

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

**容器リサイクル樹脂特性を利用した酸変性樹脂の開発
(3K153010)**

平成 27 年度～平成 29 年度

Development of Anhydride-modified Resins
Using the Properties of Recycled Plastic Containers and Packaging

岐阜大学 寺本 好邦

平成 30 年 5 月

目 次

I．成果の概要	．．．．．1
1．はじめに（研究背景等）	
2．研究目的	
3．研究方法	
4．結果及び考察	
5．本研究により得られた主な成果	
6．研究成果の主な発表状況	
7．研究者略歴	
II．成果の詳細	
II－1 モデル樹脂の酸変性樹脂化と複合化評価（標準試験配合） 要旨	．．．．．12
1．はじめに	
2．研究目的	
3．研究方法	
4．結果及び考察	
5．本研究により得られた成果	
6．国際共同研究等の状況	
7．研究成果の発表状況	
8．引用文献	
II－2 容り樹脂の酸変性（ラボスケール）と複合化評価（標準試験配合） 要旨	．．．．．29
1．はじめに	
2．研究目的	
3．研究方法	
4．結果及び考察	
5．本研究により得られた成果	
6．国際共同研究等の状況	
7．研究成果の発表状況	
8．引用文献	

Ⅱ－3 酸変性容リ樹脂の量産試作、複合体の調製、ならびに生産性の評価 要旨	・ ・ ・ ・ ・ 41
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
Ⅱ－4 フィラー表面への酸変性樹脂の濡れ性評価法の開発 要旨	・ ・ ・ ・ ・ 61
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
Ⅱ－5 フィラーと酸変性樹脂の相互作用の実態の解明 要旨	・ ・ ・ ・ ・ 81
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	

「Ⅱ．成果の詳細」中のまとめて記載する事項	・ ・ ・ ・ ・ 101
Ⅲ．英文 Abstract	・ ・ ・ ・ ・ 107

I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業（平成 27 年度～平成 29 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 容器リサイクル樹脂特性を利用した酸変性樹脂の開発

課題番号 3K153010

研究代表者名 寺本好邦（岐阜大学）

国庫補助金 132,669,000 円（うち平成 29 年度：56,500,000 円）

研究期間 平成 27 年 5 月 29 日～平成 30 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 容器リサイクル樹脂、アップグレードリサイクル、酸変性、バイオマス、複合材料

研究分担者 青木憲治（静岡大学）
鈴木滋彦（静岡大学）
小島陽一（静岡大学）
小堀光（静岡大学）
須永裕太（化薬アクゾ（株））
大峠慎二（トクラス（株））
江間友幸（トクラス（株））
岡本真樹（トクラス（株））

1. はじめに（研究背景等）

ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）といったポリオレフィン樹脂には、汎用プラスチックとしての良好な物性のみならず、マテリアルリサイクルが可能という特長がある。今世紀に入り、容器包装リサイクル法の制定や国民の環境意識の高まり等によって、廃プラスチックの有効利用率は大きく向上した。しかしながら、廃プラスチックをマテリアル利用するための回収・分別コストは大きな課題である。

一方、マテリアルリサイクルされた廃プラスチックは、パレット、プラスチック板、擬木等の製品として市場に供給されている。しかしながら、これらの用途はバージン樹脂の代替に過ぎず、それ以上の付加価値は見出せない。さらには、異種樹脂の混在や、同一樹脂でも分子量・分子構造等の違い、熱や UV 等の使用履歴による劣化（分子量低下）等が避けられず、品質・性能面からはバージン樹脂と同等とは言い難い。現状では各種リサイクル法に基づくリサイクルシステムは順調に機能しているものの、今後、回収・分別費用が増大すると、既存樹脂の代替のみでは採算性に課題が生じることが予想される。

2. 研究開発目的

本課題では、容器リサイクル（容リ）樹脂を原料に、既存の汎用樹脂製品の 10 倍以上の価値がある酸変性樹脂への利用を提案することを目的とした。酸変性樹脂は、無機素材やセルロース系素材等の親水性フィラーと PP、PE 等の疎水性材料を相容化させる機能性混和剤として、フィラー充填プラスチック複合材料の分野で広く利用されている。この分野では近年、さらなる物性の向上を目的にナノレベルの微細な素材の利用が検討されているが、従来の酸変性樹脂では相容化が不十分である。そこで、本研究では、容リ樹脂をマテリアルリサイクルする際にはデメリットとなる PP/PE の混在や低分子化の性質を逆手に取り、微細な親水性フィラーに適した相容化剤に変換するために、酸変性樹脂化を実施した。

3. 研究方法

本研究課題で確立しようとする技術のスキームを図 I-1 に示す。申請時の記載事項に対応する研究方法は以下の通りである。

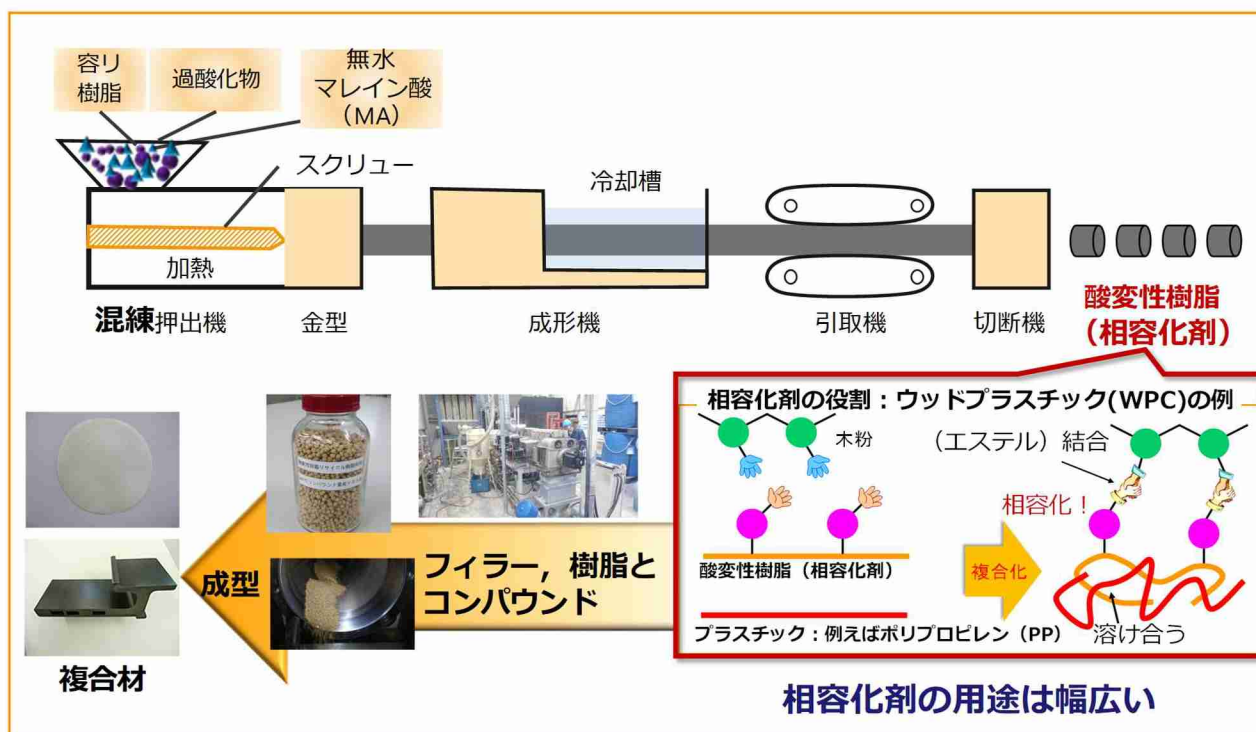


図 I-1 本研究課題で確立しようとする技術のスキーム

(1) 容リ樹脂の酸変性プロセスの構築

a) モデル樹脂の酸変性樹脂化： 容リ樹脂のモデルとなる PP と PE のバージン樹脂に対して、有機過酸化物の添加量、種類、反応温度等のマレイン酸付加条件と低分子化・ゲル化状態の相関を評価した。変性 PE およびモデル PP/PE 複合系の MFR がそれぞれ 0.1 および 5g/10min 以上となるラジカル変性条件を確立することを目的とした。

b) 容リ樹脂の酸変性樹脂化： 量産を想定できるラボ設備を用いて、バージン樹脂に対して確立したラジカル反応条件により、メーカーの異なる容リ樹脂を酸変性樹脂化した。さらに、容リ樹脂に含まれる PP/PE 含有比と PP、PE 以外の成分混在の影響等を調査した。

c) 量産試作 (100 kg 生産)： 容リ樹脂のラジカル変性を 100 kg レベルで行い、60 分以内に製造できる生産条件を調査した。この試作では、原料のバラつきと生産性の関係を把握するとともに、量産における変性レベルの管理幅も調べた。

(2) 酸変性容リ樹脂のキャラクタリゼーション

a) モデル樹脂の酸変性プロセスの解析： 種々の条件で得られた酸変性樹脂の分子量と変性レベルを、分光法 (NMR、IR)、クロマトグラフィー (高温 GPC)、熱分析 (融点・結晶化挙動) 等により解析した。得られた酸変性樹脂による複合材の相容化効果を熱分析により評価した。

b) 容り樹脂の酸変性プロセスの解析と複合材の評価： 含有樹脂は異なっても酸変性度、分子量、MFR 等が同等の酸変性樹脂を合成できるラジカル反応条件を確立するために、容り樹脂に対しても酸変性プロセスを調べた。量産性に影響する容り樹脂の性状因子も調査した。

c) 量産試作（100 kg 生産）による再現性の評価： 量産試作過程で生成物を分取しラジカル変性メカニズムを解析するとともに、安定して設備を稼働させるための条件を調査した。各種管理幅の上限・下限で得た酸変性容り樹脂を用いて得た複合材の物性を評価した。

(3) 酸変性容り樹脂を用いた複合材製造プロセスの構築

a) モデル酸変性樹脂による複合材調製： フィラー/PP に上記酸変性樹脂を加えたコンパウンド（複合材成形前の混合物）を調製した。フィラーとしては木粉やセルロースナノファイバー等を用いた。フィラー分散に影響する酸変性樹脂の性状因子とコンパウンド化条件を明らかにすることによって、フィラーの均一分散・相容化プロセスを最適化した。

b) 酸変性容り樹脂による複合材調製： 酸変性容り樹脂の分子量と変性度が、ナノファイバー等のセルロース系フィラーとの馴染み方（熱分析や電顕により評価）、ならびにコンパウンド化～射出成形を経て得た複合材中のフィラーの分散性と機械的特性に、それぞれ及ぼす影響を評価した。

c) コンパウンド量産試作（1 t 生産）： コンパウンドを量産し、量産した酸変性容り樹脂の流動性のバラつきとコンパウンド生産性の関係を明らかにして、安定して操業できるコンパウンド化条件を調査した。数点の「成形方法（押出、射出、ブロー等）×成形体形状」について実機で成形性を評価し、プロセスの実用性を検証した。

(4) 酸変性容り樹脂を用いた複合材のキャラクタリゼーション

a) モデル酸変性樹脂を含む複合材の物性評価： 分子量の異なる PP 系酸変性樹脂および架橋レベルの異なる PE ゲルを用いた複合材の機械的特性をそれぞれ評価した。機械的特性を 1.5 倍にするために必要な PP 低分子化と PE 架橋のレベルを明らかにした。

b) 酸変性容り樹脂を含む複合材の物性評価： 市販の酸変性樹脂と本研究で得る酸変性容り樹脂とを、生産性から複合材の機械的特性に至る各特性について比較し、物性発現機構を調べた。

c) コンパウンド量産試作における酸変性容り樹脂の管理幅評価： 量産試作で得られる複合材の性能の再現性を評価した。

4. 結果及び考察

前述の研究項目（申請時の記載事項）の方法に沿って実施した一連の成果を、この報告書では図 I-2 のような構成でまとめる。後述の「II. 成果の詳細」での項目番号との対応を以下に示す。

(1) 容り樹脂の酸変性プロセスの構築

- | | |
|--------------------|--------|
| a) モデル樹脂の酸変性樹脂化 | → II-1 |
| b) 容り樹脂の酸変性樹脂化 | → II-2 |
| c) 量産試作（100 kg 生産） | → II-3 |

(2) 酸変性容り樹脂のキャラクタリゼーション

- | | |
|---------------------|-----------------|
| a) モデル樹脂の酸変性プロセスの解析 | → II-4 および II-5 |
|---------------------|-----------------|

- b) 容リ樹脂の酸変性プロセスの解析と複合材の評価 → II-2
 - c) 量産試作（100 kg 生産）による再現性の評価 → II-3
- (3) 酸変性容リ樹脂を用いた複合材製造プロセスの構築
- a) モデル酸変性樹脂による複合材調製 → II-4 および II-5
 - b) 酸変性容リ樹脂による複合材調製 → II-2 および II-3
 - c) コンパウンド量産試作（1 t 生産） → II-3
- (4) 酸変性容リ樹脂を用いた複合材のキャラクターゼーション
- a) モデル酸変性樹脂を含む複合材の物性評価 → II-1
 - b) 酸変性容リ樹脂を含む複合材の物性評価 → II-2 および II-3
 - c) コンパウンド量産試作における酸変性容リ樹脂の管理幅評価 → II-3

容器リサイクル樹脂特性を利用した酸変性樹脂の開発

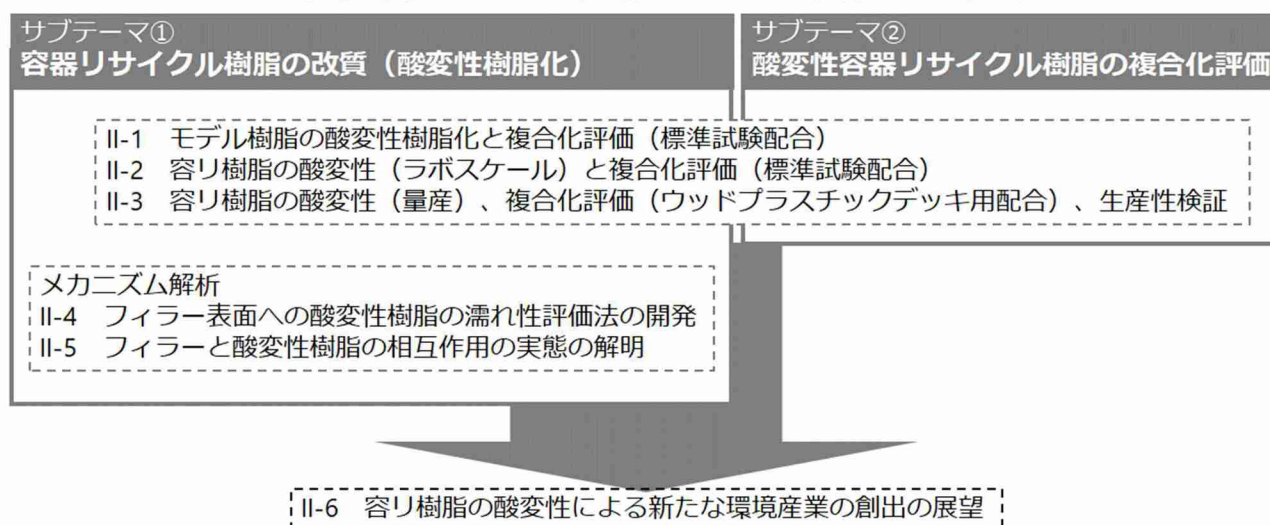


図 I-2 本研究課題で実施した検討事項と本報告書「II. 成果の詳細」の構成

モデル樹脂の酸変性樹脂化と複合化評価（標準試験配合）（II-1 に記載）

容器包装リサイクル（容リ）樹脂の酸変性によるアップグレードリサイクルのプロセス構築のために、容リ樹脂のモデルとなるポリプロピレン（PP）とポリエチレン（PE）に対して、有機過酸化物の添加量、種類、反応温度等のマレイン酸付加条件と低分子化・ゲル化状態の相関を評価した。変性 PE およびモデル PP/PE 複合系のメルトフローレート（MFR）がそれぞれ 0.1 および 5 g/10min 以上となるラジカル変性条件を確立した。次いで、木粉/PP に酸変性樹脂を加えた混練型木材/プラスチック複合体（WPC）コンパウンドを調製した。フィラー分散に影響する酸変性樹脂の性状因子とコンパウンド化条件を明らかにすることによって、フィラーの均一分散・相容化プロセスを最適化した。さらに、分子量の異なる PP 系酸変性樹脂および架橋レベルの異なる PE ゲルを相容化剤として用いた複合材の機械的特性をそれぞれ評価した。機械的特性を 1.5 倍にするために必要な PP 低分子化と PE 架橋のレベルを明らかにした。

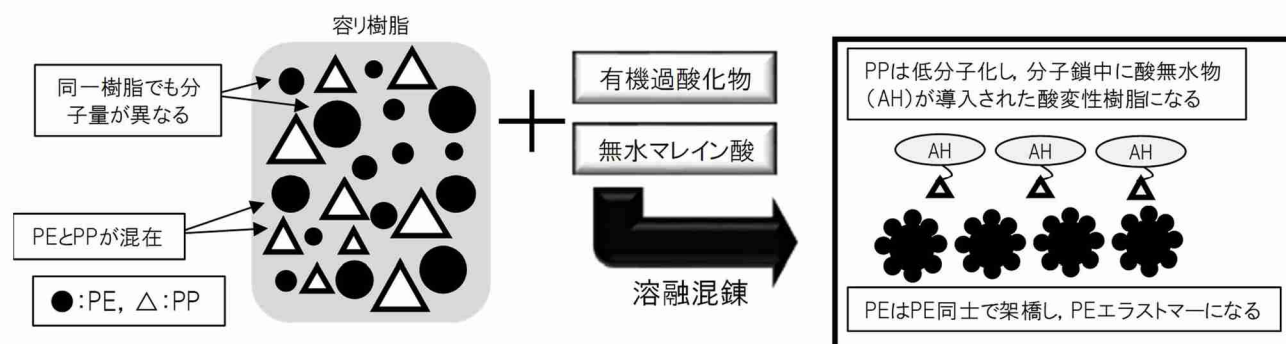


図 I-3 本課題でポリオレフィンの酸変性ラジカル反応を行うことによって生成することが想定されるものの模式図

容リ樹脂の酸変性（ラボスケール）と複合化評価（標準試験配合）（II-2に記載）

バッチ型のラボ設備を用いて、前項でモデル樹脂に対して確立したラジカル反応法により、容器リサイクル（容リ）樹脂を酸変性樹脂化し、容リ樹脂に含まれる成分混在の影響等を調査した。その結果、モデル樹脂の系と同様に、容リ樹脂に対しても無水マレイン酸（MA）と過酸化物による変性条件によって、グラフト率と分子量を制御可能であることが確認された。次いで、酸変性容リ樹脂の分子量と変性度が、セルロース系フィラーとの馴染み方ならびにコンパウンド化～射出成形を経て得た複合材中のフィラーの分散性と機械的特性に、それぞれ及ぼす影響を評価した。分散性の確保には、酸変性容リ樹脂の変性度と分子量が及ぼす影響は小さく、変性度が高く、分子量が低くなる条件で、酸変性容リ樹脂を調製することが望ましいことがわかった。さらに、得られた酸変性容リ樹脂を相容化剤として添加した混練型木材/プラスチック複合材料（WPC）を調製して評価した。市販の酸変性樹脂と本研究で得た酸変性容リ樹脂とを、生産性から複合材の機械的特性に至る各特性について比較し、物性発現機構を解析した。その結果、酸変性容リ樹脂を用いても市販品と同等の物性を示すことがわかった。



図 I-4 使用した容リ樹脂（(株) グリーンループ製 PP リッチペレット）の外観

酸変性容リ樹脂の量産試作、複合体の調製、ならびに生産性の評価（II-3に記載）

複数のメーカーのポリプロピレン（PP）リッチ容器リサイクル（容リ）樹脂を原料として、無水マレイン酸（MA）と有機過酸化物を加えて異方向二軸エクストルーダーで混練し、100 kg/hの量産を念頭に置いた試作を行った。容リ樹脂は、酸変性前に混練押出してフィルターにより夾雑物を除去した試料も用意した。比較のために、バージン樹脂による容リ樹脂モデル品や、耐衝撃性向上を図ったゴム添加品も同様に酸変性に供した。得られた酸変性容リ樹脂のグラフト率のグラフト率と流動性（MFR; メルトフローレート）は、バー

ジン樹脂による容り樹脂モデル品の酸変性で得られた値よりは低いものの、研究申請段階で目的としていた酸変性容り樹脂の「量産性確保」と「MFR 5 g/10 min 以上」は達成された。さらに、出発原料となる容り樹脂のメーカーが異なっても、同様な方法で酸変性容り樹脂を量産できることが確認された。得られた酸変性容り樹脂の性能を評価するために、ウッドデッキを想定した配合で木粉・PP とともに混練したコンパウンドを調製し、複合体の力学物性を評価した。その結果、フィルターにより夾雑物を除去した容り樹脂を酸変性した生成物を相容化剤として用いると、相容化剤を含まないブランク試料に対して曲げ強度 1.5 倍、引張強度 1.3 倍、ならびに衝撃強度 1.5 倍を達成した。生産用実機を用いたコンパウンド量産試作を行ったところ、吐出量 134 kg/h で安定的に約 8 時間量産できることを確認した。すなわち、コンパウンドの 1 トン/日レベルでの量産試作に成功した。酸変性前後での容り樹脂のモルホロジーの変化を透過型電子顕微鏡で観察したところ、メーカーの違いにより元の容り樹脂のドメイン状態には差があるが、ここで確立した酸変性プロセスによって均質化されることがわかった。量産プロセスの変動費と固定費を試算して、酸変性容り樹脂の製造原価を試算した結果、体制能力の 12% 程度の稼働で黒字になることが明らかになり、この事業の収益性は高いことが確認された。



図 I-5 酸変性容り樹脂の量産試作に使用した異方向二軸押出機の外観

表 I-1 酸変性容り樹脂の材料費の試算結果

材料費	単価 /円/kg	比率	単価×比率 /円/kg
容器包装リサイクル樹脂	70	100	66.67
MA	200	4	7.62
過酸化物	2,000	1	19.05
材料計		105.00	93.33
歩留り/ロス		95%	4.91
材料費合計			98.25

表 I-2 酸変性容リ樹脂の製造原価試算

製造原価試算		生産量 /kg/月		備考
		14,400		100 kg/h × 8 h × 0.9 (稼働率) × 21日
		単価 円/kg	金額 /千円	
変動費	材料費	98.2	1,415	
	電力量	20.0	288	1 kWh/kg 単価20円/kWhで試算
	包装費	6.0	86	紙袋を想定
	その他変動費	9.8	141	材料費の10 %で試算
	小計	134.1	1,931	
固定費	人件費	34.7	500	配置人員 1名 500千円/人
	減価償却費	57.8	833	投資総額 80,000千円/8年/12か月
	修繕費	5.8	83	減価償却費の10 %で試算
	その他固定費	5.8	83	減価償却費の10 %で試算
	小計	104.1	1,500	
合計		238.2	3,430	

フィラー表面への酸変性樹脂の濡れ性評価法の開発 (II-4 に記載)

木材/プラスチック複合材 (WPC) や他のバイオコンポジットの性能は、相容化剤の添加によって改善することができる。国内の WPC 市場ではポリプロピレンをマトリックスとしたものが多く流通しており、相容化剤としては無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) がよく用いられる。本研究では、複合材中での相容化剤の有効性を解明するために、MAPP と微結晶セルロース (MCC) 粉末の二成分複合体を、異なる混練条件で調製した。二成分複合体の示差走査熱量 (DSC) 分析を行ったところ、一般的な昇降温測定 of サーマグラム (second heating) における MAPP 成分の融解温度 (T_m) 域の系統的な変化が観察された。すなわち、熔融吸熱は二峰性となり、混練条件をシビアにするにつれて、最終的にはより低い T_m を有する単峰性の吸熱になった。そのような T_m 降下挙動を、モルホロジー観察と DSC による非等温結晶化分析によって、MAPP の MCC 粒子近傍へのモルホロジー的閉じ込めの観点から説明することができる。同様な観点から、グラフト率 (酸変性度) の異なる MAPP を用いた場合や、MCC ではなくリグニンとヘミセルロースを含む木粉を含む系についても、融解挙動を合理的に解釈することができた。したがって、簡便な DSC 昇降温測定で second heating のサーマグラムを得ることによって、かなりの有効性を有するセルロース系フィラーへの MAPP の濡れ性および接着性の程度を単純に推定することができることが見出された。

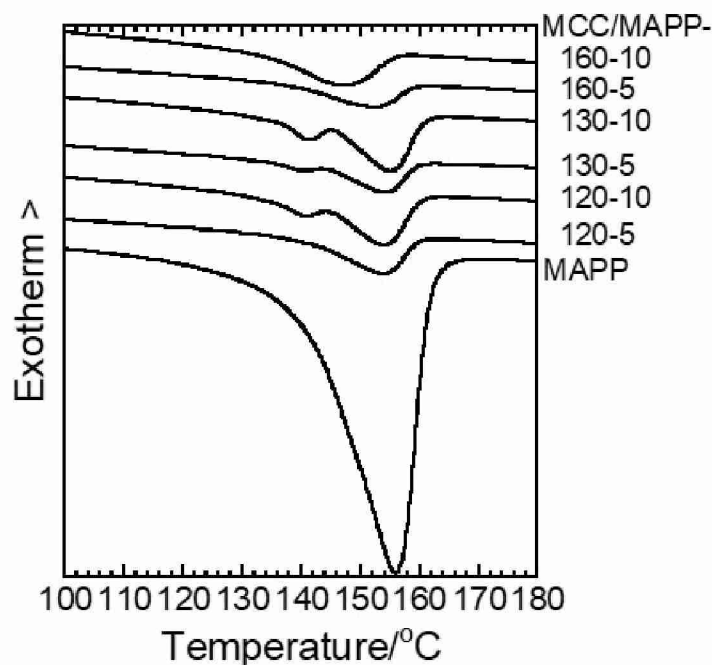


図 I-6 MAPP 純品と MCC/MAPP 二成分複合体の DSC サーモグラム (second heating scan)

フィラーと酸変性樹脂の相互作用の実態の解明 (II-5 に記載)

フィラー充填プラスチック複合材料に添加される相容化剤は、フィラーと結合し、且つポリマーマトリックスと絡み合って機械的特性を向上させると考えられている。この項目では、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) 相容化剤と微結晶セルロース (MCC) フィラーの結合様式の解明を目的とした。想定される相互作用は、分光法によって通常は容易に検出することができない。相互作用を検知するために、本研究では、酵素糖化 (セルロース成分の分解) によって相互作用部位の相対的濃度を濃縮し、さらに相互作用部位の感度を高めるための分光法を採用した。調査用試料として、MCC と MAPP の二成分複合体を混練したものを用いた。得られた二成分複合体にセルロースの酵素分解処理と適切な熱処理を施すことにより、MCC-MAPP 間の結合に関する明確な IR シグナルを得た。さらに、近年木材等の植物細胞壁の化学構造解析に応用され注目されているゲル (膨潤) 状態 NMR 法により、MCC-MAPP 界面の感度を特異的に高めた溶液 NMR 様シグナルを取得し、結合に関する情報を得た。このような分析方法によって、フィラー充填プラスチック複合材料の微細構造と相容性の関係についての有用な情報が得られる。

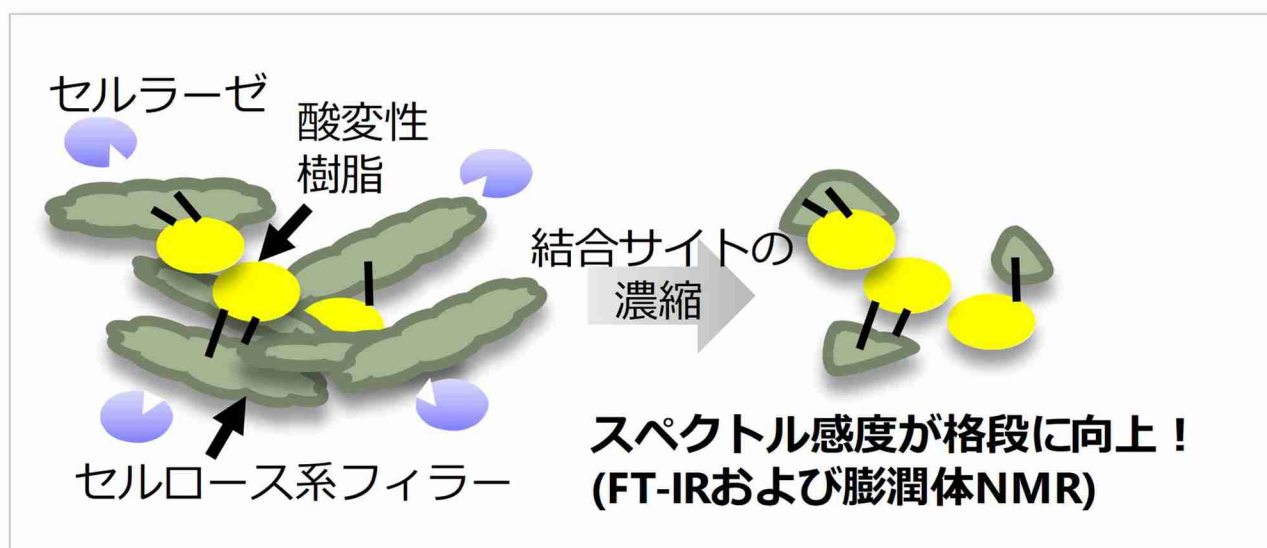


図 I-7 酸変性樹脂とセルロース系フィラーの結合サイトの検出のための研究方法の模式図

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

ポリオレフィン樹脂の有機過酸化化物と無水マレイン酸による酸変性挙動を明確化した

有機過酸化化物の種類や添加量等のプロセス条件によって、モデル樹脂の酸変性樹脂化プロセスを定量的に把握することができた。得られた試料は不純物を含まないため、良好な解析ができています。得られた結果は、理論予測と整合していた。

熱分析でセルロースと酸変性樹脂の相互作用の程度を評価する手法を確立した

一般に、複合材の相容化の達成度は、複合材の調製条件と力学物性との関係から解釈されてきた。本研究では、結晶化解析によってフィラーと変性樹脂の相互作用を定量的に評価できることを見出し、相容化効果の解釈のための新たな尺度を提案するに至った。

セルロース系フィラーと酸変性樹脂の結合を分光学的に初めて検出した

セルロース系フィラーと酸変性樹脂の結合可能部位は低濃度であり、一般に検出が非常に困難である。本研究では、セルロース系フィラーと酸変性樹脂の複合体を酵素（セルラーゼ）処理して結合部位を濃縮し、分光法（赤外吸収と核磁気共鳴）を駆使することによって、初めてエステル結合を直接検出することに成功した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本課題では、容り樹脂のアップグレードリサイクルのための酸変性樹脂の経済的な量産プロセスを確立することができた。このプロセスは、容り樹脂メーカーの事業場内で実施することが可能であり、高収益である。そのため、容り樹脂の落札価格の変動に左右されにくい容り産業の構造の確立に貢献し得るとともに、国内で調達できる資源である容り樹脂を付加価値の高い酸変性樹脂に展開することによって、輸出も念頭に置いた新たな環境産業の創出につながるものと期待される。具体的な成果は以下の通りである。

酸変性容り樹脂の量産試作（100 kg 生産）に成功した

二軸押出機により、容り樹脂の酸変性が可能であることを確認した。複数メーカーの容り樹脂、異物除去、温度、スクリー回転速度などを検討し、100 kg/h の生産性を確保可能であることを見出した。

酸変性容り樹脂を使ったコンパウンドの量産（1 t 生産）を実証した

WPC コンパウンド（デッキ材仕様）1 t 相当の量産テストを実施し、134 kg/h の生産速度で安定的（約 8 時間）に製造できることを確認した。得られた複合材料について、ブランク試料（BM）に対して曲げ強度 1.5 倍、引張強度 1.3 倍、衝撃強度 1.5 倍を達成した。

酸変性容り樹脂製造は高収益との試算結果を得た

現在の市場の情勢を勘案して、本課題で量産プロセスを構築した酸変性容り樹脂の販売価格を 1000 円/kg とし、販売管理費・運賃を除いた段階での損益分岐点を試算したところ、生産体制能力の 12%程度の稼働で黒字になると見積もられ、酸変性容り樹脂の製造は高収益であることがわかった。

6. 研究成果の主な発表状況

（１）主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) S. Niwa, Y. Saito, M. Ito, S. Ogoe, H. Ito, Y. Sunaga, K. Aoki, T. Endo and Y. Teramoto, Polymer, 125, 161-171 (2017)
Direct spectroscopic detection of binding formation by kneading of biomass filler and acid-modified resin
- 2) A. Chakrabarty and Y. Teramoto, Polymers, in press (2018)
Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them

（２）主な口頭発表（学会等）

- 1) 丹羽沙織，岡本真樹，牧瀬理恵，伊藤弘和，寺本好邦：2015 年度日本木材学会中部支部大会（高山）（2015）
「結晶化挙動調査による混練型 WPC 用相容化剤のセルロースとの相互作用評価法の確立」（優秀発表賞を受賞）
- 5) 丹羽沙織，牧瀬理恵，岡本真樹，大峠慎二，伊藤弘和，寺本好邦：平成 28 年度繊維学会年次大会（2016）
「混練型木材／プラスチック複合体における相容化剤のセルロース修飾効果」（若手ポスター賞を受賞）

- 6) 伊藤瑞希, 丹羽沙織, 岡本真樹, 大峠慎二, 伊藤弘和, 寺本好邦: 第 67 回日本木材学会大会 (福岡大会) (2017)
「蛍光法によるバイオコンポジット中の相容化剤の可視化」(優秀ポスター賞を受賞)
- 7) 村山和繁, 小堀光, 小島陽一, 鈴木滋彦, 寺本好邦, 伊藤弘和, 大峠慎二, 岡本真樹: 第 67 回日本木材学会大会 (福岡大会) (2017)
「相容化剤が混練型 WPC の吸水性能に及ぼす影響」
- 8) 小川達也, 須永裕太, 青木憲治, 大峠慎二, 岡本真樹, 伊藤弘和, 寺本好邦: 第 68 回日本木材学会大会 (京都大会) (2018)
「WPC 様複合体の界面接着性に及ぼす相容化剤の酸変性率の影響」
- 9) 寺本好邦: 平成 28 年度繊維学会年次大会 (2016)
「複合化とプロセス開発によるバイオマスペースの機能材料の創製」【招待講演】
- 10) 寺本好邦: 第 20 回木材・プラスチック複合材部会 定期講演会 (2016)
「セルロースとマレイン酸変性樹脂の界面相互作用について」【招待講演】
- 11) 寺本好邦: 2017 年度中国四国支部高分子講演会 (2017)
「バイオマス素材の複合化とプロセッシングによる機能性マテリアルへの変換」【招待講演】
- 12) 寺本好邦: 日本接着学会 2017 年度関西支部 岡山講演会 (2018)
「バイオマスフィラー系ポリマーコンポジット中の相容化剤の挙動解明」【招待講演】

7. 研究者略歴

研究代表者: 寺本 好邦

京都大学農学研究科博士課程修了、博士 (農学)、独立行政法人産業技術総合研究所 研究員、京都大学農学研究科助教、現在、岐阜大学応用生物科学部 准教授

研究分担者:

1) 青木 憲治

東京大学工学系研究科博士課程修了、博士 (工学)、化薬アクゾ株式会社営業 2 部部長、現在、静岡大学農学部 特任教授

2) 大峠 慎二

大阪大学工学部卒業、学士 (工学)、現在、トクラス株式会社 技術部 WPC 開発室 室長

3) 鈴木 滋彦

名古屋大学農学研究科博士課程修了、農学博士、現在、静岡大学副学長・農学部教授

4) 小島 陽一

名古屋大学農学研究科博士課程修了、博士 (農学)、現在、静岡大学農学部 准教授

II. 成果の詳細

II-1 モデル樹脂の酸変性樹脂化と複合化評価（標準試験配合）

[要旨]

容器包装リサイクル（容リ）樹脂の酸変性によるアップグレードリサイクルのプロセス構築のために、容リ樹脂のモデルとなるポリプロピレン（PP）とポリエチレン（PE）に対して、有機過酸化物の添加量、種類、反応温度等のマレイン酸付加条件と低分子化・ゲル化状態の相関を評価した。変性 PE およびモデル PP/PE 複合系のメルトフローレート（MFR）がそれぞれ 0.1 および 5 g/10min 以上となるラジカル変性条件を確立した。次いで、木粉/PP に酸変性樹脂を加えた混練型木材/プラスチック複合体（WPC）コンパウンドを調製した。フィラー分散に影響する酸変性樹脂の性状因子とコンパウンド化条件を明らかにすることによって、フィラーの均一分散・相容化プロセスを最適化した。さらに、分子量の異なる PP 系酸変性樹脂および架橋レベルの異なる PE ゲルを相容化剤として用いた複合材の機械的特性をそれぞれ評価した。機械的特性を 1.5 倍にするために必要な PP 低分子化と PE 架橋のレベルを明らかにした。

1. はじめに

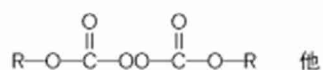
有機過酸化物は、過酸化水素（H-O-O-H）の誘導体である。過酸化水素の水素原子 1 または 2 個を、有機の遊離基で置換した構造をとっており、その分子内に過酸化結合 O-O を持つことを特徴としている。この過酸化結合は、C-H、C-C、C-O 結合などに比べて結合エネルギーが小さく、熱や光により容易に分解し、遊離基（フリーラジカル）を発生する。この遊離基は非常に反応性に富んでいるため、飽和結合中の炭素に結合している水素を引き抜いて、新たなラジカルを生成させることができる。

酸無水物存在下での有機過酸化物によるポリオレフィン類の反応挙動¹⁾は以下の通りである。メチル側鎖を有する PP では、メチン C-H の水素の結合エネルギーが PE のメチレン水素の結合エネルギーより低いため、水素引き抜き（酸化）を受けやすい。PP の水素引き抜きで生じたポリマーラジカルは、極性不飽和モノマーに付加しやすいため、酸変性反応系に仕込んだ無水マレイン酸（MA）と反応して、無水マレイン酸変性 PP（MAPP）となる。それと同時に、PP ラジカルは二次分解（ β 開裂）を引き起こし、PP 主鎖が切断される傾向にある。このため、マレイン酸の付加と PP の低分子化が同時進行する。一方、PE では、ポリマー主鎖上のメチレン CH_2 水素が引き抜かれ、生じたポリマーラジカルは互いに反応して再結合し、ポリマー鎖間での架橋が支配的に起こる。

有機過酸化物は、その化学構造から、次のように分類される。

ケトンパーオキシド類	$\text{H}-\text{OO}-\text{R}-\text{OO}-\text{H}$	他
ジアシルパーオキシド類	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	
ハイドロパーオキシド類	$\text{R}-\text{OO}-\text{H}$	
ジアルキルパーオキシド類	$\text{R}-\text{OO}-\text{R}$	他
パーオキシケタール類	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{OO} \\ \text{R}-\text{OO} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array}$	他
アルキルパーエステル類	$\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OO}-\text{R}$	他

パーカーボネート類



本項目では、はじめに、容り樹脂のモデルとなる PP と PE に対して、有機過酸化物の添加量、種類、反応温度等のマレイン酸付加条件と低分子化・ゲル化状態の相関を評価した結果を述べる。変性 PE およびモデル PP/PE 複合系の MFR がそれぞれ 0.1 および 5 g/10min 以上となるラジカル変性条件を確立することを目指した。

続いて、得られた酸変性モデル樹脂を相容化剤として添加したコンパウンドを調製した。コンパウンドとは、最終成型工程（射出成型など）に供給する前の段階の、フィラー、相容化剤、樹脂の全て、あるいは一部の混練物のことである。コンパウンディングは、複合材の最終成型時のフィラーの分散性を高めるために行われる。ここでは、汎用の酸変性樹脂相容化剤である無水マレイン酸変性ポリプロピレン（MAPP）の性状因子（グラフト率、ベース樹脂の分子量、融点）とコンパウンドの生産性の関係を明らかにすることを目的とした。このようなデータを収集することによって、酸変性容り樹脂に対しても生産性確保のために適切な性状因子を見積もることが可能となる。さらに、フィラー分散に影響する酸変性樹脂の性状因子とコンパウンド化条件を明らかにすることによって、フィラーの均一分散・相容化プロセスを最適化することを目的とした。

この項目の最後には、分子量の異なる PP 系酸変性樹脂および架橋レベルの異なる PE ゲルを用いた複合材の機械的特性をそれぞれ評価した結果を報告する。機械的特性を 1.5 倍にするために必要な PP 低分子化と PE 架橋のレベルを明らかにすることを目的とした。

2. 研究開発目的

この項目では、容り樹脂モデルとなる PP、PE ならびにそれらの混合物に過酸化物存在下で酸変性を施し、下記の事柄を目的とした検討を行った。

モデル樹脂の酸変性樹脂化： 容り樹脂のモデルとなる PP と PE に対して、有機過酸化物の添加量、種類、反応温度等のマレイン酸付加条件と低分子化・ゲル化状態の相関を評価する。変性 PE およびモデル PP/PE 複合系の MFR がそれぞれ 0.1 および 5g/10min 以上となるラジカル変性条件を確立する。

モデル酸変性樹脂による複合材調製： フィラー/PP に上記酸変性樹脂を加えたコンパウンド（複合材成形前の混合物）を調製する。フィラー分散に影響する酸変性樹脂の性状因子とコンパウンド化条件を明らかにすることによって、フィラーの均一分散・相容化プロセスを最適化する。

モデル酸変性樹脂を含む複合材の物性評価： 分子量の異なる PP 系酸変性樹脂および架橋レベルの異なる PE ゲルを用いた複合材の機械的特性をそれぞれ評価する。機械的特性を 1.5 倍にするために必要な PP 低分子化と PE 架橋のレベルを明らかにする。

3. 研究開発方法

PP 系：反応条件が及ぼすグラフト率および MFR への影響の評価

PP 樹脂（（株）プライムポリマー製、アイソタクチック PP、重量平均分子量 40 万）に対して、種々の有機過酸化物を添加し、化薬アクゾ（KAC）法あるいは溶融押出法により MAPP を調製した。KAC 法には、分子量を維持したままグラフト率を高められるという特長がある。

PE 系：反応条件が及ぼすゲル分率への影響の評価

日本ポリエチレン（株）製の低密度ポリエチレン（LDPE）あるいは高密度ポリエチレン（HDPE）を出発試

料として、「ロール型混練機＋加圧プレス」あるいは「(株) 東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いた混練法」で架橋処理を行った。ゲル分率は、「生成物を熱キシレンで抽出した場合に残存する画分の重量分率」と定義して測定した。有機化酸化物として化薬アクゾ (株) 製カヤヘキサ AD (ジアルキルパーオキサイド類：2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、構造式は下記) を用いた。



メルトフローレート (MFR) は、メルトインデクサーD4003 (Dynisco、LLC) を用い、試料を温度 230℃にて、荷重 10 kgf における直径 φ7 mm のダイスへの流量を測定した (単位は g/10 min)。この際、試料は装置内で 5 分間予備加温した。

PE/PP 系：反応条件が及ぼす MFR とゲル分率への影響の評価

容り樹脂を想定したモデル樹脂混合物 (LDPE:PP = 1:1) に対する有機過酸化物 (カヤヘキサ AD) と MA の仕込み量が与えるゲル分率、MFR、ならびにグラフト率への影響を調査した。混練にはラボプラストミルを使用した。

コンパウンド生産性の評価

実験は、実用化・量産化を念頭に置いて、同じ機構でスケールアップが可能な比較的大容量の混練機 (ヘンシェル型ミキサ (20 L)) を用いて行った。このため、相容化剤が相当程度必要となることから、市販の MAPP (表 II-1-1、種々のグラフト率を有する) を用いた。

表 II-1-1 コンパウンドの生産性評価に用いた MAPP のリスト (東洋紡 (株) 製、ベース樹脂は PP)

サンプル コード	重量平均 分子量	グラフト率 (wt%)	融点/℃	備考
L	88,000	2.52	150	高分子 PP をベース樹脂として使用
M	80,000	4.20	135	同上
N	70,000	2.52	130	低分子 PP をベース樹脂として使用
O	55,000	2.45	90	同上
P	65,000	1.26	70	ワックス状：メタロセン PP*をベース樹脂として使用
Q	100,000	1.26	70	同上

* メタロセン PP はエチレンとのランダム共重合体的な構造を有しているため、分子量が高くても融点は低い。

木粉/MAPP のコンパウンディング実験は下記の条件で行った。

木粉：トウヒ (平均粒径 100 μm)

