

平成28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
立案事業報告書

大王製紙株式会社
西川ゴム工業株式会社

平成28年7月31日

<目次>

(1) 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・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- ②補強効果技術の確立・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1 1
- ③CNFの特性評価等・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2 3
- 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
・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2 8
- ⑤界面制御に関するヒアリング等・・・・・・・・・・・・・・・・ 3 0
- ⑥マスターバッチのCNF分散性を向上させる検討・・・・・・・・ 3 1

(2) 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・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3 4
- ②ゴム部材の性能評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7 0
- ③ゴム部材製造におけるCO2発生量評価・・・・・・・・・・ 8 0
- 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
・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8 6

(3) その他(乾燥プロセスの選定・最適化およびCO2発生量評価)

- ①CNFの性能及び脱水除去に関するテストの実施・・・・・・・・ 9 2
- ②水分除去に関するエネルギーの明確化・・・・・・・・・・ 9 3
- ③水分除去に関するCO2排出原単位の試算・・・・・・・・・・ 9 3
- ④エネルギー低減方法の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9 3

平成 28 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）の結果報告

要旨

CNF の早期社会実装に向けて、現状製法のゴム部材と同等以上の性能を確保しつつ CO2 排出量を削減する方策を立案することを目的に、乾燥 CNF のゴムへの複合化検討、ゴム部材の CO2 排出量の評価を実施した。CNF の分散剤選定、混練工程および配合処方の見直しにより、CNF が良好に分散し、かつ従来品の物性を維持した複合ゴムを作製できた。CO2 排出量を評価した結果、製造工程での CO2 発生量は増加するものの、ゴム部材を軽量化できたことと、CNF 乾燥方式の見直しにより、現状製法のゴム部材の物性を維持しつつ燃費向上効果も含めたトータル CO2 排出量を低減できた。

(1) 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、乾燥 CNF を直接ゴムに複合化した場合に、ゴム中で再分散しなくなる問題がある。CNF 乾燥時の凝集を緩和する分散剤を選定し、分散剤を添加した乾燥 CNF とゴムのみを一旦混練してマスターバッチ化してから、他のゴム用添加剤と共にゴムに複合化することで、CNF をゴム中へ良好分散させる見通しが立った。

(2) ゴムへの混練プロセス開発・性能評価・CO2 発生量評価

カーボンブラックと CNF の置き換えによりゴムの硬度が低下し、部材として使用できないため、硬度を調整した配合での評価を行った。分散剤を添加した乾燥 CNF マスターバッチを使用し、硬度調整配合で複合ゴムを作製することで、物性が従来品と同程度となり、かつ比重が 1.7%低減できた。CO2 排出量を評価した結果、従来品の物性を維持した CNF 複合ゴムは、製造工程で 0.50CO₂-kg/製品 kg の増加となるが、軽量化による自動車の燃費低減効果が 0.61CO₂-kg/製品 kg のため、トータル CO₂ 排出量としては 0.11CO₂-kg/製品 kg 低減となる。目的としていた現状製法のゴム部材と同等以上の性能を確保しつつ CO₂ 排出量を削減する方策が立案できた。

表 従来製品と CNF 複合ゴムの CO2 排出量

| | 製造工程 (CO ₂ kg/製品 kg) | 燃費向上効果 (CO ₂ kg/製品 kg) | 合計 (CO ₂ kg/製品 kg) |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 従来品 | 2.86 | — | 2.86 |
| CNF 複合ゴム (従来品と同等物性) | 3.36 | -0.61 | 2.75 |

(3) その他 (CNF 乾燥プロセスの選定・最適化および CO₂ 発生量評価)

CNF スラリーの乾燥方式を、従来のスプレー乾燥からドラム乾燥に見直すことで、CO₂ 排出量をスプレー乾燥比 7 割削減できた。(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)。乾燥工程の前に濃縮工程を導入することでさらなる削減が可能と考えられるが、濃縮した CNF をドラム乾燥した結果、CNF の乾燥不良が見られたため、濃縮方式と乾燥方式の組み合わせの選定が課題である。

Summary

To initiate the widespread use of carbon nanofibres (CNF) in rubber products, it is necessary to reduce carbon dioxide (CO₂) emissions and maintain the performance of rubber products made using CNF. We therefore examined the compounding process used in producing CNF/rubber composites, and evaluated the process' CO₂ emission reduction potential.

We selected some chemicals that can prevent aggregation during CNF drying, and examined the process of mixing CNF with rubber as well as the performance of the resulting rubber product. Results revealed adequate dispersion of CNF in the rubber, and the performance of rubber was comparable to that of conventional rubber products.

Results from the evaluation of CO₂ emission reductions from the use of CNF/rubber composites are as follows. Although the amount of CO₂ generated during the manufacturing process increased, total CO₂ emissions decreased due to improved fuel efficiency.

(1) Preventing CNF aggregation during drying and improving CNF/rubber composite strength

CNF firmly aggregates when the CNF slurry is dried; therefore, poor dispersion occurs when CNF is directly mixed into rubber. Consequently, we selected some chemicals that can prevent aggregation during CNF drying, and examined the process of mixing CNF with rubber. The process produced a high level of CNF dispersion 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.

(2) Mixing of dried CNF and rubber, evaluating of the composite' s quality, and determining CO₂ emissions during the mixing process

The hardness of the rubber is reduced by the replacement of some rubber with either carbon black or CNF. The composite cannot generally be used in products due to this lack of the hardness. We therefore examined the process of rubber preparation in order to increase the product' s hardness.

By using the dried CNF masterbatch and adjusting the hardness of rubber,

product performance was improved to be comparable with that of conventional rubber products, and the specific gravity was reduced to be 1.7% lower than conventional rubber products.

When this improved CNF/rubber composite was produced, the CO₂ emissions associated with the manufacturing process were 0.50 CO₂-kg/product-kg higher than for conventional rubber products. However, CO₂ emissions associated with fuel efficiency decreased by 0.61 CO₂-kg/product-kg when compared with conventional rubber products. As a result, total CO₂ emissions associated with manufacturing the rubber composite were 0.11 CO₂-kg/product-kg lower than for conventional rubber products. Table 1 gives a summary of CO₂ emissions associated with manufacturing the improved rubber composite versus conventional rubber.

Table 1. CO₂ emissions of conventional rubber products and the CNF/rubber composite

| | Manufacturing process (CO ₂ -kg/product-kg) | Fuel efficiency (CO ₂ -kg/product-kg) | Total (CO ₂ -kg/product-kg) |
|--|---|---|---|
| Conventional rubber products | 2.86 | — | 2.86 |
| CNF/rubber composite (equal performance to conventional rubber) | 3.36 | -0.61 | 2.75 |

(3) Optimizing the process of drying CNF and evaluating CO₂ emissions

When the contact drying method (twin drum-type drying) was used, CO₂ emissions were 70% lower (14.5 CO₂-kg/CNF-kg) than those associated with the conventional spray dry process (47.8 CO₂-kg/CNF-kg).

Further reductions in CO₂ emissions are expected when a dehydration process is used prior to the contact drying process. We dried the concentrated CNF slurry using the twin-drum dryer, but poor CNF drying occurred. Therefore, we plan to optimize a combination of dehydration and drying processes.

本検討で使用した薬品は以下の 15 点である。

表 本検討で使用した薬品

| 薬品 | 薬品の性状 | ※期待効果 |
|------|------------------|---------|
| 薬品 A | 水酸基を持つ親水性低分子 | (a) |
| 薬品 B | カルボキシル基を持つ親水性低分子 | (a) |
| 薬品 C | エーテル基を持つ親水性高分子 | (a) |
| 薬品 D | 製紙用薬品(柔軟化剤) | (a) |
| 薬品 E | カルボキシル基を持つ親水性高分子 | (a)、(c) |
| 薬品 F | シラノール基を持つ修飾剤 | (b) |
| 薬品 G | エポキシ基を持つ修飾剤 | (b) |
| 薬品 H | エポキシ基を持つ修飾剤 | (b) |
| 薬品 I | 疎水性高分子の水系エマルジョン | (c) |
| 薬品 J | ノニオン系界面活性剤 | (a)、(c) |
| 薬品 K | ノニオン系界面活性剤 | (a)、(c) |
| 薬品 L | 疎水性高分子の水系エマルジョン | (c) |
| 薬品 M | 疎水性高分子の水系エマルジョン | (c) |
| 薬品 N | ノニオン系界面活性剤 | (c) |
| 薬品 O | 製紙用薬品(サイズ剤) | (a)、(c) |

※期待効果

- (a) CNF の OH 基と水素結合する
- (b) CNF の OH 基を他の官能基に置換する
- (c) CNF の周りをコーティングする

(1) 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 を単に乾燥させた場合、セルロース同士が強固に凝集し、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。CNF を乾燥させた際の凝集を防止し、ゴムへ混練中に均一に分散、ゴム素材の補強効果を発現させる技術を開発するため、下記の内容を実施した。

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、および 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定める薬品を抽出し、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。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。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。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 (薬品 A、薬品 B、薬品 C、薬品 D) を用いた。

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が高くなった。このことは、薬品を添加すること

で、乾燥 CNF の水への再分散性が付与できたことを意味する。これらの薬品を 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(重合度 20,000) | 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 複合ゴム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 複合ゴム作製の概略を示す。

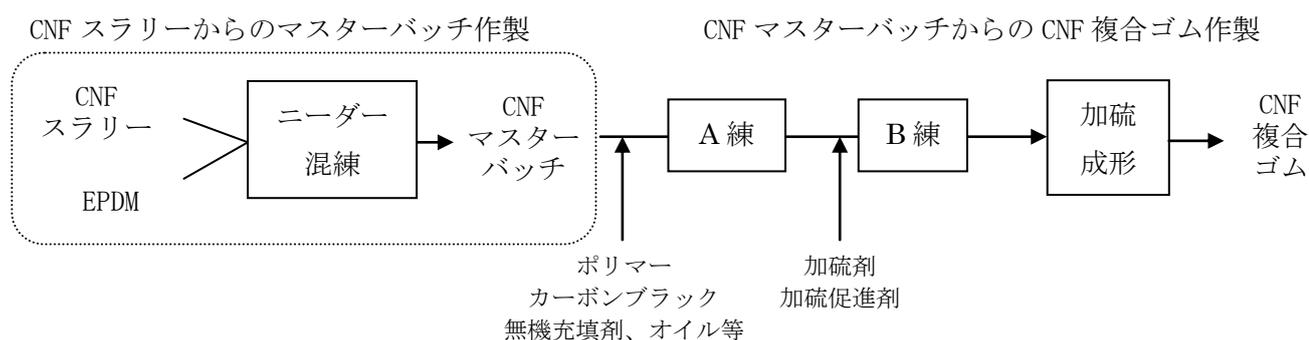


図 1 CNF スラリーからの CNF 複合ゴムの作製フロー

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複合ゴム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マスターバッチはCNF配合率50%で作製した(CNF/樹脂=100/100、重量比)。

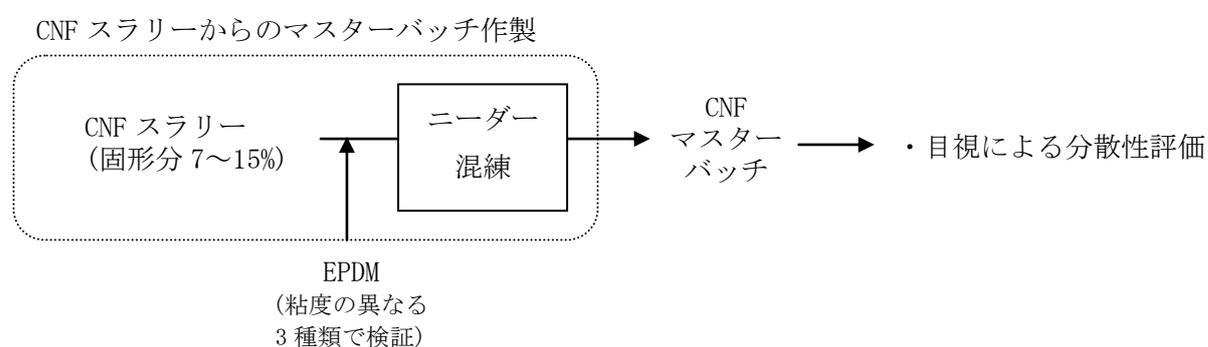


図2 CNF スラリーからの CNF マスターバッチ製造フロー

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℃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ながら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シートに成形し、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 を分散させやす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 | 比率 (CNF/EPDM) | EPDM | | |
|------|------------------|--------|-----|----|
| | | 粘度 低 ← | → 高 | |
| | | A | B | C |
| LBKP | 100/100 | 分散 | 凝集 | |
| BTMP | 100/100 | 分散 | 凝集 | 凝集 |

①-3 乾燥 CNF の直接混練による CNF 複合ゴムの作製と CNF 分散性評価

①-3-1 目的

CNF のスラリー混練で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 複合ゴムを作製し、CNF の分散性を評価した。図 3 に概略を示す。

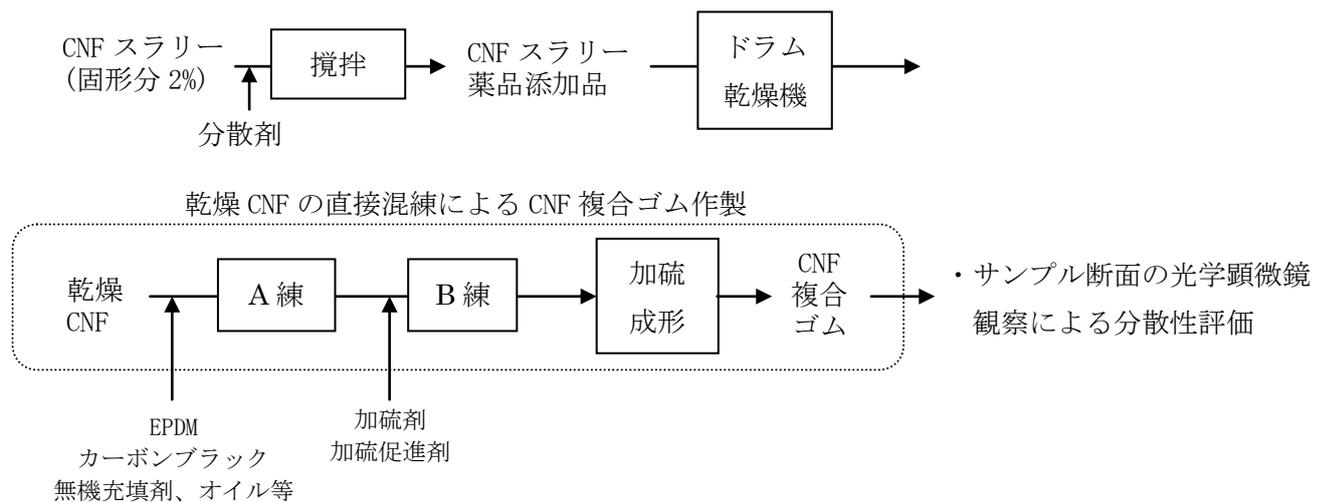


図 3 乾燥 CNF の直接混練による CNF 複合ゴム作製フロー

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て十分に攪拌し、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℃に加熱したドラム乾燥機(D社製)で乾燥させ、乾燥 CNF を作製した。分散剤は、薬品 A、薬品 B、薬品 D、薬品 C を用いた。

(ii) CNF 複合ゴムの作製

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、オイル等をバンバリーミキサーで混合均一化し(A練)、加硫剤、加硫促進剤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 CNF 複合ゴムを作製した。

(iii) CNF 複合ゴムの分散性評価

作製した CNF 複合ゴムを、230℃で常圧にて加硫(常圧加硫)し切断して、断面を光学顕微鏡で観察した。また、凝集の有無を確認すべく、加圧状態で加硫(加圧加硫)した CNF 複合ゴムサンプルの断面を光学顕微鏡で観察した。

表 3 乾燥 CNF 複合ゴムの処方(単位：部)

| | CNF 無し | 乾燥 CNF 複合 EPDM | | | |
|------------|--------|----------------|----------|----------|-----------|
| | | (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 |
| 無機充填剤 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 |
| オイル | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 |
| その他薬品 | 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

結果を表4に示す。結果より、全サンプルにおいてCNFの分散不良および発泡が見られた。分散剤を添加した乾燥CNFを用いても分散不良が発生したことから、直接混練ではCNFを分散させるための攪拌力が不足していると考ええる。

表4 CNF複合ゴムの分散性、発泡有無の評価

| CNF | 添加薬品 | 比率 (CNF/分散剤) | 分散性 (分散:○、凝集:×) | 発泡の有無 (微:○、有:△ 多い:×) |
|------|---------------|-----------------|--------------------|----------------------------|
| LBKP | 薬品C(重合度4,000) | 100/100 | × | △ |
| | 薬品D | 100/100 | × | △ |
| | 薬品C(重合度400) | 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の作製とCNF分散性評価

①-4-1 目的

乾燥CNFを直接混練してCNF複合ゴムを作製した結果、CNFの分散不良と発泡が見られた。スラリー混練でCNFをマスターバッチ化する方法ではCNFの分散不良と発泡が見られなかったため、乾燥CNFとEPDMを一旦混練してマスターバッチを作製することでCNFの分散性が良好となるか確認した。分散性の評価は、マスターバッチシートを目視確認とX線CT測定により実施した。X線CT装置は、材料を回転させながらX線を照射し、密度の異なる素材の存在を3次的にマッピングできる装置である。図4にCNFマスターバッチ作製、評価の概略を示す。

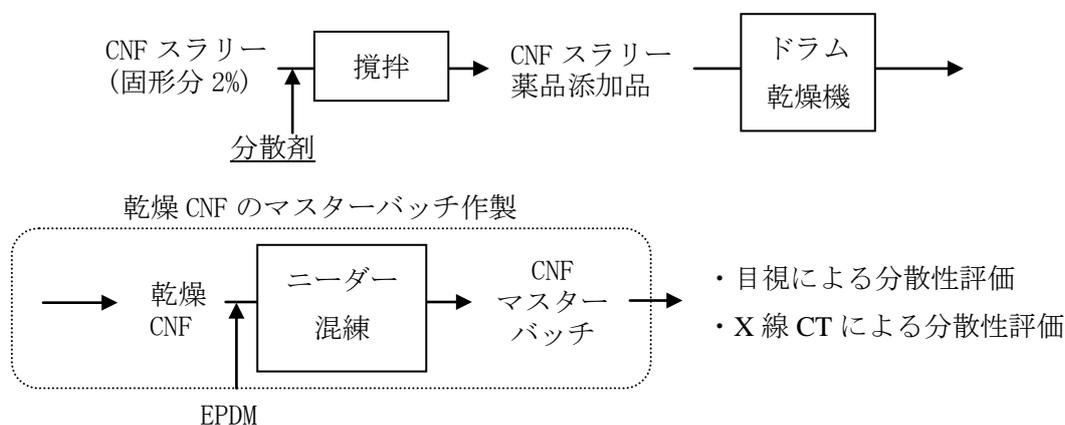


図4 乾燥CNFを用いたCNFマスターバッチ作製フロー

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十分に攪拌し、混合液を得た (CNF/分散剤=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 社製) で乾燥させた後、衝撃式分級機内蔵型粉砕機 (L 社製) で粉砕し、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、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/分散剤/EPDM =100/20/100、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シートに成形し、作製したシートを目視で凝集の有無を確認した。また、X 線 CT 装置を用いて乾燥 CNF マスターバッチを観察した。X 線 CT 装置の分解能が 4 μ m のため、大きさ 4 μ m 以上の CNF が白く見える。比較のため、CNF をスラリー混練したマスターバッチも同様に測定した。

①-4-3 結果

CNF マスターバッチの目視での分散性評価結果を表 5 に、X 線 CT 装置での測定結果を図 5~8 に示す。乾燥 CNF をマスターバッチ化した場合、同じパルプ種の LBKP-CNF スラリー混練品より分散性が劣るものの、BTMP-CNF スラリー混練品より CNF が良好分散できることがわかった。

表 5 CNF マスターバッチの分散性評価

| CNF | マスターバッチ | 添加薬品 | 比率 (CNF/薬品/EPDM-A) | 評価 (分散:○、凝集:×) | |
|------|----------|------|-----------------------|-------------------|--------|
| | | | | シート目視 | X 線 CT |
| LBKP | 乾燥 CNF | 無し | 100/0/100 | ○ | △ |
| | 乾燥 CNF | 薬品 A | 100/20/100 | ○ | ○ |
| | CNF スラリー | 無し | 100/0/100 | ○ | ◎ |
| BTMP | CNF スラリー | 無し | 100/0/100 | ○ | △ |

