

セルロースナノファイバー複合によるポリブチレンサクシネート発泡体の収縮抑制

材料・素材技術グループ 伊藤 彰浩、野口 広貴、仙波 健

要旨

生分解性樹脂であるポリブチレンサクシネート（PBS）を二酸化炭素（CO₂）により高倍率に発泡させた場合に収縮が発生するため、発泡体の機能が損なわれる。成形後の発泡体の収縮を抑えることを目的に、セルロースナノファイバー（CNF）を複合し、発泡セルを補強する方法を検討した。PBSを過酸化剤で架橋させ、高圧容器内で高圧CO₂を含浸後、大気圧にする発泡プロセスにおいて、CNF含有率と過酸化剤添加率を変化させて実験を行った。その結果、最適な配合（CNF3%、過酸化剤0.5phr）において収縮を抑制させることに成功し、発泡倍率20倍以上の発泡体を作製することができた。

キーワード：セルロースナノファイバー、ポリブチレンサクシネート、発泡、架橋、収縮抑制、軽量化

1. 緒言

ポリブチレンサクシネート（PBS）は優れた生分解性を有することから、マイクロプラスチック問題の対策として有望視されている。また、ポリエチレンに近い加工性を持ち、フィルムやシート、発泡体としての利用が農業や食品用途を中心に進められている。PBSの肉厚の発泡体は、重曹と過酸化剤を混合し熱プレス機により架橋、発泡させて製造される¹⁾。この際、発泡剤ガスとして二酸化炭素（CO₂）が発生するが、CO₂は樹脂膜の透過性が高く、また、大気中の濃度が低い（1%未満）ため、気泡外へ拡散していき、気泡内は負圧になる。そのため、発泡倍率が高く、気泡壁が薄くなると成形後に収縮が発生する（後収縮）。PBSは軟質のグレードが多く深刻な問題となることがある。これを防ぐ方法として、樹脂の弾性率を上げる方法が有効であると考えられるが、無機フィラーなどで補強するとPBSの生分解性を損なう。一方、セルロースナノファイバー（CNF）は植物由来のナノ繊維であり、生分解性を有するため、PBSに混合してもその植物度及び生分解性を損なわず、機械的特性や耐熱性を向上させることができる²⁾。

そこで本研究ではPBSにCNFを複合することにより弾性率を上昇させ、発泡体の後収縮を抑えることを目的とした。実際の発泡体の製造では、重曹と過酸化剤の分解が同時進行し、解析が複雑になるため、本研究では、発泡剤に反応性のない高圧CO₂を使用し、CNF含有率と過酸化剤添加率が発泡性と後収縮に与える影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 材料・試薬

CNF複合PBSの作製には、アセチル変性パルプ（アセチル変性度：0.97、アセチル基20.1wt%、リグニン2.4wt%、

セルロース77.5wt%）及びPBS（商品名：FOZEAS、グレード：DM9B01（ホームコンポスト用）、融点：84℃、海洋生分解性、三菱ケミカル（株））を用いた。ここで、アセチル変性度とは、セルロースを構成するグルコースユニットの3つのヒドロキシル基の内、アセチル基が導入された個数である。PBSの架橋には、過酸化剤であるジクミルパーオキシド（DCP、商品名：パークミルD、日油（株））を使用した。また、架橋特性の評価においてPBSを溶解させるためにクロロホルム（試薬特級、富士フィルム和光純薬（株））を用いた。

2.2 CNF複合PBS（未発泡材料）の作製と評価

PBSへのCNF複合は、既報²⁾に基づいて、アセチル変性パルプの解繊と樹脂との混合を同時に行う京都プロセスにより行った。CNF含有率10wt%のペレット材料を作製した。得られたCNF10%/PBSは、射出成形により短冊試験片（長さ80mm×幅10mm×厚さ4mm）に加工し3点曲げ試験（下部支点間距離：64mm、試験速度10mm/min）及びシャルピー衝撃試験（ハンマー容量：2J、ノッチ有り）を温度23℃、湿度50%の環境下で行い、機械的特性を評価した。また、短冊試験片から切り出した小片を熱プレスしたフィルムに対して、万能顕微鏡（DM4B、Leica Microsystems GmbH）を用いた偏光観察を行い、CNFの分散性を確認した。