MAPP：表 II-1-1 に示したもの

配合比：木粉/MAPP = 96/4 in weight

混練装置：ヘンシェル型ミキサ (20 L、回転数 2000 rpm、140 or 160℃)

なお、ヘンシェル型ミキサで混練した際に増粘してトルクアップに至った時をコンパウンドの仕上がりで判定し、1 h 当たり何 kg の原料をコンパウンド化できるかを「生産性 (kg/h)」と定義する。

生産性評価の確認項目

生産性評価の確認項目を以下に示す。番号は図 II-1-1 中の番号に対応している。

①グラフト率の影響

同等分子量の MAPP を用いて、グラフト率の影響を調査した。

②分子量の影響

同等のグラフト率の MAPP を用いて、分子量による影響を調査した。

③融点の影響

同等のグラフト率の MAPP を用いて、融点の違いの影響を調査した。

④ワックス状 MAPP の分子量の影響

本課題では、使用履歴で低分子化している容り樹脂を、過酸化処理によりさらに低分子化することを想定しているため、ワックス状 MAPP（メタロセン PP ベース）を使った検討を行い、分子量の違いによる影響を調査した。

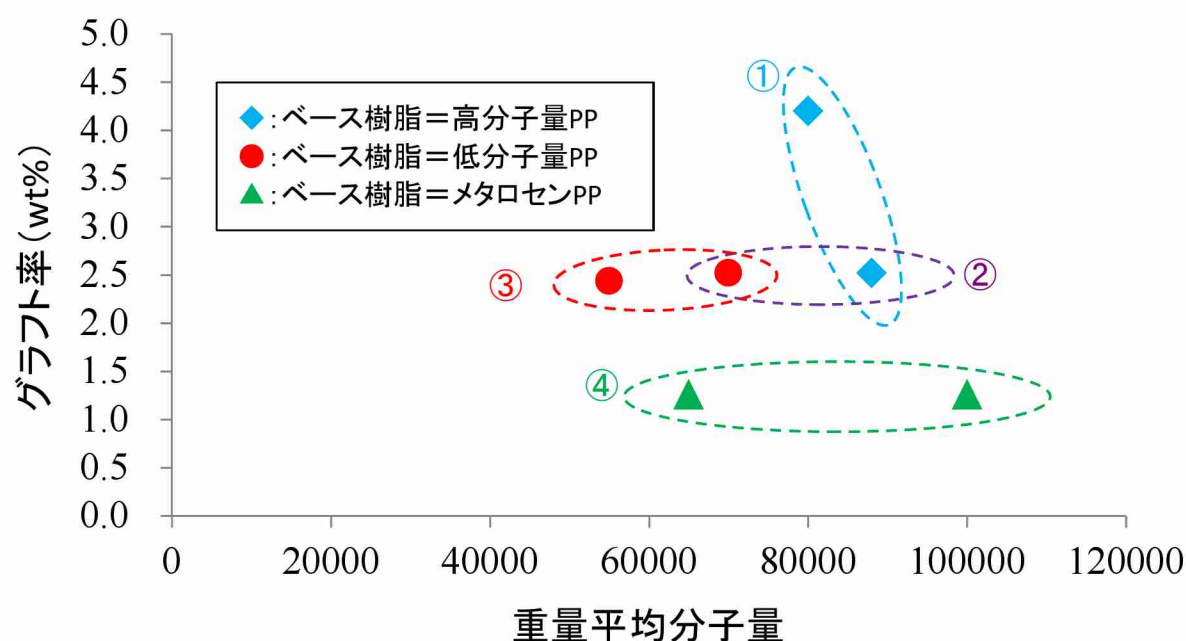


図 II-1-1 コンパウンドの生産性評価に用いた MAPP の性状マッピング

モデル酸変性樹脂を相容化剤として添加した WPC の機械的特性の評価

上述の木粉/MAPP コンパウンドを、木粉充填率が 25% となるように PP 樹脂で希釈したコンパウンドを調製する際の生産性を評価した。条件は下記の通り：

希釈用の PP：(株) プライムポリマー製 MFR = 30 g/min at 230°C and 2.16 kgf

混練条件：2 軸押出成形機 (L/D = 40)、回転数 200 rpm、220°C

この希釈コンパウンドを以下の条件で射出成型し、曲げ強度を測定した。ブランクとして、市販の外装（デッキ）材用途のコンパウンド（同様な木粉/MAPP/PP 配合比）を射出成型したものである。

射出成型機：東芝機械 IS-80S (80 t)

金型：ASTM 準拠テストピース金型

ノズル温度：175°C

背圧：定格出力の 25 %

スクリー回転数：定格出力の 55 %

衝撃強度については、樹脂成分が PP のみでは向上させることが困難であるため、木粉/PP/ゲル化 HDPE =

25/54/20（重量比）を基本配合とした。HDPE は、ゲル化度の異なる 3 種を使用した。それらの MFR は 0.3、5、および 42 g/10min（2.16 kgf、230℃）である。また、HDPE の代わりに PE 系エラストマー（EPDM：エチレン-プロピレン-ジエンゴム、デュポン製）を配合した試料も調製し、衝撃強度を測定した。

4. 結果及び考察

モデル PP の酸変性挙動：反応条件が及ぼすグラフト率および MFR への影響の評価

生成物のグラフト率と MFR の測定結果を表 II-1-2 に示す。なお、グラフト率は「生成物全体に対する MA ユニット重量分率 (%)」と定義する。グラフト率は、¹H NMR のデータを基に作成した FT-IR スペクトルの検量線を用いて算出した。

表 II-1-2 MAPP のグラフト率と MFR に及ぼす有機過酸化物の種類の影響

サンプル コード	有機過酸化物 類別	グラフト率 (wt%)	MFR /g/10 min at 180℃ and 2.16 kgf
A	パーカーボネート類	2.0	35
B	パーカーボネート類	1.3	9
C	パーカーボネート類	1.5	12
D	パーカーボネート類	1.4	9
E	アルキルパーエステル類	0.9	1
F	アルキルパーエステル類	1.4	9
G	アルキルパーエステル類	1.2	6
H	アルキルパーエステル類	2.1	42

反応条件： 使用樹脂：PP（(株) プライムポリマー製、アイソタクチック PP、重量平均分子量 40 万）

無水マレイン酸仕込み量：9 phr（phr は PP 樹脂 100 部に対する仕込み重量部）

反応様式： KAC 法

温度： 150℃

時間： 30 分

有機過酸化物仕込み量： 0.5 meq・phr

表 II-1-2 に示したデータ中の MFR を、グラフト率に対してプロットすると図 II-1-2 のようになる。この図から、グラフト率が高くなるほど MFR が増大することが読み取れ、マレイン酸の付加と PP の低分子化が同時進行することがわかる。有機過酸化物を適切に選択することによって、容リ樹脂を出発物質とした場合であっても、本課題で目標とする MFR = 5 g/10 min 以上という値を達成できるものとする。

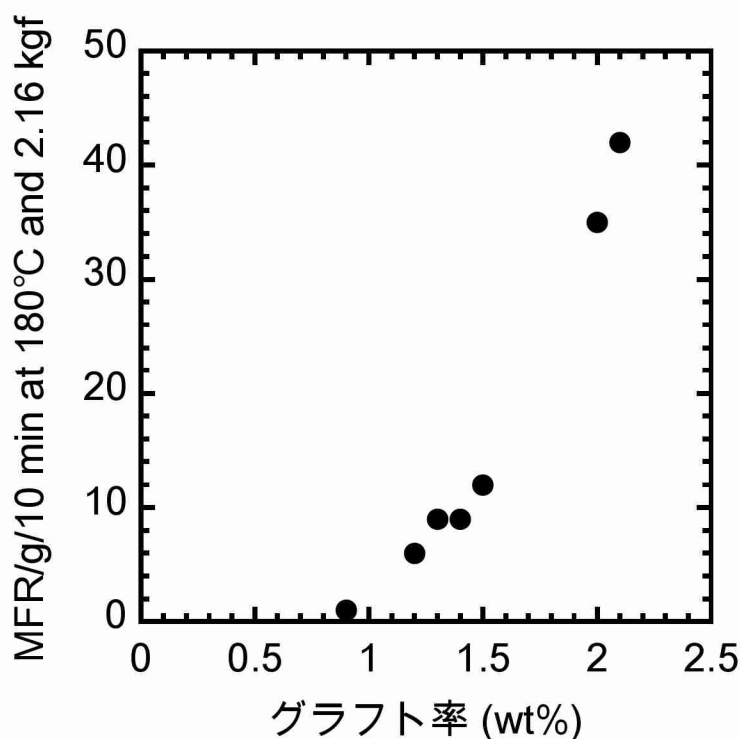
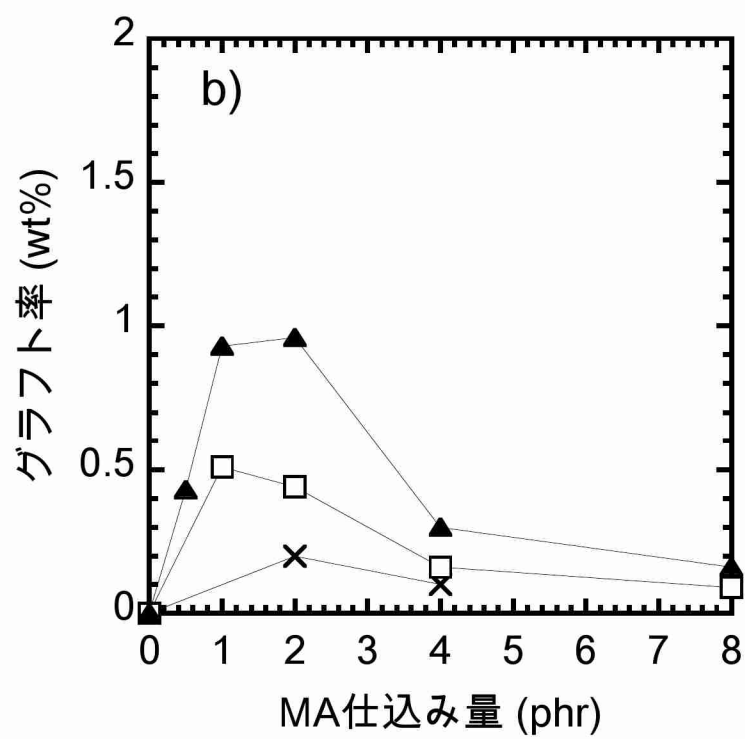
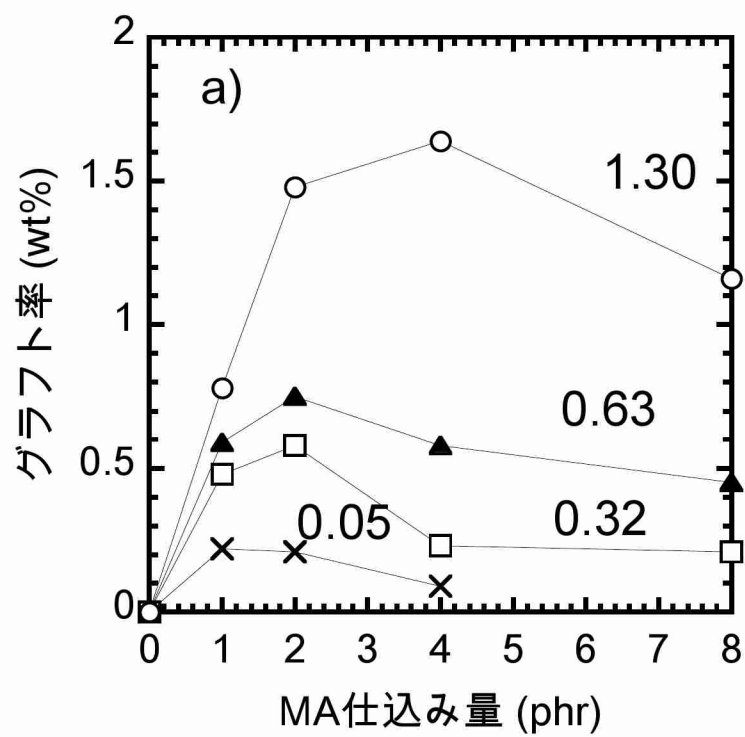


図 II-1-2 表 II-1-2 のデータを用いた、MFR 対グラフト率のプロット。

図 II-1-3 には、有機過酸化物の種類・仕込み量並びに MA 仕込み量に対するグラフト率のプロットを示す。ここでの PP の酸変性には、有機過酸化物としてジアルキルパーオキシド類 I、J、および K を用いた。なお、反応様式としては、KAC 法ではなく汎用の溶融押出法で行った。これは量産を想定したためである。溶融押出法では、KAC 法と比較してグラフト率は高くない傾向にあったが、いずれの系でも、有機過酸化物仕込み量が多いほどグラフト率は増大した。有機過酸化物の種類によるグラフト率の違いは、水素引き抜き能が異なることに起因する。

一方、MA 仕込み量に対しては、グラフト率は極大値を取り、MA 仕込み量を一定量以上に増やすとグラフト率は低下した。これは、親水性の MA 仕込み量が多くなると、同様に親水性の有機過酸化物が PP ドメインではなく MA ドメインに分配され、MA のホモ重合に利用される傾向にあるためと考えられる。生成物を溶媒抽出すると、MA の 10 量体程度のホモ重合体が検出された。

したがって、グラフト率を高めようとする場合には、MA と有機過酸化物の仕込み量バランスには最適値がある、というラジカル反応のメカニズムが明らかとなった。



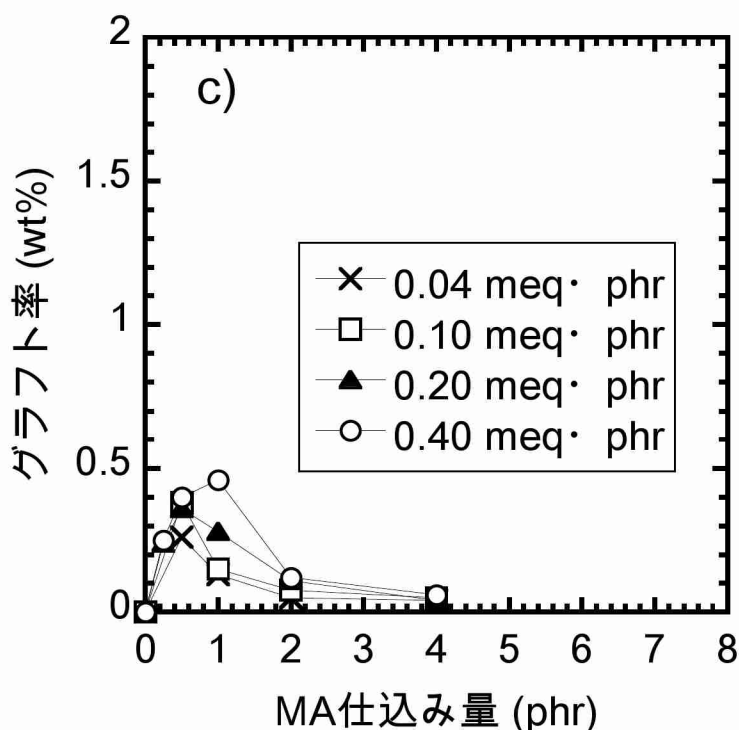


図 II-1-3 有機過酸化物の種類 ((a) I、(b) J、および(c) K: いずれもジアルキルパーオキシド類)・仕込み量並びに MA 仕込み量に対するグラフト率の変化。図中の数値は有機過酸化物仕込み量 (meq・phr)。

反応条件：

使用樹脂：PP ((株) プライムポリマー製、アイソタクチック PP、重量平均分子量 40 万)

反応様式：溶融押出法

温度：200-210℃

押出機滞留時間：2-3 分

モデル PE の酸変性挙動：反応条件が及ぼすゲル分率への影響の評価

上述の通り、PE に有機過酸化物が作用する場合、架橋反応が支配的に起こる。架橋反応の進行度は、「生成物を熱キシレンで抽出した場合に残存する画分の重量分率 (ゲル分率)」で表記することができる。

図 II-1-4 に、低密度ポリエチレン (LDPE) と高密度ポリエチレン (HDPE) に対して、種々の仕込み量で有機過酸化物カヤヘキサ AD (ジアルキルパーオキシド類) を添加して混練・架橋処理を行った場合の、ゲル分率をプロットした。この図から、有機過酸化物仕込み量に対するゲル分率の立ち上がり、相対的に LDPE において高いことがわかる。これは、両 PE の構造の違いに起因する：HDPE は概して直鎖状で側鎖が少なく、密にパッキングされる (高密度と呼ばれる所以) 一方、LDPE は長い側鎖を数多く有し、側鎖が更に分岐する不規則な構造をとっている。分岐の多い LDPE において、有機過酸化物仕込み量が少なく導入された架橋点が少ない段階の生成物であっても、本来 LDPE が有する分岐構造が架橋点のように働くため、結果的に架橋密度としては高くなり、ゲル分率が上昇しやすいと解釈できる。以上のように、PE の架橋によるゲル化レベルを定量することができた。

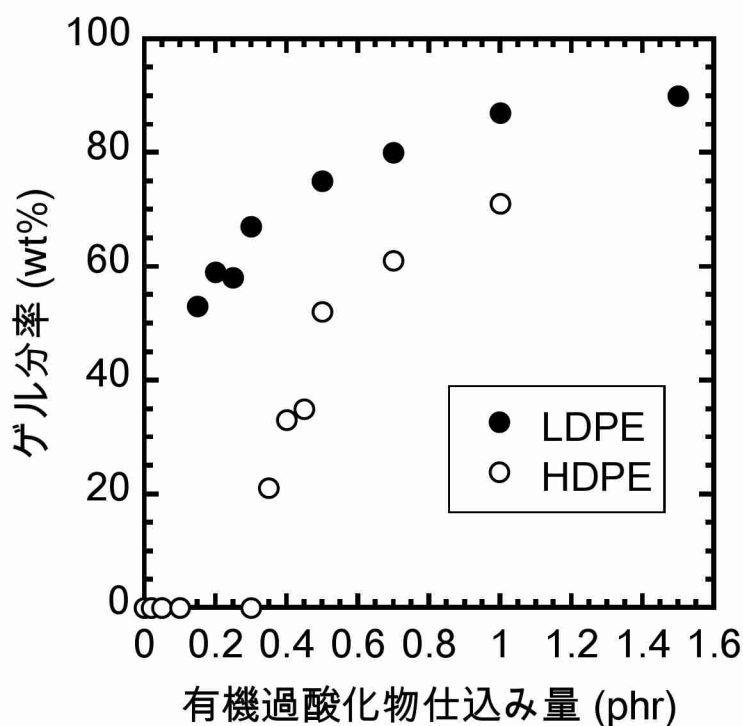


図 II-1-4 有機過酸化物カヤヘキサ AD（ジアルキルパーオキシサイド類）仕込み量に対する LDPE および HDPE ゲル分率の変化

反応条件：

使用樹脂：LDPE および HDPE（いずれも東ソー（株）製）

混練方法：ロール型混練機

架橋方法：加圧プレス（5 MPa、170℃、20 min）

容リ樹脂中の含有率が高いと考えられる LDPE について、溶融混練を行い、有機過酸化物（カヤヘキサ AD）添加量が及ぼすゲル分率と MFR への影響を調査した結果を表 II-1-3 に示す。過酸化物添加量の増加に伴い、ゲル分率が増加し、MFR 値が低下することを確認した。これらの挙動は有機過酸化物の仕込み量で制御できることがわかり、ゲル分率をおよそ 90 %以下にすれば MFR 値が 0.1 g/10 min 以上になることがわかった。

表 II-1-3 有機過酸化物カヤヘキサ AD（ジアルキルパーオキシサイド類）仕込み量に対する LDPE の MFR の変化

有機過酸化物 仕込み量 (phr)	MFR (g/10 min、2.16 kgf、230℃)	ゲル分率 (%)
0	93.3	0
0.1	77.7	45.2
0.2	39.8	61.5
0.25	31.5	65.7
0.5	10.1	75.2
1	0.5	90.0
1.5	0.1	92.1

反応条件：使用樹脂：LDPE（日本ポリエチレン（株）製）

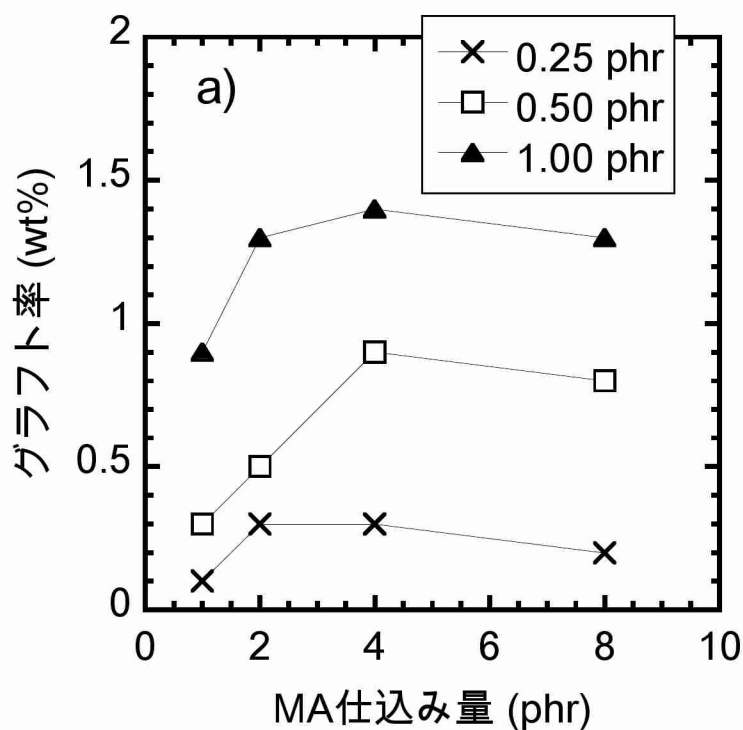
混練方法：溶融混練法

反応温度：200℃

反応時間：15 分

モデル PE/PP 混合系の酸変性挙動：反応条件が及ぼす MFR とゲル分率への影響の評価

容リ樹脂を想定したモデル樹脂混合物（LDPE:PP = 1:1）に対する有機化酸化物（カヤヘキサ AD）と MA の仕込み量を与えるゲル分率、MFR、ならびにグラフト率への影響を調査した。結果を図 II-1-5 に示す。グラフト率は、MA/過酸化物仕込み量比 4～8 で最も高いこと、MFR とゲル分率は MA 仕込み量の増加に伴い若干減少、過酸化物添加量の増加に伴い増加することを確認した。特に、PP の良好な流動性を反映して、PE/PP 混在系であっても MFR は概して 5 g/10 min 以上を確保できることが明らかとなった。



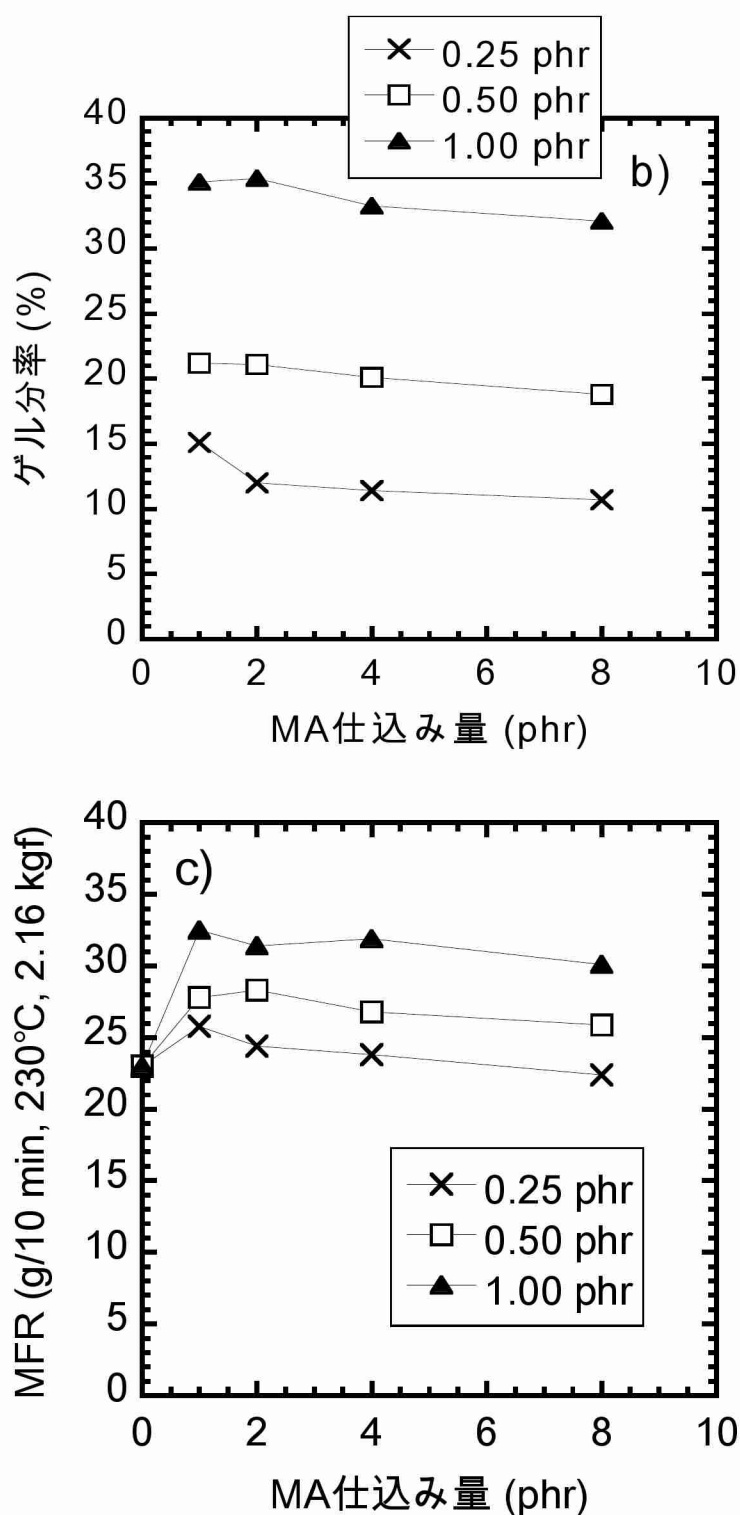


図 II-1-5 容り樹脂を想定したモデル樹脂混合物 (LDPE:PP = 1:1) に対する有機過酸化物と MA の仕込み量を与えるゲル分率、MFR、ならびにグラフト率への影響：MA 仕込み量に対する (a) グラフト率、(b) ゲル分率、および (c) MFR の変化

反応条件：

使用樹脂：LDPE:PP = 1:1

反応様式：溶融混練法

反応温度：200°C

反応時間：15 分

木粉/MAPP コンパウンドの生産性

① グラフト率の影響 (図 II-1-6)

- ・ グラフト率が高いほど、コンパウンド生産性は高かった。
⇒セルロースとの相互作用の程度が高まり、短時間で増粘するため。

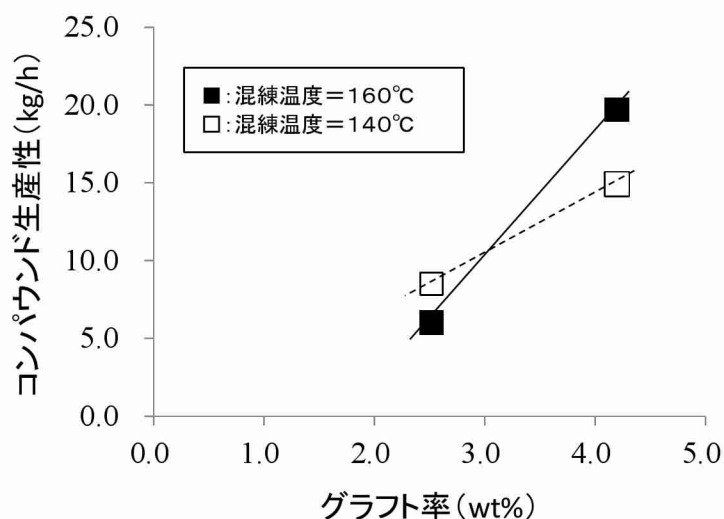


図 II-1-6 グラフト率と木粉/MAPP コンパウンド生産性の関係

② 分子量の影響 (図 II-1-7)

- ・ 混練温度 160°Cでは、分子量が高いほど生産性は高かった。
⇒樹脂が熔融した状態では、熔融粘度が高いほどせん断がかかるため。
- ・ 混練温度 140°Cでは、分子量が高くなると生産性は低くなった。
⇒分子量が高いと 140°Cでは完全に熔融していないためと考えられる。

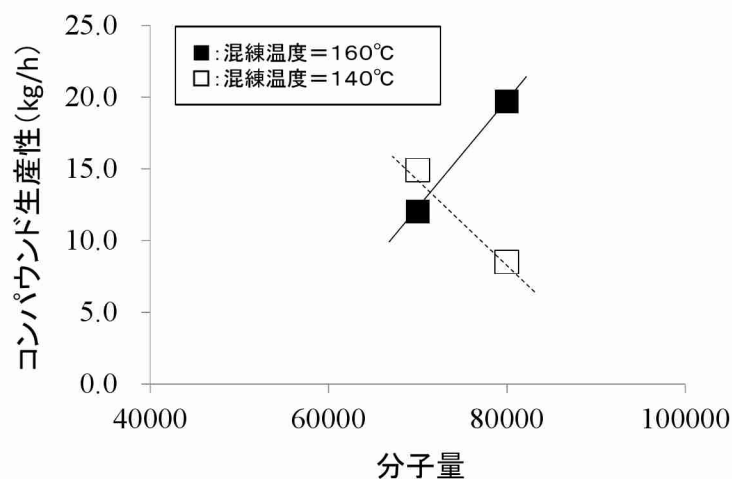


図 II-1-7 MAPP 分子量と木粉/MAPP コンパウンド生産性の関係

③ 融点の影響 (図 II-1-8)

- ・融点が高いほど生産性は高くなった。

⇒融点が高い（＝溶融粘度が高い）ほど大きな剪断応力が印加され、生産性が向上する。

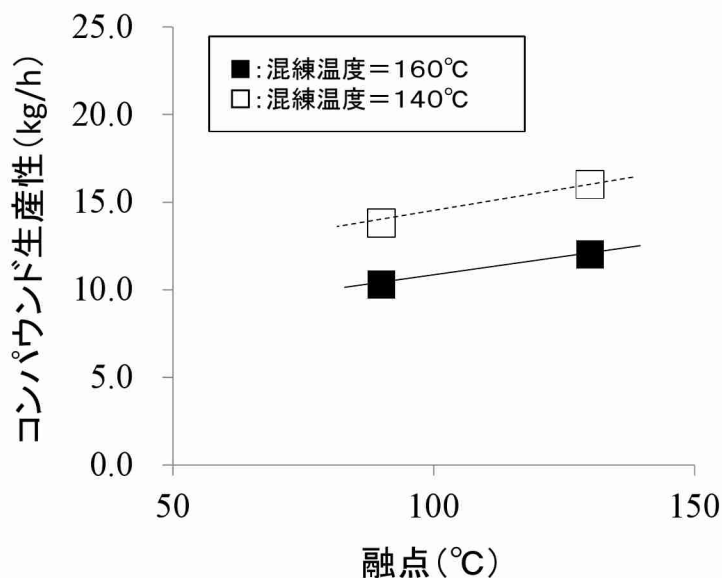


図 II-1-8 MAPP の融点と木粉/MAPP コンパウンド生産性の関係

④ ワックス状 MAPP の分子量の影響 (図 II-1-9)

- ・ワックス状になると分子量の影響はほとんど無かった。

⇒融点が 70°C と低いため、分子量が異なっても、140°C 以上であれば溶融粘度にほとんど差がなく、印加される剪断応力に差が無いことによると考える。

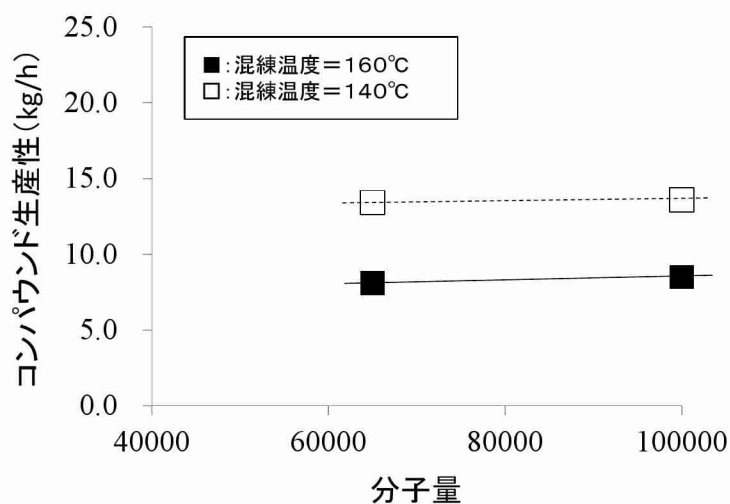


図 II-1-9 ワックス状 MAPP の分子量と木粉/MAPP コンパウンド生産性の関係

希釈コンパウンドの生産性

上述の木粉/MAPP コンパウンドを、木粉充填率が 25% となるように PP 樹脂で希釈したコンパウンドを調製する際の生産性を評価した。条件は下記の通り：

希釈用の PP：(株) プライムポリマー製 MFR = 30 g/min at 230°C and 2.16 kgf

混練条件：2 軸押出成形機 (L/D = 40)、回転数 200 rpm、220℃

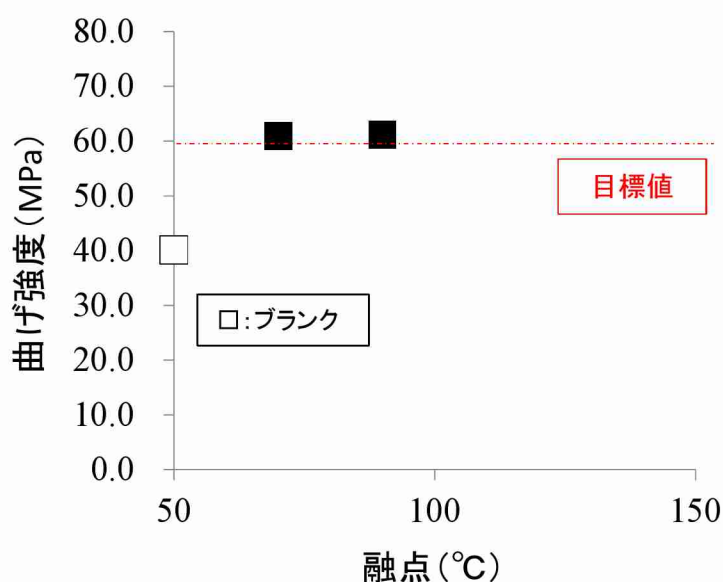
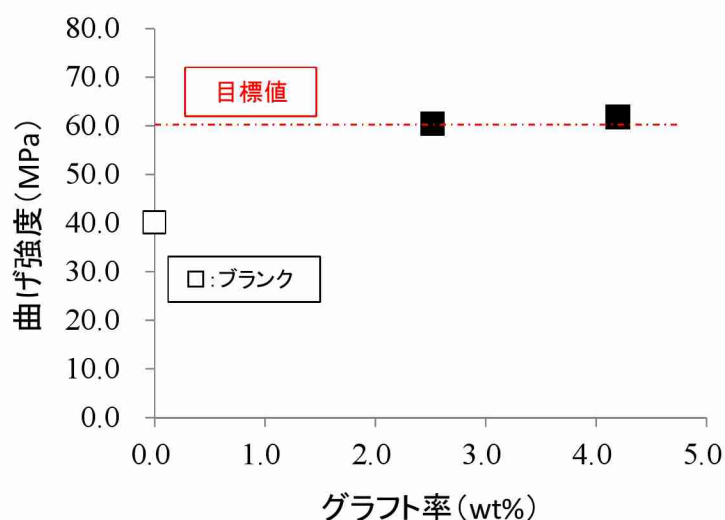
なお、ここでの生産性は、2 軸押出成形機からの吐出量 (kg/h) として評価した。得られた結果を表 II-1-4 に示す。希釈コンパウンドの生産性はいずれも高かった。これは、希釈コンパウンドの生産性に対しては、希釈樹脂 (PP) の影響が大きいことから、MAPP の種類による差が生じにくいと考えられる。

表 II-1-4 希釈コンパウンドの生産性評価結果

使用した MAPP	混練トルク (定格出力に対する百分率)	吐出量 /kg/h
L	25.5	24.0
N	25.5	25.0
P	26.5	23.0

曲げ強度

曲げ試験の結果を図 II-1-10 に示す。MAPP のグラフト率と融点、並びにワックス状 PP の分子量がいずれの場合においても、目標性能とする MAPP を含まないブランク試料の 1.5 倍の機械的特性をクリアした。



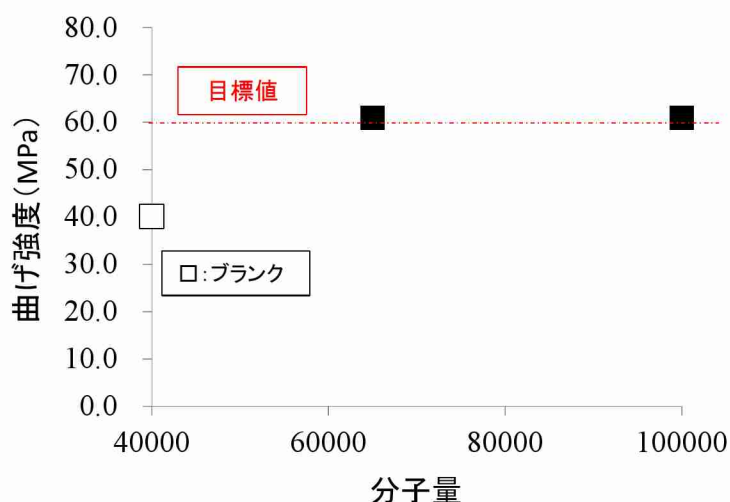


図 II-1-10 (左から) グラフト率、融点、およびワックス状 MAPP の分子量と曲げ強度の関係

衝撃強度

木粉/PP/HDPE = 25/54/20 (重量比) を基本配合として (HDPE の MFR は 42 g/10 min)、同等のグラフト率で分子量の異なる MAPP を 1 重量部添加した複合材の衝撃強度を比較した結果を図 II-1-11 に示す。

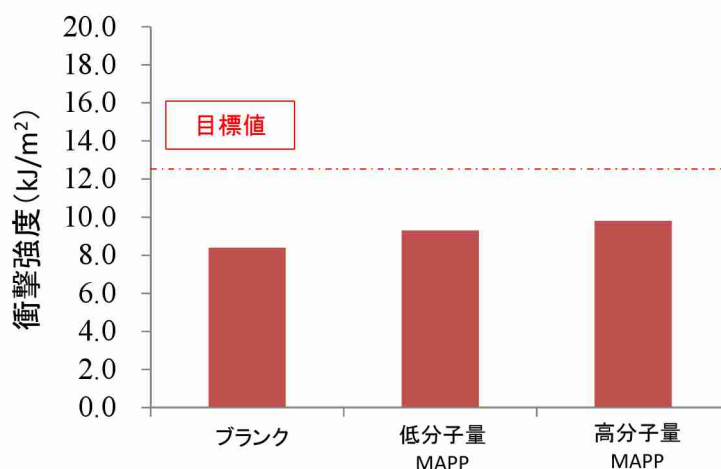


図 II-1-11 添加 MAPP の分子量と衝撃強度の関係

MAPP 無添加系と比較して、衝撃強度は向上するものの、目標とする 1.5 倍には達せず、MAPP 分子量による違いもほとんど観られなかった。

続いて、基本配合中の HDPE のゲル化度を変化させて調製した複合材 (高分子量 MAPP を 1 重量部含む) の衝撃強度を図 II-1-12 に示す。ゲル化した HDPE を用いると、ゲル化度が上昇、すなわち HDPE の MFR が低下するにつれて複合体の衝撃強度は増大した。しかしながら、目標とする 1.5 倍には達しなかった。

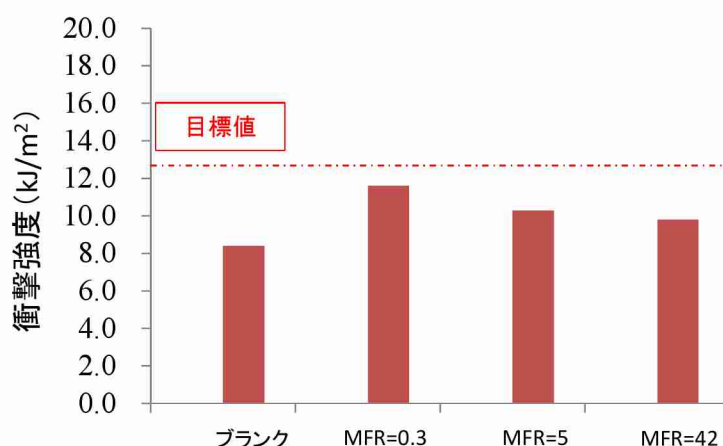


図 II-1-12 ゲル化度の異なる HDPE の MFR と複合体の衝撃強度の関係

HDPE の代わりに EPDM を配合した試料の衝撃強度を図 II-1-13 に示す。EPDM を配合すると、衝撃強度は目標とする 1.5 倍を超えた。この結果から、容り樹脂の場合でも、EPDM のような PE 系エラストマーを配合することによって、耐衝撃性の高い複合材を得られることが期待される。

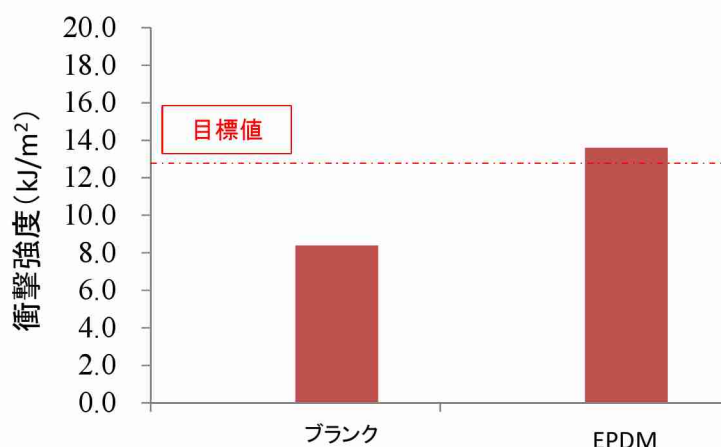


図 II-1-13 EPDM を配合した複合体の衝撃強度

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

モデル樹脂の酸変性樹脂化： 容り樹脂のモデルとなる PP と PE に対して、有機過酸化物の添加量、種類、反応温度等のマレイン酸付加条件と低分子化・ゲル化状態の相関を評価した。変性 PE およびモデル PP/PE 複合系の MFR がそれぞれ 0.1 および 5g/10min 以上となるラジカル変性条件を確立した。モデル樹脂の酸変性樹脂化プロセスを定量的に把握することができた。得られた試料は不純物を含まないため、良好な解析ができている。得られた結果は、理論予測と整合していた。

モデル酸変性樹脂による複合材調製： フィラー/PP に上記酸変性樹脂を加えたコンパウンド（複合材成形前の混合物）を調製した。フィラー分散に影響する酸変性樹脂の性状因子とコンパウンド化条件を明らかにすることによって、フィラーの均一分散・相容化プロセスを最適化した。

モデル酸変性樹脂を含む複合材の物性評価： 分子量の異なる PP 系酸変性樹脂および架橋レベルの異なる PE ゲルを用いた複合材の機械的特性をそれぞれ評価した。機械的特性を 1.5 倍にするために必要な PP 低分

子化と PE 架橋のレベルを明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

容リ樹脂の酸変性を産業化するための前提となる、バージン樹脂での酸変性挙動と、それを相容化剤とした場合のフィラー充填プラスチック複合材料に期待できる物性を把握することができた。

6. 国際共同研究等の状況

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(2) 口頭発表（学会等）

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(5) マスコミ等への公表・報道等

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(6) その他

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

8. 引用文献

- 1) 青木憲治：木材工業、67(11)，489-492（2012）

Ⅱ. ウッドプラスチックの製造・利用技術 2. 相溶化剤の機能と特性

Ⅱ－２ 容リ樹脂の酸変性（ラボスケール）と複合化評価（標準試験配合）

[要旨]

