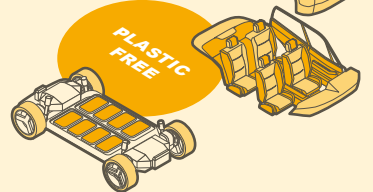
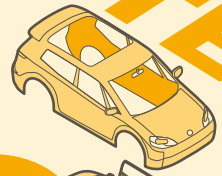
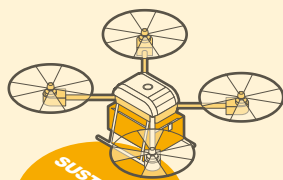
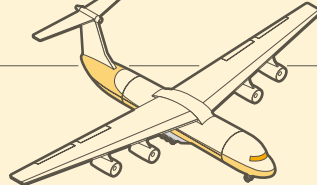
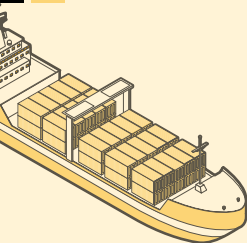
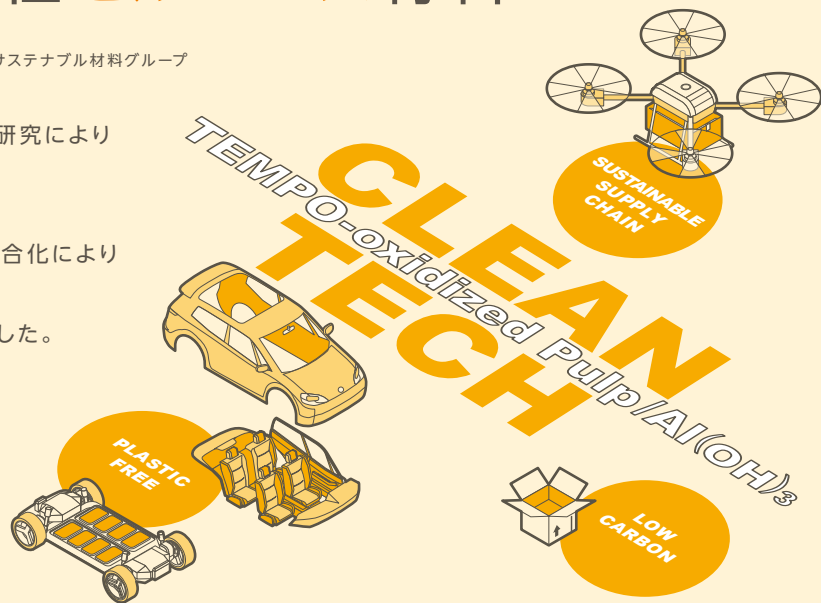


東大・阪大との共同研究で実現 軽量×高難燃性セルロース材料

齊藤 加奈子 | 京都中央研究所
コーポレート研究部 サステナブル材料グループ

東京大学および大阪大学との共同研究により
軽量性と高難燃性を両立した
新規セルロース材料を開発した。
TEMPO酸化パルプへのAl(OH)₃複合化により
わずか8wt%の重量増加で
LOI38の高難燃性(LOIは12未満)を達成した。



はじめに

本研究は、東京大学大学院農学生命科学研究科および大阪大学産業科学研究所との共同研究として実施した。東京大学の齋藤継之教授は、TEMPO酸化セルロース研究の第一人者であり、当社セルロースナノファイバー「レオクリスタ®」の基盤技術にも深く関わっている。本成果は、東京大学の基礎化学、大阪大学の材料科学、当社の応用技術を融合することで実現した。

従来難燃紙の課題

近年、環境負荷の低減やリサイクル性の向上を背景に、セルロースを基材とした材料への需要が高まっている。一方で、セルロースは本来可燃性が高く、建築資材や各種産業用途に適用するためには、難燃性の付与が不可欠となる。

従来の紙やセルロース系材料では、無機フィラーの内添、無機繊維の混抄、リン系やハロゲン系難燃剤の含浸・塗工といった難燃化手法が広く用いられてきた。しかし、これらの方法では難燃成分を均一に分散させることが難しく、局所的な性能ばらつきが生じやすいという課題があった。また、高い難燃性能を得るためには多量の難燃剤の添加が必要となるため、材料の重量増加や機械特性の低下、さ

らには成形加工性の悪化といった問題も顕在化している。加えて、リンやハロゲンを含む難燃剤は燃焼時のガス発生や環境影響の観点から規制強化の動きも見られており、より安全で環境負荷の低い難燃化技術の確立が求められていた。

