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。

平成27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成果報告書　平成28年3月　パナソニック株式会社

平成27年度環境省委託業務

平成２７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28年3月

パナソニック株式会社　生産技術本部

平成 27 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 CO_2 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、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_2 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 CO_2 排出量および 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_2 排出量の削減およ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）および（ⅱ）の目標値およ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_2 排出量が、現状の湿式製法の製造時の CO_2 排出量(2.3kg-CO_2/kg-CNF）を下回ること。

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_2 排出換算係数 0.479kg-CO_2/kWh を乗じて算出。

（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 1.15 倍以上
引張強度　：従来材料（100%PP）比 1.015 倍以上

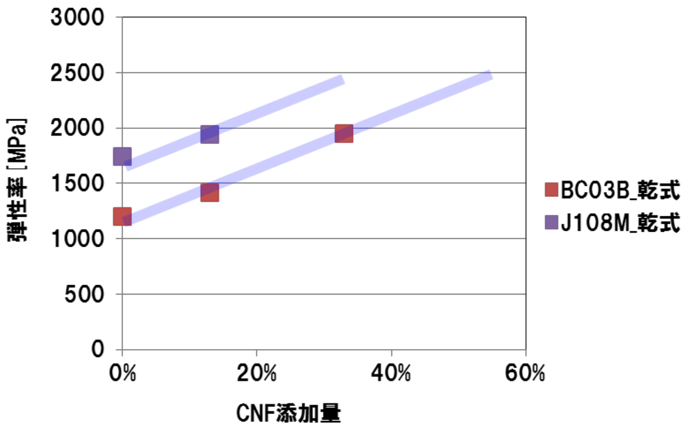
※他社湿式製品のカタログ値から、PP 単体の弾性率 2.09GPa、強度 31.3MPa に対し、現状製法による CNF 複合樹脂材料の性能が CNF 約 15%添加で弾性率 2.58GPa、強度 31.6MPa と、従来材料（100%PP）比はそれぞれ、弾性率が約 1.23 倍、強度が約 1.03 倍であった。このことから今期は約半分の 50%値の上記目標を設定した。

評価方法：JIS K 7161 に準じ、引張弾性率および引張強度を算出。
電力計による電力測定から排出 CO_2 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。
分子量分析により PP の分子状態を評価。

■材料面の取組

PP 種の検討の検討として、ホモ PP(J108M)とブロック PP(BC03B)を使用し、溶融粘度や物性が変化したことによる CNF 複合樹脂の強度、および消費エネルギーへの影響を評価した。

CNF 複合樹脂の弾性率測定結果を図(1)-A に示した。



図(1)-A　樹脂種による引張弾性率

引張弾性率はセルロースの添加量に比例して増加した。ブロック PP、ホモ PP のマトリックス樹脂による差は、ホモ PP の引張弾性率が全体的に約 0.5GPa 高いが、セルロース添加量に対する引張弾性率の傾きはどちらもほぼ同じとなり、CNF による交互作用は観測されないことを確認した。

次に電力測定の結果を表(1)-A に示した。電力は電力計にてヒーターとモーターを別々に測定した。合計値を押出量である 0.79kg/h で割り、電力量の CO2 排出換算係数 0.479kg-CO2/kWh を乗じ、CNF 濃度の 15%で割って算出した。マトリックス樹脂により粘度は異なるが電力、すなわち排出 CO2 量はほぼ変わらないことが判明した。

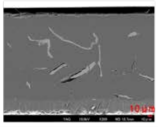
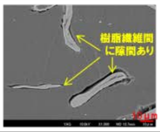
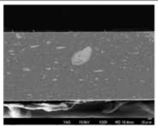
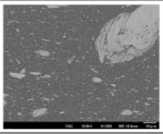
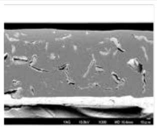
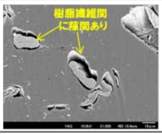
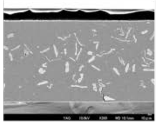
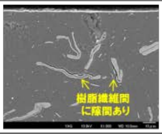
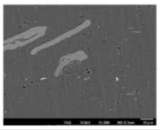
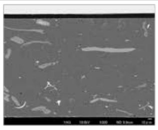
表(1)-A　樹脂の種類による電力量

		BC03B	J108M
電力 kWh	ヒーター	1.40kWh	1.41kWh
	モーター	0.18kWh	0.19kWh
	合計	1.58kWh	1.60kWh
CO2 量　kg/kg-CNF		13.3kg	13.5kg

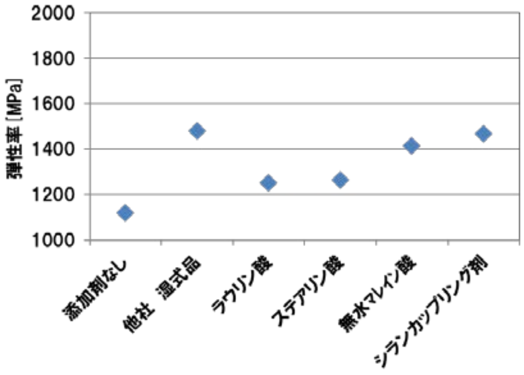
添加剤種を検討した。全乾式製法のため揮発分 0%であり、かつセルロースナノファイバーのもつ親水基と PP のもつ疎水基の両方の特性をもつ添加剤種として、カルボン酸であるステアリン酸、ラウリン酸と無水マレイン酸、シランカップリング剤を検討した。それぞれ CNF 複合樹脂の強度、分散状態への影響を評価し、最適な点化剤種を選定した。

作製した樹脂サンプルの断面 SEM 画像を表(1)-B に示した。添加剤なしサンプルでは繊維の周りに空隙がみられ、樹脂と繊維が親和していない。カルボン酸変性品も同様に繊維の周りに空隙が見られ、樹脂と繊維が親和していない。一方で、無水マレイン酸、シランカップリング剤を添加剤として用いたサンプルでは繊維の周りに空隙は見られず、樹脂と繊維が親和していると考える。

表(1)-B　添加剤種による樹脂の分散状態（断面 SEM）

	300倍	1000倍
添加剤なし		
他社　湿式品		
ラウリン酸（カルボン酸変性）		
ステアリン酸（カルボン酸変性）		
無水マレイン酸		
シラン カップリング剤		

図(1)-B に上記サンプルの弾性率測定結果を示した。親和していない添加剤なし品、カルボン酸変性のラウリン酸変性品、ステアリン酸変性品の弾性率が低い結果となった。一方で、親和していると考えられる無水マレイン酸、シランカップリング剤を添加剤として用いたサンプルでは高強度化されていた。弾性率の観点から、樹脂と繊維が親和し、界面に隙間がない構造が望ましいと考える。



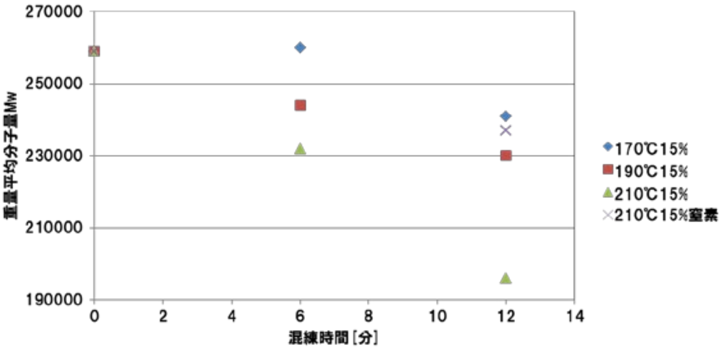
図(1)-B　添加剤種による弾性率

分散性、強度面から無水マレイン酸、シランカップリング剤が全乾式製法に適していると言えるが、シランカップリング剤はパルプとの事前処理が必要であり、工程数が増える。そのため、無水マレイン酸が全乾式製法に最も適していると考える。より良い添加剤は引き続き探索、検討していく。

■プロセス面の取組

混練プロセス条件による CNF 複合樹脂の分散状態、およ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。具体的にはヒーター温度、混練時間、スクリュー回転数、材料投入方法、押出量、CNF 濃度を因子としてそれぞれ検討した。

分散状態について、樹脂と繊維間の親和性は良いことをそれぞれの断面 SEM 観察にて確認した。ヒーター温度、混練時間を変化させたときの GPC による分子量測定結果を図(1)-C に示した。ヒーター温度が高いほど、また、混練時間が長いほど分子量が低下し、樹脂が劣化することが判明した。したがって、混練時の樹脂へのダメージを極力低減するため、ヒーター温度は極力低く、混練時間は極力短くする方向が良いと考える。



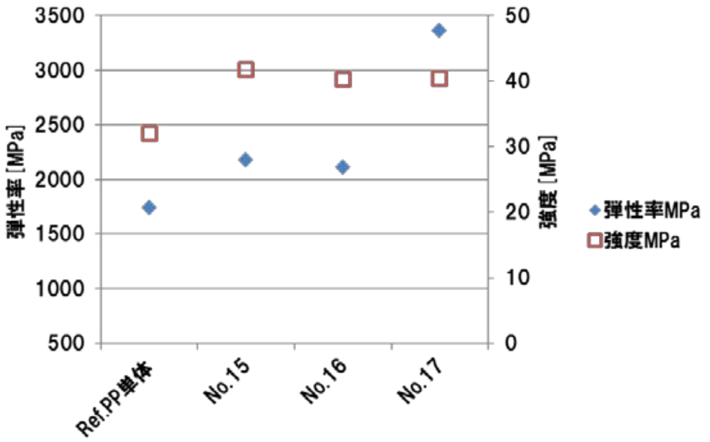
図(1)-C　GPC による分子量測定結果プロット図

スクリュー回転数、材料投入方法、押出量、CNF 濃度を因子として CO_2 排出量を検討し、押出量 25kg/h 以上、CNF 濃度 50%で今期目標 2.3kg 以下を達成した。結果を表(1)-C に示した。

表(1)-C　混練条件による電力量、CO_2 排出量

	CNF 濃度	押出量	CO_2 量 kg/kg-CNF
No.12	15%	7kg/h	3.51
No.15	15%	25kg/h	1.95
No.16	15%	50kg/h	1.58
No.17	50%	7kg/h	1.40

目標の CO_2 量を達成できた No.15～17 について強度評価を行った結果を図(1)-D に示した。弾性率は PP 単体に対し、No.15 が 1.25 倍、No.16 が 1.21 倍、No.17 が 1.93 倍（CNF 濃度 50%のため高め）といずれも今期の目標を達成できた。引張強度は、No.15 が 1.30 倍、No.16 が 1.26 倍、No.17 が 1.26 倍といずれも今期の目標を達成できた。このように、弾性率、引張強度ともに今期の目標を達成した。以上から、押出量増加、パルプ高濃度化により、排出 CO_2 量、強度目標の両方を達成できることを確認した。



図(1)-D　混練条件による引張試験結果（No.15～No17）

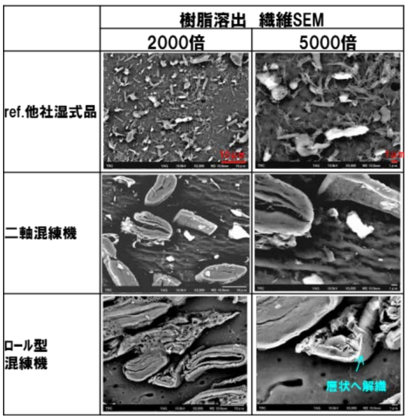
■設備面の取組

混練方式のテストを実施した。方式による CNF 複合樹脂の強度、分散状態、および消費エネルギーへの影響を評価した。二軸混練機、ロール型混練機、高せん断加工機を用いて、テストを実施した。

分散状態について、樹脂と繊維間の親和性は良いことをそれぞれの断面 SEM 観察にて確認した。いずれも 160℃前後の低温混練としたが、GPC での分子量測定から、高せん断成形加工機では、分子量の低下幅が大きく、樹脂がダメージを受けていたことを確認した。繊

維状態を詳しく解析するため、樹脂を溶媒にて溶出させ、残った繊維のみを SEM にて観察した。結果を表(1)-D に示した。

表(1)-D　混練機種類による樹脂溶出後の繊維 SEM 観察



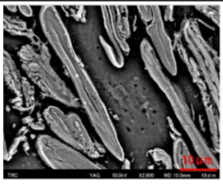
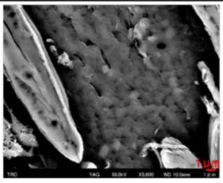
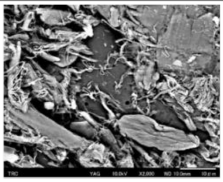
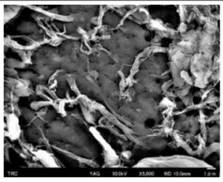
ロール型混練機において繊維が層状へほぐされ、数百 nm レベルの繊維が観察された。次に二軸混練機、ロール型混練機の CO2 排出量の測定結果を表(1)-E に示した。

表(1)-E　混練機種類による排出 CO2 量

	二軸混練機 (押出量 7kg/h)		ロール型混練機 (押出量 5kg/h)	
	CNF 濃度 15%	CNF 濃度 50%	CNF 濃度 15%	CNF 濃度 50%
CO2 量 kg/kg-CNF	4.3	1.4	12.7	4.0

排出 CO2 量は、ロール型混練機品の方が高いことが判明した。これはスクリュー部がバレル内に閉じ込められている二軸混練機に対し、オープンロール型混練機は混練するロール部が開放されており、熱が大気中に逃げやすいためと考える。しかし、解繊性は二軸混練機より優れていると言える。そこでより繊維を解繊できるかの検討を、ロール混練機を用いて実験した。具体的には CNF 濃度 50%にて 5 パス、7 パスのロール混練を実施した。それぞれサンプルの樹脂溶出後の SEM 観察結果を表(1)-F に示した。7 パス品において、ナノサイズ径の繊維が多数観察され、樹脂ペレットの着色もあまり見られないことを確認した。

表(1)-F　ロール型混練機品　パス回数による樹脂溶出後の繊維 SEM 観察

	2000倍	5000倍
No.5 5パス		
No.6 7パス		

スクリュー形状の検討として、二軸押出機用スクリュー形状についての性能評価を実施し、CNF 複合樹脂の分散状態、および消費エネルギーへの影響を評価した。

分散状態について、樹脂と繊維間の親和性は良いことをそれぞれの断面 SEM 観察にて確認した。排出 CO2 量についてもスクリュー種に関係なく、ほぼ同等の値となった。樹脂をシート化させた後の外観において違いが見られ、2 条スクリューの方が 3 条スクリューより、パルプ凝集物が多く、繊維が残存していた。混練不十分であると考える。結果を表(1)-G に示した。

表(1)-G　スクリューの違いによる樹脂外観

	回転数	ペレット 外観写真	シート化 外観写真	パルプ 凝集個数
2条 スクリュ	100rpm			40個
	300rpm			7個
3条 スクリュ	100rpm			10個
	300rpm			0個

2 条スクリューと 3 条スクリューとで排出 CO2 量はほぼ変わらないものの、2 条スクリュー品はパルプの凝集物が見られ、分散不十分であることが分かった。今後は二軸混練機では 3 条スクリューを主に検討していき、より良いスクリュー形状を選定していく。

(2)CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発

CNF 複合樹脂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」の開発に取り組んだ。また、車載部品への適用を目指し、機械的特性の最大化及び製品の高品位化における成形課題の抽出や、信頼性評価による性能面での課題抽出を行なった。さらに、それらの課題に対して、対策立案を行なった。

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)～(ⅳ)の目標を設定した。

(ⅰ)従来材 PP 及び CNF 複合樹脂の射出成形時の CO2 排出量の明確化

(ⅱ)成形加工時の CO2 排出量を削減できる因子の抽出

(ⅲ)CNF 複合樹脂の成形加工時の課題抽出

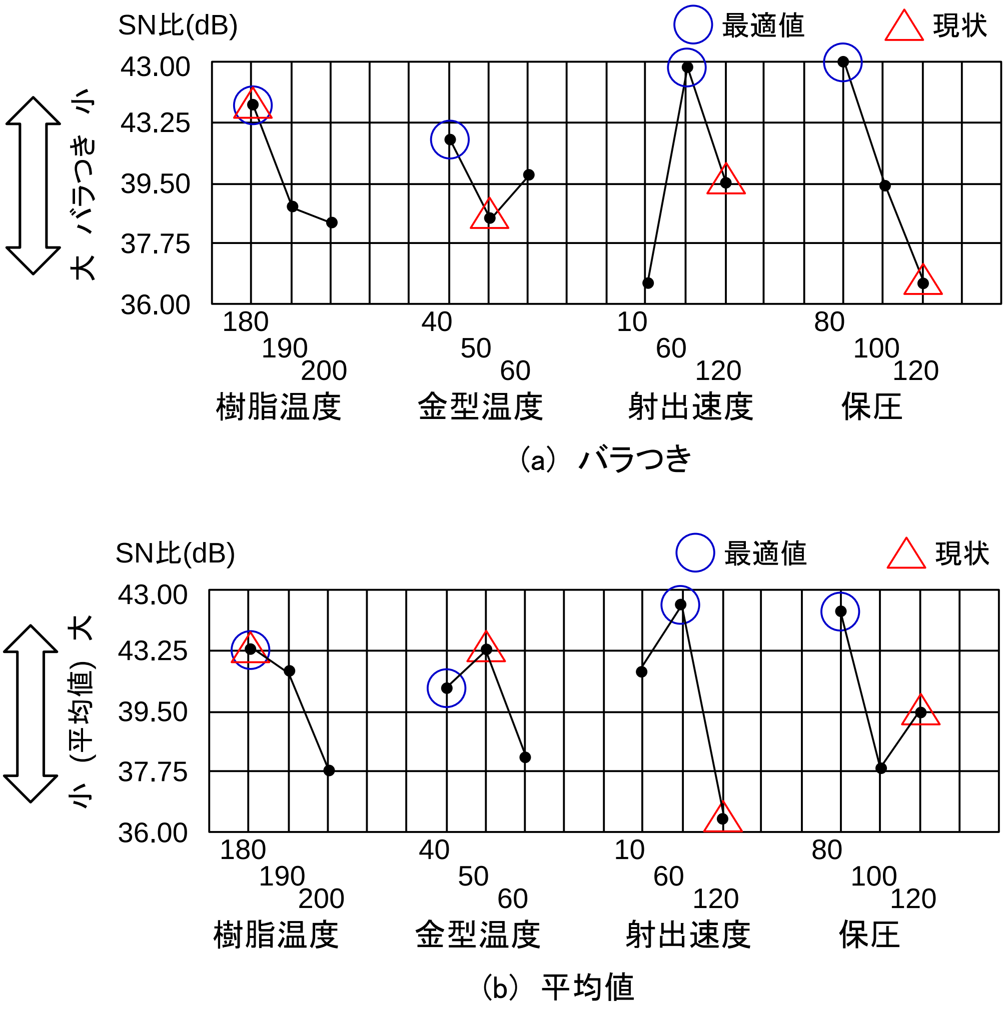
(ⅳ)CNF 複合樹脂部品(車載部品)における性能面(信頼性)での成形課題抽出と対策立案

■CNF 複合樹脂の成形加工時の課題抽出と対策立案

PP 及び CNF 複合樹脂により成形されたダンベル試験片において、JIS 規格に則り機械的特性の評価を実施した。その際、CNF 複合樹脂の機械的特性を向上するために品質安定化設計手法を用いて射出成形条件の最適化を図った。但し、今回実施した機械的特性評価試験の全ての項目を最大化することは困難であるため、品質安定化設計手法で成形条件の最適化を図る上での基準は引張強度とした。上記の検討により、機械的特性と外観品位及び成形性の関係について評価し課題抽出を行なった。

＜品質安定化設計手法による CNF 複合樹脂成形品の射出成形条件最適化＞

図(2)-A に品質安定化設計手法による引張強度最大化分析結果を示す。引張強度の最大化に効果的な因子として樹脂温度と射出速度の影響度が高く、樹脂温度は低い方が良く、射出速度には極値が存在するという結果が得られた。



図(2)-A　品質安定化設計手法による引張強度最大化分析結果

＜PP 及び CNF 複合樹脂の機械的特性＞

表(2)-B に品質安定化設計手法の結果から最適化した成形条件において、機械的特性評価を行なった結果を示す。

◇引張弾性率

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.49 倍と 2.44 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して弾性率も向上していることが分かる。

◇引張強度

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.18 倍と 1.54 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して向上していることが分かる。

◇曲げ弾性率

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.44 倍と 1.61 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して向上していることが分かる。また、PP-CNF15%と PP-CNF50%を比較すると、曲げ弾性率の増加分は引張弾性率の増加分より小さくなっている。

◇曲げ強度

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.22 倍と 1.48 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して向上していることが分かる。

◇シャルピー衝撃強度

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに低下しており、それぞれ従来材 PP の 0.29 倍と 0.19 倍であった。これは、CNF が添加されたことにより脆化したことが要因と考えられる。

◇メルトフローレート(MFR)

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに低下しており、PP-CNF15%では従来材 PP の 0.16 倍であり、PP-CNF50%では測定不可であった。これは、流動性を評価したスパイラルフロー成形での結果と一致しており、流動性が従来材 PP と比較して著しく低下していることを示している。

表(2)-B　機械的特性評価結果一覧

試験項目＼材料	従来材 PP	PP-CNF15%	PP-CNF50%
引張弾性率 [MPa]	1008	1498	2458
引張強度 [MPa]	25	30	39
曲げ弾性率 [MPa]	1218	1760	1963
曲げ強度 [MPa]	37	44	54
シャルピー衝撃強度 [kJ/m^2]	7.8	2.3	1.5
荷重たわみ温度 [℃]	57	62	77
MFR [g/10min]	27.1	4.4	ー

＜機械的特性、外観品位、成形性両立のための課題抽出＞

表(2)-C にダンベル試験片成形時の成形課題一覧を示す。課題対策のために、繊維浮き改善のためには樹脂或いは金型温度を上昇させる必要があるのに対し、機械的特性の確保及び変色、臭いの改善には樹脂温度を低い温度帯で成形する必要がある。これらの得られた知見から、機械的特性と外観品位とはトレードオフの関係にあるという課題を抽出した。

表(2)-C　ダンベル試験片成形時の成形課題一覧

成形課題	発生状況	要因
繊維浮き	・成形品の表面が白く見え、繊維の凹凸も見られる。	・金型表面の樹脂溶融状態が十分でなく、繊維が最表面の位置で固化しているためと考えられる
変色(濃化)	・材料素材の状態ですでに茶色になっており、成形後にさらに色が濃くなる傾向にある	・CNFが樹脂溶融加熱にともない炭化しているためと考えられる
臭い	・成形時および成形品が焼け焦げたような臭いあり	・CNFが樹脂溶融加熱にともない炭化しているためと考えられる

■CNF 複合樹脂および従来材の成形加工時の CO2 排出量の明確化

本事業における比較対象の従来材としてポリプロピレン(PP)を選定し、PP 射出成形時の CO2 排出量を測定、定量的に評価し明確化することで今後の評価に対する基準値を設定した。また、CNF 複合樹脂における射出成形時の CO2 排出量を数値化した。

＜PP 及び CNF 複合樹脂の通常射出成形における CO2 排出量＞

通常の射出成形時の CO2 排出量について明確化するため、各樹脂材における消費電力を測定し、CO2 排出量へと換算した。表(2)-D に総消費電力及び CO2 排出量とその時のスパイラルフロー流動長を示す。同一の条件で射出成形を行なったものの、PP 及び PP-CNF15%、PP-CNF50%の順に消費電力が増加している。これは CNF を添加することにより粘度が増加し、成形時に必要なエネルギーが増加するためであると考えられる。また、CO2 排出量は CNF 添加率の増加に伴い流動長が低下（＝成形品重量が低減）するため、単位重量あたりに換算すると CO2 排出量がその分増加するという結果が得られた。

表(2)-D　同条件成形時の消費電力及び CO2 排出量結果

樹脂材料	成形工法	樹脂温度 [℃]	総消費電力 [Wh]	比エネルギー [kWh/kg]	CO2排出量 換算 [kg]	流動長 [mm]
PP	通常 射出 成形	180	49.95	11.10	5.32	430
PP-CNF15%			52.95	12.60	6.04	378
PP-CNF50%			56.65	17.98	8.61	203

■CNF 複合樹脂の成形加工時の CO2 排出を削減できる因子の抽出

スパイラルフロー成形型において、ヒートアンドクール(以下、「H&C」と記載)成形法を適応し CNF 複合樹脂成形における流動長の改善を実施した。また、H&C 成形時の CO2 排出量及び流動長測定を行ない、CO2 排出量と成形性の関係を調査した。さらに、CAE 樹脂流動解析による合わせ込みと成形性検討により、射出成形時の CO2 排出量を削減できる因子を抽出した。

＜スパイラルフロー成形における CO2 排出量と流動長の関係＞

表(2)-E に PP-CNF50%における H&C 成形時の CO2 排出量及び流動長の測定結果を示す。PP-CNF50%において、H&C 成形法により樹脂温度が 180～200℃の間で流動長がそれぞれ 234mm、315mm、378mm となり、通常射出成形の 203mm と比較すると、それぞれ 1.15 倍、1.55 倍、1.86 倍になった。しかしながら、従来材 PP の 430mm には到達せず、流動長は従来 PP のそれぞれ 0.54 倍、0.73 倍、0.88 倍に留まった。また、CO2 排出量において、従来材 PP を通常成形した場合に比べ、180～200℃の間でそれぞれ、8.24 倍、6.57 倍、5.69 倍という結果となった。上記結果の要因として、H&C 成形に使用したヒーターが著しく電力を消費していることが挙げられる。さらに、H&C 成形による流動長増加分は、CO2 排出量増加分に比べて効果が小さかった。

