

論文・解説

29

自動車部品用バイオプラスチックの開発 Development of Bioplastic for Automobile Parts

吉田 邦彦^{*1} 松田 祐之^{*2} 栃岡 孝宏^{*3}
Kunihiko Yoshida Yushi Matsuda Takahiro Tochioka

要 約

バイオプラスチックは、材料製造における石油依存度低減やCO₂排出に関しカーボンニュートラルであるといった理由から、将来の自動車用樹脂材料として有望である。既存のバイオプラスチックは、自動車用樹脂材料としては耐衝撃性と耐熱性が十分でなく、また結晶化が遅いため射出成形に適していなかった。今回、広島県内の産学官共同開発を通じて、結晶化促進核剤や相容化剤の配合、および成形条件の最適化によって、材料物性の向上と成形性の改善を試みた。その結果、業界で初めて自動車内装部品に使用できる外観品質や物性を持ち、かつ射出成形が可能な材料を開発した。新開発のバイオプラスチックは、トウモロコシから製造されるポリ乳酸を主原料とし、結晶化促進核剤等も植物由来のものを原料としているため、88%と高い植物度を実現している。

Summary

Bioplastics have a great potential as future plastic materials for automobile because of the reduced amounts of fossil fuel consumption through production process and carbon neutral about CO₂ emission. Current bioplastics have a poor impact strength, a poor heat resistance for automobile and long producing time of injection molding due to the low crystallization speed. We tried to improve mechanical and thermal properties and a moldability of current bioplastics by compounding a newly-developed nucleating agent for crystallization and a compatibilizer. As a result, we have developed an improved exterior surface quality, high-strength, heat-resistant, and injection moldable bioplastic, which is able to use for automotive interior parts for the first time in the industry. This research was the result of an industry-government-academia joint research project in Hiroshima Prefecture. This new bioplastic is made of mainly corn-based polylactic acid. In addition, because part of the nucleating agent for crystallization and compatibilizer are also made of plant-derived materials, developed bioplastic has high plant-derived content (88%)

1. はじめに

近年の環境保全に対する意識の高まりから、植物などの生物資源を原料として製造されたプラスチック(バイオプラスチック)を活用しようとする動きが活発になってきている。理由は大きく3つあると考えられる。1つ目は、石油などの化石資源の節約につながることである。これはまた、化石資源の枯渇や価格高騰など供給面の脆弱性を緩和することにもつながる。2つ目は、バイオプラスチックが分解

や燃焼しても、その際発生する二酸化炭素(CO₂)は原料の植物が成長時に吸収したCO₂を放出したものであり、ライフサイクルで見ると大気中のCO₂の増減に影響を与えない性質(カーボンニュートラル)(Fig.1)であることから、地球温暖化防止に貢献できることである。3つ目は、ケミカルリサイクルが容易であり、バイオリサイクルも可能であることから、将来的にインフラが整備されれば、材料面から循環型社会システムの実現に貢献できることである。

*1~3 技術研究所
Technical Research Center

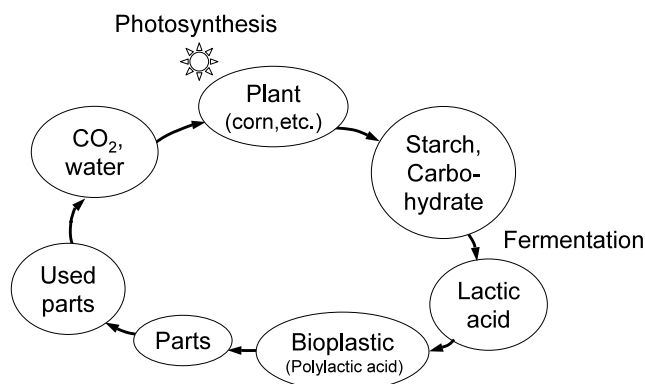


Fig.1 Carbon Cycle of Bioplastic

ポリ乳酸 (Polylactic acid, 以下PLA) (Fig.2) は代表的なバイオプラスチックであり、トウモロコシなどの植物から得られるデンプン、グルコースなどの発酵によって得られた乳酸を重合することによって製造される。

