

自動車用途向け CNF オレフィン系樹脂の物性向上及び成形性の安定化

- CNF 複合樹脂の成形時の熱履歴による物性への影響について -

| | | | | |
|------------|-------|--------|------|------|
| CNF 科 | 小畑慎太郎 | 山下晶平* | 渡邊雅之 | 山崎利樹 |
| 化学材料科 | 田中翔悟 | 矢嶋 雅** | 結城 茜 | 野澤 遼 |
| 日本プラスト株式会社 | 武島圭介 | 望月知洋 | 塚原 晋 | |

Improving the Mechanical Properties and Molding Stability of CNF/Olefin Composite Resins for Automotive Applications

- Investigating Changes in Physical Properties of CNF Composite Resin Due to Thermal History During Molding -

KOAKUTSU Shintaro, YAMASHITA Shohei, WATANABE Masayuki, YAMAZAKI Toshiki, TANAKA Shogo, YAJIMA Masashi, YUKI Akane, NOZAWA Ryo, TAKESHIMA Keisuke, MOCHIZUKI Chihiro and TSUKAHARA Shin

To achieve a sustainable society, the automotive industry is working to improve fuel efficiency and reduce greenhouse gas emissions by replacing metal parts with plastics as part of its decarbonization efforts. In addition, the need for naturally derived materials is rapidly increasing to achieve carbon neutrality. Composite resins incorporating cellulose nanofibers (CNF) as fillers are known to have improved flexural modulus and dimensional stability compared to the base material, and they exhibit better elastic recovery than other synthetic fiber-reinforced resins. This study investigates the effects of molding conditions and thermal history on the ability of CNF composites to meet the properties required of automotive components. Internal observations were made using X-ray CT scans. At high molding temperatures (230° C), the flexural modulus and Charpy impact strength decreased by 10% and 20%, respectively, compared to their values at low (170° C) temperatures. When the dwell time in the molding machine was changed from 0 to 20 minutes and the number of kneading cycles by the twin-screw extruder was changed from 0 to 5 cycles, the flexural modulus did not change, but the Charpy impact strength decreased by about 20% in both cases. The shape of the cellulose fibers was observed using X-ray CT measurement. The results showed a reduction of agglomerates in the sample as the number of kneading cycles increased, but no change in fiber shape was observed when the molding temperature and dwell time were changed.

Keywords : Automobile parts, cellulose nanofiber, Injection Molding, returnability, x-ray computed tomography

持続可能な社会の実現のため、自動車産業界では脱炭素への取り組みとして、金属部品を樹脂材料に置き換えて低燃費化し、温室効果ガスの排出を削減する取り組みが行われている。加えて、カーボンニュートラルへの対応のため、自然由来材料のニーズが急激に高まっている。植物由来の新素材セルロースナノファイバー (CNF) をフィラーとする複合樹脂は基材に比べ曲げ弾性率や寸法安定性が向上し、他の人工繊維強化樹脂より良好なリターン性をもつことが知られている。本報告では、セルロースナノファイバー複合樹脂が自動車部材の要求物性を満たすような成形条件や熱履歴の影響を調査し、X線CTを用いた内部観察を行った。成形温度を高温 (230°C) とした場合、低温 (170°C) に対して、曲げ弾性率は10%、シャルピー衝撃強さは20%の低下が見られた。また、成形機の中の滞留時間を0分から20分に、二軸混練押出機による混練回数を0回から5回に変えた場合、曲げ弾性率に変化は見られなかったが、シャルピー衝撃強さはどちらも約20%の低下が見られた。樹脂中のセルロー

* 現 沼津工業技術支援センター 研究統括官 **現 産業革新局 産業イノベーション推進課

ス繊維の形状を X 線 CT 測定により観察した結果、混練回数を重ねた試料では凝集物の減少が見られたが、成形温度と滞留時間を変えても繊維形状の変化は見られなかった。

キーワード：自動車部品、セルロースナノファイバー (CNF)、射出成形、リターン性、X 線 CT

1 はじめに

持続可能な社会の実現に向けた脱炭素化の取組として、自動車関連産業界では、自動車の低燃費化による温室効果ガス排出量を低減する試みが行われている。このために 1980 年頃から軽量化を目的に、樹脂材料による金属部品の代替が検討され始め、最近の自家用車等において概ね 10% の樹脂材料が搭載されている¹⁾。このような樹脂材料の機械的強度を向上させるために近年、ガラス繊維や炭素繊維がフィラーとして用いられている。しかし、このような繊維を用いた複合樹脂は、マテリアルリサイクル工程においてフィラーが短繊維化し、リサイクル 3 回でシャルピー衝撃強さが約 40% 低下してしまうという課題が報告されている²⁾。

