

特集 添加剤・フィラーの活用法

熱膨張性マイクロカプセルの特徴と適用事例

㈱クレハ 栗生 奈緒子・野村 晋太郎・高木 宏昌

1. はじめに

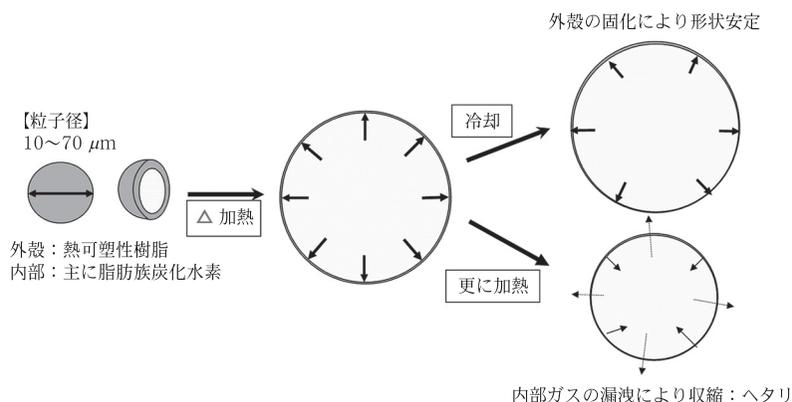
近年、石油資源の消費および二酸化炭素排出量の低減のため、次世代自動車の開発が活発化している。その中でも、自動車低燃費化への貢献が期待される軽量化のニーズは一層高まっており、材料設計・混練複合化技術、成形加工技術の進歩によって、自動車用金属部材は樹脂への代替が加速している。そして、昨今ではさらなる軽量化技術として樹脂の発泡が注目され、発泡プラスチックの実用化へ向けた検討が盛んに行われている。

発泡プラスチックは、熱可塑性樹脂に発泡剤を添加し、バッチ発泡、ビーズ発泡、射出発泡、押出發泡など、目的・用途に適した方法で発泡成形加工により製造される。従来、発泡成形には化学発泡剤やガス注入法等が用いられてきた。しかし、これら発泡剤は、連続気泡の形成によって樹脂内部に大きな空隙ができやすい、成形加工品の表面にガスによるスジ状の模様（シルバー、フラッシュ）が発生する、などの課題が指摘されている。一方、これら発泡剤

の代わりに熱膨張性マイクロカプセルを用いると、独立気泡を形成するため樹脂内部に大きな空隙が発生しにくく、また、発泡剤がカプセル内に保持されているので、ガスによる表面外観不良を起しにくい。

このように、熱膨張性マイクロカプセルを利用する樹脂の発泡はメリットが多い。しかし、近年自動車部材への用途展開が進んでいるエンジニアリングプラスチック（エンプラ）や熱可塑性エラストマーなどは、成形加工温度が高いため、従来の熱膨張性マイクロカプセルでは発泡温度域が合わないという課題があった。

㈱クレハは、エンプラや熱可塑性エラストマーなどの高温成形加工に適した熱膨張性マイクロカプセル、「クレハマイクロスフェア® Sグレード」を開発した。本稿では、高温発泡銘柄であるSグレードの特徴、および、熱膨張性マイクロカプセルを使用した発泡成形の適用例について紹介する。



第1図 クレハマイクロスフェアの構造と膨張メカニズム

2. 熱膨張性マイクロカプセルについて

熱膨張性マイクロカプセルとは、熱に応答し体積変化を生じる刺激応答性カプセルの一種である（第1図）。その構造は、ガスバリア性の高い熱可塑性樹脂中に発泡剤である炭化水素を内包したコア-シェル構造となっている。

