

令和7年度環境省委託業務

令和7年度脱炭素型循環経済システム構築促進事業
(うち、プラスチック等資源循環システム構築実証事業)

(化石資源由来プラスチックを代替する省CO₂型バイオプラスチック等
(再生可能資源)への転換及び社会実装化実証事業)

成果報告書

令和8年3月

パナソニックホールディングス株式会社

成果報告書概要

事業の目的

本事業においては、バイオマス複合樹脂を、化石資源由来樹脂が用いられている、高機能化製品に幅広く展開することで、環境問題解決に貢献していくことを目的とした。高機能化の検討については(1)バイオマス複合樹脂の高機能化に、高機能化材料の製造方法の検討については(2)高粘度複合樹脂の混練・成形工法に、再生プラスチックの検討については、(3)再生プラスチックとバイオマス材料の複合による高品位化にそれぞれ記述した。

(1)バイオマス複合樹脂の高機能化

家電、電子機器、航空機、車載といった工業製品の樹脂部品、筐体への社会実装を目指し、上記工業製品の樹脂部品に特に要求される3つの機能として高温での高強度化、耐衝撃化、難燃性を抽出し、本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(1)-①～③の実証において、下記目標値を設定した。

(1)-①高温状態での高強度化

高温状態での高強度化に向け、化学活性種由来の結合構造を具体的に明らかにすること

(1)-②耐衝撃性向上

耐衝撃性向上に向け、応力印加時の破壊の原因究明を行うこと

(1)-③難燃性向上

難燃性向上に向け、燃焼抑制に必要な難燃機構と難燃剤を検討すること

それぞれの検証結果は下記の通りである。

(1)-①高温状態での高強度化

無水マレイン酸構造を検討した。ポリアミドと CeF(Cellulose Fiber, セルロースファイバー)の双方と化学結合を形成し得る物質に関して、両者と化学結合を形成する物質には、アミノ基とヒドロキシル基の双方と反応可能な多官能性が必要であると考え、無水マレイン酸単体ではなく、無水マレイン酸変性ポリマーに注目した。

無水マレイン酸系架橋剤を添加したセルロースファイバー／ポリアミド6 複合材料では、いずれの架橋剤においても曲げ強度の向上が確認された。これは、無水マレイン酸構造がセルロースファイバー表面の水酸基およびポリアミド6 末端のアミノ基と反応し、界面において化学的結合を形成した結果、応力伝達効率が向上したためであると考えられる。一方で、架橋剤の種類によって強度向上の程度や破断挙動には明確な差が認められた。

(1)-②耐衝撃性向上

マーセル化セルロース繊維/PP(polypropylene, ポリプロピレン)複合材料の3点曲げ試験

における変形・破断挙動を DIC(Digital Image Correlation デジタル画像相関法)解析および高倍率観察により評価した結果、破断に先行して局所的なひずみ集中が形成されることが確認された。また、破断面観察では、マーセル化処理材において「サメの歯」状破面が長く形成され、繊維の架橋・引抜き・摩擦を伴いながら亀裂が進展した可能性が示唆された。これらの結果は、マーセル化によりセルロース繊維の力学特性および界面状態が改善され、損傷過程の多段化を通じて耐衝撃性向上に寄与した可能性を示すものである。

(1)-③難燃性向上

CeF 複合素材は、プラスチックの燃焼と、CeF の燃焼の両方を止める必要があり、両方の観点から、難燃剤種を検討した。塩素系については、燃焼時に塩素系の有毒ガスを発生する恐れがあること、ホウ素系は酸素遮断でメカニズム的には適しているが、溶液での添加が困難であること、シリコン系は高価な割に燃焼効果が小さいこと、水和金属化合物系は脱水反応により熱を遮断できるが、難燃には大量添加が必要であることから、臭素系、リン系に絞り、検討を実施した。

難燃剤単独添加では臭素系 10%、リン系 20%の両方で V-0 を達成したが、CeF55%が併用されることで臭素系難燃剤の効果は大きく低減し、リン系難燃剤でも添加量 20%の場合にのみ V-0 が維持された。

(2)高粘度複合樹脂の混練・成形工法

樹脂種、繊維形状、添加剤等で特性を改善させた高機能バイオマス材料は、流動性が低く、生産コストの増大に直結する。そこで、難流動材料の混練、成形を実現するため、樹脂、繊維形状、添加剤等での材料側での改善を進めると同時に、混練、成形プロセスでの改善を進めた。

(2)-①難流動材料の混練検証

バイオマス複合樹脂の混練プロセス中での分散メカニズムを解明した。ポリプロピレン (PP) 樹脂に対するセルロースファイバー (CeF) の高濃度混練を目的として、連続混練プロセスの最適化を行った。得られた着色ペレットの分散性および物性評価を順次進め、加えて、フィルム化による CeF の分散状態観察を行い、凝集の有無を比較検証した。その結果、混練条件の最適化により、CeF の連続投入が安定化し、高濃度混練が可能となった。真空サイドフィーダーからの供給により、CeF と熔融 PP の濡れ性が改善され、詰まり・架橋・繊維焼損といった問題が大幅に低減した。シリンダ温度低減による熱劣化抑制が確認された。CeF は高温領域で熱分解しやすいが、温度設定の最適化により劣化兆候が抑制され、繊維形状の保持が改善された。ペレット化も問題なく進行し、後続の物性評価に供する材料が得られた。試験機で得られた着色ペレットは外観異常がなく、混練状態の均質性が高いことが示唆された。

(2)-②難流動材料の成形検証

難流動成形材料の最適せん断・成形プロセス領域を特定した。比較対象となるバーフロー成形のデータと、作成した流動解析の材料モデルの比較を行い、流動解析パラメータのチューニングを行った。初期状態での材料モデルでは、大幅な流動長誤差が発生した。要因としてはいくつか想定され、一つは粘度測定の測定器がキャピラリーレオメータであり、実際の成形機のスクリーで与えられるせん断力と異なっていること、他にも、実際の成形においてはせん断発熱による樹脂の分解が進み、成形中に粘度が低下している可能性がある。これらの現象を想定しながら、材料モデル中のパラメータを微調整しチューニングした。

その結果、最適成形プロセス領域において、一定の精度を確保することができ、実製品形状においての充填可否判断や、課題予測については使用可能なレベルの精度を実現した。

(3)再生プラスチックとバイオマス材料の複合による高品位化

使用率の向上が求められる再生プラスチックは、経時での物性低下に加え、異物等による外観変化等の感性価値低下の問題があり、国内需要の要求水準を達成できていない。そこで、バイオ素材を活かした意匠性、デザイン性を付与させる手法を検討した。令和7年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(3)-①～②の実証において、下記の目標値を設定した。

(3)-①再生プラスチックの基本物性向上

再生プラスチック複合材料の目標物性を選定すること。

(3)-②再生プラスチックの感性価値向上

再生プラスチック複合材料の目標意匠性を選定すること。

それぞれの代表的な取り組みについて下記に示した。

(3)-①再生プラスチックの基本物性向上検証

リサイクルプラスチックと CeF との複合検討において、バージンポリプロピレン (PP) と リサイクル PP に対し、セルロースファイバー (CeF) を複合し、再生プラスチックと CeF 複合樹脂の基礎特性の検証を行い、再生プラスチック複合材料の目標物性を選定した。バージン PP・リサイクル PP の単体物性、さらにそれぞれに CeF55%を複合化した4種類の試験体について、衝撃強度、曲げ強度・曲げ弾性率、引張強度、破断点伸度、密度を比較したところ、物性結果から、衝撃強度は、バージン PP より、リサイクル PP の方が低い、CeF 複合化によりその傾向は反転した。他方、リサイクル PP で異物による衝撃性低下がみられるが、CeF を入れることで CeF も異物のように働いたことでバージン PP + CeF55%が大きく低下、リサイクル PP は元々 CeF より小さい異物が入っていたことから、耐衝撃強度としては、大きくは低下しなかったと考えられた。曲げ強度、曲げ弾性率、引

張強度は CeF 複合化により、いずれの材料も剛性が大幅に上昇、引張伸度は CeF 複合化で伸度（破断点伸度）は大きく低下したが、典型的な繊維強化材挙動であると思われる。

(3)-②再生プラスチックの感性価値向上

た。再生プラスチック複合材料の目標意匠性を選定した。再生バイオマス材料の食器利用を目的としてリサイクルバイオマス材料表面に機能性バリアを被覆（形成）する工法として、フィルム形成工法、塗装工法、サンドイッチ成形工法の3つの工法を比較し、被覆性が高く、コストが抑えられる、サンドイッチ成形工法を選定し、検討を実施した。

機能性バリア層を形成する工法を各種比較して、リサイクルバイオマス材料の食器利用に向けて全面被覆可能なサンドイッチ成形の検討を実施し、機能性バリア層として十分な厚みの表面層を形成することができた。今回の検討では、コア比率が 64wt%であったが、令和8年度では、成形品先端部へのコア層の導入や、コア層の厚み向上（すなわち、スキン層の厚み低減）によっても、コア比率向上の可能性を検証する。

Summary

Research Title : Project for the Development of High-Performance Bioplastics (Renewable Materials) to Substitute for Plastics Derived from Fossil Resources and for their Early Social Implementation Thereof

Principal Investigator : Panasonic Holdings Corporation, Production Engineering Division

Abstract :

This project has the following three purposes.

(1) To Develop High-Performance Biomass Composite Resins as Alternatives to Conventional Materials

This project aims to enable the deployment of biomass composite resins in resin components and housings used in industrial products, including home appliances, electronic devices, aircraft, and automotive systems. For such applications, three technical requirements—high strength at elevated temperatures, improved impact resistance, and enhanced flame retardancy—have been identified as critical performance attributes.

The following three are the purposes of this year.

◆ To Enhance High-Temperature Strength

To identify chemically active species that can form more efficient chemical bonds with both cellulose and selected resins, and to clarify in detail the bonding structures produced by these active species.

◆ To Improve Impact Resistance

To conduct a mechanistic investigation into the factors that contribute to crack initiation and propagation in cellulose composite resins.

◆ To Improve Flame Retardancy

To conduct a detailed analysis of the combustion mechanisms of cellulose composite resins, and through optimization of the flame-retardant mechanisms required to suppress combustion reactions, as well as the flame retardant(s) used to achieve such mechanisms, to attain a UL 94 V-0 rating (at a specimen thickness of 2 mm).

(2) To Develop Compounding and Molding Processes for High-Viscosity Composite Resins

High-performance biomass materials, whose properties have been enhanced through optimization of resin types, fiber morphology, and additives, typically exhibit low flowability, resulting in difficulties during compounding and molding operations. Accordingly, this development effort aims to improve both the compoundability and moldability of such materials.

The following two are the purposes of this year.

- ◆To elucidate the dispersion mechanism during the compounding process of biomass composite resins.
- ◆To identify the optimal shear and molding process conditions for low-flowability molding materials.

(3) To Develop High-Grade Materials through the Combination of Recycled Plastics and Biomass Materials

Recycled plastics exhibit deterioration in physical properties over time, and additionally present issues such as reduced aesthetic quality due to contamination and other foreign substances, resulting in diminished sensory value. By combining recycled plastics with biomass materials, this development aims to improve mechanical properties through fiber reinforcement and to enhance appearance quality through molding techniques that impart design characteristics.

The following two are the purposes of this year.

- ◆To determine the target mechanical properties for recycled-plastic composite materials.
- ◆To determine the target design and aesthetic requirements for recycled-plastic composite materials.

In result, it was achieved the following targets;

(1)

- Candidate crosslinking agents were selected based on the mechanisms associated with achieving high strength at elevated temperatures.
- An investigation was conducted to identify the factors contributing to crack propagation in cellulose composite resins, and a hypothesized mechanism for impact-strength reduction associated with the internal fiber structure was constructed; based on this analysis, candidate crosslinking agents were selected.
- A detailed analysis of the combustion mechanisms of cellulose composite resins was performed, and the fundamental flame-retardant mechanisms of each type of flame retardant were clarified. Using phosphorus-based flame retardants, a UL 94 V-0 rating (at a specimen thickness of 2 mm) was achieved.

(2)

- The fundamental dispersion mechanism of biomass composite resins during the compounding process was elucidated and validated using a twin-screw extruder.
- Processing challenges associated with low-flowability molding materials were identified, and a corresponding analytical model was constructed.

(3)

- Baseline mechanical properties of recycled-plastic composite materials were evaluated, and the target property specifications were established.
- The appearance of recycled-plastic composite molded products was improved through the application of two-layer molding techniques.

目次

| | |
|---|-----|
| 成果報告書概要 | 1 |
| Summary | 5 |
| 目次 | 8 |
| 図表目次 | 9 |
| 本文 | |
| 1. 業務の目的 | 13 |
| 2. 業務の内容 | 13 |
| (1) バイオマス複合樹脂の高機能化 | 13 |
| (1)-①高温状態での高強度化 | 14 |
| (1)-②耐衝撃性向上 | 51 |
| (1)-③難燃性向上検証 | 62 |
| (2) 高粘度複合樹脂の混練・成形工法 | 82 |
| (2)-①難流動材料の混練検証 | 82 |
| (2)-②難流動材料の成形検証 | 88 |
| (3) 再生プラスチックとバイオマス材料の複合による高品位化 | 120 |
| (3)-①再生プラスチックの基本物性向上検証 | 120 |
| 3. まとめ | 149 |
| (1) バイオマス複合樹脂の高機能化検証結果まとめ | 149 |
| (2) 高粘度複合樹脂の混練・成形工法の改善検証まとめ | 149 |
| (3) 再生プラスチックとバイオマス材料の複合による高品位化検証結果まとめ | 150 |

図表目次

| | | |
|---------|---|----|
| 図(1)-1 | 繊維による応力分散の概念図 | 16 |
| 図(1)-2 | 樹脂～フィラー間の界面を化学的に結合させ、強度を向上させる | 18 |
| 図(1)-3 | セルロース構造に多く含まれる水酸基 | 18 |
| 図(1)-4 | エンジニアリングプラスチックの例 | 19 |
| 図(1)-5 | ポリアミドの基本構造と CeF の水素結合による相互作用の概念図 | 21 |
| 図(1)-6 | エポキシ系シランカップリング剤で表面改質されたセルロースファイバーとポリアミドとの架橋構造形成のイメージ図 | 22 |
| 図(1)-7 | (a) エポキシ系シランカップリング剤 KBM403 (b) アミノ系シランカップリング剤 KBM903 | 23 |
| 図(1)-8 | ヘンシェルミキサーを使用したセルロースファイバーのシランカップリング剤処理工程 | 24 |
| 表(1)-1 | シランカップリング剤処理したセルロースファイバー検証 各サンプルの配合 | 25 |
| 図(1)-9 | セルロースファイバーのシランカップリング剤処理による曲げ強度 S-S カーブの変化 | 25 |
| 表(1)-2 | 各処理における曲げ弾性率および曲げ強度の平均値 | 26 |
| 図(1)-10 | イソシアネートと(a)セルロースファイバーの反応によりウレタン結合を形成、(b) ポリアミド末端アミノ基との反応によりウレア結合を形成 | 28 |
| 図(1)-11 | エポキシ基と(a) セルロースファイバーの反応によりエーテル結合を形成、(b) ポリアミド末端アミノ基との反応 | 29 |
| 図(1)-12 | 無水マレイン酸と(a) セルロースファイバーの反応、(b) ポリアミド末端アミノ基との反応 | 30 |
| 図(1)-13 | 無水マレイン酸エチレンコポリマーを主鎖骨格とする各種架橋剤 | 32 |
| 表(1)-3 | 各架橋剤の構造特徴と期待される点 | 33 |
| 表(1)-4 | 無水マレイン酸エチレンコポリマー検証用配合表 | 33 |
| 図(1)-14 | 各架橋剤における曲げ強度測定 S-S カーブ | 34 |
| 表(1)-5 | 各架橋剤における室温での曲げ弾性率、曲げ強度および破断点伸度の平均値 | 35 |
| 図(1)-15 | S41 を添加した際の、無水マレイン酸構造の開環によって生じるエステル構造と、側鎖のメトキシ基の相互作用が架橋を阻害している可能性 | 37 |
| 図(1)-16 | 赤外レーザー搭載 AFM を利用したナノ IR 計測の原理を示す図 | 38 |
| 表(1)-6 | ナノ IR 測定に供したサンプルの組成 | 39 |
| 図(1)-17 | 断面観察像、AFM 像およびナノ IR の測定箇所 1 | 40 |

| | | |
|---------|--|----|
| 図(1)-18 | 断面観察像、AFM 像およびナノ IR の測定箇所 2 | 41 |
| 図(1)-19 | 図(1)-18 の AFM 像中で示した測定箇所におけるナノ IR スペクトル | 43 |
| 図(1)-20 | 架橋剤によるセルロースファイバーとポリアミドの架橋構造形成の概念図 | 44 |
| 表(1)-7 | 検証に使用したエチレン-無水マレイン酸コポリマーの種類と分子量 | 47 |
| 表(1)-8 | 表(1)-7 に示した架橋剤検証用サンプルの配合表 | 47 |
| 図(1)-21 | 各架橋剤を添加した際の室温曲げ強度試験結果 | 48 |
| 表(1)-9 | 各架橋剤における室温での曲げ弾性率、曲げ強度および破断点伸度の平均値 | 49 |
| 図(1)-22 | 車体構造 | 51 |
| 図(1)-23 | 耐衝撃強度 | 52 |
| 図(1)-24 | ABS の構造式 | 53 |
| 図(1)-25 | 繊維配合樹脂における衝撃エネルギー消費の例 | 54 |
| 図(1)-26 | 繊維配合樹脂における分散状態の影響 | 54 |
| 図(1)-27 | 樹脂-繊維界面の影響 | 55 |
| 図(1)-28 | セルロース複合樹脂におけるエラストマー添加による影響 | 56 |
| 図(1)-29 | セルロースのマーセル化処理 (NaOH 濃度条件による繊維断面状態の比較) | 58 |
| 図(1)-30 | 3 点曲げ試験時の DIC 解析結果：未処理セルロース/PP | 60 |
| 図(1)-31 | 3 点曲げ試験時の DIC 解析結果：マーセル化処理セルロース/PP | 60 |
| 図(1)-32 | 未処理セルロース/PP の亀裂周辺の高倍率観察 ×500：試験前～破断後 | 61 |
| 図(1)-33 | マーセル化処理セルロース/PP の亀裂周辺の高倍率観察 ×500：試験前～破断後 | 61 |
| 図(1)-34 | プラスチックの燃焼機構イメージ | 63 |
| 表(1)-10 | 難燃剤種一覧 | 64 |
| 表(1)-11 | 臭素系難燃剤とリン系難燃剤の環境残留性・生体蓄積性 | 65 |
| 表(1)-12 | PP 単体+臭素系難燃剤、リン系難燃剤 結果表 | 66 |
| 表(1)-13 | CeF 複合 PP+臭素系難燃剤 結果表 | 67 |
| 表(1)-14 | CeF 複合 PP+リン系難燃剤 結果表 | 67 |
| 図(1)-35 | 熱分解挙動結果 | 69 |
| 図(1)-36 | MCC 測定概要図 | 71 |
| 図(1)-37 | 各サンプルの HR capacity (J/g-K) 結果 | 72 |
| 図(1)-38 | PP 単体の燃焼後サンプル表面 | 74 |
| 図(1)-39 | PP 単体の燃焼後サンプル断面 | 74 |
| 図(1)-40 | PP 単体の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像 | 75 |
| 図(1)-41 | PP 単体の燃焼後サンプル断面 SEM 画像 | 75 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 図(1)-42 | リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面 | 76 |
| 図(1)-43 | リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面 | 76 |
| 図(1)-44 | リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像 | 76 |
| 図(1)-45 | リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面 SEM 画像 | 77 |
| 図(1)-46 | CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル表面 | 77 |
| 図(1)-47 | CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル断面 | 78 |
| 図(1)-48 | CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像 | 78 |
| 図(1)-49 | CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル断面 SEM 画像 | 79 |
| 図(1)-50 | CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面 | 79 |
| 図(1)-51 | CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面 | 80 |
| 図(1)-52 | CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像 | 80 |
| 図(1)-53 | CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面 SEM 画像 | 81 |
| 図(2)-1 | 混練プロセスの模式図 | 83 |
| 図(2)-2 | 生産性と混練費の関係 | 83 |
| 図(2)-3 | 混練検証結果イメージ図 | 85 |
| 図(2)-4 | フィルム化による分散状態比較 | 86 |
| 図(2)-5 | 温度に対する粘弾性結果 | 86 |
| 図(2)-6 | 製品検討における既存材料の成形検証の進め方 | 89 |
| 図(2)-7 | 製品検討における開発材料の課題 | 91 |
| 表(2)-1 | 高強度グレードの物性 | 93 |
| 図(2)-8 | キャピラリーレオメータ模式図 | 94 |
| 図(2)-9 | 高強度グレードの粘度特性測定結果 | 95 |
| 図(2)-10 | 高強度グレードの PVT 特性測定結果 | 96 |
| 図(2)-11 | 高強度グレードの比熱測定結果 | 97 |
| 図(2)-12 | 高強度グレードの比熱測定結果 | 97 |
| 図(2)-13 | バーフロー成形型の成形品形状 | 98 |
| 図(2)-14 | バーフロー成形品の外観 | 99 |
| 表(2)-2 | 射出速度一定での成形品写真と平均流動長 | 100 |
| 図(2)-15 | 樹脂温度 240°C、射出速度 10 mm/s での圧力波形 | 101 |
| 図(2)-16 | 樹脂温度 240°C、射出速度 40 mm/s での圧力波形 | 101 |
| 図(2)-17 | 定速成形時の流動長グラフ | 102 |
| 表(2)-3 | 圧力一定での成形品写真と平均流動長 | 103 |
| 図(2)-18 | セルロース複合材料の粘度挙動モデル | 103 |
| 図(2)-19 | 定圧成形時の流動長グラフ | 104 |
| 表(2)-4 | 初期状態の材料モデル流動解析結果 (10 mm/s 定速成形) | 105 |
| 表(2)-5 | 初期状態の材料モデル流動解析結果 (100MPa 定圧成形) | 106 |

| | | |
|---------|----------------------------------|-----|
| 表(2)-6 | 調整後の材料モデル流動解析結果 (10 mm/s 定速成形) | 107 |
| 表(2)-7 | 調整後の材料モデル流動解析結果 (100MPa 定圧成形) | 108 |
| 図(2)-20 | 車載内装の機構部品形状 | 109 |
| 図(2)-21 | フル充填成形品の外観 | 111 |
| 表(2)-8 | ショートショット各条件の成形品写真と充填率 | 112 |
| 表(2)-9 | 基本条件での実成形と流動解析の比較 | 113 |
| 表(2)-10 | ショートショット各条件での実成形と流動解析の比較 | 114 |
| 表(2)-11 | 主要な信頼性評価項目 | 116 |
| 表(2)-12 | 優先的に実施すべき信頼性試験項目と試験条件 | 119 |
| 図(3)-1 | 4 家電のプラスチックリサイクルの流れイメージ図 | 121 |
| 表(3)-1 | リサイクル PP 樹脂の物性評価結果 | 122 |
| 図(3)-2 | リサイクルプラスチックの外観(上)、X 線 CT 解析結果(下) | 123 |
| 表(3)-2 | CeF 複合リサイクル PP 樹脂の物性評価結果 | 125 |
| 図(3)-3 | リサイクル PP+CeF55%の外観比較 | 126 |
| 図(3)-4 | 学校給食用に提供している自治体間伐材を用いた食器 | 128 |
| 図(3)-5 | 社内食堂用の食器 | 128 |
| 図(3)-6 | リサイクルバイオマス材料を被覆する各種工法の模式図 | 130 |
| 表(3)-3 | リサイクルバイオマス材料を被覆する各工法の比較 | 132 |
| 表(3)-4 | 二色成形における材料間の密着 (接着) 性 | 133 |
| 図(3)-7 | 粒断機 (SPCⅢ-1500) の外観写真 | 135 |
| 図(3)-8 | 回収されたバイオマス材料成形品 (湯呑み) | 136 |
| 図(3)-9 | リサイクルバイオマス粉砕品 | 136 |
| 図(3)-10 | サンドイッチ成形機 (J220ADS-2M) | 138 |
| 図(3)-11 | リサイクルバイオマス材を用いたサンドイッチ成形の説明図 | 138 |
| 図(3)-12 | リサイクルバイオマス材を用いたサンドイッチ成形品の外観写真 | 139 |
| 図(3)-13 | リサイクルバイオマス材を用いたサンドイッチ成形品の断面写真 | 140 |
| 表(3)-5 | サンドイッチ成形の樹脂流動解析ソフトの比較 | 141 |
| 図(3)-14 | コインジェクション解析の結果と成形品外観との比較 | 142 |
| 図(3)-15 | カップ成形品のスタッキングリブ | 143 |
| 図(3)-16 | サンドイッチ成形品のダンベル成形品の外観写真 | 145 |
| 表(3)-6 | サンドイッチ成形ダンベルの比重測定結果およびコア比率 | 145 |
| 図(3)-17 | サンドイッチ成形品のダンベル曲げ・引張強度の測定結果 | 146 |
| 図(3)-18 | サンドイッチ成形品のダンベル曲げ・引張弾性率の結果 | 147 |

1. 業務の目的

昨今の海洋プラスチック問題や石油資源の枯渇・地球温暖化等の環境問題から、化石資源由来プラスチック削減、CO₂ 排出削減が世界的に求められており、当社も CO₂ ゼロ工場拡大、新技術・新事業での循環型事業の創出等を通じ、社会全体の化石資源由来樹脂・CO₂ 排出削減を目指している。そのような背景の中、自動車業界に ELV 規則(End-of-Life Vehicles Regulation)が設けられたことで再生プラスチックの使用促進が進められているが、一方で工業分野全体では再生プラスチックが不足し、バイオマス樹脂等のサーキュラーエコノミー材料を活用することが必要となってくると予測される。

植物由来の間伐材等を原料とするセルロースファイバー (CeF) や木くず等の廃棄物で化石資源由来プラスチックを置き換えることで廃棄物の有効活用と CO₂ 削減の双方に貢献できる事に着目し、化石資源由来樹脂を再生可能な植物由来のセルロースファイバー(CeF)成形材料に置き換える、本取り組みを 2015 年度から開始した。2019 年度には弊社から販売する材料を「kinari」という商標で販売も開始し、これまでに食器類等の一部の日用品へ展開してきた。しかし、家電、電子機器、車載の筐体なども含めた、幅広い化石資源由来プラスチックを CeF 成形材料に置き換えるためには、以下の問題点があった。

- ・単純に CeF を混練した成形材料では化石資源由来プラスチックと比べて機能性が不足。
- ・材料粘度が高く、高精度な外観部品製造時に従来の射出成形技術では対応不可。
- ・バイオマス度、材料のリサイクル率が低く、石油資源の枯渇、海洋プラスチック問題に対する対応が不十分。

本業務はこれらの問題点を解決し、市場へ多くの、化石資源由来プラスチック代替材料を展開し、環境問題解決に貢献していくため、以下の要素開発に取り組むことを目的とする。

2. 業務の内容

(1) バイオマス複合樹脂の高機能化

家電、電子機器、航空機、車載といった工業製品の樹脂部品、筐体への社会実装を目指し、上記工業製品の樹脂部品に特に要求される 3 つの機能として高温での高強度化、耐衝撃化、難燃性を抽出した。最終年度での達成目標を、次の 3 の物性を同時に 2 つ達成することとした (85°Cでの曲げ強度 110MPa、シャルピー衝撃強度 10kJ/m²、UL94 規格におけるグレード V-0 達成)。

また、本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(1)-①～③の実証において、下記の目標値を設定した。

(1)-①高温状態での高強度化

複合化する樹脂およびバイオマス材料であるセルロースの高分子としての構造、さらには樹脂とセルロースの分子レベルでの界面に着目し、樹脂とセルロースが直接化学結合す

ることによる強度改善を目指す。具体的には、セルロースと選定樹脂の双方に化学的により効率よく結合する化学活性種を見出すことを考えており、NMR（Nuclear Magnetic Resonance 核磁気共鳴）や FTIR（Fourier Transform Infrared Spectroscopy フーリエ変換赤外分光法）など官能基情報を得られる分析手法を駆使し、観察形状も工夫することにより、化学活性種由来の結合構造を具体的に明らかにすることを目標とする。

(1)-②耐衝撃性向上

セルロース複合樹脂においてはセルロースファイバー内に存在する弱い物理吸着により破壊が進展する可能性があり、この点を明らかにするとともに、セルロース自体を化学的に改質し、高強度化を目論む。具体的実証としては、応力印加時の破壊起点の直接観察により原因究明を行うことを目標とする。

(1)-③難燃性向上

難燃性向上に向けてのコンセプトはセルロース複合樹脂の燃焼機構を詳しく調べることにより、燃焼の酸化反応機序を推定、反応を抑制するために必要な難燃機構とそれを実現する難燃剤の最適化を検討する。これにより、UL94 規格での V-0 達成（サンプル厚み 2 mm）達成を目標とする。

(1)-①～③の実証みについて下記に記述した。

(1)-①高温状態での高強度化

(1)-①-1 自動車用プラスチックの環境調和性向上

自動車産業は、電動化や知能化と並び、カーボンニュートラル実現に向けた素材転換という大きな変革期にある。その中でも、自動車用プラスチックを石油由来材料からバイオマス素材へ置き換えていくことは、環境負荷低減の観点から極めて重要な取り組みである。一方で、実用化・量産化に向けては多くの課題も存在している。

まず重要性について述べる。従来の自動車用プラスチックの多くは石油資源を原料としており、資源枯渇や温室効果ガス排出の観点から持続可能性に限界がある。バイオマスプラスチックは、植物など再生可能資源を原料とするため、ライフサイクル全体で見た際に CO₂排出量を削減できる可能性が高い。特に、車両一台あたりに使用される樹脂量は年々増加しており、内装部品、外装部品、機能部品への適用が進めば、その環境効果は無視できない規模となる。

また、企業価値や競争力の観点からも重要である。各国で環境規制が強化され、ESG（Environmental, Social, and Governance）経営やサステナビリティ情報開示が求められる中、バイオマス素材の採用は自動車メーカーやサプライヤーにとって重要な差別化要素となる。消費者の環境意識も高まっており、環境配慮型材料を積極的に採用する姿勢はブランド価値の向上にもつながる。さらに、将来的な炭素税や規制リスクへの備えという意味でも、早期の素材転換は戦略的意義を持つ。

一方で、課題も多岐にわたる。第一に性能面の課題が挙げられる。自動車用プラスチックには、耐熱性、耐衝撃性、耐久性、外観品質など非常に高い性能が要求される。現状のバイオマスプラスチックは、これらの特性において石油由来材料に劣る場合があり、用途が限定されがちである。特に高温環境や長期使用に耐える信頼性確保は大きなハードルとなっている。

第二にコストの問題である。バイオマス素材は原料調達や製造プロセスが複雑で、量産効果も限定的なため、現時点では石油由来プラスチックより高価である。価格競争の厳しい自動車産業において、コスト増は採用拡大の大きな障壁となる。技術開発による歩留まり改善や、サプライチェーン全体でのスケールアップが不可欠である。

第三に安定供給と社会的影響の問題がある。バイオマス原料は農作物と競合する場合があり、食料問題や土地利用、地域環境への影響が懸念される。持続可能性を確保するためには、非可食原料の活用や、原料調達のトレーサビリティ確保が重要となる。また、リサイクルとの両立も課題であり、既存の樹脂リサイクル体系の中でバイオマスプラスチックをどのように位置づけるかについて整理が求められる。

以上のように、自動車用プラスチックのバイオマス素材への置き換えは、環境負荷低減と企業価値向上の両面で大きな意義を持つ一方、性能、コスト、供給体制といった課題を抱えている。今後は、材料メーカー、自動車メーカー、行政が連携し、技術開発と制度設計を両輪で進めることが不可欠である。短期的な完全代替に固執するのではなく、用途を見極めながら段階的に導入を進めることで、持続可能な自動車産業への転換が現実的なものとなるだろう。

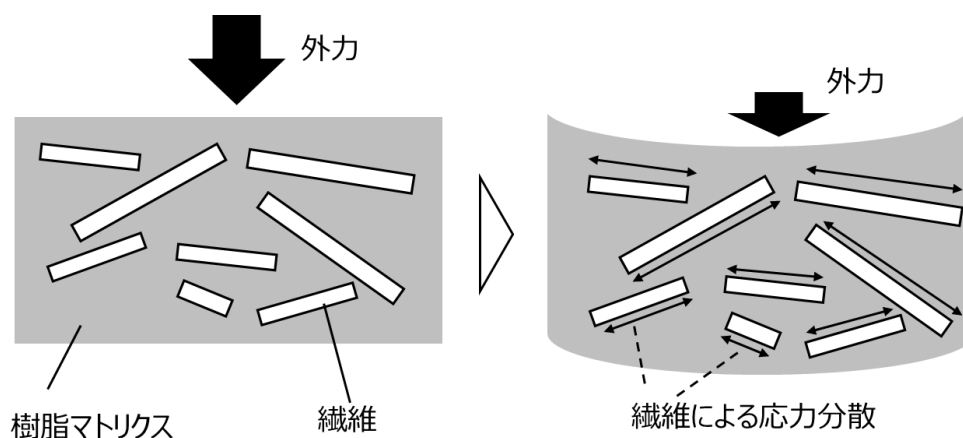
以上のような背景のもと、本実証においてはセルロースファイバーを高濃度に配合したプラスチックで、自動車に使用される高強度プラスチックの置き換えを目指すこととした。そこで機械強度にフォーカスし、セルロースファイバーを樹脂に配合することのメリットと技術課題などを以下に述べる。

(1)-①-2 セルロースファイバー配合による樹脂強化

一般的に、繊維配合による樹脂の強化は、樹脂材料の機械的特性を向上させるための代表的な複合材料技術であり、繊維強化プラスチック（FRP）として広く利用されている。樹脂は軽量で成形性や耐食性、電気絶縁性に優れる一方、強度や剛性、耐熱性には限界がある。このため、高強度・高弾性率を有する繊維を配合することで、樹脂単体では達成できない性能向上が可能となる。

繊維強化の基本原理は、外力が加わった際に、樹脂（マトリックス）が荷重を繊維（強化材）へ効率的に伝達し、繊維がその大部分の応力を受け止め分散する点にある（図(1)-1）。繊維は引張強度や弾性率が高く、材料全体の強度、剛性、耐久性の向上に大きく寄与する。一方、樹脂は繊維を均一に分散・固定し、外部環境から保護するとともに、成形加

工性を担う役割を果たす。このような役割分担によって、複合材料としての特性が発現する。



図(1)-1 繊維による応力分散の概念図

使用される繊維には、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、さらには天然繊維などがあり、要求性能やコスト、用途に応じて選択される。また、繊維の形態も強化効果に大きな影響を与える。短繊維は射出成形などの量産加工に適し、加工性やコスト面で有利であるが、繊維長が短いため強度向上には限界がある。一方、長繊維や連続繊維は高い強度や剛性を実現できるものの、成形方法が限定され、設計自由度や生産性に制約が生じる。

さらに、繊維と樹脂の界面接着性は、繊維強化効果を左右する重要な要素である。界面接着が不十分な場合、応力が繊維に十分伝達されず、界面剥離や繊維引き抜けが生じ、破壊が早期に進行する。このため、繊維表面処理やカップリング剤の使用によって界面特性を改善し、応力伝達効率を高める工夫が行われている。

このように、繊維配合による樹脂の強化は、繊維種や形態、配合量、界面設計など多くの要因が相互に関係する総合的な技術であり、用途や要求性能に応じた最適な材料設計が不可欠である。一方、セルロースファイバー配合による樹脂の強化は、近年注目を集めているバイオマス材料活用技術の一つである。セルロースファイバーは木材や植物由来の天然繊維であり、再生可能資源である点や環境負荷低減への寄与が期待されている。従来のガラス繊維や炭素繊維に代わる、あるいは補完する強化材として、その可能性が検討されている。(セルロースファイバー複合樹脂の製造技術とリサイクル技術, 浜辺理史, 濱田真吾, 今西正義, 西野彰馬, 角尾達彦. *Panasonic Technical Journal* Vol.66 No.2 73-78 (2020))

セルロースファイバーの最大の特徴は、軽量でありながら比較的高い比強度・比弾性率を有する点にある。樹脂に配合することで、樹脂単体に比べて剛性や強度の向上が期待でき、特に軽量化が求められる用途において有効である。また、熱膨張係数が小さいため、樹脂の寸法安定性向上や反り低減にも寄与する。さらに、植物由来であることから、カー

ボンニュートラルの観点や、環境配慮型材料としての付加価値を持つ点も大きな利点である。

近年では、セルロースナノファイバー（CNF）のような微細化技術の進展により、より高い補強効果が得られる可能性も示されている。（矢野浩之，ほか，CNF 強化樹脂一貫製造プロセス“京都プロセス”の特徴と改善，日本木材学会大会研究発表要旨集（2017）.）ナノレベルまで解繊されたセルロースは非常に高い弾性率を有し、少量添加でも機械特性や耐熱性の改善が期待できる。このため、自動車内装部品、家電筐体、包装材料など、比較的中強度が求められる分野での応用が進みつつある。

一方で、セルロースファイバー配合にはいくつかの課題も存在する。最大の問題点は、セルロースが親水性であるのに対し、多くの樹脂が疎水性であるため、界面接着性が低くなりやすい点である。（Lee, C. H. et al. Importance of Interfacial Adhesion Condition on Characterization of Plant-Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Review, *Polymers*, 2021, 13(3), 438）界面接着が不十分な場合、応力伝達が阻害され、期待される強化効果が十分に得られない。これを改善するため、表面改質やカップリング剤の使用が検討されているが、コストや工程の複雑化につながる場合がある。

また、セルロースファイバーは熱分解温度が比較的低く、高温で成形される熱可塑性樹脂との組み合わせでは、熱劣化が問題となることがある。（Neto, J. S. S. et al. A Review on the Thermal Characterisation of Natural and Hybrid Fiber Composites, *Polymers*, 2021, 13(24), 4425）成形条件の制約や樹脂種を選択が必要となり、用途が限定される要因となっている。さらに、吸湿性が高いため、環境条件による物性変動や寸法変化、長期耐久性の確保といった課題も無視できない。

加えて、繊維の分散性や品質ばらつきも実用化における課題である。天然由来材料であるため、原料ロットや産地による特性差が生じやすく、安定した材料設計が難しい場合がある。微細化が進むほど分散制御やハンドリングが難しくなり、製造コストの上昇を招く点も問題とされている。

以上のように、セルロースファイバー配合による樹脂の強化は、軽量化や環境配慮といった点で大きな可能性を有する一方、界面接着性、耐熱性、吸湿性、加工性といった技術的課題を抱えている。今後は、材料改質技術や成形プロセスの工夫を通じて、これらの問題を克服し、用途拡大を図ることが重要である。

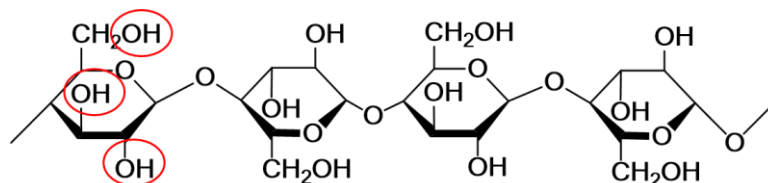
(1)-①-3 架橋剤導入の考え方

上記のような概念に基づき、本事業ではセルロースと樹脂を直接化学的に結合させることでさらなる強度向上を試みた。この化学結合を以下、架橋と呼ぶ。セルロースと樹脂を架橋させることによって材料強度を向上させるという考え方は、従来の「繊維（ファイバー）を物理的に分散させて補強する」複合材料設計から一歩進んだアプローチである（図(1)-2）。



図(1)-2 樹脂～フィラー間の界面を化学的に結合させ、強度を向上させる

セルロースは植物由来の天然高分子であり、高い結晶性と多数の水酸基（-OH）を有することから（図(1)-3）、適切な化学的設計を行えば樹脂との間に強固な結合を形成できる潜在力を持っている。



図(1)-3 セルロース構造に多く含まれる水酸基

一般的なセルロース強化樹脂では、セルロース繊維やセルロースナノファイバー（CNF）が樹脂中に分散され、界面接着によって応力伝達が行われる。しかし、界面はあくまで異種材料間の境界であり、接着不良や界面剥離が破壊の起点となりやすい。この問題に対し、セルロースと樹脂を化学的に架橋することで、界面そのものを曖昧化・一体化し、応力をより連続的に伝達させようとするのが架橋設計の基本思想である。

セルロースは多数の水酸基を持つため、これを反応点として樹脂側の官能基と共有結合を形成することが可能である。例えば、イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物、シラン系官能基などを介して、セルロースと樹脂分子鎖を直接結合させることができ、このような化学架橋が形成されると、セルロースは単なる充填材ではなく、樹脂ネットワークの一部として機能するようになると期待される。

この結果、力学的特性においていくつかの利点が生じる。第一に、界面剥離が抑制され、応力集中が緩和されるため、引張強度や曲げ強度の向上が期待できる。第二に、セルロースの高い剛性が分子レベルで樹脂骨格に組み込まれることで、弾性率や耐クリープ性が改善される。第三に、架橋構造の形成によって分子運動が拘束され、耐熱性や寸法安定性の向上にも寄与する。

また、セルロースファイバーの比表面積の大きさから、多数の架橋点を形成できる可能性があり、少量添加でも顕著な補強効果が得られる点が注目されている。このような材料

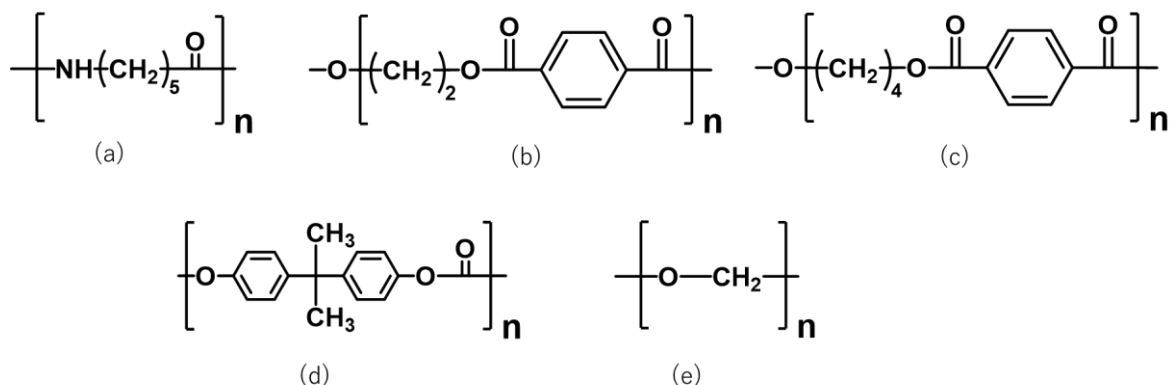
設計は、軽量かつ高剛性が求められる自動車内装部材や電子機器筐体などへの応用が可能であると考えられる。

一方で、架橋による強化には課題も存在する。過度な架橋は材料を脆化させ、靱性低下や割れやすさを招く可能性がある。また、反応制御が難しく、成形プロセス中での反応進行や分散性の確保が技術的課題となる。さらに、化学改質や架橋剤の使用はコスト増加や環境負荷の観点から慎重な検討が必要である。

以上のように、セルロースと樹脂を架橋して強度を向上させる考え方は、界面問題を根本的に解決し、セルロースを「補強材」から「構造要素」へと昇華させる可能性を秘めている。今後は、反応設計と材料バランスを最適化することで、環境調和型かつ高性能な次世代樹脂材料への展開が期待される。