以上のことから、当初の目的であった従来材 PP 成形時の CO2 排出量を同等以下にするためには、使用電力を増加させずに流動性を増加させる必要があることがわかった。

表(2)-E　H&C 成形時の消費電力及び CO2 排出量結果

<table>
<tr><th>樹脂材料</th><th>成形工法</th><th>樹脂温度
[℃]</th><th>総消費電力
[Wh]</th><th>比エネルギー
[kWh/kg]</th><th>CO2排出量
換算 [kg]</th><th>流動長
[mm]</th></tr>
<tr><td>PP</td><td>通常</td><td rowspan="3">180</td><td>49.95</td><td>11.10</td><td>5.32</td><td>430</td></tr>
<tr><td rowspan="4">PP-CNF50%</td><td>通常</td><td>56.65</td><td>17.98</td><td>8.61</td><td>203</td></tr>
<tr><td rowspan="3">H&C成形</td><td>306.65</td><td>91.54</td><td>43.85</td><td>234</td></tr>
<tr><td>190</td><td>305.22</td><td>72.67</td><td>34.81</td><td>315</td></tr>
<tr><td>200</td><td>304.10</td><td>62.70</td><td>30.03</td><td>378</td></tr>
</table>

＜CAE 樹脂流動解析による流動性改善工法検討＞

表(2)-F に CAE 解析による流動性改善工法検討結果を示す。下記に検討結果詳細を示す。

◇射出圧縮

流動長は、基準解析の 382mm に対し、流動末端 430mm 以上で流動性に大きく影響する解析結果になった。流動性を大きく改善する傾向がありCNF 複合樹脂の成形工法の選択として有望と考えられる。

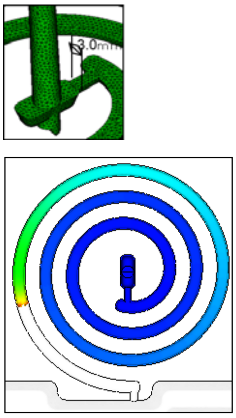
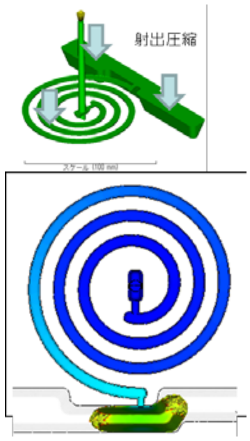
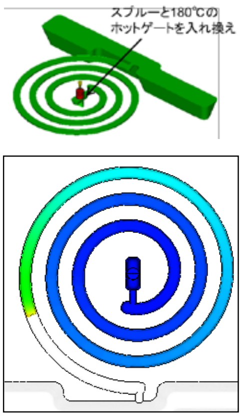
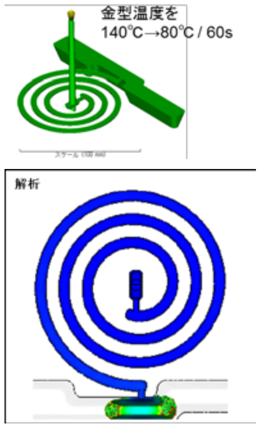
◇ホットランナー成形

流動長が約 392mm と基準解析に対して微増レベルの結果になった。CO2 観点（消費電力）やホットランナー用の金型や付帯設備が必要なこともあり、今回の工法検討では優先度を下げて検討する。

◇H&C 成形

こちらも流動末端まで流動する結果になった。今回の解析では、①の射出圧縮成形と比較した際に大きな優位性があるとは言えないレベルなので、今後更に流動性の悪い 50%CNF 材などでの解析を進め優位性比較を検討していきたい。CO2 観点（消費電力）では、金型昇温用のヒーターや付帯温調機の電力などがあり①の射出圧縮に対して工法選定では優先度を下げる。

表(2)-F　CAE 解析による流動性改善工法検討結果

<table>
<tr><th>通常射出成形</th><th>射出圧縮成形</th><th>ホットランナー成形</th><th>H&C成形</th></tr>
<tr><td>・熱伝導率：2200 (W/m2・k)
・型温：60 (℃)
・射出速度：10 (mm/sec)</td><td>・プレスオープン距離：　1.0mm
・プレス時間：　　　　2.0秒
・プレス開始タイミング：充填0.5s前</td><td>・スプルーと180℃のホットゲートを入れ換え</td><td>・金型温度を射出時に140℃にして→80℃ / 60secで降温</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>約382mm</td><td>フル充填</td><td>約392mm</td><td>フル充填</td></tr>
</table>

■CNF 複合材料の自動車部材への適用検討

自動車内装部品としてスカッフプレートを選定し、CNF 複合樹脂を車載部品への適用検討するために成形試作を実施した。また、PP による車載部品と同等の性能を有し、且つ、同等以下の CO2 排出量及び製品重量の軽量化を両立する成形課題の抽出及び対策を立案した。さらに、信頼性試験を実施し、車載部品に適用する際の信頼性の観点から課題を抽出した。

＜PP 及び CNF 複合樹脂における車載部品成形試作＞

表(2)-G に最適成形条件による車載部品成形試作における外観品位不良を示す。スカッフプレート中央に設けられた穴と穴の間にはウェルドラインが発生している。また、裏面のリブには未充填(ショート)が発生している。さらに、スカッフプレート表面が白くなっており繊維浮きが発生している結果となった。上記 3 種類の外観不良に関して、下記に考察を示す。

◇ウェルドライン

CNF 複合樹脂の流動性が低いため、穴の両側から樹脂が流入していく最中に樹脂温度が低下し、接触界面で良好な溶融が生じず接触界面上に合わせ面が線状に残るためと考えられる。

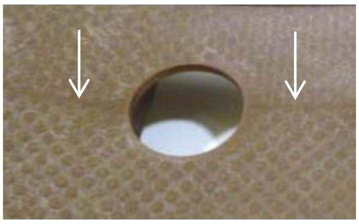
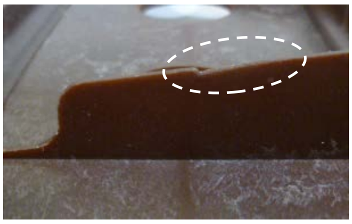
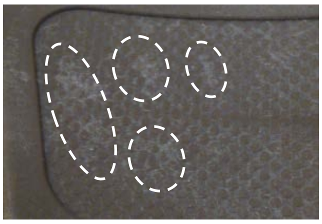
◇リブ未充填

CNF 複合樹脂の粘性が高く、流動性が低いため、薄肉のリブ末端まで樹脂が流入せず固化してしまうためと考えられる。

◇繊維浮き

CNF 複合樹脂の流動性が低いため、金型表面の樹脂溶融状態が十分でなく、繊維が最表面の位置で固化し、製品の表面に繊維が白く浮き出た様に残っていると考えられる。

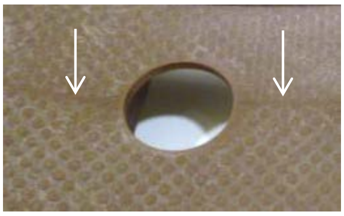
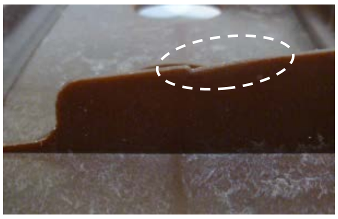
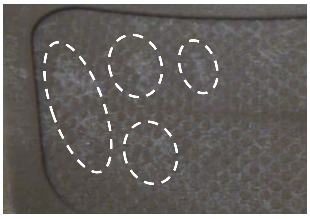
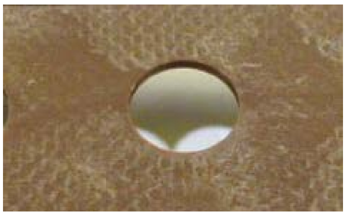
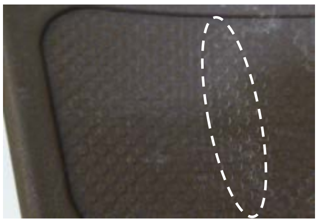
表(2)-G　最適成形条件における車載部品成形試作外観不良

ウェルド	リブ未充填	繊維浮き
		

＜PP と同等以下の CO2 排出量及び製品重量の軽量化を両立するための対策立案＞

これまでの調査結果から、電力を消費して加熱することで流動性を向上させる方法では、CO2 排出量を従来材 PP 成形時の 5.32kg にすることが困難であることが分かっている。そこで、電力消費せずに流動性を改善できる射出圧縮成形による車載部品成形時の課題対策を試みた。図(2)-H に射出圧縮成形による成形品外観を示す。全ての外観不良に関して射出圧縮成形をすることで良化傾向にあることがわかる。リブの未充填は解消され、ウェルドラインも、通常射出成形と比較して薄くなりほとんど見えなくなった。しかし繊維浮きに関しては、やや良化したものの外観部品に適用レベルまで改善されなかった。

表(2)-H　射出圧縮成形による成形品外観

	ウェルド	リブ未充填	繊維浮き
改善前			
改善後			

＜信頼性試験及び車載部品適用を考慮した課題抽出＞

表(2)-I に各樹脂材における信頼性評価試験結果を示す。実施した 14 項目のうち 10 項目が信頼性試験の判定基準を合格した。不合格項目において、試験後の状態を下記に示す。

◇耐衝撃性

PP では試験力 1.0kgf、試験高さ 75cm で破壊エネルギー75kgf・cm であるのに対し、PP-CNF15%及び PP-CNF50%では、0.1kgf で試験高さがそれぞれ。60cm、45cm で 6 kgf・cm、4.5 kgf・cm であった。

◇耐磨耗性

PP 及び PP-CNF15%、PP-CNF50%の全てで、表面に僅かな傷が発生した。

◇ガラス霞度

PP-CNF15%において、ガラス霞度が 88.2%であり基準の 90%を下回る結果となった。

◇耐油脂汚染性

従来材 PP 及び PP-CNF15%、PP-CNF50%の全てで、各試験(牛脂法、ヘアリキッド法、日焼け止めクリーム法)後、表面に僅かな傷が発生した。

表(2)-I　車載信頼性評価試験結果

評価項目	判定基準	判定		
		PP	PP-CNF15%	PP-CNF50%
硬さ	HB以上 (素材硬さがB以下のときは素材硬さ以上であること)	B	HB	2H
耐衝撃性	2.94N×20cm　異常、割れ・剥がれがないこ	不合格	不合格	不合格
不粘着性	著しい布目の跡がないこと	合格	合格	合格
付着性	剥離がないこと	合格	合格	合格
耐湿付着性	240h後　しわ、割れ、ふくれ、光沢低下、 変色、剥がれがないこと	合格	合格	合格
耐水変色性	色差(⊿E)が1.0以下で、塗面に異常がないこと	合格	合格	合格
耐アルカリ変色性	色差(⊿E)が1.5以下で、塗面に異常がないこと	合格	合格	合格
耐酸変色性	色差(⊿E)が1.5以下で、塗面に異常がないこと	合格	合格	合格
耐揮発油性	しわ、割れ、ふくれ、剥がれがないこと	合格	合格	合格
ガラス霞度	ガラス霞度90%以上	合格	不合格	合格
乾布摩擦堅牢性	著しい傷つき、塗膜の露出、剥がれのないこと	合格	合格	合格
耐摩耗性	200回後、素材露出がないこと	不合格	不合格	不合格
耐油脂汚染性	①牛脂法、②ヘアリキッド法 摩擦試験による素材露出、さらに付着性試験による剥離がないこと ③日焼け止めクリーム法目視変化、摩擦堅牢性、Xカット付着性、鉛筆硬さ変化	不合格	不合格	不合格
冷熱湿繰り返し性	外観：3サイクル後塗装面の割れ、剥がれ、ふくれ、変色などの外観以上がないこと 付着試験：剥離がないこと	合格	合格	合格

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 the conventional cellulose-nano-fiber composite materials.

◆Increase of modulus of elasticity and strength by more than half of 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 four points.

◆ Extraction of issues and measures planning in the molding of cellulose-nano-fiber composite resin.

◆ Clarification of carbon dioxide emissions in the molding of cellulose-nano-fiber composite resin and a conventional material polypropylene.

◆ Extraction of the factors that can reduce carbon dioxide emissions in the molding of cellulose-nano-fiber composite resin.

◆ Application study of automotive member in cellulose-nano-fiber composite material.

In result, it was achieved the following targets;

(1)

●Carbon dioxide emissions during production of composite: 1.95 kg-CO2/kg-CNF

●The performance of the composite

Tensile modulus of elasticity: Conventional material ratio 1.25 times

Tensile strength: Conventional material ratio 1.30 times

(2)

●Extraction of issues: Weld-line, Rib-unfilled, Fiber-float

●Measures planning: Injection compression molding, H&C molding

●Carbon dioxide emissions: Polypropylene 5.32kg

Cellulose-nano-fiber composite resin: 6.04kg(15%), 8.61kg(50%)

●Application: 10 items pass at the reliability evaluation test

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・・・34
③設備面の取組・・・47
(2) CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
①CNF 複合樹脂の成形加工時の課題抽出と対策立案・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
②CNF 複合樹脂および従来材の成形加工時の CO2 排出量の明確化・・・・・・・・・・・68
③CNF 複合樹脂の成形加工時の CO2 排出を削減できる因子の抽出・・・・・・・・・・・72
④CNF 複合材料の自動車部材への適用検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86

3. まとめ
(1) CNF 複合樹脂材料の全乾式製法の開発まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・95
(2) CNF 複合樹脂材料の成形加工法の開発まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・96

1. 業務の目的

セルロースナノファイバー（以下、CNF）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 CO2 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および CO2 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 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 CO2 排出量 1.5kg-CO2）より製造時の CO2 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 CO2 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、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 排出量および 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 排出量の削減およ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）および（ii）の目標値およ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、現状の湿式製法の製造時の CO2 排出量(2.3kg-CO2/kg-CNF）を下回ること。

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。

（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 1.15 倍以上

引張強度　：従来材料（100%PP）比 1.015 倍以上

※他社湿式製品のカタログ値から、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約半分の50%値の上記目標を設定した。

評価方法：JIS K 7161に準じ、引張弾性率および引張強度を算出。
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。
分子量分析によりPPの分子状態を評価。

①材料面の取組

◆PP種の検討

【取組概要】

マトリクス材料であるポリプロピレン（以下 PP）の種類を変えると分子量や結合状態が変わり、溶融粘度、融点等の物性が変化する。そのため、同じ混練機を用いた場合でも、PPの種類が異なると、分散状態や消費エネルギーが変化する可能性がある。そこで、PP種を変化させ、溶融粘度や物性が変化したことによるCNF複合樹脂の強度、およ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。

【実験】

ポリプロピレンの種類として下記の 2 種類を検討した。株式会社プライムポリマー製J108M、日本ポリプロ株式会社製ノバテックPP BC03Bの2種類である。J108MはホモPP、BC03BはブロックPPである。それぞれのメーカー提供の物性表は表(1)-1の通りである。

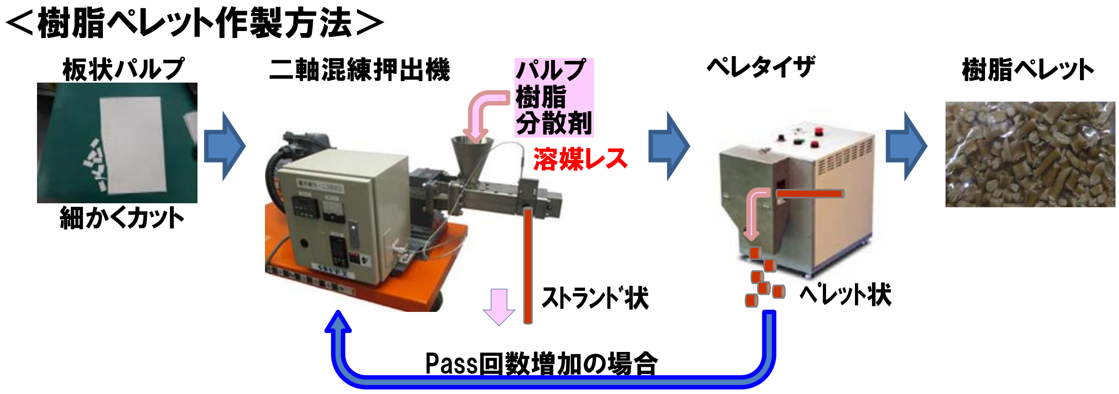
表(1)-1　PPの物性表

		BC03B	J108M
MFR	g/10min	30	45
密度	g/cm3	0.90	0.91
引張降伏応力	MPa	26	40
引張破断ひずみ	%	30	20
引張弾性率	GPa	1.4	2.0
シャルピー衝撃強さ	KJ/m2	6.5	2.0
ロックウェル硬度	-	90	110

パルプは三菱製紙株式会社製 Celgar を使用した。Celgar は針葉樹パルプであり、カタログ値上のファイバー長は2.4mmである。添加剤として、無水マレイン酸を使用した。

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（スクリュ

一径 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℃、スクリュー回転数 16rpm とした。投入口が一箇所のため、上記ポリプロピレン、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（以降 3 パス品）を作製した。樹脂ペレット作製工程を図(1)-1 に示した。



図(1)-1　樹脂ペレット作製工程

混練時の消費エネルギーを測定するため、電力計（日置電機株式会社製クランプオンパワーロガーPW3365-10）により混練時の電力を測定した。

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簡易射出成形機（株式会社井元製作所製　簡易射出成形機 18D1）により、JIS 7162 記載の 1/2 ダンベルを作製した。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。

実験条件表を表(1)-2 に示した。

表(1)-2　PP 種の検討　実験条件表

No.	PP 種類
1	BC03B
2	J108M

共通実験条件

添加剤：無水マレイン酸変性 PP

パルプ種：針葉樹 Celgar

パルプ添加量：13%

混練機：小型連続混練機

【結果】

作製したペレット、及びダンベルの外観写真を表(1)-3 に示した。他社湿式品の外観も比較のため示した。他社湿式品、自社乾式品はいずれも褐色化していて、褐色化はセルロースの炭化が原因と考える。

表(1)-3　PP 種類による複合樹脂外観

		セルロース添加量		
		0%	～15%	～50%
自社乾式	BC03B			
	J108M			
他社湿式	BC03B	同上		
	J108M	同上		

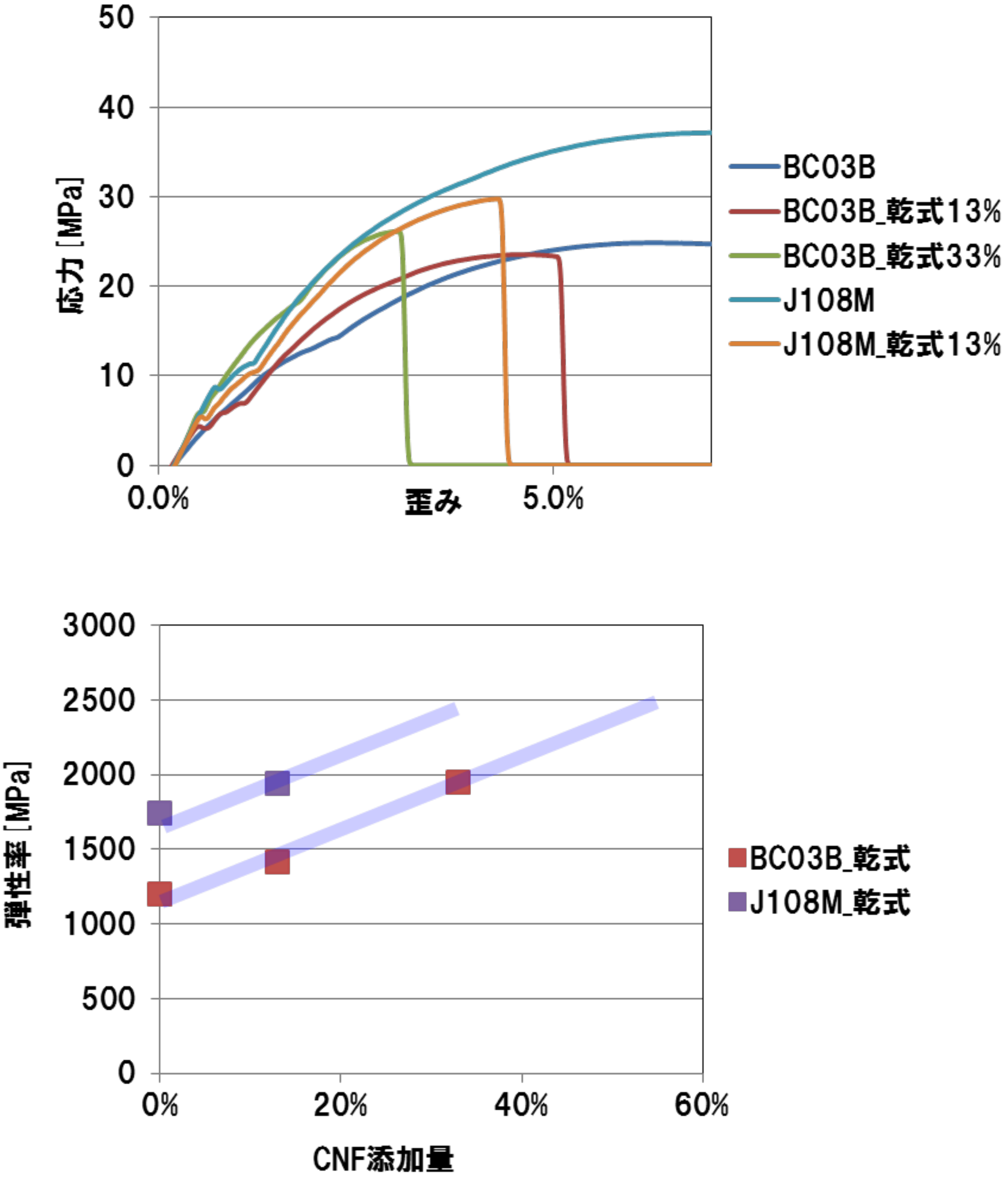
次に電力測定の結果を表(1)-4 に示した。電力は電力計にてヒーターとモーターを別々に測定した。合計値を押出量である 0.79kg/h で割り、電力量の CO2 排出換算係数

0.479kg-CO2/kWh を乗じ、CNF 濃度の 15%で割って算出した。表(1)-1 の様に、マトリックス樹脂により粘度は異なるが電力、すなわち排出 CO2 量はほぼ変わらないことが判明した。本取組は、小型連続混練機で PP 種による差を把握するため、排出 CO2 量が今期の目標値である CO2 排出量 2.3kg/kg-CNF よりも大きくなった。後述の大型機での検討にて排出 CO2 削減の検討を実施した。

表(1)-4　樹脂の種類による電力量

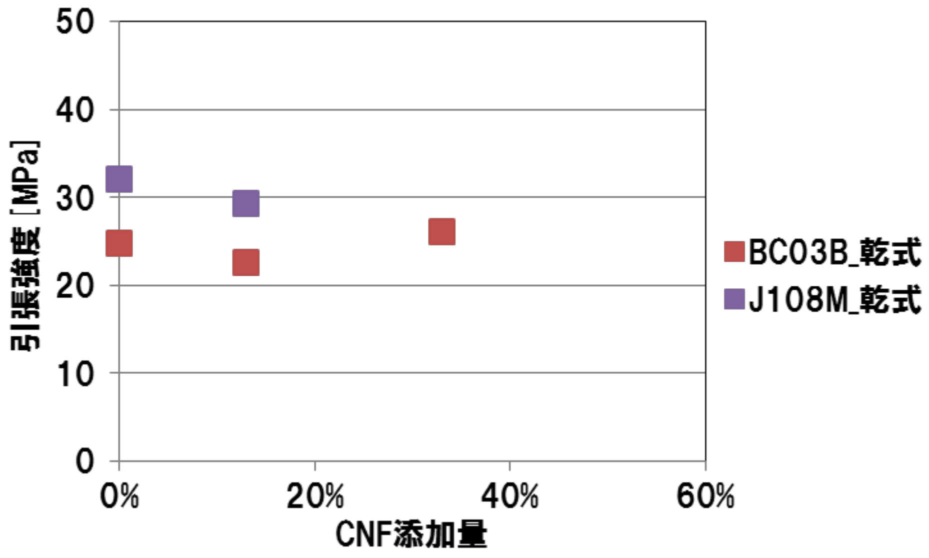
		BC03B	J108M
電力 kWh	ヒーター	1.40kWh	1.41kWh
	モーター	0.18kWh	0.19kWh
	合計	1.58kWh	1.60kWh
CO2 量 kg/kg-CNF		13.3kg	13.5kg

引張弾性率の結果を図(1)-2 に示した。図(1)-2 上部に応力－歪み曲線（ss カーブ）を、図(1)-2 下部にそこから算出した弾性率を CNF 添加量に対してプロットしたグラフを示した。引張弾性率はセルロースの添加量に比例して増加している。ブロック PP、ホモ PP のマトリックス樹脂による差は、ホモ PP の引張弾性率が全体的に約 0.5GPa 高いが、セルロース添加量に対する引張弾性率の傾きはどちらもほぼ同じとなった。添加量 13%で弾性率が BC03B では 1.18 倍、J108M では 1.11 倍となり、BC03B にて今期目標の 1.15 倍を達成した。



図(1)-2　（上）樹脂種による応力歪み曲線　（下）樹脂種による引張弾性率

図(1)-2 の応力歪み曲線から算出した引張強度の結果を図(1)-3 に示した。引張強度はセルロースの添加量に対して、相関はあまりない結果となった。CNF 添加量 13%品の引張強度はセルロース添加なし品より低くなり、本検討においては今期目標の 1.015 倍は達成できていない。