一方で、植物由来の新素材として近年注目されているセルロースナノファイバー (以下、CNF) を用いた複合樹脂は、カーボンニュートラルの観点から炭素固定可能な材料として社会実装に向け、国内外で研究が進められている。当センターにおいても、CNF 複合樹脂を用いた自動車部材の試作を行い、CNF 複合樹脂が、基材のポリプロピレン (以下、PP) よりも曲げ強度が 20% 増加し、実機で成形可能であることを報告している³⁾。

そこで本研究では、CNF 複合樹脂の特長である曲げ弾性率の向上や高い寸法安定性を活かし、自動車の内装材をターゲットとした開発を目的とした。また、CNF 複合樹脂は、植物由来であることから熱の影響が大きいという課題があるため、成形段階で考えられる熱の影響について調査を行い、最適条件について検討を行った。

2 方法

2.1 樹脂ペレット

木材由来パルプを PP 樹脂との混練中に解繊する手法により作製した CNF 複合樹脂ペレットを得た。

2.2 試験片の成形方法

射出成形機 EC100SXIII-2A (芝浦機械 (株)) (スクリュ径 ϕ 32mm) を用いてダンベル試験片 (JIS K 7139:2009, 多目的試験片タイプ A1) を成形した。

2.2.1 成形温度の検討

シリンダーの設定温度を成形温度とする。これを 170°C、190°C、210°C、230°C とした。

2.2.2 滞留時間の検討

射出成形の工程は、以下のとおりである。

(1) 樹脂ペレットをスクリュの回転によりシリンダ先端へ溶融させながら送り、指定量の溶融樹脂を溜める (計量)

(2) スクリュを前進させ、型締めした金型内に溶融樹脂を送り込む (射出)

(3) 金型内で樹脂を冷却し、固化させる (冷却)

(4) 金型を開き、成形品を取り出す (取出)

本報告では、計量の完了から射出までの時間を滞留時間とし、3 回パーージを行った後に、計量の完了を 0 分として、待機時間を 5 分、10 分、15 分、20 分と変えて射出成形を行った。なお、そのときのシリンダーの設定温度は 210°C とした。

2.2.3 リターン性

プラスチックの射出成形では、ランナー、スプールやミスショットなどの端材や廃材が出る。これらを粉砕やリペレットを行い、再生材として利用することをリターンと呼ぶ。

リターンの物性への影響について調査を行うため、CNF 複合樹脂を二軸混練押出機 TEM-18SS (芝浦機械 (株)) を用い、混練温度 210°C で作製したストランドをペレタイズして、再混練することを 0 ~ 5 回行った。このリターン材を 2.2 の成形機により成形した。

2.3 試験方法

2.3.1 シャルピー衝撃強さ

衝撃試験機 556 ((株) 東洋精機製作所) を用い、切削ノッチ付き (形状 A) とした試料についてハンマー容量 1 J および支点間距離 62mm、 $n=5$ で試験を行った。

2.3.2 曲げ弾性率

精密万能試験機オートグラフ AGX-V2((株)島津製作所)を用い、試験速度 2mm/min、支点間距離 64mm、n=5 で試験を行った。

2.3.3 黄色度評価

紫外・可視分光光度計(日本分光(株)製 V-770)を用い、光源 D65(JIS Z 8781-1:2012)により視野角 2 度、n=3 で試験を行った。

2.4 X線CT観察

X線CT測定には高分解能 3D X線顕微鏡 nano 3DX((株)リガク製)を使用した。

試料を水平に回転させながら X線透過像を数百枚撮影し、データを再構成して CT 像を作成する。測定条件を以下に示す。

X線源(ターゲット): Cu(管電圧 40kV、管電流 30mA)

測定視野: $\phi 3.6\text{mm} \times 2.8\text{mm}$

画素サイズ: $2.16\ \mu\text{m}/\text{voxel}$

撮影枚数: 800 枚

照射時間: 6 sec/枚

3 結果と考察

3.1 成形温度

成形温度を変えたときの物性の変化を示す(図 1)。成形温度を上げていくと曲げ弾性率とシャルピー衝撃強さは低下した。170℃に比べて 230℃では、曲げ弾性率は約 10%の低下が起きた。また、シャルピー衝撃強さについては、約 20%低下しており、曲げ弾性率よりも成形温度が与える影響が大きいことが確認された。

