

平成 30 年度環境省委託業務

平成 30 年度セルロースナノファイバー
リサイクルの性能評価等事業委託業務
(CNF 複合樹脂の高速選別および高強度加工法の開発)
成果報告書

平成 31 年 3 月

パナソニック株式会社

マニュファクチャリングイノベーション本部

平成 30 年度セルロースナノファイバーリサイクルの性能評価等事業委託業務 (セルロースナノファイバー複合樹脂の高速選別および高強度加工法の開発) 成果報告書概要

今年度の具体的な目標は、以下の通りである。

(1) 選別工程

白色系の評価サンプル(CNF 複合 ABS 樹脂(CNF-ABS)、CNF 複合 PP 樹脂(CNF-PP)、および、シュレッターダストから抽出した PP、ABS、PS)を用いて、コンベアスピード 3m/s で赤外線を用いた樹脂検出実証を行う。このとき、樹脂回収率は 60%以上、回収品純度は 80%以上、を目標とする。また濃色系樹脂で近赤外線／中赤外線による検出性能検証を実施する。

(2) 再生工程

CNF-ABS、CNF-PP で、家電リサイクル想定での再生処方・工法の開発工法を見極める。5 回繰返し成形で、初期材を 100%とした物性保持率で、評価項目平均 80%以上を目標とする。また、CNF-PS、CNF-PC での再生可能性検討・検証を実施する。

事業実施の結果、以下の成果が得られた。

(1) 選別工程

CNF-ABS、CNF-PP、CNF-PS の白色系評価サンプルを作製、シュレッターダストから抽出した PP、ABS、PS を混合し、コンベアスピード 3m/s で CNF 複合樹脂を検出選別する実証を実施、回収率は 77.2%～90.4%、回収品純度は 83.9%～96.5%であった。PS と ABS の赤外線スペクトルの特徴差が少なく、CNF-ABS の評価サンプル回収品純度が 83.9%と低い。量産用設備における回収品の純度の目標 80%に対して余裕が少ないため、来年度に改善していく。また濃色系樹脂で、減衰が少ない中赤外線でスペクトル検出の性能を評価した。近赤外線と比較検証し、樹脂種や色の濃さによる検出性能を、来年度見極める。

(2) 再生工程

使用済み廃家電を想定すると、樹脂に含まれる酸化防止剤の減少対策が必要だが、酸化防止剤等を乾式で処方する混練方式では、物理的ダメージによる CNF の凝集・膨張・断裂等の防止・抑制が課題となる。また、再生ペレット作製時の熔融混練押出法での高温環境下では CNF の炭化が進むため、添加剤処方有り無しに関わらず再生工程時に熔融温度を適切に抑制し、押出成形する工法で検証を行った。PP は材料投入部で 130℃、材料混練域で 150～170℃、ABS は材料投入部で 160℃、材料混練域で 180～200℃が好適である。5 回繰返し成形で機械物性の保持率は平均で95%以上であった。また、PS(HI)樹脂で工法評価用の CNF マスターバッチを作製した。CNF-PC は、動脈側での活用検討やペレット製作の量産工法で課題がある。来年度は CNF-PS で再生工程のフィージビリティスタディを実施する。

研究課題名 : Development of high-speed sorting and high-strength-imparting processing methods for cellulose-nano-fiber composite resins.

研究代表者 : Panasonic Corporation, Manufacturing Innovation Division

The specific targets for this fiscal year are as follows.

(1)Sorting Process

By using the light color evaluation samples (CNF composite ABS resin (CNF-ABS), CNF composite PP resin (CNF-PP), and PP, ABS, PS extracted from/shredder dust), resin detection verification is executed with an infrared ray applied at a conveyor speed of 3 m/s. The targets for this test are a resin collection rate of 60% or higher and collected resin purity of 80% or higher. In addition, for dark color resin, detection performance verification is executed by using a near-infrared ray and middle infrared ray.

(2)Recycling Process

We intend to determine a development process for recycling methods and processes for CNF-ABS and CNF-PP considering home appliance recycling. With 5 repeated moldings, and a physical property retention rate of the unprocessed material set at 100%, the target for the end-point average is 80% or over. Additionally, the review and verification to ascertain the possibility of recycling are executed with CNF-PS and CNF-PC materials.

The following achievement was obtained as a result of executing the operation.