特に、十分な難燃性を付与するためには約50wt%程度の難燃剤添加が必要とされる場合が多く、従来の難燃化手法では難燃処理による重量

表1 従来の難燃化手法における多量添加の課題

従来手法	難燃成分	課題
無機物の内添	● Al(OH) ₃ ● ケイ酸カルシウム	● 均一な分散が困難 ● 難燃成分がブリードアウトしやすい ● 多量添加が必要(40~70wt%)
無機繊維の混抄	● 炭素繊維 ● セラミック繊維	● 均一な分散が困難 ● 皮膚刺激性
難燃薬剤の含浸	● リン系薬剤 ● ホウ素系薬剤	● 均一な分散が困難 ● 含浸時に飛散しやすい ● 含浸処理に時間を要する

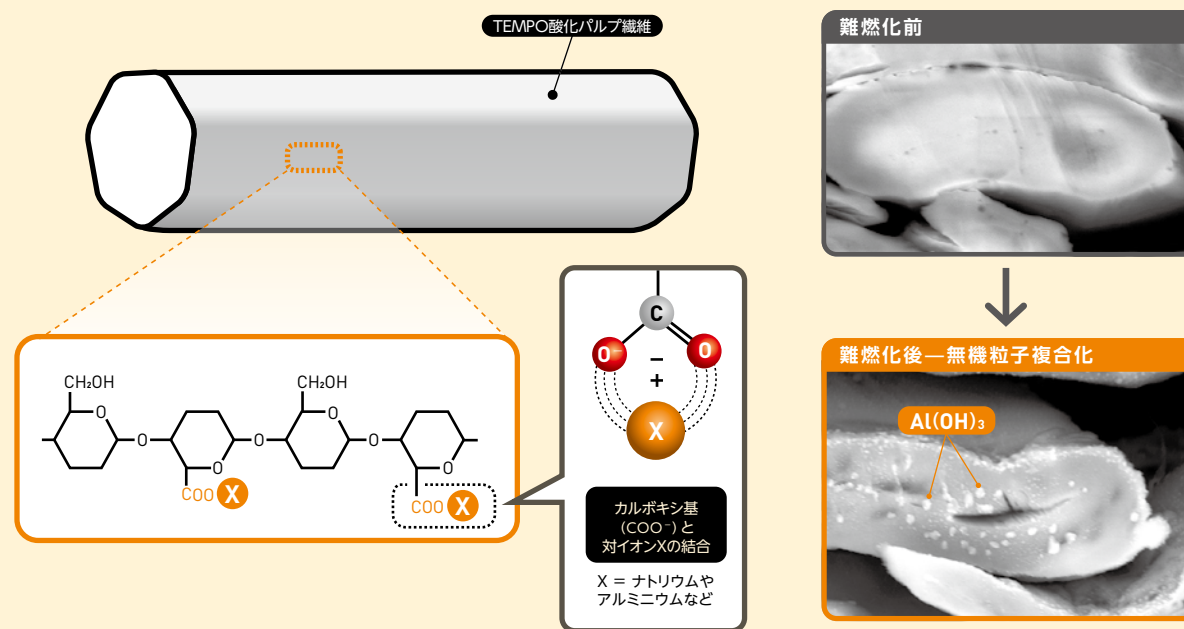


図1 TEMPO酸化パルプの対イオン変性イメージ

図2 難燃化前後の繊維断面(SEM像)

増加が避けられない状況にあった。すなわち、「高難燃性」と「軽量化」はトレードオフの関係にあり、その両立は困難とされていた(表1)。

TEMPO酸化パルプの高難燃化

このような課題を解決するため、当社製品であるセルロースナノファイバー「レオクリスタ®」の中間体である

TEMPO酸化パルプを基材とし、対イオン変性および無機物複合化による難燃性の向上に取り組んだ。まず、TEMPO酸化パルプの対イオンをナトリウム(Na)やアルミニウム(Al)に変性することで、LOIが大きく向上した。LOIとは、試験片が有炎燃焼し続けるのに必要な最低酸素濃度を示す指数であり、値が大きいほど難燃性が高いことを意味する。一般的にLOIが28以上あれば難燃性材料と評価さ

れる。TEMPO酸化パルプは図1に示すように、繊維表面にカルボキシ基(COOH基)が高密度に導入されている。TEMPO酸化パルプを適切な中和剤で中和することによって、図1中の“X”で示される対イオンを変性することが可能となる。TEMPO酸化パルプの対イオンにNaやAlを導入したパルプを調製し、LOI試験によって難燃性を評価した。クラフトパルプやH型TEMPO酸化パ

