

平成27年度
革新的ものづくり産業事業創造促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「マイクロファイラー化技術の応用による環境対応
資源を活用した機能性プラスチックの創成」

研究開発成果報告書概要版

平成28年 3月

委 託 者 中部経済産業局
委 託 先 公益財団法人富山県新世紀産業機構
再委託先 戸出化成株式会社
株式会社戸出オーフィット
国立大学法人京都工芸繊維大学
富山県工業技術センター
富山県農林水産総合技術センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	4
1-3 成果概要	9
1-4 当該研究開発の連絡窓口	10

第2章 本論

2-① 長繊維対応型複合材料製造装置	11
2-② 複合材の開発	13
②-1 木粉混練樹脂	13
②-2 クリンカアッシュ混練樹脂	14
②-3 フライアッシュ混練樹脂	16
②-4 アルミスラッジ混練樹脂	18
②-5 長繊維混練樹脂	20
②-6 難燃性評価	24
②-7 耐薬品性評価	25
②-8 吸水性評価	26

最終章 全体総括

(1) 複数年の研究開発成果	27
(2) 研究開発後の課題・事業化展開	31

第1章 研究開発の概要

製造業は国際的な分業化が進み、川下製造業者においても、競争力に勝てる製品や優れた機能性の高い新素材のニーズがある。あわせて、資源の有効活用やリサイクル技術、環境に対応した製品の開発も高まっており、環境負荷が低減できる新機能性素材の開発には大きな期待が寄せられている。

本研究は、戸出化成グループが所有するマイクロフィラー化技術を用い、ポリプロピレン（以降 PP と表示する）やポリエチレン（以降 PE と表示する）などのプラスチック原料に、工業系廃棄物や森林資源をフィラー材として混練し、新しい機能を有する複合材料を製造するための技術開発研究である。

事業の取り組みとしては、当初次のようなテーマを掲げ研究を始めた。

- ①中部電力㈱で発生する火力発電所の燃焼灰のうち、リサイクル利用が難しいとされるクリンカアッシュ（多孔質フィラーとして軽量化を実現できる可能性）、水力発電所ダムの流木等を活用し、軽量で剛性に優れた自動車バンパー・電子部品・電気機器にも利用できる複合材料の作出。
- ②三協立山㈱で発生するアルミスラッジ（水酸化物であり難燃性のフィラーとなる可能性）及び廃プラスチックを活用した、難燃・不燃の建材用複合材料の作出。
- ③シヤチハタ㈱が富山県木材研究所と開発した熱硬化性樹脂製品の原料である蒸煮により改質したセルロース系バイオマスを活用した耐薬品性の高い射出成型用複合材料の作出。

平成25年度は、フィラー材の混練を可能にするための機械の改良を行い、平成26年度は、各種フィラー材の分析や選別を行うとともに、プラスチック原料に混練するための技術開発、複合した材料の持つ機能性の評価、製品製造時の課題などについて研究開発を行った。また、バイオマス系複合材料では、木粉等を混練するだけでなく、樹皮を蒸煮改質し石臼で解繊して製造する長繊維製造技術にも取り組んだ。平成27年度は、川下産業のニーズに適合したレベルの製品製造技術を確立することを柱に、複合材料の量産技術、物理特性や新たな機能性の評価を行い、実用化に向けて紫外線による耐光性や耐薬品性などの試験とあわせて、サンプル出荷や展示会での出展、企業と商品開発のための製品試作等を行った。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-①研究の背景

本研究開発は、戸出化成グループが持つマイクロフィラー化技術を応用し、①中部電力㈱

で発生する火力発電所の燃焼灰のうち、クリンカアッシュとフライアッシュをフィラー材として選定し、軽量で剛性に優れた自動車バンパー・電子部品・電気機器にも利用できる複合材料を開発する。②三協立山(株)で発生するアルミスラッジの中でも、水酸化アルミニウムの含有量が多いアルミスラッジ A を用い、難燃性の建材用複合材料を開発する。③シヤチハタ(株)が富山県農林水産総合技術センターと開発した熱硬化性樹脂製品の原料である蒸煮により改質したセルロース系バイオマスの製造技術を応用し、樹皮を複合材料に混練し、強度の補強効果と利用して耐薬品性の高い射出成型用複合材料を開発する。これらの技術開発を行った。また、物理的強度や機能性評価は京都工芸繊維大学、フィラー材の基礎物性や分析は富山県工業技術センター、木粉利用や長繊維製造技術は富山県農林水産総合技術センターで実施した。

1-②研究目的及び目標

本研究では、中小ものづくり高度化法及び中小ものづくり高度化指針の趣旨に従い、具体的に次のような目標を立てている。

- ①クリンカアッシュを活用した軽量複合材料では、密度 1.4 g/cm^3 以下、曲げ弾性率 2000 MPa 以上、シャルピー衝撃強度 8 kJ/m^2 以上を有する複合材料を製造する技術を開発すること。単価を現行樹脂の2割減程度にすること。
- ②アルミスラッジを活用した難燃性・不燃性建材用複合材料では、難燃性・不燃性の建材用複合材料を製造し、難燃性 V-0 をクリアした複合材料を製造する技術を開発すること。成形性は、射出成型及び異型押出成型のグレードごとに協議決定し、単価を現行樹脂の2割減程度にする。
- ③耐薬品性射出成型用複合材料では、熱硬化性樹脂製品の原料である蒸煮改質したセルロース系バイオマスを20%以上混練し、シャルピー衝撃強度 5 kJ/m^2 以上の耐薬品性の高い射出成型用複合材料を製造する技術を開発すること。
- ④フライアッシュを混練した複合材料に関しては、技術委員会のアドバイザーより、フライアッシュの利用を追加することを求められ、複合材料の物性、機能性等の研究を行なった。

また、研究の目的としては、次の項目が挙げられる。

1) 長繊維対応型複合材料製造装置

今回の研究では、マイクロフィラー混練用の高分子複合材料製造装置 ($\phi 70 \text{ mm}$ 、

二軸押出機)で、様々なフィラー材を混練するため、混練時に工夫が必要である。特に、混練時に原料が停滞すると原料に過剰な熱履歴が生じ生産量が増加しない。目標は複合材料を時間当たり 200 kg 以上製造可能な装置に改良することである。また、平成 27 年度は長繊維の製造を行い、木粉と混練した複合材料の評価やフィラー材の分散性、機能性の確認や評価を行う。

2) 複合材料の開発

① クリンカアッシュを用いた複合材料

複合材料としては、曲げ弾性率 2GPa 以上、シャルピー衝撃強度 8kJ/m²以上を目標とし、価格を現行樹脂の 2 割減を目標に開発する。

フィラー材として、石炭灰の中でも飛灰であるフライアッシュを追加し、混練可能量や物理特性、機能性について評価を行う。

② アルミスラッジを用いた複合材料

アルミスラッジは、富山県内企業である三協立山(株)グループのサッシ加工時に出るアルミスラッジを用いるが、2 種類のタイプがある。平成 27 年度は、アルミスラッジ A を用いて難燃性複合材料を製造できる可能性の検討を行う。

③ 木粉および長繊維を用いた複合材料

PP と木粉を混練した複合材料に、強度補強材として樹皮を蒸煮し改質して製造した長繊維を混練する研究を行う。長繊維は原料が樹皮であることから、これを効率よく製造するには解繊が必要で、解繊後の長繊維のアスペクト比が補強効果に影響する可能性がある。平成 27 年度は、長繊維の製造技術確立を目的に研究を進める。複合材料としては、セルロース系バイオマスの混練率 20% 以上を目標とし、物理的強度はホモ原料の 70% を目標とする。

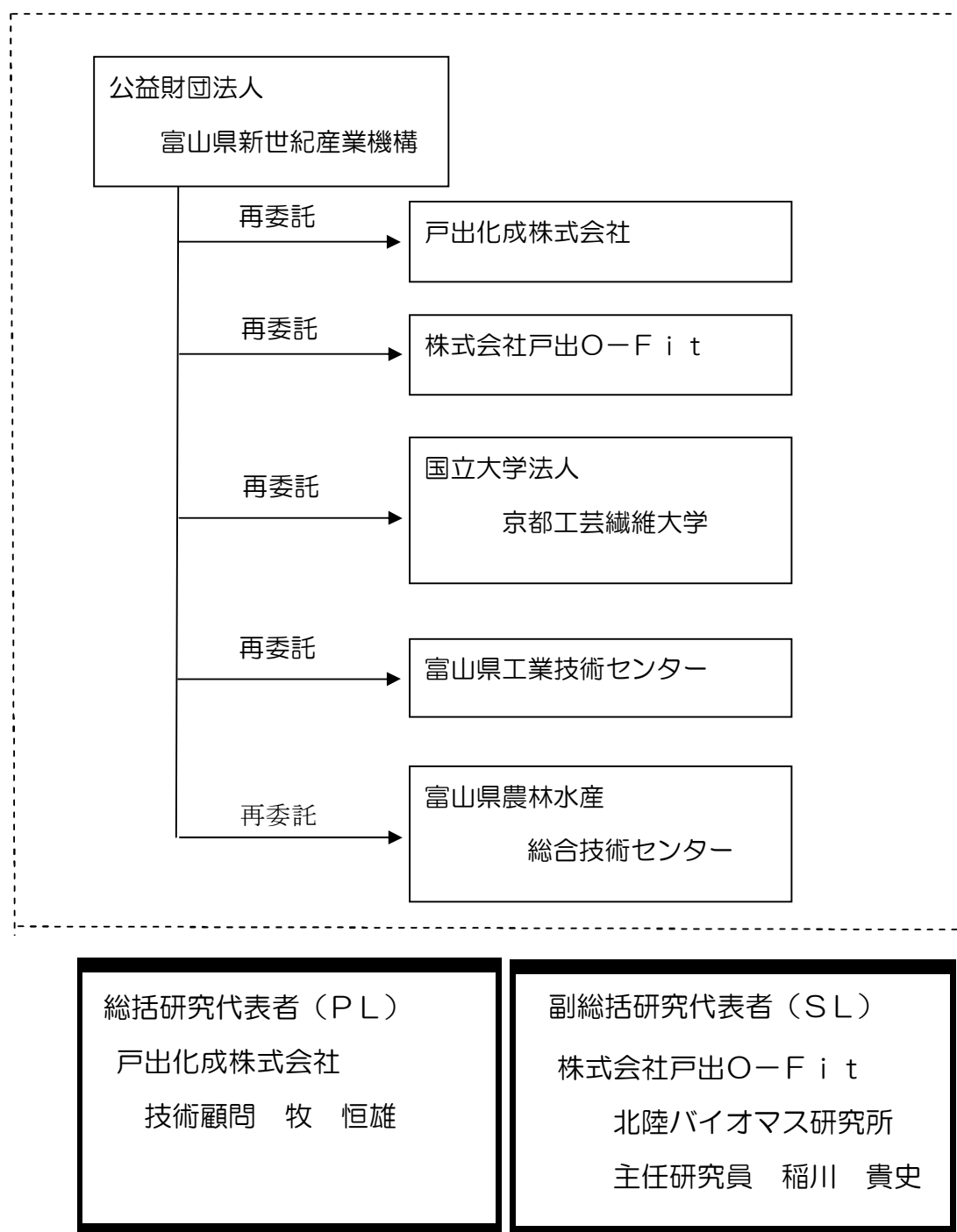
3) 製造管理

フィラー材の品質保持と安定供給方法、複合材料製造装置の運転要領や点検マニュアルの作成、品質保持のための機械検査要領及び検査項目の策定、出荷のための荷姿の検討や出荷手配の確認、原価の計算等を行なう。さらに、本複合材の製造において PP より硬いフィラーを大量に入れることによる混練機のパドル等の機械類の磨耗や損傷が考えられるが、これらの機械的なトラブルの対策や、24 時間の連続運転を行うための製造人員確保や勤務体制なども検討する。