2.3 CNF複合PBSの発泡実験

発泡用材料を得るために、CNF10%/PBSの希釈及びDCPの添加を行った。ラボプラストミル（4C150+ローラミキサR30H、（株）東洋精機製作所）を用いて、90℃にて表1に示す配合の材料を投入し、50rpmで5分間混練

表1 発泡用材料の配合

	CNF10%/PBS [wt%]	PBS [wt%]	DCP [phr]
L1	0	100	0
L2	10	90	
L3	30	70	
L4	0	100	0.5
L5	10	90	
L6	30	70	
L7	0	100	1
L8	10	90	
L9	30	70	

した。得られた混合物は160℃に加熱した熱プレス機を使用して、1mm厚の枠型の中で30分間加熱、加圧することで、架橋の進行及びシートへの成形を行った。

発泡実験の手順を図1に示す。L1～L9のシートをそれぞれ10mm角にカットし、高压容器に入れて密閉後、ヒーターにより加熱、高压CO₂により加圧を行った。90℃、10MPaで安定してから2時間経過したのち、圧力開放を行うことで発泡させた。得られた発泡体は速やかにオートクレーブから取り出し密度測定を行った。密度測定は比重測定キットを備えた電子天秤(MSE-224S-100-DU+YDK01、ザルトリウス・ジャパン(株))により行った。密度測定はさらに1、2、7日経過後にも行った。その後、卓上電子顕微鏡(TM3030、(株)日立ハイテク)を用いて発泡体の断面構造を観察した。

2.4 CNF 複合PBSの架橋特性の評価

未発泡のL1～L9のシートを10mm角にカットし、重量測定後(重量1)、サンプル管の中で20mLのクロロホルムに浸漬し、23℃の環境で1週間保持した。その後、

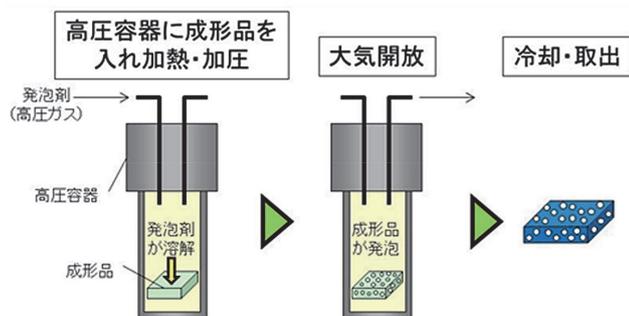


図1 発泡実験方法

桐山漏斗と乾燥重量を測定したろ紙を用いて減圧ろ過を行い、ろ過残渣を回収した。得られた残渣が塊状のゲルである場合はその湿潤重量も測定した(重量2)。残渣はろ紙とともに、室温で一晩乾燥した後、130℃で減圧乾燥を行った。その後重量測定を行い、あらかじめ測定したろ紙重量を差し引いて記録した(重量3)。そして、以下の式(1)～(3)により、セルロース含有率、ゲル分率、クロロホルム膨潤度を計算した。ゲル分率は架橋を形成した成分の重量分率であり、架橋の進行度合いを表す。膨潤度は、架橋高分子の弾性と溶剤への溶解性の関係を表し、架橋密度と負の相関がある。

- ・セルロース含有率の計算(架橋構造を形成していないL1～L3:DCP0phrに対して計算)
- ・ゲル分率の計算

$$(\text{セルロース含有率}) = \frac{(\text{重量3})}{(\text{重量1})} \times 100 [\%] \quad (1)$$

重量3、重量1からセルロースの量を差し引いて計算した。セルロース含有率はDCP添加率に依存しないと仮定し、DCP0phrに対して求めた値を使用した。

$$(\text{ゲル分率}) = \frac{(\text{重量3}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})}{(\text{重量1}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})} \times 100 [\%] \quad (2)$$

