

秋田県立大学大学院博士学位論文

射出発泡成形した繊維強化 PP 複合材料の内部構造と強度の関係

Morphological and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Polypropylene

Composite Foams Prepared by Foam Injection Molding

野辺 理恵

2021 年 3 月

概 要

近年、地球温暖化防止のため、二酸化炭素（CO₂）排出量の削減が急務となっている。特に、自動車産業においては、軽量化による燃費向上が重要な研究課題となっている。樹脂部品の軽量化手法の一つに超臨界発泡射出成形法（Microcellular Injection Molding : MIM）がある。MIMは超臨界状態の不活性ガス（超臨界流体 Supercritical Fluid : SCF）のCO₂または窒素（N₂）を発泡剤として用いる環境負荷の少ない成形法である。MIMにはショートショット式とコアバック式があり、射出成形の特徴である形状自由度の高い成形ができるのはショートショット式である。一方、ポリプロピレン（PP）は自動車、包装、日用品などに広く使用されているが、発泡成形性に課題がある。そのため、充填材の添加、長鎖分岐（LCB）構造の導入などにより発泡成形性の改善が行われている。

本研究は、ショートショット式 MIM を用いて繊維強化 PP 複合材料発泡体を作製し、その内部構造と強度の関係を調査した。強化繊維は導電性を付与できるミクロン繊維の炭素繊維（CF）、および環境負荷低減材料として期待されているナノ繊維のセルロースナノファイバー（CNF）を用いた。繊維強化 PP 複合材料の射出条件、繊維添加量、軽量化率が内部構造と力学特性に及ぼす影響を議論した。

第1章では、MIMの動向やその成形品の特徴、PP複合材料の発泡成形について述べ、本研究に至る背景、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、本研究で用いた材料およびその特性を評価するために用いた試験方法について述べた。

第3章では、PP/CF発泡体のダンベル形試験片を用いて、射出条件およびCF添加量が内部構造と引張特性に及ぼす影響を検討した。PP/CF発泡体のダンベル形試験片は、未発泡のスキン層、流動方向に伸展した気泡が存在する中間層、球状気泡構造のコア層の三層構造を形成していた。その三層構造の形成は、熔融圧力と冷却の影響を受けていた。また、N₂注入量の増加、射出速度の低下およびCF添加量の増加により、平均気泡径が減少し、気泡密度が増加し、気泡構

造が改善した。引張特性は射出条件の影響はほとんど受けないが、CF添加量の増加より向上した。特に、CF添加量を増加した場合、未発泡体よりも発泡体の強度増加率が高くなり、それはCFの高い力学特性だけでなく、気泡構造の改善による補強効果であると分かった。

第4章では、ダンベル形と同時に成形した短冊形のPP/CF発泡体に対し、射出条件およびCF添加量が内部構造、曲げ特性および衝撃特性に及ぼす影響を調査した。短冊形試験片においては、N₂添加量の増加、射出速度の低下、CF添加量の低下により、最も微細な気泡構造を得ることができた。また、ノッチのある試験片では流動速度および流動方向の影響により、中間層が明確に確認できた。PP/CF発泡体の曲げ特性はスキン層の構造に影響を受けるが、MIMで作製したPP/発泡体のスキン層は未発泡であることから、曲げ特性は未発泡体と同等であった。シャルピー衝撃強さも同様の理由で、内部構造による強度への影響は少なかった。

第5章では、高熔融張力を示すLCBPPを母材、気泡核剤にCNFを用いて、軽量化率およびCNF添加量が内部構造、力学特性および熱特性に及ぼす影響を調査した。内部構造は、軽量化率の増加に伴い、LCBPP/CNFの気泡密度が増加した。また、CNFの添加は気泡構造を改善し、LCBPP/CNFにおいても気泡核剤として機能することが分かった。LCBPP/CNFの引張特性は、軽量化率の増加により低下するが、曲げ特性は発泡による軽量化で向上した。シャルピー衝撃強度は軽量化率の増加により低下する傾向があったが、比強度は未発泡体と同等であった。また、CNFの補強効果および気泡構造の改善により、LCBPP発泡体の力学特性を改善できることが分かった。

第6章「総論」では、各章の結果を総括し、MIMで作製した繊維強化PP複合材料発泡体の内部構造と強度の関係についてまとめた。本研究で得られた知見は、繊維強化PP複合材料発泡体が自動車、家電、建築、医療などの様々な分野への利用拡大に貢献できるものと期待される。

目次

概 要	I
目 次	III
第 1 章 緒論	1
1.1 背景	1
1.1.1 射出発泡成形.....	1
1.1.2 ポリプロピレン (PP) と発泡成形	4
1.1.3 炭素繊維 (CF) 複合材料と発泡成形.....	5
1.1.4 セルロースナノファイバー (CNF) 複合材料と発泡成形.....	6
1.2 本研究の目的	7
参考文献	9
第 2 章 材料および実験方法	19
2.1 緒言	19
2.2 材料	20
2.2.1 CF 強化 PP (PP/CF)	20
2.2.2 CNF 強化 LCBPP (LCBPP/CNF)	20
2.3 試験片の作製	20
2.3.1 超臨界発泡射出成形 (MIM)	20
2.3.2 試験片形状と成形条件.....	22
2.4 測定方法	24
2.4.1 内部構造観察.....	24
2.4.2 引張試験.....	26
2.4.3 3点曲げ試験.....	26
2.4.4 シャルピー衝撃試験.....	26

2.4.5	破断面観察.....	27
2.4.6	熱伝導率測定.....	28
2.5	結言.....	28
	参考文献.....	29
第3章 PP/CF 発泡体の内部構造と引張特性.....		31
3.1	緒言.....	31
3.2	ダンベル形試験片の内部構造の変化.....	32
3.2.1	N ₂ 添加量の影響.....	32
3.2.2	射出速度の影響.....	37
3.2.3	CF添加量の影響.....	41
3.3	引張特性の変化.....	44
3.3.1	射出条件の影響.....	44
3.3.2	内部構造の影響.....	48
3.3.3	CF添加量の影響.....	49
3.4	結言.....	51
	参考文献.....	52
第4章 PP/CF 発泡体の内部構造と曲げおよび衝撃特性.....		54
4.1	緒言.....	54
4.2	短冊形試験片の内部構造と曲げ特性の変化.....	55
4.2.1	N ₂ 注入量の影響.....	55
4.2.2	射出速度の影響.....	61
4.2.3	CF添加量の影響.....	66
4.3	ノッチ付き試験片の内部構造と衝撃特性の変化.....	71
4.3.1	内部構造の変化.....	71
4.3.2	衝撃特性の変化.....	73
4.4	結言.....	75

参考文献.....	76
第 5 章 LCBPP/CNF 発泡体の内部構造と力学特性.....	78
5.1 緒言.....	78
5.2 内部構造の変化.....	79
5.2.1 X線CTによる内部構造観察.....	79
5.2.2 軽量化率（WR）の影響.....	84
5.2.3 CNF添加量の影響.....	89
5.3 力学特性の変化.....	93
5.3.1 WRの影響.....	93
5.3.2 CNF添加量の影響.....	98
5.4 熱特性の変化.....	102
5.5 結言.....	103
参考文献.....	104
第 6 章 総論.....	108
研究業績一覧.....	110
謝辞.....	112

第1章 緒論

1.1 背景

1.1.1 射出発泡成形

近年、地球温暖化防止のため、温室効果ガス排出量の削減が急務となっている^[1-10]。特に、人間由来の温室効果ガス排出量の70%以上を二酸化炭素（CO₂）が占めている（Figure 1.1）^[11]。日本のCO₂排出量は運輸部門が約18%であり、そのうち85%以上を自動車産業が占めている（Figure 1.2）^[12]。そのため、自動車の燃費向上によるCO₂排出量削減が重要な研究課題となっている^[2-10]。車両の軽量化は燃費向上対策の一つであり、金属材料では車体への高張力鋼板の採用、アルミニウム合金の車体パネル部品への適用が挙げられる^[6,7]。さらには、金属材料の樹脂化^[4,5,8-10]による軽量化も進められている。樹脂化は軽量化だけでなく、複雑形状の部品一体化による締結部品の省略、部品軽量化による周辺構造の簡略化といった利点もある^[8-10]。そのため、樹脂は様々な部品に使用され、その使用量は増加しており、1,500 kgの車体重量の12%から15%を占めるまでになっている（Figure 1.3）^[10]。しかしながら、燃費向上のためには樹脂部品のさらなる軽量化が求められている。

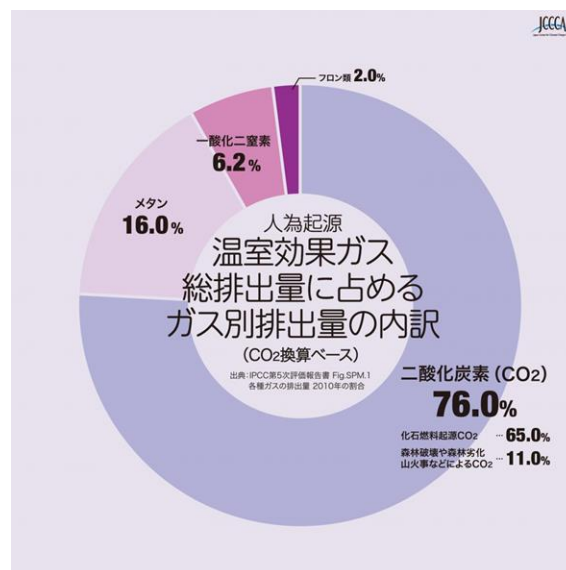


Figure 1.1 Greenhouse gas emissions from human activities ^[11].

運輸部門における二酸化炭素排出量

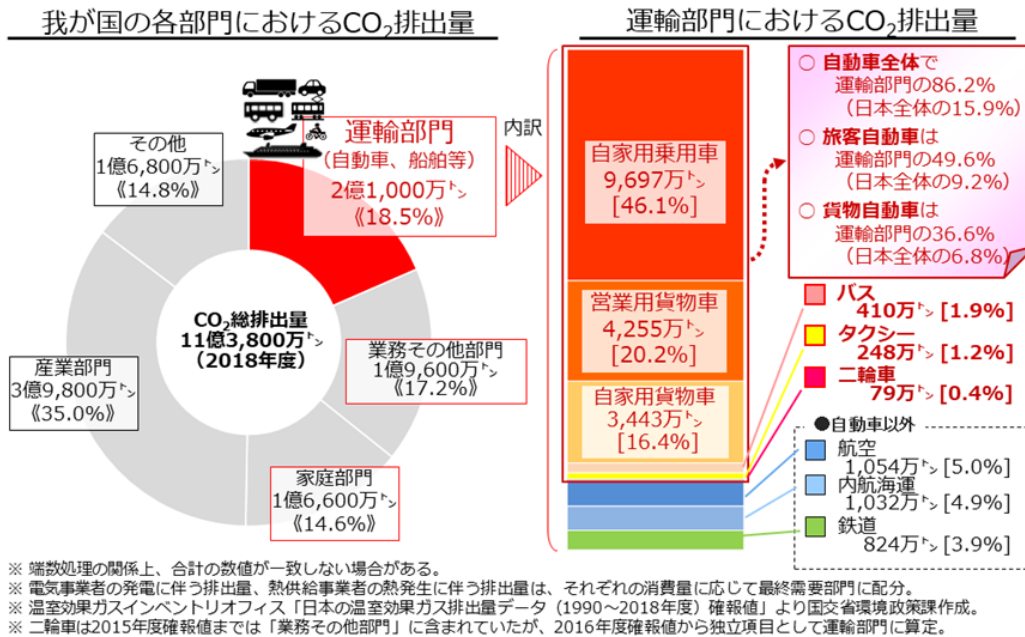


Figure 1.2 CO₂ emissions of transportation sector in Japan ^[12].

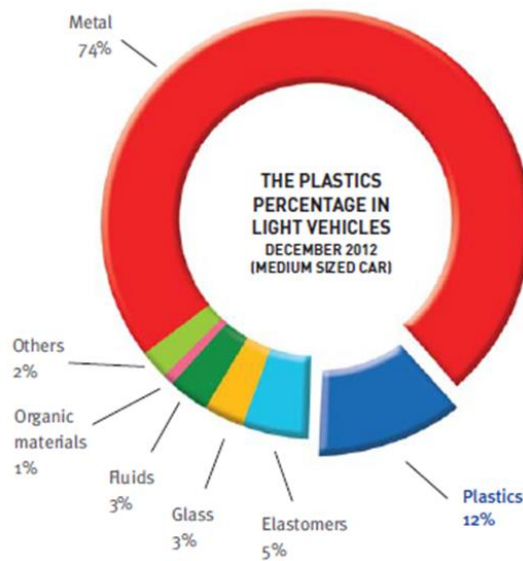


Figure 1.3 Plastics percentage in light vehicles ^[10].

樹脂部品の軽量化手法の一つとして発泡成形がある^[13-15]。樹脂の発泡成形は、気体を樹脂に注入する手法（物理発泡法）と気体を生成する反応を起こす手法（化学発泡法）に分類できる。また、成形手法としては、射出発泡成形法（Foam Injection Molding : FIM）、押出発泡成形法、バッチ発泡法などがある^[13-15]。FIM

の一つとして、1980年代に超臨界発泡射出成形法（Microcellular Injection Molding : MIM）、が Suh ら^[16]によって考案された。MIM は超臨界状態の不活性ガス（超臨界流体、Supercritical Fluid : SCF）の CO₂ または窒素（N₂）を発泡剤として用いる物理発泡法である。MIM はフロン等の温室効果ガスを発生せず、環境負荷の低い成形手法である。特徴として、平均気泡径が 100 μm 以下の発泡体を得ることができ、寸法安定性の向上、射出圧力の低減といった効果も期待できる^[17-20]。さらに、MIM はショートショット式とコアバック式の二つ成形手法がある^[21-22]。ショートショット式は、キャビティ容積より少ない樹脂量を射出する。射出時の急減圧で発泡が開始し（気泡核生成）、気泡の拡大（気泡成長）によってキャビティを充填する手法である。ショートショット式は既存の金型を使用でき、形状の自由度が高い成形が可能という利点がある。一方、コアバック式はキャビティ容積が可変できる金型を用いる。キャビティ容積を小さくした状態で、フル充填できる樹脂量を射出する。その後、稼働側（コア側）を動かし、キャビティ容積を拡張することで減圧させる手法である。コアバック式は高発泡倍率の成形が可能だが、金型構造や射出成形機に特別仕様が必要となる^[21-22]。

また、MIM において均一で微細な発泡構造を得るには、シリカ、ナノクレイ、カーボンナノチューブ（CNT）などといった充填材を用いることが効果的であると知られている^[14, 15, 23-30]。例えば、Xiang ら^[23]は、シリコンゴムにシリカを添加してバッチ発泡を行い、シリカが気泡核剤として機能し、ナノ発泡体を得られたと報告している。Hwang ら^[24-28]は、ナノクレイであるモンモリロナイト（MMT）を低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリスチレン（PS）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ナイロン 66（PA66）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）に添加し、MIM を用いて発泡体を作製した。その結果、引張強さおよび熱安定性が向上、気泡構造は気泡径が減少し、気泡密度が増加すると報告している。Wang ら^[29]は、熱可塑性ポリウレタン（TPU）／オルガノクレイ発泡体を MIM により作製し、オルガノクレイが気泡核剤として機能し、気泡密度が増加したと述べている。Li ら^[30]はポリエーテルイミド（PEI）に多層 CNT（MWCNT）、MMT、タルクを添加して MIM で発泡体を作製した。MWCNT が気泡核剤として最も機能し、気泡が微細化し、力学特性が向上したと報告している。

また、一般的に、射出成形品はスキン層、中間層およびコア層を形成し、この

三層構造は射出条件の影響を受けることが知られている^[31-32]。MIMの成形品においては、未発泡のスキン層と発泡層が形成され、発泡層は気泡形態によって分類できる^[33-34]。山田ら^[33]は、PSのショートショット式MIMにおいて、射出条件が層構造の変化に与える影響を定量的に評価した。また、Kastnerら^[34]は、ガラス繊維(GF)強化ポリプロピレン(PP)のコアバック式MIMにおいて、射出条件が内部層構造と力学特性に及ぼす影響を調査している。しかしながら、ショートショット式MIMの層構造の形成メカニズムおよび射出条件と力学特性の関係に関する報告はないようである。

1.1.2 ポリプロピレン(PP)と発泡成形

ポリプロピレン(PP)は低比重、低コスト、加工性が良い等の特長を持つことから、自動車、包装、日用品など多くの分野で使用されている^[2, 3, 34-42]。特に、自動車産業においては、PPの使用量が増加しており、樹脂材料の50%以上を占めている^[8]。近年では、環境負荷低減の観点から、PPの軽量化や使用量削減が求められており、発泡成形が注目されている^[2, 3]。これまで、PPの発泡成形を行い、内部構造、力学特性、熱的特性等に関する研究が行われている^[2, 3, 36-39, 43-64]。例えば、寺本ら^[36]は、実験計画法を用いてPPのショートショット式MIMを行い、射出成形条件が気泡構造に及ぼす影響を調査し、最適な成形条件を得た。また、Jahaniら^[37]は、コアバック式MIMを用いて、吸音性の高いPP発泡体の作製が可能となると報告している。Ruizら^[38]は、2種類の化学発泡剤を用いてPPのFIMを行い、内部構造と力学特性の変化を調査した。

一方、熔融張力が低く、ひずみ硬化性がないPPは、破泡や気泡の合一が起こりやすく、発泡成形性に課題がある^[36, 43-64]。そのため、PPにタルク^[44-47]、ガラス繊維(GF)^[2, 3, 34, 43]、炭素繊維(CF)^[48-51]、天然由来繊維^[52-55]などを添加し、熔融張力を高める手法がある。Zhaoら^[45]は、PP/ゴムおよびPP/ゴム/タルクを用いて化学発泡法のFIMを行い、PP単体よりも均一な気泡構造が形成できたと報告している。Wangら^[48]は、CFの添加量を変化させてPPと複合化し、CO₂を用いてバッチ発泡を行い、均一な気泡構造を得る条件を得た。

また、気泡の破泡や合一を抑制するため、長鎖分岐(Long Chain Branch: LCB)構造や架橋構造を導入し、ひずみ硬化性を付与することで均一な気泡構造を得

る手法が検討されている^[56-66]。Stange ら^[60]は、直鎖 PP に長鎖分岐 PP (LCBPP) を混合すると、ひずみ硬化性が発現して発泡成形性が向上し、均一な気泡構造が得られることを明らかにした。Xu ら^[62]は、直鎖 PP、高分子量 PP、LCBPP、架橋 PP について、CO₂ を用いてバッチ発泡させた。高分子量 PP、LCBPP、架橋 PP は高い熔融張力を示し、直鎖 PP と比較して気泡の破壊挙動が変化し、高発泡倍率でも微細な気泡構造を維持できると報告している。また、近年、メタロセン触媒技術を用いて PP を重合し、LCB 構造を導入した LCBPP が工業化された^[56, 63-66]。Wang ら^[56]は、LCBPP にソルビトール系の結晶核剤を添加してコアバック式 MIM を行い、空隙率 50% の高倍率発泡体を作製できたと報告している。石原^[66]は、LCBPP にセルロースナノファイバー (CNF) を添加してコアバック式 MIM を行い、発泡倍率 21 倍の発泡体を得た。

しかしながら、ショートショット式 MIM を用いた繊維強化 PP の内部構造と強度の関係に関する報告は少ないようである。コアバック式と比較して形状自由度が高いショートショット式 MIM の検討を行うことは、繊維強化 PP 複合材料発泡体の適用を拡大するために重要である。

1.1.3 炭素繊維 (CF) 複合材料と発泡成形

CF は GF と比較して低比重かつ高強度といった長所があり、樹脂の強化材として、航空宇宙、自動車、スポーツなどの分野で用いられている^[67-69]。特に近年では、熱可塑性樹脂/CF 複合材料を自動車部材へ適用することによる軽量化が期待されている^[9, 67, 69]。そこで、様々な熱可塑性樹脂/CF 複合材料の力学特性や内部構造に関する研究が行われている^[68-73]。例えば、Tian ら^[70]は PP に CF を添加し、CF は PP の引張特性を向上させるだけでなく、PP の結晶核剤として機能することを明らかにした。Botelho ら^[71]は、PA6 および PA66 に CF を添加し、引張強さ、弾性率および圧縮強さが向上することを示した。

また、CF は絶縁材料である熱可塑性プラスチックに導電性を付与できるという特徴を持つ^[50-51, 71]。導電性プラスチックは、軽量化を目的とした部材だけでなく、静電除去や電磁干渉 (EMI) シールドを必要とする様々な部材に適用できることから、多くの研究が行われている^[50-51, 71, 74-83]。例えば、Hwang^[76]はポリブチレンテレフタレート (PBT) に CF を添加し、引張強さの向上および EMI シール

ドの付与が出来ることを明らかにした。Kumar ら^[81]は、導電性高分子材料であるポリアニリン (PANI) に気相法 CF (VGCF) を 5 wt% 添加することで、導電性と EMI シールド特性が PANI 単体より向上すると報告している。

一方、PP/CF の MIM においては、Ameli ら^[50-51]が、導電性および EMI シールド特性について報告している。ショートショット式 MIM により PP/CF 発泡体の密度が低下すると、面方向の導電性および EMI シールド特性が向上することを明らかにした。それは、発泡による CF 配向の緩和および気泡構造の均一化に起因すると述べている。しかしながら、射出成形条件が PP/CF の内部構造に及ぼす影響と力学特性の関係は検討していない。導電性のある軽量かつ高強度な材料としての価値を高めるには、内部構造と力学特性の検討が必要である。

1.1.4 セルロースナノファイバー (CNF) 複合材料と発泡成形

再生可能であり、環境負荷の低い樹脂強化材として、木材^[84-85]、稲わら^[86-88]、バガス^[89-90]などの天然由来のセルロース繊維を樹脂へ複合化する研究が行われている^[91-103]。自動車産業においては、環境負荷低減を目的に、セルロース繊維／熱可塑性樹脂複合材料を部材に採用している^[84-85]。また、近年では、セルロース繊維をナノサイズに解繊した CNF が、熱可塑性樹脂の新しい強化材として注目されており、PP^[53-55, 91-92]、PLA^[93-97]、ナイロン^[98-99]など、様々な樹脂との複合化が検討されている^[100-103]。2016 年には環境省が「ナノセルロース・ヴィークル・プロジェクト」を立ち上げ、2019 年に熱可塑性樹脂／CNF 複合材料の部材を適用したコンセプトカーを完成させた^[103]。

一方、親水性である CNF を疎水性である樹脂に均一分散させることが困難という課題がある。そのため、熱可塑性樹脂と CNF の相溶性改善を目的に、CNF の疎水化手法に関する研究が進められている^[86-102]。Frone ら^[97]は、CNF をシランカップリング剤で処理し、PLA と複合化した。シランカップリング処理により CNF の分散性が向上するだけでなく、PLA の結晶化度を増加させることを明らかにした。Semba ら^[98]は、CNF をカチオン化処理し、ナイロン 12 (PA12) と複合化させた。カチオン化処理をすることで、CNF が均一に分散され、力学および熱的特性が向上したと報告している。PP と CNF の複合化においては、マレイン酸変性 PP (MAPP) を相溶化剤として用いることで、CNF の分散性や力学

特性が向上するとの報告がある^[53-55, 91-92].

CNF 複合材料の発泡成形においては、CNF が気泡核剤として機能し、発泡構造を向上させることが報告されている^[53-55, 66, 99]。Wang ら^[53-55]は、疎水変性 CNF / アイソタクチック PP (iPP) の MIM を行い、コアバック条件が内部構造および力学特性に及ぼす影響を調査した。iPP/CNF 発泡体は、iPP 発泡体と比較して、気泡径の減少および気泡密度の増加が著しく起こり、曲げ比弾性率および曲げ比強度が増加したと報告している。さらに、気泡はコアバック方向に沿って変形し、高発泡倍率ではシシケバブ構造を確認している。

コアバック成形は高い発泡倍率が得られるが、射出成形の特徴である複雑形状を成形することは難しい。射出成形の利点を活かした、環境負荷低減部材を得るためには、PP/CNF のショートショット式 MIM の検討が必要である。

1.2 本研究の目的

繊維強化 PP 複合材料の MIM 成形体は、自動車をはじめとした様々な産業において、製品適用へのニーズが高い。特に、絶縁性の PP に導電性を付与できる CF や、環境負荷低減材料である CNF との複合材料は、繊維強化 PP 複合材料の付加価値を高めることが期待されている。また、射出成形の特徴である複雑形状の成形を可能とする、ショートショット式 MIM の評価を行うことは、製品適用を拡大するために重要である。

以上より、本研究の目的は、ショートショット式 MIM を用いて繊維強化 PP 複合材料発泡体を作製し、その内部構造と強度の関係を明らかにすることである。強化繊維は CF および CNF とし、射出条件、繊維添加量、軽量化率が気泡構造、三層構造、力学特性に及ぼす影響を調査する。

本論文は 6 章から構成されている。本論文の概要を Figure 1.4 に示す。

第 1 章「緒論」では、MIM の動向やその成形体の特徴、PP および繊維強化 PP 複合材料の発泡成形について述べ、本研究に至る背景、目的を明らかにした。

第 2 章「材料および実験方法」では、本研究で用いた材料およびその発泡体の特性を評価するために用いた試験方法について述べる。

第 3 章「PP/CF 発泡体の内部構造と引張特性」では、ショートショット式 MIM

における三層構造の形成メカニズム, 射出条件および CF 添加量がダンベル形試験片の内部構造と引張特性に及ぼす影響について述べる.

第 4 章「PP/CF 発泡体の内部構造と曲げおよび衝撃特性」では, 短冊形試験片の内部構造に及ぼす射出条件と CF 添加量の影響を述べる. さらに, 曲げおよび衝撃特性への影響も論ずる.

第 5 章「LCBPP/CNF 発泡体の内部構造と力学特性」では, 軽量化率および CNF 添加量の異なる LBPP/CNF 発泡体を作製し, 内部構造と力学特性を評価する. また, LCBPP/CNF 発泡体の熱的特性も検討する.

第 6 章「総論」では, 各章の結果を総括し, MIM で作製した繊維強化 PP 複合材料の内部構造と強度の関係についてまとめる. さらに, 今後の繊維強化 PP 複合材料発泡体に対する展望を述べる.

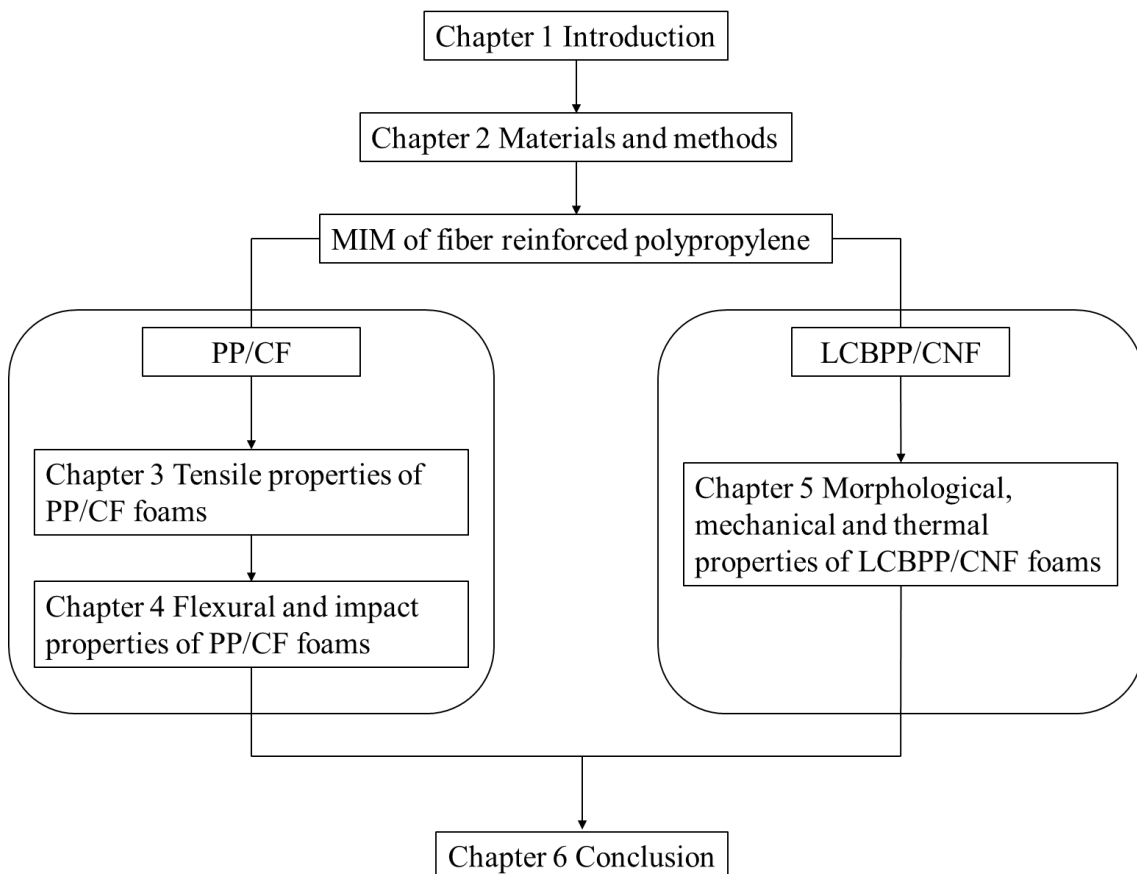


Figure 1.4 Outline of this theses.

参考文献

- [1] 林勇二郎, 地球環境問題と持続, 2020, 産学官連携ジャーナル, **16**, 24-27
- [2] 小川淳, 梶山智宏, 山田勝久, 栃岡孝宏, 金子満晴, 中島之典, 発泡成形技術を用いたドアモジュール基材の開発, マツダ技法, 2009, No.27, 21-25
- [3] 梶山智宏, 高橋知希, 高橋信之, CX-5 への発泡成形ドアモジュールの適用, マツダ技法, 2012, No.30, 109-113
- [4] H. S. Park, X. P. Dang, Development of a fiber-reinforced plastic armrest frame for weight-reduced automobiles, *Int. J. Automot. Technol.*, 2011, **12**, 83-92
- [5] A. Elalem, M. S. EL-Bourawi, Reduction of automobile carbon dioxide emissions, *Int J Mater Form.*, 2010, **3**, 663-666
- [6] M. Kleiner, M. Geiger, A. Klaus, Manufacturing of lightweight components by metal forming, *CIRP Annals*, 2003, **52**, 521-542
- [7] T. Sakurai, The latest trends in aluminum alloy sheets for automotive body panels, *Kobelco Technology Review*, 2008, No. 28, 22-28
- [8] Yano Research Institute Ltd., Global plastic automotive component market: Key research findings 2015 (October 2 2015)
- [9] 岩野昌夫, プラスチックの自動車部品への展開 ケーススタディから読み解く現状と近未来, 2011, 日本工業出版, P.480
- [10] PlasticsEurope AISBL, Automotive: The world moves with plastics, 2013, 1-20
- [11] 全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト, 温室効果ガス総排出量に占めるガス別排出量, https://www.jccca.org/chart/chart01_03.html
- [12] 国土交通省ウェブサイト, 運輸部門における二酸化炭素排出量, https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html
- [13] 大嶋正裕, 超臨界二酸化炭素を使った高分子成形加工における構造形成と新機能発現, 伝熱, 2004, **43**, 12-16
- [14] プラスチック成形加工学会編, 先端加工技術II, 2014, プラスチックスエーヂ, P.294
- [15] 秋元英郎監修, プラスチック発泡技術の最新動向, 2015, シーエムシー出版, P.185

- [16] J.E. Martine-Vvedensky, N.P. Suh, F.A. Waldman, Microcellular closed cell foams and their method of manufacture, U.S. Patent 4,473,665, 1984-9-25
- [17] X. Sun, H. Kharbas, J. Peng, L. Turng, A novel method of producing lightweight microcellular injection molded parts with improved ductility and toughness, *Polymer*, 2015, **56**, 102-110
- [18] S.Hwang, Z.Ke, The dimensional stability of a microcellular injection molded gear shaft, *Intl. Comm.HeatMass Transfer*, 2008, **35**, 263-275
- [19] S. Hwang, P.P. Hsu, C. Chiang, Shrinkage study of textile roller molded by conventional/microcellular injection-molding process, *Intl. Comm. Heat Mass Transfer*, 2008, **35**, 735-743
- [20] A. Kramschuster, R. Cavitt, D. Ermer, Z. Chen, L. Turng, Quantitative study of shrinkage and warpage behavior for microcellular and conventional injection molding. *Polym. Eng. Sci.*, 2005, **45**, 1408-1418
- [21] 田崎裕人編集, 自動車部材への応用を中心とした樹脂発泡成形技術と適用事例, 2009, 技術情報協会, P.303
- [22] 秋元英郎, 現場で使える発泡プラスチックハンドブック, 2017, シーエムシー出版, P.140
- [23] B. Xiang, Z. Deng, F. Zhang, N. Wen, Y. Lei, T. Liu, S. Luo, Microcellular silicone rubber foams: The influence of reinforcing agent on cellular morphology and nucleation, *Polym. Eng. Sci.*, 2019, **59**, 5-14
- [24] S. Hwang, P.P. Hsu, J. Yeh, J. Yang, K. Chang, Y. Lai, Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites, *Intl.Comm. Heat Mass Transfer*, 2009, **36**, 471-479
- [25] S. Hwang, P.P. Hsu, J. Yeh, C. Hu, K. Chang, Effect of organoclay on the mechanical / thermal properties of microcellular injection molded polystyrene-clay nanocomposites, *Intl. Comm.Heat Mass Transfer*, 2009, **36**, 799-805
- [26] S. Hwang, S. Liu, P.P. Hsu, J. Yeh, K. Chang, Y. Lai, Effect of organoclay on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded PBT-clay nanocomposites, *Intl.Comm. Heat Mass Transfer*, 2010, **37**, 1036-1043

- [27] S. Hwang, S. Liu, P.P. Hsu, J. Yeh, J. Yang, K. Chang, S. Chu, Effect of organoclay and preparation methods on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded polyamide 6-clay nanocomposites, *Intl. Comm. Heat Mass Transfer*, 2011, **38**, 1219-1225
- [28] S. Hwang, S. Liu, P.P. Hsu, J. Yeh, J. Yang, K. Chang, S. Chu, Morphology, mechanical, thermal and rheological behavior of microcellular injection molded TPO-clay nanocomposites prepared by kneader, *Intl. Comm. Heat Mass Transfer*, 2011, **38**, 597-606
- [29] X. Wang, X. Jing, Y. Peng, Z. Ma, C. Liu, L. Turng, C. Shen, The effect of nanoclay on the crystallization behavior, microcellular structure, and mechanical properties of thermoplastic polyurethane nanocomposite foams, *Polym. Eng. Sci.*, 2016, **56**, 319-327
- [30] J. Li, Z. Chen, X. Wang, T. Liu, Y. Zhou, S. Luo, Cell morphology and mechanical properties of microcellular Mucell[®] injection molded polyetherimide and polyetherimide/fillers composite foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**, 4171-4181
- [31] 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, 射出成形した PP の微細構造と疲労破壊特性, 日本機械学会論文集 A 編, 1997, **63**, 2105-2113
- [32] 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, PP の疲労破壊特性に及ぼす射出成形速度の影響, 日本機械学会論文集 A 編, 2000, **66**, 1855-1863
- [33] 山田岳大, 村田泰彦, 横井秀俊, 微細発泡射出成形における成形条件が成形品内部発泡構造に及ぼす影響, 成形加工, 2009, **21**, 633-639
- [34] C. Kastner, G. Steinbichler, S. Kahlen, M. Jerabek, Influence of process parameters on mechanical properties of physically foamed, fiber reinforced polypropylene parts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **136**, 47275-47285
- [35] S. Iwamoto, S. Yamamoto, S. Lee, T. Endo, Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2014, **59**, 26-29
- [36] 寺本弦正, 阿江晴彦, 金井俊孝, マイクロセルラー発泡成形におけるセル形態の影響因子把握, 成形加工, 2005, **18**, 510-516

- [37] D. Jahani, A. Ameli, P.U. Jung, M.R. Barzegari, C.B. Park, H. Naguib, Open-cell cavity-integrated injection-molded acoustic polypropylene foams, *Mater. Des.*, 2014, **53**, 20-28
- [38] J. A. R. Ruiz, M. Vincent, N. Billon, Plane-compression properties of microcellular injected polypropylene using gas counter pressure and core-back expansion process, *Int. J. Mater. Form.*, 2016, **9**, 585-590
- [39] J. Bao, A. N. Junior, G. Weng, J. Wang, Y. Fang, G. Hu, Tensile and impact properties of microcellular isotactic polypropylene (PP) foams obtained by supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.*, 2016, **111**, 63-73
- [40] S. K. H. Gulrez, N. E. A. Mohsin, S. M. Al-Zahrani, Studies on crystallization kinetics, microstructure and mechanical properties of different short carbon fiber reinforced polypropylene (SCF/PP) composites, *J. Polym. Res.*, 2013, **20**, 3-9
- [41] T. Soitong, J. Pumchusak, The relationship of crystallization behavior, mechanical properties, and morphology of polypropylene nanocomposite fibers, *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 1697-1704
- [42] K. Suzuki, A. Sato, H. Okamura, T. Hashimoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, Novel high-strength, micro fibrillated cellulose-reinforced polypropylene composites using a cationic polymer as compatibilizer, *Cellulose.*, 2014, **21**, 507-518
- [43] 宮本嗣久, 小林めぐみ, 金子満晴, 大嶋正裕, 微細気泡構造制御による高機能発泡体の開発, マツダ技法, 2016, No.33, 130-134
- [44] E. Bociąga, S. Kaptacz, P. Duda, A. Rudawska, The influence of the type of polypropylene and the length of the flow path on the structure and properties of injection molded parts with the weld lines, *Polym. Eng. Sci.*, 2019, **59**, 1710-1718
- [45] J. Zhao, Q. Zhao, G. Wang, C. Wang, C. B. Park, Injection molded strong polypropylene composite foam reinforced with rubber and talc, *Macromol. Mater. Eng.*, 2019, **305**, 1900630-1900639
- [46] Y. Moon, S. W. Cha, Study on viscosity changes with talc in microcellular foaming process, *Fibers Polym.*, 2007, **8**, 393-398
- [47] G. Wang, G. Zhao, G. Dong, Y. Mua, C. B. Park, Lightweight and strong microcellular injection molded PP/talc nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.*, 2018, **168**, 38-46

- [48] C. Wang, S. Ying, X. Xiao, Preparation of short carbon fiber/polypropylene fine-celled foams in supercritical CO₂, *J. Cell. Plast.*, 2013, **49**, 65-82
- [49] C. Wang, S. Ying, Batch foaming of short carbon fiber reinforced polypropylene composites, *Fibers Polym.*, 2013, **814**, 815-821
- [50] A. Ameli, P. U. Jung, C. B. Park, Through-plane electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon-fiber composite foams, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **76**, 37-44
- [51] A. Ameli, P. U. Jung, C. B. Park, Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams, *Carbon*, 2013, **60**, 379-391
- [52] T. Kuboki, Mechanical properties and foaming behavior of injection molded cellulose fiber reinforced polypropylene composite foams, *J. Cell. Plast.*, 2015, **50**, 129-143
- [53] L. Wang, M. Ando, M. Kubota, S. Ishihara, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, A. Sato, H. Yano, Effects of hydrophobic-modified cellulose nanofibers (CNFs) on cell morphology and mechanical properties of high void fraction polypropylene nanocomposite foams, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2017, **98**, 166-173
- [54] L. Wang, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, H. Yano, Evolution of cellular morphologies and crystalline structures in high-expansion isotactic polypropylene/cellulose nanofiber nanocomposite foams, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 15405-15416
- [55] L. Wang, K. Okada, Y. Hikima, M. Ohshima, S T. Sekiguchi, H. Yano, Effect of cellulose nanofiber (CNF) surface treatment on cellular structures and mechanical properties of polypropylene/CNF nanocomposite foams via core-back foam injection molding, *Polymers*, 2019, **11**, 249-266
- [56] L. Wang, Y. Hikima, S. Ishihara, M. Ohshima, Fabrication of lightweight microcellular foams in injection-molded polypropylene using the synergy of long-chain branches and crystal nucleating agents, *Polymer*, 2017, **128**, 119-127
- [57] A. Mohebbi, F. Mighri, A. Ajji, D. Rodrigue, Current issues and challenges in polypropylene foaming: A review, *Cell. Polym.*, 2015, **34**, 299-338

- [58] C. Saiz-Arroyo, J. A. Saja, J. I. Velasco, M. A. Ridriguez-Perez, Moulded polypropylene foams produced using chemical or physical blowing agents: structure-properties relationship, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 5680-5692
- [59] C. Kuo, L. Liu, W. Liang, H. Liu, C. Chen, Preparation of polypropylene (PP) composite foams with high impact strengths by supercritical carbon dioxide and their feasible evaluation for electronic packages, *Compos. Part B Eng.*, 2015, **79**, 1-5
- [60] J. Stange, H. Münstedt, Effect of long-chain branching on the foaming of polypropylene with azodicarbonamide, *J. Cel. Plast.*, 2006, **42**, 445-467
- [61] W. Zhai, H. Wang, J. Yu, J. Dong, J. He, Cell coalescence suppressed by crosslinking structure in polypropylene microcellular foaming, *Polym. Eng. Sci.*, 2008, **48**, 1312-1321
- [62] Z. Xu, Z. Zhang, Y. Guan, D. Wei, A. Zheng, Investigation of extensional rheological behaviors of polypropylene for foaming, *J. Cell. Plast.*, 2013, **49**, 317-334
- [63] 飛鳥一雄, 梅森昌樹, 発泡用ポリプロピレンの特徴と適用事例<長鎖分岐型 PP「WAYMAX™」の押出發泡特性>, *プラスチック*, 2018, No. 2, 24-28
- [64] 飛鳥一雄, 新規高溶解張力ポリプロピレン「WAYMAX」の開発と特性, *プラスチック・エージ*, 2015, **61**, 65-69
- [65] 飛鳥一雄, 高い発泡倍率と良好な表面外観を実現する発泡成形用ポリプロピレン, *成形加工*, 2018, **30**, 229-233
- [66] 石原彰太, 高分子素材中でネットワーク構造を形成する添加剤を用いた高分子微細発泡体の作製, 京都大学, 博士論文 (2018)
- [67] K. Friedrich, A. A. Almajid, Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications, *Appl. Compos. Mater.*, 2013, **20**, 107-128
- [68] S. Yao, F. Jin, K. Y. Rhee, D. Hui, S. J. Park, Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review, *Compos. Part B Eng.*, 2018, **142**, 241-250
- [69] T. Ishikawa, K. Amaoka, Y. Masubuchi, T. Yamamoto, A. Yamanaka, M. Arai, J. Takahashi, Overview of automotive structural composites technology developments in Japan, *Compos. Sci. Technol.*, 2018, **155**, 221-246

