

マイクロスフェアの技術と特徴

栗生 奈緒子 (くりう・なおこ)

野村 晋太郎 (のむら・しんたろう)

高木 宏昌 (たかき・ひろまさ)

(株)クレハ

はじめに

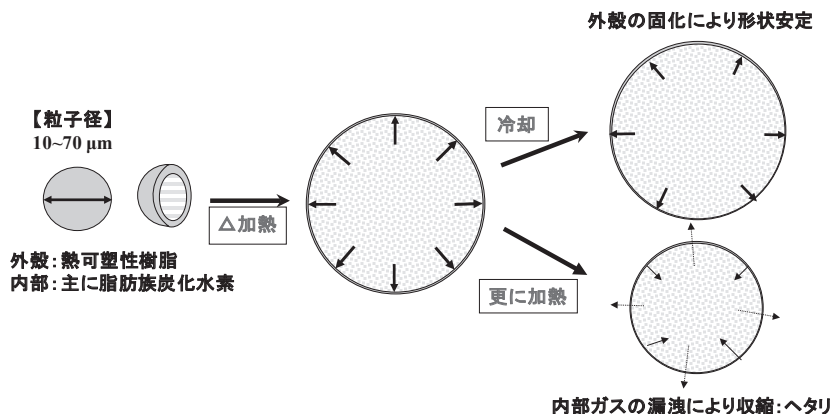
近年、化石エネルギーの節約、地球環境保護のため、自動車の低燃費化競争が激化している。そして車両の電動化が脚光を浴びる中、自動車部材の軽量化が活発化しており、金属部材の代替としてその樹脂化が急激に加速している。一方で、すでに樹脂化された部材においてもさらなる軽量化が求められており、その有効な技術として発泡プラスチックが実用化されている。

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、射出発泡など様々な成形法で加工する。しかし、耐熱性、耐久性、高剛性、機械特性などが要求されるエンジニアリングプラスチック(エンブラ)や熱可塑性エラストマーなどは、成形加工温度が高温であるため従来の発泡剤を用いた軽量化が難しかった。(株)クレハ(以降、クレハ)は、エンブラや熱可塑性エラストマーの発泡による軽量化を可能にする

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」を開発したので、本稿で紹介する。

1. 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、加熱にตอบสนองし体積変化を生じる刺激応答性カプセルの一種である。その構造は、炭化水素をガスバリア性の高い熱可塑性樹脂で内包したコア-シェル構造の微粒子である。熱膨張性マイクロカプセルは、加熱すると外殻の樹脂の軟化と同時に内包された発泡剤の蒸気圧が高まり、その内部からの圧力によって外殻樹脂が引き伸ばされ、カプセルが膨張を開始する。そして、膨張が完了した時点で加熱を止めることにより、外殻樹脂が引き伸ばされたままの状態 で固化し、中空率の高い極めて軽いバルーンとなる。膨張前と比較してカプセルの直径は約3~5倍まで大きくなり、体積はおよそ50~150倍となる(第1図)。このように、熱膨張性マイクロ



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

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	$0.019 \leq$	≤ 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 $^{\circ}\text{C}$, 5min)

カプセルは、加熱により膨張し中空バルーンとなるため、材料中に容易に独立気泡を形成する事ができ、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、様々な機能を付与することができる。これらの機能を活かし、立体プリント用発泡インキ、軽量紙、軽量靴底、艶消し壁紙、熱剥離性粘着剤などに採用されており、その他にも様々な用途で機能性を付与することができる。

また、この熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡成形の場合、特殊な発泡装置を必要としないため樹脂などの発泡を容易におこなうことが可能である。その際、化学発泡剤やCO₂超臨界流体などを用いた発泡成形とは異なり、外殻のシェルに発泡剤が閉じ込められている構造のため、基材樹脂にバリア性が無くとも良好な発泡体を得ることができる。また、シルバーストリークによる表面荒れや残留物による金型の腐食などを低減することができる。このように、熱膨張性マイクロカプセルによる発泡成形はメリットが多い。

2. 「クレハマイクロスフェア」の特徴

クレハは、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、様々な用途に最適な温度条件で使用できるように約90 $^{\circ}\text{C}$ から発泡する低温グレードから、約200 $^{\circ}\text{C}$ 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(第1表)。

「クレハマイクロスフェア」は、他社製品と比較して①発泡がシャープ、②粒子径分布がシャープ、③熱変色による黄変が少ない、の3点に特徴

がある。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、膨張し始めると即座に最大膨張に達する。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という利点がある。また、粒度分布が他社品と比べて幅が狭いので、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場合では、表面が荒れにくく外観の良いものが得やすい。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、加熱によって生じる黄変も少ない。そのため、色調が重視される部材に有効に使用される。

