

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リサイクルの  
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自動車部品のリサイクル性に  
関する検討)

成果報告書

平成 30 年 3 月

トヨタ車体株式会社

## 概要

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)強化樹脂(CNFRP)を用いて、自動車部品の開発が進められている。この際、LCA 全体での環境負荷低減を達成するためには、CNFRP のリサイクル性を検証することが必要である。しかしながら、部品製造時に出る CNFRP の廃棄物の取り扱いや、実際に CNFRP が部品として自動車に搭載され、自動車が廃棄される際の部品の取り扱い方法について全く知見がないのが現状である。本プロジェクトでは、CNFRP を用いた自動車部品のリサイクル性について検討を行う。

今年度は3つのことを行った。1つ目は、射出成形時の部品製造条件の分類である。2つ目は、成形温度および射出成型機内の材料滞留による CNFRP の劣化が材料特性へ与える影響を調べた。3つ目は、リサイクル性の検討として繰返し成形性を確認した。

まず、射出成形の場合、大型部品の部品製造条件でピンゲート方式を用いた場合が熱により最も CNF 劣化が進む可能性があることがとわかった。次いで射出工程において、成形温度が高く、滞留時間が長いほど CNFRP は茶褐色に変色し引張強度が低下することが確認された。その他燃焼性、耐光性、フォギング性、金型転写性への影響を確認した。材料由来の揮発成分が様々な特性に影響を与えることが分かった。最後に自動車部品の射出成形工程において発生するスプルーやランナー、不良品等のリサイクルを想定し、バージン材の CNFRP を複数回リペレットした材料を用いて、各種機械特性や成形性への影響を検討した。物性には大きな変化は見られないものの、流動性への影響が大きいことがわかった。

## Summary

In this project, cellulose nano fibers (CNF) as reinforcement in thermoplastic composites have been developed for using car components. The potential environmental benefit of using CNF for making car components lighter has been expected from a life cycle assessment (LCA) analysis view point. Recyclability of CNF has to be verified qualitative data on the environmental impact of products through the entire life cycle, from gathering of resources to manufacturing, use, and disposal/recycling, calculated by (LCA) method. However CNF reinforced plastic (CNFRP) has no data of recycling.

In this year, three projects have been summarized from CNF recycle point of view. First, injection processes for CNF were classified by production conditions of several car components. Second, the properties of CNFRP were investigated to the deterioration of CNF during injection process. Finally, same CNF was repetitively used and manufactured to make test specimens for simple recycle test which was for investigating recyclability of CNFRP.

In terms of injection process, large sized components manufactured with pin gate which was understood that deterioration of the CNF was progressing due to thermal degradation. High temperature and long dwell time during injection process had an effect on the properties of CNFRP. The color of CNFRP became getting darker and the tensile strength was impairing. Other properties such as flame retardant, light resistance, fogging resistance and mold surface transfer were investigated. Volatile component from CNFRP was understood having an effect on the several properties. Lastly recyclability of resin scrap such as sprues and runners in manufacturing process was investigated in comparison with virgin CNFRP. There was no change of mechanical properties, however melt flow rate was affected when repelletized and remolded CNFRP.

## 目次

1	自動車部品製造における射出成形条件の分類.....	4
1.1	射出成形機および金型構造.....	6
1.2	射出成形の条件 .....	10
1.3	まとめ.....	12
2	成形サイクルにおける CNF の劣化状態.....	13
2.1	射出成形条件の影響 .....	15
2.1.1	射出成形条件の検討 .....	16
2.1.2	各射出成形条件品の性能 .....	18
2.2	射出成形型の影響.....	44
2.2.1	金型転写性検討のための型構造の検討.....	45
2.2.2	CNFRP の金型腐食性 .....	57
2.3	まとめ.....	60
3	CNF のリサイクル性検討 .....	61
3.1	繰り返し成形性の確認.....	61
3.1.1	CNF の観察.....	63
3.1.2	機械特性 .....	68
3.1.3	成形性(スパイラルフローによる射出流動長測定) .....	74
3.1.4	機能特性(高温耐久性) .....	80
3.1.5	機能特性(耐湿熱性).....	88
3.2	まとめ.....	93
4	総括.....	94

## 1 自動車部品製造における射出成形条件の分類

射出成形における材料劣化の想定要因を大きく区分する。CNFに熱負荷のかかる工程および場所を表1. 1に示す。成形時の材料劣化は、材料への熱負荷の大小およびその負荷の継続時間が影響すると考えられる。材料への熱負荷とは、材料流動のための熔融に要する熱、熔融状態を維持するための熱および熔融材料が移動時に受ける流路壁面とのせん断作用に伴う発熱に大きく分けられる。また、熱負荷の継続時間は材料の熔融加熱およびせん断作用に伴う発熱が継続する時間とする。さらに、せん断作用に伴う発熱は、熔融材料が成形機内や型内を移動する速度に関係し、速度の増加に伴い大きくなる。ここで、熔融状態の材料は、射出成形機のシリンダー内を一定速度で移動するスクリュウ先端部により材料流路に押出される。その際、単位時間に移動する材料の体積は一定となるため、断面積が広い程移動速度は遅く、狭い程速くなる。従って狭い流路を通るときのせん断発熱は大きい。

以下の章において、熱負荷のかかる工程を具体的に説明する。また、部品サイズがどのように関連しているか具体的に分類していく。

表 1. 1 CNF に熱負荷のかかる工程および場所

工程	場所	
	大区分	小区分
材料溶融と溶融状態の維持	射出成形機のシリンダー内部	-
射出成形時の材料移動	シリンダー内の材料流路	先端ノズル
	金型内の材料流路	スプル
		ランナー
		ゲート

## 1. 1 射出成形機および金型構造

射出成形時の熔融材料の移動に伴うせん断発熱の大小と部品サイズの関係进行分类し、表 1.1.1 示す。

まず、射出成形のプロセスを具体的に説明する。射出成形のシリンダー内部の構造を図 1.1.1 に示す。射出成形機のシリンダー内に計量充填した材料を、シリンダー外部に取付けたヒーターにより加熱熔融する。熔融した材料は、シリンダー内部のスクリュウの回転によりシリンダー先端部に移動する。スクリュウは材料移動方向と逆方向に移動する。その後、スクリュウが金型方向に移動し加圧することで、射出成形先端部のノズルから金型内部へ熔融材料が注入され、金型内部の材料流路を通り部品形状の空隙部へ充填される。金型内部は材料の熔融温度より低い温度になっているため、熔融材料は冷却され流動性を失いながら固化する。その後、型を開き部品を取出す。この一連のプロセスを繰返し、連続的に部品を製造する。

射出成形機および金型の材料流路のどの部位で、せん断作用による発熱が生じるか、部品サイズとの関連において分類を進める。射出成形機の材料出口となるノズルの径は狭いため、大きなせん断発熱を発生する。部品サイズが大きくなってもノズル径は比例して大きくなり、ほぼ一定である。従って、射出流量の多い大きな部品ほどノズル部の発熱は多くなり材料劣化は進む。加熱熔融した材料を流し込む金型内部の流路は、その役割により 2 つの部位に区分できる。金型の流路部位を図 1.1.2 に示す。1 つめは、熔融樹脂を金型充填部へ導く流路でスプルー、ランナーと呼ばれる部位、2 つめは、成形部品と同一形状の材料充填空間に熔融材料を入れる直前に位置し、熔融材料の流入スピードや流入タイミングを調整する役割を担うゲートと呼ばれる部位である。金型へ注入された熔融材料はスプルー→ランナー→ゲートの順に材料流路を移動する。スプルー部およびランナー部も射出成形のノズルの場合と同様、部品サイズが大きくなっても流路断面積は比例して大きくなり、ほぼ一定である。従って、射出流量の多い大きな部品程、スプルー部およびランナー部の発熱は多くなり材料劣化は進む。ゲート方式には、ピンゲート、サイドゲート、ダイレクトゲートなどがある。ゲート径が極端に狭いピンゲートは他の方式に比べ、大きなせん断発熱を生じる。ゲート方式と部品サイズとの間の関連性はなかった。

以上をまとめると、大きな部品は小さい部品よりも熔融材料の移動に伴い大きなせん断発熱が発生することが分かった。

表 1.1.1 せん断発熱の大小と部品サイズの関係

部品		せん断発熱の大小								
サイズ	品名	成形機	金型							
		ノズル	スプル	ランナー	ゲート					
大型	バンパー、フィニッシュプレート アンダーカバー、インパネ	大きい	大きい	大きい	ピンゲート：大きい その他：小さい (部品サイズと 関連無し)					
中型	エアコンダクト、スカッフプレート	↑	↑	↑						
	エンジンカバー、バッテリーキャリア									
小型	ワイヤハーネスプロテクタ					↓	↓	↓		
	スイッチ、クリップ、フタ								小さい	小さい

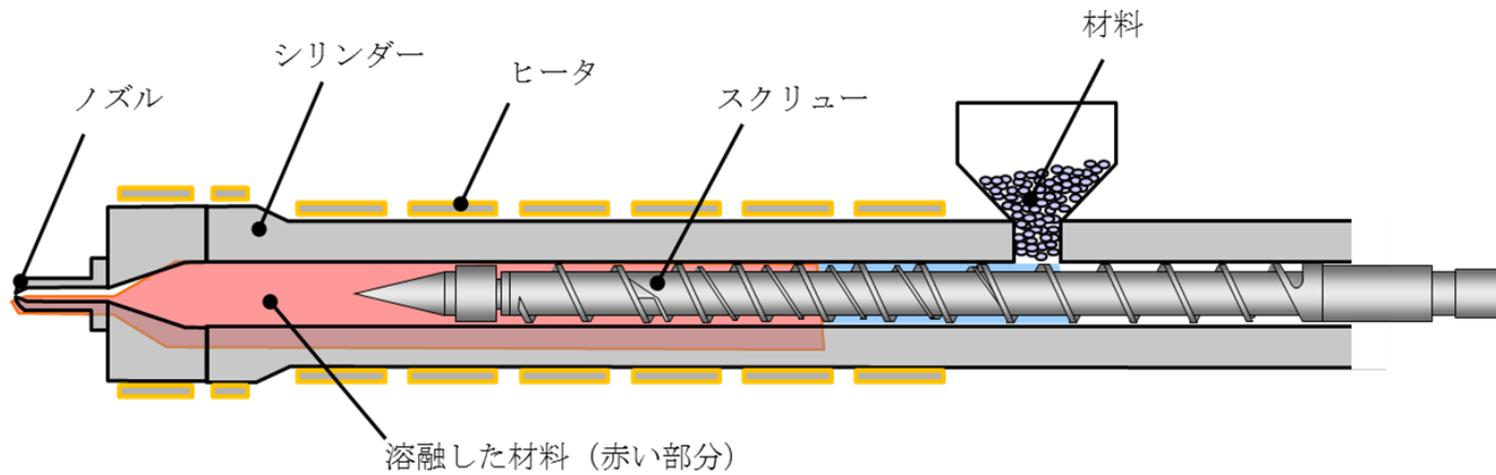


図 1.1.1 射出成形機のシリンダー内部の構造

ノズルより材料注入

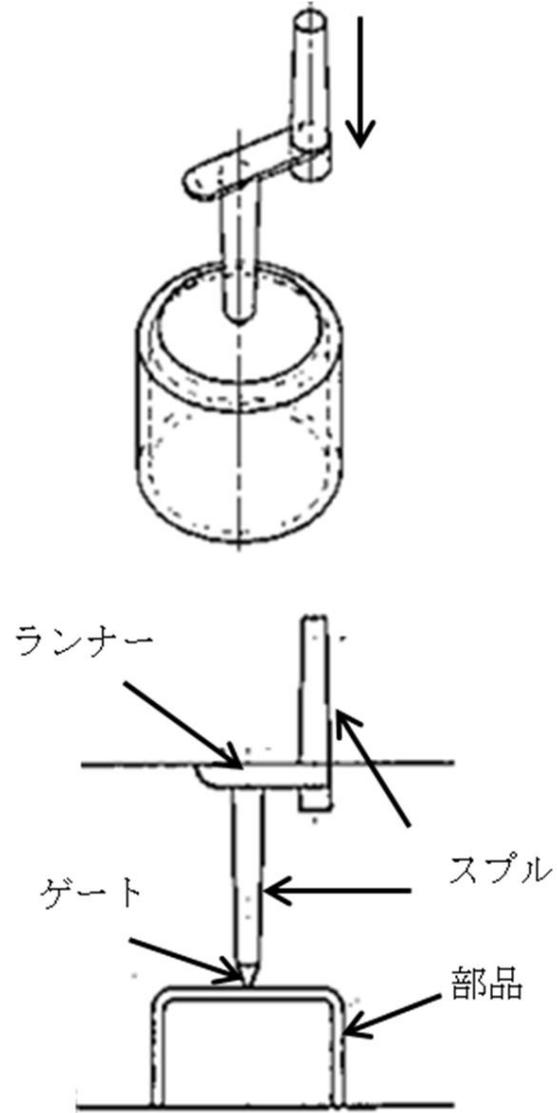


図 1.1.2 金型の流路部位

## 1. 2 射出成形の条件

射出成形時の材料劣化は、熔融加熱における温度と熔融状態での材料滞留時間に影響されると考えられる。材料の加熱温度は、材料流動抵抗の低下による生産効率向上のため高く設定する傾向にあるが、材料劣化はその分進む。特に、大きな部品では、その傾向が顕著である。また、材料の型内注入後の冷却時間（固化時間）も長くなるため、成形機内の材料滞留時間は長くなり、材料劣化が進む傾向がある。

ランナー部は材料流路の壁面加熱の有無により大きく2つの方式に分けられる。加熱無し的方式がコールドランナー、加熱有的方式がホットランナーである。コールドランナーは、材料流路壁面が材料熔融温度より低い温度になっていて、ランナー部に充填した材料は加熱材料と同時に冷却固化され、脱型時に廃材として型外へ取出される。一方、ホットランナーはランナー周辺の加熱器により材料流路の壁面を加熱ゲート直近まで材料は加熱され続け、ランナー部に充填した材料は冷却固化されず、次の成形時まで熔融状態が続く。そのため廃材は減るが、材料劣化は進みやすい。大きな部品は、型が大型で高価なため加熱器の投資割合が低くなるため、ホットランナーを使用するが多い。

射出成形時の成形条件（成形温度および材料滞留時間）と部品サイズの結果を表 1.2.1 に示す。大型部品は材料加熱温度を高く設定する傾向にあること、材料滞留時間が長くなることから、CNF に対する熱負荷が高いことが分かった。

表 1.2.1 成形条件と部品サイズの関係

部品		成形条件			
サイズ	品名	成形温度 (℃)	成形サイクル (秒)	ランナー方式	材料滞留時間 (秒)
大型	バンパー、フィニッシュプレート アンダーカバー、インパネ	210～240	70～90	ホットランナー	105～135
中型	エアコンダクト、スカッフプレート	200～230	50～70	コールドランナー	50～70
	エンジンカバー、バッテリーキャリア				
小型	ワイヤハーネスプロテクタ	190～220	30～50		
	スイッチ、クリップ、フタ				

### 1. 3 まとめ

射出成形時の材料劣化には、材料への熱負荷の大小およびその負荷の継続時間が影響する。熱負荷とは、材料を溶融し溶融状態を維持するための熱および溶融材料が移動時に受けるせん断発熱である。射出成形時の部品製造条件の分類結果から分かったことをまとめる。大きな部品では加熱材料の流動速度が高いため、せん断発熱が大きく CNF の劣化が進みやすい。また、生産効率を上げるため成形温度を高く設定する傾向にある。さらに、ホットランナー方式を使用する機会が多いので、CNF の劣化が進みやすい。部品サイズとの関係は認められなかったが、CNF の劣化に影響する項目としてゲート方式の違いが挙げられる。特に溶融材料の流路径が小さなピンゲートでのせん断発熱が大きく、CNF の劣化が進むと考えられる。

以上をまとめると、大型部品の部品製造条件でピンゲート方式を用いた場合が最も CNF 劣化が進むと考えられる。

本年度は、射出成形時における加熱温度と滞留時間が材料に与える影響を調べる。また、単純に CNF を用いた材料を、複数回押し出し機を通してペレット化した模擬的なリサイクル試験も行ったので併せて報告する。

## 2 成形サイクルにおける CNF の劣化状態

CNF のリサイクルを考えるに当たり材料劣化の要因把握は重要と考えられる。CNFRP を使用した部品のライフサイクルを時系列で見ると図 2.1 の流れとなる。リサイクルにおける材料劣化の主な原因は大きく 3 つあり、最初に押出しコンパウンド工程による負荷、次に射出成形工程による負荷、最後に市場環境負荷が主なものと考えられる。リサイクルすることは、この 3 つの負荷を繰り返すことと言える。今回その中のひとつである射出成形工程での材料劣化状況を把握することで、CNFRP に適正な成形条件範囲を導き出す。このことはもう一つの劣化要因工程である押出しコンパウンド工程の条件の適正化にも応用可能と考えられる。