1-2 研究体制

本研究の研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者は以下の通りである。

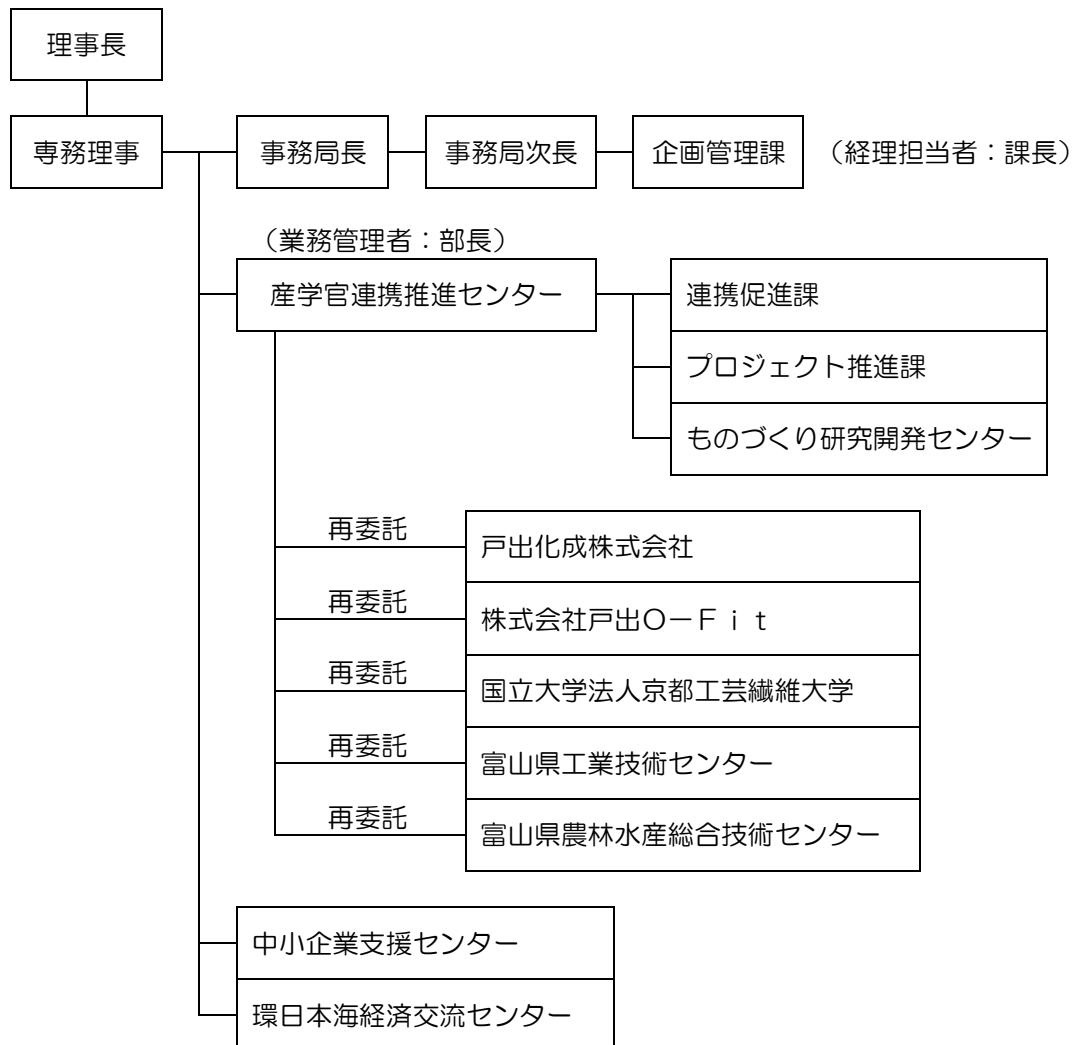
1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

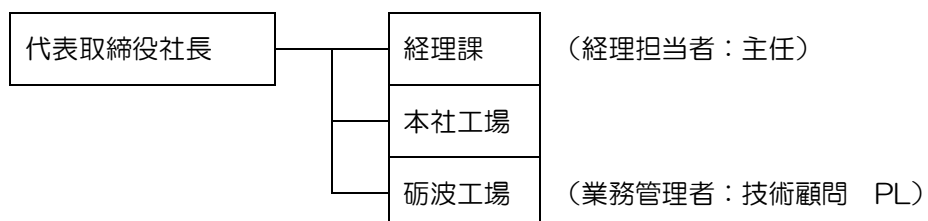
①事業管理機関

[公益財団法人富山県新世紀産業機構]

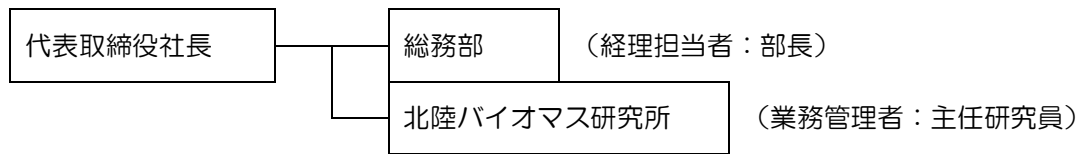


②（再委託先）

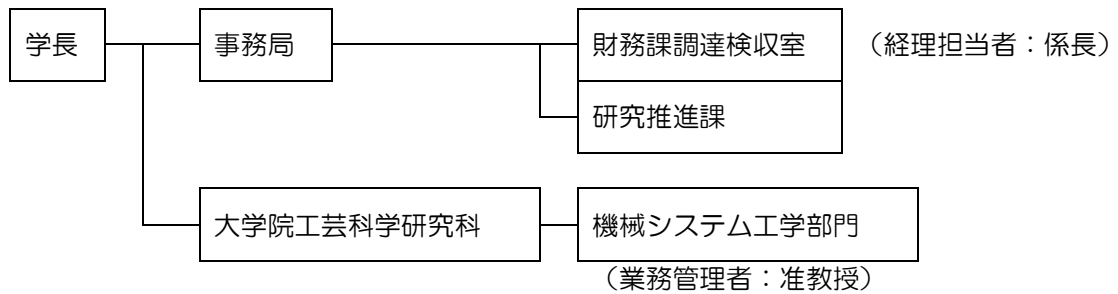
[戸出化成株式会社]



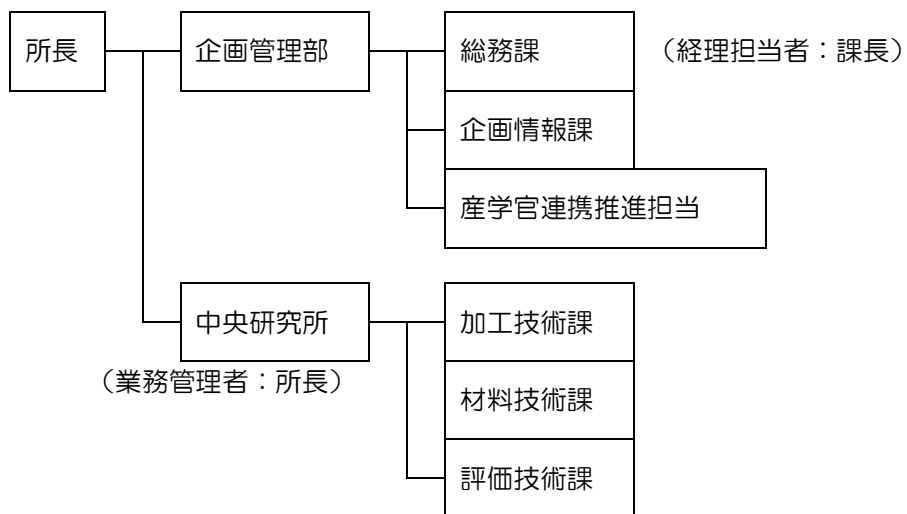
[株式会社戸出オーフィット]



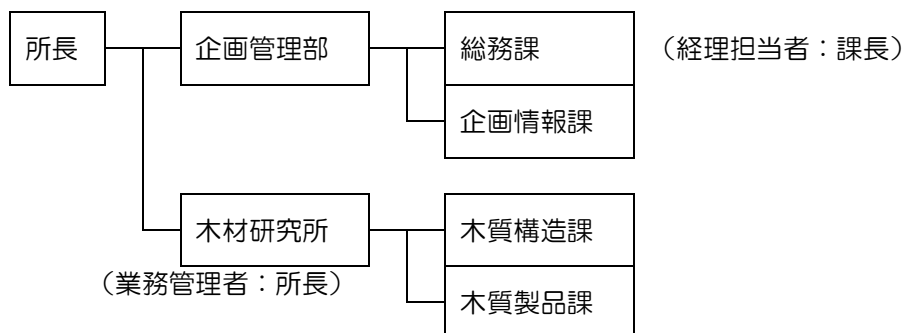
[国立大学法人京都工芸繊維大学]



[富山県工業技術センター]



[富山県農林水産総合技術センター]



3) 管理員及び研究員

【事業管理機関】

公益財団法人富山県新世紀産業機構

〒930-0866 富山県富山市高田529番地

(最寄駅：西日本旅客鉄道株式会社 北陸本線 富山駅)