(1)Sorting Process

Light color evaluation samples were produced from CNF-ABS, CNF-PP, and CNF-PS, and then mixed with PP, ABS, and PS extracted from/shredder dust, and detection sorting verification of CNF composite resin was executed at a conveyor speed of 3 m/s, and obtained a collection rate of 77.2% to 90.4%, while collected resin purity was 83.9% to 96.5%. Due to the little difference in characteristics of the infrared spectrum between PS and ABS, purity of the collected evaluation samples of CNF-ABS was low at 83.9%. Based on the low margin from the target rate of 80% set for purity of collected mass-production products, we will make further improvements in the next fiscal year. In addition, spectrum detection performance was evaluated with a

low-decay middle infrared ray applied to dark color resin. By comparing this with a near-infrared ray, detection performance variation by resin type and color darkness will be studied in the next fiscal year.

(2) Recycling Process

By taking used home appliances into consideration, chemicals contained in the resin that prevent oxidation need to be reduced. However, clumping, expansion, cracking, etc. of CNF caused by physical damage in the kneading method, which prescribes a dry process for mixing oxidation prevention chemicals, needs to be prevented or suppressed. Because the high temperature of the environment for producing recycled pellets by the melting-kneading-extrusion process accelerates carbonization of CNF, verifications were conducted using an extrusion-molding process by appropriately suppressing melting temperature during the recycling process regardless of including additives or not. The preferred temperature for PP was found to be 130°C at the material supply unit and 150 to 170°C at the material kneading area, while the preferred temperature for ABS was found to be 160°C at the material supply unit, and 180 to 200°C at the material kneading area. After 5 repeated moldings, the mechanical property retention rate was 95% or higher on average. Additionally, the CNF master batch for process evaluation was produced using PS (HI) resin. As CNF-PC has not actively been studied for application and the mass-production process of pellets has not been established, we will plan a feasibility study of a recycling process using CNF-PS in the next fiscal year.

目次

成果報告書概要	1
英文概要	2
目次	4
本文	
1. 事業の目的	5
2. 業務の内容	6
2-1. CNF複合樹脂選別工法の開発・検証	7
2-1-1. 緒言	7
2-1-2. アプローチ	8
2-1-3. 取組み結果	8
2-1-3-1. 近赤外線分光器による基礎検証	8
2-1-3-2. 樹脂種拡大に向けた課題と対応	16
2-1-3-2-1. 高速選別への対応	16
2-1-3-2-2. 濃色系樹脂への適応検討	24
2-1-3-3. コンベアスピード3 m/sでの検出実証	34
2-1-3-3-1. 評価サンプルの作製、準備	34
2-1-3-3-2. 検出・選別検証	38
2-1-4. 結言	41
2-2. CNF複合樹脂再生工法の開発・検証	42
2-2-1. 緒言	42
2-2-2. アプローチ	42
2-2-3. 取組み結果	45
2-2-3-1. 添加剤・安定剤処方への検証	45
2-2-3-2. 繰返し熱履歴による物性劣化とその抑制検証	50
2-2-3-3. CNF複合PP樹脂における検証結果	55
2-2-3-4. CNF複合ABS樹脂における検証結果	79
2-2-4. 結言	103
3. 来年度の取組み	104
参考文献	106

1. 業務の目的

近年、様々な分野において植物由来の素材でありながら鋼鉄の5分の1の軽さで5倍の強度等の特性を有するセルロースナノファイバー（以下「CNF」という。）が着目され、その活用が検討されている。地球環境保護、省エネルギーの観点からも、色々な製品等の基盤となる樹脂材料をCNFで補強したCNF活用材料（複合樹脂等）を使用することで、CO₂を効果的に削減することを目的とした事業が環境省で進められている。

上記背景を踏まえ、本事業では、CNF複合樹脂を適用した使用済み家電製品を対象とし、その解体工程で生じるシュレッダーダスト（混合樹脂等）から、効果的にCNF複合樹脂を選別回収・再生することで、単純焼却からマテリアルリサイクルへ変革させ、CO₂削減を図る。図1-1(1)にリサイクル工程のフロー図を示す。まず、CNF複合樹脂が含まれる混合樹脂から、樹脂選別を行う。選別工程は、3m/sで動作するコンベア上の混合樹脂を赤外線で識別し、コンベア端部から放出された樹脂をエアジェットで射落とす方式とする。そして洗浄・異物除去の後、再生工程でペレタイズまたは再生リグラインドを行うことにより、CNF複合樹脂のペレット又は再生リグラインド材を製造する。ペレットを成形することで、家電製品等への再利用が実現できる。選別工程では高速選別性能の見極め、再生工程では強度対応、および、対象樹脂種の拡大が、実用化に向けた課題と考える。本事業では、高速選別・強度対応・樹脂種拡大により、リサイクル実用化を加速させる。