バッチ型のラボ設備を用いて、前項でモデル樹脂に対して確立したラジカル反応法により、容器リサイクル（容リ）樹脂を酸変性樹脂化し、容リ樹脂に含まれる成分混在の影響等を調査した。その結果、モデル樹脂の系と同様に、容リ樹脂に対しても無水マレイン酸（MA）と過酸化化物による変性条件によって、グラフト率と分子量を制御可能であることが確認された。次いで、酸変性容リ樹脂の分子量と変性度が、セルロース系フィラーとの馴染み方ならびにコンパウンド化～射出成形を経て得た複合材中のフィラーの分散性と機械的特性に、それぞれ及ぼす影響を評価した。分散性の確保には、酸変性容リ樹脂の変性度と分子量が及ぼす影響は小さく、変性度が高く、分子量が低くなる条件で、酸変性容リ樹脂を調製することが望ましいことがわかった。さらに、得られた酸変性容リ樹脂を相容化剤として添加した混練型木材/プラスチック複合材料（WPC）を調製して評価した。市販の酸変性樹脂と本研究で得た酸変性容リ樹脂とを、生産性から複合材の機械的特性に至る各特性について比較し、物性発現機構を解析した。その結果、酸変性容リ樹脂を用いても市販品と同等の物性を示すことがわかった。

1. はじめに

ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）等のポリオレフィン、有機過酸化物の存在下で熔融混練すると、無水マレイン酸（MA）を付加させることができる¹⁾。メチル側鎖を有するPPでは、メチンC-Hの水素の結合エネルギーがPEのメチレン水素の結合エネルギーより低いため、水素引き抜き（酸化）を受けやすい。PPの水素引き抜きで生じたポリマーラジカルは、極性不飽和モノマーに付加しやすいため、酸変性反応系に仕込んだMAと反応して、無水マレイン酸変性PP（MAPP）となる。それと同時に、PPラジカルは二次分解（ β 開裂）を引き起こし、PP主鎖が切断される傾向にある。このため、マレイン酸の付加とPPの低分子化が同時進行する。一方、PEでは、ポリマー主鎖上のメチレンCH₂水素が引き抜かれ、生じたポリマーラジカルは互いに反応して再結合し、ポリマー鎖間での架橋が支配的に起こる。

本項目では、高温反応に適していることが知られている有機過酸化物AおよびB（ともにジアルキルパーオキシド系；R-O-O-R）を用いて、ラボスケールでの市販の容リ樹脂の酸変性実験を行った。使用した装置は、研究計画立案時に量産性を想定して選定したバッチ式混練機である。代表的なデータとして、MA量を固定し、OP添加量によるPPグラフト率と分子量やPEゲル分率の指標となるMFRの違いに注目した結果を中心に示す。

引き続き、得られた酸変性容リ樹脂を相容化剤として添加した混練型木材/プラスチック複合材料（WPC）コンパウンドを調製した。セルロース系フィラーとの馴染み方ならびにコンパウンド化～射出成形を経て得た複合材中のフィラーの分散性と機械的特性に、それぞれ及ぼす影響を評価することを目的とした。このようなデータを収集することによって、酸変性容リ樹脂に対しても生産性確保のために適切な性状因子を見積もることが可能となる。

最後に、セルロース系フィラーとの複合化（射出成形）を実施した。生産性と複合材の機械的特性を比較し、その物性発現機構を検討した。

2. 研究開発目的

この項目では、市販のPPリッチ容リ樹脂に過酸化物存在下で酸変性を施し、下記の事柄を目的とした検討を行った。

容リ樹脂の酸変性樹脂化： 量産を想定できるバッチ式ラボ設備を用いて、モデルとなるバージン樹脂につ

いて確立したラジカル反応条件により容リ樹脂を酸変性樹脂化する。

容リ樹脂の酸変性プロセスの解析と複合材の評価： 含有樹脂は異なっても酸変性度、分子量、MFR 等が同等の酸変性樹脂を合成できるラジカル反応条件を確立するために、バージン樹脂に対する手法と同様に酸変性プロセスを解析する。酸変性容リ樹脂の量産化の検討に向けて、量産性に影響する容リ樹脂の性状因子を明らかにしておく。

酸変性容リ樹脂を含む複合材の物性評価： 市販の酸変性樹脂と本研究で得る酸変性容リ樹脂とを、生産性から複合材の機械的特性に至る各特性について比較し、物性発現機構を解析する。

3. 研究開発方法

市販容リ樹脂の酸変性（ラボスケール）

本項目で過酸化物を用いた変性実験に供した容リ樹脂は（株）グリーンループ製 PP リッチペレット（図 II-2-1）である。製造者からの情報によると、この原試料は 85 %以上の PP を含む（参考値）。表 II-2-1 に示す条件で容リ樹脂と有機過酸化物（A あるいは B）、および MA を配合して、研究計画立案時に量産を想定して選定した溶融混練法（（株）東洋精機製作所製ラボプラストミル）により変性実験を行った。反応温度 200℃、反応時間は 30 分とした。得られた変性物のグラフト率は、赤外（IR）および核磁気共鳴（NMR）分光を併用して評価した。分子量の指標となるメルトフローレート（MFR）は、温度 230℃、荷重 2.16 kgf で測定した。

酸変性容リ樹脂を相容化剤として添加した WPC コンパウンドの調製

調製した酸変性容リ樹脂を用い、

- ・ 25 重量部のセルロース系フィラー（レッテンマイヤー ARBOCEL C100 150 μm-70 μm）
- ・ 74 重量部の PP（プライムポリマー製ポリプロピレン J107G）
- ・ 1 重量部の変性容リ PP；比較試料は市販品の MAPP（三洋化成 ユーメックス）

という配合で、バッチ式ニーダー（（株）東洋精機製作所製ラボプラストミル）を用いて 190℃で 10 分間混練し、コンパウンドを調製した。サンプルコードは表 II-2-1 に示す。コンパウンドの成形には、射出成形機 babyplast 6/10P を用いた。設定温度 180℃で射出成形し、59×3.9×1.97 mm の引っ張り試験用試験片を約 20 本、59×9.6×3.6 mm の曲げ試験用試験片を 10 本ずつ得た。

表 II-2-1 コンパウンドの配合表

No.	配合 (%)											
	セルロース フィラー	PP	酸変性容リ樹脂									
			B1	1	2	3	A	B2	4	5	6	市販 酸変性樹脂
B1	25	74	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	↓	↓	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	↓	↓	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
3	↓	↓	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—
A	↓	↓	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
B2	↓	↓	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
4	↓	↓	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—
5	↓	↓	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
6	↓	↓	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
B3	↓	↓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1

4. 結果及び考察

容リ樹脂の酸変性：過酸化剤添加量の影響

サンプルコード B1 および B2 は、一般的な配合比で有機過酸化剤 A および B を添加し、MA をしていない反応系で得たものである。MFR 値は元の容リ樹脂の 6 g/10 min から大きくなっており流動性が向上していることから、容リ樹脂成分中でリッチな PP が低分子化していることが示された。サンプルコード A は、MA 無しで有機過酸化剤 A を過剰量添加した系である。5 重量部という過酸化剤の過剰添加により、容リ樹脂中の PP が低分子化するため MFR は 20 g/10 min と高い流動性を示す。ただし、同じ過酸化剤を 0.5 重量部加えた系に比べると MFR 値は低下していることから、容リ樹脂中の PE 成分が架橋していることが示唆される。

MA 添加量の影響： 表 II-2-2 には、MA 仕込量を 4 重量部に固定して、過酸化剤量を変化させた場合の結果も示してある。グラフト率は過酸化剤 A・B とも、それらの添加量に伴って増加している。MFR 値も同様に増加した。MFR 値はいずれも 6 g/10 min 以上であり、ここに示した条件で調製した酸変性容リ樹脂は十分な流動性を確保していると評価できる。なお、ここで用いている変性条件によってゲル化することが想定される容リ樹脂中の PE 成分に基づくゲル分率の評価を試みた。しかしながら、容リ樹脂中の夾雑物（金属なども含む）のため、正確な評価は困難であった。ただし、MFR 値は十分に高いことから、真のゲル分率は高くはないものと判定できる。



図 II-2-1 使用した容リ樹脂（(株) グリーンループ製 PP リッチペレット）の外観

表 II-2-2 酸変性容リ樹脂調製の配合と生成物のキャラクターゼーション結果

サンプル コード	配合（重量部）				グラフト率 （%）	MFR （g/10min）
	過酸化剤A	過酸化剤B	容リ樹脂	MA		
B1	0.5	—	100	—	—	55
1	0.3	—	↓	4.0	0.12	8
2	0.5	—	↓	↓	0.36	13
3	1.0	—	↓	↓	0.71	20
A	5.0	—	↓	—	—	20
B2	—	0.5	↓	—	—	20
4	—	0.3	↓	4.0	0.09	6
5	—	0.5	↓	↓	0.15	12
6	—	1.0	↓	↓	0.34	18

変性度と分子量がセルロース系フィラーの相容性（馴染み方）に及ぼす影響

変性度（グラフト率）と分子量（容り変性樹脂の MFR が指標となる）がセルロース系フィラーとの相容性に及ぼす影響の評価を目的として、ラボプラストミルによるコンパウンド特性（混練性）を調査した。図 II-2-2 には、各種容り酸変性を用いたコンパウンド製造時における樹脂温度とトルクの関係を示す。各種酸変性容り樹脂を用いた全てのコンパウンドにおいて、樹脂温度が高くなるほどトルクは低下する傾向にあった。これは、コンパウンド中の 74 wt% を占めるマトリックス樹脂の PP の特性がダイレクトに現れていることを意味し、酸変性容り樹脂の添加量は 1 wt% であるため混練性に影響していないと解釈できる。したがって、混練性の面では本研究で得た酸変性容り樹脂は実用上問題ないと評価できる。

図 II-2-3 には、各種酸変性容り樹脂のグラフト率（変性度）に対して、コンパウンド温度が 185℃ に達して安定した状態にある場合のトルクをプロットした。過酸化化物 A を用いた酸変性容り樹脂では、グラフト率の上昇に伴いトルクがやや増大した。これは、クラフト率が高くなるほどセルロース系フィラーとの界面密着性が向上し、この界面での抵抗がトルク増大につながったものと解釈でき、高い相容性を確保できたと判断できる。しかしながら、過酸化化物 B においては、逆の傾向となっている。これについては、後述する力学物性等のデータから判断することとする。

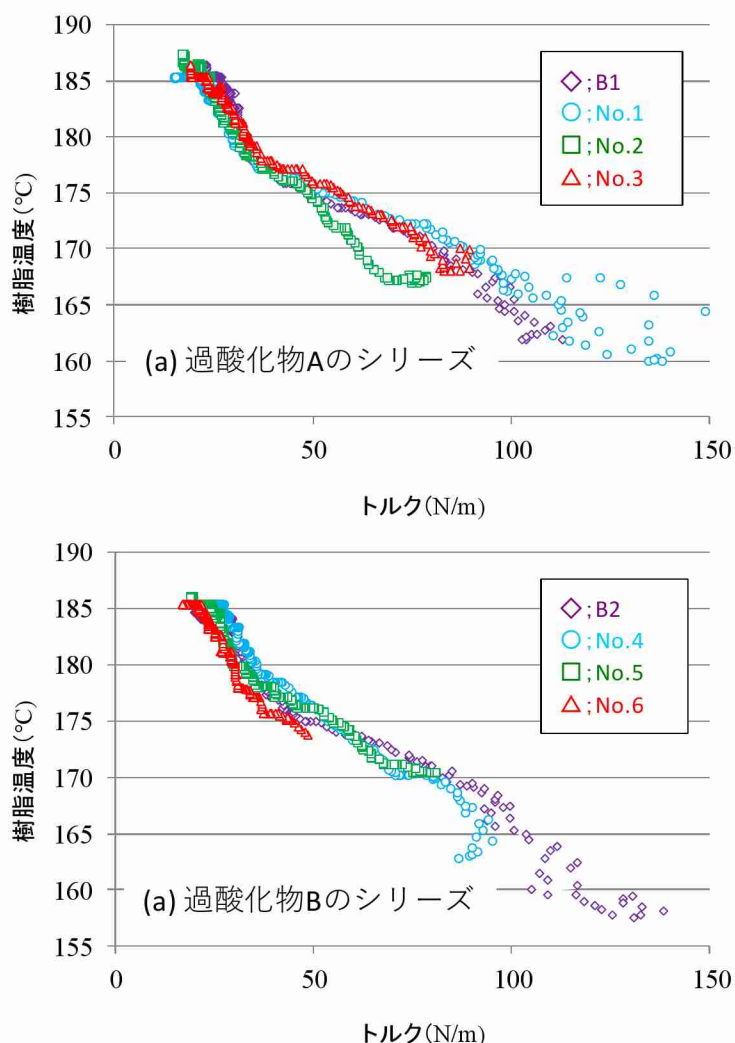


図 II-2-2 コンパウンド時のトルクと樹脂温度の関係

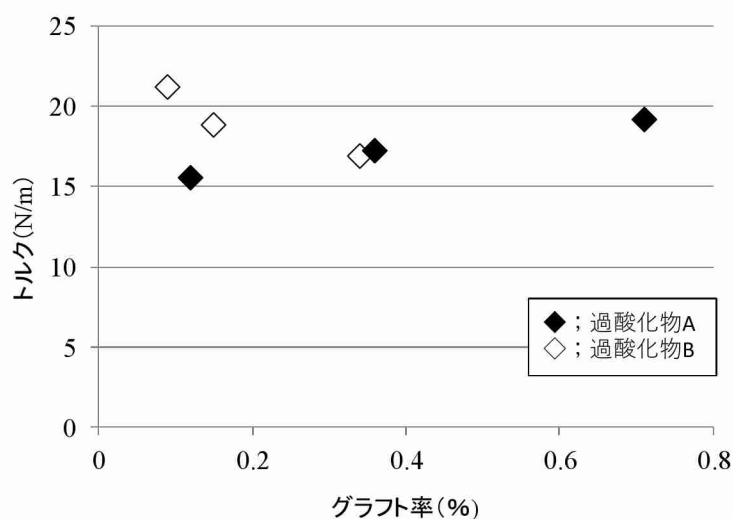


図 II-2-3 コンパウンドトルク（185℃）と酸変性容リ樹脂のグラフト率（変性度）の関係

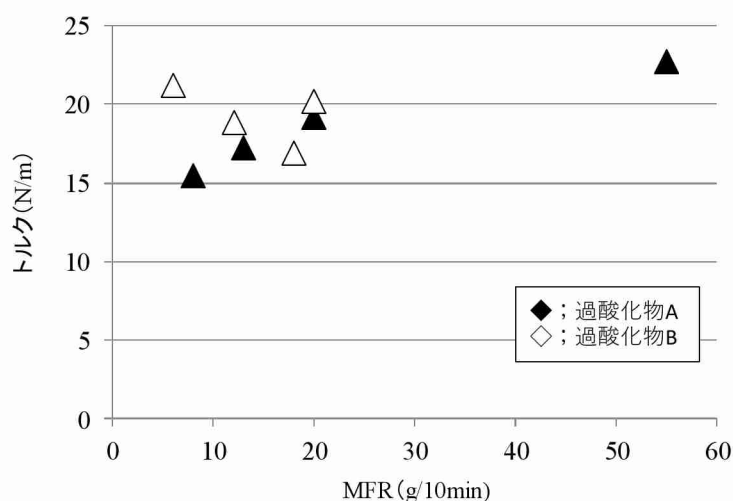


図 II-2-4 コンパウンドトルク（185℃）と酸変性容リ樹脂の MFR（分子量）の関係

図 II-2-4 には、各種酸変性容リ樹脂の MFR（分子量）とトルクの関係を示す。過酸化物質 A を用いた酸変性容リ樹脂では、MFR が高くなる（分子量が低くなる）ほど、トルクは高くなっている。MFR が高くなると粘度が低下し、よりセルロース系フィラーに馴染みやすくなるためであると判断できる。しかしながら、グラフト率同様、過酸化物質 B を用いた酸変性容リ樹脂では、過酸化物質 A の結果と逆の傾向を示した。ただし、この酸変性容リ樹脂は、グラフト率が高くなるほど MFR が大きくなるので、図 II-2-3 とリンクする結果となるのは妥当である。

そこで、分子量が相容性に及ぼす影響を確認するため、モデル実験を追加した。ここでは、グラフト率はほぼ等しいが分子量の異なる酸変性樹脂（バージン PP 由来）を用いた（表 II-2-3）。この相容化剤を用いて、同じ配合・混練条件で調製したコンパウンドの粘度（185℃）における分子量の影響を調べた（図 II-2-5a）。その結果、コンパウンドの溶融粘度には大きな差は認められなかった。これは、酸変性樹脂の添加量が少ないためと考える。図 II-2-5b には、このコンパウンドを用いて射出成形した成形体の吸水 300 時間における吸水率を示す。分子量が高い酸変性樹脂を用いた場合に吸水が高くなったことから、セルロース系フィラーとの馴染み方に分子量が影響している可能性が示唆された。

表 II-2-3 モデル実験に用いた酸変性 PP のスペック

No.	重量平均分子量	グラフト率 (wt)
A	58000	1.87
B	153000	1.80

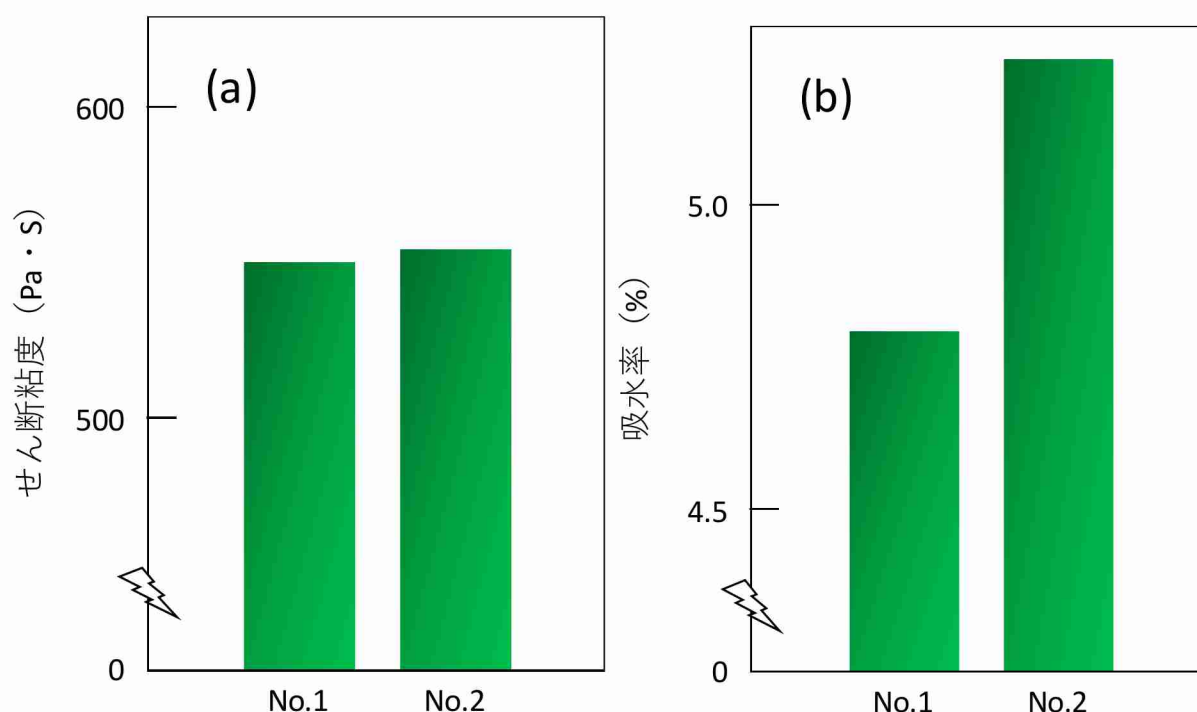


図 II-2-5 酸変性樹脂の分子量と(a) コンパウンドの粘度 (185°C) ならびに(b) 成形体吸水率の関係

図 II-2-6 には、この成形体破断面の SEM 画像を示す。分子量が小さい酸変性樹脂を用いた場合、セルローズ系フィラーの周囲が樹脂で充填されているのに対し、分子量の大きい酸変性樹脂を用いた場合は、空隙が存在していることが確認できた。このことから、分子量が高い場合は熔融時の粘度が高いため (図 II-2-3)、セルローズ系フィラーと馴染み合いにくいものと考えられる。

以上の結果より、化学的な観点ではグラフト率が高いほど、物理的 (流動的) 観点からは分子量が小さい (粘度が低い) ほど、セルローズ系フィラーとの相容性 (= 馴染み方) は、良好であるものと結論づけられる。したがって、本研究課題の着眼点の一つである、「容り樹脂の分子劣化を逆手に取り、過酸化剤で低分子化する手法」は、セルローズ系フィラーとの相容性 (馴染み方) 面からも適した手法であることが確認された。

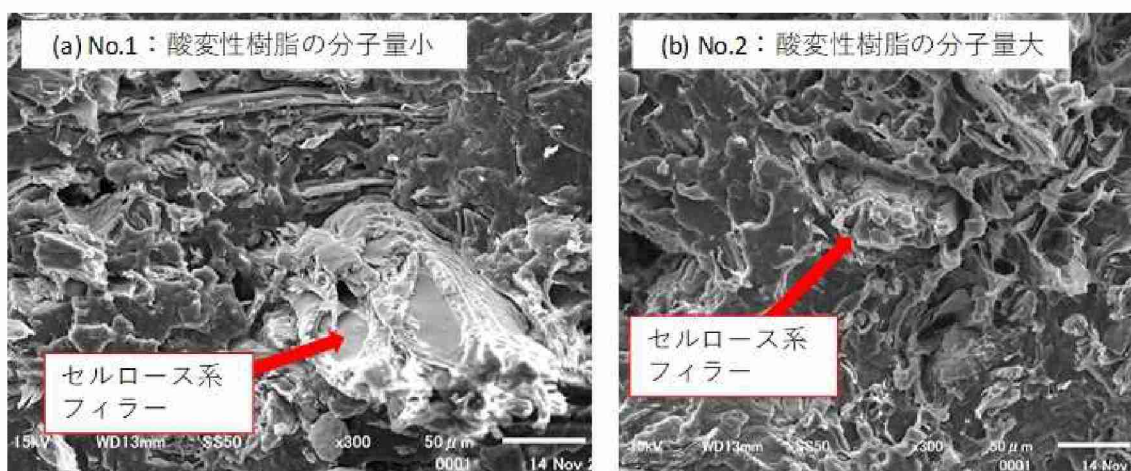


図 II-2-6 表 II-2-3 に示す酸変性樹脂を用いて調製した射出成形体破断面の SEM 画像

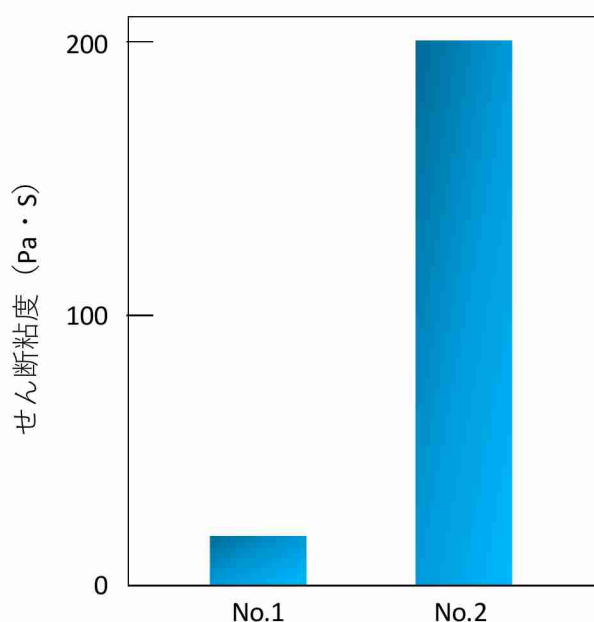


図 II-2-7 酸変性樹脂の粘度比較

変性度と分子量が複合体の分散性ならびに機械的特性へ及ぼす影響

図 II-2-8 には、各種コンパウンドをプレス成形して得たシート写真を示す。酸変性していない容り樹脂を添加した場合、セルローズ系フィラーの凝集が目立つが、変性した容り樹脂を含む系では、グラフト率（変性度）と MFR（分子量）に依らず、良好な分散性を発現した。この結果から、一般的な配合のコンパウンドにおけるセルローズ系フィラーの分散性には、酸変性容り樹脂の変性度と分子量は大きく影響しないことを確認できた。

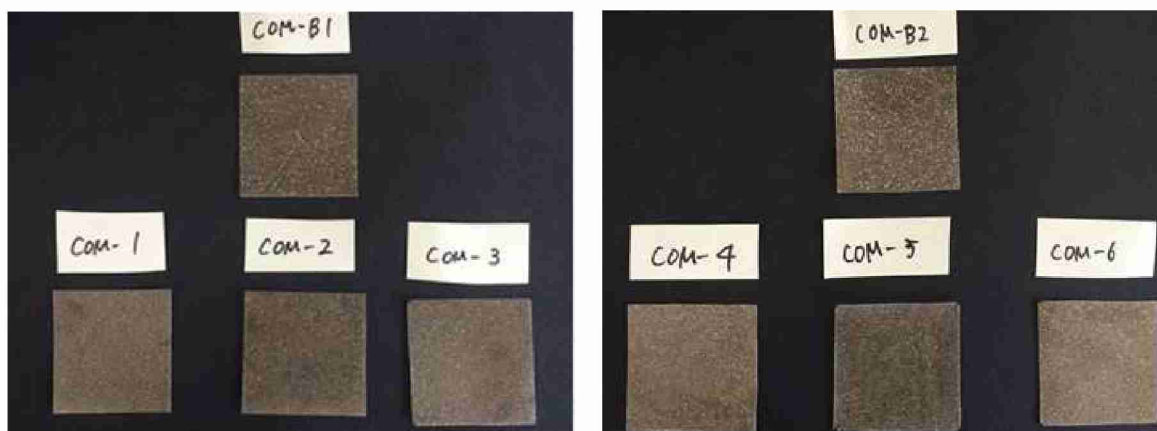


図 II-2-8 各種容り酸変性樹脂を用いたコンパウンドのプレスシート

図 II-2-9 には、酸変性容り樹脂のグラフト率と前述配合で射出成形した成形体の曲げ強度、図 II-2-10 には、MFR と曲げ強度の関係を示す。酸変性容り樹脂のグラフト率が高くなる、分子量が小さくなるほど、曲げ強度は高くなっている。ここで、前述の馴染み方の評価同様、グラフト率と分子量はリンクしているため、分子量のみの影響を抽出評価するため、追加実験を実施した。すなわち、用いた酸変性樹脂（表 II-2-3）、射出成形体は前述と同じものを用い、分子量の違いにおける曲げ強度への影響を評価した（図 II-2-11）。分子量が高くなると曲げ強度は低下している。この結果は、図 II-2-6 の成形体破断面の SEM 画像からも明らかのように、セルロース系フィラーと PP の間が相容されていないためである。

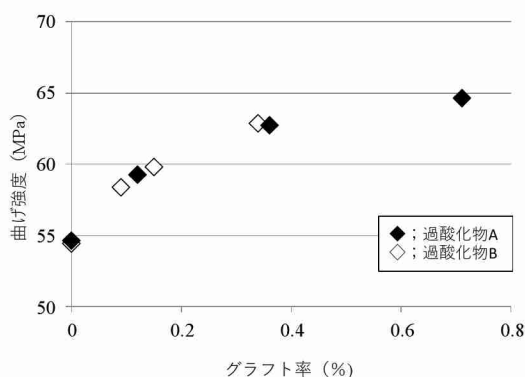


図 II-2-9 射出成形体曲げ強度と酸変性容り樹脂のグラフト率（変性度）の関係

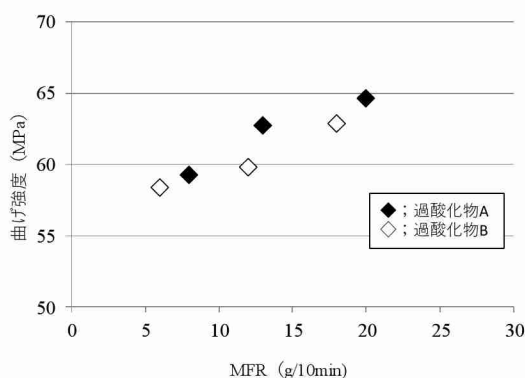


図 II-2-10 射出成形体曲げ強度と容り酸変性樹脂の MFR（分子量）の関係

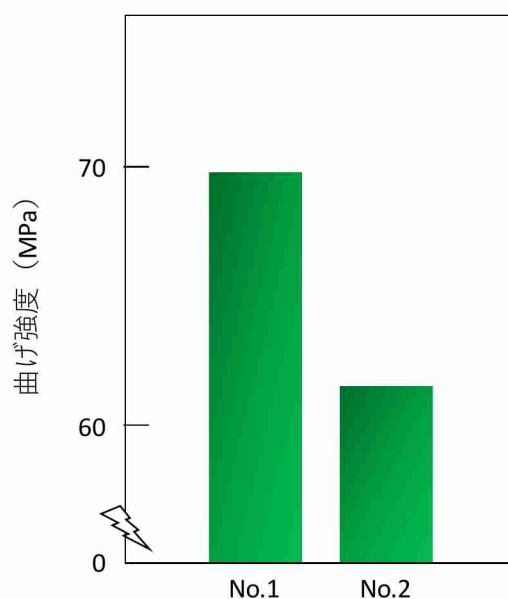


図 II-2-11 酸変性樹脂（表 II-2-3 に記載）の分子量と成形体曲げ強度の関係

各種酸変性容リ樹脂を用いた成形体の生産性

PP 系酸変性樹脂既製品と本研究で調製した酸変性容リ樹脂を配合したコンパウンドを用いて、射出成形に至る工程を比較した。コンパウンドから射出成形まで、各種酸変性容リ樹脂において、市販の酸変性樹脂と同等の条件で製造できることが確認された。図 II-2-12 には射出成形体の写真を示すが、酸変性をしていない容リ樹脂を用いた場合のみ、成形体端部に白化現象が生じた。これは、マレイン酸がグラフトされていないために、流動時にセルロース系フィラーとマトリックス PP が分離する傾向にあったためと考えられる。

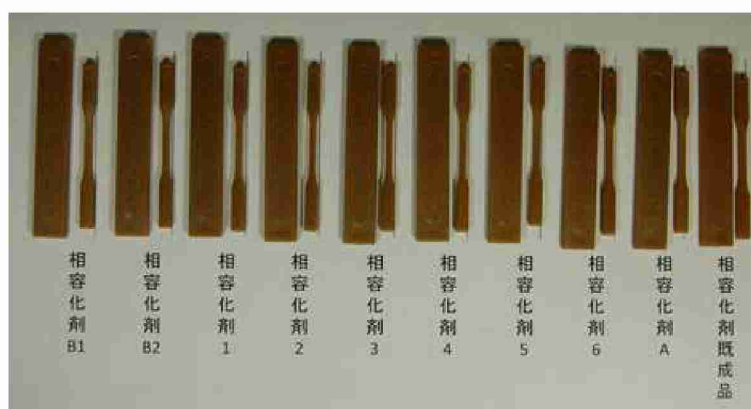


図 II-2-12 各酸変性樹脂を使用した射出成形体

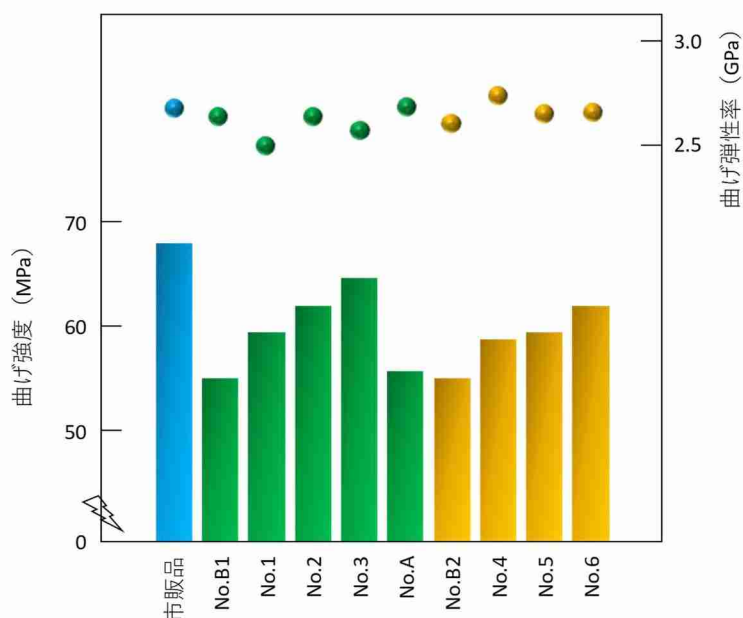


図 II-2-13 各種酸変性樹脂を用いた成形体の曲げ強度

各種酸変性容リ樹脂を用いた成形体の機械的特性

図 II-2-13 には、各種酸変性容リ樹脂を用いた成形体の曲げ強度と曲げ弾性率を示す。過酸化物質 A および B を用いた酸変性容リ樹脂とも、酸変性時の過酸化物質添加量が多くなるほど、曲げ強度は高くなった。しかしながら、サンプルコード No. A に観られるように、過酸化物質を過剰に添加すると低下することが確認できた。なお、過酸化物質 A のほうが、過酸化物質 B に比べ、強度は高い傾向にあった。これは、過酸化物質 A を用いて調製した酸変性容リ樹脂シリーズのグラフト率が過酸化物質 B シリーズより相対的に高いことに起因すると考えられる。一方、市販の酸変性樹脂に比べると、いずれの酸変性容リ樹脂を添加した場合には、低い強度となった。これも、グラフト率が関係していると予想される。曲げ弾性率に関しては、ほぼ同等の値を示していることから、セルロース系フィラーの分散が確保できていることが読み取れる。したがって、酸変性容リ樹脂を用いた場合でも、フィラーの分散性にはマイナス要素はないと考えてよい。

図 II-2-14 には、各種酸変性容リ樹脂を用いた成形体の引張強度を示す。曲げ強度同様、いずれの酸変性容リ樹脂を用いた系についても、過酸化物質添加量が多くなるほど、引張強度は高くなり、過剰に過酸化物質を添加（サンプルコード No. A）すると低下する傾向であった。過酸化物質 A と B の比較においても同様の傾向であり、引張強度にもグラフト率の影響は大きいと考えられる。一方、曲げ強度に比べ、市販の酸変性樹脂との強度低下率は、相対的に大きくなっている。これは、酸変性容リ樹脂中の PE 架橋物が、PP とセルロース系フィラーとも混和しにくいことが要因であると推察される。

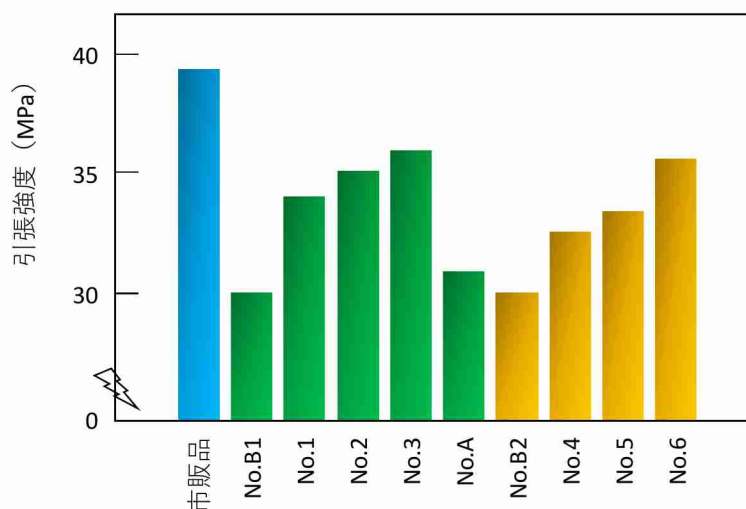


図 II-2-14 各種酸変性樹脂を用いた成形体の引張強度

図 II-2-15 には、各種酸変性容リ樹脂を用いた成形体の衝撃強度を示す。これも、曲げ強度や引張強度と同様の傾向を示しているが、その差は小さい。ここで注目したいのは、市販の酸変性樹脂との差が小さい点である。これは、容リ樹脂に含まれる PE 成分が衝撃強度に対しては緩衝材としての働きを示すためと推察される。ただし、PE 成分は容リ樹脂中の 10%程度である。したがって、ここまで強度発現を確保できた点は、過酸化物による容リ樹脂の変性時に、PE が架橋し、酸変性容リ樹脂中に PE 架橋体が存在しているためであると考えるのが妥当である。

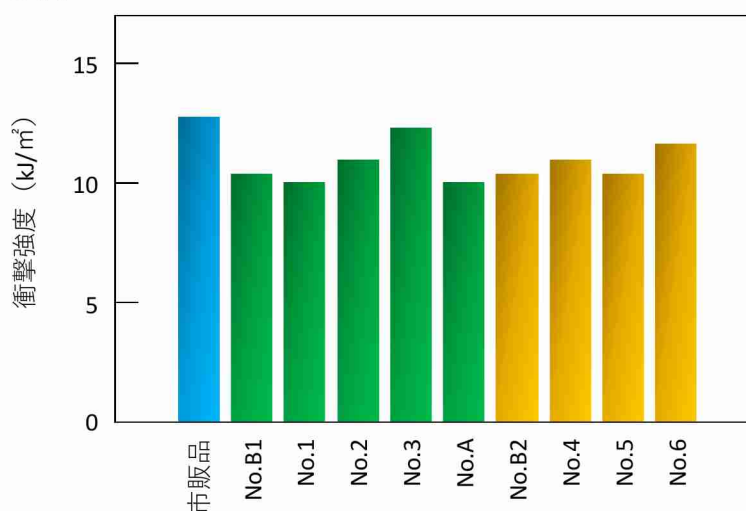


図 II-2-15 各種酸変性樹脂を用いた成形体の衝撃強度

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

容リ樹脂の酸変性樹脂化： 量産を想定できるバッチ式ラボ設備を用いて、モデルとなるバージン樹脂について確立したラジカル反応条件により容リ樹脂を酸変性樹脂化した。

容リ樹脂の酸変性プロセスの解析と複合材の評価： 含有樹脂は異なっても酸変性度、分子量、MFR 等が同等の酸変性樹脂を合成できるラジカル反応条件を確立するために、バージン樹脂に対する手法と同様に酸変性プロセスを解析した。酸変性容リ樹脂の量産化の検討に向けて、量産性に影響する容リ樹脂の性状因子を

明らかにした。

酸変性容リ樹脂を含む複合材の物性評価： 市販の酸変性樹脂と本研究で得る酸変性容リ樹脂とを、生産性から複合材の機械的特性に至る各特性について比較し、物性発現機構を解析した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

容リ樹脂のアップグレードリサイクル手法としての酸変性樹脂化をラボレベルで実証し、得られる酸変性容リ樹脂を WPC コンパウンドの相容化剤として実際に用いてその添加効果を明らかにすることができた。いずれも酸変性容リ樹脂の量産試作につながる知見であり、新しい環境産業の創出を期待させる成果である。

6. 国際共同研究等の状況

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(2) 口頭発表（学会等）

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(5) マスコミ等への公表・報道等

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(6) その他

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

8. 引用文献

- 1) 青木憲治：木材工業、67(11)，489-492（2012）

II. ウッドプラスチックの製造・利用技術 2. 相溶化剤の機能と特性

Ⅱ－３ 酸変性容リ樹脂の量産試作、複合体の調製、ならびに生産性の評価

[要旨]

複数のメーカーのポリプロピレン（PP）リッチ容器リサイクル（容リ）樹脂を原料として、無水マレイン酸（MA）と有機過酸化物を加えて異方向二軸エクストルuderで混練し、100 kg/hの量産を念頭に置いた試作を行った。容リ樹脂は、酸変性前に混練押出してフィルターにより夾雑物を除去した試料も用意した。比較のために、バージン樹脂による容リ樹脂モデル品や、耐衝撃性向上を図ったゴム添加品も同様に酸変性に供した。得られた酸変性容リ樹脂のグラフト率のグラフト率と流動性（MFR;メルトフローレート）は、バージン樹脂による容リ樹脂モデル品の酸変性で得られた値よりは低いものの、研究申請段階で目的としていた酸変性容リ樹脂の「量産性確保」と「MFR 5 g/10 min 以上」は達成された。さらに、出発原料となる容リ樹脂のメーカーが異なっても、同様な方法で酸変性容リ樹脂を量産できることが確認された。得られた酸変性容リ樹脂の性能を評価するために、ウッドデッキを想定した配合で木粉・PPとともに混練したコンパウンドを調製し、複合体の力学物性を評価した。その結果、フィルターにより夾雑物を除去した容リ樹脂を酸変性した生成物を相容化剤として用いると、相容化剤を含まないブランク試料に対して曲げ強度 1.5 倍、引張強度 1.3 倍、ならびに衝撃強度 1.5 倍を達成した。生産用実機を用いたコンパウンド量産試作を行ったところ、吐出量 134 kg/h で安定的に約 8 時間量産できることを確認した。すなわち、コンパウンドの 1 トン/日レベルでの量産試作に成功した。酸変性前後での容リ樹脂のモルホロジーの変化を透過型電子顕微鏡で観察したところ、メーカーの違いにより元の容リ樹脂のドメイン状態には差があるが、ここで確立した酸変性プロセスによって均質化されることがわかった。量産プロセスの変動費と固定費を試算して、酸変性容リ樹脂の製造原価を試算した結果、体制能力の 12%程度の稼働で黒字になることが明らかになり、この事業の収益性は高いことが確認された。

1. はじめに

プラスチックリサイクルは世界的な課題となっている。近年でも、例えば英国政府が出資した企業コンソーシアムによる容器包装プラスチックリサイクルの共同研究開発プロジェクト（REFLEX）が実施されている¹⁾。REFLEX には、Dow Chemical や Nestle 等のグローバル企業を含む容器包装プラスチックのバリューチェーンが参画している。プラスチック・ゴムに関する最近の世界最大級の国際展示会（K fair 於 独デュッセルドルフ、2016 年 10 月）でも、Dow Chemical のブースで大々的なアピールが為されていた。

プラスチックを含む容器包装材料のリサイクルは、日本の他、EU 各国や韓国などで法制化されていて、国によってはリサイクル率の数値目標もある²⁾。長年の技術開発によって多くのプラスチックリサイクルの手法が実用化されている。それらは、日本では、

- ・ マテリアルリサイクル（再生利用（プラ原料化・プラ製品化）
- ・ ケミカルリサイクル（原料・モノマー化、高炉還元剤、コークス炉化学原料化、ガス化・油化による化学原料化）
- ・ サーマルリサイクル（エネルギー回収；ガス化・油化による燃料化、セメント原、燃料、ごみ発電）

の 3 つに大別されている³⁾。ISO 15270 の定義によれば、これらはそれぞれ、mechanical recycle、feedstock recycle、および energy recycle とよばれる³⁾。先述の REFLEX プロジェクトは、主にマテリアルリサイクル（ISO では mechanical recycle）に注目したものであった。

確かに、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）といったポリオレフィン樹脂には、汎用の柔軟なプラスチックとしての良好な物性のみならず、マテリアルリサイクルが可能という特長がある。日本では今世紀に入って容器包装リサイクル法の制定や国民の環境意識の高まりなどによって、廃プラスチックの有効利

用率は大きく向上した。しかしながら、廃プラスチックをマテリアル利用するための回収・分別コストは大きな課題である。

一方、マテリアルリサイクルされた廃プラスチックは、パレット、プラスチック板、擬木等の製品として市場に供給されている。ただし、これらの用途はバージン樹脂の代替であって、それ以上の付加価値は見出しにくい。さらには、異種樹脂の混在や、同一樹脂でも分子量や微細構造の違い、熱やUV等の使用履歴による劣化（分子量低下）等が避けられず、品質・性能面からはバージン樹脂と同等は言い難い。現状では各種リサイクル法に基づくリサイクルシステムは順調に機能しているものの、今後、回収・分別費用が増大すると、既存樹脂の代替のみでは採算性に課題が生じることが予想される。

このような背景の中、マテリアルリサイクル関連では、分子レベルでの議論に基づいた物理再生の興味深い手法が報告されている⁴⁾。一方、当研究グループでは、容器リサイクル（容リ）樹脂を原料に、酸変性樹脂への変換利用を提案する。酸変性樹脂は、ポリオレフィンを過酸化物と酸無水物（無水マレイン酸等）とともに熔融混練して得られる。酸変性樹脂は、無機材やセルロース系素材等の親水性材料と、PP、PE等の疎水性材料を相容化させる機能性混和材として、フィラー充填プラスチックの分野で広く利用されている。本課題では、容リ樹脂をマテリアルリサイクルする際にはデメリットとなるPP/PEの混在や低分子化をむしろ活用する。すなわち、研究を進めるに当たり、PP/PEが混在する容リ樹脂に過酸化物によるラジカル反応を施し、PPは低分子化して酸変性度を高め、PEは架橋させることによって衝撃強度等の力学物性向上に寄与するPE架橋体に変換する。容リ樹脂では雑多な色の樹脂が含まれ、マテリアルリサイクルの場合には顔料を添加してあえて着色していることが多いが、相容化剤として複合体に数%添加する程度であれば、製品の意匠性に悪影響を及ぼすことはないものとも期待される。

