

平成 29 年度環境省委託業務

平成 29 年度セルロースナノファイバー製品製造工程の  
低炭素化対策の立案事業委託業務  
(セルロースナノファイバー製品製造工程における  
CO2 排出削減に関する技術開発)  
成果報告書

平成 30 年 3 月

パナソニック株式会社 生産技術本部

平成 29 年度セルロースナノファイバー製品製造工程の低炭素化対策の立案事業委託業務  
(セルロースナノファイバー製品製造工程における CO2 排出削減に関する技術開発)  
成果報告書概要

事業の目的

本事業においては、現状の湿式製法によって作成された製品と同等以上の性能を確保しつつ、セルロースナノファイバー（以下 CNF という。）複合樹脂材料の製造から CNF 製品の成形加工に至るまでの製造時の CO2 排出の総量が従来材料より少ない CNF 複合樹脂製品の実現を目的とした。CNF 複合樹脂材料の製造時の検討については(1)CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発に、CNF 製品の成形加工時の検討については(2)CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発にそれぞれ記述した。

(1) CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発

全乾式製法における材料、プロセス、設備の各因子が製造時の CO2 排出量及び CNF 複合樹脂材料の性能へ及ぼす影響を定量評価するとともに、CO2 排出量の削減及び現状製法と同等の性能確保に向けた対策の方向性を見出すため、下記に示す材料面、プロセス面、設備面の取組を実施した。

また本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の (i) 及び (ii) の目標値及び評価方法を設定した。

(i) 目標：全乾式製法による CNF 複合樹脂材料の製造時の CO2 排出量が、最終目標である 0.5 kg-CO2/kg-CNF を下回ること (15%CNF 複合 PP で 1.3kg-CO2 以下)。

評価方法：JIS B8650 に記載のプラスチック加工機械の比エネルギー

(押出機消費電力量を押出質量で除したもの) の実測値に電力量の CO2 排出換算係数 0.479kg-CO2/kWh※を乗じて算出。

※カーボンフットプリント制度試行事業 CO2 換算量共通原単位データベース ver. 2.01 公開用整理番号 48 より

(ii) 目標：全乾式製法による CNF 複合樹脂材料の性能が従来材料を上回ること。

引張弾性率：従来材料 (100%PP) 比 1.3 倍以上

引張強度：従来材料 (100%PP) 比 1.03 倍以上

※他社湿式製品のカatalog値から、PP 単体の弾性率 2.09GPa、強度 31.3MPa に対し、現状製法による CNF 複合樹脂材料の性能が CNF 約 15%添加で弾性率 2.58GPa、強度 31.6MPa と、従来材料 (100%PP) 比はそれぞれ、弾性率が約 1.23 倍、強度が約 1.03 倍であった。このことから今期は最終目標の上記目標を設定した。

評価方法：JIS K 7161 に準じ、引張弾性率及び引張強度を算出。

電力計による電力測定から排出 CO2 量を算出。

材料の断面 SEM 観察などにより CNF の分散状態を評価。

■材料面の取組

パルプ種の検討として、前年度の取組結果から、価格面で、針葉樹とほぼ同等、すなわち市場によく出回っているパルプとして広葉樹パルプと針葉樹パルプの比較検討を実施した。それぞれの繊維の SEM 観察結果を表(1)-A に示した。

表(1)-A パルプ外観、及び繊維 SEM

	針葉樹	広葉樹
100倍		
300倍		
1000倍		

上記2種類のパルプを使用して複合樹脂を作製し、物性評価を実施した。引張弾性率、引張強度、曲げ弾性率、曲げ強度の結果を表(1)-B に示した。全てセルロース添加量 15%での強度結果とした。

表(1)-B 繊維種による強度特性

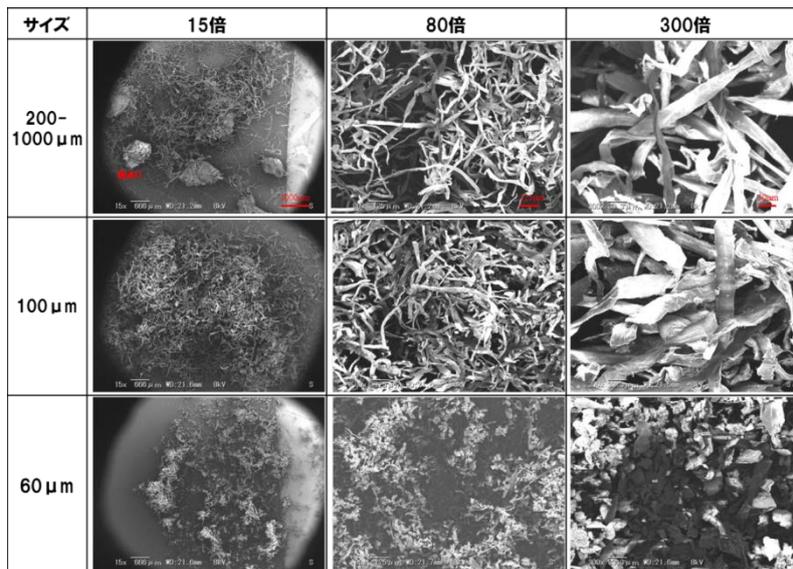
	針葉樹	広葉樹
引張弾性率 (GPa)	1.81 (1.8 倍)	1.80 (1.8 倍)
引張強度 (MPa)	30.9 (1.18 倍)	31.7 (1.19 倍)
曲げ弾性率 (GPa)	1.74	1.60
曲げ強度 (MPa)	41.1	40.3

表中の括弧内の値は、マトリックス樹脂である PP の強度に対する比率である。いずれの繊維においても、今期の目標である引張弾性率 1.3 倍以上、引張強度 1.03 倍以上を達成できた。繊維種による傾向としては、引張弾性率、引張強度においてはほぼ同等の結果と成り、曲げ弾性率、曲げ強度において、繊維長、繊維径ともに大きい針葉樹の弾性率、強度の方が高い結果であった。車載や家電へ適用する場合、曲げ特性も重要となってくるため、針葉樹が好ましいと考える。

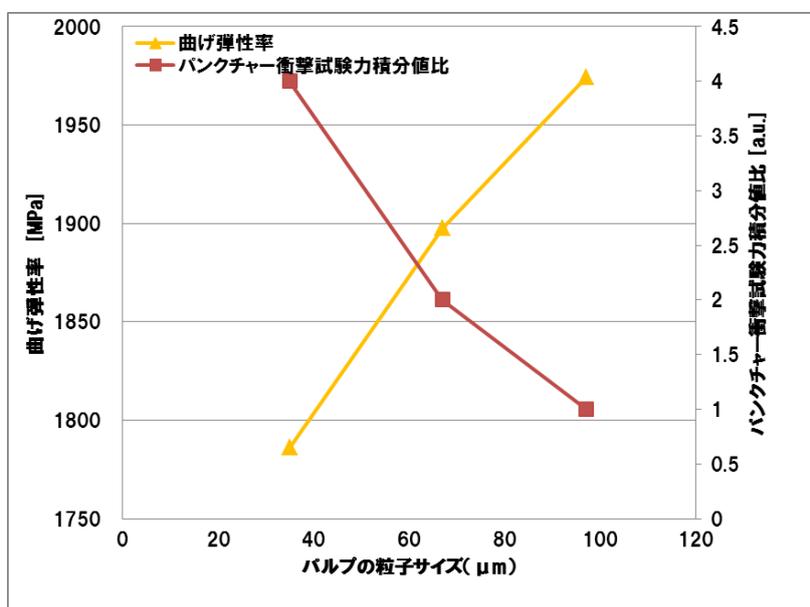
次に、パルプ形状を検討した。形状としては昨年度検討した綿状パルプの解繊度合いを変更し、綿状パルプの粒子サイズを変化させ、検討した。

パルプには針葉樹を選択し、解繊度合いを変更することで作製した平均サイズが約 200-1000 $\mu$ m、約 100 $\mu$ m、約 60 $\mu$ m の 3 つのサイズの綿状パルプを使用した。それぞれの繊維の SEM 観察結果を表(1)-C に示した。

表(1)-C 各サイズの綿状パルプの外観、及び繊維 SEM



上記のように解繊度合いにより、粒径、繊維長が変化することが分かった。同様に、綿状パルプのサイズを変化させた際の弾性率結果、及びパンクチャー衝撃試験(面衝撃試験)結果を図(1)-A に示した。粒子のサイズは 30,70,100 $\mu\text{m}$  とした。



図(1)-A パルプの粒子サイズ-曲げ弾性率、面衝撃強度の関係

綿状パルプの粒子サイズの減少に対して面衝撃強度は増大し、曲げ弾性率が減少し、面衝撃強度と曲げ弾性率は反比例の関係にあることから、必要物性値に応じて綿状パルプのサイズを決定することが必要である。

■プロセス面の検討

混練プロセス条件による CNF 複合樹脂の分散状態、及び消費エネルギーへの影響を評価し、改善の方向性を見出した。具体的には CNF 濃度、生産量を因子としてそれぞれ検討した。

CNF 濃度の検討を実施した。15%、50%、70%、90%の製造時の電力、ならびに CO2 排出量を表(1)-D に示した。50%、70%、90%品については射出成形時に 15%へ希釈した。

表(1)-D CNF 濃度による電力量、CO2 排出量

	電力 kWh			電力 kw/kgcnf	CO2 kg/kg-cnf
	モーター	ヒーター	合計		
15% 濃度品	3.1	10.1	13.2	8.8	4.23
50% 濃度品	4.6	14.6	19.2	7.7	3.68
70% 濃度品	4.7	15.2	19.8	5.7	2.72
90% 濃度品	4.0	14.3	18.3	1.4	0.65

CNF 濃度を高濃度化させることで、総電力量はほぼ変わらず、CNF の濃度を高めることができるため、結果的に CNF1kg あたりの電力量は減少する。結果として CO2 排出量も CNF 濃度 90%品において 0.65kg/kg-cnf と減少させることができた。

次に生産量の検討を実施した。合わせてスクリー回転数の影響も検討した。650rpm、30kg/h 条件を中心として、スクリー回転数の減少、生産量の増加に対する CO2 排出量を検証した。結果を表(1)-E に示した。

表(1)-E スクリュー回転数、生産量による電力量、CO2 排出量

スクリュー 回転数 rpm	生産量 kg/h	電力 kWh	電力 kw/kgcnf	CO2 kg/kg-cnf
650	30	12.66	1.41	0.67
650	33	13.14	1.33	0.64
550	30	11.58	1.29	0.62
500	30	10.65	1.18	0.57

生産量を 30kg/h から 33kg/h へ増加させる、あるいは、スクリュー回転数を 650rpm から 550rpm、500rpm へ減少させることで電力、CO2 排出量が減少することを確認した。

侵入性をより高めるため、チップパルプを用いて、さらに CO2 排出量を減らせるかの検討を実施した。結果を表(1)-F に示した。

表(1)-F パルプ形状による電力量、CO2 排出量

	スクリュー 回転数 rpm	生産量 kg/h	電力 kWh	電力 kw/kgcnf	CO2 kg/kg-cnf
綿状 パルプ	550	30	11.58	1.29	0.62
チップ パルプ	550	30	12.04	1.34	0.64
	550	46	17.33	1.08	0.52
	500	46	16.58	1.03	0.49

チップパルプにより、生産量の増加、回転数の減少が可能となった。それにより CO2 排出量は減少し、回転数 500rpm、生産量 46kg/h 条件において CO2 排出量 0.49kg/kg-cnf となり、今期の目標である 0.5kg/kg-cnf を達成することができた。

#### ■設備面の検討

混練設備、分散方式による CNF 複合樹脂の分散状態、及び消費エネルギーへの影響を評価し、改善の方向性を見出した。

混練機としてロール混練機を使用した。前年度の取組結果から、φ240 で実施した。パルプ投入方法、ロール温度条件など、プロセス条件を調整することで、生産量を 30kg/h 以上とし、検討を実施した。生産量を変化させた際の、引張弾性率、引張強度の物性評価と電力測定、及び電力結果から排出 CO<sub>2</sub> 量算出を実施した。結果を表(1)-G に示した。

表(1)-G パルプ濃度、生産量による電力量、CO<sub>2</sub> 排出量

パルプ濃度%	生産量 kg/h	電力 kWh	電力 kw/kgcnf	CO <sub>2</sub> kg/kg-cnf
50%	30	30.04	2.0	0.96
50%	56	32.89	1.2	0.56
70%	40	31.68	1.1	0.54
54%	74	33.88	0.9	0.41

生産量を 30kg/h から 56kg/h とすることで、CO<sub>2</sub> 排出量を 0.56kg/kg-cnf まで減少させることができた。パルプ濃度を 70% とすることでも CO<sub>2</sub> 排出量を 0.54kg/kg-cnf まで減少させることができた。生産量を 30kg/h のままパルプ濃度のみ増加させることはできなかった。70% 濃度となると PP の供給絶対量が減少するため、パルプが過剰となり、ロールからの脱落が見られたためである。さらに高濃度化と生産量増加を組合せ、パルプ濃度 54%、生産量 74kg/h とすることで CO<sub>2</sub> 排出量を 0.41kg/kg-cnf まで減少させることができた。これによりロール混練機でも今期目標の CO<sub>2</sub> 排出量 0.5kg/kg-cnf 以下を達成できた。

目標 CO<sub>2</sub> 排出量を達成できたサンプルについて、引張弾性率、引張強度を測定した。結果を表(1)-H に示した。

表(1)-H ロール混練方式での引張特性

	Φ160 10kg/h	Φ240 76kg/h
引張弾性率 (GPa)	1.88 (1.8 倍)	1.82 (1.8 倍)
引張強度 (MPa)	31.2 (1.20 倍)	32.4 (1.24 倍)
CO2 排出量 (kg-CO2/kg-CNF)	2.16	0.41

表中の括弧内の値は、マトリックス樹脂である PP の強度に対する比率である。二軸混練品の目標 CO2 排出量を達成できた水準において、今期の目標である引張弾性率 1.3 倍以上、引張強度 1.03 倍以上を達成できた。

今期目標を達成できた、上述の二軸混練機、及びロール混練方式による、引張弾性率、引張強度、CO2 排出量の結果を表(1)-I にまとめた。

表(1)-I 混練方式による引張特性、CO2 排出量

	二軸混練 押出機	ロール 混練機
引張弾性率 (GPa)	1.80 (1.8 倍)	1.82 (1.8 倍)
引張強度 (MPa)	31.0 (1.19 倍)	32.4 (1.24 倍)
CO2 排出量 (kg-CO2/kg-CNF)	0.49	0.41

上記結果から、二軸混練機、ロール混練機ともに今期目標の CO2 排出量 0.5kg-CO2/kg-cnf 以下を達成できることが分かった。CNF1kg あたりの CO2 量は二軸混練機、ロール混練機ともにほぼ同じであった。引張弾性率、引張強度についてもほぼ同等であった。

分散方式の検討から、強度面において二軸混練機でもロール混練機でもほぼ同等レベルのサンプルが作製できていると考える。また CO2 排出量についても、二軸混練機、ロール混練機ともに今期目標の CO2 排出量 0.5kg-CO2/kg-cnf 以下を達成できることを確認した。

## (2) CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発

CNF 製品の成形加工時の CO2 排出削減を最終目標として、現状不明瞭な CNF 複合樹脂の成形加工プロセスにおける CO2 排出量を定量的に評価するとともに、素材使用量の削減効果を考慮した場合の成形加工時の CO2 排出量を従来材と同等以下にできる「CNF 複合樹脂の成形加工法」を開発する。

本年度は成形加工時の CO2 排出量を抑制し、従来材と同等の成形性を得られる成形技術を開発する。また、CNF 複合樹脂の機械的特性を考慮した車載部品の軽量化を図るとともに、車載部品の成形課題(外観品位)及び車載信頼性評価課題を解決する。

また、本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(i)、(ii)の目標を設定した。

(i) 目標：CNF 複合樹脂の成形加工時における CO2 排出量を削減すること。

・ PP-CNF15%材：従来材 PP 比 1.0 倍

・ PP-CNF50%材：従来材 PP 比 1.0 倍

評価方法：成形加工時のエネルギー(電力量 kWh)の実測値に電力量の CO2 排出換算係数 0.479kg-CO2/kWh を乗じて算出する。

(ii) 目標：CNF 複合樹脂にて従来材 PP と同等以上の機械的特性を確保し、且つ、製品重量を 20%以上軽量化すること。

評価方法：CNF 複合樹脂による成形サンプルを薄肉化することで重量を軽量化後、機械的特性(JIS 規格)及び車載信頼性試験を実施し従来材 PP との比較評価を行う。

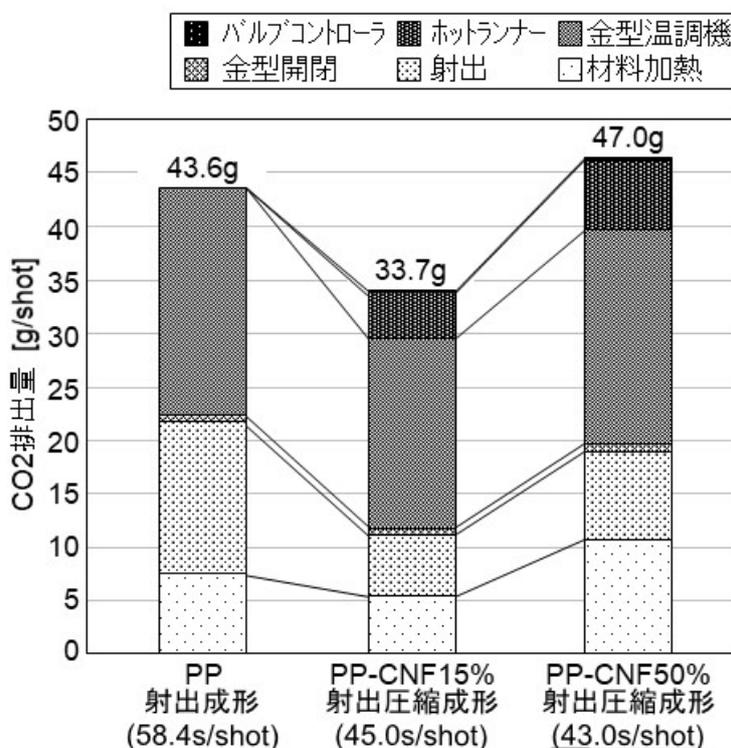
■CNF 複合樹脂成形時 CO2 排出量を削減できる成形工法の開発

平成 28 年度までの取組結果から、射出圧縮成形適用によって保圧工程の削減によるモーター負荷低減及び成形サイクルタイム短縮が可能になり、PP-CNF15%材においては、CO2 排出量が従来材 PP 比 0.77 倍を達成した。しかしながら、粘性が高く流動性の低い PP-CNF50%材においては、樹脂温度の高温化及び高いモーター負荷により CO2 排出量は従来材 PP 比 1.08 倍に留まった。本年度は現状目標未達の PP-CNF50%材において、CO2 排出量従来材 PP 比 1.0 倍以下を達成すべく、成形一回あたりの CO2 排出量内訳から各設備の動作を分析し、さらなる成形サイクルタイムの短縮を試みた。

<成形サイクルタイム短縮による CO2 排出量の削減>

CO2 排出量を削減するため、PP-CNF50%材における材料特性に着目した。PP-CNF50%材は従来材 PP に比べ、熱伝導率が 2.5 倍高く、また、冷却固化が必要な樹脂分が、従来材 PP に対し重量比で 50%であることから、射出成形プロセスにおける冷却時間の短縮による成形サイクルタイムの短縮を試みた。図(2)-A に CO2 排出量削減対策条件における CO2 排出量測定結果を示す。以下に得られた知見を示す。

1. 冷却時間短縮により PP-CNF50%材において CO2 排出量従来材 PP 比 0.99 倍を達成した
2. 冷却時間を短縮したことによる外観・寸法変化はなかった



図(2)-A CO2 排出量削減対策条件における CO2 排出量測定結果

■CNF 複合樹脂及び車載部品の成形課題の解決及び製品の軽量化

平成 28 年度までの取組により、車載部品スカッフプレート成形時の成形課題 5 項目の抽出及び課題解決に取り組んできた。しかしながら、外観不良であるウェルドライン 1 項目については解決には至らなかった。本年度はウェルドラインを CNF 複合樹脂特有の成形課題ではなく、樹脂全般に起こり得る共通の成形課題と位置づけ、外観品位の向上に期待の持てる H&C(ヒートアンドクール)成形を適用し、ウェルドラインの解決を試みるとともに、H&C 適用における新たな課題が生じないかについても確認を行った。

また、軽量化について、平成 28 年度までの取組では比較的小さな車載部品であるスカッフプレートにて検証を行い、軽量化率が従来材 PP 比 15%を達成した。

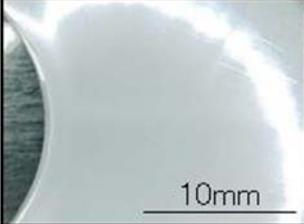
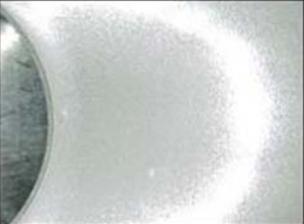
本年度はプロジェクト最終目標の軽量化率従来材 PP 比 20%以上を目指すとともに、車載部品の適用拡大のため対象部品のスケールアップを行い、より大きな車載部品である B ピラーについて成形課題、外観品位について検討を行った。

<H&C 成形適用によるウェルドラインの解決>

表(2)-B に H&C 成形(110°C⇔70°C)によって成形されたスカッフプレートのウェルドライン観察結果を示す。以下に得られた知見を示す。

1. 金型温度 110°C⇔70°Cの H&C 成形においてウェルドラインを完全に解決できた
2. H&C 成形を適用したことによる外観・寸法変化はなかった
3. 同一の条件でウェルドラインが解決できたことから本形状以外でも従来材 PP 同様に扱うことができる

表(2)-B H&C 適用におけるスカッフプレートのウェルドライン観察結果

測定位置	①	②	③
PP			
判定	○	○	○
PP-CNF15%			
判定	○	○	○

※H&C成形金型最高温度110°C

表(2)-C に各材料及び成形方法における射出成形一回当たりの CO2 排出量を示す。以下に得られた知見を示す。

1. H&C 成形を適用した場合、材料による CO2 排出量大きな差異はなかった
2. 成形サイクルが約 1.7 倍に増加した
3. 通常射出成形と比較して CO2 排出量が 2.4~2.5 倍に増加した

表(2)-C 各材料及び成形方法における射出成形一回当たりの CO2 排出量

材料	従来材PP		PP-CNF15%
	通常射出成形	H&C成形	
成形工法			
サイクルタイム[sec]	58.4	98.5	
CO2排出量 [g-CO2/shot]	43.6	107.6	106.6
CO2排出比率	1	2.47	2.44

<スケールアップ車載部品における CAE 解析を活用した成形課題事前検証>

さらなる適用部品の拡大を目指し、よりサイズの大きな車載部品 B ピラーへの適用検討を実施した。また表(2)-C の結果も踏まえ、本項では、H&C 成形を適用せずに外観品位を向上、成形課題の事前対策を図るべく、事前に CAE 解析を用いゲート位置・点数、射出タイミング等を解析し最適な金型形状について検討した。表(2)-D に CAE 解析によって最適化した金型構造によって成形したスケールアップ車載部品である B ピラーの成形課題評価結果を示す。以下に得られた知見を示す。

1. 車載部品 B ピラーにおいて成形課題、外観不良なく良好な成形品が得られた
2. 金型構造及び成形条件の最適化によりウェルドラインの位置やサイズを制御できた
3. 製品表面のシボ形状によりウェルドラインの視認性が低下した

表(2)-D スケールアップ部品における成形課題評価結果

材料	繊維浮き	リブ ショート	ウェルド ライン	ヒケ	充填不足
PP		○	○	○	○
PP-CNF15%	○	○	○	○	○

表(2)-E に車載部品 B ピラーにおける製品重量及び軽量化率を示す。PP-CNF15%材にて成形した形状は、従来材 PP に対し重量が 20%以上軽量化できるよう薄肉化したモデルである。以下に得られた知見を示す。

1. PP-CNF15%材において、製品軽量化率従来材 PP 比 22.7%を達成した

表(2)-E 車載部品 B ピラーにおける製品重量及び軽量化率

材料	従来材PP	PP-CNF15%
Bピラー重量[g]	193.7	149.8
軽量化率[%]	—	22.7

#### ■CNF 複合樹脂の車載部品性能面での信頼性改善

平成 28 年度までの取組で車載部品へ CNF 複合樹脂を適用する上で必要な車載信頼性基準について、10 項目の信頼性試験を実施し評価を行った。しかしながら、高温高湿放置試験においては PP-CNF15%材が褐色化、耐光性試験においては従来材 PP がクラック、PP-CNF15%材が変色し、本 2 項目については信頼性基準未達という結果であった。

そこで本年度は、平成 28 年度までの取組で基準未達の 2 項目について、車載部品スカッフプレート形状で添加剤等による対策を講じるとともに、スケールアップ検討で成形した車載部品 B ピラーについて、強度面の車載信頼性試験 2 項目(衝撃、振動試験)の評価を行った。

#### <高温高湿放置試験対策検討>

高温高湿放置試験において、成形品が褐色化する要因を GC/MS や LC/MS を用いて成分分析を実施した。しかし、測定設備にて成分を分析するために必要な抽出量の下限以下であったため、褐色化成分の特定には至らなかった。これらの結果から、褐色化成分の発生量は極微量であることが考えられ、着色剤による褐色化の視認性低下を試みた。表(2)-F に対策後高温高湿放置試験結果を示す。以下に得られた知見を示す。

1. 着色剤を添加することで褐色化の視認性が低下した
2. 着色剤による対策後の高温高湿放置試験において、色差  $\Delta E=1.9$ (目標  $\Delta E<3$ )を達成した

表(2)-F 対策後高温高湿放置試験結果

	未着色	白着色
試験前		
試験後		
試験前後色差 $\Delta E$	3.3	1.9
合否判定	×	○

<耐光性試験対策検討>

耐光性試験において、表面クラックや白色化を抑制するため耐光性向上添加剤を選定し、母材となる従来材 PP に添加した。また、高温高湿放置試験では着色剤を添加したため、耐光性向上添加剤と着色剤を併用する上での課題や CNF が添加されていることによる特有の課題について検証を行った。以下に得られた知見を示す。

1. 耐光性向上添加剤による対策後、白色化が抑制され色差 $\Delta E=2.6$ (目標 $\Delta E<3$ )を達成した
2. 耐光性向上添加剤及び着色剤による併用対策後、白色化が抑制され色差 $\Delta E=0.6$ (目標 $\Delta E<3$ )を達成した
3. 耐光性向上添加剤、着色剤、CNF を複合化することによる成形性や、外観品上の課題は発生しなかった

表(2)-G 対策後耐光性試験結果

	耐光性向上PP未着色 PP-CNF15%材	耐光性向上PP白着色 PP-CNF15%材
試験前		
試験後		
試験前後色差 $\Delta E$	2.6	0.6
判定	○	○

表(2)-H に車載信頼性試験項目取組結果表を示す。表(2)-F、G の対策の結果から、いずれの信頼性基準を満たすことができ、本プロジェクトで設定した信頼性試験項目すべての基準を達成した。

表(2)-H 車載信頼性試験項目取組結果

試験項目	試験条件	合否判定	
		PP	PP-CNF15%
高温放置	85°C×1000h	○	○
低温放置	-40°C×1000h	○	○
高温高湿放置	温度60°C×湿度90%RH×1000h	○	○
熱衝撃	80°C⇄-40°C 各30分×1000サイクル	○	○
衝撃	規定パルス衝撃試験 980m/s <sup>2</sup> (100G)、6msec、3回×6方向	○	○
振動	10~500Hz 49m/s <sup>2</sup> 8h×3方向	○	○
耐水性	常温の水中100mmの水深に30min浸水	○	○
耐光性	JIS D 0205 サンシャインカーボンアーク照射 BP83°C、湿度50%、150h	○	○
塵埃	JIS D 0207 温度:20±15°C 湿度45~85% 循環5秒、停止15分 ダスト濃度100mg/m <sup>3</sup> ×8h	○	○
耐薬品性	MIL-STD-202G(ブラシがけ法) 飲料水・洗浄剤	○	○

<スケールアップ車載部品における強度面の車載信頼性評価>

今年度の取組として新たに検討を行っている車載部品 B ピラーにおいて、形状やサイズが変化したことによる影響を調査すべく、強度面の車載信頼性試験を実施した。表(2)-I に車載部品 B ピラーにおける強度面の車載信頼性試験結果を示す。なお、PP-CNF15%材は従来材 PP に対して 20%以上軽量化できるよう薄肉化したモデルで成形した。以下に得られた知見を示す。

1. PP-CNF15%材において、22.7%軽量化したモデルで振動・衝撃試験の基準を達成した

表(2)-I スケールアップ車載部品における強度面の車載信頼性試験結果

試験項目	試験条件	合否判定	
		PP	PP- CNF 15%
振動	10~500Hz 49m/s <sup>2</sup> 8h × 3方向(X,Y,Z方向)	○	○
衝撃	980m/s <sup>2</sup> (100G)、6msec、 3回 × 4方向(±X,±Y方向)	○	○

研究課題名 : The technology development of reduction of carbon dioxide emissions in the manufacturing process of cellulose-nano-fiber composite

研究代表者 : Panasonic Corporation, Production Engineering Division

要旨 :

In this project, the purpose is the following two points ((1) and (2)).

(1) The realization of cellulose-nano-fiber composite the total amount of carbon dioxide emissions during production is less than the conventional material of the composite material, while ensuring the performance of the composite equal to or higher than the conventional material of the composite material.

The purpose of this year is the following two points.

- ◆Reduction of carbon dioxide emissions less than 0.5kg-CO<sub>2</sub>/kg-CNF.
- ◆Increase of modulus of elasticity and strength by more than the conventional cellulose-nano-fiber composite.

