

平成27年度
セルロースナノファイバー活用製品の
性能評価事業委託業務

セルロースナノファイバーを用いた機能部品の
軽量化検討報告書

平成28年3月31日
トヨタ車体株式会社
新規事業開発部

概要

本プロジェクトでは、3か年の計画で、自動車用金属部品の樹脂代替を狙い、高強度かつ低比重なセルロースナノファイバー(CNF)射出材料を用いて自動車部品の試作と性能評価を行う。また金属部品の樹脂化で達成された軽量化効果により、自動車の燃費向上およびCO₂削減効果の検証を行う。

今年度は、3つのことを行った。1つ目は、CNFを補強繊維とした射出材料を製造、射出成形を行うことで試験片を作製ならびに性能評価。2つ目は、バッテリーキャリアの作製と性能評価。3つ目は、金属製バッテリーキャリアのLCA算出し、CNF射出材料によって作製されたバッテリーキャリアを比較。結果を以下に示す。

CNFはタルク、木粉、ガラス繊維に比べ軽量で弾性率や強度に優れる材料であることが分かった。しかし衝撃に関してはタルク、木粉と同程度であった。

金属製バッテリーキャリアに対して50%軽量化を図った形状をCNF射出材料で製造した。性能評価の結果、バッテリーを固定する金属部品とCNF射出材料の接点に応力が集中し破壊の起点となることが分かった。

LCAについては、材料の製造時のLCAよりも部品軽量化に伴うCO₂排出削減効果が大きいことが分かった。

Summary

In this project, cellulose nano fibers (CNF) as reinforcement in thermoplastic composites have been evaluated general mechanical properties. Car components using CNF have been manufactured and tested. The potential environmental benefit of using CNF for making car components lighter has been investigated by conducting a life cycle assessment (LCA) analysis.

In this year, three projects have been summarized from materials, components and LCA points of view. First, general properties of CNF composites were measured using test specimens. Then, battery carriers were manufactured with CNF composites. The through for evaluation of the car component revealed technical issues. Finally, carbon dioxide (CO₂) emissions were calculated for the battery carrier using steels in LCA. Results are indicated as below.

CNF was better reinforcing effect in comparison with using talc and wood fillers. However the impact strength was not strong enough in comparison with glass fiber reinforcement. The shape of the battery carrier using CNF composite was designed for reducing the weight of original battery carrier made of steel. The low impact property of CNF composite affected on the vibration durability of the battery carrier. The fracture point was mainly contacting parts between CNF composite and steel parts for fixing a battery. In terms of CO₂ reduction, light-weighting technique had a large effect on car CO₂ emissions rather than considering process of material's production.

目次

1	射出材料設計・製造・評価	1
1.1	射出材料設計	1
1.2	射出材料の製造	3
1.2.1	ポリプロピレンと CNF スラリーによる射出材料の製造	3
1.2.2	ポリエチレンと CNF スラリーによる射出材料の製造	5
1.3	射出材料の評価	7
1.3.1	射出材料中の CNF 分散状態評価	7
1.3.2	基本物性	12
1.3.2.1	他補強フィラーと比較した CNF 射出材料の基本物性	12
1.3.2.2	衝撃吸収特性	17
1.3.2.3	成形収縮	21
1.3.2.4	ヒンジ性能評価	26
1.3.2.5	におい・揮発性有機化合物(他材料含む)	30
2	部品設計・製造	35
2.1	部品設計	35
2.2	部品の製造	35
3	CNF 活用製品の作製・性能評価	38
3.1	耐熱性試験	39
3.2	冷熱繰り返し試験	40
3.3	振動試験	41
3.4	落錘試験	43
3.5	耐液試験	45
4	CNF 製品活用時の CO ₂ 排出削減効果の検証	46
4.1	従来材料製品の CO ₂ 排出量	46
4.2	CNF 射出材料の CO ₂ 排出量	47
5	まとめ	48



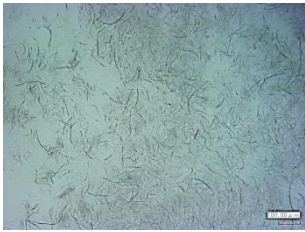
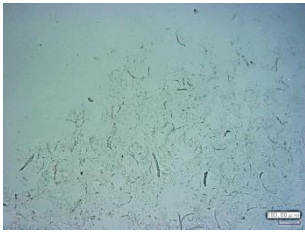
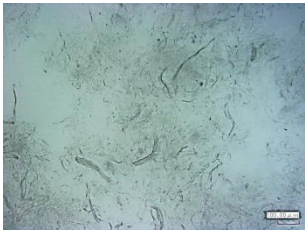





1 射出材料設計・製造・評価

1.1 射出材料設計

セルロースナノファイバー(Cellulose nano fiber; CNF)の活用方法として汎用的な自動車部品への適用をめざし、CNFをフィラーとして樹脂と複合化することを試みた。CNFの樹脂との複合化により、大量生産に適した方法である射出成形方法を用いることが可能になる。そこでまず、フィラーとして用いるCNFを選定するために、4種類のCNFスラリーをレーザー顕微鏡で観察し、広い視野での繊維の状態を調査した。

表 1.1.1 に、様々なCNFのレーザー顕微鏡による観察結果を示す。原料や製造方法によりサイズが異なること、また、最大で繊維幅 $40\mu\text{m}$ の繊維が観察されたことから、製造段階でナノサイズまで解繊しきれていない繊維が多く含まれることが確認された。樹脂への複合化により物性の向上が期待できるのは、アスペクト比が高いフィラーであると推測される。供試試料のうち、アスペクト比が最も高かったのはCNF-Bであったが、実際にはCNFの生産性、樹脂との混練性、射出成形性などの考慮も必要になるため、用途に応じて適切なCNFを選択することが重要である。本報告においては、現在入手可能であり、平均的な特徴を有するCNF-Cを用いて射出材料製造の検討を行った。

表 1.1.1 様々な CNF のレーザー顕微鏡による観察

供試試料	CNF-A	CND-B	CNF-C	CNF-D
x 10  100µm				
x 20  50µm				
最大繊維径	約40µm	約10µm	約15µm	約20µm
全体の印象	太く、短い繊維が多い	細く、アスペクト比が大きい	太い繊維と細い繊維が混在	細いが、凝集体が多い

1.2 射出材料の製造

1.2.1 ポリプロピレンと CNF スラリーによる射出材料の製造

CNF を樹脂中に分散させることを検討した。ここでは CNF スラリーを樹脂に添加し、水を蒸発させながら樹脂と攪拌する方法を試した。供試試料としては、樹脂としてポリプロピレン(Polypropylene; PP)、CNF スラリーとして表 1.1.1 中の CNF-C を用いた。加工方法ならびに条件は以下のとおりである。加圧ニーダーを使用し、上記供試試料をドライ換算で PP 95%、CNF 5%を投入後、100℃程度で加温し徐々に水を蒸発させながら攪拌した。今回実験に用いた加圧ニーダーを図 1.2.1.1 に示す。

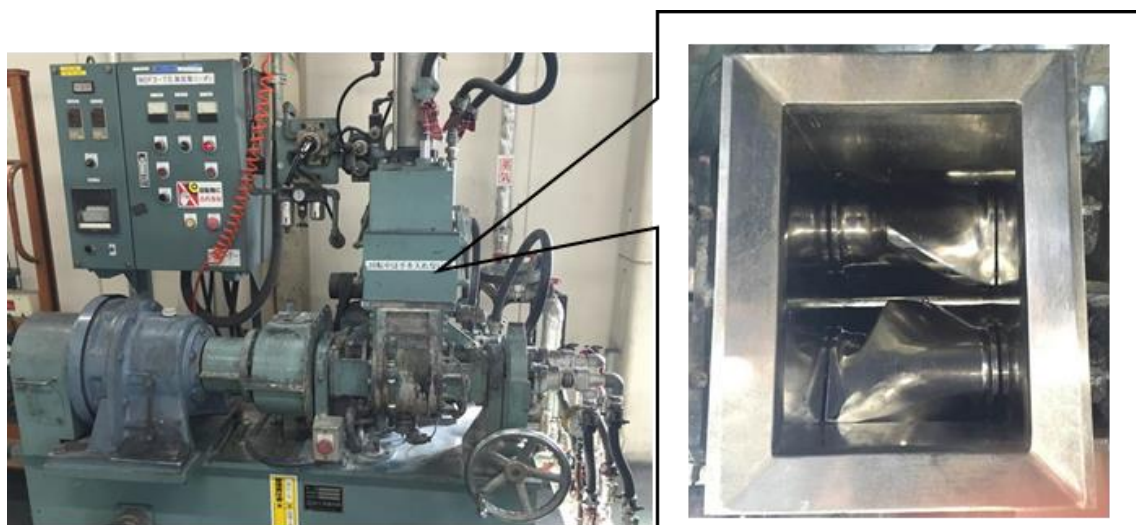


図 1.2.1.1 今回実験に用いた加圧ニーダー

しっかり攪拌しつつ乾燥させることで、PP のまわりに CNF がまとわりついた粉体を得ることができた。その時の様子を表 1.2.1.1 に示す。

表 1.2.1.1 CNF スラリーの水を蒸発しながら攪拌している様子

原材料		固形分		材料配合	
PP		100%		95	
CNFスラリー(CNF-C)		10%		5 (DRY換算)	
実施事項		設定温度	材料温度	状況	結果と考察
1	CNFスラリー PPを投入し、加圧 混練	70℃	60℃		混ざりも悪く、さらに水が蒸発しているように見えない。加圧部のパッキンのシール性が高いようなのでパッキンを外す。 
2	パッキンを外し、 設定温度アップ 加圧混練	90℃	76℃		パッキンを外しても蒸発はしていない模様。そもそも逃げ道が少ないから蒸発しないと判断。PPを溶かすわけではないので加圧を無くし、蒸発量を増やすことにした。また、容器中での混ざりが悪い。量が多いと判断し、羽根の高さまで量を減らした。
3	投入量を減らし、 加圧をせずに混練	110℃	76℃		蒸発が確認された。 継続する。
4	継続	110℃	87℃		さらさらになってきたので終了。 肉眼で見る限り、CNFが凝集しているようには見えない。

上記方法でできた PP と CNF の粉体乾燥物を押出機にて混練し、ペレット化した。そのペレットを使い、射出成形を行うことができた。

1.2.2 ポリエチレンと CNF スラリーによる射出材料の製造

1.2.1 の結果を受けて、融点が 90℃で水の蒸発温度よりも低いポリエチレン (Polyethylene; PE)に CNF を分散させることを検討した。供試試料としては、PE および表 1.1.1 中の CNF-C を用いた。加工方法ならびに条件は、以下のとおりである。加圧ニーダーを使用し、上記供試試料をドライ換算で PE 95%、CNF 5%を投入後、100℃～110℃程度で加温し徐々に水を蒸発させながら攪拌した。今回実験で用いた加圧ニーダーは、図 1.2.1.1 と同様である。PE は、PP とは異なり、100℃付近で熔融する。熔融を促進させるために加圧を実施したところ、加圧するためのフタおよび加圧ニーダーの容器と軸の隙間から、ほぼ透明な水が流れ出し、この現象による水の排除および加熱による水の蒸発により、外観上、PE 中に均一に CNF が分散している複合物が得られた。その時の様子を表 1.2.2.1 に示す。

表 1.2.2.1 加圧ニーダーで加圧しながら、水を除去している様子

原材料		固形分		材料配合	
PE		100%		95	
CNFスラリー (CNF-C)		10%		5 (DRY換算)	
実施事項		設定温度	材料温度	状況	結果と考察
1	CNFスラリーにPEを投入し、加圧混練	110℃	50℃		混ぜられているが、大きな変化無し。継続し、材料温度が上がるのを待つ。
2	継続。 材料温度が上がるまで練る	110℃	97℃	  	<p>加圧のフタの隙間（上写真）と容器の軸の隙間（中央写真）からほぼ透明な水が流れ出た。これは、熔融したPEにCNFが取り込まれた後、PE（油）と水が乳化されないために分離し、粘度の低い水が排出されたと考えられる。</p> <p>フタを上げて確認すると、PEの粒の表面のみが熔融しているように見えた。均一に混ぜるために、さらに加圧している様子（下写真）</p>
3	継続。 材料の温度をさらに上げ、PE全体を熔融させる	110℃	106℃		PE全体が熔融し、CNFが練り込まれているように見える。

