

平成 28 年度環境省委託業務

平成28年度

セルロースナノファイバー性能評価事業委託業務

(社会実装に向けた CNF 軽量材料の開発及び評価・検証)

報告書

平成 29 年 3 月

国立大学法人 京都大学

平成 28 年度セルロースナノファイバー性能評価事業委託業務
(社会実装に向けた CNF 軽量材料の開発及び評価・検証)

報告書

要約

1. 業務の目的

セルロースナノファイバー(以下「CNF」という。)は、木材等の植物を原料とし、軽量でありながら高い強度や弾性を持つ素材として、様々な基盤素材への活用が期待されている。本業務では、将来的な地球温暖化対策につながり、エネルギー起源 CO₂ 削減が期待できる自動車軽量化に重点を置き、自動車を構成する部品から、CNF の特徴を活かした用途(部品や部材)を提案し、CNF 活用製品の性能評価や活用時の CO₂ 削減効果の評価・検証することを目的とする。CNF を複合化した樹脂材料について材料～自動車までの一連の流れを俯瞰した評価を実施する。

2. 業務の概略と実施体制

別途環境省が実施する「平成28年度セルロースナノファイバー性能評価事業委託業務(自動車分野における CNF 軽量部品の導入実証および性能評価・検証)」(以下、重点課題②と略す)と連携のもと、自動車部材の軽量化により7%の CO₂ 削減を可能にする部品評価に向けて、CNF 材料の材料定数、成形加工性、構造要素モデル、部材性能の検討・評価、並びに各グループに対する材料提供を行う。

本業務の実施にあたっては、国立大学法人京都大学が事業代表機関となり、地方独立行政法人京都市産業技術研究所、株式会社昭和丸筒、昭和プロダクツ株式会社、利昌工業株式会社、株式会社イノアックコーポレーション、キョーラク株式会社、三和化工株式会社、ダイキョーニシカワ株式会社、日立マクセル株式会社、株式会社セイロジャパン、国立大学法人名古屋工業大学、公立大学法人秋田県立大学、金沢工業大学、株式会社デンソー、トヨタ紡織株式会社、トヨタテクノクラフト株式会社の16機関を共同実施者とする業務実施体制を構築した。

3. 業務内容

3.1 CNF 材料の成形と材料定数評価及び CNF 材料の提供(共通材料基盤評価)

CNF の調達及びポリアミド 6(PA6)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)など各種マトリックス樹脂とのコンパウンド(混練)によるペレット化を行い、共同実施機関に材料を提供した。同時に CNF 材料について、①強度特性、熱特性等に関わる基本的特性の評価、②射出成形、金型設計に関わる流動特性等の評価、③成形部品・部材の耐候性試験等の材料定数測定を行い、結果を共同実施機関に提供した。さらに、CNF 材料を用いた平板及びパイプの作製条件の検討を行い、材料物性の評価を実施した。

3.2 CNF 軽量材料の成形加工性評価(共通成形・加工性評価)

CNF 軽量材料の発泡成形加工性評価方法の確立を目的として、精密温調発泡金型の設計・試作と、小型発泡射出成形品の解析を行った結果、小型スケールでも材料調製条件や成形温度が自動車部品用発泡体としての特性に与える影響を評価することができることが判明した。

発泡射出成形法における PA6-CNF の成形加工性の評価を実施した。平板形状の金型の設計・試作を実施し、検証項目の設定を行った。

PP-CNF を用い基礎物性を収集した。基礎物性データ収集用発泡ダンベル金型の設計・試作を実施した。

CNF 材料のブロー成形性について、小型ブロー成形機を用いて評価した結果、PP-CNF 系がブロー成形可能であることが分かった。

バッチ発泡法における CNF 材料の成形加工性の評価を実施した。ポリエチレン樹脂に CNF を添加し、10～30 倍程度発泡させた結果、13 倍発泡では熱的安定性の向上が見られた。評価用に精密温調発泡金型と熱圧成形金型を試作した。

加工性シミュレーションについて、粘度特性測定、粘度パラメーターのフィッティング等を行い基礎的評価を実施した。実験用金型を試作し、評価基盤の整備を行った。

CNF 材料について加飾性評価を実施した。メッキプロセスの最適化を図り、メッキ性能と信頼性の評価を実施した。自動車部品に適合可能な基本性能は有しているものと推定された。発泡及びめっきによる評価のためコアバック発泡用試験金型を作製した。

3.3 CNF 構造要素モデルの試作と性能評価

CNF 材料の接着・接合評価を実施した。CNF 材料での要素モデルの一つとしてハニカムボードを作製することとし、車への実装を想定し規格を設定した。CNF パイプ用接着剤の選定・収集・評価を実施した。CNF を主成分とする平板及びマイクロフィブリル化セルロースシートを用いたパイプを作製し、曲げ強度等を評価した。CNF パイプの破壊挙動の観察から層間剥離が見られ、シート層間の接着性改善のための成形方法や接着剤選定の指針を得た。

3.4 部材性能の評価

空調部品用途に向けた CNF 材料の評価を実施した。PE-CNF 材料評価からは強度物性の異方性 (MD/TD)を確認した。金型を試作し、成形トライを実施した。ドア部材用途に向けた CNF 材料の評価を実施した。PA6 に CNF を添加することにより曲げ強度が向上した。ドアトリム用金型設計のため、CNF 材料の基礎物性評価及び CNF の分散状態の観察を行った。大型部材試作検討及び RTM (Resin Transfer Molding) 成形の評価を実施し CNF 材料の RTM 工法への適合性や大型成形性について評価した。CNF 部材の長期信頼性評価のため試験片評価方式を検討した。CNF を添加したナイロン6を用い、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系接着剤を用いて評価を実施した。

3.5 プロジェクト推進に関する情報管理、CNF材料・部材の総合評価、及び普及・啓発

自動車分野における CNF 材料の導入に関する総合評価・検証を行い、初期段階における時系列計画の原案の策定を行った。本業務の実施にあたり、事業推進委員会やグループ調整会議等を設置し、業務の進捗チェック、事業者間の調整を行った。又、新聞・雑誌発表 (5 回)、講演 (8 回)を通じた CNF の普及・啓発活動等を行った。

業務実施期間

平成 28 年 10 月 26 日～平成 29 年 3 月 31 日

Work Entrusted for Evaluating the Performance of Cellulose Nanofibers
(Development and Evaluation/Verification of Lightweight CNF Materials for Mainstream Implementation)
Report
Summary

1. Objective

Cellulose nanofiber (CNF), which is a light, very strong, and elastic material made from wood and other plant materials, is expected to be utilized to reinforce various base materials. This work focuses on reducing vehicle weight, which is expected to help combat global warming in the future and reduce CO₂ emissions. The objective is to propose applications (parts and components) that take full advantage of the characteristics of CNF, evaluate the performance of CNF-based products and the amount of CO₂ reduction when CNF is used. The work will also provide a detailed evaluation of the CNF-reinforced resins by providing a comprehensive overview of the manufacturing process from CNF raw material to CNF-reinforced vehicles parts.

2. Outline and Implementation Structure

In conjunction with the "Work Entrusted for Evaluating the Performance Evaluation of Cellulose Nanofiber in 2016 (Demonstration and Performance Evaluation/Verification of lightweight CNF parts in the Automotive Industry)" (hereinafter, "Priority Issue (2)") conducted separately by the Ministry of the Environment, this project is to examine and evaluate material constants, moldability, structural element models, and performance for CNF-based materials, as well as to provide CNF-reinforced materials to each group, with the overall goal of achieving CO₂ reductions of 7% by reducing the weight of automotive components.

The following sixteen institutions are jointly contributing to the implementation of this project, with Kyoto University acting as the representative institution: Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Culture; Showa Marutsutsu Co., Ltd.; Risho Kogyo Co., Ltd.; Inoac Corporation; Kyoraku Co., Ltd.; Sanwa Kako Co., Ltd.; Daikyo Nishikawa Corporation; Hitachi Maxwell, Ltd.; Saeilo Japan, Inc.; Nagoya Institute of Technology; Akita Prefectural University; Kanazawa Institute of Technology; Denso Corporation; Toyota Boshoku Corporation; and Toyota Technocraft Co., Ltd.

3. Content

3.1 Molding of CNF material, evaluation of material constants, and providing CNF materials (evaluation of common materials)

The participating institutions were provided with materials; CNF was procured and pelletized in melt-kneaded compounds using polyamide 6 (PA6), polypropylene (PP), polyethylene (PE), and other matrix resins. Concurrently, the participating institutions were also provided with the following results: 1) base characteristic evaluations for strength, thermal properties, etc.; 2) evaluations of flow characteristics and other tests for injection molding and mold design; 3) measurements of material constants, such as weather resistance, for molded parts and components. In addition, we examined the production conditions for flat plates and pipes using CNF-based materials and evaluated the physical properties of the materials.

3.2 Evaluation of moldability for CNF-based lightweight materials (evaluation of common moldability and processability)

To establish a method for evaluating foam molding processability for CNF-based lightweight materials, the study team identified a method for evaluating the effects of the material preparation conditions and molding temperature on the properties of foam for automotive components, even at small scales. This was done by designing and prototyping a precision temperature-controlled foaming mold and analyzing a small foam-injection molded product.

The moldability of PA6-CNF was evaluated for use with the foam-injection molding method. The study team designed and prototyped a flat plate-shaped metal mold and established verification items.

The team started collecting data on the basic physical properties of PP-CNF and also designed and prototyped a foam dumbbell mold for making these measurements.

The moldability of CNF-based materials with blow molding was evaluated using a small blow molder, demonstrating that blow molding of PP-CNF is possible.

The moldability of CNF-based materials was evaluated for batch foaming. CNF was added to a PE resin and foamed to approximately 10–30 times its raw size. At 13 times the raw size the thermal stability improved noticeably. The team prototyped a precision temperature-controlled foam mold and a hot press molding die for the evaluations.

For the molding simulations, the team performed baseline evaluations, including measuring viscosities and fitting viscosity parameters. A mold die was prototyped for the experiments and the baselines for comparison with further evaluations were developed.

The decorative properties of CNF-based materials were also evaluated. The team optimized the plating process and evaluated the plating performance and reliability. The material should possess the basic performance required for utilization in automotive components. The team prepared a test mold die for core back foaming to evaluate foaming and plating.

3.3 Prototyping and evaluating performance for a CNF-based structural element model

The CNF-based materials were evaluated for adhesion and bonding. A honeycomb board was created as an element model for CNF-based materials, and a standard was established with expectations of applications to vehicles. Adhesives for CNF-based pipes were selected, collected, and evaluated. A pipe was created using a flat plate with CNF as its main component and a microfibrillated cellulose sheet, and then evaluated in terms of its flexural strength and other properties. Upon investigating the fracture behavior of the CNF-based pipe, delamination was observed. Based on this result, the team developed a molding method to improve the adhesion between the sheet layers, as well as guidelines for selecting the adhesive.

3.4 Evaluating component performance

The team also evaluated CNF-based materials for use in air conditioner parts. For example, based on the evaluations of PE-CNF, we confirmed the anisotropy (machine direction/transverse direction) of its strength

properties. We prototyped a die and performed a trial mold.

CNF-based materials were also evaluated for use in door parts. For example, adding PA6 to CNF increased its flexural strength. The basic physical properties of this material were evaluated and CNF dispersion was observed in order to design a die for a door trim.

Trial manufacturing for large-sized members was examined and resin transfer molding (RTM) was carried out to evaluate the compatibility of CNF-based materials with RTM and large-sized molding. To evaluate the long-term reliability of CNF-based members, the team developed a method for examining test pieces. Materials were evaluated using PA6-CNF, and using epoxy-, acrylic-, and urethane-based adhesives.

3.5 Data management for project promotion, overall evaluation of CNF-based materials/components, and proliferation/public education

The study team performed an overall evaluation and verification for introducing CNF-based materials to the automotive sector, and drafted a tentative timeline for the initial phase. A project promotion committee and group coordination meeting were established to check the progress of the work and coordinate between the group members. In addition, CNF was proliferated and awareness was raised through five different newspaper and magazine articles and eight lectures.

Work implementation period:

October 26, 2016 – March 31, 2017

目次

第1章 業務概要	1
1.1 業務の目的	1
1.2 業務の内容	1
1.3 業務の概略図	1
1.4 業務の実施体制	2
第2章 CNF材料の成形と材料定数評価及びCNF材料の提供（共通材料基盤評価）	5
2.1 CNF材料の材料定数評価及び材料提供（京都大学、（地独）京都市産業技術研究所）	5
2.2 CNFシートの作製及び評価（利昌工業株式会社）	10
2.3 CNFパイプの作製及び評価（株式会社昭和丸筒、昭和プロダクツ株式会社）	13
第3章 CNF軽量材料の成形加工性評価（共通材料基盤評価）	15
3.1 CNF材料の成形加工性の評価（京都大学、（地独）京都市産業技術研究所）	15
3.2 発泡射出成形法におけるCNF材料（ポリアミド系）の成形加工性の評価（ダイキョーニシカラ株式会社）	18
3.3 発泡射出成形法におけるCNF材料（ポリプロピレン樹脂系）の成形加工性の評価（株式会社イノアックコーポレーション）	20
3.4 ブロー成形におけるCNF材料の成形加工性の評価（キョーラク株式会社）	26
3.5 バッチ発泡法におけるCNF材料の成形加工性の評価（三和化工株式会社）	31
3.6 加工性シミュレーション（株式会社セイロジャパン）	34
3.7 加飾性評価（日立マクセル株式会社）	38
第4章 CNF構造要素モデルの試作と性能評価	45
4.1 CNF材料の接着・接合評価（名古屋工業大学）	45
4.2 CNF材料の構成と構造の最適化（秋田県立大学）	48
4.3 CNFパイプとシートの複合化の検討（利昌工業株式会社、株式会社昭和丸筒、昭和プロダクツ株式会社）	49
第5章 部材性能の評価	51
5.1 空調部品用途に向けたCNF材料の評価（株式会社デンソー）	51
5.2 ドア部材用途に向けたCNF材料の評価（トヨタ紡織株式会社）	55
5.3 大型部材試作検討及びRTM（Resin Transfer Molding）成形の評価（トヨタテクノクラフト（株）、金沢工業大学）	59
5.4 CNF材料を用いた部材の性能評価（金沢工業大学、名古屋工業大学）	63
第6章 プロジェクト推進に関する情報管理とCNF材料・部材の総合評価	68
6.1 情報管理および事業代表者間・共同実施者間の調整	68
6.2 CNFの早期社会実装に向けた時系列での開発実証及び市場投入計画の策定	68
6.3 グループ業務調整会合の実施	68
6.4 事業推進委員会の設置並びに運営	70
6.5 普及・啓発	71

6.6 協議・打ち合わせ	72
第7章 本年度業務の課題と今後の方針	73
第8章 本業務で用いる略語の解説	75

第1章 業務概要

1.1 業務の目的

セルロースナノファイバー(以下「CNF」という。)は、木材等の植物を原料とし、高い比表面積を有している。軽量でありながら高い強度や弾性を持つ素材として、様々な基盤素材への活用が期待され、精力的な開発が進められている。特に、高強度材料(自動車部品、家電製品筐体)や高機能材料(住宅建材、内装材)への活用は、エネルギー消費を削減することから、地球温暖化対策への多大なる貢献が期待されている。しかしながら CNF は、製品への適用初期段階にあるため、今後 CNF の適用範囲が拡大していく段階には様々な課題が発生することが想定される。

本業務では、将来的な地球温暖化対策につながり、エネルギー起源 CO2 削減が期待できる自動車軽量化に重点を置き、自動車を構成する2~3万の部品の中から、CNF の特性を活かした用途(部材や部品)を提案し、CNF 活用製品の性能評価や活用時の CO2 削減効果を評価・検証することを目的とする。CNF を複合化した樹脂材料について材料~自動車までの一連の流れを俯瞰した評価を実施する。

1.2 業務の内容

本業務では、自動車分野へのCNF軽量部品の導入実証に資する CNF 軽量材料の材料定数、成形性、接着性、接合特性等を明確化する。さらに、それらに基づき部材を加工し、実機における規格適合性(耐久性、信頼性)、コスト等を評価する。自動車部材の軽量化により7%の CO2 削減を可能にする部品評価にむけて、部材設計の基本となる材料定数、加工性等の情報ならびに部材試作用 CNF 原料を提供する。以上に加えて、本業務による CO2 削減効果の評価・検証を行う。

1.3 業務の概略図

重点課題②と連携のもと、CNF 材料の材料定数、成形加工性、構造要素モデル、部材性能の検討・評価、並びに各グループに対する材料提供を行う。事業全体の統括と重点課題②との業務連携を着実にするため、情報管理と総合評価を行う。

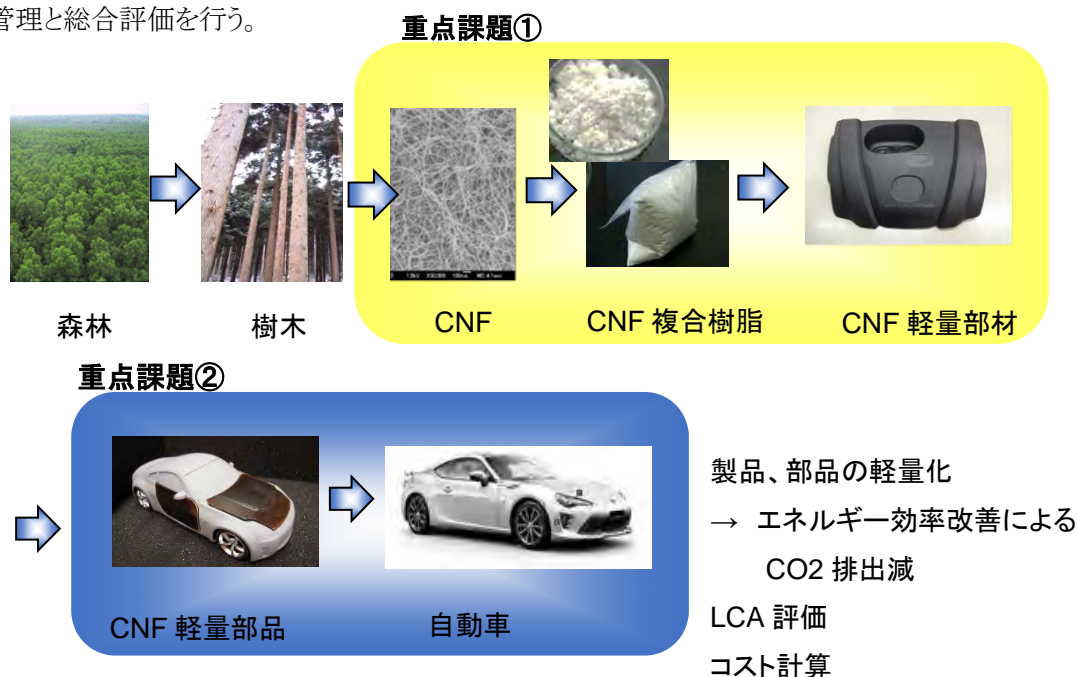
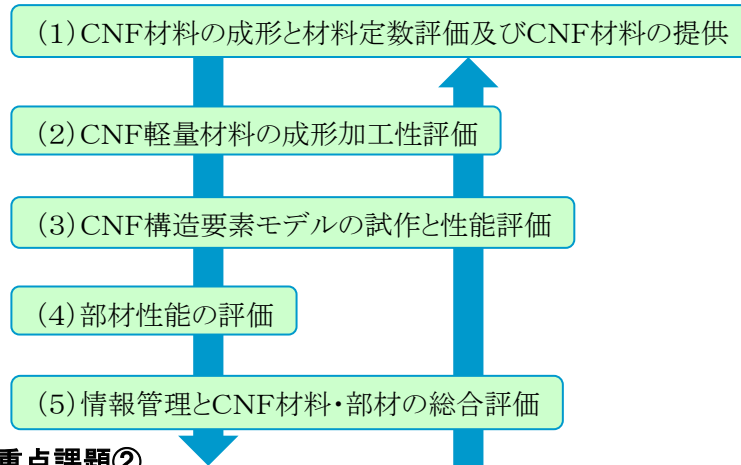


図 1-1 業務の概略図

重点課題①



重点課題②

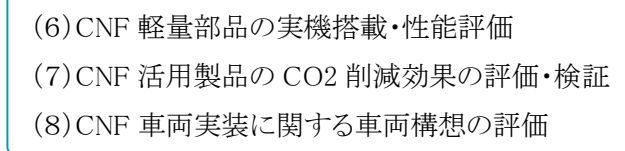


図 1-2 業務内容と連携

1.4 業務の実施体制

本業務の実施にあたっては、図 1-3 に示した通り、国立大学法人京都大学が事業代表機関となり、地方独立行政法人京都市産業技術研究所、株式会社昭和丸筒、昭和プロダクツ株式会社、利昌工業株式会社、株式会社イノアックコーポレーション、キョーラク株式会社、三和化工株式会社、ダイキョーニシカワ株式会社、日立マクセル株式会社、株式会社セイロジャパン、国立大学法人名古屋工業大学、公立大学法人秋田県立大学、金沢工業大学、株式会社デンソー、トヨタ紡織株式会社、トヨタテクノクラフト株式会社の16機関を共同実施者とする業務実施体制を構築した。

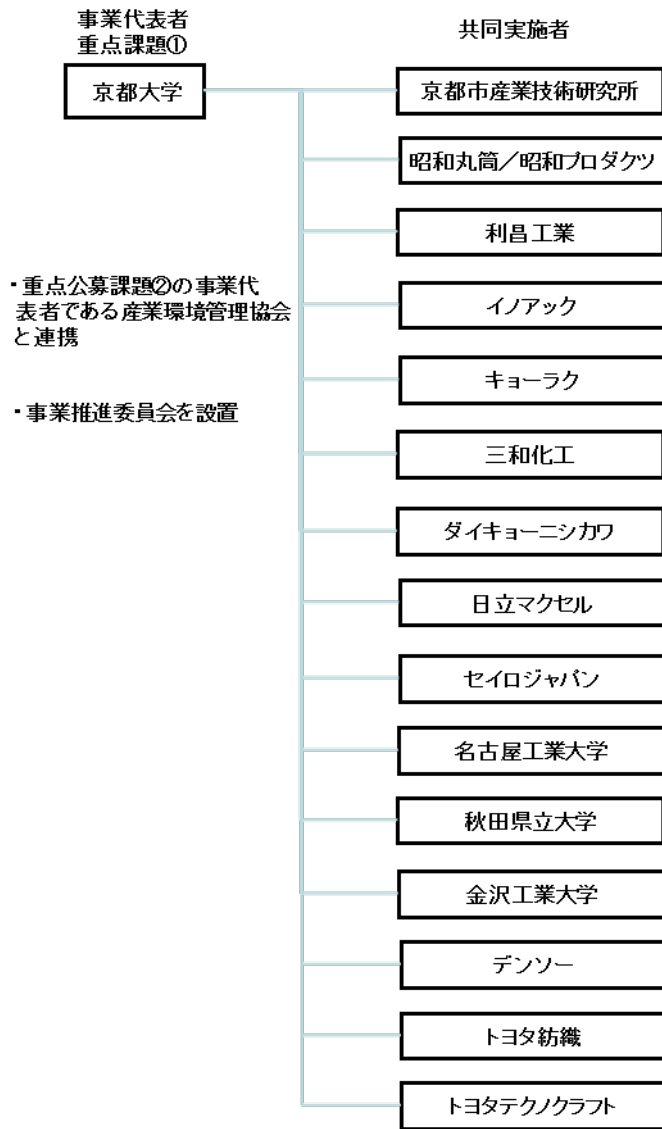


図 1-3 実施体制

運営にあたり、事業推進委員会、事業代表者会合、グループ調整会議等を設置し、業務の進捗チェック、事業者間の調整を行った。事業推進委員会の委員は、下記委員名簿に示すとおり学識経験者、トヨタ自動車等の自動車メーカーから構成した。

事業推進委員会 委員名簿

職位	氏名	所属、役職
委員長	臼杵 有光	京都大学 生存圏研究所 特任教授
副委員長	矢野 浩之	京都大学 生存圏研究所 教授
委員	影山 裕史	金沢工業大学 大学院工学研究科 高信頼ものづくり専攻 教授
	大嶋 正裕	京都大学 大学院工学研究科 教授

仙波 健	地方独立行政法人京都市産業技術研究所	主席研究員
小尾 直紀	京都大学 生存圏研究所	
	ナノセルロース産学官連携マネージャー	
栗山 晃	名古屋工業 大学大学院工学研究科おもひ領域	特任教授
間瀬 清芝	トヨタ自動車 有機材料技術部	部長
服部 順昭	東京農工大学	名誉教授
鈴木 幸弘	トヨタテクノクラフト スポーツ車両開発部	
	コンポジット開発室	室長
神崎 昌之	産業環境管理協会 LCA事業推進センター	所長

第2章 CNF材料の成形と材料定数評価及びCNF材料の提供(共通材料基盤評価)

2.1 CNF 材料の材料定数評価及び材料提供(京都大学、(地独)京都市産業技術研究所)

CNF(セルロースナノファイバー)の調達、および外注コンパウンドメーカーによりポリアミド 6(PA6)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)など各種マトリックス樹脂とのコンパウンド(混練)によるペレット化を行い、京都市産業技術研究所ともに各参画機関に材料を提供した。また、樹脂/CNF 複合材料の材料定数測定を行い、参画機関が樹脂材料/CNF を用いた成形プロセスの条件決定や金型設計等をより容易に行うための材料定数情報の提供を実施した。

(実施詳細)

1. CNF 材料の調達

今年度(平成 28 年度)の CNF 材料の調達について表 2.1-1 に示す。CNF の製造機関としては、京都大学および星光 PMC(株)の 2 機関で、それらを PA6、PP、PE、POM(ポリアセタール)等の樹脂とコンパウンドを行い、共同実施機関に提供するとともに材料定数を求めるための評価分析を実施した。コンパウンドメーカーとして、PP、PE に強みを有する(株)ロンビック、自動車用部品用樹脂のコンパウンドに実績がある(株)DJK、京都市産業技術研究所との研究連携により CNF を複合した樹脂のコンパウンドに実績がある(株)ヘキサケミカルなどを選定した。

表 2.1-1 CNF 材料の調達、およびコンパウンド

CNF製造機関	種類	樹脂	コンパウンド機関	数量
京都大学	耐熱タイプ	PA6(ポリアミド6)	(株)吉川国工業所	110 kg
星光PMC(株)	耐熱タイプ	PA6(ポリアミド6)	(株)ロンビック、(株)ヘキサケミカル	30 kg
京都大学	耐熱タイプ	PP(ポリプロピレン)	京都大学	10 kg
星光PMC(株)	ポリオレフィン用	PP(ポリプロピレン)	(株)ロンビック、(株)ヘキサケミカル	150 kg
星光PMC(株)	ポリオレフィン用	PE(ポリエチレン)	(株)DJK、(株)ヘキサケミカル	270 kg
星光PMC(株)	ポリオレフィン用	POM(ポリアセタール)	(株)DJK	30 kg
星光PMC(株)	耐熱タイプ	PC・ABS(ポリカーボネート+ABS)	(株)ロンビック	20 kg

(ABS: アクリロニトリル ブタジエン スチレン共重合体、数量はCNF10%含有ペレットでの量)

2. 樹脂/CNF 材料の提供

CNF 複合材料の社会実装を促進するため、表 2.1-2 に示す自動車部材関連企業(共同実施企業)、および大学に CNF 複合材料を提供し、各々の企業や大学で材料の応用性の評価を検討した。

