

令和元年度環境省委託業務

令和元年度 脱炭素社会を支えるプラスチック等
資源循環システム構築実証事業委託業務

セルロースファイバーによる
化石資源由来プラスチック使用量の削減

成果報告書

令和2年3月

事業代表者

トクラス株式会社

共同実施者

産業技術総合研究所

同志社大学

昭和プロダクツ株式会社

コニカミノルタ株式会社

要旨

近年、射出成形製品で、軽量化や環境対応の観点から、木粉等セルロースファイラー（以下CF）添加ポリプロピレン（以下PP）部品が注目されており、自動車や家電部品の一部で利用されている。

化石資源由来プラスチックをCFにて置き換え、使用量の削減を拡大するためには、以下の技術的課題を解決する必要がある。

- CFの充填率が高くなるほど、流動性が低下し、既存のプラスチック生産設備で製造できなくなる。
- 求める用途性能に対し、適応するCFのスペック（サイズ、繊維長、充填率等）が解明されていない。
- 工業製品としてCFを供給できる品質評価手法が確立していない。
- 家電・OA機器等のプラスチック製品では難燃性が求められるが、CF充填率が高くなるほど、難燃性確保が困難となる。

本事業ではこれら課題を解決することで、CF 添加 PP をプラスチック産業界に普及させ、石油化石由来プラスチック使用量を削減することを目的とし、以下の取組みを実施した。

（１）成型流動性を確保する CF の開発

水熱処理等を用いて、成型流動性を確保する CF の改質技術の開発に取り組んだ。

水熱処理条件を変えることによって、アスペクト比の制御が可能であると示唆された。流動性には、木粉の性状や CF 添加量は CF 添加 PP の流動性に影響があることが確認された。CF 性状のうち特に嵩比重という因子が流動性に寄与していることを解明できた。水熱処理による CF 改質技術の他に「CF の圧縮法」という手法に流動性向上の可能性があることがわかった。以上の結果より、流動性目標であった MFR 3.0 g/10min 以上となる CF の製造技術を構築することができた。

（２）難燃性を有する複合技術の開発

家電・OA 機器等への用途拡大を考えると、難燃化は重要な性能になる。本年度は CF 添加 PP において難燃性 V-1 の達成を目標とした。ポリリン酸アンモニウムと CF の相乗効果により、CF 添加量が 40 % 以上の場合において難燃性 V-0 を達成した。難燃性発現には CF 添加量が 40% 以上必要であることから、家電・OA 機器等の用途における化石資源由来プラスチックの使用量の削減が期待できる。また成型流動性を確保する CF の利用は難燃性発現に必須であることがわかった。

（３）CF 性状/配合と適応用途のマッピング

ファイラーのサイズや形状により、プラスチック製品に様々な特性を付与できる。CF は、繊維のサイズや形状等を任意に変化できる点が、既存ファイラーに対し、差別化ポイントとなる。しかしながら、この組み合わせは膨大で、かつ添加率の変動幅も広いことから、導

入には、開発負荷が大きくなる。用途に適合した CF 添加プラスチック製品を容易に導入できる土台作りとして、水熱処理木粉を中心に各種 CF について CF サイズ×添加量（20%～50%）の組合せによる機械特性、耐久特性の関係について調査した。

（４）バイオマス原料の品質評価

バイオマス原料であるCFは脱炭素社会の実現に向けた材料として注目を浴びている。用途特性に適合するCF生産において安定な製品を得るための品質管理方法が重要である。そこで本事業では山側産業においても対応可能な簡易なCF管理手法の提案を目指した。今年度は、近赤外線分光法を用いることでCFの品質管理手法の検討を行った。近赤外スペクトル結果のケモメトリクス解析により、ヘミセルロース量をはじめとするCF 構成成分や結晶化度について簡易測定法から予測ができた。また、水熱処理によって分解されたヘミセルロース量から成型体の流動性や機械的特性についても予測できる可能性が示唆された。

（５）LCA の検証・評価

CF 添加 PP のライフサイクルでの CO2 排出量を算出し、切替対象である PP 製品との比較を実施した。CF 製造から廃棄、リサイクルまでの工程における消費電力量を調査し CO2 排出量を試算した結果、CF 添加 PP は PP と比べて CO2 排出量が少ないことが示された。

CF 添加量の増加によって、CO2 排出量がさらに削減される傾向となった。流動性改善効果の見られた水熱処理 170 °C 条件において CF 添加量を 50 %とすることで、1.37kg-CO2e/kg を削減した。その効果は PP 製品 5.26kg-CO2e/kg と比べ、26 %削減の見込みとなった。

（６）その他実施事項

その他検証した内容について以下に示す。

- 原料木粉の調達方法に関して現状を調査した。
- CF 添加 PP のリサイクル性を評価した。

Summary

Recently, injection molding products made of cellulose fillers (CF) reinforced polypropylene (PP) has been attracting attention because of its light weight and an environment friendly characteristic. CF reinforced PP (CF-PP) is used in a part of automobile / home electric appliance industries. CF could contribute to reduce fossil-based plastics consumption, however, several technical problems should be solved as follows;

- It is difficult to produce high concentrated CF-PP by general facilities because higher concentrated CF-PP caused to diminish flowability.
- Suitable CF specification for required property on target applications is still unclear.
- No quality control methods (QCM) for CF as industrial materials has been established.
- It is difficult to give flame resistance onto higher concentrated CF-PP in spite of essential property on plastics parts of home / office appliances.

The aim of this work is to solve these problems and to reduce consumption of fossil-based plastics by introducing CF-PP into the plastic industry. Investigations made in this year were described below.

(1) Development of CF imparted molding flowability

CF modification method to obtain flowability by hydrothermal treatment (HTT) was developed.

It is suggested that changing HTT condition enables to control aspect ratio of CF. It was confirmed that CF-PP flowability was influenced by the characteristics and content of CF. The contribution of bulk density to flowability was revealed. Another CF modification method called "Compression method" showed the possibility to improve flowability as well as HTT. According to above results, CF flowability over 3.0 g/10min on MFR was accomplished.

(2) Investigation of compounding technology on CF-PP giving flame-resistance property

Flame resistance will be one of the most important factors to expand CF-PP application on home / office appliances. In this year, target was set to attain score "V-1". The synergy between ammonium polyphosphate and CF achieved score "V-0" in the case of more than 40 % of CF content. Anti-flammable CF-PP more than CF 40 % is expected to reduce plastics consumptions on home / office appliances. Furthermore, it was essential to develop flowable CF to enhance flame resistance.

(3) Potential application assessment based on CF property / content

Size and shape of CF can be controlled as required, and thus CF can add various features on plastics products. This unique feature differentiates CF from other fillers.

However, there are enormous combinations between filler property and content, and furthermore their optimal combination varies with the application. This will take time and cost to introduce CF into polymer industry. The influence of the size and content (20 ~ 50%) of HTT-CF on the mechanical properties and durability of CF-PP was investigated to support easy introduction of CF-PP into industry.

(4) Quality control method (QCM) for CF as raw material

As a biomass, CF is getting popular as new generation material to contribute a low-carbon society. QCM is important to produce stable CF for required specification. That is why QCM of CF product which is easily conducted by forest industry was proposed. NIR spectrometry with aid of chemometrics could predict CF components such as hemicellulose content or crystallinity etc.. It was also suggested that the possibility to predict flowability and mechanical property from the amount of hemicellulose decomposed by HTT.

(5) LCA investigation

CO₂ emission of CF-PP in the product life cycle was compared with that of conventional PP products. In this year, CO₂ emission was calculated from an electric consumption in a whole stage of product life (from CF production through disposal or recycling). As a result, it was indicated that CO₂ emissions of CF-PP was lower than that of conventional PP products.

CF-PP containing 50% of HTT-CF treated at 170 °C achieved 1.37 kg-CO₂e/kg reductions comparing with conventional PP products (5.26 kg-CO₂e/kg). This result is promising 26 % reduction of CO₂ emission by replacing to CF-PP.

(6) Other results

- Current situation of CF supply chain about raw material CF was investigated.
- Recyclability of CF-PP was evaluated.

目次

1. 業務の概要	7
1.1. 業務テーマ	7
1.2. 業務の目的	7
1.3. 業務の期間	7
1.4. 本業務に至った背景	7
1.5. 業務の内容	8
1.5.1. 成型流動性を確保する CF の開発	8
1.5.2. 難燃性を有する複合化技術の開発	8
1.5.3. CF 性状/配合と適応用途のマッピング	8
1.5.4. バイオマス原料の品質評価	9
1.5.5. CF 用原料安定調達に関する方策の検討	9
1.5.6. リサイクル性の検証	9
1.5.7. LCA の検証・評価	9
1.6. 本事業の目標設定	10
1.7. 事業実施体制	11
1.8. 情報共有及び検討会の開催	13
1.9. 実証事業後の波及効果	14
1.9.1. 代替素材普及見込	14
1.9.2. 実装技術の波及見込	15
2. 業務成果報告	16
2.1. 成型流動性を確保する CF の開発	16
2.1.1. 水熱処理条件の検討	16
2.1.2. 水熱処理条件と CF 添加 PP の流動性	24
2.1.3. その他流動性改善のための検証	31
2.1.4. まとめ	34
2.2. 難燃性を有する複合化技術の開発	35
2.2.1. 難燃剤配合の検証	35
2.2.2. 難燃化と各種成形体性能の関連性検証	52
2.2.3. 水熱処理木粉における難燃化と各種成形体性能の関連性検証	79
2.2.4. まとめ	83
2.3. CF 性状/配合と適応用途のマッピング	84
2.3.1. 機械的特性への影響評価	84
2.3.2. 耐久特性への影響	106
2.3.3. 用途適正調査	116
2.3.4. まとめ	118
2.4. バイオマス原料の品質評価	119
2.4.1. 木粉の特性因子評価と簡易試験方法の確立	119

2.4.2. 各種特性との相関性検証	131
2.4.3. まとめ	138
2.5. CF 用原料安定調達に関する方策の検討.....	139
2.5.1. 概要.....	139
2.5.2. CF 製造における現状調査.....	139
2.5.3. CF 製造における課題と解決策	140
2.6. リサイクル性の検証.....	141
2.6.1. 目的.....	141
2.6.2. 試験方法	141
2.6.3. 試験結果	141
2.7. LCA の検証・評価.....	143
2.7.1. 概要.....	143
2.7.2. 消費電力の測定.....	143
2.7.3. 評価結果	145
2.7.4. CO2 排出量削減における事業性評価	156
3. 総括.....	158

1. 業務の概要

1.1. 業務テーマ

セルロースフィラーによる化石資源由来プラスチック使用量の削減

1.2. 業務の目的

近年、射出成形製品で、軽量化や環境対応の観点から、木粉等セルロースフィラー（以下 CF）添加ポリプロピレン（以下 PP）部品が注目されており、自動車や家電部品の一部で利用されているが、爆発的な普及には至っていない。CF は、サイズや形状、組成が様々で、これらが製品性能に影響を及ぼすことから、製品化の開発負荷は大きく、既存のプラスチック産業界において、積極的に導入検討されていない現状がある。

これら現状をとらえ、CF の添加量が高くなっても汎用のプラスチック生産設備で製造が可能であり、且つ CF のサイズや形状と製品性能の関係を明確化することで、既存プラスチック産業界での導入を促し、化石資源由来プラスチックの使用量の削減につなげることを目的とする。

1.3. 業務の期間

令和元年 7 月 1 日から令和 2 年 3 月 31 日

1.4. 本業務に至った背景

プラスチックにタルクや炭酸カルシウムのような無機系の充填剤（以下フィラー）を添加し、補強や増量（プラスチック使用量の削減）する素材は広く利用されているが、その充填量には限界がある。そうした中、CF（木粉等）を PP 等に添加したウッドプラスチックコンポジット（WPC）がエクステリア用途を中心に需要が拡大している。CF の特徴はフィラーの柔軟性が高いことで充填率を高めることにあり、WPC の既存国内流通製品はフィラー充填率が 50 %を超えている。

これはプラスチック使用量の削減にも繋がり、特に射出成型製品分野において軽量化や環境対応の視点からも CF 添加 PP への注目は高まっている。しかしながら、CF 添加 PP には、「CF 添加率を高くすることは汎用設備での生産が困難」、「CF は可燃性材料であり家電部品等で求められる難燃性の確保が困難」、「CF はサイズや形状、組成が様々であり、CF 添加 PP の性能を把握するには開発負荷が大きい」、「CF の品質管理手法・基準が確立していない」等の課題があり、爆発的な普及に至っていない。

そこで本事業では「成型流動性を確保する CF の開発」、「難燃性を有する複合化技術の開発」、「CF 性状/配合と適応用途のマッピング」及び「バイオマス原料の品質評価」を実施する。

これらの取組みにより CF 添加 PP の用途展開を促し、化石資源由来プラスチックの使用量を削減することを目的とした。

1.5. 業務の内容

1.5.1. 成型流動性を確保する CF の開発

CF の水熱処理（蒸気処理）により、容易に繊維直行方向に粉碎できる前処理を行い、流動性低下を抑制する(MFR=3.0g/10min 以上)低アスペクトの CF 製造技術確立すること。

1.5.1.1. 水熱処理条件の検討（トクラス、産業技術総合研究所、同志社大学）

粉碎前処理として行う水熱処理条件と粉碎後 CF のアスペクト比の関係を明らかにすること。

1.5.1.2. 水熱処理条件と CF 添加 PP の流動性の検証（トクラス、昭和プロダクツ）

各種水熱処理条件で作製した CF と樹脂をコンパウンドし、木粉性状及び添加量と流動性の関係を明らかにすること。

1.5.2. 難燃性を有する複合化技術の開発

燃焼時に CF が炭化層となることで、難燃性が付与できる配合検証から、V-1 を確保する CF 添加 PP の製造条件を確立すること。

1.5.2.1. 難燃剤配合の検証（トクラス、同志社大学、コニカミノルタ）

難燃剤の添加量等、CF 添加 PP の組成が難燃性に及ぼす影響を明らかにすること。

1.5.2.2. 難燃化と各種成形体性能の関連性検証（同志社大学、コニカミノルタ）

難燃化条件が、成形性や機械的特性に及ぼす影響を明らかにすること。

1.5.3. CF 性状/配合と適応用途のマッピング

CF サイズ × 添加量(20 % ~ 50 %)の組み合わせによる機械特性、耐久特性の関係を体系化したマッピングを行い、各種性能に及ぼす影響を明らかにすること。

1.5.3.1. 機械的特性への影響評価（トクラス、昭和プロダクツ、コニカミノルタ）

各種水熱処理木粉を用いた複合材料にて、木粉性状（アスペクト比等）が機械的特性に及ぼす影響を明らかにすること。

1.5.3.2. 耐久特性への影響評価（トクラス、昭和プロダクツ、コニカミノルタ）

各種水熱処理木粉を用いた複合材料にて、木粉性状（アスペクト比等）が耐久特性に及ぼす影響を明らかにすること。

1.5.4. バイオマス原料の品質評価

木材の構成化学成分や結晶性の簡易評価手法を確立(化学的特性の品質評価)すること。

1.5.4.1. 木粉の特性因子評価（産業技術総合研究所）

各種水熱合成で作製した木粉の化学的特性を明らかにすること。

1.5.4.2. 各種特性との相関性検証（産業技術総合研究所）

1.5.4.1.の化学的評価結果と原料、成形体の各種性能の相関評価を実施し、化学的特性の違いを代替できる簡易的な試験手法を明らかにすること。

1.5.5. CF 用原料安定調達に関する方策の検討

既存木粉製造メーカー等の現状調査（トクラス）

木粉製造メーカー等における CF 原材料の供給可能量を 5 件程度調査し、安定調達に関する課題抽出と、社会実装化に向けた解決策の検討を行うこと。

1.5.6. リサイクル性の検証

再利用成形におけるリサイクル性評価（トクラス）

再利用を想定した熱履歴による機械特性の劣化等を評価すること。

1.5.7. LCA の検証・評価

1.5.7.1. 消費電力の測定（トクラス）

CF 添加 PP の製造にかかわる各工程の消費電力測定を行うこと。

1.5.7.2. CO₂ 排出量の算出（トクラス）

実測した消費電力データからライフサイクルでの CO₂ 排出量の算出と、ポリプロピレン樹脂に対する削減効果を算出すること。また事業性評価を行うこと。

1.6. 本事業の目標設定

本実証事業の目標を表 1-1 に示す。CF 添加 PP は石油化学由来プラスチック使用量の削減に寄与するが、現状として普及には多くの課題がある。本事業では下記に示す課題を解決することで CF 添加 PP の普及を促進する。

表 1-1 本事業における課題と目標

	項目	採択時の課題	本年度の目標（最終目標）
0	全体目標	CFは、サイズや形状、組成が様々で、これらが製品性能に影響を及ぼすことから、製品化の開発負荷は大きく、汎用設備で対応できない課題がある。	CFの充填量が高くなっても汎用のプラスチック生産設備で製造が可能であり、且つCFのサイズや形状と製品性能の関係を明確化する。具体的には下記項目の内容を実施する。
1	成型流動性を確保するCFの開発	CFの充填率が高くなるほど、流動性が低下し、既存のプラスチック生産設備で製造できなくなる。	粉碎前処理（水熱処理）を行い、流動性低下を抑制する（MFR = 3.0g/10min以上）低アスペクトのCF製造技術を確立する。 （最終目標 低アスペクト比化にフィブリル化を加えたCF製造技術の確立と流動性（MFR = 3g/10min以上）の確保、CFコストとして100 円/kg以下の製造条件確立）
2	難燃性を有する複合化技術の開発	家電等のプラスチック製品では難燃性が求められるが、CF 充填率が高くなるほど、難燃性確保が困難となる。	難燃剤配合の検証から、V-1を確保するCF添加PPの製造条件を確立する。 （最終目標 CF添加PPにおけるV-0配合技術の確立）
3	CF性状/配合と適応用途のマッピング	求める用途性能に対し、適応する CF のスペック（サイズ、繊維長、充填率等）が解明されていない。	CFサイズ × 添加量の組合せが、各種性能に及ぼす影響を明らかにする。 （最終目標 CF性状と性能が体系化された技術作製）
4	バイオマス原料の品質評価	工業製品として CF を供給できる十分な品質評価手法が確立していない。	木材の構成化学成分や結晶性の簡易評価手法を確立（化学的特性の品質評価）する。 （最終目標 バイオマスの種類、状態等必要品質の規格化）
5	CF用原料安定調達に関する方策の検討	CF 材料として木粉市場はあるものの、供給可能量としては不明、また CF 材料に利用できる未利用バイオマス量の調査が不足している。	木粉製造メーカー等におけるCF原材料の供給可能量を5件程度調査し、安定調達に関する課題抽出と、社会実装化に向けた解決策の検討を行うこと。 （最終目標 CFの安定調達に関する方策の提示）
6	リサイクル性の検証	本事業で開発する CF 添加 PP についてのリサイクル特性の検証はなされていない。	再利用を想定した熱履歴による機械特性劣化等の評価する。 （最終目標 リサイクル利用に関する方策の提示）
7	LCAの検証・評価	本事業で開発する CF 添加 PP についての LCA の検証・評価はなされていない。	CF添加PPの製造にかかわる各工程における消費電力の測定と消費電力からライフサイクルにおけるCO2排出量を算出し、汎用ポリプロピレン樹脂に対する削減効果を算出する。 （最終目標 0.4 kg-CO2 e /kg以上の削減）

1.7. 事業実施体制

本事業の実施体制図と各機関の役割分担表をそれぞれ図 1-1 及び表 1-2 に示す。トクラス株式会社が事業代表機関とし、CF の化学的な解析実績のある「産業技術総合研究所」、用途拡大に必要な難燃化技術を有する「同志社大学」、様々なプラスチック製品をすでに製造販売しており、汎用プラスチック射出成型品の高い生産技術力と市場知識の豊富な「昭和プロダクツ株式会社」および「コニカミノルタ株式会社」の 4 機関が共同実施機関として参画した。また、代表機関である「トクラス株式会社」は、これまでの WPC（ウッドプラスチックコンポジット）および CNF（セルロースナノファイバー）複合材料の製造及び開発経験によって培った技術と産学官を含めた幅広い連携を利用し事業を遂行することが可能である。

業務実施体制図

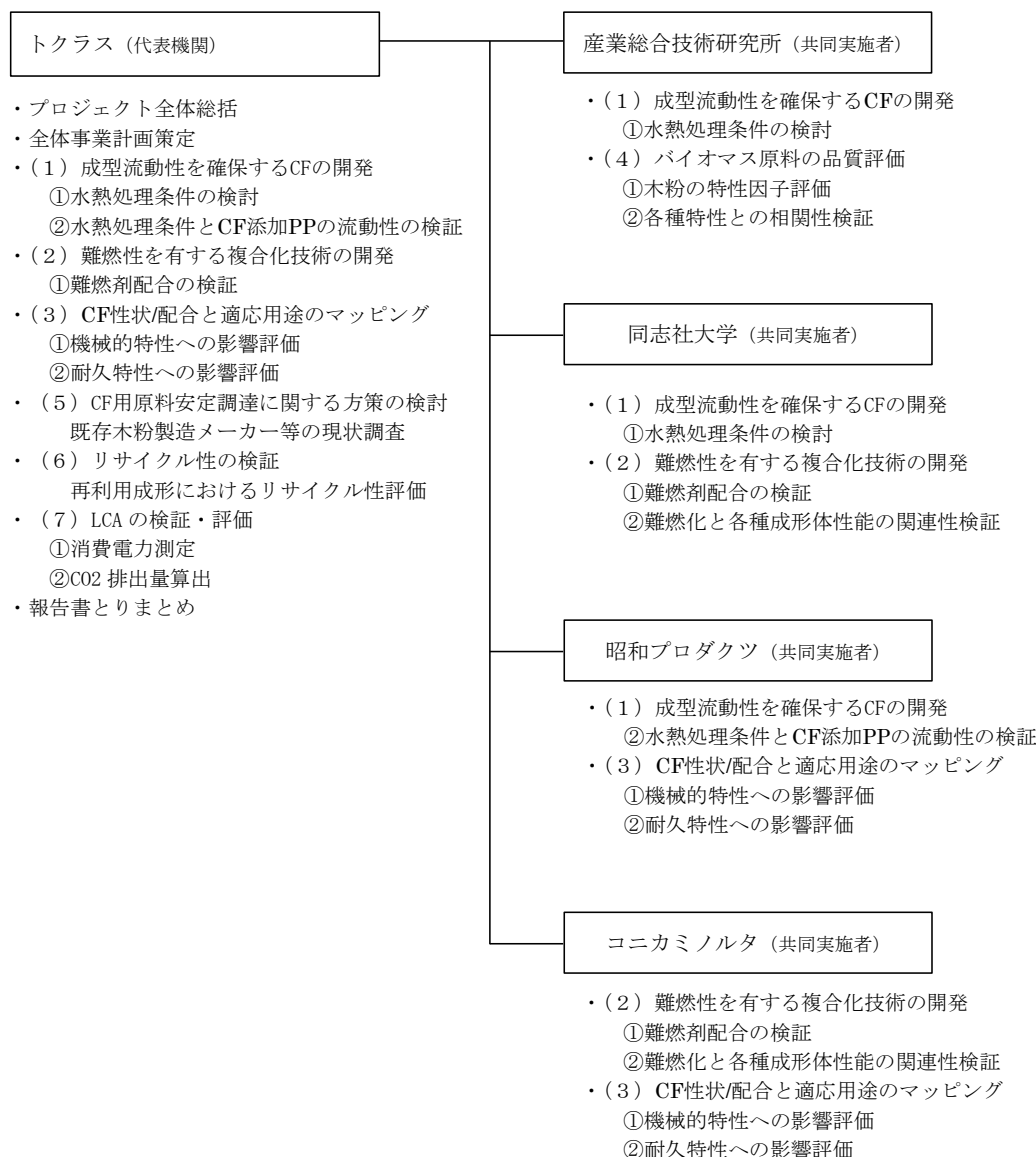


図 1-1 実施体制図

表 1-2 本年度実施テーマと担当実施機関

テーマ		担当機関
(1) 成型流動性を確保する CF の開発		
① 水熱処理条件の検討		産業技術総合研究所 トクラス 同志社大学
② 水熱処理条件と CF 添加 PP の流動性の検証		トクラス 昭和プロダクツ
(2) 難燃性を有する複合化技術の開発		
① 難燃剤配合の検証		同志社大学 コニカミノルタ トクラス
② 難燃化と各種成形体性能の関連性検証		同志社大学 コニカミノルタ
(3) CF 性状/配合と適応用途のマッピング		
① 機械的特性への影響評価		トクラス 昭和プロダクツ コニカミノルタ
② 耐久特性への影響評価		トクラス 昭和プロダクツ コニカミノルタ
(4) バイオマス原料の品質評価		
① 木粉の特性因子評価		産業技術総合研究所
② 各種特性との相関性検証		産業技術総合研究所
(5) CF 用原料安定調達に関する方策の検討		
① 既存木粉製造メーカー等の現状調査		トクラス
(6) リサイクル性の検証		
① 再利用成形におけるリサイクル性評価		トクラス
(7) LCA の検証・評価		
① 消費電力の測定		トクラス
② CO2 排出量の算出		トクラス

1.8. 情報共有及び検討会の開催

本業務を円滑に遂行するにあたり、下記のスケジュールにて事業推進会議等を実施した。実施内容の詳細を表 1-3 に示す。

表 1-3 事業推進会議等の実施内容

開催日	場所	参加機関	主な議題
キックオフミーティング			
2019/8/22 14:00~16:50	トクラス	トクラス 産業技術総合研究所 同志社大学 昭和プロダクツ コニカミノルタ エフプロ	● 事業概要説明 ● 仕様書、役割の確認 ● スケジュールの確認 ● トクラスの設備見学 ● その他
現地視察会			
2019/11/21 14:00~17:00	トクラス	環境省 監査法人トーマツ トクラス 産業技術総合研究所 同志社大学 昭和プロダクツ コニカミノルタ	● 研究概要説明 ● 事業概要、計画、進捗報告 ● トクラスの設備見学 ● その他
第 1 回推進会議			
2020/1/10 13:00~16:00	昭和プロダクツ	トクラス 産業技術総合研究所 同志社大学 昭和プロダクツ コニカミノルタ	● 各評価会 結果報告 ● 進捗の確認 ● 製品化検討に関する意見交換 ● 次年度計画に関する意見交換 ● 今後のスケジュール共有 ● 昭和ミュージアムの見学

1.9. 実証事業後の波及効果

1.9.1. 代替素材普及見込

価格競争性

現行技術では既存 PP 製品に対し、CF 添加 PP 製品はコスト高になると予想される。これは CF 添加による新規設備の償却や生産性の低下が要因となる。本事業の達成によって、既存 PP 製品に対して同等以下のコストを提案できるため、価格競争性を付与することができると考える。

表 1-4 本事業による CF 添加 PP の製品コスト試算結果

	製品コスト	
	本事業成果	コスト差
既存 PP 製品	426 円/ kg	-
CF20 %PP 製品	435 円/ kg	△9 円/ kg
CF30 %PP 製品	421 円/ kg	5 円/ kg
CF40 %PP 製品	407 円/ kg	19 円/ kg
CF50 %PP 製品	393 円/ kg	33 円/ kg

実証事業終了後の普及計画

図 1-2 には、実証事業終了後の普及計画を示す。2030 年には、想定規模の 70 %弱を目標とする。対象とする各産業分野においては、評価等の製品化までに要する期間が異なるため、実用化の時期が異なっている。また、分野において、PP 製品生産側の製造規模、利用側の用途により、使用量が異なるため、増加率も分野により異なってくる。本事業参画および連携メンバーによる実績を作製するとともに、本事業成果のマッピングデータを活用し、あえて競合を参入させることで市場拡大を図る。

		22年	23年	24年	25年		30年
想定事業規模	販売量	1.0千t/年	7.5千t/年	24千t/年	53千t/年		580千t/年
	シェア	0.1%	0.9%	2.8%	6.2%		68.4%
事業の マイルストーン	全体	実績作り＝本事業参画機関および関連企業で実施				業界団体の設立	シェアの拡大
	商品展開	★CFおよびCFコンパウンドのサンプルワーク開始(⇒中小メーカー成形中心) ★参画および協力機関の自社販売製品を中心に展開 ★輸送容器⇒家庭用品・家具⇒建設・産業資材⇒電気・電子機械⇒自動車の順に立上げ ★差別化技術(ノウハウ)の蓄積				競合参入	相乗効果による市場拡大
	製造体制	★院庄林業(製材廃材)OEM生産 ★真庭木協同組合(間伐材)OEM生産 ★昭和专业(紙廃材)生産 ★住友林業(製材廃材)生産予定 ★その他林業メーカー製紙メーカーとの連携開始				同業他社へのOEM展開 ★自社製品拡大	
	コンパウンド	★トクラス院庄工場(既存ライン) ★昭和专业(ライン新設) ★ユーザーorCF製造拠点に近いコンパウンダーでのOEM					

図 1-2 事業終了後の普及計画

1.9.2. 実装技術の波及見込

PP 系製品が代替できないプラスチック材料として、ABS (AS) 樹脂と塩ビ樹脂が挙げられる。

ABS (AS) 樹脂は成形加工法が PP と同様であるものの、強度と加工性（接着性や塗装性等）が求められるため、こうした特性を有していない PP 製品では代替できない現状にある。一方で、PP に CF を添加することで高強度化を実現できるとともに、CF 添加量が多くなるほど接着性や塗装性も向上する。こうした特性付与により、CF 添加 PP はスペックが合致すれば、コスト高の ABS 樹脂の用途に対しても本用途にも導入できる可能性が高い。

塩ビ樹脂製品には、高耐候性や難燃性が求められている。本事業では難燃性付与についても目標に掲げており、本事業達成に伴い、塩ビ樹脂分野への用途拡大も提案できる可能性が生まれる。耐候性においては WPC でエクステリア用途での使用実績があることで品質的課題をクリアできるものと見込んでいる。しかしながら、塩ビ製品の成形加工法は PP 製品とは異なることから成形条件等の検証も必要になる。

また、ABS 樹脂と塩ビ樹脂は一部木質感の意匠性を求められる用途（住宅用のですりや取手等）にも利用されている。CF 添加 PP は高い木質感を有していることから、この分野への展開が早いと期待できる。

上記背景をもとに表 1-6 では、見込まれる代替数量を示す。総量で 155 千 t/年程度と予想される。しかしながら、こうした樹脂は中小企業を中心に製品製造を分業していることから、樹脂変更に対する抵抗や提案工数は多くなることが想定される。したがって、ABS 樹脂、塩ビ樹脂ユーザー拡大のためにも PP 製品への普及が必須と予想される。

表 1-6 ABS 樹脂及び塩ビ樹脂への波及見込

代替対象材	想定規模	ターゲット	代替率	代替量
ABS(AS)樹脂	437 千 t/年	ほとんどの製品をターゲットと想定	30 %	131 千 t/年
塩ビ樹脂	121 千 t/年	ターゲットは、建材用途が中心	20%	24 千 t/年

2. 業務成果報告

2.1. 成型流動性を確保する CF の開発

CF 添加 PP において、CF の高充填化による化石資源由来プラスチック使用量の削減には、CF そのものを改質する流動性の改善が必須である。ここでは射出成型製品等への展開を視野に入れ、水熱処理等による「成型流動性を確保する CF」の製造技術確立を目指した。水熱処理条件とアスペクト比の関係を検証し、水熱処理により CF 添加量が 50 % の場合と高充填量においても成型流動性を確保できる目標値 MFR 3.0 g/10min を達成した。また、CF の性状や添加量と流動性の関係性を解明することに成功し、水熱処理以外の流動性改善手法についても見出した。以下にてその詳細を示す。

2.1.1. 水熱処理条件の検討

2.1.1.1. 目的

CF 添加 PP の成型流動性を確保することを目的とした。ここでは CF を改質する前処理である水熱処理の条件と粉砕後 CF のアスペクト比の関係を明確化するために、水熱処理の条件を検討した。

2.1.1.2. 原材料

本試験では、岡山県真庭市産のヒノキチップ（含水率：約 50 %、2 ～ 5 cm）を原料とした。ヒノキチップは粉砕機にて小チップ（～ 1 cm、図 2-1-1）に粉砕して使用した。



図 2-1-1 水熱処理に使用した小チップ

2.1.1.3. 試験方法

2.1.1.3.1. ラボ機による水熱処理時間の検証

小チップ 1.5 kg と水 6.0 kg を耐熱容器に投入し、オートクレーブにて水熱処理を実施した。各サンプルの条件を表 2-1-1 に示す。150 °C という温度設定は木材成分の 1 つであるヘミセルロースの分解温度に注目しており、ヘミセルロースの分解速度は温度依存性があることから分解温度以上でかつ装置の設定温度上限に設定することとした。内圧は定積容器における温度変化に依存し、150 °C においては 0.38 MPa となった。水熱処理後、固液分離した後、100 °C で乾燥させた。乾燥サンプルはカッターミル（形式 P-15：フリッチュ製）

にて平均粒径 300 μm を目標に粉砕した。

表 2-1-1 サンプル作製条件

Name	形状	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	時間 [分]	備考
水熱-BL	小チップ	-	-	
水熱-1	小チップ	150	10	カッターミル
水熱-2	小チップ	150	20	(スクリーン: 0.25mm)
水熱-3	小チップ	150	60	

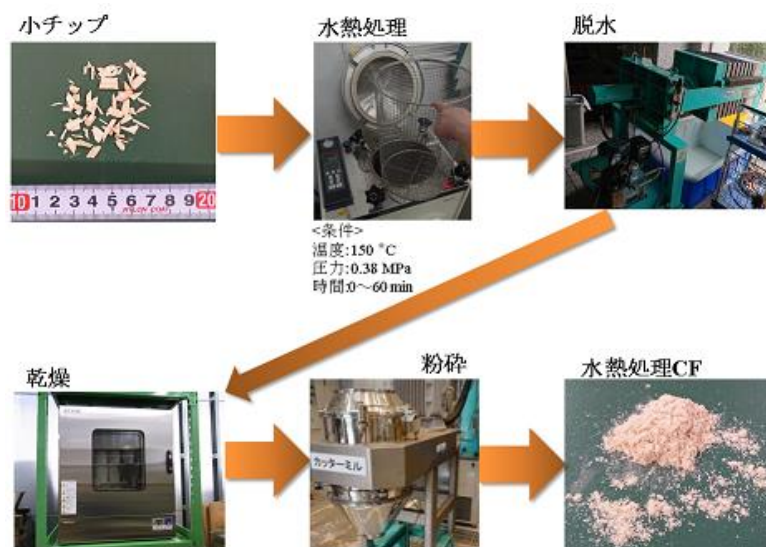


図 2-1-2 水熱処理方法の概要図

2.1.1.3.2.大型機による水熱処理温度の検証

本試験工程は、「水熱処理工程」と「粉砕工程」に大きく分けられる。両工程について詳細を下記に示す。

水熱処理工程

加水分解装置を用いた水熱処理方法を下記に示す。装置は加水分解装置（ヤスジマ製、図 2-1-3）を使用し、「2.1.1.2 原材料」で作製した小チップを 1 バッチあたり 39 kg スケールで実施した。試験条件を表 2-1-2 に示す。

表 2-1-2 温度検証条件

Name	形状	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	圧力 [MPa]	時間 [分]
水熱[H]-BL	小チップ	-	-	-
水熱[H]-1	小チップ	160	0.51	20
水熱[H]-2	小チップ	170	0.68	20
水熱[H]-3	小チップ	180	0.85	20



図 2-1-3 (左)加水分解装置と(右)サンプル投入の様子

粉砕工程

上記高温試験品をマキノ式粉砕機にて小チップを木粉に粉砕した。粉砕条件について表 2-1-3 に示す。また、粉砕粒径については粉砕時のメッシュを変更することで制御した。

表 2-1-3 大型機品の粉砕条件

Name	原料	メッシュサイズ [μm]	目標粒径 [μm]
HTWF-BL	水熱[H]-BL	0.4	200
HTWF-1	水熱[H]-1	0.4	200
HTWF-2	水熱[H]-2	0.4	200
HTWF-3	水熱[H]-3	0.4	200
HTWF-4	水熱[H]-3	0.2	150
HTWF-5	水熱[H]-3	1.0	400

※HTWF-1~3 では水熱処理温度の検証、4~5 では粉砕粒径の検証を実施した。

2.1.1.4. 試験結果

2.1.1.4.1. ラボ機による水熱処理時間の検証

150 °C にて水熱処理を施された CF サンプルの評価を実施した。水熱処理時間による CF 性状の変化について検証した。以下に結果を示す。表 2-1-4 より、20 分以上の処理において d90 が小さくなる傾向が見られた。これにより、大きな粒子は粉砕されやすくなる傾向にあると言える。しかし、150 °C における水熱処理では処理時間に関わらず粉砕後 CF のアスペクト比に変化が見られなかったため、水熱処理の適正温度について検証する必要がある。

表 2-1-4 水熱処理による木粉の形状変化結果

Name	処理時間 [min]	平均粒子径 [μm]	d10 [μm]	d90 [μm]	アスペクト比 [-]
水熱-BL	-	314	42	661	1.9
水熱-1	10	332	51	672	1.9
水熱-2	20	304	53	636	2.0
水熱-3	60	314	42	656	1.9

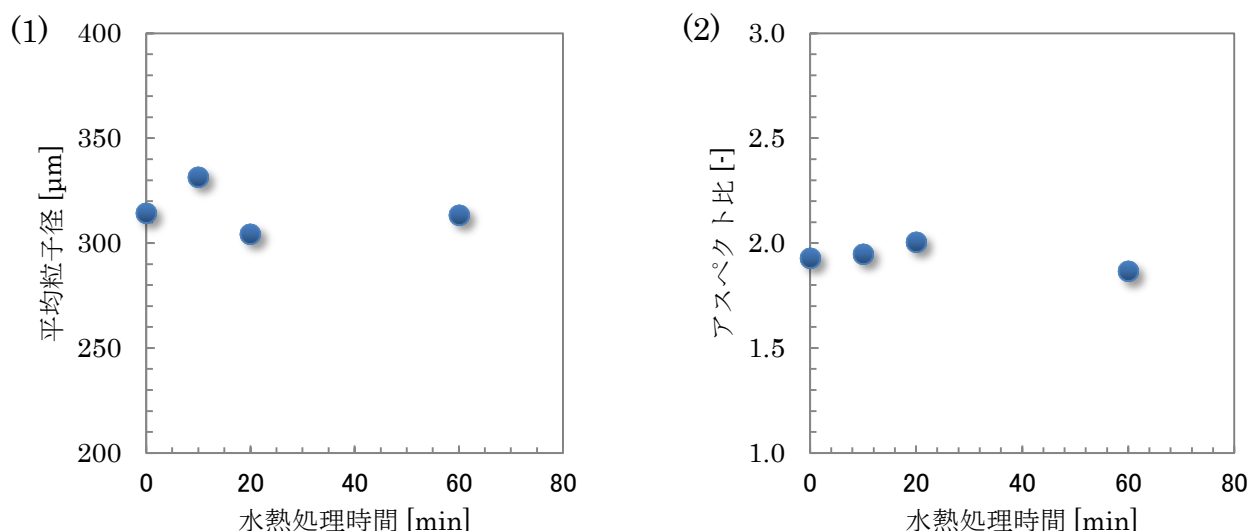


図 2-1-4 水熱処理時間と性状の関係[(1)平均径、(2)アスペクト比]

2.1.1.4.2.大型機による水熱処理時間の検証

前記の結果を受けて、本項では水熱処理の温度を検証した。表 2-1-5 及び図 2-1-5 より、水熱処理温度が高くなるにつれて粒子径の微細化が確認された (d10 及び d90)。粒度分布結果より粗い粒子の減少、微粉の増加が見られたことから粒子の粉砕が進んでいると言える (図 2-1-6)。その傾向は 170 °C 以降で安定した。よって、水熱処理温度は CF 性状に対して 170 °C で十分な効果があることが示唆された。

アスペクト比については同様に 160 °C 以上の処理において未処理木粉と比べると小さくなっていることが確認された。高温での水熱処理によって木質中の成分が分解され、後工程の粉砕により繊維直行方向へのせん断が促進されたことによる変化と推察される。これにより、水熱処理を施すことで粉砕後の木粉は微小球形に向かって変化したことになる。また、粒子径やアスペクト比は粉砕工程で粉砕メッシュを変更することによっても制御できた。

各種木粉の変化について SEM による表面性状を観察した (図 2-1-8)。水熱処理を施すことにより、CF のクラックが深くなっていることが観察される。これは水熱処理により CF が脆くなることで粉砕されやすくなっていることが考えられる。

表 2-1-5 水熱処理温度による木粉性状の変化

Name	処理温度 [°C]	平均粒子径 [μm]	d10 [μm]	d90 [μm]	アスペクト比 [-]	太さ [μm]	嵩比重 [-]
HTWF-BL	-	216	35	472	1.9	2.7	0.114
HTWF-1	160	202	25	471	1.7	2.8	0.125
HTWF-2	170	195	24	456	1.7	3.4	0.124
HTWF-3	180	193	24	460	1.7	3.8	0.128
HTWF-4	180	171	20	391	1.7	3.8	0.133
HTWF-5	180	396	49	835	1.6	4.1	0.108

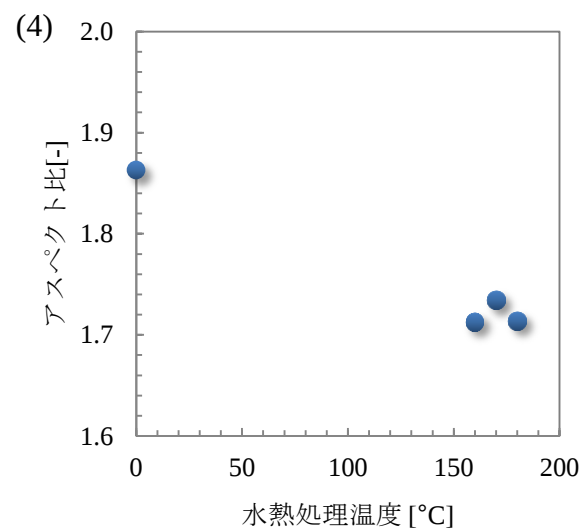
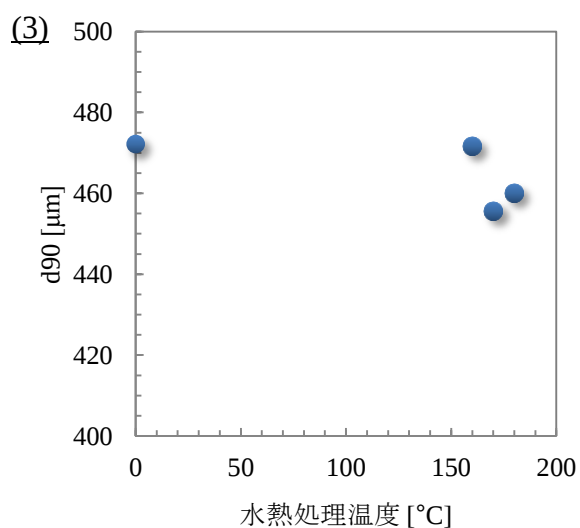
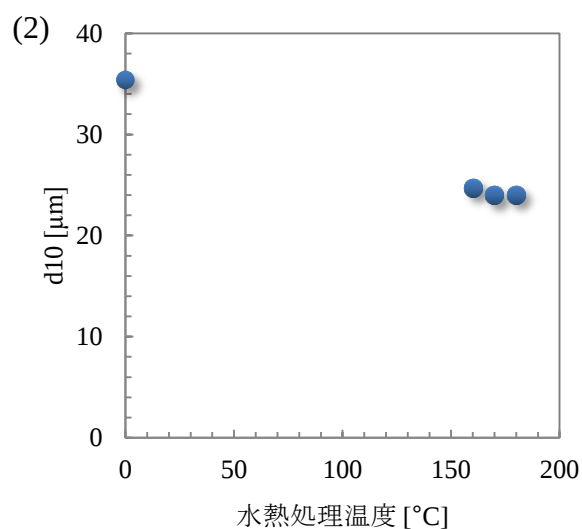
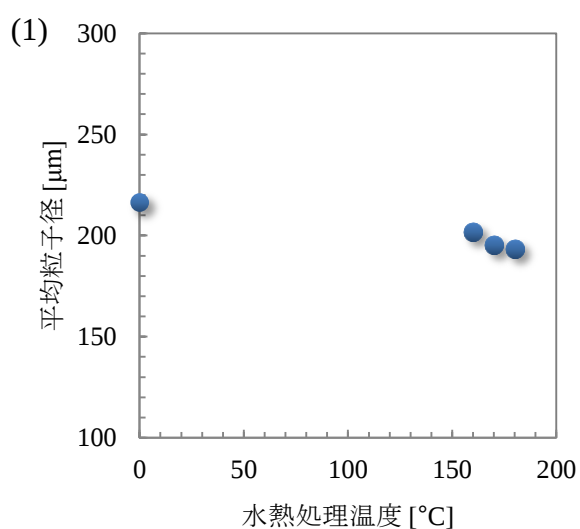


図 2-1-5 水熱処理温度と性状の関係
[(1)平均粒子径、(2)d10、(3)d90、(4)アスペクト比]

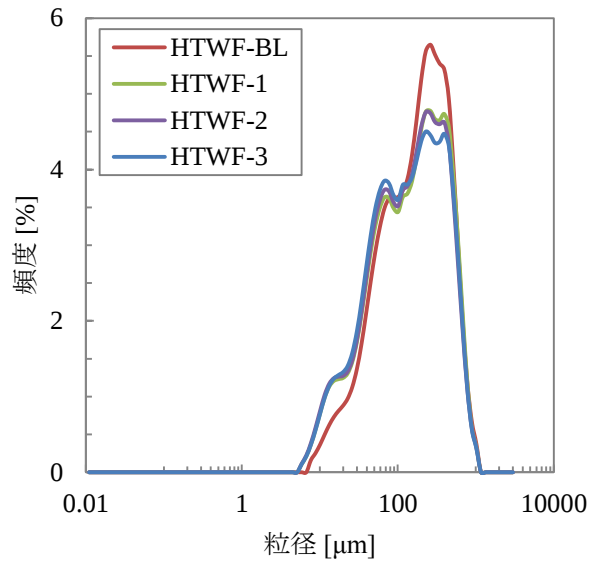


図 2-1-6 水熱処理木粉の粒度分布

ここで嵩比重について検証する。嵩比重は平均粒子径やアスペクト比といった粒子性状を変動因子として変化する粒子性状の特徴の 1 つと考えられている。図 2-1-7 より、水熱処理時間が長いほど嵩比重が高くなる傾向にあった。これは水熱処理により木粉が微小球形側に移行したことで、空隙率が低下したことに由来すると考えられる。

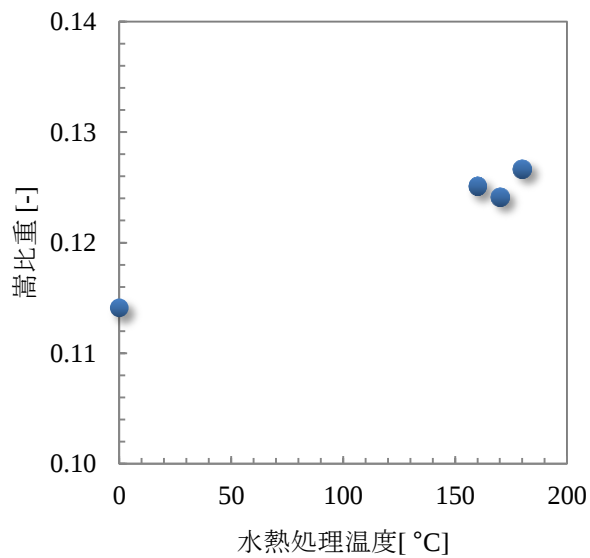
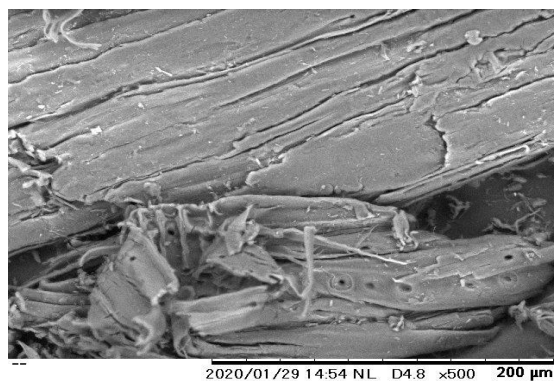
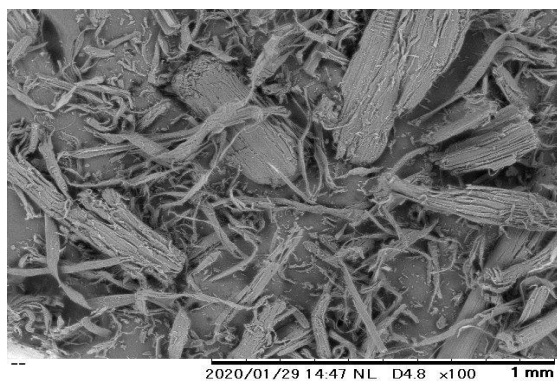
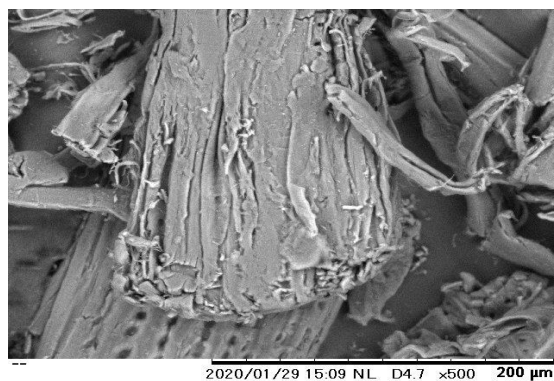
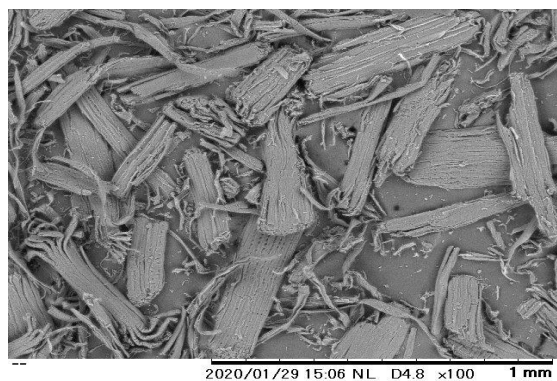


図 2-1-7 水熱処理温度と嵩比重の関係

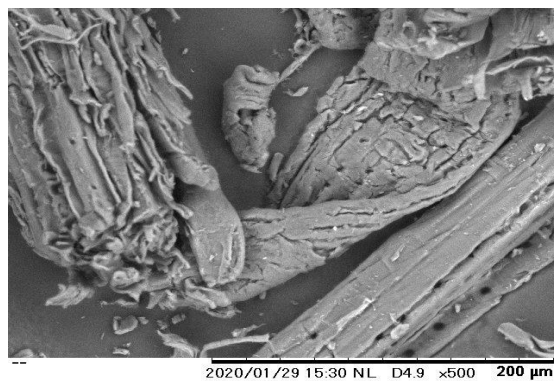
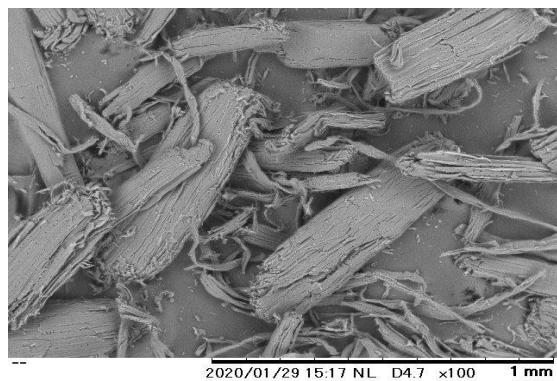
HTWF-BL



HTWF-1



HTWF-2



HTWF-3

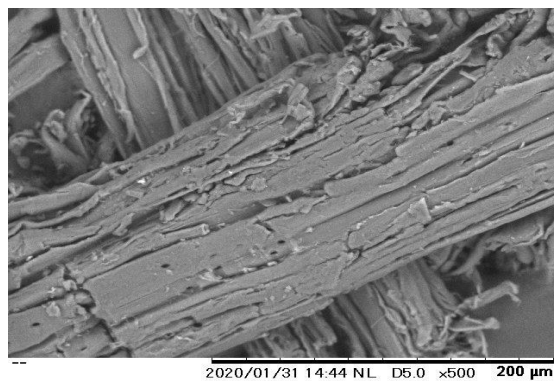


図 2-1-8 水熱処理品 CF の SEM 写真[(左)100 倍、(右)500 倍]

2.1.1.4.3.嵩比重変化の因子解析

CF の嵩比重変化に寄与する因子を調査するために、最小二乗法に基づく線形回帰分析 (Liner Regression Analysis: LRA) を実施した。今回は説明変数 x_j を「平均粒子径 : P」、「アスペクト比 : A」、「太さ : T」及び各々の組み合わせとし、目的変数 $y_{(x_j)}$ に嵩比重を選択した (表 2-1-6)。得られたそれぞれの回帰式を下記線形回帰モデル(1)に帰属させ、その決定係数 R^2 から嵩比重を決定づける最優位の因子を調査した。

$$y_{(x_j)} = \varepsilon + \sum_{j=1}^p a_j x_j \quad \text{--- (1)}$$

表 2-1-6 各説明変数

Case	説明変数	ファクター数
1	P	1
2	A	1
3	T	1
4	P+A	2
5	A+T	2
6	T+P	2
7	P+A+T	3

表 2-1-7 に示す解析結果より、単一成分においては平均粒子径が嵩比重決定における最重要因子であることが確認された。これにより、水熱処理による粒子の微細化により嵩比重も変化していることが判断できる。しかしながら平均粒子径とアスペクト比を複合的に解析することで回帰式の寄与率が向上することから、これら因子が複合的に寄与していることが示唆された。

現時点で本関係性は同一 CF 中でのみの評価である。評価範囲を樹種が異なるケースまで広げることで、用途マッピングや品質管理手法の確立に応用できると考えられる。

表 2-1-7 回帰分析結果

	ε	a_1	a_2	a_3	決定係数 R^2	有意 F [%]
1	0.1440	-0.0001	-	-	0.66	1.6
2	0.1267	-0.0023	-	-	0.20	96.0
3	0.1142	0.0024	-	-	0.17	73.3
4	0.2625	-0.0001	-0.0648	-	0.98	0.02
5	0.0515	0.0299	0.0057	-	0.42	89.4
6	0.1176	0.0070	-0.0001	-	0.86	9.3
7	0.2581	-0.0001	-0.0629	0.0003	0.97	0.24

2.1.2. 水熱処理条件と CF 添加 PP の流動性

2.1.2.1. 目的

前項で作製した水熱処理 CF を PP と複合し、CF 添加 PP としての流動性を評価することとした。ここでは、CF の性状や添加量等と流動性の関係を検証した。

2.1.2.2. 試験方法

2.1.2.2.1. 水熱処理時間が流動性に及ぼす影響

図 2-1-9 に水熱処理 CF と PP (MFR=30 g/10min、ホモタイプ) の複合化工程を示す。複合化には相溶化剤として、無水マレイン酸変性 PP (カヤブリッド 002PP-NW、化薬ヌーリオン製) を用いた (以下、MAPP)。表 2-1-8 に示す配合表をもとに、原料をラボプラストミルに投入した。10 分間混練を続けた後、サンプルを採取、粉碎した。CF 添加 PP としての CF の最終濃度はそれぞれ 20、30、40、50 %になるように調整した。

表 2-1-8 CF 添加 PP の配合と作製条件

	原料 CF		PP	MAPP
	種類	添加量 [%]	添加量 [%]	添加量 [%]
AC-1	水熱-BL	20.0	79.2	0.8
AC-2		30.0	68.8	1.2
AC-3		40.0	58.4	1.6
AC-4		50.0	48.0	2.0
AC-5	水熱-1	20.0	79.2	0.8
AC-6		30.0	68.8	1.2
AC-7		40.0	58.4	1.6
AC-8		50.0	48.0	2.0
AC-9	水熱-2	20.0	79.2	0.8
AC-10		30.0	68.8	1.2
AC-11		40.0	58.4	1.6
AC-12		50.0	48.0	2.0
AC-13	水熱-3	20.0	79.2	0.8
AC-14		30.0	68.8	1.2
AC-15		40.0	58.4	1.6
AC-16		50.0	48.0	2.0