図(1)-3　樹脂種による引張強度

【結論】

PP の種類としてブロック PP の BC03B とホモ PP の J108M の比較検討を実施し､排出 CO2 の観点では PP の種類による差はほとんどなかった。強度面については、樹脂の違いによる差は弾性率において見られ、繊維量に対する弾性率増加の傾きはほぼ変わらず樹脂による差のみが観察された。弾性率は、今期目標の PP の 1.15 倍を達成できたが、引張強度については今期目標の 1.015 倍を達成できなかった。

◆添加剤種の検討

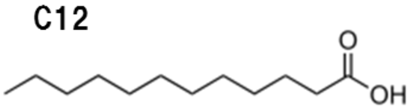
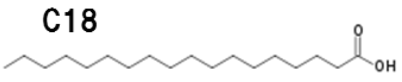
【取組概要】

NEDO等の取組においてCNFとPPを相溶させるために有効な添加剤種は公知であるが、全乾式製法に適した添加剤の形態は不明であった。全乾式製法でCNFとPPを相溶化できる添加剤の種類や形態を検討し、CNF 複合樹脂の強度、分散状態への影響を評価し、改善の方向性を見出した。

【実験】

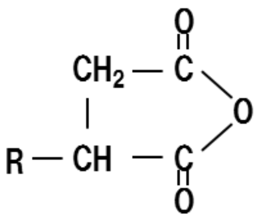
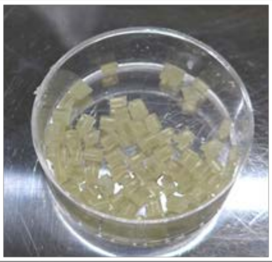
添加剤を選定するにあたり、全乾式製法のため揮発分0%であり、かつセルロースナノファイバーのもつ親水基とPPのもつ疎水基の両方の特性をもつ材料を探索した。NEDO等の取組で公表されている添加剤の考え方も参考にした。NEDO等では、CNFを変性させてPPと親和させるため、鎖状脂肪族カルボン酸変性CNFや環状構造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸変性CNFなどが添加剤として使用されている。ここからカルボン酸が良いと考え、具体的には表(1)-5 で示されるステアリン酸、ラウリン酸を添加剤として使用した。表(1)-5にあるように、粉末タイプの添加剤である。

表(1)-5　カルボン酸添加剤

	分子式	外観
ラウリン酸		
ステアリン酸		

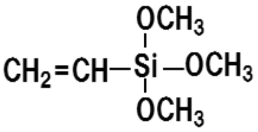
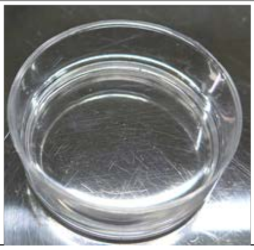
またカルボン酸が分子内に 2 つあるマレイン酸、それが脱水してできる無水マレイン酸を添加剤として検討した。表(1)-6 にあるようにペレット形状の添加剤である。

表(1)-6　マレイン酸変性 PP 添加剤

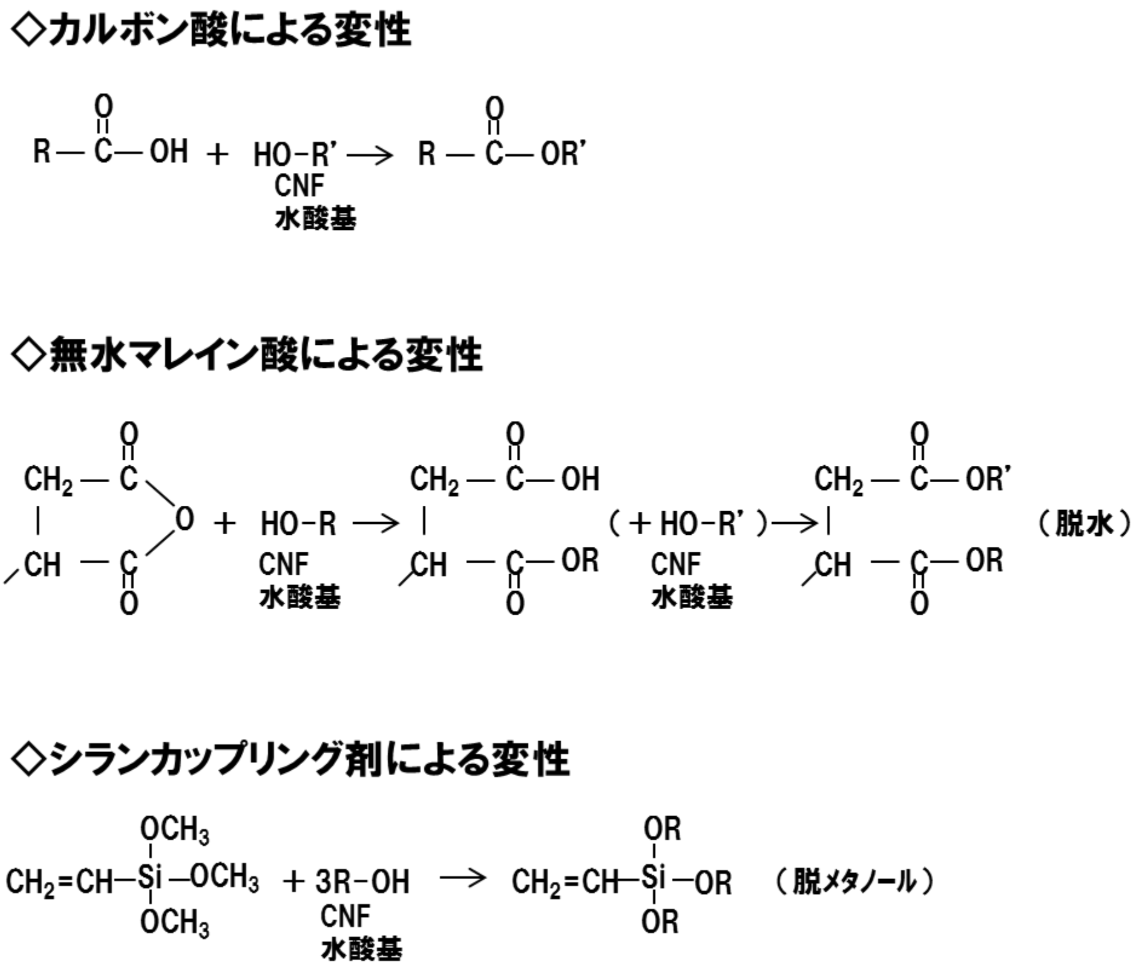
	分子式	外観
無水マレイン酸		

一般的に親水基と疎水基の両方の性質をもつ材料として、表(1)-7 に示される無色透明液体のシランカップリング剤を添加剤として使用した。揮発分 0%の液状タイプを使用した。

表(1)-7　シランカップリング剤添加剤

	分子式	外観
シランカップリング剤		

カルボン酸、無水マレイン酸、シランカップリング剤の変性メカニズムを図(1)-4 に示した。いずれも理論上はセルロース中の親水基を疎水化させることができる。



図(1)-4　各種添加剤の変性原理

マトリックス樹脂は前述した日本ポリプロ株式会社製ノバテック PP BC03B を、パルプは三菱製紙株式会社製 Celgar を使用した。混練条件等も、前述した弊社所有の小型混練機条件と同じとした。

本取組の実験条件表を表(1)-8 に示した。

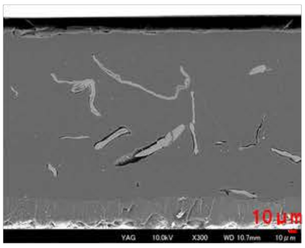
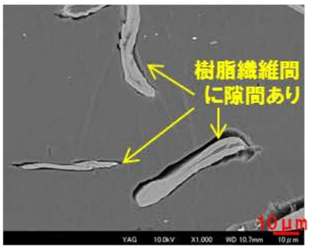
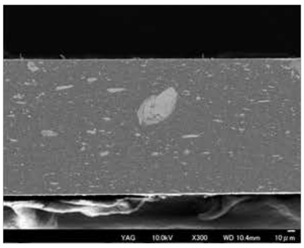
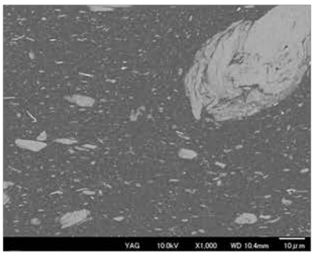
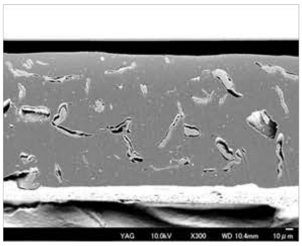
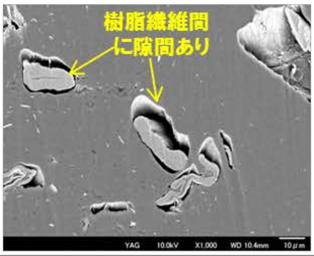
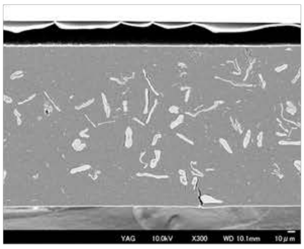
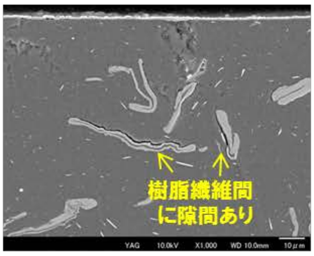
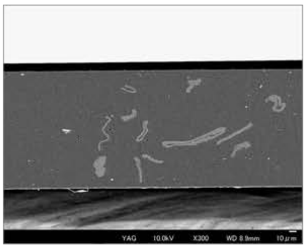
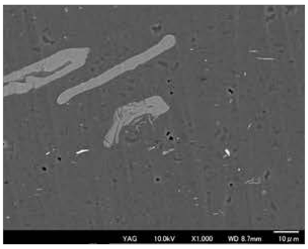
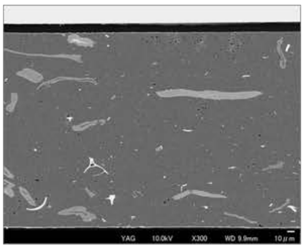
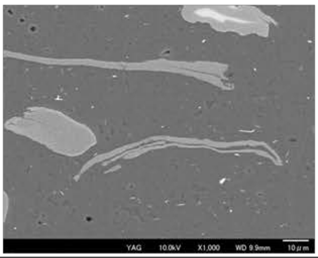
表(1)-8　添加剤種の検討　実験条件表

No.	添加剤
1	ラウリン酸
2	ステアリン酸
3	無水マレイン酸変性 PP
4	シランカップリング剤

共通実験条件
　PP：BC03B
　パルプ：針葉樹 Celgar
　パルプ添加量：13%
　混練機：小型連続混練機

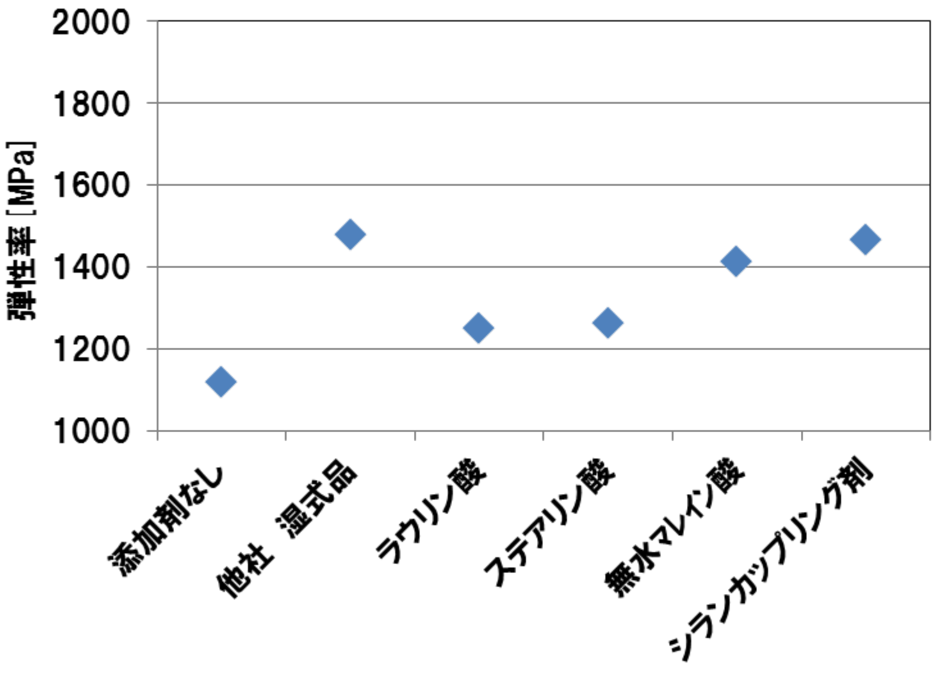
【結果】
　作製した樹脂サンプルの断面 SEM 画像を表(1)-9 に示した。

表(1)-9　添加剤種による樹脂の分散状態（断面 SEM）

	300倍	1000倍
添加剤なし		
他社　湿式品		
ラウリン酸（カルボン酸変性）		
ステアリン酸（カルボン酸変性）		
無水マレイン酸		
シラン カップリング剤		

断面 SEM 画像の白っぽい部分がセルロース繊維であり、周りの黒っぽい分が PP 樹脂である。表(1)-9 から添加剤なしサンプルでは繊維の周りに空隙がみられ、樹脂と繊維が親和していないことが分かった。カルボン酸変性品であるラウレス酸品、ステアリン酸品も同様に繊維の周りに空隙が見られ、樹脂と繊維が親和していない。一方で、無水マレイン酸、シランカップリング剤を添加剤として用いたサンプルでは繊維の周りに空隙は見られず、樹脂と繊維が親和していると考える。複合樹脂が溶融状態から冷えて固化していく過程において、樹脂とセルロースの親和状態が悪いと、樹脂とセルロースとの線膨張係数差により、隙間が空くと考える。したがって樹脂とセルロースの親和状態が悪いため隙間が発生していると考えられる。湿式法の他社品は樹脂との親和性、ならびに繊維が細くなっており、解繊性も良好である。弊社の小型連続混練機で混練したサンプルは繊維が解繊できておらず、より高シェアをかける必要があると考えられる。

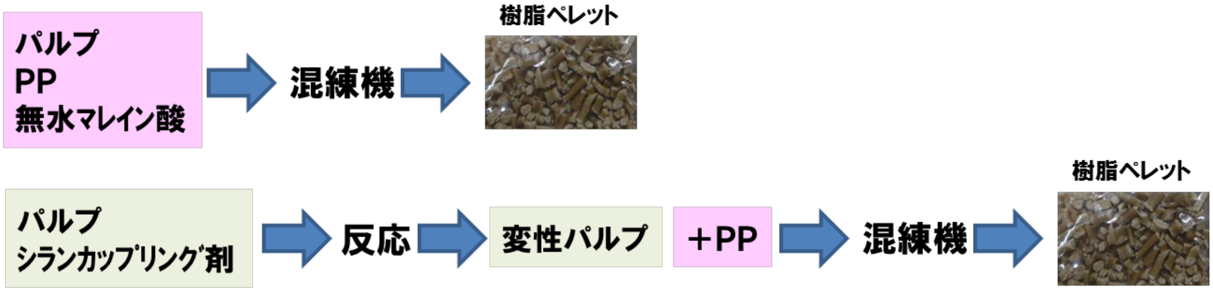
図(1)-5 に上記サンプルの弾性率測定結果を示した。



図(1)-5　添加剤種による弾性率

図(1)-5 から親和していない添加剤なし品、カルボン酸変性のラウリン酸変性品、ステアリン酸変性品の弾性率が低い結果となった。一方で、親和していると考えられる無水マレイン酸、シランカップリング剤を添加剤として用いたサンプルでは高強度化されていたが、今回の比較においては湿式他社品が最も強い結果となった。弾性率の観点から、樹脂と繊維が親和し、界面に隙間がない構造が望ましいと考える。

セルロースと樹脂との親和性が良好であった無水マレイン酸変性 PP（粒状）とシランカップリング剤（液状）の変性プロセスを図(1)-6 に示した。



図(1)-6　無水マレイン酸とシランカップリング剤の変性プロセス

図(1)-6 のように液状のシランカップリング剤はパルプとの反応の事前処理が必要であり、工程が 1 つ増えるデメリットがある。そのため、工程面の観点から無水マレイン酸の方が良いと言える。

【結論】

添加剤なし品と、添加剤としてラウリン酸、ステアリン酸を使用した複合樹脂では、樹脂と繊維界面に隙間があり樹脂と繊維が親和しておらず、弾性率も低いことが判明した。全乾式プロセスでは無水マレイン酸、シランカップリング剤変性が好ましいが、シランカップリング剤では工程が 1 つ増えるデメリットがあった。以上のように、弾性率、ならびに工程数の観点から固体粒状タイプの無水マレイン酸変性 PP を暫定的に添加剤に選定した。より良い添加剤は引き続き探索、検討していく。

②プロセス面の取組

【取組概要】

二軸押出機の混練プロセス条件を変化させると、材料に作用する力が変化し、分散状態が変わり、それと同時に消費エネルギーも変化する可能性があった。そこで、混練プロセス条件による CNF 複合樹脂の分散状態、およ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。具体的には小型連続混練機を用いてパス回数の検討を、バッチ式小型混練機を用いてヒーター温度、混練時間、雰囲気の検討を、大型二軸混練機を用いてスクリュー回転数、材料投入方法、CNF 濃度、押出量の検討をそれぞれ実施した。

◆パス回数の検討

【実験】

本取組ではマトリックス樹脂は①材料面の取組に示した株式会社プライムポリマー製 J108M を、パルプは三菱製紙株式会社製 Celgar を、添加剤として無水マレイン酸を使用した。

①材料面の取組に示した弊社所有の小型連続混練機を使用して、パス回数による検討を実施した。評価項目は断面 SEM による分散性評価、引張弾性率、引張強度、分子量とした。それぞれの実験条件表を表(1)-10 に示した。

表(1)-10　パス回数の検討　実験条件表

No.	ヒーター温度	混練パス回数	CNF 濃度
1	180℃	3 回	15%
2	180℃	6 回	15%
3	180℃	10 回	15%
4	180℃	14 回	15%

共通実験条件

PP：J108M

パルプ：針葉樹 Celgar

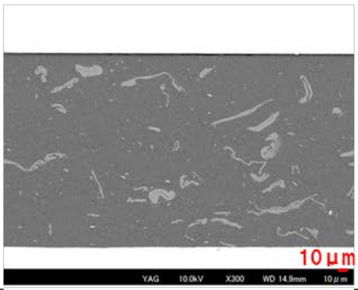
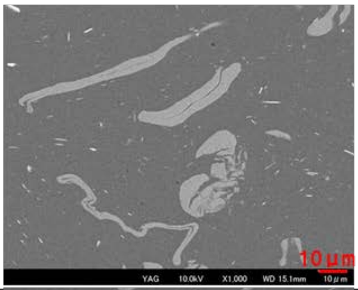
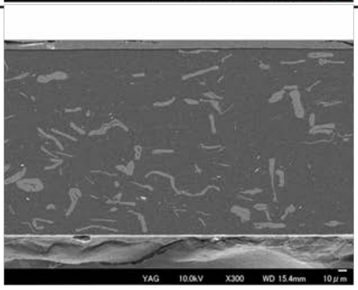
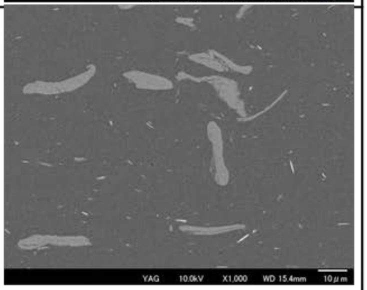
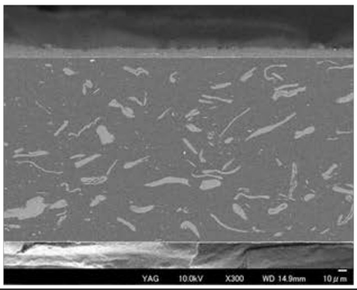
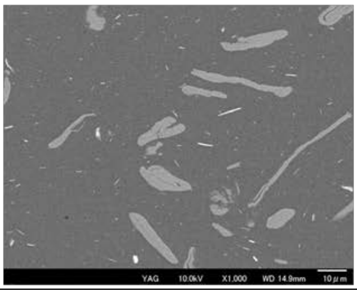
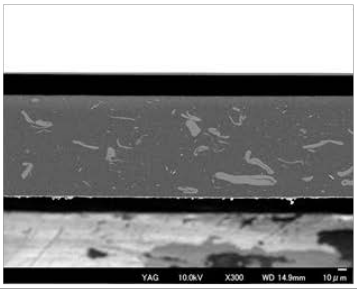
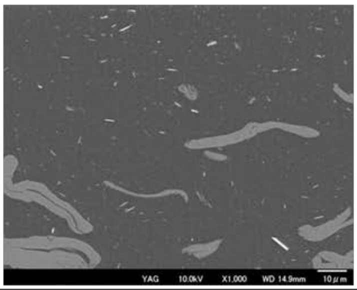
パルプ添加量：15%

混練機：小型連続混練機

【結果】

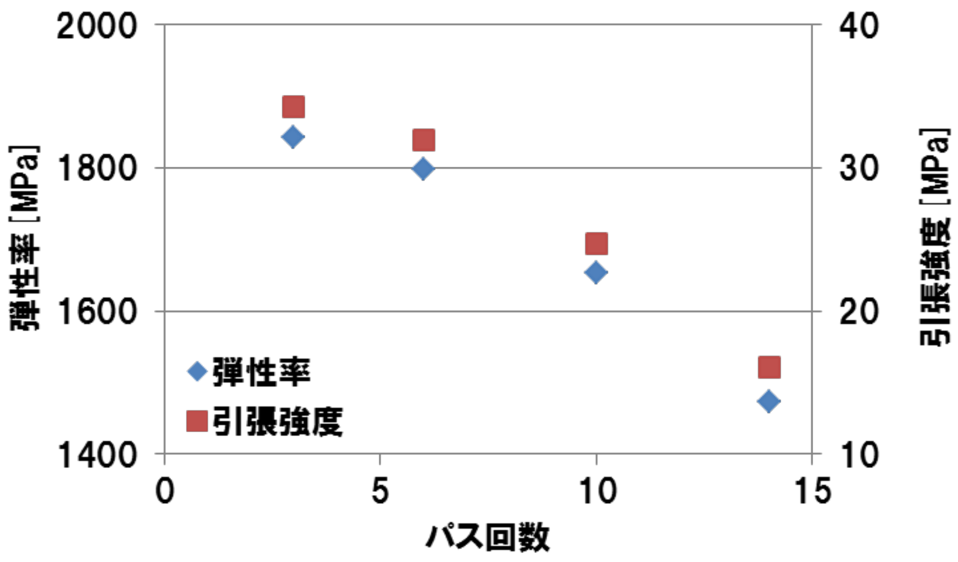
No.1～No.4 サンプルの断面 SEM による観察結果を表(1)-11 に示した。

表(1)-11　パス回数による断面 SEM 観察結果

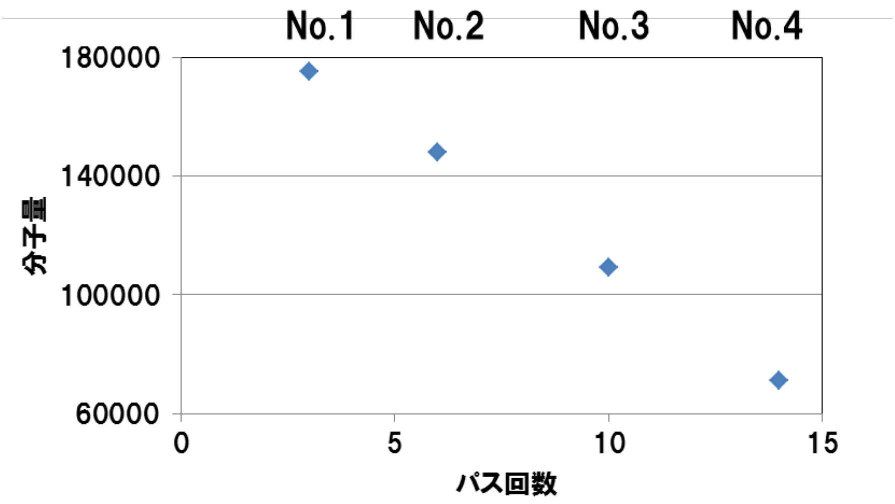
	300倍	1000倍
No.1 3パス		
No.2 6パス		
No.3 10パス		
No.4 14パス		

表(1)-11 から樹脂と繊維間に隙間はなく、親和していることを確認した。しかし、パス回数増加による解繊性の増加は見られず、小型連続混練機では 14 パスまで、パス回数を増加させても、解繊性は増加しなかった。さらに高いせん断力が必要であると考える。

次に No.1～No.4 のサンプルの引張試験結果を図(1)-7 に示した。またゲル浸透クロマトグラフィー（以下 GPC）による分子量測定結果を図(1)-8 示した。数平均分子量(Mn)を測定した。