第1図に熱膨張性マイクロカプセルの発泡メカニズムを示す。熱膨張性マイクロカプセルを加熱すると、カプセルの外殻樹脂が軟化し、それと同時に内包された発泡剤の蒸気圧が高まることによって外殻樹脂が引き伸ばされ膨張する。そして、最大に膨張した時点で加熱を止めると、外殻樹脂が引き伸ばされたままの状態では、中空率の極めて高いバルーンとなる。膨張前と比較して膨張後は、約3～5倍の直径まで大きくなり、その体積はおよそ50～150倍となる。しかし、最大膨張させた後もさらに加熱し続けると、外殻樹脂を内包ガスが透過し収縮（ヘタリ）を引き起こす。したがって、熱膨張性マイクロカプセルの膨張能力を最大限に引き出すには、加熱の温度や時間が重要になる。

熱膨張性マイクロカプセルは、加熱により膨張し中空バルーンとなる特徴を活かし、主たる目的である軽量化の他に、意匠性、遮音性、断熱性、スリップ防止性、クッション性、制振性や緩衝性など、部材に様々な機能を付与できる。現在、これらの機能付与を目的に、立体プリント用発泡インキ、軽量紙、軽量靴底、艶消し壁紙、熱剥離性粘着剤、ウェザーストリップなどに採用されているが、その他にも、さまざまな用途での応用が可能である。

3. 熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡成形

熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡成形の最大のメリットは、特殊な発泡装置無しで樹脂などの

発泡を容易におこなえることである。ガス注入による発泡成形では、ガスの注入・拡散工程を加圧下にて行い、その後、圧を解放することで発泡させるため、専用機器の導入が必要である。しかし、熱膨張性マイクロカプセルの場合は、これら工程が不要のため、既存の設備を用いて発泡成形を行うことができる。

また、従来の化学発泡剤やCO₂超臨界流体を用いた発泡成形とは異なり、外殻（シェル）に発泡剤が内包されているため、バリア性の低い基材樹脂に使用しても良好な発泡体を得ることができ、基材樹脂の適応可能範囲が広い。さらに、ガスが原因で起こるシルバーやフラッシュなどの表面外観不良や発泡剤分解時に発生する残留物による金型の腐食などを低減することができる。

4. クレハマイクロスフェアの特徴

当社は、長年培ってきた重合技術とハイバリア材料であるポリ塩化ビニリデンの知見を活かし、熱膨張性マイクロカプセル「クレハマイクロスフェア」を上市して約20年になる。現在、さまざまな用途に最適な温度条件で使用できるように約90℃から発泡する低温グレードから、約200℃で発泡する高温グレードまで、幅広い温度で発泡・膨張するクレハマイクロスフェアをラインナップしている（写真1、第1表）。

本製品は、①発泡がシャープ、②粒子径分布がシャープ、③熱による黄変が少ない、の3点が特徴である。

①の発泡がシャープとは、発泡開始温度（Ts）から最大発泡温度（Tmax）までの幅が狭いことを意味しており、発泡し始めると即座に最大発泡に達する。そのため、加熱不足等による発泡後の粒子径のバラつきが少ない。また、粒度分布が他社品と比べ

第1表 クレハマイクロスフェアの代表銘柄一覧

グレード	発泡粒子密度	発泡倍率	粒子径	CV値	発泡後の粒子径 ^(※1)	発泡開始温度	最大発泡温度
	(g/mL)		(μm)		(μm)		
M330	0.027 \leq	≤ 37	15	30	50	91	125
M430	0.017 \leq	≤ 59	14	20	55	102	135
H750	0.019	≤ 53	20	21	75	138	162
H850	0.007 \leq	≤ 143	36	27	188	124	175
H1100	0.019 \leq ^(※2)	≤ 53 ^(※2)	45	22	169	195	210