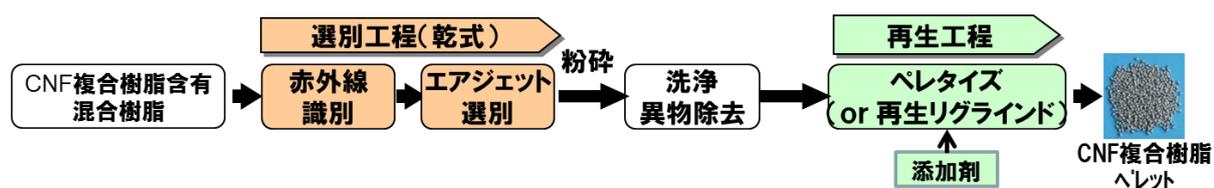


図 1-1(1) CNF 複合樹脂リサイクル工程のフロー図

2. 業務の内容

本事業の事業期間は平成31年3月までの約2年3ヶ月間を計画している。今年度、選別工程では、白色系の評価サンプル（CNF複合ABS樹脂（CNF-ABS）、CNF複合PP樹脂（CNF-PP）、および、シュレッダーダストから抽出したPP、ABS、PS）を用いて、コンベアスピード3m/sで赤外線を用いた樹脂検出実証を行う。このとき、樹脂回収率は60%以上、回収品純度は80%以上、を目標とする。さらに、濃色系樹脂で近赤外線／中赤外線による検出性能検証を実施する。また再生工程では、CNF-ABS、CNF-PPで、家電リサイクル想定での再生処方・工法の開発工法を見極める。5回繰返し成形で、初期材を100%とした物性保持率で、評価項目平均80%以上を目標とする。また、CNF-PS、CNF-PCでの再生可能性検討・検証を実施する。

以降、選別工法と再生工法について、取組み内容を記載する。

2-1. CNF 複合樹脂選別工法の開発・検証

2-1-1. 緒言

CNF 複合樹脂のリサイクルにおいては、リサイクル性を勘案し、CNF 複合樹脂と CNF が複合されていない樹脂を分ける必要がある。つまりは、CNF 含有/非含有の選別である。これに加えて、現状の家電リサイクルでも実施されているように母材樹脂ごとに選別することが必要となる。家電に多く用いられている母材樹脂としては、ポリプロピレン (PP)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS)、ポリスチレン (PS) の 3 種類が挙げられる。

現在、リサイクル工場における樹脂の選別工法においては、比重選別と赤外線選別の大きく 2 つの選別工法が主流となっている。比重選別においては、主に水 (比重 1.0) を媒体して水に浮く PP (比重: 約 0.9) を回収し、水に沈んだ PS (比重: 約 1.04) と ABS (比重: 約 1-1.6) を比重調整した塩水でさらに分離回収する工法である。また、赤外線選別においては、樹脂の分子構造の差異によって生じる波長帯域ごとの光吸収強度から樹脂種を判別し、樹脂種毎にエアジェットで吹き落として回収する工法である。CNF 複合樹脂においては、樹脂母材にセルロース (比重: 約 1.5) を複合するため、CNF の充填率によって比重が大きく変動することが予期される。そのため、CNF 複合樹脂の選別工法としては、原理的可能性から赤外線選別が期待される。

今年度の目標は、白色系の評価サンプル (CNF 複合 ABS 樹脂 (CNF-ABS)、CNF-PP、および、シュレッダーダストから抽出した PP、ABS、PS) を用いて、コンベアスピード 3m/s で赤外線を用いた樹脂検出実証を完了させることである。このとき、樹脂回収率は 60%以上、回収品純度は 80%以上、とする。さらに、濃色系樹脂で近赤外線/中赤外線による検出性能検証を実施することである。

2-1-2. アプローチ

本開発・検証においては、高速選別・樹脂種拡大に向けて、下記の検証を実施した。

- (1) 近赤外線分光器による基礎検証
- (2) 樹脂種拡大に向けた課題と対応
 - ① 高速選別への対応
 - ② 濃色系樹脂への適応検討
- (3) コンベアスピード3m/sでの検出実証
 - ① 評価サンプルの作製、準備
 - ② 検出・選別検証