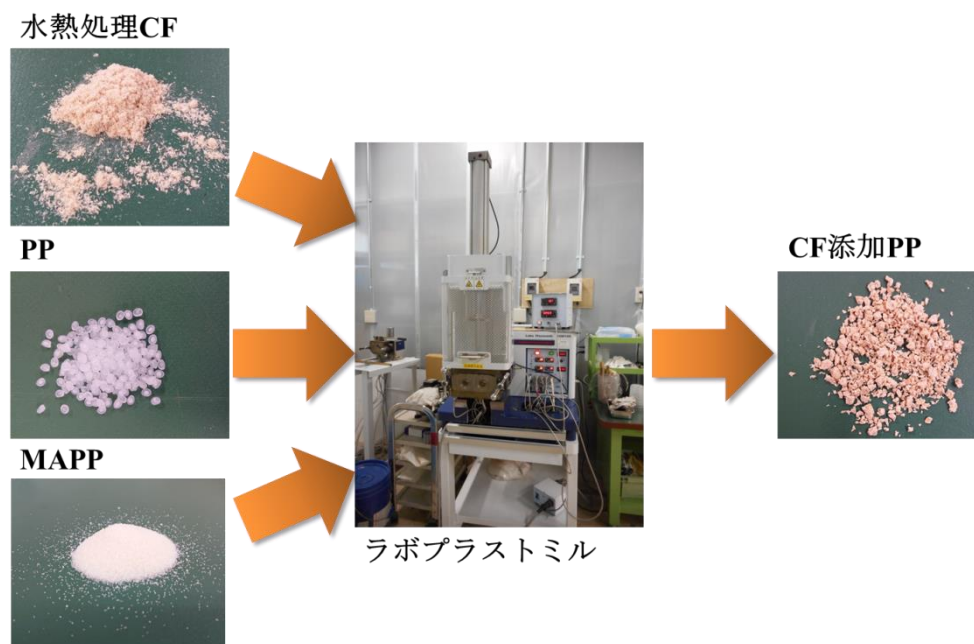


図 2-1-9 サンプルの作製方法（小スケール試験）

2.1.2.2.2.水熱処理温度が流動性に及ぼす影響

表 2-1-9 に示すサンプル条件をもとに配合された材料を 2 軸ベント式押出成形機 (AS30、ナカタニ機械製) にて押出混練を実施し、ペレット状の CF 添加 PP コンパウンドを得た。混練条件は、ダイス側より 190/190/200/215/200/165 °C、スクリュウ回転数 85 rpm とし、その際の処理量は 3 ~ 6 kg/h であった。図 2-1-10 には、コンパウンド作製の概要と作製されたコンパウンドの一例を示す。

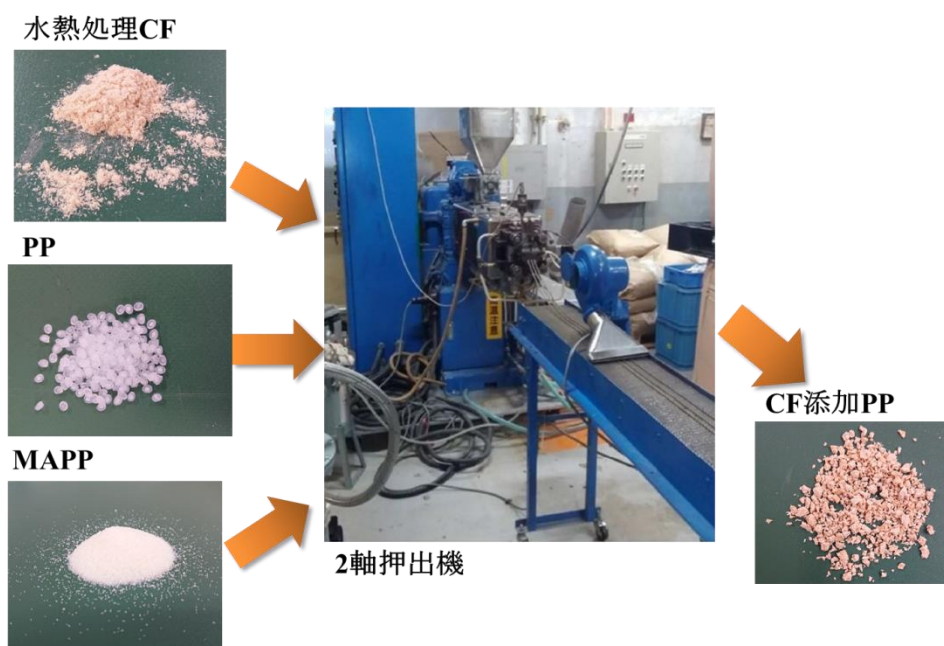


図 2-1-10 コンパウンド作製の概要とサンプル例

表 2-1-9 大型機による CF 添加 PP の作製条件

	原料 CF		PP	MAPP
	種類	添加量 [%]	添加量 [%]	添加量 [%]
HTT-1	HTWF-BL	20.0	79.2	0.8
HTT-2		30.0	68.8	1.2
HTT-3		40.0	58.4	1.6
HTT-4		50.0	48.0	2.0
HTT-5	HTWF-1	20.0	79.2	0.8
HTT-6		30.0	68.8	1.2
HTT-7		40.0	58.4	1.6
HTT-8		50.0	48.0	2.0
HTT-9	HTWF-2	20.0	79.2	0.8
HTT-10		30.0	68.8	1.2
HTT-11		40.0	58.4	1.6
HTT-12		50.0	48.0	2.0
HTT-13	HTWF-3	20.0	79.2	0.8
HTT-14		30.0	68.8	1.2
HTT-15		40.0	58.4	1.6
HTT-16		50.0	48.0	2.0
HTT-17	HTWF-4	20.0	79.2	0.8
HTT-18		30.0	68.8	1.2
HTT-19		40.0	58.4	1.6
HTT-20		50.0	48.0	2.0
HTT-21	HTWF-5	20.0	79.2	0.8
HTT-22		30.0	68.8	1.2
HTT-23		40.0	58.4	1.6
HTT-24		50.0	48.0	2.0

2.1.2.2.3.流動性測定（MFR）

MFR はメルトインデクサー（Melt Indexer G-01、東洋精機製作所製）を用いて、荷重 2.16 kgf、測定温度 230 °C の条件にて測定した。

2.1.2.3. 試験結果

2.1.2.3.1.水熱処理時間が流動性に及ぼす影響

ラボ機にて 150 °C での水熱処理を実施し、処理時間による流動性の影響について調査した。図 2-1-11 より、水熱処理を施すことで CF 添加量に関わらず流動性が改善傾向にあることが確認された。「2.1.1.4.1 ラボ機による水熱処理時間の検証」にて水熱処理によって大きな粒子が優先的に粉砕されていることが確認できたため、水熱処理による粒子径の低下がもたらした変化と考えられる。

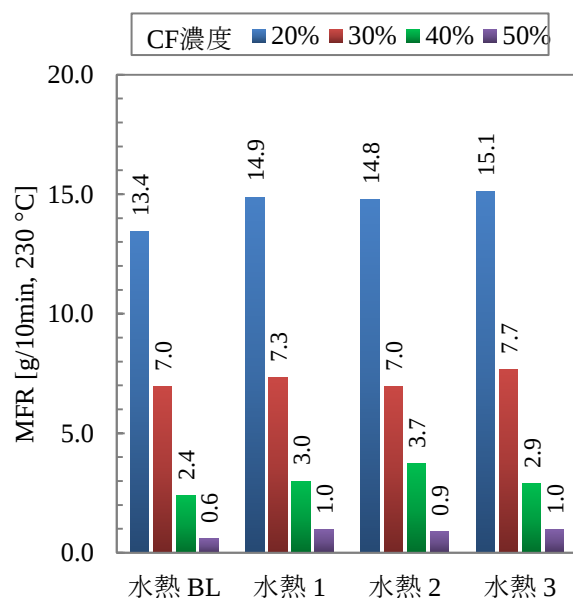


図 2-1-11 水熱処理による流動性の変化

併せて、流動性は CF 添加量に依存していることが確認できた。CF 添加量が多くなるにつれて流動性は低下した。石油化学資源由来プラスチック使用量削減の観点から CF を高濃度で充填することが望ましく、CF 高濃度における流動性の確保は重要である。

また各種水熱処理による CF の性状変化によって、流動性は「平均粒子径が高くなるほど向上」、及び「アスペクト比が小さくなるほど向上」する傾向にあった（図 2-1-12）。よって、流動性を改善するためには CF 形状を微細球形側に変化させることが望ましいと言える。しかしながら、150 °C での水熱処理は十分な効果を得られなかったため、水熱処理の条件を精査することで本関係の明瞭化が可能であると示唆された。

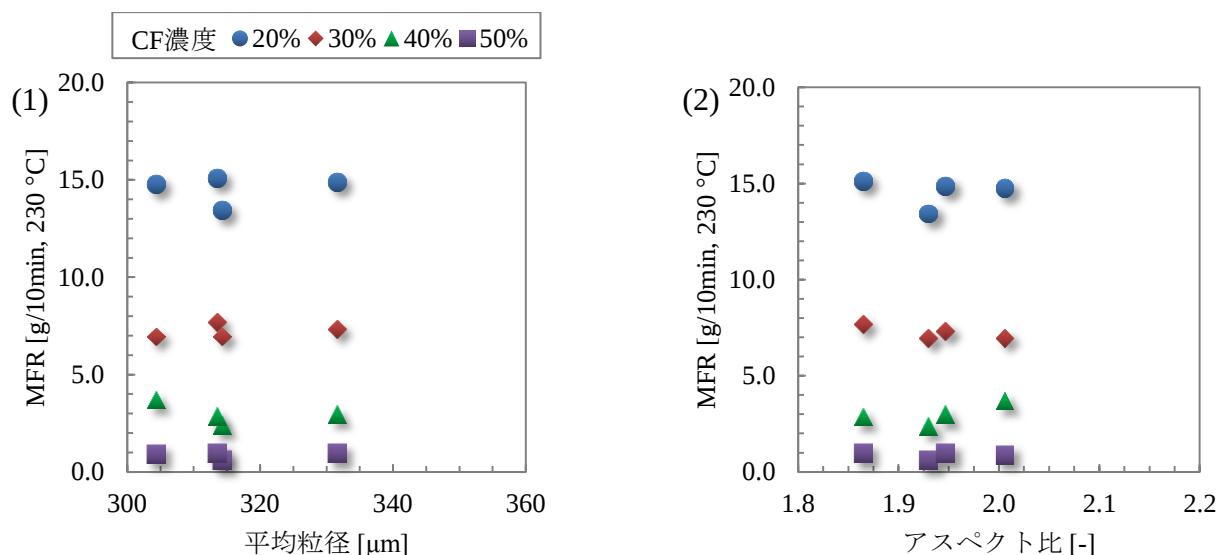


図 2-1-12 CF 性状と流動性の関係[(1)平均粒子径、(2)アスペクト比]

2.1.2.3.2.水熱処理温度が流動性に及ぼす影響

先述の「2.1.1 水熱処理条件の検討」項にて水熱処理温度上昇に伴い、CF 性状の変化が確認された。そこで水熱温度によって性状変化した CF を添加した PP の流動性を評価した。その結果を図 2-1-13 に示す。水熱処理温度が 170 °C 以上で CF を改質した場合、流動性の目標値である MFR 3.0 g/10min 以上を達成した。それ以上の温度において MFR 値の変化はなくなる傾向にあったが、水熱処理による CF 改質は流動性の改善に効果的であった。

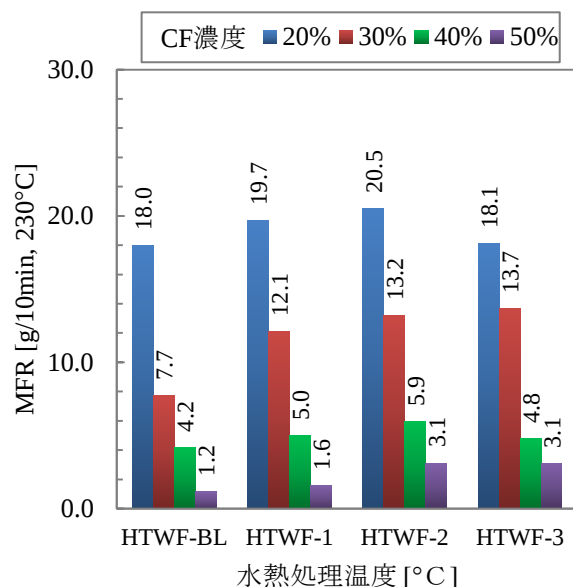


図 2-1-13 大型機での水熱処理による流動性の変化

ここで CF の各性状と流動性との関係について検証する。大型機での水熱処理においては、下記 2 つの評価項目を設定した。

- 水熱温度条件の変更による CF 性状と流動性の関係
- 水熱処理後の粉碎粒径変更による平均粒子径と流動性の関係

平均粒子径と MFR の関係を図 2-1-14 に示す。平均粒子径が小さくなるにつれて高い流動性を示す結果となったが、2 つの評価を複合した場合、粒子径と MFR 間の相関性は低くなった。粒度分布における効果を検証するために、巨大粒子の割合を示す d90 及び微粒子割合を示す d10 との比較検証を行ったものの平均粒子径と同様に流動性と直接的な相関は小さいということが言える。従って、流動性の根本的な改善は粒子径以外の因子も寄与していることが示唆された。

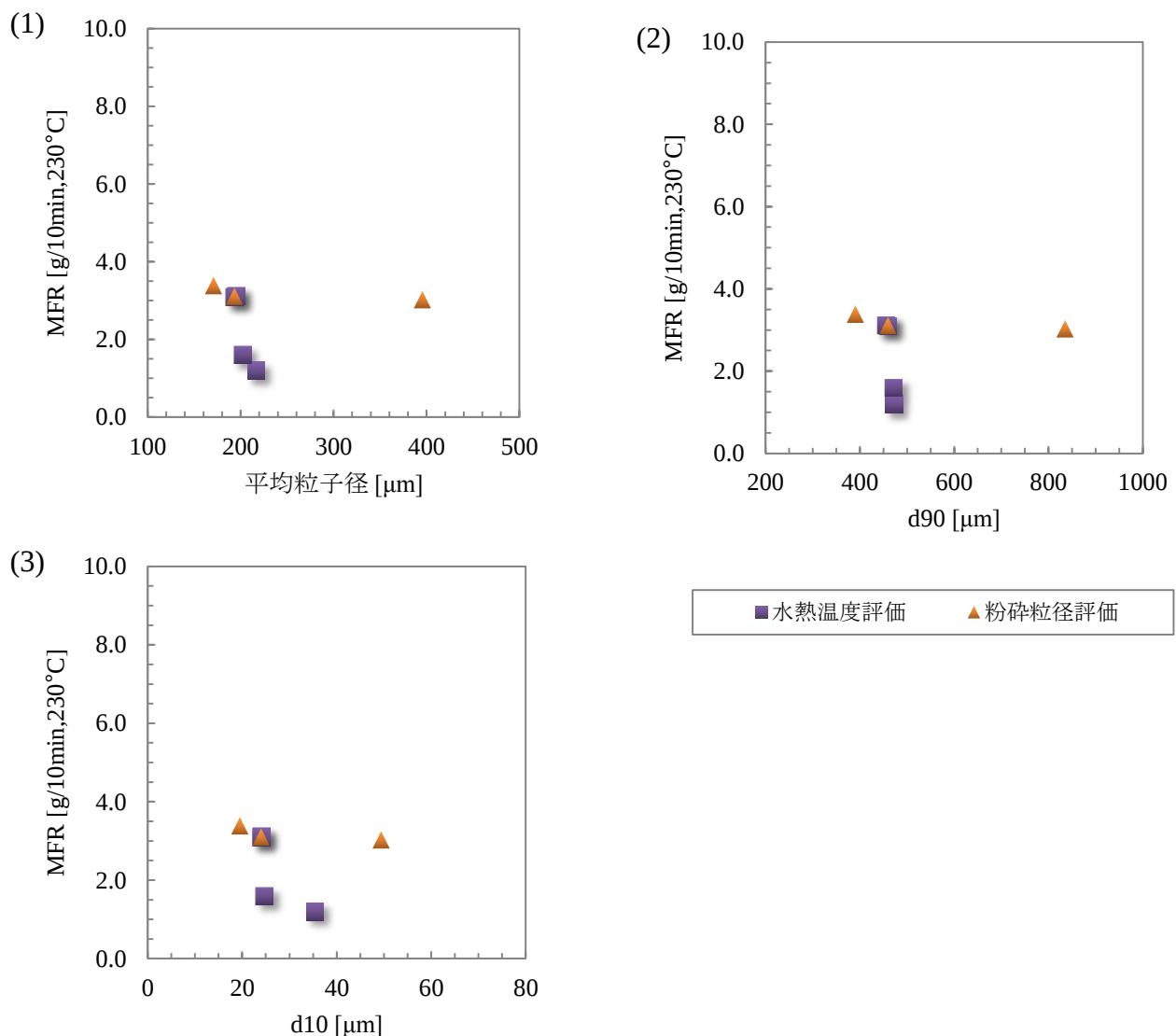


図 2-1-14 各 CF 性状と MFR の関係(CF 濃度: 50 %) [(1)平均粒子径、(2)d90、(3)d10]

そこで、アスペクト比と嵩比重と流動性の関係について検証する。図 2-1-15 に示すように平均粒子径と比べ、アスペクト比や嵩比重においては水熱条件による変化と粉碎粒径の変化を複合した場合においても一定の傾向が見られた。アスペクト比では小さくなるにつれて流動性は向上し、また、嵩比重は大きくなるほど流動性は向上した。

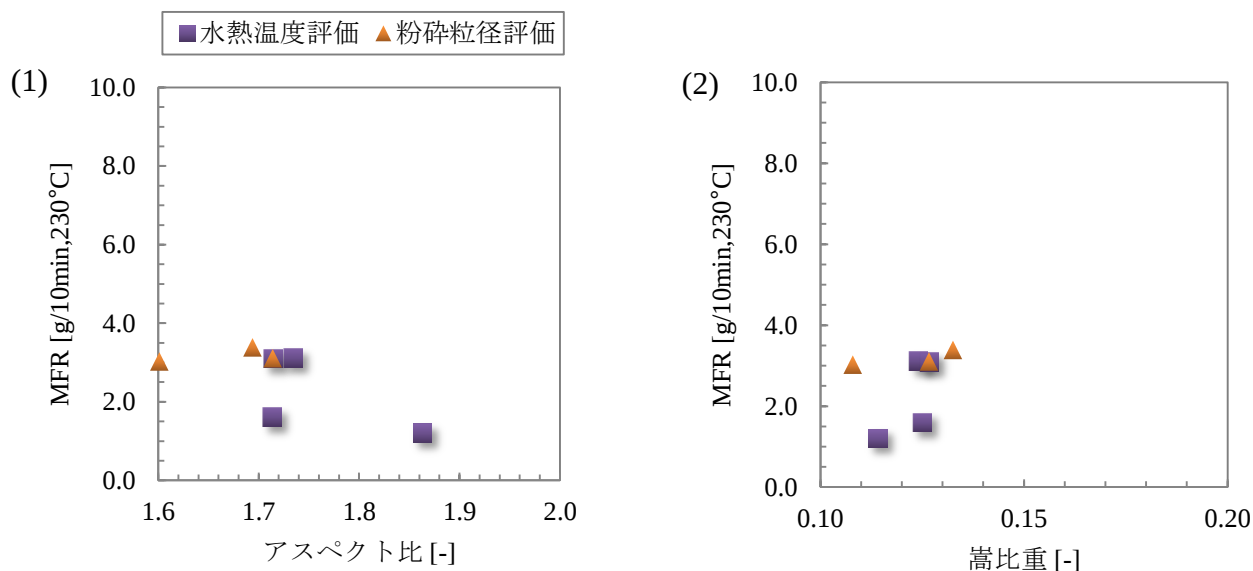


図 2-1-15 CF 性状と MFR の関係 (CF 濃度: 50 %) -2-
[(1)アスペクト比、(2)嵩比重]

CF 性状が与える流動性への影響を評価するため、LRA 分析を実施した。ここでは説明変数 x_j を「平均粒子径 : P」、「アスペクト比 : A」、「嵩比重 : D」、「太さ : T」及び干渉しない組合せとし、目的変数 $y(x_j)$ に MFR を設定した (表 2-1-10)。得られたそれぞれの回帰式を線形回帰モデル(1)に帰属させ、その決定係数 R^2 から流動性に寄与する最優位の因子を調査した。

表 2-1-10 各説明変数

Case	説明変数	自由度
1	P	1
2	A	1
3	D	1
4	T	1
5	P+T	2
6	A+T	2
7	D+T	2

表 2-1-11 に示す解析結果より、流動性に最も影響度の高い因子は嵩比重であると言える。ラボ機での試験において流動性に寄与していると考えられていた平均粒子径は水熱処理による変化が大きくなった場合、流動性との相関性は低くなった。また、アスペクト比も同様に単一因子としての流動性への影響は小さいと言える。しかしながら、これら 2 つの因子は嵩比重に寄与する因子として関連していたことから流動性制御においても重要な要素であることには変わりない。本結果より、水熱処理に伴う高嵩比重化によって流動性が改善される傾向にあることを見出した。今後、取得するデータと関連させながらデータ量を増やすことによって本傾向の整合性を証明していくことが重要である。

一方で、図 2-1-13 における水熱処理温度と流動性の関係より、170 °C 以上では CF 性状変化が生じたものの、流動性変化は停滞した。これは流動性への影響は CF の性状だけではなく、水熱処理で発生した副生成物等の影響に考慮する必要があると示唆された。よって、CF 性状以外の因子についての影響を解明することが最適な流動性改善方法に繋がると言える。

表 2-1-11 回帰分析結果

	ε	a_1	a_2	決定係数 R2	有意 F [%]
1	6.528	-0.006	-	0.27	29.0
2	8.867	-2.147	-	0.04	71.0
3	-4.720	81.25	-	0.77	5.0
4	3.547	0.473	-	0.07	60.0
5	3.632	-0.009	1.031	0.56	29.0
6	2.165	0.647	0.551	0.08	89.0
7	-6.200	80.74	0.448	0.67	19.0

2.1.3. その他流動性改善のための検証

先述の水熱処理により CF の高流動性化に成功し、目標値であった MFR 3.0g/10min を達成することができた。本項では更なる流動性改善案を提案するために下記事項について検証した。

- CF のペレット化による高嵩比重化
- ベース樹脂の選定

2.1.3.1. ペレット化による高嵩比重化 CF の流動性評価

CF 添加 PP の流動性向上のためには CF の高嵩比重化が影響していることが判明した。そこで物理的な CF の高嵩比重化による流動性への影響について検証した。原料 CF として表 2-1-3 に示す「HTWF-BL」を使用した。原料木粉の高嵩比重化は DISC-PELLETER (F(PV)-20/12-400D、ダルトン製) を使用し、5 mm のシリンダー状に木粉を圧縮固化した (圧縮木粉 : PTWF)。



図 2-1-16 圧縮装置(左)と圧縮木粉 PTWF(右)の写真

本結果を図 2-1-17~ 2-1-18 に示す。CF の圧縮によって木粉の嵩比重は約 3.5 倍まで増加した。それに伴い、CF 濃度 50%においても MFR 値も目標値 3.0g/10min を大きく上回る改善結果が得られた。よって、CF 添加 PP の流動性改善において、高嵩比重化は有効であることが立証された。本手法と水熱処理法を組み合わせにより更なる流動性改善の可能性が示唆され、作業性やコストを考慮した CF の改質条件を検証することで、最適な CF 製造技術を確立することができる。

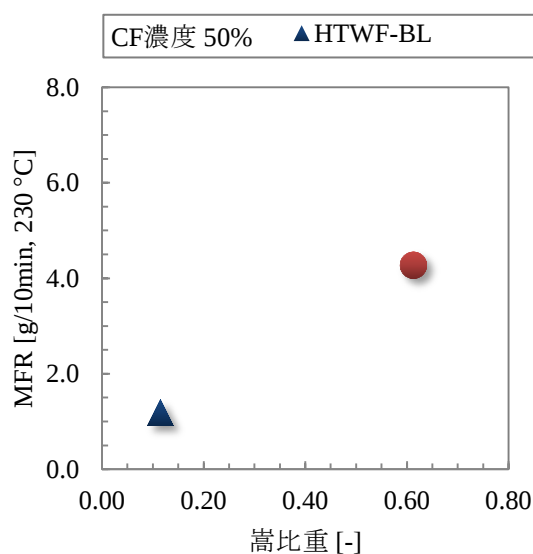


図 2-1-17 CF 圧縮による嵩比重と MFR の変化

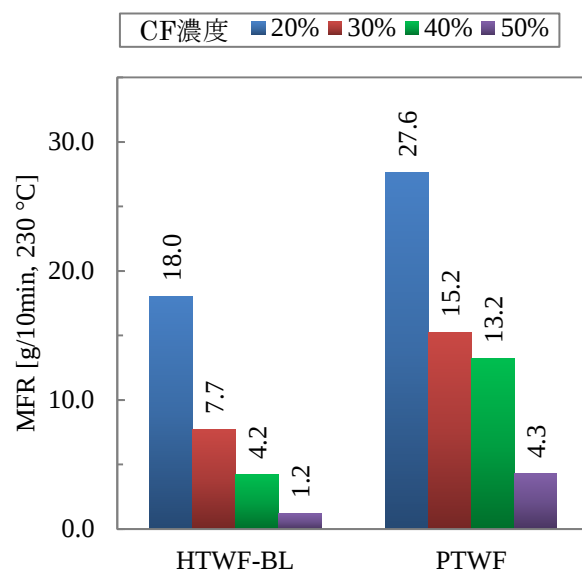


図 2-1-18 圧縮 CF の添加量別 MFR 結果

2.1.3.2. ベース樹脂の選定による流動性への影響

CF 添加 PP としての流動性は CF の改質のみならず、ベースとなる樹脂の溶融粘度やフィラーとの相溶性（相性）も影響する。そこで、ベースとなる PP の種類を変えて CF 添加 PP の流動性への影響について検証した（表 2-1-12）。ここでは原料 CF として、表 2-1-3 の木粉「HTWF-BL」を使用した。

表 2-1-12 比較用 PP の一覧

	種類	MFR [g/10min]
1	ホモ	30
2	ホモ	45
3	ブロック	60
4	ブロック	100

本結果を図 2-1-19 に示す。ベース PP の流動性が高いほど CF 添加 PP の流動性が向上することを確認できた。CF 添加 PP の流動性向上については、目的の CF 改質と複合するベース樹脂の選定も重要であると言える。

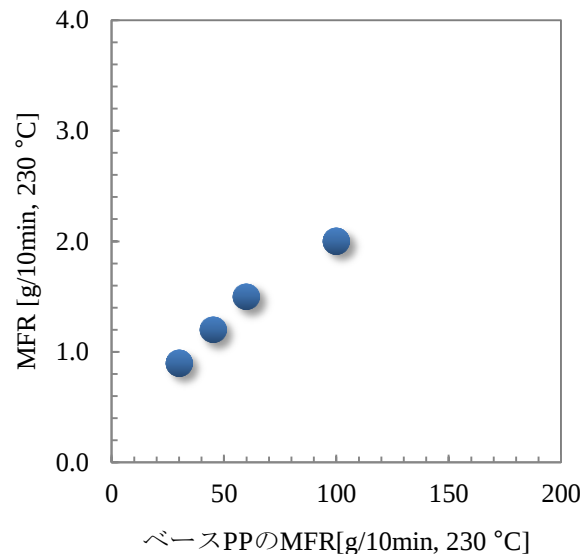


図 2-1-19 ベース樹脂の MFR と CF 添加 PP の MFR の関係 (CF 濃度: 50 %)

2.1.4. まとめ

本項では、成型流動性を確保する CF の開発を実施し、CF 添加 PP の流動性について評価した。CF 添加 PP としては CF の添加濃度が高いほど石油化石由来プラスチック使用量を削減できるため、高い添加量であるほど本目的に貢献できるが、CF 添加量増加に伴い流動性は低下する。本結果より、CF 添加量が 50%の場合においても、流動性目標であった MFR 3.0 g/10min 以上となる CF の開発に成功した。

水熱処理は 170 °C で効果が確認され、成型流動性を確保する CF 形状に改質することができた。本処理では温度条件等を設定することで CF 性状を制御できる可能性を示唆しており、この技術によって用途に合わせた CF の提案が可能になる。

また、得られた成果は、先に提案していた水熱処理の有効性と条件選定が完了したことだけでなく、CF の圧縮固化によっても流動性を改善するという別手法を生み出したことにある。それは CF の流動性は CF 形状が微小球形（小粒子径かつ低アスペクト比）であるほど適切で、本形状変化に伴う高嵩比重化が寄与していることを発見したことに由来する。本結果と後述の流動性改善 CF 添加 PP の各種物性を考慮して、用途に合わせた CF の改質条件の提案が可能となる。

今回得られた結果を以下に纏める。

- 水熱処理と CF の高嵩比重化により CF 添加量が 50%の場合においても MFR 3.0g/10min 以上の CF 開発に成功した。
- 水熱処理によって、アスペクト比をはじめとする CF 性状の制御可能性が示唆された。
- CF 性状及び添加量と流動性の関係を解明した。
- ベース PP の選定が成型時流動性に影響することを確認した。

2.2. 難燃性を有する複合化技術の開発

プラスチック製品では、電気、電子系機器を中心に、難燃性を求める用途も多い。しかし、CF は可燃性の材料であり、添加することで難燃性にプラス方向には働かない。さらに、プラスチックの難燃化には、大量の難燃化剤添加（一般的には 30%以上）が不可欠であり、CF 充填率が高くなるほど、難燃化は困難となる。そこで、本事業では、燃焼時に、CF が炭化層となることで、難燃性が付与される技術を確立する。本年度は CF 添加 PP において難燃性 V-1 の達成を目標とした。

2.2.1. 難燃剤配合の検証

2.2.1.1. 目的

CF 添加 PP を展開する用途には家電・OA 機器等の電気機器部品を中心に難燃性を求められるケースがある。本項では難燃性を付与する条件の確立を目的とし、難燃剤の添加量等における CF 添加 PP の組成と難燃性の関係を検証した。難燃性のランクを図 2-2-1、難燃のメカニズムを図 2-2-2 に示す。

難燃化の性能を発現する為には、燃焼のサイクルを遮断する必要がある。CF は可燃性の素材であるが難燃剤であるポリリン酸アンモニウム（以下 APP とする）と併用することでセルロースの脱水反応を促進させるなど炭化層形成に相乗効果が期待できる。

ランク	燃焼性
HB	遅燃性
V-2	難燃性 低い
V-1	難燃性
V-0	難燃性
5V	難燃性 高い

図 2-2-1 UL94 難燃性ランク

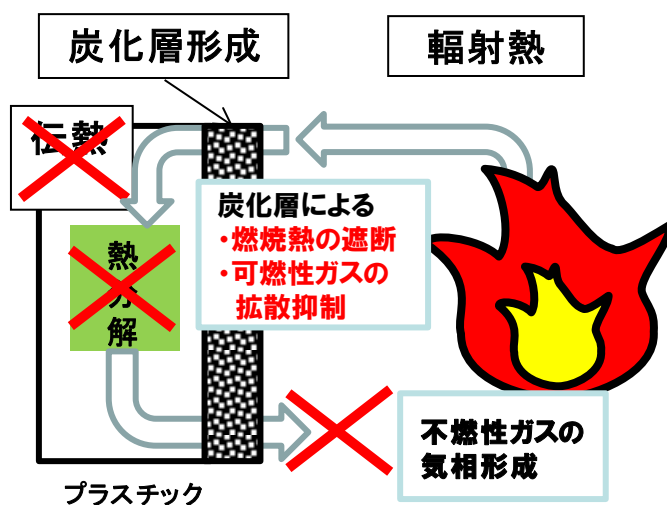


図 2-2-2 難燃のメカニズム
(燃焼サイクルの遮断)

2.2.1.2. サンプル条件

CF 添加 PP に難燃性を付与するために下記に示す難燃処方をもとに難燃化 CF 添加 PP のサンプルを作製した。難燃性評価用サンプルの配合条件を表 2-2-1 に示す。ここでの CF は、PP に添加した際に比較的流動性の高い、木粉（トウヒ B 平均粒径：165 μ m）及びセルロース（セルロース B 平均粒径：75 μ m）を用いた。PP は表 2-1-12 に記載する MFR = 100 g/10min の PP（No. 4）を使用した。

難燃剤には炭化層形成に CF との相乗効果が見込める、APP（タイエン K、タイエン C-II、アデカスタブ FP2500）を利用した。

表 2-2-1 難燃剤検証の配合条件

原料 CF		PP	難燃剤		MAPP
種類	添加量[%]	添加量[%]	種類	添加量[%]	添加量[%]
DC-1	20.0	79.2	-	-	0.8
DC-2	30.0	68.8	-	-	1.2
DC-3	40.0	58.4	-	-	1.6
DC-4	50.0	48.0	-	-	2.0
DC-5	20.0	79.2	-	-	0.8
DC-6	30.0	68.8	-	-	1.2
DC-7	40.0	58.4	-	-	1.6
DC-8	50.0	48.0	-	-	2.0
DC-FR1	20.0	69.2	-	10.0	0.8
DC-FR2	30.0	58.8	タイエン K	10.0	1.2
DC-FR3	40.0	48.4	タイエン K	10.0	1.6
DC-FR4	50.0	38.0	タイエン K	10.0	2.0
DC-FR5	20.0	69.2	-	10.0	0.8
DC-FR6	30.0	58.8	タイエン K	10.0	1.2
DC-FR7	40.0	48.4	タイエン K	10.0	1.6
DC-FR8	50.0	38.0	タイエン K	10.0	2.0
DC-FR9	20.0	59.2	-	20.0	0.8
DC-FR10	30.0	48.8	タイエン K	20.0	1.2
DC-FR11	40.0	38.4	タイエン K	20.0	1.6
DC-FR12	50.0	28.0	タイエン K	20.0	2.0
DC-FR13	30.0	58.8	タイエン	10.0	1.2
DC-FR14	30.0	48.8	C-II	20.0	1.2
DC-FR15	30.0	58.8	アデカスタブ	10.0	1.2
DC-FR16	30.0	48.8	FP2500	20.0	1.2

2.2.1.3. 試験方法

2.2.1.3.1. 水平燃焼試験

表 2-2-1 で示したテスト条件 24 水準すべてで UL94 規格に基づき水平燃焼試験を実施した。幅 13 mm、長さ 125 mm、厚さ 1.6 mm と幅 13 mm、長さ 125 mm、厚み 3.2 mm の 2 種類の試験片を射出成形で作成し試験に用いた。図 2-2-3 に示すように、試験片の自由端から 25 mm 及び 100 mm の箇所に標線を付けた。すべての試験片にて試験前に熱風乾燥機で 80 °C × 24 時間以上の熱風乾燥を行った。試験片の本数は各試料につき 3 本とした。ただし、3 本のうち 1 本のみ不合格の場合はさらに 3 回試験を行い、すべてが合格の場合のみ適合とした。

試験装置を図 2-2-4 に示す。試験片の長さ方向は水平に、幅方向は水平に対して 45° の角度で保持し、滴下の影響を防ぐために試験片の下に金網を設置した。炎の高さを約 20mm、試験片端とガストーチバーナー口との距離を 10 mm、接炎角度を 45° で試験を行った。接炎は 30 秒間もしくは火が試験片の自由端から 25 mm の標線箇所に達するまで行った。点火には可燃ガス（榮製機株式会社製、RT-20/HC シリーズ用 R200）を燃料とするガストーチバーナーを使用した。試験は空気の流れを感じない室内で行った。

水平燃焼試験では、25 mm ~ 100 mm 間の燃焼時間から燃焼速度を算出し、燃焼特性の評価に用いた。また、自己消火性の有無も確認した。

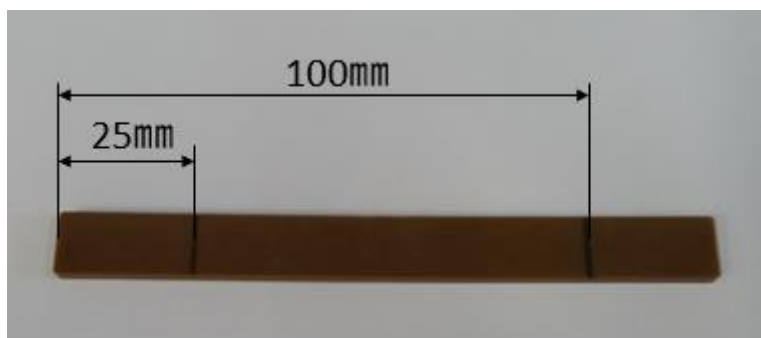


図 2-2-3 水平燃焼試験片

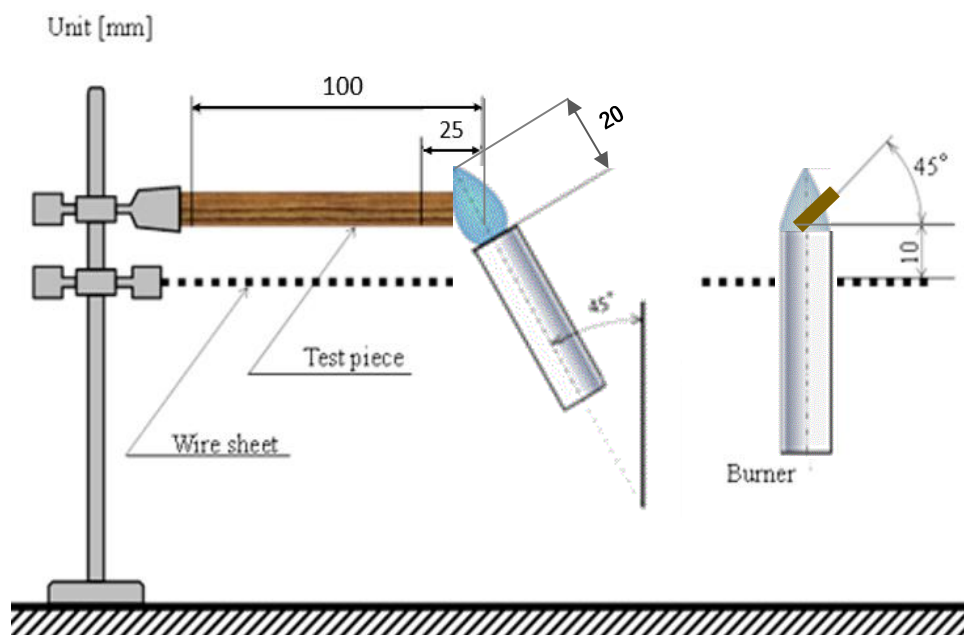


図 2-2-4 UL94 水平燃焼試験

2.2.1.3.2. 垂直燃焼試験

水平燃焼試験において自己消火性を示した試料のみに対して、UL94 規格に基づき垂直燃焼試験を実施した。水平燃焼試験と同様の 2 種類の試験片を試験に用いた。すべての試験片にて試験前に熱風乾燥機で $80^{\circ}\text{C} \times 24$ 時間以上の熱風乾燥を行った。試験片の本数は各試料につき 5 本とした。ただし、5 本のうち 1 本のみ不合格の場合はさらに 5 回試験を行い、すべてが合格の場合に適合とした。

試験装置を図 2-2-5 に示す。試験片を垂直に固定し、水平燃焼試験と同様のバーナーを用いて試験を行った。また、試験は空気の流れを感じない室内で行った。炎の高さを約 20 mm、試験片下端とガストーチバーナー口との距離を 10 mm として、試験片の真下から接炎を行った。1 度目の接炎を 10 秒間行い、その後 30 秒以内に燃焼が終了した場合は 2 度目の接炎を 10 秒間行い、燃焼時間を記録、燃焼の合計時間を求めた。

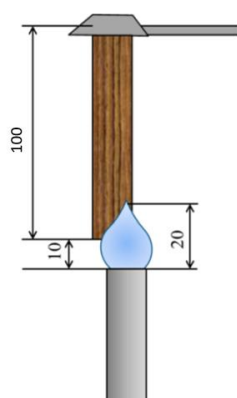


図 2-2-5 UL94 垂直燃焼試験

2.2.1.3.3.酸素指数測定試験

燃焼特性を定量的に評価するために酸素指数測定試験を行った。酸素指数測定試験は、DC-2、DC-FR2、DC-FR6、DC-FR12、DC-FR13、DC-FR15 の全 6 条件で行った。射出成形によってダンベル試験片を作製し、その後、幅 10 mm、長さ 80 mm、厚み 4 mm に切り出した試験片を用いて試験を行った。試験は JIS K7201-2 に従って実施した。酸素指数測定試験によって、材料が辛うじて燃え続けることのできる限界の酸素濃度を示す酸素指数を測定した。酸素指数の値が大きい程、難燃性は良く、一般的には 27%以上が難燃性と言える。

2.2.1.3.4.コーンカロリメータ試験

燃焼特性を定量的に評価するためにコーンカロリメータ試験を行った。コーンカロリメータ試験は、DC-2、DC-FR2、DC-FR6、DC-FR12、DC-FR13、DC-FR15 の全 6 条件で行った。射出成形によって図 2-2-6 に示す $\phi 145$ mm、厚み 3 mm の円盤を作成し、その後、100 mm $\times$ 100 mm の正方形に切り出した試験片を用いて試験を行った。試験は ISO5660-1 に従って実施した。コーンカロリメータ試験によって、燃焼時の酸素消費量から発熱速度、発熱量、総煙を測定した。



図 2-2-6 射出成形体

2.2.1.4. 試験結果

2.2.1.4.1.水平燃焼試験

DC-1～8、DC-FR1～16 の水平燃焼試験結果をそれぞれ表 2-2-2 に示す。ここで、燃焼速度は各条件において、自己消火性を示さなかった試験片の燃焼速度の平均値である。また、燃焼試験の様子を図 2-2-7 から図 2-2-22 に示す。ここで図中の T は接炎開始からの時刻であり、1 度でも自己消火性を示した試料に関しては、その様子を掲載している。

自己消火性を示さなかった試験片については、厚さ 3 mm 未満の試料で燃焼速度 75 mm/min 以下、厚さ 3 mm 以上の試料で燃焼速度 40 mm/min 以下を達成していることを条件に、UL94 規格の HB 評価を与えた。

また、DC-FR4、DC-FR8 において、厚みが 3.2 mm の試験片では全て自己消火性を示したが、厚みが 1.6 mm の試験片では自己消火性を示さなかった。上記の自己消火性と燃焼速度から、これらの試料においては UL94 規格の HB 評価とした。DC-FR11、DC-FR12 に関しては、厚みが 1.6 mm、3.2 mm の両方の試験片で 3 回の試験すべてで自己消火性を示した。

表 2-2-2 水平燃焼試験結果

No.	厚み t [mm]	燃焼速度 [mm/min]	自己消火 サンプル数	UL94 規格
DC-1	1.6	63.7	0	HB
	3.2	36.0	0	
DC-2	1.6	63.8	0	-
	3.2	42.5	0	
DC-3	1.6	63.8	0	-
	3.2	41.8	0	
DC-4	1.6	55.8	0	HB
	3.2	37.2	0	
DC-5	1.6	57.7	0	HB
	3.2	37.2	0	
DC-6	1.6	59.1	0	-
	3.2	40.0	0	
DC-7	1.6	63.1	0	-
	3.2	42.7	0	
DC-8	1.6	60.6	0	HB
	3.2	38.4	0	
DC-FR1	1.6	61.7	0	HB
	3.2	35.5	0	
DC-FR2	1.6	58.2	0	HB
	3.2	31.0	0	
DC-FR3	1.6	38.0	0	HB
	3.2	22.4	0	
DC-FR4	1.6	26.6	0	HB
	3.2	-	5	
DC-FR5	1.6	57.7	0	HB
	3.2	36.1	0	
DC-FR6	1.6	54.2	0	HB
	3.2	33.9	0	
DC-FR7	1.6	39.1	0	HB
	3.2	21.5	0	
DC-FR8	1.6	22.2	0	HB
	3.2	-	3	

No.	厚み t [mm]	燃焼速度 [mm/min]	自己消火 サンプル数	UL94 規格
DC-FR9	1.6	51.0	0	HB
	3.2	32.8	0	
DC-FR10	1.6	41.0	0	HB
	3.2	14.8	0	
DC-FR11	1.6	-	3	V-0
	3.2	-	3	
DC-FR12	1.6	-	3	V-0
	3.2	-	3	
DC-FR13	1.6	48.5	0	HB
	3.2	29.9	0	
DC-FR14	1.6	35.2	0	HB
	3.2	17.9	0	
DC-FR15	1.6	54.4	0	HB
	3.2	36.3	0	
DC-FR16	1.6	41.0	0	HB
	3.2	25.8	0	



図 2-2-7 水平燃焼試験 (DC-FR1)



図 2-2-8 水平燃焼試験 (DC-FR2)



図 2-2-9 水平燃焼試験 (DC-FR3)

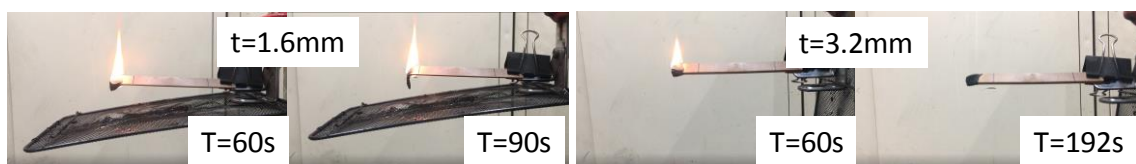


図 2-2-10 水平燃焼試験 (DC-FR4)

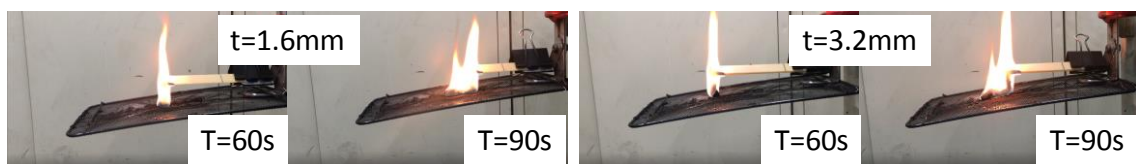


図 2-2-11 水平燃焼試験 (DC-FR5)



図 2-2-12 水平燃焼試験 (DC-FR6)



図 2-2-13 水平燃焼試験 (DC-FR7)

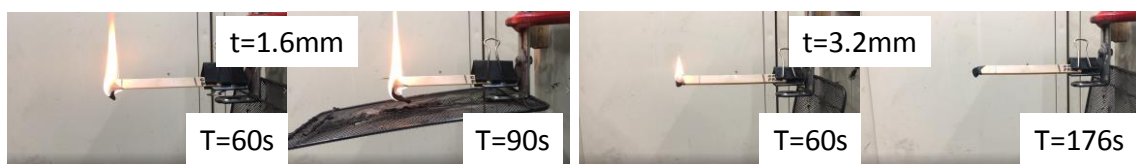


図 2-2-14 水平燃焼試験 (DC-FR8)

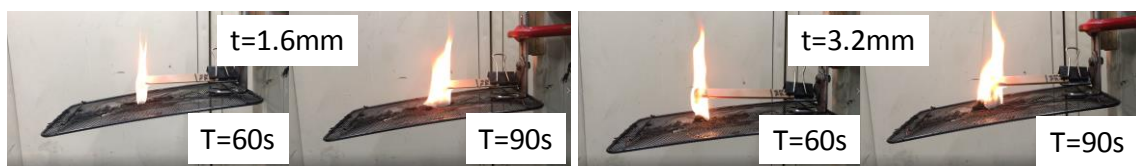


図 2-2-15 水平燃焼試験 (DC-FR9)

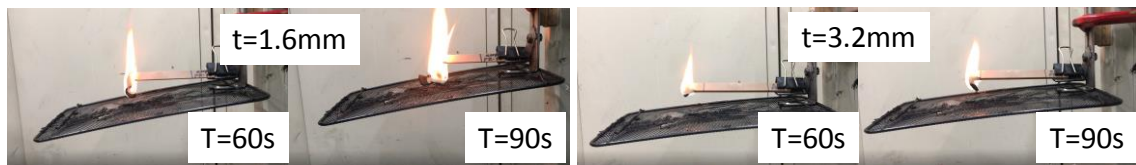


図 2-2-16 水平燃焼試験 (DC-FR10)

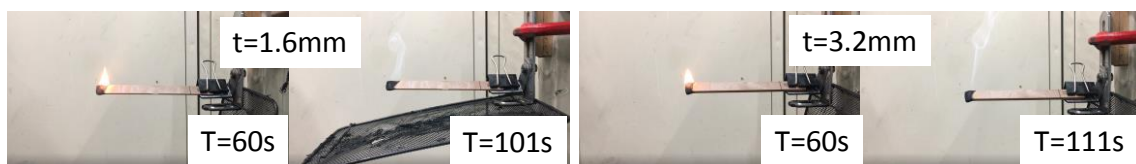


図 2-2-17 水平燃焼試験 (DC-FR11)

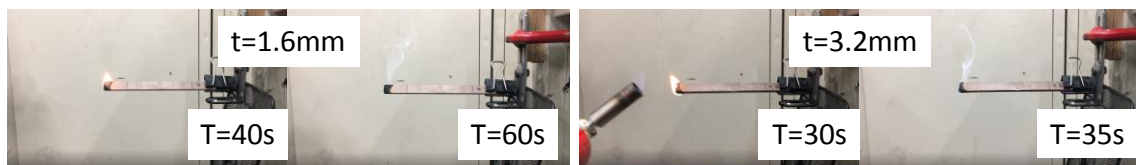


図 2-2-18 水平燃焼試験 (DC-FR12)



図 2-2-19 水平燃焼試験 (DC-FR13)



図 2-2-20 水平燃焼試験 (DC-FR14)



図 2-2-21 水平燃焼試験 (DC-FR15)



図 2-2-22 水平燃焼試験 (DC-FR16)

2.2.1.4.2.垂直燃焼試験

水平燃焼試験にて自己消火性を示した DC-FR11、DC-FR12 に加えて、一部試験片において自己消火性を示した DC-FR4、DC-FR8 で垂直燃焼試験を行った。DC-FR11、DC-FR12 の結果を表 2-2-3、表 2-2-4 に示す。また、試験の様子を図 2-2-23～図 2-2-28 に示す。ここで図中の T は 1 度目の接炎開始からの時刻である。

DC-FR4、DC-FR8 に関して、一度目の接炎後 30 秒間燃焼し続けたため、UL94 規格の HB 評価を与えた。

DC-FR11、DC-FR12 に関しては、厚みが 1.6 mm、3.2 mm の両方の全ての試験片で、1 度目と 2 度目の接炎後で直ぐに自己消火した。この時、滴下物やクランプ部までの燃焼も確認されなかった。したがって、DC-FR11、DC-FR12 において、UL94 規格の V-0 評価を与えた。

表 2-2-3 垂直燃焼試験結果 (DC-FR11)

DC-FR11				
No	t=1.6		t=3.2	
	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]
1	2	1	1	0
2	1	4	5	0
3	0	0	5	0
4	2	2	6	0
5	1	3	7	0

表 2-2-4 垂直燃焼試験結果 (DC-FR12)

DC-FR12				
No	t=1.6		t=3.2	
	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	5	0	0
4	0	3	0	0
5	0	4	0	0

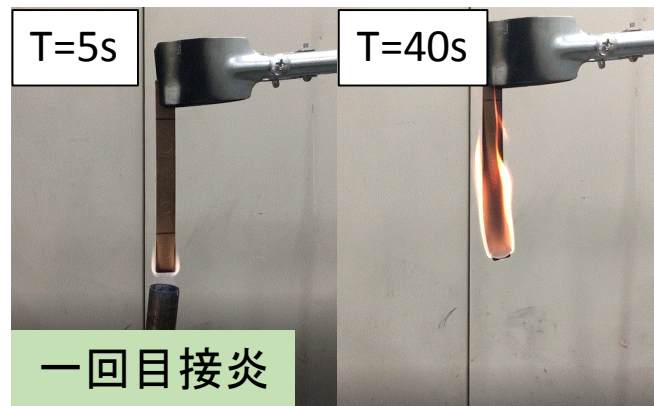


図 2-2-23 垂直燃焼試験 (DC-FR4 $t = 3.2 \text{ mm}$)

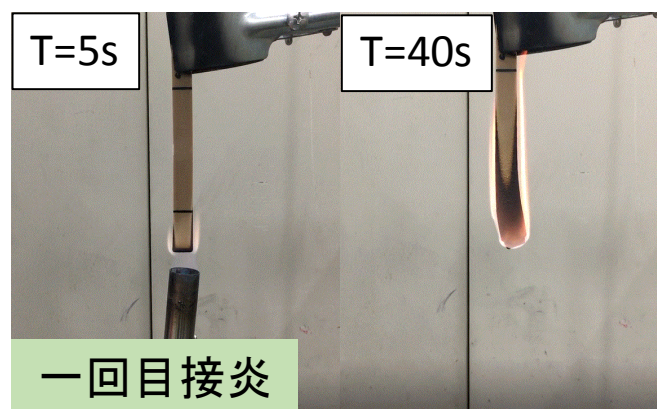


図 2-2-24 垂直燃焼試験 (DC-FR8 $t = 3.2 \text{ mm}$)

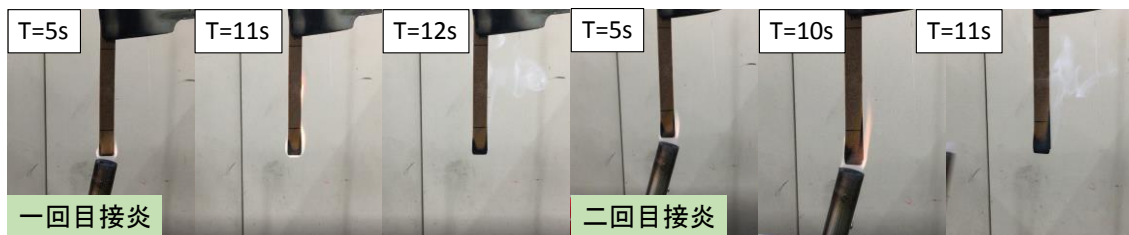


図 2-2-25 垂直燃焼試験 (DC-FR11 $t = 1.6 \text{ mm}$)

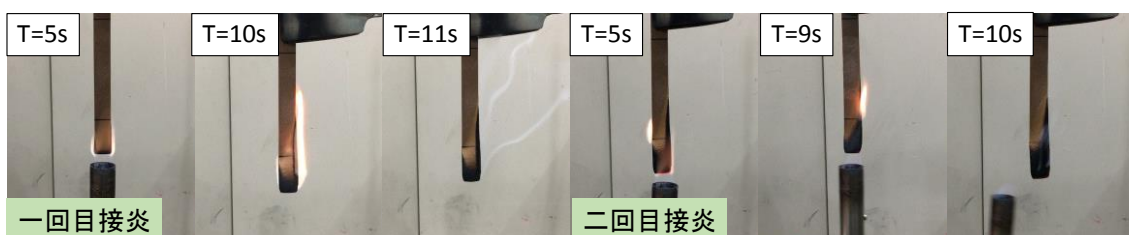


図 2-2-26 垂直燃焼試験 (DC-FR11 $t = 3.2 \text{ mm}$)

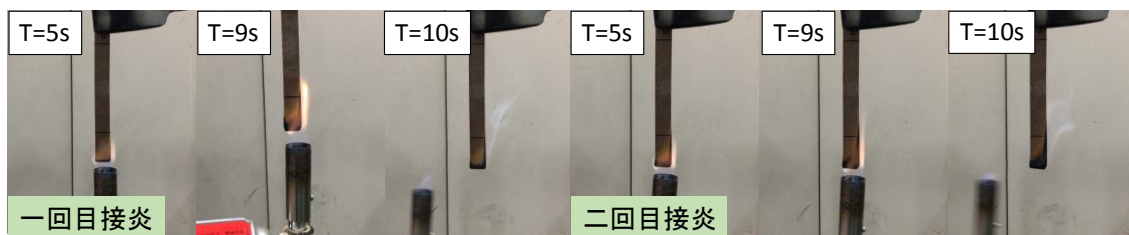


図 2-2-27 垂直燃焼試験 (DC-FR12 $t = 1.6 \text{ mm}$)

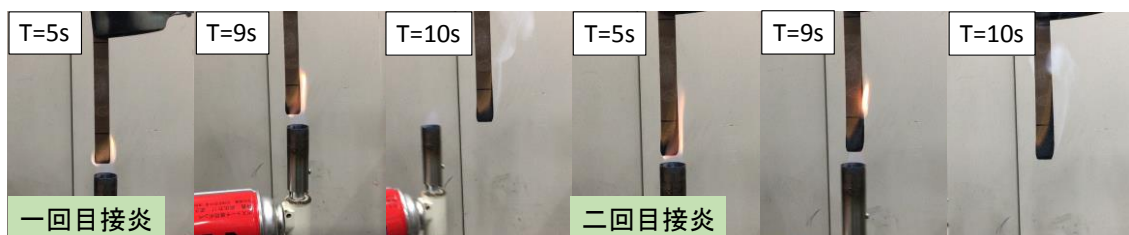


図 2-2-28 垂直燃焼試験 (DC-FR12 $t = 3.2 \text{ mm}$)

2.2.1.4.3.酸素指数測定試験

酸素指数測定試験を行った DC-2、DC-FR2、DC-FR6、DC-FR12、DC-FR13、DC-FR15 の 6 条件の結果を表 2-2-5 に示す。

まず、難燃剤の有無による影響の調査を行うために、DC-2（木粉 30 % / 難燃剤 0 %）と DC-FR2（木粉 30 % / 難燃剤 10 %）の比較を行う。難燃剤を 10 % 添加することで酸素指数が 1.7 % 上昇した。

次に、CF 系フィラーの違いによる影響を調査するために、DC-FR2（木粉 30 % / 難燃剤 10 %）と DC-FR6（セルロース 30 % / 難燃剤 10 %）で比較を行った。今回の木粉（トウモロコシ B）とセルロース（セルロース B）では酸素指数に有意な差が見られなかった。

難燃剤の違いによる影響について、DC-FR2（木粉 30 % / 難燃剤（タイエン K）10 %）、DC-FR13（木粉 30 % / 難燃剤（タイエン C-II）10 %）、DC-FR15（木粉 30 % / 難燃剤（アデカスタブ FP2500）10 %）で比較を行った。タイエン K とタイエン C-II では酸素指数に有意な差は見られなかったが、アデカスタブ FP2500 ではタイエン K、タイエン C-II と比較して、酸素指数は 0.5 % 低い値となった。