(2) The realization of cellulose-nano-fiber composite the total amount of carbon dioxide emissions during molding is less than the conventional material of the composite material.

The purpose of this year is the following two points.

- ◆Reduction of carbon dioxide emissions during injection molding to be equal to or less than conventional material.

- PP-CNF 15%: Conventional material PP ratio 1.0 times
- PP-CNF 50%: Conventional material PP ratio 1.0 times

- ◆Reduce the weight of the product by 20% while ensuring mechanical characteristics equal to or higher than those of conventional materials.

In result, it was achieved the following targets;

(1)

- Carbon dioxide emissions during production of composite: 0.41 kg-CO<sub>2</sub>/kg-CNF

- The performance of the composite

Tensile modulus of elasticity: Conventional material ratio more than 1.8 times

Tensile strength: Conventional material ratio more than 1.11 times

(2)

- Carbon dioxide emissions during product molding in PP-CNF50% conventional material ratio:  
0.99 times.

- Product weight in PP-CNF 22.5% material Reduced by 15% compared with conventional material

- Pass on automotive reliability test on automotive parts weight reduced by 15% PP ratio: 10 items

## 目次

成果報告書概要	1
英文概要	17
目次	19
本文	
1. 事業の目的	20
2. 業務の内容	
(1) CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発	20
①材料面の取組	21
②プロセス面の取組	49
③設備面の取組	57
(2) CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発	60
①CNF 複合樹脂成形時 CO2 排出量を削減できる成形工法の開発	60
②CNF 複合樹脂及び車載部品の成形課題の解決及び製品の軽量化	66
③CNF 複合樹脂の車載部品性能面での信頼性改善	84
3. まとめ	
(1) CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発まとめ	100
(2) CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発まとめ	101

## 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、木材等を原材料とした低環境負荷の素材でありながら、軽量、高強度、低熱膨張という優れた特性を有していることで、様々な基盤素材への活用が期待されており、特に、素材使用量の大きい自動車部品、家電製品筐体、住宅建材等に対して軽量・高強度な CNF 複合樹脂材料として活用することで、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、現状の CNF 複合樹脂材料の製法は、多大なエネルギーを消費する希薄な水中での湿式処理であり、コスト面の問題だけでなく、製造時の CO<sub>2</sub> 排出量が石油由来の従来材料（100%樹脂）より多いのが課題である。また、CNF 複合樹脂材料は射出成形等の成形加工を経て製品となるが、この成形加工における消費エネルギー及び CO<sub>2</sub> 排出量に関する評価はほとんどなされていないのが現状である。

本業務は、これらの現状の課題を踏まえて、現状製法によって作成された製品と同等以上の性能を確保しつつ、CNF 複合樹脂材料の製造から CNF 製品の成形加工に至るまでの製造時の CO<sub>2</sub> 排出の総量が従来材料より少ない CNF 複合樹脂製品の実現を目的とする。

## 2. 業務の内容

### (1) CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発

従来材料（製造時の CO<sub>2</sub> 排出量 1.5kg-CO<sub>2</sub>）より製造時の CO<sub>2</sub> 排出の総量が少ない、かつ現状の製法と同等の性能を確保できる CNF 複合樹脂材料の製法の確立を最終目標として、現状製法の CO<sub>2</sub> 排出面のボトルネックである揮発成分を用いない「CNF 複合樹脂材料の全乾式製法」の開発に取り組んだ。

本年度は、本事業の最終年度であり、全乾式製法における材料、プロセス、設備の各因子が製造時の CO<sub>2</sub> 排出量及び CNF 複合樹脂材料の性能へ及ぼす影響を定量評価するとともに、CO<sub>2</sub> 排出量の削減及び現状製法と同等の性能確保に向けた対策の方向性を見出すために、以下の①～③について取り組んだ。

また、本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の①～③の取組において、下記の（i）及び（ii）の目標値及び評価方法を設定した。

（i）目標：全乾式製法による CNF 複合樹脂材料の製造時の CO<sub>2</sub> 排出量が、最終目標である 0.5 kg-CO<sub>2</sub>/kg-CNF を下回ること（15%CNF 複合 PP で 1.3kg-CO<sub>2</sub> 以下）。

評価方法：JIS B8650 に記載のプラスチック加工機械の比エネルギー

（押出機消費電力量を押出質量で除したもの）の実測値に電力量の CO<sub>2</sub> 排出換算係数 0.479kg-CO<sub>2</sub>/kWh※を乗じて算出。

※カーボンフットプリント制度試行事業 CO<sub>2</sub> 換算量共通原単位データベース ver. 2.01 公開用整理番号 48 より

(ii) 目標：全乾式製法による CNF 複合樹脂材料の性能が従来材料を上回ること。

引張弾性率：従来材料（100%PP）比 1.3 倍以上

引張強度：従来材料（100%PP）比 1.03 倍以上

※他社湿式製品のカatalog値から、PP 単体の弾性率 2.09GPa、強度 31.3MPa に対し、現状製法による CNF 複合樹脂材料の性能が CNF 約 15% 添加で弾性率 2.58GPa、強度 31.6MPa と、従来材料（100%PP）比はそれぞれ、弾性率が約 1.23 倍、強度が約 1.03 倍であった。このことから今期は最終目標の上記目標を設定した。

評価方法：JIS K 7161 に準じ、引張弾性率及び引張強度を算出。

電力計による電力測定から排出 CO<sub>2</sub> 量を算出。

材料の断面 SEM 観察などにより CNF の分散状態を評価。

## ①材料面の取組

### ◆パルプ種の検討

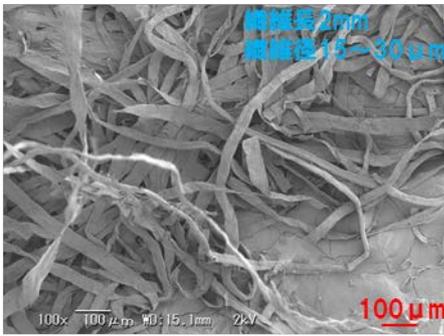
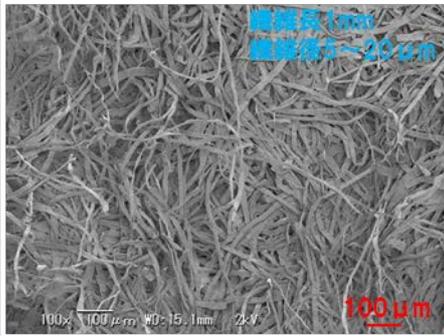
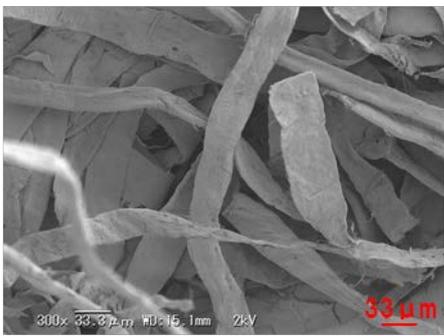
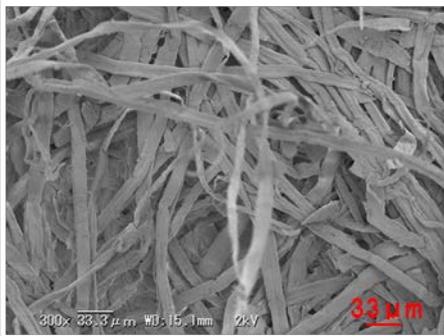
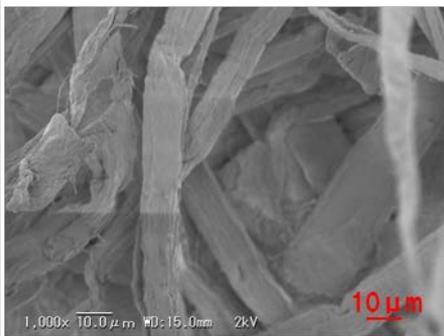
#### 【取組概要】

セルロース材料の出発原料であるパルプの種類を変えるとセルロース繊維の物性（繊維長、アスペクト比、弾性率、強度など）が変わる。そのためポリプロピレン（以下「PP」という。）に混練し、複合樹脂とした際に、複合樹脂の強度が変化する。そこで、パルプ種を変化させ、パルプ種による CNF 複合樹脂の強度を評価し、改善の方向を見出した。

#### 【実験】

前年度の取組で、針葉樹パルプ、ジュートパルプ、竹パルプ、ケナフパルプの検討を実施したが、ほぼ同等の物性であり、価格面から針葉樹パルプが最も良いと判断した。今年度は価格面で、針葉樹とほぼ同等、すなわち市場によく出回っているパルプとして広葉樹パルプと針葉樹パルプの比較検討を実施した。それぞれの繊維の SEM 観察結果を表(1)-1 に示した。SEM 画像から繊維長、繊維径をそれぞれ計測し、値を表中へ記載した。

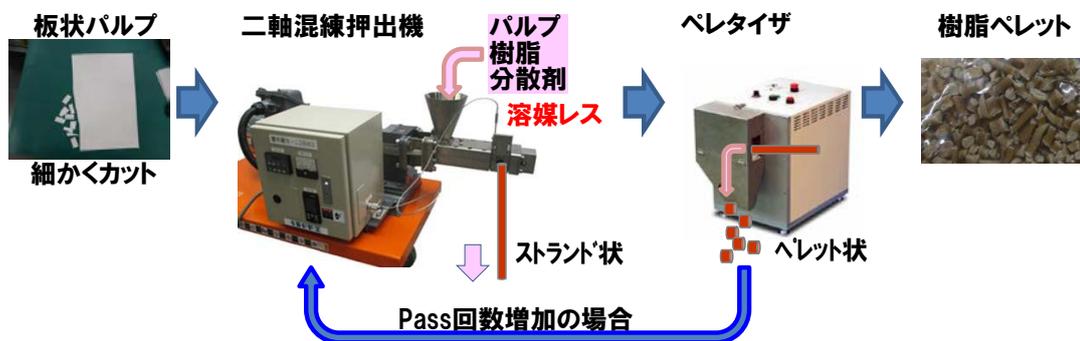
表(1)-1 パルプ外観、及び繊維 SEM

	針葉樹	広葉樹
100倍		
300倍		
1000倍		

上記の2種類のパルプを用いて、PP、無水マレイン酸変性PPとの混合を実施した。PPは日本ポリプロ株式会社製ノバテックPP BC03Bを使用した。

混練機は弊社所有の小型連続混練機 株式会社栗本鐵工所製 S-1 KRC ニーダ（スクリー径φ25mm、L/D10.2）を使用した。混練プロセス条件については、混練部温度180℃、スクリー回転数16rpmとした。投入口が一箇所のため、上記PP、パルプ、添加剤を同時投入し、混練した。混練後、樹脂サンプルはφ5mmのストランド形状に押出成形し、ペレタイザーにより、ペレット状に加工した。ペレット状に加工した樹脂を再度投入口に投入、混練し、ペレット状へ加工した。この動作を2回繰り返すことにより、混練部を3回通したペレット状複合樹脂サンプルを作製した。樹脂ペレット作製工程を図(1)-1に示した。

### <樹脂ペレット作製方法>



図(1)-1 樹脂ペレット作製工程

このようにして作製したペレット状複合樹脂サンプルは射出成型機（JSW 製 J180AD）を用いて、JIS7162 記載の 1 号ダンベル試験片を作製した。引張試験を実施し、歪み-応力曲線から引張弾性率、引張強度を算出した。引張試験機は AND 社製 RTF-1310 を使用し、引張弾性率導出時の引張速度は 1mm/min、引張強度導出時の引張速度は 50mm/min にて試験を実施した。同様に AND 社製 RTF-1310 を使用し、治具を付け替えることで、曲げ試験を実施し、歪み-応力曲線から曲げ弾性率、曲げ強度を算出した。

#### 【結果】

引張弾性率、引張強度、曲げ弾性率、曲げ強度の結果を表(1)-2 に示した。全てセルローズ添加量 15% での強度結果とした。

表(1)-2 繊維種による強度特性

	針葉樹	広葉樹
引張弾性率 (GPa)	1.81 (1.8倍)	1.80 (1.8倍)
引張強度 (MPa)	30.9 (1.18倍)	31.7 (1.19倍)
曲げ弾性率 (GPa)	1.74	1.60
曲げ強度 (MPa)	41.1	40.3

表中の括弧内の値は、マトリックス樹脂であるPPの強度に対する比率である。いずれの繊維においても、今期の目標である引張弾性率1.3倍以上、引張強度1.03倍以上を達成できた。繊維種による傾向としては、引張弾性率、引張強度においてはほぼ同等の結果と成り、曲げ弾性率、曲げ強度において、繊維長、繊維径ともに大きい針葉樹の弾性率、強度の方が高い結果であった。車載や家電へ適用する場合、曲げ特性も重要となってくるため、針葉樹が好ましいと考える。

先期まで衝撃強度として、シャルピー衝撃強度を測定していたが、実際の落下や衝突のモードによる衝撃強度としては面衝撃強度が求められる。そこで、パンクチャー衝撃強度測定機において面衝撃強度測定の検討を実施し、後述の章に詳細を記述した。

#### ◆衝撃強度評価方法の検討

##### 【取組概要】

プラスチックの衝撃試験としては大きく4つあり、振り子を材料の一方向に負荷するシャルピー衝撃試験とアイゾット衝撃試験、引張試験において大きな歪み速度を与えることによる引張衝撃試験、ストライカと呼ばれる錘を平板上のサンプルに落下衝突させるパンクチャー衝撃試験がある。実際の製品での落下や衝突のモードによる衝撃強度としては面衝撃強度が重要視されるため、パンクチャー衝撃試験機による比較評価を実施した。

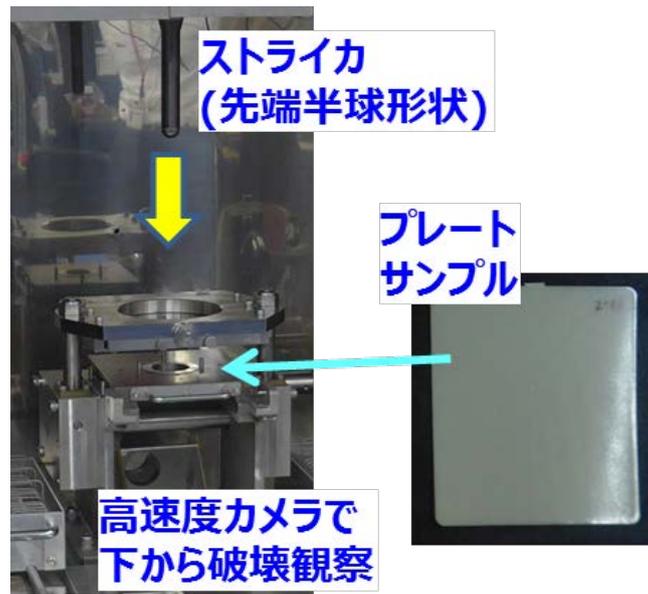
##### 【実験】

パンクチャー衝撃試験は図(1)-2に示す島津製作所製の高速衝撃試験機HITS-P10を使用した。



図(1)-2 高速衝撃試験機 HITS-P10

試験の概要について図(1)-3 に示した。ストライカと呼ばれる先端が半球の形状となった錘をプレート状サンプルへ 1.0m/sec 以上の高速で衝突させ、その際のロードセル値（変位 mm と試験力 kN）を測定でき、また衝突により割れる瞬間を下から撮影できる。

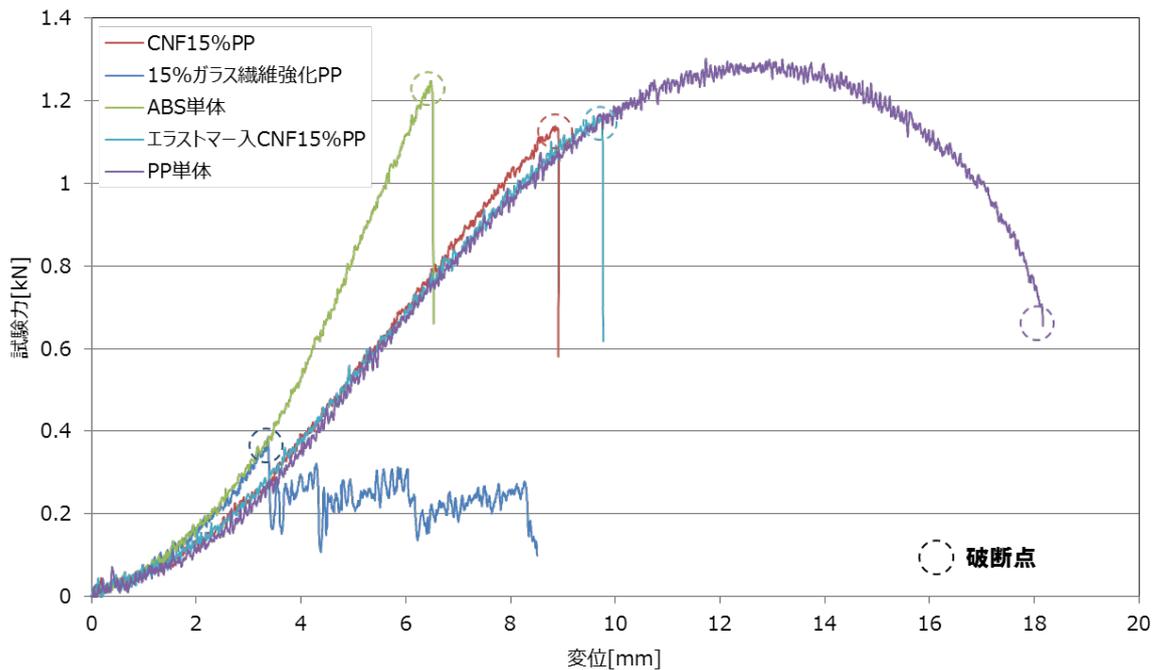


図(1)-3 パンクチャー衝撃試験概要

評価サンプルについてはPP 単体、CNF15%PP 樹脂、エラストマー添加 CNF15%PP 樹脂、ABS 樹脂、15%ガラス繊維強化樹脂の合計 5 サンプルとした。エラストマー添加は衝撃強度を向上させる目的で、PP 自体に多量のエラストマーが添加された樹脂を使用した。ストライカを落下させる速度は 1.4m/sec とした。

#### 【結果】

上記 5 サンプルの、ストライカがサンプルに衝突してから破断するまでの変位量と試験力の関係を図(1)-4 にプロットした。



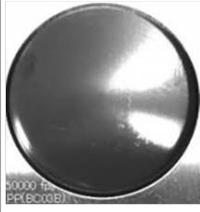
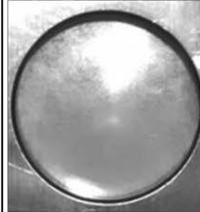
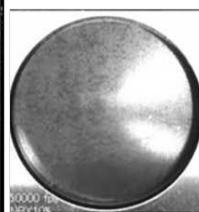
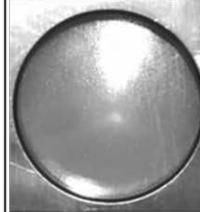
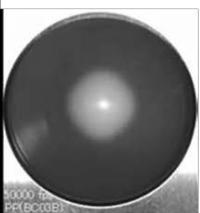
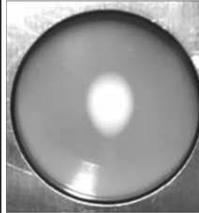
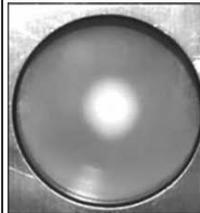
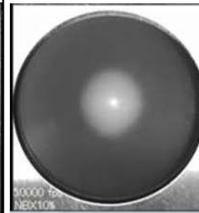
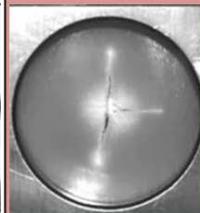
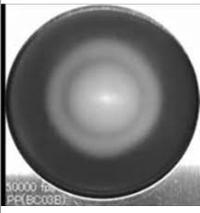
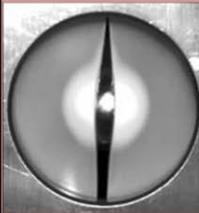
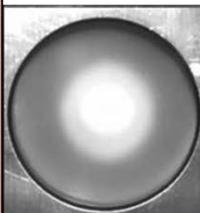
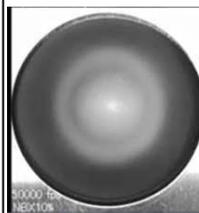
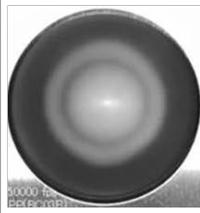
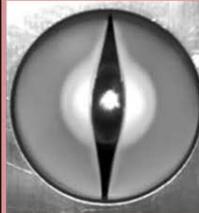
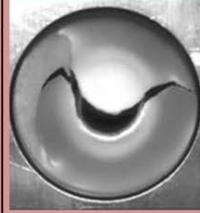
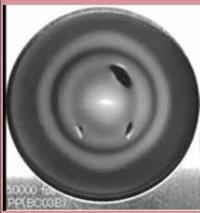
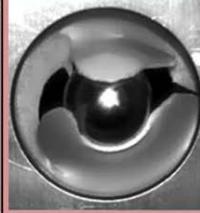
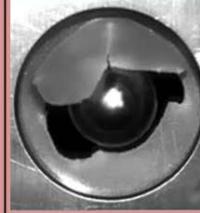
図(1)-4 パンクチャー試験での変位-試験力の関係

衝突によりサンプルに試験力が負荷され、同時にサンプルが伸びて変形していく。変位が増えるにつれ、試験力が増加し、破断点においてプレートが破壊される。それぞれのプロットにおいて、破断点を破線の丸で囲った。一般的には破断点を迎えるまでの、プロット値の積分値が面衝撃強度と比例する。図(1)-4 から分かるように、PP 単体が最も伸びて破断している。車のバンパーなど衝撃が負荷される箇所にはPP 単体が用いられることが多く、衝撃に強い伸びる材料であることが分かった。ABS 単体は、試験力は高いが、変位があまり伸びていないことから、PP ほど衝撃に対しては強くない。ABS とほぼ同等の衝撃強度であるのが CNF15%PP である。試験力は高くないが、ストライカによる伸びに追従できており、衝撃に強い材料といえる。エラストマー入り CNF15%PP ではより高く、衝撃強度が向上することが分かった。今回のサンプルの中で、最も衝撃強度が弱かったのがガラス繊維強化 PP である。あまり伸びずに試験力も低い点で破壊されることが分かった。

シャルピー衝撃強度において、ガラス繊維強化 PP は衝撃強度が高いが、パンクチャー衝撃試験では弱い。実際、車のバンパーなど面で衝撃を受ける箇所は PP が使われており、パンクチャー衝撃試験の方が衝撃試験を評価するのに適していると考えられる。

次に、パンクチャー衝撃試験に下から撮影した破壊の様子について、表(1)-3 に示した。撮影した動画を写真にてキャプチャーした。

表(1)-3 パンクチャー試験 高速度カメラ画像

		PP単体	ABS単体	CNF15%PP	エラストマー入 CNF15%PP	15%ガラス繊維 強化PP
変位	0mm					
	4mm					
	8mm					
	12mm					
	18mm					

ガラス繊維強化PPが最も早く、ヒビが入って割れていることが確認できた。PP単体、ABS単体はいずれも延性材料であり、割れるというよりは伸びて破壊するクラック破壊型となった。一方で、繊維強化樹脂はいずれもあまり伸びずに破壊する脆性型破壊となった。

上記の試験より、面衝撃試験が家電や車載への実用化に向けては最適の試験であると考ええる。CNF 複合樹脂による軽量化を訴求する商品においては、移動体、あるいはモビリティであることが多く、剛性に加え、落下や衝突時に割れない面衝撃性が必要である。CNF 複合樹脂ではエラストマー入りの複合樹脂の方が、面衝撃強度が強く、この後に示す検討では、エラストマー入りを基本として、検討を実施した。

面衝撃の検討において、同じサンプルでも衝撃強度が異なるサンプルがあり、原因究明を実施した。具体的には、破断面の解析を実施した。同じサンプルで衝撃強度が強かったものと弱かったものの結果を、表(1)-4 に示した。

表(1)-4 衝撃テスト後の破断面解析

	衝撃強度 弱め	衝撃強度 通常
50倍		
100倍		

表(1)-4 から分かるように、衝撃強度が弱めのサンプルでは破断面にボイドが見られることが分かった。ボイドから微小な亀裂が進展しており、破断しやすくなっていることが判明した。このボイドができる要因については、ペレット製造時では材料の乾燥不足や混練温度条件不十分などが考えられ、成形時では射出圧不足などの成形条件不十分が考えられる。上記課題に対策をうつことで、安定してボイドの出ない作製条件を確立することができた。

#### ◆パルプ形状の検討

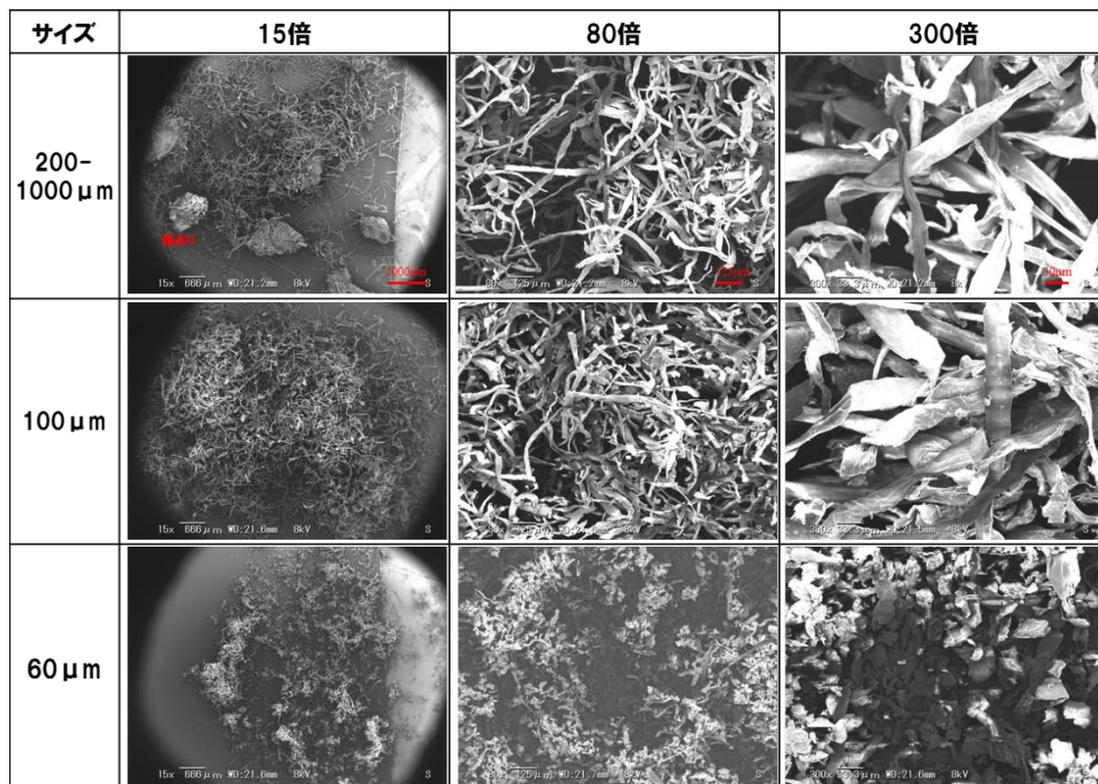
##### 【取組概要】

昨年度の取組で、チップ状パルプと綿状パルプの検討を行い、チップ状パルプが綿状パルプに比べて、弾性率と強度が高い一方で、成形体外観にダマ(セルロース繊維の凝集体)が残りやすいことが分かった。そのため、外装部材などの目視される部材への適用には、ダマの少ない綿状パルプが適していると考えられる。しかしながら、綿状パルプにおいても、目視可能な数百  $\mu\text{m}$  程度の小さなダマは少量存在している。そこで、今年度は綿状パルプの解繊度合いを変更し、綿状パルプの粒子サイズを変化させ、各粒子サイズの CNF 複合樹脂の機械的特性と成形体の外観の評価を実施し、改善の方向を見出した。

##### 【実験】

パルプには針葉樹を選択し、解繊度合いを変更することで作製した平均サイズが約 200-1000 $\mu\text{m}$ 、約 100 $\mu\text{m}$ 、約 60 $\mu\text{m}$  の 3 つのサイズの綿状パルプを使用した。それぞれの繊維の SEM 観察結果を表(1)-5 に示した。