- ・クロロホルム膨潤度の計算

重量2、重量1からセルロースの量を差し引いて計算した。セルロースはクロロホルムで膨潤せず、湿潤ゲルに含まれていると仮定した。

$$(\text{クロロホルム膨潤度}) = \frac{(\text{重量2}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})}{(\text{重量1}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})} \times 100 [\%] \quad (3)$$

2.5 CNF 複合PBSの粘弾性測定

発泡用材料の軟化特性、室温付近及び熔融状態での硬さを評価するため、L1～L9のシートをそれぞれ長さ37mm×幅10mmに切り出して、動的粘弾性の引張モードで昇温測定を行った。装置はレオメータ(ARES-G2、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株))を用いて、昇温速度5℃、温度範囲40℃～110℃、ひずみ0.1%、周波数1Hzで測定を行い、貯蔵弾性率G'の変化を観測した。

3. 結果・考察

3.1 CNF 複合PBS(未発泡材料)の特性

作製したCNF10%/PBSの組成と機械的特性を非強化

表2 PBS、CNF/PBSの組成と機械的特性

	組成			曲げ試験		シャルピー衝撃試験 (2J) [kJ/m ²]
	アセチル基+リグニン [wt%]	CNF [wt%]	PBS [wt%]	弾性率 [GPa]	強度 [MPa]	
PBS	0	0	100	0.27	15.3	51.1
CNF10%/PBS	2.7	10.0	87.3	1.46	34.6	2.6

PBSのデータとともに表2に示す。CNFの複合により弾性率、強度が大幅に増加する半面、衝撃特性は低下した。また、CNF10%/PBSの偏光顕微鏡写真を図2に示す。淡色部がセルロース繊維、濃色部がPBSを表す。幅20ミクロン程度の解繊残りも存在するが、光学顕微鏡では十分に形状を把握できない程解繊したセルロース繊維が全体に渡って分散している様子が観察された。



図2 CNF10%/PBSの偏光顕微鏡写真

3.2 CNF 複合PBSの架橋特性

クロロホルム浸漬により測定したDCP未添加サンプルのセルロース含有率は、それぞれL1:0.0%、L2:0.9%、L3:3.2%であった。配合量とおおむね一致する値であった。これらの値を使用して計算したL1~L9のゲル分率、クロロホルム膨潤度を表3に示す。

DCPを増量することによりゲル分率は上昇し、架橋が形成されていることが分かった。また、L4~L6とL7~L9で傾向は逆であるが、CNF含有率増加に伴ってゲル分率の値が変化しており、CNFの存在が架橋反応に影響を与えていることが示唆される。L1~L6 (DCP:0、0.5phr) については塊上のゲルが得られず、クロロホルム

表3 PBS、発泡用材料のゲル分率及びクロロホルム膨潤度

	DCP [phr]	CNF [wt%]	セルロース含有率 [wt%]	ゲル分率 [wt%]	膨潤度 [wt%]
L1	0	0	0	0	-
L2		1	0.9	0	-
L3		3	3.2	0	-
L4	0.5	0	-	0	-
L5		1	-	0.1	-
L6		3	-	4.4	-
L7	1	0	-	41.7	17416
L8		1	-	32.1	8778
L9		3	-	30.0	5975

ム膨潤度を測定することができなかった。L7~L9については、CNF含有率が増加すると、ゲル分率及びクロロホルム膨潤度は低下した。同一の樹脂の場合、一般にはゲル分率が減少するとクロロホルム膨潤度が上昇するが³⁾、L7~L9ではゲル分率が低いほどクロロホルム膨潤度が低くなっており、CNFがゲルの膨潤を抑制していることが示唆される。また、ポリエチレンにおいては1phrのDCP添加でゲル分率が90wt%程度に到達すると報告されているが³⁾、本実験ではその半分以下の値であ