今回、燃焼試験で最も良い難燃性を示した DC-FR12（木粉 50 % / 難燃剤 20 %）について、酸素指数測定試験においても最も高い酸素指数を示した。一般的に酸素指数は 27 % 以上で難燃性を示すと言われているが、今回の DC-FR12 では酸素指数 30 % となった。これは、木粉と APP の添加量を増やすことで APP によるセルロース成分の脱水反応による「水」と「炭素」の生成が促進され、「水蒸気による吸熱と可燃性ガスの希釈」と「炭化層形成」による難燃機構が発現できたと考えられる。

表 2-2-5 酸素指数測定試験結果

試験試料	酸素指数 [%]
DC-2	19.4
DC-FR2	21.1
DC-FR6	21.0
DC-FR12	30.0
DC-FR13	21.1
DC-FR15	20.6

2.2.1.4.4. コーンカロリメータ試験

表 2-2-6 にコーンカロリメータ試験の結果を示す。図 2-2-29、図 2-2-30 に総発熱量と時間変化、発熱速度と時間変化を示す。また、図 2-2-31 に試験前後での試験片の写真を示す。

まず、難燃剤の有無による影響の調査を行うために、DC-2(木粉 30 % / 難燃剤 0 %)と DC-FR2 (木粉 30 % / 難燃剤 10 %) の比較を行った。難燃剤を添加することで総発熱量、発熱速度ともに下がっていることが分かる。また、発熱速度の時間変化の挙動から、DC-FR2 では試験開始後 50 秒付近から発熱速度が下がっている。これは、APP が過熱されたことで生成したリン酸による可燃物表面の被覆と、リン酸の脱水縮合により生じたメタリン酸によるセルロース成分の脱水反応により炭化層が形成されたことによって発熱が抑えられたと考えられる。

次に、CF 系フィラーの違いによる影響を調査するために、DC-FR2 (木粉 30 % / 難燃剤 10 %) と DC-FR6 (セルロース 30 % / 難燃剤 10 %) で比較を行ったが、今回の木粉とセルロースでは総発熱量、発熱速度ともに有意差は見られなかった。

難燃剤の違いによる影響について、今回、DC-FR2 (木粉 30 % / 難燃剤 (タイエン K) 10 %)、DC-FR13 (木粉 30 % / 難燃剤 (タイエン C-II) 10 %)、DC-FR15 (木粉 30 % / 難燃剤 (アデカスタブ FP2500) 10 %) で比較を行った。タイエン K とタイエン C-II では総発熱量、発熱速度ともに有意な差は見られなかったが、アデカスタブ FP2500 ではタイエン K、タイエン C-II と比較して、総発熱量、発熱速度ともに上昇した。DC-FR15 では発熱速度の時間変化における挙動から、炭化層の形成によって発熱速度は 50 秒付近から一度下がっているが、100 秒付近から再度上昇していることが分かる。これは、熱が与えられ続けることによって、形成された炭化層が崩れ、内部樹脂が露呈したため、再度発熱したと考えられる。

今回、燃焼試験で最も良い難燃性を示した DC-FR12 (木粉 50 % / 難燃剤 20 %) について、コーンカロリメータ試験においても最も低い発熱速度と総発熱量を示した。発熱速度の時間変化の挙動から、熱を与え続けても、比較的発熱を抑えることができている。これは、木粉と APP の添加量を増やすことで APP によるセルロース成分の脱水反応による「水」と「炭素」の生成が促進され、「水蒸気による吸熱と可燃性ガスの希釈」と「炭化層形成」による難燃機構が発現できたと考えられる。

表 2-2-6 コーンカロリメータ試験結果

項目	DC 2	DC FR2	DC FR6	DC FR12	DC FR13	DC FR15
試料厚さ [mm]	2.73	2.73	2.70	2.69	2.73	2.72
試験前サンプル質量 [g]	27.63	29.34	29.55	33.75	29.56	29.47
試験時間 [分]	10	10	10	10	10	10
総発熱量 [MJ/m ²]	106.84	90.98	89.92	54.94	90.10	94.53
発熱速度が 200kW/m ² を継続して超えた時間 [sec]	156.2	229.5	255.8	36.2	253.2	214.5
試験後裏面に至る き裂・穴の有無	有	有	有	有	有	有
試験後サンプル質量 [g]	0.97	2.19	1.82	8.62	1.92	1.83
質量減少 [g]	26.66	27.15	27.73	25.13	27.64	27.64
平均質量減少率[g/m ² /s] ^{※1}	17.83	6.59	6.91	5.99	6.63	7.70
最大発熱速度 [kW/m ²]	753.15	441.48	426.40	260.44	465.64	466.72
総煙生成量 [m ² /m ²]	1429.8	1682.0	1644.9	1105.1	1918.5	1687.3

※1 質量が 90 %から 10 %に減少した時の照射面積当たりの質量減少率

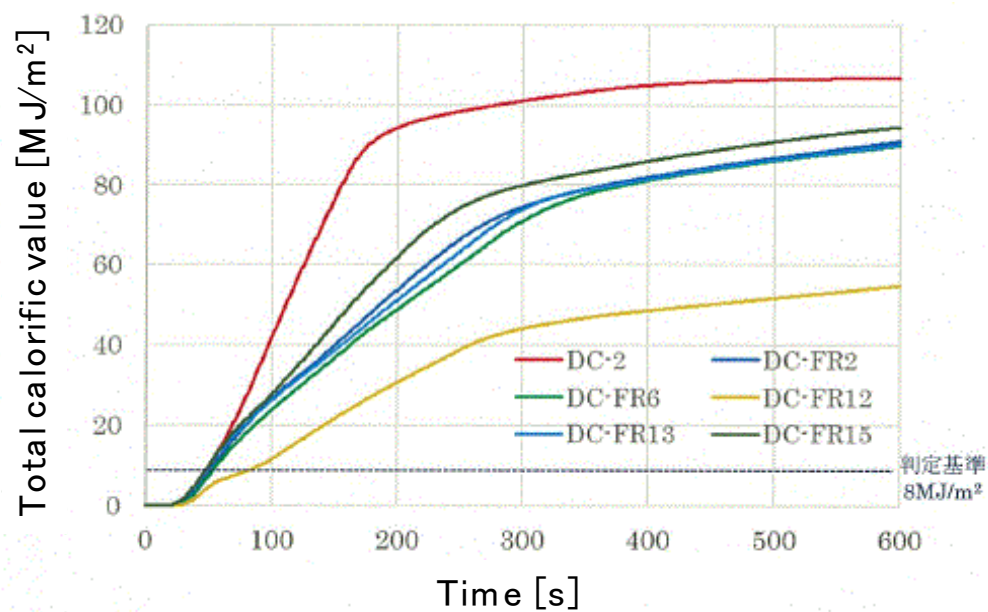


図 2-2-29 総発熱量の時間変化

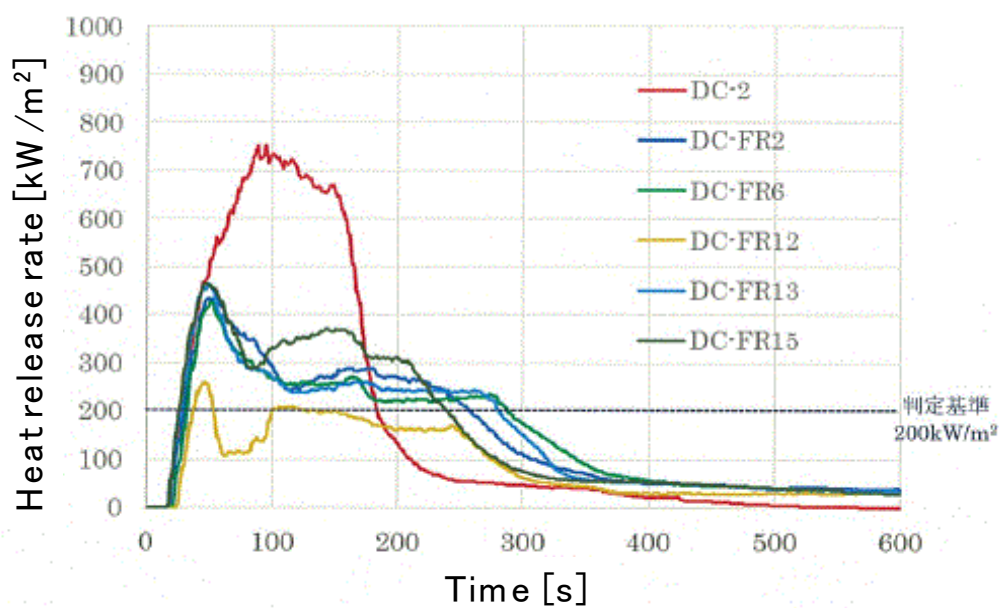
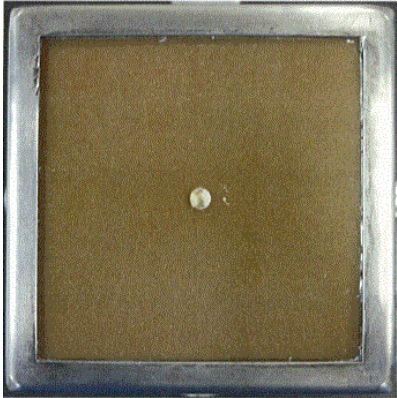
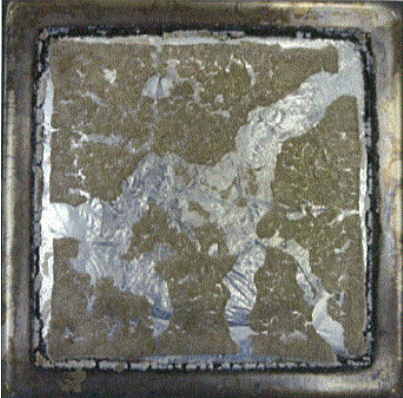
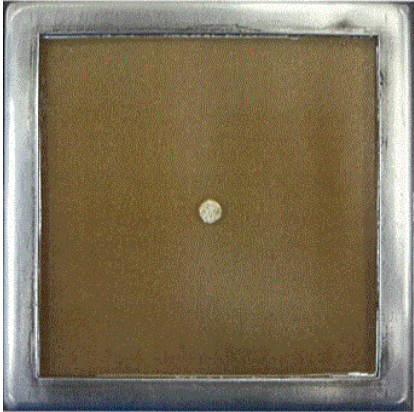
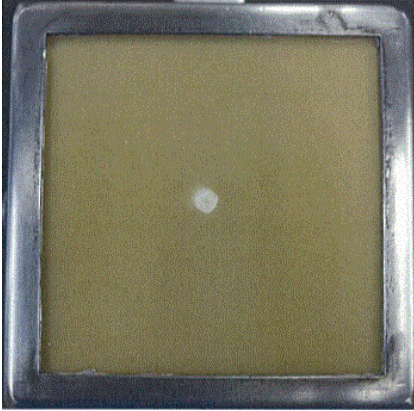
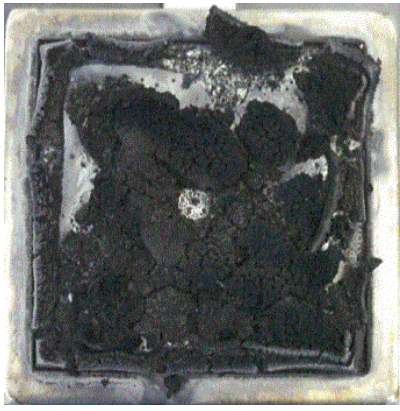


図 2-2-30 発熱速度の時間変化

試料	試験前	試験後
DC-2	 A square specimen with a brownish-yellow surface and a small white circular mark in the center, mounted in a metal frame.	 The specimen after testing, showing significant surface degradation, peeling, and discoloration, with a dark, irregular residue remaining in the center.
DC-FR2	 A square specimen with a brownish-yellow surface and a small white circular mark in the center, mounted in a metal frame.	 The specimen after testing, showing severe surface degradation, peeling, and discoloration, with a dark, irregular residue remaining in the center.
DC-FR6	 A square specimen with a brownish-yellow surface and a small white circular mark in the center, mounted in a metal frame.	 The specimen after testing, showing severe surface degradation, peeling, and discoloration, with a dark, irregular residue remaining in the center.

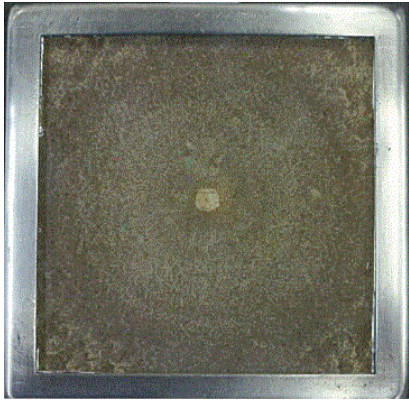
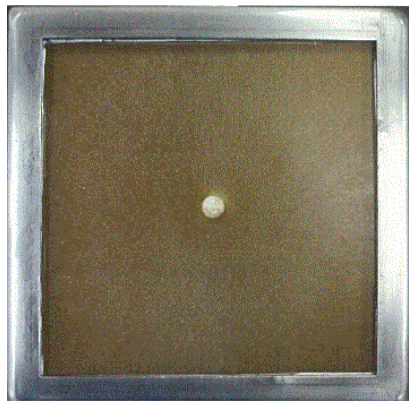
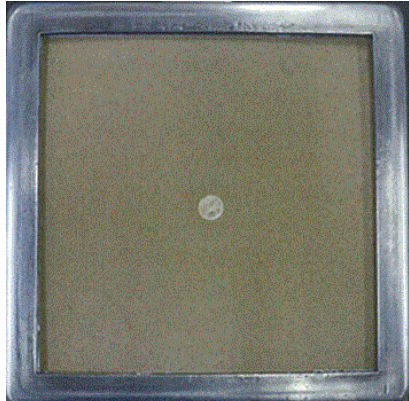
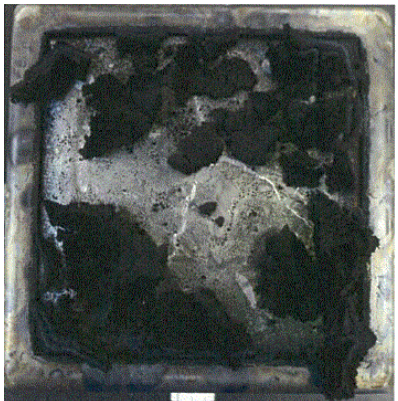
DC-FR12		
DC-FR13		
DC-FR15		

図 2-2-31 コーンカロリメータ試験 試料写真
(DC-2、DC-FR2、DC-FR6、DC-FR12、DC-FR13、DC-FR15)

2.2.1.5. まとめ

水平燃焼試験と垂直燃焼試験の結果から、PP を母材に木粉量含有率が 40%、APP 含有率が 20%である DC-FR11 と木粉量含有率が 50%、APP 含有率が 20%である DC-FR12 で UL94 規格の V-0 評価を達成した。コーンカロリメータ試験では、木粉(トレ B) とセルローズ(セルロース B) の違いに対する発熱量や発熱速度の有意な差は確認できなかった。難燃剤の違いによる影響については、アデカスタブ FP2500 を添加した DC-FR15 ではタイエン K、

タイエン C-II を添加した DC-FR2、DC-FR13 と比較して発熱量や発熱速度が上昇した。今回、セルロース成分と APP 添加による不燃性ガスの生成と炭化層形成の難燃機構の発現が確認されたが、本実験の試料において、不燃性ガスの気相による難燃機構と炭化層形成の固相による難燃機構のどちらが支配的であるのかは今後調査する必要がある。

2.2.2. 難燃化と各種成形体性能の関連性検証

2.2.2.1. 目的

前項で検証した難燃化処方では、難燃剤が添加されている。それにより、最終材料としての特性に様々な影響が懸念される。本項では難燃化条件が機械的特性や成形性に及ぼす影響について検証した。

2.2.2.2. 試験方法

2.2.2.2.1. 試験片の作製

基礎物性評価試験

作製したコンパウンドを 80 °C に設定した強制対流定温乾燥機にて 8 時間以上乾燥した後、小型射出成形機 (babyplast 6/10、Rambaldi 製) を用いて、短冊試験片及びダンベル試験片に成形した。短冊試験片は厚さ 3 mm、幅 10 mm、長さ 60 mm とし、成形温度 200 °C、射出圧 50 bar にて作製した。一方、ダンベル試験片は平行部の厚さ 2 mm、幅 5 mm、長さ 15 mm、つかみ部幅 12 mm、全長 60 mm とし、成形温度 200 °C、射出圧 50 bar にて作製した。試験片作製の概要と作製された試験片の一例を図 2-2-32 に示す。これらの試験片は以下「2.2.2.4.2. 基礎物性試験」に述べる機械物性（曲げ特性、引張特性及び衝撃特性）の評価に供した。



図 2-2-32 試験片作製の概要と作製された試験片の一例

各種機械的特性評価試験片の作製

本項では、「2.2.1.難燃剤配合の検証」にて作製した各種難燃化サンプルの機械的諸特性（常温引張特性、高温引張特性、引張クリープ特性及び機械加工特性）について詳細に評価した。作製したコンパウンドを 80 °C に設定した強制対流定温乾燥機にて 24 時間以上乾燥した後、射出成形機（東洋機械金属、Si-100-6）を用いて、表 2-2-7 に示す射出条件で JIS K 7162-1994 に定められる 1A ダンベル試験片を成形した。ダンベル試験片形状を図 2-2-33 に示す。なお、本試験片は機械加工特性評価にも用いた。

表 2-2-7 ダンベル試験片の射出条件

Injection Pressure [MPa]	150
Back pressure [MPa]	5
Holding pressure [MPa]	40
Cylinder temperature [°C]	175
Tool temperature [°C]	60
Screw rotation speed [rpm]	100
Injection speed [mm/sec]	50
Holding time [sec]	10
Cooling time [sec]	15

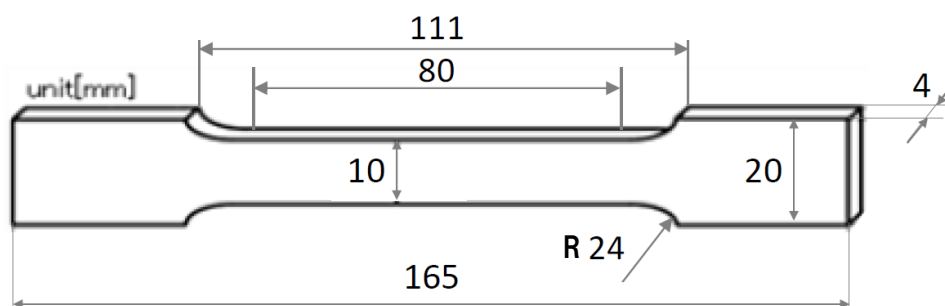


図 2-2-33 CF 添加 PP の引張試験片形状

2.2.2.3. 物性試験方法

上記で作製した試験片を用いて基礎物性試験（曲げ試験、引張試験、衝撃試験）を実施した。いずれも試験環境条件は温度 23 ± 1 °C、湿度 50 ± 5 %RH で行った。

曲げ試験

試験には万能試験機（TENSIRON RTG-1250、エー・アンド・デイ）を用い、スパン 48 mm、中央集中荷重方式とし、試験速度 2 mm/min の速度一定制御で行った。弾性率の解析は自動で行い、解析開始点 0.05 %GL、終了点 0.25 %GL とした。曲げ強度 (σ_f)、曲げ弾性率 (E_f) を下記式 (1)、(2) より算出した。

$$\sigma_f = \frac{3F_f L_f}{2bh^2} \text{ (MPa)} \quad (1)$$

$$E_f = \frac{L_f^3 m_f}{4bh^3} \times 10^{-3} \text{ (GPa)} \quad (2)$$

F_f は曲げ試験時の最大荷重、 L_f はスパン、 b は試験片の幅、 h は試験片の厚さ、 m_f は弾性域の傾きである。

引張試験

ダンベル型試験片を用いて万能試験機（TENSIRON RTG-1250、エー・アンド・デイ）を用い、試験速度 20 mm/min 一定の速度制御で行った。弾性率の解析は自動で行い、解析開始点 0.05 %GL、終了点 0.25 %GL とし、標線間距離(GL)16 mm とした。また、伸びの算出にはチャック間変位を用い、チャック間距離 30 mm とした。引張強度 (σ_t) を下記式 (3) より算出した。

$$\sigma_t = \frac{F_t}{A} \text{ (MPa)} \quad (3)$$

ここに、 F_t は引張試験時の最大荷重、 A は初期断面積である。

衝撃試験

衝撃試験には容量 2 J のアイゾット衝撃試験機（U-F インパクトテスター、上島製作所）を用い、ノッチなし試験片とした。アイゾット衝撃強度 (a_{iN}) を式 (4) により算出した。

$$a_{iN} = \frac{W}{bh} \times 10^3 \text{ (kJ/m}^2\text{)} \quad (4)$$

W は衝撃試験時の吸収エネルギー、 b は試験片の幅、 h は試験片の厚さを示す。

常温引張特性試験

前節の試験方法で試験した結果、後述の通り難燃剤の添加により伸びや衝撃値が低下することが認められた。そこで、ここでは伸び測定を正確に評価するため、JIS K 7162-1994 に定められる 1 A ダンベル片（平行部幅/長/厚さが 10 mm / 80 mm / 4 mm、図 2-2-33）を使用した。引張試験には万能材料試験機（オートグラフ、島津製作所、容量：50 kN）を用い、試験機のカロスヘッド変位制御による準静的試験を行った。クロスヘッド変位速度は 1 mm/min である。引張試験は各 3 本実施した。全ての実験は実験室雰囲気中、室温下で行った（23 ± 5 °C、50 ± 5 %RH）。

図 2-2-34 に試験外観を示す。ビデオ変位計により引張弾性率および破断伸びを得た。また、試験片の両面縦横方向にひずみゲージを貼りつけることにより試験片のポアソン比を得た。



図 2-2-34 試験外観

高温引張特性試験

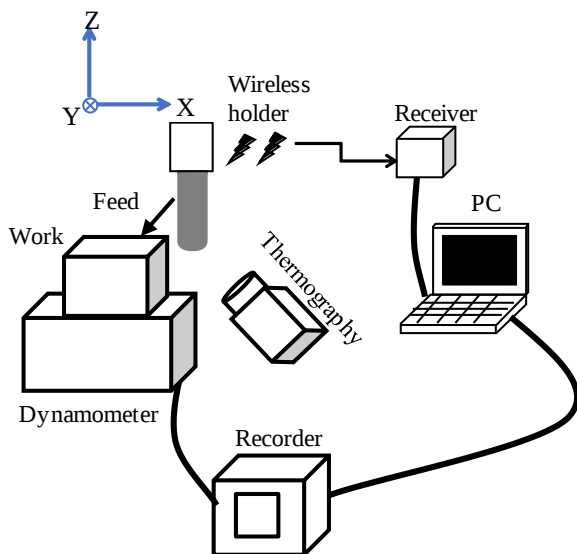
図 2-2-33 に示したダンベル型試験片に対して恒温槽を装備した万能試験機（オートグラフ AG-Xplus、島津製作所）を使用して、標点距離 80 mm、引張速度 1.0 mm/min の条件で引張試験を行った。試験温度として室温（21 °C）、50 °C、80 °C の 3 水準を設定した。恒温槽中で高温引張試験を行う際、加熱開始後、試験片が試験温度に達してからさらに 30 分間保持した後に、引張試験を開始した。

引張クリープ試験

引張クリープ試験には、高分子用引張クリープ試験機（CREEP TESTER L100ER、株式会社東洋精機製作所）を用いた。クリープ試験は一定荷重下にて実施し、高温引張試験から得られた最大荷重の 40 %または 50 %の荷重値を用いた。試行回数は各条件、各荷重値について 1 本とし、試験温度は 80 °C とした。図 2-2-33 に示したダンベル型試験片をチャックに取り付けてから 5 分経過後に設定荷重を与え試験を開始した。クリープ試験では試験片が破断するまで実験を行い、クリープ破断時間・クリープひずみを求めた。

機械加工特性試験

本実験のモデル図を図 2-2-35 に示す。工作機械は DMG 森精機製の MC(ACCUMILL4000)を使用した。工具にはエンドミル（OSG 製 WXL-2D-DE..8）を使用した。また、切削条件を表 2-2-8 に示す。使用した 16 種類の被削サンプルの材料配合は前述記載の配合表(表 2-2-1)の通りである。また、被削材の一例(DC-4、DC-8)を図 2-2-36 に示す。加工時の 3 成分の切削力を動力計(KISTLER 製トルク動力径 9272)で計測し、出力はデータロガー(GRAPHTEC 製 midiLOGGER GL900)で記録した。また、機械加工をおこなう際には、切削力が大きな一つの指標になるが、PP 材を加工する際には、切削時の熔解も大きく影響するため、切削中の被削サンプルの温度をサーモグラフィカメラにより測定した。測定には高応答サーモグラフィカメラ（SC7000、FLIR 製）を使用した。



Cutting speed V [m/min]	150
Feed speed F [mm/rev.]	0.05
Depth of cut in axial direction A_d [mm]	4
Depth of cut in radius direction R_d [mm]	0.4
Endmill radius r [mm]	3
Number of flutes Z	2

図 2-2-35 実験モデル（左）と加工条件（右）



図 2-2-36 被削サンプルの一例 (DC-4、DC-8) と切削方向

2.2.2.4. 試験結果

2.2.2.4.1. 成型流動性評価

成型流動性の評価として、MFR 測定を実施した。その結果を図 2-2-37 に示す。CF の種類が木粉、セルロースに関わらず難燃剤であるタイエン K の添加量増加に伴い、流動性の低下がみられた。前項より、高い難燃性を付与するためには CF 濃度を 40 % 以上かつ難燃剤を 20 % 添加することが望ましいという結果が得られていることから、CF に流動性を付与することは重要な要素であることが改めて確認できた。

続いて、難燃剤の違いによる CF 添加 PP の流動性への影響について調査した結果を図 2-2-38 に示す。今回使用した中ではタイエン K が最も流動性がよく、また、難燃性能も高かった。従って、CF 添加 PP の用途によって、適切な難燃剤の選択は CF 添加 PP の品質決定において重要であると言える。

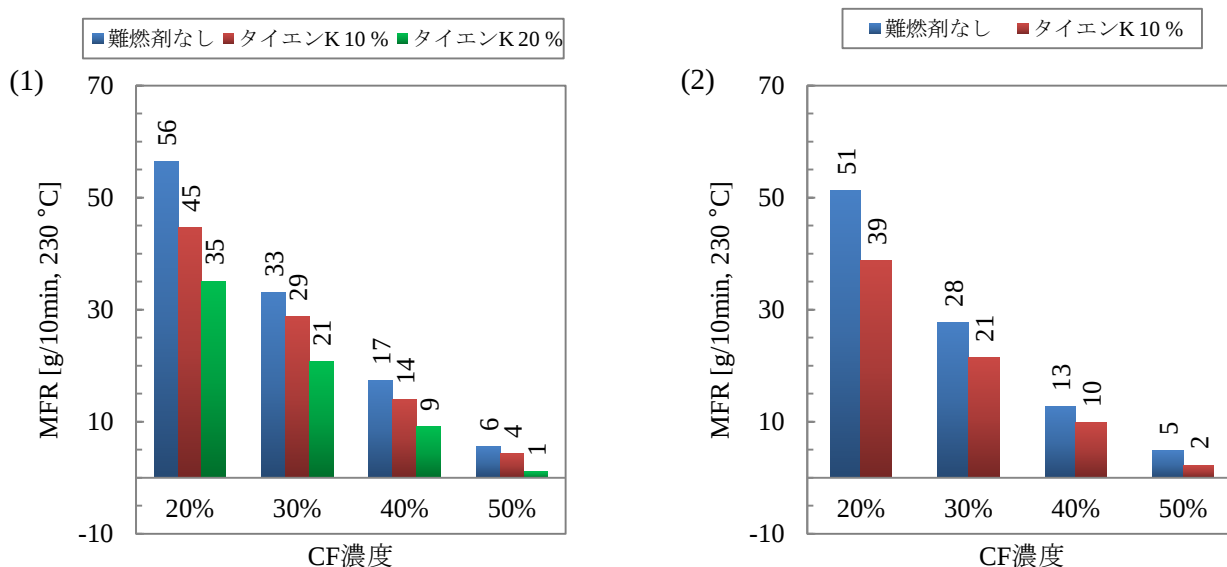


図 2-2-37 難燃剤添加量と流動性の関係[(1)木粉、(2)セルロース]

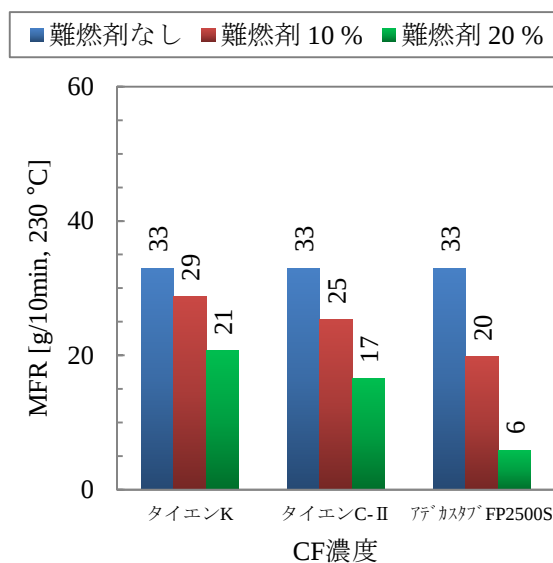


図 2-2-38 難燃剤種による流動性への影響 (CF 濃度 30 %)

2.2.2.4.2.基礎物性試験

基礎物性試験の結果を表 2-2-9 に示す。一方、ベース樹脂 PP の特性値は、曲げ強さ 39.8 MPa、曲げ弾性率 1.46 GPa、引張強さ 27.2 MPa、破断伸び 5 %、アイゾット衝撃強さ 41.1 kJ/m² であった。これらの値と表 2-2-9 の値を比較すると、曲げ強さ、曲げ弾性率、引張強さについては、いずれもベース樹脂の特性値を上回り強度の向上が認められる。一方、破断伸びやアイゾット衝撃強さについては、CF を添加したサンプル (DC-5 ~ 8、DC-FR5 ~ FR8) の破断伸びを除き、逆にいずれもベース樹脂を下回り、CF 添加によるマイナス面が認められ

る。とりわけ、破断伸びやアイゾット衝撃強さの低下は材料としての延性や粘りの低下を示し、適用分野によっては致命的な要因になることがあり、これらの特性の改善は今後の課題である。

表 2-2-9 基礎物性試験結果

試作材料番号	CF		難燃剤		曲げ試験		引張試験		アイゾット 衝撃強度
	種類	添加率	種類	添加率	曲げ 強度 [MPa]	弾性率 [GPa]	引張 強さ [MPa]	破断 伸び [%]	
DC-1	トウヒ B	20%	-	-	48.8	2.3	30.8	3.9	17.0
DC-2	トウヒ B	30%	-	-	54.9	2.9	34.7	3.8	16.3
DC-3	トウヒ B	40%	-	-	61.9	3.6	39.3	3.7	16.3
DC-4	トウヒ B	50%	-	-	70.7	4.6	45.3	3.5	16.1
DC-5	セルロース B	20%	-	-	46.5	2.0	29.8	5.3	26.5
DC-6	セルロース B	30%	-	-	52.2	2.6	33.2	6.0	25.5
DC-7	セルロース B	40%	-	-	58.4	3.1	37.8	6.0	24.5
DC-8	セルロース B	50%	-	-	66.6	3.9	42.1	5.6	23.8
DC-FR1	トウヒ B	20%	タイエン K	10%	46.7	2.4	30.0	3.5	13.9
DC-FR2	トウヒ B	30%	タイエン K	10%	52.5	3.0	34.3	3.7	13.5
DC-FR3	トウヒ B	40%	タイエン K	10%	60.5	3.8	38.9	3.3	12.8
DC-FR4	トウヒ B	50%	タイエン K	10%	67.4	4.9	43.4	3.0	13.3
DC-FR5	セルロース B	20%	タイエン K	10%	45.4	2.3	29.1	4.9	20.4
DC-FR6	セルロース B	30%	タイエン K	10%	50.1	2.7	32.9	5.5	20.8
DC-FR7	セルロース B	40%	タイエン K	10%	55.7	3.3	36.7	5.3	21.6
DC-FR8	セルロース B	50%	タイエン K	10%	64.6	4.2	41.4	4.7	20.6
DC-FR9	トウヒ B	20%	タイエン K	20%	44.4	2.6	28.4	3.2	11.3
DC-FR10	トウヒ B	30%	タイエン K	20%	49.7	3.2	32.6	3.0	11.3
DC-FR11	トウヒ B	40%	タイエン K	20%	56.1	4.1	37.0	2.9	11.4
DC-FR12	トウヒ B	50%	タイエン K	20%	61.1	5.3	40.4	2.6	10.5
DC-FR13	トウヒ B	30%	タイエン C-II	10%	53.2	3.1	33.6	3.6	13.4
DC-FR14	トウヒ B	30%	タイエン C-II	20%	53.3	3.9	33.4	3.1	11.1
DC-FR15	トウヒ B	30%	アデカスタブ [®]	10%	57.4	3.3	36.4	3.6	14.7
DC-FR16	トウヒ B	30%	アデカスタブ [®]	20%	60.9	4.1	37.9	3.1	12.6

注 1. アデカスタブ[®]：「アデカスタブ FP2500」の略。

2. ベース樹脂：すべての試作材料について PP (VMD81M) を使用。

2.2.2.4.3.難燃化剤における各種機械的特性

常温引張特性

(1) CF 添加 PP における CF 添加率と機械的特性の関係

図 2-2-39 に PP (VMD81M) /MAPP (カヤブリッド 002PP-NW) について木粉 (トピ B) の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係、及び PP/MAPP についてセルローズ (セルロース B) の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係をそれぞれ示す。また、図 2-2-40 および図 2-2-41 に PP/MAPP について木粉およびセルローズの添加量を変化させた場合の引張弾性率、引張強度、破断ひずみおよびポアソン比の関係をそれぞれ示す。

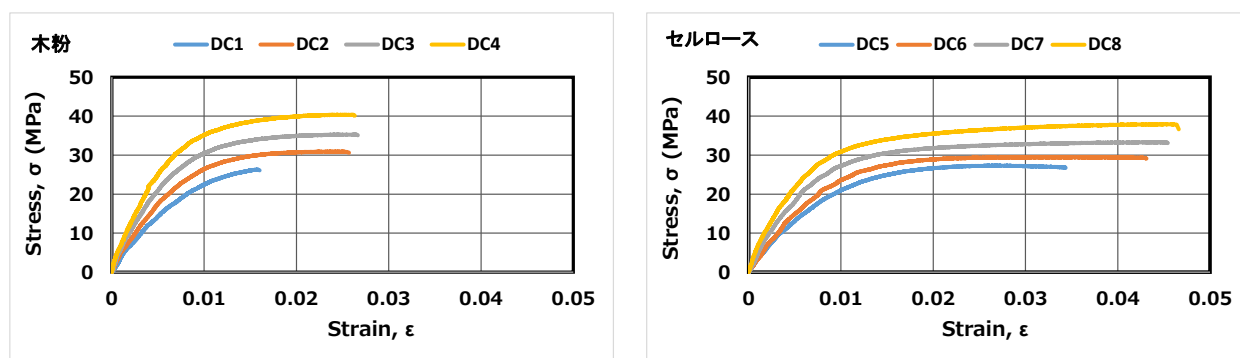


図 2-2-39 PP / MAPP について CF の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係 [左図：木粉 右図：セルロース]

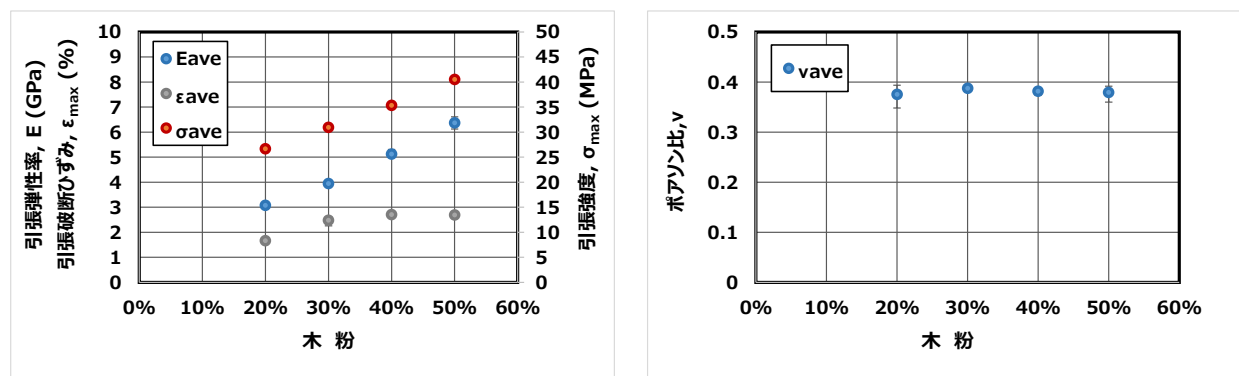


図 2-2-40 PP / MAPP における木粉の添加量を変化させた場合の引張特性およびポアソン比の関係 [左図：引張特性 右図：ポアソン比]

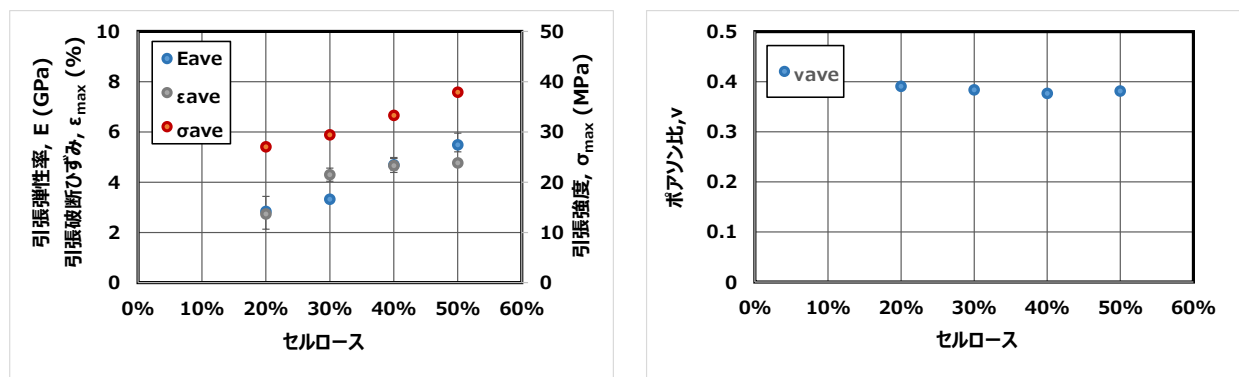


図 2-2-41 PP / MAPP についてセルロースの添加量を変化させた場合の引張特性およびポアソン比の関係 [左図：引張特性 右図：ポアソン比]

木粉やセルロースの添加量を増加させてもポアソン比には大きな変化はなく 0.4 程度の値を示した。一方、木粉やセルロースの添加量を増加させることにより、引張弾性率と引張強度は向上した。破断ひずみも増加したが、添加量の増加により一定の値に収束する傾向を示した。また、セルロースに比べ木粉の方が引張弾性率は 8～19 %、引張強度が 5～7 % 高く（注：20 %の含有率ではセルロース含有による引張弾性率の向上は見られない）、破断ひずみは木粉に比べセルロースの方が 64～77 %大きな値を示した。木粉は引張弾性率の向上に効果が高く、セルロースは破断ひずみの向上に効果が高い。また、引張強度に対する木粉とセルロースの強化効果は高いが、CF 種による差は小さい。

(2) 難燃化处理された CF 添加 PP における CF 添加量の機械的特性への影響

図 2-2-42 に PP / MAPP / 10 % 難燃剤（タイエン K）について木粉の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係、及び PP / MAPP / 10 % 難燃剤（タイエン K）についてセルロースの添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係、図 2-2-43 に PP / MAPP / 20 % 難燃剤（タイエン K）について木粉の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係をそれぞれ示す。また、図 2-2-44 および図 2-2-45 に PP / MAPP / 10 % 難燃剤（タイエン K）について木粉およびセルロースの添加量を変化させた場合の引張弾性率、引張強度、破断ひずみおよびポアソン比の関係をそれぞれ示す。図 2-2-46 に PP / MAPP / 20 % 難燃剤（タイエン K）について木粉の添加量を変化させた場合の引張弾性率、引張強度、破断ひずみおよびポアソン比の関係を示す。

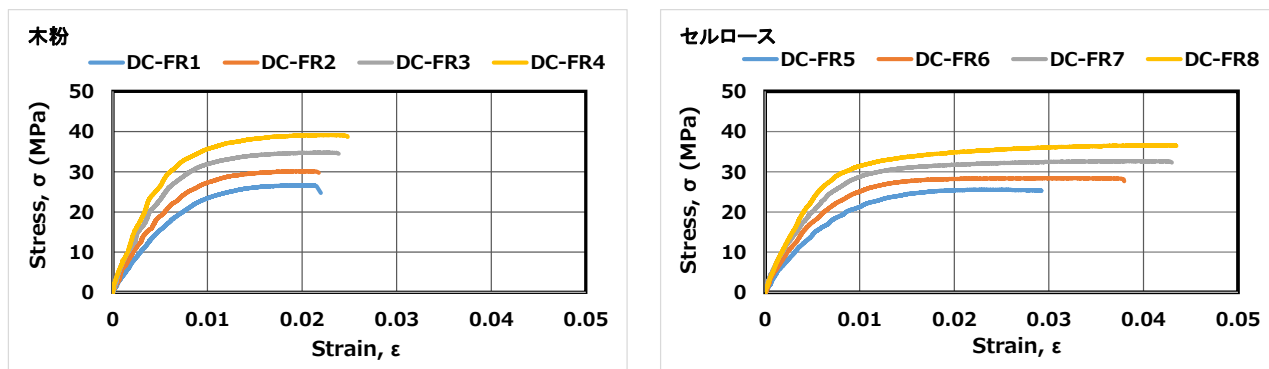


図 2-2-42 PP / MAPP / 10 %難燃剤について CF の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係 [左図：木粉 右図：セルロース]

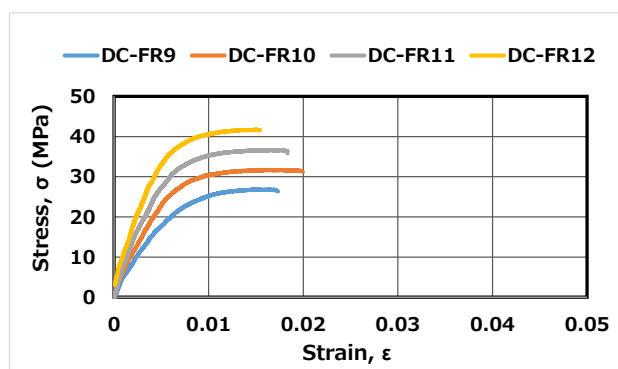


図 2-2-43 PP / MAPP / 20 %難燃剤について木粉の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係

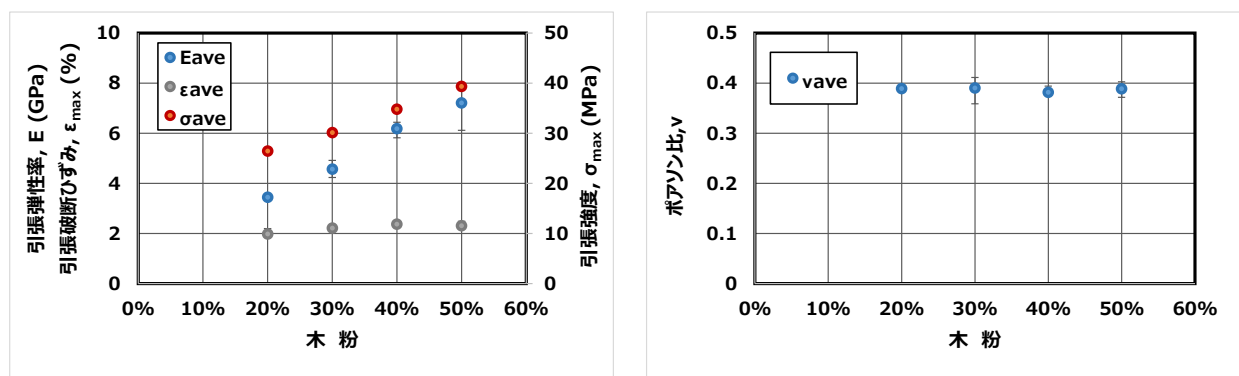


図 2-2-44 PP / MAPP / 10 %難燃剤について木粉の添加量を変化させた場合の引張特性との関係 [左図：引張特性 右図：ポアソン比]

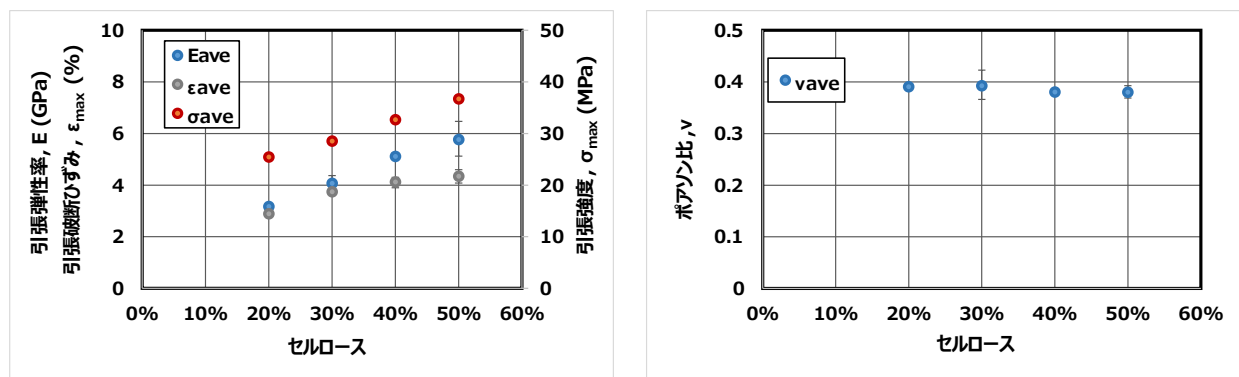


図 2-2-45 PP / MAPP / 10 %難燃剤についてセルロースの添加量を変化させた場合の引張特性との関係 [左図：引張特性 右図：ポアソン比]

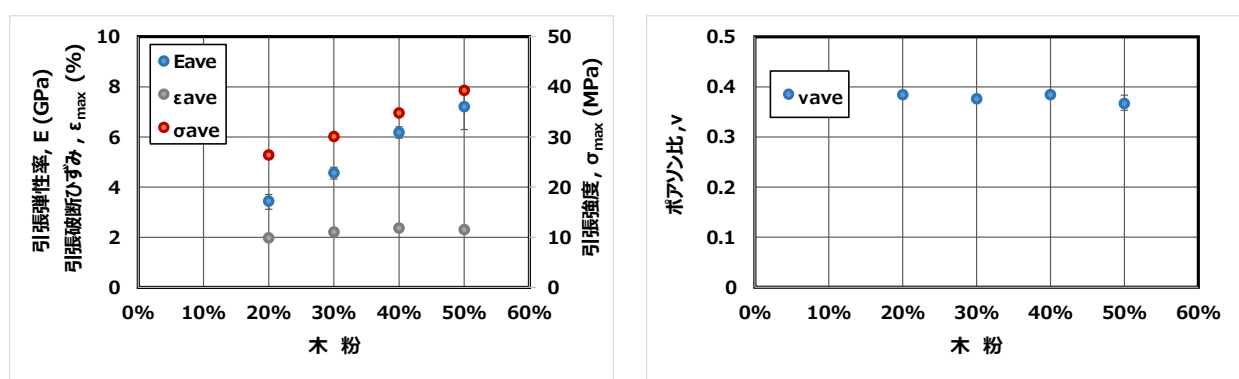


図 2-2-46 PP / MAPP / 20 %難燃剤について木粉の添加量を変化させた場合の引張特性との関係 [左図：引張特性 右図：ポアソン比]

10 % 難燃剤（タイエン K）や 20 % 難燃剤（タイエン K）を添加した PP/ MAPP において、木粉やセルロースの添加量を増加させてもポアソン比には大きな変化はなく 0.4 程度の値を示した。難燃処理がポアソン比に及ぼす効果はほぼないと考えられる。

一方、10 % 難燃剤（タイエン K）や 20 % 難燃剤（タイエン K）を添加した PP/ MAPP において、木粉やセルロースの添加量を増加させることにより、引張弾性率と引張強度は向上した。破断ひずみも増加したが、CF 添加量の増加により一定の値に収束する傾向を示した。本傾向は難燃処理を行わない場合と同じである。10 % 難燃剤（タイエン K）を添加した PP/ MAPP で比較した場合、セルロースに比べ木粉の方が引張弾性率が 9 ~ 25 %、引張強度が 4 ~ 7 % 高く、破断ひずみは木粉に比べセルロースの方が 46 ~ 88 % 大きな値を示した。難燃処理を行った場合でも木粉は引張弾性率の向上に効果が高く、セルロースは破断ひずみの向上に効果が高い。また、難燃処理を行った場合でも引張強度に対する木粉とセルロースの強化効果は大きい、CF 種による差は小さい。

木粉添加 PP/ MAPP に 10 % 難燃剤（タイエン K）と 20 % 難燃剤（タイエン K）を添加したで比較した場合、10 % 難燃剤（タイエン K）の添加に比べ 20 % 難燃剤（タイエン K）の添加の方が引張弾性は 18 ~ 33 %、引張強度が 3 ~ 6 % 高く（注：20 % の添加率では木粉含有による引張弾性率の向上は見られない）、破断ひずみは 20 % 難燃剤（タイエン K）の

添加に比べ 10 % 難燃剤（タイエン K）の添加の方が 13 ~ 47 % 大きな値を示した。難燃剤の添加率の増加により、引張弾性率は向上し、破断ひずみは低下する。一方、引張強度についてはその変化は小さい。

図 2-2-39 ~ 図 2-2-41 との比較から、10 % 難燃剤（タイエン K）の添加により、引張弾性率は 5 ~ 23 % 向上し、破断ひずみは 10 ~ 17 % 低下する（注：20 % の木粉やセルロースでは破断ひずみは 19 %、6 % 向上している）。引張強度における非難燃化材との差は小さい。

図 2-2-39 と図 2-2-40 との比較から、20 % 難燃剤（タイエン K）の添加により、引張弾性率は 34 ~ 53 % 向上し、破断ひずみは 31 ~ 71 % 低下する（注：20 % の木粉添加では破断ひずみは 6 % 向上している）。引張強度の変化は小さい。

(3) CF 添加 PP における難燃剤とその添加量の影響

図 2-2-47 に木粉 30 % 添加 PP（VMD81M）/ MAPP（カヤブリッド 002PP-NW）について難燃剤（タイエン K）、難燃剤（タイエン C-II）および難燃剤（アデカスタブ FP2500）の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係、図 2-2-48 にセルロース 30 % 添加 PP/ MAPP について難燃剤（タイエン K）の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係をそれぞれ示す。また、図 2-2-49 および図 2-2-50 に木粉およびセルロース 30 % 添加 PP/ MAPP について難燃剤の添加量を変化させた場合の引張弾性率、引張強度および破断ひずみの関係をそれぞれ示す。図 2-2-51 および図 2-2-52 に木粉およびセルロース 30 % 添加 PP/ MAPP について難燃剤の添加量を変化させた場合のポアソン比の関係をそれぞれ示す。

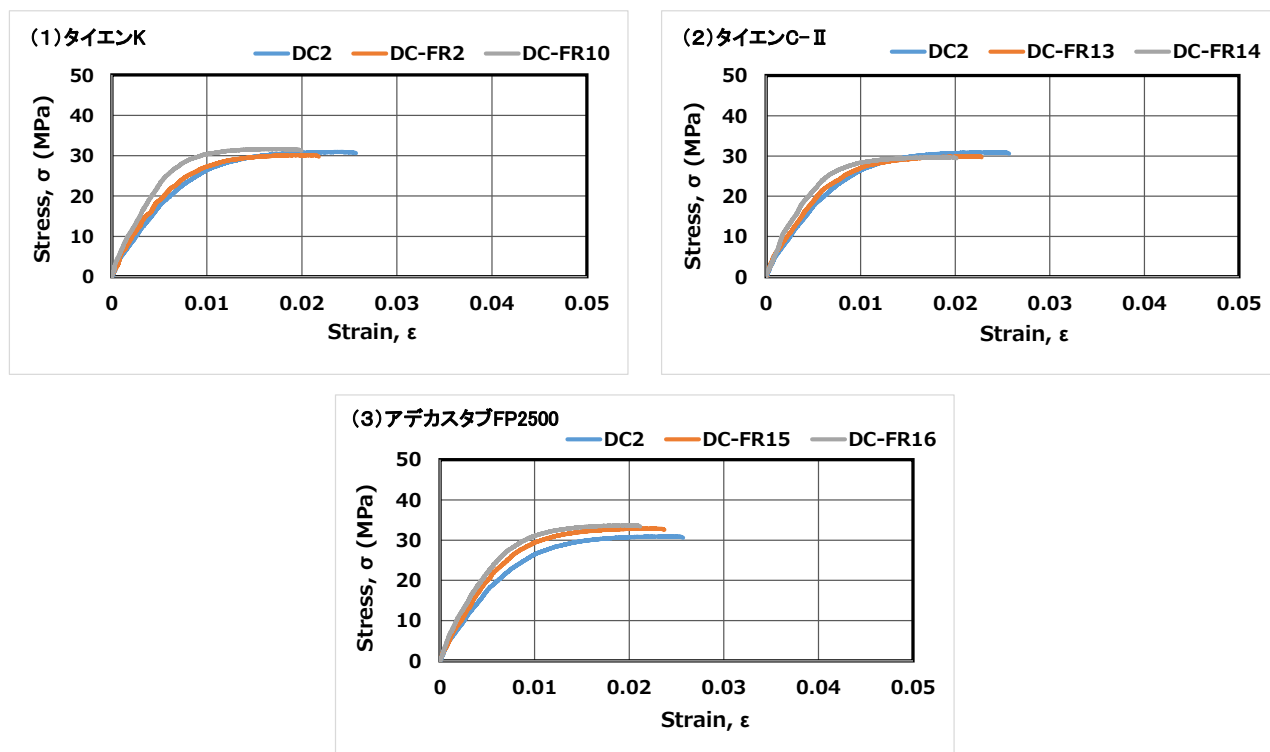


図 2-2-47 木粉 30 % 添加 PP/ MAPP について難燃剤の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係 [(1)タイエン K、(2)タイエン C-II、(3)アデカスタブ FP2500]

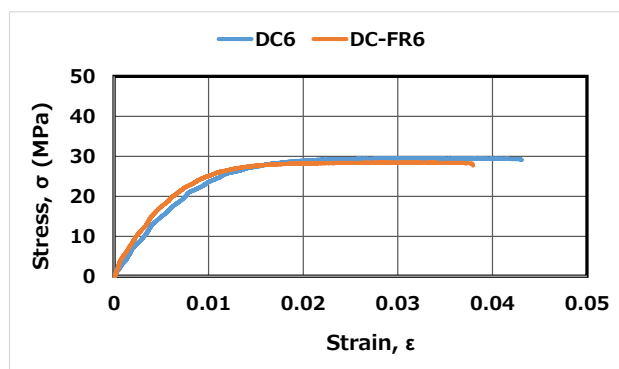


図 2-2-48 セルロース 30 %添加 PP/ MAPP について難燃剤 (タイエン K) の添加量を変化させた場合の典型的な応力-ひずみ関係

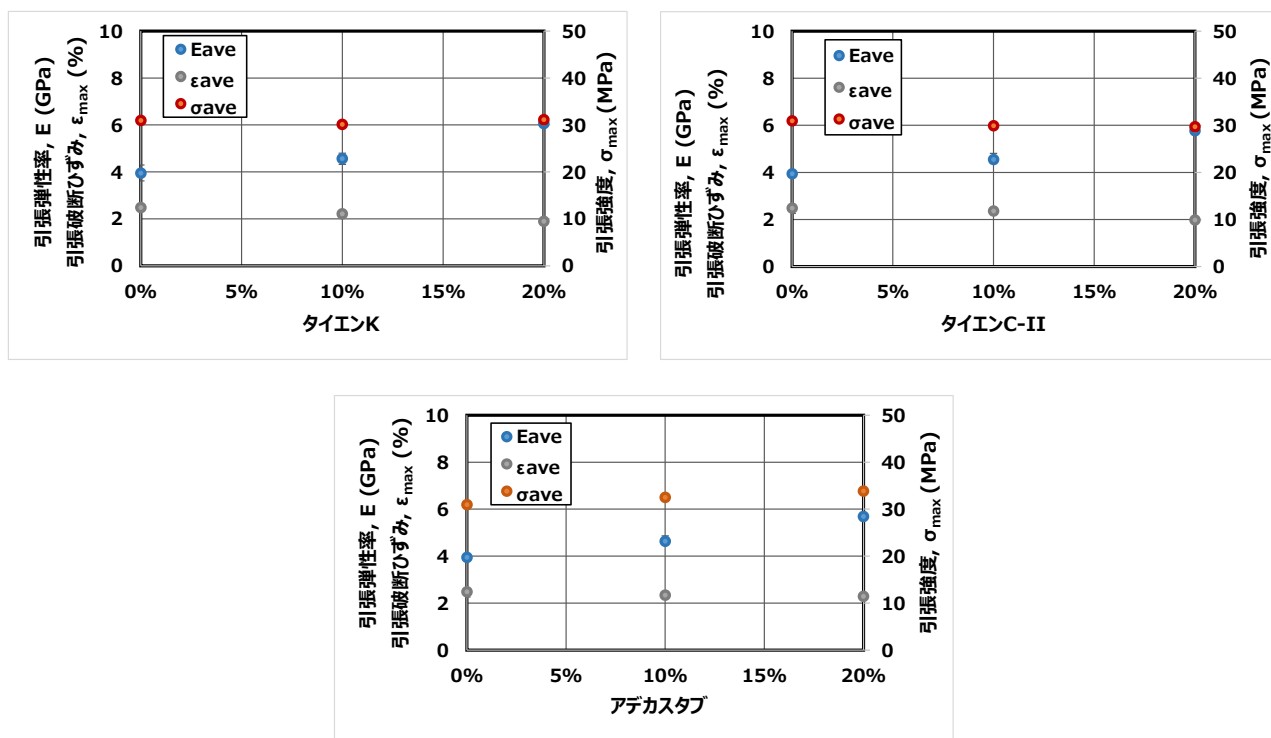


図 2-2-49 木粉 30 %添加 PP/ MAPP について種々の難燃剤の添加量を変化させた場合の引張特性および破断ひずみの関係 [タイエン K、タイエン C-II、アデカスタブ FP2500]