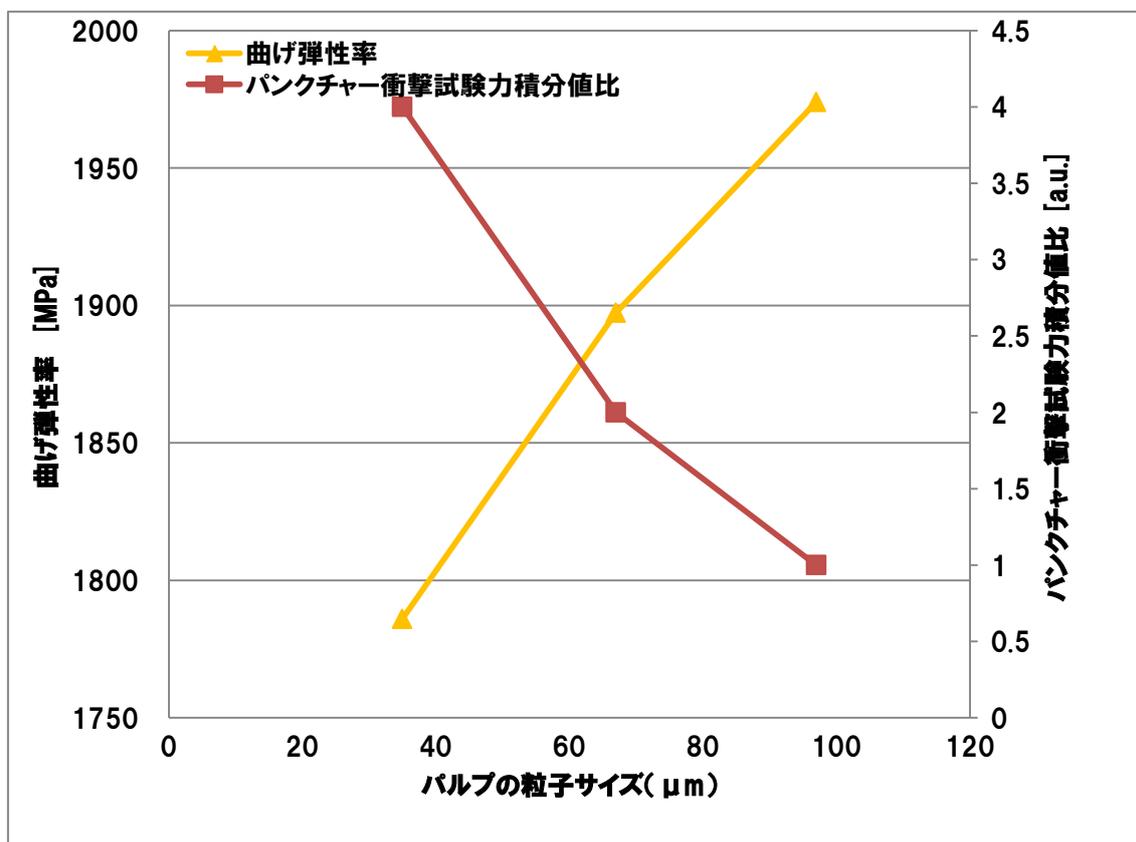
表(1)-5 各サイズの綿状パルプの外観、及び繊維 SEM



最もサイズの大きい 200-1000 $\mu\text{m}$  の綿状パルプでは、最大で 1mm 以上のパルプの凝集体が確認された。それに対し、平均サイズが 100、60 $\mu\text{m}$  の綿状パルプでは平均サイズに比べて過剰に大きなパルプの凝集体は存在しなかった。上記の結果より、200-1000 $\mu\text{m}$  の綿状パルプでは、成形体にした場合に凝集物が存在する可能性が高いと考え、今回は 100 $\mu\text{m}$  以下のサイズの綿状パルプを用いてペレットを作製し、射出成形時に 15% 希釈し、弾性率評価、及び面衝撃強度評価を実施した。面衝撃強度に関しては、パンクチャー衝撃試験力の積分値が面衝撃強度と比例することから、サイズによる影響を明確にするために約 100 $\mu\text{m}$  のときのパンクチャー衝撃試験力積分値を 1 としてそれに対する比で評価している。

## 【結果】

綿状パルプのサイズを変化させた際の弾性率結果、及びパンクチャー衝撃試験(面衝撃試験)結果を図(1)-5 に示した。



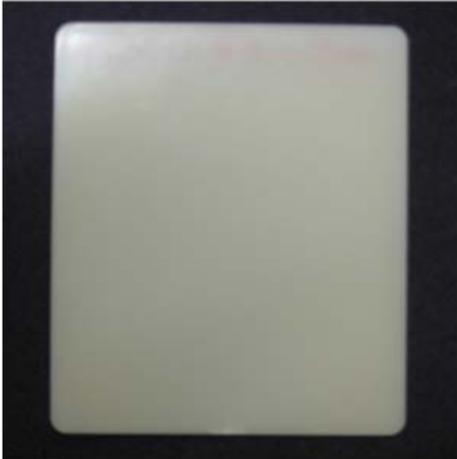
図(1)-5 パルプの粒子サイズ-曲げ弾性率、面衝撃強度の関係

綿状パルプの粒子サイズが減少するにつれて、面衝撃強度(パンクチャー衝撃試験力積分値比)が増大した。この結果は、綿状パルプのサイズを小さくすることにより、綿状パルプの表面積が増大するため、面衝撃試験時にクラックが発生する数が増加することにより、吸収可能な衝撃エネルギーが増加したためであると考ええる。

一方で、粒子サイズが減少するにつれて、曲げ弾性率は減少している。この結果は、綿状パルプのサイズを小さくするために解繊することにより、繊維径が細くなり、繊維のアスペクト比が小さくなることでセルロース繊維の繊維補強効果が小さくなることが原因と考える。

綿状パルプのサイズを変化させた CNF 複合樹脂成形体の外観を表(1)-6 に示した。

表(1)-6 各サイズの綿状パルプを使用した成形体の外観

パルプの粒子サイズ	成形体外観
約100 $\mu\text{m}$	
約60 $\mu\text{m}$	

成形体外観に関しては、粒子サイズが約 100  $\mu\text{m}$ 、約 60 $\mu\text{m}$  の成形体の両方でダマが目視でほぼ確認できなかった。以上のことから、100 $\mu\text{m}$  以下の成形体では、目視可能なサイズのダマがほぼ存在しないと考える。

## 【結論】

綿状パルプの粒子サイズの減少に対して面衝撃強度は増大し、曲げ弾性率が減少し、面衝撃強度と曲げ弾性率は反比例の関係にあることから、必要物性値に応じて綿状パルプのサイズを決定することが必要であると考え。粒子サイズが 100 $\mu\text{m}$  以下では、ダマがほぼ確認できないことから、100 $\mu\text{m}$  以下の綿状パルプを使用することで外装部材などの目視される部材へも CNF 複合樹脂を適用することが出来る。一方で、チップ状パルプに比べて綿状パルプは加工コストが高額であることから、ダマが外観に存在しても問題ない内装部材へ CNF 複合樹脂を適用する場合には、コストが安いチップ状パルプが適していると考え。今後は CNF 複合樹脂の適用部材の種類により、適宜パルプサイズ、形状を選択して検証を進める。

## ◆エラストマーの検討 I

### 【取組概要】

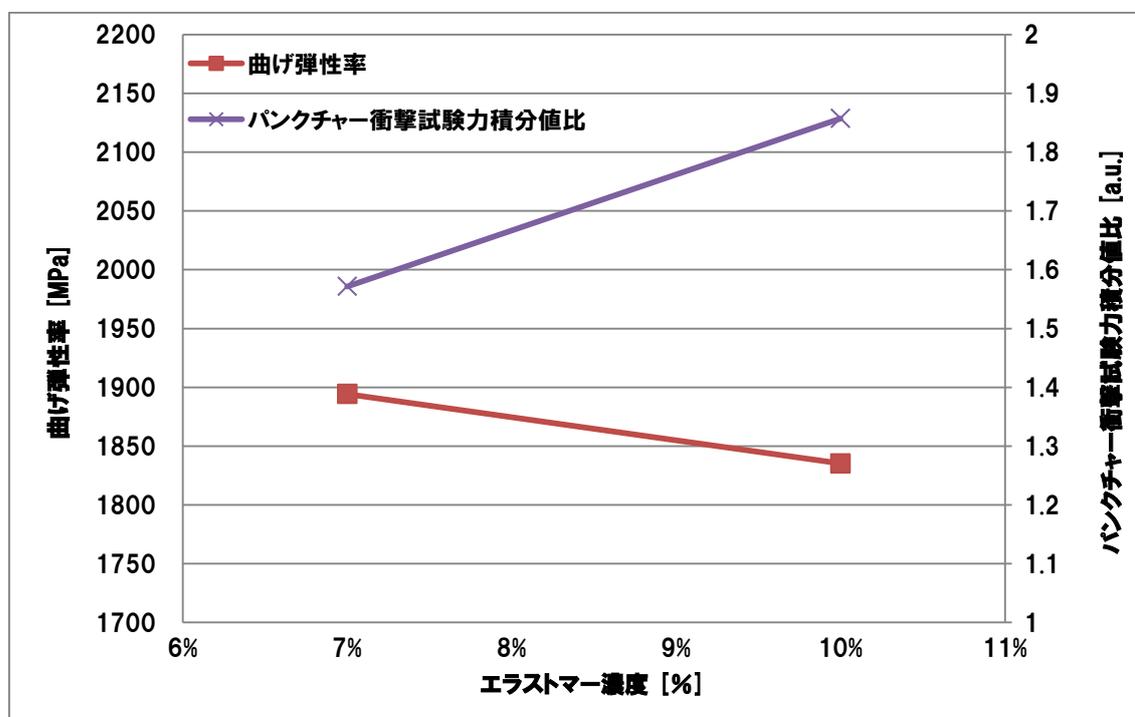
CNF 複合樹脂を実製品に適用させるには、面衝撃強度と弾性率を両立させる必要がある。CNF 複合樹脂は、CNF が添加されているために、PP 単体に比べて弾性率が向上する一方で、面衝撃強度が減少することが確認出来ている。上記の試験結果から、エラストマー添加により CNF 複合樹脂の面衝撃強度が向上することが確認された。そこで、面衝撃強度を向上させる手法として、今年度はエラストマー種の添加の検討を実施した。エラストマー添加による面衝撃強度と弾性率に対する効果を調べるために、エラストマーを添加した CNF 複合樹脂を作製し、評価を実施した。

### 【実験】

エラストマーの種類として、旭化成株式会社製の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー(タフテック M1943)を検討した。上記のエラストマーと PP、パルプとの混合を実施した。PP は日本ポリプロ株式会社製ノバテック PP BC03B を使用した。エラストマーの添加量は 7% 及び 10%、セルロースの添加量は前記同様 15% で評価した。複合樹脂ペレットを作製したのち、試験片を作製し、弾性率評価、及び面衝撃強度評価を実施した。面衝撃強度に関しては、パンクチャー衝撃試験力の積分値が面衝撃強度と比例することから、エラストマー、相溶化剤が未添加の CNF 複合樹脂に対するパンクチャー衝撃試験力積分値を 1 としてそれに対する比で評価している。

## 【結果】

タフテック M1943 を添加した際の弾性率結果、及びパンクチャー衝撃試験結果を図(1)-6に示した。



図(1)-6 エラストマー添加量-曲げ弾性率、面衝撃強度の関係

エラストマー添加量が増大するにつれ、面衝撃強度が増大することが分かった。一方で弾性率は、エラストマー添加量が増大するにつれ、微減することが分かった。弾性率の減少は、エラストマー自体が低弾性率であることと、エラストマーを添加することにより、部分的に CNF の周囲にエラストマーが存在することになり、CNF の繊維補強効果が阻害されることが原因であると考えられる。一方で、面衝撃強度の増加率は、弾性率の減少率に比べて大きいことから、エラストマーの添加は面衝撃強度と弾性率を両立させたバランスの良い機械的特性を有する CNF 複合樹脂の作製に適している。

## 【結論】

エラストマーの添加により面衝撃強度が増大し、弾性率が微減することから、エラストマーの添加はバランスの良い機械的特性を有する CNF 複合樹脂の作製に適していることが分かった。以下の項では、エラストマー種の比較検討を実施した。

## ◆エラストマーの検討Ⅱ

### 【取組概要】

エラストマーの種類により、CNF 複合樹脂の面衝撃強度と弾性率に対する影響が変化すると考える。エラストマー種による CNF 複合樹脂の機械的特性に対する影響を検証するため、7 種類のエラストマーを用いて検討を実施した。また、相溶化剤とエラストマー2 つの機能を有する無水マレイン酸変性エラストマーに関する検討も実施した。

### 【実験】

エラストマーとして、オレフィン系エラストマーとスチレン系エラストマー(水添スチレン系熱可塑性エラストマー)を使用した。オレフィン系エラストマーとしては、三井化学株式会社製のタフマーDF8200、DF9200 を使用した。スチレン系エラストマーとしては、旭化成株式会社製の SEBS(タフテック H1221、H1062、H1052)、クラレの SEPS(SEPTON2004)、JSR 株式会社の HSBR(DYNARON1321P)を使用した。上記のエラストマーと PP、パルプ、マレイン酸変性 PP との混合を実施した。PP は日本ポリプロ株式会社製ノバテック PP BC03B を使用した。また、オレフィン系エラストマー(タフマーDF8200 もしくは DF9200) とスチレン系エラストマー(タフテック H1062)を等量添加した CNF 複合樹脂も作製した。セルロースの添加量は 15% で評価した。複合樹脂ペレットを作製したのち、試験片を作製し、弾性率評価、及び面衝撃強度評価を実施した。面衝撃強度の評価基準としては、パンクチャー衝撃試験力積分値比が 1.3 よりも小さい場合を×、1.3 以上 1.7 よりも小さい場合を△、1.7 以上の場合を○とした。

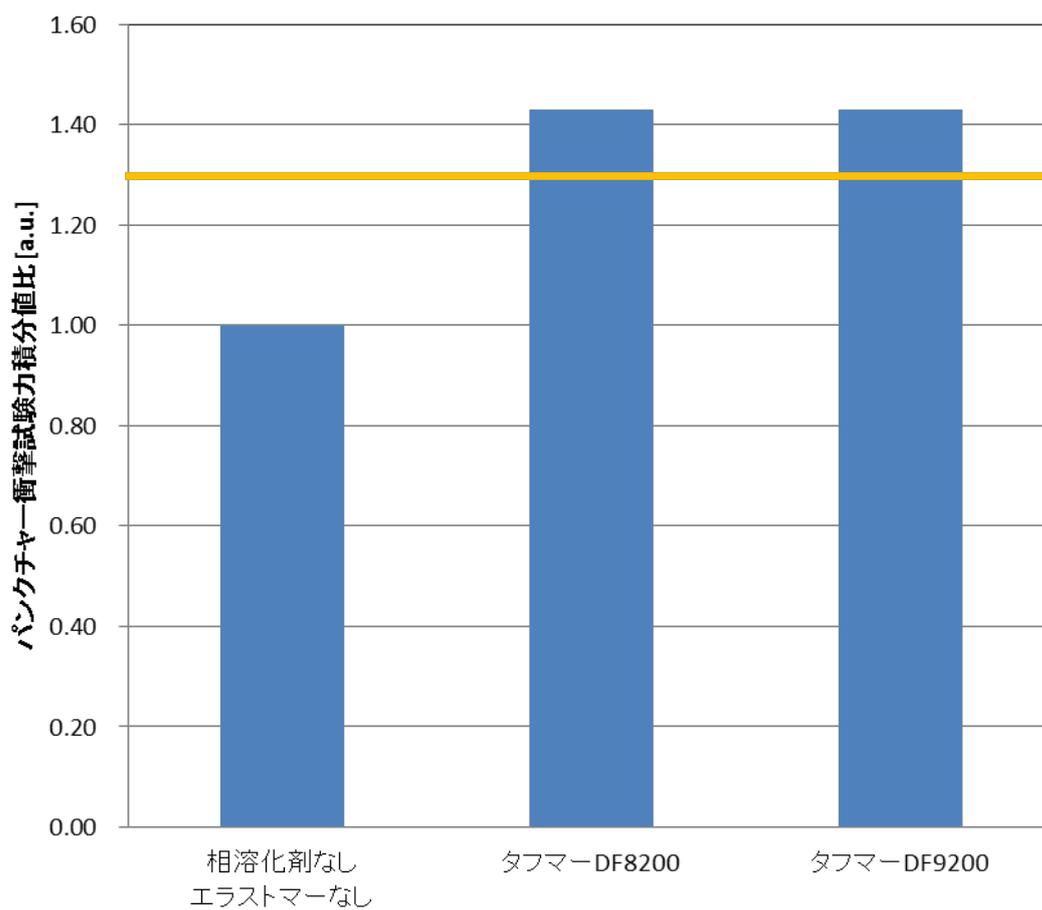
上記のエラストマーを使用する場合には、エラストマーと PP、パルプ、相溶化剤(マレイン酸変性 PP)の 4 つの材料を使用するため、コストが大きくなるという問題がある。そこで、エラストマーと相溶化剤 2 つの機能を併せ持つ無水マレイン酸変性エラストマーの検討も行うことにした。無水マレイン酸変性エラストマーとしては、旭化成株式会社製の無水マレイン酸変性 SEBS(タフテック M1943)とビックケミー株式会社製の無水マレイン酸変性 SEBS(SCONA TSKD9103)を使用した。上記の無水マレイン酸変性 SEBS と PP、パルプとの混合を実施した。PP は日本ポリプロ株式会社製ノバテック PP BC03B を使用した。セルロースの添加量は上 15% で評価した。複合樹脂ペレットを作製したのち、試験片を作製し、弾性率評価、及び面衝撃強度評価を実施した。面衝撃強度の評価基準としては、上記と同様にパンクチャー衝撃試験力積分値比が 1.3 よりも小さい場合を×、1.3 以上 1.7 よりも小さい場合を△、1.7 以上の場合を○とした。

### 【結果】

オレフィン系エラストマーを添加した際のパンクチャー衝撃試験結果を表(1)-7 及び図(1)-7 に示した。

表(1)-7 オレフィン系エラストマー種による面衝撃特性

エラストマー種	面衝撃強度	パンクチャー衝撃試験 力 積分値比 [a.u.]
相溶化剤なし エラストマーなし	×	1.00
タフマーDF8200	△	1.43
タフマーDF9200	△	1.43



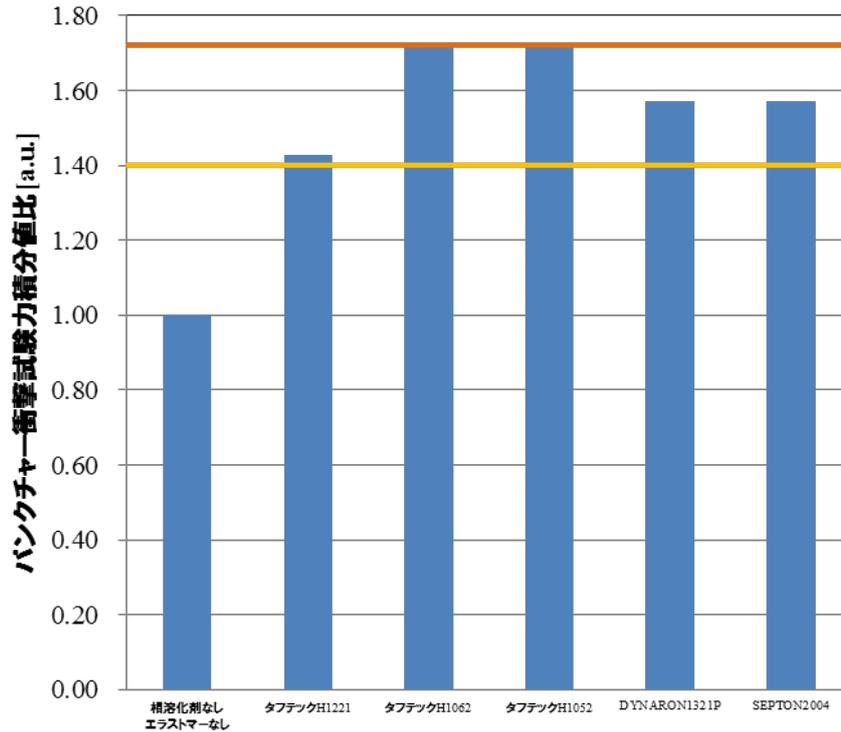
図(1)-7 オレフィン系エラストマー種による面衝撃特性

タフマーDF8200 添加品と DF9200 添加品は同程度の面衝撃強度を示した。相溶化剤、エラストマーなしの CNF 複合樹脂に比べて 1.4 倍以上面衝撃強度が向上したが、1.7 以上の評価基準には届かなかった。

次にスチレン系エラストマーを添加した際のパンクチャー衝撃試験結果を表(1)-8 及び図(1)-8 に示した。

表(1)-8 スチレン系エラストマー種による面衝撃特性

エラストマー種	面衝撃強度	パンクチャー衝撃試験 力 積分値比 [a.u.]
分散剤なし エラストマーなし	×	1.00
タフテック H1221	△	1.43
タフテック H1062	○	1.71
タフテック H1052	○	1.71
DYNARON1321P	△	1.57
SEPTON2004	△	1.57



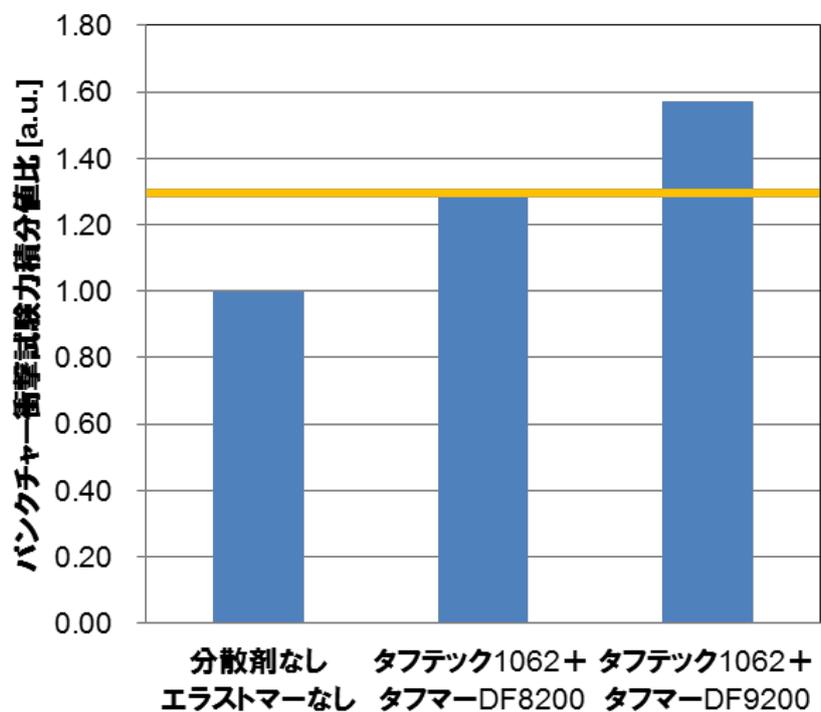
図(1)-8 スチレン系エラストマー種による面衝撃特性

スチレン系エラストマー添加品では、タフテック H1062 と H1052 添加品が他の添加品に比べて高い面衝撃強度を示した。この結果は、タフテック H1062 と H1052 では SEBS(スチレン-エチレンブチレン-スチレン)のブチレンセグメントの含有量が多いため、PP との相溶性が大きくなり、マトリックス樹脂である PP 中で均一に分散することが出来たためであると考えられる。以上より、上記のスチレン系エラストマーでは、タフテック H1062 と H1052 の添加が面衝撃強度の向上に効果的であった。

オレフィン系エラストマーとスチレン系エラストマーを添加した際のパンクチャー衝撃試験結果を表(1)-9 及び図(1)-9 に示した。

表(1)-9 2種類のエラストマー種による面衝撃特性

エラストマー種	面衝撃強度	パンクチャー衝撃試験力積分値比 [a.u.]
相溶化剤なし エラストマーなし	×	1.00
タフテック 1062+ タフマーDF8200	×	1.29
タフテック 1062+ タフマーDF9200	△	1.57



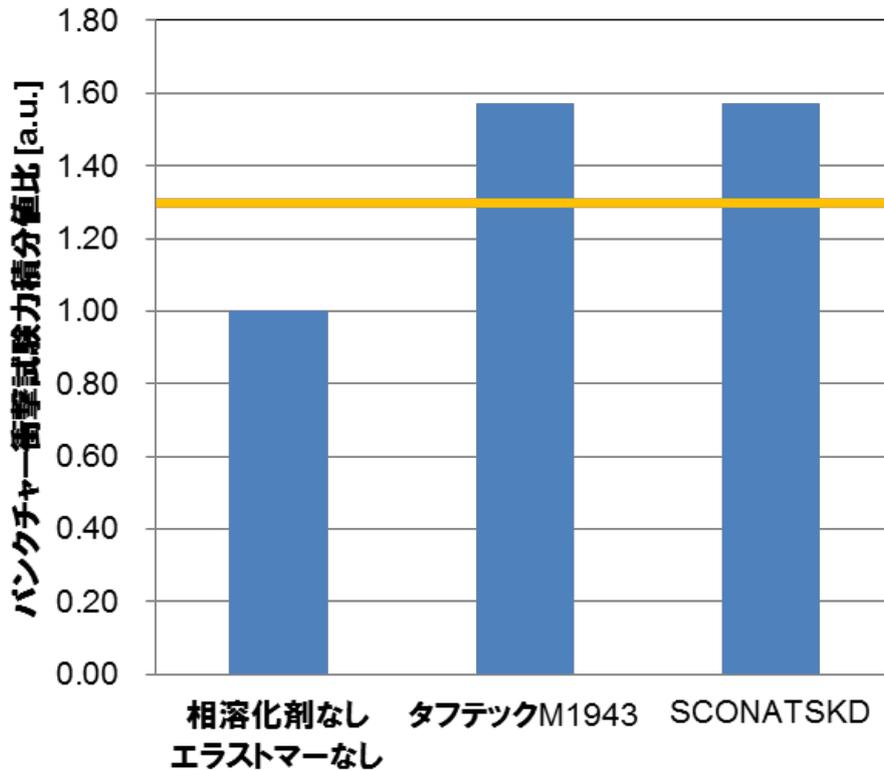
図(1)-9 2種類のエラストマー種による面衝撃特性

オレフィン系エラストマーとスチレン系エラストマーの等量添加品は、タフテック H1062 添加品に比べて低い面衝撃強度を示した。この結果から2種類のエラストマーを使用することにより、各エラストマーを単体で使用した以上の効果を得ることが出来ないことが分かった。

無水マレイン酸変性エラストマーを添加した際のパンクチャー衝撃試験結果を表(1)-10 及び図(1)-10 に示した。

表(1)-10 無水マレイン酸変性エラストマー種による面衝撃特性

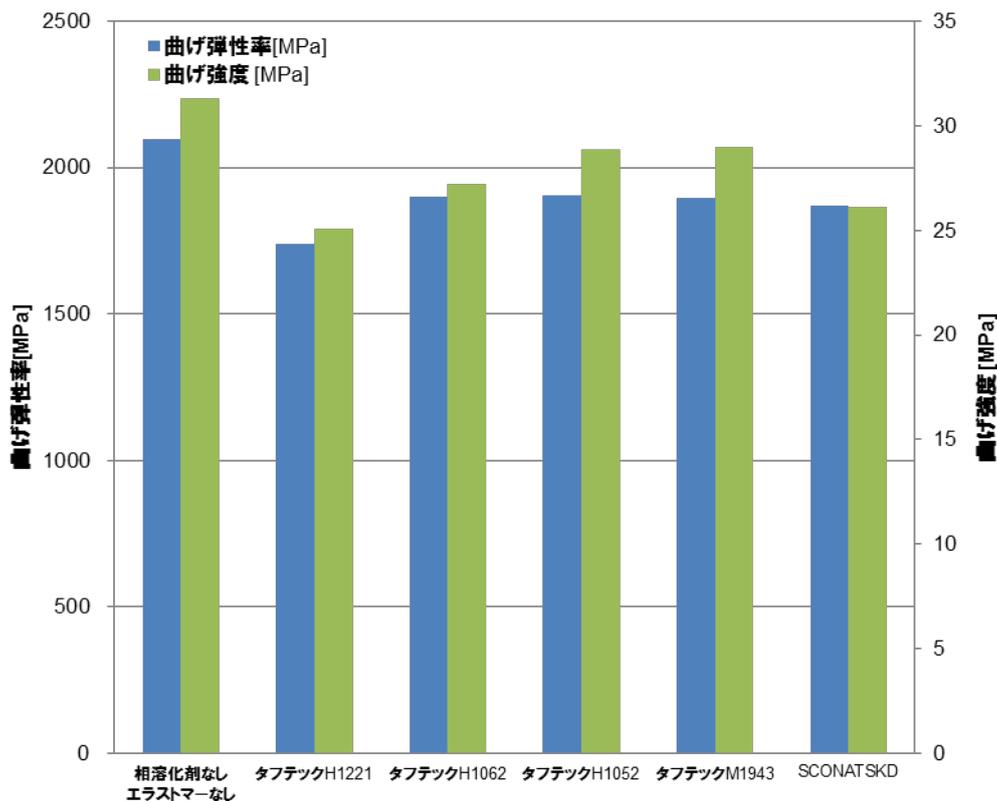
エラストマー種	面衝撃強度	パンクチャー衝撃試験 力 積分値比 [a.u.]
相溶化剤なし エラストマーなし	×	1.00
タフテック M1943	△	1.57
SCONATSKD	△	1.57



図(1)-10 無水マレイン酸変性エラストマー種による面衝撃特性

タフテック M1943 添加品、SCONATSKD 添加品は、共に未変性のエラストマー添加品と同程度の面衝撃強度を示した。しかしながら、タフテック M1943 は、タフテック H1052 を無水マレイン酸変性させたものであるにもかかわらず、タフテック H1052 添加品に比べると面衝撃強度が減少している。エラストマーはマトリックス樹脂の非晶部分に存在することで、衝撃吸収機能を十分に発現することができ、それにより複合樹脂の面衝撃強度を向上させることが出来る。また、CNF 複合樹脂において CNF は結晶核剂的にも機能し、CNF 周囲のマトリックス樹脂を結晶状態することが分かっている。以上のことから、無水マレイン酸変性エラストマーは CNF とマトリックス樹脂の間に存在するため、結晶状態のマトリックス樹脂中に存在することになり、衝撃吸収機能を十分に発現できないと考える。そのため、同程度の物性を有する場合エラストマーに比べて、無水マレイン酸変性エラストマーは面衝撃強度を向上させることが出来ないと考える。

