

平成27年度セルロースナノファイバー
製品製造工程の低炭素化立案事業報告書
低炭素型ナノセルロース複合ゴム製造工程の開発

大王製紙株式会社
西川ゴム工業株式会社

平成28年3月31日

<目次>

(1) 乾燥プロセスの選定・最適化およびCO₂発生量評価

- ① CNFの性能及び脱水除去に関するテストの実施・・・・・・・・・・ 6
- ②水分除去に関するエネルギーの明確化・・・・・・・・・・・・・・ 17
- ③水分除去に関するCO₂排出原単位の試算・・・・・・・・・・・・・・ 22
- ④エネルギー低減方法の検討・・・・・・・・・・・・・・ 28

(2) CNFの乾燥時の凝集防止・強度向上技術の開発

- ①適正な分散剤の選定・・・・・・・・・・・・・・ 31
- ②補強効果技術の確立・・・・・・・・・・・・・・ 38
- ③CNFの特性評価等・・・・・・・・・・・・・・ 45

(3) ゴムへの混練プロセス開発・性能評価・CO₂発生量の評価

- ①CNFの混練方法の見直し・・・・・・・・・・・・・・ 51
- ②ゴム部材の性能評価・・・・・・・・・・・・・・ 86
- ③ゴム部材製造におけるCO₂発生量評価・・・・・・・・・・・・・・ 94

(4) 製造工程の低炭素化対策の立案

- ①従来材料による既存製造工程のCO₂排出量・・・・・・・・・・ 99
- ②現状製法によるCNF複合ゴムの製造工程現状のCO₂排出量
・・・・・・・・・・・・・・ 99
- ③本業務の製法によるCNF複合ゴムの製造工程現状のCO₂排出量
・・・・・・・・・・・・・・ 99
- ④CO₂排出削減効果の評価と低炭素対策の立案に向けた課題の整理
・・・・・・・・・・・・・・ 100

平成27年度セルロースナノファイバー製品製造工程の低炭素化対策の立案事業
委託業務（低炭素型ナノセルロース複合ゴム製造工程の開発）の進捗

要旨

ゴム部材の5%軽量化およびセルロースナノファイバー(CNF)乾燥時のエネルギーを現状のスプレー乾燥比80%以上の削減を目標に、CNF乾燥プロセスの立案、およびゴムへの複合化検討を実施した。CNF乾燥方式の見直しでは、ドラム乾燥方式の導入によりCO₂発生量を従来比7割削減できた。8割以上の削減には、CNFスラリーの濃縮工程と乾燥工程の組み合わせの選定が課題となる。

ゴムへの複合化検討では、混練工程を見直すことでCNFを良好分散できたが性能が目標未達であるため、今後、界面接着性向上と混練プロセスの最適化を進める。

(1) 乾燥プロセスの選定・最適化およびCO₂発生量評価

ドラム乾燥方式により、CO₂発生量をスプレー乾燥比7割削減する見通しが立った(スプレー乾燥方式47.8CO₂-kg/CNF-kg→ドラム乾燥方式14.5CO₂-kg/CNF-kg)。乾燥工程の前に脱水工程を導入することで8割以上の削減が可能と考えられるが、脱水に伴いCNFスラリーの流動性が低下するため、ドラム乾燥で乾燥ムラが生じる可能性があり、ドラム乾燥可能なスラリー濃度の見極めが課題となる(スプレー乾燥方式47.8CO₂-kg/CNF-kg→濃縮+ドラム乾燥方式6.3CO₂-kg/CNF-kg見込み)。

(2) CNF乾燥時の凝集防止・強度向上技術の開発

CNFは乾燥時に強固に凝集し、ゴム中に再分散しなくなる問題があるが、CNF乾燥時の凝集を防止できる添加薬品の選定、およびゴムへの複合化工程の見直しを実施することで、CNFをゴムへ良好分散させる見通しが立った。具体的には、CNF乾燥体とゴムのみを混練してマスターバッチとし、マスターバッチを他のゴム添加剤と共にゴムへ複合化する方法である。しかし、複合材の性能が目標未達のため、CNFとゴムとの界面接着性向上が課題となる。

(3) ゴムへの混練プロセス開発・性能評価・CO₂発生量評価

CNF乾燥体を直接ゴムに複合化した場合は分散不良が生じていたが、ゴムへの複合化においてマスターバッチ工程を設けることで良好分散できた。今後、マスターバッチ工程やゴム複合化工程の装置や処理条件を最適化していく。なお、マスターバッチ工程を設けた場合、通常のゴム複合化工程と比較してCO₂発生量は微増となる(通常のゴム複合化工程0.60CO₂-kg/複合ゴムkg→マスターバッチ工程

有 0.61CO₂-kg/複合ゴム kg)。

(4) 製造工程の低炭素化対策の立案

カーボンブラックと CNF の置き換えにより、従来のゴム部材 (CNF 不使用) に対して、0.04CO₂-kg/ゴム部材 kg 増加となった。H28 年度は 0.19CO₂-kg/ゴム部材 kg の低減を目指す。

①スプレー乾燥 CNF 使用	+0.97CO ₂ -kg/ゴム部材 kg
②ドラム乾燥 CNF 使用	+0.04CO ₂ -kg/ゴム部材 kg
③濃縮ドラム乾燥 CNF 使用	-0.19CO ₂ -kg/ゴム部材 kg
④濃縮ドラム乾燥 CNF のマスターバッチ使用	-0.18CO ₂ -kg/ゴム部材 kg

Summary

The results obtained by drying the CNF showed that the contact drying method reduces the CO₂ emission by 70% compared to that achieved by the conventional spray dry process. To reduce CO₂ by more than 80%, it is necessary to optimize the drying process of CNF slurry by combing the following two processes: dehydration and contact drying.

Good dispersion was observed when a masterbatch process was used for mixing CNF to rubber to fabricate an CNF/rubber composite. However, the CNF/rubber composite did not have the desired quality. In fiscal 2016, we will try to improve the quality of the composite by improving the interfacial adhesion between CNF and rubber and by optimizing the mixing process.

(1) Optimization of the drying process of CNF and evaluation of CO₂ emissions

When the contact drying method (twin drum-type drying) is used, CO₂ emission is 70% lesser (14.5 CO₂-kg/CNF-kg) than that achieved with the conventional spray dry process (47.8 CO₂-kg/CNF-kg).

When a dehydration process is used before the contact drying process, more than 80% CO₂ reduction may be achieved compared to that obtained with the conventional spray dry process. However, lowering the fluidity of the CNF slurry by dehydration will cause drying irregularity during contact drying. Therefore, it is necessary to optimize the concentration of CNF after dehydration in order to uniformly dry CNF (spray drying = 47.8 CO₂-kg/CNF-kg; concentration

optimization and contact drying = 6.3 CO₂-kg/CNF-kg).

(2) Prevention of aggregation while drying CNF and improving the strength of the CNF/rubber composite

CNF firmly aggregates when the CNF slurry is dried, leading to the problem of non-redispersed CNF in the rubber. We selected some chemicals that can prevent aggregation during CNF drying, and reviewed the mixing process of CNF to rubber. The result showed good dispersion of CNF in the rubber. Specifically, we made a masterbatch by kneading dried CNF with rubber, followed by compounding the rubber with the masterbatch and other rubber additives. However, the quality of the composite was not as desired. Therefore, we tried to improve the interfacial adhesion between CNF and rubber.

(3) Mixing of dried CNF and rubber, evaluation of the composite's quality, and determination of CO₂ emissions during the mixing process

Poor dispersion occurred when CNF is directly mixed into rubber. However, we could improve the dispersibility of CNF by introducing the masterbatch process before making the CNF/rubber composite. We tried to optimize the equipment and processing conditions of either the masterbatch process or the process of making the CNF/rubber composite. It should be noted that, if we used the masterbatch process, CO₂ emissions became just slightly more (0.61 CO₂-kg/composite-kg) than that achieved with the conventional rubber compounding process (0.60 CO₂-kg/composite-kg).

(4) Development of a low-CO₂ emission process for manufacturing the CNF/rubber composite

In fiscal 2015, we were able to reduce the CO₂ emission to +0.04 CO₂-kg compared to that achieved with conventional products. In fiscal 2016, we aim to achieve -0.19 CO₂-kg emission compared to that achieved with conventional products. Thus, the different results obtained can be summarized as follows:

- (1) spray dried CNF = + 0.97 CO₂-kg/composite-kg
- (2) drum dried CNF = + 0.04 CO₂-kg/composite-kg
- (3) dehydration and drum dried CNF = -0.19 CO₂-kg/composite-kg
- (4) masterbatch process with dehydration and drum dried CNF = -0.18
CO₂-kg/composite-kg

(1) 乾燥プロセスの選定・最適化およびCO₂発生量評価 (大王製紙株式会社)

セルロースナノファイバー (以下、CNF) は製造過程において、スラリー状で製造されるため製品形態として、CNF 固形分濃度が 2 % 程度となる。これをゴムや樹脂に混練する際、水分が含まれると水蒸気爆発等、うまく混練できない問題があり、水分を除去するため乾燥方法について検討した。

一般的に乾燥方法として、直接乾燥と間接乾燥に分けられる。直接乾燥とは、乾燥対象物に熱風を直接あてて乾燥させる方法で、スプレー乾燥、減圧乾燥、気流式乾燥などが挙げられる。一方、間接乾燥としては、乾燥対象物に対して媒体を介して乾燥する方法で、ドラム乾燥やディスク乾燥などが挙げられる。スプレー乾燥とは、スラリー状の原料を噴霧することで、微小な液滴を作り、表面積を増大させる。そこに、熱風をあてることで、急激に液滴を乾燥させ、マイクロオーダーの乾燥パウダーを得ることができる乾燥方法である。CNF は植物由来のセルロース繊維を湿式粉碎して製造されるため、スラリー状態で得られ、そのままスプレー乾燥することができる。しかし、固形分濃度 2 % の CNF はスラリー状となっており、多量の水分を熱により除去することが必要となるため、エネルギー消費は高くなる。

そこで本業務では、①スプレー乾燥よりも乾燥効率が高く、固形分の乾燥が可能な乾燥機を選定すること、②乾燥エネルギーを低減するためスラリー状 CNF を脱水する機械を選定することを目的とする。

スプレー乾燥ヤー比で 8 割以上エネルギーを低減できる方法を開発すること、脱水-乾燥の 2 段階プロセスで乾燥体を製造でき、脱水、乾燥の各工程で最適な装置を選定するとともに、CO₂ 発生量について評価するため、下記に示す内容を実施した。

① CNF の性能及び脱水除去に関するテストの実施

①-1 乾燥テスト

事前調査として、スプレー乾燥機を用いて CNF スラリー (2 % 濃度) を乾燥し、水分率と乾燥後の粒子径を評価した。結果、スプレー乾燥により CNF スラリーを水分率約 11 % 以下、平均粒子径 37.7 μ m 以下の乾燥パウダーにできることがわかった。しかし、CNF は濃縮を進めると、固形化し、流動性が低下するため、スプレーできなくなる。そのため、脱水処理した CNF の乾燥は困難である。

よりエネルギー消費を抑えられ、CO₂低減が期待できるドラム乾燥機を用いてCNFスラリー（2%濃度）を乾燥し、水分率と乾燥後の粒子径を評価した。ドラム乾燥とは、原料を2つのドラムの間に投入し、2つのドラム間で熱着して3/4回転で所定の含水率まで乾燥した後、スクレパーによってドラム表面に密着した乾燥物を掻き落とす方法である。テストの結果、ドラム乾燥によりCNFスラリーを水分率10%以下、フレーク状又はシート状のCNF乾燥体を得ることができた。また、ドラム乾燥は、濃縮により固形化したCNFを乾燥すると、ドラム表面への密着性が悪く、乾燥ムラの発生が懸念される。今後、固形化したCNFを高効率で乾燥できる装置の調査や選定を進める。

(i) スプレー乾燥（A社製）

A社製スプレー乾燥機を用いて平成27年5月26日にテストを実施し、以下の品質のCNF乾燥体を得られることを確認した。

入口温度300℃にてCNF乾燥パウダーを得ることができた。製品原料についてはクリーム色に着色していた。テスト開始より乾燥室内の壁面にCNF付着がみられ、特に入口温度300℃まで上げると、壁面にフィルム形成し、製品歩留が低下する問題が懸念される。原因は以下2点が考えられる。

- ・原料の供給過剰により未乾燥が壁内に付着
- ・高粘度のためダマになり未乾燥のまま壁内に付着

状況から特に入口温度300℃に上げたことによる供給量の増加によりフィルム形成したと見られる。対策として、原料供給量を下げる又は入口温度を下げることで解決できると推測される。また当初CNFは高粘度のためローラーポンプで原料を送液できず、安定生産ができない課題があったが、ローラーポンプと攪拌機の容量アップ、チューブ径をより広くすることで送液可能であることを確認した。スプレー乾燥テスト後、チャンバー内の壁面全体に原料が付着し、高圧エアでは除去できないほど付いており、洗浄できない問題がある。また、茶褐色に変色した原料がアトマイザー内に残っており、異物の原因や詰りにより連続生産できない可能性がある。アトマイザー内部に原料粕が生じる原因として、アトマイザー自体の熱が上昇し原料が噴霧される前に乾燥してしまう事が考えられ、入口温度を高くする同様の問題は後述するB社のテストでも確認されている。対策として、アトマイザーに熱風が直接当たらない様にす

ることや、原料供給量をあげてアトマイザー内部での乾燥を防ぐ、冷風をアトマイザーに当てる装置を付けるなどの対策案がある。

<得られたCNF乾燥体の品質>

- ・水分率：11%
- ・形状：微粒子
- ・平均粒子径：37.7 μm

(ii) スプレー乾燥（B社製）

B社製スプレー乾燥機を用いて平成27年5月22日にテストを実施し、以下の品質のCNF乾燥パウダーが得られることを確認した。

入口温度225°Cでも製品原料の着色もなく、評価可能な量のサンプルを回収することができた。アトマイザー回転数40,000rpm以上で行うと、15分でアトマイザー詰まりが発生し、生産できなくなった。CNFスラリーは高粘度のため、当初ローラーポンプでスプレー乾燥機内に送液できなかったが、CNF原料タンク容量を10L→5Lに変更し、攪拌機で原料全体にシェアがかかるようにすることで送液しやすくした。また、送りチューブを短くして対応することで、CNFスラリーをスプレー乾燥機内に送液することができ、安定生産できることを確認した。

<得られたCNF乾燥体の品質>

- ・水分率：3.5%
- ・形状：微粒子
- ・平均粒子径：23.4 μm

(iii) スプレー乾燥（C社製）

C社製スプレー乾燥機を用いて平成27年3月23日にテストを実施し、以下の品質のCNF乾燥パウダーが得られることを確認した。

C社の特徴として、噴霧方法が4流体ノズルを用いることで（気体を通る流路が2つ、原料を通る流路が2つ）、より液滴を小さくし、さらに表面積を増大させ、乾燥効率を向上できる。結果、アトマイザー方式で乾燥したCNFパウダーの平均粒子径が40～20 μm 程度に対して、4流体方式で乾燥したCNFパウダーの平均粒子径が約6 μm とより小さくなっており、ノズル変更するこ

とで、様々な粒子径のCNF乾燥パウダーを生産できることを確認した。

<得られたCNF乾燥体の品質>

- ・水分率：8.3%
- ・形状：微粒子
- ・平均粒子径：6.4 μm

(i) ~ (iii) で検討したスプレー乾燥の仕様、条件、得られたCNF乾燥体の品質を表1~3に示す。

表1 スプレー乾燥機各社テスト設備仕様

	A社	B社	C社
熱風入口温度	~320°C	~250°C	~200°C
噴霧方式	アトマイザー方式	アトマイザー方式	4流体方式
製品捕集	サイクロン方式	サイクロン方式	サイクロン方式
原液ポンプ	ローラーポンプ	ローラーポンプ	ローラーポンプ

表2 スプレー乾燥によるテスト条件

	A社	B社	C社
入口温度	300°C	225°C	230°C
出口温度	100°C	110°C	100°C
ノズル方式	アトマイザー方式	アトマイザー方式	4流体ノズル
原料濃度	% 2.0	2.0	2.0

表3 スプレー乾燥によるCNF乾燥体の品質

		A社	B社	C社
水分	%	11.0	3.5	8.3
体積平均粒子径	μm	37.7	23.4	6.4

(iv) ドラム乾燥 (D社)

D社製ドラム乾燥機を用いて平成27年11月16日にテストを実施し、以下の品質のCNF乾燥体を得られることを確認した。

ドラム乾燥機への原料投入時、ドラム間の中央に原料を投入すると、自然に原料がドラム間に均一に広がっていくが、ドラム間の両サイドに原料が滞留し、塊になる傾向となり、生産性の低下や異物化が懸念される。対策として両サイドから原料投入すると中央に向かって自然に広がり、滞留なく乾燥できることを確認できた。乾燥運転中、乾燥したCNFが飛散し、装置内や周辺に堆積するため製品回収量が低下する問題がある。乾燥したCNFの飛散はフード設置により減らすことはできるが、熱ロスが大きいいため、消費エネルギーが増大し、CO₂排出量が増える可能性がある。また、原料投入の際、CNFスラリーが原料飛び跳ね、製品回収率が悪化する問題があり、原料投入口を密閉にする等の対策が必要である。

<得られたCNF乾燥体の品質>

- ・水分率：5.6%
- ・形状：フレーク状

(v) ドラム乾燥 (E社)

E社製ドラム乾燥機を用いて平成27年11月18日にテストを実施した。結果、ドラム回転数3.0rpm以下、蒸気圧力0.3~0.7MPaの範囲の運転条件であれば、含水率10%以下の乾燥体を得られることを確認した。乾燥したCNFは剥離性が悪く、ドラムが2回転して乾燥物が2層となった時にシート状で掻き取られおり、操業に支障があり、改善が必要である。対策として、スクレーパーナイフの材質や厚みを変更する必要がある(今回はSUS304相当、厚さ2mm)。以下の品質のCNF乾燥体を得ることができた。

<得られたCNF乾燥体の品質>

- ・水分率：8.9%
- ・形状：シート状

(vi) ドラム乾燥 (F社)

F社製のドラム式乾燥機を用いて、平成27年1月18日にテストを実施し、以下の品質のCNF乾燥体を得られることを確認した。

ドラム乾燥機への原料投入後、自然に均一に広がり、シート状でサンプルが回収できることを確認した。スクレーパー用いたCNF乾燥体とドラム表面の剥離性は良好で、ドラム一回転で乾燥製品を回収でき、操業性に問題ないことを確認した。スクレーパーでの剥離性は刃先の形状で決まり、先端が尖っていることで表面のシートを効率良く掻き取ることができる。原料の飛散が激く、生産性の低下が懸念されるため、飛散防止のカバーの設置等を検討する必要がある。

<得られたCNF乾燥体の品質>

- ・水分率：10.0%
- ・形状：シート状

(vii) ドラム乾燥 (G社)

G社製ドラム乾燥機を用いて、平成27年1月14日テストを実施した。

結果、以下の品質のCNF乾燥体を得られることを確認した。

テスト条件は蒸気圧0.2MPa、ドラム回転数1~4rpmで乾燥を行い、CNFはパウダーの集合体のようなフィルム状で得られた。

<得られたCNF乾燥体の品質>

- ・水分率：5.6%
- ・形状：シート状

(iv) ~ (vii) で検討したドラム乾燥機の仕様、条件、乾燥体の品質を表4~6に示す。

表4 ドラム乾燥機各社テスト設備仕様

		D社	E社	F社	G社
蒸気圧	MPa	0.3~0.7	0.3~0.8	—	0.2
ドラム回転数	rpm	0.6~12	1.0~8.0	0~8.4	0~8.0

表5 ドラム乾燥によるテスト条件

		D社	E社	F社	G社
表面温度		135℃	160℃	150℃	130℃
ドラム回転数	rpm	3	3	3	3
原料濃度	%	2.0	2.0	2.0	2.0

表6 ドラム乾燥によるCNF乾燥体の品質

		D社	E社	F社	G社
水分	%	5.6	8.9	7.2	6.2
形状		フレーク状	シート状	シート状	シート状

①-2 脱水テスト

乾燥時のエネルギーをできるだけ低減するために、乾燥前にCNFスラリー（固形分濃度2%）を機械的な方法で脱水処理することを検討した。脱水テストとしては、フィルタープレス脱水、遠心分離、限外ろ過にてテストを実施した。フィルタープレスとは、ろ布とろ布を重ねた間のろ過室に原液をポンプで送液・圧入し、さらに圧搾することでろ過する方法である。遠心分離とは、原料に高い遠心力をかけることで、その原料中の比重の異なる物を分離または分画する方法である。限外ろ過とは、原液を送液圧入しろ過膜を透過させる際、ろ過膜に限外ろ過膜を用いている方法であり、限外ろ過膜とは、膜の細孔径が約0.001~0.

1 μm の範囲の多孔質膜である。テストを実施した結果、フィルタープレス及び限外ろ過膜にて脱水が可能であることを確認した。表 7 に示すように、CNF スラリーをフィルタープレスでは濃縮倍率 8.7 倍、限外ろ過では濃縮倍率 1.5 ~ 2.0 倍まで脱水できることを確認できた。限外ろ過膜では濃縮倍率が 1.5 ~ 2.0 倍と低いため、エネルギー低減への効果が低い。遠心分離では、遠心力が足りず濃縮することができなかった。今後、フィルタープレスでの詳細なテストと他の脱水機の調査を進める。

(i) フィルタープレス (H社)

H社製のフィルタープレスでの脱水テストを検討した。平成 28 年 1 月 26 日に実機ベースでのテストを以下の設備仕様とテスト条件で行った。結果、スラリー濃度 1.76% から固形分濃度 15.36% まで脱水できることを確認した。

ろ過面積：0.132 m²

ろ過容積：2.0 L

テストでは、ろ布とろ布の側面から初期の原料漏れは無く、ろ液は清澄であった。圧力 0.7 MPa にて圧搾を行っても原料漏れがなかったことにより、フィード圧力 0.7 MPa でも原料漏れは無いと推測され、安定して連続生産できると考えられる。また、脱水後のケーキ表面は固化しており、剥離性は良好で、高い製品回収率が期待できる。脱水後のケーキ内部は軟らかく、脱水ムラが発生していたため、品質悪化が懸念される。

(ii) フィルタープレス (I社)

I社製フィルタープレスでテストした結果、ケーキの下部がシート状になり脱水ができなかった。詰まり防止のため目穴の広いろ布を使用した但スラリーが歩留らなかつた。フィルタープレスでの脱水では、ベルトの端から原料が漏れてしまうため、現状のスラリーでは脱水はできないと判断した。

(iii) 限外ろ過膜 (J社)

J社製の限外ろ過膜での濃縮を検討した。結果、UF膜でのCNFスラリーの濃縮は可能であり、濃縮倍率 1.5 ~ 2.0 倍の濃縮が可能と考えられる。

試験機のタンクへ被検液約 5 k g を添加して試験を開始した。なお、本試験機は 1. 9 L の水を保留していた。スタートから 2 0 分間は全循環運転で流量の安定化を行い、その後に濃縮試験を実施した。試験液は流動性がない高粘度液のため圧力調整が難しく、膜入口圧 2. 7 b a r、膜出口圧 1. 0 b a r で、液温は常温でスタートし、ポンプ循環での昇温は成行きのままとした。この試験の途中ではクロスフロー流量を増加して調査した。

結果、4 5℃運転では、ろ過処理量は 2. 3 k g / m 2 / h と推測でき、1 トン / h の液を 2 倍濃縮するケースを想定したとき、必要な膜面積は 2 1 8 m 2 である。このときのダイヤフラムポンプ動力は 8 3 k w となる。

(iv) 遠心分離 (K社)

K社製の連続式遠心分離機にて C N F スラリーの濃縮テストを実施したが、濃縮できなかった。同機は 3, 0 0 0 G の遠心力により固形分と水分を分離するが、遠心力が足りなかったと推察される。

(i) ~ (iv) で検討した脱水機のテスト結果と濃縮倍率を表 7 に示す。

表 7 各脱水機によるテストと C N F 濃縮率

			H社	I社	J社	K社
濃縮方法			フィルタープレス	フィルタープレス	限外ろ過膜	遠心分離
濃縮の可否			○	×	○	×
品質	原料濃度	%	1. 8	2. 0	2. 0	2. 0
	脱水後濃度	%	1 5. 4	—	3. 5	—
	濃縮倍率	%	8. 7	—	1. 5	—

※濃縮倍率 = 乾燥後の濃度 (%) / 乾燥前の濃度 (%)

①- 3 粉砕テスト

ドラム乾燥で製造した C N F 乾燥体はフレーク状又はシート状となっているた

め、スプレー乾燥で得られるパウダー状のCNF乾燥体に比べると、ハンドリングやゴム混練した場合の物性への影響が懸念される。そこで、ドラム乾燥から得られたCNF乾燥体の粉砕方法について検討した。

粉砕機としては、ハンマー式微粉砕機と衝撃式分級機内蔵型粉砕機についてテストを行った。ハンマー式微粉砕機とは、高速回転するハンマーと特殊形状ライニング間で衝撃・摩擦・せん断作用により微粉砕を行う方法で、スイングするハンマーが数多く円板に付いており、インボリュート型凹凸のあるライニングの内側で高速回転（4000～8000min⁻¹）する。原料は上部のホッパーからスクリーフィーダーにより粉砕室に供給され、ハンマーとライニングによる微粉砕とスクリーンによる分級を経て、排出される。衝撃式分級機内蔵型粉砕機とは、分級機を内蔵した衝撃式粉砕機で、原料を供給ダクトから空気輸送により粉砕室に供給し、粉砕ディスクの周速度70～120m/sで遠心力を与えられ、粉砕ハンマーとライニングで強力な衝撃・せん断作用を受けて粉砕する方法である。エアは粉砕ディスクの下部から供給され、ディスクとライナーの隙間で加速、バッフル付きガイドリングによって整流される。粉砕物は分散ゾーンを経て、分級ローターに向かい、粗粒子は分級ローターを通過せず、粉砕室へ戻って再び粉砕される。粉砕されたパウダーはダクトを通り、サイクロンや集塵機でエアと分離捕集される。

ハンマー式微粉砕機及び衝撃式分級機内蔵型粉砕機にて、ドラム乾燥したCNFフレークの粉砕を確認した。ハンマー式微粉砕機では、スクリーン目穴径を0.7mm～0.3mmに変えることで、粉砕後のCNF乾燥パウダーの粒子径を137μm～99μmの範囲で調整できることを確認した。衝撃式分級機内蔵型粉砕機では、分級スクリーンの回転速度を変えることで粒子径を400～33μmの範囲でコントロールでき、ゴム混練に適したCNF乾燥体の粒子径を選定できると考える。

(i) ハンマー式微粉砕機（L社）

L社製のハンマー式微粉砕機を用いて、ドラム乾燥によって得られたCNF乾燥体（フレーク状）を粉砕テストした。テストは以下の条件で行い、スクリーン径を変えることで、粒子径への影響も確認した。

