

「セルロースナノファイバー強化ポリアミド6の流動特性と発泡射出成形性」

高分子系チーム 伊藤 彰浩, 仙波 健
研究戦略フェロー 北川 和男
京都大学 大嶋 正裕, 矢野 浩之

要 旨

疎水化学変性セルロースナノファイバー強化ポリアミド6(変性CNF/PA6)の流動特性を測定し、その特徴を活かした成形方法として発泡射出成形での検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 変性CNF/PA6は低せん断速度では高い粘度を示した。一方、高せん断速度ではベース樹脂の粘度に漸近した。
- 2) 変性CNFの添加量を増加させると、伸長粘度が上昇した。ひずみ硬化性は確認できなかった。
- 3) PA6に変性CNFを複合化することによる気泡微細化のメカニズムとしては、伸長粘度の増加による気泡合一抑制による効果が大きいことが明らかになった。
- 4) 発泡射出成形において、PA6の分子量を増加させることによって気泡を微細化することが出来るが、同時に射出成形における計量トルクの増加や流動長の低下を招く。一方、変性CNFの複合化は、低い計量トルク・高い充填性を保ちつつ気泡を微細化させる効果があることが分かった。

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)は木材等の植物細胞を構成するセルロース繊維束をナノサイズまで細かくほぐすことで得られる直径10-100nm、長さ数 μm を有するセルロース繊維である。CNFは資源が豊富であることに加えて、鋼鉄の1/5の密度で5倍以上の強度¹⁾、大きな比表面積、ガラスの1/50の低い線熱膨張率²⁾という優れた性質を有している。植物からのCNFの抽出方法や用途開発の研究が盛んに行われている中、プラスチックの強化繊維としての利用も検討されている³⁾⁻⁵⁾。

現在普及しているガラス繊維(GF)よりも低比重で繊維径が細いため、成形品は軽くて表面平滑性に優れるというメリットを有する。しかしセルロースは230~240℃を超えると分解が始まるため、成形温度の高い樹脂との複合化は困難であった。その状況下、セルロースに特定の疎水化学変性を行うことで耐熱性が向上し、ポリアミド6樹脂(PA6)などの加工温度の高いプラスチックに対しても熱劣化を抑えつつ複合化することが可能になったことが報告されている⁶⁾。さらにこの疎水化学変性はセルロース同士の水素結合を抑え、溶融混練時の解繊性を高める効果を有することが確かめられている。それにより、CNFではなく数十ミクロンの幅を有するパ

ルプを変性したのちプラスチックと溶融混練することで変性CNF強化プラスチックを得ることが可能になった。

また、CNF強化プラスチックのさらなる軽量化、材料削減、その他機能付与を目的として、発泡成形に関する検討もポリウレタンやポリプロピレン、ゴムなど複数の樹脂に対して行われている⁷⁾⁻¹⁰⁾。変性CNF強化PA6の発泡射出成形においては、成形条件を最適化することにより、変性CNF10%、比重0.7において、比曲げ弾性率4.8GPa(PA6の約2倍)、比曲げ強度140MPa(PA6の約1.4倍)を示している¹¹⁾。これは、GFを同一重量複合化した場合よりも高い値となっており、従来部材の軽量化や機械的特性の向上を図ることができると考えられる。

現在、CNF強化プラスチックについては複数の企業が実証生産設備を建設してサンプル提供により用途開発を進めている¹²⁾。また、商業生産を開始した企業もあり、今後CNF強化プラスチックの普及が進んでいくと思われる。その状況下、CNF強化プラスチックの基礎的な流動特性や成形性は今後益々重要視されてくると考えられる。そこで本研究ではPA6にCNFを複合化することが流動性や射出成形性、発泡性に及ぼす影響について、GFとの複合化や高分子量のPA6を使用した場合との比

較を行いながら検討を行った¹³⁾。

2. 実験方法

2.1 材料調製

疎水化学変性したパルプをPA6と混合、乾燥することで乾燥混合品を得た。疎水化学変性にはアセチル化を採用した。これを熔融混練することで、混練時のせん断応力によってパルプを解繊し、パルプ含有率10%の変性CNF強化PA6(変性CNF/PA6)ペレットを作製した⁶⁾。

以下の実験では表1に示す配合で実験を行った。各種測定においては記載のない限りペレットのまま測定を行っているが、GF10%/PA6及び一部の測定で用いた変性CNF3%/PA6、変性CNF5%/PA6については射出成形機で作製した成形品を用いた。