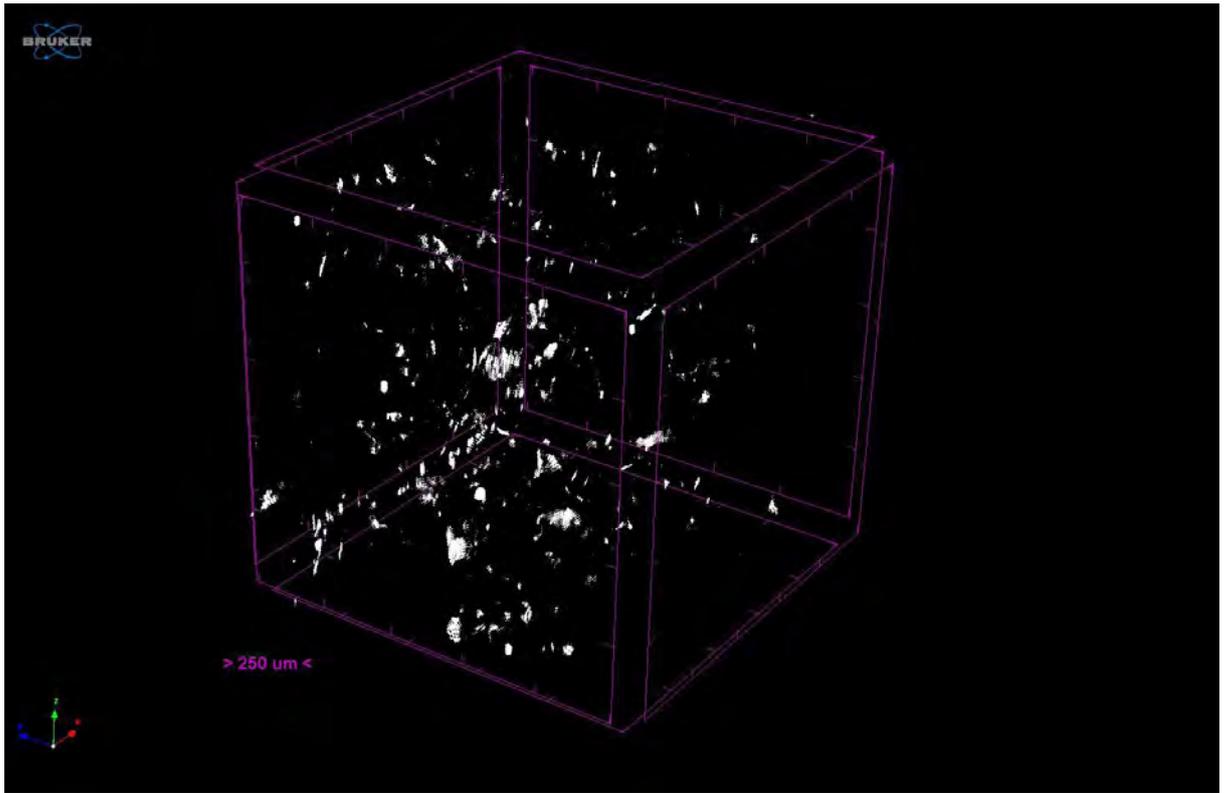


図5 乾燥 CNF マスターバッチ(薬品無添加品)の X 線 CT 写真

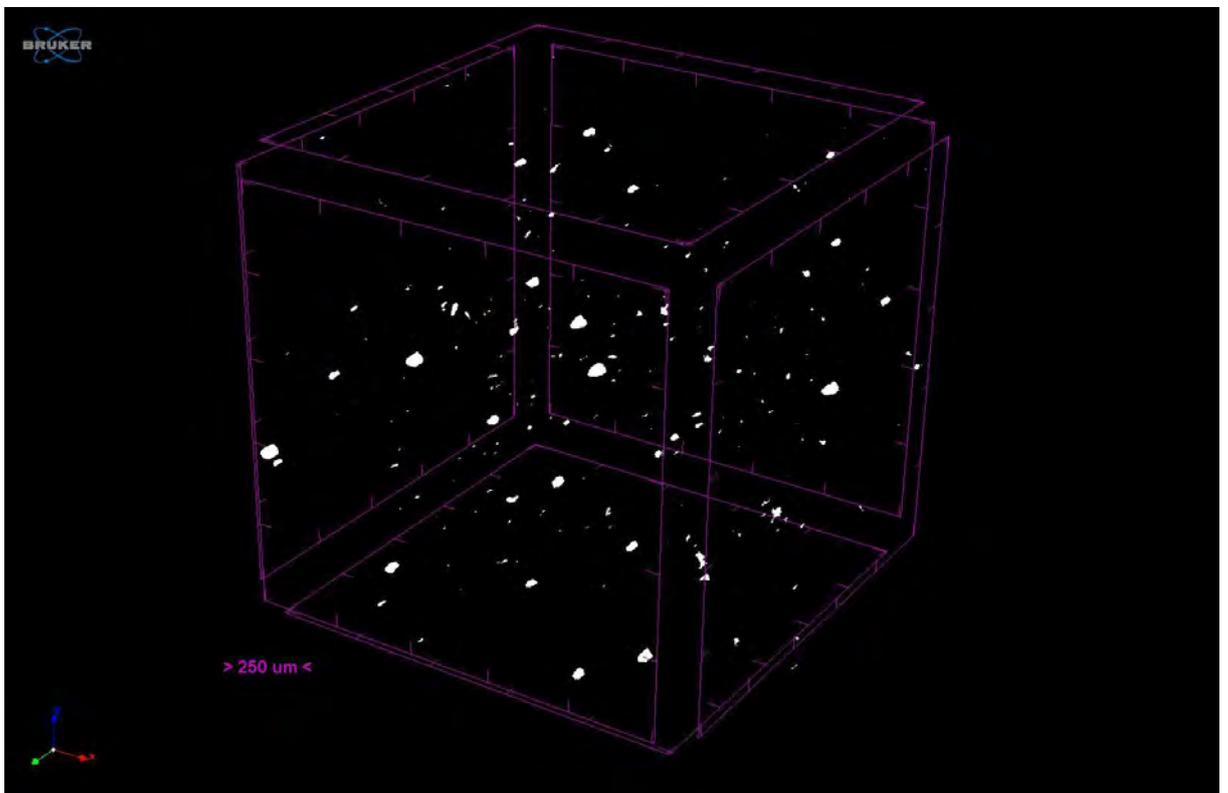


図6 乾燥 CNF マスターバッチ(薬品 A 添加品)の X 線 CT 写真

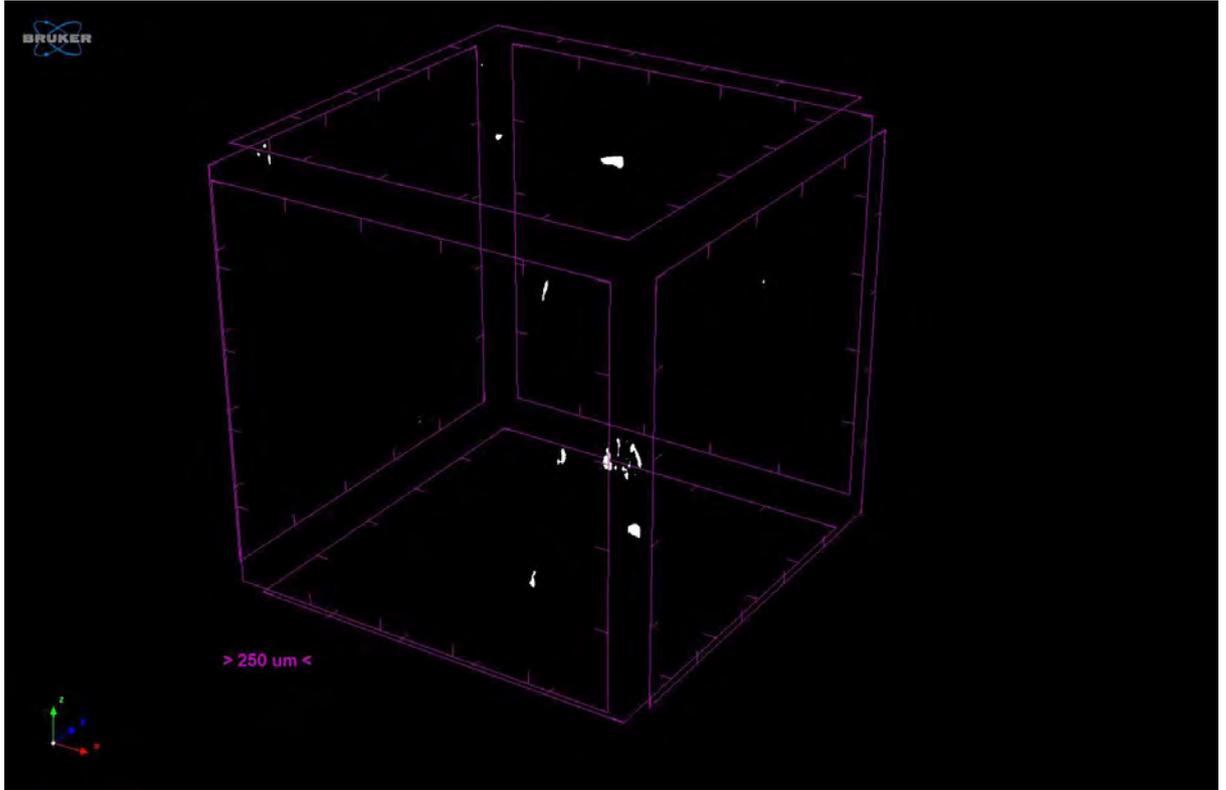


図7 スラリー混練での CNF マスターバッチ (LBKP) の X 線 CT 写真

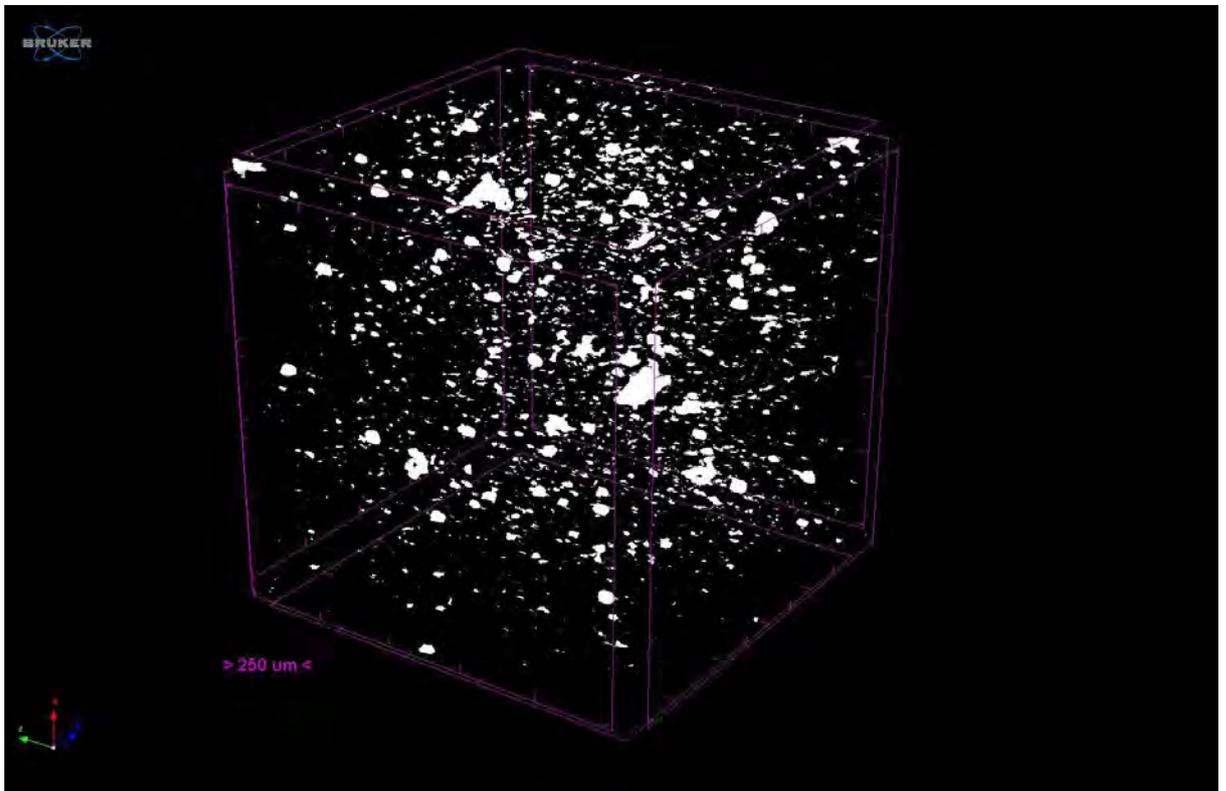


図8 スラリー混練での CNF マスターバッチ (BTMP) の X 線 CT 写真

①-5 まとめ

- ・乾燥 CNF に水への再分散性を付与する薬品(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 を用いることで CNF の分散性が良好な CNF 複合ゴムを作製できた。
- ・分散剤を添加した場合でも、乾燥 CNF を直接混練すると、複合ゴム中に CNF の分散不良、発泡が生じた。
- ・乾燥 CNF を EPDM と一旦混練してマスターバッチ化することで、CNF を比較的良好に分散できた。

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補強技術の開発

CNF に補強性を持たせるには、CNF を EPDM 中に良好分散させるだけでなく CNF と EPDM との間の界面接着性を向上させる必要がある。①で乾燥 CNF を EPDM 中で分散させる薬剤の選定ができたため、②では界面接着性を向上させると考えられる薬剤を抽出し、界面接着剤を添加した乾燥 CNF を用いて分散性と補強効果を検証した。

②-1 界面接着剤を添加した乾燥 CNF 複合 EPDM の評価

②-1-1 目的

CNF と EPDM の界面接着性を向上させる薬剤を選定するため、分散剤を添加して乾燥した CNF に界面接着剤を添加した上で CNF マスターバッチを作製し CNF 分散性を評価した(界面接着剤がオイル状であり、水系での反応に向かないため、乾燥 CNF に界面接着剤を添加する形で行った)。また、CNF マスターバッチを他のゴム用添加剤と共に EPDM に混練して作製した CNF 複合ゴムの引張強度、伸び、引裂強度、圧縮永久歪み、硬度の測定を実施した。概略を図 9 に示す。

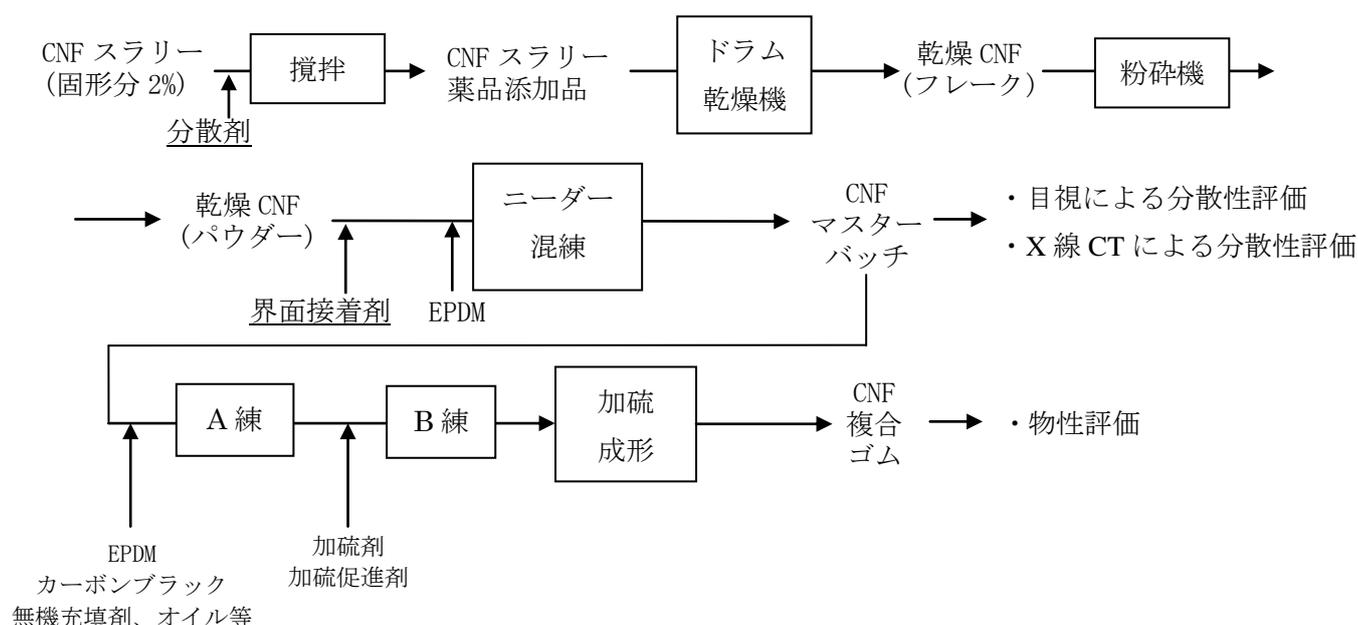


図 9 乾燥 CNF 複合ゴムの作製、分散性評価、物性評価のフロー

②-1-2 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=100/10 または 100/40 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 社製)で乾燥させた後、衝撃式分級機内蔵型粉砕機(L 社製)で粉砕し、乾燥 CNF を作製した。

(ii) 乾燥 CNF の界面接着処理

乾燥 CNF に界面接着剤を添加し、必要な場合は触媒も添加した上で、十分に混合することで界面接着剤添加乾燥 CNF を作製した (CNF/界面接着剤=100/10 または 100/20、重量比)。界面接着剤は、薬品 F、薬品 H、薬品 G を使用した。

(iii) 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、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 分散剤/界面接着剤/EPDM=100/10/10 または 100/40/20、重量比)を得た。

(iii) 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シートに成形し、作製したシートを目視で凝集の有無を確認した。また、X 線 CT 装置を用いて乾燥 CNF マスターバッチを測定し、CNF の存在状態を確認した。

(iv) CNF 複合ゴムの作製

CNF マスターバッチを用いて、表 6 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 を作製し、品質を評価した。

表 6 乾燥 CNF 複合ゴムの処方(単位：部)

| | CNF 複合 EPDM (分散剤、界面接着剤添加品) |
|----------|-------------------------------|
| EPDM-A | 100 |
| CNF | 10 |
| CNF の分散剤 | 1~4 |
| 界面接着剤 | 0~2 |
| カーボンブラック | 85 |
| 無機充填剤 | 20 |
| オイル | 105 |
| その他の薬品 | 20.5 |
| 合計 | 341.5~346.5 |

②-1-3 結果

CNF マスターバッチの目視での分散性評価結果を表 7 に、X 線 CT 装置での測定結果を図 10～13 に、物性評価結果を表 8 に示す。結果より、界面接着剤と分散剤を併用した複合材は CNF の分散性が比較的良好となることが確認できたが、界面接着剤を添加することによる物性向上は見られなかった。界面接着剤がオイル状であり水系での使用に適さないため、分散剤を添加した乾燥 CNF に対して界面接着剤を作用させたことから、界面接着剤と CNF の接触が不十分で効果的に作用できなかったことが考えられる。最も補強効果があったのは分散剤薬品 C400 のみを添加した乾燥 CNF (CNF/薬品 C400=100/10) であった。

表 7 CNF マスターバッチの分散性評価

| 分散剤 | 界面活性剤 | 比率 (CNF/分散剤/界面 活性剤/EPDM-A) | 評価 (分散：○、凝集： ×) | |
|-----------------|---------|----------------------------------|-----------------------|--------|
| | | | シート目視 | X 線 CT |
| 薬品 C(重合度 400) | 無し | 100/10/0/100 | ○ | △ |
| 薬品 C(重合度 4,000) | 無し | 100/10/0/100 | ○ | △ |
| 薬品 C(重合度 4,000) | 薬品 F | 100/10/10/100 | ○ | △ |
| 薬品 C(重合度 4,000) | 薬品 H+触媒 | 100/10/11/100 | ○ | ○ |
| 薬品 C(重合度 4,000) | 薬品 G+触媒 | 100/10/11/100 | ○ | - |
| 薬品 A | 無し | 100/40/0/100 | ○ | - |
| 薬品 A | 薬品 F | 100/40/20/0/100 | ○ | - |

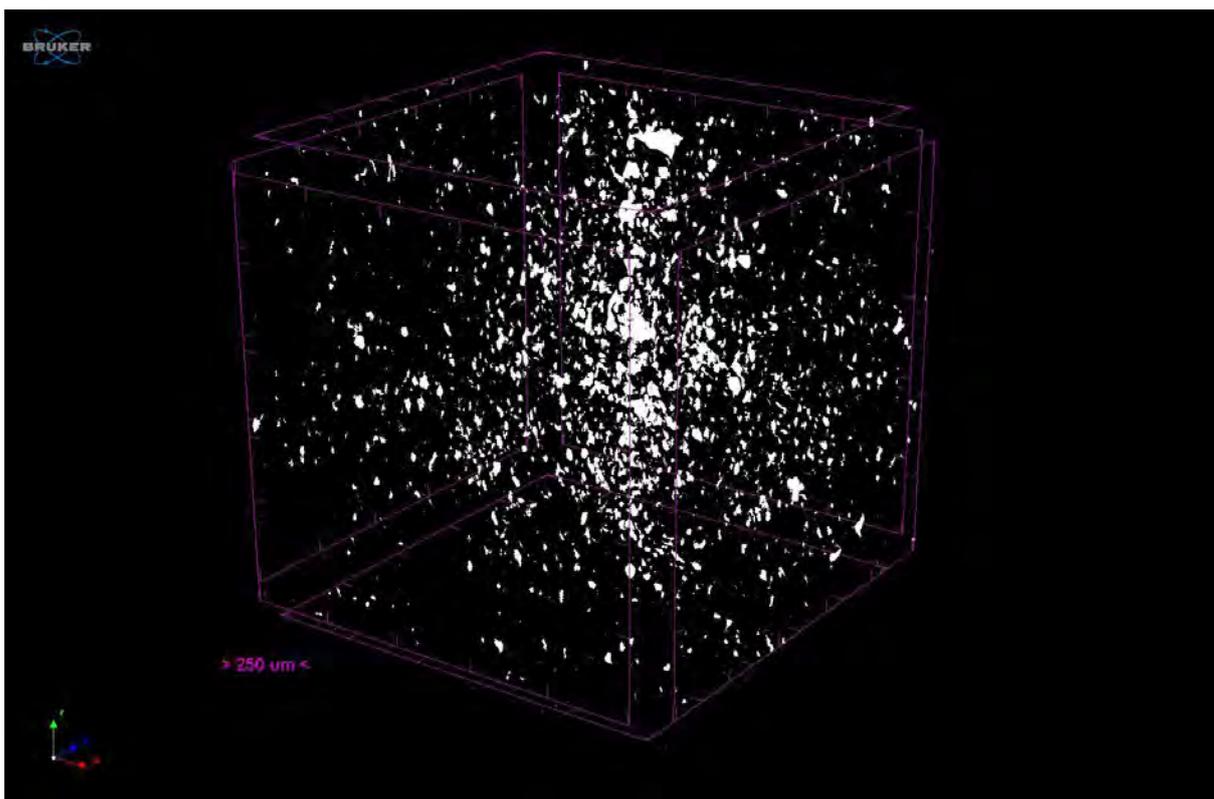


図 10 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(分散剤：薬品 C(重合度 400)、界面接着剤：なし)

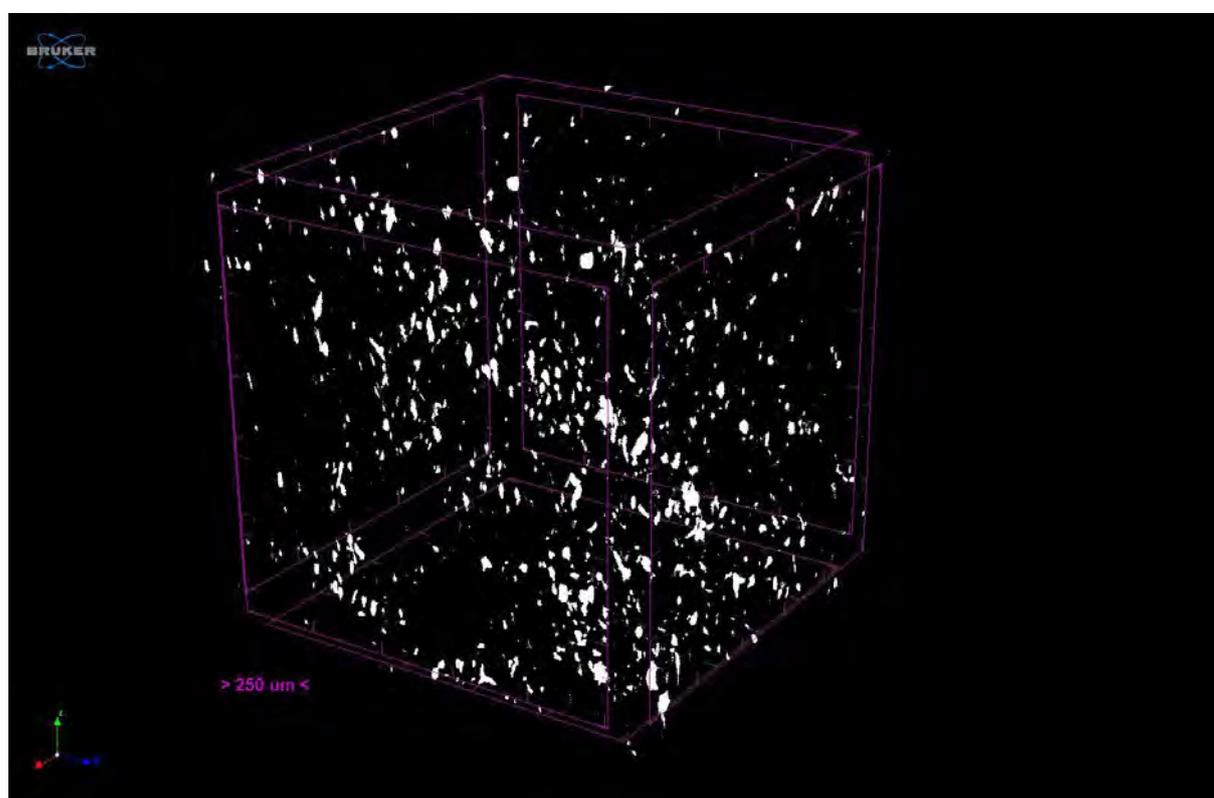


図 11 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(分散剤：薬品 C(重合度 4000)、界面接着剤：なし)

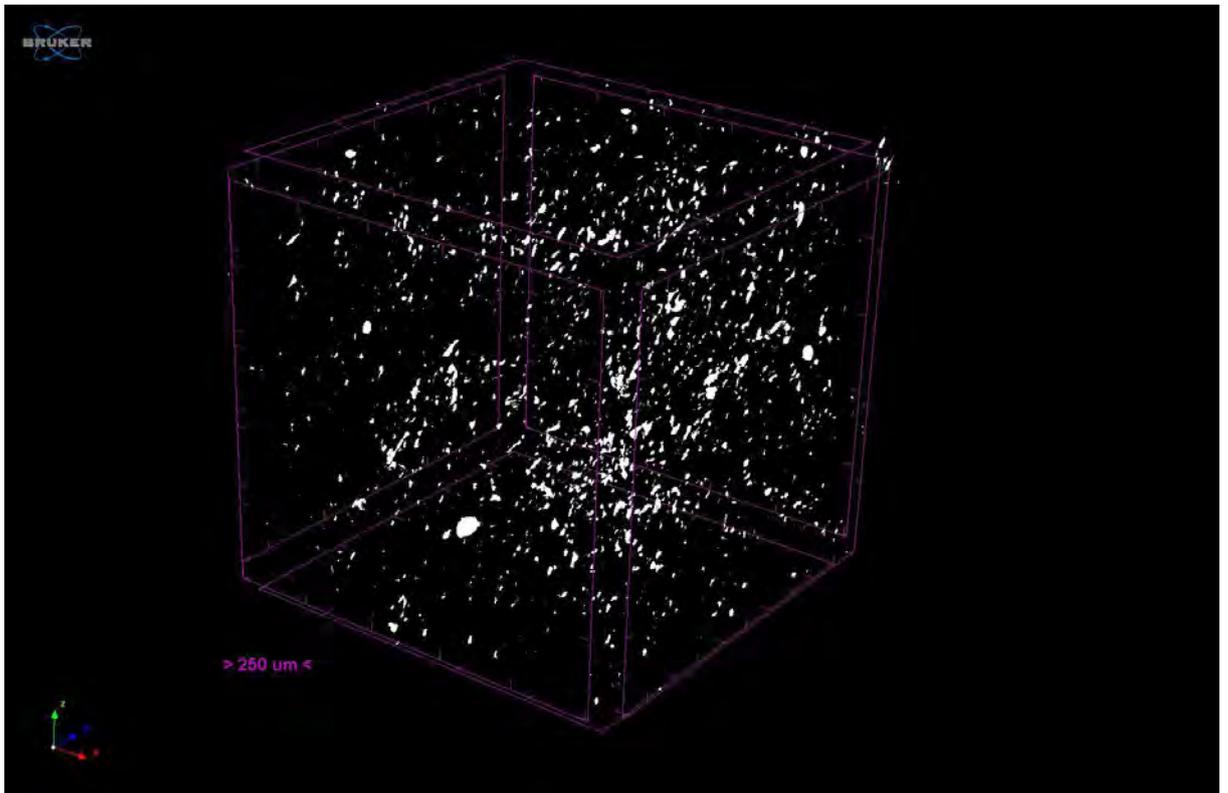


図 12 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(分散剤：薬品 C(重合度 4000)、
界面接着剤：薬品 F)