前節までに、モデル系を用いたラジカル反応の手法確立とメカニズム検証を実施した上で、実験室レベルで容リ樹脂を酸変性できることを見出してきた。本節では、容リ樹脂の酸変性からそれを活用した複合材の製造に至るプロセスを産業的に活用すべく、量産試作に取り組んだ結果を報告する。また、容リ樹脂の酸変性による高付加価値化（アップグレードリサイクル）を目指すとは言え、魅力的な手法であっても現実的な手法であるべきである。そのような観点から、本節は、原材料費、生産性、設備投資までを考慮したコスト試算を実施し、競争力のある生産技術を確立できることを確認できたため、その内容についても報告する。

2. 研究開発目的

この項目では、量産スケールで市販のPPリッチ容リ樹脂に過酸化物存在下で酸変性を施し、下記の事柄を目的とした検討を行った。

量産試作（100 kg 生産）： 容リ樹脂のラジカル変性を100 kgレベルで行い、生産条件を確立する。この試作では、原料のバラつきと生産性の関係を把握するとともに、量産における変性レベルの管理幅を明らかにする。メーカーの異なる容リ樹脂を酸変性樹脂化する。さらに、容リ樹脂に含まれる夾雑物混在の影響等を調査する。

量産試作（100 kg 生産）による再現性の評価： 量産試作過程で生成物を分取しラジカル変性メカニズムを解析するとともに、安定して設備を稼働させるための条件を精査する。各種管理幅の上限・下限で得た酸変性容リ樹脂を用いて得た複合材の物性を評価する。

コンパウンド量産試作（1 t 生産）： コンパウンドを量産し、量産した酸変性容リ樹脂の流動性のバラつきとコンパウンド生産性の関係を明らかにして、安定して操業できるコンパウンド化条件を確立する。実機で成形性を評価し、プロセスの実用性を検証する。

コンパウンド量産試作における酸変性容リ樹脂の管理幅評価： 量産試作で得られる複合材の性能の再現性

を評価する。

3. 研究開発方法

試料および試薬

容リ樹脂として、(株) グリーンループ製 PP リッチ包装容器リサイクル材料 (PP-GL) および (株) エコフイール製 PP リッチ容リ樹脂 (PP-EF) を用いた。これらの成分組成 (参考値) を表 II-3-1 にまとめた。PP-GL は、一軸押出機で一度混練し、ペレット化の手前でメッシュ (#60) により異物をフィルター除去したものも原料として用いた。これを PP-GL-f と表記する。

容リ PP 樹脂モデル品調製には、PP 樹脂 (IPRC(タイ)製 Polimaxx Polene 2500H Polypropylene Block Copolymer)、PE 樹脂 (日本ポリエチレン (株) 製ノバテック LL UF421)、ポリスチレン (PS) 樹脂 (東洋スチレン (株) 製トーヨースチロール GP G200C (射出成型用高流動)) を用いた。耐衝撃性向上を念頭に、旭化成 (株) 製水添スチレン系熱可塑性エラストマー (SEBS ; ポリスチレン-*block*-ポリ (エチレン-*cis*-ブチレン) -*block*-ポリスチレン (SEBS)) タフテック H1041 も用いた。

無水マレイン酸 (MA) は (株) 日本触媒製のものを、有機過酸化物として 2、5-Dimethyl-2、5-di(t-butylperoxy)hexane (化薬アクゾ (株) 製) を用いた。

物性試験用複合体ならびに複合体量産試作には、木粉として J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co KG 製 wood fiber material LIGNOCEL C-100 (粒径 < 150 μm) を、マトリックス樹脂として上述の PP 樹脂 (IPRC(タイ) 製 Polimaxx Polene 2500H Polypropylene Block Copolymer) を用いた。

表 II-3-1 本研究で使用した容リ樹脂の成分組成と物性の参考値

Sample code	成分組成 (wt%)						物性			
	PP	PE	PS	その他	塩素分	含水率	MFR* /g/10 min	曲げ強さ /MPa	曲げ弾性率 /MPa	アイゾット 衝撃強度 /kJ/m ²
PPGL	>85	n.e.	n.e.	n.e.	<0.3	<0.3	5-7	28.9	1050	4.2
PPEF	68.7	24.3	3.7	3.3	0.11	0.10	4.82	29.6	983	4.2
*2.16 kgfおよび230℃で測定										

酸変性容リ樹脂の量産試作

酸変性容リ樹脂の量産試作には、ナカタニ機械 (株) (現 フリージアマクロス (株)) 異方向二軸押出機 AS30 を用いた。スクリューは $\phi 32$ mm、L/D = 28、スクリューピッチ/径 = 1.5/1、およびトリプルダルメージタイプである。この押出機の外観の写真を図 II-3-1 に示す。酸変性配合条件を表 II-3-2 にまとめた。酸変性容リ樹脂調製のための混練は、基本的に 200℃で行った (サンプル⑦のみ 185℃)。押出機内の滞留時間は 2 分であった。詳細な押出成形条件を表 II-3-3 にまとめた。

なお、研究開始当初はこの量産試作の際に、II-1 の実施項目で使用したヘンシェルミキサーを反応容器として使用することを想定して、60 分以内に製造できることを目標としていた。これは、容リ樹脂の酸変性にはヘンシェルミキサーのようなバッチ式容器が必要であると考えていたためである。しかしながら、実際にはこの項目で報告するように、より生産性の高い連続式の異方向二軸押出機を用いて容リ樹脂の酸変性が可能であった。



図 II-3-1 酸変性容リ樹脂の量産試作に使用した異方向二軸押出機の外観

表 II-3-2 酸変性容リ樹脂量産試作時の配合条件

Sample code	容リ樹脂			PP	PE	PS	SEBS	MA	過酸化物	備考
	PPGL	PPGL-f*	PPEF	IRPC (タイ) 2500H	ノバデック LL UF421	トーヨー スチロール G200C	タフデック H1041	[phr]	[phr]	
MA-PPGL-f		100						4	1	容リPP 事前異物除去品
MA-PPGL	100							↓	↓	容リPP 未処理品（異物除去前）
MA-PPEF			100					↓	↓	容リ樹脂メーカーの変更
MA-PP/PE/PS				70	25	5		↓	↓	容リPP樹脂モデル
MA-PPGL-f/SEBS05		100					5	↓	↓	耐衝撃性アップ検討（SEBS 5部）
MA-PPGL-f/SEBS10		100					10	↓	↓	耐衝撃性アップ検討（SEBS 10部）
(MA-PPGL)low	100							↓	↓	加工温度変更
(MA-PPGL)lab	100							↓	↓	ラボ試作品

*PPGLを押出機で一度混練し、ペレット化手前でメッシュ（#60）により異物を除去したもの

酸変性容リ樹脂のキャラクタリゼーション

酸変性容リ樹脂のグラフト率は、種々のグラフト率既知の無水マレイン酸変性PP（MAPP）の溶液NMRによる定量結果と、FT-IRスペクトルを合わせて検量線を作成して、FT-IRスペクトルから評価した。IRスペクトル中の 4240 cm^{-1} の $-\text{CH}_3$ のバンドを基準とし、閉環ジカルボニル基の逆対称伸縮 1865 cm^{-1} とのバンド強度比を利用した。

酸変性容リ樹脂のメルトフローレート（MFR）は、メルトインデクサーD4003（Dynisco、LLC）を用い、試料を温度 230°C にて、荷重 10 kgf における直径 $\phi 7\text{ mm}$ のダイスへの流量を測定した（単位は $\text{g}/10\text{ min}$ ）。この際、試料は装置内で5分間予備加温した。

物性試験用複合体の調製

物性試験用複合体の調製には、（株）東洋精機製作所製ラボプラスミル10M100を用いた。ウッドデッキを想定して、木粉/PP/酸変性容リ樹脂 = 55/45/2（in weight）とした。混練温度は 190°C 、スクリュウ回転速度は 30 rpm 、投入量は 400 g とした。樹脂のみを入れて3分間混練してから、木粉と酸変性樹脂を投入し、

10 分間混練した。このコンパウンドを押出機とペレタイザーを用いてペレット化してから、射出成型した。射出成型機として、RAMBALDI + CO. I. T. S. R. L. 製 BabyPlast6/10 小型射出成型機を使用した。引張試験片成型金型はダンベル型、曲げおよび衝撃試験片作成金型には直方体型のものを用了。



図 II-3-2 ラボプラスミル 10M100 の外観

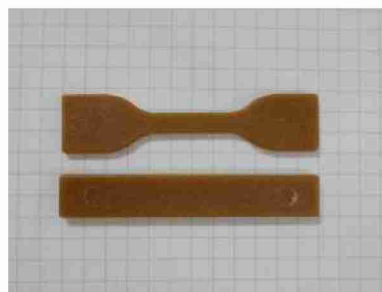


図 II-3-3 BabyPlast6/10 小型射出成型機と成型サンプルの外観

物性試験（引張、曲げ、衝撃）

物性試験は下記の要領でいずれも 5 連で行い、平均値を採用した。

・曲げ試験条件

試験機：TENSILON Universal Testing Machine RTG-150 (A & D Co., Ltd.)

試験片サイズ 厚み 3 mm×幅 10 mm×長さ 60 mm (計算は各サンプルの実測値を利用)

試験の種類：3 点曲げ

スパン：48 mm

試験速度：2 mm/min

・引張試験条件

試験機：TENSILON Universal Testing Machine RTG-150 (A & D Co., Ltd.)

試験片サイズ：ダンベル型 (厚み 2 mm×幅 5 mm×直線部 17 mm)

チャック間距離：30 mm

試験速度：20 mm/min

・衝撃試験条件

試験機：U-F インパクトテスター、(株) 上島製作所製

ハンマー容量：2 J

試験片サイズ 厚み 3 mm×幅 10 mm×長さ 60 mm（衝撃値計算は各サンプルの実測値を利用）

酸変性容リ樹脂を利用した WPC コンパウンド量産試作

WPC デッキ材用の配合（木粉 55%、ブロック PP 樹脂 43%、および酸変性樹脂① 2%）とし、トクラス（株）所有の製造ラインを用いて量産テストを実施した。



図 II-3-4 酸変性容リ樹脂を利用した WPC コンパウンド量産テスト品の外観

透過型電子顕微鏡（TEM）観察

容リ樹脂、酸変性容リ樹脂、ならびに酸変性容リ樹脂を相容化剤とした WPC コンパウンドについて、TEM 観察を行った。日本電子製 JEM（株）製 JEM1010 を使用し、加速電圧は 100 kV とした。観察は断面について行った：前処理として、エポキシ樹脂包埋、四酸化オスミウム染色、四酸化ルテニウム染色を行い、超薄切片を作製した。前処理と像の取得は、(株) ロンビック樹脂検査分析センターに依頼した。

4. 結果及び考察

容リ樹脂の酸変性樹脂化

酸変性用の容リ樹脂として用いたのは、製造者が異なる 2 種の PP リッチなものである。その性状の nominal 値を表 II-3-1 にまとめている。各製造者の事業場のポリマー種分別装置の設計性能に依存して、PP 含有率に差はあるものの、溶融特性や強度等の物性面では大きな差は無く、マテリアルリサイクルのためには同様の用途に使用できるものと推察される。PPGL については、汎用の一軸押出機で一度混練し、ペレタイザーに到達する手前に 60 メッシュのフィルターを設置して、異物を除去した試料（PPGL-f）も用意した。

これらの容り樹脂の酸変性量産試作の配合条件を表 II-3-2 に示す。基本的に容り樹脂 100 重量部に対して MA を 4 重量部および過酸化物を 1 重量部加えた。比較のために、PP リッチ容り樹脂のモデルとして、バージンの PP/PE/PS を重量比 70/25/5 で混合した系も酸変性に供した (MA-PP/PE/PS と表記)。さらに、酸変性容り樹脂を相容化剤とした複合材の最終的な耐衝撃性向上効果を期待して、SEBS を 5 あるいは 10 重量部添加した系 (MA-PPGL-f/SEBS05 および MA-PPGL-f/SEBS10) でも酸変性を行った。混練温度は基本的に 200℃に設定したが、酸変性プロセス時の消費エネルギーの削減と生産効率向上 (滞留時間の延長) を念頭に置いて、185℃で混練した系 ((MA-PPGL)low) も比較対象とした。なお、(MA-PPGL)lab とコードした試料は、ラボレベルのバッチ式ニーダー (ラボプラスミル 10M100) を使って混練したものである。

酸変性量産試作時の混練押出条件とその結果を表 II-3-3 に示す。用いた異方向二軸押出機のスクリー径は $\phi 32$ mm で、スクリー回転数は 60 rpm とした。混練押出に供した試料の配合組成やシリンダー温度によらず、樹脂圧力、トルク、吐出量はほぼ一定であった。いずれの系においても、吐出量は 5 kg/h 強となった。押出機のスケールアップについては、 D をシリンダ直径、 N をスクリー回転数とすると、押出量 Q は、幾何的相似に従えば $Q \propto D^3 N$ となるはずであるが、実際には D のべき指数は 2~3 の間をとることが広く知られている。そこで、 $Q \propto D^{2.5} N$ と仮定すると、例えばシリンダ直径 $\phi 70$ mm 相当、スクリー回転数 150 rpm とすれば、酸変性容り樹脂の生産性は 100 kg/h に至るものと概算できる。したがって、この検討により、量産相当の容り樹脂酸変性試作を行うことができた。

表 II-3-3 酸変性容り樹脂量産試作時の混練押出条件とその結果

時間	Sample code	スクリー フィーダー		シリンダー						樹脂 温度 ℃	樹脂 圧力 MPa	トルク A	吐出量 kg/h
		rpm	目盛	C1 ℃	C2 ℃	C3 ℃	C4 ℃	A ℃	D ℃				
設定値		60.0	2.5	170	190	215	200	200	200				
実測値	MA-PPGL-f	60.0	2.5	170	190	215	199	200	201	205	4~5	8.5	5.1
	MA-PPGL	60.0	2.5	170	189	216	201	184	200	213	5~6	8.5	5.0
	MA-PPEF	60.0	2.5	170	189	215	199	182	199	224	3	8.0	5.3
	MA-PP/PE/PS	60.0	2.5	170	190	215	200	188	200	230	4	8.0	5.3
	MA-PPGL-f/SEBS05	60.0	2.5	170	190	215	199	194	200	233	7	8.0	5.1
	MA-PPGL-f/SEBS10	60.0	2.5	170	190	215	202	186	198	233	8	8.0	5.2
時間	Sample code	スクリー フィーダー		シリンダー						樹脂 温度 ℃	樹脂 圧力 MPa	トルク A	吐出量 kg/h
		rpm	目盛	C1 ℃	C2 ℃	C3 ℃	C4 ℃	A ℃	D ℃				
設定値 (変更)				170	190	215	185	185	190				
	(MA-PPGL)low	60.0	2.5	170	191	215	184	185	189	191	7~8	8.0	5.3

得られた酸変性容り樹脂シリーズのグラフト率と MFR の測定結果を表 II-3-4 にまとめた。MA-PPGL-f と MA-PPGL は同じ配合である。これらの量産用二軸押出機 (実機) を使って得た試料は、ラボ用混練機であるラボプラスミルを使って調製した試料 (MA-PPGL)lab と比較すると、グラフト率が低かった。これは、実機スケールでは、押出機中の混練試料の滞留時間が 2 分と短く、投入した過酸化物と MA が、十分に反応していないことによるものと考えられる。MA-PPGL-f と MA-PPGL の違いは、酸変性前の PPGL 中の不純物の除去の有無である。表 II-3-4 より MA-PPGL-f のグラフト率が高いことから、不純物の除去により、容り樹脂の反応性が向上していることが確認された。一方、この不純物除去の工程によって、得られる酸変性樹脂 (MA-PPGL-f) の MFR は低下した。これは、この生成物の流動性が低いことを意味することから、PPGL に含まれている PE 成分が架橋体を形成していることを示唆する。

サンプルコードに SEBS と記載されているものは、後の複合体調製の際の衝撃強度向上効果を期待して SEBS を添加した系である。MA-PPGL-f/SEBS05 と MA-PPGL-f/SEBS10 のいずれにおいても、SEBS の添加によって MA-PPGL-f よりもグラフト率が低下することが確認された。さらに、これらの SEBS 添加系の MFR も低下して

いた。これらの挙動は、SEBS 中に含まれる PE ユニット等によって、投入したラジカルが消費され、そのユニットが酸変性ではなく架橋反応を起こすことを示す。

サンプルコード(MA-PPGL)low は、反応温度を下げて、生産時の消費エネルギーの低減と、滞留時間の増大による生産効率の向上を試みた系である。しかしながら、185℃という反応温度では、過酸化物の反応が抑制されるようで、結果的にグラフト率が低い生成物が得られるにとどまった。

ここで得られた酸変性容り樹脂 3 種 (MA-PPGL-f、MA-PPGL、および MA-PPEF) のデータより、これらの酸変性容り樹脂のグラフト率と MFR は、バージン樹脂による容り樹脂モデル品 (MA-PP/PE/PS) の値よりは低いものの、研究申請段階で目的としていた、酸変性容り樹脂の「量産性確保」と「MFR 5 g/10 min 以上」という事柄は達成されたことになる。さらに、出発原料となる容り樹脂のメーカーが異なっても、同様な方法で酸変性容り樹脂を量産できることが確認された。

表 II-3-4 酸変性容り樹脂量産試作：生成物のグラフト率と MFR 測定の結果

Sample code	種類	グラフト率 [%]	MFR [g/10min]
MA-PPGL-f	容器リサイクル樹脂 事前異物除去品	0.65	10
MA-PPGL	容器リサイクル樹脂 未処理品 (異物除去前)	0.45	23
MA-PPEF	容器リサイクル樹脂メーカーの変更	0.67	64
MA-PP/PE/PS	容りPP樹脂モデル品	0.96	47
MA-PPGL-f/SEBS05	耐衝撃性アップ検討 (SEBS 5部)	0.30	7
MA-PPGL-f/SEBS10	耐衝撃性アップ検討 (SEBS 10部)	0.24	3
(MA-PPGL)low	加工温度変更品 (C4 & A = 185℃ 品)	0.18	27
(MA-PPGL)lab	ラボ試作品	0.71	20

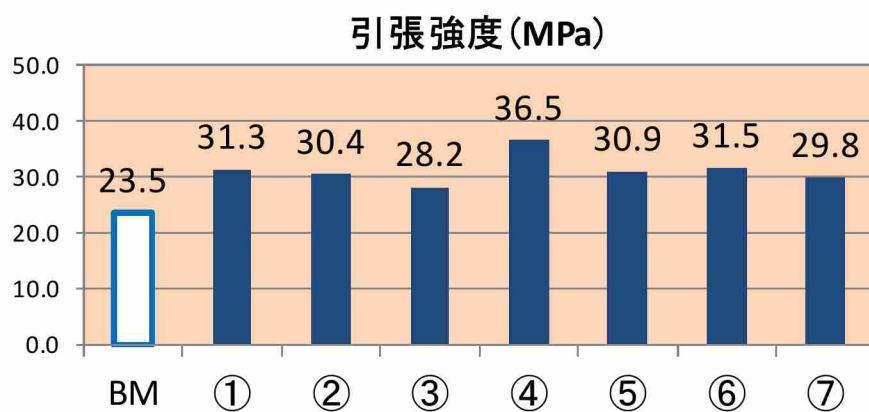
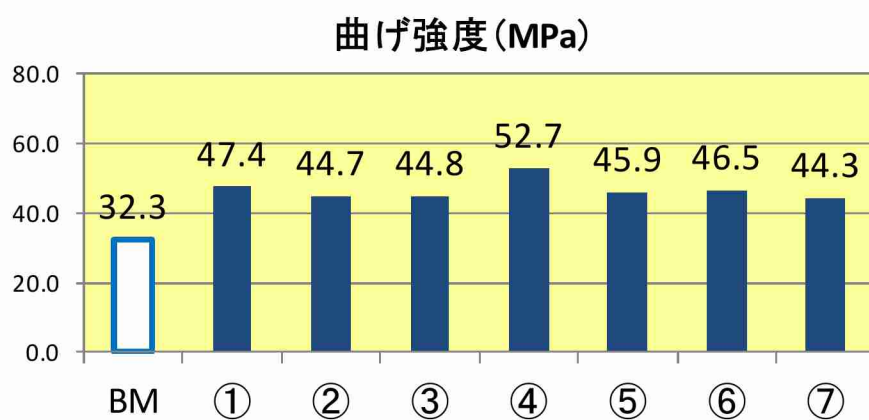
異物除去により
・グラフト反応率の向上
・高粘度化
(PE成分のゲル化?)

実機使用による
反応時間の短縮に伴い、
グラフト反応率が低下

得られた酸変性容り樹脂を使った複合体の力学物性を評価するために、WPC の既存市場であるウッドデッキを想定した配合で、ラボ装置 (ラボプラストミル) でコンパウンドを調製し、これもラボ装置の小型射出成型機を用いて試験片を作製した。配合比は、木粉/PP/酸変性容り樹脂=55/43/2 (重量比) とした。ブランク試料 (BM) として、相容化剤を含まないものも用意した。

力学物性試験の結果をまとめたグラフを図 II-3-5 に示す。ここでは便宜的に、添加した酸変性樹脂のサンプルコードを数字に置き換えた (①MA-PPGL-f、②MA-PPGL、③MA-PPEF、④MA-PP/PE/PS、⑤MA-PPGL-f/SEBS05、⑥MA-PPGL-f/SEBS10、⑦(MA-PPGL)low、および⑧(MA-PPGL)lab)。この図より、以下の事柄が確認された：

- 不純物の無い、容り樹脂モデル系 (④MA-PP/PE/PS) の力学物性が高かった。
 - 容り樹脂モデル系④に次いで物性が高いのは、実際の容り樹脂不純物を除去した①MA-PPGL-f であった。
 - グラフト率は①と同等であるが、MFR の高い③MA-PPEF (容り樹脂メーカーの違い) は、①よりも補強効果が小さかった。
 - 耐衝撃性向上を図った SEBS 添加系 (⑤MA-PPGL-f/SEBS05 および⑥MA-PPGL-f/SEBS10) は、予想に反して添加効果が小さかった。
 - グラフト率の低い⑦(MA-PPGL)low (低反応温度 (185℃)) の補強効果は、検討した中では最も低かった。
- なお、量産試作で得た酸変性容り樹脂のうち、①MA-PPGL-f を相容化剤として配合すると、BM に対して曲げ強度 1.5 倍、引張強度 1.3 倍、ならびに衝撃強度 1.5 倍を達成することができた。



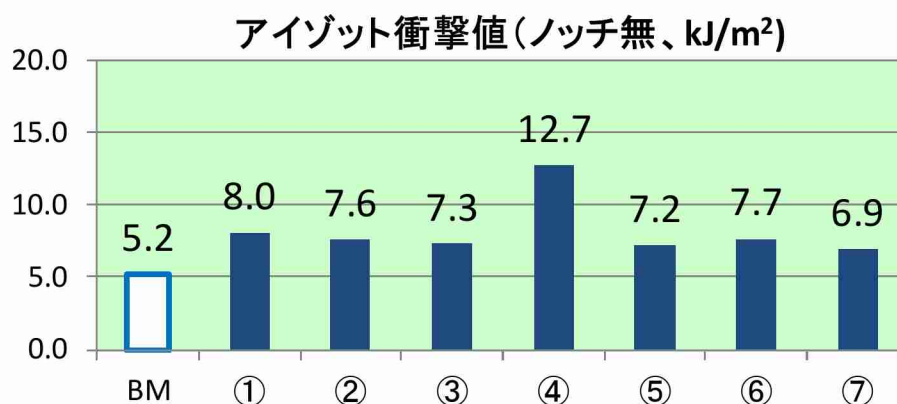
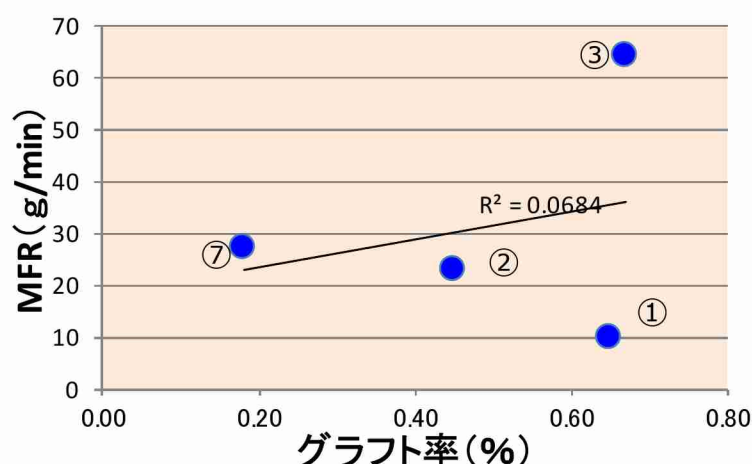


図 II-3-5 量産試作酸変性容リ樹脂シリーズを相容化剤として添加して得た WPC（デッキ材配合；木粉/PP/酸変性容リ樹脂＝55/43/2（重量比））の力学物性試験の結果。BM はブランクで、相容化剤を含まない試料である。

ここで得られた量産試作酸変性容リ樹脂シリーズは、組成や樹脂の履歴が異なるものではあるが、グラフト率と MFR が、統一的に比較可能な性状の尺度である。そこで、酸変性容リ樹脂シリーズのグラフト率ならびに MFR が、それらを用いて調製した WPC の曲げ強度とどう関連するかを見るために、MFR 対 グラフト率、曲げ強度 対 MFR、および曲げ強度 対 グラフト率をプロットした。容リ樹脂を酸変性したデータについてピックアップした結果を図 II-3-6 に示す。グラフト率 対 MFR のプロットから、グラフト率と MFR の相関性が低いことが読み取れる。PP 等のバージン樹脂を過酸化物存在下で酸変性した場合には、この相関が明確である（II-1 参照）のに対し、容リ樹脂の酸変性ならではの特徴といえる。これは、容リ樹脂はそもそも混合物であり、過酸化物によるラジカル反応によって MA のグラフト反応と架橋反応が競争的に起こるためであろう。結果的にグラフト率が上がりにくいことも、グラフト率と MFR の間の低い相関性に影響しているものと考えられる。一方、グラフト率と MFR の曲げ強度への影響から勘案すると、グラフト率が高く、MFR が小さい酸変性容リ樹脂を相容化剤として添加することによって、WPC の補強効果が高められるものと解釈できる。特にこれらの量産試作酸変性容リ樹脂の場合には、曲げ強度との相関性がより高いグラフト率によって、相容化剤としての性能を管理することができるものと示唆された。



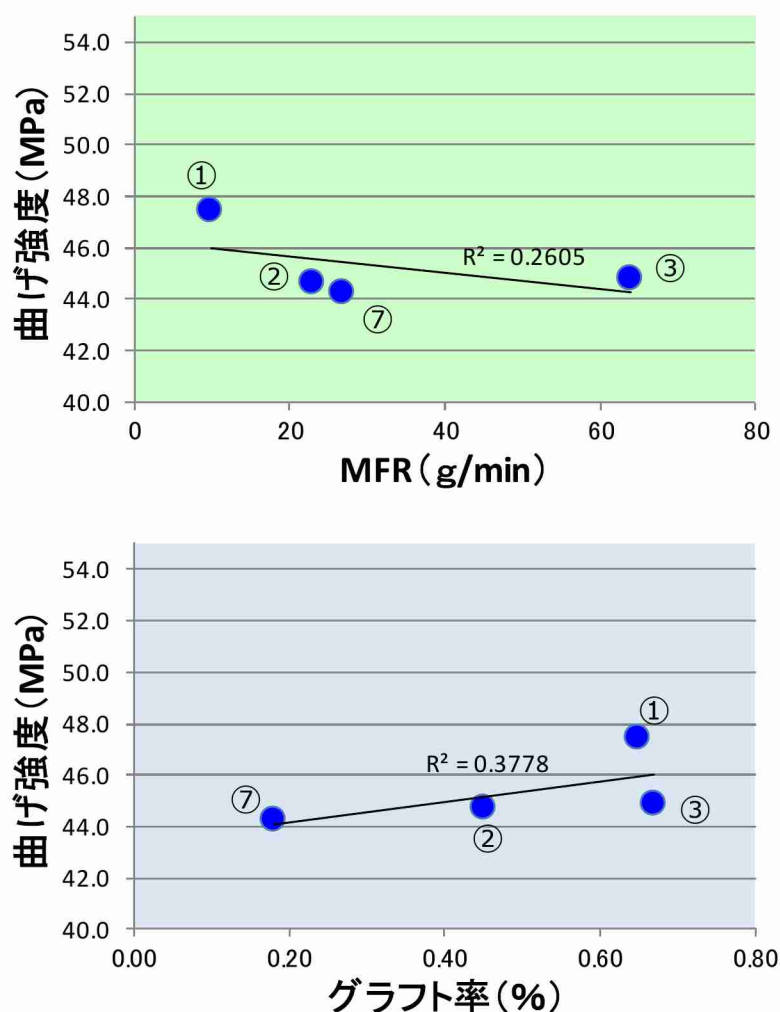


図 II-3-6 量産試作酸変性容リ樹脂シリーズのグラフト率と MFR の相関と、それらのパラメータと曲げ強度の関係。

酸変性容リ樹脂を利用した WPC コンパウンド量産試作

トクラス（株）所有の WPC コンパウンド製造装置を用いて、先の WPC ウッドデッキ用の配合で、酸変性容リ樹脂①MA-PPGL-f を相容化剤として、WPC コンパウンドの量産試作を行った。その結果、吐出量 134 kg/h で、安定的に約 8 時間量産できることを確認した。すなわち、1 トン/日レベルでの量産試作に成功した。

酸変性容リ樹脂を利用した WPC コンパウンド量産テスト品の外観は図 II-3-4 に示すとおりである。このコンパウンドの原料である容リ樹脂は、元々雑多な色の樹脂を含むことから、容リメーカーではあえて顔料を添加して外観を均質化している。ここで用いた容リ樹脂は緑色の顔料を添加してあるものであったが、本研究で最終製品として想定した WPC コンパウンドにはそのような着色は観られなかった。これは、相容化剤として添加した酸変性容リ樹脂は 2%程度に過ぎないためである。このように、本課題で想定している添加剤用途であれば、なおさら容リ樹脂の用途が拡大できることが示唆された。

容リ樹脂、酸変性容リ樹脂、および酸変性容リ樹脂を添加した WPC コンパウンドの TEM 観察

図 II-3-7～11 に、容リ樹脂、酸変性容リ樹脂、および酸変性容リ樹脂を添加した WPC コンパウンドの超薄切片の TEM 像を示す。これらの像では、四酸化ルテニウムおよび四酸化オスミウム染色によって PP は濃い灰色、PE は黒色（ただし PE 単独ではなくエチレンプロピレングム (EPR) 等のオレフィン系ゴムと同様な挙動）、

PS は薄い灰色、および木粉は薄い灰色として観察される。

図 II-3-7 は as-provided PP-EF の TEM 像である。これらの酸変性処理前の像では、PP マトリックス中に PE ドメインおよび PS ドメインがある海島構造が確認された。PE ドメインは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の円～楕円形のものとして引き伸ばされたアーモンド形状のものが観察された。PS ドメインは $1\ \mu\text{m}$ 以下で PE ドメインよりは円形に近かった。PS ドメインは PE ドメイン中にも観察された。ところどころに白色のものが分散しているのは、PP、PE、および PS 以外の夾雑物に由来しているものと考えられる。PP マトリックスには PP のラメラ晶構造が観察され、PE ドメイン内には PE のラメラ晶構造が観察された。PP マトリックスと PE ドメインの界面には、PE のラメラ晶が突き出るように PP マトリックスにまで成長している様子が観察された。

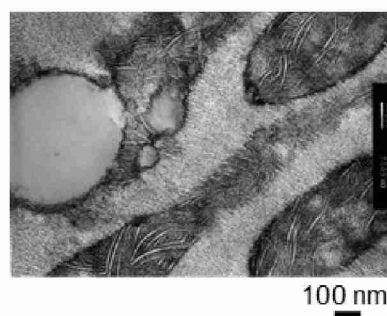
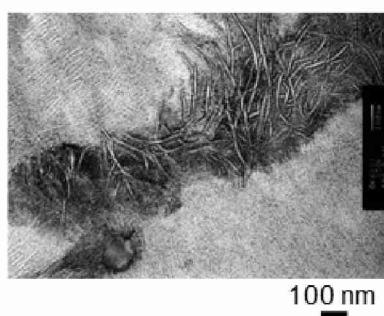
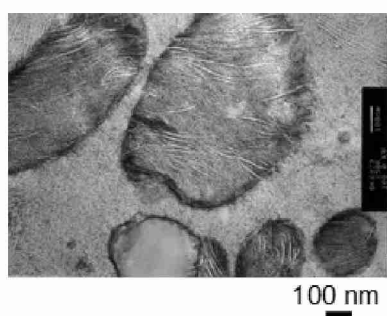
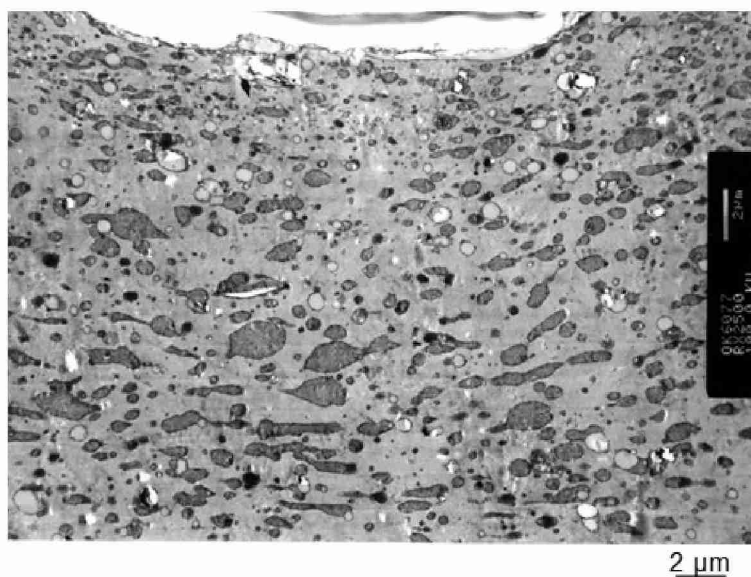


図 II-3-7 as-provided PP-EF の TEM 像

PP-EF を量産試作装置で酸変性した MA-PP-EF の TEM 像を図 II-3-8 に示す。図 II-3-7 の as-provided PP-EF と最も異なる点は、PE ドメインが集まっている様子が観察されたことである。PP マトリックス中に $1\ \mu\text{m}$ 以下の円～楕円形 PE ドメインとそれらがいくつか集まったような数 μm 大の不定形状の PE ドメインが観察された。PS ドメインは図 II-3-7 と同様にほぼ円形で、PP マトリックスならびに PE ドメイン中に観察された。PP および PE のラメラ晶構造は図 II-3-7 と同様に観察された。

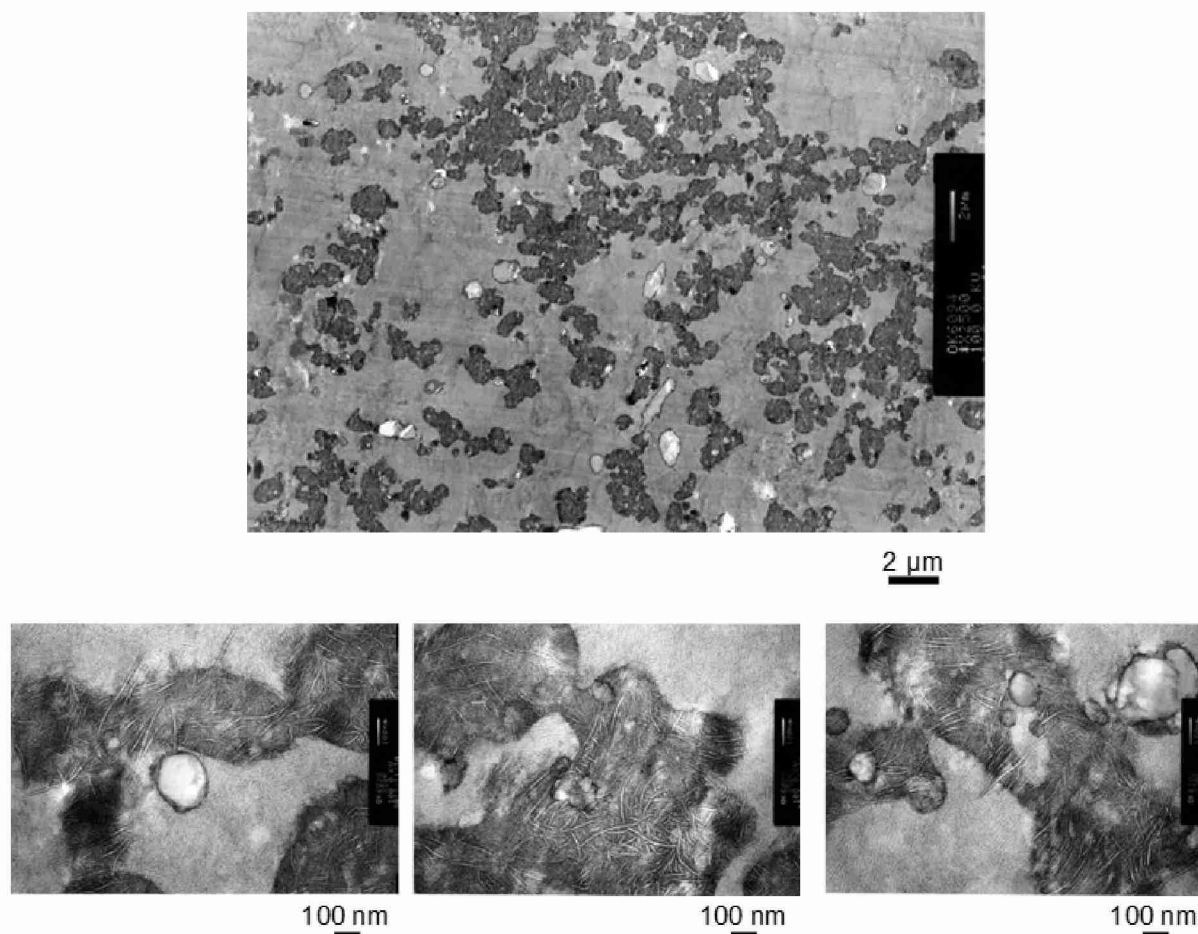
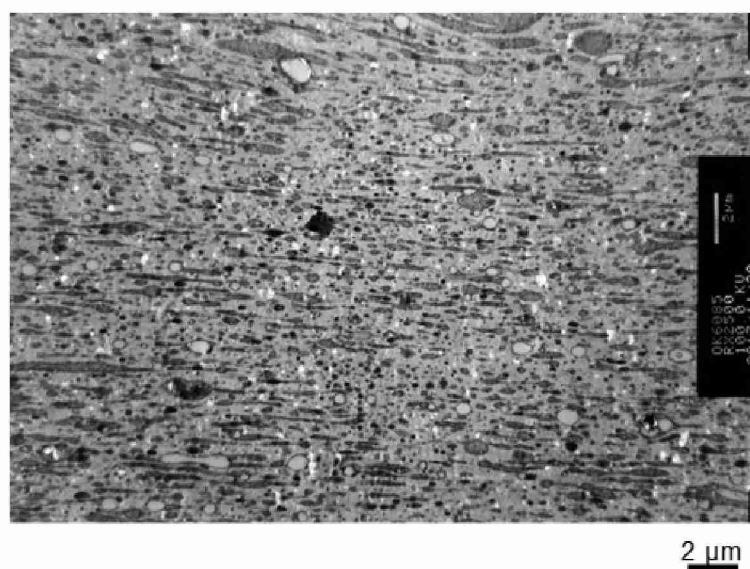


図 II-3-8 MA-PP-EF の TEM 像

図 II-3-9 はメーカーの違う容り樹脂 as-provided PP-GL の TEM 像である。図 II-3-7 の as-provided PP-EF と最も異なるのは、PE ドメインのサイズが小さいことである。PP マトリックス中に $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の微細な円形 PE ドメインと、それが筋状に細長く伸長したものが観察された。PS ドメインはこれまでの TEM 像と同様にほぼ円形で $1\ \mu\text{m}$ 以下のサイズであり、PP マトリックス中だけでなく PE ドメイン中にも観られた。ラメラ品の構造はこれまでの像と同様であった。



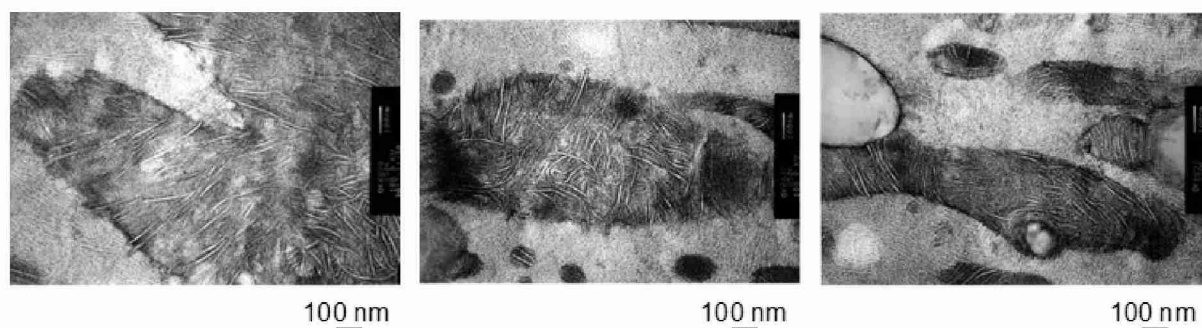


図 II-3-9 as-provided PP-GL の TEM 像

一方、PP-GL を酸変性した MA-PP-GL の TEM 像を図 II-3-10 に示す。本質的に、図 II-3-7 の MA-PP-EF のモルホロジーと同様のものが観察された。すなわち、本研究で採用した過酸化剤と MA との混練反応によって、元の容り樹脂のドメイン状態が異なっても、基本的に PE マトリックス中に PE ドメインが集まった状態をとり、PS ドメインが点在しているというように、均質化されることがわかった。