<テスト条件>

- ・各水準サンプル量：0.1kg

- ・主軸回転数：8, 500 r p m
 - ・スクリーン目孔径： $\phi 0.7$ mm、 $\phi 0.5$ mm、 $\phi 0.3$ mm
- 上記、テスト条件から、以下の表8に示す品質のCNF乾燥粉体が得られた。

表8 ハンマー式微粉碎機によるCNF乾燥体の粉碎

スクリーン目孔径	mm	$\phi 0.7$	$\phi 0.5$	$\phi 0.3$
粒子径	μ m	137	140	99
処理量	k g / H	2.6	2.6	2.6

(ii) 衝撃式分級機内蔵型粉碎機 (L社)

L社製の衝撃式分級機内蔵型粉碎機を用いて、ドラム乾燥によって得られたCNF乾燥体(フレーク状)を粉碎テストした。テストは以下の条件で行い、分級スクリーンの回転速度を変えることで、粒子径への影響も確認した。

<テスト条件>

- ・各水準サンプル量：0.1 k g
- ・主軸回転速度：6, 800 r p m
- ・分級回転速度：3, 500 r p m、2, 000 r p m、1, 000 r p m

上記、テスト条件から、以下の表9に示す品質のCNF乾燥粉体が得られた。

表9 衝撃式分級機内蔵型粉碎機によるCNF乾燥体の粉碎

分級回転速度	r p m	1, 000	2, 000	3, 500
粒子径	μ m	400	90	33

②水分除去に関するエネルギーの明確化

②-1 乾燥に必要なエネルギー原単位の試算

(i) A社製スプレー乾燥での電力原単位の試算

スプレー乾燥機（スラリー濃度2%、電気ヒーター、入口出口温度差200℃）を用いた乾燥（含水率10%以下）に必要な電力原単位は75, 100 kWh / CNF t になる見込みである。

< A社仕様データ >

- ・水分蒸発量：98 kg / H（固形分濃度2%）
- ・生産量：2 kg / H
- ・空気加熱に必要な熱量合計：129, 152 kcal / H
- ・ヒーター容量：150.2 kWh（電気ヒーター、入口温度320℃、出口温度120℃）

< 電力原単位の試算 >

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥粉末にするために必要な電力原単位は75, 100 kWh / CNF t になる見込みである。

$$150.2 \text{ kWh} \div (100 \text{ kg} / \text{H} \times 2\%) = 75, 100 \text{ kWh} / \text{CNF t}$$

(ii) B社製スプレー乾燥機での電力原単位の試算

スプレー乾燥機（スラリー濃度2%、電気ヒーター、入口出口温度差200℃）を用いた乾燥（含水率10%以下）に必要な電力原単位は90, 000 kWh / CNF t になる見込みである。

< B社仕様データ >

- ・水分蒸発量：100 kg / H（固形分濃度2%）
- ・生産量：2 kg / H
- ・ヒーター容量：180 kWh（電気ヒーター、入口温度320℃、出口温度120℃）

< 電力原単位の試算 >

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥粉末にするために必要な電力原単位は90, 000 kWh / CNF t になる見込みである。

$$180 \text{ kWh} \div (100 \text{ kg} / \text{H} \times 2\%) = 90, 000 \text{ kWh} / \text{CNF t}$$

(iii) C社製スプレー乾燥機での電力原単位の試算

スプレー乾燥機（スラリー濃度2%、電気ヒーター、入口出口温度差200℃）を用いた乾燥（含水率10%以下）に必要な電力原単位は69,000 kWh / CNF tになる見込みである。

<仕様データ>

- ・水分蒸発量：100 kg / H（固形分濃度2%）
- ・生産量：2 kg / H
- ・ヒーター容量：138 kWh（電気ヒーター、入口温度230℃、出口温度95℃）

<電力原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥粉末にするために必要な電力原単位は69,000 kWh / CNF tになる見込みである。

$$138 \text{ kWh} \div (100 \text{ kg} / \text{H} \times 2\%) = 69,000 \text{ kWh} / \text{CNF t}$$

(iv) D社製ドラム乾燥機での蒸気原単位の計算

ドラム乾燥（スラリー濃度2%、蒸気圧0.3 MPa、ドラム回転数3 rpm）を用いて、乾燥（2%濃度⇒90%濃度）させた場合の蒸気原単位は70,633 kg / CNF tになる見込みである。

<CNFスラリー（スラリー濃度2%）100 kg / hに必要な蒸気量>

ドラム乾燥時の必要蒸気量はD社実績値による蒸発水分量の1.3倍必要となることから、必要な蒸気量は127.14 kg / hになる見込み。

$$\begin{aligned} \text{必要蒸気量 (kg)} &= (\text{原料重量} - \text{製品重量}) \times 1.3 \\ &= (100 \text{ kg} / \text{h} - 2.2 \text{ kg} / \text{h}) \times 1.3 \\ &= 127.14 \text{ kg} / \text{h} \end{aligned}$$

<蒸気原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）100 kg / hを乾燥するのに必要な蒸気量127.14 kg / hから試算される乾燥に必要な蒸気原単位は70,633 kWh / CNF tになる見込みである。

$$\text{蒸気原単位 (kg} / \text{CNF t)} = \text{必要蒸気量 (kg} / \text{h)} \div \text{生産量 (CNF t} / \text{h)} \div \text{歩留 (90\%)}$$

$$= 127.14 \text{ kg/h} \div 0.002 \text{ CNF t/h} \div \text{歩留 (90\%)} \\ = 70,633 \text{ kg/CNF t}$$

(v) E社製ドラム乾燥機での蒸気原単位の計算

E社製のドラム乾燥（スラリー濃度2%、蒸気圧0.7MPa、ドラム回転数4rpm）を用いて、乾燥（2%濃度⇒90%濃度）させた場合の蒸気原単位は68,222Kg/CNFtになる見込みである。

<蒸気原単位の試算>

ドラム乾燥時の蒸気原単位はE社にてテストした結果（原料スラリー濃度2%、蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数4rpm）、生産量1.0kg/H、必要蒸気量61.4kg/Hとなることがわかった。試算した結果、蒸気原単位は68,222kg/CNFtになる見込みである。

$$\text{蒸気原単位 (kg/CNF t)} = \text{必要蒸気量 (kg/h)} \div \text{生産量 (CNF t/h)} \div \text{歩留 (90\%)}$$

$$= 61.4 \text{ kg/H} \div 1.0 \text{ kg/H} \div 0.9 \\ = 68,222 \text{ kg/CNF t}$$

(vi) F社製ドラム乾燥での蒸気原単位の計算

F社製ドラム乾燥（スラリー濃度2%、蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）を用いて、乾燥（2%濃度⇒90%濃度）させた場合の必要な蒸気原単位は78,693KWh/CNFtになる見込みである。

<蒸気原単位の試算>

ドラム乾燥時の蒸気原単位はF社にてテストした結果（原料スラリー濃度2%、蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）、生産量0.85kg/H、必要蒸気量60.2kg/Hとなることがわかった。試算した結果、蒸気原単位は78,693kg/CNFtになる見込みである。

$$\text{蒸気原単位 (kg/CNF t)} = \text{必要蒸気量 (kg/h)} \div \text{生産量 (CNF t/h)} \div \text{歩留 (90\%)}$$

$$= 60.2 \text{ kg/H} \div 0.85 \text{ kg/H} \div 0.9 \\ = 78,693 \text{ kg/CNF t}$$

(vii) G社製ドラム乾燥機での蒸気原単位の計算

G社製ドラム乾燥（スラリー濃度2%、蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）を用いて、乾燥（2%濃度⇒90%濃度）させた場合の必要な蒸気原単位は97,222kg/CNFtになる見込みである。

<蒸気原単位の試算>

ドラム乾燥時の蒸気原単位はG社にてテストした結果（原料スラリー濃度2%、蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）、生産量0.4kg/H、必要蒸気量35kg/Hとなることがわかった。試算した結果、蒸気原単位は97,222kg/CNFtになる見込みである。

$$\begin{aligned} \text{蒸気原単位 (kg/CNFt)} &= \text{必要蒸気量 (kg/h)} \div \text{生産量 (CNFt/h)} \div \text{歩留 (90\%)} \\ &= 35 \text{ kg/H} \div 0.4 \text{ kg/H} \div 0.9 \\ &= 97,222 \text{ kg/CNFt} \end{aligned}$$

②-2 脱水に必要なエネルギー原単位の試算

(i) フィルタープレスでの電力原単位

H社製のフィルタープレス（M14×1室）では、濃縮倍率8.7倍（1.76%→15.36%）、電力原単位は4,000KWh/CNFtとなる見込みである。

<原料移送ポンプの電力原単位の試算>

7時間の圧搾処理でCNFケーキ量は1,314kg、固形分濃度15.36%から、CNF固形分処理量は0.2kg/7hとなる。

$$1,314 \text{ kg} \times 15.36\% / 7 \text{ 時間} = 0.2 \text{ kg} / 7 \text{ h}$$

0.2CNFkg/7hのときの動力は積算で1kwとなることから、以下のとおり試算すると、電力原単位は4,000KWh/CNFtとなる見込みである。（ポンプ電力負荷80%にて試算）

$$1 \text{ KW} \div 0.2 \text{ CNF kg} \times 0.8 = 4,000 \text{ KWh/CNFt}$$

(ii) 限外ろ過膜での電力原単位

I 社社製の限外ろ過膜では、濃縮倍率 2 倍（2%→4%）のとき、電力原単位は 3, 320 kWh/CNF t となる見込みである。

<原料移送ポンプの電力原単位の試算>

CNF スラリー処理量 1 トン/h (20 CNF kg/h) のときの動力 (ダイヤフラムポンプ) は 83 kW となることから、以下のとおり試算すると、電力原単位は 3, 320 kWh/CNF t となる見込みである。(ポンプ電力負荷 80%にて試算)

$$83 \text{ kWh} \div 20 \text{ CNF kg/h} \times 0.8 = 3,320 \text{ kWh/CNF t}$$

②-3 粉砕に必要なエネルギー原単位の試算

(i) L 社製ハンマー式微粉砕機での電力原単位

ハンマー式微粉砕機では、以下の条件で試算すると、電力原単位は 569 kWh/CNF t となる見込みである。

<仕様データ>

- ・主軸電動機： 3.7 kW
- ・運転条件：スクリーン目穴 φ 0.7 mm、主軸速度 8,500 rpm

<粉砕時の電力原単位の試算>

スクリーン目穴 φ 0.7 mm、主軸速度 8,500 rpm で運転したとき、CNF 乾燥体処理量 2.6 kg/h、電流値 6.0 A であった。このとき、以下のとおり試算すると、電力原単位は 569 kWh/CNF t となる見込みである。

$$3.7 \text{ kWh} \div 2.6 \text{ CNF kg/h} \times (6/15) = 569 \text{ kWh/CNF t}$$

(ii) L 社衝撃式分級機内蔵型粉砕機での電力原単位

衝撃式分級機内蔵型粉砕機では、以下の条件で試算すると、電力原単位は 5,018 kWh/CNF t となる見込みである。

<仕様データ>

- ・主軸電動機： 7.5 kW
- ・分級電動機： 1.1 kW

- ・排風電動機： 22 kW（電力負荷80%にて試算）
- ・運転条件： 主軸速度6,780 rpm、分級速度3,500 rpm

<粉砕時の電力原単位の試算>

主軸速度6,780 rpm、分級速度3,500 rpmで運転したとき、CNF乾燥体処理量4.7 kg/h、主軸電流値19.2 A、分級電流値3.6 Aであった。このとき、以下のとおり試算すると、電力原単位は5,018 kWh/CNF tとなる見込みである。

$$(7.5 \text{ kWh} \times (19.2 / 28) + 1.1 \text{ kW} \times (3.6 / 4.7) + 22 \text{ kW} \times 0.8) \div 4.7 \text{ CNF kg/h} = 5,018 \text{ kWh/CNF t}$$

③水分除去に関するCO₂排出原単位の試算

各乾燥機及び脱水機、粉砕機でCNFを生産する際のCO₂排出原単位を試算し、CO₂排出に関する評価を行った。電力原単位の場合、CO₂排出原単位は以下の式より導いた。

$$\text{CO}_2 \text{ 排出原単位 (CO}_2\text{-kg/CNF-kg)} = \text{電力原単位 (kWh/CNF t)} \times 0.551 \text{ CO}_2\text{-kg/kWh}$$

蒸気原単位の場合は、以下の式よりCO₂排出原単位を求めた。

$$\text{CO}_2 \text{ 排出原単位 (CO}_2\text{-kg/CNF-kg)} = \text{蒸気原単位 (kWh/CNF t)} \times 0.123 \text{ CO}_2\text{-kg/kWh}$$

電力原単位0.551 CO₂-kg/kWh及び蒸気原単位0.123 CO₂-kg/kWhは地球温暖化推進計画策定ガイドラインCO₂排出係数を参照した。

③-1 乾燥による水分除去に関するCO₂排出原単位の試算

(i) A社スプレー乾燥機でのCO₂原単位の試算

スプレー乾燥機（入口出口温度200℃、熱源電気ヒーター）を用いてCNFスラリー（固形分濃度2%）を水分率10%以下まで乾燥した場合のCO₂排出量は、電力原単位75,100 kWh/CNF tから試算すると41.4 CO₂-kg/CNF kgになる見込みである。

<CO₂排出原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥パウダー化する場合のCO₂排出原単位は41.4 CO₂-kg/CNF kgになる見込みである。

$$75,100 \text{ kWh} / \text{CNF t} \times 0.551 \text{ CO}_2\text{-kg} / \text{kWh} \\ = 41.4 \text{ CO}_2\text{-kg} / \text{CNF kg}$$

(ii) B社スプレー乾燥機でのCO₂原単位の試算

スプレー乾燥機（入口出口温度200℃、熱源電気ヒーター）を用いてCNFスラリー（固形分濃度2%）を水分率10%以下まで乾燥した場合のCO₂排出量は、電力原単位90,000 kWh / CNF t から試算すると49.6 CO₂-kg / CNF kg になる見込みである。

<CO₂排出原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥パウダー化する場合のCO₂排出原単位は41.4 CO₂-kg / CNF kg になる見込みである。

$$90,000 \text{ kWh} / \text{CNF t} \times 0.551 \text{ CO}_2\text{-kg} / \text{kWh} \\ = 49.6 \text{ CO}_2\text{-kg} / \text{CNF kg}$$

(iii) C社スプレー乾燥機でのCO₂原単位の試算

スプレー乾燥機（入口出口温度200℃、熱源電気ヒーター）を用いてCNFスラリー（固形分濃度2%）を水分率10%以下まで乾燥した場合のCO₂排出量は、電力原単位69,000 kWh / CNF t から試算すると49.6 CO₂-kg / CNF kg になる見込みである。

<CO₂排出原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥パウダー化する場合のCO₂排出原単位は41.4 CO₂-kg / CNF kg になる見込みである。

$$69,000 \text{ kWh} / \text{CNF t} \times 0.551 \text{ CO}_2\text{-kg} / \text{kWh} \\ = 38.0 \text{ CO}_2\text{-kg} / \text{CNF kg}$$

(i) ~ (iii) で検討したスプレー乾燥機の電力原単位とCO₂排出原単位を表10に示す。

表10 スプレー乾燥機の電力原単位とCO2排出原単位

メーカー	機器	電力原単位	CO2排出原単位
		kw/CNF t	CO2 t/CNF t
A社	スプレー乾燥	75,100	46.2
B社	スプレー乾燥	90,000	54.4
C社	スプレー乾燥	69,000	42.8
平均		78,033	47.8

※CNFのCO2原単位4.8CO2-kg/CNFkgとして加算して算出

(iv) D社ドラム乾燥機でのCO2原単位の試算

ドラム乾燥機（蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）を用いてCNFスラリー（固形分濃度2%）を水分率10%以下まで乾燥した場合のCO2排出量は、蒸気原単位70,633kg/CNFtから試算すると8.7CO2-kg/CNFkgになる見込みである。

<CO2排出原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥した場合のCO2排出原単位は8.7CO2-kg/CNFkgになる見込みである。

$$70,633 \text{ kg/CNF t} \times 0.123 \text{ CO}_2\text{-kg/kg} = 8.7 \text{ CO}_2\text{-kg/CNF kg}$$

(v) E社ドラム乾燥機でのCO2原単位の試算

ドラム乾燥機（蒸気圧0.7MPa、ドラム回転数4rpm）を用いてCNFスラリー（固形分濃度2%）を水分率10%以下まで乾燥した場合のCO2排出量は、蒸気原単位68,222kg/CNFtから試算すると8.4CO2-kg/CNFkgになる見込みである。

<CO2排出原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥する場合のCO2排出原単位は8.4CO2-kg/CNFkgになる見込みである。

$$68,222 \text{ kg/CNF t} \times 0.123 \text{ CO}_2\text{-kg/kg} = 8.4 \text{ CO}_2\text{-kg/CNF kg}$$

(vi) F社ドラム乾燥機でのCO₂原単位の試算

ドラム乾燥機（蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）を用いてCNFスラリー（固形分濃度2%）を水分率10%以下まで乾燥した場合のCO₂排出量は、蒸気原単位78,693kg/CNFtから試算すると9.7CO₂-kg/CNFkgになる見込みである。

<CO₂排出原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥する場合のCO₂排出原単位は9.7CO₂-kg/CNFkgになる見込みである。

$$78,693 \text{ kg/CNFt} \times 0.123 \text{ CO}_2\text{-kg/kg} = 9.7 \text{ CO}_2\text{-kg/CNFkg}$$

(vii) G社ドラム乾燥でのCO₂原単位の試算

ドラム乾燥機（蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）を用いてCNFスラリー（固形分濃度2%）を水分率10%以下まで乾燥した場合のCO₂排出量は、蒸気原単位97,222kg/CNFtから試算すると12.0CO₂-kg/CNFkgになる見込みである。

<CO₂排出原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を乾燥する場合のCO₂排出原単位は12.0CO₂-kg/CNFkgになる見込みである。

$$97,222 \text{ kg/CNFt} \times 0.123 \text{ CO}_2\text{-kg/kg} = 12.0 \text{ CO}_2\text{-kg/CNFkg}$$

(iv)～(vii)で検討したドラム乾燥機の蒸気原単位とCO₂排出原単位を表11に示す。

表 1 1 ドラム乾燥機の蒸気原単位とCO₂排出原単位

メーカー	機器	蒸気原単位 kg/CNF t	CO ₂ 排出原単位 CO ₂ t/CNF t
D社	ドラム乾燥	70,633	13.5
E社	ドラム乾燥	68,222	13.2
F社	ドラム乾燥	78,693	14.5
G社	ドラム乾燥	97,222	16.8
平均		78,693	14.5

※CNFのCO₂原単位4.8CO₂-kg/CNF kgを加算して算出。

③-2 脱水による水分除去に関するCO₂排出原単位の試算

(i) H社製フィルタープレス処理でのCO₂原単位の試算

H社製フィルタープレスでは、濃縮倍率8.7倍(1.76%→15.36%)まで濃縮する場合のCO₂排出量は、電力原単位4,000KWh/CNF tから試算すると2.2CO₂-kg/CNF kgになる見込みである。

<CO₂排出原単位の試算>

CNFスラリー(濃度2%)を濃縮(濃縮倍率8.7倍)する場合のCO₂排出原単位は2.2CO₂-kg/CNF kgになる見込みである。

$$4,000\text{KWh/CNF t} \times 0.551\text{CO}_2\text{-kg/kg} = 2.2\text{CO}_2\text{-kg/CNF kg}$$

(ii) I社製限外ろ過膜処理でのCO₂原単位の試算

限外ろ過膜を用いたテスト結果より、CNFスラリーを濃縮(濃縮倍率2倍:2%→4%)する場合のCO₂排出量は、電力原単位は3,320KWh/CNF tから試算すると1.8CO₂-kg/CNF kgになる見込みである。

<CO₂排出原単位の試算>

CNFスラリー(濃度2%)を乾燥粉末化する場合のCO₂排出原単位は1.8CO₂-kg/CNF kgになる見込みである。

$$3,320\text{KWh/CNF t} \times 0.551\text{CO}_2\text{-kg/kg} = 1.8\text{CO}_2$$

— k g / C N F k g

(i) ~ (ii) で検討した脱水機の電力原単位とCO₂排出原単位を表12に示す。

表12 脱水機の電力原単位とCO₂排出原単位

メーカー	機器	電力原単位 kWh/CNF t	CO ₂ 排出原単位 CO ₂ t / CNF t
H社	フィルタープレス	4, 000	2. 2
I社	限外ろ過膜	3, 320	1. 8

③-3 粉砕に関するCO₂排出原単位の試算

(i) L社製ハンマー式微粉砕処理でのCO₂原単位の試算

ハンマー式微粉砕機では、CO₂排出量は、電力原単位569 kWh / CNF t から試算すると0.3 CO₂ - k g / CNF k g になる見込みである。

<電力原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を粉砕によるパウダー化する場合のCO₂排出原単位は0.3 CO₂ - k g / CNF k g になる見込みである。

$$569 \text{ kWh} / \text{CNF t} \times 0.551 \text{ CO}_2 - \text{kg} / \text{kg} = 0.3 \text{ CO}_2 - \text{kg} / \text{CNF k g}$$

(ii) L社製衝撃式分級機内蔵型粉砕処理でのCO₂原単位の試算

衝撃式分級機内蔵型粉砕機でのテスト結果より、CO₂排出量は、電力原単位5,018 kWh / CNF t から試算すると2.8 CO₂ - k g / CNF k g になる見込みである。

<電力原単位の試算>

CNFスラリー（濃度2%）を粉砕によるパウダー化する場合のCO₂排出原単位は2.8 CO₂ - k g / CNF k g になる見込みである。

$$5,018 \text{ kWh} / \text{CNF t} \times 0.551 \text{ CO}_2 - \text{kg} / \text{kg} = 2.8 \text{ CO}_2 - \text{kg} / \text{CNF k g}$$

(i) ~ (ii) で検討した粉砕機の電力原単位とCO₂排出原単位を表13に

示す。

表 1 3 粉砕機の電力原単位とCO₂排出原単位

メーカー	機器	電力原単位 kWh/CNF t	CO ₂ 排出原単位 CO ₂ t / CNF t
L社	ハンマー式	596	0.3
L社	衝撃式分級機内蔵	5,018	2.8

④エネルギー低減方法の検討

i) スプレー乾燥からドラム乾燥によるCO₂排出削減効果

CNFスラリー（固形分濃度2%）を乾燥体（固形分濃度90%以上）に乾燥する際、スプレー乾燥からドラム乾燥に変更することで乾燥効率を向上できると考えるが、スプレー乾燥では熱源を電力、ドラム乾燥では蒸気を使用しているため、CO₂排出原単位に換算して効果の比較を行った。結果は表14に示す。CNFスラリーを乾燥するのに必要なCO₂排出原単位は、スプレー乾燥では3社の平均が47.8 CO₂-kg/kgに対して、ドラム乾燥では4社の平均が14.5 CO₂-kg/kgとなる（各乾燥時のCO₂排出原単位はCNFスラリー自体のCO₂原単位4.8 CO₂-kg/CNF kgを含む）。この結果からCO₂排出量を約70%削減することができると思う。スプレー乾燥は直接加熱に対してドラム乾燥は間接加熱のため、ドラム乾燥のエネルギー効率がスプレー乾燥に対して高く、スプレー乾燥は電気ヒーターによって作った熱風を用いるのに対して、ドラム乾燥は蒸気による間接加熱のため、スプレー乾燥よりもドラム乾燥の方が高効率と推測する。

表 1 4 スプレー乾燥とドラム乾燥のCO₂排出原単位

乾燥方法	CO ₂ 排出原単位 CO ₂ t / CNF t	削減割合 %
スプレー乾燥	47.8	-
ドラム乾燥	14.5	70

※CNFのCO₂原単位4.8 CO₂-kg/CNF kgを加算して算出。

ii) 脱水処理によるドラム乾燥での効率アップの検討及び試算

スプレー乾燥からドラム乾燥することで、CO₂排出原単位を約70%低減できることを確認できた。よりCO₂排出量を低減すべく、ドラム乾燥の前に脱水処理を導入することで、乾燥時のエネルギーをさらに低減した場合の検討及び試算を行った。

乾燥時のエネルギーをできるだけ低減するために、乾燥前にCNFスラリー（固形分濃度2%）を機械的な方法で脱水処理することを検討した結果、最も濃縮倍率が高かったH社製のフィルタープレスを選定した。フィルタープレスで脱水したCNFがD社ドラム乾燥機で乾燥可能であると想定した場合のCO₂排出原単位を試算した。ドラム乾燥した場合、CNF乾燥体の形態がフレーク状となることから、ハンマー式微粉砕機で粉砕処理した場合のCO₂排出原単位も合わせて試算した。結果を表15に示す。

フィルタープレスでの濃縮は固形分濃度2%から17.5%（濃縮倍率8.7倍）、ドラム乾燥機での乾燥は固形分濃度17.5%から90%以上とした場合、CO₂排出原単位はフィルタープレスでは2.2CO₂-kg/kg、ドラム乾燥では0.8CO₂-kg/kgで、ハンマー式微粉砕機での粉砕処理では0.3CO₂-kg/kg、合計8.1CO₂-kg/kg（CNFスラリー自体のCO₂原単位4.8CO₂-kg/CNFkgも含む）となる見込みである。結果、フィルタープレスで脱水処理した後、ドラム乾燥（粉砕処理含む）することで、スプレー乾燥に比べるとCO₂排出を約83%低減できる可能性があるが、フィルタープレスで脱水したCNF脱水物は、固形化が進行しており、ドラム乾燥機で処理できるかどうかの検証を進める必要がある。また、フィルタープレスで脱水したCNFがドラム乾燥できなかった場合、他の乾燥機を調査・選定する必要がある。

今後、以下の内容を実施し、CNF乾燥体のCO₂排出原単位が6.3CO₂-kg/CNFkg以下になることを目標に開発を進める。

- ・さらなる濃縮効率の向上のため多段式フィルタープレスと凝結凝集剤を検討
- ・フィルタープレスで濃縮したCNF脱水物がドラム乾燥できるかどうか確認
- ・さらに高効率な乾燥機器の調査を進める。