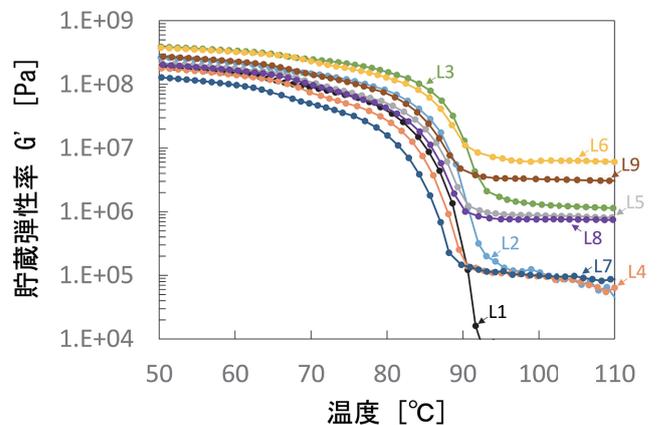


図3 発泡用材料の粘弾性測定結果

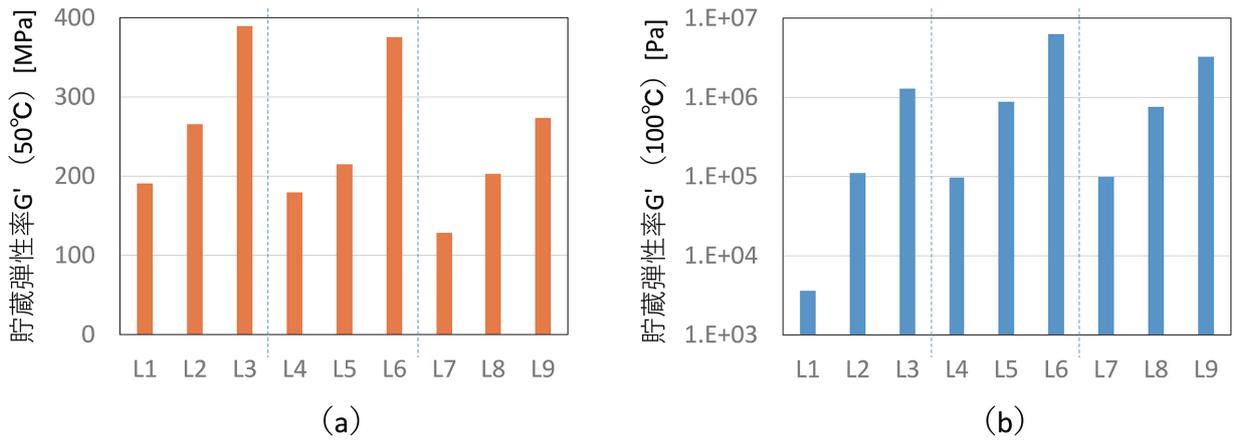


図4 発泡用材料の貯蔵弾性率G'の値
(a) 50°C (b) 100°C

り、PBSは架橋効率が悪いことが分かる。

粘弾性測定から得られた貯蔵弾性率G'の温度依存性を図3に示す。いずれのサンプルも融点である90°C程度で、G'が大幅に低下した。また、各サンプルの50°C及び100°CでのG'の値を抜き出し、図4にまとめて示す。50°CでのG'の値はCNF含有率の増加に伴い上昇した。また、DCP添加率が多いサンプルの方が低い値となった。これは、架橋進行に伴う結晶化度の低下によるものと思われる⁴⁾。L1では融点を超えるとシートが垂れてしまい以降測定不可となったが、CNFもしくはDCPを添加したL2～L9においては、融点以上でもシート形状を維持し、測定を継続することができた。100°CでのG'の値は、CNF含有率の増加及びDCPの添加により上昇した。