表 2.1-2 樹脂/CNF 複合材料の提供

PA6(ポリアミド6)/CNF 複合材料の提供		
共同実施機関	目的	数量
キョーラク(株)	ブロー成形の評価	5 kg
ダイキョーニシカワ(株)	発泡射出成形性の評価	30 kg
日立マクセル(株)	自動車部品の加飾性評価	20 kg
セイロジャパン(株)	成形加工シミュレーションのための流動性評価	20 kg
(株)デンソー	自動車用空調部品を狙いにした成形性の評価	20 kg
トヨタ紡織(株)	ドア部材の成形性の評価	20 kg
PP(ポリプロピレン)/CNF 複合材料の提供		
キョーラク(株)	ブロー成型性の評価	50 kg
(株)イノアックコーポレーション	発泡射出成形性の評価	100kg
トヨタ紡織(株)	シート部材、ドアパネル成形性能評価	9kg
PE(ポリエチレン)/CNF 複合材料の提供		
デンソー	自動車用空調部品を狙いにした成形性の評価	106 kg
CNF/PLA複合紙の提供		
金沢工業大学	RTM成形用材料としての評価	5 kg

PLA:ポリ乳酸、RTM:Resin Transfer Molding,樹脂成形法の一つ

3. CNF複合材料の材料定数評価

CNF 複合材料、および現時点で市販されている CNF 材料について、成形材の強度、成形流動性、耐久性等に関わる材料定数を計測し、共同実施機関と情報共有することによって、CNF 複合材料の成形プロセスの条件決定や最適金型設計技術の向上に寄与し、CNF 複合材料の早期社会実装に貢献する。

(1)材料定数の評価を実施した材料

表 2.1-3 に材料定数を計測した CNF 材料を示す。CNF を含まない樹脂シート材料も同条件で計測し、比較することによって CNF 材料に関して高い精度で評価を実施した。

表 2.1-3 材料定数を計測した樹脂/CNF 複合材料

樹脂	CNF種類	CNF含有率 (%)	コンパウンド	樹脂	CNF種類	CNF含有率 (%)	コンパウンド
PA6		0 (ニート)		PP		0 (ニート)	
PA6	京都大学(耐熱タイプ)	5,10	吉川国	PP	京都大学(耐熱タイプ)	10	京都大学
PA6	京都大学(耐熱タイプ)	10	京都大学	PP	星光PMC(ホリオレフィン用)	5,10,20	ロンベック
PA6	星光PMC(耐熱タイプ)	5,10	ロンベック	PP *	星光PMC(オレフィン用)	10	ハキサケミカル
PA6	星光PMC(耐熱タイプ)	10	ハキサケミカル	PP *	星光PMC(オレフィン用)	10	ハキサケミカル**
				PP	CNF+木粉 ***	25	トラス
PE		0 (ニート)		POM		0 (ニート)	
PE	星光PMC(オレフィン用)	5,10	DJK	POM	星光PMC(オレフィン用)	5,10	DJK
PE	星光PMC(オレフィン用)	10	ハキサケミカル**	PC・ABS		0 (ニート)	ロンベック
PE	CNF+木粉 ***	25	トラス	PC・ABS	星光PMC(耐熱タイプ)	10	ロンベック

* (株)イノアックコーポレーション指定のPP、**3度練り、***トラス株式会社の製造品

(2)評価試験項目

評価試験項目として、①成形材の強度特性、熱特性等に関わる基本的特性の評価、②射出成形、金型設計に関わる流動特性等の評価、③成形材の耐候性試験の三分野に分類した。分野ごとの詳細試験項目(19項目)を次に示す。

- ① 成形材の強度特性、熱特性等に関わる基本的特性の評価
1. 密度、2. 引張試験(強度、伸び、弾性率:温度-30℃、23℃、80℃)、3. 曲げ試験(強度、歪、弾性率:温度 23℃)、4. 衝撃試験(シャルピー、アイゾット:温度、-30℃、23℃、80℃)、5. 高速引張試験(V=0.1、1.0、10m/s:温度-30℃、23℃、80℃)、5. 荷重たわみ温度、6:ピカット軟化温度、7. ロックウェル硬度、8.線膨張係数(常温～融点)、9.吸水率、10.水分含有率
- ② 射出成形、金型設計に関わる流動特性等の評価
- 11.MFR(Melt Flow Rate:樹脂の流動性指標)、12.PVT(冷却時の挙動変化特性)、13.溶融張力(溶融樹脂の引き取り時の張力:成形加工性の指標)、14.溶融粘度(溶融樹脂の流動特性)、15.動的粘弾性、16.クリープ試験(23℃、80℃)、17.成形収縮率(金型設計時の指標)
- ③ 成形材の耐候性試験
- 18.サンシャインウエザーメーター促進試験(降雨、日光照射)、19.キセノン照射試験(18.19.とも、促進試験後の曲げ試験、衝撃試験、色差測定、ロックウェル硬度測定により評価)

すべての試験項目は、ISO、または JIS の規定に従い測定を実施した。上記の19項目のうち、一部 5.高速引張試験、4.衝撃試験(アイゾット)、19.キセノン照射試験について、試験時の参考図を図 2.1-1に示す。

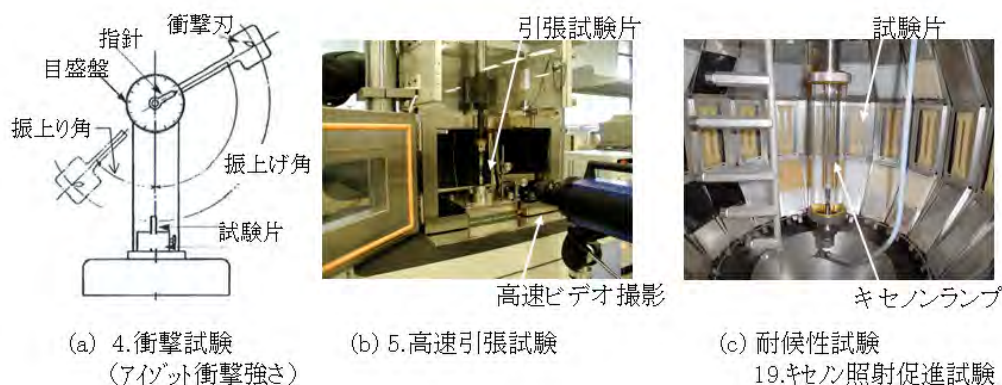


図 2.1-1 試験時の参考図 (一部)

(3) CNF 複合材料の材数評価結果(抜粋)

①成形部材の強度特性、熱特性等に関わる基本的特性の評価結果(

表 2.1-4 強度物性の評価結果 (抜粋)

CNF 複合材料		曲げ強さ	曲げ	衝撃強さ	衝撃強さ	荷重たわみ	ピカット軟化	線膨張
		(Mpa)	弾性率 (GPa)	(シャルピー) 23℃ (KJ/m2)	(アイゾット) 23℃ (KJ/m2)	温度 0.45MPa (℃)	温度 (℃)	係数 × 10 ⁻⁶ (1/℃)
PA6(ニート)		103	2.53	8.2	3.8	158	196	130
PA6/CNF10%	H26年度提供品	145	4.29	1.8	3.5	196	204	46
PA6/CNF10%	京都プロセス改良品	165	5.13	1.5	3.1	204	204	28
PP(ニート)		52	1.95	1.1	1.5	108	103	131
PP/CNF10%	H26年度提供品	57.3	2.3	1.3	1.6	127	115	131
PP/CNF10%	京都プロセス改良品	52.1	3.88	**	**	**	**	**
PE(ニート)		23.3	1.02	2.9	3.6	72	65	152
PE/CNF10%	H26年度提供品	31.2	1.53	*	*	95	70	

* H26年度中に評価完了予定、** H29年度評価予定

H28 年度の提供した材料について、強度面に関して十分でない項目がみられるが、表 2.1-4 に示すように京都プロセスを利用した改良が進んできており(太線枠内:京都プロセス改良品 PA6/CNF10%、PP/CNF10%の曲げ弾性率はニート樹脂の約2倍の値を達成している。)、平成 29 年度については、材料定数全般の底上げを図るとともに、特に衝撃強度等の改善が図られた材料の提供を進めていく。

② 射出成形、金型設計に関わる流動特性等の評価結果(抜粋)

表 2.1-5 流動特性等の評価結果

CNF 複合材料		MFR	溶融張力 (250℃)	溶融粘度 (250℃)	引張クリープ° 歪(80℃)	曲げクリープ° 歪(80℃)	成形 収縮率
		(g/10min)	(mPa)	(Pa·s)	(%)	(%)	(%)
PA6(ニート)		18	2.2	634		7.5	0.78
PA6/CNF10%	H28年度提供品	12	25	705	4.57	2.81	0.45
PA6/CNF10%	京都大学改良品	2.3	50	1160	3.09	1.99	**
PP(ニート)		41	3.7	327		2.5	1.01
PP/CNF10%		5.9	31.8	680	*	*	0.93
PP/CNF10%	京都大学改良品	**	**	**	**	**	**
PE(ニート)		13	4	632	*	*	1.25
PE/CNF10%	H28年度提供品	1.76	*	*	*	*	*

* H28年度中に評価完了予定、** H29年度評価予定

③ 成形材の耐候性試験

PA6(ニート)および PA6/CNF10%複合材料について、サンシャインウエザーメーター促進試験(降雨、日光照射)、キセノン照射試験後の強度試験の結果を表 2.1-6 に示す。

表 2.1-6 PA6 の耐候性試験の評価結果

	耐候性試験前		耐候試験後 サンシャイン700時間		耐候試験後 キセノン1000時間	
	曲げ強さ	曲げ 弾性率	曲げ強さ	曲げ 弾性率	曲げ強さ	曲げ 弾性率
	(MPa)	(GPa)	(MPa)	(GPa)	(MPa)	(GPa)
PA6(ニート)	103	2.53	56.3	1.27	84.7	2.24
耐候試験後の低下率%			45%	50%	18%	9%
PA6/CNF10%	160	5.13	107	3.78	125	4.91
耐候試験後の低下率%			33%	26%	22%	4%

表 2-1-6 に示すように、PA6(ニート)、PA6/CNF10%について、キセノン照射試験後の曲げ強さ、曲げ弾性率の低下率は同程度であるが、サンシャインウエザーメーター促進試験については、CNF10%複合材料は低下率がニート樹脂に比べて低く、CNF を複合することにより耐候性が改善される可能性が示唆された。

4. まとめ

強度特性、流動特性、耐候性について 19 項目の試験を行い、現時点での材料定数が明らかになった。この情報を各共同実施機関と共有する。各共同実施機関から、成形性の評価結果などについてフィードバックを受け、各々の応用面に応じた物性の改善を図り、改善した CNF 複合材料を提供していく。

「CNF材料の成形と材料定数評価及びCNF材料の提供(共通材料基盤評価)については、京都大学(前述)と京都市産業技術研究所との共同実施である。京都市産業技術研究所の成果報告について次に記載する。

(実施詳細)

1. CNF/ポリアミド材料の作製と評価

内容:外注コンパウンドメーカーである(株)ヘキサケミカルとの面談及び情報交換。京都プロセス品 CNF を使用し、(株)ヘキサケミカルが混練試作実施。その材料の物性測定結果を(株)ヘキサケミカルにフィードバックした。

表 2.1-7 材料定数測定-曲げ特性評価結果

日付	番号	曲げ弾性率(MPa)	曲げ強度(MPa)	
2016.11. 4	PA6-161018-1	3970	127	一度練り
	PA6-161018-2	4240	132	
2016.12.2	PA6-161125-1	3630	122	二度練り
	PA6-161125-2	3910	126	
2016.12.28	PA6-161215-1	3280	116	

材料定数測定-曲げ特性評価結果を表 2.1-7に示す。

混練回数が少ない PA6-161018-2 が最も良い特性となり、これまでのラボ品の曲げ弾性率 4600MPa, 曲げ弾性率 140MPa と大きく変わらない結果が得られた。

2. CNF/ポリプロピレン材料の作製, 提供

吉川国工業所社混練PPマトリックス材料の物性及び分散状態観察

内容:吉川国工業所社にて作製した CNF/PP 材料の曲げ試験及び偏光顕微鏡観察を行った。CNF は(株)星光 PMC 品を使用。結果: 材料定数測定-曲げ試験を 表 2.1-8 に示す。

(株)吉川国工業所作でコンパウンドした CNF/PP 材料は、京都プロセスラボ品と比較して、曲げ弾性率が高く、曲げ強度が試作材料の分散状態を図 2.1-2

表 2.1-8 材料定数測定-曲げ試験結果

サンプル名	弾性率 (MPa)	最大点応力 (MPa)
PP(株)吉川国工業所 (CNF-S015)	3880	52.1
京都プロセスラボ品	3240	71.8

に示す。

吉川国工業所社作製 CNF/PP 材料は、CNF の分散性が非常に良い。星光 PMC 処理パルプを利用した PP マトリックス材料については、外注コンパウンダーにより良好な材料が得られることが確認できた。

3. まとめ

PA6 および PP マトリックスについて、外注コンパウンダーへの変性パルプの提供を行い、作製された複合材料の材料定数のなかで最も基本となる曲げ特性評価を実施した。その結果両マトリックス材料ともスケールアップをしたにも関わらず良好な物性が得られた。今後京都市産技研においても変性パルプ作製工程を担うとともに、外注コンパウンダーと協力して CNF/樹脂材料の提供を進めていく予定である。

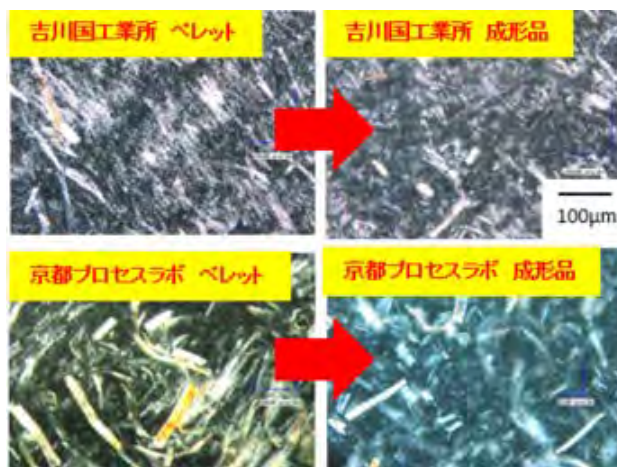


図 2.1-2 分散状態観察

2.2 CNF シートの作製及び評価(利昌工業株式会社)

本年度は、自動車プラットフォーム材料に適用を目的として、CNF を主成分とする高強度板状成形体の作製と成形体の曲げ強度等の力学特性を測定した。特に CNF のみからなる 100%-CNF 板状成形体の製造効率ならびに物性の向上を目標として、工場設備を用いた試作を進めた。なお、CNF 成形体の実用化と普及を創出するため、汎用性の高い市販品の CNF 原料を用いることとした。

100%-CNF 板状成形体は、別途作製した CNF 製のパイプをコア材とする表層材として用い、ハニカムサンドイッチパネルを試作した。

(実施詳細)

1. CNF 懸濁液(原料)の脱水方法の効率化

CNF 原料は、10%程度の水懸濁液として一般的に供給されるため、100%-CNF 成形体を得るためには、脱水工程の効率化が必須となる。100%-CNF 成形体は、2004 年に矢野ら(*J. Mater. Sci.*, **39**(2004) 1635)によってその構成と物性が明らかにされているが、実用性のある大型の成形品を得るためには、製造方法の改良が必要であった。

本検討評価では、まず先行例に倣い、CNF の脱水手法の効率化を検討した。任意の寸法による CNF 懸濁液の効率的な脱水方法は、既に基本技術があり、この手法を用いることで、100%-CNF 成形体を容易に得ることができる。

CNF 成形体(平板)の力学特性を測定するために、試験片を十分に取れる寸法(厚さ任意、300x300 mm)の 100%-CNF 平板となるように試作を進め、CNF 懸濁液の脱水方法の改良検討を実施した。

2. CNF 平板の成形手法の改良

前項同様、予備脱水した CNF 懸濁液(脱水ケーキ)を加熱加圧成形することによって CNF 平板を作製した。工場設備にて生産するためには成形条件の見直しと専用の治具等が必要となったため、最適な成形条件が得られるように改良検討を進めた。

加熱加圧成形のため、温度、圧力および加熱時間が成形条件の変動要因となるため、それぞれの条件の最適化を個々に実施した。それらの結果、一定の厚さまでの CNF 平板の強度が安定して得られる条件を見出したが、成形品厚さが大きくなれば物性の安定性が低下することが判明した。

100%-CNF 平板を第 4 章(CNF 構造要素モデルの試作と評価)で検証する CNF 製ハニカムサンドイッチパネルの表層材として用いようとした場合、1.0~2.0mm の厚さが好適なため、この厚さで安定した物性が得られる成形条件は確立できた。しかし、重点課題 2 で検証されるような自動車部材への CNF 成形品の適用を考慮した場合、より厚い成形品の成形条件の確立が今後の課題となっている。

3. 100%-CNF 平板の力学特性評価

前項の手法で成形方法を最適化して得た 2 mm厚の 100%-CNF 平板を用い、JIS-K6911(熱硬化性プラスチック一般試験方法)に準拠した曲げ試験ならびに引張試験を実施し、力学特性を評価した。なお、物性試験には A 社ならびに B 社をそれぞれ原料に用いた 100%-CNF 平板を供した。

※試験条件

引張試験

試験片形状 :JIS-K6911 ダンベル型試験片

つかみ具距離 :115 mm

試験速度 :5 mm/分

曲げ試験

試験片形状 :2.0x50x25 mm(厚さx長さ x 幅)

支点間距離 :32 mm

試験速度 :1.0 mm/分

表 3.2-1 力学試験結果

	単位	A 社 CNF 原料	B 社 CNF 原料
曲げ強度	MPa	160	185
曲げ弾性率	GPa	15	18
引張破断強度	MPa	90	測定中
引張弾性率	GPa	3.5	測定中

表 3.3-1 のように、CNF 原料の違いによって成形品の物性が異なってくるのが判明した。高強度のハニカムサンドイッチパネルを得るためには、表層材の物性は優れている方が良い。しかしながら、原料の違いによる成形品の外観が異なっているため、接着性等の物性値への影響が懸念される。この接着性は、ハニカムサンドイッチパネルに成形する際のコア材とを接着する際に、ハニカムサンドイッチパネルの強度に影響する要素となるため、詳細な確認が今後の検討課題となりえる。

従って、第 4 章(CNF 構造要素モデルの試作と評価)において、A 社、B 社の原料を用いた CNF 平板をそれぞれ提供し、各平板について接着試験を進めていくこととした。

4. 100%-CNF 平板の熱物性測定

100%-CNF 成形品の熱膨張挙動を熱機械測定から、また貯蔵弾性率、損失弾性率の温度依存性を動的粘弾性測定からそれぞれ求めた。

※試験条件

熱機械測定

試験片形状 :2x5x5 mm(厚さx長さx幅)

昇温速度 :10°C/分

動的粘弾性測定

試験片形状 :2x50x7 mm(厚さx長さx幅)

昇温速度 : 3°C/分
 モード : 両手もち曲げ
 測定周波数 : 10Hz

表 3.2-2 熱機械分析結果

	範囲	単位	A 社 CNF 原料	B 社 CNF 原料
熱膨張係数	30~180°C	ppm/K	0.5~1	0.5~1
熱膨張率		%	0.6	0.5

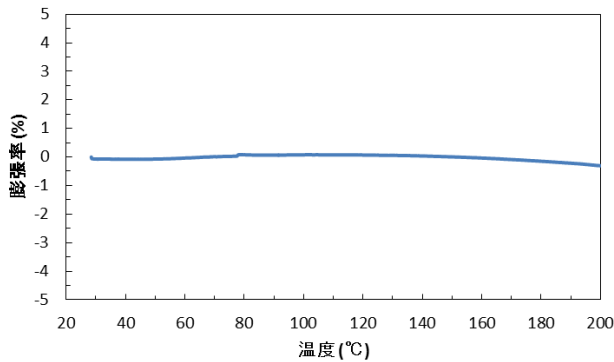


図 2.2-1 CNF 材 熱機械測定

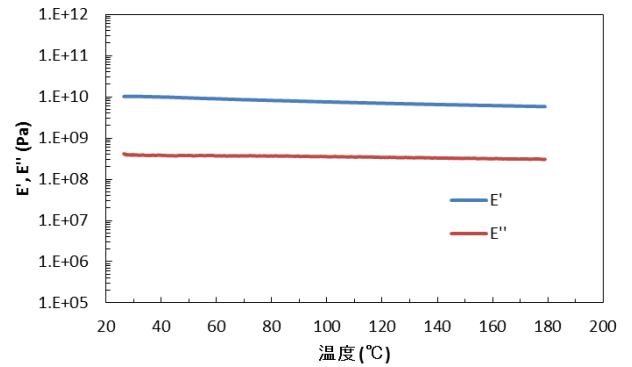


図 2.2-2 CNF 材 動的粘弾性

100%-CNF 成形体の弾性率および熱膨張係数は、常温から分解温度付近までほとんど変化しないことが分かった。この結果よりハニカムサンドイッチパネル等の複合成形体に 100%-CNF 成形体を用いた場合、温度変化による寸法変化を考慮しなくてもいいため、成形後の残留応力の低減と成形品の反り低減等に有利に働くと考えられる。

5. まとめ

本年度は、実用性を有する寸法の 100%-CNF 平板の作製と材料物性の評価を実施した。この 100%-CNF 平板は、CNF 製パイプをコアとしたハニカムサンドイッチパネルの表層材に用いるため、複合要素の一つである接着性の評価を参画機関にて実施する。

CNF 平板の材料定数は、自動車の構成部材としての適用検討と、ハニカムサンドイッチパネルの材料物性を明らかにするために有用であり、今後は要求に応じた厚さ、寸法の試作品の作製と提供を進めていく。

また、さらなる強度向上の要求があれば、CNF とフェノール樹脂等の複合成形体を次実用上有用な製品寸法にて作製するための改良を実施する。

2.3 CNF パイプの作製及び評価(株式会社昭和丸筒、昭和プロダクツ株式会社)

CNF パイプの原料として、マイクロフィブリル化セルロースシートの種類を選定するために物性評価し、最も強度の高いペーパーをパイプ用原料とした(～平成 28 年 11 月)。CNF パイプの最適な接着剤選定のため、マイクロフィブリル化セルロースシートの繊維状態及びパイプの断面を電子顕微鏡で観察し、パイプで確認された剥離層を改善するため、積層板での接着剤評価を実施した

(実施詳細)

1. CNF 製ペーパーの評価

CNF パイプの作製にあたり、CNF 製ペーパーとして、マイクロフィブリル化セルロースシートが最適であり、提供された 3 種類のペーパーの物性を測定した(表 2.3-1 参照)。その結果、マイクロフィブリル化セルロースシート①が最も強度が高く、①でパイプを作製することとした。このシートは一般の上質紙よりも 1.5～2.0 倍の強度がある。

表 2.3-1 マイクロフィブリル化セルロースシートの物性

	マイクロフィブリル化セル ロースシート ①		マイクロフィブリル化セル ロースシート ②		マイクロフィブリル化セル ロースシート ③		上質紙	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD
密度(g/cm ³)	0.95		0.78		0.53		-	
厚み(μm)	24		44		24		75	
引張弾性率(MPa)	9,227	6,036	6,339	3,762	7,095	2,905	5,081	3,804
引張強度(MPa)	105	93	90	41	68	35	63	48

注) MD(Machine Direction):抄紙時に紙が流れる方向(ロールとして巻き上げられる方向)

CD(Cross Direction):MD の直角方向

2. マイクロフィブリル化セルロースシートと CNF パイプの分析

CNF パイプに最適な接着剤を検討するため、マイクロフィブリル化セルロースシートの繊維の状態と、パイプにした時の接着層を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した(図 3.3-1)。

入手した 3 種類のマイクロフィブリル化セルロースシートは密度が高くなるにつれて繊維が見えにくく、表面の凹凸も少なくなり、密な構造になっている。密な構造になると、接着剤が内部に入りにくく、接着のアンカー効

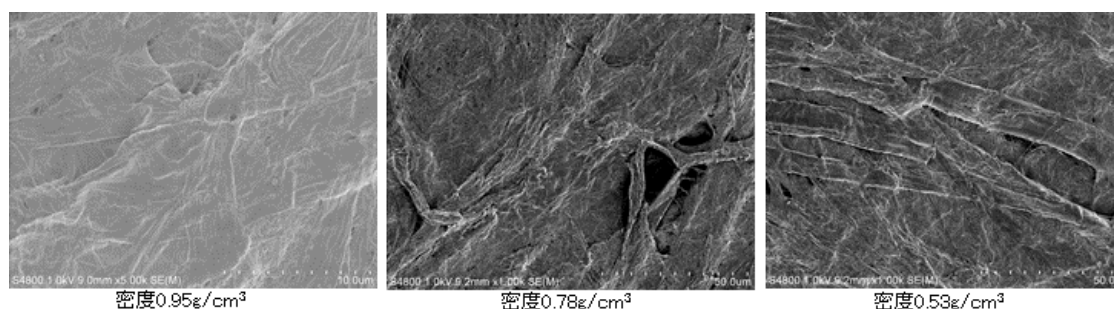


図 2.3-1 マイクロフィブリル化セルロースシートの SEM 画像

果が発揮されにくいと考えられる。

同様にパイプの断面を SEM 観察すると、見かけ上は接着しているように見えたが、剥離層が見られた (図 2.3-2 参照)。

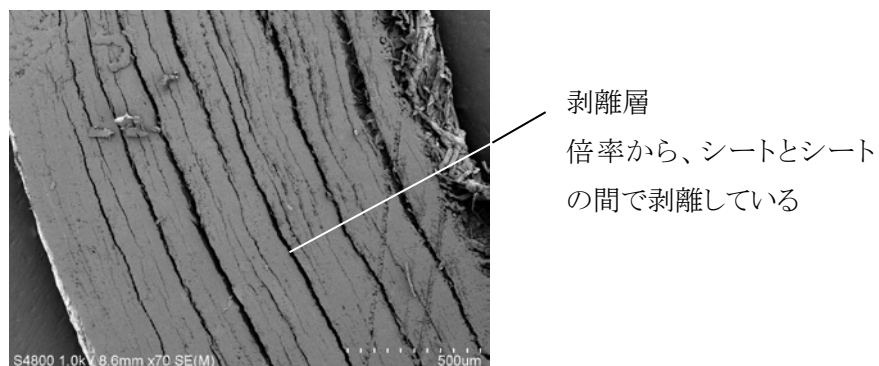


図 2.3-2 パイプ断面の SEM 画像

高密度なマイクロファイブリル化セルロースシートに最適な接着剤を選定することでパイプでの剥離層をなくすことが可能となり、さらなる強度の向上が期待される。

3. 積層板での接着剤選定評価

接着剤の評価として、パイプを作製しての評価では剥離層の影響で接着剤自身の効果が見えにくくなるため、積層板での評価を行うこととした。

第3章 CNF軽量材料の成形加工性評価(共通材料基盤評価)

3.1 CNF 材料の成形加工性の評価(京都大学、(地独)京都市産業技術研究所)

PA6(ポリアミド 6)をマトリックス材料とした CNF 複合材料の発泡成形性能を検証した。射出発泡成形については、新規低圧発泡成形法による試作した。材料の発泡成形性能を精度よく比較するために精密温調発泡金型を試作した。また、自動車部品用発泡体としての性能評価を行うため、京都プロセス(京都大学と京都市産業技術研究所が共同で開発した樹脂/CNF 複合成形品の製造プロセス)により成形した小型発泡射出成形品の解析を実施した。

(実施詳細)