- [70] H. Tian, S. Zhang, X. Ge, A. Xiang, Crystallization behaviors and mechanical properties of carbon fiber-reinforced polypropylene composites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **128**, 1495-1504
- [71] E. C. Botelho, L. Figiel, M. C. Rezende, B. Lauke, Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites, *Compos. Sci. Technol.*, 2003, **63**, 1843-1855
- [72] F. Li, Y. Hua, C-B. Qu, H-M. Xiao, S-Y. Fu, Greatly enhanced cryogenic mechanical properties of short carbon fiber/polyethersulfone composites by graphene oxide coating, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2016, **89**, 47-55
- [73] K. Zhang, G. Zhang, B.Liu, X. Wang, S. Long, J. Yang, Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites, *Compos. Sci. Technol.*, 2014, **98**, 57-63
- [74] V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan, S. Ramaprabhu, Functionalized graphene-PVDF foam composites for EMI shielding, *Macromol. Mater. Eng.*, 2011, **296**, 894-898
- [75] S. Frackowiak, J. Ludwiczak, K. Leluk, K. Orzechowski, M. Kozlowski, Foamed poly(lactic acid) composites with carbonaceous fillers for electromagnetic shielding, *Mater. Des.*, 2015, **65**, 749-756
- [76] S. Hwang, Tensile, electrical conductivity and EMI shielding properties of solid and foamed PBT/carbon fiber composites, *Compos. Part B Eng.*, 2016, **98**, 1-8
- [77] L. Gu, J. Qiu, Y. Yao, E. Sakai, L. Yang, Functionalized MWCNTs modified flame retardant PLA nanocomposites and cold rolling process for improving mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.*, 2018, **161**, 39-49
- [78] L. Lei, J. Qiu, E. Sakai, Preparing conductive poly(lactic acid) (PLA) with poly(methyl methacrylate) (PMMA) functionalized graphene (PFG) by admicellar polymerization, *Chem. Eng. J.*, 2012, **209**, 20-27
- [79] L. Wang, J. Qiu, E. Sakai, X. Wei, The relationship between microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/polylactic acid nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2016, **89**, 18-25
- [80] A. Dorigato, A. Pegoretti, Novel electroactive polyamide 12 based nanocomposites filled with reduced graphene oxide, *Polym. Eng. Sci.*, 2019, **59**, 198-205

- [81] V. Kumar, M. A. Muflikhun, T. Yokozeki, Improved environmental stability, electrical and EMI shielding properties of vapor-grown carbon fiber-filled polyaniline-based nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, 2019, **59**, 956-963
- [82] Z. Yang, Q. Li, Y. Tong, T. Wu, Y. Feng, Homogeneous dispersion of multiwalled carbon nanotubes via in situ bubble stretching and synergistic cyclic volume stretching for conductive LDPE/MWCNTs nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 2019, **59**, 2072-2081
- [83] 宮本嗣久, 稲田貴裕, 遠藤靖之, 炭素繊維強化射出成形複合材料を用いた電波遮蔽プラスチックの開発, *マツダ技法*, 2015, No.32, 252-256
- [84] A. Ashori, Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 4661-4667
- [85] G. Koronis, A. Silva, M. Fontul, Green composites: A review of adequate materials for automotive applications, *Compos. Part B Eng.*, 2013, **44**, 120-127
- [86] L. Zhu, J. Qiu, W. Liu, E. Sakai, Mechanical and thermal properties of rice Straw/PLA modified by nano Attapulgite/PLA interfacial layer, *Compos. Commun.*, 2019, **13**, 18-21
- [87] Y. Zhao, J. Qiu, H. Feng, M. Zhang, L. Lei, X. Wu, Improvement of tensile and thermal properties of poly(lactic acid) composites with admicellar-treated rice straw fiber, *Chem. Eng. J.*, 2011, **173**, 659-666
- [88] L. Qin, J. Qiu, M. Liu, S. Ding, L. Shao, S. Lü, G. Zhang, Y. Zhao, X. Fu, Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate), *Chem. Eng. J.*, 2011, **166**, 772-778
- [89] M. L. Hassan, A. P. Mathew, E. A. Hassan, S. M. Fadel, K. Oksman, Improving cellulose/polypropylene nanocomposites properties with chemical modified bagasse nanofibers and maleated polypropylene, *J. Reinf. Plast. Compo.*, 2013, **33**, 26-36
- [90] K. Ninomiya, M. Abe, T. Tsukegi, K. Kuroda, Y. Tsuge, C. Ogino, K. Taki, T., Saito, J. Taima, M. Kimizu, K. Uzawa, K. Takahashi, Lignocellulose nanofibers prepared by ionic liquid pretreatment and subsequent mechanical nanofibrillation of bagasse powder: Application to esterified bagasse/polypropylene composites, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **182**, 8-14

- [91] S. Iwamoto, S. Yamamoto, S. Lee, T. Endo, Solid-state shear pulverization as effective treatment for dispersing lignocellulose nanofibers in polypropylene composites *Cellulose*, 2014, **21**, 1573-1580
- [92] B. N. Jung, H. W. Jung, D. Kang, G. H. Kim, M. Lee, S. W. Hwang, J. K. Shim, The fabrication of affinity improved nanocomposites with plasma treated polypropylene (PP) and alkaline cellulose nanofiber (CNF) suspension, *Polym. Test*, 2020, **85**, 106352-1065362
- [93] S. Y. Cho, H. H. Park, Y. S. Yun, H. Jin, Influence of cellulose nanofibers on the morphology and physical properties of poly(lactic acid) foaming by supercritical carbon dioxide, *Macromol. Res.*, 2013, **21**, 529-533
- [94] J. Douhá, L. Sryanegara, H. Yano, The role of cellulose nanofibres in supercritical foaming of polylactic acid and their effect on the foam morphology, *Soft Matter*, 2013, **8**, 8704-8713
- [95] J. Trifol, M. V. Drongelen, F. Clegg, D. Plackett, P. Szabo, A. E. Daugaard, Impact of thermal processing or solvent casting upon crystallization of PLA nanocellulose and/or nanoclay composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **136**, 47486-47499
- [96] N. Jamaluddin, T. Kanno, T. Asoh, H. Uyama, Surface modification of cellulose nanofiber using acid anhydride for poly (lactic acid) reinforcement, *Mater. Today Commun.*, 2019, **21**, 100587-100594
- [97] A. N. Frone, S. Berlioz, J. Chailan, D. M. Panaitescu, Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **91**, 377-384
- [98] T. Semba, A. Ito, K. Kitagawa, T. Nakatani, H. Yano, A. Sato, Thermoplastic composites of polyamide-12 reinforced by cellulose nanofibers with cationic surface modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 40920-40928
- [99] 北川和男, 仙波健, 伊藤彰浩, 上坂貴宏, セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂との複合化及び微細発泡, 日本ゴム協会誌, 2013, **86**, 35-40
- [100] J. D. Yoon, T. Kuboki, P. U. Jung, J. Wang, C. B. Park, Injection molding of wood-fiber/plastic composite foams, *Compos. Interfaces.*, 2009, **16**, 797-811

- [101] A. Sinclair, L. Jiang, D. Bajwa, S. Bajwa, S. Tangpong, X. Wang, Cellulose nanofibers produced from various agricultural residues and their reinforcement effects in polymer nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 46304-46312
- [102] S. Inukai, N. Kurokawa, A. Hotta, Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) composites with electrospun cellulose nanofibers surface modified by 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **137**, 48599-48608
- [103] 鈴木幸弘, コンセプトカー紹介, Nanocellulose Symposium 2020 講演予稿集, 2020, 71-83

第2章 材料および実験方法

2.1 緒言

本研究では、MIM で作製した繊維強化 PP 複合材料の内部構造と強度の関係を明らかにするため、三層構造の各層厚さ、気泡構造および力学特性を調査する必要がある。MIM は、射出成形の特徴である形状自由度の高い成形が可能であるショートショット式^[1-2]とし、強化繊維は高付加価値化が期待できる CF と CNF を選定した^[3-6]。

一般的に、樹脂複合材料の内部構造観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) が用いられる^[5-13]。発泡体の内部構造を観察する場合は、試験片を液体 N₂ に浸漬させて凍結し、ハンマーで衝撃を与えて破断させた破断面を用いる^[5-13]。しかしながら、繊維強化樹脂の場合、気泡構造を維持して平滑な破断面を得ることや、繊維が抜けた穴と気泡を区別することが困難という課題がある^[14]。そこで近年、非破壊で内部構造を観察する手法として、X 線 CT を用いた観察が行われている^[15-17]。Bociaga ら^[14]は、PP/タルク発泡体、Lee ら^[15]は LDPE 発泡体の気泡構造観察に用いたが、定量的な評価は行っていない。また、Kastner ら^[16]は、X 線 CT 画像を用いて PP/GF 発泡体の層厚さと気泡構造を定量的に評価しているが、一方向の気泡構造の評価である。そこで、本研究では X 線 CT 画像を用いて、PP/CF 発泡体の流動方向と厚さ方向の気泡構造の詳細な解析を試みた。

一方、発泡体の力学特性評価は、通常のプラスチックと同様に日本産業規格 (Japanese Industrial Standards : JIS) に準拠した試験方法が適している^[14]。本研究では、引張試験、3 点曲げ試験およびシャルピー衝撃試験を JIS に準拠して行い、力学特性を評価した。

以上より、本章では、本研究で用いた材料、試験片の作製方法、内部構造観察手法および力学特性の評価方法について述べる。

2.2 材料

2.2.1 CF 強化 PP (PP/CF)

本研究では、市販の PP/CF (三菱レイヨン (株), パイロフィルペレット) を用いた。CF はポリアクリルニトリル (PAN) 系で直径約 7 μm の短炭素繊維である。CF 含有量は 10 wt% (PP-C-10A), 20 wt% (PP-C-20A) および 30 wt% (PP-C-30A) の 3 種とし、それぞれ PP/CF10, PP/CF20 および PP/CF30 と記す。各 PP/CF の物性値 (カタログ値) を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Material properties of PP/CF (Catalogue value).

Properties	Unit	PP/CF10	PP/CF20	PP/CF30
CF content	wt%	10	20	30
Density	g/cm^3	0.95	1.01	1.06
Melt volume rate (230 °C \times 21 N)	$\text{cm}^3/10 \text{ min}$	36	20	11

2.2.2 CNF 強化 LCBPP (LCBPP/CNF)

CNF 製造メーカーから、LCBPP/CNF ペレットを購入した。母材の LCBPP (日本ポリプロ (株), WAYMAXTM MFX-3) の密度は 0.90 g/cm^3 , メルトフローレイトは 9.0 $\text{g}/10 \text{ min}$ である。LCBPP と CNF の相溶化剤は MAPP (三菱ケミカル (株), MODIC P908) を用いた。LCBPP, MAPP および CNF を重量比で 85 : 5 : 10 の割合で、二軸押出機を用いて混練し、CNF 添加量が 10 wt% の複合材料ペレットが作製された (以下, LCBPP/CNF10 と記す)。さらに、母材である LCBPP と LCBPP/CNF10 のペレットを 50:50 でドライブレンドし、CNF 添加量を 5 wt% とした材料 (以下, LCBPP/CNF5 と記す) も用いた。

2.3 試験片の作製

2.3.1 超臨界発泡射出成形 (MIM)

本研究で用いた超臨界発泡射出成形機の外観を Figure 2.1 に示す。超臨界発泡射出成形機は、射出成形機 (日精樹脂工業 (株), NEX-180III-25E, 型締力: 180t) と SCF 発生・制御システム (Trexel Inc., 昭和電工ガスプロダクツ (株), SCF

Delivery System SII-TRJ-10A) で構成されている。SCF 発生・制御システムは、SCF 供給装置、SCF インターフェースキット、SCF インジェクタで構成されている。

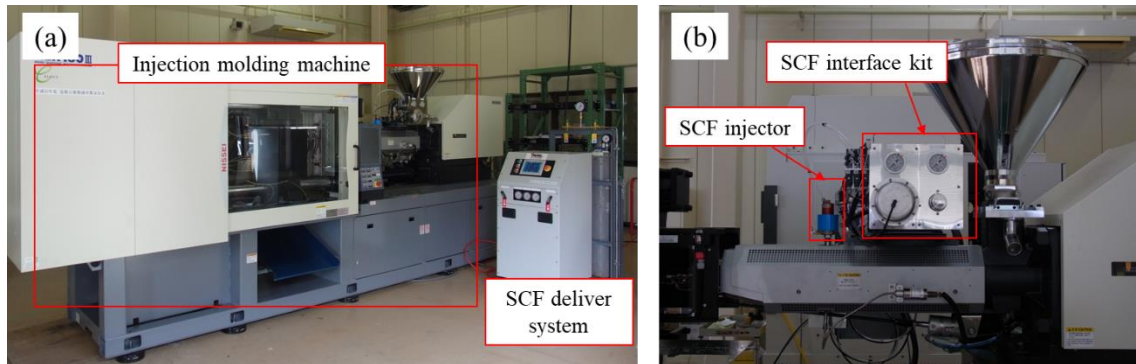


Figure 2.1 Appearance of (a) MIM machine and (b) SCF injector unit.

本研究では、 N_2 を発泡剤としたショートショット式により、繊維強化PP複合材料の発泡体を作製した。MIMのプロセス概要をFigure 2.2に示す。ショートショット式MIMは主に、以下の5つの工程で構成される。

- ① 樹脂の計量：キャビティ容積より少ない樹脂量を計量する。
- ② N_2 の注入：SCF供給装置で高圧にされた N_2 がSCFインジェクタから熔融樹脂に注入される。
- ③ N_2 の熔融樹脂への溶解： N_2 は熔融樹脂と2層混在、2層混合と徐々に溶解し、完全な溶解状態（単一相溶解物）になる。
- ④ 射出：単一相溶解物がノズルから金型内に射出され、急減圧により発泡が開始し（気泡核生成）、発泡しながらキャビティを充填する（気泡成長）。
- ⑤ 冷却：金型により冷却され、固化が完了すると気泡成長が停止し、発泡体を得る。

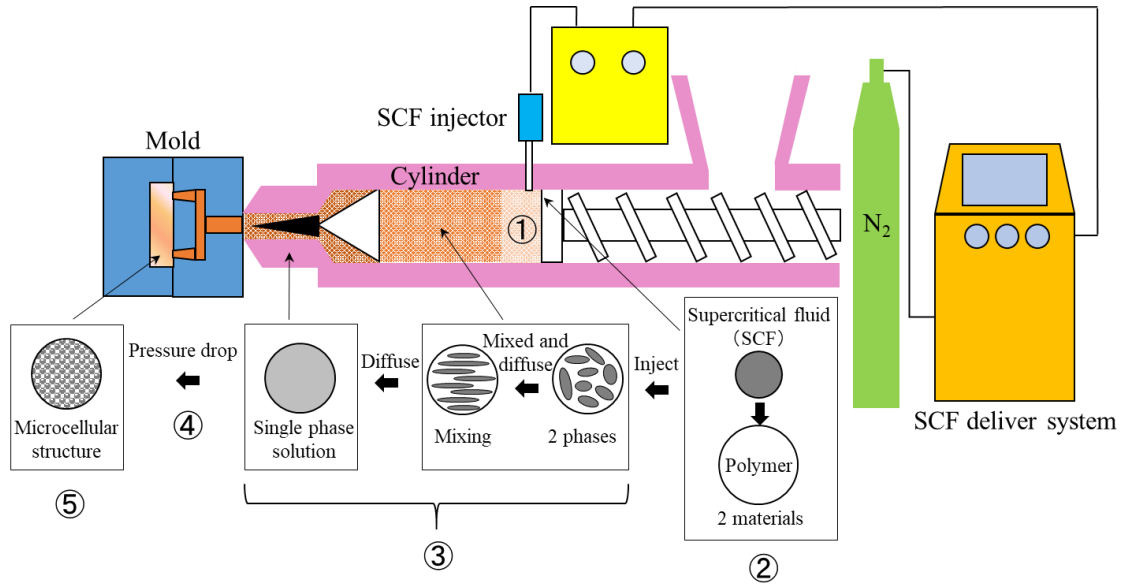


Figure 2.2 Schematic of short shot MIM process.

2.3.2 試験片形状と成形条件

本研究で用いた金型のキャビティ形状を Figure 2.3 に示す. 1 点サイドゲートであり, JIS 1A 形ダンベル試験片 2 本と, JIS 1B 形短冊試験片 4 本を同時に成形できる. 短冊試験片のうち 2 本は, 中央部に JIS K 7144 に準拠した A ノッチ形状を有する.

PP/CF 発泡体は, スプルーとランナーを含む重量を測定し, 未発泡体 (solid) に対する発泡体 (foam) の軽量化率 (Weight Reduction ratio, 以下 WR と記す) が約 10% となるように計量値を調整した. WR [%] は式 (2.1) により算出した.

$$WR = \frac{W_s - W_f}{W_s} \times 100 \quad (2.1)$$

ただし, W_s は未発泡体の重量 [g], W_f は発泡体の重量 [g] である. N₂ (純度 99.9%, 太平熔材 (株)) の注入量および射出速度 (V) を変化させて発泡体を得た. 成形条件を Table 2.2 に示す.

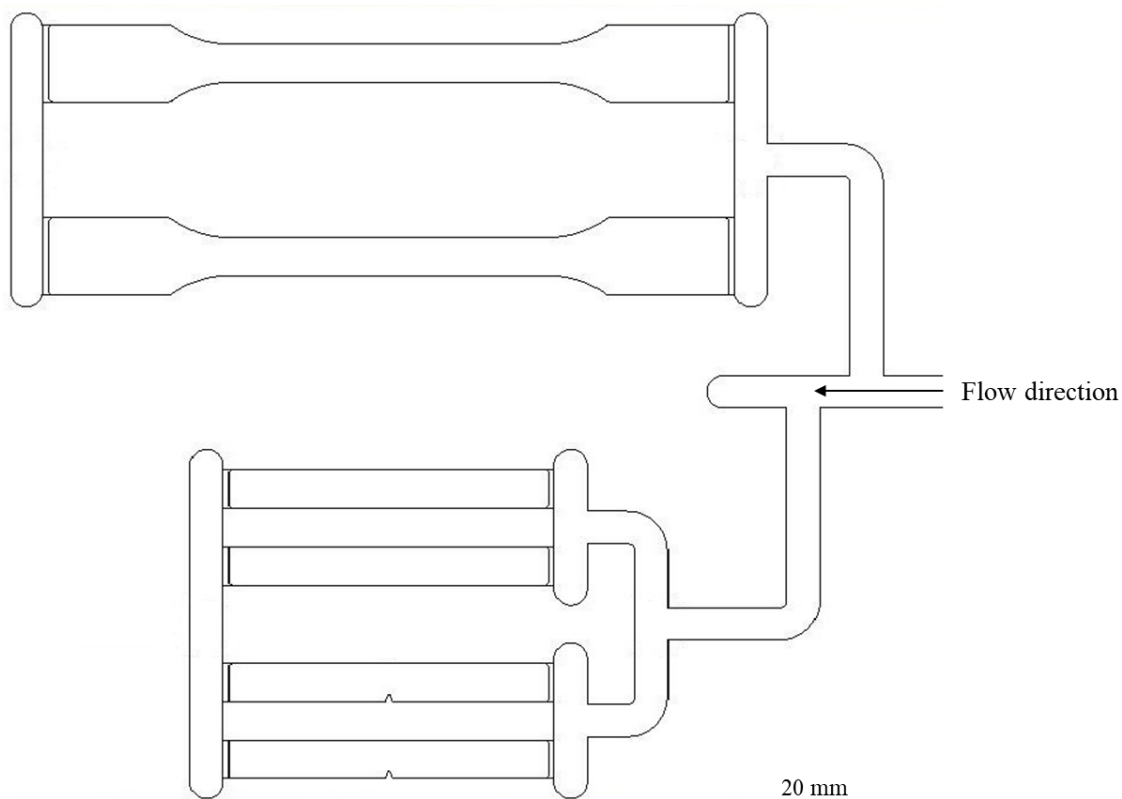


Figure 2.3 Cavity geometry.

Table 2.2 Molding conditions of PP/CF composite foams.

Conditions	Unit	PP/CF10	PP/CF20	PP/CF30
Melt temperature	°C		230	
Mold temperature	°C		60	
Back pressure	MPa		5 (solid), 13 (foam)	
Injection speed (V)	mm/s	50, 100, 150	50	50
N ₂ content	wt%	0, 0.5, 0.7, 1	0, 1	0, 1

LCBPP および LCBPP/CNF 発泡体の成形条件は、ノズル温度が 190 °C、金型温度が 40 °C、射出速度が 30 mm/s、SCF 圧力が 16 MPa である。物理発泡剤は純度 99.9%の N₂ (太平熔材 (株)) を使用し、添加量は 0.8 wt% とした。スプルーとランナーを含む成形体の WR が 0, 7, 10, 15% となる様に計量値を調整した。WR の 15% はキャビティを充填できる最大の WR である。LCBPP, LCBPP/CNF の成形体リストを Table 2.3 に示す。なお、WR0, WR7, WR10 および WR15 は

それぞれ、成形体の WR が 0% (solid), 7%, 10% および 15% を意味する.

Table 2.3 Sample list of LCBPP and LCBPP/CNF.

Sample name	CNF content [wt%]	WR [%]
LCBPP-WR0	0	0
LCBPP-WR7	0	7
LCBPP-WR10	0	10
LCBPP-WR15	0	15
LCBPP/CNF5-WR0	5	0
LCBPP/CNF5-WR7	5	7
LCBPP/CNF5-WR10	5	10
LCBPP/CNF5-WR15	5	15
LCBPP/CNF10-WR0	10	0
LCBPP/CNF10-WR7	10	7
LCBPP/CNF10-WR10	10	10
LCBPP/CNF10-WR15	10	15

また, Table 2.4 にスプルーとランナーを切り離した, 各試験片の軽量化率を示す.

Table 2.4 WR of tensile, flexural and impact test samples.

	Tensile sample [%]			Flexural sample [%]			Impact sample [%]		
	7	10	15	7	10	15	7	10	15
WR	7	10	15	7	10	15	7	10	15
LCBPP	7	13	21	7	9	10	7	9	11
LCBPP/CNF5	7	13	20	6	8	11	6	8	11
LCBPP/CNF10	6	13	19	6	8	11	6	8	10

2.4 測定方法

2.4.1 内部構造観察

各試験片の中央部を 5 mm 幅に切り出し, 内部構造の撮影用サンプルとした (Figure 2.4). 引張試験片および曲げ試験片はサンプル中央部, 衝撃試験片はノッチ部の内部構造を観察した (Figure 2.4 のグレー部分). マイクロ X 線 CT スキャナ (東芝 IT コントロールシステム (株), TOSCANER-32300 μ FD-Z) を用い,

Figure 2.5 に示すように試料台にサンプルを設置した．分解能が $5\ \mu\text{m}$ ，ビュー数が 1200，積算枚数が 4 枚の条件で撮影した．

撮影した画像は，画像解析・計測ソフトウェア（三谷商事（株），WinROOF2013）を用いて，二値化処理を行い，引張および曲げ試験片の流動方向断面（Machine Drection : MD）および厚さ方向断面（Thickness Direction : TD）における気泡数，気泡径および断面積を計測した．なお，気泡径は円相当径として計測し，分解能が $5\ \mu\text{m}$ であることから，正確な気泡径算出のために $10\ \mu\text{m}$ 以下はノイズとみなして削除した．気泡密度は単位面積当たりの気泡数を式 (2.2) により算出した．

$$\text{Cell density} = \frac{\text{Cell number}}{\text{Surface area [cm}^2\text{]}} [\text{cell/cm}^2] \quad (2.2)$$

また，MD におけるスキン層，中間層，コア層の層厚さも画像解析・計測ソフトウェアにより測定し，計測は 5 回以上行った．

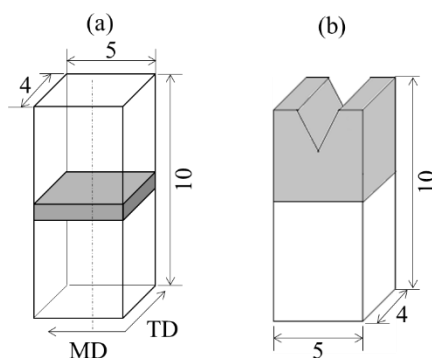


Figure 2.4 X-ray CT scanning sample geometry of (a) tensile and flexural test and (b) Charpy impact test.

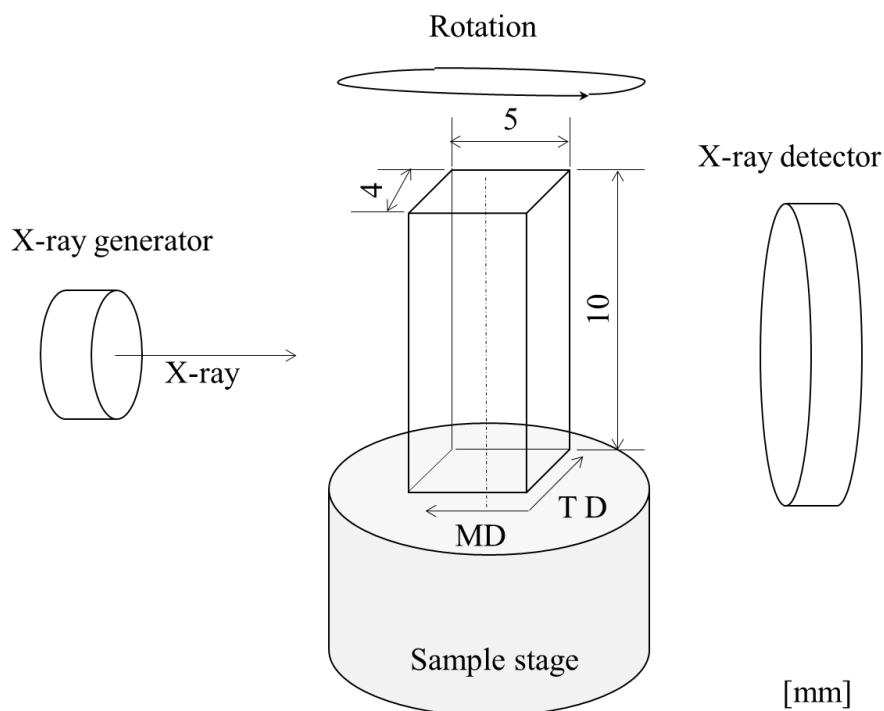


Figure 2.5 Schematic of X-ray CT observation.

2.4.2 引張試験

引張試験は JIS K 7161-1 に準拠し，万能材料試験機（Instron Corp., 5967 型）を用いて行った．試験片は平行部の幅が 10 mm，厚さが 4 mm，標点距離が 80 mm である（Figure 2.6(a)）．引張速度は 10 mm/min，室温 $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ の条件で 5 回測定した．引張強さは最大応力とし，引張弾性率はひずみが 0.05% から 0.25% のときの応力-ひずみ線図の傾きから求めた．

2.4.3 3点曲げ試験

3点曲げ試験は JIS K 7171 に準拠し，万能材料試験機（Instron Corp., 5967 型）を用いて行った．試験片は幅が 10 mm，長さが 80 mm，厚さが 4 mm の短冊形である（Figure 2.6(b)）．試験条件は支点間距離が 64 mm，試験速度が 2 mm/min とし，室温 $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 回測定した．曲げ強さは最大応力とし，曲げ弾性率はひずみが 0.05% から 0.25% のときの応力-ひずみ線図の傾きから求めた．

2.4.4 シャルピー衝撃試験

衝撃試験は，シャルピー衝撃試験機（(株) 上島製作所，U-F 型）を用い，JIS

K 7111-1 に準拠して行った。ハンマーのひょう量は 2J を用い、室温 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で 5 回測定した。試験片は JIS K 7111-1 に準拠した A ノッチを有する短冊形状である (Figure 2.6(c))。また、シャルピー衝撃強度 $a_{cN} [\text{kJ}/\text{m}^2]$ は式 (2.3) により算出した。

$$a_{cN} = \frac{E_c}{hb_N} \times 10^3 \quad (2.3)$$

ただし、 E_c は試験片を破壊することによって吸収されたエネルギー [J]、 h は試験片厚さ [mm]、 b_N は試験片の残り幅 [mm] を示す。また、 E_c は式 (2.4) により算出した。

$$E_c = WR \left[(\cos\beta - \cos\alpha) - (\cos\alpha' - \cos\alpha) \left(\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \alpha'} \right) \right] \quad (2.4)$$

ここで、 W はハンマーの重量 [kg]、 R は回転軸中心からハンマーまでの距離 [m]、 β は試験片破断後の振り子の振り上がり角度 $[\circ]$ 、 α は振り子の持ち上げ角度 $[\circ]$ 、 α' は振り子をもち上げ角度から空振りさせたときの振り上がり角度 $[\circ]$ である。

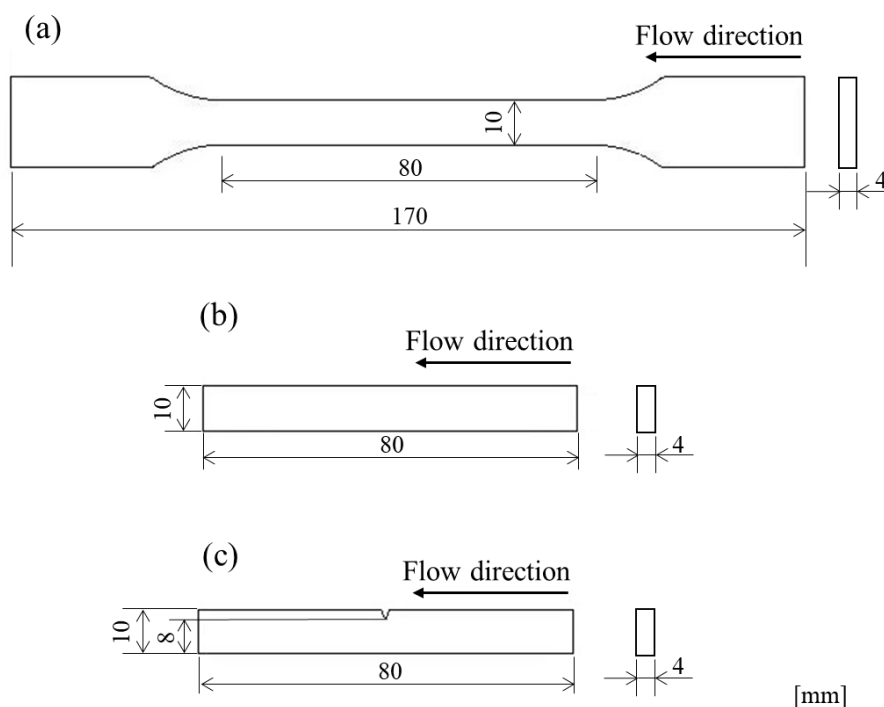


Figure 2.6 Geometries of (a) tensile, (b) flexural and (c) Charpy impact specimens.

2.4.5 破断面観察

引張、曲げおよびシャルピー衝撃試験後の破断面を卓上 SEM ((株) 日立ハイ

テクノロジーズ, Miniscope TM3030Plus) を用いて観察した. 通常の SEM は高真空環境下 ($10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa) であるため, 樹脂の観察に帯電防止対策として金属蒸着を行うのが一般的である. 一方, 本研究で用いた卓上 SEM は低真空環境下 (数~数十 Pa) で観察するため帯電が軽減されることから^[18], 金属蒸着を行わずに破断面を観察した.

2.4.6 熱伝導率測定

迅速熱伝導率計 (京都電子工業 (株), QTM-500) を用いて, 非定常熱線法で測定した. 非定常熱線法は, 試験片内に張った金属細線を加熱し, 細線の加熱量とその温度応答から熱伝導率を測定する方法であり^[19], 熱伝導率 λ [W/mK] は, 式 (2.5) で求められる.

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} \times \frac{\ln(t_2/t_1)}{(T_2 - T_1)} \quad (2.5)$$

ただし, Q はプローブヒータの単位長さ当たりの発熱量 [W/m], I は加熱電流 [A], t_1 および t_2 は電流を印加してからの時間 [s], T_1 および T_2 は t_1 および t_2 での温度 [K] である. 測定は LCBPP/CNF の引張試験片を用いて, 各条件で 3 回測定した.

2.5 結言

本研究における実験のフローチャートを Figure 2.7 に示す.

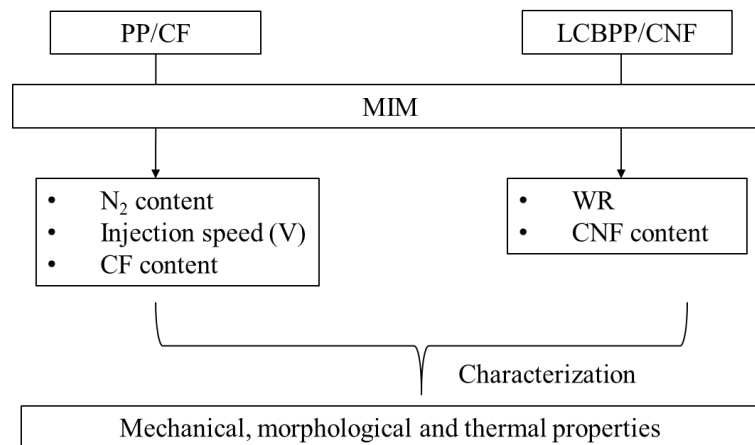


Figure 2.7 Experimental procedure.

参考文献

- [1] プラスチック成形加工学会編, 先端加工技術Ⅱ, 2014, プラスチックスエー
ジ, P.294
- [2] 秋元英郎監修, プラスチック発泡技術の最新動向, 2015, シーエムシー出版,
P.185
- [3] S. Yao, F. Jin, K. Y. Rhee, D. Hui, S. J. Park, Recent advances in carbon-fiber-
reinforced thermoplastic composites: A review, *Compos. Part B Eng.*, 2018, **142**, 241-
250
- [4] T. Ishikawa, K. Amaoka, Y. Masubuchi, T. Yamamoto, A. Yamanaka, M. Arai, J.
Takahashi, Overview of automotive structural composites technology developments in
Japan, *Compos. Sci. Technol.*, 2018, **155**, 221-246
- [5] A. Ameli, P. U. Jung, C. B. Park, Through-plane electrical conductivity of injection-
molded polypropylene/carbon-fiber composite foams, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **76**,
37-44
- [6] A. Ameli, P. U. Jung, C. B. Park, Electrical properties and electromagnetic
interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams,
Carbon, 2013, **60**, 379-391
- [7] 北川和男, 仙波健, 伊藤彰浩, 上坂貴宏, セルロースナノファイバーと熱可
塑性樹脂との複合化及び微細発泡, 日本ゴム協会誌, 2013, **86**, 35-40
- [8] L. Wang, M. Ando, M. Kubota, S. Ishihara, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi,
A. Sato, H. Yano, Effects of hydrophobic-modified cellulose nanofibers (CNFs) on cell
morphology and mechanical properties of high void fraction polypropylene
nanocomposite foams, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2017, **98**, 166-173
- [9] L. Wang, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, H. Yano, Evolution of cellular
morphologies and crystalline structures in high-expansion isotactic
polypropylene/cellulose nanofiber nanocomposite foams, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 15405-
15416
- [10] L. Wang, K. Okada, Y. Hikima, M. Ohshima, S. T. Sekiguchi, H. Yano, Effect of
cellulose nanofiber (CNF) surface treatment on cellular structures and mechanical

properties of polypropylene/CNF nanocomposite foams via core-back foam injection molding, *Polymers*, 2019, **11**, 249-266

[11] L. Wang, Y. Hikima, S. Ishihara, M. Ohshima, *Polymer*, **128**, 119 (2017)

[12] J. Zhao, Q. Zhao, G. Wang, C. Wang, C. B. Park, *Macromol. Mater. Eng.*, **305**, 1900630 (2019)

[13] G. Wang, G. Zhao, G. Dong, Y. Mu, C. B. Park, *Compos. Sci. Technol.*, **168**, 38 (2018)

[14] 秋元英郎, 現場で使える発泡プラスチックハンドブック, 2017, シーエムシー出版, P.140

[15] E. Bociąga, S. Kaptacz, P. Duda, A. Rudawska, The influence of the type of polypropylene and the length of the flow path on the structure and properties of injection molded parts with the weld lines, *Polym. Eng. Sci.*, 2019, **59**, 1710-1718

[16] J. W. S. Lee, J. Wang, J. D. Yoon, C. B. Park, Strategies to achieve a uniform cell structure with a high void fraction in advanced structural foam molding, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **47**, 9457-9464

[17] C. Kastner, G. Steinbichler, S. Kahlen, M. Jerabek, Influence of process parameters on mechanical properties of physically foamed, fiber reinforced polypropylene parts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **136**, 47275-47285

[18] 西村雅子, 安島正彦, 卓上走査電子顕微鏡の開発とそれを用いた科学教育の振興支援活動, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 2015, **58**, 346-350

[19] 熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, 2008, 養賢堂, P.776

第3章 PP/CF 発泡体の内部構造と引張特性

3.1 緒言

PP/CF 発泡体は、自動車、航空宇宙、エレクトロニクスなどの産業分野において、導電性を持つ軽量な材料として期待され、内部構造と電気的特性に関する調査が行われてきた^[1-4]。Wang ら^[1-2]は、CO₂ を発泡剤として、バッチ発泡法により PP/CF 発泡体を作製し、CO₂ 注入量と CF 添加量が気泡構造に及ぼす影響を調査した。CO₂ 注入量と CF 添加量の増加により、気泡径の減少および気泡密度の増加が起こり、気泡構造が改善した報告している。Ameli ら^[3,4]は、N₂ を発泡剤としてショートショット式 MIM により PP/CF 発泡体を作製し、電気的特性と EMI シールド特性を調査した。MIM により CF の配向が緩和され、スキン層が減少することで導電性が向上したと報告している^[3]。さらに、MIM による PP/CF の密度を減少させることで、EMI シールド効果が促進されることを明らかにした^[4]。

一方、射出成形体はスキン層、中間層、コア層の三層構造を形成することが知られている。邱ら^[5,6]は、三層構造は射出条件の影響を大きく受け、力学特性が変化することを報告している。また、MIM においても層構造が形成されることが知られている^[7-9]。山田ら^[7]は、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) のショートショット式 MIM を行い、射出率の増加によりスキン層が減少し、コア層が増加すると報告している。Kastner ら^[8]は、コアバック式 MIM で PP/GF 発泡体を作製し、X 線 CT 画像を用いて MD における層構造を分析した。コアバック遅延時間と金型温度の増加により、スキン層が減少することを明らかにした。Dong ら^[9]は、アクリルニトリル-ブタジエンスチレン共重合体 (ABS) を用いて、ショートショット式 MIM で試験片を作製し、スキン層が二種類に区別できると述べている。

ショートショット式 MIM で作製した PP/CF 発泡体も三層構造を形成し、射出条件の影響を受けると予想される。その三層構造の形成メカニズムを明らかにし、力学特性に及ぼす影響を調査することは、PP/CF 発泡体の適用拡大のために必要である。また、X 線 CT 画像を用いて、MD および TD の気泡構造の違いを

解析した例はなく、その異方性を評価することは意義がある。

本章では、PP/CF発泡体をショートショット式MIMで作製し、ダンベル形試験片を用いて、三層構造の形成メカニズムを明らかにし、射出条件が及ぼす影響を調査する。また、射出条件、内部構造、CF添加量が引張特性に及ぼす影響を評価する。さらに、X線CT画像によるMDおよびTDの気泡構造の解析を試みる。

3.2 ダンベル形試験片の内部構造の変化

3.2.1 N₂添加量の影響

Figure 3.1に異なるN₂添加量におけるPP/CF発泡体のMDおよびTDのX線CT画像を示す (PP/CF10, V : 50 mm/s, 以下同じ)。各画像の左側が金型に接触する面、右側が成形品中央部である。通常の射出成形と同様に^{15,6)}、MIMにおいても金型表面から試験片中央部に三層構造が確認できる。金型と接触する未発泡のスキン層、流動方向に伸展した気泡が存在する中間層、球状気泡のあるコア層である。

MIMにおける三層構造の形成メカニズムをFigure 3.2に示す。Dongら⁹⁾は、ABSのMIMにおいて、充填中に形成されるスキン層は、薄い凝固層 (frozen layer) と厚い未発泡層 (solid-like layer) の二つに区別できる報告している。本研究のPP/CF発泡体においても、スキン層の形成は同様と考えられ、次のように説明できる。N₂が熔融樹脂に注入されると、高温・高圧によりN₂は過飽和状態になる。N₂が溶解した樹脂が金型内に射出されると急減圧により、気泡核生成が起こり、発泡が開始する。射出された樹脂はフローフロントから金型壁面に気泡を押し出しながら流動する。この押し出された気泡が、金型からの急冷により固化し薄い凝固層が形成される (Figure 3.2(a))。樹脂の熔融圧力はゲート部が最も高く、フローフロントに向かって低くなる。飽和圧力より低くなったフローフロントから、気泡が押し出されて流動方向に伸展しながらゲート部に向かうが、その高い熔融圧力によって気泡が再溶解して固化することで、厚い未発泡層が形成される (Figure 3.2(b))。

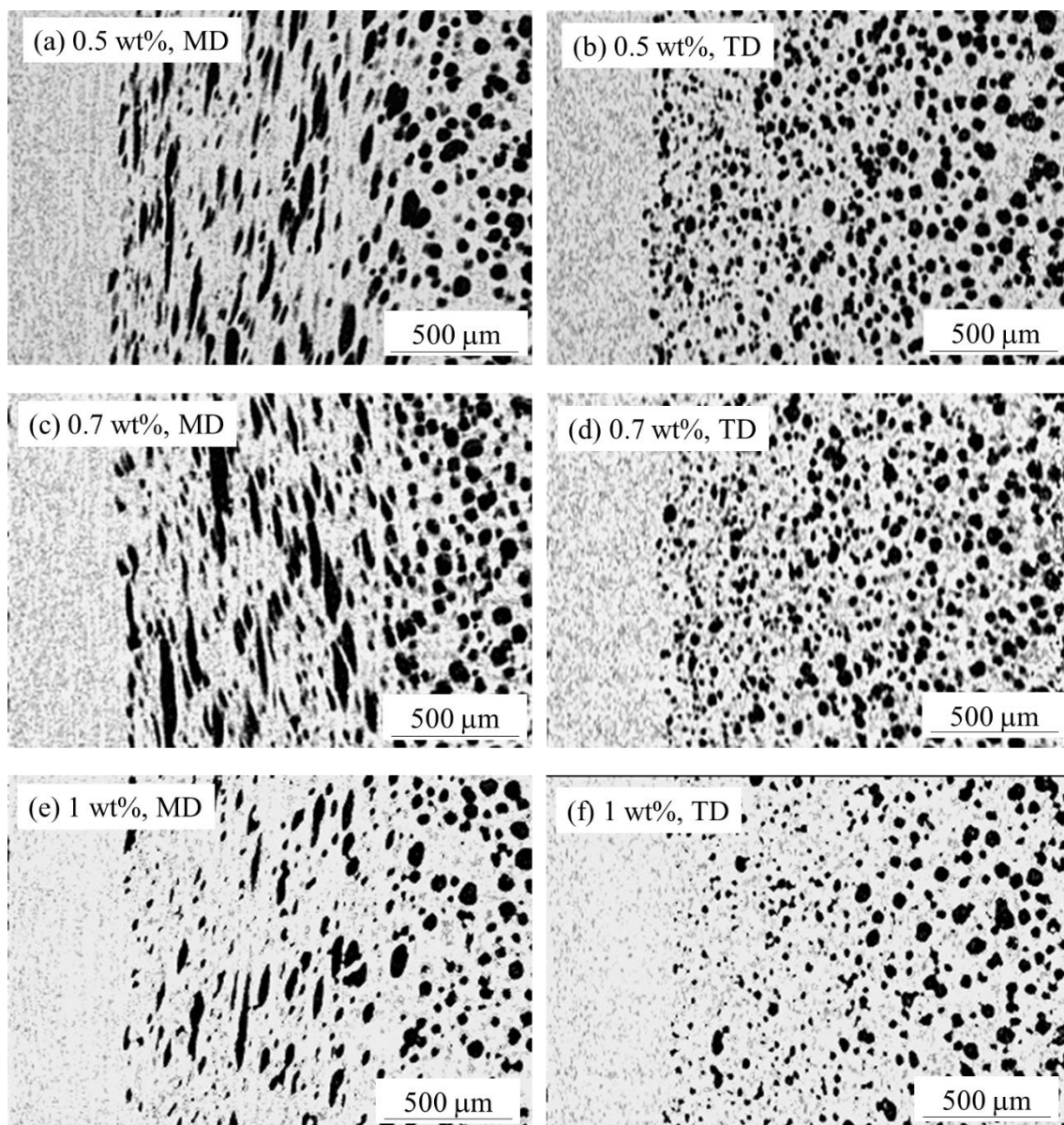


Figure 3.1 X-ray CT images of PP/CF foams under different N₂ contents: (a) 0.5 wt%, MD, (b) 0.5 wt%, TD, (c) 0.7 wt%, MD, (d) 0.7 wt%, TD, (e) 1 wt%, MD and (f) 1%, TD (PP/CF10, V: 50 mm/s).

