

特集：環境

14

高耐熱高強度ポリ乳酸開発材による自動車内装部品の開発 Development of Automobile Interior Parts using Developed Polylactic Acid

松田 祐之*¹ 栃岡 孝宏*² 一原 洋平*³
Yushi Matsuda Takahiro Tochioka Yohei Ichihara
岩本 道尚*⁴ 志水 克教*⁵ 岩山 幸生*⁶
Michihisa Iwamoto Katsunori Shimizu Yukio Iwayama

要約

バイオマスプラスチックは、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。代表的なバイオマスプラスチックであるポリ乳酸（PLA）をベースとして、ブロックポリプロピレン（PP）、タルクおよび相容化剤を配合したバイオプラスチックを新たに開発した。この相容化剤として3種類を併用することにより、100℃以上の高い耐熱性と良好な成形性を持ったPPとPLAとのアロイ材の耐衝撃性を改善することができた。開発したPP/PLAアロイを、幅約1.3m、長さ約0.7mと大型で、高温となる部品に近接しているプレマシーハイドロジェンREハイブリッドの水素タンクカバーに適用した。

Summary

Bioplastics have a great potential as future resin materials for automobiles because of the less fossil fuel consumption at material production processes and the carbon neutral advantage. We developed a new bioplastic based on Polylactic acid (PLA), a typical bioplastic, blended with Polypropylene block copolymer (PP), talc and compatibilizers. Application of three kinds of compatibilizers improve the impact resistance of PP/PLA alloy of high heat resistance (>100℃) and moldability. The developed PP/PLA alloy is applied to the large H2 tank cover (about 1.3m in width, 0.7m in length) of the Premacy Hydrogen RE Hybrid, positioned close to heat-up parts.

1. はじめに

バイオマスプラスチックは、将来の自動車用プラスチック材料として期待されており、研究開発および活用が積極的に進められている⁽¹⁻⁴⁾。弊社でも、代表的なバイオマスプラスチックであるポリ乳酸（PLA）をベースに、新規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、高植物度でありながら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。また、原料PLA全体の分子構造をステレオコンプレックス構造とすることで、自動車内装表皮に使用できる品質と耐久性を持つ、植物由来100%の繊維を使用したバイオファブリックも開発した⁽⁵⁻⁷⁾。プレマシーハイ

ドロジェンREハイブリッドでは、この高植物度PLA開発材とバイオファブリックに加えて、開発したPPとPLAとのアロイ材（PP/PLAアロイ）を水素タンクカバーに採用している。

PP/PLAアロイは、安価なPPを混ぜることによるコスト低減だけでなく、PLAのガラス転移温度である60℃を超えても弾性率の低下が小さく耐熱性を高めやすい、結晶化させるための高い金型温度が不要で設備上の制約が少ない、PLAが吸水率の低いPPに囲まれるため耐加水分解性に有利、といった特徴がある。そこで、高い耐熱性と必要十分な耐衝撃性が要求される内装外観部品への適用を想定し、開発を行った。

*1~3 技術研究所
Technical Research Center
*6 装備開発部
Interior & Exterior Components Development Dept.

*4, 5 車両技術部
Painting, Trim & Final Assembly Engineering Dept.

2. アプローチ

一般的に、プラスチック材料は耐熱性と耐衝撃性とがトレードオフの関係にあるが、無機フィラーの配合によって耐熱性を確保した上で耐衝撃性を高めるアプローチをとった (Fig.1)。アロイ化した材料の特性、特に耐衝撃性は、PPとPLAとがどの位混ざりやすいかという相容性に大きく影響される。しかし、Fig.2に示すように、官能基を持たず極性が非常に低いPPと、エステル結合が非常に多くて極性が高いPLAとでは、相容性が全く期待できないため、単純に混合しても耐衝撃性が極めて低い材料しかできない。そこで、PP中にPLAを微分散させて耐衝撃性を改善する相容化剤を中心に検討した。