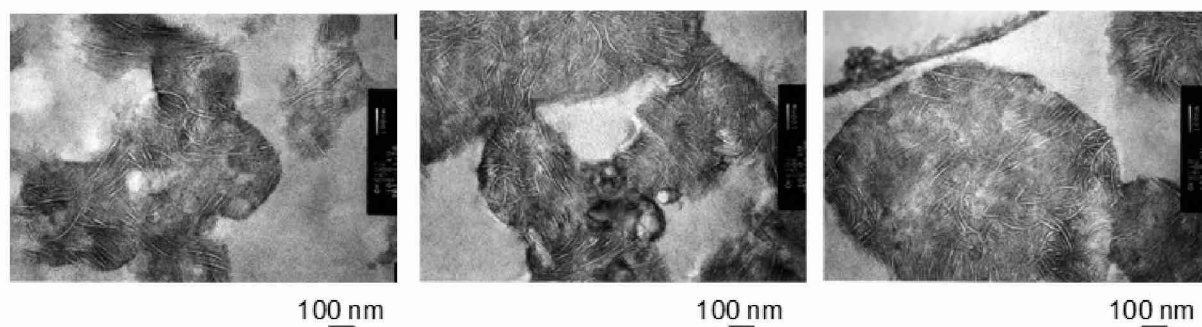
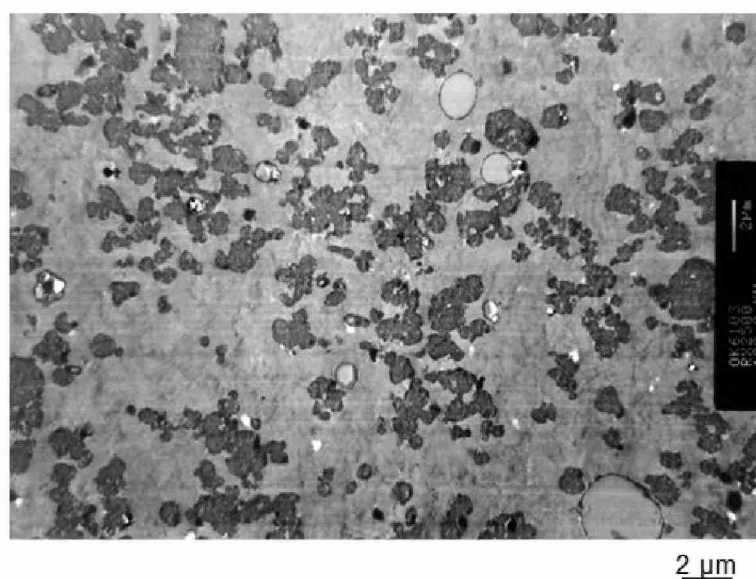
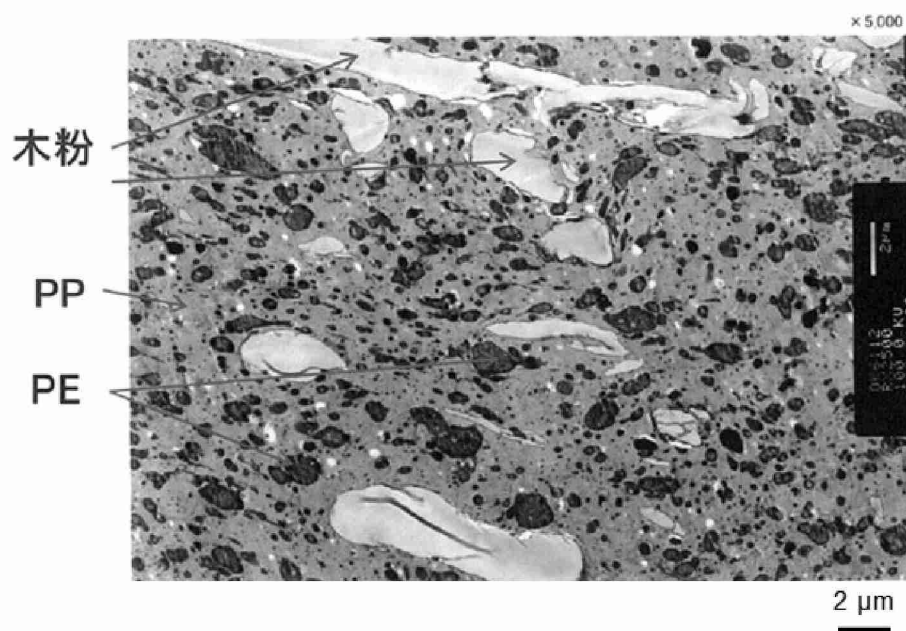


図 II-3-10 MA-PP-GL の TEM 像

図 II-3-11 には、MA-PP-GL-f を相容化剤として添加した WPC 成型体（デッキ材配合）の TEM 像を示す。一連の像では、PP マトリックス中に $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の円形 PE ドメイン、円～楕円形 PE ドメイン（概ね $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ ）、ならびに楕円形 PE ドメインがいくつか繋がったような不定形状 PE ドメイン、および不定形状の木粉（数～数十 μm ）が混在して分散していた。PS ドメインはわずかにしか観られなかった。木粉とマトリックスの界面

には非晶相（黒色～濃いグレー；幅数百 nm 以下）があり、相容化剤と思われる層が確認された。なお、ここで用いている WPC のマトリックスとしての PP は、ブロック PP であり PE ドメインを元来含んでいる。その PE ドメインが目立っていることから、容り中の PE と区別して認識することはできなかった。



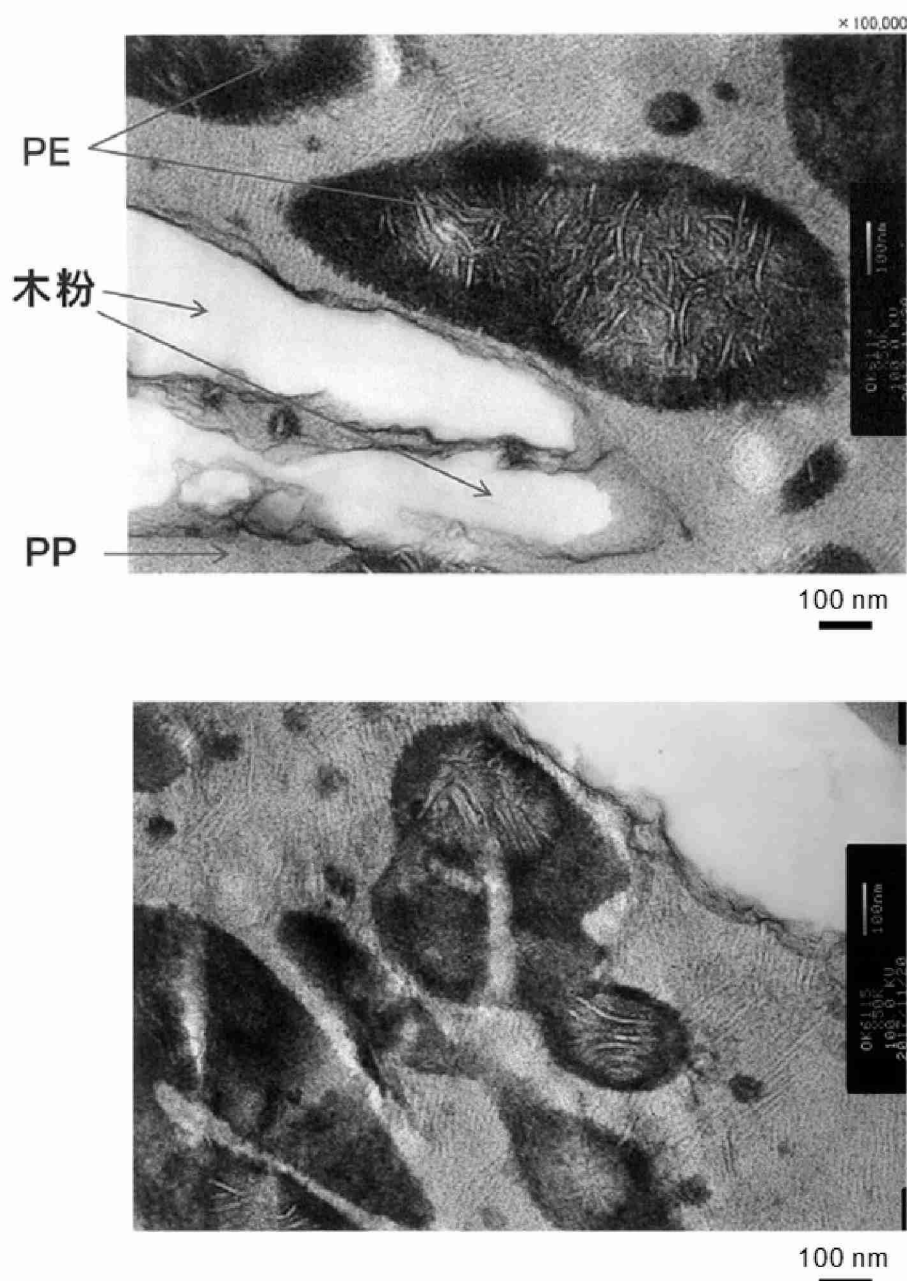


図 II-3-11 MA-PP-GL-f を相容化剤として添加した WPC 成型体（デッキ材配合）の TEM 像

酸変性容リ樹脂量産コストの試算

ここまでに量産が可能であることを確認してきた酸変性容リ樹脂について、ラフな計算ではあるが、国内の現状に即した形で量産コストの試算を行った。表 II-3-5 は酸変性容リ樹脂の材料費の試算結果である。原料となる容器包装リサイクル樹脂、MA、および過酸化物の単価と配合比、ならびに歩留まりを 95%とした場合、材料費の合計は 98.25 円/kg となった。この材料費に加えて、変動費と固定費を含めた月当たりの製造コストの試算結果を表 II-3-6 に示す。先に確認した生産性から、一か月あたり $100 \text{ kg/h} \times 8 \text{ h} \times 0.9$ (稼働率) $\times 21 \text{ 日} = 14,400 \text{ kg}$ の生産が可能であると見積もられる。変動費には材料費の他、電力量、包装費、その他変動費を含む。固定費には人件費、減価償却費、修繕費およびその他固定費を含む。すべてを含めた酸変性容リ樹脂の製造単価は 238.2 円/kg となり、生産量を乗じた製造コストは 3,430 千円/月となる。一般的な酸変性樹脂の単価を勘案して、ここで得られる酸変性容リ樹脂の販売単価を 1,000 円/kg とし、販売管理費・運賃を除いた段階で固定費 (1,500 千円/月) を回収するために必要な生産量として BEP (break even point、

損益分岐点)を試算すると、

$$1,500 \text{ 千円/月} \div (1,000 \text{ 円/kg} - 134 \text{ 円/kg}) = 1,732 \text{ kg/月}$$

となる。これは体制能力（生産量 14,400 kg/月）の 12%程度の稼働で黒字になることを意味することから、この事業の収益性は高いものと判断できる。

表 II-3-5 酸変性容リ樹脂の材料費の試算結果

材料費	単価 /円/kg	比率	単価×比率 /円/kg
容器包装リサイクル樹脂	70	100	66.67
MA	200	4	7.62
過酸化物	2,000	1	19.05
材料計		105.00	93.33
歩留り/ロス		95%	4.91
材料費合計			98.25

表 II-3-6 酸変性容リ樹脂の製造原価試算

製造原価試算		生産量 /kg/月		備考
		14,400		100 kg/h × 8 h × 0.9（稼働率）× 21日
		単価 円/kg	金額 /千円	
変動費	材料費	98.2	1,415	
	電力量	20.0	288	1 kWh/kg 単価20円/kWhで試算
	包装費	6.0	86	紙袋を想定
	その他変動費	9.8	141	材料費の10 %で試算
	小計	134.1	1,931	
固定費	人件費	34.7	500	配置人員 1名 500千円/人
	減価償却費	57.8	833	投資総額 80,000千円/8年/12か月
	修繕費	5.8	83	減価償却費の10 %で試算
	その他固定費	5.8	83	減価償却費の10 %で試算
	小計	104.1	1,500	
合計		238.2	3,430	

セルロースナノファイバー（CNF）とのコンポジット

本研究で量産試作した酸変性樹脂①を用いて、CNF の PP との複合体を調製した。配合比を表 II-3-7 に示す。図 II-3-12 には、熱プレスシートの外観を示す。この検討から、定性的ではあるが CNF の凝集体は目視で観察されなかったことから、酸変性容リ樹脂は CNF の分散にも有効であることが確認された。なお、シート中に散見されるムラは、as-provided の容リ樹脂と同様な濃緑色であることから、容リ樹脂由来と考えられる。このことは、酸変性容リ樹脂中に μm オーダーの粒子が存在していることが確認された TEM 観察の結果とも対応している。

表 II-3-7 酸変性容リ樹脂を利用した CNF 複合体の配合比

種類	PP	CNF (固形分)	酸変性 容リサイクル樹脂
CNF 1%	95	1	4
CNF 2%	90	2	8
CNF 3%	85	3	12
CNF 4%	80	4	16



図 II-3-12 酸変性容リ樹脂①を相容化剤として添加したセルロースナノファイバー（CNF）と PP のコンポジットの熱プレス成形品の外観

5. 本研究により得られた成果

（1）科学的意義

量産試作（100 kg 生産）： 容リ樹脂のラジカル変性を 100 kg レベルで行い、生産条件を確立した。この試作では、原料のバラつきと生産性の関係を把握するとともに、量産における変性レベルの管理幅を明らかにした。メーカーの異なる容リ樹脂を酸変性樹脂化した。さらに、容リ樹脂に含まれる夾雑物混在の影響等を調査した。

量産試作（100 kg 生産）による再現性の評価： 量産試作過程で生成物を分取しラジカル変性メカニズムを解析するとともに、安定して設備を稼働させるための条件を精査した。各種管理幅の上限・下限で得た酸変性容リ樹脂を用いて得た複合材の物性を評価した。

コンパウンド量産試作（1 t 生産）： コンパウンドを量産し、量産した酸変性容リ樹脂の流動性のバラつきとコンパウンド生産性の関係を明らかにして、安定して操業できるコンパウンド化条件を確立した。実機で成形性を評価し、プロセスの実用性を検証した。

コンパウンド量産試作における酸変性容リ樹脂の管理幅評価： 量産試作で得られる複合材の性能の再現性を評価した。

（2）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

素材製品単価 <100 円/kg の容リ樹脂を、フィラー充填プラスチック用の相容化剤（酸変性樹脂：製品単価 1000 円/kg）にアップグレードリサイクルする量産技術を確立した。酸変性容リ樹脂は、付加価値が高く、すでに様々な分野で市場があるため、迅速な実用化を見込め、その事業化は新たな環境産業の創出につながる。酸変性容リ樹脂生産の経済性は高いことも見出した。

6. 国際共同研究等の状況

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

7. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

（2）口頭発表（学会等）

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

（3）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

（5）マスコミ等への公表・報道等

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

（6）その他

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

8. 引用文献

- 1) McKinlay R.、Morrish L.、 “A summary report on the results and findings from the REFLEX project.” :
<http://www.reflexproject.co.uk/wp-content/uploads/2016/12/REFLEX-Summary-report.-Final-report.pdf>、 cited 6 April、 2018.
- 2) 三菱 UFJ リサーチ&コンサルティング株式会社、 第2章 我が国と海外の容器包装リサイクル制度の比較結果 In 経済産業省 平成 23 年度環境問題対策調査等委託費 “容器包装リサイクル推進調査＜容器包装リサイクル制度の施行状況に関する調査＞報告書、” 2012.
- 3) 一般社団法人プラスチック循環利用協会、 プラスチックリサイクルの基礎知識、 2017.

- 4) 八尾滋、環境研究総合推進費 3K143013 高性能・高耐久性リサイクルプラスチック創製のための再生技術に関する基礎研究、 2017.

II-4 フィラー表面への酸変性樹脂の濡れ性評価法の開発

[要旨]

木材/プラスチック複合材 (WPC) や他のバイオコンポジットの性能は、相容化剤の添加によって改善することができる。国内の WPC 市場ではポリプロピレンをマトリックスとしたものが多く流通しており、相容化剤としては無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) がよく用いられる。本研究では、複合材中での相容化剤の有効性を解明するために、MAPP と微結晶セルロース (MCC) 粉末の二成分複合体を、異なる混練条件で調製した。二成分複合体の示差走査熱量 (DSC) 分析を行ったところ、一般的な昇降温測定のスーモグラム (second heating) における MAPP 成分の融解温度 (T_m) 域の系統的な変化が観察された。すなわち、溶融吸熱は二峰性となり、混練条件をシビアにするにつれて、最終的にはより低い T_m を有する単峰性の吸熱になった。そのような T_m 降下挙動を、モルホロジー観察と DSC による非等温結晶化分析によって、MAPP の MCC 粒子近傍へのモルホロジー的閉じ込めの観点から説明することができる。同様な観点から、グラフト率 (酸変性度) の異なる MAPP を用いた場合や、MCC ではなくリグニンとヘミセルロースを含む木粉を含む系についても、融解挙動を合理的に解釈することができた。したがって、簡便な DSC 昇降温測定で second heating スーモグラムを得ることによって、かなりの有効性を有するセルロース系フィラーへの MAPP の濡れ性および接着性の程度を単純に推定することができることが見出された。

1. はじめに

木材/プラスチック複合材 (WPC) は、リグノセルロース系木粉 (WF) とプラスチックの両方を相容化剤と混練することによって得られる。WPC 製品は、製材残材、おがくず、および鋸屑などの様々な原料を使えるため、環境に優しいバイオコンポジットといえる。これらは寸法安定性、熱可塑性、耐腐食性などの特長から、外装材に使用される¹⁻⁴⁾。

国内で広く流通するポリプロピレン (PP) をマトリックスとした WPC の場合、無水マレイン酸 (MA) 変性ポリプロピレン (MAPP) が相容化剤として一般的に使用される。WPC 産業では、MAPP に主としてコハク酸として導入された無水物部分が 130℃以上で切断され、それらの一部が WF のセルロース成分の水酸基と分子レベル相互作用するものと経験的に解釈されている。1990 年頃に、熱混練⁵⁾または溶媒⁶⁾に溶解した MAPP と固体のセルロースの系で、セルロースの水酸基と MAPP の酸官能基の間に水素結合⁵⁾およびエステル結合^{5, 6)}が形成されることが、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) により示唆された。これらの研究では、示唆された相互作用が複合材の機械的特性と関連することが議論されている。

WPC 成分の相溶性は、典型的には、引っ張り、曲げ、および衝撃などの力学物性の改善によって説明される。しかし、複合材の力学物性への影響因子は、相容化剤以外にもフィラー形状・サイズ、分散性をはじめとして、非常に多岐にわたる。すなわち、実際には WPC 内の MAPP の有効性を個別に評価することは本質的に困難である。その難しさの理由の一つとして、MAPP 製造時の PP の MA による改変の程度が、分光法による検出には一般に低すぎる (数重量%程度) ことが挙げられる。しかも、通常は少量の MAPP だけが WPC に添加される (WPC 全体の数パーセント以内)。別の困難さは、汎用の MAPP が、未反応の遊離無水物や MA オリゴマーのような不純物を含むことが多いことに起因する。不純物は、MAPP 中の酸官能基が実際にフィラーと相互作用しているか否かを個々に判定することを困難にする。一方、近年では、モデル薄膜形成⁷⁾、溶媒による抽出⁸⁾、ナノインデンテーション⁹⁾、アコースティックエミッション¹⁰⁾、界面脱結合¹¹⁾、¹³C 標識 MAPP を用いて調製した WPC の固体 NMR¹²⁾、あるいは疲労試験¹³⁾など、力学物性に頼らない意欲的な界面構造や物性の評価への取り組みが報告されている。

本節では、WPC の性能に潜在的に影響を及ぼす微細構造因子を、分子相互作用とバルク体の力学物性との

中間スケールの実験データを蓄積することによって、系統的に理解するための研究を報告する。具体的には、示差走査熱量測定法（DSC）および顕微鏡観察を用いて、セルロースファイラーへの MAPP の濡れ性および接着性を評価した。それらのキャラクタリゼーションの解釈をシンプルにするために、実際の WPC サンプルの代わりに、MAPP を含む微結晶セルロース（MCC）の一連の二成分モデル複合体を調製した。本節で MAPP として用いたのは、主に化薬アクゾ（株）製カヤブリッド¹⁴⁾である。これは最近、同社によって開発・上市され、高い MA グラフト率（酸変性度）と高分子量を兼ね備え、未反応の酸無水物や MA オリゴマーをほとんど含まない点に特長がある。したがって、この MAPP 試料は（半）定量的な分析に適している。混練には、3 軸垂直羽根を備えたバッチ式混練機トリミックス（（株）井上製作所）¹⁵⁾を用いた。この混練機は粉末状のスラリーの混合に適している。二成分複合体の MCC/MAPP 重量比は 90/10 とし、実用的な製造条件と上述の MAPP の酸無水物環が 130℃で開環するとの解釈を考慮して、混練時間を 5 分または 10 分、混練温度を 120、130 および 160℃とした。得られる一連の試料について、まず、通常の DSC 昇降温測定における二成分複合体中の MAPP 成分の融解挙動が、混練条件によって系統的に変化することを見出した。引き続き、顕微鏡、特に走査型電子顕微鏡観察および DSC を用いた非等温結晶化分析を行い、一連の試料における混練条件に依存する融解挙動を、MAPP の MCC への濡れと付着状態の観点から合理的に説明した。さらに、MAPP のグラフト率を変化させた系や、MCC の代わりに木粉（WF）を用いた複合体についても同様に調査し、それぞれ酸官能基の濃度とセルロース以外の成分（リグニンとヘミセルロース）の影響についても、MAPP の融解挙動によって系統的に解釈できることを見出した。このような、MAPP のファイラーの濡れの程度の簡便な評価手法は、酸変性容器リサイクル樹脂にも適用可能である。ここでの検討は、最終的には、WPC の将来的な幅広い用途（例えば自動車の軽量化のための主要部材）のためには不可欠な、『相容化』の基本的な一側面を定量化することに資するものである。

2. 研究開発目的

示差走査熱量測定（DSC）を用いた昇降温測定や結晶化挙動解析を行い、酸変性樹脂によるセルロース系ファイラーの濡れの程度の簡便な指標を得ることを目的とする。このような簡易評価法を確立することによって、酸変性容器樹脂の品質管理に応用することができる。

3. 研究開発方法

試料および試薬

Avicel[®] PH-101（micro-crystalline cellulose（MCC）、粒径～50 μm、Fluka より購入）、木粉（wood flour（WF）、ARBOCEL[®] C100、J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co KG 製）、カヤブリッド 006（maleic anhydride grafted PP（本報告では MAPP20 と表記）、変性率 2 %、 $M_w = 75000$ 、化薬アクゾ（株）製）、MAPP サンプル（04、08、12、および 15）（MAPP04 のように表記、変性率 0.4-1.5 %、化薬アクゾ（株）製）を特に精製せずに使用した。比較のために、本研究で使用した MAPP20 と同等のメルトフローレート（MFR）をもつ比較的低分子量の PP（L-PP と表示；化薬アクゾ（株）製）も用意した。一連の MAPP 試料のキャラクタリゼーションの結果を表 II-4-1 にまとめた。

表 II-4-1 用いた MAPP のキャラクタリゼーションの結果

Sample code	MA graft ratio (%)	GPC data			MFR (g/10 min)	
		$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	M_w/M_n	at 180℃	at 230℃
MAPP04	0.4	5.9	43	7.4	0.2	1.5

MAPP08	0.8	3.4	23	6.7	0.6	2.2
MAPP12	1.2	3.0	17	5.6	5.8	140
MAPP15	1.5	1.5	8.2	5.6	12	250
MAPP20	2.0	1.4	7.4	5.2	50	625

複合体の調製

MCC/MAPP20： 40℃で24 h 真空乾燥した MCC と MAPP を、MAPP が 10 wt%となるよう秤りとり、ビニール袋内で 10 s 振り混ぜた。これらを（株）井上製作所製のトリミックス（TX-0.5）にて、120℃および 160℃で混練し、混練時間は 5 min および 10 min とした。ここで、 $x^{\circ}\text{C}$ で y min 混練した複合体を MCC/MAPP- x - y と表記する。

MCC/MAPP(04-20)： 40℃で24 h 以上真空乾燥した MCC と各種 MAPP を、MAPP が 10 wt%となるよう秤りとり、ビニール袋内で 10 s 振り混ぜた。これらをトリミックス TX-0.5 内にて、160℃で 10 min 混練した。ここで得られた複合体を、MCC/MAPP04 のように表記する。

WF/MAPP： 40℃で1週間真空乾燥した WF と MAPP を、MAPP が 10 wt%となるよう秤りとり、ビニール袋内で 10 s 振り混ぜた。これらをトリミックス TX-0.5 内にて、120℃および 160℃で 10 min 混練した。ここで、 $x^{\circ}\text{C}$ で混練した複合体を WF/MAPP- x と表記する。

示差走査熱量 (DSC) 測定

昇降温測定： 測定には、（株）日立ハイテクノロジーズ製 示差走査熱量計 EXSTER DSC7020 を使用した。種々の条件で調製された MCC/MAPP は、測定前に 110℃で 24 h 以上真空乾燥しておき、約 5 mg をアルミ製オープン型サンプルパンに詰めた。昇降温測定の温度プログラムは、まず-100℃から 200℃まで 20℃/min で昇温し、そこで 1 分保持した後、液体窒素を用いて-100℃まで急冷（ $\sim 60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）し、再度 20℃/min で 200℃まで昇温する作業を 3rd heating まで行った。

DSC を用いた定速降温結晶化挙動測定と Ozawa のプロット： MAPP、MCC/MAPP-120-5、および MCC/MAPP-160-10 の 3 つの試料について測定を行った。試料を 8-10 mg 秤りとり、アルミ製オープン型サンプルパンに詰めた。温度プログラムは、まず 200℃で 1 分保持し、その後降温速度を 5℃、10℃、15℃、あるいは 20℃/min に設定して 40℃まで冷却し、40℃で 1 分保持した後、200℃まで 20℃/min で昇温した。各降温速度で冷却した際の結晶化に由来する発熱ピークを、以下に示す Ozawa のプロット¹⁶⁾を用いて解析した。

定速降温結晶化を解釈するにあたり、平衡融点 (T_m^{eq}) を求めることで各サンプルの過冷却度 (ΔT) を算出した。降温結晶化（降温速度 0.2℃、0.4℃、1.3℃、2.3℃、5℃、10℃、15℃、および 20℃/min で測定）において、冷却時に得られる結晶化温度 (T_c) に対し昇温時に得られる見かけの融点 (T_m') をプロットして、 $T_m' = T_c$ の直線に外挿した時の交点を T_m^{eq} とした (Hoffman-Weeks プロット¹⁷⁾)。この値から、過冷却度を $\Delta T = T_m^{\text{eq}} - T_c$ として計算した。

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察

各試料について（株）日立ハイテクノロジーズ製 S-4800 を用いて FE-SEM 観察を行った。試料をそれぞれ綿棒に絡ませ、SEM 試料台上に SEM 用伝導性カーボン両面テープ（日進 EM（株）製）を貼り付けたところに散らし、余分な粉体を塵吹きで払った。これらは観察前に、ネオオスミウムコートプロ（メイワフォーシス（株）製）を用いて電流値約 10 mA で 20 秒間 0s コーティングをした。S-4800 の観察は、加速電圧 1.5 kV で行った。

偏光顕微鏡 (POM) 観察

MCC/MAPP 中の MAPP の様子を確認するため、メトラー・トレド (株) 製ホットステージ FP82HT/FP90 を使用し、実際に混練した時の試料温度である 124℃で MAPP を放置した。放置し始めてから 5 分後と 10 分後に偏光顕微鏡で MAPP を観察し、写真を撮った。観察には CX31-P (オリンパス (株) 製) を使用した。また、MCC/MAPP-unkneaded および MCC/MAPP-120-5 の、DSC 昇降温中に受ける影響を確認するため、これらをそれぞれスライドガラス上に載せ、ホットステージ上で 100℃から 200℃まで 20℃/min で昇温し、そこから -5℃/min で 100℃まで降温させた。その後室温で空冷し、偏光顕微鏡で観察して写真を撮った。

広角 X 線回折 (WAXD) 測定

(株) リガク製試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IV を用いて WAXD 測定を行った。測定条件は以下のようにした。

・管電圧	40 kV
・管電流	30 mA
・サンプリング幅	0.02°
・サンプリング速度	1°/min
・測定範囲	$2\theta = 5-30^\circ$
・繰り返し回数	1 回

4. 結果及び考察

MCC/MAPP 二成分系複合材料における MAPP の熔融挙動の系統的変動

MAPP 純品 (この項ではいずれも MAPP) および MCC/MAPP 二成分複合体 (粉末状態) の熱転移挙動を示す DSC サーモグラム (second heating scan) を図 II-4-1 に示すセルロースの理論的なガラス転移温度および融解温度 (それぞれ T_g および T_m) がその分解温度 (約 230℃) よりも高い温度に位置すると考えられるため、今回の測定範囲で MCC は熱転移を示さない。一方、吸熱は、MAPP 成分の PP 様結晶の融解を示す。図 II-4-2 は WAXD プロファイルである。提供された L-PP および MAPP サンプルの双方とも、PP 結晶 (α 型) の WAXD プロファイルを示している。全ての DSC サーモグラムは、second heating において冷結晶化に起因する発熱を示さず、昇温に先立つ急冷過程 (約 60℃/分) でさえも結晶化が十分に進行するほど、MAPP の PP 様結晶化は迅速であった。これらの融解エンタルピーを 100%結晶 PP の融解熱 (207 J/g)¹⁸⁾ で割ることにより、MAPP の結晶化度を推測することができる。結晶化度は、second heating に供する段階で、いずれの試料においても 30 %程度であった。

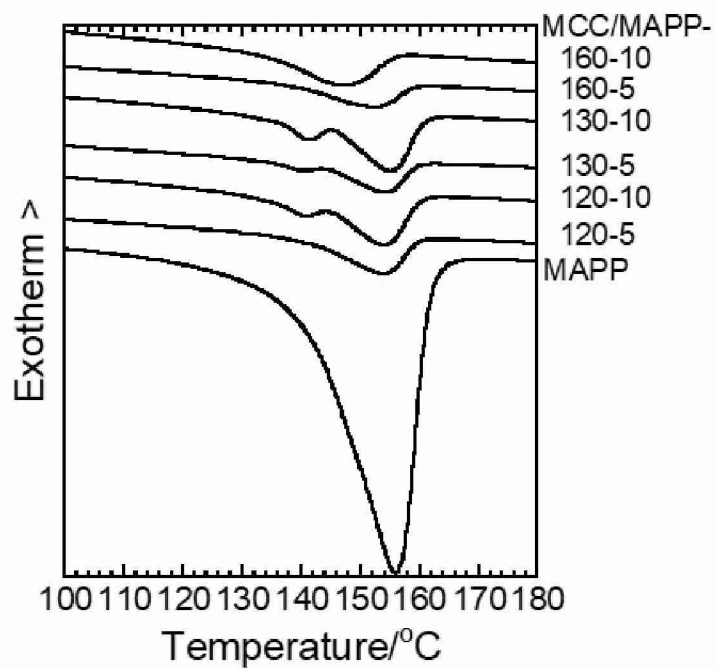


図 II-4-1 MAPP 純品と MCC/MAPP 二成分複合体の DSC サーマグラム (second heating scan)

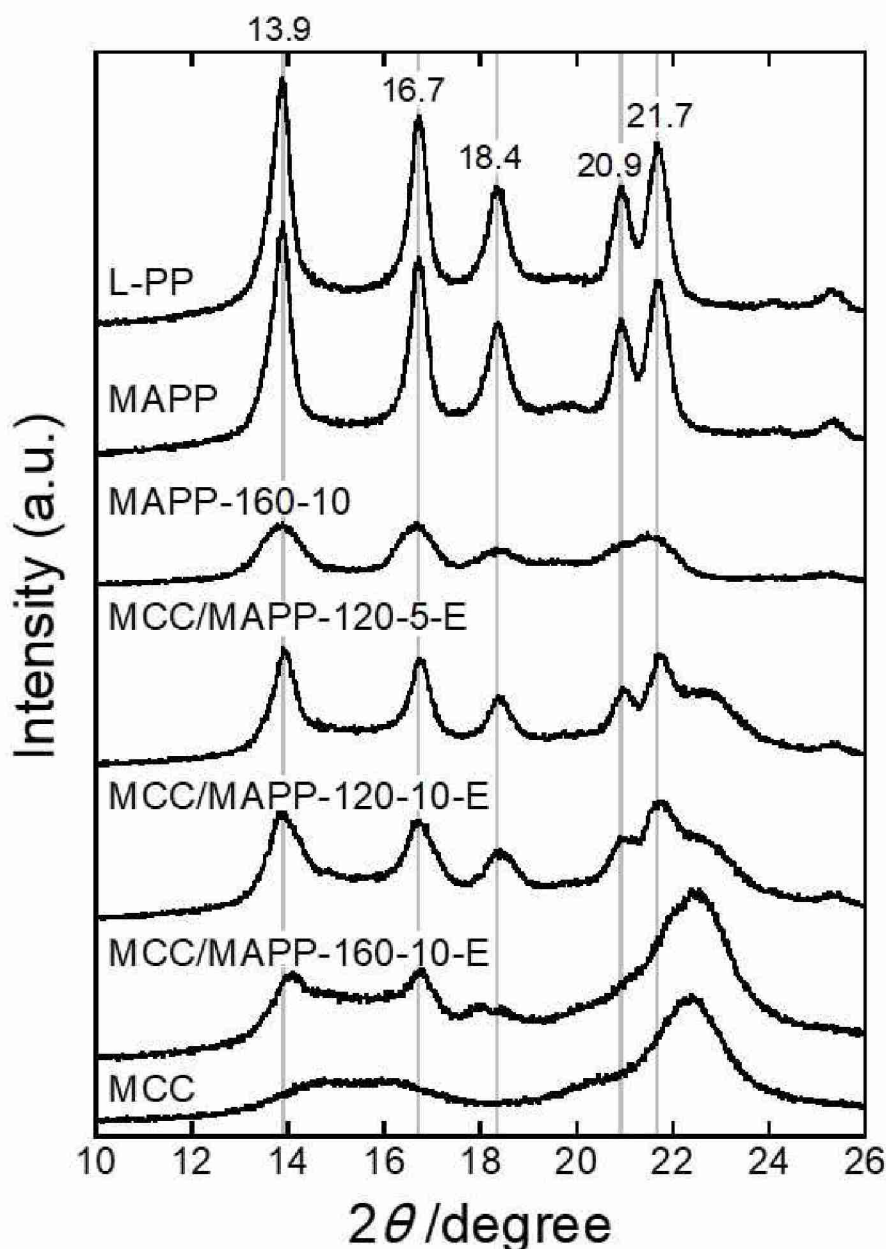


図 II-4-2 L-PP、MAPP (供与されて混練された) および酵素的に抽出された MCC/MAPP- x - y (MCC/MAPP- x - y -E) の WAXD プロファイル。

対照的に、二成分複合体調製時の混練温度と混練時間が増加するにつれて、MAPP 成分の T_m は系統的に変化した。すなわち、融解吸熱は明確に二峰性 (MCC/MAPP-120-10 および MCC/MAPP-130-10) になり、最終的に、最も混練条件がシビアな MCC/MAPP-160-10 において、より低い T_m を有する単峰性の吸熱が確認された。

この傾向から、 T_m 降下挙動が結晶多形体に帰することができるかどうか疑問に思う向きがあるかもしれない。PP は通常 α 結晶形を生成するのに対して、 α 形よりも比較的低い T_m を示す β 結晶は、特定のアニーリング手順 ($\leq 132^\circ\text{C}$ での等温結晶化、熱プレス、温度勾配など) または適切な核形成剤の効果により生じる^{19、20)}。as-provided L-PP および MAPP の WAXD プロファイル (図 II-4-2) は、 $2\theta = 16.0\text{--}16.5^\circ$ で β 結晶に対して特異的に観察される回折²¹⁾を含まず、 α 型の回折パターンを与えた。同様に、セルロース成分を含まない MAPP-160-10 (MCC/MAPP-160-10 の同一の混練工程を受けた後、粗粉碎) の WAXD プロファイルでも α 型が検出された。したがって、 β 結晶形成の要因となる混練や DSC スキャンなどの一連の熱処理の影響を排除する

ことができる。MAPP-160-10 で観られるブロードな回折パターンは、粉碎により試料粒子サイズが小さくなったことによる可能性がある。別の可能性として考えられるのは、MCC の β 形成核形成剤としての効果である；しかしながら、MCC/MAPP-120-5-E、MCC/MAPP-120-10-E、および MCC/MAPP-160-10-E の二成分複合体において、 β 型の回折 ($2\theta = 16.0-16.5^\circ$) は存在していなかった。これらの 3 つは、MAPP の回折の相対強度を増大させるために、MCC 成分をセルラーゼで酵素的に部分抽出したものである。なお、MCC/MAPP-120 および MCC/MAPP-160 における MCC の除去率は、それぞれ約 80 および 57 重量%であった。従って、本節で扱う試料について、MAPP は結晶多形を形成せず、 α 結晶のみを発現するものと判断した。

MCC/MAPP 二成分複合体の形態

集中的な混練による二成分複合体の T_m 減少傾向のより有力な要因はモルホロジー的效果である。すなわち MCC 成分の存在下での PP 様結晶成長の空間的次元の制限によって、結晶のサイズが減少する可能性があるということである。このことは、図 II-4-2 の酵素抽出物の WAXD プロファイルにおいて、二成分複合体中の MAPP 成分の PP 様結晶の回折パターンがブロードであったことから示唆される。二成分複合体中の MCC と MAPP の共存状態を直接観察するために、電子顕微鏡と光学顕微鏡を用いてモルホロジー的観察を行った。最初に、図 II-4-3 に示すように、as-provided MAPP および混練して調製した二成分複合体の FE-SEM 画像を得た。MAPP 純品は数百 μm の直径を有する丸い顆粒であった（図 II-4-3a）。その顆粒は、図 II-4-3b の MCC/MAPP-120-5 においても、棒状フィブリル状 MCC 粒子（約 50 μm ）とともに依然として見られた。図 II-4-3b の挿入拡大画像に示されるように、MCC の元のフィブリル状の表面組織は、120°C で 5 分間の混練の後にも残っていた。これは、複合材中の MAPP 成分が混練中に熔融状態を経なかったためである。対照的に、図 II-4-3c の拡大図の MCC/MAPP-160-10MAPP においては、MCC 表面が MAPP に被覆された状態を表す均一な表面が見られた。その他にも、図 II-4-3c に破線で囲んだように、MAPP 粒子内に MCC が埋め込まれ、凝集体を形成する様子が観察された。

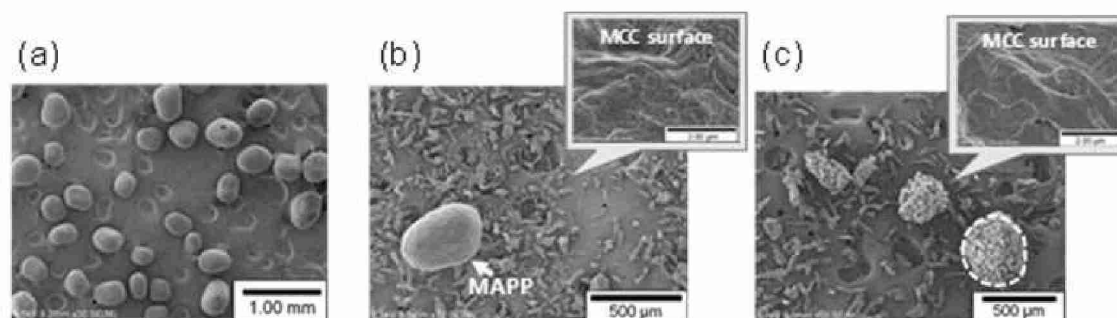


図 II-4-3 (a) as-provided MAPP、(b) MCC/MAPP-120-5、および (c) MCC/MAPP-160-10 の FE-SEM 画像

続いて、前述の DSC 測定の場合と同様の熱処理に曝されたサンプルについて、別の FE-SEM 像（図 II-4-4）を取得した。これらの像は、200°C まで加熱して MAPP（成分）の熔融状態に至ってから、20°C まで急速冷却することによって得た試料のものである。MCC/MAPP-120-5 について、図 II-4-3b で観られたような、元の顆粒状の MAPP（MCC/MAPP-120-5）は存在しなかった。一方、MCC/MAPP-160-10 のモルホロジーに著しい変化はなかった。

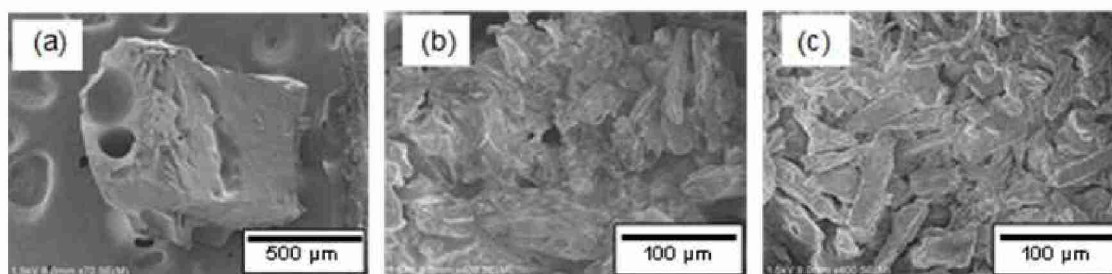


図 II-4-4 熱処理を施した (a) MAPP、(b) MCC/MAPP-120-5、および (c) MCC/MAPP-160-10 の FE-SEM 画像。これらの像の取得の前に、各試料を前述の DSC 測定 (200℃まで加熱し、20℃まで急冷) と同様の熱処理に供した。

一方、蛍光顕微鏡は、複合材料において成分が異なる蛍光特性を有する場合、その分布を検出し視覚化することを可能にする強力なツールである²²⁾。本研究では、as-provided の MAPP が図 II-4-5a に示すように蛍光を示すことを見出した。as-provided MCC は本質的に非蛍光性であった (図 II-4-5b)。これは、蛍光顕微鏡法を用いて MCC/MAPP 二元複合体中の MAPP 成分の分布を認識できる可能性があることを意味する。ただし、今のところ MAPP のどのような構造が蛍光を発するのかは不明である。図 II-4-5 には、as-prepared MCC/MAPP-120-5 (c) および MCC/MAPP-160-10 (d) の蛍光画像も示す。MCC/MAPP-160-10 は強い蛍光を示したが、MCC/MAPP-120-5 では MCC 粒子上にわずかな蛍光が観察された。これは、この強い混練条件 (160℃・10 分) によって、MCC 粒子近傍への MAPP 分布の制約が生じたことを示す可能性があり、MCC 表面への MAPP の高い濡れ性および接着性を示唆する。ただし、セルロース分子の部分変性に起因する熱処理された MCC の固有の蛍光 (自己蛍光) を考慮する必要がある。なお、MCC を空気中で 160℃で 10 分間加熱しても、このような強い蛍光は観察されなかった。

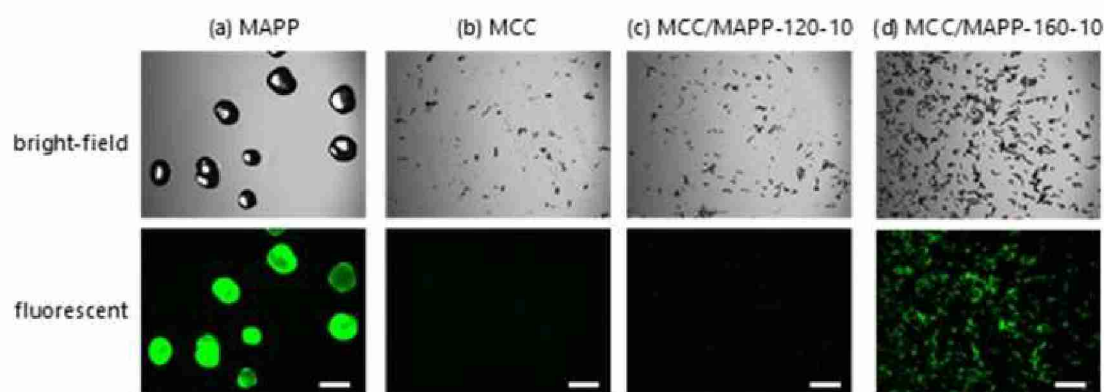


図 II-4-5 (a) as-provided MAPP、(b) as-provided MCC、(c) MCC/MAPP-120-5、および (d) MCC/MAPP-160-10 の蛍光顕微鏡画像：フィルター、GFP；露光時間、0.91ms (明視野) および 40ms (蛍光)。スケールバーは 100 μm を示す。

MAPP の MCC への高い濡れ性および接着性は、偏光光学顕微鏡法 (POM) によっても確認することができる。図 II-4-6 は、180℃まで加熱された MCC/MAPP-160-10 の POM 画像を例示しており、MAPP の T_m で加熱した後でも MCC に付着した MAPP が脱離しないことを示している。200℃から 2℃/分の冷却過程において、105℃で球晶を示す MAPP (図 II-4-6a) とは対照的に、十分な熱処理を受けたこの二成分複合体については、球晶形

態は観察されなかった。

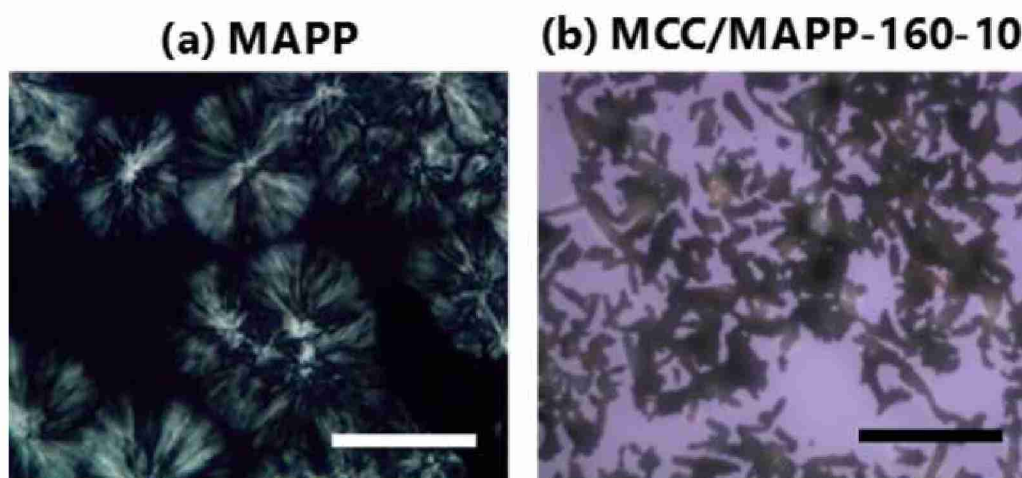


図 II-4-6 (a) 200℃から 2℃/分の冷却過程で 105℃で観察された PP 球晶および (b) 180℃で加熱された MCC/MAPP-160-10 の POM 画像。スケールバーは 100 μm を示す。