<フィルタープレスでのCO₂排出原単位>

フィルタープレスでのCO₂排出原単位は上述で試算した2.2CO₂-kg/kgを用いた。

<ドラム乾燥でのCO₂排出原単位>

D社製のドラム乾燥（スラリー濃度2%、蒸気圧0.3MPa、ドラム回転数3rpm）を用いて、乾燥（17.5%濃度⇒90%濃度）させた場合の必要な蒸気原単位は6,667kg/CNFtになる見込みである。

$$\begin{aligned} \text{必要蒸気量 (kg)} &= (\text{原料重量} - \text{製品重量}) \times 1.3 \\ &= (100 \text{ kg/h} - 19.25 \text{ kg/h}) \times 1.3 \\ &= 105 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

$$\text{蒸気原単位 (kg/CNFt)} = \text{必要蒸気量 (kg/h)} \div \text{生産量 (CNFt/h)} \div \text{歩留 (90\%)}$$

$$= 105 \text{ kg/h} \div 0.0175 \text{ CNFt/h} \div \text{歩留 (90\%)}$$

$$= 6,667 \text{ kg/CNFt}$$

CNFスラリー（固形分濃度17.5%）を乾燥化する場合のCO₂排出原単位は0.8CO₂-kg/CNFkgになる見込みである。

$$6,667 \text{ kg/CNFt} \times 0.123 \text{ CO}_2\text{-kg/kg}$$

$$= 0.8 \text{ CO}_2\text{-kg/CNFkg}$$

<粉碎処理でのCO₂排出原単位>

ハンマー式微粉碎機でのCO₂排出原単位は、上述で試算したとおり0.3CO₂-kg/CNFkgを用いた。

表15 濃縮処理と乾燥処理によるCO₂排出原単位

乾燥方法	CO ₂ 排出原単位 CO ₂ t/CNFt	削減割合 %
スプレー乾燥	47.8	-
フィルタープレス⇒ドラム乾燥	7.8	84
フィルタープレス⇒ドラム乾燥⇒粉碎	8.1	83
目標：フィルタープレス(改良)⇒ドラム乾燥	6.3	86

※CNFのCO₂原単位4.8CO₂-kg/CNFkgを加算して算出。

(2) CNF の乾燥時の凝集防止・強度向上技術の開発

CNF は、製紙用パルプ等のセルロースを含むバイオマスに水系での微細化処理を施し、固形分濃度 2%程度の水スラリーの形態で製造される。CNF を単に乾燥させて水分を除去した場合、セルロース同士が不可逆的に凝集し、ゴムや樹脂等に複合化した際に CNF は繊維として分散せずに凝集塊として残る。凝集塊は材料中で欠点となり機械的強度を低減させる要因となる課題がある。また、CNF の主成分であるセルロースは親水性であるのに対し、ウェザーストリップで使用するエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) は疎水性であるため、これらを混合した場合、相分離することと、十分に界面接着性が得られないという課題がある。上記 2 点の課題を解決すべく、CNF の凝集を抑制することで再分散性を持たせる処理および CNF と EPDM の界面接着性を向上する処理が必要となる。これらの課題を解決し、現行品の性能を維持しつつ、ゴム製品の比重を低減することで CO2 排出量を削減できる方策を立案する。

①適正な分散剤の選定

乾燥 CNF に再分散性を付与する薬品の選定を行い、CNF を EPDM に良好に分散できる複合化方法の検討を行った。詳細を以下に述べる。

①-1 乾燥 CNF の水への再分散性評価による分散剤の選定

①-1-1 目的

乾燥 CNF の凝集を抑制する薬品の選定を行うため、CNF を乾燥させて水分を除去した際に CNF を取り囲んで、凝集の要因となる CNF の水素結合を阻害する働きを見込める薬品を抽出し、乾燥 CNF の水への再分散性を評価した。

①-1-2 方法

広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して製造した固形分濃度 2% CNF スラリーと、固形分濃度 2% の薬品水溶液を混合して十分に攪拌し、混合液を得た (CNF/薬品 = 100/10、重量比)。この混合液を 105°C で乾燥させ、乾燥 CNF を得た。得られた乾燥 CNF を、固形分濃度 2% となるように水に添加して攪拌し、各 CNF の再分散液を得た。得られた再分散液を 10 分間静置した後、再分散液の上澄み液を採取して 105°C で乾燥し、乾燥前後の重量から固形分濃度を算出した。なお、完全に再分散した状態であれば、固形分濃度は 2.0% となり、再分散性が低いほど CNF 凝集物の沈殿により固形分濃度は低下する。薬品は、CNF と相互作用すると

考えられる化合物を選定した。薬品 A、薬品 B、薬品 C、薬品 D とする。。

①-1-3 結果

乾燥 CNF の水への再分散試験結果を表 1 に示す。薬品 A～D を添加することで、無添加の場合より上澄み液の固形分濃度高くなった。このことは、薬品による CNF への再分散性付与効果が確認できたことを意味する。薬品 A～D を CNF 用の分散剤として使用する。

表 1 乾燥 CNF の水への再分散試験結果

添加薬品	上澄み液の固形分濃度 (%)
薬品 B	2.00
薬品 D	1.70
薬品 A	1.66
薬品 C	1.51
無添加品	0.40

①-2 CNF スラリーからの CNF 複合 EPDM の作製と CNF の分散性評価

産業技術総合研究所の岩本らの方法^{1,2)}によれば、CNF スラリーの水分を徐々に飛ばしながらマトリックスに混ぜ込む手法(スラリー混練)で、CNF を樹脂に複合化することが可能である。マトリックスとなる EPDM を選定するために、粘度の異なる EPDM を用いて、上記方法で CNF と EPDM のみの複合体(CNF マスターバッチ)の作製を行い、分散性を評価した。CNF マスターバッチ作製段階で CNF 分散性が良好であれば、CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製する後工程でも分散性は保持されると考えられる。図 1 に CNF スラリーからの CNF マスターバッチ作製、CNF 複合 EPDM ゴム部材作製の概略を示す。

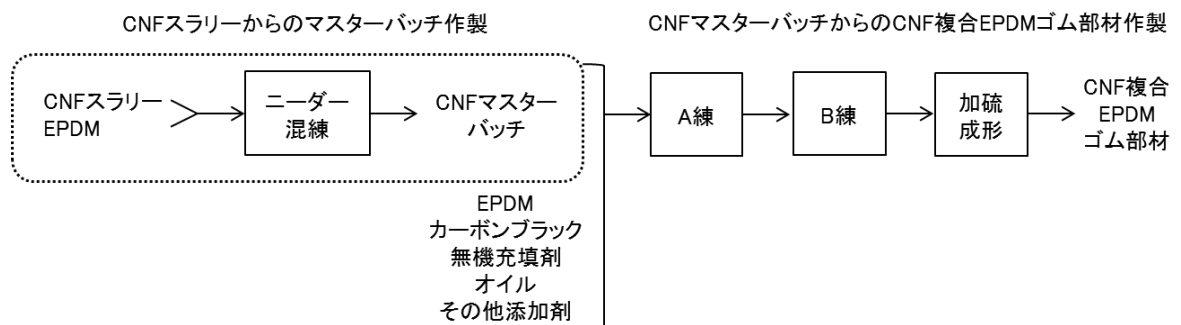


図1 CNFスラリーからのCNF複合EPDMゴム部材製造フロー

①-2-1 目的

CNFを良好に分散できるEPDMを選定するために、粘度の異なるEPDMを3種類(低粘度タイプのEPDM-A、中粘度タイプのEPDM-B、高粘度タイプのEPDM-C)を用いて、CNFマスターバッチ作製、CNFマスターバッチシートの分散性評価を行い、CNFを良好に分散できるEPDMの選定を行った。図2にCNFマスターバッチ作製、分散性評価の概略を示す。CNFマスターバッチは、CNF複合EPDMゴム部材を作製する際にカーボンブラック、無機充填剤等の添加剤と共に混練してCNF配合率1~10%程度に希釈することを想定し、CNF配合率50%で作製した(CNF/EPDM=100/100、重量比)。

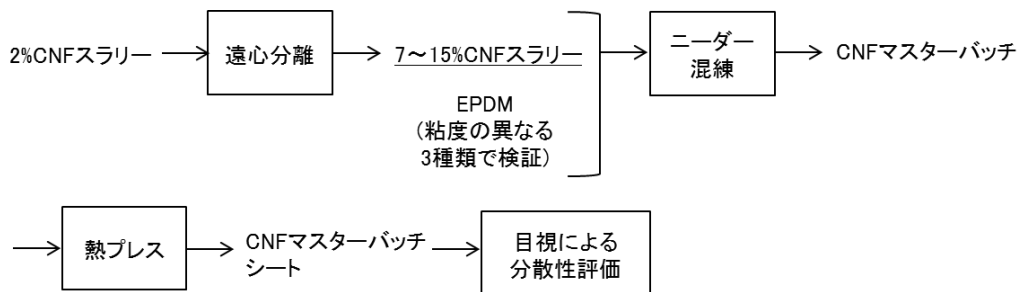


図2 CNFスラリーからのCNFマスターバッチ製造フロー

①-2-2 方法

(i) CNFスラリーの調製

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)または晒機械パルプ(BTMP)を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化処理装置で処理して製造した固形分濃度2%CNFスラリーを、遠心分離機で濃縮し、固形分濃度7~15%のCNFを得た。

(ii) CNFマスターバッチ作製

105°Cに加温したニーダー(東洋精機製)に、EPDMを投入して攪拌する。ここに、CNFを徐々に投入し、CNFが含有する水分を蒸発させた後に混練することで、CNFマスターバッチ(CNF/EPDM=50/50、重量比)を得た。

(iii) CNFマスターバッチのシート化とCNF分散性評価

作製したCNFマスターバッチを、小型加熱プレスを用いてCNFマスターバッチのシートを作製した。作製したシートを目視で凝集の有無を確認した。

①-2-3 結果

結果を表 2 に示す。。結果より、粘度の低い EPDM の方が CNF 分散能の高いことが判明したため、EPDM-A を CNF 複合用のマトリックスに選定した。

表 2 粘度の異なる EPDM での CNF 分散性評価結果

CNF	CNF 配合率	EPDM		
		粘度 低	←—————→ 高	
		A	B	C
LBKP	50%	分散	凝集	
BTMP	50%	分散	凝集	凝集

①-3 乾燥 CNF の直接混練による CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製と CNF 分散性評価

①-3-1 目的

CNF スラリーのマスターバッチによる評価で CNF を良好分散できる EPDM を選定できたため、①-1 で選定した分散剤を添加した乾燥 CNF を用いて他のゴム用添加剤(カーボンブラック、無機充填剤等)と同じ工程で EPDM に複合化(直接混練)して CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製し、CNF の分散性等を評価した。図 3 に概略を示す。

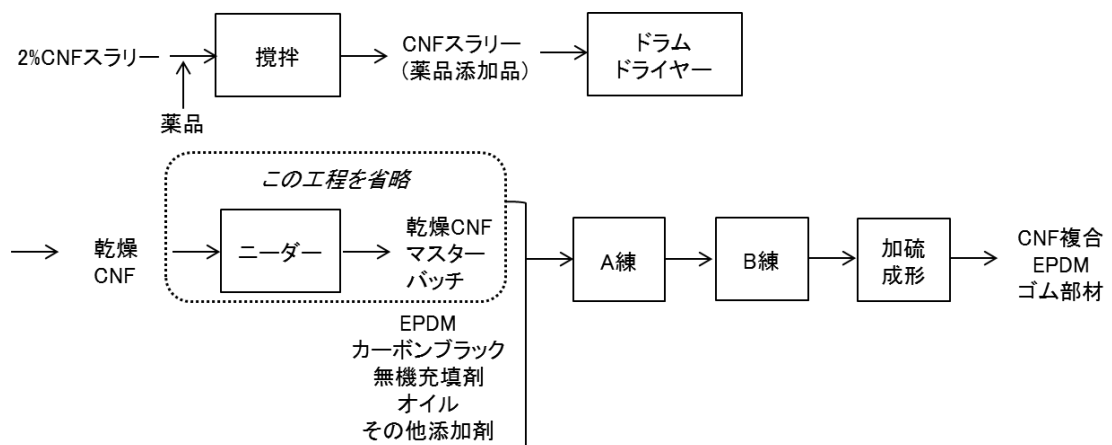


図3 乾燥CNFの直接混練によるCNF複合EPDMゴム部材製造フロー

①-3-2 方法

(i) 乾燥 CNF の作製

LBKP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して固形分濃度 2%CNF スラリーを製造した。CNF スラリーに対し、固形分濃度 10% の分散剤水溶液を添加し、プロペラを用いて 600rpm で 3 時間攪拌して混合液を得た (CNF/分散剤=100/100、100/50、100/20、重量比)。これらの混合液を、135°C に加温したドラム乾燥機 (D 製) で乾燥させ、乾燥 CNF を作製した。分散剤は、薬品 A~D を用いた。

(ii) 乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製

乾燥 CNF を用いて、表 3 の処方で、まずは EPDM、乾燥 CNF、カーボンブラック、無機充填剤、オイルをバンバリーミキサーで混合均一化し (A 練)、その他薬品を加えてロール機で練りこみ (B 練)、成形時に加硫処理を行うことで乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製した。

表 3 乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の処方 (単位 : 部)

	CNF 無し	乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材			
		(薬品無し)	(薬品 20%)	(薬品 50%)	(薬品 100%)
EPDM-A	100	100	100	100	100
CNF	0	10	10	10	10
CNF への添加薬品	0	0	2	5	10
カーボンブラック	80	80	80	80	80
配合剤 A	206	206	206	206	206
配合剤 B	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9
合計	412.9	422.9	424.9	427.9	432.9

①-3-3 結果

A 練および B 練の後に 230°C で常圧にて加硫 (常圧加硫) した乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材を切断して、断面を光学顕微鏡で観察した結果、全サンプルにおいて発泡が見られた。凝集の有無を確認すべく、発泡しないように加圧状態で加硫 (加圧加硫) した乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材サンプルの断面を光学顕微鏡で観察した。結果、分散剤を添加した場合でも CNF の凝集が見られた。また、ほとんどのサンプルで発泡が生じた。結果を表 4 に示す。なお、薬品 A~B 添加品の分散性、発泡有無の評価は、真空押出機で押出成形した乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材を加硫して切断し、断面の光学顕微鏡観察により行った。

表 4 乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の分散性、発泡有無の評価

乾燥 CNF	添加薬品	比率 (CNF/薬品)	分散性 (分散:○、凝集:×)	発泡の有無 (微:○、有:△ 多い:×)
LBKP	薬品 C	100/100	×	△
	薬品 D	100/100	×	△
	薬品 C	100/20	×	△
	薬品 A	100/50	×	△
	薬品 B	100/50	×	×
	薬品 A	100/20	×	△
	薬品 B	100/20	×	△
	無添加	100/0	×	△

①-4 乾燥 CNF マスターバッチでの CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製と CNF 分散性評価

①-4-1 目的

乾燥 CNF を直接混練で CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製した結果、CNF の凝集と発泡が生じた。CNF スラリーをマスターバッチ化する方法では CNF の凝集と発泡が生じていない。そのため、乾燥 CNF を用いてマスターバッチを作製してから、EPDM へ複合化することで分散性良好な乾燥 CNF 複合材の作製を試みた。分散性の評価は、マスターバッチシートを目視確認と、マスターバッチを希釈したシートの偏光顕微鏡観察により実施した。図 4 に概略を示す。

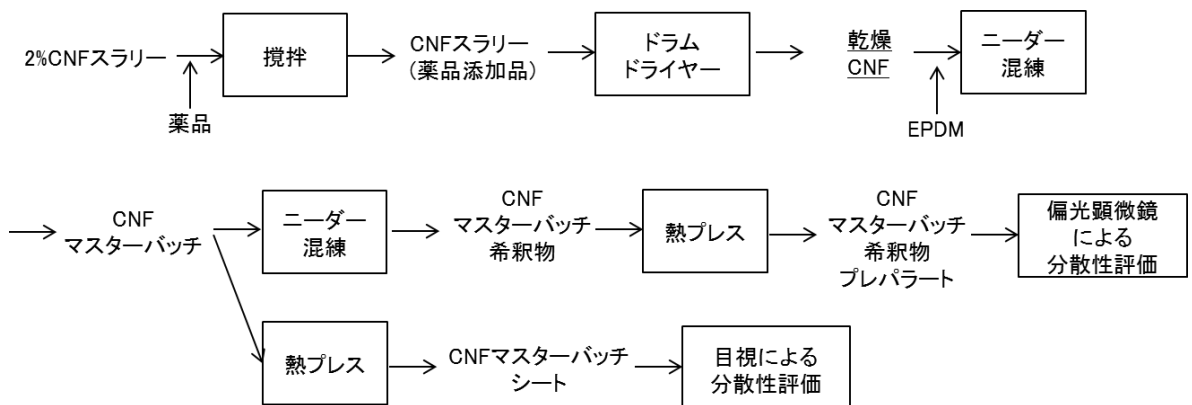


図4 乾燥CNFを用いたCNFマスターバッチ製造フロー

①-4-2 方法

(i) 乾燥 CNF の作製

LBKP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して固形分濃度 2%CNF スラリーを製造した。CNF スラリーに対し、固形分濃度 10%の分散剤水溶液を添加して攪拌し、混合液を得た (CNF/分散剤=100/100、重量比)。これらの混合液を、135°Cに加熱したドラム乾燥機 (D 製) で回転数 5rpm の条件で乾燥させ、乾燥 CNF を作製した。分散剤は、薬品 A を用いた。

(ii) マスターバッチ化

105°Cに加熱したニーダー (東洋精機製) に、EPDM を投入して攪拌する。ここに、乾燥 CNF を投入して混練することで、乾燥 CNF マスターバッチ (CNF/薬品 A/EPDM=50/50/50、重量比) を得た。

(iii) 乾燥 CNF マスターバッチ中の CNF 分散性評価

作製した乾燥 CNF マスターバッチを、小型加熱プレスを用いて CNF マスターバッチのシートを作製した。作製したシートを目視で凝集の有無を確認した。

また、乾燥 CNF マスターバッチと EPDM-A を 105°Cに加熱したニーダー (東洋精機製) を用いて混練し、乾燥 CNF マスターバッチ希釈物を偏光顕微鏡で観察することにより、凝集の有無を確認した。

①-4-3 結果

結果を表 5 に示す。結果より、分散剤を添加した乾燥 CNF をマスターバッチ化することにより、乾燥 CNF を EPDM に良好分散させることができると確認できた。

表 5 乾燥 CNF からのマスターバッチの分散性評価

乾燥 CNF	添加薬品	比率 (CNF/薬品/EPDM-A)	評価 (分散 : ○、凝集 : ×)
LBKP	薬品 A	50/50/50	○
	無添加	50/0/50	×

①-4-4 乾燥 CNF 複合 EPDM の凝集に関して

乾燥 CNF を直接混練した場合は CNF の凝集が生じたが、乾燥 CNF をマスターバ

ッチ化する方法では凝集が生じなかった。マスターバッチ化は樹脂複合化装置(ニーダー)を用いて行い、直接混練の A 練、B 練はゴム複合化装置(バンバリーミキサー、二本ロール)で行った。複合化方法が異なるため、複合化時の剪断力の掛かり方の違いが CNF の分散性に影響していると考えられる。平成 28 年度には複合化条件を見直して CNF の分散性を向上させる検討を行う。

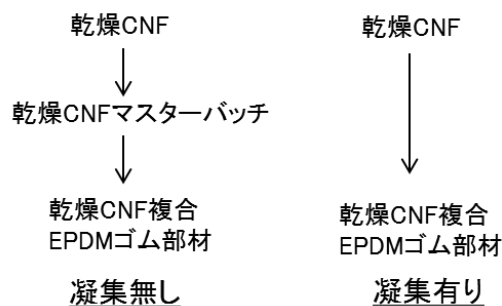


図5 乾燥CNFの混練方法と凝集発生について

①-5 まとめ

- CNF 乾燥時の凝集を緩和する分散剤を選定した。
- CNF スラリーのマスターバッチ化を経る方法で、低粘度タイプの EPDM を用いて分散性が良好な CNF 複合 EPDM ゴム部材が作製できた。
- 乾燥 CNF を他のゴム用添加剤と同様に直接混練することで乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製を試みたが、CNF の凝集、発泡が生じた。
- 分散剤を添加した乾燥 CNF をマスターバッチ化することで CNF の分散性を改善できた。
- 現在のゴム混練装置の条件では剪断力が不足していることが考えられるため、平成 28 年度に複合化条件の見直しを行い、分散性を改善する検討を行う。

①-6 参考文献

- 1) 岩本伸一郎, 熊谷明夫, 遠藤貴士, 機能材料, 34 33-39 (2014)
- 2) S. Iwamoto, S. Yamamoto, S. H. Lee, H. Ito, T. Endo, Materials, 7 6919- 6929 (2014)

②補強効果技術の確立

①で前述したように、乾燥 CNF を直接混練した場合は、品質試験の阻害となる

発泡が生じた。原因は乾燥 CNF に吸着した水分と、分散剤由来の気体発生が考えられる。原因を特定するため、乾燥 CNF を複合化直前まで乾燥させて EPDM に複合化させた場合の発泡の評価、並びに、乾燥 CNF の形態による発泡への影響調査を実施した。

また、乾燥 CNF を用いた場合、発泡に加えて①で前述した CNF 分散不良の問題があるため、CNF スラリーから複合化する方法で、分散剤を添加した CNF の補強効果を検証した。

②-1 乾燥 CNF の含有水分による CNF 複合 EPDM ゴム部材の発泡への影響

②-1-1 目的

乾燥 CNF を直接混練した場合に発生する発泡が水由来であるかを確認すべく、絶乾状態にした乾燥 CNF を直接混練で EPDM に複合化し、発泡が生じるかを確認した。図 6 に概略を示す。

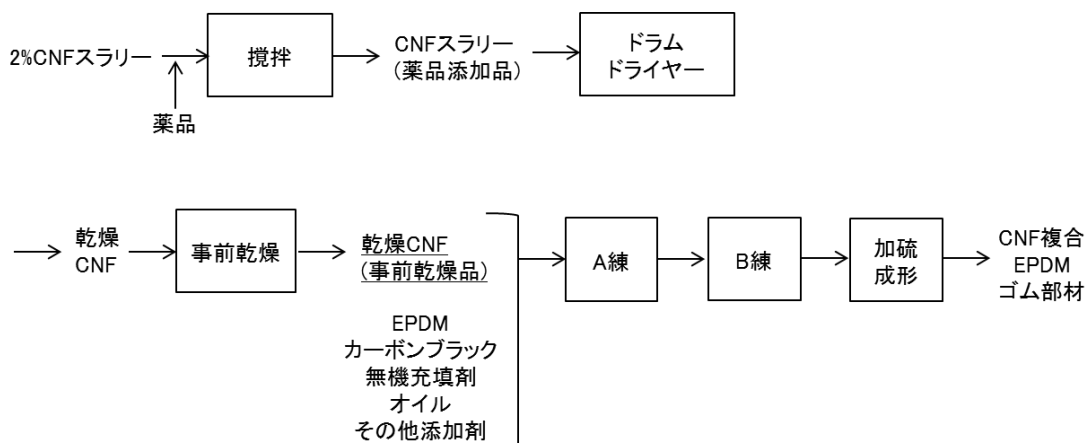


図6 乾燥CNFの直接混練によるCNF複合EPDMゴム部材製造フロー

②-1-2 方法

(i) 絶乾状態の乾燥 CNF を用いた CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製

LBKP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して固形分濃度 2% CNF スラリーを製造した。CNF スラリーを、135℃に加温したドラム乾燥機(D製)で乾燥させ、乾燥 CNF 作製した。直接混練の直前まで乾燥 CNF を乾燥させておき、表 6 の処方、まずは EPDM、乾燥 CNF、カーボンブラック、無機充填剤、オイルをバンバリーミキサーで混合均一化し(A練)、その他薬品を加えてロール機で練りこみ(B練)、成形時に加硫処理を行うことで乾燥 CNF 複合

ゴム部材を作製した。

表 6 乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の処方(単位：部)

	CNF 複合 EPDM ゴム部材	
	(事前乾燥有り)	(事前乾燥無し)
EPDM-A	100	100
CNF	10	10
CNF への添加薬品	0	0
カーボンブラック	80	80
配合剤 A	206	206
配合剤 B	26.9	26.9
合計	422.9	422.9

②-1-3 結果

常圧加硫した乾燥 CNF 複合ゴム部材を切断し、断面を光学顕微鏡で観察し、発泡度合いを評価した。結果を表 7 に示す。結果、事前乾燥により発泡が減少したため、乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材中の発泡の原因の一つは水分であることが判明した。また、加圧加硫した乾燥 CNF 複合ゴム部材を作製し、断面の光学顕微鏡観察により凝集度合いを評価した結果、事前乾燥の有無にかかわらず凝集が生じた。

表 7 乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の分散性、発泡性評価

乾燥 CNF	事前乾燥	分散性 (分散：○、凝集：×)	発泡の有無 (微：○、有：△、 多い：×)
LBKP	有り	×	△
	無し	×	×

②-2 乾燥 CNF の形態による CNF 複合 EPDM ゴム部材の発泡への影響

②-2-1 目的

乾燥 CNF をパウダー状に加工することで、複合化時にマトリックスと接触する

部位が増加して熱が効率よく伝わり、乾燥 CNF が含有する水分が除去されて発泡を低減できると考え、乾燥 CNF を粉砕したパウダーを用いて直接混練による CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製を試みた。図 7 に概略を示す。

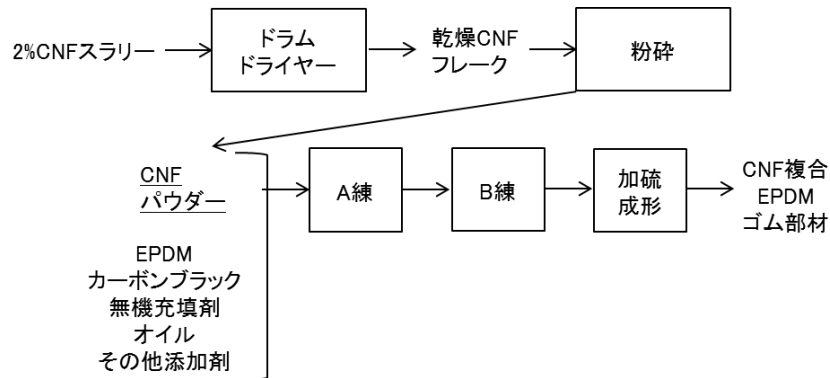


図7 CNFパウダーの直接混練によるCNF複合EPDMゴム部材製造フロー

②-2-2 方法

(i) 乾燥 CNF の作製

LBKP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して固形分濃度 2%CNF スラリーを製造した。CNF スラリーを、135°Cに加熱したドラム乾燥機(D製)で乾燥させ、乾燥 CNF 作製した。

(ii) CNF パウダー(ドラム乾燥品の粉砕物)の作製

乾燥 CNF を、衝撃式分級機内蔵型粉砕機(ダルトン社製)で粉砕し、CNF パウダーを作製した。

(iii) CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製

乾燥 CNF または CNF パウダーを用いて表 8 の処方で A 練を行い、その後 B 練を行い、成形時に加硫処理を行うことで CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製した。

表 8 乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の処方(単位：部)

	CNF 無し	CNF 複合 EPDM ゴム部材	
		(乾燥 CNF)	(CNF パウダー)
EPDM-A	100	100	100
乾燥 CNF	0	10	0
CNF パウダー	0	0	10
CNF への添加薬品	0	0	0
カーボンブラック	140	140	140
配合剤 A	125	125	125
配合剤 B	20.5	20.5	20.5
合計	385.5	395.5	395.5

