

# 変性セルロースナノファイバー強化ナイロン樹脂の射出発泡成形

高分子系チーム 伊藤 彰浩, 仙波 健, 田熊 邦郎,  
依 正崇, 西岡 聡史,  
京都大学 大嶋 正裕, 矢野 浩之

## 要 旨

発泡における疎水化学変性セルロースナノファイバー（変性CNF）の添加効果を明らかにし、軽量、高強度の発泡体を開発するため、ポリアミド6樹脂（PA6）を対象とした変性CNF/熱可塑性樹脂複合材料の窒素ガスによる発泡射出成形について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 熔融状態における変性CNF強化PA6（変性CNF/PA6）の低周波での貯蔵弾性率は、PA6単体やミネラル（無機・鉱物系フィラー）強化PA6（ミネラル/PA6）よりも大幅に大きな値であった。PA6中で変性CNFがネットワーク構造を形成している可能性が示唆された。
- 2) 1)に起因して、発泡時の気泡の合一や成長が抑制されることにより、変性CNF/PA6発泡体の気泡は、同一成形条件のPA6単体やミネラル/PA6発泡体の気泡径よりも大幅に微細化した。
- 3) 比重約0.7において、変性CNF/PA6発泡体の比曲げ弾性率、比曲げ強度が最大値をとり、同一成形条件のPA6単体やミネラル/PA6発泡体に対する上昇度合いも最大になることが明らかになった。
- 4) 変性CNF/PA6発泡体の線熱膨張率は、未発泡体の場合と同様の傾向で、PA6単体やミネラル/PA6の場合よりも小さな値となった。

以上より、変性CNFを複合化することで、一般的に用いられる補強材であるミネラルに比べて少量で効果的にPA6発泡体の気泡微細化や発泡体強化、線熱膨張率の低下ができることが明らかになった。

## 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 $\mu\text{m}$ 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<sup>1)</sup>、大きな比表面積、ガラスの1/50の低い線熱膨張率<sup>2)</sup>という優れた性質を有するといわれる。近年CNFの抽出方法や用途開発の研究が盛んに行われているが、その中でプラスチックの強化繊維としての用途も注目を浴びている。CNFを得る方法には各種あり、それぞれ繊維径やアスペクト比、セルロース表面の化学的性質などが異なる<sup>3-6)</sup>。

CNFは一般的に水系で調製されるが、一旦乾燥させるとセルロース分子が有する水酸基同士の水素結合により強固に凝集し、再度水に浸漬しても容易には分散しなくなる性質がある。水溶性や水系エマルジョンの

樹脂との複合化は比較的容易で、CNFを混合し水を除去することで分散性の高い複合材料が得られる。一方疎水性の高いプラスチックとの複合化には高度な技術が必要になるが、これまでに材料面、装置面で多くの検討が行われ、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）についてもCNFを分散させることで機械的、熱的特性が向上するといった効果が示されてきている<sup>7-9)</sup>。

CNF複合材料の開発においては、弾性率、耐熱性の更なる向上が求められているが、その要求にこたえるための一つの手段として高融点の樹脂と複合化することが有効であると考えられる。しかし、セルロースは230~240°C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。ところが近年、セルロースを適切に疎水化学変性することで耐熱性の向上が確認されており、このような変性セルロースはPPよりも成形温度の高いポリアミド6樹脂（PA6）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ると報告されている<sup>10)</sup>。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、熔融混練時の解繊性及びセルロース/樹脂の接着性も高める効果を有することが確かめられている<sup>10)</sup>。

一方、ポリアミド樹脂やPP等の結晶性プラスチックの多くは、融点を超えると大幅に弾性率や粘度が低下するため、発泡において気泡が大きく成長し気泡径の制御が難しい。工業的には過酸化物の添加や電子線照射により、分子鎖に分岐構造や橋架構造（網目構造）を持たせることで熔融張力を増加させ気泡制御を行っているが、熱に不融となりリサイクル性が悪化する等の側面もある。

そこで本研究では、PA6の発泡における疎水化学変性CNF（変性CNF）の添加効果を明らかにするため、物理発泡射出成形により作製した変性CNF/PA6発泡体の気泡構造及び機械的、熱的特性を評価し、変性CNF複合化の効果について他のミネラル（無機・鉱物系フィラー）との対比も行い検討した<sup>11)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料調製及び発泡成形