(1)-①-4 樹脂種および架橋剤の選定

エンジニアリングプラスチック（エンプラ）は、機械的強度、耐熱性、耐薬品性に優れた高分子材料群であり、ポリアミド（PA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリカーボネート（PC）、ポリアセタール（POM）などが代表例として挙げられる（図(1)-4）。これらの材料の多くは高い耐久性を有する一方で、一般に表面は疎水的であり、水や極性液体に対する濡れ性は低い傾向にある。その中で、ポリアミドは比較的高い濡れ性を示すエンジニアリングプラスチックとして知られている。（A. J. Kinloch, Adhesion and Adhesives: Science and Technology, Chapman & Hall, 1987）



図(1)-4 エンジニアリングプラスチックの例

- (a) ポリアミド6（ポリアミド6） (b) ポリエチレンテレフタレート（PET）
(c) ポリブチレンテレフタレート（PBT） (d) ポリカーボネート（PC）
(e) ポリアセタール（POM）

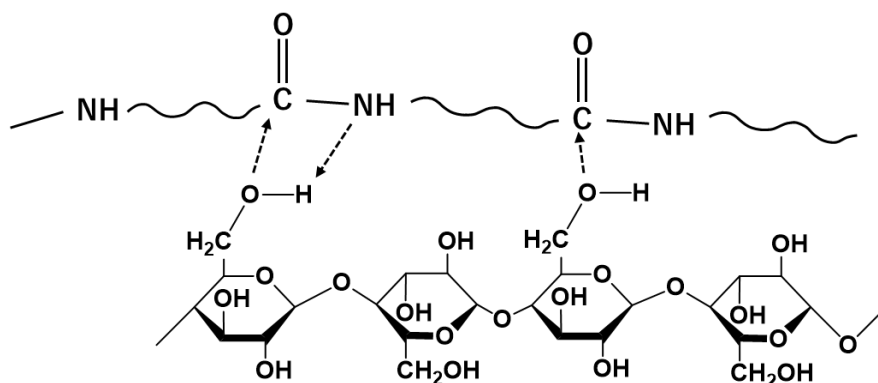
この特徴は、ポリアミドの分子構造に起因する。ポリアミドは主鎖中にアミド結合（-CONH-）を繰り返し単位として有しており、このアミド基はカルボニル基（C=O）とアミ

ノ基 (NH) から構成される強い極性官能基である。アミド基は水分子と水素結合を形成できるため、ポリアミド表面は水に対して一定の親和性を示す。この点が、主鎖がほぼ炭化水素結合のみから成るポリオレフィン系樹脂や、極性基の少ない POM などと大きく異なる点である。

一方、同じエンブラであるポリエステルやポリカーボネートもエステル基やカーボネート基といった極性基を含むが、これらの官能基はアミド基に比べて水素結合形成能が弱い。そのため、水との相互作用は限定的であり、表面濡れ性はポリアミドより低くなる傾向がある。特にポリアミドでは、分子鎖間でもアミド基同士が水素結合ネットワークを形成しており、この極性の高さが表面エネルギーの増大につながっている。

また、ポリアミドは吸湿性を有する材料としても知られている（許斐毅志・由本之子，全芳香族ポリアミドの吸湿挙動，繊維学会誌，46 巻 7 号，1990）気中の水分を吸着・吸収しやすいという性質は、裏を返せば水との親和性が高いことを意味する。この吸湿性は寸法安定性の観点では注意を要するものの、濡れ性や接着性、塗装性といった表面特性の面では有利に働く。実際、ポリアミドは多くのエンブラの中で、表面処理を行わずとも比較的良好な接着性や印刷適性を示す材料である。

以上のように、ポリアミドはアミド基という強い極性官能基を分子内に有することから、エンジニアリングプラスチックの中では例外的に親水性物質との高い濡れ性を示す。この特性は、機械的強度や耐熱性といったエンブラ本来の性能と相まって、構造部材から機能部材まで幅広い用途でポリアミドが利用される理由の一つとなっている。特に本実証では、親水性の高いセルロースファイバーを樹脂中に分散させるという観点では、エンジニアリングプラスチックの中ではポリアミドは最適な選択肢の一つといえる。上記述べたポリアミドの親水性はセルロース上に存在する水酸基と良好な水素結合を形成し、そのマトリクス中にセルロースをより効率よく分散させることが可能になることが期待される（図(1)-5）。そこで今回検証には、一般的に広く使用されているポリアミド6を選定した。



図(1)-5 ポリアミドの基本構造と CeF の水素結合による相互作用の概念図

(1)-①-5 シランカップリング剤の検討

(1)-①-5-1 実証概要シランカップリング材によるセルロースの表面処理の検討を行ったので詳細を以下に述べる。セルロースは天然由来で高い剛性、低密度、再生可能性といった利点を有する一方、先に述べたように表面に多数の水酸基 (-OH) を持つ強親水性材料である。これに対し、ポリアミド (PA) はアミド結合を有し極性は高いものの、セルロースほど親水的ではなく、両者を複合化した場合には界面相互作用の不足が問題となりやすい。界面接着が弱いと、応力伝達効率が低下し、機械特性や耐久性の向上が制限される。この課題を解決する手段として、シランカップリング材によるセルロース表面改質が有効であると考えた。

シランカップリング材の基本概念

シランカップリング材は一般式 $R-Si(OR')_3$ で表され、

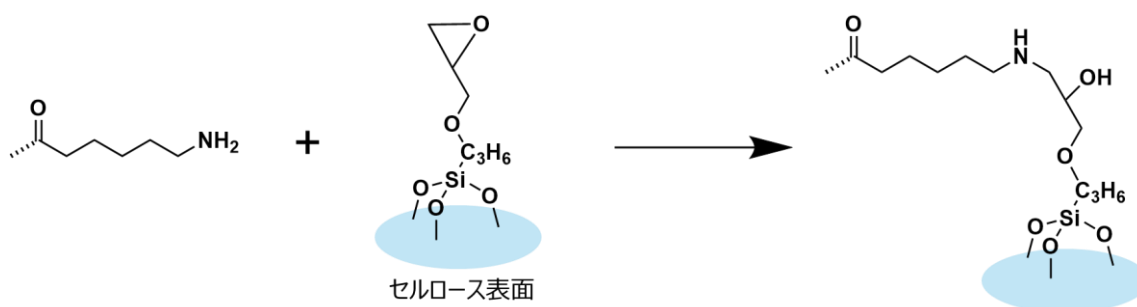
- 加水分解性基 (-OR') : 無機・多官能表面 (セルロースの -OH) と反応
- 有機官能基 (R) : 高分子マトリックス (ポリアミド) と相互作用
という二重機能を有する。これにより、セルロースとポリアミドの間に化学的・物理的な橋渡し層を形成することができる。

(エポキシ系シランによる表面処理およびポリアミドとの架橋の目論見)

エポキシ系シラン (例: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) は、有機官能基としてエポキシ基を有する。

まず、シランのアルコキシ基が加水分解・縮合し、セルロース表面の水酸基と共有結合 (Si-O-C 結合) を形成する。これにより、セルロース表面にエポキシ基が導入される。このエポキシ基は、ポリアミド中の末端アミノ基やアミド基近傍の活性水素と反応し、共有結合または強い相互作用を形成する可能性がある。その結果、

- 界面での化学結合による架橋構造形成 (図(1)-6)
- 応力伝達効率の向上
- 湿潤環境下での界面安定性向上
が期待される。特に反応性の高さから、エポキシ系シランは高強度・高耐久性が要求される複合材料に適している。



図(1)-6 エポキシ系シランカップリング剤で表面改質されたセルロースファイバーとポリアミドとの架橋構造形成のイメージ図

(アミノ系シランによる表面処理およびポリアミドとの架橋の目論見)

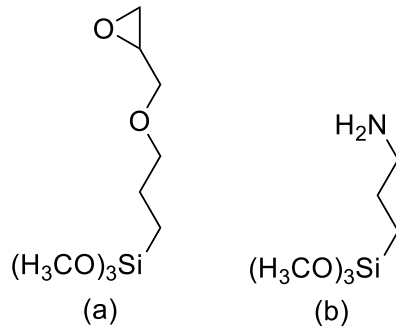
アミノ系シラン (例: γ -アミノプロピルトリエトキシシラン) は、有機官能基として**アミノ基 (-NH₂) **を有する。セルロース表面への固定化機構はエポキシ系と同様で、Si-O-C 結合を介してセルロースに結合する。

導入されたアミノ基は、ポリアミドのアミド基と水素結合を形成しやすく、また酸末端基が存在する場合にはイオンの相互作用も期待できる。エポキシ系ほどの共有結合性はないものの、

- 分子間相互作用による界面親和性の向上
 - 比較的穏やかな処理条件
 - コストや加工性の面での利点
- といった特徴を持つ。そのため、アミノ系シランはバランスの取れた界面改質手法として有効である。

(1)-①-5-2 実験

以上のような概念の元、今回セルロースファイバーの表面処理用シランカップリング材として、具体的には、信越化学工業製の KBM403、KBM903 を選定し、表面処理および評価を実施した (図(1)-7)。



図(1)-7 (a) エポキシ系シランカップリング剤 KBM403 (b) アミノ系シランカップリング剤 KBM903

各シランカップリング材によるセルロースファイバーの処理について詳細を述べる。

セルロースファイバー（日本製紙 KC フロック）のシランカップリング材による処理は高速攪拌混合器、所謂ヘンシェルミキサーにより実施した。バッチ内に攪拌翼を設置した 10L サイズのヘンシェルミキサー中にセルロースファイバーとシランカップリング材のトルエン溶液を添加し、密閉して回転攪拌を行った。原材料以外には液体を使用しない、比較的ドライなプロセスである。配合量としてはセルロースファイバー995g に対して、シランカップリング剤 5 g を 525g のトルエンに溶解させたトルエン溶液である。つまり、後に述べる工程でトルエンは完全に乾燥させるため、シランカップリング剤の添加量は全量に対して 0.5 重量%となる。

最初の 1 分を 870rpm で回転させ、連続して回転数を 1860rpm に上昇させ 3 分間回転攪拌を実施した。攪拌中の実測温度は 50°C であった。回転攪拌後、蓋を開けて、トルエン容器で湿ったセルロースファイバーをほぐしながら、専用回収口から回収した。それぞれのセルロースファイバーについて、1 kg のセルロースファイバーを 4 回処理した。これをパレット上に広げて専用の防爆型乾燥炉で 120°C にて 5 時間乾燥させ、シランカップリング剤で処理したセルロースファイバーとした。(図(1)-8)



図(1)-8 ヘンシェルミキサーを使用したセルロースファイバーのシランカップリング剤処理工程

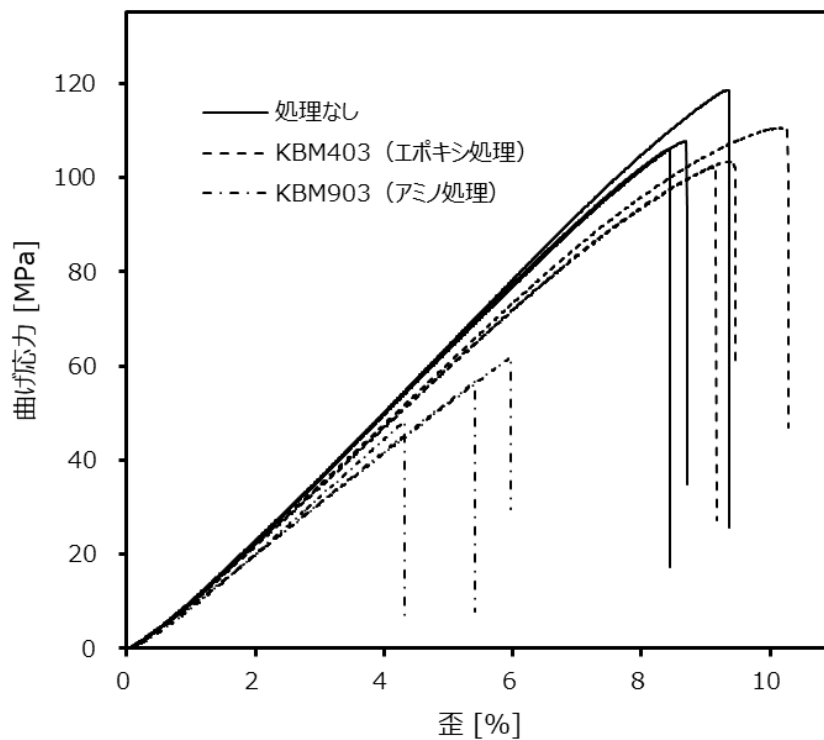
このように、各シランカップリング剤で処理したセルロースファイバーとポリアミド6を、2軸混練機（クリモト製）で混練し、（250°C設定／120rpm）、複合樹脂の成形には簡易射出成形機（井元製作所製）を使用し、A12号サイズのダンベルを作製した。これら検証サンプルの配合を表(1)-1に示す。ディスポカップ内において、ポリアミド6と処理しないセルロースファイバーまたは処理したセルロースファイバーをディスポカップに軽量し、スパチュラで攪拌することで事前混合を行った。

表(1)-1 シランカップリング剤処理したセルロースファイバー検証 各サンプルの配合

| 配合物 | 処理なし | エポキシ変性 | アミノ変性 |
|----------------------|------|--------|-------|
| セルロースファイバー [g] | 70 | - | - |
| エポキシ変性セルロースファイバー [g] | - | 70 | - |
| アミノ変性セルロースファイバー [g] | - | - | 70 |
| ポリアミド6 [g] | 30 | 30 | 30 |

(1)-①-5-3 結果

これらダンベルを室温で曲げ強度試験を実施した結果を図(1)-9 に示し、その結果から算出した曲げ強度と曲げ弾性率の結果を表(1)-2 にまとめる。



図(1)-9 セルロースファイバーのシランカップリング剤処理による曲げ強度 S-Sカーブの変化

表(1)-2 各処理における曲げ弾性率および曲げ強度の平均値

| | | 平均値 |
|--------|-------------|-------|
| 処理なし | 曲げ強度 [MPa] | 110.8 |
| | 曲げ弾性率 [Mpa] | 804.6 |
| エポキシ変性 | 曲げ強度 [MPa] | 105.4 |
| | 曲げ弾性率 [Mpa] | 816.6 |
| アミノ変性 | 曲げ強度 [MPa] | 59.3 |
| | 曲げ弾性率 [Mpa] | 811.9 |

図(1)-9 および表(1)-2 からわかるように、曲げ弾性率は各処理によって大きくは変化せず、曲げ強度では処理を行わないもので最も大きくなった。弾性率が変化しないことはシランカップリング剤による処理により、セルロースファイバー自体の弾性率はほとんど変化しないことを示し、シランカップリング剤で処理したセルロースファイバー配合品で曲げ強度に向上が観られないことは表面処理構造とポリアミド間においても、図(1)-6 に示したような化学結合が形成されていないことが示唆された。さらに、アミノ変性セルロースファイバーを使用した際には、曲げ強度が他2サンプルと比べて大きく低下した。アミノ変性セルロースでは、変性処理により繊維表面や結晶構造が損なわれ、セルロース自体の強度低下が起こる可能性がある。また、導入したアミノ基が高温熔融加工中に熱劣化や酸化を受け、界面で脆弱層を形成することも考えられる。さらに、ポリアミド6との相互作用が過度に強くなると、応力集中や相分離を招き、結果として複合材料全体の強度が低下した可能性などが推測された。

(1)-①-5-4 結論

以上のように、シランカップリング剤によるセルロースファイバーの処理では、強度向上に十分な効果が得られなかった。シランカップリング剤を使用する際の量産時の課題は下記のように考えられた。

課題1 処理の均一性と再現性：

シランカップリング反応は、水分量、pH、温度、処理時間に強く依存するため、条件がわずかに変動するだけでも表面被覆状態がばらつきやすい。量産ラインでは原料セルロースのロット差や含水率変動が避けられず、処理ムラが界面接着性や最終物性のばらつきにつながる。

課題2 含水管理の難しさ：

シランは加水分解と縮合反応を経てセルロース表面に固定化されるが、水分が過剰になると自己縮合が進み、効果的に繊維表面へ結合しない。一方、水分不足では反応自体が進

行しない。大量処理においてセルロースファイバーの水分を精密に制御することは技術的・コスト的に難しい。

課題3 工程コストと設備負担の増大：

シラン処理には溶媒、反応槽、乾燥工程が必要であり、特に乾燥工程はエネルギー消費が大きい。さらに、有機溶媒を用いる場合は防爆対策や溶媒回収設備が必要となり、量産化における設備投資および運転コストが上昇する。

課題4 繊維の凝集・ハンドリング性低下：

シラン処理後のセルロースファイバーは表面特性が変化し、乾燥工程中や保管中に凝集しやすくなることがある。これにより、樹脂との混練時に分散不良が起り、期待した補強効果が得られない場合がある。

課題5：長期安定性と品質保証

シラン処理層は加水分解や熱履歴の影響を受けやすく、保管期間や成形条件によって界面性能が低下する可能性がある。そのため、量産製品として安定した品質を保証するためには、処理後材料の保管条件管理や使用期限の設定といった運用面での工夫も必要となる。

以上の本項検証結果および上記量産時の課題により、本事業における架橋構造形成について、次項の検証で別の手段を講じることとした。

(1)-①-6 無水マレイン酸構造の検討

(1)-①-6-1 実証概要

ポリアミドとセルロースファイバーの双方と化学結合を形成し得る物質に関して、以下のように推測した。

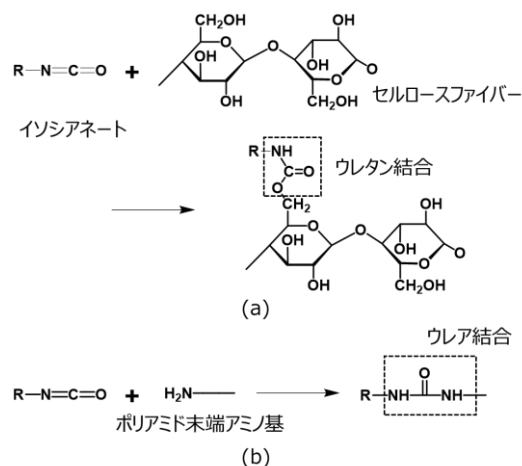
ポリアミド（ナイロン類）とセルロースファイバーは、ともに繊維材料として広く用いられているが、その化学構造と表面特性は大きく異なる。両者と化学結合を形成できる物質を推測するため、まずそれぞれの官能基特性を考慮した。

まずポリアミドは主鎖中にアミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）を有し、末端や欠陥部位にはアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）やカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）が存在する可能性がある。これらは求核性・求電子性の反応点となり得る。一方、セルロースは β -D-グルコースが重合した高分子であり、各単位に一次および二次ヒドロキシル基（ $-\text{OH}$ ）を多数有する。このため、エステル化、エーテル化、ウレタン化などの反応が可能である。したがって、両者と化学結合を形成する物質には、アミノ基とヒドロキシル基の双方と反応可能な多官能性が必要である。以上より、候補物質としては次のものが考えられる。

候補1：イソシアネート系化合物

イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）を有する化合物が挙げられる。イソシアネートは、ヒドロキシル基との反応でウレタン結合、アミノ基と反応してウレア結合を形成する（図(1)-10）。す

なわちセルロースの-OH とはウレタン結合を、ポリアミド末端の-NH₂とはウレア結合を形成できるため、双方の高分子間を共有結合で架橋する分子設計が理論上可能である。特にジイソシアネートやポリイソシアネートは、繊維間接着剤や複合材料のカップリング剤として有望と考えられる。一方、イソシアネート基は強い求電子性を持ち、微量の水とも自発的に反応する。したがって、乾燥空気中では比較的安定であるのに対して通常の大気中では確実に反応が進行するという性質を示す。本実証においては選択しにくい化合物である。

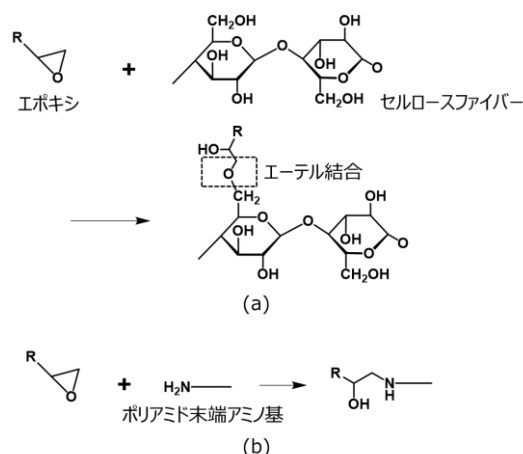


図(1)-10 イソシアネートと(a)セルロースファイバーの反応によりウレタン結合を形成、(b) ポリアミド末端アミノ基との反応によりウレア結合を形成

候補2：エポキシ基を有する化合物

シランカップリング剤検証の箇所で述べたようにエポキシ樹脂を有する低分子化合物も有力である。エポキシ基は、セルロースのヒドロキシル基と開環反応を起こしエーテル結合を形成し、ポリアミドのアミノ基と反応し、β-ヒドロキシアミン構造を形成することができる(図(1)-11)。特に、両末端にエポキシ基を持つ分子は、繊維表面を架橋する反応性相溶化剤として機能する可能性が高い。

しかしながら、エポキシ基の検証はシランカップリング剤の検証において、十分な効果を発現しなかったため、優先順位としては下位となる。



図(1)-11 エポキシ基と(a) セルロースファイバーの反応によりエーテル結合を形成、(b) ポリアミド末端アミノ基との反応

候補3：カルボン酸誘導体・無水物

酸無水物や活性エステルを有する化合物が考えられる。酸無水物は、セルロースの-OHと反応してエステル結合を形成し、ポリアミドの-NH₂と反応してアミド結合を形成する可能性がある。

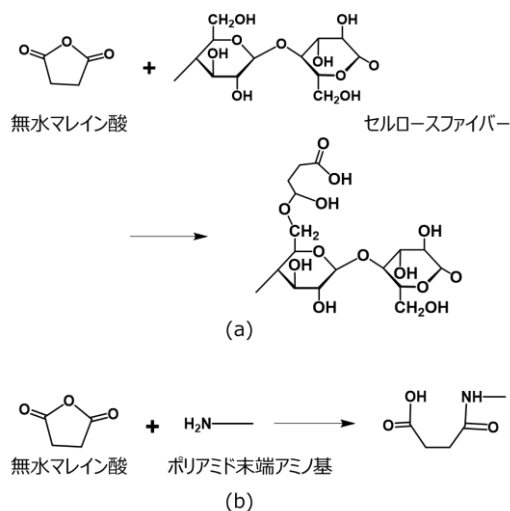
以上のような候補物質が考えられるが、述べたようにイソシアネート系物質は空気中の湿気と反応し、品質安定性が懸念され、エポキシ系はシランカップリング剤検証において効果が十分でなかった点から、候補としてカルボン酸誘導体・無水物を中心に候補物質を絞ることとした。

セルロースファイバーとポリアミドの複合材料において、両者と化学的に相互作用し得る物質としてカルボン酸無水物の一つである無水マレイン酸 (MA) 構造が挙げられる。無水マレイン酸は高い反応性を有する環状酸無水物であり、極性官能基をもつ材料との反応を通じて界面接着を向上させる役割を果たす。

まずセルロースファイバーとの反応性について述べる。これまで示してきたようにセルロースはグルコース単位がβ-1,4結合で連なった高分子であり、各繰り返し単位に多数の水酸基(-OH)を有している。無水マレイン酸構造は、これらの水酸基と反応してエステル結合を形成することが可能である。特に熔融混練や加熱条件下では、無水物環が開環し、セルロース表面に共有結合的に結合することで、セルロースの親水性表面に反応点を導入できる。この結果、単なる物理吸着ではなく、比較的安定な化学結合を介した界面形成が期待できる。

一方、ポリアミドとの反応性も無水マレイン酸構造の大きな特徴である。ポリアミドは主鎖中にアミド結合 (-CONH-) を有し、末端にはアミノ基 (-NH₂) やカルボキシル基 (-COOH) が存在する。無水マレイン酸はこれらのアミノ基と反応し、イミド結合あるいはアミド結合を形成することが知られている。特に熔融状態のポリアミド中では、無水マレイン酸が高分子鎖末端や局所的なアミド基近傍と反応し、ポリアミド側にも化学的アンカー点を形成する。

このように、無水マレイン酸構造はセルロースの水酸基、ポリアミドのアミノ基という双方に存在する求核性官能基と反応可能であるため (図(1)-12)、界面において「分子レベルの架橋剤」として機能し得る。本実証では無水マレイン酸単体ではなく、無水マレイン酸変性ポリマー (例：無水マレイン酸グラフトポリオレフィンやポリアミド) として用い、セルロースファイバーとポリアミドの架橋点をより多く形成することを目論んだ。



図(1)-12 無水マレイン酸と(a) セルロースファイバーの反応、(b) ポリアミド末端アミノ基との反応

この反応性により、セルロースファイバーとポリアミド間の界面接着力が向上し、応力伝達効率の改善、界面剥離の抑制、機械特性 (強度・剛性・耐衝撃性) の向上が期待される。また、シランカップリング剤のような前処理を必要とせず、熔融混練工程内で界面反応を進行させられる点は、工程簡略化や量産適性の面でも利点となる。

一方で、反応が過度に進行するとゲル化や分子量低下、熱安定性の低下を招く可能性があり、無水マレイン酸量や加工条件の最適化が不可欠である。このような点を考慮しつつ、無水マレイン酸構造はセルロースファイバーとポリアミドの双方と反応し得る有効な界面制御手段として位置づけられる。そこで本実証では、無水マレイン酸エチレンコポリマーに注目し、検証を行うこととした。

無水マレイン酸エチレンコポリマーの構造的長特長としてはエチレン主鎖に無水マレイン酸 (MAH) 官能基が導入された反応性ポリマーであることである。エチレン鎖はポリアミドマトリックスとの相溶性を担保し、一方で無水マレイン酸基は高い反応性を有する官能部位として機能する。

無水マレイン酸基は加熱条件下で開環反応を起こしやすく、アルコール、アミンといった求核基と反応可能である。この「二官能性反応点」を有することが、EMA-MAH を架橋剤あるいは相溶化剤として極めて有効なものにしている。

セルロースファイバーとの化学的相互作用としては次のように考えられる。セルロース分子表面には多数の水酸基が存在する。無水マレイン酸エチレンコポリマー中の無水マレイン酸基は、熔融混練時の温度条件下においてこれら水酸基と反応し、エステル結合を形成する。この反応により、無水マレイン酸エチレンコポリマーはセルロース表面に化学的にグラフトされ、単なる物理吸着では得られない強固な界面結合が形成される。

このエステル化反応は、セルロース表面の親水性を部分的に低下させ、疎水性ポリマー中での分散性を改善する効果も併せ持つ。その結果、セルロースファイバーの凝集が抑制され、複合材料中での均一分散が促進される。

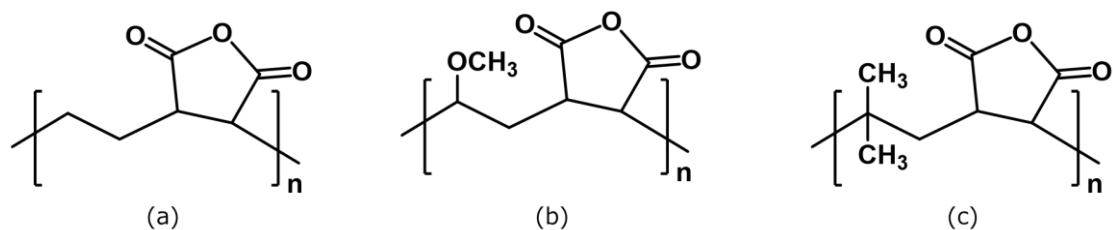
ポリアミドとの反応および架橋効果は次のように期待される。ポリアミドは分子鎖中にアミド結合を有し、末端にはアミノ基 ($-NH_2$) やカルボキシル基 ($-COOH$) が存在する。無水マレイン酸エチレンコポリマーの無水マレイン酸基は、これらアミノ基と反応してイミド結合あるいはアミド結合を形成することが知られている。

この結果、無水マレイン酸エチレンコポリマーはセルロースファイバーとポリアミドの双方と共有結合を形成し、分子レベルで両者を橋渡しする架橋構造を構築する。すなわち、無水マレイン酸エチレンコポリマーは単なる相溶化剤にとどまらず、反応性架橋剤として機能し、界面における応力伝達効率を大幅に向上させる。

このような化学架橋の形成により、セルロースファイバー／ポリアミド複合材料では、引張強度、曲げ強度、衝撃特性の向上が顕著に認められる。また、界面剥離の抑制により耐疲労性や寸法安定性も改善される。さらに、界面が強化されることで吸水による物性低下が抑制される点も、ポリアミド系材料において重要な利点である。

以上述べてきたとおり、無水マレイン酸エチレンコポリマーは、無水マレイン酸基の高い反応性とエチレン鎖の相溶性を併せ持つことにより、セルロースファイバーとポリアミドの双方と化学的に結合可能である。その結果、両者の界面に強固な架橋構造を形成し、複合材料の機械特性および耐久性を大きく向上させる。これらの特性から、無水マレイン酸エチレンコポリマーはセルロース系強化ポリアミド材料における極めて有効な架橋・相溶化手段であるといえる。

以上の観点に基づき、本実証では図(1)-13 に示す無水マレイン酸エチレンコポリマーを主鎖骨格とする次の架橋剤について、セルロースファイバーおよびポリアミド6 複合化物に添加時の強度向上効果を検証した。



図(1)-13 無水マレイン酸エチレンコポリマーを主鎖骨格とする各種架橋剤

- (a) 無水マレイン酸コポリマー (略称 S18、Mw : 100,000~500,000)
 (b) メチルビニルエーテル-無水マレイン酸コポリマー (略称 S41、 Mw : ~216,000)
 (c) イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー (略称 IS04、 Mw : 55,000~650,000)

それぞれの架橋剤について、構造的特徴から期待されることおよび懸念されることを下記する。

(a) 無水マレイン酸コポリマー (S18)

構造的には、無水マレイン酸を主成分とする比較的剛直な高分子骨格であり、無水マレイン酸構造の密度が高く、反応点が多いことが特徴である。期待される効果としては、高い架橋密度の形成が挙げられる。すなわち、無水マレイン酸構造が多いため、セルロース表面およびポリアミド6末端と反応する確率が高く、界面に多数の共有結合架橋点を形成しやすい。以上のことから界面接着力の大幅な向上が見込まれ、応力分散効率が高まり、曲げ強度・引張強度の向上に寄与することが期待される。一方、剛直であると考えられるため、過度な場合は界面の脆化やひずみ集中を招くことも懸念される。従って、強度を最優先する設計に適した架橋剤として位置づけられる。

(b) メチルビニルエーテル-無水マレイン酸コポリマー (S41)

構造的に、メチルビニルエーテル由来の柔軟なエーテル結合を含む側鎖を有しているため、主鎖にも柔軟性が付与され、分子全体の可動性が高いと考えられる。従って、無水マレイン酸構造による化学結合に加え、主鎖の柔軟性により界面が「硬くなりすぎない」すなわち、柔軟な架橋層の形成が期待される。このことは、変形時に界面が追従しやすい効果を生む可能性があり、破断ひずみの増大、衝撃特性の改善などに効果を発揮する可能性がある。またセルロース表面を部分的に疎水化しつつ、凝集を抑制し、均一分散に寄与することも期待される。

(c) イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー (IS04)

構造的には、イソブチレン由来のゴム状の柔軟主鎖であり、無水マレイン酸構造は存在するが、主鎖は非常に可動性が高い。このことにより高い応力緩和能を持つ界面層を形成し、架橋点自体は形成されるが、主鎖が柔らかいため、界面がクッションのように働くこととなる。このことは割れの起点となる界面剥離を抑制し、繰返し荷重や衝撃に強い材料設計できる可能性を有するといえる。ただし、主鎖が柔軟な分、弾性率や最大強度の向上は S18 ほど大きくならないことが懸念される。

以上の、各架橋剤の構造特徴から期待される点を表(1)-3 にまとめる。

表(1)-3 各架橋剤の構造特徴と期待される点

| 架橋剤 | 主鎖特性 | 界面での役割 | 期待される材料特性 |
|------|---------|----------|------------|
| S18 | 剛直 | 高密度架橋 | 高強度・高剛性 |
| S41 | 中程度（柔軟） | 応力分散型架橋 | 強度 + 靱性の両立 |
| IS04 | 非常に柔軟 | クッション型架橋 | 衝撃強度向上 |

(1)-①-6-2 実験

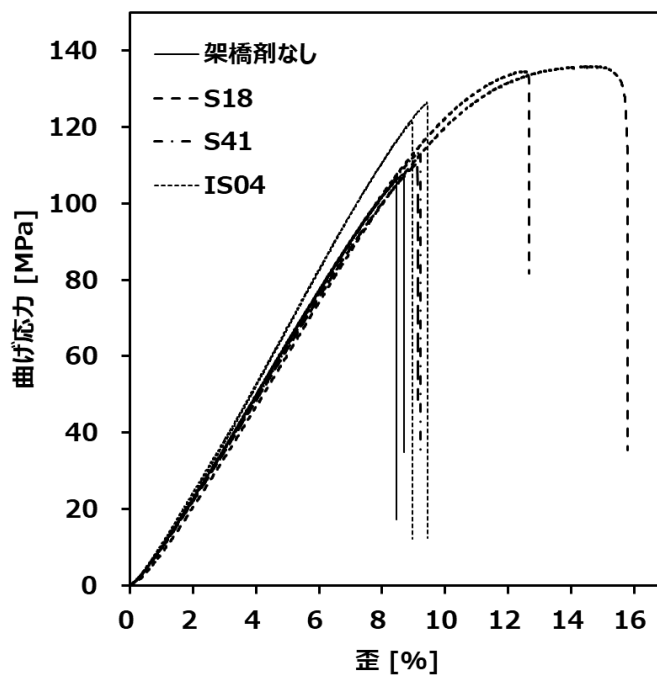
表(1)-3 に示した無水マレイン酸構造含有の架橋剤について、検証を実施した。ポリアミド6、セルロースファイバー、無水マレイン酸構造含有の架橋剤の混合物について2軸混練機（クリモト製）で混練し、(250°C設定/120rpm)、複合樹脂の成形には簡易射出成形機(井元製作所製)を使用し、A12号サイズのダンベルを作製した。これら検証サンプルの配合を表(1)-4 に示す。ディスクカップ内において、ポリアミド6とセルロースファイバーおよびそれぞれの架橋剤をディスクカップに軽量し、スパチュラで攪拌することで事前混合を行った。

表(1)-4 無水マレイン酸エチレンコポリマー検証用配合表

| 配合物 | 添加剤なし | S18 | S41 | IS04 |
|----------------|-------|------|------|------|
| セルロースファイバー [g] | 42.9 | 42.9 | 42.9 | 42.9 |
| ポリアミド6 [g] | 100 | 95 | 95 | 95 |
| S18 [g] | - | 5 | - | - |
| S41 [g] | - | - | 5 | - |
| IS04 [g] | - | - | - | 5 |

(1)-①-6-3 結果

これらダンベルを室温で曲げ強度試験を実施した結果を図(1)-14 に示し、この結果から算出した曲げ強度、曲げ弾性率、破断点伸度を表(1)-5 にまとめる。



図(1)-14 各架橋剤における曲げ強度測定 S-S カーブ

表(1)-5 各架橋剤における室温での曲げ弾性率、曲げ強度および破断点伸度の平均値

| | | 平均値 |
|-------|-------------|------|
| 架橋剤なし | 曲げ強度 [Mpa] | 107 |
| | 曲げ弾性率 [Mpa] | 814 |
| | 破断点伸度 [%] | 8.6 |
| S18 | 曲げ強度 [Mpa] | 135 |
| | 曲げ弾性率 [Mpa] | 691 |
| | 破断点伸度 [%] | 14.2 |
| S41 | 曲げ強度 [Mpa] | 112 |
| | 曲げ弾性率 [Mpa] | 820 |
| | 破断点伸度 [%] | 9.2 |
| IS04 | 曲げ強度 [Mpa] | 124 |
| | 曲げ弾性率 [Mpa] | 470 |
| | 破断点伸度 [%] | 9.2 |

図(1)-14 から以下のことがわかった。低ひずみ領域、すなわち初期勾配では架橋剤の有無・種類で大きな差はなく、一方、最大応力付近、すなわちピーク強度として、架橋剤添加系は、無添加よりピーク応力が向上した。そして破断歪としては、架橋剤ごとに明確な差が現れており、S18 > S41 > IS04 の順で破断にいたるまでの歪が大きい。この結果は重要であり、無水マレイン酸密度の高い S18 で伸びが大きいことは、破壊挙動は界面支配であることが示唆された。

また、図(1)-14 の結果とあわせて、表(1)-5 から次のことが考えられる。曲げ弾性率は架橋剤 S18、S41 では大きく変化せず、IS04 において低下がみられた。初期勾配における弾性率は、セルロースファイバー自身の剛性、ポリアミド6のマトリクスが支配的であり、架橋剤は界面に局在し添加量も少量であることから、S18、S41 を添加した際の、材料全体としての弾性率は変化しにくいと考えられる。

一方、IS04 は、表(1)-3 でまとめたように、それ自体がイソブチレン構造に由来する柔軟なクッション性の高い構造をしており、このような構造が系内に存在していることが、材料全体の弾性率を小さくしていると考えられる。以上のことから架橋剤は、剛性を制御することのできる成分ではなく、破壊に至るまでの応力伝達様式を制御する成分であるといえる。

また、曲げ強度はすべての架橋剤で向上していた。これは、図(1)-13 に示したように無水マレイン酸構造に無水マレイン酸基がセルロースの -OH および、ポリアミド末端の -

NH₂ と反応し、エステル結合／アミド・イミド結合形成が界面で起きていることに起因するといえる。このことにより、応力が繊維へより効率的に分散し、界面剥離が遅延し、最大応力に到達するまで破壊が進行しにくい結果であると考えられる。強度向上の結果は無水マレイン酸による化学的界面結合の効果を示している。

表(1)-5 より、曲げ弾性率は架橋剤の種類によらず大きな差は見られず、初期弾性は主としてセルロースファイバーおよびポリアミド6マトリクスにより支配されていることが示唆された。一方、曲げ強度は無水マレイン酸系架橋剤の添加により向上しており、界面における化学的結合形成が有効に作用している。特に S18 では高密度架橋により高強度を示すが延性は小さく、S41 では柔軟な主鎖構造により強度と延性が両立する結果となった。IS04 では界面がクッション層として機能し、最大強度は低下するものの高い破断伸度が得られた。

(1)-①-6-4 結論

表(1)-5 に示した曲げ特性の結果から、無水マレイン酸系架橋剤を添加したセルロースファイバー／ポリアミド6複合材料では、いずれの架橋剤においても曲げ強度の向上が確認された。これは、無水マレイン酸構造がセルロースファイバー表面の水酸基およびポリアミド6末端のアミノ基と反応し、界面において化学的結合を形成した結果、応力伝達効率が向上したためであると考えられる。一方で、架橋剤の種類によって強度向上の程度や破断挙動には明確な差が認められた。

特に、エチレン無水マレイン酸コポリマー (S18) を用いた系では、他の架橋剤と比較して曲げ強度の向上幅が最も大きく、界面接着の強化効果が顕著に現れた。S18 は主鎖中に無水マレイン酸構造を高密度に有する比較的剛直な高分子であり、セルロースファイバーおよびポリアミド6との反応点が多いという構造的特徴を有している。このため、界面において多数の共有結合による架橋点が形成され、高密度かつ強固な架橋ネットワークが構築されたと推察される。その結果、界面剥離が抑制され、外力がセルロースファイバーへ効率的に伝達されることで、高い曲げ強度が発現したものと考えられる。

一方、S41 や IS04 では、主鎖に柔軟性を有する構造であるため、界面における応力分散やエネルギー吸収には有利であるものの、応力を最大値まで伝達する観点では S18 ほどの効果は得られなかった。特に IS04 では、ゴム状の主鎖構造に起因して界面がクッション層として機能し、弾性率は小さくなる一方で、最大曲げ強度は相対的に低下する傾向が認められた。これらの結果は、架橋剤の主鎖構造が破壊挙動を大きく左右することを示している。さらにまた S41 では、その側鎖がエーテル構造を有するため、図(1)-15 に示すような側鎖構造同士の相互作用が働き、架橋を阻害している可能性も否定できない。

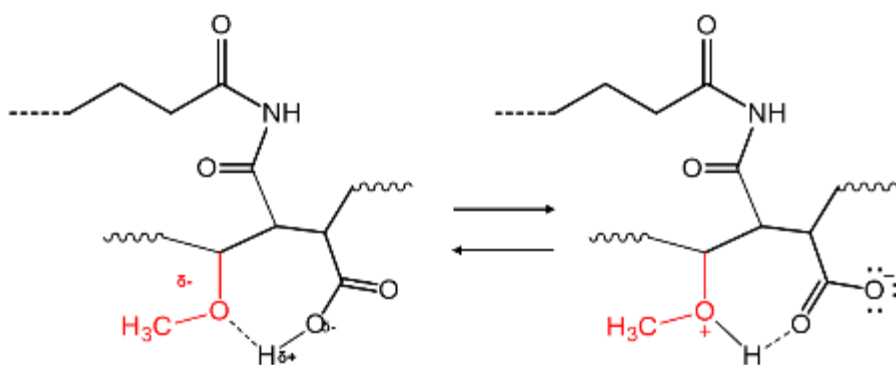
図(1)-15 は、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸コポリマー (S41) を添加した系において、無水マレイン酸構造の開環反応によって生成するエステル構造と、側鎖に存在するメトキシ基との相互作用が、界面での架橋形成を阻害している可能性を模式的に示したもの

である。S41は無水マレイン酸基を有し、セルロースファイバーの水酸基およびポリアミド6末端のアミノ基と反応可能な構造を持つ一方で、主鎖および側鎖にエーテル結合を多く含む柔軟な高分子である点が特徴である。

無水マレイン酸基は溶融混練条件下で開環し、セルロースの水酸基と反応してエステル結合を形成することが期待される。しかし、図(1)-15に示すように、S41では無水マレイン酸構造の開環によって生成したエステル基と、側鎖に存在するメトキシ基との間で分子内あるいは分子間の相互作用が生じる可能性がある。このような相互作用が生じた場合、無水マレイン酸基が本来反応すべきセルロースあるいはポリアミドとの反応点が部分的に失活し、結果として界面に形成される化学的架橋点の密度が低下すると考えられる。

この構造的特徴は、表(1)-5および図(1)-14に示された機械特性の結果とも整合する。すなわち、S41添加系では曲げ強度は向上するものの、無水マレイン酸密度の高いS18と比較すると強度向上幅はやや小さい。これは、S41においては化学的架橋が形成されているものの、側鎖構造に起因する相互作用により、架橋形成が部分的に阻害されている可能性を示唆している。一方で、主鎖の柔軟性により界面での応力分散が促進され、破断ひずみが大きくなるという利点も併せ持つ。

以上より、図(1)-15は、S41が「強度と延性のバランスに優れた界面構造」を形成する一方で、その側鎖構造が高密度架橋の形成を抑制し、最大強度の発現を制限している可能性を示す重要な模式図であるといえる。この考察は、架橋剤主鎖および側鎖構造が、界面反応性と破壊挙動の双方に大きな影響を及ぼすことを示しており、架橋剤選定における重要な設計指針を与えるものである。