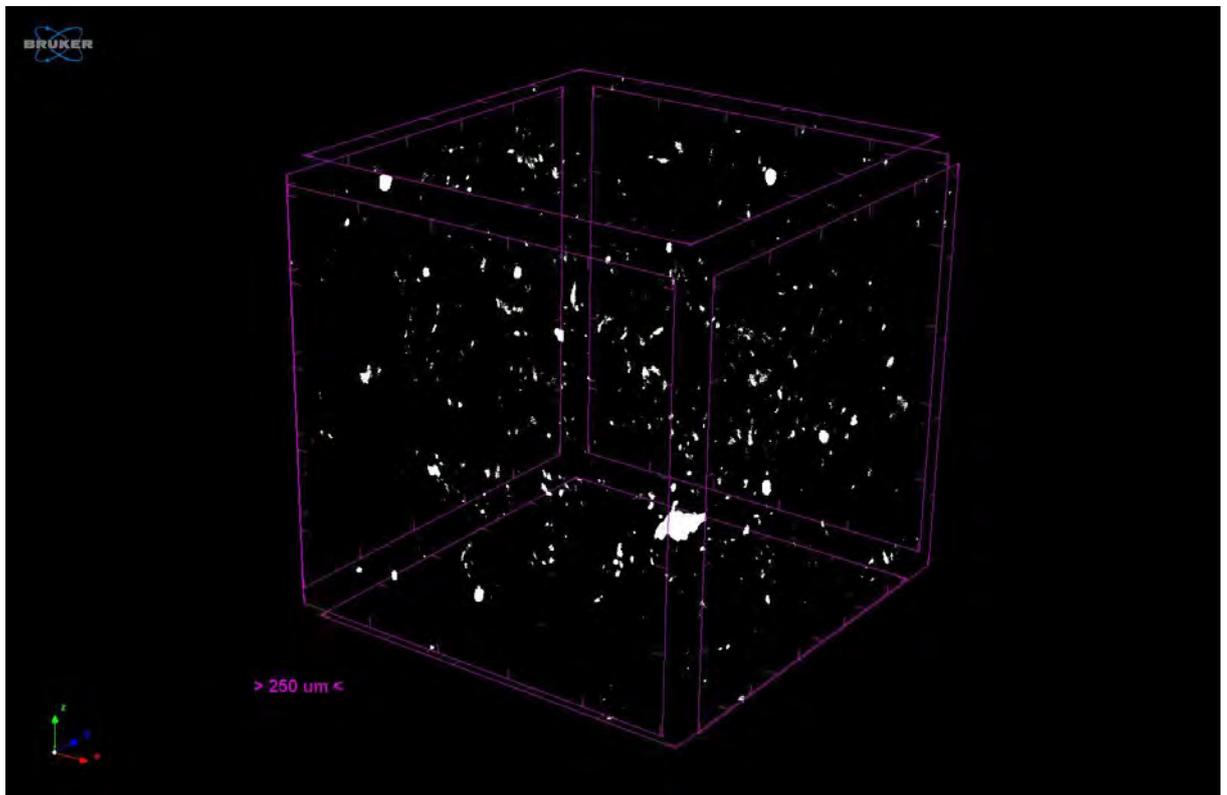


図 13 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(分散剤：薬品 C(重合度 4000)、
界面接着剤：薬品 H)

表 8 乾燥 CNF 複合 EPDM の物性評価

| 分散剤 | 界面活性剤 | 比率 (CNF/分散剤/界面 活性剤/EPDM-A) | 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 (%) |
|---------------------|-------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------|-------------------|-----------|--------------------|------------------|
| 無し | 無し | CNF 無添加 | 1.18 | 59 | 14.5 | 370 | 5.9 | 16 |
| 薬品 C (重合度 400) | 無し | 100/10/0/100 | 1.12 | 48 | 12.3 | 570 | 5.6 | 19 |
| 薬品 C (重合度 4,000) | 無し | 100/10/0/100 | 1.12 | 47 | 11.4 | 520 | 5.3 | 14 |
| 薬品 C (重合度 4,000) | 薬品 F | 100/10/10/100 | 1.12 | 46 | 10.9 | 550 | 6.3 | 19 |
| 薬品 C (重合度 4,000) | 薬品 H +触媒 | 100/10/11/100 | 1.12 | 47 | 8.9 | 460 | 6.0 | 22 |
| 薬品 C (重合度 4,000) | 薬品 G +触媒 | 100/10/11/100 | 1.12 | 46 | 11.6 | 580 | 6.3 | 23 |
| 薬品 A | 無し | 100/40/0/100 | 1.12 | 44 | 8.0 | 500 | 7.5 | 30 |
| 薬品 A | 薬品 F | 100/40/20/0/100 | 1.12 | 45 | 7.4 | 530 | 8.9 | 32 |

②-2 水系で使用できる界面接着剤を添加した乾燥 CNF 複合 EPDM の評価

②-2-1 目的

界面接着剤を添加したのにもかかわらず補強効果が向上しなかった原因が CNF への界面接着剤の定着不良と考え、水系で使用できるエマルジョンタイプの界面接着剤による CNF 複合 EPDM の物性向上を試みた。エマルジョンタイプの界面接着剤であれば、乾燥前の CNF に添加して均一に作用できると考える。薬剤を添加して乾燥した CNF を用いて EPDM マスターバッチを作製し、CNF 分散性を評価した。また、CNF マスターバッチを他のゴム用添加剤と共に EPDM に混練して作製した複合ゴムの引張強度、伸び、引裂強度、圧縮永久歪み、硬度の測定を実施した。概略を図 14 に示す。

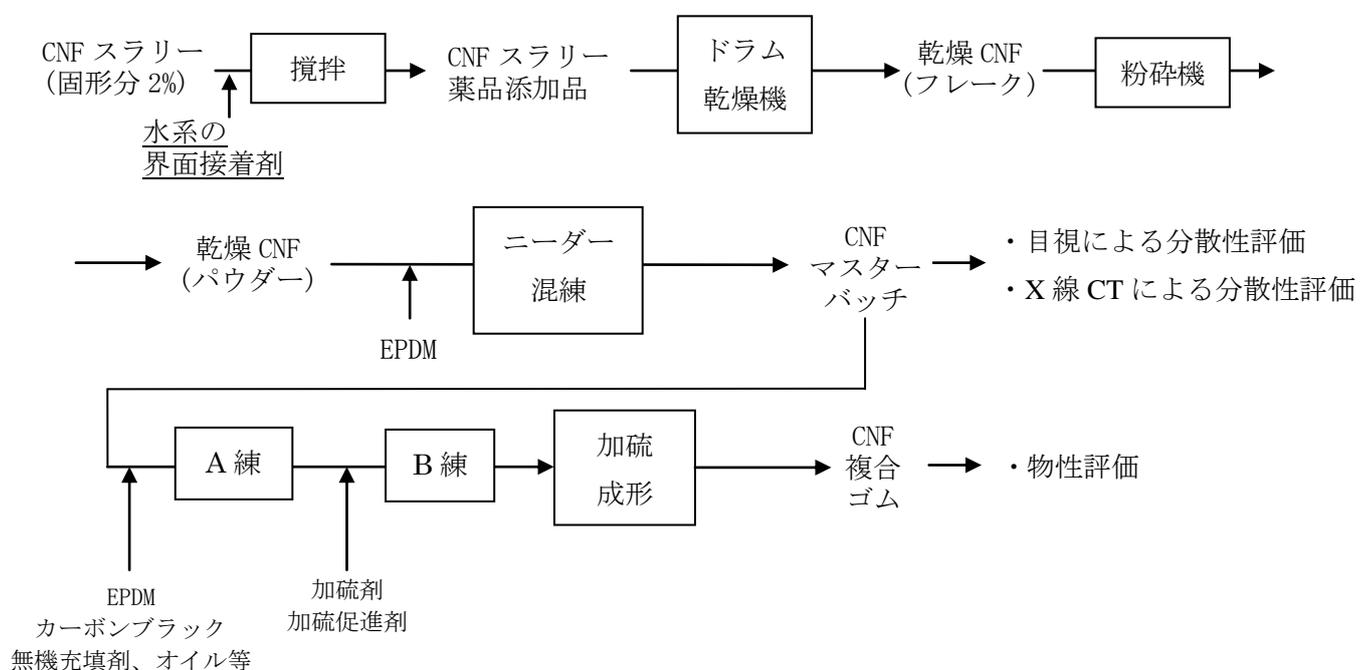


図 14 乾燥 CNF 複合ゴムの作製、分散性評価、物性評価のフロー

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 スラリーに対し、界面接着剤の水系エマルジョンを添加して攪拌し、混合液を得た (CNF/界面接着剤=100/10、100/20 または 100/40 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社製)で乾燥させた後、衝撃式分級機内蔵型粉砕機(L社製)で粉砕し、乾燥 CNF を作製した。

(ii) CNF マスターバッチの作製

105℃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、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 分散剤/界面接着剤/EPDM=100/10/100、100/20/100 または 100/40/100、重量比)を得た。

(iii) 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シートに成形し、作製したシートを目視で凝集の有無を確認した。

(iv) CNF 複合ゴムの作製

CNF マスターバッチを用いて、表 9 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 複合ゴムを作製し、品質を評価した。

表 9 CNF 複合ゴムの処方(単位：部)

| | CNF 複合 EPDM (水系の界面接着剤添加品) |
|----------|------------------------------|
| EPDM-A | 100 |
| CNF | 10 |
| CNF の分散剤 | 0 |
| 界面接着剤 | 1~4 |
| カーボンブラック | 85 |
| 無機充填剤 | 20 |
| オイル | 105 |
| その他の薬品 | 20.5 |
| 合計 | 341.5~344.5 |

②-2-3 結果

CNF マスターバッチの目視での分散性評価結果を表 10 に、X 線 CT 装置での測定結果を図 15~18 に、CNF 複合ゴムの品質評価結果を表 11 に示す。結果より、水系の界面接着剤を使用した複合材に関しても CNF の分散性が良好となることが確認できたが、界面接着剤を添加することによる物性向上は見られなかった。原因

として界面接着剤の CNF への定着不良、界面接着剤自体の機械的物性が低いことによる複合材全体の強度低下が考えられる。

表 10 CNF マスターバッチの分散性評価

| 分散剤 | 界面活性剤 | 比率 (CNF/分散剤/界面 活性剤/EPDM-A) | 評価 (分散：○、凝集： ×) | |
|-----|-------|----------------------------------|-----------------------|------|
| | | | シート目視 | X線CT |
| 無し | 薬品 I | 100/10/100 | ○ | △ |
| | 薬品 J | 100/10/100 | ○ | ○ |
| | 薬品 K | 100/10/100 | ○ | - |
| | 薬品 O | 100/10/100 | ○ | △ |
| | 薬品 N | 100/10/100 | ○ | ○ |
| | 薬品 L | 100/10/100 | ○ | - |
| | 薬品 M | 100/20/100 | ○ | - |
| | 薬品 M | 100/40/100 | ○ | - |

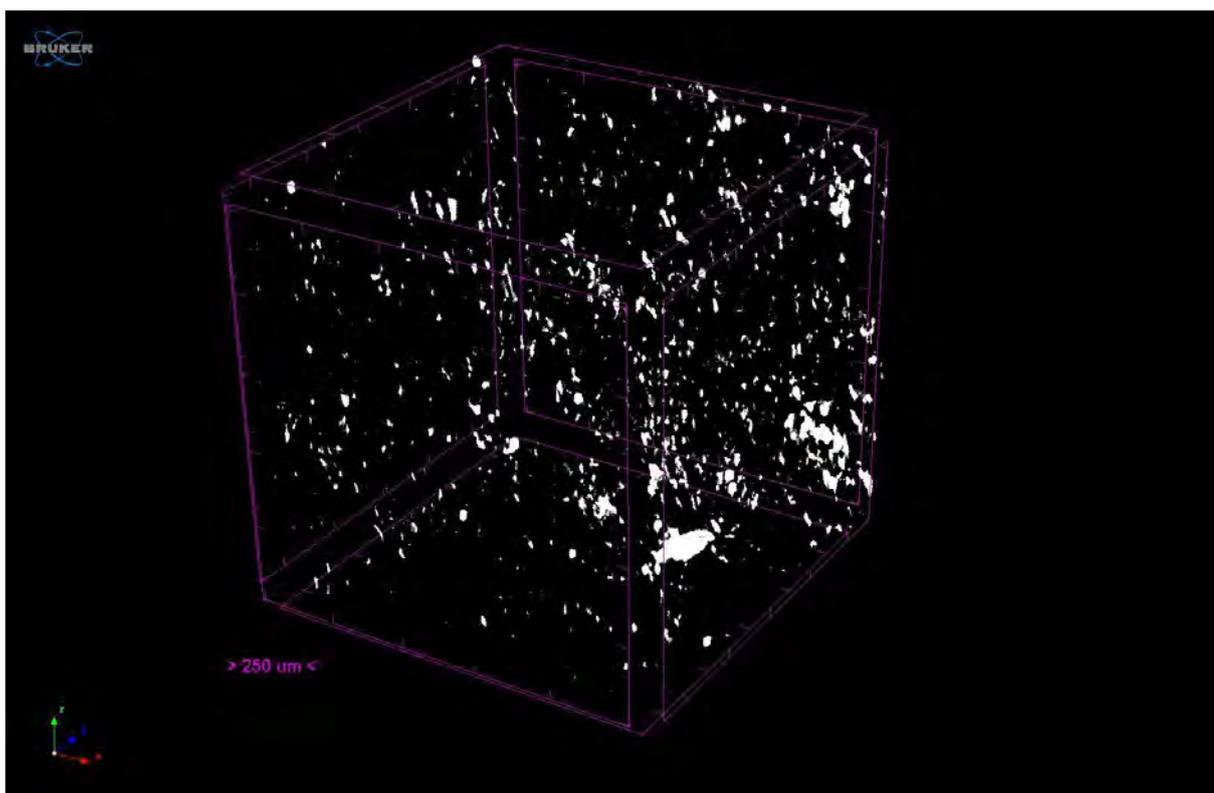


図 15 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(界面接着剤：薬品 I)

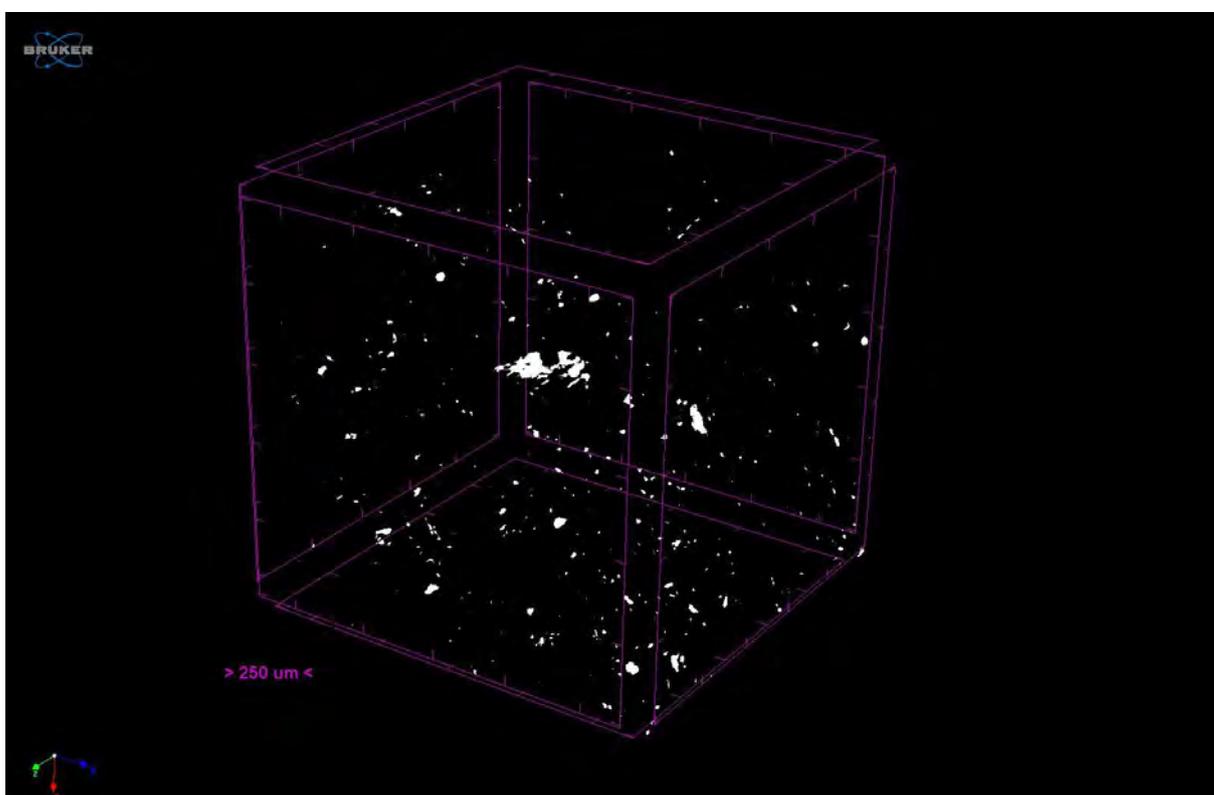


図 16 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(界面接着剤：薬品 J)

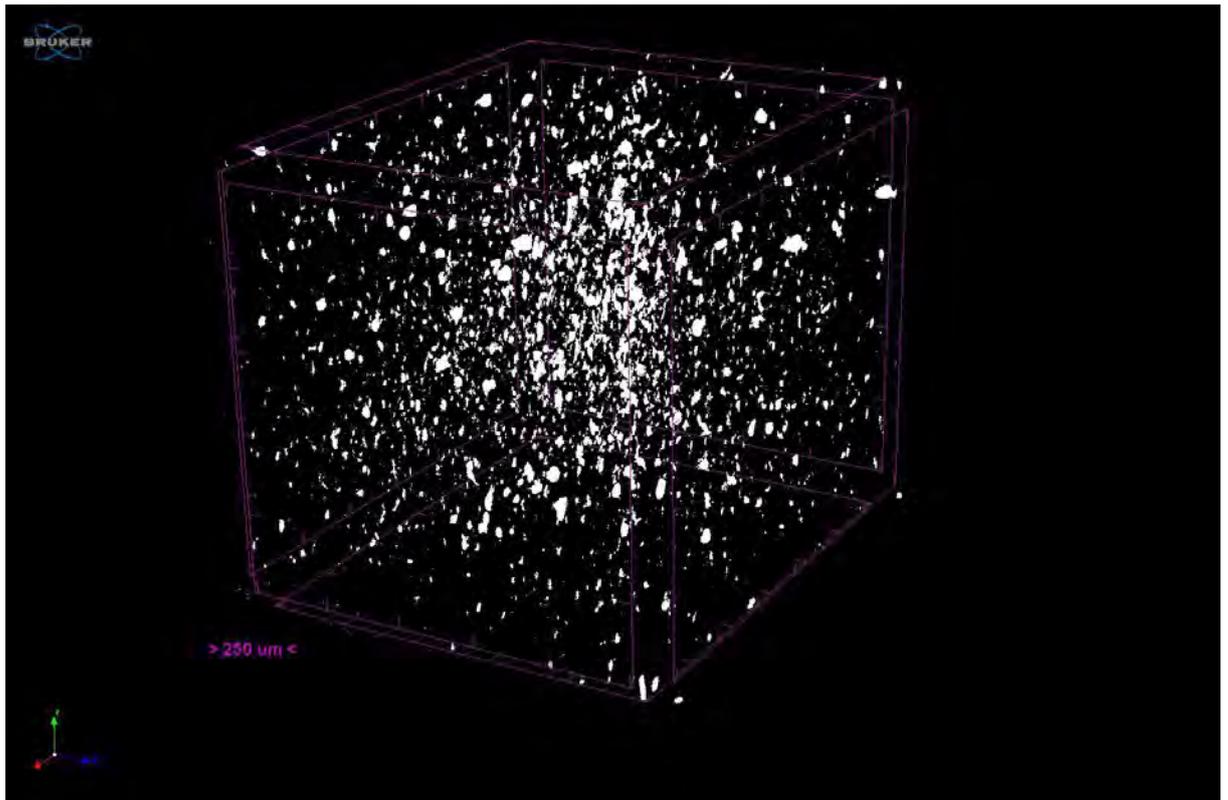


図 17 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(界面接着剤：薬品 0)

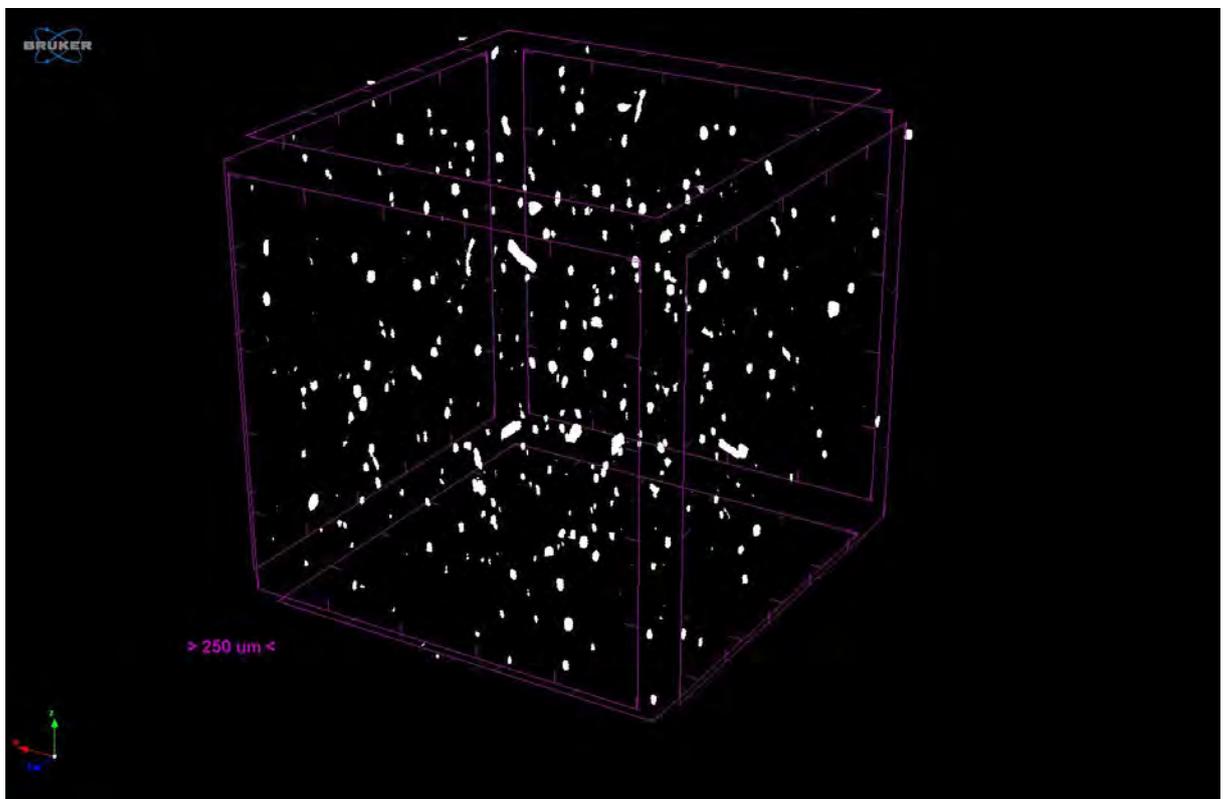


図 18 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(界面接着剤：薬品 N)

表 11 CNF 複合ゴムの物性評価

| 界面活性剤 | 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 (%) |
|-------|----------------|----------------------------|------------------|-------------------|-----------|----------------|------------------|
| 無し | CNF 無添加 | 1.18 | 59 | 14.5 | 370 | 5.9 | 16 |
| 薬品 I | 100/10/100 | 1.12 | 48 | 12.0 | 590 | 6.8 | 22 |
| 薬品 J | 100/10/100 | 1.12 | 48 | 11.7 | 550 | 5.5 | 21 |
| 薬品 K | 100/10/100 | 1.12 | 45 | 12.1 | 570 | 5.6 | 21 |
| 薬品 O | 100/10/100 | 1.12 | 46 | 12.3 | 550 | 5.8 | 20 |
| 薬品 N | 100/10/100 | 1.12 | 45 | 12.2 | 590 | 6.4 | 23 |
| 薬品 L | 100/10/100 | 1.12 | 47 | 12.1 | 500 | 5.1 | 16 |
| 薬品 M | 100/20/100 | 1.12 | 46 | 11.3 | 510 | 5.2 | 19 |
| 薬品 M | 100/40/100 | 1.12 | 46 | 11.3 | 560 | 5.8 | 20 |

②-3 まとめ

- ・界面接着剤と分散剤を併用した乾燥 CNF は、複合ゴム中での CNF 分散性が良好となることが確認できたが、物性向上は見られなかった。
- ・水系の界面接着剤を使用した乾燥 CNF に関しても、複合ゴム中での CNF 分散性が良好となることが確認できたが、物性向上は見られなかった。
- ・物性向上しなかった原因として、界面接着剤の定着不良等が考えられる。

③CNF の特性評価等

CNF の特性を評価し、ゴムと複合化するために適した形態を明らかにするために、乾燥 CNF の形状による CNF 分散性の影響と、EPDM 以外のゴム用添加剤をマトリックスとして使用した場合の影響を評価した。詳細を以下に述べる。