3.2 滞留時間

滞留時間を変えたときの物性の変化を示す(図 2)。曲げ弾性率の低下は観測されず、0分に比べて、5分の滞留時間では約 5%の上昇が認められた。また、シャルピー衝撃強さは、20分滞留させたとしても約 10%の低下にとどまった。

また、滞留時間を長くするにつれて、試験片の黄色度の増加が観測された(図 3)。これは熱履歴が加わったことによるヘミセルロースやリグニン等の成分による黄色度変化と考えられる⁴⁾。黄色度は滞留時間が経過するにつれて上昇していくことが確認できた。次に、黄色度とシャルピー衝撃強さとの相関性を評価した(図 4)。R-2乗値は 0.841 と強い相関を示していることがわかった。

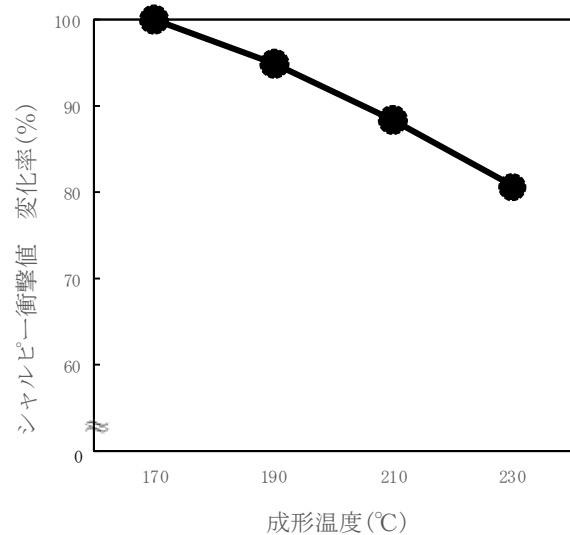
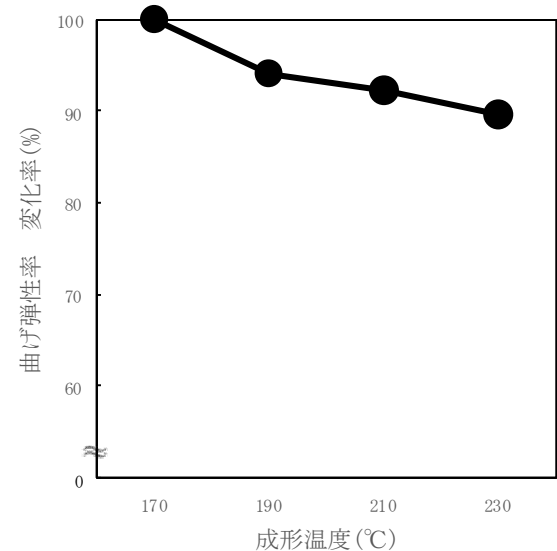


図 1 成形温度と物性の関係

成形温度 170℃を基準として変化率を示す。

上: 曲げ弾性率の変化

下: シャルピー衝撃強さの変化

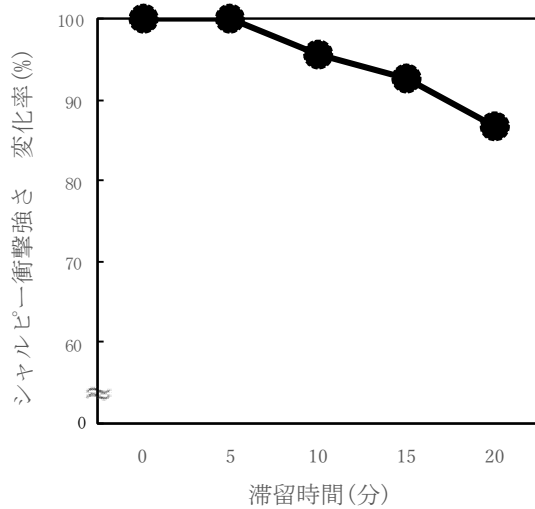
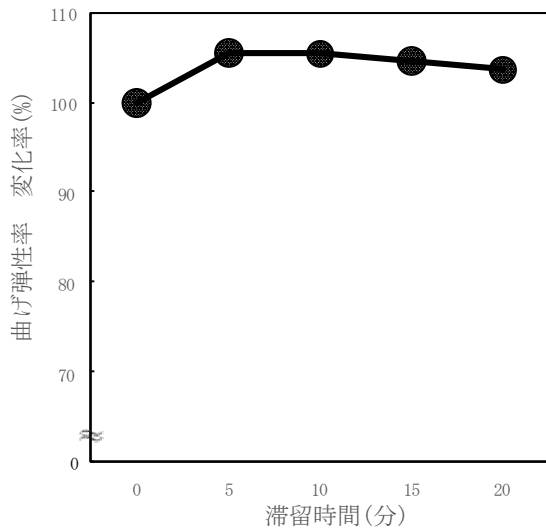