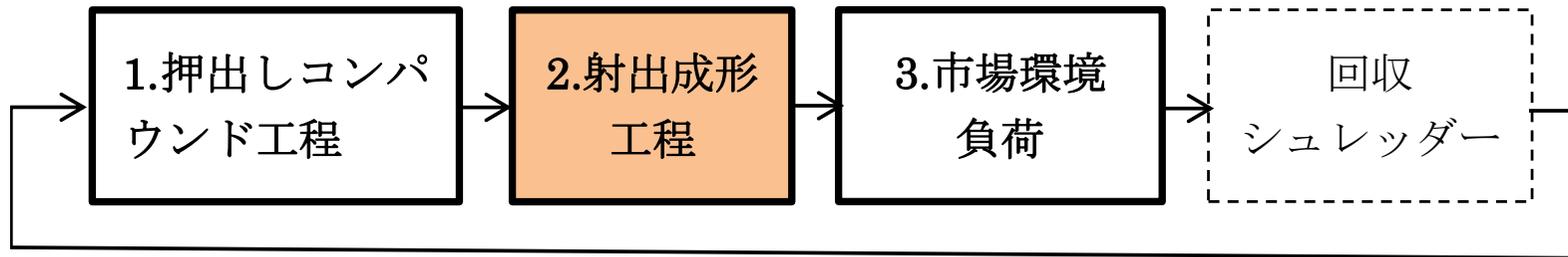


図 2.1 部品のライフサイクル

## 2. 1 射出成形条件の影響

射出成形工程における CNFRP の劣化に関わる成形条件を考えると、第 1 章で挙げたように成形温度、スクリュウ形状、スクリュウ回転数、射出圧力、型構造、型温度、熔融滞留時間、成形サイクル時間、熔融シリンダー容量など多く条件が関わってくる。特に、材料劣化に大きく起因する条件は成形温度と熔融滞留時間の 2 つが重要と考えられる。そこで今回この 2 つの条件の水準を振り CNFRP の劣化状態を把握することにした。

### 2. 1. 1 射出成形条件の検討

射出成形条件として表 2.1.1.1 に示すように成形温度を 180℃、200℃、220℃、240℃、熔融滞留時間を 0 分、15 分、30 分、45 分、60 分と水準を振り、機械強度の変化、外観変化、射出成形状況について検討を行った。

材料水準については CNFRP と、一般的に自動車部品製造で使用される汎用樹脂であるポリプロピレン樹脂(PolyPropylene : PP)の性能を比較評価することとした。各材料の略称および成形温度、熔融滞留時間について表 2.1.1.1 のように規定する。



## 2. 1. 2 各射出成形条件品の性能

射出成形品の外観や射出成形状況について図 2.1.2.1、図 2.1.2.2 に示す。**PP-CNF** 材料は、滞留時間の増加に従って濃い茶褐色に変色しており、劣化の進行が示唆された。一方、**PP** は滞留時間の増加や成形温度の上昇による著しい変色はみられず、大きな劣化の進行がないことが示唆された。

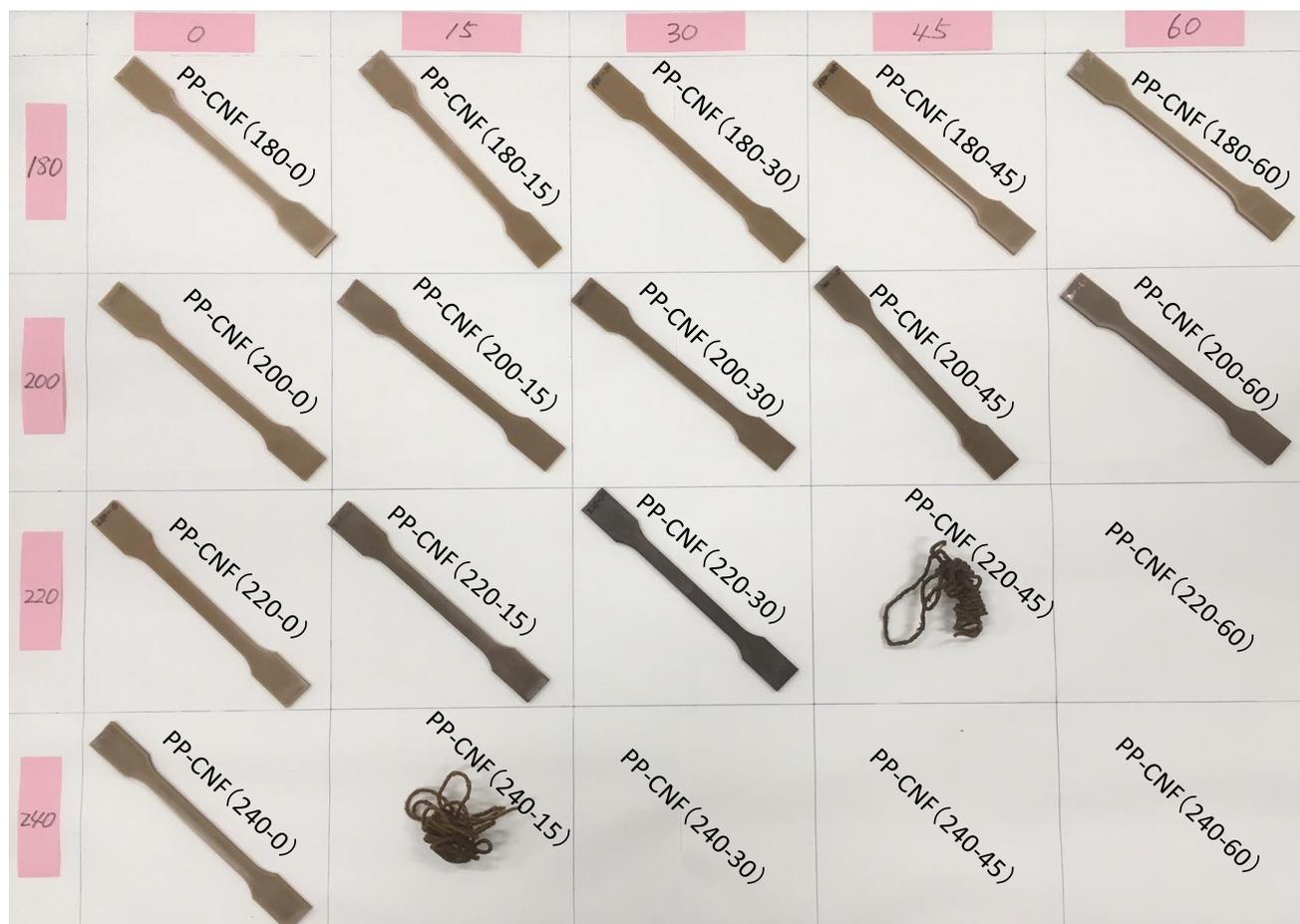


图 2.1.2.1 PP-CNF 材料射出成形状况



图 2.1.2.2 PP 材料射出成形状况

### 2. 1. 2. 1 機械特性

機械特性試験は ISO527-1、ISO527-2 に従い引張強度試験を行った。図 2.1.2.1.1、図 2.1.2.1.2、図 2.1.2.1.3、図 2.1.2.1.4 に PP-CNF の各成形温度水準における滞留時間を変化させた場合の、機械特性試験結果を示す。これらの図に示す試験力(N)と変位 (mm) のグラフは見やすさを考え試験ごとに 0.5mm ずつ変位スタート地点をずらして表示した。

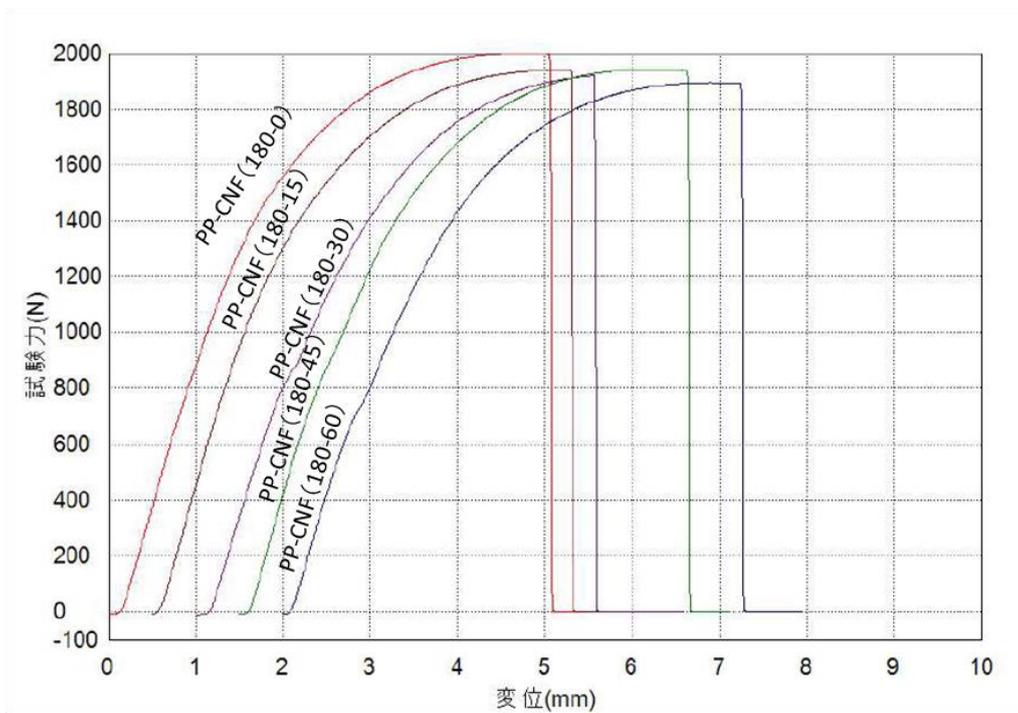


図 2.1.2.1.1 成形温度 180°Cにおける各滞留時間での機械特性

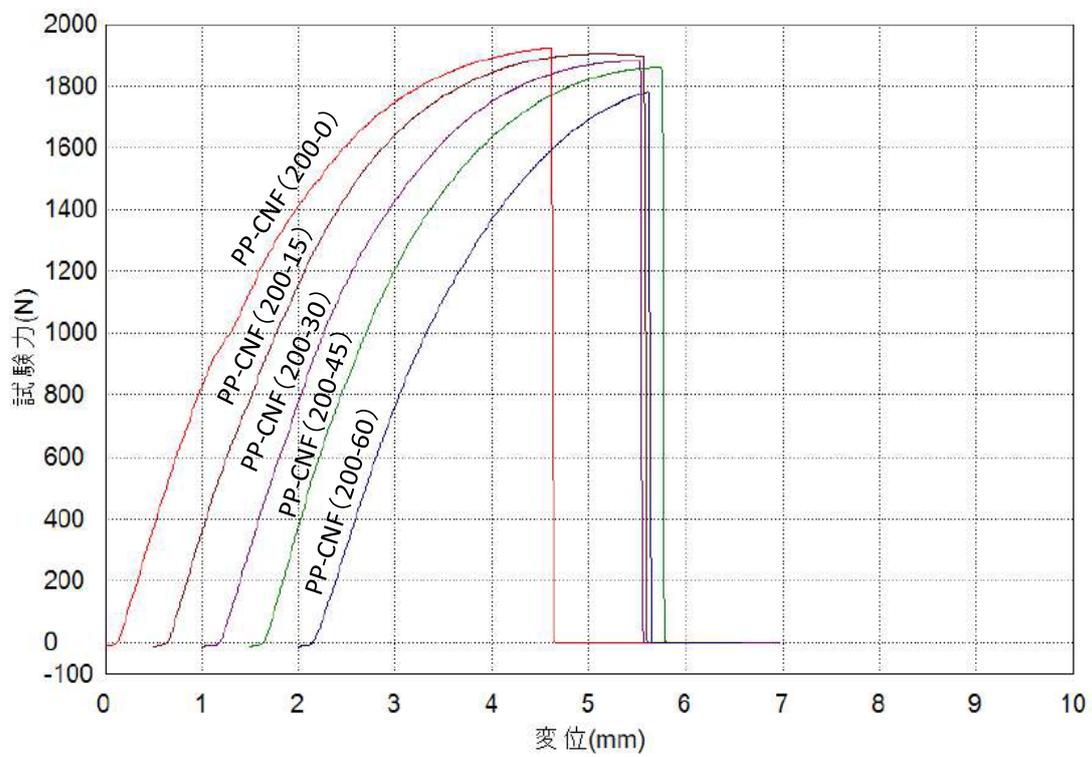


図 2.1.2.1.2 成形温度 200°Cにおける各滞留時間での機械特性

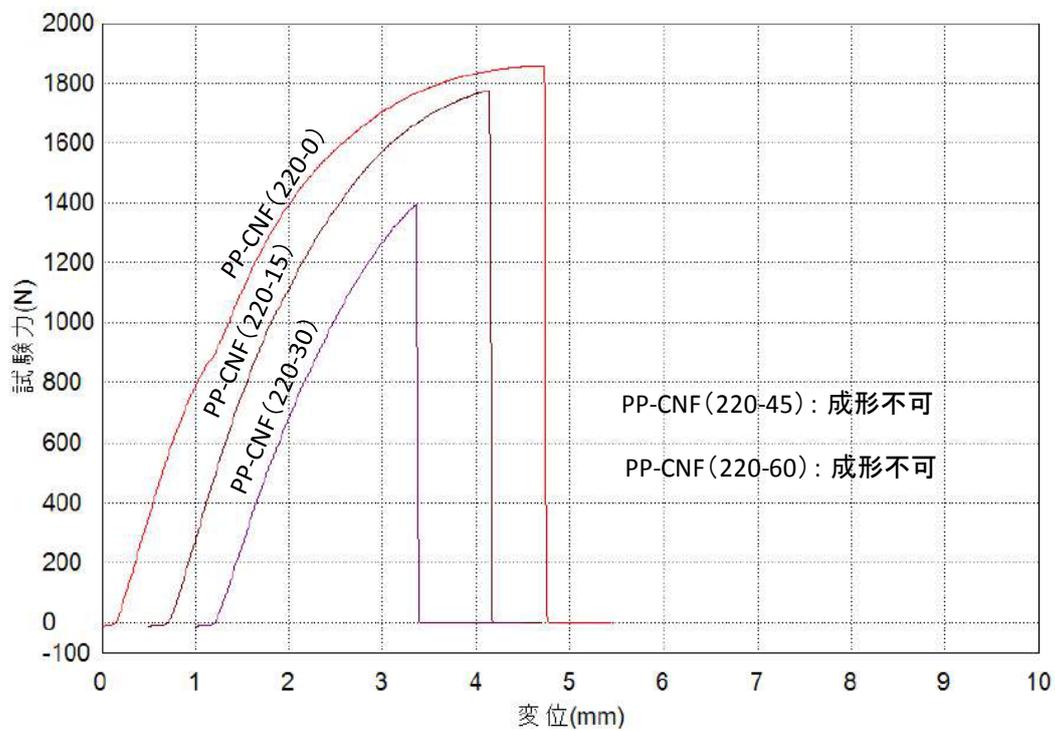


図 2.1.2.1.3 成形温度 220°Cにおける各滞留時間での機械特性

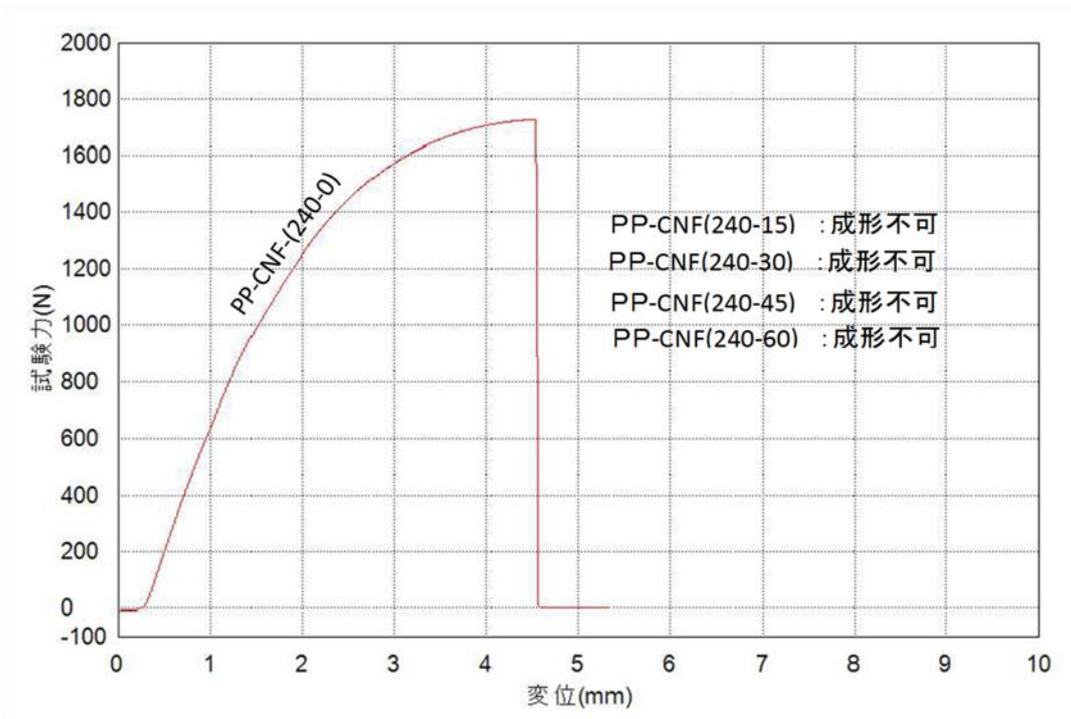


図 2.1.2.1.4 成形温度 240°Cにおける各滞留時間での機械特性

図 2.1.2.1.1 の成形温度 180℃における各滞留時間での機械特性からは著しい強度低下は見られず、フィラー成分の CNF の主成分であるセルロースが熱により、著しく分解を起こしていないことが推定できる。