1. 精密温調発泡金型の試作と成形試験

材料の発泡射出成形性能を精度よく評価するために精密温調発泡射出成形金型の設計・試作を行った。金型形状は 90mm×90mm の平板、初期厚み 1,2,3mm。厚みを初期厚みから+10mm 拡張可能でコアバック発泡成形が可能な仕様とした。製品面近傍に温調機構を配置することで、発泡性能に大きな影響を与える金型温度が高精度に制御可能である。本金型を用いて試作及び試作品の解析を行い、スケールアップ時における材料・条件の判断基準とする。2017 年3月に金型の最終チェックのための成形試作立ち合いを行い、その後、発泡体の成形試作を開始する。

2. 京都プロセスによる成形品の解析

自動車部品用発泡体の試作においては、気泡構造やそれに伴う外観の違いなど未発泡体とは異なる評価項目がある。実製品サイズの試作に先立って、材料調製条件の違いや成形加工温度などが発泡射出成形品の性能に及ぼす影響を検証した。試験片として京都プロセスを用いて、製法や成形前乾燥、成形温度の異なる PA6/変性 CNF の小型発泡射出成形品を試作した。成形品の形状は 70mm×50mm の平板部を有するしゃもじ型である。また、重量比は PA6/変性 CNF=95/5 である。

2016 年4月に成形を行った成形品(「2016/04 配合」と称す)を比較対象品とした。外観については、「2016/04 配合」では、成形品表面のシルバー(発生ガスを含んだまま固まることで成形品表面に白い跡が残る現象)や変色が確認されなかった。それに対して、2016 年 12 月に成形した成形品(「2016/12 配合」と称す)に関しては、シルバーの発生や成形品の細い端部の変色が確認された。さらに、「2016/12 配合」の未乾燥品ではそれら成形不良がより顕著に現れた。



図 3.1-1 成形品外観

これらの成形試験片について、成形品の断面を図 3.1-1 に示す。いずれも発泡していない黒い表層(スキン層)の内側にグレーの発泡層を有する構造であるが、「2016/04 配合」においては、発泡層の色味が明るく反ゲート側の末端に粗大な空洞は見られなかった。一方、「2016/12 配合」においては、乾燥品、未乾燥品と

もに、「2016/04 配合」と比較し発泡層の色味が濃く変色し、反ゲート側の末端に粗大な空洞が確認された。「2016/12 配合」においては、高温での成形により残存成分が熱分解し、変色やガス発生を引き起こした可能性が示唆される。また、未乾燥により水分が残存することでそれら反応を促進している可能性が考えられる。

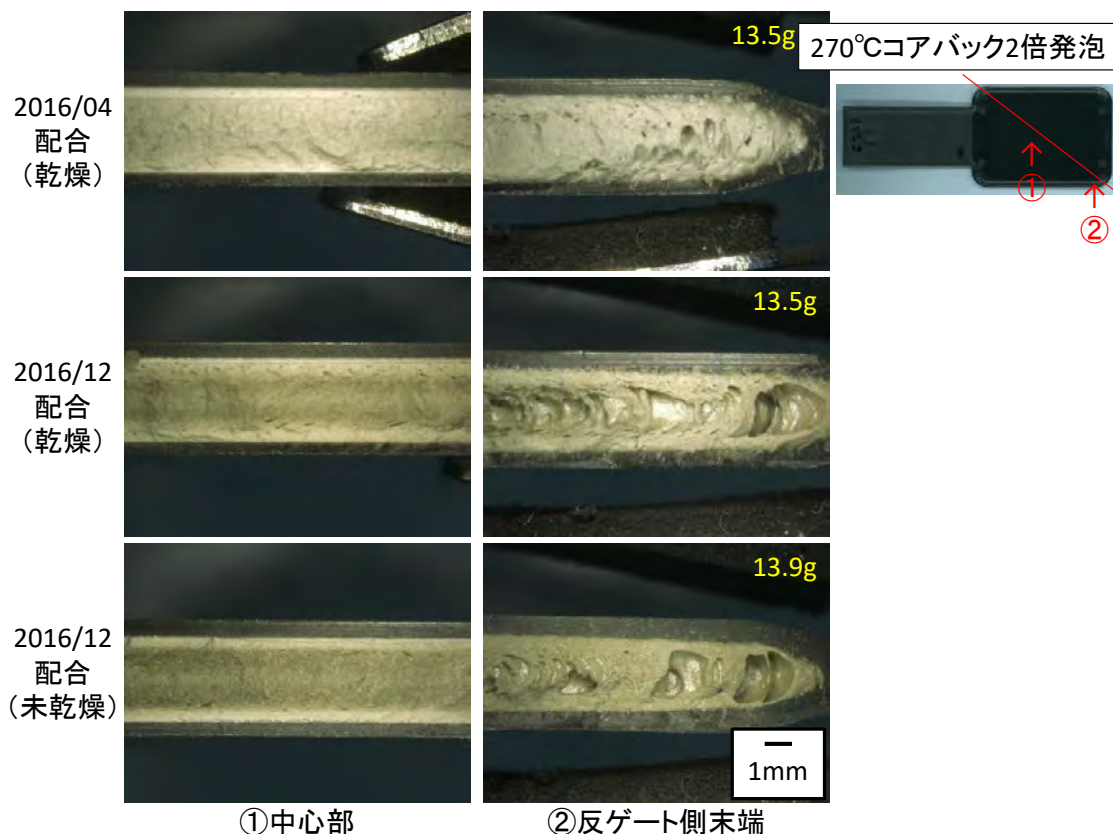


図 3.1-2 成形品断面の気泡構造

さらに、材料、乾燥条件、成形温度が機械的物性に与える影響を検証するため、小型発泡射出成形品から短冊試験片を切り出し 3 点曲げ試験を行った。結果、未発泡品については、弾性率、曲げ強度ともに「2016/04 配合(乾燥)」>「2016/12 配合(乾燥)」>「2016/12 配合(未乾燥)」となった。材料物性の違いと水分による影響が現れているものと考えられる。続いて、発泡品については、全体的な傾向としては発泡倍率 2 倍、3 倍ともに、成形時のノズル温度 260～280℃いずれも、比弾性率、比強度が「2016/04 配合(乾燥)」>「2016/12 配合(乾燥)」>「2016/12 配合(未乾燥)」となった(成形品の比重が同じでないため比弾性率、比強度で比較)。機械的特性についても外観と対応する結果となった。今回の比較の中では、「2016/04 配合(乾燥)」が自動車用発泡体向けの材料としては最も適しているといえる。小型発泡射出成形品を試作し解析することにより、大型成形品の試作段階における材料や成形条件の絞り込みに有効情報が得られ、それにより大型成型時の成形不良を未然に防ぐことができると考えられる。今後、他材料についても同様に評価することで、各種材料の自動車部材用発泡体への適応性を判断することが出来るものと思われる。

表 3.1-1 材料, 成形条件が曲げ特性に与える影響

発泡倍率	ノズル温度 [°C]	材料	比重 [-]	弾性率 [MPa]	曲げ強度 [MPa]	比弾性率 (曲げ) [GPa]	比強度 (曲げ) [MPa]
未発泡	260	2016/04配合(乾燥)	1.15	2.96	125.0	2.58	109.0
		2016/12配合(乾燥)	1.15	2.78	121.5	2.42	106.0
		2016/12配合(未乾燥)	1.15	2.69	120.7	2.34	105.0
2倍	260	2016/04配合(乾燥)	0.65	2.05	71.7	3.16	110.4
		2016/12配合(乾燥)	0.63	1.84	65.6	2.93	104.3
		2016/12配合(未乾燥)	<u>0.66</u>	1.88	66.6	2.88	101.6
	270	2016/04配合(乾燥)	0.64	2.10	70.6	3.26	109.7
		2016/12配合(乾燥)	0.64	1.81	63.6	2.84	99.5
		2016/12配合(未乾燥)	<u>0.68</u>	1.97	67.1	2.88	98.0
	280	2016/04配合(乾燥)	0.67	2.04	70.6	3.06	106.1
		2016/12配合(乾燥)	0.65	1.86	65.1	2.84	99.5
		2016/12配合(未乾燥)	<u>0.73</u>	2.07	68.8	2.84	94.3
3倍	260	2016/04配合(乾燥)	0.44	0.94	18.4	2.12	41.4
		2016/12配合(乾燥)	0.45	0.66	13.8	1.48	30.7
		2016/12配合(未乾燥)	<u>0.45</u>	0.58	12.7	1.28	28.1
	270	2016/04配合(乾燥)	0.46	1.10	20.3	2.36	43.7
		2016/12配合(乾燥)	0.44	0.76	16.5	1.72	37.1
		2016/12配合(未乾燥)	<u>0.46</u>	0.81	17.6	1.77	38.5
	280	2016/04配合(乾燥)	0.45	0.89	19.1	1.99	42.4
		2016/12配合(乾燥)	0.45	0.91	21.9	2.02	48.6
		2016/12配合(未乾燥)	<u>0.63</u>	1.64	57.7	2.63	92.1

3. まとめ

CNF軽量材料の発泡成形加工性評価方法を確立することを目的として、精密温調発泡金型の試作と、京都プロセスより提供された小型発泡射出成形品の解析を行った。結果、小型スケールでも材料調製条件や成形温度が自動車部品用発泡体としての特性に与える影響を評価することが出来、スケールアップ時の判断基準となりうる事が明らかになった。また、精密温調発泡射出成形金型納品後に早期にCNF材料の発泡成形を行うことで、各種材料の理想的な発泡構造と機械的特性を明らかにし、委託事業参画企業との連携を進めていく予定である。

3.2 発泡射出成形法におけるCNF材料(ポリアミド系)の成形加工性の評価(ダイキョーニシカワ株式会社)

京都大学、及び京都市産業技術研究所から提供を受けたPA6/CNF複合材料の成形加工性の評価を実施する為、評価用の金型仕様を決定し、金型製作手配を行った(製品形状:350×700、平板形状)。金型製作は2017年3月下旬の完成目標である。

また、本金型を用いた試作実験に使用するCNF材料に関しては、2017年3月末までに提供を受け、成形加工性の評価を進める。

(実施詳細)

1. 金型仕様の作成、及び製作手配

下記の内容で金型仕様を決定した(図3.2-1)。

・製品形状・・・平板形状

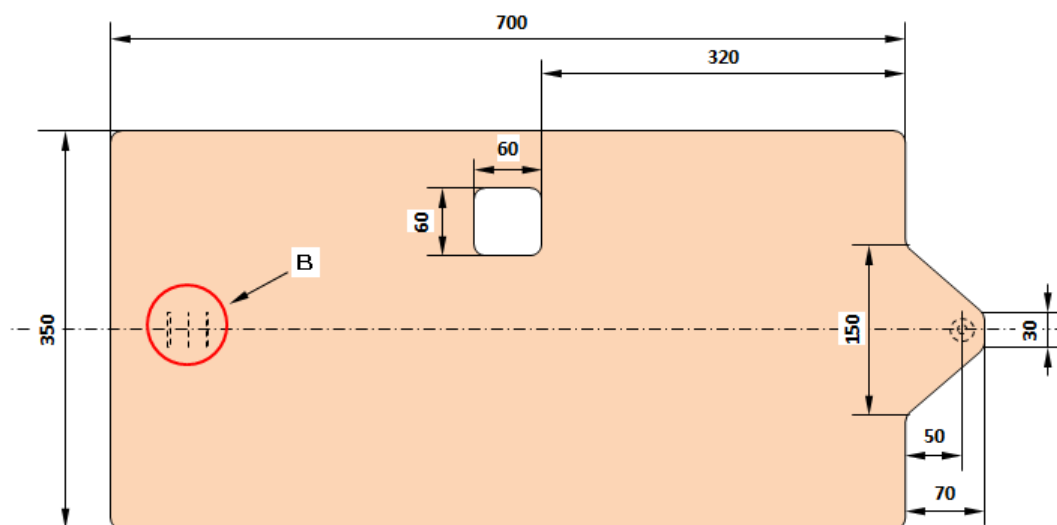


図 3.2-1 金型仕様

・B:リブ部形状・・・板厚別に3か所設定

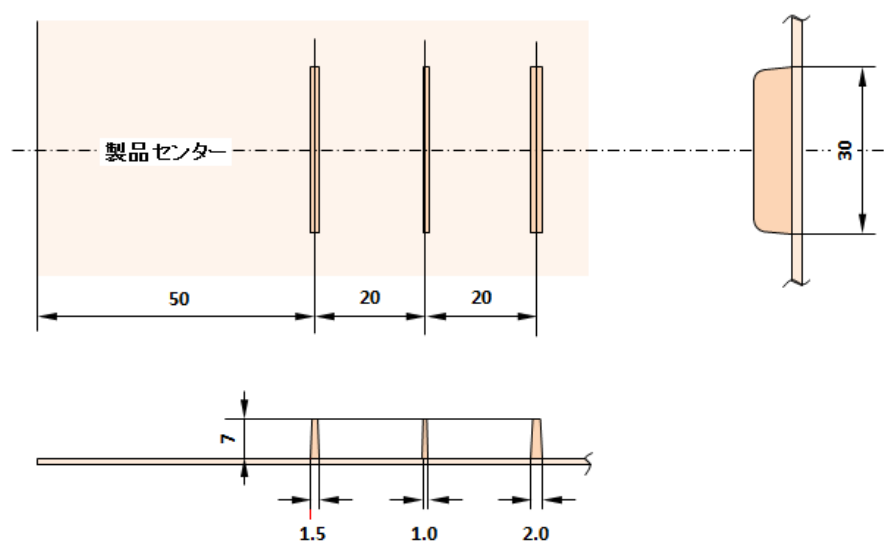


図 3.2-1 製品のリブ形状

表 3.2-1 その他仕様

項目	内容	備考
ゲート点数	3点	全てダイレクトゲート
シボ	革シボ	部分的に設定、他は磨き仕上げ(#600)
板厚	1.0mm~2.0mm	0.1mm刻みで可変
センサー	型温	固定型:2点、可動型:2点
	樹脂内圧	可動型:2点
	樹脂温	可動型:2点

表 3.2-2 検証項目

分類	検証項目	検証内容
基礎成形性の確認	成形外観	・一般面(シボ有無)、ゲート、リブ、開口部の外観確認
		・材料仕様、成形条件の寄与度確認
		・外観不具合対策の技術要件確立
	流動性	・材料仕様、成形条件の寄与度確認
成形データ検証		・型温、樹脂内圧、型内樹脂温の測定
		・材料仕様、成形条件の寄与度確認
基礎物性の確認	機械物性、熱・音特性	・成形品からの切り出し品で測定
		・材料仕様、成形条件、発泡セル径の寄与度確認
軽量化検証	CNF材の薄肉限界値	・薄肉充填の検証、技術要件の確立
		(多点ゲート成形、高温成形:H&C、圧縮成形)
	CNF材の限界発泡倍率	・高発泡化の検証、技術要件の確立
		(カウンタープレッシャー、H&C等)
発泡外観対策	生産要件、設備要件の検証	・発泡外観対策の検証、技術要件の確立
		(カウンタープレッシャー、H&C等)

→CNF 材料の基礎的な射出成形加工性を評価し、成形特性を把握する

→成形品の基礎物性を測定し、各因子(材料、成形、発泡セル径)との関連を明確にする

→目標とする軽量化率、及び良外観を達成する為の技術要件を確立する

2.今後の活動

- ・本金型を以って、提供された CNF 材の成形加工評価を着実に実施する。
- ・H29 年度に計画している製品金型に対し、CNF 材の技術要件を織り込める様に活動を進める。
- ・成形加工評価を実施する上で、特に①-1Gr との連携が必要不可欠の為、CNF 材料の情報や、弊社で得られた成果や課題等の情報を共有化する。

3.3 発泡射出成形法における CNF 材料(ポリプロピレン樹脂系)の成形加工性の評価((株式会社イノアックコーポレーション)

CNF 材料の基礎物性データ取り用 発泡ダンベル金型の設計・手配(2016年12月～)を行い、金型作製期間中に自動車内装部品で使用される樹脂材(ポリプロピレン)の選定、及び CNF のコンパウンド材作製依頼・入手(2017年1月)。作製したダンベル金型での CNF 有無(0wt%、5wt%)、及び 発泡成形性の確認、成形品での基礎物性データ取りを実施。

(実施詳細)

1. 発泡射出成形法における CNF 材料(ポリプロピレン樹脂系)の成形加工性の評価

(1)物性評価用金型の設計と作製

- ・物性評価用として発泡成形用ダンベル形状の金型を作製。
- ・ISO 形状とASTM形状のセット取り。
- ・ウェルド評価のため2点ゲートでの成形が可能な仕様としている。

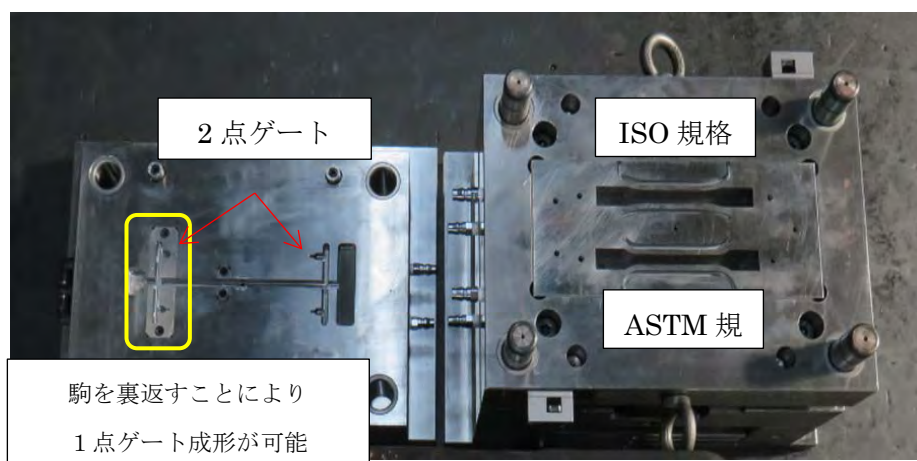


図 3.3-1 発泡成形用ダンベル形状の金型

2. PP材料での発泡射出成形条件の明確化

(1)発泡射出条件の最適化と試験片作製

PP材とPP+CNF5wt%材でダンベル試験片を作製(1点ゲート)した(図 3.3-2 参照)。



※超臨界物理発泡成形

図 3.3-2 ダンベル形状試験片

発泡射出条件を表 3.3-1 に示す。

表3.3-1 発泡射出条件

初期板厚 [mm]	成形後板厚 [mm]	コアバック量 [mm]	型温 [°C]	シリンダー温度 [°C]	射出速度 [mm/s]
1.5	2.3	0.8	40	180	40
	3.0	1.5			
	3.8	2.3			




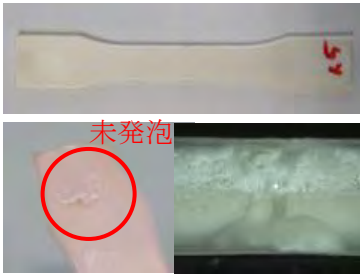

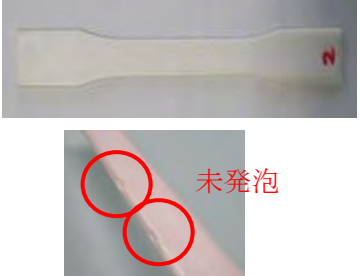
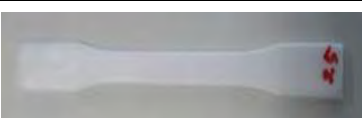

(2)成形品の評価

- ①外観・・・目視観察 ②セル観察・・・顕微鏡(x50倍)で観察 ③基礎物性として、次の項目を評価

a)曲げ強度 b)曲げ弾性率 c)引張強度 d)引張破壊伸び e)シャルピー衝撃強度

① 外観評価 各材料・発泡倍率における外観を表 3.3-1 に示す。

表 3.3.1 各材料・発泡倍率における外観

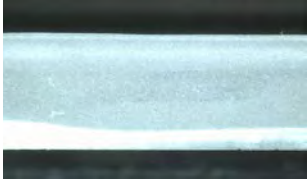
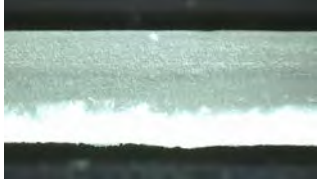

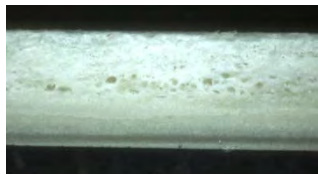
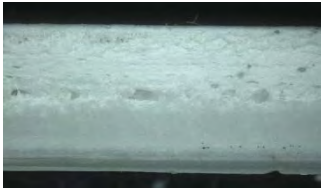



				材料	
初期板厚	成形後板厚	発泡倍率		PP	PP+CNF5wt%
1.5mm	1.5mm	(Solid)	外観		
			評価	○	○
	2.3mm	1.5倍	外観		
			評価	× フラッシュ有り	× フラッシュ有り 未発泡部位あり
	3.0mm	2.0倍	外観		
			評価	× フラッシュ有り	× フラッシュ有り 未発泡部位あり
	3.8mm	2.5倍	外観		
			評価	× フラッシュ有り	× フラッシュ有り 未発泡部位あり

・PP+CNF5w%材は未発泡部が点在する。

② セル観察

各材料・発泡倍率におけるセル観察結果を表 3.3-2 に示す。

表 3.3-2 各材料・発泡倍率におけるセル観察結果

初期板厚	成形後板厚	発泡倍率	材料	
			PP	PP+CNF5wt%
1.5mm	1.5mm	Solid		
	2.3mm	1.5 倍		
			<ul style="list-style-type: none"> ・目視で確認できる大きなセルはない ・CAV 側とCORE側で発泡状態に違いがある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・数個のセルあり ・CAV 側とCORE側で発泡状態に違いがある。
	3.0mm	2.0 倍		
<ul style="list-style-type: none"> ・大きなセルが十数個あり ・コーナーR部が金型に追従出来ていない。 ・CAV 側とCORE側で発泡状態に違いがある。 			<ul style="list-style-type: none"> ・数個のセルあり ・コーナーR部が金型に追従出来ていない。 ・CAV 側とCORE側で発泡状態に違いがある。 	
3.8mm	2.5 倍			
		<ul style="list-style-type: none"> ・大きなセルが十数個あり ・コーナーR部が金型に追従出来ていない。 ・CAV 側とCORE側で発泡状態に違いがある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・数個のセルあり ・コーナーR部が金型に追従出来ていない。 ・CAV 側とCORE側で発泡状態に違いがある。 	

セル状態は PP+CNF5wt% の方が PPの比べ 細かく・均一である。

また、CAV 側はセル径大きく、CORE側はセル径は小さい。

③基礎物性

a)曲げ強度、b)曲げ弾性率

PP材とPP+CNF5wt%材の発泡倍率の違いによる曲げ強度および曲げ弾性率結果を図 3.3-3 に示す。

・スピード:2mm/min ・支点間距離:80mm ・圧子:R5 ・支持台:R2

・-30℃、80℃は槽内に 2h以上放置後測定。サンプル取付後、設定温度になって5分以上放置後測定

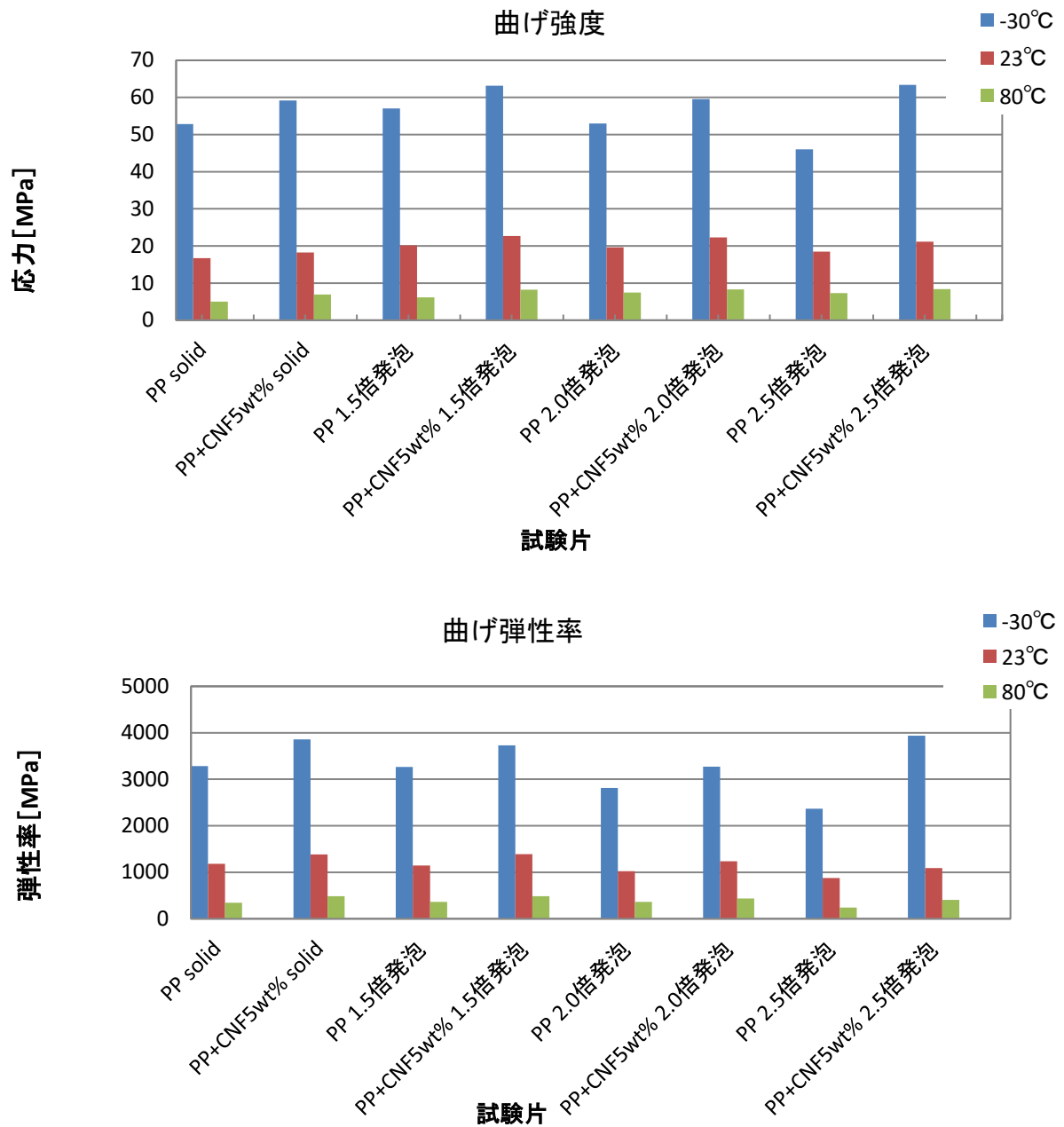


図 3.3-3 発泡倍率の違いによる曲げ強度および曲げ弾性率結果 (PP材とPP+CNF5wt%材)