図(1)-15 S41を添加した際の、無水マレイン酸構造の開環によって生じるエステル構造と、側鎖のメトキシ基の相互作用が架橋を阻害している可能性

本実証の目的は、セルロースファイバーを高濃度に配合したポリアミド系複合材料において、自動車用途にも耐え得る高い機械強度を実現することである。この観点からは、延性や衝撃特性よりも、まず界面接着を強固にし、最大強度を確保することが重要である。

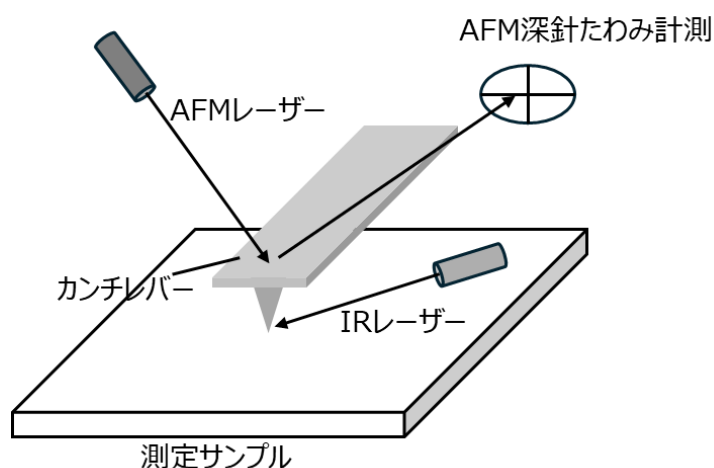
表(1)-5の結果および架橋剤の構造的特徴を総合的に考慮すると、エチレン無水マレイン酸コポリマー（S18）は、界面に高密度の化学的架橋を形成できる点で最も適しており、本実証における架橋剤として採用することが妥当であると判断した。

(1)-①-7 架橋構造の化学構造観察

(1)-①-7-1 実証概要

エチレン無水マレイン酸コポリマーを配合した際に、その界面で結合が実際に形成していることを確認するために、原子間力顕微鏡を応用したナノ IR で結合種を分析した。

原子間力顕微鏡を応用したナノ IR（nano infrared spectroscopy）は、従来の赤外分光法と原子間力顕微鏡（AFM）を組み合わせることにより、ナノメートルスケールで化学結合情報を取得する分析手法である（図(1)-16）。一般的なフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）は、分子振動に起因する赤外吸収を測定することで化学構造を同定できるが、赤外光の波長が数 μm オーダーであるため、空間分解能は回折限界により数 μm 程度に制限される。そのため、繊維強化樹脂などの微細な界面領域における化学結合状態を直接評価することは困難であった。



図(1)-16 赤外レーザー搭載 AFM を利用したナノ IR 計測の原理を示す図

ナノ IR では、この空間分解能の制約を克服するために、AFM 探針を局所検出器として利用する。

本手法の特長は、AFM による形状像（トポグラフィ像）と、同一位置で取得した赤外吸収スペクトルを対応付けられる点にある。これにより、材料の微細構造と化学構造を同時に評価することができる。特に、複合材料においては、マトリクス樹脂、強化繊維、ならびにその界面領域を空間的に分離して解析できるため、界面で形成される化学結合の有無や分布を直接的に検証する手段として有効である。

セルロースファイバー／ポリアミド6 複合材料においては、界面における化学的架橋の形成が機械特性向上の鍵となる。本実証で検討した無水マレイン酸系架橋剤では、セルロースの水酸基およびポリアミド末端のアミノ基と反応し、エステル結合やアミド結合、あるいはイミド結合が形成されると考えられる。ナノ IR を用いることで、これらの結合に特徴的な赤外吸収ピークを、界面近傍に限定して検出することが可能となり、機械特性向上の要因を分子レベルで裏付けることができる。

このように、ナノ IR は、従来手法では困難であったナノスケール界面の化学構造解析を可能とする強力な分析技術であり、本実証における架橋構造形成の実証において、極めて有用な評価手法である。

(1)-①-7-2 実験

本実証では、これまで述べてきたように、セルロースとポリアミド間で無水マレイン酸構造の開環に基づく架橋構造形成を想定している。エチレン無水マレイン酸コポリマーを添加した系および添加しない系において、その成型物の断面をナノ IR で計測し、架橋構造形成の確認を試みた。以下にその詳細を述べる。

評価対象は、表(1)-4 にも示した、架橋剤なしのもの、およびエチレン無水マレイン酸コポリマーを添加した S18 で示した成型物であり、それぞれの配合組成を読者への便宜のために表(1)-6 に再掲する。それぞれの、断面観察像および AFM 撮像結果を図(1)-17 に、図(1)-17 に示した各測定箇所のスペクトルを図(1)-18 に示す。

表(1)-6 ナノ IR 測定に供したサンプルの組成

| 配合物 | (a) 架橋剤なし | (b) S18 |
|----------------|-----------|---------|
| セルロースファイバー [g] | 42.9 | 42.9 |
| ポリアミド6 [g] | 100 | 95 |
| S18 [g] | - | 5 |

今回の断面観察およびナノ IR 測定装置の概要は次のようである。

(断面観察)

装置：OLS4000 (OLYMPUS 製)

(AMF—IR 装置)

装置：nanoIR2 (ANASYS INSTRUMENTS 製)

測定手法：コンタクトモード

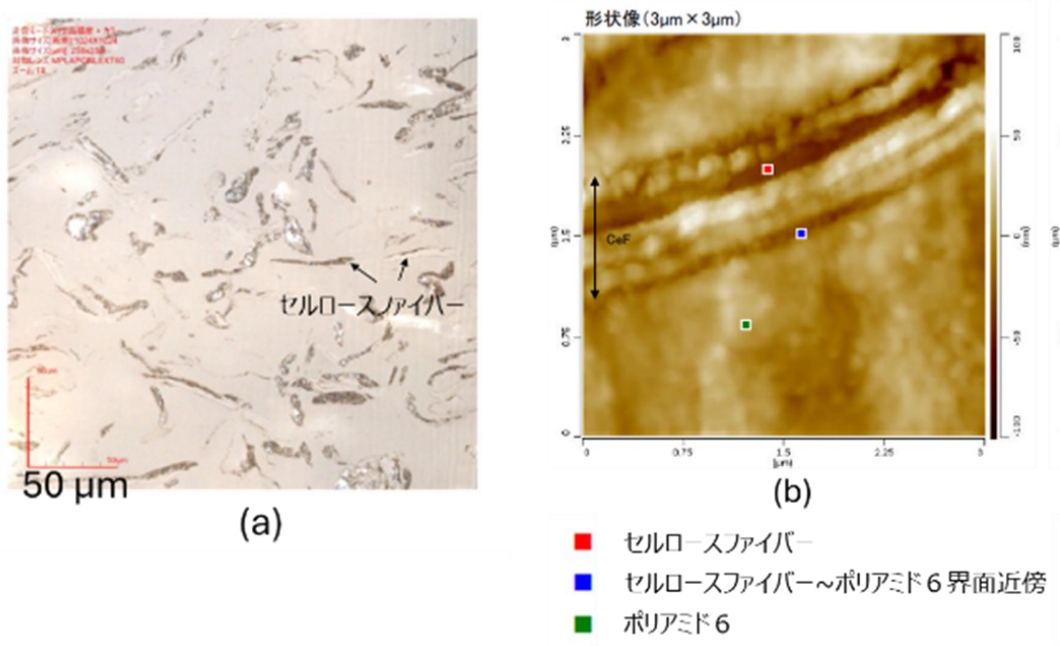
測定像：形状像、吸収強度分布像 (AFM-IR イメージング像)

測定波数範囲：1900～908 cm^{-1}

測定波数ステップ：2 cm^{-1}

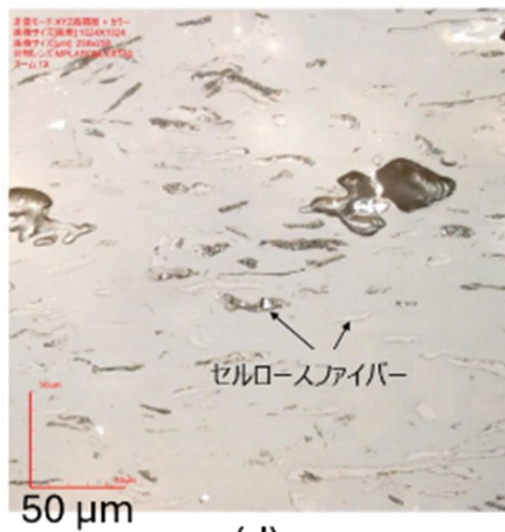
(1)-①-7-3 結果

それぞれの、断面観察像および AMF 撮像結果を図(1)-17,18 に、図(1)-18 に示した各測定箇所のスペクトルを図(1)-19 に示す。

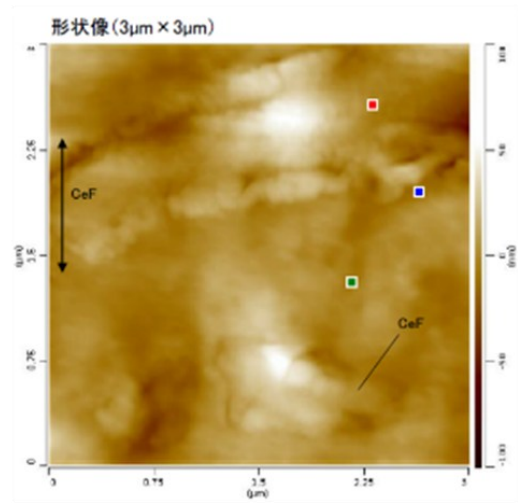


図(1)-17 断面観察像、AFM 像およびナノ IR の測定箇所 1

(a) 架橋剤なしサンプルの断面観察像 (b) 架橋剤なしサンプルの AFM 像



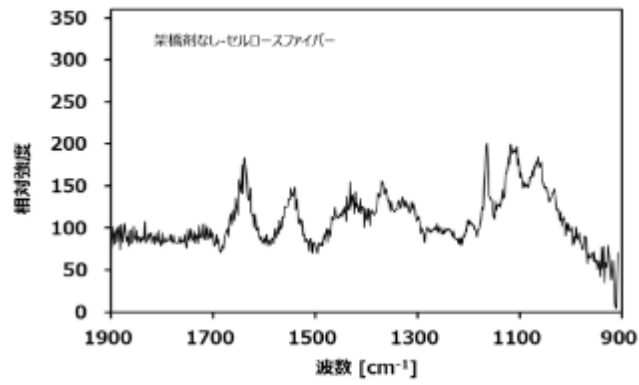
(d)



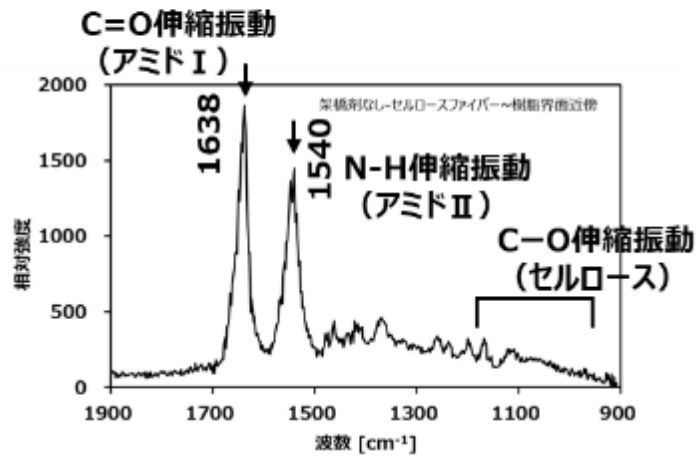
(e)

- セルロースファイバー
- セルロースファイバー～ポリアミド6界面近傍
- ポリアミド6

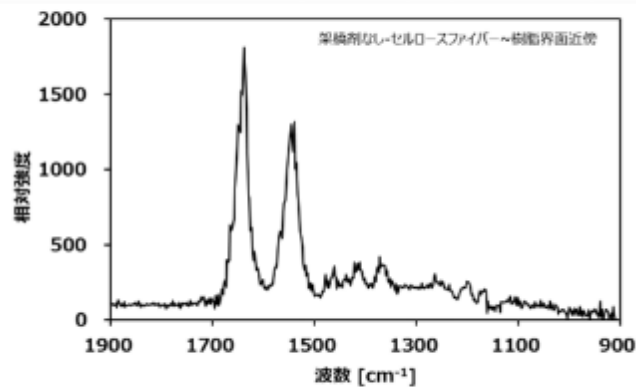
図(1)-18 断面観察像、AFM 像およびナノ IR の測定箇所 2
 (d) S18 添加品の断面観察像 (e) S18 添加品の AFM 像



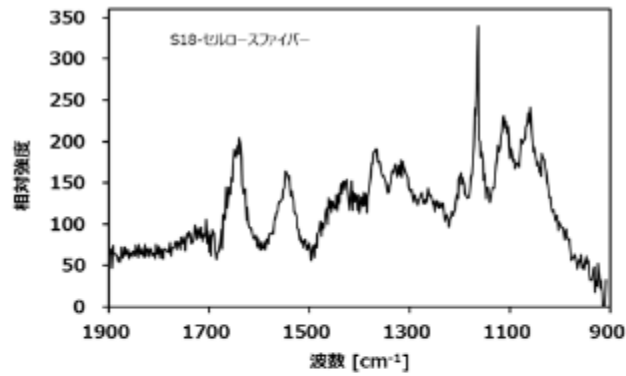
(a)



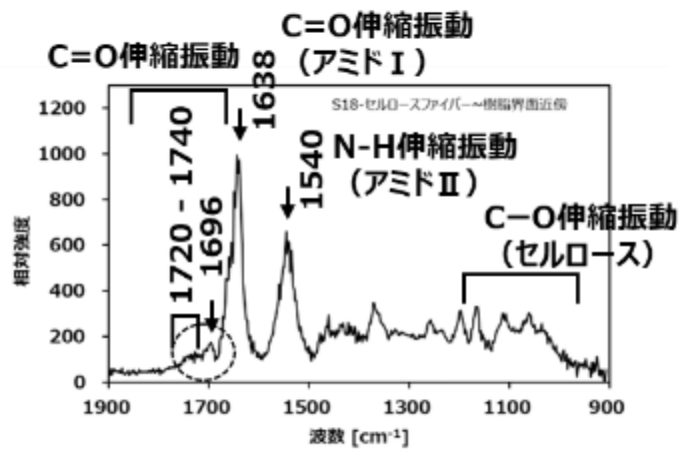
(b)



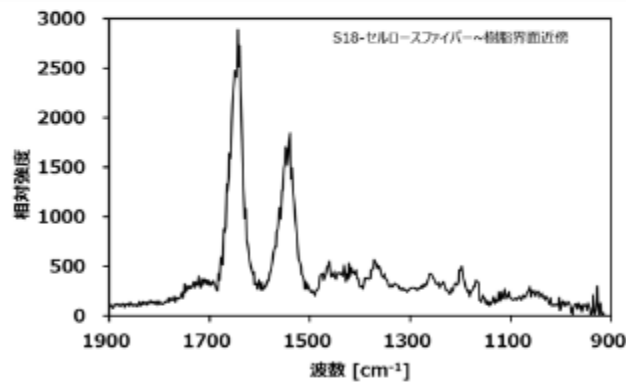
(c)



(d)



(e)



(f)

図(1)-19 図(1)-18 の AFM 像中で示した測定箇所におけるナノ IR スペクトル (a)～(c) 架橋剤なし、(a) セルロースファイバー、(b) セルロースファイバー～ポリアミド 6 界面近傍 (c) ポリアミド 6 (d)～(f) S18 添加品 (d) セルロースファイバー、(e) セルロースファイバー～ポリアミド 6 界面近傍 (f) ポリアミド 6

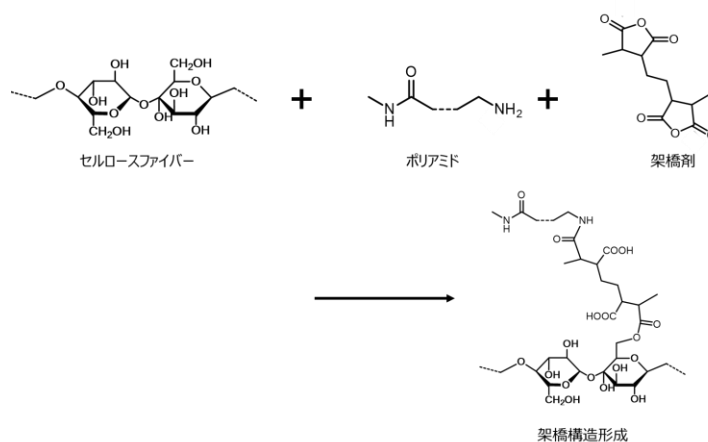
図(1)-18 に示した断面観察像および AFM 形状像から、両試料ともスジ状あるいは塊状のセルロースファイバーが観察され、概ね均一に分散していることが確認される。S18（架橋剤）なしでは、AFM 形状像において明確な相分離構造は観測されなかった。

架橋剤なしのセルロースファイバー内部では、セルロース由来の C-O 伸縮振動（1200～1000 cm^{-1} ）に加え、ポリアミド 6 由来のアミド I（約 1638 cm^{-1} C=O 伸縮振動）およびアミド II（約 1540 cm^{-1} N-H 伸縮振動）のピークが観測される。このことから、セルロースファイバー内部にポリアミド 6 が含浸している可能性が示唆される。一方、セルロースファイバー～ポリアミド 6 界面近傍およびポリアミド 6 では、ポリアミド 6 由来ピークが支配的であり、界面においてセルロースファイバーとポリアミド 6 の反応に起因する特異的なスペクトル変化は確認されない。

架橋剤（S18）添加品においてもセルロースファイバー内部にはポリアミド 6 由来ピークが観測され、セルロースファイバー内部へのポリアミド 6 の含浸が示唆された。さらに、セルロースファイバー／ポリアミド 6 界面近傍およびポリアミド 6 では、1800～1690 cm^{-1} にブロードな C=O 伸縮振動由来と推定されるピークが確認された。このピークは架橋剤添加なしのサンプルでは観測されないことから、無水マレイン酸構造の反応生成物に起因する可能性が考えられる。このピークは樹脂中で均一に観測されるものの、(d)と(f)の比較にも表れているように、特にセルロースファイバーとポリアミド 6 の界面近傍でより明瞭に観測されており、界面で架橋構造が形成されているとの目論見と矛盾しない。樹脂中で均一に観測されるのは、無水マレイン酸が、ポリアミド末端のアミノ構造で開環されたエステル系構造物であると考えられる。

(1)-①-7-4 結論

以上の、架橋剤添加組成物の強度特性、ナノ IR スペクトル測定により、概ね目論見通りの高強度化、無水マレイン酸構造の開環による架橋が形成されており（図(1)-20）、以下、エチレン-無水マレイン酸コポリマーについて、本実証に適した分子量など、さらに詳細に選定することとした。



図(1)-20 架橋剤によるセルロースファイバーとポリアミドの架橋構造形成の概

念図

(1)-①-8 エチレン無水マレイン酸コポリマーの最適化の検討

(1)-①-8-1 実証概要

これまで述べてきたようにセルロースファイバーとポリアミドの複合材料において、エチレン-無水マレイン酸コポリマーは無水マレイン酸構造を介したセルロースファイバー表面のヒドロキシ基とのエステル化およびポリアミド鎖末端のアミノ基とのアミド化/イミド化により、界面に共有結合を導入し、応力伝達を向上させる反応性相溶化剤として機能する。ここでは、エチレン-無水マレイン酸コポリマーの重合度（分子量）が、この界面反応の進行、界面層（インターフェース）形成、および最終強度に与える影響について、メカニズムに基づく推測を行い、最適化指針について考察し検証を実施した方針について述べる。

エチレン-無水マレイン酸コポリマーによる強度向上は、界面の化学結合導入（架橋）とそれに伴う界面層の形成による応力緩和、ファイバー分散性改善による欠陥低減、の総合的な複合効果で説明することができる。従って、重合度の影響は主として、反応点としての無水マレイン酸構造の利用可能性、溶融混練時の拡散・濡れ性、ポリアミド鎖との絡み合い（エンタングルメント）、界面層厚みと粘弾性を通じて現れると考えられる。

重合度が低い場合（低分子量エチレン-無水マレイン酸コポリマー）の場合エチレン-無水マレイン酸コポリマーは、溶融状態での拡散性が高く、セルロースファイバー表面やポリアミド末端へ到達しやすい。そのため、短時間の混練でも反応開始が速く、初期の界面濡れ・分散改善に寄与しやすい。特にセルロースファイバーの凝集が支配的な系では、低分子量側が「界面に集まりやすい」という利点から、曲げ強度や外観欠陥の低減に効く可能性がある。

一方で、低分子量ゆえに、界面で共有結合が形成されてもエチレン-無水マレイン酸コポリマー鎖自体が短く、ポリアミドマトリックスとの絡み合い密度が不足しやすいと考えられる。結果として、界面で生じる拘束が「点」に留まり、負荷時に界面近傍で局所的な応力集中が残る可能性がある。また、低分子量成分は過剰量添加時に可塑化や相分離（低分子相の生成）を招き、衝撃強度や高温特性を損なうリスクも想定される。

→推測として、低分子量エチレン-無水マレイン酸コポリマーは分散改善・初期接着には有利だが、最大強度（特に引張強度や疲労耐久）には上限が出やすい可能性がある。

重合度が高い場合（高分子量エチレン-無水マレイン酸コポリマー）エチレン-無水マレイン酸コポリマーは、ポリアミドマトリックス中での絡み合いが生じやすく、界面に取り込まれた際には「アンカー鎖」として機能して、セルロースファイバ-ポリアミド間の応力伝達を強化し得る。すなわち、同じ反応量でも、長い鎖が界面からポリアミド側へ伸長し、引き抜き抵抗を増し、界面剥離から繊維破断へ破壊モードを遷移させる方向に働くことが

期待される。

しかし高分子量化は、熔融粘度上昇に伴い混練時の分散不良や界面への到達遅延を引き起こし得る。エチレン-無水マレイン酸コポリマーが界面に到達しない場合、無水マレイン酸構造は有効利用されず、バルク中に残存して物性向上が頭打ちになる。また、過度に粘度が高いと繊維分散が阻害され、セルロースファイバー凝集塊が欠陥として残り、強度低下に直結する。さらに、界面で反応が進み過ぎると、局所的な過架橋による脆化や、流動性低下による成形欠陥（ウェルド、ポイド）増加を介して、見かけ強度が低下する可能性もある。

→推測として、高分子量エチレン-無水マレイン酸コポリマーは界面の“強固さ”は増すが、加工・分散・反応到達性の制約により、一定以上で強度が伸びない／逆に低下する。

以上より、エチレン-無水マレイン酸コポリマーの重合度と強度の関係は、単調増加ではなく、概ね中間重合度で極大を示す「山型」挙動をとると推測される。低重合度側では拡散・濡れは良いが絡み合いが不足し、高重合度側では絡み合いは増えるが拡散・分散・成形性が悪化するためである。

この最適域は、(a)ポリアミドの分子量・末端基量（アミノ基濃度）、(b)セルロースファイバー表面状態（含水率、表面酸化、サイズ剤）、(c)混練温度・滞留時間・せん断履歴、(d) エチレン-無水マレイン酸コポリマー中のマレイン酸構造含有量に強く依存する。特にポリアミドが高分子量で末端基が少ない場合、反応点が限られるため、極端に高分子量のエチレン-無水マレイン酸コポリマーを用いても「界面に固定される鎖」の数が増えず、効果が飽和しやすい。一方、セルロースファイバー表面のヒドロキシ基の利用可能性が高く、混練で十分に界面へ到達できる条件では、中～高分子量側が有利となる可能性がある。

上記の観点のもと、重合度（数水準）を変えたエチレン-無水マレイン酸コポリマーで、実証評価を行った。検証に使用した各エチレン-無水マレイン酸コポリマーを表(1)-7にまとめる。

表(1)-7 検証に使用したエチレン-無水マレイン酸コポリマーの種類と分子量

| | | | | |
|-------|----------|-------------------------------|--------|-----------|
| 名称 | 架橋剤A | Sigma Aldrich 188050 (S18) | 架橋剤B | 架橋剤C |
| 重量分子量 | <100,000 | 100,000 - 500,000 | 60,000 | 4,000,000 |

(1)-①-8-2 実験

これらの架橋剤を使用した成型物を作成した。

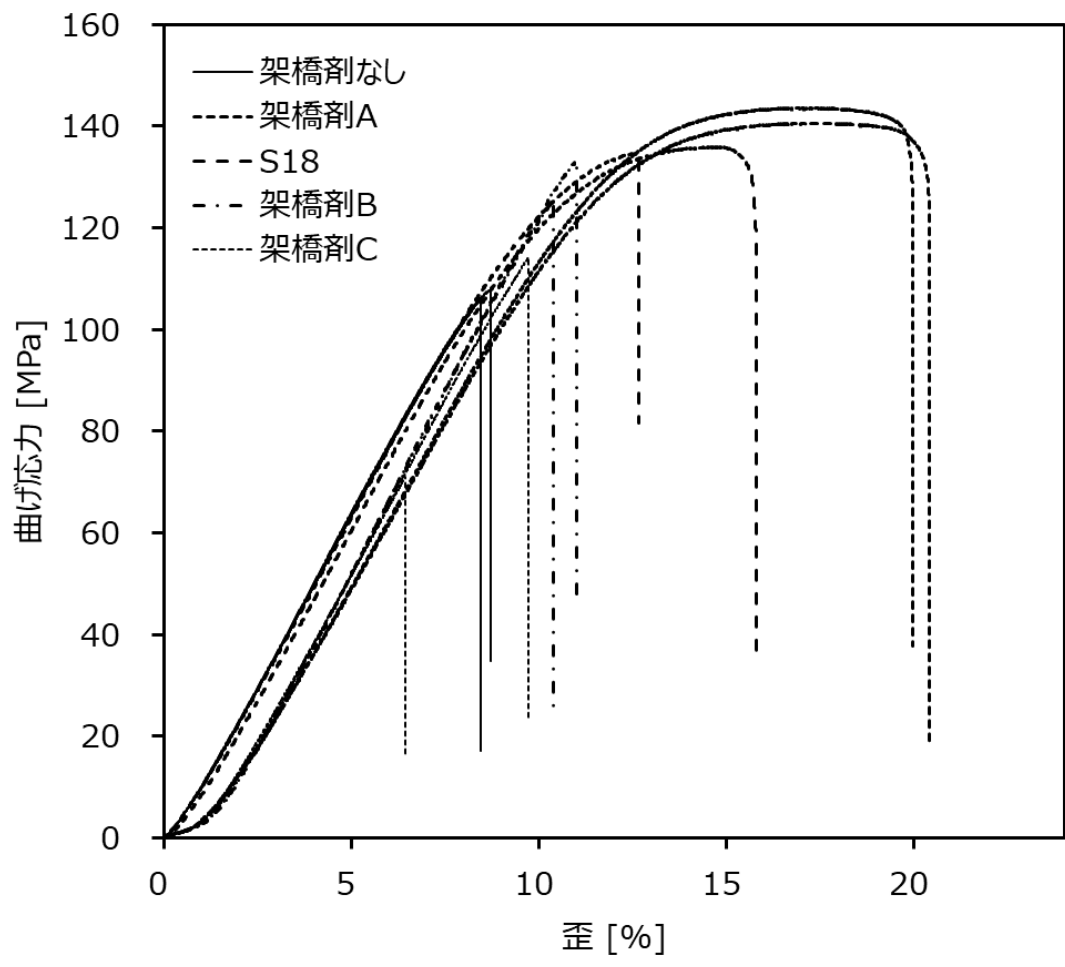
2軸混練機（クリモト製）で混練し、（250℃設定／120rpm）、複合樹脂の成形には簡易射出成形機（井元製作所製）を使用し、A12号サイズのダンベルを作製した。これら検証サンプルの配合を表(1)-8に示す。ディスクカップ内において、ポリアミド6とセルロースファイバーおよびそれぞれの架橋剤をディスクカップに軽量し、スパチュラで攪拌することで事前混合を行った。

表(1)-8 表(1)-7に示した架橋剤検証用サンプルの配合表

| | 架橋剤無し | 架橋剤A | S18 | 架橋剤B | 架橋剤C |
|----------------|-------|------|------|------|------|
| セルロースファイバー [g] | 42.9 | 42.9 | 42.9 | 42.9 | 42.9 |
| ポリアミド6 [g] | 100 | 95 | 95 | 95 | 95 |
| W9006 [g] | - | 5 | - | - | - |
| S18 [g] | - | - | 5 | - | - |
| E60 [g] | - | - | - | 5 | - |
| E400 [g] | - | - | - | - | 5 |

(1)-①-8-3 結果

これらダンベルを室温で曲げ強度試験を実施した結果を図(1)-21に示し、この結果から算出した曲げ強度、曲げ弾性率、破断点伸度結果を表(1)-9にまとめる。



図(1)-21 各架橋剤を添加した際の室温曲げ強度試験結果

表(1)-9 各架橋剤における室温での曲げ弾性率、曲げ強度および破断点伸度の平均値

| | | 平均値 |
|------|-------------|-------|
| CeF | 曲げ強度 [MPa] | 106.9 |
| | 曲げ弾性率 [MPa] | 814.1 |
| | 破断点伸度 [%] | 8.6 |
| 架橋剤A | 曲げ強度 [MPa] | 142.1 |
| | 曲げ弾性率 [MPa] | 166.6 |
| | 破断点伸度 [%] | 21.3 |
| S18 | 曲げ強度 [MPa] | 135.2 |
| | 曲げ弾性率 [MPa] | 690.6 |
| | 破断点伸度 [%] | 14.2 |
| 架橋剤B | 曲げ強度 [MPa] | 129.2 |
| | 曲げ弾性率 [MPa] | 176.4 |
| | 破断点伸度 [%] | 10.7 |
| 架橋剤C | 曲げ強度 [MPa] | 92.6 |
| | 曲げ弾性率 [MPa] | 203.8 |
| | 破断点伸度 [%] | 8.1 |

(1)-①-8-4 結論

エチレン無水マレイン酸コポリマーを添加しない CeF は曲げ強度 106.9 MPa、破断点伸度 8.6%であり、セルロース補強による剛性・強度付与は得られているものの、破断伸びは限定的であった。一方、架橋剤添加系では曲げ強度が総じて向上し、特に架橋剤 A は 142.1 MPa と最も高い曲げ強度を示した。これは、界面における化学結合導入（エステル化／アミド化・イミド化など）によって繊維—樹脂間の応力伝達効率が高まり、界面剥離が遅延した結果、最大応力に到達するまで破壊が進みにくくなったことを示唆する。本実証で想定している無水マレイン酸構造の開環反応の考え方とも整合する。

破断点伸度についても傾向は明瞭であり、架橋剤 A は 21.3%と大きく増大し、強度向上と延性向上が同時に成立した。一般に高充填繊維複合材では、界面が弱い場合は「界面剥離→繊維引抜け」が早期に進行し、強度も伸びも頭打ちになりやすい。これに対し、本結果は架橋剤 A 添加により界面が強化され、破壊モードがより高応力側まで遷移した可能性が示された。加えて、伸度増大は「界面が単に硬化した」のではなく、界面近傍がエネルギー吸収可能なインターフェースとして機能した、あるいは繊維凝集欠陥が低減したことも示唆された。

他の架橋剤を見ると、S18 は曲げ強度 135.2 MPa、破断点伸度 14.2%で、CeF に対して強度・伸度ともに改善していた。架橋剤 B も曲げ強度 129.2 MPa、伸度 10.7%で改善は確認できるが、S18 や架橋剤 A ほどの効果は得られなかった。一方、架橋剤 C は曲げ強度 92.6 MPa、伸度 8.1%と、少なくとも本条件では無添加 CeF を下回った。これは、(i) 界面反応

点の有効性不足（到達性・反応性不足）、(ii) 溶融粘度や分散性の悪化による繊維凝集欠陥の増加、(iii) 過度な局所反応や相分離による脆弱相形成、などが強度低下として顕在化した可能性がある。特に本報告書内でも、架橋剤は分散・濡れ・絡み合い・界面層形成のバランスで最適域が存在し得る（山型挙動）と整理しており、高分子量側／低分子量側のいずれでも性能が頭打ちまたは低下する可能性が議論されている。表 107 の架橋剤 C の低強度は、この「最適域から外れた」ケースの具体例として位置付けられる。

曲げ弾性率について、表 107 では CeF が 814.1 MPa、S18 が 690.6 MPa と中程度である一方、架橋剤 A (166.6 MPa)、架橋剤 B (176.4 MPa)、架橋剤 C (203.8 MPa) は著しく低い値となっている。ただし、本検証件では「弾性率は歪 0%近傍の傾き」を採用したため、初期の非線形領域（治具なじみ、微小たわみ域のノイズ、試験片の初期すべり、繊維配向や残留応力に起因する初期コンプライアンスなど）の影響を強く受け、特に延性が高く立ち上がりが緩やかな S-S カーブを示す系では、見かけの初期勾配が小さく算出されやすい。したがって、架橋剤 A／架橋剤 B／架橋剤 C の弾性率の絶対値をもって「材料が極端に柔らかい」と断定するのは不適切であり、ここでは曲げ弾性率は参考値として扱い、主に曲げ強度と破断点伸度を主要指標として選定するのが妥当であると判断した。図(1)-21 では、歪が 5%時程度の、つまりある程度変形した領域ではいずれの試験サンプルにおいても傾きに大きな変化が観られなかった。

一方で、同一算出法で比較している以上、「初期領域の見かけ傾きが増大した」という現象自体は重要な情報である。架橋剤 A が高強度・高伸度であることと併せて考えると、架橋剤 A では界面が強化されつつも、初期微小変形域で応力集中を緩和するような界面層（インターフェース）やマトリクス側の塑性開始が早期に働き、結果として 0%近傍の立ち上がりが緩やかになった可能性がある。この場合、弾性率低値は「剛性低下」というより「初期応答が非線形化した（測定定義上の低下）」として解釈する方が整合的である。

以上より、表 107 の範囲では、架橋剤 A が曲げ強度 (142.1 MPa) と破断点伸度 (21.3%) の両面で最も優れ、界面反応による応力伝達改善と破壊進展抑制が最も効果的に発現した配合であると結論付けられた。S18 は強度向上 (135.2 MPa) と伸度改善 (14.2%) が明確で、強度重視の設計に対して有望な選択肢である。架橋剤 B は改善効果はあるものの中位に留まり、界面反応の進み方や分散状態が最適化途上である可能性がある。架橋剤 C は本条件では強度が低下しており、分子量・反応点密度・混練条件（温度、滞留、せん断）・添加量の再設計が必要である。なお、弾性率については歪 0%近傍の傾きを採用した算出定義により、架橋剤 A・架橋剤 B・架橋剤 C で低値化している点を注記した上で、性能判断は曲げ強度と破断点伸度を主に行うのが適切である。上記観点に加えて、本実証では量産時の実現性にも重点を置いた。架橋剤 A、S18 は試薬であるのに対して、架橋剤 B、架橋剤 C は量産品である。強度向上の効果のみならず、社会実装を視野に入れる場合、架橋剤 B を上記観点で条件最適化などの取組により実用化していくこととした。

架橋剤 B を量産適性の高い架橋剤として条件最適化し、実用材料として使いこなしていくにあたり、架橋剤 A および S18 で得られた結果は、最適化指針を与える重要なベンチマークとして位置付けられる。まず架橋剤 A は、曲げ強度および破断点伸度の両面で最も優れた特性を示しており、界面反応が十分に進行した場合に到達し得る「性能上限」を示す参照材料といえる。すなわち、架橋剤 B の最適化においては、架橋剤 A で確認された高強度・高延性発現時の破壊挙動や S-S カーブ形状を目標像とすることで、界面反応量や分散状態が十分か否かを相対的に評価することが可能となる。

一方、S18 は高い曲げ強度を示すものの、延性は架橋剤 A に比べて限定的であり、無水マレイン酸構造密度が高く、比較的剛直な架橋剤の代表例と位置付けられる。S18 の結果は、「界面反応点密度を高めることで強度は向上するが、過度な架橋は延性低下を招き得る」という設計上のトレードオフを明確に示している。この知見は、架橋剤 B の条件最適化において、単に反応量を増やす方向ではなく、混練条件や分子量、添加量を調整し、界面に形成されるインターフェーズの性状を制御する必要性を示唆する。

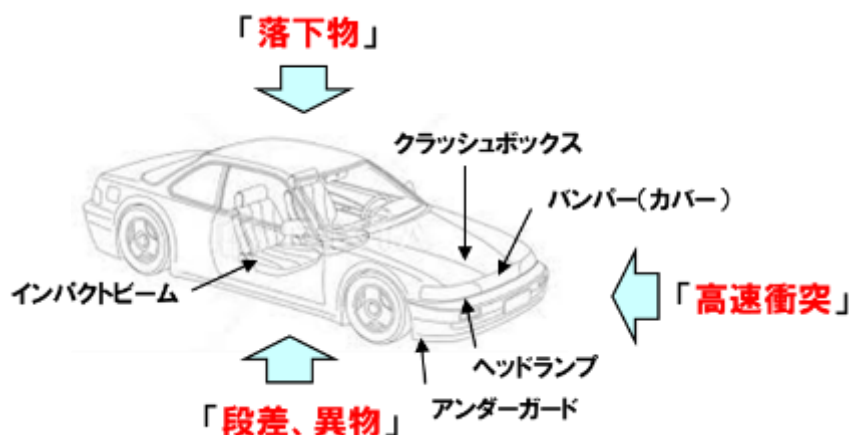
先述のように、架橋剤 A は架橋剤 B 最適化の「到達目標」、S18 は「強度重視側の限界事例」として活用でき、両者の比較により、架橋剤 B における反応性、分散性、界面層形成のバランスを評価・調整することが可能となった。これらの知見を踏まえ、架橋剤 B については量産条件下で架橋剤 A に近い界面応力伝達効率をいかに再現するかを主眼に、条件最適化を進めることが有効である。

(1)-②耐衝撃性向上

(1)-②-1 耐衝撃性向上検証

(1)-②-1-1 実証概要

自動車部品でなぜ耐衝撃強度が必要か



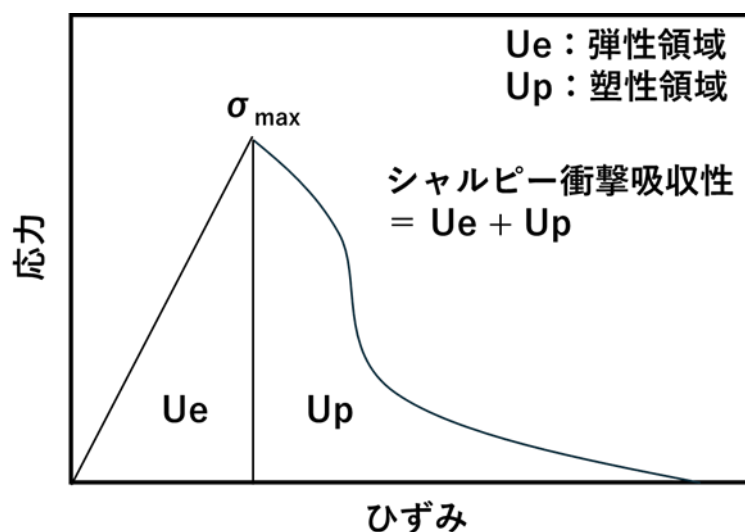
図(1)-22 車体構造

自動車部品に耐衝撃強度が求められるのは、安全性と信頼性の確保に直結するためである。

る。車両は衝突時だけでなく、段差走行、飛び石、駐車時の接触など日常的に衝撃を受ける。耐衝撃性が不足すると、部品の破断や損傷により走行安全や機能維持に支障をきたす。特に車体構造部品や外装部品、足回り部品では、高ひずみ速度下でのエネルギー吸収と脆性破壊の防止が重要であり、内装部品においても衝撃緩和による乗員保護が求められる(図(1)-22)。((村井 正光, 吉永 泰 他：一方向強化 FRP のシャルピー衝撃試験, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol.43, No. 487, pp. 482-488, Apr. 1994))

樹脂の耐衝撃強度は何で決まるか

耐衝撃強度は最大応力のみで評価されるものではなく、破断に至るまでに材料が吸収できるエネルギー量が重要である。図(1)-23 に示すように、衝撃吸収エネルギーは弾性領域で蓄えられるエネルギー (U_e) と、塑性変形を伴って消費されるエネルギー (U_p) の和として表される(図(1)-23)。特に樹脂材料では、塑性領域におけるエネルギー吸収量が大きいほど、衝撃に対して粘り強い挙動を示す。(村井 正光, 吉永 泰 他：一方向強化 FRP のシャルピー衝撃試験, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol.43, No. 487, pp. 482-488, Apr. 1994)

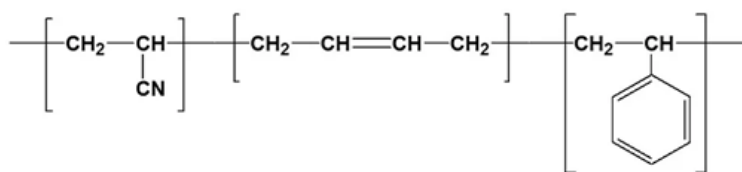


図(1)-23 耐衝撃強度

(吉武明英 他：自動車用部材の耐衝撃特性向上と軽量化構造, 日本機械学会講演論文集, 2010.)

次に、改質・複合化によるエネルギー分散経路の設計が重要である。ABS は、アクリロニトリルとスチレンからなる剛性・加工性を担う相に、ブタジエンゴム相を分散させた構造を持つ。ゴム相は衝撃時にキャビテーションやクレーズを誘起し、亀裂先端の応力集中を緩和することでエネルギーを分散させる(図(1)-24)。このようなゴム相タフニングは、延性的変形を引き出し、耐衝撃強度を大きく向上させる代表的な手法である。粒子サイズや分布、界面強度が適切でない場合には十分な効果が得られないため、分子設計と相溶化設

計が重要となる。(南 俊輔, 耐衝撃性樹脂とその物性」, 日本ゴム協会, 43 巻 3 号, pp.161-182, 1970.)