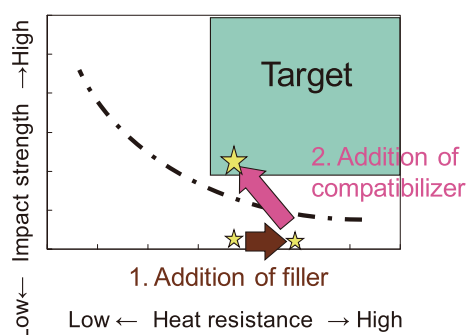


Fig.1 Approach of Material Development

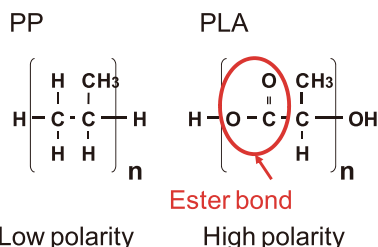


Fig.2 Chemical Structure of PP and PLA

3. 実験

3.1 供試材料

母材として、流動性と物性のバランスを考慮し、メルトフローレート30g/10minのPPを選定した。無機フィラーの種類は、外観を確保した上で剛性確保や線膨脹係数低減がしやすく、自動車用PPで広く利用されているタルクとしたが、この添加量を多くしすぎると比重が大きくなり、流動性も悪化する。そこで、前もって検討した結果、弾性率や線膨脹係数とのバランスを考慮した上で、耐熱性を充分高められるように添加量を14wt%とした。また、成形後の物性を安定化させるため、射出成形用高植物度PLA開発材に用いた結晶化促進核剤[®]を配合した。

相容性を高めるために多くの相容化剤を試したが、Table 1に示すように、単一の相容化剤では十分な改善効果が得られなかった。そこで、相乗効果をねらい、有効性

が認められた相容化剤を複数種組み合わせることによって、耐衝撃性を確保することを試みた。また、結晶性に影響する加水分解抑制剤も耐衝撃性に影響することが予備実験の結果わかった。

これらの結果を詳細に解析すると、引っ張り破断伸びに有効な相容化剤、アイゾット衝撃値に有効な相容化剤など種類によって効果の発現状態が異なることがわかった。そこで、これらの要因の影響を確認し、効率よく最適化するためタグチメソッドを活用した。すなわち、相容化剤A、相容化剤B、相容化剤Cおよび加水分解抑制剤Dの添加量を制御因子として、Table 2に示す水準でL9実験の直行表に割りつけて実験を行った。

Table 1 Effect of Additives

	Izod impact strength	Elongation at break	Heat resistance
Compatibilizer A	↗	↗	→
Compatibilizer B	↗	↗	↘
Compatibilizer C	↗	↗	↘
Hydrolysis inhibitor D (Carbodiimide)	↘	↘	↘
Talc	↘	↘	↗

Table 2 Control Factors and Levels

Control Factor	Compatibilizer A	Compatibilizer B	Compatibilizer C	Hydrolysis Inhibitor D
Level				
1	High	None	None	None
2	High	Low	Low	Low
3	High	High	High	High
4	Low	None	Low	High
5	Low	Low	High	None
6	Low	High	None	Low
7	None	None	High	Low
8	None	Low	None	High
9	None	High	Low	None

3.2 実験方法

(1) 試験片の作製

各配合組成で、二軸押出機を用いてバレル設定温度180℃で材料調製し、シリンダ設定温度180℃、金型温度40℃にて射出成形して試験片を作製した。

(2) 評価方法

エネルギー吸収を目的とする内装部品ではなく、想定しているような外観を形成する内装部品では、荷物などが少し当たった程度では割れないという耐衝撃性が求められる。そこで、クラックの進展に伴ってどれだけエネルギーを吸収するかという尺度であるアイゾット衝撃値が従来広く用いられているが、どの位のエネルギーが加わるまで割れないか

という尺度である面衝撃試験の最大荷重までの吸収エネルギーの方が、実際の部品性能に近いと考え、この方法で評価した。試験はISO 6603-2に準じて、以下の条件で常温で行った。

試験速度：4.4m/sec

ストライカ/座面直径：20/40mm

自動車では、初期性能も大切であるが、使用期間中に性能が低下しないことが非常に重要である。そのため、熱および加水分解による吸収エネルギーの変化を誤差因子とした。熱の条件は炎天下の車内で想定される高温状態を模擬する、加水分解の条件は車内で想定される高温高湿状態を模擬する、という観点から定めた。

また、耐加水分解性は、高温高湿状態での暴露後の引っ張り強さ保持率で評価した。

3.3 実験結果

(1) 試験片の耐衝撃性

面衝撃試験での荷重-変位特性の例を、熱および加水分解による劣化後の特性と合わせてFig.3に示す。この配合は劣化による吸収エネルギーの低下が大きい例であるが、耐加水分解試験後は最大荷重が低下していること、耐熱試験後は最大荷重だけでなく剛性も低下していることがわかる。この結果から、PLAの分散が悪いとPPで充分保護できず、PLAの分解が進むことが示唆される。

