

ポリプロピレン／ミクロフィブリル化セルロース複合材のリサイクル性

CNF科 山下晶平 田中翔悟 中島大介 前田研司* 山崎利樹
静岡大学グローバル共創科学部 青木憲治

Study on recyclability of polypropylene/microfibrillated cellulose composite

YAMASHITA Shohei, TANAKA Shogo, NAKASHIMA Daisuke, MAEDA Kenji, YAMAZAKI Toshiki
and AOKI Kenji

The construction of a sustainable society requires a reduction in carbon emissions. In the automotive industry, efforts to replace metal parts with lightweight resin composites such as glass-fiber-reinforced plastic are expanding as a means of energy conservation for automobiles. However, recycling of conventional FRPs is difficult as their mechanical strength is reduced due to fiber fractures inside them during the recycling process. Therefore, we evaluated the recyclability of polypropylene (PP)/microfibrillated cellulose (MFC) composite that was molded using plant-derived highly flexible fibers mixed with PP. After repeating the recycling process three times, the degradation rates of tensile strength, flexural modulus and Charpy impact strength for PP/MFC30wt% composite remained 16% or less, whereas those characteristics for PP/glassfiber10wt% composite decreased in the range of 15% to 42%.

keywords : microfibrillated cellulose, MFC, recyclability, fiber reinforced plastic, automotive parts

持続可能な社会の構築のために炭素排出削減が必要とされる。輸送機器関連産業では自動車の省エネルギー対策として、金属部品をガラス繊維強化樹脂等の軽量な樹脂複合材で代替しようとする取組が拡大している。しかしながら、そのような従来の繊維強化樹脂のリサイクルは困難である。その理由として、リサイクル時の材料内部における繊維の破断により機械的強度が低下することが挙げられる。そこで植物由来で柔軟性の高いミクロフィブリル化セルロース（MFC）繊維をポリプロピレン（PP）と混練して成形したPP/MFC複合材についてリサイクル性を評価した。リサイクル3回後においてPP/MFC30wt%複合材の引張強さ、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強さの低下率は16%以下であったが、PP/ガラス繊維10wt%複合材については15%から42%の範囲で低下した。

キーワード：ミクロフィブリル化セルロース、MFC、リサイクル性、繊維強化プラスチック、自動車部品

1 はじめに

世界的にカーボンニュートラル実現に向けた対策が進む中、我が国は2050年までにこれを目指すことを宣言した。本県産業界における製造品出荷額の約4分の1を占める輸送機器関連産業がこの取組に対して担う役割は大きく、持続可能な社会の実現に向けて製造・使用・廃棄というライフサイクル全体における環境負荷の低減が一層求められている。また、近年、バッテリーを搭載した電気自動車等の次世代自動車開発が活発となり、車体の軽量化がますます重視されることから、対策

の一つとして、金属部品を樹脂部品で代替するケースが増え、これを反映した形で樹脂材料の使用量が増加している。自動車用樹脂部品は家庭用品等、他の樹脂部品に比べて高い機械的特性を要求される場合が多く、これまでガラス繊維や炭素繊維等を配合してその向上が図られてきた。しかしながら、これらの材料は廃棄時の環境負荷が高く、また使用済み樹脂を粉碎・再成形する際、樹脂中にいて繊維の破断を生じ、繊維強化樹脂としての機械的特性が著しく低下するとの指摘もあることから、一般的にリサイクルが困難であると考えら

* 現 工業技術研究所 工芸科

れている。

一方で近年、植物由来の新素材として注目され、研究開発が進められるセルロースナノファイバー（以下、CNFと表す）を配合した複合樹脂は、ガラス繊維強化樹脂等と同様に高い機械的特性を有しながら、粉碎時等にも繊維の破断を生じ難く、リサイクルを繰り返した際の強度低下が緩やかであることが報告されている¹⁾。また、世界のCNF市場において製造品出荷額が2025年時点では75億2,000万円と予測されている²⁾ことからも、カーボンニュートラルに向けた新素材として、その活用技術に関する今後の研究開発への期待感が伺える。その反面、人工繊維と比較して価格が高止まりしていることや樹脂中への繊維の分散配合が難しいことに加え、特にリサイクル性に関する知見が少ないことが県内外の産業に対し、複合樹脂としてのセルロース材料の活用に向けた研究開発を躊躇させる一因となっているものと推察される。そこで本報では、CNFよりも解纖度を抑えることで比較的安価に製造できるミクロフィブリル化セルロース（以下、MFCと表す）繊維を利用してこれまでに県内で開発されたMFC複合樹脂を用い、その成形品のリサイクル性について検証した。