3.3 発泡特性

発泡体の成形直後からの発泡倍率の経時変化を図5に示す。ここで、発泡倍率は未発泡体の密度を各発泡体

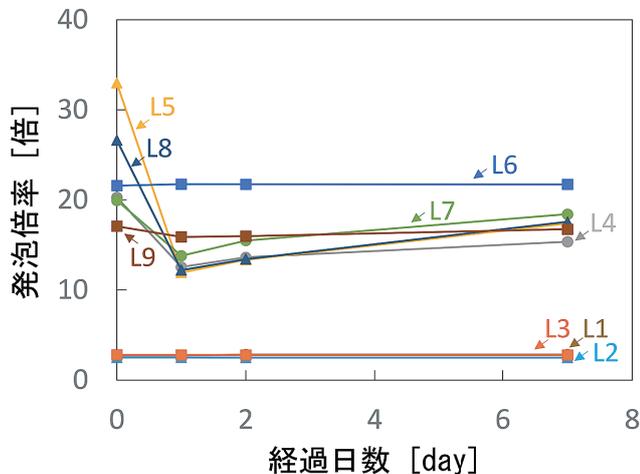


図5 発泡体の発泡倍率の経時変化

の密度で割った値としている。DCP未添加のL1～L3についてはいずれも発泡倍率が5倍以下であり、他の水準よりも低い。これは、架橋が形成されていないことが影響していると考えられる。L3はCNFを3%含んでおり、100°CにおけるG'は架橋形成されているL5やL8並みに高いが、発泡倍率は低かった。これは、レオメータの微小変形下での測定ではCNFのネットワーク構造により高いG'の値を示すが、発泡のような大変形時には材料構造が崩れてしまうためと推測される。L4～L6 (DCP0.5phr) では発泡直後の発泡倍率が20倍以上となり、DCPを使用することにより架橋が形成され、膨張できるようになったことを示している。しかしL4とL5に関しては、発泡直後から収縮が始まり、1日経過時点では発泡倍率が10倍程度まで減少した。L5はCNFを1%含んでおり、50°CでのG'はL4の1.2倍であるが、収縮を抑えるには不十分であったと分かる。一方、L6においては、CNF3%の複合によりG'がL4の2.1倍まで上昇しており、気泡壁が硬く、収縮を防ぐことができたと考えられる。DCPを1phrに増加したL7～L9に関しては、L4～L6と同様の傾向であるが、比較的発泡直後の発泡倍率が低かった。これは、発泡目的に対してはDCP添加量が多く、架橋が密になりすぎてしまったためであると考えられる。また、同じCNF含有率であったL6と比べてL9の初期発泡倍率が低いのは架橋進行（ゲル分率増加）の影響であり、わずかに後収縮が大きいのは50°CでのG'が0.7倍程度に低下した影響であると考えられる。

発泡体断面の電子顕微鏡写真を図6に示す。DCP0phrのL1～L3では数十ミクロン程度の気泡が形成されているのに対して、L4～L9は図5の発泡倍率に対する考察の通り気泡が大きく膨張し、100ミクロン以上まで成長し