エラストマーを添加した CNF 複合樹脂の曲げ弾性率、曲げ強度を表図(1)-11 に示した。



図(1)-11 エラストマー種による曲げ特性

上記のスチレン系エラストマー、無水マレイン酸変性エラストマー添加品は相溶化剤、エラストマー未添加品に比べて曲げ弾性率、曲げ強度共に減少した。しかしながら、最も高い面衝撃強度を示したタフテック H1062、H1052 添加品が、エラストマー添加品の中では高い曲げ弾性率、強度を示した。この結果から、上記のエラストマーでは、タフテック H1062 と H1052 の添加が面衝撃強度と弾性率の向上に効果的であることが分かった。

**【結論】**

エラストマー種により、CNF 複合樹脂の面衝撃強度の増加率と弾性率、強度減少率は大きく変化することが分かった。上記の結果から、タフテック H1062 と H1052 のようなマトリックス樹脂と相溶性の大きいエラストマーが CNF 複合樹脂の機械的特性向上に効果的であることが分かった。つまり、エラストマーはマトリックス樹脂の非晶部分に存在することで面衝撃強度の向上効果を発揮することが出来るため、マトリックス樹脂と相溶性の大きいエラストマーを選択することが必要である。一方で、エラストマー添加品は未添加品

に比べると弾性率は減少する。そこで、今後はエラストマー添加による弾性率の減少を防ぐため、プロセスオイルや金属石鹼などを追加で添加することを検討していく。

また、無水マレイン酸変性エラストマーは、同程度の物性を有するエラストマーに比べて低い衝撃強度しか示せなかったが、一定以上の物性値を有する低コスト品を必要とする場合には、使用に適していると考ええる。

## ◆結晶核剤の検討 I

### 【取組概要】

上記の取組において、パルプ、エラストマーに関して検討を重ねてきた。しかしながら、CNF 複合樹脂における組成比において占める比率の大きいマトリックス樹脂に関する検討は未着手であった。マトリックス樹脂の状態としては大きく結晶状態と非晶状態に分けることが出来、その状態の比率により、樹脂の物性が変化することが知られている。結晶状態の比率が大きいほど弾性率、強度が向上することが分かっている。そこで、結晶状態の比率を大きくするために結晶核剤の検討を行った。結晶核剤の効果は、添加量とプロセス条件により大きく影響すると考え、この2点を中心に検証を行った。

### 【実験】

結晶核剤としては荒川化学工業株式会社のパインクリスタルを使用した。パインクリスタルと PP、パルプ、無水マレイン酸変性 PP との混合を実施した。添加量による効果を検証するためにパインクリスタルの添加量は 1%、2% の 2 水準とし、セルロースの添加量は 15% で評価した。混練条件は、混練温度を 170℃、スクリュウの回転数を 200rpm とした。また、混練影響による条件を検証するため、混練温度 190℃ のサンプルと回転数 250rpm のサンプルも作製した。複合樹脂ペレットを作製したのち、試験片を作製し、弾性率評価、強度評価を実施した。

### 【結果】

結晶核剤添加量を変化させた際の曲げ強度、曲げ弾性率試験結果を表(1)-11 に示した。

表(1)-11 結晶核剤添加量による曲げ特性

結晶核剤量	曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [MPa]
1%	38.1	1770.7
2%	34.1	1874.3

結晶核剤添加量を2%に増やすことにより、曲げ弾性率が約100MPa向上した。この結果は、結晶核剤添加量が増大したことにより、マトリックス樹脂であるPPの結晶化度が向上したことに起因すると考える。以上より、結晶核剤の添加量を増やすにつれ、曲げ弾性率が向上することが分かった。

次に混練温度を変化させた際の曲げ強度、曲げ弾性率試験結果を表(1)-12に示した。

表(1)-12 混練温度による曲げ特性

混練温度 [°C]	曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [MPa]
170	38.1	1770.7
190	33.8	1824.6

混練温度を20°C上昇させたことにより、曲げ弾性率が約50MPa向上した。この結果は、混練温度を上昇させたことにより、樹脂の熔融粘度が低下し、流動性が向上することで結晶核剤が樹脂中で均一に分散した結果、マトリックス樹脂であるPPの結晶化度が向上したことに起因すると考える。以上より、高温での混練は、曲げ弾性率を向上させることが分かった。しかしながら、一定温度以上の高温にするとCNFやPPの熱分解が発生するため、適切な混練温度条件を見極める必要がある。

最後にスクリー回転数を変化させた際の曲げ強度、曲げ弾性率試験結果を表(1)-13に示した。

表(1)-13 スクリー回転数による曲げ特性

回転数 [rpm]	曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [MPa]
200	38.1	1770.7
250	33.7	1839.5

スクリー回転数を増大させたことにより、曲げ弾性率が約70MPa向上した。この結果は、スクリー回転数を増大させたことにより、結晶核剤が樹脂中で均一に分散した結果、マトリックス樹脂であるPPの結晶化度が向上したことに起因すると考える。以上より、スクリー回転数を増大させることが、曲げ弾性率を向上させることが分かった。しかしな

がら、回転数を増大させすぎるとせん断発熱が大きくなり、CNFやPPの熱分解と劣化が発生する可能性があるため、適切なスクリー回転数を見極める必要がある。

#### 【結論】

結晶核剤の添加量を増大させることで曲げ弾性率が向上することが分かった。また、結晶核剤添加時に、高温での混練、高速での混練を行うことにより曲げ弾性率が向上することが分かった。この結果から、添加量だけでなく、混練温度などのプロセス条件が結晶核剤の効果に大きく影響を与えることが分かった。以下の項で、プロセス条件に関する検討を行う。

### ◆結晶核剤の検討Ⅱ

#### 【取組概要】

上記した項で結晶核剤の効果がプロセス条件により大きく影響されることがわかった。そこで、本項では、結晶核剤添加時のCNF複合樹脂の機械的特性に影響を及ぼす材料因子、プロセス因子(混練時と成形時)を抽出するため、品質安定化設計手法を用いた。上記の検証では、密度がほぼ同程度となることから弾性率で評価を行っていたが、結晶核剤の重量はCNF複合樹脂の他の材料に比べて重いことから、CNF複合樹脂の機械的特性を明確に把握するために弾性率を密度の3乗で割った比剛性で表すこととする。

#### 【実験】

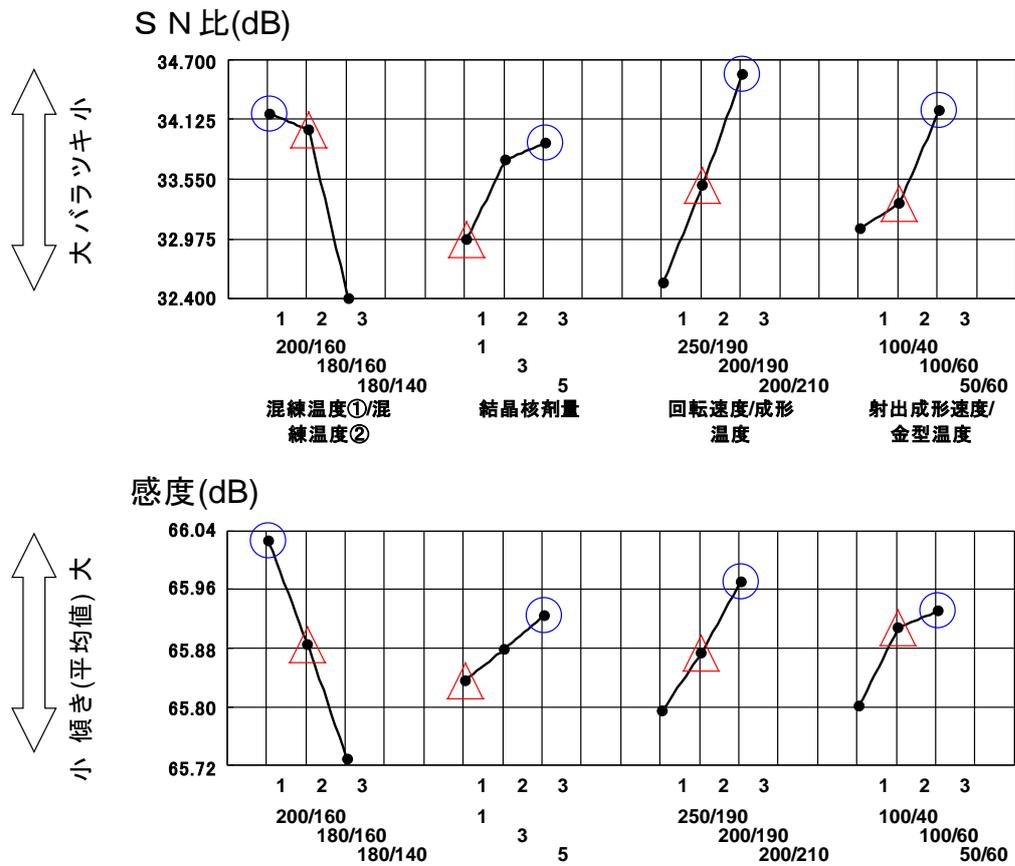
品質安定化設計手法を用いるために必要な制御因子は、CNF複合樹脂の機械的特性(結晶核剤の効果)を最大化するために以下の考え方に基づいて選定した。表(1)-14に品質安定化設計手法に適用した制御因子及びパラメータの設定値を示した。

表(1)-14 品質安定化設計手法における比剛性最大化のための制御因子と設定値

制御因子	設定値
回転速度 [rpm]	200 / 250
熔融温度 [°C]	180 / 200
混練温度 [°C]	140 / 160
結晶核剤量 [%]	1 / 3 / 5
射出成形速度 [mm/s]	50 / 100
成形温度 [°C]	190 / 210
金型温度 [°C]	40 / 60

回転速度は、高速で行うことにより、結晶核剤の分散性を向上させ、マトリックス樹脂中で均一に存在させることが目的である。熔融温度と混練温度は、温度を上昇させることにより、樹脂の熔融粘度が低下し、流動性が向上することで結晶核剤の分散性を向上させ、マトリックス樹脂中で均一に存在させることが目的である。結晶核剤添加量は、添加量を増やすことで、マトリックス樹脂の結晶部分を増やすことが目的である。射出成形速度は、高速で射出することにより、強いせん断応力をかけることで結晶核剤の分散性を向上させることが目的である。成形温度は、高温で成形することにより、冷却するまでに長時間かかり、結晶が粗大化することを目的にしている。金型温度は、高温にすることにより、複合樹脂が徐冷され、結晶が粗大化することを目的にしている。

図(1)-12 に品質安定化設計手法による比剛性最大化分析結果を示した。



図(1)-12 品質安定化設計手法における比剛性最大化分析結果

比剛性の最大化に効果的な因子として熔融温度、混練温度、結晶核剤量、成形温度の4つの因子の影響が大きく、熔融温度、混練温度、成形温度は高い方が良く、結晶核剤量は多い方が良いという結果が得られた。

以上の結果から導出された最適な条件を表(1)-15 に示した。

表(1)-15 品質安定化設計手法における比剛性最大化のための制御因子の最適値

制御因子	最適条件
回転速度 [rpm]	200
熔融温度 [°C]	200
混練温度 [°C]	160
結晶核剤量 [%]	5
射出成形速度 [mm/s]	50
成形温度 [°C]	210
金型温度 [°C]	60

上記の条件において作製した CNF 複合樹脂の比剛性を表(1)-16 に示した。

表(1)-16 比剛性

条件	比剛性 [MPa/(g/cm <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> ]
現状条件	1858
最適化条件	2039

現状条件で作製した CNF 複合樹脂に比べて、最適化条件で作製した CNF 複合樹脂は約 200MPa/(g/cm<sup>3</sup>)<sup>3</sup> 大きい比剛性を示した。

**【結論】**

CNF 複合樹脂における結晶核剤の効果は、結晶核剤添加量以上にプロセス条件が大きく影響することがわかった。特にプロセス条件の熔融温度、混練温度、成形温度の影響が大きかった。今後、結晶核剤を使用する際には品質安定化設計手法により最適化された上記条件により CNF 複合樹脂の作製を行う。

## ②プロセス面の検討

### ◆CNF 濃度の検討

#### 【取組概要】

昨年度までの報告で、生産時の最大 CNF 濃度は、ロール混練機において 70%、二軸混練機において 30%であった。高濃度化できれば CNF1kg あたりの CO2 排出量が減ることは、確認できており、今年度はさらなる高濃度化が可能か、ロール混練機、及び二軸混練機において検討を実施した。

#### 【実験】

混練機としてロール混練機、二軸混練機を使用した。ロール混練においては、パルプ濃度として、15%、70%、90%の3水準で検討を実施した。昨年度まではプロセスパラメータでの調整を実施しなかったが、今年度は高濃度で混練できるよう、ロール温度、ギャップ等のプロセス因子を調整した。

二軸混練においては、パルプ濃度として、30%、35%の2水準で検討を実施した。こちらもロール混練と同様に、プロセスパラメータの調整を実施した。二軸混練については後述の生産量の検討内にまとめた。

出発材料はこれまでの実験と同じく、PP、パルプ、無水マレイン酸とした。

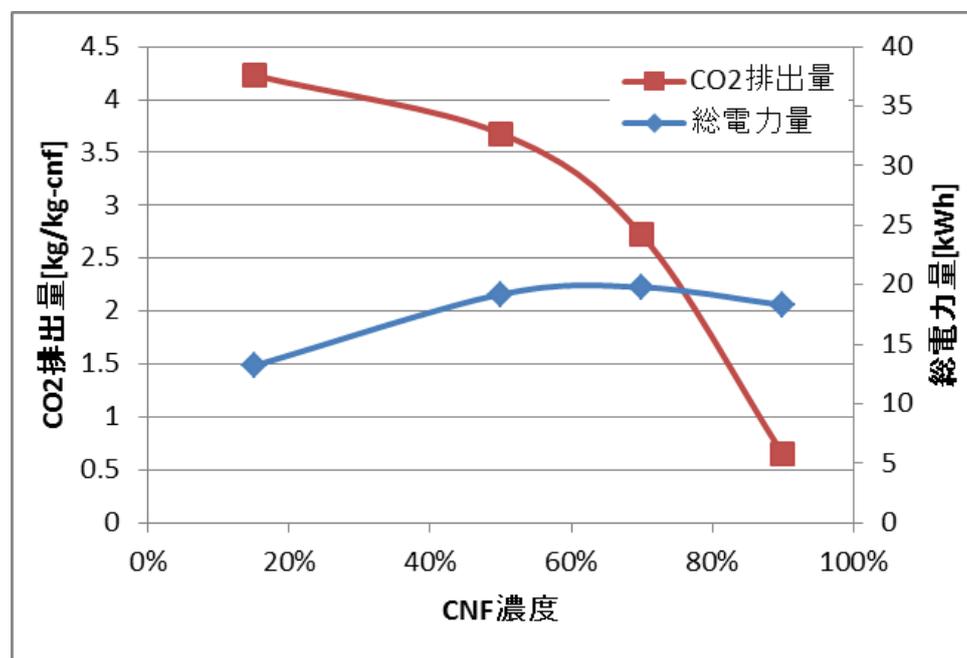
#### 【結果】

ロール混練機での実験において、昨年度の結果と合わせて、15%、50%、70%、90%の製造時の電力、ならびに CO2 排出量を表(1)-17 に示した。50%、70%、90%品については射出成形時に 15%へ希釈した。

表(1)-17 CNF 濃度による電力量、CO2 排出量

	電力 kWh			電力 kw/kgcnf	CO2 kg/kg-cnf
	モーター	ヒーター	合計		
15% 濃度品	3.1	10.1	13.2	8.8	4.23
50% 濃度品	4.6	14.6	19.2	7.7	3.68
70% 濃度品	4.7	15.2	19.8	5.7	2.72
90% 濃度品	4.0	14.3	18.3	1.4	0.65

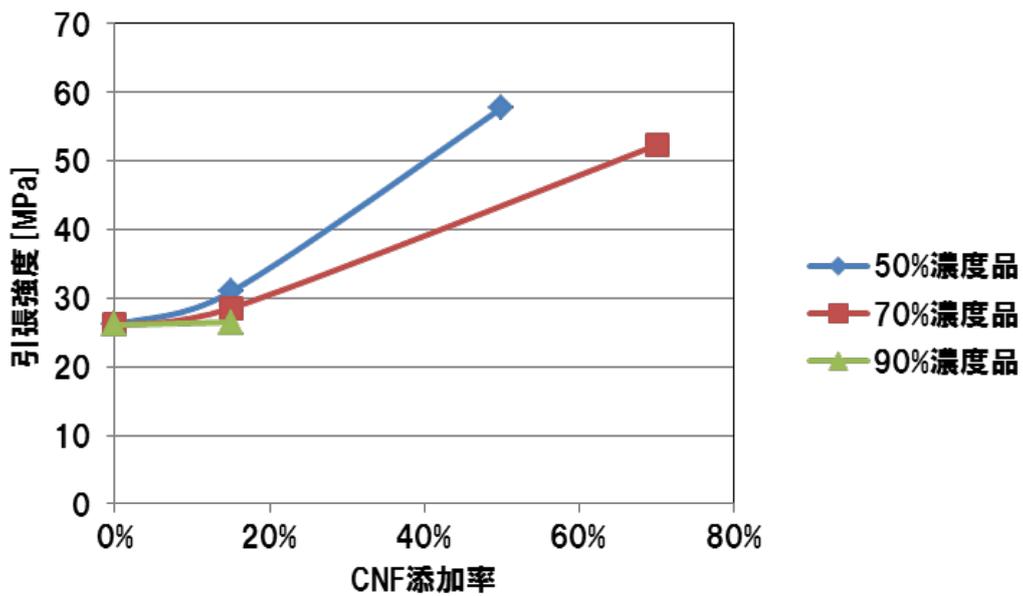
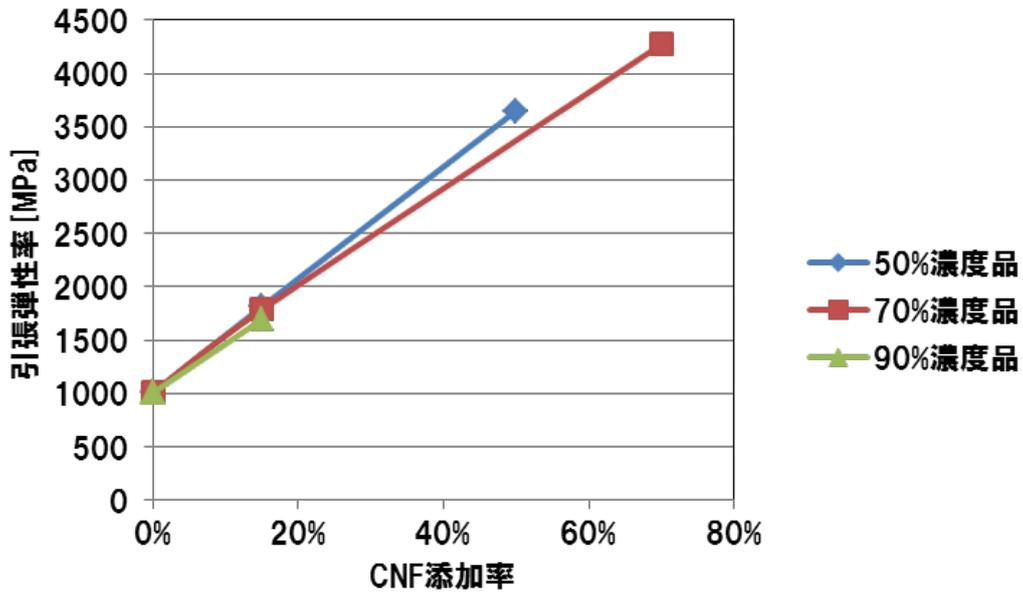
表(1)-17の結果をプロットしたものを図(1)-13に示した。



図(1)-13 CNF濃度による電力量、CO2排出量

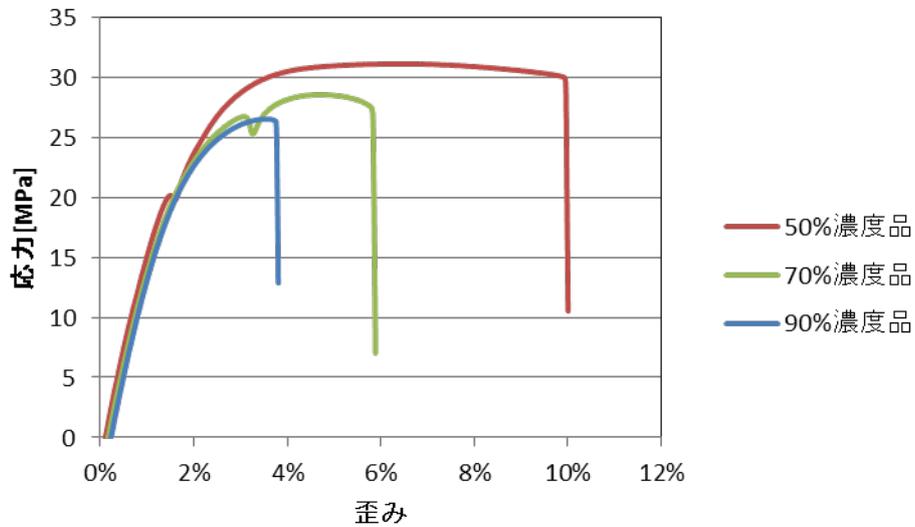
図(1)-13から分かるように、CNF濃度を高濃度化させることで、総電力量はほぼ変わらず、CNFの濃度を高めることができるため、結果的にCNF1kgあたりの電力量は減少する。結果としてCO2排出量もCNF濃度90%品において0.65kg/kg-cnfと減少させることができた。ただし、今期の目標の0.5kg/kg-cnfには届いておらず、達成するには生産量のさらなる向上、大型化が必要である。この後の章にて詳細に説明する。

上記のそれぞれのサンプルについて、ダンベル成形体を作製し、引張弾性率、引張強度を算出した。結果を、図(1)-14に示した。



図(1)-14 CNF 濃度による引張弾性率、引張強度

90%濃度品について、90%では流動性が悪く、射出成形ができなかった。そこで、15%希釈時のそれぞれの引張弾性率、引張強度について比較した。15%希釈時の引張弾性率については、セルロース MB 濃度に関係なくいずれもほぼ同等であることが分かった。一方で引張強度については、90%濃度品が最も低く、70%濃度品、50%濃度品の順で低い結果となった。これについて、詳細に考察するため、それぞれの値の導出に用いた歪み-応力曲線結果を図(1)-15 に記載した。



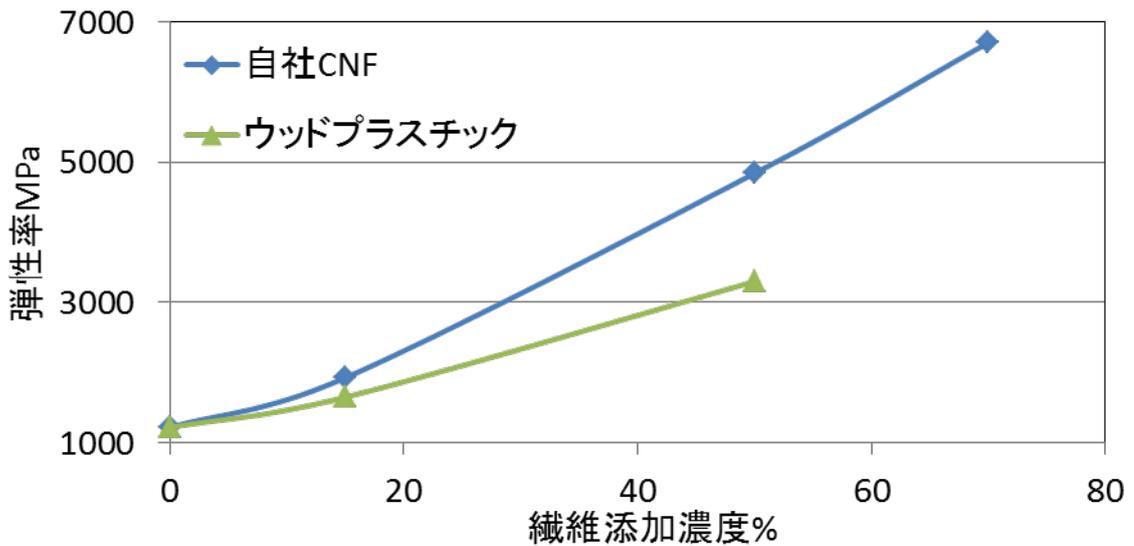
図(1)-15 CNF 濃度による応力-歪み曲線

歪み-応力曲線から曲線の傾き(=弾性率)は 50%、70%、90%濃度品はいずれもほぼ同等であることが分かる。このため引張弾性率は MB 濃度に依存せず、ほぼ同等であったと考える。しかし、引張強度について、90%濃度品については、歪みが小さい、すなわち、伸びずに破断しており、70%、50%の順で歪みが小さいことが判明した。高濃度 MB は射出成形時に分散性が悪く、歪みが生じた際に、凝集物付近で歪みを吸収できずに、伸びることができず、脆性破壊したと推察する。

上述の通り、高濃度品の検討では、70%品まで射出成形することができた。高濃度の木質系樹脂として、代表的なものにウッドプラスチックがあるが、ウッドプラスチックとの弾性率、及び外観の比較を実施した。結果を表(1)-18、図(1)-16 に示した。

表(1)-18 ウッドプラスチックとの外観比較

ウッドプラスチック 50%	自社CNF 70%
	



図(1)-16 ウッドプラスチックとの弾性率比較

ウッドプラスチックは木粉を使用しているため、ペレット時点で既に茶色く褐色化しており、家電などの外装材へは適用が難しいといえる。また、弾性率も自社 CNF と比較して小さいことが分かった。これは木粉のため、繊維状になっていないこと、解繊していないことから弾性率が低くなったと考察する。

#### 【結論】

CNF 濃度の検討からペレット状態では CNF 濃度 90% のサンプルまで、射出成形できるのは CNF 濃度 70% のサンプルまでであることが分かった。弾性率は濃度に比例して増加し、その弾性率はウッドプラスチックより高いことが分かった。また高濃度品の方が、CNF1kg あたりの CO2 排出量が減ることも確認できた。以上の結果から、生産性が確保できれば、CNF 濃度は高い方が良いと言える。

#### ◆生産量の検討

##### 【取組概要】

昨年度までの報告で、二軸混練機における最大生産量は 30% 濃度品を用いて 10kg/h であった。この生産量を増加させることが可能となれば、CNF1kg あたりの CO2 排出量は減る可能性がある。そこで生産量を増加させた際の CNF 複合樹脂の強度、消費エネルギーへの影響を評価し、改善の方向を見出した。

### 【実験】

混練機として二軸混練機を使用した。生産量を増やすため、フィーダーを大型化し、50kg/hまでの速度で数水準の検討を実施した。出発原料はこれまでの実験と同じく、PP、パルプ、無水マレイン酸とした。パルプ濃度は、30%、35%の2水準で検討した。生産量を変えた際の電力測定を実施し、代表的なサンプルについて引張弾性率、引張強度の測定を実施した。

### 【結果】

二軸混練機はスクリー回転数により、電力、生産量が変化するため、スクリー回転数によるCO<sub>2</sub>排出量の検証を実施した。CNF濃度はいずれも30%に固定し、スクリー回転数を350,650,800,1000rpmとした。スクリー回転数と生産量、すなわち投入量は比例している必要がある。投入量が多いとスクリーの回転数を増加させないと、材料が送られず、ホッパー部に材料がたまる、反対に投入量が小さいときにスクリー回転数を増加させると、材料が送られすぎるため、空気を含みやすくなるためである。そのため、スクリー回転数を350,650,800,1000rpmに対する投入量はそれぞれ、15,30,30,40kg/hとした。それぞれの電力製造時の電力、ならびにCO<sub>2</sub>排出量を表(1)-19に示した。

表(1)-19 スクリー回転数による電力量、CO<sub>2</sub>排出量①

スクリー 回転数 rpm	生産量 kg/h	電力 kWh	電力 kw/kgcnf	CO <sub>2</sub> kg/kg-cnf
350	15	8.12	1.80	0.86
650	30	12.66	1.41	0.67
800	30	13.58	1.51	0.72
1000	40	作製不可		

生産量40kg/hでは、綿状パルプがスクリー回転数を1000rpmまで増加させても、全量送られていかず、ホッパー部へ滞留し、バックフローする結果となった。今回実験で使用した混練機のスクリー回転数の装置限界値が1100rpmであり、これ以上の増加は厳しいと判断した。生産量を15kg/hから30kg/hに増やすことで、モーター回転数を上げても、CNF1kgあたりの電力量、CO<sub>2</sub>排出量は減少した。同じ30g/hの生産量にてモーター回転数

を 650rpm から 800rpm に増加させると CNF1kg あたりの電力量、CO2 排出量は増加した。以上から、CO2 排出量を最小限にするには、生産量をできるだけ多くし、その生産量を可能とする最低のスクリー回転数で生産することが必要である。

上記で最も CO2 排出量が低かった 650rpm、30kg/h 条件を中心として、スクリー回転数の減少、生産量の増加で CO2 排出量が減少するかを実験した。結果を表(1)-20 に示した。

表(1)-20 スクリー回転数、生産量による電力量、CO2 排出量

スクリー 回転数 rpm	生産量 kg/h	電力 kWh	電力 kw/kgcnf	CO2 kg/kg-cnf
650	30	12.66	1.41	0.67
650	33	13.14	1.33	0.64
550	30	11.58	1.29	0.62
500	30	10.65	1.18	0.57

生産量を 30kg/h から 33kg/h へ増加させる、あるいは、スクリー回転数を 650rpm から 550rpm、500rpm へ減少させることで電力、CO2 排出量が減少することを確認した。本実験で用いたパルプでは上記が限界であり、さらに電力、CO2 排出量を減らすためには、パルプのスクリーへの侵入性を向上させ、生産量増加、スクリー回転数を減少させることが必要である。

