

纤维素复合树脂“STARCEL®”在结构材料中的应用

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

星光 PMC 株式会社
技术本部 寺尾 雄也
吉村 知章
黒木 大辅

1. 序言

近年来，世界各地对建设可持续发展社会的兴趣与日俱增。其中，在塑料材料领域，由于化石资源的枯竭导致原材料短缺，废弃塑料和海洋塑料等造成的环境污染成为全球性问题。日本也在 2019 年制定的塑料资源循环策略中提倡生物质材料的有效利用和回收。

纤维素纤维可以实现碳中和，因为它们是由植物木材等不可食用的生物质资源制成，且能再生。将纤维素纤维分解到纳米级的纤维素纳米纤维（CNF），具有强度高、弹性模量高、线性热膨胀系数低、长径比大和比表面积大等特点，正在被研究用于更多用途。在我们公司，通过对纤维素纤维表面进行疏水改性，CNF 可以分散在 PP 和 PE 等一般热塑性树脂中，这在通常情况下是很难实现的，我们目前开发的重点是将 CNF 用于树脂加固以及多孔质材料和橡胶¹⁾。

其中，汽车内外饰、家电外壳、建筑材料等结构材料的市场广阔，如果通过使用 CNF 能提高树脂的强度和减重，预计这些领域使用的许多金属和树脂材料都可以被 CNF 树脂复合材料替代。

但由于 CNF 的加入，导致树脂的耐冲击性下降以及成本增加，至今尚未被广泛普及，我们公司也

正在针对这些问题研究解决方案。作为结构材料用纤维素复合树脂，本文向大家介绍提高耐冲击性的 CNF 复合树脂 STARCEL®NC 系列与纤维素微纤维混合树脂 STARCEL®HC 系列的特性以及为降低成本所作的工作。

2. STARCEL®的制备方法

通常，CNF 通过以下方法制得。将纤维素纤维悬浮在水中，对其直接进行机械处理，或通过化学预处理使其具有离子性后再机械处理成细纤维（水中解纤）^{2), 3)}。我们公司则采用干浆直接捏合法⁴⁾“京都工艺”（图 1）来制造纳米纤维素纤维（CNF）。即，使用疏水性纤维素纤维和热塑性树脂通过熔融捏合，在树脂中进行纳米解纤和分散。在京都工艺中，数十 μm 的纤维素纤维从外部逐渐解开，形成数十到数百 nm 的 CNF。在这种制备方法中，CNF 能分散在譬如聚乙烯（PE）和聚丙烯（PP）这些热塑性树脂中。相比使用在水中解纤的 CNF，京都工艺能减少在去除水分时产生的能耗，是一种更有效的 CNF 复合树脂的制备方法。此外，通过本公司独特的纤维素疏水化技术，使天然亲水性纤维素能够分散在各种疏水性树脂中，譬如 PE 和 PP 等热塑性树脂以及橡胶中，不产生絮聚，从而获得更高的加固效果。