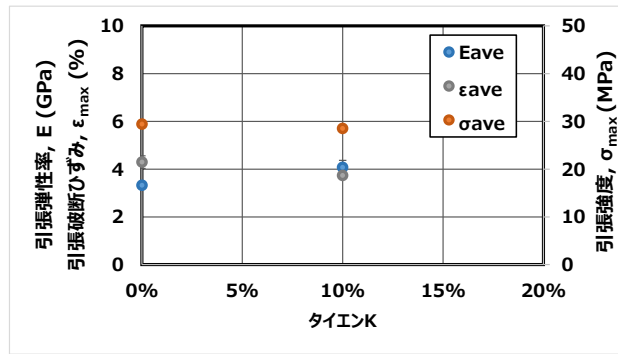


図 2-2-50 セルローズ 30 %添加 PP / MAPP について難燃剤 (タイエン K) の添加量を変化させた場合の引張特性との関係

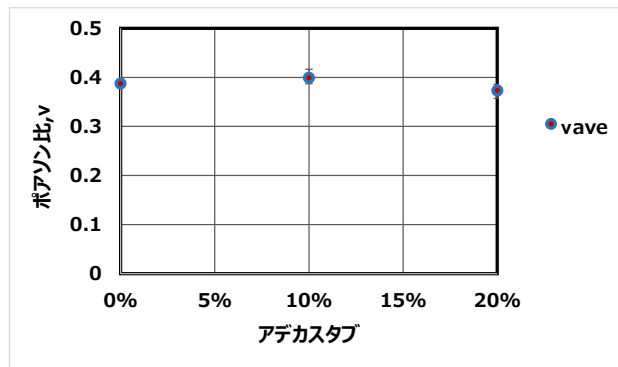
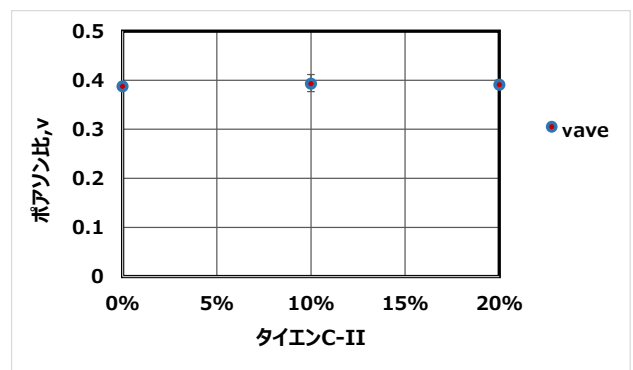
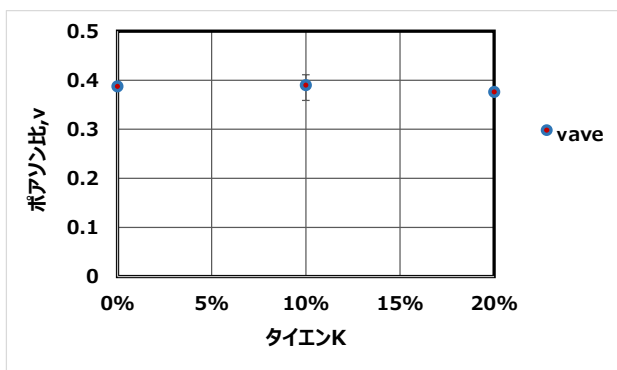


図 2-2-51 木粉 30 %添加 PP / MAPP について種々の難燃剤の添加量を変化させた場合のポアソン比の関係 [タイエン K、タイエン C-II、アデカスタブ FP2500]

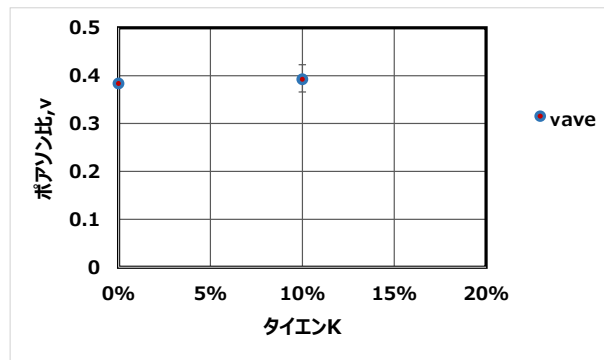


図 2-2-52 セルロース 30 %添加 PP / MAPP について難燃剤 (タイエン K) の添加量を変化させた場合のポアソン比の関係

木粉およびセルロース 30 %添加 PP (VMD81M) / MAPP (カヤブリッド 002PP-NW) について難燃剤の種類およびその添加量を変化させた場合、難燃剤の種類を問わず、またその添加量を増加させてもポアソン比には大きな変化はなく 0.4 程度の値を示した。難燃処理がポアソン比に及ぼす効果はほぼないと考えられる。

一方、難燃剤の添加量を増加させることにより、引張弾性率は向上し、破断ひずみは低下した。引張強度の向上効果は小さいが、難燃剤がアデカスタブ FP2500 の場合のみ、難燃剤の添加量を増加させることにより、引張強度が向上する傾向を示した。

高温引張特性

(1) 非難燃化 CF 添加 PP の高温特性

高温引張試験結果を表 2-2-10 に示す。木粉(トリト B) 及びセルロース(セルロース B) のみを 20 ~ 50 %添加した CF 添加 PP の室温 (21 °C)、50 °C、80 °C における代表的な応力-ひずみ線図を図 2-2-53 と図 2-2-54 に示す。CF の種類によらず CF 添加量が増すにつれて引張強さとヤング率が増大し、同時に伸びが減少する傾向があることがわかる。またこの傾向は試験した全ての試験温度において認められる。特に、セルロースでの強度は木粉よりも小さくなるが、変形能を表す伸びは木粉よりもセルロース材の方が全体的に大きくなって延性を示すことである。

表 2-2-10 高温引張試験結果

試験温度 項目 No.	50 °C			80 °C		
	引張強さ [MPa]	弾性率 [GPa]	伸び [%]	引張強さ [MPa]	弾性率 [GPa]	伸び [%]
DC-1	19.0	1.48	4.26	12.5	0.79	3.81
DC-2	21.7	2.05	3.83	14.0	1.11	3.25
DC-3	24.5	2.61	3.58	15.9	1.52	2.92
DC-4	28.1	3.26	3.63	18.2	1.96	2.81
DC-5	18.7	1.34	5.05	12.2	0.65	4.54
DC-6	20.7	1.73	4.57	13.6	0.89	3.98
DC-7	23.2	2.14	4.78	15.3	1.23	3.43
DC-8	26.5	2.72	5.10	17.4	1.55	3.41
DC-FR1	18.7	1.60	3.64	12.3	0.88	3.39
DC-FR2	21.2	2.13	3.32	13.8	1.24	2.93
DC-FR3	24.2	2.65	3.13	15.6	1.74	2.53
DC-FR4	27.4	3.12	3.14	17.5	2.05	2.58
DC-FR5	18.1	1.39	4.15	12.1	0.81	3.84
DC-FR6	20.4	1.76	3.81	13.6	1.06	3.38
DC-FR7	23.0	2.13	4.00	15.2	1.33	3.23
DC-FR8	26.2	2.51	4.27	17.2	1.82	3.04
DC-FR9	18.1	1.82	3.01	12.0	1.05	2.85
DC-FR10	21.0	2.54	2.65	13.8	1.46	2.54
DC-FR11	24.1	3.23	2.52	15.5	2.04	2.24
DC-FR12	27.3	3.86	2.31	17.4	2.75	2.02
DC-FR13	21.2	2.13	3.16	13.4	1.24	2.78
DC-FR14	20.5	2.59	2.52	13.4	1.59	2.22
DC-FR15	23.1	2.18	3.40	15.0	1.38	2.84
DC-FR16	24.5	2.66	2.91	16.1	1.75	2.43

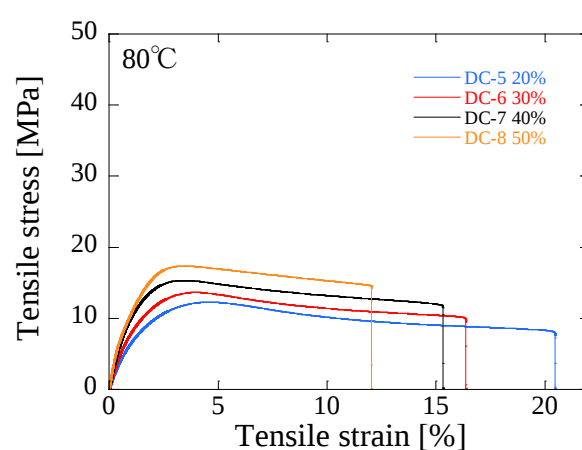
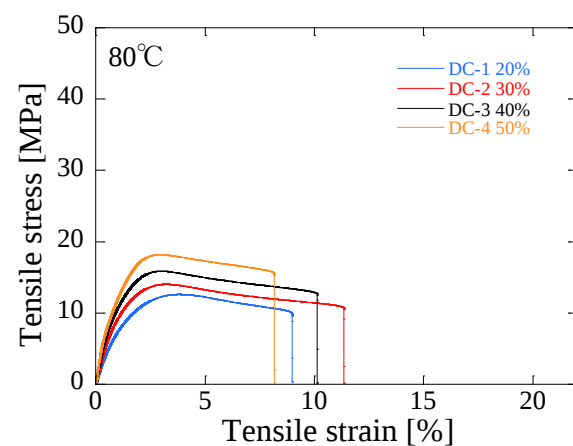
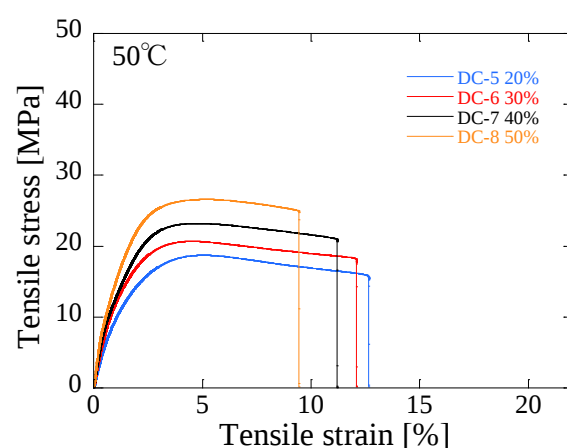
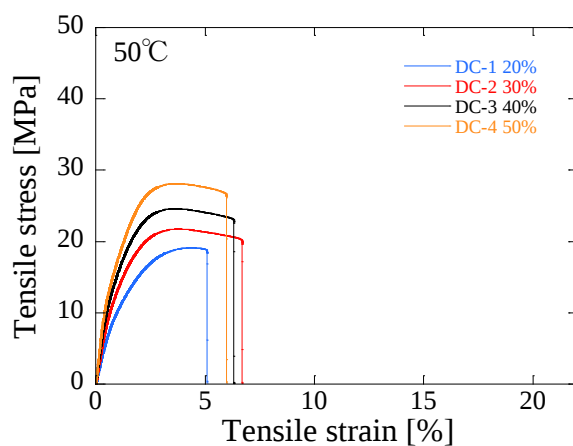
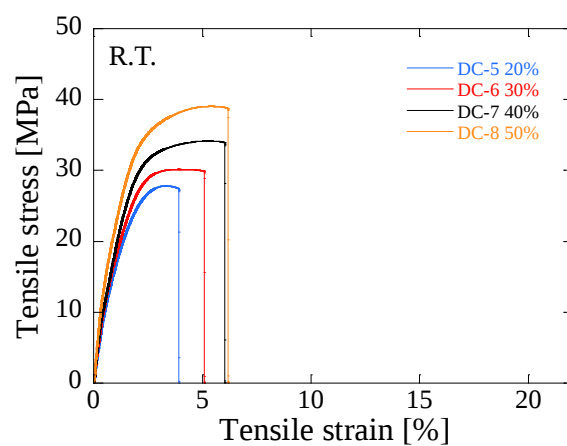
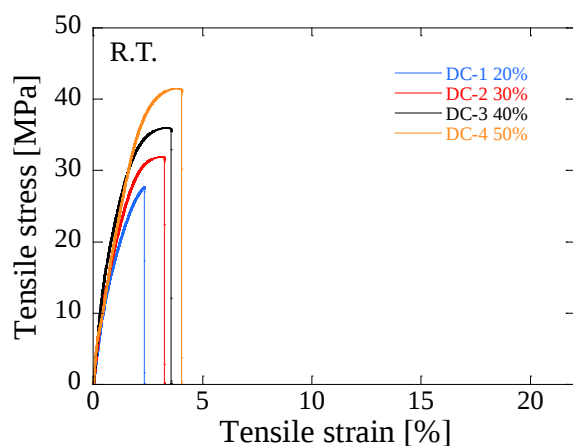
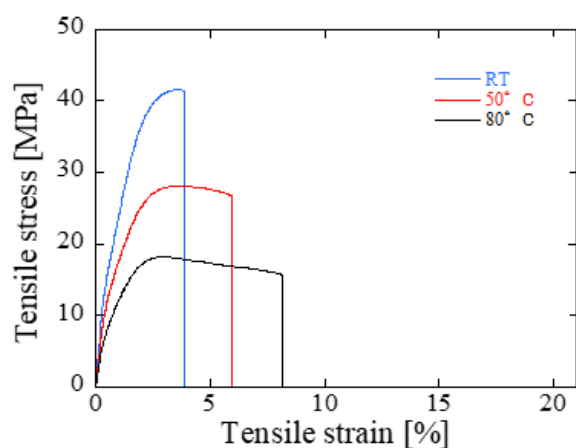


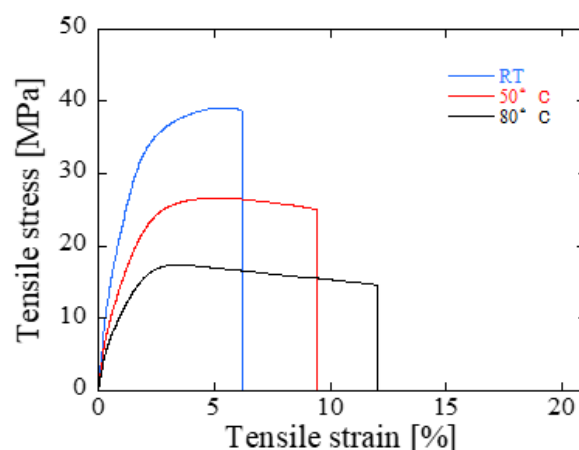
図 2-2-53 木粉添加 (20 ~ 50 %) PP (難燃剤無添加) の典型的な応力- ひずみ線図

図 2-2-54 セルロース添加 (20 ~ 50 %) PP (難燃剤無添加) の典型的な応力- ひずみ線図

例として、図 2-2-55 に DC-4 (木粉 50%) と DC-8 (セルロース 50 %) の室温、50 °C、80 °C における典型的な応力-ひずみ線図を示す。全ての試験温度においてセルロースの方が高延性であることがわかる。



(a) DC-4 (木粉 50 %)

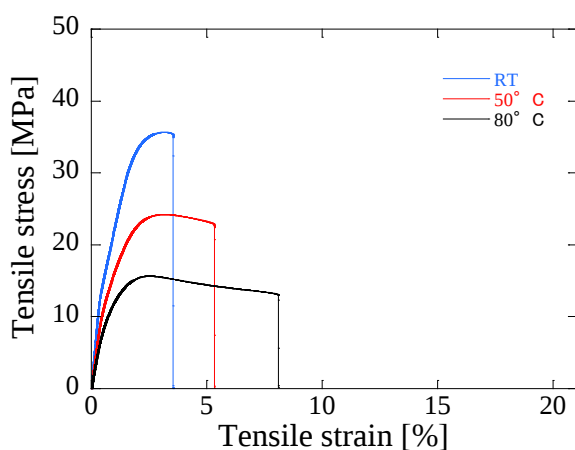


(b) DC-8 (セルロース 50 %)

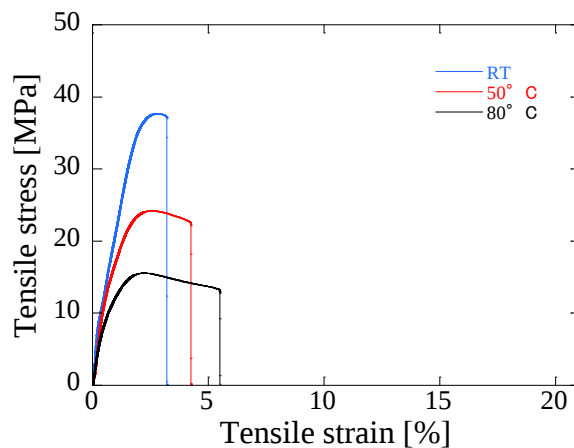
図 2-2-55 難燃剤を添加していない木粉あるいはセルロース 50 %添加 PP (DC-4 と DC-8) の室温、50 °C、80 °C における典型的な応力-ひずみ線図

(2) 難燃化 CF 添加 PP の高温特性

次に木粉 40 %材及び 50 %材における、タイエン K 添加量の影響を表したグラフを図 2-2-56 と図 2-2-57 に示す。CF 添加 PP の引張強さはタイエン K の添加量が増加してもほぼ同じであるが、50 °C と 80 °C における伸びはタイエン K の添加量が増加するにつれて減少する、すなわち難燃剤を添加することによってぜい化することがわかる。一方、木粉添加量の影響に注目すると、難燃剤を添加していない木粉材（図 2-2-53）の場合と同様に木粉添加量が増すにつれて強度特性が向上し、伸びが低下してぜい化することがわかる。

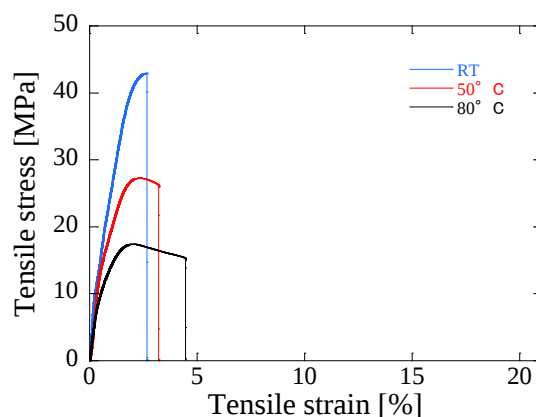
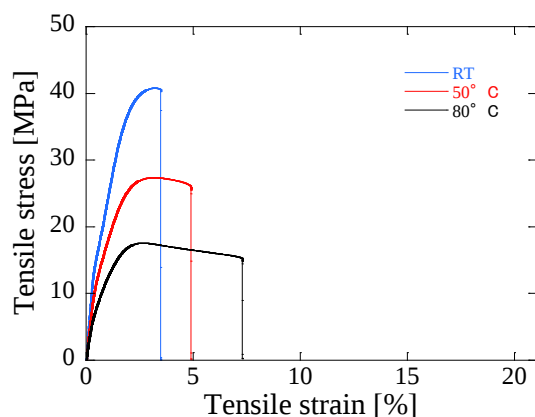


(a) DC-FR3 (木粉 40%、タイエン K 10%添加)



(b) DC-FR11 (木粉 40%、タイエン K 20%添加)

図 2-2-56 木粉 40%添加 PP (DC-FR3 と DC-FR11) の室温、50°C、80°Cにおける典型的な応力-ひずみ線図



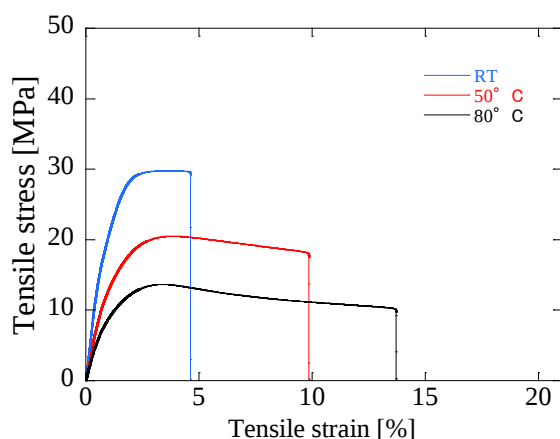
(a) DC-FR4 (木粉 50 %、タイエン K 10%添加)

(b) DC-FR12 (木粉 50 %、タイエン K 20%添加)

図 2-2-57 木粉 50 %添加 PP (DC-FR4 と DC-FR12) の室温、50 °C、80 °C における典型的な応力-ひずみ線図

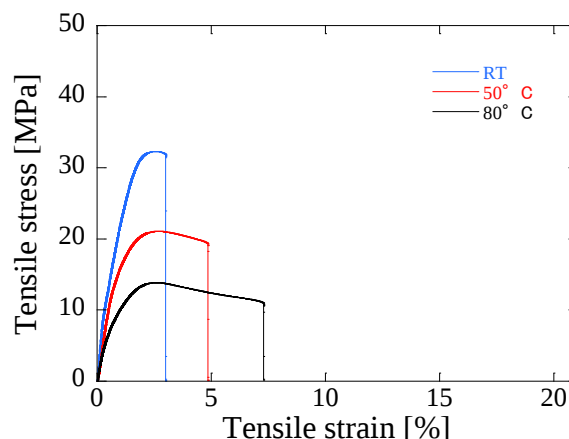
(3) 難燃化剤の種類による高温特性への影響

3 種類の難燃剤 (タイエン K、タイエン C-II、アデカスタブ FP2500) を 10 %あるいは 20 % 添加した木粉 30 %含有 PP の室温、50 °C、80 °C における典型的な応力-ひずみ曲線を図 2-2-58～図 2-2-60 に示す。難燃剤の種類によらず全ての場合で難燃剤の添加量が多くなると伸びは小さくなってぜい化する傾向が認められる。強度特性に注目すると、難燃剤の添加量が増えてもほとんど変化がないことがわかる。また、全ての試験温度における強度特性はアデカスタブ FP2500 を添加した場合が最も高強度、高剛性になるが、同時に変形能は低下することがわかる (図 2-2-61)。



(a)DC-FR2

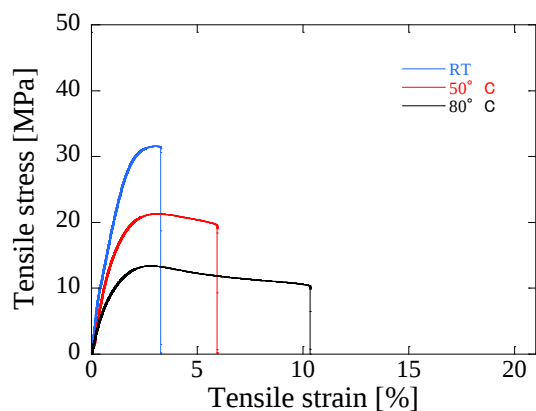
(木粉 30%、タイエン K 10%添加)



(b)DC-FR10

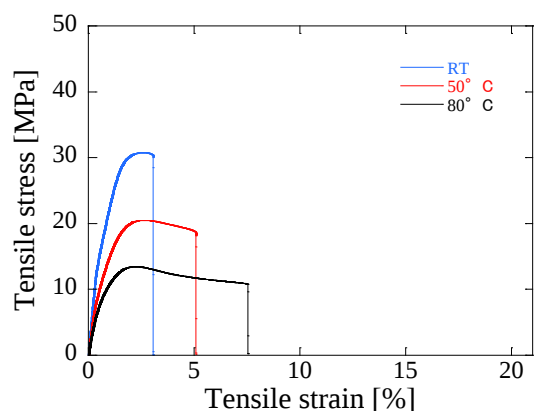
(木粉 30%、タイエン K 20%添加)

図 2-2-58 難燃剤タイエン K (10 %あるいは 20 %) 添加・木粉 30 %添加 PP (DC-FR2 と DC-FR10) の室温、50 °C、80 °C における典型的な応力-ひずみ線図



(a)DC-FR13

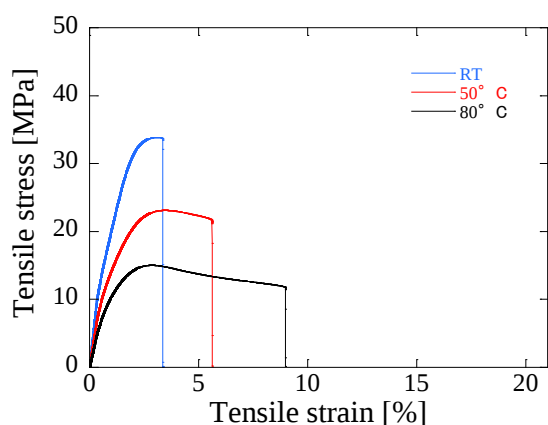
(木粉 30%、 タイエン C-II 10%添加)



(b)DC-FR14

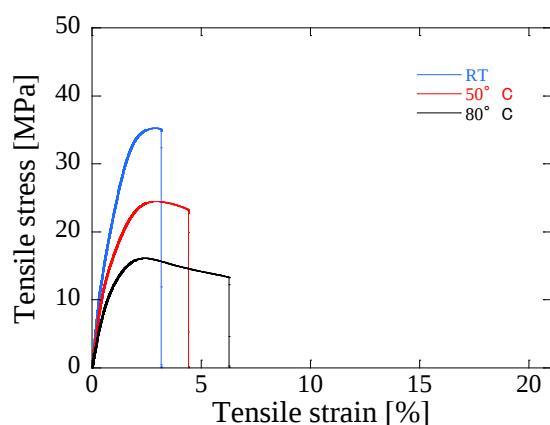
(木粉 30%、 タイエン C-II 20%添加)

図 2-2-59 難燃剤タイエン C-II (10 %あるいは 20 %) 添加・木粉 30 %含有 PP (DC-FR13 と DC-FR14) の室温、50 °C、80 °C における典型的な応力-ひずみ線図



(a)DC-FR15

(木粉 30 %、 アデカスタブ FP2500 10 %添加)



(b)DC-FR16

(木粉 30 %、 アデカスタブ FP2500 20 %添加)

図 2-2-60 難燃剤アデカスタブ FP2500 (10 %あるいは 20 %) 添加・木粉 30 %含有 PP (DC-FR15 と DC-FR16)の室温、50 °C、80 °C における典型的な応力-ひずみ線図

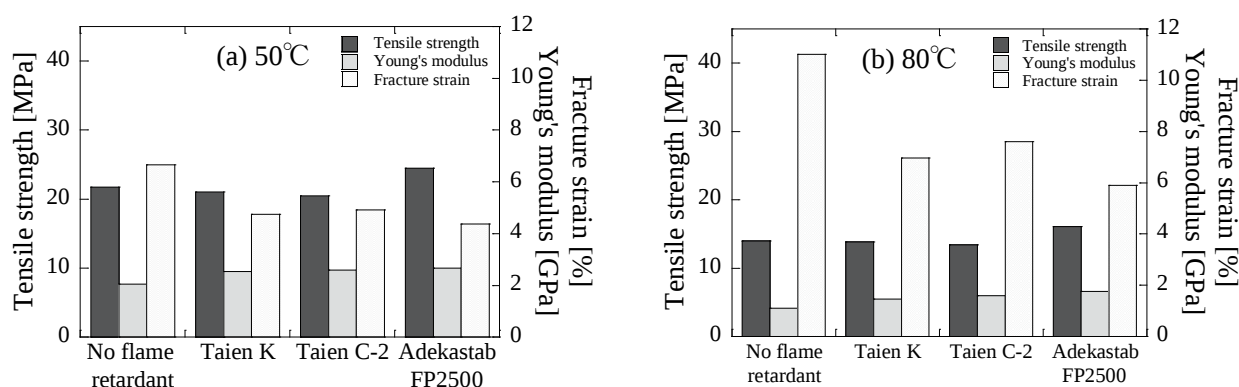


図 2-2-61 難燃剤 20 %添加・木粉 30 %添加 PP の(a) 50 °C、(b) 80 °C
における高温引張特性

高温引張クリープ特性

(1) 難燃剤無添加 CF 含有 PP の高温引張クリープ特性

高温 (80 °C)引張クリープ試験結果を表 2-2-11 に示す。また、引張強さに対して 40%または 50%の一定負荷条件下における、木粉(トレ B) 及びセルローズ(セルローズ B) のみを 20%または 50%添加した WPC の代表的なクリープ曲線を図 2-2-62 と図 2-2-63 に示す。フィラー添加率の影響について見ると、フィラーの種類に関わらず、フィラー添加率が 30%のサンプルにおいて、最も高い破断ひずみを示した。これは、図 2-2-53 に示した高温引張試験の結果における破断伸びの値と対応していると考えられる。クリープ破断時間に関しては、一部の条件を除き木粉添加率の増加に伴ってクリープ破断時間が増加する傾向が見られた。この点に関しては、試験本数を増やしての検討が必要である。また、セルローズと木粉を比較すると、高温引張試験の結果と同様に、木粉よりもセルローズのクリープ破断ひずみ及びクリープ破断時間が全体的に大きく、延性に優れている事が分かった。

例として、図 2-2-64 に DC-4 (木粉 50%) と DC-8 (セルローズ 50%) の 40 %荷重、50 %荷重条件下におけるクリープ曲線を示す。全体的にセルローズの方が高延性であることが分かる。また、フィラーの種類及び荷重条件に関わらず、いずれも 1 次クリープ (遷移クリープ) ・2 次クリープ (定常クリープ) ・3 次クリープ (加速クリープ) を示し、破断に至った。また、クリープ荷重を 40 %から 50 %に上昇させることで定常クリープ域は狭まり、クリープ破断時間は 1/6 程度と減少し、クリープ寿命は大きく低下することが分かった。そのため、実使用環境では、引張強さに対して 40 %よりも小さい荷重環境下で使うことが望まれる。

表 2-2-11 高温引張クリープ試験結果

荷重条件		40 %負荷		50 %負荷	
No.	項目	破断ひずみ	破断時間	破断ひずみ	破断時間
		[%]	[分]	[%]	[分]
DC-1		3.94	60.8	4.62	9.7
DC-2		6.05	88.5	8.35	14.5
DC-3		5.07	75.9	7.56	10.8
DC-4		4.48	90.3	6.33	14.1
DC-5		7.56	104.3	11.27	12.2
DC-6		9.05	87.5	12.85	10.2
DC-7		7.39	103.1	12.48	16.2
DC-8		6.93	103.5	10.18	16.8
DC-FR1		4.65	60.5	7.97	8.3
DC-FR2		6.02	76.5	8.15	11.7
DC-FR3		5.22	80.3	6.49	12.3
DC-FR4		3.95	64.5	5.26	9.8
DC-FR5		5.77	79.2	11.39	12.1
DC-FR6		7.23	89.0	12.12	14.6
DC-FR7		6.83	78.6	10.65	12.0
DC-FR8		6.10	102.8	8.28	16.9
DC-FR9		5.16	59.4	6.85	9.6
DC-FR10		4.17	51.9	5.95	7.1
DC-FR11		3.88	56.0	4.09	8.3
DC-FR12		3.05	60.8	2.91	9.5
DC-FR13		5.76	66.0	8.25	10.2
DC-FR14		4.01	62.6	6.87	11.5
DC-FR15		4.55	69.5	6.62	13.0
DC-FR16		2.77	54.8	5.24	8.6

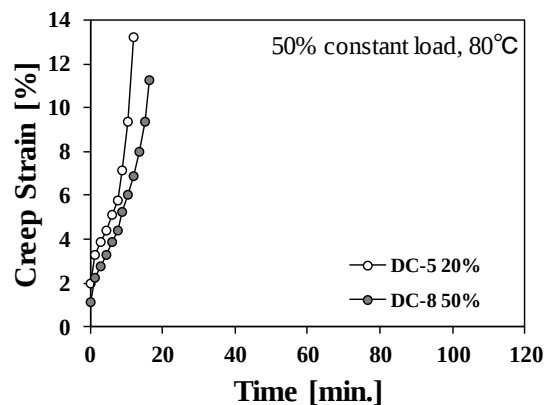
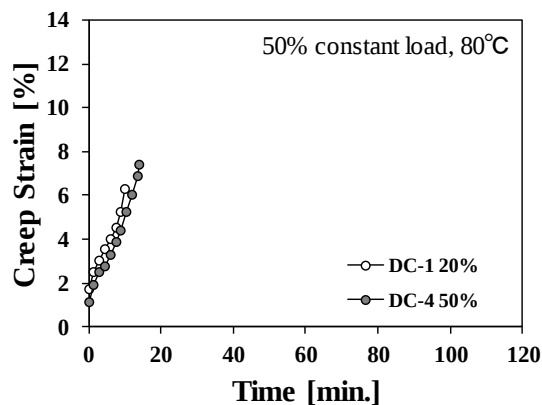
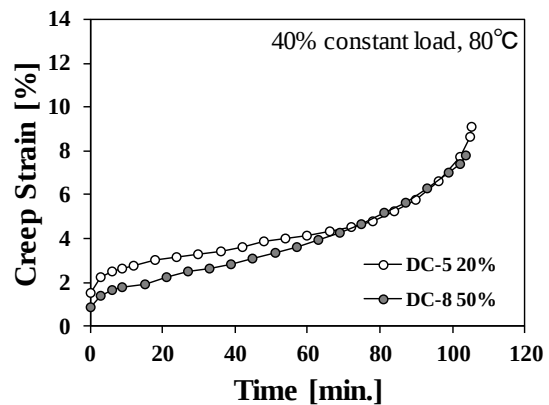
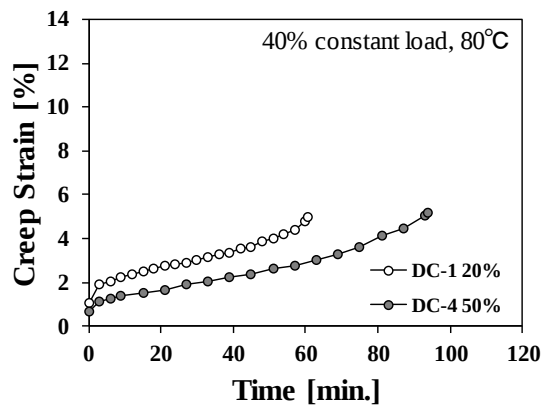
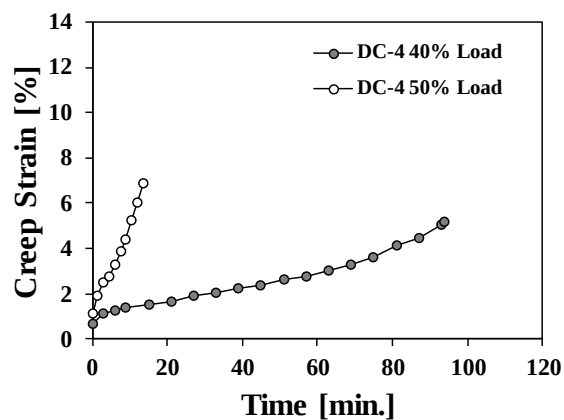
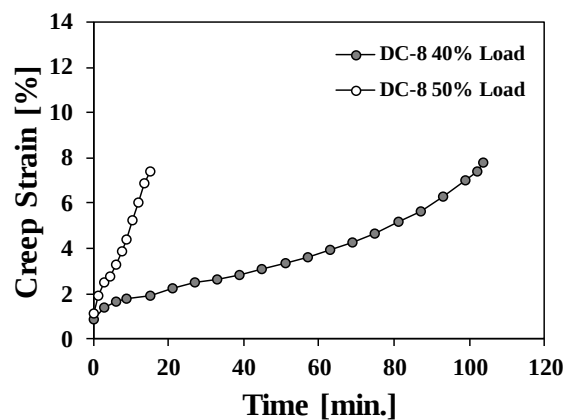


図 2-2-62 木粉(20、50%) 添加 PP(難燃剤無添加)の一定荷重下(引張強さに対して 40 %または 50 %)における典型的なクリープ曲線

図 2-2-63 セルローズ (20、50%) 添加 PP(難燃剤無添加)の一定荷重下(引張強さに対して 40 %または 50 %)における典型的なクリープ曲線



(a) DC-4 (木粉 50%)



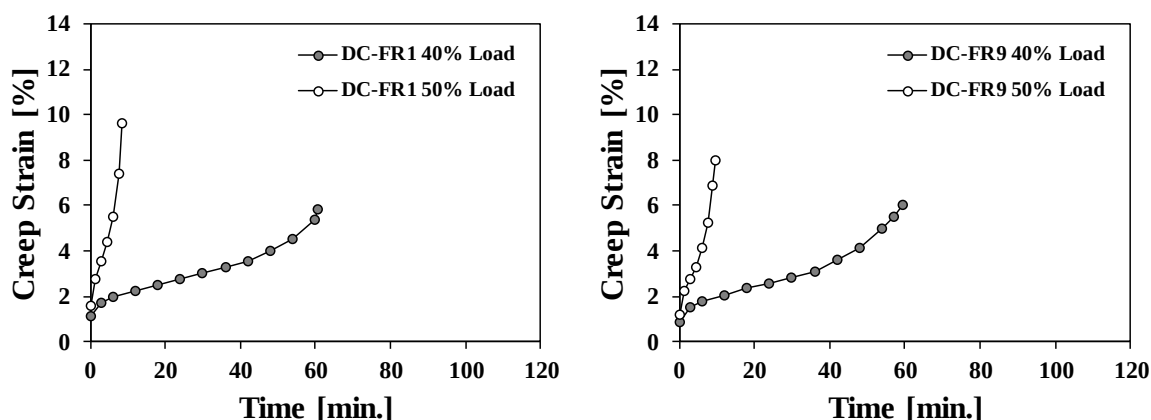
(b) DC-8 (セルローズ 50%)

図 2-2-64 難燃剤無添加 CF 添加 PP (DC-4 と DC-8)の 40 %および 50 %一定荷重下における典型的なクリープ曲線

(2) 難燃化 CF 添加 PP における引張クリープ特性

次に木粉 20%及び 50%における、タイエン K の添加量の影響を表したグラフを図 2-2-65 と図 2-2-66 に示す。40 %負荷の条件においては、木粉の添加量に関わらず、クリープひずみ及びクリープ破断時間は難燃剤の添加量の影響をあまり受けないが、50 %負荷の条件においては、タイエン K の添加量の増加に伴い、クリープひずみ及びクリープ破断時間は大幅に減少する傾向を示した。つまり、高温引張試験の結果でも見られたように、クリープ特性においても難燃剤を添加することによってぜい化することがわかった。

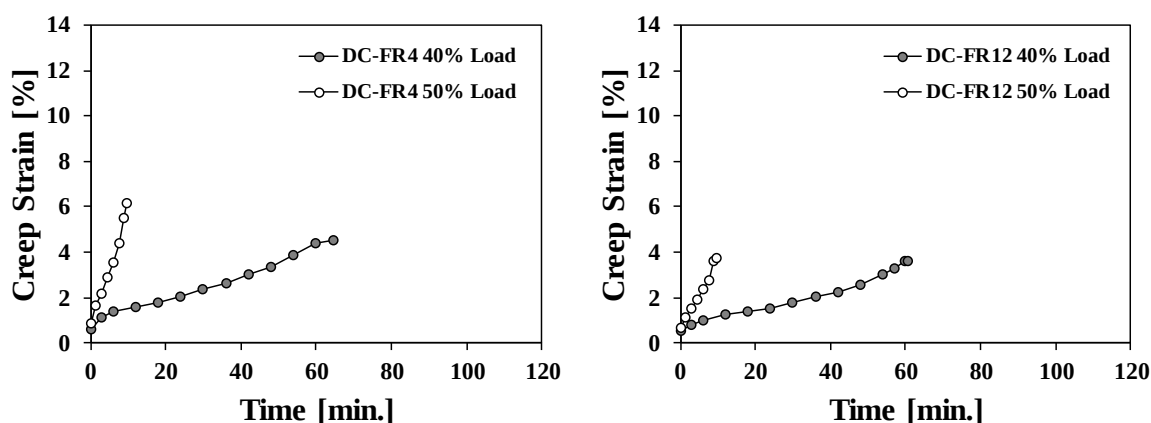
3 種類の難燃剤を比較すると、表 2-2-11 の結果より、いずれの難燃剤においても、添加率の増加に伴いクリープ破断ひずみ及びクリープ破断時間は減少した。これは、高温引張試験の破断伸びの結果と同じ傾向を示した。また、クリープ特性において、いずれの難燃剤も同様の値を示し、難燃剤の種類間で大きな差は見られなかった。



(a)DC-FR1 (木粉 20%、タイエン K 10%)

(b) DC-FR9 (木粉 20%、タイエン K 20%)

図 2-2-65 木粉 20%添加した DC-FR1 と DC-FR9 の 40 %、50 %荷重下におけるクリープ曲線の例



(a)DC-FR4 (木粉 50%、タイエン K 10%)

(b) DC-FR12 (木粉 50%、タイエン K 20%)

図 2-2-66 木粉 50%添加した DC-FR4 と DC-FR12 の 40 %、50 %荷重下におけるクリープ曲線の例

機械加工特性

(1) 切削力

難燃剤無添加 (0 %) で、木粉添加量 20 % である DC-1 および木粉添加量 50 % である DC-4 を加工した時の切削力を圧電式動力計にて計測した結果を図 2-2-67 及び図 2-2-68 それぞれ示す。X 方向力 F_x 、Y 方向力 F_y 、Z 方向力 F_z とすると、圧電式動力計では、X 方向力 F_x は背分力、Y 方向力 F_y は主分力を測定することができる。これら 2 つの図は木粉添加量が増加すると X、Y、Z 方向全ての切削力の絶対値の最大値が増加することを示す。

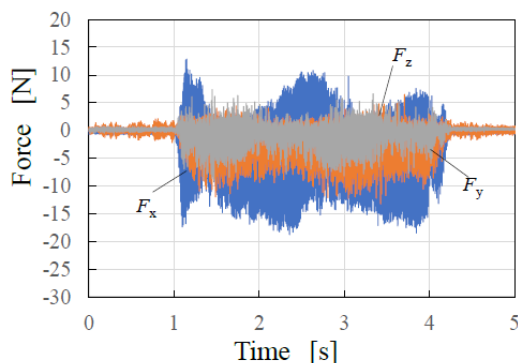


図 2-2-67 動力計にて計測した切削力
[木粉 20 % 添加 PP、難燃剤無添加 (DC-1)]

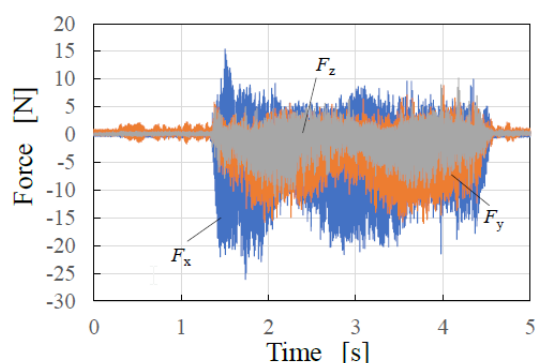


図 2-2-68 動力計にて計測した切削力
[木粉 50 % 添加 PP、難燃剤無添加 (DC-4)]

(2) 切削温度

高応答サーモグラフィカメラを用いて加工直後の被削サンプルの温度を測定した一例を図 2-2-69 に示す。計測範囲は図中に示す領域「1」である。図 2-2-70 に難燃剤無添加 (0 %) で、木粉添加量を変化させた被削材 (DC-1~ DC-4) と難燃剤タイエン K 10 % 添加で、木粉添加量を変化させた被削材 (DC-FR1~ DC-FR4) のそれぞれを切削した時の測定結果を示し、図 2-2-71 は同じく難燃剤無添加で、セルロース添加量を変化させた被削材 (DC-5 ~ DC-8)、難燃剤タイエン K 10 % 添加で、セルロース添加量を変化させた被削材 (DC-FR5 ~ DC-FR8) の測定結果を示した。図 2-2-70 及び図 2-2-71 より、CF の添加量が増加するに伴い切削温度も上昇する傾向があることがわかる。また、難燃剤を 10 % 添加したサンプルでは、難燃剤無添加のサンプルに比べ CF 添加量の多少に関わらず最高温度が 15 °C 程度上昇することが確認できる。

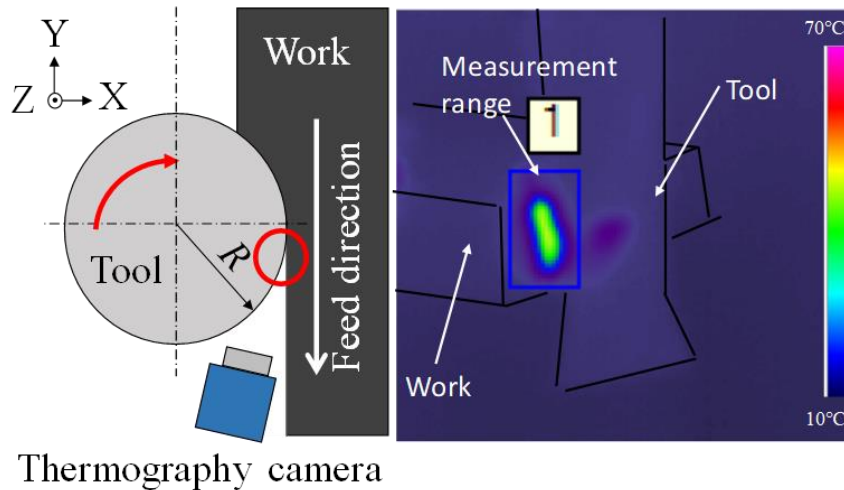


図 2-2-69 サーモグラフィ計測の一例

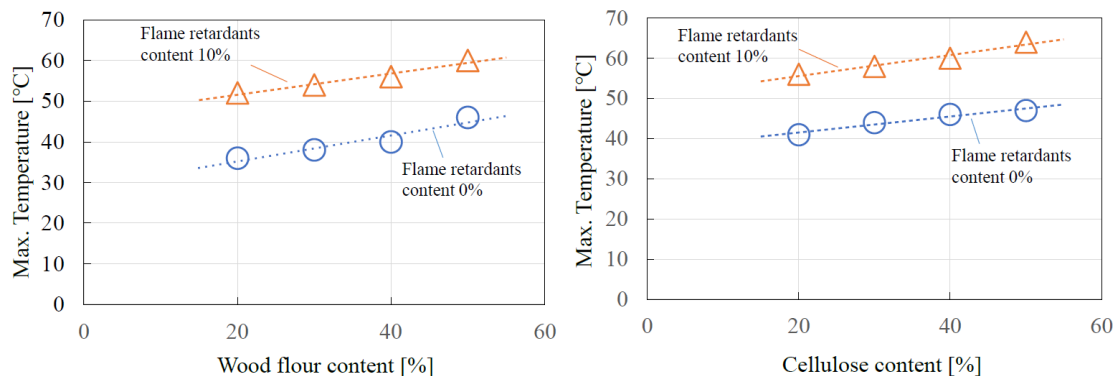


図 2-2-70 切削温度と木粉添加量の関係 図 2-2-71 切削温度とセルロース添加量の関係

(3) 難燃剤による切削加工への影響

木粉 20 %、難燃剤タイエン K 10 %添加した DC-FR1 を加工した際の切削力を圧電式動力計にて計測した結果を図 2-2-72 に、同様に木粉 20 %で難燃剤タイエン K 20 %に増量添加した DC-FR9 を加工した場合の切削力を圧電式動力計にて計測した結果を図 2-2-73 に示す。同じ木粉 20 %含有で難燃剤の添加条件が異なる図 2-2-67 (無添加) と図 2-2-72 (10 %添加) を比較すると、加工時の切削力で一番大きな割合を占めている成分力である背分力 F_x の絶対値の最大値は、難燃剤タイエン K が 10 %添加されることにより、大きく上昇していることがわかる。しかし、図 2-2-72 及び図 2-2-73 を比較すると、背分力 F_x に変化は認められるが、難燃剤タイエン K を 10 %から 20 %に増量添加したことによるその変化量は小さいことが確認できる。また、図 2-2-74 に木粉添加量を 20 %で固定し、難燃剤タイエン K 添加量と切削温度の関係を示す。切削温度に関しても、切削力と同じく難燃剤添加量を 0 %から 10 %と少量添加することにより加工温度は 15 °C 程度上昇しているが、難燃剤添加量を 10 %からさらに 20 %に増加させた場合には加工温度の変化はほとんど認められないことが確認できる。

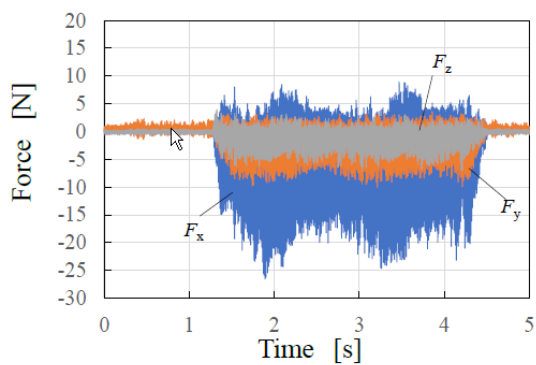


図 2-2-72 動力計にて計測した切削力
[木粉 20 %、タイエン K 10 %添加 (DC-FR1)]

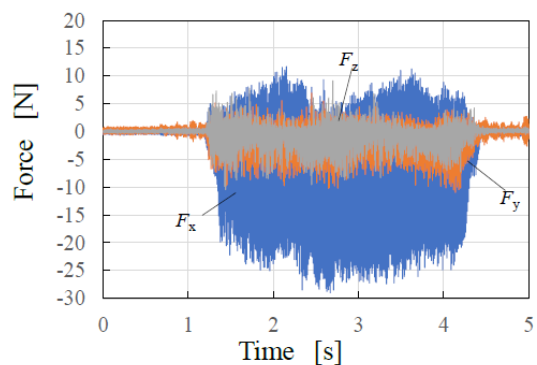


図 2-2-73 動力計にて計測した切削力
[木粉 20 %、タイエン K 20 %添加 (DC-FR9)]

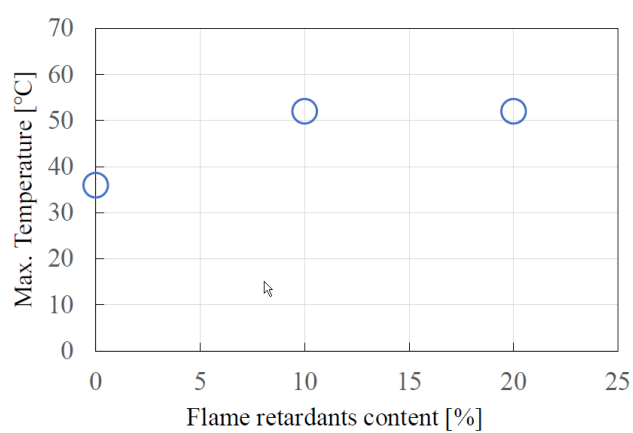


図 2-2-74 難燃剤タイエン K の添加量と切削温度の関係 (木粉 20 %含有 PP)

2.2.3.水熱処理木粉における難燃化と各種成形体性能の関連性検証

2.2.3.1. 目的

前述までの検証において、一般的な CF を用いて CF 添加 PP の難燃化条件の確立と本処方による成形性及び機械的特性への影響が確認された。そこで、水熱処理により改質した CF を用いて本事業で提案している流動性を改善した CF を用いた場合における難燃化条件と機械的特性について評価した。

2.2.3.2. サンプル条件

表 2-2-12 に示す配合条件をもとに、水熱処理を施した CF の難燃化検討を実施した。サンプルの作製手順及び物性評価方法は、それぞれ「2.2.1 難燃剤配合の検証」及び「2.2.2 難燃化と各種成形体性能の関連性検証」に示す通りである。水熱処理の影響を検証するために、水熱未処理 CF (HTWF[H]-BL) と水熱処理 CF (HTWF[H]-3) を用い、水熱処理の有無による比較を行った。水熱処理 CF については 180 °C × 20 分にて処理されたものを用いた。PP は表 2-1-12 に記載する MFR = 100 g/10min の PP (No. 4) を使用した。

表 2-2-12 水熱処理品における難燃化検証の配合条件

原料 CF		PP		難燃剤		相溶化剤
種類	添加量	添加量	種類	添加量	添加量	
	[%]	[%]		[%]	[%]	
DC-9	HTWF[H]-BL	40.0	-	-	1.6	
DC-10		50.0		-	2.0	
DC-11	HTWF[H]-3	40.0		-	1.6	
DC-12		50.0		-	2.0	
DC-FR17	HTWF[H]-BL	40.0	タイエン K	20.0	1.6	
DC-FR18		50.0		20.0	2.0	
DC-FR19	HTWF[H]-3	40.0		20.0	1.6	
DC-FR20		50.0		20.0	2.0	

2.2.3.3. 試験結果

水熱処理木粉を利用した CF 添加 PP の難燃化について成形性、難燃性能、機械特性について評価を実施した。以下にその結果を示す。

成形性評価

成形性評価として、熔融粘度（MFR）の測定と成型試験片作成の可否について調査した結果を表 2-2-13 に示す。

表 2-2-13 水熱処理品における難燃化検証の配合条件

	MFR [g/10min]	射出成型 の可否	樹脂比率[%] (PP+MAPP)	フィラー比率[%] (CF+難燃剤)	CF 水熱処理
DC-9	4.4	○	60	40	無し
DC-10	1.5	○	50	50	無し
DC-11	12.1	○	60	40	有り
DC-12	3.9	○	50	50	有り
DC-FR17	1.2	○	40	60	無し
DC-FR18	測定不可	×	30	70	無し
DC-FR19	3.8	○	40	60	有り
DC-FR20	0.9	○	30	70	有り

DC-9, 10 と DC-11, 12、DC-FR17, 18 と DC-FR19, 20 をそれぞれ比較すると水熱処理を施すことによつては流動性が改善していることがわかる。難燃処方となる DC-FR17～18 は難燃剤の添加によつて樹脂量がさらに減ることとなり、流動性が低下した。特に DC-FR18 については、MFR のオリフィスから出ないことから、測定不可の結果となり、試験片の射出成型もできないほどの高粘度となった。DC-FR18 の CF を水熱処理 CF に置き換えた DC-FR20 については、高粘度であるものの、射出成型は可能であった。

垂直燃焼試験

DC-FR17、DC-FR19 及び DC-FR20 を用いて垂直燃焼試験を行った。試験結果を表 2-2-14、表 2-2-15 及び表 2-2-16 に示す。

水熱処理を施していない CF を利用した DC-FR17 に関して、厚みが 3.2 mm において、二度目の接炎後 30 秒間燃焼し続けたため、V-2 にも届かない結果となった。一方、水熱処理 CF を利用した DC-FR19、DC-FR20 に関しては、厚みが 1.6 mm、3.2 mm の両方の全ての試験片で、1 度目と 2 度目の接炎後で直ぐに自己消火した。この時、滴下物やクランプ部までの燃焼も確認されなかった。したがって、DC-FR19、DC-FR20 において、UL94 規格の V-0 を達成した。また、DC-FR17 と DC-FR19 を比較すると難燃性能に水熱処理が寄与している結果となった。

表 2-2-14 垂直燃焼試験結果 (DC-FR17)

DC-FR17				
No	t=1.6		t=3.2	
	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]
1	5	over 30	2	1
2	2	over 30	2	1
3	2	over 30	1	1
4	1	4	1	1
5	2	over 30	1	1
判定	× (V-2 未満)		V-0	

表 2-2-15 垂直燃焼試験結果 (DC-FR19)

DC-FR19				
No	t=1.6		t=3.2	
	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]
1	1	1	1	1
2	1	2	2	1
3	1	4	1	1
4	1	2	1	1
5	1	3	1	1
判定	V-0		V-0	

表 2-2-16 垂直燃焼試験結果 (DC-FR20)

DC-FR20				
No	t=1.6		t=3.2	
	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]	残炎時間①[s]	残炎時間②[s]
1	1	1	1	2
2	1	1	1	1
3	1	1	1	1
4	1	1	1	1
5	1	1	1	1
判定	V-0		V-0	