③-1 乾燥 CNF の形状による CNF 分散性への影響

③-1-1 目的

フレーク状とパウダー状のどちらの形態が適しているかを確認するために、フレーク状とパウダー状の乾燥 CNF を用いてそれぞれマスターバッチを作製し、CNF 分散性を評価した。図 19 に概略を示す。

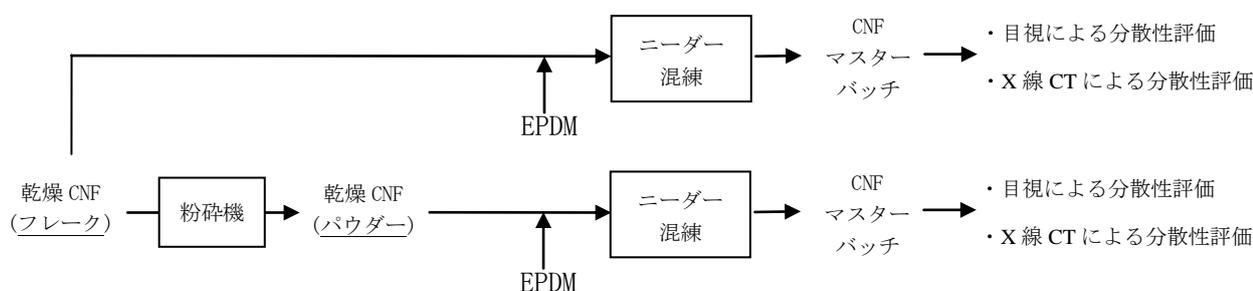


図 19 乾燥 CNF 複合ゴムの作製、分散性評価、物性評価のフロー

③-1-2 方法

(i) CNF フレークの作製

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=100/20、重量比)。これらの混合液を、135℃に加温したドラム乾燥機(D 社製)で乾燥させ、CNF フレークを作製した。分散剤は薬品 A を用いた。

(ii) CNF パウダーの作製

(i) で作製した CNF フレークを、衝撃式分級機内蔵型粉砕機(L 社製)で粉砕し、CNF パウダーを作製した。

(iii) 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、乾燥 CNF (フレークまたはパウダー)を投入して混練することで、CNF マスターバッチ(CNF 分散剤/EPDM=100/20/100、重量比)を得た。

(iii)CNF マスターバッチ中の 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シートに成形し、作製したシートを目視で凝集の有無を確認した。また、X 線 CT 装置を用いて CNF マスターバッチを測定し、CNF の存在状態を確認した。

③-1-3 結果

CNF マスターバッチシートを目視結果を表 12 に、X 線 CT 装置での測定結果を図 20~21 に示す。結果より、乾燥 CNF の形状に関わらず乾燥 CNF を EPDM に良好分散させることができると確認できた。

表 12 乾燥 CNF の形状による CNF 分散性への影響

| 乾燥 CNF | 乾燥 CNF 形状 | 比率 (CNF/薬品/EPDM-A) | 評価 (分散：○、凝集：×) | |
|--------|-----------|-----------------------|-------------------|--------|
| | | | シート目視 | X 線 CT |
| LBKP | フレーク | 50/10/50 | ○ | ○ |
| | パウダー | 50/10/50 | ○ | ○ |

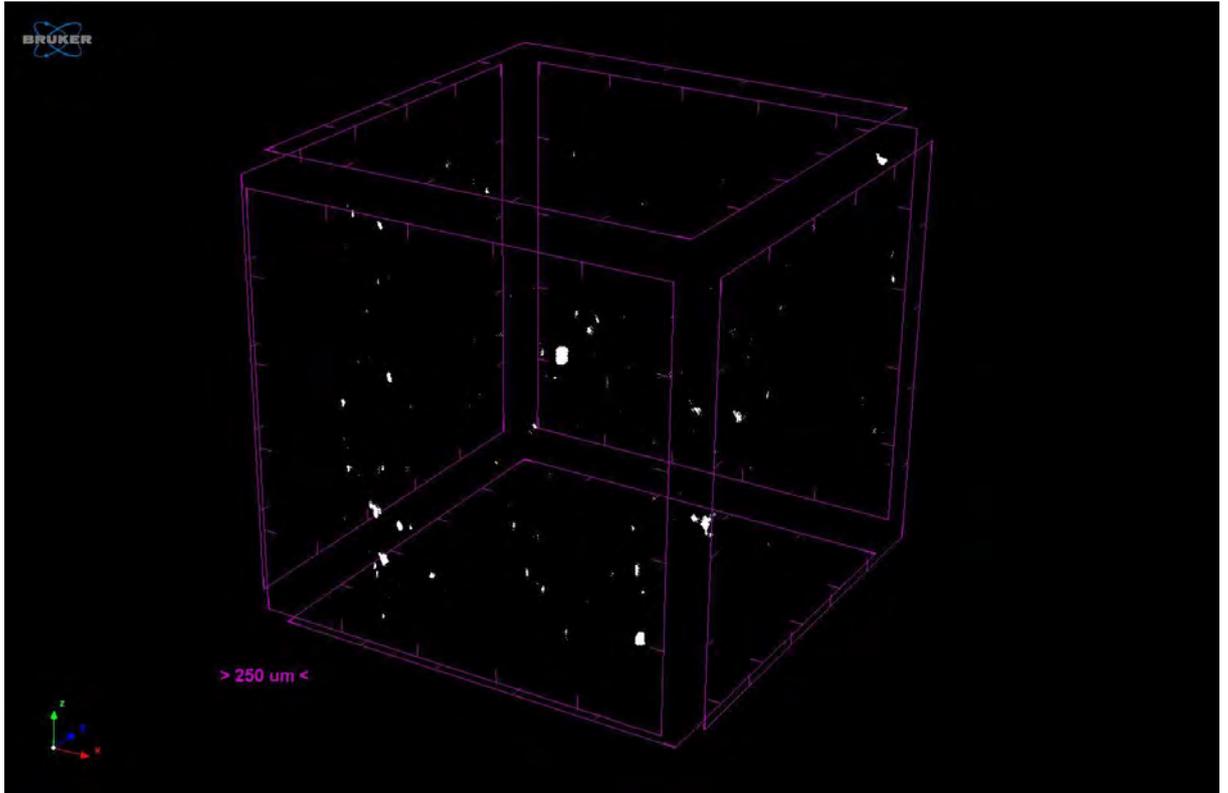


図 20 フレーク状の乾燥 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真

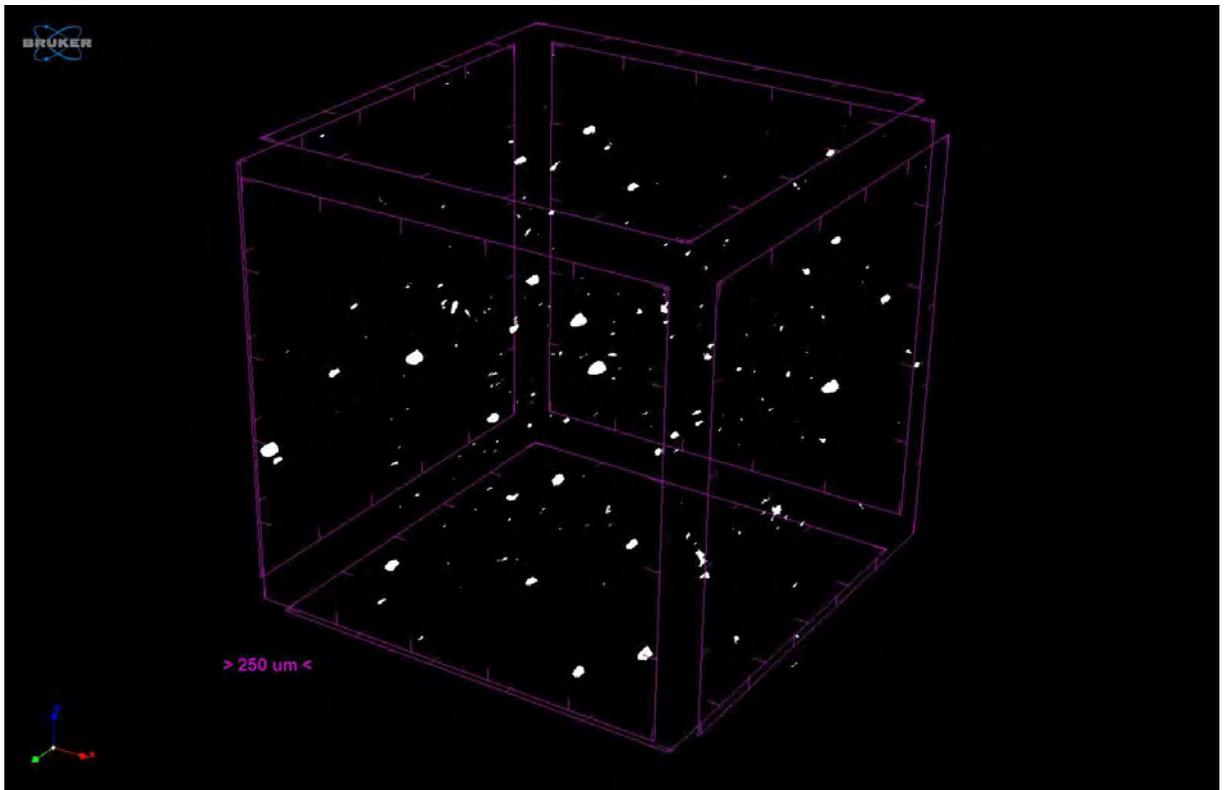


図 21 パウダー状の乾燥 CNF マスターバッチの X 線 CT 写真

③-2 マスターバッチの形態による CNF 複合ゴムの物性への影響

CNF の凝集を抑えるために分散剤を添加し、一旦 EPDM と混練してマスターバッチを作製して評価しているが、CNF を乾燥させる際にゴム用添加剤を共存させることで、ゴム用添加剤の界面接着性により EPDM と CNF との界面制御ができると考える。ゴム用添加剤のなかで、配合部数が多く、親水性の官能基を持つカーボンブラックを用いて CNF マスターバッチ作製、CNF 複合ゴム作製の検討を行った。

③-2-1 目的

CNF とカーボンブラックが共存した状態で乾燥することで、乾燥の際に CNF と CNF の間にカーボンブラックが入り込み、CNF 同士の凝集を阻害すると考え、CNF とカーボンブラックのマスターバッチを作製し、他のゴム用添加剤と共に EPDM に混練して作製した複合材の品質評価を試みた。図 22 に概略を示す。

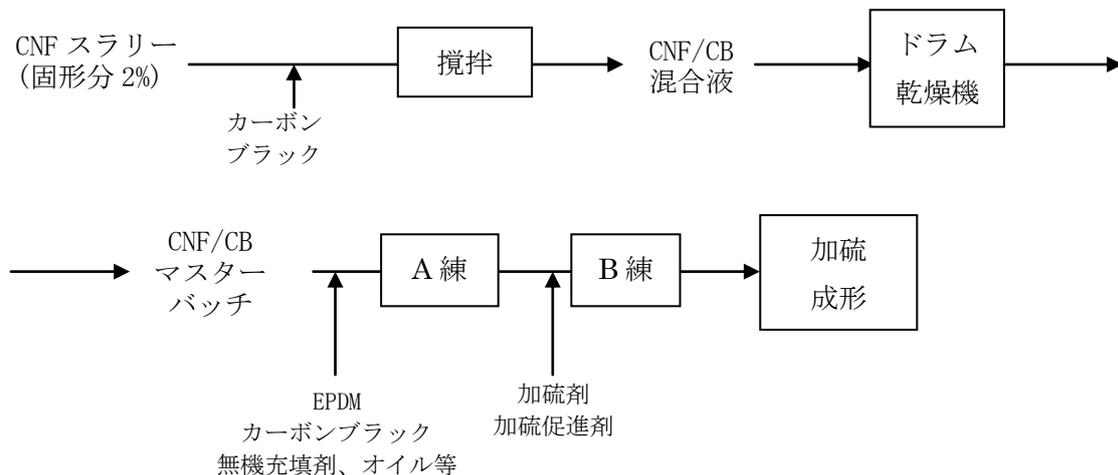


図 22 CNF とカーボンブラックのマスターバッチを用いた CNF 複合ゴム作製フロー

③-3-2 方法

(i) CNF とカーボンブラック混合液の作製

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、カーボンブラックを添加して攪拌した後に、混合液を微細化装置で処理することで CNF とカーボンブラックを十分に分散させた混合液を得た (CNF/カーボンブラック = 100/100、重量比)。この混合液を、135°C に加温したドラム乾燥機 (D 社製) で乾燥させ、CNF/カーボンブラックマスターバッチを作製した。

(ii) CNF 複合 EPDM の作製

CNF/カーボンブラックマスターバッチを用いて、表 13 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 を作製し、物性を評価した。

表 13 CNF 複合ゴムの処方(単位：部)

| CNF 複合ゴム (CNF/カーボンブラックマスターバッチ使用) | |
|-------------------------------------|-------|
| EPDM-A | 100 |
| CNF/CB マスターバッチ | 20 |
| カーボンブラック | 75 |
| 無機充填剤 | 20 |
| オイル | 105 |
| その他の薬品 | 20.5 |
| 合計 | 340.5 |

③-3-3 結果

CNF/カーボンブラックマスターバッチを混練して CNF 複合ゴムを作製した結果、F 複合ゴム中に発泡が見られ、物性評価ができなかった。カーボンブラック単体で混練した場合に複合ゴムは発泡しないことから、原因は CNF/カーボンブラックマスターバッチに吸着した水分と考える。

③-4 まとめ

- ・乾燥 CNF の形状に関わらず、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。
- ・CNF とカーボンブラックを共存乾燥させてマスターバッチとする方法では、乾燥 CNF を直接混練する場合と同様に CNF 複合ゴム中に発泡が見られた。混練前に予め乾燥させておく等の発泡対策が必要であることがわかった。

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

④-1 複合ゴムの品質が最良となる条件の組み合わせ

①～③の検討で、以下のことが判明した。

- ・乾燥 CNF と EPDM を一旦マスターバッチとすることで、CNF の分散性が良好な複合ゴムが作製できた。分散剤として薬品 C(重合度 400)を用いた場合に CNF の補強効果が最大となった。
 - ・乾燥 CNF の形状に関わらず、CNF マスターバッチを経由して複合ゴムとすることで、EPDM に良好分散させることができると確認できた。
 - ・界面接着剤と分散剤を併用した複合材に関しても CNF の分散性が良好となることが確認できたが、界面接着剤を添加することによる物性向上は見られなかった。
 - ・水系の界面接着剤を使用した複合材に関しても同様に物性向上は見られなかった。
- 以上より、CNF 複合ゴムの品質が最良となる条件の組み合わせは以下の通りである。

- ・ CNF の形態：パウダー状の乾燥体
- ・ 分散剤：薬品 C(重合度 400)
- ・ 複合化方法：乾燥 CNF のマスターバッチをゴムへ複合化

④-2 ゴム部材の試作および物性評価

複合ゴムの品質が最良となる条件の組み合わせでのゴム部材の試作および物性評価を行った。作製フローの概略を図 23 に、配合処方を表 14 に、物性評価結果を表 15 に示す。結果より、CNF 無添加品と比較して、比重が 0.05g/cm³(4.8%相当)低減できたものの、硬度、引張強度、引裂強度、圧縮永久歪が低下した。カーボンブラックを減配したことで硬度が大幅に低下し、硬度を合わせなければゴム部材として使用できないため、処方を見直して硬度を調整した配合で検討する必要があると考える。

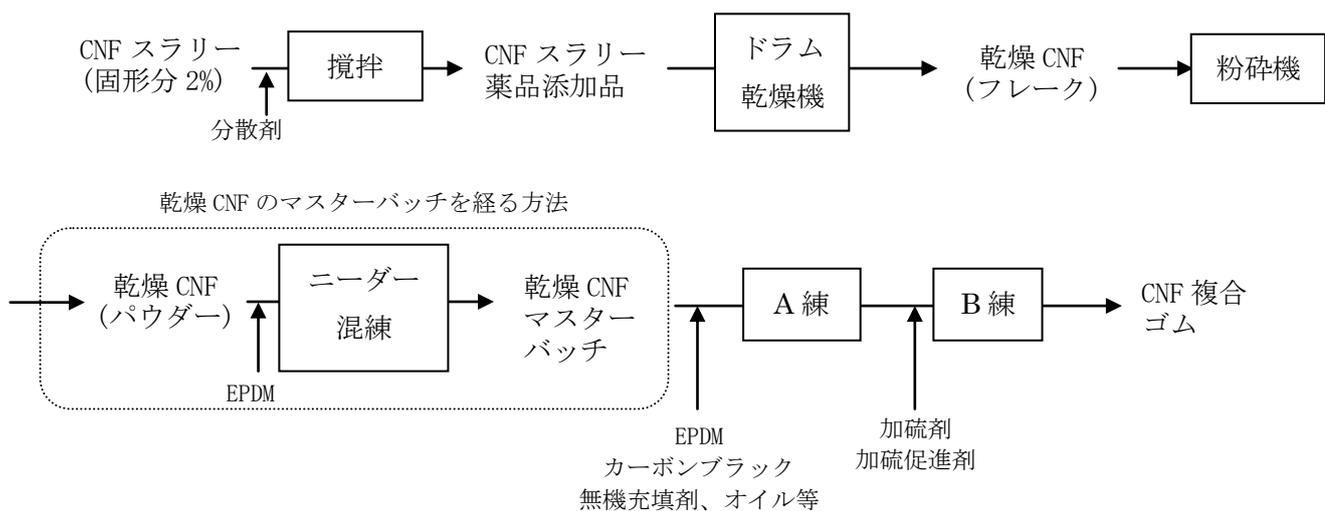


図 23 品質が最良となる条件での CNF 複合ゴムの試作フロー

表 14 乾燥 CNF 複合 EPDM の処方(単位：部)

| CNF 複合 EPDM (水系の界面接着剤添加品) | |
|------------------------------|-------|
| EPDM-A | 100 |
| CNF | 10 |
| CNF の分散剤 | 1 |
| カーボンブラック | 85 |
| 無機充填剤 | 20 |
| オイル | 105 |
| その他の薬品 | 20.5 |
| 合計 | 341.5 |

表 15 乾燥 CNF 複合 EPDM の物性評価

| 分散剤 | マスターバッチ 作製条件 | 比率 (CNF/分散剤/界面 活性剤/EPDM-A) | 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 (%) |
|-------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------|-------------------|-----------|--------------------|------------------|
| 無し | 通常条件 | CNF 無添加 | 1.18 | 59 | 14.5 | 370 | 5.86 | 16 |
| 薬品 C (重合度 400) | 通常条件 | 100/10/0/100 | 1.12 | 48 | 12.3 | 570 | 5.59 | 19 |

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および複合材中の CNF 分散性評価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。また、CNF 複合ゴム研究の第一人者である兵庫県工業技術センターの長谷主任研究員へのヒアリングを平成 28 年 4 月 20 日に実施した。ヒアリングでは、CNF と EPDM との界面接着性の向上方策と、CNF 複合ゴム中の CNF の分散性を評価する手法に関して助言を受けた。詳細を以下に述べる。

⑤-1 京都大学辻井教授へのヒアリング結果

現状の薬品(薬品 A 等)で乾燥 CNF の水への再分散を付与できているため、凝集抑制に関しては問題ないと考える。課題となるのは、CNF とゴムの界面接着性を付与することである。分散剤を添加した CNF 乾燥体にシランカップリング剤等の水酸基との反応部位を持ち、ゴムと親和する高分子を持つ薬品を添加することで CNF とゴムの界面接着性を付与することができ、品質改善につながると考える。なお、凝集防止処理した CNF 乾燥体に界面接着性を上げる処理を施した後に、ゴムへ直接複合化するのでは、凝集物が残る可能性があるため、CNF スラリーや乾燥 CNF を一旦マスターバッチ化してからゴムへ複合化する方法で評価を行ってから、ゴムへ直接複合化する検討を行うことを奨める。まずは CNF の分散性が良好となる複合化方法で界面接着剤の優劣を比較して選定し、選定した界面接着剤を用いて複合化条件、薬品添加率等の最適化を行っていくべきと考えるとの助言を得た。CNF 分散性の評価方法として、X 線 CT 装置の紹介を受けた。

⑤-2 兵庫県工業技術センターの長谷主任研究員へのヒアリング結果

X 線 CT でミクロンオーダーの凝集の存在を確認し、CNF の分散状態を評価している。酸化亜鉛や硫黄等が入っていると X 線 CT や TEM 観察で見える物体が CNF かどうか判別しにくい(X 線 CT で CNF よりシグナルが強く出て CNF が検出されづらくなる)ため、他成分はより少ない条件で分析すべきで、CNF とゴムを混練した分散性評価用の複合ゴムを作製して評価することを奨めるとの助言を得た。

⑥マスターバッチの CNF 分散性を向上させる検討

①-4 で示したとおり、乾燥 CNF を用いたマスターバッチは、スラリーから混練した場合と比較して分散性が劣っていた。また、②-1、②-2 で示したように、CNF に分散剤や界面接着剤を添加すると CNF の分散性がやや低下する傾向が見られた。CNF の分散性を向上させるため、乾燥 CNF マスターバッチの作製条件の見直しを以下の通り実施した。

⑥-1 目的

乾燥 CNF を用いたマスターバッチにおいて、CNF の分散性を向上させるためには、マスターバッチ作製時の攪拌力を上げる必要があると考え、以下の検討を実施した。概略を図 24 に示す。

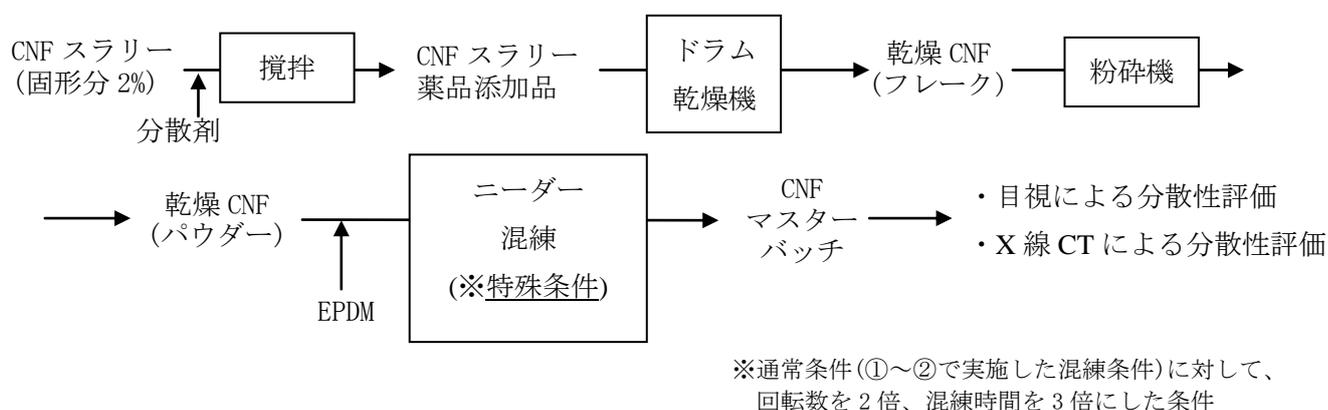


図 24 乾燥 CNF マスターバッチの作製、分散性評価のフロー

③-2-2 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 スラリーに対し、固形分濃度 10% の分散剤水溶液を添加して十分に攪拌し、混合液を得た (CNF/分散剤 = 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 社製) で乾燥させた後、衝撃式分級機内蔵型粉砕機 (L 社製) で粉砕し、乾燥 CNF を作製した。分散剤は薬品 C を用いた。

(ii) マスターバッチ化

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、

乾燥 CNF を投入して、特殊な条件で混練することで、乾燥 CNF マスターバッチ (CNF/分散剤/EPDM=100/20/100、重量比)を得た。なお、特殊な条件での混練は、①～②で実施した通常時の混練条件と比較して、ニーダー羽根の回転数を 2 倍、混練時間を 3 倍で実施した。

(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シートに成形し、作製したシートを目視で凝集の有無を確認した。また、材料内部の状態をマッピングできる X 線 CT 装置を用いて乾燥 CNF マスターバッチを観察した。

③-2-3 結果

CNF マスターバッチの目視での分散性評価結果を表 16 に、X 線 CT 装置での測定結果を図 24～25 に示す。結果より、マスターバッチ作製時に、混練条件(羽根の回転数、混練時間)を調整することで、CNF の分散性が改善できることが判明した。

表 16 CNF マスターバッチの分散性評価

| 分散剤 | 混練条件 | 比率 (CNF/分散剤/EPDM-A) | 評価 (分散：○、凝集：×) | |
|---------------|--------------------------|------------------------|-------------------|--------|
| | | | シート目視 | X 線 CT |
| 薬品 C(重合度 400) | 通常条件 | 100/10/100 | ○ | △ |
| 薬品 C(重合度 400) | 特殊条件 (回転数 2 倍、時間 3 倍) | 100/10/100 | ○ | ○ |

