

脱石油社会に向けた熱可塑性複合材料の基礎的研究

東京大学大学院 工学系研究科 環境海洋工学専攻
安全評価工学研究室 修士2年 66349 鈴木大介
指導教員 高橋 淳 准教授

1. 序言

産業革命以降、人類は大量の化石資源を消費することで発展してきた結果、20世紀以降環境エネルギー問題は我々が生活をしていく上で無視することのできない問題となっている。今後、非OECD諸国の一人当たりの消費エネルギーが増加し、かつ人口が急激に増加することを考えると、化石資源に依存する社会は持続可能ではないことが分かる。現在、日本ではエネルギーの約30%は基礎素材製造分野で消費されている。特にプラスチックは体積に換算した場合、80年代後半には鉄鋼の生産量を超え、現在では約1.7倍になっているのに加えて、新規油田の発見による世界石油既知資源量の増分はここ最近、確実に減少しており、生産量を下回っている¹⁾。つまり、近い将来石油需給が逼迫する恐れがあり、石油資源の枯渇問題はきわめて深刻な状況にあると言える。

そこで昨今、化石資源ではなく植物を原料とした植物由来プラスチックが注目を集めている。この植物由来プラスチックは、植物が成長する際に大気中の二酸化炭素を吸収するので仮に焼却したとしても、その際に排出する二酸化炭素はもともと大気中にあったものと考え排出量をゼロとみなすことができるとして“カーボン・ニュートラル”な再生可能な材料と捉えることができる。本研究では、植物由来プラスチックの中でも最近Cargill-Dow社が10万トン規模の大量生産を開始したポリ乳酸に注目することにした。

2. ポリ乳酸とその問題点

ポリ乳酸はトウモロコシなどの食物を原料としているためエネルギー原単位が小さい特徴がある。ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)、ポリ乳酸(PLA)のエネルギー原単位を図1に示す²⁾。「原料エネルギー」とは原料として使用される化石燃料使用量をエネルギー換算したものであり、「工程エネルギー」とはプラスチック製造時にエネルギーとして消費されるものを表す。PLAに関しては、原料として植物を用いていることや生産プロセスにおいて化石燃料を使用しない風力発電を導入しているためそれらを再生可能エネルギーとして示すことにした。PLAは原料エネルギーを必要としないためエネルギー消費量は小さくなっていることが確認できる。また、PLAは近年増産が始まっており、生産プロセスの効率化が進められており、2005年から2006年の1年間だけでも約4割の工程エネルギー削減に成功している。

しかしながら、ポリ乳酸は耐衝撃性および耐熱性が小さいという欠点があり、このことがポリ乳酸の本格的な普及を妨げる要因の一つになっている。表1に代表的な熱可塑性プラスチックの力学的特性を示すことにする。ポリ乳酸は曲げ弾性率・曲げ強度共に他のプラスチックと比較

しても劣らないのに対し、耐衝撃性はPSと同程度でABS、PPに比べると非常に低い値になっている。また耐熱性に関しても他の樹脂に比べて非常に低いことが分かる。

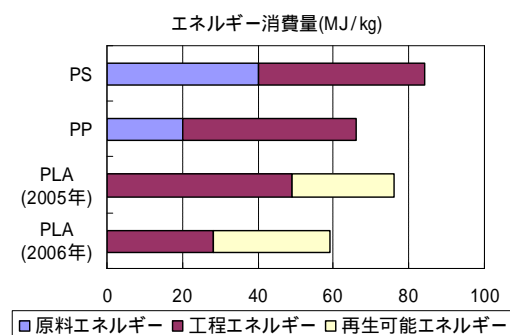


図1 エネルギー原単位

表1 熱可塑性プラスチックの力学特性³⁾

	ABS	PP	PS	PLA
曲げ弾性率 [GPa]	2.4	1.4	2.8	3.2
曲げ強度 [MPa]	71.8	36.2	84.2	86.5
衝撃吸収値 [kJ/m ²]	128.3	71.7	8.7	10.2
荷重たわみ温度 [°C]	96.2	100	90.9	55

そこで耐衝撃性、耐熱性を改善するためにケナフ繊維による補強に関する研究が盛んに行われ各方面で実用化が始まっている。当研究室においてもケナフ繊維強化ポリ乳酸に関する研究が行われており、曲げ弾性率と耐熱性は向上されるが、耐衝撃性は繊維を加えることでさらに低い値となることが確認されている⁴⁾。

