

PZEV 法規に適合した樹脂製燃料タンクシェルと樹脂チューブ材の開発

Development of Tank Shell and Tube Material for Plastic Fuel Tank to Comply with PZEV

中村 忠久* 仲井 俊顕*
Tadahisa NAKAMURA Toshiaki NAKAI

要 旨

US の PZEV エバポエミッション規制に適合した樹脂製燃料タンクシステムを開発し、新型CIVIC-IMAに搭載した。

樹脂製燃料タンクシステムの各構成部品の中で透過量の多い、タンクシェル・樹脂チューブ・ポンプシール部材・溶着子部品について燃料透過量低減技術を検討した。

樹脂製燃料タンクシェルの低透過層に用いる材料として、エチレン含有量を 24mol% とした EVOH を採用し、燃料透過量は従来比 1/5 以下を達成した。

樹脂チューブに用いる低透過材料としては、チューブ機能に必要な柔軟性を持たせるために、エラストマを加えてアロイ化した変性 PPS を採用した。チューブ単体の燃料透過量は、従来比 1/10 以下を達成した。

その他、ポンプシール部材、溶着子部品材の低透過化などの採用により燃料タンクシステムとして 54mg/day の規制値に対して Phase III 燃料を用いた測定で、54mg/day 以下を達成した。

ABSTRACT

A plastic fuel tank system compliant with U.S. PZEV evaporative emission standards was developed and fitted on the new CIVIC-IMA.

Techniques for reducing the high permeation that occurs from the tank shell and various tank system components, such as plastic tubes, pump gaskets, and other welded child parts, were studied.

EVOH with 24mol% ethylene content was chosen for the low-permeation layer of the plastic fuel tank shell, and the fuel permeation rate was reduced to one-fifth that of the conventional tank shell.

Modified PPS was chosen for the low-permeation tubing material. The modified PPS was alloyed with an elastomer to produce a tube with the required flexibility. By using this material, the rate of fuel permeation of the tube alone could be reduced to one-tenth that of conventional tubes.

Additionally, compared to the regulatory value of 54 mg/day for the fuel tank system, a permeation rate of less than 54 mg/day was achieved during measurement using Phase III fuel after adding low permeation parts such as pump gaskets and welded child parts.

1. まえがき

2004 年より US で施行された PZEV 法規は、エバポエミッションの規制として現在最も厳しい規制である。PZEV 法規は、メチレンターシャルブチルエーテル(以下 MTBE)を含む Phase II 燃料を試験燃料として、燃料系全部品からの燃料透過量が、54mg/day 以下となるように定められている⁽¹⁾。

しかし、US 市場のガソリン添加剤が MTBE からエタノールに変わり始めたこともあり、試験燃料としても、エタノールを含む Phase III 燃料に変わりつつある。エタノールは、樹脂・ゴムに対する膨潤が、MTBE に比べて大きく、燃料

透過量が増えるため、Phase III の方がより厳しい試験となる⁽²⁾。

こうした背景から、PZEV 法規をクリアするためには、鉄製タンクが用いられてきた。

樹脂製燃料タンクは、形状自由度が高いことや鉄製に比べて軽量であることから、現在 Honda においては生産車の約 90% が樹脂製燃料タンクを採用している。しかしながら、樹脂製燃料タンクからは、燃料透過量が鉄製と比べて多いため、PZEV 規制に適合する技術がなく、PZEV 規制に適合できる樹脂製燃料タンクシステムが求められていた。

本稿では、PZEV エバポエミッション規制に適合する樹脂製燃料タンクシステムを開発したので、その内容を紹介

*栃木研究所

する。今回開発した燃料タンクシステムは、新型CIVIC-IMAに搭載された。Fig. 1 に新型 CIVIC-IMA の樹脂製燃料タンクシステムと燃料透過量低減要素技術が取り込まれた部品を示す。樹脂製燃料タンクを搭載し、Phase III 燃料を用いた SHED 試験で PZEV 規制に適合した。また、燃料タンクの樹脂化により、従来の鉄製燃料タンクに比べて約 3kg の軽量化を達成した。