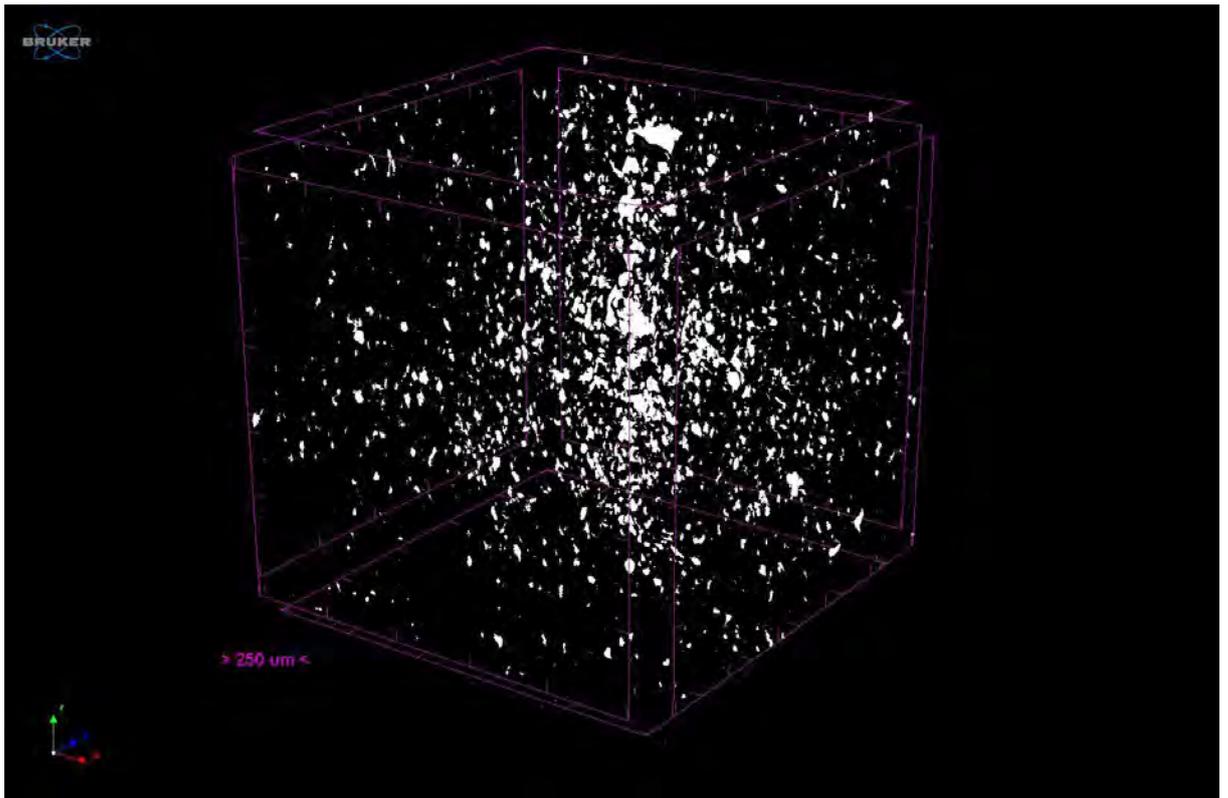


図 24 通常混練での CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(分散剤 : 薬品 C(重合度 400))

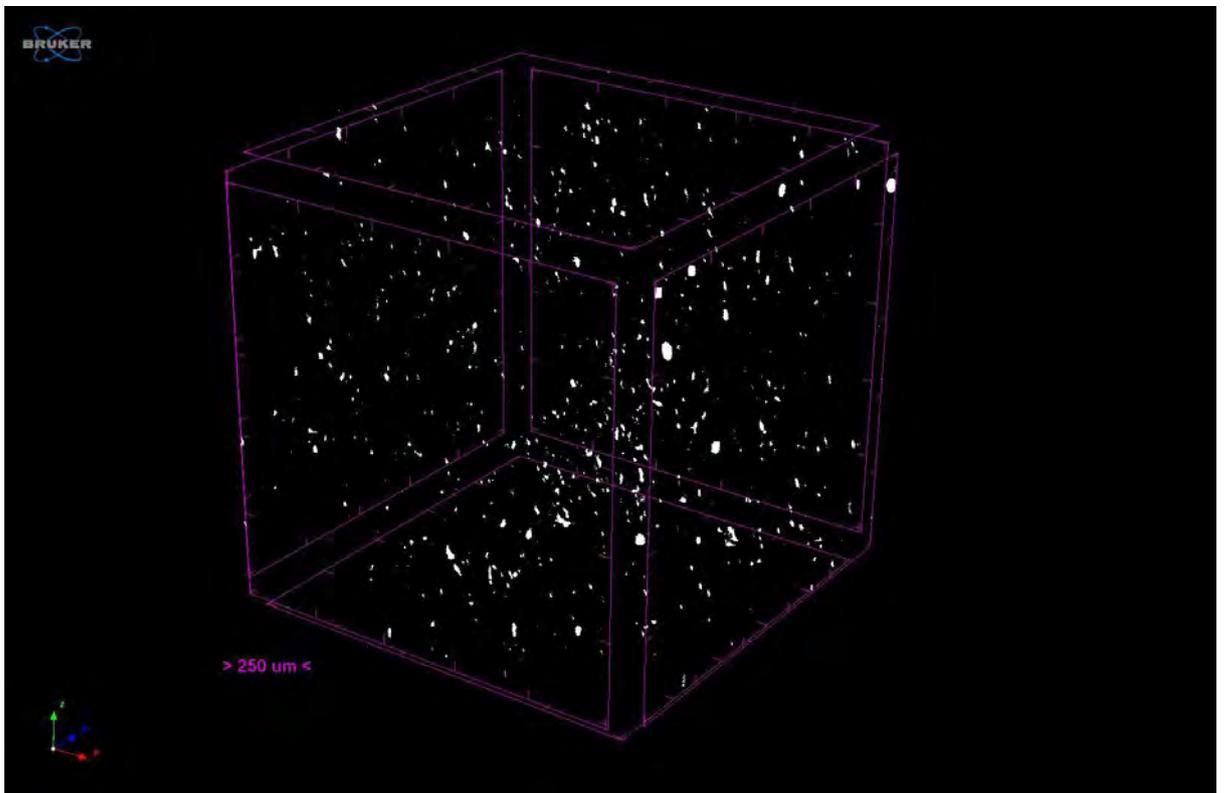


図 25 通常混練での CNF マスターバッチの X 線 CT 写真(分散剤 : 薬品 C(重合度 400))

(2) 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) 粉砕し微粉化した乾燥 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）CNF スラリー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。

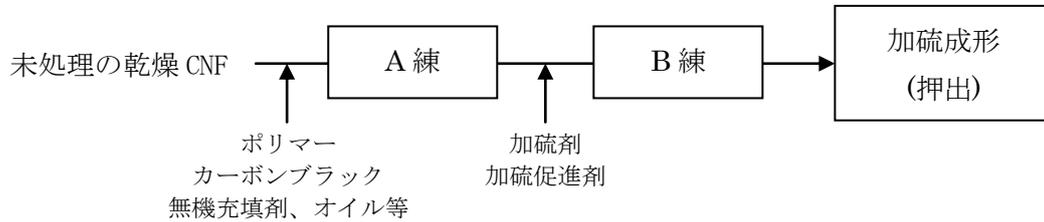


図 1 未処理の乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの製造フロー

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。

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 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。

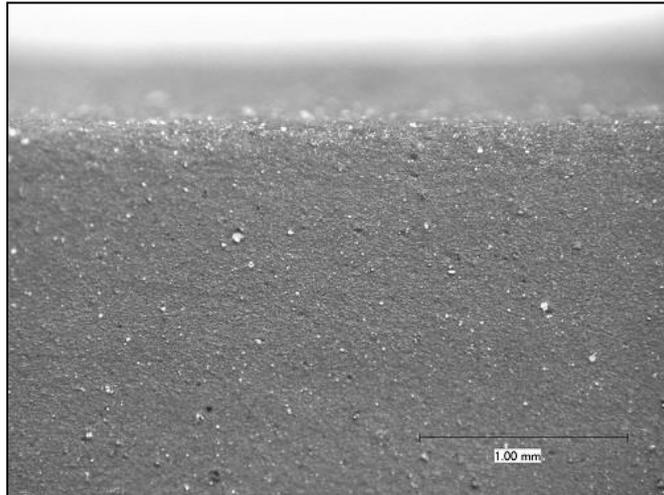


図2 未処理の乾燥 CNF 無添加ゴムサンプルの断面写真

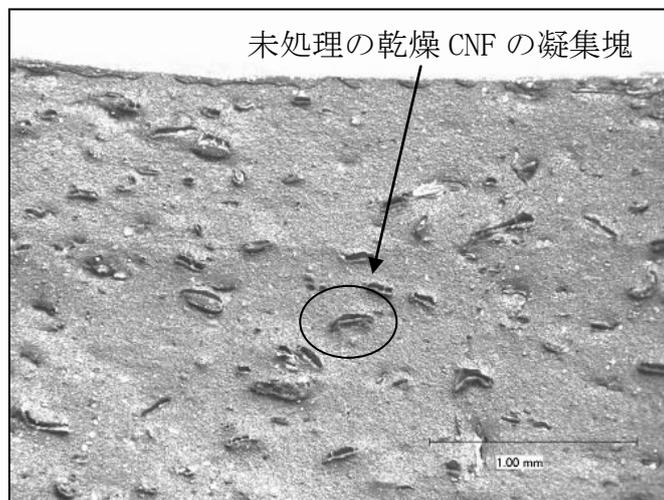


図3 未処理の乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

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。

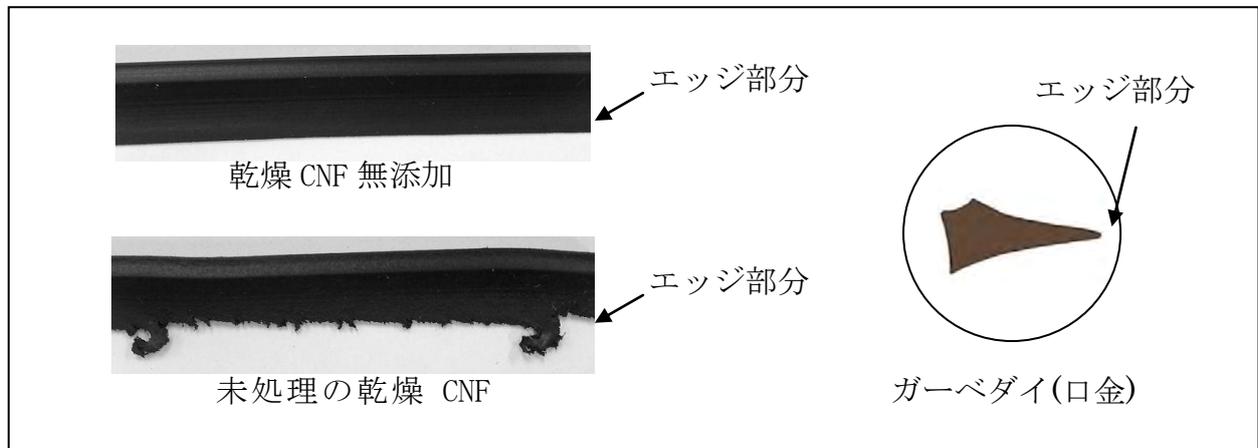


図 4 ガーベダイを用いて作製した押出性評価サンプルの写真

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。

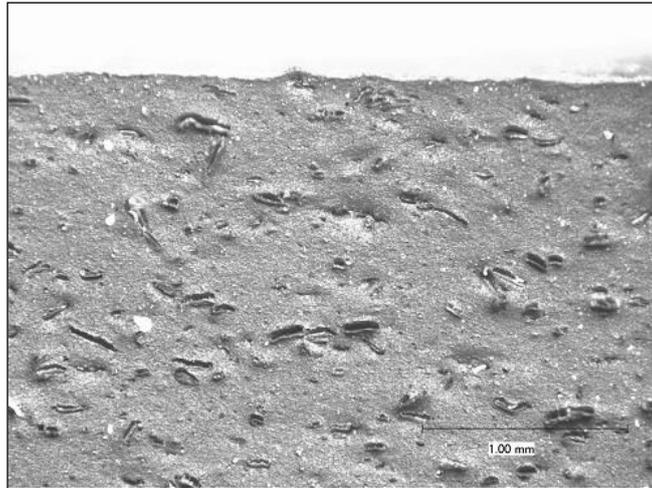


図 5 薬品 A(10 部)を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

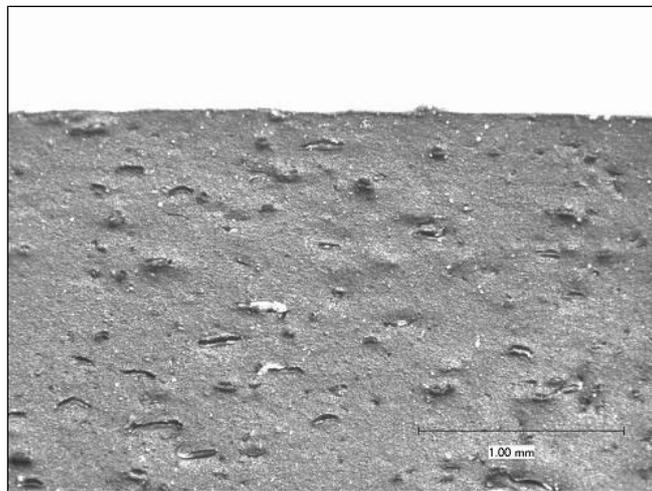


図 6 薬品 A(20 部)を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

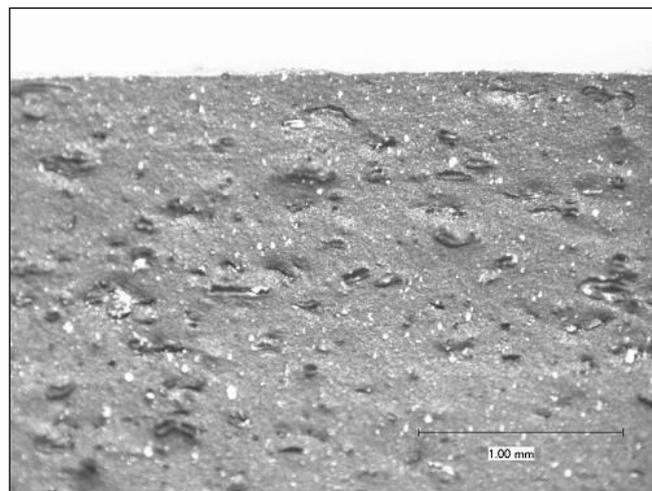


図 7 薬品 A(50 部)を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

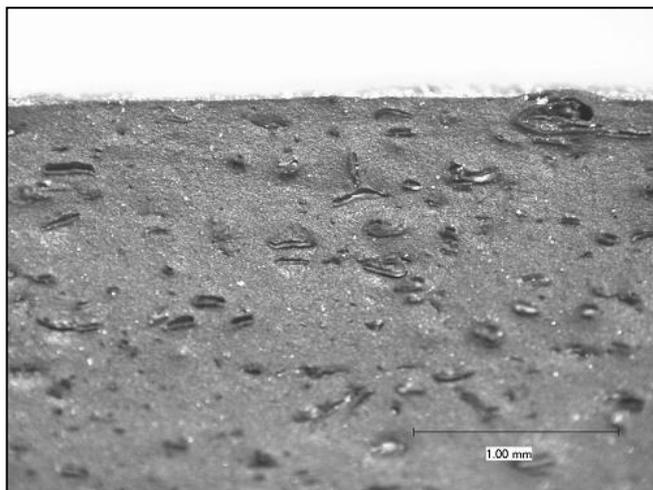


図 8 薬品 B(10 部)を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

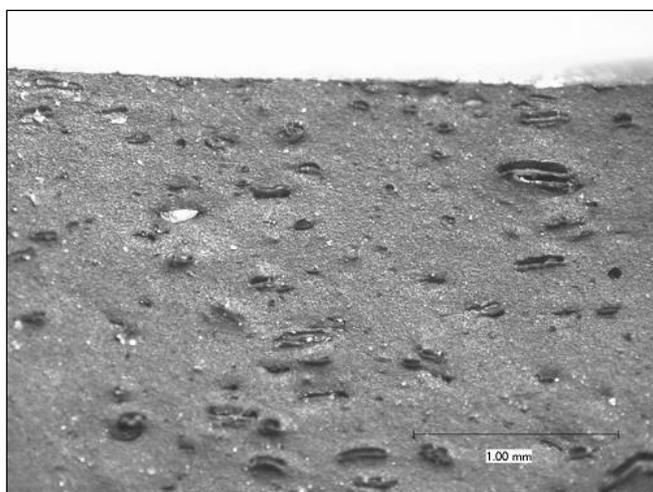


図 9 薬品 B(20 部)を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

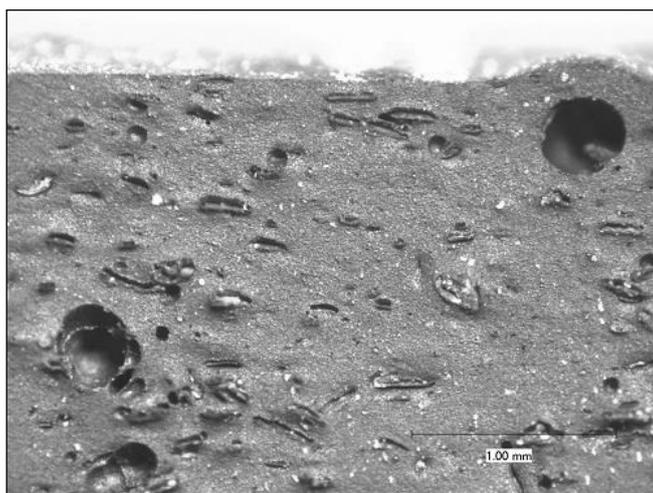


図 10 薬品 B(50 部)を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

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カチオン系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、カチオン成分に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。

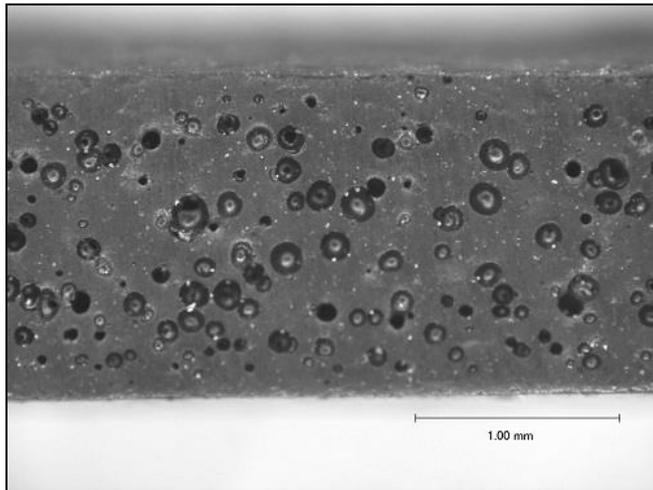


図 11 乾燥 CNF 無添加ゴムサンプルの断面写真（常圧加硫サンプル）

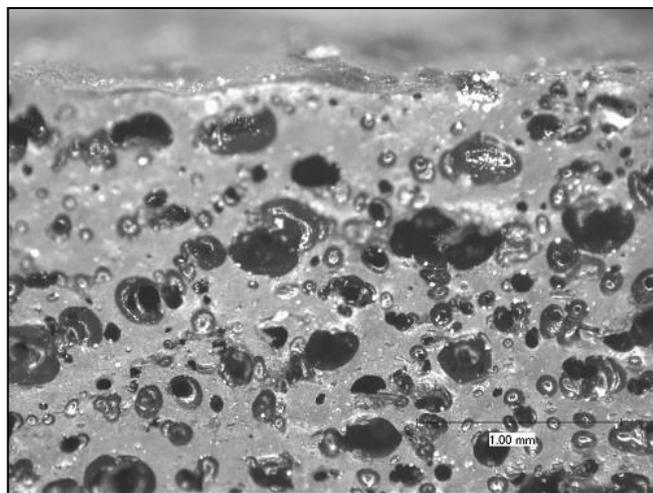


図 12 未処理の乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真（常圧加硫サンプル）

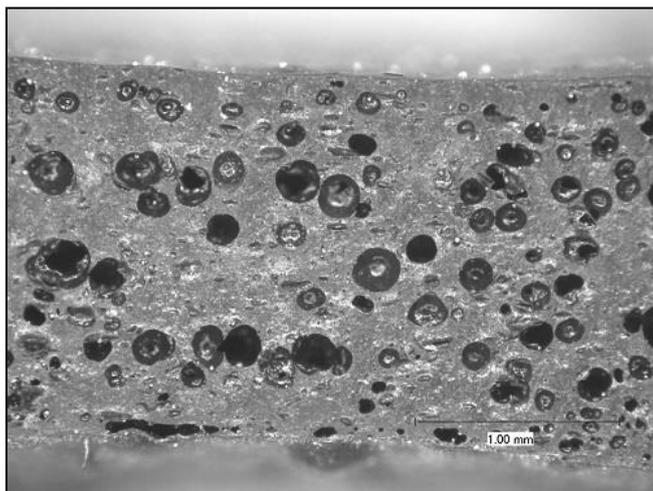


図 13 薬品 D を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真（常圧加硫サンプル）

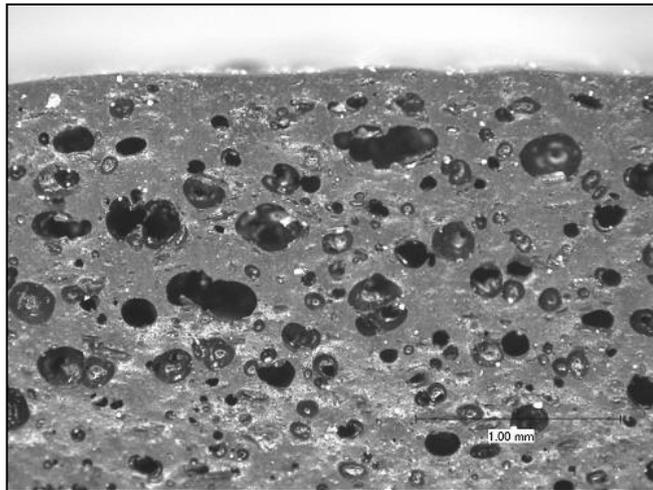


図 14 重合度 4000 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真 (常圧加硫サンプル)

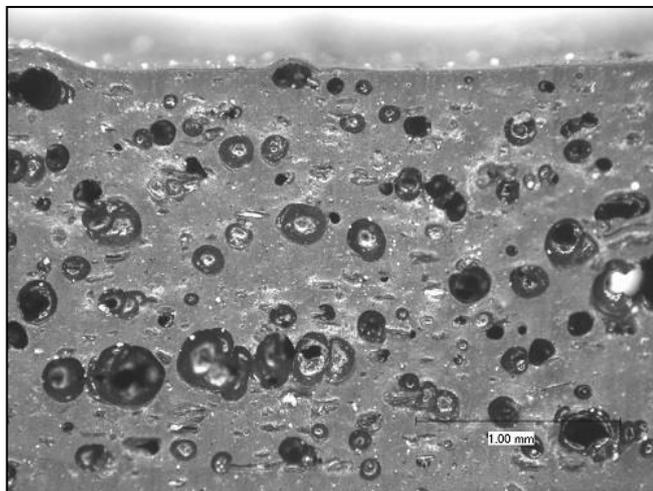


図 15 重合度 400 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真 (常圧加硫サンプル)

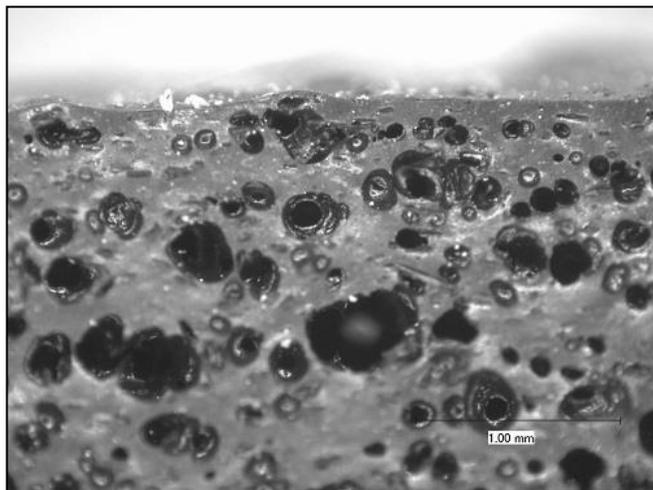


図 16 薬品 E を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真 (常圧加硫サンプル)