②-2-3 結果

発泡の有無および CNF 分散性は、真空押出機で押出成形した生材を加硫した 複合ゴムサンプル断面の光学顕微鏡観察により評価した。結果を表 9 に示す。CNF パウダーを用いた場合、凝集および発泡が減少した。乾燥 CNF の形状をパウダー状に加工することで、直接混練した場合に凝集や発泡を抑制することができることが判明した。

表 9 乾燥 CNF 複合 EPDM ゴム部材の分散性、発泡性評価

乾燥 CNF	添加薬品	分散性 (分散：○、凝集：×)	発泡の有無 (微：○、有：△、 多い：×)
LBKP	乾燥 CNF	×	×
	CNF パウダー (乾燥 CNF 粉碎物)	△	△

②-3 スラリー混練での CNF 複合 EPDM 複合ゴム部材の作製と品質評価

②-3-1 目的

乾燥 CNF を直接混練した場合、発泡に加えて CNF 分散不良の問題があるため、分散剤を添加した CNF スラリーをマスターバッチ化してから EPDM に複合化する方法で、CNF 分散性良好な CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製し、引張強度、伸び、引裂強度、圧縮永久歪み、硬度の測定を実施した。図 8 に概略を示す。

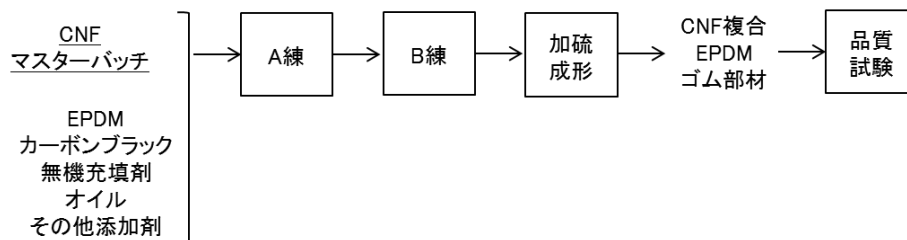


図8 CNFマスターバッチを用いたCNF複合ゴム製造フロー

②-3-2 方法

(i) 分散剤添加 CNF の調製

BTMP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して製造した固形分濃度 2% CNF スラリーを、遠心分離機で濃縮し、固形分濃度 7~15% の CNF を得た。CNF に、固形分濃度 10% の分散剤水溶液を添加して混合し、分散剤添加 CNF を得た (CNF/分散剤=100/10、重量比)。

(ii) CNF マスターバッチの作製

105°C に加温したニーダー (東洋精機製) に、EPDM を投入して攪拌する。ここに、分散剤添加 CNF を徐々に投入し、分散剤添加 CNF が含有する水分を蒸発させた後に混練することで、分散剤添加 CNF マスターバッチ (CNF/分散剤/EPDM=100/10/100、重量比) を得た。

(iii) CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製

分散剤添加 CNF マスターバッチを用いて、表 10 の処方では A 練を行い、その後 B 練を行い、成形時に加硫処理を行うことで CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製した。

表 10 CNF マスターバッチを用いた複合 EPDM ゴム部材の処方(単位：部)

	CNF 複合 EPDM ゴム部材	
	(薬品無し)	(薬品添加品)
EPDM-A	100	100
CNF	10	10
CNF への添加薬品	0	1
カーボンブラック	80	80
配合剤 A	206	206
配合剤 B	26.9	26.9
合計	422.9	423.9

②-2-3 結果

CNF 複合 EPDM ゴム部材の品質評価結果を表 11 に示す。分散剤を添加した場合は、添加しなかった場合と比較して引張強度、引裂強度が向上した。特に、薬品 C を添加した場合に、最大で引張強度が 2 割、引裂強度が 3 割向上した。分散剤の添加により CNF の分散性が向上し、補強効果が向上したと考えられる。

表 11 CNF スラリーのマスターバッチを用いた複合 EPDM ゴム部材の品質評価

	パルプ 種	比率 (CNF/薬 品)	比重 (g/cm ³)	硬度 (デュロ メータ A)	引張 強度 (MPa)	伸び (%)	引裂強さ (kN/m)	圧縮永 久歪 (%)
薬品無し	BTMP	100/0	1.34	64	6.9	435	10.4	33.3
薬品 C	BTMP	100/10	1.36	66	8.4	503	13.3	32.0
薬品 D	BTMP	100/10	1.36	67	7.5	492	13.7	38.2

②-4 まとめ

- ・乾燥 CNF を直接混練することで生じた CNF の発泡は、乾燥 CNF が含有する水分が原因の一つと判明した。なお、薬品から発生する場合も考えられるため、CNF 分散剤の選定時に発泡の可能性について留意する必要がある。
- ・乾燥 CNF をパウダー状に加工することで、乾燥 CNF で生じた分散不良と発泡問題を緩和できると判明した。
- ・分散剤の添加による品質への影響調査は、CNF スラリーのマスターバッチを経る方法で評価した。分散剤として薬品 C を添加した場合に品質が最良となり、分散剤未添加品と比較して引張強度が 2 割、引裂強度が 3 割向上した。

③CNF の特性評価等

CNF は微細繊維の集合体であり、複合材中で均一分散すれば高い補強効果が得られるため、少量の添加でも補強効果が出ると考える。カーボンブラックを乾燥 CNF と置き換え、比重 5%低減した CNF 複合 EPDM ゴム部材を直接混練により作製し、品質評価を行った。また、CNF スラリーをマスターバッチ化してから複合化する方法で、CNF の分散性が良好な CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製し、品質評価を行った。詳細を以下に述べる。

③-1 カーボンブラックと CNF の置換えによる EPDM ゴム部材の比重低減

③-1-1 目的

カーボンブラックを乾燥 CNF に置き換え、品質を保持したまま比重低減する検討を行うべく、乾燥 CNF を用いて CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製し、引張強度、伸び、引裂強度、圧縮永久歪み、硬度の測定を実施した。図 9 に概略を示す。なお、乾燥 CNF としては、EPDM 中の分散性を向上させる目的で CNF パウダーを用いた。CNF パウダーは、CNF スラリーをスプレー乾燥で乾燥したものと、ドラム乾燥機で乾燥した乾燥 CNF を粉砕したのを用いた。

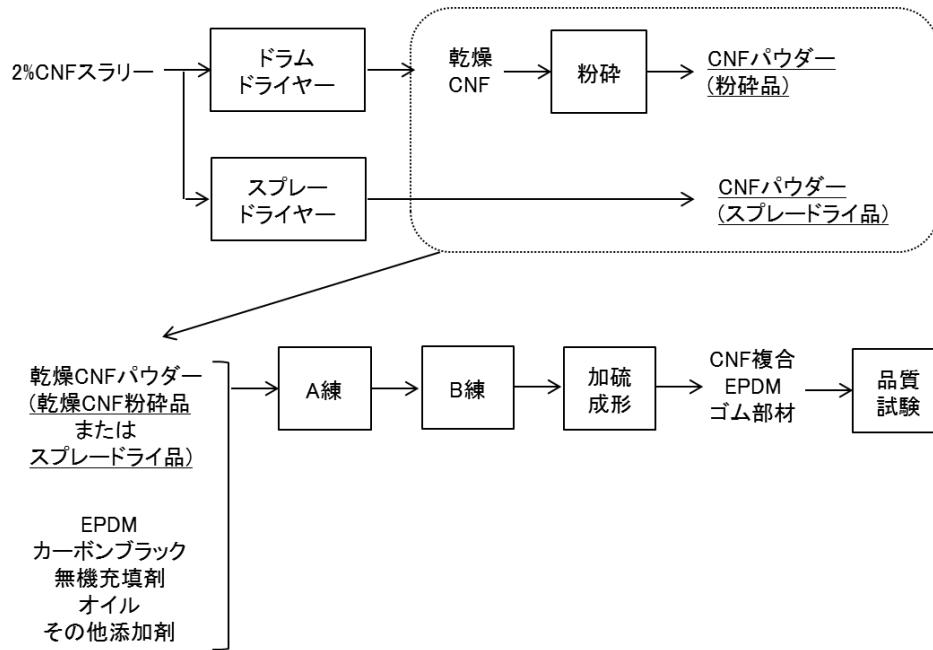


図9 CNFパウダー(粉碎品またはスプレードライ品)の直接混練によるCNF複合EPDMゴム部材製造フロー

③-1-2 方法

(i) CNF パウダー(スプレー乾燥品)の作製

LBKP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して固形分濃度 2%CNF スラリーを製造した。CNF スラリーを、入口温度 300°C に加温したスプレー乾燥機(A社製)で乾燥させ、CNF パウダーを作製した。

(ii) CNF パウダー(ドラム乾燥品の粉碎物)の作製

LBKP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して固形分濃度 2%CNF スラリーを製造した。CNF スラリーを、135°Cに加温したドラム乾燥機(D製)で乾燥させ、乾燥 CNF 作製した。次に、乾燥 CNF を、衝撃式分級機内蔵型粉碎機(L社製)で粉碎し、CNF パウダーを作製した。

(iii) CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製

CNF パウダーを用いて表 12 の処方で行い、その後 B 練を行い、成形時に加硫処理を行うことで CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製した。なお、カーボンブラック 55 部を、乾燥 CNF パウダー 10 部と置換えた処方であり、ゴム部材全体の比率ではカーボンブラック 12%分と乾燥 CNF パウダー 3%分との置換えに相当する。

表 12 比重を 5%低減した CNF 複合 EPDM ゴム部材の処方(単位：部)

	CNF 無し	CNF 複合 EPDM ゴム部材	
		(スプレー 乾燥品)	(粉碎品)
EPDM-A	100	100	100
CNF パウダー	0	10	10
CNF への添加薬品	0	0	0
カーボンブラック	140	85	85
配合剤 A	125	125	125
配合剤 B	20.5	20.5	20.5
合計	385.5	340.5	340.5

③-1-3 結果

乾燥 CNF パウダー複合 EPDM ゴム部材の品質評価結果を表 13 に示す。カーボンブラックを乾燥 CNF パウダーと置き換えることで、比重が 1.17→1.12 へ減少した。これは、ゴム部材の比重 5%低減に相当する。しかし、引裂強度と引裂強度が 2～3 割、硬度が 2 割低下したため、品質面で改善が必要となる。

表 13 比重を 5%低減した CNF 複合 EPDM ゴム部材の品質評価

	パルプ 種	乾燥 CNF 形態	比重 (g/cm ³)	硬度 (デュロ メータ A)	引張 強度 (MPa)	伸び (%)	引裂強さ (kN/m)	圧縮永 久歪 (%)
CNF 無し	-	-	1.17	60	12.6	391	6.1	10.8
スプレー乾燥品	LBKP	パウダー	1.12	48	9.0	493	5.0	9.5
乾燥 CNF 粉碎品	LBKP	パウダー	1.12	46	9.7	485	4.1	10.8

③-2 スラリー混練での CNF 複合 EPDM 複合ゴム部材の作製と品質評価

③-2-1 目的

カーボンブラックを CNF パウダーと置換えた結果、比重は 5%低減できたが品質が大幅に低下した。乾燥 CNF を複合化する場合、CNF 分散性が不足している可能性があるため、CNF スラリーをマスターバッチ化してから EPDM に複合化する方法で CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製し、引張強度、伸び、引裂強度、圧縮永久歪み、硬度の測定を実施した。図 10 に概略を示す。

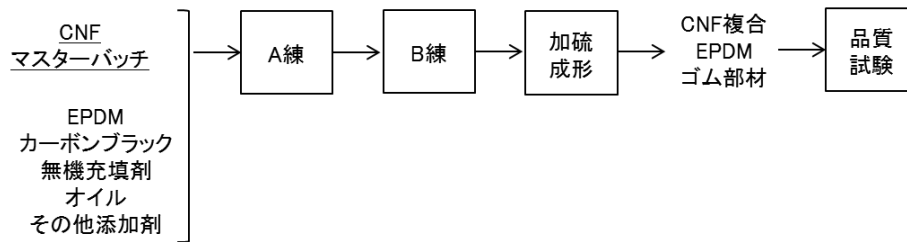


図10 CNFマスターバッチを用いたCNF複合EPDMゴム部材製造フロー

③-2-2 方法

(i) CNF の調製

BTMP を原料に用いて、製紙用叩解機で叩解処理を行った後に微細化装置で処理して製造した固形分濃度 2%CNF スラリーを、遠心分離機で濃縮し、固形分濃度 7~15%の CNF を得た。

(ii) CNF マスターバッチの作製

105°Cに加熱したニーダー(東洋精機製)に、EPDM を投入して攪拌する。ここに、CNF を徐々に投入し、CNF が含有する水分を蒸発させた後、混練することで CNF マスターバッチ(CNF/ EPDM=100/100、重量比)を得た。

(iii) CNF 複合 EPDM ゴム部材の作製

CNF マスターバッチを用いて、表 14 の処方で行い、その後 B 練を行い、成形時に加硫処理を行うことで CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製した。

表 14 CNF マスターバッチを用いた複合 EPDM ゴム部材の処方(単位：部)

	CNF 無し	CNF 複合 EPDM ゴム部材 (薬品無し)
EPDM-A	100	100
CNF	0	10
CNF への添加薬品	0	0
カーボンプラック	80	80
配合剤 A	206	206
配合剤 B	26.9	26.9
合計	412.9	422.9

③-2-3 結果

CNF 複合 EPDM ゴム部材の品質評価結果を表 15 に示す。結果、CNF を添加しなかった場合と比較して引裂強度はほぼ同等であったが、引張強度が 2 割低下した。CNF の分散性が良好となる条件だが、分散剤を添加しておらず、補強効果は得られなかった。②に前述したように分散剤を添加することで引張強度と引裂強度の向上ができるが、目標達成には至っていない。平成 28 年度は、CNF の特性を発揮させて目標達成できるよう分散剤の添加方法や添加量を最適化し、品質改善につなげる。

表 15 CNF マスターバッチを用いた複合 EPDM ゴム部材の品質評価

	パルプ種	比率 (CNF/薬品)	比重 (g/cm ³)	硬度 (デュロ メータ A)	引張 強度 (MPa)	伸び (%)	引裂強さ (kN/m)	圧縮永 久歪 (%)
CNF 無し	-	-	1.37	63	9.1	540	10.1	28.1
CNF 添加	BTMP	100/0	1.34	64	6.9	435	10.4	33.3

③-3 まとめ

- ・カーボンブラックを CNF パウダーと置き換えることにより、比重を 5%低減できたが、引裂強度、引裂強度が 2~3 割程低下したため、品質面での改善が必要となる。(CNF パウダーは分散剤未添加)
- ・CNF 乾燥体を用いた複合化では、CNF の分散性が不足している可能性を考慮し、CNF スラリーのマスターバッチ化を経て CNF 複合 EPDM ゴム部材を作製して評価したが、目標達成には至らなかった。
- ・平成 28 年度は、CNF の特性を発揮させて目標達成できるよう分散剤の添加方法や添加量を最適化する。

④最適添加剤等のスクリーニングのためのゴム部材試作、物性評価

最適添加剤等のスクリーニングは、分散剤を添加した CNF スラリーの水分を徐々に飛ばしながらマスターバッチとする方法で実施し、分散剤として、薬品 C を添加した際に引裂強度等の品質が最良となった。しかし、目標品質を達成していないため、添加方法や添加量のスクリーニングを平成 28 年度に実施する。

⑤界面制御に関するヒアリング

CNF とゴムとの界面接着性を向上させる技術に関して有識者の知見を得るために、高分子精密重合の第一人者であり CNF 複合樹脂の開発実績を持つ京都大学 辻井教授へのヒアリングを平成 28 年 2 月 3 日に実施した。CNF に添加する薬品では、CNF の凝集防止と CNF 複合 EPDM ゴム部材補強の役割を同時に付与する効果を狙っていたが、ヒアリングの結果、現在選定した薬品は、凝集防止効果はあるが補強効果を付与するには不十分であることが判明した。一つの薬品で CNF 凝集防止とゴム部材補強の役割を担わせるのではなく、現在選定できている分散剤に、補強材として働く薬品を添加して品質改善を行っていく。

(3) ゴムへの混練プロセス開発・性能評価・CO₂発生量の評価

①CNF の混練方法の見直し

自動車用ウェザーストリップゴム製品で多用されている加硫 EPDM の生産は、主成分である EPDM とオイルや無機充填剤などをバンバリーミキサーで混合、均一化したのち（後述では本工程を「A 練」と記載する）、加硫のための加硫剤と加硫促進剤をオープンロールで低温を保ちながら練り込む（後述では本工程を「B 練」と記載する）。押出成形から加硫して製品を製造する場合は、ロールシートを切り出してリボン状に加工し、連続的に定量供給できる形態にする。ここまでを混練工程と言う。

CNF 複合 EPDM ゴムを製造する場合、まず問題となるのはこの混練工程である。この工程では、生産に際して不具合となる要素が多く存在し、それらを修正する為に多大な労力を要することもあるほか、装置の改良、新設などについては、費用的な問題もあり、簡単には出来ない。

まずは既存の製造方法を用いて構成成分の一部として加工、評価を行い、実力を把握するとともに、CNF 分散に関する混練手法に関する課題を抽出することとした。

確認検討は(2)の検討を踏まえ、以下の順序で実施した。

- (i) 未処理乾燥 CNF 使用
- (ii) 各種薬品（分散剤）で処理した乾燥 CNF 使用（効果的な分散剤の見極め）
- (iii) 粉碎し微粉化した乾燥 CNF 使用（原料形態の影響把握）
- (iv) CNF が分散しやすい低粘度ポリマーを用い、別工程で作製したマスターバッチを使用
- (v) （比較対照として）スラリーCNF から水分を抜きながらポリマー分散させたマスターバッチを使用
- (vi) （比較対照として）スプレー乾燥方式で乾燥した CNF 使用

①-1 未処理乾燥 CNF の混練評価

最初に、未処理の乾燥 CNF を使用して通常通りの EPDM への混練を実施、分散状態を把握するとともに、その他の不具合が発生しないかどうかを確認した。CNF は(1)-①の方法で得られた乾燥 CNF を用いた。

混練工程

乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの混練から加硫に至るまでの実験の流れを図 1 に、配合処方を表 1 に示す。

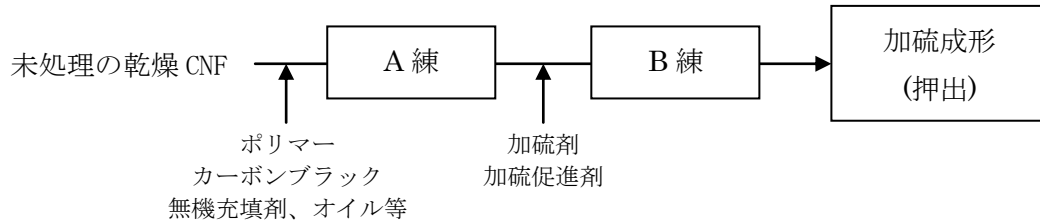


図 1 未処理の乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの製造フロー

表 1 未処理の乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの配合処方

材料	乾燥 CNF 無添加	乾燥 CNF 添加
EPDM ポリマー	100	100
未処理の乾燥 CNF*1	0	10
カーボンブラック	80	80
配合剤 A*2	206	206
配合剤 B*2	27	27
総重量部数	413	423

*1 パルプ種：LBKP

単位：重量部

*2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等

配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

A 練として、バンバリーミキサーを用い、EPDM ポリマーおよび、カーボンブラック、無機充填剤、オイル等の混練を行った。

その後オープンロールにて加硫剤および加硫促進剤を混合して B 練を得た。

A 練、B 練の工程において、生産作業上極めて問題となる現象は確認出来なかったが、オープンロールでの混練過程において、シートを切るタチ（ヘラ状のロール専用治具を指す）に引っかかりが認められ、セルロースの分散の悪い部分が影響していると考えられる。

成形・加硫工程

得られた B 練の加硫特性を、JIS K6300 準拠 キュラストメーターを用いて 180℃にて測定した。このとき、加温時間に対してキュラストメーターのトルクをプロットした曲線を加硫曲線と呼ぶ。さらに、最大トルク 90%に該当する加温時間を T90 と定義する。加硫曲線、T90 は、加硫反応の進行度を確認するための方法で、反応促進、阻害の状況を把握するとともに、反応速度の違うサンプル間で反応量を合わせて特性評価をするために必要なパラメータである。

得られた B 練を、単軸押出機を用いて厚さ 2mm、幅 30mm のシートに成形した。加えて材料中に含まれる空気を脱気する目的でシリンダーに真空ポンプを取り付けて脱気した。

シートの加硫はオーブンを用い、所定の時間加温することで行った。

分散評価

乾燥 CNF を添加したシートは、添加しないものにくらべて表面が顕著に荒れ、加硫処理によってさらに大きな凹凸が発生した。

加硫後のシートを流動方向に対して垂直に裁断し、その断面を光学顕微鏡によって観察した。100 倍の断面写真を図 2 および 3 に示す。

図 2 より乾燥 CNF を添加しないゴムサンプルでは、この倍率で気泡および凝集が観察されないのに対して、図 3 の未処理の乾燥 CNF を添加したゴムサンプルではおよそ 100~200 μm の CNF の凝集塊と凝集塊を中心とした気泡が観察された。

以上の結果より、既存の製造方法では CNF の大きな凝集が発生し、さらに CNF 凝集塊に起因する気泡が発生することがわかった。意図しない気泡が生じたサンプルは、物性を正しく評価することができないため、得られたサンプルの機械特性評価は実施しなかった。

凝集塊の発生は予想されたとおりであるが、予想よりもかなり大きなものであった。フレーク状の乾燥 CNF を解砕出来ていないと考えられる。

凝集塊から発生した気泡については、CNF に残存または保管中に吸湿したことにより含有している水分の影響（一般的にセルロースは紙の状態ですら 5~10%程度の水分を含有）と、フレーク状の CNF 自体が混練により解砕されず、CNF フレーク中に巻き込まれた空気の影響の二つが推定される。

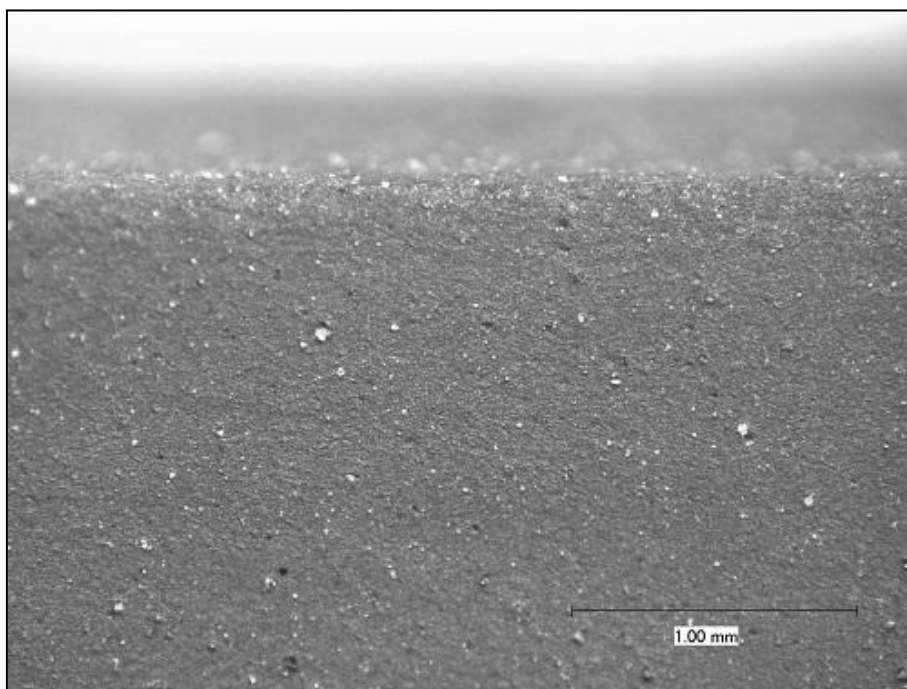


図 2 未処理の乾燥 CNF 無添加ゴムサンプルの断面写真

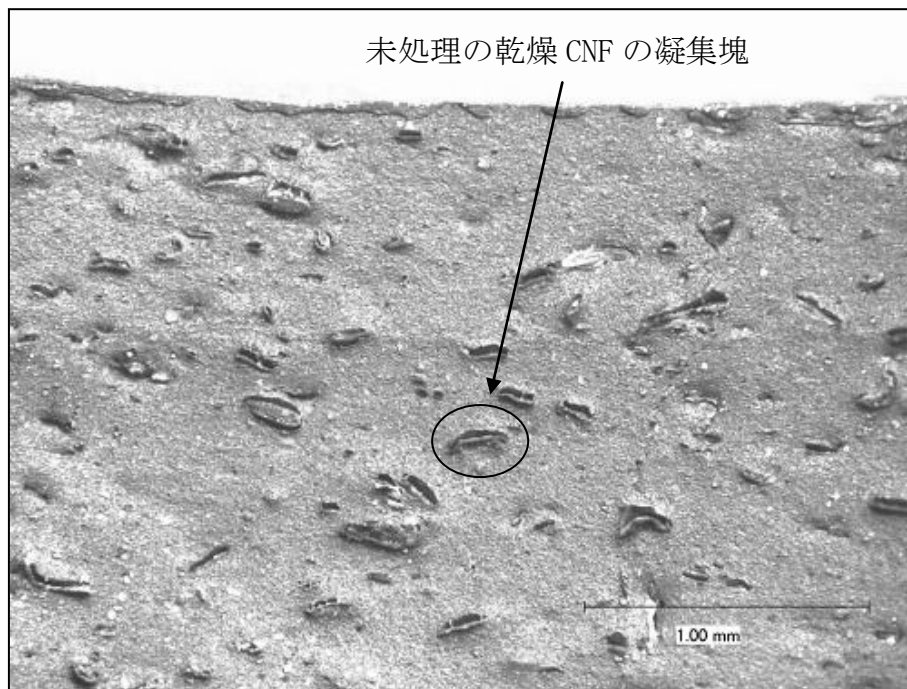


図3 未処理の乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

押出性評価

ウェザーストリップは、厚みの違う部分や突起状、中空状などが複雑に組み合わされた断面構造を有している。従い、指定する形状通りに押出しが出来ることは、材料の特性として必要不可欠な性能である。

押出時の成形性（押出性）の評価方法は、ASTM D2230 に指定されたガーベダイを用いて押出し、エッジ部分の鋭利性と連続性という観点で判断した。エッジの先の方までポリマーが充填されず鋭利性に乏しい、薄い先端部への流動が安定せずぎざぎざになる、形状や千切れは発生しないが波打つなどの現象を不具合事象と規定し、これらが発生する場合「押出性が悪い」と判断した。図4に二つのゴムサンプルの成形品を示す。

図4より、乾燥 CNF を添加しない状態に比較して、未処理の乾燥 CNF を添加した場合にはエッジ部分がほとんど充填されず、引っかかって千切れた状況が観察された。未処理の乾燥 CNF を添加することで押出性は悪化することがわかった。