難燃剤添加の有無による強度比較

難燃剤添加の有無が機械特性におよぼす影響評価として、曲げ強度、引張強度、衝撃強度の比較を行った。試験結果を図 2-2-75～図 2-2-77 に示す。

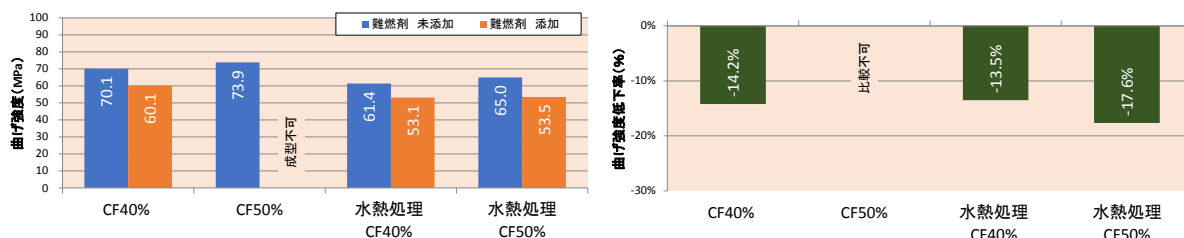


図 2-2-75 CF 添加 PP 難燃剤の有無による曲げ強度と強度低下率

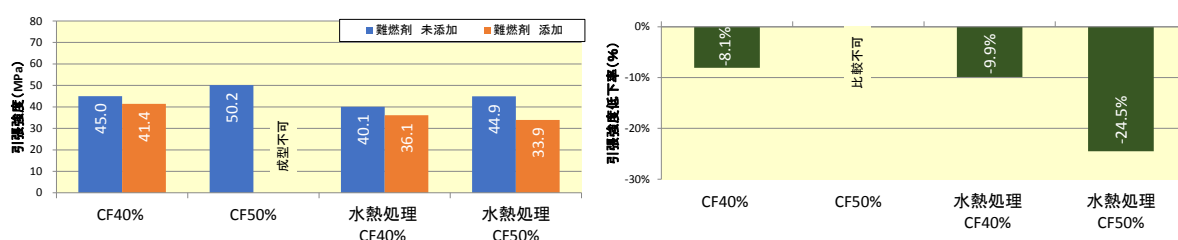


図 2-2-76 CF 添加 PP 難燃剤の有無による引張強度と強度低下率

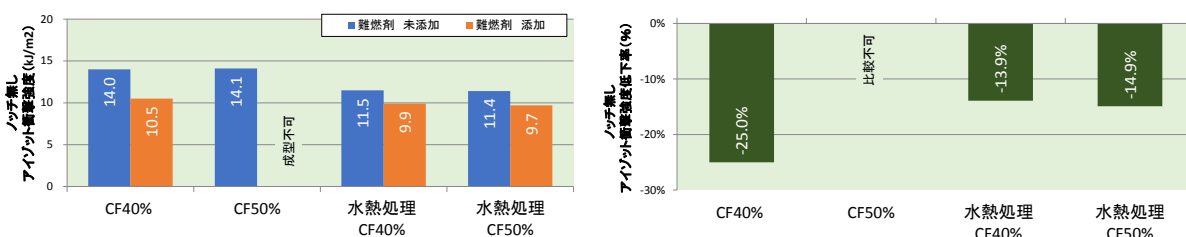


図 2-2-77 CF 添加 PP 難燃剤の有無による衝撃強度と強度低下率

全ての強度において難燃剤を添加することにより強度の低下が見られた。強度の絶対値で見ると、曲げ強度、引張強度は CF 添加率が多くなると、補強効果により強度が向上するが、難燃剤の添加は強度低下となっている。衝撃強度においては水熱処理の有無による強度低下が大きい。難燃剤の添加によって、衝撃強度は水熱の有無に関係なく、同程度の強度となった。

強度低下率については、CF50 %に比べ、CF40 %は曲げ強度、引張強度の低下率が小さい結果となった。逆に衝撃強度においては、CF40 %に比べ、CF50 %の強度低下率が小さい結果となった。

また、水熱処理の無い CF (HTWF[H]-BL) では難燃剤添加により、溶融粘度が上昇し、成型ができない状況が見られた。一方、水熱処理 CF を利用した CF 添加 PP は成型が可能であり、多様な CF を用いる場合においては、間接的ではあるが難燃性の付与と成型流動性の確保に水熱処理が有効であることがわかった。

2.2.4.まとめ

CF 添加 PP の用途拡大を目的とした難燃性付与に関して検討した。結果として、CF 添加 PP を難燃化することに成功した。特に、CF 添加量が多い程、難燃性が向上する傾向があったことから、本業務における高充填 CF 添加 PP を汎用設備で成形できるように流動性を確保することは重要であると言える。また、難燃剤の種類や添加量と難燃性を体系化でき、これら配合条件による CF 添加 PP の機械的特性への影響についても明らかとなった。よって、用途に合わせた難燃性及び CF 添加 PP の各種特性を配合条件等により制御できることが示唆された。また、水熱処理を施した高流動型 CF においても同様に V-1 を超える V-0 を達成した。機械特性については、難燃剤の添加によって強度低下が見られており、流動性の確保と合わせて、添加量のミニマイズ化が課題であると考ええる。

今回得られた結果を以下に示す。

- CF 添加量が 40 %以上か難燃剤（タイエン K）20 %の添加によって、難燃性 V-0（V-1 より高性能）を達成した。
- 難燃化条件により難燃性が制御できる可能性が示唆された。
- 難燃化条件と成形性や機械的特性との関係を明らかにした。
- 水熱処理を施した CF において難燃性を付与できた。

2.3. CF 性状/配合と適応用途のマッピング

CF の特徴は、性状によって複合化した際に複合材性能に大きく影響することである。これは CF 利用の拡大においては開発負荷となり、CF をフィラーとして使用する技術の開発が進まない原因である。そこで、CF 添加 PP の開発スピードを加速させるために CF の特徴や配合による適応用途のマッピングを実施した。本年度は、CF 性状や添加量と各種機械的特性の関係について調査した。その結果、CF 性状（サイズやアスペクト比）及び添加量と各種特性の関係を解明した。特に水熱処理を施した木粉を中心に種々の CF について調査した。加えて、耐久性として吸水による影響について評価を実施した。

2.3.1.機械的特性への影響評価

2.3.1.1. 水熱処理品の機械的特性評価

2.3.1.1.1.目的

CF 添加 PP 普及における課題の 1 つは、CF 性状の多様性が製品性能に影響を与えることによる開発負荷が大きい事実である。よって、CF 性状と製品性能の関係性を解明することはプラスチック産業界での CF 添加 PP の展開を加速させることに繋がる。ここでは水熱処理によって改質した CF を用いて、サイズ及び添加量が機械的特性に与える影響について調査した。

2.3.1.1.2.サンプル条件

評価用サンプルは表 2-1-9 に示す各種配合（HTT-1 ～ HTT-24）をもとに、baby plast 6/10 にて短冊試験片及びダンベル試験片に加工し、曲げ強度、引張強度及び衝撃強度を測定した。サンプル作製及び試験手順の詳細は「2.2.2.2 試験方法」に準ずる。

2.3.1.1.3.試験結果

添加量が機械的特性に与える影響

図 2-3-1 にて、CF 添加量と各種物性の関係を示す。CF 添加量の増加に伴い、曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度の向上が確認された。また、衝撃強度においては CF 添加量に影響を受けにくいと言える。本結果より、CF の高充填化を達成することはプラスチック使用量の削減に加えて、物性に関しても高品質化に繋がると考えられる。

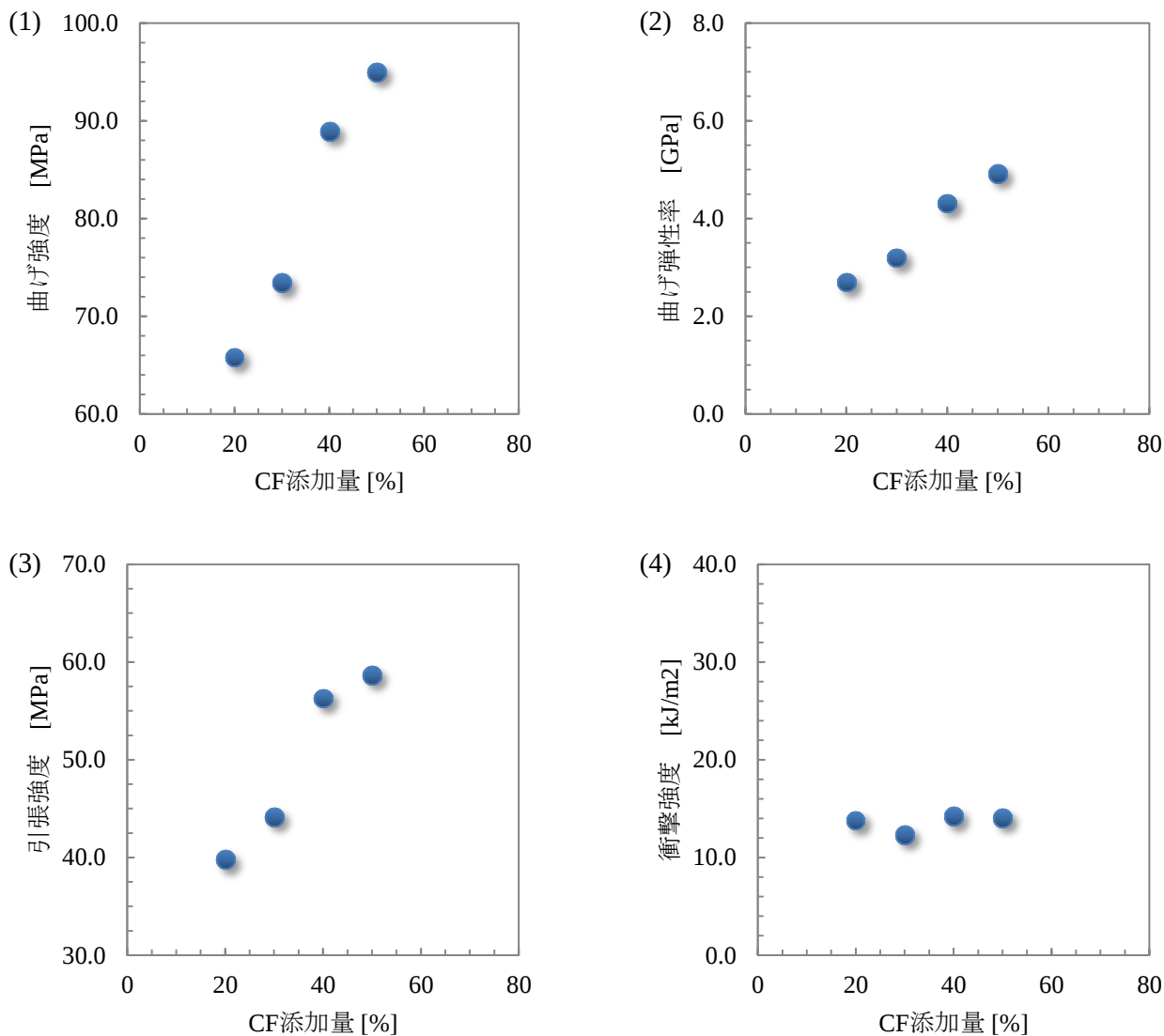


図 2-3-1 CF 添加量と各種物性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

粒子径と機械的特性の関係

図 2-3-2 に平均粒子径と各種機械的特性の関係について示す。平均粒子径が大きいほど、曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度が上昇傾向にあることが確認された。一方で衝撃強度については CF 添加量と同様に平均粒子径の影響は小さいと言える。

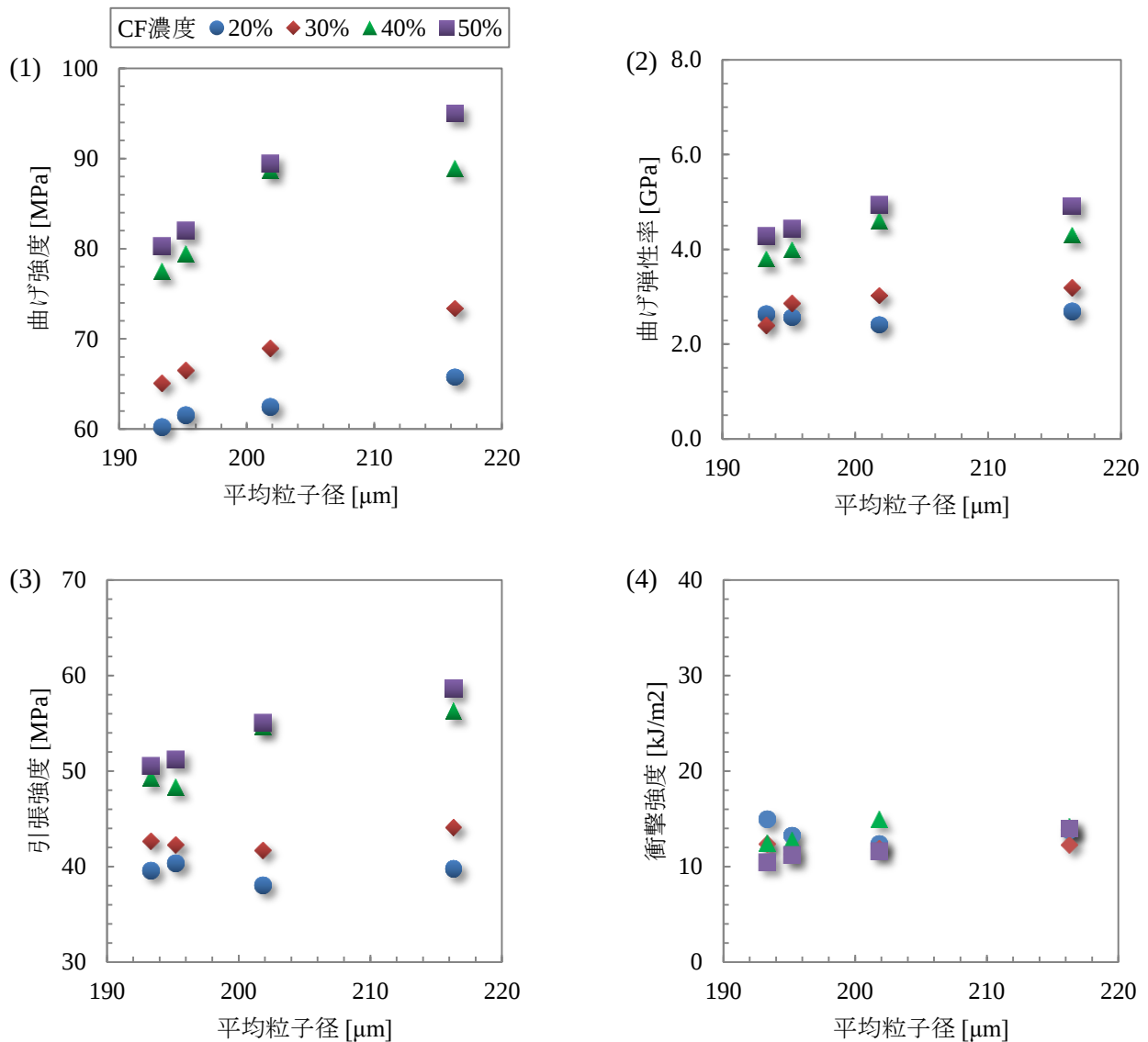


図 2-3-2 平均粒子径と各種物性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

アスペクト比と機械的特性の関係

続いてアスペクト比と各種機械的特性の関係について示す（図 2-3-3）。曲げ強度においては高アスペクト比ほど高くなる傾向にあったが、ほかの物性では相関性は見られなかった。よって、アスペクト比単体での機械的特性との影響ではなく、他の機械的特性と組み合わせることによって、CF 性状と各種特性は関連付けられることが示唆された。

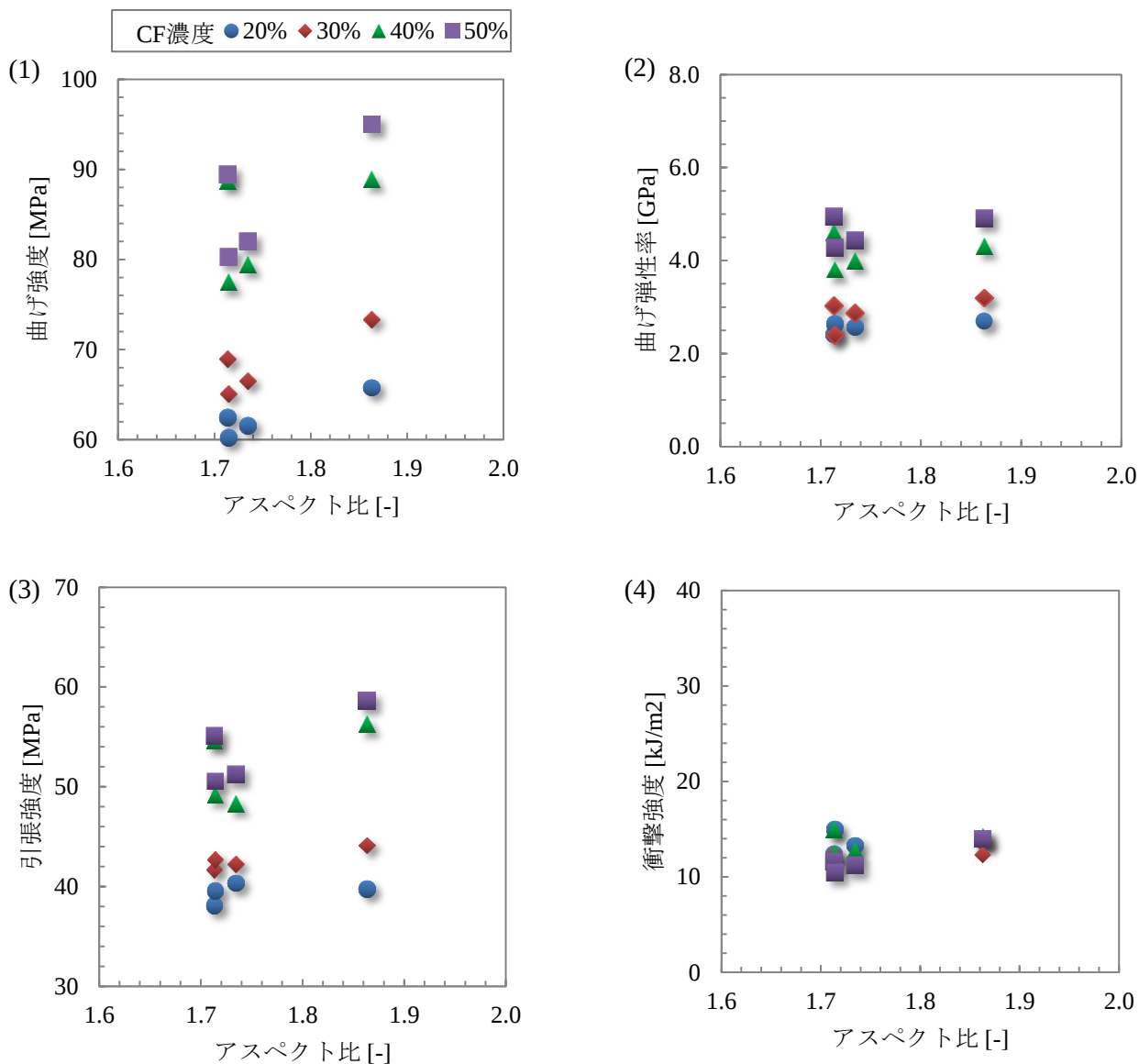


図 2-3-3 アスペクト比と各種物性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

嵩比重と機械的特性の関係

流動性の改善に大きく寄与した嵩比重であるが、衝撃強度を除いた各種機械的特性において低下する傾向が確認された（図 2-3-4）。嵩比重においては平均粒子径やアスペクト比と負の相関関係にあったことから、機械的特性は平均粒子径とは逆に高嵩比重化によって低下傾向であった。よって、流動性と機械強度は相反する性能に位置づけられる。

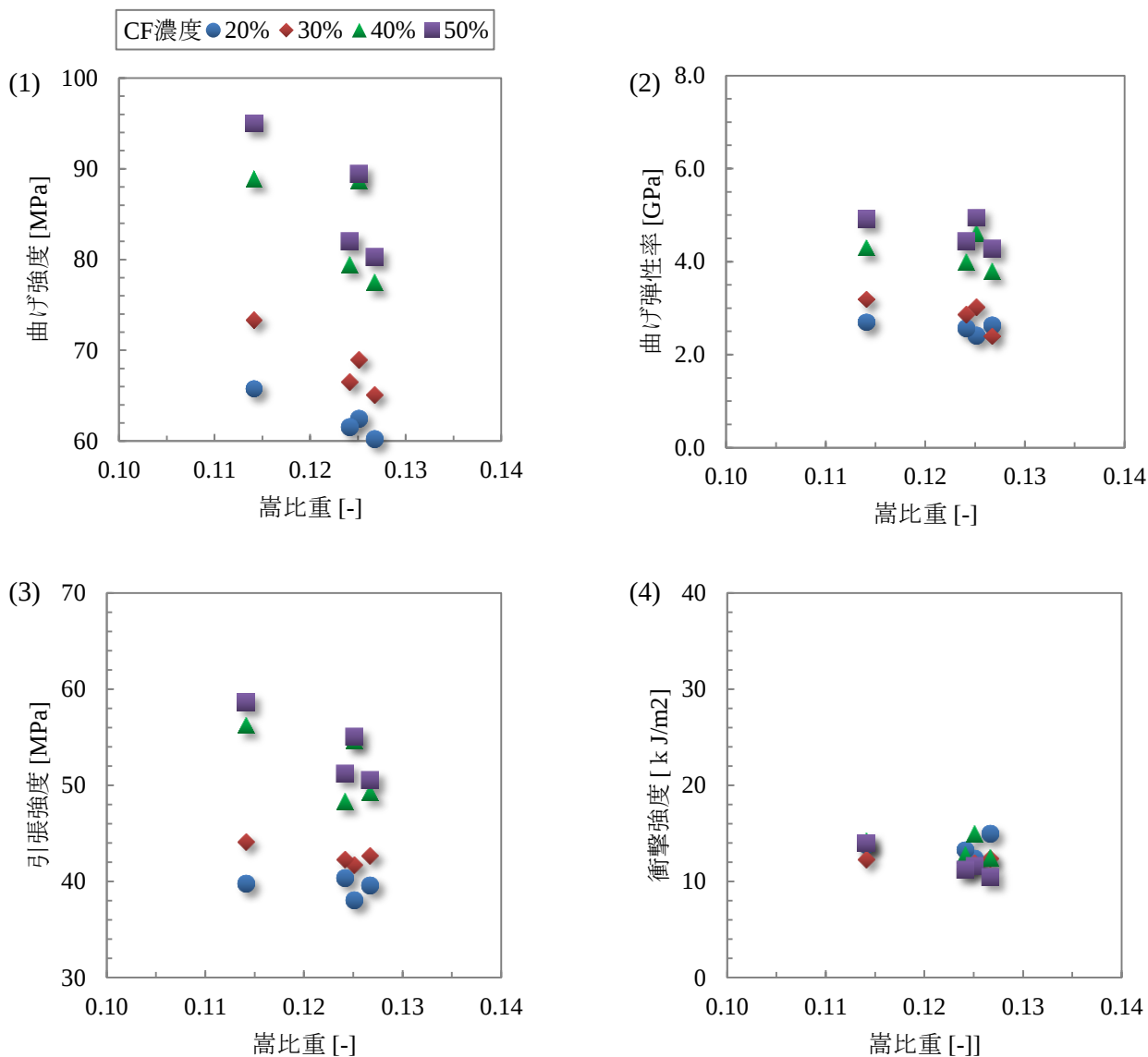


図 2-3-4 嵩比重と各種物性の関係

[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

2.3.1.2. 各種 CF の機械的特性

2.3.1.2.1. 目的

前項にて水熱処理により改質した CF を用いて機械的特性を評価した。一方で、産業界に流通している CF はヒノキ由来のものだけではない。そこで、本項では CF の種類を拡大して CF サイズ及び添加量と各種機械的特性の関係について評価を実施した。

2.3.1.2.2. 使用原料

PP 及び MAPP は「2.1.2.水熱処理条件と CF 添加 PP の流動性の検証」と同一品種を用いて、CF の種類を表 2-3-1 に示す品種に変更した。ヒノキについては水熱処理で用いたものと同じ岡山県真庭市産を使用し、粉碎粒径を変えたものを使用した。

表 2-3-1 使用した CF の一覧

CF 種類	CF 名	平均粒子径 [μm]	嵩比重 [-]
木粉	ヒノキ A	200	0.11
	ヒノキ B	380	0.17
	スギ A	135	0.13
	スギ B	250	0.17
	アカマツ	250	0.12
	トウヒ A	115	0.20
	トウヒ B	165	0.21
セルロース	セルロース A	40	0.26
	セルロース B	75	0.19
	セルロース C	115	0.16

2.3.1.2.3. サンプル条件

表 2-3-1 に記載した CF を用いて、CF 添加量が 20 ～ 50%になるように PP 及び MAPP と配合した。これらの配合品を「2.1.2.2.2.大型機による水熱処理温度の検証」と同条件にて、2 軸ベント式押出成形機を用いて複合化した。各種木粉及びセルロースを用いた配合条件をそれぞれ表 2-3-2 及び表 2-3-3 に記載する。

表 2-3-2 各種木粉を用いた CF 添加 PP の配合条件

	原料 CF		PP	MAPP
	種類	添加量 [%]	添加量 [%]	添加量 [%]
WFPC-1	ヒノキ A	20.0	79.2	0.8
WFPC-2		30.0	68.8	1.2
WFPC-3		40.0	58.4	1.6
WFPC-4		50.0	48.0	2.0
WFPC-5	ヒノキ B	20.0	79.2	0.8
WFPC-6		30.0	68.8	1.2
WFPC-7		40.0	58.4	1.6
WFPC-8		50.0	48.0	2.0
WFPC-9	スギ A	20.0	79.2	0.8
WFPC-10		30.0	68.8	1.2
WFPC-11		40.0	58.4	1.6
WFPC-12		50.0	48.0	2.0
WFPC-13	スギ B	20.0	79.2	0.8
WFPC-14		30.0	68.8	1.2
WFPC-15		40.0	58.4	1.6
WFPC-16		50.0	48.0	2.0
WFPC-17	アカマツ	20.0	79.2	0.8
WFPC-18		30.0	68.8	1.2
WFPC-19		40.0	58.4	1.6
WFPC-20		50.0	48.0	2.0
WFPC-21	トウヒ A	20.0	79.2	0.8
WFPC-22		30.0	68.8	1.2
WFPC-23		40.0	58.4	1.6
WFPC-24		50.0	48.0	2.0
WFPC-25	トウヒ B	20.0	79.2	0.8
WFPC-26		30.0	68.8	1.2
WFPC-27		40.0	58.4	1.6
WFPC-28		50.0	48.0	2.0

表 2-3-3 セルロースを用いた CF 添加 PP の配合条件

	原料 CF		PP	MAPP
	種類	添加量 [%]	添加量 [%]	添加量 [%]
CFPC-1	セルロース A	20.0	79.2	0.8
CFPC-2		30.0	68.8	1.2
CFPC-3		40.0	58.4	1.6
CFPC-4		50.0	48.0	2.0
CFPC-5	セルロース B	20.0	79.2	0.8
CFPC-6		30.0	68.8	1.2
CFPC-7		40.0	58.4	1.6
CFPC-8		50.0	48.0	2.0
CFPC-9	セルロース C	20.0	79.2	0.8
CFPC-10		30.0	68.8	1.2
CFPC-11		40.0	58.4	1.6
CFPC-12		50.0	48.0	2.0

2.3.1.2.4.試験結果

樹種と各種物性の関係

樹種の違いと各種特性の関係について評価した。まず流動性の結果を図 2-3-5 に示す。同等の平均粒子径で比較した場合においても樹種によって差が確認され、トウヒが最も流動性が高いことが判明した。よって、様々な樹種の評価を実施することによってマッピング精度が向上すると考えられる。嵩比重においては前項で判明した結果と同様に高嵩比重品において、流動性は高い傾向が確認できた。本結果より、樹種と流動性の関係性評価に加え、樹種が異なる場合においても流動性に対する高嵩比重化の有効性について立証した。

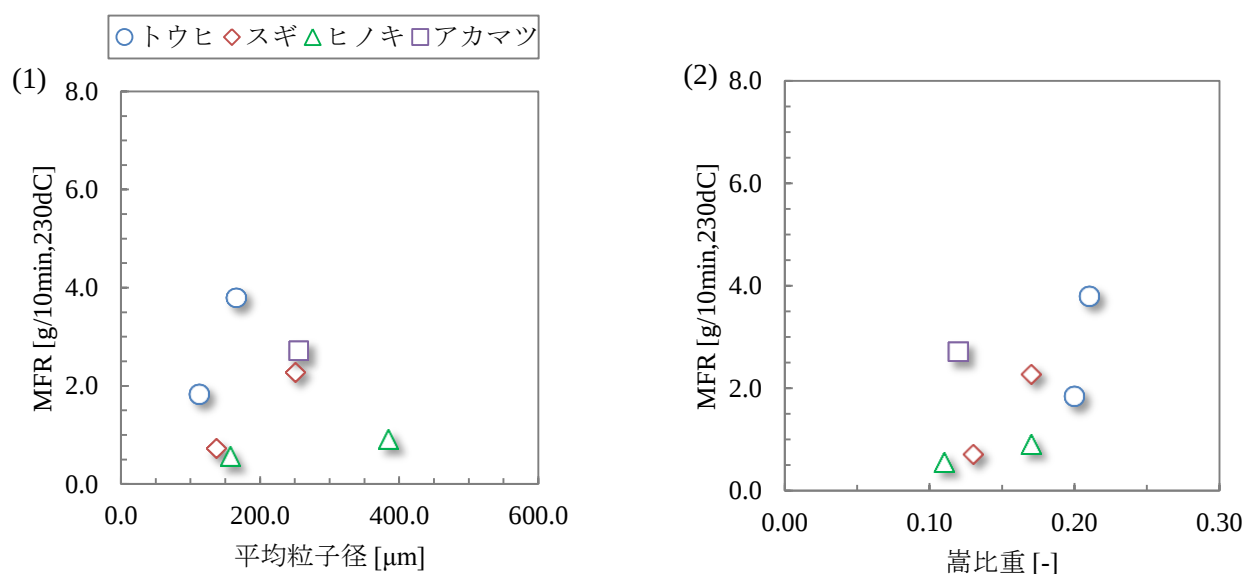


図 2-3-5 樹種と流動性の関係(CF 添加量 50 %) [(1)平均粒子径、(2)嵩比重]

機械強度においてはヒノキが高く、スギが低い傾向にあった。一方で、同一樹種間において比較した場合、平均粒子径が小さいほど機械強度が高い傾向にあった。これは水熱処理による CF 改質の結果とは異なる結果となった。よって、機械的特性の変化には粒子形状だけではなく、含有成分等の化学的特性も影響していることが示唆された。よって樹種の違いは CF 添加 PP の最終製品の性能に影響があると言え、これらの関係性を導くことは開発負荷を軽減するためには有効であると言える。

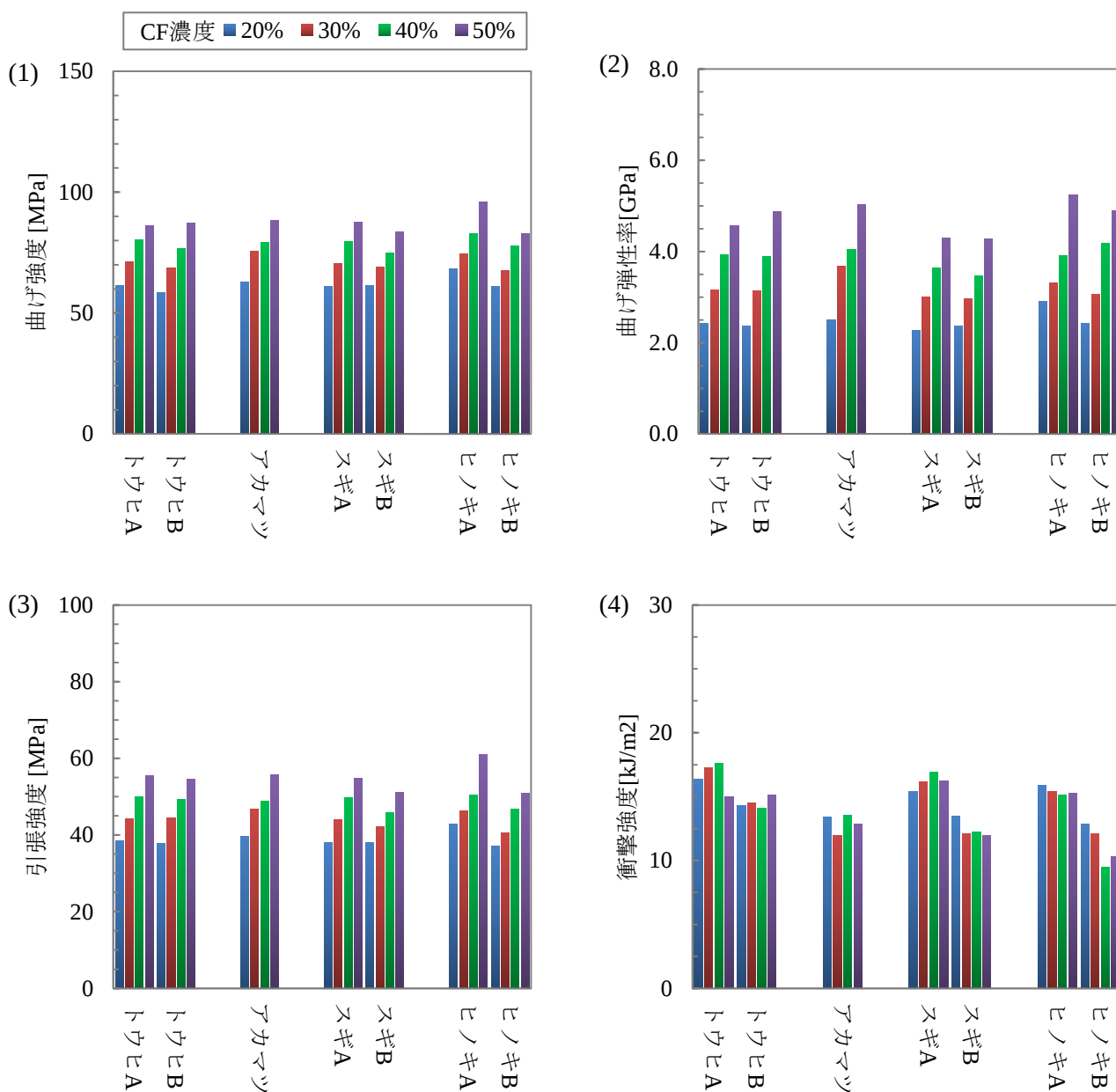


図 2-3-6 樹種と各種強度の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

セルロースと各種物性の関係

続いて、精製されたセルロースにおいて各種物性について評価した。まず、図 2-3-7 でセルロースの平均粒子径と流動性の関係を示す。セルロースの場合においても同様に平均粒子径が小さい程、流動性が高い結果となった。また図 2-3-8 において、その他物性も同様に各種機械的特性において平均粒子径が大きい程、強度が向上する傾向が確認された。

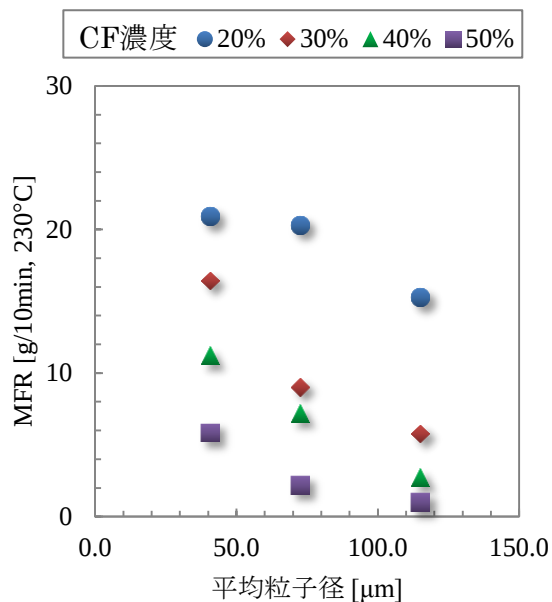


図 2-3-7 セルロースにおける平均粒子径と流動性の関係

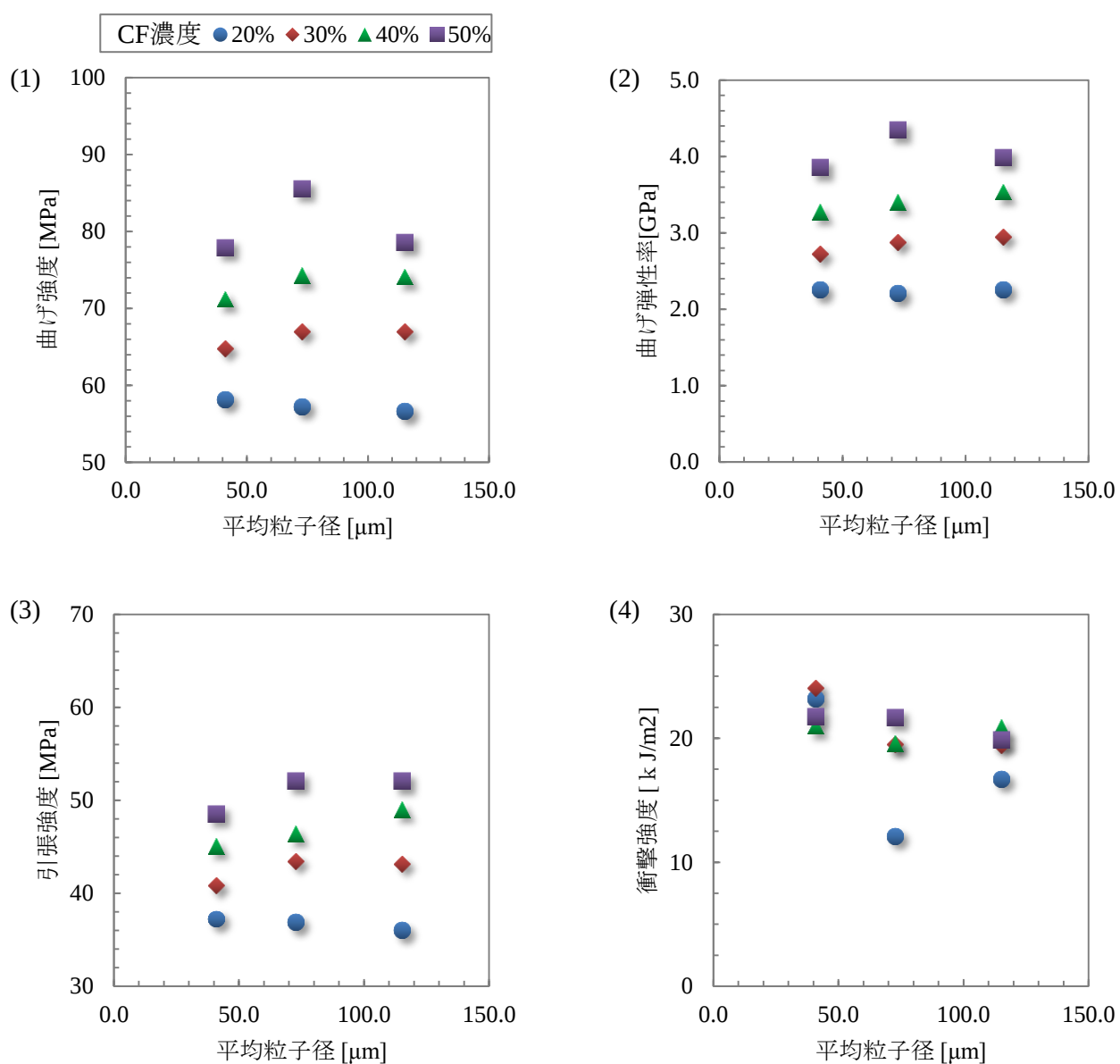


図 2-3-8 セルロースにおける平均粒子径と各種強度の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

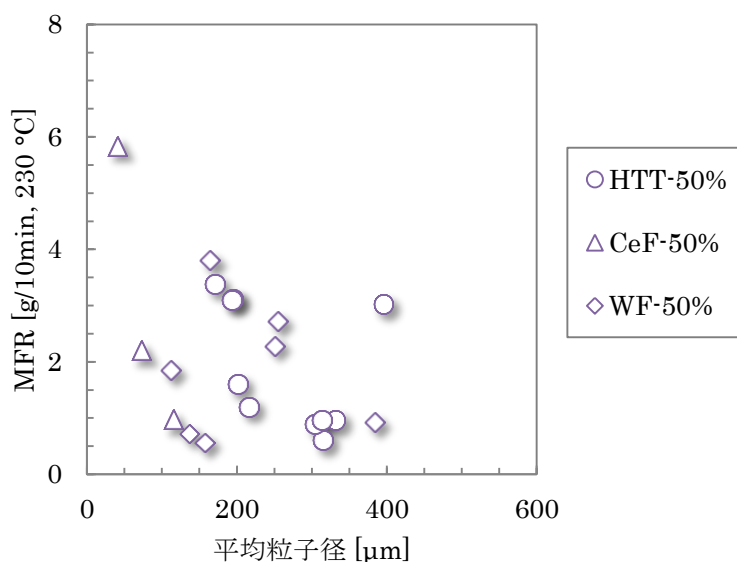
2.3.1.3. 機械的特性のデータマッピング

以上の結果を踏まえ、本項では各種機械的特性データを統合し、用途マッピングに向けた傾向観察を実施した。以下では流動性及び各種機械的特性に関する傾向を示す。

平均粒子径におけるマッピング

図 2-3-9,10 では CF 濃度 50 % における平均粒子径から見た各種特性についてのデータマップを示す。本結果から、(1)流動性及び衝撃強度は平均粒子径が小さい程向上する傾向、(2)曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度は平均粒子径が大きい程向上する傾向の 2 点について確認された。

また、図 2-3-11 では各特性に関して添加量別でその傾向を確認した。結果として、曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度は CF 添加量を多くすることで向上し、衝撃強度については添加量の影響が小さい傾向にあった。



※HTT: 水熱処理品, CeF: セルロース, WF: 木粉

図 2-3-9 CF 濃度 50 %における平均粒子径と流動性の関係

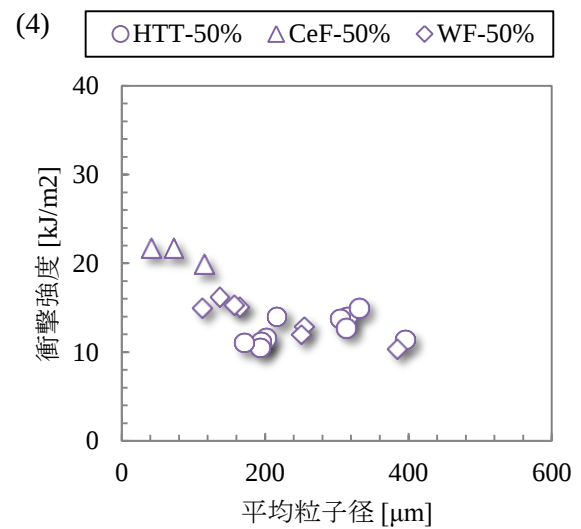
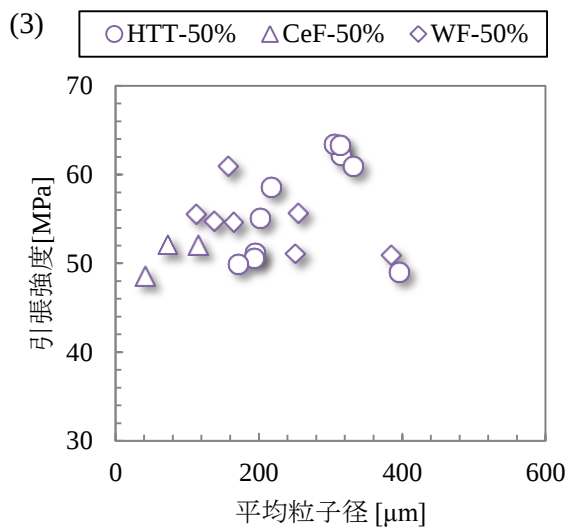
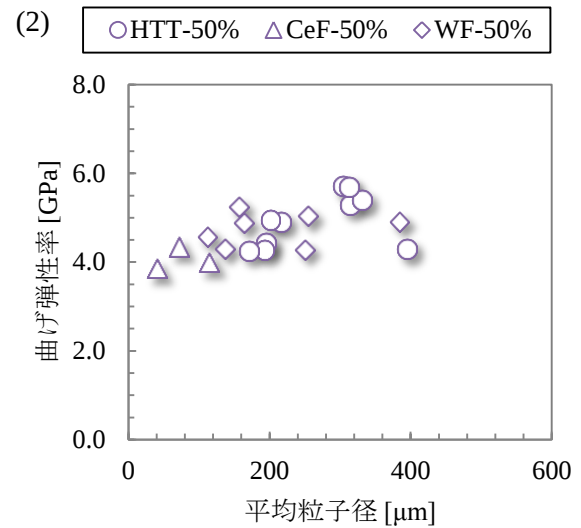
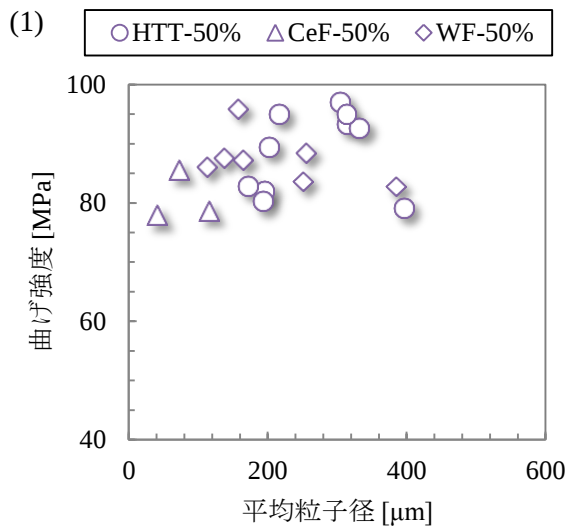


図 2-3-10 CF 濃度 50 %における平均粒子径と機械的特性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

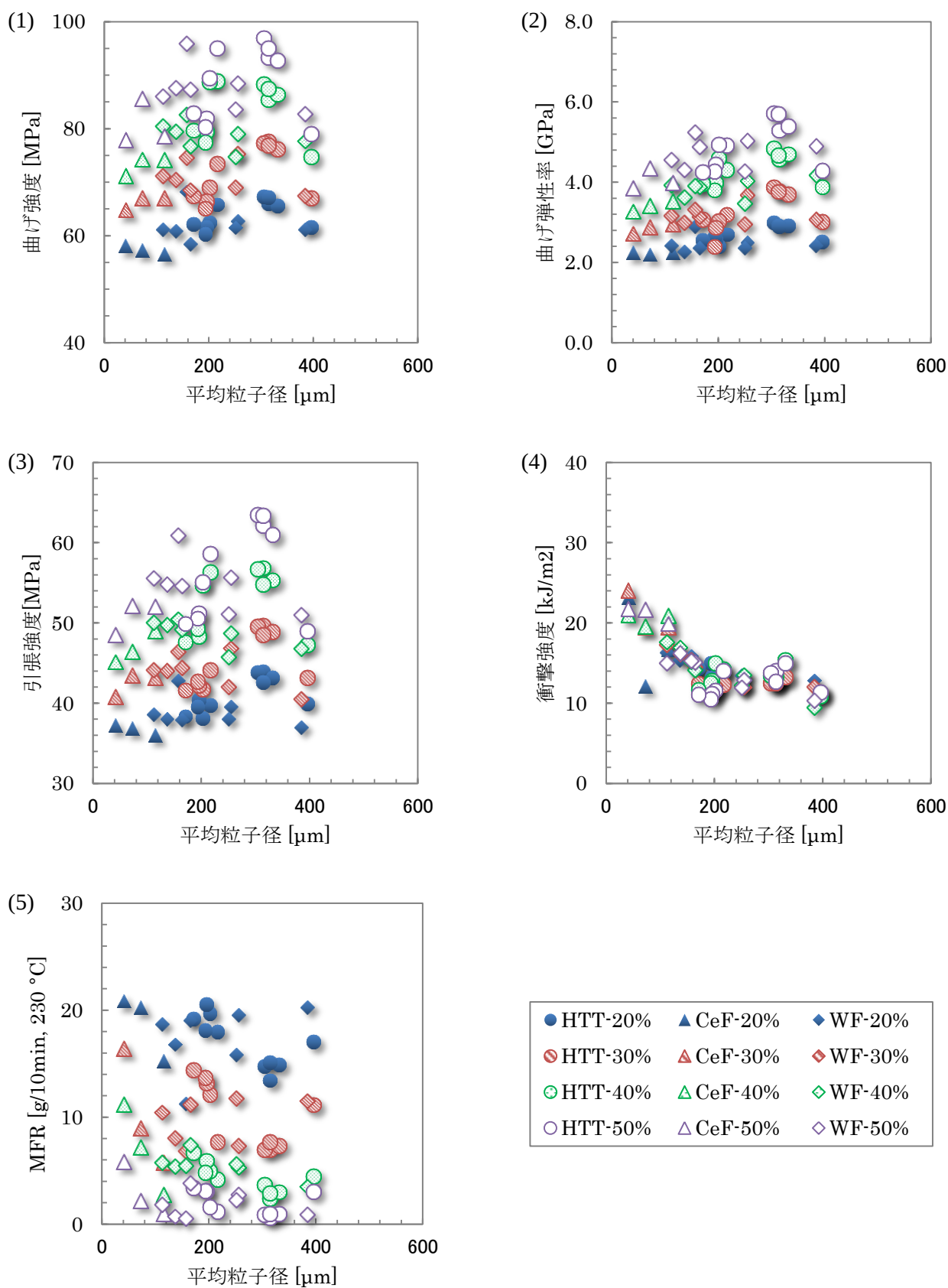


図 2-3-11 平均粒子径と各種特性の関係
 [(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度、(5)MFR]

アスペクト比におけるマッピング

CF のアスペクト比と各種特性の関係について評価した。図 2-3-12,13 では CF 濃度 50 % の場合のアスペクト比から見た各種特性についてのデータマップを示す。アスペクト比においても平均粒子径と同様の傾向が確認された。曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度はアスペクト比が大きい程向上する。一方で、平均粒子径と異なる傾向にあるのが流動性と衝撃強度である。これら 2 つの性能はアスペクト比の変化による影響が小さい傾向にあった。また、図 2-3-14 において CF 濃度が変わった場合にも同様の傾向が見られた。

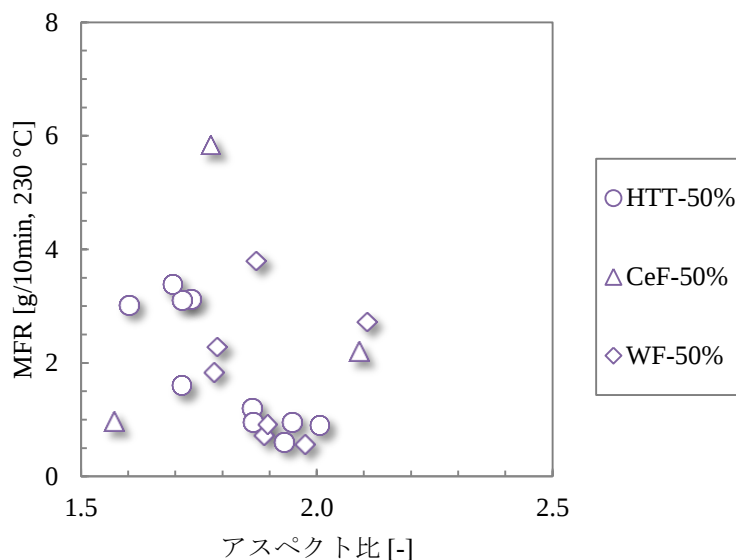


図 2-3-12 CF 濃度 50 %におけるアスペクト比と流動性の関係

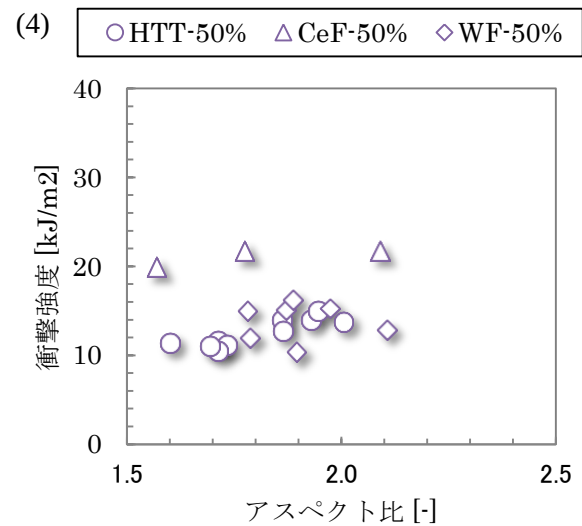
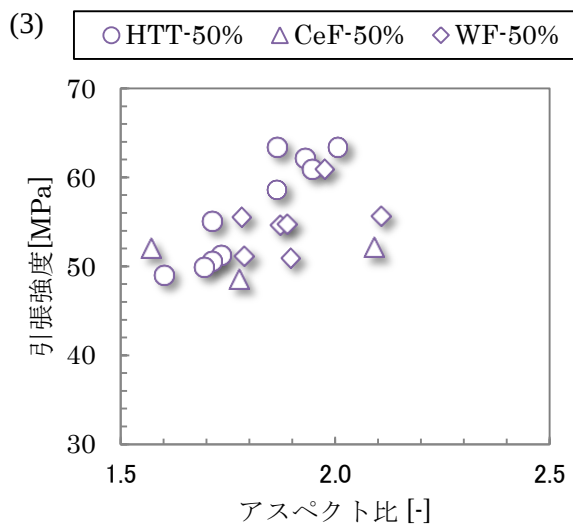
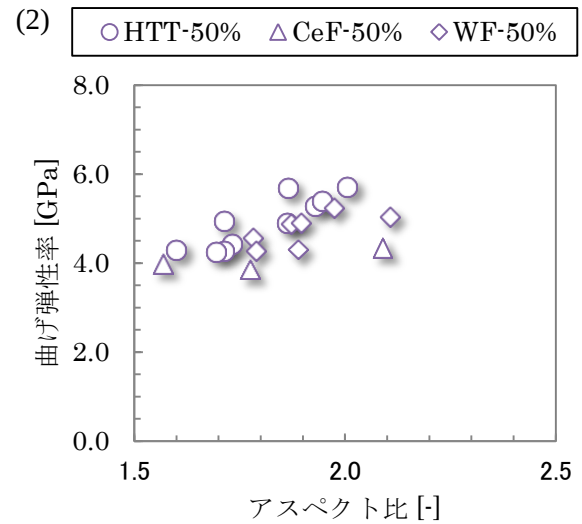
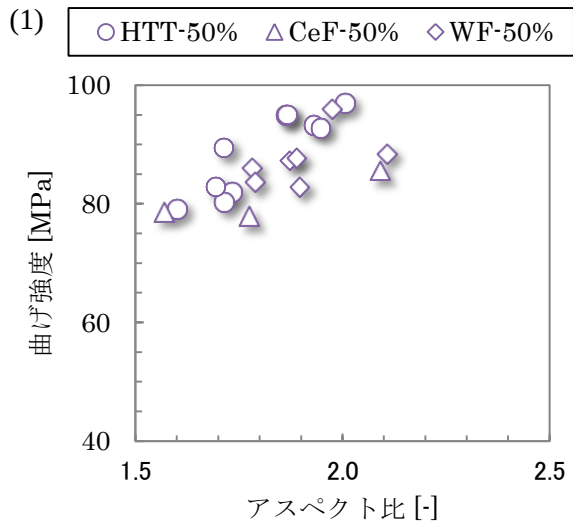


図 2-3-13 CF 濃度 50 %におけるアスペクト比と各種機械的特性の関係
 [(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

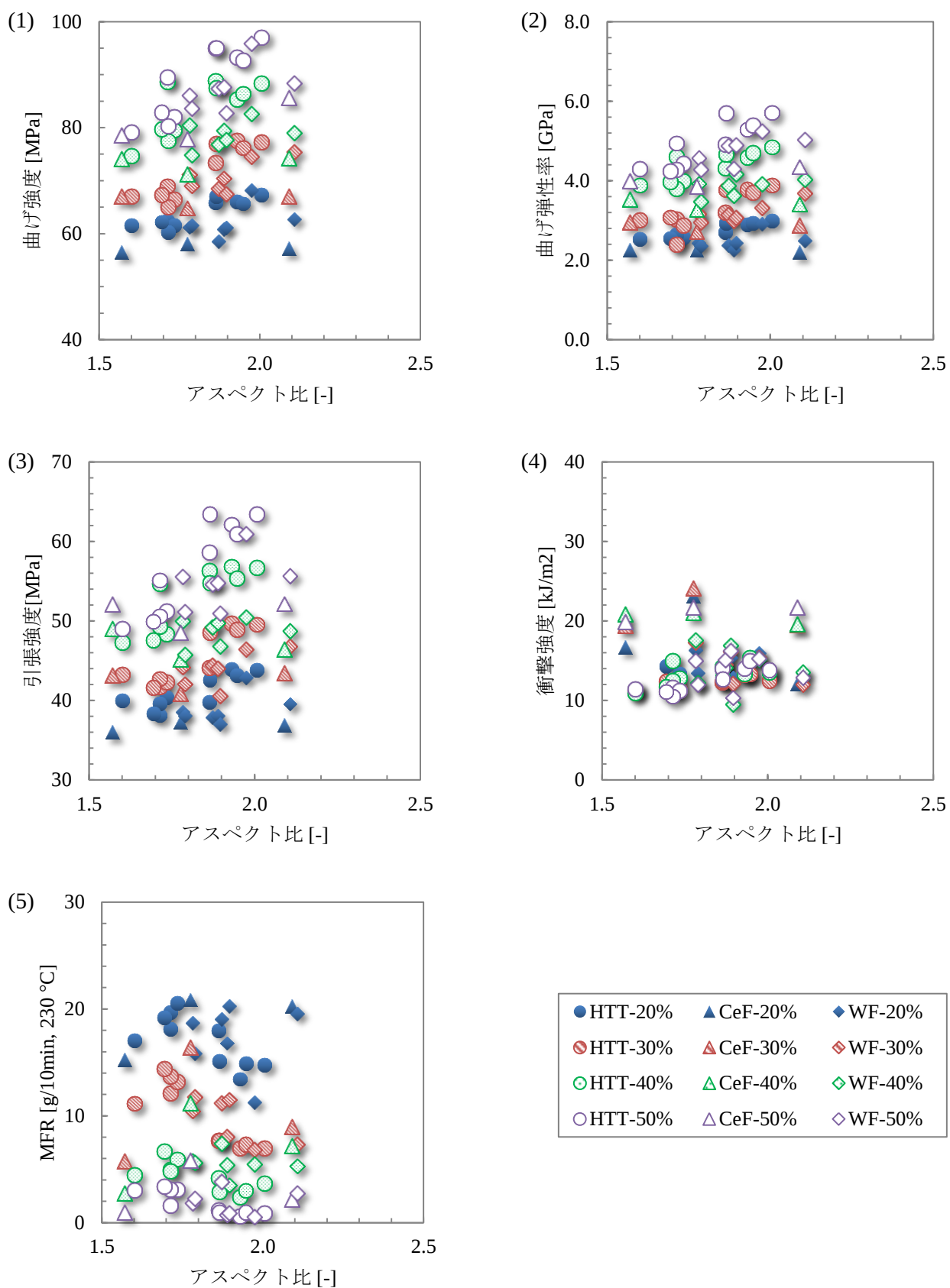


図 2-3-14 アスペクト比と各種特性の関係
 [(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度、(5)MFR]