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

紙柔軟剤、薬品 C400、薬品 C4000 > 薬品 E > (未処理)
であった。

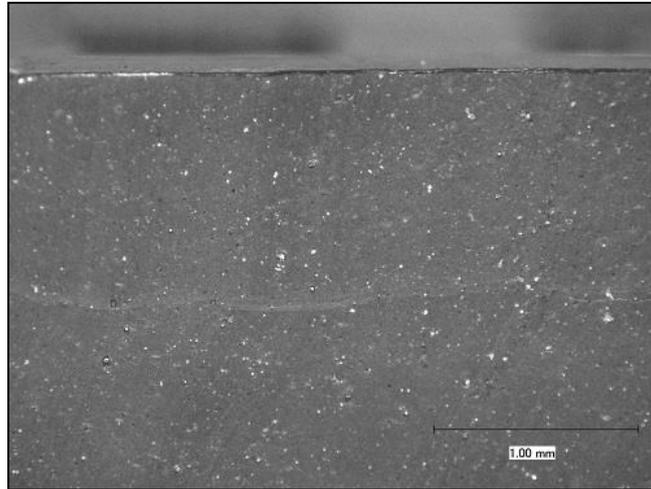


図 17 乾燥 CNF 無添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

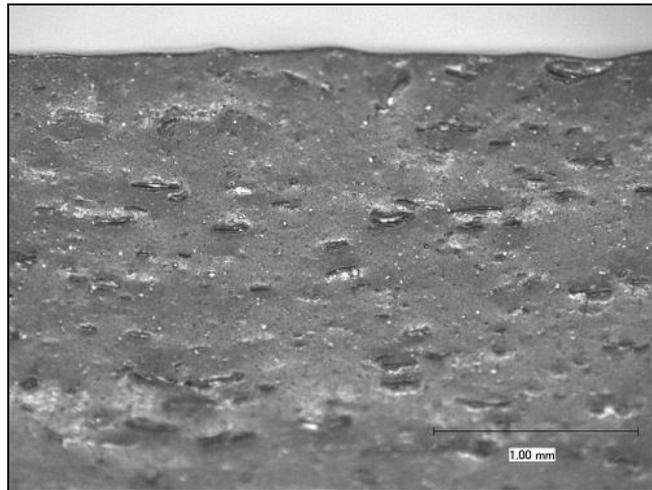


図 18 未処理の乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

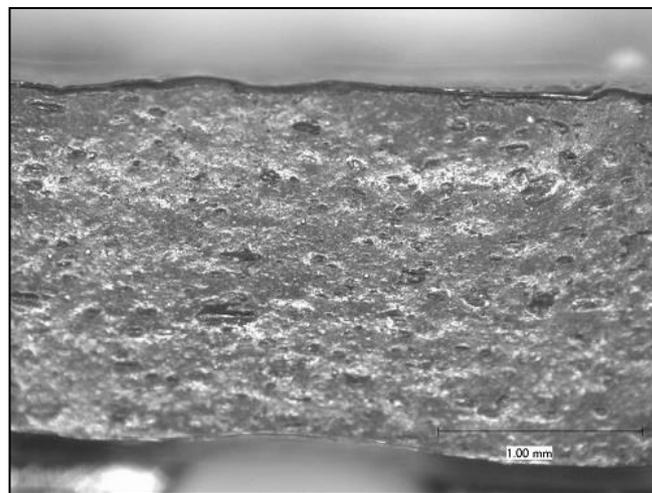


図 19 薬品 D を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

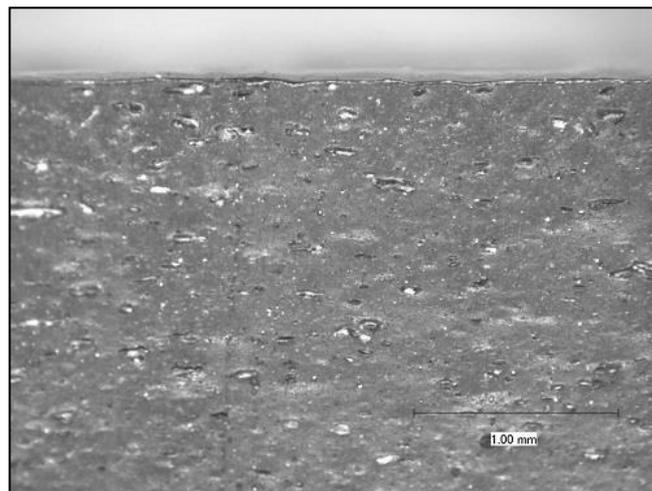


図 20 重合度 4000 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

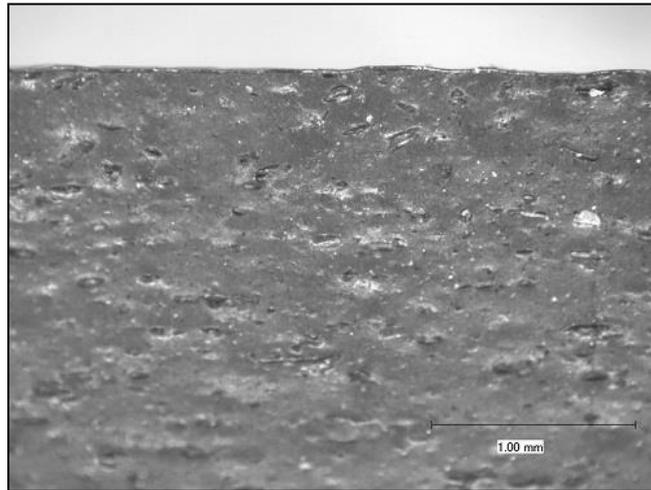


図 21 重合度 400 の薬品 C を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

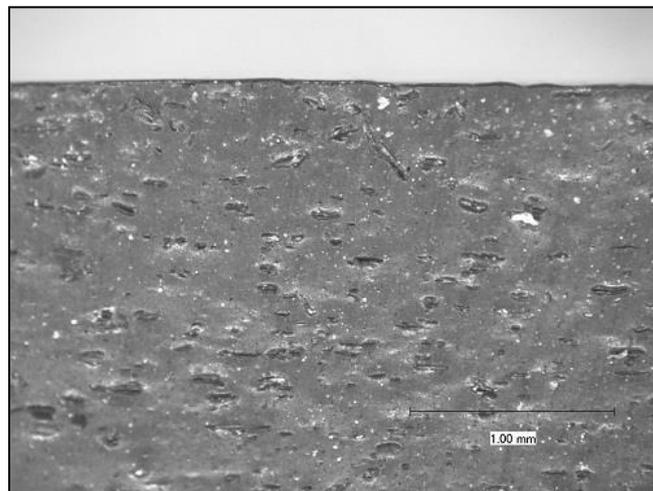


図 22 薬品 E を添加した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

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。

これまでの検討結果から押出やロールシートからの切り出しによる常圧加硫では気泡してしまい評価が困難であることが分かった。

よって、今後は加圧圧縮成形シートによる評価を実施する。

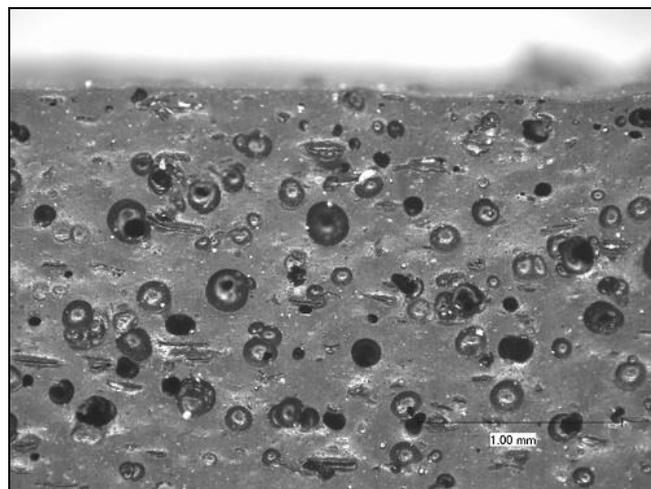


図 23 事前乾燥した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(常圧加硫サンプル)

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、フレーク粉碎処理して微粉化し、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

粉碎し微粉化した 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。

粉末化 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 24 に、配合処方を表 7 に示す。加硫特性の測定は①-2 と同様の方法で行った。

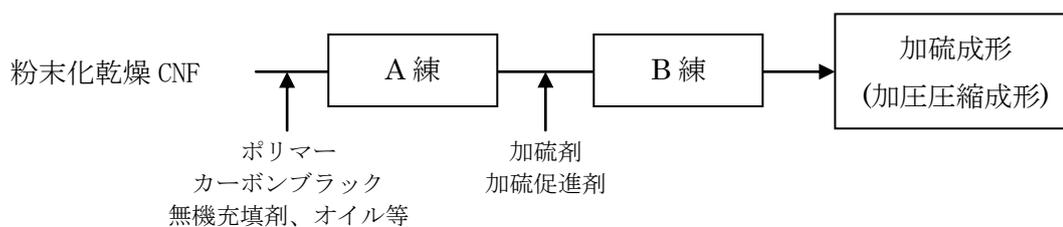


図 24 粉末化感想 CNF 複合 EPDM ゴムの製造フロー

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

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 25 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。

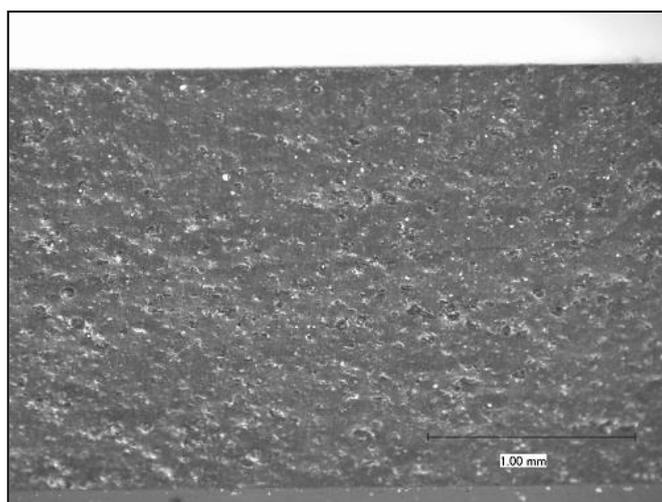


図 25 微粉化した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

①-4 マスターバッチ化の効果

以上の結果、乾燥 CNF を既存の方法にて練り込んだ場合、分散剤の添加や CNF の乾燥などの処理により多少効果は見られたが、大きな凝集塊や気泡の発生のないサンプルを得ることが出来ていなかった。

なお、微粉化した CNF の凝集塊が少ないことから、バンバリー練りでの CNF 粉碎が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 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選択し乾燥 CNF 作製時に添加して効果を確認した。

添加する薬品には、以下の効果による CNF の凝集防止を期待した。

- (a) CNF の OH 基と水素結合する
- (b) CNF の OH 基を他の官能基に置換する
- (c) CNF の周りをコーティングする

選択した薬品は以下の 13 点である。

表 8 薬品と各薬品の期待効果

| 薬品 | 期待効果 |
|------|---------|
| 薬品 A | (a) |
| 薬品 C | (a) |
| 薬品 F | (b) |
| 薬品 G | (b) |
| 薬品 H | (b) |
| 薬品 I | (c) |
| 薬品 J | (a)、(c) |
| 薬品 K | (a)、(c) |
| 薬品 L | (c) |
| 薬品 M | (c) |
| 薬品 N | (c) |
| 薬品 O | (a)、(c) |

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、CNF/EPDM/薬品=1 : 1 : α の混合割合に合うように投入重量を規定した。（ α の詳細は以下の配合処方の処理重量部を参照）

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、せん断発熱によりゴム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、分散評価は①-3と同様の方法で行った。配合処方を表9に示す。

なお、今回の配合処方は、CNF使用の効果の一つとして掲げる比重低減のため、カーボンブラックの一部をCNFに置き換えた配合である。

表9 マスターバッチを用いた薬品処理乾燥 CNF 複合 EPDM ゴムの配合処方

| 材料 | CNF 無し | 薬品 A | 薬品 A + 薬品 F | 薬品 C 重合度 400 | 薬品 C 重合度 4000 |
|-------------------------------------|--------|------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| 処理重量部 | - | 4 | 4 + 2 | 1 | 1 |
| EPDM ポリマー | 100 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF* ¹ マスターバッチ | 0 | 24 (10) | 26 (10) | 21 (10) | 21 (10) |
| カーボンブラック | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 配合剤 A* ² | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| 配合剤 B* ² | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| 総重量部数 | 330.5 | 344.5 | 346.5 | 341.5 | 341.5 |

| 材料 | CNF 無し | 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 F | 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 G | 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 H | 薬品 I |
|-------------------------------------|--------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|
| 処理重量部 | - | 1 + 1 | 1 + 1.1 | 1 + 1.1 | 1 |
| EPDM ポリマー | 100 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF* ¹ マスターバッチ | 0 | 22 (10) | 22.1 (10) | 22.1 (10) | 21 (10) |
| カーボンブラック | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 配合剤 A* ² | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| 配合剤 B* ² | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| 総重量部数 | 330.5 | 342.5 | 342.6 | 342.6 | 341.5 |

| 材料 | CNF 無し | 薬品 J | 薬品 K | 薬品 L |
|-------------------------------------|--------|------------|------------|------------|
| 処理重量部 | - | 1 | 1 | 1 |
| EPDM ポリマー | 100 | 90 | 90 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF* ¹ マスターバッチ | 0 | 21 (10) | 21 (10) | 21 (10) |
| カーボンブラック | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 配合剤 A* ² | 125 | 125 | 125 | 125 |
| 配合剤 B* ² | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| 総重量部数 | 330.5 | 341.5 | 341.5 | 341.5 |

| 材料 | CNF 無し | 薬品 M | 薬品 N | 薬品 O |
|-------------------------------------|--------|------------|------------|------------|
| 処理重量部 | - | 2 | 1 | 1 |
| EPDM ポリマー | 100 | 90 | 90 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF* ¹ マスターバッチ | 0 | 22 (10) | 21 (10) | 21 (10) |
| カーボンブラック | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 配合剤 A* ² | 125 | 125 | 125 | 125 |
| 配合剤 B* ² | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| 総重量部数 | 330.5 | 342.5 | 341.5 | 341.5 |

*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

加圧圧縮成形で作製したシートの断面を光学顕微鏡にて観察した。100 倍の断面写真を図 26～40 に示す。

薬品処理乾燥 CNF のマスターバッチ使用品（図 27～40）は、いずれも未処理乾燥 CNF 使用品と比較して大きな凝集塊が減少していることが確認され、物性評価が可能なサンプルを得ることができた。物性については②で記載する。

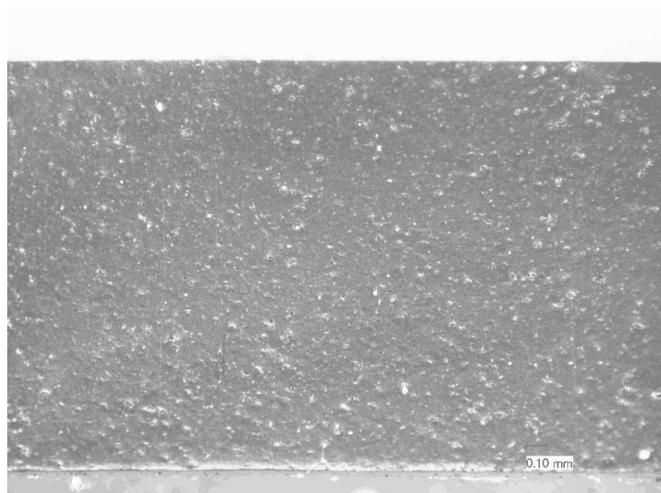


図 26 CNF 無しのゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

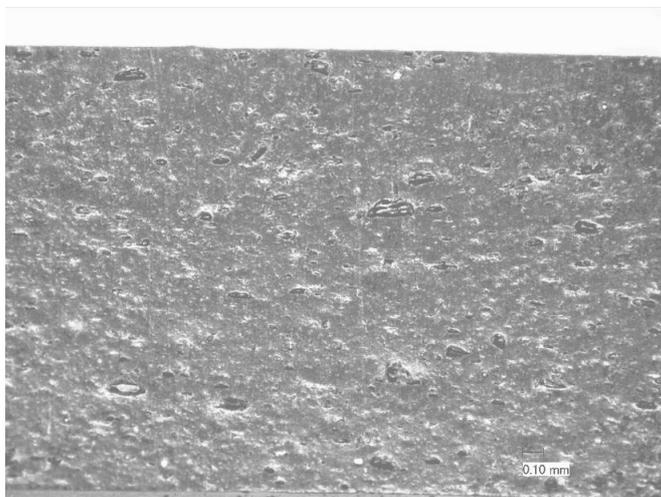


図 27 薬品 A 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

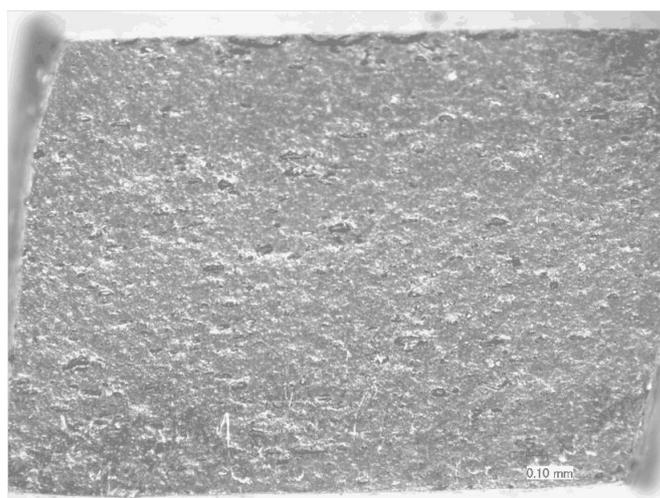


図 28 薬品 A + 薬品 F 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

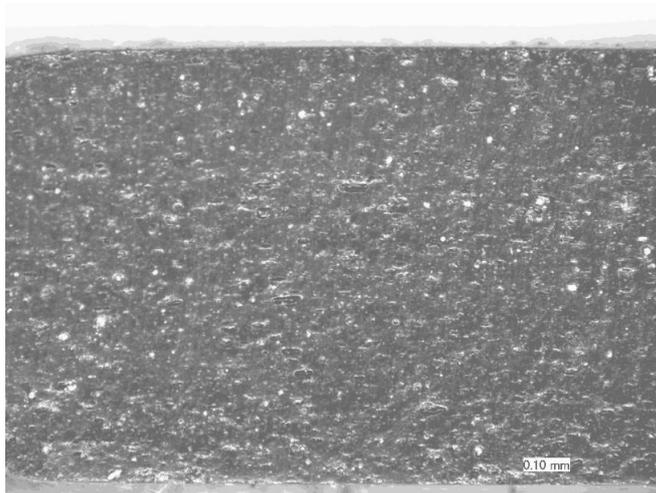


図 29 薬品 C 重合度 400 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

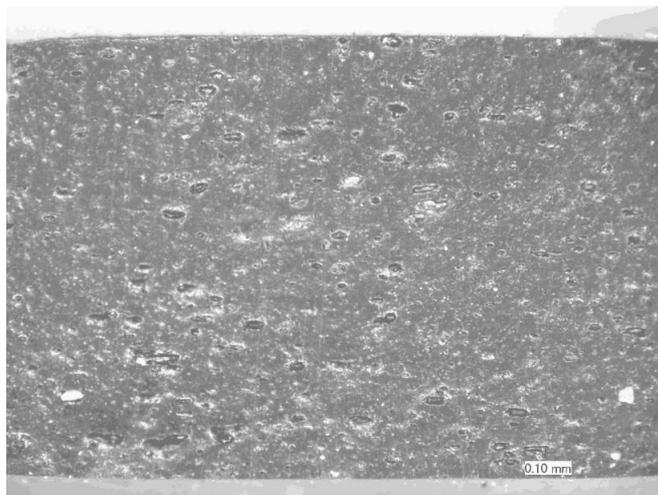


図 30 薬品 C 重合度 4000 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

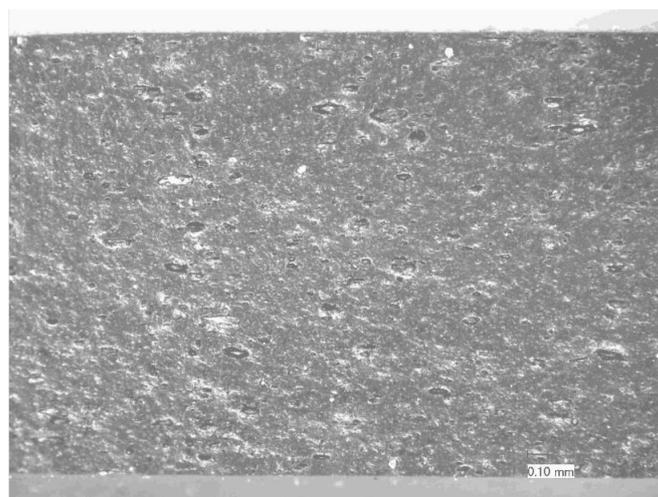


図 31 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 F 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

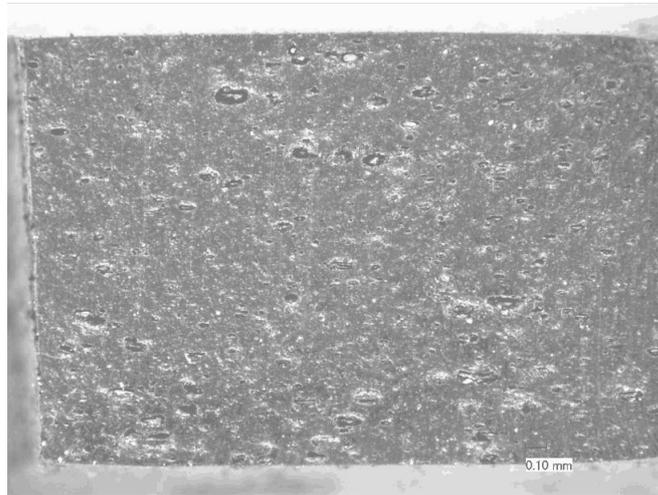


図 32 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 G 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

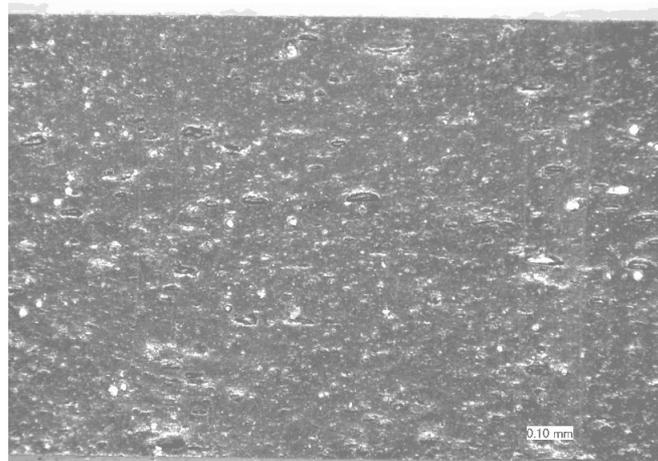


図 33 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 H 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