図 2.1.2.1.2 の成形温度 200℃における各滞留時間での機械特性からも著しい強度低下は見られないが、滞留時間が 30 分以上になると破断伸びの低下傾向があり、この温度での長時間の滞留は推奨できない。

図 2.1.2.1.3 の成形温度 220℃では、滞留時間が増加するに従い機械強度が著しく低下し破断伸びも小さくなる傾向が顕著になった。これはフィラー成分のセルロースが、熱分解反応を起こしているためと推定できる。

図 2.1.2.1.4 の成形温度 240℃になると、滞留時間 15 分にて成形が不可能になる。滞留中にセルロースの熱分解が始まりその発生ガスにより成型機ノズルより熔融樹脂が自然に押し出されてしまったためである。また、滞留時間 0 分で成形した場合の機械強度も、図 2.1.2.1.1 の成形温度 180℃でのデータと比較すると、約 10%の強度低下が確認できるため、この温度での成形は推奨できない。

以上より PP-CNF の成形温度は 180℃から 200℃程度、200℃では滞留時間を 15 分以下にとどめる成形条件が望ましく、成型型の加温条件による劣化も加えて条件設定が必要と考えられる。

図 2.1.2.1.5、図 2.1.2.1.6、図 2.1.2.1.7、図 2.1.2.1.8 に、PP の各成形温度水準における滞留時間を変化させた場合の機械特性試験結果を示す。これらの図に示す試験力(N)と変位 (mm) のグラフは見やすさを考え試験ごとに 0.5mm ずつ変位スタート地点をずらして表示した。

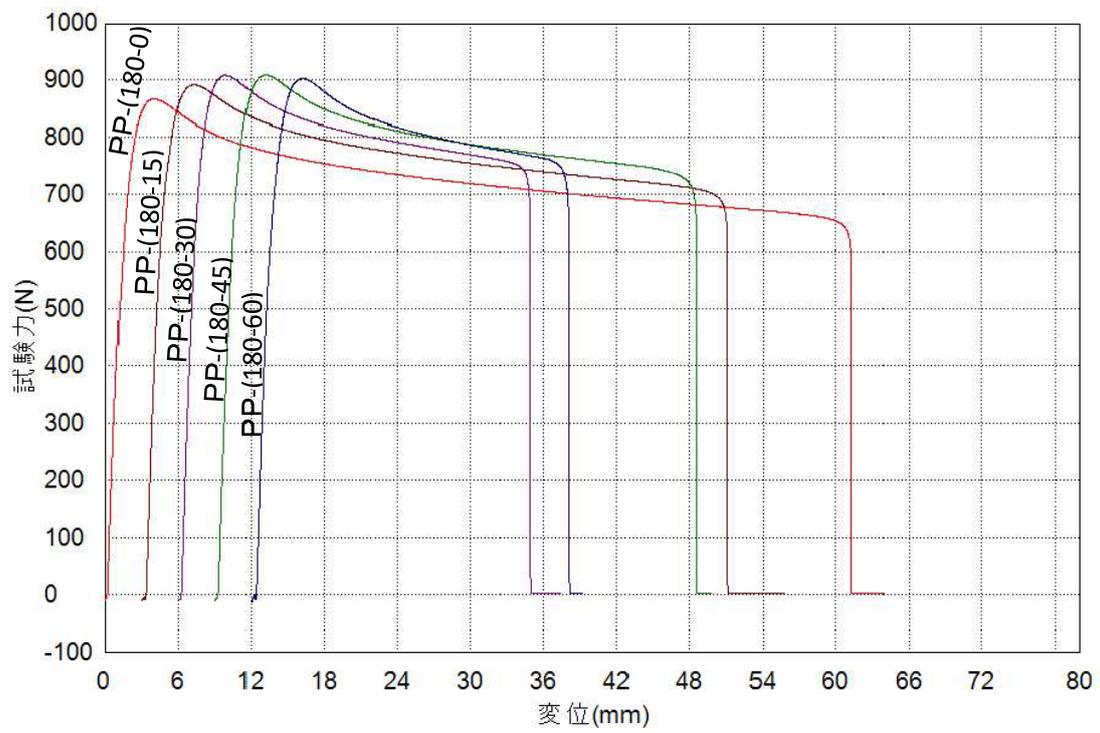


図 2.1.2.1.5 成形温度 180°Cにおける各滞留時間での機械特性

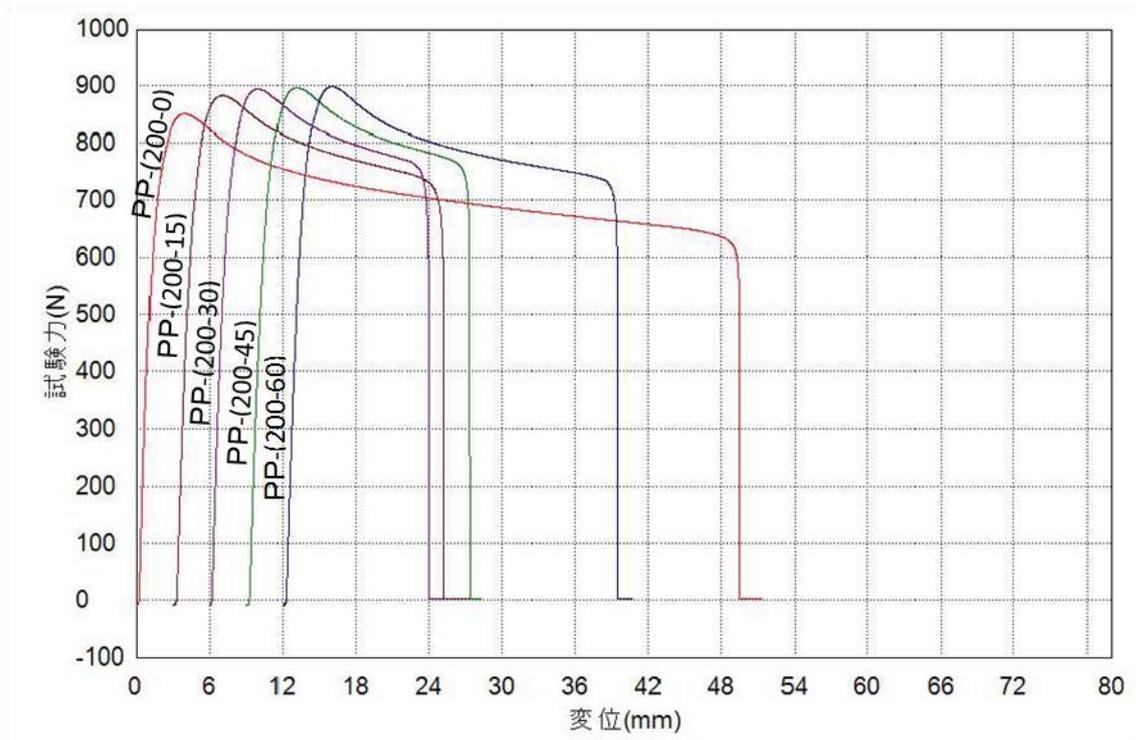


図 2.1.2.1.6 成形温度 200°Cにおける各滞留時間での機械特性

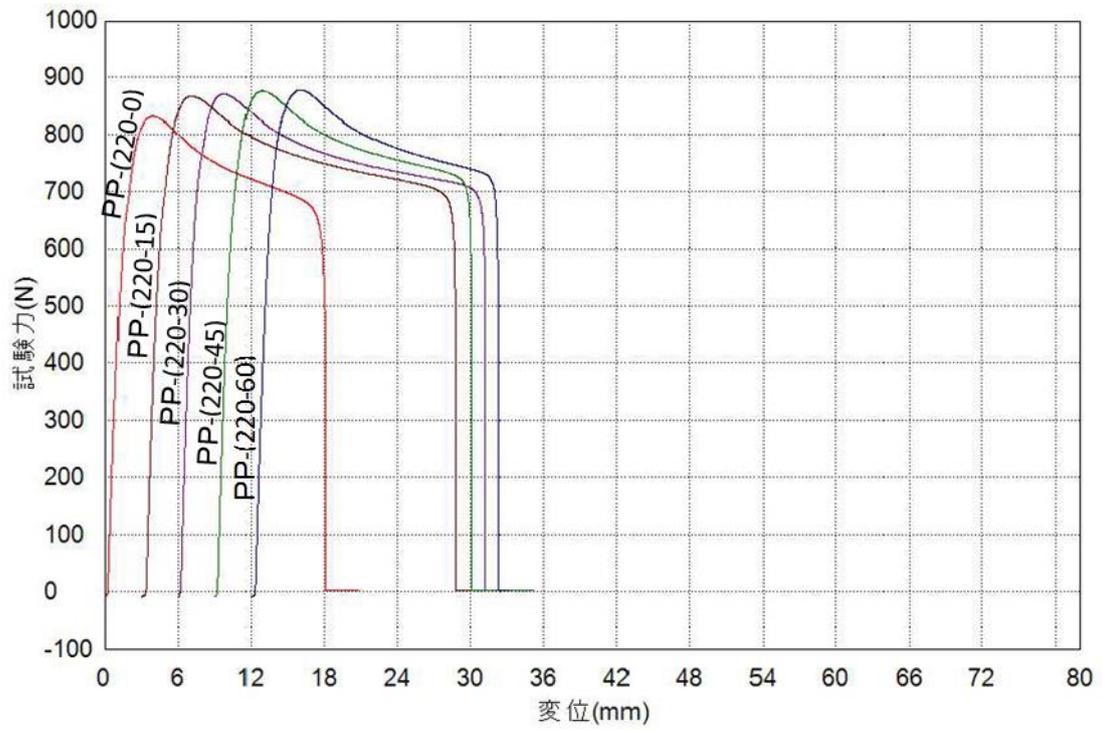


図 2.1.2.1.7 成形温度 220°Cにおける各滞留時間での機械特性

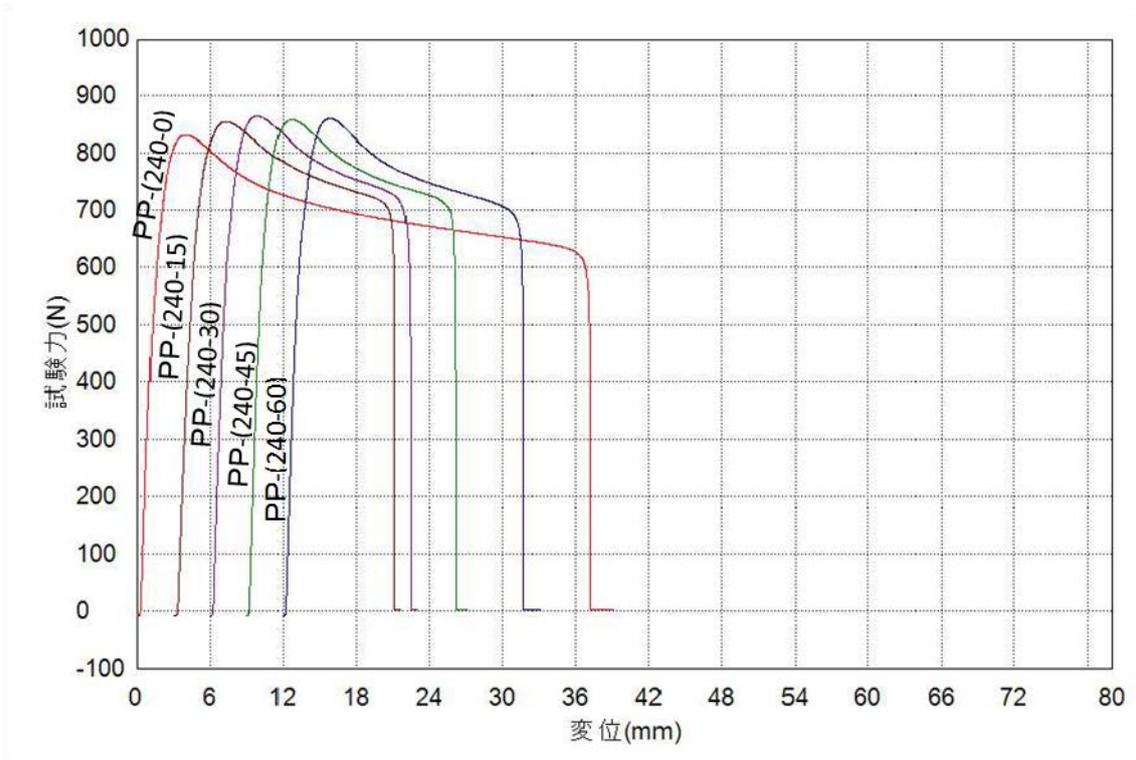


図 2.1.2.1.8 成形温度 240°Cにおける各滞留時間での機械特性

図 2.1.2.1.5 の成形温度 180℃における各滞留時間での機械特性からは、著しい強度低下は見られず逆に上昇傾向になる。破断伸びは滞留時間の増加に伴い低下傾向となっている。これは PP 配合中の伸び特性に影響するゴム成分などが熱負荷により変性したことが原因と推定できる。

図 2.1.2.1.6 の成形温度 200℃における各滞留時間での機械特性からも同様の傾向がみられた。

図 2.1.2.1.7 の成形温度 220℃における各滞留時間での機械特性は、図 2.1.2.1.5、図 2.1.2.1.6 で見られた著しい破断伸びの減少が、滞留時間 0 分時点から見られた。しかし、それ以降は滞留時間が長くなっても大きな変化は見られなかった。

図 2.1.2.1.8 の成形温度 240℃における各滞留時間での機械特性も、図 2.1.2.1.7 と基本的に同様の傾向が見られ、滞留 15 分から 60 分で大きな変化は見られなかった。

以上より、今回選定の PP は成形温度、滞留時間により大きな強度低下がみられず安定した性能を持つことが分かった。但し、破断伸びは熱負荷の増加に伴い低下する傾向があり使用上注意が必要と考えられる。

## 2. 1. 2. 2 機能特性(燃焼特性)

自動車部品は、大きく外装部品と内装部品に分けられるが、それぞれ求められる特性が異なる。例えば、内装部品においては部品に着火した場合に安全に車外へ避難できるように、部品の燃焼特性に一定の基準が求められる。内装部品の燃焼特性を判断する規格として、米国連邦自動車安全規格の一つである自動車内装材の燃焼性規格(Federal Motor Vehicle Safety Standards No.302(FMVSS302))が適用される。これは、内装材に火が触れた際の燃え広がりやすさを調査するための試験であり、材料に着火した後、炎が伝播する速度(燃焼速度)を測定する。本項では、PP-CNF を自動車内装材に適用することを想定し、FMVSS302 に基づく燃焼試験により、内装材への適合性を調査した。2. 1. 2 で述べた通り、PP-CNF は部品成形工程において、その成形条件によりCNF が変性することにより、燃焼特性が変化することが考えられる。そこで、成形体の外観、および引張強度が著しく変化する条件において試験体を成形し、その燃焼特性を調査することで、成形条件と燃焼特性の関係について考察を行った。

本試験には、PP-CNF と PP を使用し、射出成形により 350mm×100mm×2mm の FMVSS302 燃焼試験用試験体を作製した。2. 1. 2 で検証した通り、PP-CNF をシリンダー温度 240℃で成形した場合、外観色が茶褐色に変色し、引張強度も低い値を示していることから、シリンダー温度を 200℃と 240℃の 2 条件にて試験体を作製した。PP も同条件にて試験体を作製した。各試験体を PP-CNF(200-0)、PP-CNF(240-0)、PP(200-0)、PP(240-0)と記す。試験体を水平に保持し、高さ 38mm の炎を 15 秒間接炎し、第一標線から第二標線間 254mm における燃焼速度により判定を行った。燃焼試験の内容を表 2.1.2.2.1 に示す。燃焼性試験の結果については試験片に着火しない、または燃焼距離 51mm 以内(且つ 60 秒以内)で自己消火する、または燃焼速度が 102mm/min 以下である場合、FMVSS302 に適合と判断をした。