PP+CNF5wt%材はPP材に対し、低温・常温・高温すべての条件下で曲げ強度、曲げ弾性率ともに向上する。

c)引張強度、d)引張破壊伸び

PP材とPP+CNF5wt%材の発泡倍率の違いによる引張強度および引張破壊伸びの結果を図 3.3-4 に示す。

・スピード:50mm/min ・チャック間距離:50mm

・-30℃、80℃は槽内に 2h以上放置後測定。サンプル取付後、設定温度になって5分以上放置後測定

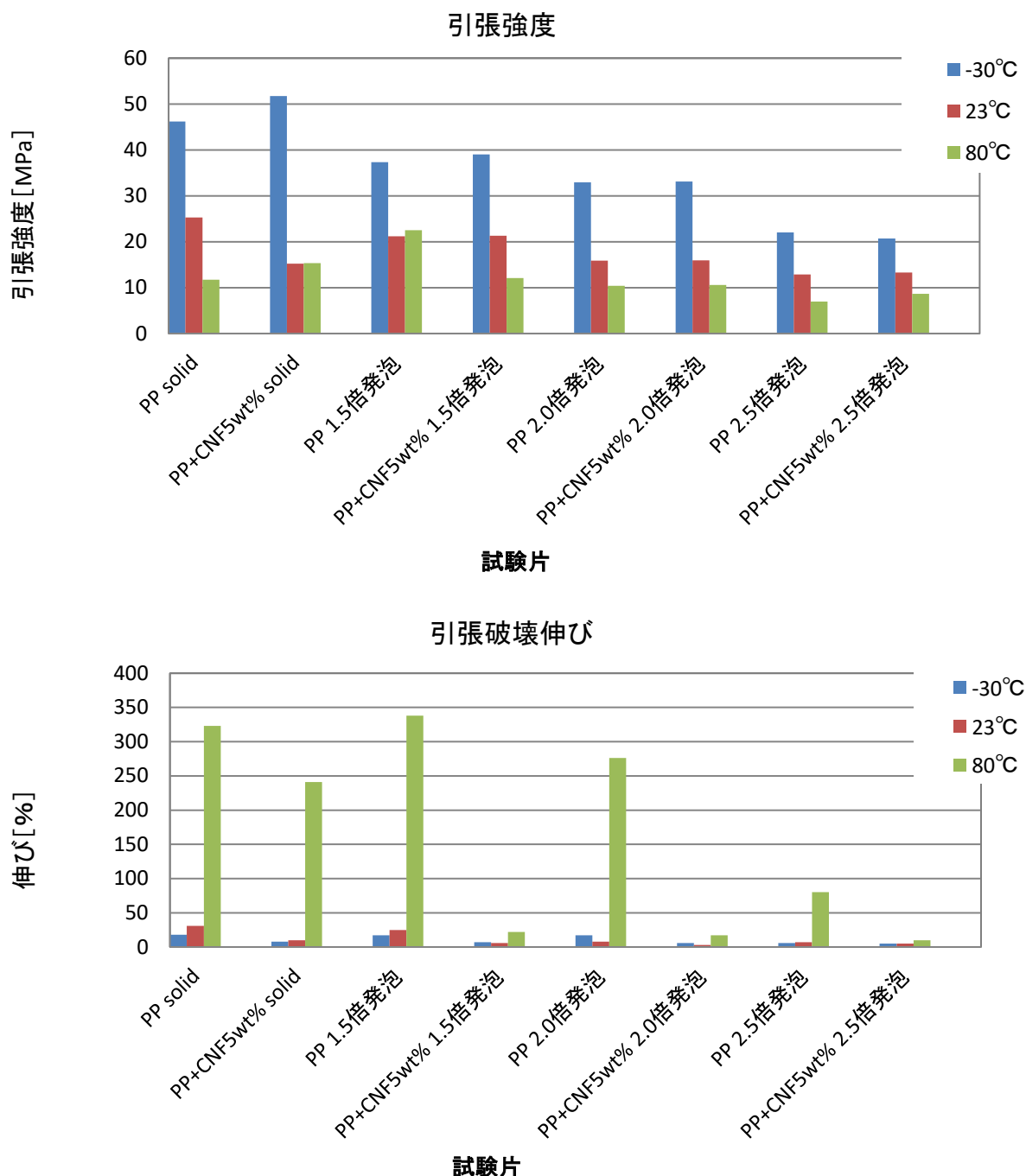


図 3.3-4 発泡倍率の違いによる引張強度および引張破壊伸びの結果 (PP材とPP+CNF5wt%材)

PP材、PP+CNF5wt%材ともに発泡倍率が上がるにつれ引張強度低下が見られる。CNF5wt%材はP

P材に対し伸び低下がみられる。

e)シャルピー衝撃強度

PP材とPP+CNF5wt%材の発泡倍率の違いによるシャルピー衝撃試験結果を下記グラフに示す。

- JIS K 7111-1による
- 打撃方向:エッジワイズ
- ひょう量:4.00J
- 持上げ角:150.0°
- 衝撃速度:2.9m/s
- 試験時温湿度:23°C、50%RH

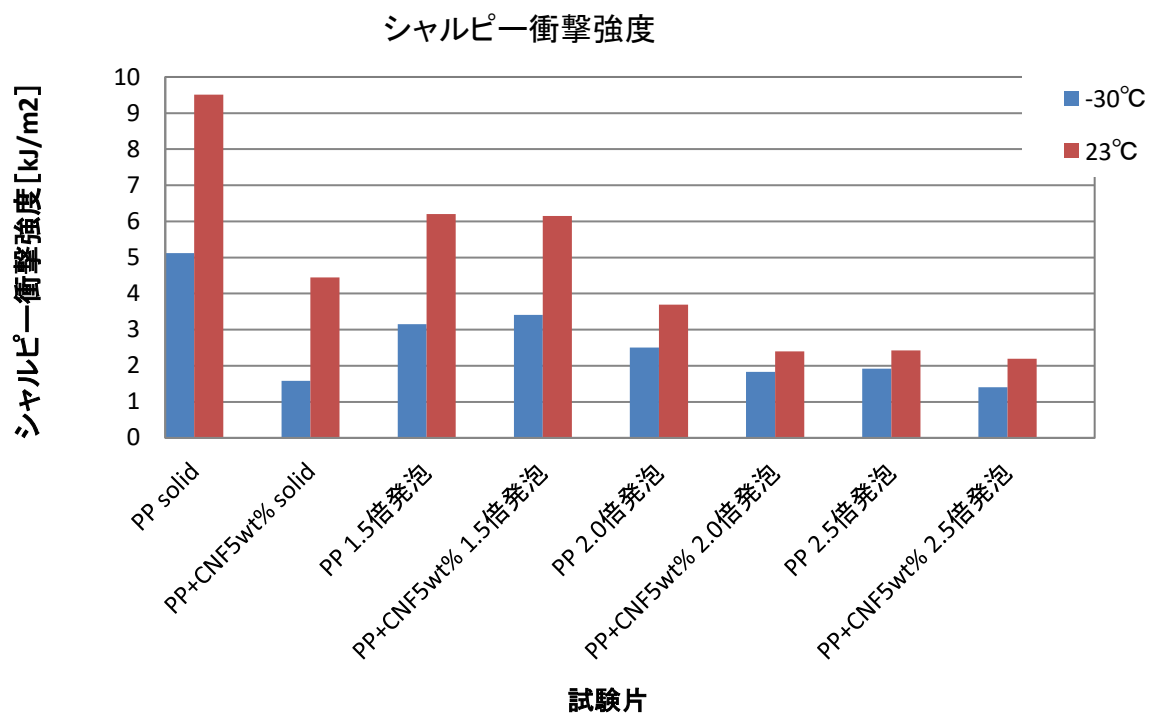


図 3.3-5 発泡倍率の違いによるシャルピー衝撃強度の結果 (PP材とPP+CNF5wt%材)

PP材、PP+CNF5wt%材ともに発泡倍率が上がるにつれ強度は低下する。さらにCNF5wt%材はPP材に対し強度低下が見られる。

3.4 ブロー成形における CNF 材料の成形加工性の評価(キョーラク株式会社)

CNF 強化ポリオレフィン、PA6 材料のマスターバッチ(以下 MB)単体及びブローグレード材料とドライブレンドでの熔融物性と機械物性の基礎評価を行い、CNF 強化材と非強化材を比較した。小型ブロー成形機にて前記と同様に CNF 強化材料での試作を行い、ブロー成形が可能かを調査した。並行して、非強化材料で成形した成形品との収縮率の比較を行った。

(実施詳細)

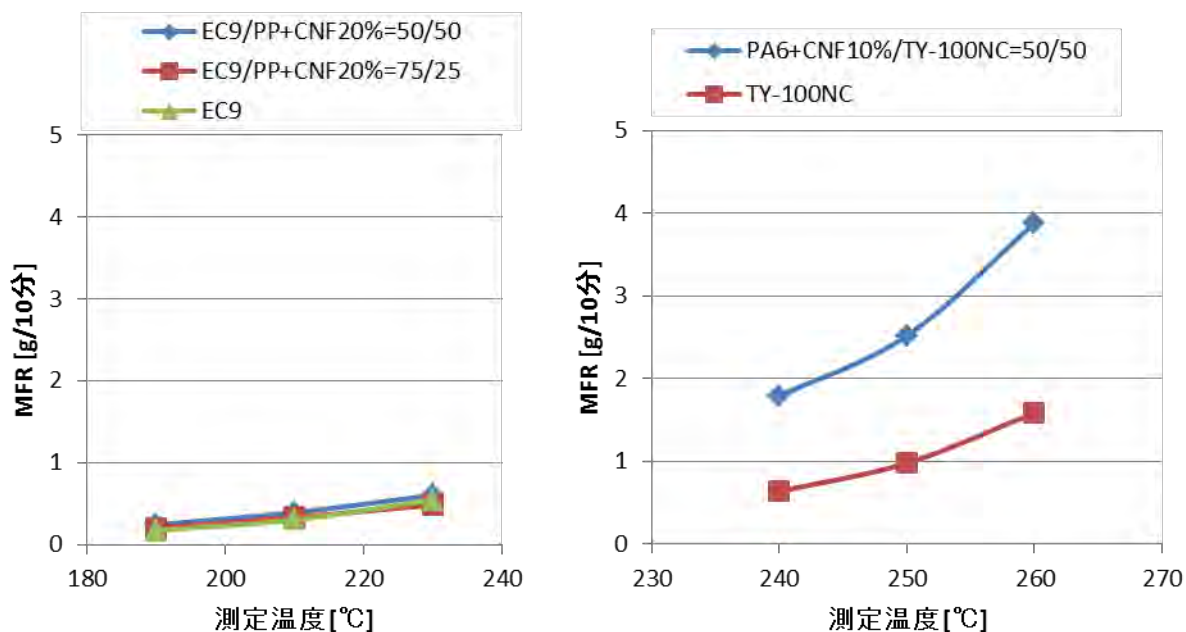
1. CNF 強化ポリオレフィン、PA6 材料の熔融物性と機械物性の調査

使用した樹脂の組成を表 3.4-1 に示す。

MFR 測定における温度ごとの値を図 3.4-1 に示す。自動車用部品のブロー成形において、MFR は、製品サイズにより異なるが、おおむね 2g/10 分未満であることが望ましい。PP ベースの CNF MB はブロー成形における樹脂温度(190℃～230℃)での MFR が 2g/10 分未満であり、ブロー成形は可能であると考えられる。一方、PA6 ベースの CNF MB はベースレジンを射出グレードの A1020LP 25%+A1030BRF-BA 75%であり、ブローグレードの TY-100NC で 50%に希釈しても PA6 の成形温度(240℃～260℃)において MFR は 2g/10 分を超えているため、ブロー成形には不向きと思われる。

表 3.4-1 樹脂の組成

	メーカー	種類	CNF [%]	ベースレジン	MFR [g/10 分]
EC9(ブローグレード)	日本ポリプロ	b-PP	-	-	0.51
PP+CNF20%	京都大学 提供品	CNF MB	20	PP	1.02
TY-100NC(ブローグレード)	東洋紡	PA6	-	-	1.03
PA6+CNF10%	京都大学	CNF MB	10	PA6	9.23



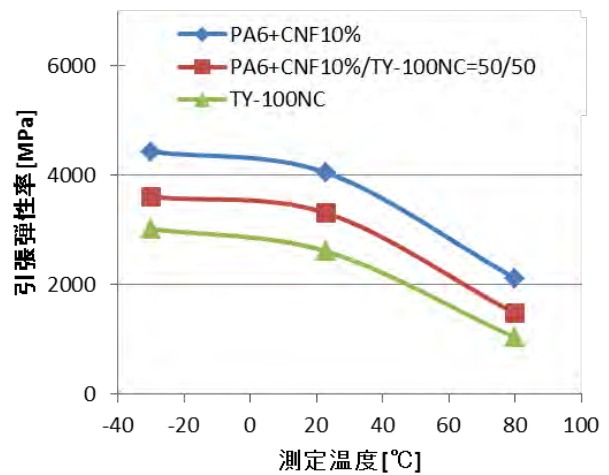
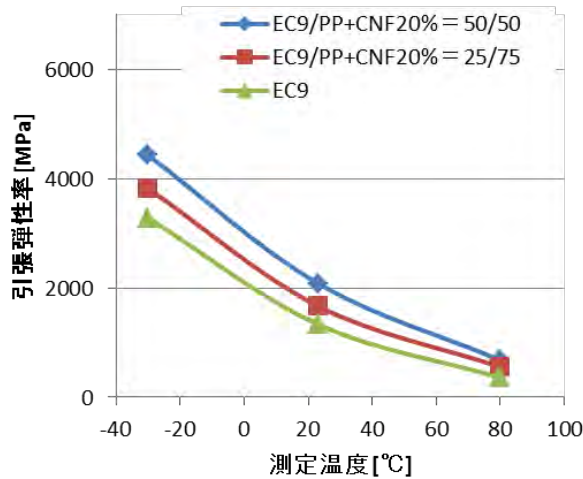
注) MFR の測定温度は、PP は 230°C、PA6 は 260°C、測定荷重は 2.16kg

(a) PP ベース

(b) PA6 ベース

図 3.4-1 MFR 測定における温度ごとの値

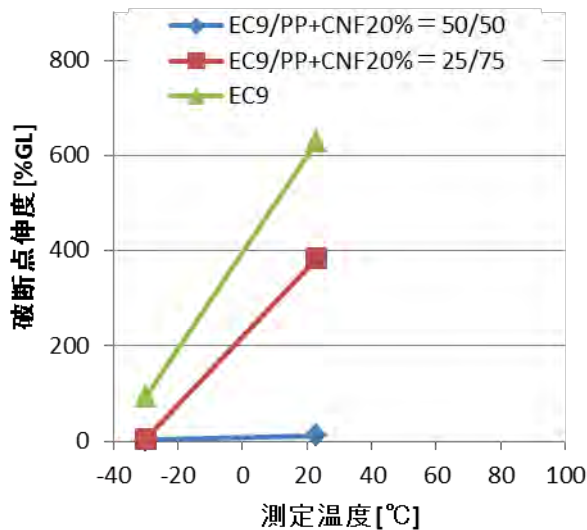
引張試験における温度ごとの引張弾性率を図 3.4-2 に示す。引張弾性率は、常温で PP ベース、PA6 ベースとも CNF を 5%添加で約 25%、10%添加で約 50%増加する。80°Cの引張弾性率は両者とも CNF 10%添加で非強化材に対し 2 倍程度となるため CNF は高温での機械物性の向上に効果があるといえる。また引張試験における温度ごとの引張破断点伸度を図 3.4-3 に示す。CNF を 10%添加で-30°Cの破断点伸度は非強化材に比べ PP ベースで 3%、PA6 ベースで 14%程度となることから、CNF 添加により剛性は増加する反面、耐衝撃性は低下すると考えられる。



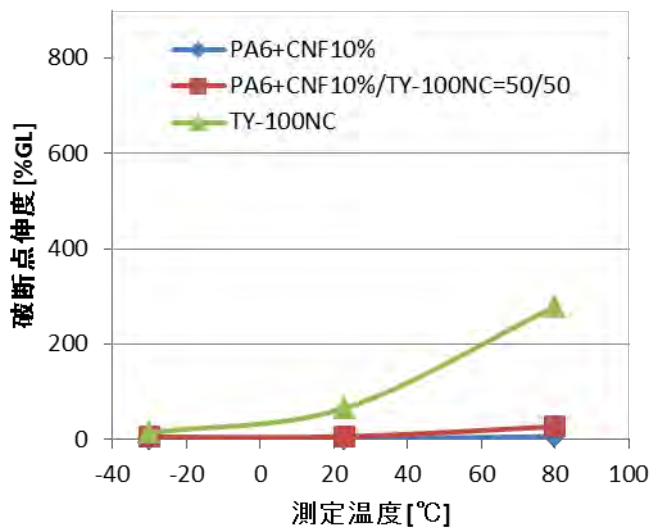
(a) PP ベース

(b) PA6 ベース

図 3.4-2 引張試験における温度ごとの引張弾性率



(a) PP ベース



(b) PA6 ベース

図 3.4.3 引張試験における温度ごとの破断点伸度

2. 小型ブロー成形機を用いたブロー成形性の調査

小型ブロー成形機(図 3.4-4: 日本製鋼所製 JEB-7 スクリュー径 ϕ 50mm、L/D=25)にて、図 3.4-5 に示す円筒形状金型を用いてブロー成形試作を実施した。材料は表 3.4-2 に示すブローグレード PP に CNF が 2.5、5.0、10.0%となるよう MB をドライブレンドで準備した。試作における成形条件を表 3.4-3、CNF 配合ごと①～④のブロー成形結果を表 3.4-4 に示す。配合①～③は共に長さ 1m 程度のパリゾン(図 3.4-6)でもドローダウンがほとんど見られずサンプル(平均肉厚 1.2mm)が成形できた。しかしながら、配合④に関しては、高ブロー比部でピンホールが発生しており、延展性に課題がある。また図 3.4-7 に示す試作品について収縮率を測定し(サンプルは 23°C で 3 日間養生)、CNF 配合ごとの収縮率を算出した(表 3.4-5)。CNF の添加

量増加に伴い収縮率は、縦方向（樹脂流れ方向）が減少し横方向は増加する傾向があり、材料異方性が見られる結果となった。



図 3.4-4 小型ブロー成形機

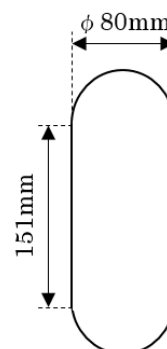


図 3.4-5 試作形状(円筒)

表 3.4-2 使用した樹脂の物性(PP ベース)

グレード名	CNF [%]	MFR [g/10 分]
EC9(ブローグレード)	0	0.55
PP+CNF10%	10	6.65

注) MFR の測定温度 230℃、測定荷重 2.16kg

表 3.4-3 成形条件

項目	数値
パリソン温度(射出直後)	210℃
冷却水温度	20℃
冷却時間	38 秒
押出量	9~9.5kg/h
ダイコア径(ダイバージ)	φ 34mm

表 3.4-4 CNF 配合でのブロー成形結果

名称	配合	CNF [%]	成形性
配合①	EC9	0.0	○
配合②	EC9/PP+CNF10%=75/25	2.5	○
配合③	EC9/PP+CNF10%=50/50	5.0	○
配合④	PP+CNF10%	10.0	× (高ブロー比部にピンホールあり)

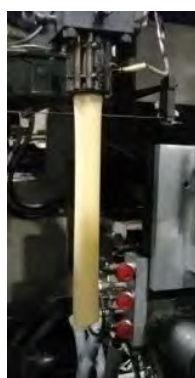


図 3.4-6 パリソンの状態



図 3.4-7 ブロー成形サンプル(CNF 配合 3 水準)

表 3.4-5 各配合の収縮率の比較

名称	配合	CNF [%]	製品寸法 [mm]		収縮率	
			縦方向	横方向	縦方向	横方向
配合①	EC9	0	228.9	78.64	$\frac{13}{1000}$	$\frac{17}{1000}$
配合②	EC9/PP+CNF10%=75/25	2.5	229.1	78.67	$\frac{13}{1000}$	$\frac{17}{1000}$
配合③	EC9/PP+CNF10%=50/50	5.0	229.6	78.51	$\frac{10}{1000}$	$\frac{19}{1000}$
配合④	PP+CNF10%	10.0	230.3	78.01	$\frac{8}{1000}$	$\frac{25}{1000}$

注 1) 製品の図面值は縦方向が 231mm、横方向が 80mm

注 2) 収縮率 = 【(製品の図面值)-(製品の測定値)】÷(製品の図面值)

3.5 バッチ発泡法における CNF 材料の成形加工性の評価(三和化工株式会社)

- ・ポリエチレン樹脂にCNFを添加して化学発泡剤で10倍から30倍程度に発泡させる。
- ・独立気泡及び連続気泡フォームの作成。
- ・作製した発泡体を当社成形技術(SPMF)で、最終形状に加工して評価する。

SPMF:Sanwa Press Mold Foam

(実施詳細)

1. CNFを4%添加して13倍程度の発泡体を作成

発泡剤分解条件が変わり、温度・時間・配合の調整が必要であった。発泡剤の分解速度が遅くなる。(添付①ガスカーブによる。)表 3.5-1 に記載した物性表の通り、熱的安定性が良くなった。

通常のCNFなしで110℃の値が-30%に対して、-4%の収縮であった。但し、120℃以上の高温になると収縮は大きくなった。

表 3.5-1 CNF 複合樹脂の物性

試験項目		単位	CNF入り 4%	CNF無し
見掛け密度		kg/m ³	85	83
引張強さ		MPa	1.30	1.15
伸び		%	150	145
圧縮応力	10%	kPa	145	120
	25%	kPa	160	130
	50%	kPa	275	235
熱伝導率 at0℃		W/m・K	0.048	0.047
100℃熱的安定性(B法)		%	-1.0	-6.2
110℃熱的安定性(B法)		%	-4.0	-30.4

その他物性はあまり変わっていない。少し強度が上がっているように感じる。

測定点数を増やして確認する必要がある。

2. CNFを4, 8%添加して30倍程度の発泡体を作製(独立気泡)

物性的に大きな差は発生していない。100℃での寸法変化は若干であるが良い方向になっているが13倍発泡のような顕著な差は見られない。

表 3.5-2 CNF 複合発泡樹脂(独立気泡)の物性

試験項目		単位	CNF入り 4%	CNF入り 8%	CNF無し
見掛け密度		kg/m ³	25	23	30
引張強さ		MPa	0.33	0.21	0.29
伸び		%	157	157	223
圧縮応力	10%	kPa	24	17	28
	25%	kPa	41	33	47
	50%	kPa	98	81	106
70℃熱的安定性(B法)		%	-2.1	-2.1	-2.4
100℃熱的安定性(B法)		%	-4.5	-4.2	-7.3

CNFの分散に問題ありとので、京都市産業技術研究所のアドバイスをもらい押し出し条件・方法等を詰める予定である。押し出し後のシートの状態での引張強度の確認をして分散状態の目安とする。

3. CNFを4, 8%添加して30倍程度の連続気泡発泡体を作製

表 3.5-3 CNF 複合発泡樹脂(独立気泡)の物性

試験項目		単位	CNF入り 4%	CNF入り 8%	CNF無し
見掛け密度		kg/m ³	27	29	27
引張強さ		MPa	0.17	0.18	0.18
伸び		%	123	136	154
圧縮応力	10%	kPa	1	4	3
	25%	kPa	2	5	4
	50%	kPa	3	7	6
70℃熱的安定性(B法)		%	-2.8	-0.2	-1.1
100℃熱的安定性(B法)		%	-27.0	-17.0	

独立気泡と同様に物性の優位性は見られない。これも分散性によるものかどうかは、今後の実験で確認する。

4. 精密温調発泡金型の試作と熱圧成形(SPMF)金型の試作

2017年2月末に金型2種類完成後、CNF入りの発泡体で成形性を確認する。
表面に皮シボ模様等を付けたサンプルを作製予定。

5. 精密温調発泡金型

温度・圧力等の発泡条件の詳細が取れるラボ用金型を再見積り交渉中

添付①ガスカーブ

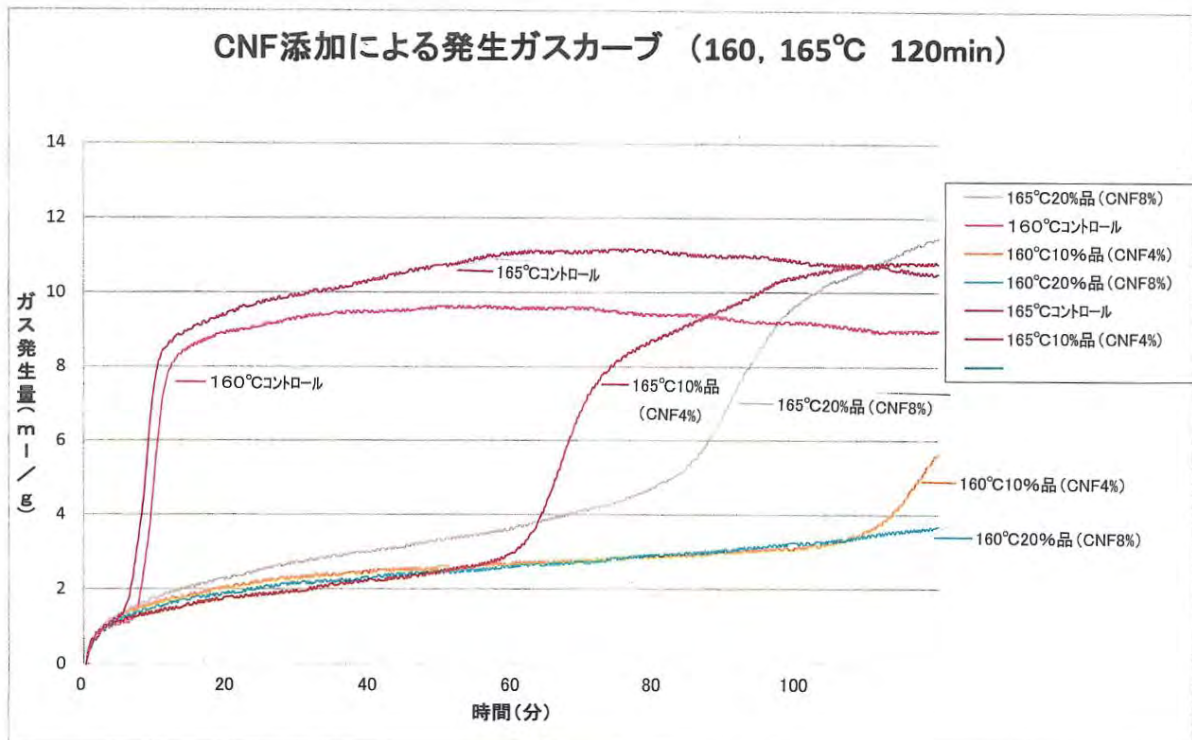


図 3.5-1 CNF 添加による発生ガスカーブ

3.6 加工性シミュレーション(株式会社セイロジャパン)