アクリロニトリル

- ・機械的強度
- ・耐熱性

ブタジエン

- ・耐衝撃性

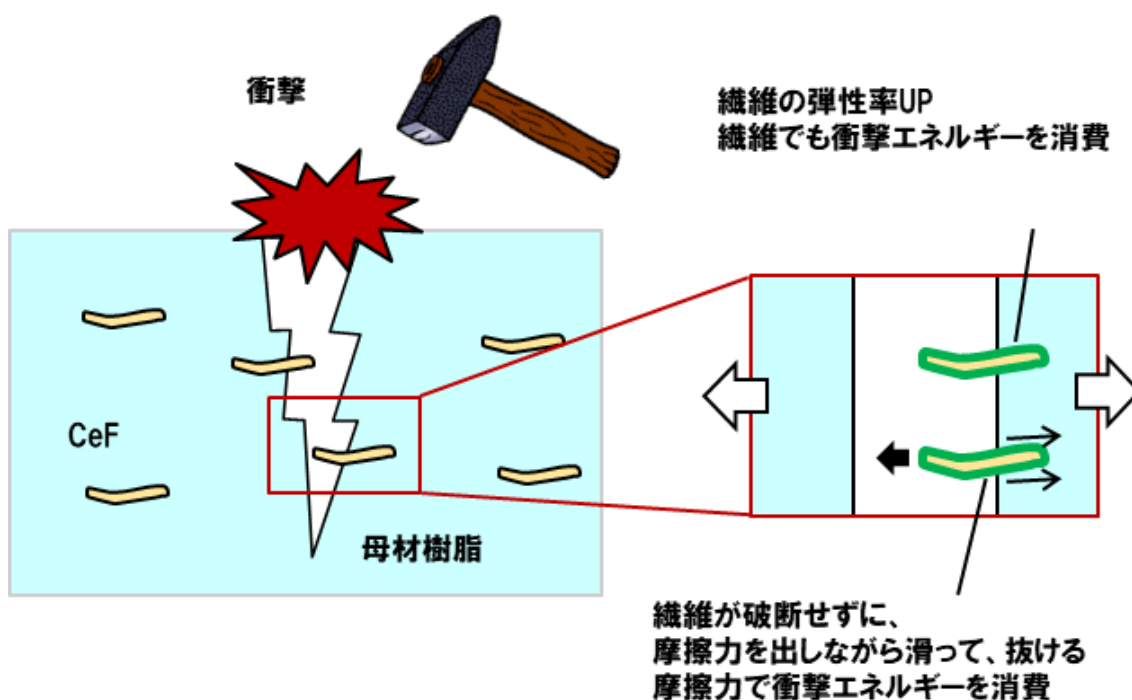
スチレン

- ・流動性
(成形加工性)

図(1)-24 ABS の構造式

セルロースを配合したときの耐衝撃についてどんなことが期待されるか

セルロースを熱可塑性樹脂に配合した複合材料では、条件が整えば耐衝撃性は向上し得る。樹脂単体では、衝撃時にせん断降伏（樹脂がすべるように変形する）やクレーズ（微細な空洞を伴いながら伸びる変形）といった塑性変形によってエネルギーを消費するが、セルロースを配合すると、これらに加えて「セルロース繊維が関与するエネルギー消費」が増える点に特徴がある。

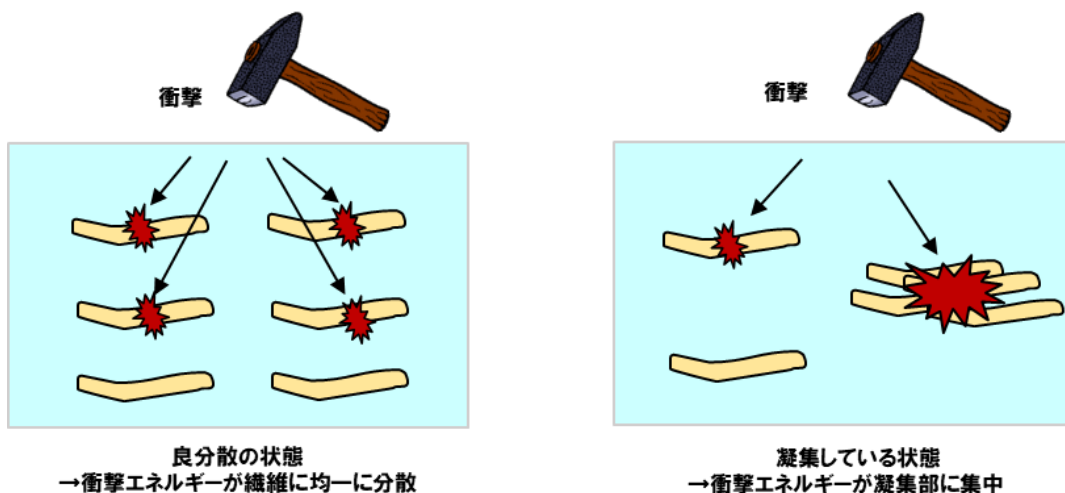


図(1)-25 繊維配合樹脂における衝撃エネルギー消費の例
 (界面の剥離および引抜きに伴う摩擦抵抗)

具体的には、繊維が存在することで、亀裂が進む道筋が変わりやすくなり、また繊維と樹脂の境界（界面）の近くで小さな剥離や引き抜けなどの損傷過程が起こりやすくなる。これらの過程はそれぞれエネルギーを消費するため、結果としてエネルギーの逃げ道が増え、割れが一か所から一気に広がるような破壊が抑えられる可能性がある（図(1)-25）。(吉弘一貴, 平田 慎 他: 合成繊維を用いた炭素繊維強化複合材料の耐衝撃向上技術, 日本複合材料学会誌, 46, 1, 31-35, 2020),(石川 優, 固体高分子の破壊機構とタフニング, 山形大学 資料)

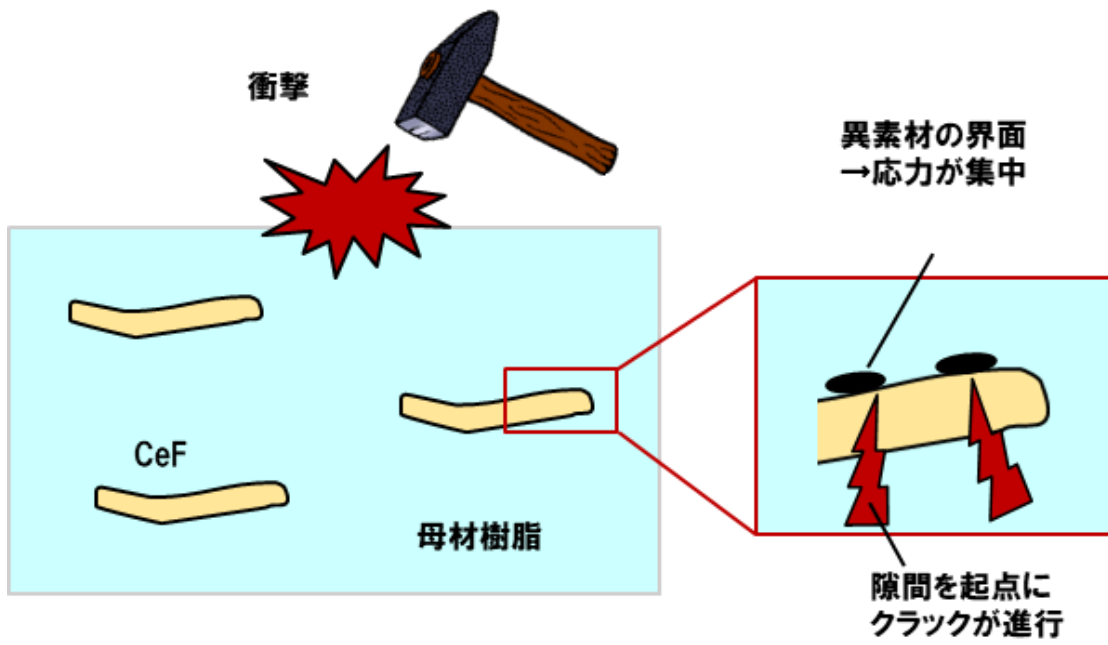
セルロースを配合した時の耐衝撃についてどんなことが課題なのか

一方、ノッチ付き衝撃や低温条件では耐衝撃性が低下する例も多い。これは繊維の有無ではなく、繊維がエネルギー散逸機構として機能する条件に依存するためであり、課題は(A) 分散・繊維長の最適化（図(1)-26）、(B) 界面の最適化（図(1)-27）に整理できる。

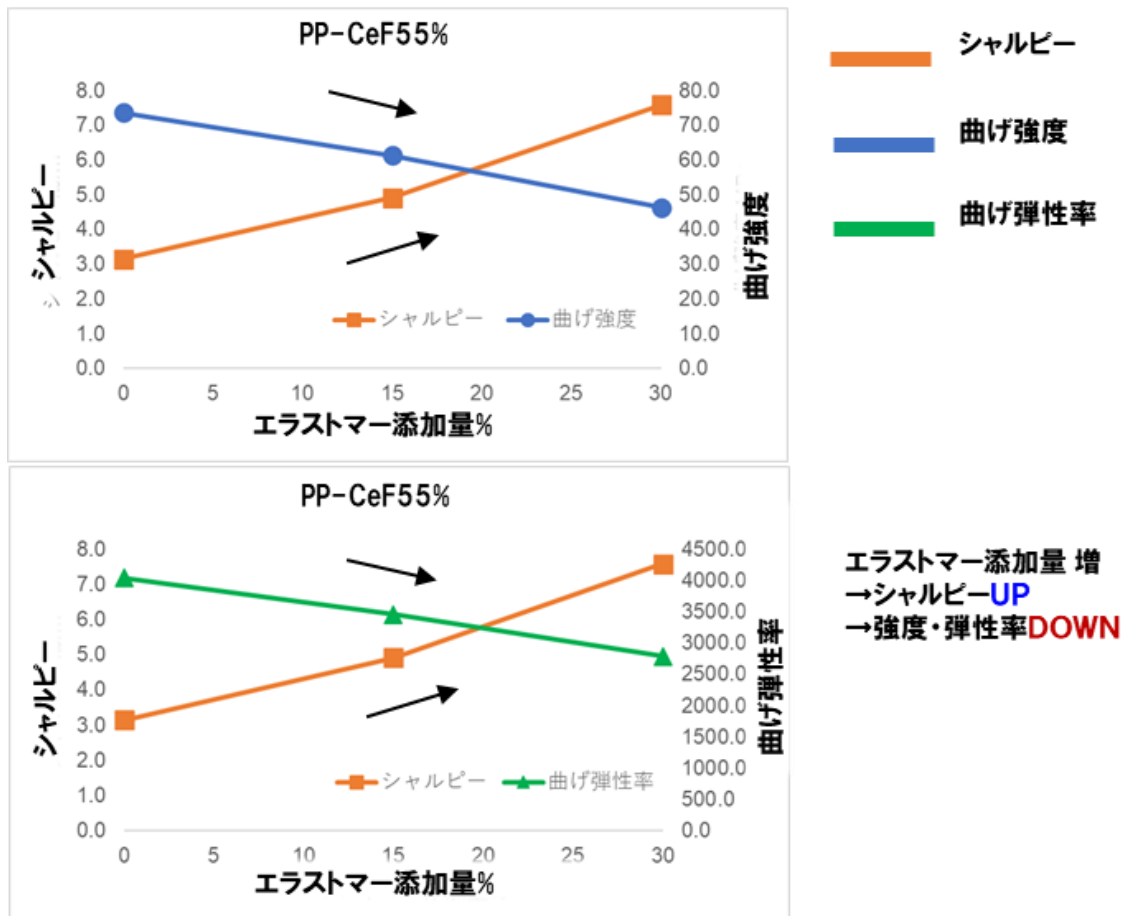


図(1)-26 繊維配合樹脂における分散状態の影響

繊維-樹脂界面は弱すぎても強すぎても耐衝撃に不利である。弱いと剥離・濡れ不良が欠陥起点となり亀裂が界面に沿って進展しやすい。強すぎると応力が樹脂側に集中し脆性破壊へ移行する。適度な界面に加え、分散と繊維長の維持（混練・成形条件最適化）が前提となる。(石川 優, 固体高分子の破壊機構とタフニング, 山形大学 資料),(林 毅, 繊維強化複合材料の強度理論, 日本航空宇宙学会誌, 第 17 巻, 第 183 号, 1969.)



図(1)-27 樹脂-繊維界面の影響



図(1)-28 セルロース複合樹脂におけるエラストマー添加による影響

一般的に、エラストマー添加でシャルピー衝撃値は向上する一方、曲げ強度および曲げ弾性率が低下するトレードオフが存在するため、セルロース配合による耐衝撃性向上は、エラストマー添加とは異なる機構である。つまり、界面・分散・繊維長・成形条件を統合して成立条件を満たすことが主要課題となる（図(1)-28）。

そこで本実証では、エラストマーに頼らず、セルロース繊維そのものの働きで衝撃に強くすることを目指す。そのために、繊維の表面や状態を変える方法として、繊維にマーセル化処理を行い、効果を確認した。

(1)-②-1-2 実験

曲げ負荷下でのひずみ分布と、損傷（局所変形・亀裂・破断）の進行様式を定性的に把握し、材料設計（繊維種選定、樹脂-繊維の界面）改善の示唆を得るために、マーセル化処理セルロース繊維/PP 複合材料のダンベル試験片を対象に3点曲げ試験を行い、破断前後の変形挙動をDIC（Digital Image Correlation）解析により可視化した。

光学式デジタル画像相関法（DIC：Digital Image Correlation）は、試験体表面に白黒のランダムなスペックルパターンを塗布し、変形前後の画像をカメラで撮影、その画像相関解析から面全体の変位およびひずみ分布を算出する技術である。広範囲かつ高密度なひずみ分布を可視化できる点が光学 DIC 測定の大きな特長である。従来のひずみゲージでは点計測に限られ、応力集中部や局所変形の把握が困難であったが、DIC は試験体表面全体を面で捉えることが可能であり、変形の進展過程や破壊メカニズムの理解に有効である。

【材料条件】

条件①：未処理セルロース繊維+PP 樹脂+相溶化剤

条件②：マーセル化処理セルロース繊維+PP 樹脂+相溶化剤

未処理セルロース：コットン（東洋紡）

マーセル化処理セルロース：マーセル化コットン（東洋紡）

PP 樹脂：BC03C（日本ポリプロ）

相溶化剤：ユーメックス（三洋化成工業）

【試験条件】

試験片を微小強度試験機に設置し、3点曲げ試験を行った。なお、各種試験片に対し、光学式 DIC 撮像、マイクロ스코ープ DIC 撮像、マイクロSCOPEによる変形挙動観察をそれぞれ1回ずつ行った。以下に試験条件を示した。また、図 1 に試験状況を示した。

[3 点曲げ試験、試験条件]

- ・試験機：DEBEN 社製 微小強度試験機 MT200
- ・試験温度：室温
- ・荷重容量：200 N
- ・支点間距離：22 mm
- ・支点・圧子曲率：R2 mm
- ・試験速度：0.5 mm/min
- ・試験終了：亀裂進展時、もしくは荷重・ストローク上限到達時
- ・試験数：計 27 体（9材種×N3）
- ・測定項目：荷重、ストローク変位 [光学式 DIC 撮像・解析条件]
 - ・DIC 撮像前処理：DIC 解析の撮像解像度に対応したランダムパターンを塗布
 - ・DIC 撮像画角：約 21 mm × 18 mm
 - ・DIC イメージスケール：約 4 μm/pix
 - ・試験体数：9 体（9材種×N1）
 - ・DIC 解析項目：最大主ひずみのコンター図

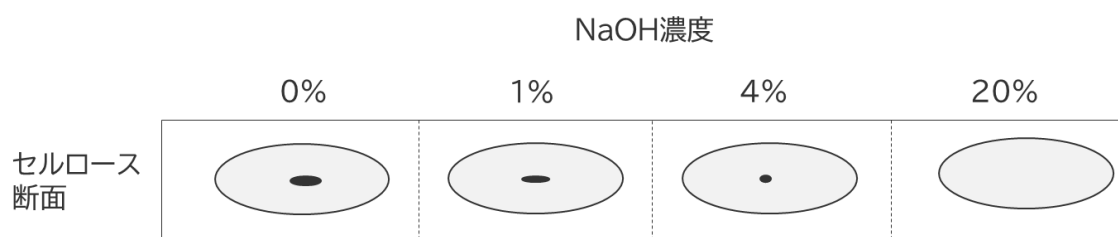
[マイクロSCOPE DIC 撮像・解析条件]

- DIC 撮像前処理 : DIC 解析の撮像解像度に対応したランダムパターンを塗布
- 撮像倍率 : 100 倍
- DIC 撮像画角 : 約 3.4 mm × 2.6 mm
- DIC イメージスケール : 約 2 μm/pix
- 試験体数 : 9 体 (9 材種 × N1)
- DIC 解析項目 : 最大主ひずみのコンター図

[マイクロスコープによる変形挙動観察条件]

- 撮像倍率 : 500 倍

破断前後の試験片動画は高精細カメラとマイクロスコープの 2 種類で撮影し、DIC により最大主ひずみ等の分布を解析した。



図(1)-29 セルロースのマーセル化処理 (NaOH 濃度条件による繊維断面状態の比較) 第 32 回セルロース学会 (2025) 東京農工大学 堀川らの図を参考に作図

マーセル化はセルロース繊維の結晶構造と表面状態をアルカリ処理により変化させ、樹脂との濡れ性・親和性・密着性や分散性を左右するため、界面制御上重要な前処理である。このアルカリ処理により繊維内部の空隙が減り、さらに結晶性について分子鎖が平行配列である I 型から、逆平行配列である II 型へ変化する共に、図(1)-29 に示したように繊維中の空隙が解消されるため、繊維自体の強度が向上し繊維の破断点伸度が増す。結果として、繊維が抜けるときの摩擦力が衝撃のエネルギーを吸収できるようになるため、衝撃吸収性が高まる可能性がある (図(1)-29)。

(1)-②-1-3 結果

図(1)-30 にマーセル化処理セルロース/PP の破断 DIC 測定結果、図(1)-31 にマーセル化処理後のセルロース/PP の破断 DIC 測定結果を示した。

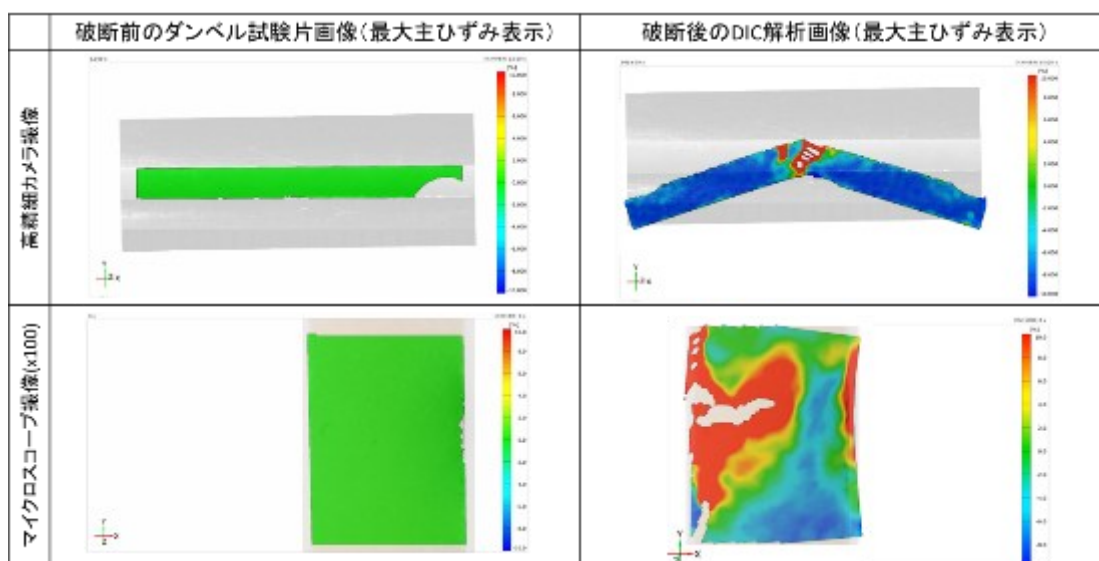
- 破断前のひずみ分布

破断前の DIC 解析では、マーセル化の処理有無に関わらず、解析領域全体がほぼ均一な

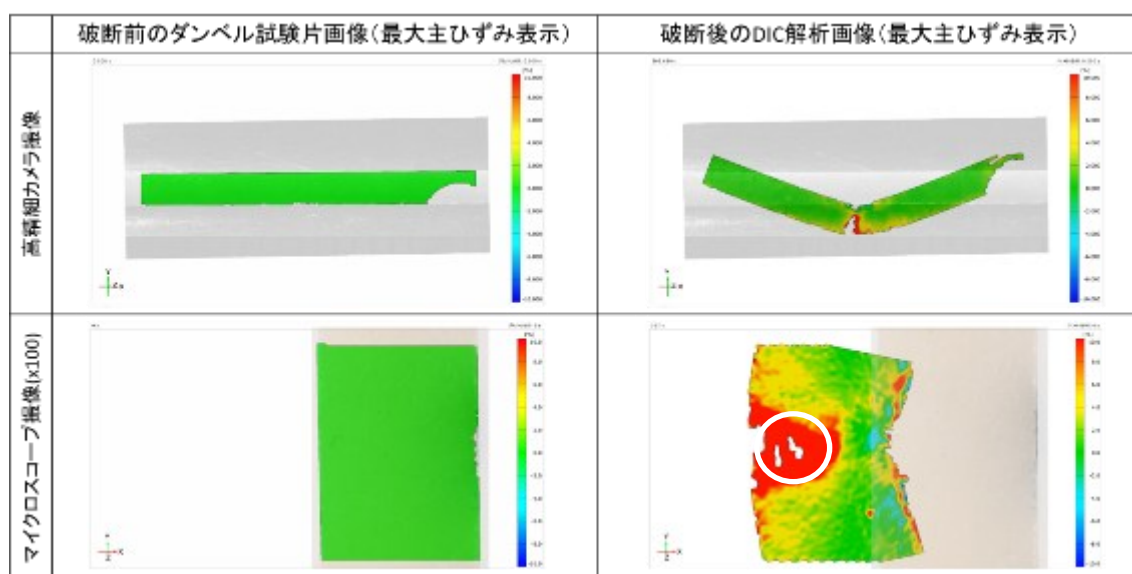
色調（緑）で表示され、顕著な局所ひずみ集中は観察されなかった。これは、試験開始直後（または基準時刻）において、試験片内のひずみ分布が大きく偏っていないことを示す（図(1)-30、図(1)-31）。

・破断後のひずみ分布

破断後の DIC 解析では、破断に先行して高ひずみ領域（赤～黄）が局所的に形成・拡大する様子が確認される。曲げ試験では引張側表面に亀裂が生じやすく、亀裂形成・進展に伴ってひずみが局所化するため、破断前の均一状態から、損傷を伴う局所変形状態へ遷移した可能性がある（図(1)-30、図(1)-31）。図(1)-30、図(1)-31 の 100 倍拡大の破断後 DIC 解析画像を比較すると、マーセル化処理したもので、白丸で囲った部分で主ひずみが残留しており、マーセル化処理していないものと比較し破断までのひずみが大きいことがわかる。すなわち、応力をひずみとして吸収する能力が高いといえる。

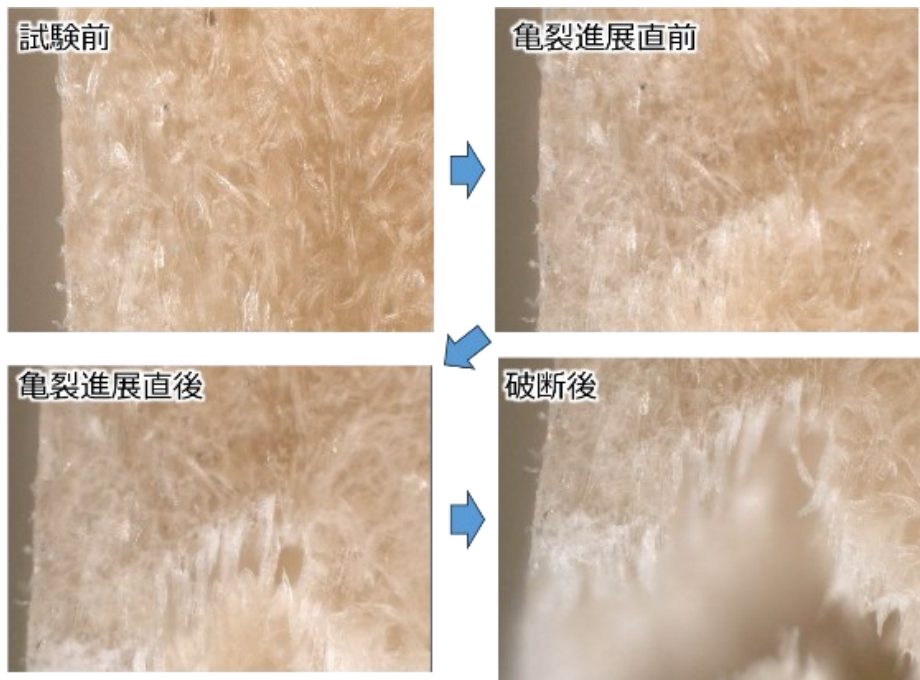


図(1)-30 3点曲げ試験時の DIC 解析結果：未処理セルローズ/PP

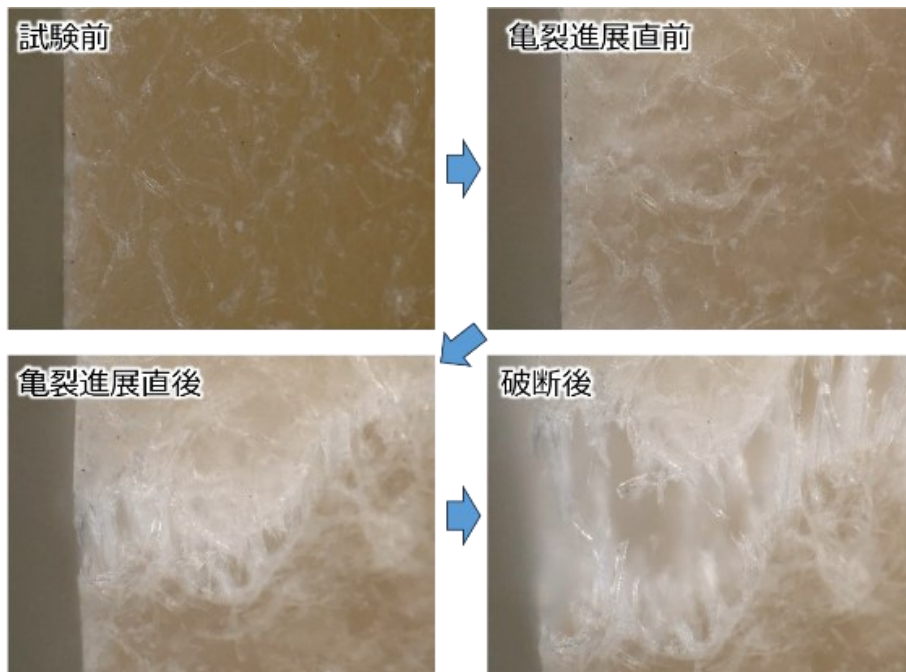


図(1)-31 3点曲げ試験時の DIC 解析結果：マーセル化処理セルローズ/PP

高倍率観察では、破断面に見られるサメの歯状のギザギザの形に違いが見られた。マーセル化処理セルローズ/PP では歯が長く、未処理セルローズ/PP では短かった (図(1)-32、図(1)-33)。一般に、破断面の歯が長い場合、亀裂が一直線に一気に進んで割れたというよりも、摩擦がかかりながら少しずつ進んだ可能性が高いと思われる。このように亀裂が進みにくい状態では、割れるまでに材料の中でより多くのエネルギーが使われるため、結果として粘り強く壊れた挙動になりやすい。したがって今回の歯の長さの違いは、マーセル化によってセルローズ繊維そのものがより壊れにくくなったこと、繊維と PP の界面が変わって架橋や引抜きが起りやすくなり、亀裂の進行を抑える働きが強まったことが原因と考えられた。



図(1)-32 未処理セルロース/PP の亀裂周辺の高倍率観察 ×500：試験前～破断後



図(1)-33 マーセル化処理セルロース/PP の亀裂周辺の高倍率観察 ×500：試験前～破断後

(1)-②-1-4 結論

マーセル化セルローズ繊維/PP 複合材料の 3 点曲げ試験における変形・破断挙動を DIC 解析および高倍率観察により評価した。その結果、破断に先行して局所的なひずみ集中が形成されることが確認された。また、破断面観察では、マーセル化処理材において「サメの歯」状破面が長く形成され、繊維の架橋・引抜き・摩擦を伴いながら亀裂が進展した可能性が示唆された。これらの結果は、マーセル化によりセルローズ繊維の力学特性および界面状態が改善され、損傷過程の多段化を通じて耐衝撃性向上に寄与した可能性を示すものである。

(1)-③難燃性向上検証

プラスチック材料は軽量性、成形性、耐食性、低コストといった優れた特性を有することから、自動車、電子機器、建築資材、日用品など多岐にわたる産業分野で利用が拡大している。しかしながら、多くの汎用プラスチックは炭素・水素を主成分とする高分子構造を有するため、可燃性が高く、着火後には急速な燃焼・発煙を生じやすいという問題を抱えている。このような特性は、製品や環境における火災発生リスクを高め、人的・物的被害の拡大要因となる。

また、電子・電気機器の小型化・高集積化が進む現代においては、プラスチック部材が高温環境や高電圧近傍で使用されるケースが増えており、発火源となる電氣的・熱的ストレスが増大している。(職場のあんぜんサイト HP 化学物質による爆発・火災等のリスクアセスメント入門ガイドブック)これに伴い、材料には従来以上の難燃性が求められている。特に、国際的な安全規格 (UL94 など) では、最終製品だけでなく構成材料の難燃性能が厳しく規定されており、これらへの適合は産業上不可欠な要件となっている。

さらに、建築・輸送分野では、火災時における煙および有毒ガスの吸入が死亡原因の大半を占めると報告されており、プラスチックの燃焼挙動や発煙抑制の観点からも難燃化技術の重要性が一層高まっている。サステナビリティの観点からも、ハロゲン系難燃剤に対する環境規制の強化により、より安全で環境負荷の少ない難燃技術の開発が求められている。(厚生労働省 HP 平成 28 年度化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会報告書)

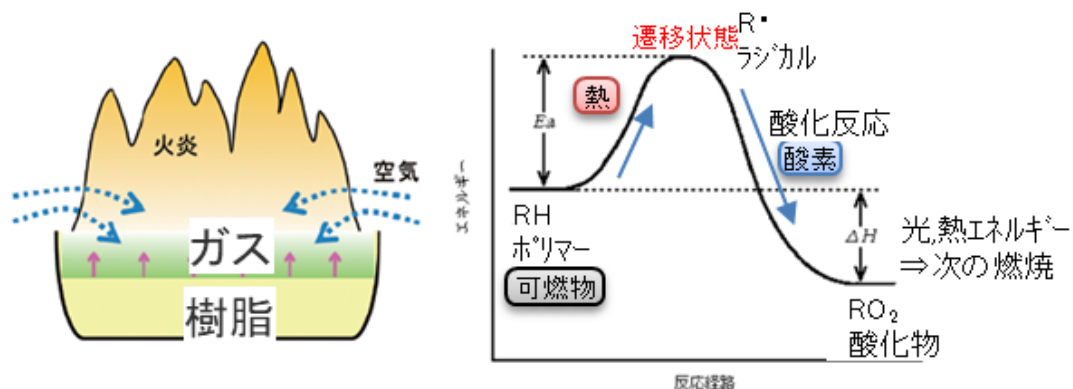
以上の背景から、プラスチック材料に対する難燃化は、安全性向上と環境調和の両面から現代社会において極めて重要な技術課題となっており、社会実装に向けて検討を実施した。

(1)-③-1 難燃剤種の検討

(1)-③-1-1 実証概要

はじめに、燃焼とは光と熱の発生を伴う酸化反応であり、可燃物、酸素、熱の 3 つが揃うと燃焼反応が起きる。プラスチックの燃焼機構について、図(1)-34 にイメージ図を示した。プラスチックが接炎して高温化すると、プラスチックが熔融し、さらに高温化が進ん

で多量の可燃性ガスが発生する。ガスがラジカル化し、酸素との酸化反応により、光と熱が発生し、熱が循環し、プラスチックの分解、ラジカル化が継続し、燃焼反応が続く。



図(1)-34 プラスチックの燃焼機構イメージ

また木材、CeF の燃焼機構はプラスチックと異なり、炭素化してから燃焼する。炭素化してから燃焼する場合、炭素（木炭など）が炎を出さずに固体表面で直接酸素と反応する現象木炭化して燃焼する、いわゆる無炎燃焼となる。炎を出ないため可燃性ガスがほとんど出ず、固体表面で反応し続けるため、赤熱して消えづらい燃焼となる。

CeF 複合素材は、プラスチックの燃焼と、CeF の燃焼の両方を止める必要があり、両方の観点から、難燃剤種を検討した。検討した難燃剤種を表(1)-10 にまとめた。

表(1)-10 難燃剤種一覧

| 種類 | 物質名 | 難燃メカニズム | 欠点 |
|---------|-------------|-------------------------------------|------------------|
| 臭素系 | デカブロモビフェニル等 | ラジカルトラップで燃焼抑制 | 臭素系の有毒ガスを発生 |
| 塩素系 | 塩素系ポリエチレン等 | ラジカルトラップして燃焼抑制 | 塩化系の有毒ガスを発生(規制) |
| リン系 | りん酸エステル等 | リン酸ガラス層を生成し、酸素を遮断 窒素系で発泡層形成も相乗効果 | 20%以上推奨量 |
| ホウ素系 | ポリホウ酸ナトリウム等 | ホウ酸ガラス層を生成、酸素を遮断 | 溶液での添加 |
| シリコーン系 | シリコーン樹脂 | Si-C 無機断熱層を酸素遮断 | 高価。難燃効果が小さい。 |
| 水和金属化合物 | 水酸化マグネシウム等 | 脱水反応により熱を遮断 | 40%以上推奨量(大量添加必要) |

(日本難燃剤協会 HP、一般財団法人ボーケン品質評価機構 HP)

表中の中で塩素系については、燃焼時に塩素系の有毒ガスを発生する恐れがあること、ホウ素系は酸素遮断でメカニズム的には魅力的であるが、溶液での添加が困難であること、シリコーン系は高価な割に燃焼効果が小さいこと、水和金属化合物系は脱水反応により熱を遮断できるが、難燃には大量添加が必要であることから、臭素系、リン系に絞った。臭素系難燃剤およびリン系難燃剤は広範に用いられてきた。それぞれの難燃剤は高分子の熱分解挙動に対して異なる作用機構を示し、材料の種類や用途に応じて使い分けられる。臭素系難燃剤は、熱分解で発生する Br ラジカル等が、プラスチックの反応で生じる H ラジカル、CH ラジカル等の燃焼ラジカルと反応し、燃焼連鎖反応を急速に停止させる。ガス相での難燃効果は高い。一方で、リン系難燃剤は、リン酸化合物が脱水縮合でリン酸ガラス層を表面に形成し、熱と酸素を遮断することで燃焼を停止させる。固体相での燃焼効果は強い。少量添加で難燃効果を発揮することから、プラスチックの難燃には臭素系難燃剤が多く用いられているが、環境残留性・生体蓄積性の観点からはリン系難燃剤の方が有利である。環境残留性・生体蓄積性について表(1)-11 にまとめた。

表(1)-11 臭素系難燃剤とリン系難燃剤の環境残留性・生体蓄積性

| | 臭素系難燃剤 | リン系難燃剤 |
|--------|----------------|-----------------|
| PCB 毒性 | 一部に懸念 (PBDE 等) | 一般に低い |
| 生体蓄積性 | 高いものがある | 多くは低い |
| 燃焼時発生物 | ダイオキシン類生成の懸念 | 比較的低毒性のリン酸化合物が主 |
| 規制動向 | 欧州 RoHS 等で強く規制 | 規制対象は比較的少ない |

(ECHA (欧州化学機関) による包括調査結果 (2024-2025)、日本難燃剤協会 HP)

リン系難燃剤は臭素系難燃剤と比較して、環境安全性の面で優位であるが、難燃性能を検証するため、臭素系難燃剤と、リン系難燃剤の難燃試験を実施した。

(1)-③-1-2 実験

難燃剤として、臭素系難燃剤は第一工業製薬株式会社製ピログードを、リン系難燃剤は株式会社 ADEKA 製アデカスタブを選定し、それぞれポリプロピレン(PP)と CeF と複合し、ペレット化した。作製したペレットを射出成形によりダンベル化し、1号ダンベルを成形した。1号ダンベルの直線部分の寸法は10mm幅、4mm厚みであるが、燃焼試験にて4mmより薄い厚みで試験する際は、切削加工により厚みを低減し、燃焼試験に用いた。

PP樹脂に対し、上記で選定した臭素系難燃剤もしくはリン系難燃剤、ならびに CeF を組み合わせた複数の配合を作製し、難燃性能への影響を評価した。CeF を加える水準については重量濃度で55%とした。作製したサンプル組成については下記ようになる。

- ・ PP 単体 (難燃剤なし)
- ・ 臭素系難燃剤 10%添加 PP(難燃材料はメーカー推奨値)
- ・ リン系難燃剤 20%添加 PP(難燃材料はメーカー推奨値)
- ・ CeF55%添加 PP (難燃剤なし)
- ・ CeF55%+臭素系難燃剤 10%添加 PP
- ・ CeF55%+臭素系難燃剤 20%添加 PP
- ・ CeF55%+リン系難燃剤 10%添加 PP
- ・ CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP

これらの試料に対し、高分子材料（プラスチック）の燃焼性を評価する規格である UL94 垂直燃焼試験(厚み 4 mm、2 mm)を実施し、V-0 判定の可否を評価した。また、試験後の試料外観（炭化、燃え尽きなど）を記録し、難燃挙動の観察に供した。

燃焼性に違いが見られたサンプルの熱分解挙動を測定するため、熱重量測定 TG-DTA により、複合樹脂の熱分解挙動を測定した。

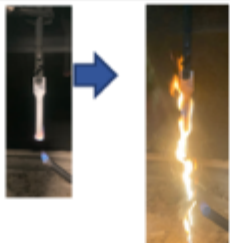


(1)-③-1-3 結果

表(1)-12 に PP 単体+臭素系難燃剤、リン系難燃剤の結果表、表(1)-13 に CeF 複合 PP+臭素系難燃剤の結果表、表(1)-14 に CeF 複合 PP+リン系難燃剤の結果表、図(1)-35 に熱分解挙動結果を示した。



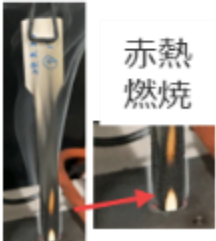
・ UL94 燃焼試験の結果

表(1)-12、表(1)-13、表(1)-14 に示した。表(1)-12 は PP 単体に臭素系難燃剤、リン系難燃剤を添加した実験結果、表(1)-13 は PP と CeF の複合材料に臭素系難燃剤を添加した実験結果、表(1)-14 は PP と CeF の複合材料にリン系難燃剤を添加した実験結果である。


表(1)-12 PP 単体+臭素系難燃剤、リン系難燃剤 結果表

| サンプル | PP (樹脂単体) | PP 臭素系 難燃剤 10% | PP リン系 難燃剤 20% |
|------------|---|---|---|
| CeF濃度 | 0% | 0% | 0% |
| 難燃剤 添加量 | — | 臭素系 10% | リン系 20% |
| UL94V規格 | NG(t4mm) | V-0(t2mm) | V-0(t2mm) |
| 燃焼後 の写真 |  |  |  |

表(1)-13 CeF 複合 PP+臭素系難燃剤 結果表

| サンプル | PP CeF55% | PP CeF55% 臭素系10% | PP CeF55% 臭素系20% |
|------------|--|--|---|
| CeF濃度 | 55% | 55% | 55% |
| 難燃剤 添加量 | — | 臭素系 10% | 臭素系 20% |
| UL94V規格 | NG(t4mm) | NG(t4mm) | NG(t4mm) |
| 燃焼後 の写真 |  |  |  赤熱 燃焼 |

表(1)-14 CeF 複合 PP+リン系難燃剤 結果表

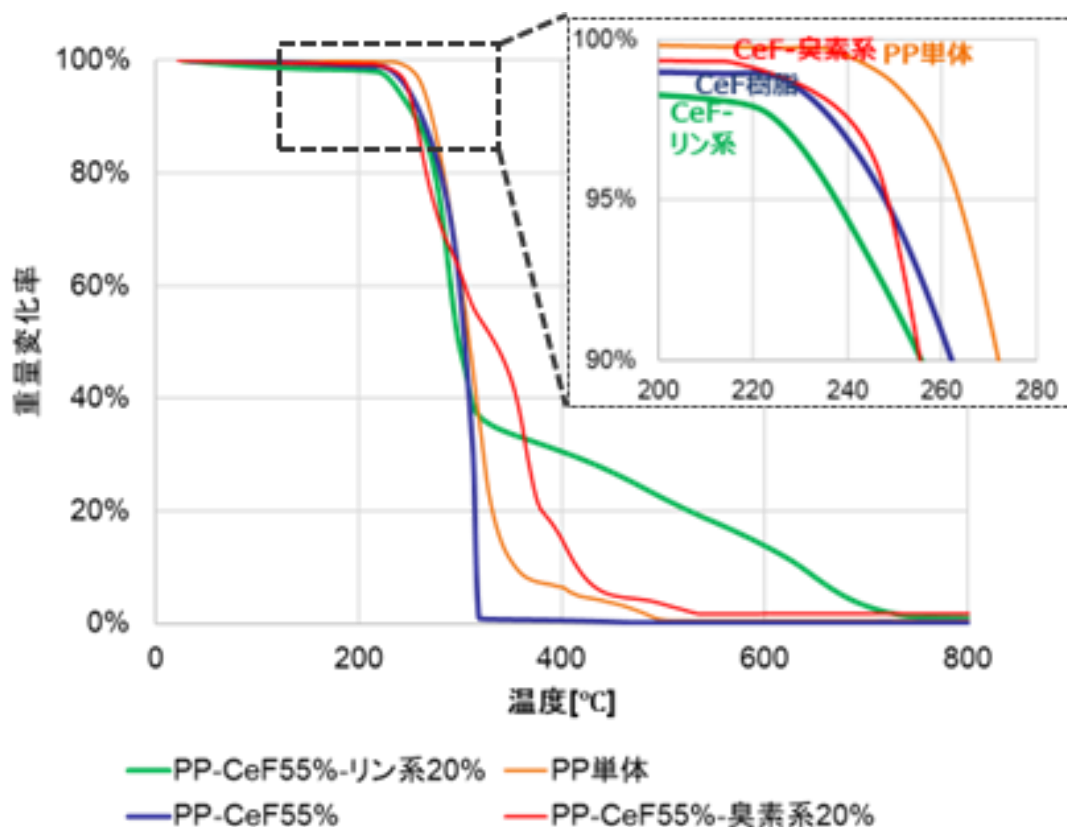
| サンプル | PP CeF55% | PP CeF55% リン系10% | PP CeF55% リン系20% |
|------------|---|------------------------|---|
| CeF濃度 | 55% | 55% | 55% |
| 難燃剤 添加量 | — | リン系 10% | リン系 20% |
| UL94V規格 | NG(t4mm) | NG(t4mm) | V-0(t2mm) |
| 燃焼後 の写真 |  | 燃え尽きたた め 写真無し |  |

UL94 燃焼試験の結果、以下の傾向が得られた。PP 単体および CeF55%添加 PP では、いずれも UL94 規格に適合できず、4 mm 厚みで NG となり、いずれの試料も燃焼継続が確認され、自己消火には至らなかった。臭素系難燃剤 10%添加 PP は V-0 (2 mm) を達成した。炎は速やかに消炎し、炭化は限定的であった。リン系難燃剤 20%添加 PP も V-0 (2 mm) を達成した。表面に均質な炭化層が形成され、燃焼進行が抑制された。CeF55%と臭素系 (10%、20%) を組み合わせた配合では、いずれも 4 mm 厚みで NG となり、V-0 を達成できなかった。試験写真より、上述した赤熱燃焼が継続し、難燃剤の期待される停止効果が発現しなかった。CeF55%とリン系難燃剤の組み合わせでは、リン 20%添加時のみ V-0 (2 mm) を達成した。一方、リン 10%添加では NG であり、十分な難燃効果は得られなかった。

以上より、難燃剤単独添加では臭素系 10%、リン系 20%の両方で V-0 を達成したが、CeF55%が併用されることで臭素系難燃剤の効果は大きく低減し、リン系難燃剤でも添加量 20%の場合にのみ V-0 が維持された。