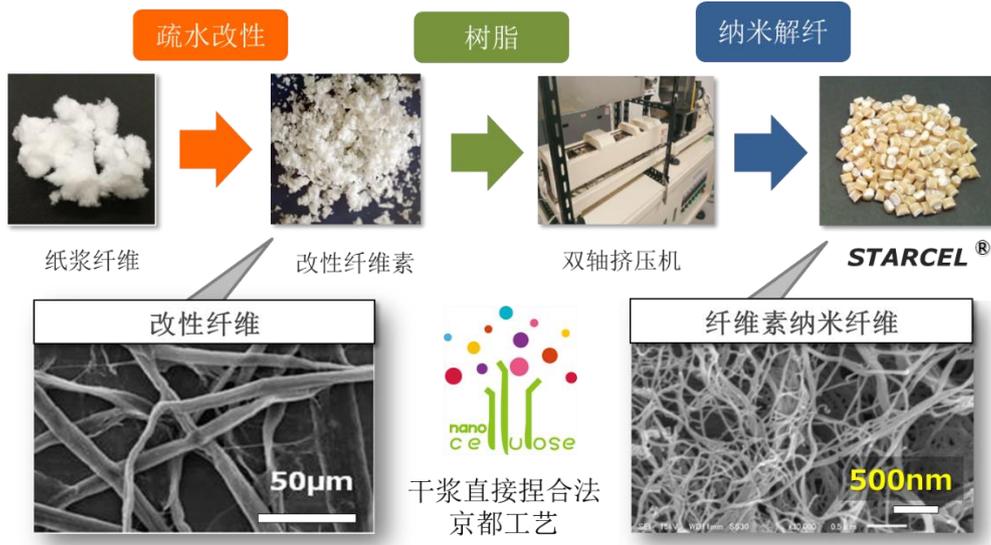


图 1. STARCEL® 的制备工艺（京都工艺）

3. 面向结构材料的 STARCEL® 的特征

CNF 具有轻量、高强度、高弹性、低线性热膨胀等性能，与树脂结合，不仅具有提高生物量等环保特性，还能做到具有各种独特的特性。在这里，我们就以下三点进行介绍。（1）提高强度，减轻重量；（2）可回收性；（3）抑制成型收缩。

3-1. 提高强度，减轻重量

图 2 显示了用于结构材料的 CNF 复合 PP (NC 系列) 的注塑成型体的强度。可以看出，随着 CNF 含量的增加，弯曲弹性模量和弯曲强度都有所提高。CNF 是一种比重较低的加固纤维，能通过提高强度实现树脂轻量化。

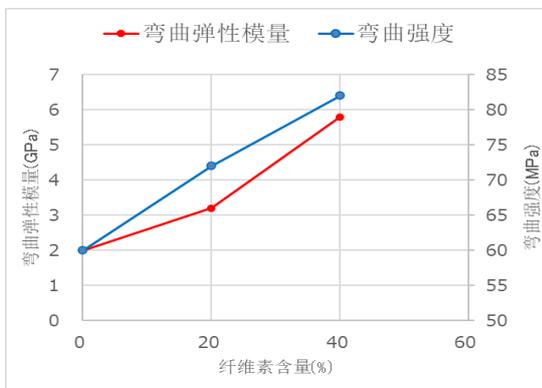


图 2. STARCEL® NC 系列的弯曲弹性模量与弯曲强度

3-2. 可回收性

对 NC 系列产品和含 20% 玻璃纤维 (GF) 的 PP 进行多次成型后的物性 (可回收性) 变化如图 3 所示。GF 复合 PP 随着循环利用次数的增加, GF 产生断裂, 导致强度与弹性模量下降, 循环利用次数增加到 4 次时, 强度下降了 30%。相比之下, CNF 复合 PP 在多次循环利用后物性下降也不到 10%。这表明, CNF 复合 PP 在注塑过程中的流道、线轴、或切割工序中产生的废料得到了循环利用, 做到了材料回收。它还能做到在焚烧处理中回收热能, 即, 热回收。

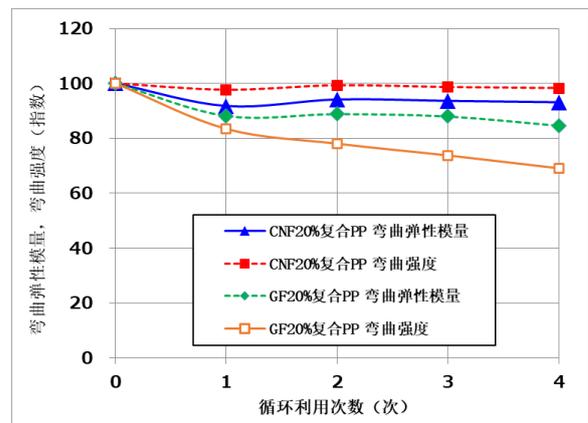


图 3. 循环利用次数与弯曲物性 (循环利用前指数设为 100)

3-3. 抑制成型收缩

热塑性树脂通过加热使树脂熔化，然后冷却并再次固化成型。凝固时体积的收缩程度被称为收缩率。特别是PP、PE等结晶性树脂的收缩率较高，导致成型品的尺寸与预期尺寸不同，因此，通常在注塑成型中的模具尺寸设计上需要预估收缩率。

近年来，家用日益普及的FDM（熔融沉积成型）3D打印的一个主要问题是树脂收缩导致翘曲。因此，通过加入CNF来加固树脂并抑制收缩，提高了FDM式3D打印的建模性。图4显示了FDM式3D打印的CNF与聚乳酸(PLA)复合成型品的收缩率。PLA原本收缩率较低，随着CNF添加量的增加，收缩率可进一步降低，可以实现更高精度的建模。图5显示了由Hotty Polymer Co., Ltd.提供的3D打印机实际建模的CNF复合PLA模型样品。模型没有翘曲并具有木质外观。