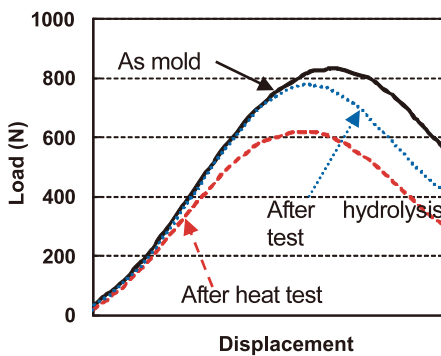


Fig.3 Example of Load-Displacement Curve of Impact Test

(2) 各要因の影響

これらの試験結果を基に作成した要因効果図をFig.4に示す。この結果から、今回実験した水準の範囲では、相容化剤Aおよび相容化剤Bは多いほど良く、相容化剤Cには最適量があることがわかる。また、加水分解抑制剤Dは予想通り耐衝撃性を悪化させる効果があることがわかる。相容化剤Aおよび相容化剤Bの添加量を増やしても効果が頭打ちになるのは、PLAの微分散に必要な量に達しているためと考えられる。また、相容化剤Cに最適量があるのは、過剰にあると熱や水による劣化が進行しているためと考えられる。

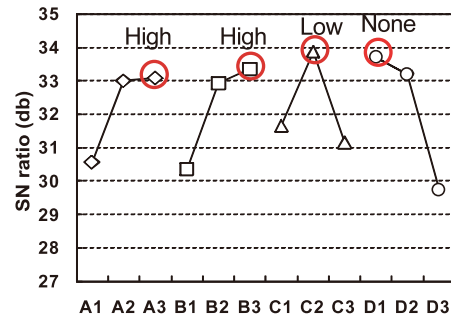


Fig.4 Factorial Effect Chart

(3) 材料配合の最適化

タグチメソッドの結果を基に、3種の相容化剤の配合比を最適化した開発材の耐衝撃性の結果をFig.5に示す。劣化もほとんどなく、ねらいとした耐衝撃性が得られていることがわかる。また、他の諸物性も、Table 3に示すように、想定した内装外観部品の目標を満足した。なお、バイオマス度は、CO₂削減量などを勘案して決められたバイオマスプラマークの基準である25wt%以上を目標とした。

加水分解抑制剤を配合しない場合に懸念される耐加水分解性の実験結果をFig.6に示す。PLA単体から大幅に改善され、試験後も引っ張り強さがほぼ100%保持されており、ねらい通りマトリックスのPPによって保護されていると考えられる。

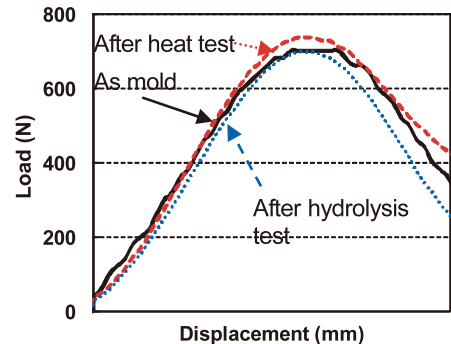


Fig.5 Load-Displacement Curve of Developed PP/PLA

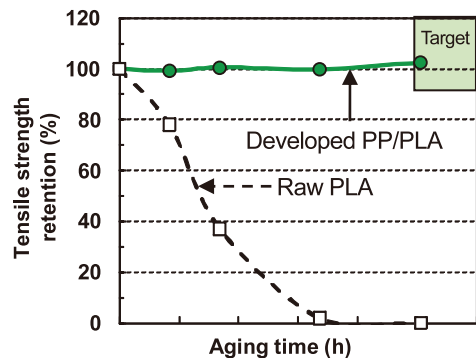


Fig.6 Tensile Strength Retention After Hydrolysis Test

Table 3 Material Properties of Developed PP/PLA

Item	Unit	Target	Developed material
Biomass ratio	wt%	>25	28.9
Deflection temperature under load (JIS K7191)	°C	>100	108
Tensile strength (JIS K7161)	MPa	>20	26.5
Flexural modulus (JIS K7171)	GPa	>2.0	2.2
Izod impact strength (JIS K7110)	kJ/m ²	≥4	4
Specific gravity (JIS K7112)	-	<1.1	1.07
Tensile strength retention after hydrolysis test	%	>90	100