管理員

氏 名	所属・役職
角崎 雅博	産学官連携推進センター センター長、部長
吉岡 茂喜	産学官連携推進センター 産学官連携コーディネーター
駒城 真人	産学官連携推進センター プロジェクト推進課 課長補佐
山崎 努	産学官連携推進センター プロジェクト推進課 副主幹
渡邊 千晶	産学官連携推進センター プロジェクト推進課 主事

【再委託先】

戸出化成株式会社

〒939-1114 富山県高岡市戸出西部金屋414番地

(最寄駅：西日本旅客鉄道株式会社 北陸本線 高岡駅)

研究員

氏 名	所属・役職
高畑 敏夫	代表取締役社長
牧 恒雄	技術顧問 (PL)

株式会社戸出O-F i t

〒939-2251 富山県富山市下大久保2820番地

(最寄駅：西日本旅客鉄道株式会社 北陸本線 富山駅)

研究員

氏 名	所属・役職
吉井 哲三	北陸バイオマス研究所 取締役
稲川 貴史	北陸バイオマス研究所主任研究員(SL)

国立大学法人 京都工芸繊維大学

〒606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地

（最寄駅：西日本旅客鉄道株式会社 東海道本線 京都駅）

研究員

氏 名	所属・役職
飯塚 高志	工芸科学研究科 機械システム工学部門 准教授

富山県工業技術センター

〒933-0981 富山県高岡市二上町150番地

（最寄駅：西日本旅客鉄道株式会社 北陸本線 高岡駅）

研究員

氏 名	所属・役職
水野 渡	企画管理部 産学官連携推進担当 副主幹研究員
住岡 淳司	中央研究所 材料技術課 主任研究員

富山県農林水産総合技術センター

〒939-0311 富山県射水市黒河新4940

（最寄駅：西日本旅客鉄道株式会社 北陸本線 高岡駅）

研究員

氏 名	所属・役職
藤澤 泰士	木材研究所 木質製品課 副主幹研究員
鈴木 聡	木材研究所 木質製品課 副主幹研究員

アドバイザー

- ①中部電力株式会社
- ②シヤチハタ株式会社
- ③三協立山株式会社

1-3 成果概要

1) 長繊維対応型複合材料製造装置

PPとフィラー材を混練する場合、混練温度、材料の水分、練り返し状況、パドル形状、パドルの回転速度、材料の投入量が課題になる。本研究における長繊維の混練ではパドル形状と配置パターン変更して検討した。長繊維をせん断し難いパドルとして切り込みの入ったパドルを3箇所に入込んで製造を行った。富山県工業技術センターでフィラー成分の量や形状について分析した結果、混練によるせん断破壊は認められず、フィラーも十分に分散していたことから、現在のパドルの配列は、原料をPPとした場合、いずれのフィラーでも混練することが出来た。また、15時間連続製造試験では、生産量が当初目標である200kg/hを上回る250kg/hで連続製造が可能で、カッターの改良で300kg/hの製造が可能であることが分かった。

2) 複合材料の開発

複合材料の製造では、火力発電所から出るクリンカアッシュ、フライアッシュ、アルミ製品製造業者から出るアルミスラッジ、森林組合から出る木粉をフィラー材として用いた。また、樹木の樹皮を蒸煮改質して粉碎した長繊維を製造し、混練試験を実施した。

①クリンカアッシュを用いた複合材料

クリンカアッシュは成分分析の結果、ケイ素 51.3%、鉄 21.4%、アルミニウム 17.8%を含有した材料で、粒度が大きくプラスチックに混練するには、粒度調整が必要であった。実際に混練した材料は80μmで分級したもので、30%から70%まで混練して検討したが、クリンカアッシュを増やすとシャルピー衝撃値が下がり、目標値であるシャルピー衝撃強度 8kJ/m²を達成するのは難しい。また、鉄分が多く目標の一つである軽量化には至らなかった。

②フライアッシュを用いた複合材料

フライアッシュは球形をした微細なフィラーで、混練量は70%でも可能である。70%混練した材料では、曲げ弾性率は2000MPaをクリアしたが、シャルピー衝撃強度 8kJ/m²以上がクリアできなかった。しかし、フライアッシュ 50%の材料はPPのバージン材以上の値を示し、複合材料として利用可能であった。また、フライアッシュを入れると価格が低下するだけでなく、紫外線に対する耐光性が向上、600時間暴露しても、物性に劣化が見られなかった。

③アルミスラッジを用いた複合材料

アルミスラッジは、難燃性を期待してフィラー材として混練するもので、アルミスラッジ A は、水分量が 5.7%程度の乾燥品で、成分はギブサイト（水酸化アルミニウム 96%）であり、形状は粒状で混練し易い形状である。一方、アルミスラッジ C は不定形物質で構成されており、アルミニウム 64.5%、イオウ 15.8%、ケイ素 8.7%とアルミニウムを主成分とした水酸化物や酸化物の混合物で、水分量が 76.4%と高く、乾燥などの前処理に費用がかかり、難燃性になるかどうかは不明である。アルミスラッジ A を 70%混練した材料は、PP や PE でも難燃性試験 UL94 試験で V-O を示し、難燃性をもった材料が開発できた。

④木粉および長繊維を用いた複合材料

木粉をフィラー材として 30%程度混練すると、曲げ弾性率が大きくなるが耐衝撃性は低下する。環境配慮型のプラスチックを作るには、50%を超える木粉の混練が必要で、強度の低下が予想されるが PP にバイオマス由来の長繊維を混練し、繊維補強的な機能性を発揮できるのではないかと考え、長繊維の製造および混練試験を実施した。長繊維の製造は、バークを粉砕し 135℃、0.65MPa の飽和水蒸気で蒸煮したが十分な解繊が出来ず、石臼処理を行う解繊機を導入した。その結果、改質処繊処理を行うと樹皮表面に毛羽立効果が見られ、解繊機で処理すると長繊維の割合が 30%増加し処理効果が認められた。また木粉 50%の材料に長繊維 5%を混練すると、シャルピー衝撃値が大きくなり、目標値であった 5 kJ/m²をクリアできた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

戸出化成株式会社 技術顧問 プロジェクトリーダー（PL） 牧 恒雄

〒939-2251 富山県富山市下大久保 2820 番地

電話 076-461-5440

Fax 076-461-5449

第2章 本論

2-①長繊維対応型複合材料製造装置

複合材料混練機にPPとフィラー材を混練する場合、混練温度、材料の水分、練り返し状況、パドル形状、パドルの回転速度、材料の投入量が課題になる。そこで、長繊維の混練を予定していることから、パドルの形状と配置を工夫し、せん断破壊が生じ難い形状のパドルを用いて製造試験を行った。その結果、PPでは、いずれのフィラー材も混練することが可能で、富山県工業技術センターで分析した結果、混練によるせん断破壊は認められず、フィラーも十分に分散していたことから、PPを用いた場合は、現在のパドル形状で十分混練が可能であることが分かった。