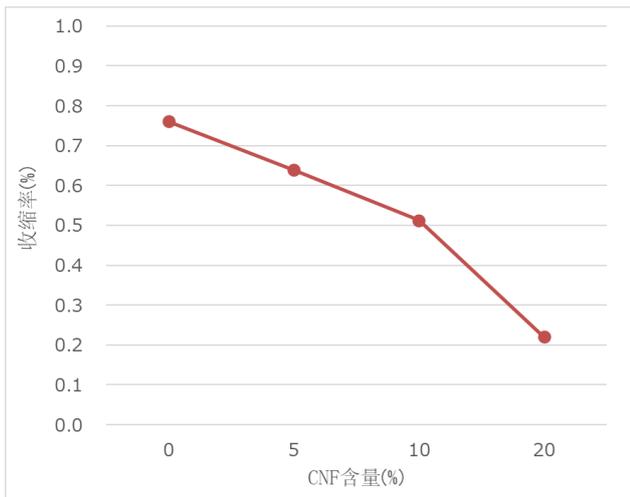


图 4. CNF 复合 PLA 的收缩率



图 5. CNF 复合 PLA 的 3D 打印模型
(Hotty Polymer Co., Ltd. 提供)

4. 高耐热、耐冲击级 STARCEL® HC 系列

现有 NC 系列产品，随着纤维素添加增量，弹性模量、强度、耐热性（负载弯曲温度：HDT）也随之提高，因此在需要挺度和耐热性的用途中受到了客户的好评。但其存在冲击强度下降的缺点，并且由于成型时的着色而导致设计受限，所以对于提高冲击强度和进一步颜色淡化上的需求有所增加。

为此，我们开发了 HC 系列产品，虽弯曲拉伸性略差，但大幅度改善了耐冲击性、HDT、成型时着色。HC 系列产品以非木浆为原料，通过重新审视纤维素纤维的疏水化方法，调整纤维素纤维的解纤程度，成功提高了耐热性和耐冲击性。我们对现有 NC 系列产品和开发产品 HC 系列进行注塑成型，试验片的弯曲拉伸物性、冲击物性以及 HDT 的评估结果如表 1 和图 6 所示。

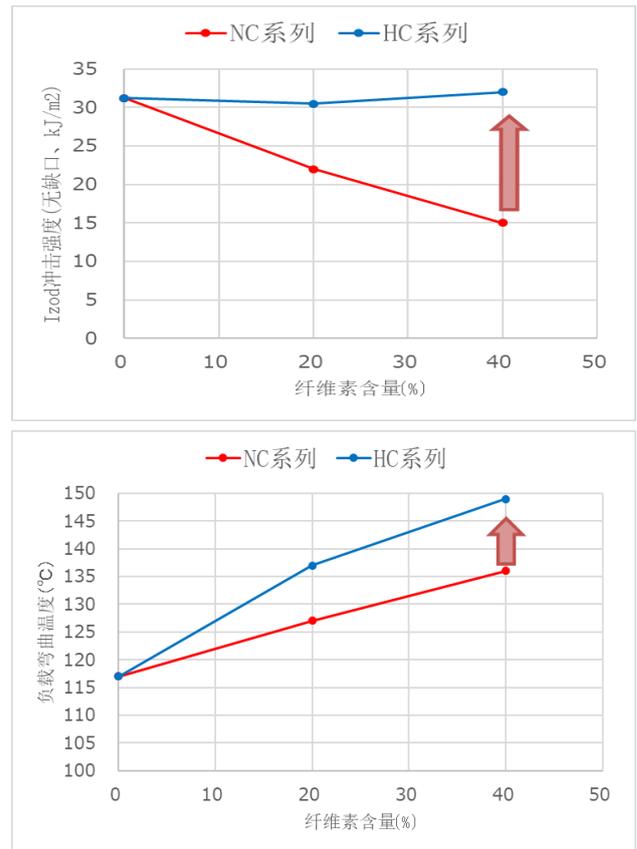


图 6. 结构材料用 STARCEL® 的冲击强度与负载弯曲温度

表 1. 结构材料用 STARCEL® 的物性比较

	检测方法		单位	PP	NC系列		HC系列	
纤维素含量			%	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
弯曲弹性模量	JIS K7171		GPa	2.0	3.2	5.8	2.9	5.0
弯曲强度			MPa	60	72	82	70	94
拉伸弹性模量	JIS K7161		GPa	1.9	2.8	4.5	2.6	4.0
拉伸强度			MPa	39	44	52	45	63
Izod冲击强度	JIS K7110	有缺口	kJ/m ²	2	2	2	4	4
		无缺口	kJ/m ²	31	22	15	31	32
负载弯曲温度	JIS K7191-1	0.45MPa	℃	117	127	136	137	149