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。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<sup>10)</sup>。

得られたペレットを表1に示す組成になるようPA6ペレットと機上混合し、発泡射出成形を行った。発泡は窒素ガスを用いた低圧発泡射出成形機<sup>12)</sup>により行い、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

表1 射出成形時混合組成

材料	射出時ペレット混合比率		
	変性CNF/PA6 (CNF:10wt%) [wt%]	ミネラル/PA6 (ミネラル:40wt%) [wt%]	PA6単体 [wt%]
PA6	0	0	100
変性CNF1%	10	0	90
変性CNF3%	30	0	70
変性CNF5%	50	0	50
変性CNF10%	100	0	0
ミネラル5%	0	12.5	87.5

造を比較的均一にでき、高倍率発泡できる特徴を有する<sup>13)</sup>。コアバック遅延時間（保圧時間）は0.5または5secで成形を行った。また、比較としてPA6単体及びミネラル強化PA6（ミネラル/PA6）についても同様に発泡射出成形した。

### 2.2 曲げ試験

一つの成形品から長さ約70mm、幅10mmであり長手方向が射出方向である試験片を2本切り出した。これを110℃、8h真空乾燥させたのち、3点曲げ試験を行った。試験速度は5mm/min、下部支点間距離は未発泡体については30mm、発泡体の場合は55mmとした。また、試験後に、発泡体及び未発泡体を液体窒素に浸漬した後、破断させた。Au/Pd蒸着を行った後、走査型電子顕微鏡（SEM, 日本電子(株)製, JSM-5900LV）を用いて破断面の観察を行った。

### 2.3 動的粘弾性測定

発泡体の変形特性を評価するため、動的粘弾性測定装置（レオメータ, TA instruments社製, AR-G2）を用いて、貯蔵弾性率G'の周波数及び温度依存性を評価した。周波数分散測定は、ジオメトリは8mmφパラレルプレートを用いて、250℃において、ひずみ0.5%、周波数0.1Hzから100Hzまで測定を行った。また、冷却測定は、同じく8mmパラレルプレートを用いて、周波数1Hz、ひずみ0.5%、冷却速度10℃/minで250℃から150℃まで測定を行った。

### 2.4 線熱膨張率測定

熱機械分析装置（TMA, (株)島津製作所製, TMA-60）を用いて、発泡体の線熱膨張率の測定を行った。試験片は成形品のままの厚みで、幅10mm、高さ10mmに加工した。測定は膨張・圧縮モードで射出方向に関して行い、-30℃以下から100℃まで測定し、0℃～100℃までの平均線熱膨張率を計算した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 変性CNF/PA6の動的粘弾性と発泡体の気泡構造

図1に変性CNF/PA6のPA6マトリックスを溶媒抽出することにより得られた変性セルロース繊維の観察写真を示す<sup>10)</sup>。疎水化学変性パルプのほとんどが、数十～数百nm以下の変性CNFに解繊されており、複合化と同時にパルプを解繊しナノコンポジット化することが

可能となっている。

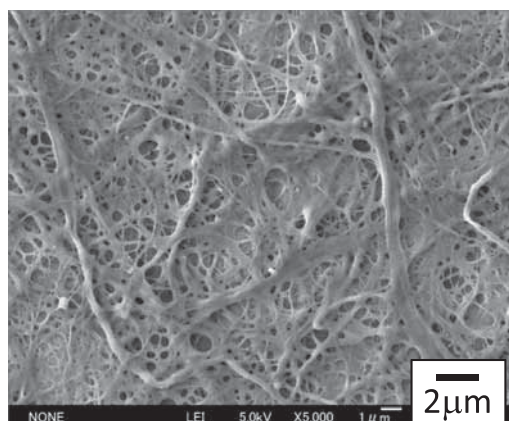


図1 変性CNF/PA6のPA6を溶媒抽出することにより得られた変性CNFの画像<sup>10)</sup>

図2に貯蔵弾性率 $G'$ の周波数依存性を示す。ミネラル/PA6の $G'$ がほぼPA6単体と同様の値であるのに対して、変性CNF/PA6の $G'$ は変性CNF添加量増加に伴い、特に低周波において増加した。これは長鎖分岐構造など長時間緩和成分を有する場合にみられる現象で<sup>14,15)</sup>、変性CNFのネットワーク構造の存在を示唆している。