そこで、本研究ではまずポリ乳酸にケナフ繊維を添加させたことによる効果の確認をした。その際に、汎用性のある樹脂であるポリプロピレンを用いて、ポリプロピレンとポリ乳酸での強化構造の比較を行った。次に、ケナフ繊維添加による耐衝撃性能の低下を改善するためにアラミド繊維も添加させたハイブリッド材の提案を行い、既存の石油由来プラスチックを植物プラスチックに代替した場合の効果を試算した。

3. 繊維強化ポリ乳酸の物性評価

3.1 ケナフ繊維強化ポリ乳酸の物性評価

3.1.1 試験片の作成

炭素繊維、アラミド繊維、ケナフ繊維を用いて繊維強化ポリ乳酸の物性評価を行うと共に、ポリプロピレンを用いてポリ乳酸との比較検討を行った。本研究で用いた材料は

以下の表 2 の通りである。

表 2 本研究で用いた材料

	製造元	詳細
炭素繊維(CF)	東レ	T700s
アラミド繊維(AF)	帝人	テクノーラ
ケナフ繊維(KE)	(インド共和国)	Z 撚り
ポリ乳酸(PLA)	三井化学	H-100
ポリプロピレン(PP)	出光興産	MFR60 マレイン酸 0.5%

本研究では、東洋精機製のラボプラストミルを用いて混練し、同社のホットプレス機を用いてプレス成形した。混練条件は 195℃、10rpm、5 分で体積含有率(Vf)は 20%、プレス条件は 195℃、35MPa である。プレス後にダイヤモンドカッターを用いて曲げ試験片(100mm×10mm×4mm)と衝撃試験片(65mm×10mm×4mm)を 6 本ずつ切り出した。

3.1.2 曲げ試験・衝撃試験

曲げ試験結果を図 3、4 に、衝撃試験結果を図 5 に示すことにする

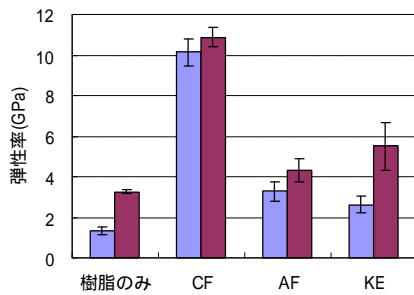


図 3 曲げ弾性率

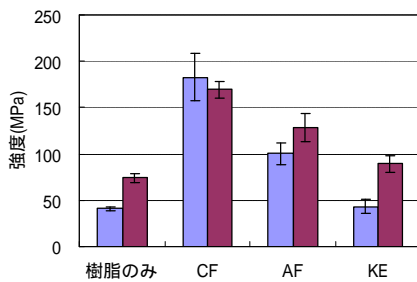


図 4 曲げ強度

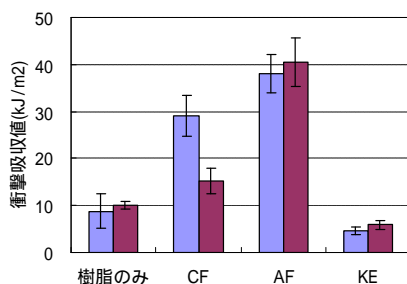


図 5 衝撃吸収値

3.1.3 SEM 観察

続いて試験片の破断面の様子を SEM(Scanning Electron Microscope)を用いて観察を行った。特徴的な結果が得られた CF/PP、CF/PLA、KE/PP、KE/PLA の衝撃試験片の破断面の様子を以下の図 6～9 に示す。



図 6 CF/PP

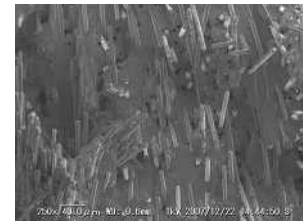


図 7 CF/PLA

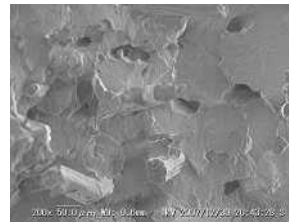


図 8 KE/PP

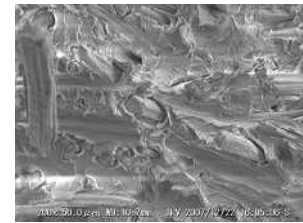


図 9 KE/PLA

3.1.4 ヒートサグ試験

続いて材料の耐熱性を測定するためにヒートサグ試験を行った。40℃ から 140℃ まで 20℃ おきに試験を行い、試験前後のたわみ量の差をヒートサグ値とした。つまりヒートサグ値が小さいほど耐熱性に優れていると言える。試験結果を以下の図 10 に示す。