2. 燃料透過量低減要素技術

樹脂製燃料タンクシステムからの燃料透過量の測定結果を Fig. 2 に示す。燃料は Phase III 燃料を用い、測定手法は SHED 法を用いた。各構成部品からの透過量を調べるために、各部品を金属栓で塞ぎ、結合部からの透過が無いようにして透過量を測定した。

この結果から、規制値である 54mg/day 以下に抑えるには、透過量を 1/3 以下に低減しなければならないことがわかった。ここでは、各構成部品からの低減目標を、それぞれ、タンクシェル 1/5、チューブ 1/10 のように定め、全体で規制値に適合する数値目標を決定した。

燃料タンクシステムからの透過量を低減する技術要素として、次の 5 項目について検討した。

Fig. 2 からわかるように、この 5 項目(部品としては 4 種類)で全体の透過量の約 9 割を占め、これらの改良により、透過量低減効果が期待できる。

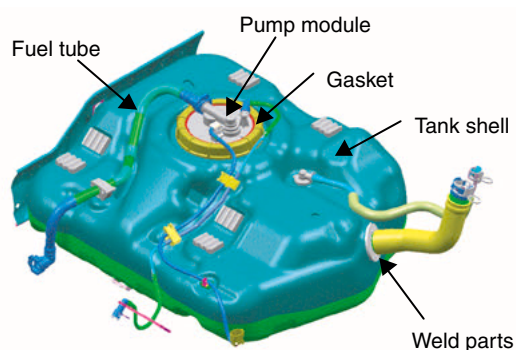


Fig. 1 Fuel tank system

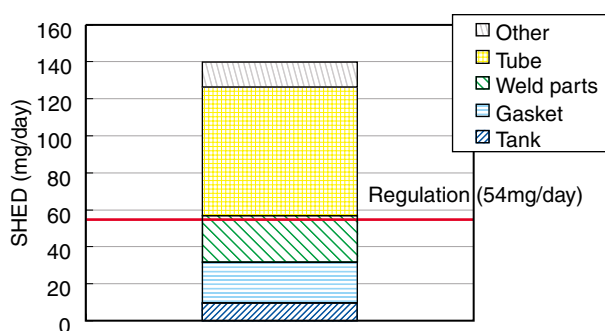


Fig. 2 Evaporative emissions from current fuel tank system

2.1. タンクシェル

樹脂製燃料タンクの燃料透過抑制層(以下バリア層)の材料組成を改良し、さらにバリア層の肉厚変更・層構成の改良をおこなった。

2.2. 樹脂チューブ材料

樹脂チューブのバリア材料を低透過のポリフェニレンサルファイド(以下 PPS)に変更し、チューブ機能を満足させるための柔軟化の改良をおこなった。

2.3. ポンプシール部材の低透過化

ポンプシール部材を、従来の NBR-PVC からフッ素系材料に変更し、シール機能を満足させるために、初期締結力を上げた。

2.4. 溶着子部品の低透過化

タンク本体に溶着する子部品からの透過量を抑えるため、子部品の材料の改良とともに、溶着条件を最適化した。

2.5. 溶着子部品の一体化

溶着子部品に対しては、ポンプモジュールに一体化可能な部品は一体化をおこない、溶着部品点数を減らすことで透過量を抑えた。

本稿では、上記 5 項目の技術要素のうち、新材料である、タンクシェルと樹脂チューブについて紹介する。

3. タンクシェル

3.1. 燃料タンクの層構成

樹脂製燃料タンクは、Fig. 3 のような 4 種 6 層構成であり、バリア材料としてエチレンビニルアルコール(以下 EVOH)を採用している。

EVOH はエチレンとビニルアルコールの共重合体で、Fig. 4 のような構造を持ち、配合割合を変えることで、透過性、機械的特性が変わる⁽³⁾。