スキン層の次に、流動方向に伸展した気泡が存在する中間層が形成される。中間層は充填中に形成される層であり、フローフロントから押し出された気泡のうち、飽和圧力以下で再溶解しなかった気泡が冷却、固化して形成された層である (Figure 3.2(b))。最後に、充填完了後にコア層が形成され、比較的に球状の気泡が存在する (Figure 3.2(c))。コア層は金型からの距離が最も遠いため、高温状

態を維持でき、流動の影響も少ない。そのため、気泡が球状に成長し、固化する。この三層構造は、流動の影響を強く受けるMDにおいて顕著である (Figure 3.1(a),(c),(e))。また、MDにおいて、SCF注入量の増加により、中間層の伸展気泡数が減少しているようである。それは、SCF注入量の増加により、熔融樹脂の粘度が低下するため、せん断力が低下し、気泡伸展が抑制されと考えられる。一方、TDは流動の影響を受けにくいため、中間層の伸展気泡は観察できない (Figure 3.1(b),(d),(f))。さらに、中間層の気泡成長時間はコア層より短いため、中間層の気泡径はコア層より小さい様である。

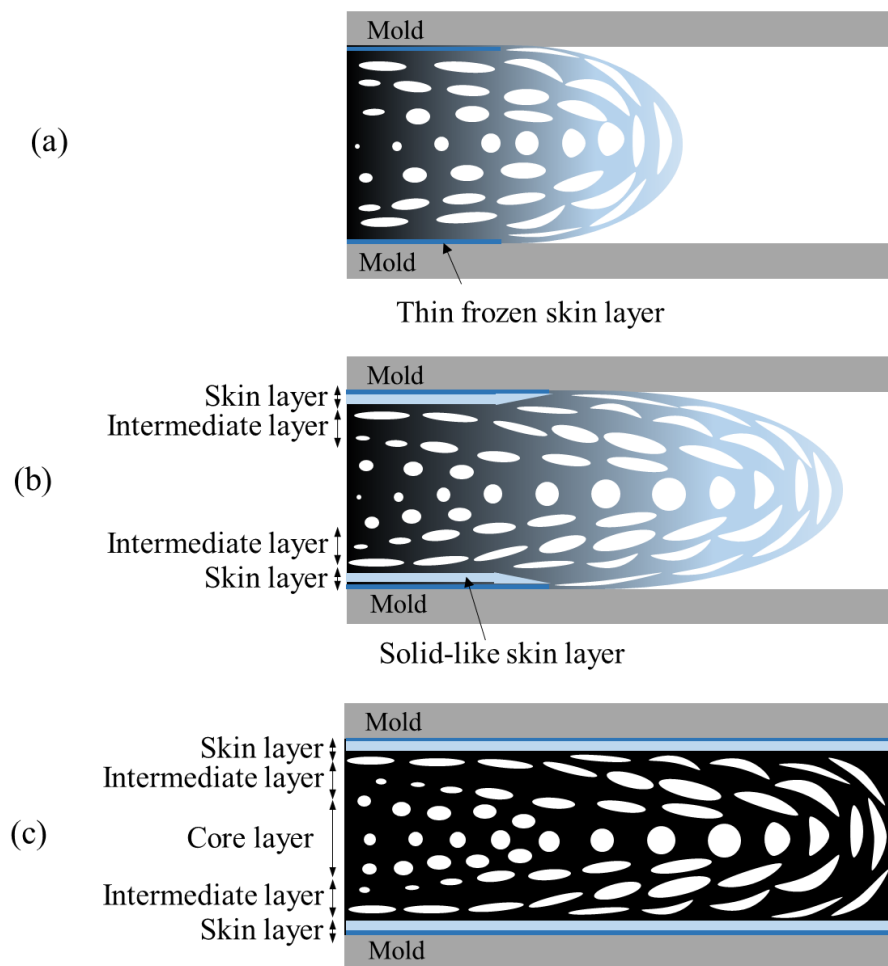


Figure 3.2 Schematic illustration of formation of three-layer structure.

MDとTDにおける気泡径分布をFigure 3.3に示す。MDの場合、いずれのN₂注入

量においても気泡径が20 μm の場合に頻度が20~35%の範囲で最も高く、その後、気泡径の増加に伴って頻度は低下した。N₂注入量の増加に伴って20 μm の頻度は高くなり、気泡分布はシャープになった。TDも同様の傾向を示した。

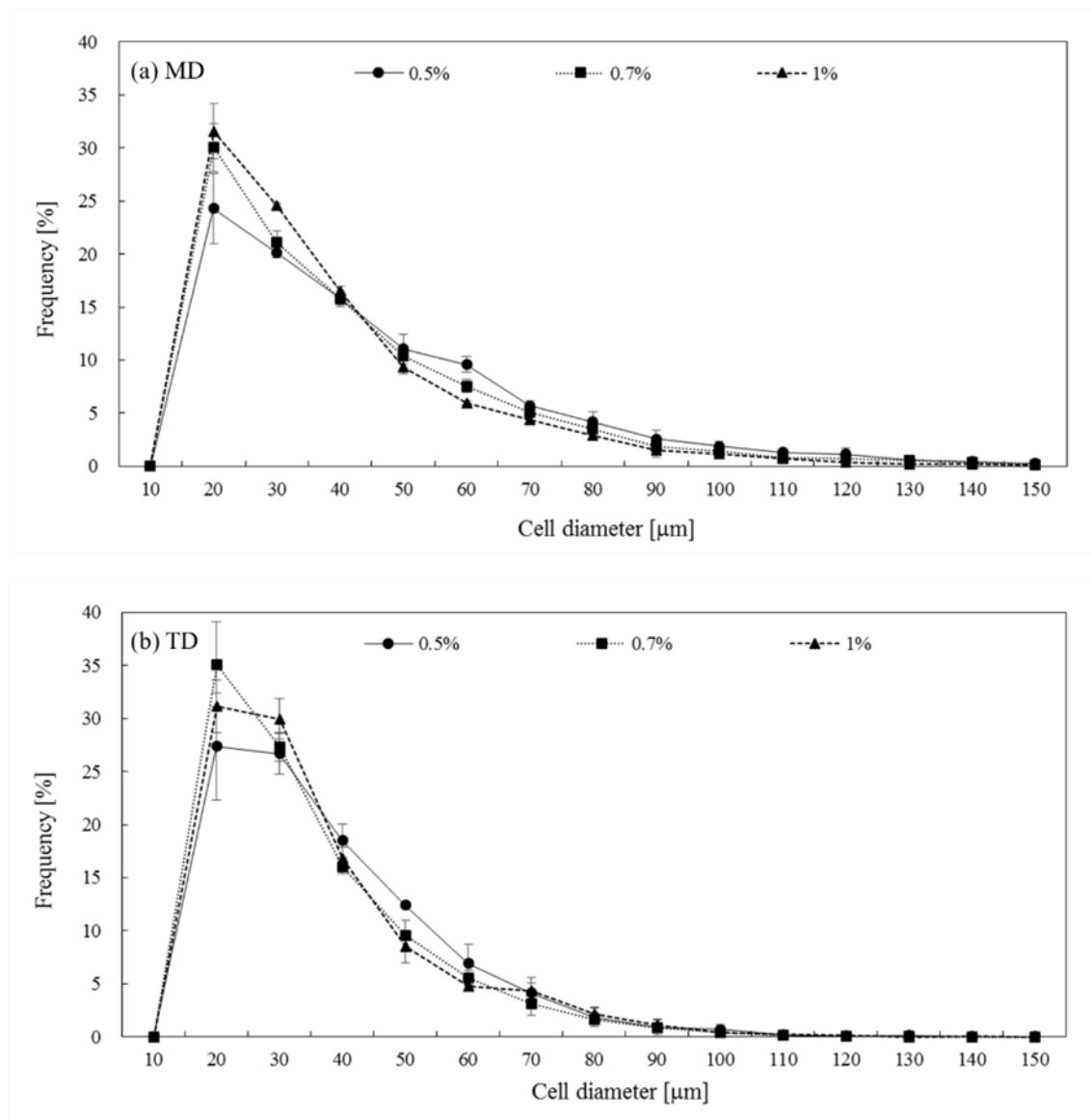


Figure 3.3 Cell size distributions of PP/CF foams under different N₂ contents: (a) MD and (b)TD (PP/CF10,V: 50 mm/s).

N₂注入量が平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響をFigure 3.4に示す。MDの場合、N₂注入量のが0.5, 0.7, 1 wt%と増加すると、平均気泡径は41, 37, 34 μm と減少し、気泡密度は 1.1×10^4 , 1.3×10^4 , 1.4×10^4 cell/cm²と増加した。TDもほぼ同様の傾向を示している。PP/CF発泡体の気泡生成プロセスは、N₂が溶解した

PPにおいてCFが起点となって気泡核を生成し、気泡が成長する。そのため、N₂注入量が多いほど、気泡核も多くなり、気泡密度が増加したと考えられる。また、本研究の条件下では、計測上の最小径である20 μmに気泡数頻度のピークが存在し、微細発泡体を形成することができたと認められる。さらに、気泡径40 μm以上は最小径の2倍以上であることから、気泡成長によって気泡の合一が生じたものと考えられる。過去の研究では、微細気泡構造により力学特性が向上するとの報告があることから、本研究においてはN₂注入量の増加によって微細気泡の頻度が増加しており、引張特性に影響を与えることが示唆された。

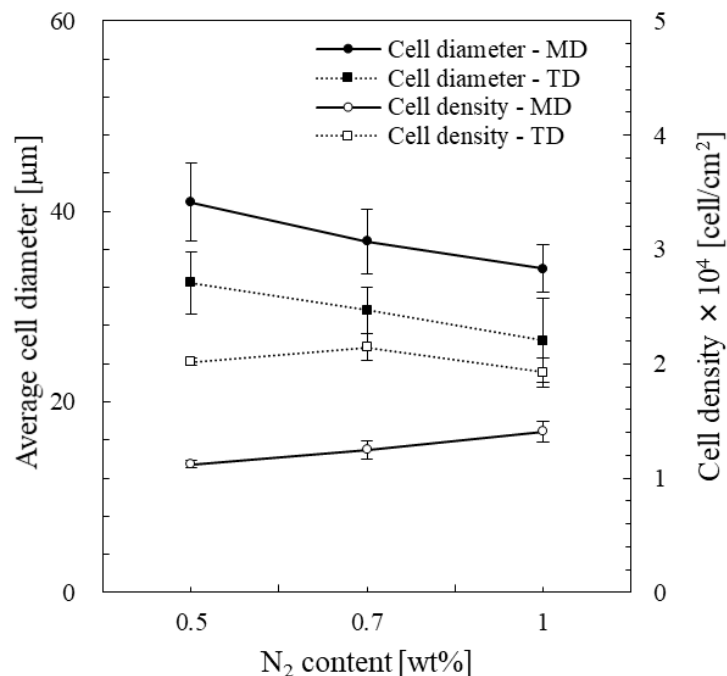


Figure 3.4 Average cell diameters and cell of PP/CF fomas as a function of N₂ contents (PP/CF10,V: 50 mm/s).

また、射出成形において、各層の厚さも力学特性に影響を及ぼすことが知られている^[5-6]。Figure 3.5にN₂注入量が各層厚さに及ぼす影響を示す。なお、各層厚さは厚さ全体に占める割合で表している。図より、充填中に形成される中間層厚さが全体の約50%を占めている。スキン層とコア層はその約半分の厚さである。

N₂注入量が0.5 wt%から1 wt%に増加すると、中間層は約5%減少するのに対し、コア層では2%、スキン層では3%増加し、中間層厚さの変化率は他の層より大きい。N₂注入量が増加すると、熔融樹脂の粘度が低下して流動性が向上することにより、せん断力は低下する。充填中に形成される中間層は、せん断力の影響を大きく受けるため、N₂注入量の増加によってせん断力が減少することで、中間層が減少したと考えられる。

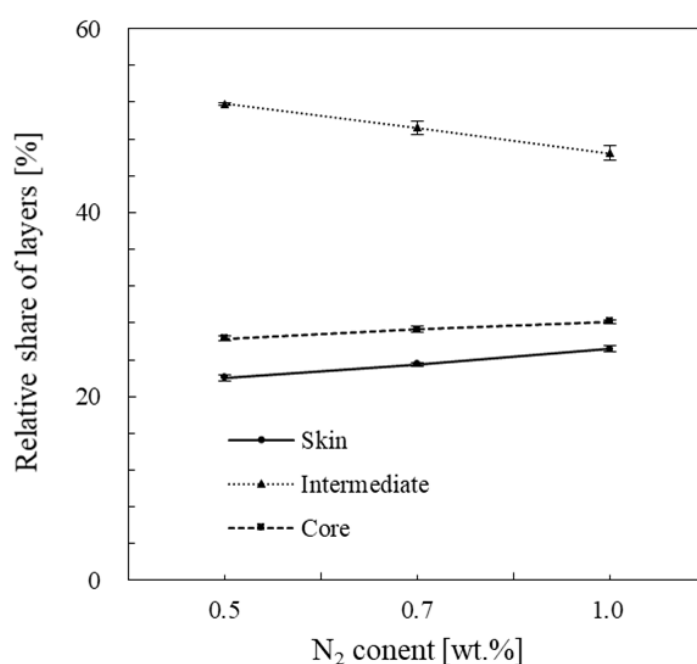


Figure 3.5 Relative share of layers of PP/CF10 as a function of N₂ contents (PP/CF10, V: 50 mm/s).

3.2.2 射出速度の影響

Figure 3.6に各射出速度におけるPP/CF発泡体のMDおよびTDのX線CT画像を示す (PP/CF10, N₂注入量: 1 wt%, 以下同じ)。なお、射出速度50 mm/sについては、Figure 3.1(e), (f)に示した。図より、いずれの射出速度においても試料の表面から中央部にかけて、未発泡のスキン層、伸展気泡ある中間層および球状気泡のあるコア層という三層構造が認められる。また、射出速度の増加により中間層

およびコア層の気泡形状が均一になる傾向が認められる。

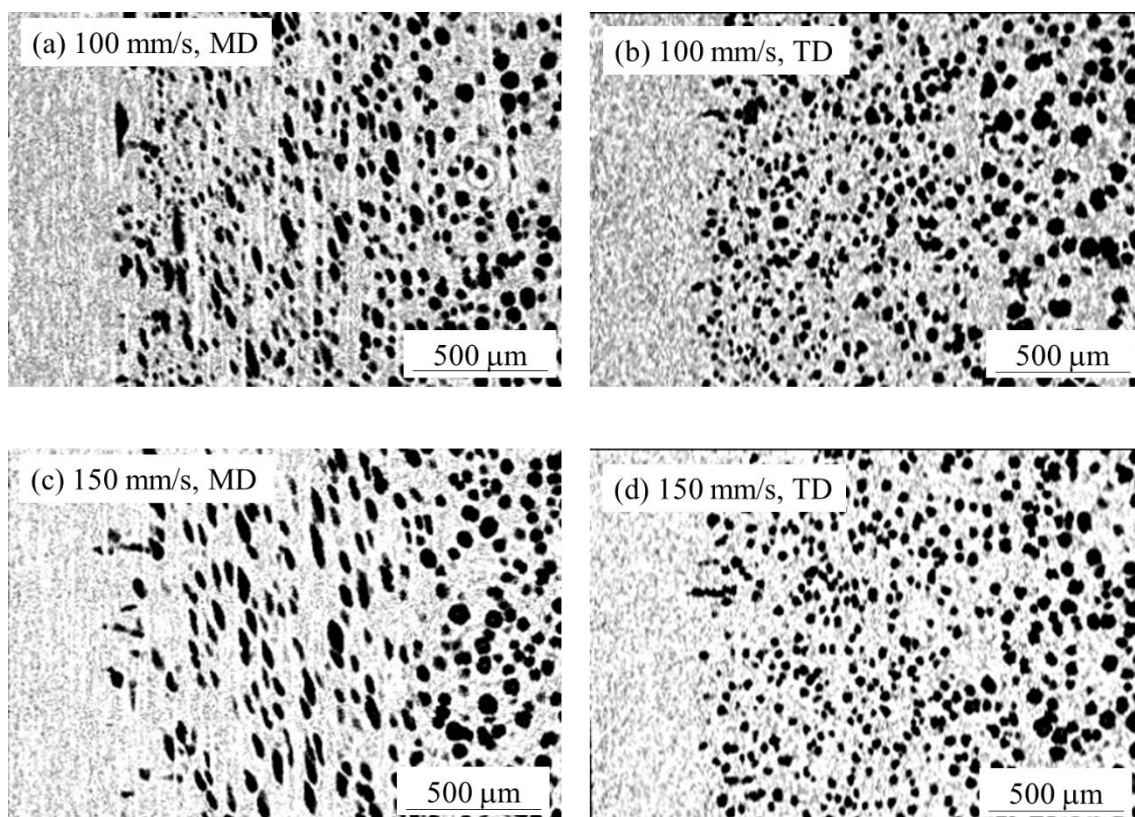


Figure 3.6 X-ray CT images of PP/CF foams under different injection speeds: (a) 100 mm/s, MD, (b) 100 mm/s, TD, (c) 150 mm/s, MD and (d) 150 mm/s, TD (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%).

射出速度がPP/CF発泡体の気泡径分布に及ぼす影響をFigure 3.7に示す。MDの場合、射出速度が50, 100, 150 mm/sと増加すると、頻度のピークが20, 30, 50 μmと気泡径が大きい方にシフトした。また、射出速度の増加に伴って、気泡径はより広い分布に変化した。TDも同様の傾向を示した。

Figure 3.8に射出速度がPP/CF発泡体の平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響を示す。射出速度が50, 100, 150 mm/sと増加すると、MDにおける平均気泡径が34, 36, 42 μmと増加し、気泡密度は 1.4×10^4 , 1.6×10^4 , 1.1×10^4 cell/cm²と150 mm/sのとき減少した。TDもほぼ同様な傾向を示している。つまり、射出速度が増加すると、微細気泡の割合が低下し、気泡径が大きくなるとともに、気泡

密度が低下する傾向が認められる。射出速度が大きい場合、充填完了から固化までの時間が長くなり、気泡成長時間が長くなる。その結果、気泡径が大きくなり、気泡の合一が起きやすくなる。さらに、射出速度の増加により、せん断力が大きくなり、その攪拌作用のため、成長中の気泡同士が合体しやすくなると推測される。したがって、本研究の条件下においては、射出速度が遅いほど多くの微細な気泡を有する内部構造が形成されやすいことが認められる (Figure 3.1(e), (f)).

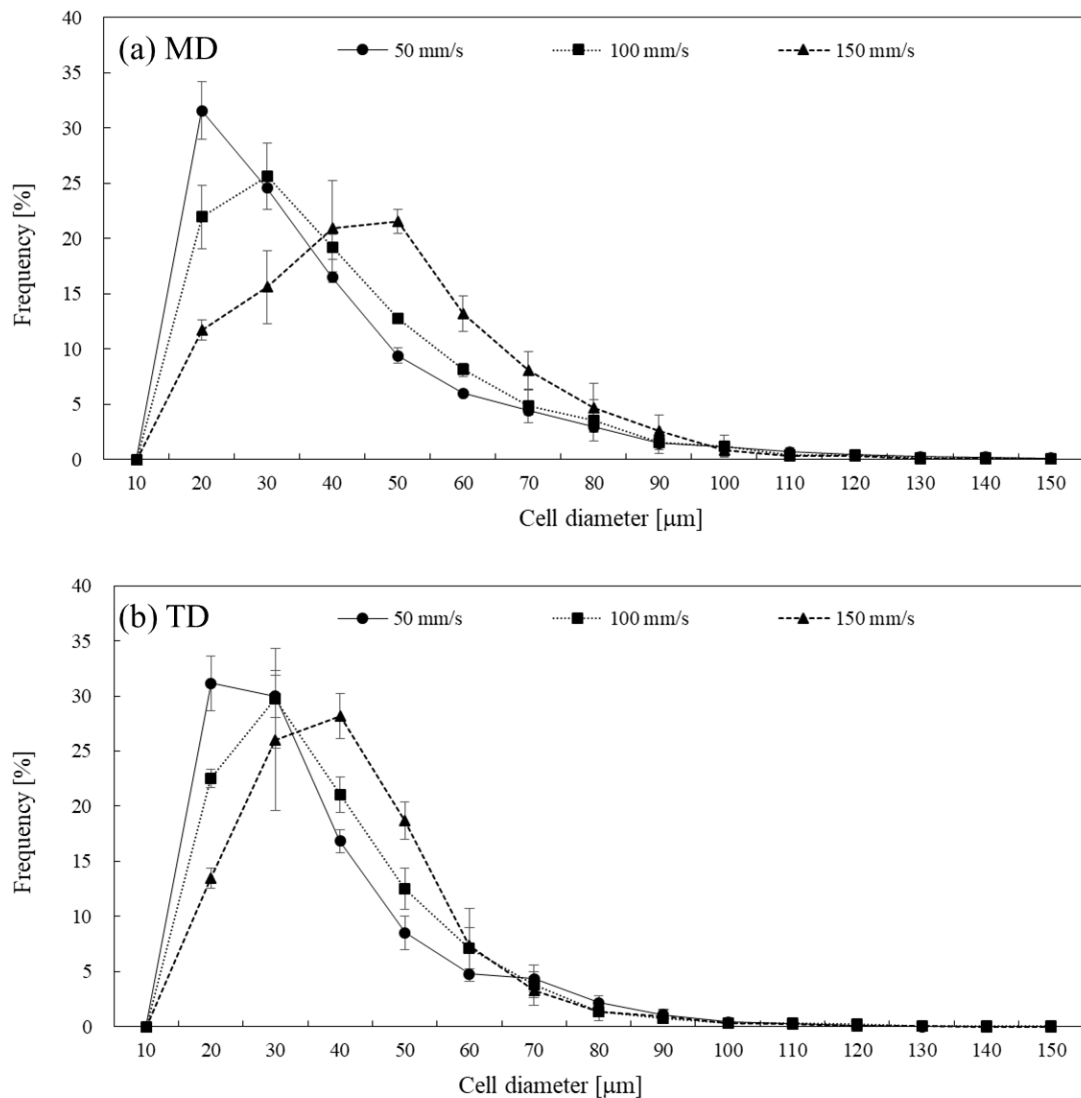


Figure 3.7 Cell size distributions of PP/CNF10 under different injection speeds: (a) MD and (b) TD (PP/CF10, N_2 content: 1 wt%).

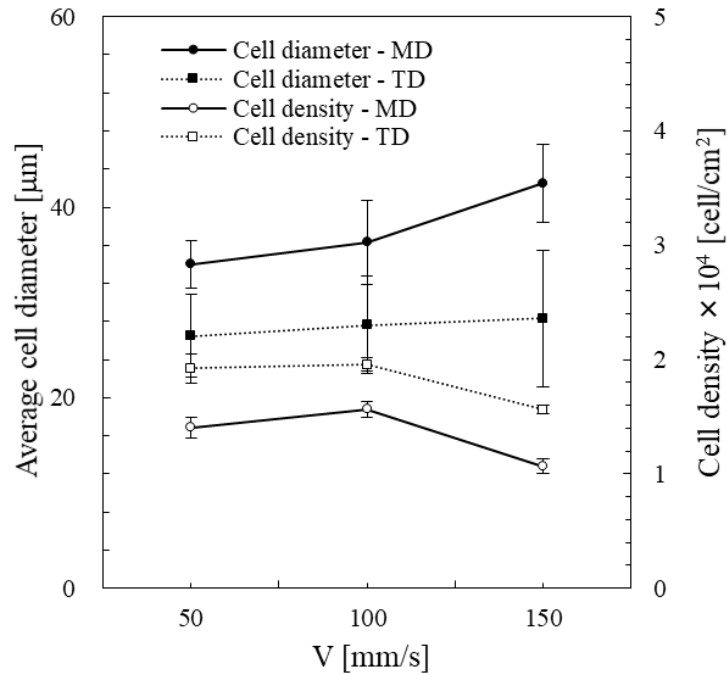


Figure 3.8 Average cell diameters and cell densities of PP/CF10 foams as a function of injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%).

Figure 3.9に、射出速度が各層厚さに及ぼす影響を示す。射出速度が50mm/sから150mm/sに増加すると、スキン層厚さは約3%減少する。射出速度が増加すると、充填時間が短くなるため、高温樹脂が金型に与える単位時間当たりの熱エネルギーは高くなる。一方、金型から熱エネルギーを発散する時間が相対的に短いため、融点以下に急冷される樹脂量が少なくなり、スキン層が薄くなると考えられる。また、射出速度の増加により、中間層は2%薄くなり、コア層は6%厚くなった。中間層は充填中に形成されるため、射出速度の増加により充填時間が短くなるため、薄くなる。そのため、充填完後のコア層における固化時間は長くなり、結果としてコア層が厚くなった。

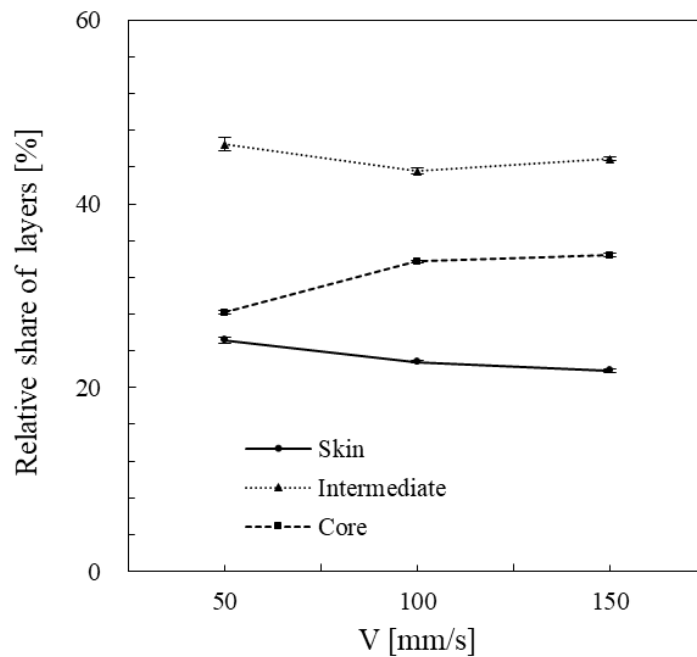


Figure 3.9 Relative share of layers of PP/CF foams as a function of injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%)

3.2.3 CF 添加量の影響

Figure 3.10 に異なる CF 添加量における MD および TD の X 線 CT 画像 (N₂ 注入量 : 1 wt%, V : 50 mm/s, 以下同じ) を示す. なお, PP/CF10 は Figure 3.1(e), (f) に示す. 図よりいずれの CF 添加量においても, 前述と同様に未発泡のスキン層, 伸展気泡の中間層および球状気泡のコア層が形成されていることがわかる. また, CF 添加量の増加により, 中間層における伸展気泡の長径が短くなり, 気泡が球状に近くなっていることが確認できる.

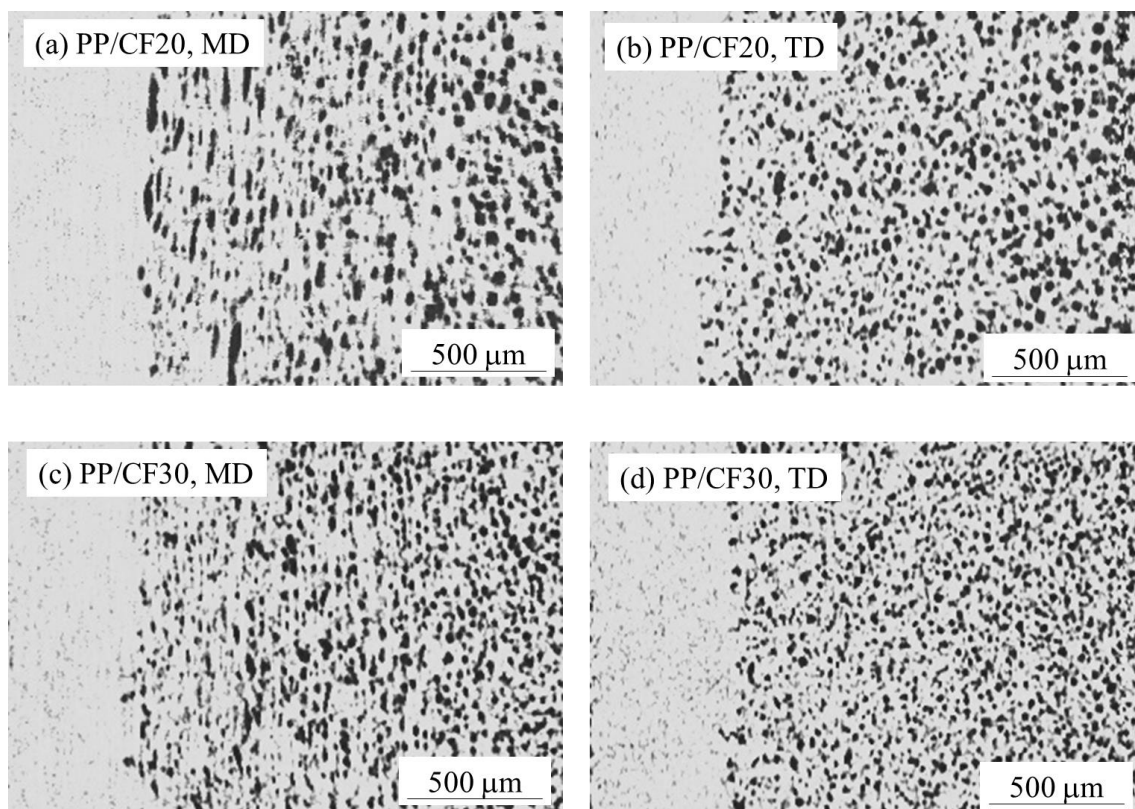


Figure 3.10 X-ray CT images of PP/CF foams under different CF contents: (a) PP/CF20, MD, (b) PP/CF20, TD, (c) PP/CF30, MD and (d) PP/CF30, TD (N₂ content: 1 wt%, V: 50 mm/s).

Figure 3.11 に CF 添加量が気泡径分布に及ぼす影響を示す。いずれの CF 添加量においても、計測した最小径である 20 μm の頻度が最も高くなっている。この最高頻度は CF 添加量が 10 wt% から 30 wt% と増加すると、MD において 32% から 43%、TD において 31% から 47% までそれぞれ大きく増加し、気泡分布がシャープになった。

Figure 3.12 に CF 添加量が平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響を示す。CF 添加量が 10 wt% から 30 wt% に増加すると、平均気泡径は MD で 34 μm から 24 μm まで約 29%、TD で 26 μm から 18 μm まで約 31% 減少し、それに伴って、気泡密度は MD で 1.4×10^4 から 2.8×10^4 cell/cm² まで、TD 断面で 1.9×10^4 から 3.8×10^4 cell/cm² まで約 2 倍増加した。この微細気泡の増加およびその形成メカニズムは次のように考えられる。CF 添加量の増加により PP と CF の異相界面が増え、より多くの気泡核の生成が促進される。また、CF 間のネットワーク形成に

より、微小領域における気泡の成長や気泡の合一が抑制される。さらに、CF含有量の増加により溶融樹脂の体積割合が減少し、N₂注入量が相対的に増加することにより、微細気泡の頻度が増加した。

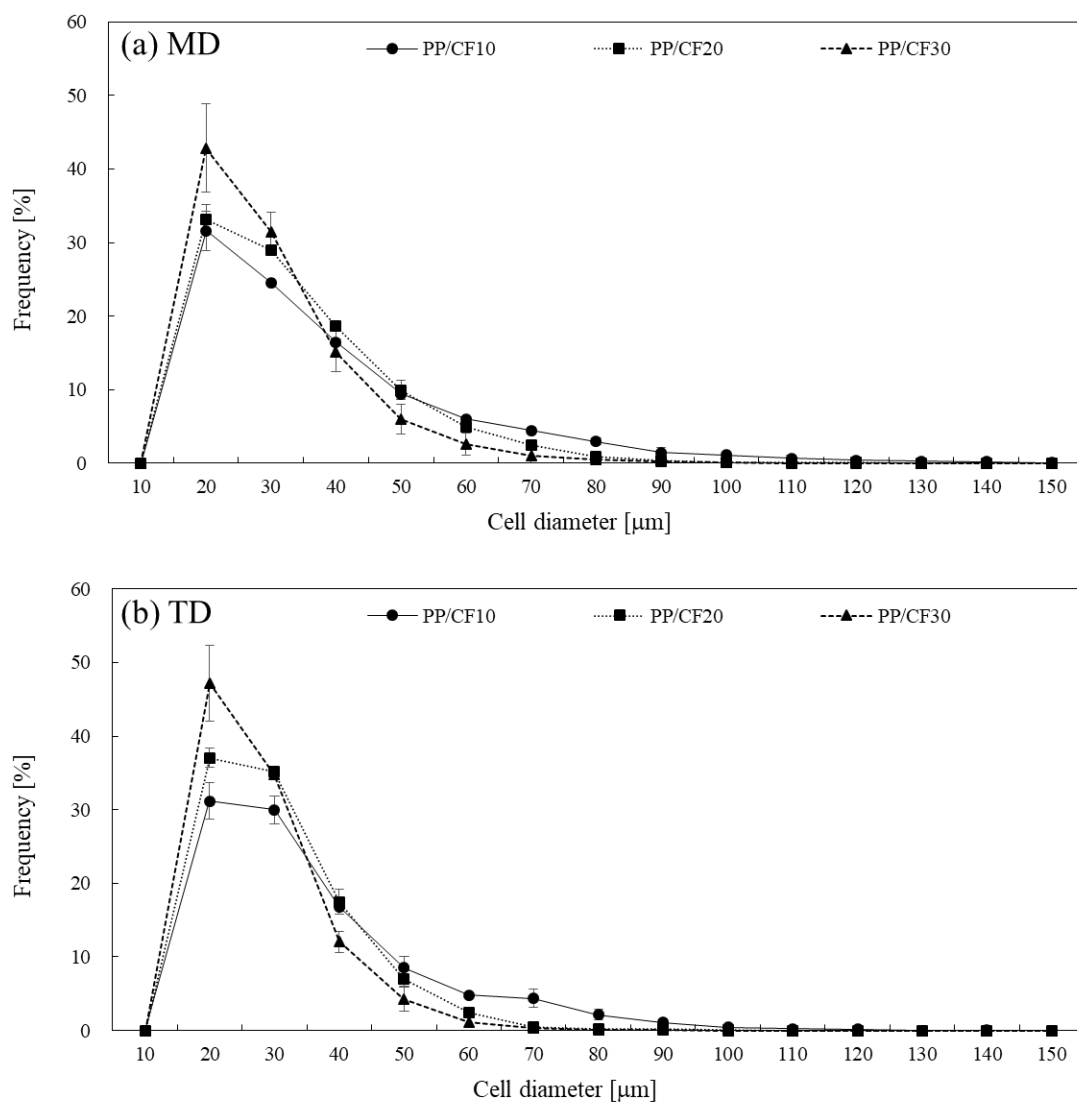


Figure 3.11 Cell size distributions of (a) MD and (b) TD under different CF contents (SCF content: 1 wt%, V: 50 mm/s).

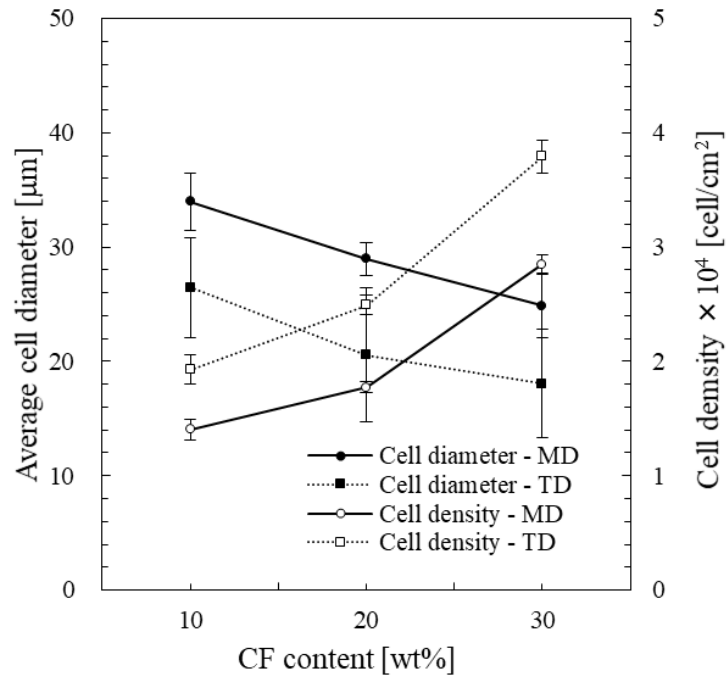


Figure 3.12 Average cell diameters and cell as a function of CF contents (N_2 content: 1 wt%, V : 50 mm/s).

3.3 引張特性の変化

3.3.1 射出条件の影響

Figure 3.13 に、射出条件が引張応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。Figure 3.13(a)より、 N_2 の注入により傾きが緩やかになり、引張強さが低下している。しかしながら、 N_2 注入量の増加による影響は少ないようである。また、Figure 3.13(b)より、射出速度が増加した場合、未発泡体の傾きは緩やかになり、引張強さが低下しているが、発泡体ではほとんど変化はない。

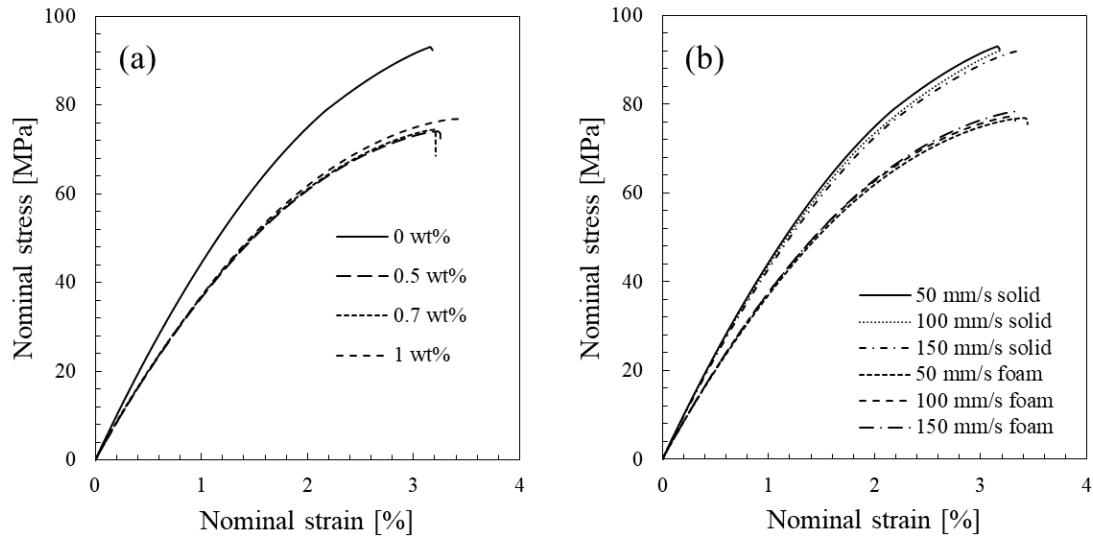


Figure 3.13 Tensile stress-strain curves of PP/CF composites under different (a) N₂ contents (PP/CF10, V: 50 mm/s) and (b) injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%)

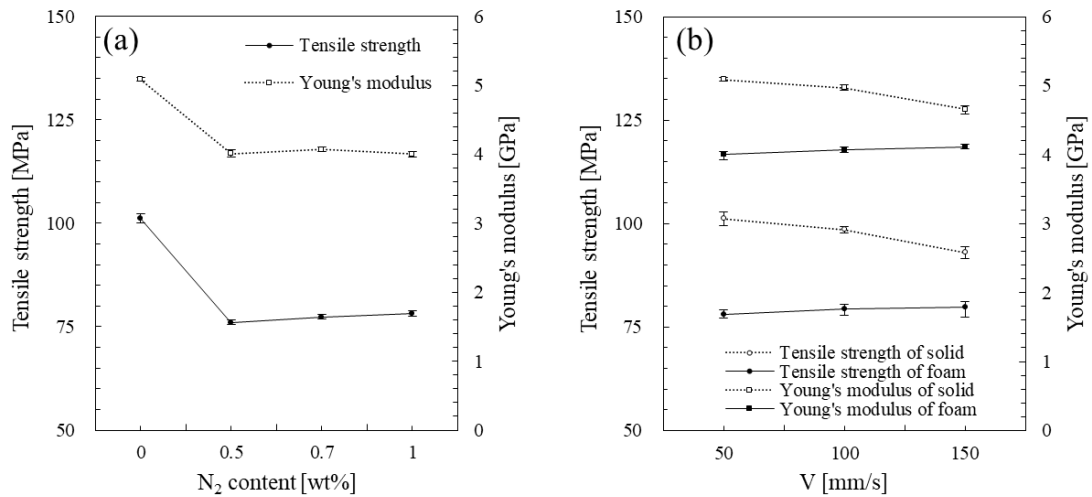


Figure 3.14 Tensile strengths and Young's moduli as a function of (a) N₂ contents (PP/CF: 10, V: 50 mm/s) and (b) injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%).