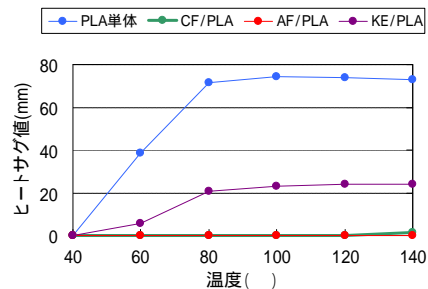


図 10 ヒートサグ試験結果

3.1.5 考察

・曲げ試験、衝撃試験

母材として PP を用いた場合、CF/PP と比較して KE/PP は弾性率は約 4 分の 1、強度は約 3 分の 1 の値を示した。一方で PLA を用いた場合は CF/PLA と比べて KE/PLA は弾性率、強度共に約半分の値を示した。これは KE/PLA は繊維、樹脂ともに植物から作られているため相性の良い組み合わせだったと考えることができる。

衝撃吸収値に関してはケナフ繊維を添加することによって低い値になった。これは繊維の添加によって樹脂の可とう性が低下したことが主な原因であると考えられる。植物由来の複合材料にとってこの衝撃吸収値を改善することは重要な課題である。

ポリプロピレン(PP)

ポリ乳酸(PLA)

・SEM 観察

図 6、7 の CF を用いた場合の方が図 8、9 の KE を用いた場合よりも引抜けた繊維の長さは長いことが分かった。一般に、繊維と樹脂の界面接着性が弱い場合破断する際に樹脂から繊維が引き抜けてしまうため引抜けた繊維長は長くなる。一方で界面接着性が強い場合、繊維が引抜けることなく繊維が破断する。このことから、KE は CF と比較して樹脂との接着性がよくコンポジットに繊維の性能をより反映していることが分かった。

・ヒートサグ試験

まず PLA 単体に注目すると、炉の温度を 60 にした時からたわみが生じてしまった。本研究では、生産性の観点からプレス成形時に急冷することになっているので PLA の結晶化が進まなかったと予想される。PLA にケナフ繊維を添加することによって耐熱性の向上が確認された。これはケナフ繊維が核となって結晶化を促進する効果があるとされている。

また、CF と AF に関しては試験温度範囲内において極めて優れた耐熱性を示した。

3.1.6 まとめ

曲げ試験・衝撃試験・SEM 観察によってケナフ繊維とポリ乳酸は共に植物から作られた材料であるため、接着性が優れており、ポリプロピレンを用いた場合と比べても、優れた力学特性を得ることができた。また、ヒートサグ試験を行うことによって繊維の添加による耐熱性の向上が確認された。つまり、ポリ乳酸に繊維を添加することによって力学特性・耐熱性が共に向上するという相乗効果があったことが分かった。一方で、ケナフ繊維強化ポリ乳酸は衝撃吸収値がきわめて低いことや、耐熱性に関して他の繊維を添加した場合と比較して低いことが問題となっていることも確認することができた。そこで、耐衝撃性や耐熱性にとても優れているアラミド繊維をケナフ繊維強化ポリ乳酸に添加することでハイブリッド材を作成し、さらなる力学特性の向上を図ることにした。

3.2 KE/AF/PLA ハイブリッド材の物性評価

3.2.1 試験片の作成

アラミド繊維の含有量や繊維長、ケナフ繊維の含有量を変えることによって以下の表 3 のような 6 種類の試験片を作成した。植物化率とは原料に占める植物由来原料の割合（体積含有率）である。

表 3 ハイブリッド材試験片

(vol%)	AF 3mm	AF 7mm	KE	PLA	植物化率
0	5	15	80	95	
0	10	15	75	90	
5	0	15	80	95	
10	0	15	75	90	
0	5	20	75	95	
0	10	20	70	90	