表 2.1.2.2.1 燃焼試験内容

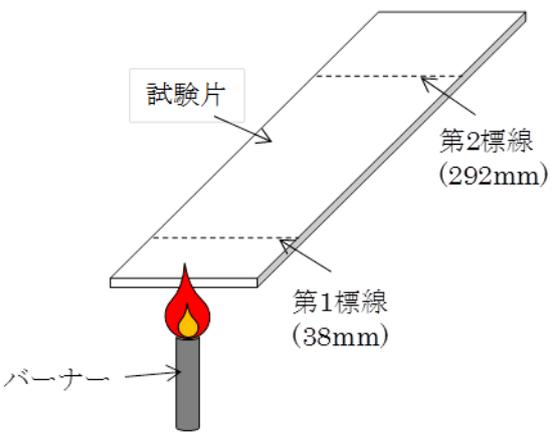
評価項目	規格	備考
燃焼試験	FMVSS No.302	<p>試験環境：23±2℃、(50±5)%RH            仕様ガス：メタンガス            試験N数：3</p> <p>&lt;試験条件&gt;            第1標線(38mm標線)から第2標線までの254mm区間            (燃焼区間)での燃焼速度を計算</p> <p>&lt;評価判定&gt;            FMVSS No.302に規定されている「燃えない」、または            「燃焼速度が102mm/min以下、または燃焼距離51mm以内            (かつ60秒以内)で自己消火」の場合、適合と判定</p> 

表 2.1.2.2.2 に試験結果を示す。すべての試験体において第 2 標線まで燃焼したため、燃焼速度の最大値により各試験体について燃焼性の比較と FMVSS302 の判定を実施した。PP-CNF、PP ともには成形温度に依らずほぼ同じ燃焼速度を示し、FMVSS302 を満足する結果となった。従って 240℃という成形温度により CNF の一部が変性するものの、燃焼性には影響がないということが分かった。また燃焼速度は PP-CNF は PP に比べ半分程度の値を示しており、PP に CNF を添加することで燃焼速度を抑えることが可能であるということを示している。自動車部品にはエンジンルーム内の部品等、さらに高い難燃性が求められる部品がある。そのような部材に CNF を適用することで、難燃化とともに軽量化を両立できる可能性があるため、検討を拡大していきたい。

表 2.1.2.2.2 燃燒試驗結果

水準	n	燃燒時間 (s)	燃燒距離 (mm)	燃燒速度(mm/min)	
				測定値	最大値
PP-CNF(200-0)	1	525	254	29.0	29.0
	2	561	254	27.2	
	3	542	254	28.1	
PP-CNF(240-0)	1	541	254	28.2	28.4
	2	573	254	26.6	
	3	537	254	28.4	
PP(200-0)	1	255	254	59.8	59.8
	2	268	254	56.9	
	3	260	254	58.6	
PP(240-0)	1	276	254	55.2	59.5
	2	256	254	59.5	
	3	263	254	57.9	

### 2. 1. 2. 3 機能特性（耐光性）

PP-CNF を自動車内装部品に適用するために必要な特性として、前項では燃焼性について報告した。同様に必要な特性として耐光性が挙げられる。多くの樹脂材は太陽光に含まれる紫外線により、樹脂成分が変性、または分解することで外観が経年的に変化する。植物繊維を含有した PP 樹脂の多くは紫外線により色変化することはよく知られており、PP-CNF も同様な結果を示すことが考えられる。また 2. 1. 2 で述べたように、PP-CNF を高温で成形すると CNF 成分が変性し成形体の外観色は異なる。そこで、通常 of 成形条件に加え、成形体の外観および引張強度が著しく変化する条件において試験体を成形し、促進耐光試験により外観変化を調査した。

試験には PP-CNF と PP を用いて、50mm×55mm の平板形状の試験体を成形した。2. 1. 2 で検証した通り、PP-CNF をシリンダー温度 240℃で成形した場合、外観色が茶褐色に変色し引張強度も低い値を示すことから、シリンダー温度を 200℃と 240℃の 2 条件にて試験体を作製した。PP も同条件にて試験体を作製した。各試験体を PP-CNF(200-0)、PP-CNF(240-0)、PP(200-0)、PP(240-0)と記す。各試験体について促進耐光試験機を用いて耐光試験を実施した。試験条件を表 2.1.2.3.1 に示す。150MJ 照射後、試験体を取り出し色差、光沢保持率、外観（色の退色、クラック有無）の各種評価を実施した。

表 2.1.2.3.1 耐光試験条件

試験条件	試験機名	キセノン (SX-75 : スガ試験機製)
	試験条件	促進耐候性試験 (キセノン試験)
	照度	150W/m <sup>2</sup>
	ブラックパネル温度	83±3℃
	湿度	50±5%
	運転サイクル	降雨なし
	照射時間	150MJ

耐光試験結果を表 2.1.2.3.2 に示す。試験前においては PP-CNF(240-0)が PP-CNF(200-0)より濃い茶褐色を示していることが分かる。これは熱により CNF が変性している影響と考えられる。しかし耐光試験後においてはいずれも同様に大幅に退色が進み、色差も非常に大きい値を示した。PP(200-0)、PP(240-0)は色差、光沢保持率、外観に大きな変化が見られなかったことから PP-CNF の色変化は CNF 由来であると考えられる。成形時の熱により CNF の一部が変性し茶褐色を示したが、紫外線照射により、その成分がさらに色変化したと考えられる。また PP-CNF はいずれも照射面においてクラックが観察されている。これは紫外線により表面の PP が分解したためである。耐光剤や UV 吸収剤などを添加し、PP の劣化を抑える必要がある。

上記の通り、PP-CNF は成形時の温度に起因する CNF の色変化により茶褐色を示し、紫外線を吸収することで更なる色変化が生じることが分かった。PP-CNF を自動車内装材へ適用するためには、成形時のシリンダー温度を低く設定するのはもちろん、熔融樹脂温度がなるべく低くなるような成形条件を選択することで CNF の色変化を抑える、もしくは PP-CNF を濃色に着色することで色変化を目立ちにくくする等検討が必要であることがわかった。

表 2.1.2.3.2 耐光試験結果

水準	照射時間(MJ)		色差( $\Delta E$ )	光沢保持率 (%)	外観
	0	150			
PP-CNF(200-0)			17.07	97.3%	退色有 クラック有
PP-CNF(240-0)			16.59	97.8%	退色有 クラック有
PP(200-0)			0.88	89.2%	目立った 変化なし
PP(240-0)			2.18	90.9%	ややツヤひけ

#### 2. 1. 2. 4 フォギング試験

自動車内装部品やランプ支持部品に適用する材料には、材料から揮発する成分の量に規制がある。人体への影響はもちろん、他部品への付着やランプの曇りなどを防ぐために各部品で規格、規定値を設け、適合する材料を採用する。この揮発成分の種類や量に成形時の熱履歴が影響を及ぼす可能性が考えられるため、検証を行った。

図 2.1.2.4.1 に揮発物質量を定量化するフォギング試験方法の例を示し、実際に図中ガラス板の揮発成分による曇価をヘーズメーターにて定量化した評価結果を表 2.1.2.4.1 にまとめる。

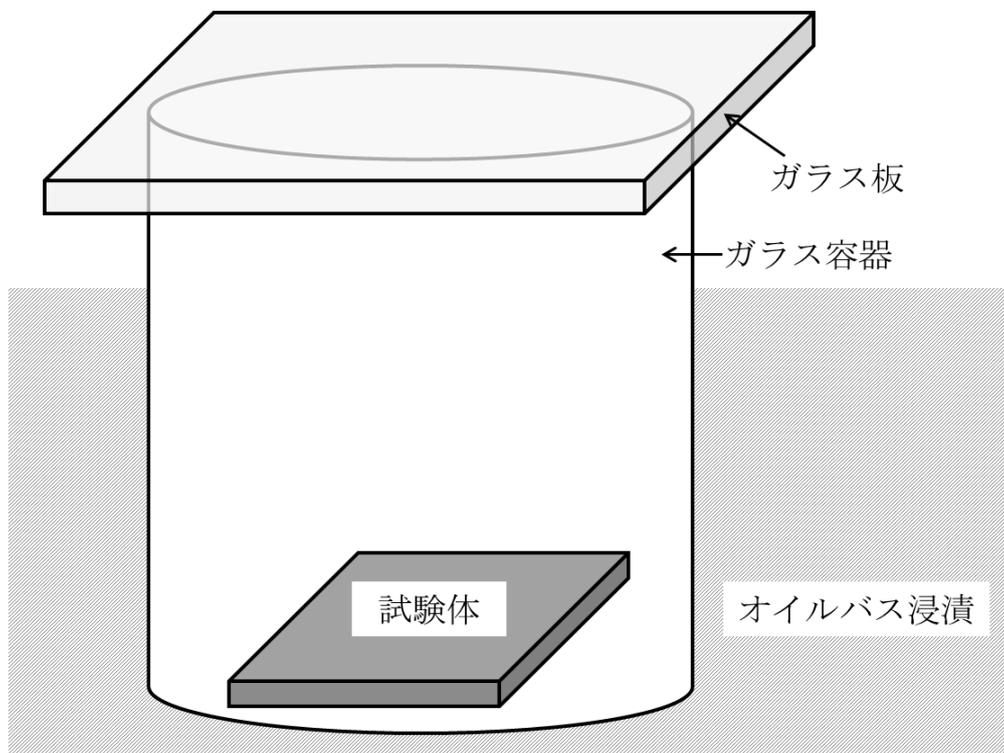


図 2.1.2.4.1 フォギング試験

表 2.1.2.4.1 フォギング試験結果

	水準	PP(200-0)	PP-CNF(200-0)	PP-CNF(230-0)
試験後 曇価 (%)	n=1 (5点平均値)	8.52	14.09	22.43
	n=2	7.85	13.26	22.90
	n=3	9.52	23.64	17.00
	平均	8.63	17.00	20.78
試験前 曇価 (%)	n=1 (5点平均値)	0.06	0.07	0.08
	n=2	0.06	0.07	0.08
	n=3	0.06	0.07	0.08
	平均	0.06	0.07	0.08
曇価(%)		8.57	16.93	20.70

高い温度で成形した **CNFRP** の方が、曇価は高く、揮発成分が多いことが示唆された。セルロースは比較的耐熱性に優れ、熱安定的な物質ではあるが、成形温度が高いと熱劣化の影響により揮発成分が増加傾向にあると推察される。また、**PP** との界面密着性を向上させるために添加された第三成分の影響も考えられる。

今回の評価から、**CNFRP** のフォギング性能は成形温度の影響を受けることが明らかになった。これにより、低フォギング性能への要求が高い部品へ適用する場合には成形条件の許容範囲を見きわめる必要があることが示された。

## 2. 2 射出成型型の影響

CNFRP をリサイクルし、自動車部品に展開するには、成形後の機械的特性に注目するだけでなく、部品を成形する量産時に課題はないか検討する必要がある。そこで、CNFRP の劣化状態での金型転写性の検討ならびに、連続成形による金型素材への影響を検討した。

## 2. 2. 1 金型転写性検討のための型構造の検討

CNFRP の劣化状態と金型転写性を確認するために、図 2.2.1.1 に示す、表面に凹凸形状がある転写性検討金型を作製した。



図 2.2.1.1 転写性検討金型

#### 2. 2. 1. 1 射出成形条件の検討

材料は、PP-CNF および比較材として PP を選択した。成形条件は 180°C0 分と 240°C0 分を選択した。射出成形機は、住友重機械工業製の SH100C の成形機を使用した。

## 2. 2. 1. 2 試験片の外観

表 2.2.1.2.1 に各試験片の外観写真を示す。2. 1 の検討と異なり、PP-CNF は、180°C0 分と 240°C0 分に色の違いに大きな差はみられなかった。これは、成形機および金型が異なることにより、射出成形時のせん断応力が低く、樹脂が発熱しにくかったためと考えられる。

表 2.2.1.2.1 各試験片の外観

	PP-CNF	PP
180°C0分		
240°C0分		

### 2. 2. 1. 3 金型転写性の評価方法と結果

金型転写性の評価方法を示す。キーエンス製マイクロスコープ VHX-5000 を用い、図 2.2.1.3.1 に示すように、各試験片の赤枠の箇所を倍率 100 倍にて観察を行った。試験片は、凹凸があるため、1つのレンズ位置では、全体のピントが合わせることができない。そこで、レンズを上下し、ピントが合う画像を組み合わせることで、図 2.2.1.3.2 のような画像を合成した。その後、最もピントの合うポイントを基準にし、画像を図 2.2.1.3.3 のような 3D 画像へ合成した。さらに、図 2.2.1.3.4 のように、合成画像の中央部に水平線を引き、水平線上の凹凸データから図 2.2.1.3.5 の深度プロファイルを得た。そして条件の異なる試験片の同じ箇所の深度プロファイルを比較することで金型転写性を確認した。