図2 滞留時間と物性の関係

滞留時間0分を基準として変化率を示す。

上：曲げ弾性率の変化

下：シャルピー衝撃強さの変化

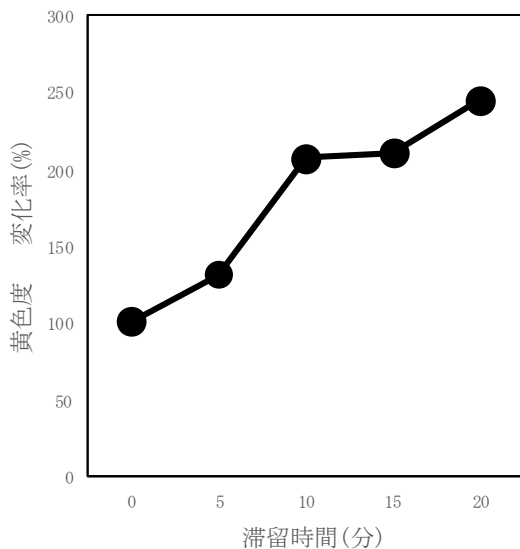


図3 滞留時間と黄色度の関係

滞留時間0分を基準として変化率を示す。

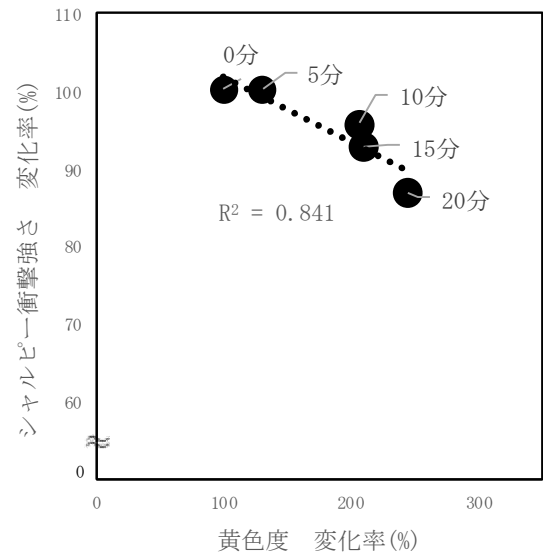


図4 黄色度とシャルピー衝撃強さの関係

滞留時間0分を基準として変化率を示す。

3.3 リターン性

リペレット回数を変えたときの物性試験の結果を示す(図5)。曲げ弾性率はリターン回数による影響は見られず変化は±3%の範囲内に収まった。また、シャルピー衝撃強さは、リペレットによる熱履歴と樹脂中の繊維の短繊維化によって物性低下が予想されるが、リターンを5回行っても低下率が約20%を下回っていた。このことからリターンに対する物性維持特性を確認することができた。