2-1-3. 取組み結果

2-1-3-1. 近赤外線分光器による基礎検証

近赤外線分光器(測定波長 $1.3\mu\text{m}$ - $2.2\mu\text{m}$)を用いて、PP、CNF複合PP(CNF-PP)、ABS、CNF複合ABS(CNF-ABS)、PS、CNF複合PS(CNF-PS)の樹脂における分光スペクトル、および量産仕様の選別装置(量産用選別装置)で得られる分光スペクトルにおいて波形差異を確認した。樹脂色は全て白色系であり、CNFの配合率は15%である。使用した分光器を図2-1-3-1(2)に、量産用選別装置を図2-1-3-1(3)に、量産用選別装置での測定の様子を図2-1-3-1(4)に示す。

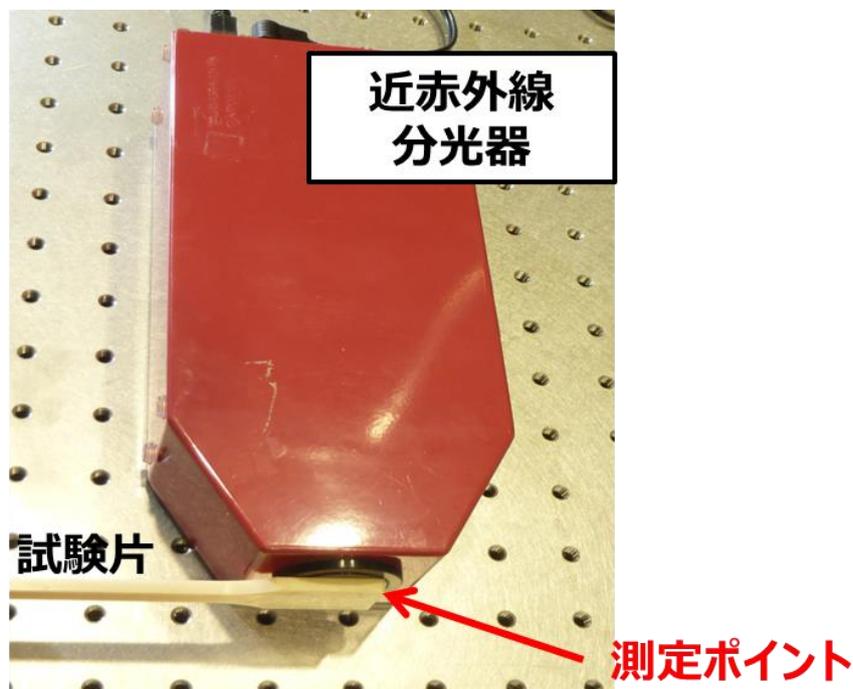


図2-1-3-1(2) 近赤外線分光器

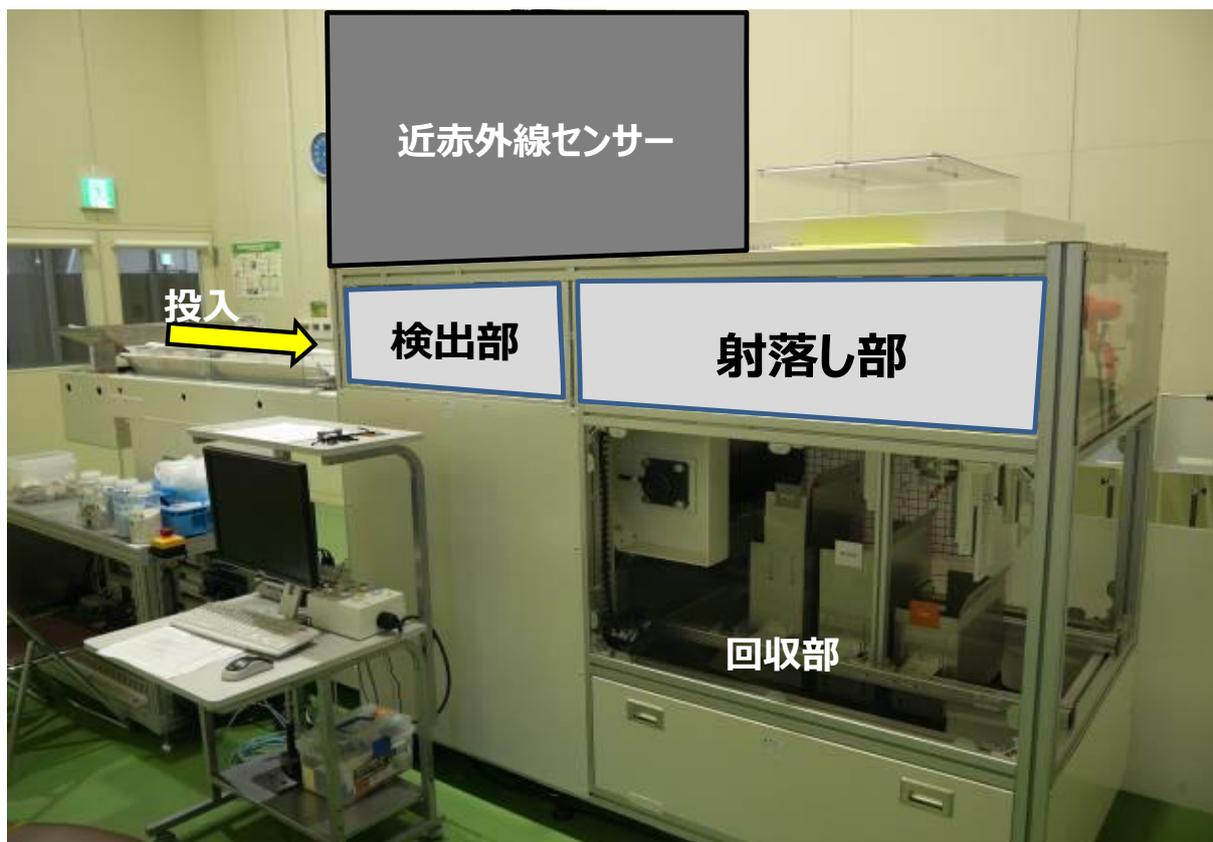


図 2-1-3-1(3) 量産用選別装置概観