3. Sグレードの開発について

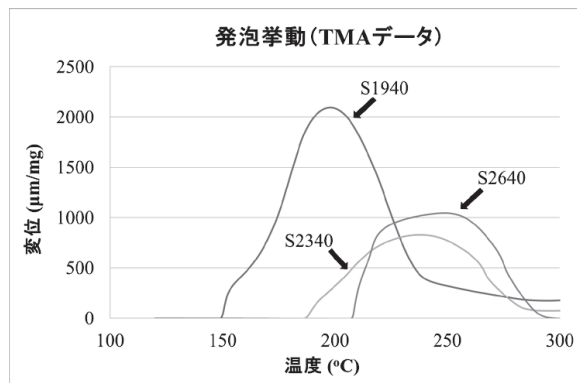
昨今、発泡剤を使用した軽量化技術が成長しているが、非常に高い温度(200 $^{\circ}\text{C}$ 以上)領域での発泡も求められている。高温で良好に発泡するマイクロカプセルを開発する場合、内包した発泡剤が外殻樹脂を透過しないということが大きなポイントになる。そのため、外殻樹脂は塩化ビニリデンやアクリロニトリルといったガスバリア性の高いポリマーに限られていた。しかし、これらポリマーは軟化温度が低く、高温での発泡には適していなかった。そこでクレハは、高いバリア性を維持しながら軟化温度の高い新規モノマーを導入し、既存グレードには無い200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高い成形加工温度に対応した熱膨張性マイクロカプセルSグレードを開発した¹⁾。第2図には、熱機械分析(TMA)により測定した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、外殻の軟化温度と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、高温下でもシャープに発泡する。したがって、本グレードを発泡成形で用いると、発泡がシャープになり成形時の発泡ムラを抑えることが可能になる。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。

4. 「クレハマイクロスフェア」の応用例

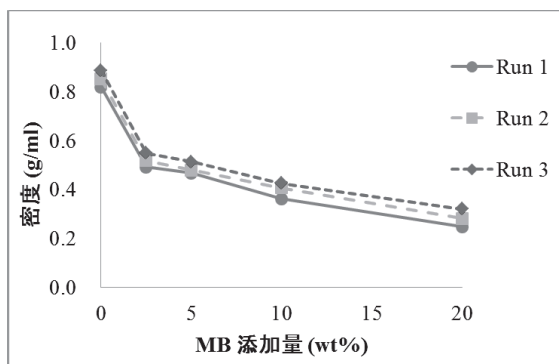
自動車用部材の軽量化ニーズが高まる中、ゴム材料の軽量化開発も進められている。例えば、外装用部品で使用されるウェザーシールでは、耐候性に優れるエチレン・プロピレンゴム (EPDM) やポリ塩化ビニルから、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー (TPV) への代替が進められている^{2), 3)}。TPV は EPDM と比較して比重が軽く、熱可塑性であるため通常で押出加工を

おこなうことができ、また、加硫工程の省略と原料のリサイクルによるコストダウンを可能にする。そこでクレハは、TPV の軽量化などの発泡加工時に適した形態として、マスターバッチペレットでの対応も検討している。例えば、TPV の発泡体を得る場合、クレハマイクロスフェアのマスターバッチペレットと基材樹脂ペレットをブレンドし、押出成形することで良好な発泡体を容易に得ることができる。第3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發泡により得られた TPV 発泡体の密度を示している。得られた発泡 TPV は、添加量に依存して比重の低下が見られ、化学発泡剤と比べて発泡のコントロールが容易におこなえる。すなわち、樹脂の力学特性を失わずに軽量化できる。



第2図 高温発泡銘柄 S グレードの発泡挙動

TPV	Run 1	Run 2	Run 3
MS	特殊PE/S2340 MB (MS: 40 wt%)		
硬さ (デュロメータ)	72	83	54
MFR (230°C, 10 kg荷重)	35	15	15



第3図 S2340MB 添加量と TPV 発泡密度の関係

5. 今後の展望

従来よりも高温で膨張するSグレードは、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への適用範囲拡大、軽量化といった高温発泡成形分野への応用が期待できる。今後は、更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、多くのエンブラやマトリックス樹脂および様々な分野への応用を検討していく。

「クレハマイクロスフェア」による樹脂材料の軽量化により、社会の重要課題の一つである「省エネルギー化」へ大きく貢献していきたい。

参 考 文 献

- 1) 江尻 哲男, 二森 恭輔: プラスチックス, 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).