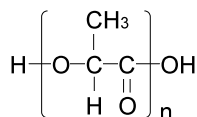


Fig.2 Chemical Structure of PLA

ガラス転移点はポリアミド6に近い約60℃、融点はポリプロピレン (以下PP) に近い約170℃、比重はポリエチレンテレフタレート並みに約1.3と高く、機械的性質はポリスチレン (以下PS) のように硬くて脆く、30~40℃程度の金型温度で成形した場合は透明となる熱可塑性プラスチックである。

2. PLAの課題

2.1 材料物性

PLAと代表的な自動車内装用PPの材料物性をTable 1に示すが、PLAは耐衝撃性と耐熱性が低く、自動車用には材料物性が不十分であることが分かる。これまでに、種々の改良が検討されているが、いずれも一長一短である。例えば、ケナフ等の天然繊維による強化では⁽¹⁾⁽²⁾、耐衝撃性を向上できる長繊維強化品は成形方法が圧縮成形法に限定されている。また、ポリカーボネート等の石油系樹脂とアロイ化した材料が電化製品に応用されているが⁽³⁾、耐熱性等が向上するものの、高い植物度 (植物由来成分の含有量) を維持するのが難しい⁽⁴⁾。

Table 1 Material Properties of Current PLA

	Current PLA	Typical PP for automobile interior
Izod impact strength (kJ/m ²)	3	5
DTUL* (°C) 0.45MPa	53	110
Tensile strength (MPa)	70	25
Flexural modulus (GPa)	3.7	1.0
Plant-derived content (%)	100	0

* Deformation temperature under load

2.2 成形性

PLAは、射出成形時に金型温度が30℃程度であれば、成形サイクルタイムは1分程度と短いですが、結晶化度が低くなるため、成形品は耐熱性が低い。一方、金型温度が100~120℃程度であれば、結晶化度は高くできるものの、結晶化速度が極めて遅いため、成形サイクルタイムが10分以上と長く、生産効率が悪い。また、成形機内での滞留時間が長くなり、PLAが劣化するという問題もある。つまり、高い結晶化度の成形品を短い成形サイクルタイムで成形することが難しい。この改良のため、結晶化を促進させる核剤としてタルク等の無機フィラーを添加している例があるが⁽⁵⁾、成形サイクルタイムは短くなるものの、材料の比重が更に高くなり、焼却後に無機フィラーが残渣として残る。

3. 開発技術

3.1 開発方針

PLAは、圧縮成形法による成形部品、あるいは石油系繊維と混合させた繊維として、既に自動車部品に採用されている。しかし、材料物性や成形性の課題から、自動車部品の生産に多用されており、形状自由度が高く寸法精度の出しやすい射出成形法による成形部品への適用はなかった。このような背景から、以下の目標を掲げて研究開発を行うこととした。

- (1) 原料調達性や投資コストを考慮して、市販PLAをベースとして添加剤を配合することで、自動車内装用樹脂材料として使えるレベルまで耐衝撃性と耐熱性を向上させる (Table 1)。
- (2) 材料、成形方法の両面から検討し、実用的なサイクルタイムで射出成形を可能にする。
- (3) 環境保全の観点から、上記(1)、(2)を達成しながら、できるだけ高い植物度を維持する。
- (4) 材料の比重をできるだけ上げないため、材料改良には無機フィラーを可能な限り使用しない。

3.2 材料開発

(1) 材料改良

脆性破壊を防いで耐衝撃性を改善するには、一般に大きく2つの方法、すなわち、クレイズ強度 (分子鎖そのものの強度) を高くする方法とひずみの拘束を解放する方法がある⁽⁶⁾。本開発では市販PLAをベースとするため、分子量分布の制御や分子構造そのものの改良が必要なクレイズ強度を高くする方法ではなく、ひずみの拘束を解放する方法を試みた。通常この方法には、柔らかい成分 (耐衝撃性改良剤) を微分散させて、応力集中を減少させる方法が用いられる。しかし、PPに対するエチレンプロピレンゴムや、PSに対するスチレンブチレンゴムのように、PLAに対して微分散する耐衝撃性改良剤は知られていない。そこで、以前から広島大学などで取り組んできた、PLAと他の樹脂の分子同士を結合させる共重合技術を活用して⁽⁷⁾、耐衝撃