図 2.2.1.3.1 試験片のマイクロスコープ観察箇所

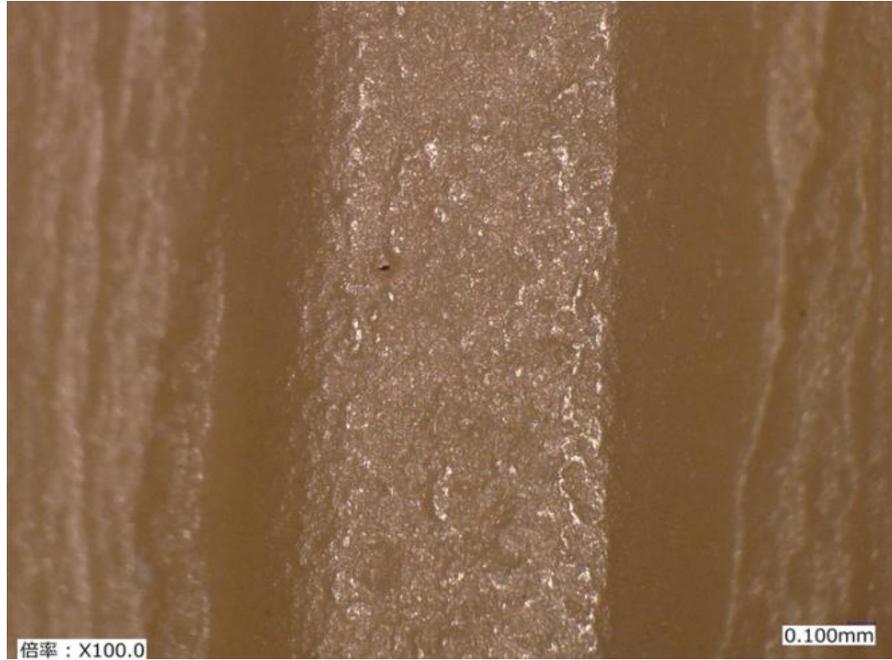


図 2.2.1.3.2 試験片の合成写真

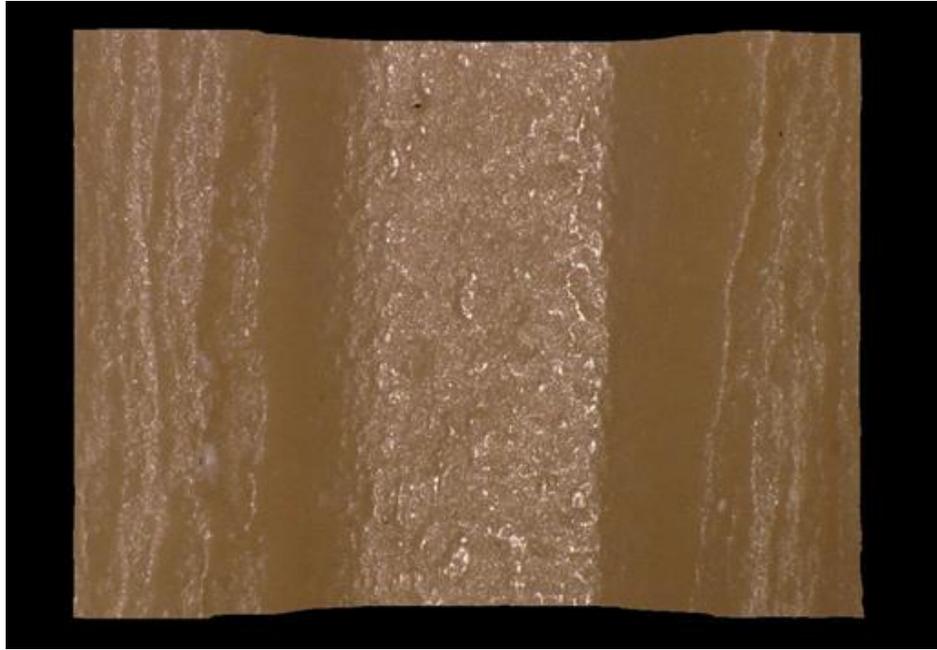


図 2.2.1.3.3 試験片の 3D 画像

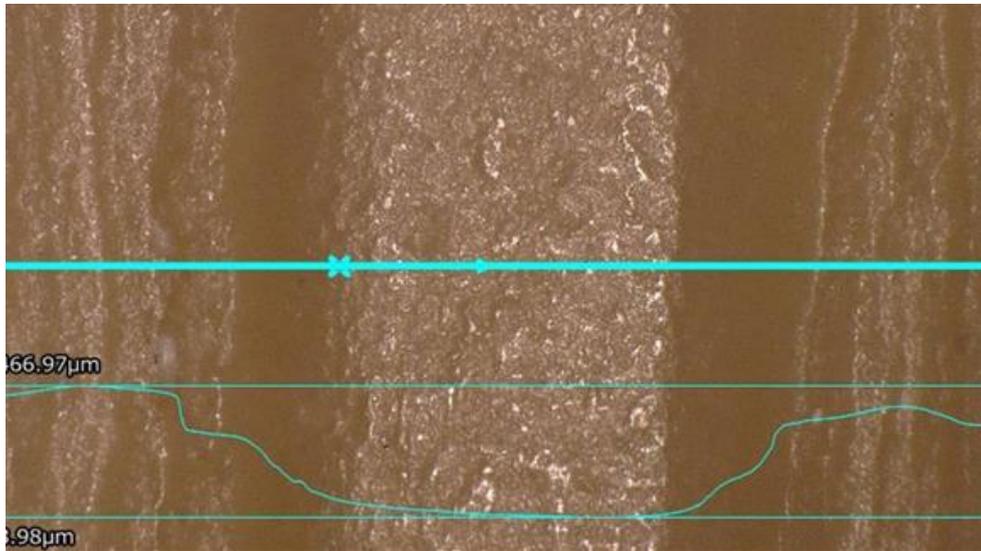


図 2.2.1.3.4 試験片の深度プロファイル選択部分

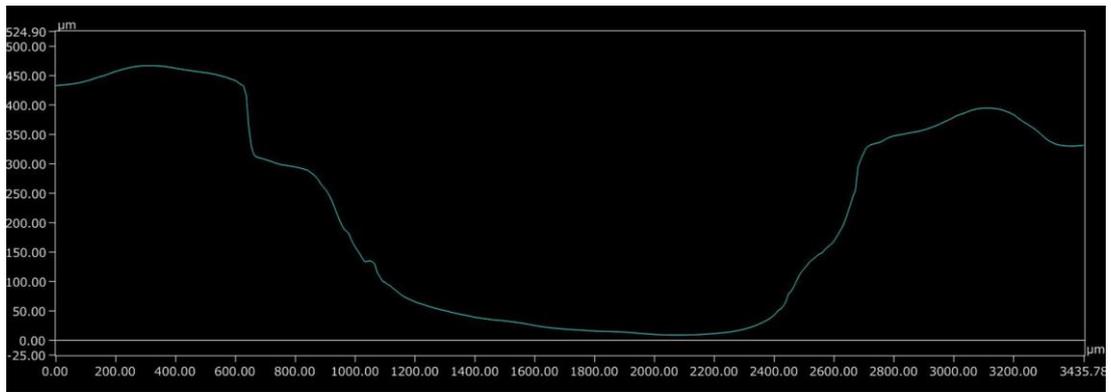


図 2.2.1.3.5 試験片の深度プロファイル

表 2.2.1.3.1 各試験片の深度プロファイル

	PP-CNF	PP
180°C0分		
240°C0分		

表 2.2.1.3.1 に各試験片の凹凸状態を数値化した深度プロファイルを示す。各材料、各成形条件での大きな違いはみられなかった。これは、2. 2. 1. 2 の試験片の外観が 180°C0 分と 240°C0 分で色の違いに差は見られなかったことから、今回の実験条件の範囲内では金型転写性に影響を与えるほどの CNFRP の劣化は生じてないと考えられる。

## 2.2.2 CNFRP の金型腐食性

安定して自動車部品を連続生産するにあたり、材料が射出成形金型の素材に及ぼす影響は無視できない。植物系材料の熱分解物には酸性成分が含まれることが多く、成形時の発生ガスによる成形型表面の腐食が懸念される。このようなガスを発生させる材料の熱分解は、繰り返し加熱履歴を受けた場合に起きやすいことが予想されるため、リサイクル性を検討する際には見落としはならない視点である。これを検証するため、ガス腐食を促進する構造の金型を用いて連続成形を実施することを考えた。促進試験用の射出成形型の案を図 2.2.2.1、および図 2.2.2.2 に示す。成形時に材料から発生するガスは金型の中央に集まり、濃縮される。ここに金型を腐食する成分が含まれている場合、金型可動側に設置した入子の表面が侵されることを期待した設計となっている。

今年度は型構造の考案、入子の試作までを実施した。引き続き、来年度は促進試験について検証を行い、CNFRP の連続成形時における金型素材への影響について知見を得ていく。

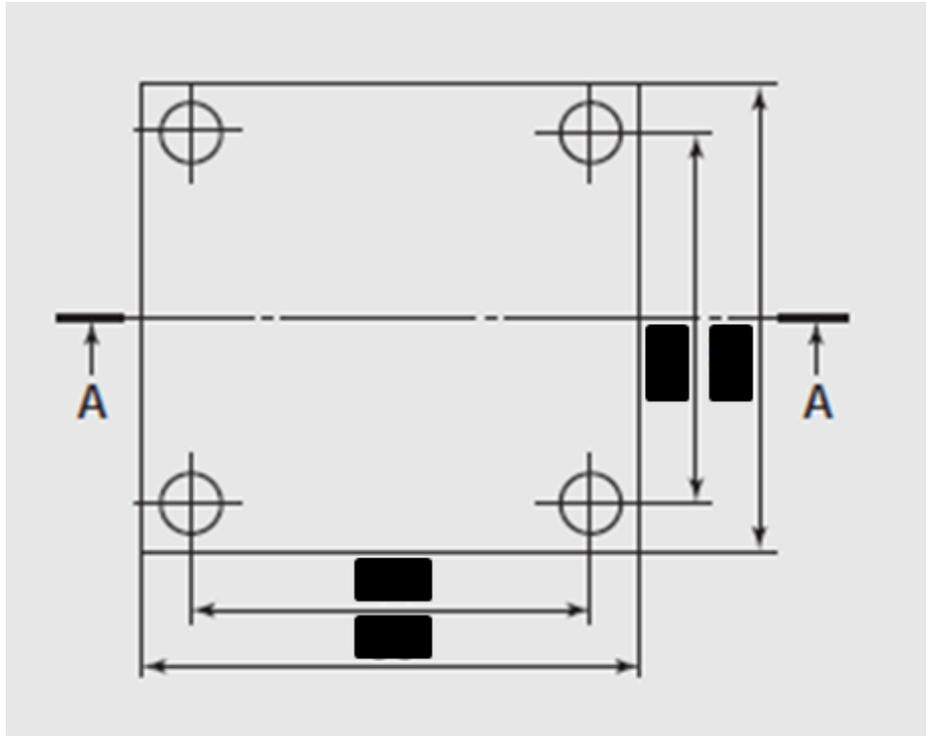


图 2.2.2.1 金型腐食促進型入子（案）射出成形金型可動側

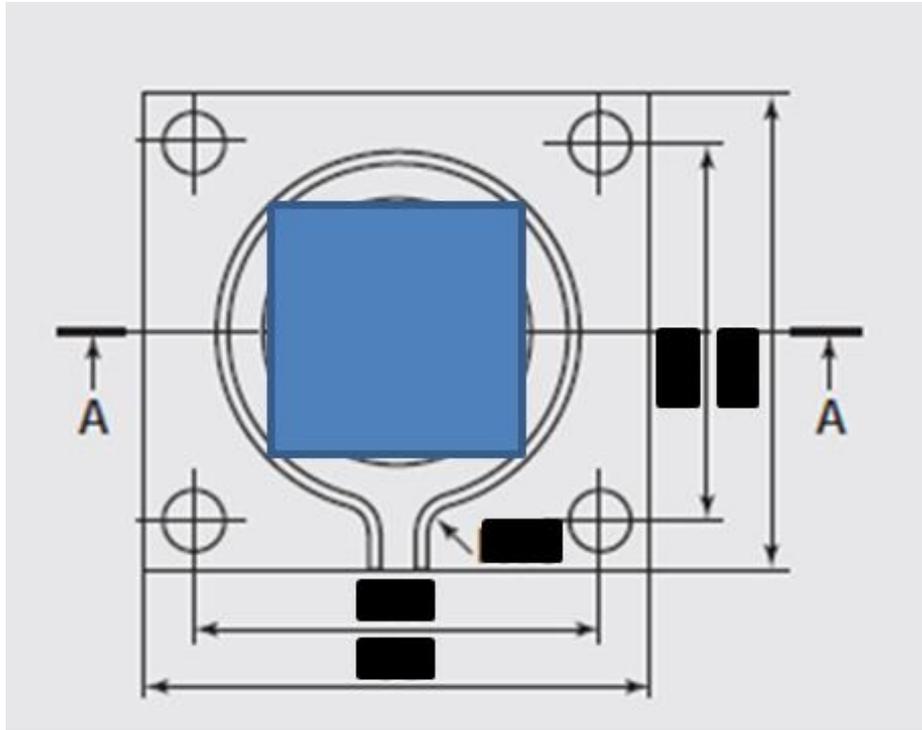


图 2.2.2.2 金型腐食促進型（案）射出成形金型固定側

## 2.3 まとめ

2章では自動車部品の射出成形工程において PP-CNF の劣化に大きく影響する成形条件として成形温度と熔融滞留時間に着目し、異なる条件にて試験片を作製することで、各種材料特性や成形品外観への影響について検証した。

成形品外観と引張強度への影響を検証した結果、成形温度が高く、シリンダ一内での滞留時間が長いほど、PP-CNF は茶褐色に変色し引張強度が低下することが確認された。PP-CNF の成形温度は 180℃～200℃が望ましく、滞留時間は出来るだけ短くすることが重要である。

PP-CNF の燃焼性への影響を検証した結果、PP-CNF の劣化度合いによって燃焼性は変化しないことが明らかとなった。また、PP に CNF を添加することで燃焼速度が大幅に低下するため、難燃性が必要とされる部品への適用に期待ができる。

PP-CNF の耐光性への影響を検証した結果、成形条件の違いによって外観色の違いはあるものの、茶褐色に着色した PP-CNF が一様に退色し、耐光試験前後において非常に大きな色差となることが分かった。熔融樹脂温度が出来るだけ低くなる様な成形条件を選択することで、PP-CNF の着色を抑えることや、部品適用時の外観色を濃色にして、部品使用時の色変化を目立たなくするといった工夫が必要であると考えられる。

PP-CNF のフォギング性能への影響を検証した結果、成形温度が高いほど PP-CNF から揮発成分が多く発生し、ガラスの曇価が高くなることが確認された。フォギング性能が問題となる内装部品への適用においては、成形温度について十分留意する必要がある。

金型転写性への影響について検証した結果、成形温度や滞留時間による影響は見られなかった。しかしながら、上述の通り、成形温度が高いほど材料由来の揮発成分が発生するため、繰り返し成形した場合の金型転写性への影響は今後確認が必要であると考えられる。

最後に金型素材に及ぼす影響を検証した。今回は、成形時の熱により CNF から金型を腐食する酸性成分が発生することを懸念し、繰り返し成形によりガス腐食が促進されるような金型構造を考察した。次年度において金型腐食性の検証を行う予定である。

### 3 CNFのリサイクル性検討

#### 3.1 繰り返し成形性の確認

繰り返し成形性を検討するには、射出成形を実施し、成形物を粉砕、押出機によるリペレット、という一連の工程を繰り返すことで材料を確保する必要がある。しかし、この検討を行うためには、多くの時間を要してしまう。そこで、本年度の繰り返し成形性の検討は、射出成形を実施せず、押出機によるリペレットのみを繰り返すことでCNFのリサイクル性を検討することとした。なお、比較材として、一般的に自動車内装部品に使われているPPを選択した。

図3.1.1に示すように、初期品をバージン品とし、そのバージン品を押出機により、熔融混練し、リペレットを実施した。リペレット回数は、5回実施し、リペレットした回数によって、リペレット材をそれぞれ、R1,R2,R3,R4,R5と命名した。例えば、PP-CNFのR1をPP-CNF(R1)、PPのR5をPP(R5)と表記する。押出機によるリペレットの設定温度は、200℃、熔融時間は、一般的な自動車樹脂部品の射出成形の樹脂熔融時間を想定し、1分間熔融させた。なお、本章における特性検討は、R1,R3,R5のみの測定を行った。

PP-CNF、PPともにリペレットの回数が増えても、樹脂の熔融および固化状態、樹脂カットなどの挙動に変化はみられなかった。これは、200℃という、CNFが熱分解しにくい温度でリペレットを実施し、顕著な熱分解がされていないためと考えられる。

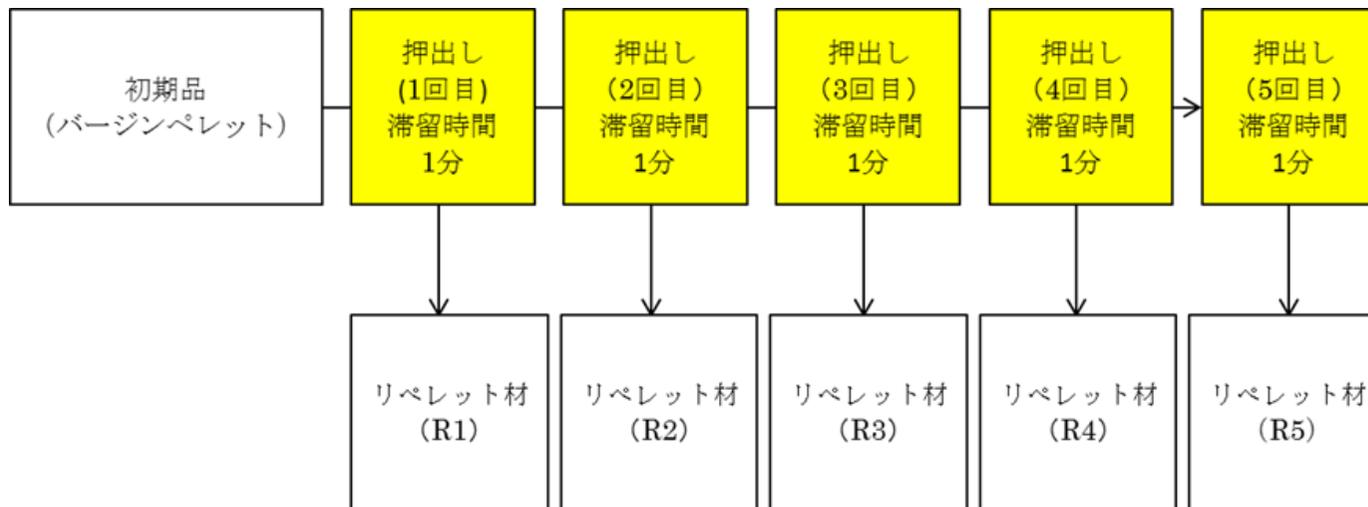


図 3.1.1 繰り返し成形の作製方法

### 3. 1. 1 CNF の観察

繰り返し成形を行った場合の CNFRP 中の CNF の状態を観察した。

図 3.1.1.1、および図 3.1.1.2 に PP-CNF(R0)中の CNF の状態を、図 3.1.1.3、および図 3.1.1.4 に PP-CNF(R5)中の CNF の状態を観察した透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) 写真を示す。

各 TEM 写真を見比べてみると、繰り返し成形の前後で CNF の太さ、及び分散状態はほとんど変化していないが、若干、繊維長が短くなった傾向が見受けられたため、各種特性に変化がないか検証を行うこととした。