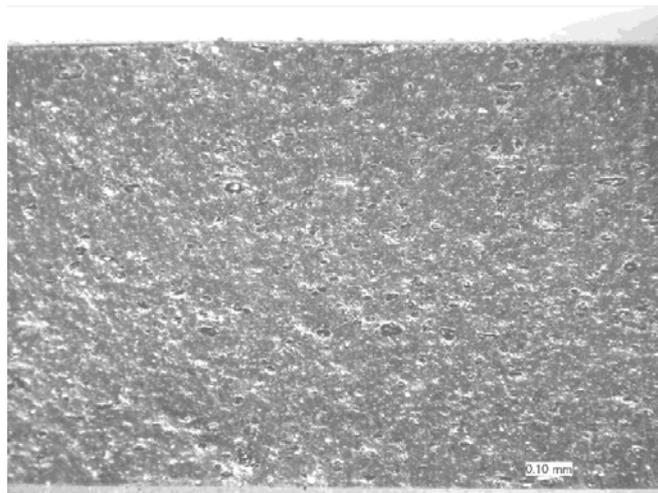


図 34 薬品 I 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

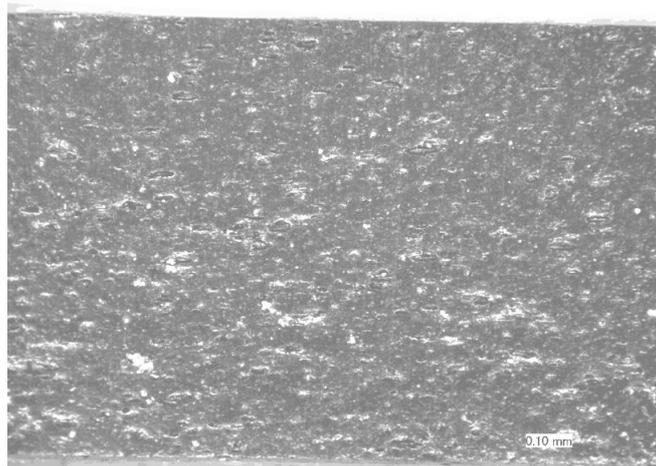


図 35 薬品 J 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

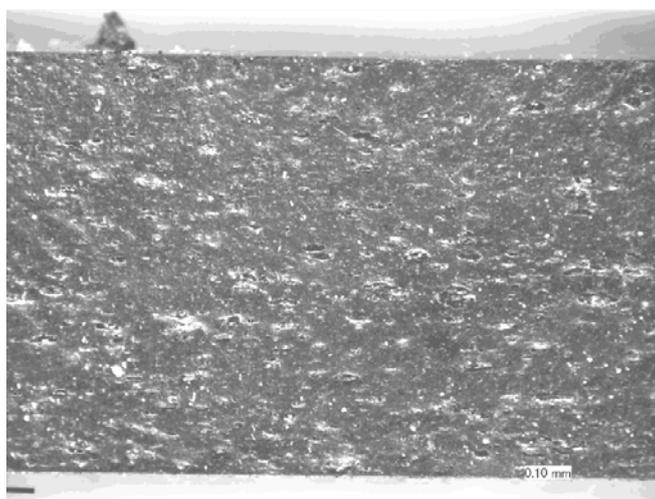


図 36 薬品 K 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

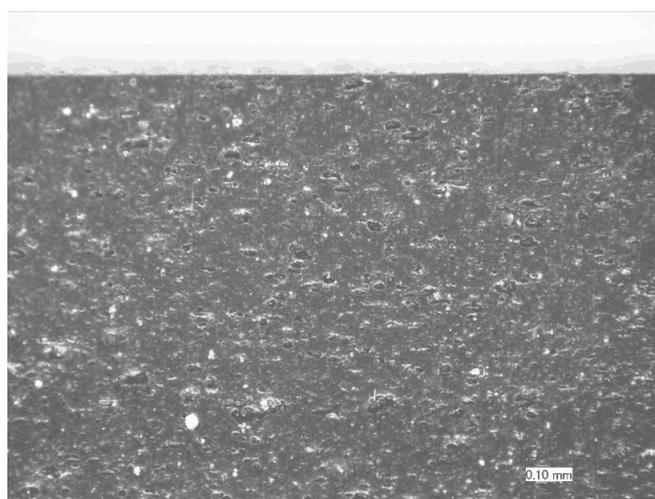


図 37 薬品 L 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

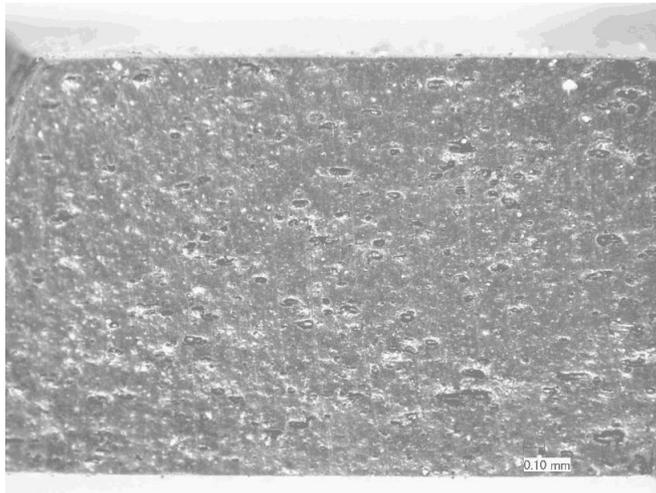


図 38 薬品 M 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

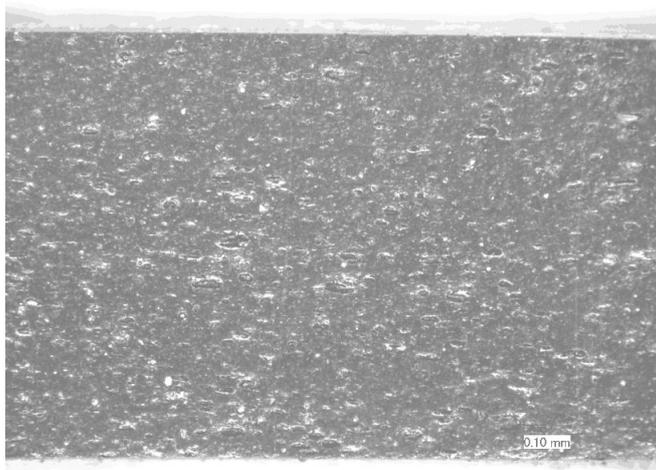


図 39 薬品 N 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

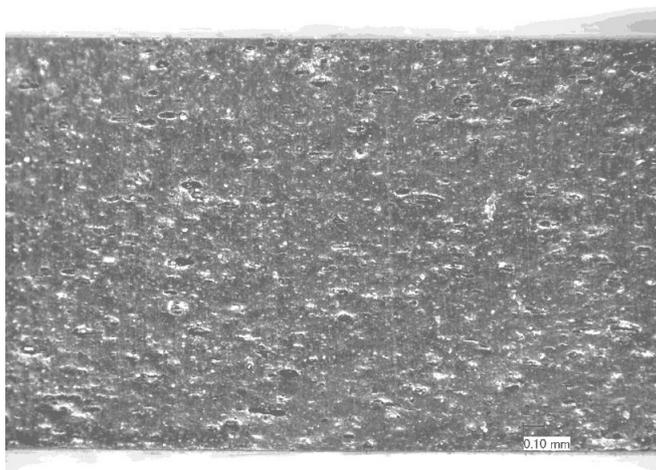


図 40 薬品 O 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

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で分散が良くなり、気泡が減少した。その際に、薬品を用いることでさらに効果があった。

しかし、薬品 A、C 重合度 4000 を用いた乾燥 CNF マスターバッチは他の薬品と比較すると、100 μ m 程度の大きな気泡が見られた。これは、薬品 A、C 重合度 4000 は CNF の OH 基と水素結合を形成することを狙ったが、上手く作用しなかったと推測する。

①-5 CNF スラリー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、CNF スラリーを用い、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 60 cc 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、CNF/EPDM/薬品 = 1:1: α の混合割合に合うように投入重量を規定した。（ α の詳細は以下の配合処方 of 処理重量部を参照）

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依って 150°C 程度まで温度が上がる為、5 分間停止し 105°C 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 10 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 |
|-----------------------|----------|------------|------------|------------------|------------|
| 処理重量部 | - | - | 1 | 1 | 1 |
| 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①-3 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 41～45 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 45 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。

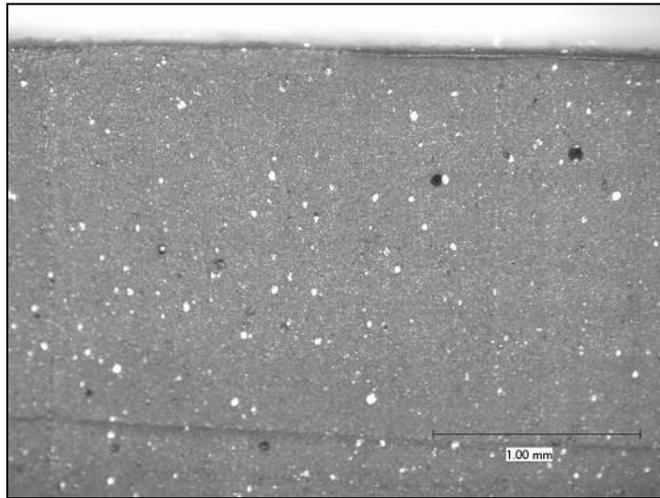


図 41 CNF スラリーマスターバッチ無添加ゴムサンプルの断面写真

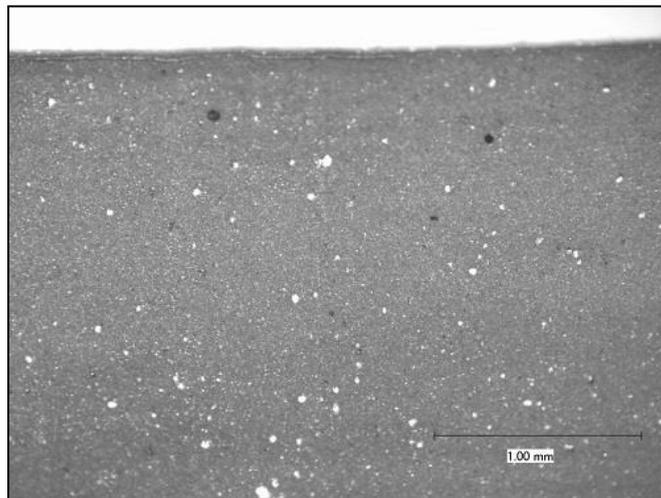


図 42 未処理の CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

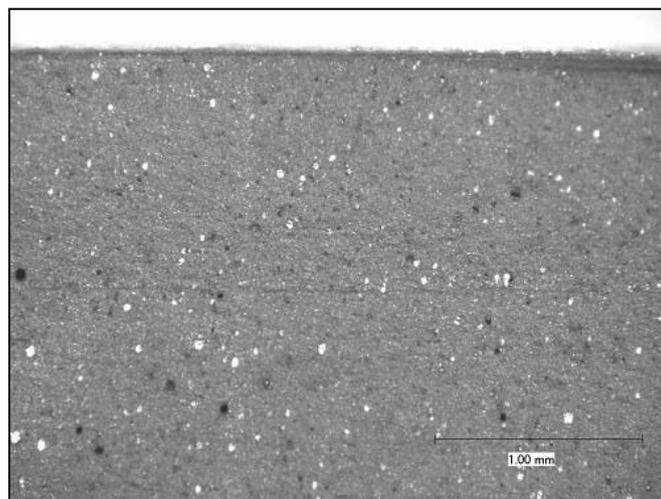


図 43 薬品 D を添加した CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

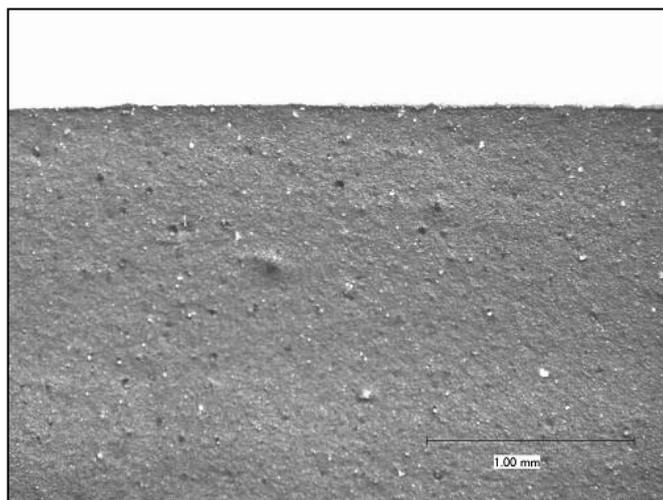


図 44 重合度 4000 の薬品 C を添加した CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

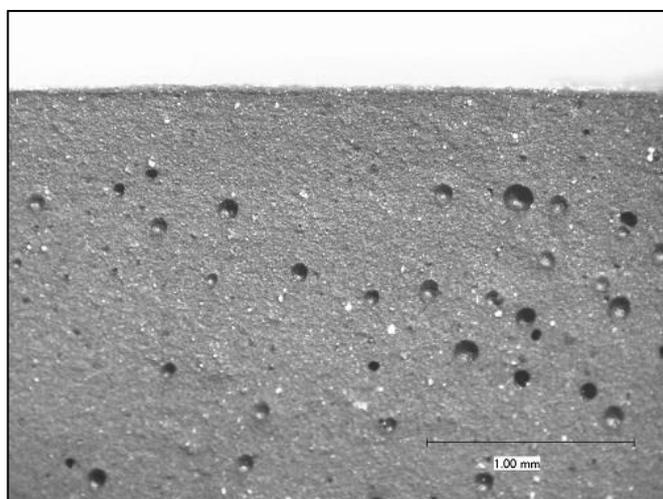


図 45 薬品 E を添加した CNF スラリーマスターバッチ添加ゴムサンプルの断面写真

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、従来の方式（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 11 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 46 に示す。

今回の確認では、前述の粉碎微粉化 CNF にくらべて、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。

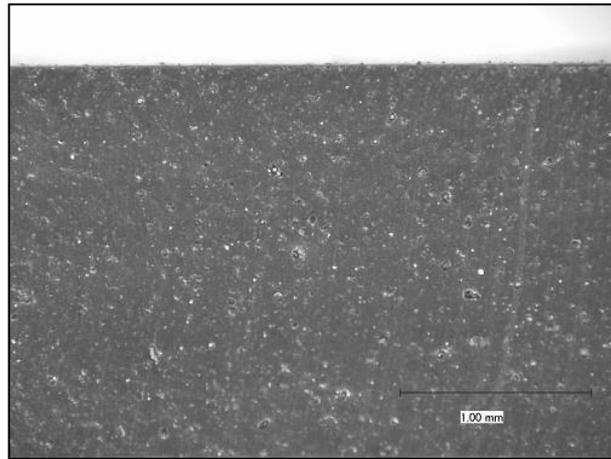


図 46 スプレー乾燥方式で作製した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真

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）CNF スラリー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、凝集や気泡が改善された。混練条件により分散が変化することが確認出来た。
- ・CNF スラリーを 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。

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 12 に示す。

表 12 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 |
| 引裂強さ | 大きく改善 (改善必至 最大限化) |
| 圧縮永久ひずみ | 現状維持 (悪化必至 最低限抑制) |

各特性の評価方法を以下に示す

- ・デュロ硬度 A

JIS K6253 準拠

- ・引張特性

JIS K6251 (2号ダンベル) 準拠

試験速度 200 mm/min

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

TS_b : 切断時引張強さ (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)

$$S_{50} = F_{50} / (W \times t)$$

S_{50} : 50%ひずみ引張応力 (MPa)

F_{50} : 50%ひずみでの力 (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 (トラウザ形) 準拠

試験速度 100 mm/min

$T_s = F/d$ (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)

・圧縮永久ひずみ

JIS K6262 参照

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)

今回①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薬品処理乾燥 CNF マスターバッチ使用複合 EPDM (①-4 マスターバッチ化の効果) について、特性評価を実施した結果を報告する。

②-1 薬品処理乾燥 CNF マスターバッチ使用複合 EPDM の特性評価

②-1-1 薬品処理乾燥 CNF のスクリーニング

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 47 に、配合処方を表 12 に示す。

なお、今回の配合処方は、CNF 使用の効果の一つとして掲げる比重低減のため、カーボンブラックの一部を CNF に置き換えた配合である。

混練工程

A 練りとして、バンバリーミキサーを用い EPDM ポリマー、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 練りを得た。

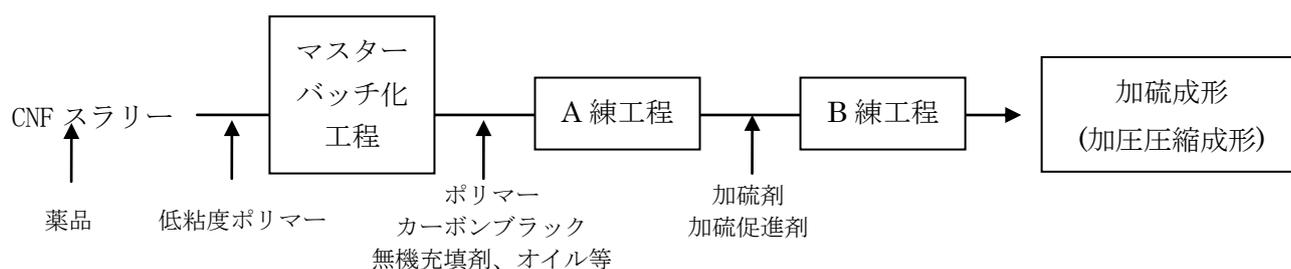


図 47 薬品処理乾燥 CNF マスターバッチを用いた複合 EPDM ゴムの製造フロー

表 13 薬品処理乾燥 CNF 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 ^{*3} | CNF 無し 比重 5%低減 | 薬品 A | 薬品 A + 薬品 F | 薬品 C 重合度 400 | 薬品 C 重合度 4000 | 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 F |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------|------------|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|
| 処理重量部 | - | - | 4 | 4 + 2 | 1 | 1 | 1 + 1 |
| EPDM ポリマー | 100 | 100 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF ^{*1} マスターバッチ | 0 | 0 | 24 (10) | 26 (10) | 21 (10) | 21 (10) | 22 (10) |
| カーボンブラック | 140 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 配合剤 A ^{*2} | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| 配合剤 B ^{*2} | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| 総重量部数 | 385.5 | 330.5 | 344.5 | 346.5 | 341.5 | 341.5 | 342.5 |

| 材料 | CNF 無し *3 | CNF 無し 比重 5%低減 | 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 G | 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 H | 薬品 I | 薬品 J | 薬品 K |
|-------------------------|--------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|------------|------------|
| 処理重量部 | - | - | 1 + 1.1 | 1 + 1.1 | 1 | 1 | 1 |
| EPDM ポリマー | 100 | 100 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF*1 マスターバッチ | 0 | 0 | 22.1 (10) | 22.1 (10) | 21 (10) | 21 (10) | 21 (10) |
| カーボンブラック | 140 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 配合剤 A*2 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| 配合剤 B*2 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| 総重量部数 | 385.5 | 330.5 | 342.6 | 342.6 | 341.5 | 341.5 | 341.5 |

| 材料 | CNF 無し *3 | CNF 無し 比重 5%低減 | 薬品 L | 薬品 M | 薬品 N | 薬品 O |
|-------------------------|--------------|-------------------|------------|------------|------------|------------|
| 処理重量部 | - | - | 1 | 2 | 1 | 1 |
| EPDM ポリマー | 100 | 100 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF*1 マスターバッチ | 0 | 0 | 21 (10) | 22 (10) | 21 (10) | 21 (10) |
| カーボンブラック | 140 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 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 | 330.5 | 341.5 | 342.5 | 341.5 | 341.5 |

*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

*3 新規薬品検討用の標準配合

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°C 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、加熱圧縮成形機を用いて 200×250×2mm の加圧圧縮成形シートを作製し、物性評価を実施した。

物性評価

表 12 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 14 に示す。

表 14 薬品処理乾燥 CNF 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) | 50% ひずみ 引張 応力 (MPa) | 切断時 伸び (%) | 引裂 強さ (kN/m) | 圧縮 永久 ひずみ (%) |
|-------------------------|------|-------------|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|------------------------|
| CNF 無し | 1.18 | 59 | 14.5 | 1.45 | 370 | 5.9 | 16 |
| CNF 無し (比重 5%低減) | 1.11 | 44 | 13.6 | 0.71 | 520 | 4.1 | 14 |
| 薬品 A | 1.12 | 44 | 8.0 | 0.52 | 500 | 7.5 | 30 |
| 薬品 A + 薬品 F | 1.12 | 45 | 7.4 | 0.86 | 530 | 8.9 | 32 |
| 薬品 C 重合度 400 | 1.12 | 48 | 12.3 | 0.86 | 570 | 5.6 | 18 |
| 薬品 C 重合度 4000 | 1.12 | 47 | 11.4 | 0.85 | 520 | 5.3 | 19 |
| 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 F | 1.12 | 46 | 10.9 | 0.89 | 550 | 6.3 | 21 |
| 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 G | 1.12 | 47 | 8.9 | 0.88 | 460 | 6.0 | 23 |

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|----|------|------|-----|-----|----|
| 薬品 C 重合度 4000 + 薬品 H | 1.12 | 46 | 11.6 | 0.83 | 580 | 6.3 | 24 |
| 薬品 I | 1.12 | 48 | 12.0 | 0.90 | 590 | 6.8 | 22 |
| 薬品 J | 1.12 | 48 | 11.7 | 0.89 | 550 | 5.5 | 21 |
| 薬品 K | 1.12 | 45 | 12.1 | 0.89 | 570 | 5.6 | 21 |
| 薬品 L | 1.12 | 47 | 12.1 | 0.91 | 500 | 5.1 | 16 |
| 薬品 M | 1.12 | 45 | 11.3 | 0.85 | 510 | 5.2 | 19 |
| 薬品 N | 1.12 | 45 | 12.2 | 0.89 | 590 | 6.4 | 23 |
| 薬品 O | 1.12 | 46 | 12.3 | 0.91 | 550 | 5.8 | 20 |

薬品処理乾燥 CNF マスターバッチを用いた複合 EPDM ゴムは、CNF 無し配合と比較すると、切断時伸び以外の物性がほぼ全ての配合で悪化した。CNF 無し配合よりも物性が悪化したのは、比重低減を図るためカーボンブラックの一部を CNF に置き換えたことで硬度が下がったためと考える。

そこで、今回実施した薬品処方の中で切断時引張応力と圧縮永久ひずみを重視して薬品 C 重合度 400 処理品を選定し、配合処方中のオイルを減らし硬度を CNF 無し配合に合わせた配合を用いて、特性を比較した。

②-1-2 薬品処理乾燥 CNF の硬度調整配合特性評価

配合処方を表 15 に示す。

なお、今回の配合処方は、比重 5%低減配合の硬度を CNF 無し配合に合わせるため、配合処方中のオイルを減らした配合である。

表 15 薬品処理乾燥 CNF 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 *3 | CNF 無し (比重低減・硬度調整) | 薬品 A |
|-------------------------|--------------|-----------------------|------------|
| EPDM ポリマー | 100 | 100 | 90 |
| 薬品処理乾燥 CNF*1 マスターバッチ | 0 | 0 | 21 (10) |
| カーボンブラック | 140 | 85 | 85 |
| 配合剤 A*2 | 125 | 85 | 85 |
| 配合剤 B*2 | 20.5 | 20.4 | 20.4 |
| 総重量部数 | 385.5 | 290.4 | 301.4 |

*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

*3 新規薬品検討用の標準配合

混練／成形・加硫工程

混練／成形・加硫工程については、②-1-1 と同様に行った。

物性評価

表 12 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 16 に示す。

また、加圧圧縮成形で作製したシートの断面を光学顕微鏡にて観察した。100 倍の断面写真を図 48～50 に示す。

表 16 薬品処理乾燥 CNF 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) | 50% ひずみ 引張 応力 (MPa) | 切断時 伸び (%) | 引裂 強さ (kN/m) | 圧縮 永久 ひずみ (%) |
|-----------------------|------|-------------|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|------------------------|
| CNF 無し | 1.18 | 59 | 14.5 | 1.45 | 370 | 5.9 | 16 |
| CNF 無し (比重低減・硬度調整) | 1.15 | 57 | 15.8 | 1.25 | 420 | 4.4 | 14 |
| 薬品 C 重合度 400 | 1.16 | 58 | 15.5 | 1.50 | 450 | 5.3 | 18 |

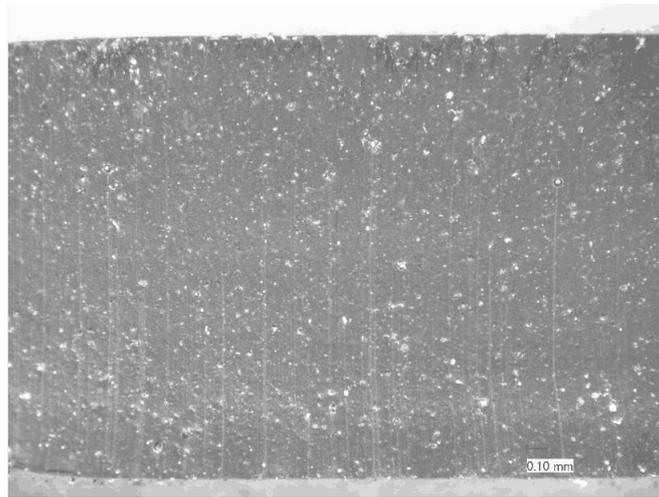


図 48 CNF 無しゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

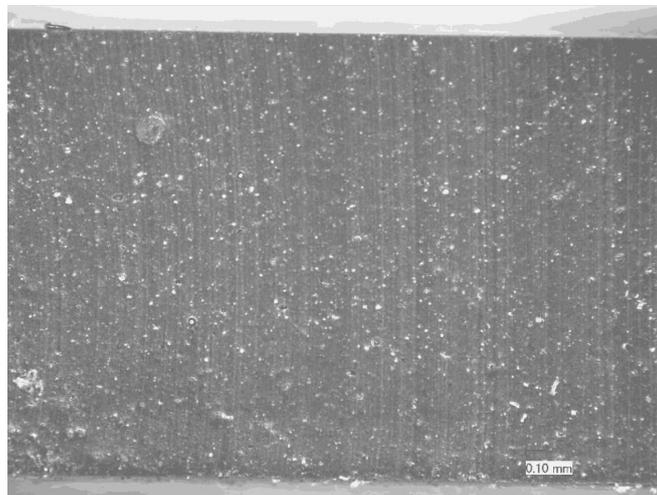


図 49 薬品 C 重合度 400 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

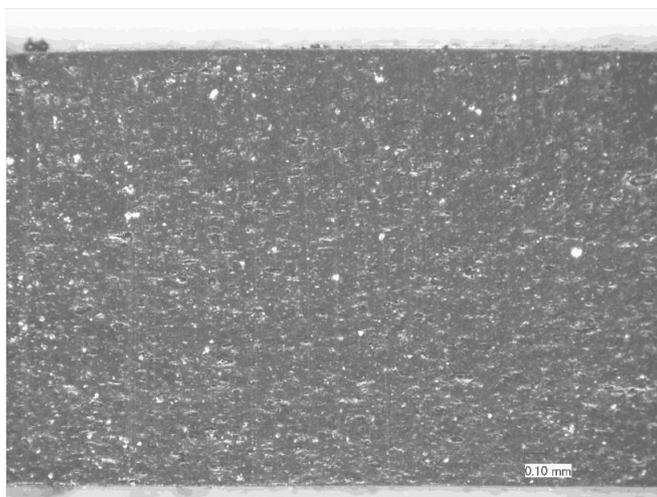


図 50 薬品 C 重合度 400 処理乾燥 CNF マスターバッチを使用した乾燥 CNF 添加ゴムサンプルの断面写真(加圧加硫サンプル)

薬品 C 重合度 400 処理 CNF マスターバッチ使用品は、CNF 無し配合と比較すると、切断時応力、切断時伸びが向上した。また、50%ひずみ引張応力、引裂強さ、圧縮永久ひずみについては同等であった。