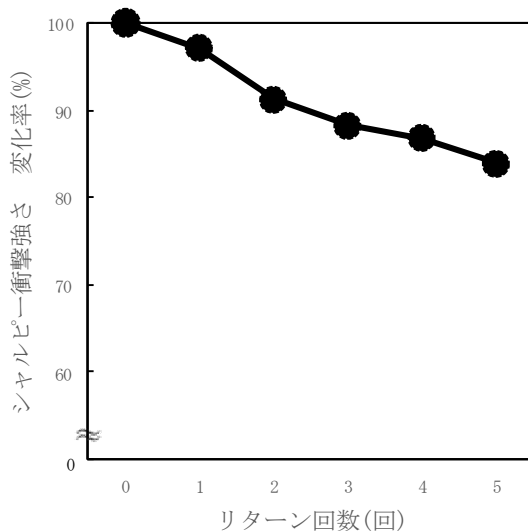
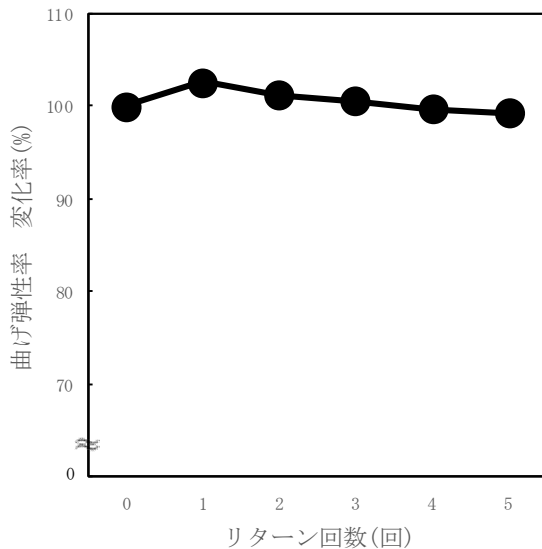


図5 リターン回数と物性の関係

リターン0回を基準として変化率を示す。

上：曲げ弾性率の変化

下：シャルピー衝撃強さの変化

3.4 X線CT画像

得られた試験片の一部を切り出し、2.4の条件で撮影を行った。結果を写真1に示す。滞留時間を変化させても、繊維の様子に大きな違いは観察されなかった。一方、リターン0回で成形した試験片で観測された凝集物は、リターン回数の増加に伴い観測されなくなった。これは、熔融混練工程において、セルロースの分散性が向上したものに由来すると推測する。これより、リターンによる急激な物性低下が見られなかったのは、CNFの折損が少なく⁵⁾、それによる物性低下が小さくCNFの分散性の向上によって物性低下が抑えられたことによるものと考察する。

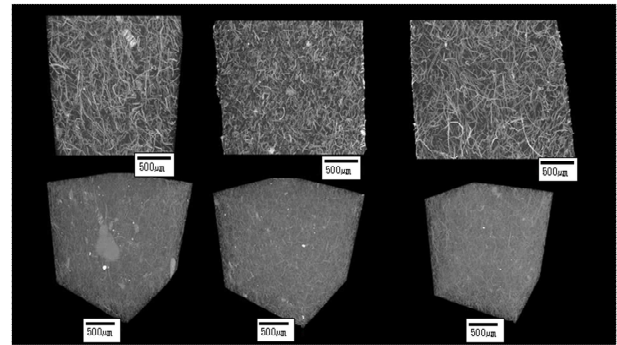


写真1 CNF 複合樹脂のCT画像

上段：成形表面-MIP画像

下段：3D-MIP像

左から：リターン回数0回、
リターン5回、滞留時間20分

4 まとめ

射出成形過程におけるCNF複合樹脂への熱履歴の影響評価とマイクロX線CT装置を用いたセルロース繊維の観察を行った。

シャルピー衝撃強さは熱履歴の影響が確認された。曲げ弾性率は、成形温度を170℃から230℃に上げると約10%低下した。一方、滞留時間とリターン回数を増加させても、曲げ弾性率に影響は認められなかった。

黄色度変化については滞留時間を増やすとそれに伴い増加し、シャルピー衝撃強さとの相関が認められた。

マイクロX線CT装置による内部観察の結果、樹脂をシリンダー内に滞留させたとしてもセルロース繊維の性状に大きな変化が見られなかったが、リターンを行うと凝集物の減少が見られた。

参考文献

- 1) 井沢省吾:自動車をより軽くするプラスチック複合材料. 化学と教育, 69 (9), 364-369(2021).
- 2) 山下晶平 他:ポリプロピレン/マイクロファイブリル化セルロース複合材のリサイクル性. 静岡県工業技術研究所研究報告, (16), 65-70 (2023).
- 3) 大竹正寿 他:新型リファイナーで微細化したセルロース繊維を原料にしたPP/CNF自動車部材の試作. 静岡県工業技術研究所研究報告, (15), 81-86(2022).
- 4) 續木康広 他:セルロースナノファイバー・樹脂複合体の加熱成形時における変色原因の解

明, 愛媛県産業技術研究所研究報告(58), 23-27(2020)

5) パナソニック株式会社:CNF の家電製品搭載に向けた性能評価及び導入実証, 環境省事業成果報告書(平成 30 年度)