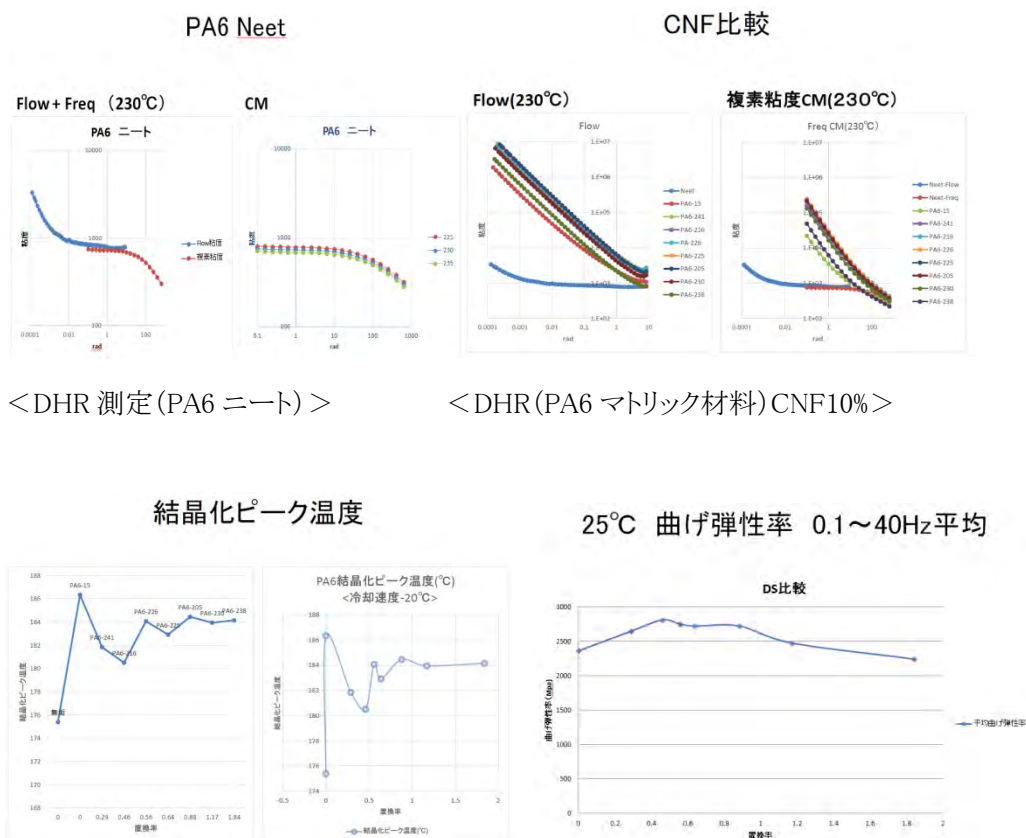
ポリアミド 6(PA6)マトリックス材料の CNF の変性度(置換率)の違う PA6-CNF 材料の粘度特性を動的粘弾測定機(DHR)で測定検証を行った。次に、各材料の固体粘弾性特性を固体粘弾性測定機(DMA)で測定した。さらに、各材料の結晶化速度を示差走査型熱量分析機(DSC)で測定した。(2016年12月～)、粘度をDHRで測定を行ったが、高せん断領域で複合材特有の誤差が発生(歪率により粘度が変化)した。試作材で、対策を検討した。(2017年1月～)次に、対策を施してDHRでPA6マトリックス材のセルロースの変性度の違う材料の再測定、及び粘度パラメータのフィッティングを行った。また、PPマトリックス材のセルロースの変性度の違う材料の結晶化速度をDSCと超高速DSCで測定を行った。また、試作材での発泡成形のテスト成形でダンベルを製作した(2月～)。引き続き、Mucell 観測の準備及び、ほかの材料及び追加の測定を行う。

(実施詳細)

1. CNF Solid 樹脂解析

(1) 成形材料の材料定数の確認及び不足パラメータの追加測定

PA6/CNF10%、および PA6(ニート)について、測定結果を図 3.6-1 に示した。



<PA6 マトリック材 CNF10%>

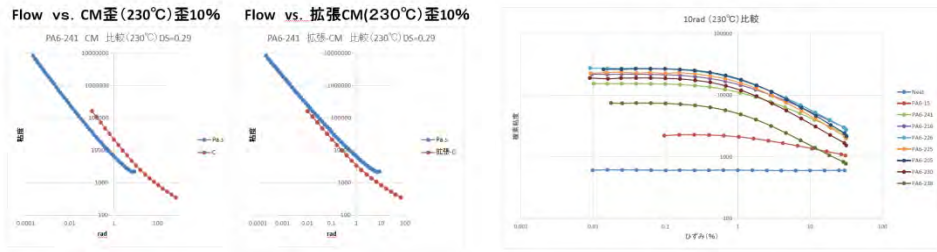
<PA6 マトリックス CNF10%>

図 3.6-1 材料定数の確認及び不足パラメータの追加測定(A6/CNF10%、 PA6(ニート))

DMA 測定でセルロースの変性度の違いにより強度の違いは出ているが、数値差が少ない。歪が小さいので差が小さく出ている可能性がある。

Flow vs. 複素粘度 比較

複素粘度vs.歪 比較



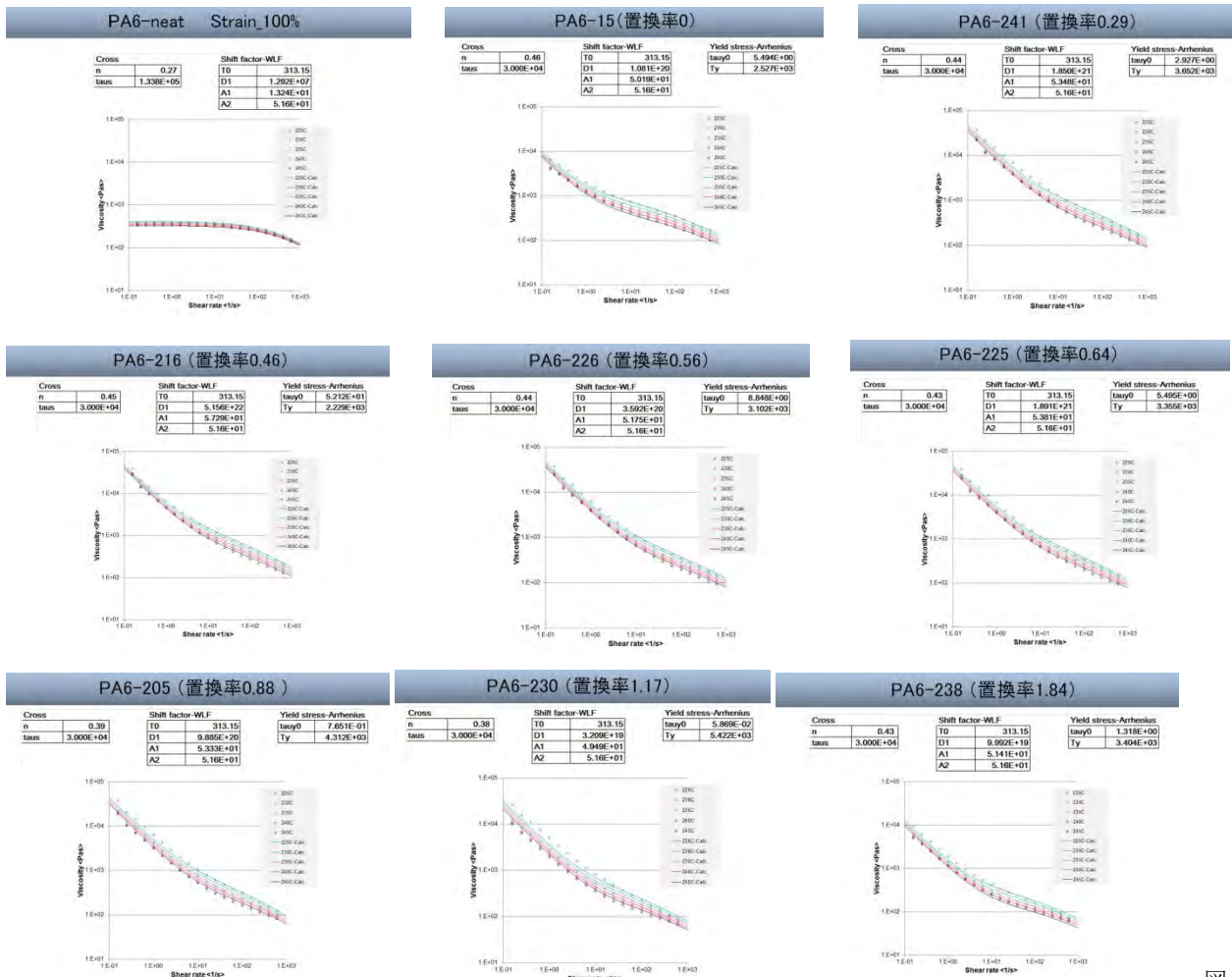
<DHR Flow とシミュレーション測定比較>

<歪粘度比較(PA6 マトリック材料)>

図 3.6-2 DHR Flow vs.複素粘度、複素粘度 vs.歪

DHR の Flow 測定と動的粘弾性測定で測定誤差が発生した。

歪率により粘度が変化する複合材の特性が起因、歪率 100%で測定する方法を立案し測定しフィッティングを行った。フィッティング結果を図 3.6-3 に示す。



図

図 3.6-3 PA6 のニート及びマトリック材料の測定及び粘度パラメーターフィッティング結果

ニート材は、低せん断領域では、ニュートン流だが、PA マトリック材料 CNF10%、すべて降伏値のある粘度結果となった。

(2)金型の試作と成形試験の実施及び CAE 流動解析結果との比較を行った。
成形実験用金型の製作が完了した。

(3)金型の試作と成形試験の実施及び CAE 構造解析結果との比較を行った。
構造解析ソフトの準備が完了し、試験片製作金型製作が完了した。

2. CNF 発泡樹脂解析 I の準備

- ・サブミクロン CT スキャンの Mucell 成形ガラス繊維入り PA6 での予備評価完了
- ・試作樹脂でのダンベル試験片仮製作完了

(1)PA6 ニートと PA6-216(置換率 0.46)の結晶化速度比較

冷却速度vs結晶化ピーク温度を図 3.6-4 に示した。

ニートより PA6-216 は、結晶化ピーク温度が高くなることを確認できた。

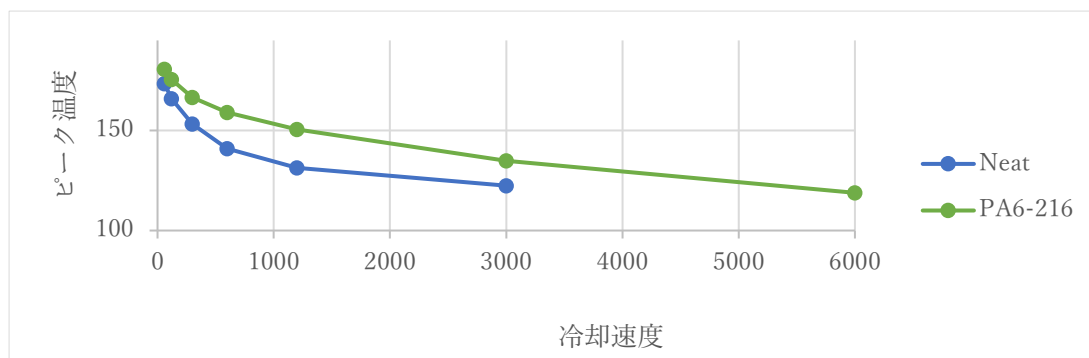


図 3.6-3 冷却速度vs結晶化ピーク温度 (PA6 ニートと PA6-216(置換率 0.46))

また、冷却速度の違いによる、温度vs結晶化率を図 3.6-5 に示した。

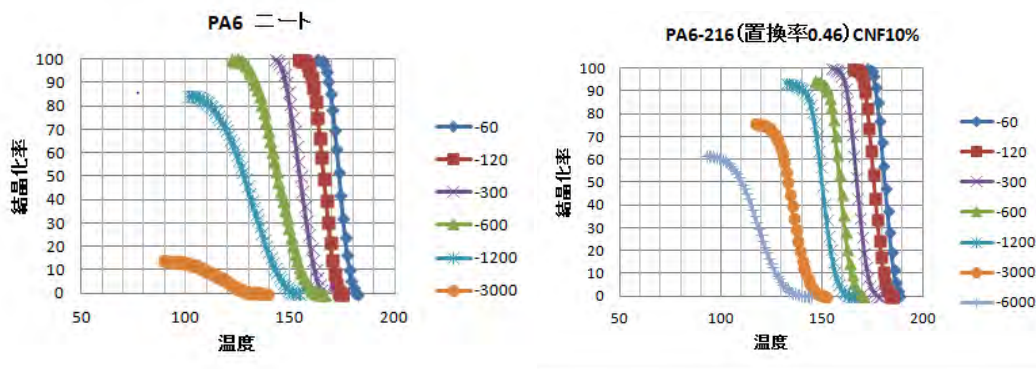


図 3.6-4 冷却速度の違いによる結晶化率の変化 (PA6 ニートと PA6-216(置換率 0.46))

ニートでは、冷却速度 3000°C/分で相対結晶率が 14%まで落ちているが、PA6-216 では、75%程度まで結晶化率が進むことが確認できた。

(2) 結晶化度測定と結晶化フィッティング

京都プロセス PA6 試作品 (CNF10%) の結晶化度測定と結晶化フィッティングを行った結果を図 3.6-5 に示す。

。

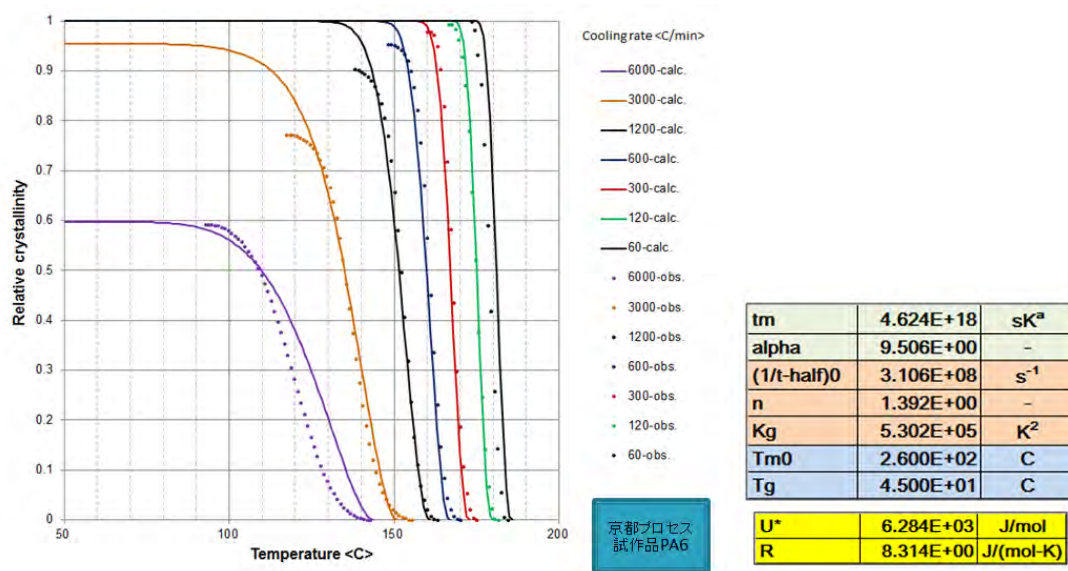


図 3.6-5 結晶化フィッティング

PA6 マトリックス樹脂は、ニート材より結晶化ピーク温度が高く結晶化速度は速くなるが、試作材料の結晶化率測定から、一般の金型冷却速度(2,000~3,000°C/分)で相対結晶化度が 80%となった。ニート材より結晶化はし易いが、マトリックス樹脂材料は、ニート材より熱伝導率が高くなるので冷えやすくなり、結晶化を完了させるためには、適切な金型温度設定が必要になると考えられる。

3.7 加飾性評価(日立マクセル株式会社)

CNF 分散ポリアミド6 (PA6-CNF) の(発泡)成形およびめっきの評価を行った。PA6 樹脂は京都プロセス材(京都市産業技術研究所製、CNF 濃度10%)およびユニチカ製開発品(CNF 濃度約2%)を用いた。

めっきは従来法よりも工程数が少ない新めっきプロセスによる検討を行った。両材料ともにめっき性能は良好で、目標のめっき密着強度(>10N/cm)が得られることを確認した。基本的なめっき条件とめっき性能を把握した後、アウトードアハンドルのめっき部品を試作した。

更にめっきや発泡による機械強度への影響を調べるため、発泡成形が可能な試験片金型を作製、成形試作を行った。めっきによる機械強度の向上効果を確認した。

(実施詳細)

1. CNF-PA6 材料向けめっきプロセスの基礎評価

(1) めっきプロセスの最適化

本事業で試作を行っためっきプロセスと従来のめっきプロセスの比較を図 3.7-1 に示す。

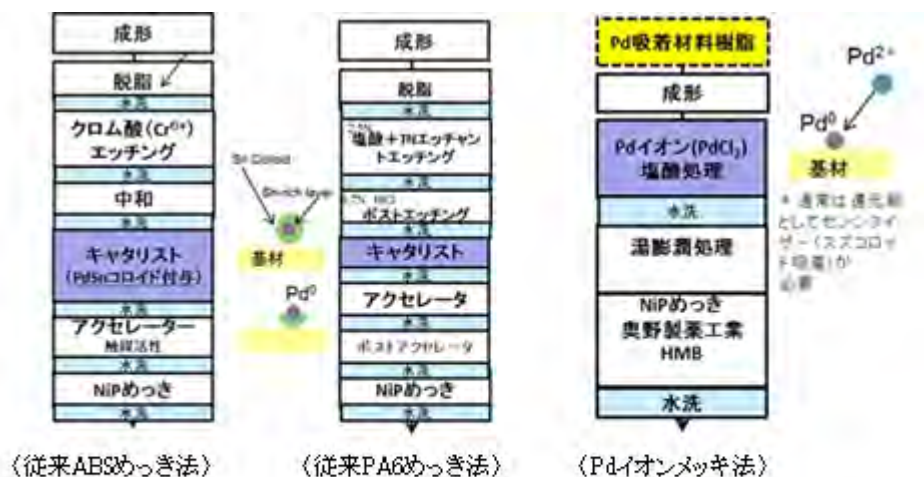


図3.7-1 めっきプロセス比較

表3.7-1 めっき検討PA材料

メーカー 型式	CNF 混合		ミネラル混合(比較用)		
	京都プロセス	(C)ユニチカ CEL-CAH	(D)東洋紡 T777-02	(E)東洋紡 T777-02+添加剤	
充填剤添加量 (wt%)	(A)10	(B)5(希釈)	2-3	40	40

従来のめっきでは無電解めっき用触媒に金属パラジウム(Pd)を核とした PdSn(パラジウム・スズ)コロイドを用いるが、本検討では Pd イオンを用いる。一般的に Pd イオンは樹脂表面に吸着しにくく、かつ還元剤を併用しないと触媒活性が低い。しかし、PA6 に対してはイオン状態で吸着し、めっき液を改良することにより触媒機能が発現する。従来の金属 Pd は凝集沈殿しやすいが、Pd イオンは比較的安定である。本プロセスにより産廃量や CO2 排出量の削減が予想される。

また、CNF は金属イオンを吸着しやすいとされる。PA6-CNF により Pd イオンの吸着効果が高まり、めっき反応性や信頼性の向上が期待される。めっき検討用材料としては表 3.7-1 に示す 5 種類の PA6 樹脂を

用いた。成形品は8cm□、2mm厚のソリッド平板とした。

めっき条件のパラメータとしては、1. Pd イオン処理における酸濃度、処理温度や時間、2. 湯膨潤処理における温度や時間、3. めっき処理における液温度や時間、界面活性剤の種類である。これら条件とめっき反応性等との関係を調べることにより、最適化を図った。

(2) めっき性能と信頼性の評価

各材料とめっき反応性およびめっき密着強度の関係を表 3.7-2 に示す。めっき反応開始時間は基材より水素が発生開始した時間を示す。添加剤の効果によりめっき反応性を高めたミネラル PA6 と比較し、CNF 材料は同等以上であった。

めっき密着強度についても従来材料と比較し同等以上であった。垂直にめっき膜を引っ張り試験した際のプロファイルを図 3.7-2 に示す。いずれの材料もラインにおける試作では目標の 10N/cm を超えた。ユニチカ材は高い密着強度を示しているがばらつきが認められた。この要因として浴槽中の温度むら等も考えられるが、CNF 分散等材料起因の可能性もある。外注先のめっきメーカーと連携し、性能差含めた製造安定性の検証は継続して検討していく。

表3.7-2 各基材とめっき反応性、密着強度の関係

	目標値	補強材種類	めっき反応開始時間(s)	めっき密着強度(N/cm)	
				>10	
				ヒューガ(n=2)	ライン(n=4)
CNF-PA6	京都プロセス	(A) CNF10%	10	8	12-15
		(B) CNF5%	15	10	-
	ユニチカ製	(C) CNF約2%	10	12	11-21
比較一般材	ミネラル強化	(D) ミネラル 40%	20	12	11-17
		(E) (D)+添加剤	15	15	12-13

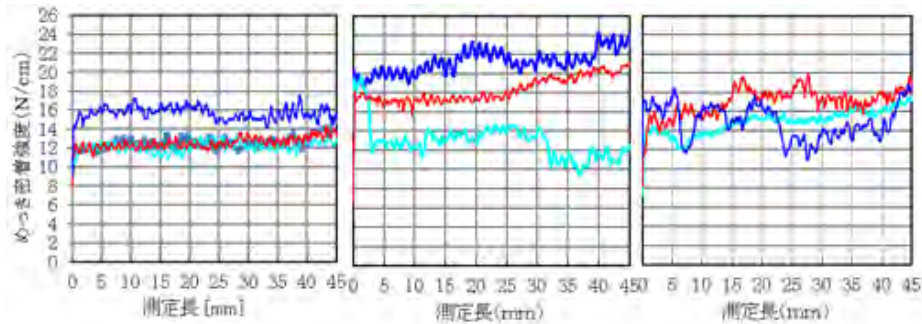


図3.7-2 めっき密着強度 測定データ (パイロットライン)

CNF 材の平板成形品を用い、外注先にて仕上げめっき品を作製した。クロムめっきは光沢とサテンの 2 種類とし、各条件 2 枚ずつ作製した。ヒートショック試験(-40℃(30 分保持)⇄90℃(30 分保持))を 100 サイクル実施した後のサンプル外観を図 3.7-3 に示す。全ての条件において、めっき膜に膨れや割れの異常は確認されなかった。

以上より、PA6-CNF めっき部品は自動車部品に適合可能な基本性能を有していると考えられる。



(A) 京都プロセスCNF10% (C) ユニチカCNF

図3.7-3 ヒーショック試験後外観
(PA6/NiP:1 μm/Cu:20 μm/Ni:10 μm/Cr:0.2 μm)

(3)めっき膜界面の分析

目標の密着強度が得られた PA6-CNF めっき品における界面の断面 SEM 写真を図 3.7-4 に示す。両材料ともに PA6 内部よりめっき粒子が成長していることが確認された。PA6 とめっき膜界面に混合層が形成されることによりアンカー(投錨)効果が発現したと考えられる。また、混合層の深いほうが密着強度が高い傾向となった。

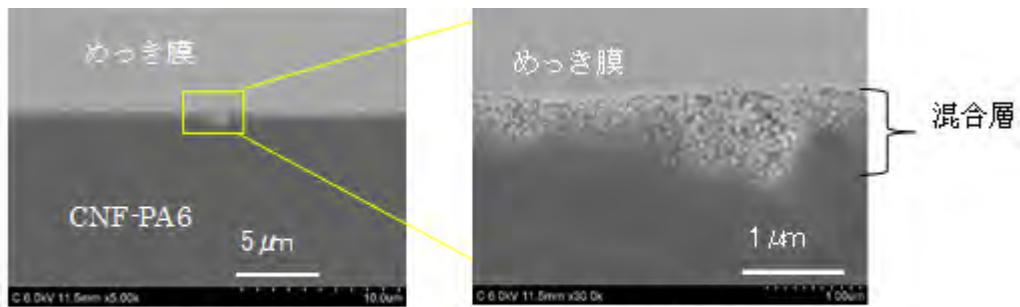


図3.7-4(a) 京都プロセス CNF10% (めっき密着強度8N/cm)

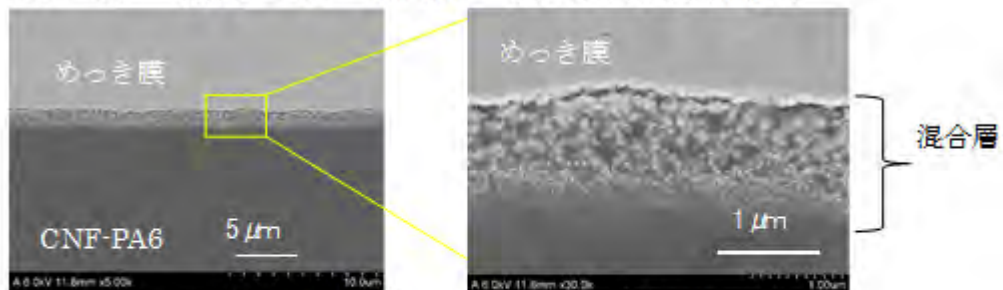


図3.7-4(b) ユニチカ CNF約2% (めっき密着強度12N/cm)

図3.7-4 CNF-PA6めっき部品の断面SEM像

2. CNF-PA6 のアウトドアハンドルめっき部品の作製/評価

(1) 成形めっき部品の作製

従来の PC/ABS めっきにおいても、ドアハンドルは最も難易度が高い自動車めっき部品といわれる。柿原工業所有のテスト金型を使用し、ユニチカ PA6-CNF 材料を用いた成形/めっき試作を行った。肉厚 15mm とヒケが発生する形状であるためショートショット発泡成形も実施した。発泡成形は弊社らが開発した低圧物理発泡成形技術を用いた(窒素ガスの発泡圧:6MPa)。

各成形品の外観を図 3.7-5 に示す。ソリッドは中央部がヒケ発生のため大きく窪んでいる(a)。ショートショット発泡品ではヒケは抑制されたが、発泡ガスの巻き込みにより表面が白濁した(b)。単位面積あたりの樹脂量

および金型内に滞留するガス量が増加し、表面性への悪影響が顕著になったためと思われる。ヒケ対策と表面性改善を両立させるため、保圧により発泡セルを消失させるフルショット法が有効であることを検証した(c)。

ソリッド成形を用いて意匠めっきを会津技研および柿原工業にて実施した。図 3.7-6 に光沢めっきおよびサテンめっき(右)の外観写真を示す。光沢めっき品は輝点がわずかに散見されるが、サテンめっきでは良好な外観を得た。



図3.7-5 アウタードアハンドル成形品外観



図3.7-6 アウタードアハンドル意匠めっき部品外観

(2) 信頼性評価

ドアハンドルめっき部品の中央部のめっき膜を引き剥がし、密着強度を測定したところ 4~6N/cm であり、平板よりも低下した。本めっき法は厚肉部やヒケ部においてめっき析出性や密着強度が低下する傾向にあり、それらの改善は今後の課題である。

3. 発泡用試験金型作製と成形試作

発泡およびめっきによる機械強度への影響を調べるため、ダンベル試験片および平板鏡面形状の共取り金型を作製した。コアバック発泡における端部 R を低減しソリッド品と形状を揃えるためにはコアバック遅延時間を短くする必要があった。R が大きくなると機械強度の評価が困難となる。形状確保保のために成形条件マージンは狭くなり、コアバック発泡では 1.5 倍の倍率が上限となった。そして、セル径が大きくなり破泡が認められた(図 3.7-7)。