上記コンパウンド品をシート化した後、角ペレット化することで射出成形を行うことができた。

1.3 射出材料の評価

1.3.1 射出材料中の CNF 分散状態評価

本報告では PE と PP をそれぞれマトリックスに用いた射出材料中の CNF の詳細な分散状態を把握するため、透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope; TEM)を用いて各射出成形体の断面観察を行った。

図 1.3.1.1、図 1.3.1.2 に示すように、PE をマトリックスとした射出材料中の CNF は 1.0～数 μm レベルのサイズで、球に近い状態の凝集塊として存在していることが観察された。一方、図 1.3.1.3、図 1.3.1.4 の PP をマトリックスとした射出材料中では、数 μm レベルのフィブリルを含みながらも、球状の凝集塊はほぼ観察されず、CNF の繊維が均等に分散された状態で存在していることが観察された。また、これらの観察写真は全て左右方向が射出成形時の樹脂の流動方向に一致している。図 1.3.1.3、図 1.3.1.4 の PP 中ではこの方向に沿って高アスペクト比の CNF が配向していることが確認された。

以上の結果より、これ以降の CNF 射出材料の性能評価には、より CNF の性能を反映することができると考えられる PP をマトリックスとした射出材料を用いることとした。

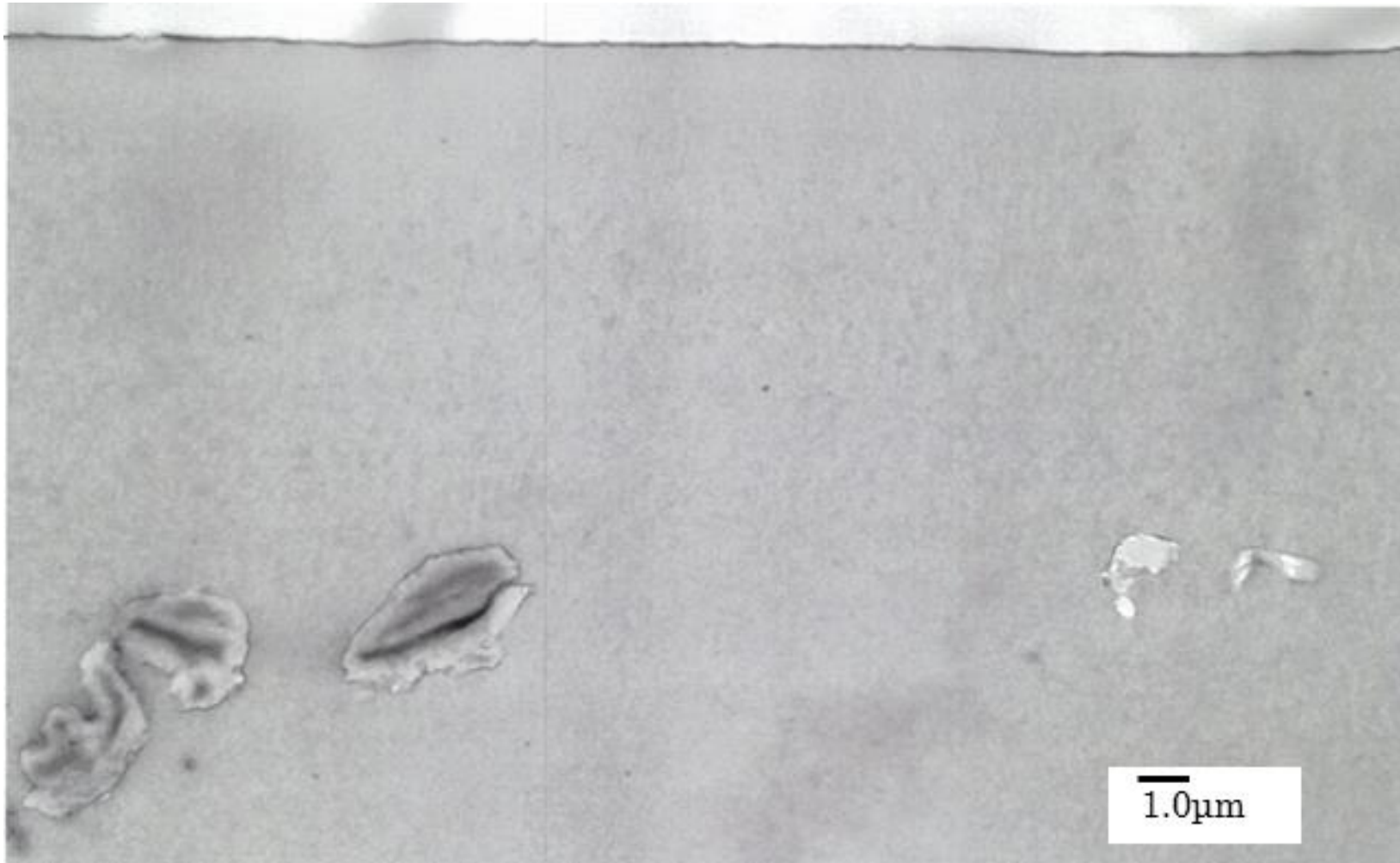


図 1.3.1.1 PE をマトリックスとした CNF 射出材料の TEM 観察写真(×10,000)

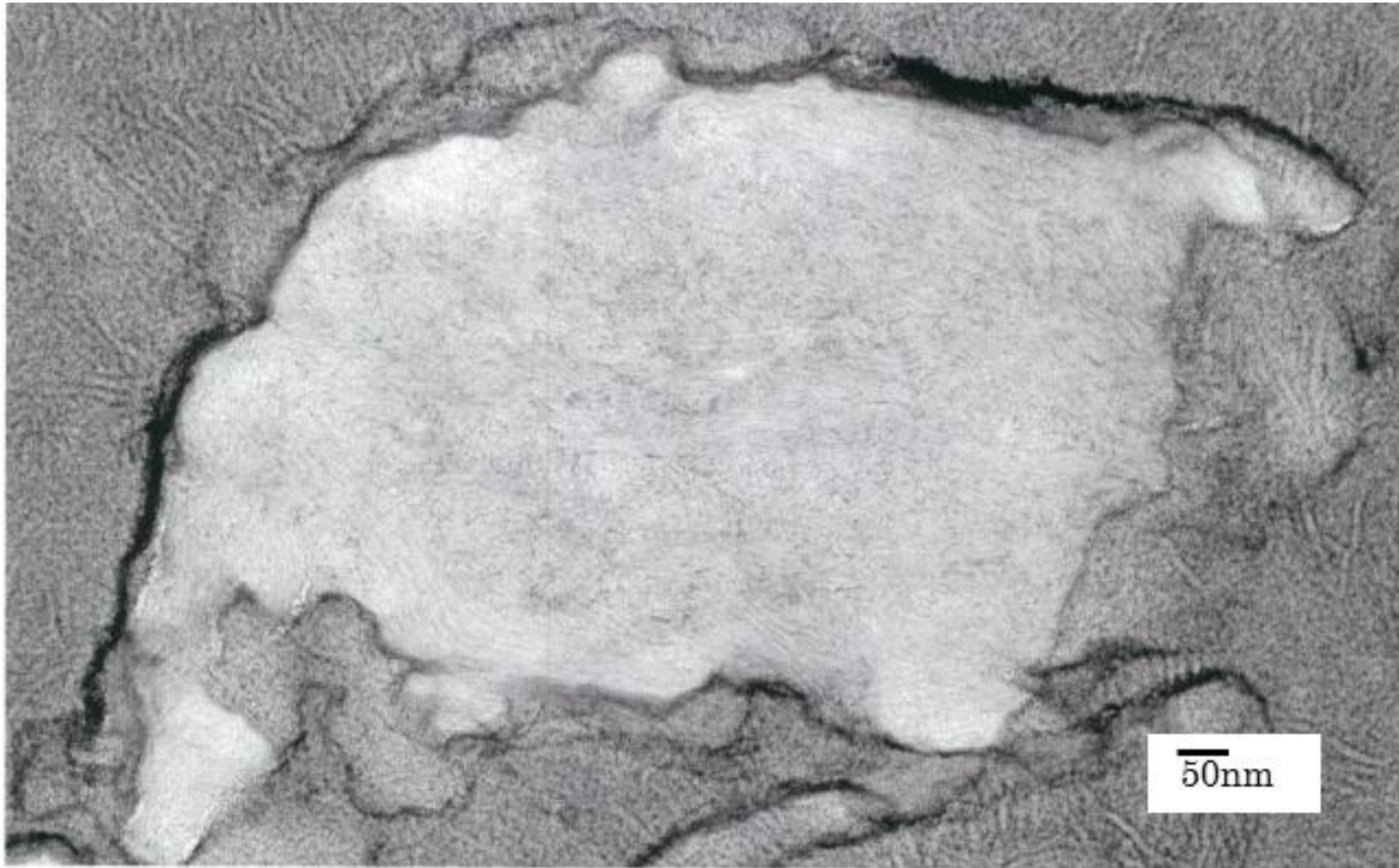


図 1.3.1.2 PE をマトリックスとした CNF 射出材料の TEM 観察写真(×200,000)

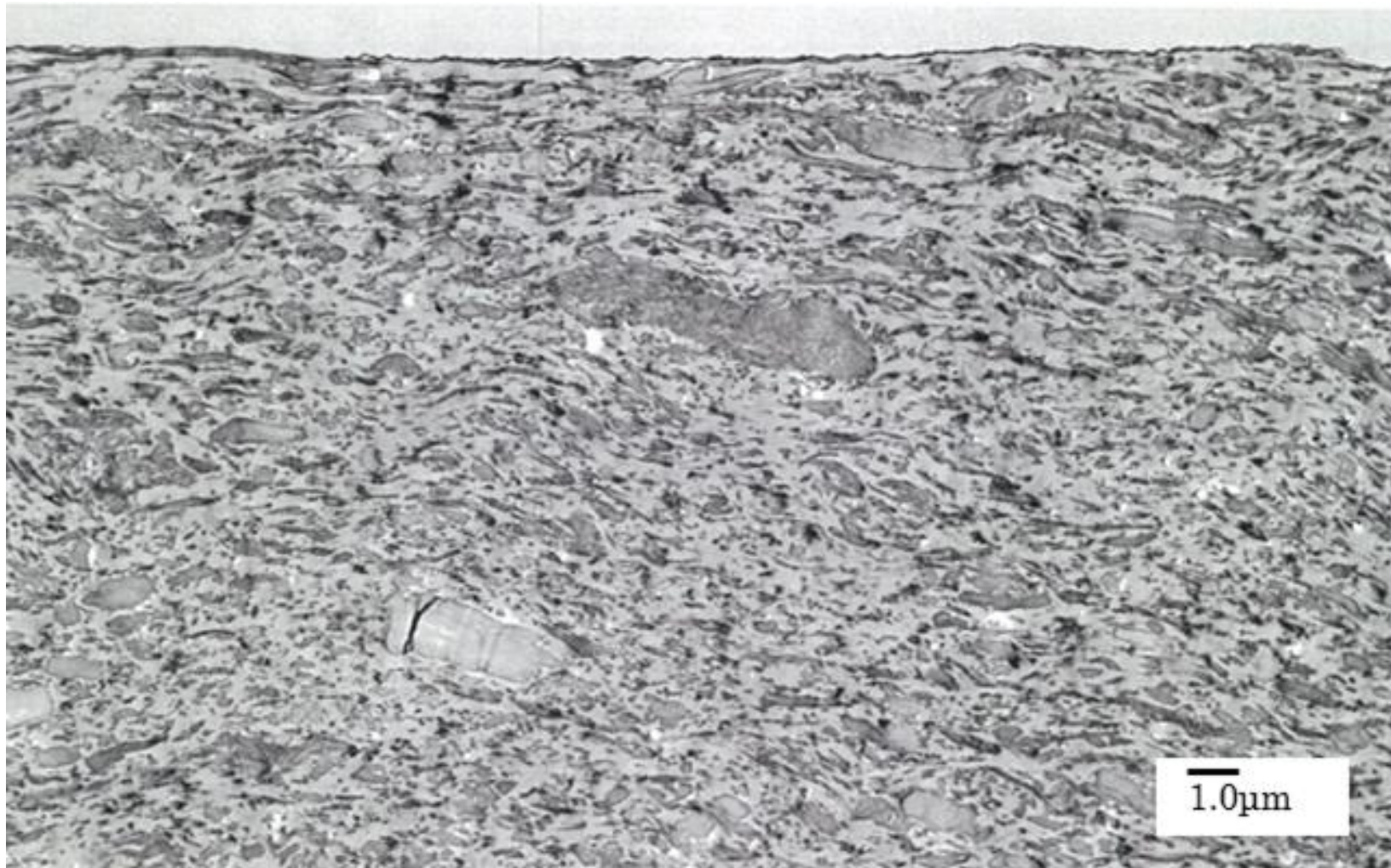


図 1.3.1.3 PP をマトリックスとした CNF 射出材料の TEM 観察写真(×10,000)