上記検討では綿状パルプを用いたが、侵入性をより高めるため、チップパルプを用いて、さらに CO2 排出量を減らせるかの検討を実施した。結果を表(1)-21 に示した。

表(1)-21 パルプ形状による電力量、CO2 排出量

	スクリー 回転数 rpm	生産量 kg/h	電力 kWh	電力 kw/kgcnf	CO2 kg/kg-cnf
綿状 パルプ	550	30	11.58	1.29	0.62
チップ パルプ	550	30	12.04	1.34	0.64
	550	46	17.33	1.08	0.52
	500	46	16.58	1.03	0.49

綿状パルプからチップパルプへの変更だけでは、CO2 排出量はほぼ変わらなかった。チップパルプとすることでかさ密度が減少し、スクリーへの侵入性が増加し、生産量の増加、回転数の減少が可能となった。いずれでも CO2 排出量は減少し、回転数 500rpm、生産量 46kg/h 条件において CO2 排出量 0.49kg/kg-cnf となり、今期の目標である 0.5kg/kg-cnf を達成することができた。

このサンプルについて、引張弾性率、引張強度を測定した、結果を表(1)-22 に示した。

表(1)-22 二軸混練機品の引張特性

	二軸品
引張弾性率 (GPa)	1.79 (1.8 倍)
引張強度 (MPa)	31.0 (1.18 倍)

表中の括弧内の値は、マトリックス樹脂である PP の強度に対する比率である。二軸混練品の目標 CO2 排出量を達成できた水準において、今期の目標である引張弾性率 1.3 倍以上、引張強度 1.03 倍以上を達成できた。

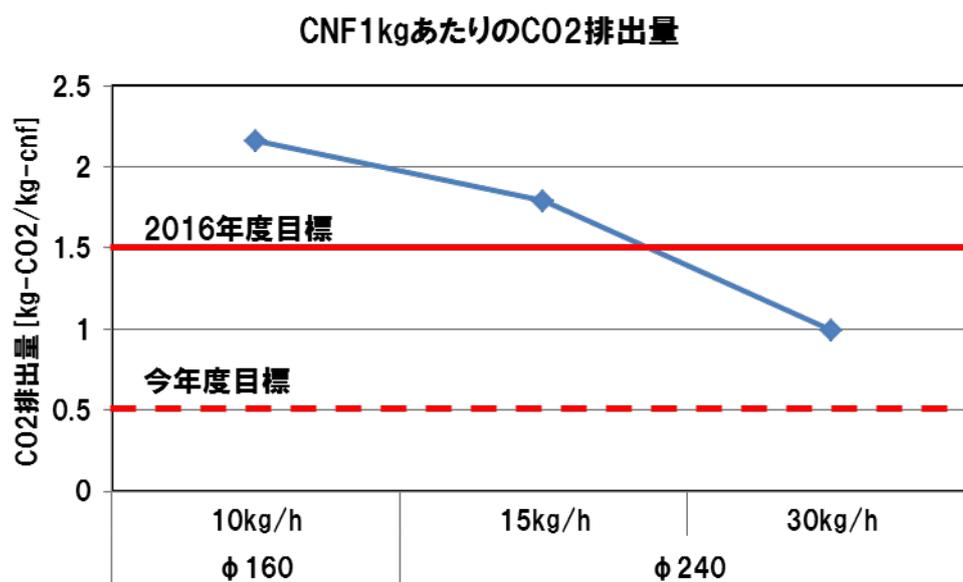
## 【結論】

二軸混練機を用いた生産量の検討から、生産量を減少させること、スクリー回転数を下げることで最終目標の CO2 排出量を達成することができ、またそのときの強度は引張弾性率、引張強度ともに最終目標を達成できることを確認した。

## ③設備面の取組

### ◆分散方式の検討

昨年度までの取組で紹介したが、二軸混練機、ロール混練機の分散方式について、検討を行った。上述の通り、二軸混練機では生産量増加、パルプ濃度増加により、目標 CO2 排出量、目標強度を達成できた。ロール混練機では、前年度の取組で目標強度は達成できたが、CO2 排出量が 0.96kg/kg-cnf と最終目標を未達であった。前年度の結果を図(1)-17 に示した。



図(1)-17 CNF1kgあたりのCO2排出量(昨年度結果)

今年度目標を達成するには、さらなる生産量UPが必要であると考え、大型機での生産量UPの検討を実施した。また高濃度化でCO2排出量が減少することから、昨年度まではCNF濃度50%で検討したが、それ以上の高濃度化での検討を実施した。

### 【実験】

混練機としてロール混練機を使用した。前年度の取組結果から、φ240 で実施した。パルプ投入方法、ロール温度条件など、プロセス条件を調整することで、生産量を 30kg/h 以上とし、検討を実施した。出発材料はこれまでの実験と同じく、PP、パルプ、無水マレイン酸とした。パルプ濃度は 50%以上とした。生産量を変化させた際の、引張弾性率、引張強度の物性評価と電力測定、及び電力結果から排出 CO2 量算出を実施した。

### 【結果】

パルプ濃度、生産量による電力量、CO2 排出量の結果を表(1)-23 に示した。

表(1)-23 パルプ濃度、生産量による電力量、CO2 排出量

パルプ濃度%	生産量 kg/h	電力 kWh	電力 kw/kgcnf	CO2 kg/kg-cnf
50%	30	30.04	2.0	0.96
50%	56	32.89	1.2	0.56
70%	40	31.68	1.1	0.54
54%	74	33.88	0.9	0.41

生産量を 30kg/h から 56kg/h とすることで、CO2 排出量を 0.56kg/kg-cnf まで減少させることができた。パルプ濃度を 70%とすることでも CO2 排出量を 0.54kg/kg-cnf まで減少させることができた。生産量を 30kg/h のままパルプ濃度のみ増加させることはできなかった。70%濃度となると PP の供給絶対量が減少するため、パルプが過剰となり、ロールからの脱落が見られたためである。さらに高濃度化と生産量増加を組合せ、パルプ濃度 54%、生産量 74kg/h とすることで CO2 排出量を 0.41kg/kg-cnf まで減少させることができた。これによりロール混練機でも今期目標の CO2 排出量 0.5kg/kg-cnf 以下を達成できた。

この目標 CO2 排出量を達成できたサンプルについて、引張弾性率、引張強度を測定した。結果を表(1)-24 に示した。

表(1)-24 ロール混練方式での引張特性

	Φ160 10kg/h	Φ240 76kg/h
引張弾性率 (GPa)	1.88 (1.8 倍)	1.82 (1.8 倍)
引張強度 (MPa)	31.2 (1.20 倍)	32.4 (1.24 倍)
CO2 排出量 (kg-CO2/kg-CNF)	2.16	0.41

表中の括弧内の値は、マトリックス樹脂である PP の強度に対する比率である。二軸混練品の目標 CO2 排出量を達成できた水準において、今期の目標である引張弾性率 1.3 倍以上、引張強度 1.03 倍以上を達成できた。

今期目標を達成できた、上述の二軸混練機、及びロール混練方式による、引張弾性率、引張強度、CO2 排出量の結果を表(1)-25 にまとめた。

表(1)-25 混練方式による引張特性、CO2 排出量

	二軸混練 押出機	ロール 混練機
引張弾性率 (GPa)	1.80 (1.8 倍)	1.82 (1.8 倍)
引張強度 (MPa)	31.0 (1.19 倍)	32.4 (1.24 倍)
CO2 排出量 (kg-CO2/kg-CNF)	0.49	0.41

上記結果から、二軸混練機、ロール混練機ともに今期目標の CO2 排出量 0.5kg-CO2/kg-cnff 以下を達成できることが分かった。CNF1kg あたりの CO2 量は二軸混練機、ロール混練機ともにほぼ同じであった。引張弾性率、引張強度についてもほぼ同等であった。今後、上記 2 つの方式での検討を進め、特性の違いを明確化していく。

#### 【結論】

分散方式の検討から、強度面において二軸混練機でもロール混練機でもほぼ同等レベルのサンプルが作製できていると考える。また CO2 排出量についても、二軸混練機、ロール混練機ともに今期目標の CO2 排出量 0.5kg-CO2/kg-cnff 以下を達成できることを確認した。

## (2) CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発

CNF 製品の成形加工時の CO2 排出削減を最終目標として、現状不明瞭な CNF 複合樹脂の成形加工プロセスにおける CO2 排出量を定量的に評価するとともに、素材使用量の削減効果を考慮した場合の成形加工時の CO2 排出量を従来材と同等以下にできる「CNF 複合樹脂の成形加工法」を開発する。

本年度は成形加工時の CO2 排出量を抑制し、従来材と同等の成形性を得られる成形技術を開発する。また、CNF 複合樹脂の機械的特性を考慮した車載部品の軽量化を図るとともに、車載部品の成形課題(外観品位)及び車載信頼性評価課題を解決するため、下記に示す①～③のテーマに取り組んだ。

また、本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(i)、(ii)の目標を設定した。

(i) 目標：CNF 複合樹脂の成形加工時における CO2 排出量を削減すること。

・ PP-CNF15%：従来材 PP 比 1.0 倍

・ PP-CNF50%：従来材 PP 比 1.0 倍

評価方法：成形加工時のエネルギー(電力量 kWh)の実測値に電力量の CO2 排出換算係数 0.479kg-CO2/kWh を乗じて算出する。

(ii) 目標：CNF 複合樹脂にて従来材 PP と同等以上の機械的特性を確保し、且つ、製品重量を 20%以上軽量化すること。

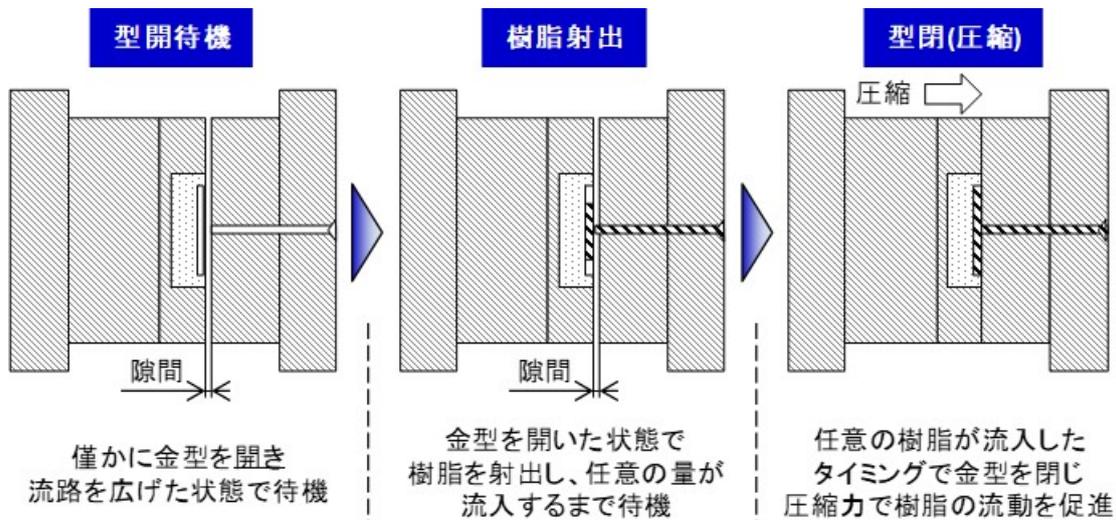
評価方法：CNF 複合樹脂による成形サンプルを薄肉化することで重量を軽量化後、機械的特性(JIS 規格)及び車載信頼性試験を実施し従来材 PP との比較評価を行う。

## ①CNF 複合樹脂成形時の CO2 排出量を削減できる成形工法の開発

### 概要

平成 28 年度までの取組結果から、図(2)-1 に示す射出圧縮成形適用によって樹脂流動性向上に一定の効果を得られた。また、射出圧縮成形では保圧工程の削減が可能なことからモーター負荷低減及び成形サイクルタイム短縮を実現することができ、PP-CNF15%材においては、CO2 排出量が従来材 PP 比 0.77 倍を達成した。しかしながら、粘性が高く流動性の低い PP-CNF50%材においては、成形機シリンダー設定樹脂温度の高温化及び高いモーター負荷により CO2 排出量は従来材 PP 比 1.08 倍に留まった。

そこで本年度は、現状目標未達の PP-CNF50%材において、CO2 排出量従来材 PP 比 1.0 倍以下を達成すべく、成形一回あたりの CO2 排出量内訳から各設備の動作を分析し、さらなる成形サイクルタイムの短縮を試みた。



図(2)-1 射出圧縮成形概要

### CO2 排出量内訳分析及び成形サイクルタイム短縮が可能な因子の抽出

図(2)-2 に平成 28 年度の取組によって得られた成形一回あたりの CO2 排出量及び設備・動作の内訳を示す。CO2 排出量の内訳から各設備・動作は成形サイクルタイムに影響を受ける項目と受けない項目の二種類に分類できる。

#### □成形サイクルタイムに影響を受けない項目

- バルブコントローラ・・・ホットランナーの開閉動作に関わる CO2 排出量
- 金型開閉・・・射出成形時及び製品取出し時の金型開閉動作に関わる CO2 排出量
- 射出・・・樹脂射出、計量、背圧、保圧動作に関わる CO2 排出量

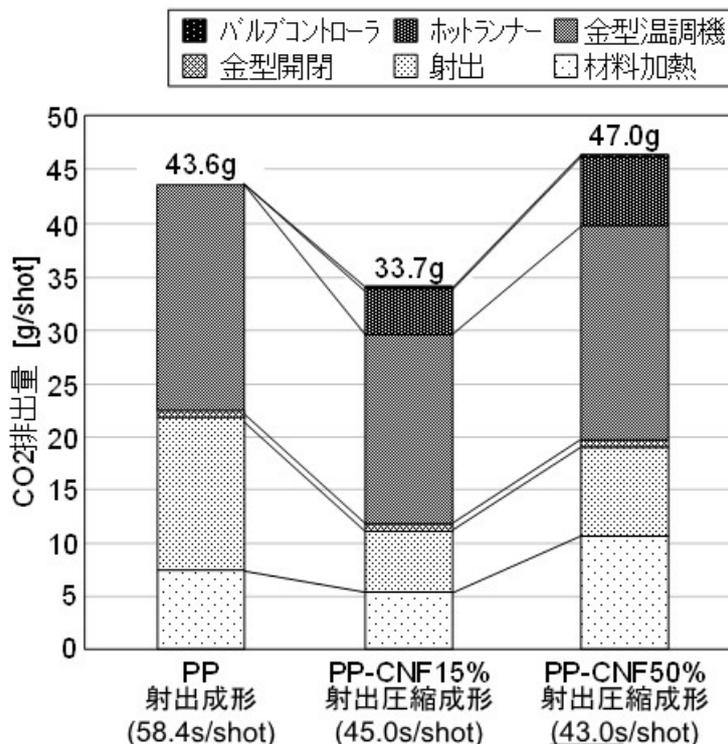
上記 3 項目は成形サイクルタイムの長短に関わらず、射出成形を行う上で一定の CO2 を排出する項目であり、この 3 項目の CO2 排出量削減は困難であると考えられる。

#### □成形サイクルタイムに影響を受ける項目

- ホットランナー・・・ホットランナー内部に滞留する樹脂を目標温度に加熱するために必要な熱(ヒーター)によって生じる CO2 排出量
- 金型温調機・・・金型を一定温度に保つための温調水によって生じる CO2 排出量
- 材料加熱・・・成形機シリンダー内に滞留する樹脂を目標温度に加熱するために必要な熱(ヒーター)によって生じる CO2 排出量

上記 3 項目は射出成形中のいずれの動作、工程においても常に CO2 を排出し、時間の経過とともに比例的に CO2 を排出している項目であり、成形サイクルタイムを短縮すること

で CO2 排出量を削減できると考えられる。



図(2)-2 平成 28 年度時点での各樹脂材及び成形工法における CO2 排出量測定結果

上記成形サイクルタイムの短縮によって CO2 排出量の削減が可能な 3 項目において、成形一回あたりの各動作のうち、削減或いは短縮が可能な項目について検討を実施した。本検討を実施するにあたり、CNF 複合樹脂の特性に基づく仮説を立てた。表(2)-1 に CNF 複合樹脂の熱伝導率を、図(2)-3 に成形サイクルタイム短縮における仮説を示す。

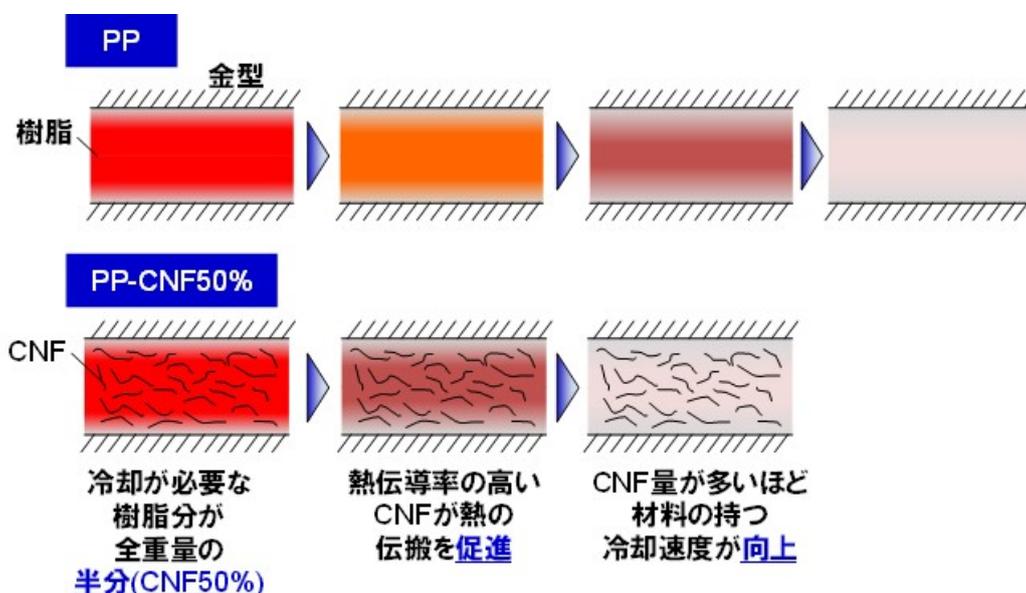
表(2)-1 において、従来材 PP の熱伝導率 0.12W/mK に対し PP-CNF50%材は 0.3W/mK であり、2.5 倍の熱伝導性能があることが分かる。また、PP-CNF50%材は全重量の 50%が CNF であり、従来材 PP 材と比べると冷却固化が必要な樹脂分は残りの 50%である。これらのデータから図(2)-3 に示す通り、PP-CNF50%材は冷却速度が従来材 PP よりも向上することが考えられ、射出成形時の冷却時間を一定の割合で短縮しても製品形状の変化(後収縮等)が起こりにくいと考えられる。

次に成形一回あたりの CO2 排出量において、PP-CNF50%材が従来材 PP 同等以下を達成するために、射出成形時の冷却時間をどれだけ短縮する必要があるかについて検討した。図(2)-2 より、PP-CNF50%材における成形サイクルタイムの影響を受ける 3 項目の CO2 排出量の総和は 39.1g-CO2/shot であり、従来材 PP 同等以下にするためには 3.4g-CO2/shot の削減が必要である。これらのことから、成形サイクルタイムの 10%程度を冷却時間から削減する必要があることが考えられる。現状成形サイクルタイムが 43.0sec であることから、本実

験では冷却時間を 4sec 短縮することとした。

表(2)-1 各材料における熱伝導率一覧

樹脂	PP	PP-CNF50%	CNF(参考)
熱伝導率[W/mK]	0.12	0.3	2.5



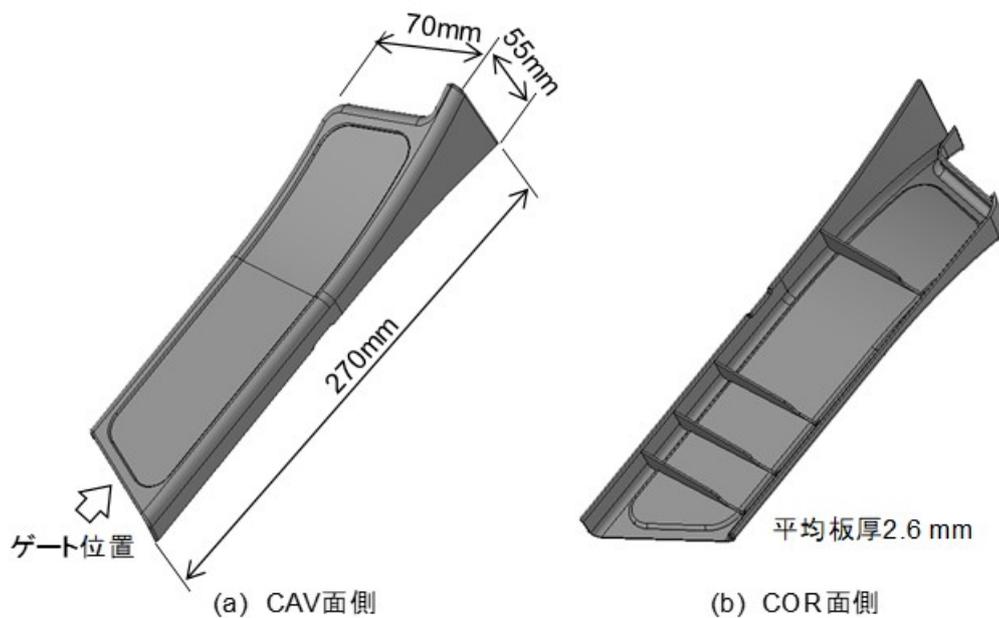
図(2)-3 PP-CNF50%における冷却性能

表(2)-2 に CO<sub>2</sub> 排出量削減対策成形条件を示す。前述したように、冷却時間のみ 4sec 短縮し 21sec とすることで、成形サイクルタイムを 10% 程度削減することを目的とした。その他、成形工法及び樹脂温度や金型温度等の成形条件は樹脂流動性低下や外観品位の低下の可能性があるので前回の成形条件と同一に設定した。

図(2)-4 に成形品形状(車載部品スカッフプレート)を示す。昨年度の検討でも用いた、車載内装部品であるスカッフプレートを使用した。成形品の厚みは 2.6mm である。本形状において、車載部品 1 つを成形するのに消費した電力量を測定し、得られた消費電力量に CO<sub>2</sub> 排出換算係数 0.479kg-CO<sub>2</sub>/kWh を乗じることで CO<sub>2</sub> 排出量を算出した。

表(2)-2 PP-CNF50%材における CO2 排出量削減対策成形条件

材料	PP-CNF50%	
CO2排出量削減対策	なし	あり
成形工法	射出圧縮成形	
樹脂温度[°C]	210	
金型温度[°C]	70	
射出速度[mm/s]	40	
保圧[MPa]	なし	
保圧時間[s]		
圧縮量[mm]	1.5	
圧縮時間[s]	2	
冷却時間[s]	25	21

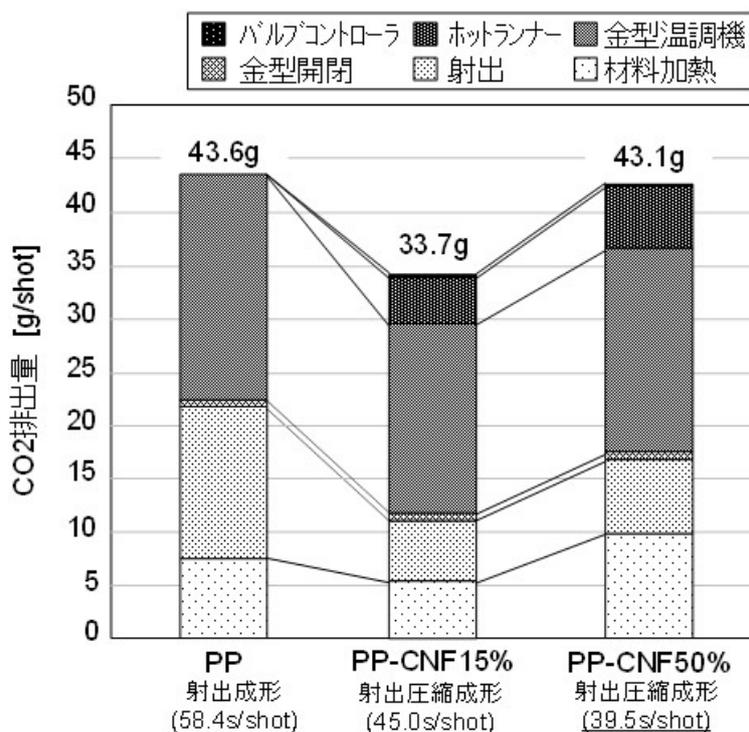


図(2)-4 車載部品スカフプレート形状

### 成形サイクルタイム短縮による CO2 排出量削減効果確認

図(2)-5 に CO2 排出量削減対策条件における CO2 排出量測定結果を表(2)-3 に各樹脂材における CO2 排出量を示す。製品 1 つを成形するのに消費する電力に CO2 排出換算係数 0.479kg-CO2/kWh を乗じることで CO2 排出量を算出した。図(2)-5 及び表(2)-3 の結果から、PP-CNF50%材において従来材 PP に対し、CO2 排出量を 0.99 倍に削減することができた。また、成形サイクルタイムは 39.5sec であった。また、冷却時間を短縮した成形品では短縮前の成形品と比較しても大差なく、寸法精度や新たな課題は見受けられなかった。

【結論】PP-CNF50%材においても、射出圧縮成形の適用に加え、冷却時間等の成形条件を最適化することで、従来材 PP に対し同等の成形性を確保した状態で同等以下の CO2 排出量に削減することができ、本プロジェクトにおける最終目標を達成することができた。



図(2)-5 CO2 排出量削減対策条件における CO2 排出量測定結果

表(2)-3 各樹脂材における CO2 排出量

材料	従来材PP	PP-CNF 15%	PP-CNF 50%
CO2排出量[g-CO2/shot]	43.6	33.7	43.1
CO2排出比率	1	0.77	0.99

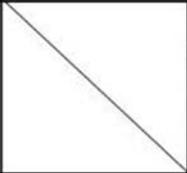
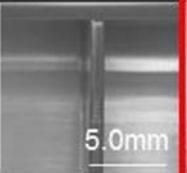
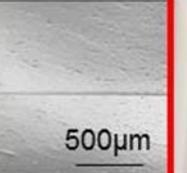
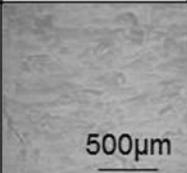
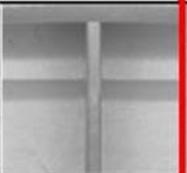
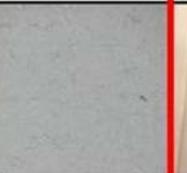
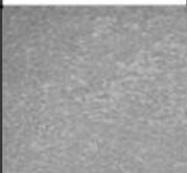
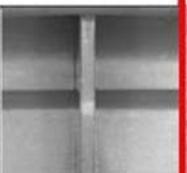
## ②CNF 複合樹脂の車載部品の成形課題の解決及び製品軽量化

### 概要

平成 28 年度までの取組により、車載部品スカッププレート成形課題 5 項目の抽出及び課題解決に取り組んできた。しかしながら、表(2)-4 に示すように平成 28 年度までの取組において、外観不良であるウェルドラインの解決には至らなかった。また、樹脂温度、金型温度を推奨成形温度域(樹脂温度 230℃、金型温度 80℃)の上限まで増加させて成形実験を行ったものの、従来材 PP 及び CNF 複合樹脂ともにウェルドラインの完全な解決には至らなかった。

そこで本年度はウェルドラインを CNF 複合樹脂特有の課題ではなく、樹脂全般に起こり得る共通の成形課題と位置づけ、外観品位の向上に期待の持てる H&C 成形を適用し、従来材 PP、CNF 複合樹脂を成形し、ウェルドラインの解決を試みるとともに、H&C 適用における新たな課題が生じないかについても確認を行った。

表(2)-4 平成 28 年度時点での各樹脂材における成形課題評価結果

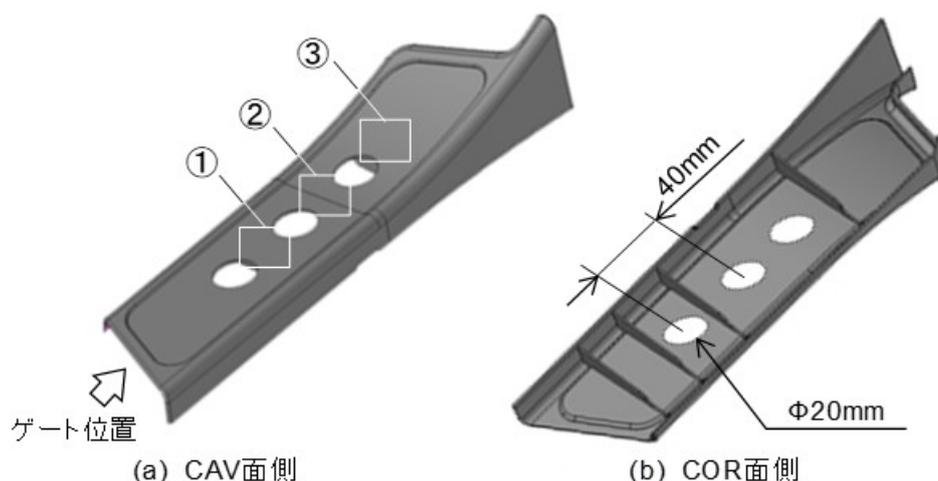
課題	繊維浮き	リップ ショート	ウェルド	ヒケ	充填不足
PP 射出成形					
課題解決	—	○	×	○	○
PP- CNF15% 射出 圧縮成形					
課題解決	○	○	×	○	○
PP-CNF50% 射出 圧縮成形					
課題解決	○	○	△	○	○
取組内容	・樹脂温度と金型温度の温度差を小さくすることで繊維の沈み込む時間を確保	・金型構造の最適化によりガス抜け性を向上	・樹脂温度、金型温度を上昇させるも通常の射出成形では改善不可	・射出速度及び圧縮時間の最適化	・流路と射出速度補填のため射出圧縮成形を適用