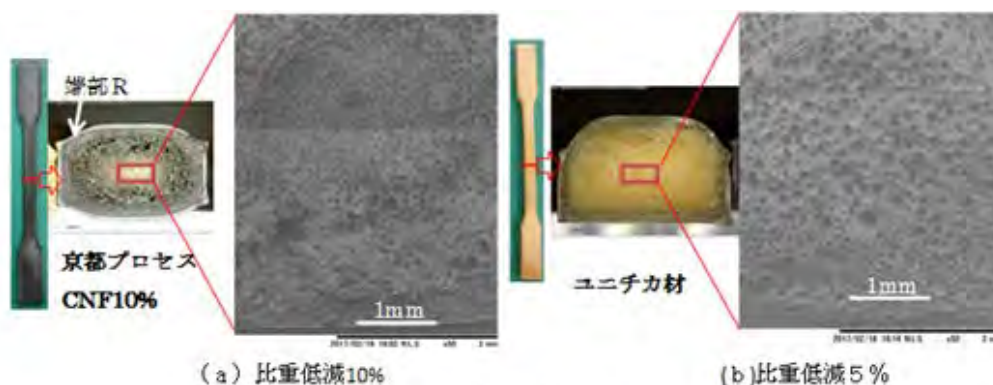


図3.7-7 ダンベル試験片1.5倍コアバック成形品と断面写真

京都プロセス(CNF10%)におけるショートショット発泡成形の断面写真を図 3.7-8 に示す。5%比重減の発

泡ではセル径は10 μ m程度に微細化していたが、10%比重減時にはセル径が大きくなっていた。

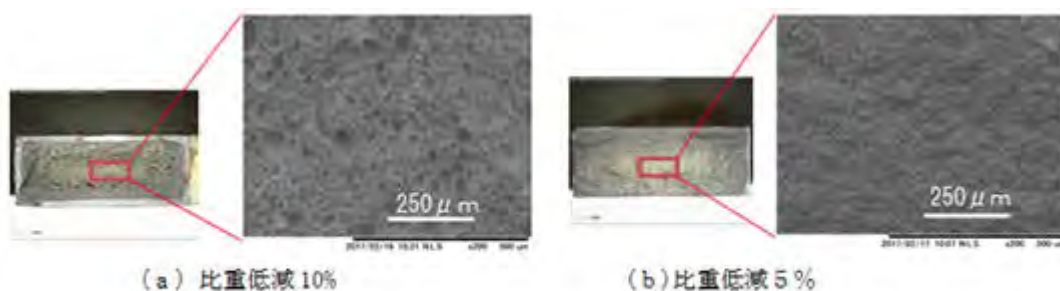


図3.7-8 ダンベル試験片(京都プロセスCNF10%) ショートショット発泡成形品の断面写真

4. 発泡およびめっきによる機械強度への影響評価

京都プロセスおよびユニチカ製 PA6-CNF におけるめっき被膜による機械強度の影響を評価した。めっきの構成は、PA6-CNF(標準肉厚 4mm)/NiP:1 μ m/Cu:20 μ m/Ni:10 μ mであり、両面で約 60 μ mのめっき膜を形成した。

発泡成形としてはショートショット発泡(S.S.)発泡 (5%比重減および 10%比重減)およびコアバック発泡(1.5倍)の3種類のいずれかを用いた。各試験片における機械強度(n=5 平均)を図 3.7-9～図 3.7-13 に示す。下記傾向となった。

- ・めっき被膜によりすべての機械物性が向上した。
- ・特に引っ張り弾性率、曲げ弾性率のめっきによる機械物性向上効果が高く、曲げ弾性率においては2～3倍となった。これらの要因として、めっき膜とPA6 界面における接着強度が高いこと、湯膨潤工程を入れためっきプロセスによりPA6 の結晶性が向上している等の副次効果が予想される。CNF との相乗効果含めメカニズム解明は今後の課題である。

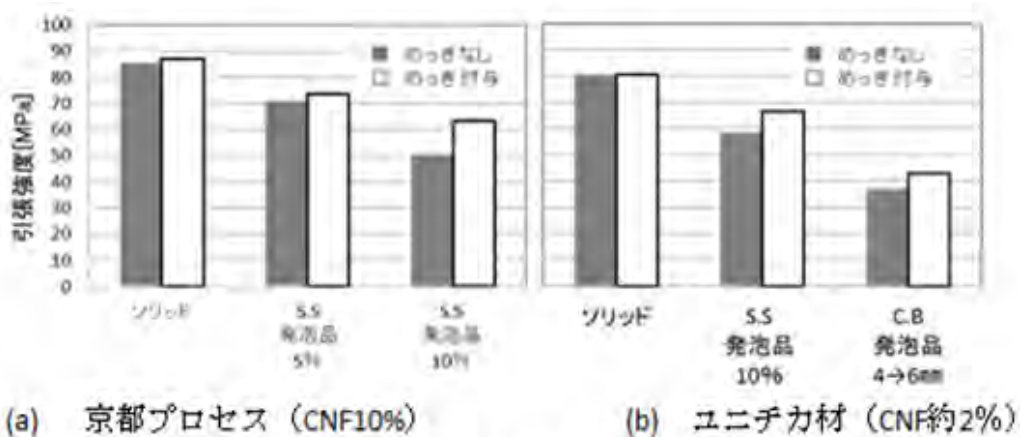
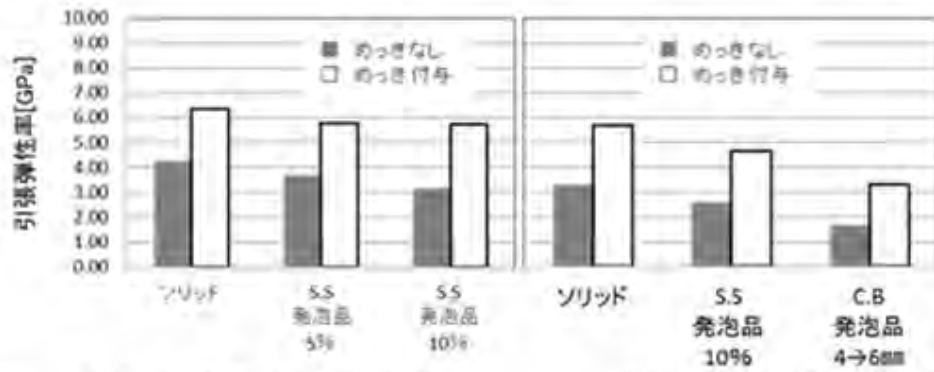
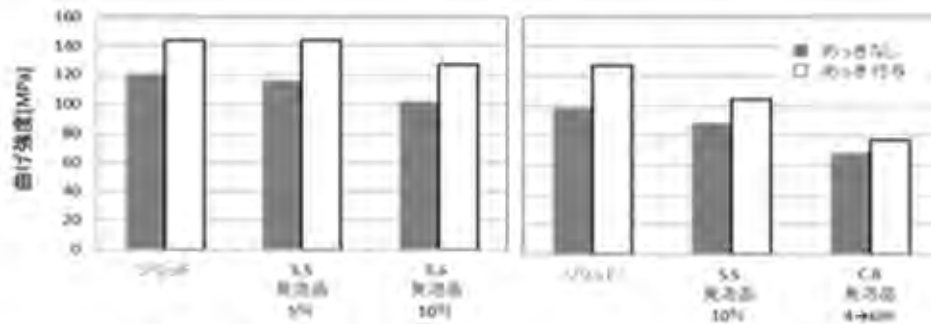


図3.7-9 ダンベル試験片の引っ張り強度



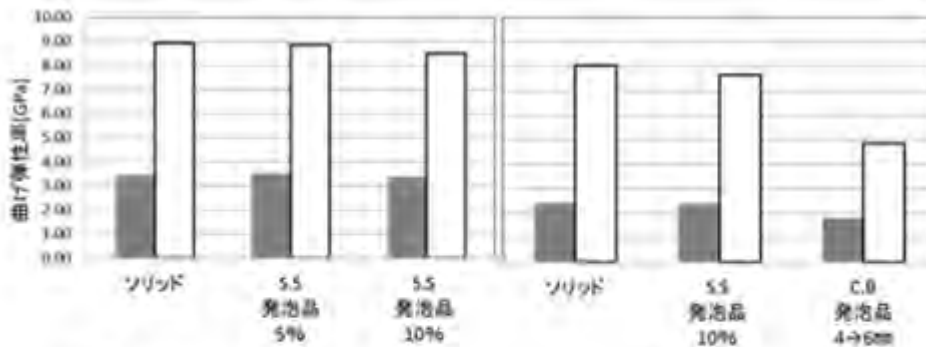
(a) 京都プロセス (CNF10%) (b) ユニチカ材 (CNF約2%)

図3.7-10 ダンベル試験片の引っ張り弾性率



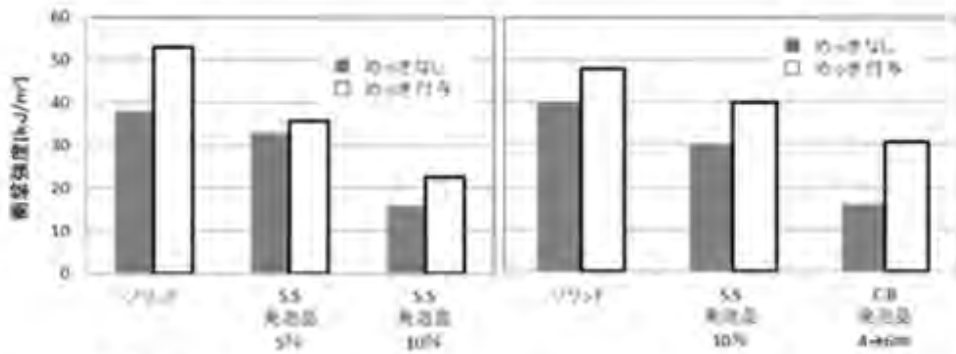
(a) 京都プロセス (CNF10%) (b) ユニチカ材 (CNF約2%)

図3.7-11 ダンベル試験片の曲げ強度



(a) 京都プロセス (CNF10%) (b) ユニチカ材 (CNF約2%)

図3.7-12 ダンベル試験片の曲げ弾性率



(a) 京都プロセス (CNF10%) (b) ユニチカ材 (CNF約2%)

図3.7-13 ダンベル試験片の衝撃強度(ノッチなし)

5. まとめ

京都プロセスおよびユニチカ製の PA6-CNF を用いためっき加飾評価を行った。初期評価の段階であるが、以下の結果を得た。

- (1)自動車めっき部品の目標性能に合致した高密着強度、高信頼性のめっき膜を付与できる見通しを得た。
厚肉品等における品質安定化が課題である。
- (2)めっきにより部品の機械強度は向上する。剛性は2~3倍になる。

第4章 CNF 構造要素モデルの試作と性能評価

4.1 CNF 材料の接着・接合評価(名古屋工業大学)

CNF 材料での要素モデルの一つとして、ハニカムボードを作製することとした。ハニカムボードを車に実装することを想定し、まずはできるだけ薄い部材を造る事を目指すことにした。規格としてボードの厚さを1cm を目標に設定し、CNF ボードは1~1.5mm、コアの厚みは7~8mm とすることにした。

ハニカムボード作製のための接着剤としては、①CNF パイプを造るための、セパレータ紙を巻き付ける際に使用する接着剤。②ハニカムコアを造るための、CNF パイプ同士を付けるための接着剤。③CNF ボードとハニカムコアの接着剤。の3種類の異なる接着剤が必要だと考えられた。①については、水系の木材や紙用接着剤の中から適したものを選ぶ事とした。②と③については、構造用部材としての強度の確保が必要であり、構造用接着剤として工業的に用いられている、エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤の中から選定することとした。

(実施詳細)

1. CNFパイプ用接着剤の選定

CNFパイプは、CNF紙を紙管に巻き付け製造されるが、この時酢酸ビニルのような水系接着剤で濡らしたCNF紙を巻き付ける。そうするとCNF紙が乾燥する際に収縮して巻締まり硬いCNFパイプが出来上がる。高強度なCNFパイプを造るにはCNF紙同士を強固に接着する必要がある。水で巻き締まることから、水系の接着剤が望ましいと考えられた。そこで、酢ビ系水分散系接着剤2種類(CN-230、CU19W)と、メラミン系水溶性接着剤1種類でもCNF紙の接着試験を行った。いずれの接着剤も、固形分が15%以下では十分な接着が得られない場合があったが、固形分が20%以上、特に30%±5%程度の濃度の物で十分な接着強度が有られ、CNF紙が材料破壊を起こす、すなわち材料強度より接着強度の方が高くなることが分かった。作業工程上は酢ビ系接着剤が取り扱いやすいとの事で、まずは酢ビ系接着剤でハニカムコア用のCNFチューブを作製することとした。

2. CNF チューブ同士の接着剤の選定

ハニカムコアを作製するためには、CNF チューブ同士を接着し一定の強度保持をしなければならない。そこで、構造用接着剤として工業的に良く用いられている、熱硬化型エポキシ系接着剤3種類と2液のエポキシ系接着剤3種類及び、水系接着剤として酢ビ系1種類の計7種類の接着剤の中から選定することとした。被着体のCNFパイプについては、昭和プロダクツ株式会社より供試を受け、それを写真1.のような接着試験用テストピースを作製し、写真2.のような専用の治具を作成し、引っ張り試験機に取り付け、接着強度を測定した。接着剤は幅1.6mmのアルミ板に着け、それをCNFパイプに転写して張り合わせた。

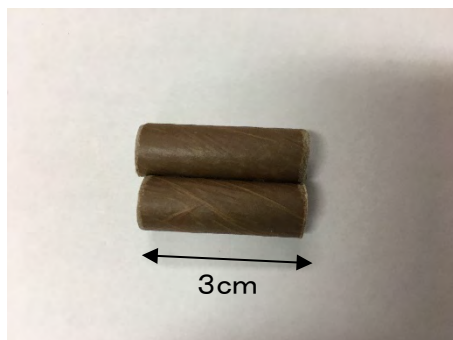


図 4.1-1 CNF パイプ/CNF パイプ
接着試験用テストピース



図 4.1-2 引張試験用治具と
テストピース

接着強度を測定した結果を表 4.1-1 に示す。一番接着強度が高かったのは、酢ビ系の接着剤で 4.7MPa の接着強度があったが、今回用いたエポキシ系接着剤はいずれも 3.3MPa 以下の強度しかなく、強度不足であると思われる。この接着強度は実際の商品の規格値に比べかなり低い事や破壊状態が接着剤の凝集破壊である事から、CNFパイプに含まれる何かによって、エポキシ樹脂が硬化阻害を受け十分な硬化をしていない可能性が有る。もしくは、接着面積があまりにも細く狭いため接着強度が低下していることも考えられ、円形のパイプではなく、もっと接着面性が大きくとれる六角形のパイプでの接着試験を試してみる必要が有ると思われる。

耐熱性を無視すればG社酢ビ系接着剤が最も良い結果となったが、耐熱性を考慮してA社熱硬化型エポキシ樹脂でのハニカムボード製作が望ましいと考えられる。

表 4.1-1 CNF パイプ同士の接着強度試験結果

被着体	接着剤	初期接着強度 (MPa)	破壊状態*
CNF パイプ/CNF パイプ	A 社熱硬化エポキシ系	3.3	CF
	B 社熱硬化エポキシ系	2.6	CF
	F 社熱硬化エポキシ系	2.0	CF/材破
	A 社2液エポキシ系	2.0	CF
	C 社2液エポキシ系	2.2	CF
	D 社2液エポキシ系	2.2	CF
	G 社酢ビ系	4.7	CF

* CF:接着剤の凝集破壊 AF:接着界面での界面破壊 材破:被着体の材料破壊

3. CNF パイプと CNF ボードとの接着

ハニカムコアと CNF ボードとの接着を想定した接着強度測定用のテストピースは、先の CNF チューブの際に用いた構造用接着剤を用いて接着剤の選定試験を行った。CNF ボードは利昌工業株式会社より供試を受けた。5cmの CNF パイプを写真3. の様に CNF ボードの上に垂直に接着しテストピースを作製した。接着剤の強度試験は写真4. のような特別な治具を用い、引っ張り試験で接着強度を測定した。

B社熱硬化型エポキシ樹脂を除いて、いずれも3MPa以上の接着強度が有り、今回も最も強度が高かったのは、G社酢ビ系接着剤の5.6MPaという結果となった。2液エポキシ系接着剤は CNF パイプ同士の接着に比べ接着強度が高く、4.3～5.5MPa と酢ビ系接着剤とほぼ同等の強度が有る事から、耐熱性を考慮すれば、2液エポキシ系接着剤を使用するのが望ましいと考えられる。しかし、作業効率から考えると、硬化するまで最低1日以上養生する必要のある2液エポキシ系では CNF ボードを2回張り合わせるのに2日以上時間を要することになる。その点では、30分程度で硬化ができる A 社もしくは F 社の熱硬化エポキシ系接着剤でも使用できる可能性がある。これら、2液エポキシ系および熱硬化エポキシ系も含めてハニカムボードを作製し、ハニカムボードとしての強度を測定すると同時に、その作製の作業性も含め、最終的に接着剤を選定する必要が有ると思われる。

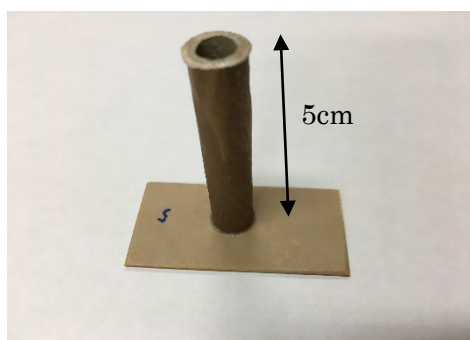


図 4.1-3 CNF パイプ/CNF ボードの
接着試験用テストピース



図 4.1-4 引張試験用治具と
テストピース

表 4.1-2 CNF パイプと CNF ボードの接着強度試験結果

被着体	接着剤	初期接着強度 (MPa)	破壊状態*
CNF パイプ/CNF ボード	A 社熱硬化エポキシ系	3.1	CF
	B 社熱硬化エポキシ系	1.5	CF
	F 社熱硬化エポキシ系	3.1	CF/材破
	A 社2液エポキシ系	5.2	材破
	C 社2液エポキシ系	4.3	CF
	D 社2液エポキシ系	5.5	材破
	G 社酢ビ系	5.6	CF/材破

* CF:接着剤の凝集破壊 AF:接着界面での界面破壊 材破:CNF ボードの材料破壊

4.2 CNF 材料の構成と構造の最適化(秋田県立大学)

CNF パイプの評価法および製造技術への提言を行うとともに、次年度以降の検討を前倒す形でハニカムボード部材についても検討した。具体的には、CNF パイプをハニカムコアとする件に関しては、その用途での要求性能がそれほど高くないことから、現時点でも十分な物性を保持していること、将来的な展開に向けて、曲げ部材用パイプとしての性能向上を求めることを確認した。ハニカムボードに関しては表層スキンとなる CNF 板の物性が支配的であり、その性能向上への改良を引き続き行うとともに、現状の材料でハニカムコアを試作し、その性能を評価することを提言した。

(実施詳細)

1. CNF パイプの性能評価手法の検討

ハニカムパネルのコア材として要求される材料物性はそれほど大きなものではなく、場合によっては現状の紙製品でも十分である可能性があることから、CNFパイプの評価に関しては、将来的なフレーム部材としての展開を視野に、今後の改良においては曲げ部材としての性能評価を行い、その向上を図っていくという方向性を付けた。

2. CNF パイプ製造技術への提言

CNFパイプの破壊挙動を見ると、層間はく離の発生がみられ、現状では原料シート層間の接着性能が十分でないことが明らかになった。これの改善については、PFを用いた2段(収縮圧縮・加熱硬化)成形法を取り入れること、変性デンプン糊やCMCなど、CNFとより馴染みのよい接着剤の適用を試みることを提言するとともに、物理的な勘合技術についても検討すべきであることを提言した。

3. ハニカムパネル形成に向けた提言

ハニカムコアの表層スキン材料となるCNF成形板について、PFなどの微量添加による性能改善を引き続き求めたとともに、既に曲げ弾性率で15GPaの数値が得られていることから、現時点の材料を用いてハニカムパネルを試作・評価し、スキン-コア間の接着が十分であるかなどの基礎的知見を固めることを提言した。

4.3 CNF パイプとシートの複合化の検討(利昌工業株式会社、株式会社昭和丸筒、昭和プロダクツ株式会社)

本年度は、2.2章(CNFシートの作製及び評価)で自動車プラットフォーム材料に適用を目的としたCNFを主成分とする高強度板状成形体の作製と成形体の曲げ強度等の力学特性を測定した。特にCNFのみからなる100%-CNF板状成形体の製造効率の向上を、工場設備を用いて試作した。この得られた100%-CNF板状成形体を、接着性の評価と接着剤の選定および別途作製したCNF製のパイプをコア材とする表層材として用いたハニカムサンドイッチパネル用の材料として提供した。

(実施詳細)

(1)CNF材料の成形と材料定数評価及びCNF材料の提供(共通材料基盤評価)

①CNF構造要素モデルの試作と性能評価

1. CNF平板の作製と材料提供

2.2章(CNFシートの作製と評価)にて、市販品のCNF懸濁液を原料として用いた100%-CNF平板状成形体の作製し、力学特性を評価した。ハニカムサンドイッチパネルの表層材に100%-CNF成形体を適用するため、1.0~2.0mmの成形体を2種の原料からそれぞれ作製し、接着試験に供した。

2. CNF平板の作製と物性測定

試験用に供した100%-CNF平板状成形体は、(1)CNF材料の成形と材料定数評価及びCNF材料の提供(共通材料基盤評価)の①CNFシートの作製及び評価の検討項目で作製したものと同等であり、物性値等は割愛する。

3. まとめ

100%-CNF平板状成形体を接着試験用に提供した。今後は100%-CNF成形体を被着体に用いてエポキシ樹脂系やアクリル樹脂系等の接着剤の接着試験を実施し、高強度接合のできる接着剤を選定する。

接着剤の選定後、別途作製したCNFパイプをコア材としたCNFハニカムサンドイッチパネルを作製し、その力学特性を明らかにする。

(利昌工業株式会社)

CNFパイプの作製として、平巻きの方法を採用し、CNFパイプを試作し、その曲げ強度を測定した。いくつかの試作パイプで評価すると、強度にバラツキがあり、未接着部分が存在することによる物性バラツキと考えられるため、パイプ作製時の圧着方法について検討していく。ハニカムの作製用パイプとして酢ビ系接着剤を用いたパイプを提出した。

(実施詳細)

1. CNFパイプの試作と評価

マイクロフィブリル化セルロースシートは非常に薄く、通常紙管のようにラセン巻きする方法ではペーパーが破れてしまい、また、紙管に一定の厚みを持たせるにはかなりの枚数を重ねなければならず、設備的にラセン巻きは非常に困難である。そのため、芯となる紙管にマイクロフィブリル化セルロースシートを平巻きする方法を採

用した(図 4.3-1 参照)。接着剤としては、通常紙管で使用している酢ビ系接着剤を用いた。

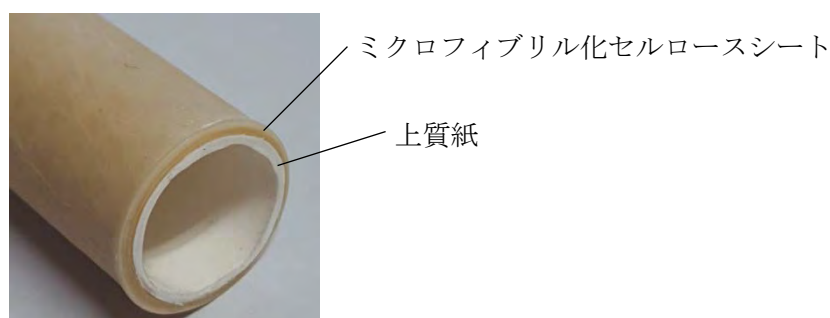


図 4.3-1 パイプの断面

内径 12mm のパイプで曲げ強度を測定したところ、作製したパイプによって強度差があることが判明した。2.3 章(CNF パイプの作成及び評価)で判明したペーパー間の剥離層により、これが強度バラツキの原因と考えられる(表 4.3-1 参照)

表 4.3-1 パイプの曲げ強度(パイプ径φ12)

	マイクロフィブリル化セルロースシート	上質紙
密度(g/cm ³)	1.14	0.79
曲げ弾性率(MPa)	1,910~2,680	404
曲げ強度(MPa)	31.3~44.0	18

また、パイプ内径 6mm では、内径 12mm より 2 倍の強度と弾性率が得られた。参考として、ほぼ同サイズのアルミと鉄のパイプを入手し、同様に曲げ強度を測定した。重量に対する曲げ強度と曲げ弾性率の比率を求めると、マイクロフィブリル化セルロースシートはアルミのおよそ 1/2 となった。(表 4.3-2 参照)

表 4.3-2 パイプの曲げ強度(パイプ径φ6)

	マイクロフィブリル化セルロースシート	(参考)アルミ	(参考)鉄
密度(g/cm ³)	1.14	2.76	7.23
曲げ弾性率(MPa)	4,731	51,479	140,736
曲げ強度(MPa)	81	189	633
曲げ強度/重量	14.2	31.2	39.8

2. ハニカム作製用としてのパイプの提出

ハニカム作製用及び、接着確認として、名古屋工業大学にサンプルを提出した。

(株式会社昭和丸筒、昭和プロダクツ株式会社)

第5章 部材性能の評価

5.1 空調部品用途に向けた CNF 材料の評価(株式会社デンソー)

トヨタ86のヒーターケースの形状をベースに、PEとCNFの複合材料を発泡成形したもので試作し、成形上の課題、機械的な構造上の課題を明らかにする。

(実施詳細)

1. PE/CNF材料選定

入手した複数の PE-CNF 材料の内、強度物性および発泡成形性の観点からヒーターケース試作用に材料を選定した。以下に、材料評価結果について示す。

【評価方法】

図 5.1-1に示す平板形状(355x127x2mm)の未発泡サンプル(射出成形)及び発泡させたサンプル(MuCell成形)にて作製し、切削により得たテストピースについて発泡倍率および物性を評価した。

【評価結果】

- ・未発泡および発泡したテストピースそれぞれについて、機械物性の異方性（流れ方向(MD)/流れ直角方向(TD))を確認し TD 方向の弾性率は MD 方向の弾性率の約半分以下にまで低下することが判明した(図 5.1-2)。
- ・発泡(比重低下)とともに弾性率は低下する一方で、比重で除した比弾性率もほぼ直線的に低下する傾向を示した(図 5.1-3) (図 5.1-4)。
- ・発泡状態についてはサイズが 100 μ m レベルのセルが多数確認された(図 5.1-5)。

【考察・所見】

- ・機械物性の異方性については、繊維の配向などが影響していると考えられ、製品への影響について、17年度テーマとして確認予定である。
- ・発泡状態での比弾性率の低下は、発泡サイズが粗大であることが主因と考えられ、発泡状態の改良を検討予定である。

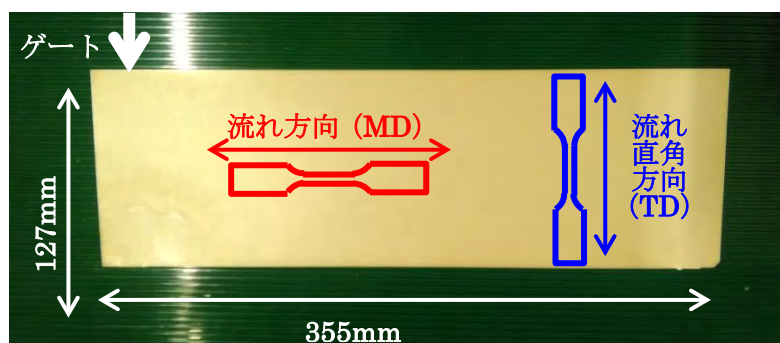


図 5.1-1 材料評価用サンプルと流れ方向、および切削テストピースイメージ

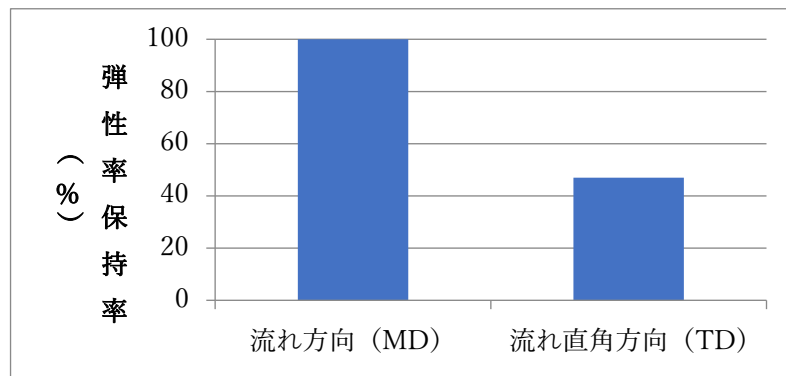


図 5.1-2 未発泡 PE-CNF 材料物性の異方性(t=2.0mm) (MD 物性を 100 と表記)