表1 材料配合

材料	ペレット配合比率			
	変性CNF/PA6 (CNF : 10wt%) [wt%]	GF/PA6 (GF : 45wt%) [wt%]	PA6 (高分子量) [wt%]	PA6 (ベース樹脂) [wt%]
PA6 (ベース樹脂)	0	0	0	100
PA6 (高分子量)	0	0	100	0
GF10%/PA6	0	22.2	0	77.8
変性CNF3%/PA6	30	0	0	70
変性CNF5%/PA6	50	0	0	50
変性CNF10%/PA6	100	0	0	0

2.2 メルトフローレイト (MFR) 測定

CNF添加による流動性の変化を把握すべくプラスチックの流動性の大きさ表す典型的な指標であるメルトフローレイトを測定した。装置は(株)安田精機製作所製KAYENESメルトインデックステスターSeries4000を用いて温度240℃、荷重1.2kgで測定を行った。

2.3 動的粘弾性測定

熔融した材料の線形領域における粘弾性特性を評価するため、動的粘弾性測定装置(TA instruments社製レオメータAR-G2)を用いて、複素弾性率 G^* 、位相差 δ の周波数依存性を測定した。治具として25mmφ平行プレートを用いて、温度250℃、ひずみ0.1%において周波数0.01Hzから100Hzまで測定を行った。

2.4 キャピラリーレオメータ測定

材料の定常せん断流動下での熔融粘度を評価するため、キャピラリーレオメータ((株)東洋精機製作所キャピログラフ1D)を用いて粘度のせん断速度依存性を評価した。キャピラリーは直径1mm、長さ10mmのものを用いて260℃において測定を行った。

2.5 伸長粘度測定

発泡時の樹脂の変形に係る粘度である伸長粘度を測定した。動的粘弾性測定で用いた装置に伸長粘度測定用治具を取り付けて、温度240℃、ひずみ速度 $0.1s^{-1}$ 、 $1s^{-1}$ で測定を行った。射出成形品を厚み0.7mmにプレス成形して得たシートを20mm×10mmにカットしたものを測定サンプルとした。治具の形状と測定後のサンプルの様子を図1に示す。サンプルを張り付けた2本のロールが外側に回転することでサンプルが伸長される。



図1 伸長粘度測定用ジオメトリと測定後のサンプル

2.6 スパイラルフロー試験

(株)日本製鋼所製低圧発泡射出成形機J85AD-110Hに幅15mm厚さ2mmのアルキメデススパイラル形状の流路を有する金型を取り付けて流動長Lの評価を行った。ノズル温度250℃、金型温度80℃、射出圧10MPa、射出速度10~100mm/s、射出時間3sで成形を行い、計量時のトルクと成形品の流動長を測定した。

2.7 発泡射出成形

スパイラルフロー試験と同じ成形機を用いて、窒素ガスを用いた発泡射出成形を行った(装置概念を図2に示す¹⁴⁾)。初期厚2mmの板状成形品の金型に射出したのちコアバック動作により発泡を行った。コアバック法はショートショット法に比べて、製品形状の自由度は小さくなるものの、成形品の先端から末端までの気泡構造を比較的均一にでき、高倍率発泡できる特徴を有する¹⁵⁾。材料は機上混合し、ノズル温度250℃、金型温度60℃、

射出速度 35mm/s で成形を行った。コアバック遅延時間（保圧時間）は 0.5s、コアバック速度は 20mm/s とした。

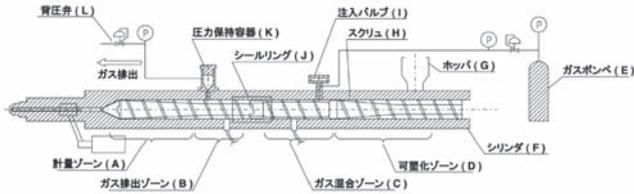


図 2 低圧発泡射出成形機概念図

2.8 発泡可視化実験

変性 CNF の有無による気泡の生成、成長の様子の変化を観察するため、バッチ式発泡可視化実験を行った。装置概念を図 3 に示す。射出成形品を 0.5mm 厚にプレス成形したサンプルを用いて、温度 240℃、窒素ガス 10MPa で 2h 含浸を行った後、圧力解放を行い、圧力低下に伴い気泡が生成、成長する様子を顕微鏡付きカメラにより観察・録画を行った。