表2 対イオン変性した各種パルプの難燃性評価

パルプ	LOI
クラフトパルプ	21 (可燃)
TEMPO酸化パルプ (X = H)	22 (可燃)
Na塩型TEMPO酸化パルプ (X = Na)	28 (難燃)
Al塩型TEMPO酸化パルプ (X = Al)	32 (高難燃)

表3 無機物複合化によるLOIと重量増加率

パルプ	LOI	重量増加率
CaCO ₃ 複合化パルプ	33	102
Al(OH) ₃ 複合化パルプ	38	8

重量増加率 (wt%) = $\frac{(\text{無機物複合化パルプの重量}) - (\text{TEMPO酸化パルプの重量})}{(\text{TEMPO酸化パルプの重量})} \times 100$

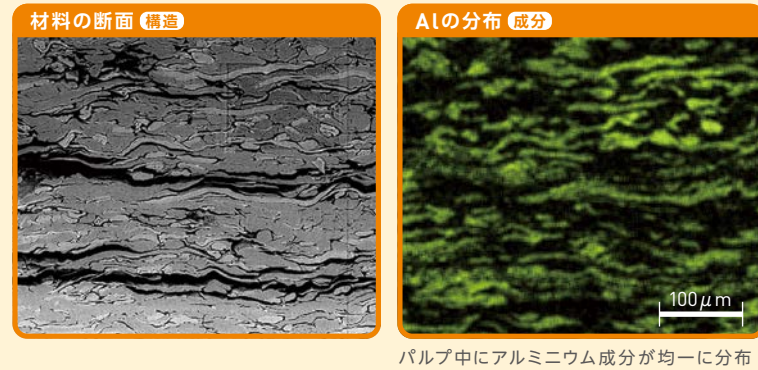


図3 繊維内部のアルミニウム(Al)元素マッピング像

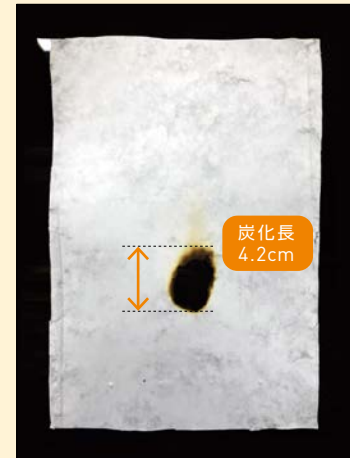


図4 防災試験後のサンプル

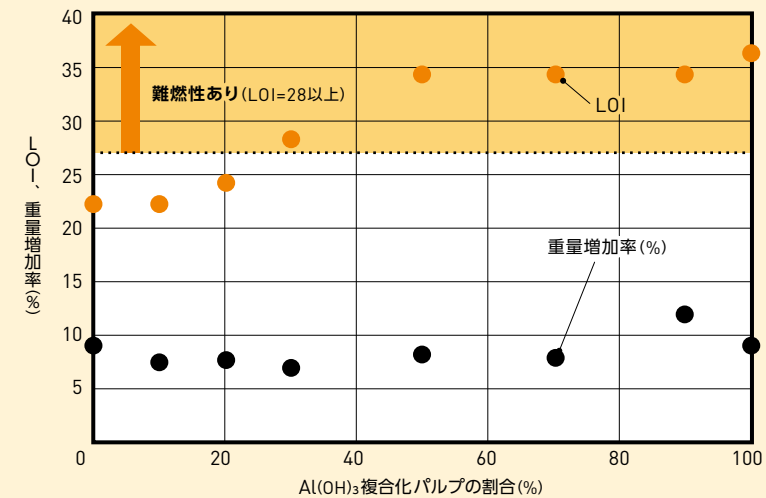


図5 Al(OH)₃複合化パルプの添加量と難燃性の関係



齊藤加奈子
Kanako Saito
京都中央研究所
コーポレート研究部
サステナブル材料グループ

ルプではLOIは21および22であり、可燃性を示した。一方で、Na塩型TEMPO酸化パルプでは28に向上し、対イオン変性によって難燃性を付与できることが明らかとなった。さらに、Al塩型にすることでLOIは32まで向上し、高い難燃性を示すことがわかった(表2)。

そこで、さらなる難燃性の向上をめざし、対イオン変性に加えて、炭酸カルシウム(CaCO₃)や水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)などの無機物を複合化することで、難燃性の一層の向上を図ることとした。

その結果、表3に示したように、CaCO₃を複合化した場合、LOIは33に向上したが、重量が元のパルプの約2倍になるという課題が残った。一方、Al(OH)₃を複合化した場合には、わず