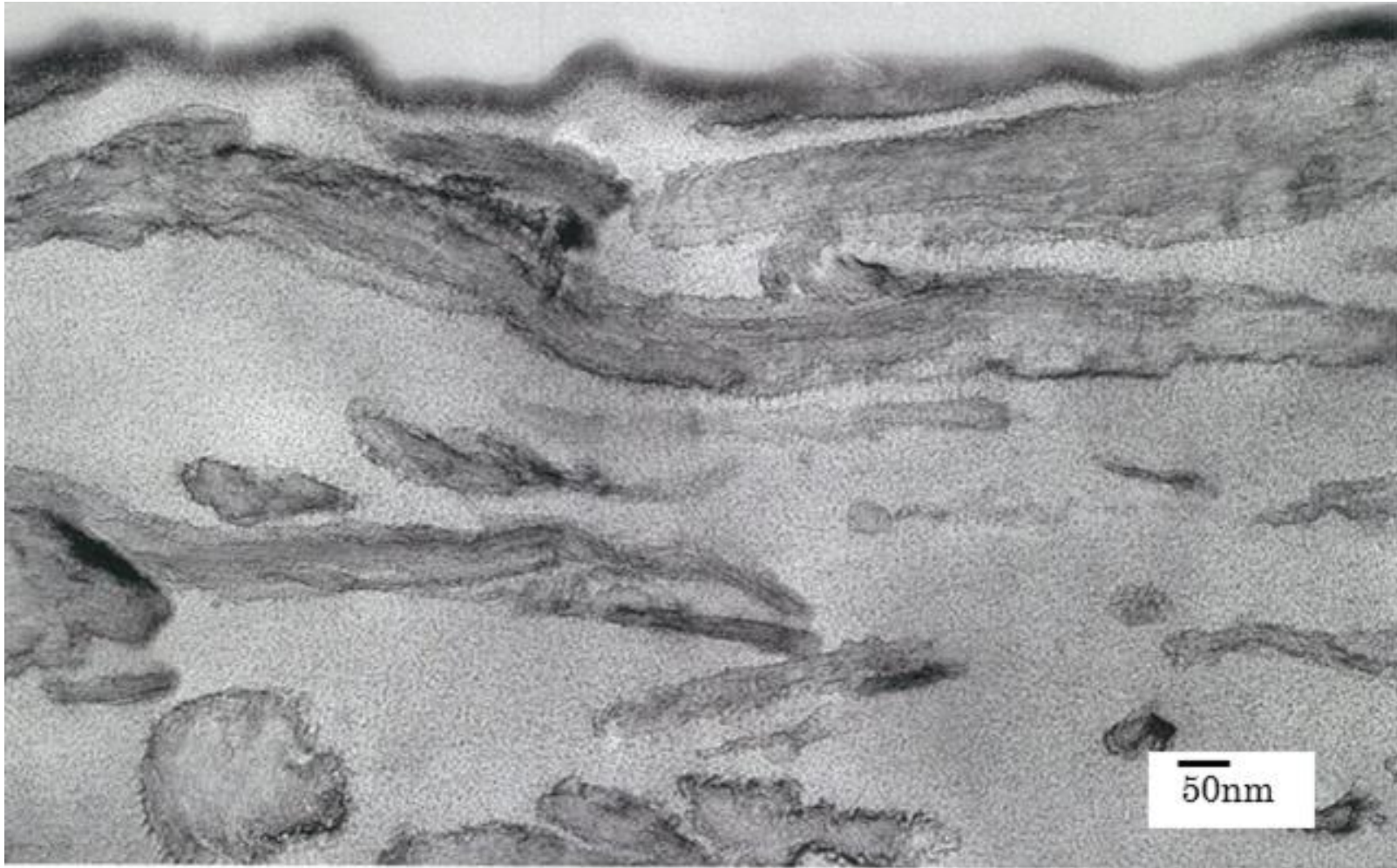


図 1.3.1.4 PP をマトリックスとした CNF 射出材料の TEM 観察写真(×200,000)

1.3.2 基本物性

1.3.2.1 他補強フィラーと比較した CNF 射出材料の基本物性

1.3.1 で選定した CNF 射出材料について、基本的な物性を評価した。加熱溶解温度 200°C、金型温度 40°C の条件にて、表 1.3.2.1.1 の項目に従って必要な評価試験片を作製した。なお、CNF のフィラーとしての樹脂補強効果についてその位置づけを確認するため、一般的に自動車用射出材料に補強フィラーとして使用されるガラス繊維(繊維径 13 μm 、繊維長 3.0mm)、タルク(平均粒径 4.7 \pm 0.3 μm)、木粉(粒径 180 μm 以下)について CNF と同様の方法にて共通の PP とコンパウンドを実施し、得られた材料を比較に用いた。各水準の略称については表 1.3.2.1.2 に示すとおりである。

射出材料としての基本的な物性評価を行った結果を表 1.3.2.1.3 にまとめた。CNF のナノサイズフィラーとしての特徴が最も顕著に表れている物性としてメルトフローレート(Melt flow rate; MFR)が挙げられる。CNF や木粉など、セルロース成分からなるフィラーはガラスやタルクに比べて低密度であるため、同じ重量比率で比較すると嵩高い。さらに、より小さなサイズの CNF では界面積が非常に大きく、また繊維のアスペクト比も大きいため、流れにくく、MFR への影響が極めて大きくなったと考えられる。この界面積によるマトリックス分子拘束の傾向は、引張試験時の破断ひずみにも影響している。他のフィラーに比べて少ない重量添加率でもその値はより小さくなっている。

MFR は製品の生産性に大きく影響を及ぼすため、今回は比較的高流動な PP をマトリックスとして選定し、コンパウンド品の MFR が射出成形可能なレベルにあるよう調整した。その一方でこの PP は、他の種類の PP に比べて脆く、伸びが小さい傾向にある。引張強度においてフィラー添加量が増加するほど補強効果が十分に発揮できていない理由は、この脆さに因っていると考察しており、これらの性能と見比べながら、今後はマトリックスに使用する PP の種類や CNF の添加量について最適化を図っていく必要がある。

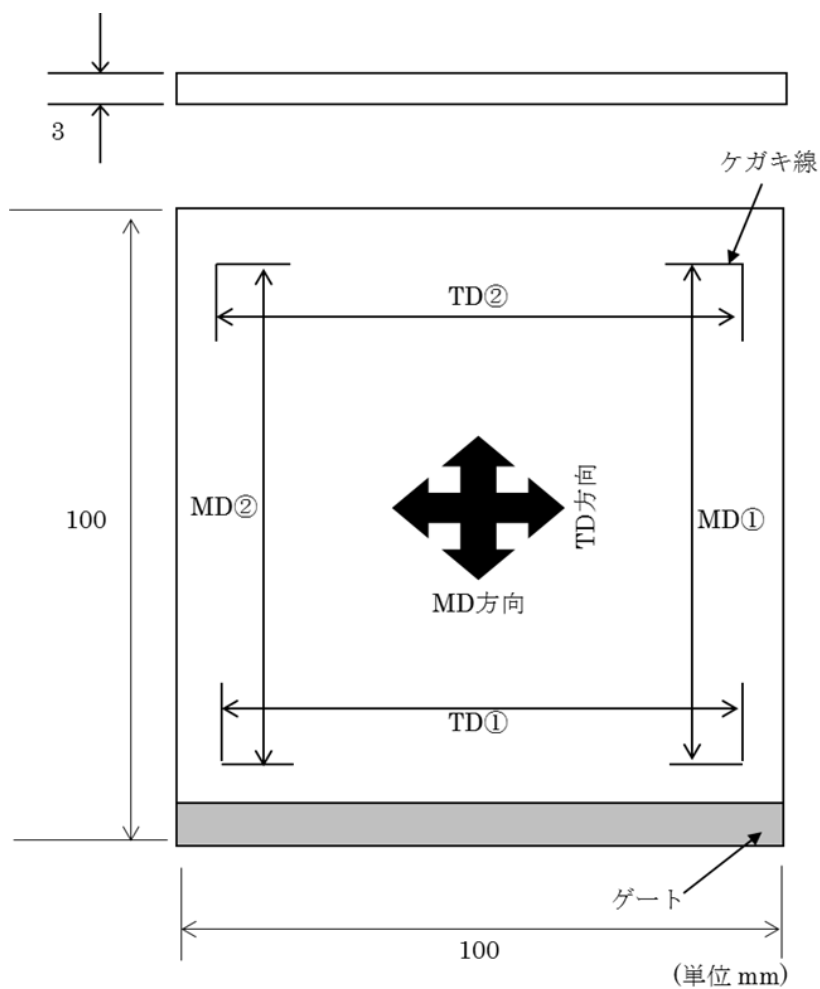
また、CNF の高剛性を反映する性能として曲げ弾性率に注目した。今回、CNF と PP の界面状態が最適化されていないながら、それらの処置が施されているガラス繊維並みの高剛性化効果を発揮している。今後、CNF と PP の界面状態に関して改良が加えられれば、フィラーとしての剛性がより高い CNF の特性が反映され、射出材料の剛性がさらに引き上げられる可能性がある。さらにこの改良によって、現時点で補強効果が小さい荷重たわみ温度(Heat deflection temperature; HDT)やシャルピー衝撃試験値についても改善、向上が期待できる。

さらに、アスペクト比の高い CNF の特性が現れている性能として成形収縮率、線膨張係数が挙げられる。これらの性能についてはガラス繊維で補強した射出

材料並みの異方性が生じることが確認された。今後、製品への適用検討や、金型設計時にはここで得られた異方性に関する知見を活用したい。

表 1.3.2.1.1 射出材料としての基本的な物性評価の内容

評価項目	規格	備考
密度測定	ISO 1183	試験環境：23±2℃、(50±5)%RH
MFR値測定	ISO 1133	試験環境：RT 試験温度：230℃ 試験荷重：21.18N 採取時間：40sec 予熱時間：5min
引張り試験	ISO 527-1,2	試験環境：23±2℃、(50±5)%RH 標線間距離：50mm つかみ間距離：115mm 試験速度：50mm/min
曲げ試験	ISO 178	試験環境：23±2℃、(50±5)%RH 圧子先端：R5 支持台先端：R5 下部支点間距離：64mm 試験速度：2mm/min
シャルピー衝撃試験	ISO 179-1	測定環境：23±2℃、(50±5)%RH 持ち上げ角度：-150℃
HDT測定	ISO 75-2	試験環境：RT 昇温速度：120℃/h 支点間距離：64mm 試験開始温度：40℃ 試験片方向：フラットワイズ
成形収縮率測定	図1.3.2.1.1参照	成形後48H状態調節し、測定に供した。
線膨張係数測定	ISO 11359-2	試験環境：RT 試験昇降温条件：RT→100℃(5分間保持：アニール)→-50℃→110℃ 試験荷重：50mN 試験片形状：5×4×10mm (10mmが測定方向) (測定は2回目昇温時に実施)



MD: Machine direction (射出縦方向)
 TD: Transverse direction (射出横方向)