嵩比重におけるマッピング

嵩比重と各種特性の関係性について纏めた。図 2-3-15 及び図 2-3-16 では、CF50 %の場合で流動性及び機械的特性との関係を示す。本結果より、嵩比重が高い程流動性は向上する傾向が確認された。また、各種特性においては衝撃強度を除いた機械的特性で低嵩比重のCF ほど高い傾向を示した。衝撃強度においては相関性が見られなかった。

よって、「2.1.成形流動性を確保する CF の開発」項にて提案された高嵩比重化 CF と各種特性の関係は、一般的な種々の CF においても確認された。これにより、嵩比重は流動性改善に寄与する因子の 1 つであると考え、先述の CF の改質方針を支持するものとなった。

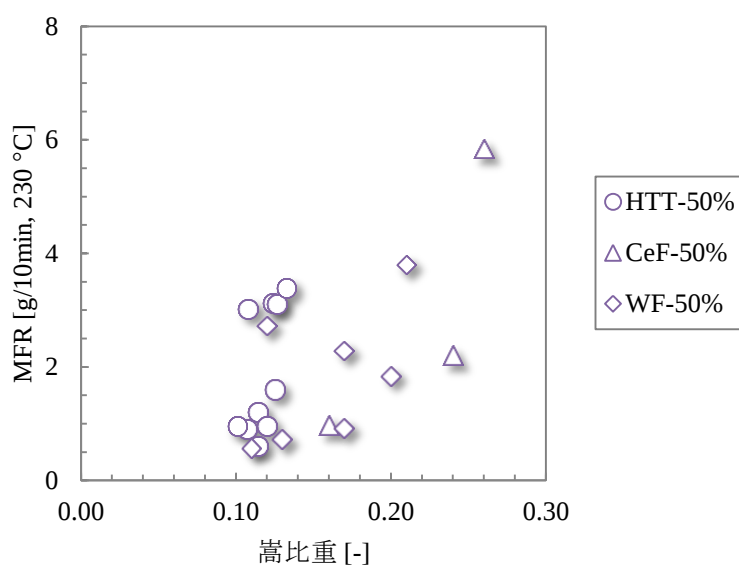


図 2-3-15 嵩比重と各種特性の関係

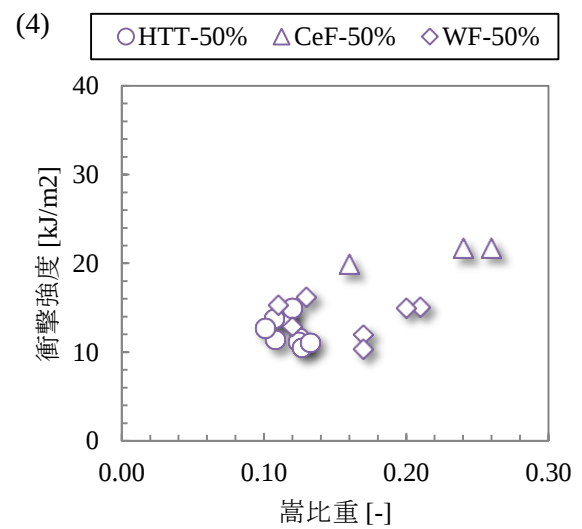
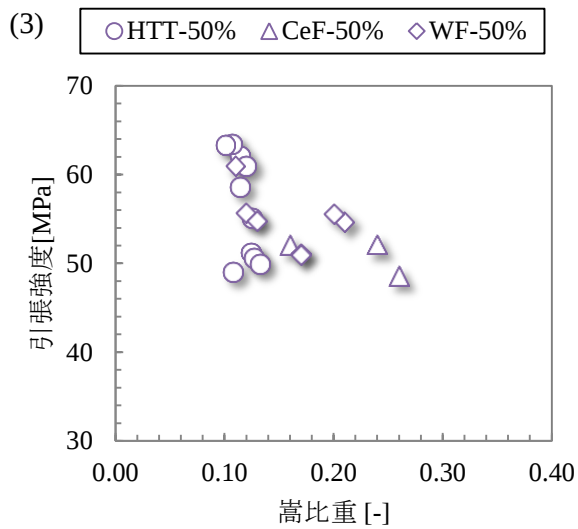
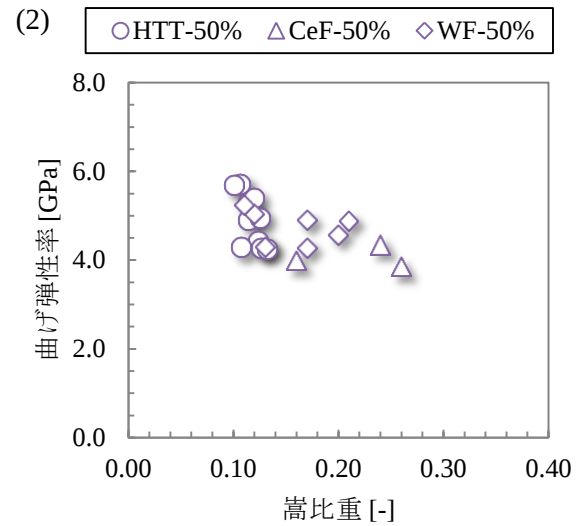
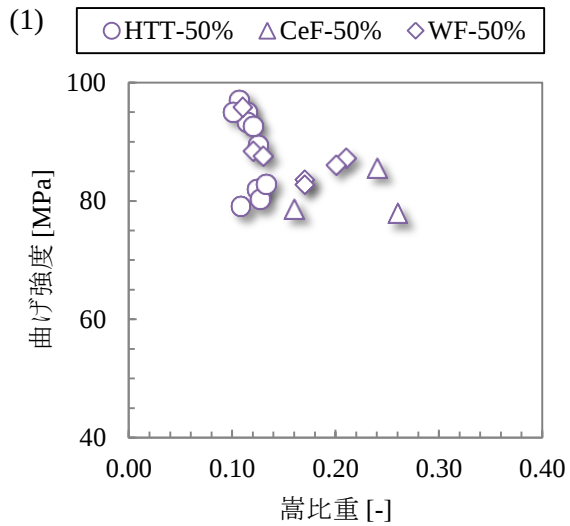


図 2-3-16 嵩比重と各種特性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

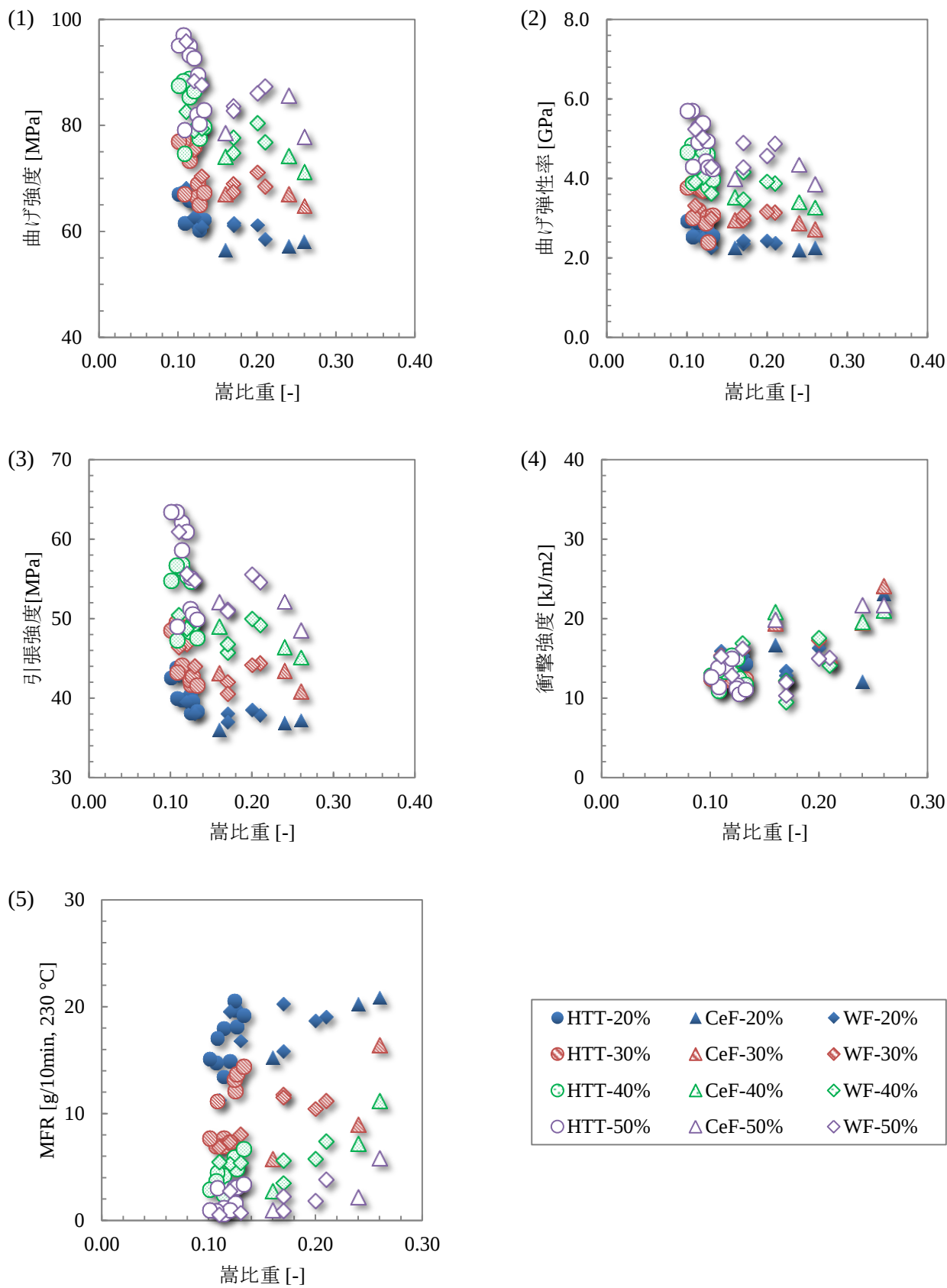


図 2-3-17 嵩比重と各種特性の関係
 [(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度、(5)MFR]

添加量に基づくマッピング

添加量と各種特性の関係について解析した。図 2-3-18 および図 2-3-19 より、観察された傾向について以下に示す。(1)曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度は CF 添加量増加に伴い、上昇した。(2)衝撃強度においては CF 添加量に影響を受けていない様であった。(3)流動性は CF 添加量の増加に伴い、低下した。

そのため、各種用途適正を考えたマッピングを行う場合は CF 添加量を中心に実施することが望ましいと言える。各 CF 濃度においてもそれぞれの特性は一定の範囲値を示すことも確認できた。よって、マッピングを実施する際は、CF 濃度で大きく用途を絞った後、CF 性状で各用途に適した性能を調整することで、適切な用途マッピングに繋がることが示唆された。

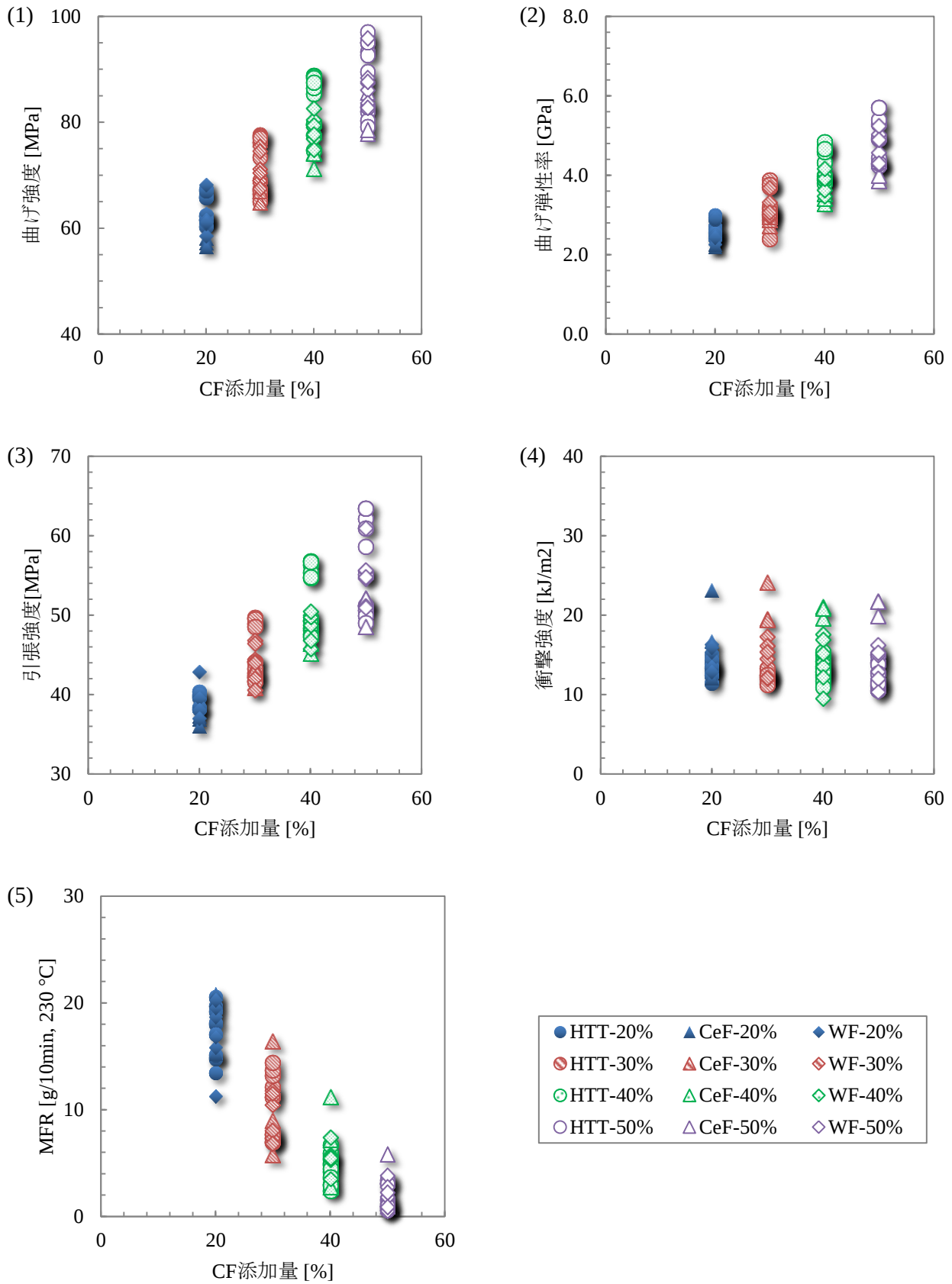


図 2-3-18 CF 添加量と各種特性の関係
 [(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度、(5)MFR]

2.3.2.耐久特性への影響

2.3.2.1. 目的

CF 添加 PP における耐久特性として最も懸念される耐水性特性について影響評価を実施した。CF 添加 PP の特徴としては CF による機械強度における補強効果であるが、一方、CF は親水性のフィラーであることから、CF の添加量が多ければ、多いほど吸水しやすくなる。このことから吸水による耐久性能を把握しておく必要があり、吸水に関する耐久特性影響評価を実施した。

2.3.2.2. 試験方法

2.3.2.2.1. 試験概要

本項では以下試験を実施した。

- (1) CF 添加 PP における MAPP 添加量の影響評価
- (2) 各種 CF における耐水性能評価
- (3) 水熱処理木粉における耐水性能評価
- (4) 木粉性状の影響評価

2.3.2.2.2. 耐水性試験方法

耐水性能試験としては、60 °C 温水浸漬による加速試験で実施した。供試体は射出成型した試験片を 60 °C に設定した乾燥機で 6 時間乾燥させた。乾燥後、デシケーター内で 1 時間ほど放冷し、電子天秤で秤量した。その後、蓋付きステンレス製容器に 60 °C の温水を入れ、秤量した試験片を浸漬し、60 °C 恒温槽に入れた。恒温槽投入から 2 日（48 時間）後に試験片を取り出し、室温のイオン交換水に 10 分間浸漬した後、試験片表面の水分を軽く拭き秤量した。秤量後は再度 60 °C 恒温槽へ投入した。同様に 4 日（96 時間）後、7 日（168 時間）後にも秤量を行った。7 日後の秤量をした後は室温のイオン交換水に浸漬し、24 時間経過後、試験片を取り出した軽く水気をぬぐってから強度試験を行った。また、吸水率は時間ごとに秤量した試験片の重量から、重量の増加分を%で示した

2.3.2.3. CF 添加 PP における MAPP の添加量効果

MAPP の添加は、一般的な CF 添加 PP 材料の物性改善に寄与する。MAPP のはたらきは、CF のヒドロキシ基と水素結合および共有エステル結合を形成し、PP などのマトリックスポリマーと絡み合いまたは共結晶化することである。CF と MAPP の含有率の違いによって、吸水率と機械特性がどのように相関するかを調査した。

2.3.2.3.1. サンプル条件

サンプルは CF が全体の 5,10,20,25,30,40,50 % の 6 パターンについて CF/MAPP が 100/0、100/1、100/2、100/4、100/8 及び 100/12 の 6 パターンにて実施した。CF はトウヒ B、PP はプライムポリプロ J107G、MAPP はカヤブリッド 002PP-NW を用いた

2.3.2.3.2.吸水試験結果

CF 添加量別 × MAPP 添加量別の吸水率測定結果を図 2-3-19 に示す。尚 CF に対する MAPP の比率を CF 重量 100 に対して MAPP 重量が 4 の場合、 $CF/MAPP = 100/4$ と示すこととする。

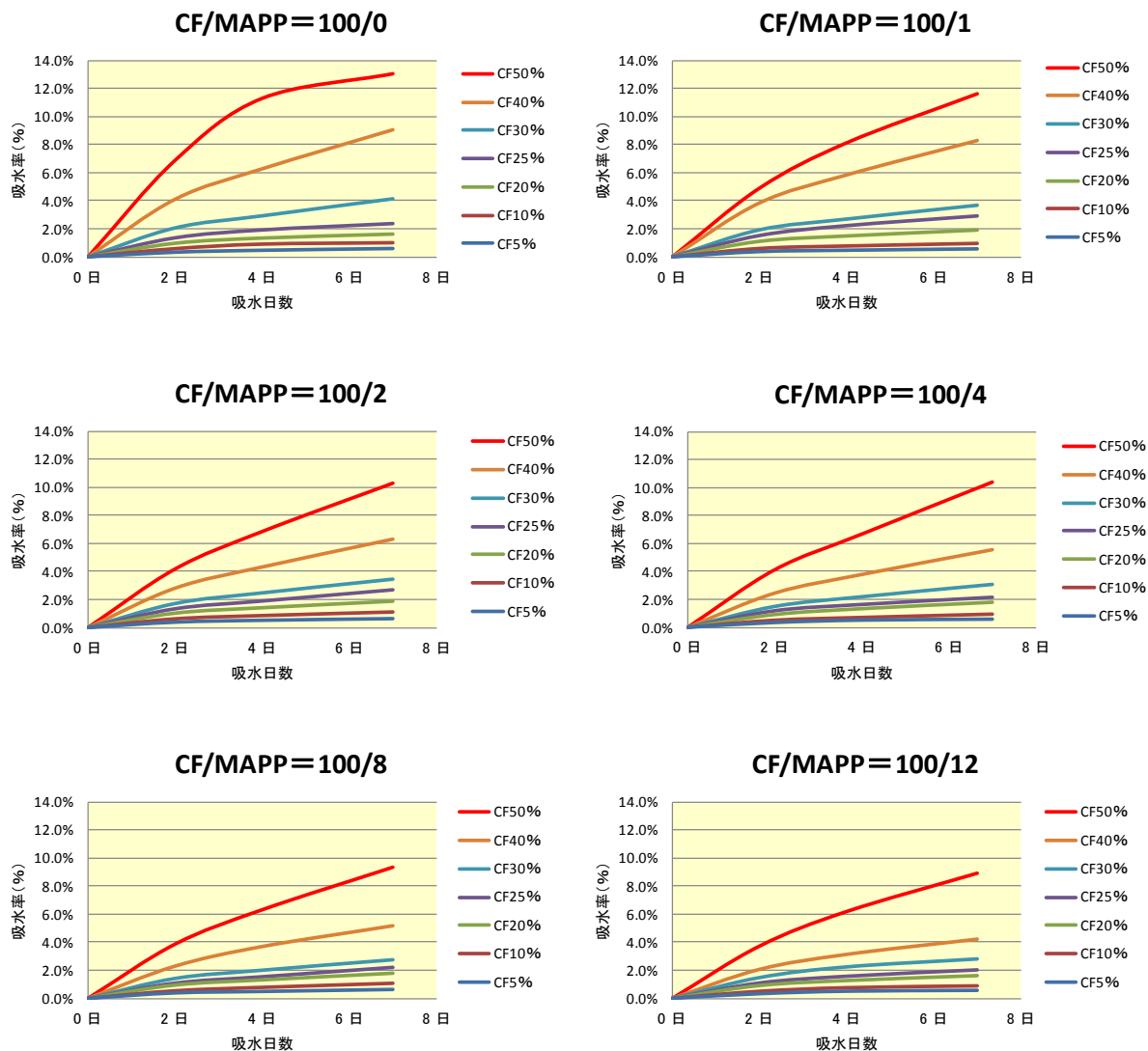


図 2-3-19 CF 添加量別 × MAPP 添加量別の吸水率測定結果

図 2-3-19 の結果から CF 添加量が増えるにつれて吸水率が高くなり、MAPP の添加量が増えるにつれて、吸水率が低下する結果となり、MAPP の添加が吸水率抑制に寄与できることが分かった。

2.3.2.3.3. 吸水前後の強度比較結果

吸水前後の CF 添加量別 × MAPP 添加量別の曲げ強度の比較結果を図 2-3-20 に示す。

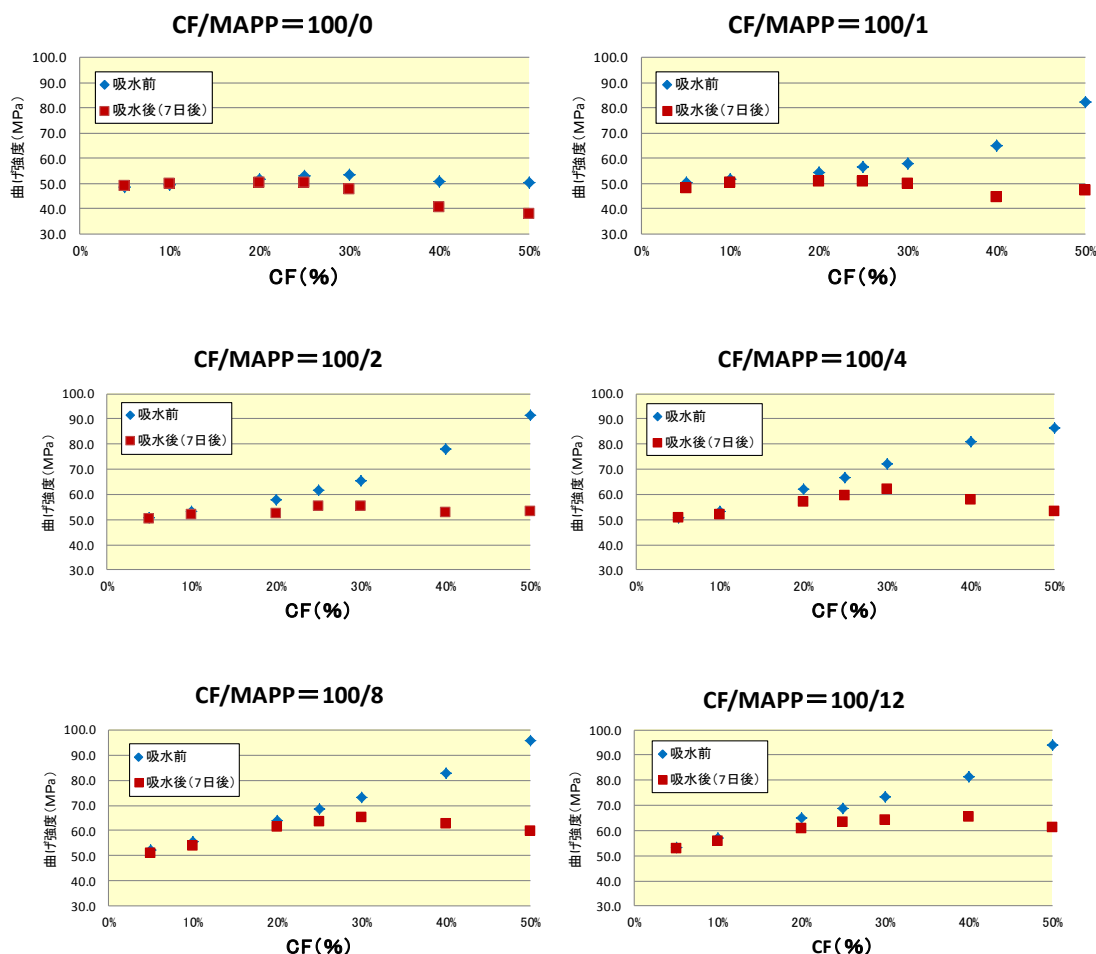


図 2-3-20 CF 添加量別 × MAPP 添加量別の吸水率測定結果

MAPP 無添加のものは、CF の添加量が増えても補強効果が得られない結果となった。吸水前後の強度比較において、CF20 %程度までは差の無い結果であったが、CF 添加量が 25 % ~ 30 %程度を境に、添加量が増えるにつれて強度が低下する傾向がみられた。一方、MAPP を添加したのものについては、添加量が増えるにつれて曲げ強度が上昇し、強度上昇の傾向は概ね CF / MAPP = 100 / 4 以上はほぼ同等の結果となった。吸水後の強度については MAPP の添加量が多いものほど、強度は高い傾向にあった。

2.3.2.3.4. CF 添加 PP の断面観察結果

CF 添加率 5 % ~ 40 %のサンプルについて、CF 添加 PP の断面を蛍光顕微鏡にて観察を行った。CF 添加 PP の蛍光像の一例を図 2-3-21 に示す。蛍光の強弱に差はあるものの、切断断面を蛍光試薬に 10 分間浸すだけの簡便な操作により、観察したすべての CF 添加 PP で CF が分散している様子を確認できた。

得られた蛍光像を蛍光顕微鏡上で二値化した。二値化は蛍光顕微鏡上の輝度抽出によっ

て行った。蛍光像の蛍光の輝度（明るさ：255 段階）のしきい値を指定することで、しきい値以上の輝度をもつ蛍光を抽出した。閾値は全ての系で 5 – 20 の範囲内で設定し、元の蛍光像と見え方が近くなる輝度をしきい値として設定した。そうして得られた二値化像について、蛍光顕微鏡の画像解析ソフトで蛍光粒子の個数と平均面積（A）を算出した。A は CF の凝集の程度を示すものと想定した。

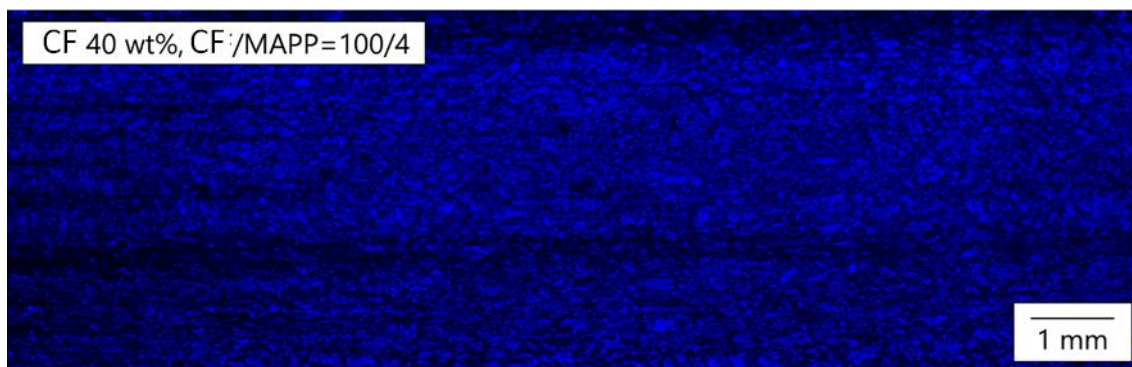


図 2-3-21 CF 添加 PP 断面の蛍光画像の一例

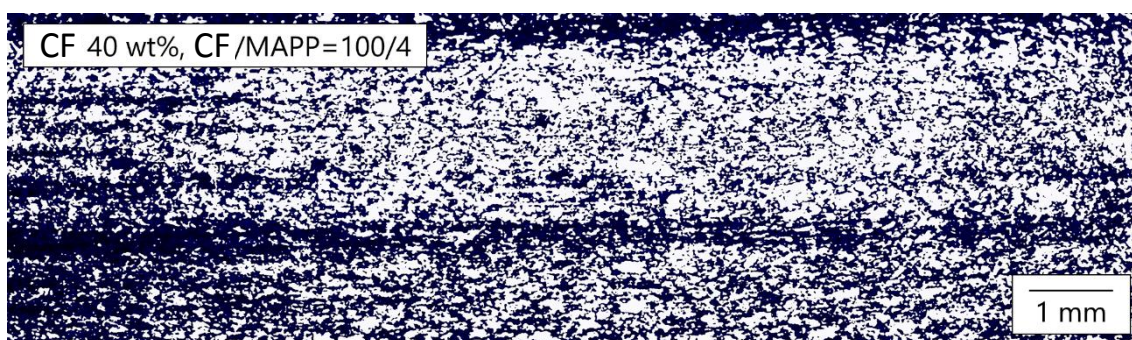


図 2-3-22 CF 添加 PP 断面の蛍光像の二値化画像の一例

図 2-3-23 に、蛍光粒子の平均面積 A を、CF 添加 PP に対する CF 添加率ごとに CF に対する MAPP 添加率に対してプロットした。図 2-3-24 には A を CF 添加率に対してプロットした。多少の例外はあるものの、以下のようにまとめることができる。

概して CF 添加量が低くなると蛍光粒子の平均面積は小さい傾向となった。これは、CF 添加量が多くなると、ある程度 CF が凝集する傾向にあることを示している。MAPP 添加率が多いほど蛍光粒子の平均面積は小さくなった。CF 添加 PP 中の CF の濃度が高い時には、CF をより分散させるために MAPP の添加量を増やす必要があるようである。

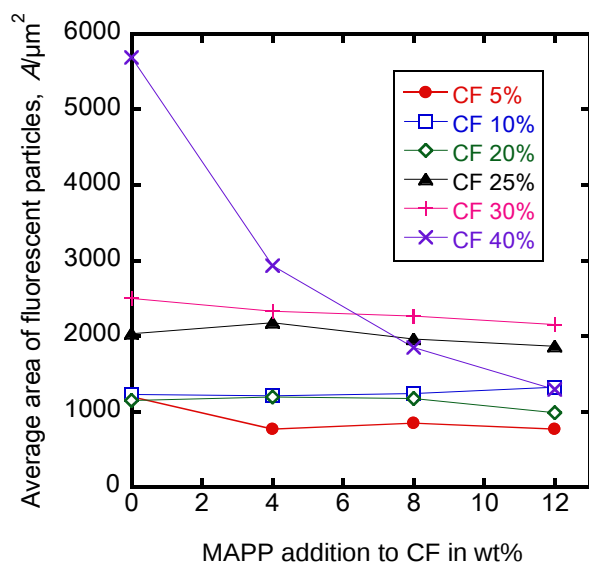


図 2-3-23 CF 添加量・平均面積 A の関係

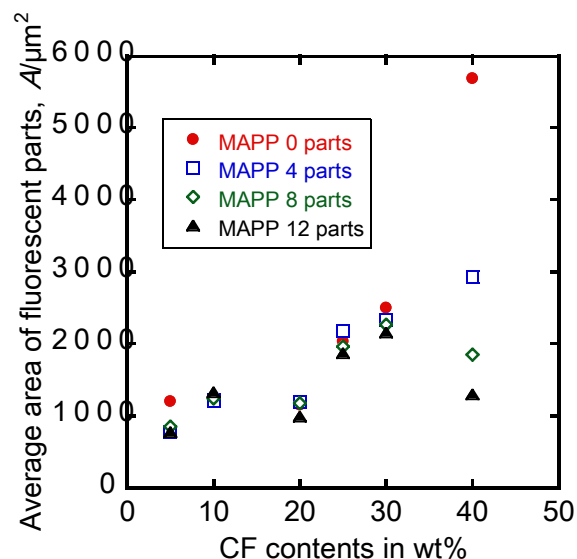


図 2-3-24 MAPP 添加量・平均面積 A の関係

2.3.2.3.5. 吸水前後の強度比較結果

吸水前後の CF 界面の状況を確認するために、CF 添加 PP 成型体の表面付近における CF と樹脂の界面観察を透過電子顕微鏡(TEM)にて実施した。CF50 % PP・CF / MAPP = 100 / 0 の観察画像を図 2-3-25 に示す。四酸化ルテニウム染色により、PP の海（濃い灰色）に CF の島（薄い灰色）が分散する海島構造となっており、CF 界面には非晶層（黒色）が観測された。

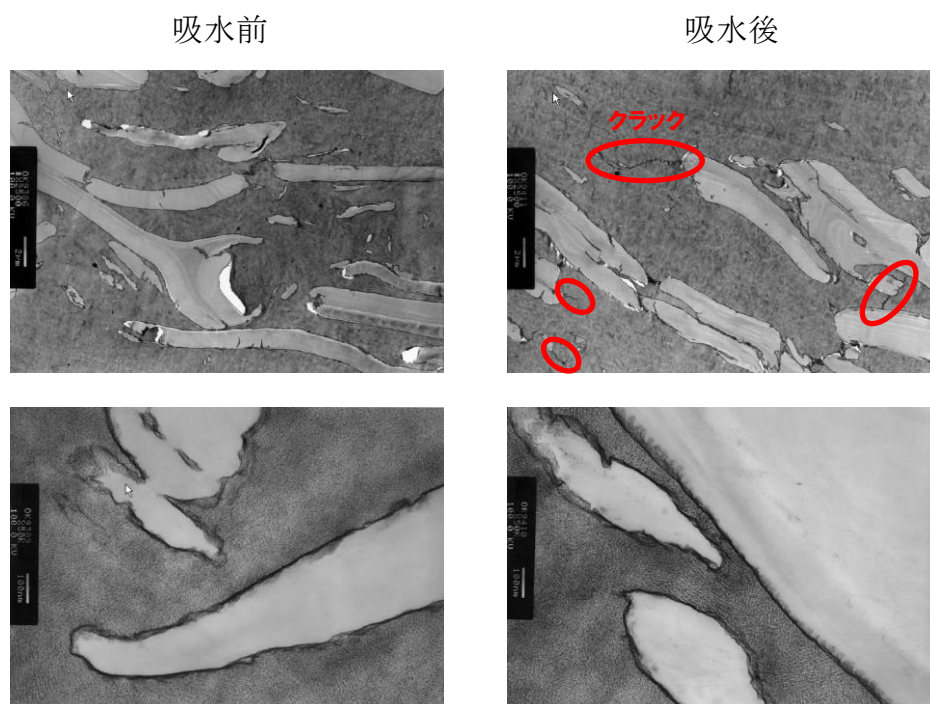
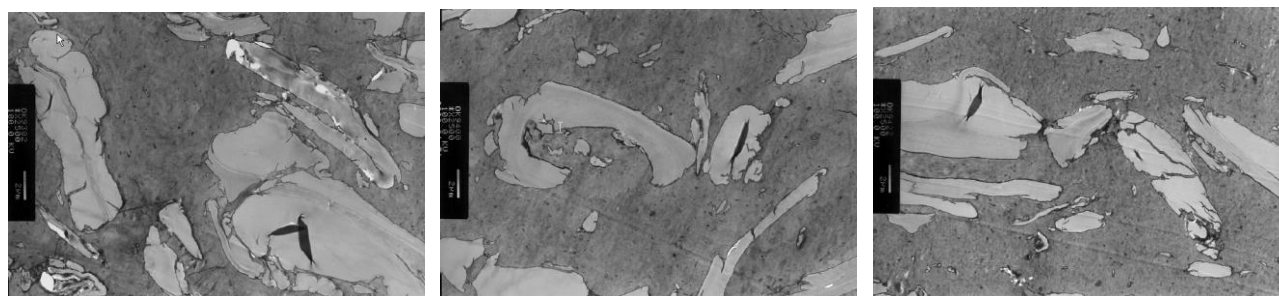


図 2-3-25 CF / MAPP = 100 / 0 の吸水前後の観測結果(上段×5000,下段×100000) [CF 濃度 50 %]

吸水後の強度低下の大きかった CF/MAPP = 100 / 0 の CF 添加 PP について吸水前後の拡大観察を行った図 2-3-25 について、100000 倍で観察した吸水の前後で界面には剥離等の現象はみられなかった。一方、5000 倍で全体像を観察すると、吸水後には CF の端部から樹脂層にクラックが発生している。また、そのクラックが延び CF 同士がクラックで繋がる様子が伺えた。このクラックが CF 同士をチャネリングすることで更に吸水の増加を促したと考えられる。また、このクラックの程度が強度低下につながった要因と推定される。



CF/MAPP=100/4

CF/MAPP=100/8

CF/MAPP=100/12

図 2-3-26 CF/MAPP=100/4、100/8 及び 100/12 の吸水後の観測結果 (×5000) [CF 濃度 50%]

CF / MAPP = 100 / 4 ~ 12 の CF 50%添加 PP の 5000 倍の観測画像 (図 2-3-26) を見ると CF / MAPP = 100 / 0 と同様に吸水後では、CF の端部から樹脂層にクラックが発生している箇所はあるが、MAPP の比率増加によりクラックの程度が抑制され、MAPP が吸水の抑制を促していると考えられる。また、このクラック発生程度と吸水後強度の低下度合いに相関があるものと推定する。

2.3.2.4. 各種 CF における耐水性能比較

2.3.2.4.1. サンプル条件

耐水性能の樹種比較のため、「2.3.1.2. 各種 CF の機械的特性評価」にて最も強度低下率が高かった CF 添加率 50 %にて耐水性能を比較した。CF / MAPP 比率は 100 / 4 を用いた。

2.3.2.4.2. 吸水試験結果

吸水試験結果を図 2-3-27 に示す。CF の種類によって、吸水率に差がみられた。ヒノキ、スギに対してアカマツ、トウヒの吸水率に高い傾向がみられた。セルローズについては、全体的に他の CF に比べて低い傾向となった。

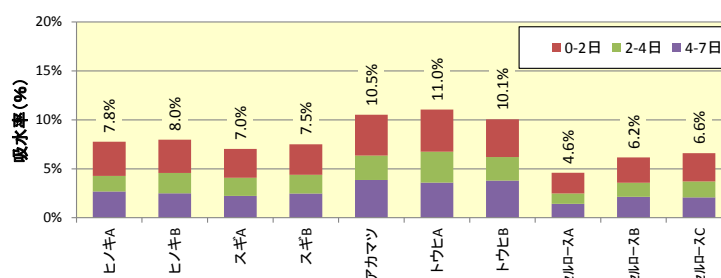


図 2-3-27 各種 CF 添加 PP (CF50 %) における吸水率測定結果

2.3.2.4.3.吸水強度比較結果

吸水前後の曲げ強度、引張強度の比較結果及び、吸水による強度低下率を図 2-3-28 及び図 2-3-29 に示す。

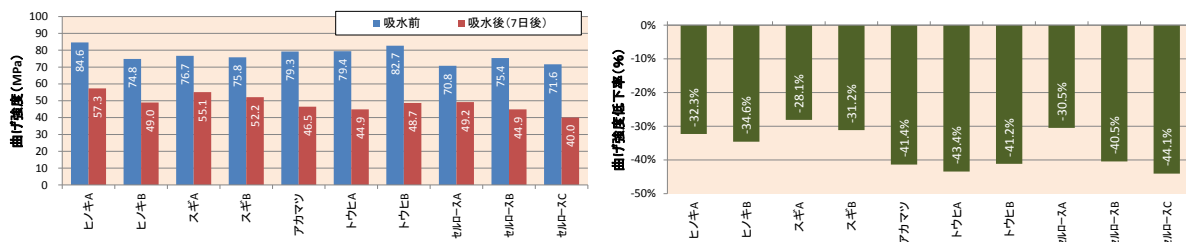


図 2-3-28 各種 CF 添加 PP (CF50%) における吸水前後の曲げ強度と強度低下率

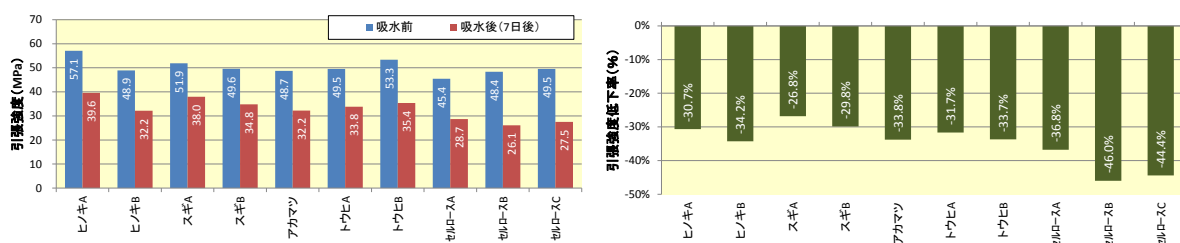


図 2-3-29 各種 CF 添加 PP (CF50%) における吸水前後の引張強度と強度低下率

吸水後の機械強度は曲げ・引張ともに同様な傾向であった。吸水率と吸水後曲げ強度及び低下率の関係をプロットした結果を図 2-3-30 に示す。吸水率が大きいほど吸水後の曲げ強度が低い傾向がみられるが、木粉とセルロース粉末には違いがあった。特にセルロースについては吸水率が低いのに関わらず、強度低下率が大きい特徴的な傾向がみられた。

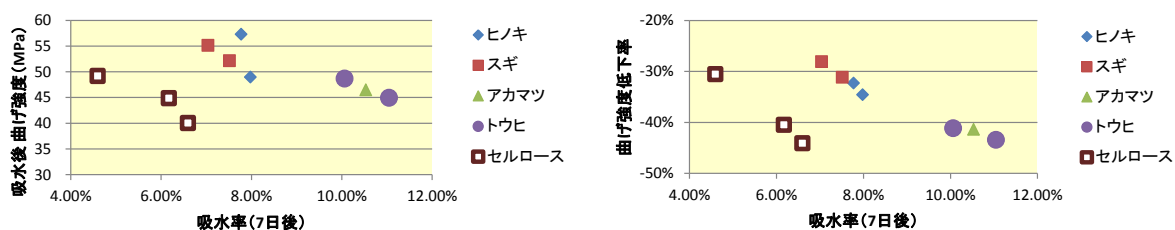


図 2-3-30 各種 CF 添加 PP (CF50%) における吸水率と吸水後曲げ強度及び低下率

2.3.2.5. 水熱処理木粉における耐水性評価

2.3.2.5.1. サンプル条件

「2.3.1.1. 水熱処理品の機械的特性評価」で評価した水熱処理を施した CF を用いた CF 添加 PP について、CF 添加率 20%～50%にて、耐水性能を比較した。CF/MAPP 比率は 100/4 を用いた。

2.3.2.5.2. 吸水試験結果

水熱処理 CF を利用した CF 添加 PP における吸水率測定結果を図 2-3-31 に示す。

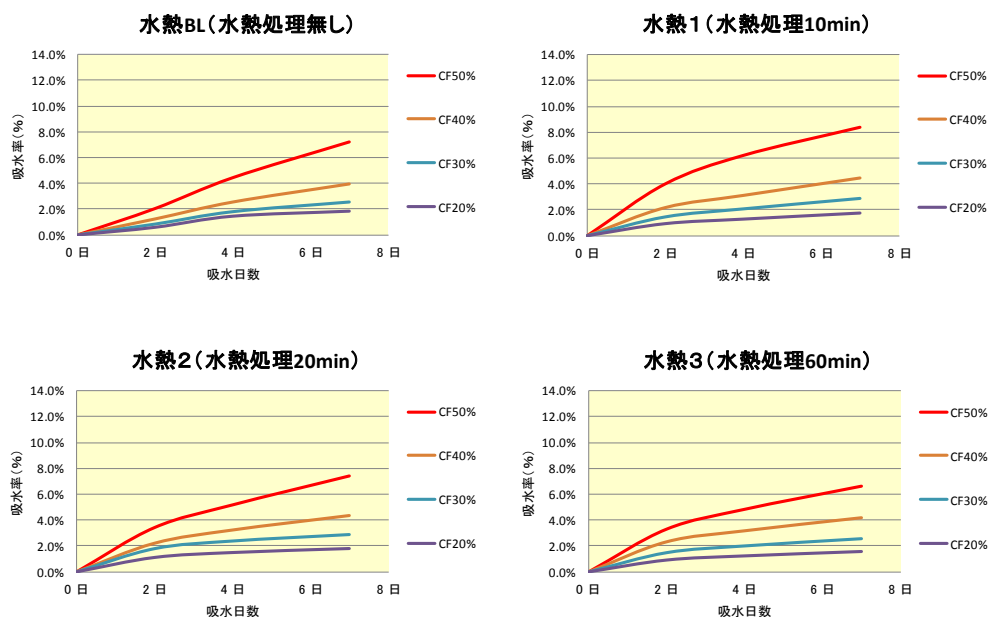


図 2-3-31 水熱処理木粉を使用した CF 添加 PP の吸水率

水熱処理 CF を利用した CF 添加 PP の吸水率は CF 添加量が増えるにつれて、吸水量が大きくなる、これまでの傾向と同様であった。水熱処理の有無及び時間によって、吸水率に若干の差異がみられるものの、大きな差異としては認められなかった。

2.3.2.5.3. 吸水前後の強度比較結果

水熱処理 CF を利用した CF 添加 PP における吸水前後の強度比較結果を図 2-3-32 及び図 2-3-34 に、強度低下率を図 2-3-33 及び図 2-3-35 に示す。

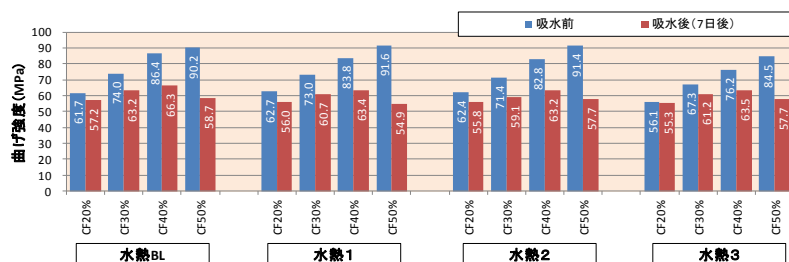


図 2-3-32 水熱処理 CF 添加 PP における吸水前後の曲げ強度

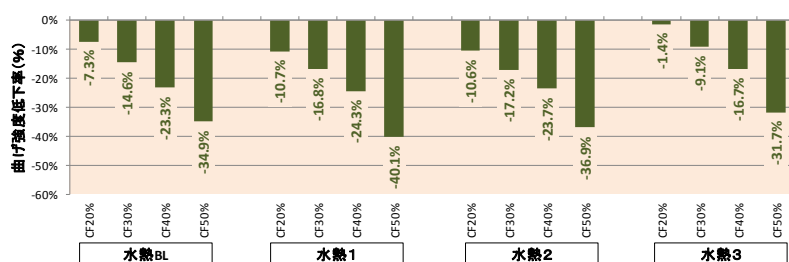


図 2-3-33 水熱処理 CF 添加 PP の吸水による曲げ強度低下率

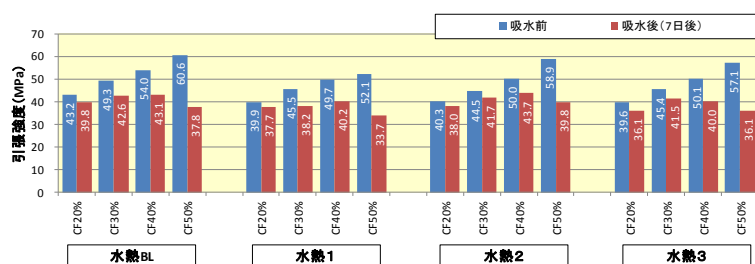


図 2-3-34 水熱処理 CF 添加 PP における吸水前後の引張強度

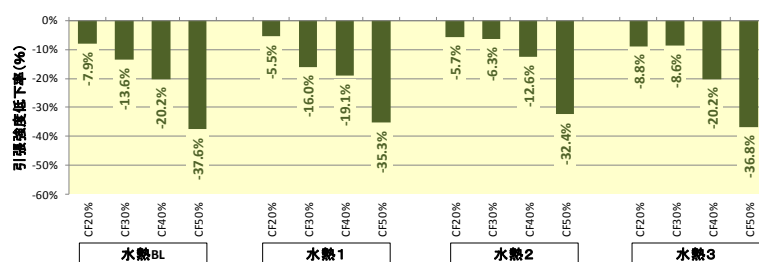


図 2-3-35 水熱処理 CF 添加 PP の吸水による引張強度低下率

曲げ強度については水熱処理の時間が長くなるにつれて強度低下率が小さくなる、つまりは強度維持率が高い状況となった。一方、引張強度については水熱処理時間による差異は見られなかった。

2.3.2.5.4.木粉性状との相関

各種 CF 及び水熱処理 CF の木粉性状（平均粒径、アスペクト比）が吸水後の曲げ強度と曲げ強度低下率に及ぼす影響について調査した。その吸水前後の曲げ強度、引張強度の比較結果及び、吸水による強度低下率を図 2-3-36 及び図 2-3-37 に示す。

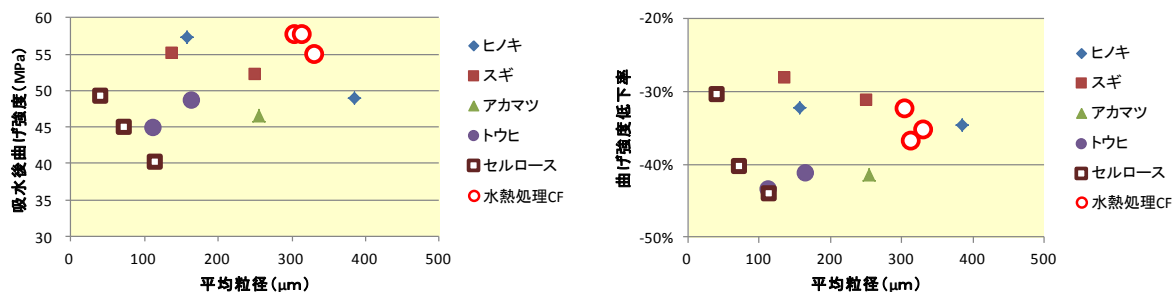


図 2-3-36 各種 CF 添加 PP (CF50%) における CF の平均粒径と吸水後曲げ強度、曲げ強度低下率の比較

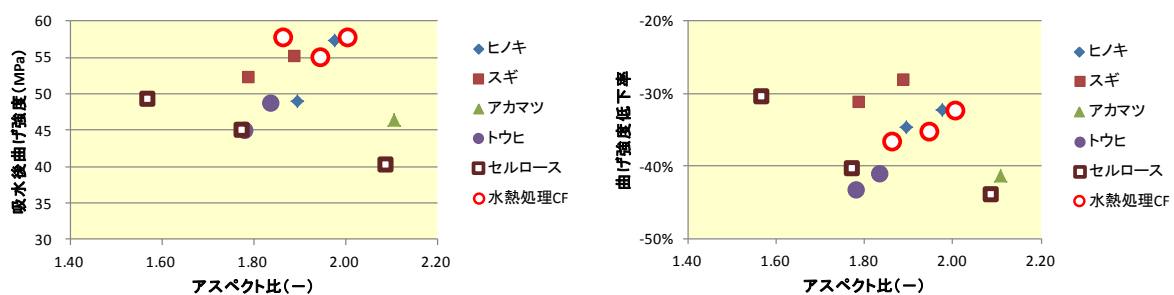


図 2-3-37 各種 CF 添加 PP (CF50%) における CF のアスペクト比と吸水後曲げ強度、曲げ強度低下率の比較

リグニンを含んでいる CF（木粉）については平均粒径が大きく、アスペクト比の高いものが吸水後曲げ強度が高い傾向がみられた。しかし、セルロース単体でみれば、逆の傾向がみられている。強度低下率については一様の傾向は伺えず、樹種によっての差が支配的であると考ええる。

2.3.3.用途適正調査

本事業では社会実装を目標としていることから、本項では CF 添加 PP の実現可能性が高い用途を選択し、前述までの性能データマップと要求性能を比較することとした。今回は 2 種類の用途（産業資材用途としてのサイドプロテクター及び複合機向けの樹脂製内装部品）をターゲットとし、それぞれの要求性能と比較した。

サイドプロテクター（産業資材）

サイドプロテクターは紙管に巻かれたフィルム等の側面保護材として使用されている部材であり、PP 製が多い。そこで本用途における CF 添加 PP での材料代替の可能性について調査した。サイドプロテクターの要求性能と CF 添加 PP の品質を表 2-3-4 に示す。水熱処理にて流動性改善をした CF を用いた CF 添加 PP を使用することを想定した。下記の比較より、曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度においては CF 添加量が 20～50 %のすべての条件にて適合していた。一方で、衝撃強度では改善の必要性が確認された。よって、流動性を改善した CF を高濃度で添加して PP 使用量を削減するためには、CF 添加 PP の衝撃強度の改善が課題と言える。

表 2-3-4 サイドプロテクターの要求性能と CF 添加 PP の性能比較

		サイドプロテクター	CF 添加 PP [170 °C 水熱処理品]			
		PP	20 %	30 %	40 %	50 %
曲げ強度	[Mpa]	35.8	61.6	66.5	79.5	82.0
曲げ弾性率	[Gpa]	1.2	2.6	2.9	4.0	4.4
引張強度	[Mpa]	26.2	40.4	42.3	48.3	51.2
衝撃強度	[kJ/m2]	NB	14.3	12.2	14.1	12.5



図 2-3-38 CF 添加 PP で試作したサイドプロテクターサンプル

樹脂製内装部品（複合機）

複合機向けの樹脂製内装部品についても CF 添加 PP の性能と照合した。結果を表 2-3-5 に示す。複合機の内装は多様な樹脂を用いた数多くの部品から成りたち、CF 添加 PP を用いた化石資源由来樹脂の代替可能性がある。複合機の内装部品は難燃性を求められることから、水熱処理した CF を用いた難燃化 CF 添加 PP を適応することを想定した。結果として、HIPS（ポリスチレン）系の部品に対しては CF 量が 40 %以上での曲げ特性及び引張特性において適合可能性が示唆された。しかしながら、サイドプロテクターと同様に、衝撃強度において改善が必要であることから、CF 添加 PP の衝撃強度を改善させることにより PP 以外の樹脂成型品にも用途範囲が拡大できると言える。

表 2-3-5 複合機向け樹脂製内装部品の要求性能と CF 添加 PP の性能比較

		複合機部品			CF 添加 PP	
		PC / ABS	ABS	HIPS	40 %	50 %
曲げ強度	[Mpa]	92.4	64.3	41.5	53.1	53.5
曲げ弾性率	[Gpa]	2.5	2.1	2.2	4.2	4.9
引張強度	[Mpa]	57.6	46.8	24.4	36.1	33.9
衝撃強度	[kJ/m2]	NB	45.9	46.2	9.9	9.7
難燃性	UL94	5 V	V-2,HB		V-0	V-0

2.3.4.まとめ

CF 添加 PP の各種機械的特性及び耐久性を評価し、CF サイズと添加量による各機械的特性との関係のマッピングを実施した。その結果、CF 性状（平均粒子径、アスペクト比及び嵩比重）及び添加量と各種機械的特性の関係が明らかとなった。また、データマッピングの実施により、CF サイズと添加量が CF 添加 PP の各種特性に及ぼす影響を明らかにした。

ここで明らかになった傾向は水熱処理品だけでなく、樹種の異なる CF やセルロース等も併せデータマップのため、水熱処理による物性変化は一般的な種々の CF の傾向に当てはまると言える。これにより未改質 CF だけではなく、改質処理を施した CF においても CF 性状や添加量から CF 添加 PP の各種特性を予測できる可能性が示唆された。