図(1)-7　パス回数による引張弾性率・引張強度



図(1)-8　パス回数による分子量

図(1)-7 から、パス回数が増加するほど引張弾性率と引張強度が低下し、図(1)-8 から、パス回数増加により分子量が低下することが分かった。すなわちパス回数増加により PP へのダメージが大きくなり、分子鎖が短くなったため分子量が下がった。その結果、母体としての PP の強度が低下したと考える。高強度樹脂を得るためには、PP へのダメージが小さく、分子量を低下させない混練プロセスが必要であると考える。

◆ヒーター温度、混練時間の検討

【実験】

次にバッチ式小型二軸混練機を使用して温度、混練時間による検討を実施した。具体的には Xplore 社製卓上混練機 MC15 を使用した。温度、混練時間に追加して、窒素雰囲気下での測定を実施した。それぞれの水準は表(1)-12 に示した。

表(1)-12　ヒーター温度、混練時間の検討　実験条件表

No.	ヒーター温度	混練時間	CNF 濃度	雰囲気
5	170℃	6 分	15%	空気
6	170℃	12 分	15%	空気
7	190℃	6 分	15%	空気
8	190℃	12 分	15%	空気
9	210℃	6 分	15%	空気
10	210℃	12 分	15%	空気
11	210℃	12 分	15%	窒素

共通実験条件

PP：J108M

パルプ：針葉樹 Celgar

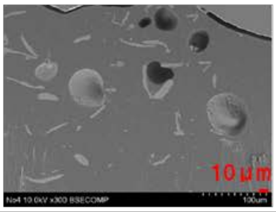
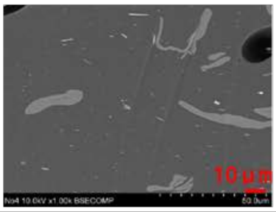
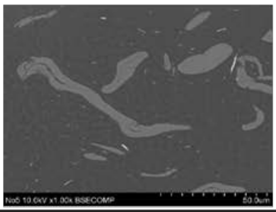
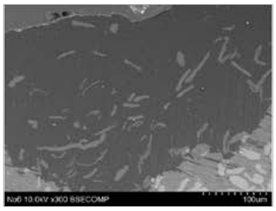
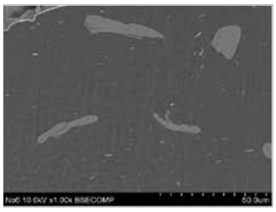
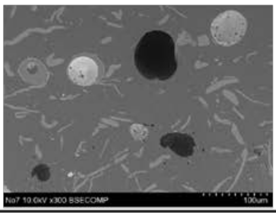
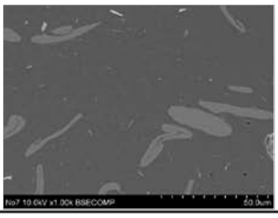
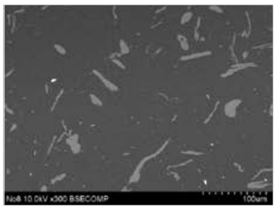
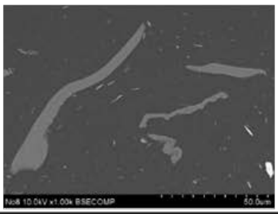
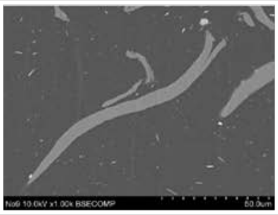
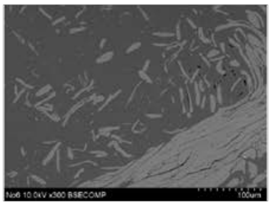
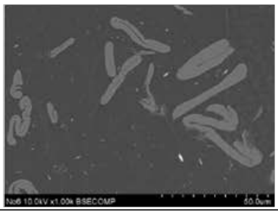
パルプ添加量：15%

混練機：バッチ式小型混練機

【結果】

バッチ式小型二軸混練機にて作製した樹脂サンプルの断面 SEM 画像を表(1)-13 に示した。

表(1)-13　混練条件による樹脂の分散状態（断面 SEM）

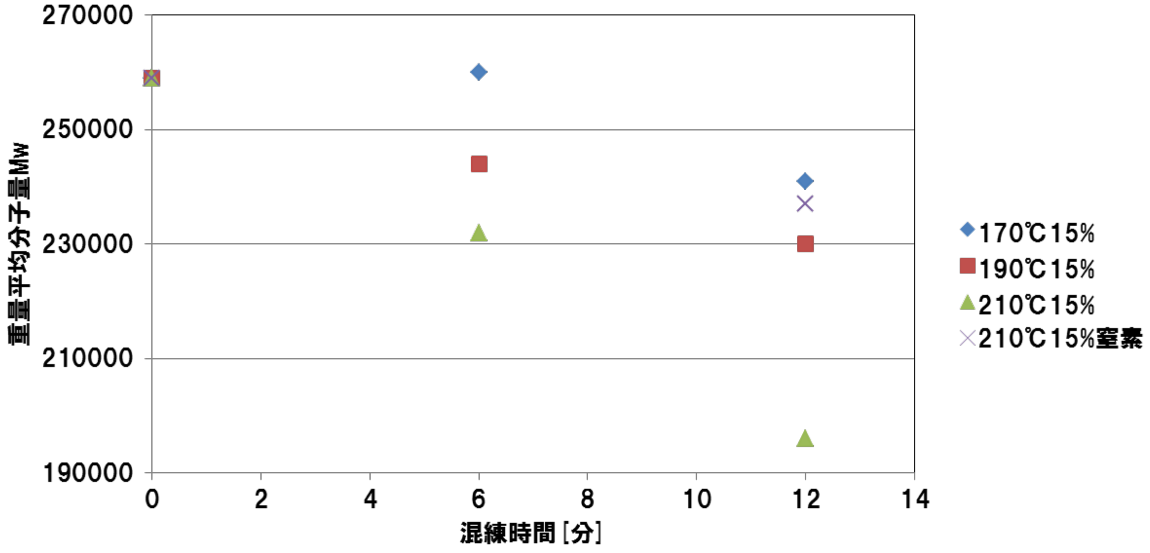
No	300倍	1000倍
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		

表(1)-13 からいずれのサンプルも繊維の周りに空隙がみられず、添加剤により樹脂と繊維が親和していることを確認した。一方でいずれの条件でも繊維は解繊できておらず、より高シェアをかける必要があると考える。

表(1)-14 にそれぞれのサンプルのゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による分子量測定結果を示した。数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、Z 平均分子量(Mz)を測定した。図(1)-9 に混練時間に対する重量平均分子量 Mw を示した。

表(1)-14　GPC による分子量測定結果

No.	Mw	Mn	Mz
Ref.　PP	259000	53100	748000
5	260000	51900	749000
6	241000	47400	616000
7	244000	60100	619000
8	230000	49700	617000
9	232000	50900	573000
10	196000	47200	460000
11	237000	51000	632000



図(1)-9　GPC による分子量測定結果プロット図

ヒーター温度が高いほど、また、混練時間が長いほど分子量が低下することが判明した。これは、ヒーター温度が高いほど、また混練時間が長いほど、樹脂への熱量が増加して熱ダメージが増加してしまったため、マトリックス樹脂である PP が熱分解し分子量が下がったと考えられる。また窒素置換したサンプルでは、同じヒーター温度で窒素置換していないサンプルに比べて分子量の低下が小さい。これは酸化が抑制され、分子量の低下を抑制できたためと考えられる。連続混練機の中で窒素置換することは難しいが、酸化を抑制する効果で酸化防止剤の添加など来期は試していきたい。

表(1)-15 に各サンプルの外観写真を示した。

表(1)-15　混練条件による樹脂外観

No	外観	No	外観
5		9	
6		10	
7		11	
8			

混練時間が長く、ヒーター温度が高い No.10 では複合樹脂がやや褐色化しており、セルロースの分解炭化が進んでいると考えられる。窒素置換の No.11 では褐色化が抑制されている。

以上から混練時の樹脂へのダメージを極力低減するため、連続混練機において、ヒータ

ー温度は極力低く、混練時間は極力短くする方向が良いと考える。

◆スクリュー回転数、材料投入順、押出量の検討

【実験】

次に大型二軸混練機を使用して、スクリュー回転数、材料投入方法の検討を実施した。具体的には株式会社神戸製鋼所製 HYPERKTX30 を使用した。ヒーター温度はいずれも 160 度とした。それぞれの実験条件表は表(1)-16 に示した。

表(1)-16　スクリュー回転数、材料投入順、押出量の検討　実験条件表

No.	スクリュー回転数	材料投入方法	CNF 濃度	押出量
12	100rpm	分割投入	15%	7kg/h
13	300rpm	分割投入	15%	7kg/h
14	300rpm	一括投入	15%	7kg/h
15	360rpm	分割投入	15%	25kg/h
16	720rpm	分割投入	15%	50kg/h
17	300rpm	分割投入	50%	7kg/h

共通実験条件

PP：J108M

パルプ：針葉樹 Celgar

パルプ添加量：15%

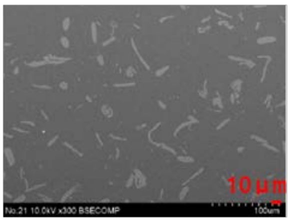
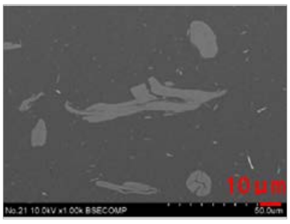
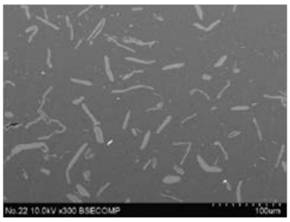
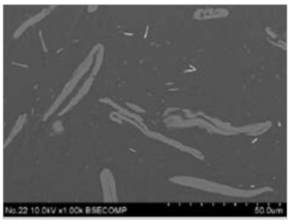
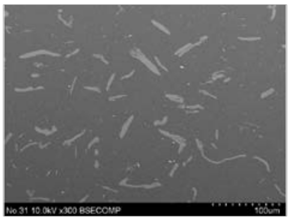
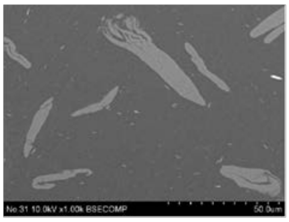
混練機：大型二軸混練機（ヒーター温度 160℃）

No.12～No.14 についてはスクリュー回転数と投入方法による材料特性の変化の把握を目的とし、No.15～No.17 では排出 CO_2 量の削減効果把握を目的とした。

【結果】

大型二軸混練機にて作製した No.12～No.14 の樹脂サンプルの断面 SEM 画像を表(1)-17 に示した。

表(1)-17　混練条件による樹脂の分散状態（断面 SEM）

No	スクリュー回転数	材料投入方法	断面SEM 300倍	断面SEM 1000倍
12	100rpm	分割投入		
13	300rpm	分割投入		
14	300rpm	一括投入		

表(1)-17 からいずれのサンプルも繊維の周りに空隙がみられず、添加剤により樹脂と繊維が親和していることを確認した。一方で繊維は解繊できておらず、より高シェアをかける必要があると考えられる。

表(1)-18 に大型二軸混練機にて作製した No.12～No.14 サンプルの GPC による分子量測定結果を示した。

表(1)-18　GPC による分子量測定結果

No.	Mw	Mn	Mz
Ref.　PP	259000	53100	748000
12	242000	53200	651000
13	244000	48900	670000
14	239000	50500	662000

重量平均分子量 Mw はいずれも 24 万前後であり、ほぼ同等レベルであった。小型混練機での検討結果からヒーター温度を低温の 160℃としたことで分子量の低下は小さくなったと推察される。

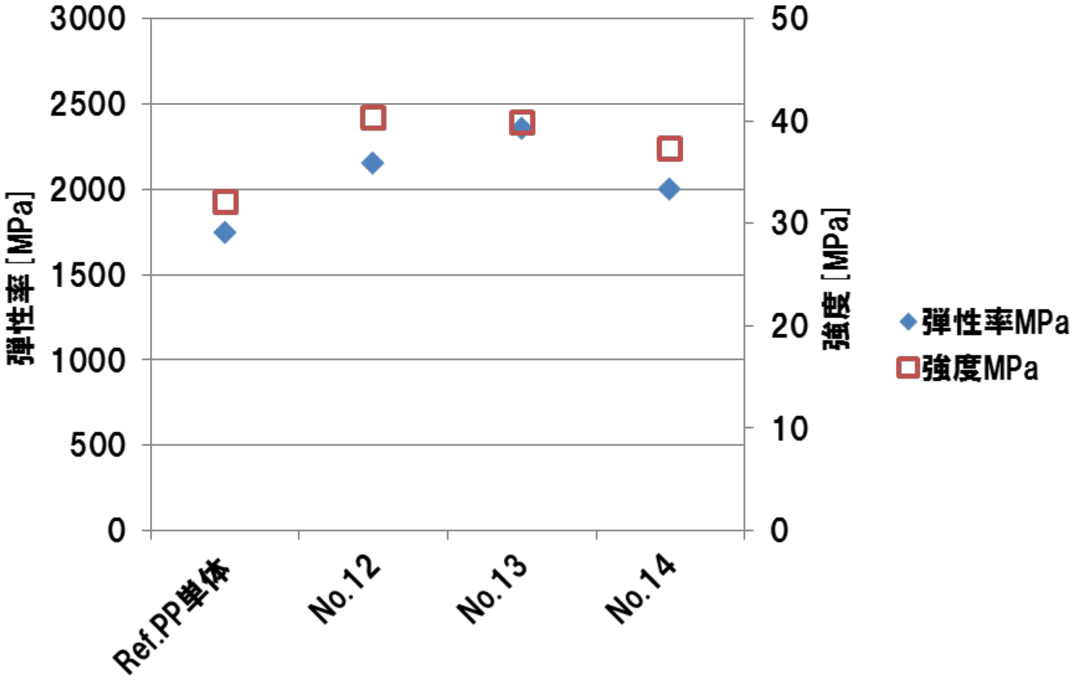
表(1)-19 に大型二軸混練機にて作製した No.12～No.14 サンプルの外観写真を示した。

表(1)-19　混練条件による樹脂外観

No	ペレット 外観写真	シート化 外観写真	ﾊﾟﾙﾌﾟ 凝集個数
12			10個
13			0個
14			20個

160℃の低温混練により、着色していない白色のペレットサンプルが得られた。シート化外観にて確認したところ No.12、No.14 のサンプルにおいて 1mm 以上のパルプ凝集塊が観察された。パルプ凝集ができた原因について、No.12 はスクリュー回転数が遅いためのせん断力不足、No.14 は一括投入によるパルプ解繊不足が原因と考えられる。

図(1)-10 に大型二軸混練機にて作製した No.12～No.14 サンプルの引張試験結果を示した。



図(1)-10　混練条件による引張試験結果（No.12～No14）

図(1)-10 から弾性率は PP 単体に対し、No.12 が 1.23 倍、No.13 が 1.35 倍、No.14 が 1.15 倍といずれも今期の目標を達成できた。引張強度は No.12 が 1.26 倍、No.13 が 1.24 倍、No.14 が 1.16 倍といずれも今期の目標を達成できた。

No.14 の弾性率、引張強度が低めとなったが一括投入によるパルプ凝集物が残存していることから、分散不良によるものと考察する。

次に大型二軸混練機での No.12～No.17 条件の電力測定結果を表(1)-20 に示した。

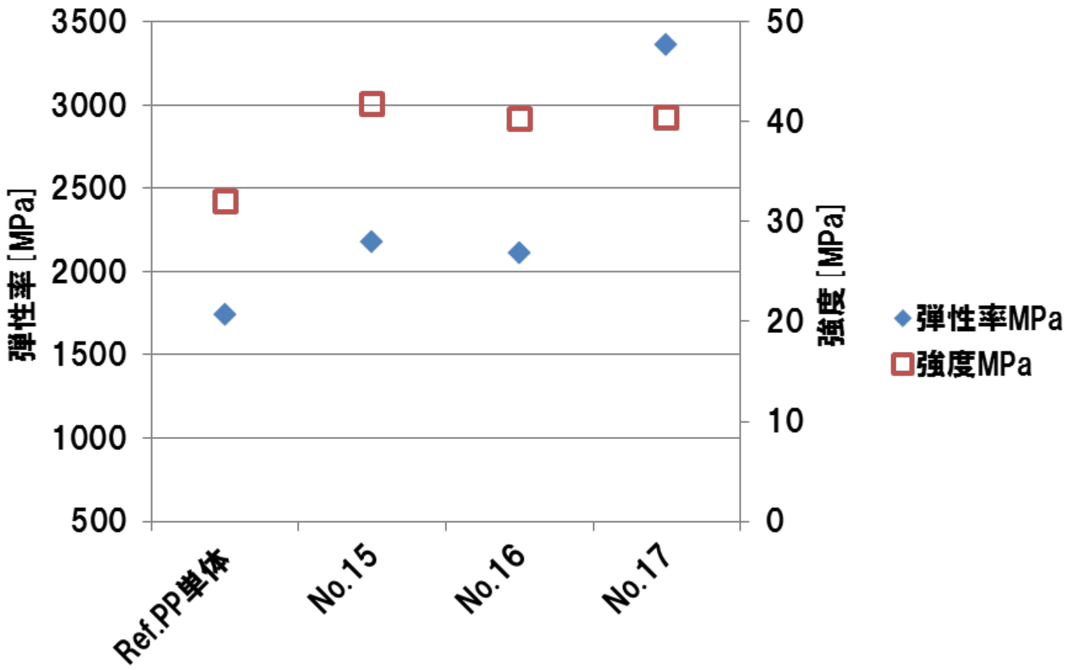
表(1)-20　混練条件による電力量、CO2 排出量

	電力 kWh			CO2 量 kg/kg-CNF
	ヒーター	モーター	合計	
No.12	5.4	2.3	7.7	3.51
No.13	5.4	4	9.4	4.29
No.14	5.2	4.8	10	4.56
No.15	5.4	9.9	15.3	1.95
No.16	5.5	19.3	24.8	1.58
No.17	6.0	4.6	10.6	1.40

各条件でヒーター電力量はほぼ変わらないが、基本的にモーター電力量はスクリュー回転数に応じて変化していることが分かった。No.14 の一括投入、No.15、16 の押出量増加、No.17 の高濃度条件によりスクリュートルクが増加し、結果的にモーター電力量が No.13 に対して高くなったと考える。

表(1)-4 の小型混練機での検討結果と比較すると、大型混練機とすることで押出量が増えたため、いずれも排出 CO2 量を大幅に削減できた。そして No.15、16 の押出量増加条件、No.17 の高濃度条件により、今期目標の CO2 排出量 2.3kg/kg－CNF を下回ることができた。

目標 CO2 量を達成できた大型二軸混練機での No.15～No.17 条件の引張特性結果を図(1)-11 に示した。



図(1)-11　混練条件による引張試験結果（No.15～No17）

図(1)-11 から押出量を増加させた No.15、No.16 においても強度の低下は見られず、弾性率は PP 単体に対し、No.15 が 1.25 倍、No.16 が 1.21 倍、No.17 が 1.93 倍（CNF 濃度 50%のため高め）といずれも今期の目標を達成できた。引張強度は、No.15 が 1.30 倍、No.16 が 1.26 倍、No.17 が 1.26 倍といずれも今期の目標を達成できた。押出量増加、パルプ高濃度化により、排出 CO2 量、強度目標の両方を達成できることを確認した。

【結論】

以上から、二軸混練機品は少ない電力量、すなわち CO2 排出量での生産が可能であることが判明し、押出量 25kg/h、50kg/h で今期目標の CO2 排出量 2.3kg/kg－CNF を下回ることができた。また高濃度 50％でも今期目標の CO2 排出量 2.3kg/kg－CNF を下回ることができた。来期はさらに電力量を下げるべく、CNF 高濃度添加と解繊性を両立できるプロセス検討を実施していきたい。

③設備面の取組

◆混練方式の検討

【取組概要】

材料に作用する力の形態（せん断、圧縮、伸長など）が異なる各種の溶融混練方式のテストを実施し、方式による CNF 複合樹脂の強度、分散状態、およ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。

【実験】

材料に作用する力の形態を変えるため、3 種類の混練装置を使用した。樹脂材料へせん断を作用させるため二軸混練押出機を使用し、圧縮を作用させるためロール型混練機を使用し、伸長を作用させるため高せん断加工機を使用した。二軸混練機は大型二軸混練機を使用し、ロール型混練機は、オープンロール型混練機を使用し、高せん断加工機は株式会社井元製作所製バッチ式高せん断成形加工機を使用した。二軸混練機はスクリューとバレル間のチップクリアランスで材料へせん断が作用される。ロール型混練機ではロール間に材料が侵入する際に圧縮が作用され、同時にロール間にてせん断が作用される。高せん断加工機では、溶融した材料が狭い孔を通る際に伸長が作用され、スクリューとバレル間のチップクリアランスで材料へせん断が作用される。それぞれの混練機の特徴を表(1)-21 に示した。

表(1)-21　各種混練機の特徴

			代表図	作用力	生産量
連続式	密閉型	二軸 混練機		せん断	7～50 kg/h
	開放型	ロール型 混練機		圧縮 せん断	5～20 kg/h
バッチ式	密閉型	高せん断 加工機		伸長 せん断	5g/ 1バッチ

高せん断加工機についてはバッチ式であり、また 1 バッチあたりの押出量が 5g と非常に少ないため、単位重量あたりの電力測定が難しいこと、強度試験用の十分なサンプルが取

れないことから、分散性の評価のみとした。二軸混練機、ロール型混練機については分散性、単位重量あたりの電力測定、強度試験を実施した。

マトリックス樹脂は①材料面の取組に示した株式会社プライムポリマー製 J108M を、パルプは三菱製紙株式会社製 Celgar を、添加剤として、無水マレイン酸を使用した。

それぞれの実験条件表を表(1)-22 に示した。

表(1)-22　混練方式の検討　実験条件表

No.	設備条件	CNF 濃度	パス回数
1	二軸混練機	15%	1 回
2		50%	1 回
3	ロール型混練機	15%	1 回
4		50%	1 回
5			5 回
6			7 回
7	高せん断成形機	15%	1 回

共通実験条件

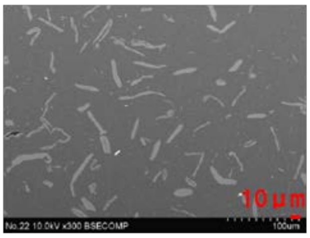
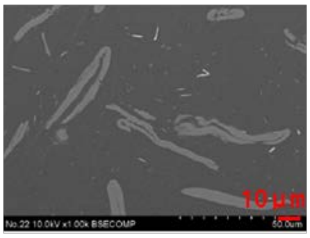
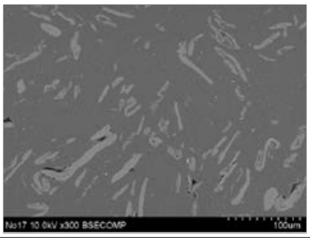
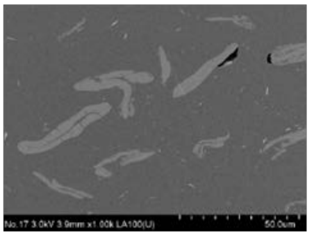
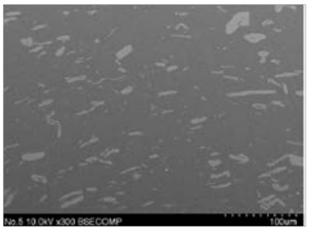
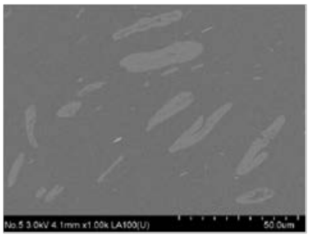
PP：J108M

パルプ：針葉樹 Celgar

【結果】

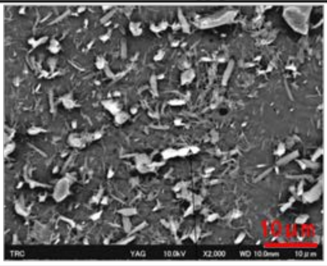
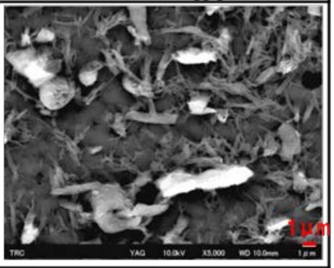
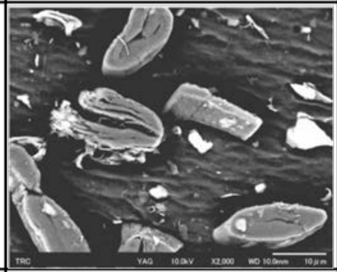
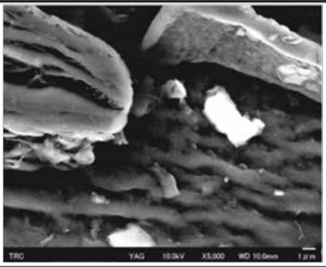
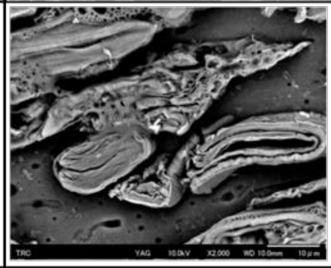
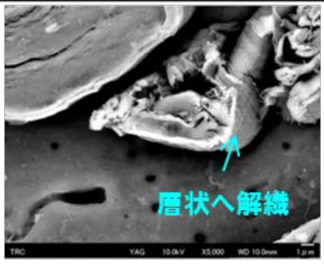
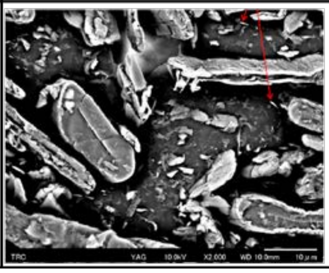
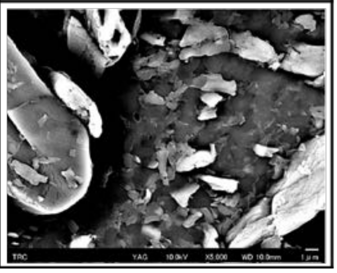
二軸混練押出機、ロール型混練機、高せん断加工機にて作製した No.1、No.3、No.7 の樹脂サンプルの断面 SEM 画像を表(1)-33 に示した。