2 方法

2.1 試料の調製

MFC複合樹脂（静岡大学農学部 青木憲治特任教授提供、MFC濃度30wt%、無水マレイン酸変性ポリプロピレン³⁾含有）を用い、射出成形機（株日本製鋼所製J110AD-180H、スクリュ径φ40mm）により試験片（JIS K 7139:2009、多目的試験片タイプA）を作製した。

比較対象として、ポリプロピレン樹脂（株プライムポリマー製プライムポリプロJ707G；以下、PPと表す）、ガラス繊維強化樹脂（ガラス繊維濃度10 wt%、株プライムポリマー製プライムポリプロK7000；以下、GFRPと表す）および炭素繊維強化樹脂（炭素繊維濃度10wt%、三菱ケミカル株製パイロファイルペレットPP-C-10A；以下、CFRPと表す）を用いた。PPは芝浦機械株製EC100SX II-2A（スクリュ径φ32 mm）、GFRPは株日本製鋼所製J110AD-180H（スクリュ径φ40mm）およびCFRPは日精樹脂工業株製NEX140（スク

リュ径φ40mm）の各射出成形機によりMFC複合樹脂と同様に試験片を作製した。

2.2 試料のリサイクル

粉碎機（株ホーライ製一軸中速剪断式P-1328、ヘリカル刃使用）を用いて各試料を粉碎し、目幅5 mmのスクリーンを通過した粒体を2.1に記した各成形機により再成形した。これを3回繰り返した。

2.3 試験方法

(1) 機械的強度

引張強さはJIS K 7161-1:2014に準拠し、精密万能試験機（株エー・アンド・デイ製テンションRTC-2410）を用い、ロードセル5kN、試験速度10mm/minおよびつかみ具間距離115mmで試験を行った。曲げ弾性率はJIS K 7171:2016に準拠し、同試験機を用い、ロードセル250kN、試験速度2 mm/minおよび支点間距離64mmで3点曲げ試験を行った。衝撃強さはJIS K 7111-1:2012に準拠し、シャルピー衝撃試験機（株オリエンテック製CIT-25J-CI）を用い、切削ノッチ付き（形状A）とした試料についてハンマー容量2 Jおよび支点間距離62mmで試験を行った。

(2) 耐熱性

JIS K 7191-1, -2:2015に準拠し、HDT試験装置（株東洋精機製作所製3M-2V）を用い、支点間距離64mm、曲げ応力0.45MPa、規定たわみ0.3mmおよび昇温速度120°C/hで荷重たわみ温度を測定した。

(3) 変色性

色差はJIS Z 8781-6:2017に、黄変度はJIS K 7373:2016にそれぞれ準拠し、紫外・可視分光光度計（日本分光株製V-770）を用い、光源D65（JIS Z 8781-1:2012）により視野角2度で試験を行った。リサイクル前の試料の色に対するリサイクル後の各試料の色差および黄変度を算出した。

その他変色の要因となり得るリサイクル時の無機成分の混入を確認するため、蛍光X線分析装置（株リガク製ZSX PrimusIV）による元素分析を行い、10種類の元素（Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Fe、SrおよびZr）についてX線強度の平均値（検体数3）をそれぞれ算出した。

3 結果および考察

3.1 機械的強度

(1) MFC配合によるPPの強度向上効果

PP(単一素材)とMFC複合樹脂を比較した結果を示す(表1)。PPに比べてMFC複合樹脂は引張強さが1.7倍および曲げ弾性率が2.4倍向上した。またMFC複合樹脂は曲げ弾性率および衝撃強さについてGFRP(メーカー製品カタログ値)と同等であった(表2)。

(2) リサイクルによる強度への影響

引張強さ、曲げ弾性率および衝撃強さに対するリサイクルの影響を示す(図1～図3)。GFRPおよびCFRPはいずれも強度低下が著しく、リサイクル3回後において、引張強さが28%および29%、曲げ弾性率が15%および22%、衝撃強さが42%および35%それぞれ低下した。これに比べてMFC複合樹脂は引張強さが11%および衝撲強さが16%と低い低下率に留まり、曲げ弾性率については強度低下が認められなかった。以上のことからMFC複合樹脂が他と比べて強度に及ぼすリサイクルの影響が相当低いことを確認した。参考としてMFC複合樹脂およびGFRPの衝撃強さ試験後の各試験片の破断部を観察したところ、GFRPにおいて、基材であるPPから剥離したガラス繊維が顕著に認められた(写真1)。これらの繊維がリサイクル時の粉碎あるいは成形プロセスにおいて破断することで強度低下を生じることが示唆された。