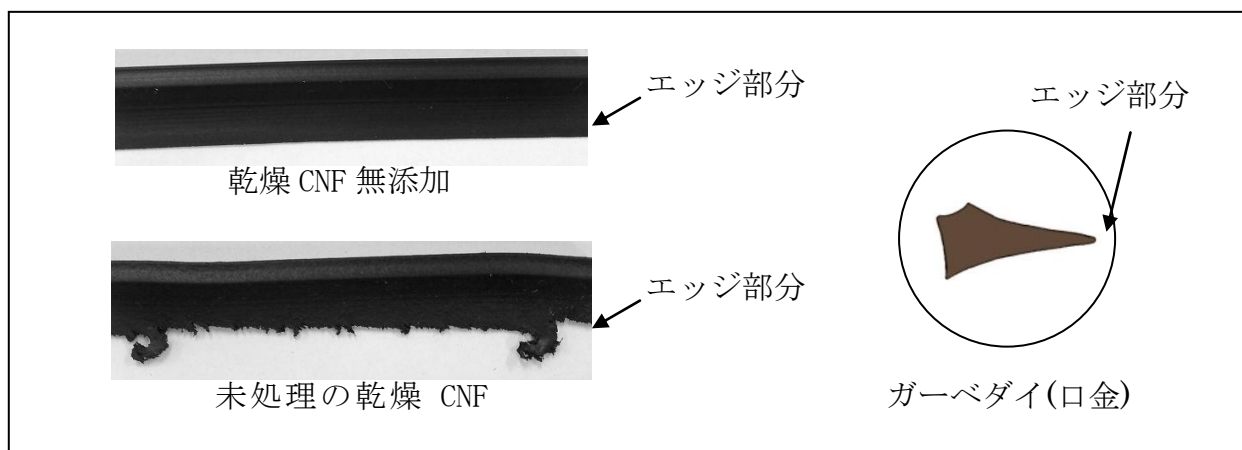


図4 ガーベダイを用いて作製した押出性評価サンプルの写真

①-2 各種薬品（分散剤）で処理した乾燥 CNF の混練評価

(i) 水再分散可能な薬品で処理した CNF の評価

未処理の乾燥 CNF において、顕著な分散不良、加硫での気泡発生が確認されたことから、乾燥 CNF の分散性を向上させるため各種分散剤処理した CNF を評価することとした。

最初に（2）で乾燥時のセルロース自己凝集の抑制効果が確認された分散剤処理乾燥 CNF が、EPDM ゴムへ練り込みにも効果があるかを評価することとした。

（1）で凝集抑制効果が確認されている分散剤のうち、評価を実施したのは薬品 A 処理品と薬品 B 処理品である。

混練工程／成形・加硫工程

混練、加硫特性の測定、および押出方法は①-1 と同様に行った。配合処方を表 2 に示す。

表 2 薬品 A と薬品 B 処理乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの配合処方

材料	薬品 A 添加			薬品 B 添加		
	10 部	20 部	50 部	10 部	20 部	50 部
EPDM ポリマー	100	100	100	100	100	100
薬品 A 処理乾燥 CNF* ¹	11 (10)	12 (10)	15 (10)	0	0	0
薬品 B 処理乾燥 CNF* ¹	0	0	0	11 (10)	12 (10)	15 (10)
カーボンブラック	80	80	80	80	80	80
配合剤 A* ²	206	206	206	206	206	206
配合剤 B* ²	27	27	27	27	27	27
総重量部数	424	425	428	424	425	428

*1 パルプ種：LBKP ()内は正味 CNF 量 単位：重量部

*2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等
配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

分散評価

得られた 6 種の 2mm シートを①-1 と同様、流動方向に垂直に切った断面を観察した。その断面写真（100 倍）を図 5～10 に示す。

薬品 A 処理乾燥 CNF を使用した場合（図 5～7）、処理量によらず 100～200 μm の CNF の凝集塊、凝集塊を中心とした気泡が観察された。但し、図 3 の未処理の乾燥 CNF と比較すると、凝集塊数が少なくなっており多少の効果は認められる。

薬品 B 処理乾燥 CNF を使用した場合（図 8～10）も、同様に 100～200 μm の凝集塊が観察された。こちらは未処理品と比較しても効果が確認できなかった。さらに、凝集塊を中心とした気泡は未処理に比べても悪化し、薬品 B の添加量が多くなるほど、大きな気泡が発生する傾向があった。薬品 B は 170～190℃の付近に分解温度を有しているため、加硫時の高温で処理剤自体が分解し CO₂ ガスを発生するためと考えられる。

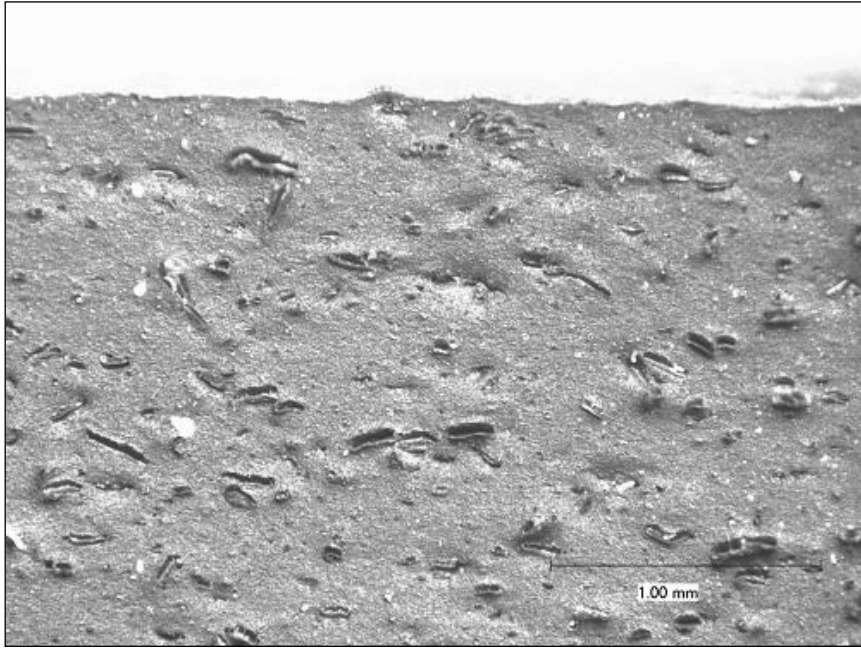


図5 薬品A (10部)を添加した乾燥CNF添加ゴムサンプルの断面写真

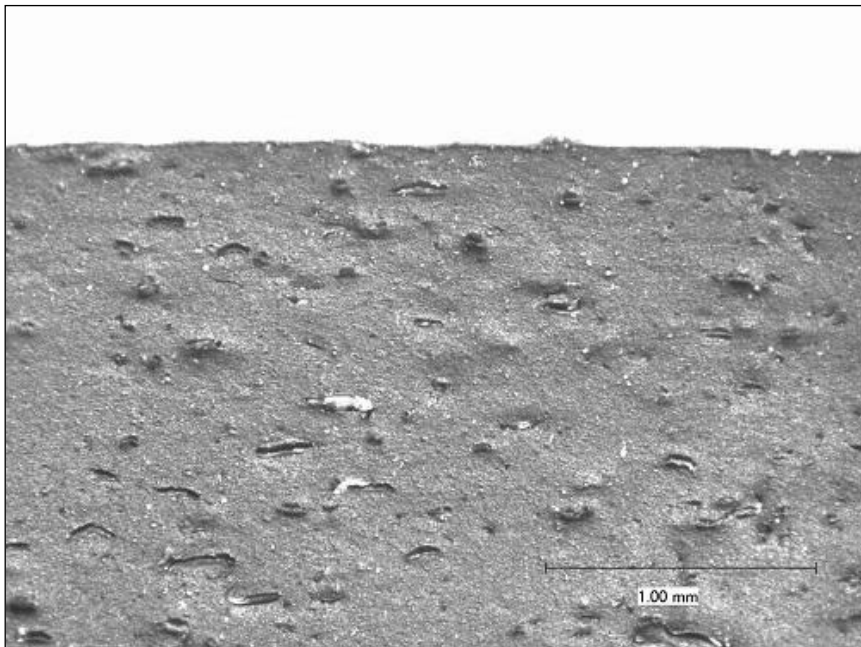


図6 薬品A (20部)を添加した乾燥CNF添加ゴムサンプルの断面写真

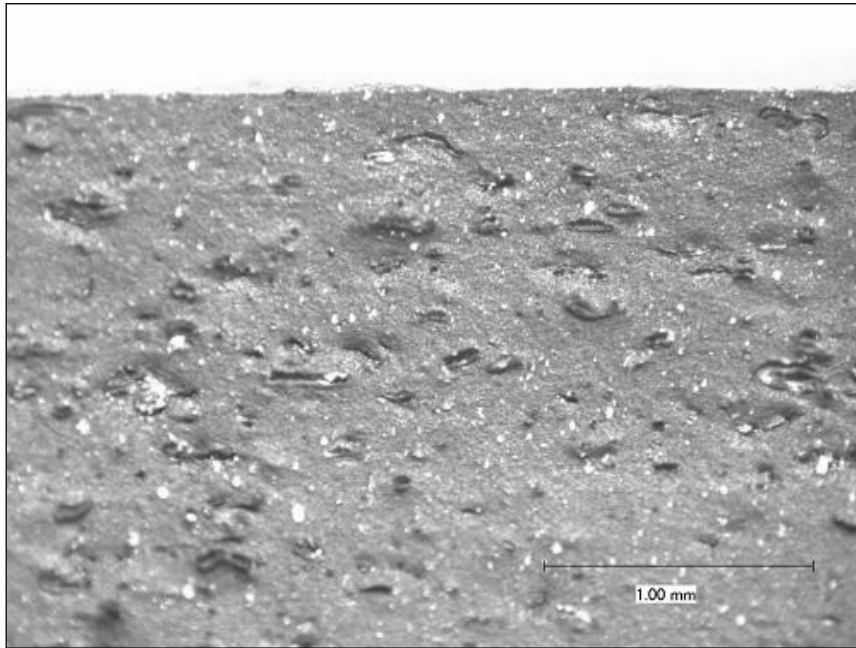


図7 薬品A (50部)を添加した乾燥CNF添加ゴムサンプルの断面写真

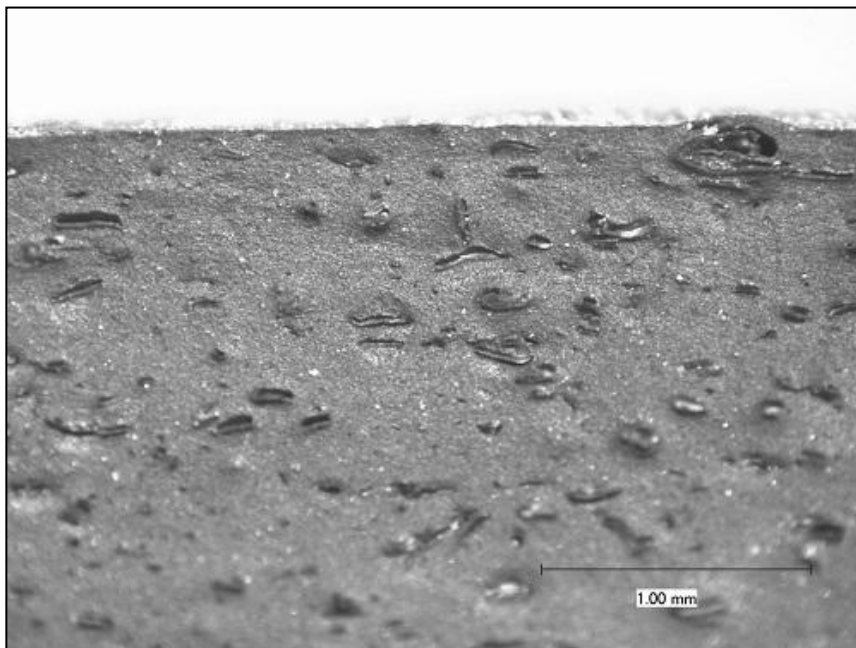


図8 薬品B (10部)を添加した乾燥CNF添加ゴムサンプルの断面写真

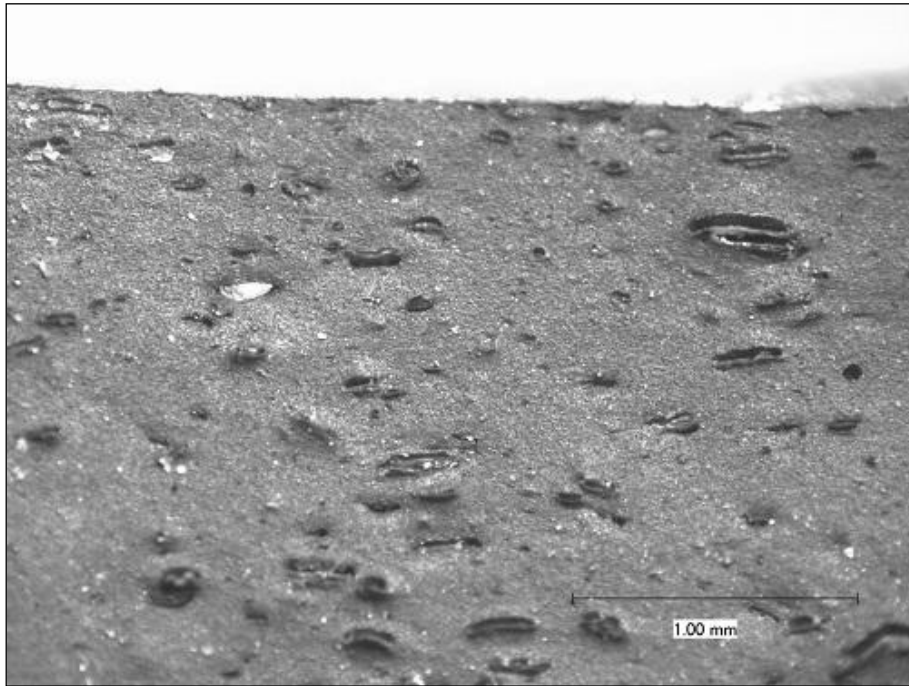


図9 薬品B (20部)を添加した乾燥CNF添加ゴムサンプルの断面写真

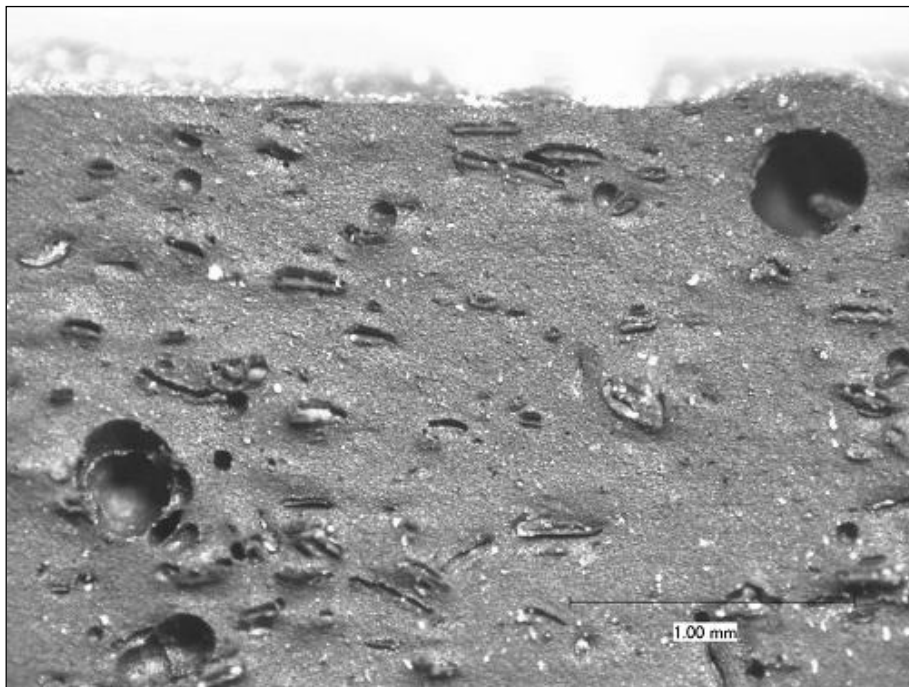


図10 薬品B (50部)を添加した乾燥CNF添加ゴムサンプルの断面写真

以上の結果を表 3 にまとめた。

表 3 気泡の有無と分散性の評価

繊維	添加薬品	薬品添加量*2	気泡	分散性
乾燥 CNF*1 フレーク	薬品 A	10 部	有り	凝集
		20 部	有り	凝集
		50 部	有り	凝集
	薬品 B	10 部	有り	凝集
		20 部	有り	凝集
		50 部	有り (特に多い)	凝集

*1 パルプ種：LBKP

*2 乾燥 CNF100 部に対する各薬品の添加重量部数

押出性評価

水再分散用に処理された乾燥 CNF は、断面観察において効果が見られず、押出性にも効果がないと判断し、押出性評価は実施しなかった。

以上の結果より、水再分散用で効果が見られた二つの薬品については、EPDM 配合には効果が見られなかった。水再分散用の薬品は水に溶けることが前提であり、EPDM のように極性の低いポリマーへの効果が低いと考えられる。

(ii) EPDM 用分散剤乾燥 CNF の混練

EPDM ゴムへの CNF 分散を向上させるため、EPDM との相溶性を考慮した薬品を数種選択し乾燥 CNF 作製時に添加して効果を確認することとした。

選択した薬品は以下の 3 点である

ア) 薬品 D

紙を柔らかくする為に用いる界面活性剤主体の複合品。セルロースの凝集力を低減させる効果は紙にて確認済みで、長鎖のアルキル基を含有することから EPDM との界面活性効果を期待。セルロースに対する処理量は、紙において実績のある 100 部とした。

イ) 薬品 C (以下薬品 C と記載)

水溶性ポリマーの代表的ポリマー。

ゴム配合剤として加硫反応への影響等確認済み。

強度や粘度、水溶性の違う重合度 400 と 4000 を実施。

重合度 4000 は、セルロースを充填したポリマー成分を相として EPDM に練り込むというコンセプトで処理量を多く 100 部に設定。

水溶性が高く、粘度が低い重合度 400 ではセルロースのコーティングをイメージして①-1 同様 20 部処理とした。

ウ) 薬品 E

薬品 C と同様水溶性ポリマーで、セルロースの水酸基と反応可能な官能基を有するものとして選定。

反応基を持たない薬品 C と比較して、反応性基含有によりセルロースとの相互作用もしくは修飾作用を期待。

薬品 E は水溶液の粘度が高くなるため、多量処理が難しく 20 部で実施した。

混練工程

混練は①-1 と同様に行った。配合処方を表 4 に示す。

表 4 分散剤処理乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの配合処方

分散剤種	無し	無し	薬品 D	薬品 C 重合度 4000	薬品 C 重合度 400	薬品 E
処理重量部	—	—	100	100	20	20
EPDM ポリマー	100	100	100	100	100	100
分散剤処理 乾燥 CNF*1	0	10 (10)	20 (10)	20 (10)	12 (10)	12 (10)
カーボンブラック	140	140	140	140	140	140
配合剤 A*2	125	125	125	125	125	125
配合剤 B*2	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
総重量部数	385.5	395.5	405.5	405.5	397.5	397.5

*1 パルプ種 : LBKP () 内は正味 CNF 量 単位 : 重量部

*2 配合剤 A : 無機充填剤、オイル等
配合剤 B : 加硫剤、加硫促進剤等

分散評価

評価の負荷を軽減する為、分散性評価のためのシート押出しを省略し、下記の2点についての簡略的な評価を実施、成形に足る分散状態かどうかを確認することとした。

ア) 気泡発生評価

オープンロールで作製したB練のロールシート（約4mm厚）を切り出し、そのままオープンに入れて加硫したものの断面を観察した。100倍の断面写真を図11～16に示す。

図11の乾燥CNF未添加で確認される気泡は、ロール練りによって混入する空気である。混入する空気量は都度多少の差異は発生するが、同一配合上で大きく変化しないこととし、定性的に気泡の大きさや数を比較して傾向をつかむことにした。

図12の未処理乾燥CNF添加サンプルは、図11にくらべ気泡が粗大かつ不定形になり、気泡数も増加していることが確認出来た。これは、押出しシートの結果をほぼ再現している。

図13～15は図11に近く、特に図13、15では巻き込み空気と思われる丸い気泡がほとんどで、不定形、連続の気泡がかなり少なくなっている。分散剤の効果があると考えられるが、未添加サンプルには及ばず、さらに改良が必要である。図14ではやや程度が悪くなり、大きめの不定形気泡が発生している。図16の薬品E処理品は、ほとんど未処理品に近い状況であった。

以上より、気泡生成における分散剤の効果は

薬品D、薬品C400 > 薬品C4000 > 薬品E > (未処理)

であった。

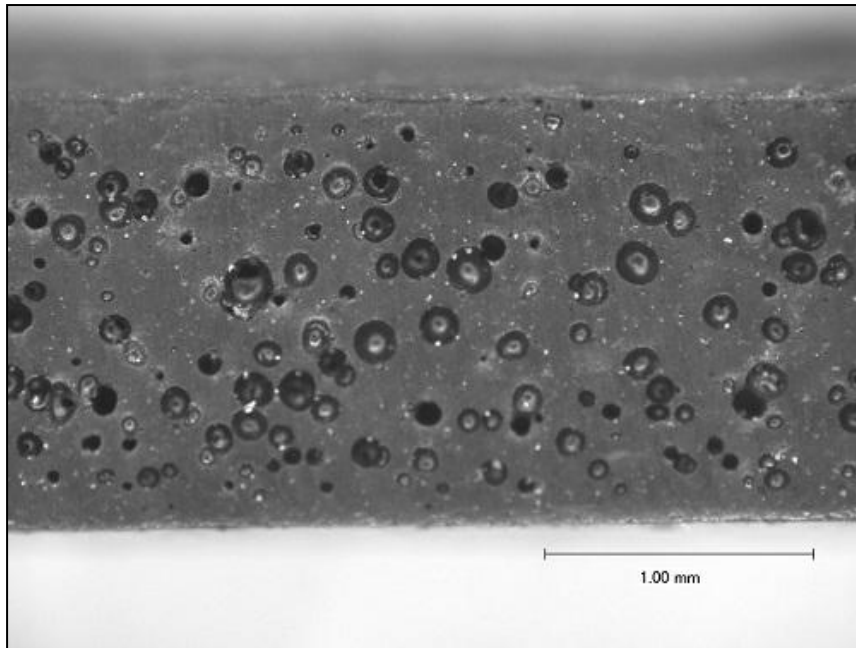


図 11 乾燥 CNF 無添加ゴムサンプルの断面写真（常圧加硫サンプル）

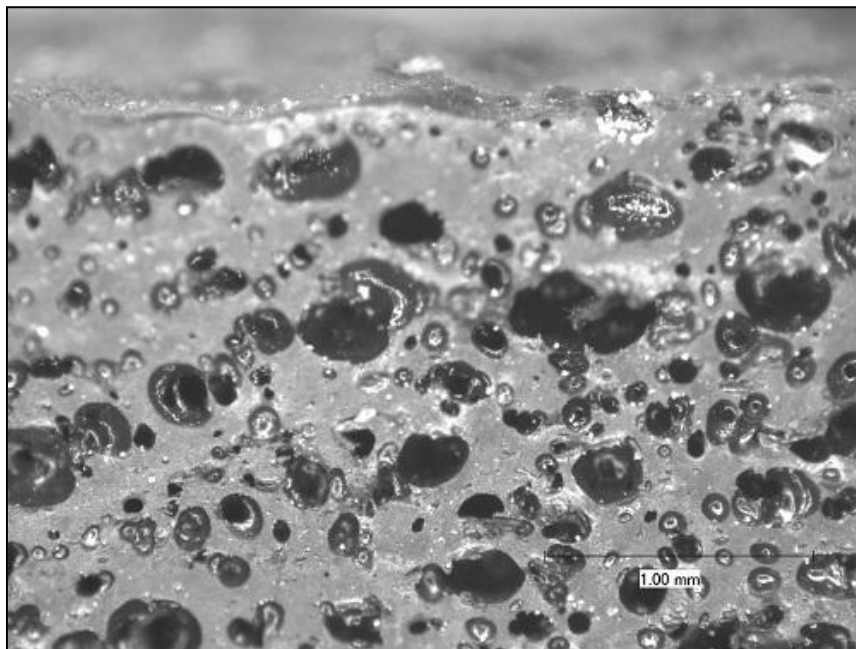


図 12 未処理の乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真（常圧加硫サンプル）

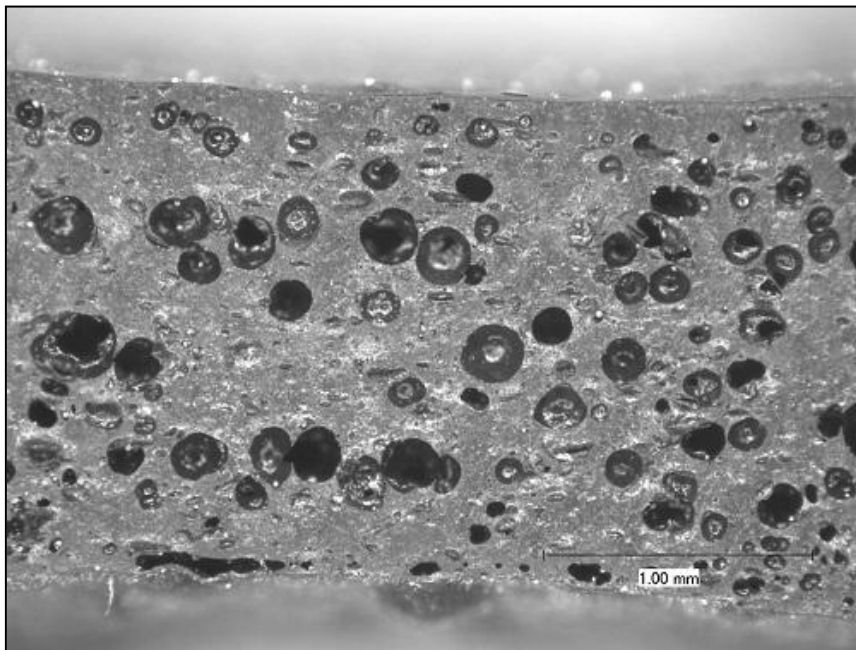


図 13 薬品 D を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真（常圧加硫サンプル）

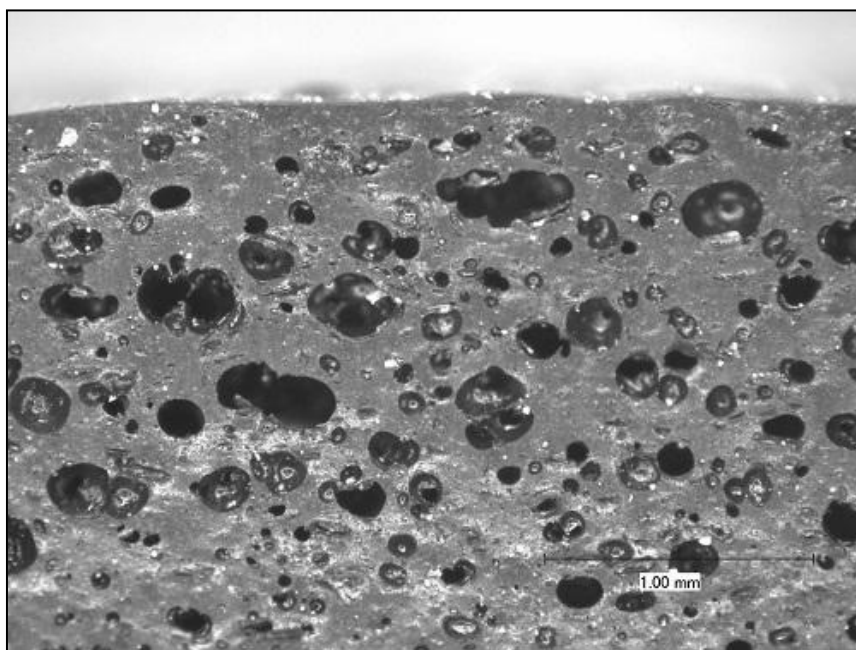


図 14 重合度 4000 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真（常圧加硫サンプル）

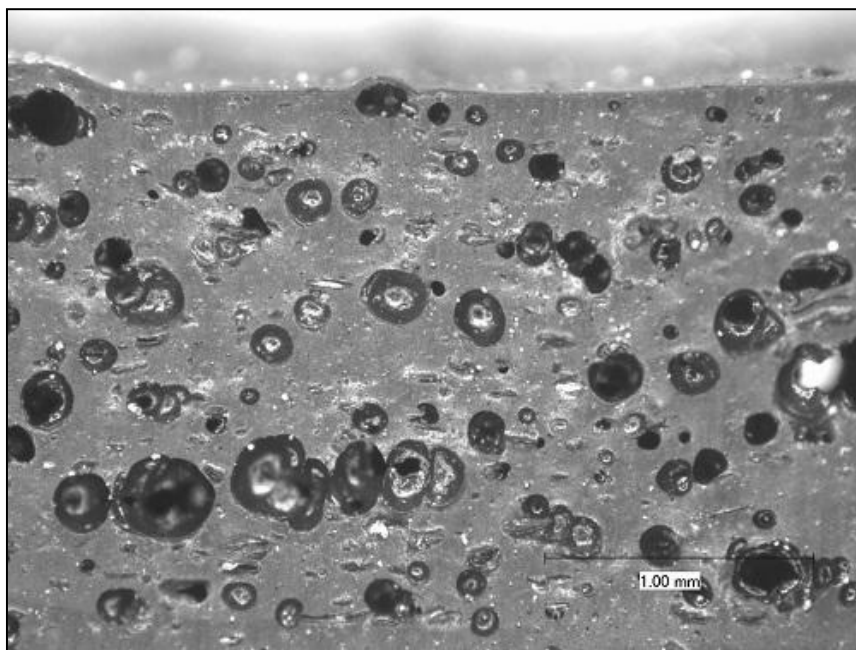


図 15 重合度 400 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(常圧加硫サンプル)