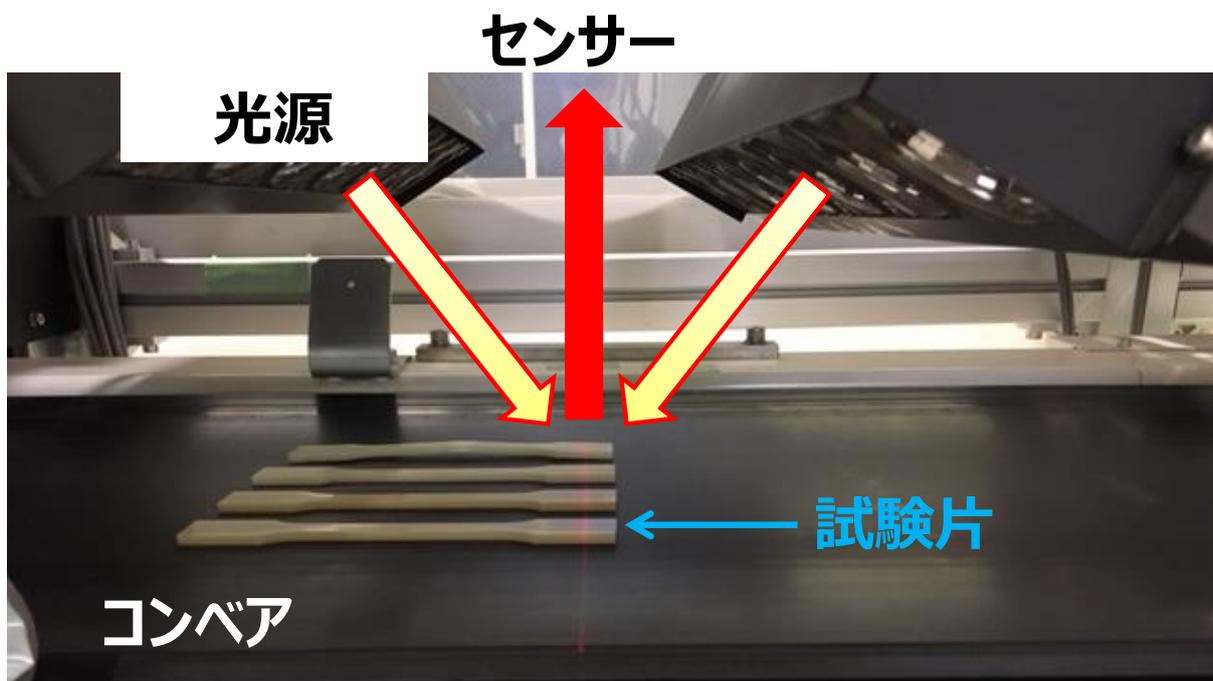


図2-1-3-1(4) 量産用選別装置におけるスペクトル取得の様子

分光器で得られた分光スペクトルを図 2-1-3-1(5)に、量産用選別装置で得られた分光スペクトルを図 2-1-3-1(6)に示す。昨年度の事業では PP 樹脂と ABS 樹脂のみで評価したが、今年度の事業では PS 樹脂 (CNF-PS 樹脂) のサンプルを加えて評価を行っている。図 2-1-3-1(5)および図 2-1-3-1(6)において全ての条件で樹脂種判別を可能とするスペクトルが得られている。特に、 $1.4\sim 1.5\mu\text{m}$ 付近、 $1.9\sim 2.0\mu\text{m}$ 付近、 $2.1\mu\text{m}$ 付近に CNF が複合されることによるセルロース特有の光吸収差異が確認できている。しかしながら、量産用選別装置では、PS 樹脂と ABS 樹脂のスペクトルが酷似しており、 3m/s の高速選別においては、波形判別性能の改善が必要と認識している。