また、軽量化について、平成 28 年度までの取組では比較的小さな車載部品であるスカッフプレートにて検証を行い、軽量化率が従来材 PP 比 15%を達成した。

本年度はプロジェクト最終目標の軽量化率従来材 PP 比 20%以上を目指すとともに、車載部品の適用拡大のため対象部品のスケールアップを行い、より大きな車載部品である B ピラーについて成形課題、外観品位について検討を行った。

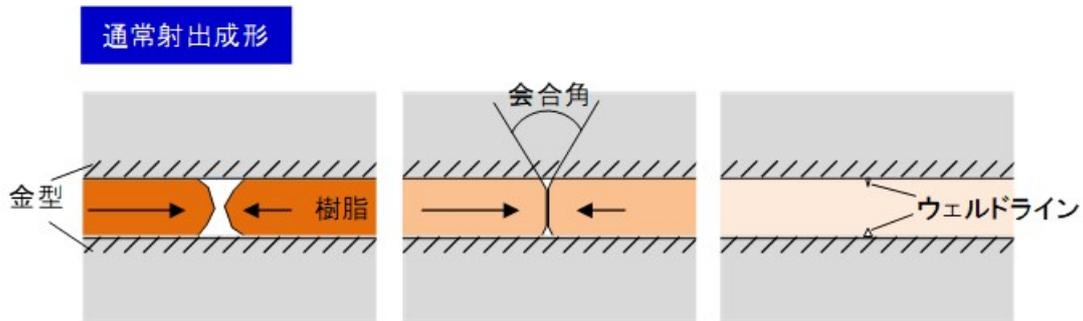
### H&C 成形適用によるウェルドラインの対策検討

図(2)-6 に車載部品スカッフプレートの形状及びウェルドライン発生位置を示す。平成 28 年度までの取組同様、樹脂の流れ方向に平行に、直径 20mm の穴が 40mm 間隔で 3 カ所設けられている。平成 28 年度までの取組では、図(2)-6(a)の①～③の 3 カ所にウェルドラインが発生した。



図(2)-6 車載部品スカッフプレートの形状及びウェルドライン発生位置

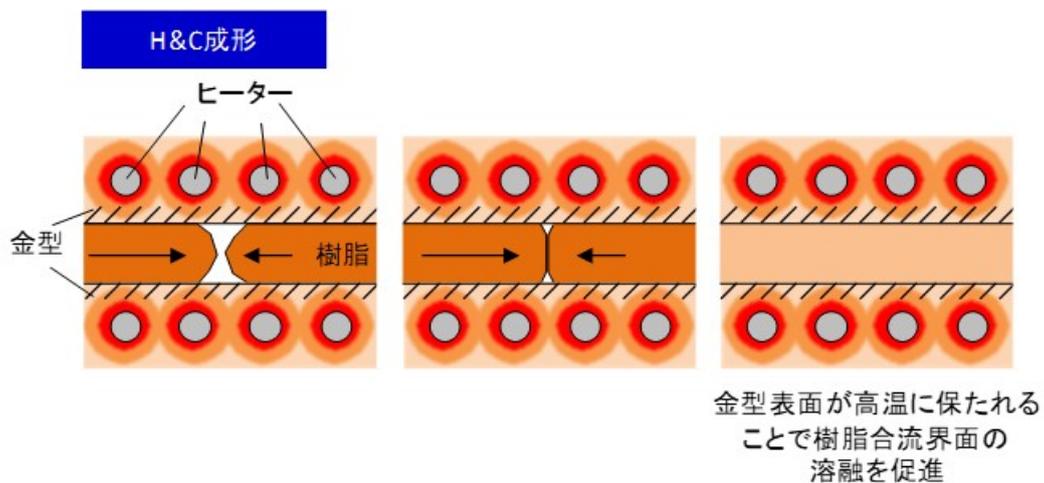
図(2)-7 に図(2)-6(a)の①～③の位置に発生したスカッフプレートのウェルドライン発生メカニズムを示す。ウェルドラインは樹脂の合流界面に発生するが、樹脂合流時の樹脂温度や金型温度、或いは合流するときの角度(会合角)など様々な要因が絡み合って発生する。図(2)-7において、スカッフプレートの通常射出成形(射出圧縮成形含む)では、合流界面において合流した樹脂の会合角が小さく、金型と接触している部分の温度が低いため、それ以上の流動・合流が起こりにくく、結果として成形品表面に樹脂の流動方向に一定の長さで溝(ウェルドライン)が発生する。上記のメカニズムから図(2)-6に示す、樹脂の合流が生じる穴の後方にそれぞれウェルドラインが発生したものと考えられる。



図(2)-7 通常射出成形におけるウェルドライン発生メカニズム

図(2)-8 に H&C 成形によるウェルドライン解決メカニズムを示す。ゲート位置、点数の変更や射出タイミングの変更等により、樹脂の流動を変えることで会合角を変化させウェルドラインを解決する方法も検討したが、ウェルドラインの完全な解決には至らず製品表面のどこかにウェルドラインが発生した。

図(2)-8 において、図(2)-7 同様のゲート位置、点数にて樹脂を射出するが、金型に配置したヒーターにより金型を高温(80℃以上)に保持する。樹脂が製品形状に充填すると同時にヒーターの電源を切り、冷却水にて急冷を開始する。このとき、高温に保たれた金型により、接触している樹脂の温度低下は通常射出成形よりも小さく、製品表面も熔融状態のまま合流することが可能になる。その結果、溝の発生を抑制しウェルドラインのない成形品を得ることができると考えられる。



図(2)-8 H&C 成形によるウェルドライン改善メカニズム

表(2)-5 に H&C 成形適用におけるベンチマーク表を示す。H&C 成形適用におけるメリットとしては、ヒーターの熱を用いて外観品位を向上させる他、流動性向上等が挙げられる。一方、デメリットとしては、成形サイクルタイムの増加やヒーター及び温度制御装置等の付帯設備が増えるため CO2 排出量が増加するといった点が挙げられる。H&C 成形は外観品位向上の目的で使われることが多く、本件のウェルドラインの対策としても一般的に用いられる対策の一つである。

表(2)-5 成形工法ベンチマーク

成形工法	射出成形	H&C 成形
概略図		
CO2排出量	○	×
汎用性	○	△
成形サイクル	○	△
流動性	△	○
外観品位	△	○
コスト	○	△

### H&C 成形適用によるウェルドラインの対策効果確認

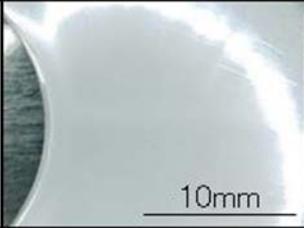
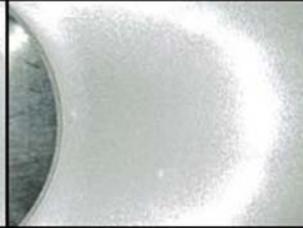
表(2)-6 に H&C 成形を適用した場合の成形条件を示す。コールドランナーにおいて、金型温度(H&C 成形)以外の条件については平成 28 年度の取組と同様に設定している。また H&C 成形における金型温度は、事前検討の結果、110℃⇔70℃の加熱冷却サイクルによってウェルドラインを完全に解消することができた。最高温度 110℃以下ではウェルドラインが残り、110℃以上では CO2 排出量を余計に増加させるため、ウェルドライン発生境界条件である本加熱冷却設定とした。

表(2)-6 H&C 成形適用成形条件

材料	PP-CNF 50%
ランナー	コールド
樹脂温度[°C]	190
金型温度[°C] (H&C成形)	110⇔70
射出速度[mm/s]	12
保圧[MPa]	100
保圧時間[s]	10
冷却時間[s]	25

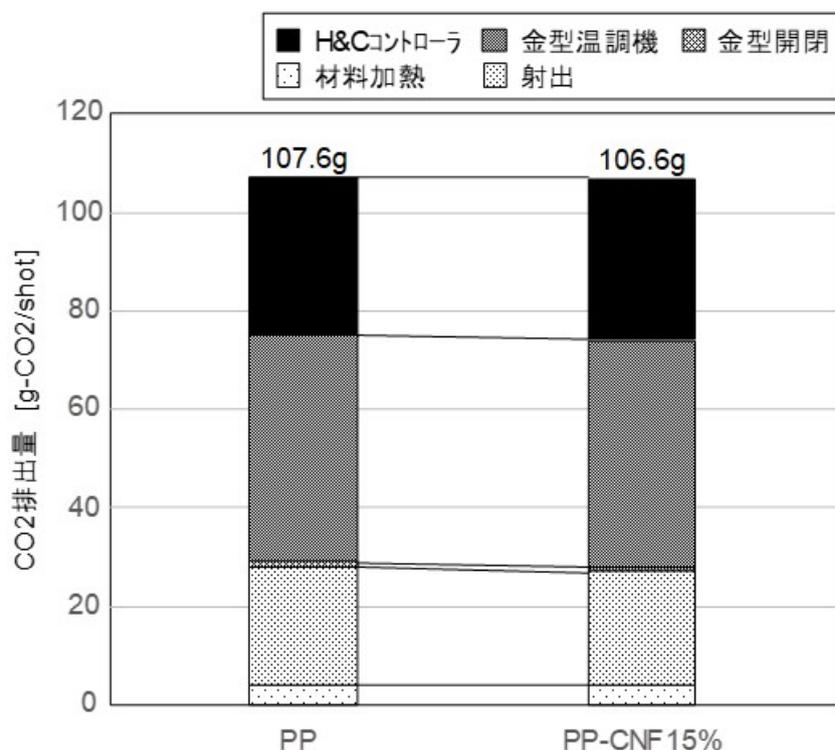
表(2)-7 に H&C 成形によって成形されたスカッププレートのウェルドライン観察結果を示す。測定位置は図(2)-6 記載の①～③の 3 点である。表の結果から、従来材 PP 及び PP-CNF15%材のいずれも H&C 成形時の金型最高温度 110°Cにおいて、①～③のすべての位置でウェルドラインを完全に解決することができた。従来材 PP 及び PP-CNF15%材において、ウェルドライン解決時の H&C 金型最高温度が同一であったことから、H&C 成形を用いたウェルドラインの対策においては、本形状以外でも従来材 PP 同様に扱うことができると考えられる。

表(2)-7 H&C 成形によって成形されたスカッププレートのウェルドライン観察結果

測定位置	①	②	③
PP			
判定	○	○	○
PP-CNF15%			
判定	○	○	○

※H&C成形金型最高温度110°C

図(2)-9 に H&C 成形適用時の CO2 排出量内訳詳細を、表(2)-8 に各樹脂材及び成形工法における CO2 排出量一覧を示す。これらの結果から、H&C 成形を適用するにあたり、従来材 PP 及び PP-CNF15%材ともに CO2 排出量は同等であり大きな差異はなかった。しかしながら、通常射出成形と比較すると 2.4~2.5 倍程度 CO2 排出量が増加していることが確認できた。その要因としては、①成形サイクルが約 1.7 倍に増加、②付帯設備の増加が考えられる。製品の形状によっては H&C 成形を適用せざるを得ない状況も十分考えられるが、CO2 排出量の観点からは悪化傾向にあることが分かる。



図(2)-9 H&C 成形適用時の CO2 排出量

表(2)-8 各樹脂材・成形工法における CO2 排出量一覧

材料	従来材PP		PP-CNF15%
	通常射出成形	H&C成形	
成形工法	通常射出成形	H&C成形	
サイクルタイム[sec]	58.4	98.5	
CO2排出量 [g-CO2/shot]	43.6	107.6	106.6
CO2排出比率	1	2.47	2.44

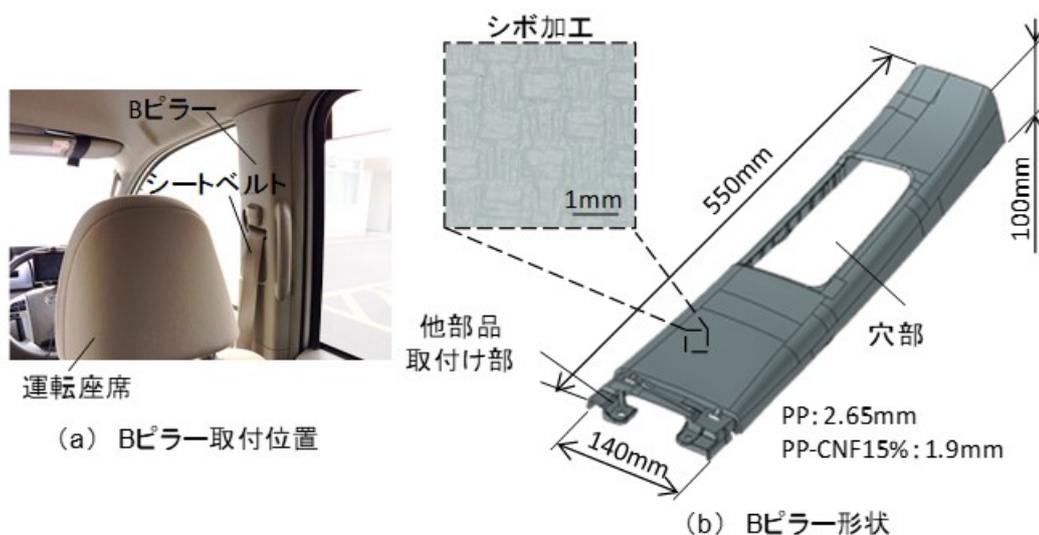
【結論】従来材 PP 及び PP-CNF15%材ともに通常射出成形ではウェルドラインの解決は困難だが、H&C 成形を用いることによりウェルドラインを解決することができた。しかし、成形サイクルタイム及び付帯設備の増加により CO2 排出量は悪化した。

本結果を元に次項では、CAE 解析を用いたウェルドライン対策及び表面状態によるウェルドラインの視認性についても検討を行うものとする。

### 車載部品のスケールアップ及び CAE 解析を用いた事前検証

図(2)-10 に車載部品 B ピラーの形状及び取付け位置を示す。平成 28 年度までの取組で検討していたスカッフプレートは比較的小物部品であった。今後さらなる適用部品の拡大を目指すため、よりサイズの大きな B ピラーへの適用検討を実施した。図(2)-10 に示すように実際の製品にできるだけ近づけるよう製品の形状に加え、表面にはシボ加工を施した。

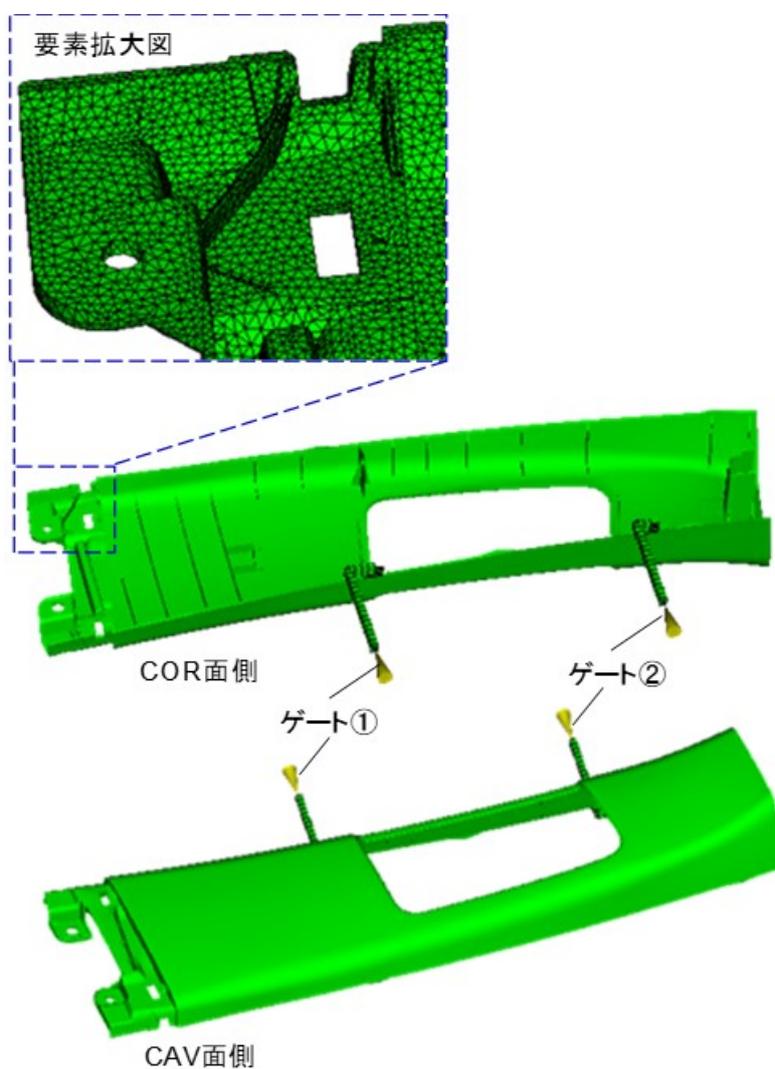
一方、前項の取組結果から、H&C 成形を適用することでウェルドラインを解決することができたものの、CO2 排出量は成形サイクルタイムの増加、付帯設備の増加により悪化傾向であった。これらの状況を踏まえ、車載部品 B ピラーの形状において、取組最終目標である製品軽量化率従来材 PP 比 20%以上を達成すべく製品板厚を薄肉化したモデルにおいても成形検証を行うものとし、CO2 排出量の増加に繋がる H&C 成形を適用せずに成形課題を抑制できるよう、事前に CAE 解析でゲート位置・点数、射出タイミング等を検討した。また、製品表面にシボ加工を施したことでウェルドラインの視認性がどのように変化するかについても検討を行った。



図(2)-10 車載部品 B ピラーの形状及び取付け位置

図(2)-11 に車載部品 B ピラーの CAE 解析用 3D モデルを示す。様々な CAE 解析検討の結果から、本検討の B ピラーサイズでは、樹脂流動性を確保するために最低でも 2 点のゲートが必要であり、冷却水回路やランナー等の金型の構造の関係から、図(2)-11 に示す位置に配置するのが最適であることが分かった。本ゲート点数・位置を元に初期 CAE 解析を実施した結果を示す。

表(2)-9 に B ピラー初期 CAE 解析条件を示す。実際の射出成形を想定し、成形機のサイズや仕様から計量値や v-p 切替え位置を算出した。本条件から得られた解析結果から条件の最適化を試みる。



図(2)-11 車載部品 B ピラーCAE 解析用 3D モデル

表(2)-9 Bピラー初期 CAE 解析条件

樹脂材料	PP
計量値[mm]	115
V-P切替位置[mm]	17
射出速度[mm/s]	20
樹脂温度[°C]	190
金型温度[°C]	60
保圧力[MPa]	60
保圧時間[s]	5

#### 初期 CAE 流動解析結果

##### □流動について

図(2)-12 に初期 CAE 解析における流動解析結果を示す。結果から、ショートが発生なく、製品部全体に充填していることが確認できる。また、樹脂の流動について、2 点のゲートから射出された樹脂は、穴部周辺の A、B 部と他部品取付け部の C 部の 3 カ所で流動末端が発生している。

##### □ウェルドラインについて

図(2)-13 に初期 CAE 解析におけるウェルドライン解析結果を示す。穴部周辺の D、E 部に 2 カ所大きなウェルドラインが発生している他、他部品取付け部においても細かなウェルドラインが無数に発生している。上記の穴部付近に発生したウェルドラインは一次外観になり、実際の自動車に搭載された際、搭乗者の視界に入る位置に発生しているため、実成形品でウェルドラインが視認できる場合は対策が必須である。一方、他部品取付け部に発生した無数のウェルドラインは他の部品を取付けた際、隠れる領域であり強度や信頼性等の仕様を満たした上で改善の必要性有無を決定する必要がある。

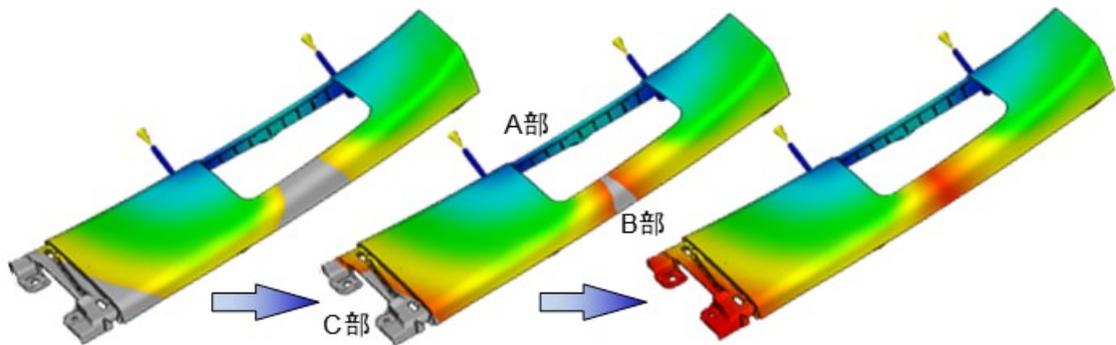
##### □充填時の温度分布について

図(2)-14 に初期 CAE 解析における充填時温度分布状態を示す。温度の最大値が 198.3°C であることから、解析条件における樹脂温度は 190°C であるのに対し、流動途中のせん断発熱により 8.3°C 上昇しているのが確認できた。また、製品全体を見ても極端に樹脂温度が低下している領域はない。

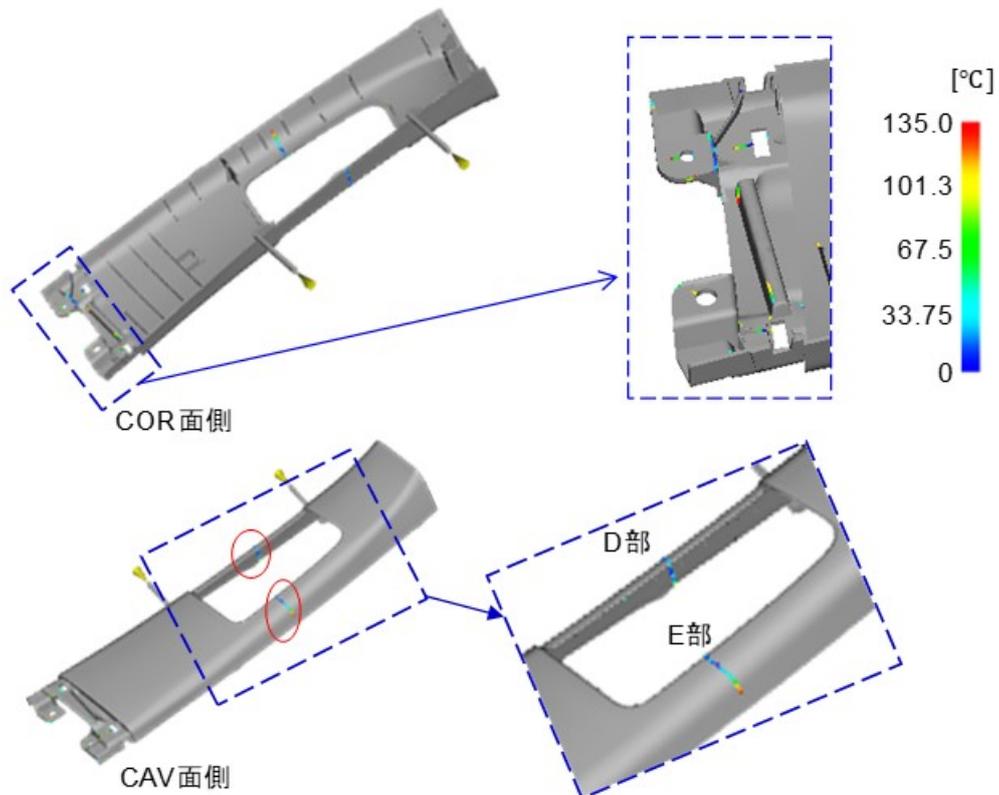
□保圧力分布について

図(2)-15 に初期 CAE 解析における保圧力分布を示す。COR 面側の十字リブ及びピコの字リブにおいて保圧力の低下を確認した。実成形時にリブショートが発生する可能性があり、その場合は成形条件の改善が必要となるものの、CAE 解析上では充填を確認できた。

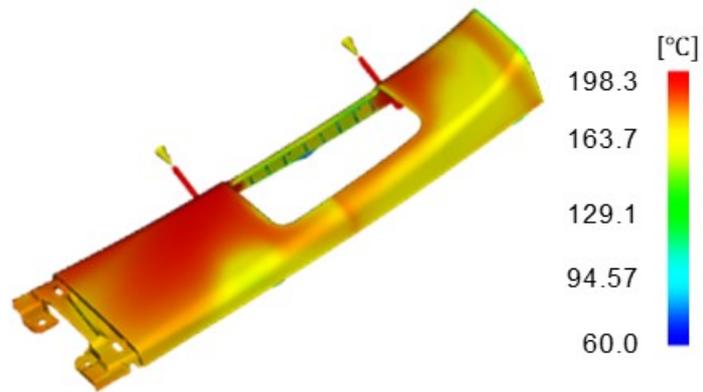
上記 4 項目の解析結果から流動性や保圧力分布に大きな問題はないものの、樹脂合流界面で発生するウェルドライン及びリブ先端の圧力損失が懸念として挙げられる。次項では本初期 CAE 解析の結果を元に実際の射出成形を行い成形性と外観品位の確認を行う。



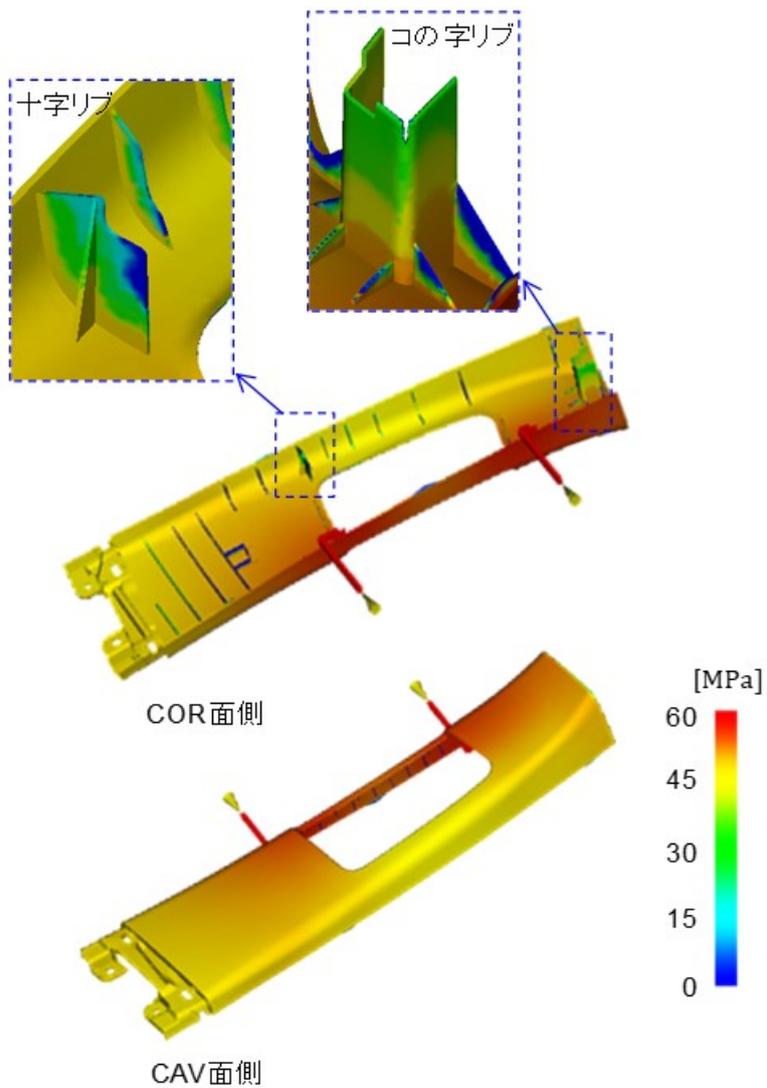
図(2)-12 初期 CAE 解析における流動解析結果



図(2)-13 初期 CAE 解析におけるウェルドライン解析結果



図(2)-14 初期 CAE 解析における充填時温度分布



図(2)-15 初期 CAE 解析における保圧力分布

## 車載部品のスケールアップにおける成形検証

前項での初期 CAE 解析の結果から、穴部周辺に発生することが予想されるウェルドライン 2 カ所及びリブ先端の圧力損失によるシブショートの可能性が浮上した。本項では実際に射出成形検証を行い上記懸念点について評価・分析を行った。評価項目については平成 28 年度までの取組で抽出した、繊維浮き、リブショート、ウェルドライン、ヒケ、充填不足の 5 項目である。また、成形材料及び製品形状については、通常の板厚(2.65mm)で成形された従来材 PP と従来材 PP に対して製品重量を 22.5%軽量化(薄肉化)した板厚(1.90mm)で成形した PP-CNF15%材の 2 種類である。薄肉化を 20%以上にした理由は、薄肉化を目標軽量化率丁度に設定した際、バラつきによりわずかに目標を下回る可能性があるためである。また、成形条件は表(2)-8 の初期 CAE 解析条件と同一とした。以下に各項目の評価結果を記載する。

### □繊維浮きについて

図(2)-16 に車載部品 B ピラーの表面観察結果を示す。成形品の表面近傍に繊維が露出したような痕跡は確認できなかった。一方、金型製品部の表面に設けられたシボ形状が製品表面にはっきりと転写されており、樹脂温度を最適な温度に設定することで良好な表面性状及び転写性が得られることが分かった。