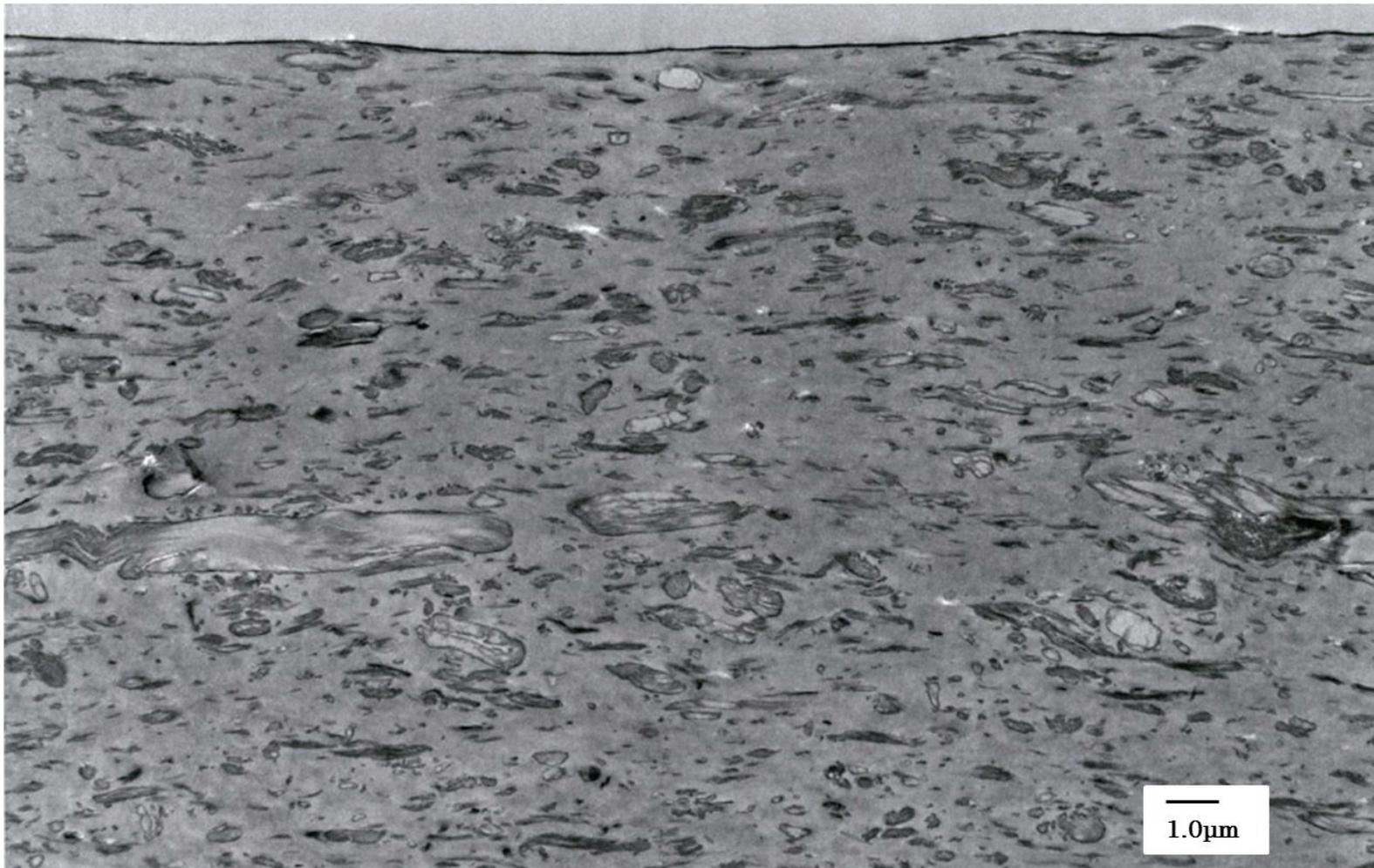


図 3.1.1.1 PP-CNF(R0)中の CNF 分散状態観察結果 10,000 倍

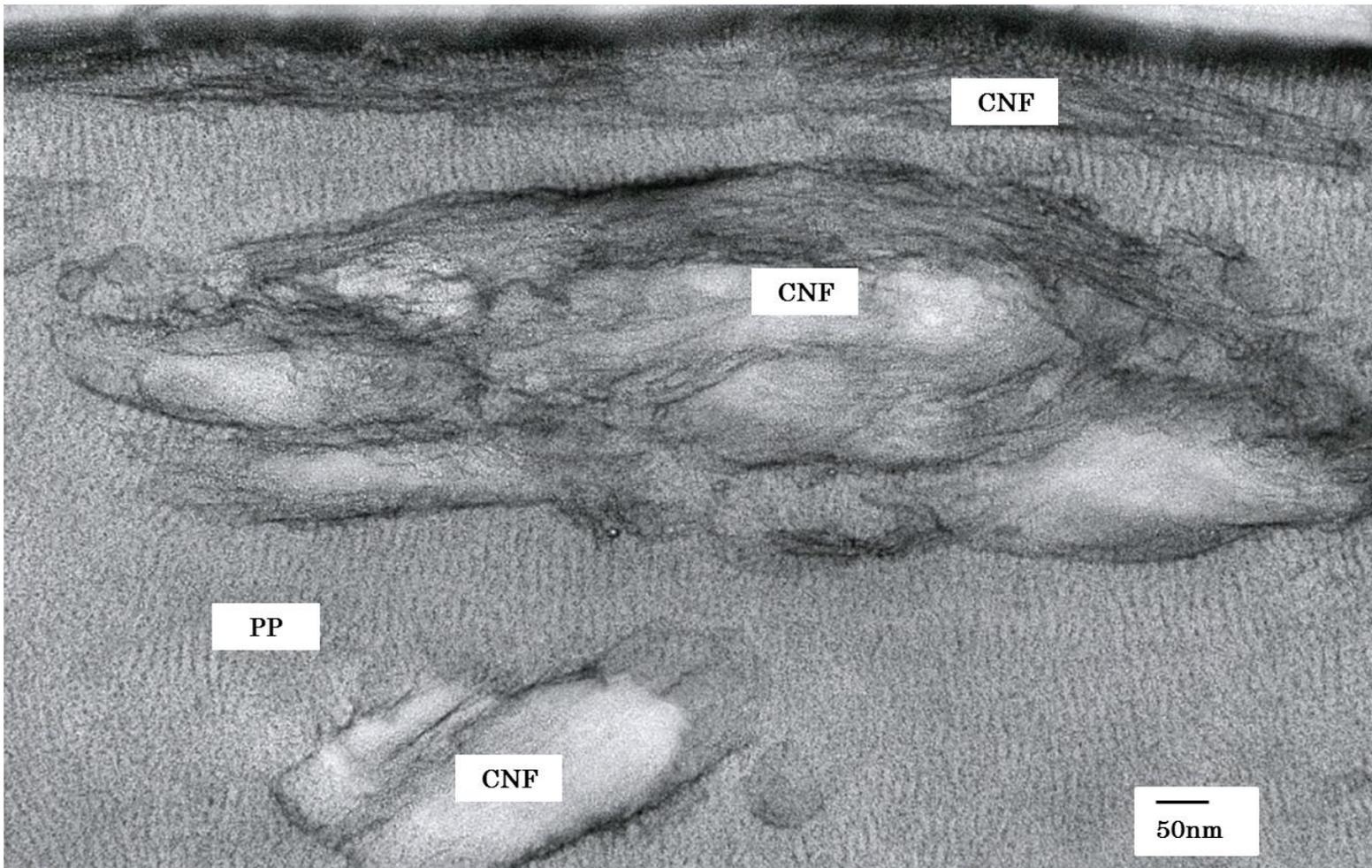


図 3.1.1.2 PP-CNF(R0)中の CNF 分散状態観察結果 200,000 倍

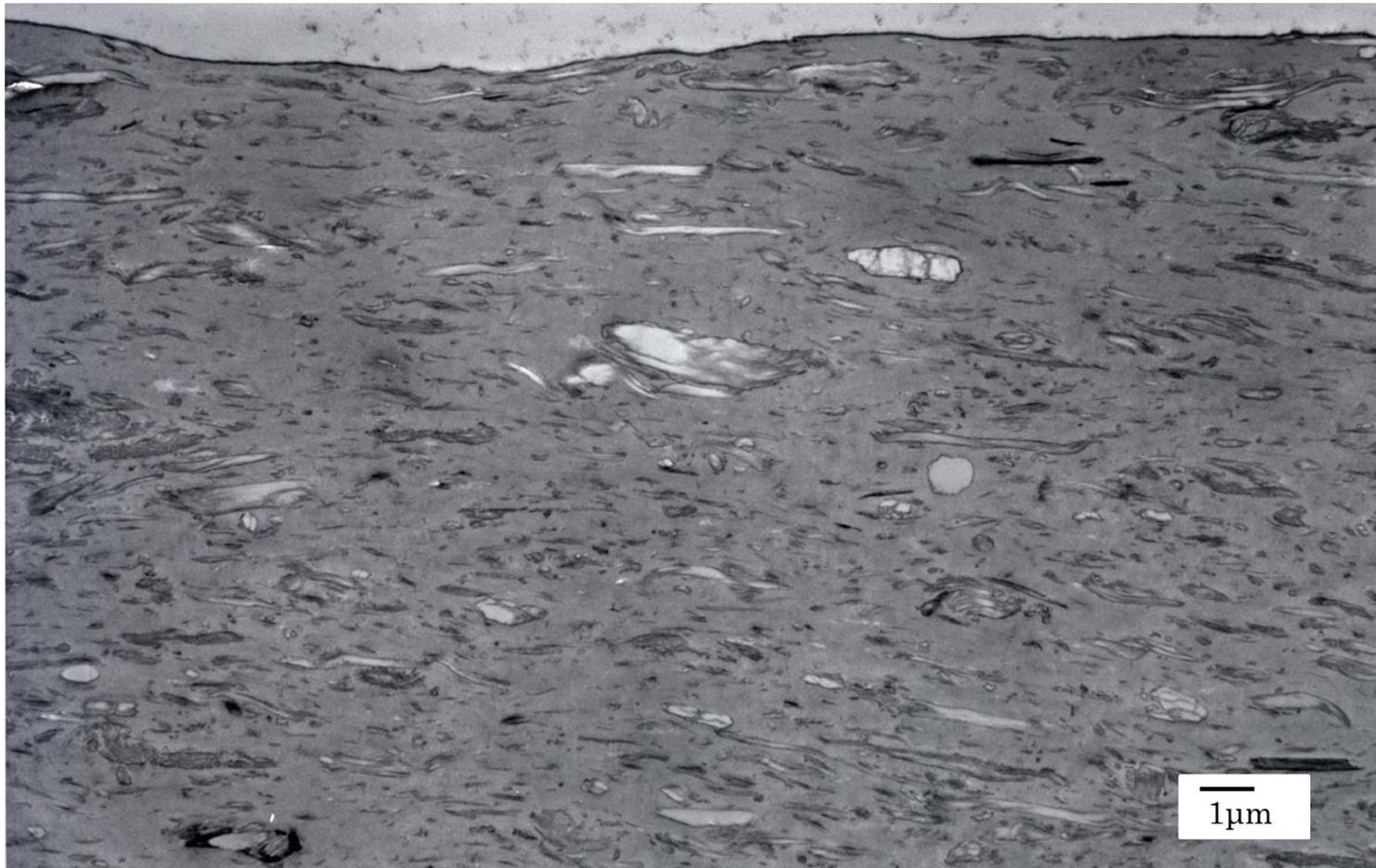


図 3.1.1.3 PP-CNF(R5)中の CNF 分散状態観察結果 10,000 倍

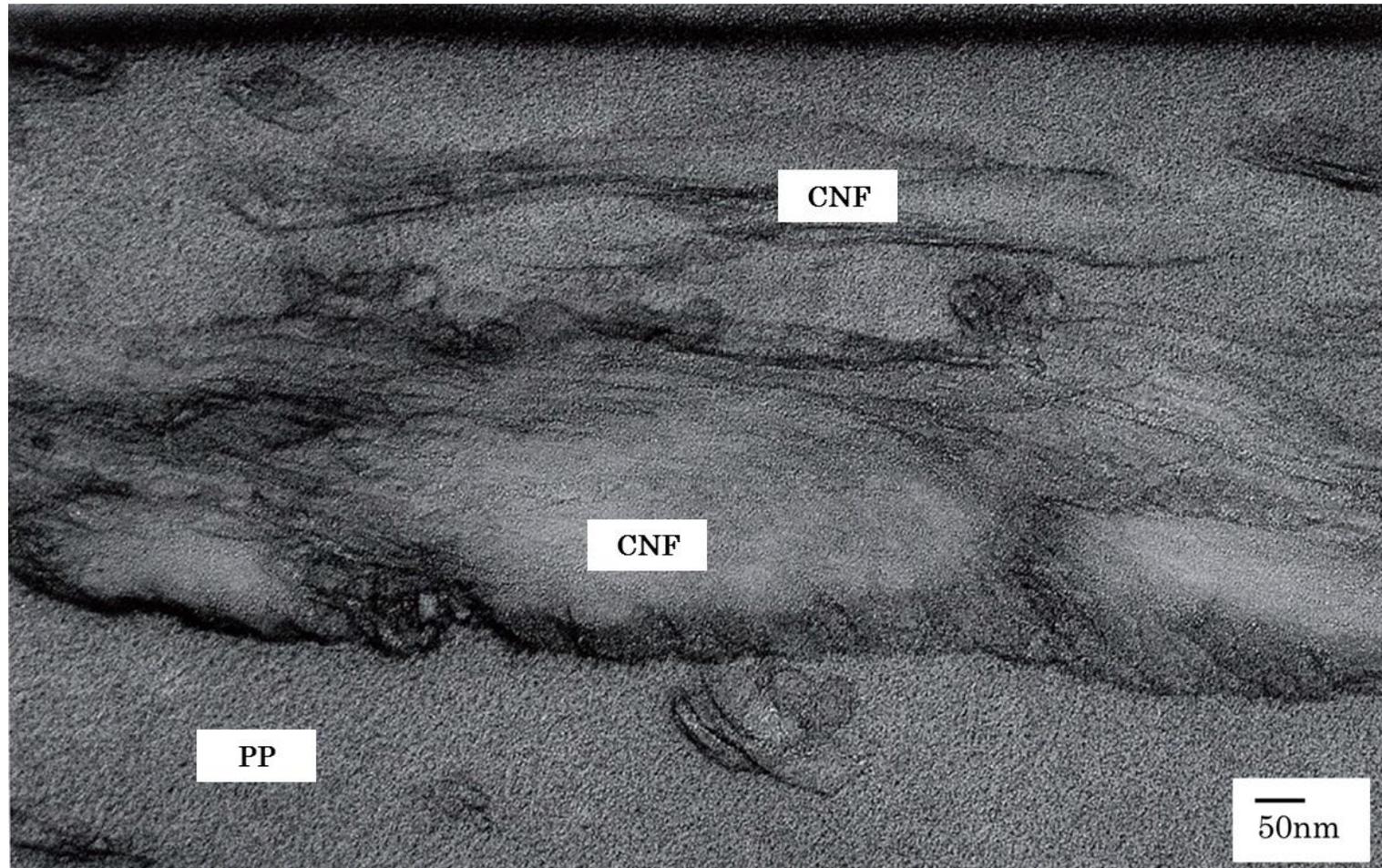


図 3.1.1.4 PP-CNF(R5)中の CNF 分散状態観察結果 200,000 倍

### 3. 1. 2 機械特性

部品成形時に発生する端材をリサイクルして使用する場合、リサイクル材はバージン材と比較し長い熱履歴を受けることになるため、CNFが変性する可能性がある。また、リサイクル時の粉碎加工や、再びペレット形状へ加工する場合の溶融混練によってCNFの繊維長が短くなることが考えられる。こうしたCNFの変化はPP-CNFの機械特性に影響を与える可能性があり、バージン材へのリサイクル材の添加率を決める上でその影響度を検証することは非常に重要となる。そこで3. 1に示した方法にて作製した各種リペレット材を用いて、リサイクルによる機械特性への影響を考察した。

供試材はバージン材のPP-CNFと所定回数リペレットを行ったPP-CNF(R1)、PP-CNF(R3)、PP-CNF(R5)を用いた。また、比較材としてバージン材のPP、およびリペレット材のPP(R1)、PP(R3)、PP(R5)を用いた。各材料について加熱溶融温度200℃、金型温度40℃にて所定の試験片形状に射出成形を行い、表3.1.2.1に示す項目に従って試験を実施した。

表 3.1.2.1 試験項目一覧

評価項目	規格	備考
MFR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

図 3.1.2.1 に各材料の試験片外観写真を示す。PP-CNF はリペレット回数の増加に伴い、試験片の外観色が茶褐色へ変化していることがわかる。一方、PP はリペレット回数に依らず、試験片の外観色に差は見られない。従って、PP-CNF の色変化は CNF が主因であると言える。リペレット時の加熱や、混練加工により発生するせん断熱により、徐々に CNF が変性するためであると考えられる。リサイクル PP-CNF をバージン材に対し添加する場合、部品外観色によっては色味のばらつきに影響するため、リサイクル材の添加率について十分な検証が必要であると考えられる。

PP-CNF		PP	
PP-CNF(R1)		PP(R1)	
PP-CNF(R3)		PP(R3)	
PP-CNF(R5)		PP(R5)	