また、作製したデータマップをもとに、適用可能性のある用途と品質要求を比較したところ、曲げ特性や引張特性において十分な性能を得ることができ、それは難燃化した CF においても同様のことが言える。それは PP 製品だけではなく、ABS 製品等にも適用の可能性が見えたことから CF 添加 PP の展開により石油化学由来樹脂の使用量削減に貢献できる可能性が高い。しかしながら、衝撃強度の改善がこれら用途への展開に向けた解決すべき課題となった。

今回得られた結果を以下に示す。

- 各種水熱処理木粉を用いた CF 添加 PP における CF 性状と機械的特性及び耐久性との関係を解明した。
- CF サイズ×添加量の組み合わせによる各種特性とのデータマップを作成した。
- CF 添加 PP の導入可能性のある代表的な用途（サイドプロテクター及び複合機向け内装部品）との品質要求事項を比較し、導入可能性を評価した。

2.4. バイオマス原料の品質評価

CF を中心にバイオマス原料と呼ばれる原料は脱炭素社会の実現に向けた次世代の材料として注目を浴びている。しかしながら CF の生産において明確な品質管理方法が確立されていないことから、安定した品質が求められるプラスチック産業界において十分に利用が進んでいない現状がある。それは CF の品質評価として構成成分や結晶化度を測定するためには、複雑で時間を要する化学実験や特殊な測定装置が必要であり、山側産業の資源では対応できないからである。そこで本事業では山側産業においても対応可能な簡易な CF 管理手法の提案を目指した。今年度の結果として、近赤外線分光法を用いることで CF の管理的な品質評価方法を確立した。その方法は、CF の主要成分の 1 つであるヘミセルロース含有率からの品質管理法であり、ケモメトリクス解析によって未知試料の化学的特性を簡易的に予測することが可能になったために実現できた。また、水熱処理 CF においてヘミセルロース含有率から水熱処理の進行度を評価することに成功した。

2.4.1. 木粉の特性因子評価と簡易試験方法の確立

2.4.1.1. 目的

CF 製造における品質管理法を確立するためには、CF の化学的特性を明らかにすることが重要である。ここでは各種 CF が持つ化学的特性と水熱処理条件が及ぼす CF の特性変化について検証した。

2.4.1.1.1. サンプル条件

2.4.1.1.2. 成分分析

CF の化学的特性として、構成成分である灰分、抽出成分、リグニン、セルロース、ヘミセルロースの定量分析を行った (図 2-4-1)。CF は分析前に 105 °C で十分に乾燥を行った。

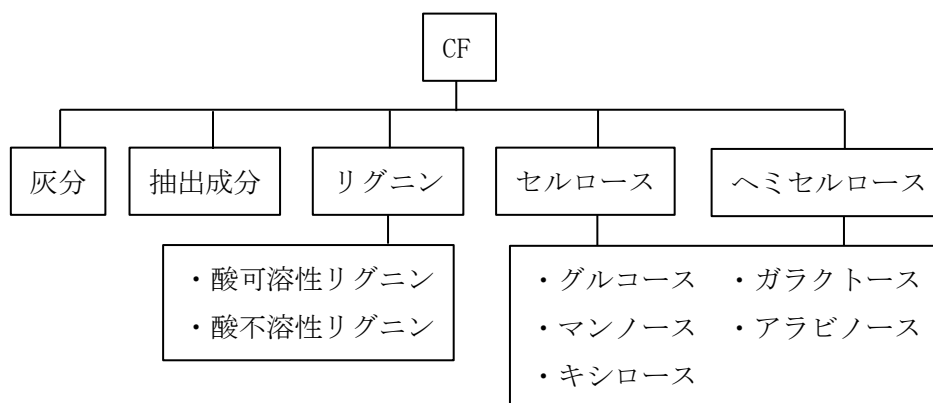


図 2-4-1 CF 構成成分

灰分

灰分は CF 中に存在するシリカ等の無機成分で構成される。CF 中の有機成分を熱分解し、残存成分を灰分として測定した。まず、熱分解に用いる磁性るつぼを 105 °C で 1 時間乾燥した後、るつぼ重量を精秤した。約 0.5 g の CF をるつぼに入れ、電気炉を用いて、600 °C で 24 時間熱分解処理を行った。この熱分解処理により、CF の有機成分は揮発し、るつぼ内には無機成分が灰分として残存する。熱処理後、デシケーター内で室温まで放冷し、重量を測定し、あらかじめ測定した空のるつぼ重量を差し引き、灰分を定量した。

抽出成分

CF 中の油脂分をエタノール・トルエン混合溶液（液比 1:2）で抽出し、抽出成分として定量した。約 1 g の CF を入れた円筒ろ紙と、180 ml のエタノール・トルエン混合溶液をソックスレー抽出器に設置した。マントルヒーターを用いてエタノール・トルエン混合溶液が沸騰するように加熱した。エタノール・トルエン混合溶液の蒸気は冷却管で冷却されることにより液化する。円筒ろ紙内の CF の油脂分は、そのエタノール・トルエン混合溶液に溶出する。抽出処理は 6 時間行った。抽出液をあらかじめ重量を測定したナスフラスコに移し入れた後、エバポレーターを用いて、油脂分抽出液からエタノールとトルエンを除去した。溶媒除去後のナスフラスコの重量からナスフラスコ自身の重量を差し引き、抽出成分を定量した。

リグニン

CF の主要構成成分の一つであるリグニンは、酸不溶性と酸可溶性リグニンに大別される。CF を硫酸加水分解すると、ヘミセルロースやセルロースといった多糖は単糖にまで分解し、硫酸水溶液中に溶解する。大部分のリグニンは、硫酸加水分解により溶解せず、この画分を酸可溶性リグニンという。まず、この酸不溶性リグニンを定量するために、エタノール・トルエン混合溶液で抽出処理した脱脂 CF 約 50 mg を 72 %の硫酸水溶液 0.6 ml を用いて 30 °C で 90 分間処理した。その後、硫酸濃度が 2.7 %になるように水 15.4 ml を加え、オートクレーブを用いて 120 °C で 60 分処理し、CF の酸可溶成分を完全に加水分解した。得られた加水分解液に水 4 ml と、後に行う糖分析のためにイノシトール 5 mg を加えた。加水分解液は、あらかじめ重量を測定したメンブレンフィルター（細孔径 0.2 μm）を用いて吸引ろ過し、メンブレンフィルター上に酸加水分解残差を回収した。得られたメンブレンフィルターは蒸留水で十分に洗浄、乾燥した後に重量を測定した。その重量からメンブレンフィルター自身の重量を差し引き、酸不溶性リグニンを定量した。

硫酸溶液に溶解した少量の酸可溶性リグニンは、溶液の光吸収スペクトルから定量した（図 2-4-2）。上記で得られた CF の加水分解液 1 ml に 2.7 %の硫酸水溶液 4 ml を加え希釈した。その希釈溶液を UV-viz 分光光度計を用いて波長 280 nm の吸光度を測定した。吸光度から以下の式により酸可溶性リグニン量を算出、定量した。

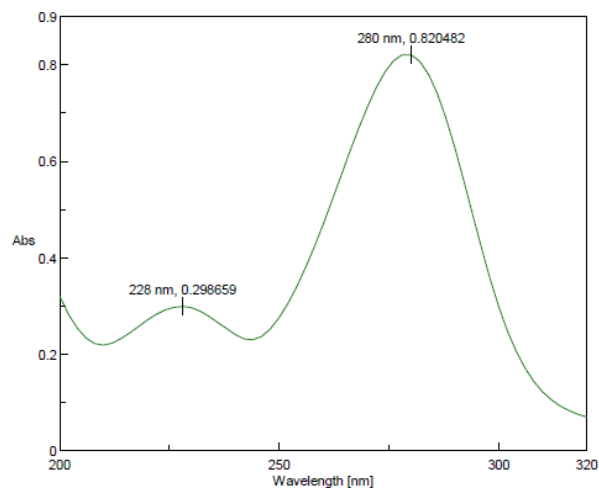


図 2-4-2 酸可溶性リグニンの UV-vis スペクトル

(酸可溶性リグニン量) = (希釈率×加水分解液量×吸光度) / (リグニン吸光定数)
 ここで、リグニン吸光定数は、110 とした。

セルロース、ヘミセルロース

CF 中のセルロース、ヘミセルロースは上述の硫酸加水分解処理により、単糖であるグルコース、キシロース、マンノース、ガラクトース、アラビノースにまで分解され、加水分解液に溶解している。加水分解液中の各単糖は液体クロマトグラフィーを用いることで分離可能である。まず、CF の硫酸加水分解液 1 ml を分取し炭酸カルシウムを用いて中和した。その後遠心分離器を用いて 25 °C、10000 rpm で 15 分間分離処理を行い、上澄み 2 ml を分取し、液体クロマトグラフィー分析に供した。液体クロマトグラフィー分析の検出器には RI (254 nm) を用い、流量は 0.6 ml/min とした。CF を構成する各単糖と内部標準のために加えたイノシトールのピーク面積を算出し、あらかじめ測定した各単糖の検量線から、グルコース、キシロース、マンノース、ガラクトースの重量を算出、定量した (図 2-4-3)。

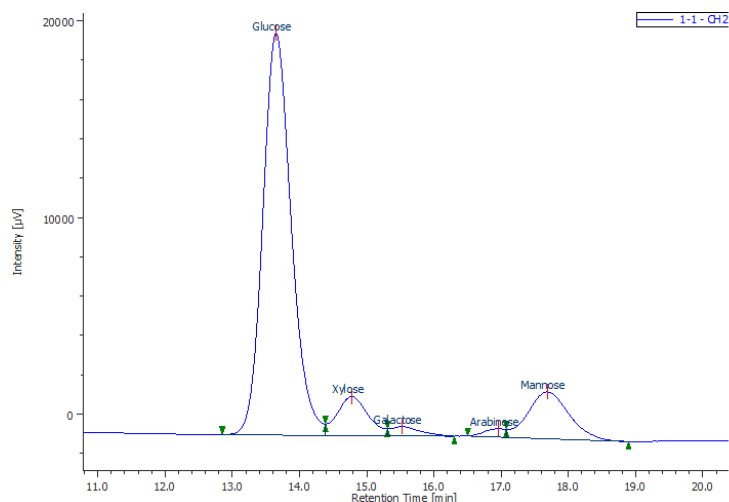


図 2-4-3 構成糖の液体クロマトグラフィースペクトル

セルロースはグルコースのみで構成されるポリマーであるのに対し、ヘミセルロースは数種の単糖で構成されるポリマーである。代表的なヘミセルロースである、グルコマンナンはガラクトースとグルコース、マンノース、キシランはアラビノースとキシロースで構成される。定量した各単糖からセルロース、ヘミセルロースの算出は以下の式で行った。

$$(\text{セルロース重量}) = (\text{グルコース重量}) - (\text{マンノース重量}) \times 0.25$$

$$(\text{グルコマンナン重量}) = (\text{マンノース重量}) \times 1.25 + (\text{ガラクトース重量})$$

$$(\text{キシラン重量}) = (\text{キシロース重量}) + (\text{アラビノース重量})$$

$$(\text{ヘミセルロース重量}) = (\text{グルコマンナン重量}) + (\text{キシロース重量})$$

2.4.1.1.3.結晶化度

CF の主要成分のセルロースは規則正しく配列して集合していたるため、結晶性を示す。セルロースの結晶形は大きく 4 種類に分類され、天然セルロースはセルロース I 型、セロハンやレーヨンなど、一度溶解した後に再生したセルロースはセルロース II 型と呼ばれている。III 型や IV 型は、特殊条件下で生成する。一方で、CF の他の主要成分であるリグニンとヘミセルロースは結晶性を持たない。セルロース結晶は高弾性であることが知られており、CF 中に存在するセルロース結晶の割合は CF のフィラーとしての物性に大きな影響を与える。ここでは、溶解等のプロセスは用いないため、結晶形は I 型であるが、水熱処理等により CF の化学的特性が変化することにより結晶化度が変化することが考えられる。

結晶性の評価方法としては粉末 X 線回折法、赤外分光法、NMR（核磁気共鳴）法などがあるが、ここでは最も単純な粉末 X 線回折法により評価した。X 線回折強度は原理的に結晶性と結晶サイズにより影響を受ける。そのため、X 線回折法で得られた結果は結晶セルロース由来の回折ピークとアモルファス物質由来（アモルファスセルロース、ヘミセルロース、リグニン）のブロードパターン（ハローパターンとも呼ばれる）の回折がオーバーラップしたパターンとなる。ここではアモルファス由来パターンの計算上での除去は行わず、得られた X 線回折パターンから直接に算出した。

図 2-4-4 に典型的な天然型セルロース I 型の結晶構造を持つ、コットンおよび CF の X 線回折パターンを示した。この回折パターンは、天然セルロース独自であるため、セルロースの定性にも使うことができる。CF のセルロースは、結晶性が低めで結晶サイズも微細なため、15 度付近の 2 つのピークは、ブロード化して重なり、1 つのピークとして現れる場合が多い。X 線回折パターンからの結晶性の計算方法はいくつか提唱されているが、ここでは、15 度付近の回折ピークを基準とした計算法で算出した。計算法は、図 2-4-4 に示す。

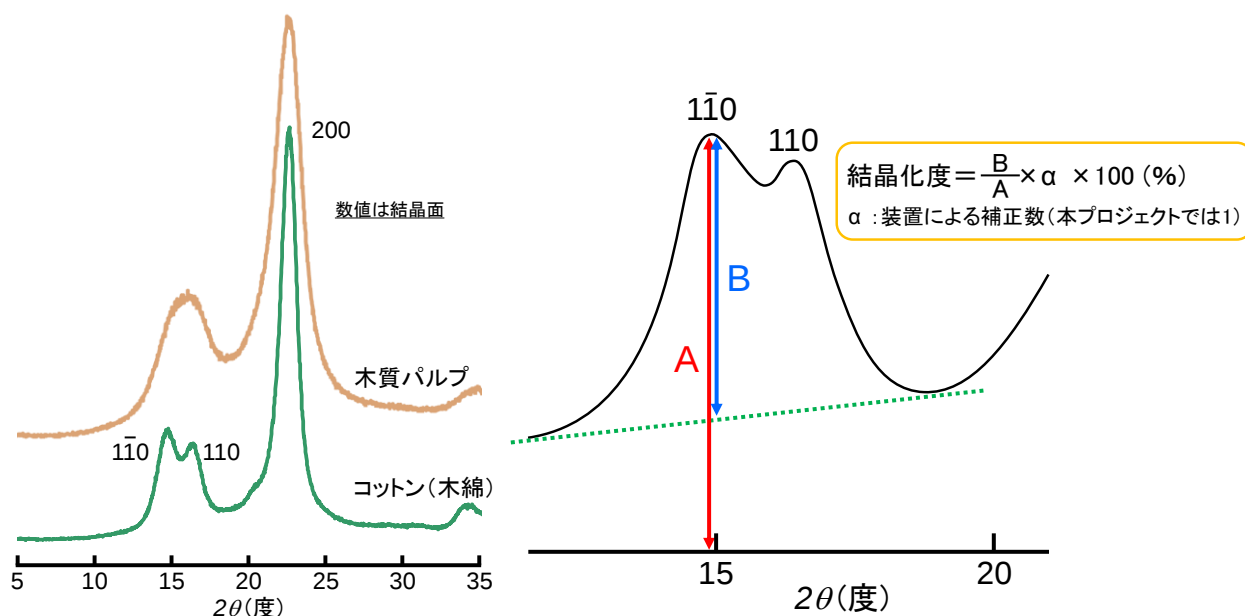


図 2-4-4 代表的な天然セルロースの X 線回折図と結晶化度測定結果

2.4.1.1.4.近赤外分光法

可視光と赤外光の間である、波長 800 ~ 2500 nm (波数 12500 ~ 4000 cm^{-1}) の領域の光を近赤外光と呼ぶ。近赤外分光法は近赤外域における光の吸収、発行、反射、拡散反射に基づく分光法である。近赤外分光法で得られるスペクトルの特徴として、一般的な赤外スペクトルよりも吸光度は弱く、多数の倍音や結合音によるバンドの重なりがあるため、バンドの帰属が困難になる。しかし一方で、近赤外域では水素元素を含む官能基によるバンドが多くあらわれ、特に水酸基については水素結合によるバンドのシフトを敏感に計測することが可能である。

そのため、CF には主要構成成分であるリグニン、セルロース、ヘミセルロースに多くの水酸基を有するが、それぞれの水酸基が分離したスペクトルが得られることが予想される。特にセルロースは結晶構造を有し水酸基間で水素結合が存在するため、他の成分の水酸基とは判別が容易であり、それを利用することで CF の成分分析に用いることが可能となる。

近赤外分光法の測定手法としての特徴は以下になる。

- ・ 固体、粉体、繊維、フィルム等様々な状態の試料に適用可能である。
- ・ 色々な形や厚さの試料に適用可能である。
- ・ 非破壊、現場で行える分光法である。
- ・ 非接触分析あるいは光ファイバーによる分析も可能であるため、オンライン分析に向いている。

これらの特徴のため、たとえ粒径等の異なる CF であっても山側の製造現場で簡易な成分分析手法として近赤外スペクトル測定は可能である。

ここでは水熱処理温度や時間、また樹種の異なる CF30 種類の近赤外スペクトルを測定した。105℃で乾燥させた CF0.1 g をタブレット成型プレス機により、φ20 mm、厚さ 3 mm

のタブレットを作製し測定に供した。近赤外スペクトルは波数 $10000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 32 回、拡散反射の条件で測定した。(図 2-4-5)

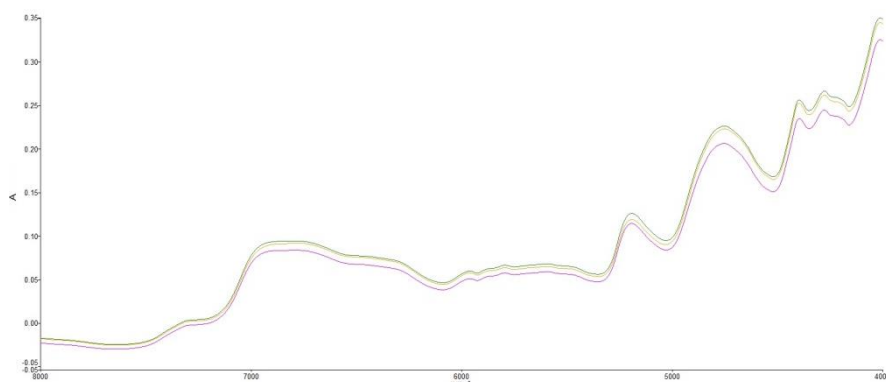


図 2-4-5 近赤外分光法による CF の分析一例

2.4.1.1.5.ケモメトリクス解析

前述のように近赤外スペクトルには、CF の構成成分に関する情報が豊富に含まれている。近赤外スペクトル測定は定量成分分析や X 線回折による結晶化度測定よりも簡便に短時間で行うことができる。そのため、近赤外スペクトルから CF の各種情報を予測できれば、天然物であるために数多くの種類が存在する CF の品質管理への寄与は大きい。しかし一般的に、近赤外スペクトルの強度は弱いため、官能基に対応するピークを同定し、例えば特定のピーク強度比を取って対応する化学物質量の検量線を引くことは困難である。そこで近赤外スペクトルの解析では、ある範囲の波数域のすべてのデータを説明変数と扱い統計的に解析することで、目的とする数値（目的変数）との相関を見出す手法を取り、これをケモメトリクス解析と呼ぶ。

近赤外スペクトルはベースラインとノイズの影響を取り除くために前処理として二次微分を行った。その波数 $10000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ごとの吸光度、つまり 1 つの試料について 6000 のデータを説明変数とした。説明変数は、CF の各成分量と結晶化度を設定した。ケモメトリクス解析は、プログラミング言語 Python で提供されている機械学習ライブラリ、scikit-learn を用いて行った。統計処理としては、Partial least squares (PLS) 回帰モデルを用いた。PLS 回帰では、まず各試料のスペクトルの類似性を解析し、元のスペクトルを、指定の数の PLS スペクトルとそれぞれの係数である PLS スコア（正確にはそれプラス残差）という形に再構築する（図 2-4-6）。PLS スペクトルは各試料で共通であり、PLS スコアによって各試料は区別することができる。PLS スペクトルの数は一般的に 5 程度でよいとされており、元のスペクトルデータが、波数 $10000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ごとの吸光度で 6000 次元のデータであるのに対し、PLS 回帰により 5 程度の次元に可逆的に圧縮される。これら PLS スコアと説明変数の相関関係は最小二乗法により解析する。以上の統計処理を行う回帰モデルを構築することが、PLS 回帰の概要となる。

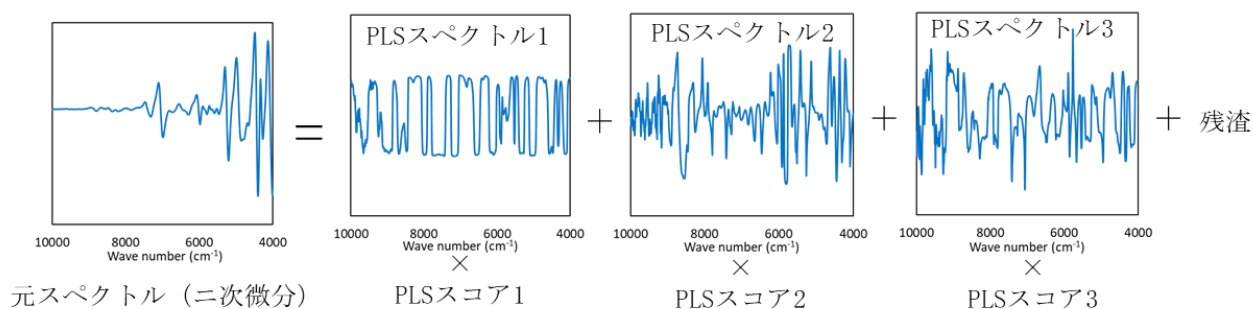


図 2-4-6 PLS 回帰による近赤外スペクトルの低次元化

ここでの目的は、回帰モデルを構築し、未知のサンプルの説明変数（近赤外スペクトル）から目的変数（構成成分と結晶化度）を予測することが本研究の目的である。そのためにデータをモデル構築のためのトレーニングデータと予測のためのテストデータに分割した（図 2-4-7）。データ分割は一つ抜き交互検証法（Leave-one-out）という、全サンプルのうち 1 つを選び、それを全サンプル数分繰り返す方法を選択した。予測精度は、決定係数 R^2 と、予測誤差 RMSE（Route mean square error）で評価した。予測精度が高いほど、 R^2 値は 1 に近づき、RMSE 値は小さくなる。

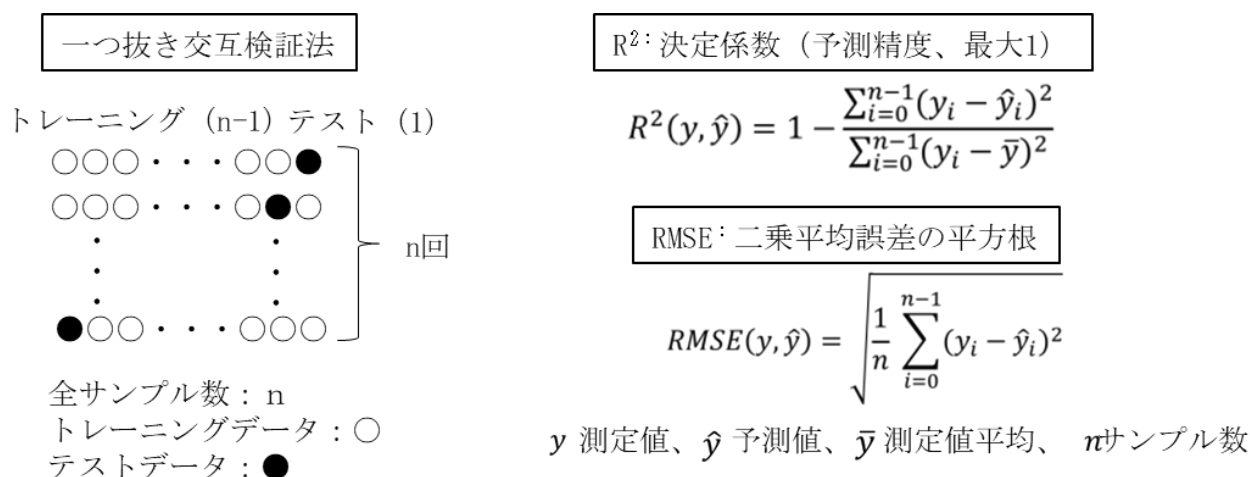


図 2-4-7 ケモメトリクス解析における予測モデルの検証方法

2.4.1.2. 試験結果

2.4.1.2.1. 構成成分

表 2-4-1 に本事業で使用した CF17 種の成分分析結果を示す。水熱処理品として、ラボ用オートクレーブを使用した 150 °C の水熱処理品と、大型機を用いた 160 ~ 180 °C 水熱処理品を所定の条件で行った。セルロース、グルコマンナン、キシラン量は、それぞれの構成単糖量から換算した。

表 2-4-1 CF の構成成分

	Sample No	灰分 [%]	抽出成分 [%]	リグニン [%]	セルロース [%]	グルコマンナン [%]	キシラン [%]
	A	0.1	0.8	28.4	47.5	17.3	5.9
	B	0.1	0.8	33.3	44.8	15.7	5.3
	C	0.2	0.6	33.2	45.0	15.8	5.3
	D	0.6	0.8	31.7	45.3	16.2	5.5
	E	0.3	1.1	32.4	47.0	14.1	5.0
ラボ機	F	0.4	0.9	32.4	45.8	15.3	5.2
での水熱	G	0.1	1.2	32.9	45.9	14.8	5.2
処理品	H	0.2	1.0	33.9	44.2	15.4	5.4
	I	0.1	1.0	33.9	44.1	16.0	4.9
	J	0.1	0.9	31.3	46.2	15.7	5.7
	K	0.1	1.2	35.0	45.2	13.8	4.7
	L	0.1	1.0	32.9	44.4	16.1	5.4
	M	0.5	1.4	32.5	48.5	11.4	5.7
大型機	160℃	0.2	1.9	36.6	42.8	13.5	4.9
での水熱	170℃	0.2	2.4	37.5	44.4	11.5	4.0
処理品	180℃	0.2	2.9	38.9	46.7	6.5	4.8
	180℃-2	0.3	2.6	36.8	46.8	9.2	4.4

各種水熱処理品の結果について考察する。一般的に、ここで行った水熱処理では主にセルロースやヘミセルロースといった糖類が加水分解される。微量成分である灰分量は水熱処理によって大きく変化しなかったが、同様に微量成分である抽出成分は増加する傾向がみられた。これは後述する水熱処理によるヘミセルロース量の減少により全体を占める抽出成分量が増加したことと、ヘミセルロースが水熱処理によりエタノール・トルエン混合溶液に可溶性成分に変化したことが原因であると考えられる。

CF の主要構成成分である、リグニン、セルロース及びヘミセルロースについては、成分の比較を容易にすることとした。水熱処理時間の影響を比較するために、代表的なサンプルとして、「2.1. 成型流動性を確保する CF の開発」で使用した各種サンプル(表 2-1-1)の分析結果を図 2-4-8 にまとめた。わずか 10 分の処理でも、リグニン量は増加したことから、150 °C での水熱処理により糖類が加水分解されていることが推測された。また、水熱処理時間の増加に従い、セルロース / ヘミセルロース比は増加したことから、水熱処理によりヘミセルロースが優先的に加水分解し減少したことが明らかになった。ヘミセルロースの詳細成分を見ると、キシランよりグルコマンナンの減少量が大きかったことから、水熱処理によって最も優先的に分解された多糖は、グルコマンナンであったと考えられる。以上の成分結果より、150 °C の水熱処理においても CF の改質は進んでいることが確認できた。

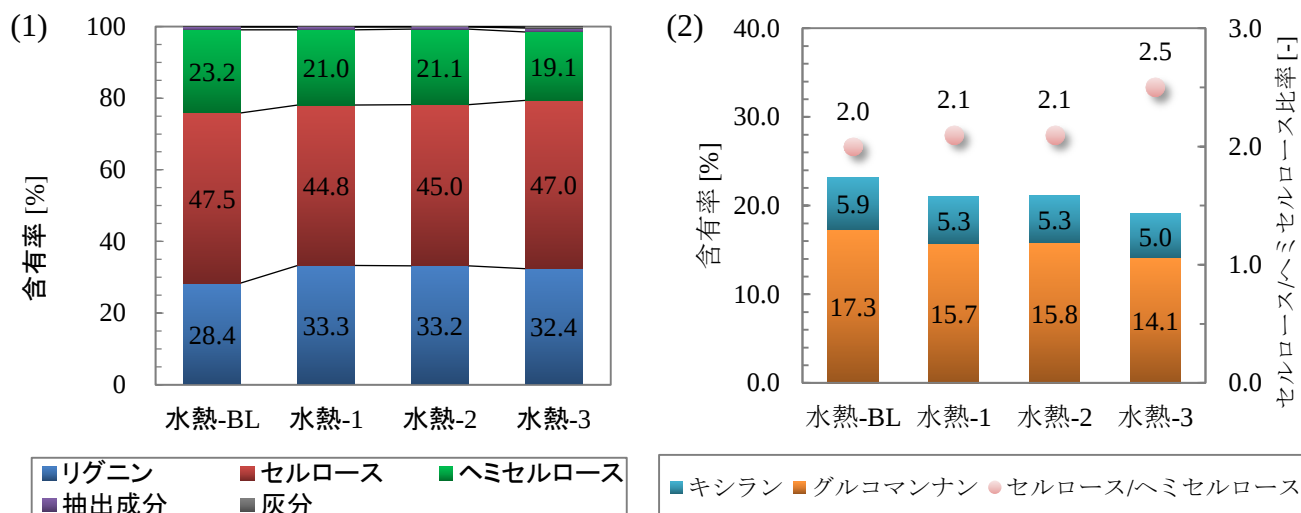


図 2-4-8 水熱処理による CF 構成成分の変化 [(1)主要成分、(2)ヘミセルロース分 (水熱-BL：未処理、水熱 1～3：10 分、20 分、60 分の水熱処理品)]

続いて、水熱処理の温度条件による成分への影響を調査した。主要成分及び各糖類量及びセルロース / ヘミセルロース比を図 2-4-9 に示す。水熱処理温度が高くなるほどリグニン量は増加し、ヘミセルロース量は減少した。ヘミセルロース量が大きく変化したにも関わらず、セルロース量は大きく低下していない。本来ならば、ヘミセルロース含有率低下に伴い、相対的に増加するはずである。それはセルロースの分解も始まっており、含有率の変化が見かけ上相殺されているためと考えられ、ヘミセルロースの方が分解性は高いと言える。またリグニンはヘミセルロース及びセルロースの分解を受けても CF 中の含有率は増加しているため、ほとんど分解していないことが示唆された。よって、水熱処理による CF 成分の分解優先度はグルコマンナン > キシラン > セルロース > リグニンとなる。

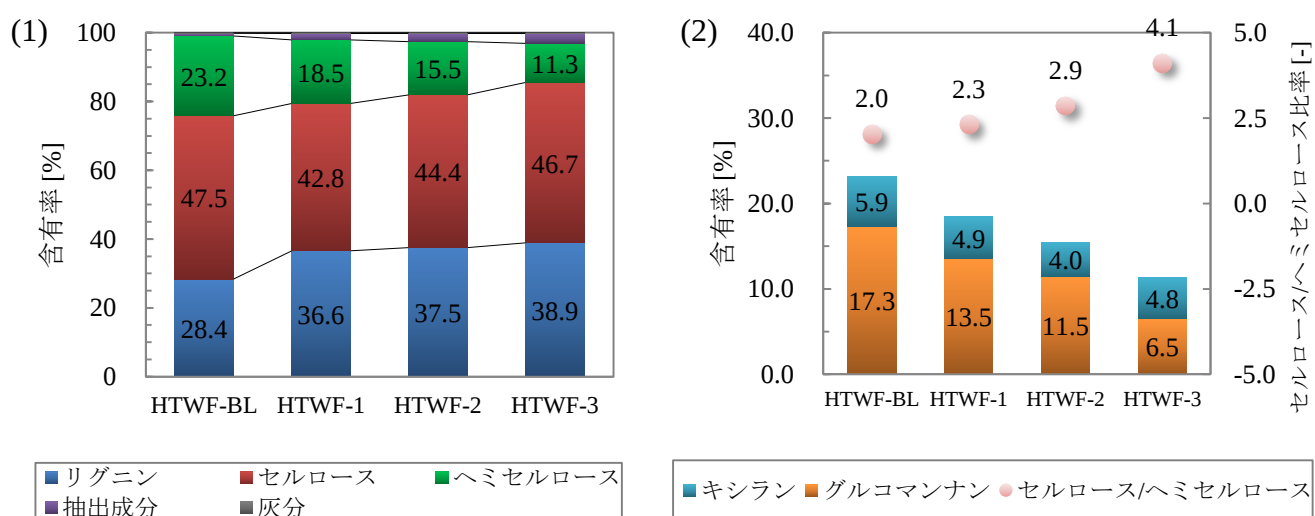


図 2-4-9 水熱処理温度と CF 構成成分の関係 [(1)主要成分、(2)ヘミセルロース分 (HTWF-BL：未処理品、HTWF-1～3：水熱温度 160 °C、170 °C、180 °C)]

2.4.1.2.2.結晶化度

結晶とは 3 次元的な周期性（長範囲規則性）を有する構造として定義される。すべての固体は、結晶質かアモルファス（非晶質）かどちらかの原子配列に分類される。そして、材料全体の中で結晶質の占める割合を結晶化度という。高分子材料ではこれまでに、結晶化度と各種物性ならびに化学反応性との間には密接な関係が示唆されてきたため、基礎的な特性値として結晶化度はよく利用される。CF の場合においては、上記のように結晶質とアモルファスという明確な 2 相の構造のみから成り立っているのではなく、それらの中間的な構造が存在していると考えられている。

種々の条件で水熱処理品と、樹種の異なる CF の結晶化度を表 2-4-2 に示す。結晶化度は水熱処理により増加した。特に、160～180 °C の水熱処理では、処理温度が高くなるのに従い、結晶化度は増加した。この原因は、上述したように水熱処理では CF 中のヘミセルロースが優先的に加水分解され、CF 中から取り除かれる。その結果結晶成分であるセルロースの CF 内での含有量が増加するためであると考えられる。

表 2-4-2 水熱処理したヒノキと樹種の異なる CF の結晶化度

樹種	水熱処理条件	結晶化度	樹種	結晶化度
ラボ機 での水熱 処理品 (ヒノキ)	A	59.4	トウヒ A	51.7
	B	65.2	トウヒ B	52.6
	C	62.0	アカマツ	56.9
	D	64.3	スギ A	55.6
	E	67.4	スギ B	53.3
	F	65.3	セルロース A	63.0
	G	63.3	セルロース B	58.2
	H	67.4	セルロース C	68.4
	I	65.9		
	J	64.8		
	K	65.5		
	L	65.2		
	M	67.3		
大型機	160 °C	63.8		
での水熱	170 °C	68.5		
処理品	180 °C	69.0		
(ヒノキ)	180 °C-2	68.3		

また、樹種の異なる CF の結晶化度は、51.7～68.4 と大きく異なることが明らかになった。CF の結晶化度は CF 自身の高弾性の要因であり、CF 添加 PP の機械的特性にも大きく影響を与えると考えられる。そのため、様々な CF を用いた CF 添加 PP の機械的特性を理解する上で、CF の結晶化度は指針の一つとなる。

2.4.1.2.3.ケモメトリクス解析

図 2-4-10 に CF の近赤外スペクトルから、特徴的な波数領域の吸光度を示す。近赤外スペクトルの特徴として、水酸基 (OH) の構造に関して詳細な情報が得られることがあげられる。水酸基は、 $6000 \sim 7000 \text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収を生じることが知られている。CF においてはこの領域に着目することで、結晶と非晶のセルロースの水酸基を分離することができる。また、 $4000 \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ の領域の近赤外スペクトルには、CF の主要構成成分である、リグニン、セルロース、ヘミセルロースの CH 基の吸収が検出される。このように近赤外スペクトルには CF の構成成分や結晶性について多くの情報が含まれているが、図 2-4-10 のように明確なピークとしてそれらを見ることは出来ない。そのため、多次元となる近赤外スペクトルのデータを統計的に解析する必要がある、その手法をケモメトリクス解析と呼ぶ。

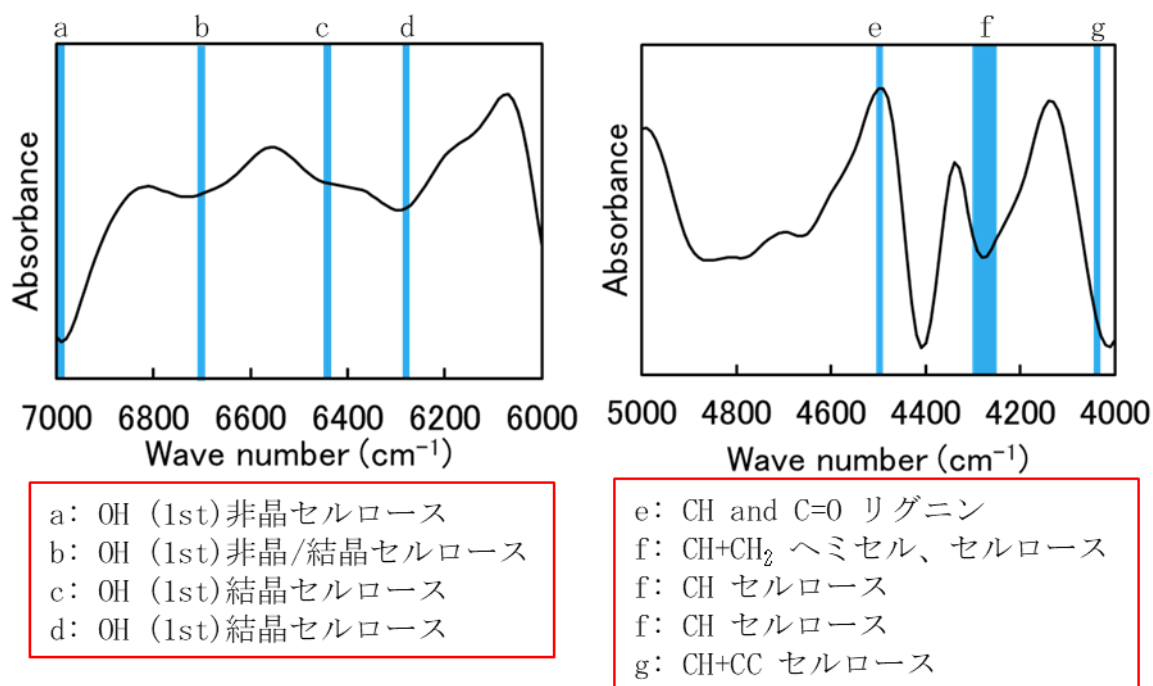


図 2-4-10 特徴的な波数領域の CF の近赤外スペクトル

本事業では、簡便な CF の評価方法として、近赤外スペクトルから CF の構成成分と結晶化度の予測に取り組んだ。図 2-4-11 に、CF の主要構成成分であるリグニン、セルロース、ヘミセルロース含有率の測定値と予測値を示した。完全に予測できた場合は測定値と予測値は一致するので、図中のプロットは原点を通る傾き 1 の直線上に位置することとなる。また、表 2-4-1 に示した CF のデータだけでは十分な予測精度が得られなかったため、CF 添加 PP の物性試験には用いていない CF のデータも予測のために用いた。

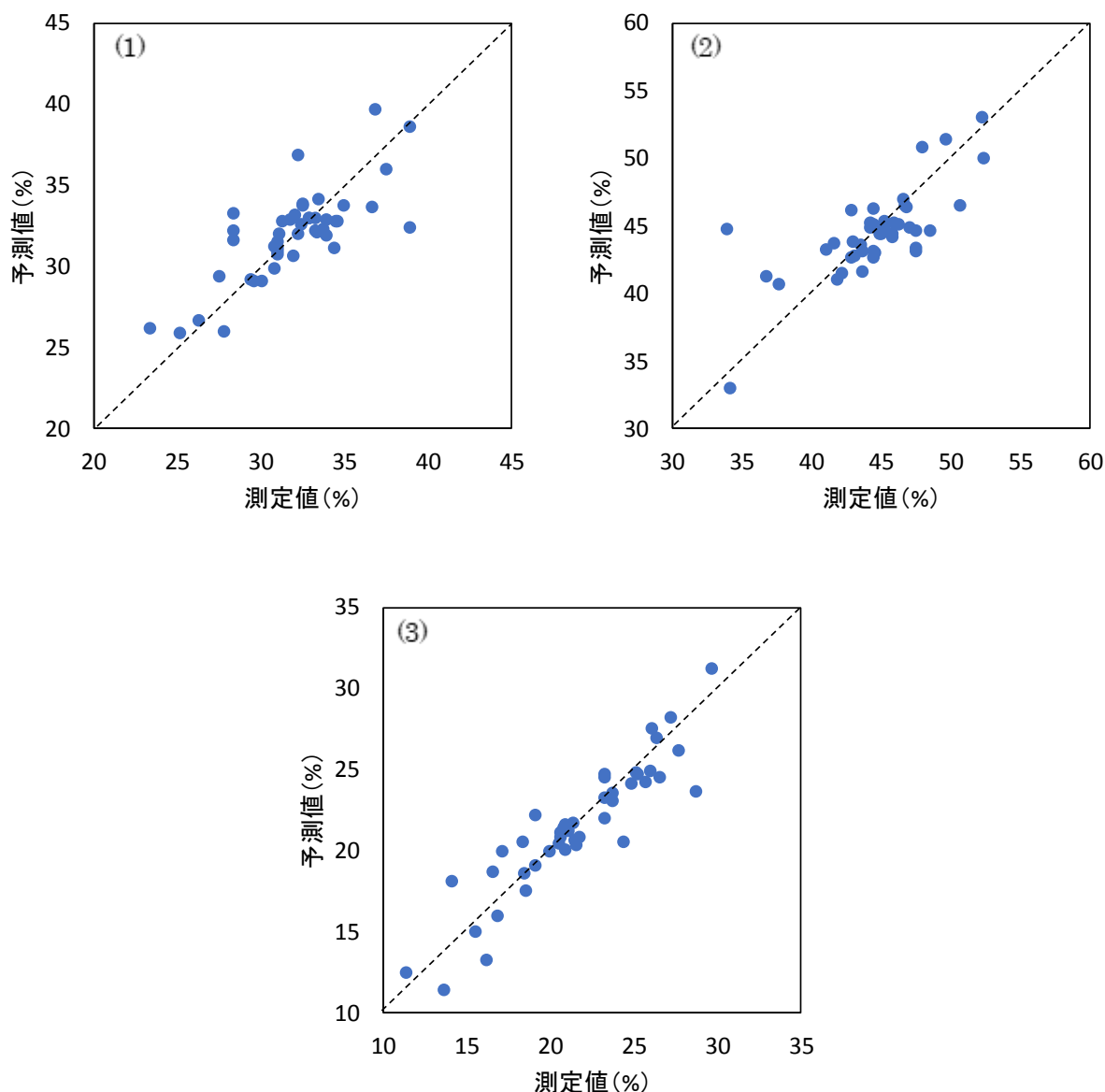


図 2-4-11 近赤外スペクトルから予測した CF の各成分含有率
[(1)リグニン、(2)セルロース、(3)ヘミセルロース]

予測を行った 3 成分とも、図 2-4-11 の点線で示した傾き 1 の直線状に位置する傾向が見られ、近赤外スペクトルから 3 成分を予測することができたと考えられる。それぞれの予測精度 R^2 と予測誤差 RMSE の値は、リグニンで $R^2 = 0.60$ 、RMSE = 2.1 %、セルロースで $R^2 = 0.54$ 、RMSE = 2.6 %、ヘミセルロースで $R^2 = 0.83$ 、RMSE = 1.7 %であった。これらの結果より、ヘミセルロース含有量は特に高い精度で予測できることが明らかとなった。前述のようにヘミセルロースは水熱処理により優先的に分解、除去される成分である。それゆえ、本事業で行ったケモメトリクス解析により、水熱処理の効果を高精度で予測する方法を確立することが出来たと言える。

図 2-4-12 に CF の結晶化度の予測値を示す。主要 3 成分と同様に、点線で示した傾き 1

の直線状に位置する傾向が見られ、近赤外スペクトルから結晶化度を予測することができたと考えられる。予測精度 R^2 と予測誤差 RMSE の値は、それぞれ 0.83 と 2.1 であった。図 2-4-10 に示したように、セルロースの結晶と非晶成分の OH 基を区別するのは波数領域 7000 ~ 6000 cm^{-1} 近赤外スペクトルの特徴であり、そのため結晶化度についても、本事業で行ったケモメトリクス解析で高精度に予測できたものと考えられる。

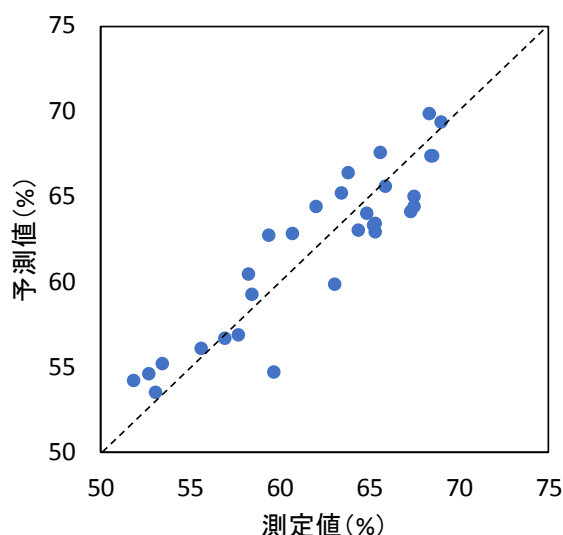


図 2-4-12 近赤外スペクトルから予測した CF の結晶化度

2.4.2. 各種特性との相関性検証

2.4.2.1. 目的

前項にて、水熱処理条件と CF の化学的特性の関係が明らかとなり、化学的特性による CF の品質管理法が示唆された。そこで本項では、CF の化学的特性と成形体の各種性能についての関係を調査し、化学的特性から CF 添加 PP の性能を予測できるような相関関係を調査することを目的とする。

2.4.2.2. 試験方法

2.4.2.2.1. サンプル条件

評価用サンプルは表 2-1-9 に示す各種配合 (HTT-1 ~ HTT-24) をもとに、baby plast 6/10 にて短冊試験片及びダンベル試験片に加工し、曲げ強度、引張強度及び衝撃強度を測定した。サンプル作製及び試験手順の詳細は「2.2.2.2 試験方法」に準ずる。

2.4.2.3. 試験結果

ヘミセルロースと成形体特性の関係

ヘミセルロースと各種物性の関係性について示す。図 2-4-12 より、ヘミセルロース含有比率が低下することで流動性が改善される傾向にあることが確認された。その理由としてヘミセルロースは CF の主成分の 1 つであり、主繊維であるセルロースを束ねる役割を持っていることから、ヘミセルロースが分解されることによって、セルロース同士の結束を開繊することになる。これにより CF 自体の柔軟性が向上することで、ヘミセルロース未分解品と比較すると、流動性が改善されることにつながると言える。

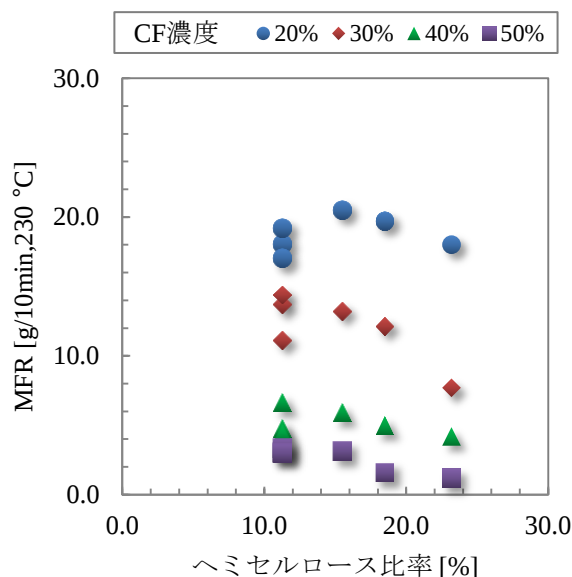


図 2-4-12 ヘミセルロース含有率と流動性の関係

また、機械強度との関係について考える。ヘミセルロース比率の低下に伴い、曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度の低下が確認された。これは流動性改善と同現象に起因すると推察され、ヘミセルロースの分解による CF 自体の強度が低下していることが想定される。一方で衝撃強度においてはヘミセルロース量との関連性は確認されなかった。

この結果から、CF は成分構成を変化させることによって、CF 自体の性能を制御できることが示唆された。この特性を活かした CF の改質によってターゲットとなる用途の品質に柔軟に対応できる可能性が高まったことで、用途展開における重要な利点と言える。

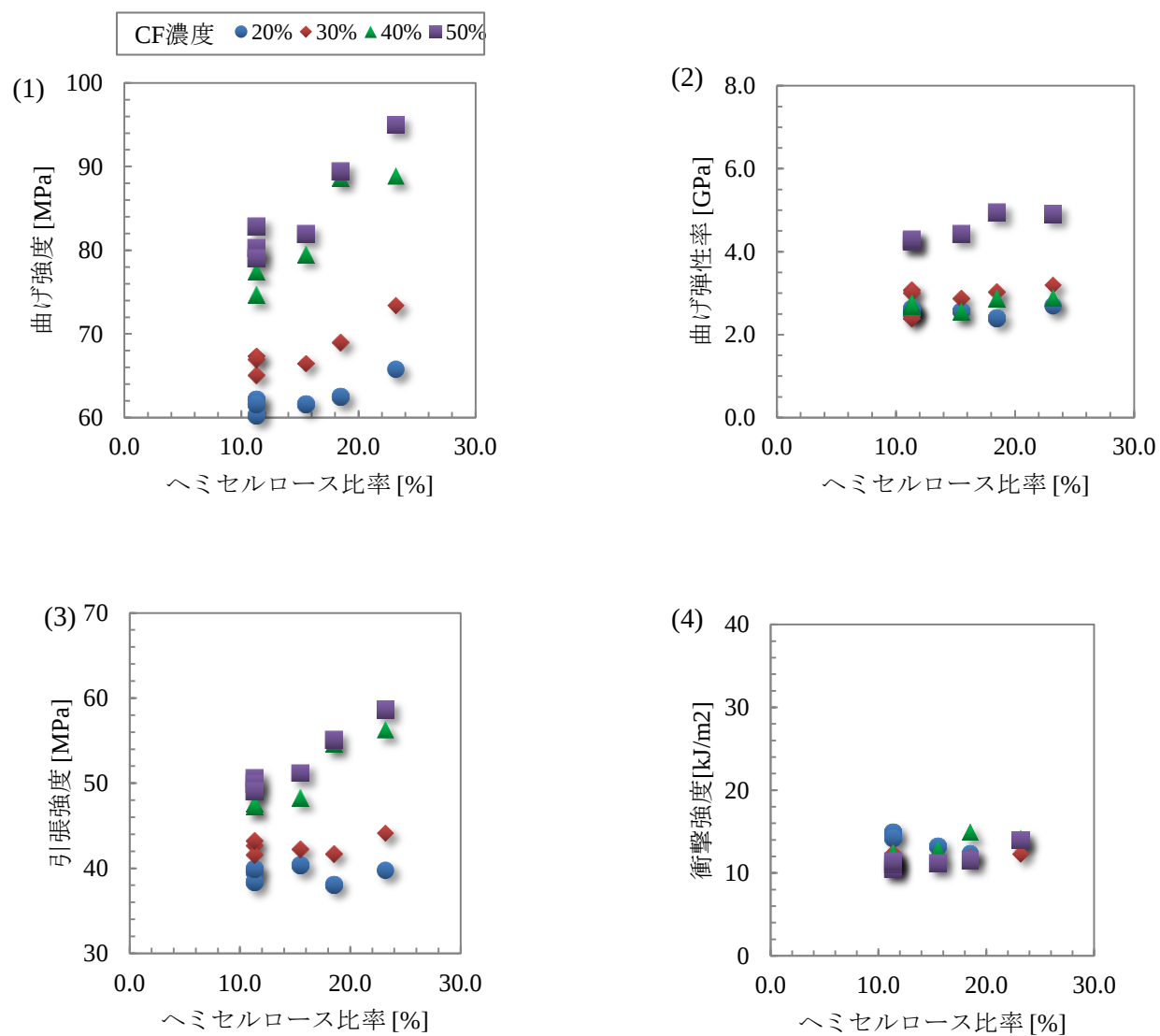


図 2-4-13 ヘミセルロース含有率と CF 添加 PP の各種物性の関係
 [(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

リグニンと成形体特性の関係

続いて、リグニン含有率がコンパウンド物性に及ぼす影響について示す。流動性はリグニン比率の増加により、流動性は改善されることが確認できた(図 2-4-14)。しかしながら、前項において、リグニンはほとんど分解されていないためリグニン含有量は同じはずである。よって、リグニン自体の含有量変化は生じていないにもかかわらず流動性は改善されていることから、リグニン含有量は最終コンパウンド物性に影響を与えていないことが推察される。

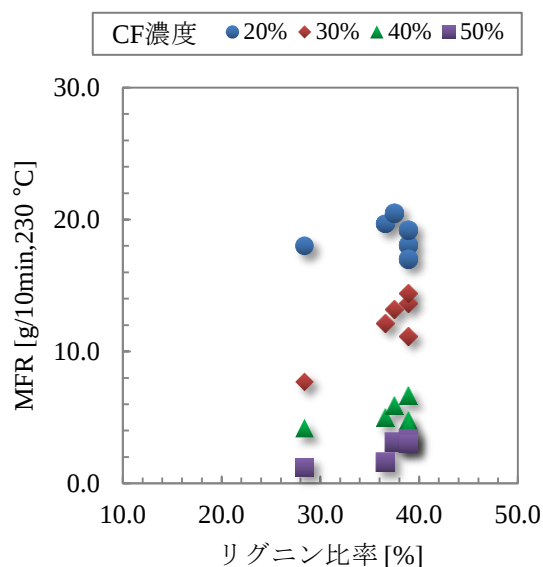


図 2-4-14 リグニン含有率と流動性の関係

また機械的特性においても同様にリグニン含有量に変化はないものの含有率の増加に伴い、曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度の低下が確認された(図 2-4-15)。これはヘミセルロースとは逆の変化であり、ヘミセルロース分解に依存する物性変化であると示唆される。

以上の結果より、リグニンの含有量が一定の場合は、CF 添加 PP の各種特性に影響を与えないことが確認された。リグニンの分解エネルギーはセルロースやヘミセルロースと比べると高いために選択的な分解は難しいが、対コストを踏まえると水熱処理のような簡易な前処理工程での分解生産的ではないため、リグニンは分解されない成分と考えてよい。そうした場合、リグニン含有比率は多成分の分解を間接的に監視することができる因子と成り得ることから、リグニン含有率を利用した品質管理やコンパウンド物性の予測も可能であることが示唆された。

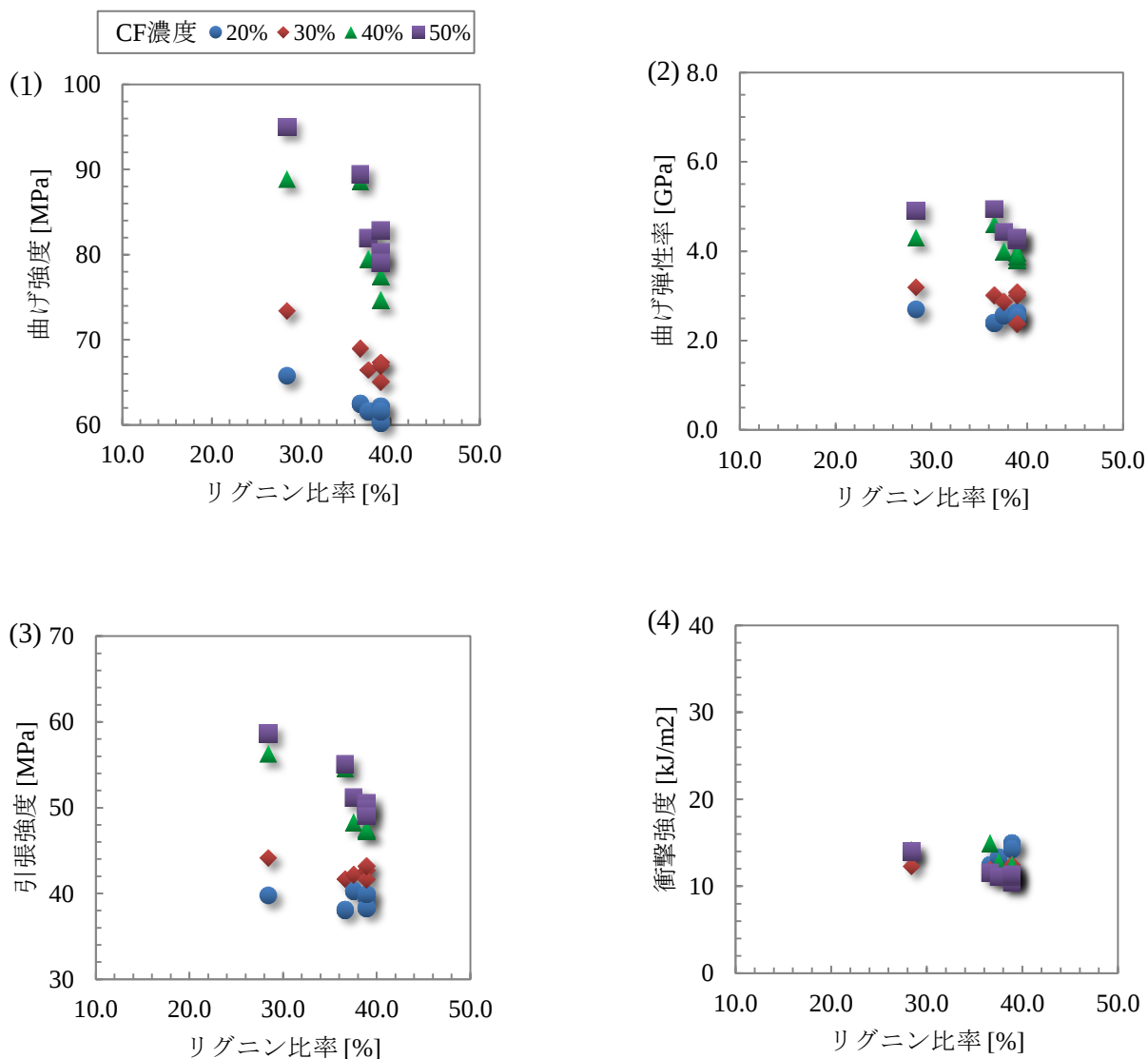


図 2-4-15 リグニン含有率と CF 添加 PP の各種物性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