表(1)-23　混練機種類による樹脂断面 SEM

	断面SEM	
	300倍	1000倍
No.1 二軸混練機		
No.3 ロール型 混練機		
No.7 高せん断 加工機		

表(1)-23 からいずれのサンプルも繊維の周りに空隙がみられず、添加剤により樹脂と繊維が親和していることを確認した。ロール型混練機において一部空隙が見られるが、繊維の周りに不均一に存在することから、混練時の気泡と考える。さらに繊維状態を詳しく解析するため、樹脂を溶媒にて溶出させ、残った繊維のみを SEM にて観察した。結果を表(1)-24 に示した。リファレンスとして他社湿式品の樹脂溶出後の繊維 SEM も測定した。

表(1)-24　混練機種類による樹脂溶出後の繊維 SEM 観察

	樹脂溶出　繊維SEM	
	2000倍	5000倍
ref.他社湿式品		
No.1 二軸混練機		
No.3 ロール型 混練機		
No.7 高せん断 加工機		

表(1)-24 からロール型混練機において繊維が層状へほぐされ、数百 nm レベルの繊維が観察された。二軸混練機品、および、高せん断加工機品では層状への解繊はあまり見られない結果となった。しかし、ロール型混練機品においても他社湿式品と比較すると、解繊度合いが低く、さらなる高せん断加工が必要と考える。

表(1)-25 に No.1、No.3、No.7 各サンプルの外観写真を示した。

表(1)-25　混練機種類による樹脂外観

	外観写真
ref.他社湿式品	
No.1 二軸混練機	
No.3 ロール型 混練機	
No.7 高せん断 加工機	

二軸混練機品、および、ロール型混練機品は比較的白いペレットであるのに対し、他社湿式品、および、高せん断加工機品は黒くなっており、セルロースの分解炭化が進んでいると考えられる。一般的に伸長作用は材料への作用力が高いと言われており、このため混練時の発熱によりセルロースの炭化が進んだと考えられる。一方でこの結果と繊維の分散状態結果から、材料への作用力が強ければ高分散になるわけではなく、適切な作用モードを選定することが必要と言える。

表(1)-26 に No.1、No.3、No.7 それぞれのサンプルの GPC による分子量測定結果を示した。

表(1)-26　混練機種類による分子量

.	Mw	Mn	Mz
No.1 二軸混練機	244000	48900	670000
No.3 ロール型 混練機	250000	49100	724000
No.7 高せん断 加工機	233000	47300	651000

分解炭化が進み黒色化した高せん断加工機品の分子量が 23 万台と低下し、白いペレットで得られた二軸混練機品、および、オープンロール型混練機品の分子量は 24 万～25 万台で PP 単体の約 26 万からあまり低下しないことが判明した。高せん断加工機品では PP の分解、劣化が進んだためと考える。

上述のように、連続生産が可能で、かつ、分子量低下が見られない二軸混練機とロール混練機にて詳細な条件検討を実施した。高濃度品の検討として CNF50％品をそれぞれの混練機にて作製した。No.1～No.4 のサンプルについて、その外観と、電力すなわち排出 CO2 量を比較した。それぞれ表(1)-27、表(1)-28 に示した。

表(1)-27　混練機種類による樹脂外観

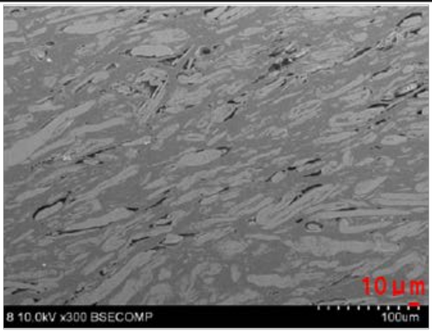
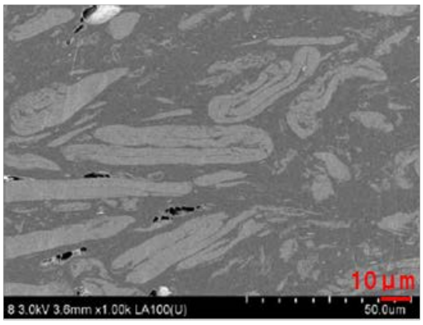
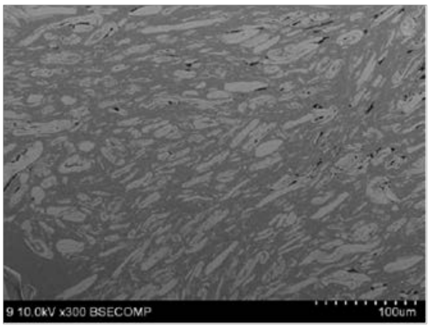
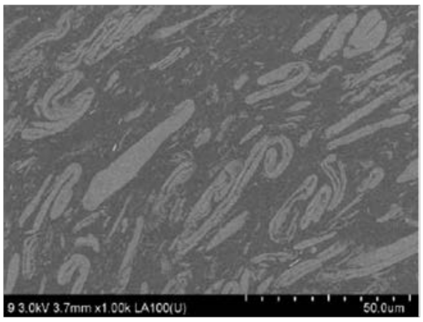
	外観写真	
	15%	50%
二軸混練機	No.1 	No.2
ロール型 混練機	No.3 	No.4

表(1)-28　混練機種類による排出 CO_2 量

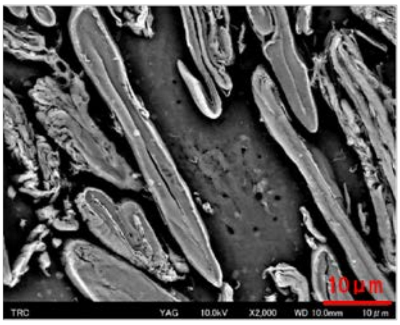
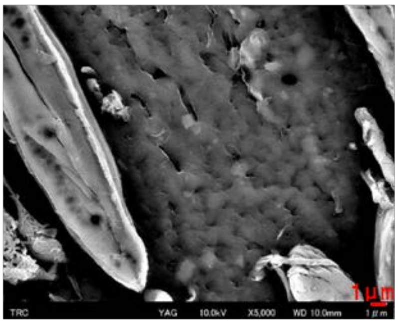
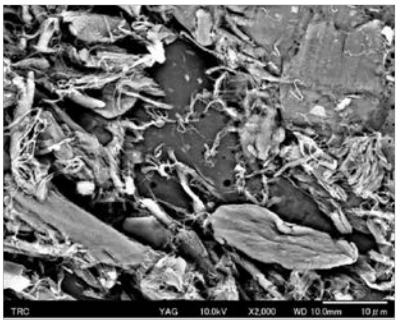
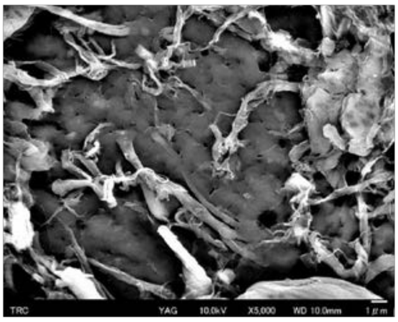
		二軸混練機 (押出量 7kg/h)		ロール型混練機 (押出量 5kg/h)	
		No.1 CNF 濃度 15%	No.2 CNF 濃度 50%	No.3 CNF 濃度 15%	No.4 CNF 濃度 50%
電力 kWh	ヒーター	5.4	6.0	15.1	15.6
	モーター	4.0	4.6	4.8	5.2
	合計	9.4	10.6	19.9	20.8
CO2 量 kg/kg-CNF		4.3	1.4	12.7	4.0

排出 CO2 量は、ロール型混練機品の方が高濃度品でも 4.0kg と高く、今期目標の 2.3kg を達成できないことが判明した。これはスクリュー部がバレル内に閉じ込められている二軸混練機に対し、オープンロール型混練機は混練するロール部が開放されており、熱が大気中に逃げやすいためと考える。しかし、表(1)-25 の通り、解繊性は二軸混練機より優れていると言える。そこでより繊維を解繊できるかの検討を、ロール混練機を用いて実験した。具体的には CNF 濃度 50%にて 5 パス、7 パスのロール混練を実施した。実験表の No.5、No.6 であり、それぞれサンプルの断面 SEM 結果を表(1)-29 に、樹脂溶出後の SEM 観察結果を表(1)-30 に、樹脂の外観写真を表(1)-31 に示した。

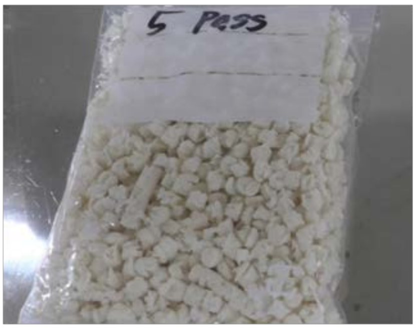
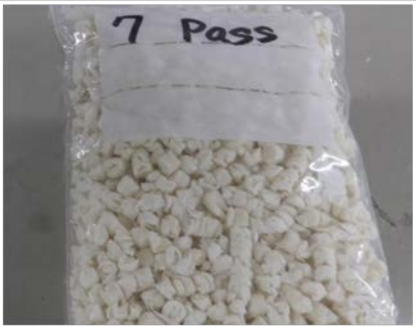
表(1)-29　ロール型混練機品　パス回数による断面 SEM 結果

	300倍	1000倍
No.5 5パス		
No.6 7パス		

表(1)-30　ロール型混練機品　パス回数による樹脂溶出後の繊維 SEM 観察

	2000倍	5000倍
No.5 5パス		
No.6 7パス		

表(1)-31　ロール型混練機品　パス回数による樹脂外観

	外観写真
No.5 5パス	
No.6 7パス	

7 パス品において、ナノサイズ径の繊維が多数観察され、樹脂ペレットの着色もあまり見られないことを確認した。

高濃度品を安定して生産できたロール混練機品にて、CNF 濃度 15%品と 50％品の 1 号ダンベルを作製した。JIS K 7162 に準じ、射出成形にて作製した。詳細は下記（2）の取り組みを参照。湿式他社品も同様に 15%品、50％品の 1 号ダンベルを作製し、リファレンスとして PP 単体の 1 号ダンベルを作製した。それぞれの外観、ならびに色彩色差計による色差結果を表(1)-32 に示した。

表(1)-32　ダンベル外観、色差

	外観	色差測定値			
		L	a	b	⊿E
PP単体		63.7	0.2	0.5	0.0
ロール型混練機品 15%（No.3）		55.9	-0.9	7.4	10.4
ロール型混練機品 50%（No.4）		68.8	0.6	18.7	18.9
他社湿式品 15%		35.7	4.3	10.1	29.8
他社湿式品 50%		31.3	3.7	6.1	33.0

他社湿式品と比較して着色の薄いダンベル樹脂を成形することができ、色差⊿E も湿式品は 30 前後の値に対し、乾式のロール型混練機品は 20 以下と低くできた。他社品は色差の L 値が特に低く、黒っぽい色味であると言える。ロール型混練機品の色味が薄いのは、低温での混練が可能であったことが主要因であると考える。

次に作製した 1 号ダンベルを用いて引張試験を実施した。結果を表(1)-33 に示した。

表(1)-33　ロール型混練機品　引張試験結果

	引張特性	
	弾性率 [MPa]	強度 [MPa]
PP単体	1890	36.8
ロール型混練機品 15%（No.3）	2661	38.9
ロール型混練機品 50%（No.4）	4035	60.5

CNF15%において弾性率は PP 単体に対して約 1.4 倍、引張弾性率は PP 単体に対して約 1.05 倍であり、弾性率、引張強度ともに今期の目標を達成した。

【結論】

設備面の取り組みにおいて、二軸混練機品、ロール型混練機品で分子量の低下を抑制することができたが、高せん断成形機では樹脂が褐色化し、分子量も低下した。1 パスでの最も解繊性が良好であったロール型混練機品は、パス回数を増加させるとさらに解繊性を向上させせることができると判明した。一方で開放型であるために、電力、すなわち排出 CO_2 量が増加する結果となった。来期は電力を抑えつつ、解繊性、強度を確保できる製法検討を実施していく。

◆スクリュー形状の検討

【取組概要】

二軸押出機においてはスクリュー形状により、材料に作用する力が変化し、材料からの発熱やパルプの解繊状態を変化させることができる。二軸押出機用スクリュー形状についての性能評価を実施し、CNF 複合樹脂の分散状態、およ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。

【実験】

スクリュー形状を変えるため、株式会社神戸製鋼所製 HYPERKTX30 を使用した。これまでの取り組みの二軸混練機にて用いたのは 3 条スクリューであり、これと、一般的な 2 条スクリューとしてニーディングディスクを用いたスクリュー構成との比較を実施した。どちらも混練パス回数は 1 回とした。

マトリックス樹脂は①材料面の取組に示した株式会社プライムポリマー製 J108M を、パルプは三菱製紙株式会社製 Celgar を、添加剤として、無水マレイン酸を使用した。それぞれの実験表を表(1)-34 に示した。

表(1)-34　スクリュー形状の検討　実験条件表

No.	スクリュー形状	スクリュー回転数
1	2 条	100rpm
2	2 条	300rpm
3	3 条	100rpm
4	3 条	300rpm

共通実験条件

PP：J108M

パルプ：針葉樹 Celgar

パルプ添加量：15%

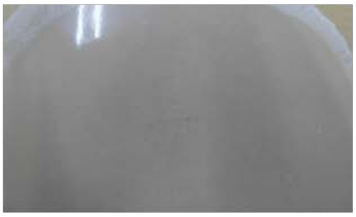
混練機：大型二軸混練機（ヒーター温度 160℃）

押出量 7kg/h

【結果】

2 条スクリュー構成、3 条スクリュー構成にて作製した樹脂サンプルの外観写真、およびシート化した外観写真を表(1)-35 に示した。

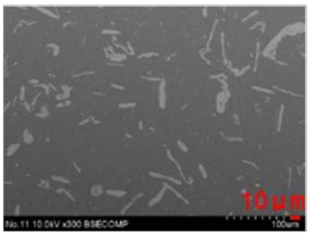
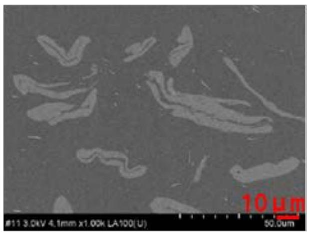
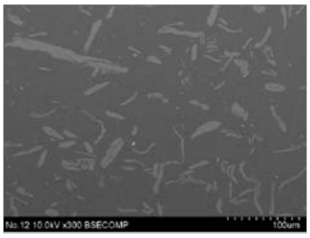
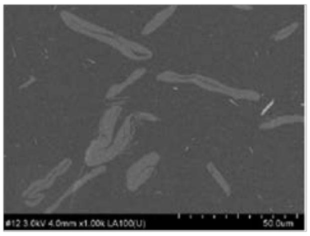
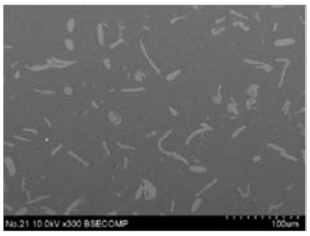
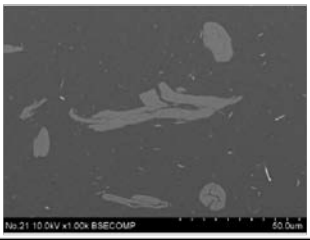
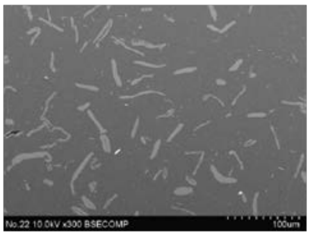
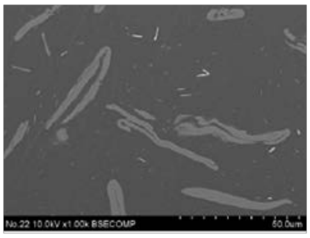
表(1)-35　スクリューの違いによる樹脂外観

	回転数	ペレット外観写真	シート化外観写真	ﾊﾟﾙﾌﾟ凝集個数
2条スクリュ	100rpm			40個
	300rpm			7個
3条スクリュ	100rpm			10個
	300rpm			0個

表(1)-35 から、どちらのスクリュー品も樹脂の色は白っぽく、ほぼ変わらないが、シート化させた後の外観においては、2 条スクリューの方が 3 条スクリューより、パルプ凝集物が多く、繊維が残存していた。混練不十分であると考える。

表(1)-36 に 2 条スクリュー混練機、3 条スクリュー混練機にて作製した樹脂サンプルの断面 SEM 観察結果を示した。

表(1)-36　スクリューの違いによる樹脂断面 SEM

	回転数	断面SEM 300倍	断面SEM 1000倍
2条スクリュ	100rpm		
2条スクリュ	300rpm		
3条スクリュ	100rpm		
3条スクリュ	300rpm		

表(1)-36 から繊維の解繊状態はどちらもナノサイズ繊維にまで解繊できていないが、樹脂と繊維間に隙間は見られず、樹脂と繊維は親和していると考える。

表(1)-37 に 2 条スクリュー混練機、3 条スクリュー混練機にて作製した樹脂サンプルの GPC による分子量測定結果を示した。

表(1)-37　スクリューの違いによる分子量

		Mw	Mn	Mz
2 条 スクリュー	100rpm	238000	50600	618000
	300rpm	237000	48600	640000
3 条 スクリュー	100rpm	242000	53200	651000
	300rpm	244000	48900	670000

いずれも大きな差はなく、どちらのスクリューでも PP の劣化はあまり進んでいないと考えられるが、2 条スクリューが 23 万台に対し、3 条スクリューが 24 万台と、やや 2 条スクリューの方が小さい。これは 2 条スクリューの方が、局部的にせん断がかかる傾向があるため、ダメージを受けたものと考える。

表(1)-38 に 2 条スクリュー混練機、3 条スクリュー混練機にて作製した樹脂サンプルの電力測定結果を示した。

表(1)-38　スクリューの違いによる電力量

		二条スクリュー品		三条スクリュー品	
		100rpm	300rpm	100rpm	300rpm
電力 kWh	ヒーター	5.3	5.4	5.4	5.4
	モーター	2.2	3.9	2.3	4.0
	合計	7.5	9.3	7.7	9.4
CO2 量 kg/kg-CNF		3.4	4.2	3.5	4.3

電力、すなわち排出 CO2 量はスクリュー種に関係なく、ほぼ同等の値となった。

【結論】

2 条スクリューと 3 条スクリューとで排出 CO2 量はほぼ変わらないものの、2 条スクリュー品はパルプの凝集物が見られ、分散不十分であることが分かった。今後は二軸混練機では 3 条スクリューを主に検討していき、より良いスクリュー形状を選定していく。

（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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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」の開発に取り組んだ。本年度は成形加工時の CO_2 排出量を定量評価するとともに、CO_2 排出量を削減できる因子の抽出を行った。また、CNF 複合樹脂の機械的特性向上及び自動車部材への適用を考慮した成形加工時の課題抽出を実施し、対策の方向性を見極めるために以下の①～④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①～④の取組において、下記(ⅰ)～(ⅳ)の目標を設定した。

(ⅰ)従来材 PP 及び CNF 複合樹脂の射出成形時の CO_2 排出量の明確化

(ⅱ)成形加工時の CO_2 排出量を削減できる因子の抽出

(ⅲ)CNF 複合樹脂の成形加工時の課題抽出

(ⅳ)CNF 複合樹脂部品(車載部品)における性能面(信頼性)での成形課題抽出と対策立案

①CNF 複合樹脂の成形加工時の課題抽出と対策立案

概要

まず初めに、CNF 複合樹脂に添加されている CNF の潜在性能を発現し、強度を最大化するための成形条件を品質安定化設計手法により導出し、機械的特性の評価を実施した。また、強度最大化における成形条件時の外観品位の課題抽出と対策立案を行なった。

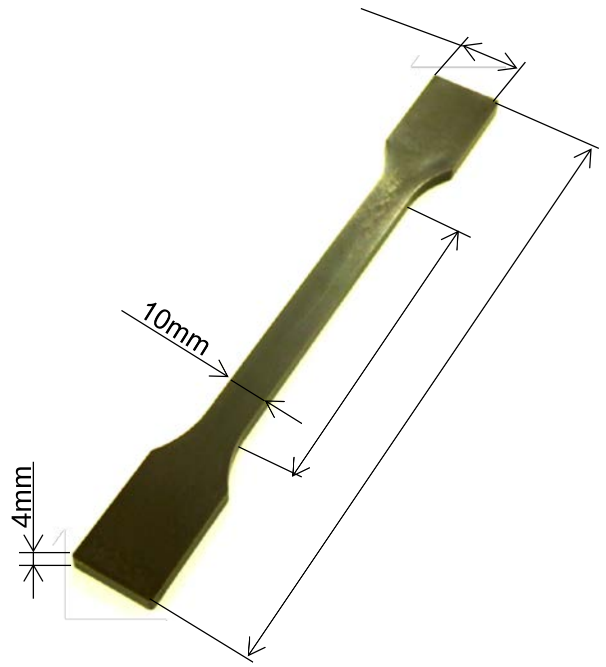
品質安定化設計手法を用いた強度最大化のための因子抽出

本項では、機械的特性(強度)に及ぼす成形制御因子の影響を調査し、機械的強度が最大化するよう成形条件の最適化を行なう。

表(2)-1 に本実験における機械的特性評価一覧を示す。評価試験はすべて JIS 規格に規定された内容に則り実施した。また、機械的特性の評価に用いた試験片について、図(2)-1 に詳細を示す。試験片はダンベル形状とし、評価試験同様 JIS 規格に則って作製した。本試験片の作製にあたり使用した材料は PP-CNF15%と PP-CNF50%であり、射出成形機は JSW(株式会社日本製鋼所)製 J180AD（180ton）である。また、本評価項目全てが最大化する成形条件の最適化は困難であるため、最適化の指標は PP-CNF50%における引張強度と設定し、引張強度が最大化される成形条件の導出を行なった。

表(2)-1　機械的特性評価項目一覧

試験	評価項目	JIS規格
引張試験	引張強度 [MPa]	JIS K7161
	引張弾性率 [MPa]	
曲げ試験	曲げ強度 [MPa]	JIS K7171
	曲げ弾性率 [MPa]	
シャルピー衝撃試験	シャルピー衝撃強度 [kJ/m^2]	JIS K7171
荷重たわみ温度	荷重たわみ温度 [℃]	JIS K7191
MFR	MFR [g/10min]	JIS K7210



図(2)-1　機械的特性評価用試験片

機械的特性に影響を及ぼす成形制御因子の抽出にあたり、品質安定化設計手法を用いた。表(2)-2 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範囲を示す。本制御因子は、通常射出成形時の成形条件で制御可能な因子であり、機械的特性を最大化するために求められる基本的な考え方に対して選定したものである。

それぞれの制御因子の選定に対する考え方として、樹脂中の CNF が本来持っている性能を発現するための基本的な考え方は下記の 2 項目とした。

①CNF の炭化・劣化を抑制する

②せん断力を加え CNF の解繊を促進する

上記の基本機能に基づき品質安定化設計手法を用いた試験片の作製を行なった。

表(2)-2　品質安定化設計手法における機械的特性最大化のための制御因子

制御因子	設定値
樹脂温度 [℃]	180 / 190 / 200
金型温度 [℃]	40 / 60 / 80
射出速度 [mm/sec]	2.5 / 10 / 20
保圧 [MPa]	80 / 100 / 120

図(2)-2 に品質安定化設計手法による引張強度最大化分析結果を示す。引張強度の最大化に効果的な因子として樹脂温度と射出速度の影響度が高く、樹脂温度は低い方が良く、射出速度には極値が存在するという結果が得られた。上記の結果から導出される最適な成形条件は以下の通りである。