性改良剤を微分散させる相容化剤を新規開発し、これを添加することで耐衝撃性を向上させた。

また、耐熱性向上には、結晶化速度を速くして、結晶化度を高めることが有効であることが知られている。しかし、無機フィラー以外の結晶化促進核剤はあまり知られていない。そこで、以前から西川ゴム工業などで取り組んできたPLAの重合技術を活用して⁽⁸⁾、核剤の効果を持つ乳酸共重合体を新規に開発した結果、3~6wt%の添加で高い結晶化促進効果を示すものが得られた。

トウモロコシ由来の市販PLAに、これらの耐衝撃性改良剤、相容化剤、並びに結晶化促進核剤を添加した材料を開発した(以下開発材)。これらの相容化剤と結晶化促進核剤は、主要部分に植物由来のものを原料としていることから、石油系樹脂とアロイ化した改良PLAに比べて、88%という高い植物度を維持している。また、無機フィラーを使用していないため、PLA単体と同程度の比重を維持することができた。

(2) 開発材の物性

開発材の物性をTable 2に示す。高い植物度を維持しながら、従来困難であった耐衝撃性と耐熱性を両立させ、内装材用PPと同等以上の物性を確保することができた。Fig.3にPLA、石油系樹脂とアロイ化した改良PLAおよび開発材の耐衝撃性と耐熱性を示す。改良PLAと比べても、耐衝撃性が約3倍、耐熱性も大幅に向上している。

Table 2 Material Properties of Developed PLA

	Developed PLA	Typical PP for automobile interior
Izod impact strength (kJ/m ²)	7	5
DTUL (°C) 0.45MPa	110	110
Tensile strength (MPa)	50	25
Flexural modulus (GPa)	2.0	1.0
Plant-derived content (%)	88	0

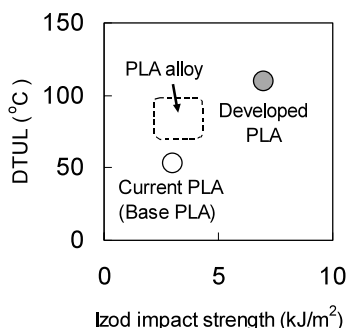


Fig.3 Izod Impact Strength and DTUL of Developed PLA

3.3 成形方法

(1) 成形条件の検討

開発材を用いて、金型温度と金型内保持時間が結晶化度に与える影響を調べた⁽⁹⁾。PLAの結晶化度が高くなる100および120 で検討したが、2.2で述べたように、これらの温度では結晶化速度が遅く弾性率が低いため、型開速度や突出速度を遅くして変形を防ぐ必要があった。そこで、金型温度を急速に加熱冷却できる温調機を用いて、金型温度を上げて射出・保圧の後、一定時間成形品を保持し、その後急速に金型温度を下げて冷却・脱型する金型急速加熱冷却工法を用いた(Fig.4)。その結果、金型温度100 および120 , 保持時間1分で、目標の結晶化度である約50%にほぼ達することがわかった(Fig.5)。これにより、開発材の成形サイクルタイムは市販PLAの約1/5となり、一般の熱可塑性樹脂と同等の成形サイクルタイムで成形できることが確認できた。

更に、温調機などの設備上の制約で金型温度が上げられない場合が考えられるため、金型温度40 の成形品に、アニール処理(熱処理)をした場合の結晶化度の変化を調べた。その結果、140 ×1分のアニール処理をすることで、同等の結晶化度50%が得られることがわかった。

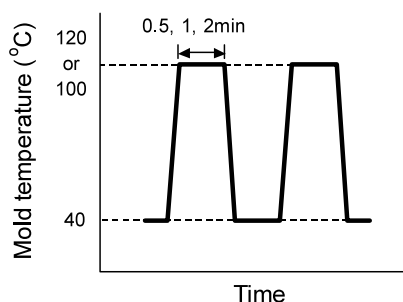


Fig.4 Mold Temperature and Holding Time

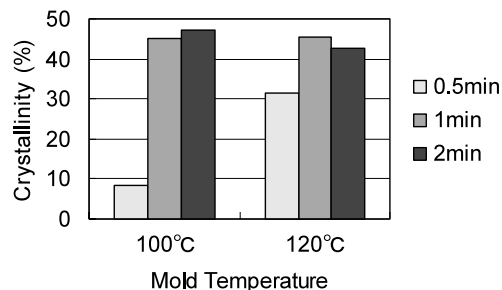


Fig.5 Effect of Mold Temperature and Holding Time on Crystallinity

(2) 部品評価

現在PPを用いて生産されているインパネアンダーカバーを、市販PLAおよび開発材を用いて試作し、成形性、部品としての信頼性を評価した。市販PLAは非常に流動性が悪く、未充填、変形、バリ、ひけ等の課題があったが、開発材は成形性が良好で、Fig.6に示すような射出成形品が得られた。また、開発材料の金型転写性が高いため、外観をPPと比較すると、より高い光沢を持つ特徴があった。この試作部品に対して、寸法変化、短期耐熱性、および長期耐熱性といった信頼性試験を行った結果、いずれも管理基準をクリアした。