3.2. EVOH の低透過化

EVOH のエチレンの割合と燃料透過量の関係を Fig. 5 に示す。

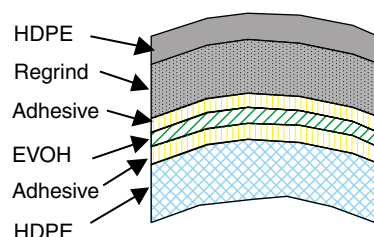


Fig. 3 Structure of fuel tank shell

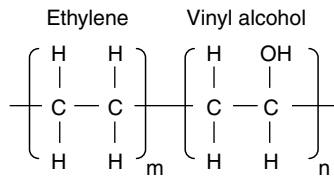


Fig. 4 EVOH structure

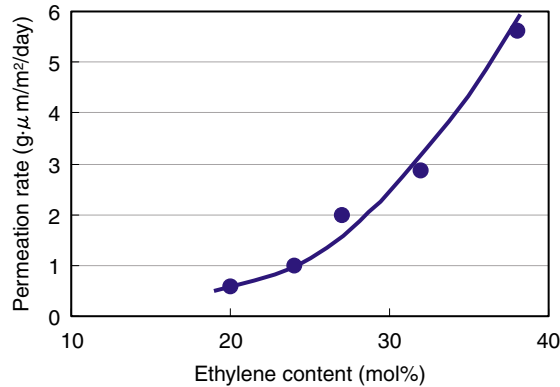


Fig. 5 Ethylene content vs. permeation rate

ビニルアルコールは極性があり、透過しようとする分子を阻害するため、ビニルアルコールの割合が多い程透過性に優れる^{(4), (5)}。

PZEV タンクシェル用の EVOH のエチレン含有量としては、透過量がほぼ最小となり、かつ現有設備で対応可能な 24mol% とした。

3.3. 層構成の最適化

Table 1 にバリア層の EVOH とタンクシェルの主材料である高密度ポリエチレン(以下 HDPE)の基本物性を示す。EVOH は HDPE に比べて硬く、伸びが 1/50 の材料であることがわかる。

タンクシェルからの透過量を少なくするには、単純に EVOH の厚さを厚くすることが良いと考えられるが、タンクシェルの耐衝撃性が低下するという課題が生じる。従って、EVOH 層の厚さが、タンクシェルの耐衝撃性にどのように影響をするかを調べるために、EVOH 層の厚さとタンクシェルの引張衝撃強度との関係を試験した。また、EVOH 層の厚さと透過量の関係を試験し、それらの結果を Fig. 6 に合わせて示す。

EVOH を厚くすれば、透過量は低減できるが、4%を超えると、衝撃値の目標である従来の構成での衝撃値を下回る。PZEV用樹脂製燃料タンクのバリア層の厚さは、衝撃強度が低下しない4%に設定した。EVOH を薄くすると引張衝撃強度は変化しないが、透過量が増えるので、EVOH 層の厚さの下限を 2.5%に設定した。

Fig. 7 にバリア層の位置と燃料透過量の関係を示す。EVOH がタンクの外側に有る程、透過性能が落ちる事がわかる。PZEV用樹脂製燃料タンクのバリア層は、内層側に寄

Table 1 General property of EVOH vs. HDPE

Item	Unit	HDPE	EVOH
Density	g/cm ³	0.95	1.19
Tensile strength	MPa	44	45
Elongation	%	>600	12
Flexural modulus	MPa	950	4770