燃焼性に違いが見られた下記の 4 サンプルについて、TG-DTA により熱分解挙動を測定した。結果を図(1)-35 に示した。

- ・ PP 単体 (難燃剤なし)
- ・ CeF55%添加 PP (難燃剤なし)
- ・ CeF55%+臭素系難燃剤 20%添加 PP
- ・ CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP



図(1)-35 熱分解挙動結果

200°Cを超えた温度で、各サンプルとも熱分解により、重量減少をしている。分解温度はPP単体が最も高く、次にCeF55%+臭素系難燃剤20%添加PP、CeF55%添加PP（難燃剤なし）の順番で分解温度が高く、最も分解温度が低かったのがCeF55%+リン系難燃剤20%添加PPであった。燃焼結果と合わせて、臭素系難燃剤複合樹脂はCeF樹脂より分解温度が高いため難燃効果を出せず燃焼し、リン系難燃剤複合樹脂はCeF樹脂より分解温度が低いため難燃効果を発揮できたと考える。ただし、分解温度が低すぎると混練、成形時にリン酸ガラス層が形成されてしまうため、今後の検証において、難燃剤を複合した樹脂の分解温度が、混練温度、成形温度より高く、PP-CeF樹脂分解温度より低いリン系難燃剤探索し、検証していく。

(1)-③-1-4 結論

得られた結果から、CeFの高充填（55%）はPPの難燃性能に大きな影響を与えることが判明した。臭素系難燃剤では、CeF併用によりV-0性能が完全に失われた。これは、臭素系難燃剤がガス相でのラジカル捕捉により消炎する機構を有するのに対し、CeFの高充填

により複合樹脂の燃焼機構が変化し、無炎燃焼する CeF 成分を難燃化できなかったと考えられた。

一方、リン系難燃剤では 20%添加時のみ CeF 併用下でも V-0 が維持されたことから、リン酸ガラス層形成による、断熱、酸素遮断が CeF 存在下でも優位に働いたと推察した。しかしリン 10%添加では V-0 に達しなかったことから、CeF55%環境下では炭化促進効果が相殺されやすく、十分なリン含有量が不可欠であると考えられた。

(1)-③-2MCC 試験による燃焼熱量評価の検討

(1)-③-2-1 実証概要

難燃剤種の検討で違いが見られたサンプルの燃焼特性を深堀するため、本検討では、PP 樹脂に対し、臭素系難燃剤、リン系難燃剤、ならびに CeF を併用した複合樹脂の燃焼特性を評価するため、Microscale Combustion Calorimeter (MCC) 試験を実施した。MCC 試験は、材料を微量（一般に数ミリグラム）単位で精密加熱し、その熱分解で生じる可燃性ガスを酸化ユニットで完全燃焼させ、その際に放出される熱量を定量化する熱分析手法である。MCC の測定概要図を図(1)-36 に示した。



【測定フロー】

- ① 試料を加熱し、ガスを発生させる(@昇温エリア)
- ② ガスの熱的酸化を行う(@燃烧エリア)
- ③ 酸素センサーで酸素消費量を測定
- ④ 酸素消費量から発熱量などを算出

図(1)-36 MCC 測定概要図

MCCにより得られる主要指標である Heat Release Capacity (HR capacity, J/g-K) は、材料単位質量あたりの潜在的燃焼エネルギーを反映するため、難燃剤の効果評価にとって極めて有用であると考えられる。

とくに MCC は、試料の厚みや形状の影響を受けにくく、材料固有の燃焼ポテンシャルを評価でき、UL94 垂直燃焼試験のようなマクロスケールの火炎応答とは異なる視点から難燃性を理解できるといわれている。本検討では、UL94 試験で得られた結果と MCC 試験で得られた HR capacity を比較することで、難燃剤の作用機構、CeF との相互干渉、および燃焼挙動のスケール差 (マイクロ vs マクロ) を統合的に解析することを目的とした。

(1)-③-2-2 実験

試験サンプルは燃焼試験を実施し、違いがみられた下記の組成とした。リン系難燃剤の比較のため、リン系難燃剤量のさらに少ない水準も検証した。

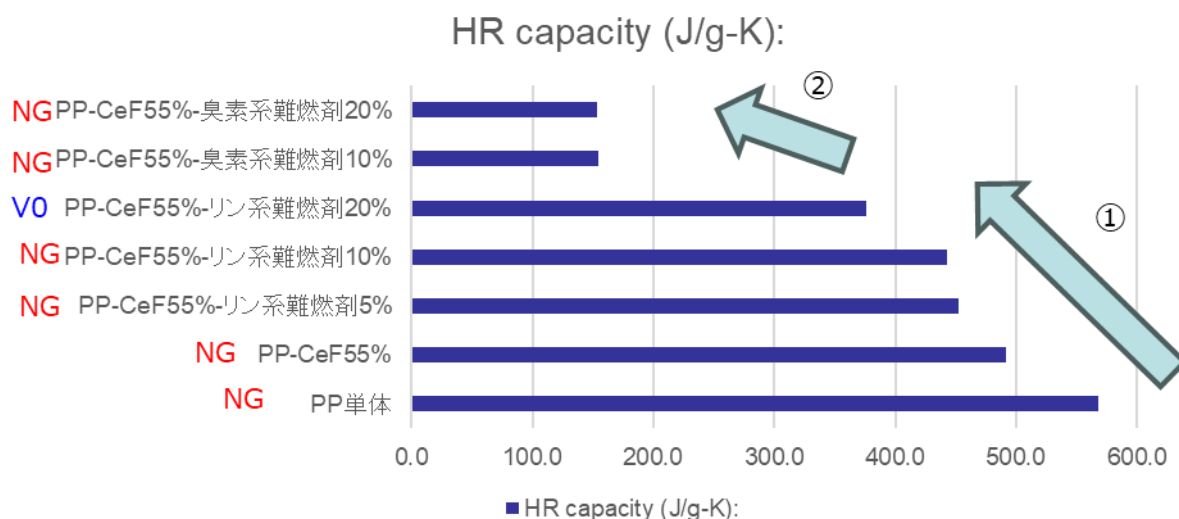
- PP 単体 (難燃剤なし)
- CeF55%添加 PP (難燃剤なし)

- CeF55%+臭素系難燃剤 10%添加 PP
- CeF55%+臭素系難燃剤 20%添加 PP
- CeF55%+リン系難燃剤 5%添加 PP
- CeF55%+リン系難燃剤 10%添加 PP
- CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP

各サンプルの微量試料を MCC 試験装置にセットし、規定昇温条件下で熱分解させ、その際の可燃ガス燃焼に基づく HR capacity (J/g-K) を測定した。得られた数値は棒グラフとして可視化し、難燃剤の種類および CeF 併用の有無による熱放出性能の比較を行った。

(1)-③-2-3 結果

MCC 試験による HR capacity (J/g-K) 結果を図(1)-37 に示した。



図(1)-37 各サンプルの HR capacity (J/g-K) 結果

上記結果から、HR capacity は以下の傾向を示した。PP 単体が最も高い HR capacity を示し、約 560 J/g-K 程度と最大値領域に位置した。これは PP の高い可燃性を反映している。PP-CeF55% も依然として高い HR capacity (約 500 J/g-K) を示し、CeF 単独添加では燃焼潜在性の抑制は限定的であった。リン系難燃剤 5-10%を添加した PP-CeF55% サンプルでは、HR capacity は 400~450 J/g-K 付近にあり、燃焼潜在性は中程度に低下した。リン系 20%添加 PP-CeF55% サンプルでは、HR capacity がさらに低下し、約 250-300 J/g-K へ大きく減少した。このサンプルは UL94 試験でも V-0 を達成しており、MCC と UL94 の両

方で良好な難燃性が確認された。臭素系難燃剤 10–20%添加 PP–CeF55% サンプルでは、HR capacity は約 200 J/g-K 程度まで顕著に低下した。これは燃焼エネルギーの大幅な減衰を示すが、UL94 試験では V-0 を達成せず赤熱燃焼が観察されており、難燃効率は十分ではなかった。これはガス化しラジカル化した複合樹脂は臭素系難燃剤によりトラップされて難燃化され、熱エネルギーに換算されず、CeF の無炎燃焼は固相表面での燃焼であり、発生した熱エネルギーが小さかったためと考える。難燃機構が同じ難燃剤を添加した材料同士では燃焼性を比較できる可能性があり、今後、リン系難燃剤を検証していくにあたり、燃焼性を定量化する手法として有効か、検証を続ける。

(1)-③-2-4 結論

MCC 試験の結果から、PP に難燃剤および CeF を添加した場合の燃焼特性は以下の点で特徴づけられた。PP の高い燃焼潜在性は、CeF 添加のみでは十分に抑制できず、難燃剤との併用が不可欠である。臭素系難燃剤は CeF 併用により HR capacity を大きく低下させたが、UL94 垂直燃焼試験では赤熱燃焼・自己消火失敗が発生しており、凝縮相での制御が不十分で難燃性能に乖離があることが示された。リン系難燃剤は添加量依存性が明確で、特に 20%添加時には HR capacity の顕著な低減（約 250 J/g-K）と UL94 V-0 の両立が確認され、CeF55%併用下でも高い総合難燃性を示した。MCC（微小スケール）での熱放出低減と、UL94（マクロスケール）での自己消火性は必ずしも一致しないが、リン系 20%のように両試験で整合する例も存在し、難燃剤の作用機構（凝縮相 vs ガス相）と CeF の相互作用が性能を支配することが示唆された。以上より、CeF 高充填 PP の難燃化にはリン系難燃剤の高含有添加が最も有効であり、臭素系難燃剤は CeF 併用時に十分効果を発揮しない可能性が高い。

(1)-③-3 燃焼試験後サンプル SEM 分析による炭化層状態観察

(1)-③-3-1 実証概要

難燃剤種の検討で違いが見られたサンプルの燃焼特性を深堀するため、本検討では、燃焼後の各サンプルの状態を SEM 分析により把握し、燃焼試験結果の考察を深め、PP-CeF 複合樹脂の難燃化メカニズムの構築並びに有効な難燃化方策の考案へ繋げることを目標とした。

(1)-③-3-2 実験

試験サンプルは燃焼試験を実施し、違いがみられた下記の組成とした。比較検討のため、燃焼試験は NG であったが PP 単体、CeF55%添加 PP についても SEM 分析により炭化層状態観察を実施した。

- ・ PP 単体（難燃剤なし）

- ・リン系難燃剤 20%添加 PP(難燃材料はメーカー推奨値)
- ・CeF55%添加 PP (難燃剤なし)
- ・CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP

分析方法としては、燃焼試験後のサンプルをクロスセクションポリッシャ(CP)による断面加工を実施(装置：IB19520CCP 日本電子社製 加速電圧 5kV)、その後、走査電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。サンプルの観察場所は、サンプル表面、切り出したサンプル断面とし、観察条件は下記の通りとした。

- ・装置：JSM7900F (日本電子社製)
- ・加速電圧：10kV
- ・観察モード：低真空

(1)-③-3-3 結果

各水準サンプルでの燃焼試験後のサンプル表面写真、断面写真、表面の SEM 画像、断面の SEM 画像を下記図(1)-38~53 に示した。

PP 単体 (難燃剤なし)



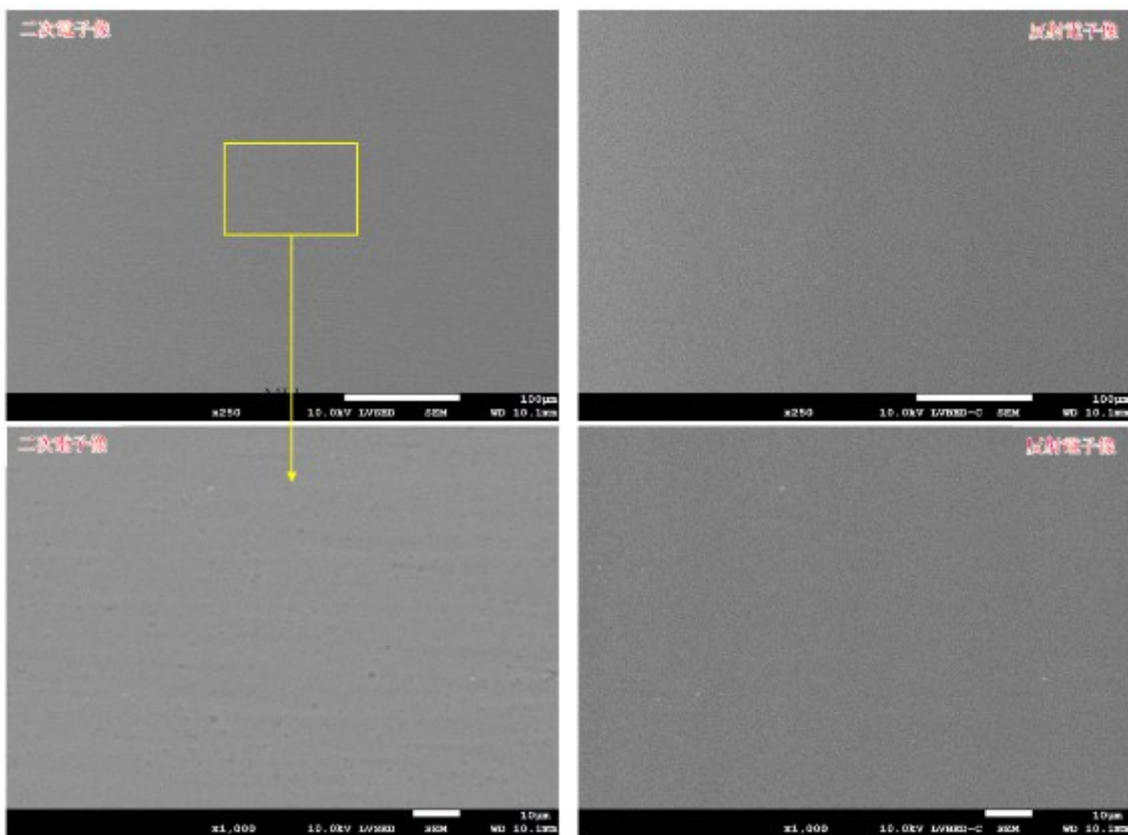
図(1)-38 PP 単体の燃焼後サンプル表面



図(1)-39 PP 単体の燃焼後サンプル断面



図(1)-40 PP単体の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像



図(1)-41 PP単体の燃焼後サンプル断面SEM画像

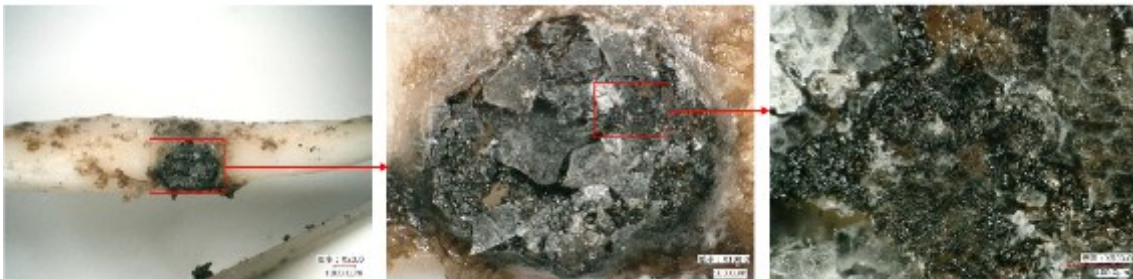
リン系難燃剤 20%添加 PP



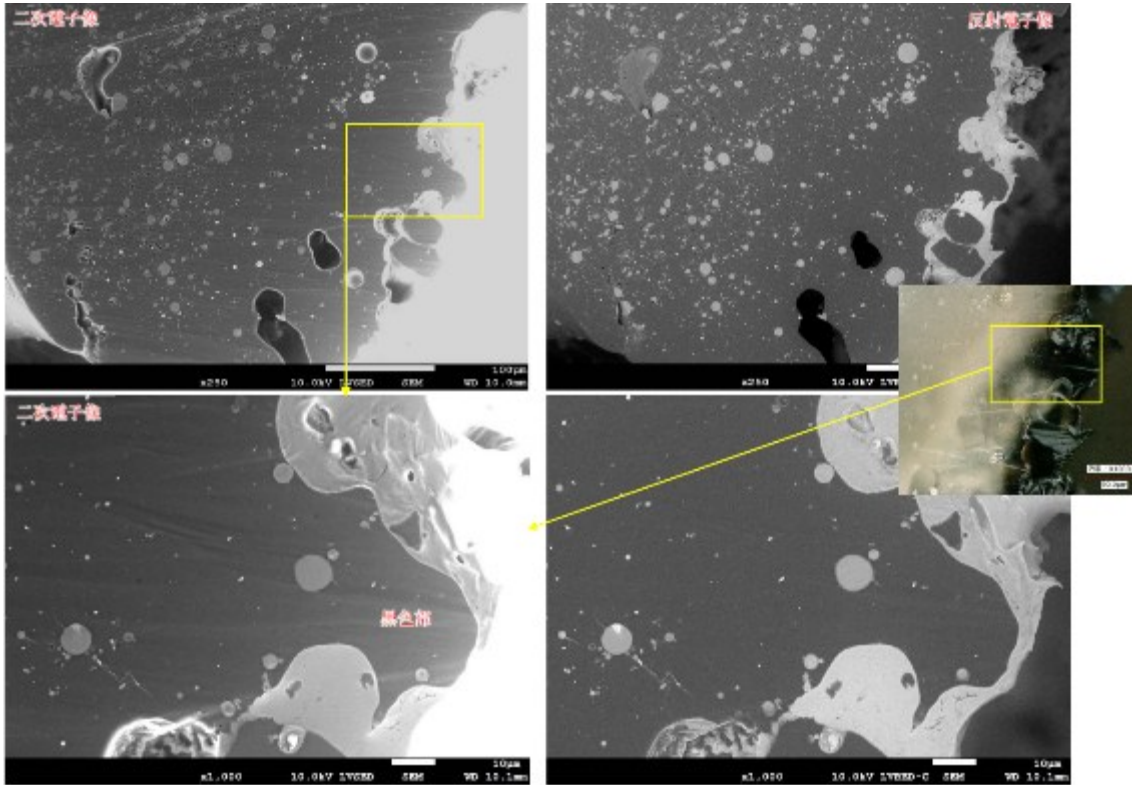
図(1)-42 リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面



図(1)-43 リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面



図(1)-44 リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像



図(1)-45 リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面 SEM 画像

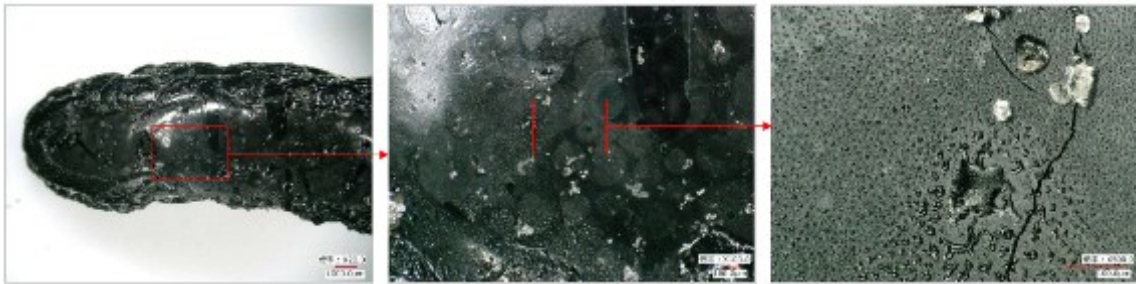
CeF55%添加 PP (難燃剤なし)



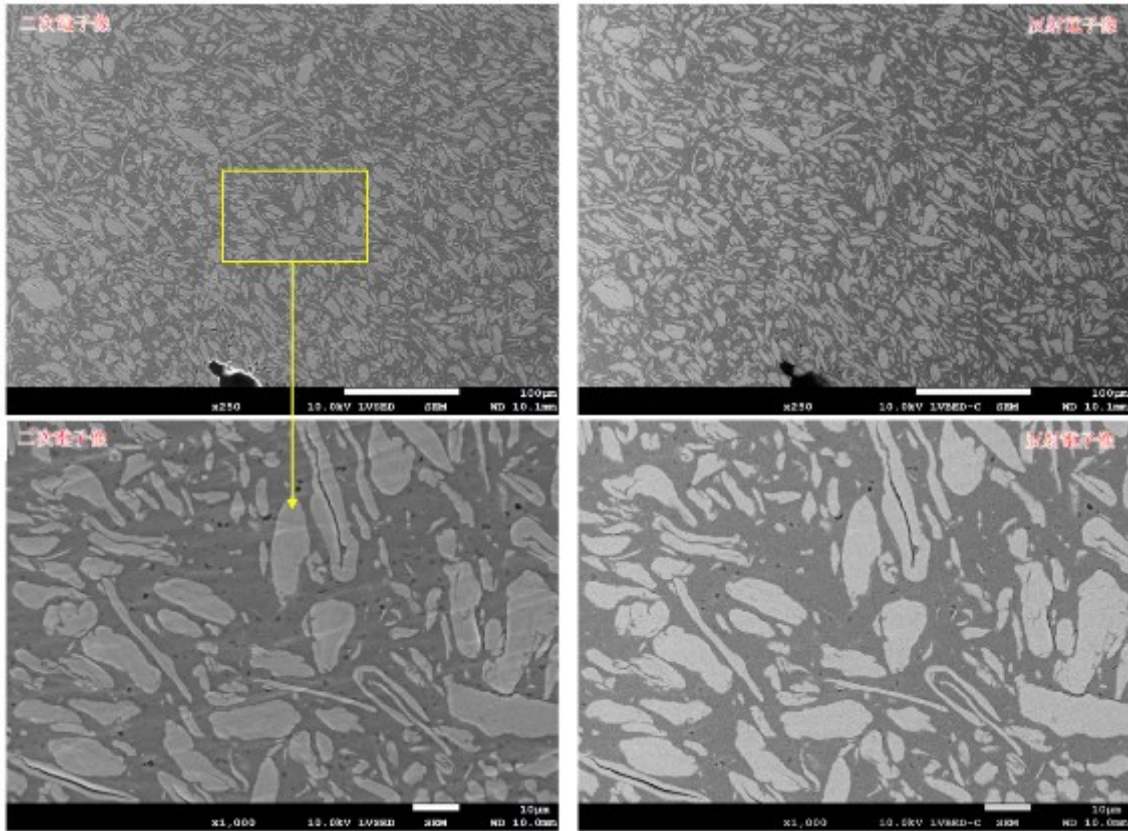
図(1)-46 CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル表面



図(1)-47 CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル断面



図(1)-48 CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像



図(1)-49 CeF55%添加 PP の燃焼後サンプル断面 SEM 画像

CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP



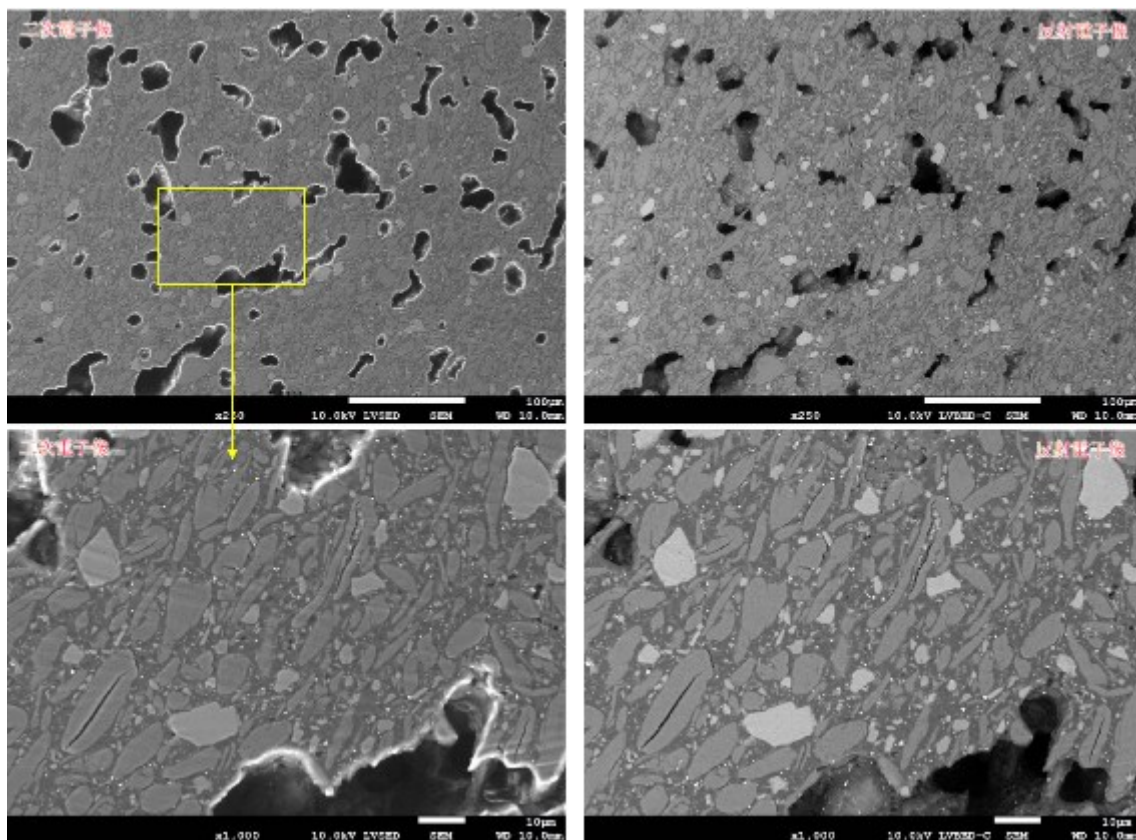
図(1)-50 CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面



図(1)-51 CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面



図(1)-52 CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル表面顕微鏡画像



図(1)-53 CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP の燃焼後サンプル断面 SEM 画像

以上の観察結果から、下記のことが判明した。PP 単体では、燃焼 NG であったが、燃焼時にも変形してドリップしていたため、サンプルも細長く変形した。全体的に微小なボイドが確認されたが、ガス化して燃焼成分が気化したためと考える。リン系難燃剤 20%添加 PP について、端部は難燃剤粒子の割合が少ないことが分かった。これはリン系難燃剤がリン酸ガラスへと変化し燃焼を抑制する層を形成したためと考える。CeF55%添加 PP は、燃焼時にドリップせず、形状も大きな変化は伴わなかった。PP 単体に比べて大きなボイドが全体的に認められた。形状を維持したまま、PP 層からガス化して空洞化したためと考える。CeF55%+リン系難燃剤 20%添加 PP は、断面写真から形状としてはほぼ変化しておらず、表面に難燃剤によるリン酸ガラス層を形成でき、さらに CeF による炭化層も形成し、酸素遮断できたことが難燃化につながったと考える。

(1)-③-3-4 結論

燃焼試験後サンプル観察結果から、CeF を高濃度に添加することで、ドリップによる複合樹脂の変形を抑える効果、リン系難燃剤を添加することで、表面にリン酸ガラス層を形

成して酸素を遮断し、難燃化につながる事が判明した。今後、リン系難燃剤の組成の最適化、より少ない量で難燃機構を発現する材料の探索、耐衝撃性を向上させるエラストマー等の別の機能性添加剤との複合を検討していく。

(2)高粘度複合樹脂の混練・成形工法

上記(1)のように、樹脂種、繊維形状、添加剤等で特性を改善させた高機能バイオマス材料は、流動性が低く、生産コストの増大に直結する。原材料の化石資源由来プラスチックと同等レベルの生産コストとするためには、生産性を向上させることが有効である。流動性を上げる手法としては、プロセス温度を高めることで、熔融粘度を低下させることが可能であるが、セルロースやバイオマス材料は 220～230℃付近から炭化するため、セルロースを複合したバイオマス複合樹脂では適用できない。そこで、難流動材料の混練、成形を実現するため、樹脂、繊維形状、添加剤等での材料側での改善を進めると同時に、混練、成形プロセスでの改善を進めた。最終年度での目標を、混練検証では、複合材料特性と混練プロセスとの相関性検証を行い、生産性 5 倍以上を達成すること、成形検証では複合材料特性と成形プロセスとの相関性検証を行い、厚み 1.5mm の薄肉成形を実現することとした。

また本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(2)-①～②の実証において、下記目標値を設定した。

(2)-①難流動材料の混練検証

複合材料の分散メカニズム検証を行い、バイオマス複合樹脂の混練プロセス中での分散メカニズムを解明すること。

(2)-②難流動材料の成形検証

難流動複合材料の流動性検証を行い、難流動成形材料の最適せん断・成形プロセス領域を特定すること。

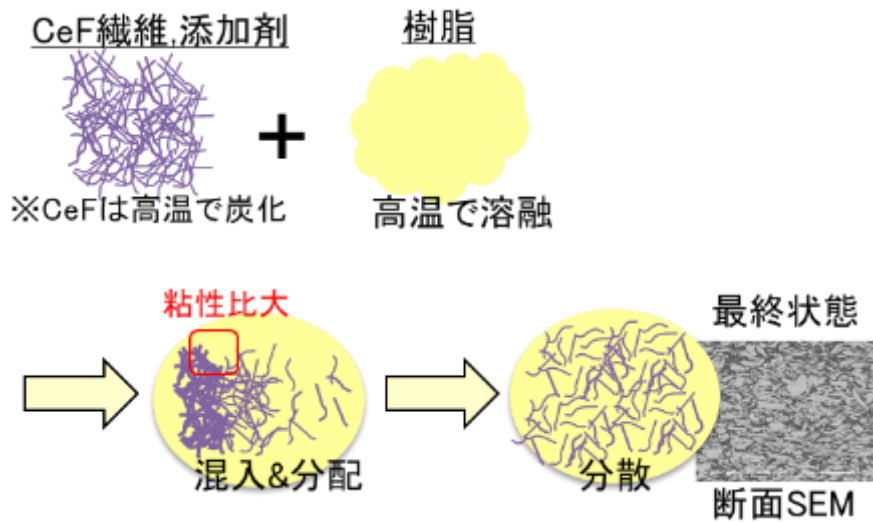
(2)-①～②の取組みについて下記に記述した。

(2)-①難流動材料の混練検証

(2)-①-1 混練メカニズムの検討

(2)-①-1-1 実証概要

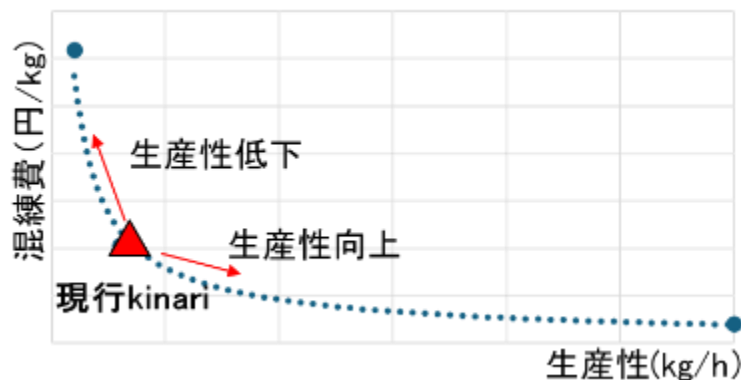
ポリプロピレン (PP) 樹脂中にセルロースファイバー (CeF) や添加剤を混練・分散させる際の混練メカニズムを図(2)-1 に模式的に示した。CeF は有機系繊維であり、220℃を超える高温環境下では熱分解 (炭化) を伴う特性を持つため、樹脂中への混練では、熱負荷制御と分散形成が重要となる。



図(2)-1 混練プロセスの模式図

まず、PP 樹脂が高温で溶融し、その溶融マトリクス内に CeF と添加剤が導入される。混練初期には樹脂粘度が高く、繊維同士が凝集した状態で存在するが、スクリュウの混練作用（せん断）により、繊維束が徐々に解ほぐされ、マトリクス中に均一に分散していく。最終段階では CeF が樹脂中に良好に分散した状態が得られ、断面 SEM でも分かるように繊維が均質に配置している。生産性を増加させて、より効率よく分散させるには、繊維と樹脂の接触面積を大きくし、濃度差を小さくする混練手法が必要と考え、樹脂を事前に溶融し、途中から CeF や添加剤を混入する手法を検討した。

また本実証みでは生産性を向上させ、販売価格を下げることで社会実装を早めることを狙う。現時点での生産性は 20kg/h であり、生産性と混練費の関係について図(2)-2 に示した。



図(2)-2 生産性と混練費の関係

生産性を高めることで混練費を下げることができ、固定費を下げるができる。本事業終了時には5倍の生産性達成を目指す。

(2)-①-1-2 実験

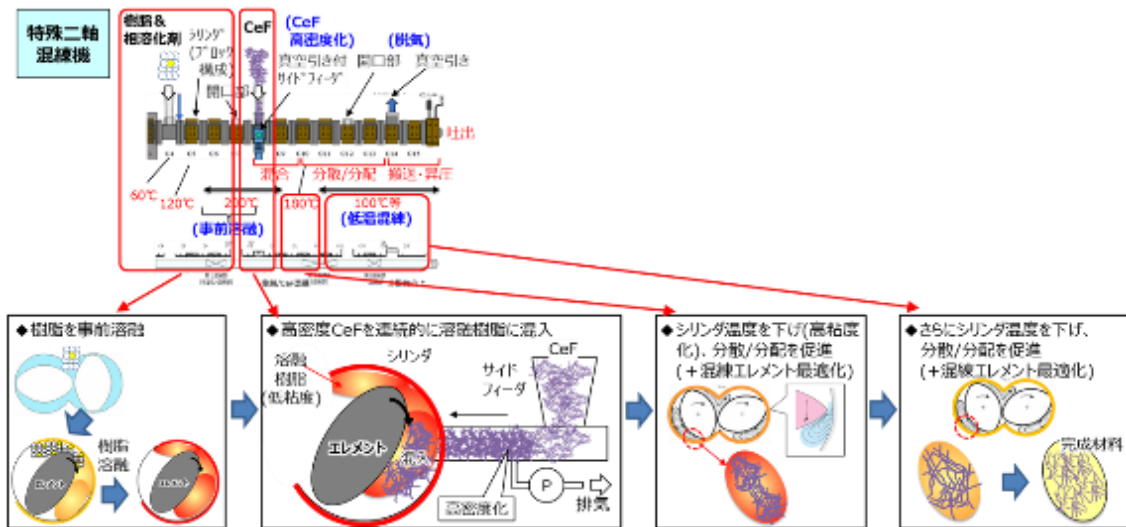
ポリプロピレン (PP) 樹脂に対するセルロースファイバー (CeF) の高濃度混練を目的として、二軸押出機による連続混練プロセスの最適化を行った。CeF は有機系繊維であり、通常の樹脂溶融混練条件では熱分解および焦げ (炭化) を生じやすく、分散性の低下や物性劣化を招く可能性がある。そこで本検討では、以下の要点に基づきプロセス条件の最適化を行った。樹脂溶融後に CeF を導入するプロセス設計として、主押出機で PP を先行溶融させ、真空サイドフィーダーから CeF を後添加することで、CeF が高温溶融域に長時間曝露されることを回避した。シリンダ温度の低減 (高粘度化) と負荷の抑制として、樹脂溶融域の温度を低めに設定することで、熱劣化や繊維分断の抑制を図る一方、CeF 分散を促進させるために適度な粘度保持を意図した。スクリー構成の変更による分散促進として、高せん断ミキシング (kneading block) の配置および溝深度調整により、CeF の分散・濡れ性を高めつつ、摩擦発熱を抑制する構成を採用した。さらに、日本製鋼所 (JSW) の小型二軸試験機にて混練条件を再現し、得られた着色ペレットの分散性および物性評価を順次進めた。加えて、フィルム化による CeF の分散状態観察を行い、凝集の有無を比較検証した。

また CeF を PP に高分散させるためには、溶融状態のレオロジー (粘度) 制御、適切なせん断場、繊維熱劣化の抑制が不可欠であり、温度に対する粘弾性を合わせて測定した。

(2)-①-1-3 結果

図(2)-3 に混練検証結果のイメージ図、図(2)-4 にフィルム化による分散状態比較、図(2)-5 に温度に対する粘弾性結果を示した。

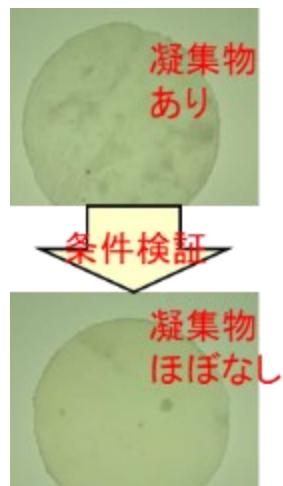
混練メカニズムに基づいた混練検証により、得られた結果を図(2)-3 に示した。



図(2)-3 混練検証結果イメージ図

混練条件の最適化により、以下の結果が得られた。CeF の連続投入が安定化し、高濃度混練が可能となった。真空サイドフィーダーからの供給により、CeF と溶融 PP の濡れ性が改善され、詰まり・架橋・繊維焼損といった問題が大幅に低減した。シリンダ温度低減による熱劣化抑制が確認された。CeF は高温領域で熱分解しやすいが、温度設定の最適化により劣化兆候が抑制され、繊維形状の保持が改善された。ペレット化も問題なく進行し、後続の物性評価に供する材料が得られた。試験機で得られた着色ペレットは外観異常がなく、混練状態の均質性が高いことが示唆された。

通常の一括投入での混練と分散性を比較するため、フィルム化して CeF の分散状態を比較し、結果を図(2)-4 に示した。

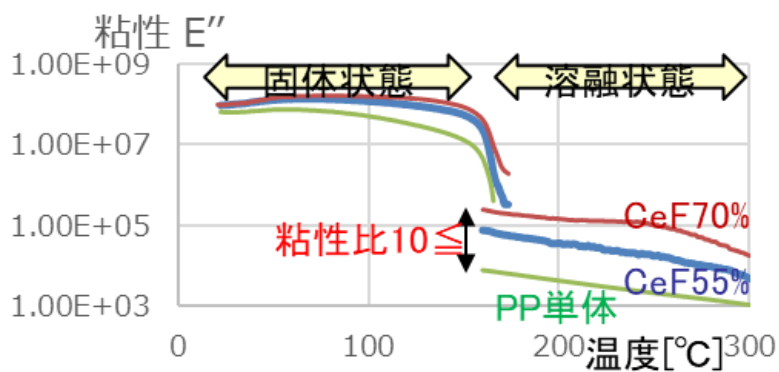


図(2)-4 フィルム化による分散状態比較

フィルム状試験片で CeF 分散性を観察した結果、凝集が大幅に解消された。画像比較では、従来条件では CeF の明確な凝集塊が散見された一方、本検討条件では、凝集はほぼなく、分散性が大きく向上していた。

以上から、スクリー構成と温度条件の適切な組み合わせにより、CeF の高濃度連続混練が実用レベルで達成可能であることを確認した。

次に、温度に対する粘弾性結果を図(2)-5 に示した。粘弾性の異なる PP 単体、CeF55%、CeF70% の 3 つのサンプルについて測定を実施した。



図(2)-5 温度に対する粘弾性結果

CeF 濃度が異なると熔融状態で特に粘性が異なることが判明した。粘性差の大きい箇所が

多数あると分散しにくいいため、繊維と樹脂の接触面積を大きくし、濃度差を小さくする混練手法が必要であると考える。

(2)-①-1-4 結論

本検討により、セルロースファイバー (CeF) を樹脂に高濃度で連続混練するためには、熔融温度管理・フィーダー導入位置・スクリー構成が重要であることが明らかとなった。特に、PP を事前に熔融させた後、真空サイドフィーダーによって CeF を後添加する手法は、繊維の熱劣化を回避しつつ高分散を実現するうえで有効であった。また、シリンダ温度を下げることで熱負荷を抑え、繊維凝集を抑制することが可能となり、フィルム試験でも良好な分散状態が確認された。これらの成果は、CeF を利用した複合材料の高機能化に向け、スケールアップ試験および物性評価へ円滑に移行できる基盤を整えるものである。今後は、大型量産装置での検証を進め、機械特性・難燃性・加工適性など、多面的な評価によって材料設計の最適条件の確立を進める。

(2)-② 難流動材料の成形検証

(2)-②-1 難流動材料の成形プロセス調査

(2)-②-1-1 実証概要

セルローズファイバー (CeF) 複合材料においてベース樹脂に CeF を複合化すると、CeF が樹脂を補強するフィラーとして働く一方で、複合樹脂の粘度が高くなり、混練および成形の難度が高くなる。さらに、高強度・耐衝撃・難燃などの機能を向上するために、ベース樹脂を高強度なものを選定し、さらに添加剤等を加えることで、さらに高粘度化することが多い。ここでは、前項の混練に続き、社内の設計部門にヒアリングした結果から、成形性を向上するプロセスと信頼性評価について検討した。

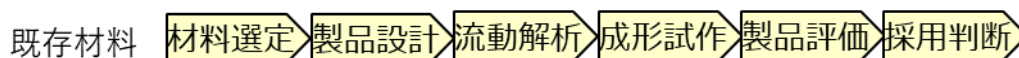
(2)-②-1-2 調査結果

本開発の CeF 複合材料は、原則として射出成形により所望の製品形状に成形して製品に用いることを想定している。本開発の CeF 複合材料を製品に適用するにあたり、自社内で複数の設計部門にヒアリングを行い、新規の樹脂材料を製品適用するにあたっての一般的な開発ステップを調査した。その結果を総括し、CeF 複合材料適用における課題を抽出した。射出成形においては、射出成形機で樹脂を可塑化させ、成形金型内に射出充填、固化させて製品形状として取り出す。成形金型を作れば、何万個、何十万個といった数の製品を安定した形状で安価に連続生産することができる。

一方で、溶融した樹脂が固化するまでの時間に金型内に充填させ、取り出す必要があるため、製品形状による制約が発生する。例えば、薄肉形状や長尺形状の場合、金型内で流動性が不足し、製品が未充填になるなどの不具合が発生する。このような場合、成形条件の最適化により、良好な充填が可能になるように成形プロセスを調整する。ただし、成形条件で流動性を向上できる範囲には限界があるため、条件が導出できない場合は金型構造の変更が必要となる。例えば、ゲート種類/サイズ/位置/点数の変更、ランナー種類/形状の変更、ヒーターの追加などの手段がある。これらの手段は金型改造を伴うため、期間とコストが必要となる。それでも解決できない場合、製品形状の変更が必要となる場合もある。その結果、さらに金型改造や金型新作となることもあるため、開発期間やコストがどんどん増加してしまう。

そこで近年は事前に流動解析で充填性を検証することが一般的である。既存材料では、流動解析ソフトに搭載されている材料モデルを用いて流動解析を行い、充填可否の判断、成形プロセス条件の最適化、金型構造検討、製品形状検討を行うことで、あらかじめ課題を把握し、対策を盛り込むことができ、開発期間とコストを圧縮することができる。

図(2)-6 に製品検討における既存材料の成形検証の進め方を示す。



図(2)-6 製品検討における既存材料の成形検証の進め方

このように、製品に用いる材料を決定する場合、一般に以下のステップを実施する。

材料選定：製品上必要なスペック（強度、信頼性、意匠性）から候補材料を抽出

製品設計：材料のスペックを用いて、強度などが成り立つ製品形状を設計

流動解析：ゲート仕様を検討し、流動解析を用いて製品への充填性などを評価

成形試作：新作または既存の金型を用いて、成形検証を実施

製品評価：製品形状での強度、耐衝撃、信頼性評価を実施

採用判断：製品性能およびコスト等を考慮して、採用可否を判断する

ここで、精度の高い流動解析が可能であれば、後の成形試作、製品評価における不具合が発生せず、後戻りのない製品開発が可能となる。

しかしながら、流動解析において用いる材料モデルは、事前に流動解析ソフトメーカーが入手した既存材料に対し、材料物性を取得して作成された材料モデルのみが搭載されている。例えば同じPP（ポリプロピレン）であれば、まったく同じ型番の材料のモデルがなくても、流動解析ソフトに搭載されているいくつかのPPのモデルのうち、スペックが近いものを用いることで、実用的な流動解析が可能となる。