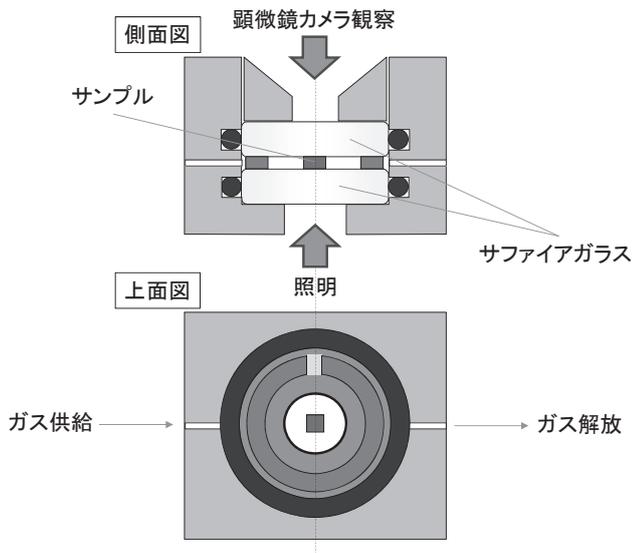


図 3 発泡可視化実験装置概念図

3. 結果及び考察

3.1 変性 CNF/PA6 の MFR と動的粘弾性の関係

各種材料の MFR 測定結果を表 2 に示す。MFR の値について、PA6（ベース樹脂）は 70、GF10%/PA6 は 37、高分子量グレードで 7 であるのに対して、変性 CNF10%/PA6 は 4 と最も小さな値となっており、MFR の値からは、CNF を複合化すると流動性が低くなると言える。一方、図 4 に動的粘弾性測定装置により測定した複素弾性率 G^* の周波数依存性を示す。 G^* は与えた変形に対して位相がずれることなく発生する力の大きさに対応している。PA6 に変性 CNF を複合化することで GF に比べて大幅に G^* が増加した。この傾向は特に低周波において顕著であった。これは長時間経過しても変形によって材料中に蓄えられた力が緩和しにくいことを示しており、CNF がネットワークを形成していることを示唆している。一方、PA6（高分子量）の G^* は測定周波数全域において PA6（ベース樹脂）の値を上方にシフトしたものとなった。また、図 5 に同一測定における位相差の周波数依存性を示す。これは変形に対して発生する力の遅れを示したものであり、粘性の大きさに対応する。即ち位相差が 45° 以下で弾性成分が強く固体的な性質を、45° 以上で粘性成分が強く液体的な性質を示す。本測定周波数域において、PA6（ベース樹脂）、PA6（高分子量）、GF10%/PA6 がいずれも位相差が 45° 以上であり液体的な性質を示すのに対して、変性 CNF10%/PA6 は位相差が 45° 以下であり固体的性質を示すことが特徴的である。さら G^* の粘性成分から計算した粘度に相当する動的粘性率 η' の周波数依存性を図 6 に示す。また、低周波は低速、高周波は高速の変形と考えられる。低速では変性 CNF10%/PA6 は他の 3 つよりも大幅に高い η' を示すが、高速では PA6（高分子量）を下回り、PA6（ベース樹脂）に近い値を示すと考えられる。このような固体的で低速の変形において高粘度を示す性質に基づいて、変性 CNF10%/PA6 は低い MFR の値を示したと考えられる。

表 2 MFR 測定結果

材料	MFR (240℃, 1.2kg) [g/10min]
PA6 (ベース樹脂)	70
PA6 (高分子量グレード)	7
GF10%/PA6	37
変性 CNF10%/PA6	4