せる程透過性能が良いが、現行量産ブロー成形機の実力の限界もあり、現行より5%寄せ、内側より35%の位置に配置することにした。

3.4. タンクシェルからの透過量

以上の対応をおこなったタンクで燃料透過量低減効果を確認した結果を Fig. 8 に示す。

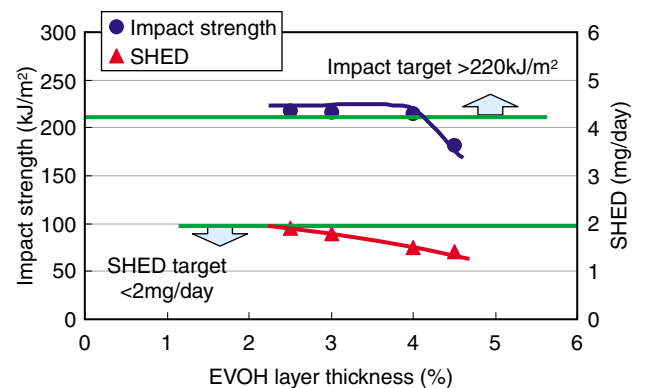


Fig. 6 EVOH layer thickness vs. impact strength and evaporative emissions

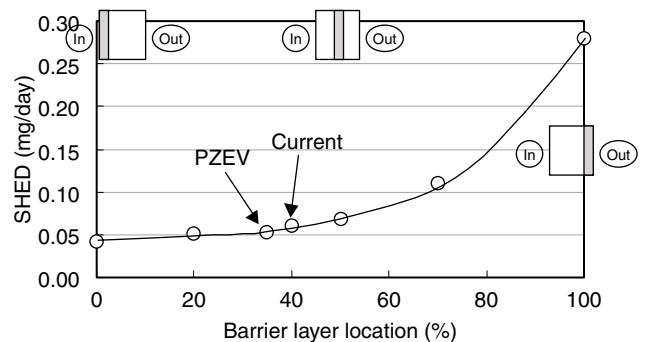


Fig. 7 Barrier layer location vs. evaporative emissions

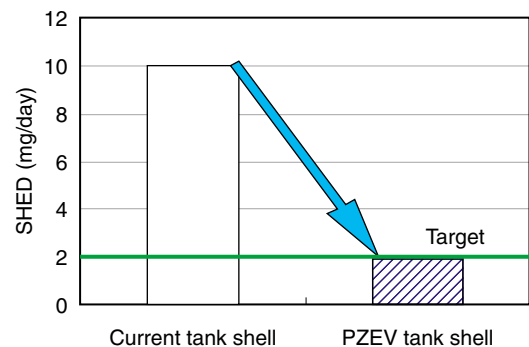
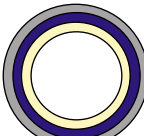
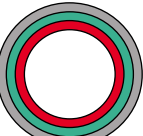
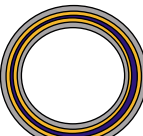


Fig. 8 Tank shell evaporative emissions

Table 2 Monitor material for low permeation tube

	ETFE	PPS	Polyester	Liquid crystal polymer	EVOH
Permeation resistance	Acceptable	Excellent	Excellent	Excellent	Good
Fuel resistance	Excellent	Good	Good	Good	Good
Chemical resistance	Excellent	Good	Acceptable	Good	Acceptable
Heat resistance	Good	Good	Acceptable	Good	No good
Flexibility	Good	Acceptable	Good	No good	Acceptable
Impact resistance	Good	Acceptable	Good	Acceptable	Acceptable
Total	Acceptable	Good	Acceptable	No good	No good

Table 3 Tube structure of present ETFE multi-layer tube and examined 2 types of low permeation tube

		ETFE multi-layer tube	PPS multi-layer tube	Polyester multi-layer tube
Structure				
Barrier layer		ETFE	PPS	Polyester
Number of layers		3	3	5
Layer composition	1 (Inner layer)	ETFE	PPS	PA11
	2	Adhesive	Adhesive	Adhesive
	3	PA11	PA11	Polyester
	4	—	—	Adhesive
	5 (Outer layer)	—	—	PA11

樹脂製燃料タンクシェルからの透過量を従来の 1/5 以下に抑えることができ、目標の 2mg/day 以下を達成した。

4. 樹脂チューブ材料

4.1. チューブ材料の選定

燃料チューブからの透過量目標値を従来比 1/10 以下と定めたため、バリア材料としては、透過性能が極めて優れた材料が求められる。

樹脂チューブのバリア材料として、選定した樹脂材料とその評価結果を Table 2 に示す。評価項目として、バリア性能、耐燃料油性、耐薬品性、耐熱性、柔軟性、耐衝撃性の 6 項目について比較検討をおこなった⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。