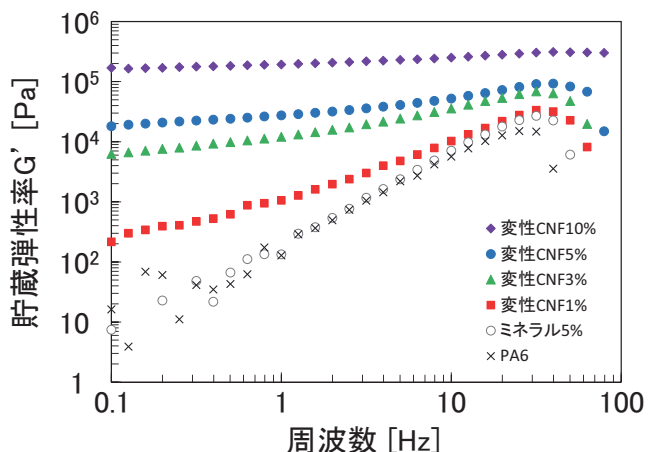


図2 変性CNF/PA6の動的粘弾性測定 (周波数分散, 250°C)

貯蔵弾性率 $G'$ の温度依存性を図3に示す。200°C以上の熔融状態において、変性CNFの含有率を増加させると $G'$ が上昇することに加えて、温度依存性が低下した。対して、ミネラルは5%複合化しても変性CNF 1%添加程度の増加しか観測されなかった。これは、疎水性でフレキシブルな繊維状の変性CNFはPA6との相互作用や変性CNF同士の絡み合い、ネットワーク形成が期待されるのに対して、無機質で板状、塊状、針

状等のミネラルではそれらが期待できないためであると考えられる。また、PA6の結晶化開始温度については、変性CNF及びミネラル含有品ともに数°C上昇しており、いずれも結晶核剤効果を示していると言える。

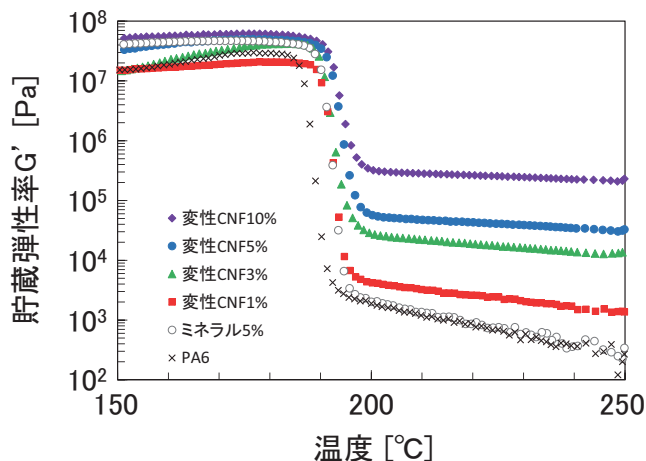


図3 変性CNF/PA6の動的粘弾性測定 (冷却測定, -10°C/min, 1Hz)

同一成形条件で作製したPA6, ミネラル5%, 変性CNF 5%発泡体の厚み方向断面の気泡構造の一例を図4に示す。いずれの材料も未発泡のスキン層と、スキン層近くの微細気泡層、厚み中心近くの粗大気泡層で構成されている。気泡径を比べると、いずれの発泡層もPA6とミネラル5%は同程度であるのに対して、変性CNF 5%はより微細であることが確認できる。これは $G'$ の値が大きい変性CNF 5%において、気泡の合一が抑制されたことによると考えられる。一方でミネラルも変性CNFも結晶核剤効果を示したが、PA6とミネラル5%の気泡径に大きな違いがみられないことから、本成形条件では結晶生成のタイミングが気泡径に及ぼす影響は小さいものと思われる。