(表中数值为代表值)

HC 系列产品的纤维素纤维扫描电子显微镜 (SEM) 图如图 7 所示。可以看出，纳米级纤维出现在微米级纤维的表面上。表面的微细纤维有助于发挥 CNF 性能，而微米级纤维则有助于提高耐冲击性。图 8 为纤维素含量 40% 的 NC 系列和 HC 系列产品的颗粒外观。HC 系列产品的着色比 NC 系列淡，能进一步改善美观度。图 9 显示了 HC 系列和 NC 系列中使用的改性纤维素的 TGA (热重分析) 结果。HC 系列中使用的改性纤维素减少了因高温引起的重量损失，并通过抑制捏合时纤维素的分解来抑制分解产物 (羟甲基糠醛、左旋葡聚糖、焦油等) 引起的着色。HC 系列产品计划于 10 月入市。

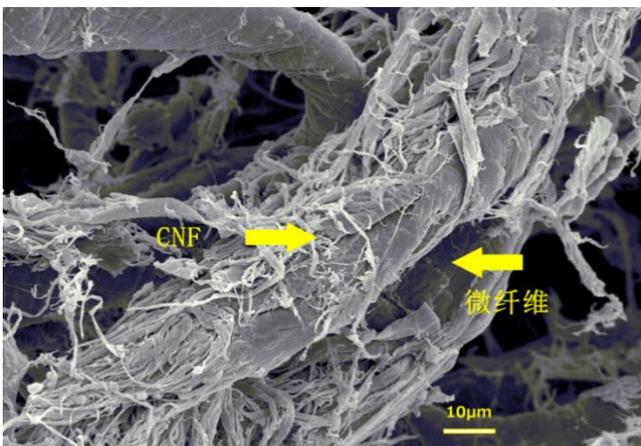


图 7. HC 系列产品的纤维素纤维的 SEM 图

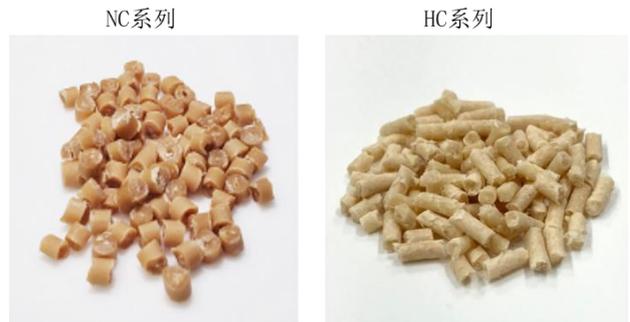


图 8. NC 系列与 HC 系列产品的外观 (纤维素含量 40%)