PPS とポリエステル系樹脂材料は、バリア性能と樹脂チューブ材料に求められる耐熱性、柔軟性などを確保できる見通しが得られたため、多層チューブとしての性能評価をさらに進めた。液晶ポリマーはバリア性能に優れるが、柔軟性に課題があるため、多層チューブとしての検討は実施しなかった⁽¹⁰⁾。

PPS は主鎖にベンゼン環を有し、分子構造上剛直な材料のため、耐衝撃性、柔軟性が従来のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(以下ETFE)に比べて劣る。そこで、バリア材料として使用する PPS には、エラストマを微分散させアロイ化し、柔軟化させた変性 PPS を用いた。その透過型電子顕微鏡(TEM)写真を Fig. 9 に示す。PPS の海相に、エラストマが島相として 1 μm 程度に均一に分散している

ことがわかる。その結果、-40℃におけるアイゾッド衝撃強度は 25J/m から 202J/m へ向上した。

4.2. 多層樹脂チューブの層構成

PPS、ポリエステル系樹脂をバリア材料として使用した多層樹脂チューブの層構成を Table 3 に示す。

PPS 多層チューブの層構成は、燃料が直接接触する最内層に、バリア性能、耐燃料油性の高い変性 PPS 層とし、最外層には、従来の ETFE 多層チューブ同様にポリアミド 11 (以下PA11)、中間層に接着層を配した 3 層構造のチューブとした。また、ポリエステル系樹脂多層チューブの構成は、最内層および、最外層にペーパ系単層チューブで用いられているPA11、中間層にバリア材料となるポリエステル樹脂を配し、PA11とポリエステル系樹脂を接着させるためにその間に接着層を有した 5 層構造のチューブとした。

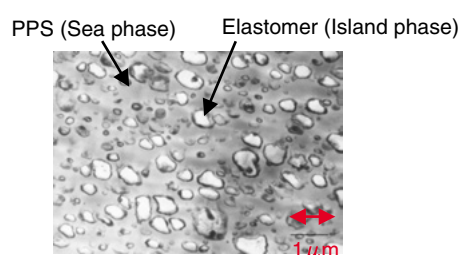


Fig. 9 TEM cross section photograph of PPS tube material

Table 4 Durability test results of multi-layer tube

Item	Tube type	Sour fuel	FUELC/E20	FUELC/M15	Brazil fuel
Cold impact	PPS multi-layer	Good	Good	Good	Good
	Polyester multi-layer	Good	Good	Good	Good
Cold bending	PPS multi-layer	Good	Good	Good	Good
	Polyester multi-layer	No good	No good	Good	Good
Adhesive force	PPS multi-layer	Good	Good	Good	Good
	Polyester multi-layer	No good	Good	Good	Good

4.3. チューブ材料の耐燃料油性評価

PPS 多層チューブとポリエステル系樹脂多層チューブの耐燃料油性を評価するために、各種燃料を使用し、耐久試験を実施した。評価燃料および、それぞれのチューブ耐久試験結果を Table 4 に示す。なお、試験温度は車体側の最大保証温度である 80℃で試験をおこなった。

ポリエステル系多層チューブは、サワー燃料にて、低温曲げ試験で割れが発生し、接着性試験では、剥がれが生じ、FUELC/E20(エタノール 20%)を用いた耐久試験においても、低温曲げ試験で割れが発生した。試験後のチューブ断面を Fig. 10 に示す。ポリエステル系樹脂と接着層の界面にクラックが発生していることがわかる。ポリエステル樹脂は主鎖にエステル結合を有するため、燃料浸漬中に加水分解により材料が分解し、劣化したと考えられる。これらの結果から、ポリエステル系樹脂をバリア材料とした多層チューブは、燃料チューブとして不適であると判断した。