非等温結晶化分析

MCC への MAPP の濡れおよび接着状態をより詳細に調べるために、DSC を用いて MAPP 成分の結晶化キネティクスを調べた。ポリマー複合材料の分野では、充填剤の存在による半結晶性熱可塑性ポリマーの結晶化挙動の変化が DSC を用いた広範な研究によって観察されている²³⁻²⁵⁾。局所的な情報を与えるモルホロジー観察とは対照的に、DSC によって提供される結晶化データは、複合体における結晶化の間の MAPP の挙動の平均化スキームを与えることができる。このデータを解釈するために、我々は全体の結晶化速度が核形成と拡散の項の積に比例することを考慮に入れていた。すなわち、二成分複合体では、MCC と MCC の間にかなりの相互作用がある場合、MAPP の形態学的閉じ込めによって生じる結晶サイズの減少のために拡散項が減少する。結晶化速度自体はこれらの 2 つの項の積によって記述されるため、全結晶化速度は予測できない。

結晶化キネティクスを追跡するためには、等温結晶化実験がまず試みられるべきであるが、MAPP 成分の結晶化速度は速すぎて正確にモニターすることができなかった。したがって、非等温冷却結晶化測定を採用した。2 種の二成分複合体 (MCC/MAPP-120-5 および MCC/MAPP-160-10) の非等温結晶化過程における発熱を、MAPP 純品および MCC/L-PP-160-10 のものと共に図 II-4-7 に示す。L-PP は、本研究で用いた MAPP と同等の熱流動性を有する、MA 変性のない比較的低分子量の PP である。MCC/L-PP-160-10 では、冷却条件に関係なく、サーモグラムの不規則な変化を検出した。これは、L-PP に MCC と接着できる部分構造がないため、混合物は DSC パンに詰め込まれた数ミリグラム内で不均一であったことによる可能性が高い。一方、他の 3 つのサンプルは、冷却速度を変えることによって結晶化発熱の系統的なシフトを示したので、我々は非等温結晶化実験で複合材中の MAPP の状態を評価するのが妥当であると判断した。

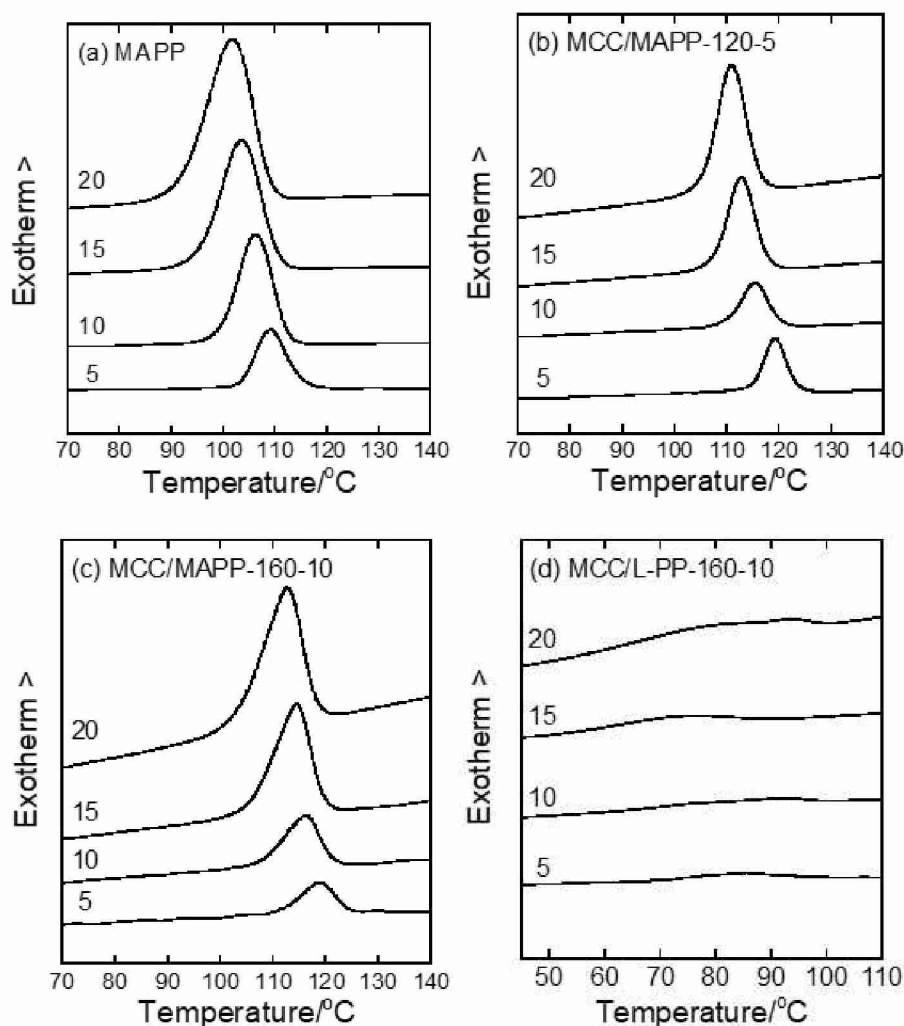


図 II-4-7 種々の冷却速度における (a) MAPP 純品、(b) MCC/MAPP-120-5、(c) MCC/MAPP-160-10、および (d) MCC/L-PP-160-10 の非等温結晶化挙動を表す DSC サーマグラム。図中の数値は、冷却速度を℃/分で表す。

非等温結晶化発熱を用いて、相対結晶化度 ($X(T)$) を計算した。 $X(T)$ は次式で表される。

$$X(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dt} \right) dt / \int_{T_0}^{T_2} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad (1)$$

ここで T は走査温度であり、 t は時間、 T_0 および T_2 はそれぞれ結晶化の開始温度および終了温度であり、 dH/dt は発熱速度である。図 II-4-8 は、MAPP 純品、MCC/MAPP-120-5、および MCC/MAPP-160-10 の温度 T の関数としての $X(T)$ データを示す。これらの規格化された $X(T)$ データを、非等温結晶化分析によく使われる Ozawa モデル¹⁶⁾に適用した。このモデルは、等温結晶化キネティクスに一般的に適用されている周知の Avrami モデル²⁶⁾と等価である。Ozawa モデルでは、非等温結晶化プロセスが極端に小さい等温結晶化工程を含むと仮定し、等温運動結晶化での取り扱いを非等温（一定速度での冷却）の場合に拡張した。この取り扱いでは、二重対数形式の式が使われる。

$$\log[-\ln(1-X(T))] = -m \log|R| + \log K(T) \quad (2)$$

ここで、 R は冷却速度であり、 $K(T)$ は全結晶化速度に関連する関数であり、 m は、Avrami 指数に類似し核生成および成長のタイプを示す。 $\log[-\ln(1-X(T))]$ の $\log |R|$ の関数として図 II-4-9 に示す。いずれのプロットも線形フィッティングを良好に行えた（相関係数 > 0.96 ）。

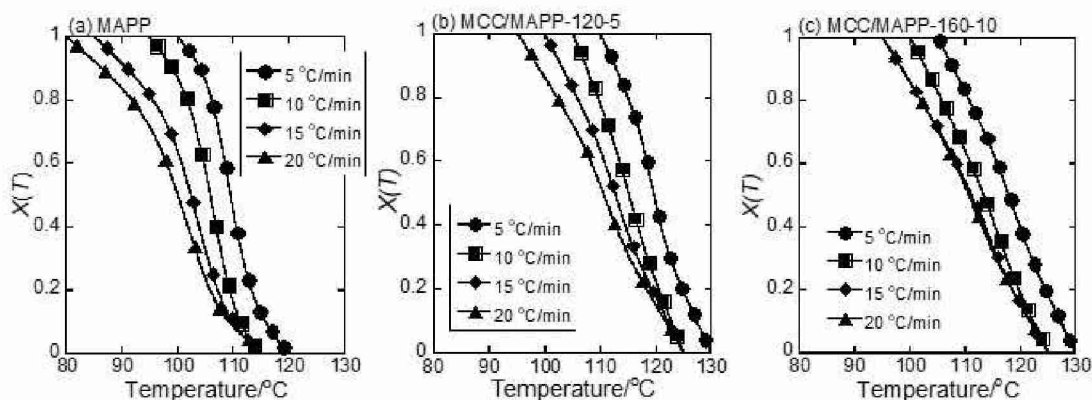


図 II-4-8 異なる冷却速度での (a) プレーン MAPP、(b) MCC/MAPP-120-5、および (c) MCC/MAPP-160-10 に対する $X(T)$ 対 T のプロット。

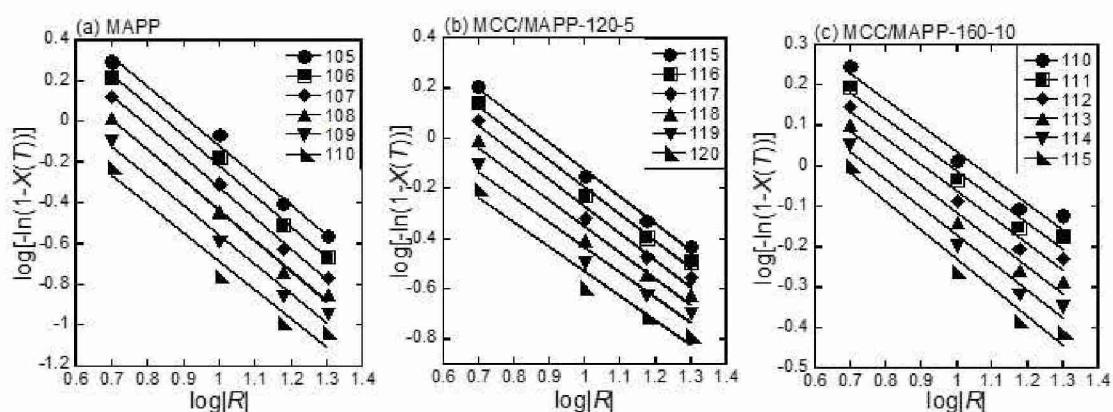


図 II-4-9 Ozawa の取り扱いにおける $\log[-\ln(1-X(T))]$ 対 $\log |R|$ のプロット : (a) MAPP 純品、(b) MCC/MAPP-120-5、および (c) MCC/MAPP-160-10。凡例の数値は、測定温度を $^{\circ}\text{C}$ で示している。

続いて、 m および $K(T)$ の値を図 II-4-8 のそれぞれ傾きおよび切片として計算した。図 II-4-10 は、 m および $K(T)$ のプロットを過冷却度 ΔT の関数として示す。これらのプロットは、冷却過程において、複合体中の MAPP 成分の結晶化が、MAPP 純品のものと比較して、小さな ΔT で開始されることを明らかにした。複合材料中の MAPP 成分の結晶化開始時の ΔT が小さいことは、MCC 異物粒子の存在による核生成頻度の増加を示唆する。

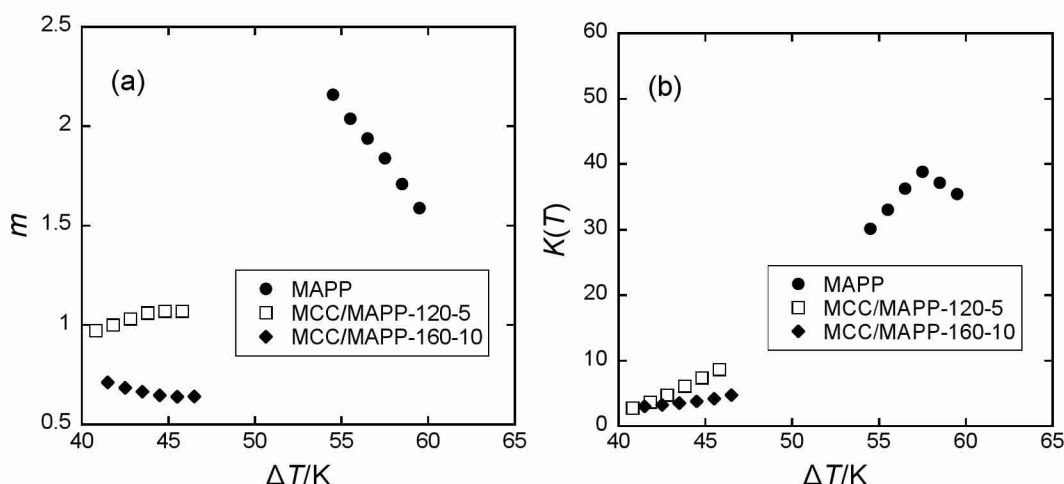


図 II-4-10 MAPP 純品、MCC/MAPP-120-5、および MCC/MAPP-160-10 の (a) Ozawa の指数 m および (b) 冷却結晶化関数 $K(T)$ 対 ΔT のプロット。

図 II-4-10a の注目すべき点は、MCC/MAPP 複合体、特に MCC/MAPP-160-10 の m 値が著しく減少したことである。これらの結果は、不均一核形成プロセスおよび結晶成長のより低い次元に向かう傾向を示している。核形成における不均一性は、成分の近接と相互作用による可能性がある。モルホロジー観察により、MCC/MAPP-160-10 の混練工程において、両成分が近接していることが確認された。これと同様な近接性は、初期の熱処理（200℃で1分間）で MAPP 成分を溶融させているため、ここでの非等温結晶化実験中に as-prepared MCC/MAPP-120-5 に対してもおそらく誘導されていると考えられる。結晶成長の次元に関しては、これら2つの二成分複合体の間に形態の相違があるようであった。すなわち、非等温実験の後、図 II-4-11 に示すように、MCC/MAPP-120-5 の FE-SEM による球状構造（しかし、非常に小さな集団）を見出すことができたが、MCC/MAPP-160-10 では観られなかった。これは、MCC/MAPP-160-10 中の MAPP 成分が MCC 表面への接着による形態的閉じ込めによって結晶成長の寸法が非常に低いのに対し、MCC/MAPP-120-5 は基本的に低い結晶化の次元を有するものの、一部に遊離 MAPP 分子を含むため次元の増大があってもよい、ということの意味する。

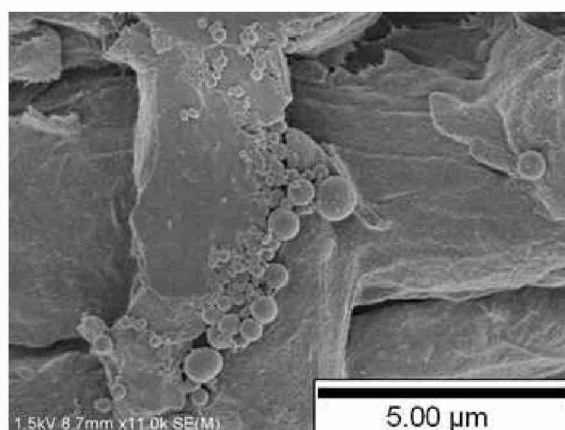


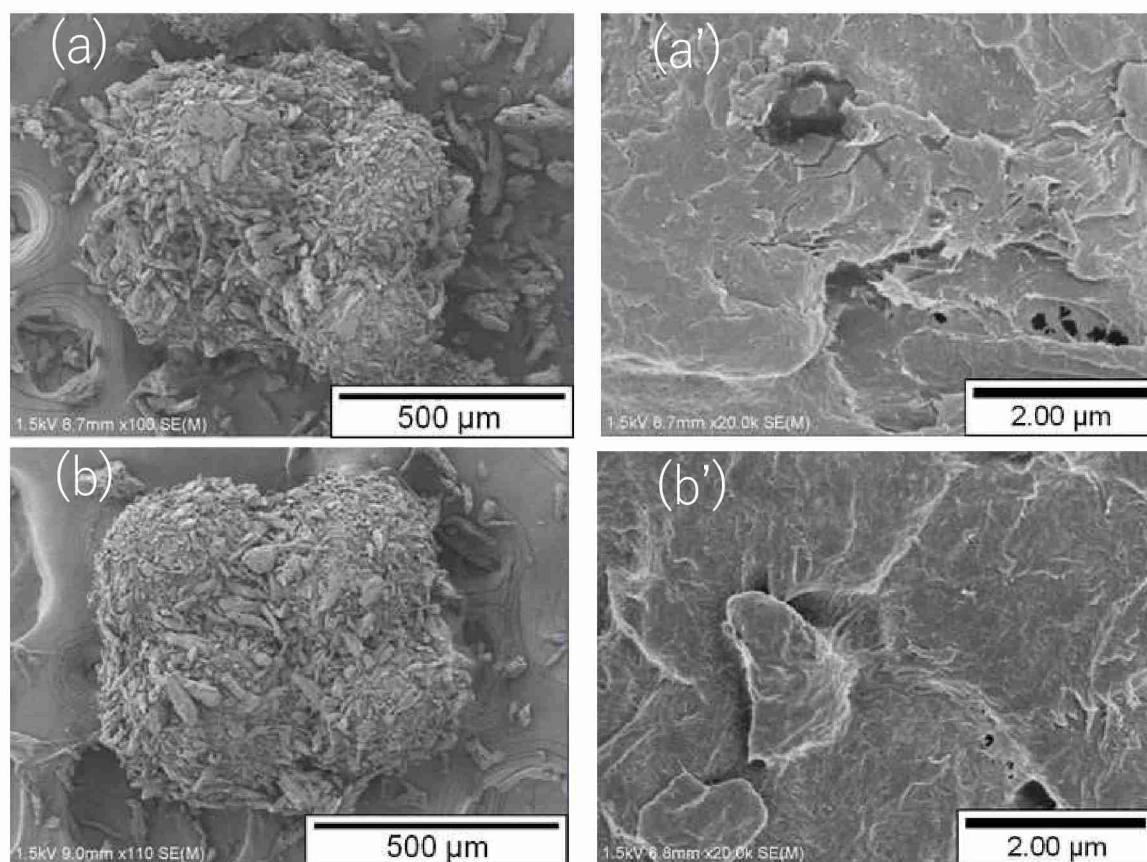
図 II-4-11 非等温結晶化実験（200℃～20℃から10℃/分で冷却）後、MCC/MAPP-120-5 について FE-SEM で観察された球晶構造。

非等温結晶化実験で分かるように、二成分複合体中で MAPP 成分が溶融状態を経た場合、MAPP 成分は MCC

に付着する傾向がある。この結果は、MCC と MAPP との相互作用を増強するための混練プロセスの有効性の程度を反映し、汎用の DSC 昇降温測定(second heating スキャンにおける T_m 降下)測定とモルホロジー観察(MAPP による MCC 表面の濡れ)で断片的に示された MAPP および MCC の共存状態についての平均情報を詳細に与えるものである。DSC の結晶化分析と顕微鏡観察で支持されるように、簡便な DSC 昇降温測定を行うことにより、かなり有効性のあるセルロース誘導体への MAPP の濡れ性と接着性の程度を推定することができる。

MCC/MAPP(04-20) のモルホロジー

各複合体中の凝集体の様子と、MCC 表面を拡大した図を図 II-4-12 に示した。MAPP04 および 08 を用いた系では、MAPP 粒子が数個凝集し、その表面に MCC が付着している様子が観察された。MAPP(12-20) を用いた系では、MAPP 1 粒サイズの粒子の表面に、MCC が付着している様子が観察された。無水マレイン酸変性率が低いものについては親水部となる無水コハク酸基が少なく、分子量も高いため、MCC との親和性が低下し、MAPP 同士で凝集してしまっていると考えられる。一方、MCC 表面の拡大図を比較すると、MAPP04 を用いた系では混練により MAPP が物理的に付着しているように見え、濡れは良くない。MAPP(12-20) を用いた系では、溶解した MAPP が滑らかに接着しているように見える。しかし全ての複合体にて MCC と MAPP は近接しており、無水マレイン酸変性率の違いにより大きな変化はなかったため、相容性の違いをモルホロジーから言及することは難しい。



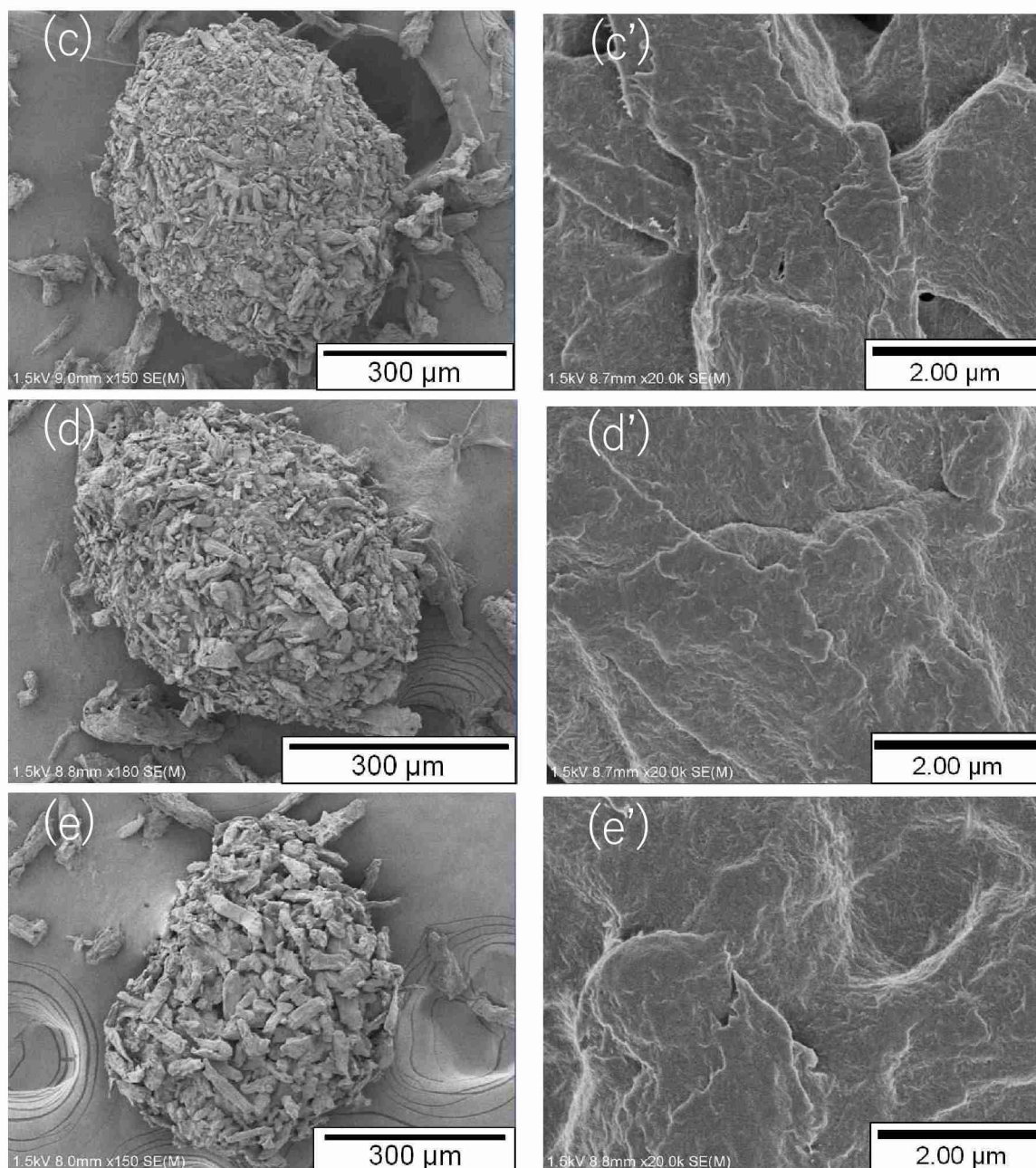


図 II-4-12 FE-SEM 像：(a および a') MCC/MAPP04、(b および b') MCC/MAPP08、(c および c') MCC/MAPP12、(d および d') MCC/MAPP15、 および (e および e') MCC/MAPP20。

MCC/MAPP(04-20) の溶融挙動

MAPP(04-20) および MCC/MAPP(04-20) の昇降温測定を行い、得られた 2nd heating の結果を図 II-4-13 に示した。図 II-4-13-2a より、変性率が 0.4-1.2 % の MAPP は、融点が 162℃ 付近にあるのに対し、変性率 1.5 および 2.0 % の MAPP では顕著に融点が低温シフトした。MAPP(04-20) は全て同じ分子量の PP から調製されているが、Table 4-1 から分かるように、変性率が高い MAPP では調製時に PP 鎖上にラジカルを発生させる有機過酸化物を多く添加するため、発生したラジカルが PP 鎖を切断し、分子量が低下する^{27, 28)}。そのため、融点が低下したものと考えられる。

一方で図 II-4-13b より、MCC/MAPP(04-20) について昇降温測定を行うと、MAPP(12-20) を用いた系では MAPP 純品の融解ピークと、それより低温側に融解ピークが観測された。低温側の融点はそれぞれの MAPP 純品の融点より 5-6℃ 低温側にシフトしているため、MCC と相互作用することにより不完全結晶となった MAPP

鎖の溶融挙動を反映していると考えられる。しかし MAPP 純品の融解ピークと類似した高温側の融解ピークが存在することから、これらは MCC と相互作用していない MAPP 鎖の溶融挙動を反映していると考えられる。すなわち、変性率の低い MAPP を用いた系では MCC との相互作用が不十分であることが示唆された。MAPP15 および 20 を用いた系では、融解ピークは単一となり、融点は MAPP 純品のそれより約 10℃低温側にシフトしたため、MCC-MAPP 間の相互作用が顕著であることが分かった。

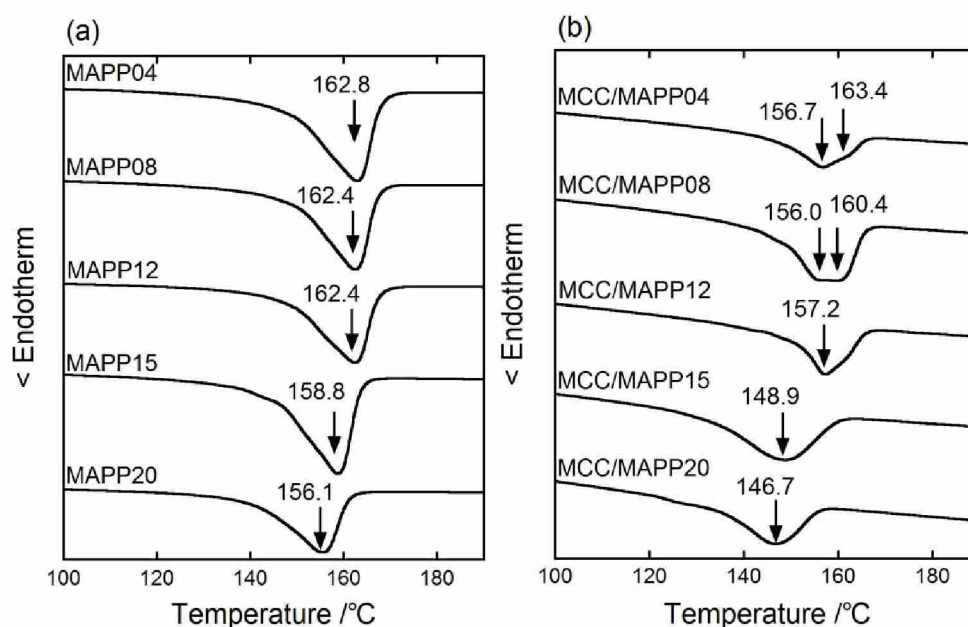


図 II-4-13 (a) MAPP (04-20) および (b) MCC / MAPP (04-20) の DSC サーモグラム。

MCC/MAPP (04-20) の定速降温結晶化挙動解析

MAPP (04-20) の m および $K(\eta)$ 値を算出し、 ΔT に対してプロットした図を、図 II-4-14 に示した。MAPP (04-20) の結晶性を考察するにあたって、留意すべき点を以下に記す。

- MAPP 中の PP 鎖は同じモノマーユニットで構成されているホモポリマーであり、ホモポリマーは通常「均一核形成^[6]」である。
- ホモポリマーでも分子量が低ければ末端鎖の含有率が高くなり、密度揺らぎが生じる頻度は高くなる $\Rightarrow$ 核形成しやすくなり、「不均一核形成」寄りになる。

以上のことを踏まえて、図 II-4-14 の結果について考察する。まず m 値については無水マレイン酸変性率の違いによって大小が系統的ではないため、この値から MAPP の結晶性について議論するのは難しい。しかし、比較的無水マレイン酸変性率の高いもので m 値が減少している。これは、Table 4-1 の MFR 値からもわかるように主に分子量が低下することで末端鎖の含有率が増加し、密度揺らぎが生じやすくなり、核形成が相対的に不均一化したためであると考えられる。また、無水マレイン酸変性率の高いもので ΔT も低下したが、こちらも分子量が低下することで運動性が高く（拡散しやすく）なり、過冷却状態をとりにくくなったことが要因である。 $K(\eta)$ 値は MAPP20 で小さいものの、概ね全ての MAPP で十分大きいことが分かった。

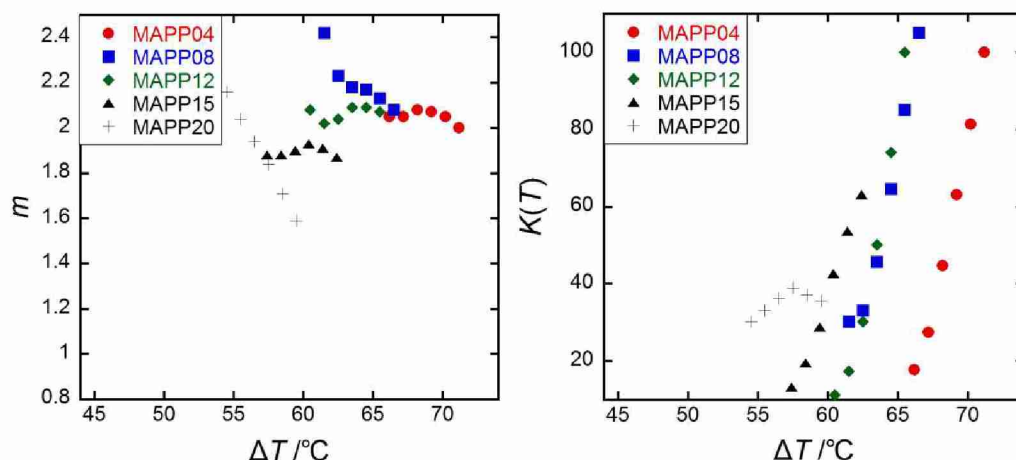


図 II-4-14 Ozawa の指数 m および冷却結晶化関数 $K(T)$ 対 MAPP (04-20) の ΔT のプロット。

次に、図 II-4-15 に示した結果から MCC/MAPP (04-20) の結晶性を考察するにあたって、留意すべき点を以下に記す。

- 異物 (MCC) との複合系であり、異物がポリマー鎖と近接できるなら密度揺らぎが誘起され、核形成しやすくなる = 「不均一核形成」 (大気中の塵により、水が気体→液体へと相転移することで霧が発生するのと同じ)
- m 値の減少には以下の 3 点に関わる。
 - ① 「不均一核形成」 ② 結晶成長の「空間的次元の制約」 ③ ポリマー鎖の拡散が極端に遅い
- 結晶成長の「空間的次元の制約」とは：

MAPP の結晶成長が球状 (三次元的) → 面状 (二次元的) に

= これにより表面積 (界面) が増大し、「不均一核形成」頻度の増大、ポリマー鎖の拡散制約

以上のことを踏まえて、図 II-4-15 の結果について考察する。まず m 値については MCC との混練により全ての系で著しく減少した。これは主に MAPP が面的に MCC に付着することで結晶成長の空間的次元が低下し、界面が増大し、不均一核形成の頻度が増大したためであると考えられる。ただ、MAPP 中の無水コハク酸基と MCC 間の anchoring 効果が不均一核形成を促進すると考えていたため、無水マレイン酸変性率の低い系で m 値の減少が顕著であったことは予想に反する結果であった。したがって、無水マレイン酸変性率の低い MAPP04 でも MCC と良好に接着でき、その空間的次元の制約が m 値の減少に寄与するところが大きかったのだと推測される。 ΔT に関しては、MCC との混練により全ての系で減少した。こちらも結晶成長の空間的次元の制約が不均一核形成の頻度を高め、核形成しやすい状態となったことが要因である。 $K(T)$ 値も全ての系で減少している。 $K(T)$ 値は核形成項と拡散項の積に比例するもので、結晶成長の空間的次元の制約がポリマーの拡散をかなり制約し、拡散項が減少することで $K(T)$ 値が減少したと考えられる。

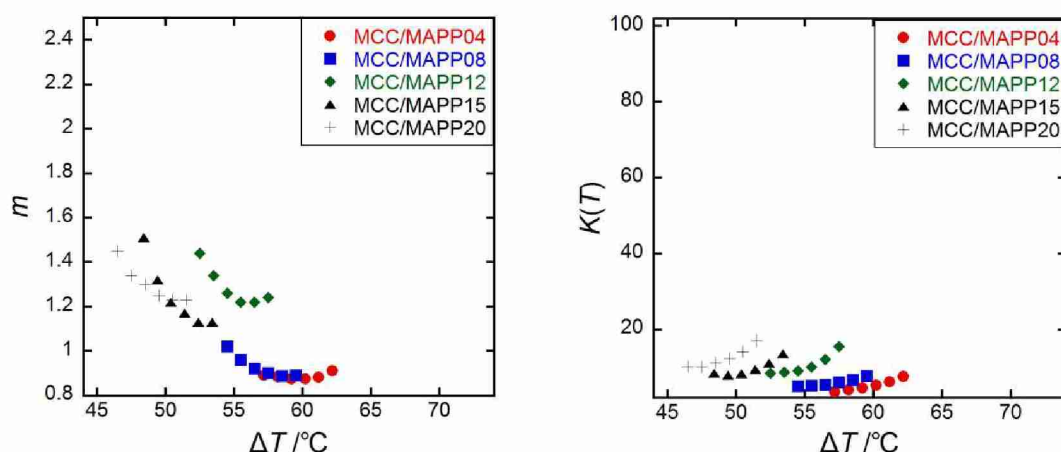


図 II-4-15 MCC/MAPP (04-20) の Ozawa の指数 m および冷却結晶化関数 $K(T)$ 対 ΔT のプロット。

まとめ

前項 II-4 では、木材・プラスチック複合体中で起こる木材中主成分のセルロースと、相容化剤である無水マレイン酸ポリプロピレン (MAPP) 間の相互作用を定量的に評価するべく、微結晶セルロース (MCC) と MAPP を種々の条件で混練し、二成分モデル複合体を調製した。高分子の定量的分析に用いられる示差走査熱量計 (DSC) による昇降温測定 (2nd heating) から、混練温度・時間の増大に伴い MCC/MAPP 中の MAPP の結晶化が遅延することが分かった。その後行った定速降温結晶化測定および Ozawa のプロットによる解析から、混練温度の増大に伴い MAPP の結晶核形成様式が有意に不均一化することが示された。さらに、FE-SEM および MAPP の自家蛍光を利用した蛍光顕微鏡観察からモルホロジーを比較することにより、高温条件で混練した系において MCC と MAPP の濡れが良い様子が確認された。以上のことから、MCC と MAPP を高温条件で混練することにより二成分間に強固な相互作用が形成されており、その程度を DSC による簡便な昇降温測定 (2nd heating) から十分に評価することができることが分かった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

モデル樹脂の酸変性プロセスの解析： 一般に、複合材の相容化の達成度は、複合材の調製条件と力学物性との関係から解釈されてきた。本研究では、結晶化解析によってフィラーと変性樹脂の相互作用を定量的に評価できることを見出し、相容化効果の解釈のための新たな尺度を提案するに至った。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

示差走査熱量測定 (DSC) を用いた昇降温測定や結晶化挙動解析を行い、酸変性樹脂によるセルロース系フィラーの濡れの程度の簡便な指標を得ることができた。このような簡易評価法を確立することによって、酸変性ポリ樹脂が産業化された場合の品質管理に応用することができる。

6. 国際共同研究等の状況

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(2) 口頭発表（学会等）

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(5) マスコミ等への公表・報道等

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(6) その他

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

8. 引用文献

- 1) S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, S. Arora: Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 35, 371-376 (2004).
Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?
- 2) R. Kumari, H. Ito, M. Takatani, M. Uchiyama, T. Okamoto: J. Wood Sci., 53, 470-480 (2007).
Fundamental studies on wood/cellulose-plastic composites: Effects of composition and cellulose dimension on the properties of cellulose/PP composite
- 3) "Polymer Composites, Biocomposites, vol. 3," ed. by Thomas, K., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., Sreekala, M. S., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2013.
- 4) L. Sobczak, O. Brüggemann, R. F. Putz: J. Appl. Polym. Sci., 127, 1-17 (2013).
Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction
- 5) H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi, N. Shiraishi: Mokuzai Gakkaishi, 34, 133-139 (1988).
Composites of wood and polypropylene I.
- 6) J. M. Felix, P. Gatenholm: J. Appl. Polym. Sci., 42, 609-620 (1991).
Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene
- 7) U. Freudenberg, S. Zschoche, F. Simon, A. Janke, K. Schmidt, S. H. Behrens, H. Auweter, C. Werner: Biomacromolecules, 6, 1628-1634 (2005).

Covalent immobilization of cellulose layers onto maleic anhydride copolymer thin films

- 8) P. M. Kosaka, Y. Kawano, H. M. Petri, M. C. A. Fantini, D. F. S. Petri: J. Appl. Polym. Sci., 103, 402-411 (2007).
Structure and Properties of Composites of Polyethylene or Maleated Polyethylene and Cellulose or Cellulose Esters
- 9) S. H. Lee, S. Wang, G. M. Pharr, H. Xu: Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 38, 1517-1524 (2007).
Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis
- 10) J. M. Park, S. T. Quang, B. S. Hwang, K. L. DeVries: Compos. Sci. Technol., 66, 2686-2699 (2006).
Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission
- 11) L. Dányádi, T. Janecska, Z. Szabó, G. Nagy, J. Móczó, B. Pukánszky: Compos. Sci. Technol., 67, 2838-2846 (2007).
Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion
- 12) E. Rude, M. P. G. Laborie: Appl. Spectrosc., 62, 563-568 (2008).
Carbon-13 cross-polarization magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance investigation of the interactions between maleic anhydride grafted polypropylene and wood polymers
- 13) M. N. A. Nordin, Y. Makino, K. Goda, H. Ito: Sen'I Gakkaishi, 71, 339-344 (2015).
Fatigue fracture properties of wood plastic composites
- 14) https://www.akzonobel.com/polymer/our_products/polymer_additives/kayabrid/, cited 6 December, 2016.
- 15) <http://www.inouemfg.com/en/products/mixer/details/trimix.php>, cited 6 December, 2016.
- 16) Ozawa T.: Polymer, 12, 150-158 (1971).
Kinetics of non-isothermal crystallization
- 17) J. D. Hoffman, J. J. Weeks: J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem., 66A, 13-28 (1962).
Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene
- 18) H. S. Bu, S. Z. D. Cheng, B. Wunderlich: Die Makromol. Chemie, Rapid Commun., 89, 75-77 (1988).
Addendum to the thermal properties of polypropylene
- 19) V. H. J. Leugering: Die Makromol. Chemie, 109, 204-216 (1967).
Einfluß der kristallstruktur und der überstruktur auf einige eigenschaften von polypropylen
- 20) 上出健二, 中村清昭: 繊維学会誌, 25, 53-59 (1969).
アイソタクチックポリプロピレンの β 変態結晶の熱物性
- 21) Moore E. P., "Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Applications," Hanser Publishers, 1996.
- 22) Y. Ma, J. P. S. Farinha, M. A. Winnik, P. V. Yaneff, R. A. Ryntz: Macromolecules, 37, 6544-6552 (2004).
Compatibility of chlorinated polyolefin with the components of thermoplastic polyolefin: A study by laser scanning confocal fluorescence microscopy
- 23) M. Mucha, J. Marszalek, A. Fidrych: Polymer, 41, 4137-4142 (2000).

Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler

- 24) P. V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C. K. S. Pillai, V. S. Prasad, G. Groeninckx, M. Sarkissova: Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 34, 253-266 (2003).

The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites

- 25) F. Chivrac, E. Pollet, L. Ave'Rous: J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 45, 1503-1510 (2007).

Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nano-biocomposites

- 26) M. Avrami: J. Chem. Phys., 7, 1103-1112 (1939).

Kinetics of phase change. I general theory

- 27) S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli: J. Appl. Polym. Sci., 85, 2706-2717 (2002).

Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion

- 28) S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli: J. Appl. Polym. Sci., 74, 247-255 (1999).

Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction

II-5 フィラーと酸変性樹脂の相互作用の実態の解明

[要旨]

フィラー充填プラスチック複合材料に添加される相容化剤は、フィラーと結合し、且つポリマーマトリックスと絡み合って機械的特性を向上させると考えられている。この項目では、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) 相容化剤と微結晶セルロース (MCC) フィラーの結合様式の解明を目的とした。想定される相互作用は、分光法によって通常は容易に検出することができない。相互作用を検知するために、本研究では、酵素糖化 (セルロース成分の分解) によって相互作用部位の相対的濃度を濃縮し、さらに相互作用部位の感度を高めるための分光法を採用した。調査用試料として、MCC と MAPP の二成分複合体を混練したものをを用いた。得られた二成分複合体にセルロースの酵素分解処理と適切な熱処理を施すことにより、MCC-MAPP 間の結合に関する明確な IR シグナルを得た。さらに、近年木材等の植物細胞壁の化学構造解析に応用され注目されているゲル (膨潤) 状態 NMR 法により、MCC-MAPP 界面の感度を特異的に高めた溶液 NMR 様シグナルを取得し、結合に関する情報を得た。このような分析方法によって、フィラー充填プラスチック複合材料の微細構造と相容性の関係についての有用な情報が得られる。

1. はじめに

フィラー充填プラスチック複合材料の相容化剤としての酸変性ポリオレフィン樹脂の役割は何であろうか？酸変性樹脂相容化剤の性能は、フィラーと結合して、マトリックス樹脂の分子鎖と絡み合うことによって発現するものと考えられている。複合材料の機械的特性は、これらの効果によって改善される可能性が高い。このような理解は、産業界だけでなく学術界においても非常に一般的であるが、相容化剤のこれらの効果の直接的な実験的証拠があるだろうか？実用上は、(高価な) 相容化剤をできるだけ少量添加して複合材料の機械的特性を改善することが理想的である。そのため、相容化剤の分子レベルでの役割を分析するというアプローチはあまり活発でないようである。しかしながら、相容化剤が形成し得る結合サイトを明確化することによって、複合材料の物理的特性をさらに向上させられる可能性がある。さらに、バイオベースフィラー充填プラスチック複合材を自動車用部材の軽量化に役立てるような、インパクトのある応用につながることが期待される。

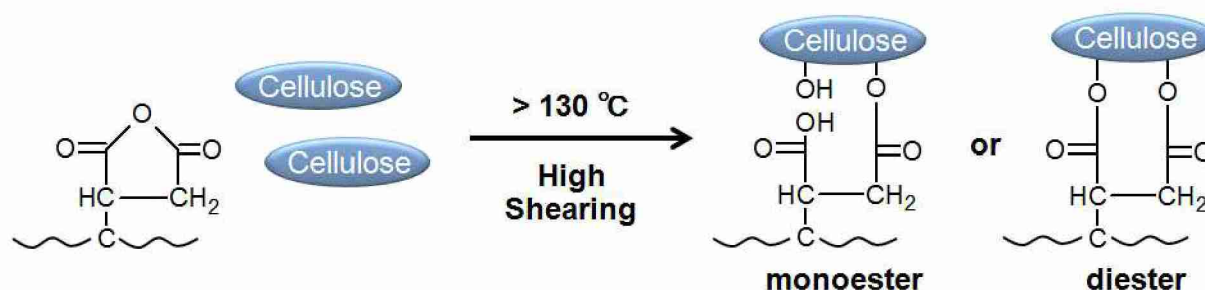
そこで本項目では、セルロース系材料と酸変性ポリオレフィン樹脂の複合系における結合形成に焦点を当てる¹⁾;その作用メカニズムは、フィラーと相容化剤の多くの組み合わせの中では、理解しやすいものと考えられる。本研究では、前項に引き続き、微結晶セルロース (MCC) 粉末と無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) を混練して調製した二成分系を研究対象とする。

木粉などのセルロース系フィラーと MAPP との結合については、セルロース成分の表面水酸基と MAPP の酸変性部分との間の水素結合が関与しているのに加えて、エステル結合が形成されてこれが主に働いていると考えられている^{2,3)}。モノマー状態の無水マレイン酸 (MA) は、60℃以上で溶媒と触媒の不在下でセルロース性固体とエステル結合を形成するほど、反応性が高いことが報告されている⁴⁾。市販の MAPP 製品は、製品によって異なる変性率および分子量を有するが、PP 主鎖に結合することによって無水コハク酸基として導入された酸無水物部分は、130℃以上の温度での熔融状態で混練することにより反応すると考えられている。混練プロセスは、スキーム II-5-1 に示すように、セルロースと MAPP との間にモノエステルまたはジエステル結合をもたらすと考えられている。

従来 of 著名な研究では、相容化剤を含有するセルロース系充填剤/ポリオレフィン複合材料中の共有結合の形成を実証するために、固体の分析に有用な赤外 (IR) 分光法が用いられている^{2,3)}。これらの例では、遊離の (結合していない) ポリオレフィン成分の溶媒抽出、並びに酸官能基を活性化 (閉環) するための MAPP の

熱処理のような、実験的な工夫が凝らされている。しかしながら、一般に、酸変性樹脂の変性率（酸単位重量分率）は数%と低い。複合体全体に添加される酸変性樹脂の量も通常数%程度であるため、実際には分光法でフィラーと相容化剤の結合状態を直接検出することは困難である。

本研究では、これまで試みられてきた溶媒抽出だけでなく、セルロース成分の選択的酵素分解によって、セルロース系フィラーと MAPP との間に共有結合が形成されるという事実を解明するという亜アプローチをとった。これにより、セルロースと MAPP との結合部位が相対的に濃縮され、一般的な IR 分光法の感度を向上させることができる。さらに、NMR を有効に活用する。すなわち、近年、植物細胞の解析において注目されている「ゲル（膨潤）状態 NMR」と呼ばれる最新の方法を採用する^{5,6,9)}。これは一般的な液体（溶液）NMR と基本的に同様な同じ手順で測定でき、IR よりも分子構造を高分解能で同定できることが期待される。この膨潤状態 NMR 法を用いることにより、重水素化 NMR 溶媒によって試料の表面および界面が選択的に膨潤し、これらの部分の分子運動性が増大する。従って、選択的に感度が高まるものと想定される複合材料の界面の分析に適している。本項目では、そのようなコンセプトによって、セルロース系フィラーと酸変性樹脂との結合を検出できることを示す。



スキーム II-5-1 130℃以上で生成すると想定される MCC と MAPP の間のモノエステルとジエステルの構造。

2. 研究開発目的

この項目では、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（MAPP）相容化剤と微結晶セルロース（MCC）フィラーの結合様式の解明を目的とした。想定される相互作用は、分光法によって通常は容易に検出することができない。相互作用を検知するために、本研究では、酵素糖化（セルロース成分の分解）によって相互作用部位の相対的濃度を濃縮し、さらに相互作用部位の感度を高めるための分光法を採用した。調査用試料として、MCC と MAPP の二成分複合体を混練したものをを用いた。得られた二成分複合体にセルロースの酵素分解処理と適切な熱処理を施すことにより、MCC-MAPP 間の結合に関する明確な IR シグナルを得た。さらに、近年木材等の植物細胞壁の化学構造解析に応用され注目されているゲル（膨潤）状態 NMR 法により、MCC-MAPP 界面の感度を特異的に高めた溶液 NMR 様シグナルを取得し、結合に関する情報を得た。このような分析方法によって、フィラー充填プラスチック複合材料の微細構造と相容性の関係についての有用な情報が得られる。

3. 研究開発方法

試料および試薬

微結晶セルロース (micro-crystalline cellulose (MCC)、Avicel PH-101、粒径 $\sim 50\ \mu\text{m}$ 、Fluka より購入)、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP)、カヤブリッド 006、変性率 2 %、 $M_w = 75000$ 、化薬アクゾ (株) 製)、*Tricoderma viride* 由来セルラーゼ (Meiji Seika ファルマ (株) 製メイセラーゼ)、0.1-mol/L 酢酸緩衝液 (pH 5.0 at 20°C、ナカライテスク (株) 製)、およびキシレン (キシレン 90 %、エチルベンゼン 6 %、ナカライテスク (株) 製) を特に精製せずに使用した。NMR 溶媒として、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide (DMSO)- d_6 、和光純薬工業 (株) 製)、ピリジン (pyridine- d_5 、Cambridge Isotope Laboratories、Inc (MA、USA) 製)、およびクロロホルム (chloroform- d (CDCl₃))、和光純薬工業 (株) 製) を用いた。

MCC/MAPP の調製

40°C で 24 h 真空乾燥した MCC と MAPP を、MAPP が 10 wt% となるよう秤とり、ビニール袋内で 10 s 振り混ぜた。これらを (株) 井上製作所製のトリミックス (TX-0.5) にて、120°C および 160°C で混練し、混練時間は 5 min および 10 min とした。ここで、 $x^\circ\text{C}$ で y min 混練した複合体を MCC/MAPP- x - y と表記する。

結合サイトの濃縮

酵素によるセルロースの分解除去 40°C で 24 h 真空乾燥した MCC/MAPP を約 2.5 g 秤とり、酵素処理に供した。50-mM 酢酸緩衝液 675 mL と 1-mg/mL 酵素溶液 180 mL を加え、45°C のウォーターバス内でテフロン攪拌棒を用いて 300 rpm で攪拌した。酵素添加量を filter paper unit 単位で表記すると、19 FPU/g-MCC となる⁷。48 h 後に攪拌を停止し、さらに氷浴中で失活させた。(有) 桐山製作所製 桐山ロート用ろ紙 No. 4 ($\phi 60$ mm) を用いて吸引ろ過し、脱イオン水を流し込んで残渣を十分洗浄した。その後、残渣を 5 h 凍結乾燥した。これらを 40°C で 24 h 真空乾燥したのち、適量の 50-mM 酢酸緩衝液および 1-mg/mL 酵素溶液を加え、さらに 24 h 酵素処理を行った。ろ過により得られた残渣は再度 5 h の凍結乾燥および 40°C、24 h の真空乾燥を経て、重量測定をした。酵素処理後の試料は MCC/MAPP-E と表記する。

熱キシレンを用いた MAPP の抽出 40°C で 24 h 真空乾燥した試料を約 2.0 g 秤とり、東洋濾紙 (株) 製円筒ろ紙 84 (25 $\times$ 90 mm) に入れ脱脂綿でふたをした。1000 mL 容セパラブルフラスコ内に円筒ろ紙を固定し、約 500 mL のキシレンを入れた。150°C のオイルバス中でキシレンを沸騰させ、球入冷却管を用いて 8 h 還流させる操作を 3 回行った。抽出後は円筒ろ紙ごとドラフト内で 2 日以上静置し、キシレンが揮発した後に 40°C で 24 h 真空乾燥をし、重量測定をした。熱キシレン抽出後の試料は MCC/MAPP-X と表記する。

広角 X 線回折 (WAXD) 測定

(株) リガク製試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IV を用いて測定を行った。測定条件は以下のようにした。

・管電圧	40 kV
・管電流	30 mA
・サンプリング幅	0.02 °
・サンプリング速度	1 ° /min
・測定範囲	2 θ = 5-30 °
・繰り返し回数	1 回

モルホロジー観察

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察 観察には (株) 日立ハイテクノロジーズ製電界放出形走査電子顕微鏡 S-4800 を用いた。試料をそれぞれ綿棒に絡ませ、SEM 試料台上に SEM 用伝導性カーボン両面テープ (日進 EM (株) 製) を貼り付けた上に散らし、余分な粉体を塵吹きで払った。これらは観察前に、ネオオスミウムコータプロ (メイワフォーシス (株) 製) を用いて電流値約 10 mA で 20 秒間 0s コーティングした。加速電圧 1.5 kV で観察を行った。

蛍光顕微鏡観察 観察には (株) キーエンス製オールインワン蛍光顕微鏡 BZ-X710 を用い、明視野像および蛍光像を得た。フィルターには励起波長 340-380 nm、吸収波長 430-480 nm の DAPI を用いた。綿棒を用いて試料をシャーレ上に分散させ、観察を行った。

分光分析

フーリエ変換赤外分光スペクトル (FT-IR) 測定 MAPP および各種 MCC/MAPP を測定に供した。試料は 110°C で 12 h 真空乾燥した。KBr 0.10 g に対し 2 wt% となるよう乾燥済みの試料を秤りとり、KBr と共にクロマトサイエンス (株) 製のクイックミルで 6 分間粉砕した。粉砕した試料は 110°C で 24 h 真空乾燥した。これらをプレスしたものを FT-IR 測定に供した。また、Felix らの報告³⁾を参考に MAPP を活性化させた試料についても測定を行うため、試料を KBr と粉砕後に 180°C に設定した真空乾燥機で 5 min 放置し、同様に真空乾燥を行ったものも用意した (試料名に activated と付記)。測定には PerkinElmer 製の FT-IR spectrum 100 を用い、測定範囲 4400-400 cm^{-1} 、積算回数 32 回で測定を行った。

固体 CP/MAS ^{13}C NMR 測定 (国研) 産業技術総合研究所中国センター所有の Varian FT-NMR (400 MHz) spectrometer (Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) 製) を用い、 ^{13}C 交差分極/マジック角回転 (CP/MAS) NMR 測定を行った。5 min すりつぶした試料を 4.0 mm ジルコニア試料管に詰め、マジック角回転速度 6 kHz、コンタクトタイム 7 ms、待ち時間 5 s、および積算回数 16000 回 で測定した。

膨潤体 NMR 測定 Kim らの報告^{5,6,9)}を参考に、DMSO- d_6 /pyridine- d_5 (4/1, v/v) に膨潤させた試料についてより高分解能な 2 次元 NMR スペクトル (HSQC, HMBC) の取得を試みた。(国研) 産業技術総合研究所中国センター所有の Varian FT-NMR (400 MHz) spectrometer (Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) 製) を用いて測定を行った。測定前に凍結粉砕機 Cryogenic Sample Crusher JFC-300 (Japan Analytical Industry Co., Ltd 製) を用いて試料を粉砕し、MCC を含む試料については pulverisette 7 (Fritsch GmbH (Germany) 製) を用いてボールミル処理を 600 rpm、Interval 20 min、Interval break 10 min、3 times で行った。全ての試料に DMSO- d_6 /pyridine- d_5 (4/1, v/v) を加え、60 min 超音波処理し、最終的に 60 mg/0.75 mL の試料を得た。また、MAPP に関しては CDCl_3 を加えて 50.07 mg/0.75 mL とし、60 min 超音波処理した試料も調製した。 ^1H 、 ^{13}C 、および Gradient HSQCAD シーケンスを用いて測定を行い、internal reference はそれぞれ溶媒のシグナルで、DMSO は δC 39.5 / δH 2.49 ppm、 CDCl_3 は δC 77.16 / δH 7.26 に合わせた。積算回数は、 ^1H は 128 scan で行い、 ^{13}C は 512 scan、Gradient HSQCAD にて MCC を含む試料は 480 scan および MAPP は 260 scan、Gradient HMBCAD にて MCC は 440 scan および MCC/MAPP-160-10-E は 840 scan で行った。二次元 NMR の F1 (^{13}C) 側の increment は 200 とした。

4. 結果及び考察

重量減少率の算出

MCC/MAPP に対しセルラーゼによる酵素分解、ならびに熱キシレンによる抽出を行い、処理の前後に重量測定を行った。得られた重量から、以下の式を用いて重量減少率の算出を行った。

$$\text{重量減少率 (\%)}: \quad \text{酵素分解後} = (M_{\text{Ef}} - M_{\text{El}}) / (M_{\text{Ef}} \times 0.9)$$

$$\text{溶媒抽出後} = (M_{\text{Xf}} - M_{\text{Xi}}) / (M_{\text{Xf}} \times 0.1)$$

ここで、 M_{Ef} および M_{El} は酵素処理前後の、 M_{Xf} および M_{Xi} は熱キシレン前後の重量である。表 II-5-1 に算出結果を示した。MCC/MAPP の酵素分解後の重量減少率は、120℃混練物で 83.9 %、160℃混練物で 57.2 %であった。MAPP と強固に相互作用している MCC はセルラーゼによる分解を受けにくいと考えられるため、重量減少率の低い 160℃混練物では MAPP と MCC が強固に相互作用していると考えられる。一方で、MCC/MAPP の熱キシレン抽出後の重量減少率は 120℃混練物で~100 %、160℃混練物で 88.2 %であった。こちらも MCC と強固に結合を形成している MAPP は抽出されないと考えられるため、重量減少率の低い 160℃混練物で MCC-MAPP 間に強固な結合が形成されていると考えられる。

表 II-5-1 酵素分解および溶媒抽出後の MCC/MAPP の質量減少率

Sample	重量減少率 (%)	
	酵素分解後	溶媒抽出後
MCC/MAPP-120-5	83.9	~100
MCC/MAPP-160-10	57.2	88.2

結晶構造

MCC/MAPP、およびそれらの酵素処理・熱キシレン処理後の WAXD プロファイルを図 II-5-1 に示した。MCC/MAPP-120-5 および MCC/MAPP-160-10 には、セルロース I 型に特有な (101)、(10 $\bar{1}$)、および (002) 面のピークが検出された。これは複合体中に 90 wt% の MCC が含まれるためである。酵素処理後の MCC/MAPP-120-5-E では、MCC 由来のピークは有意に減少し、 $2\theta = 13.9$ 、16.7、18.3、20.9、および 21.7° の MAPP 中 PP 主鎖の α 晶に由来するピーク⁹が顕著に観られた。酵素処理によりおよそ 8 割の MCC が除去されたためである。一方で、MCC/MAPP-160-10-E では MCC 除去率はおよそ 6 割に留まったため MAPP 主鎖由来のピークは不明瞭であるが、MCC のピークが減少し、 $2\theta = 13.9$ および 16.7° のピークは顕著になった。またそれぞれの熱キシレン抽出後の試料では MAPP 主鎖由来のピークは消滅し、MCC 由来のピークのみ観測された。いずれの試料においても、混練や標的物質の除去処理により、セルロースの結晶構造および PP の結晶構造に変化は起こらないことが示唆された。

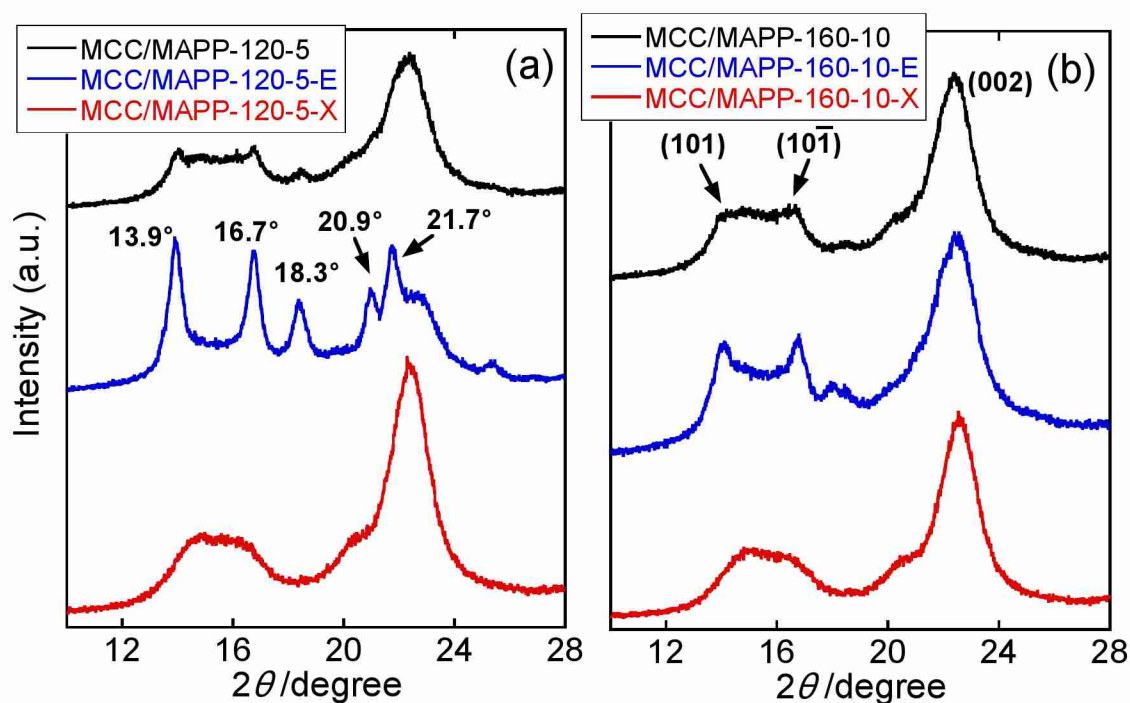


図 II-5-1 WAXD プロファイル：(a) MCC/MAPP-120-5 シリーズおよび (b) MCC/MAPP-160-10 シリーズ。

モルホロジー

FE-SEM による観察

MCC/MAPP-E および MCC/MAPP-X の SEM 像を図 II-5-2 に示した。図 II-5-2a および b に示した MCC/MAPP-120-5-E では、MAPP 粒子、および酵素処理により断片化した MCC 片が観察された。MAPP 粒子の表面に MCC 片が食い込んで残留している様子等は観察されなかった。一方で、図 II-5-2c および d に示した MCC/MAPP-160-10-E では溶融した MAPP に MCC が埋まっており、接着（濡れ）が良い様子が観察され、それらが酵素分解を受けずに残留していることが分かった。また、図 II-5-2e および f には MCC/MAPP-120-5-X および MCC/MAPP-160-10-X の SEM 像を示した。熱キシレンにより MAPP の抽出除去をしたため、双方において MAPP の粒子や塊は観られなかった。

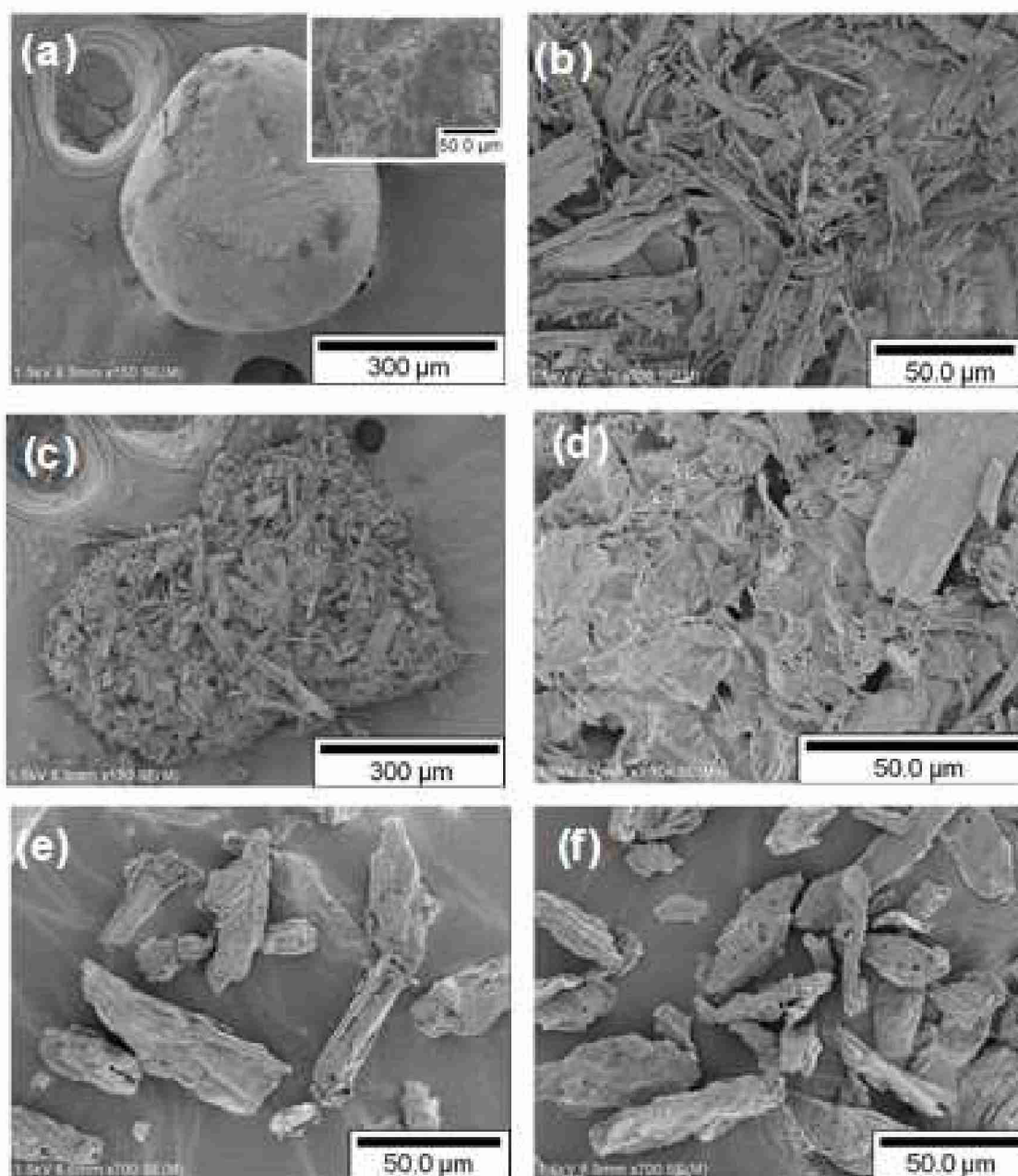


図 II-5-2 FE-SEM 像 : (a and b) MCC/MAPP-120-5-E、(c and d) MCC/MAPP-160-10-E、(e) MCC/MAPP-120-5-X、and (f) MCC/MAPP-160-10-X.

蛍光顕微鏡観察

前項 (II-4) で報告したように、MAPP が自家蛍光を示すことが分かっている。MCC と MAPP を 160℃ で混練した MCC/MAPP-160-10 においては、MAPP 由来の蛍光が MCC の形状に沿って観察されたため、熔融した MAPP が MCC 表面によく接着していることが示唆された。本項目の検討で調製した MCC/MAPP-E および MCC/MAPP-X には、相互作用を形成している MCC および MAPP がリッチに含まれていることが想定されるため、これらの蛍光像が混練温度の違いによる MCC と MAPP の濡れ性の違いを明らかにできることが期待できる。

まず、MCC/MAPP-E の明視野像および蛍光像を図 II-5-3 に示した。MCC と MAPP 間の濡れが良く、相対的に結合部位がリッチになっている MCC/MAPP-160-10-E にて、全ての MCC 片から強い蛍光が観察されることを期待したが、その蛍光は微弱であった。MAPP 由来の蛍光は主に MAPP 中の未反応の無水コハク酸（無水マレイン酸）基に起因すると考えられるが、水系で酵素処理を行ったことで無水物が開環してカルボン酸となり、

その後の 40℃の乾燥過程ではそれらが脱水せず、開環状態で残存してしまったことに起因すると考える。そのため、酵素処理を行った試料にはカルボン酸が多く含まれている可能性を考慮せねばならない。

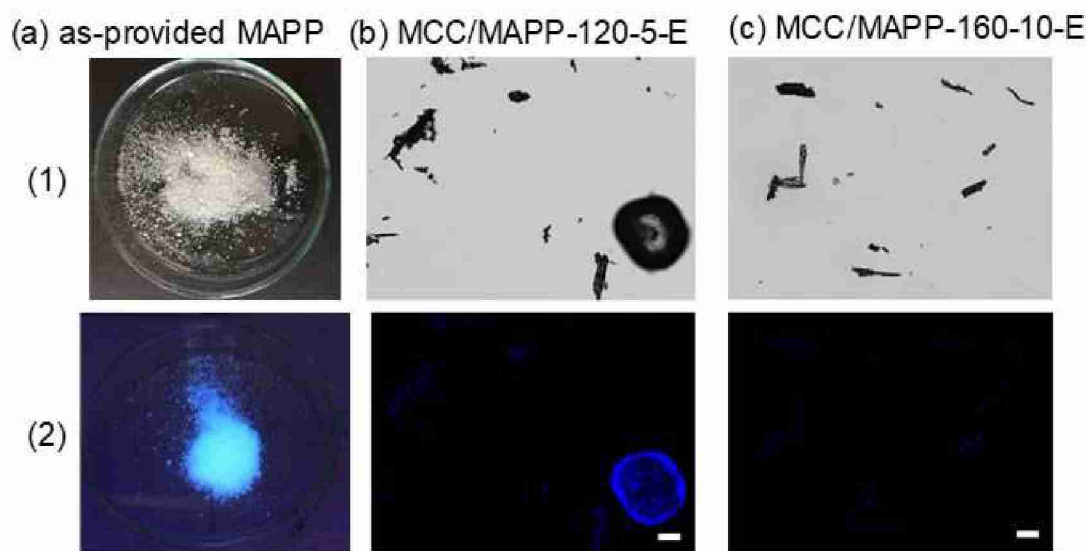


図 II-5-3 (a) (1) 白色光および (2) ブラックライト (中心波長、352nm) 照射下で汎用デジタルカメラで撮影した as-provided MAPP の外観。他の 2 つのセットは、(b) MCC/MAPP-120-5 および (c) MCC/MAPP-160-10 の光学顕微鏡画像である：(1) 明視野および (2) 蛍光像 (フィルター、DAPI; 露光時間、0.44ms (明視野) 及び 5.0ms (蛍光))。スケールバーは 100 μm を示す。

次に、MCC/MAPP-X の明視野像および蛍光像を図 II-5-4 に示した。熱キシレン抽出を行うことで、これまで蛍光を示さなかった MCC/MAPP-120-5 の MCC 表面からも明瞭な蛍光が観察された。この要因として、150℃で行う熱キシレン抽出により MCC が変性した⁷⁾か、溶融あるいは熱キシレン中に溶解したフリーな MAPP が一部 MCC 表面に付着したことが考えられる。いずれにしても、MCC/MAPP-120-5 本来の化学的性質から変化している可能性があるため、MCC/MAPP-X は分光学的調査に適さない。

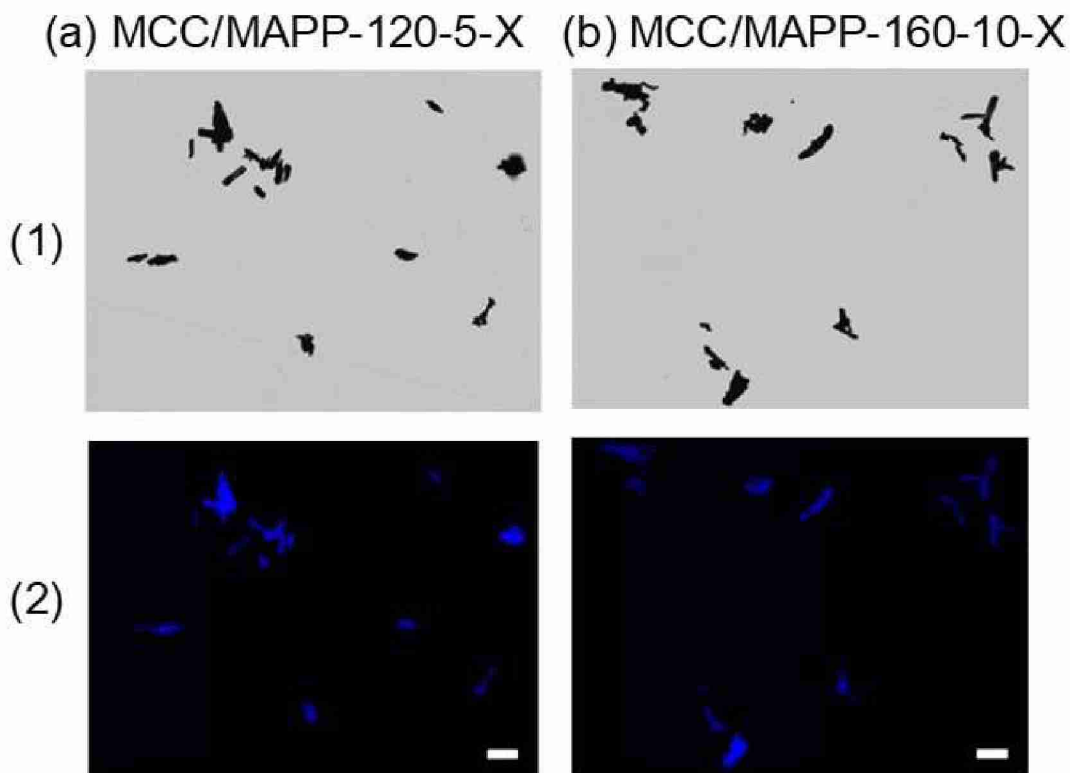
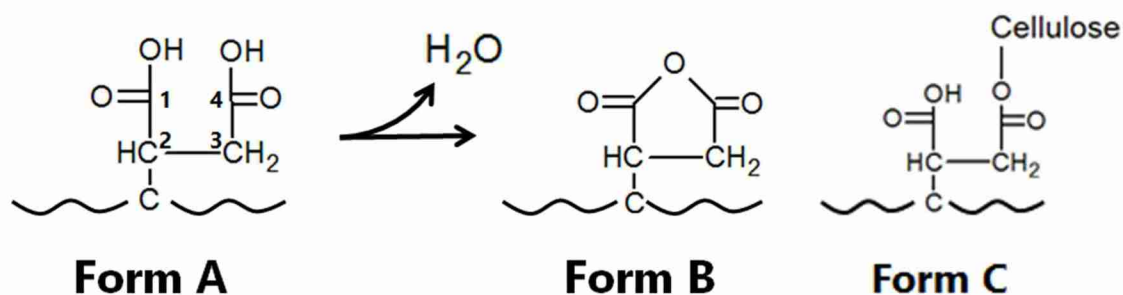


図 II-5-4 (1) 明視野および (2) 蛍光顕微鏡を用いて得られた、(a) MCC / MAPP-120-5 および (b) MCC / MAPP-160-10 の熱顕微鏡による MAPP の抽出後の顕微鏡画像) : フィルター、DAPI; 0.44ms (明視野)、5.0ms (蛍光)。スケールバーは 100 μm を示す。

分光分析

FT-IR による結合様式の同定

MAPP および MCC/MAPP の IR スペクトルを図 II-5-5(a-c) に示した。MAPP に観られる 1862 cm^{-1} および 1783 cm^{-1} のバンドは酸無水物 (cyclic five member) 由来のものであり、高波数側が逆対称の C=O 伸縮、低波数側が対称の C=O 伸縮である¹⁾。これらのバンドは MCC/MAPP にも観測され、混練温度の増大に伴い MCC とエステル結合を形成することで低波数シフトあるいは消滅することが予想されたが、その変化を比較できるほど明瞭なスペクトルは得られなかった。特に 120°C 混練物では MAPP の所在が不均一であるため、IR 測定に用いた微量の試料に MAPP が十分含まれておらず、MAPP 由来のバンドはほとんど観測されなかった。またエステル化が起こっているとすれば 1730 cm^{-1} 付近に C=O 伸縮が観測されるが、その周辺がブロードであるため比較はできなかった。一方で、それぞれを酵素処理した MCC/MAPP-E の IR スペクトルを図 II-5-5d および e に示した。それぞれの酵素処理前 (図 II-5-5 の b および c) と比べ、MAPP 由来のバンドが顕著に観られるようになった。酵素処理によりフリーな MCC を MCC/MAPP-120-5 ではおよそ 8 割、MCC/MAPP-160-10 ではおよそ 6 割除去しているため、MAPP 由来のバンドが検出可能になったと言える。しかしこれらの試料では水系で酵素処理を施しているため、MAPP が開環している可能性がある。開環した MAPP がその後の乾燥過程で脱水・閉環しなかった場合、 1700 cm^{-1} 付近にカルボン酸の C=O に由来するバンドが現れるため、今回着目するカルボニル領域をブロードにしている可能性がある。また、MAPP 純品にもグラフト結合していないフリーなマレイン酸がごく少量含まれている可能性もある。これらを考慮した上でカルボニル領域の帰属を明確化するために、Felix らの報告に基づき MAPP の活性化を行うこととした³⁾。



スキーム II-5-2 MAPP に導入された酸無水物基が取りうる構造.

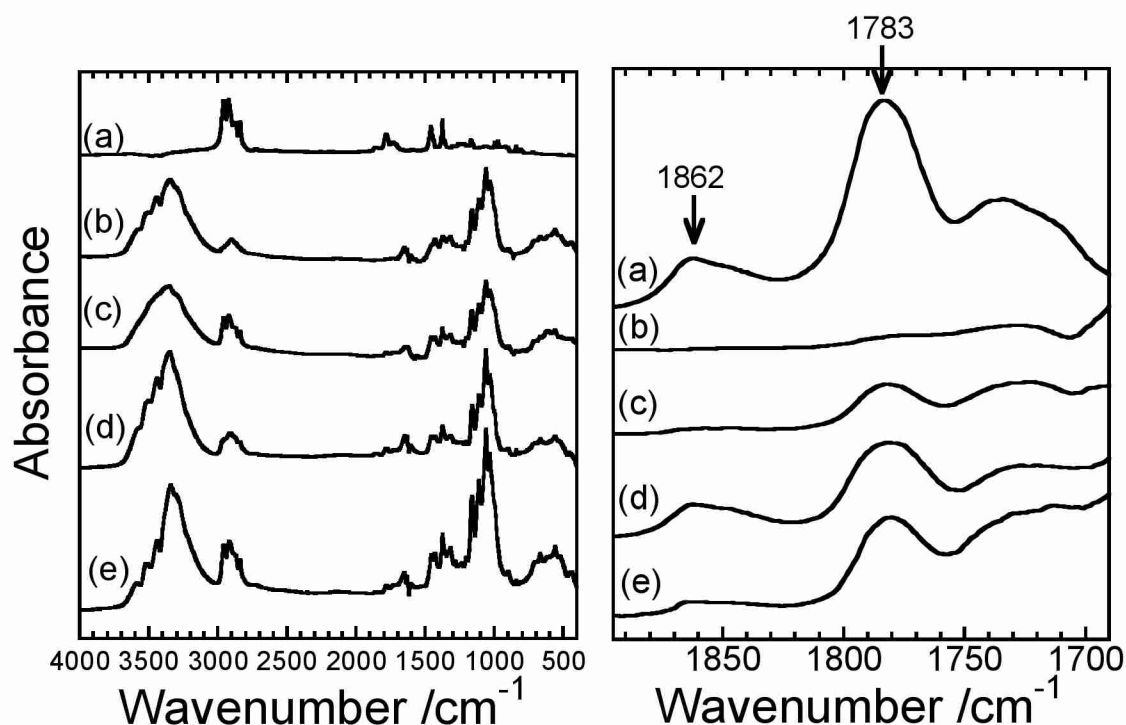


図 II-5-5 FT-IR スペクトル(左、全体図; 右、C=O 伸縮振動に由来するバンドの拡大図): (a) MAPP 純品、(b) MCC/MAPP-120-5、(c) MCC/MAPP-160-10、(d) MCC/MAPP-120-5-E、および (e) MCC/MAPP-160-10-E.

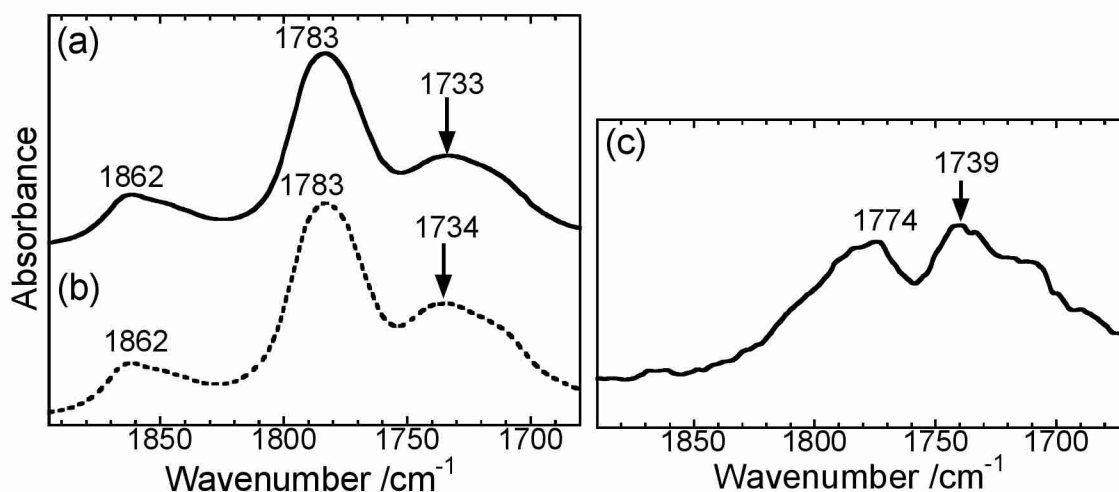


図 II-5-6 MAPP の FT-IR スペクトル: (a) as-provided および (b) 180°C で 5 分間活性化したもの。パネル (c) はそれらの差スペクトル (b - a)。

MAPP 純品について活性化処理 (180℃、5 min) 前後の IR スペクトル、およびその差スペクトルを図 II-5-6 に示した。図 II-5-6a からは活性化によるスペクトルの違いは分からないが、図 II-5-6b の差スペクトルから主に 1774 cm^{-1} 付近の酸無水物に由来するバンドと、1739 cm^{-1} のバンドが増大したことが分かる。この活性化処理により、MAPP 中で一部酸無水物が水と反応しカルボン酸となっているもの (スキーム II-5-2 の Form A) が、180℃で処理することで脱水し、酸無水物に戻る (スキーム II-5-2 の Form B)。そのため酸無水物に由来する 1774 cm^{-1} 付近のバンドが増大したと考えられる。1739 cm^{-1} は一般に酸無水物に特有のバンドではないが、ここでは MAPP 中の酸無水物に特有のものであると考える。

次に、MCC/MAPP-E の活性化処理前後の IR スペクトルを図 II-5-7 に示した。活性化することによって、各試料のスペクトルの違いが明瞭になった。MAPP 純品では酸無水物に由来する 2 本のバンドが 1862 および 1783 cm^{-1} に現れていたが、MCC/MAPP-120-5-E activated ではその低波数側が 1778 cm^{-1} に出ており、低波数シフト且つブロードとなっている。これは、120℃の混練あるいは 180℃での活性化によって MAPP 中の酸無水物と MCC の間で水素結合が形成されたことを示唆している。一方、MCC/MAPP-160-10-E activated では、1861 および 1781 cm^{-1} の酸無水物由来のバンドがシャープに観測された。これは、160℃での混練により開環した酸無水物の中でも MCC との結合形成に至らなかったものが、活性化により閉環したためであると考えられる。そして、1714 cm^{-1} にショルダーが観測された。Felix らによれば 1717 cm^{-1} に現れるバンドはジカルボン酸 (スキーム II-5-2 の Form A) 由来であり³⁾、180℃の熱処理後には閉環するため減衰する。しかし 1715 cm^{-1} 付近のバンドが残存したことから、これは熱処理により閉環しないモノカルボン酸 (スキーム II-5-2 の Form C) があることに由来すると考えられる。すなわち、Form C のようなエステル結合が形成されていることが示唆された。

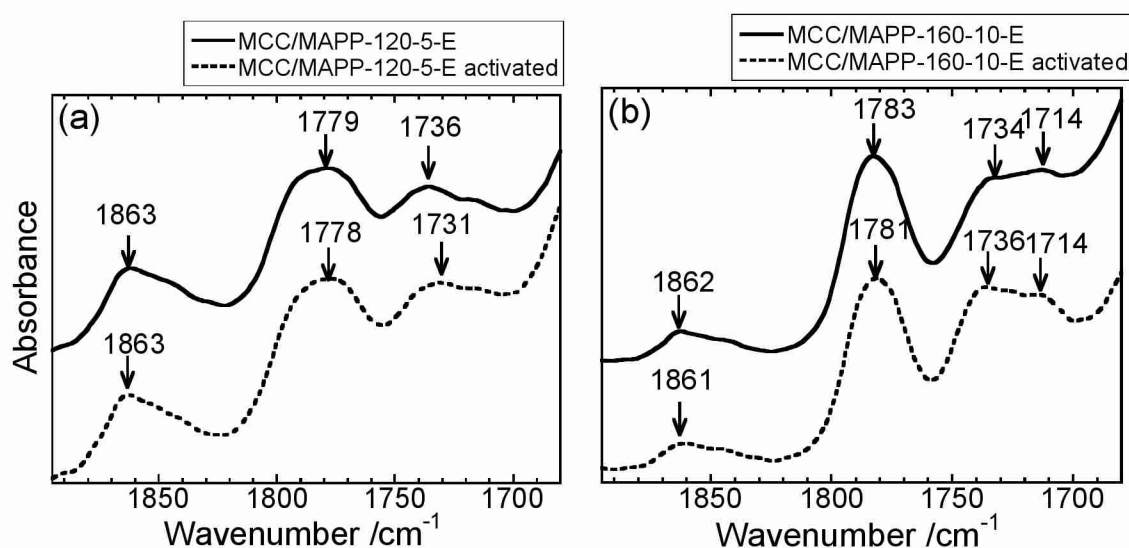


図 II-5-7 180℃・5 分間の活性化処理前後の FT-IR スペクトル : (a) MCC/MAPP-120-5-E および (b) MCC/MAPP-160-10-E

固体 CP/MAS ^{13}C NMR 測定による結合形成の確認

MAPP 純品、および FT-IR 測定にてエステル結合があることが示唆された MCC/MAPP-160-10-E について得られた固体 CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルを図 II-5-8 に示した。MAPP 純品に存在する 20-50 ppm の 3 つのシグナルは、MAPP 中 PP 主鎖のメチレン、メチン、およびメチル炭素由来である。MCC/MAPP-160-10-E にはセルロース I 型に典型的なスペクトルを得ることができており、MAPP 純品由来のシグナルも観測された。200-160 ppm

を拡大し比較すると、MAPP 純品には 180 ppm および 173 ppm にピークが観測され、MCC/MPP-160-10-E にも同様に観測された。これはグラフトしている無水コハク酸基に由来する C' 1 および C' 4 シグナルであり、低磁場側がジカルボン酸 (Form A)、高磁場側が酸無水物 (Form B) に由来するものである⁸⁾。しかしその報告にあるように、MAPP 純品では 2 つのピーク強度は同等であるが、セルロースと MAPP の混合系では 173 ppm 側のピーク強度が大きい。これは 160°C で混練した複合体において酸無水物 (Form B) とジカルボン酸 (Form A) の平衡が変化し、酸無水物が増加したことが考えられるが、酵素処理後の試料であるためジカルボン酸が増加していると考えるのが妥当であり、当てはまらない。一方で、エステル結合が存在する場合 174.5-177.0 ppm にシグナルが出ると予想されるため¹⁴⁾、173 ppm のピーク強度が増強したのはエステル結合を検知できているためであると考えられる。したがって固体 ^{13}C NMR 測定においても、160°C 混練物にエステル結合が存在することが示唆された。