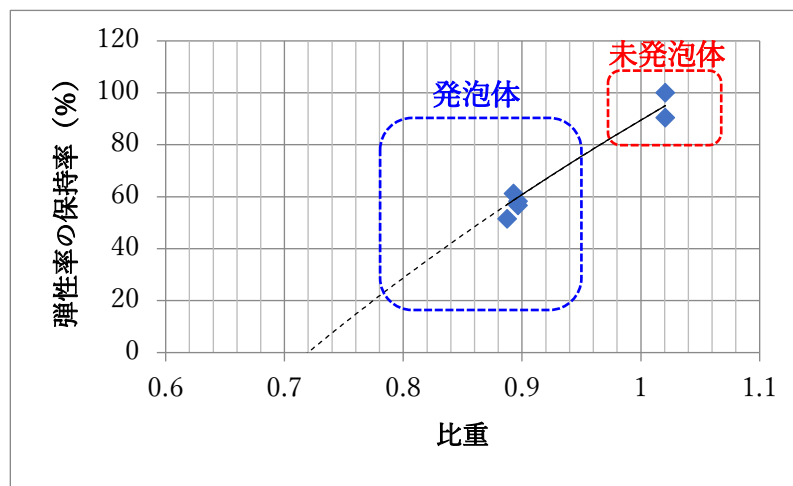


図 5.1-3 比重(発泡倍率)／弾性率の関係(未発泡物性を 100 と表記)

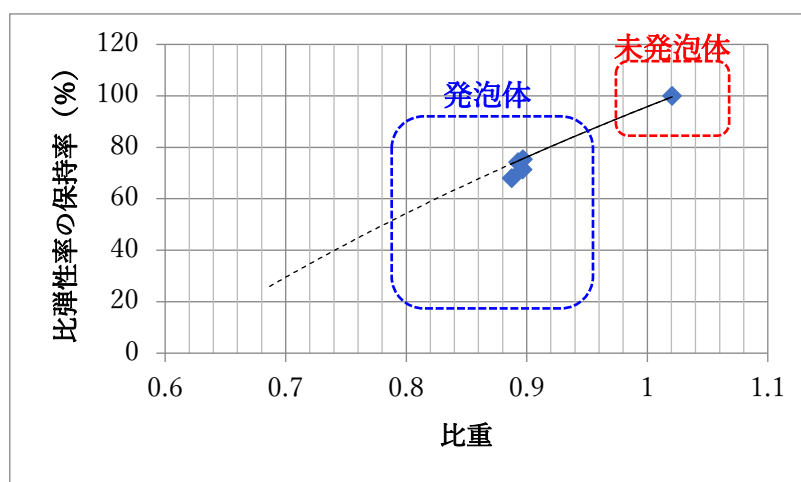


図 5.1-4 比重(発泡発泡)／比弾性率の関係(未発泡物性を 100 と表記)

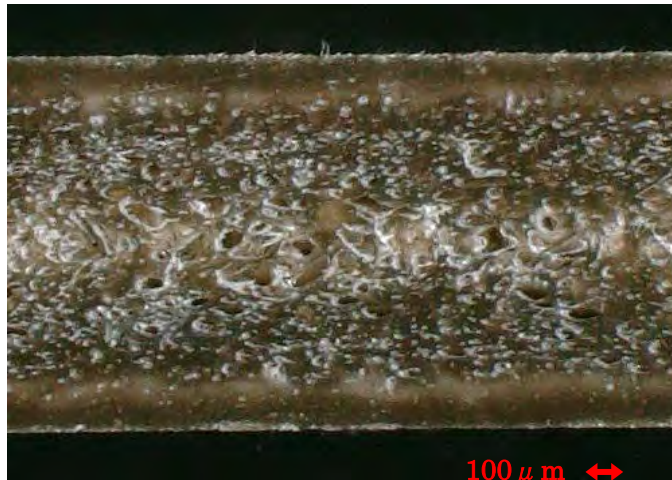


図 5.1-5. 発泡状態観察結果(比重:0.89)

2. 製品形状(ヒーターケース)をベースとした金型製作と成形試験の実施

トヨタ86のヒーターケースをベースとした製品形状で成形トライを実施した。結果を以下に示す。

【評価結果】

- PE-CNF 材は現行量産材(PP-タルク)と比較して流動性が悪く、フル充填には CNF 量を 1%まで低減させ、かつ成形温度を 220°Cまで上げる必要があった。
- 成形温度を上げたことで成形品は茶色に変色した(図 5.1-6)。成形温度を 210°Cまで下げると着色は低減するが、流動性が低下するため充填が不十分な成形品しか得られなかった(図 5.1-7)。
- 成形品には CNF の熱劣化によるものと考えられる臭気が確認された。
- フル充填できた発泡成形品での軽量効果は 3%程度(仮目標>10%)だった。

【考察・所見】

- CNF の熱安定性の観点から 200°C以下での成形が必要であり、製品要求物性から CNF 配合量は 5~10%程度必要と推定される。
- 軽量効果が小さかった要因としては材料粘度が高く、十分な発泡力を発揮できなかったことが挙げられることから、型構造、材料、成形条件からの改良を進める。
- また成形時の CNF 材の臭いが強く、成形条件等での軽減を図る一方で、材料面での改良も必要と考えられる。

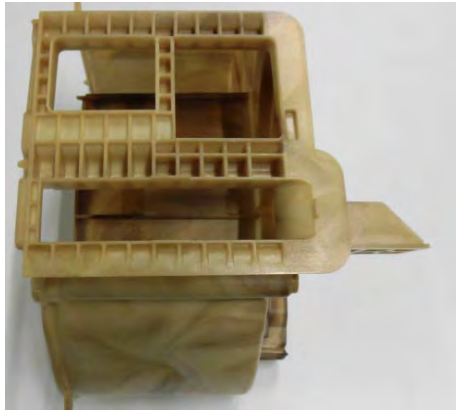


図 5.1-6 ヒーターケース発泡成形体(成形温度:220℃、PE-CNF1%)



図 5.1-7 ヒーターケース発泡成形体(成形温度:210℃、PE-CNF1%)

5.2 ドア部材用途に向けた CNF 材料の評価(トヨタ紡織株式会社)

ポリアミド 6 マトリックス材料を用い、CNF が樹脂に添加される事による材料定数の変化を機械的物性評価により把握した。CNF が樹脂中に分散した状態を観察し部材への性能の影響有無について金型で成形する場合、方向性(異方性)を考慮するかどうか確認した。

(実施詳細)

1. CNF材料の部材への適応評価(材料定数評価)及びCNF材料の射出成形品中の CNF 分散状態観察と考察

- CNF 材料の部材への適応評価及び射出成形品中の CNF 分散状態観察

比較としてポリアミド 6+ガラス繊維 30%材(PA6+GF30%)を用いた。

- ポリアミド6+CNF 材(PA6+CNF)の材料定数評価

<項目>

- 曲げ強度 ・シャルピー衝撃試験

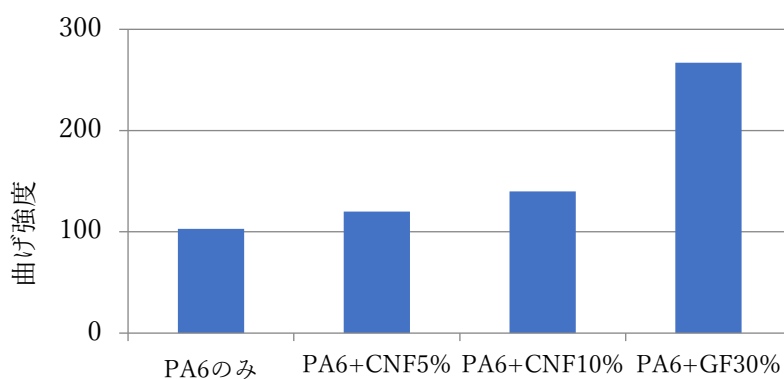


図 5.2-1 PA6+CNF 材の曲げ強度

- PA6 に CNF を添加すると曲げ強度(部材剛性)は向上する(図 5.2-1 参照)
- ドアトリム(PP)への適応を想定した場合においても、部材として必要な曲げ強度を得るために必要な CNF 添加量は推定可能である。

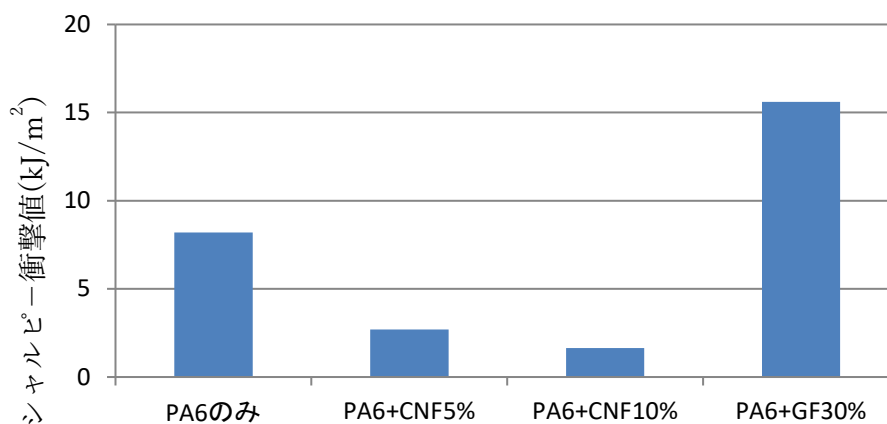
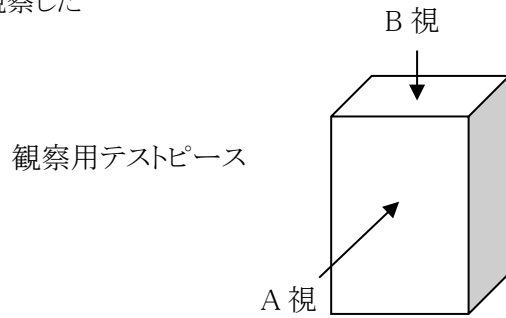


図 5.2-2 PA6+CNF 材のシャルピー衝撃値

- ・シャルピー衝撃値は CNF を添加すると低下する傾向にある(図 5.2-2 参照)
- ・ドアトリム(PP)への適応を想定した場合においても、部材として必要な耐衝撃を得るためにエラストマー等の高耐衝撃材料の添加が必要と思われる。
- ・また、CNF と樹脂の接着性を向上する事により耐衝撃性低下の改善が期待出来る

2. ポリアミド6+CNF 材(PA6+CNF)の射出成形品中の CNF 分散状態観察

- ・PA6+CNF10%材を射出成形機にてテストピースを成形し以下の方向からX線CTでCの分散状態、配向状態を観察した



PA6+GF30%

PA6+CNF10%

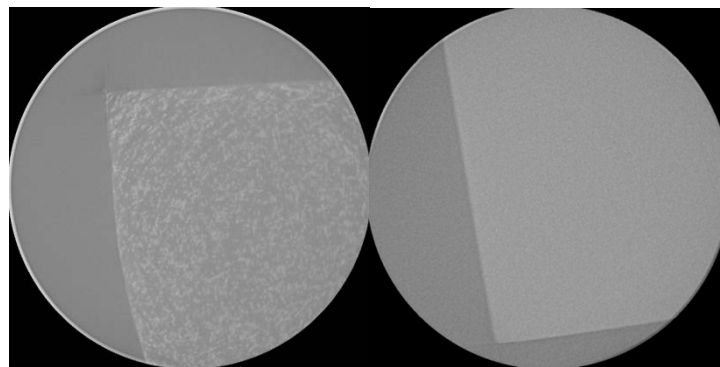


図 5.2-3 テストピースの X 線 CT 画像(A 視)

PA6+GF30%

PA6+CNF10%

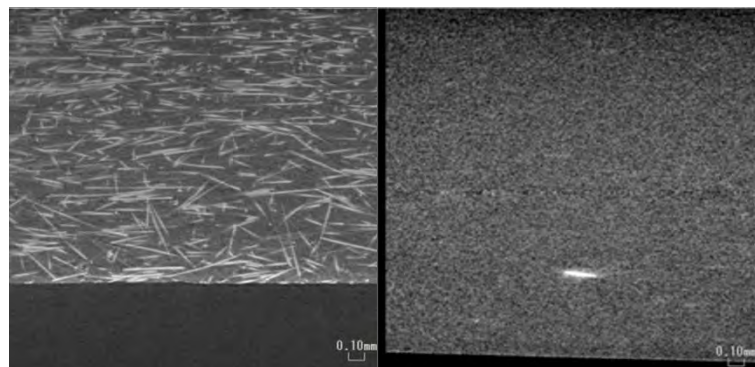


図 5.2-4 テストピースの X 線 CT 画像(B 視)

- ・A 視、B 視いずれも PA6+GF30%ではガラス繊維が一定の方向性を持っている事が解るが、

PA6+CNF10%では CNF 自体が観察出来ない (図 5.2-3、図 5.2-4参照)

- ・ドアトリムを射出成形する場合、樹脂流動解析により成形後の強化繊維の方向性(配向性)を考慮した形状、金型構造とする必要がある
- ・更に微視的な観察が可能な透過型電子顕微鏡(TEM)より観察を実施した



図 5.2-5 PA6+CNF 材の TEM 画像

- ・CNF(白い部分)が一定の方向性を有している事が観察される。
- ・但し、この方向性(異方性)を金型中の樹脂流動解析をする場合に考慮しなくては行けないか否かはテストピースのスケールアップによる樹脂中 CNF 観察の N 数やドアトリム型での成形による性能評価検討が必要である。
- ・また、同様に通常ドアトリムに用いられるポリプロピレンによる CNF 添加による金型内での流動による CNF の方向性(異方性)の確認が必要である。
- ・ドアトリムとしては、衝突時の乗員保護の観点から衝突時に破損(割れて破断面が露出する)が許されないため、側突(側面からの衝突)時の耐衝撃性確保が重要視される。
- ・2017 年度は、ポリプロピレンでの耐衝撃性を考慮した軽量化手法の検討を実施する。

【参考:TEM 画像:図 5.2-6 参照】

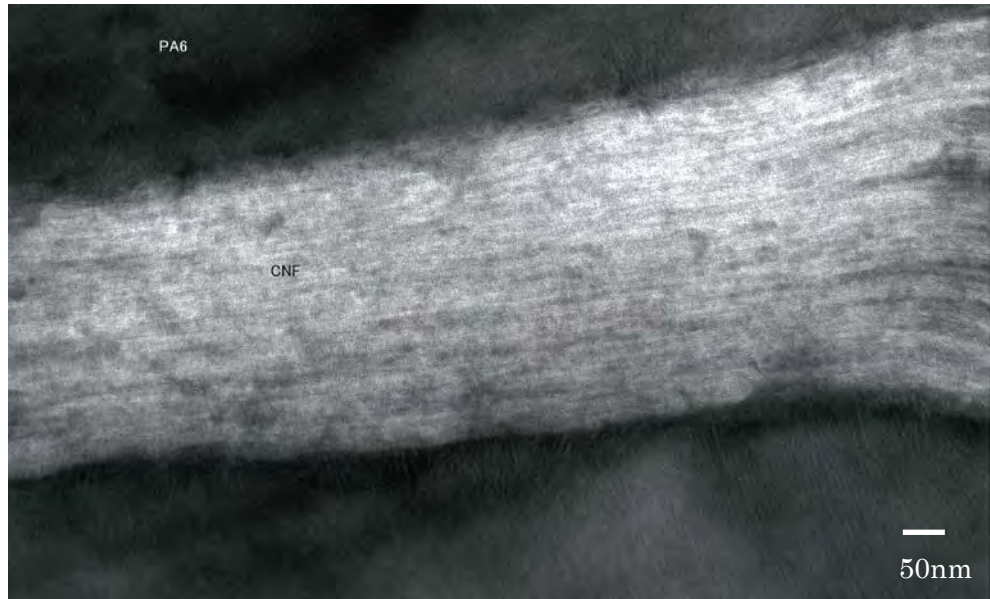


図 5.2-6 PA6+CNF 材の TEM 画像

- ・ナノオーダーの CNF と樹脂(PA6)との界面に樹脂特有の結晶の成長が観察されない。
- ・この画像より、樹脂と CNF の接着性が理想状態ではないため、接着性の向上が樹脂+CNF 材料の強度向上や耐衝撃性向上に寄与出来ると推測する。

5.3 大型部材試作検討及び RTM(Resin Transfer Molding)成形の評価(トヨタテクノクラフト(株)、金沢工業大学)

トヨタテクノクラフトと具体的に、実施内容(成形、評価)を議論し調整。設備借用契約、検討要素型および材料の発注、作業条件、担当者配置準備を完了した。

導入した検討型にてCNFのRTM成形への適合性を評価。CNF基材のRTM工法適応性(低圧成形性)、大型成形性、サンドイッチ成形性は可能であると判断した。

以上をもとに来期 RTM 試作自動車部品の位置づけ(寸法、物性、生産性などの他の成形法に対する特徴)を評価し、予定している自動車部品として効果があり、次年度に進むことが可能であることを理解、共有した。

(実施詳細)

導入した検討型にてCNFのRTM成形への適合性を評価。CNF基材のRTM工法適応性(低圧成形性)、大型成形性、サンドイッチ成形性は可能であると判断した。

1. RTM成形実験準備および成形実験

CNFの大型部品対象として、RTM成形イメージを構築。トヨタテクノクラフトと具合的に、実施内容(成形、評価)を議論し調整。設備借用 契約、 検討要素型および材料の発注、作業条件、担当者配置準備を完了できた。

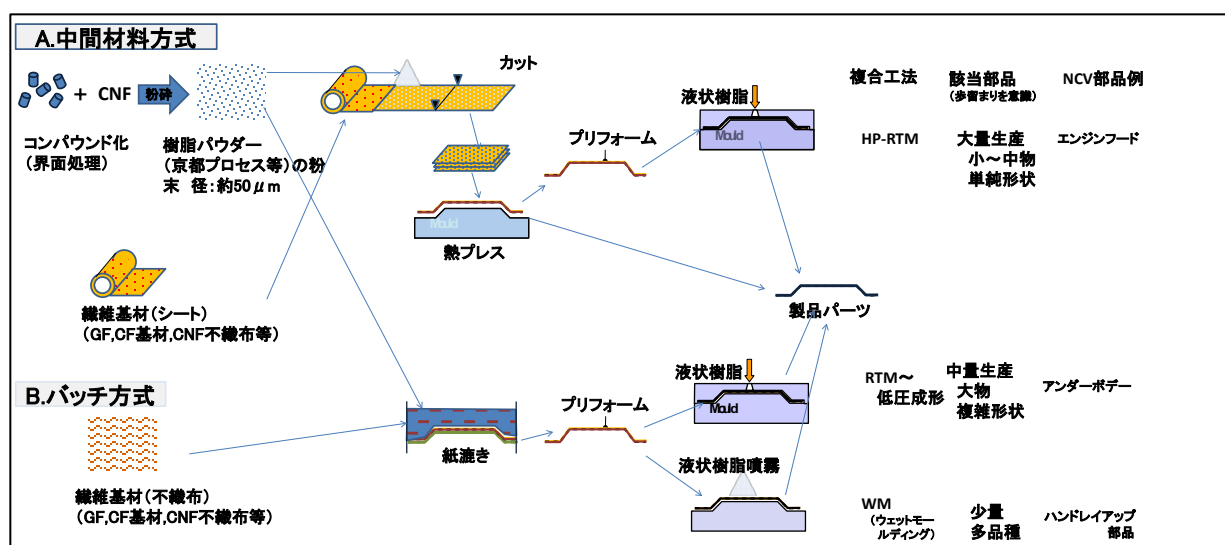


図 5.3-1

上図に示した成形イメージでは、エンジンフードなどの小～中物単純形状を対象とした中間材料を用い、そこから必要量をカットし部品形状にプリフォームした後、RTM(特に高速生産を意識したHP-RTM)やプレス成形するA.中間材料方式と、部品形状に合わせて紙漉いたプリフォームに直接RTMなどの低圧成形やプレス成形するアンダーボデーなどの大物複雑形状を対象としたB.バッチ生産方式の二つを取り上げた。プリフォームを形作る糊剤は、直径数十ミクロンの樹脂パウダーや樹脂繊維を考え、熔融し繊維基材に馴染み、冷却させることにより、部品形状に固定した。この糊剤が少ない場合は、RTMを行い樹脂を補給し、成形品を得る。糊剤が多い場合は、樹脂補給することなしにプレス成形することにより、糊剤自身が複合材のマトリックスとして機能することになる。最終的に、糊剤には衝撃吸収能力を与えることを意識して、京都プロセスやその他の方法により、糊剤用の樹脂中にCNFを分散させ、粉砕することを考えることとした。繊維基材には、最終的にはCNF不織布を考えるが、当面、ガラス繊維や炭素繊維基材もベンチマーク材料として評価していくことにした。

2. RTM成形、大型成形性の評価

1) CNF基材のRTM工法適応性評価に目途

A4サイズの繊維基材での含浸試験を実施し、CNF基材のRTM工法適応性を評価した。評価は、A4サイズに切り出した繊維基材を4枚重ね合わせ、簡易的なRTM成形として減圧アシストのVaRTM成形を行い、含浸性を目視した。具体的には、図2.1のように、CNF+PLA(ポリ乳酸)繊維基材を左に、比較材として古紙再生紙を右に、平板型にセットし、フィルムで覆った。上部中央から減圧し、下部中央からエポキシ樹脂を注入した。注入圧力は大気圧ということになる。



図 5.3-2

結果を図5.3-3～5に示した。黒い部分が樹脂の含浸部。白い部分が未含浸部である。図5.3-3は、常温での注入開始3分後、図5.3-4は5分後であるが、両者ともに含浸はするものの、高い含浸速度は期待できないことが分かった。また、含浸の様相も異なることが分かった。古紙再生紙はむらなく均一に樹脂が浸み込みながら流動するのに対し、CNF+PLA繊維基材は、表層の流れが観測され、更に含浸にむらが生ずるのが分かった。すなわち、含浸しやすい構造の部分に樹脂が充満し、その周りに浸み込むような含浸の様相である。図5.3-5は、型温を60°に昇温した場合である。樹脂粘度の低下とともに、含浸の様相は変化ないが、含浸速度は大きく向上することが分かった。よって、含浸速度を改善すれば、CNF基材のRTM成形は可能と判断した。



図 5.3-3



図 5.3-4



図 5.3-5

2) 大型成形性の評価に目途

CNF 基材の RTM は、含侵速度が課題であることが分かったが、含侵速度を上げる手段として RTM 成形で一般的に行われているフローメディア方式の選択を考えた。フローメディアを CNF 基材にサンドイッチすることにより、樹脂はまず、このフローメディアを選択的に流れ、その後、上下にある CNF 層に含侵するといった流れになる。CNF 中の樹脂の移動は CNF の厚みとなることから、極端に樹脂の含侵距離を減少できることになる。このフローメディアとして、同じ木質成分のケナフ繊維と PLA(ポリ乳酸)繊維を混網した嵩密度の小さいマット(図 5.3-6)を選択し、更に高い圧力での成形が可能で成形時間を短縮できる量産型の RTM 成形実験にて確認することにした。



図 5.3-6

3) 基本物性評価に目途

A4 サイズの含侵性試験で得られた成形品の断面をカットして顕微鏡観察した。図 5.3-7 と 5.3-8 に、それぞれ CNF+PLA(ポリ乳酸)繊維基材、古紙再生紙を示した。いずれも樹脂の含侵が認められた部分において、ボイド等の欠陥は見られず、良好であることが分かった。図 5.3-7 では、PLA 繊維が点在していることが分かるが、樹脂とは問題ないレベルの密着性が得られそうである。詳細は今後確認していく。

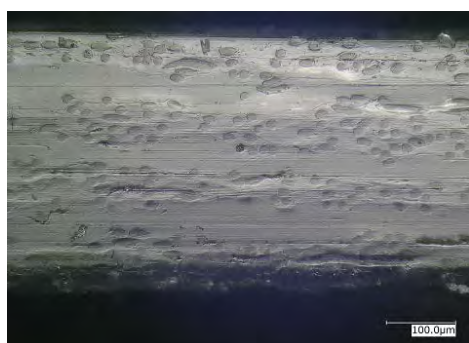


図 5.3-7



図 5.3-8

3. 来期試作自動車部品の設定

以上の結果を踏まえ、RTM 成形を試みた。

以下、使用した要素型、および、成形トライした HP-RTM 設備を示す。



図 5.3-9

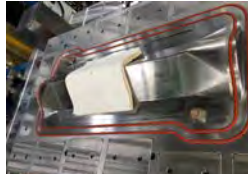


図 5.3-10



図 5.3-11

平板型、V 字型を用い、HP-RTM(高圧型の RTM)装置にて RTM 成形を行い評価した。V 字型で行った各種成形品の外観を図 3.4~6 に示す。それぞれ、前述したケナフ繊維+PLA 繊維から成るフローメディアのみをエポキシ樹脂で RTM した場合、フローメディアをサンドイッチするように CNF+PLA 繊維基材を上下層に 1 枚ずつ配置させた繊維構成の場合、上下層に 2 枚ずつ配置させた繊維構成の場合である。図 3.4 に示したように選択したフローメディアの含侵性は高いことが分かった。また CNF+PLA 繊維基材

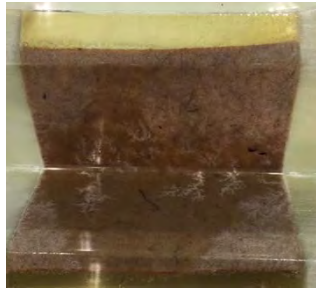


図 5.3-12



図 5.3-13



図 5.3-14

上下 1 層のサンドイッチ品の含侵時間は良好で、300mm×600mm の大きさの V 字形状品を約 20 秒で含侵可能なこと、約 5 分以内で硬化が可能なことを確認できた。ただし、白く樹脂が含侵できていないような外観がところどころに見られた。上下層 2 枚の場合、更にこの現象が強く見られた(図 5.3-14)。CNF 繊維基材の構造にむらがあり、含侵しやすい部分と繊維密度が大きいために含しにくい部分があるのかもしれない。また、CNF 繊維基材の吸水の影響も見逃すことはできない。減圧、昇温しながら樹脂を注入する際に、蒸発し細かなボイドになることも考えられる。

以上、種々課題はあるものの、繊維基材構成を考えれば、含侵時間を短くでき、RTM 成形可能であることを確認できた。今後は、物性評価や内部観察により、部品展開時の課題を抽出しながら、来年度に予定しているエンジンフード試作に関して準備を進めたい。

5.4 CNF 材料を用いた部材の性能評価(金沢工業大学、名古屋工業大学)

次年度からは、1) 様々な成型加工を行った CNF 部材、さらには、2) 各種耐久試験、長期信頼性試験を行った CNF 部材の性能評価を行う予定である。今年度は、それに先立ち、まず、典型的な試験片の表面のマクロな形態観察、および内部のミクロな構造観察を行い、以下の結果が得られた。