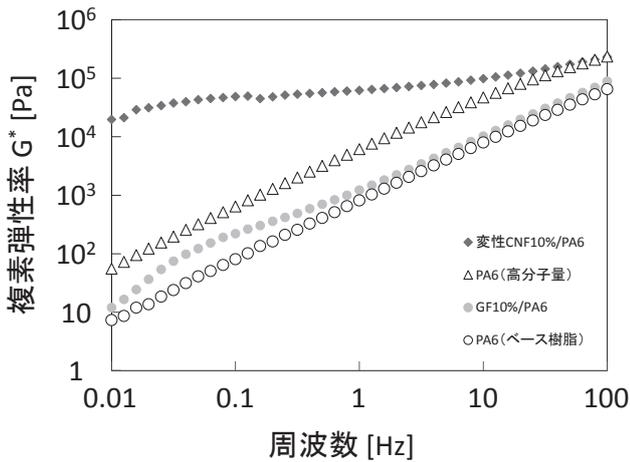


図4 複素弾性率 G^* の周波数依存性

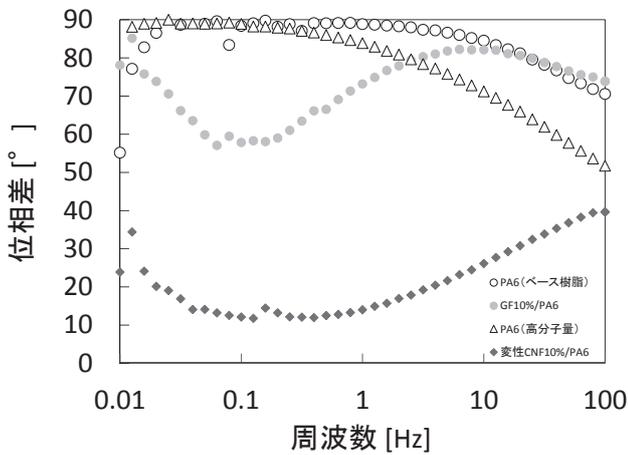


図5 位相差の周波数依存性

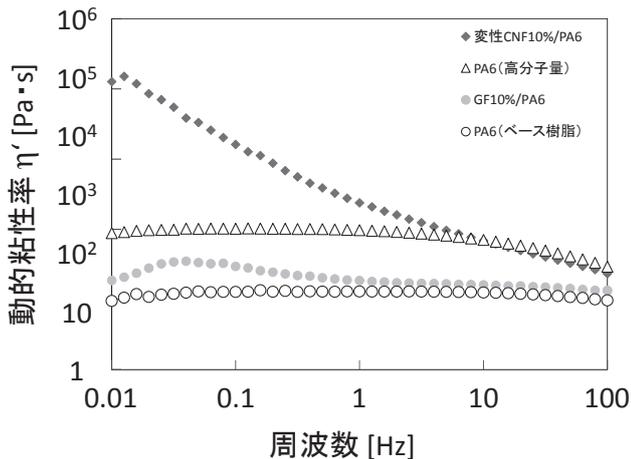


図6 動的粘性率 η' の周波数依存性

3.2 変性 CNF/PA6 の射出成形性

図7にキャピラリーレオメータによる熔融粘度のせん断速度依存性を示す。変性 CNF10%/PA6 はせん断速度

10^4s^{-1} においては PA6 (ベース樹脂), GF10%/PA6 と同程度の粘度であったが, せん断速度に対する粘度の傾きが他より大きいため低せん断速度においては PA6 (ベース樹脂), GF10%/PA6 よりも高い粘度を示した。また, GF10% は PA6 (ベース樹脂) よりも低い値となっており, 本測定域では GF は PA6 の増粘には寄与しないと言える。一方, PA6 (高分子量) は本測定域では最も高い値を示した。

また, 図6における η' と周波数の関係をコックス・メルツの経験則により, せん断速度と粘度の関係に変換したものを図8に示す。図7と8でせん断速度 10^2s^{-1} 付近の粘度を比較すると, キャピラリーレオメータで測定した変性 CNF10%/PA6 の粘度は動的粘弾性測定により得られた値よりも低くなっている。これはキャピラリーレオメータにおける測定では, 動的粘弾性測定に比べて大きなひずみが増えることにより, 固体的性質を示す変性 CNF10%/PA6 のネットワーク構造が壊れたため低い値を示したものと考えられる。

続いて表3にスパイラルフロー試験の結果を示す。射出速度を速くした際, PA6 (ベース樹脂) や PA6 (高分子量) の場合にはほぼ流動長が変わらなかったのに対して, 変性 CNF10%/PA6 の場合, 流動長が長くなった。これは図8におけるせん断速度に対する粘度の傾きの大きさと一致している。また, 変性 CNF10%/PA6 は PA6 (高分子量) と比べて計量トルクは低く, 流動長は長かった。MFR では PA6 (高分子量) よりも低い値で有った変性 CNF10%/PA6 が計量や射出充填行程においては, 良い流動性を示すことが確かめられた。これは図8における高いせん断速度での粘度の大小関係と一致している。