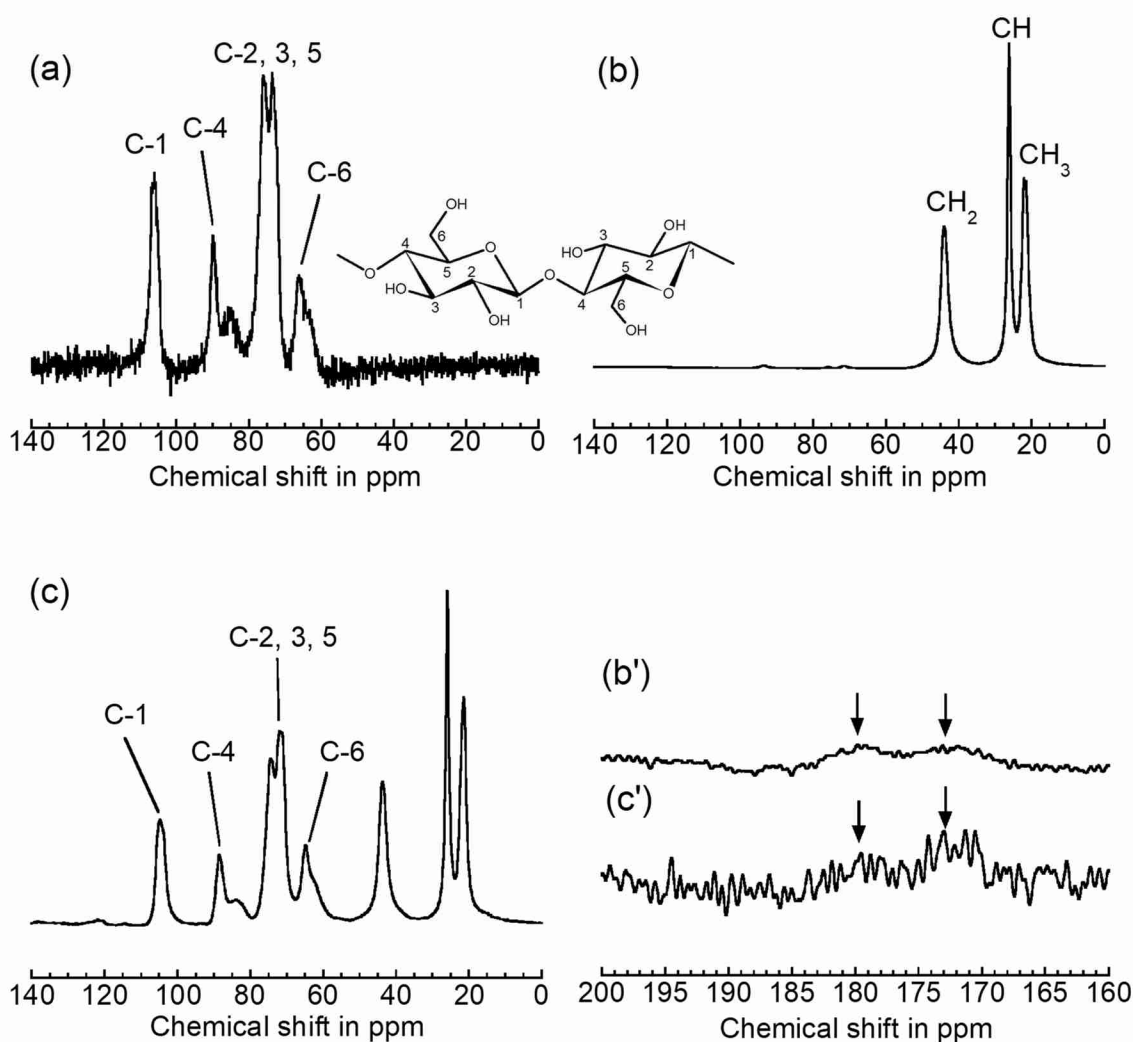


図 II-5-8 個体 CP/MAS ^{13}C NMR スペクトル： (a) as-provided MCC、 (b) as-provided MAPP 純品、 および (c) MCC/MAPP-160-10-E。スペクトル (b') および (c') はカルボニル炭素のシグナルの拡大図。

膨潤体 NMR によるセルロース修飾効果の確認

MCC および MAPP の ^1H NMR 測定の結果を図 II-5-9 に示した。図 II-5-9a では H3、4、5、および 6 についてはブロードなピークで重なっているものの、MCC の各プロトンを帰属できた⁹⁾。また図 II-5-9b に示した MAPP in CDCl_3 については、0.8-1.6 ppm に PP 主鎖のアルキル鎖が顕著に観測され、2.25 ppm に無水コハク酸基の

C=O に隣接するメチレンおよびメチンが観測されていると推測される。一方でセルロースの swollen-state NMR に用いた DMSO- d_6 /pyridine- d_5 溶媒中の MAPP (図 II-5-9b') では、無水コハク酸基中の 2.25 ppm 付近のシグナルは観測されなかった。一方で、ブロードかつ強度の高いシグナルが 4.0 ppm 付近に観測された。これは極性の高い溶媒と相互作用している無水コハク酸基中のメチレンおよびメチンプロトンであると推測される¹⁰⁾。加えて、アルキル鎖のシグナルについて比較すると、シグナル強度が DMSO 中で減衰した。CDCl₃ は MAPP の PP 鎖と親和性が高いため、膨潤した MAPP (表層) の分子運動性が NMR シグナルを示すほどに増大したものの、より極性の高い DMSO 中では PP 鎖が膨潤しづらく、分子運動性が低いためシグナル強度が減衰したものと考えられる。

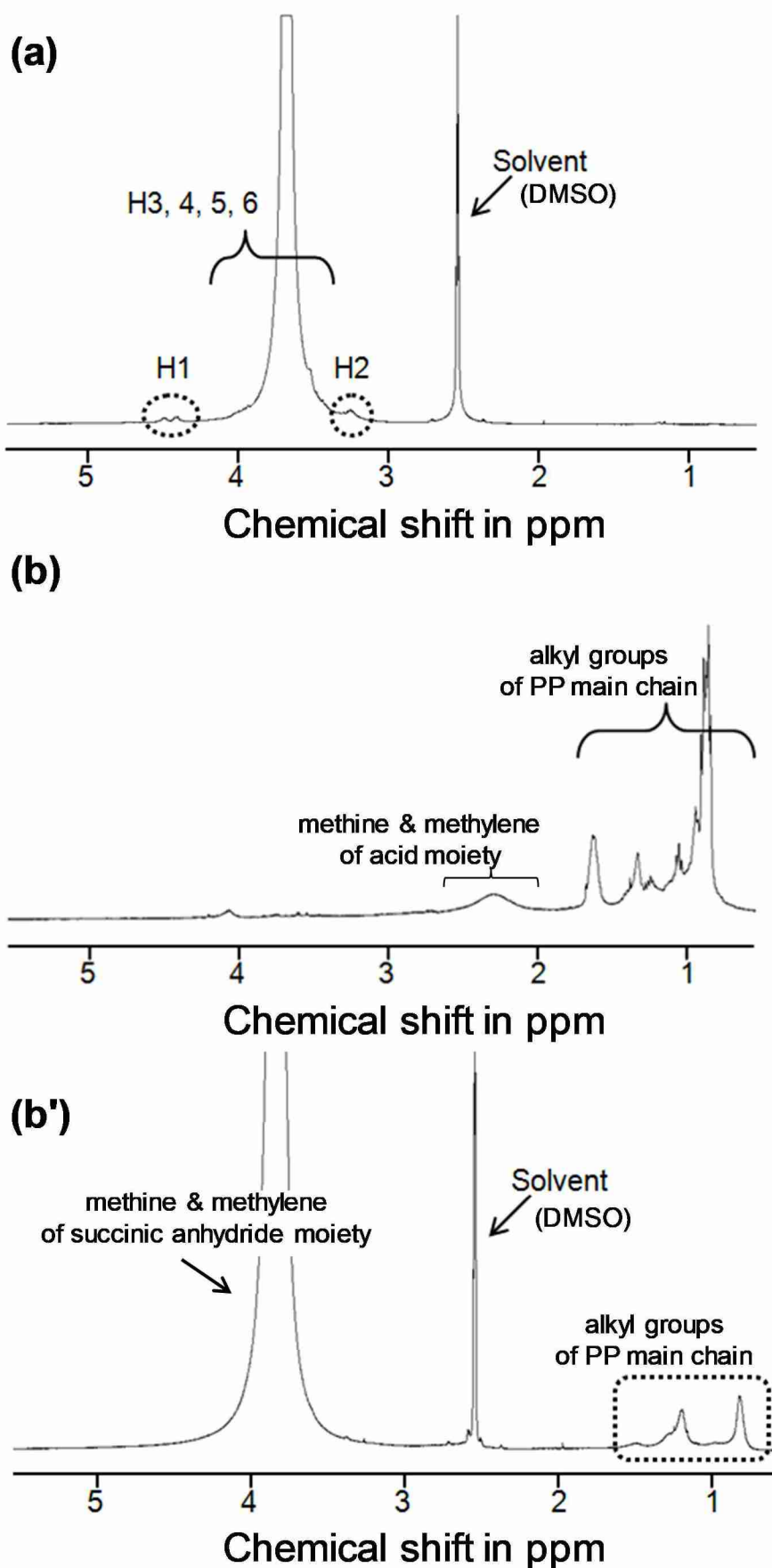


図 II-5-9 膨潤体 ^1H NMR スペクトル : $\text{DMSO}-d_6/\text{pyridine}-d_5$ 中の (a) MCC および (b') MAPP 純品および (b) CDCl_3 中の MAPP 純品

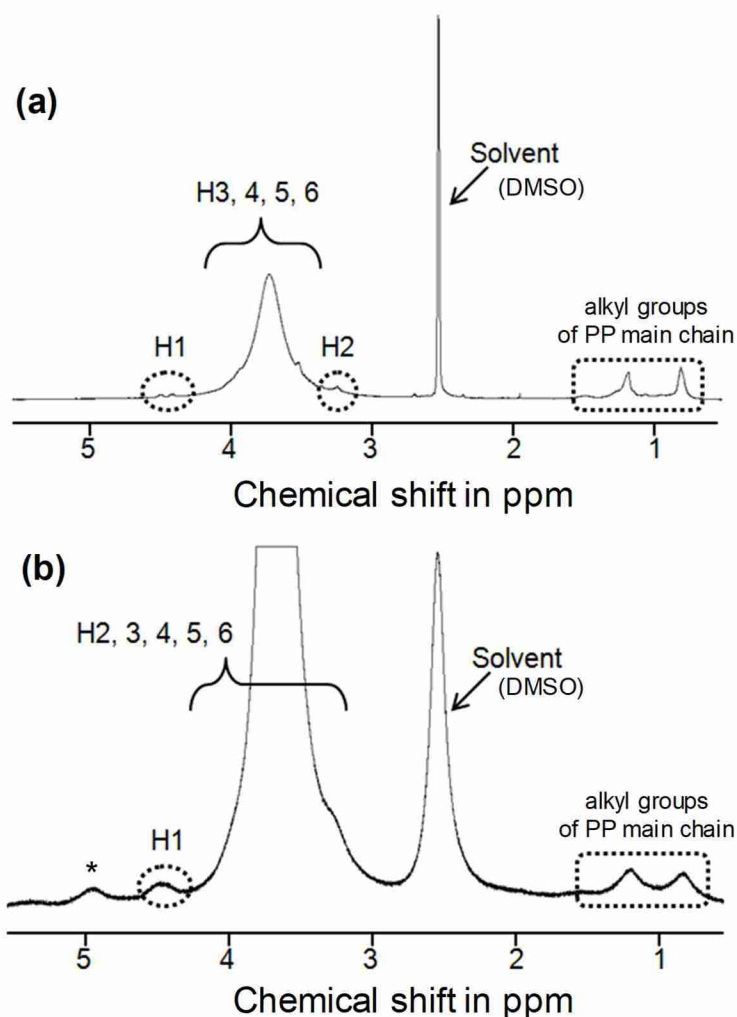


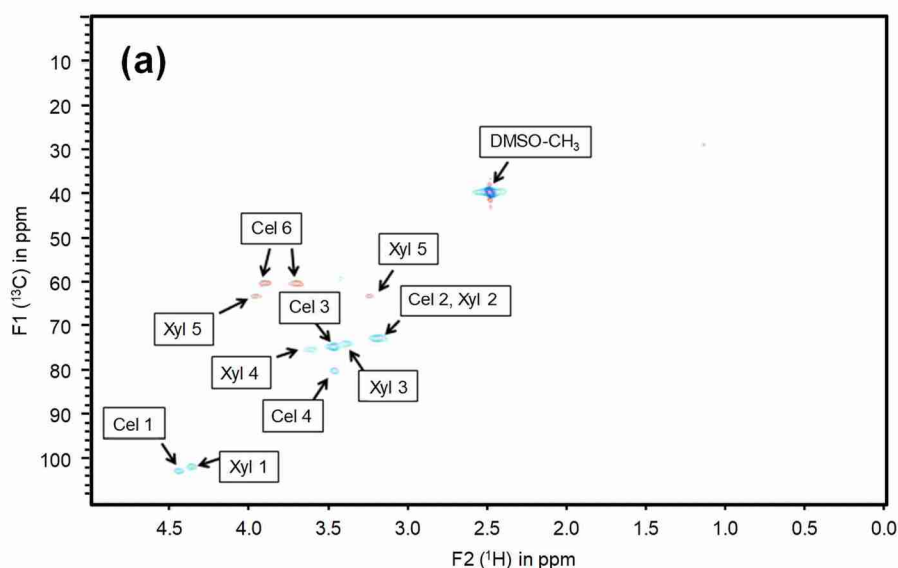
図 II-5-10 膨潤体 ^1H NMR スペクトル : $\text{DMSO-}d_6/\text{pyridine-}d_5$ 中の (a) MCC/MAPP-120-5-E および (b) MCC/MAPP-160-10-E

次に MCC/MAPP-E について $\text{DMSO-}d_6/\text{pyridine-}d_5$ 溶媒下における ^1H NMR 測定の結果を図 II-5-10 に示した。どちらも MCC および MAPP に由来するシグナルが観測されているが、MCC/MAPP-120-5-E (図 II-5-10a) では相対的に含まれている MCC 量が少ないのでセルロース由来のシグナル強度が減衰した。MCC/MAPP-160-10-E (図 II-5-10b) のスペクトルは全体的にブロードとなった。MCC-MAPP 間で相互作用が発生するなど複合体中での各成分の構造が単一となっていないため、シグナルの分布が広がっていることが予想される。また、5.0 ppm に新規のシグナルが観測されているため、セルロース中のいずれかのプロトンの化学的環境が変化した可能性がある。

続いて HSQC の結果を図 II-5-11 に示した。グラフ上の赤色のピークはメチレンを、青色はメチンおよびメチルを示している。図 II-5-11a に示した MCC については、Kim らが Cotton linter について調査した結果と同様に、セルロース由来のシグナルとキシラン由来のシグナルを観測した。また MAPP については CDCl_3 中では無水コハク酸基由来のメチレンを観測することができなかったが、 $\text{DMSO-}d_6/\text{pyridine-}d_5$ 中 (図 II-5-11b) では $\delta\text{C } 32\text{--}29\text{ ppm} / \delta\text{H } 2.8\text{--}2.5\text{ ppm}$ に 2 つのシグナルを観測した。無水コハク酸基中のメチレンは 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane 溶媒中で $\delta\text{C } 32\text{--}30\text{ ppm} / \delta\text{H } 2.94\text{--}2.70\text{ ppm}$ に関連ピークを示すことや¹⁰、無水コハク酸基中のメチレンプロトンは異なる化学シフト値を示すことから¹⁷、この 2 つが無水コハク酸基由来

のメチレンであると考えられる。また ^1H NMR で高強度なシグナルが観測されていた δC 70-50 ppm / δH 4.0-3.5 にもメチレンおよびメチンの相関ピークが観測されており、DMSO- d_6 /pyridine- d_5 中で主として存在する無水コハク酸基に由来するものと考えられる。一方で MCC/MAPP-120-5-E および MCC/MAPP-160-10-E (図 II-5-11c and d) ではセルロースおよび MAPP 由来のシグナルがそれぞれ観測された。しかし、MCC/MAPP-120-5-E では MAPP 中無水コハク酸基に由来する δC 65 ppm / δH 3.9 ppm のメチレンが顕著に観測されたものの、MCC/MAPP-160-10-E では消失した。これは MCC/MAPP-160-10-E 中で無水コハク酸基がセルロースと選択的に結合していることにより、その界面が溶媒による膨潤を受けなかったためと考えられる。さらに、 δC 60 ppm / δH 4.0-3.5 ppm 付近を拡大して示した箇所に、セルロースおよび MAPP にはないメチレンプロトンを観測した。セルロース 6 位の OH 基が修飾された場合のシグナル、もしくはキシラン 2、3 位の OH 基が修飾された場合のキシラン 5 位のシグナルであることが考えられるが、キシラン 2、3 位が修飾されたもののシグナルが観測されていないことからセルロース 6 位のシグナルであると考えられる。

このように水素と直接結合している炭素を検知することができる高分解能の HSQC を用いることで、セルロース 6 位が MAPP との混練時に修飾されることが示唆された。



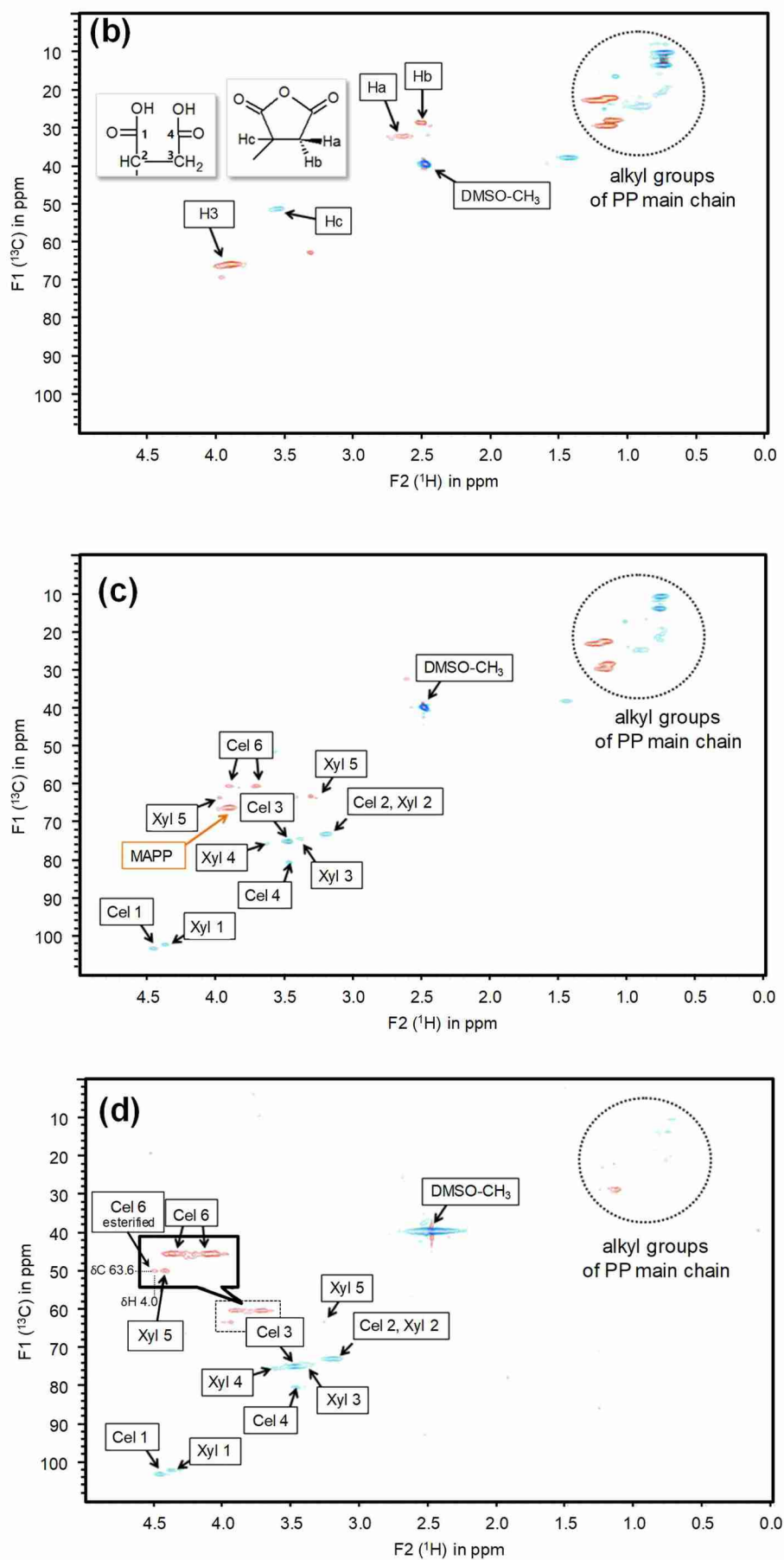


図 II-5-11 膨潤体 ^1H - ^{13}C HSQC NMR スペクトル： (a) MCC、 (b) MAPP 純品、 (c) MCC/MAPP-120-5-E、 お

よび(d) MCC/MAPP-160-10-E ; 膨潤溶媒は DMSO- d_6 /pyridine- d_5

まとめ

我々は WPC の相容性を解明するべく調製した微結晶セルロース (MCC) / 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) の複合体に含まれる余剰のセルロースおよび MAPP を除去した。セルラーゼによるセルロース分解および熱キシレンによる MAPP 抽出を行うことで、MCC/MAPP の構成成分に関する情報を各種分光分析で検知可能なレベルに引き上げることに成功した。WAXD による結晶構造の解析から、MCC/MAPP は混練温度の違い (120℃および 160℃) により結晶構造に変化が起こらないことが分かった。FT-IR 測定では、酵素処理により MAPP に由来する無水コハク酸基のバンドが明瞭に観測できるようになり、さらに MAPP の活性化処理を行うことで 160℃混練物中で MAPP がモノエステル+モノカルボン酸の形になっており、セルロースと結合している可能性が示唆された。また、固体 ^{13}C NMR の結果からも 173 ppm のシグナル強度が増強したことからエステル結合が形成されていることが示唆された。DMSO- d_6 /pyridine- d_5 溶媒を用いた HSQC 測定からは、 ^1H NMR において重なりにより帰属できなかったシグナルを細かく帰属することができた。セルロース由来のシグナルはもちろん、 CDCl_3 では観測されなかった MAPP 中無水コハク酸基由来のシグナルを顕著に検知した。より極性の高い溶媒を用いることにより MAPP 中無水コハク酸基との親和性が向上し、測定が可能になったと考えられる。最終的に、MCC/MAPP-160-10-E の HSQC の結果からセルロース 6 位が MAPP により修飾されていることが示唆された。以上のように、酵素処理した MCC/MAPP 二成分モデル複合体を分光分析することで、二成分間で形成される結合についてより詳細な情報を得ることができた。複雑なバイオコンポジットの内部で起こる現象を評価するにあたり、この手法が有効であることを提唱したい。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

フィラーと酸変性樹脂の結合を分光学的に初めて検出： セルロースと酸変性樹脂の複合体を酵素処理してセルロースを抽出し、結合サイトの濃度を増大することによって、赤外吸収と核磁気共鳴を用いて 結合を分光学的に検出することに成功した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

分光法を用いて酸変性樹脂によるセルロース系フィラーへの反応様式を検知することができた。このように、確かに酸変性樹脂がセルロース系フィラーを修飾していることを確認することによって、酸変性容器樹脂が産業化された場合の品質管理に応用することができる。

6. 国際共同研究等の状況

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(2) 口頭発表（学会等）

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(5) マスコミ等への公表・報道等

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

(6) その他

この項目は、他の節と内容が重なることとなるため、「Ⅱ. 成果の詳細」の最後にまとめて記載する。

8. 引用文献

- 1) L. Yang, F. Zhang, T. Endo and T. Hirotsu, *Macromolecules*, 36, 4709-4718 (2003).
Microstructure of maleic anhydride grafted polyethylene by high-resolution solution-state NMR and FTIR spectroscopy
- 2) H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 34, 133-139 (1988).
Composites of wood and polypropylenes I.
- 3) J.M. Felix and P. Gatenholm, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 609-620 (1991).
Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene
- 4) H. Matsuda, M. Ueda and K. Murakami, *Mokuzai Gakkaishi*, 30, 1003-1010 (1984).
Preparation and utilization of esterified woods bearing carboxyl groups. II. Esterification of wood with dicarboxylic acid anhydrides in the absence of solvent
- 5) H. Kim, J. Ralph and T. Akiyama, *BioEnergy Res.*, 1, 56-66 (2008).
Solution-state 2D NMR of Ball-milled Plant Cell Wall Gels in DMSO- d₆
- 6) H. Kim and J. Ralph, *Org. Biomol. Chem.*, 8, 576-591 (2010).
Solution-state 2D NMR of ball-milled plant cell wall gels in DMSO-d₆/pyridine-d₅
- 7) H. Tylli and I. Forsskahl, *Cellulose*, 7, 133-146 (2000).
The effect of heat and IR radiation on the fluorescence of cellulose
- 8) E. Rude and M.P.G. Laborie, *Appl. Spectrosc.*, 62, 563-568 (2008).
Carbon-13 cross-polarization magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance investigation of the interactions between maleic anhydride grafted polypropylene and wood polymers
- 9) H. Kim and J. Ralph, *RSC Adv.*, 4, 7549-7560 (2014).

A gel-state 2D-NMR method for plant cell wall profiling and analysis: a model study with the amorphous cellulose and xylan from ball-milled cotton linters

- 10) T. Matsuo, Can. J. Chem., 45, 1829-1835 (1967).

Studies of the solvent effect on the chemical shifts in n.m.r. spectroscopy. II. Solutions of succinic anhydride, maleic anhydride, and the N-substituted imides

「Ⅱ. 成果の詳細」中のまとめて記載する事項

6. 国際共同研究等の状況

インドネシア・ボゴール農科大とのバイオマス複合材料に関する研究協力

カウンターパート： Fauzi Febrianto 教授（ボゴール農科大学森林学部林産工学科・インドネシア）

連携状況： (i) 岐阜大学大学院連合農学研究科が招聘したボゴール農科大学 Fauzi Febrianto 教授と Hakim Lukman 講師を、本研究のメンバーが揃った会合（岡山県真庭市、平成 27 年 8 月 31 日～9 月 1 日）にお招きし、インドネシアの木材・木質複合材料研究の現況とバイオマス複合材料についての研究成果をご講演いただいた。(ii) Fauzi 教授が持参したサンプルの広角 X 線回折測定や熱分析等の機器分析を岐阜大学で行った。(iii) 研究代表者の寺本が岐阜大学で別途締結を図っているダブルディグリープログラムの岐阜大学側の主担当者となり、締結後の博士学生の招聘を検討している。

国際的な位置づけ： バイオマス資源の発生地である酸変性樹脂を容り樹脂から生産することにより、少量生産でも採算性を確保できるような事業化モデルを構築できる可能性がある。

インド工科大学グワハティ校（IITG）とのバイオマス複合材料に関する研究協力 その 1

カウンターパート： Anandalakshmi Ramalingam 助教（IITG 化学工学科・インド）

連携状況： (i) 岐阜大学の国際化関連経費で招聘し、同予算で主催した講演会で Anandalakshmi Ramalingam 助教および研究代表者の寺本が講演した。(ii) 岐阜大学主催の IITG 学生向けのウインタースクールにて、修士課程の学生を 1 名（Rajarshi Panigrahi さん）受け入れ、バイオマスナノファイバーの複合材料についての課題に取り組んだ。

国際的な位置づけ： IITG は、基礎的な学術研究のポテンシャルが非常に高く、研究の方向性のマッチングを行えば非常にパワフルな連携先となるものと期待される。

インド工科大学グワハティ校（IITG）とのバイオマス複合材料に関する研究協力 その 2

カウンターパート： Vimal Katiyar 准教授、Chandan Das 准教授（IITG 化学工学科・インド）

連携状況： (i) 岐阜大学の国際化関連経費で企画した IITG との合同シンポジウムにて、研究代表者の寺本が講演した。(ii) 岐阜大学主催の IITG 学生向けのウインタースクールにて、博士課程の学生を 2 名（Murchana Changmai さん・Tabli Ghosh さん）受け入れ、バイオマスナノファイバーの複合材料についての課題に取り組んだ。(iii) 研究代表者の寺本が、IITG 化学工学科の Chandan Das 准教授が指導する博士学生のセルロース系材料に関する博士学位論文の審査員を担当している。

国際的な位置づけ： IITG は、基礎的な学術研究のポテンシャルが非常に高く、研究の方向性のマッチングを行えば非常にパワフルな連携先となるものと期待される。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Kobe, R.; Iwamoto, S.; Endo, T.; Yoshitani, K.; Teramoto, Y. Stretchable Composite Hydrogels Incorporating Modified Cellulose Nanofiber with Dispersibility and Polymerizability: Mechanical Property Control and Nanofiber Orientation. *Polymer* **2016**, *97*, 480-486.
- 2) Suzuki, S.; Teramoto, Y. Simple Inkjet Process to Fabricate Microstructures of Chitinous Nanocrystals for Cell Patterning. *Biomacromolecules* **2017**, *16*, 1993-1999.

- 3) Niwa, S.; Saito, Y.; Ito, M.; Ogoe, S.; Ito, H.; Sunaga, Y.; Aoki, K.; Endo, T.; Teramoto, Y. Direct Spectroscopic Detection of Binding Formation by Kneading of Biomass Filler and Acid-Modified Resin. *Polymer* **2017**, *125*, 161-171.
- 4) Sakai, R.; Teramoto, Y.; Nishio, Y. Producing a Magnetically Anisotropic Soft Material: Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles in a carrageenan/PVA Matrix and Stretching of the Hybrid Gelatinous Bulk. *Polym. J.* **2018**, *50*, 251-260.
- 5) Miyagi, K.; Teramoto, Y. Dual Mechanochromism of Cellulosic Cholesteric Liquid Crystalline Films: Wide-Ranging Colour Control and Circular Dichroism Inversion by Mechanical Stimulus. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 1370-1376.
- 6) Chakrabarty, A.; Maiti, M.; Miyagi, K.; Teramoto, Y. Gel-Emulsion Based on Amphiphilic Block Copolymer: A Template to Develop Porous Polymeric Monolith for the Efficient Adsorption of VOCs. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 1569-1578.
- 7) Chakrabarty, A.; Teramoto, Y. Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them. *Polymers* **2018**, in press.

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 寺本好邦；光部亮佑. 【総説】セルロースナノファイバーを多官能架橋剤として用いた高伸縮ハイドロゲルの創製. *マテリアルステージ* **2016**, *16*, 67-71.
- 2) 寺本好邦；光部亮佑. 【総説】セルロースナノファイバーとポリマーの複合化による高伸縮ハイドロゲルの創製. *化学工業* **2016**, *67*, 15(895)-21(901).
- 3) 寺本好邦. 【総説】ライフサイエンスへの応用を指向したナノセルロース・ナノキチンの複合化とプロセスング. *Cellulose Communications* **2017**, *24*, 13-17.

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) Teramoto, Y. 【基調講演】 Development of High-Performance Biomass-Based Materials via Multi-Composition and Advanced Processing. In *MPIC2015 (Malaysia Polymer International Conference 2015)*; Putrajaya, Malaysia, 2015.
- 2) Niwa, S.; Teramoto, Y. Analysis of Crystallization Behavior as an Effective Probe for the Assessment of Compatibilizing of Wood/Plastic Composites. In *MPIC2015 (Malaysia Polymer International Conference 2015)*; Putrajaya, Malaysia, 2015; p. P08.
- 3) 光部亮佑；葭谷耕三；寺本好邦. 水へのナノ分散性とビニル重合性を有する無水マレイン酸修飾セルロースナノファイバーをベースとした刺激応答・高伸縮複合ハイドロゲルの創製と物性制御. In *2015年度日本木材学会中部支部大会（高山）*；岐阜県高山市, 2015; p. P30.
- 4) 丹羽沙織；岡本真樹；牧瀬理恵；伊藤弘和；寺本好邦. 結晶化挙動調査による混練型 WPC 用相容化剤のセルロースとの相互作用評価法の確立. In *2015年度日本木材学会中部支部大会（高山）*；岐阜県高山市, 2015; p. P41.
- 5) Teramoto, Y.; Niwa, S. 【招待講演】 Assessment of The Combination of Maleic Anhydride Grafted Polyolefin Compatibilizer in Wood / Plastic Composites. In *the 7th International Symposium of Indonesian Wood Research Society*; Bandung, Indonesia, 2015; p. Kenote Speech 6.

- 6) Kobe, R.; Yoshitani, K.; Teramoto, Y. Functional Stretchable Hydrogels by Combining Cellulose Nanofiber and Polymer. In *the 7th International Symposium of Indonesian Wood Research Society*; Bandung, Indonesia, 2015; p. P15.
- 7) Teramoto, Y. Development of Advanced Processing for Polysaccharide Nanostructures. In *4th EPNOE International Polysaccharide Conference*; Warsaw, Poland, 2015; p. 0-140.
- 8) Kobe, R.; Yoshitani, K.; Teramoto, Y. Highly Stretchable Composite Hydrogels of Various Surface-Modified Polysaccharide Nanostructures with in-Situ Synthesized Polymer. In *4th EPNOE International Polysaccharide Conference*; Warsaw, Poland, 2015; p. P-60.
- 9) Katsuragawa, T.; Yokoi, M.; Kobe, R.; Teramoto. Improvement of Thermal Processing and Controlling Orientation for Structural Polysaccharide Nanofiber Incorporated with Flexible Polymer. In *the 7th International Symposium of Indonesian Wood Research Society*; Bandung, Indonesia, 2015; p. P16.
- 10) Kato, D.; Kobori, H.; Kojima, Y.; Suzuki, S. Compatibility Improvement in Wood Flour-PP/PE Composites. In *Proceedings of the 4th UGSAS-GU international symposium 2015*; Gifu, Japan, 2015; pp. 52-53.
- 11) 伊藤弘和; 大峠慎二; 牧瀬理恵; 岡本真樹; 吉川世里奈; 鈴木滋彦; 小島陽一; 小堀光. ポリエチレン仕様ウッドプラスチックマスターバッチの特性. In *第66回日本木材学会大会*; 2016.
- 12) 丹羽沙織; 岡本真樹; 牧瀬理恵; 大峠慎二; 伊藤弘和; 寺本好邦. 混練型木材/プラスチック複合体の製造における相容化効果の明確化. In *セルロース学会第23回年次大会*; 東京都江戸川区, 2016; P067.
- 13) 寺本好邦. 【招待講演】バイオマス素材からの機能性マテリアルの創製. In *中部産業技術連携推進会議講演会*; 岐阜市, 2016.
- 14) 上野貴子; 村山和繁; 鈴木滋彦; 小島陽一; 小堀光; 伊藤弘和; 大峠慎二; 岡本真樹. 木材サイズが混練型 WPC の機械的特性に及ぼす影響. In *2016 年度日本木材学会中部支部大会*; 2016.
- 15) 寺本好邦. 【招待講演】複合化とプロセス開発によるバイオマスベースの機能材料の創製. In *平成28年度繊維学会年次大会*; 東京都江戸川区, 2016.
- 16) 丹羽沙織; 牧瀬理恵; 岡本真樹; 大峠慎二; 伊藤弘和; 寺本好邦. 混練型木材/プラスチック複合体における相容化剤のセルロース修飾効果. In *平成28年度繊維学会年次大会*; 東京都江戸川区, 2016; p. 2P232.
- 17) 村山和繁; 鈴木滋彦; 小島陽一; 小堀光; 寺本好邦; 伊藤弘和; 大峠慎二; 岡本真樹. 相容化剤が混練型 WPC の各種性能におよぼす影響. In *2016 年度日本木材学会中部支部大会*; 2016.
- 18) 寺本好邦. 【招待講演】セルロースとマレイン酸変性樹脂の界面相互作用について. In *第20回木材・プラスチック複合材部会 定期講演会*; 東京都文京区, 2016.
- 19) 寺本好邦. 【招待講演】セルロース・ナノファイバーの先端的マテリアル利用. In *東海地域生物系先端技術研究会 平成28年度第2回セミナー*; 名古屋市, 2016.
- 20) 丹羽沙織; 牧瀬理恵; 岡本真樹; 大峠慎二; 伊藤弘和; 寺本好邦. 混練型木材/プラスチック複合体における相容化剤のセルロース修飾効果. In *第7回複合材料会議 (JCCM-7)*; 京都市, 2016; p. 3A-07.
- 21) 村山和繁; 小堀光; 小島陽一; 鈴木滋彦; 寺本好邦; 伊藤弘和; 大峠慎二; 岡本真樹. 相容化剤が混練型 WPC の吸水性能に及ぼす影響. In *第67回日本木材学会大会*; 2017.

- 22) 丹羽沙織；岡本真樹；大峠慎二；伊藤弘和；寺本好邦. In 第 67 回日本木材学会大会 (福岡大会)；福岡市，2017；pp I17-07-1015.
- 23) 伊藤瑞希；丹羽沙織；岡本真樹；大峠慎二；伊藤弘和；寺本好邦. 蛍光法によるバイオコンポジット中の相容化剤の可視化（優秀ポスター賞受賞）. In 第 67 回日本木材学会大会 (福岡大会)；福岡市，2017；pp. I18-P1-15.
- 24) 寺本好邦. 【招待講演】複合化とプロセッシング法開発を軸としたナノセルロース・ナノキチンからの機能材料設計. In 岐阜県産業技術センター新技術講演会 (岐阜県産業技術センター紙業部 (岐阜県美濃市))；岐阜県美濃市，2017.
- 25) 村山和繁；小堀光；小島陽一；鈴木滋彦；寺本好邦；伊藤弘和；大峠慎二；岡本真樹. 相容化剤が混練型 WPC の吸水性能に及ぼす影響. In 第 67 回日本木材学会大会 (福岡大会)；福岡市，2017；pp. I17-07-1000.
- 26) MURAYAMA, K.；SUZUKI, S.；KOJIMA, Y.；KOBORI, H.；ITO, H.；OGOE, S.；OKAMOTO, M. “Mechanical and Physical Properties of Wood/Plastic Composites Used Pre-Mixed Wood Flour Combined with Different Types of Maleic Anhydride-Modified Polypropylene.” In *9th International Symposium of Indonesian Wood Research Society*; 2017.
- 27) 山本桃華；小島陽一；村山和繁；鈴木滋彦；小堀光；伊藤弘和；大峠慎二；岡本真樹. CNF 添加木粉をフィラーとして用いた混練型 WPC の機械的特性. In 第 67 回日本木材学会大会；2017.
- 28) 村山和繁；鈴木滋彦；小島陽一；小堀光；伊藤弘和；大峠慎二；岡本真樹. 混練型 WPC の吸水が曲げ性能に及ぼす影響. In 2017 年度日本木材学会中部支部大会；2017.
- 29) 寺本好邦. 【招待講演】バイオマス素材の複合化とプロセッシングによる機能性マテリアルへの変換. In 2017 年度中国四国支部高分子講演会 (鳥取大学ベンチャービジネスラボラトリー棟 (鳥取市))；鳥取市，2017.
- 30) Teramoto, Y. 【招待講演】Advanced Utilization of Nano-Cellulose/chitin by Multi-Composing and Processing. In *the 11th Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON2017)*；Bangkok, Thailand, 2017.
- 31) 寺本好邦. 【招待講演】ナノセルロース・ナノキチンの複合化とプロセッシングによる機能性マテリアルへの変換. In ナノセルロースフォーラム第 11 回技術セミナー；東京都江東区，2018.
- 32) 寺本好邦. 【招待講演】バイオマスフィラー系ポリマーコンポジット中の相容化剤の挙動解明. In 日本接着学会 2017 年度関西支部 岡山講演会；岡山市，2018.

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 東邦高等学校 (愛知県名古屋市) 特進コース 1 年生に対する特別授業「未来を拓く セルロースを知り、使ってみよう」(平成 27 年 9 月 3 日および 12 日、岐阜大学、聴講者 25 名)
- 2) 岐阜大学フェア 2015 にて「岐阜大学の環境に関する取り組み」と題したパネル展示にて事業を紹介(平成 27 年 10 月 30 日および 31 日、岐阜大学、参加者約 600 人)
- 3) 岐阜県立岐阜農林高等学校 2 年生に対する研究紹介(平成 27 年 12 月 1 日、岐阜農林高等学校、聴講者 39 名)

- 4) 岐阜県立大垣北高等学校スーパーグローバルハイスクール事業「学部訪問」：1年生に対する研究紹介（平成27年12月22日、岐阜大学、聴講者35名）
- 5) 第3回ふじのくにCNFフォーラム（主催：静岡県）にて研究紹介（平成28年5月26日、富士市勤労福祉センター（静岡県富士市）、参加者約400名）
- 6) 岐阜県立岐山高等学校2年生に対する研究紹介（平成28年7月28日、岐阜大学、聴講者39名）
- 7) 真庭バイオマス人材育成講座における事業成果の講演（平成28年9月5日、真庭バイオマスラボ（岡山県真庭市）、聴講者60名）
- 8) 東海地域生物系先端技術研究会 平成28年度第2回セミナーにて研究成果の紹介（平成28年11月1日、ウインクあいち（愛知県産業労働センター）（名古屋市）、聴講者約70名）
- 9) 中部産業技術連携推進会議講演会（主催：産総研・産業技術連携推進会議）にて研究成果の紹介（平成28年11月10日、じゅうろくプラザ（岐阜市））、参加者約120名）
- 10) 第24回フィラーシンポジウム（主催：フィラー研究会）にて事業成果の講演（主催：フィラー研究会、平成28年11月18日、ロワジールホテル豊橋（愛知県豊橋市）、参加者約200名）
- 11) 夢・化学 21 高校生のための化学講座（主催：日本化学会）にて「木から生まれる先端材料」と題する講演の中で事業成果の紹介（平成28年12月17日、静岡大学浜松キャンパス（静岡県浜松市）、参加者約100名）
- 12) 中国地区化学工学懇話会（主催：日本化学工学会）にて「セルロースナノファイバーの産業利用展望」と題する講演の中で事業成果の紹介（平成29年3月21日、産業技術総合研究所中国センター（広島県東広島市）、参加者約50名）
- 13) 岐阜県産業技術センター新技術講演会（主催：岐阜県）にて研究成果の紹介（平成29年4月20日、岐阜県産業技術センター紙業部（岐阜県美濃市）、聴講者約50名）
- 14) 第5回高機能プラスチック展（関西）にて研究成果の紹介（平成29年9月29日、インテックス大阪（大阪市）、聴講者約30名）
- 15) 岐阜大学産学連携フェア2017（主催：岐阜大学）にて研究成果の紹介（平成29年10月20日、岐阜大学サテライトキャンパス、聴講者約80名）
- 16) 岐阜県立大垣北高等学校スーパーグローバルハイスクール1・2年生の研究室見学・研究紹介（平成29年12月19日、岐阜大学応用生物科学部、参加者約20名）

（5）マスコミ等への公表・報道等

- 1) 岐阜新聞で研究内容を紹介：岐阜新聞（2015年6月30日朝刊、研究室から 大学はいま「バイオマスの変換手法開発（応用生物科学部：寺本 好邦 准教授）」）

（6）その他

- 1) 平成27年度 日本木材学会中部支部大会 優秀発表賞「結晶化挙動調査による混練型 WPC 用相容化剤のセルロースとの相互作用評価法の確立」2015年10月30日
- 2) 平成28年度繊維学会年次大会 若手ポスター賞「混練型木材／プラスチック複合体における相容化剤のセルロース修飾効果」2016年6月9日
- 3) 第67回日本木材学会（福岡大会）ポスター賞「蛍光法によるバイオコンポジット中の相容化剤の可視化」、2017年3月19日

8. 引用文献

この項目は、「Ⅱ. 成果の詳細」の各節の該当箇所に記載した。

III. 英文 Abstract

Development of anhydride-modified resins using the properties of recycled plastic containers and packaging

Principal Investigator: Yoshikuni TERAMOTO
 Institution: Faculty of Applied Biological Sciences, Gifu University
 1-1 Yanagito, Gifu-City, Gifu 501-1193, JAPAN
 Tel: +81-58-293-2917 / Fax: +81-58-293-2840
 E-mail: teramoto@gifu-u.ac.jp
 Cooperated by: Kayaku Akzo Corporation, Toclas Corporation, Shizuoka University

[Abstract]

Key Words: Recycled plastic containers and packaging, Upgrade Recycling, Acid modification, Biomass, Composite Materials

Polyolefin resins such as polypropylene (PP) and polyethylene (PE) have not only good physical properties as general-purpose plastics but also material recycling capability. The effective utilization rate of waste plastics has greatly improved due to the establishment of the Containers and Packaging Recycling Law and the rise of environmental awareness among the people in this century. However, the collection and sorting costs of waste plastics are the big issues.

On the other hand, the use of material recycled waste plastics is merely a substitute for virgin resin, and it is generally difficult to find additional values. Furthermore, we must consider the resin heterogeneities including differences in molecular weight and molecular structure even with the same resin and the resin degradation (decrease in molecular weight) due to the use history of heat and UV, etc. From the viewpoint of quality and performance, they are not equivalent to virgin resins. At present, recycling systems based on various recycling laws are functioning smoothly, but if collection and sorting costs increase in the future, it is expected that problems will arise in terms of profitability only by replacing existing resins.

In this project, we aimed to propose the use of container recycling resin as a raw material for acid modified resin which is more than 10 times worth of existing general resin products. Acid-modified resins are widely used in the field of filler-filled plastic composite materials as functional additives for compatibilizing hydrophilic fillers such as inorganic and cellulosic materials with hydrophobic materials such as PP and PE. We explored how to effectively use their unavoidable features including mixture of PP/PE and low molecular weight, which are disadvantages for general material recycling. The main results are as follows.

- We have clarified the acid modification behavior of polyolefin resins with organic peroxide and maleic anhydride.

- We have established a method for evaluating the degree of interaction between cellulosic filler and acid modified resin by thermal analysis.
- The bonding between the cellulosic filler and the acid-modified resin was spectroscopically detected for the first time.
- We succeeded in mass production prototyping (100-kg production) of acid modified resin from recycled plastic containers and packaging.
- We demonstrated mass production (1-ton production) of wood/plastic compounds using acid modified resin from recycled plastic containers and packaging as a compatibilizer.
- We obtained the trial calculation results showing that the production of acid-modified resin from recycled plastic containers is highly profitable.