図 1.3.2.1.1 成形収縮率測定条件

表 1.3.2.1.2 評価水準略称

水準内容	略称
ベースPP	PP
PP+フィラーコンパウンド品	PP-○○-△△ ↳ フィラー含有率を示す 例)10:フィラー10wt%含有 ↳ フィラー種類を示す CNF: セルロースナノファイバー GF: チョップドガラス繊維 TD: タルク WD: 木粉

表 1.3.2.1.3 射出材料としての基本的な物性評価の結果

評価項目	単位	備考	水準											
			PP	PP-CNF10	PP-CNF20	PP-GF10	PP-GF20	PP-GF30	PP-TD10	PP-TD20	PP-TD30	PP-WD10	PP-WD20	PP-WD30
密度	g/cm ³		0.90	0.96	1.02	0.96	1.03	1.12	0.97	1.04	1.13	0.94	0.98	1.02
MFR	g/10min		111.4	22.3	0.79	-	-	28.3	-	-	77.8	-	-	10.4
引張強度	MPa		31.0	44.4	39.6	44.4	41.9	39.2	37.4	36.4	35.7	32.3	31.6	31.5
引張破断ひずみ	%		7.0	2.5	1.6	5.4	4.8	3.7	5.2	4.0	2.7	3.8	3.3	2.9
曲げ強度	MPa		49.5	65.8	68.4	57.3	64.4	69.4	59.9	59.3	57.8	52.2	53.6	54.2
曲げ弾性率	MPa		1767	3505	4576	3104	5006	7078	2877	3493	4287	2433	3128	3986
シャルピー衝撃強度	KJ/m ²	23℃	1.1	1.1	1.1	3.8	5.9	6.8	1.6	1.3	1.2	1.1	1.1	1.9
		-30℃	0.9	0.7	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HDT	℃	0.45MPa	94.0	128.0	134.6	140.8	152.4	156.5	128.1	134.0	138.7	129.4	140.6	146.6
		1.82MPa	58.3	75.2	83.2	101.4	129.7	136.4	72.6	80.1	90.6	73.2	91.5	109.6
成形収縮率	%	MD平均	1.08	0.75	0.52	-	-	0.10	-	-	0.93	-	-	0.66
		TD平均	1.06	1.02	0.91	-	-	0.74	-	-	1.01	-	-	0.91
線膨張係数	10 ⁻⁵ ・K ⁻¹	MD平均	10.72	4.61	3.00	-	-	1.84	-	-	5.91	-	-	4.59
		TD平均	12.11	13.63	14.03	-	-	12.72	-	-	9.05	-	-	10.14

1.3.2.2 衝撃吸収特性

部品の要素形状の一つとして、凸型形状における各材料の衝撃吸収特性の比較を行った。また、材料の衝撃強度の指標として測定したシャルピー衝撃強度との関係についても考察した。

凸型形状を成形するため、図 1.3.2.2.1 に示す衝撃試験体成形金型を作製した。この金型を用いて、PP-CNF20、PP-GF30、PP-TD30、PP-WD30、PP の各材料を射出成形して衝撃試験用試験体を得た。射出成形機は東芝製 EC180SE を使用し、成形温度は PP-CNF20、PP-WD30、PP は 200℃、PP-GF30、PP-TD30 は 230℃にて成形を行った。

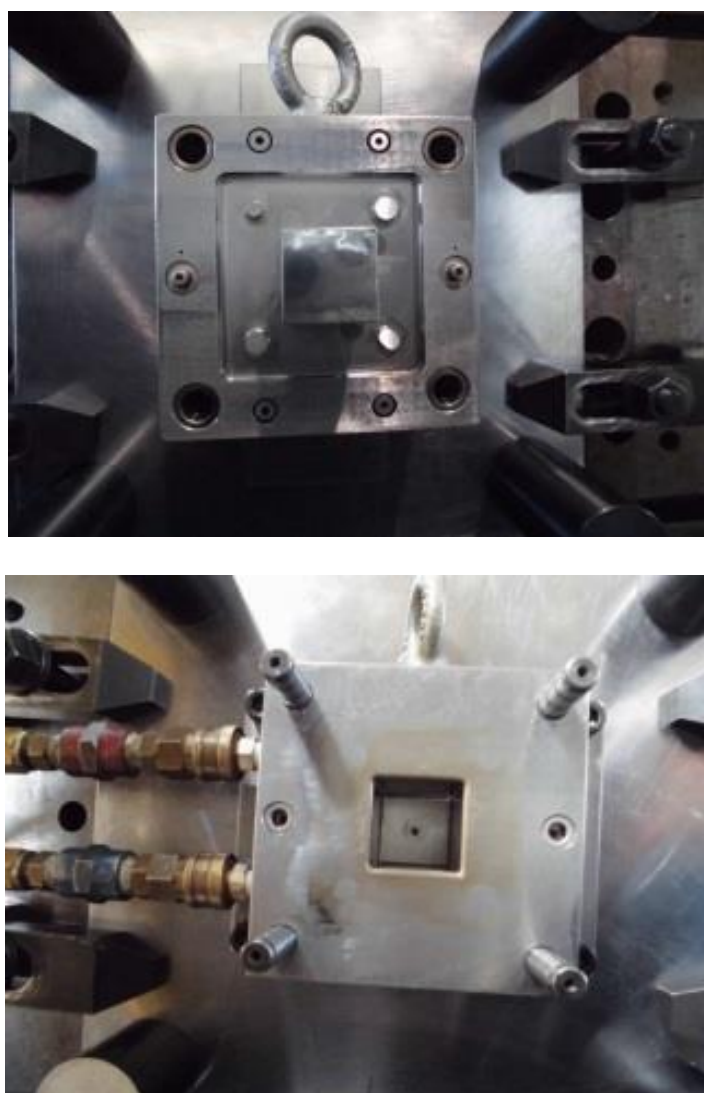


図 1.3.2.2.1 衝撃試験体成形用金型（上：可動側 下：固定側）

衝撃吸収特性評価は落錘式衝撃試験により行った(図 1.3.2.2.2)。試験装置は一般財団法人日本自動車研究所保有の落錘式衝撃試験機を用いた。本試験においてロードセル上に試験体を固定するために図 1.3.2.2.3 に示す治具を作製した。試験条件は錐体重量を 80kg、落下高さを 30cm で実施し、各試験体の最大荷重および破壊エネルギーを求めた。また破壊状況を確認するため、高速度カメラにて破壊時の動画を撮影した。



図 1.3.2.2.2 落錘式衝撃試験機



図 1.3.2.2.3 試験体固定用治具

表 1.3.2.2.1 に各試験体の最大荷重および破壊エネルギーを示す。PP-CNF20 は、本試験水準の中で最も低い最大荷重と破壊エネルギーを示した。両値ともに PP を下回っており、CNF を添加することで脆化していることが分かる。一方 PP-GF30、PP-TD30、PP-WD30 は、最大荷重についてはいずれも PP より高い値を示し、破壊エネルギーについては PP より高い、もしくは同等の値を示した。1.3.1 で示したとおり、PP-CNF20、PP-TD30、PP-WD30、PP のシャルピー衝撃強度は材料差がほぼ見られなかった。しかしながら本要素形状で評価した場合、必ずしもシャルピー衝撃強度の傾向と合致しないことが分かった。したがって、各材料において様々な部品要素形状にて衝撃試験を行い、必要に応じて材料、および部品形状を最適化していく必要があることが分かった。

次に、図 1.3.2.2.4 に PP-CNF20 の破壊瞬間時の画像を示す。衝撃荷重入力により凸部全体が破壊し、シャープエッジな破片が飛散している様子が観察された。この破壊形態はすべての試験体において同様であった。このような破壊モードは、破片の飛散による人体への危害が懸念されるため、自動車部品としては、適用部位が限定されてしまう。この対策としては、マトリックスの PP 樹脂をより柔軟性の高いグレードへ変更する必要があると考えられる。

表 1.3.2.2.1 各試験体の最大荷重と破壊エネルギー

試料名	最大荷重 (kN)	破壊エネルギー (J)
PP-CNF20	7.61	2.62
PP-GF30	13.05	6.27
PP-TD30	10.78	3.60
PP-WD30	11.26	3.84
PP	8.67	3.66



図 1.3.2.2.4 PP-CNF20 の破壊瞬間状態

1.3.2.3 成形収縮

PP-CNFおよび他材料について、1.3.2.1では、100 (mm)×100 (mm)×10 (mm)の平板の成形収縮特性を評価した。しかし実際に使用される自動車部品の形状は、平板状だけでなく多様にある。さらに、樹脂材の板厚は2mmが主流であったが、近年では1.5mmの部品が主流になってきている。そこで、短冊状の試験体の板厚2.8mm、1.4mmを用いて成形収縮率を測定し、形状と板厚の影響を検証した。短冊状の試験体は、図1.3.2.3.1に示す金型を用いて、下記の条件で射出成形した。

(1) 使用樹脂

成形収縮率測定には、PP-CNF20、PP-CNF10、PP-GF30、PP-GF20、PP-GF10、PP-TD20、PP-WD20、PPの樹脂から作製した試験体を用いた。

(2) 型の寸法

試験体を成形する金型の寸法を下記に示す。

①100(mm)×10(mm)×1.4t(mm)

②100(mm)×10(mm)×2.8t(mm)



図 1.3.2.3.1 成形収縮率測定用金型

(3) 射出成形

射出成形機の種類、および成形温度を下記に示す。

メーカー：ファナック製

品番：FANUC S-2000i 100B

成形温度：220℃



図 1.3.2.3.2 射出成形機 FANUC S-2000i 100B

(4) 試験体

PP-CNF、他材料の射出成形した試験体を図 1.3.2.3.3 に示す。

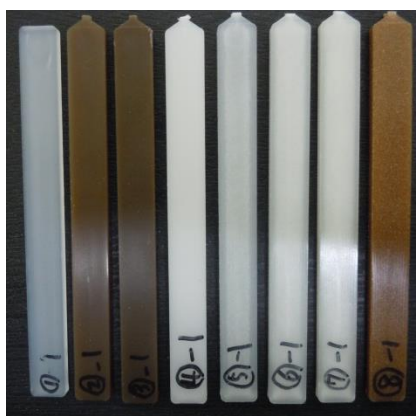


図 1.3.2.3.3 成形収縮率測定用試験体

(左から PP、PP-CNF10、PP-CNF20、PP-TD20、PP-GF10、PP-GF20、PP-GF30、PP-WD20)

(5) 測定方法

各試料の射出縦方向(MD)、射出横方向(TD)をノギスで測定した。

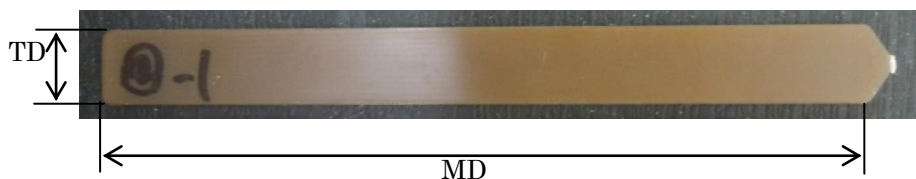


図 1.3.2.3.4 成形収縮測定位置

(6) 結果

短冊状の試験体の成形収縮率を図 1.3.2.3.5、図 1.3.2.3.6 に示す。平板で測定した成形収縮率(表 1.3.2.1.3)の結果を図 1.3.2.3.7、図 1.3.2.3.8 に示す。

MD 方向について、PP-CNF10 と PP-CNF20 を比較すると、PP-CNF20 の方が収縮率が小さいことが示された。これは、フィラーの添加率が高くなるほど、樹脂が拘束されるためである。添加率 20%で PP-CNF と他材料を比較すると、PP-CNF は PP-GF より 0.2%収縮率が高く、PP-TD、PP-WD より 0.4%以上収縮が低い材料であることが分かった。板厚 1.4mm と 2.8mm による収縮率の差は見られなかった。また、短冊、平板形状による収縮率の差も見られなかった。

TD 方向について、PP-CNF20 の収縮率は、板厚 2.8mm で 0.3%、1.4mm で 0.7%となり、板厚が薄い方が収縮率は高くなり、他材料でも同様の結果が見られた。短冊と平板を比較すると、短冊の方が全体的に TD 方向の収縮が少ないことが分かった。