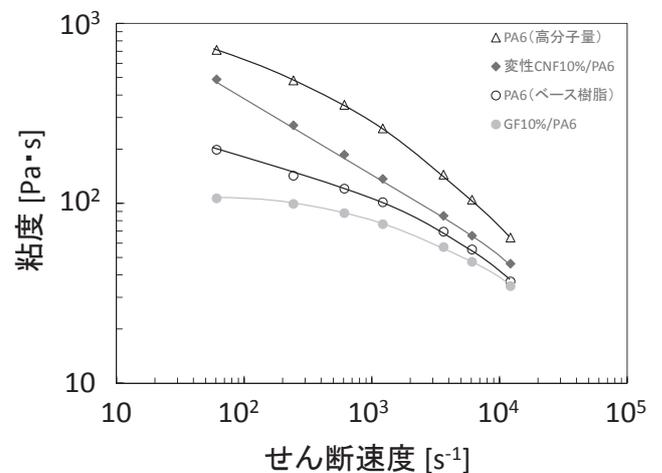


図7 キャピラリーレオメータ測定により得られた粘度のせん断速度依存性

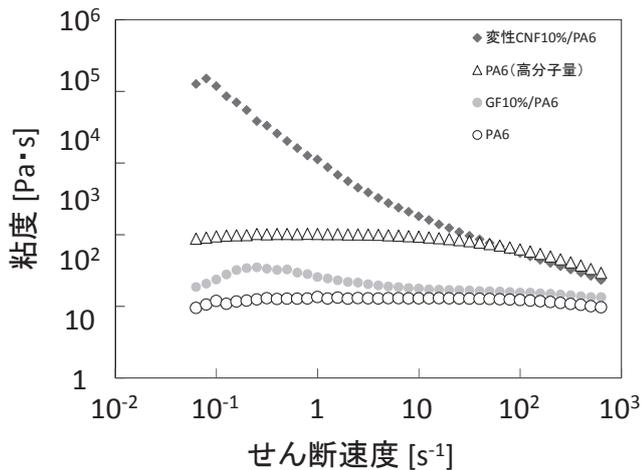


図8 コックスメルツ則により得られた粘度とせん断速度の関係

表3 スパイラルフロー測定結果

材料	射出速度 [mm/s]	計量トルク [%]	流動長 L [mm]
PA6 (ベース樹脂)	10	9	188
	50	10	191
	100	10	188
PA6 (高分子量)	10	23	24
	50	20	27
	100	21	27
GF10%/PA6	10	11	142
	50	12	147
	100	12	155
変性 CNF10%/PA6	10	13	90
	50	12	98
	100	12	107

3.3 変性 CNF/PA6 における発泡成形のメカニズム

変性 CNF3%/PA6, 変性 CNF5%/PA6, 変性 CNF10%/PA6 の伸長粘度を図9に示す。測定においてはサンプルが自重で垂れないことが必要であるが、PA6, GF10%/PA6 は形状を維持することが出来ず伸長粘度を測定出来なかった。変性 CNF/PA6 は、いずれも時間（ひずみ）が増加するとネッキングを起し粘度が低下した。発泡においてはひずみ増加とともに非線形的に伸長粘度が増加するひずみ硬化性が、気泡成長時に気泡壁の厚みを均一化しセルの合一を防ぎ高発泡倍率化に寄与すると言われるが、変性 CNF/PA6 はひずみ硬化性を示さなかった。一方、変性 CNF 含有量の増加とともに

に伸長粘度自体は増加しており。発泡倍率の低い発泡成形においては気泡微細化に寄与することが期待される。

次に発泡射出成形により得られたコアバック2倍発泡体の断面気泡構造を図10に示す。気泡径に着目するとPA6（ベース樹脂）に比べてPA6（高分子量）、GF10%/PA6 は気泡が微細化しているが、CNF10% はさらに微細化していることが分かった。また、GF10%/PA6 は図中に点線で囲んで示した通り気泡壁から飛び出した繊維が観察されるが、変性 CNF10%/PA6 では観察されなかった。変性 CNF は繊維径が小さいため気泡壁に取り込まれているものと考えられる。気泡外に露出した繊維は発泡体の補強には寄与しないと考えるため、この特性は変性 CNF のメリットといえる。続いて本発泡の主たるメカニズムを明らかにするため、発泡可視化実験を行った。変性 CNF10% は光の透過性が不十分であり観察が困難であったため、変性 CNF3%/PA6 と PA6 を同時に観察した。圧力プロファイルを図11に観察画像を図12にそれぞれ示す。変性 CNF の添加によって生成気泡数や成長速度に顕著な差が現れていないことが図12の圧力解放開始33.7s後の画像、40.4s後の画像からそれぞれ分かる。一方、圧力解放完了後の写真において、PA6 は気泡同士の接触時に気泡の合一が起こって気泡径が増加しているのに対して、変性 CNF3%/PA6 では合一が抑制され気泡が細かいままである様子が観察された。図8, 図9より変性 CNF の気泡微細化効果の主たる要因は伸長粘度が上昇して気泡の合一を妨げるためであると考えられる。