一方で、本開発で用いるCeF複合材料は、高濃度（CeF40～70%）のものはまだまだ市場流通しておらず、一般的な流動解析ソフトに材料モデルが搭載されていない。また、PPに比較すると流動性がかなり低く、PPの材料モデルでは代用が難しい。通常の成形での流動性が近いABSなどを用いることも検討したが、CeF複合材料は、低せん断速度域での粘度が急激に高くなることが分かっており、ABSの材料モデルでも代用は困難であった。

そこで、自社では流動解析ソフトメーカーと協力して、CeF複合材料の流動解析における材料モデルの構築を行ってきた。すでに一般販売をしているkinari（CeF55%+PP）においては、材料物性の取得と解析パラメータの最適化を実施し、実用レベルの流動解析を実現してきた。今回開発を実施する高機能・高粘度複合材料については、流動解析における材料モデルが未作成のため、作成が必要となる。

また、製品検討において、成形試作による評価を実施するが、流動解析との一致を確認して十分な精度があることを確認する必要がある。加えて、製品評価における信頼性試験については、事前に必要なデータを取得する必要がある。

(2)-②-1-3 結論

以上により、高粘度複合樹脂の成形プロセス調査を実施した結果、現状の高粘度複合樹脂における課題として、流動解析に用いる材料モデルの作成が必要であることが分かった。また、信頼性試験のデータを事前に取得する必要があることが明らかになった。そこで、次項で具体実証を検討した。

(2)-②-2 難流動材料の成形性向上手段検討

(2)-②-2-1 実証概要

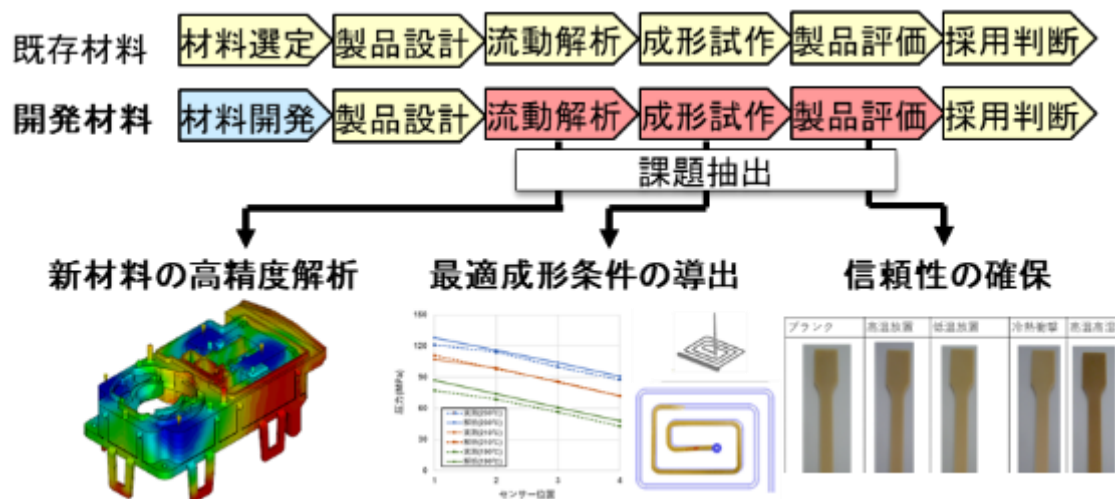
前項の成形プロセス調査の結果をさらに分析し、これまでに kinari (CeF55%+PP) の成形性を評価してきた社内知見と組み合わせて、難流動材料の成形性向上手段を検討し、課題を抽出した。

(2)-②-2-2 検討結果

本実証で検討する新規開発材料は基本的に kinari (CeF55%+PP) と比較して粘度が高く、射出成形時の流動性が低い。前項の成形プロセス調査で、流動解析用の材料モデル作成が必要であることが分かったが、さらに流動解析の活用方法の分析と、kinari (CeF55%+PP) の成形性を評価してきた社内知見を組み合わせることで、新規開発材料の成形性向上における課題を抽出する検討を実施した。製品設計時に流動解析を行い充填可否の判断と、成形課題の抽出を行い、必要に応じて製品形状を変更する必要がある。

また、射出成形における最適プロセス条件が確立できていないため、流動解析に加え、実際の製品形状での成形試作を行うことで、最適成形条件を見極めていく必要があることも分かった。さらに、製品としての使用環境に必要な信頼性を保持しているかの検証も必要であることが分かった。

図(2)-7 に製品検討における開発材料の課題を示す。



図(2)-7 製品検討における開発材料の課題

これらの課題解決を踏まえて、製品としての採用可否を判断する必要があるため、新規開発材においては必要な情報として、流動解析を高精度に行う材料モデルと、最適成形条件を導出するための流動性データ、および信頼性試験データが不足している状態であることが分かった。

高粘度複合樹脂の成形性向上手段における以下の課題を抽出した。

課題(1) 新材料の高精度解析

課題(2) 最適成形条件の導出

課題(3) 信頼性の確保 これらの課題に対して実証を実施した。

課題(1)については、新材料の高精度解析を実施するため、精度の高い流動解析用の材料モデル構築を目指した。材料モデル構築に当たっては、材料の基礎物性取得が必要である。また、基礎物性のみでは流動解析の精度を確保することは難しく、実際の流動特性を把握して、材料モデルのパラメータをチューニングする必要がある。

そこで、課題(2)の最適成形条件の導出に関わる流動特性の把握について取り組んだ。流動解析に用いる目的で、できるだけ単純化した成形品形状での成形を行い、流動特性を把握した。この成形を実施することにより、標準的な最適成形条件の導出が可能となる。また、流動解析の精度を向上し高精度解析ができるようになることにより、成形実施前に最適成形条件の導出ができるようになる。これにより、成形課題の対策などを製品設計に盛り込むことが可能となり、後戻りのない開発を行うことができる。

課題(3)については、基本的な信頼性特性を把握し、対策手段の検討を実施した。これにより、製品ごとに必要な信頼性の確保が可能かを事前に判断し、採用可否を見極めることを見込むものである。

これらの課題対策を実施することで、難流動材料の成形性を向上し、製品検討を加速することが可能となる。

(2)-②-2-3 結論

以上により、高粘度複合樹脂の成形性向上手段の検討を実施した。

新規開発材のうち、代表として比較的組成が定まっている高強度グレード（CeF40%+PA）を対象として次項にて実証を開始した。

(2)-②-3 難流動材料の流動解析モデル作成

(2)-②-3-1 実証概要

対象として選定した高強度グレード（CeF40%+PA）について、流動特性を把握し、流動解析における材料モデル作成を実施した。

(2)-②-3-2 実施内容

基本的な曲げ試験による強度と各種特性の測定結果を表(2)-1 に示す。

表(2)-1 高強度グレードの物性

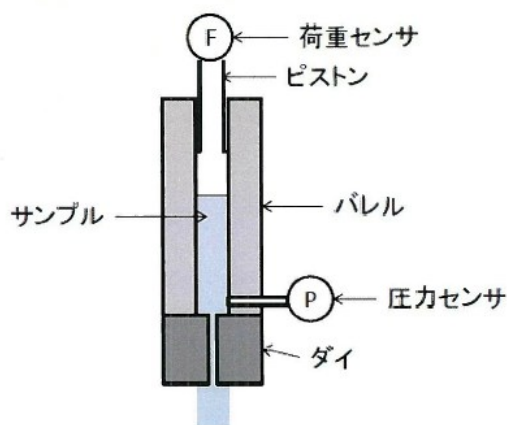
| 項目 | 内容/測定値 |
|---|--------------------------|
| 材料組成 | CeF40% ポリアミド樹脂 架橋剤 |
| バイオマス度[%] | 40 |
| 比重[°C] | 1.30 |
| Tg[°C] | 85 |
| 曲げ強度(常温)[MPa] | 142 |
| 曲げ強度(80°C)[MPa] | 128 |
| 曲げ弾性率(常温)[GPa] | 8.2 |
| 曲げ弾性率(80°C)[GPa] | 6.0 |
| シャルピー耐衝撃性 (ノッチ付き) [kJ/m ²] | 1.7 |

本材料は、高温時の強度が高いことがあり、80°Cの高温曲げ試験においても、100MPaを超える強度を維持していることが特徴である。そのため、夏場に高温になることがある自動車内部の機構部材に対して、CeF 複合材料を適用できる可能性がある。

本材料の流動特性はポリアミド樹脂単体とは大きく異なり、流動解析を可能とするためには、流動解析に必要な詳細な物性データを取得する必要がある。流動解析においては、材料の粘度特性、PVT (圧力-体積-温度) 特性、比熱、熱伝導率を主に使用しており、これらの実測値を測定することとした。次に物性測定結果を示す。

(2)-②-3-3 結果

粘度特性はキャピラリーレオメータによる測定を行った。キャピラリーレオメータの模式図を図(2)-8 に示す。樹脂温度とせん断速度を変化させながら、粘度を測定した。

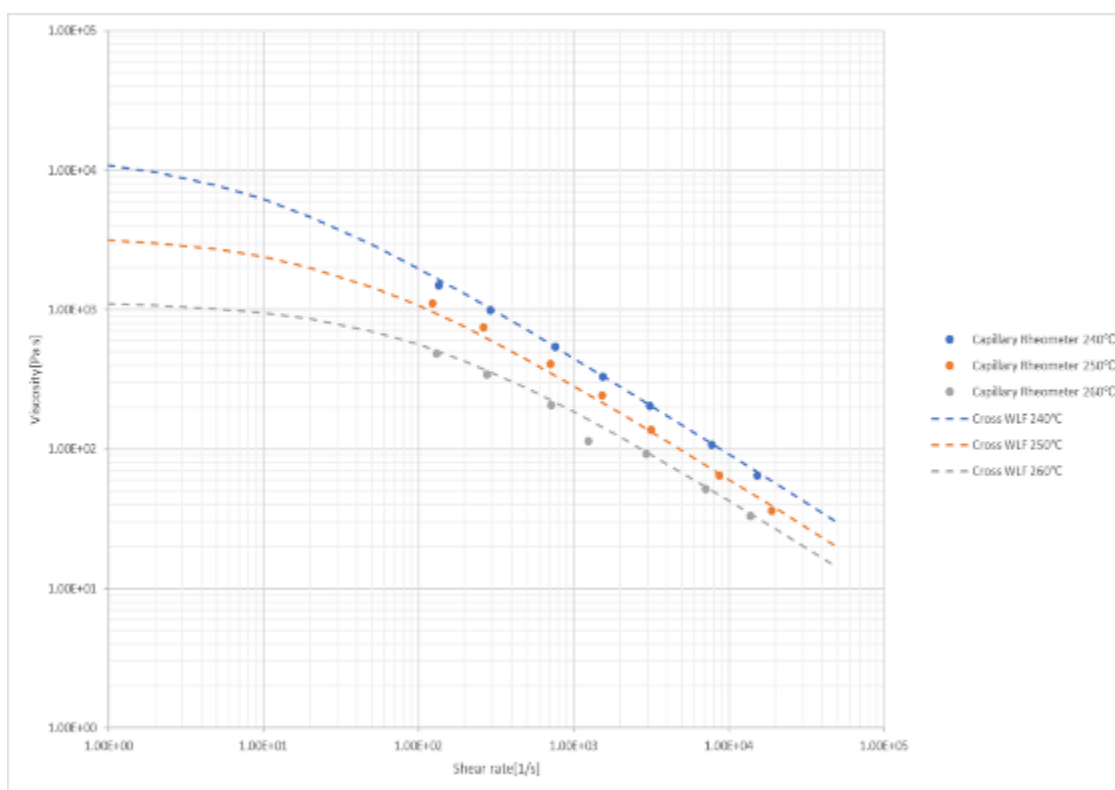


キャピラリーレオメータ(シングルバレル)模式図

図(2)-8 キャピラリーレオメータ模式図

測定した粘度特性は定式にフィッティングして解析ソフトに用いるが、定式としては WLF (Williams-Landel-Ferry) モデルを用いた。これは、過去の検討で、低せん断速度域で急激に粘度が高くなる CeF 複合材料の特性から、一般に用いられる Cross Arrhenius モデルに比べて比較的精度が高くなるということが分かっている WLF モデルが適していることが分かっているためである。

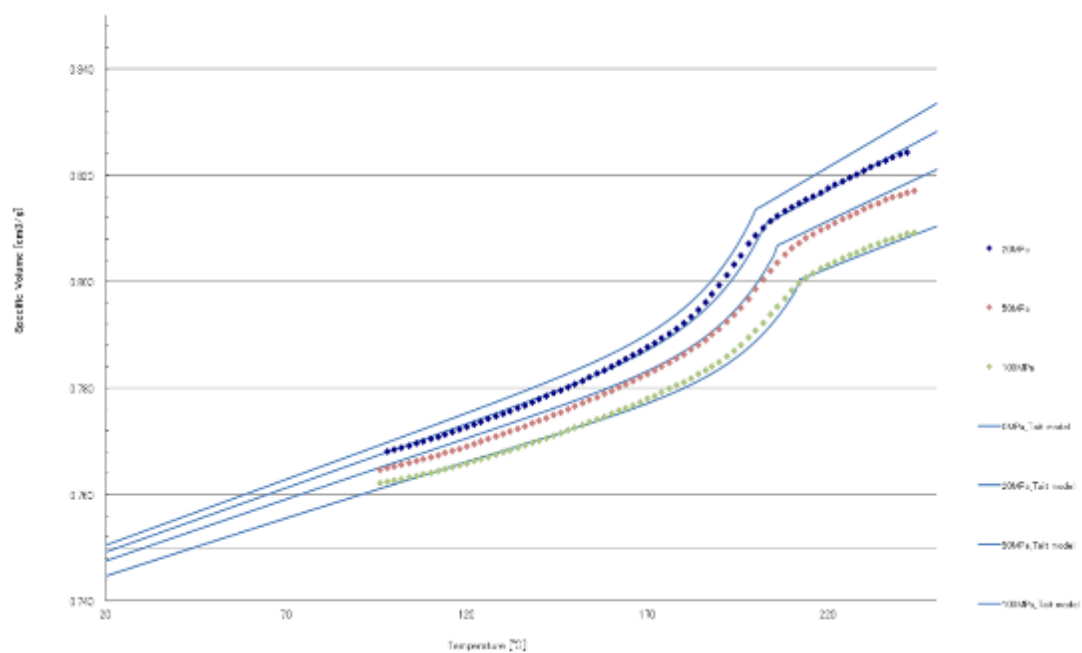
実測した粘度特性と、WLF モデルにフィッティングした初期状態を図(2)-9 に示す。この粘度データをベースに、実際の成形における流動特性と比較して、さらに粘度特性の精度を上げる取り組みを実施した。



図(2)-9 高強度グレードの粘度特性測定結果

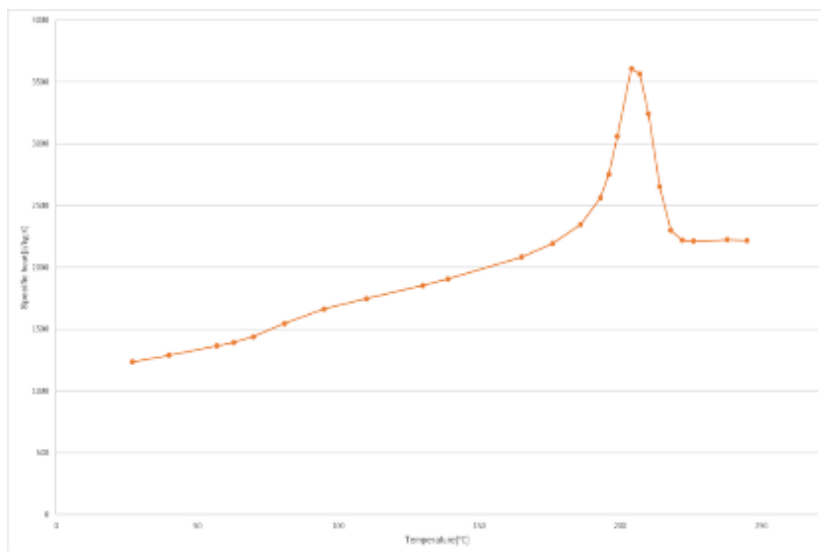
続いて、同じ装置を用いて、PVT 特性を測定した。圧力と温度を変化させたときの体積を測定している。得られた特性は、Tait モデルで定式化して、解析に用いた。

実測した PVT 特性と、Tait モデルにフィッティングした初期状態を図(2)-10 に示す。



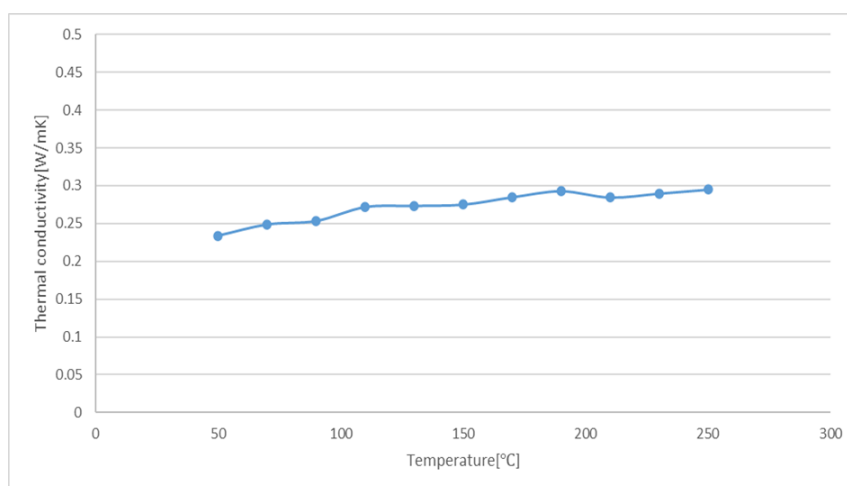
図(2)-10 高強度グレードの PVT 特性測定結果

次に比熱の測定を実施した。温度を変化させて比熱を測定した。比熱の測定結果を図(2)-11に示す。



図(2)-11 高強度グレードの比熱測定結果

最後に熱伝導率を測定した。温度を変化させて熱伝導率を測定した。熱伝導率の測定結果を図(2)-12に示す。



図(2)-12 高強度グレードの熱伝導率測定結果

(2)-②-3-4 結論

これらの測定により、高強度グレードの流動特性として粘度特性、PVT特性、比熱、熱伝導率を把握し、材料モデルを作成できたため、実際の成形と比較して、精度の向上を検討した。

(2)-②-4 難流動材料の流動特性把握

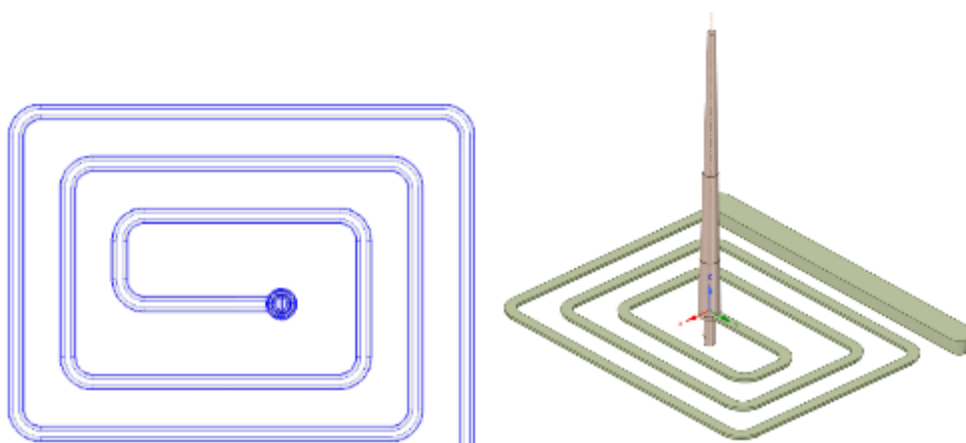
(2)-②-4-1 実証概要

基本となる流動解析の材料モデルは完成したが、流動解析に用いる定式においては実測が難しいパラメータも多数あり、一般的なポリアミド材料で用いられている値を仮値として設定している。そのため、実際の成形と比較すると誤差が発生することとなる。そのため、実用的な精度で流動解析を実現するため、材料モデル中の数式パラメータをチューニングする必要がある。

その際、比較対象として適しているのが、極めて単純化した流動現象を発生させる形状での成形である。我々は、この目的に用いる試作形状の金型として、バーフロー成形型を用いることとした。

(2)-②-4-2 実験

図(2)-13 にバーフロー成形型の成形品形状を示す。



図(2)-13 バーフロー成形型の成形品形状

この成形品において、金型内に入った熔融樹脂は、基本的に同一形状断面を流動していき、角を曲がりながら四角い渦形状を形成する。こうすることで、材料の流動性を流動長として評価することができる。成形型の流路途中には温度センサーと圧力センサーを配置しており、流動中の特性変化も測定することが可能である。

成形条件を変えて成形することにより、材料の流動性の変化が把握でき、成形における最適プロセス条件を見極めることができる。成形条件として、流動特性に顕著に影響を与える要素として、樹脂温度と射出速度を中心に検証した。

樹脂温度は成形機のシリンダ内のヒーター温度設定のことであり、ヒーターはシリンダ上流からノズル先端までに複数設置されていて、個別に温度設定することができる。樹脂材料がホッパーから入る最上流は低めの温度設定とし、順次温度設定を高くし、ノズル先端付近で最大の温度となるように設定する。ここで示す樹脂温度はこの最大設定温度のこ

とを示している。ヒーター温度設定に対し、実際の樹脂温度も測定しており、ほぼヒーター温度設定どおりになっていることを確認して成形している。樹脂温度としては 235°C、240°C、245°C を用いて成形を実施した。235°C より低いと樹脂の粘度が高すぎるため、成形機の負荷が高いという課題が発生した。245°C より高いと、樹脂材料中のセルロース成分の分解が顕著になり、分解によるガスの発生や、ノズル先端からの樹脂の流れ出しが多くなり、安定した成形が難しかった。

射出速度はノズルから金型内に射出する樹脂の速度を示しており、一般に使われる範囲の中から、10mm/s と 40mm/s を用いた。射出速度が低いと、射出のエネルギーが不足して流動が停止し、流動長が短くなる。逆に射出速度が高いと、射出のエネルギーが高い一方で成形機の負荷が高まり、ピーク圧力に達しやすくなる。また、速度エネルギーがせん断発熱として熱エネルギーに変換されるため、射出後の樹脂温度が上昇することでセルロース成分の分解（ガス発生、変色、焼け）が発生しやすくなる。そのため、一般の成形では適切な射出速度を探索し、必要であれば多段階で射出速度を設定する。

今回、バーフロー成形ではフル充填することではなく、射出速度一定で成形すると、ピーク圧力に達しやすい。ピーク圧力に達した後も射出は可能であるが、樹脂温度と射出速度の影響をできるだけ独立して評価できるよう、ピーク圧力に達した時点で射出を完了する条件で成形を実施した。今回使用した成形機のピーク圧力は 189MPa である。

流動長はバーフロー形状部の流路長をゲージで測定した。流動長は成形ごとにばらつくため、条件安定後の N=3 の平均値を用いた。

図(2)-14 にバーフロー成形品の外観を示す。






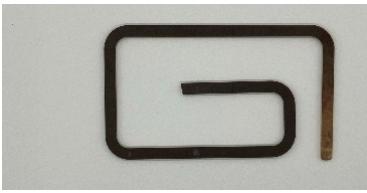


図(2)-14 バーフロー成形品の外観

(2)-②-4-3 結果

この成形について条件を変えて実施し、流動長を測定した。

表(2)-2 に射出速度一定での成形品写真と平均流動長を示す。

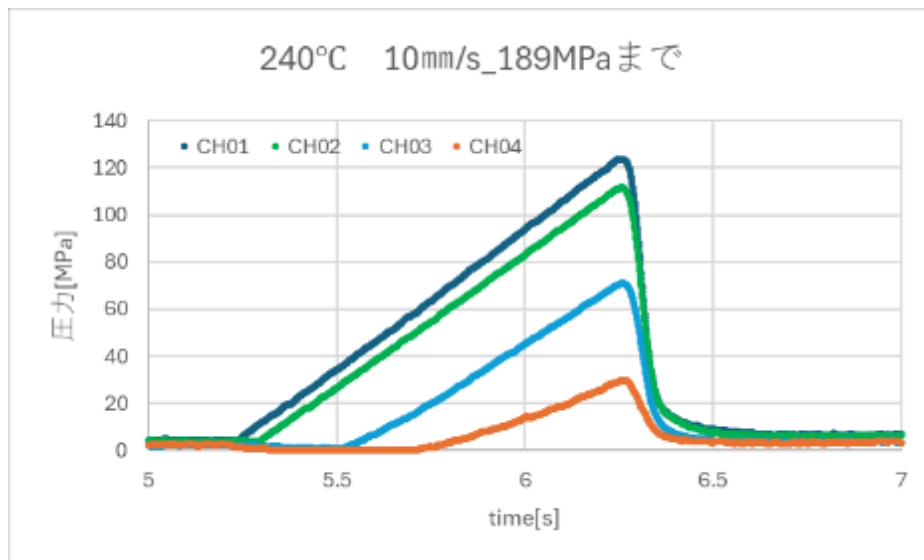
表(2)-2 射出速度一定での成形品写真と平均流動長

| 樹脂温 | 10mm/s_189MPa到達まで | 40mm/s_189MPa到達まで |
|-----------|---|--|
| 235°C |  |  |
| 平均流動長[mm] | 422 | 309 |
| 240°C |  |  |
| 平均流動長[mm] | 565 | 402 |
| 245°C |  |  |
| 平均流動長[mm] | 616 | 547 |

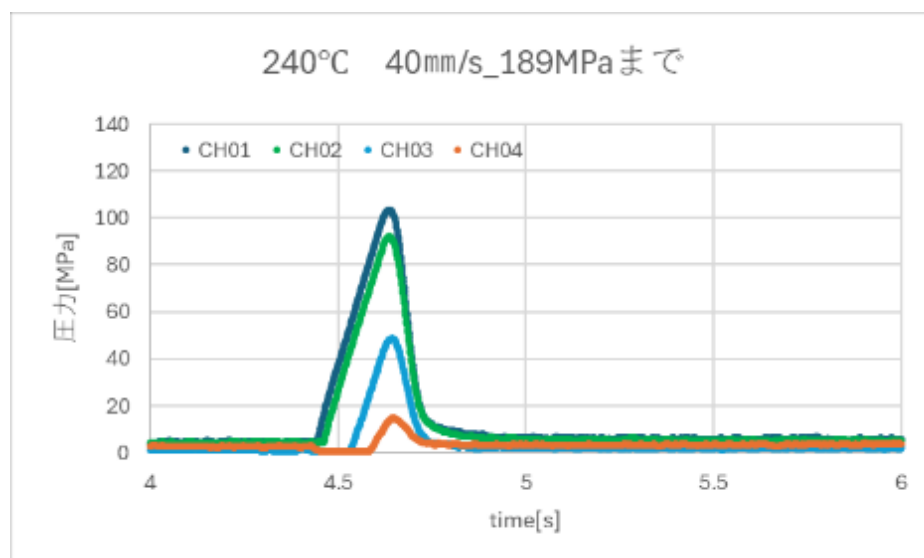
樹脂温度が高いほど流動長は長くなった。これは樹脂が高温になることで粘度が低下しているためである。一方で、写真からは判断しにくいですが樹脂温度が高くなるとセルロースの分解による変色が顕著になってきており、成形品外観などの課題が予測される。

射出速度に関しては、10mm/sの方が40mm/sよりも流動長が長くなった。これは40mm/sの方が早くピーク圧力に達していることで、流動時間が短くなっているためである。このことは圧力波形からも確認できる。

図(2)-15 に樹脂温度 240°C、射出速度 10mm/s での圧力波形を示す。また、図(2)-16 に樹脂温度 240°C、射出速度 40mm/s での圧力波形を示す。



図(2)-15 樹脂温度 240°C、射出速度 10 mm/s での圧力波形

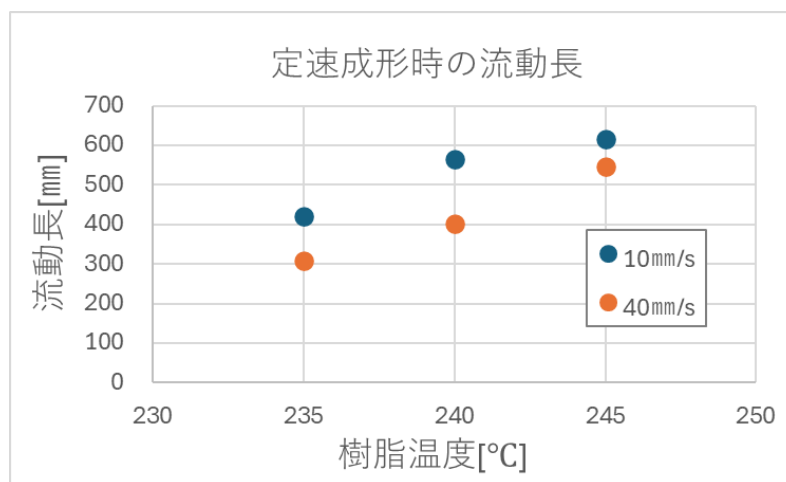


図(2)-16 樹脂温度 240°C、射出速度 40 mm/s での圧力波形

このように、上流の CH01 から順に圧力が発生し、下流の CH04 まで順に圧力が上昇していく。シリンダの圧力がピーク圧力の 189MPa に達した時点で射出を停止しているため、以降は圧力が低下してゼロに戻る。射出速度 10mm/s では圧力上昇がなだらかであり、射出速度 40mm/s は圧力上昇が急峻となっている。そのため、射出時間と射出量が少ない。

さらに流動長の変化をグラフで分析した。

図(2)-17 に定速成形時の流動長グラフを示す。



図(2)-17 定速成形時の流動長グラフ










本条件範囲では、樹脂温度は高いほど流動長が長く、射出速度は 40mm/s よりも 10mm/s の方が流動長は長い。射出速度 10mm/s での流動長に着目すると、樹脂温度 235°C から 240°C に上がると流動長が大きく伸びているが、240°C から 245°C での流動長の伸びは小さくなっている。前述の通り、樹脂温度が高いとセルロースの分解が進み、課題が出てくることから、本材料は樹脂温度 240°C 付近で成形することが最適であると判断した。

射出速度も 10mm/s 付近で成形することが適当であると判断した。ただし、適した射出速度は製品形状やランナー形状などの条件によっても異なるため、最適プロセスの導出には事前に製品形状での流動解析を実施することが望ましい。このような精度の高い流動解析を可能とするため、流動解析の精度確認も実施する。

次にシリンダの圧力による流動長の変化を確認する成形試作を実施した。具体的には、射出速度 10mm/s で射出を開始し、シリンダの圧力が設定圧力に達した時点から、その設定圧力一定で 8s の間射出を実施し、射出を停止する。設定圧力としては 50MPa、100MPa、150MPa を用いた。

表(2)-3 に圧力一定での成形品写真と平均流動長を示す。

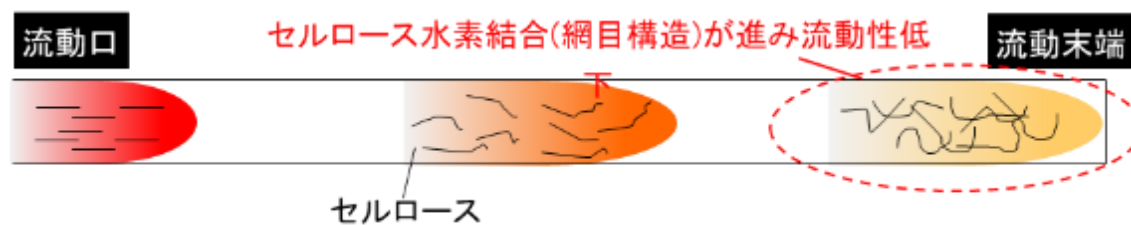
表(2)-3 圧力一定での成形品写真と平均流動長

| 樹脂温 | 10mm/s_50MPa8s | 10mm/s_100MPa8s | 10mm/s_150MPa8s |
|-----------|--|--|--|
| 235°C |  |  |  |
| 平均流動長[mm] | 161 | 327 | 481 |
| 240°C |  |  |  |
| 平均流動長[mm] | 172 | 340 | 544 |
| 245°C |  |  |  |
| 平均流動長[mm] | 210 | 457 | 578 |

この条件でも同様に樹脂温度が高いほど流動長は長くなった。また、設定圧力が高いほど流動長は長くなった。これは汎用樹脂でも同様の傾向であるが、CeF 複合樹脂では特に圧力の影響が大きいことが分かっている。

このことはセルローズ同士の水素結合に起因すると推定される。

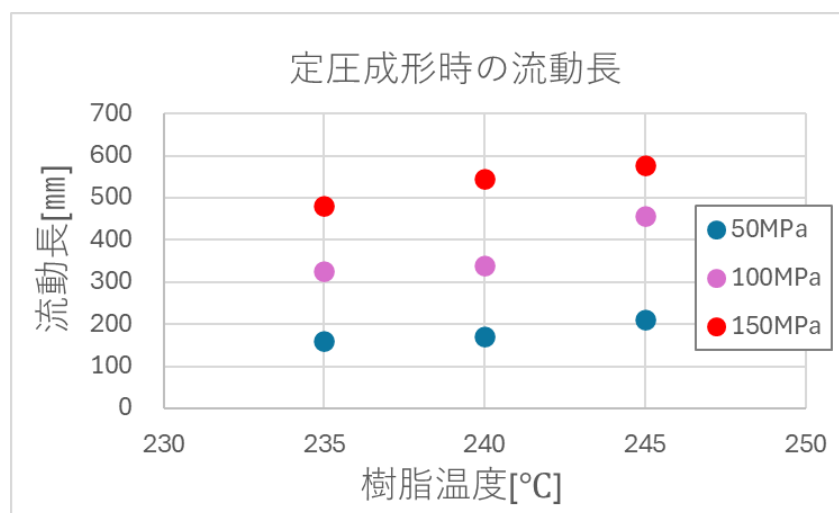
図(2)-18 にセルローズ複合材料の粘度挙動モデルを示す。



図(2)-18 セルローズ複合材料の粘度挙動モデル

流動口から金型内に入った樹脂は、高速高压の状態では流動する。樹脂中のセルロースもそれぞれ独立分散して流動していく。流動が進み、樹脂の速度と圧力が低下してくると、セルロース同士が互いに水素結合を形成し始め、網目構造を形成する。水素結合自体は弱い結合であるが、互いに連鎖的に結合が進み、網目構造を形成すると、樹脂としての見かけの粘度は急激に高くなる。したがって、CeF 複合樹脂は流動末端などの低速低圧の状態では急激に粘度が高くなり、流動性が低下する。

図(2)-19 に定圧成形時の流動長グラフを示す。



図(2)-19 定圧成形時の流動長グラフ

樹脂温度が高いほど流動長が長い傾向は同様であり、加えて設定圧力が高いほど流動長が長くなった。樹脂温度による流動長増加に比べて、設定圧力による流動長増加の方が顕著な傾向がある。これは、前述の粘度挙動モデルの現象が起こっているためと思われる。

したがって、本樹脂材料の成形においては、できるだけ樹脂材料を高速高压の状態では流動させることで流動性を向上させることができると分かった。これによって最適成形プロセスが実現できるが、実際には製品形状全体にわたって高速高压の状態を維持することは困難であり、流動解析を活用した最適化を目指すべきである。

(2)-②-4-4 結論

以上により、バーフロー成形により樹脂温度、射出速度、成形圧力の最適条件を明らかにした。実用的には流動解析の精度向上が必要である。

(2)-②-5 難流動材料の流動解析モデル精度向上

(2)-②-5-1 実証概要

比較対象となるバーフロー成形のデータと、作成した流動解析の材料モデルの比較を行い、流動解析パラメータのチューニングを行う。

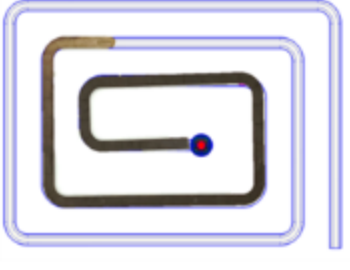
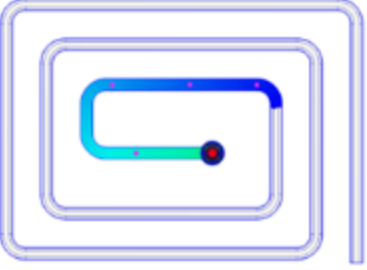
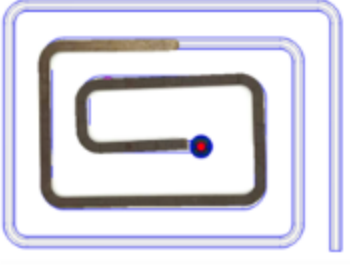
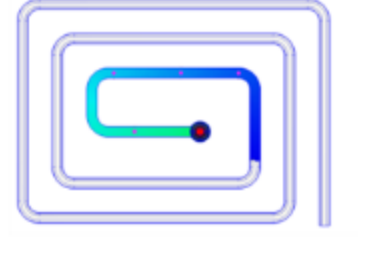
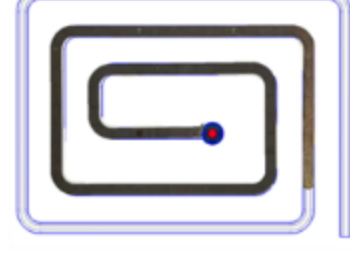
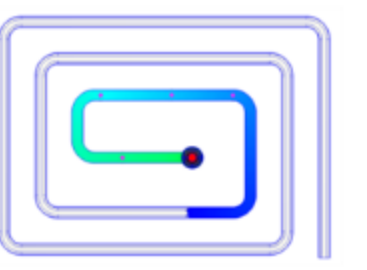
(2)-②-5-2 実証

バーフロー成形の成形条件に合わせて流動解析を実施した。

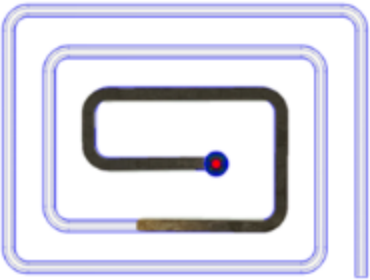
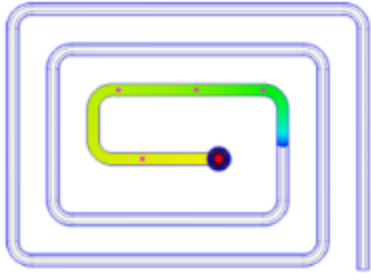
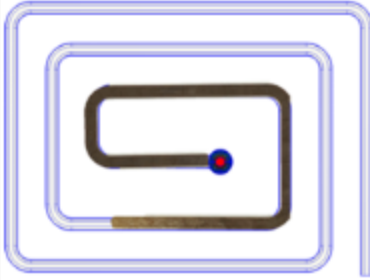
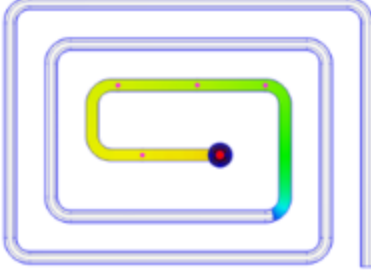
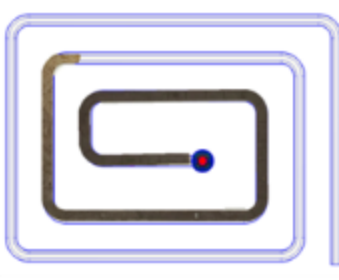
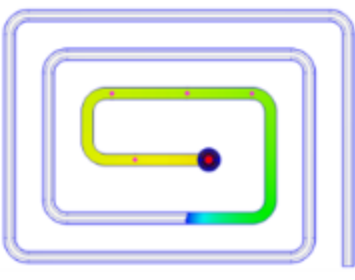
まずはパラメータの調整なしで、初期状態での材料モデルでの流動解析を実施した。

表(2)-4、表(2)-5 に初期状態の材料モデル流動解析結果を示す。

表(2)-4 初期状態の材料モデル流動解析結果 (10 mm/s 定速成形)

| 10mm/s 189MPa到達まで | | | |
|-------------------|---|--|------|
| 樹脂温 | 実成形(mm) | 解析(mm) | 差(%) |
| 235°C | 422 | 190 | -55% |
| |  |  | |
| 240°C | 565 | 225 | -60% |
| |  |  | |
| 245°C | 616 | 267 | -57% |
| |  |  | |

表(2)-5 初期状態の材料モデル流動解析結果 (100MPa 定圧成形)

| 10mm/s_100MPa8s | | | |
|-----------------|---|--|------|
| 樹脂温 | 実成形(mm) | 解析(mm) | 差(%) |
| 235℃ | 327 | 205 | -37% |
| |  |  | |
| 240℃ | 340 | 242 | -29% |
| |  |  | |
| 245℃ | 457 | 278 | -39% |
| |  |  | |

この時点では大幅な流動長誤差が発生している。全体的に実成形よりも流動解析の方が流動長は短くなっており、誤差としては-29%~-60%であった。これは実際の材料の粘度特性に対し、流動解析の材料モデルの粘度が高い傾向となっていることを示している。

要因としてはいくつか想定される。一つは粘度測定の実験装置がキャピラリーレオメータであり、実際の成形機のスクリーで与えられるせん断力と異なっていることが想定される。また、実際の成形においてはせん断発熱による樹脂の分解が進み、成形中に粘度が低

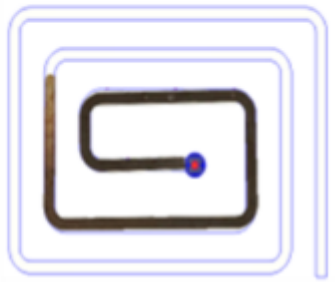
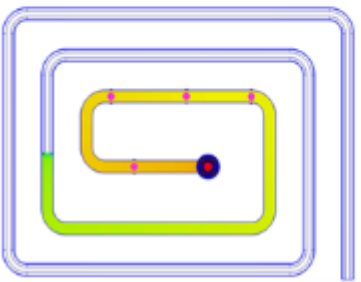
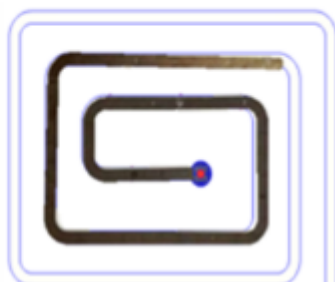
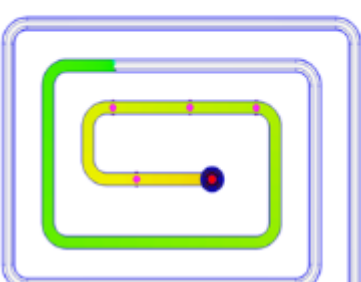
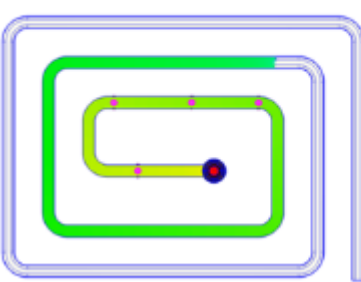
下している可能性がある。これらの現象を想定しながら、材料モデル中のパラメータを微調整しチューニングしていった。