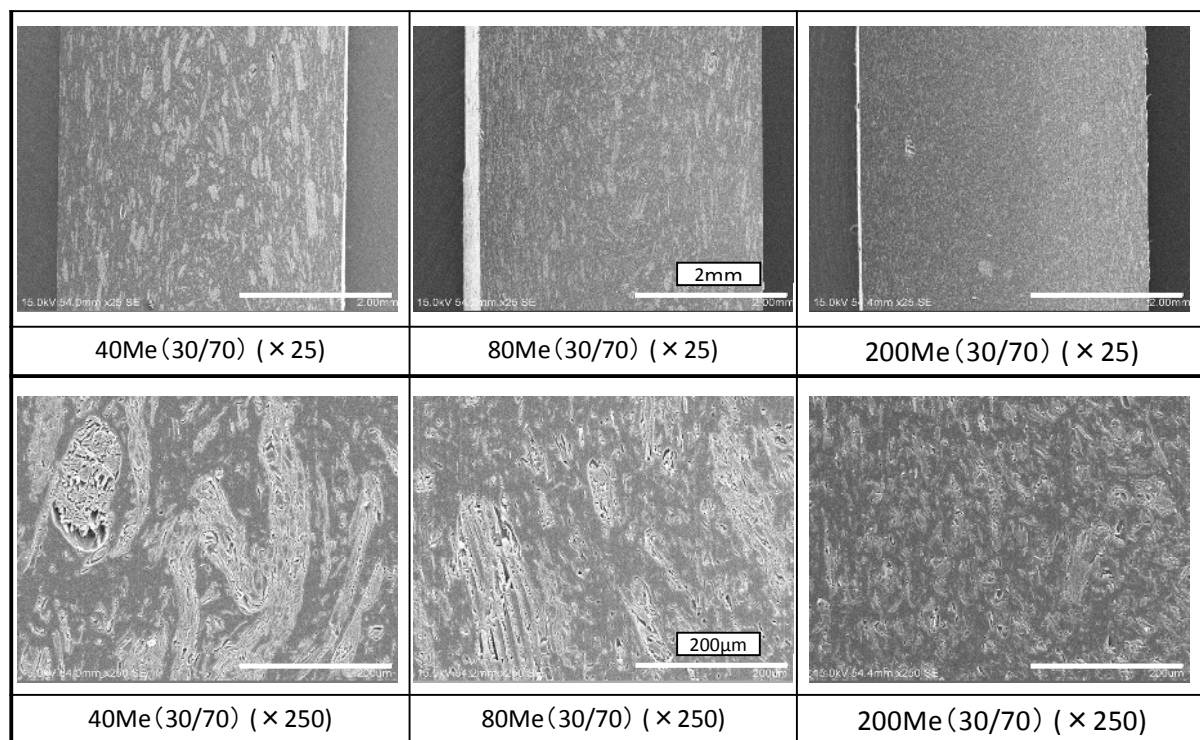
図-1 混練パドル



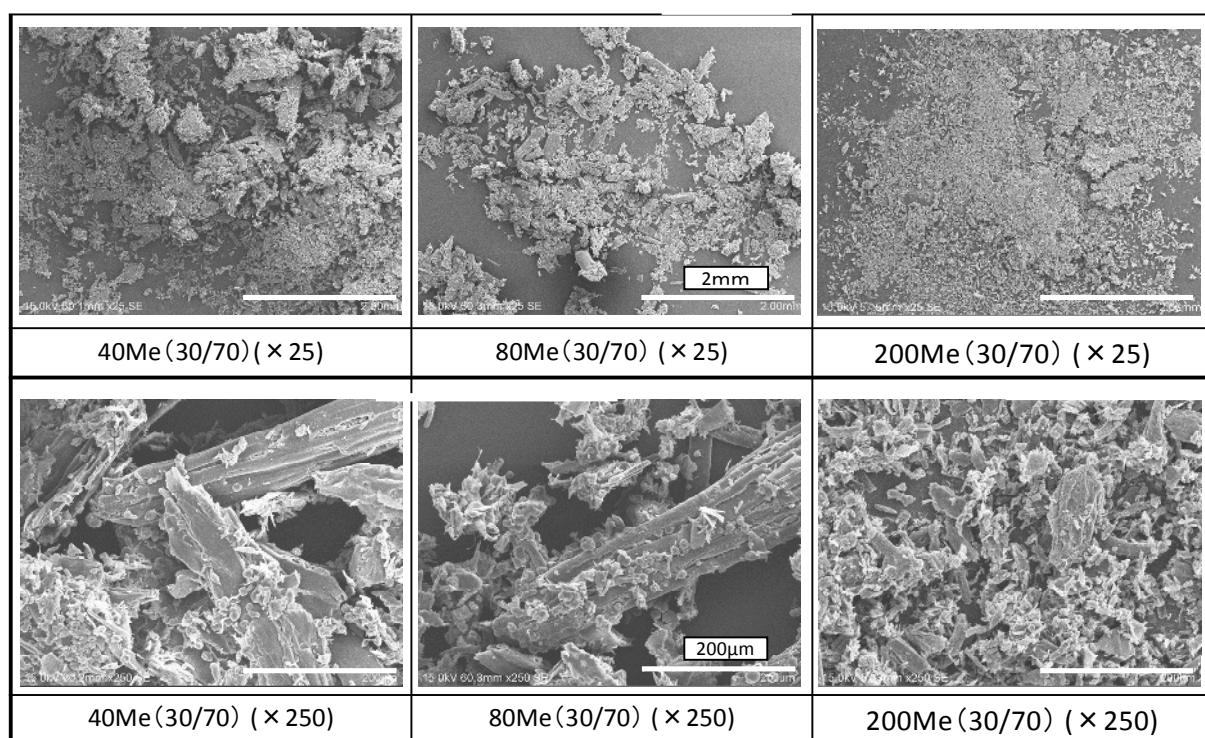
図-2 長繊維用切り欠きパドルと混練機

混練機の性能を検証するために、富山県工業技術センターにおいて、複合材料の分散性や木粉の抽出試験を行った。その結果を図一3、4に示す。結果を見ると、木粉はPPと十分に混練されており、木粉の分散性も高く大きな木粉もせん断されずにPPに混練されており、パドルの改良が成功したことを示している。

また、15時間連続試験結果より、生産量は当初目標の200kg/hを上回る250kg/hで連続的に製造ができ、サンプル出荷が可能な状態に製造装置を調整できた。



図一3 木粉の混練状況（木粉を 40、80、200 メッシュで分けている）



図一4 木粉の抽出試験

2-② 複合材の開発

複合材に混練するフィラー材としては、次の6つを検討した。木粉樹皮は、富山県産スギ材である。クリンカアッシュ、フライアッシュは中部電力の火力発電所から出た材料である。アルミスラッジは、2種類あり富山県内の工場からでた材料である。ベース材料としてPPは日本ポリプロ社製のMA3を用いた。



アルミスラッジC



スギ木粉(80Me)



スギ樹皮



クリンカアッシュ(18Me)



フライアッシュ

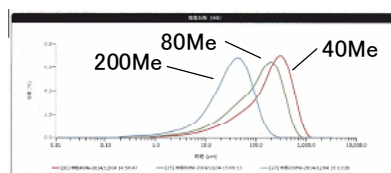
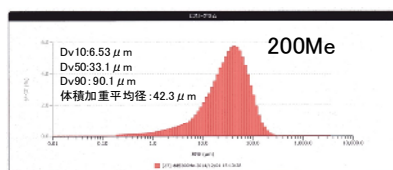
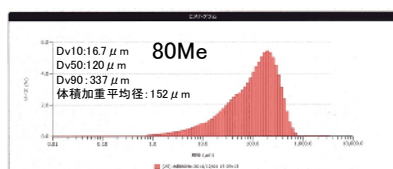
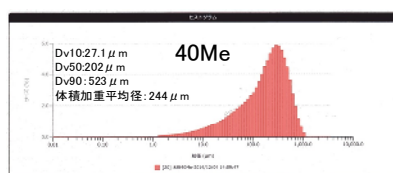


アルミスラッジA

図—5 評価に用いた各種フィラー

②-1 木粉混練樹脂 (WPC=Wood Plastic Composite)

木粉は、富山県産のスギで作られており、粒度分布等は以下の通りである。



重ね合わせグラフ

水分量

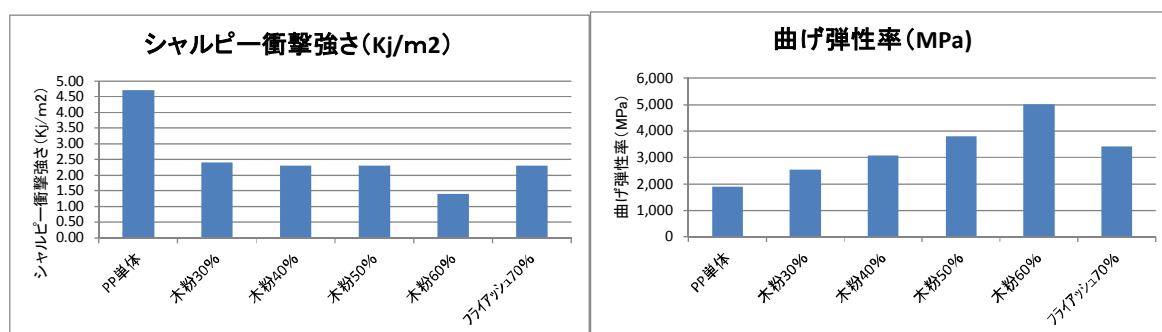
木粉	水分量(%)
40Me	10.9
80Me	7.5
200Me	8.3

測定条件
方式: 赤外線加熱乾燥質量測定式
加熱温度: 120°C
終点検出: 0.01%変化

図—6 木粉の評価

この結果から、メッシュが大きい 40Me では、粒度分布も大きい方に集まり、D50（粒度の中で 50%に位置する粒径の大きさ）の粒径は $202\mu\text{m}$ であったが、メッシュが細かい 200Me では、D50 の粒径は $33.1\mu\text{m}$ で体積荷重平均径も $42.3\mu\text{m}$ と混練し易い粒径になっている。

木粉は 40Me、80Me、200Me の 3 種類の WPC をつくり、ブロックタイプの PP と物性データを比較検討した。WPC は混練時では、混練率が 30～50% までは問題無くスムーズに押出すことが出来たが、混練率が 70% になると、シリンダー内にガスがたまり始め、材料に毛羽立ちが見られた。また、射出成型時は 40% 以上になると表面にシルバーが発生する。従って、WPC は 30%～50% の範囲で混練することが好ましい。



図一七 木粉の物性

表一 1 WPC の総合評価

	30%	40%	50%	60%	FPC70
シャルピー値	×	×	×	×	△
引張降伏応力	△	△	△	×	○
曲げ応力	○	○	△	×	○
曲げ弾性係数	○	○	○	○	○
MFR	6.637	3.144	2.242	1.651	—

以上の結果から、WPC はバージン材より耐衝撃性が低下するが、30%～50% の範囲で利用する場合、他の物性はバージン材以上の強度を示したことから、耐衝撃性が小さい部材で利用することは十分可能である。

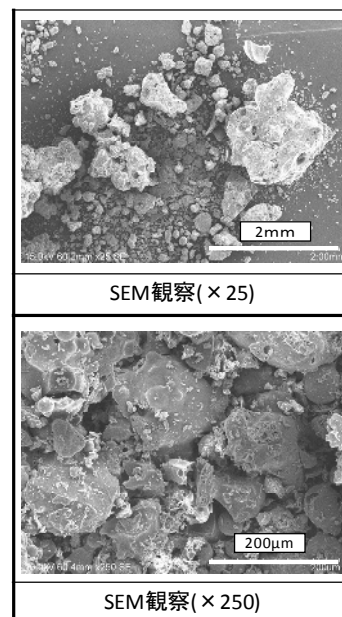
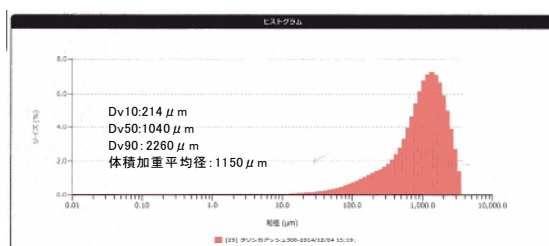
②-2 クリンカアッシュ混練樹脂 (CPC)

クリンカアッシュは、一度粉砕されているが粒径は大きく、このままでは利用できないことから、ふるい分が必要である。また、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、粒状表面が粗く粒子に角があるので混練に注意が必要である。

試料	水分量(%)
3000メッシュ	0.1

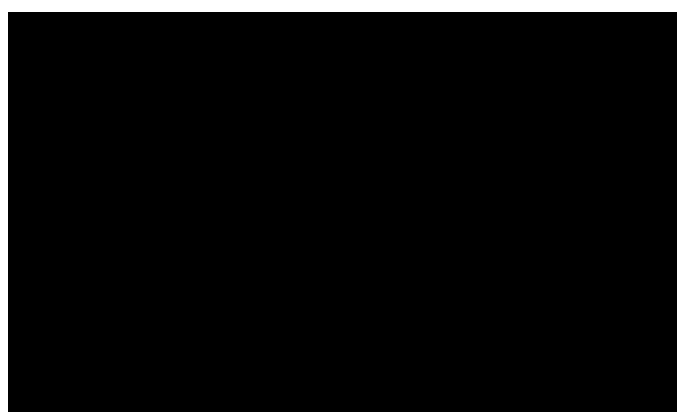
ムライト(アルミノケイ酸塩鉱物)	分量(%)
ケイ素 (Si)	51.33
鉄 (Fe)	21.36
アルミニウム (Al)	17.75

粒度分布



図一8 クリンカアッシュの評価

80M eで分級したクリンカアッシュを、30%、40%、50%、60%、70%と混練量を変えて物理特性試験を行った。クリンカアッシュは角のある形状の粒で、MFR など射出成形するときのデータを得にくい。一般に、クリンカアッシュは多孔質の物質といわれているが、成分に鉄分が20%程度混じっているので多く混練すると軽量化は難しい。