表1 PP(单一樹脂)と比較したMFC複合樹脂の強度物性値

試験体	引張強さ(MPa)	曲げ弾性率(MPa)	衝撲強さ(kJ/m ²)
PP ^{*1}	27	1,200	6
MFC複合樹脂	45	2,900	5

*1 製品名プライムポリプロ J707G (株式会社プライムポリマー製)

表2 GFRPとCFRPの強度物性値

試験片	引張強さ(MPa)	曲げ弾性率(MPa)	衝撲強さ(kJ/m ²)
GFRP ^{*1}	60 (55)	3,300 (2,800)	6 (5)
CFRP ^{*2}	90 (100)	6,600 (8,100)	4 (4)

注 ()内はメーカー製品カタログ値

*1 製品名プライムポリプロ K7000 (株式会社プライムポリマー製ガラス繊維強化樹脂、PP/GF10wt%

*2 製品名バイロフィルベレット PP-C-10A (三菱ケミカル株式会社製炭素繊維強化樹脂、PP/CF10wt%

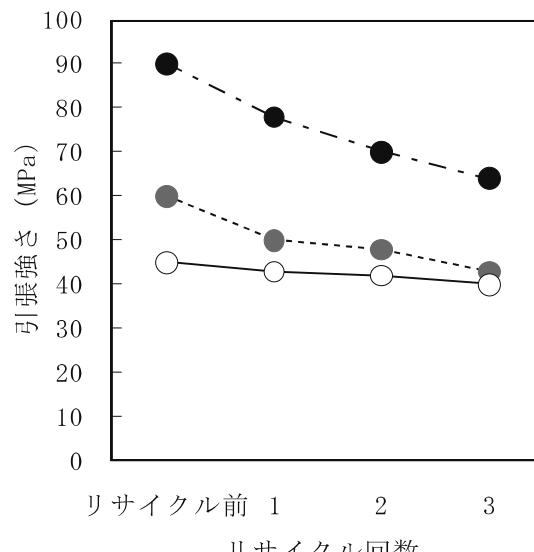


図1 リサイクル回数と引張強さ

—○— MFC複合樹脂 ···●··· GFRP —●— CFRP

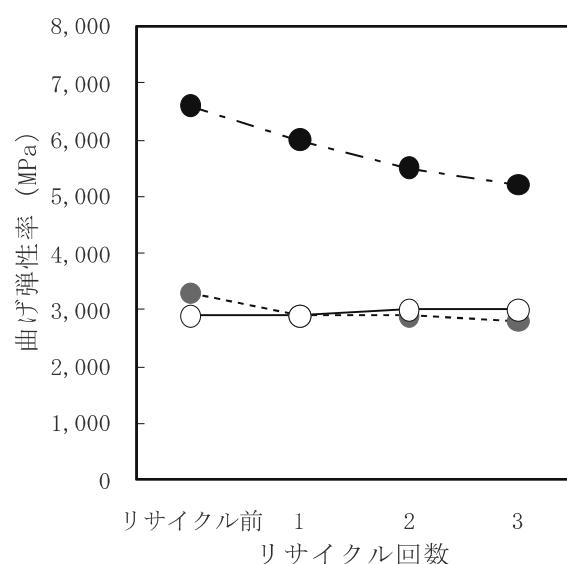


図2 リサイクル回数と曲げ弾性率

—○— MFC複合樹脂 ···●··· GFRP —●— CFRP