実成形による流動長も不安定にばらついているため、必ずしも同一方向での誤差とはならないため、調整は容易ではなかったが、平均的に誤差を縮小することで実用上有用な流動解析が可能となると考えられる。


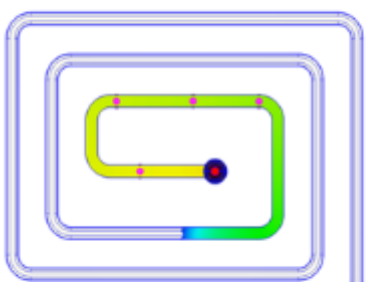

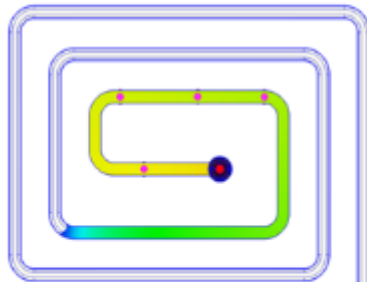
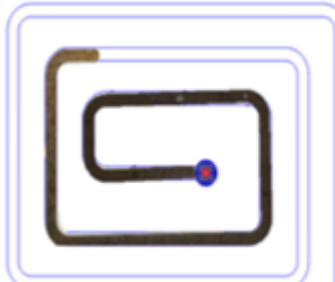
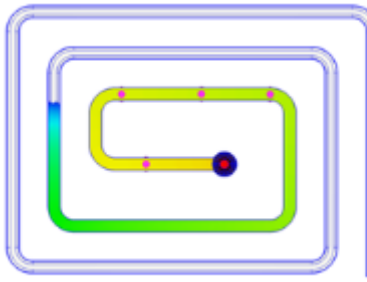
(2)-②-5-3 結果

表(2)-6、表(2)-7 に調整後の材料モデル流動解析結果を示す。

表(2)-6 調整後の材料モデル流動解析結果 (10 mm/s 定速成形)

| 10mm/s_189MPa到達まで | | | |
|-------------------|---|--|------|
| 樹脂温 | 実成形(mm) | 解析(mm) | 差(%) |
| 235°C | 422 | 380mm | -10% |
| |  |  | |
| 240°C | 565 | 460mm | -19% |
| |  |  | |
| 245°C | 616 | 535mm | -13% |
| |  |  | |

表(2)-7 調整後の材料モデル流動解析結果（100MPa 定圧成形）

| 10mm/s_100MPa8s | | | |
|-----------------|---|--|------|
| 樹脂温 | 実成形(mm) | 解析(mm) | 差(%) |
| 235℃ | 327 | 280mm | -14% |
| |  |  | |
| 240℃ | 340 | 347mm | 2% |
| |  |  | |
| 245℃ | 457 | 403mm | -12% |
| |  |  | |

依然として全体に実成形よりも流動解析の方が流動長は短い傾向となっているが、誤差は大幅に縮小し、+2%～-19%となった。これは、一般的に用いられている流動解析の材料モデルと比べても遜色ない精度である。

(2)-②-5-4 結論

本実証により、一定の精度を確保することができたため、実製品形状におけるの充填可否判断や、課題予測については使用可能なレベルの精度を実現したと判断した。

(2)-②-6 難流動材料の流動解析モデル精度検証

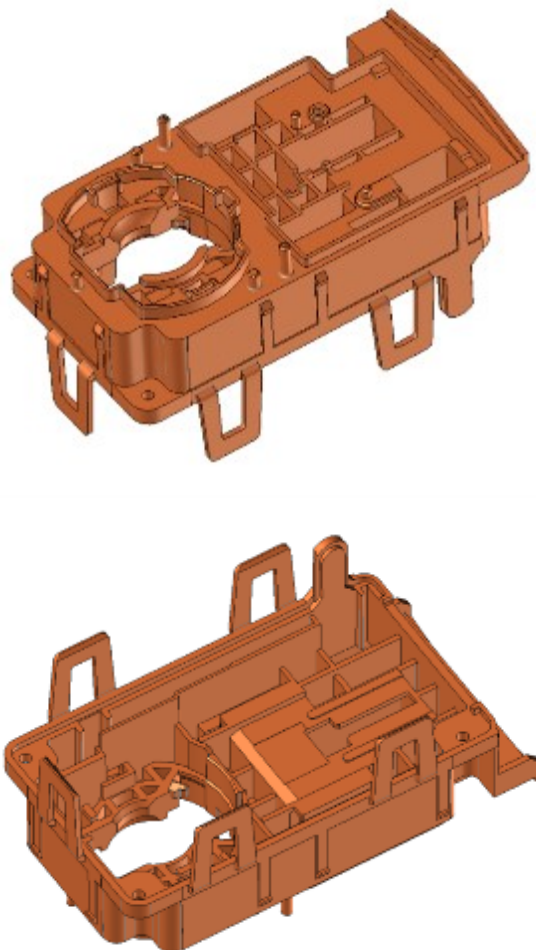
(2)-②-6-1 実証概要

こうして精度を高めた流動解析モデルにおいて、実際の製品形状での成形においても十分な精度を確保できるかの検証を行う。バーフロー成形に比べて、実製品形状では複雑な形状であることが多く、肉厚の偏り、薄肉部、ウェルドの発生などにより、成形不具合が発生しやすい。事前に解析を行うことで、未充填の発生懸念や、流動末端の圧力不足、ウェルド位置などを把握することができ、課題の予測と対策を検討することができる。

(2)-②-6-2 検証内容

検討対象として、過去に自社で開発していた車載内装の機構部品形状をターゲットに選定した。

図(2)-20 に車載内装の機構部品形状を示す。



図(2)-20 車載内装の機構部品形状

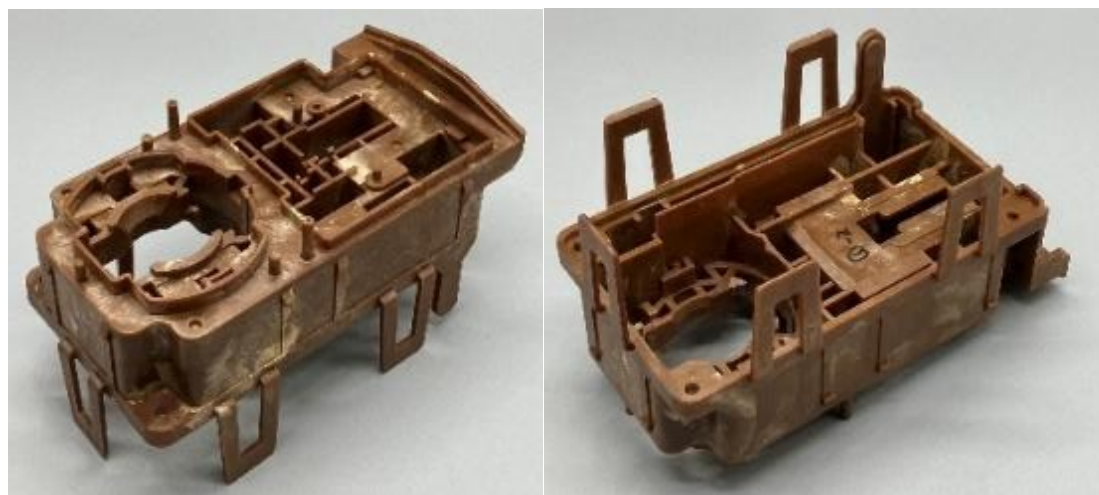
この製品は製品化に至っていないため、詳細の用途は明記しないが、比較的高強度が必要な製品となっている。そのため、多数のリブにより強度を確保しており、その他位置決めや摺動目的の形状、組立用の形状があり、かなり複雑な形状となっている。成形も難しく、流動末端の未充填や、ボス・リブの破損などの課題が発生しやすい形状となっている。

本形状の試作型を用いて、フル充填での成形条件出しと、各種条件でのショートショット（未充填）条件での成形を実施し、流動解析との比較を行った。

(2)-②-6-3 結果

まず、成形条件の最適化により、製品形状にフル充填し、外観良好な成形品を取得する条件を導出した。

図(2)-21 にフル充填成形品の外観を示す。





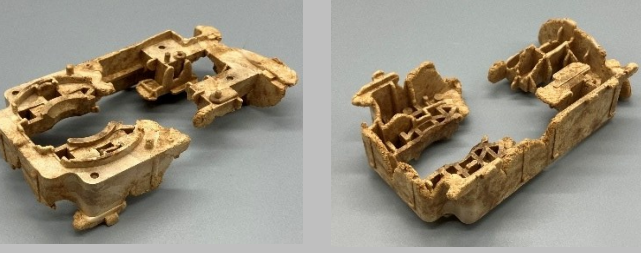

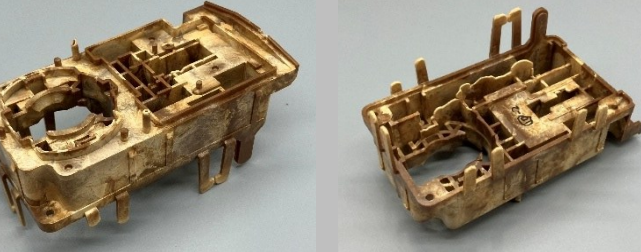
図(2)-21 フル充填成形品の外観

バーフロー成形で導出した最適プロセス条件を参考に、製品形状に合わせた成形条件を導出した。小さいボス形状、細いリブ形状については容易に充填しなかったが、条件調整により欠陥なく充填させることができた。相手部品との結合をさせるツメ形状は、どれも流動末端に位置しており、先端にウェルドが発生する形状となっている。ウェルド部が完全充填せずに白化して、強度が極端に低い状態が頻出したが、こちらも条件調整により完全充填させ、十分な強度を確保した。

続けてショートショット（未充填）の条件出しとサンプル取得を行った。この形状でも、バーフロー成形と同様に、射出速度 10mm/s で成形開始し、設定圧力に達した時点から低圧成形として 8s 射出することとした。設定圧力を下げていくとショートショットが発生し始め、充填率が低下していった。製品形状が複雑なため、流動長での評価が困難であったため、ここではフル充填状態に対する成形品の重量比率を充填率として評価した。

表(2)-8 にショートショット各条件の成形品写真と充填率を示す。

表(2)-8 ショートショット各条件の成形品写真と充填率

| 成形条件 | 成形品写真 | 充填率 |
|--------------------|--|------|
| 基本条件 |  | 100% |
| 10mm/s _50MPa8s |  | 24% |
| 10mm/s _75MPa8s |  | 48% |
| 10mm/s _85MPa8s |  | 63% |
| 10mm/s _90MPa8s |  | 96% |

定圧成形における設定圧力を 50MPa とすると、樹脂は製品形状にほとんど充填せず、バラバラとなった。この時の充填率は 24% であった。そこから設定圧力を順次高めていくと、75MPa で 48%、85MPa で 63% と充填量が増加していった。さらに設定圧力を高めて

90MPa とすると、急激に充填率が高まり、96%に達した。設定圧力が一定の境界以上に高いことで流動後半においても高速高圧状態を維持することができるようになり、流動性が高い状態が実現できたと考えられる。この境界となる圧力は製品形状にも依存するため、流動解析で事前予測することが望ましい。こういった挙動を把握することで最適成形プロセスの実現が可能となることが分かった。

こうして実施した各条件の成形に対し、流動解析との比較を行った。まず、フル充填となる基本条件での流動解析を実施し、実成形との比較を実施した。表(2)-9 に基本条件での実成形と流動解析の比較を示す。

表(2)-9 基本条件での実成形と流動解析の比較

| 成形条件 | 実成形 | 流動解析（圧力分布） |
|------|--|---|
| 基本条件 |  |  |


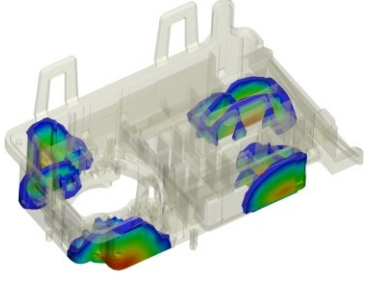

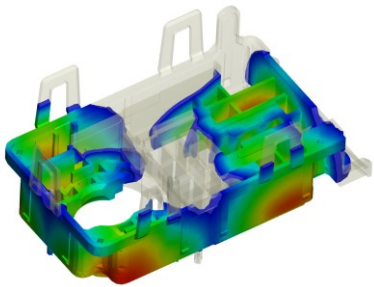

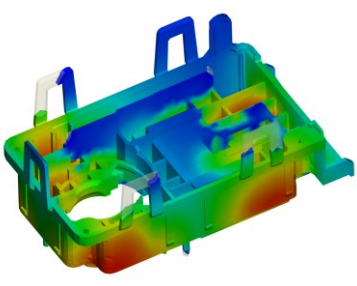
流動解析の結果は実成形と同様にフル充填となった。

このように流動解析を用いることで、圧力分布やウェルド位置などの情報を事前に把握することができる。フル充填したとしても、圧力が低い箇所については強度などの懸念がある場合があり、ゲート位置や板厚変更などの検討が可能となる。また、ウェルド位置についても、外観影響や強度低下の懸念があるため、ゲート位置や製品形状の変更などにより製品上問題ない位置にウェルド位置を変更させるなどの検討が可能である。

続けて、フル充填しない場合の流動解析も実施し、精度の検証を実施する。事前にショットショットになることを確認した定圧成形条件において、流動解析を実施した。

表(2)-10 にショートショット各条件での実成形と流動解析の比較を示す。

表(2)-10 ショートショット各条件での実成形と流動解析の比較

| 成形条件 | 実成形 | 流動解析（圧力分布） |
|--------------------|---|--|
| 10mm/s _50MPa8s |  |  |
| 10mm/s _75MPa8s |  |  |
| 10mm/s _90MPa8s |  |  |

流動解析の結果は、実成形の充填状態とよく一致しており、ショートショット条件においても精度良く流動解析ができていることが確認できる。このことにより、製品形状への充填可否を事前に判断できる、実用的な流動解析の材料モデルと判断できる。

実際の製品設計においても、このようにフル充填しないという流動解析結果が出た場合、対策の検討が必要である。今回のように、成形条件を変更することでフル充填させることが可能であれば、流動解析により最適な成形プロセス条件を導出することが可能である。その際、流動解析の精度は実用的なレベルまで実現しているが、それでもぎりぎり充填するという予測であれば実際の成形では充填しないことも起こりえる。そのため、流動末端に一定以上の圧力がかかることを確認するなどの留意が必要である。

成形条件のみではフル充填にできない場合、ゲート仕様変更での対策が考えられる。今回は4点のピンゲートでの成形を実施している。充填性を高める手段としてゲートの点数

を増加させることが考えられる。例えば4点から8点に増加させると、製品流入後の流動長が短くなり、充填できる可能性が高まる。ただし、ランナー部の材料ロスが増える、製品にゲート痕が増える、ウェルド位置が増えるといったデメリットもある。ランナー点数増加以外にも、ランナー部の流路断面積を大きくすることや、ピンゲートのゲート径を広げることで、圧力損失を下げる事が考えられる。また、ピンゲート以外に、後処理が可能であればサイドゲート形状にすることや、ホットランナー方式にすることで改善できる可能性がある。

ランナー仕様以外の、金型対策手段としては、金型にヒーターを入れることで、樹脂温低下を抑制する手段や、圧縮成形を行うことで流動性をアシストする手段も考えられる。金型表面温度上昇はCeF複合材料の外観向上にもメリットがある。また、圧縮成形のような手段は、前述のCeFの水素結合による粘度上昇を防止できることから、難成形形状に対しては特に有効である。

金型での対策が難しい場合、製品形状変更を検討する必要がある。流動解析により圧力損失や流動阻害が起こっていると予測される形状部に対し、製品仕様上可能な製品形状変更を検討する。例えば、薄肉部の板厚増加が可能であれば特に有効である。ウェルド部の充填に課題がある場合、ウェルド位置が変わるような形状変更や、ウェルド自体が発生しない形状変更が検討候補となる。肉厚差によって流動が不均一になることもあり、逆に厚肉部を除肉することで充填しやすい形状となる場合もある。精度の高い流動解析が可能であれば、製品設計要件と流動解析結果を比較して、最適な形状変更の判断が可能となる。

以上のように、精度の高い流動解析が可能となることで、金型製作前に成形の課題を予測し、対策検討を実施することが可能となった。想定される対策はどれも性能面もしくはコストアップなどのデメリットが発生するため、トータルで判断して対策案を判断する。高精度の流動解析を活用し、開発材料の特性を把握することで、製品検討を行い、ノウハウを積み上げることで、製品適用の可能性を高めることが可能である。

(2)-②-6-4 結論

以上により、難流動材料の対象とした高強度グレード(CeF40%+PA)のCeF複合樹脂において、実用上十分な精度の流動解析モデルを作成することができた。来年度より実際の製品検討に活用していく。

(2)-②-7 難流動材料の成形品信頼評価項目検討

(2)-②-7-1 実証概要

開発材料を家電や自動車、住宅等に用いる場合、強度物性を用いた設計検討に加え、製品が使われる環境において不具合が発生しないように信頼性評価が必要である。

(2)-②-7-2 検証内容

信頼性評価としては、材料物性に伴う環境信頼性試験、機械的信頼性試験、化学的信頼性試験、電気的信頼性試験、熱・火災安全性試験などに加え、製品特有の実使用環境における耐久試験などが実施される。製品ごとに求められる信頼性スペックも異なり、判断基準も異なる。

表(2)-11 に主要な信頼性評価項目を示す。

表(2)-11 主要な信頼性評価項目
(パナソニック HD 社内資料より引用)

| 種別 | 分類 | 内容 | 評価 | |
|-----------|----------|-------------|--------------------|----------------|
| 環境信頼性試験 | 温度系試験 | 高温試験 | 高温環境に一定時間放置 | 変形、変色、強度変化 |
| | | 低温試験 | 低温環境に一定時間放置 | 変形、変色、強度変化 |
| | | 温度サイクル試験 | 高温⇔低温を一定回数繰り返し | 変形、変色、強度変化 |
| | 湿度・水分系試験 | 高温高湿試験 | 高温高湿環境に一定時間放置 | 変形、吸水率、変色、強度変化 |
| | | 吸水試験 | 水中に一定時間放置 | 変形、吸水率、変色、強度変化 |
| | 光・屋外環境試験 | 耐候性試験 | 紫外線+温度+湿度を一定時間与える | 変形、変色、強度変化 |
| 紫外線照射試験 | | 紫外線を一定時間与える | 変形、変色、強度変化 | |
| 機械的信頼性試験 | 静的試験 | 引張試験 | 引張試験時の荷重測定 | 強度、弾性率、伸び |
| | | 曲げ試験 | 曲げ試験時の荷重測定 | 強度、弾性率、たわみ |
| | 動的・耐久試験 | 繰返し疲労試験 | 繰返し荷重を付加 | 破壊、変形 |
| | | クリープ試験 | 長期間荷重を付加 | 変形量 |
| | 衝撃・落下試験 | 衝撃試験 | シャルピー、面衝撃等の試験 | 衝撃強度、破壊モード |
| 落下試験 | | 製品落下時の破壊評価 | 破壊高さ、破壊モード | |
| 化学的信頼性試験 | 耐薬品試験 | 洗剤試験 | 各種洗剤塗布/浸漬での評価 | 変形、変色、強度変化 |
| | | アルコール試験 | 各種アルコール塗布/浸漬での評価 | 変形、変色、強度変化 |
| | | 油脂試験 | 各種油脂塗布/浸漬での評価 | 変形、変色、強度変化 |
| | エミッション試験 | 溶出試験 | 水分中に溶出する成分の評価 | 危険物有無、重金属有無 |
| | | VOC試験 | 加熱時の発生気体成分の測定 | 指定成分の発生濃度 |
| | | フォギング試験 | 加熱時の揮発成分によるガラス露度測定 | ガラス露度 |
| | | におい試験 | においの強度、不快度の官能評価 | におい強度、におい不快度 |
| 電気的信頼性試験 | 電気特性試験 | 絶縁抵抗試験 | 湿度・温度下での絶縁性能評価 | 絶縁性 |
| | | 耐電圧試験 | 高電圧印加による絶縁破壊確認 | 絶縁破壊電圧 |
| 熱・火災安全性試験 | 燃焼性試験 | 水平燃焼試験 | 水平燃焼時の燃焼速度、自己消化有無 | 燃焼速度、自己消火性 |
| | | 垂直燃焼試験 | 垂直燃焼時の燃焼速度、自己消化有無 | 燃焼速度、自己消火性 |
| | 着火試験 | グローワイヤ試験 | 発熱部品近傍での着火性評価 | 着火性 |
| 衛生試験 | 衛生試験 | 抗菌性試験 | 大腸菌、黄色ブドウ球菌等の増加量 | 抗菌活性 |
| | | 抗ウイルス性試験 | インフルエンザウイルス等の活性値 | 抗ウイルス活性 |
| | | かび抵抗性試験 | 混合かびの増加量 | かび増加量 |

これらの試験も、それぞれの製品、部位によって必要とされる項目が異なる。例えば、紫外線に当たらない製品では光関係の試験は不要であり、電気特性の評価が必要となる製

品も限られる。また、この一覧に記載されていないような、製品特有の試験も数多く存在する。

製品設計において、設計基準で定められた試験を全てクリアする必要があるが、設計初期から全ての試験を実施するわけではなく、複数の材料候補に対して、特に重要な試験を先行して実施し、材料候補を絞り込んでいく。

また、試験も試験片で実施できるもの、部品ごとに実施するもの、製品として実施するものがある。例えば耐衝撃に関わる試験として以下の分類がある。

- ・試験片で実施：シャルピー衝撃性試験、アイゾット衝撃性試験など
- ・部品形状で実施：重錘落下試験など
- ・製品状態で実施：製品落下試験など

そのため、例えば設計初期にシャルピー衝撃性試験の値でスクリーニングをかけ、試作品ができたタイミングで部品形状、製品状態での試験を実施する。

新規開発の CeF 複合材料について、製品適用の判断に必要な信頼性試験をあらかじめ実施しておき、課題があれば対策手段を構築することとする。

これらの試験の中から、できるだけ多くの製品で採用可否判断を可能とするため、各種製品の設計部門にヒアリングした結果から、共通的な試験項目を以下に選定する。また、従来の樹脂材料に対して、CeF 複合材料であることで特に懸念となる項目は特に優先度を上げることとした。例えば、CeF の吸湿性や CeF 由来成分の色変化、CeF 成分による衛生面の影響が想定される。

まず、機械的強度（強度、弾性率、耐衝撃性など）は、信頼性項目というより設計の前提となる物性であり、材料開発時に測定取得しているため、事前に判断可能である。また、強度に関わる動的・耐久試験は製品によって実施されないことも多い。したがって、機械的強度に関する試験は本項目での検討からは除外する。

環境信頼性試験は多くの製品で設計初期から実施されていることが分かった。特に共通的に実施されている項目として、以下の試験が挙げられる。

- ・高温試験
- ・温度サイクル試験
- ・高温高湿試験
- ・耐候性試験

これらの試験は試験温度や時間、サイクル数などは様々異なるが、多くの試験で実施されており、ある程度網羅できる試験設定が可能である。特に高温高湿試験と耐候性試験については、CeF 起因により試験結果が変わる懸念があるため、優先的に実施することとした。

科学的信頼性試験としては、エミッション試験については限られた製品でのみ実施されていて除外する一方で、耐薬品試験については多くの製品で実施されていることが分かった。ただし、薬品の種類は膨大で、強酸や強アルカリの洗剤類や、多種の油脂類、製品によってはカレー、ケチャップ、ソース、オレンジジュースなどの食品類までが含まれた。その中で特に共通的な試験として、以下の試験を抽出した。

・耐薬品試験／アルコール試験

これは、ほとんどの製品の耐薬品試験にアルコールが含まれることと、CeF成分がアルコールと反応する可能性があるためである。

電氣的信頼性試験、および熱・火災安全性試験は限られた製品でのみ実施されているため、除外することとした。ただし、燃焼性試験については規格を達成することで比較的高付加価値分野の製品に適用可能性が高まるため、難燃グレードの開発段階において実施している。

衛生試験としては、以下の試験を抽出した。

・かび抵抗性試験

この試験は衛生に関する試験であり、食品に関わる製品（食器、冷蔵庫など）などでは実施される場合がある。かびの発生については、かび菌の存在とかびが増殖する条件が整うことで、目視可能な状態になって認識される。そのため、ユーザーの使用環境に依存する要素が多く、製品仕様で完全に抑制することは難しい。そこで、材質や表面状態によりかびが増殖しやすい／しにくいことを確認し、製品としての許容範囲内であることを確認している。一般家電などにおいては、目視されるようなかびの発生がないこと自体は望ましいが、ユーザーの使用環境の影響が支配的なため、必ずしも試験は実施されていない。

実際に実施される例は多くないが、CeF成分によりかびの増加有無が変化する可能性があるため、顕著に抵抗性が低い場合には製品上の課題が出る可能性がある。一方で、CeF成分がかびの増加抑制となる可能性もあり、その場合は機能性の付加価値となることも期待できる。そのため、本試験は優先的に実施すべきとした。

(2)-②-7-3 結果

以上により、共通かつ優先的に実施すべき信頼性試験項目を選定した。また、各試験において、実施する際の試験条件を設定したものを表(2)-12 に示す。

表(2)-12 優先的に実施すべき信頼性試験項目と試験条件

| 項目 | 試験条件 | 判定基準 |
|----------|---|--|
| 高温試験 | 試験温度：105℃ 試験時間：1000 時間 | 色差 ΔE ：3 以下 強度低下率 20%以下 |
| 温度サイクル試験 | 25℃×1 H⇒(降温 1H)⇒-45℃×2 H ⇒(昇温 2 H)⇒105℃×2 H ⇒(降温 1 H)⇒最初に戻る 上記 9 H/サイクルとして 30 サイクル | 色差 ΔE ：3 以下 強度低下率 20%以下 |
| 高温高湿試験 | 試験温度：85℃ 試験湿度：85% 試験時間：1000 時間 | 色差 ΔE ：3 以下 強度低下率 20%以下 |
| 耐候性試験 | サンシャインウェザーメーター試験 放電電圧・電流：50V・60A フィルター：ガラスフィルターA タイプ スプレーサイクル：降雨なし ブラックパネル温度：83℃ 試験時間：150 時間 | クラック等無き事 色差 ΔE ：3 以下 強度低下率 20%以下 |
| アルコール試験 | JIS K 7114 IPA 浸漬 24 時間 | クラック等無き事 色差 ΔE ：3 以下 強度低下率 20%以下 |
| かび抵抗性試験 | JIS-Z-2911 試験対象かび：5 種混合 混合孢子懸濁液接種後 29℃ 4 週間培養 | 0～6 段階判定 従来品同等以下 |

上記の試験は主に高強度グレード（CeF40%+PA）などがターゲットとなるような、比較的過酷な条件を想定しており、判断基準も厳しいものを採用している。これらの試験をクリアすることができれば広く製品に用いることができるが、必ずしもすべてをクリアする必要はない。試験結果に課題がある場合、課題対策の手段を検討するか、適用するターゲット製品／部位を検討するかを判断することとする。

(2)-②-7-4 結論

今年度は試験項目の検討まで完了した。実際に試験を行うのは令和8年度とする。

(3)再生プラスチックとバイオマス材料の複合による高品位化

使用率の向上が求められる再生プラスチックは、バージンプラスチックと比較し、品質が低く、また使用していた環境がそれぞれ異なるためにバラつきも大きく、数%のみが国内に再度循環し、ほとんどが海外へ輸出され、残りはサーマルリサイクルなどで処理されている。輸出されている再生プラスチックは、経時での物性低下に加え、異物等による外観変化等の感性価値低下の問題があり、国内需要の要求水準を達成できていない。そこで、再生プラスチックとセルロース等のバイオ素材の組合せにより、繊維補強による物性面の改善と同時に、我々が kinari 開発で培ったバイオ素材を活かした意匠性、デザイン性を付与させる手法を検討する。最終年度での目標を、基本物性向上では、バージンと比較して物性低下率 20% 以下を実現すること、感性価値向上では製品レベルの成形体で目標意匠性を達成することとした。

また本年度の業務の達成度を評価する指標として、下記の(3)-①～②の実証において、下記の目標値を設定した。

(3)-①再生プラスチックの基本物性向上

再生プラスチックの基礎特性の検証を行い、再生プラスチック複合材料の目標物性を選定すること。

(3)-②再生プラスチックの感性価値向上

再生プラスチック成形体の外観レベル検証を行い、再生プラスチック複合材料の目標意匠性を選定すること。

(3)-①～②の実証みについて下記に記述した。

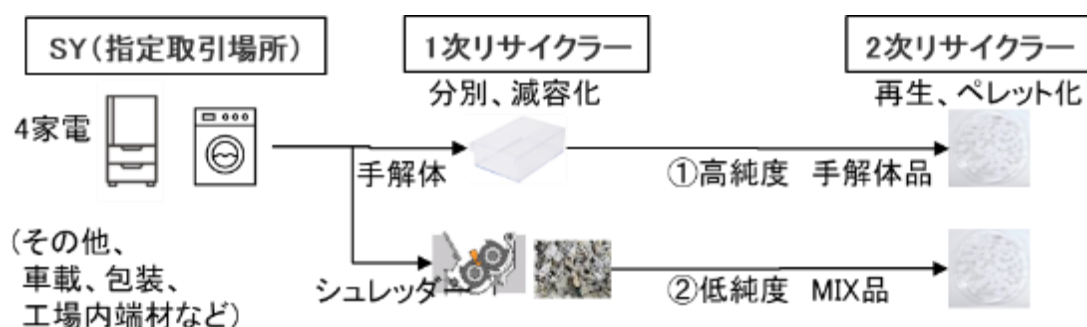
(3)-①再生プラスチックの基本物性向上検証

(3)-①-1 再生プラスチックの特性検討

(3)-①-1-1 実証概要

本検討では、再生プラスチックの現状を把握するため、家電・車載・工場部材などから発生する使用済みプラスチックの再資源化プロセスに着目し、とくに ポリプロピレン

(PP) 樹脂のリサイクル工程が材料物性へ与える影響を評価した。リサイクルの仕組みが比較的整っており、弊社グループ会社内で実施している、4家電プラスチックのリサイクルの流れのイメージについて図(3)-1 に示した。



図(3)-1 4家電のプラスチックリサイクルの流れイメージ図

4家電のプラスチックリサイクル工程は、指定取引場所から1次リサイクラーへ運ばれ、一部の部品において廃プラスチックの手解体を実施、製品の残渣について1次リサイクラーでの破碎、分別を実施、2次リサイクラーでの再生、ペレット化の流れで構成される。1次分別により高純度品（手解体品）と低純度MIX品に選別されるが、MIX品には異物が混在する可能性があり、機械特性や成形時の外観品質に影響を及ぼすことが懸念される。本実証では、これら2種の再生PPペレットの物性および外観（X線CT解析を含む）を比較し、事業化に向けて必要となる高品質化および異物対策の課題を明確化した。

(3)-①-1-2 実験

高純度品（手解体品）と低純度MIX品の物性を把握するため、以下の機械特性を測定した。

- ・シャルピー衝撃強度 (kJ/m²)
- ・曲げ強度 (MPa)
- ・曲げ弾性率 (MPa)
- ・引張強度 (MPa)
- ・破断点伸度 (%)
- ・密度 (g/cm³)
- ・メルトフローレート MFR (g/10min)

成形試験後の外観観察とX線CT解析を用いて、再生PP内部の異物混入および分布状態を確認した。

(3)-①-1-3 結果

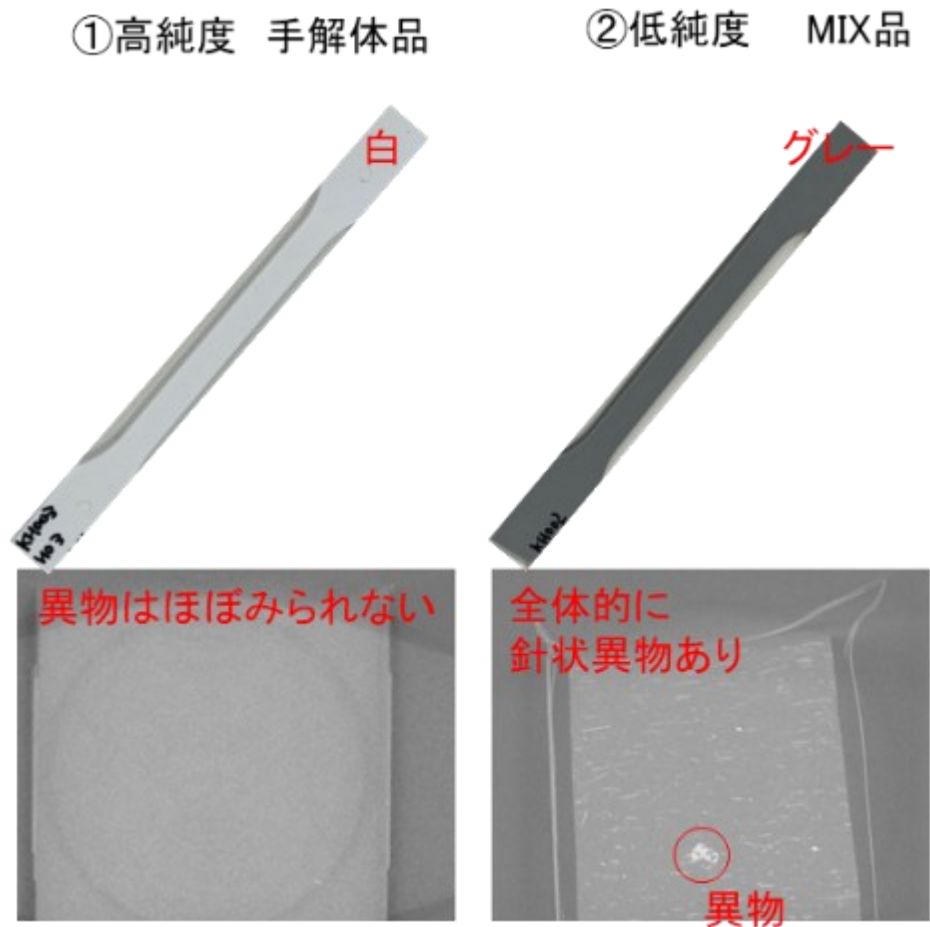
物性評価結果について、表(3)-1に示した。

表(3)-1 リサイクル PP 樹脂の物性評価結果

| PP 樹脂 | 衝撃 強度 | 曲げ 強度 | 曲げ 弾性率 | 引張 強度 | 破断点 伸度 | 密度 | MFR |
|-------------|----------------------|----------|-----------|----------|-----------|----------------------|---------------|
| | [kJ/m ²] | [MPa] | [MPa] | [MPa] | [%GL] | [g/cm ³] | [g/10min] |
| ①高純度 手解体 | 6.9 | 37.8 | 1405 | 27.5 | 34.1 | 0.92 | 42.25 |
| ②低純度 MIX | 5.1 | 37.1 | 1445 | 26.9 | 13.4 | 0.93 | 25.57 |

物性評価結果から、主な傾向は以下のとおりである。衝撃強度は高純度品>低純度 MIX 品となった。これは異物混入や劣化樹脂混在により、衝撃特性が低下していると考ええる。曲げ強度、曲げ弾性率、引張強度は大差なしとなった。これは、剛性は異物影響を受けにくく、比較的維持されていると考ええる。破断点伸度は高純度品の方が高い結果となった。これは、MIX 品は内部に異物等が存在しているため、そこからの亀裂により、延性が大幅に損なわれており、脆化傾向が強いためと考える。MFR は高純度品が高く流動性がよく、MIX 品は低く流動性が悪い結果となった。これは、MIX 品は高分子量成分の混在や劣化物成分の影響により流動性が低下したためと考える。

次に、外観、X 線 CT 解析結果について、図(3)-2 に示した。



図(3)-2 リサイクルプラスチックの外観(上)、X線CT解析結果(下)

外観・X線CT解析結果から、以下のことが判明した。高純度手解体品は、成形品内部に顕著な異物は確認されず、均一な構造が観察された。低純度MIX品は、外観はグレーっぽく、X線CTで成形体内部に針状異物や点在する不均一領域が観察された。異物は広範囲に散在し、外観品質および機械特性低下の一因であると考えられる。

(3)-①-1-4 結論

本検討により、リサイクルPPの品質は分別純度の違いにより大きく左右されることが明らかとなった。高純度手解体品は、機械特性・MFR・成形外観において良好である一方、低純度MIX品では異物混入に起因する延性低下、衝撃性の悪化、流動性低下が顕著であった。X線CT解析により異物の内部分布が可視化され、これが物性劣化の主要因であることが裏付けられた。現状は、手解体品は数が少なく、そのほぼすべてが同じ家電内にリサイクルされているため、低純度のMIX品を使いこなす必要がある。したがって、リサ

イクル PP の事業化においては、低純度 MIX 品の高品質化（異物除去・安定分散化）と物性改良が必須課題である。

(3)-①-2 リサイクルプラスチックと CeF との複合検討

(3)-①-2-1 実証概要

本検討では、バージンポリプロピレン（PP）とリサイクル PP に対し、セルロースファイバー（CeF）を複合し、再生プラスチックと CeF 複合樹脂の基礎特性の検証を行い、再生プラスチック複合材料の目標物性を選定することを目的とした。CeF55 wt%複合化した際の機械特性への影響を比較評価した。上述での検討結果の通り、リサイクル材は樹脂劣化や異物混入による物性低下、外観悪化が避けられないが、CeF 複合化により剛性・強度面で補償できる可能性がある。本検討では、バージン PP・リサイクル PP の単体物性、さらにそれぞれに CeF55%を複合化した 4 種類の試験体について、衝撃強度、曲げ強度・曲げ弾性率、引張強度、破断点伸度、密度を比較し、CeF 複合化の有効性とリサイクル材活用に向けた課題を明らかにする。

(3)-①-2-2 実験

試験体として、以下の 4 種類の PP 材料を射出成形し、作製した。

- ・バージン PP（リサイクル率 0%）
- ・リサイクル PP（リサイクル率 100%）
- ・バージン PP+CeF55%複合材（リサイクル率 0%、バイオマス度 55%）
- ・リサイクル PP+CeF55%複合材（リサイクル率 43%、バイオマス度 55%）

各材料について、以下の物性評価試験を実施した：

- ・シャルピー衝撃強度（kJ/m²）
- ・曲げ強度（MPa）
- ・曲げ弾性率（MPa）
- ・引張強度（MPa）
- ・破断点伸度（%）
- ・密度（g/cm³）

また、CeF を複合した複合樹脂において、試験片外観を比較した。

(3)-①-2-3 結果

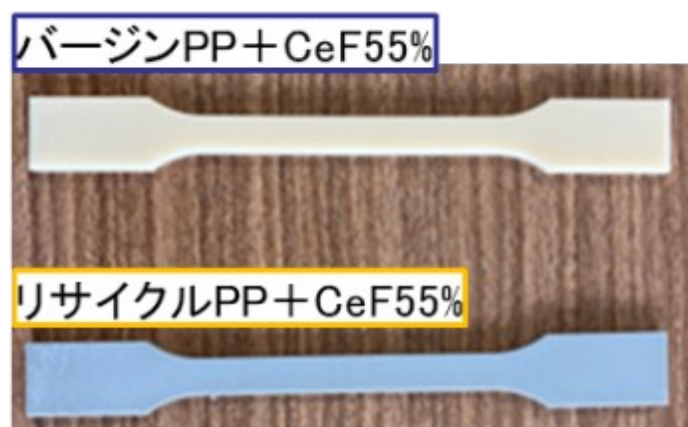
物性評価結果について、表(3)-2 に示した。

表(3)-2 CeF 複合リサイクル PP 樹脂の物性評価結果

| PP 樹脂 | リサイクル率 | バイオマス度 | 衝撃強度 | 曲げ強度 | 曲げ弾性率 | 引張強度 | 破断点伸度 | 密度 |
|------------------|--------|--------|----------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| | | | [kJ/m ²] | [MPa] | [MPa] | [MPa] | [%GL] | [g/cm ³] |
| バージン PP | 0% | 0% | 6.1 | 50 | 1924 | 33.0 | 9.2 | 0.905 |
| リサイクル PP | 100% | 0% | 5.1 | 37.1 | 1445 | 26.9 | 13.4 | 0.930 |
| バージン PP+ CeF55% | 0% | 55% | 3.4 | 69 | 3920 | 42.8 | 2.9 | 1.163 |
| リサイクル PP+ CeF55% | 43% | 55% | 4.0 | 62 | 3609 | 38.3 | 3.3 | 1.169 |

表(3)-2 から、以下の主要傾向が判明した。衝撃強度は、バージン PP より、リサイクル PP の方が低い、CeF 複合化によりその傾向は反転した。これは、リサイクル PP で異物による衝撃性低下がみられるが、CeF を入れることで CeF も異物のようにはたらいことでバージン PP+CeF55%が大きく低下、リサイクル PP は元々 CeF より小さい異物が入っていたことから、大きくは低下しなかったと考える。曲げ強度、曲げ弾性率、引張強度は CeF 複合化により、いずれの材料も剛性が大幅に上昇、引張伸度は CeF 複合化で伸度（破断点伸度）は大きく低下したが、これは典型的な繊維強化材挙動であると考え。リサイクル PP に添加することで剛性はいずれも低下し、CeF を添加した系でも同じく低下していることを確認した。密度は、CeF55%複合化により、密度は約 1.16–1.17 g/cm³に上昇し、リサイクル PP に CeF を添加した方がより上昇することを確認した。異物等の影響が大きいかと考える。

次に外観の結果について、図(3)-3 に示した。



図(3)-3 リサイクル PP+CeF55%の外観比較

外観結果から、バージン PP+CeF55%は標準の kinari であるが、着色が可能な色味であった。一方でリサイクル PP+CeF55%は CeF 添加なしの写真と比較して、同じグレーでも白色が増した色となった。CeF の白色が足された状態と考える。

(3)-①-2-4 結論

本検討により、CeF 複合化は、バージン PP・リサイクル PP とともに剛性（曲げ弾性率・曲げ強度）を大幅に向上させる一方、衝撃強度および伸度を低下させる傾向を示した。リサイクル PP+CeF55%は、バージン PP+CeF55%と比較すると、剛性・強度ともに低値を示し、これはリサイクル PP 側の樹脂劣化や異物混入が主因と推定される。CeF 複合化によっても、リサイクル PP の劣化起因の物性低下（特に引張強度・伸度）は完全には補えないことが明らかとなった。事業化に向けては、リサイクル PP の品質安定化（異物除去、樹脂劣化対策）を行いつつ、CeF 複合技術を最適化し、バージン PP 複合材と同等の強度特性を実現することが課題である。本事業での目標値を機械物性(曲げ弾性率・曲げ強度・衝撃強度)の低下率を 20%以内に抑えることとする。

(3)-②再生プラスチックの感性価値向上検証

プラスチックは、その有用性から幅広い製品や容器包装などに遍く利用されている現代社会において不可欠な素材である。一方、海洋プラスチックごみ問題、気候変動問題等への対応を契機として、国内外におけるプラスチックに係る資源循環の促進等の重要性が高まっている。

例えば、G7カナダ（2018年6月）の「プラスチック憲章」では、プラスチックの3Rに関する数値目標が掲げられており、2030年までに100%のプラスチックをリユース、リサイクル又は回収可能に、また同じく2030年までにプラスチック包装の最低55%をリサイクル又は再使用を目標とすると示されている。