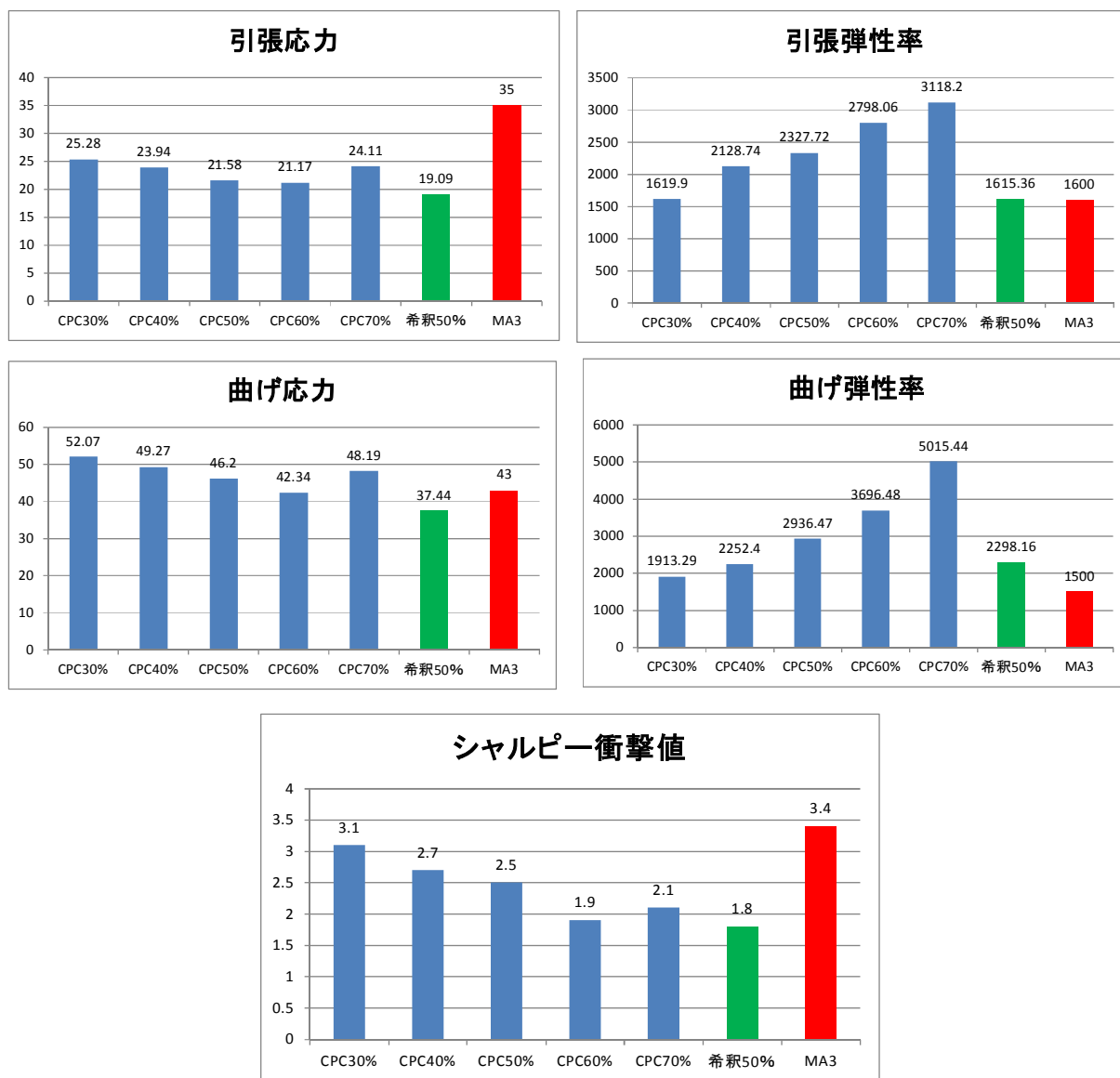
図一9 クリンカアッシュ混練物の密度

密度を見ると60%以上混練すると、1.4以上の値になる。また、物性を図一10に示す。

表一2 クリンカアッシュの物性試験結果

	30%	40%	50%	60%	70%	希釈50%	MA3
シャルピー値	△	×	×	×	×	×	3.4
引張応力	×	×	×	×	×	×	35.0
引張弾性率	○	○	○	○	○	○	1600.0
曲げ応力	○	○	○	○	○	△	43.0
曲げ弾性係数	○	○	○	○	○	○	15000.0

(バージン材)



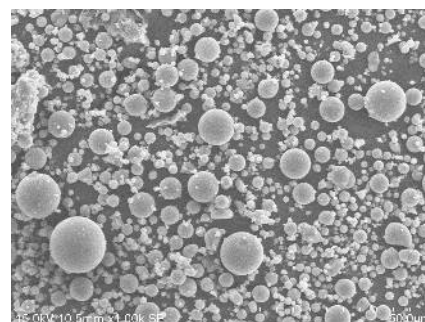
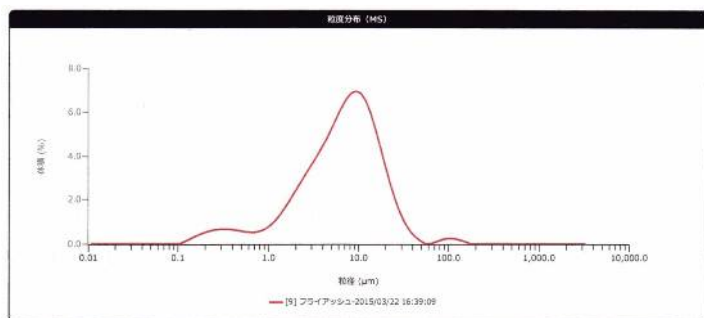
図ー１０ クリンカアッシュの物性

物性の値を、表一２に示す。曲げ弾性率や引張弾性率は、混練量が多くなると大きくなる傾向にある。当初の計画では密度 1.4 g/cm^3 以下、曲げ弾性率 2000 MPa 以上、シャルピー衝撃強度は 8 kJ/m^2 以上を目標にしていたが、シャルピー衝撃値は大きくならず、目標値をプラスチック原料のバージン材に近い値にまで下げても、混練量 30% 以下の複合材料でないと目標値に到達しなかった。また、シャルピー値を上げるために、PE で希釈したが、その効果も無かった。

②ー３ フライアッシュ混練樹脂（FPC）

フライアッシュは、JIS 製品で品質や規格が保証されており、灰であることから熱に影響されることも無く、形状は球状であることから混練し易い材料である。

水分量：0.59%



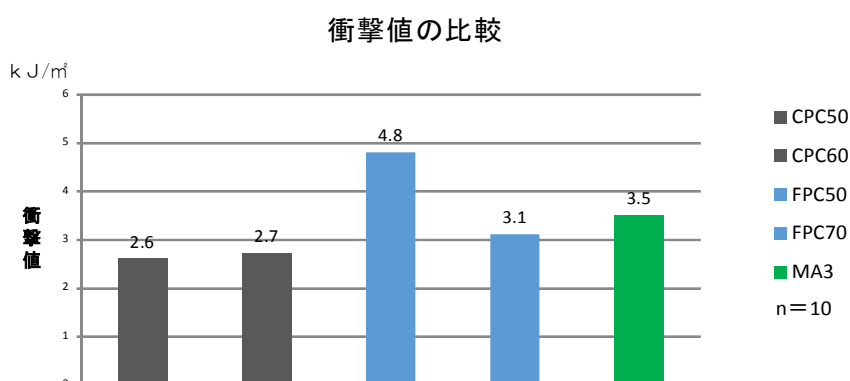
SEM観察 (×1000)

図ー１１ フライアッシュの評価

フライアッシュは、多量のフィラーを混練できる可能性があることから、50%と70%混練して比較した。その結果、表ー３に示すように FPC50%の材料がバージン材と同程度の性能を示しFPC50%の方が、強度的に適していた。

	FPC70%	FPC50%	バージン材
シャルピー衝撃値(kJ/m ²)	3.1	4.0	3.5
引張最大応力(MPa)	25	29	43
引張弾性率(MPa)	2700	1800	1600
曲げ最大応力(MPa)	59	57	35
曲げ弾性率(MPa)	4928	2516	1500
密度(g/cm ³)		1.3	
MFR(g/10min)		5.0	
			(MA3)

表ー３ フライアッシュ混練樹脂の比較



図ー１２ フライアッシュとクリンカアッシュの衝撃値比

また、フライアッシュを50%混練した材料について、神奈川科学アカデミーで紫外線に対する耐光性試験を行った。その結果、通常 PP は、屋外で使えないといわれているが、この結果を見るとフライアッシュを混練したPPは、フライアッシュが紫外線を遮断する効

果があり、PPの劣化がほとんど進行しなかったと考えられる。従って、紫外線へ耐光性があると言うことは、このFPC材料が屋外で使えることを意味しており、用途が広がる可能性が高い。

表一４ FPC50の耐紫外線試験の結果（神奈川科学技術アカデミーに委託）

（600時間の暴露試験）

試験項目		試験結果					
		PP			フェーズ 4-FPC50%		
		紫外線 照射前	紫外線 照射後	紫外線 照射後 の変化 率(%)	紫外線 照射前	紫外線 照射後	紫外線 照射後 の変化 率(%)
曲げ試験	強さ[MPa]	52.9	28.3	-46.5%	54.2	55.2	+1.8%
	弾性率[MPa] (0.05-0.25%割線弾性率)	1855	828	-55.4%	3153	3054	-3.1%
	弾性率[MPa] (初期接線法)	1859	787	-57.7%	3140	3047	-3.0%
引張試験	強さ[MPa]	35.7	18.5	-48.2%	30.1	30.3	+0.7%
	弾性率[MPa] (0.05-0.25%割線弾性率)	1785	1285	-28%	3240	3224	-0.5%
	弾性率[MPa] (初期接線法)	1785	1091	-38.9%	2963	2943	-0.7%
	破壊呼びひずみ[%]	20	3.5	-82.5%	3.2	3.1	-3.1%
圧縮試験	強さ[MPa]	55.7	42.3	-24.1%	56.7	57.4	+1.2%
シャルピー衝撃値[kJ/m ²]		2.9	0.8	-72.4%	3.0	1.8	-40%
比重		0.91	0.91	0%	1.26	1.26	0%
ロックウェル硬度[HRR]		104	100	-3.8%	99	103	+4.0%
表面抵抗率[Ω]		1.9× 10 ¹⁷	2.4× 10 ¹⁵	低下	3.1× 10 ¹²	2.0× 10 ¹³	上昇

②ー４ アルミスラッジ混練樹脂（APC）

アルミスラッジには２種類のタイプがあるが、それぞれ成分や状態が異なる。
アルミスラッジ A は、通常粉体で、水分含水率も 6%前後で前処理の必要がなく、そのままフィラー材として利用できる。また、成分の殆どが水酸化アルミニウムで安定しており、水酸化アルミニウムは難燃材としての機能があり、フィラーを添加