以上から PP-CNF は、収縮を抑制させるフィラーとしての機能を発揮できていることが示された。成形収縮は、収縮方向の部品の長さや板厚の影響が大きいため、金型の形状の検討を十分にすることが分かった。

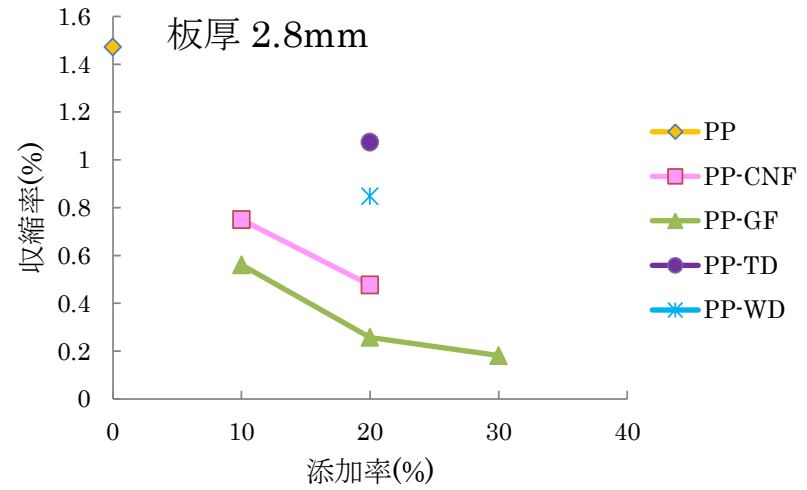
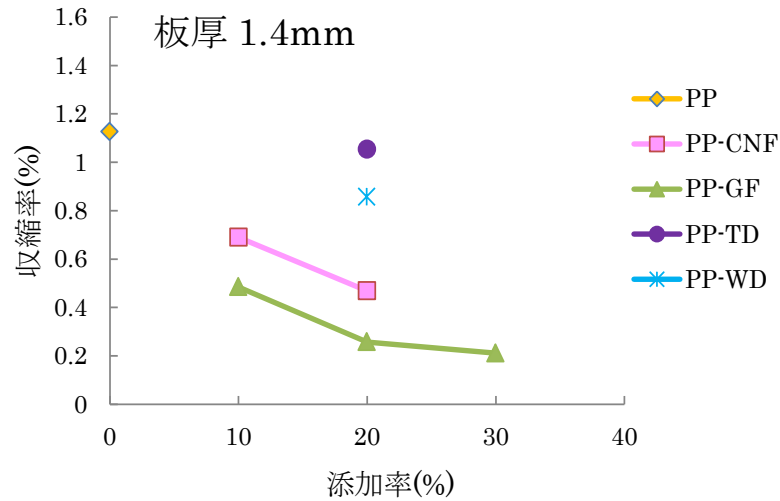


図 1.3.2.3.5 短冊形状を用いた MD 方向の成形収縮率(左：板厚 1.4mm、右：板厚 2.8mm)

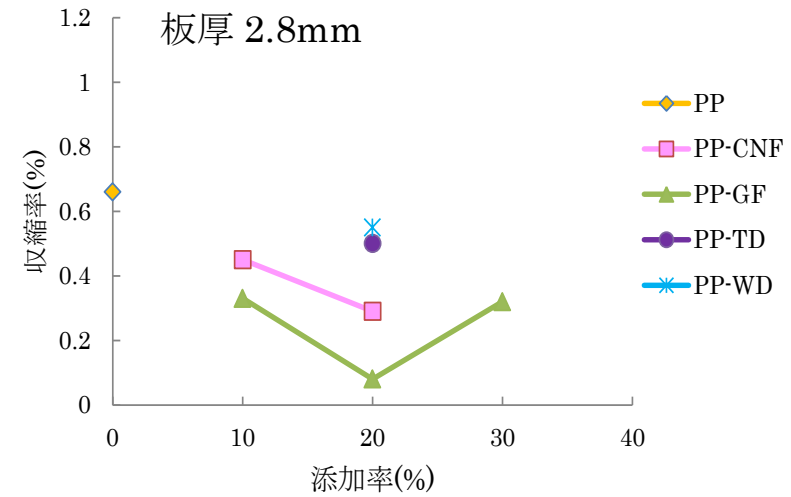
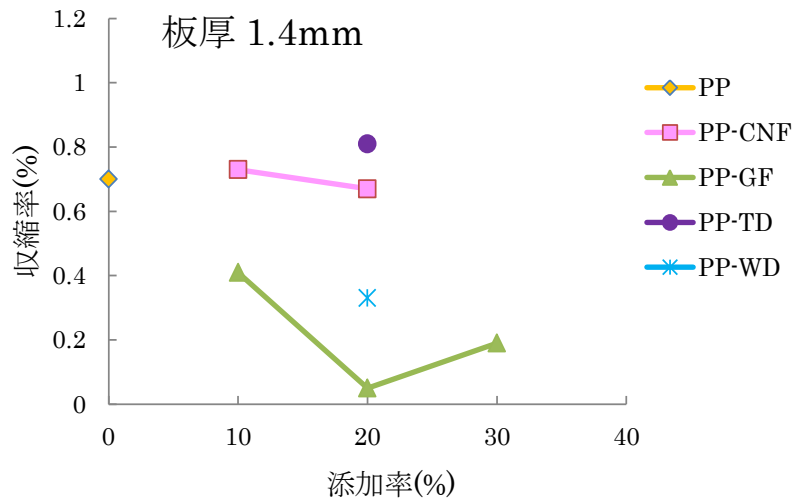


図 1.3.2.3.6 短冊形状を用いた TD 方向の成形収縮率(左：板厚 1.4mm、右：板厚 2.8mm)

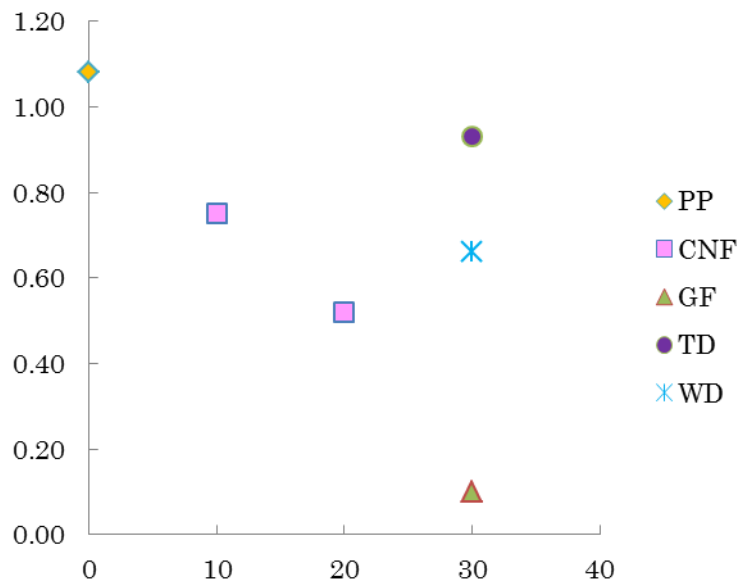


図 1.3.2.3.7 平板形状を用いた MD 方向の成形収縮率

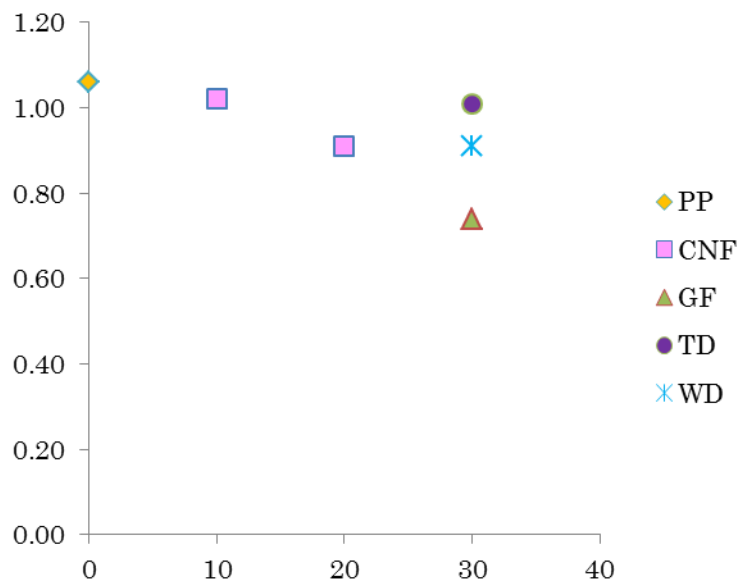


図 1.3.2.3.8 平板形状を用いた TD 方向の成形収縮率

1.3.2.4 ヒンジ性能評価

部品の要素形状の一つとして、各材料のヒンジ性能の比較を行った。

ヒンジ形状を成形するため、図 1.3.2.4.1 に示す、ヒンジ部の板厚が 0.1、0.15、0.2、0.25、0.25、0.3、0.4mm である金型を作製した。この金型を用いて、PP、PP-CNF10、PP-GF10、PP-TD10、PP-WD10 の各材料を射出成形してヒンジ特性検討用試験体を得た。射出成形機は日本製鋼所製の J140AD-180D を使用し、成形温度 200℃にて成形を行った。

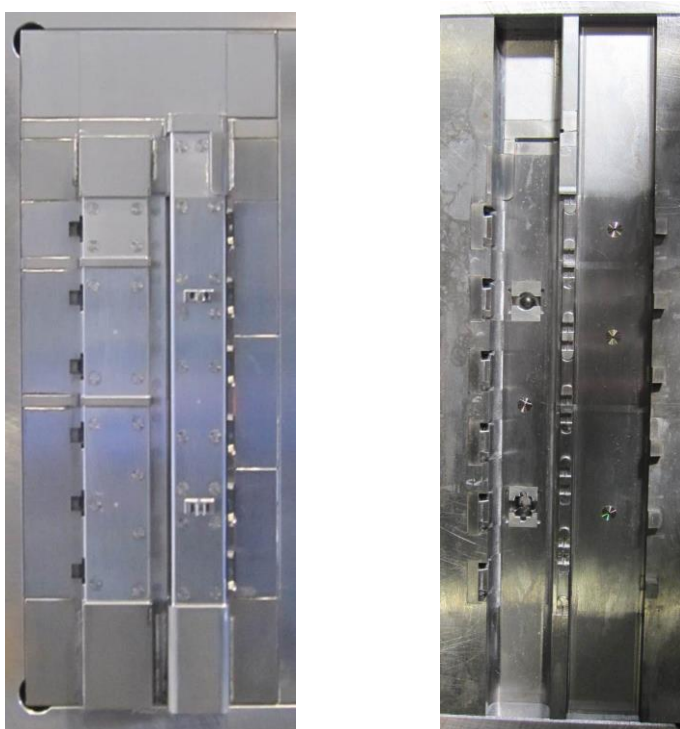


図 1.3.2.4.1 ヒンジ成形金型 左:可動側 右:固定側

ヒンジ性能を評価するため、ヒンジ部の引張強度とヒンジ曲げ特性として、ヒンジ部を実際に曲げてみて、その特徴を5段階で評価した。

図 1.3.2.4.2 のように成形品よりヒンジ部のみを切り出し、図 1.3.2.4.3 のようにヒンジの両端をチャックで掴み、50mm/min の速度で引張試験を実施し、その最大強度をヒンジ強度と定義した。また、この測定は、ヒンジ板厚 0.1、0.2、0.3、0.4mm に対して行った。一方、ヒンジ曲げ特性は、実際にヒンジ部を曲げる際に、温度条件として、常温(23℃)で8時間、および -10℃2時間放置した試験片を用いた。この温度条件下にて、ヒンジ部を曲げた際のヒンジ部の状態を、割れの有無など、5段階で評価をした。また、この試験は、ヒンジ板厚 0.1、0.15、0.25、0.2、0.3、0.4mm に対して実施した。