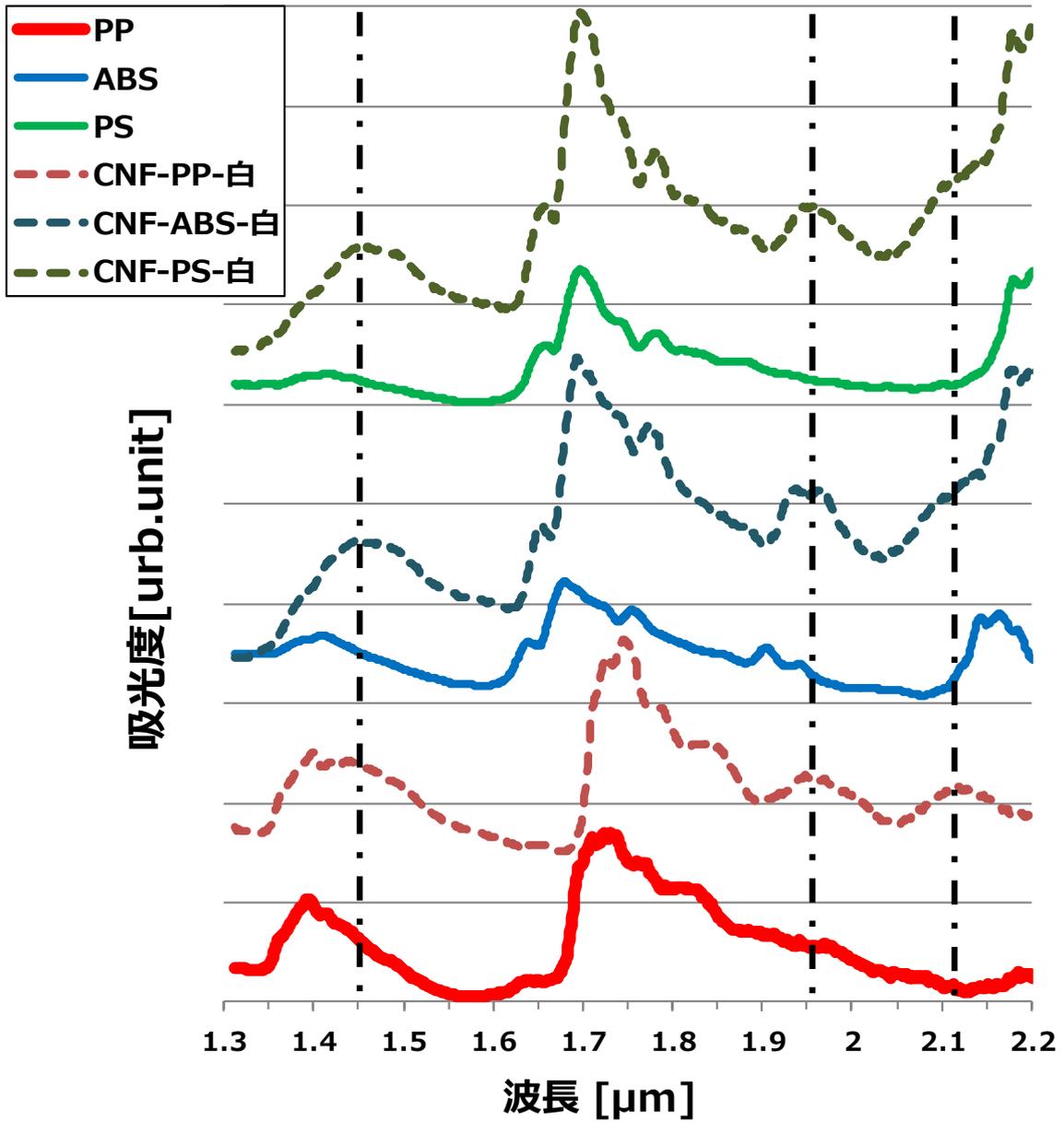


図2-1-3-1(5) 分光器で取得したスペクトル

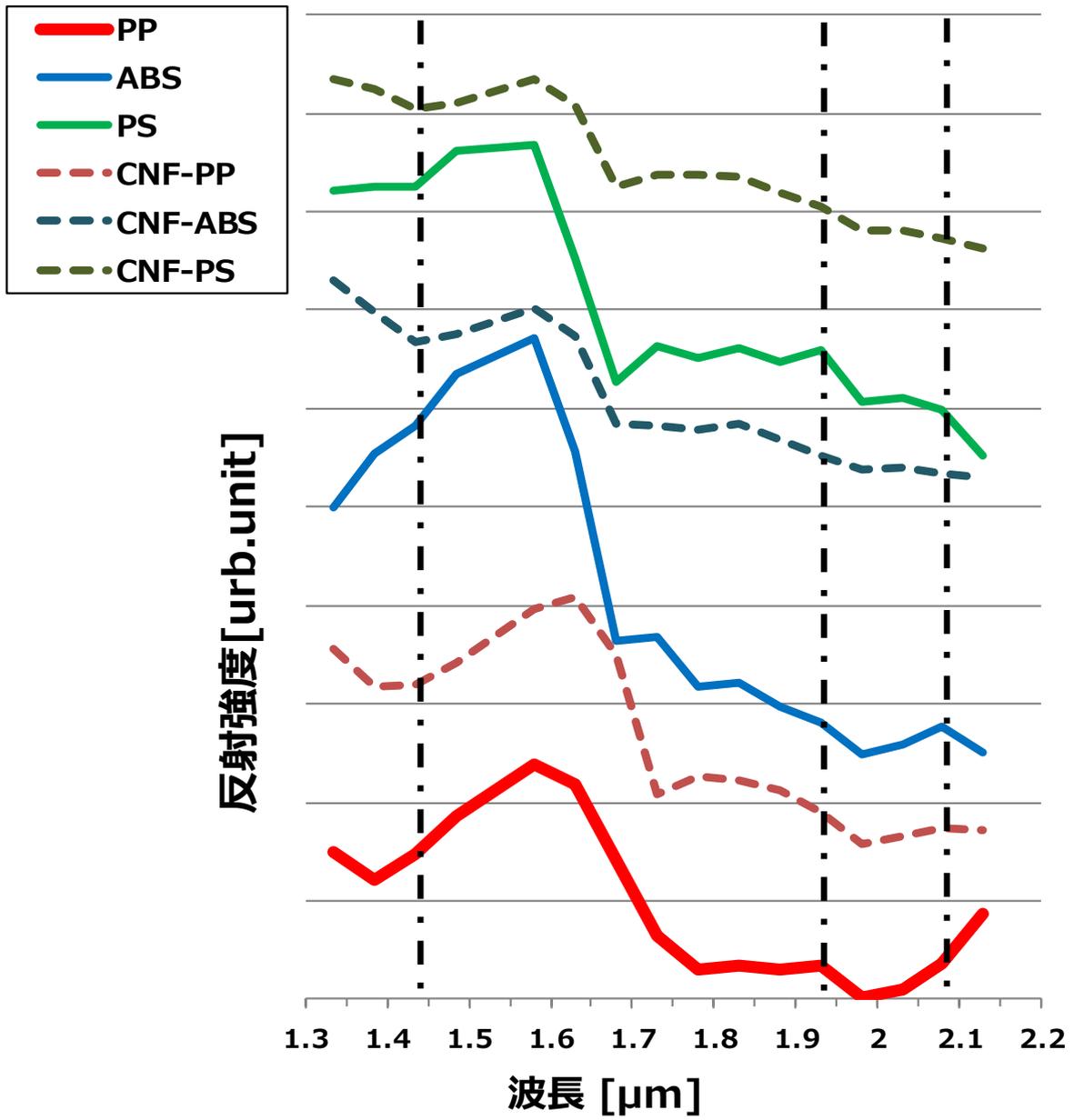


図2-1-3-1(6) 量産用選別装置で取得したスペクトル

さらに、実際に市場へ適用展開される際、リサイクルに戻ってくる樹脂においては樹脂の色バラつきがあることを考慮し、今回の評価にあたっては、CNF-PP、CNF-ABS、CNF-PSにおいて、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)の試験片を準備した。