PPS 多層チューブは、各種燃料にて、全ての評価項目の目標性能を満足した。Fig. 11 に PPS 多層チューブの断面状態を示す。耐久試験後断面観察から、変性 PPS 樹脂の表面及び接着層との界面でのクラックや劣化は観察されず、耐燃料油性として十分な耐久性を確認した。以上より、低透

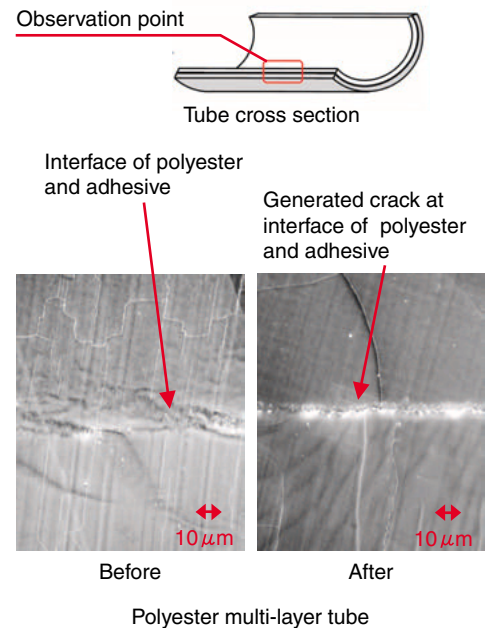


Fig. 10 SEM photograph of polyester multi-layered tube cross section before and after durability test

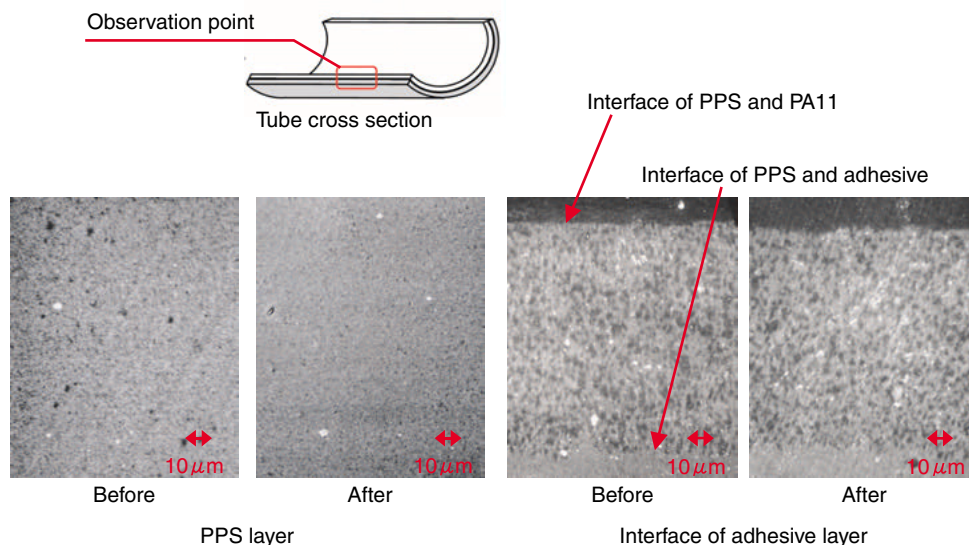


Fig. 11 SEM photograph of PPS multi-layered tube cross section before and after durability test