Figure 3.14 に射出条件が引張強さおよび引張弾性率に及ぼす影響を示す。Figure 3.14(a)に N₂ 注入量の影響を示すが、引張強さは未発泡体で 101 MPa に対し、N₂ を 0.5 wt% 注入すると 76 MPa に低下した。一方、N₂ 注入量を増加しても、引張強さはほとんど変化がなかった。引張弾性率も同様の傾向を示し、未発泡体で 5.1 GPa に対し N₂ を 0.5wt% 注入すると 4.0 GPa に低下するが、さらに N₂ 注入

量が増加しても変化はなかった。

Figure 3.14(b)に示す射出速度の影響では、射出速度が 50 mm/s から 150 mm/s に増加すると、未発泡体では引張強さは 101 MPa から 93 MPa、引張弾性率は 5.1 GPa から 4.7 GPa と低下する傾向だった。一方、発泡体では射出速度が増加しても、引張強さは 79 MPa、引張弾性率は 4.1 GPa 程度で変化がほとんどなかった。一般的な射出成形の場合、射出速度が増加すると繊維の破断が起こり強度を低下させるが^[10-15]、MIM の場合は N₂ を注入することにより、粘度が低下し繊維の破断が緩和されたためと考えられる^[4]。

Figure 3.15 にスキン層とコア層の引張破断面の SEM 写真を示すが、いずれの条件においても脆性的な破面である。スキン層では CF がランダム配向していることが分かる。射出成形ではスキン層近傍の繊維は流動方向に配向するが、N₂ の注入により配向が緩和されたと考えられる。また、コア層の気泡構造は、射出条件による差異はほとんどみられなかった。

引張特性は断面積の影響を受けるため、発泡体の引張特性は断面の空隙率に依存する。本研究では、軽量化率を 10% に設定しているため、射出条件が変化しても空隙率は一定である。そのため、射出条件の影響がほとんどなかったと考えられる。

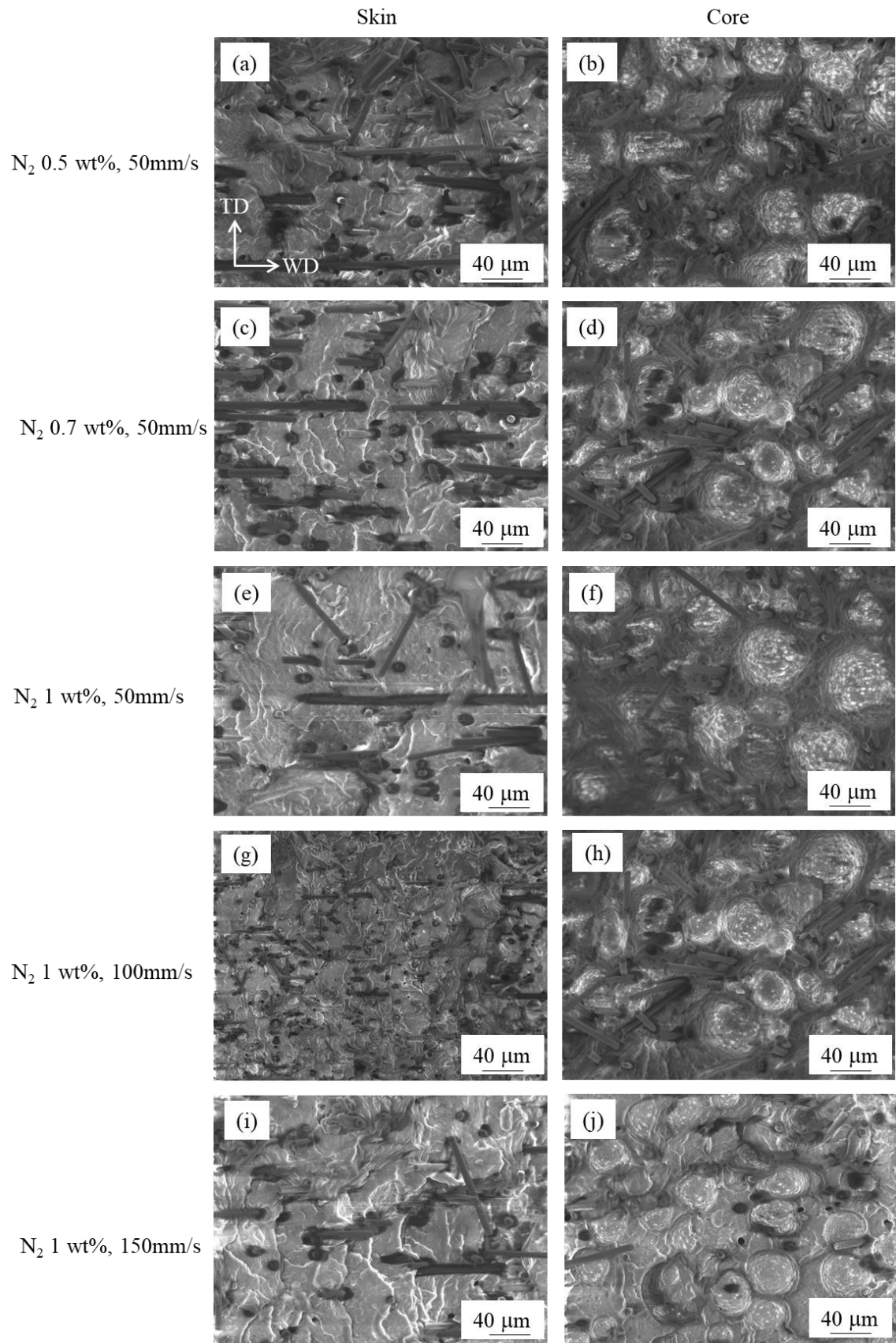


Figure 3.15 SEM micrographs of fracture surfaces of tensile samples at skin and core layer. TD and WD represent thickness and width direction, respectively (PP/CF10).

3.3.2 内部構造の影響

一般的に、射出成形体における三層構造が材料の力学特性に影響を与えることが知られている^[5-6]。Figure 3.16 に各層厚さと引張特性の関係（PP/CF10, N₂注 入量：0.5, 0.7, 1wt%, V : 50, 100, 150mm/s, 以下同じ）を示す。Figure 3.16(a) より、スキン層厚さによる引張強さおよび引張弾性率の値の変化に傾向はほとんど見られなかった。

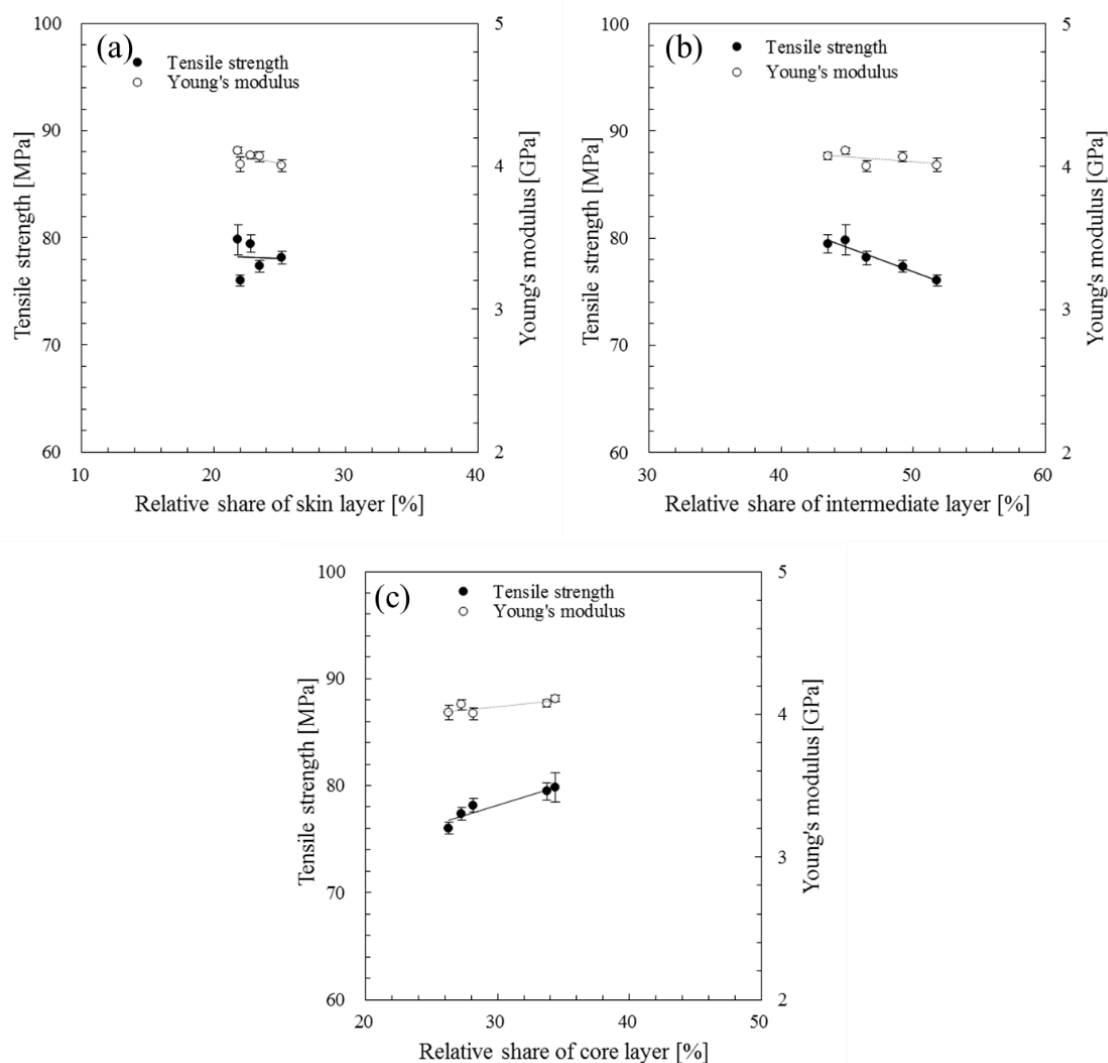


Figure 3.16 Effects of layer thicknesses on the tensile strength and Young's modulus: (a) skin layer, (b) intermediate layer and (c) core layer (PP/CF10, N₂ content: 0.5, 0.7, 1 wt%, V: 50, 100, 150 mm/s).

一方、Figure 3.16(b)の中間層厚さでは、引張弾性率に影響はみられないが、引張強さが中間層厚さの増加によって低下する傾向があった。また、Figure 3.16(c)のコア層厚さにおいては、引張弾性率に大きな差はみられないが、コア層厚さの増加によって引張強さが増加する傾向があった。これはコア層が厚い場合は微細気泡が多いため、引張強さの向上に有利であるためと思われる。

Figure 3.17 に平均気泡径と気泡密度が引張強さと引張弾性率に及ぼす影響を示す。平均気泡径が 26 μm から 43 μm に増加しても、引張特性に及ぼす影響はほとんどない (Figure 3.17(a))。一方、気泡密度が $1.1 \times 10^4 \text{ cell/cm}^2$ から $2.2 \times 10^4 \text{ cell/cm}^2$ に増加すると、引張弾性率は変化しないが、引張強さが増加する傾向がある (Figure 3.17(b))。これは、微細気泡が増加し、気泡密度が増加したことで、引張強さが向上したと考えられる。

以上より、伸展気泡のある中間層が減少し、微細気泡のあるコア層が増加することで、気泡密度も増加し、引張特性が向上したと考えられる。

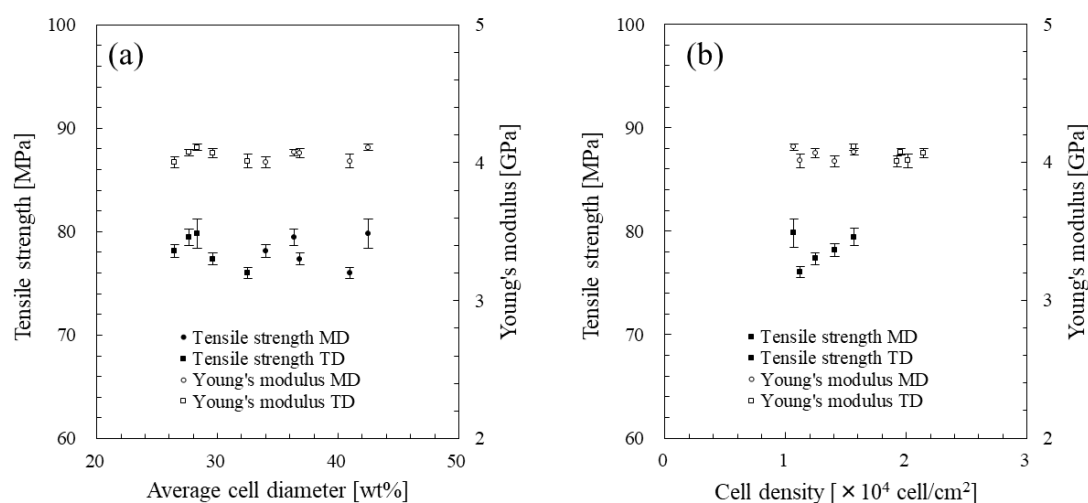


Figure 3.17 Tensile strengths and Young's moduli as a function of (a) Average cell diameter and (b) Cell density (PP/CF10, N_2 content: 0.5, 0.7, 1 wt%, V: 50, 100, 150 mm/s).

3.3.3 CF 添加量の影響

Figure 3.18(a)に、CF 添加量が引張応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す (N_2

注入量：1 wt%，V：50 mm/s，以下同じ）。未発泡体および発泡体ともに，CF 添加量が増加すると傾きが大きくなり，引張強さも増加している．CF 添加量が引張強さと引張弾性率に及ぼす影響を Figure 3.18(b)に示す．CF 添加量の増加により，引張強さと引張弾性率が著しく増加することが分かる．この増加は CF の高い力学特性の影響と考えられる．CF 添加量が 10 wt%から 30 wt%に増加すると，未発泡体の引張強さは 101 MPa から 140 MPa へと 39%，引張弾性率は 5.1 GPa から 9.1 GPa へと 78%増加した．発泡体では引張強さが 78 MPa から 111 MPa へと 42%，引張弾性率が 4.0 GPa から 8.5 GPa へと 113%増加した．本研究では，ショートショット MIM により，軽量化率を 10%として成形し，その空隙率は CF 添加量が 10, 20, 30 wt%のときにそれぞれ 15%，13%，15%とほとんど変わらない．CF の体積比は発泡体と未発泡体で同じであるが，強度の向上率は発泡体の方が大きい．したがって，発泡体の引張特性の増加は，内部構造の影響と考えられる．特に，引張弾性率の向上率は未発泡体で 78%に対し，発泡体で 113%であり，気泡構造によって 35%の補強効果が得られている．3.2.3 で述べたように，CF 添加量の増加により，平均気泡径が増加し，気泡密度が増加したことに起因する．

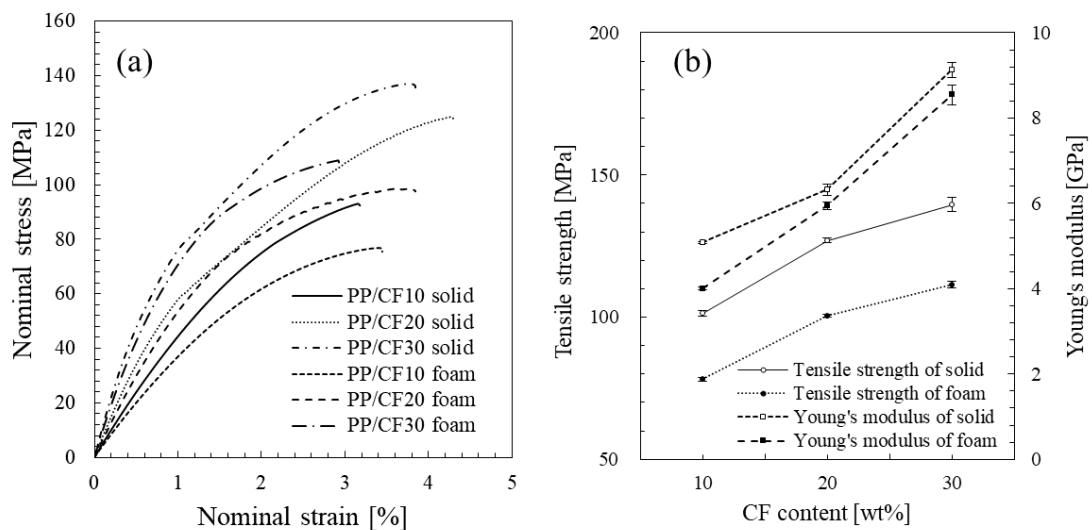


Figure 3.18 (a) Tensile stress-strain curves of PP/CF composites under different CF contents; (b) Tensile strength and Young's modulus of PP/CF composites as a function of CF contents (N_2 content: 1 wt%, V: 50 mm/s).

Figure 3.19 に PP/CF20 および PP/CF30 の引張破断面における，スキン層とコア層の SEM 写真を示す．なお，PP/CF10 の場合は Figure 3.15(e), (f) に示した．全ての CF 添加量で脆性的な破断面となり，スキン層では CF 量が著しく増加している様子が観察できる．コア層では，PP/CF10 では気泡と CF が抜けた跡が区別できたが，CF 添加量が増加するにつれて気泡径が小さくなるため，判別が難しくなっている．破断面観察からも，CF 添加量の増加に伴って気泡構造が改善したことが確認できた．

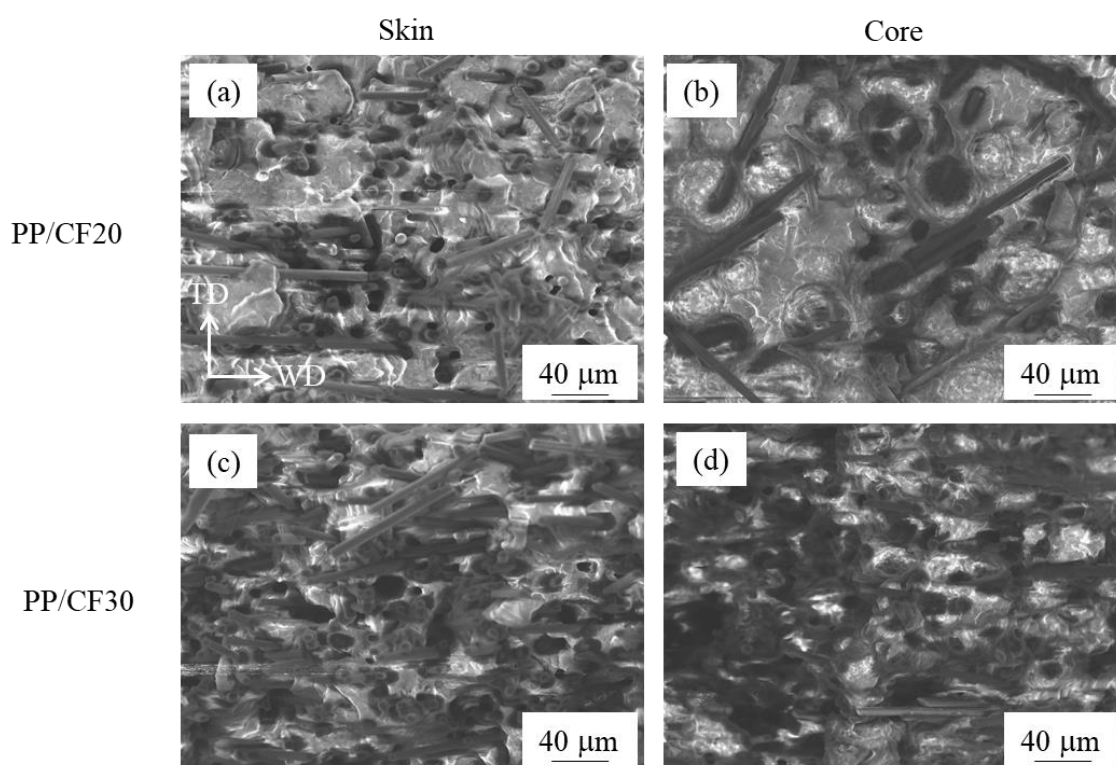


Figure 3.19 SEM micrographs of fracture surfaces of tensile test at skin and core layer. TD and WD represent thickness and width direction, respectively. (N_2 content: 1 wt%, injection speed: 50 mm/s).

3.4 結言

本章では，PP/CF発泡体をショートショット式MIMで作製し，ダンベル形試験片を用いて，三層構造の形成メカニズムを明らかにした．また，射出条件，内部構造，CF添加量が引張特性に及ぼす影響を調査した．さらに，X線CT画像によ

るMDおよびTDの気泡構造の解析を試みた。

ショートショット式MIMにより作製したPP/CF発泡体のダンベル形試験片は、通常の射出成形と同様に三層構造が形成されていた。その三層構造は、未発泡のスキン層、流動方向に伸展した気泡が存在する中間層、球状気泡構造のコア層であり、熔融圧力と冷却の影響を受けていた。また、N₂注入量の増加、射出速度の低下およびCF添加量の増加により、平均気泡径が減少し、気泡密度が増加し、気泡構造が改善した。特に、CF添加量の増加は微細気泡を形成しやすく、それは気泡核生成、CF間のネットワーク形成および熔融樹脂内のN₂濃度の増加に起因していた。また、以上の内部構造の評価はX線CTを利用して、MDおよびTDにおいて定量的に評価できた。

引張特性は射出条件の影響はほとんど受けないが、CF添加量の増加と気泡構造の改善により向上した。CF添加量を増加した場合、未発泡体よりも発泡体の強度増加率が高く、それはCFの高い力学特性だけでなく、前述の微細気泡構造による補強効果であると分かった。

参考文献

- [1] C. Wang, S. Ying, Batch Foaming of Short Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites, *Fibers Polym.*, 2013, **814**, 815-821
- [2] C. Wang, S. Ying, and Z. Xiao, Preparation of short carbon fiber/polypropylene fine-celled foams in supercritical CO₂, *J. Cellul. Plast.*, 2013, **49**, 65-82
- [3] A. Ameli, P.U. Jung, and C.B. Park, Through-plane electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon-fiber composite foams, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **76**, 37-44
- [4] A. Ameli, P.U.Jung and C.B. Park, Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams, *Carbon*, 2013, **60**, 379-391
- [5] 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, 射出成形したPPの微細構造と疲労破壊特性, 日本機械学会論文集A編, 1997, **63**, 2105-2113

- [6] 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, PP の疲労破壊特性に及ぼす射出成形速度の影響, 日本機械学会論文集 A 編, 2000, **66**, 1855-1863
- [7] 山田岳大, 村田泰彦, 横井秀俊, 微細発泡射出成形における成形条件が成形品内部発泡構造に及ぼす影響, 成形加工, 2009, **21**, 633-639
- [8] C. Kastner, G. Steinbichler, S. Kahlen, M. Jerabek, Influence of process parameters on mechanical properties of physically foamed, fiber reinforced polypropylene parts. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **136**, 47275-47285
- [9] G. Dong, G. Zhao, Y. Guan, S. Li, and X. Wang, Formation mechanism and structural characteristics of unfoamed skin layer in microcellular injection-molded parts, *J. Cell. Plast.*, 2016, **52**, 419-439
- [10] 岡田光了, 福田徳生, 松原秀樹, 射出成形条件が長繊維強化樹脂の機械特性と繊維長分布に及ぼす影響, あいち産業科学技術総合センター研究報告 2018, 2018, 10-13
- [11] Y. Masubuchi, M. Terada, A. Yamanaka, T. Yamamoto, T. Ishikawa, Distribution function of fiber length in thermoplastic composites, *Compos. Sci. Technol.*, 2016, **134**, 43-48
- [12] 小川俊夫, 美馬正道, 田矢直紀, 炭素繊維強化ナイロン 66 の射出成形に伴う繊維長変化, 成形加工, 1995, **7**, 315-320
- [13] 矢代茂樹, 岡部朋永, 松島紀佐, 粒子法を用いた短繊維強化プラスチックの射出成形解析, 日本複合材料学会誌, 2010, **36**, 11-18
- [14] S. Ma, K. Shibata, H. Yokoi, Fiber-breakage evaluation of plasticated resin based on a newly developed heating cylinder with multiple ports for in-process sampling, *Polym. Test*, 2017, **63**, 558-566
- [15] S. Mathurosemontri, P. Uawongsuwan, S. Nagai, H. Hamada, The effect of processing parameter on mechanical properties of short glass fiber reinforced polyoxymethylene composite by direct fiber feeding injection molding process, *Energy Procedia*, 2016, **89**, 255-263

第4章 PP/CF 発泡体の内部構造と曲げおよび衝撃特性

4.1 緒言

前章では、ショートショット式 MIM で作製した PP/CF 発泡体のダンベル試験片の内部構造と引張特性について議論した。その結果、PP/CF 発泡体は通常の射出成形体と同様に三層構造を形成し、未発泡のスキン層、流動方向に伸展した気泡の存在する中間層および球状気泡のあるコア層が形成されていることを明らかにした。また、引張特性は射出条件の影響はほとんど受けないが、CF 添加量の増加と気泡構造の改善により向上した。

射出成形はキャビティ形状により樹脂流動が異なることが知られている^[1, 2]。ショートショット式 MIM の場合、流動しながら気泡核生成と気泡成長が起こるため、気泡構造は流動の影響を受ける。したがって、同時に射出された場合でもキャビティ形状の違いによって、気泡構造が変化する^[2-6]。Bociage ら^[2]は、ウェルドラインが複数発生するキャビティ形状の金型に対し、化学発泡剤を用いて FIM を行い、気泡構造が流路によって異なることを報告した。

一方、発泡体の曲げおよび衝撃特性は、射出条件や充填材の種類により異なることも分かっている^[7-11]。Li ら^[8]は、N₂ を発泡剤に用いたショートショット式 MIM で PEI 発泡体を作製し、射出条件が曲げおよび衝撃特性に影響を及ぼすことを報告している。Wang ら^[11]は、N₂ を発泡剤に用いたショートショット式 MIM で PP/タルク発泡体を作製し、タルクがナノサイズ（～350 nm）の場合に、ミクロンサイズ（～6.5 μm）の場合より衝撃強度が増加すると述べている。また、同一成形体から切り出した試験片を用いて、内部構造と力学特性を議論した報告はあるが^[9-11]、キャビティ形状の違いを考慮して、内部構造と力学特性の関係を評価した例はないようである。ショートショット式 MIM で作製した、PP/CF 発泡体の製品適用を拡大するためには、異なるキャビティ形状での内部構造、曲げおよび衝撃特性を明らかにする必要がある。

そこで本章では、ショートショット式 MIM でダンベル形と同時に成形した短冊形の PP/CF 発泡体に対し、射出条件および CF 添加量が内部構造に及ぼす影響を調査する。さらに、PP/CF 発泡体の 3 点曲げ試験およびシャルピー衝撃試験を

行い、射出条件およびCF添加量が及ぼす影響を明らかにする。

4.2 短冊形試験片の内部構造と曲げ特性の変化

4.2.1 N₂注入量の影響

異なるSCF注入量におけるMDおよびTDのX線CT画像 (PP/CF10, V : 50 mm/s, 以下同じ) をFigure 4.1に示す。各画像の左側が金型に接触する面, 右側が成形品中央部である (以下同じ)。ダンベル形試験片と同様に, 短冊形試験片においても, 金型表面に近い未発泡のスキン層, 流動方向に伸展した気泡のある中間層および比較的球状の気泡のあるコア層が形成されていた。しかしながら, 前章で述べたダンベル形試験片と比較して, 短冊形試験片では, 中間層の伸展気泡はあまり観察されず, コア層との違いは明確ではなかった。それは, 前章で述べたダンベル形試験片の場合, 流動途中で試験片幅が狭くなるため, 熔融圧力が上昇し, 熔融樹脂の流れ速度が増加する。そのため, 気泡は流動方向に強く伸展する。一方, 本章の短冊形試験片の場合, ゲートから最終充填位置まで流動幅が一定であるため, ダンベル形試験片と比較して流動の影響が少なくなったため, 流動しながら形成する中間層が明確でなかったと考えられる。また, N₂注入量の増加に伴って, MD, TDともに気泡数が増加し, 気泡径が減少しているようであった。これは, 前章で述べたように, N₂注入量の増加により, 気泡核生成が増加したためである。

Figure 4.2にMDおよびTDにおける気泡径の分布を示す。MDにおいては, N₂注入量が0.5 wt%の場合, 気泡径分布は明確なピークを持たなく, 100 μm以上の気泡がわずかに増加する様である。一方, 0.7 wt%および1 wt%では, 気泡径50 μmにピークを持つ分布となった。1 wt%の場合には, 気泡径が50 μmが最も多く, 20~90 μmに気泡がある広い分布となった。この分布はTDにおいても同様の傾向であった。

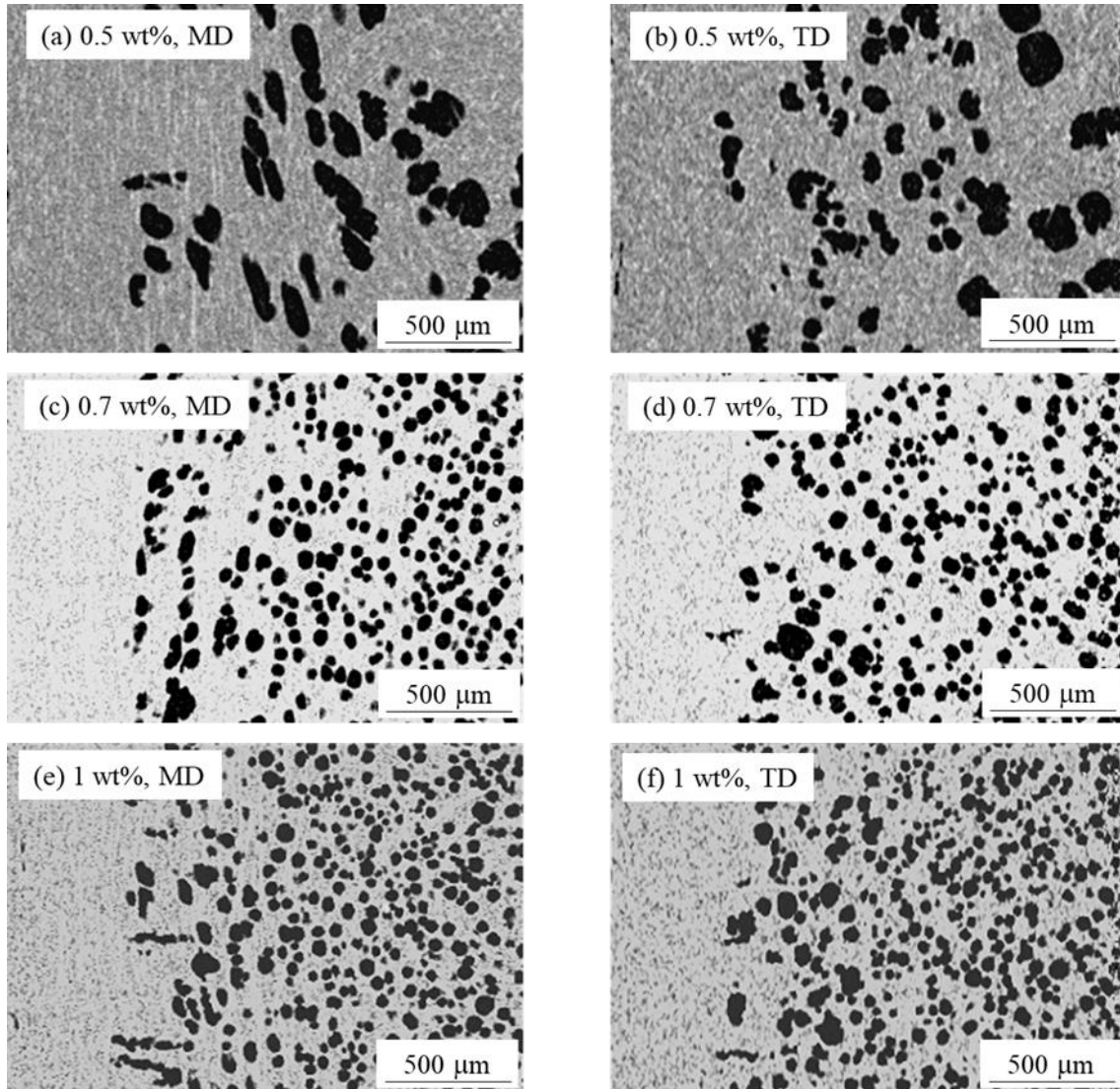


Figure 4.1 X-ray CT images of PP/CF foams under different N₂ contents: (a) 0.5 wt%, MD, (b) 0.5 wt%, TD, (c) 0.7 wt%, MD, (d) 0.7 wt%, TD, (e) 1 wt%, MD and (f) 1 wt%, TD (PP/CF10, V: 50 mm/s)

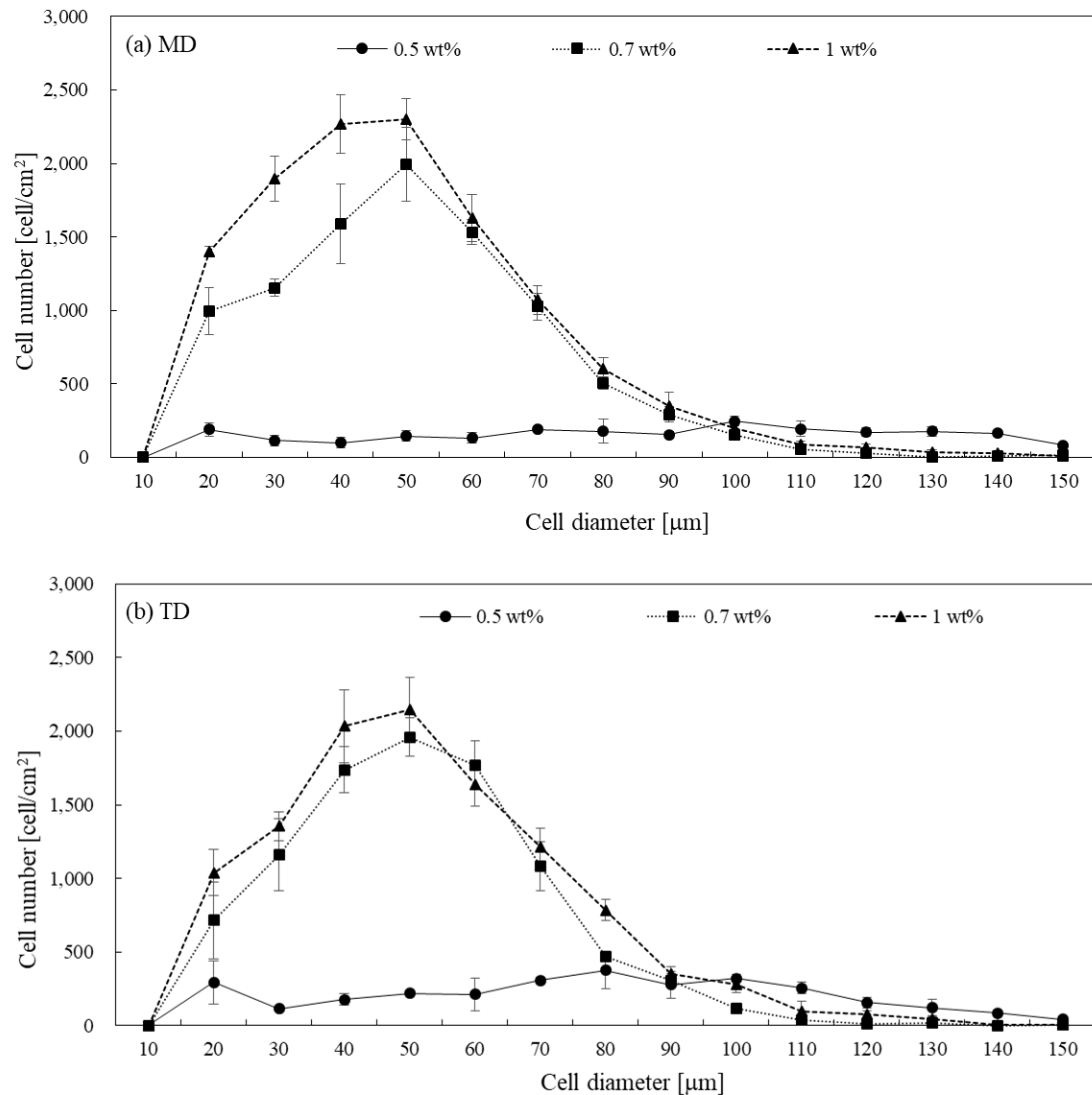


Figure 4.2 Cell diameter distributions of PP/CF foams at (a) MD and (b) TD under different N₂ contents (PP/CF10, V: 50 mm/s)

Figure 4.3にN₂注入量が平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響を示す。N₂注入量が0.5 wt%から1 wt%に増加すると、平均気泡径はMDにおいて92 μmから45 μm, TDにおいては79 μmから48 μmに大きく減少し、気泡密度はMDでは 2.5×10^3 cell/cm²から 12×10^3 cell/cm²まで、TDでは 3.1×10^3 cell/cm²から 11×10^3 cell/cm²まで、それぞれ4.8倍と3.5倍ほど増加した。以上より、N₂注入量の増加によって気泡核生成が増加し、気泡径の減少および気泡密度の増加を促進し、微細気泡構造を得ることができた。

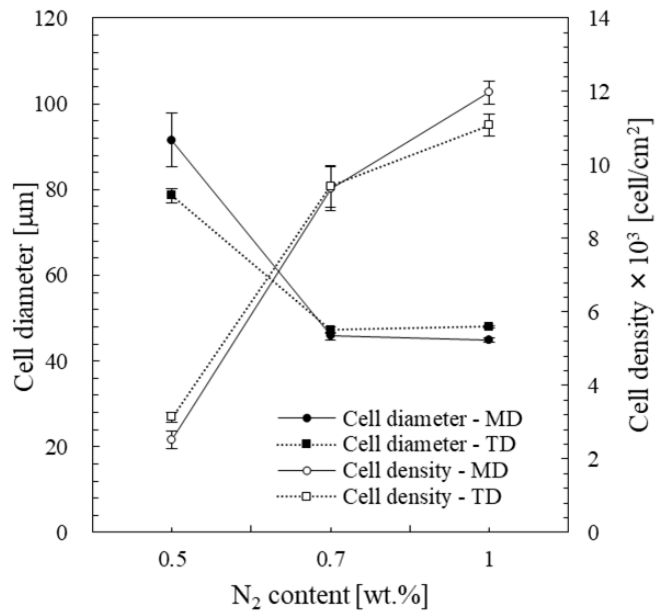


Figure 4.3 Average cell diameters and cell densities of PP/CF foams as a function of N₂ contents (PP/CF10, V: 50 mm/s)

さらに、通常の射出成形体は各層厚さが力学特性に影響を及ぼすことが報告されているため^[12-13]、Table 4.1にN₂注入量が層厚さに及ぼす影響を示す（平均値±標準偏差）。なお、短冊形試験片の場合、中間層が明確でないため、スキン層と発泡層の厚さで評価する。N₂注入量が0.5 wt%から1 wt%に増加すると、スキン層厚さは882 μmから798 μmへと薄くなり、コア層は3017 μmから3145 μmへと厚くなった。前章で述べたように、N₂注入量が増加すると、熔融樹脂の粘度が低下し、充填時間が短くなることから、スキン層が薄く、コア層が厚くなった。

Table 4.1 Layer thicknesses under different N₂ contents (PP/CF10, V: 50 mm/s)

N ₂ content	wt%	0.5	0.7	1
Skin layer thickness	μm	882 ± 14	976 ± 18	798 ± 12
Foam layer thickness	μm	3017 ± 10	2899 ± 20	3145 ± 7

Figure 4.4(a)に、N₂添加量が曲げ応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。N₂を注入しても傾きに変化はないが、曲げ強さは低下した。Figure 4.4(b)に、N₂注入量が曲げ強さおよび曲げ弾性率に及ぼす影響を示す。未発泡体の曲げ強さは129

MPaであったが、0.5 wt%では114 MPaまで約11.6%低下した。また、1 wt%まで増加すると引張強さは110 MPaとなり、緩やかに低下するが、低下率は約3.5%と小さくなった。曲げ弾性率は未発泡体の5.9 GPaに対し、0.5 wt%および0.7 wt%においても5.8 GPaとなり同等の強度を維持していた。1 wt%に増加すると、曲げ強さと同様に弾性率は減少した。曲げ比強度と比弾性率にN₂注入量が及ぼす影響をFigure 4.4(c)に示す。比強度は未発泡体の136 MPa/(g/cm³)に対し、0.7 wt%の場合にも同等の比強度であり、発泡により軽量化しても同等の強度を維持できていた。また、未発泡体の比弾性率は6.2 GPa/(g/cm³)に対し、0.7 wt%では7.0 GPa/(g/cm³)となり、13%向上した。