CNF 無し(比重低減・硬度調整)配合と比較すると、薬品 C 重合度 400 処理 CNF マスターバッチを添加することで、50%ひずみ引張応力、切断時伸び、引裂強さが向上した。これは、薬品 C 重合度 400 が CNF の OH 基と水素結合し、CNF の凝集が防止されたためと推察する。

CNF 無し(比重低減・硬度調整)配合中のカーボンブラックの一部を薬品 C 重合度 400 処理 CNF マスターバッチと置き換えることで、同等以上の物性が得られ、さらに比重を低減できた。

②-2 まとめ

薬品処理乾燥 CNF マスターバッチ複合 EPDM ゴムの物性評価を行った結果を以下にまとめる。

CNF 無し(比重 5%低減)配合に薬品処理乾燥 CNF マスターバッチを入れた場合

CNF 無し配合との比較

- ・ 薬品処理乾燥 CNF マスターバッチを入れると全ての配合で切断時伸びが向上した。
- ・ 薬品 A、A+F、C 重合度 4000+F、C 重合度 4000+G、C 重合度 4000+H、I は引裂強さも向上した。

CNF 無し(比重 5%低減)配合との比較

- ・ 薬品処理乾燥 CNF マスターバッチを入れると薬品 A、C 重合度 4000、L、M を除き、50%ひずみ引張応力、切断時伸び、引裂強さが向上した。

CNF 無し(比重低減・硬度調整)配合に薬品 C 重合度 400 処理 CNF マスターバッチを入れた場合

CNF 無し配合との比較

- ・ 切断時応力、切断時伸びが向上した。
- ・ 50%ひずみ引張応力、引裂強さ、圧縮永久ひずみは同等となった。

CNF 無し(比重低減・硬度調整)配合との比較

- ・ 50%ひずみ引張応力、切断時伸び、引裂強さが向上した。

薬品 C 重合度 400 が CNF の OH 基と水素結合し、CNF の凝集が防止されたためと推察する。

薬品 C 重合度 400 処理 CNF マスターバッチを CNF 無し配合処方中のカーボンブラックと一部置き換えることで、同等の物性を得られ、比重を低減できた。

- ・ 比重低減率：1.7%
- ・ カーボンブラック低減率：8.1%

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 17 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 17 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 |
| オイル | 1.1 ^{*2} | 105 | 27 | 0.30 |
| 無機充填剤 A | 2.3 ^{*2} | 20 | 5 | 0.12 |
| 無機充填剤 B | 1.1 ^{*2} | 9 | 2 | 0.03 |
| その他配合剤 | 8.1 ^{*2} | 11.5 | 3 | 0.24 |
| 合計 | | 385.5 | 100 | 2.26 |
| 製造工程も含めた合計 | | — | — | 2.86 |

*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)

③-2 現状製法(スプレー乾燥方式)で乾燥させた 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 18 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 3.40 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、4.00CO2kg/kg となる。

表 18 スプレー乾燥方式で作製した乾燥 CNF を用いた CNF 複合ゴムの 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 |
| オイル | 1.1 ^{*3} | 105.0 | 31 | 0.33 |
| 無機充填剤 A | 2.3 ^{*3} | 20.0 | 6 | 0.14 |
| 無機充填剤 B | 1.1 ^{*3} | 9.0 | 3 | 0.03 |
| その他配合剤 | 8.1 ^{*3} | 11.5 | 3 | 0.27 |
| 合計 | | 340.5 | 100 | 3.57 |
| 容積換算後 | | — | — | 3.40 |
| 製造工程も含めた合計 | | — | — | 4.00 |

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値 (2015 年)

*2 (4)章にて試算した乾燥 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)

③-3 本業務の製法(ドラム乾燥方式)で乾燥させた CNF を用い、乾燥 CNF のマスターバッチ作製を経る方法でゴム部材を作製した場合の 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 19 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 および、マスターバッチ製造工程における CO2 発生量の 0.01 CO2kg/kg と合計すると、3.08 CO2kg/kg となる。

表 19 ドラム乾燥方式での乾燥 CNF を用いた CNF 複合ゴムの 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 |
| オイル | 1.1 ^{*3} | 105.0 | 31 | 0.33 |
| 無機充填剤 A | 2.3 ^{*3} | 20.0 | 6 | 0.14 |
| 無機充填剤 B | 1.1 ^{*3} | 9.0 | 3 | 0.03 |
| その他配合剤 | 8.1 ^{*3} | 11.5 | 3 | 0.27 |
| 合計 | | 340.5 | 100 | 2.59 |
| 容積換算後 | | — | — | 2.47 |
| 製造工程も含めた合計 | | — | — | 3.08 |

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値 (2015 年)

*2 (4)章にて試算した乾燥 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)

③-4 本業務の製法(ドラム乾燥方式)での乾燥 CNF を用い、乾燥 CNF のマスターバッチ作製を経る方法で、硬度を調整した処方 of ゴム部材を作製した場合の 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 20 に CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量を示す。CO2 発生量は合計して 2.79 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、オイルを減配することによって、EPDM ゴムの比重が 2%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 2.79 CO2kg/kg に 0.98 を乗じると 2.75 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 および、マスターバッチ製造工程における CO2 発生量の 0.01 CO2kg/kg と合計すると、3.36 CO2kg/kg となる。

表 20 ドラム乾燥方式での乾燥 CNF を用い、硬度を調整した処方で作製した CNF 複合ゴムの 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 | 28 | 0.68 |
| ドラム乾燥方式 濃縮・乾燥 CNF | 14.5 ^{*2} | 10.0 | 3 | 0.48 |
| EPDM ポリマー | 2.7 ^{*3} | 100.0 | 33 | 0.90 |
| オイル | 1.1 ^{*3} | 65.0 | 22 | 0.24 |
| 無機充填剤 A | 2.3 ^{*3} | 20.0 | 7 | 0.15 |
| 無機充填剤 B | 1.1 ^{*3} | 9.0 | 3 | 0.03 |
| その他配合剤 | 8.1 ^{*3} | 11.4 | 4 | 0.31 |
| 合計 | | 300.4 | 100 | 2.79 |
| 容積換算後 | | — | — | 2.75 |
| 製造工程も含めた合計 | | — | — | 3.36 |

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値 (2015 年)

*2 (4) 章にて試算した乾燥 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)

③-5 検討中の製法(濃縮とドラム乾燥方式の組み合わせ)で乾燥させた CNF を用い、乾燥 CNF のマスターバッチ作製を経る方法で、硬度を調整した処方 of ゴム部材を作製した場合の 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 21 に CNF 複合 EPDM ゴムの CO2 発生量を示す。CO2 発生量は合計して 2.52 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、オイルを減配することによって、EPDM ゴムの比重が 2%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 2.52 CO2kg/kg に 0.98 を乗じると 2.48 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 および、マスターバッチ製造工程における CO2 発生量の 0.01 CO2kg/kg と合計すると、3.09 CO2kg/kg となる。

表 21 ドラム乾燥方式での乾燥 CNF を用い、硬度を調整した処方で作製した CNF 複合ゴムの 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 | 28 | 0.68 |
| ドラム乾燥方式 濃縮・乾燥 CNF | 6.3 ^{*2} | 10.0 | 3 | 0.21 |
| EPDM ポリマー | 2.7 ^{*3} | 100.0 | 33 | 0.90 |
| オイル | 1.1 ^{*3} | 65.0 | 22 | 0.24 |
| 無機充填剤 A | 2.3 ^{*3} | 20.0 | 7 | 0.15 |
| 無機充填剤 B | 1.1 ^{*3} | 9.0 | 3 | 0.03 |
| その他配合剤 | 8.1 ^{*3} | 11.4 | 4 | 0.31 |
| 合計 | | 300.4 | 100 | 2.52 |
| 容積換算後 | | — | — | 2.48 |
| 製造工程も含めた合計 | | — | — | 2.86 |

*1 カーボンブラックメーカーによる参考値 (2015 年)

*2 (4) 章にて試算した乾燥 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)

③-6 まとめ

上記③-1～5 で算出した CO2 発生量を表 22 にまとめた。CNF の乾燥方式を、現状のスプレー乾燥方式からドラム乾燥方式に見直すことで、製造工程の CO2 発生量を 0.92CO2kg/kg 低減できた(③-2 : 4.00→③-3 : 3.08CO2kg/kg)。しかし、単純にカーボンブラックと CNF を置き換えたのでは、ゴムの硬度が低下し、製品として使用できない問題がある。オイルを減配して硬度を調整することで目標物性は達成したものの、製造工程の CO2 は増加し、CNF 無添加の従来品に対して 0.50CO2kg/kg の増加となった(③-4)。CNF を乾燥する前に濃縮工程を入れることで、上記の増加は 0.23CO2kg/kg まで抑えることができる見込みである(③-5)。

表 22 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

| | 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 | 3.40 | 0.60 | 4.00 | 1.14 |
| ③-3 ドラム乾燥方式乾燥 CNF マスターバッチ化 | 2.47 | 0.61 | 3.08 | 0.22 |
| ③-4 ドラム乾燥方式乾燥 CNF マスターバッチ化、硬度調整配合 | 2.75 | 0.61 | 3.36 | 0.50 |
| ③-5 濃縮・乾燥 CNF(目標) マスターバッチ化、硬度調整配合 | 2.48 | 0.61 | 3.09 | 0.23 |

[単位 : CO2kg/kg]

④C02 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

従来材料に対する C02 削減効果の評価することを目的として、本業務の製造工程による C02 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。

④-1 従来材料による既存製造工程の C02 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 C02 排出量は、材料由来の C02 排出量が 2.26C02kg/製品 kg、製品製造工程で 0.60C02kg/製品 kg となり、合計で 2.86C02kg/製品 kg となる。

④-2 現状製法による CNF 複合ゴムの C02 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 C02 排出量を試算した。材料由来の C02 排出量が 3.39C02kg/製品 kg、製品製造工程で 0.60C02kg/製品 kg となり、合計で 3.99C02kg/製品 kg となる。材料由来および製品製造工程の合計 C02 排出量は、従来製品と比較して 1.14C02kg/製品 kg の増加となる。比重 5%低減による燃費向上効果は 1.78C02kg/製品 kg となるため、従来品と比較してトータル C02 排出量の差異は 0.64C02kg/製品 kg の減少となる。

④-3 ドラム乾燥 CNF のマスターバッチを使用し、ゴム部材を作製した場合

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 C02 排出量を試算した。材料由来の C02 排出量が 2.47C02kg/製品 kg、製品製造工程で 0.60C02kg/製品 kg となり、合計で 3.07C02kg/製品 kg となる。材料由来および製品製造工程の合計 C02 排出量は、従来製品と比較して 0.21C02kg/製品 kg の増加となる。比重 5%低減による燃費向上効果は 1.78C02kg/製品 kg となるため、従来品と比較してトータル C02 排出量の差異は 1.572kg/製品 kg の減少となる。

④-4 ドラム乾燥 CNF のマスターバッチを使用し、硬度を調整した処方 of ゴム部材を作製した場合

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 C02 排出量を試算した。材料由来の C02 排出量が 2.47C02kg/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。硬度調整配合による比重低減効果は 2%であるため、比重低減による燃費向上効果は 0.61CO₂kg/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 1.57kg/製品 kg の減少となる。

④-5 検討中の製法（濃縮とドラム乾燥方式の組み合わせ）で乾燥させた CNF を用い、乾燥 CNF のマスターバッチ作製を経る方法で、硬度を調整した処方 of ゴム部材を作製した場合の CO₂ 発生量

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 2.48CO₂kg/製品 kg、製品製造工程で 0.61CO₂kg/製品 kg となり、合計で 3.09CO₂kg/製品 kg となる。硬度調整配合による比重低減効果は 2%であるため、比重低減による燃費向上効果は 0.61CO₂kg/製品 kg となり、従来品と比較してトータル CO₂ 排出量の差異は 0.39CO₂kg/製品 kg の低減となる。

④-6 CO₂ 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④-1～④-4 で算出した CO₂ 削減量について表 23 に、処方については表 24 にまとめた。CNF の乾燥方式を従来のスプレー乾燥法からドラム乾燥法に見直すことで CO₂ 発生量が従来品と比較して 1.56CO₂kg/製品 kg まで低減できる試算となった。しかし、品質面では、カーボンブラック減配でゴム部材の硬度が低下し、製品として使用できないため、硬度を調整した配合に見直す必要がある。硬度調整配合とした結果、従来品と比較して 0.11CO₂kg/製品 kg の低減となるが、目標物性は達成した。

なお、(4)でその他の検討として、CNF スラリーをドラム乾燥する前に濃縮工程を入れることで CNF 乾燥時の CO₂ 発生量を 0.27CO₂kg/製品 kg 低減できる見通しである。今後、濃縮方法、乾燥方法を見直すことで CO₂ 発生量低減につなげる。

表 23 各 CNF 複合ゴムの従来品に対する 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) |
|-------------------------------------|------|-------------------------|--------------|------------|---------------|----------------|-----------------|
| ④-1 従来製品 | 2.26 | 0.60 | 2.86 | — | 2.86 | — | — |
| ④-2 スプレー乾燥 CNF | 3.40 | 0.60 | 4.00 | -1.78 | 2.22 | +1.14 | -0.64 |
| ④-3 ドラム乾燥 CNF (マスターバッチ) | 2.47 | 0.61 | 3.08 | -1.78 | 1.30 | +0.22 | -1.56 |
| ④-4 ドラム乾燥 CNF (マスターバッチ、硬度調整配合) | 2.75 | 0.61 | 3.36 | -0.61 | 2.75 | +0.50 | -0.11 |
| ④-5 濃縮ドラム乾燥 CNF (マスターバッチ、硬度調整配合) | 2.48 | 0.61 | 3.09 | -0.61 | 2.48 | +0.23 | -0.38 |

※カーボンブラックと CNF の置換えによるゴム部材の比重低減を考慮し、
CNF 複合ゴムに関しては製品 0.95kg または 0.98kg あたりの CO2 発生量とした

表 24 従来品と CNF 複合ゴムの処方(単位：部)

| | ④-1 従来製品 | ④-2 スプレー 乾燥 CNF | ④-3 ドラム乾燥 CNF (マスターバッチ) | ④-4 ドラム乾燥 CNF (マスターバッチ、 硬度調整配合) | ④-5 ドラム乾燥 CNF (マスターバッチ、 硬度調整配合) |
|----------|-------------|-----------------------|----------------------------------|---|---|
| EPDM-A | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CNF | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| カーボンブラック | 140 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 無機充填剤 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| オイル | 105 | 105 | 105 | 65 | 65 |
| その他薬品 | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.4 | 20.4 |
| 合計 | 385.5 | 340.5 | 340.5 | 300.4 | 300.4 |

④-7 補足：ゴム部材の軽量化による燃費向上効果の算出に関して

カーボンブラックと CNF を置き換えることでゴム製品の比重が低減し、実際にゴム部材として使用される自動車の燃費向上効果から CO2 排出量を以下のように算出した。

<パラメータ>

| 項目 | ガソリン車 | ディーゼル車 |
|---------------------------------|--------------|--------------|
| 自動車 1 台当たりのウェザーストリップ使用量*1 | 7kg/台 | 7kg/台 |
| 全ウェザーストリップ中の CNF 複合ゴム製品の割合(目標値) | 3% | 3% |
| 自動車 1kg 軽量化による燃費向上率*2 | 0.08% | 0.08% |
| 年間の自動車生産台数*3 | 8,569,084 台 | 1,205,581 台 |
| 自動車 1 台当たりの 1 日の走行距離*4 | 24.64km/日 | 50.83km/日 |
| 走行 1 km 当たりの燃料消費量*4 | 0.09L/km | 0.23 L/km |
| 自動車耐用年数*5 | 15 年 | 15 年 |
| 燃料消費 1L 当たりの CO2 排出係数*6 | 2.32kg-CO2/L | 2.58kg-CO2/L |

*1 三菱化学(株) 自動車の燃費向上のための軽量化(2006 年)

*2 JX 日鉱日石エネルギー株式会社資料(2012 年 10 月)

*3 日本自動車工業会(2015 年 2 月)

*4 国土交通省統計資料(2013 年)

*5 自動車部材メーカーによる参考値

*6 環境省温室効果ガス総排出量算定方法 ガイドライン(2015 年 4 月)

<軽量化による燃費向上効果の算出式>

CNF 複合ゴムの比重低減による自動車 1 台あたりの重量減少(kg/台)

＝自動車 1 台当たりのウェザーストリップ使用量(kg/台)

×(1－CNF 複合ゴム比重(g/cm³)÷従来品の比重(g/cm³))

軽量化による燃費向上率(%)

＝自動車 1kg 軽量化による燃費向上率(%)

×CNF 複合ゴムの比重低減による自動車 1 台あたりの重量減少(kg/台)

自動車 1 台当たりの燃料消費量(L/台)

=自動車 1 台当たりの 1 日の走行距離(km/日・台)

×走行 1 km 当たりの燃料消費量(L/km) ×自動車耐用年数(年)

自動車 1 台当たりの燃料削減量(L/台)

=自動車 1 台当たりの燃料消費量(809 L/台) ×軽量化による燃費向上率(%)

CNF 複合ゴムを使用する自動車数(台)

=全ウェザーストリップ中の CNF 複合ゴム製品の割合 (%)

×年間の自動車生産台数(台)

CNF 複合ゴムを使用する自動車の燃料削減量(L/台)

=CNF 複合ゴムを使用する自動車数(台)

×自動車 1 台当たりの燃料削減量(L/台)

CO2 削減量(CO2-t/台)

=CNF 複合ゴムを使用する自動車の燃料削減量(L/台)

×燃料消費 1L 当たりの CO2 排出係数(CO2-kg/L)

CNF 使用ウェザーストリップ量(kg/台)

=年間の自動車生産台数(台)

×自動車 1 台当たりのウェザーストリップ使用量(kg/台)

×全ウェザーストリップ中の CNF 複合ゴム製品の割合(%)

軽量化による燃費向上効果(CO2-kg/kg)

=(ガソリン車での CO2 削減量(CO2-t/台)

+ディーゼル車での CO2 削減量(CO2-t/台))

÷CNF 使用ウェザーストリップ量(t)

<燃費向上効果の算出結果>

| | ④-1 従来製品 | ④-2 スプレー 乾燥 CNF | ④-3 ドラム乾燥 CNF (マスターハッチ) | ④-4 ドラム乾燥 CNF (マスターハッチ、硬 度調整配合) | ④-5 ドラム乾燥 CNF (マスターハッチ、硬 度調整配合) |
|--------------------------------|-------------|-----------------------|----------------------------------|---|---|
| 従来品の比重(g/cm ³) | 1.178 | 1.178 | 1.178 | 1.178 | 1.178 |
| CNF 複合ゴム比重(g/cm ³) | — | 1.120 | 1.120 | 1.158 | 1.158 |
| 軽量化による燃費 向上効果(CO2-kg/kg) | — | 1.78 | 1.78 | 0.61 | 0.61 |

(3) その他(乾燥プロセスの選定・最適化およびCO₂発生量評価)

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、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する。CNFは植物由来のセルロース繊維を湿式粉砕して製造されるため、スラリー状態で得られるので、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。

平成27年度は、スプレー乾燥よりも乾燥効率の高い乾燥方法として、ドラム乾燥を用いることで、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、CO₂排出量を約70%削減した。乾燥CNFを製造する際に発生するCO₂排出原単位は、スプレー乾燥では47.8 CO₂-kg/kgに対して、ドラム乾燥では14.5 CO₂-kg/kgとなる（各乾燥CNFのCO₂排出原単位はCNFスラリーを製造する際に発生するCO₂原単位4.8 CO₂-kg/CNF kgを含む）。さらに、脱水方法として、フィルタープレスを用いることで、脱水時間7時間で濃縮倍率8.6倍まで脱水した。

平成28年度は、さらにフィルタープレスでの脱水時間の短縮と脱水後の固形分濃度の向上により、脱水時に必要なエネルギーを低減、CO₂排出量をより削減できないか調査した。またフィルタープレスで脱水したCNFをドラム乾燥することで、乾燥に必要なエネルギーをさらに低減し、総CO₂排出量を極限まで削減できないか検討を行った。

結果、フィルタープレスでの脱水処理では、圧入圧力を0.1~0.4 MPaに徐々にあげることで、脱水時間4時間短縮し、濃縮倍率※が8.6倍から15.6倍に向上、CO₂排出量も2.2 CO₂-kg/CNF kgから0.1 CO₂-kg/CNF kgまで削減した。また、脱水したCNFをドラム乾燥した場合、脱水したCNFがドラム表面にうまく貼り付かず、ドラム間で乾燥した後、直ぐ真下に落下し、含水率10%以下に乾燥できなかった。

今後、CNF複合ゴムの品質を向上し、ゴムと複合化した際のCO₂排出量をさら

に下げするためには、CNFのゴムへの分散性やCNFとゴム界面の相溶性向上、さらにCNF乾燥時のエネルギー及びCO₂排出量を低減できるよう検討を進める。

※濃縮倍率=(脱水後の固形分濃度)÷(脱水前の固形分濃度)

①CNFの性能及び脱水除去に関するテストの実施

H社製のフィルタープレスでの脱水テスト2回目を検討した。平成28年4月28日に実機ベースでのテストを以下の内容で行った。結果、脱水時間3時間で、スラリー濃度2.03%から固形分濃度31.74%まで脱水できることを確認した。

機種：MDF470×4室圧搾

ろ過面積：0.92m²

ろ過室厚さ：30mm

ろ過容積：13.8L

ポンプ機種：MDP40（吐出圧力8L/min，動力0.75kw）

テスト条件：1ステップ 圧力0.1～0.4MPa、ろ過時間2時間圧搾。

2ステップ 圧力0.7MPa、ろ過時間1時間圧搾。

1回目と比較して、1ステップは圧力0.1から0.4MPaまで徐々に圧力を上げることで、効率よく脱水させ、ろ過時間を6時間（1回目）から2時間（2回目）に短縮した。また、脱水後の固形分濃度は1回目が15.36%に対して、2回目が31.74%まで濃縮した。1回目よりも2回目の方が、ろ過時間を短縮でき、脱水後の固形分濃度を上げることができた。要因として、1回目の脱水1ステップは圧力0.4MPaに固定したのに対して、2回目は1ステップの圧力0.1～0.4MPaと徐々に上げることで、1回目のろ布にできるケーキ層はろ布が詰り気味となり、硬いケーキ層となっていたと推測される。2回目のケーキ層は初期圧力が低いため、隙間が多く、水分が抜けやすいケーキ層を形成したと考えられる。

②脱水に必要なエネルギー原単位の試算

H社製のフィルタープレス（MDF470×4室）では、濃縮倍率15.6倍（2.03%→31.74%）、電力原単位は152KWh/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>

3時間の圧搾処理でCNFケーキ量は5.54kg、固形分濃度31.74%から、CNF固形分処理量は1.76kg/3hとなる。

$$5.54 \text{ kg} \times 31.74\% / 7 \text{ 時間} = 1.76 \text{ kg} / 3 \text{ h}$$

1.76CNFkg/3hのときの動力は積算で0.335kwとなることから、以下のとおり試算すると、電力原単位は152KWh/CNFtとなる見込みである。(ポンプ電力負荷80%にて試算)

$$0.335 \text{ KW} \div 1.76 \text{ CNF kg} \times 0.8 = 152 \text{ KWh} / \text{CNF t}$$

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、電力原単位の場合は、以下の式よりCO₂排出原単位を求めた。

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

電力原単位は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。

H社製のフィルタープレス(MDF470×4室)では、濃縮倍率15.6倍(2.03%→31.76%)まで濃縮する場合のCO₂排出量は、電力原単位152KWh/CNFtから試算すると0.1CO₂-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%)を濃縮(濃縮倍率15.6倍)する場合のCO₂排出原単位は0.1CO₂-kg/CNFkgになる見込みである。

$$152 \text{ KWh} / \text{CNF t} \times 0.551 \text{ CO}_2 \text{ - kg} / \text{kWh} = 0.1 \text{ CO}_2 \text{ - kg} / \text{CNF kg}$$

④エネルギー低減方法の検討(脱水処理したCNFのドラム乾燥の検討)

スプレー乾燥からドラム乾燥にすることで、CO₂排出原単位を約70%低減できることを確認できた。さらに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を検討するため、脱水したCNFをドラム乾燥機で乾燥可能かどうか検証を行った。

乾燥時のエネルギーをさらに低減するため、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で脱水したCNF（固形分31.76%）を原料として選定した。乾燥方法としては、D社製のジョンミルダJM-T（ダブルドラム式）を用いて平成28年5月24日にテストを実施した。

結果、脱水したCNFがドラム表面にうまく貼り付かず、ドラム間で乾燥した後、直ぐ真下に落下し、乾燥後のCNF含水率は48.0%であった。脱水したCNFがドラム表面に張り付かなかった原因として、高固形分となると原料表面に出ている水分が減少し、原料自体の表面が増加するため、ドラム表面への貼り付きが悪化したと推測する。対策として、脱水したCNFの固形分濃度を20%以下にすることで、ドラム表面への貼り付きを改善できると考えられるが、乾燥時のエネルギーが増加する懸念がある。

今後、固形分濃度30%以上のCNFを乾燥可能な乾燥機を調査し、CO₂総排出量が最も低くなる脱水機と乾燥機のコンビネーションを選定する。

以 上