3.2.2 各種試験結果と破断面観察

作成した 6 つの試験片の中で顕著な差が生じた衝撃試験結果を以下の図 11 に示す。

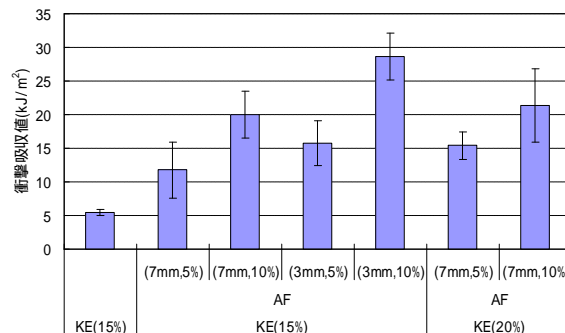


図 11 衝撃試験結果

図 11 より、試験片（AF:3mm,10%、KE:15%）の衝撃吸収値が他の試験片と比較して大きい値になっていることが分かる。これは、アラミド繊維が 3mm の方が 7mm と比較してプレス成形した際に試験片内における分散性が良いことが関係していると考えられる。以下では、この試験片に注目してハイブリッド材の効果を考えることにする。この効果を考えるために図 12、13 のようなグラフを作成した。これは、各物性値を KE(15%)/PLA、AF(3mm:10%)/PLA の物性値と比較したものである。

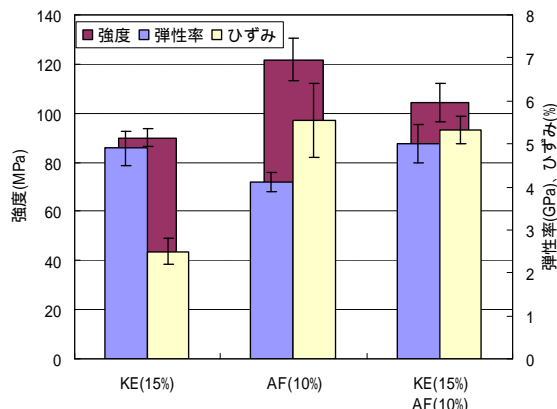


図 12 曲げ試験結果

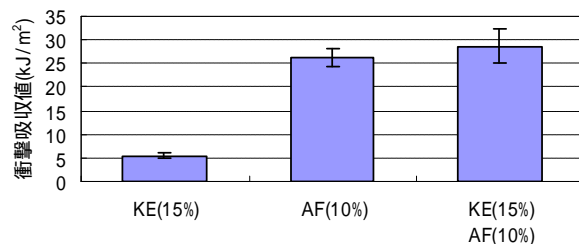


図 13 衝撃試験結果

続いて、試験片の曲げ試験片の破断面の様子とその拡大図を図 14、15 に示し、最後にヒートサグ試験の結果を図 16 に示すことにする。



図 14 KE/AF/PLA

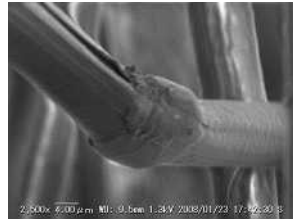


図 15 拡大図

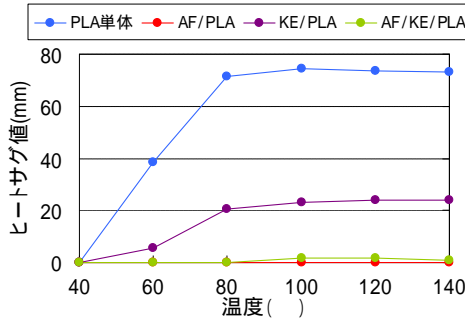


図 16 ヒートサグ試験結果

3.2.3 考察

ハイブリッド材の弾性率は KE/PLA と同等の結果が得られた。これは、アラミド繊維が湾曲して混在しているため、曲げ試験開始時に力学特性に及ぼす影響は小さいためと考えられる。

また、ひずみや衝撃吸収値は AF/PLA と同等の値を得ることができた。図 14 を見ると破断面には多くのアラミド繊維を確認することができる。つまり最大荷重時(試験片破損時)の前後にアラミド繊維の引き抜けが起こることでハイブリッド材の力学特性に影響を及ぼし、その結果としてハイブリッド材は高い衝撃吸収値を示すと考えられる。

また、試験片のみ破断面に存在しているアラミド繊維に丸いふくらみが至る所で観察することができた。図 15 はその拡大図であるが、このふくらみは繊維破損を表しており、試験片では、アラミド繊維が樹脂から引抜ける際に、一気に引抜けるのではなく数回繊維が抵抗しながら段階的に破損していると予想される。このことも優れた衝撃吸収値を得ることができた 1 つの要因であると考えられる。