4. 部品への適用

4.1 部品選定

プレマシーハイドロジェンREハイブリッドでは、高温になる水素タンクがFig.7に示すように室内にレイアウトされている。水素タンクは35MPaと高圧のため、剛性が高いカーボン繊維強化プラスチック製であっても、充填時と放出時で大きさが変化する。そこで、荷室を広くするために最高80°C程度になる水素タンクとの隙を最小限にしたいという要求に対して、車幅方向中央部にフレームを設けることなく、左右のフレームのみでカバーを支えられる部品剛性が必要となる。そのためには、リブで補強する方法もあるが、かなり広い平面状の部品形状でヒケが懸念されるため、リブではなく板厚の最適化による剛性確保を目指した。従って、周辺部品との見映え品質を確保するための小さい線膨張係数、自動車部品として求められる耐久性(特にバイオマスプラスチックでは耐加水分解性)に加えて、高耐熱性と高弾性率が材料に求められた。そこで、開発したPP/PLAアロイの適用を試みた。

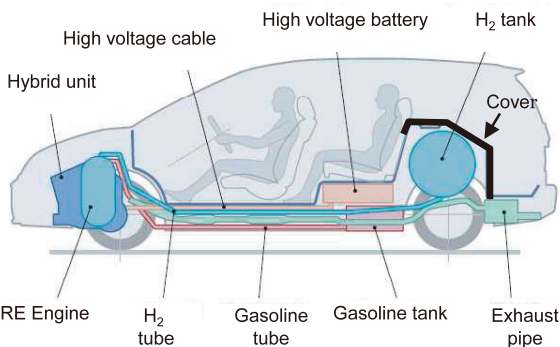


Fig.7 Layout of H₂ Tank

4.2 成形性の確認

水素タンクカバーは約1.3m×0.7mと大型である。その上、ほぼ部品全面が見える部分であり、代表的な大型プラスチック部品であるバンパやインパネのように他部品で隠れる部分や開口部がないため、ゲート点数を増やして成形性を確保することが難しい。そこで、開発したPP/PLAアロイを適用するに当たり、まずCAEでゲート配置を検討した。流動解析に必要な溶融粘度の測定例をFig.8に示す。PLAの配合によって、マトリックスのPPよりも溶融粘度が低下し、流動性が良くなっていることがわかった。

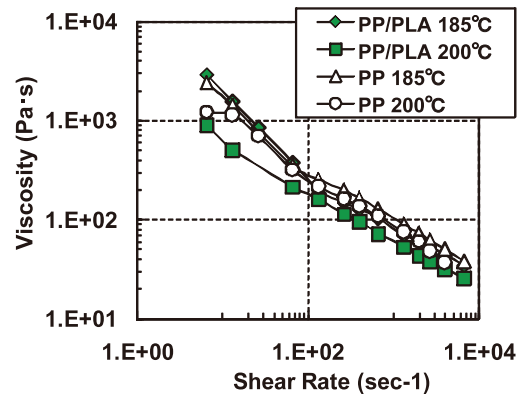


Fig.8 Viscosity of Developed PP/PLA Alloy and PP

前述のように、製品面にゲートが設定できないことから、周囲部にゲートを設ける必要がある。開発材の溶融粘度特性から、市販の樹脂流動解析ソフトを用いて型締め圧力を解析した結果をFig.9に示す。製品前部からフィルムゲートで充填した場合、流動長は約700mmにもなるが、型締め力2,500トン以上の成形機を用いることで、バリを発生させずにフル充填が可能となることがわかった。

実際に、型締め力3,000トンの射出成形機を用いて射出成形した直後の成形品外観をFig.10に示す。1ショット重量は約5kgで、流動解析の予測通り、大きな問題なく成形可能であった。