か8wt%の重量増加でLOIが38に達し、軽量性を維持したまま極めて高い難燃性を実現した。

繊維断面の観察

難燃処理前後の繊維断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を図2に示す。その結果、Al(OH)₃が繊維表面に析出し、定着している様子が確認された。さらに、SEM-EDX(エネルギー分散型X線分析)による元素マッピングの結果から、Alがパルプ中に均一に分布していることが明らかになった(図3)。

また、Al(OH)₃は繊維表面に定着しているだけでなく、セルロースの中空構造(ルーメン)内部にも入り込んでいることが確認された。このように、Al(OH)₃が繊維内外にわたって高密

度に分布・充填されることにより、高い難燃性が発現したと考えられる。

難燃性発現のメカニズム

本材料における高い難燃性の発現は、Al(OH)₃の熱分解挙動とセルロース構造との相乗効果によるものと考えられる。Al(OH)₃は加熱により吸熱反応をともなって脱水し、水蒸気を放出するとともに酸化アルミニウム(Al₂O₃)を生成する。この際の吸熱作用により温度上昇が抑制されるとともに、放出された水蒸気が可燃性ガスの希釈に寄与する。さらに、生成するAl₂O₃は繊維表面に保護層として形成され、熱および酸素の供給を遮断するバリアとして機能する。

加えて、本開発で特徴的なのは、Al(OH)₃が繊維表面だけでなくルーメ

ン内部や繊維間にも分布している点である。このような三次元的な分布構造により、熱分解時におけるバリア層の形成が繊維単体だけでなく材料全体におよび、燃焼の進行が効果的に抑制されていると考えられる。また、TEMPO酸化により導入されたカルボキシル基と金属イオンとの相互作用により、無機物がパルプに固定化され、材料中で均一に分散した状態が維持されることも、高性能化に寄与しているものと推察される。

防災試験による難燃性評価

次に、建築材料への応用を想定し、防災試験(JIS A1322-1966)により難燃性を評価した。その結果、図4の試験後サンプルに示す通り、炎の燃え広がりを表す炭化長は4.2cmであり、残炎や残じんなども観測されなかった。つまり、Al(OH)₃複合化パルプは防災1級相当の性能を示し、実用的な難燃材料としての有効性が明らかとなった(表4)。

添加剤としての可能性

ここまでは、Al(OH)₃複合化パルプ

から作製したシートを用いて難燃性を評価してきた。本開発品はリンやハロゲンなどの環境負荷物質を使用していないことから、難燃剤の代替としての可能性を検討する目的で、Al(OH)₃複合化パルプをクラフトパルプに対して0~100wt%の範囲で添加し、難燃性を比較評価した。その結果、Al(OH)₃複合化パルプを30wt%以上添加することで難燃性を付与できることが明らかとなった(図5)。

今後は、セルロース系材料への添加剤としてだけでなく、樹脂添加剤としての検討を進める。特に、熱可塑性樹脂やバイオマスプラスチックとの複合化により、環境配慮型の難燃材料としての用途展開が期待される。また、繊維径や無機物分布の制御による性能最適化や、他の無機種とのハイブリッド化による機能付与など、多様な材料設計への応用も視野に入れている。

おわりに

対イオン変性と無機物複合化という2つのアプローチを組み合わせるこ

とで、従来課題とされてきた「軽量性」と「高難燃性」の両立に成功した。特に、Al(OH)₃複合化パルプは、少量の無機物添加で高い難燃性を発現する点が特長であり、建築資材や各種産業用途における新たな選択肢として期待される。現在は、さらなる難燃性の向上および工業スケールでの製造を見据えた歩留まりの改善など、引き続き開発を進めている。

本開発品は構成成分がセルロースおよびAl(OH)₃であることに加え、一般的な難燃剤と異なり、リンやハロゲンなどの環境負荷物質を使用していないことから、環境負荷低減への貢献が期待される。また、本技術は原料として木材パルプに限定されるものではなく、さまざまなセルロース原料に対して難燃化を適用することができる。近年、廃棄物を高付加価値化するアップサイクルへの取り組みが進んでおり、廃棄物からセルロース分を回収し難燃化するなどの応用も期待される。

今後も、このような資源循環への取り組みを通じて、持続可能な社会の実現に貢献していく。

表4 防災試験によるAl(OH)₃複合化パルプの難燃性評価 (試験条件: 坪量100g/m²)

パルプ	炭化長	残炎時間 ^{**}	残じん ^{**}	JIS基準
TEMPO酸化パルプ	完全燃焼	完全燃焼	完全燃焼	—
Al(OH) ₃ 複合化パルプ	4.2cm	なし	なし	防災1級相当

^{*}残炎時間: 加熱終了後、試験体が炎を上げて燃焼を継続している時間 ^{**}残じん: 加熱終了後、試験体が赤熱して燃焼を継続している状態