図 3.1.2.1 試験片外観写真

表 3.1.2.2 に各材料の機械特性を示す。PP-CNF についてリペレット加工の影響が最も大きかった特性は MFR である。リペレット回数の増加に伴い、顕著に増加していることがわかる。これは 3. 1. 1 で示した通り、スクリュウ混練のせん断力により CNF が短繊維化し PP-CNF の熱流動性が増加したためであると考えられる。CNF のような非常に細かい繊維は、低い添加率でも単位体積当たりの繊維本数が多いため、繊維長の変化が MFR へ与える影響度が高いと考えられる。続いて、影響度はさほど大きくないものの引張強度、曲げ強度ともにリペレット回数の増加に伴い若干の減少が認められる。この現象も MFR と同様、CNF の短繊維化が影響していると考えられる。

本検討においては、リサイクル加工をリペレットにより実施していることや、各機械特性について全量リペレット材を用いて試験を行ったため、外観色の変化や各機械特性の変化はより顕著に観察されている。MFR の変化は部品成形性に大きな影響を持ち、材料強度は部品性能にとって非常に重要な特性であるため、リサイクル材を利用するためには、バージン材に対するリサイクル材の添加率や、混合バラツキ等、十分な検証が必要である。また今回、繊維長の変化が機械特性変化の主因であることが分かった。出来る限り CNF の短繊維化を抑制するようなリサイクル方法や条件を検討することが重要であると考えられる。

表 3.1.2.2 機械特性一覧

評価項目	規格	単位	備考	水準							
				PP-CNF	PP-CNF(R1)	PP-CNF(R3)	PP-CNF(R5)	PP	PP(R1)	PP(R3)	PP(R5)
MFR	ISO 1133	g/10min		1.4	2.8	4.2	7.7	24.0	25.0	25.5	25.3
引張強度	ISO 527-1,2	MPa		50.6	49.5	48.4	47.8	22.7	22.6	22.4	22.3
引張破断 ひずみ		%		4.4	4.0	3.9	3.9	47.4	67.0	109.8	64.8
曲げ強度	ISO 178	MPa		71.7	70.5	69.3	68.8	32.7	32.6	32.4	32.4
曲げ弾性率		MPa		3853	3803	3876	3922	2106	2144	2154	2181
シャルピー 衝撃強度	ISO 179-1	KJ/m <sup>2</sup>	23℃	1.4	1.3	1.2	1.2	10.9	13.4	14.0	15.4
HDT	ISO 75-2	℃	0.45MPa	135.9	132.4	132.4	133.0	105.6	106.4	104.8	105.2

### 3. 1. 3 成形性(スパイラルフローによる射出流動長測定)

部品成形時に発生する端材をリサイクルして使用する場合、加工により発生するせん断力で **CNF** が短繊維化し、**PP-CNF** の **MFR** が大きく変化することが 3. 1. 2 で明らかになった。**MFR** は部品成形性に大きく関わるため、その影響を検証することは重要である。成形材料の金型中での流動性を評価する手法として、一般的にスパイラルフロー試験が用いられる。これは、中心からの距離が回転角に比例して大きくなるような渦巻線(アルキメデススパイラル)を金型形状に加工し、その形状へ射出成形により樹脂を流し込むことで、射出流動長を測定する試験である。本試験により得られるデータは、複雑な製品形状を設計、成形する上で非常に有用となる。そこで 3. 1 に示した方法にて作製した各種リペレット材を用いてスパイラルフロー試験を実施し、射出流動長の変化を測定することで、**PP-CNF** のリサイクルによる成形性への影響を考察した。供試材はバージン材の **PP-CNF** と所定回数リペレットを行った **PP-CNF(R1)**、**PP-CNF(R3)**、**PP-CNF(R5)**を用いた。また、比較材としてバージン材の **PP**、およびリペレット材の **PP (R1)**、**PP (R3)**、**PP (R5)**を用いた。各ペレットを用い、射出成形時のシリンダ温度を 190℃、200℃、230℃に設定しスパイラルフロー試験を行い、射出流動長を測定した。射出成形の条件を表 3.1.3.1 に示す。試験は各シリンダ設定温度にて N=3 にて行い、射出流動長の平均値を算出した。スパイラルフロー試験により得られる成形体を図 3.1.3.1 に示す。

表 3.1.3.1 射出成形条件表

項目	単位	設定値
射出速度	mm/s	50
射出圧力	MPa	100
射出時間	s	2
金型温度	℃	40
板厚	mm	2



図 3.1.3.1 スパイラルフロー試験成形体の写真

横軸をリサイクル回数、縦軸を射出流動長としたグラフに、各成形温度における平均射出流動長をプロットした結果について、PP-CNF を図 3.1.3.2 に、PP を図 3.1.3.3 に示す。PP-CNF についてはリサイクル回数の増加に伴い、各成形温度において射出流動長の増加が見られる。これは 3. 1. 2 で述べた通り、リペレット時のスクリュウ混練により CNF にせん断力がかかり、CNF が短繊維化することで PP-CNF の流動性が増加したためであると考えられる。一方、PP については各成形温度において、リサイクル回数増加に伴う顕著な射出流動長の増加は見られない。また、3. 1. 2 で示した通り PP-CNF の MFR は PP に比べ低いにも関わらず流動性は高い。これは、加熱溶融した PP-CNF にチキソトロピー性があることを示している。この特性はリサイクル工程を経ても保持されることが分かった。

今回はリサイクル加工を行ったペレット全量を用い、スパイラルフロー試験を実施した。リサイクル回数によって上記のように流動性が変化し、部品成形性が変化する可能性が示唆された。従ってこのような性質を理解した上で、バージン材へのリサイクル材の添加率を決め、部品成形性を安定化させる必要があると考えられる。

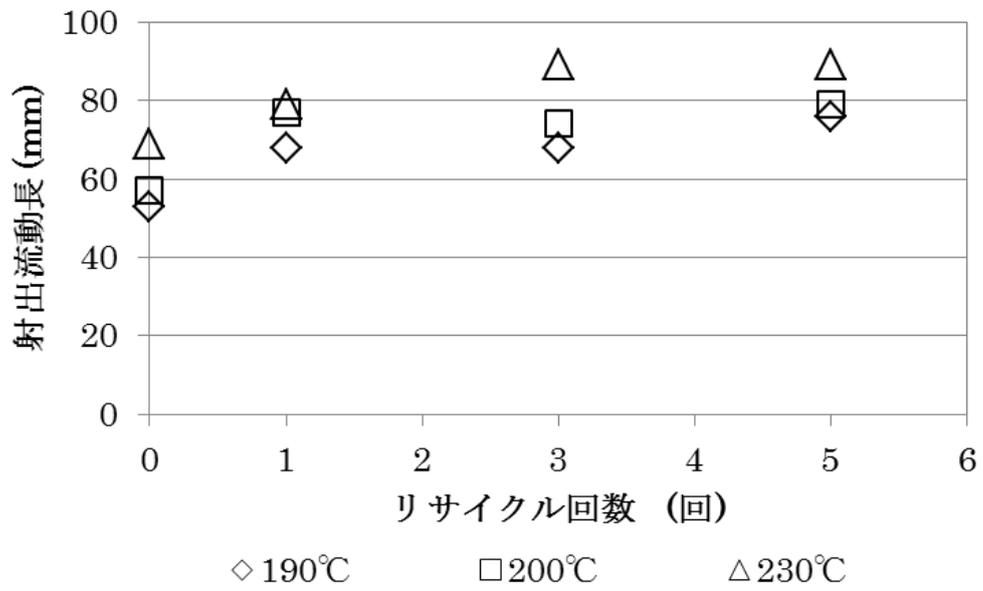


図 3.1.3.2 スパイラルフロー試験結果 (PP-CNF)

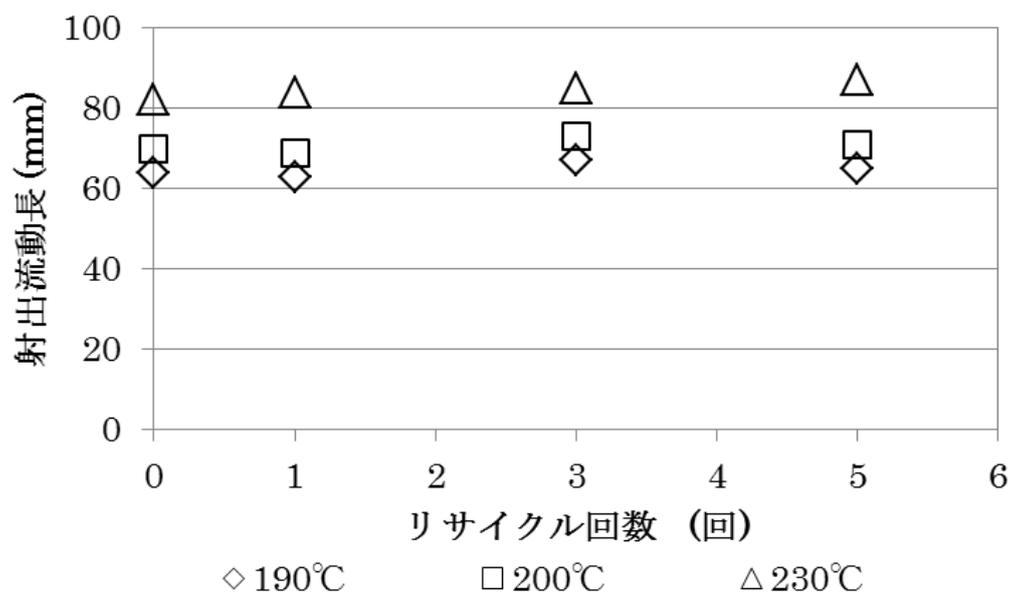


図 3.1.3.3 スパイラルフロー試験結果 (PP)

#### 3. 1. 4 機能特性(高温耐久性)

樹脂材料を自動車部品に適用する場合、太陽光の直射を受ける部品、特に車室内の部品はかなり高温になる。従って、高温環境に長期間暴露した場合の材料特性について確認しておくことは非常に重要である。一方、3. 1. 2で述べた通り、リサイクル時の熱や混練時のせん断力により CNF がダメージを受け、PP-CNF の機械特性が変化することが分かった。従って、バージン材とリサイクル材では上記耐熱特性に違いが生じる可能性がある。そこで3. 1に示した方法にて作製した各種リペレット材を用いてリサイクル加工による PP-CNF の高温耐久性への影響を考察した。

供試材はバージン材の PP-CNF と所定回数リペレットを行った PP-CNF(R1)、PP-CNF(R3)、PP-CNF(R5)を用いた。また、比較材としてバージン材の PP、およびリペレット材の PP (R1)、PP (R3)、PP (R5)を用いた。各材料について加熱熔融温度 200℃、金型温度 40℃にて、射出成形により図 3.1.4.1 に示すダンベル形状試験片を作製した。試験片を 110℃に設定した温風乾燥機内に入れ、350 時間暴露した。試験終了後に試験片を 23℃、相対湿度 50%の環境に 1 週間静置した後、表 3.1.4.1 に示す内容にて引張試験を行い、バージン材の PP-CNF に対する各リペレット材の引張強度の比較を行った。

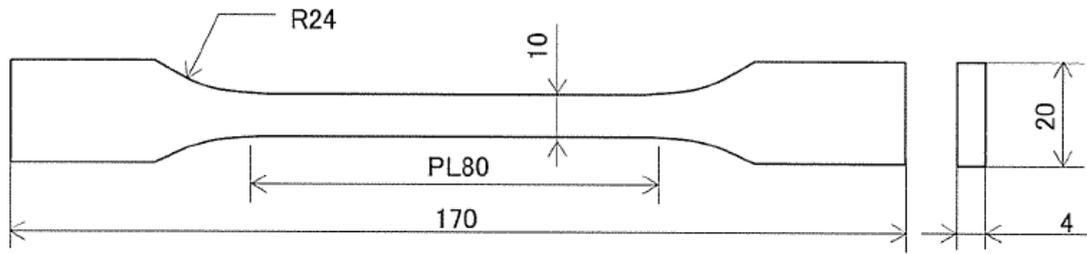


図 3.1.4.1 試験片形状

表 3.1.4.1 試験条件一覧

評価項目	規格	備考
引張試験	ISO 527-1,2	試験環境：23°C±2°C、(50±5)%RH 標線間距離：50mm つかみ間距離：115mm 試験速度：50mm/min 試験数：N=3

横軸にリペレット回数、縦軸に引張強度として、耐熱試験後の各材料の引張強度をプロットした。PP-CNF については図 3.1.4.2 に、PP については図 3.1.4.3 に結果を示す。PP-CNF はリペレット回数が多いほど引張強度は低い値を示し、PP はリペレット回数に依らずほぼ同じ値を示した。これは 3. 1. 2 で示したリペレット材成形後の引張強度と同様の傾向である。そこで、耐熱試験の影響を明確にするため、耐熱試験前後の各材料についてバージン材の引張強度に対する各リペレット材の引張強度を百分率で表し比較を行った。PP-CNF については図 3.1.4.4 に、PP については図 3.1.4.5 に示す。PP-CNF、PP ともに耐熱試験前後で顕著な差がないことから、図 3.1.4.2 で示した引張強度の傾向はリペレット回数に起因するものであり、リペレット回数と高温耐久性には関係性が低いということが分かった。

今回は太陽光の直射を受ける自動車内装部品を想定し、110°Cの環境にて暴露試験を行った。使用部位によってはさらに高温になる部位もあるため、適用部品に応じて、リサイクル加工と高温耐久性の検証が必要である。

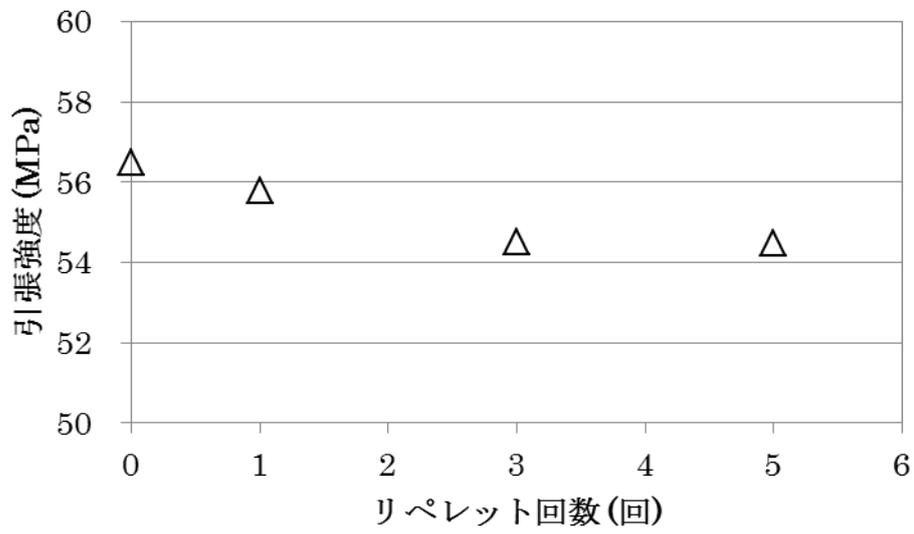


図 3.1.4.2 耐熱試験後の引張強度 (PP-CNF)

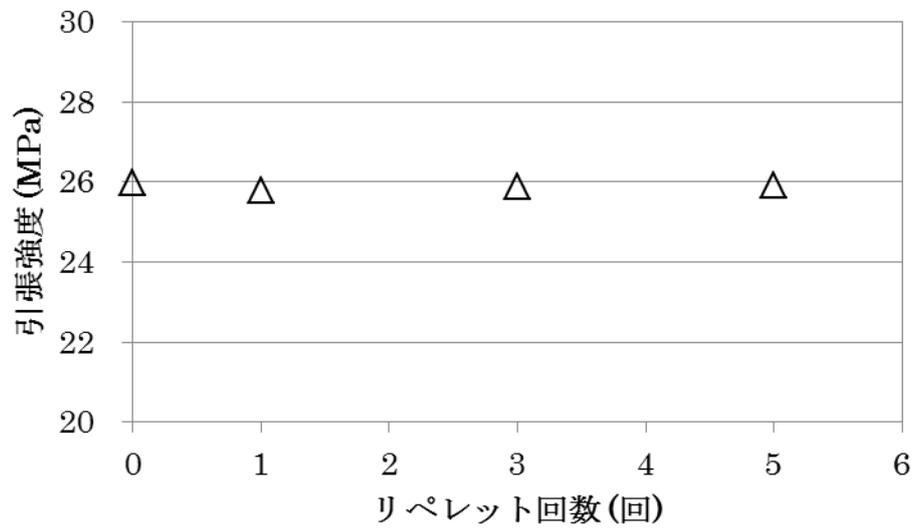


図 3.1.4.3 耐熱試験後の引張強度 (PP)