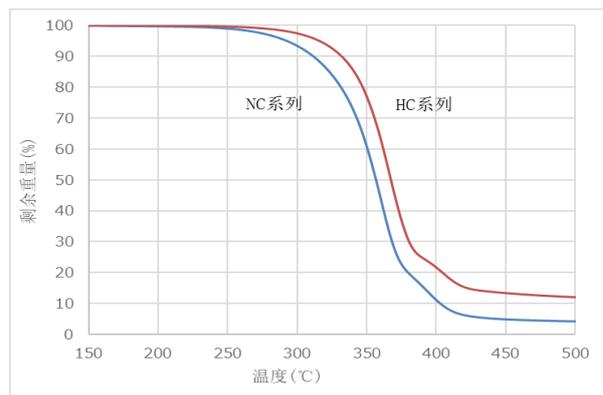


图 9. 改性纤维素 TGA 曲线图

5. 高生产率工艺的确立

CNF 具有上述各种优异特性，目前在食品、化妆品，休闲体育用品等领域都展开实际应用。相比之下，在市场需求较高的结构材料领域的应用却停滞不前。为了在结构材料领域大力推广 CNF，除了上述的材料特性外，还需要考虑进一步降低生产成本。因此，自 2020 年以来，我们一直在新能源和工业技术开发组织（NEDO）资助的项目中，以改善 CNF 复合树脂物性与降低成本为目的持续开发 CNF 复合树脂的生产工艺，即，对 CNF 复合树脂及其中间体改性纤维素的生产工艺进行改良。CNF 复合树脂制备采用了上述京都工艺，在该工艺中，纤维素的纳米解纤是在捏合过程中进行。如果以增加排料量提高生产率，原料会在双轴捏合机中的停留时间短，导致纤维素解纤下降，复合材料物性下降。因此，我们对双轴捏合机的捏合条件进行了改进。图 10 为高排出条件下获得的捏合物压片。传统工艺下的压片中显示有纤维素未解纤物（白斑），改进后的工艺所制得到的压片未出现纤维素未解纤物，这表明解纤性有所提高。图 11 显示生产速度与弯曲弹性模量的关系，其表明改进后的工艺在停留时间缩短的情况下还能保证良好的分散性，因此有望在保持物性的同时将生产率提高三倍或更多。此外，由于在捏合过程中提高了良品率，产量也能随之得到提高。除了评估捏合材料的基本特性外，我们还在评估该材料作为汽车部件的实用特性。我们的开发目标是保持高产量的同时进一步提高物性。

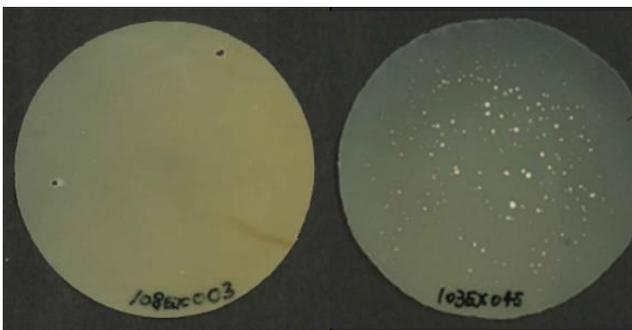


图 10. 捏合物压片

（高排放条件下，左：改进工艺，右：传统工艺）

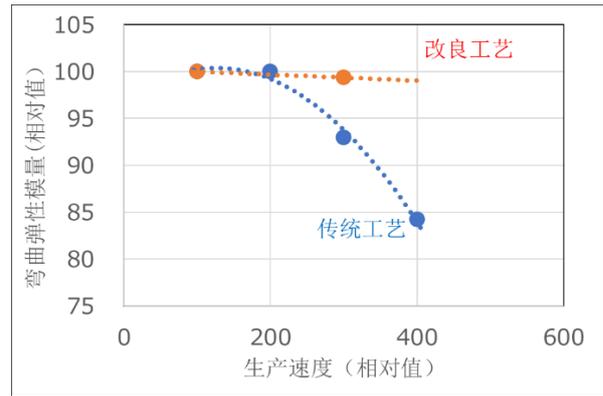


图 11. CNF 复合材料的生产速度与弯曲物性的关系
（NEDO 项目成果）

6. 结语

作为结构材料用 CNF 复合树脂，我们开发了能提高耐冲击性和耐热性的 HC 系列产品。通过工艺改进有望再继续降低成本。尽管 CNF 是一种蕴藏着巨大潜力的材料，但其可能性还未被完全发挥。如要广泛用于工业材料，成本是重点。我们希望通过与客户和相关人员的合作加速发展，通过 CNF 的推广为环境改善和社会的可持续发展做出贡献。

<参考文献>

- 1) 宫森良, 纸浆技术时报, 6, 19-22 (2023) .
- 2) 矾贝明, 纸浆技术时报, 6, 9-19 (2021) .
- 3) 远藤贵士, 纸浆技术时报, 6, 21-25 (2021) .
- 4) Y. Igarashi, A. Sato, H. Okumura, F. Nakatsubo, H. Yano, Chemical Engineering Journal, 354, 563 - 568 (2018).

研究员简介



星光 PMC 株式会社
技术本部
CNF 事业推进部
寺尾 雄也
(Yuya Terao)



星光 PMC 株式会社
技术本部
CNF 事业推进部
科长 黒木 大辅
(Daisuke Kuroki)



星光 PMC 株式会社
技术本部
CNF 事业推进部
主任 吉村 知章
(Tomoaki Yoshimura)