現状の典型的な CNF 部材について、まず、表面のマクロな形態を光学顕微鏡観察等により明らかにした。また、内部のミクロな構造を透過電子顕微鏡(TEM)により試験的な観察を行った。その結果、CNF 特有の表面状態および内部構造を概括的に把握することができた。この結果を、今後破壊モード解析をする上での基本的な形態・構造情報と位置付けることができた。また、この結果を、部品設計および、材料開発側に提示、共有できた。

(実施詳細)

次年度からは、1) 様々な成型加工を行った CNF 部材、さらには、2) 各種耐久試験、長期信頼性試験を行った CNF 部材の性能評価を行う予定である。今年度は、それに先立ち、まず、典型的な試験片の表面のマクロな形態観察、および内部のミクロな構造観察を行ったので、それらの進捗状況について述べる。

1. CNF 部材 A の表面のマクロな形態観察

ここでは、典型的な CNF 部材の表面の光学顕微鏡観察などの形態結果について述べる。



図 5.4-1

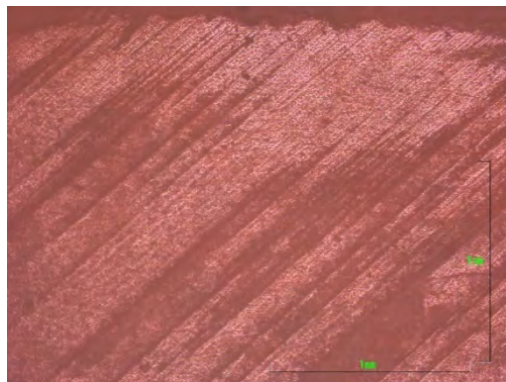


図 5.4-2

まず、図 5.4-1 に CNF 部材 A(典型的な板状の CNF 部材)の斜視図を示す。この板材の寸法は、130 mm x 20 mm x 2 mm である。

図 5.4-2 に、CNF 部材 A の切削断面の光学顕微鏡(微分干渉顕微鏡)像を示す(縦横のスケールはいずれも 1 mm)。この図中には、右斜めに線状のコントラストが見られるが、これは、切削時の機械損傷と思われる。この部材の断面の光学顕微鏡および SEM 観察を行うためには、これらの切削傷を研磨により除去する必要がある。

2. CNF 部材 A の内部のミクロな構造観察の進捗状況

ここでは、TEM 観察による CNF 部材の内部のミクロな構造観察の進捗状況について報告する。観察に先立って、断面 TEM 観察用のサンプルの作製についての問題点およびその対策について検討した結果も併せて報告する。

2-1)部材の断面TEM用サンプル作製方法の検討

a)FIB を用いたマイクロサンプリング法による断面 TEM 試料作製法

CNF 部材を断面 TEM 観察するためには、部材面を縦割りに薄片化する必要がある。薄片の作製方法にはいくつかあるが、ここでは、加工が材料によらずに比較的容易な収束イオンビーム(FIB)によるマイクロサンプリング法を用いることにした。

この方法は、くさび状に切り出した予備加工サンプルをナノプローブを用いて、TEM 用試料台上に搬送・固定し、その後、電子線が透過可能な 100-200 nm 程度の厚さに最終薄片化加工を行う方法である。その作成プロセスを図 5.4-3 に示す。

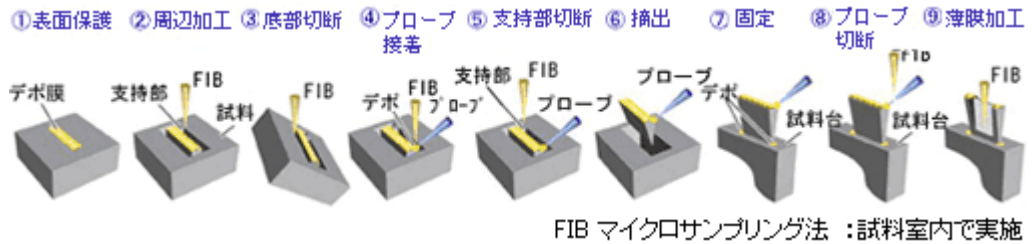


図 5.4-3

この方法により作製した薄片は、現在のところ、TEM 観察上、特に、大きな問題(イオンビームによるダメージ、そりなど)はないと思われる。

b)部材の断面 TEM 観察

図 5.4-4 に、マイクロサンプリング法により作製した薄片の TEM 観察像(明視野像)の一例を示す。電子線の加速電圧は、従来通り 200 kV としたが、電子線による損傷をできるだけ避けるため、観察前に電子線シャワーなどの損傷防止技術を適用した。この条件では、観察中に特に、試料の蒸発、変形などの異常は見られず、TEM 観察に大きな支障はないと考えられる。この TEM 像中には、CNF の断面形状と思われる、多数の円状のコントラストを有するパターンが見られた(図中のスケールは、200 nm)。CNF 周囲位のグレーのコントラストは樹脂と思われる。また、図 5.5-5 は、図 5.4-4 の一部拡大図で、中央部分に空洞と思われる領域が観察される。

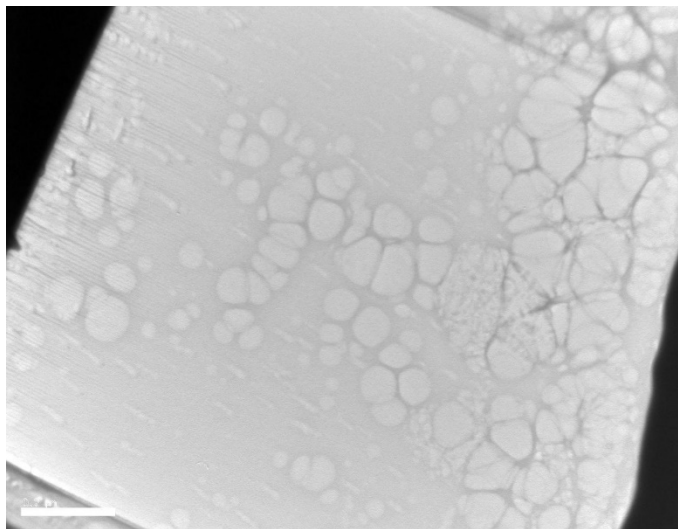


図 5.4-4

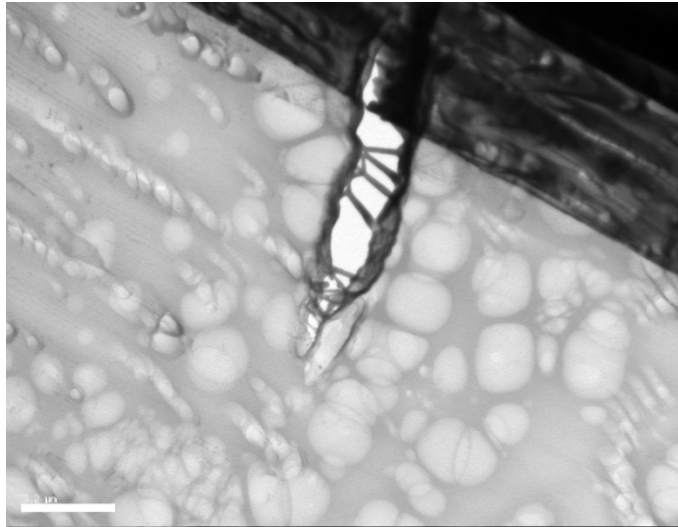


図 5.4-5

次年度は、TEM 明視野像法の他に、電子線回折法(TED)、高分解能 TEM(HRTEM)法、および走査型 TEM(STEM)/エネルギー分散型X線分析(EDS)を併用して、試験片の詳細な微細構造の観察・分析法を確立する。また、各種試験を行った試料の観察・分析・評価を行い、試験時に内部で起こった現象(ファイバの破断、弾性変形、空洞形成など)の解明を進めていく。

「CNF 材料を用いた部材の性能評価」については、金沢工業大学と名古屋工業大学の共同実施である。名古屋工業大学の成果報告について次に記載する。

CNF を使った樹脂加工製品の製造は、主にナイロン6(PA6)やポリプロピレン(PP)に CNF を添加した樹脂系で射出成型品の製造が検討されている。現時点では、具体的な成型加工品の組み立ては行われていないが、今後予想される組み立て工程での適切な接着剤を探索するため、被着体として供給可能な CNF 添加 PA6 での接着試験を行った。

尚、樹脂製品は金属に比べ熱線膨張率が大きいため、ヒートショックによる接着強度の低下が心配される。本試験においては、 $(-40^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間} + 100^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}) \times 5$ サイクルのヒートショックを接着試験サンプルに与え、接着強度を測定し、強度保持率も算出した。

尚、当初予定していた、一般財団法人化学物質評価研究機構への接着強度測定の委託試験は、実部品サンプルが被着体でない事から、外部機関での正確な試験実施は必要ないと判断し、取りやめることとした。

(実施詳細)

1. 初期接着強度の測定

CNF 添加ナイロン6の被着体サンプルは、京都市工業技術研究所から供試を受けた射出成型テストピースから、幅25mm、長さ50mmの接着試験用テストピースを作製し、 $25\text{mm} \times 15\text{mm}$ の面積に接着剤を塗布し、その部分に被着体を重ね合わせて固定し、2~3日実験室環境で養生して、接着強度測定用サンプルを作製し、接着強度の測定を行った。

今後組み立てに対して、色々な部材との接着が必要となることが考えられるため、被着体としてはアルミニウム、カーボンファイバー強化プラスチック(CFRP)、冷間圧延鋼板(SPCC)、CNF 添加ナイロン6、ポリプロピレン(PP)との接着試験を行った。一つの被着体が熱可塑性樹脂である CNF 添加ナイロン6で有ることから、まずは常温硬化型の接着剤を対象として評価を行う事とし、2液の室温硬化型エポキシ系接着剤1種類、2液室温硬化型アクリル系接着剤1種類、室温硬化型ウレタン系接着剤1種類の計3種類の工業用接着剤で評価を行った。結果は表 5.4-1 に示す。

初期接着強度は、1.7～5.4MPaの間で接着剤の凝集破壊となり、接着強度の高いのはアクリル系および2液エポキシ系接着剤であった。ウレタン系接着剤は弾性接着用として評価したが、アルミニウム、SPCC、PPで界面破壊となって接着強度が低い結果となった。弾性接着については、もう少し多種の接着剤での評価が必要であると思われる。

尚、PPへの接着に関しては今回評価した3種類の接着剤では接着強度が低いことが分かった。PPは自動詞部品に多く使われていることから、PPとの接着は重要だと考えらる。プライマー処理などを含めて、PPとの接着強度向上のための検討は今後必要であると考えられる。

2. 外部機関への接着強度測定委託

当初予定をしていた一般財団法人化学物質評価研究機構での接着強度試験については、今回はあくまで軽量部品を想定した接着試験で有り、実部品はまだできていない事から、今回は見送ることとした。

3. 接着・接合強度のヒートショックによる信頼性評価

-40℃×1時間+100℃×1時間を5サイクルのヒートショック試験後の接着強度試験の結果を同じく表 5.4-1 に示す。アクリル系接着剤および2液エポキシ系接着剤については、ヒートショックによる大きな接着強度低下はなかった。ウレタン系接着剤については湿気硬化であり、低温では硬化が遅くなることから、今回の実験室での養生では、硬化が不十分であったと考えられる。そのため、ヒートショック後の方が接着強度が高くなったと思われる。接着剤の養生条件については、決められた環境条件で行うことが望ましいと考えられる。

表 5.4-1 CNF 添加ナイロン6との各種被着体との接着強度試験結果

被着体	接着剤	初期接着強度 (MPa)	破壊状態	ヒートショック後接着強度 (MPa)	破壊状態*
CNF 添加ナイロン6板/ アルミニウム板	C社アクリル系1	4.4	材破/CF	4.4	材破/CF
	E社ウレタン系	0.3	AF	1.6	AF
	F社2液エポキシ系	5.3	材破	4.6	材破
CNF 添加ナイロン6板/ CFRP 板	C社アクリル系1	5.0	CF	4.6	材破/CF
	E社ウレタン系	3.0	CF	5.0	CF
	F社2液エポキシ系	2.8	材破/CF	4.3	材破/AF
CNF 添加ナイロン6板/ SPCC板	C社アクリル系1	4.3	材破/CF	4.2	材破
	E社ウレタン系	0.8	AF	2.6	CF
	F社2液エポキシ系	5.4	CF	3.0	AF/材破
CNF 添加ナイロン6板 /CNF 添加ナイロン6板	C社アクリル系1	1.8	AF/CF	2.6	材破/CF
	E社ウレタン系	1.7	CF	2.7	CF
	F社2液エポキシ系	1.8	CF	2.2	材破
CNF 添加ナイロン6板/ PP板	C社アクリル系1	0.5	AF	0.1	AF
	E社ウレタン系	1.6	AF/CF	3.3	CF
	F社2液エポキシ系	0.2	AF	0.03	AF

*CF:接着剤の凝集破壊 AF:接着剤界面での界面破壊

材破:CNF添加ナイロン6の材料破壊

第6章 プロジェクト推進に関する情報管理とCNF材料・部材の総合評価

本章では、平成 28 年度に開催した各種会議体等の設置・運営について概説する。

6.1 情報管理および事業代表者間・共同実施者間の調整

重点課題①及び②共通の目標を達成するため、業務全体の情報を総合的に管理し、事業の中心となる各事業代表者と事務局による事業代表者会合を 4 回実施した。実施状況を表に示す。

表 6-1 事業代表者会合の実施状況

開催日	時間	場所	主な議題
2017/1/13	18:00～20:00	京都大学(宇治)HW502	課題①と課題②の課題の共有化
2017/1/27	15:00～17:00	名古屋工業大学 4 号館 会議室 3	全体の進捗状況の確認、H29 年度の目標について
2017/2/13	14:00～17:00	名古屋ダイヤビルディング会議室 2 号館 221 会議室	H29 年度予算、新規参加機関について
2017/3/3	14:00～15:00	金沢工業大学 11 階会議室	予算執行状況の確認、来年度全体会合の開催について

6.2 CNF の早期社会実装に向けた時系列での開発実証及び市場投入計画の策定

本業務の各グループの評価検討結果を踏まえ、自動車分野における CNF 材料の導入に関する総合評価・検証を行い、初期段階における時系列計画の原案の策定を行った(図 6-1)。

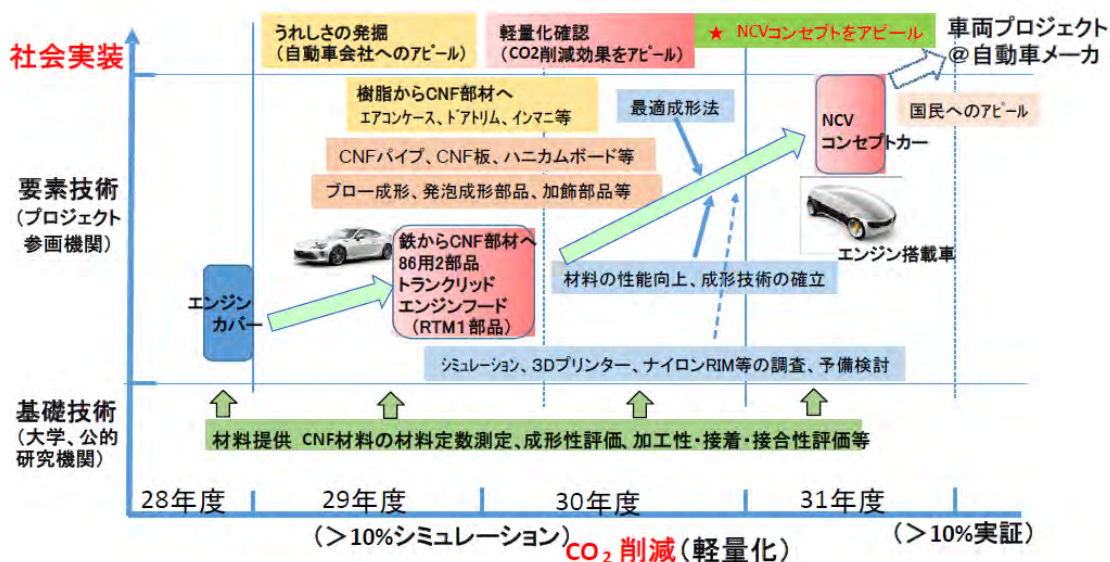


図 6-1 時系列計画案

6.3 グループ業務調整会合の実施

各共同実施者間において円滑に業務を進めるためにグループ業務調整会合を16回実施した。会合の

内容と参加者を表 6-2 に示す。

表 6-2 グループ業務調整会合の実施状況

開催日	時間	場所	内容	参加者
2016/10/28	15:00～ 17:00	京都大学(宇治) 木質材料実験棟 3 階木質 ホール	全体会合	キックオフミーティング(全 機関)
2016/11/9	13:30～ 17:00	金沢工業大学 11 階会議室	第 1 回大部屋活動	金沢工大、TTC、名工大、 JEMAI
2016/11/30	13:30～ 15:00	名古屋工業大学 2 号館 906A 会議室	課題①-3 と②-6 間 打合せ	名工大、利昌工業、昭和 丸筒、秋田県立大、JEMAI
2016/12/13	16:00～ 19:00	京都大学(宇治)生存圏研 究所生物機能材料ラボラト リーナノハウス	課題①と②-7 間打 合せ	京大、JEMAI
2016/12/20	13:30～ 17:00	金沢工業大学 11 階会議室	第 2 回大部屋活動	金沢工大、TTC、名工大、 JEMAI
2016/12/27	13:00～ 17:00	京都大学(宇治) HW502	課題①②事務局打 合せ	京大、JEMAI
2017/1/10	8:30～ 10:00	豊田中央研究所 会議室	課題①②リーダー 打合せ	京大、金沢工大、JEMAI
2017/1/11	13:30～ 17:00	金沢工業大学 11 階会議室	第 3 回大部屋活動	金沢工大、TTC、名工大、 昭和丸筒、JEMAI
2017/1/13	14:00～ 17:00	京都大学(宇治) HW502	課題①②事務局打 合せ	京大、JEMAI
2017/1/18	13:30～ 17:00	トヨタテクノクラフト本社 会 議室	第 4 回大部屋活動	金沢工大、TTC、名工大、 昭和丸筒、利昌工業、日 立マクセル、JEMAI
2017/1/24	9:00～ 12:00	金沢工業大学 革新複合 材料研究開発センター (ICC)会議室	RTM に関する打合 せ	金沢工大、TTC、JEMAI
2017/1/25	13:30 ～ 17:00	金沢工業大学 11 階会議室	第 5 回大部屋活動	金沢工大、TTC、名工大、 日立マクセル、京都市産 技研、京大、JEMAI
2017/2/1	13:30 ～ 17:00	金沢工業大学 11 階会議室	第 6 回大部屋活動	金沢工大、TTC、京大、 JEMAI

開催日	時間	場所	内容	参加者
2017/2/3	16:00 ~ 20:00	京都大学(桂) 大嶋研究室(A4棟・BF1・ 19号室)	課題①-2と②-6打 合せ	金沢工大、TTC、京大、ダ イキョーニシカワ、JEMAI
2017/2/8	13:30 ~ 17:00	金沢工業大学 11階会議室	第7回大部屋活動	金沢工大、TTC、トヨタ紡 織、JEMAI
2017/3/1	13:30 ~ 16:00	イノアックコーポレーション 本社会議室	課題①-2と②-6打 合せ	金沢工大、TTC、京大、イ ノアック、JEMAI

6.4 事業推進委員会の設置並びに運営

「重点課題②委託業務」と連携及び情報共有を図るため、重点課題①と重点課題②に関連する企業・大学等の関係者、または有識者を構成員とする事業推進委員会を設置し、3回開催した。

表 6-3 事業推進委員会の実施状況

開催日	時間	場所	内容
平成28年11月24日	10時-12時	京都大学(宇治) HW525	委員長、副委員長の選任 H28年度事業の達成目標について
平成29年1月27日	13時-15時	名古屋工業大学 4号館2階会議室3	進捗状況と課題について
平成29年3月3日	15時-17時	金沢工業大学 虎ノ門キャンパス 1111号室	進捗状況と課題について

6.5 普及・啓発

平成 28 年度の本事業関連の対外発表は 15 件あった。詳細一覧を表 6.4 に示す。

表 6-4 平成 28 年度の対外発表一覧

公表機関名	公表者	公表方法	公表日	公表の内容詳細
ダイキョーニシカワ株式会社	—	ホームページ	協定書締結後	会社ホームページに掲載、報道機関に配信
金沢工業大学	影山裕史 教授	雑誌	2017.1.11	日経 Automotive 2017 2 月号 58～59 ページに記事掲載、日経 BP 社より取材
金沢工業大学	影山裕史 教授	新聞	2017.2.2	日経産業新聞朝刊記事掲載、日経より取材
京都大学	矢野浩之 教授	講演	2017.2.17	ALCA/NEDO 合同シンポジウム「次世代セルロースナノファイバーの創出に向けて」での講演
三和化工株式会社	吉田典生 社長	新聞	2017.2.20	化学工業日報社の取材
金沢工業大学	影山裕史 教授	講演	2017.2.20	革新的イノベーション創出プログラム(CO I STREAM) 先端複合材料公開シンポジウムでの講演
金沢工業大学	影山裕史 教授	新聞	2017.2.23	日本経済新聞社の取材
京都大学	矢野浩之 教授	講演	2017.2.24	生存圏ミッションシンポジウム・フラッグシップ共同研究発表での講演
京都大学	臼杵有光 特任教授	新聞	2017.2.28	日刊工業新聞社の取材
京都大学	矢野浩之 教授	講演	2017.2.28	生産技術振興協会アライアンス委員会におけるナノ技術応用分科会講演会での講演
京都大学	矢野浩之 教授	講演	2017.2.28	CNF 展示会「セルロースナノファイバーの最前線」における特別講演会
京都大学	矢野浩之 教授	講演	2017.3.2	日本繊維機械学会ナノファイバー研究会「ナノファイバー研究会公開講演会」での講演
京都大学	矢野浩之 教授	講演	2017.3.13	Nanocellulose Symposium 2017 での講演
金沢工業大学	影山裕史 教授	講演	2017.3.13	Nanocellulose Symposium 2017 での講演
金沢工業大学	影山裕史 教授	講演	2017.3.21	一般社団法人 日本産業機械工業会主催の3R リサイクルセミナーにて「炭素繊維強化樹脂(CFRP)、セルロースナノファイバー(CNF)と自動車の未来」について講演

6.6 協議・打ち合わせ

事業内容や進捗等の報告・協議を行うことを目的に環境省等と打ち合わせを実施した。

—

第7章 本年度業務の課題と今後の方針

京都大学で十年以上研究開発をしてきたセルロースナノファイバー(CNF)を用いて樹脂やゴムの補強ができる事がわかり、その低コスト製造プロセス(京都プロセス)が NEDO プロジェクトによって開発された。本 NCV プロジェクトはその技術を含め、日本の強みである紙パルプ産業から派生した材料を自動車産業での応用可能性を評価するものである。その大きな目的は自動車の軽量化による二酸化炭素排出量低減である。

4年計画の初年度であり、まずは材料の性能評価、成形性評価、構造要素モデル(板、円筒など)評価、部材(外装部材、内装部材、空調部材など)評価のグループで実施した。いずれのグループも年度目標は達成できているが、以下のような課題が分かってきた。

1) CNF材料の成形と材料定数評価及びCNF材料の提供(共通材料基盤評価)

京都大学と京都市産業技術研究所で大量試作した PA6-CNF 素材、PP-CNF 素材、PE-CNF 素材を各グループ内参画機関に提供し、材料定数を実施したところロット間のバラツキが大きい事が分かった。これは CNF の処理の不均一性、樹脂中の CNF 分散の不均一性、成形後の CNF の配向のバラツキなどが課題として残っている。

本件に関しては材料の製造方法により解決可能と考えており、NEDO プロジェクトと更なる連携をしてクリアしていきたい。自動車用素材として今後、実用可能な技術にしていくためには量産性、再現性、低コスト化は必須のアイテムであり改良が求められる。

材料定数を評価した結果からは、CNF を添加した際に、自動車部品に求められる衝撃強度の若干の低下が確認できこれも課題である。本件は樹脂材料の配合を最適化する事、例えばエラストマー成分を添加したり、相溶化材などを添加する事により解決できると考えている。

また、材料の製造プロセスにおける CO2 低減は将来的な自動車材料を考える上では最初から考慮すべきアイテムであり、プロジェクト内で検討していく予定である。

2) CNF軽量材料の成形加工性評価(共通成形・加工性評価)

京都プロセスで開発された樹脂-CNF 複合材料は主に射出成形を狙いとしたものであるが、自動車用樹脂部品としては押出し成形、プレス成形、発泡成形、ブロー成形、RTM 成形、SMC 成形、RIM 成形などそれ以外の成形加工方法がある。本プロジェクトでは様々検討を行った。その結果、CNF 添加により材料の加工時に粘性が増大し、流れにくくなる事が分かった。

これは初めの粘度が低い素材を使用することで解決可能であると考えている。

また、逆に粘度が増大する事はブロー成形には適しているので素材と成形方法の最適化が可能であると思われる。

3) CNF構造要素モデルの試作と性能評価

シート、パイプ、ハニカムボードなどを試作し、その接着も検討を行った。まだ多くの結果が出ていない状況ではあるが、最適な接着剤を今後見出していき、自動車用構造部品に適用できる構造体を提案して行く予定である。

4) 部材性能の評価

手持ちの型を使用して射出成形を実施したが、非強化の素材を基にした金型を用いて成形すると、成形収縮がなくて型から取り出せなくなる事が分かった。これは今後材料定数を把握した上で、CAE などを用いて金型設計を行なっていきたい。

RTM に関しては今年度は基本の金型設計を行い、来年度の準備を行った。また、鉄から樹脂への置換を狙うために、エンジンフード部品を RTM 工法で製作する事を決定した。

全体

初年度は実質の稼働期間が半年だったこともあり、成果が出るタイミングが2月、3月に遅れてしまった。来年度は4月から稼働できるよう準備を進めている。18 実施機関が参画するビッグプロジェクトであり、全員で討議する時間があまり取れなかったことが反省事項である。来年度は隔月で全体での進捗報告会を実施する事で準備している。課題①と課題②で連携を取り進めたが、来年度は更に一体となって進めていきたいと考えている。

第 8 章 本業務で用いる略語の解説

本業務で用いる CNF に関する略語を解説する。

CNF	Cellulose Nano Fiber	セルロースナノファイバー
LCA	Life Cycle Assessment	ライフサイクルアセスメント
PA6	Polyamide6	ポリアミド6
PE	Polyethylene	ポリエチレン
PP	Polypropylene	ポリプロピレン
POM		ポリアセタール
PC	Polycarbonate	ポリカーボネート
ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene Polymers	アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂
MFR	Melt Flow Rate	メルトフローレート、溶融プラスチックの流動性の大きさ
PA6-CNF		CNF を分散したポリアミド6樹脂
PE-CNF		CNF を分散したポリエチレン樹脂
PP-CNF		CNF を分散したポリプロピレン樹脂
PA6-CNF10%		CNF を重量比で 10%分散したポリアミド6樹脂
PA6-GF10%		ガラス繊維を重量比で 10%分散したポリアミド 6 樹脂
CAE	Computer Aided Engineering	計算機支援工学
CMC	Carboxymethyl cellulose	カルボキシメチルセルロース
TD	Transverse Direction	垂直方向、横方向
MD	Machine Direction	流れ方向、縦方向
GF	Glass Fiber	ガラス繊維
RTM	Resin Transfer Molding	樹脂トランスファー成形