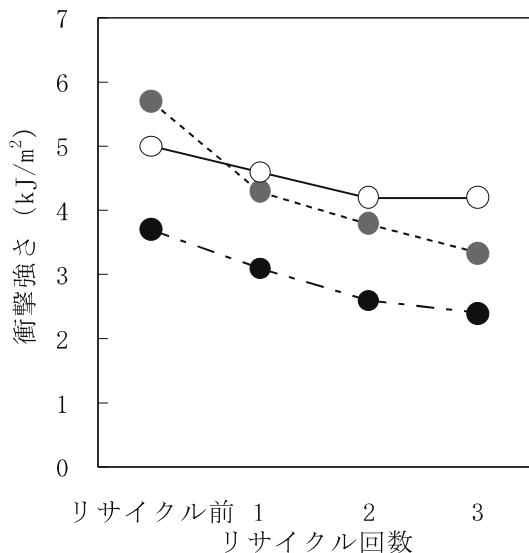


図3 リサイクル回数と衝撃強さ
—○— MFC複合樹脂 ---●— GFRP —●— CFRP

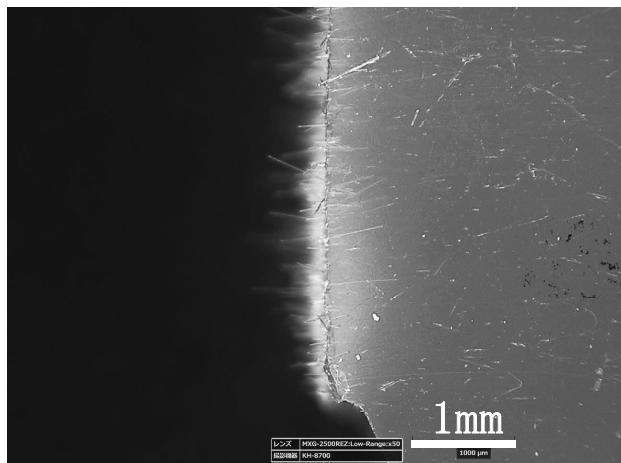
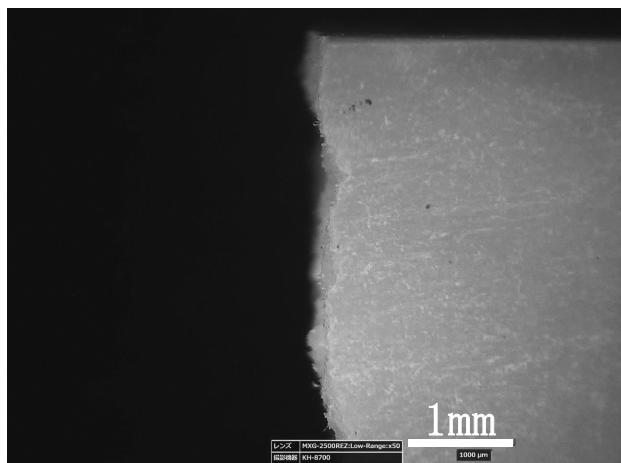


写真1 衝撃試験片の破断部画像
(上：MFC 複合樹脂、下：GFRP)

3.2 耐熱性

GFRPおよびCFPRとともにリサイクル回数とともに荷重たわみ温度が低下し、リサイクル3回後において、それぞれ14°Cおよび5°Cの低下が認められたが、MFC複合樹脂はほぼ140°Cと一定し、リサイクルによる影響が認められなかった(図4)。

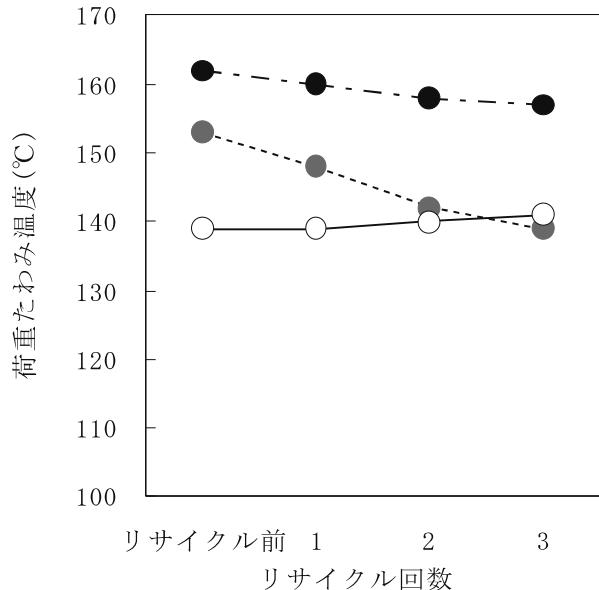


図4 リサイクル回数と荷重たわみ温度
—○— MFC複合樹脂 ---●— GFRP —●— CFRP

3.3 変色性

MFC複合樹脂はリサイクル回数とともに色差が上昇したが、リサイクル3回後において4未満と他の樹脂に比べて低かった。ただし、CFRPについては、いずれの試料も5前後を示したものの、同一樹脂の試料間における数値差は3種類の樹脂の内で最も低く、概ね一定していた。一方、GFRPはリサイクル回数とともに色差が著しく上昇し、リサイクル3回後において18以上となった(図5)。