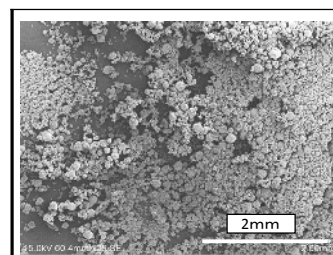
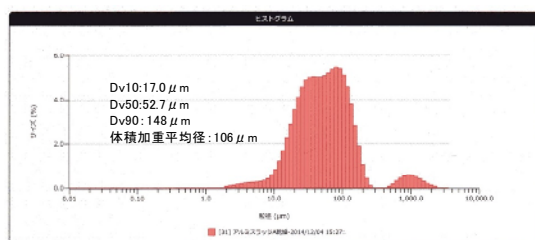
することで、難燃性の複合材料が出来る可能性がある。

アルミスラッジ C は、水分量が多くそのままの状態では混練が出来ないことから、利用する場合には乾燥工程が入り、乾燥のコストが製品に反映し、高価な材料になる可能性が高い。また、成分が水酸化物や酸化物の混合という不定型物質で、大量に生産する場合、品質の保証が難しくなり、フィラー材として利用することが難しいと判断できる。

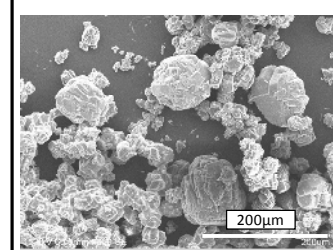
試料	水分量(%)
アルミスラッジA 乾燥品	5.7

ギブサイト(水酸化アルミニウム)	分量(%)
水酸化アルミニウム (Al(OH)3)	95.98
ケイ素(Si)	1.57

粒度分布



SEM観察(×25)



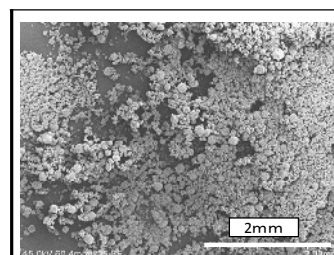
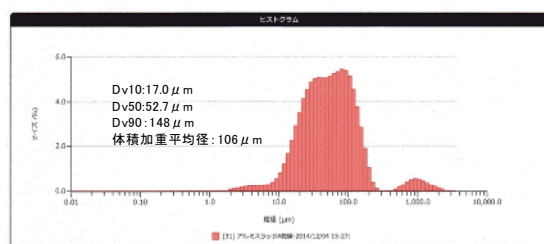
SEM観察(×250)

図ー13 アルミスラッジ A の評価

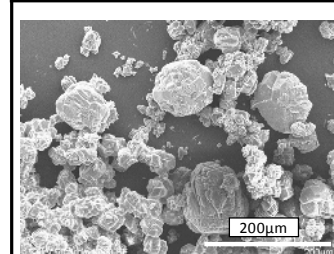
試料	水分量(%)
アルミスラッジA 乾燥品	5.7

ギブサイト(水酸化アルミニウム)	分量(%)
水酸化アルミニウム (Al(OH)3)	95.98
ケイ素(Si)	1.57

粒度分布



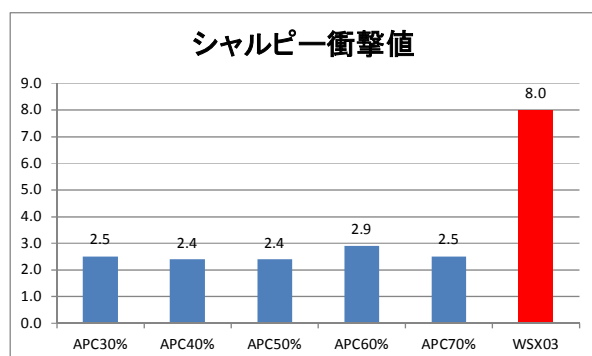
SEM観察(×25)



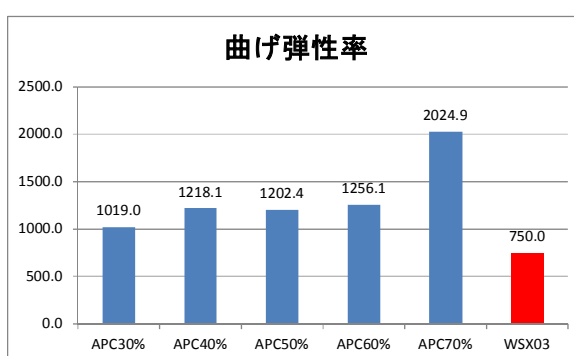
SEM観察(×250)

図ー14 アルミスラッジ C の評価

アルミスラッジAを混練した複合材料は、表一5に示すように、混練量 60%までは難燃材にはならなかったが、70%混練した材料は、4種類の配合を変えて行ったがいずれも難燃性を示した。ここで使用した樹脂は日本ポリプロ社製の WSX03 である。



図一15 APCのシャルピー衝撃値の比較



図一16 APCの曲げ弾性率の比較

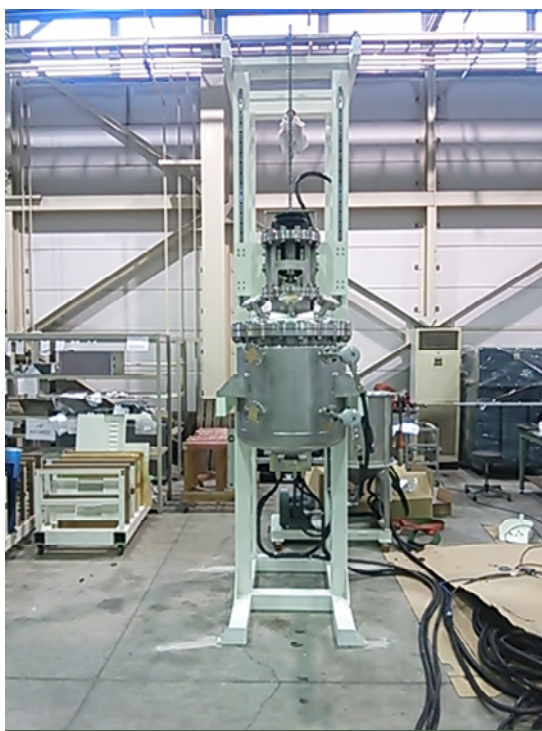
表一5 アルミスラッジ混練樹脂の物性

	30%	40%	50%	60%	70%	WSX03
シャルピー値	×	×	×	×	×	8.0
引張応力	×	×	×	×	×	22.2
引張弾性率	○	○	○	○	○	627.0
曲げ応力	○	○	○	○	○	750.0
曲げ弾性係数	○	○	△	×	×	25.0
UL94-HB	×	×	×	△	○	×
UL94-V	×	×	×	△	○	×
						(バージン材)

②ー5 長繊維混練樹脂

スギの樹皮（バーク）から製造する長繊維について、製造技術の確立と複合材のフィラーとして使用した場合について検討した。

長繊維は、①バークの粉碎、②バークの湿潤化、③水熱容器による蒸煮（加熱水蒸気の温度 135℃、圧力 0.65Mpa）、④解繊機による解繊、⑤乾燥の工程で製造される。平成 26 年度に解繊機を設置した。この解繊機は、臼状の粉碎部分が回転し、解しながら粉碎していく装置である。



図一17 蒸煮改質機

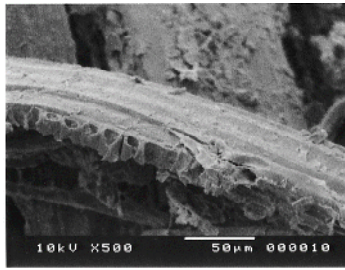


図一18 解繊機

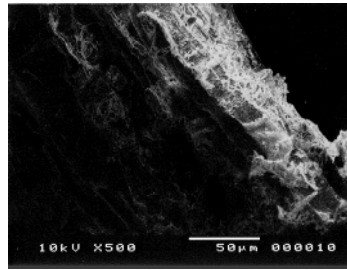


図一19 改質した長繊維

蒸煮処理を行うと、図一20に示すように樹皮の表面が付着しやすい形状に処理されるが、石臼処理を行うと更に毛羽立効果が見られ、プラスチックとの付着効果が高くなると考えられる。



樹皮蒸煮処理



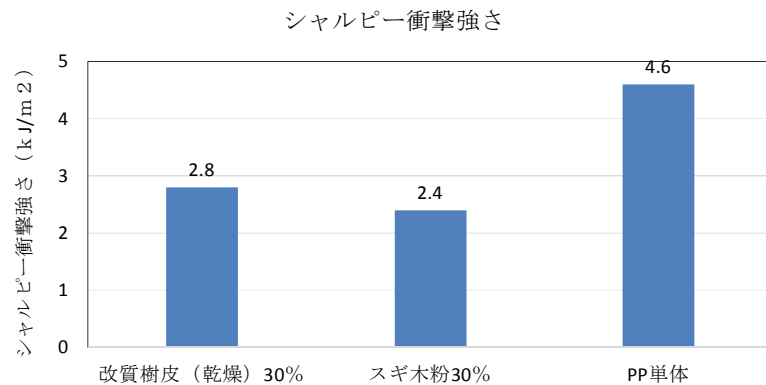
樹皮蒸煮処理後に石臼処理
(表面に毛羽立効果が見られる)

図一20 樹皮の処理後の SEM 写真

蒸煮処理時間については、蒸煮時間が長いほど繊維は細くなる傾向にある。また蒸煮処理後に石臼処理機で微粉碎したところ、蒸煮だけを実施するより、蒸煮後に石臼処理をしたほうが、フィラー材として使えることが分かった。