■引張強度最大化成形条件

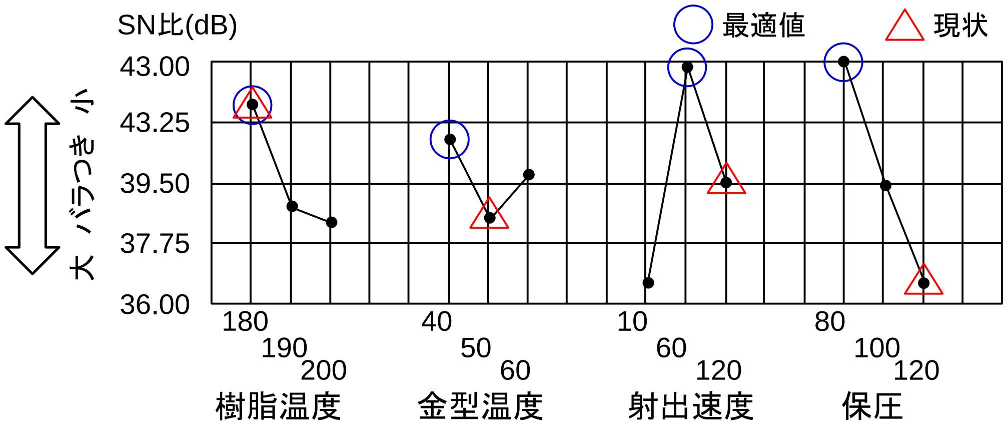
樹脂温度：180℃

金型温度：40℃

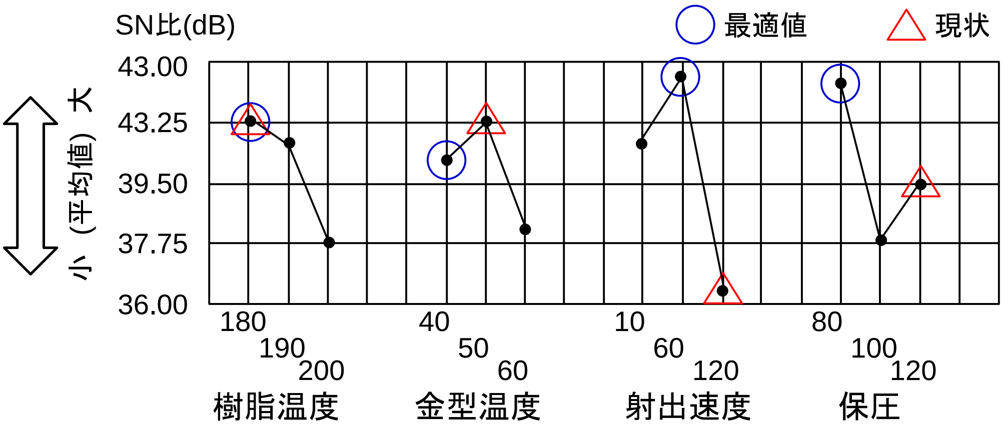
射出速度：60mm/sec

保圧：80MPa

上記の設定条件において、表 3-1 に示す他の機械的特性評価試験を実施した。



（a） バラつき



（b） 平均値

図(2)-2　品質安定化設計手法による引張強度最大化分析結果

表(2)-3　機械的特性評価一覧

試験項目＼材料	従来材 PP	PP-CNF15%	PP-CNF50%
引張弾性率 [MPa]	1008	1498	2458
引張強度 [MPa]	25	30	39
曲げ弾性率 [MPa]	1218	1760	1963
曲げ強度 [MPa]	37	44	54
シャルピー衝撃強度 [kJ/m^2]	7.8	2.3	1.5
荷重たわみ温度 [℃]	57	62	77
MFR [g/10min]	27.1	4.4	ー

表(2)-3 に品質安定化設計手法より設定した成形条件で作製した試験片における機械的特性評価結果を示す。下記に結果の詳細と考察を記述する。

■引張弾性率

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.49 倍と 2.44 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して弾性率も向上していることが分かる。

■引張強度

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.18 倍と 1.54 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して向上していることが分かる。また、引張弾性率の増加分と比較すると、引張強度の CNF 添加量における増加幅は小さい。

■曲げ弾性率

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.44 倍と 1.61 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して向上していることが分かる。また、PP-CNF15%と PP-CNF50%を比較すると、曲げ弾性率の増加分は引張弾性率の増加分より小さい。

■曲げ強度

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに向上しており、それぞれ従来材 PP の 1.22 倍と 1.48 倍であった。CNF 添加量が増加することにより比例して向上していることが分かる。

■シャルピー衝撃強度

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに低下しており、それぞれ従来材 PP の 0.29 倍と 0.19 倍であった。これは、CNF が添加されたことにより脆化したことが要因と考えられる。

■メルトフローレート(MFR)

PP-CNF15%及び PP-CNF50%ともに低下しており、PP-CNF15%では従来材 PP の 0.16 倍であり、PP-CNF50%では測定不可であった。これは、流動性が従来材 PP と比較して著しく低下していることを示している。

CNF 複合樹脂成形加工時の機械的特性－外観品位の成形課題抽出と対策立案

表(2)-4 にダンベル試験片成形時の外観品位における成形課題一覧を示す。表中の発生状況から、繊維浮き改善のためには樹脂或いは金型温度を上昇させる必要があるのに対し、機械的特性の確保及び変色、臭いの改善には樹脂温度を低い温度帯で成形する必要がある。これらの得られた知見から、機械的特性と外観品位とはトレードオフの関係にあるという課題が明らかになった。

表(2)-4　ダンベル試験片成形時の成形課題一覧

成形課題	発生状況	要因
繊維浮き	・成形品の表面が白く見え、繊維の凹凸も見られる。	・金型表面の樹脂溶融状態が十分でなく、繊維が最表面の位置で固化しているためと考えられる
変色(濃化)	・材料素材の状態ですでに茶色になっており、成形後にさらに色が濃くなる傾向にある	・CNFが樹脂溶融加熱にともない炭化しているためと考えられる
臭い	・成形時および成形品が焼け焦げたような臭いあり	・CNFが樹脂溶融加熱にともない炭化しているためと考えられる

上記の成形課題に対し、全ての課題に対して有効である可能性がある成形工法の対策立案を行なった。下記に詳細を示す。

■H&C 成形法

金型内に配置したヒーターなどにより、樹脂射出時の金型温度を高温化することで樹脂温度低下を抑制し流動性を向上させる。樹脂の溶融温度以上、射出樹脂温度以下に設定することで、機械的特性を確保した状態で変色・臭いを抑制できる可能性がある。

■射出圧縮成形

成形時に数 mm 程度金型を開いた状態で樹脂を射出し、一定時間射出した後で金型を閉じる成形工法。樹脂流動時の金型内圧力を下げて流動性を向上させ、成形品末端まで樹脂を流入させることが出来る。これにより、樹脂・金型温度を高温にせず成形が可能になるため、機械的特性を確保した状態で変色・臭いを抑制できる可能性がある。

■断熱金型成形

金型内の製品部入れ子近傍を、断熱性の高い材料で構成することにより射出された樹脂の温度を金型に奪われずに成形することができる。これにより、樹脂温度の低下が抑制され流動性を向上させることが出来るため機械的特性を確保した状態で変色・臭いを抑制できる可能性がある。

②CNF 複合樹脂および従来材の成形加工時の CO2 排出量の明確化

概要

現在、同形状の部品・製品における樹脂材毎の 1 サンプル成形あたりの CO2 排出量に関して明確に調査した事例は少なく、本事業における従来材として選定した PP 及び本事業における開発材料である CNF 複合樹脂においても同様のことが言える。本項では、PP 1 サンプル成形あたりの CO2 排出量を明確にするとともに、今後の比較検討の基準となる PP 成形時の CO2 排出量を導出した。また、CNF 複合樹脂においても、PP 成形時の成形条件と同様の条件で射出成形を行い、その時の CO2 排出量及び成形性について評価した。

尚、図(2)-3 に通常射出成形時の射出成形機及び周辺設備の概観を示す。本報告書では、通常射出成形の定義として、「金型、射出成形機および金型温調機」の 3 装置で成形を行っているものとする。

(a) 射出成形機　　(b) 金型温調機

図(2)-3　成形機及び周辺設備の概観

CO2 排出量測定方法及び測定環境

CO2 排出量の測定方法として、1 サンプル成形あたりの総消費電力[Wh]を測定し、下記に示す式により CO2 排出量へと換算することで PP の成形で排出された CO2 の基準量を導出した。本事業で従来材として選定した PP として、A 社製 PP(ブロック PP)を用い、CNF 複合樹脂には PP-CNF15%(PP に CNF が 15wt%添加されている)と PP-CNF50%(PP に CNF が 50wt%添加されている)を用いた。また、上記の総消費電力を測定するため日置電機株式会社製クランプ電力計(PW3365-10)を用いて、対象となる電源に接続することで電力消費量をモニタリングした。射出成形機には JSW 製 J180AD(180ton)を用いた。

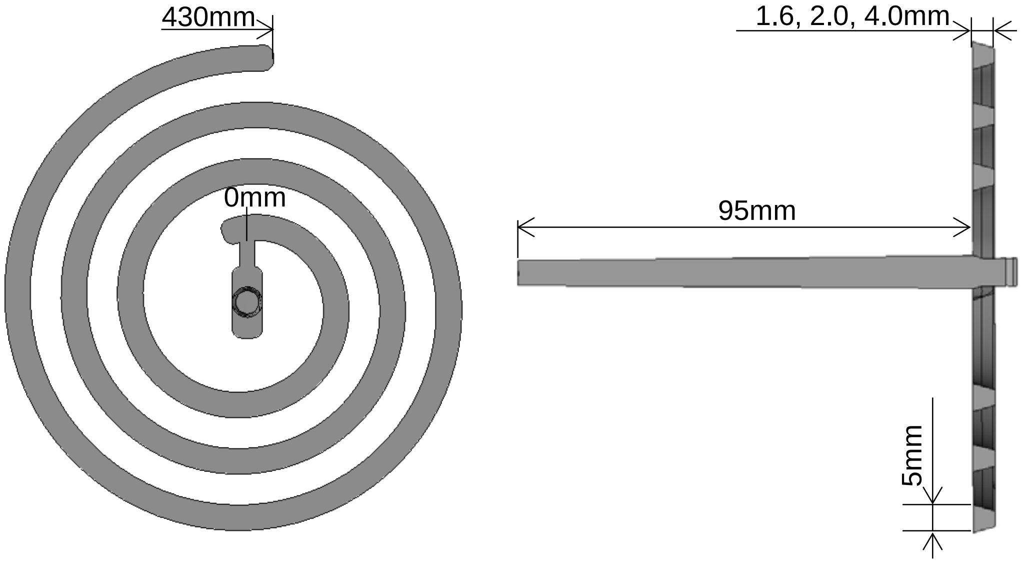
本項で CO2 排出量を測定するに当たり、図(2)-4 に示すスパイラルフロー成形金型を作成した。図(2)-5 にスパイラルフロー成形金型の詳細形状を示す。スパイラルフロー成形金型の全流動長は 430mm であり、フロー厚みは全周 2mm とした。本スパイラルフロー成形金型で PP を成形するにあたり、基準となる成形条件を表 3-5 に示す。本条件において PP、PP-CNF15%、PP-CNF50%を成形し、CO2 排出量の明確化及び基準値の導出を行なった。

■CO2 排出量換算式

CO2 排出量は、プラスチック加工機械の比エネルギー（JIS　B8650）により、射出成形時の総消費電力を射出樹脂重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 を乗じて算出した。

CO2 排出量[kg] = (総消費電力[kWh] / 射出樹脂重量[kg]) ×0.479[kg-CO2/kWh]

図(2)-4　スパイラルフロー成形形状



図(2)-5　スパイラルフロー成形形状詳細

表(2)-5　PP 射出成形時の基本成形条件

成形条件パラメーター	設定値
樹脂温度 [℃]	180
金型温度 [℃]	60
射出速度 [mm/sec]	10
保圧 [MPa]	0
型締め力 [kN]	180
金型パラメーター	設定値
スパイラルフロー厚み [mm]	1.6 / 2.0 / 4.0

各樹脂材における CO2 排出量モニタリング結果

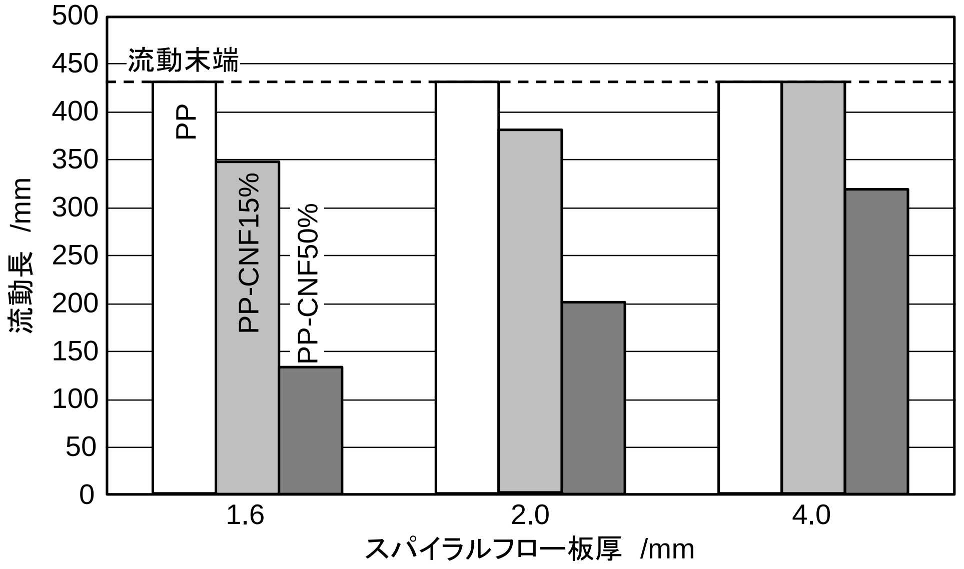
表(2)-6 に各樹脂におけるスパイラルフロー厚み 2.0mm のときの電力消費量及び測定データから換算された CO2 排出量を示す。PP 及び PP-CNF15%、PP-CNF50%の順に消費電力が増加している。これは CNF の添加率により粘度が増加し、それにともなうモーターへの負荷が増加したことによるものと考えられる。また、CO2 排出量では CNF 添加率の増加にともなう粘度の増加により流動長が低下するため、単位重量あたりの CO2 排出量が増加するという結果が得られた。上記の結果より、本事業における CO2 排出量の基準は、従来材として選出した PP 成形時の 5.32kg とし、以降の CO2 排出量比較を行なうものとする。

表(2)-6　同条件成形時の消費電力及び CO2 排出量結果

樹脂材料	成形工法	樹脂温度 [℃]	総消費電力 [Wh]	比エネルギー [kWh/kg]	CO2排出量換算 [kg]	流動長 [mm]
PP	通常射出成形	180	49.95	11.10	5.32	430
PP-CNF15%			52.95	12.60	6.04	378
PP-CNF50%			56.65	17.98	8.61	203

図(2)-6 に各樹脂材におけるスパイラルフロー成形時の流動長を示す。PP の流動長は全厚みにおいて、製作したスパイラルフロー成形金型の流動末端である 430mm であった。それに対し、CNF 複合樹脂で成形した場合、PP-CNF15%ではスパイラルフロー厚み 4.0mm で 430mm に到達したものの、スパイラルフロー厚み 1.6mm、2.0mm では従来材 PP の各スパイラルフロー厚みに対する流動長に対し、それぞれ従来材 PP の 81.4%、87.9%であった。PP-CNF50%では全てのスパイラルフロー厚みにおいて、流動末端である 430mm には到達せず、スパイラルフロー厚み 1.6mm、2.0mm、4.0mm で、従来材 PP の各スパイラルフロー厚み流動長に対し、従来材 PP の 30.7%、47.2%、74.2%であった。CNF を 15%添加した場合では PP に比べて流動長の低下が比較的小さいのに対し、50%添加すると流動性が著しく低下していることがわかる。これは、CNF の添加量が増加するにつれ、樹脂の粘度が増加し流動性が悪化するためである。従来、代表的なフィラー添加樹脂材料である PP-GF(ガラス繊維添加)や PP-CF(炭素繊維添加)においても同様の傾向があることが知られており、PP-CNF においても同様の結果が確認された。

また、スパイラルフロー厚みでの流動長を比較すると、薄肉化するほど流動長の差は増加し、粘度の高い材料はスパイラルフロー厚みの変化に影響度が高いという知見が得られた。



図(2)-6　各樹脂材の流動長に及ぼす成形性の影響

上記の結果から、CNF 添加の有無及び CNF の添加量により流動性が大きく変化するために流動長に大きな差が生じた。そこで次項では、本結果を基に流動性を改善できる成形工法及び成形条件の対策を検討し、従来材 PP と同一の流動長を確保した際に CO2 排出量がどのように変化するかを調査するものとする。

③CNF 複合樹脂の成形加工時の CO2 排出を削減できる因子の抽出

概要

前項②の結果から、CNF 添加の有無及び CNF の添加量により流動性が大きく変化するために流動長に大きな差が生じた。そこで本項では、品質安定化設計手法を用い CNF 複合樹脂の流動性を改善するために最も影響度の大きな因子の抽出を行い、従来材 PP の成形性(流動長で評価)と同等の成形性が得られる成形工法のベンチマークを行なった。その結果を元に、スパイラルフロー成形金型へ改善内容を展開し、再度、成形性(流動長)と CO2 排出量の評価を行なった。また、品質安定化設計手法により抽出した結果を試作実証できなかった成形工法においては、CAE 解析を用いて成形性を確認するとともに、CO2 排出量を削減できる因子の検討・抽出を行なった。

品質安定化設計手法を用いた流動性改善のための因子抽出

表(2)-7 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範囲を示す。本制御因子は、通常射出成形時の成形条件で制御可能な因子であり、成形性(流動性)を改善するために求められる基本機能に対して選定したものである。

それぞれの制御因子の選定に対する考え方として、前項 3. 1. 3 でも述べた通り CNF を添加することによる流動性の低下を改善するものとし、基本的な考え方は下記の 3 項目とした。

①射出する樹脂の温度を高温にすることで粘度を低下させる

②射出された樹脂の温度低下を抑制する

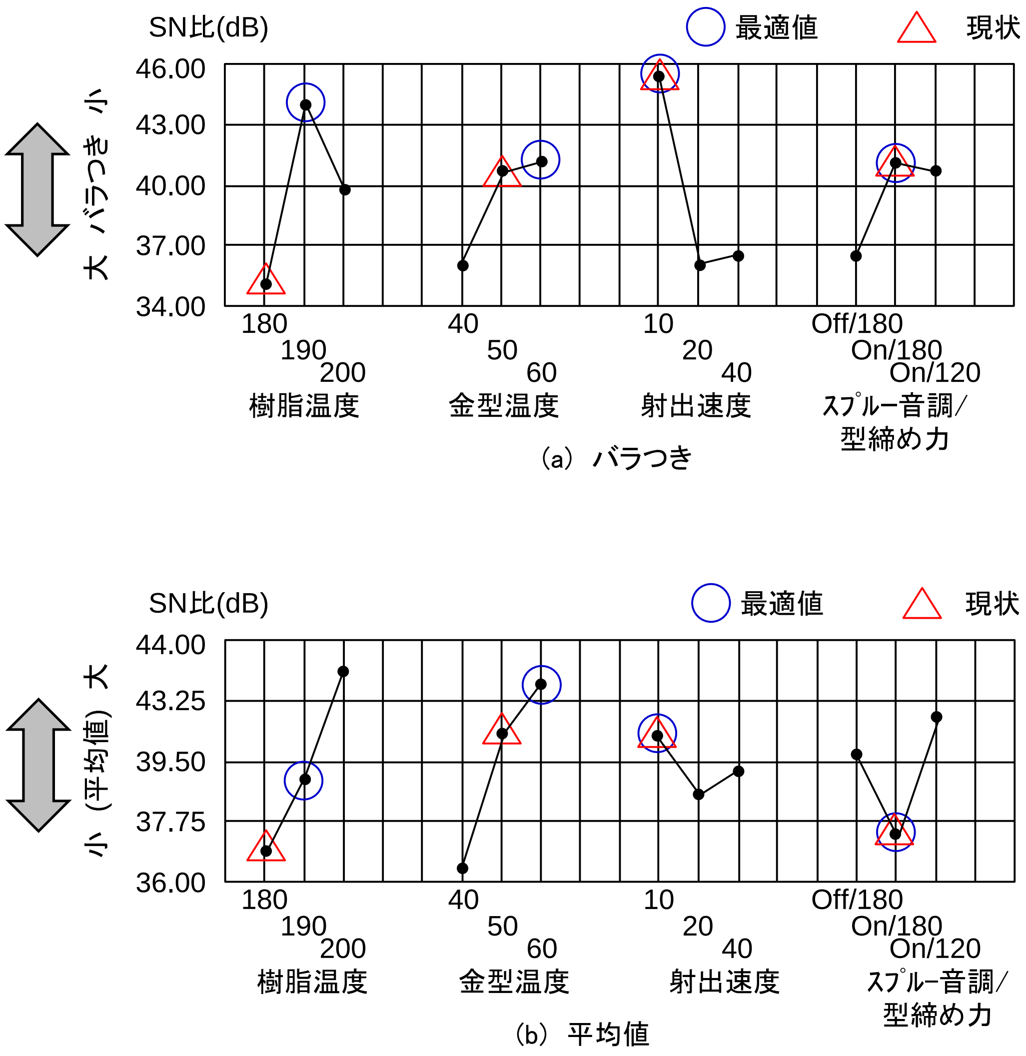
③せん断発熱を利用して樹脂の粘度を低下させる

上記の基本機能に基づき品質安定化設計手法を用いた成形実験を行なった。

表(2)-7　品質安定化設計手法における流動性改善のための制御因子

制御因子	設定値
樹脂温度 [℃]	180 / 190 / 200
金型温度 [℃]	40 / 60 / 80
射出速度 [mm/sec]	2.5 / 10 / 20
スプルー温調	On / Off
型締め力 [ton]	120 / 180

図(2)-7 に成形実験の結果から、品質安定化設計手法による流動性改善の因子分析結果を示す。下図の見方として、各制御因子における設定値間の SN 比の差(傾き)の大きさにより、その因子の寄与度(影響度)を示している。下図(b)に示す平均値の結果から、流動長に与える影響度が最も大きい因子は樹脂温度・金型温度であり、次いで型締め力、スプルー温調の有無、射出速度であった。また、(a)に示すバラつきでは、樹脂温度 190℃、金型温度 60℃、射出速度 10mm/sec、スプルー温調 On、型締め力 180ton で最小となり、成形サンプル毎のバラつきが抑えられるという結果であった。この結果から、成形工法は樹脂温度及び金型温度を通常射出成形よりも高温に保てる、或いは、射出された樹脂の温度が低下しないような工法を検討する必要があり、この条件を満たす成形工法についてベンチマークを行なった。



図(2)-7　品質安定化設計手法による流動性改善因子分析結果

表(2)-8 に樹脂温度及び金型温度を通常射出成形よりも高温に保てる、或いは、射出された樹脂の温度が低下しないような成形工法のベンチマーク結果を示す。また、図(2)-8 に各成形工法の概要図を示す。本事業において、流動性を改善するための対策として、4 種類の工法を検討した。下記にその工法の詳細を記載する。

■図(2)-8(a) H&C 成形

製品成形面から任意の距離にヒーターを内蔵しコントローラーに接続することで製品成形面の温度を自由にコントロールできる。

■図(2)-8(b) ホットランナー成形

通常の射出成形では、シリンダーヘッドから射出された樹脂が金型内のランナーを通って製品部へ流入する。その際、金型内のランナーは射出した樹脂温度に比べ低くなっているため、製品部への流入前に樹脂温度が低下してしまう。それを抑制するため、ランナー部の周囲に対してもヒーターを配置し、樹脂温度と同等の温度に設定することで製品部へ流入する以前での樹脂温の低下を防止する。

■図(2)-8(c) 射出圧縮成形

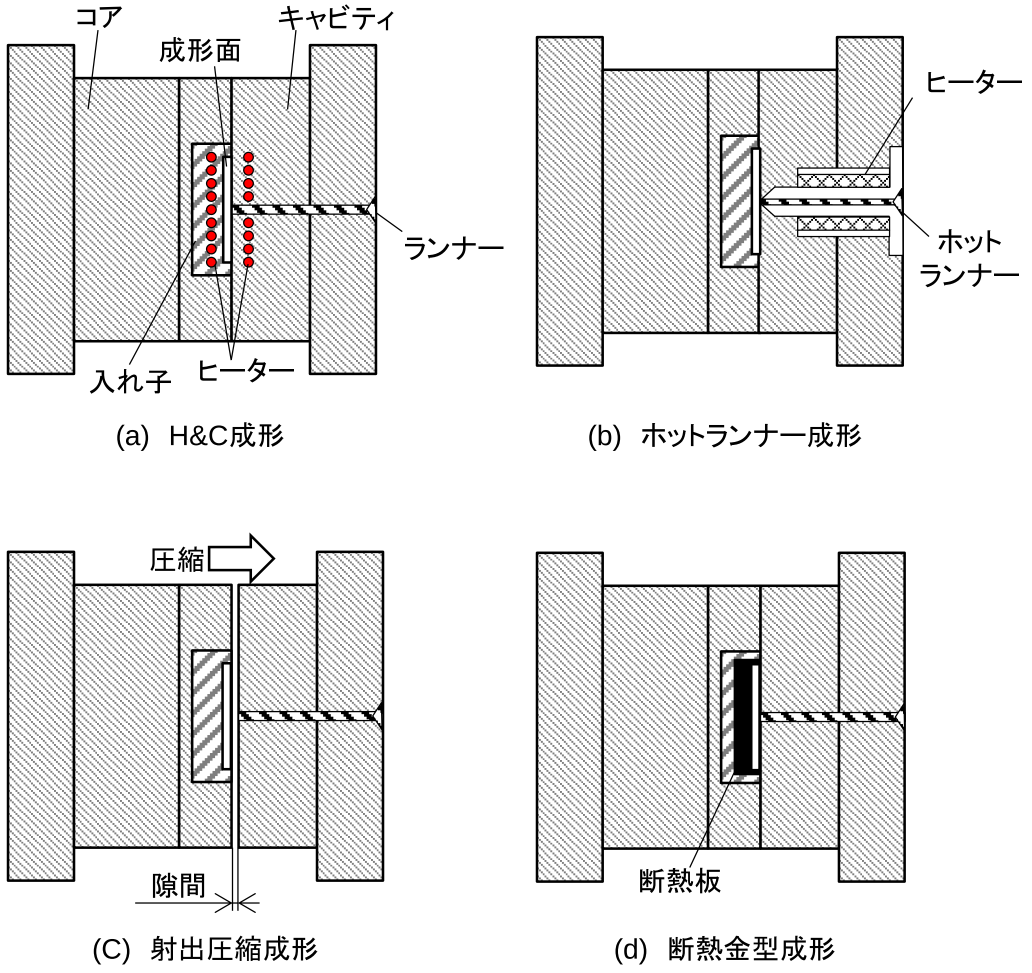
金型が閉じた状態で最終の目標板厚となるように設計・製作された金型に対して、金型をわずかに開いた状態(最終目標板厚よりも板厚が増加)で樹脂を射出し、樹脂が流動しやすいよう流路幅を確保する。任意の量が射出された後、金型を閉じきり最終の目標板厚まで圧縮することで流動性の改善を図る。