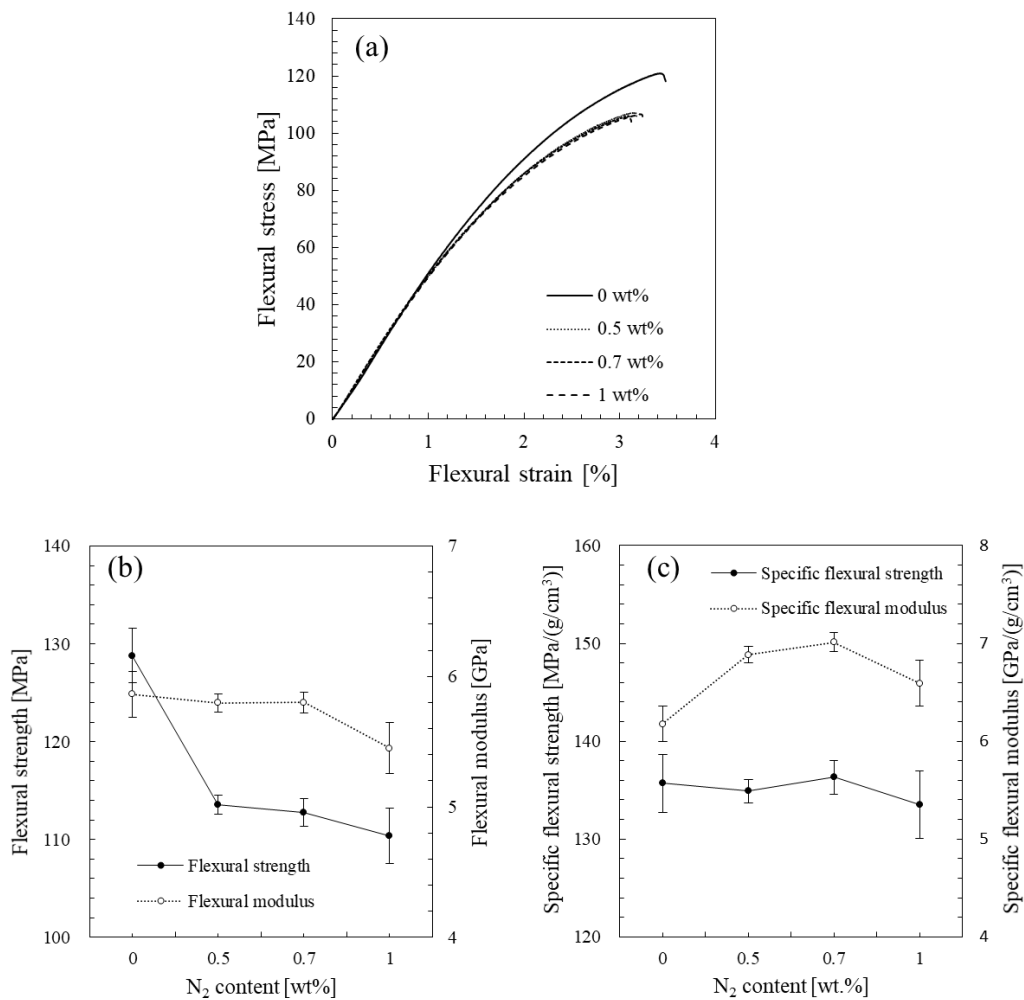


Figure 4.4 (a) Flexural stress-strain curves of CF/PP composites under different N₂ contents; (b) Flexural strengths and moduli, and (c) Specific flexural strengths and moduli of PP/CF composites as a function of N₂ contents (PP/CF10, V: 50 mm/s)

Figure 4.5に曲げ破断面のスキン層とコア層を示す。引張試験と同様に脆性的な破断面である。また、スキン層、コア層ともにCFがランダム配向しており、N₂の注入により、繊維配向が緩和されたことが分かる。コア層では、気泡の三次元的成長と樹脂の伸長効果により気泡周辺に繊維があり^[14-15]、N₂注入量の増加により気泡が小さくなったことも確認できる。以上より、N₂注入量の増加はPP/CF発泡体の内部構造に大きな影響を与えるが、曲げ特性の低下はわずかであった。特に、曲げ弾性率は未発泡体と同等の強度を維持できた。曲げ特性はスキン層の構造に影響を受けるが、MIMで作製したPP/CF発泡体のスキン層は未発泡であることから、内部構造の影響を受けにくいためと考えられる。また、曲げ弾性率は材料の初期変形挙動に強く依存するので、材料の内部構造の変化の影響が少なかったと考えられる。

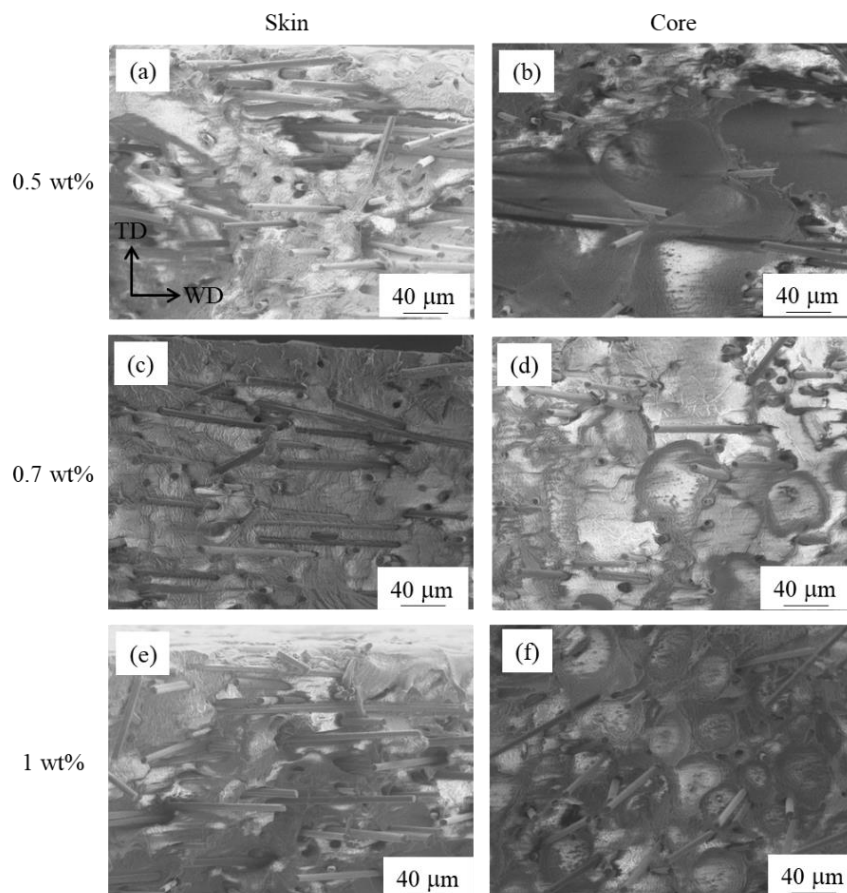


Figure 4.5 SEM micrographs of the fracture surface of flexural samples under different N₂ contents. TD and WD represent thickness and width direction, respectively (PP/CF10, V: 50 mm/s).

4.2.2 射出速度の影響

Figure 4.6に各射出速度におけるMDおよびTDのX線CT画像を示す (PP/CF10, N₂注入量: 1 wt%, 以下同じ). なお, 射出速度50 mm/sはFigure 4.1(e), (f)に示した. MDでは, 全ての条件において未発泡のスキン層と気泡のある層が観察される. 特に, 射出速度が速い場合では, スキン層付近に流動方向に沿って伸展した気泡が形成される中間層も確認される. また, コア層の球状気泡は射出速度の増加によって減少していた. TDでは流動の影響がないため, 中間層の伸展気泡はみられないが, 射出速度の増加によって発泡層の気泡径が増加し, 気泡数が減少しているのはMDと同様の傾向であった.

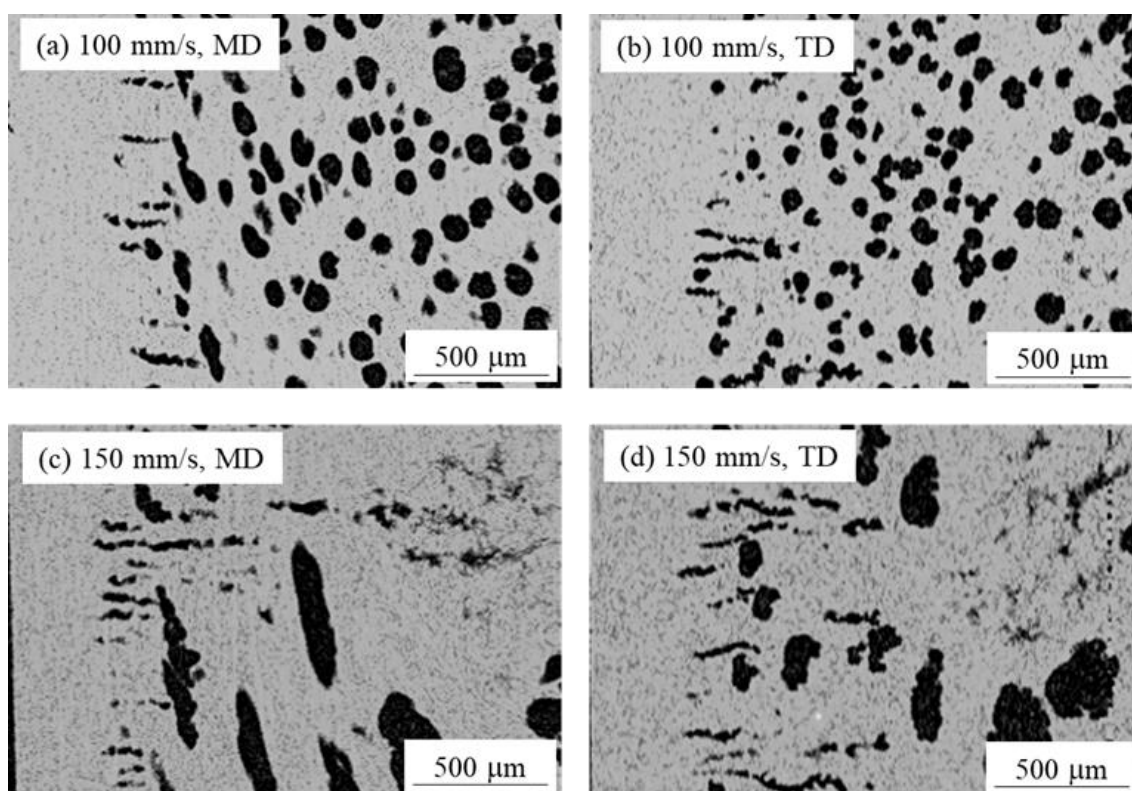


Figure 4.6 X-ray CT images of the flexural specimens under different injection speeds:

(a) 100 mm/s, MD, (b) 100 mm/s, TD, (c) 150 mm/s, MD and (d) 150 mm/s, TD

(PP/CF10, N₂ content: 1 wt%)

Figure 4.7に各射出速度における気泡径分布を示す. MDにおいて, 50 mm/sの場合は気泡径50 μmにピークを持つ分布であり, 気泡数が多い. 100 mm/sでは明確なピークを持たない広い分布となった. 150 mm/sの場合には20 μmにピークを持

つが、気泡数が少ない。この傾向はTDにおいても同様であった。

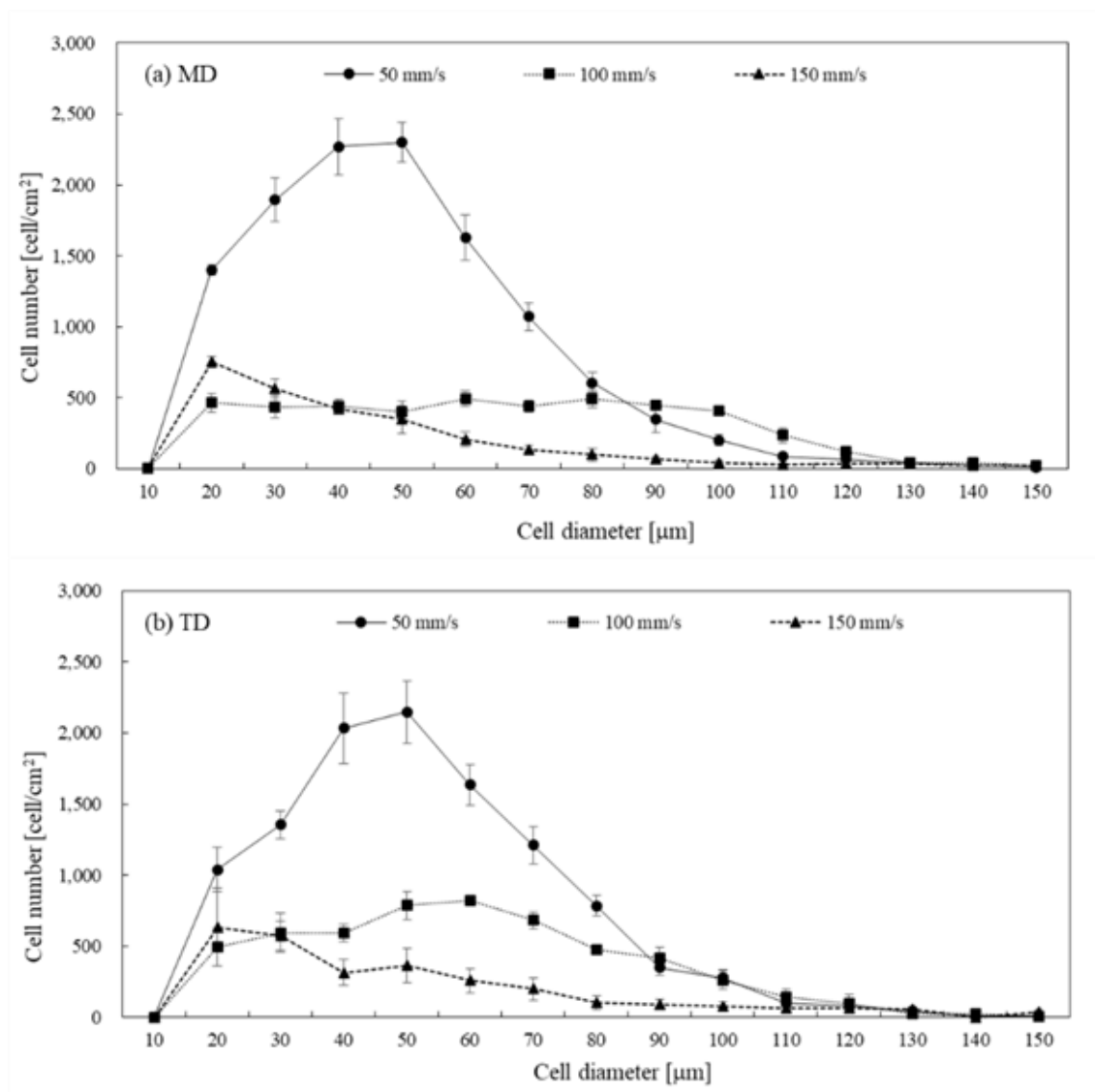


Figure 4.7 Cell size distributions of PP/CF foams at (a) MD and (b) TD under different injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%)

平均気泡径と気泡密度に及ぼす射出速度の影響をFigure 4.8に示す。射出速度を50 mm/sから150 mm/sに増加すると、平均気泡径はMDにおいて45 μmから53 μm, TDにおいては48 μmから58 μmに増加し、気泡密度はMDでは 12×10^3 cell/cm²から 3.0×10^3 cell/cm²まで、TDでは 11×10^3 cell/cm²から 3.0×10^3 cell/cm²まで、約1/4に大きく減少した。以上より、射出速度を低下させることにより、気泡構造を改善できることが分かった。前章で述べた通り、気泡成長時間の増大とせん断

力による樹脂の攪拌の影響により，気泡の合一が促進したことに起因する。

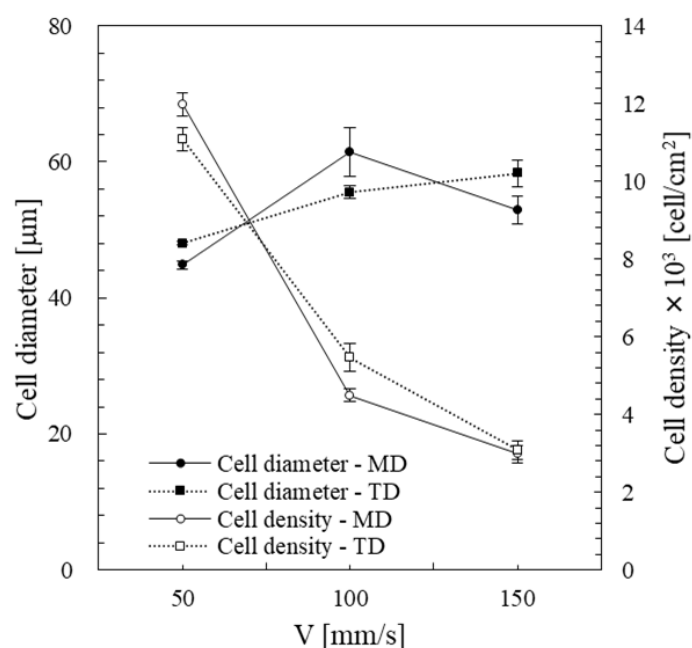


Figure 4.8 Average cell diameters and cell densities of PP/CF foams as a function of injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%)

また，Table 4.2に射出速度が各層厚さに及ぼす影響を示す．射出速度が50 mm/sから150 mm/sまで増加すると，スキン層は798 μmから596 μmに薄くなる．この傾向もダンベル形試験片と同じ傾向であり，充填時間が短くなるためである．

以上より，射出速度の増加により，気泡径の増加，気泡密度の減少およびスキン層の減少が起こり，内部構造が変化することが分かった．

Table 4.2 Layer thicknesses of PP.CF foams under different injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%).

V	mm/s	50	100	150
Skin layer thickness	μm	798 ± 12	641 ± 11	596 ± 5
Foam layer thickness	μm	3145 ± 7	3240 ± 22	3251 ± 37

Figure 4.9に、射出速度が曲げ応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。未発泡体と比較して発泡体の引張曲げ強さが低いのが、射出速度による傾きの違いは明確ではない。Figure 4.10(a)に射出速度が曲げ強さおよび曲げ弾性率に及ぼす影響を示す。射出速度が50 mm/sから150 mm/sに増加すると、曲げ強度は未発泡体では129 MPaから124 MPaに低下したが、発泡体では110 MPaから114 MPaに増加した。さらに、曲げ弾性率は未発泡体で5.9 GPaから5.6 GPaに低下したが、発泡体では5.5 GPaから5.8 GPaに増加した。つまり、射出速度の増加に伴って未発泡体では強度が低下するが、発泡体ではわずかに増加した。Figure 4.10(b)に曲げ比強度と比弾性率に及ぼす射出速度の影響を示す。曲げ比強度と比弾性率は未発泡体より発泡体の方が高い。最も高い比弾性率は未発泡体が5.9 GPa/(g/cm³)に対し、発泡体は6.9 GPa/(g/cm³)となり、100 mm/sの場合であった。発泡体の内部構造の観察より、射出速度が増加すると気泡密度が減少することで未発泡部が増加し、応力伝達が緩和されることでわずかに強度が高くなったと考えられる。

Figure 4.11に各射出速度におけるスキン層とコア層の破断面を示す。なお、50 mm/sの場合はFigure 4.5(e), (f)に示した。脆性的な破面であり、CFのランダム配向が観察できる。また、射出速度の増加により、気泡が大きくなり、数が減少していることも確認できた。

以上より、射出速度の増加により、PP/CF発泡体の曲げ比強度と比弾性率は未発泡体より高くなることが分かった。

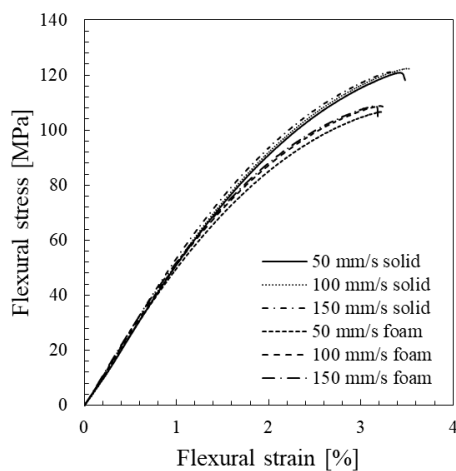


Figure 4.9 Stress-strain curves of PP/CF composites under different injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%)

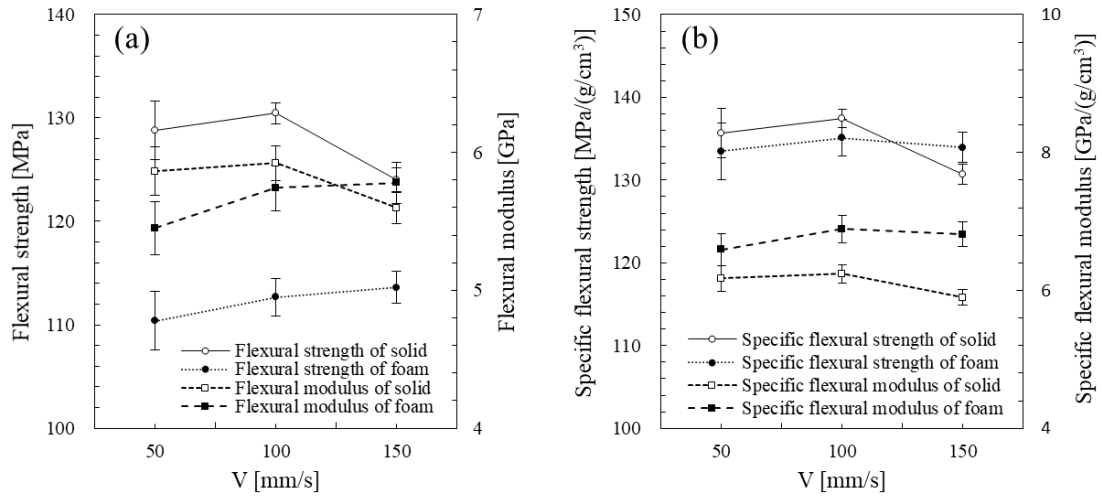


Figure 4.10 (a) Flexural strengths and moduli, and (b) Specific flexural strengths and moduli as a function of injection speeds (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%).

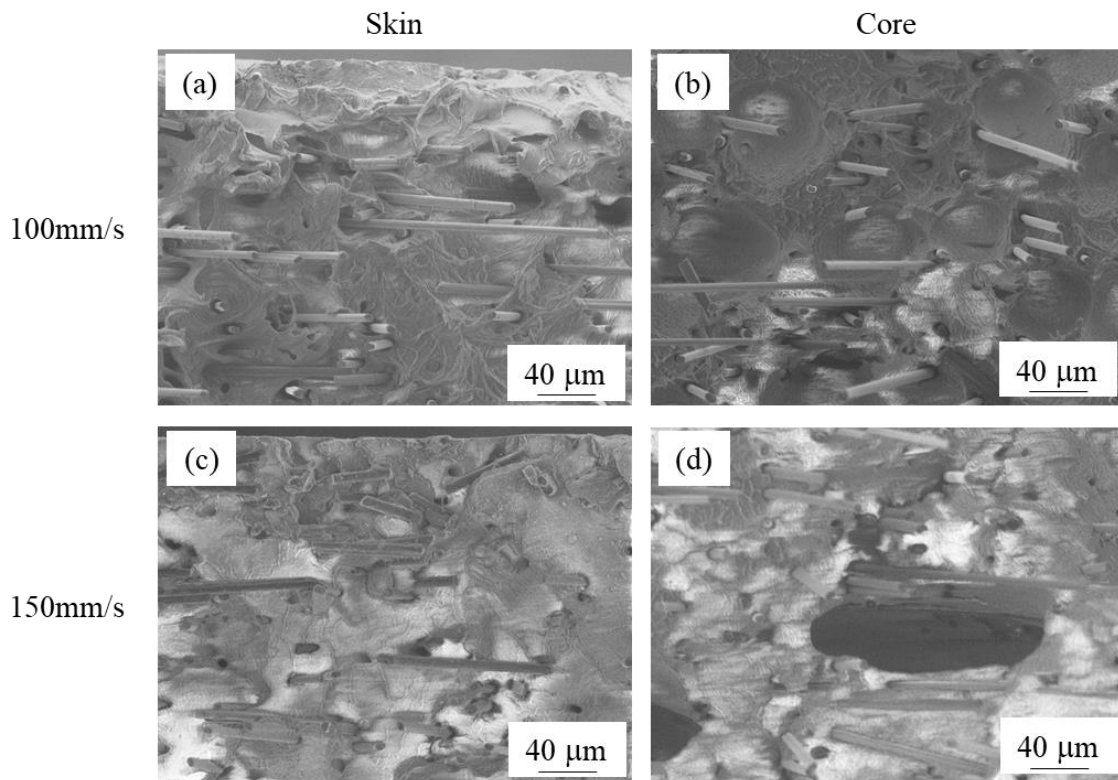


Figure 4.11 SEM micrographs of the fracture surface of flexural test under different injection speeds. TD and WD represent thickness and width direction, respectively (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%).

4.2.3 CF 添加量の影響

Figure 4.12 に異なる CF 添加量における MD および TD の X 線 CT 画像 (N_2 注入量: 1 wt%, V : 50 mm/s, 以下同じ) を示す. なお, PP/CF10 については, Figure 4.1(e), (f) に示す. MD では, いずれの CF 添加量においても, 前述と同様に気泡のないスキン層および気泡が形成されたコア層がはっきり観察されている. CF 添加量の増加に伴って, 流動方向に沿って気泡が伸展している中間層もより明確になった. また, コア層の気泡は, PP/CF10 および PP/CF20 では球状気泡であるが, PP/CF30 の場合では気泡が大きく成長するとともに, 数も減少し, 球状気泡が少なくなっている. TD において, PP/CF10 と PP/CF20 は MD とほぼ同様である. 一方, PP/CF30 は, TD において伸展気泡の存在する中間層は確認できず, TD と MD の気泡形状は異なっていた. さらに, コア層で気泡の合一による不均一な気泡が確認できた.

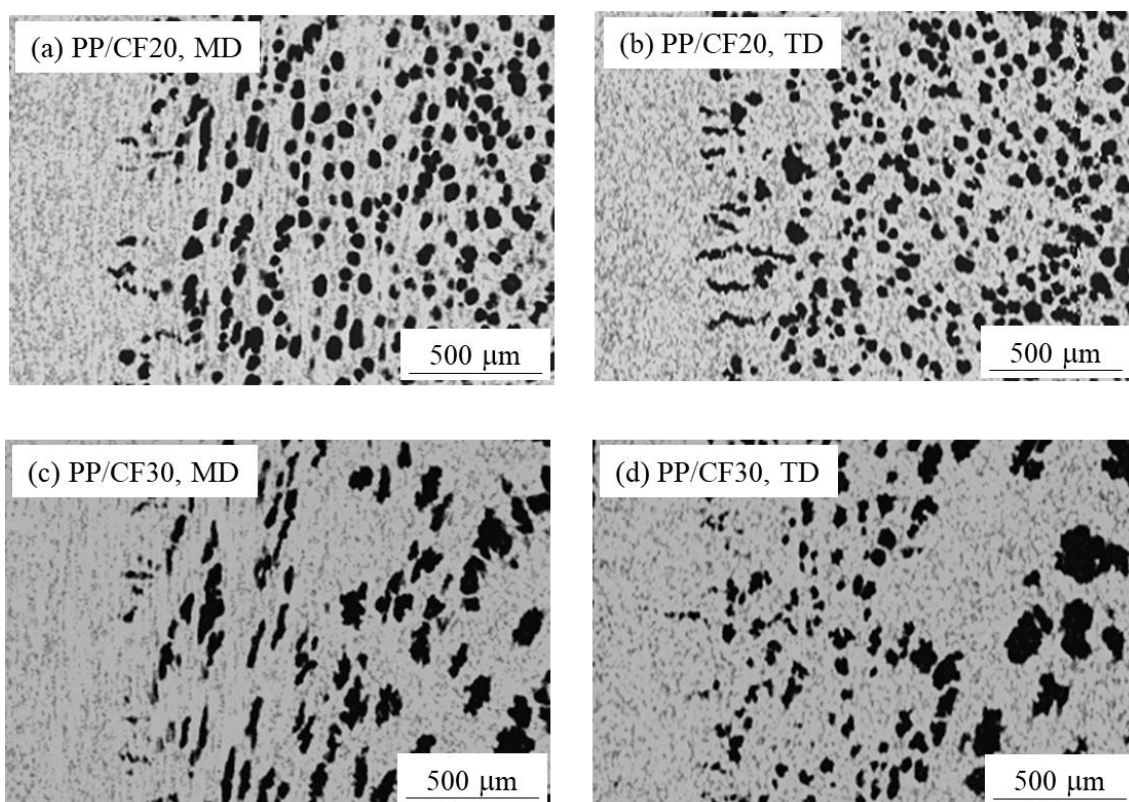


Fig. 4.12 X-ray CT images of the flexural specimens under different CF contents: (a) PP/CF20, MD, (b) PP/CF20, TD, (c) PP/CF30, MD and (d) PP/CF30, TD (N_2 content: 1 wt%, V : 50 mm/s).

Figure 4.13 に MD および TD における気泡分布を示す。PP/CF10 の場合、気泡径が 50 μm にピークを持つ広い分布となった。PP/CF20 の場合は分布のピークを気泡径 40 μm に持ち、PP/CF10 と同様な広い分布であった。PP/CF30 の場合は気泡径 20 μm にピークを持つが、他の条件と比較するとピークが小さく分布も狭くなった。TD では、PP/CF10 および PP/CF20 は MD と同様の分布状態であった。PP/CF30 の場合は MD と比較してより広い分布となった。

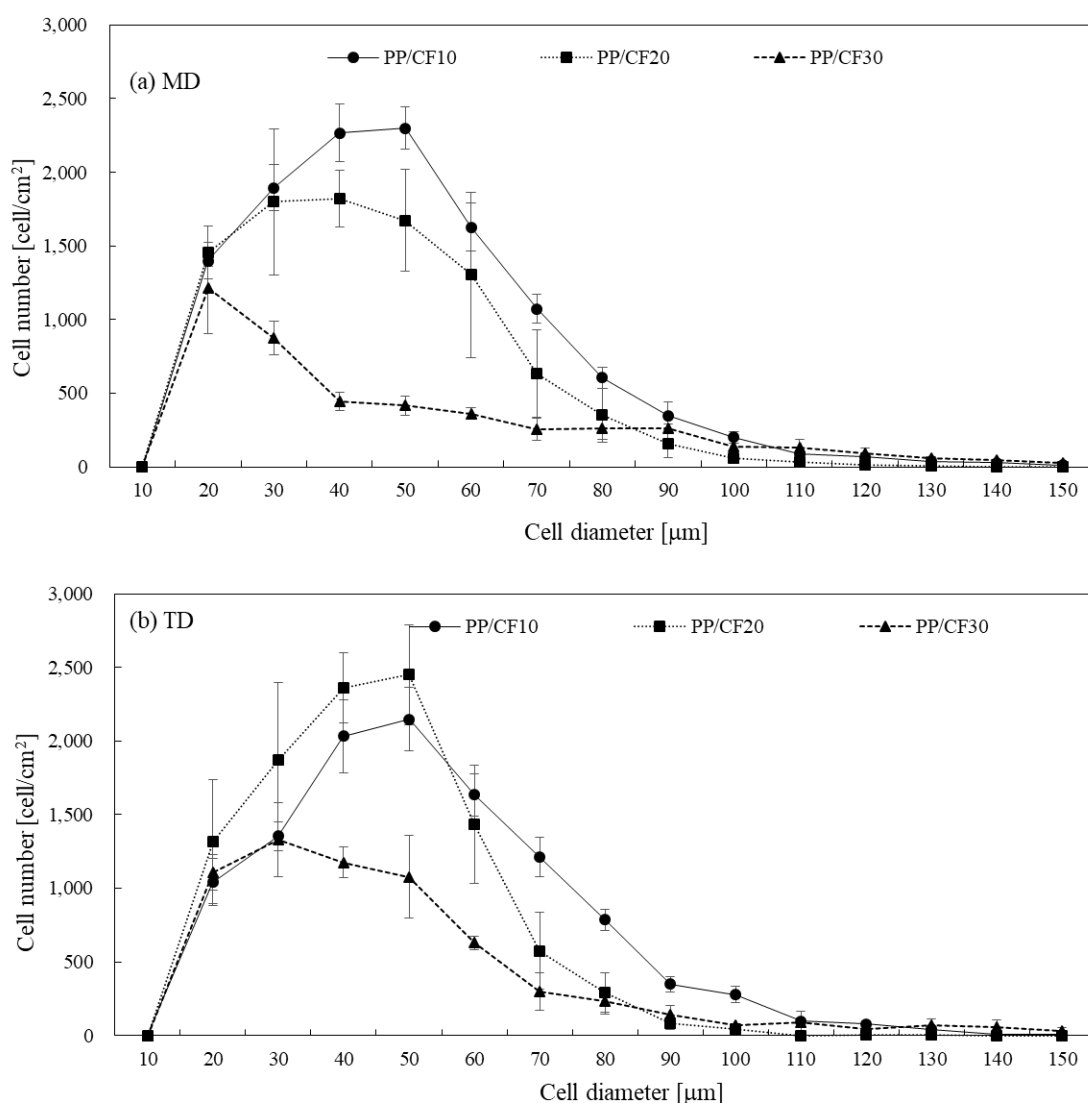


Figure 4.13 Cell diameter distributions of (a) MD and (b) TD under different CF contents (N₂ content: 1 wt%, V: 50 mm/s).

Figure 4.14 に平均気泡径と気泡密度に及ぼす CF 添加量の影響を示す. MD の平均気泡径は, PP/CF10, PP/CF20 および PP/CF30 のとき, それぞれ 45 μm , 40 μm , 47 μm となり大きな違いはなかった. 一方, MD における気泡密度は PP/CF10, PP/CF20 および PP/CF30 において, それぞれ $12 \times 10^3 \text{ cell/cm}^2$, $9.3 \times 10^3 \text{ cell/cm}^2$, $4.7 \times 10^3 \text{ cell/cm}^2$ となった. TD においても平均気泡径および気泡密度は同様の傾向を示し, CF 添加量の増加に伴って気泡密度が減少したことが分かった. 前章で述べたダンベル形試験片の内部構造は, 本章で用いた短冊形試験片と同時に成形しているが, CF 含有量の増加に伴って, 気泡密度が増加しており, 反対の結果となった. ダンベル試験片は流動中に試験片幅が狭くなる構造であり, 熔融樹脂の圧力が増加する. 気泡核生成後の熔融樹脂圧力が高圧の状態で固化し, 気泡の成長および合一が抑制され, 気泡密度が増加したと考えられる. 一方, 短冊形試験片は流動中の試験片幅は一定であり, 熔融樹脂の圧力は流動しながら減少する. CF 添加量の増加に伴い, PP と CF の界面で発生する気泡核が増加する. その後, 流動中に圧力が低下することによって気泡の成長と合一が起こり, 気泡密度が減少したと考えられる. したがって, PP/CF 発泡体における気泡の形成, 形状, 分布, 大きさなどは成形条件や成形品の形状などにも強く依存することが分かった.

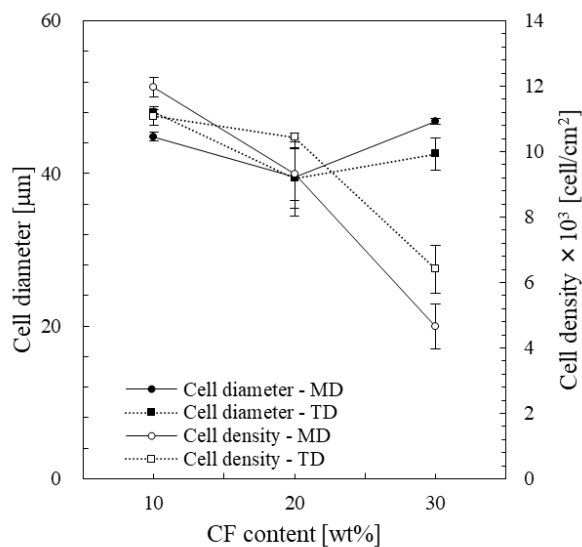


Figure 4.14 Average cell diameters and cell densities of PP/CF composites as a function of CF contents (N_2 content: 1 wt%, V: 50 mm/s).

Figure 4.15 に、CF 添加量が曲げ応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。未発泡体および発泡体ともに、CF 添加量の増加に伴って、傾きが増加し、曲げ強さも増加していることが分かる。Figure 4.16(a)に CF 添加量が未発泡体および発泡体の曲げ強さと曲げ弾性率に及ぼす影響を示す。CF 添加量の増加により、CF の補強効果が高くなるため、曲げ強さおよび曲げ弾性率ともに急激に上昇することが分かる。PP/CF10 と PP/CF30 を比較した場合、未発泡体においては、曲げ強さが 129 MPa から 197 MPa と 53%、曲げ弾性率は 5.9 GPa から 15 GPa と 154%、それぞれ向上した。一方、発泡体の場合の曲げ強さは 110 MPa から 166 MPa と 51%、曲げ弾性率は 5.5 GPa から 13 GPa と 136%の向上となった。曲げ強さの向上率に大きな差はないが、曲げ弾性率は発泡体の方が向上率は小さくなった。これは CF 添加量の増加によって、気泡の粗大化および形状の不規則化による局部的に応力集中が生じやすいことに起因していると考えられる。しかしながら、比弾性率は CF 含有量が 10, 20, 30 wt%と増加すると、未発泡体で 6.2, 9.9, 14 GPa/(g/cm³)と増加したのに対し、発泡体では 6.7, 10, 14 GPa/(g/cm³)と増加し、同等以上であった (Figure 4.16(b))。Figure 4.17 に各 CF 添加量における破断面を示す。なお、PP/CF10 は Figure 4.5 (e), (f)に示した。CF 添加量が増加しても、CF はランダム配向であった。また、CF 添加量の増加により、気泡が不均一化していることも確認でき、強度向上率が低下した要因と考えられる。

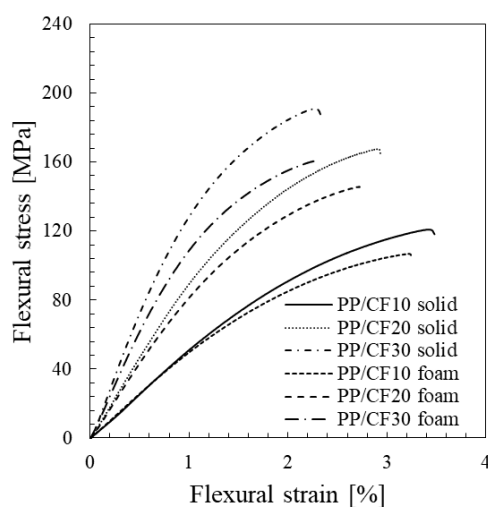


Figure 4.15 Flexural stress-strain curves of PP/CF composites under different CF contents (N₂ content: 1 wt%, V: 50 mm/s).

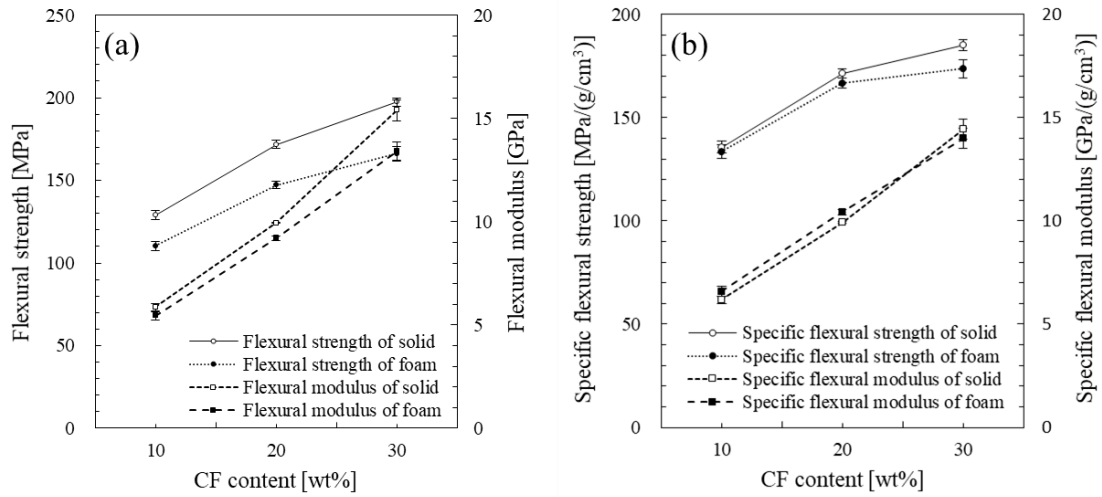


Figure 4.16 (a) Flexural strengths and moduli, and (b) Specific flexural strengths and moduli as a function of CF contents (N_2 content: 1 wt%, V : 50 mm/s)

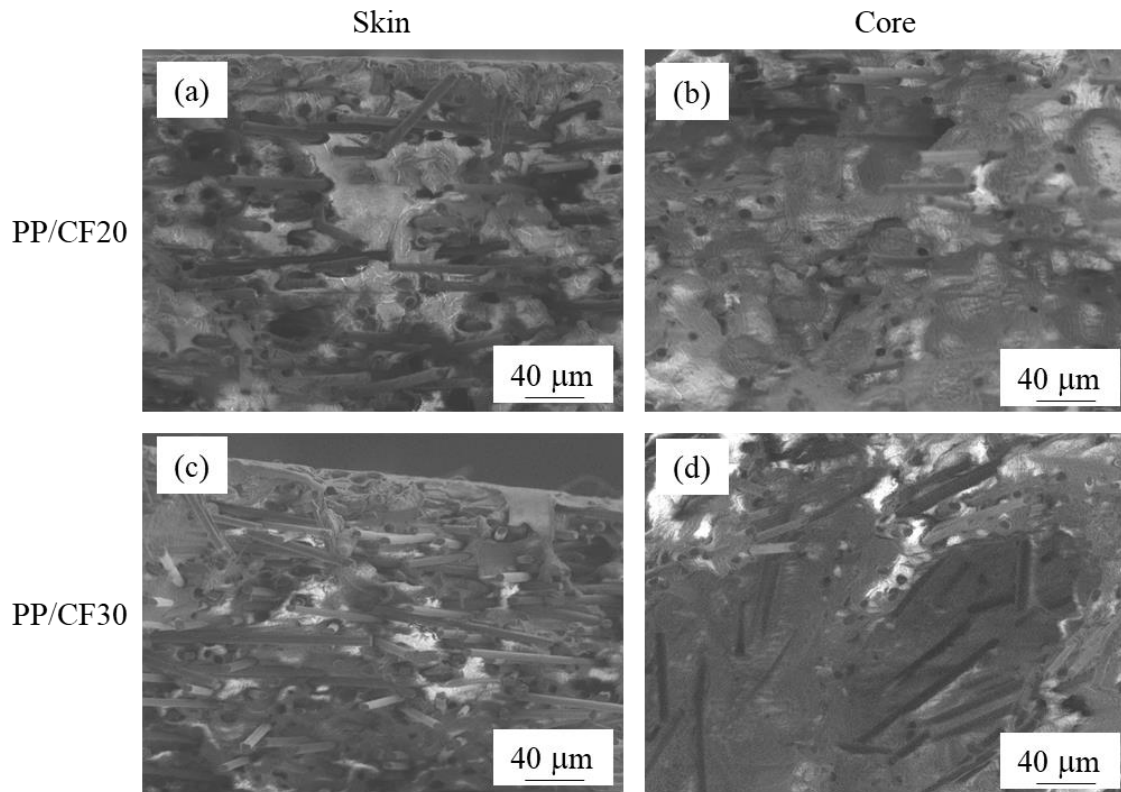


Figure 4.17 SEM micrographs of the fracture surface of flexural samples at different CF contents. TD and WD represent thickness and width direction, respectively (N_2 content: 1 wt%, V : 50 mm/s).