※1：発泡粒子密度から計算

※2：熱処理後（150℃、5 min）

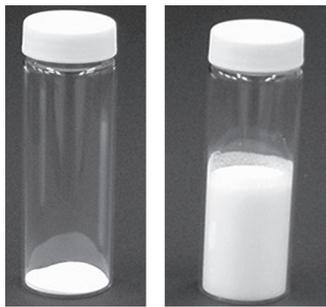


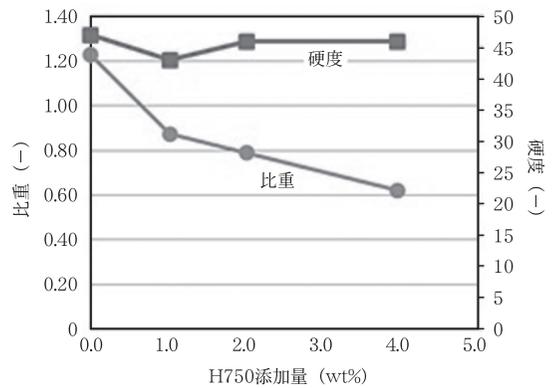
写真1 クレハマイクロスフェアの膨張前後での比較
(左: H850発泡前, 右: H850発泡後)

て幅が狭いので、粒子径の揃ったカプセルが多く発泡後の粒子径分布も狭い。したがって、樹脂に混ぜて発泡させた時、均一な独立気泡を形成することができるので、大きい空隙による強度不足や、表面が荒れるといった外観不良になりにくい。さらに、独自技術により、製造されるマイクロカプセルは、粒子自体の色調が白く、加熱によって受ける黄変も少ない。そのため、色調を重視される部材に有効に使用できる。

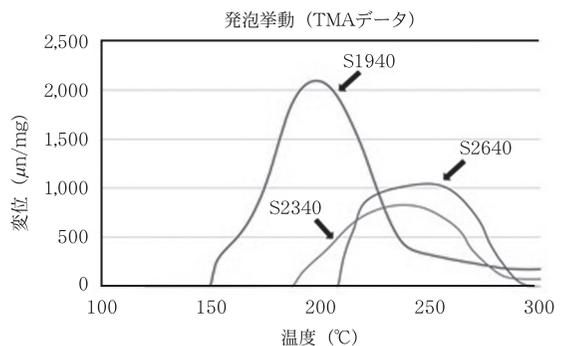
第2図には、「クレハマイクロスフェア」を用いた発泡成形例として、H750を用いたEPDM発泡体の比重と硬度（デュロメーターA）を示している。EPDM発泡体は、カーボンブラックやプロセス油、加硫剤といった種々の添加剤と混練したEPDMにH750を添加してさらに混練し、160℃で加硫発泡させることで得た。得られた発泡体は、マイクロスフェアの添加量に依存して比重が低下したが、いずれの添加量においてもEPDMの硬度低下は見られなかった。このように発泡剤にマイクロスフェアを用いると、樹脂の力学特性を損なうことなく、狙いの比重まで容易に軽量化させることができる。

5. Sグレードの開発

上述のように、熱膨張性マイクロカプセルによる樹脂軽量化の検討がなされてきてはいるが、高温領域（200℃以上）での発泡成形には適用できない制限があった。高発泡を維持したまま、シャープな発泡挙動を示す熱膨張性マイクロカプセルを開発する場合、①内包した発泡剤が外殻樹脂を透過しないこと、②樹脂の軟化温度と内包発泡剤の蒸気圧のバランスが合っていること、が主なポイントになる。現在の熱膨張性マイクロカプセルに用いられている外殻樹脂はポリ塩化ビニリデンやアクリロニトリル系



第2図 H750を用いたEPDM発泡体の比重と硬度



第3図 高温発泡銘柄 Sグレードの発泡挙動

ポリマーといったガスバリア性を有するポリマーが主流であるが、これらポリマーは200℃以下で軟化するために、高温領域での発泡には適していない。

そこで、高温下でも高いバリア性を維持する軟化温度の高い新規モノマーを導入することで、既存グレードには無い、200℃以上の高い成形加工温度に対応した熱膨張性マイクロカプセルをSグレードとして開発した⁽¹⁾。樹脂組成と内包発泡剤を制御することで、発泡温度領域の異なる3種類が作製できている。

第3図には、熱機械分析 (TMA) により測定した各種Sグレードの発泡挙動を示している。このグラフは、横軸に温度、縦軸にマイクロスフェアの膨張による変位を示している。このグラフから分かるように、Sグレードは、外殻の軟化温度を高温にし、内包発泡剤の蒸気圧をコントロールしたことで、発泡開始温度が高く、高温下でも高い発泡倍率でシャープに発泡する。