Fig.6 Under Cover of Instrument Panel

3.4 適用可能部品

開発材は、今回試作したアンダーカバー以外にもFig.7に示すような部品に適用可能である。更に幅広い部品、例えば内装上部部品への適用には、耐熱性の更なる向上が必要であり、今後の課題である。

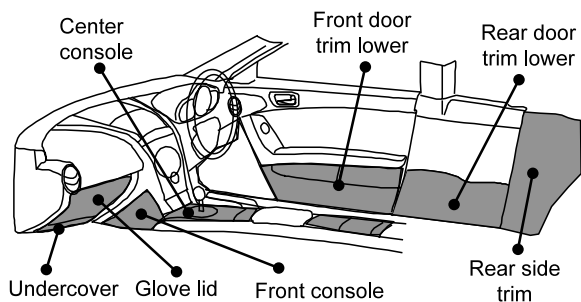


Fig.7 Applicable Parts of Developed PLA

4. まとめ

- (1) 高い植物度（88%）でありながら、耐衝撃性と耐熱性を向上させ、自動車内装樹脂材料として使える物性の材料を開発した。
- (2) 材料改良に加え、成形条件を最適化することにより、一般の熱可塑性樹脂と同等の成形サイクルタイムでの射出成形を可能とした。
- (3) 開発材で試作した内装部品は各種信頼性試験の管理基準をクリアした。

なお、本研究は2004年度および2005年度に経済産業省の

「地域新生コンソーシアム研究開発事業」による支援を受け産学官の連携で実現したものであり、プロジェクトメンバーは以下の通りである。広島大学、西川ゴム工業(株)、広島県立西部工業技術センター、ジー・ピー・ダイキョー(株)、(株)日本製鋼所、近畿大学工学部、西川化成(株)、独立行政法人酒類総合研究所、ヤスハラケミカル(株)、マナック(株)、マツダ(株)（管理法人：財団法人ひろしま産業振興機構）

参考文献

- (1) 日本電気(株)：携帯電話用にケナフ繊維強化バイオプラスチックを実用化（2006年2月6日プレスリリース）
<http://www.nec.co.jp/press/ja/0602/0603.html>
- (2) 芹澤ほか：電子機器用のケナフ繊維添加ポリ乳酸の開発，高分子論文集，Vol.62，No.4，p.177-182（2005）
- (3) 富士通(株)：携帯電話にも適用可能！耐衝撃性に優れた植物性プラスチックを開発（2006年5月16日プレスリリース）
<http://pr.fujitsu.com/jp/news/2006/05/16.html>
- (4) 富士通研究所：植物性プラスチック（2005）
<http://jp.fujitsu.com/group/labs/downloads/business/activities/activities-3/fujitsu-labs-envtech-004.pdf>
- (5) 広島県立西部工業技術センター：ポリ乳酸成形品の結晶化と熱的特性（2003）
<http://www.seibu-kg.pref.hiroshima.jp/seika/houkoku/2003/4619.pdf>
- (6) 石川：高分子材料の強じん化，高分子論文集，Vol.47，No.2，p.83-97（1990）
- (7) 安田ほか：Comparison of Sm complexes with Sn compounds for syntheses of copolymers composed of lactide and ϵ -caprolactone and their biodegradabilities, React. Funct. Polym., Vol.61, p.277-292（2004）
- (8) 矢野ほか：ポリ乳酸の耐熱性改良，日本化学会予稿集，3C4-49，p.327（2004）
- (9) 岡村ほか：ポリ乳酸射出成形による自動車モジュール部品の新規開発，成形加工シンポジウム06予稿集，C102，p.93-94（2006）

著者



吉田 邦彦



松田 祐之



栢岡 孝宏