MFCの主要成分として、セルロース以外にヘミセルロースおよびリグニンの存在が知られているが、これらの成分の熱変性による黄変が想定されたため、黄変度について調べた。CFRPについては黄変が殆ど認められなかつたが、MFC複合樹脂およびGFRPはリサイクル回数とともに黄変の進行が認められた。但しリサイクル3回後における黄変度はいずれも1未満であり、人の視覚において僅かに認識される程度の変化に留まった(図6)。なお、MFC複合樹脂のみならず、GFRPも同様の

挙動を示したことから、共通の基材であるPPの黄変も示唆された。すなわちMFC素材そのものに起因する黄変度は観測値よりもさらに低いものと考えられた。

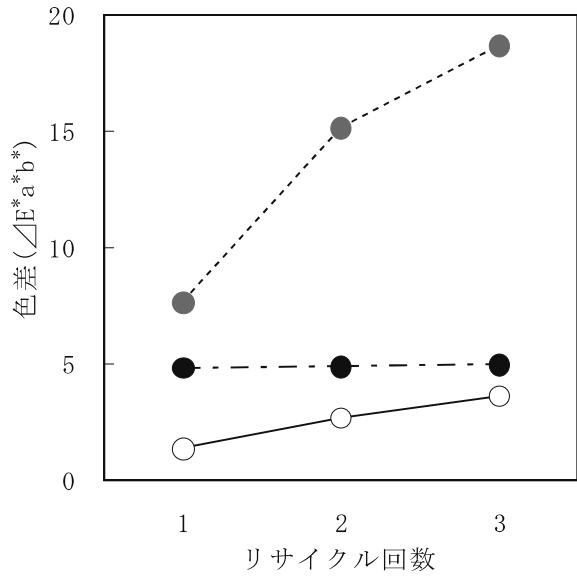


図5 リサイクル回数と色差
—○— MFC複合樹脂 ……●— GFRP —●— CFRP

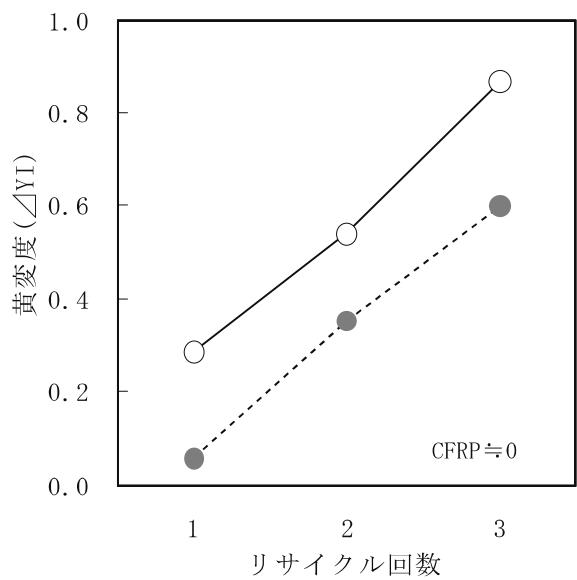


図6 リサイクル回数と黄変度
—○— MFC複合樹脂 ……●— GFRP

れたため、3種類の樹脂について蛍光X線分析を行った（表3～5）。リサイクル後の試料において検出されたX線強度について、リサイクル前の試料と同等の数値を示したもの除外した結果、MFC複合樹脂についてはリサイクル回数によらず、いずれもリサイクル前の試料に対し、大きな変化が認められなかつたが、GFRPにおいてリサイクル回数とともに鉄成分に係るX線強度の増大が顕著に認められた。そこでGFRPについてリサイクル回数との相関を調べた結果、図7に示す高い相関が認められたことから、リサイクル時の粉碎あるいは成形プロセスにおける鉄成分の混入が示唆された。今回対象とした材料の中でGFRPの纖維径が最も大きく、硬さも比較的高いため、リサイクル時に破断した纖維が粉碎機の刃物、成形機のスクリュあるいは金型等の摩耗を引き起こし、鉄成分の混入を生じたことが推察された。

