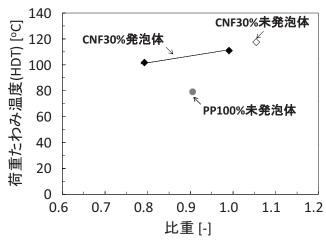


図8 比重に対する荷重たわみ温度

4. 考察

4.1 CNF複合化によるPP発泡体の気泡微細化

図3に示すように発泡温度150 $^{\circ}$ Cでは、PP100%については数百nm $^{\circ}$ 1 $_{\mu}$ m程度の径を持つ気泡が確認されたのに対し、CNF10%では、1 $_{\mu}$ m未満の気泡が高い数密度で観察され、PP100%発泡体とCNF10%発泡体で気泡数密度に大きな差が生じた。

古典的核生成論によると、プラスチックの発泡における気泡の生成は均質なプラスチック中で起こる均一核生成とプラスチックと異物(例えば発泡核剤)の界面で起こる不均一核生成に分類される 8 。均一核生成の場合、気泡核を球と仮定すると気泡の均一核生成の自由エネルギー変化 $^{\Delta}$ Ghomは体積増加と新たに界面を作るため仕事の和から(1)で表される。

$$\Delta G_{\text{hom}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P + 4\pi r^2 \gamma_{LG} \qquad (1)$$

 $(r: 気泡径, \gamma_{LG}: \mathcal{T}$ ラスチックの表面張力) 気泡核の径に対する ΔG_{hom} の模式図を図9に示す。自発 的には,自由エネルギーが減少する方向へ現象が進行 するため,気泡核の径が ΔG_{hom} が極大値を取る時の径 (臨界気泡径)未満であれば気泡は消滅し,気泡が生 成・成長するには気泡核の径が臨界気泡径以上である ことが必要であると考えられる。

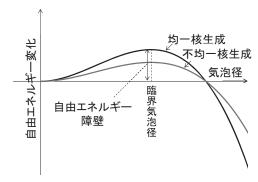


図9 気泡核の径に対する 核生成の自由エネルギー変化の模式図

一方,不均一核生成の場合,図10に示すように発生する気泡核の形状は均一核生成の場合の気泡核の球の一部と考えられる。このとき不均質核生成の自由エネルギー変化 Δ G_{het} k1、最終的に

と導かれる。ここで、0<F(q)<1であるため、図

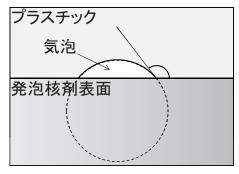


図10 発泡核剤表面での気泡核生成の模式図

9のように不均質核生成の自由エネルギー障壁の大き さは均質核生成の場合よりも小さいと言える。言い換 えると発泡核剤は、気泡の生成を促進すると言える。

図3の発泡結果において、150℃ではPPの表面張力が高く、自由エネルギー障壁が高いため、PP100%では均一核生成がほとんど起こらず、まばらにしか気泡が得られなかったと考えられる。これ対して、CNF10%ではCNFが発泡核剤として働き、気泡生成に対する自由エネルギー障壁の大きさを低下させることにより、不均一核生成が主体となってより多くの気泡を生成・成長させることができたと考えられる。160℃、170℃では、プラスチックの表面張力が低下するため、均質核生成も盛んに起こりPP100%でも気泡が生成・成長したと考えられる。一方、CNF10%ではより細かな 100μ m以下程度の気泡が観察された。

これに関して図2において、CNFの含有率が増加するに伴い、G、の値は増加しG、の周波数に対する傾きは減少した。G、の増加は固さの上昇を表し、G、の傾きの減少は長鎖分岐構造を持つような緩和の長い成分が存在する場合と同様で流動性の低下が示唆される。

以上を踏まえると図3の160°C、170°Cでの結果は、発泡核剤としての効果に加えて、粘弾性の変化により気泡成長が抑制されたことで、CNF10%はPP100%よりも微細な気泡が得られたと考えられる。

このように、発泡核剤としての生成気泡の増加効果に加えて、粘弾性の変化による気泡成長の抑制効果により、CNF含有率の増加に対して、図4に見られる気泡径、気泡数密度の増加及び図5に見られる比重の増加を示したものと考えられる。

4.2 CNF複合化によるPP発泡体の物理的特性の改善

図6, 7, 8よりCNF30%発泡体の曲げ弾性率,曲げ強度,荷重たわみ温度は、発泡体の比重の低下に伴いい

ずれも減少したが、比重はPP100%未発泡体と同じ比重であるにもかかわらずP100%未発泡体の約1.4倍の弾性率、1.1倍の強度、27℃増の荷重たわみ温度を示した。これはPPを用いている部材の重量を増加させることなく性能を向上させることが出来ることを意味する。また、比重0.8程度のCNF30%発泡体は、PPの曲げ弾性率、曲げ強度、荷重たわみ温度を維持または改善させつつ軽量化できることを示しており、燃費改良が求められている自動車部材をはじめ様々な分野での応用が期待される。

5. まとめ

本研究では、CNF強化PPの発泡成形について、材料 の組成及び発泡条件が発泡体の気泡構造、機械的特性 及び熱的特性におよぼす影響について検討を行った。 結果として、比較的低温での発泡において、CNF強化 PP発泡体はPP発泡体に比べて顕著な気泡径の増加が 確認され、CNFは発泡核剤としての役割を果たすこと が明らかになった。また, 比較的高温での発泡におい てもCNFを複合化したことによる増粘のため、気泡径 の減少、気泡数密度の増加をもたらすことが明らかに なった。得られたCNF強化PP発泡体の特性として、PP 未発泡体よりも低比重でありながら高い曲げ弾性率, 曲げ強度,衝撃エネルギー,熱変形温度(荷重たわみ 温度)を示すことが明らかになった。これらの特性は、 PPを用いている部材の性能を維持したまま軽量化を 図れるということを意味する。CNFとの複合化は、PP の発泡性及びPP発泡体の物理特性を改善させる有効 な方法であることが示された。

謝辞

本研究は、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受け、京都大学生存圏研究所矢野浩之教授をリーダーとして実施された平成19~21年度 NEDO大学発事業創出プロジェクト「変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発」及びH22~24年度NEDOグリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発事業「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発」の内容を含みます。多大なご支援、ご協力を賜りましたことに対して関係者の方々に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 第4回バイオ材料プロジェクト/第144回京都大学 生存圏シンポジウム予稿集 (2010).
- 2) 斎藤継之,磯貝明: Cellulose Commun., 14, 62 (2007).
- 3) 近藤哲男: Cellulose Commun., 12, 189 (2005).
- 4) 第6回バイオ材料プロジェクト/第170回京都大学 生存圏シンポジウム予稿集 (2011).
- 5) D. Miller, V. Kumar: Polymer, **52**, 2910 (2011) .
- 6) W. Gong, J. Gao, M. Jiang, L. He, J. Yu, J. Zhu: J. Appl. Polym. Sci., 122, 2907 (2011) .
- 7) 伊藤彰浩, 仙波健, 北川和男, 矢野浩之: 高分子学 会年次大会予稿集, **60**(1), 2121 (2011).
- 8) J. S. Colton, N. P. Suh: Polym. Eng. Sci., 27, 485 (1987) .