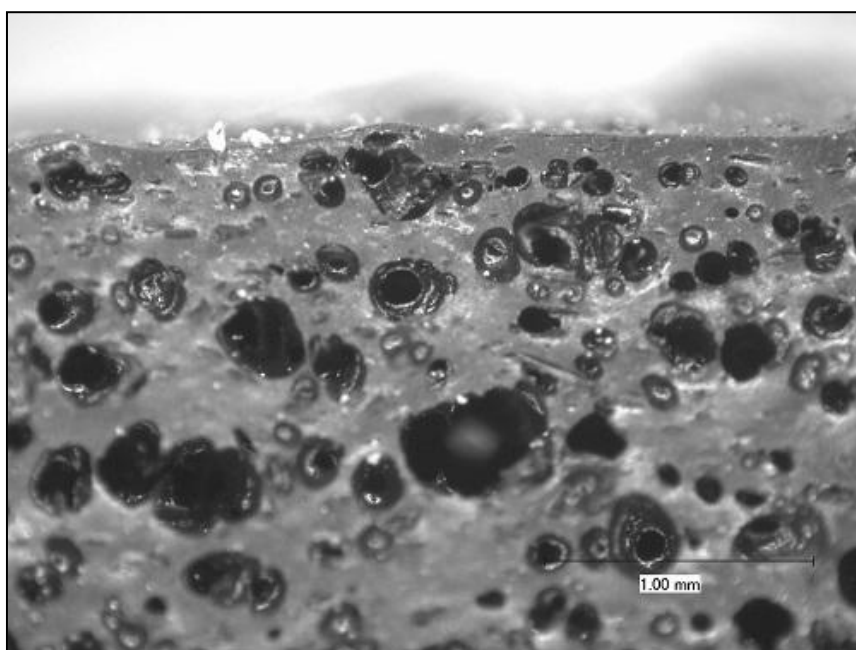


図 16 薬品 E を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真 (常圧加硫サンプル)

イ)凝集塊生成評価

空気混入したロールシートでは分散確認が困難なため、キュラストメーターで加圧加硫したサンプルの断面を用いて行うこととした。100 倍の断面写真を図 17～22 に示す。

図 19～21 では図 18 の未処理品比べて凝集塊自体が小さくなり、数も減っている。薬品 D、薬品 C は分散向上に効果があることが確認出来たが、図 17 の CNF 未添加サンプルと比較すると凝集塊が認められる時点でまだ及ばない。図 22 の薬品 E 添加乾燥 CNF では未添加品にくらべても効果が低かった。

凝集塊改良効果は

薬品 D、薬品 C400、薬品 C4000 > 薬品 E > (未処理)
であった。

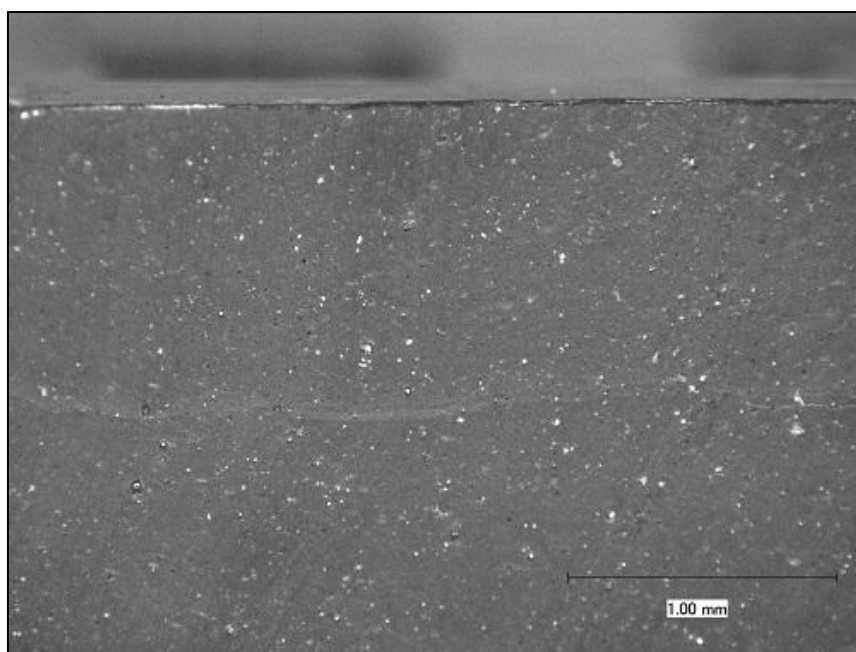


図 17 乾燥 CNF 無添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

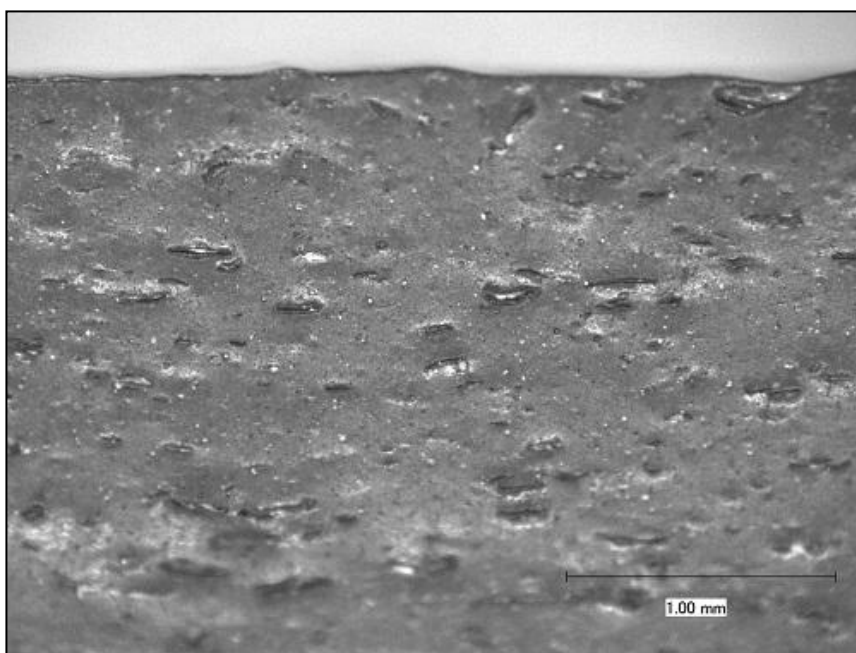


図 18 未処理の乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

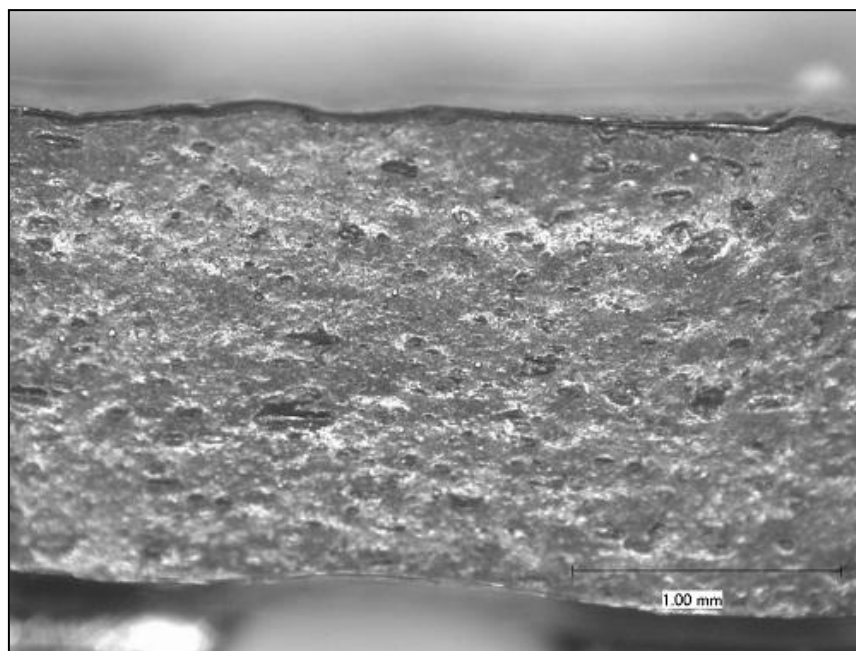


図 19 薬品 D を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

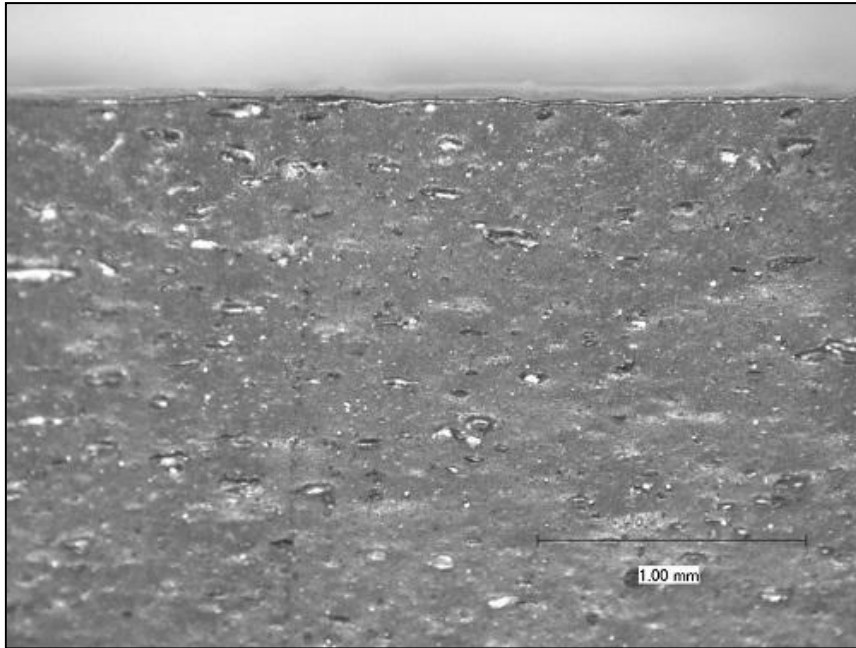


図 20 重合度 4000 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

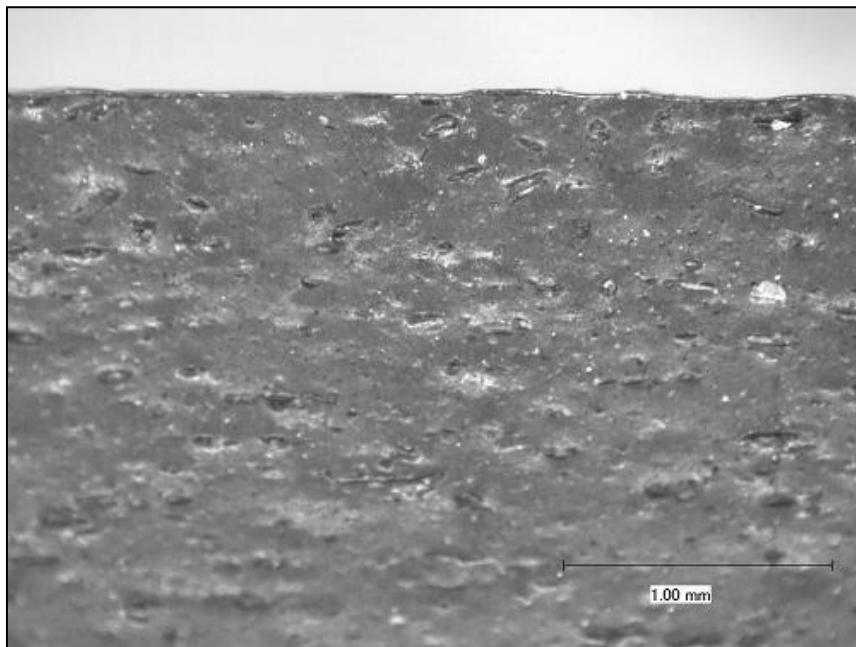


図 21 重合度 400 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

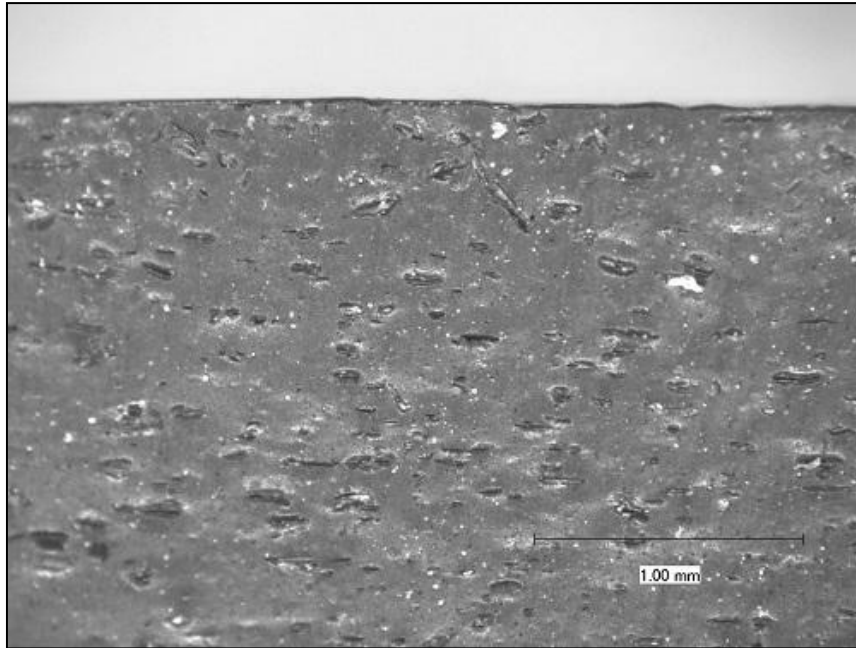


図 22 薬品 E を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

気泡、凝集塊生成状況を表 5 にまとめる。

表 5 気泡の有無と分散性の評価

繊維	処理薬品	薬品添加量*2	気泡	凝集塊
フレーク*1	薬品なし	-	多い 不定形/粗大	100~200 μm 多数
	薬品 D	100 部	やや多い 丸い	~100 μm に微少化 減量
	薬品 C (重合度 4000)	100 部	不定形やや増	
	薬品 C (重合度 400)	20 部	やや多い 丸い	
	薬品 E	20 部	大きい	100~200 μm やや減量

*1 パルプ種：LBKP

*2 乾燥 CNF100 部に対する各薬品の添加重量部数

(iii) 追加乾燥した乾燥 CNF の検証

通常の紙成分においては、空気中の湿度の影響で 10%程度の水分を含んでいることが知られている。また、製造の乾燥時、残る水分量が 5~10%程度あると情報を得ている。今回発生した気泡が、こうした吸湿、残存水分である可能性を確認するため、混練直前に 120℃ 2時間 乾燥を実施した。

混練、加硫特性の測定、および分散評価は (ii) と同様の方法で行った。配合処方を表 6 に示す。

表 6 追加乾燥した乾燥 CNF を用いた EPDM ゴムの配合処方

材料	追加乾燥した乾燥 CNF
EPDM ポリマー	100
直前乾燥 未処理乾燥 CNF*1	10
カーボンブラック	140
配合剤 A*2	125
配合剤 B*2	20.5
総重量部数	395.5

*1 パルプ種 : LBKP 120℃2時間 乾燥実施 単位 : 重量部

*2 配合剤 A : 無機充填剤、オイル等
配合剤 B : 加硫剤、加硫促進剤等

オープンロールシートから切り出し、加硫したサンプルの断面を光学顕微鏡にて観察した。100 倍の断面写真を図 23 に示す。

図 12 の乾燥しない場合と比較して、大きさ、不定形の気泡発生共に減少している。吸湿、または残存する水分が気泡の原因である可能性が示唆された。

但し、図 11 の CNF 無添加ゴムサンプルと同等までには至らず、そのほかには CNF 繊維間に含まれる空気の残存等の影響があると推測される。

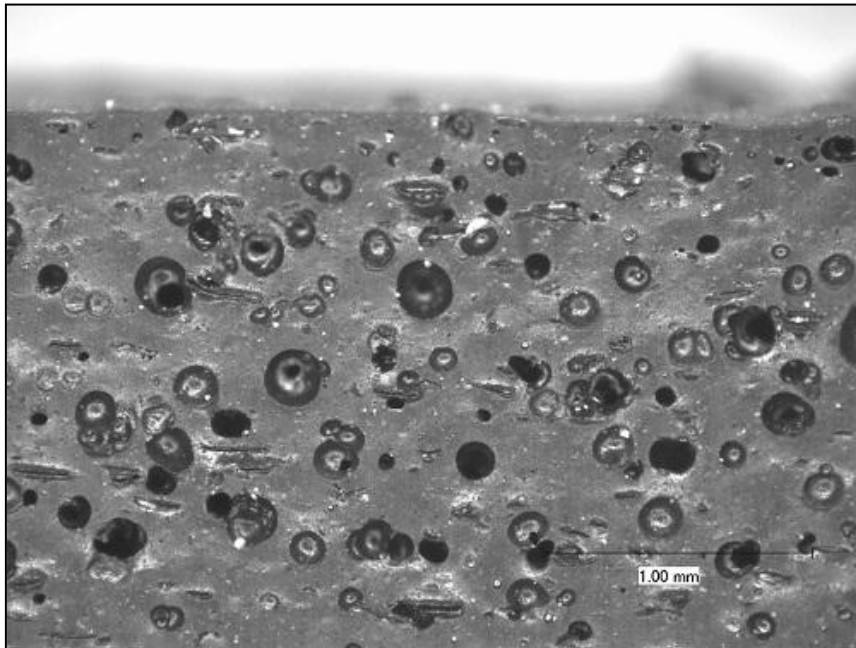


図 23 事前乾燥した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(常圧加硫サンプル)

①-3 粉末化の効果

乾燥 CNF はフレーク状であり、かなり大きいだけでなく硬い。バンバリーは、ポリマーのせん断で練りを効かす混練装置のため、こうした硬く大きいフィラー類を解砕する効果が低い可能性がある。初期の形態が分散に及ぼす効果を確認するため、フレーク粉砕処理して微粉化し、同一の条件でどの程度変化するか確認することとした。

混練工程／成形・加硫工程

粉砕し微粉化した CNF は、吸湿する可能性が高い為、混練前に 120℃、2 時間事前追加乾燥を実施した以外は、混練、加硫特性の測定を①-2 と同様の方法で行った。

表 7 微粉化した乾燥 CNF を用いた複合 EPDM ゴムの配合処方

材料	微粉化した乾燥 CNF
EPDM ポリマー	100
粉碎・微粉化乾燥 CNF ^{*1}	10
カーボンブラック	85
配合剤 A ^{*2}	125
配合剤 B ^{*2}	20.5
総重量部数	340.5

*1 パルプ種：LBKP 単位：重量部

*2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等
配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

本ゴムサンプルについては加圧圧縮成形シートを作製し、分散評価を行った。

加圧圧縮成形は 200×250×2mm の金型を使用し、加熱圧縮プレス機を用いて行った。空気抜き（ガス抜き）のため一度圧力を下げ、再度、昇圧して加硫した。

分散評価

加圧圧縮成形で作製したシートの断面を光学顕微鏡により観察した。100 倍での断面写真を図 24 に示す。

粉碎処理して微粉化した乾燥 CNF を用いた場合、100 μm 以上の CNF 凝集塊は観察されず、これまでの観察された凝集は、フレーク状形態に起因するところが大きく、現行の混練方法では CNF を解砕する能力ほとんどないということが明確となった。

100 μm 以下の小さい凝集塊は、添加した粉末そのものの粒径がそのまま反映されていると考えられる。

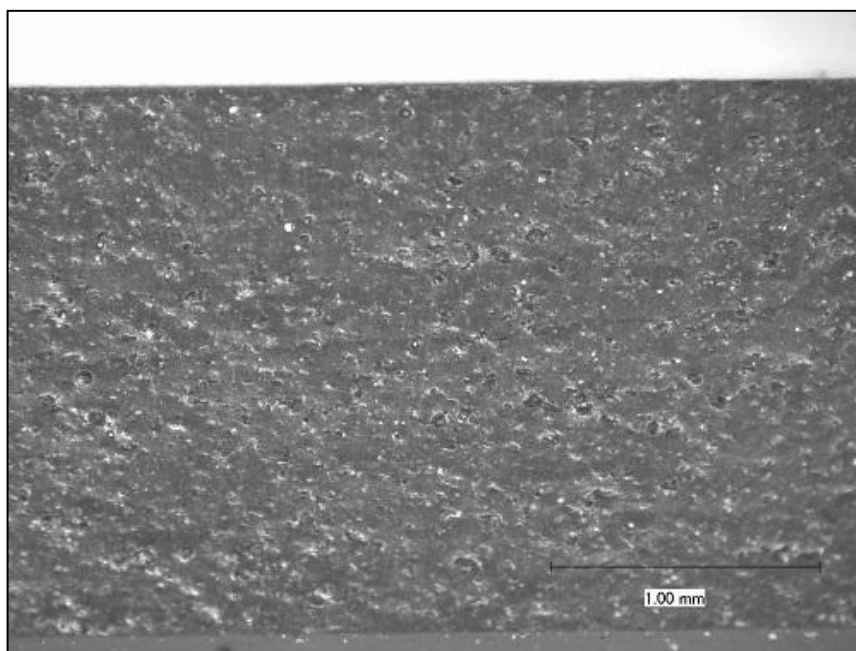


図 24 微粉化した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

①-4 マスターバッチ化の効果

ここまでの結果、乾燥 CNF を既存の方法にて練り込んだ場合、分散剤、乾燥などの処理により多少効果は見られたものの、大きな凝集塊や気泡の発生を抑制して機械的特性を測定するだけのサンプルを得ることが出来ていない。

微粉化した CNF の凝集塊が少ないことで、バンバリー練りでの CNF 解砕効果が期待出来ないことが確認され、混練方法の変更が必須であることが示唆された。

しかしながら、最終的な物性や生産性を重視される実際の製品配合や生産では、CNF の分散だけを考慮して条件を決められず、CNF の粉碎処理は CNF にかかるコストが上がるだけでなく、微粉化することで取り扱いが悪くなる、吸湿しやすくなるなどの悪影響が有り、製造上取り入れるのが困難な現状がある。

そこで、

- ・混練温度を上げ、セルロースに付着、残存する水分を飛ばす
- ・分散性を考慮して使用するポリマー成分を選ぶ（低粘度）
（機械的特性評価をするための EPDM は強度を重視し高粘度）
- ・セルロースを一度に供給せず少しずつ添加する

といった CNF 分散向上を主目的とした工程を追加し、CNF を十分分散させた高

含量配合品（以下マスターバッチとする）を作製することで効果が確認できるか確認した。

なお、ここでは未処理乾燥 CNF と薬品 A 処理乾燥 CNF を用いた。

マスターバッチの作製

マスターバッチの作製には東洋精機製作所製ラボプラストミル（機番 4C150 ミキサー 容量 60cc R60 ユニット、プラスチック混練用ローター使用）を用いた。

105℃に設定したミキサー内に EPDM を投入、20rpm、1 分間混練したのち、20rpm で回転させたまま、乾燥 CNF を少しずつ添加しながら分散させる。投入・混練に要する時間は詳細に指定するものではないが 10～15 分程度の間で行った。

ミキサー内に投入する原料の総量は 40g に固定、未処理乾燥品使用時は CNF/EPDM = 1 : 1、薬品 A 処理 CNF 使用時は CNF/EPDM = 1 : 2（薬品 A 処理 100 部）の混合割合に合うように投入重量を規定した。

乾燥 CNF を全量投入した後、80rpm に回転を上げ、5 分間混練する。この際、せん断発熱により樹脂温度が上がるため一端回転を停止させ、105℃になるまで待つ。105℃に戻ったことを確認したら、再度 80rpm で 5 分間練り込み最終的なマスターバッチとした。