### □リブショートについて

図(2)-17(a)、(b)に車載部品 B ピラーの各樹脂材料における十字リブ、(c)、(d)にコの字リブ観察結果を示す。十字リブ形状はリブ厚み 0.85mm、高さ 30mm、コの字リブ形状はリブ厚み 1.4mm、高さ 60mm のである。いずれのリブ形状及び樹脂材料においても、初期 CAE 解析の結果から懸念されていたリブ先端付近の圧力損失によるリブショートは発生せず、リブの先端まで樹脂を充填させることができた。本結果から、比較的板厚の薄いリブ形状及び比較的リブ高さの高いリブ形状でも従来材 PP 同等に扱うことができ、良好な形状を得られることが分かった。

### □ウェルドラインについて

図(2)-18 に車載部品 B ピラーのウェルドライン観察結果を示す。いずれの材料においても初期 CAE 解析の結果から発生が予測された穴部周辺の 2 カ所にウェルドラインは確認できなかった。これは、製品表面が鏡面仕上げの製品に比べ、シボ形状が施されることによってウェルドラインが発生していても目視では視認できなくなったためだと考えられる。

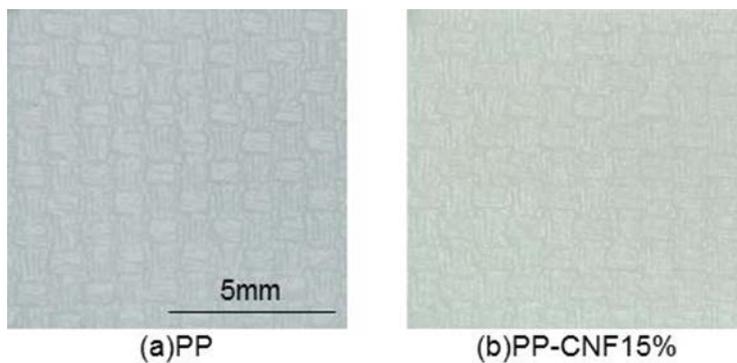
### □ヒケについて

図(2)-19 に車載部品 B ピラーにおけるヒケ部外観観察結果を示す。本形状で最もヒケの可能性のあるコの字リブの反対側(CAV 面側)を中心にヒケの可能性のある位置を観察した。結

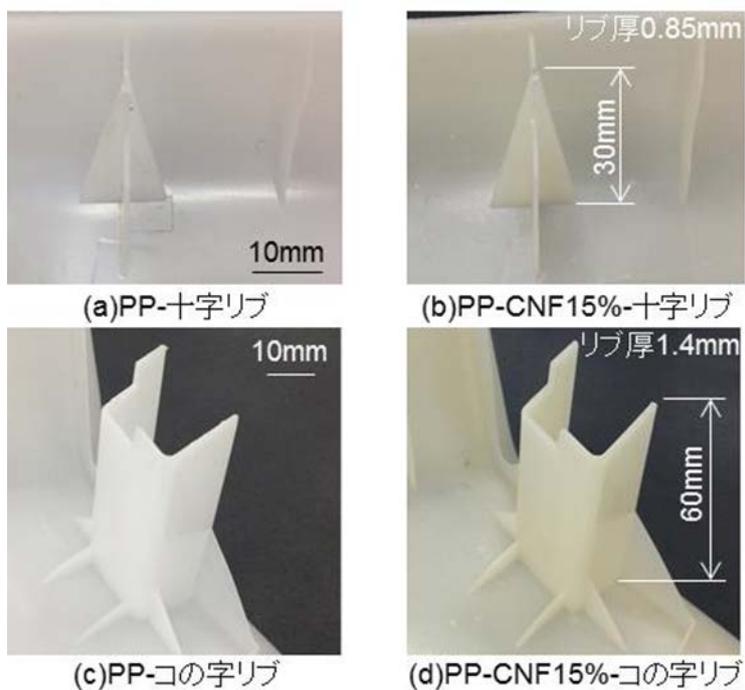
果として、コの字リブ直下を含む全面にヒケの発生は確認できなかった。要因としてはゲートから比較的近く、解析の結果からも CAV 面側には均一に十分な保圧力が加えられたためだと考えられる。

□充填不足について

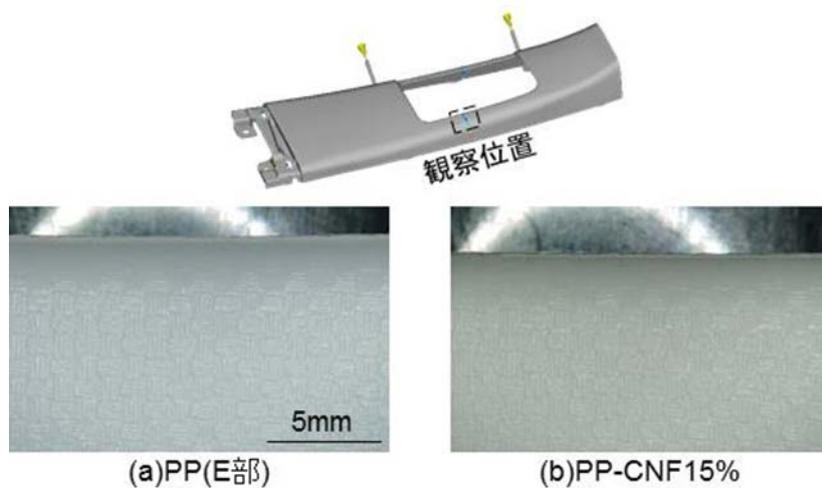
図(2)-20 に車載部品 B ピラーにおける流動末端における充填度合い観察結果を示す。流動末端まで問題なく充填しているのが確認できた。また、ガス焼け等の不具合の発生もなく良好な形状を得られた。



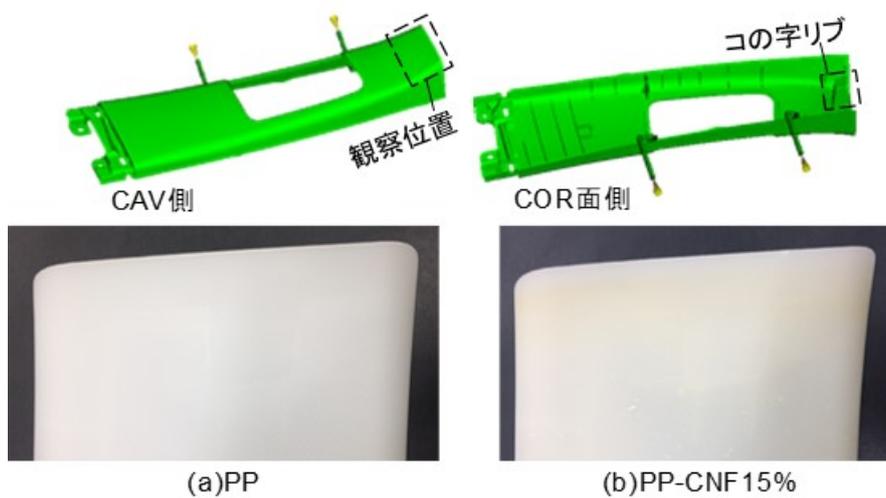
図(2)-16 車載部品 B ピラーの表面観察結果



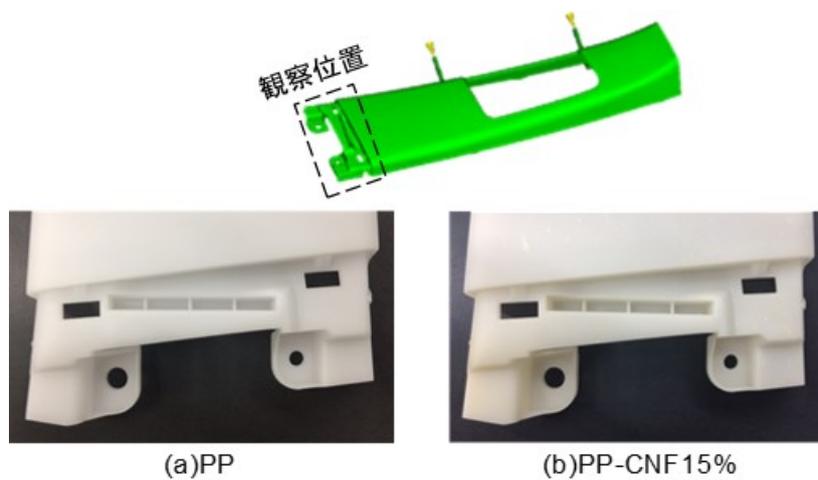
図(2)-17 車載部品 B ピラーの十字・コの字リブ観察結果



図(2)-18 車載部品 B ピラーのウェルドライン観察結果



図(2)-19 車載部品 B ピラーにおけるヒケ部外観観察結果



図(2)-20 車載部品 B ピラーにおける流動末端における充填度合い観察結果

以上の結果から表(2)-10に示すように従来材PP及びPP-CNF15%材ともに抽出したすべての成形課題を解決し良好な成形品を得られた。

表(2)-10 車載部品 B ピラー成形課題評価結果

材料	繊維浮き	リブ ショート	ウェルド ライン	ヒケ	充填不足
PP	/	○	○	○	○
PP-CNF15%	○	○	○	○	○

表(2)-11 に車載部品 B ピラーにおいて、従来材 PP 及び従来材 PP 比 22.5%軽量化モデルで成形した PP-CNF15%材の成形品重量比較及び軽量化率を示す。本プロジェクト最終目標である 20%を上回る 22.7%の軽量化を達成した。

表(2)-11 車載部品 B ピラーでの PP-CNF15%材における軽量化率

材料	従来材PP	PP-CNF 15%
Bピラー重量[g]	193.7	149.8
軽量化率[%]	—	22.7

【結論】 従来材 PP 及び PP-CNF15%材ともに懸念されていたウェルドラインや圧力損失によるリブショートが発生なく良好な成形品を得られた。本結果に至った要因として、事前に CAE 解析を活用してゲートの位置や点数を検証したことや製品表面のシボ形状によってウェルドラインの視認性が低下したことが挙げられる。

## スケールアップ車載部品における CAE 解析を用いた外観品位向上検討

前項までの取組によりスケールアップした車載部品 B ピラーにおいて、成形課題や外観品位上の問題はなかった。しかしながら、ウェルドラインについては初期 CAE 解析上、穴部周辺で 2 カ所発生しており、製品の表面性状によっては視認できるレベルで発生する可能性がある。そこで本項では、前項でも実施した CAE 解析を用い、解析条件を最適化することでウェルドラインの低減或いは解決の可能性について検証を行った。

H&C 成形について検証した項でも述べたが、ウェルドラインは樹脂の合流界面に発生し、樹脂合流時の樹脂温度や金型温度、或いは合流するときの角度(会合角)など様々な要因が絡み合っている。本項において、H&C 成形を用いずにウェルドラインを対策するため着目したのは、会合角(樹脂合流時の角度)である。一般的に会合角が鋭角( $0^{\circ}$ に近づく)であればあるほど、ウェルドラインはより濃く広範囲に発生し、鈍角( $180^{\circ}$ に近づく)であればあるほど、より薄く小範囲に発生或いは視認できなくなる。本 CAE 解析におけるウェルドライン発生会合角は  $135^{\circ}$ に設定しているが、樹脂合流時の会合角を意図的に変化させることによってウェルドラインの大きさや位置をある程度制御することが可能になる。そこで 2 点設置したゲートから射出される樹脂の射出タイミングに時間差を設けることで樹脂流動を変化させ、会合角の最大化( $135^{\circ}$ 以上)を試みた。B ピラー形状は図(2)-11 に示す形状で、基本的な解析条件は表(2)-8 と同一とした。

以降にウェルドラインを最小化できる条件にて解析を行った結果を示す。

### ウェルドライン最小化 CAE 流動解析結果

#### □流動について

図(2)-21 にウェルドライン最小化 CAE 解析における流動解析結果を示す。CAE 解析の結果から、ゲート①から射出される樹脂に 2.3sec の遅延を与えたが、流動性に影響はなく流動末端まで樹脂が充填していることが確認できる。また、流動末端が初期 CAE 解析の 3 カ所から F、G 部の 2 カ所に低減した。

#### □ウェルドラインについて

図(2)-22 にウェルドライン最小化 CAE 解析におけるウェルドライン解析結果を示す。初期 CAE 解析では穴部周辺に 2 カ所大きなウェルドラインが発生していたが、本解析では穴部コーナーの H 部に比較的サイズの小さなウェルドラインが 1 カ所発生した。本結果から会合角を制御することでウェルドラインの位置や大きさをコントロールできることが分かった。しかしながら、上記の穴部付近に発生したウェルドラインは一次外観になり、実際の自動車に搭載された際、搭乗者の視界に入る位置に発生しているため、実成形品でウェルドラインが視認できる場合は対策が必須である。一方、他部品取付け部に発生した無数

のウェルドラインは他の部品を取付けた際、隠れる領域であり強度や信頼性等の仕様を満たした上で改善の必要性有無を決定する必要がある。

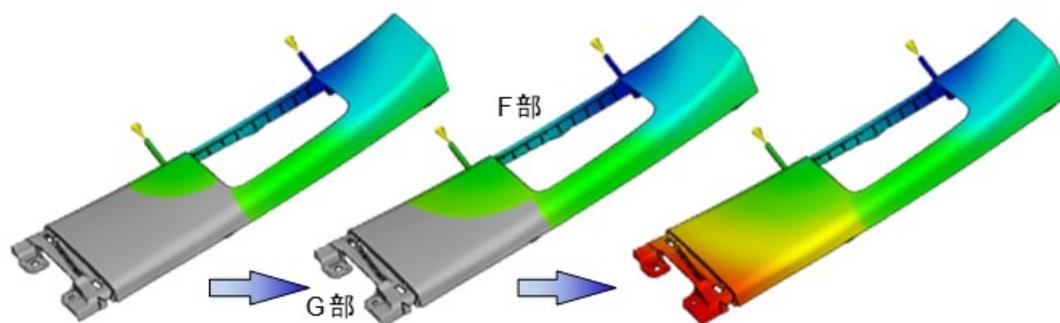
#### □充填時の温度分布について

図(2)-23 にウェルドライン最小化 CAE 解析における充填時温度分布を示す。本解析においても初期 CAE 解析同様、流動途中のせん断発熱により 8.3℃上昇しているのが確認できた。しかし、初期 CAE 解析結果と比較し、一部の領域が黄色から黄緑色に変化しており、樹脂温度が 10℃程度低下していることが確認できた。温度低下については、保圧状態に影響を及ぼすためヒケの発生やショートの注意が必要である。

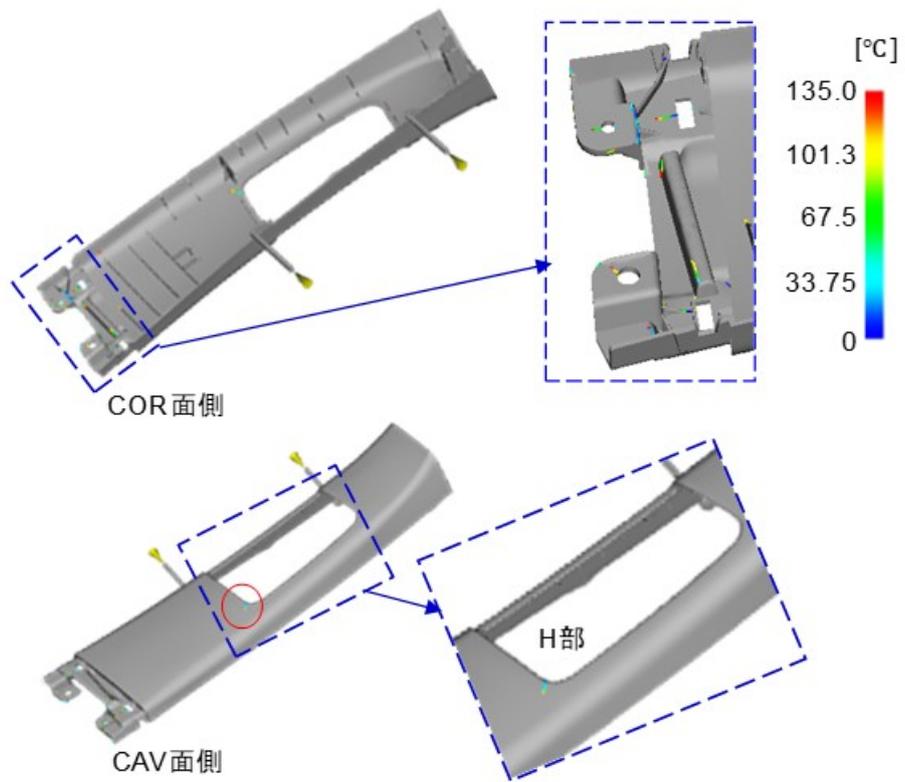
#### □保圧力分布について

図(2)-24 にウェルドライン最小化 CAE 解析における保圧力分布を示す。COR 面側の十字リブ及びコの字リブにおいて初期 CAE 解析結果よりもわずかに保圧力の低下を確認した。(青色の領域が増加した)本結果から、実成形時にリブショートが発生する可能性があり、その場合は成形条件の改善が必要となるものの、CAE 解析上では充填を確認できた。また CAV 面側においては均一に保圧力が分布していることからヒケ発生の可能性は低いと考えられる。

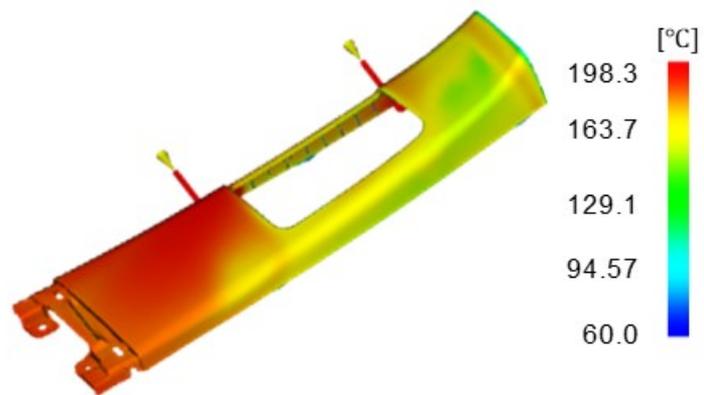
【結論】2点のゲートから射出される樹脂の射出タイミングを制御することでウェルドラインの位置やサイズをコントロールでき、視認し難い状態まで抑制することができた。一方射出タイミングに差異を与えたことで温度分布や保圧力分布に変化が起こるため、他の成形課題とのバランスを取った条件設定が必要である。



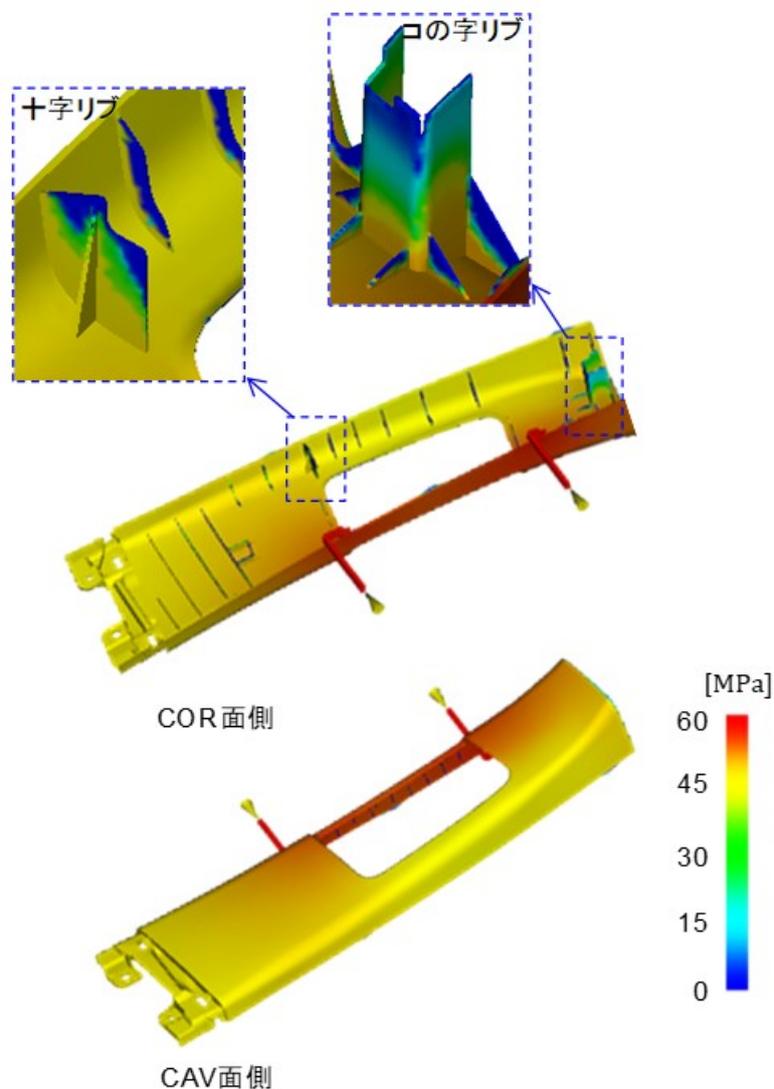
図(2)-21 ウェルドライン最小化 CAE 解析における流動解析結果



図(2)-22 ウェルドライン最小化 CAE 解析におけるウェルドライン解析結果



図(2)-23 ウェルドライン最小化 CAE 解析における充填時温度分布



図(2)-24 ウェルドライン最小化 CAE 解析における保圧力分布

### ③CNF 複合樹脂の車載部品性能面での信頼性改善

#### 概要

平成28年度までの取組で車載部品へCNF複合樹脂を適用する上で必要な車載信頼性基準について、10項目の信頼性試験を実施し評価を行った。表(2)-12に平成28年度時点での車載信頼性評価結果を示す。高温高湿放置試験においてPP-CNF15%材が褐色化、耐光性試験において従来材PPがクラック、PP-CNF15%材が白色化し、信頼性基準未達という結果であった。

そこで本年度は、平成 28 年度までの取組で基準未達の 2 項目について、車載部品スカッフプレート形状で添加剤等による対策を図るとともに、スケールアップ検討で成形した車載部品 B ピラーについて、同一の材料を用いて強度面の車載信頼性試験 2 項目(衝撃、振動試験)の評価を行った。

さらに、量産成形を見据え最適化された成形条件において、ダンベル形状での量産検証を行い、成形を重ねるごとの強度推移及び製品外観について評価を行った。

表(2)-12 平成 28 年度時点での車載信頼性評価結果

試験項目	試験条件	評価結果	
		PP	PP-CNF15%
高温放置	85℃×1000h	○	○
低温放置	-40℃×1000h	○	○
高温高湿放置	温度60℃×湿度90%RH×1000h	○	×(褐色化)
熱衝撃	80℃⇔-40℃ 各30分×1000サイクル	○	○
衝撃	規定パルス衝撃試験 980m/s <sup>2</sup> (100G)、6msec、3回×6方向	○	○
振動	10~500Hz 49m/s <sup>2</sup> 8h×3方向	○	○
耐水性	常温の水中100mmの水深に30min浸水	○	○
耐光性	JIS D 0205 サンシャインカーボンアーク照射 BP83℃、湿度50%、150h	× (クラック)	× (変色)
塵埃	JIS D 0207 温度：20±15℃ 湿度45~85% 循環5秒、停止15分 ダスト濃度100mg/m <sup>3</sup> ×8h	○	○
耐薬品性	MIL-STD-202G(ブラシがけ法) 飲料水・洗浄剤	○	○

○:基準達成 ×:基準未達

表(2)-13 に平成 28 年度の取組で信頼性基準未達であった 2 項目の外観を示す。高温高湿放置試験においては、試験後の成形品が茶褐色に変化しており、耐光性試験においては、試験後の成形品が白色に変化していた。元の成形品の色調を基準として、Lab 色空間の考えに基づき下記の式より算出した色差 ΔE は、高温高湿放置試験後の成形品で 3.3、耐光性試験後の成形品で 4.8 変化していた。

$$\text{色差 } \Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

一般的に Lab 色空間の考え方に基づいて算出された色差 $\Delta E$ に3以上の差異があると目視で違う色と判断できるといわれている。よって、本年度は色差 $\Delta E < 3$  を目標として対策検討に取組んだ。

表(2)-13 平成 28 年度信頼性基準未達試験結果

	高温高湿放置試験	耐光性試験
試験前		
試験後		
1試験前後 色差 $\Delta E$	3.3	4.8
変色方向	褐色化	白色化

#### 高温高湿放置試験に対する対策検討

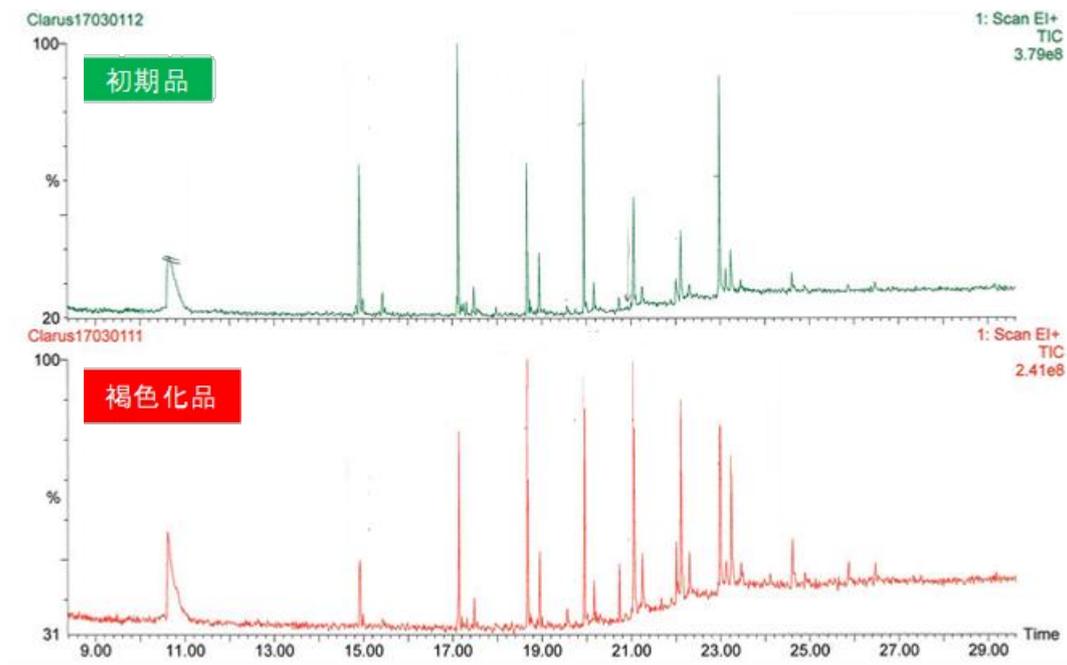
高温高湿放置試験の対策を講じるにあたり試験前後で褐色化が発生した要因及びその成分の分析を実施した。

表(2)-14 に液打ち-GC/MS 分析条件を示す。高温高湿放置試験によって褐色化した成形品の一部を凍結粉碎した試料(約 0.5g)をアセトンに浸漬し、超音波抽出後にろ過しアセトン可溶物の GC/MS 測定を実施した。アセトンを選定した理由として、従来材 PP 及びセルローズ繊維が溶解しにくい溶媒であり、変色原因成分の抽出が可能であると考えられる。

表(2)-14 液打ち-GC/MS 分析条件

装置	Clarus600 / Clarus600T(PerkinElmer社製)
カラム	SPB-1(60m×0.25mm×0.25 $\mu$ m)
カラム上昇条件	35°C・5min~(10°C/min)~100°C~(20°C/min)~290°C/24min
キャリアガス	ヘリウム(1mL/min)
注入法	スプリットレス法
注入口温度	220°C
測定モード	スキャン(m/z=24~500)

図(2)-25 に各サンプルの GC/MS チャートを示す。結果から、いずれの試料からも従来材 PP 由来と推定されるパラフィン類が主成分として検出された他、離型剤の可能性があるステアリン酸、9-オクタデセンアミドが検出された。また、微量のアジピン酸ジブチルエステルを検出した。さらに、酸化防止剤の変性物の可能性がある、7,9-ジブチルオキサスピロ[4,5]デカ-6,9-ジエン-2,8-ジオンを検出した。しかし、セルロース繊維由来と考えられる成分は検出されなかった。



図(2)-25 各サンプルの GC/MS チャート

図(2)-25 の結果を受けて、一般的にセルロース類は加水分解反応が起こりやすいため、グルコースやフルクトースが生成し、例えば、糖類の着色成分の一つとして知られる 5-(ヒドロキシメチル)フルフルール(略称:HMF)(この成分はフルクトースの変性物として知られ、黄色～褐色を呈する)が生成している可能性が考えられたが、本分析では未検出であった。

さらなる調査として、高温高湿放置試験後の褐色化品と CNF 複合樹脂の原材料であるパルプ、さらに母材となっている従来材 PP をそれぞれ水とともにデシケーターに密閉し、恒温槽に入れ 80℃で 2 週間加熱し加速試験を実施した。その後、褐色化が認められた加速試験褐色化品及び褐色化パルプ(約 0.5g)を凍結粉碎し、アセトンに浸漬し、超音波抽出後、ろ過した後、アセトン可溶物の GC/MS(表(2)-14 参照)、LC/MS 及び UV-Vis 分析(表(2)-15 参照)を実施した。従来材 PP においては、加速試験を実施しても褐色化やその他の変化が見られなかったため分析を止めた。これらのことから、高温高湿放置試験において成形品を褐色化させている要因は、セルロース繊維(パルプ)であることが判明した。