■図(2)-8(d) 断熱金型成形

成形面の極近傍に断熱板による断熱層を設け、射出された樹脂の熱が金型内を伝播して温度低下するのを抑制する。

表(2)-8　流動性改善成形工法ベンチマーク

評価項目	通常射出成形	H&C成形	ホットランナー成形	射出圧縮成形	断熱金型成形
金型温度設定自由度	△	◎	△	△	△
樹脂温度低下抑制	△	◎	◎	△	○
電力使用量	○	×	△	○	○
製品形状制約	◎	○	◎	△	△



図(2)-8　流動性改善成形工法ベンチマーク外略図

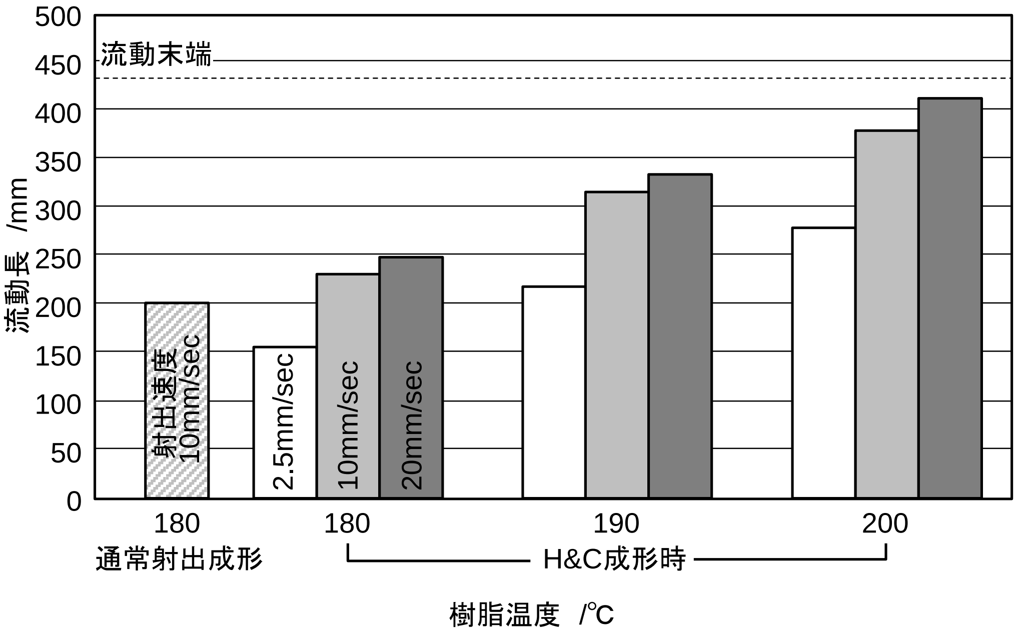
上記の 4 工法のうち、品質安定化設計手法で影響度が高かった金型温度の成形条件の設定自由度が高い H&C 成形法を採用し、スパイラルフロー成形金型にて流動長が向上する結果を確認した。なお、本実験では PP-CNF50%をスパイラルフロー流動長の改善対象とし、前項②で示した測定方法に従って CO2 排出量を換算した。

表(2)-9 に H&C 成形における射出成形条件を示す。H&C 成形では、金型温度は 140℃とし他の条件及び設定範囲は同一の条件で成形を行い流動性の向上を確認した。また、スパイラルフロー厚みは 2.0mm とした。

表(2)-9　H&C 成形における成形条件

パラメーター	設定値
樹脂温度 [℃]	180 / 190 / 200
金型温度 [℃]	140
射出速度 [mm/sec]	2.5 / 10 / 20
保圧 [MPa]	0
計量値 [mm]	18
V-P切替位置 [mm]	4.5
型締め力 [kN]	180
スパイラルフロー厚み [mm]	2.0

図(2)-9 にスパイラルフロー厚み 2.0mm における H&C 成形時の各樹脂温度・射出速度における流動長結果をそれぞれ示す。図(2)-9 結果から、H&C 成形法により成形面の温度を上昇させることにより、射出された樹脂の温度低下が抑制され流動長が増加していることが分かる。しかしながら、従来材の PP と比較すると H&C 成形を使用した場合においても PP と同等の流動長は得られなかった。



図(2)-9　各樹脂温度・射出速度における流動長

表(2)-10 に PP-CNF50%における H&C 成形時の CO2 排出量及び流動長の測定結果を示す。PP-CNF50%において、H&C 成形法により、180～200℃の間でそれぞれスパイラルフロー流動長が 234mm、315mm、378mm となり、通常射出成形のスパイラルフロー流動長 203mm と比較すると、それぞれ 1.15 倍、1.55 倍、1.86 倍になった。しかしながら、従来材 PP の 430mm には到達せず、スパイラルフロー流動長はそれぞれ従来材 PP の 0.54 倍、0.73 倍、0.88 倍に留まった。また、従来材 PP を通常射出成形した場合に比べ、180～200℃の間でそれぞれ、CO2 排出量が 8.24 倍、6.54 倍、5.64 倍という結果となった。上記結果の要因として、H&C 成形に使用したヒーターが著しく電力を消費していることが挙げられる。さらに、H&C 成形による流動長増加分は、CO2 排出量増加分に比べて効果が小さかった。

以上のことから、当初の目的であった従来材 PP 成形時の CO2 排出量を同等以下にするためには、H&C 成形工法以外の電力を増加させない工法が必要であることがわかった。次項では、ベンチマークで検討した成形工法のうち、本項で実施できなかった内容について CAE 樹脂流動解析を用いて検証し、CO2 の排出量を抑えて流動性が確保できる工法及び因子の抽出を行なうものとする。

表(2)-10　H&C 成形時の消費電力及び CO2 排出量結果

樹脂材料	成形工法	樹脂温度 [℃]	総消費電力 [Wh]	比エネルギー [kWh/kg]	CO2排出量換算 [kg]	流動長 [mm]
PP	通常	180	49.95	11.10	5.32	430
PP-CNF50%	通常		56.65	17.98	8.61	203
	H&C成形		306.65	91.54	43.85	234
		190	305.22	72.67	34.81	315
		200	304.10	62.70	30.03	378

CAE 樹脂流動解析による CO2 排出量抑制成形工法の検討

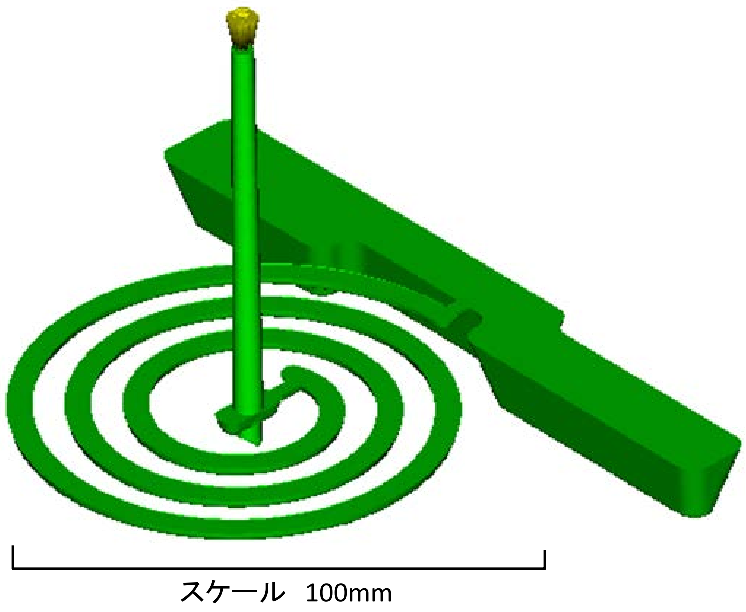
本項の CAE による樹脂流動解析は、前項までに説明しているスパイラルフロー型を用いた CNF 複合樹脂の射出成形実験での流動値と解析値を比較して解析値の合わせ込みを検討した。解析検討に用いた成形樹脂は、A 社製の PP 樹脂（ブロック PP）に CNF を 15%と 50%添加したものである。今回使用した樹脂の流動性 MFR（メルトフローレート）などは表(2)-11 に示すようなものである。

表(2)-11　CAE 解析用材料物性

MFR [g/10mini]		従来材PP繊維量wt%		
評価温度	kgf	0	15	50
180℃	2.16	ー	3.6	測定不能
	10	ー	ー	0.7
230℃	2.16	28.6	9.2	測定不能
	10	ー	ー	1.8

スパイラルフロー金型は、図(2)-10 に示すような形状で、射出された樹脂の流動長及びゲート近傍及び流動末端付近の樹脂温度、圧力などがモニタリング可能なセンサが取り付けられている。表中の ch1 はゲート近傍、ch2 は流動末端近傍をそれぞれモニタリングしている。

金型としては、スパイラルフロー厚み 2mm, ゲート巾 2mm を基本として、ゲートデザインや製品肉厚などを変更可能な構成にした。成形条件を表(2)-11 に示すような設定にして実際の射出成形を行い、その時の流動長や各種モニタリング値を実測した。



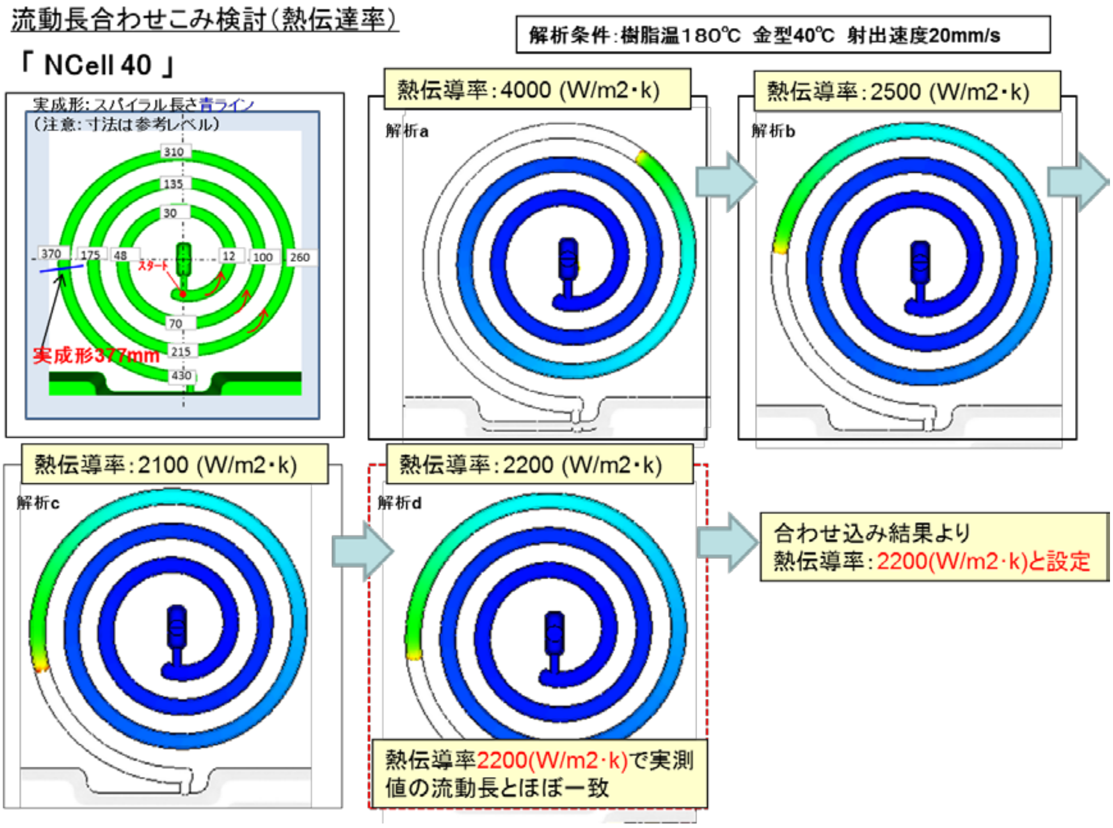
図(2)-10　CAE 解析用 3D モデル

解析には、流動解析ソフト「MoldFlow 2014」を用い、図(2)-10 に示すモデルにてスパイラルフロー厚み 2.0mm のゲート巾 2mm を元に流動解析を実施した。各種設定などを表(2)-12 に示す。今回、使用している CNF 複合材料の PP-CNF15%は、開発途上の材料であり樹脂物性の向上により今後樹脂中の CNF の解繊度などが上がり更に高粘度化などが見込まれるため今年度の解析においては使用ソフトの材料データベースにある高粘度材料の代替材料から流動長での合わせ込みを検討した。CNF 複合材料としての改善が進む来年度以降に CNF 流動解析用データベースを構築していく。

表(2)-12　CAE 解析合わせ込み設定条件

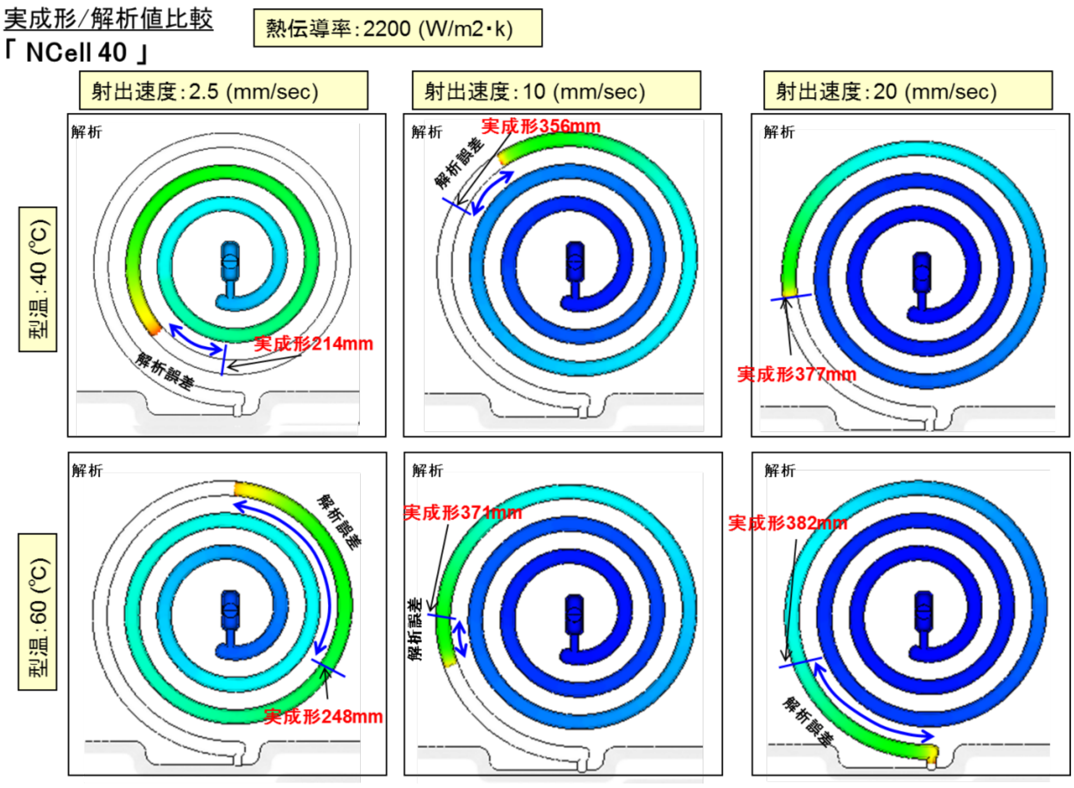
充填制御	設定値
スクリュー径	Φ46mm
材料	PP-CNF15%
樹脂温度	180℃
金型温度	40℃
射出速度	20mm/sec
解析ソフト	MoldFlow2014
要素(数)	3D(図(2)-10参照)

図(2)-11 に上記条件における代替材料 NCell 40(40%Wood)で解析した結果を示す。本事業で取扱っている CNF の材料データベースが構築されていないため、MoldFlow2014 内に登録されている NCell40 で代替した。しかしながら、NCell 40 でも実際の流動長と CAE 解析による解析流動長の絶対値には誤差が大きいため、熱伝導率を調整し実測データへの合わせ込みを検討し熱伝導率による微調整の結果から、熱伝導率 2200[W/m^2/K]を合わせ込みの値として設定した。



図(2)-11　NCell40 における流動長解析結果

図(2)-12 に前述の合わせ込み後の解析値と実測値との比較結果を示し、表(2)-13 に解析及び実測流動長の誤差を示す。現状の解析モデルにおいては、金型温度、射出速度とも解析条件設定から離れると流動長誤差が大きくなり、金型温度、射出速度とも合わせ込みが不十分な状況である。今後さらに、CNF 複合樹脂の速度－粘度、温度－粘度依存性などを評価し解析精度の向上すすめる。



図(2)-12　合わせ込み後の解析値と実測値との比較結果

表(2)-12　解析及び実測流動長の誤差

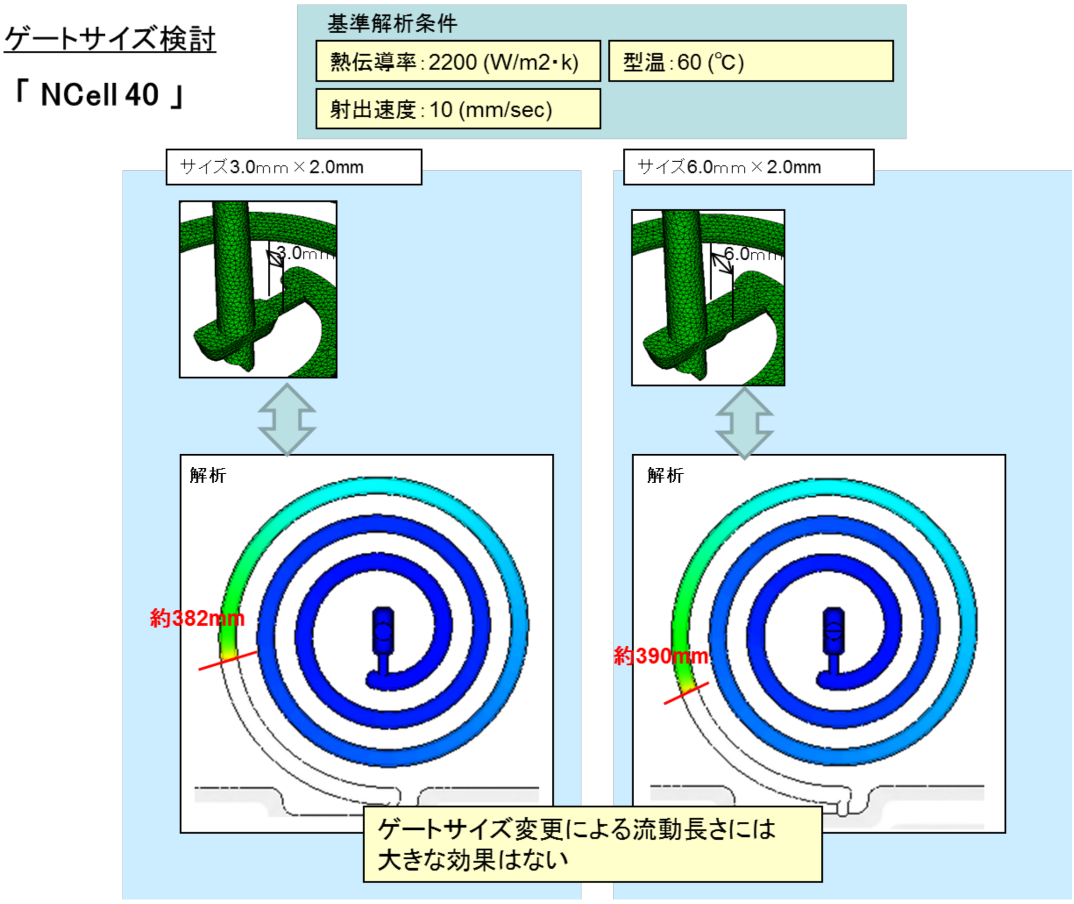
金型温度	射出速度	2.5mm/sec	10mm/sec	20mm/sec
40℃	実測値	214	356	377
	解析値	195	336	377
	誤差	-9%	-6%	0%
60℃	実測値	248	371	382
	解析値	310	382	428
	誤差	25%	3%	12%

前述した流動解析モデルを元に金型構成や成形工法による流動性に与える影響を検討した。金型構成としてゲートデザイン、製品肉厚を変えた場合の流動長を比較する。成形工法としては、射出圧縮成形、ホットランナー成形、H&C 成形を対象にした。解析条件としては、前述の解析誤差比較などの結果より金型温度 60℃、射出速度 10mm/sec を基準条件として設定した。

■金型構成

＜ゲートデザイン＞

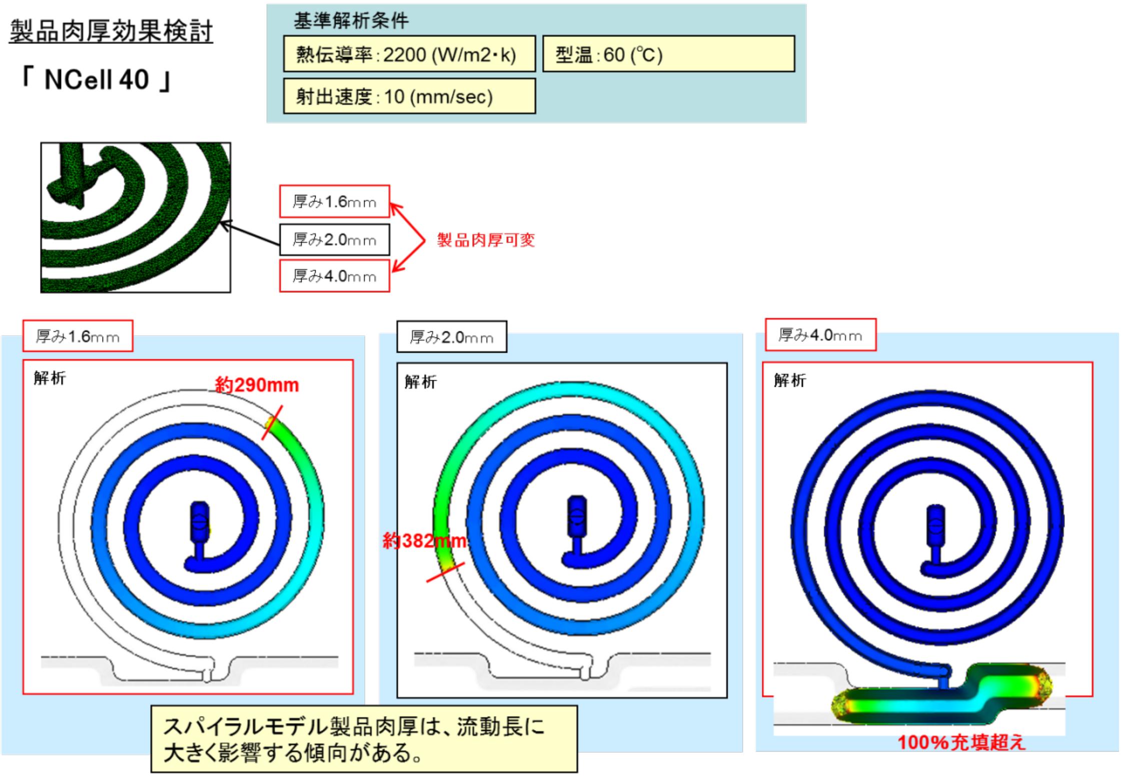
図(2)-13 にゲートデザインを変更した場合の解析結果を示す。これは、ゲートの断面積を大きくして流動性の向上効果を狙い検討したものである。流動長は、基準のデザイン巾 3mm×高さ 2mm 時の 382mm に対し巾 6mm×高さ 2mm で 390mm になり、わずか 8mm 程度の効果しか見込めない結果になった。



図(2)-13　ゲートデザインを変更した場合の解析結果

＜スパイラルフロー厚み＞

図(2)-14 にスパイラルフロー厚みを変更した場合の解析結果を示す。流動長は、基準の 2.0mm に対し 1.6mm、4.0mm での効果を検討した。4.0mm への変更で流動長が非常に大きくなることがわかった。スパイラルフロー厚みを厚くすると材料使用量が多くなるため、軽量化とトレードオフとなるが流動性を改善するために効果のある製品設計が可能かを今後検討していく。



図(2)-14　スパイラルフロー厚みを変更した場合の解析結果

＜成形工法＞

表(2)-13 に CAE 解析設定において、成形工法ごとの流動解析を行なった。表(2)-14 に成形工法検討における CAE 解析条件を示す。前記の合わせ込んだ熱伝導率を用いて各成形工法の流動解析を実施した。各成形工法での流動長解析結果を表 3-14 に示す。下記に考察を示す。

■射出圧縮

流動長は、基準解析の 382mm に対し、流動末端 430mm 以上で流動性に大きく影響する解析結果になった。流動性を大きく改善する傾向があり CNF 複合樹脂の成形工法の選択として有望と考えられる。ただし、金型や成形機側に圧縮動作機能を持たせる必要がある。また、製品形状に制約があり、導入に対して考慮すべき課題はある。