蒸煮処理後の微粉碎処理を
すると、粒度の16Me

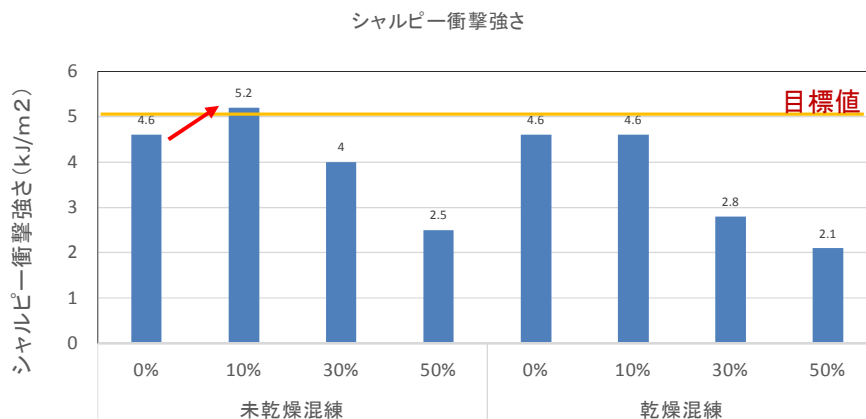
以下が粉碎され、60Meふるいを通過した材料の量が増加した。



図一21 改質樹皮の衝撃強さ

長繊維の補強効果は、図一22に示すように、木粉に長繊維を5%混練すると耐衝撃性が向上する。木粉に長繊維5%を入れたWPCでは衝撃強さは低下しないが、木粉のみ

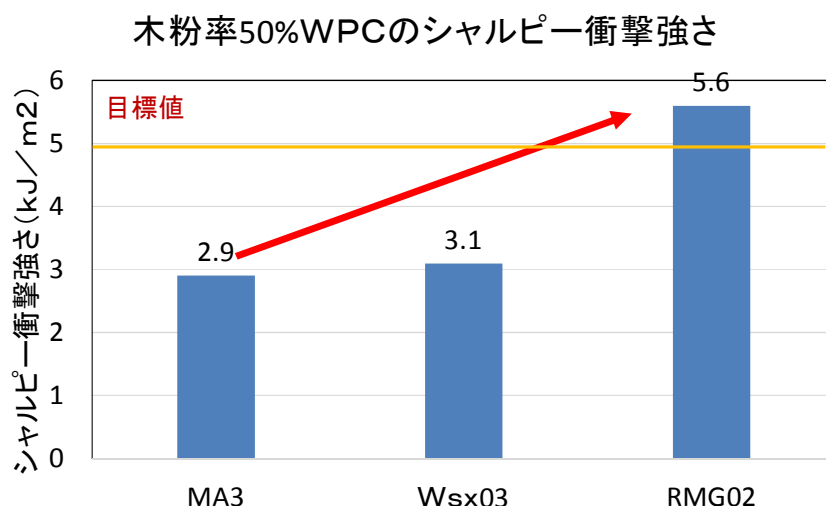
の場合は、木粉率が増加すると引張応力や曲げ弾性率が低下した。



長繊維の状態による比較

図一22 長繊維の状態による比較

PP/改質樹皮複合体の強度性能は、未乾燥混練材が乾燥混練材より高くなった。特に、樹皮混合率 10%で未乾燥混練したPP/改質樹皮複合体は、PP単体より高い強度性能を示した。従って、混練時の改質樹皮含水率が高くなると、改質樹皮の解繊、または、加水分解で生成した単糖類とPPとの共重合が促進されると推察する。



図一23 樹脂の違いによるシャルピー値の評価

表一6 木粉と長繊維の混練結果

	MFR (g/10min)	シャルピー衝撃強さ (kJ/m²)	引張応力 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)
木粉50%	2.5	2.9	31.9	2274
木粉50%＋改質樹皮5%	2.5	2.8	34.4	2597
PP単体(MA3)	16	4.6	32	1300

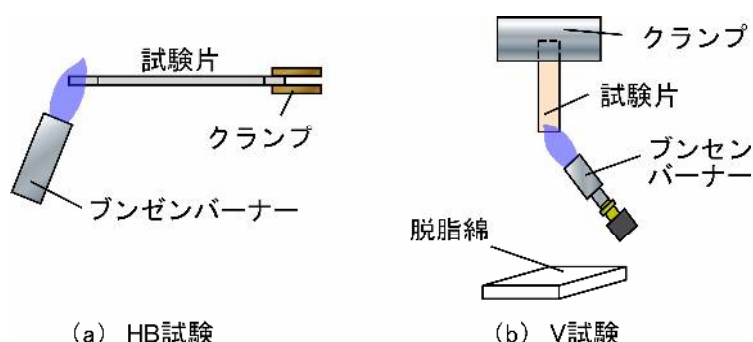
また、同じ樹脂でも、MFRの高い樹脂（RMG02）を選定することで、シャルピー衝撃強さは向上する。180℃蒸煮処理の回収処理液に、フルフラール、5-メチルフルフラールなどの有用成分が含まれることを確認した。

以上のことから①未乾燥改質樹皮を混練すると、複合体の強度性能が向上した。特に、樹皮混合率 10%では、開発目標値（衝撃強さ5 kJ/m²）以上の値（5.2 kJ/m²）を示した。②改質樹皮混練による木質複合体の衝撃性の補強効果が認められた。③MFRの高い樹脂（RMG02）を選定することで、シャルピー衝撃強さは向上した（木粉率 50%WPCで衝撃強さ5 kJ/m² 以上）。④回収成分に、フルフラール等の有効成分が含まれていることを確認した。

②-6 難燃性評価

アルミスラッジの主成分は水酸化アルミニウムであることから、加熱すると水酸化アルミニウムが周辺の水分を脱水させ気化する。そのときの吸熱作用によって、素材を燃えにくくする難燃効果が期待できる。機能性評価試験では、PP にアルミスラッジ A を入れた材料で評価試験を行った。

難燃性試験としては、UL94 試験を実施した。試験方法は図一24に示す。試験片を水平に保持して接炎する HB 試験と垂直に保持する V 試験を行った。



図一24 難燃性試験方法

アルミスラッジの混練量が 30%から 60%までの試験片では、HB 試験で接炎直後に有炎燃焼が観察できたが第一標線に達する前に自消した。V 試験では一回目の接炎後に 30 秒以内に自消する必要があるが、60%混練でも自消するまでの時間は平均約 300 秒で基準を満たしていない。しかし、70%混練樹脂は、HB 試験、V 試験ともエッジ部のみが燃焼しただけで、完全に V-0 の基準を満たし難燃性であることが確認できた。また、強度の改善を目的に、4種類の70%混練樹脂を作り評価を行った。その結果、表一7に示すように、PP に相溶化剤 B を入れた複合材料と PE にアルミスラッジを入れた材料が、良好な結果を示した。

表一7 アルミスラッジ 70%混練樹脂の比較

	ポリプロピレン	PP+相溶化剤A	PP+相溶化剤B	ポリエチレン
シャルピー衝撃値[kJ/m ²]	2.5	2.0	3.1	3.1
引張最大応力[MPa]	8.7	9.4	10.3	8.9
引張弾性率[MPa]	1829.8	1409.1	1083.8	1663.1
曲げ最大応力[MPa]	18.8	18.7	19.4	20.3
曲げ弾性率[MPa]	2024.9	1565.3	1166.4	2284.4
MFR[g/10min]	2.0	1.9	1.5	0.4
密度[g/cm ³]	1.564	1.56	1.568	1.590
UL94 HB	合格	合格	合格	合格
UL94 V	V-0	V-0	V-0	V-0

②－７ 耐薬品性評価

耐薬品性試験は、製造した複合材料の耐薬品性を評価する試験である。使用した試験片は当社指定のカラープレート(82×51×3mm)を使用し、ガラスビーカーの中に3枚のプレートが接触しないように浸漬させた。浸潤時間は1週間で行った。また、試験薬液及びその濃度は、表－8に示す。

表－8 試験薬液

種類	薬液	濃度[wt%]
酸	塩酸	36
	硫酸	98
アルカリ	水酸化ナトリウム	40
有機溶剤	アセトン	100
	エタノール	99.5
	メタノール	99.5
	ガソリン	－
	白灯油	－

各試験薬液の濃度は三菱化学株式会社のカatalog「サーモラン」及び JIS K 7114 に準じて行った。試験に使ったエタノール及びメタノールについては、濃度 100(wt%) のものが入手できなかったため 99.5(wt%) のものを使用した。



図－25 WPC の試験状況

試験結果は表一９に示す。

表一９ 試験結果の総合評価

	FPC50	WPC50	APC70
塩酸	◎	◎	△
硫酸	◎	×	◎
水酸化ナトリウム	－	◎	○
アセトン	◎	－	－
エタノール	◎	◎	◎
メタノール	◎	◎	◎
ガソリン	△	△	△
白灯油	◎	△	○

変化率[%]	評価
$0 \leq x < 0.5$	◎
$0.5 \leq x < 1$	○
$1 \leq x < 5$	△
$5 \leq$	×

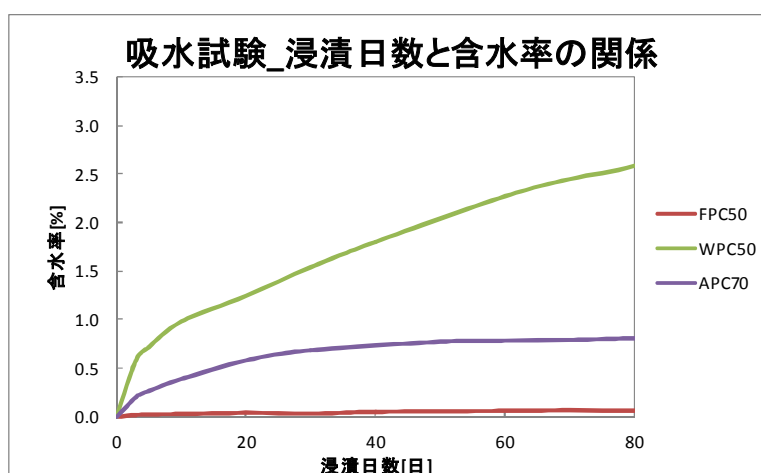
試験は現在継続中であるが、FPC はいずれの薬品でも耐薬品性が高い。WPC では硫酸に対する耐薬品性が小さく、ガソリンや白灯油についても、同様に変色が見られる。

APC は、硫酸やエタノール、メタノールには耐薬品性があるが、他の薬品については、あまり好ましくない。

②－８ 吸水性評価

吸水試験の試験片は、射出したカラープレートを各 3 本ずつ使用した。また、試験片は試験開始時に乾燥させたものを含水率 0%とし、浸漬 3、5、10 日と、以後は 10 日ごとに試験片の重量を測定し増加分を吸水量とした。

試験結果は、図一２６に示すように、フライアッシュ混練材料はほとんど吸水しなかったが、木粉混練物は、８０日間で２．５％吸水をした。



図一２６ 吸水試験結果

最終章 全体総括

(1) 複数年の研究開発成果

本プロジェクトは、①当社のマイクロフィラー化技術を応用して、長繊維対応型複合材料製造装置を開発する研究、②中部電力株式会社の火力発電所から出る石炭燃焼灰のクリンカアッシュやフライアッシュ、ダムに溜まる流木などをフィラー材としてプラスチックに混練し軽量で剛性に優れた複合材料を創出する研究、③三協立山株式会社から出るアルミ製品成型時のアルミスラッジをフィラー材としてプラスチックに混練し、難燃性を持った建材料用複合材料を創出する研究、④シヤチハタ株式会社のアドバイスを受け、蒸煮で改質したバイオマス系セルロースを活用し、耐薬品性の高い熱硬化性樹脂で製品を製造できる複合材料を創出する研究、⑤樹木の樹皮を蒸煮し解繊して長繊維をつくり、木粉樹脂に入れて機能性を高める研究と5つのテーマで研究開発を行った。その結果、次のような成果を得た。