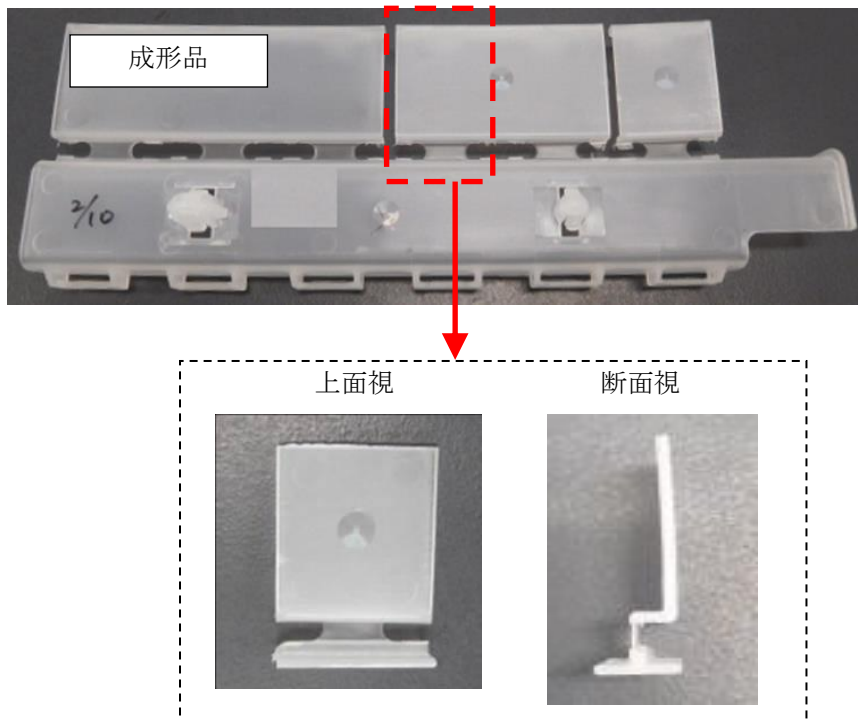


図 1.3.2.4.2 成形品からヒンジ部を切り出す様子

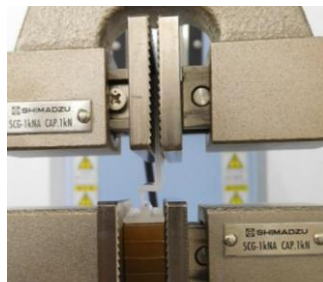


図 1.3.2.4.3 ヒンジ部の引張試験方法

表 1.3.2.4.1 各材料のヒンジ強度およびヒンジ曲げ特性

試験項目		材料				
		PP	PP-CNF10	PP-GF10	PP-TD10	PP-WD10
ヒンジ強度 (N)	0.1mm	76	74	62	74	57
	0.2mm	95	87	102	105	70
	0.3mm	144	107	125	126	95
	0.4mm	182	76	126	133	129
ヒンジ曲げ特性 (23℃)	0.1mm	◎	◎	◎	◎	◎
	0.15mm	○	○	○	○	△
	0.2mm	○	○	○	○	△
	0.25mm	○	○	△	○	△
	0.3mm	○	○	○	○	△
	0.4mm	○	×	○	○	○
ヒンジ曲げ特性 (-10℃)	0.1mm	◎	○	○	◎	◎
	0.15mm	○	○	○	○	○
	0.2mm	○	○	○	○	×
	0.25mm	○	○	×	○	×
	0.3mm	○	×	×	○	×
	0.4mm	○	×	×	×	×

ヒンジ特性 5段階評価 (-10℃で◎、○を合格とする)

- ◎ ヒンジがアーチを描く 材料白化無し
- ヒンジがアーチを描く 材料白化、ヒンジ表面が滑らか
- △ ヒンジがくの字形状 材料白化 ヒンジ表面に細かな亀裂有り
- × ヒンジ割れ (ヒンジ曲がり有り)
- ×× ヒンジ割れ (ヒンジ曲がり無くヒンジの根本割れ)

表 1.3.2.4.1 に各材料のヒンジ強度およびヒンジ曲げ特性を示す。基本的には、ヒンジの板厚が増すごとにヒンジ強度が上昇した。しかし、PP-CNF10、PP-TD10 に関しては、ヒンジ部ではなく、図 1.3.2.4.4 の写真の点線の箇所(つかみ部分からヒンジまでのコーナー部)で割れが生じた。これは、ヒンジの強度よりもコーナー部の強度が低いためと考えられる。

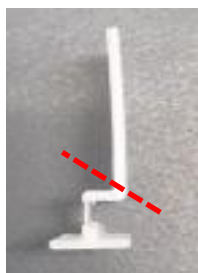


図 1.3.2.4.4 ヒンジ強度 PP-CNF10、PP-TD10 の割れる箇所

ヒンジ曲げ特性に関して、PP 単体ではヒンジ割れなどは見られなかった。CNF をはじめとするフィラー添加系では、板厚が増すごと、低温になるほど割れなどが生じやすくなっている。割れやすさは、フィラーのサイズに関係していると考えられる。つまり、フィラーサイズの径が大きい木粉が最も割れやすく、次にガラス繊維が割れやすい。しかし、タルクよりも CNF の方がサイズが小さいが、ヒンジ特性としては、タルクの方が優れていた。これについては、引き続き原因の解明が必要である。

総括すると、PP-CNF10 は、PP-GF10 に比べ、ヒンジ特性は、良好といえる。

1.3.2.5 におい・揮発性有機化合物(他材料含む)

自動車部品に採用する際、新材料では、においや揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOC)のデータを把握することが必要になる。そこで今回、PP-CNF20 の成形品について、においの強さ、不快感について確認を行った。なおコントロール材料として PP-WD10、PP-WD30 も併せて試験に供した。次に、においの原因成分を推定するため、揮発成分をにおい嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析(Gas Chromatograph Mass Spectrometer; GC-MS)装置にて分析した。さらに、人体に有害な量の VOC 成分が発生していないか GC-MS 装置を使い、厚生労働省の室内濃度に対する指針値指定物質に対し、確認を行った。

(1) におい試験

方法は日本建築学会環境基準 AIJES-A007-2010 室内の臭気に関する嗅覚測定法マニュアルに準じた尺度でにおい強度、快不快感の測定を行った。また加熱温度は夏場車室内で想定される温度に、においサンプルと不揮発性ガスが入ったアルミバックを所定時間加温し、におい試験を実施した。



図 1.3.2.5.1 におい試験の様相

におい分析の結果(図 1.3.2.5.2、図 1.3.2.5.3 参照)、PP-CNF20 は『らくに感知できる強さ』以上に強いにおいで、不快感も『やや不快』を超えているため、内装材料としては問題あるレベルと考えられる。においの質としては焦げ臭などのにおいを感じた。

コントロール材料の PP-WD30 についても焦げ臭を感じた。但し、『らくに感知できる強さ』より弱いにおいで、不快感も『やや不快』より良好なレベルであった。

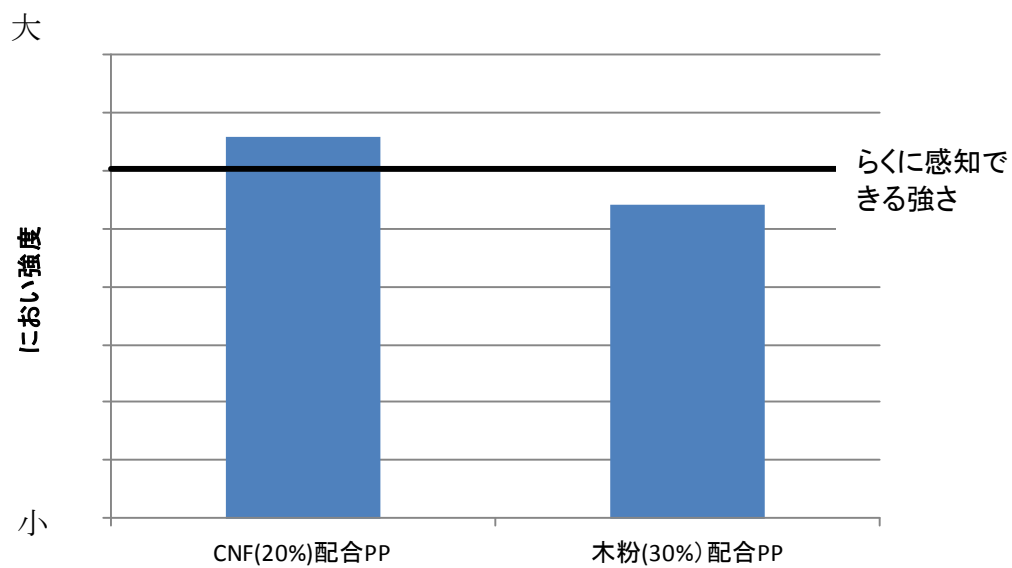


図 1.3.2.5.2 におい強度

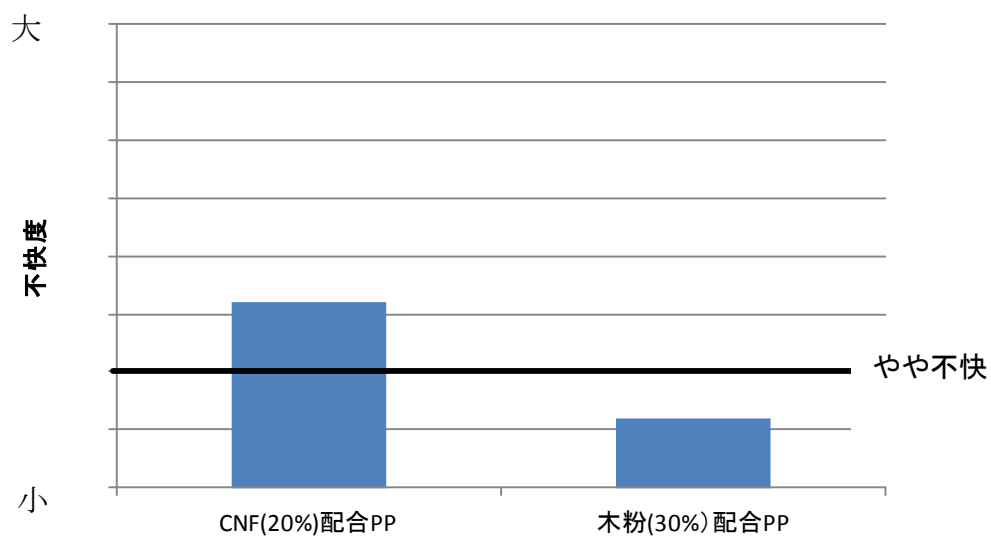


図 1.3.2.5.3 におい不快度

(2) におい原因成分分析

におい原因成分を分析するために図 1.3.2.5.4 に示すにおい嗅ぎ GC-MS 装置を使った。PP-CNF20 の分析結果であるトータルクロマトグラムを図 1.3.2.5.5 に示す。

PP-CNF20 の焦げ臭の原因と推定される成分としては、ヘミセルロース等の糖分解物であると推定されるフルフラールが多量に検出された。また、PP-WD10 からは飽和脂肪族アルデヒドの検出が多いことが分かった。