過樹脂チューブには変性 PPS をバリア層とした多層チューブを採用した。

4.4. 樹脂チューブからの透過量

今回開発した PPS 多層チューブからの燃料透過量低減効果を確認した結果を Fig. 12 に示す。

樹脂チューブからの透過量を従来の 1/10 以下に抑えることができ、目標の 0.6mg/m/day 以下を達成した。

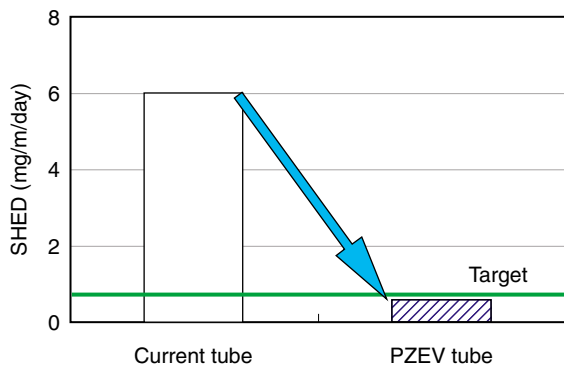


Fig. 12 Tube evaporative emissions

5. PZEV 法規適合性

PZEV 法規適合性を燃料系システムの透過量で検証した。

試験燃料に Phase III 燃料を用い、SHED 法で試験した結果を Fig. 13 に示す。

システムとしての透過量は、規制値の 54mg/day 以下を達成した。

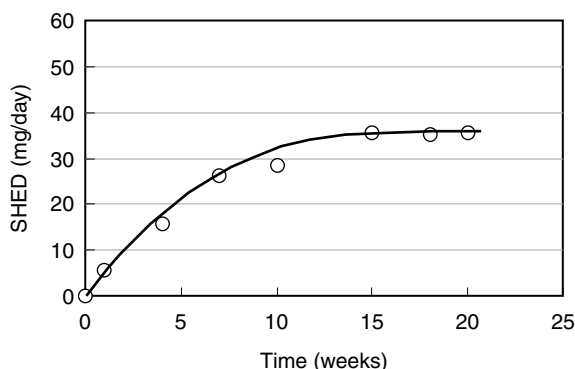


Fig. 13 Fuel system evaporative emissions

6. まとめ

PZEV 法規に適合した樹脂製燃料タンクシステムを開発し、新型 CIVIC-IMA に搭載した。

(1) 新規開発の樹脂製燃料タンクバリア材料を用い、タンクセルからの燃料透過量は 2mg/day 以下を達成した。

(2) 樹脂チューブのバリア材料に変性 PPS を用い、燃料透過量は 0.6mg/m/day 以下を達成した。

(3) 燃料システムからの透過量は、Phase III 燃料を用いた SHED 試験で、54mg/day 以下を達成した。

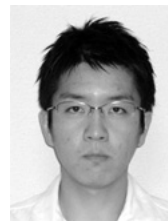
参考文献

- (1) Staff Presentation, January 25, 2001 ZEV Hearing (Air Resources Board January 2001)
- (2) 小松泰典：自動車用樹脂製燃料タンクシステムの燃料透過防止技術，プラスチック成形加工学会，要旨集，p.51-52(2005)
- (3) 猪狩恭一郎：ガス遮断性にすぐれたバリア性樹脂“エパール”，山陽技術雑誌，Vol.43, 1-2号, p.1-14(1993)
- (4) 岩崎博四ほか：エチレン-ビニルアルコール共重合フィルムの気体透過性，高分子論文集，Vol.34, No.11, p.785-791(1977)
- (5) 床尾万喜雄：EVOH 系バリア材料とその用途展開，第 34 回プラスチック研究会講座発表予稿集，高分子学会(2004)
- (6) 近藤充隆他，2 層構造低透過樹脂チューブ，豊田合成技報，Vol.43, p.81-82(2001)
- (7) 館山勝：エンジニアリングプラスチックブロー成形材料の開発と応用，PLASTIC AGE ENCYCLOPEDIA 進歩編 2001, p.182-187(2000)
- (8) Satoh, T., et al.: Development of a Gasoline-Fueled Vehicle with Zero Evaporative Emissions, SAE Paper, No.2000-01-2926(2000)
- (9) 安田武夫，エンジニアリングプラスチックの基本知識，プラスチック成形技術，第 17 巻，第 9 号(2001)
- (10) 安芸亮司，液晶樹脂の基本知識(上)，プラスチック成形技術，第 19 巻，第 7 号(2003)

■著者■



中村 忠久



仲井 俊顕