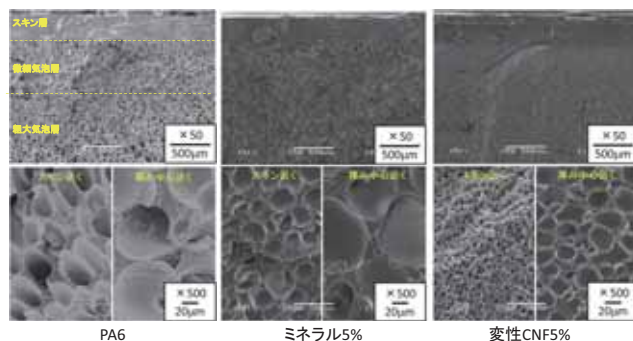


図4 変性CNF/PA6コアバック射出発泡体の断面気泡構造 (約2.5倍発泡)



### 3.2 変性CNF/PA6発泡体の機械的特性

機械的特性の評価として曲げ試験を行った。変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の比重に対する曲げ弾性率の変化を図5に示す。未発泡体については、変性CNFの添加量が増加するにつれて弾性率が大幅に上昇し10%添加で1.7倍程度に増加した。一方、ミネラルの場合には、5%添加で変性CNF1%と同等の上昇となった。変性CNFの方が軽量で高い補強効果を有するフィラーであると言える。発泡体については、コアバック量を変えることで比重を制御している。比重の低下に伴い各材料とも未発泡の値から減少したが、添加量が増えることで同一比重での弾性率が上昇した。

図5の変性CNF強化PA6発泡体及び未発泡体の弾性率を比重で除した比曲げ弾性率と比重の関係を図6に示す。比曲げ弾性率は単位重量当たりの弾性率を意味

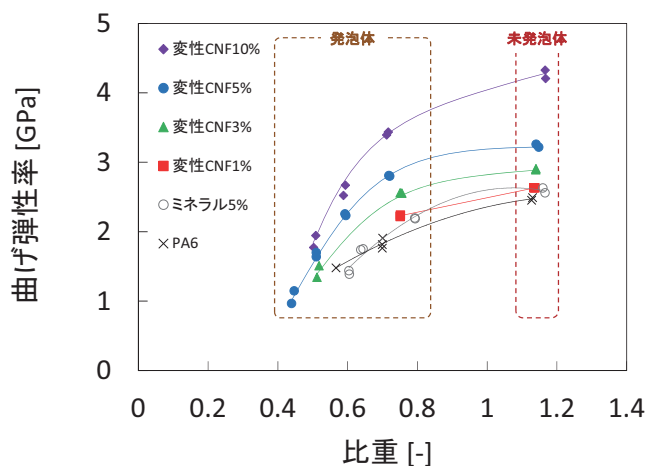


図5 変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の曲げ弾性率 (コアバック遅延時間：5sec)

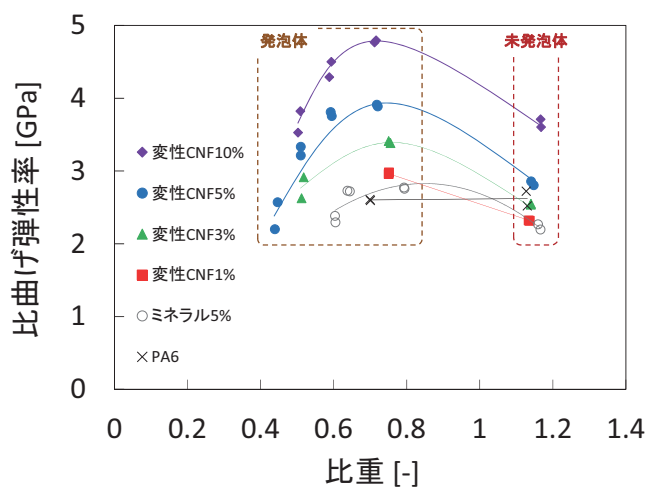


図6 変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の比曲げ弾性率

し、比重の異なる材料間で比較を行う際の指標となる。いずれの材料も比重の低下とともに、比曲げ弾性率が未発泡体と比べて一旦上昇したが、比重0.7程度をピークにそれ以下の比重では比曲げ弾性率が低下した。これは図7に示すように、例えば変性CNF3%品では低比重の発泡体は厚み中央付近の層の気泡が連通化することにより物性低下したと考えられる。また、図8,9に示すように変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の強度、比曲げ強度についても弾性率、比曲げ弾性率と同様の傾向が観測された。