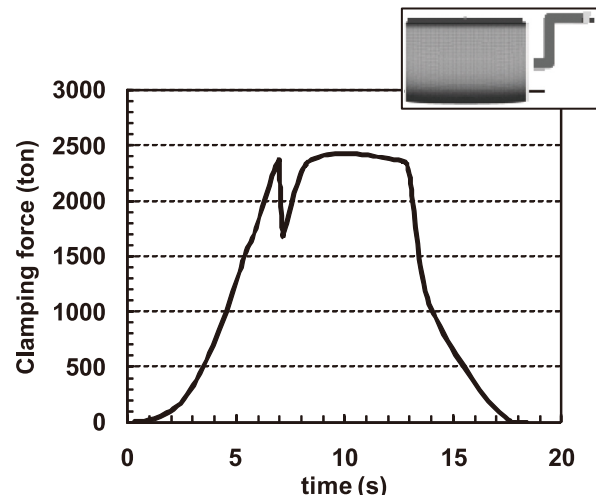


Fig.9 Analysis of Mold Flow

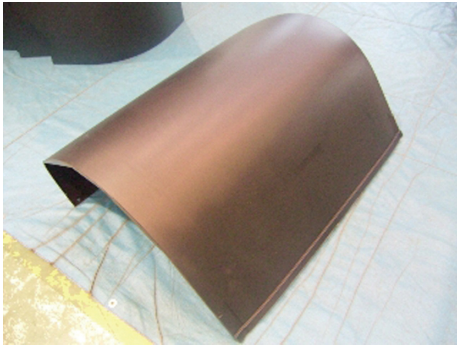


Fig.10 As Molded Part

4.3 部品性能

開発材の物性から、熱変形および剛性をCAEで解析した結果、問題となりやすい段差についてもFig.11に示すように0.5mm以下の変化量であり、見映え品質および部品剛性も確保できそうなことが予測された。

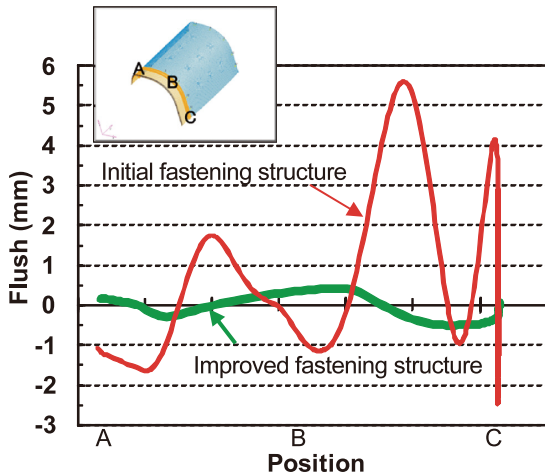


Fig.11 Analysis of Thermal Expansion

試作部品に対して、短期・長期の耐熱試験や冷熱サイクル試験、耐薬品性や難燃性試験、および低温衝撃試験といった部品単体での試験、そしてFig.12のように実車に組み付けた状態での走行耐久試験を行った。その結果、いずれも部品の要求性能を満足した。

Fig.12 H₂ Tank Cover on Premacy Hydrogen RE Hybrid

5. まとめ

相容化剤を3種併用することで、PP/PLAアロイの耐衝撃性を改善できることがわかった。これらの相容化剤とタルクを配合した場合、優れた耐加水分解性と100℃以上の耐熱性を持つPP/PLAアロイが得られた。この材料を大型内装部品に適用し、十分な剛性や信頼性を満足することを確認した。

本開発にご尽力いただいた西川ゴム工業(株)、並びに関係者各位に心から感謝いたします。

参考文献

- (1) 伊藤晶文ほか：バイオプラスチック射出成形材料の開発, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.133-08, p.1-4 (2008)
- (2) 種田尚弘ほか：植物由来ウォータブルーフイルムの開発, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.133-08, p.5-8 (2008)
- (3) 亀尾幸司ほか：リアクティブ・プロセッシングによるポリプロピレン/ポリ乳酸アロイの構造制御, 成形加工'09, A-103 (2009)
- (4) 畑野佳伸：ポリ乳酸繊維を適用した自動車内装部品, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.48-09, p.5-8 (2009)
- (5) 吉田邦彦ほか：自動車部品用バイオプラスチックの開発, マツダ技報, No.25, P.157-160 (2007)
- (6) 一原洋平ほか：自動車用バイオプラスチック部品の開発, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.29-08, p.5-8 (2008)
- (7) 宮本嗣久ほか：自動車用バイオファブリックの開発, 成形加工シンポジウム, A-211 (2009)
- (8) 矢野徹ほか：ポリ乳酸の耐熱性改良, 日本化学会予稿集, 3C4-49 (2004)

■ 著 者 ■



松田祐之



栃岡孝宏



一原洋平



岩本道尚



志水克教



岩山幸生