4.3 ノッチ付き試験片の内部構造と衝撃特性の変化

4.3.1 内部構造の変化

Figure 4.18に異なるSCF注入量におけるシャルピー衝撃試験片のX線CT画像を示す (PP/CF10, $V : 50 \text{ mm/s}$). 曲げ試験片の場合と同様に, SCF注入量の増加に伴って, 気泡径の減少および気泡数の増加がみられ, 1 wt%の場合に最も微細な気泡構造を形成していた. また, ノッチ底部では気泡のないスキン層と気泡が進展しているような中間層がはっきり観察される. これはノッチの底部において, 熔融樹脂の流動速度が中央部より速く, さらに流動方向も変化しているため, せん断応力が高くなり, 伸展気泡が形成されやすくなったと考えられる.

Figure 4.19は, 異なる射出速度におけるシャルピー衝撃試験片のX線CT写真を示す (PP/CF10, N_2 注入量 : 1 wt%). 50 mm/sの場合はFigure 4.18(c)に示した. 射出速度の影響も曲げ試験片の場合と同様であり, 射出速度の増加に伴って気泡径の増加および気泡数の減少が確認できた.

Figure 4.20には異なるCF添加量におけるシャルピー衝撃試験片のX線CT画像を示す (N_2 注入量 : 1 wt%, $V : 50 \text{ mm/s}$). 10 wt%の場合はFigure 4.18(c)に示した. CF添加量の増加に伴って, 気泡数の減少および気泡径の増加がみられ, 曲げ試験片と同様であった.

以上より, シャルピー衝撃試験片の内部における気泡の状態は基本的に曲げ試験片と同様である. つまり, 最も微細な気泡構造を形成できる条件として, SCF注入量が 1 wt%, 射出速度が 50 mm/s, CF添加量が 10 wt%の場合である. また, シャルピー衝撃試験片ではノッチの存在によって, ノッチ底部付近で熔融樹脂の流動速度や流動方向の変化が起こり, 気泡が流れ方向に沿って伸展していることが観察された.

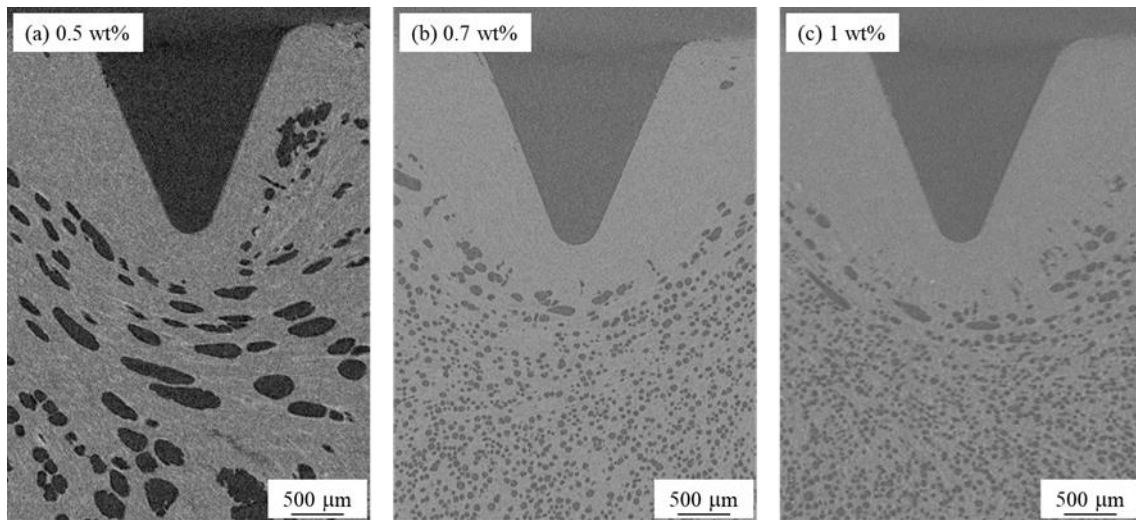


Figure 4.18 X-ray CT images of the Charpy impact specimens at different SCF contents: (a) 0.5 wt%, (b) 0.7 wt% and (c) 1 wt% (PP/CF10, V: 50 mm/s).

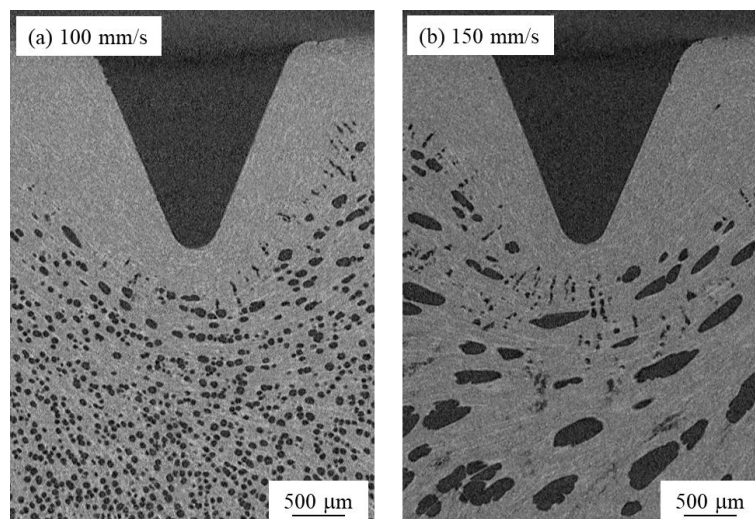


Figure 4.19 X-ray CT images of the Charpy impact specimens under different injection speeds: (a) 100 mm/s and (b) 150 mm/s (PP/CF10, N₂ content: 1 wt%).

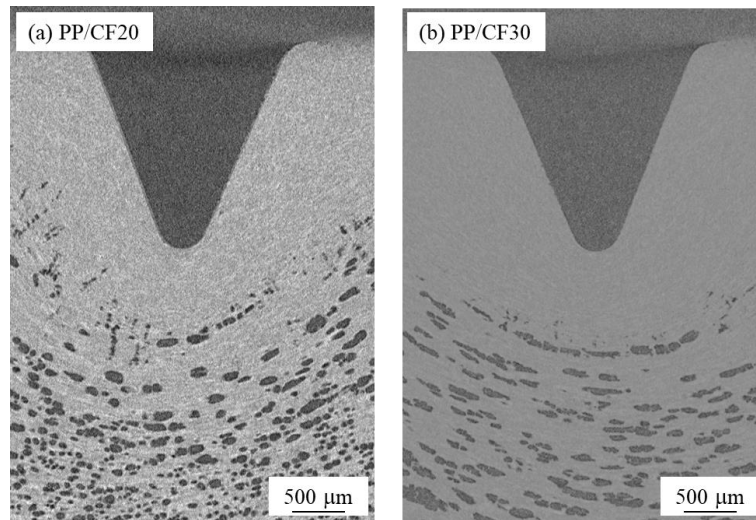


Figure 4.20 X-ray CT images of the Charpy impact specimens under different CF contents: (a) PP/CF20 and (b) PP/CF30 (N_2 content: 1%, V : 50 mm/s).

4.3.2 衝撃特性の変化

Figure 4.21 に N_2 注入量，射出速度および CF 添加量がシャルピー衝撃強さに及ぼす影響を示す．Figure 4.21(a)より，シャルピー衝撃強さは未発泡体では 4.6 kJ/m^2 に対し，発泡体では 3.7 kJ/m^2 に低下したが， N_2 注入量の増加による影響はなかった．また，未発泡体のシャルピー衝撃強さは，射出速度の影響はほとんど受けていないが，発泡体では 150 mm/s の場合に 3.9 kJ/m^2 となり，最も高くなった (Figure 4.21(b))．また，Figure 4.21(c)より，CF 添加量が 10 wt% から 30 wt% に増加すると，シャルピー衝撃強さは未発泡体では 4.6 kJ/m^2 から 8.0 kJ/m^2 となり，97% 増加したが，発泡体では 3.7 kJ/m^2 から 6.2 kJ/m^2 となり 67% の増加であった．

Figure 4.22 に各条件におけるノッチ部とコア層の破断面を示す．曲げ試験片と同様に，脆性的な破面であり，CF のランダム配向や気泡サイズの違いがみられた．以上より，PP/CF 発泡体においてシャルピー衝撃強度の向上率が減少するのは，曲げ弾性率と同様の傾向であり，その理由は前節で議論した通りと考えられる．

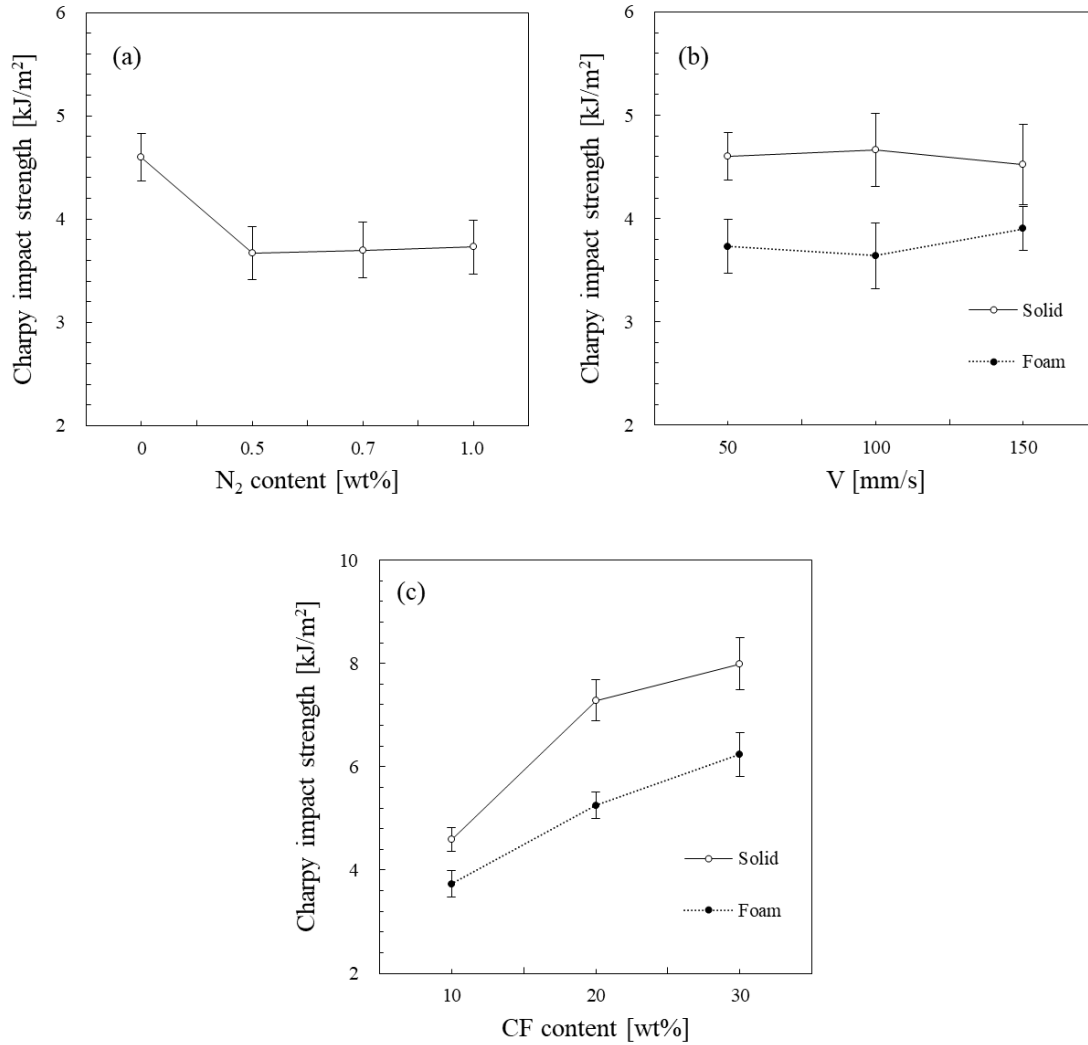


Figure 4.21 Charpy impact strengths under different SCF or CF contents or injection speeds: (a) SCF contents (PP/CF10, V: 50 mm/s), (b) injection speeds (PP/CF10, N_2 content: 1 wt%) and (c) CF contents (N_2 content: 1 wt%, V: 50 mm/s).

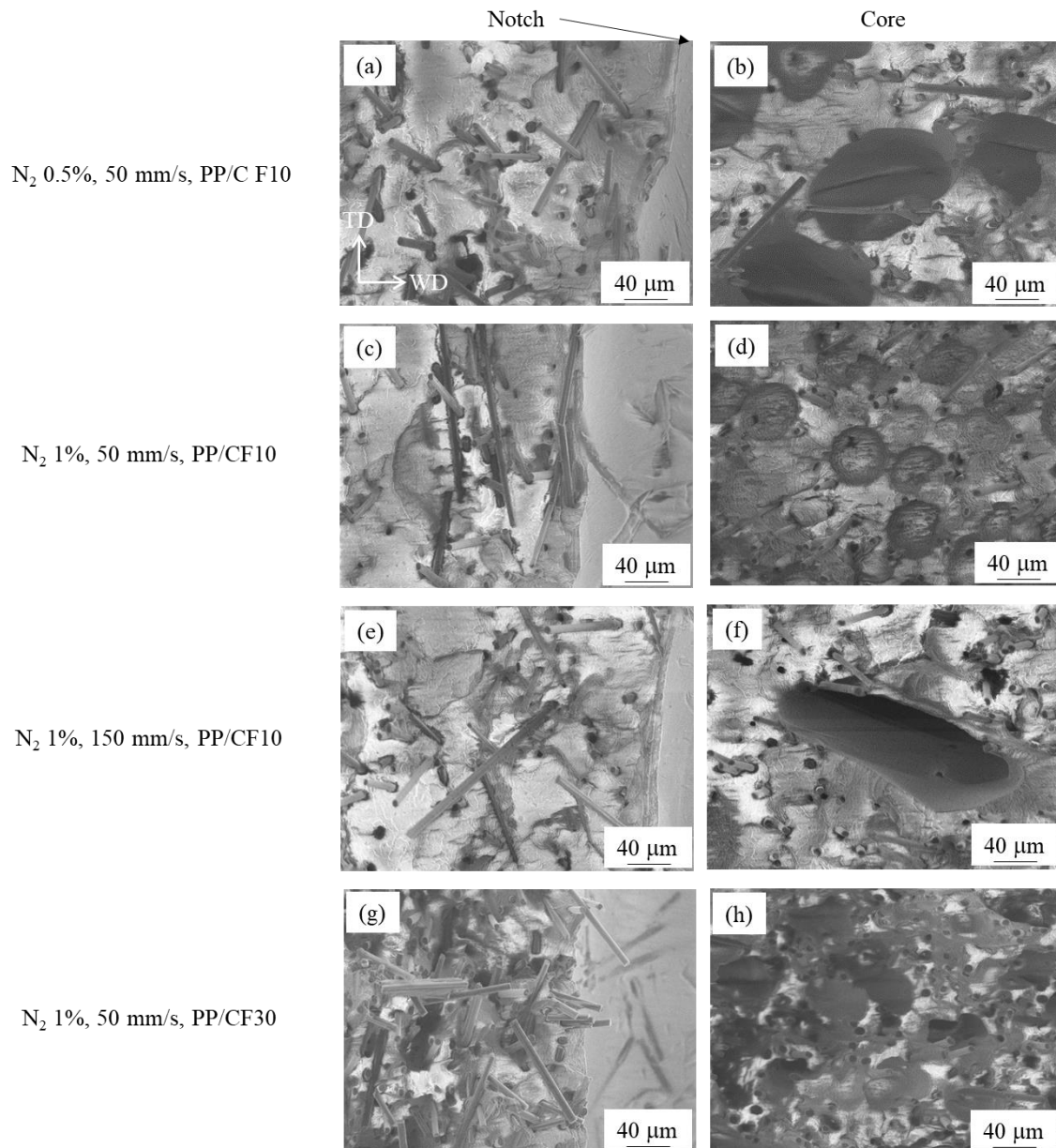


Figure 4.22 SEM micrographs of the fracture surfaces of Charpy impact test at different N_2 or CF contents or injection speeds. TD and WD represent thickness and width direction, respectively.

4.4 結言

本章では、ショートショット式 MIM でダンベル形と同時に成形した短冊形の PP/CF 発泡体に対し、射出条件および CF 添加量が内部構造に及ぼす影響を調査した。さらに、PP/CF 発泡体の 3 点曲げ試験およびシャルピー衝撃試験を行い、射出条件および CF 添加量が及ぼす影響を明らかにした。

短冊形試験片において、N₂注入量の増加、射出速度の低下、CF添加量の低下により、最も微細な気泡構造を得ることができた。また、ノッチのない試験片では中間層は明確でなかったが、ノッチのある試験片では流動速度および流動方向の影響により、中間層が確認できた。短冊形試験片の内部構造形成メカニズムはダンベル形試験片と異なり、PP/CF発泡体における気泡の形成、形状、分布、大きさなどは成形条件や成形品の形状などにも強く依存することが分かった。

N₂注入量の増加はPP/CF発泡体の内部構造に大きな影響を与えるが、曲げ特性の低下はわずかであった。曲げ特性はスキン層の構造に影響を受けるが、MIMで作製したPP/CF発泡体のスキン層は未発泡であることから、内部構造の影響を受けにくいためと考えられる。特に、曲げ弾性率は材料の初期変形挙動に強く依存するため、材料の内部構造の変化の影響が少なかったと考えられる。一方、射出速度の増加は曲げおよびシャルピー衝撃特性を向上させた。それは、気泡密度の減少により、未発泡部が増加することで、応力伝達が緩和されたためと考えられる。また、CF添加量の増加は曲げおよびシャルピー衝撃特性を著しく向上した。特に、PP/CF発泡体の曲げ比弾性率は、未発泡体と同等以上となった。

参考文献

- [1] 松岡孝明, 樹脂射出成形のコンピューターシミュレーションに関する研究, 日本レオロジー学会, 1995, **23**, 207-216
- [2] E. Bociaga, S. Kaptacz, P. Duda, A. Rudawska, The influence of the type of polypropylene and the length of the flow path on the structure and properties of injection molded parts with the weld lines, *Polym. Eng. Sci.*, 2019, **59**, 1710-1718
- [3] G. Dong, G. Zhao, Y. Guan, S. Li, and X. Wang, Formation mechanism and structural characteristics of unfoamed skin layer in microcellular injection-molded parts, *J. Cell. Plast.*, 2016, **52**, 419-439
- [4] プラスチック成形加工学会編, 先端加工技術II, 2014, プラスチックスエーヂ, 294p.
- [5] 秋元英郎監修, プラスチック発泡技術の最新動向, 2015, シーエムシー出版, P.185

- [6] 秋元英郎, 現場で使える発泡プラスチックハンドブック, 2017, シーエムシー出版, P.140
- [7] S. Wong, J. W. S. Lee, H. E. Naguib, C. B. Park, Effect of processing parameters on the mechanical properties of injection molded thermoplastic polyolefin (TPO) cellular foams, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, **293**, 605-613
- [8] J. Li, Z. Chen, X. Wang, T. Liu, Y. Zhou, S. Luo, Cell morphology and mechanical properties of microcellular Mucell[®] injection molded polyetherimide and polyetherimide/fillers composite foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**, 4171-4181
- [9] J. Zhao, Q. Zhao, G. Wang, C. Wang, C. B. Park, Injection molded strong polypropylene composite foam reinforced with rubber and talc, *Macromol. Mater. Eng.*, 2020, **305**, 1900630-1900639
- [10] J. Bao, A. N. Junior, G. Weng, J. Wang, Y. Fang, G. Hu, Tensile and impact properties of microcellular isotactic polypropylene(PP) foams obtained by supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, 2016, **111**, 63-73
- [11] G. Wang, G. Zhao, G. Dong, Y. Mu, C. B. Park, Lightweight and strong microcellular injection molded PP/talc nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.*, 2018, **168**, 38-46
- [12] 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, 射出成形したPPの微細構造と疲労破壊特性, 日本機械学会論文集A編, 1997, **63**, 2105-2113
- [13] 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, PPの疲労破壊特性に及ぼす射出成形速度の影響, 日本機械学会論文集A編, 2000, **66**, 1855-1863
- [14] A. Ameli, P. U. Jung, C. B. Park, Through-plane electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon-fiber composite foams, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **76**, 37-44
- [15] A. Ameli, P. U. Jung, C. B. Park, Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams, *Carbon*, 2013. **60**, 379-391

第5章 LCBPP/CNF 発泡体の内部構造と力学特性

5.1 緒言

前章までは、導電性を持つ軽量な材料として期待されている PP/CF 発泡体の内部構造と強度の関係を議論し、CF 添加量が大きな影響を及ぼすことを明らかにした。CF は軽量かつ高強度な樹脂強化材として利用されているが、使用後のリサイクル性が低いことが課題の一つとされている^[1-2]。また、CF はマイクロサイズの樹脂強化材であるが、強化材のサイズによって、内部構造と力学特性が異なるという報告がある^[3]。そこで本章では、ナノサイズの樹脂強化材として、天然由来であり、リサイクル性が高く、環境負荷を低減できるとして期待されている CNF を用いる^[4-17]。これまで、CNF と樹脂の複合材料の研究開発が進められており^[4-17]、発泡成形においては CNF が気泡核剤として機能し、気泡構造を改善する効果が報告されている^[3-8]。Wang ら^[4-6]は、コアバック式 MIM で作製した PP/CNF 発泡体は、PP 発泡体と比較して、気泡構造が改善し、力学特性が向上したと報告している。また、Cho ら^[6]は、CNF 添加量の増加に伴い、PLA/CNF の粘度が増加することを確認した。その結果、バッチ発泡した PLA/CNF 発泡体は、PLA 発泡体と比較して気泡径の減少、気泡密度の増加が起こり、気泡構造が改善したと報告している。また、CNF は熱伝導率が低く断熱性が高いが^[18]、PP/CNF 発泡体の断熱特性に関する報告はないようである。

一方、PP は熔融張力が低く、ひずみ硬化性を示さないことから、発泡成形が難しい材料として知られている^[19-26]。そこで、気泡核剤として機能する充填材の添加、LCB や架橋構造を導入することで、熔融張力の増加やひずみ硬化性を発現させる検討がされている^[4-5, 11-14, 19-26]。近年、メタロセン触媒技術を用いて PP を重合し、LCB 構造を導入した LCBPP が工業化された^[15]。その LCBPP にソルビトール系結晶核剤や CNF を気泡核剤として添加し、コアバック式 MIM で発泡体を作製し、内部構造や力学特性を評価した報告がある^[25-26]。しかしながら、ショートショット式 MIM を用いて LCBPP/CNF 発泡体を成形し、評価した研究はないようである。

そこで、本章では、高熔融張力を示す LCBPP を母材、気泡核剤に CNF を用い

て、ショートショット式 MIM で LCBPP/CNF 発泡体を作製する。LCBPP/CNF 発泡体の軽量化率 (WR) および CNF 添加量が気泡分布、気泡径および気泡密度に及ぼす影響を定量的に評価する。また、LCBPP/CNF 発泡体の引張、曲げ、衝撃試験を行い、WR および CNF 添加量が力学特性に及ぼす影響も調査する。さらに、熱伝導率の測定により、LCBPP/CNF 発泡体の断熱性も評価する。

5.2 内部構造の変化

5.2.1 X 線 CT による内部構造観察

Figure 5.1 に LCBPP, LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 の引張試験片の CT 画像を示す。なお、WR は軽量化率、M および T は、それぞれ流動方向と厚さ方向を意味する (以下同じ)。例えば、WR7-M はスプルーとランナーを含む全体の軽量化率が 7% のときの流動方向断面である。また、各画像の左右端が金型に接する部分である。全ての条件において、金型近傍に未発泡のスキン層が形成されており、その内側には気泡のある層が確認できる。LCBPP の場合、WR7 および WR10 では中心部の気泡は不明瞭であるが、WR15 では粗大で不均一な気泡が形成されている。一方、LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 の場合、スキン層近傍の気泡は小さく、試験片中心部は比較的大きい。これは、試験片中心部は金型からの距離が遠く、冷却・固化が完了するまでの時間、つまり気泡成長時間が長いためである。また、流動方向ではスキン層近傍の気泡は流動方向に進展しており、充填中に形成された層であることが分かる。WR の増加により気泡数は増加し、特に中心部の気泡数が増加している。また、CNF の添加により、気泡核剤として機能したことで^[3-5, 24]、均一で微細な気泡構造が得られた。さらに、CNF 添加量の増加は、気泡数が増加する傾向がある。CNF の添加は樹脂の溶融張力を増加する効果があるため^[4]、気泡成長および合一が抑制されたためと可能性も考えられる。

Figure 5.2 に曲げ試験片の X 線 CT 画像を示す。曲げ試験片の場合、LCBPP において、WR が増加しても中心部の気泡は不明瞭であった。LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 の場合、WR7 および WR10 の気泡径および気泡数にほとんど違いはないが、WR15 では気泡径の減少および気泡数の増加が著しく起こってい

る。さらに、曲げ試験片の気泡構造は、引張試験片と比較して、中心部の気泡がより均一化されている。MIM では、フローフロントの樹脂圧力が低く、破泡しながら充填されるため、最終充填位置の気泡が大きくなり、樹脂圧力の高いゲート近傍の気泡は小さくなる。短冊形試験片は引張試験片より流動距離が短く、先に充填完了するゲート近傍であるため、気泡の成長と合一が抑制され、球状で均一な気泡が形成されたと考えられる。また、曲げ試験片においても CNF 添加によって LCBPP の気泡構造が改善され、特に WR15 の場合、CNF 添加量の増加に伴って気泡径が減少し、気泡数が増加している。

シャルピー衝撃試験片のノッチ部の CT 画像を Figure 5.3 に示す。LCBPP の場合、ノッチ近傍に粗大気泡が点在しており、WR の増加によってその気泡数の増加および粗大化がみられる。LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 では、曲げ試験片同様に、WR7 および WR10 では違いはみられないが、WR15 の場合に気泡径の減少と気泡数の増加がみられる。また、ノッチ近傍では流動方向と熔融樹脂速度が変わるため、せん断力が大きくなることから伸展気泡が形成されていた。さらに、CNF の添加により、ノッチ近傍の粗大気泡が減少した。特に、WR15 において、CNF 添加量の増加に伴って気泡が微細化し、気泡数が増加する傾向があった。

以上より、LCBPP に CNF を添加することで、気泡構造の均一化および微細化が可能であることが分かった。さらに、LCBPP/CNF 複合材料の気泡構造は、WR の増加により気泡数の増加および気泡の均一化が観察された。

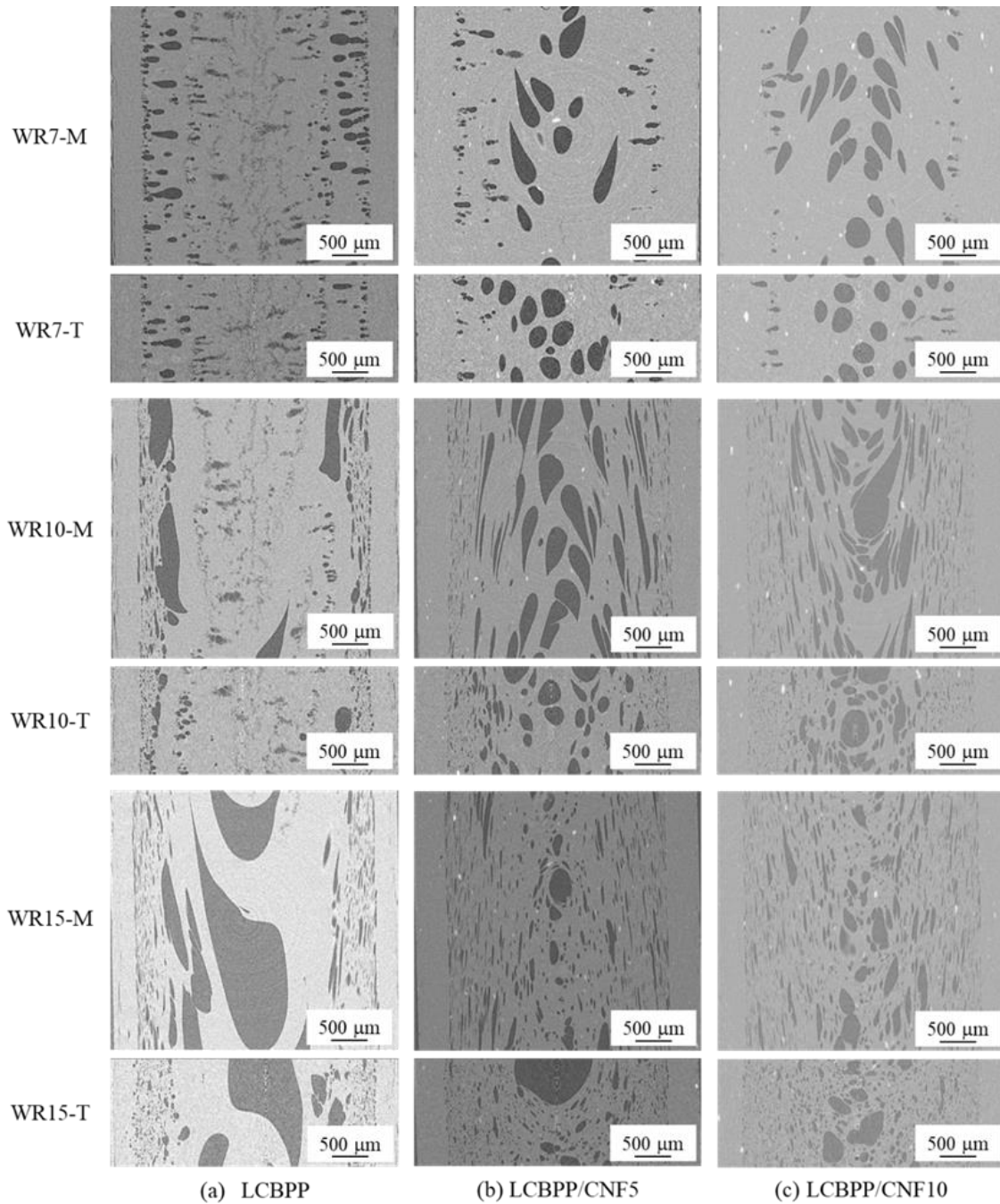


Figure 5.1 CT images of tensile specimens of (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10.

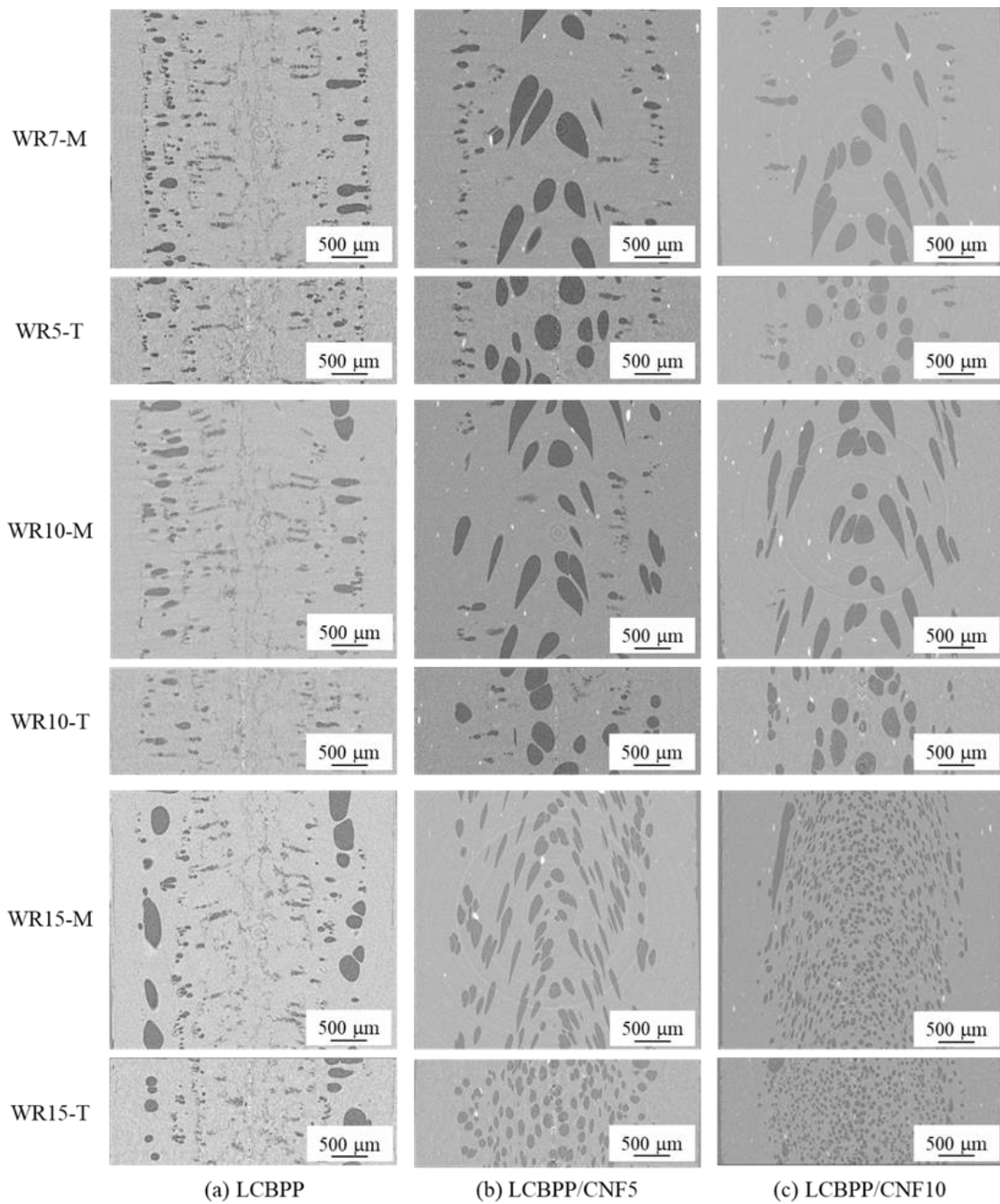


Figure 5.2 CT images of flexural specimens of (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10.

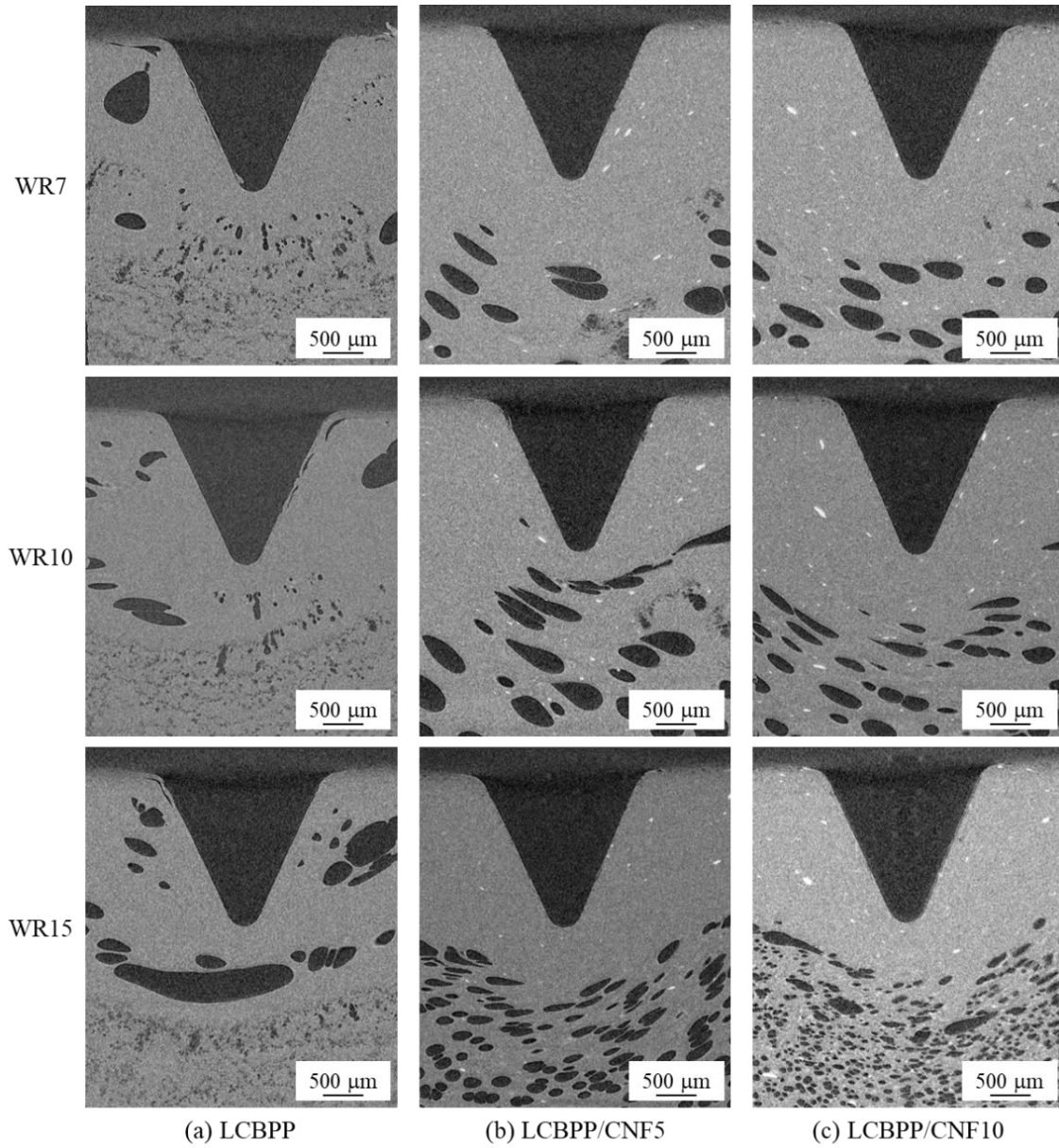


Figure 5.3 CT images of Charpy impact specimens of (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10.