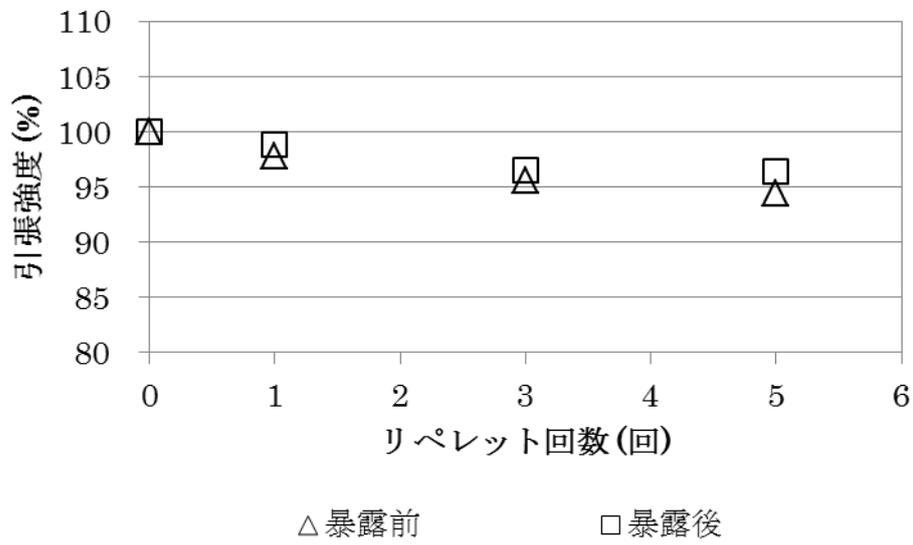


図 3.1.4.4 耐熱試験前後の引張強度 (PP-CNF)

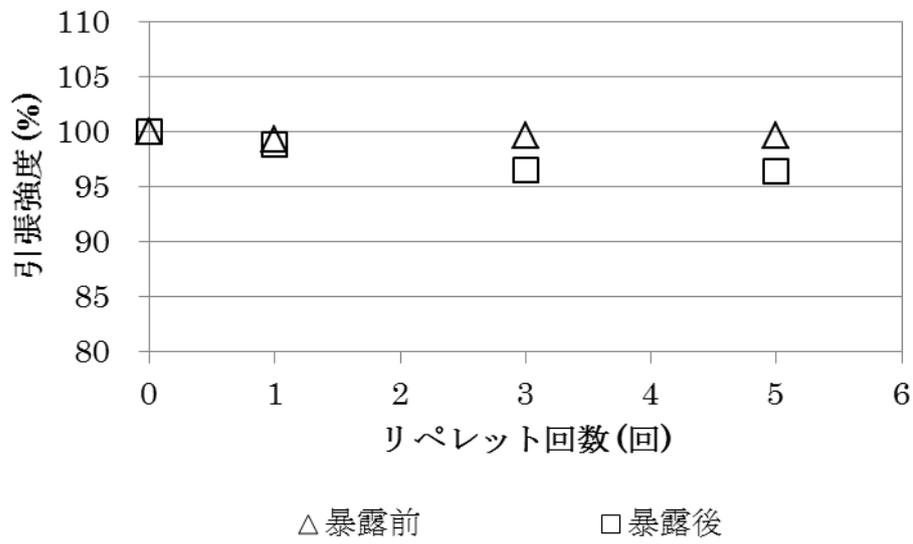


図 3.1.4.5 耐熱試験前後の引張強度 (PP)

### 3. 1. 5 機能特性(耐湿熱性)

自動車を使用する地域や気候によって、自動車内装は高温多湿な環境に晒される。CNF は水分との親和性が高く、長期にわたり高温多湿環境に暴露された場合の材料特性を確認しておくことは重要である。一方、3. 1. 2で述べた通り、リサイクル時の熱や混練時のせん断力により CNF がダメージを受け、PP-CNF の外観や機械特性が変化する。従って、バージン材とリサイクル材では上記耐湿熱特性に違いが生じる可能性がある。そこで3. 1に示した方法にて作製した各種リペレット材を用いてリサイクル加工による PP-CNF の耐湿熱性への影響を考察した。

供試材はバージン材の PP-CNF と所定回数リペレットを行った PP-CNF(R1)、PP-CNF(R3)、PP-CNF(R5)を用いた。また、比較材としてバージン材の PP、およびリペレット材の PP (R1)、PP (R3)、PP (R5)を用いた。各材料について加熱熔融温度 200℃、金型温度 40℃にて、射出成形により図 3.1.4.1 に示すダンベル形状の試験体形状を作製した。

試験片を 85℃、相対湿度 95%に設定した恒温恒湿槽に入れ、350 時間暴露した。試験終了後に試験片を 100℃、24 時間乾燥し、その後 23℃、相対湿度 50%の環境に 1 週間静置した。各試験片について表 3.1.4.1 に示す条件にて引張試験を実施し、バージン材の PP-CNF に対する各リペレット材の引張強度の比較を行った。

横軸にリペレット回数、縦軸に引張強度として、耐湿熱試験後の各材料の引張強度をプロットした。PP-CNF については図 3.1.5.1 に、PP については図 3.1.5.2 に示す。PP-CNF はリペレット回数が多いほど引張強度は低い値を示し、PP はリペレット回数に依らず、ほぼ同じ値を示した。これは3. 1. 2で示したリペレット材成形後の引張強度と同様の傾向である。そこで、耐湿熱試験の影響を明確にするため、耐湿熱試験前後の各材料についてバージン材の引張強度に対する各リペレット材の引張強度を百分率で表し比較を行った。PP-CNF について図 3.1.5.3 に、PP について図 3.1.5.4 に示す。PP-CNF、PP ともに耐湿熱試験前後で顕著な差がないことから、図 3.1.5.1 で示した引張強度の傾向はリペレット回数に起因するものであり、リペレット回数と耐湿熱性には関係性が低いということが分かった。

85℃、相対湿度 95%という非常に苛酷な環境下において、350 時間程度であればリサイクル加工に依らず高い耐湿熱性を持っていることが分かった。今後はさらに長時間の試験を実施し、どのような変化が生じるか検証する予定である。

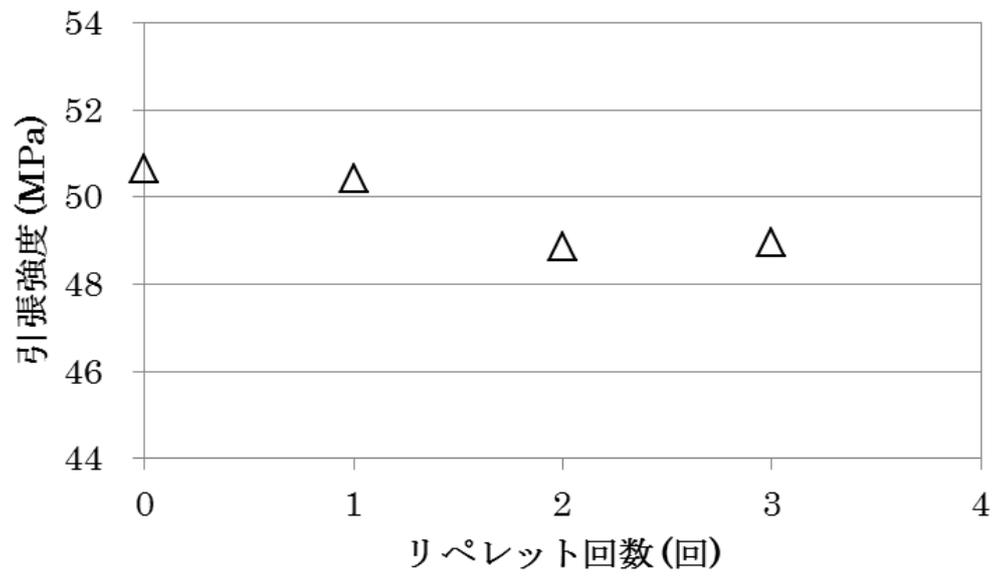


図 3.1.5.1 耐湿熱試験後の引張強度 (PP-CNF)

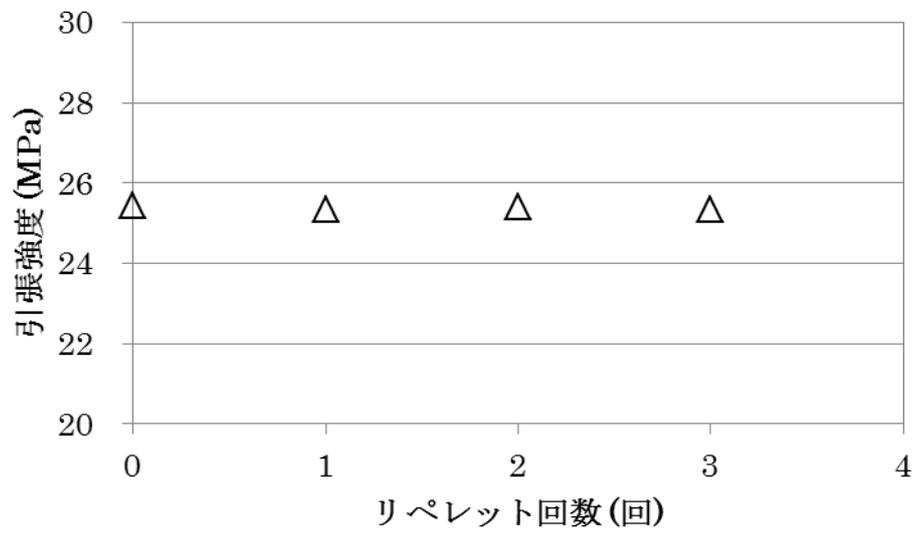


図 3.1.5.2 耐湿熱試験後の引張強度 (PP)

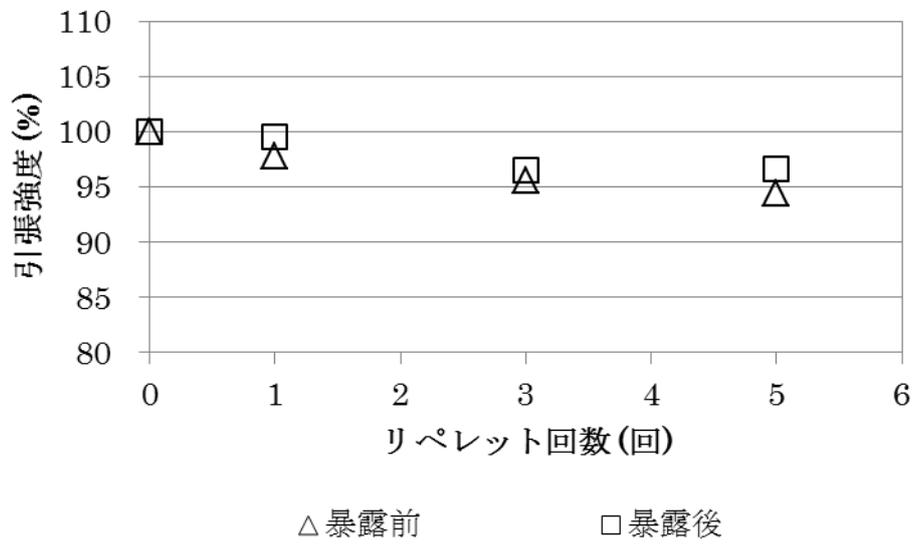


図 3.1.5.3 耐湿熱試験前後の引張強度 (PP-CNF)

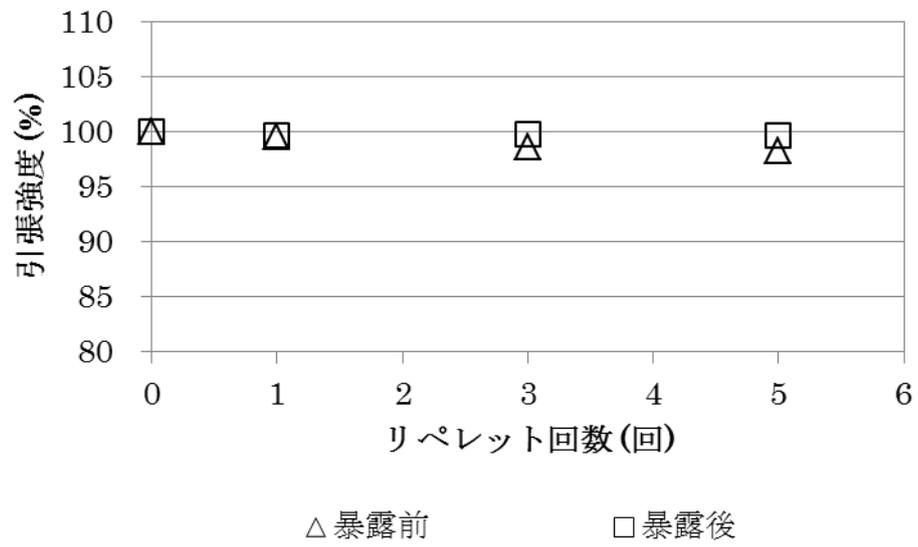


図 3.1.5.4 耐湿熱試験前後の引張強度 (PP)

### 3. 2 まとめ

3章では自動車部品の射出成形工程において発生するスプルーやランナー、不良品等のリサイクルを想定し、バージン材の PP-CNF を複数回リペレットした材料を用いて、各種機械特性や成形性、耐久性への影響を検証した。

リサイクル加工による CNF 形状への影響を調査した結果、5 回リペレット後では、スクリュ混練のせん断力により CNF が短繊維化されていることが確認された。CNF の短繊維化による機械特性への影響を検証した結果、リペレット回数の増加に伴い、MFR が大きく増加し、引張、曲げ強度は微減する傾向を示した。MFR の増加は、CNF の短繊維化により PP-CNF の熱流動性が増加したためであると考えられる。MFR は部品成形性と密接な関係を持っていることから、部品成形性の指標となるスパイラルフロー試験によりその影響を確認した。その結果、リペレット回数の増加に伴い、射出流動長が長くなることが確認された。部品成形の際、リサイクル材をバージン材に混合して用いる場合は、機械特性や部品成形性への影響を十分考慮し、バージン材に対する添加率を決める必要がある。

リサイクル加工による PP-CNF の高温耐久性への影響を調査した結果、リサイクル加工により高温耐久性はほとんど影響を受けないことが分かった。使用部位によっては今回の試験温度よりさらに高温になる部位もあるため、適用部品に応じて、リサイクル加工と高温耐久性の検証が必要であると考えられる。

リサイクル加工による PP-CNF の耐湿熱性への影響を調査した結果、高温耐久性と同様、リサイクル加工により耐湿熱性はほとんど影響を受けないことが分かった。今後はさらに長時間の暴露を行い、材料にどのような変化が生ずるか検証する予定である。

以上より、リサイクル加工は PP-CNF の機械物性や部品成形性に影響があることが明らかとなった。本検討においては、リサイクル加工をリペレットにより実施していることや、各試験において全量リペレット材を用いて試験を行ったため、材料特性の変化はより顕著に観察されている。実際の部品成形でリサイクル材を利用するためには、バージン材に対するリサイクル材の添加率や、混合バラツキ等、十分な検証が必要である。また今回、繊維長の変化が機械特性変化の主因であることが分かった。出来る限り CNF の短繊維化を抑制するようなリサイクル方法や条件を検討することが重要であると言えよう。

#### 4 総括

自動車用金属部品の樹脂代替を狙い、高強度かつ低比重大な CNFRP を用いて、自動車部品の開発が進められている。この際、LCA 全体での環境負荷低減を達成するためには、CNFRP のリサイクル性を検証することが必要である。しかしながら、部品製造時に出る CNFRP の廃棄物の取り扱いや、実際に CNFRP が部品として自動車に搭載され、自動車が廃棄される際の部品の取り扱い方法について全く知見がないのが現状である。本プロジェクトでは、CNFRP を用いた自動車部品のリサイクル性について検討を行う。

今年度は3つのことを行った。1つ目は、射出成形時の部品製造条件の分類である。2つ目は、成形温度および射出成型機内の材料滞留による CNFRP の劣化が材料特性へ与える影響を調べた。3つ目は、リサイクル性の検討として繰返し成形性を確認した。

まず、射出成形の場合、大型部品の部品製造条件でピンゲート方式を用いた場合が熱により最も CNF 劣化が進む可能性があることがとわかった。次いで射出工程において、成形温度が高く、滞留時間が長いほど PP-CNF は茶褐色に変色し引張強度が低下することが確認された。その他燃焼性、耐光性、フォギング性、金型転写性への影響を確認した。材料由来の揮発成分が様々な特性に影響を与えることが分かった。最後に自動車部品の射出成形工程において発生するスプルーやランナー、不良品等のリサイクルを想定し、バージン材の PP-CNF を複数回リペレットした材料を用いて、各種機械特性や成形性への影響を検討した。物性には大きな変化は見られないものの、流動性への影響が大きいことがわかった。

来年度は、部品製造時だけでなく、実際に部品が市場で使われた際、使用部位の環境の観点から CNF の劣化状態を明らかにし、リサイクル方法の検討を進めていく。

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従い、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [A ランク] のみを用いて作成しています。