①マイクロフィラー化技術を応用した長繊維対応型複合材料製造装置

装置の開発では、パドルの形状を変え、配列や加熱温度の調整をした結果、今回のフィラー材はいずれもPP樹脂と混練出来ることが分かった。また、製造量は250kg/hで製造できることが分かった。



図一27 混練機



図一28 取り出し口



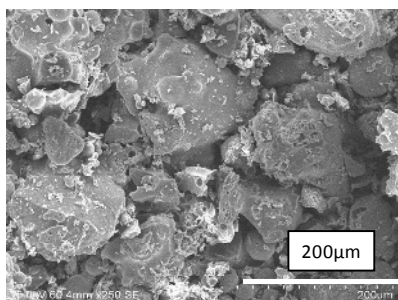
図一29 混練パドル



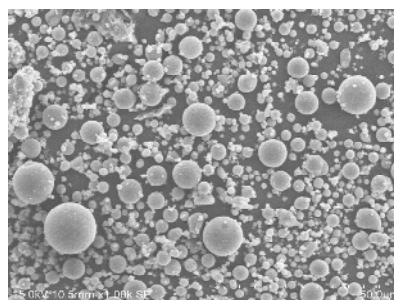
図一30 切り欠きパドル

②クリンカアッシュとフライアッシュ

いずれも火力発電所から出る石炭灰であるが、形状見るとクリンカアッシュは角があり、粒度の幅も広いが、フライアッシュは球形で粒度も細かいものが多い。



図ー３１ クリンカアッシュ

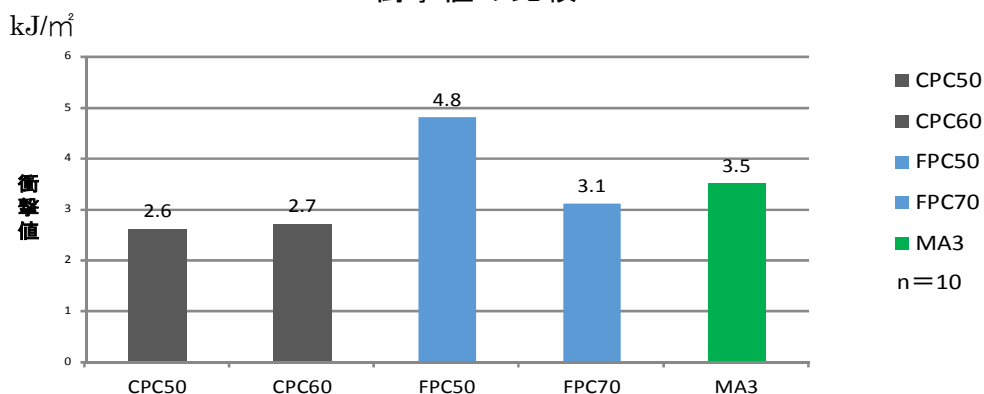


図ー３２ フライアッシュ(×1000)

表ー１０ クリンカアッシュの物理特性

	30%	40%	50%	60%	70%	希釈50%	MA3
シャルピー値	△	×	×	×	×	×	3.4
引張応力	×	×	×	×	×	×	35.0
引張弾性率	○	○	○	○	○	○	1600.0
曲げ応力	○	○	○	○	○	△	43.0
曲げ弾性係数	○	○	○	○	○	○	15000.0
							(バージン材)

衝撃値の比較



図ー３３ クリンカアッシュとフライアッシュの衝撃値の差（MA3は樹脂）

表ー１１ F P C試験の物性

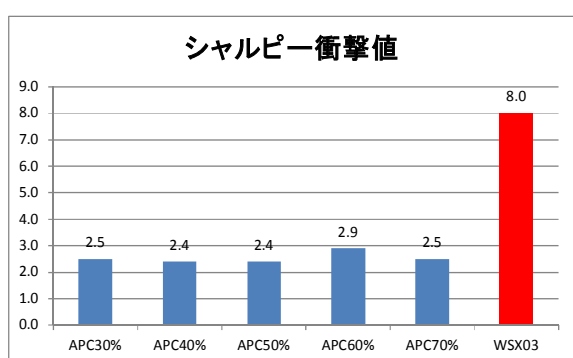
クリンカアッシュを混練するには、クリンカアッシュを80Meぐらいで分級する必要があるが、これを50%混練しても目標とするシャルピー衝撃値（8kJ/m²）には届かなかった。

	FPC70%	FPC50%	バージン材
シャルピー衝撃値(kJ/m²)	3.1	4.0	3.5
引張最大応力(MPa)	25	29	43
引張弾性率(MPa)	2700	1800	1600
曲げ最大応力(MPa)	59	57	35
曲げ弾性率(MPa)	4900	2500	1500
密度(g/cm³)	-	1.3	-
MFR(g/10min)	-	5.0	-
			(MA3)

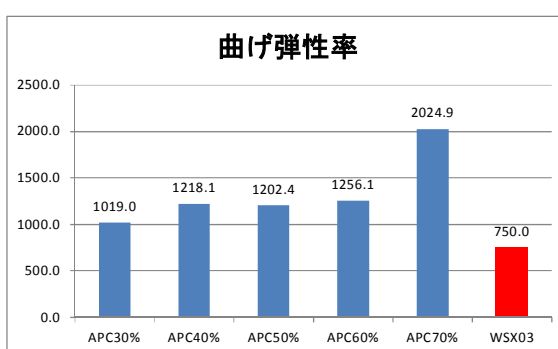
フライアッシュを50%混練したF P C50%は、バージン材と比較して引張応力は満たしていないが、シャルピー衝撃値や曲げ弾性率など他の物性は大きくなり、混練樹脂の50%が廃棄物であることを考えると、価格面でも十分に使える素材であることが分かった。また、F P Cには、紫外線に対して強い耐光性があり、P Pが屋外で使える製品になっている。

③アルミスラッジA

アルミスラッジは、水酸化アルミニウムの消火機能をプラスチックに取り入れた樹脂で、アルミスラッジAを70%混練すると、UL 94難燃性試験でV-0の評価が得られ、アルミスラッジを70%混練するだけで、P Eなどの樹脂でも安価な難燃性複合材料になった。



図一34 APCの耐衝撃性



図一35 APCの曲げ弾性



(a) APC70-PP 10



(b) APC70-PP 20



(c) APC70-PE 22

図一36 難燃性試験のV試験



(a) APC70-PP 10



(b) APC70-PP 20



(c) APC70-PE 22

図一37 難燃性試験のHB試験

表一１２ アルミスラッジ混練樹脂の物性

	30%	40%	50%	60%	70%	WSX03
シャルピー値	×	×	×	×	×	8.0
引張応力	×	×	×	×	×	22.2
引張弾性率	○	○	○	○	○	627.0
曲げ応力	○	○	○	○	○	750.0
曲げ弾性係数	○	○	△	×	×	25.0
UL94－HB	×	×	×	△	○	×
UL94－V	×	×	×	△	○	×
						(バージン材)

④木粉混練樹脂と長繊維

木粉混練樹脂は、環境配慮型の材料として、今後需要が多くなると考えており、耐衝撃値が低下するが、混練量が30%程度であれば利用できると考えている。

表一１３ 木粉混練樹脂の物性

	30%	40%	50%	60%	FPC70
シャルピー値	×	×	×	×	△
引張降伏応力	△	△	△	×	○
曲げ応力	○	○	△	×	○
曲げ弾性係数	○	○	○	○	○
MFR	6.637	3.144	2.242	1.651	—

長繊維は、現在大量に製造できないことから、すぐに実用化は難しいが、繊維を入れると補強効果があることが分かった。

表一１４ 性能にあったプラスチックの種類

	40%	50%	60%	70%
安価で屋外に使える		FPC	FPC	FPC
耐久性がある		FPC+HDPE		FPC+HDPE
難燃性がある				APC
環境に優しい	WPC	WPC	WPC	
価格が安い	FPC	FPC	FPC	
建物内装系	WPC	WPC		APC
着色ができる		APC	APC	APC
薬品に強い		FPC		

WPC=木粉混練樹脂

FPC=フライアッシュ混練樹脂

APC=アルミスラッジ混練樹脂

HDPE=高密度ポリエチレン

（２）研究開発後の課題・事業化展開

PPにフライアッシュを50%混練した樹脂は、安価で紫外線に対する耐光性を持った材料に生まれ変わった。この様に、様々なフィラー材と樹脂を組み合わせることで、安価で機能性のある樹脂が開発できる。当該研究には、今後、次のような課題があると考ええる。

- ①安価な原料を安定的に供給しこれを製品化してもらうには、商品カタログや技術資料(物理特性、機能性以外の性能評価資料)の整備が必要である。
- ②現在PPをベース原料として開発を行っているが、原料をPEやポリスチレン、塩化ビニールなどの材料に広く対応していくには新しい装置の導入が必要になってくる。また、射出成形品だけでなく、押出し成形品への対応も必要になる。

事業化の取り組みとしては、用途開発のため、平成27年度は2回展示会に参加出品し、問い合わせもいただいている。当該研究では、複合材料混練機の実機サイズを使い、ラボ機とは違って開発材料がそのまま販売できるレベルの製品になっており、現在、1袋25kgのサンプル材を用意している。また、FPC50%を工事現場で使われているプラスチック製の敷板の材料に利用する計画が進んでおり、平成28年の前半には製造企業と試作実験を計画しているほか、アルミスラッジを70%入れた難燃材料は、室内建材用としての売込みを行っている。

また、フライアッシュ混練樹脂の製造技術に関する特許を出願した。今後、アルミスラッジを混練した樹脂の製造技術に関する特許についても、出願を予定している。

当該事業は、ゼロエミッション事業で、地域の資源を地域で使う地産地消の技術である。また、プラスチックの原料のうち、50%以上のバイオマスを使うことで、環境に配慮した商品としても付加価値が生まれる。この様に、当該技術により生成された高分子材料は、産業用はもとより生活日用品や建築材料に応用でき、環境保全という付加価値のついた材料として、社会に貢献できる材料になると考えている。