セルロースと成形体特性の関係

続いてセルロース含有率と各物性の関係を示す。セルロースはヘミセルロースと同様に水熱処理によって分解は進んでいることが確認できていたが、流動性についてはセルロース比率が高いほど流動性は低くなる傾向に見られた (図 2-4-16)。しかしながら、本比率はヘミセルロース率変化による影響が大きいことからリグニン同様直接的な因果を説明することは難しいと考えられる。また機械特性においても同様の傾向が確認できた。

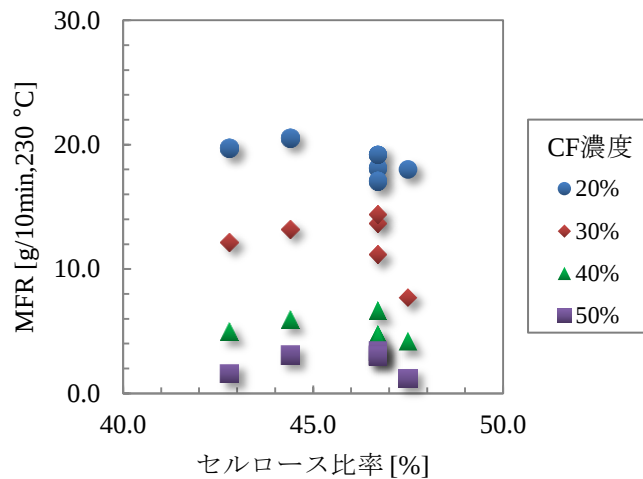


図 2-4-16 セルロース含有率と流動性の関係

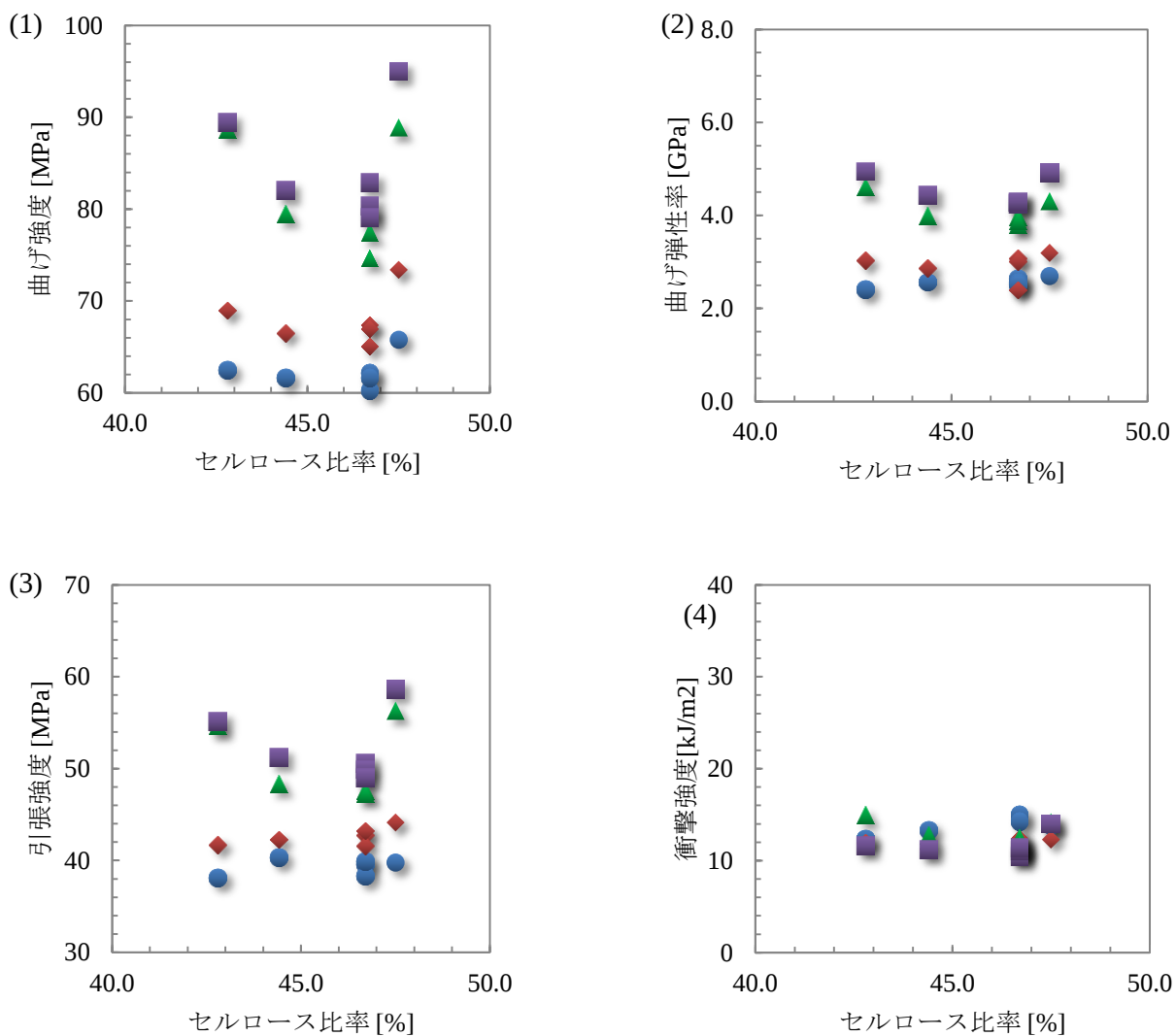


図 2-4-17 セルロース含有率と CF 添加 PP の各種物性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

抽出成分

抽出成分はヘミセルロース等の分解生成物と考えられ、前項よりヘミセルロース量の低下に伴い増加傾向にあった。従って、ヘミセルロースと逆転の傾向になると予測される通り、抽出成分率が高くなることで流動性は向上することが確認された（図 2-4-18）。本結果より、ヘミセルロースの分解と CF 添加 PP の特性との関係性を支持する結果となった。

しかし抽出成分は元々の含有率が少なく、洗浄や乾燥処理等によって容易に変動してしまうことから品質管理に使用するにはヘミセルロースより難易度は高いと考えられる。

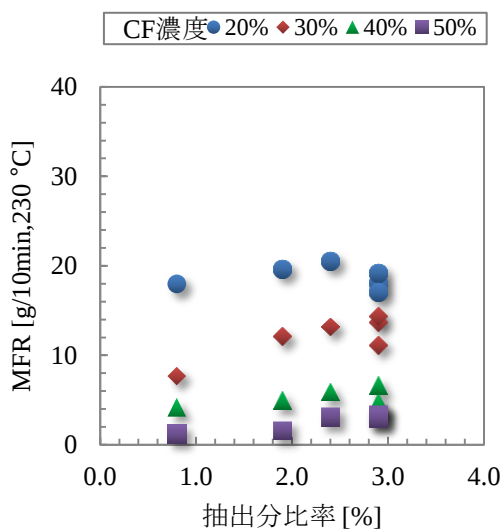


図 2-4-18 抽出成分含有率と流動性の関係

また、機械的特性においても同様の傾向にあり、ヘミセルロースの変化と逆転する傾向にあった。曲げ強度、曲げ弾性率及び引張強度は抽出成分比率の増加によって低下することが確認された。一方で衝撃強度においては相関性が確認されなかった。

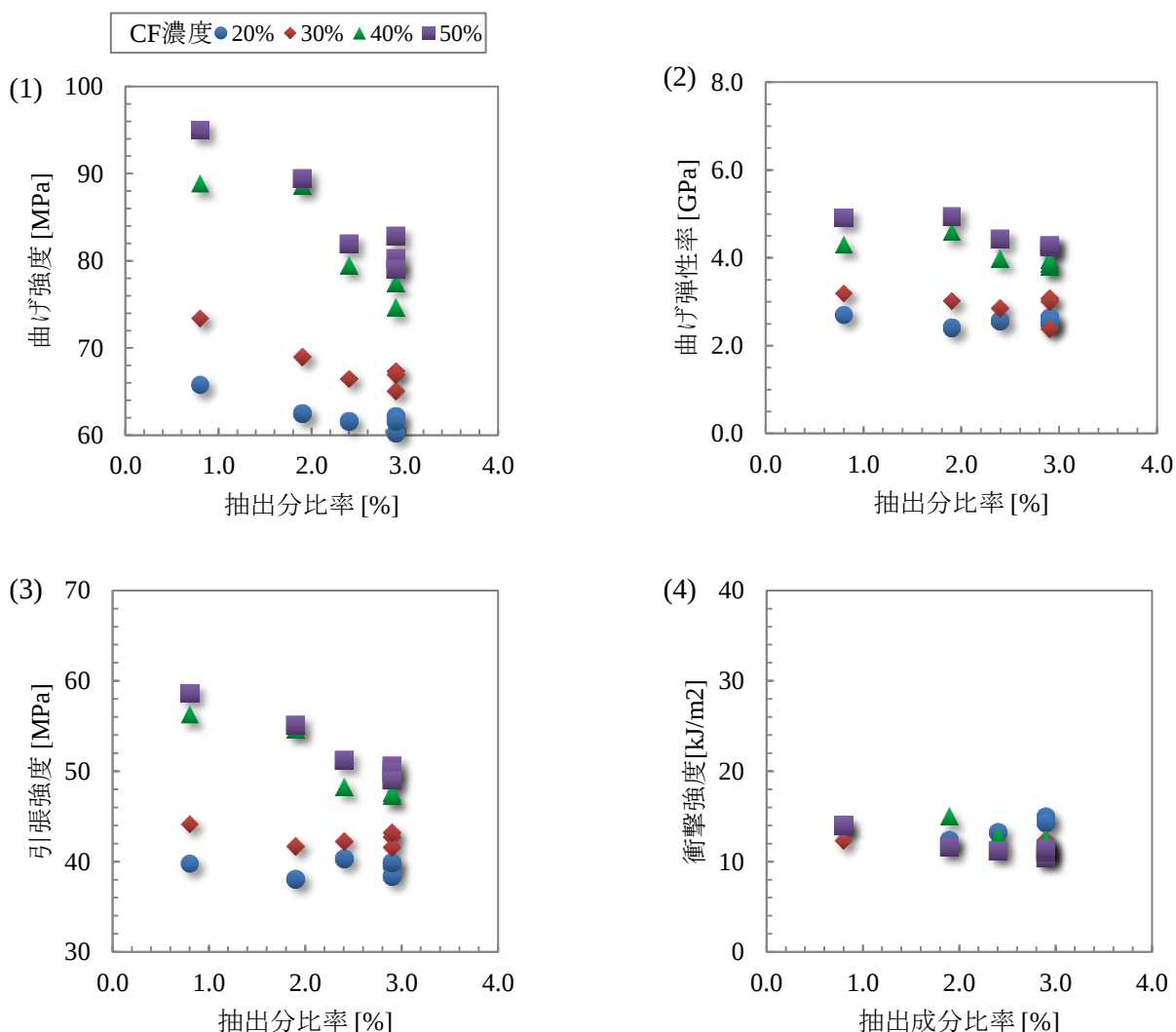


図 2-4-19 抽出成分含有率と CF 添加 PP の各種物性の関係
[(1)曲げ強度、(2)曲げ弾性率、(3)引張強度、(4)衝撃強度]

2.4.3. まとめ

CF の化学的特性の調査を実施し、化学的特性に基づく CF の簡易的な品質管理手法の確立の実現に取り組んだ。結果として、水熱処理が進行するほどヘミセルロースの分解が優先的に生じていることを確認し、ヘミセルロース量の分析によって CF の化学的特性を評価できると示唆された。また、近赤外スペクトル結果のケモメトリクス解析により、ヘミセルロース量をはじめとする CF 構成成分や結晶化度について簡易測定法から予測ができた。よって、山側産業においても近赤外スペクトルを用いて CF の化学的特性の簡易評価が可能となった。水熱処理によって分解されたヘミセルロース量から成形体の流動性や機械的特性についても予測できる可能性が示唆された。今回得られた結果を以下に纏める。

- 近赤外スペクトルという簡易手法を用いて、CF の化学的特性の評価が可能となった。
- ヘミセルロースを定量することで、水熱処理の進行度を評価できた。
- CF の化学的特性と成形体の各種性能との関係が明らかになった。

2.5. CF 用原料安定調達に関する方策の検討

2.5.1.概要

CF 添加 PP 製造において、原材料となる CF 製造の現状について、木粉製造メーカーを中心にヒアリングを実施し、課題抽出と解決策の検討を行った。

2.5.2.CF 製造における現状調査

木粉製造メーカーとして、院庄林業(株)、(株)カジノ、カネキ燃料(有)、三和セルロシン(株)、真庭木材事業協同組合(岡山県 森林研究所)の5社についてヒアリングを実施した。木粉化する前の主原料としては、木材チップやおが粉を主原料として利用していた。

木粉の用途としては、熱硬化性樹脂用途への利用や、線香、ネコ砂といった用途があるものの、多くはエクステリア向けの WPC デッキ材用途への供給であることが聞き取りでわかった。樹種としては針葉樹系の木質材料を利用しているものの、製材所からのおが粉に依存しているメーカーでは、樹種限定での調達が困難である一方、院庄林業(株)・真庭木材事業協同組合等においては、樹種限定ができるものの、数量を確保する点では調達量に限界があるなどの意見も聞かれた。

また、木粉を利用したウッドプラスチック製エクステリアデッキの製造企業の中には自社で木材チップから木粉を製造しているメーカーもあるとの情報を得た。

各々の会社の生産数量については非開示の会社が多かったが、木粉・プラスチック再生複合材への供給が大部分を占めているとの情報であった。

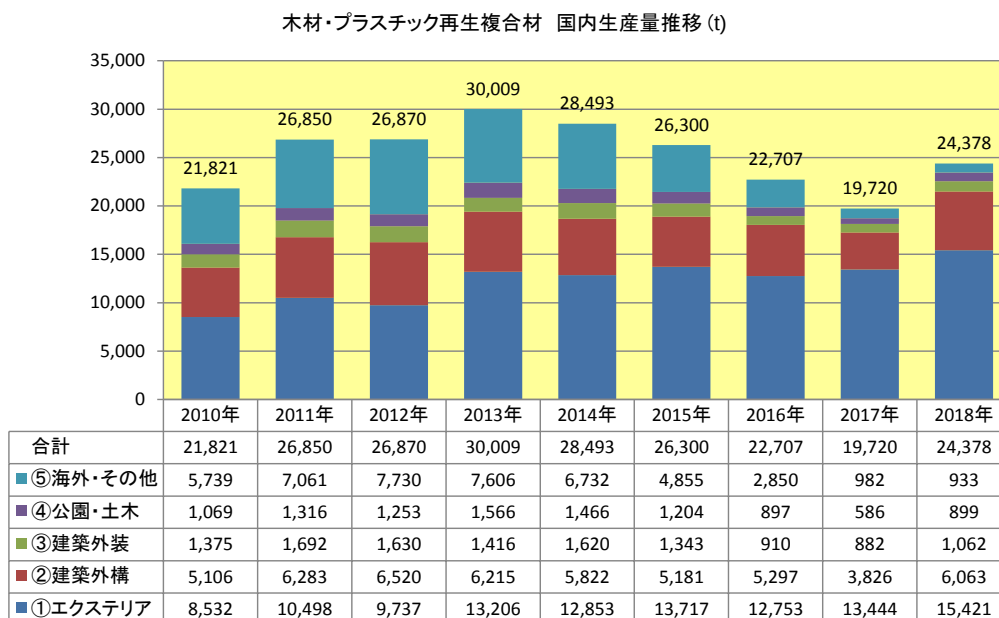


図 2-5-1 木材・プラスチック再生複合材の生産量推移
(木材・プラスチック再生複合材普及部会会員企業集計値)

木材・プラスチック再生複合材普及部会会員企業の推計値（図 2-5-1）によると国内市場は2万トン～3万トンの市場規模となっており、その約半分が木粉であることを考えると、既存市場としては約1万トン～1万5千トン以上の生産量と需要量がある。また、この会員企業以外のウッドプラスチック製デッキ材の大手製造メーカーがあることを踏まえると、木粉供給可能量は、おおよそ2万トン程度になると推定する。

2.5.3.CF 製造における課題と解決策

「2.5.2.CF 製造における現状調査」において、既存木粉製造メーカーヒアリングにより、既存の木粉に関する情報を得ることができ、「木粉の樹種バラつき」と「木粉の生産量」が課題となることが分かった。「木粉の樹種バラつき」については、本事業における木粉の品質管理手法の中で、物性を予測する取組みを実施しており、成分、木粉サイズ、形状を把握し、その物性を予測することで、対応が可能になると考える。

「木粉の生産量」について、木粉化する前工程の原材料となる木材チップの市場規模について調査を実施した。農林水産省「木材需給報告書」により木材チップ生産量の情報を得ることができた。その結果を図 2-5-2 に示す、

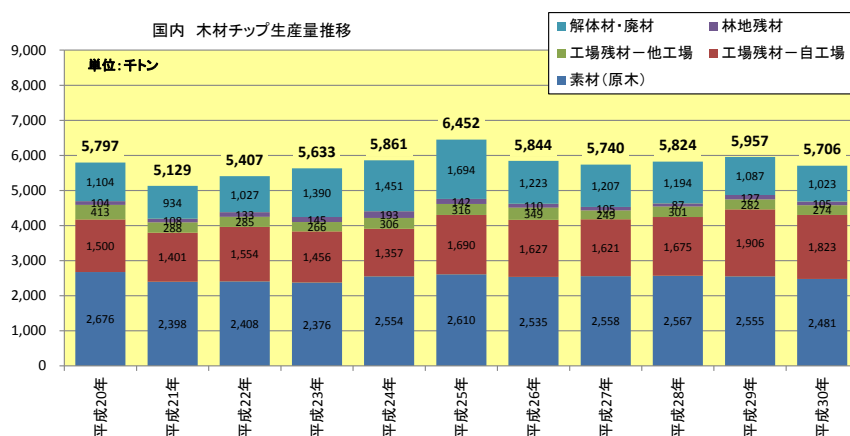


図 2-5-2 入手区分別 チップ生産量
(出典 農林水産省「木材需給報告書」より)

図 2-5-2 の情報から、原料となる木材チップの国内生産規模は平成 30 年度の生産量は 5,706 千トン（乾燥重量で約 2,350 千トン程度）となっているが、平成 25 年度は 6,452 千トン（乾燥重量で約 2,570 千トン）となっている。平成 30 年と 25 年の生産量の差は乾燥重量で約 220 千トンであり、本事業の見込値である木材利用量は約 215 千トンの為、平成 25 年度ほどの生産規模があれば CF 用原材料としての市場供給能力があると想定している。

木材チップを CF（木粉）のように微粉化する製造については、木粉製造メーカーのヒアリング結果、現状の生産拠点のみでは、本事業目標とする数量には不足が予想される。

現時点の CF 製造コスト試算においては、設備投資金額の投資回収ができる見込みではあり、今後 CF 製造の事業性の精査を実施していく。

2.6. リサイクル性の検証

PP 等の汎用樹脂の一部は既にリサイクルされ、再生利用が実施されている。従って、本事業で提案する CF 添加 PP においても同様にリサイクル可能であることは持続可能な社会の実現に向けて重要な要素であると言える。そこで本項では CF 添加 PP がリサイクルされることを想定した熱履歴による劣化について調査した。

2.6.1. 目的

CF 添加 PP の再利用が可能となれば、その回数分だけ CO₂ 削減に貢献することになる。そこで熱履歴による品質劣化を想定した CF 添加 PP のリサイクル性の評価を実施した。

2.6.2. 試験方法

表 2-1-9 に示す配合をもとに、未水熱処理品として同表の HTT-1～4 (CF 濃度: 20～50 %) を、水熱処理品として 180 °C で処理を施した HTT-13～16 (CF 濃度: 20～50 %) を用いた。リサイクルされた際の熱履歴を想定し、これら CF 添加 PP サンプルを 2 軸ベント式押出成形機にて 2 回または 3 回混練した。得られたサンプルの機械的特性を測定した。

2.6.3. 試験結果

複数回熱履歴がかかった場合の CF 添加 PP における物性変化について調査した。図 2-6-1 では水熱処理なしの CF における曲げ強度と引張強度の変化を示す。比較対象の PP と同様に 3 回までの熱履歴において曲げ強度及び引張強度に若干の強度低下がみられた。

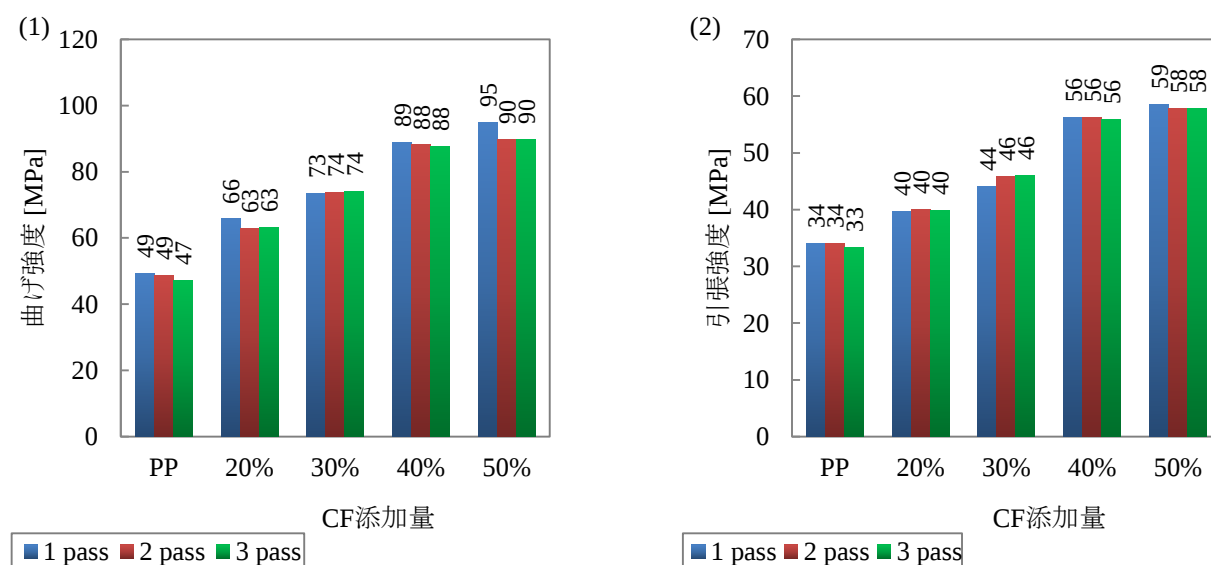


図 2-6-1 リサイクルを想定した熱履歴による機械的特性の変化（水熱処理なし CF）
[(1)曲げ強度、(2)引張強度]

図 2-6-2 では、180 °C での水熱処理を施した CF における熱履歴による劣化を評価した。水熱処理 CF 利用において、未処理と比較して比較的大きな引張強度低下が生じた。曲げ強度においては水熱処理と同程度の強度低下が確認された。性能低下は見られるものの、熱履歴後においても PP 以上の強度が維持できることがわかった。再利用の際には、これらの性能低下率を考慮し、用途検討する必要がある。

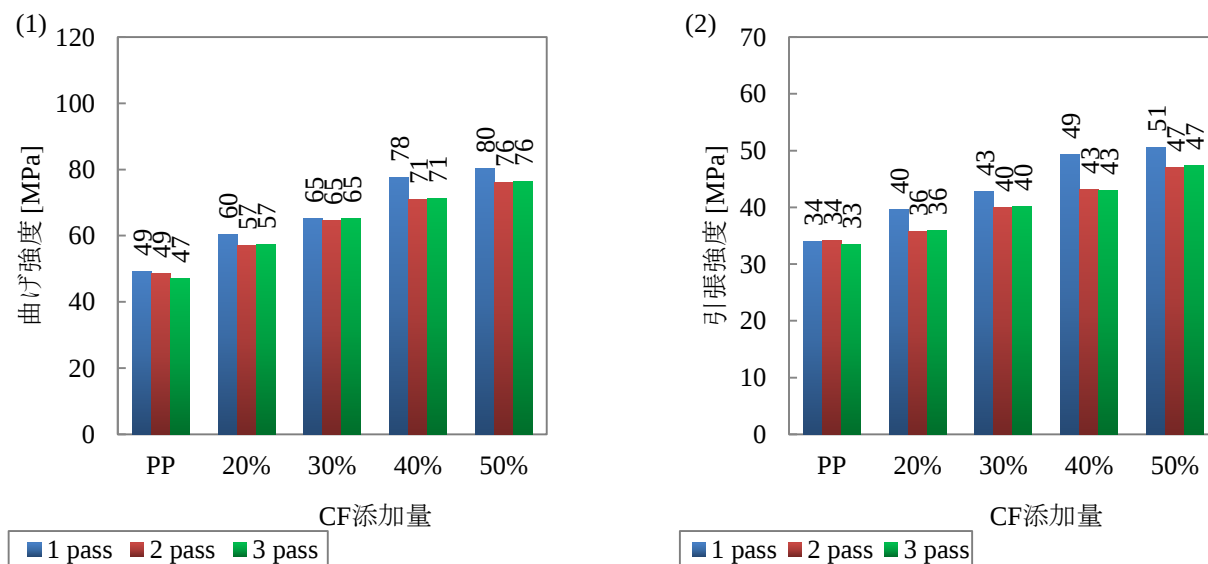


図 2-6-2 リサイクルを想定した熱履歴による機械的特性の変化（180 °C 水熱処理 CF）
[(1)曲げ強度、(2)引張強度]

2.7. LCA の検証・評価

2.7.1.概要

CF 添加 PP の製造にかかわる消費電力データからライフサイクルでの CO₂ 排出量の算出と、ポリプロピレン樹脂に対する削減効果の算出を実施した。評価結果を以下に示す。

2.7.2.消費電力の測定

2.7.2.1. 目的

セルロースファイラー（CF）を利用した CF 添加 PP 製造に関する CO₂ 排出量を算出し、バージン PP と比較することにより CO₂ 削減効果を評価する。

2.7.2.2. 評価プロセス

以下プロセスを想定し CF 添加 PP による PP 樹脂に対する CO₂ 削減効果を評価した。

- 1) 水熱処理された CF を利用する CF 添加 PP 製品製造プロセス<評価対象製品>
- 2) バージン PP を利用した PP 製品製造プロセス<ベースライン>

評価範囲と評価条件

- 1) セルロースファイラーを利用した CF 添加 PP 製品製造プロセス

評価範囲を図 2-7-1 に示す。

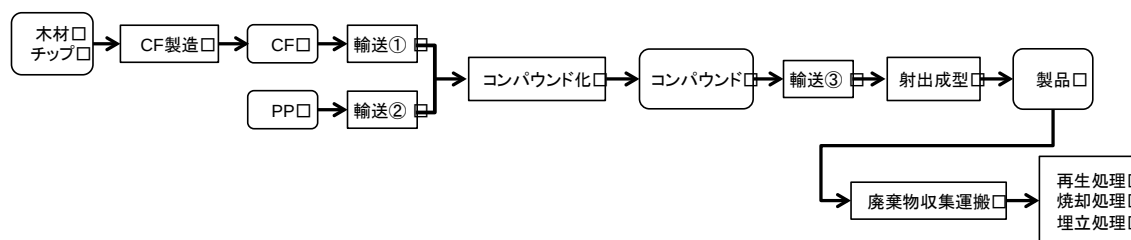


図 2-7-1 評価対象製品フロー

木材チップから製造した CF と PP（ポリプロピレン）をコンパウンド化し、射出成型により製品化する工程、および製品の使用後に産業廃棄物として処理される工程までを評価範囲とした。

CF 製造工程では、水熱処理の有無および水熱処理の際の温度条件を変化させた系についてそれぞれ比較評価した。水熱処理の温度条件は、以下の 3 ケースとした。

160 °C、170 °C、180 °C

また、PP とのコンパウンド化において、CF の添加割合を変化させた系についても比較評価を行った。CF の添加割合は、以下の 4 パターンとした。

CF20 %、CF30 %、CF40 %、CF50 %

各工程において、ロスおよび副製品はないものとした。

2) バージン PP を利用した PP 製品製造プロセス
評価範囲を図 2-7-2 に示す。

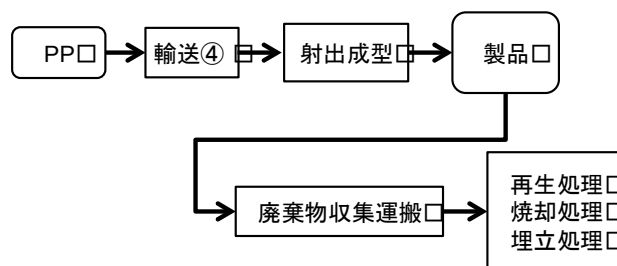


図 2-7-2 ベースライン

バージンの PP を射出成型により製品化する工程、および使用後に産業廃棄物として処理される工程までをベースラインの評価範囲とした。

対象とした工程において、ロスおよび副製品はないものとした。

機能単位は、射出成型製品 1 kg あたりとした。バックグラウンドデータには、IDEAv2.3（産業技術総合研究所、産業環境管理協会）を使用し、地球温暖化係数として IPCC2013, GWP100 年係数を用いて、各種温暖化ガスの影響を CO2 換算した GHG 排出量により評価した。なお、本報告書では、算出した GHG 排出量を「CO2 排出量」と記述する。

使用したバックグラウンドデータは以下の通りである。

- 木材チップ
- ポリプロピレン
- トラック輸送サービス,10 トン車, 積載率_75 %
- トラック輸送サービス,10 トン車, 積載率_100 %
- 電力, 日本平均, 2017 年度
- 液化石油ガス (LPG)
- 産業廃棄物収集運搬サービス
- フラフ・ベール状の使用済みその他プラスチック製品
- 焼却処理サービス, 産業廃棄物, 廃プラスチック
- 焼却処理サービス, 産業廃棄物, 紙くず、木くず
- 埋立処理サービス, 産業廃棄物

木材チップの体積・重量換算には、絶乾重量 0.1 t/m³を用いた。

輸送①～④の輸送距離は、国交省のトラック輸送状況の実態調査結果(全体版)から、大型車の平均実車距離を抽出した。

輸送①：CF 輸送（積載重量 8,000 kg、10t トラック輸送、272 km）

輸送②～④：ポリプロピレン輸送、CF 添加ポリプロピレンコンパウンド輸送
（積載重量 10,000 kg、10t トラック輸送、272 km）

コンパウンド化工程の消費電力量には、TEX65αII での CF 濃度 50 %PP におけるコンパウンドテスト 200 kg/h 時の結果を用いた。

射出成型工程の CO₂ 排出量原単位は、（一社）プラスチック循環利用協会の調査報告書「LCA を考える～「ライフサイクルアセスメント」考え方と分析事例～」から引用した。

プラスチック廃棄物の処理割合については、（一社）プラスチック循環利用協会の調査報告「プラスチックのマテリアルフロー（2017 年）」を参照した。

2.7.3.評価結果

2.7.3.1. 水熱処理された CF を利用する CF 添加 PP 製品製造プロセス

表 2-7-1 に示した 1～4 の条件により水熱処理した CF を用いて製造した、CF 添加 PP の 1 kg あたりの CO₂ 排出量を評価した。

表 2-7-1 水熱処理工程条件

番号	概要
1	水熱処理無しの CF20 %、30 %、40 %、50 %添加 PP
2	水熱処理 160 °C×20 分の CF20 %、30 %、40 %、50 %添加 PP
3	水熱処理 170 °C×20 分の CF20 %、30 %、40 %、50 %添加 PP
4	水熱処理 180 °C×20 分の CF20 %、30 %、40 %、50 %添加 PP

水熱処理については、株式会社ヤスジマにおける量産スケールの設備を用いて実施した消費電力・消費ガスを利用した。水熱処理以外の工程については、ラボレベルの粉碎機、コンパウンド機にて、水熱処理による影響差を調査したところ、大きな差は見られなかった。

このため、今年度事業の CF 製造化工程における粉碎電力並びに、コンパウンド化工程における消費電力については、CF 製造工程については水熱処理無しの粉碎プロセスの量産スケールテストの消費電力（0.399 kWh/kg）及び、コンパウンド化工程については、CF 添加 50 %PP の量産スケールテストの消費電力（0.149 kWh/kg）を利用した。

インベントリを表 2-7-2～表 2-7-5 に、算出した CO₂ 排出量を図 2-7-3～図 2-7-6 に示す。

20 %以上の CF がプラスチック（PP）を代替することで、プラスチック（PP）成型品のライフサイクル全体の CO2 排出量が削減される結果となった。CF による代替率が 30 %、40 %、50 %と増加するにつれて CO2 排出量の削減量も増加した。

木材チップ原料および CF 化（水熱処理・粉碎処理）工程は、全体の CO2 排出量にはあまり影響しないことがわかった。影響の大きい工程は、ポリプロピレン原料、射出成型、および廃棄リサイクルであった。ポリプロピレンは、CF 添加率が増加するほど使用量が減少するため、全体の CO2 排出量削減に寄与することとなった。射出成型工程は、今年度はいずれのケースも同じバックグラウンドデータを用いているため、差は現れていない。廃棄リサイクル工程は、燃焼時の排出量が、樹脂分（ポリプロピレン）の含有量に呼応して減少するため、CF 添加率が高いほど CO2 排出量が減少する結果となった。

表 2-7-2 CF 添加 PP 製造プロセスの CO2 排出量（水熱処理無し）

① 水熱処理無し CF20 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.000	kWh	0.000
水熱処理（LP ガス）	0.000	kg	0.000
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.364
CF	0.200	kg	0.073
輸送①	0.054	tkm	0.008
PP	0.800	kg	1.649
輸送②	0.218	tkm	0.024
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.842
コンパウンド	1.000	kg	1.842
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.174
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.528	kg	1.347
焼却処理（CF）	0.132	kg	0.027
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.561

② 水熱処理無し CF30 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.000	kWh	0.000
水熱処理（LP ガス）	0.000	kg	0.000
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.364
CF	0.300	kg	0.109
輸送①	0.082	tkm	0.011
PP	0.700	kg	1.443
輸送②	0.190	tkm	0.021
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.673
コンパウンド	1.000	kg	1.673
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.005
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.462	kg	1.178
焼却処理（CF）	0.198	kg	0.040
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.406

③ 水熱処理無し CF40 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.000	kWh	0.000
水熱処理（LP ガス）	0.000	kg	0.000
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.364
CF	0.400	kg	0.146
輸送①	0.109	tkm	0.015
PP	0.600	kg	1.237
輸送②	0.163	tkm	0.018
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.504
コンパウンド	1.000	kg	1.504
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.836
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.396	kg	1.010
焼却処理（CF）	0.264	kg	0.054
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.251

④ 水熱処理無し CF50 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理 (電力)	0.000	kWh	0.000
水熱処理 (LP ガス)	0.000	kg	0.000
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.364
CF	0.500	kg	0.182
輸送①	0.136	tkm	0.019
PP	0.500	kg	1.031
輸送②	0.136	tkm	0.015
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.335
コンパウンド	1.000	kg	1.335
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.667
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理 (プラ)	0.330	kg	0.842
焼却処理 (CF)	0.330	kg	0.067
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.096

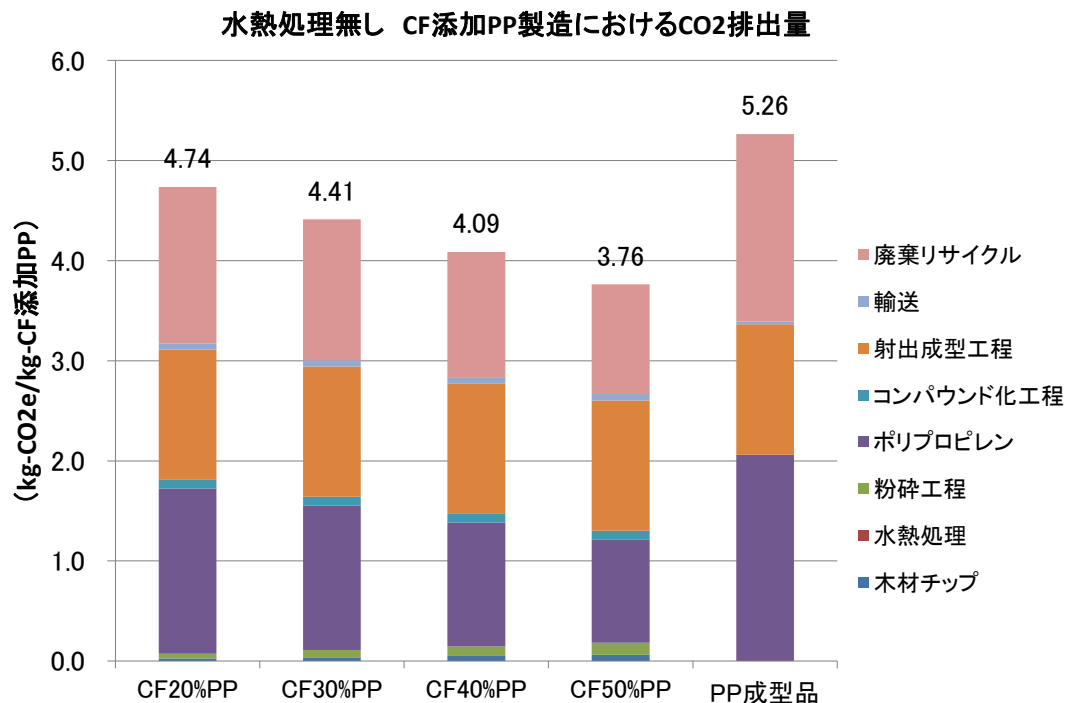


図 2-7-3 水熱処理無し CF 添加 PP 射出成型品製造における CO2 排出量評価結果

表 2-7-3 CF 添加 PP 製造プロセスの CO2 排出量（水熱処理 160 °C）

⑤ 水熱処理 160 °C CF20%PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.084	kWh	0.050
水熱処理（LP ガス）	0.188	kg	0.158
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.572
CF	0.200	kg	0.114
輸送①	0.054	tkm	0.008
PP	0.800	kg	1.649
輸送②	0.218	tkm	0.024
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.884
コンパウンド	1.000	kg	1.884
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.216
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.528	kg	1.347
焼却処理（CF）	0.132	kg	0.027
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.561

⑥ 水熱処理 160 °C CF30 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.084	kWh	0.050
水熱処理（LP ガス）	0.188	kg	0.158
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.572
CF	0.300	kg	0.172
輸送①	0.082	tkm	0.011
PP	0.700	kg	1.443
輸送②	0.190	tkm	0.021
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.736
コンパウンド	1.000	kg	1.736
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.068
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.462	kg	1.178
焼却処理（CF）	0.198	kg	0.040
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.406

⑦ 水熱処理 160 °C CF40 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.084	kWh	0.050
水熱処理（LP ガス）	0.188	kg	0.158
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.572
CF	0.400	kg	0.229
輸送①	0.109	tkm	0.015
PP	0.600	kg	1.237
輸送②	0.163	tkm	0.018
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.588
コンパウンド	1.000	kg	1.588
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.920
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.396	kg	1.010
焼却処理（CF）	0.264	kg	0.054
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.251

⑧ 水熱処理 160 °C CF50 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.084	kWh	0.050
水熱処理（LP ガス）	0.188	kg	0.158
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.572
CF	0.500	kg	0.286
輸送①	0.136	tkm	0.019
PP	0.500	kg	1.031
輸送②	0.136	tkm	0.015
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.440
コンパウンド	1.000	kg	1.440
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.771
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.330	kg	0.842
焼却処理（CF）	0.330	kg	0.067
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.096

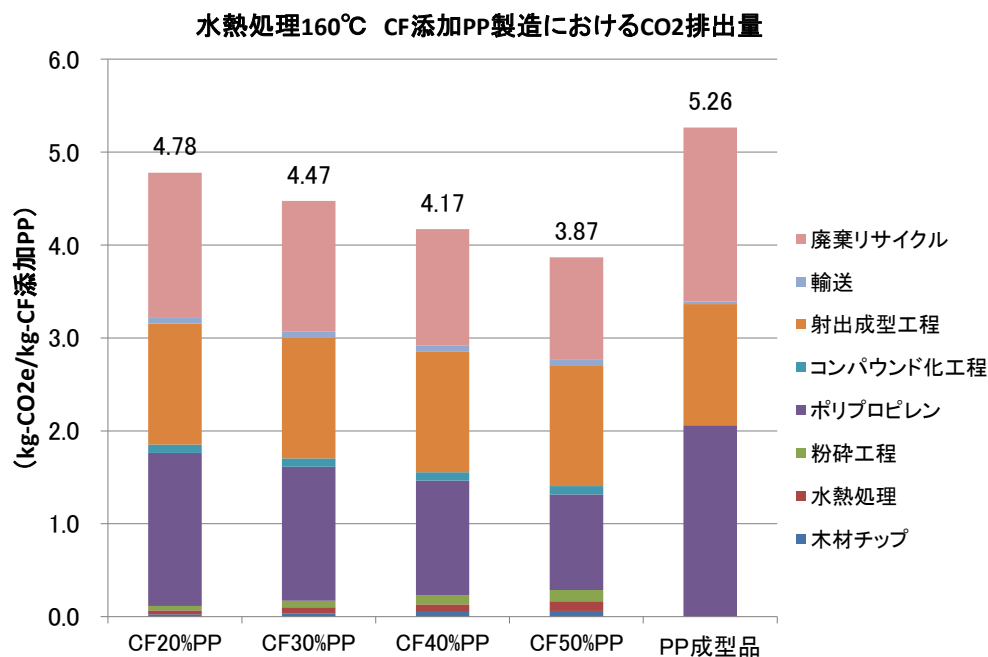


図 2-7-4 水熱処理 160℃ CF 添加 PP 射出成型品製造における CO2 排出量評価結果

表 2-7-4 CF 添加 PP 製造プロセスの CO2 排出量（水熱処理 170 °C）

⑨ 水熱処理 170 °C CF20 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.086	kWh	0.051
水熱処理（LP ガス）	0.252	kg	0.211
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.626
CF	0.200	kg	0.125
輸送①	0.054	tkm	0.008
PP	0.800	kg	1.649
輸送②	0.218	tkm	0.024
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.895
コンパウンド	1.000	kg	1.895
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.227
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.528	kg	1.347
焼却処理（CF）	0.132	kg	0.027
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.561

⑩ 水熱処理 170 °C CF30 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.086	kWh	0.051
水熱処理（LP ガス）	0.252	kg	0.211
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.626
CF	0.300	kg	0.188
輸送①	0.082	tkm	0.011
PP	0.700	kg	1.443
輸送②	0.190	tkm	0.021
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.752
コンパウンド	1.000	kg	1.752
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.084
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.462	kg	1.178
焼却処理（CF）	0.198	kg	0.040
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.406

⑪ 水熱処理 170 °C CF40 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.086	kWh	0.051
水熱処理（LP ガス）	0.252	kg	0.211
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.626
CF	0.400	kg	0.251
輸送①	0.109	tkm	0.015
PP	0.600	kg	1.237
輸送②	0.163	tkm	0.018
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.609
コンパウンド	1.000	kg	1.609
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.941
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.396	kg	1.010
焼却処理（CF）	0.264	kg	0.054
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.251

⑫ 水熱処理 170 °C CF50 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.086	kWh	0.051
水熱処理（LP ガス）	0.252	kg	0.211
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.626
CF	0.500	kg	0.313
輸送①	0.136	tkm	0.019
PP	0.500	kg	1.031
輸送②	0.136	tkm	0.015
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.467
コンパウンド	1.000	kg	1.467
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.799
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.330	kg	0.842
焼却処理（CF）	0.330	kg	0.067
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.096

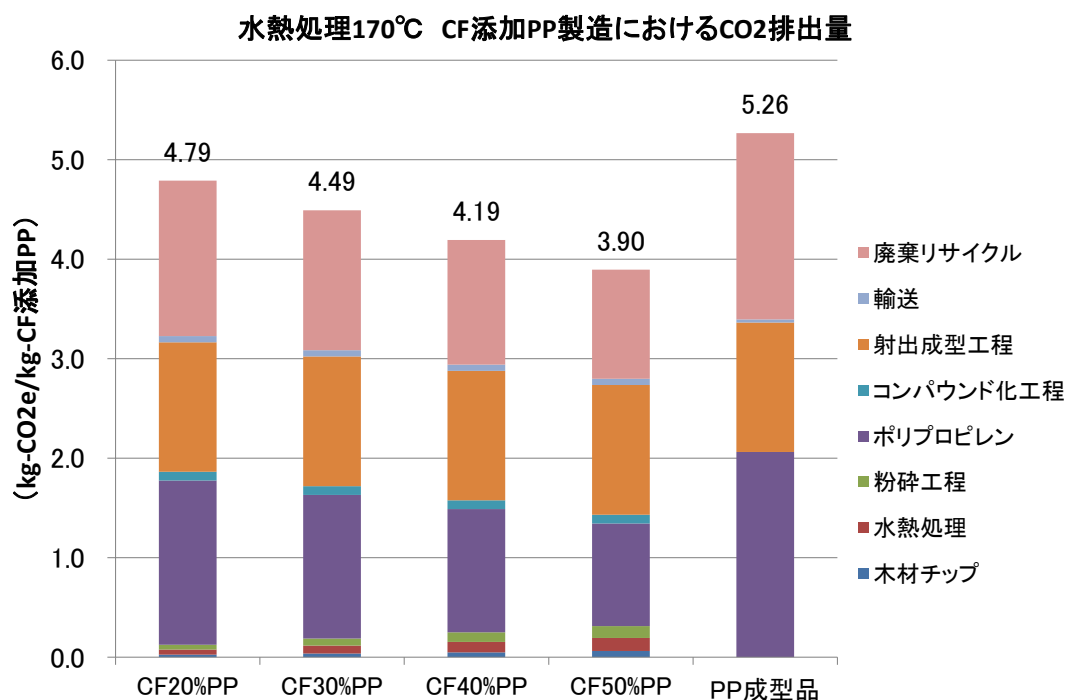


図 2-7-5 水熱処理 170 °C CF 添加 PP 射出成型品製造における CO2 排出量評価結果

表 2-7-5 CF 添加 PP 製造プロセスの CO2 排出量（水熱処理 180 °C）

⑬ 水熱処理 180 °C CF20 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.104	kWh	0.062
水熱処理（LP ガス）	0.303	kg	0.255
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.680
CF	0.200	kg	0.136
輸送①	0.054	tkm	0.008
PP	0.800	kg	1.649
輸送②	0.218	tkm	0.024
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.906
コンパウンド	1.000	kg	1.906
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.238
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.528	kg	1.347
焼却処理（CF）	0.132	kg	0.027
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.561

⑭ 水熱処理 180 °C CF30 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.104	kWh	0.062
水熱処理（LP ガス）	0.303	kg	0.255
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.680
CF	0.300	kg	0.204
輸送①	0.082	tkm	0.011
PP	0.700	kg	1.443
輸送②	0.190	tkm	0.021
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.768
コンパウンド	1.000	kg	1.768
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	3.100
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.462	kg	1.178
焼却処理（CF）	0.198	kg	0.040
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.406

⑮ 水熱処理 180 °C CF40 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.104	kWh	0.062
水熱処理（LP ガス）	0.303	kg	0.255
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.680
CF	0.400	kg	0.272
輸送①	0.109	tkm	0.015
PP	0.600	kg	1.237
輸送②	0.163	tkm	0.018
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.631
コンパウンド	1.000	kg	1.631
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.963
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.396	kg	1.010
焼却処理（CF）	0.264	kg	0.054
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.251

⑯ 水熱処理 180 °C CF50 %PP	投入量		GHG 排出量 (kg-CO2e)
木材チップ	1.000	kg	0.126
水熱処理（電力）	0.104	kWh	0.062
水熱処理（LP ガス）	0.303	kg	0.255
粉碎工程	0.399	kWh	0.238
CF 製造	1.000	kg	0.680
CF	0.500	kg	0.340
輸送①	0.136	tkm	0.019
PP	0.500	kg	1.031
輸送②	0.136	tkm	0.015
コンパウンド化工程	0.149	kWh	0.089
コンパウンド製造	1.000	kg	1.494
コンパウンド	1.000	kg	1.494
輸送③	0.272	tkm	0.030
射出成型工程	1.000	kg	1.302
射出製品製造	1.000	kg	2.826
廃棄物収集運搬	1.000	kg	0.162
再生処理	0.280	kg	0.025
焼却処理（プラ）	0.330	kg	0.842
焼却処理（CF）	0.330	kg	0.067
埋立処理	0.060	kg	0.000
廃棄リサイクル処理	1.000	kg	1.096

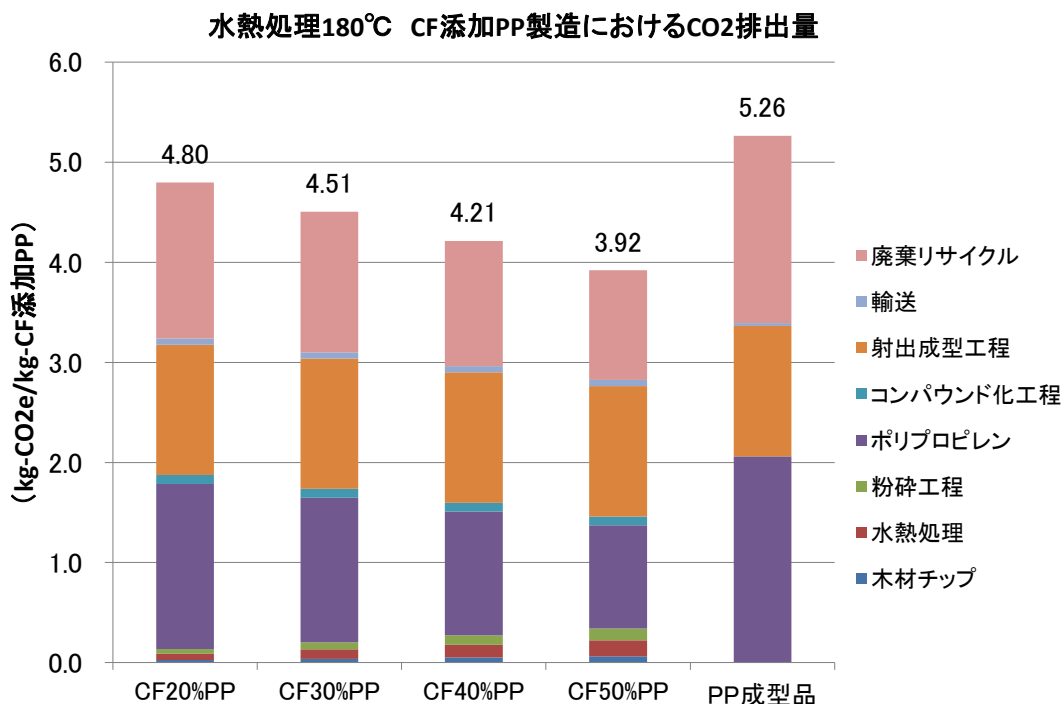


図 2-7-6 水熱処理 180℃ CF 添加 PP 射出成型品製造における CO2 排出量評価結果

2.7.4.CO2 排出量削減における事業性評価

表 2-7-6 に廃棄リサイクルを含まないエネルギー起源における CO2 排出量評価結果、表 2-7-7 に廃棄・リサイクルを含めた CO2 排出量評価結果のまとめを示す。

木粉（CF）を添加（PP を代替）することで、ライフサイクル全体の CO2 排出量が削減されることが示唆された。木粉添加量が増加するにつれて、CO2 排出量削減量も増加する傾向が見られた。成型流動性を確保した水熱処理 170℃ の条件で CF 化された木粉の場合、添加量が 50% まで増加すると、1.37 kg-CO2e/kg、PP 成型品（5.26 kg-CO2e/kg）の約 26% が削減される見込みとなった。

水熱処理を施すことでわずかに CO2 排出量は増加し、水熱処理温度が高いほど増加率は上がる傾向が見られたが、全体に対する影響度は小さく、今回検討した温度条件で最も高温の 180℃ 水熱処理で、CF 添加率が最大の 50% の場合でも、「水熱処理無し」に対して CO2 排出量の増加幅は 4% 程度であった。

今後、流動性等の課題を解決し、CF の添加率をさらに高めることが可能になれば、さらなる CO2 排出量削減が期待できると言える。なお、今回、CF 化における粉碎工程の負荷、コンパウンド工程の負荷、射出成型工程の負荷を一律としているため、今後は CF 種類、添加量による変化を検証する必要がある。

また、波及効果として想定している、ABS 製品の CO2 排出量は 6.49 kg-CO2e/kg 製品程度と試算され、ABS 利用分野においても CO2 排出量が期待できる。

表 2-7-6 水熱処理別 CO₂ 排出量評価結果のまとめ
(廃棄リサイクルを含まない)

(単位: kg-CO₂e/kg-製品)

	CF20%PP	CF30%PP	CF40%PP	CF50%PP
水熱処理無し	3.17 (0.22)	3.01 (0.39)	2.84 (0.56)	2.67 (0.73)
水熱処理160℃	3.22 (0.18)	3.07 (0.33)	2.92 (0.47)	2.77 (0.62)
水熱処理170℃	3.23 (0.17)	3.08 (0.31)	2.94 (0.45)	2.80 (0.60)
水熱処理180℃	3.24 (0.16)	3.10 (0.29)	2.96 (0.43)	2.83 (0.57)

(): PP成型品に対する削減量

表 2-7-7 水熱処理別 CO₂ 排出量評価結果のまとめ
(廃棄リサイクルを含む)

(単位: kg-CO₂e/kg-製品)

	CF20%PP	CF30%PP	CF40%PP	CF50%PP
水熱処理無し	4.74 (0.53)	4.41 (0.85)	4.09 (1.18)	3.76 (1.50)
水熱処理160℃	4.78 (0.49)	4.47 (0.79)	4.17 (1.09)	3.87 (1.40)
水熱処理170℃	4.79 (0.48)	4.49 (0.77)	4.19 (1.07)	3.90 (1.37)
水熱処理180℃	4.80 (0.47)	4.51 (0.76)	4.21 (1.05)	3.92 (1.34)

(): PP成型品に対する削減量

3. 総括

本事業は令和元年度より環境省委託業務 脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業委託業務（セルロースファイラーによる化石資源由来プラスチック使用量の削減）として、化石資源由来プラスチックを CF に置き換え使用量を削減する技術の実証を行った。

成型流動性を確保する CF の開発として水熱処理等を用いて、成型流動性を確保する CF の改質技術の開発に取り組んだ。流動性には、木粉の化学的組成と嵩比重という因子が流動性に寄与していることを解明でき、流動性目標であった MFR 3.0 g/10min 以上となる CF 製造技術を構築することができた。

難燃性を有する複合技術の開発についてはポリリン酸アンモニウム（APP）と CF の相乗効果により、CF 添加量が 40 %以上において難燃性 V-0 を達成し、家電・OA 機器等への利用が期待できる結果が得られた。また難燃性発現には CF 添加量が 40 %以上必要であることから、成型流動性を確保する CF の利用が必須であることがわかった。

CF 性状/配合と適応用途のマッピングとして水熱処理木粉を中心に各種 CF について CF サイズ×添加量（20%～50%）の組合せにおける機械特性、耐久特性の関係について調査した。CF 添加プラスチック製品の製品化検討に利用できるデータベースの一部を構築した。

バイオマス原料の品質評価として山側産業においても対応可能な簡易な CF 管理手法の導入を目指し、今年度は、近赤外線分光法を用いることで CF の品質管理手法の検討を行った。近赤外スペクトル分析の結果、ケモメトリクス解析により、ヘミセルロース量をはじめとする CF 構成成分や結晶化度について簡易測定法から予測ができた。また、水熱処理によって分解されたヘミセルロース量から成形体の流動性や機械的特性についても予測できる可能性を得た。

LCA の検証・評価として CF 添加 PP のライフサイクルでの CO₂ 排出量を算出し、切替対象である PP 製品との比較を実施した。CF 製造から廃棄、リサイクルまでの工程における消費電力量を調査し CO₂ 排出量を試算した結果、CF 添加 PP は PP と比べて CO₂ 排出量が少ないことが示された。CF 添加量の増加によって、CO₂ 排出量がさらに削減される傾向となった。流動性改善効果の見られた水熱処理 170℃の条件において CF 添加量を 50%とすることで、その効果は PP 製品と比べて 1.37 kg-CO₂e/kg（26 %削減）を削減できる見込みとなった。

本事業により、セルロースファイラーによる化石資源由来プラスチック使用量の削減及び CO₂ 排出量削減に向けた技術基盤の一部を構築することができた。

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」に関わる判断の基準に従い、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料[A ランク]のみを用いて作成しています。