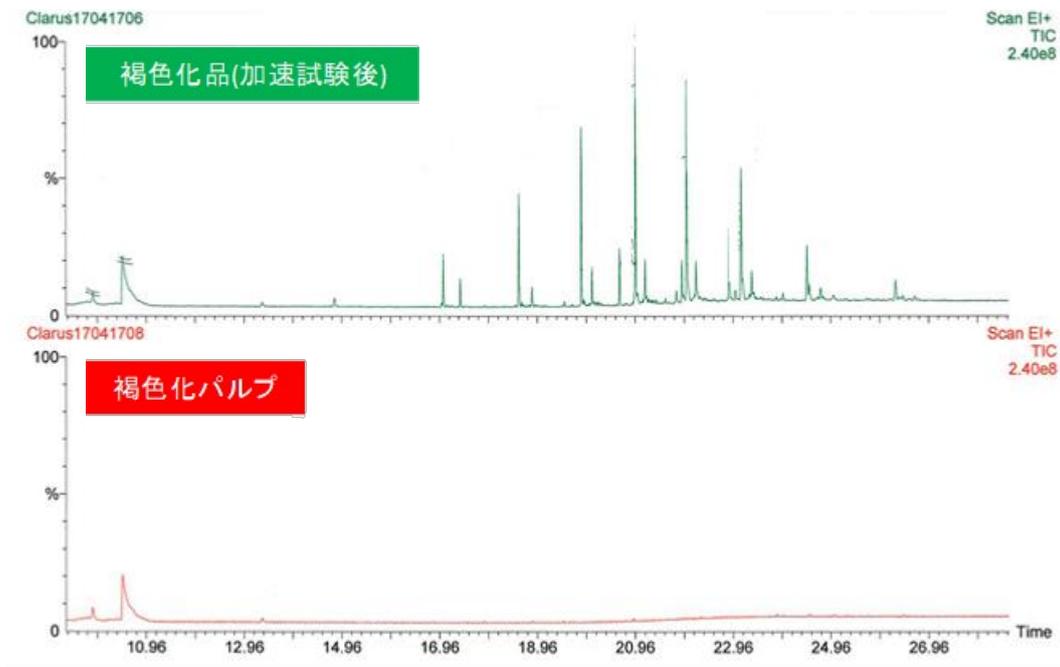
表(2)-15 液体クロマトグラフ及び質量(LC/MS)分析条件

液体クロマトグラフ分析条件	
装置	Acquity H class(Waters社製)
カラム	ACQUITY UPLC HSS T3 1.8 $\mu$ m (2.1mmI.D. × 100mm、Waters社製)
カラム上昇条件	35°C・5min～(10°C/min)～100°C～(20°C/min)～290°C・24min
溶離液	(A)0.2%ギ酸水溶液 (B)アセトニトリル
グラジエント条件	B 20%(0min) → 20%(3min) → 30%(5.1min) → 98%(7.1min) → 98%(13min) → 20%(13.1min) → 20%(17.5min)
流速	0.3mL/min
注入量	5 $\mu$ L
カラム温度	40°C
質量分析条件	
装置	Xevo G2-XS QTof (Waters社製)
イオン化法	ESI-positive

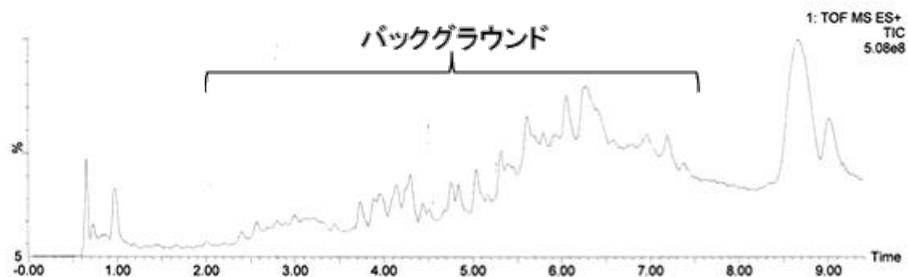
図(2)-26 に加速試験を実施した各サンプルの GC/MS チャートを示す。図(2)-25 同様、加速試験後褐色化粧品から、PP 由来と推定されるパラフィン類が主成分として検出された他、離型剤の可能性があるステアリン酸、9-オクタデセンアミドが検出された。また、酸化防止剤の変性物の可能性がある、7,9-ジブチルオキサスピロ[4,5]デカ-6,9-ジエン-2,8-ジオンを検出した。しかし、セルロース繊維由来と考えられる成分は検出されなかった。褐色化パルプからもまた、セルロース繊維由来の成分や、変色原因と考えられる成分は検出されなかった。

図(2)-27 に加速試験を実施した褐色化粧品の LC/MS チャートを示す。(a)のトータルイオンクロマトグラフでは多数のピークが検出されたが、ほとんどがバックグラウンド(溶媒のみで同様の測定をした際に検出されるもの)であり、(b)の UV クロマトグラフ(390nm)では変色に起因する波長(390nm)でのピークは見られなかった。抽出物は LC/MS でイオン化しにくい PP 由来成分が主成分であり、変色成分はほとんど含まれていないと考えられる。

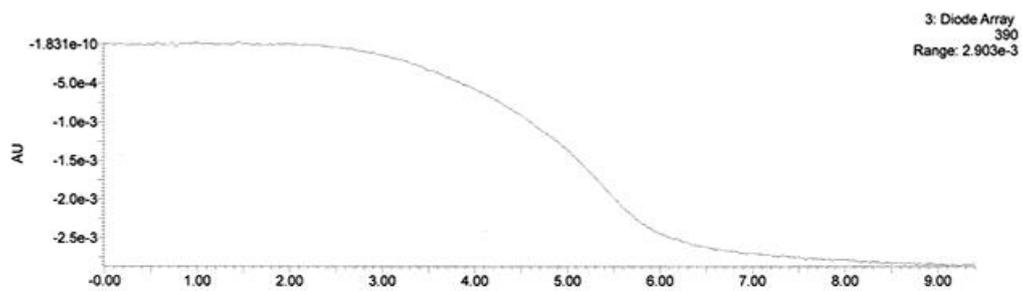
なお、紫外領域 (250nm) では、8.6minに比較的大きなピークが検出され、 $m/z = 677.441$  ( $C_{42}H_{61}O_7$ と推定)、 $777.499$  ( $C_{47}H_{69}O_9$ と推定)であったことから、酸化防止剤の変性物などの可能性が考えられる。



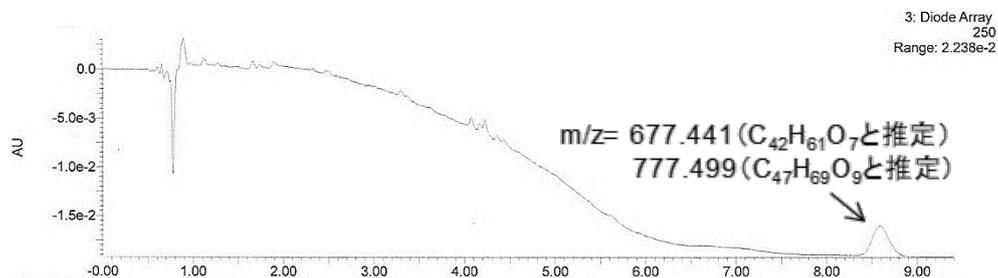
図(2)-26 加速試験後の各サンプルの GC/MS チャート



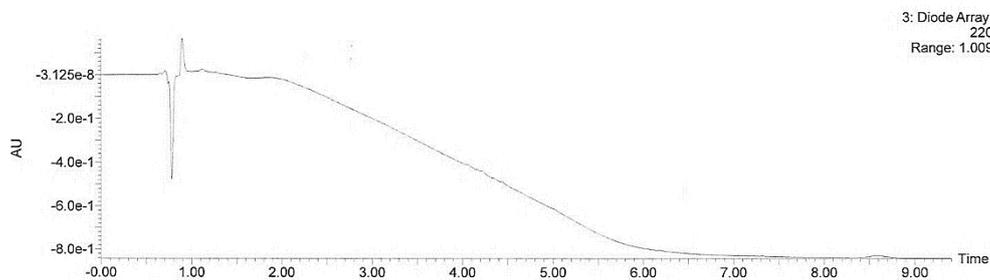
(a) トータルイオンクロマトグラフ



(b) UV クロマトグラフ(390nm)



(c) UV クロマトグラフ(250nm)



(d) UV クロマトグラフ(220nm)

図(2)-27 加速試験後の褐色化品の LC/MS チャート

これら 2 件の分析の結果から、成形品を褐色化させる成分の抽出・特定には至らなかった。一方、目視では色の変化(褐色化)を認識できるにも関わらず、分析で検出できないという点から、分析装置で褐色化を引き起こす成分を特定するために必要な量の下限以下(極微量)である可能性が高いと考えられる。これらの仮説から次項では別のアプローチで褐色化対策を講じる。

図(2)-28 及び表(2)-16 に着色剤外観及び CNF 複合樹脂への添加量と成形樹脂温度を示す。前項で褐色化成分が極微量である可能性が高いとの仮説から、着色剤添加による褐色化の視認抑制を図る。着色剤の色は変化が分かりやすいよう白色とした。樹脂に添加する量は一般的な範囲で樹脂重量比 5%とし、十分な均一分散をさせるため樹脂温度は 190°C以上で混練とした。着色剤の添加条件を踏まえ、表(2)-17 に示す成形条件で白着色剤を添加した車載部品スカフプレートの成形検証を実施した。



図(2)-28 白着色剤外観

表(2)-16 白着色剤組成及び樹脂添加条件

色	白
着色剤原料	酸化チタン
添加量[%]	5
樹脂温度[°C]	190

表(2)-17 車載部品スカッフプレート着色サンプル成形条件

材料	PP-CNF15%
成形工法	射出成形
ランナー	コールド
樹脂温度[°C]	190
金型温度[°C]	60
射出速度[mm/s]	12
保圧[MPa]	80
保圧時間[s]	5

図(2)-29にPP-CNF15%材における車載部品スカッフプレートの白着色成形品外観を示す。分散不良や着色剤の溶け残り、その他外観上の不良の発生は確認できなかった。また、成形時の流動性や樹脂射出時のピーク圧力についても、未着色成形品同等であり、着色剤を添加したことによる成形課題は発生しなかった。本成形品において表(2)-18の高温高湿放置試験を実施し、判定基準に基づいて試験後の成形品を評価した。



図(2)-29 PP-CNF15%材における車載部品スカッフプレート白着色成形品外観

表(2)-18 高温高湿放置試験条件

試験項目	試験条件	合否判定条件
高温高湿放置	温度60°C × 湿度90%RH × 1000h	色差 ΔE < 3

表(2)-19 に着色剤添加有無における高温高湿放置試験前後の成形品外観及び色差測定結果を示す。未着色成形品と白着色成形品を比較すると、高温高湿放置試験前後の色差は減少傾向にあることが分かる。これは、未着色成形品が半透明であり、板厚方向の褐色化成分すべてを透過した光によって視認していたのに対し、白着色サンプルでは均一分散した着色剤が板厚方向の光の透過を抑制し、成形品表面近傍のセルロース繊維の褐色化のみを視認したためであると考えられる。これらの結果から、白着色成形品における試験前後の色差 $\Delta E=1.9$ であり、人間の目視では識別できない範囲まで褐色化の視認性を抑制することができ、高温高湿放置試験基準を達成できた。

表(2)-19 着色剤添加有無における高温高湿放置試験前後の成形品外観及び色差測定結果

	未着色	白着色
試験前		
試験後		
試験前後 色差 $\Delta E$	3.3	1.9
合否判定	×	○

【結論】着色剤を添加することで高温高湿放置試験前後の変色に対する視認性を抑制し、見た目上の変化度合いを低下させることができた。

#### 耐光性試験に対する対策検討

平成 28 年度 of 取組で耐光性試験が基準未達だった理由について調査・分析を実施した。その結果、光に対する性能(耐光性)が試験基準に対し不十分であった。そこで本項では、耐光性を向上させることで試験基準達成を図る。手段としては、①紫外線吸収剤や②光安定剤を樹脂に添加するのが一般的である。以下にその目的と効果を記載する。

##### □紫外線吸収剤

紫外線(光)が樹脂に影響を及ぼす前に吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換することで、紫外線による樹脂の化学反応を抑制する。

□光安定剤

樹脂が紫外線に晒され、励起状態になると化学反応を起こしラジカルを発生させる。発生したラジカルは反応性が高く、安定した状態に戻るために他の分子から原子を抜き取り、それが連鎖的に広がる悪い性質を持っている。光安定剤は発生してしまったラジカルを捉えるラジカル補足剤として使用する。

本項では PP-CNF15%材に最適な紫外線吸収剤と光安定剤を選定し、耐光性を向上させることで、車載信頼性耐光性試験基準の達成を図る。

表(2)-20 に耐光性試験条件及び合否基準を示す。高温高湿放置試験同様色の変化に対し、試験前後の色差が  $\Delta E < 3$  を目指す。

表(2)-20 耐光性試験条件

試験項目	試験条件	合否判定条件
耐光性	JIS D 0205サンシャインカーボンアーク照射 BP83°C、湿度50%、150h	色差 $\Delta E < 3$

表(2)-21 に選定した紫外線吸収剤及び光安定剤のタイプを示す。紫外線吸収剤は母材の PP が 310nm の光の波長に弱いいため、ベンゾトリアゾール系を 1 種類選定した。光安定剤は成形品のサイズや部分的な厚みの大小に柔軟に対応できるように、高分子量と低分子量の 2 種類を選定しいずれもヒンダードアミン系とした。

紫外線吸収剤、光安定剤の添加プロセスについて、各耐光性向上添加剤は形状が粉体やペレット等様々であり、均一に分散させるため従来材 PP と 3 種類の耐光性向上添加剤を 2 軸混練機による混練プロセスによって一体化した。その後、一体化された耐光性向上 PP をロール混練機で製造された PP-CNF50%材とドライブレンドにて混ぜ合わせ、成形機へ投入し射出成形を経て成形品とした。成形条件は表(2)-17 と同様である。

表(2)-21 紫外線吸収剤及び光安定剤タイプ

添加剤	タイプ
紫外線吸収剤	ベンゾトリアゾール系
高分子量光安定剤	ヒンダードアミン系
低分子量光安定剤	ヒンダードアミン系

図(2)-30 に耐光性向上 PP ベースで成形された車載部品スカッフプレート外観を示す。耐光性向上添加剤 3 種類が添加されたことによる新たな問題や成形課題等はなく、良好な成形品が得られた。本成形品を元に表(2)-19 に示す試験条件で耐光性試験を実施した。



図(2)-30 耐光性向上 PP ベース車載部品スカッププレート外観

表(2)-22 に耐光性向上添加剤有無における耐光性試験前後の成形品外観及び色差測定結果を示す。結果として、平成 28 年度 of 取組で課題となった成形品の白色化は抑制され、色差 $\Delta E=2.6$ であった。これにより、耐光性試験の基準を達成することができた。また、従来材 PP においても、耐光性向上添加剤を添加したことで表面クラックを抑制でき、耐光性試験基準を達成することができた。

表(2)-22 耐光性向上添加剤有無における耐光性試験前後の成形品外観及び色差測定結果

材料	従来材PPベース PP-CNF15%材	耐光性向上PPベース PP-CNF15%材
試験前		
試験後		
試験前後 色差 $\Delta E$	4.8	2.6
判定	×	○

上記の結果を踏まえ、高温高湿放置試験の対策に用いた白色着色剤を耐光性向上 PP ベースの PP-CNF15%材に添加した場合を考慮し、耐光性向上添加剤と着色剤を併用することによる新たな課題が発生しないか、CNF が添加されていることによる特有の課題がないかについて確認検証を実施した。白色着色剤の添加量及び車載部品スカッププレートの成形条件はそれぞれ表(2)-16、17 に記載の条件とした。また、着色剤の添加タイミングは図(2)-30 のドライブレンド時(希釈)とした。

表(2)-23に耐光性向上PPベースのPP-CNF15%材に高温高湿放置試験で用いた白色着色剤を添加した際の耐光性試験前後の成形品外観及び色差測定結果を示す。結果として、耐光性向上添加剤と白色着色剤を併用することによる外観上・成形上の課題は発生せず良好な成形品を得ることができた。また、耐光性試験前後の色差において、高温高湿放置試験の結果同様、変色度が抑制され良好化傾向にあり、着色剤を添加する前と比較し耐光性試験前後の色差が1/4以下にとどめることができた。これらのことから、着色剤は紫外線(光)による変色についても一定の効果が得られることが確認できた。

表(2)-23 耐光性向上PPベースにおいて色着色剤添加有無における耐光性試験前後の成形品外観及び色差測定結果

	耐光性向上PP未着色 PP-CNF15%材	耐光性向上PP白着色 PP-CNF15%材
試験前		
試験後		
試験前後 色差ΔE	2.6	0.6
判定	○	○

【結論】CNF 複合樹脂においても、紫外線吸収剤や光安定剤は一定の効果を発揮する。また、着色剤についても紫外線による色の变化に一定の効果がある。

表(2)-24 に平成 29 年度車載信頼性試験項目取組結果を示す。本項で取組んだ高温高湿放置、耐光性試験の対策検討及び評価結果から、プロジェクト最終目標である車載信頼性試験全 10 項目のすべての基準を達成した。

表(2)-24 平成 29 年度車載信頼性試験項目取組結果

試験項目	試験条件	合否判定	
		PP	PP-CNF15%
高温放置	85°C × 1000h	○	○
低温放置	-40°C × 1000h	○	○
高温高湿放置	温度60°C × 湿度90%RH × 1000h	○	○
熱衝撃	80°C ⇄ -40°C 各30分 × 1000サイクル	○	○
衝撃	規定パルス衝撃試験 980m/s <sup>2</sup> (100G)、6msec、3回 × 6方向	○	○
振動	10~500Hz 49m/s <sup>2</sup> 8h × 3方向	○	○
耐水性	常温の水中100mmの水深に30min浸水	○	○
耐光性	JIS D 0205 サンシャインカーボンアーク照射 BP83°C、湿度50%、150h	○	○
塵埃	JIS D 0207 温度:20±15°C 湿度45~85% 循環5秒、停止15分 ダスト濃度100mg/m <sup>3</sup> × 8h	○	○
耐薬品性	MIL-STD-202G(ブラシがけ法) 飲料水・洗剤	○	○

#### スケールアップ車載部品における信頼性評価

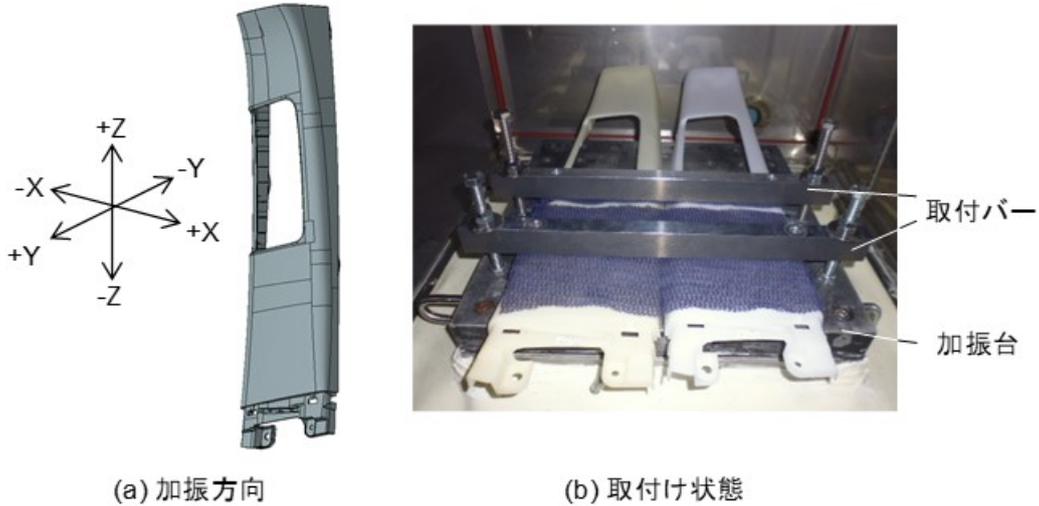
本年度の取組として新たに検討を行っている車載部品 B ピラーにおいて、形状やサイズが変化したことによる影響を調査すべく、強度面の車載信頼性試験を実施した。表(2)-25 に振動・衝撃試験条件を示す。基本的な試験条件は前項で実施したスカフプレート形状と同様であるが、試験機の制約上衝撃試験の加振方向は±X、±Y 方向とした。また、評価材料は従来材 PP と従来材 PP に対し 20%軽量化したモデルで成形した PP-CNF15%材とした。

図(2)-25 振動・衝撃試験条件

試験項目	試験条件	合否判定
振動	10~500Hz 49m/s <sup>2</sup> 8h × 3方向(X,Y,Z方向)	クラック、 寸法変化 無きこと
衝撃 (規定パルス)	980m/s <sup>2</sup> (100G)、6msec、 3回 × 4方向(±X,±Y方向)	

□振動試験

図(2)-31 に振動試験における加振方向及び装置取付け状態を示す。取付けバーを2本用いて成形品を固定し、加振台に取付けた。この加振台がそれぞれ、 $\pm X$ 、 $\pm Y$ 、 $\pm Z$  方向に振動することで試験を実施した。



図(2)-31 振動試験における加振方向及び装置取付け状態

表(2)-26 に振動試験結果を、図(2)-31 に振動試験後 B ピラー外観を示す。表(2)-25 の結果から目標としていた試験条件通りに振動が加えられたことが確認できる。また、図(2)-33 の結果から、B ピラー全体、特に最も強度が低い穴部周辺においてクラックや白化(樹脂の変色)はなく、良好な試験結果を得られた。また、従来材 PP においても基準を達成した。

表(2)-26 振動試験結果

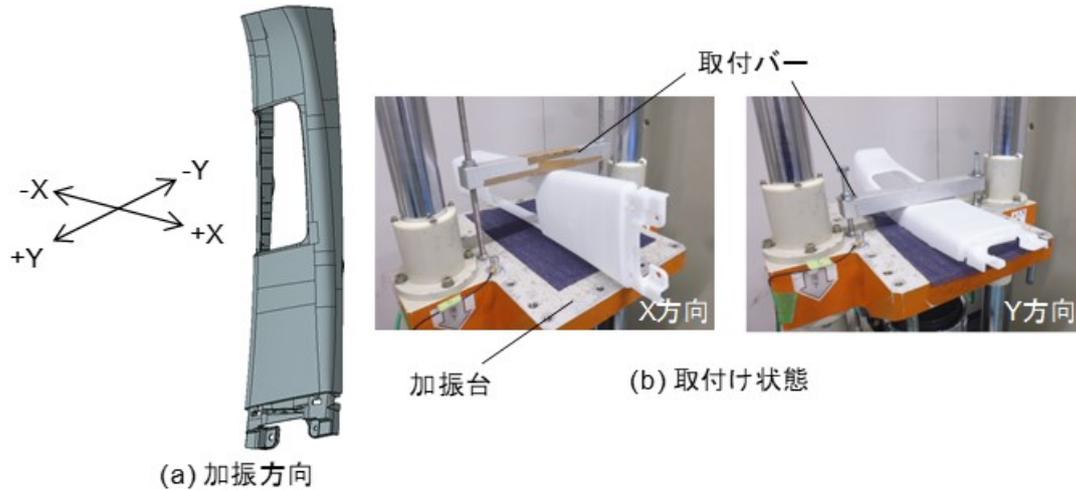
	$\pm X$	$\pm Y$	$\pm Z$
目標加速度 [mm/s <sup>2</sup> ]	49		
応答加速度 [mm/s <sup>2</sup> ]	48.97	49.01	49.01
サイクル	3613	3613	3613



図(2)-32 振動試験後Bピラー外観

□衝撃試験

図(2)-33 に衝撃試験における加振方向及び装置取付け状態を示す。取付けバーを1本用いて成形品を固定し、加振台に取付けた。この加振台は1方向にのみ動作するため、試験の方向によって取付け方を変更する必要がある。本装置の制約上、±X、±Y方向のみ試験を実施した。

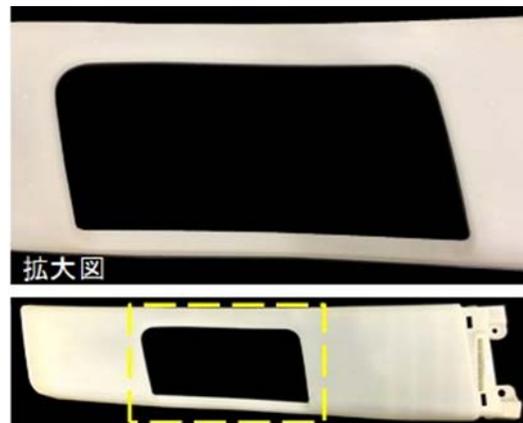


図(2)-33 衝撃試験における加振方向及び装置取付け状態

表(2)-27 に衝撃試験結果を、図(2)-34 に衝撃試験後 B ピラー外観を示す。表(2)-26 の結果から目標としていた試験条件通りに衝撃が加えられたことが確認できる。また、図(2)-34 の結果から、B ピラー全体、特に最も強度が低い穴部周辺においてクラックや白化(樹脂の変色)はなく、良好な試験結果を得られた。また、従来材 PP においても基準を達成した。

表(2)-27 衝撃試験結果

衝撃方向	X軸	Y軸
目標加速度[mm/s <sup>2</sup> ]	980	
応答加速度[mm/s <sup>2</sup> ]	991	
目標負荷時間[ms]	6	
応答負荷時間[ms]	5.44	



図(2)-34 振動試験後Bピラー外観

表(2)-28 にスケールアップ車載部品 B ピラーにおける車載信頼性強度評価結果を示す。衝撃試験において一部試験が実施できない方向(±Z 方向)があったものの、実施した試験はいずれも基準を達成した。

表(2)-28 B ピラーにおける車載信頼性強度評価結果

試験項目	試験条件	合否判定	
		PP	PP-CNF 15%
振動	10~500Hz 49m/s <sup>2</sup> 8h × 3方向(X,Y,Z方向)	○	○
衝撃	980m/s <sup>2</sup> (100G)、6msec、 3回 × 4方向(±X,±Y方向)	○	○

【結論】 スケールアップした車載部品である B ピラー形状においても、信頼性の強度面での大きな課題はなく十分な強度を有していると考えられる。

### 3. まとめ

本事業では、現状の湿式製法により作製された CNF 製品と同等以上の性能を確保しつつ、CNF 複合樹脂材料の製造から CNF 製品の成形加工に至るまでの製造時の CO<sub>2</sub> 排出の総量が従来材料より少ない CNF 複合樹脂製品の実現を目的としている。今年度のそれぞれの活動、(1)CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発と(2)CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発について、まとめを下記に示した。

#### (1) CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発まとめ

本年度は、全乾式製法における材料、プロセス、設備の各因子が製造時の CO<sub>2</sub> 排出量及び CNF 複合樹脂材料の性能へ及ぼす影響を定量評価するとともに、CO<sub>2</sub> 排出量の削減及び現状製法と同等の性能確保に向けた対策の方向性を見出すことに取り組んだ。本年度の業務の達成度を評価する指標として、以下(i)、(ii)に示す事業目標を設定し、それらの目標をすべて達成した。

(i) 全乾式製法による CNF 複合樹脂材料の製造時の CO<sub>2</sub> 排出量が、最終目標である 0.5 kg-CO<sub>2</sub>/kg-CNF を下回ること (15%CNF 複合 PP で 1.3kg-CO<sub>2</sub> 以下)。

- ・ロール混練機において、ロール径を大径化し、生産量を 74kg/h、CNF 濃度 54%にすることで、CO<sub>2</sub> 排出量 0.41kg-CO<sub>2</sub>/kg-CNF となり、今年度目標を達成した。
- ・二軸混練機において、生産量を 46kg/h、CNF 濃度を 30%にすることで、CO<sub>2</sub> 排出量 0.49kg-CO<sub>2</sub>/kg-CNF となり、今年度目標を達成した。

(ii) 全乾式製法による CNF 複合樹脂材料の性能が従来材料を上回ること。

引張弾性率：従来材料 (100%PP) 比 1.3 倍以上

引張強度：従来材料 (100%PP) 比 1.03 倍以上

- ・目標 CO<sub>2</sub> 排出量を達成できたロール混練機で作製した複合樹脂、ならびに二軸混練機で作製した複合樹脂ともに、引張弾性率が従来材料比 1.8 倍以上、引張強度が従来材料比 1.1 倍以上となり、今年度目標を達成した。

## (2) CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発まとめ

プロジェクト最終年度である本年度は、CNF 複合樹脂の成形加工時における CO2 排出量を抑制し、従来材と同等の成形性を得られる成形技術を開発する。

また、車載部品のスケールアップ検討において製品重量軽量化率従来材 PP 比 20%以上を図るとともに、成形課題(外観品位)及び車載信頼性評価課題の解決に取り組んだ。本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(i)、(ii)の目標を設定し、そのすべてを達成した。

### (i) CNF 複合樹脂における CO2 排出量を削減すること。

#### ・PP-CNF15%材：従来材 PP 比 1.0 倍

⇒射出圧縮成形の適用により、従来材 PP 比 0.77 倍を達成した。

⇒射出圧縮成形の適用により、従来材 PP 同等以上の流動性を確保した。

⇒射出圧縮成形されたダンベル試験片にて引張特性低下の発生なしを確認した。

#### ・PP-CNF50%材：従来材 PP 比 1.0 倍

⇒射出圧縮成形適用及び成形サイクルタイム短縮により従来材 PP 比 0.99 倍を達成した。

### (ii) CNF 複合樹脂にて従来材 PP と同等以上の機械的特性を確保し、且つ、製品重量を 20%以上軽量化すること。

#### ・PP-CNF15%材

⇒薄肉化されたスケールアップ車載部品モデルにおいて従来材 PP 比 22.7%製品軽量化を達成した。

⇒従来材 PP 比 22.7%軽量化されたスケールアップ車載部品において車載信頼性 10 項目の基準を達成した。

⇒CAE を活用した事前解析により、成形課題・外観不良なく高品位な成形品を得た。

#### ・PP-CNF50%材

⇒薄肉化された車載部品モデルにおいて従来材 PP 比 14.7%製品重量化達成した。

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。