### 3.3 成形条件の影響

成形条件としてコアバック遅延時間の影響についても検討した。コアバック遅延時間は材料を金型に射出してから、コアバックするまでの時間であり、この時

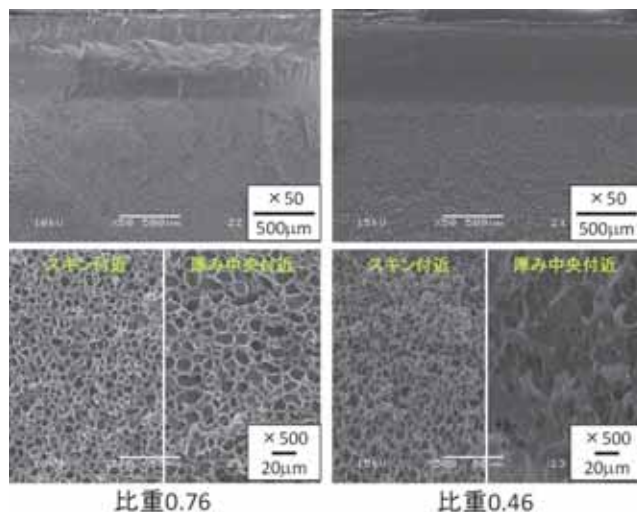


図7 変性CNF3%含有PA6の比重と気泡構造の関係

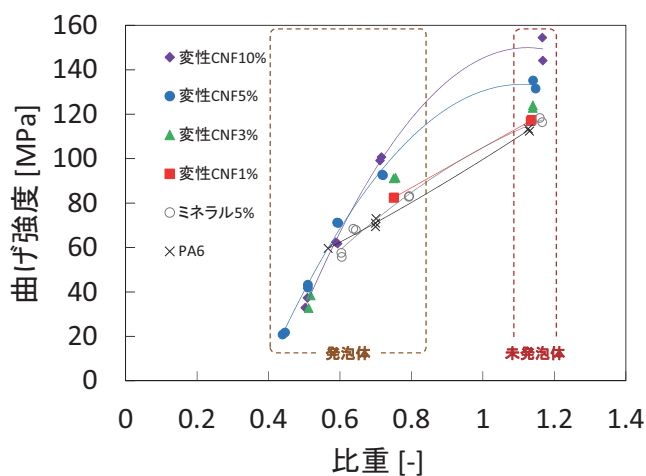


図8 変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の強度 (コアバック遅延時間：5sec)