混練工程／成形・加硫工程

混練、加硫特性の測定、および分散評価は①-3 と同様の方法で行った。配合処方を表 8 示す。

表 8 マスターバッチを用いた乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの配合処方

材料	薬品無添加	薬品 A100 部処理
EPDM ポリマー	90	90
乾燥 CNF ^{*1} のマスターバッチ	20 (10)	0
薬品 A 処理乾燥 CNF [*] の マスターバッチ	0	30 (10)
カーボンブラック	140	140
配合剤 A ^{*2}	125	125
配合剤 B ^{*2}	20.5	20.5
総重量部数	395.5	405.5

*1 パルプ種：LBKP () 内は正味の CNF 量 単位：重量部

*2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等
配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

分散評価

ア) 気泡発生評価

オープンロールシートから切り出し、加硫したサンプルの断面を光学顕微鏡にて観察した。100 倍の断面写真を図 25、26 に示す。

未処理乾燥 CNF のマスターバッチ使用品（図 25）は図 12 の未処理乾燥 CNF 使用品と比較して、不定形の大きな気泡発生が少なく、気泡そのものも少なくなっていることが確認出来た。

薬品 A 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用品（図 25）は、大きな不定形の気泡が増加した。マスターバッチ作製工程において、高温で水分が飛ぶよりも薬品 A 中に水分を取り込む（開放系のため）ことになったと推測される。

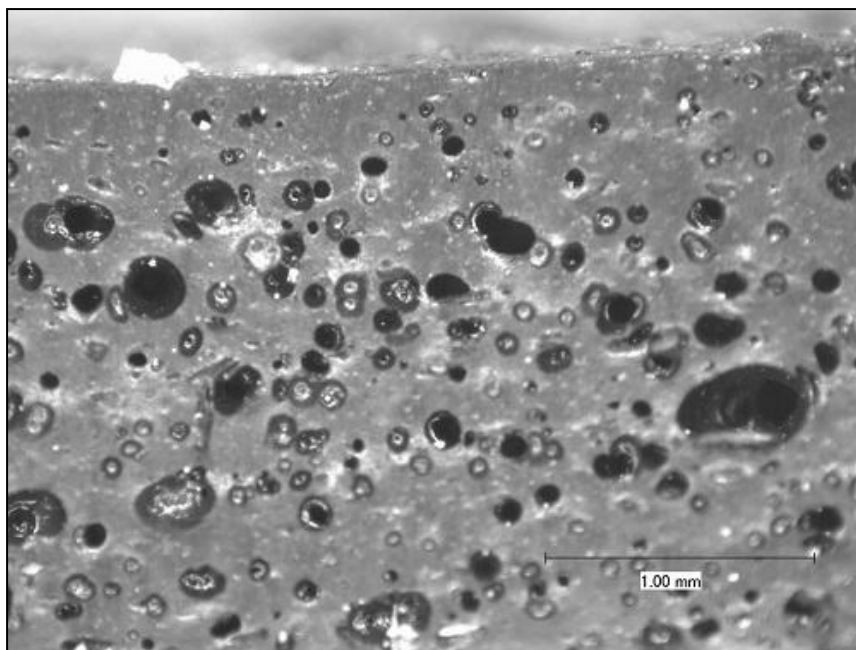


図 25 未処理乾燥 CNF のマスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(常圧加硫サンプル)

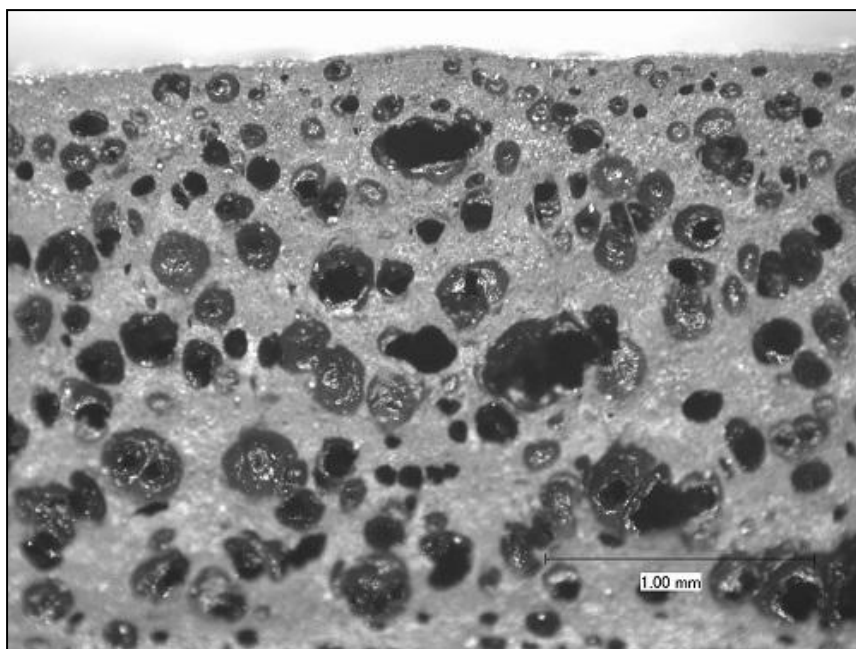


図 26 薬品 A 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(常圧加硫サンプル)

イ)凝集塊生成評価

キュラストメーター測定で得られた加圧加硫サンプルの断面を光学顕微鏡にて観察した。100 倍の断面写真を図 27、28 に示す。

乾燥 CNF のマスターバッチ使用品 (図 27)、薬品 A 処理乾燥 CNF 使用品 (図 28) とともに未処理乾燥 CNF と比較して大きな凝集塊が格段に減少していることが確認された。特に薬品 A 処理乾燥 CNF を使用した系では、ほとんど大きな凝集塊が見えないまでに改善し、効果が確認出来た。

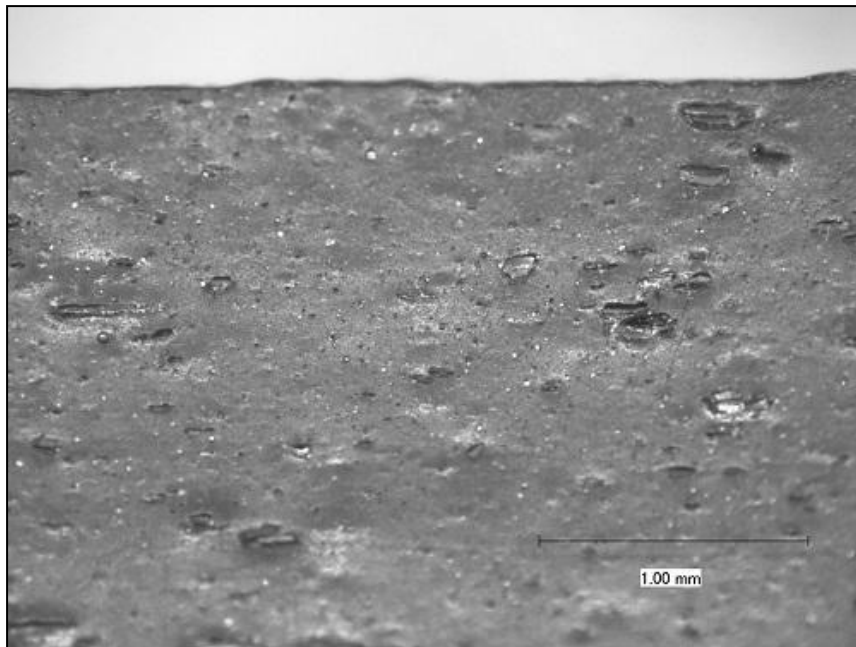


図 27 未処理乾燥 CNF のマスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

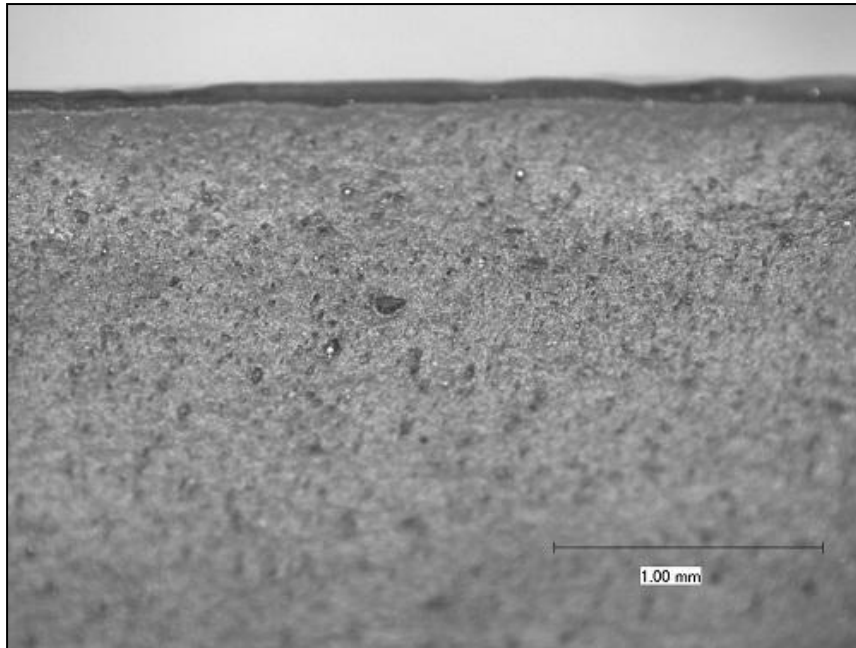


図 28 薬品 A 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

以上の結果、材料練りとは別に CNF の混合を第一に考えるマスターバッチの工程を設けることにより、分散が格段に良くなることがわかった。その際に、分散剤を用いることでさらに効果が期待出来る。但し、一工程を追加することになるため、製造における CO₂ 発生量が増加することが予想される。材料的な低減量と、製造における増加量の調整が重要になると考えられる。

①-5 スラリーCNF 使用マスターバッチとの比較

分散目的の別工程を経るマスターバッチ方法において、乾燥 CNF の分散性は格段に上がることが確認されたが、さらに分散状態を比較するため、スラリーCNF を用い、水を抜きながら分散させるマスターバッチを用いた製品について、同様の確認を行った。

マスターバッチの作製

マスターバッチの作製には東洋精機製作所製ラボプラストミル（機番 4C150 ミキサー 容量 60cc R60 ユニット、プラスチック混練用ローター使用）を用いた。

105°Cに設定したミキサー内に EPDM を投入、20rpm、1 分間混練したのち、20rpm で回転させたまま、遠心分離により固形分濃度 7~15%のスラリーを少しずつ添

加し、水分を除去させる。添加するタイミングは投入する量等によって異なり、詳細に規定するものではないが、全体を投入・混練に要する時間は60～120分の間で行った。

ミキサー内に投入する原料の総量は乾燥固形分で40gに固定、未処理乾燥品使用時はCNF/EPDM=1:1、薬品A処理CNF使用時はCNF/EPDM=1:2（薬品A処理100部）の混合割合に合うように投入重量を規定した。

水分の揮発が終了してから、80rpm 5分混練し分散を向上させる。ここでゴムのせん断発熱によって150℃程度まで温度が上がる為、5分間停止し105℃に戻す。その後再度80rpm 5分混練して目的とするマスターバッチとした。

表9 CNF スラリーのマスターバッチを用いた複合EPDMゴムの配合処方

材料	CNF 無し	分散剤無し	薬品 D	薬品 C 重合度 4000	薬品 E
EPDM ポリマー	100	100	100	100	100
CNF スラリー マスターバッチ*1	0 (0)	10 (10)	11 (10)	11 (10)	11 (10)
カーボンブラック	80	80	80	80	80
配合剤 A*2	206	206	206	206	206
配合剤 B*2	27	27	27	27	27
総重量部数	413	423	424	424	424

*1 パルプ種：BTMP () 内は正味 CNF 量

単位：重量部

*2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等

配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

混練、加硫特性の測定は①-1 と同様の方法で行った。

分散評価

加硫後のシートを流動方向に対して垂直に裁断し、その断面を光学顕微鏡によって観察した。100倍での断面写真を図29～33に示す。

乾燥CNF系で確認されているような大きな凝集塊や気泡はどれも見られず、全体的に分散が良好であることが確認できた。というより、乾燥CNFの系があまりにも分散が悪いということが明らかになった。乾燥によりフレーク化したCNFを

機械的に EPDM に混ぜ込むには、本方法でもまだ不十分であることが示唆される。

分散剤の評価については、図 33 の薬品 E 系でやや気泡が見られる他は、未処理とほとんど変らなかった。本サンプルの分散確認は別の評価方法を考える必要がある。但し、少なくとも乾燥 CNF を使用した場合、本観察方法で明確な凝集が見られるレベルをまずは脱する必要があると思われる。

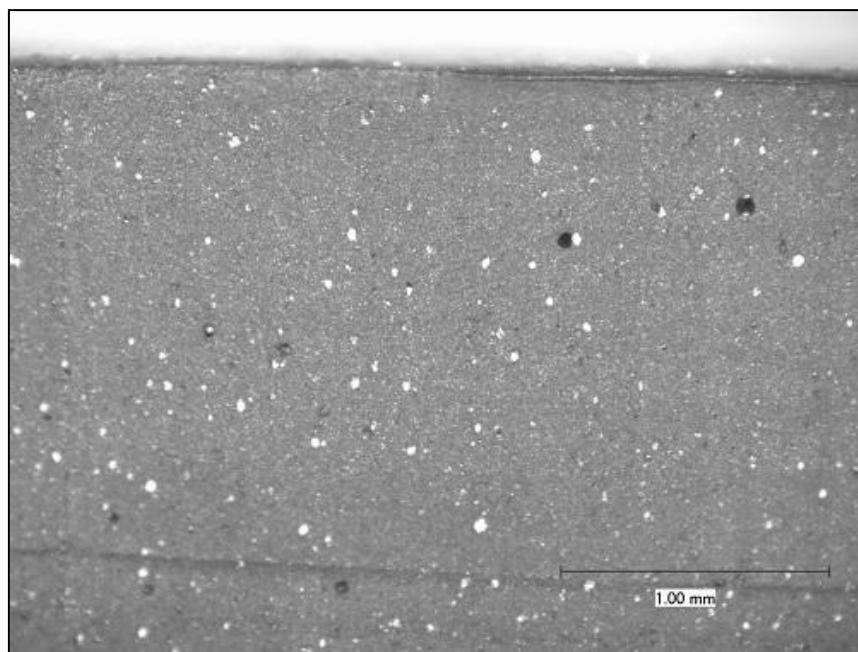


図 29 CNF スラリーマスターバッチ無添加ゴムサンプルの断面写真

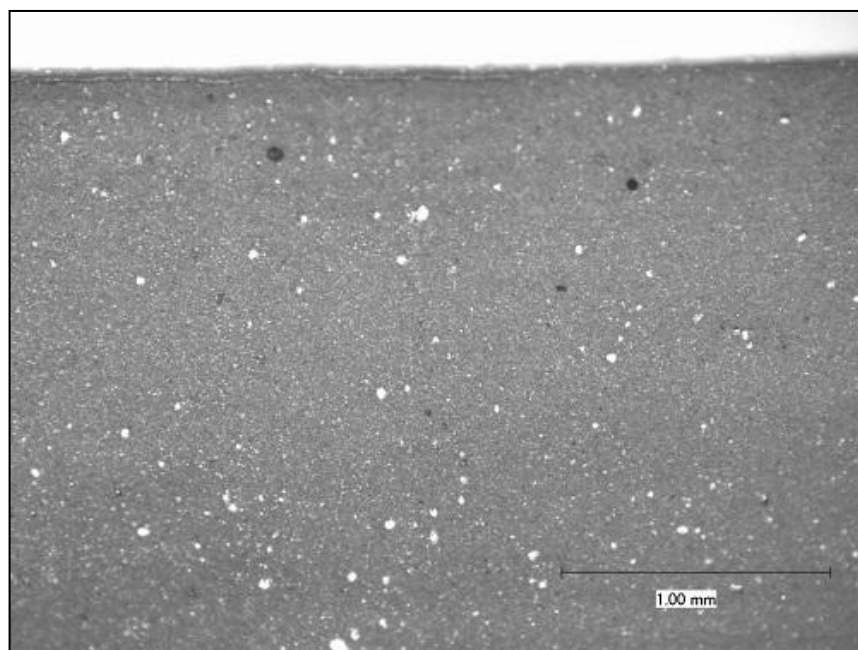


図 30 未処理の CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

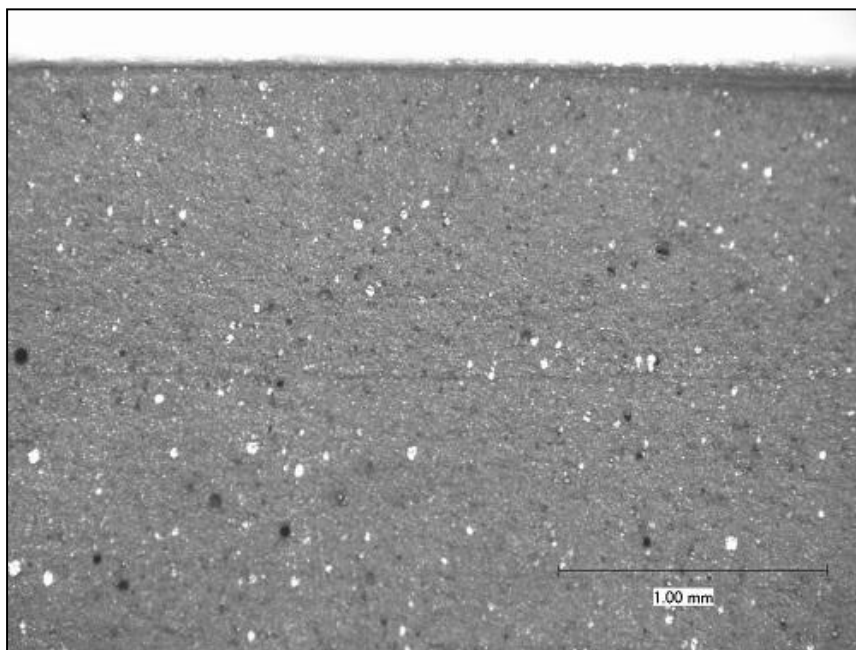


図 31 薬品 D を添加した CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

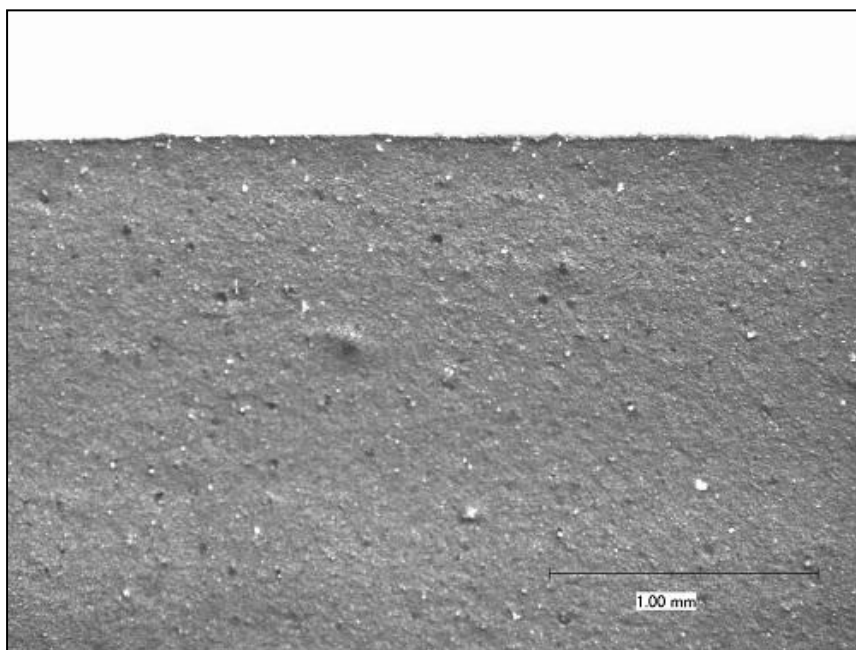


図 32 重合度 4000 の薬品 C を添加した CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

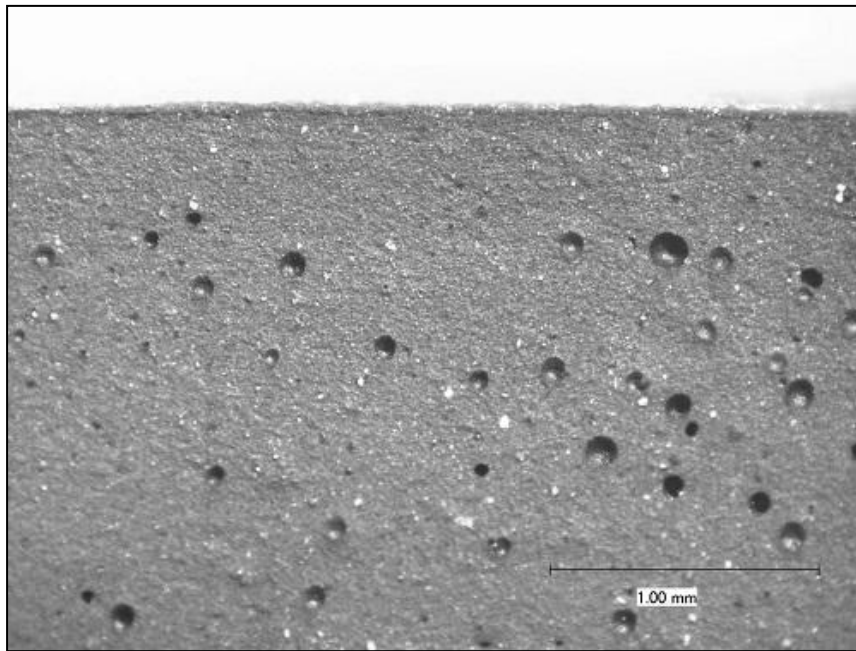


図 33 薬品 E を添加した CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

①-6 スプレー乾燥粉末の分散確認

粉碎による微粉化によって、凝集や発泡状態が改善することが確認されている。

ここで、従来 방식（スプレー乾燥）で乾燥した超微粉 CNF についても同様の確認を実施した。

混練工程／成形・加硫工程

乾燥 CNF としては、これまで使用してきた未処理乾燥 CNF を粉碎機により微粉化したものと、既存工法で、乾燥時に微粉化するスプレー乾燥方式で乾燥させたものを使用した。微粉化することで、吸湿する可能性が高い為、混練前に 120℃、2 時間事前追加乾燥を実施した。

表 10 スプレー乾燥方式で乾燥させた乾燥 CNF を用いた複合 EPDM ゴムの配合処方

材料	スプレー乾燥方式乾燥 CNF
EPDM ポリマー	100
スプレー乾燥方式で 作製した乾燥 CNF*1	10
カーボンブラック	85
配合剤 A*2	125
配合剤 B*2	20.5
総重量部数	340.5

*1 パルプ種：LBKP 単位：重量部

*2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等
配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

混練、加硫特性の測定、及び分散確認用シート成形は①-3 と同様の方法で行った。

分散評価

加圧圧縮成形で作製したシートの断面を光学顕微鏡により観察した。100 倍での断面写真を図 34 に示す。

今回の確認では、前述の粉碎微粉化 CNF に比べて、さらに分散が改良しており、もとの CNF 粉末が小さい効果であると考えられる。但し、小さい凝集塊が明確に確認され、スラリーマスターバッチのレベルには及ばない。

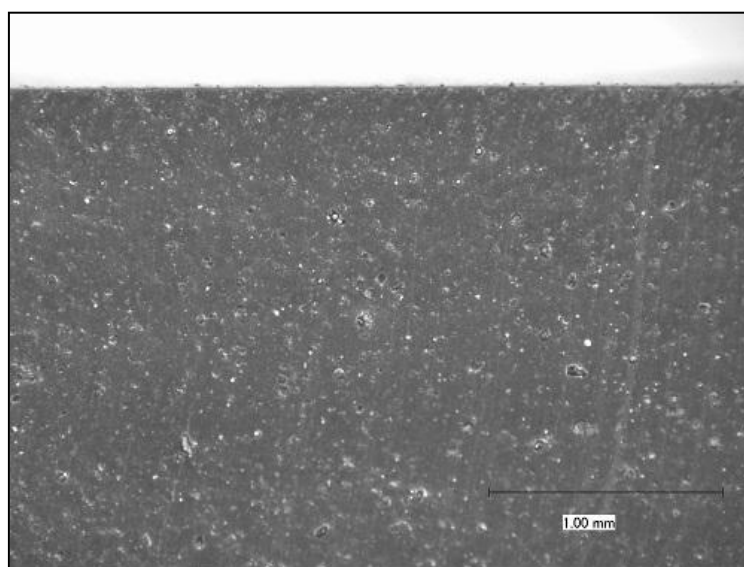


図 34 スプレー乾燥方式で作製した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

①-7 まとめ

従来の製造方法による課題を抽出するため、

- 1) 未処理乾燥 CNF 使用
- 2) 各種薬品（分散剤）で処理した乾燥 CNF 使用（効果的な分散剤の見極め）
- 3) 粉碎し微粉化した乾燥 CNF 使用（原料形態の影響把握）
- 4) CNF が分散しやすい低粘度ポリマーを用い別工程で作製したマスターバッチを使用
- 5) （比較対照として）スラリーCNF から水分を抜きながらポリマー分散させたマスターバッチを使用
- 6) （比較対照として）スプレー乾燥方式で乾燥した CNF 使用
について確認を実施した結果を以下にまとめる。

- ・乾燥 CNF フレークを直接練り込んだ方法においては 100 μ m以上の大きな凝集塊が見られ、残存・吸湿水分を主原因とする気泡が発生する。
- ・分散剤の効果は確認されたものの、大きな凝集塊を解消する等のレベルには至らず、混練方法に改良が必要である。
- ・練り込みに用いる CNF を微粉化すると凝集塊が小さくなり、粒径に依存していることが確認された。バンバリー練りにおいて、供給した CNF をさらに解砕し、EPDM 内に分散させる作用がないことが確認された。
- ・CNF の分散だけを目的に条件を変化出来るマスターバッチ工程によって、凝集や発泡が改善された。混練条件により分散が変化することが確認出来た。
- ・水分除去を EPDM に混ぜながら行うマスターバッチ使用では、分散剤を使用しなくても 100 倍の光学顕微鏡で確認出来る気泡や凝集塊は見られず、乾燥 CNF 使用による複合 EPDM のレベルが極めて低いことが確認された。

また、少なくとも、製品性能を満たす必要のある配合系を練る工程の条件と、CNF 練り込みの条件については、背反事項が多く両立しない為、CNF をポリマーに練り込むマスターバッチ化工程が必須であると結論することが出来る。

来年度以降はこのマスターバッチ化工程において、下記の項目を検討する予定である。

- 1) 水分の代わりに乾燥 CNF を軟化させる成分を利用する

- ・加硫工程で揮発しない可塑剤の利用
 - ・軟化用の成分供給方法による影響確認
- 2) 乾燥 CNF をポリマーに練り込む工程を、抜本的に変更する
- ・ 1 L サイズニーダーでの条件検討
 - ・ 二軸混練機による軟化剤 in-situ 供給
 - ・ 二軸混練機による水分利用分散（真空引きに依る水分除去）