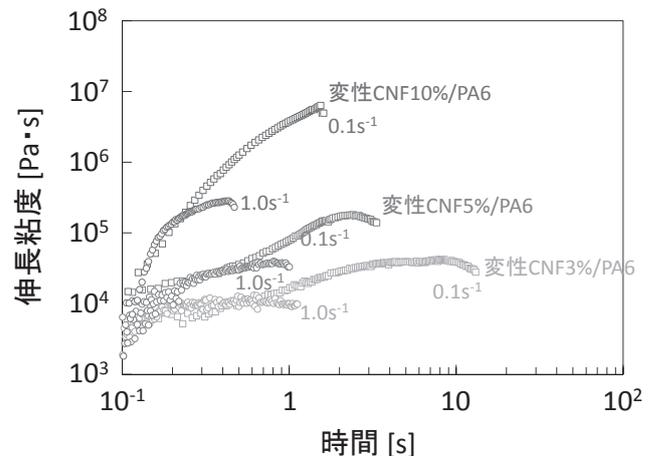


図9 伸長粘度測定結果 (240°C)

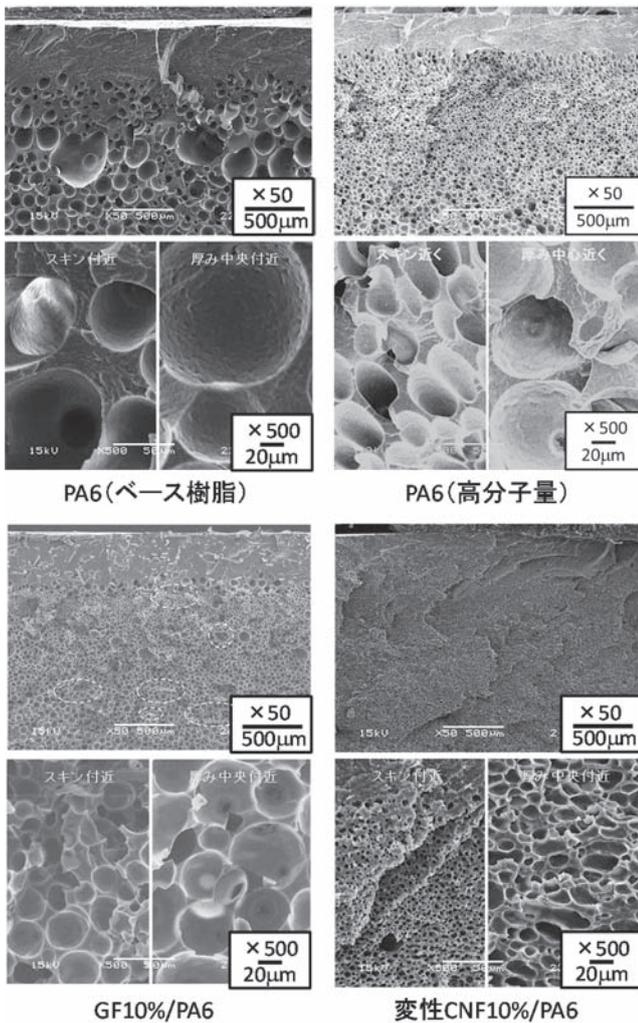


図 10 コアバック 2 倍発泡体の断面気泡構造

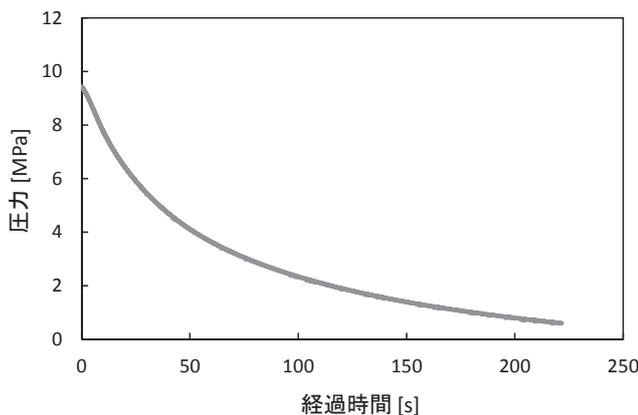


図 11 発泡可視化実験における大気解放時の圧力プロファイル

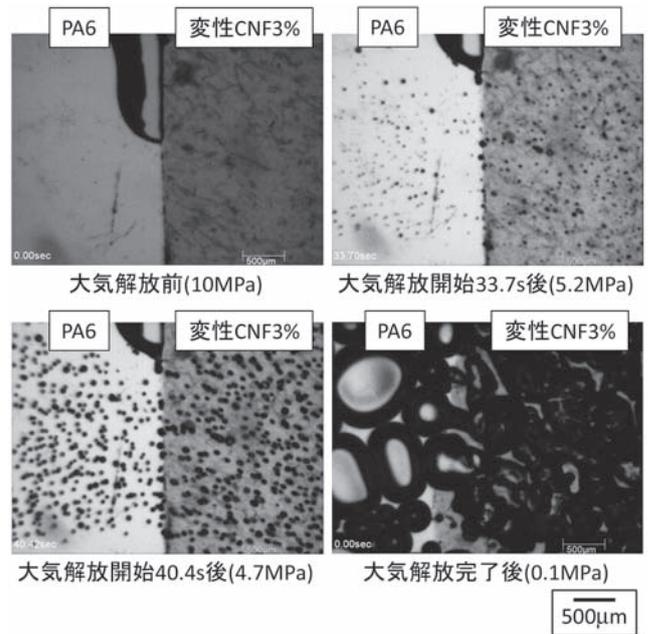


図 12 可視化実験観察により得られた画像

4. 結 言

変性 CNF は PA6 と複合化されることで低せん断速度流動化では高い粘度を示したものの、低せん断速度では粘度が低下し高い流動性を示した。変性 CNF との複合化は、低い計量トルクや高い流動性を保ちつつ気泡を微細化させる効果があることが分かった。

謝 辞

本研究は、平成 25 年度から継続中の NEDO「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発(プロジェクトリーダー: 矢野浩之教授)」事業の一環として委託を受け実施した。本誌面をお借りし、謝意を表す。

参考文献

- 1) D.H. Page and F. J. El-Hosseiny, Pulp Paper Sci., 9 (1983).
- 2) T. Nishino, I. Matsuda and K. Hirano, Macromolecules, 37, 7683 (2004).
- 3) K. Suzuki, H. Okumura, K. Kitagawa, K., S. Sato, A. N. Nakagaito and H. Yano, Cellulose, 20, 201 (2013).