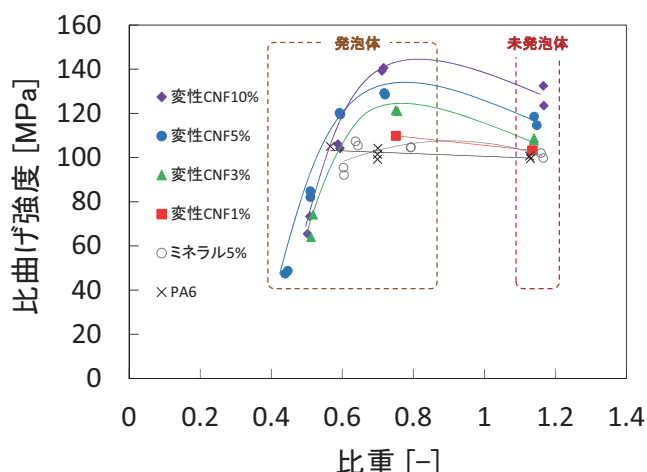


図9 変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の比曲げ強度

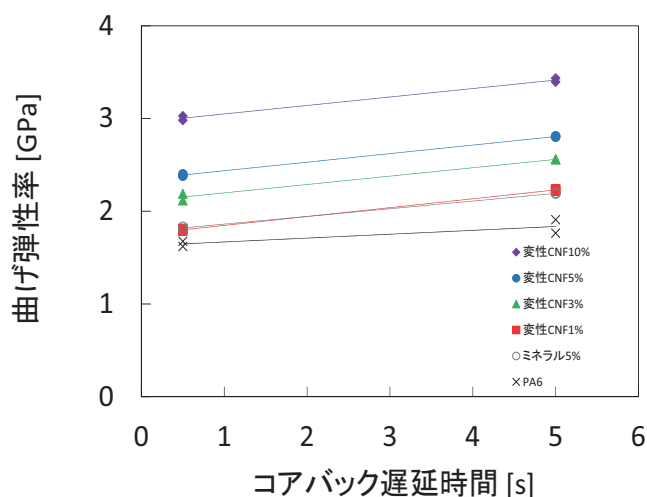


図10 変性CNF/PA6発泡体のコアバック遅延時間に対する弾性率（2倍発泡）

間が短いと発泡時の材料温度は高く、長いと低くなる。図10, 11にコアバック遅延時間に対する曲げ弾性率及び曲げ強度を示す。コアバック遅延時間は、事前検討の結果を受けて、大きな外観不良なく成形できる範囲の中から大きな傾向を見るため、下限の0.5secと上限の5 secの2点について検討した。いずれのサンプルについてもコアバック遅延時間を上昇させると弾性率、曲げ強度共に上昇した。一方、図12にコアバック遅延時間0.5secと5 secの変性CNF 3%発泡体について断面気泡構造を示す。コアバック遅延時間が0.5secから5 secに上昇するに伴ってスキン層が厚くなるとともに気泡径が減少した。これは、射出された材料は金型と接している表面から冷却されるが、コアバック遅延時間が長いと材料温度が低くなり、かたくて発泡できない層が増加したこと、発泡する層においても材料温度が低いと増粘し気泡が成長しにくくなったことによる。曲げ試験においては厚み方向外側の影響が強く現れることから、スキン層が厚くなり、気泡が微細化したことによって曲げ弾性率、曲げ強度が上昇したものと考えられる。すなわち、発泡体の比曲げ弾性率、比曲げ強度を最大化するには、軽量で高強度な材料を使うことに加えて発泡条件をコントロールし、最適な発泡構造を作ることが重要であることが分かる。

本検討の範囲では、複数の成形条件の大きな傾向を見るため各パラメータを大きく変化させており、最適化はできていないが、比弾性を最大化する条件としては、変性CNF10%添加品でコアバック遅延時間5 sec、比重0.7とした場合であり、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