5.2.2 軽量化率 (WR) の影響

X 線 CT 画像を用いて、WR が内部構造に及ぼす影響を定量的に評価する。Figure 5.4 に WR が引張試験片の気泡径分布に及ぼす影響を示す。LCBPP の場合、全ての WR で 20 μm にピークを持つシャープな分布となり、WR が頻度に及ぼす影響はみられない。LCBPP/CNF5 の場合、LCBPP と同様に全ての WR において、20 μm にピークを持つ分布となった。LCBPP/CNF5 の 20 μm の頻度は WR7-T では 24% に対し、WR15-T では 44% に増加した。LCBPP/CNF10 は LCBPP/CNF5 と同様の傾向であった。以上より、LCBPP/CNF 発泡体の引張試験片では、WR の増加は微細気泡の割合を増加させることが分かった。

Figure 5.5 に曲げ試験片の気泡分布を示す。LCBPP は引張試験片と同様の傾向であった。LCBPP/CNF5 では、20 μm の頻度が、WR7-T で 48% に対し、WR15-T では 12% と 1/4 に減少し、WR の増加に伴い、微細気泡数が減少した。LCBPP/CNF10 は LCBPP/CNF5 と同様に、WR の増加により微細気泡数が減少した。さらに、WR が増加すると、頻度のピーク値は、気泡径が大きい方にシフトし、WR15-M で 60 μm 、WR15-T で 50 μm となった。

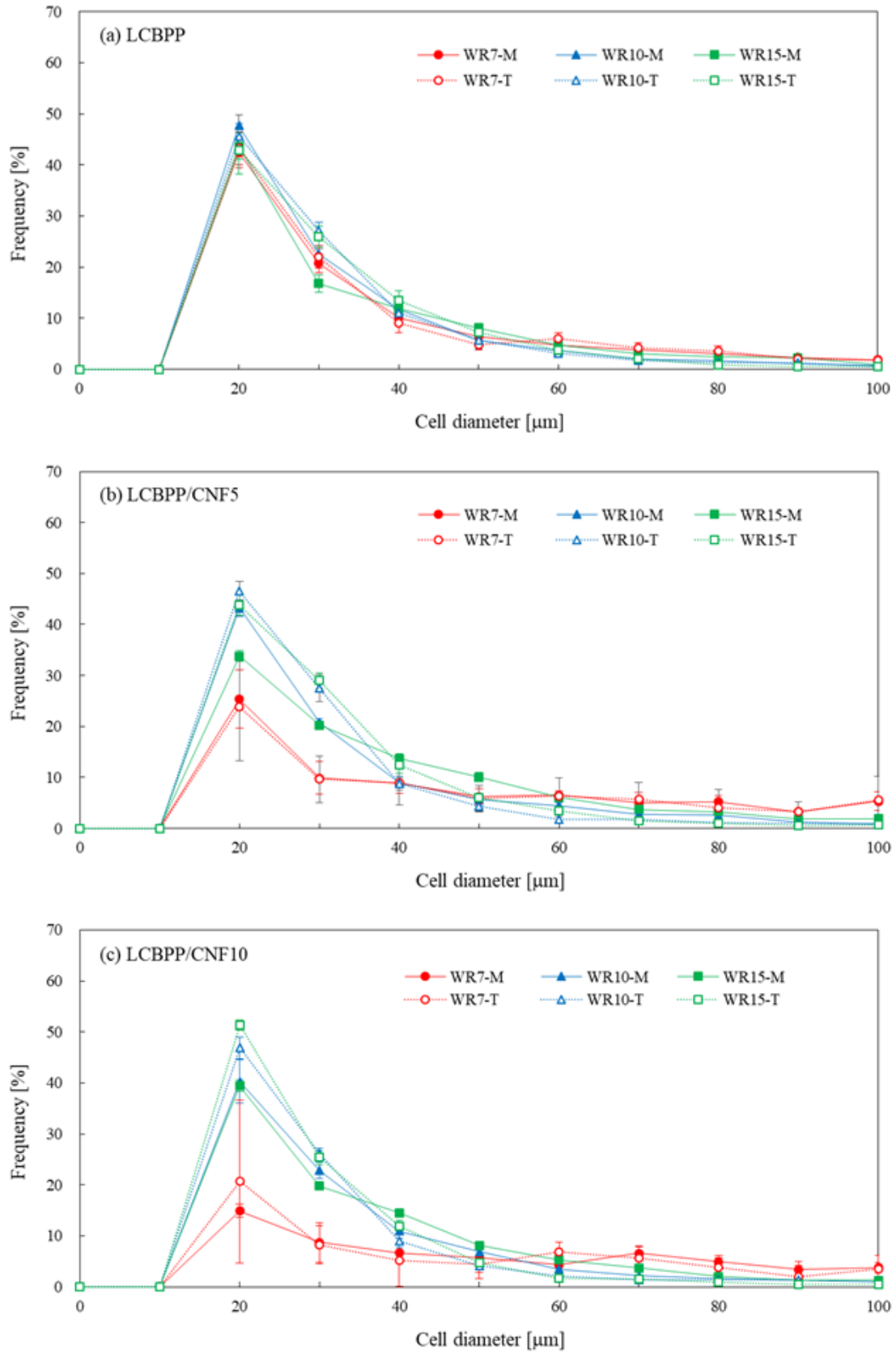


Figure 5.4 Cell diameter distributions of tensile specimens under different WR ratios: (a) LCBNPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10

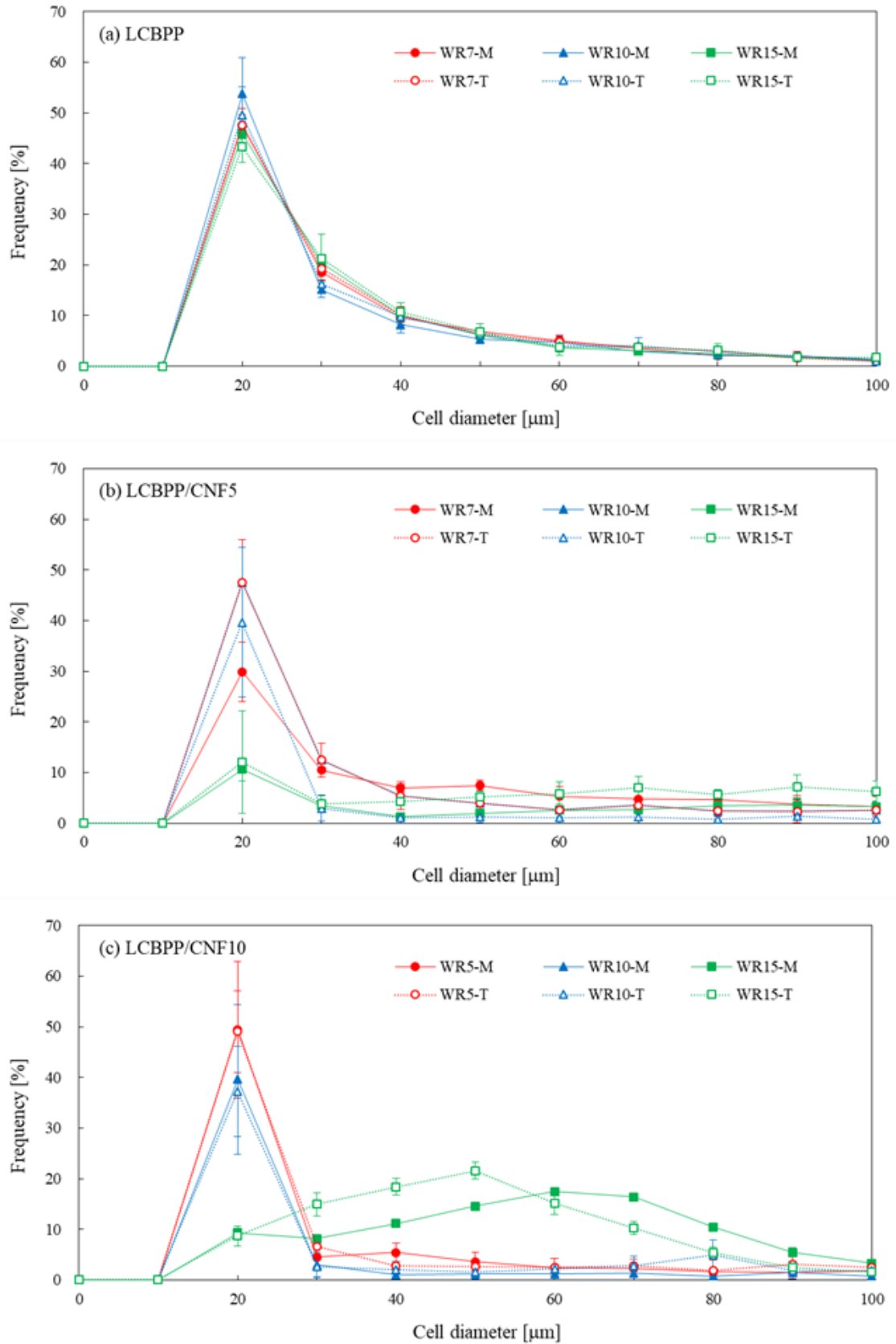


Figure 5.5 Cell diameter distributions of flexural specimens under different WR ratios: (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10.

Figure 5.6 に WR が引張試験片の平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響を示す。Figure 5.6(a)より、LCBPP の場合、平均気泡径は WR の影響をほとんど受けない。一方、LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 の場合、WR の増加により、平均気泡径は減少した。特に、LCBPP/CNF10-M において、WR が 6%から 13%に増加すると、平均気泡径は 121 μm が 43 μm となり著しく減少した。また、Figure 5.6(b)より、気泡密度は、LCBPP では WR の影響は少ないが、LCBPP/CNF 複合材料では WR の増加により気泡密度が著しく増加した。特に、LCBPP/CNF10-WR15-T で最大値の $20 \times 10^3 \text{ cell/cm}^2$ となった。

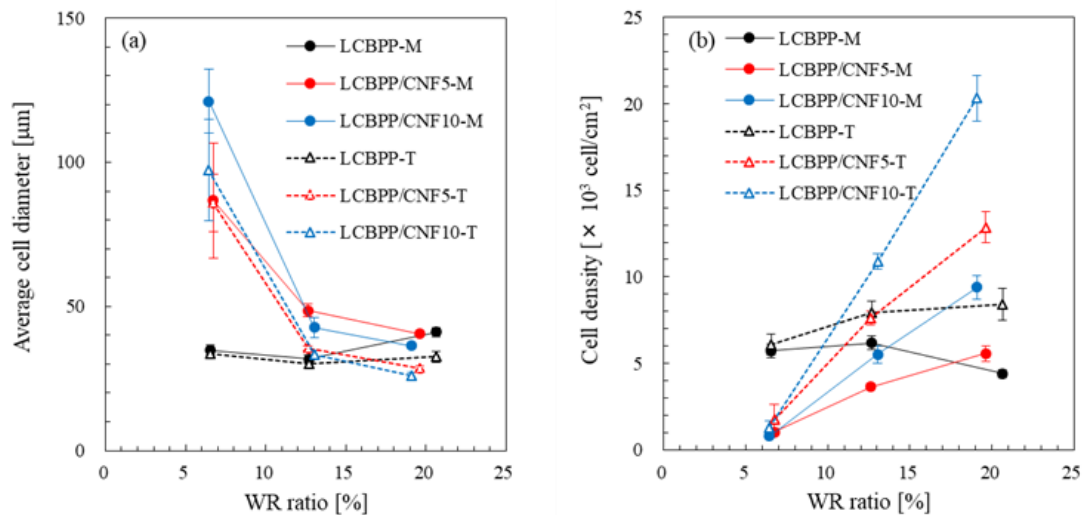


Figure 5.6 (a) Average cell diameters and (b) cell densities of tensile specimens as a function of WR ratios.

Figure 5.7 に、曲げ試験片の平均気泡径および気泡密度を示す。Figure 5.7(a)より、LCBPP は引張試験片と同様に軽量化率の影響はほとんど受けなかった。一方、LCBPP/CNF5 では、軽量化率が 6%から 8%に増加すると平均気泡径も増加し、その後は変化がなかった。LCBPP/CNF10 では、軽量化率が 11%のときに平均気泡径が最小の 46 μm となった。また、Figure 5.7(b)より、WR が曲げ試験片の気泡密度に及ぼす影響は引張試験片と同様の傾向であった。つまり、LCBPP/CNF10-WR15-T において気泡密度が最高値の $11 \times 10^3 \text{ cell/cm}^2$ と著しく増加した。

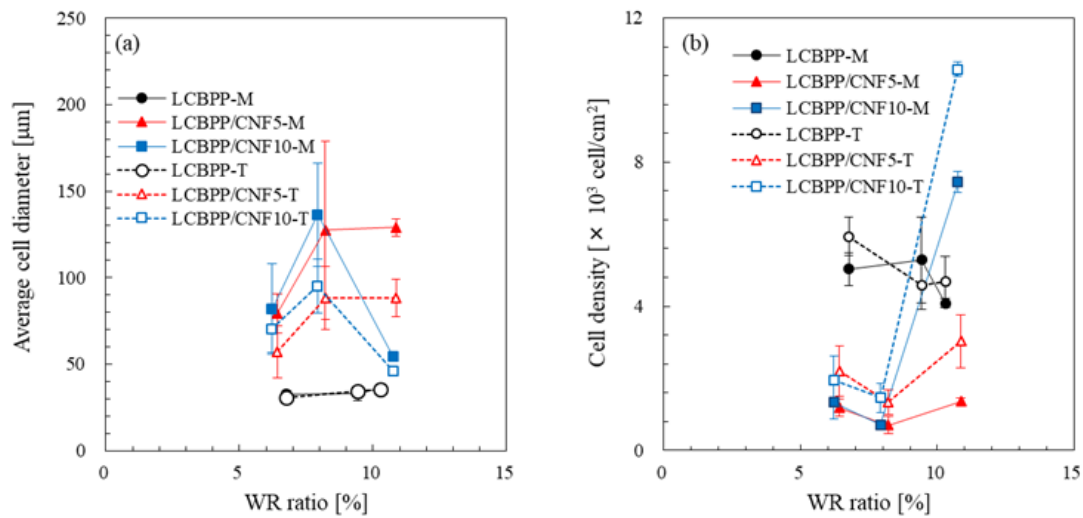


Figure 5.7 (a) Average cell diameters and (b) cell densities of flexural specimens as a function of WR ratios.

LCBPP では、引張および曲げ試験片ともに気泡径分布に変化がなかったため、WR が平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響が少なかったと考えられる (Figure 5.4(a), Figure 5.5(a)) . 一方、LCBPP/CNF の引張試験片では、WR の増加に伴って $20 \mu\text{m}$ の頻度が高くなったことから、平均気泡径が減少し、気泡密度が増加したと考えられる (Figure 5.4(b), (c)) . また、LCBPP/CNF5 の曲げ試験片の気泡分布は、WR の増加により、 $20 \mu\text{m}$ の頻度が低下したため、平均気泡径が増加したと考えられる (Figure 5.5(b)) . LCBPP/CNF10 の曲げ試験片の場合は、気泡径 $20 \mu\text{m}$ のピークが低下していたが、WR の増加に伴い気泡径 $100 \mu\text{m}$ 以上の気泡数が減少しており (Figure 5.2) , 平均気泡径が最も小さくなったと考えられる . また、引張および曲げ試験片ともに、WR の増加により気泡密度が著しく増加した . WR が低い場合、熔融樹脂の圧力が高く、気泡核生成が起こりにくい . 一方、WR の増加は充填樹脂量の減少を意味し、熔融樹脂圧力が低下するため気泡核生成が起こりやすいことから、気泡密度が増加したと考えられる .

5.2.3 CNF 添加量の影響

Figure 5.8 に CNF 添加量が引張試験片の平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響を示す。Figure 5.8(a)より、WR7 の場合には、CNF 添加量の増加に伴って平均気泡径が増加した。一方、WR10 および WR15 では CNF が平均気泡径に及ぼす影響はほとんどなかった。また、Figure 5.8(b)より、気泡密度は CNF 添加量の増加に伴って、WR7 の場合には減少、WR10 および WR15 の場合には増加した。

Figure 5.9 に CNF 添加量が引張試験片の気泡径分布に及ぼす影響を示す。全ての条件で $20\ \mu\text{m}$ にピークを持つ分布となるが、WR10 および WR15 の場合、CNF 添加量が気泡径分布に及ぼす影響はほとんどない。そのため、平均気泡径がほとんど変化しなかったと考えられる。一方、WR7 の場合は CNF 添加量の増加により $20\ \mu\text{m}$ の頻度が低下したため、平均気泡径が増加した。また、X 線 CT 画像より (Figure 5.1), LCBPP と比較して LCBPP/CNF は、WR7 では気泡数の減少がみられ、WR10 および WR15 では試験片中心部の気泡数が増加している。このことから、CNF 添加量の増加により、気泡密度は、WR7 では減少し、WR10 および WR15 では増加した。

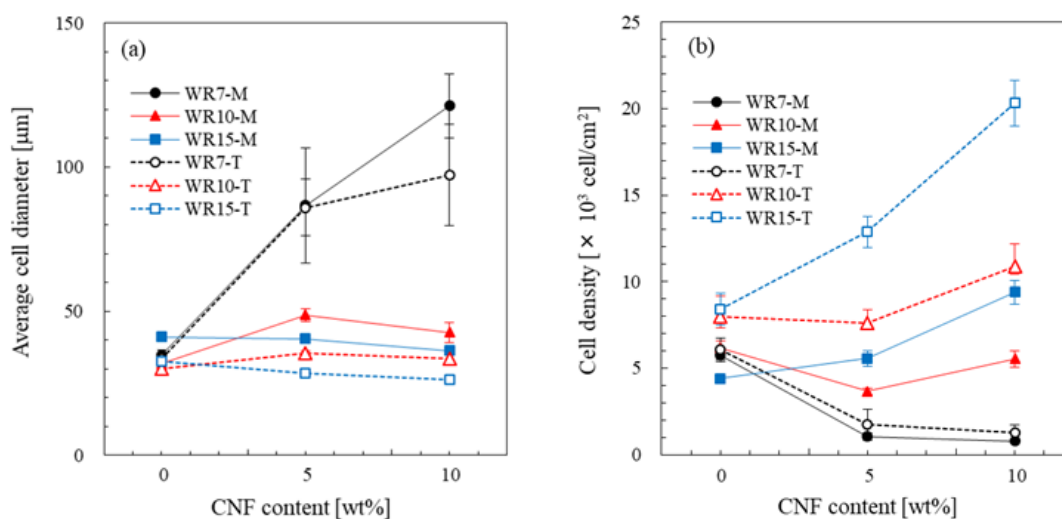


Figure 5.8 (a) Average cell diameters and (b) cell densities of tensile specimens as a function of CNF contents.

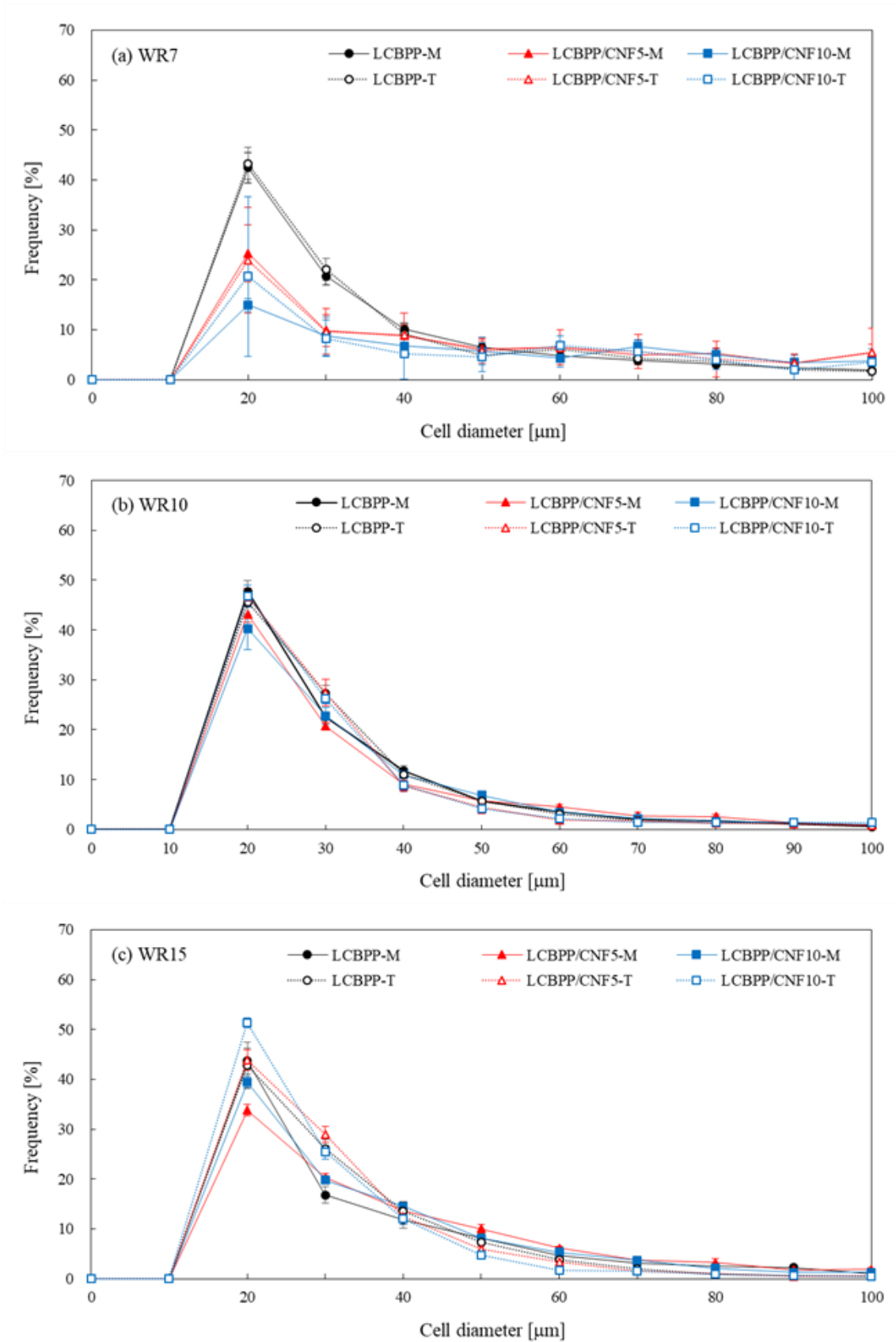


Figure 5.9 Cell diameter distributions of tensile specimens under different CNF contents: (a) WR7, (b) WR10 and (c) WR15

Figure 5.10 に、CNF 添加量が曲げ試験片の平均気泡径および気泡密度に及ぼす影響を示す。Figure 5.10(a)より、WR7 および WR10 では、CNF 添加量の増加に伴って平均気泡径が増加した。一方、WR15 では、CNF 添加量が 5 wt% のときに平均気泡径が最大となり、10 wt% では減少した。また、気泡密度は CNF 添加量の増加により、WR7 および WR10 では減少、WR15 では増加した (Figure 5.10(b))。Figure 5.11 に CNF 添加量が曲げ試験片の気泡径分布に及ぼす影響を示す。WR7 および WR10 では CNF 添加量の影響は少ないが、WR15 の場合には CNF 添加により 20 μm の頻度が大きく減少した。

Figure 5.2 の CT 画像より、CNF 添加量の増加により、WR7 および WR10 では中心部の 100 μm 以上の気泡数が増加し、平均気泡径が増加した。WR15 の場合には、10 wt% のときに気泡構造が微細化・均一化し、平均気泡径が減少した。さらに、CNF 添加量の増加に伴い、WR7 および WR10 ではスキン近傍の気泡数が減少しているが、WR15 では全体的に気泡数が著しく増加していることが分かる。以上のことから、曲げ試験片の気泡密度は、CNF 添加量の増加により WR7 および WR10 では減少し、WR15 では著しく増加した。

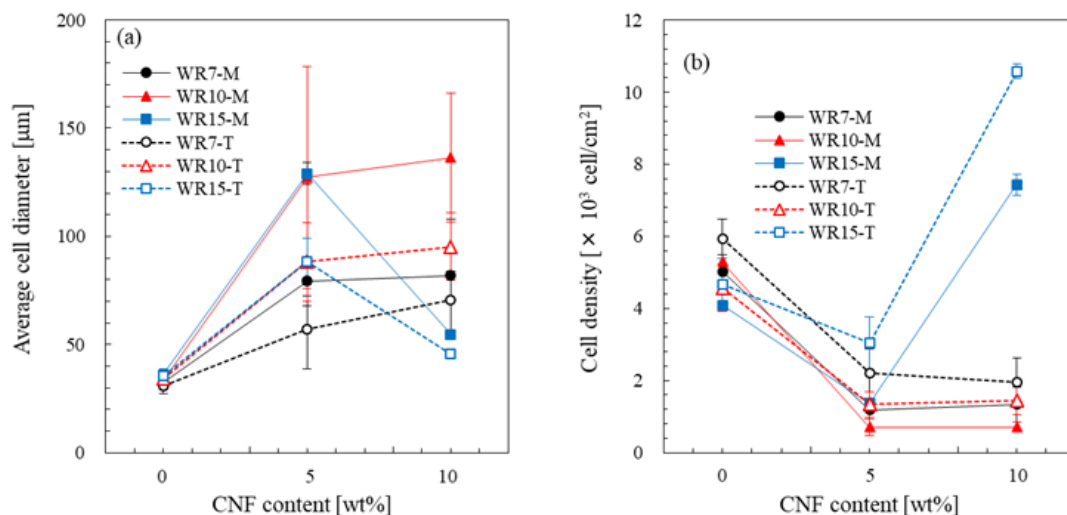


Figure 5.10 (a) Average cell diameters and (b) cell densities flexural specimens as a function of CNF contents.

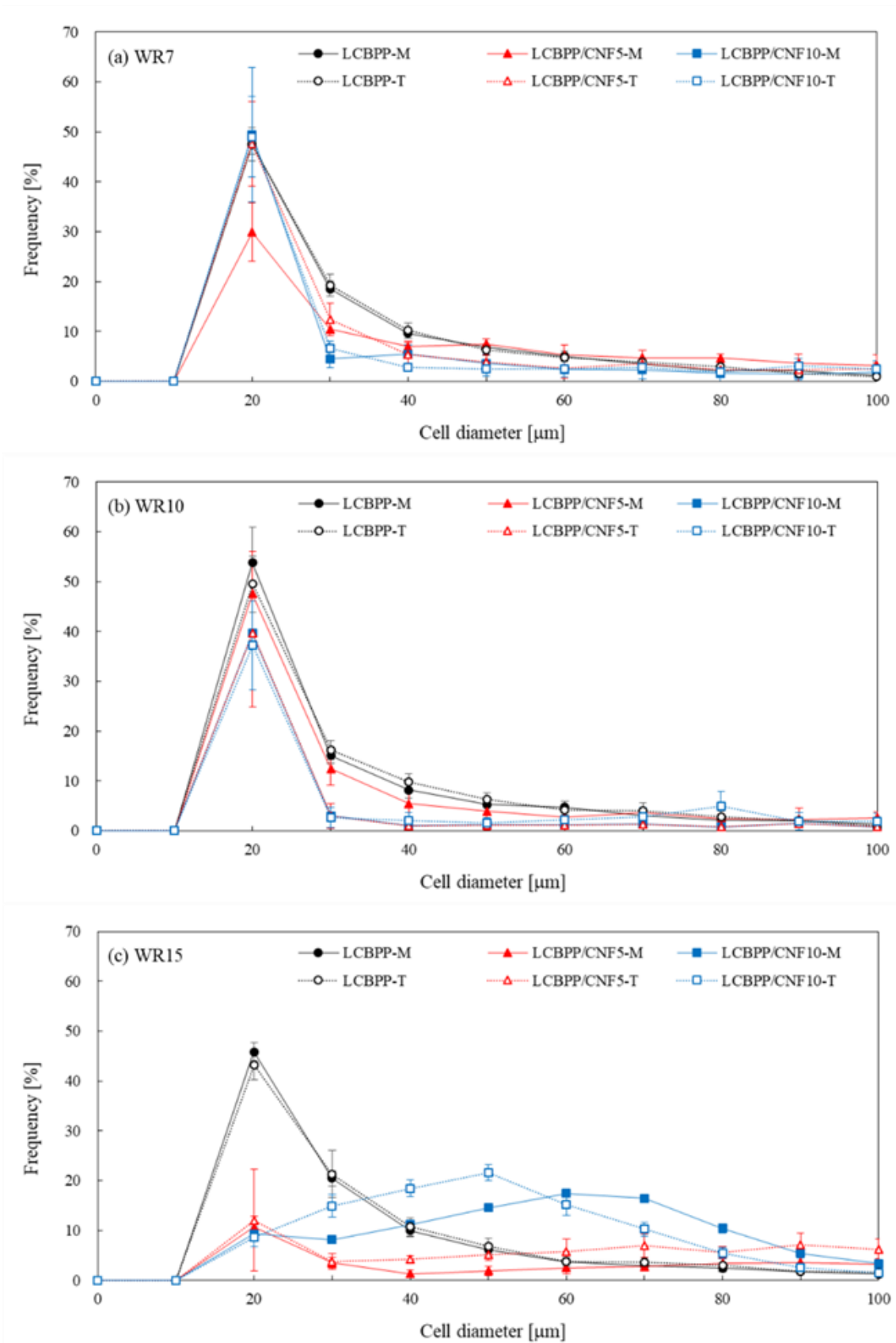


Figure 5.11 Cell diameter distributions of flexural specimens under different CNF contents: (a) WR7, (b) WR10 and (c) WR15.

以上より、CNF 添加量が気泡構造に及ぼす影響は、引張および曲げ試験片で異なっていた。両試験片は同時に射出成形しているが、各試験片の WR が異なるためと考えられる (Table 2.4)。このことから、LCBPP/CNF 発泡体の気泡構造は、CNF 添加量よりも WR の影響が大きいと分かった。

5.3 力学特性の変化

5.3.1 WR の影響

Figure 5.12 に WR が引張応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。LCBPP の WR0 は延性的な挙動を示したが、WR の増加に伴って脆性的な挙動に変化し (Figure 5.12(a))、LCBPP/CNF5 も同様の傾向であった (Figure 5.12(b))。一方、LCBPP/CNF10 は WR0 の延性が減少したが、WR の増加に伴う傾向は同様であった (Figure 5.12(c))。Figure 5.13(a)に WR が引張強さおよび引張弾性率に及ぼす影響を示す。全ての材料において、WR の増加に伴って引張強さは低下する傾向だった。LCBPP、LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 の引張強さは、未発泡体でそれぞれ 35 MPa, 36 MPa, 37 MPa に対し、WR が約 20%では 24 MPa, 27 MPa, 27 MPa と低下した。引張弾性率も引張強さと同様に、全ての材料において発泡により低下した。また、WR の増加に伴い引張弾性率は、LCBPP では上昇、LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 では低下した。引張比強度および比弾性率を Figure 5.13(b)に示す。LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 の場合は、WR の増加による引張比強度および比弾性率の影響は少なく、未発泡体と同等であった。

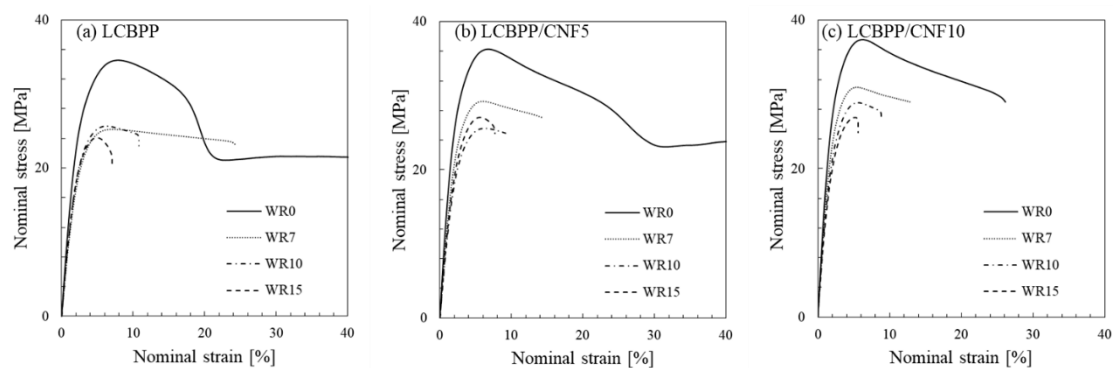


Figure 5.12 Tensile stress-strain curves under different WR ratios; (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and LCBPP/CNF10.

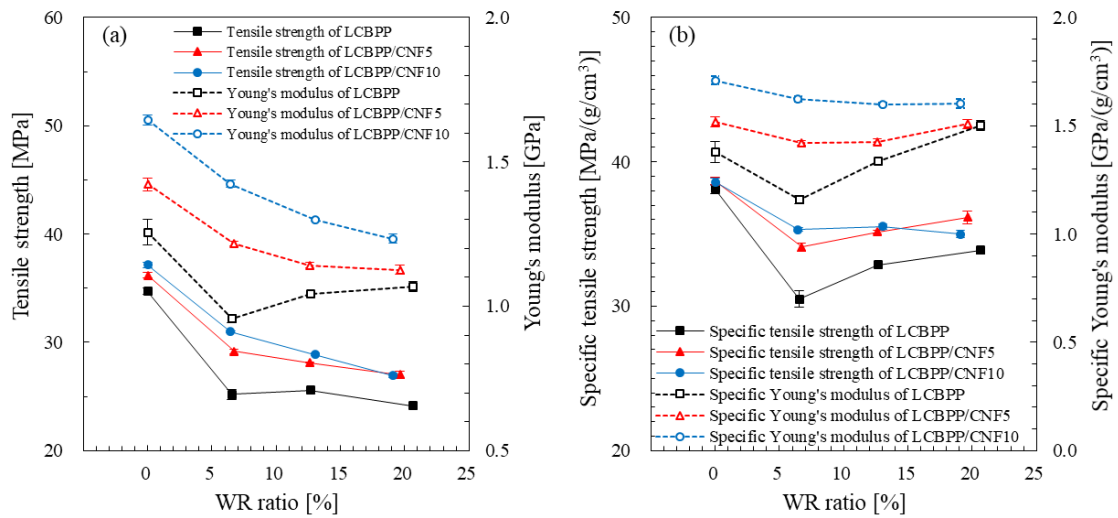


Figure 5.13 (a) Tensile strengths and Young's moduli, and (b) specific tensile strengths and moduli of LCBPP and LCBPP/CNF composites as a function of WR ratios.

Figure 5.14 に引張破断面の SEM 写真を示す。LCBPP の場合、WR7 では中心部に多数の連通気泡があり、WR が増加した WR15 では中央部に粗大な気泡がある。一方、LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 では、WR7 のときは試験片中央部に球状の独立気泡があり、WR の増加によって気泡の合一が起こり、気泡が粗大化し、球状気泡が減少している。特に、WR15 の場合には中心部に粗大気泡が確認できる。引張特性は断面積の影響を受けるため、軽量化による断面積の減少および気泡の非均一化により、引張特性が低下したと考えられる。しかしながら、LCBPP/CNF 複合材料の引張比弾性率は、軽量化率が増加しても、未発泡体と同等であった。

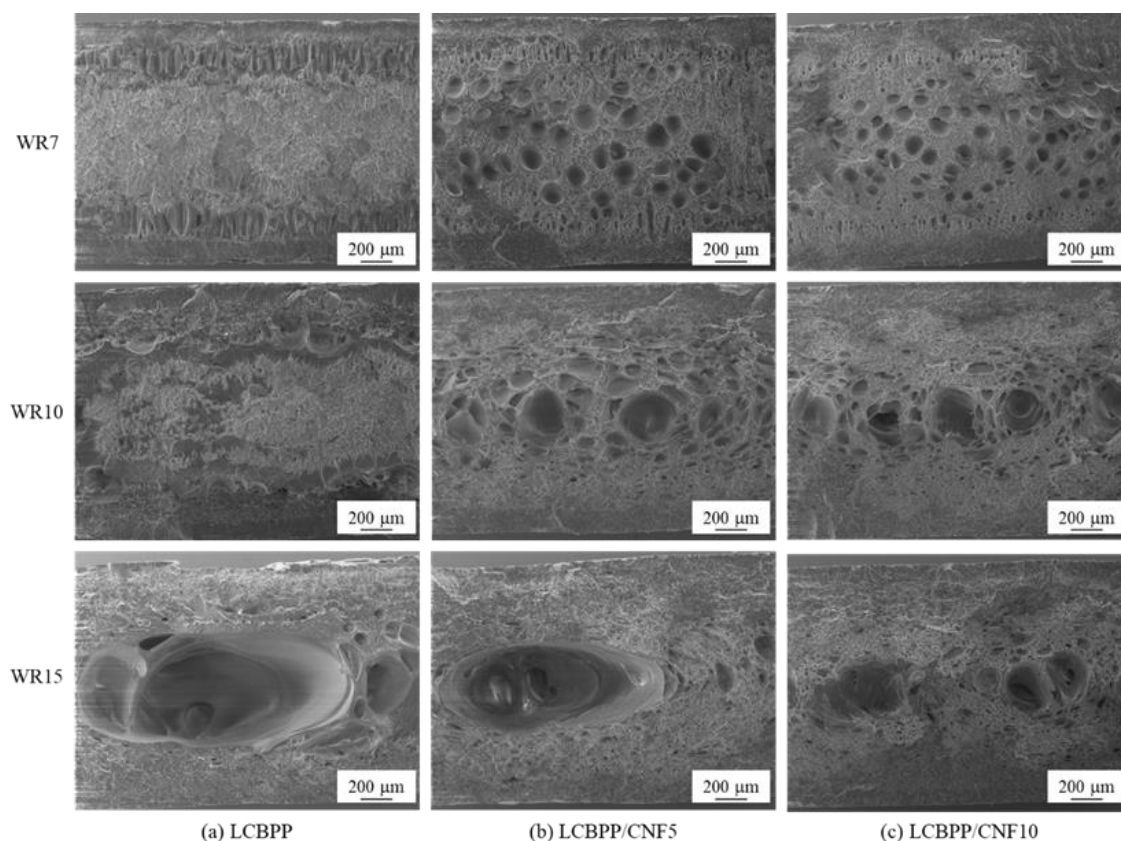


Figure 5.14 SEM micrographs of tensile fracture surfaces of (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10.

Figure 5.15 に WR が曲げ応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。LCBPP の場合、WR0 の傾きおよび曲げ強さが最も大きく、発泡体では減少したが WR の影響は少ないようである。LCBPP/CNF5 では、WR10 の傾きと曲げ強さが最も大きくなった。LCBPP/CNF10 では、WR の増加により曲げ強さが低下する傾向がみられたが、傾きの変化は少ない。Figure 5.16(a)に、WR が曲げ強さおよび曲げ弾性率に及ぼす影響を示す。LCBPP では発泡により曲げ強さが低下するが、WR の増加による影響は少なかった。LCBPP/CNF5 では WR が 8% までは、未発泡体と比較して曲げ強さが上昇した。特に、WR が 6% のとき、全ての条件において最も高い 56 MPa を得た。LCBPP/CNF10 では、WR の増加に伴い曲げ強さは緩やかに低下した。一方、曲げ弾性率は、LCBPP では発泡体は未発泡体よりも低下した。LCBPP/CNF の曲げ弾性率は、全ての WR において、未発泡体と同等以上であった。特に、LCBPP/CNF5 の WR が 6% のとき、未発泡体より 20% 上昇し、2.2 GPa を得た。

WR が曲げ比強度および比弾性率に及ぼす影響を Figure 5.16(b)に示す. LCBPP の曲げ比強度は未発泡体より低下するが, LCBPP/CNF5 および LCBPP/CNF10 では, 全ての条件で未発泡体よりも発泡体の曲げ比強度が高い. 特に, LCBPP/CNF5 の WR が 6% および 8% において, 未発泡体と比較して 15% 上昇し, $65 \text{ MPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ を得た. 曲げ比弾性率も曲げ比強度と同様の傾向を示し, LCBPP/CNF5 の WR が 6% において, 未発泡体より 34% 上昇の $2.6 \text{ GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ となった. LCBPP/CNF10 の曲げ比弾性率も発泡により 14% 上昇し, $2.3 \text{ GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ となったが, WR による影響はほとんどなかった.

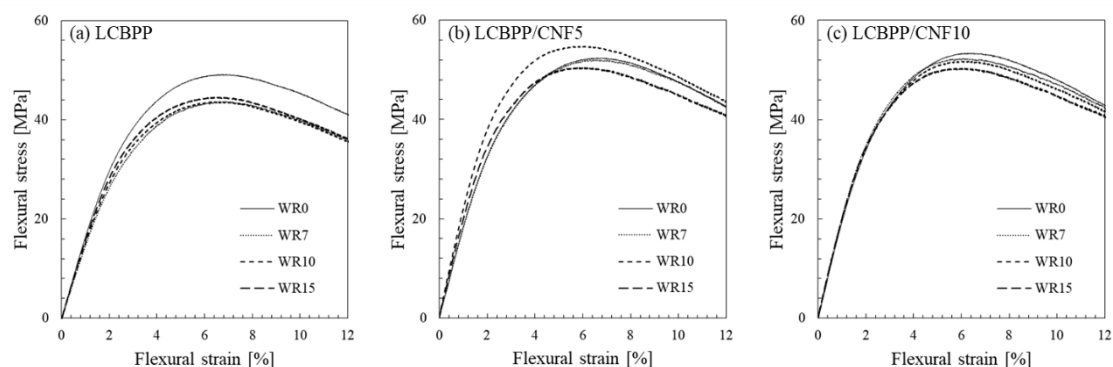


Figure 5.15 Flexural stress-strain curves under different WR ratios; (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10.

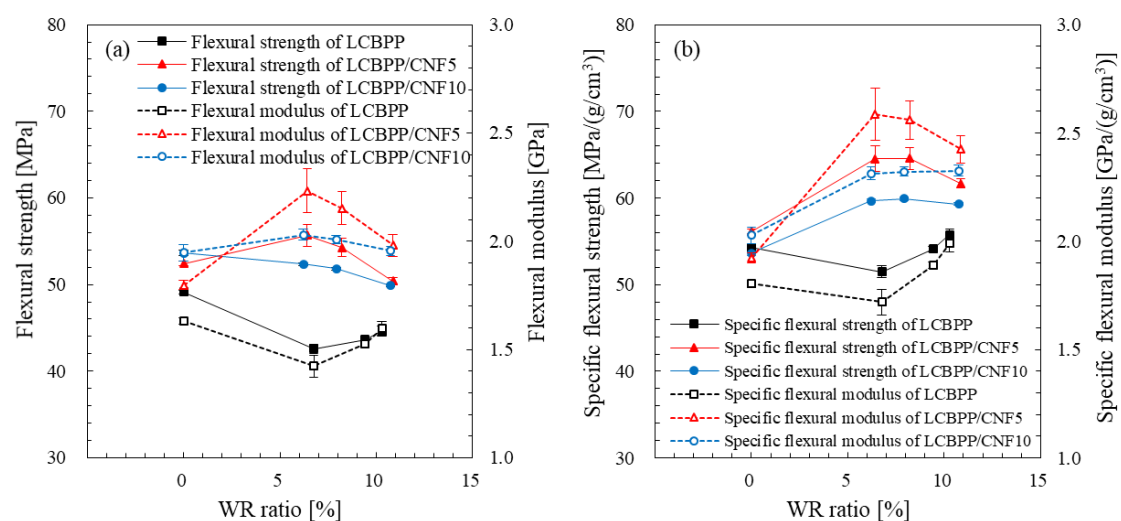


Figure 5.16 (a) Flexural strengths and moduli and (b) specific flexural strength and moduli of LCBPP and LCBPP/CNF composites as a function of WR ratios.

引張特性は試験片断面積の減少により強度が低下するが、曲げ特性は試験片表面の影響を受ける。MIM で得られる成形品の表面は未発泡であるため (Figure 5.2)、軽量化による強度低下の影響は少なくなる。また、LCBPP では WR の増加による気泡構造の変化はほとんどなかったが、LCBPP/CNF では WR の増加により気泡径 $20\ \mu\text{m}$ の頻度が低下する傾向があった (Figure 5.5(b), (c))。この微細気泡は試験片のスキン層近傍に存在しており、この気泡割合が減少することにより曲げ特性が上昇したと考えられる。

Figure 5.17(a)に WR がシャルピー衝撃強度に及ぼす影響を示す。WR の増加によりシャルピー衝撃強度は、LCBPP では上昇するが、LCBPP/CNF では低下した。しかしながら、LCBPP/CNF のシャルピー衝撃比強度は、WR の増加によりわずかに上昇する傾向があった (Figure 5.17(b))。特に、LCBPP/CNF10 の WR が 10% のとき、最高値である $4.1\ (\text{kJ}/\text{m}^2)/(\text{g}/\text{cm}^3)$ を得た。

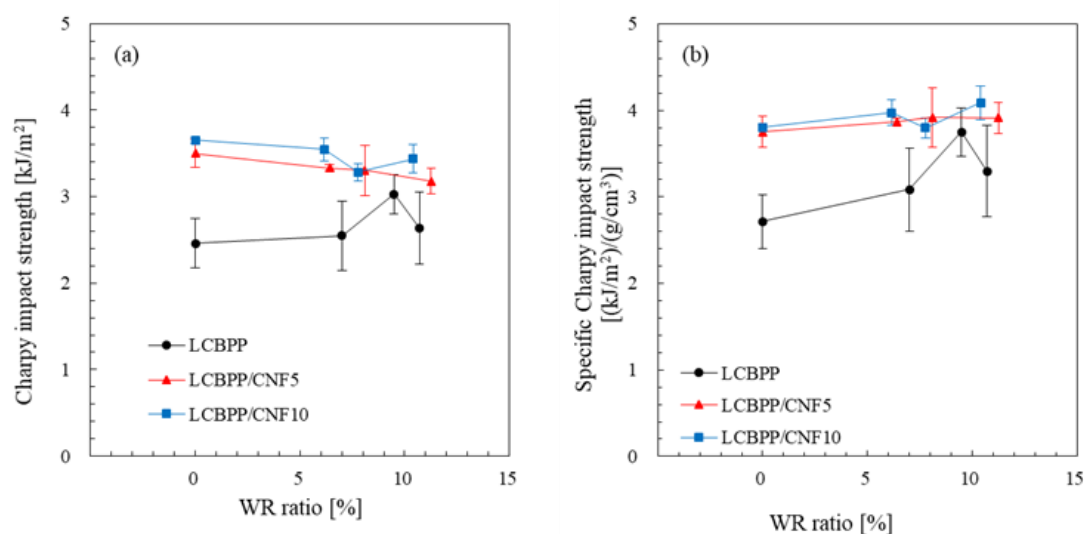


Figure 5.17 (a) Charpy impact strengths and (b) specific Charpy impact strengths of LCBPP and LCBPP/CNF composites as a function of WR ratios.