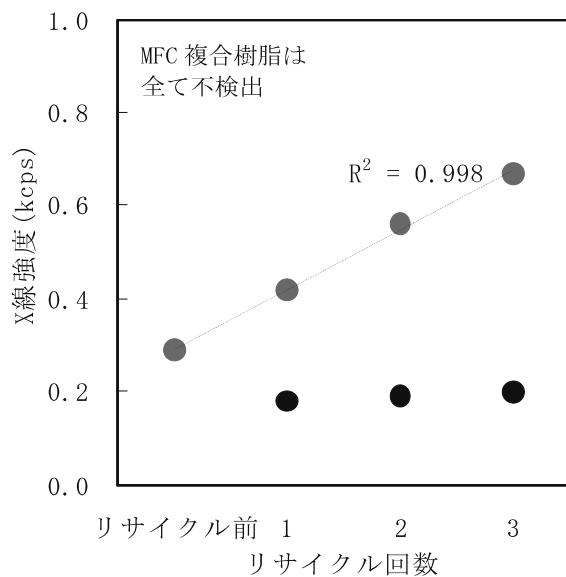


図7 リサイクル回数と鉄成分に係るX線強度
● GFRP ● CFRP

表3 MFC複合樹脂に含まれる金属成分に係るX線強度 (kcps)

リサイクル回数	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Sr	Zr
リサイクル前	ND	0.04	0.03	0.04	ND	ND	0.07	ND	ND	ND
1回	ND	0.03	0.03	0.05	ND	ND	0.08	ND	ND	ND
2回	ND	0.03	0.02	0.04	ND	ND	0.08	ND	ND	ND
3回	ND	0.03	0.03	0.05	ND	ND	0.08	ND	ND	ND

一方、GFRPの色差が顕著に上昇した要因についてリサイクル時における無機成分の混入が疑わ

**表4 GFRPに含まれる金属成分に係る
X線強度 (kcps)**

リサイクル回数	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Sr	Zr
リサイクル前	0.02	0.85	3.04	0.06	0.21	0.06	7.70	0.29	1.51	0.97
1回	0.01	0.83	3.11	0.06	0.22	0.05	7.72	0.42	1.40	0.99
2回	0.02	0.84	3.24	0.06	0.21	0.06	7.90	0.56	1.42	0.84
3回	0.02	0.87	3.40	0.06	0.20	0.05	7.89	0.67	1.48	0.82

**表5 CFRPに含まれる金属成分に係る
X線強度 (kcps)**

リサイクル回数	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Sr	Zr
リサイクル前	ND	0.07	0.04	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1回	ND	0.06	0.04	0.12	ND	ND	ND	0.18	ND	ND
2回	ND	0.06	0.05	0.16	ND	ND	ND	0.19	ND	ND
3回	ND	0.07	0.04	0.15	ND	ND	ND	0.20	ND	ND

4 まとめ

一般に耐衝撃性が劣るといわれるセルロース系複合樹脂について、MFC複合樹脂がGFRPと同等の衝撃強さ 5 kJ/m²を示し、曲げ弾性率も同等以上であったことから、次世代自動車の内装部材等への適用が期待される。

リサイクル3回後においてMFC複合樹脂の引張強さの低下率は11%と低く、さらに曲げ弾性率は強度低下が認められなかった。衝撃強さは16%低下したものの、GFRPおよびCFRPの強度の絶対値と比較して、それらを超える高い水準を維持していたことから、資源循環に適した材料であることを確認した。

一方、MFC複合樹脂の耐熱性に関し、リサイクル回数によらず140°C以下での耐熱変形性を示したこと、さらにリサイクル時の熱履歴による著しい変色を生じなかつたことから、高温環境下での

耐熱性が要求される自動車部材への適用が期待される。

本県において、大学ならびに自動車用樹脂製品や資源循環分野の先進企業等、産学官金により構成されるCNF活用資源循環研究会を令和4年2月に設立し、自動車部材へのCNF活用による循環型経済のビジネスモデル構築を目指した活動を実施しているため、本成果を活用することにより、MFC複合樹脂の自動車関連製品として適用可能な部材候補選定に役立てるとともに社会実装に向けた研究開発を継続していく。

謝辞

MFC複合樹脂等、試料の成形について多大な御協力を賜りましたイオインダストリー株式会社 豊田峻様に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) トヨタ車体株式会社：『セルロースナノファイバーリサイクルの性能評価事業委託業務（セルロースナノファイバーを用いた自動車部品のリサイクル性に関する検討）成果報告書』(平成30年度)
- 2) 矢野経済研究所：『セルロースナノファイバー世界市場に関する調査を実施（2023年）』(令和5年4月3日プレスリリース)
https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/3237
- 3) 青木憲治：ポリプロピレン系複合材料における無水マレイン酸変性PPの機能と役割. 日本接着学会誌, 57 (2), 65-70, (2021)