■ホットランナー

流動長が約 392mm と基準解析に対して微増レベルの結果になった。CO2 観点（消費電力）やホットランナー用の金型や付帯設備が必要なこともあり、今回の工法検討では優先度を下げて検討する。

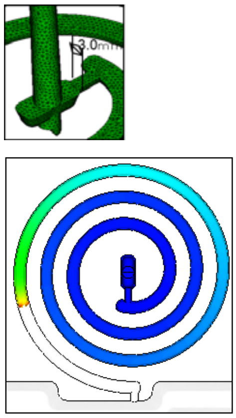
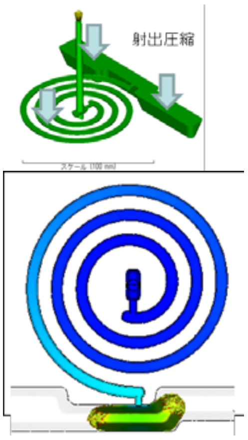
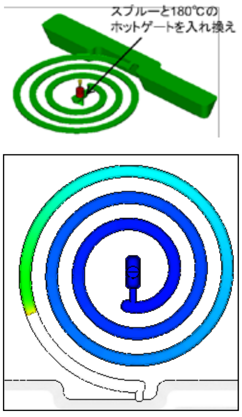
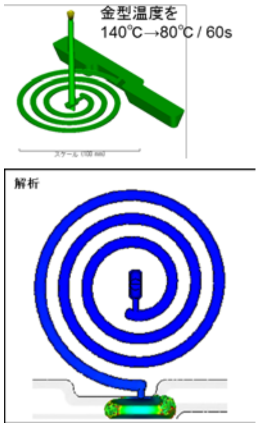
■H&C 成形

こちらも流動末端まで流動する結果になった。今回の解析では、①の射出圧縮成形と比較した際に大きな優位性があるとは言えないレベルなので､今後更に流動性の悪い 50%CNF 材などでの解析を進め優位性比較を検討していきたい。CO2 観点（消費電力）では、金型昇温用のヒーターや付帯温調機の電力などがあり①の射出圧縮に対して工法選定では優先度を下げる。

表(2)-13　成形工法における CAE 解析合わせ込み設定条件

充填制御	設定値
スクリュー径	Φ46mm
材料	PP-CNF15%
樹脂温度	180℃
金型温度	60℃
射出速度	10mm/sec
解析ソフト	MoldFlow2014
要素(数)	3D(図(2)-10参照)

表(2)-14　CAE 解析における成形工法検討結果

通常射出成形	射出圧縮成形	ホットランナー成形	H&C成形
・熱伝導率：2200 (W/m2・k) ・型温：60 (℃) ・射出速度：10 (mm/sec)	・プレスオープン距離：　1.0mm ・プレス時間：　2.0秒 ・プレス開始タイミング：充填0.5s前	・スプルーと180℃のホットゲートを入れ換え	・金型温度を射出時に140℃にして→80℃ / 60secで降温
	 	 	
約382mm	フル充填	約392mm	フル充填

以上の結果から、一時的に金型を開くことで製品肉厚を増加する射出圧縮成形 CO2 排出量を増加させずに成形性を改善できる可能性を見出した。

④CNF 複合材料の自動車部材への適用検討

概要

これまでの調査結果から、CO2 排出量と成形性、機械的特性の関係性が明らかになった。それらの知見を総括すると、機械的特性を確保するために樹脂温度を CNF 複合樹脂の融点からできるだけ上昇させずに成形する必要があり、且つ、成形工法及び金型構造は電力を増加させないで流動性を確保できるものを選定する必要がある。

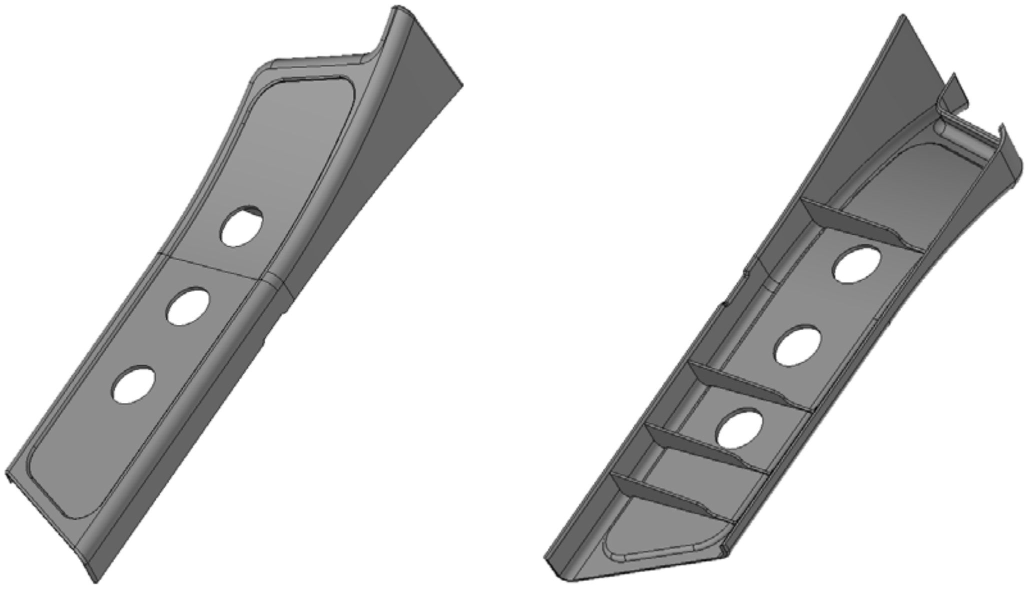
そこで本項では、軽量高強度が求められる車載部品への適用を目標とし、CNF 複合樹脂で車載部品の成形試作検証を行なった。また、成形試作検証で発生した外観不良に対し、電力を使わずに流動性を改善できる可能性がある射出圧縮成形を行い、対策の結果を評価した。さらに、射出圧縮成形により製作した車載部品において、車載信頼性評価試験を実施するとともに、CNF 複合樹脂の車載部品への適用のための信頼性課題抽出を行なった。

車載部品成形試作検証及び成形品外観品位課題抽出

本車載部品成形試作において、車載部品成形金型を製作した。図(2)-15 に車載部品成形試作検討に用いた成形品サンプル形状を示す。本車載部品はスカッフプレートと呼ばれる部品で、通常は図(2)-16 に示す位置に配置されており PP で成形されることが多い。試作に用いたスカッフプレートは、基本肉厚 2.0mm でありスカッフプレート中央部には成形性を検証するため、直径 20mm の穴を 3 つ設けた。また、今回の成形試作検証でスカッフプレートを選定した理由を下記に示す。

①従来材 PP の代替材料としての適用を考慮し、現状 PP 樹脂の成形部品を選択
②外観部品の信頼性評価試験を評価することで車載部品の適用範囲を拡大する

上記の理由から、スカッフプレートを選定し成形試作検証及び信頼性評価試験を実施した。

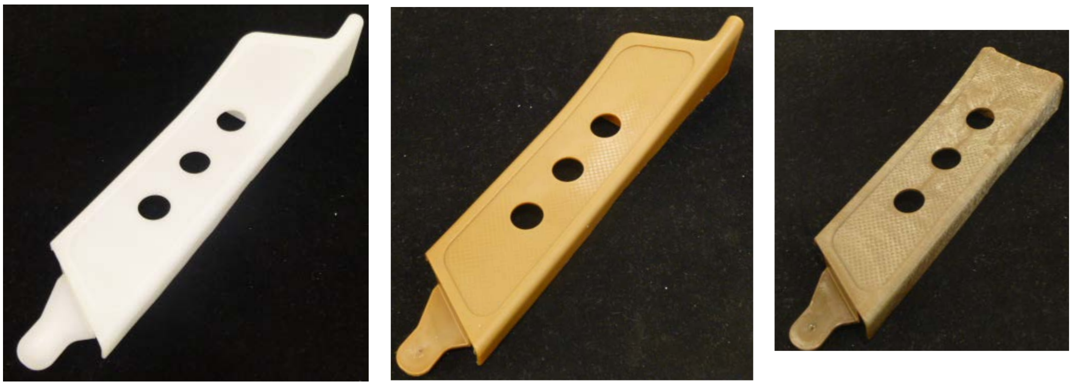


(a) 表面　　　　(b) 裏面

図(2)-15　スカッフプレート外観

図(2)-16　スカッフプレート取付け位置

図(2)-17 に車載部品成形試作結果を示す。PP 及び PP-CNF15%、PP-CNF50%はすべて同一の射出成形条件で成形した。図から、PP 及び PP-CNF15%で成形したスカッフプレートにおいて、外観不良や成形時の課題は発生しなかった。それに対し PP-CNF50%では、流動性が低いため製品の流動末端まで樹脂が流動せず未充填製品となった。本項においても、PP-CNF50%の低流動性が顕著に現れる結果となった。



(a) PP　　(b) PP-CNF15%　　(c) PP-CNF50%

図(2)-17　車載部品における成形試作結果

上記の結果から、PP-CNF50%の通常射出成形において最適な成形条件出しを行い、再度成形試作検証を実施した。図(2)-18 に最適条件による成形後のサンプル外観を示す。最適な条件出しをすることにより、PP-CNF50%においても製品の末端まで樹脂が充填されるように改善された。表(2)-15 に最適成形条件による車載部品成形試作における外観品位不良を示す。スカッフプレート中央に設けられた穴と穴の間にはウェルドラインが発生している。また、裏面のリブには未充填(ショート)が発生している。さらに、スカッフプレート表面が白くなっており繊維浮きが発生している結果となった。上記 3 種類の外観不良に関して、下記に考察を示す。

■ウェルドライン

CNF 複合樹脂の流動性が低いため、穴の両側から樹脂が流入していく最中に樹脂温度が低下し、接触界面で良好な溶融が生じず接触界面上に合わせ面が線状に残るためと考えられる。

■リブ未充填

CNF 複合樹脂の粘性が高いため、薄肉のリブ末端まで樹脂が流入せず固化してしまうためと考えられる。

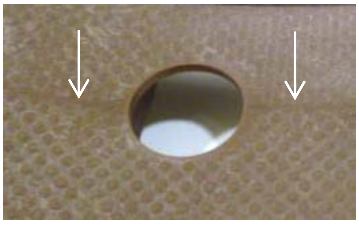
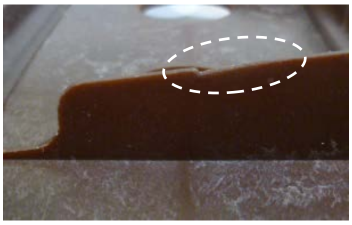
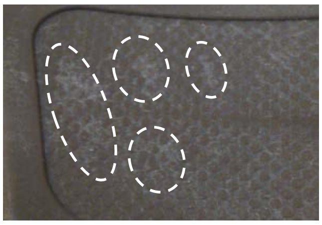
■繊維浮き

CNF 複合樹脂の流動性が低いため、金型表面の樹脂溶融状態が十分でなく、繊維が最表面の位置で固化し、製品の表面に繊維が白く浮き出た様に残っていると考えられる。

(a) PP　　(b) PP-CNF50% PP同条件成形　　(c) PP-CNF50% 最適条件成形

図(2)-18　最適条件による成形後のサンプル外観

表(2)-15　最適成形条件における車載部品成形試作外観不良

ウェルド	リブ未充填	繊維浮き
		

表(2)-16 に車載部品成形時の消費電力及び CO2 排出量結果を示す。車載部品において、通常射出成形時では PP-CNF15%は従来 PP よりも CO2 排出量が小さく、PP-CNF50%では従来 PP の CO2 排出量と同等であった。また、スパイラルフロー成形で設定した従来材 PP の基準値 5.32kg と比較すると車載部品における従来材 PP の CO2 排出量 0.76kg のように全体的に単位重量当りの CO2 排出量が減少傾向にある。これらは、車載部品の成形品重量が増えたことにより個々の電力量差の影響が小さくなったためであると考えられる。

しかしながら、最終目標である従来 PP との置換え及び従来 PP 成形時の重量より 20%軽量化を加味した場合では、現状の PP よりも 20%軽量化された重量で各消費電力量を除するため、単位重量あたりの CO2 排出量が増加し、PP-CNF15%及び PP-CNF50%でそれぞれ従来材 PP の 1.16 倍、1.36 倍という結果になった。

以上の結果から、CO2 排出量の絶対値に差はあるものの、CNF 複合樹脂を添加することによる CO2 排出量増加は成形品の重量に関わらず、増加する傾向を示すことが明らかとなった。

来年度は、製品重量を 20%軽量化した場合でも CO2 排出量の同等或いは削減できる成形工法及び金型構造を検討していく。

表(2)-16　車載部品成形時の消費電力及び CO2 排出量結果

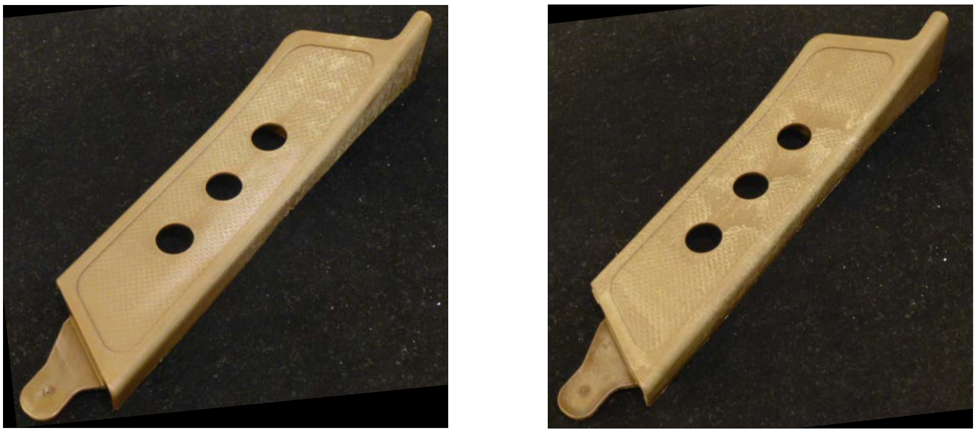
<table>
<tr><th>樹脂材料</th><th>成形工法</th><th>樹脂温度
[℃]</th><th>総消費電力
[Wh]</th><th>比エネルギー
[kWh/kg]</th><th>CO2排出量
換算 [kg]</th><th>増加率
[倍]</th></tr>
<tr><td>PP</td><td rowspan="5">通常</td><td rowspan="3">180</td><td>79.86</td><td>1.61</td><td>0.76</td><td>ー</td></tr>
<tr><td>PP-
CNF15%</td><td rowspan="2">74.56</td><td rowspan="2">1.42</td><td>0.678</td><td>0.89</td></tr>
<tr><td>PP-
CNF15%
(20%軽量化)</td><td>0.884</td><td>1.16</td></tr>
<tr><td>PP-
CNF50%</td><td rowspan="2">190</td><td rowspan="2">88.40</td><td rowspan="2">1.59</td><td>0.761</td><td>1.0</td></tr>
<tr><td>PP-
CNF50%
(20%軽量化)</td><td>1.035</td><td>1.36</td></tr>
</table>

射出圧縮成形による車載部品外観不良対策及び信頼性評価

前項の結果から、PP-CNF50%では最適な成形条件で成形した車載部品においても表(2)-15 の外観不良が生じた。車載部品への適用を目指すにあたり、上記外観不良の改善は必須であるとともに、本事業目標の一つである CO2 排出量が従来材 PP と同等以下で成形できる工法を検討しなければならない。

そこで本項では、前項の CAE 解析結果から、CO2 排出量を増加させずに流動性を確保できる成形工法として検討した射出圧縮成形を車載部品成形金型に適用して、再度、最適成形条件出しを行い、外観不良への影響を確認した。

図(2)-17 に最適条件における PP-CNF50%における射出圧縮成形後の成形品を示す。表(2)-17 に射出圧縮成形における車載部品成形試作外観不良対策結果を示す。全ての外観不良に対して、射出圧縮成形をすることで良化傾向にあることがわかる。リブの未充填は解消され、ウェルドラインも通常射出成形と比較して薄くなりほとんど見えなくなった。しかし繊維浮きに関しては、やや良化したものの外観部品に適用レベルまで改善されなかった。

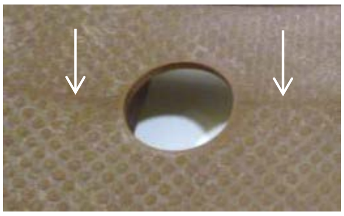
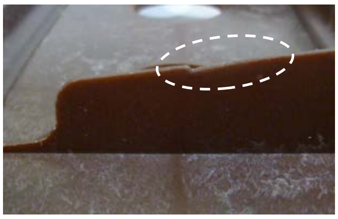
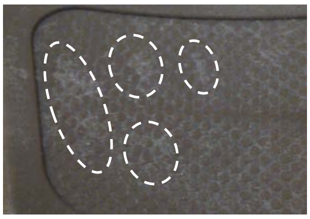
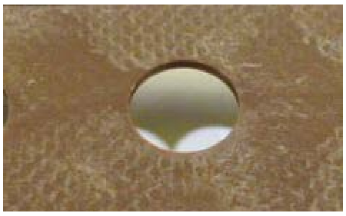
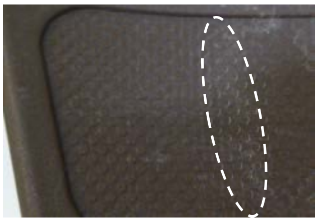


(a) PP-CNF50%
最適条件成形

(b) PP-CNF50%
最適条件+射出圧縮成形

図(2)-17　PP-CNF50%における射出圧縮成形後の製品

表(2)-17　射出圧縮成形における車載部品成形試作外観不良対策結果

	ウェルド	リブ未充填	繊維浮き
改善前			
改善後			

射出圧縮成形により良化したPP-CNF50%の成形サンプル及び前項で成形したPP及びPP-CNF15%において、表(2)-18に示す車載信頼性評価を行なった。合格判定は表中の判定基準に基づいて評価を行なった。本信頼性評価試験は車載部品の中でも外観部品に適用することを前提に選定した評価項目であり、各評価試験とも試験数はn=3として評価した。

表(2)-18　信頼性評価試験一覧

評価項目	判定基準
硬さ	HB以上 (素材硬さがB以下のときは素材硬さ以上であること)
耐衝撃性	2.94N×20cm　異常、割れ・剥がれがないこ
不粘着性	著しい布目の跡がないこと
付着性	剥離がないこと
耐湿付着性	240h後　しわ、割れ、ふくれ、光沢低下、 変色、剥がれがないこと
耐水変色性	色差(⊿E)が1.0以下で、塗面に異常がないこと
耐アルカリ変色性	色差(⊿E)が1.5以下で、塗面に異常がないこと
耐酸変色性	色差(⊿E)が1.5以下で、塗面に異常がないこと
耐揮発油性	しわ、割れ、ふくれ、剥がれがないこと
ガラス霞度	ガラス霞度90%以上
乾布摩擦堅牢性	著しい傷つき、塗膜の露出、剥がれのないこと
耐摩耗性	200回後、素材露出がないこと
耐油脂汚染性	①牛脂法、②ヘアリキッド法 摩擦試験による素材露出、さらに付着性試験による剥離がないこと ③日焼け止めクリーム法 目視変化、摩擦堅牢性、Xカット付着性、鉛筆硬さ変化
冷熱湿繰り返し性	外観：3サイクル後塗装面の割れ、剥がれ、ふくれ、変色などの外観以上がないこと 付着試験：剥離がないこと

表(2)-19 に各樹脂材における車載信頼性評価試験結果を示す。実施した 14 項目のうち 10 項目が信頼性試験の判定基準を合格した。不合格項目において、試験後の状態を下記に示す。

■耐衝撃性

PP では試験力 1.0kgf、試験高さ 75cm で破壊エネルギー75kgf・cm であるのに対し、PP-CNF15%及び PP-CNF50%では、0.1kgf で試験高さがそれぞれ。60cm、45cm で 6 kgf・cm、4.5 kgf・cm であった。

■耐磨耗性

PP 及び PP-CNF15%、PP-CNF50%の全てで、表面に僅かな傷が発生した。

■ガラス霞度

PP-CNF15%において、ガラス霞度が 88.2%であり基準の 90%を下回る結果となった。

■耐油脂汚染性

従来材 PP 及び PP-CNF15%、PP-CNF50%の全てで、各試験(牛脂法、ヘアリキッド法、日焼け止めクリーム法)後、表面に僅かな傷が発生した。

表(2)-19　各樹脂材における車載信頼性評価試験結果

評価項目	判定基準	判定		
		PP	PP-CNF15%	PP-CNF50%
硬さ	HB以上 (素材硬さがB以下のときは素材硬さ以上であること)	B	HB	2H
耐衝撃性	2.94N×20cm　異常、割れ･剥がれがないこ	不合格	不合格	不合格
不粘着性	著しい布目の跡がないこと	合格	合格	合格
付着性	剥離がないこと	合格	合格	合格
耐湿付着性	240h後　しわ、割れ、ふくれ、光沢低下、 変色、剥がれがないこと	合格	合格	合格
耐水変色性	色差(⊿E)が1.0以下で、塗面に異常がないこと	合格	合格	合格
耐アルカリ変色性	色差(⊿E)が1.5以下で、塗面に異常がないこと	合格	合格	合格
耐酸変色性	色差(⊿E)が1.5以下で、塗面に異常がないこと	合格	合格	合格
耐揮発油性	しわ、割れ、ふくれ、剥がれがないこと	合格	合格	合格
ガラス霞度	ガラス霞度90%以上	合格	不合格	合格
乾布摩擦堅牢性	著しい傷つき、塗膜の露出、剥がれのないこと	合格	合格	合格
耐摩耗性	200回後、素材露出がないこと	不合格	不合格	不合格
耐油脂汚染性	①牛脂法、②ヘアリキッド法 摩擦試験による素材露出、さらに付着性試験による剥離がないこと ③日焼け止めクリーム法目視変化、摩擦堅牢性、Xカット付着性、鉛筆硬さ変化	不合格	不合格	不合格
冷熱湿繰り返し性	外観:3サイクル後塗装面の割れ、剥がれ、ふくれ、変色などの外観以上がないこと 付着試験:剥離がないこと	合格	合格	合格

車載部品信頼性における適用課題抽出

前項項の結果から、14 項目中 4 項目が不合格判定となった。その結果から、従来材である PP においても信頼性合格基準が不合格となっている項目があり、射出成形時の成形条件の影響によるものかどうかは不明確である。そのため、本項目での考察及び見解として、母材である PP の影響によるものが大きいと判断した。

今後、車載部品への適用を目指すにあたり、使用環境やその部品の役割等から定められる信頼性評価を合格するためには、その仕様に適した母材を選定する必要がある。
上記の考察の元、来年度以降は母材となる PP の再選定を視野にいれて検討を進めるとともに、適用範囲の拡大を目指し更なる信頼性試験を実施していく必要がある。

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_2 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_2 排出量および 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_2 排出量の削減およ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_2 排出量が、現状の湿式製法の製造時の CO_2 排出量(2.3kg-CO_2/kg-CNF）を下回ること。

・大型二軸混練機において、CNF 濃度 15%、押出量を 25kg/h 以上にすることで、CO_2 排出量 1.95 kg-CO_2/kg-CNF となり、今年度目標を達成した。

・大型二軸混練機において、押出量 7kg/h でも、 CNF 濃度 50%にすることで、CO_2 排出量 1.40kg-CO_2/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 1.15 倍以上

引張強度　：従来材料（100%PP）比 1.015 倍以上

・目標 CO_2 排出量を達成できた二軸混練機の CNF 濃度 15%、押出量 25kg/h にて作製した複合樹脂において、引張弾性率が従来材料比 1.25 倍、引張強度が従来材料比 1.30 倍となり、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

本年度は成形加工時の CO_2 排出量を定量評価するとともに、CO_2 排出量を削減できる因子の抽出を行った。また、CNF 複合樹脂の機械的特性向上及び自動車部材への適用を考慮した成形加工時の課題抽出を実施し、対策の方向性見極めに取り組んだ。本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記(ｉ)〜(ⅳ)の目標を設定し、その目標をすべて達成した。

(ｉ)従来材 PP 及び CNF 複合樹脂の射出成形時の CO_2 排出量の明確化

⇒スパイラルフロー成形金型及び車載部品金型にて明確化完了

- 比較検討用 PP の CO_2 排出量をスパイラルフロー成形時の 5.32kg に設定
- CNF の添加による CO_2 排出量増加傾向の確認

(ⅱ)成形加工時の CO_2 排出量を削減できる因子の抽出

⇒CAE 解析より CO_2 排出量を削減できる因子として製品肉厚を抽出済み

- 製品肉厚の増加にともない流動性が著しく改善
- 射出成形時に製品肉厚を一時的に増加することが可能な射出圧縮成形を検討予定

(ⅲ)CNF 複合樹脂の成形加工時の課題抽出

⇒ダンベル及び車載部品による機械的特性と外観品位の関係性から課題抽出済み

- 機械的特性最大化のために樹脂温度は低い方が良く、射出速度は最適値が存在する。
- 車載部品の外観品位確保には樹脂温度の高温化が必須
- 機械的特性と外観品位はトレードオフの関係

(ⅳ)CNF 複合樹脂部品(車載部品) における性能面(信頼性)での成形課題抽出と対策立案

⇒車載部品において信頼性試験の結果から、現状の確認と成形課題及び対策立案済み

- 車載信頼性試験 14 項目実施中 4 項目不合格
- 母材である PP においても不合格であるため再選定が必要