② ゴム部材の性能評価

本検討は、CNF を用いてウェザーストリップに必要な性能を向上させるのが目的である。ゴムが持つ機械的物性には背反事象が存在し、すべてを向上させることは難しいが、ある特性を維持しながらも背反となる性能を向上することが出来れば特性のバランスとしては向上することとなる。

必要な下記の特性に対して、CNF に期待する効果を表 11 に示す。

表 11 必要な特性と CNF 導入による期待効果

項目	期待効果
デュロ硬度 A	基準に対し変化無し
比重	可能なかぎり低下
切断時応力	大きく改善
切断時伸び	改善
引き裂き強さ	大きく改善（改善必至 最大限化）
圧縮永久歪み	現状維持（悪化必至 最低限抑制）
（押出し性）	現状維持

各特性の評価方法を以下に示す

- ・デュロ硬度 A

JIS K6253 準拠

- ・引っ張り特性

JIS K6251 準拠

試験速度 200 mm/min

試験片 2号ダンベル（標線間距離 25mm）

$$TS_b = F_b / (W \times t)$$

TS_b :切断時応力(MPa)

F_b :切断時の力(N)

W:打抜き刃形の平行部分の幅(mm)

t:平行部分の厚さ(mm)

$$E_b = (L_b - L_0) / L_0 \times 100$$

E_b :切断時伸び(%)

L_b :切断時の標線間距離(mm)

L_0 :初期の標線間距離(mm)

・引裂強さ

JIS K6252 準拠

試験速度 100 mm/min

試験片 トラウザ形

$T_s = F/d$ (式) 引裂強さの計算式

T_s :引裂強さ(kN/m)

F:引き裂く力(N)

d:試験片の厚さ(mm)

・圧縮永久歪み

JIS K6262 参照

試験片 2mm厚シートから25mm角に打抜き4枚積層

試験条件 25%圧縮 70°C 22時間

$CS = \{(h_0 - h_1) / (h_0 - h_s)\} \times 100$ (式) 圧縮永久ひずみの計算

CS:圧縮永久ひずみ(%)

h_0 :試験片の元の厚さ(mm)

h_1 :圧縮装置から取り出した試験片の厚さ(mm)

h_s :スペーサの厚さ(圧縮ひずみを加えた状態での試験片の厚さ)(mm)

・押出性

カーベダイ使用 エッジ部分の途切れの有無

今回前章にて報告したとおり、各種評価を実施したが乾燥 CNF を用いた検討品の多くは大きな凝集塊や気泡が見られ、特性を評価するに至るサンプルを得ることが出来なかった。

その中で、物性測定を実施出来るレベルのサンプルを得ることが出来た下記について、特性評価を実施した結果を報告する。

- 1) スラリーCNF マスターバッチ使用複合 EPDM
- 2) 微粉乾燥 CNF 使用複合 EPDM

②-1 スラリーCNF マスターバッチ使用複合 EPDM の特性評価

CNF 複合 EPDM ゴムの混練から加硫に至るまでの実験の流れを図 35 に、配合処方を表 12 に示す。

混練工程

A 練として、バンバリーミキサーを用い、EPDM ポリマーおよび、カーボンブラック、無機充填剤、オイル等の混練を行った。

その後オープンロールにて加硫剤および加硫促進剤を混合してB練を得た。

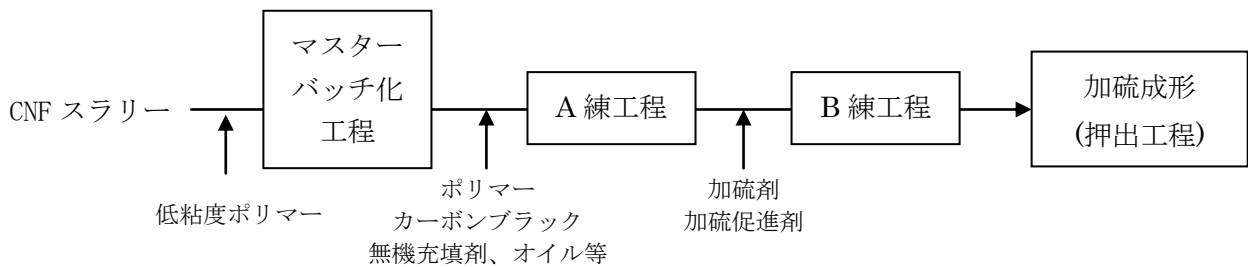


図 35 CNF スラリーマスターバッチを用いた複合 EPDM ゴムの製造フロー

表 12 CNF スラリーマスターバッチを用いた複合 EPDM ゴムの配合処方

	CNF 無し (基準)	分散剤 未使用	薬品 D	薬品 C 重合度 4000	薬品 C 重合度 10000	薬品 C 重合度 20000
EPDM ポリマー	100	100	100	100	100	100
CNF スラリー マスターバッチ*1	0 (0)	10 (10)	11 (10)	11 (10)	11 (10)	11 (10)
カーボンブラック	80	80	80	80	80	80
配合剤 A*2	206	206	206	206	206	206
配合剤 B*2	27	27	27	27	27	27
総重量部数	413	423	424	424	424	424

	CNF 無し	分散剤 未使用	薬品 F	薬品 G	薬品 E
EPDM ポリマー	100	100	100	100	100
CNF スラリー マスターバッチ*1	0 (0)	10 (10)	11 (10)	11 (10)	11 (10)
カーボンブラック	80	80	80	80	80
配合剤 A*2	206	206	206	206	206
配合剤 B*2	27	27	27	27	27
総重量部数	413	423	424	424	424

*1 パルプ種：BTMP () 内は正味 CNF 量 単位：重量部

*2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等
配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

成形・加硫工程

得られた B 練の加硫特性を、JIS K6300 準拠 キュラストメーターを用いて 180℃にて測定した。このとき、加温時間に対してキュラストメーターのトルクをプロットした曲線を加硫曲線と呼ぶ。さらに、最大トルク 90%に該当する加温時間を T90 と定義する。加硫曲線、T90 は、加硫反応の進行度を確認するための方法で、反応促進、阻害の状況を把握するとともに、反応速度の違うサンプル間で反応量を合わせて特性評価をするために必要なパラメータである。

得られた B 練を、単軸押出機を用いて厚さ 2mm、幅 30mm のシートに成形した。加えて材料中に含まれる空気を脱気する目的でシリンダーに真空ポンプを取り付けて脱気した。

シートの加硫はオーブンを用い、所定の時間加温することで行った。

物性評価

表 1 に示した自動車用ウェザーストリップゴム製品に求められる各種物性評価の測定を実施した。その結果を表 13 に示す。

表 13 各種 CNF スラリーマスターバッチを用いた複合 EPDM ゴムの物性評価結果

	比重	デュロ 硬度 A	切断時 応力 (MPa)	切断時 伸び (%)	引裂 強さ (kN/m)	圧縮 永久歪 (%)	押出性
CNF 無し	1.37	63	9.1	540	10.1	28.1	良
分散剤未使用	1.34	64	6.9	435	10.4	33.3	悪
薬品 D	1.37	67	7.5	492	13.7	38.2	悪
薬品 C (重合度 4000)	1.36	66	8.4	503	13.3	32.0	悪
薬品 C (重合度 10000)	1.37	65	8.3	495	12.8	34.4	悪
薬品 C (重合度 20000)	1.37	66	8.0	500	13.1	36.1	悪
薬品 F	1.37	66	7.8	485	12.2	35.3	悪
薬品 G	1.35	66	7.7	447	12.5	33.8	悪
薬品 E	1.37	65	7.4	440	11.2	30.4	悪

分散剤を使用しない CNF スラリーマスターバッチを添加した場合、CNF 無添加と比較して各種特性はすべて悪化した。

分散剤を用いた場合は、使用しない系に対して改良効果が確認された。改善効果としては、低重合度の薬品 C、薬品 D のバランスが良かったが、全般的に CNF 未添加にくらべて引き裂き強さ以外は悪化していて、改質効果としては十分と言えない状態であった。

押出性についても、CNF スラリーのマスターバッチを添加したゴムサンプルではいずれもエッジ部分に途切れが生じ、押出性が悪化した。分散剤による効果はほとんど見られなかった。

②-2 微粉乾燥 CNF 使用複合 EPDM の特性評価

乾燥 CNF を用いた複合品のうち、凝集塊や気泡の程度が比較的良好であった微粉乾燥 CNF (粉碎微粉化したものとスプレー乾燥方式による乾燥 CNF の二点) について特性評価を実施した。配合処方を表 14 に示す。

乾燥 CNF は吸湿水分の影響を軽減する為、120℃、2 時間で事前乾燥して用いた。混練、加硫特性の測定は②-1 と同様な方法で行った。

表 14 微粉乾燥 CNF 複合 EPDM の配合処方

材料	CNF 無添加	スプレー乾燥乾燥 CNF	粉碎微粉化乾燥 CNF
EPDM ポリマー	100	100	100
スプレー乾燥 CNF	0	10	0
粉碎微粉化乾燥 CNF ^{*1}	0	0	10
カーボンブラック	140	85	85
配合剤 A ^{*2}	125	125	125
配合剤 B ^{*2}	20.5	20.5	20.5
総重量部数	385.5	340.5	340.5

- *1 パルプ種：LBKP 単位：重量部
- *2 配合剤 A：無機充填剤、オイル等
配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

なお、今回の配合処方は、カーボンブラックを CNF に置き換えた場合の特性比較となっている。これは、CNF 使用の目的の一つとして掲げる比重低減を計る配合の場合にどのような特性を持つのか確認する意味を持っている。

成形・加硫工程

本サンプルについては、加圧圧縮成形シートを作製し特性評価を実施した。

加圧圧縮成形は 200×250×2mm の金型を使用し、加熱圧縮プレス機を用いて行った。空気抜き（ガス抜き）のため一度圧力を下げ、再度、昇圧して加硫した。

物性評価

表 11 に示した自動車用ウェザーストリップゴム製品に求められる各種物性評価の測定を実施した。その結果を表 15 に示す。

なお、押し出し性の評価については、分散確認 (3-①-3, 6 で報告済み) において、確認するレベルにないと判断し実施しなかった。

表 15 微粉化乾燥 CNF 複合ゴムサンプルの物性評価結果

	比重	硬度	切断時 応力 (MPa)	切断時 伸び (%)	引裂強 さ (kN/m)	圧縮永 久歪み (%)
CNF 無添加	1.17	60	12.6	391	6.13	10.8
スプレー乾燥乾燥 CNF	1.12	46	9.7	485	4.06	10.8
粉碎微粉化乾燥 CNF	1.12	48	9.0	493	4.96	9.5

カーボンブラックを CNF に置き換えることにより、比重低減を実施したところ、本来基準であるはずの硬度が大きく下がり、比較することが難しい状態となった。

少なくともカーボンブラックのような相互作用は発生せず、硬度が低下したと推測されるので、まずは硬度をどのように合わせ、どの特性を比較して行くか考慮が必要である。

②-3 まとめ

今年度は物性評価を実施出来るレベルに分散したサンプルを、多く得ることが出来なかったことが最も明確な結果である。

まずは①にて提案した混練手法での改良を最優先する必要がある。

CNF を混合したときに発生する物性変化については、概ね繊維状成分を添加し分散が悪い場合の結果であった。EPDM 特有の特性としてカーボンブラックとの相互作用があるが、比重軽減のためにカーボンブラックを CNF で置き換えるだけでは特性が大きく変化することが明確となった。少なくとも硬度が大きく変化した状態では、各種特性を比較することもままならない。

加えて CO₂ 排出量も何をどう調整するかによって大きく変わってくることから、今後改めて系統立てた評価が必要となると考えられる。

③ゴム部材製造における CO2 発生量評価

CNF 複合 EPDM ゴム製造における CO2 発生量評価のため、ゴム材料由来の CO2 発生量と製造工程由来の CO2 発生量を算出し CNF 無添加の EPDM ゴムと比較した。

現行のゴム製造工程における CO2 発生量は以下の通りである。

CO2 発生量：混練 0.15 CO2kg/kg、成型加工 0.45 CO2kg/kg (合計 0.60 CO2kg/kg)

③-1 CNF 無添加の EPDM ゴムの CO2 発生量

表 16 に CNF 無添加の EPDM ゴムの CO2 発生量を示す。CO2 発生量は 2.26 CO2kg/kg となり、現行のゴム製造工程における CO2 発生量の 0.60 CO2kg/kg と合計すると、2.86 CO2kg/kg となる。

表 16 CNF 無添加の EPDM ゴム配合剤の CO2 発生量

	各ゴム配合剤の CO2 発生量	重量部	含有率 (%)	CO2 発生量 (CO2kg/kg)
カーボンブラック	2.4 ^{*1}	140	36	0.87
EPDM ポリマー	2.7 ^{*2}	100	26	0.70
配合剤 A ^{*3}	1.1 ^{*2} (オイル) 2.3 ^{*2} (無機充填剤 A) 1.1 ^{*2} (無機充填剤 B)	134	34	0.45
配合剤 B ^{*3}	8.1 ^{*2}	11.5	3	0.24
合計		385.5	100	2.26

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値 (2015 年)

*2 カーボンフットプリント制度試行事業 CO2 換算量共通原単位データベース (ver. 4.01)

*3 配合剤 A：無機充填剤、オイル等
配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

③-2 現状製法（スプレー乾燥方式）により乾燥させた CNF を用いた場合の CO2 発生量

乾燥 CNF として現状製法であるスプレー乾燥方式により乾燥した CNF を用いて、CNF とカーボンブラックを部分的に置き換えた場合の CO2 発生量を試算した。表 17 に CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量を示す。CO2 発生量は合計して 3.53 CO2kg/kg となる。この配合の場合、CNF とカーボンブラックを部分的に置き換えることによって、EPDM ゴムの比重が 5%程度低減する。CNF 無添加の EPDM ゴムと同じ容積での CO2 発生量を比較するために、CO2 発生量 3.57 CO2kg/kg に 0.95 を乗じると 3.39 CO2kg/kg となる。現行のゴム製造工程における CO2 発生量の 0.60 CO2kg/kg と合計すると、3.99 CO2kg/kg となる。

表 17 スプレー乾燥方式により作製した乾燥 CNF を用いた CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量

	各ゴム配合剤の CO2 発生量	重量部	含有率 (%)	CO2 発生量 (CO2kg/kg)
カーボンブラック	2.4 ^{*1}	85.0	25	0.60
スプレー乾燥方式 乾燥 CNF	47.8 ^{*2}	10.0	3	1.40
EPDM ポリマー	2.7 ^{*3}	100.0	29	0.80
配合剤 A ^{*4}	1.1 ^{*3} (オイル) 2.3 ^{*3} (無機充填剤 A) 1.1 ^{*3} (無機充填剤 B)	134	40	0.50
配合剤 B ^{*4}	8.1 ^{*3}	11.5	3	0.27
合計		340.5	100	3.57

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値 (2015 年)

*2 (1) 章にて試算したスプレー乾燥方式による乾燥 CNF の CO2 発生量

*3 カーボンフットプリント制度試行事業 CO2 換算量共通原単位データベース (ver. 4.01)

*4 配合剤 A : 無機充填剤、オイル等

配合剤 B : 加硫剤、加硫促進剤等

③-3 本業務の製法（ドラム乾燥方式）により乾燥させた CNF を用いた場合の CO2 発生量

乾燥 CNF として本業務の製法であるドラム乾燥方式により乾燥した CNF を用いて、CNF とカーボンブラックを部分的に置き換えた場合の CO2 発生量を試算した。表 18 に CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量を示す。ゴム配合剤の CO2 発生量は合計して 2.54 CO2kg/kg となる。この配合の場合、CNF とカーボンブラックを部分的に置き換えることによって、EPDM ゴムの比重が 5%程度低減する。CNF 無添加の EPDM ゴムと同じ容積での CO2 発生量を比較するために、CO2 発生量 2.59 CO2kg/kg に 0.95 を乗じると 2.47 CO2kg/kg となる。現行のゴム製造工程における CO2 発生量の 0.60 CO2kg/kg と合計すると、3.07 CO2kg/kg となる。

表 18 ドラム乾燥方式により作製した乾燥 CNF を用いた CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量

	各ゴム配合剤の CO2 発生量	重量部	含有率 (%)	CO2 発生量 (CO2kg/kg)
カーボンブラック	2.4 ^{*1}	85.0	25	0.60
ドラム乾燥方式 乾燥 CNF	14.5 ^{*2}	10.0	3	0.43
EPDM ポリマー	2.7 ^{*3}	100.0	29	0.80
配合剤 A ^{*4}	1.1 ^{*3} (オイル) 2.3 ^{*3} (無機充填剤 A) 1.1 ^{*3} (無機充填剤 B)	134	40	0.50
配合剤 B ^{*4}	8.1 ^{*3}	11.5	3	0.27
合計		340.5	100	2.59

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値（2015 年）

*2 (1) 章にて試算したスプレー乾燥方式による乾燥 CNF の CO2 発生量

*3 カーボンフットプリント制度試行事業 CO2 換算量共通原単位データベース (ver. 4.01)

*4 配合剤 A：無機充填剤、オイル等

配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

③-4 本業務の製法（ドラム乾燥方式）により濃縮・乾燥させた CNF を用いた場合の CO2 発生量

乾燥 CNF として本業務の製法であるドラム乾燥方式により濃縮し乾燥した CNF を用いると想定して、CNF とカーボンブラックを部分的に置き換えた場合の CO2 発生量を試算した。表 19 に CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量を示す。CO2 発生量は合計して 2.35 CO2kg/kg となる。この配合の場合、CNF とカーボンブラックを部分的に置き換えることによって、EPDM ゴムの比重が 5%程度低減する。CNF 無添加の EPDM ゴムと同じ容積での CO2 発生量を比較するために、CO2 発生量 2.35 CO2kg/kg に 0.95 を乗じると 2.24 CO2kg/kg となる。現行のゴム製造工程における CO2 発生量の 0.60 CO2kg/kg と合計すると、2.84 CO2kg/kg となる。

表 19 濃縮-ドラム乾燥方式により作製した乾燥 CNF を用いる想定した場合の CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量

	各ゴム配合剤の CO2 発生量	重量部	含有率 (%)	CO2 発生量 (CO2kg/kg)
カーボンブラック	2.4 ^{*1}	85.0	25	0.60
ドラム乾燥方式 濃縮・乾燥 CNF	6.3 ^{*2}	10.0	3	0.19
EPDM ポリマー	2.7 ^{*3}	100.0	29	0.80
配合剤 A ^{*4}	1.1 ^{*3} (オイル) 2.3 ^{*3} (無機充填剤 A) 1.1 ^{*3} (無機充填剤 B)	134	40	0.50
配合剤 B ^{*4}	8.1 ^{*3}	11.5	3	0.27
合計		340.5	100	2.35

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値（2015 年）

*2 (1) 章にて試算したスプレー乾燥方式による乾燥 CNF の CO2 発生量

*3 カーボンフットプリント制度試行事業 CO2 換算量共通原単位データベース (ver. 4.01)

*4 配合剤 A：無機充填剤、オイル等

配合剤 B：加硫剤、加硫促進剤等

③-5 まとめ

上記③-1～4で算出したCO₂発生量を表20にまとめた。現状製法であるスプレー乾燥方式の乾燥CNFを用いたCNF複合EPDMゴムでは、カーボンブラックとの部分的な置き換えでCO₂発生量は1.14 CO₂kg/kg増加し、本業務の製法であるドラム乾燥乾燥CNFでは0.21 CO₂kg/kg増加する。これに対し、濃縮工程を加えたドラム乾燥方式の乾燥CNFでは0.02 CO₂kg/kgの低減となる見通しである。

20 CNF複合EPDMゴムのCNF無添加のEPDMゴムに対するCO₂発生量の比較

[単位：CO₂kg/kg]

	ゴム材料	製造工程	合計	③-1との差異
③-1 CNF無添加	2.26	0.60	2.86	-
③-2 スプレー乾燥方式 乾燥CNF	3.39	0.60	3.99	1.14
③-3 ドラム乾燥方式 乾燥CNF	2.47	0.60	3.07	0.21
③-4 ドラム乾燥方式 濃縮・乾燥CNF(目標)	2.24	0.60	2.84	-0.02

(4) 製造工程の低炭素化対策の立案

従来材料に対する CO2 削減効果を評価することを目的として、本業務の製造工程による CO2 削減効果の評価と低炭素対策の立案に向けた課題を整理する。

①従来材料による既存製造工程の CO2 排出量

現状、製造されているカーボンブラックを使用したウェザーストリップ製品を生産する上で発生する CO2 排出量は、材料由来の CO2 排出量が 2.26CO₂kg/製品 kg、製品製造工程で 0.60CO₂kg/製品 kg となり、合計で 2.86CO₂kg/製品 kg となる。

②現状製法による CNF 複合ゴムの製造工程現状の CO2 排出量

CNF として、スプレー乾燥した CNF パウダーを用いて、CNF とカーボンブラックと置き換えた場合の CO2 排出量を試算した。材料由来の CO2 排出量が 3.39CO₂kg/製品 kg、製品製造工程で 0.60CO₂kg/製品 kg となり、合計で 3.99CO₂kg/製品 kg となる。材料由来および製品製造工程の合計 CO2 排出量は、従来製品と比較して 1.14CO₂kg/製品 kg の増加となる。比重 5%低減による燃費向上効果は 0.17CO₂kg/製品 kg となるため、従来品と比較してトータル CO2 排出量の差異は 0.97CO₂kg/製品 kg の増加となる。

③本業務の製法による CNF 複合ゴムの製造工程現状の CO2 排出量

③-1 CNF スラリーをドラム乾燥した CNF を用いた場合

CNF としてドラム乾燥した乾燥 CNF を用いて、CNF とカーボンブラックと置き換えた場合の CO2 排出量を試算した。材料由来の CO2 排出量が 2.47CO₂kg/製品 kg、製品製造工程で 0.60CO₂kg/製品 kg となり、合計で 3.07CO₂kg/製品 kg となる。材料由来および製品製造工程の合計 CO2 排出量は、従来製品と比較して 0.21CO₂kg/製品 kg の増加となる。比重 5%低減による燃費向上効果は 0.17CO₂kg/製品 kg となるため、従来品と比較してトータル CO2 排出量の差異は 0.04CO₂kg/製品 kg の増加となる。

③-2 CNF スラリーを濃縮し、ドラム乾燥した乾燥 CNF を用いた場合

CNF として、CNF スラリーをフィルタープレスで濃縮し、ドラム乾燥した乾燥 CNF を用いると想定して、CNF とカーボンブラックと置き換えた場合の CO2 排出量を試算した。材料由来の CO2 排出量が 2.24CO₂kg/製品 kg、製品製造工程で

0.60CO₂kg/製品 kg となり、合計で 2.84CO₂kg/製品 kg となる。材料由来および製品製造工程の合計 CO₂ 排出量は、従来製品と比較して 0.02CO₂kg/製品 kg 低減できることがわかった。さらに、比重 5%低減による燃費向上効果は 0.17CO₂kg/製品 kg となるため、従来品と比較してトータル CO₂ 排出量の差異は 0.19CO₂kg/製品 kg の低減となる。

③-3 濃縮ドラム乾燥 CNF を用いてマスターバッチ化後にゴムへ複合化する場合

乾燥 CNF をゴムに直接複合化すると、CNF の分散不良や発泡の問題が生じるため、乾燥 CNF を一旦マスターバッチとしてから CNF 複合 EPDM ゴムを製造した場合の CO₂ 排出量を評価した。CNF として、CNF スラリーをフィルタプレスで濃縮し、ドラム乾燥した乾燥 CNF を用いたとする。マスターバッチ製造工程の CO₂ 排出量は、最終製品 1kg あたり 0.01CO₂kg/製品 kg となった。CNF とカーボンブラックを置き換えた場合、0.02CO₂kg/製品 kg の低減となることから、従来製品と比較して 0.01CO₂kg/製品 kg の低減できることがわかった。さらに、比重 5%低減による燃費向上効果は 0.17CO₂kg/製品 kg となるため、従来品と比較してトータル CO₂ 排出量の差異は 0.18CO₂kg/製品 kg の低減となる。

④CO₂ 排出削減効果の評価と低炭素対策の立案に向けた課題の整理

上記①～③で算出した CO₂ 削減量について表 1 に、処方については表 2 にまとめた。従来のスプレー乾燥法では、カーボンブラックとの置換えで CO₂ 排出量は 1.14CO₂kg/製品 kg 増加する。これに対し、ドラム乾燥 CNF では 0.21CO₂kg/製品 kg の増加にとどまり、さらに濃縮工程を加えることで 0.02CO₂kg/製品 kg の低減となる見通しである。ただ、脱水に伴い CNF スラリーの流動性が低下し、ドラム乾燥工程で乾燥ムラが生じる可能性があるという課題がある。そのため、今後、ドラム乾燥工程で問題なく処理できる CNF スラリー濃度を見極める検討を進める。

ゴム部材製造工程の品質面では、CNF 乾燥体をゴムに直接複合化すると CNF の分散不良や発泡が生じるという課題がある。対策として、CNF とゴムを複合化する前にマスターバッチ化工程を加えることで上記課題は解決できる見通しである。なお、マスターバッチ化工程による CO₂ 排出量増分は 0.01CO₂kg/製品 kg と微増である。比重を従来品の 5%低減した CNF 複合ゴム品質は、従来品と比較して引裂強度、引裂強度、硬度が 2～3 割程低下するという品質面の課題がある (CNF パウダーは凝集防止処理を施していないものを使用)。今後、凝集防止処理を施した乾

燥 CNF に界面接着性を上げる処理を施すことで、品質改善につなげる。

表 1 各 CNF 複合 EPDM ゴム部材の従来品に対する CO2 削減量(単位：CO2kg/製品 kg)

	材料由来	複合 EPDM ゴム部材 製造工程	合計 (製品のみ)	燃費向上 効果	合計 (燃費効果含)	①との差 (製品のみ)	①との差 (燃費効果含)
① 従来製品	2.26	0.60	2.86	—	2.86	—	—
② スプレー乾燥 CNF	3.39	0.60	3.99	-0.17	3.82	+1.14	+0.97
③-1 ドラム乾燥 CNF	2.47	0.60	3.07	-0.17	2.90	+0.21	+0.04
③-2 濃縮-ドラム 乾燥 CNF(目標)	2.24	0.60	2.84	-0.17	2.67	-0.02	-0.19
③-3 濃縮-ドラム 乾燥 CNF(目標) +マスターバッチ	2.24	0.61	2.85	-0.17	2.68	-0.01	-0.18

※EPDM ゴム部材の比重が 5%下がることを考慮し、CNF 複合 EPDM ゴム部材に関しては製品 0.95kg あたりの CO2 発生量とした

表 2 従来品と CNF 複合 EPDM ゴム部材の処方(単位：部)

	従来製品	CNF 複合 EPDM ゴム部材 (乾燥 CNF)
EPDM-A	100	100
CNF	0	10
カーボンブラック	140	140
配合剤 A	125	125
配合剤 B	20.5	20.5
合計	385.5	395.5

以 上