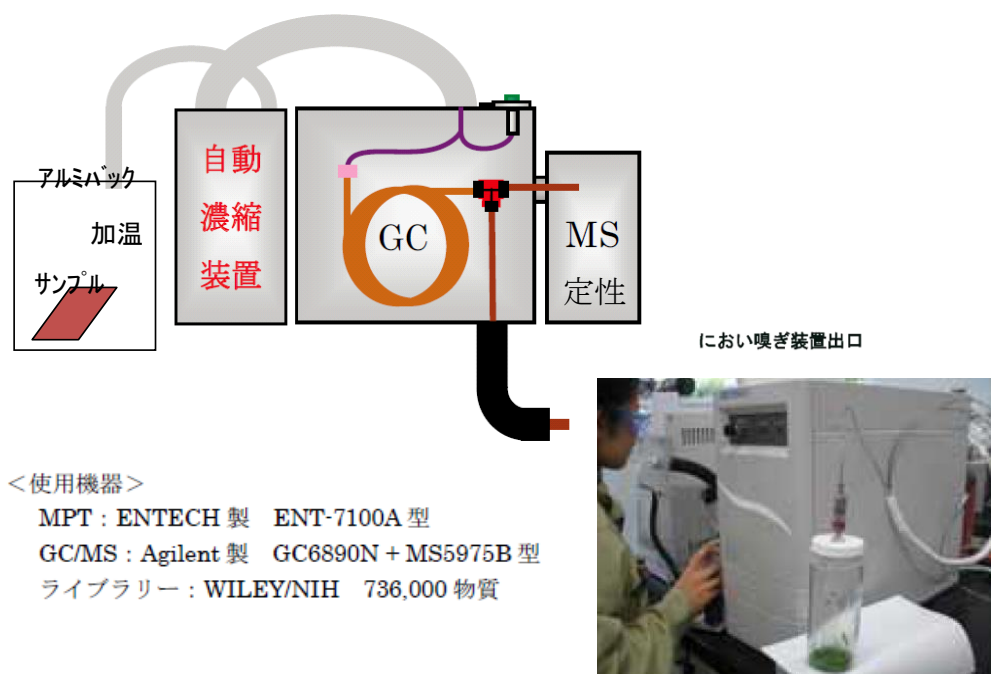


図 1.3.2.5.4 臭い嗅ぎ GC-MS 装置概要

* : ブランク検出成分

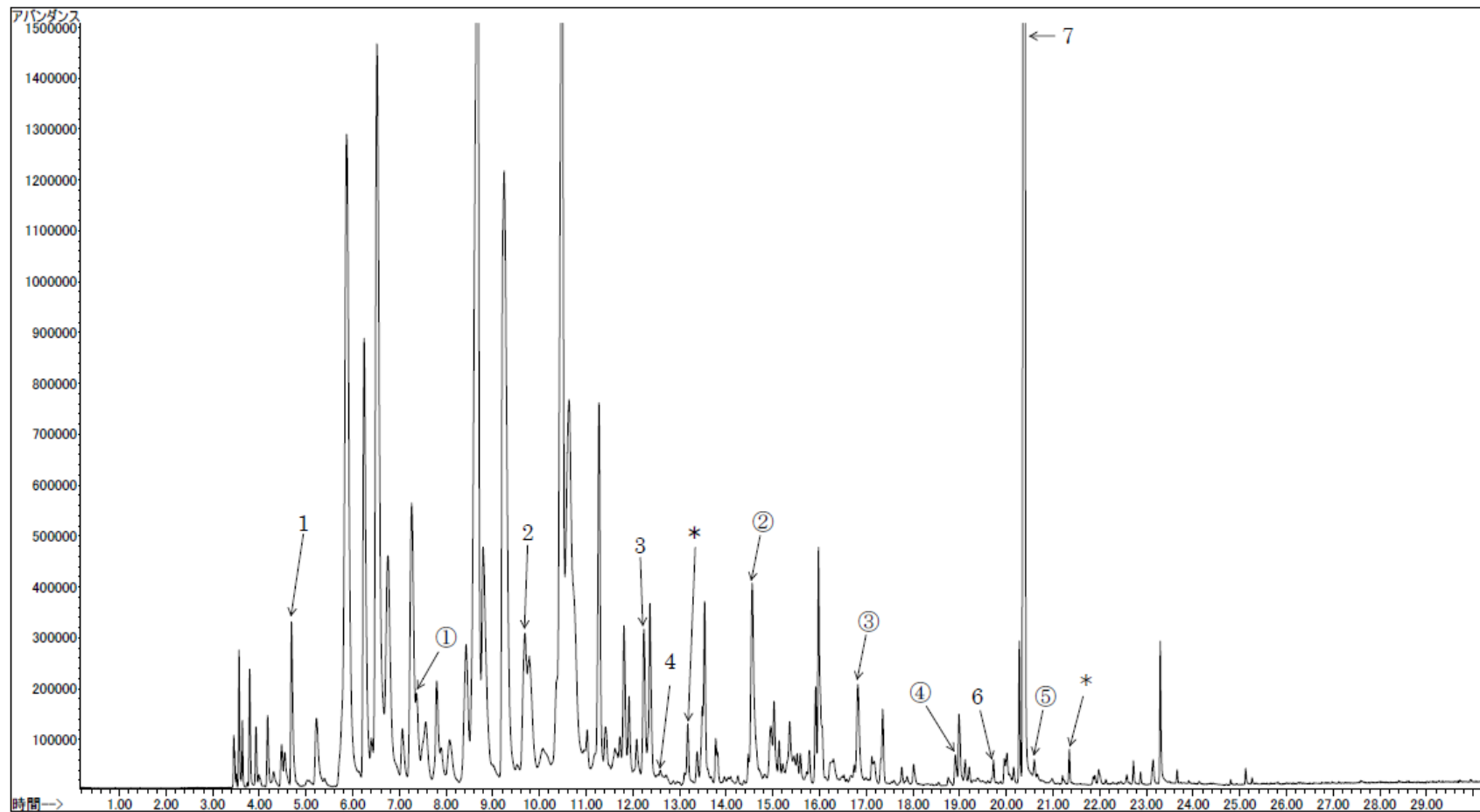


図 1.3.2.5.5 PP-CNF20 のトータルクロマトグラム

(3)VOC 特性

厚生労働省の室内濃度に対する VOC 指針値指定物質に対し、確認を行った(表 1.3.2.5.1、表 1.3.2.5.2 参照)。PP-CNF20 について分析の結果、0.24 μg /サンプルのホルムアルデヒドと 3.55 μg /サンプルのアセトアルデヒドが発生することが分かった。一方コントロール材料の PP-WD10 については、1.1 μg /サンプルのホルムアルデヒドと 2.4 μg /サンプルのアセトアルデヒドが発生していることが分かった。

表 1.3.2.5.1 PP-CNF20 の VOC 分析結果

単位: μg (1試料当たり)

サンプル内容	ブランク (65°C)	PP+CNF20%(T-NC151) 25.7g
ホルムアルデヒド	0.05未満	0.24
アセトアルデヒド	0.05未満	3.55
トルエン	0.02未満	0.03
エチルベンゼン	0.02未満	0.02未満
キシレン	0.02未満	0.02未満
スチレン	0.02未満	0.02未満
テトラデカン	0.02未満	0.08
フタル酸ジ-n-ブチル	0.02未満	0.02未満
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.02未満	0.02未満

表 1.3.2.5.2 PP-WD10 の VOC 分析結果

単位: $\mu\text{g}/\text{unit}$

試料名/指定成分	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	トルエン	キシレン	エチルベンゼン	スチレン	テトラデカン	フタル酸ジ-n-ブチル	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
①杉10%PP 基準	1.1	2.4	0.14	0.12	0.12	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050
定量下限値	0.060	0.060	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050

2 部品設計・製造

本業務の目的は自動車金属部品を樹脂材で代替することで、部品軽量化 50%以上を達成することを目標としている。今回、自動車を構成する金属部品の中からバッテリーキャリアを選定した。バッテリーキャリアは質量の大きいバッテリーを固定する役割があり、悪路走行時の振動にも耐えうる強度が必要となる。また、エンジンルーム内に格納されているため、走行時はエンジンからの発熱による高温環境に晒される部品である。今回、PP-CNF についてバッテリーキャリア形状を成形し、各部品評価を行い、材料および部品の基礎データを取得した。また各比較材も同時に成形、評価を実施し、データ比較を行った。

2.1 部品設計

本成形にはスタンピング成形用バッテリーキャリア試作型を、ファイバー強化PP材の成形に対応可能な形状に改修して用いた。一般板厚については金属バッテリーキャリアの一般板厚が 1.4mm であるのに対し、PP-CNF 材の材料物性から必要となる板厚を算出し、各部板厚を決定した。また、バッテリー搭載面においては剛性を高めるためにリブ形状を配置し、金具にてバッテリーをバッテリー上部とバッテリーキャリアで締めて固定する構造とした。締結部については振動耐久性向上のため、金属カラーを後加工によりはめ込むこととした。

2.2 部品の製造

今回、PP-CNF20 および比較材の PP-GF30、PP-TD30、PP-WD30 についてフロースタンプ成形を用い部品形状に成形した。なお、フロースタンプ成形とは、熔融混練押出機から可塑化した樹脂を型内に押出し(図 2.2.1)、樹脂を所定の場所にセットした後、スタンピング成形を行うことで部品形状に成形する方法である。



図 2.2.1 型内への樹脂押出時

可塑化温度はすべての材料について 200℃で行い、成形圧力は 2,800kN で成形を行った。各材料の型内へのセット時、およびスタンピング成形後の写真を図 2.2.2 に示す。PP-CNF20、PP-GF30 は押出した樹脂の粘度が高く、型形状に合わせたセットが容易だったが、PP-TD30、PP-WD30 は樹脂の粘度が低く困難であった。またセット時に樹脂が手に付着してしまい、部品重量がばらつく原因となった。スタンピング成形については各材料ともに問題なく部品成形が可能であったが、樹脂粘度が低い PP-TD30、および PP-WD30 ではセットした樹脂の一部が型外へ流出してしまい、部品重量が減少してしまう現象も見られた。

尚、PP-CNF20 は押出機内の滞留時間の違いで樹脂色およびにおいに変化が見られた。これは可塑化時の熱によって CNF が一部変性、分解しているためと考えられる。量産性確保に向けては、成形条件や製造管理条件を明確にしておく必要があると言えるだろう。


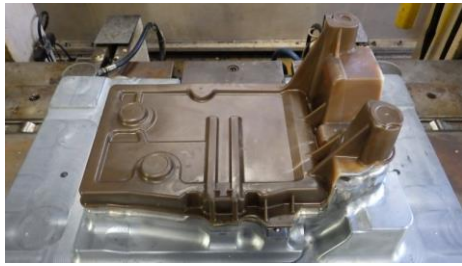
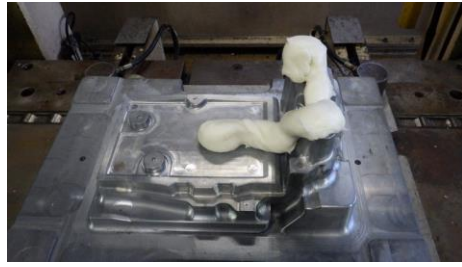





	セット時	成形後
PP-CNF20		
PP-GF30		
PP-TD30		
PP-WD30		

図 2.2.2 樹脂セットおよび成形後の状態

3 CNF 活用製品の作製・性能評価

各成形品について部品締結用の金属カラーおよびケースナットを後加工により取り付けた。またバッテリーを搭載し、図 3.1 に示すように金具にてバッテリー上部とバッテリーキャリアを締付け固定した。今回、製品評価にあたり、図 3.2 に示す固定用治具を作製した。本治具に各種製品を固定した状態で、表 3.1 に示す各製品評価を実施した。



図 3.1 バッテリー取付け状態



図 3.2 製品固定用治具

表 3.1 製品評価一覧

試験項目	判定基準
耐熱性試験	エンジンルーム内の温度でも外観不良、変形無きこと
冷熱繰り返し試験	外観不良、変形無きこと
振動試験	走行距離100,000km~200,000kmを想定し、割れなど異常無きこと
落錘試験	ボンネットを開けて工具などを落下させたことを想定。割れなど異常無きこと
耐液試験	バッテリー液など付着しても割れ無きこと

3.1 耐熱性試験

図 3.1.1 に耐熱試験結果を示す。いずれの試験体も金具引掛け部に割れが生じている。この部位はバッテリーの締付け固定のため、常時応力がかかっている部位である。本材料はマトリックスである PP 樹脂の特性上、加熱により強度が低下するため、応力に耐えられず破壊したと考えられる。対策としては、繊維添加率や PP 樹脂種の変更による材料強度向上や、部分的な板厚および形状変更といった設計的対策が必要と考えられる。

	判定	試験後写真
PP-CNF20	×	
PP-GF30	×	
PP-TD30	×	
PP-WD30	×	

図 3.1.1 耐熱試験結果

3.2 冷熱繰り返し試験

図 3.2.1 に冷熱繰り返し試験結果を示す。耐熱試験結果同様、PP-WD30 を除く製品において金具引掛け部に割れが生じている。本試験は PP 樹脂のガラス転移温度の上下で温度変化させる試験であり、PP 樹脂の特性変化および寸法変化が大きい。耐熱試験結果から、高温状態で割れた可能性が高いが、ガラス転移温度以下の低温における製品性能および材料特性をさらに検証する必要がある。