最後にヒートサグ試験であるが、もともと高い耐熱性を示していた AF/PLA と同等の結果を得ることができ、ハイブリッド材にすることで耐熱性も改善された。

3.2.4 まとめ

ケナフ繊維強化ポリ乳酸は耐衝撃性がきわめて低いことからアラミド繊維の添加による衝撃性能の向上を本節で試みた。破断面に多くのアラミド繊維を確認することができることからハイブリッド材の力学特性にアラミド繊維は寄与していることが分かった。耐衝撃性が問題となって植物化率 100%の植物プラスチックを適用することができなかった分野に関して、植物化率 90%のハイブリッド材を用いて既存材料の代替が進めば、脱石油社会構築の第一歩になることが期待できる。

4. ケナフ繊維強化ポリ乳酸による持続可能性評価

前章で得られた試験結果を受けて、既存のプラスチックを PLA、KE/PLA、KE/AF/PLA の 3 種類を用いて代替を行った場合の二酸化炭素削減量を算出し植物プラスチックの持続可能性に対する評価を行った。この 3 種類の材料に加えて現在汎用している樹脂の PP の各特性の比較を表 4 に載せることにした。

表 4 特性比較

	PP	PLA	KE/PLA	KE/AF/PLA
CO ₂ 排出原単位 [kg-CO ₂ /kg]	2.00	0.30	1.45	1.77
曲げ弾性率[GPa]	1.4	3.27	4.9	5.0
曲げ強度[MPa]	36.2	73.9	89.9	104.3
衝撃吸収値[kJ/m ²]	71.7	10.2	5.5	28.7

ポリ乳酸に繊維を添加することによって曲げ弾性率の向上が認められたことから、同じ剛性を得る際に必要な材料の厚さを、PLA 単体や、従来プラスチックと比べて小さくすることが可能であり、二酸化炭素排出量を削減することが可能である。図 17 は、ある厚さを持つ PP 部材と同じ曲げ剛性を得ようとした時に、その部材の製造に際して排出される二酸化炭素がどの程度になるか比較を行ったものである。(PP を基準として二酸化炭素排出量を 1 とした。)

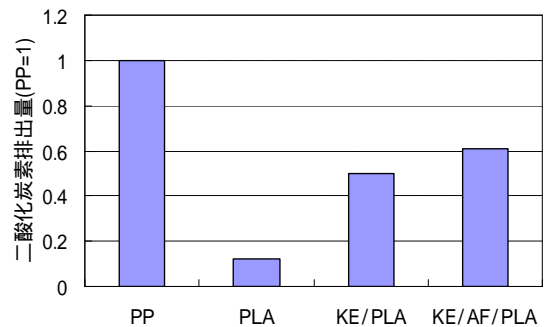


図 17 二酸化炭素排出量の比較

次に、代替可能な分野について考えていくことにする。図 18 は 2006 年の国内におけるプラスチックの用途別成算比率を表したものである⁵⁾。生産量は全体で 1405 万トンとなり比率が大きい上位 5 つの分野に注目していくことにする。

この 5 つの分野において、ポリ乳酸の実用化を考えた際に問題視される「剛性」「耐衝撃性」「耐熱性」に関して品質要件として必要なのか、必要な場合は現段階においてどの程度満たしているのかを表 5 に示した⁶⁾。空欄は品質要件を必要としていないこと、「○」は代替材料によって既に要件を満たしていること、「△」は要件を完全に満たしておらず一部の用途への利用に留まっていることを表している。

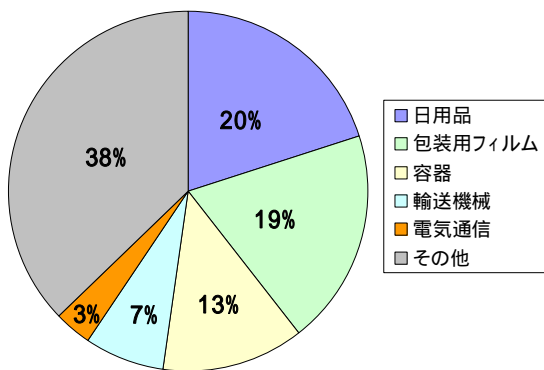


図 18 2006 年のプラスチックの用途別生産比率

表 5 品質対応状況

	剛性	耐衝撃性	耐熱性	代替材料
日用品				PLA
包装用 フィルム				KE/PLA KE/AF/PLA
容器				KE/PLA KE/AF/PLA
輸送機械				KE/PLA KE/AF/PLA
電気通信				KE/PLA