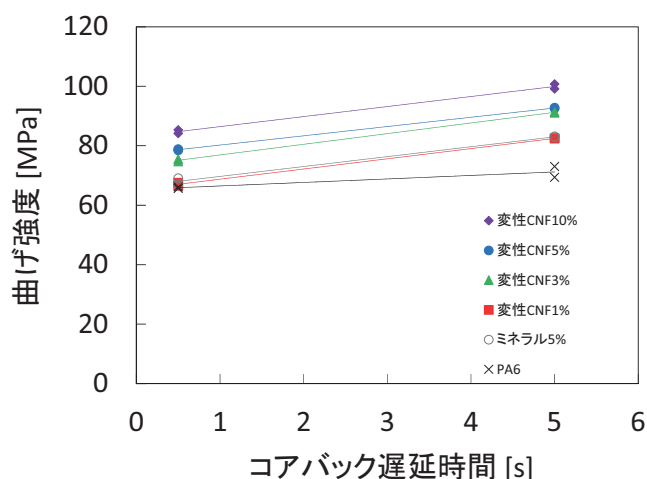


図11 変性CNF/PA6発泡体のコアバック遅延時間に対する強度（2倍発泡）

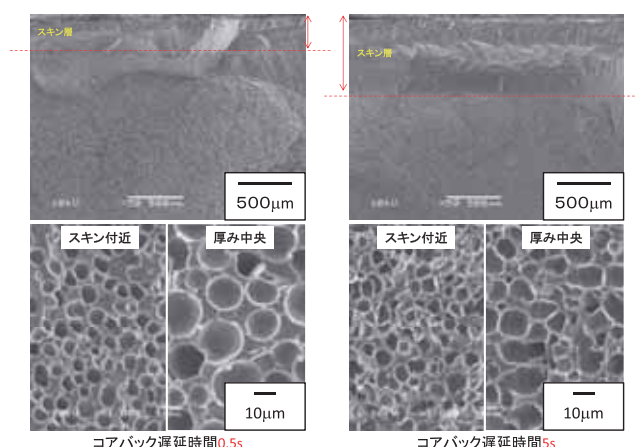


図12 変性CNF3%/PA6発泡体のコアバック遅延時間に対する気泡構造（2倍発泡）

した。この値は、部材の軽量化とともに機械的特性の向上を図ることができるものであるが、発泡条件を最適化することで更に値が向上する可能性も期待される。

### 3.4 変性CNF/PA6発泡体の線熱膨張率

図13に変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の射出方向の線熱膨張率を示す。変性CNF含有率の増加に伴い線熱膨張率が低下した。一方、ミネラルは5%添加では線熱膨張率低下の効果は現れなかった。また、発泡によって密度が低下しても、変性CNF/PA6添加品の線熱膨張率はほとんど変化しなかった。このように発泡体についても変性CNF複合化により線熱膨張率を低下させることができることが明らかになり、精密部品への仕様や、金属部品のインサート成形に対応できる可能性が示された。

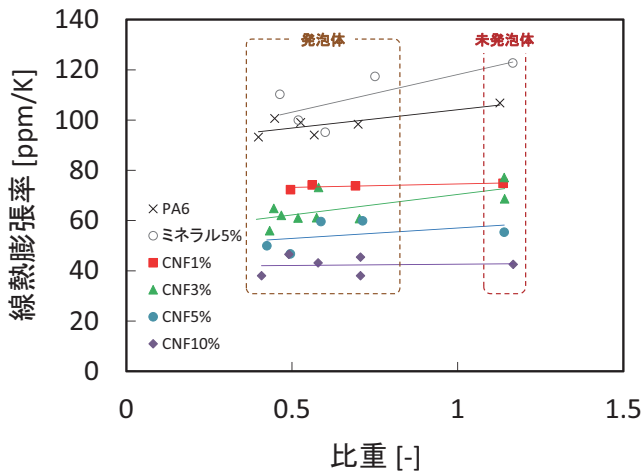


図13 変性CNF/PA6発泡体及び未発泡体の線熱膨張率

## 4. まとめ

本研究では、ミネラルとの対比を行いながら変性CNF/PA6の発泡射出成形試作を通して、発泡成形における変性CNFの効果を実験的に示した。総体的に変性CNFは気泡の微細化、発泡体の弾性率、強度の向上、及び線熱膨張率の低下に有効であり、その微細でアスペクト比の高い繊維形状に由来して、本検討で用いたミネラルと比べて、より少量で効果を発揮することが明らかになった。

## 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。また、低圧発泡射出成形機による発泡体の作製においては、日立マクセル(株)山本智史氏にご協力いただいた。本誌面をお借りし、謝意を表する。

## 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) T. Saito and A. Isogai, Cellulose Commun., 14, 62 (2007).
- 4) K. Abe, S. Iwamoto and H. Yano, Biomacromolecules, 8, 3276 (2007).
- 5) A. N. Nakagaito, S. Iwamoto and H. Yano, Appl. Phys. A, 80, 93 (2005).
- 6) T. Kondo, Cellulose Commun., 12, 189 (2005).
- 7) K. Suzuki, H. Okumura, K. Kitagawa, K., S. Sato, A. N. Nakagaito and H. Yano, Cellulose, 20, 201 (2013).
- 8) K. Suzuki, A. Sato, H. Okumura, T. Hashimoto, A. N. Nakagaito and H. Yano, Cellulose, 21, 507 (2014).
- 9) T. Semba, A. Ito, K. Kitagawa, T. Nakatani, H. Yano and A. Sato, J. Appl. Polym. Sci., 122, 2907 (2014).
- 10) 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).
- 11) 伊藤彰浩, Nanocellulose Symposium 2016 (第310回生存圏シンポジウム) 予稿集, 79 (2016).
- 12) A. Yusa, S. Yamamoto, H. Goto, and M. Ohshima, FOAMS2015 Book of Abstracts, O-24 (2015).
- 13) 岡本昭男, “発泡成形”, 情報機構 (2008) p.383.
- 14) J. Tian, W. Yu and C. Zhou, Polymer, 47, 7962 (2006).
- 15) M. Sugimoto, Y. Suzuki, K. Hyun, KH. Ahn, T. Ushioda, A. Nishioka, T. Taniguchi and K. Koyama, Rheologica Acta, 46, 33 (2006).