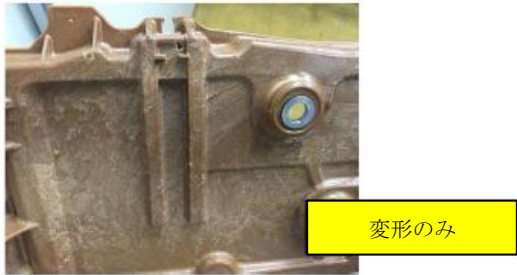
	判定	試験後写真
PP-CNF20	×	
PP-GF30	×	
PP-TD30	×	
PP-WD30	○	

図 3.2.1 冷熱繰り返し試験結果

3.3 振動試験

図 3.3.1 に各製品の振動試験結果を示す。材料の伸び、耐衝撃性の小さい PP-CNF20、PP-TD30 は試験初期で応力集中部の一つである金具引掛け付近で破壊が生じている。また、PP-GF30 および PP-WD30 においては、裏側リブの根本に破壊が生じている。この部位は加振により応力が集中する部位である。複合材は強化フィラーとマトリックスの樹脂から成り、各々の強度は異なる。さらには界面強度が材料特性に大きく影響する。複合材に対する繰り返し荷重入力については、破壊状態をしっかりと解析した上、材料面、設計面含め対策方法を考える必要がある。

	判定	試験後写真
PP-CNF20	×	
PP-GF30	×	
PP-TD30	×	
PP-WD30	×	

図 3.3.1 振動試験結果

3.4 落錘試験

図 3.4.1 に示す製品位置に鋼球を落下させ、各部の状態を確認した。試験結果を図 3.4.2 に示す。PP-GF30 を除く各製品において A、J、G に多く破壊が確認された。今回、フロースタンプという特殊な成形方法を用いたことが影響している可能性が考えられる。すなわち、部品端部にまでフィラーが行き渡っているかが疑わしい。射出成型を用いて行う実験では、フィラーが部品全体に行き渡っているかどうか確認が必要であると考えられる。

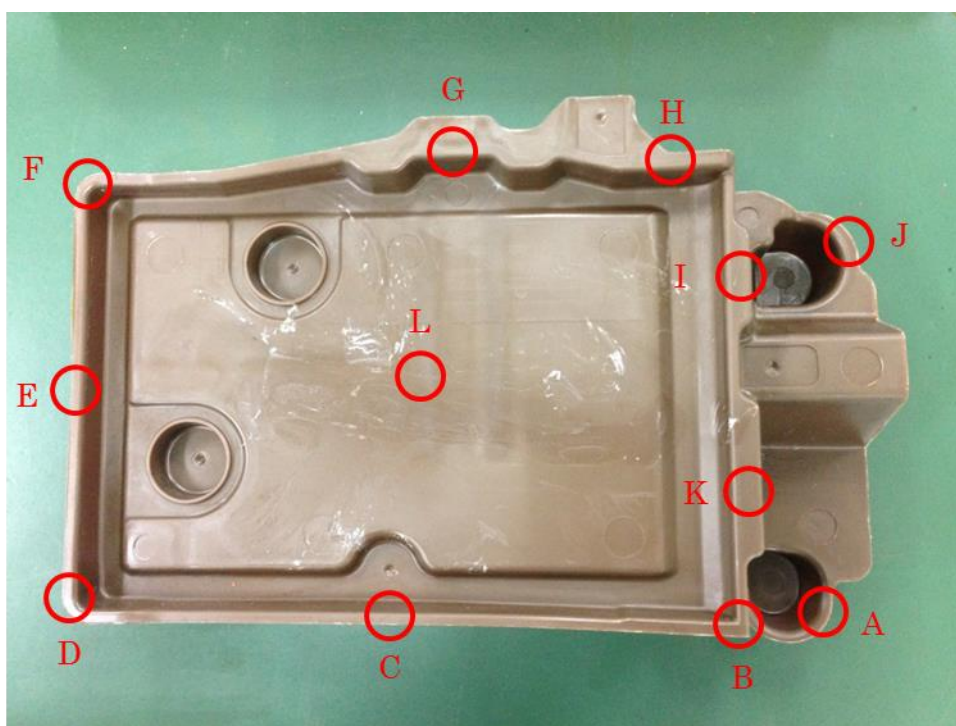


図 3.4.1 落錘試験部位

	判定	試験後写真
PP-CNF20	×	
PP-GF30	○	
PP-TD30	×	
PP-WD30	×	

図 3.4.2 落錘試験結果

3.5 耐液試験

各製品の一部にエンジン冷却液、エンジンオイル、ブレーキフルード、バッテリー液をそれぞれ塗布した後、所定の条件にて加熱処理し、製品表面の変化有無の確認を行った。結果を図 3.5.1 に示す。いずれの製品も各薬品に対し、目立った外観変化は示さなかった。但し、バッテリー液は酸性液体であり、CNFを構成するセルローズへの影響は少なからず有ると考えられる。今後、塗布部位の物性変化や、塗布条件を変えた試験を行う必要がある。





















	試験前	試験後			
		エンジン冷却液	エンジンオイル	ブレーキフルード	バッテリー液
CNF材					
TAB材					
GF材					
TD材					

図 3.5.1 耐液試験結果

4 CNF 製品活用時の CO₂ 排出削減効果の検証

従来材料に対する CO₂ 削減効果を評価するため、CNF 活用製品を活用した場合の CO₂ 排出削減効果を検証した。

従来材料と CNF 射出材料で製造する製品の CO₂ 排出量の総量を試算、本業務の製品による CO₂ 削減効果と実現に向けた課題を整理した。

製品 1 個当たりの製造および自動車走行時の CO₂ 排出量を算出した。製品製造は素材製造、素材輸送、素材加工の 3 つの工程からなる。従来材料製品の各材料、各工程の個別 CO₂ 原単位は秘匿性が高く開示できない。そのため、3 工程の合算結果のみを示すこととした。この際、素材製造における材料別 CO₂ 排出原単位として、日本 LCA フォーラムのデータベースの値を引用した。CNF 製造に関するデータは市場での使用実績が少ないことに加え、公に開示されていないのが実情であった。そこで、本稿では、CNF 活用製品の製造時の CO₂ 排出量が従来材料製品の製造時の CO₂ 排出量を超えないことが必要であると考え、CNF 製造時の CO₂ 排出量の達成目標を明確化することとした。また、自動車走行時の CO₂ 排出量の算出には以下に挙げる基礎データを使用した。自動車単位重量、単位走行当たりの CO₂ 排出量として 0.15g-CO₂/(kg-製品重量・km-走行)。年間平均走行距離は国土交通省「継続検査の際の整備前自動車不具合状況調査」から 10,575km とした。自動車の平均使用年数は財団法人自動車検査登録協力会「わが国の自動車保有動向」より 11.0 年とした。

4.1 従来材料製品の CO₂ 排出量

従来材料製品は鋼板および樹脂で構成され、1 個当たりの重量は 1,031g であった。従来材料製品の製造および自動車走行時の CO₂ 排出量を示すと、製品製造時の CO₂ 排出量は 3.13kg-CO₂/個であり、自動車走行時の CO₂ 排出量(平均使用年数走行の場合)は次式より、17.98(kg-CO₂/個)となった。

$$\begin{aligned} &=1.03(\text{kg}/\text{個})\times 0.15(\text{g-CO}_2/(\text{kg-製品重量}\cdot\text{km-走行}))\times 10,575(\text{km})\times 11.0(\text{年}) \\ &=17.98(\text{kg-CO}_2/\text{個}) \end{aligned}$$

従って、CO₂ 排出量の総量は次式より、21.11(kg-CO₂/個)となった。

$$=3.13+17.98=21.11(\text{kg-CO}_2/\text{個})$$

4.2 CNF 射出材料の CO₂ 排出量

CNF 活用製品の CO₂ 排出量が従来材料製品の製造時の CO₂ 排出量を超えないことが必要であるとの考えから、双方の CO₂ 排出量が同等となるときの CNF 単体製品の製造時の CO₂ 排出量を求めた。CNF 活用製品に使用した CNF 射出材料を、PP-CNF20 と仮定した。PP および CNF の各配合割合は、PP80wt%、CNF20wt%となる。従来材料製品の製造および自動車走行時の CO₂ 排出量は 3.13kg-CO₂/個、PP 単体製品製造時の CO₂ 排出量は 1.56kg-CO₂/個であった。ここで、CNF 単体製品製造時の CO₂ 排出量を X とすると次式が成立する。

$$1.56 \times 0.8 + X \times 0.2 = 3.13$$

$$X = 9.41 \text{ (kg-CO}_2\text{/個)}$$

CNF 単体製品製造時の CO₂ 排出量は PP のおおよそ 3 倍となった。

CNF 活用製品は CNF 射出材料成形体およびカラー、ボルトナットなどの部品で構成され、製品 1 個当たりの重量は 444g である。CNF 射出材料製品の自動車走行時の CO₂ 排出量を示す。自動車走行時の CO₂ 排出量(平均使用年数走行の場合)は次式により、7.75(kg-CO₂/個)となった。

$$\begin{aligned} &= 0.444(\text{kg/個}) \times 0.15(\text{g-CO}_2\text{/kg-製品重量} \cdot \text{km-走行}) \times 10,575(\text{km}) \times 11.0(\text{年}) \\ &= 7.75(\text{kg-CO}_2\text{/個}) \end{aligned}$$

したがって、CO₂ 排出量の総量(製品製造時の CO₂ 排出量は従来材料製品同等と仮定)は次式より、10.88(kg-CO₂/個)となった。

$$= 3.13 + 7.75 = 10.88(\text{kg-CO}_2\text{/個})$$

CNF 射出材料製品を用いることによる CO₂ 排出削減効果は、以下の式で表すことができ、10.23(kg-CO₂/個)となった。

$$= 21.11 - 10.88 = 10.23(\text{kg-CO}_2\text{/個})$$

削減割合は以下の式より、48.5%となった。

$$= 10.23 / 21.11 \times 100 = 48.5(\%)$$

以上の試算から判明したことをまとめる。

CNF 活用製品製造時の CO₂ 排出量と従来材料製品製造時の CO₂ 排出量が同等となるときの CNF 単体製品製造時の CO₂ 排出量を試算すると、9.41kg-CO₂/個となり、PP 単体製品製造時のおおよそ 3 倍までに抑えることが必要である。CNF 射出材料製品を自動車に用いることによる CO₂ 排出削減効果は、10.23(kg-CO₂/個)となり、削減割合は 48.5%となった。

5 まとめ

本プロジェクトでは、3か年の計画で、自動車用金属部品の樹脂代替を狙い、高強度かつ低比重なセルロースナノファイバー(CNF)射出材料を用いて自動車部品の試作と性能評価を行う。また金属部品の樹脂化で達成された軽量化効果により、自動車の燃費向上およびCO₂削減効果の検証を行う。

今年度は、3つのことを行った。1つ目は、CNFを補強繊維とした射出材料を製造、射出成形を行うことで試験片を作製ならびに性能評価。2つ目は、バッテリーキャリアの作製と性能評価。3つ目は、金属製バッテリーキャリアのLCA算出し、CNF射出材料によって作製されたバッテリーキャリアを比較。結果を以下に示す。

CNFはタルク、木粉、ガラス繊維に比べ軽量で弾性率や強度に優れる材料であることが分かった。しかし衝撃に関してはタルク、木粉と同程度であった。

金属製バッテリーキャリアに対して50%軽量化を図った形状をCNF射出材料で製造した。性能評価の結果、バッテリーを固定する金属部品とCNF射出材料の接点に応力が集中し破壊の起点となることが分かった。

LCAについては、材料の製造時のLCAよりも部品軽量化に伴うCO₂排出削減効果が大きいことが分かった。

平成27年度セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務
(セルロースナノファイバーを用いた機能部品の軽量化検討報告書)

リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます
この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料〔Aランク〕のみを用いて作製しています。