- 4) K. Suzuki, A. Sato, H. Okumura, T. Hashimoto, A. N. Nakagaito and H. Yano, Cellulose, 21, 507 (2014).
- 5) T. Semba, A. Ito, K. Kitagawa, T. Nakatani, H. Yano and A. Sato, J. Appl. Polym. Sci., 122, 2907

(2014).

- 6) 仙波健, 田熊邦郎, 俵正崇, 伊藤彰浩, 北川和男, 片岡弘匡, 矢野浩之, 佐野博成, プラスチック成形加工学会第 26 回年次大会予稿集, 333 (2015).
- 7) 特開 2009-203412
- 8) 特開 2013-194163
- 9) 長谷朝博, Nanocellulose Symposium 2016 (第 310 回生存圏シンポジウム) 予稿集, 133 (2016).
- 10) 大嶋正裕, Nanocellulose Symposium 2017 (第 337 回生存圏シンポジウム) 予稿集, 17 (2017).
- 11) 伊藤彰浩, 仙波健, 田熊邦郎, 俵正崇, 西岡聡史, 大嶋正裕, 矢野浩之, 京都市産業技術研究所研究報告, 6, 1 (2016).
- 12) 矢野浩之, Nanocellulose Symposium (第 337 回生存圏シンポジウム) 予稿集, 19 (2018)
- 13) 伊藤彰浩, Nanocellulose Symposium 2016 (第 310 回生存圏シンポジウム) 予稿集, 79 (2016).
- 14) 日本製鋼所技報, 67 (2016).
- 15) 岡本昭男, “発泡成形”, 情報機構 (2008) p.383.