Figure 5.18 にシャルピー衝撃試験後の破断面を示す。各写真の左側がノッチである。LCBPP では試験片中心部で破泡による連通気泡が確認でき、WR の増加による違いはほとんどない。一方、LCBPP/CNF は試験片中心部に球状の独立気泡を形成していた。WR の増加により、球状気泡の微細化および気泡数の増加が

確認できる。したがって、LCBPP/CNFでは、球状気泡による応力集中の緩和により、シャルピー衝撃比強度が増加したと考えられる。

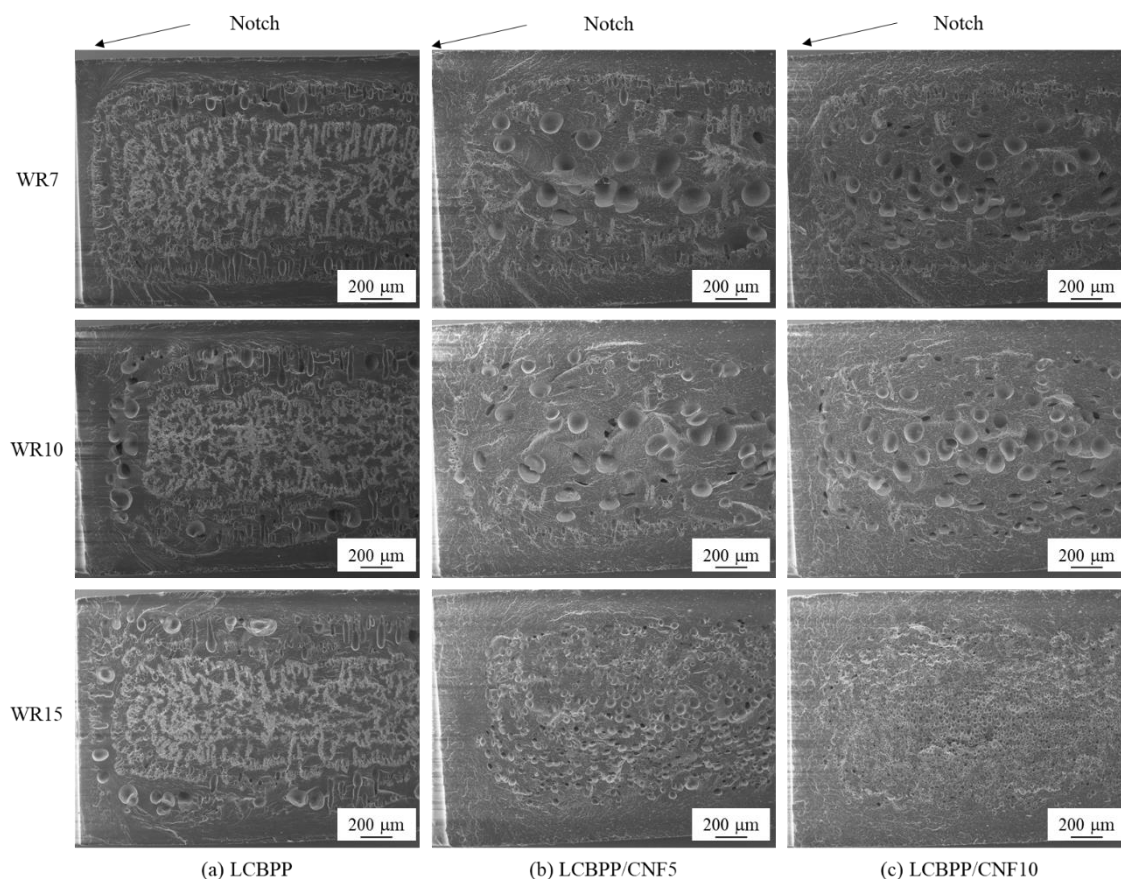


Figure 5.18 SEM micrographs of Charpy impact fracture surface of (a) LCBPP, (b) LCBPP/CNF5 and (c) LCBPP/CNF10.

5.3.2 CNF 添加量の影響

Figure 5.19 に CNF 添加量が引張応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。WR0 のとき、CNF 添加量の増加に伴い、傾きと引張強さが増加することが分かる。WR7, WR10 および WR15 においても同様の傾向であり、さらに、CNF 添加量の増加によって脆性的な挙動に変化していることも分かる。Figure 5.20(a)に CNF 添加量が引張強さおよび弾性率に及ぼす影響を示す。引張強さは、CNF 添加量の増加に伴い、上昇する傾向だった。LCBPP と LCBPP/CNF10 を比較した引張強さの上昇率は、WR0, WR7, WR10 および WR15 のとき、それぞれ 7%, 22%, 13% および 12% となった。引張弾性率も CNF 添加量の増加に伴い上昇した。

LCBPP と比較した LCBPP/CNF10 の引張弾性率の上昇率は、WR0, WR7, WR10 および WR15 のとき、それぞれ 31%, 49%, 25%, 15% となった。CNF 添加量の増加により、LCBPP と比較して LCBPP/CNF の引張特性は向上し、特に引張弾性率の補強効果が高かった。引張比強度および比弾性率も同様の傾向であった (Figure 5.20(b))。これは、CNF の高い弾性率に依存すると考えられる。さらに、CNF 添加による気泡構造の均一化および微細化も引張特性の向上に寄与したと思われる。

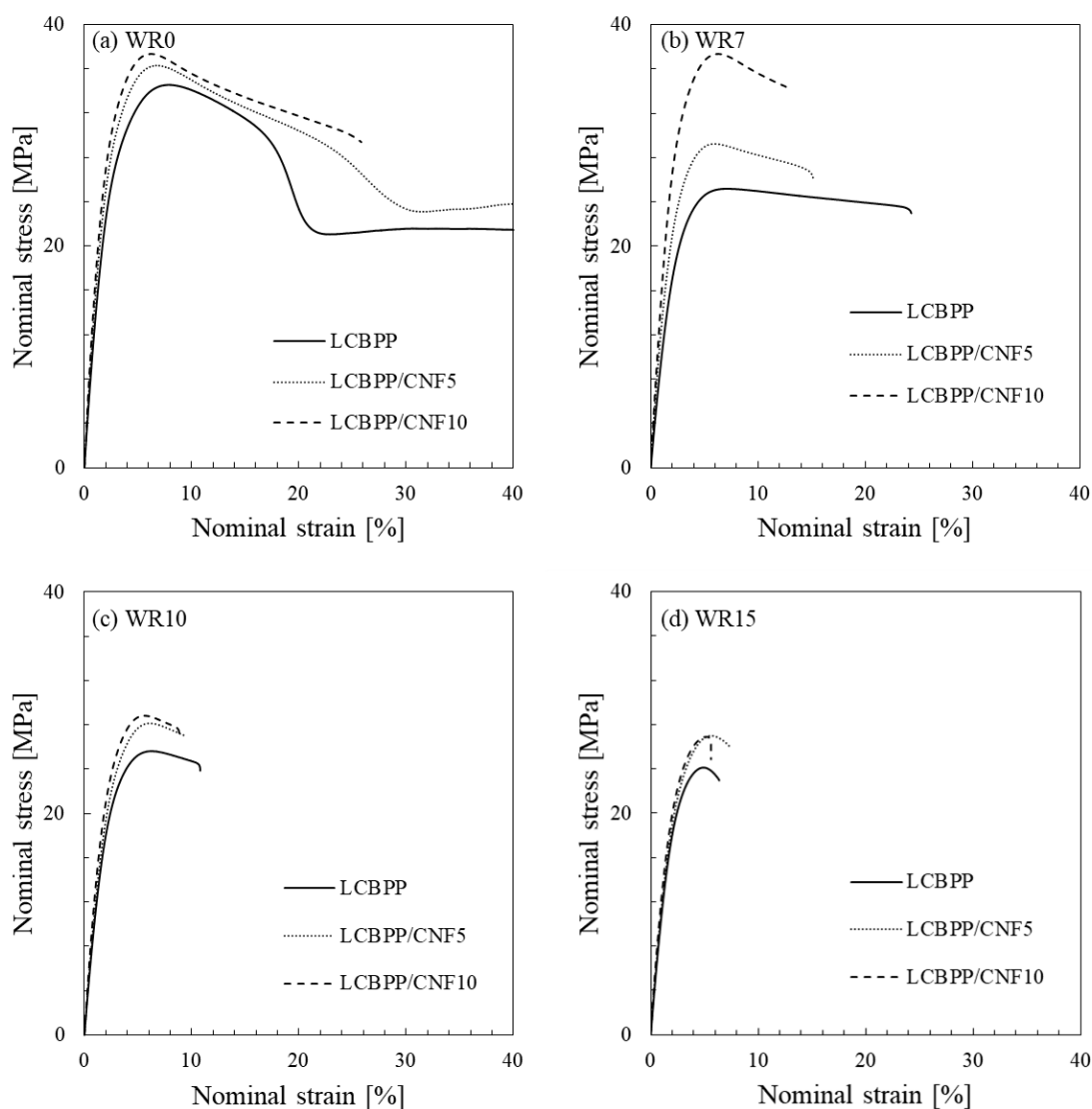


Figure 5.19 Tensile stress-strain curves of LCBPP and LCBPP/CNF composites under different CNF contents; (a) WR0, (b) WR7, (c) WR10 and (d) WR15.

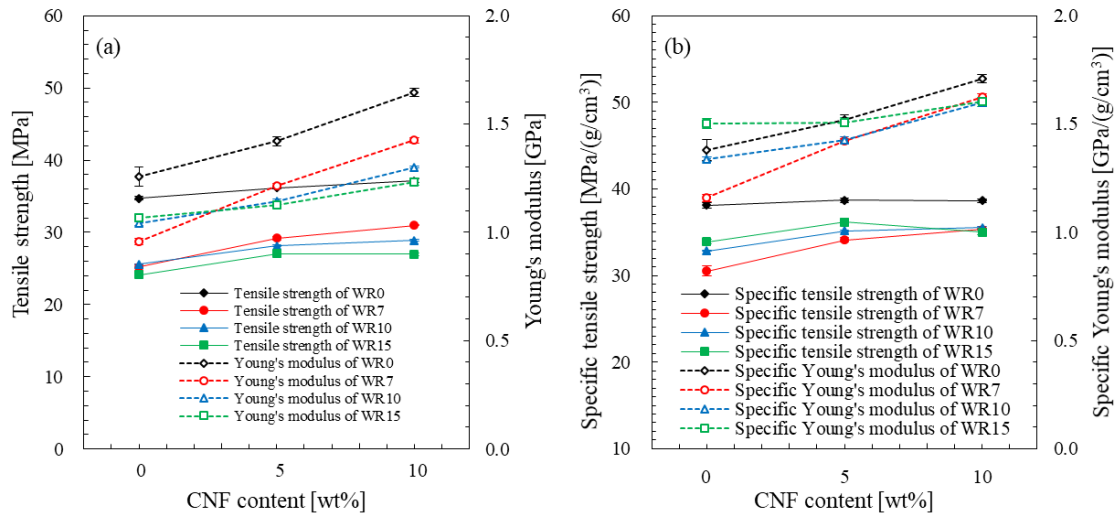


Figure 5.20 (a) Tensile strengths and Young's moduli, and (b) specific tensile strengths and Young's moduli of LCBPP and LCBPP/CNF composites as a function of CNF contents.

Figure 5.21 に、CNF 添加量が曲げ応力-ひずみ線図に及ぼす影響を示す。WR0 の場合、CNF 添加量の増加に伴い、傾きと曲げ強さが増加することが分かる。一方、WR7、WR10 および WR15 の場合には、LCBPP/CNF5 の傾きと曲げ強さが最も大きい。Figure 5.22(a)に CNF 添加量が曲げ強さおよび弾性率に及ぼす影響を示す。CNF の添加により、LCBPP と比較して LCBPP/CNF の曲げ強さおよび弾性率は上昇した。特に、CNF 添加量 5% のときに曲げ強さが最も高くなり、LCBPP と比較した LCBPP/CNF5 の曲げ強さの上昇率は、WR7、WR10 および WR15 で 31%、24% および 13% となった。曲げ弾性率も同様の傾向であり、LCBPP/CNF5-WR7 のとき、LCBPP-WR7 と比較して 57% 上昇し、2.2 GPa を得た。Figure 5.22(b)に CNF 添加量が曲げ比強度および比弾性率に及ぼす影響を示す。LCBPP の曲げ比強度および弾性率も同様に、CNF の添加により上昇し、LCBPP/CNF5-WR7 の場合が最も高く、2.6 GPa/(g/cm³) となった。以上より、CNF の添加は LCBPP 発泡体の曲げ特性を上昇させることが分かった。

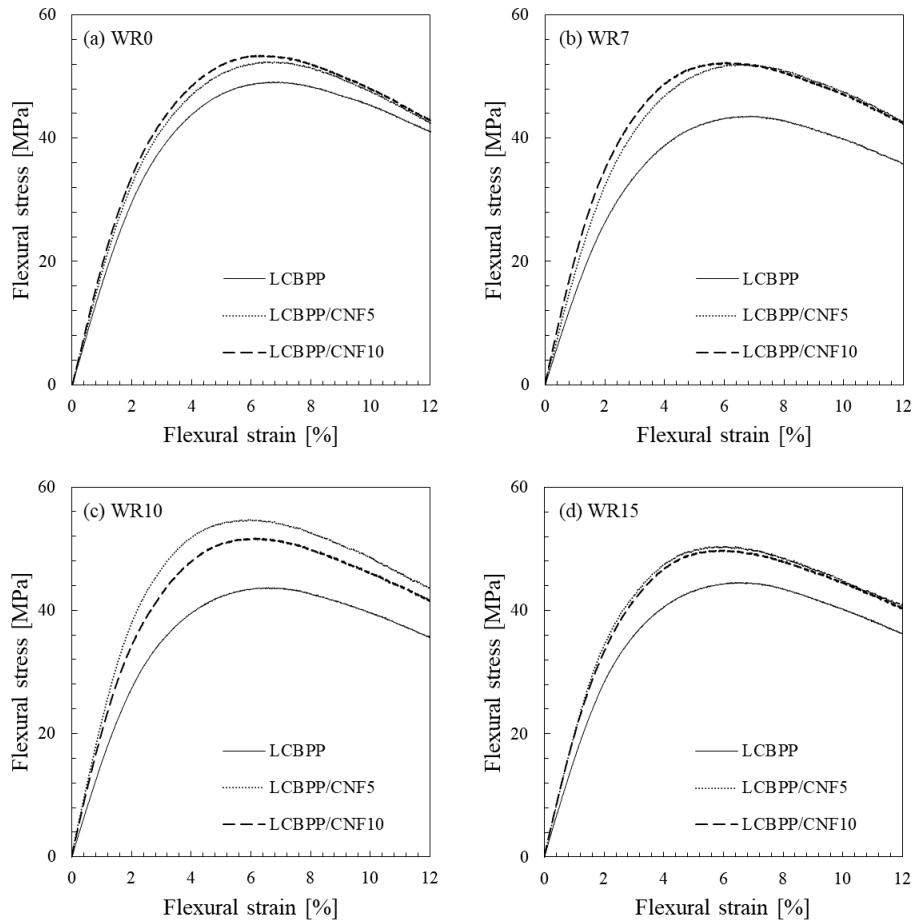


Figure 5.21 Flexural stress-strain curves of LCBPP and LCBPP/CNF composites under different CNF contents; (a) WR0, (b) WR7, (c) WR10 and (d) WR15.

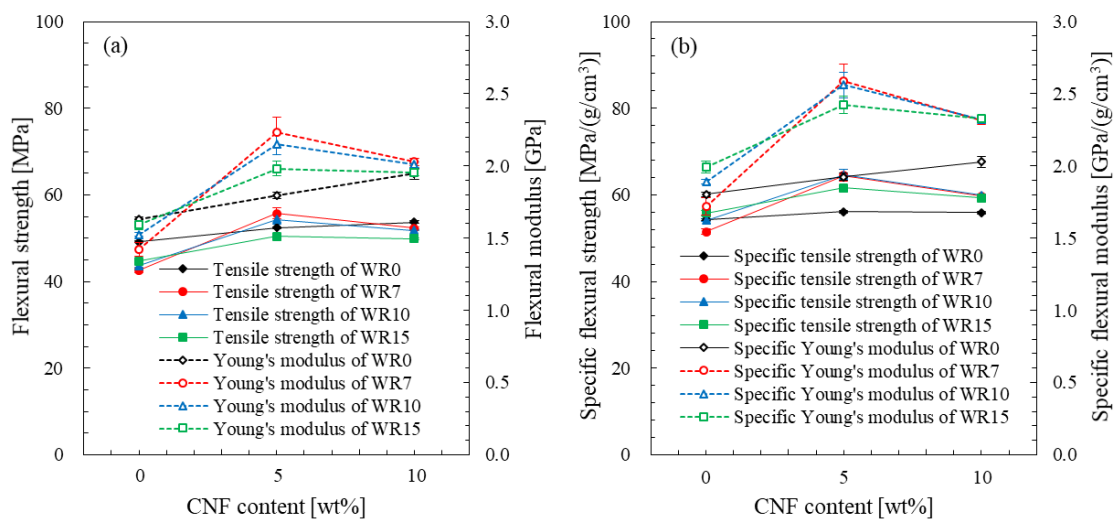


Figure 5.22 (a) Flexural strengths and moduli and (b) specific flexural strengths and moduli of LCBPP and LCBPP/CNF composites as a function of CNF contents.

Figure 5.23(a)に CNF 添加量がシャルピー衝撃強度に及ぼす影響を示す。CNF 添加量の増加に伴い、シャルピー衝撃強さは上昇する傾向だった。特に、WR7 の場合、LCBPP と比較した LCBPP/CNF10 のシャルピー衝撃強度の上昇率は 39% となり、LCBPP/CNF10 未発泡体と同等の 3.6 kJ/m^2 となった。さらに、同条件の比強度は $4.1 \text{ (kJ/m}^2\text{)/(g/cm}^3\text{)}$ となり、LCBPP/CNF10 未発泡体のシャルピー比強度より高くなった (Figure 5.23(b))。Figure 5.18 の破断面観察より、CNF の添加により試験片中央に球状気泡が多く形成され、応力集中が緩和され、シャルピー衝撃特性が向上したと考えられる。

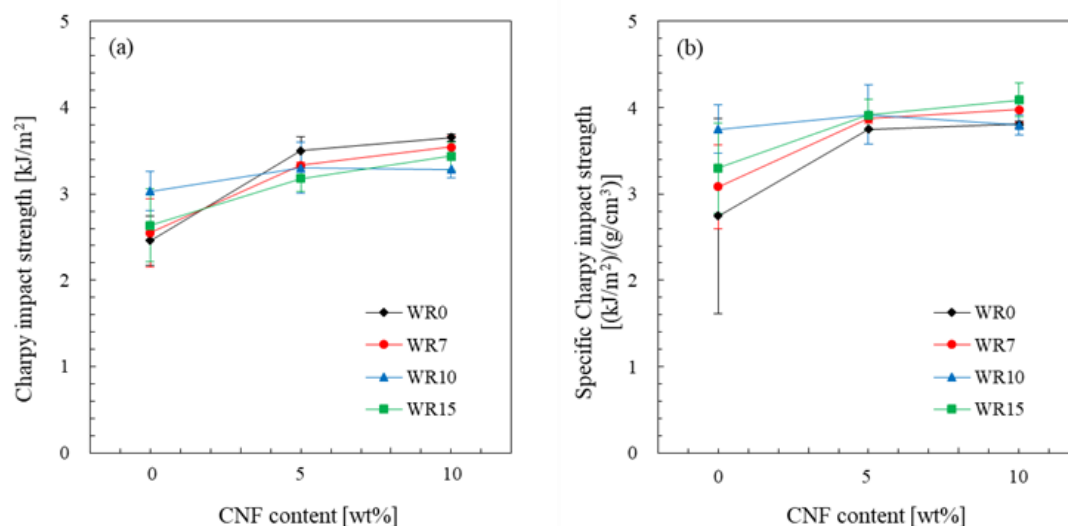


Figure 5.23 (a) Charpy impact strengths and (b) Specific Charpy impact strengths of LCBPP and LCBPP/CNF composites as a function of CNF contents.

以上より、CNF 添加による補強効果および気泡構造の改善により、LCBPP 発泡体の引張、曲げおよび衝撃特性を改善できることが分かった。特に、曲げ特性への補強効果が高く、LCBPP/CNF 発泡体は、その未発泡体よりも強度を向上できることが分かった。

5.4 熱特性の変化

Figure 5.24(a)に WR が LCBPP および LCBPP/CNF の熱伝導率に及ぼす影響を示す。WR0 の熱伝導率は全ての材料で 0.20 W/mK であった。WR が増加すると、

熱伝導率は低下し、WR15 のときに最小値となり、全ての材料で約 0.15 W/mK であった。WR の増加により試験片内部の空孔が増加することで熱伝導率が減少し、断熱性が向上したと考えられる。Figure 5.24(b)には、CNF 添加量が熱伝導率に及ぼす影響を示す。CNF 添加量が増加しても、熱伝導率に及ぼす影響は少ない様であった。LCBPP と比較して、LCBPP/CNF では気泡径の減少や気泡数の増加が起こったが (Figure 5.1)、熱伝導率に及ぼす影響はほとんどなかった。以上より、断熱性向上には、CNF 添加の影響は少なく、軽量化による空孔増加の効果が大きいことが分かった。

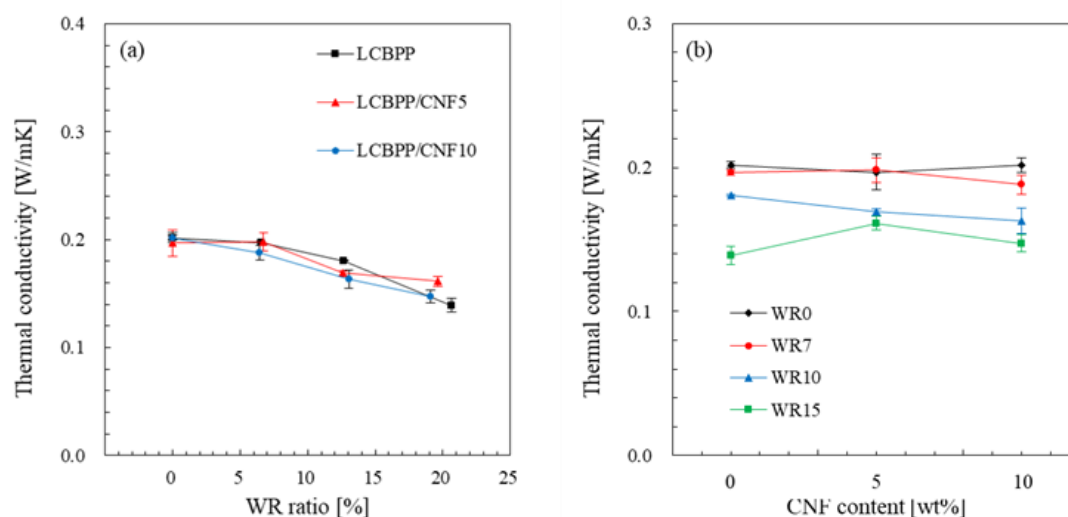


Figure 5.24 Thermal conductivities of LCBPP and LCBPP/CNF composites as a function of (a) WR and (b) CNF contents.

5.5 結言

本章では、高溶解張力を示す LCBPP を母材、気泡核剤に CNF を用いて、ショットショット式 MIM で LCBPP/CNF 発泡体を作製し、WR および CNF 添加量が内部構造および力学特性に及ぼす影響を調査した。さらに、熱伝導率の測定により、LCBPP/CNF 発泡体の断熱性も評価した。

WR の増加は LCBPP の気泡構造には大きな影響を及ぼさないが、LCBPP/CNF では WR の増加に伴い、気泡密度が増加した。WR が低い場合、溶解樹脂の圧力が高く、気泡核生成が起こりにくい。一方、WR の増加は充填樹脂量の減少を意

味し、熔融樹脂圧力が低下するため気泡核生成が起りやすいことから、気泡密度が増加したと考えられる。また、CNFの添加は気泡構造を改善し、LCBPP/CNFにおいても気泡核剤として機能することが分かった。一方、CNF添加量が気泡構造に及ぼす影響はWRによって異なっており、LCBPP/CNFの気泡構造はCNF添加量よりWRの影響を強く受けることが分かった。

LCBPP/CNFの引張特性は、WRの増加により低下した。引張特性は断面積の影響を受けるため、軽量化による断面積の減少および気泡の非均一化により、引張特性が低下したと考えられる。しかしながら、曲げ特性は発泡による軽量化で向上した。曲げ特性は試験片表面の影響を受けるが、MIMで得られる成形品の表面は未発泡であるため、強度への影響が少なくなるためである。シャルピー衝撃強度はWRの増加により低下する傾向があったが、比強度は未発泡体と同等であった。また、CNF添加による補強効果および気泡構造の改善により、LCBPP発泡体の力学特性を改善できることが分かった。特に、曲げ特性への補強効果が高く、LCBPP/CNF発泡体は、その未発泡体よりも強度を向上できることが分かった。

最後に、CNF添加による熱伝導率の影響はほとんどないが、WRの増加により熱伝導率は減少し、断熱性が向上した。

以上より、LCBPP/CNF複合材料の軽量化率およびCNF添加量を最適化することで、軽量、高強度かつ環境負荷の少ない材料として期待できるといえる。

参考文献

- [1] 加茂徹, 炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のリサイクルの現状と課題, 廃棄物資源循環学会誌, 2018, **29**, 133-141
- [2] 糸川幸輝, 大窪 和也, 藤井透, 廃棄プリプレグから熱分解抽出した再生炭素繊維とPPとの界面接着強度特性—再生抽出条件の違いによるマイクロドロップ界面強度の変化—, 日本接着学会誌, 2017, **53**, 210-216
- [3] J. Li, Z. Chen, X. Wang, T. Liu, Y. Zhou, S. Luo, Cell morphology and mechanical properties of microcellular Mucell[®] injection molded polyetherimide and polyetherimide/fillers composite foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**, 4171-4181

- [4] L. Wang, M. Ando, M. Kubota, S. Ishihara, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, A. Sato, H. Yano, Effects of hydrophobic-modified cellulose nanofibers (CNFs) on cell morphology and mechanical properties of high void fraction polypropylene nanocomposite foams, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2017, **98**, 166-173
- [5] L. Wang, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, H. Yano, Evolution of cellular morphologies and crystalline structures in high-expansion isotactic polypropylene/cellulose nanofiber nanocomposite foams, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 15405-15416
- [6] L. Wang, K. Okada, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, H. Yano, Effect of cellulose nanofiber (CNF) surface treatment on cellular structures and mechanical properties of polypropylene/CNF nanocomposite foams via core-back foam injection molding, *Polymers*, 2019, **11**, 249-266
- [7] S. Y. Cho, H. H. Park, Y. S. Yun, H. Jin, Influence of cellulose nanofibers on the morphology and physical properties of poly(lactic acid) foaming by supercritical carbon dioxide, *Macromol. Res.*, 2013, **21**, 529-533
- [8] J. Douhá, L. Sryanegara, H. Yano, The role of cellulose nanofibres in supercritical foaming of polylactic acid and their effect on the foam morphology *Soft Matter*, 2013, **8**, 8704-8713
- [9] W. Ding, D. Jahani, E. Chang, A. Alemdar, C. B. Park, M. Sain, Development of PLA/cellulosic fiber composite foams using injection molding: Crystallization and foaming behaviors, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2016, **83**, 130-139
- [10] B. N. Jung, H. W. Jung, D. Kang, G. H. Kim, M. Lee, S. W. Hwang, J. K. Shim, The fabrication of affinity improved nanocomposites with plasma treated polypropylene (PP) and alkaline cellulose nanofiber (CNF) suspension, *Polym. Test.*, 2020, **85**, 106352-106362
- [11] S. Iwamoto, S. Yamamoto, S. Lee, T. Endo, Solid-state shear pulverization as effective treatment for dispersing lignocellulose nanofibers in polypropylene composites *Cellulose*, 2014, **21**, 1573-1580

- [12] J. Trifol, M. V. Drongelen, F. Clegg, D. Plackett, P. Szabo, A. E. Daugaard, Impact of thermal processing or solvent casting upon crystallization of PLA nanocellulose and/or nanoclay composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **136**, 47486-47499
- [13] A. N. Frone, S. Berlioz, J. Chailan, D. M. Panaitescu, Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **91**, 377-384
- [14] T. Semba, A. Ito, K. Kitagawa, T. Nakatani, H. Yano, A. Sato, Thermoplastic composites of polyamide-12 reinforced by cellulose nanofibers with cationic surface modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 40920-40928
- [15] 北川和男, 仙波健, 伊藤彰浩, 上坂貴宏, セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂との複合化及び微細発泡, 日本ゴム協会誌, 2013, **86**, 35-40
- [16] A. Sinclair, L. Jiang, D. Bajwa, S. Bajwa, S. Tangpong, X. Wang, Cellulose nanofibers produced from various agricultural residues and their reinforcement effects in polymer nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 46304-46312
- [17] S. Inukai, N. Kurokawa, A. Hotta, Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) composites with electrospun cellulose nanofibers surface modified by 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **137**, 48599-48608
- [18] D. Wang, H. Peng, B. Yu, K. Zhou, H. Pan, L. Zhang, M. Li, M. Liu, A. Tian, S. Fu, Biomimetic structural cellulose nanofiber aerogels with exceptional mechanical, flame-retardant and thermal-insulating properties, *Chem. Eng. J.*, 2020, **389**, 124449-124457
- [19] C. Saiz-Arroyo, J. A. Saja, J. I. Velasco, M. A. Rodríguez-Pérez, Moulded polypropylene foams produced using chemical or physical blowing agents: structure-properties relationship, *J Mater Sci.*, 2012, **45**, 5680-5692
- [20] C. Kuo, L. Liu, W. Liang, H. Liu, C. Chen, Preparation of polypropylene (PP) composite foams with high impact strengths by supercritical carbon dioxide and their feasible evaluation for electronic packages, *Compos. Part B Eng.*, 2015, **79**, 1-5
- [21] J. Stange, H. Münstedt, Effect of long-chain branching on the foaming of polypropylene with azodicarbonamide, *J. Cel. Plast.*, 2006, **42**, 445-467
- [22] P. Spitael, C. W. Macosko, Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming, *Polym. Eng. Sci.*, 2004, **44**, 2090-2100

- [23] Z. Xu,, Z. Zhang, Y. Guan, D. Wei, A. Zheng, Investigation of extensional rheological behaviors of polypropylene for foaming, *J. Cell. Plast.*, 2013, **49**, 317-334
- [24] 飛鳥一雄, 新規高溶融張力ポリプロピレン「WAYMAX」の開発と特性, プラスチックス・エージ, 2015, **61**, 65-69
- [25] L. Wang, Y. Hikima, S. Ishihara, M. Ohshima, Fabrication of lightweight microcellular foams in injection-molded polypropylene using the synergy of long-chain branches and crystal nucleating agents, *Polymer*, 2017, **128**, 119-127
- [26] 石原彰太, 高分子素材中でネットワーク構造を形成する添加剤を用いた高分子微細発泡体の作製, 京都大学, 博士論文 (2018)

第6章 総論

本研究は、ショートショット式 MIM を用いて繊維強化 PP 複合材料発泡体を作製し、その内部構造と強度の関係を調査した。強化繊維は導電性を付与できるマイクロン繊維の CF、および環境負荷低減材料として期待されているナノ繊維の CNF を用いた。また、内部構造観察には X 線 CT を用い、定量的に評価する手法を検討した。繊維強化 PP 複合材料の射出条件、繊維添加量、WR が内部構造、力学特性に及ぼす影響を議論した。

第1章では、MIM の動向やその成形体の特徴、PP および繊維強化 PP 複合材料の発泡成形について述べ、本研究に至る背景、目的を明らかにした。

第2章では、本研究で用いた材料およびその発泡体の特性を評価するために用いた試験方法について述べた。

第3章では、PP/CF発泡体のダンベル形試験片を用いて、射出条件およびCF添加量が内部構造と引張特性に及ぼす影響を検討した。また、X線CT画像による MD および TD における気泡構造の解析を試みた。PP/CF発泡体のダンベル形試験片は、通常の射出成形体と同様に三層構造を形成し、未発泡のスキン層、流動方向に伸展した気泡が存在する中間層、球状気泡構造のコア層を形成していた。その三層構造の形成は、熔融圧力と冷却の影響を受けていた。また、N₂注入量の増加、射出速度の低下およびCF添加量の増加により、平均気泡径が減少し、気泡密度が増加し、気泡構造が改善した。特に、CF添加量の増加は微細気泡を形成しやすいことが分かった。また、以上の内部構造の評価はX線CT画像を利用して、定量的に評価できた。引張特性は射出条件の影響はほとんど受けないが、CF添加量の増加により向上した。特に、CF添加量を増加した場合、未発泡体よりも発泡体の強度増加率が高くなり、それはCFの高い力学特性だけでなく、気泡構造の改善による補強効果であると分かった。

第4章では、ダンベル形と同時に成形した短冊形のPP/CF発泡体に対し、射出条件およびCF添加量が内部構造、曲げ特性および衝撃特性に及ぼす影響を調査した。短冊形試験片においては、N₂添加量の増加、射出速度の低下、CF添加量の低下により、最も微細な気泡構造を得ることができた。また、ノッチのある試

験片では流動速度および流動方向の影響により、中間層が明確に確認できた。短冊形試験片の内部構造形成メカニズムはダンベル形試験片と異なり、PP/CF発泡体における気泡の形成、形状、分布、大きさなどは成形条件や成形品の形状などにも強く依存することが分かった。また、PP/CF発泡体の曲げ特性はスキン層の構造に影響を受けるが、MIMで作製したPP/CF発泡体のスキン層は未発泡であることから、曲げ特性は未発泡体と同等であった。シャルピー衝撃強さも同様の理由で、強度への影響は少なかった。一方、CF添加量の増加は曲げおよびシャルピー衝撃特性を著しく向上した。これはCF添加量の増加によって、気泡の粗大化および形状の不規則化により、局部的に応力集中が生じやすいことに起因していると考えられる。

第5章では、高熔融張力とひずみ硬化性を示すLCBPPを母材、気泡核剤にCNFを用いて、WRおよびCNF添加量が内部構造、力学特性および熱特性に及ぼす影響を調査した。内部構造は、WRの増加に伴い、LCBPP/CNFの気泡密度が増加した。WRの増加は充填樹脂量の減少を意味するため、熔融樹脂圧が低下するため気泡核生成が起りやすいことに起因していた。また、CNFの添加は気泡構造を改善し、LCBPP/CNFにおいても気泡核剤として機能することが分かった。一方、CNF添加量が気泡構造に及ぼす影響はWRによって異なり、LCBPP/CNFの気泡構造はCNF添加量よりWRの影響を強く受けることが分かった。また、LCBPP/CNFの引張特性は、WRの増加により低下するが、曲げ特性は発泡による軽量化で増加した。シャルピー衝撃強度はWRの増加により低下する傾向があったが、比強度は未発泡体と同等であった。また、CNFの補強効果および気泡構造の改善により、LCBPP発泡体の力学特性を改善できることが分かった。特に、曲げ特性への補強効果が高く、LCBPP/CNF発泡体は、その未発泡体よりも強度を向上できることが分かった。さらに、CNF添加による熱伝導率の影響はほとんどないが、WRの増加により熱伝導率は減少し、断熱性が向上した。

近年のCO₂排出量削減やプラスチック使用量削減のニーズに応えるために、発泡体の利用が増加すると予想される。その中で、導電性の付与やリサイクル性の向上といった高付加価値化への要求も高まると考えられる。本研究で得られた知見は、繊維強化PP複合材料発泡体が自動車だけでなく、家電、建築、医療など様々な分野への利用拡大に貢献できるものと期待される。

研究業績一覽

I. 審査付投稿論文

- ***(1) Rie Nobe**, Jianhui Qiu, Makoto Kudo, Guohong Zhang. Lightweight investigation of long chain branching polypropylene/cellulose nanofiber composite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, **138**(15), e 50193. (IF: 2.520)
- ***(2) Rie Nobe**, Jianhui Qiu, Makoto Kudo, Guohong Zhang. Morphology and mechanical investigation of microcellular injection molded carbon fiber reinforced polypropylene composite foams. *Polymer Engineering and Science*, 2020, **60**(7), 1507-1519. (IF: 1.917)
- ***(3) Rie Nobe**, Jianhui Qiu, Makoto Kudo, Kazushi Ito, Masaki Kaneko. Effects of SCF content, Injection Speed, and CF Content on the Morphology and tensile properties of microcellular injection-molded CF/PP composites. *Polymer Engineering and Science*, 2019, **59**(7), 1371-1380. (IF: 1.917)

注：博士論文テーマ関連：3編（(1)～(3)）

*提出要件となる原著論文（3編）：(1)～(3)

II. 国際会議論文・発表

- (1) **Rie Nobe**, Makoto Kudo, Kazushi Ito, Masaki Kaneko, Eiichi Sakai, Jianhui Qiu. Mechanical and morphological characterization of cellulose nanofiber/polypropylene composite foams. The 13th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJJCC-13), Lanzhou, October 20th-25th, 2018.
- (2) **Rie Nobe**, Makoto Kudo, Kazushi Ito, Masaki Kaneko, Eiichi Sakai, Jianhui Qiu. Morphology and mechanical properties of carbon fiber reinforced polypropylene foams. The 13th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJJCC-13), Lanzhou, October 20th-25th, 2018.
- (3) **Rie Nobe**, Makoto Kudo, Kazushi Ito, Jianhui Qiu. Mechanical properties and morphology of polypropylene/cellulose nanofiber composite foams. The 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Kyoto, April 3rd-6th,

2018.

- (4) **Rie Nobe**, Makoto Kudo, Kazushi Ito, Masaki Kaneko, Eiichi Sakai, Jianhui Qiu. Relationship between mechanical properties and morphology of carbon fibre reinforced polypropylene prepared by microcellular injection molding. The 12th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJCC-12), Kochi, September 14th-18th, 2016.
- (5) **Rie Nobe**, Makoto Kudo, Jianhui Qiu. Morphological and rheological properties of PP/CNF composite foams. The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1), Akita, August 20th-25th, 2019.

注：博士論文テーマ関連：4編（(1)～(4)），その他：1編（(5)）

III. 国内学会

- (1) **野辺理恵**, 邱建輝, 工藤素, 張国宏. 炭素繊維強化PP発泡体の内部構造と力学特性に及ぼす繊維量の影響. 成形加工シンポジウム'20, オンライン, 2020年12月1～2日.
- (2) **野辺理恵**, 邱建輝, 工藤素, 伊藤一志, 境英一, 金子壮大. Effect of cellulose nanofiber on cellular structure of PP composites prepared by foam injection molding. 平成30年度化学系学協会東北大会, 秋田, 2018年9月15～16日.
- (3) **野辺理恵**, 工藤素, 金子壮大, 伊藤一志, 境英一, 邱建輝. 発泡成形した炭素繊維強化ポリプロピレンの力学特性に及ぼす射出条件の影響. 成形加工シンポジウム'16, 仙台, 2016年10月26～27日.
- (4) **野辺理恵**, 工藤素, 邱建輝. 長鎖分岐PPがPP/CNF発泡体の物性に及ぼす影響. 成形加工シンポジウム'19, 高松, 2019年11月12～13日.
- (5) 秋元英郎, 谷口颯規, 飛鳥一雄, 後藤昌人, 田中久博, **野辺理恵**, 瀧健太郎. 可視化装置による長鎖分岐PPの発泡性評価. プラスチック成形加工学会第30回年次大会, 東京, 2019年6月12～13日.
- (6) **野辺理恵**, 工藤素, 伊藤一志, 邱建輝. 低温混練によるCNF/PP複合材料の発泡構造と物性. 成形加工シンポジウム'18, 浜松, 2018年11月26～27日.
- (7) **野辺理恵**, 今嶋普一, 後藤昌人, 工藤素, 邱建輝, 秋元英郎. 微細射出発泡成形における型内圧と気泡構造の検証. プラスチック成形加工学会第28回年次大会, 東京, 2017年6月14～15日.

注：博士論文研究関連：3件（(1)～(3)），その他：4件（(4)～(7)）

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの皆様にご指導とご協力を賜りました。ここに感謝の意を表します。

研究を進める上で、終始、適切なご指導を頂きました邱建輝教授に心より感謝申し上げます。邱先生の下で博士前期課程を経て研究職に就き、また社会人として博士後期課程で研究できたことを誇りに思います。

本論文の審査に際し、有益なご助言、ご指導を頂きました尾藤輝夫教授、金澤伸浩准教授、信州大学繊維学部 倪慶清教授、信州大学工学部 中山昇准教授、に心より御礼申し上げます。異なる視点から研究にアプローチする重要性をお教え頂きました。

共同研究者としてご協力頂きました伊藤一志准教授、張国宏特任助教に深く感謝いたします。研究だけでなく、英語での論文執筆、投稿の過程で多大なるご協力を頂きました。研究室の発表会や学会等において、有意義なアドバイスを頂きました境英一助教に御礼申し上げます。

複合材料研究室の竹内由紀子様、遠藤唯様には提出書類や重要な連絡等で研究のサポートをして頂き、感謝いたします。また、複合材料研究室の皆様には研究室での生活をサポート頂きありがとうございました。

博士論文研究について、ご助言と励ましを頂きました小林淳一学長、鎌田悟理事、齋藤直樹教授、佐藤俊之准教授、小宮山崇夫助教に御礼申し上げます。

共同研究者そして上司として多大なサポートを頂きました工藤素博士に心から深く御礼申し上げます。秋田県産業技術センターの皆様には、博士後期課程を業務の一環としてご支援、ご協力頂きありがとうございました。

本研究は、ここに記しきれない多くの先生方、友人のご支援、ご協力を得て成れましたことを銘記し、深く感謝申し上げます。

最後に、自分の志す道を進むことに対し、温かく見守り、辛抱強く支援してくれた両親と家族に深い感謝の意を表し、謝辞と致します。

2021年3月

野辺 理恵