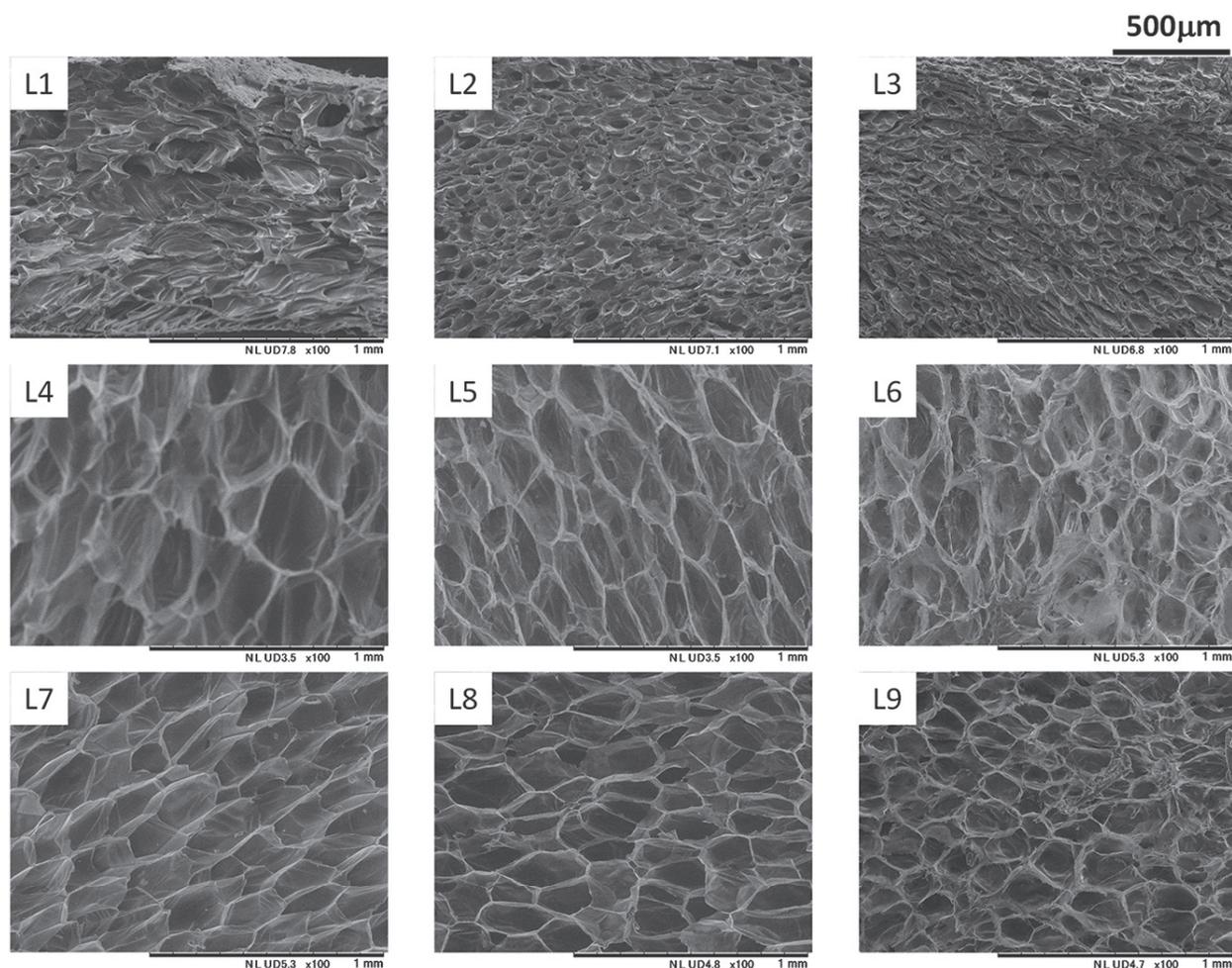


図6 発泡体断面の電子顕微鏡写真

ていることが分かる。また、いずれのDCP添加率においてもCNFを複合することで微細な気泡が形成された。以上より本検討ではCNF3%、DCP0.5phrのL6において、収縮がなく高倍率の発泡体を得られることが分かった。

4. 結言

PBSをCO₂により発泡させた場合の後収縮を抑えることを目的に、CNFを複合する方法を検討した。PBSをDCPで架橋させて、高圧容器内で高圧CO₂により発泡させるプロセスにおいて、CNF含有率とDCP添加率を変化させて実験を行った。その結果、CNF3%、DCP0.5phrの配合において後収縮を抑制させることに成功し、発泡倍率20倍以上の発泡体を得られた。プレス発泡や押出發泡など工業的な成形方法において本知見が活かされることを期待する。

参考文献

- 1) 特開2024-29842.
- 2) 野口広貴 他: 京都市産業技術研究所研究報告, 13, 7-12 (2023).
- 3) S. Abe, M. Yamaguchi: J. Appl. Polym. Sci., 79, 2146-2155 (2001).
- 4) H. A. Khonakdar et al.: Polymer 44, 4301-4309 (2003).