以上の仮定を用いて植物プラスチック代替による二酸化炭素排出量削減効果を算出すると 37%の省エネルギー効果があることが分かった。日本国内の二酸化炭素排出量の中でプラスチックの生産を含む化学工業分野の二酸化炭素排出量は全体の約 5%(6000 万 t-CO₂)で、材料製作時の二酸化炭素排出量が全体の約 7 割を占めることから⁷⁾、本研究における植物プラスチック代替による二酸化炭素排出削減効果は約 1500 万 t-CO₂と算出された。国が定めた京都議定書目標達成計画によると 2002 年から 2010 年までに全部で約 17000 万 t-CO₂の二酸化炭素を削減しなければならない。今回の仮定では代替に必要なポリ乳酸は約 600 万トンに及ぶため 2010 年までに植物プラスチックによる代替が完全に進む可能性がきわめて低いが、中長期的な視野を持ちながら既存の石油由来プラスチックを植物由来プラスチックに代替していくことは二酸化炭素排出削減に対して十分な効果を示すことが確認された。

本研究では既存のプラスチックのうち 600 万トンポリ乳酸に代替することに設定したが、そもそも食糧不足が懸念される中で食料を原材料とするポリ乳酸を大量に作ることは可能なのだろうか。最後にポリ乳酸の供給持続性についての検証を行うことにする。

糖質を生産できる主な植物資源は世界中で約 35.5 億トンあり、その中に含まれる糖質量は約 12.8 億トンと概算されるのでポリ乳酸を最大で約 8.7 億トン生産することができる計算になる(糖質 1 トンから 680kg のポリ乳酸を

製作可能)⁸⁾。つまり、代替量を 600 万トンと仮定したポリ乳酸は 0.7%にすぎないことが分かった。さらに、この概算は可食部分だけの値でありポリ乳酸は可食部分を生産する時に同時に作り出される残渣からも糖質は抽出可能であるため、植物プラスチックによる代替が直ちに食糧問題に影響を及ぼすとは考えにくいと考えられることが分かった。

5. 結論

本研究では、脱石油社会の構築を目指してポリ乳酸を用いた既存材料の代替可能性の検証を行った。ポリ乳酸単体では耐衝撃性と耐熱性に問題を抱えており、ポリ乳酸にケナフを添加することにより耐熱性は改善されるものの耐衝撃性に関しては依然として物性値が低い。そこで、アラミド繊維を添加したハイブリッド材を提案し、耐衝撃性と耐熱性の向上が確認された。このことから植物化率を 100%にこだわるのではなく、まずは 90%付近の材料を製作することによって、植物由来プラスチックの適用分野が大きく広がることが期待される。

そして、植物プラスチックへの代替による二酸化炭素排出量の削減効果の試算を行ったところ、既存のプラスチックと比較して 37%の省エネルギー効果、つまり約 1500 万 t-CO₂の削減が見込めることが分かった。

以上より、植物由来プラスチックを用いた代替可能性を示すことができたことは、脱石油社会の構築という本研究における大いなる目的に向かって十分な足がかりを得ることができたと言えるだろう。

6. 参考文献

- 1) Dutch Polymer Institute
<http://www.polymers.nl/PRO1/general/show_document_general.asp?documentid=6084>
- 2) 日経ものづくり, 「バイオプラポリ乳酸の実力」(2007)
- 3) 井上英之, 新倉順, 「生分解性プラスチックの改良に関する研究」, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第 2 巻(2004)
- 4) 上迫大介, 「グリーンコンポジットによる既存材料の代替可能性」, 2006 年度東京大学大学院修士論文(2007)
- 5) プラスチック処理促進協会ウェブページ - プラスチック関連知識
<<http://www.pwmi.or.jp/pk/pk03/pkflm302.htm>>
- 6) 社団法人 日本有機資源協会, 「成 15 年度バイオ生分解素材開発・利用評価事業報告書」
- 7) 資源エネルギー庁, 「2005 年度版エネルギーバランス表簡易表」, 総合エネルギー統計
<<http://www.enecho.meti.go.jp/info/statistics/index4.htm>>
- 8) 科学技術動向研究センター, 「植物由来プラスチックの研究開発動向 - 自動車用ナノ複合ポリ乳酸の視点から」
<http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt065j/0607_08_featurearticles/0608fa01/200608_fa01.html>