本Sグレードを発泡成形で用いると、シャープな発泡により、成形時の発泡ムラを抑えることが可能



写真2 S2340マスターバッチペレット

になる。結果として、比重バラつきや重量バラつきを抑えることができ、得られた発泡体の表面性も良好となることが期待される。

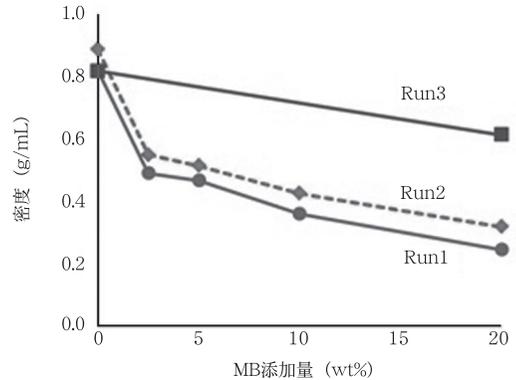
6. マスターバッチペレットを用いたTPVの発泡成形

自動車用部材の軽量化ニーズが高まる中、ゴム材料の軽量化開発も進められている。例えば、外装用部品で使用されるウェザーシールでは、耐候性に優れるエチレン・プロピレンゴム (EPDM) やポリ塩化ビニルから、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー (TPV) への代替が進められている⁽²⁾⁽³⁾。TPVはEPDMと比較して比重が軽く、熱可塑性であるため通常の設備で押出加工や射出成形を行うことができる。また、加硫工程の省略と原料のリサイクルによりコストダウンを可能にする。

当社は、TPVのさらなる軽量化や様々な加工方法での発泡を可能にするため、マスターバッチペレットでの提供にも対応している (写真2)。熱膨張性マイクロカプセルは微粒子であるため、そのままの形状では分級による組成比のバラつきや飛散による他製品への混入などの懸念がある。しかし、マスターバッチペレットであれば、取り扱いが容易になり分級や混入などの懸念が不要となる。

第4図には、実際にS2340のマスターバッチペレットを用いて押出発泡させたTPV発泡体の密度を示している。得られたTPV発泡体は、EPDMの例と同様に添加量に依存して比重の低下が見られた。一方で、化学発泡剤を用いた場合は、20wt%まで添加量を増やしても良好な発泡体は得られなかった。マイクロスフェアは、コア-シェル構造を有しているため発泡剤をシェル内部に留めることが出来る。そのため、TPVのようなガスバリア性の低い材料でもガスが系外に散逸することなく、良好に発泡させ

TPV	Run1	Run2	Run3
MS	特殊PE/S2340MB (MS: 40wt%)		化学発泡剤
硬さ (デュロメーターA)	72	54	72
MFR (230℃、10 kg荷重)	35	15	35



第4図 S2340マスターバッチペレット (MB) を用いたTPV発泡押出成形

ることができる。

マスターバッチの基材樹脂としてはポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) といったオレフィン系、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) などの極性樹脂で対応しており、目的や用途に応じて提供することができる。

7. おわりに：今後の展望

従来よりも高温で膨張するSグレードは、発泡成形分野において、汎用プラスチックからエンブラや熱可塑性エラストマーなど高温で成形されるポリマーへの適用範囲拡大が期待できる。今後は、さらなる高温で最大膨張するクレハマイクロスフェアの開発にも注力し、多くのエンブラや樹脂および様々な分野への応用を検討していく。

<参考文献>

- (1) 江尻哲男・二森恭輔：プラスチック、60、38-40 (2009)
- (2) JSR TECHNICAL REVIEW：No.119/2012、自動車ウェザーシール用新規TPVの開発
- (3) 鈴木徹也ら：自動車技術、70、90-97 (2016)

【筆者紹介】

栗生奈緒子・野村晋太郎・高木宏昌
 (株)クレハ 機能材事業部