また国内でも、2019年に「プラスチック資源循環戦略」が策定され、2030年までに容器包装の6割をリユース・リサイクル、更に2035年までに使用済プラスチックを100%リユース・リサイクル等による有効利用を目標とすると示されている。

2025年の再生プラスチックの世界市場規模は508億米ドル規模であり、2033年には1024億米ドル規模へ拡大すると予測されており（Astute Analytica 調査報告）、年平均成長率（CAGR）は約8～9%と高成長が見込まれている。一方、日本の再生プラスチック市場は、2024年に約900万トン規模であり、2033年には1120万トン規模へ拡大すると予測されている。成長率は年平均2%台と緩やかなものの、規制強化と用途拡大によって今後の安定成長が見込まれている。

(3)-②-1 再生（リサイクル）バイオマス材料の食器利用

(3)-②-1-1 実証概要

本事業において、循環型社会の実現によって社会全体の化石資源由来樹脂、CO₂排出削減を目指す中で、これまでの「バイオマス複合樹脂の高機能化」の章などで述べてきた各種材料を含むバイオマス材料の再生・リサイクルを検討すべく、リサイクルバイオマス材料の成形について検討を行った。

弊社では、図(3)-4に示すような自治体の間伐材を用いた小学校給食用の食器や、図(3)-5に示すような社内食堂用のカップ・湯呑み、およびイベント用のカップなど、セルロースなどのバイオマス材料をフィラーとして樹脂に混合・複合化した材料である「kinari」を用いた食器など各種成形品を提供している。これらのkinari食器は、バイオマス材料として食堂などで実利用されており、かつ一定の期間使用されたサンプルを回収可能であるため、バイオマス材料のkinari食器のリサイクルについて種々検討を実施した。



図(3)-4 学校給食用に提供している自治体間伐材を用いた食器



図(3)-5 社内食堂用の食器

リサイクル材料を食器に利用する際の指針として、厚生労働省健康・生活衛生局から、令和6年3月に「食品用器具及び容器包装の製造に用いる合成樹脂の原材料としてのリサイクル材料の使用に関する指針」が、令和6年3月に発行されている。その中では、マテリアルリサイクルのような「物理的再生処理」材料では、回収材料の品質と選別手法につ

いて規制され、かつ汚染物質が食品に混入しないことを保証する方法として、代理汚染物質を用いた確認試験が挙げられるなど、高いハードルが設定されている。一方、表面を機能性バリアで覆う等の技術的措置により安全性を高める方法も挙げられている。

現状、リサイクル材料の食器利用に関しては、上記に記載した「指針」が提示されているだけで、詳細を規定した法律は制定されていない。そこで本事業の開発では、「機能性バリア層」を表面に形成することによって、リサイクル材の食品や身体への接触可能性を低減して安全性を担保するという考え方のもと、安全な機能性バリア層の被覆方法として各種工法を比較検討した。

◆被覆工法の比較

リサイクルバイオマス材料表面に機能性バリアを被覆（形成）する工法として、①フィルム形成工法、②塗装工法、③サンドイッチ成形工法の3つの工法を比較した。図(3)-6に各工法の模式図および特徴を示す。

① フィルム形成工法

・ FIM (Film Insert Molding)

あらかじめ図柄が印刷されたフィルム（転写箔）を金型内に供給して挟み込み、フィルムを加熱してから金型表面に密着させたあと樹脂を流し込むことでフィルムの図柄が転写される。

・ TOM 成形 (Three dimension Overlay Method)

成形機内の上下ボックスを真空状態と加圧状態を組み合わせ、加熱したフィルムを機材表面に貼り合わせる成形。

FIM、TOM 成形とも、外観面（片面）の被覆は可能だが、全面被覆は難しい。また、TOM 成形は、射出成形工程とは別工程になるため、高コストになってしまう。

② 塗装工法

・ 別工程での塗装

主に「前処理（洗浄・密着向上）」「塗装（吹付 or 浸漬）」「乾燥」「検査」で構成され、ロボット等で均一かつ全面に塗膜を形成（被覆）できるが、前処理などを含めた工程数が非常に多いため高コストになる。また、水系溶剤の導入が進んでいるが、有機系の溶剤を用いた塗料の場合、揮発性有機化合物（VOC）による健康被害や環境汚染が問題になっている。

・ IMC (In Mold Coating)

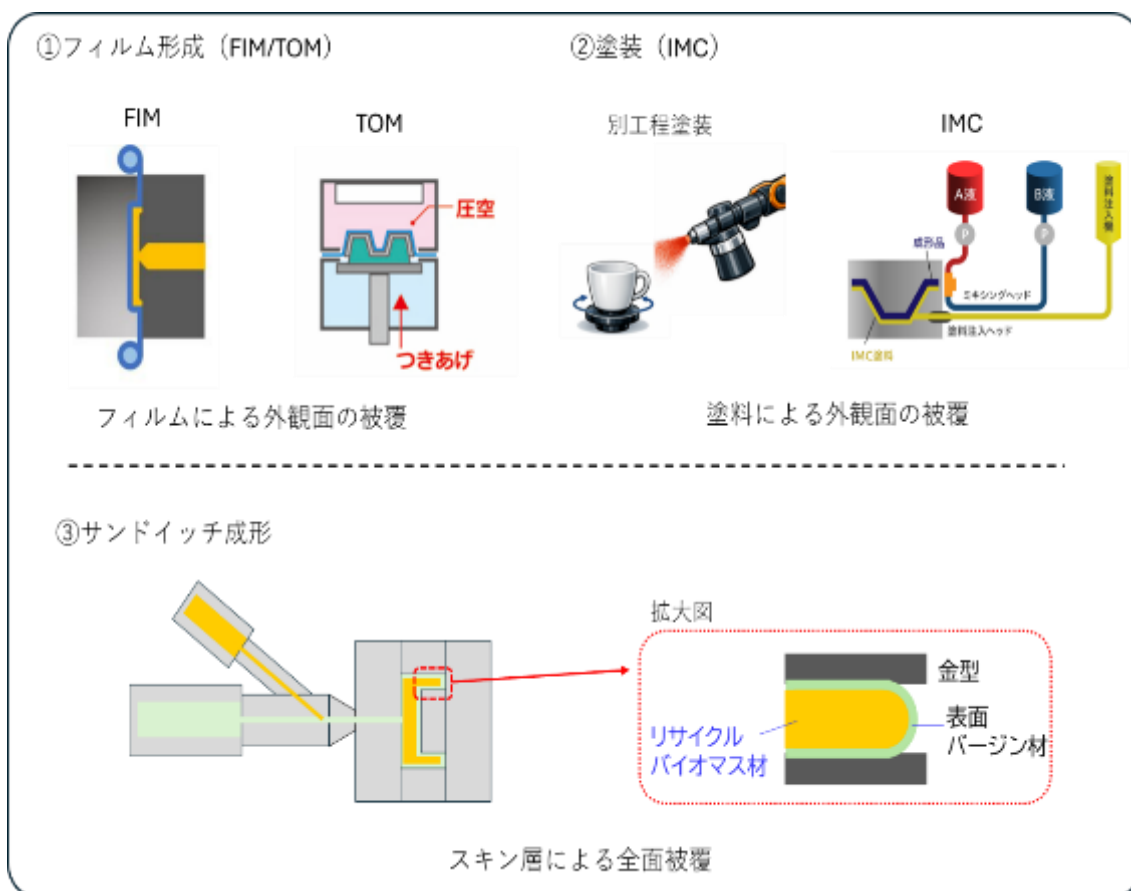
専用の注器を用いて、プラスチックの射出成形と塗装を同一金型内で行う工法である。あらかじめ金型に溶剤系、水系、粉体といった塗料を塗装した後に、プラスチック基材を成形する『プリモールドコート法』と、プラスチック基材を成型後に金型と基材の間

に塗料を流し込む『注入法』がある。(DNT コーティング技報 No.20.50-53)専用の塗料注入装置は必要だが、成形時に同一金型内で処理できるため、低コスト(短タクト)であり、必要最低限の塗料で済むため低環境負荷である。

③ サンドイッチ成形工法

スキン層(表層)とコア層(内部)の2層構造を、1回の型締め・射出工程で形成する射出成形技術であり、従来の単色射出成形用の金型1つにて成形できる。専用の成形機は必要だが、二色成形のように別途金型を準備する必要がない。一般的には、スキン材を射出 ⇒ コア材を射出 ⇒ 再度スキン材を射出してゲート部を封入するという流れで、「スキン層/コア層/スキン層」の断面構造が得られる。

表面(スキン)層材料で内部のコア層材料を全面被覆することができるが、コア層の比率は一般的には半分程度であるため、コア層に用いるバイオマス材料の比率(バイオマス度)がフィルム形成や塗装・コーティングに比べて下がってしまう。



図(3)-6 リサイクルバイオマス材料を被覆する各種工法の模式図

上述した機能性バリアの被覆（形成）工法について、各工法の長所・短所を含めた特徴を比較したものを表(3)-3 にまとめた。

・被覆性

射出成形とは別工程の塗装工法、およびサンドイッチ成形工法では、成形品表面を全面被覆可能なものの、それ以外のフィルム形成工法や IMC では全面被覆は難しく、外観面（片側）を被覆することしかできない。

・密着性

kinari などバイオマス材料のベース樹脂に用いられることが多いポリプロピレン（PP）は、他材料との反応性が非常に乏しく、フィルム形成やコーティング等において、ベース材料との密着（接着）性が課題になることが多い。

なお参考として、二色成形における材料間の密着（接着）性を表(3)-4 に示すが、PP と良好な密着（接着）性を発現する材料は、同材料の PP もしくはオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO) のみで、その他の主要材料では密着せずに剥離してしまう。

一方、サンドイッチ成形は、「スキン層／コア層／スキン層」の3層構造になって、コア材料をスキン材料で完全に覆ってしまうため、表面（外皮）側のスキン材料で外形形状が担保される。そのため、密着性に問題のある材料であっても、大きな外力が掛かるような強度部品でない限り、剥離によって形状が崩れる可能性は低い。

・表面硬さ

いずれの工法も被覆するフィルムや塗材など、表面に用いる材料の硬さとベース樹脂の硬さに依存する。なお、ベース材料であるバイオマス材料の kinari は、セルロース繊維をフィラーとした複合体であるため、通常の PP 材料よりも高硬度である。また、食器用の材料の場合、高い表面硬さは必要にならない。

・バイオマス濃度

フィルム形成や塗装コーティングでは、フィルムもしくは塗材の厚みが成形品厚みに比べて非常に薄く、成形品のほとんどをバイオマス材料で占めるため、バイオマス濃度は高くなる。一方、サンドイッチ成形では、一定量のスキン層が存在するため、フィルム形成や塗装・コーティングに比べてバイオマス濃度は低くなる。

・加工コスト

射出成形とは別工程が必要になる、TOM 成形および塗装（別工程）については、非常に高コストになってしまう。一方、FIM、IMC、およびサンドイッチ成形は射出成形の工程に付随もしくは成形工程のみで完了するため、コストが大きく上がることはない。

食器利用においては、有害物質漏洩の可能性を低減できる「全面被覆」されることが好ましく、表(3)-3の各工法の比較一覧の中で、「全面被覆」が可能で、かつ最も「○」評価が多いサンドイッチ成形によって機能性バリアの形成検討を実施することにした。サンドイッチ成形のバイオマス濃度について、従来の一般的なサンドイッチ成形のコア比率 30～60%では十分なバイオマス濃度にはならないため、「△」と評価しているが、本事業の中でコア比率の向上検討を実施し、バイオマス濃度を高めていく予定である。

表(3)-3 リサイクルバイオマス材料を被覆する各工法の比較

| | フィルム形成 | | 塗装・コーティング | | 表面層形成 |
|-------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | フィルムイン モールド (FIM) | TOM成形 | 塗装 (別工程) | インモールドコート (IMC) | サンドイッチ成形 |
| 被覆性 | × 片側被覆のみ | × 片側被覆のみ | ○ 全面被覆可 | × 片側被覆のみ | ○ スキン破れ なければ被覆OK |
| 密着性 | △～× 材料の制約あり (PPと密着が課題) | △～× 材料の制約あり (PPと密着が課題) | △～× 塗材との相性あり (PPと密着が課題) | △～× 塗材との相性あり (PPと密着が課題) | ○ 外形をスキン材で 覆えば密着性OK |
| 表面硬さ | ○ フィルム材料次第 | ○ フィルム材料次第 | ○ ベース材料 +塗材の硬さ | ○ ベース材料の硬さ | ○ ベース材料 +スキン材の硬さ |
| バイオマス 濃度 | ○ フィルム以外 バイオマス材料 | ○ フィルム以外 バイオマス材料 | ○ 塗装部以外 バイオマス材料 | ○ 塗装部以外 バイオマス材料 | △ コア比率次第 |
| コスト | △ フィルム+タクト増も 成形工程のみ | × 成形とは別プロセス | × 成形とは別プロセス | ○ 成形工程のみ | ○ 成形工程のみ |

表(3)-4 二色成形における材料間の密着（接着）性

| 材料A 材料B | | プラスチック | | | | | | | |
|------------|--------|--------|-----|----|----|-----|------|-----|--------|
| | | PP | ABS | PA | PC | POM | PMMA | PBT | PC-ABS |
| プラスチック | PP | ◎ | × | × | × | × | × | × | × |
| | ABS | × | ◎ | × | × | × | × | × | × |
| | PA | × | × | × | × | × | × | × | × |
| | PC | ◎ | × | — | ◎ | × | × | × | × |
| | POM | × | × | × | × | × | × | × | × |
| | PMMA | ◎ | × | × | ○ | × | ◎ | × | × |
| | PBT | × | × | × | ○ | × | — | — | × |
| | PC-ABS | ○ | × | — | ◎ | × | ◎ | × | ◎ |
| エラストマー | TPC | ◎ | × | × | ◎ | × | — | ○ | ◎ |
| | TPO | × | ◎ | × | × | × | × | × | × |
| | TPU | ◎ | × | × | ◎ | × | — | × | ◎ |

(3)-②-1-2 実験・結果

◆リサイクルバイオマス材料の粉碎検討

バイオマス材料の kinari を用いて成形された湯呑みを、食堂で一定期間使用されたのちに回収されたものを、リサイクルバイオマス成形材料として用いるために、まず粉碎検討を実施した。回収した湯呑みを、図(3)-7に示すような粉碎機（粒断機：ハーモ社 SPCIII-1500）によって、射出成形機のホッパーに投入可能なレベル（粒径：3～6 mm程度）に粉碎した。回収した湯呑みの外観写真、および粉碎後のペレットの外観写真を、図(3)-8および図(3)-9に示す。

湯呑みを粉碎する際に、所定の粒径未満（1 mm 未満）の微粉末が発生したが、成形機のスクリーンに噛み込まない同微粉末は、篩によって除去した。これによって、粉碎後に回収できたリサイクルペレットの重量は、粒断機に投入した湯呑みの総重量に対して、約96%に減少した。また、図5に示す写真の通り、食器（湯呑み）の洗浄などの実使用によって、熱湯や洗剤などによる物理的もしくは化学的な材料劣化が発生し、バイオマス材料の kinari のベース色である淡茶色が部分的に白化もしくは濃色化するなど、色変化が発生していた。粉碎ペレットそれぞれの色バラツキが非常に大きく、サンドイッチ成形による色味バラツキの平均化も併せて検討した。



図(3)-7 粒断機 (SPCIII-1500) の外観写真



図(3)-8 回収されたバイオマス材料成形品（湯呑み）



図(3)-9 リサイクルバイオマス粉碎品

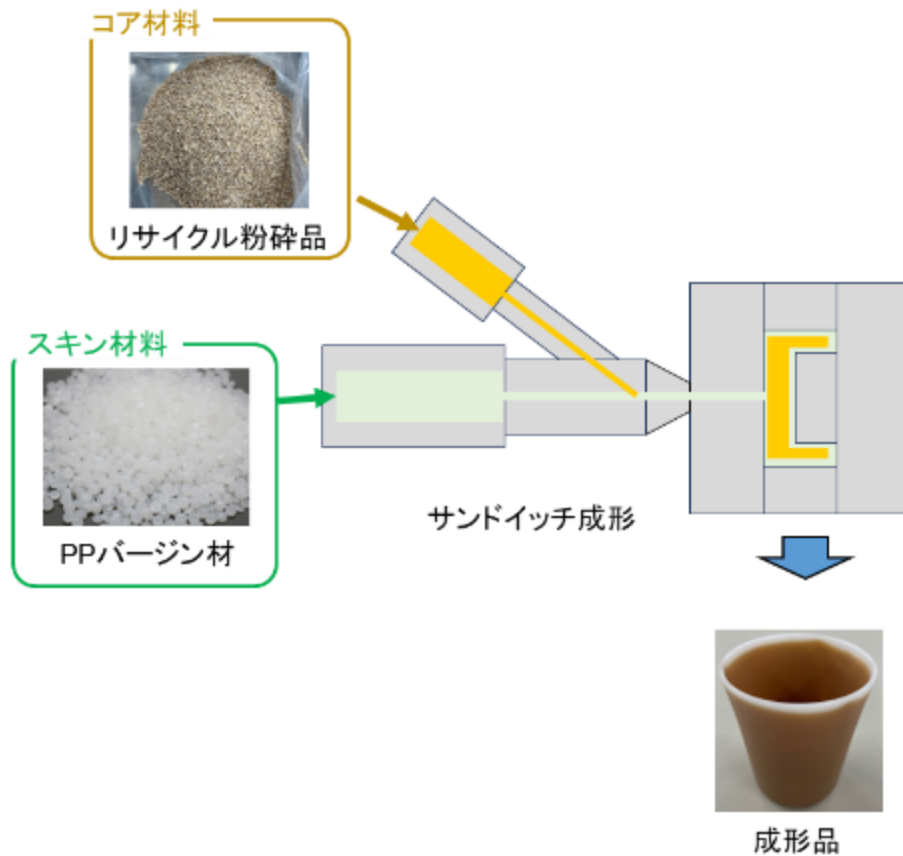
(3)-②-1-3 リサイクルバイオマス材料のサンドイッチ成形検討

回収した湯呑みによるリサイクルバイオマス材料の粉碎ペレットを用いてサンドイッチ成形検討を行った。サンドイッチ成形には、図(3)-10 に示すような成形機（株式会社日本製鋼所：J220ADS-2M）を用いた。

図(3)-11 に示すように、十分に乾燥した（105°Cで12時間）リサイクル粉碎品をコア層に、バージンのPP材料をスキン層に用いてサンドイッチ成形してカップを作製した。成形条件を調整することによって、スキン破れが発生せず、かつコア層のリサイクルバイオマス材料が成形品の先端近くまで到達した成形品を得ることができた。また、粉碎材料の時点では材料劣化などによる色むらが目立ったが、サンドイッチ成形することによって色むらが目立たないレベルに抑制された。



図(3)-10 サンドイッチ成形機 (J220ADS-2M)



図(3)-11 リサイクルバイオマス材を用いたサンドイッチ成形の説明図

次に、コア層材料に青色のカップを粉碎したリサイクルバイオマス材料用いてサンドイッチ成形したもの、およびスキン層材料のPPを白色カラーマスターバッチ添加によって白色着色したものをを用いてサンドイッチ成形したものを作製した。

図(3)-12 に、各成形品の外観写真を示す。青色着色されたコア材料を用いて成形すると、コア材料へのカラーマスターバッチの添加によって、着色していない（カラーマスターバッチを添加していない）ものに比べてコア層の流動性が異なるため、成形品先端部へのコア層の到達度合いが若干異なる（図(3)-B の左の茶色品はコア層到達位置先端より約 3 mm、中央の青色品はコア層到達位置先端より 1.5mm）が、ほぼ同様の成形品が得られた。外観の色味は、半透明のスキン層があるものの、粉碎前のカップの色味をほぼ再現していた。

また、スキン層の PP 材料を白色に着色したものでは、5%のマスターバッチの添加によって、コア層のリサイクルバイオマス材の茶色の色味が透けることなく、成形品表面全体で白色の外観を保っており、表面に十分な厚みの機能性バリア層が形成できたことが分かった。

次に、成形サンプルの重量および比重を測定することによってコア比率を算出した。具体的な算出方法は、PP の比重を 0.900、リサイクルバイオマス材料の比重を 1.154 とし、重量比率からコア比率を求めた。



図(3)-12 リサイクルバイオマス材を用いたサンドイッチ成形品の外観写真

スキン層材料もコア層材料も着色なしの成形品（一番左の写真）のコア比率は 64wt%と算出された。従来のサンドイッチ成形のコア比率と比較する十分なレベルであると考えられるが、図(3)-13 に示した成形品断面写真からも分かるように、成形品先端部への更なるコア層充填の可能性があるので、更なるコア比率アップの検討を継続していく。



スキン:PP+白色
コア:再生kinari

図(3)-13 リサイクルバイオマス材を用いたサンドイッチ成形品の断面写真

(3)-②-1-4 結論

機能性バリア層を形成する工法を各種比較して、リサイクルバイオマス材料の食器利用に向けて全面被覆可能なサンドイッチ成形の検討を実施し、機能性バリア層として十分な厚みの表面層を形成することができた。今回の検討では、コア比率が 64wt%であったが、成形品先端部へのコア層の導入や、コア層の厚み向上（すなわち、スキン層の厚み低減）によっても、コア比率向上の可能性を検証することが今後の課題である。

(3)-②-2 サンドイッチ成形の樹脂流動解析検討

(3)-②-2-1 実証概要

サンドイッチ成形におけるスキン層およびコア層の流動状態を、シミュレーションによって推測できるように樹脂流動解析を検討した。

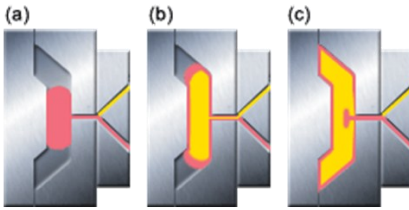
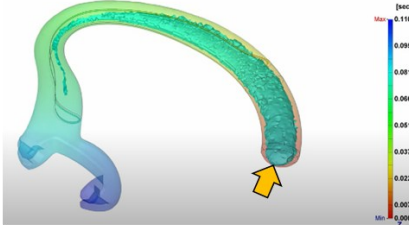
まず、樹脂流動解析ソフトの比較を実施した。サンドイッチ成形（コインジェクション成形）の解析が可能なソフトとして、オートデスク社の「Moldflow」、およびコアテックシステムズ社の「Moldex3D」を比較した。

(3)-②-2-2 実験・結果

表(3)-5 に、両者のソフトの比較を示す。Moldflow では、サンドイッチ成形の解析機能としてコインジェクション解析はあるものの、Midplane（略平面）の解析のみで、3次元の解析機能がないため、成形品の3次元の詳細な流動状態を再現することができない。一方、Moldex3D では、3次元の解析が可能で、各断面におけるスキン層とコア層の面積比、重量比、体積比などを出力可能になっており、より詳細な成形品の流動状態シミュレーションが可能である。

これらの比較から、サンドイッチ成形の樹脂流動解析においては、Moldex3Dの方が優れていると判断して、本検討では、Moldex3Dを用いて解析の検討を実施することにした。

表(3)-5 サンドイッチ成形の樹脂流動解析ソフトの比較

| ソフトの種類 (機能名) | 解析イメージ | 特徴 |
|---|--|---|
| Moldflow /Autodesk (コインジェクション) |  | <ul style="list-style-type: none"> ・ 3D解析機能がない ⇒ Midplane (略平面) のみで解析 |
| Moldex3D /CoreTech System (Co-Injection) |  | <ul style="list-style-type: none"> ・ 3D解析可能 ・ 各断面のスキン/コア層の面積比、重量比、体積比を出力可 |

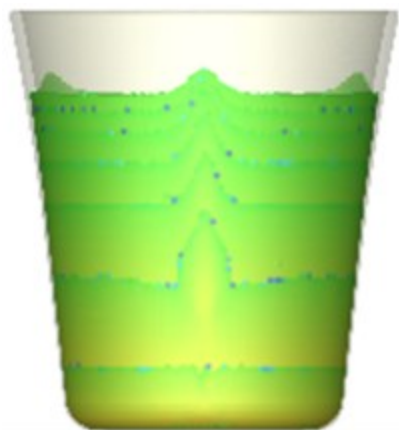
◆樹脂流動解析結果

Moldex3D のコインジェクション機能によって、樹脂流動解析を行った。なお、バイオマス材料である kinari については、Moldex3D のソフト内の材料データベースには材料情報がなかったため、樹脂流動解析に必要な材料物性を取得して、ソフト内の材料データベースに登録して使用した。

図(3)-14 に、樹脂流動解析の結果と成形品の外観写真を並べて比較した。解析結果の黄色～黄緑色の部分がコア層の充填エリアであるが、実成形品に比べてコア層の充填エリアがやや少なかった。また、コア比率も実成形品が 64wt% (58vol%) であったのに対して、解析結果では 51vol% とやや小さくなった。解析条件と成形条件の合わせ込みが不十分であったため、実成形とのずれが生じたと考えられる。また、コア層材料に用いたリサイクル kinari の材料データを、バージン kinari のデータで代用したことも一部影響していると考えられ、リサイクル材の不安定性を含めた材料物性 (データベース) の扱いについても、更なる検討が必要である。材料データベースを含めた、樹脂流動解析結果と実成形品との一致度向上 (合わせ込み) については、今後の課題として検討予定である。

なお、解析結果のコア層の先端に、3か所の突起形状 (出っ張り) が見られるが、実成形品でも同様の突起形状があることが確認でき、解析の細部については一致している点も見られる。同突起形状は、図(3)-15 に示すようなカップ成形品のスタッキングリブ (カッ

プ重ね合わせ時の張り付き防止用のリブ) 形状の影響によるもので、リブ形状によって一時的な流動幅の広がりがあるため、コア層の進展が速くなるためと考えられる。

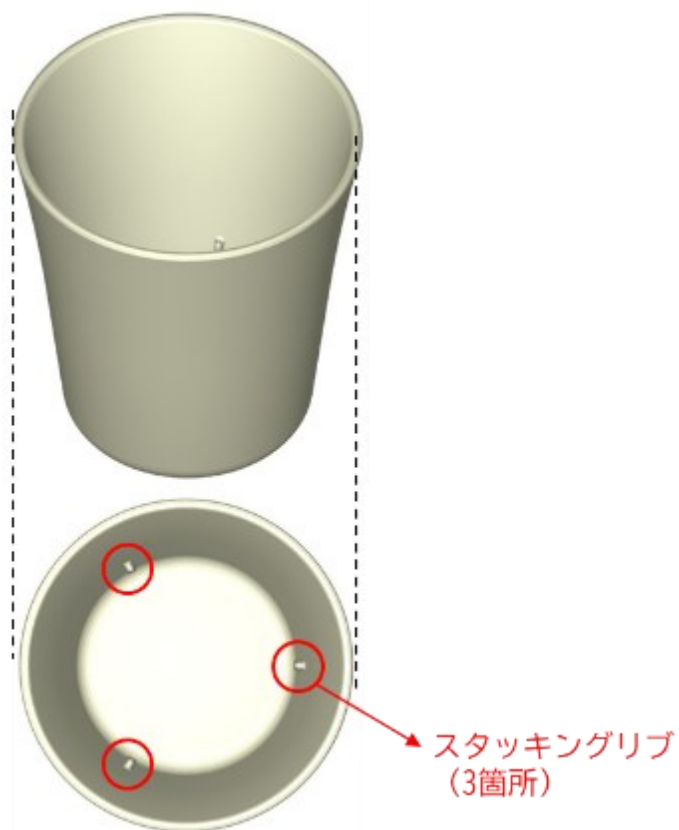


解析結果



実成形品

図(3)-14 コインジェクション解析の結果と成形品外観との比較



図(3)-15 カップ成形品のスタッキングリブ

(3)-②-2-3 結論

サンドイッチ成形の樹脂流動解析として、流動解析ソフトは Moldex3D の機能が優れていると判断して種々の解析検討を行った。スキン層とコア層の流動状態をある程度再現し、コア比率を予測できることが分かった。実成形結果と解析結果との一致度については、解析条件の改善によって、より精度の高い解析を実現することが今後の課題である。

(3)-②-3 サンドイッチ成形品の強度評価

(3)-②-3-1 実証概要

サンドイッチ成形品の強度物性が、スキン層材料およびコア層材料のいずれの影響度が高いか、またコア比率による強度の影響を評価するため、バイオマス材料のサンドイッチ成形品の強度評価を実施した。

(3)-②-3-2 実験・結果

図(3)-16 にサンドイッチ成形品のダンベル成形品の外観写真結果、表(3)-6 にサンドイッチ成形ダンベルの比重測定結果およびコア比率結果、図(3)-17 にサンドイッチ成形品のダンベル曲げ・引張強度の測定結果、図(3)-18 にサンドイッチ成形品のダンベル曲げ・引張弾性率の結果を示した。

リサイクルバイオマス材料は使用状態によって劣化状態が異なるなどの安定性懸念があるため、バージンのバイオマス材料である kinari55（セルロース繊維濃度：55wt%）をコア層に用いた。スキン層には、PP（NOVATEC BC08F：日本ポリプロ株式会社）を用いて、図(3)-16 に示すようなダンベル（JIS K7139 A 規格相当）をサンドイッチ成形によって作製した。また、比較サンプルとして、PP のみのダンベル、および kinari55 のみのダンベルも作製して強度評価した。

表(3)-6 に示すように、比重測定の結果からカップと同様の方法で、成形品のコア比率を算出した。成形ダンベル全体のコア比率は 56wt%と算出され、カップ成形品のコア比率 64wt%に比べてコア比率が下がった。カップの形状に比べてダンベルの形状の方が、流動幅が一度狭くなった後に広がるなど、形状が複雑であるためコア比率が上げにくいことが分かった。特に、図(3)-16 の左側（流動末端側）において、ダンベルの形状に沿ってコア層が広がることなく流動幅がほぼ一定のまま流動末端に到達していることが分かる。また表(3)-6 でも、ゲート側のコア比率が 79%であるのに対して、反ゲート側のコア比率は 31%と大幅に低下しており、全体のコア比率を押し下げている。流動末端の流路の広がり に追従するようなコア層の流れを作れることが、複雑な形状の成形品に対するコア比率向上へのポイントと考えられる。



図(3)-16 サンドイッチ成形品のダンベル成形品の外観写真

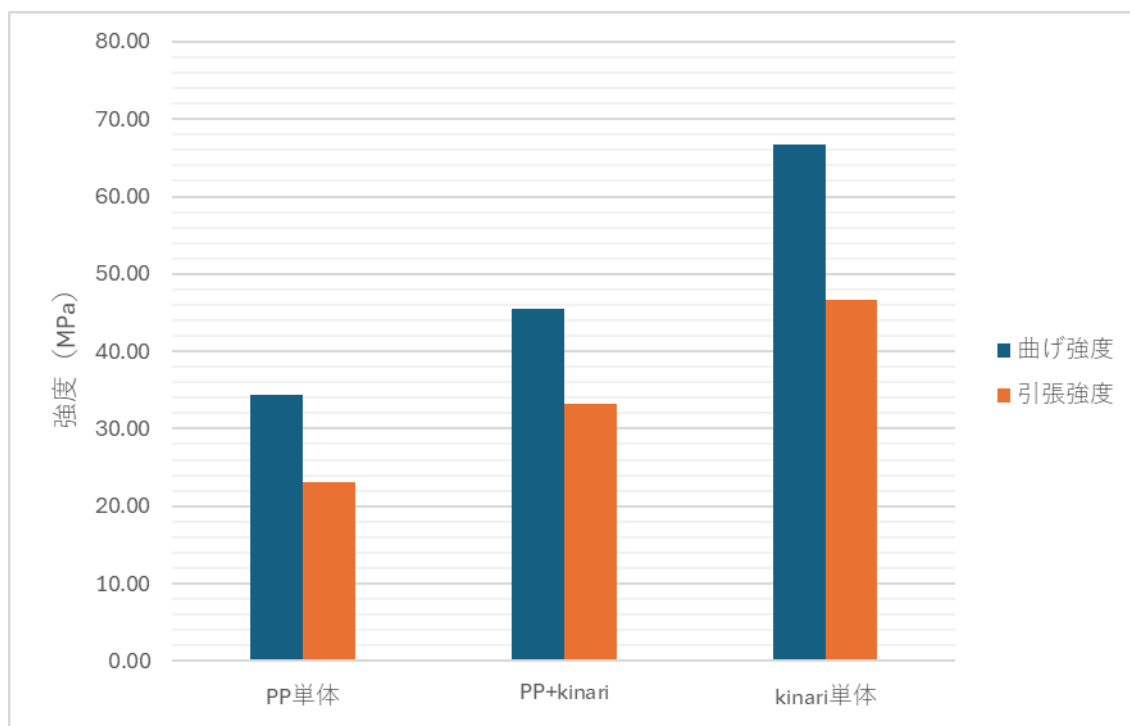
表(3)-6 サンドイッチ成形ダンベルの比重測定結果およびコア比率

| | PP+kinari55 | | |
|--------|-------------|--------|--------|
| | 反ゲート | 中央 | ゲート側 |
| No.1 | 0.9752 | 1.0439 | 1.0983 |
| No.2 | 0.9759 | 1.0446 | 1.0990 |
| No.3 | 0.9838 | 1.0479 | 1.1018 |
| 比重(平均) | 0.9783 | 1.0455 | 1.0997 |
| コア比率 | 30.9% | 57.5% | 78.9% |
| コア比率平均 | 55.8% | | |

次に、作製したダンベルを用いて、万能試験機により曲げ試験、および引張試験を実施した。図(3)-17に、それぞれのサンプルの曲げ強度、および引張強度の測定結果を示す。サンドイッチ成形品の曲げ強度は、PP単体とkinari55単体のほぼ中間の値を取ることが分かった。

なお、サンプル中央部分付近（3点曲げの破断部付近）を切り取って、比重を測定すると、コア比率は58wt%（52vol%）と算出され、断面積のほぼ半分がコア層のkinari55になっており、サンドイッチ成形サンプルの曲げ強度が、PP単体とkinari55単体の中間の値を取っていることとも一致している。

一方、引張強度はPP単体とkinari55単体の中間の値より、やや低い値になることが分かった。引張試験の破断は、最も強度の低いサンプル中央部から、やや流動末端側のPPの比率が大きいエリアで起きており、PPの引張強度の影響が大きく出たため、両者の中間の値よりもやや低い値になったと考えられる。



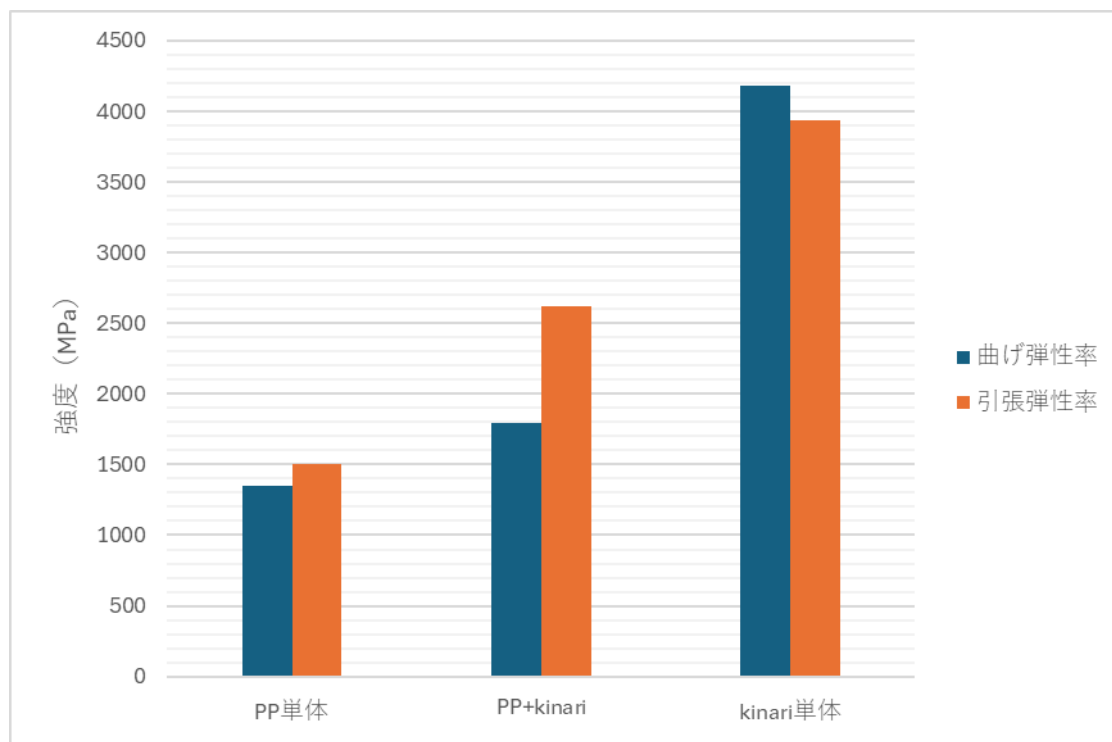
図(3)-17 サンドイッチ成形品のダンベル曲げ・引張強度の測定結果

図(3)-18に、それぞれのサンプルの曲げ弾性率、および引張弾性率の測定結果を示す。弾性率の測定結果については、強度の測定結果とは対照的に、サンドイッチ成形サンプルの引張弾性率が、PP単体およびkinari55単体の中間の値よりやや低い値を取ったのに対して、曲げ弾性率はPP単体およびkinari55単体の中間よりも大幅に小さく、PPの弾性率の値にほぼ近くなった。

引張弾性率については、サンプルが破断したPPの体積分率がやや高いエリアで引張強度と同様の結果になっていた。一方、サンドイッチ成形品の曲げ弾性率が下がったのは、曲げ変形によって表面(外皮)側に存在するPPが最も大きく引っ張られるため、PPの弾性率に近い値になったと考えられる。

以上の強度試験の結果から、サンドイッチ成形サンプルの強度は、スキン層材料とコア層材料の強度の中間あたりとなるが、その強度はスキン層もしくはコア層の割合に応じて決

まることが分かった。成形サンプルの場所によってコア比率が異なるため、成形品内で強度の不均一が起きる可能性が高い。



図(3)-18 サンドイッチ成形品のダンベル曲げ・引張弾性率の結果

(3)-②-3-3 結論

曲げ強度や引張強度については、スキン/コア各材料の強度、および断面のスキン層材料とコア層材料の面積比によることが分かった。一方、引張弾性率はスキン層材料の影響が大きくなることが分かった。

(3)-②-4 意匠性向上についての方針検討

(3)-②-4-1 実証概要

来年度の取り組みとして、カップの意匠性について検討した。以下の項目を検討予定である。

(3)-②-4-2 検討内容

① 色味

・スキン層 PP を着色した場合

コア層のリサイクルバイオマス材料の色味（茶色）を隠蔽することができる、スキン層の最低厚みの検討を実施する。評価手法としては、カラーマスターバッチによって白色の着色したスキン層における色差を、コア層なしの単体成形品に比べて ΔE を 2 以下に抑えることを目標とする。白色での色差が上記範囲に収まれば、その他のカラーで着色したスキン層でも十分な隠蔽性が得られると考えられるため、評価基準として白色を選択することとする。

・スキン層材料を PP のみにした場合

PP 材料は透明もしくは半透明であるため、コア層のリサイクルバイオマス材料の色味（茶色）が透けてしまうが、透けたコア層の色味をバイオマス材特有の風合い、もしくはデザインとして活かさないかを検討する。

② 色ムラ

本報告書でも述べた通り、リサイクルバイオマス材料の粉碎ペレットは色味のムラが大きいため、サンドイッチ成形によって色ムラをどの程度抑制できるかを検討する。

(3)-②-5 総括

リサイクルバイオマス材料に対して、種々の機能性バリア形成工法を比較検討して、食器などの検討に向けてサンドイッチ成形が最適であると判断し、成形の検討を実施した。サンドイッチ成形によって、表面に十分な厚みの機能性バリア層を形成できることが分かったが、コア比率については更なる向上に向けての検討が今後の課題である。

また、樹脂流動解析も検討し、サンドイッチ成形のスキン層とコア層の流動状態をシミュレーションし、成形状態の予測することが可能になった。実成形品との一致度の向上については今後の課題である。

3. まとめ

本事業においては、バイオマス複合樹脂を、化石資源由来樹脂が用いられている、高機能化製品に幅広く展開することで、環境問題解決に貢献していくことを目的としている。今年度のそれぞれの活動、(1)バイオマス複合樹脂の高機能化、(2)高粘度複合樹脂の混練・成形工法、(3)再生プラスチックとバイオマス材料の複合による高品位化について、まとめを下記に示した。

(1)バイオマス複合樹脂の高機能化検証結果まとめ

家電、電子機器、航空機、車載といった工業製品の樹脂部品、筐体への社会実装を目指し、上記工業製品の樹脂部品に特に要求される3つの機能として高温での高強度化、耐衝撃化、難燃性を抽出し、これらの特性を改善することを目標として設定し、本年度の目標は以下の3点とし、すべて達成した。

①高温での高強度化に向けて、セルロースと選定樹脂の双方に化学的により効率よく結合する化学活性種を見出し、化学活性種由来の結合構造を具体的に明らかにすること

⇒高温での高強度化メカニズムから架橋剤候補材料を選定した(表(1)-7、架橋剤 B)。

②耐衝撃性向上に向けて、セルロース複合樹脂において破壊が進展する原因究明を行うこと

⇒セルロース複合樹脂において破壊が進展する原因究明を行い、繊維内部構造による衝撃強度低下の推定メカニズムを構築した。最適な繊維の選定に今回得られた知見を活用していく。

③難燃性向上に向けて、セルロース複合樹脂の燃焼機構を詳しく調べ、燃焼反応を抑制するために必要な難燃機構とそれを実現する難燃剤の最適化により、UL94 規格での V-0 達成 (サンプル厚み 2 mm) 達成すること

⇒セルロース複合樹脂の燃焼機構を詳しく調べ、難燃剤種毎の基本メカニズムを解明した。リン系難燃剤により UL94 規格での V-0 達成 (サンプル厚み 2 mm) 達成した。

(2)高粘度複合樹脂の混練・成形工法の改善検証まとめ

樹脂種、繊維形状、添加剤等で特性を改善させた高機能バイオマス材料は、流動性が低く、混練、成形が難しい。そこで本開発で混練性、成形性を改善させることを目指し、本年度の目標は以下の2点とし、すべて達成した。

①バイオマス複合樹脂の混練プロセス中での分散メカニズムを解明すること。

⇒バイオマス複合樹脂の基本分散メカニズムを解明し、二軸混練機での混練が可能なことを実証した。

②難流動成形材料の最適せん断・成形プロセス領域を特定すること。

⇒難流動成形材料の成形課題を抽出し、解析モデルを構築した。

(3)再生プラスチックとバイオマス材料の複合による高品位化検証結果まとめ

再生プラスチックは、経時での物性低下に加え、異物等による外観変化等の感性価値低下の問題がある。そこで再生プラスチックとバイオマス素材の組合せにより、繊維補強による物性を改善させること、デザイン性を付与させる成形手法により意匠性を改善させることを目指し、本年度の目標は以下の2点とし、すべて達成した。

①再生プラスチック複合材料の目標物性を選定すること

⇒再生プラスチック複合材料の基礎物性評価を完了し、目標物性を構築した(機械物性(曲げ弾性率・曲げ強度・衝撃強度)の低下率を20%以内に抑えること)。

②再生プラスチック複合材料の目標意匠性を選定すること

⇒再生プラスチック複合成形体の二層成形により、外観を改善した。

リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます

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」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [Aランク] のみを用いて作製しています。