図2-1-3-1(7)は、今回準備した評価用試験片の外観である。いずれの試験片もCNFの配合比率は15%である。図2-1-3-1(7)に示す試験片を使って、分光器を用いて樹脂の近赤外分光スペクトルを取得した。図2-1-3-1(7)においては、写真奥側から手前側にかけて白色(w)、自然色(N)、灰色(g)の順である。図2-1-3-1(8)(9)(10)に、CNF-PP、CNF-ABS、CNF-PSの、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)の試験片で、スペクトルを取得した結果を示す。分光器を使ったスペクトルでは、樹脂種・樹脂色で大きな問題はなく、試験片の色バラつきに対しては、サンプルによってスペクトルの強弱にバラつきはあるものの、樹脂種に起因するスペクトルのピーク位置は変わらないため、原理的に波長1.3~2.2 μ mの近赤外線領域を使った検出で判別の対応は可能と考えられる。

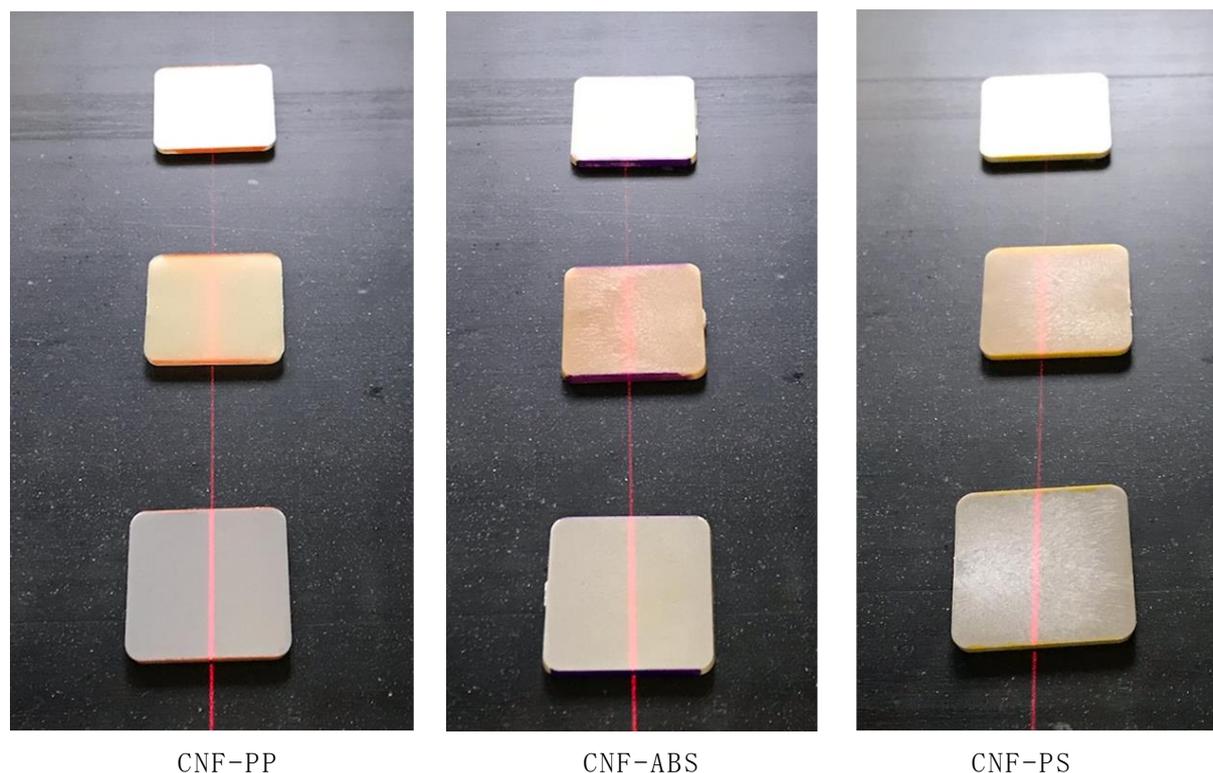


図2-1-3-1(7) 評価用試験片の外観

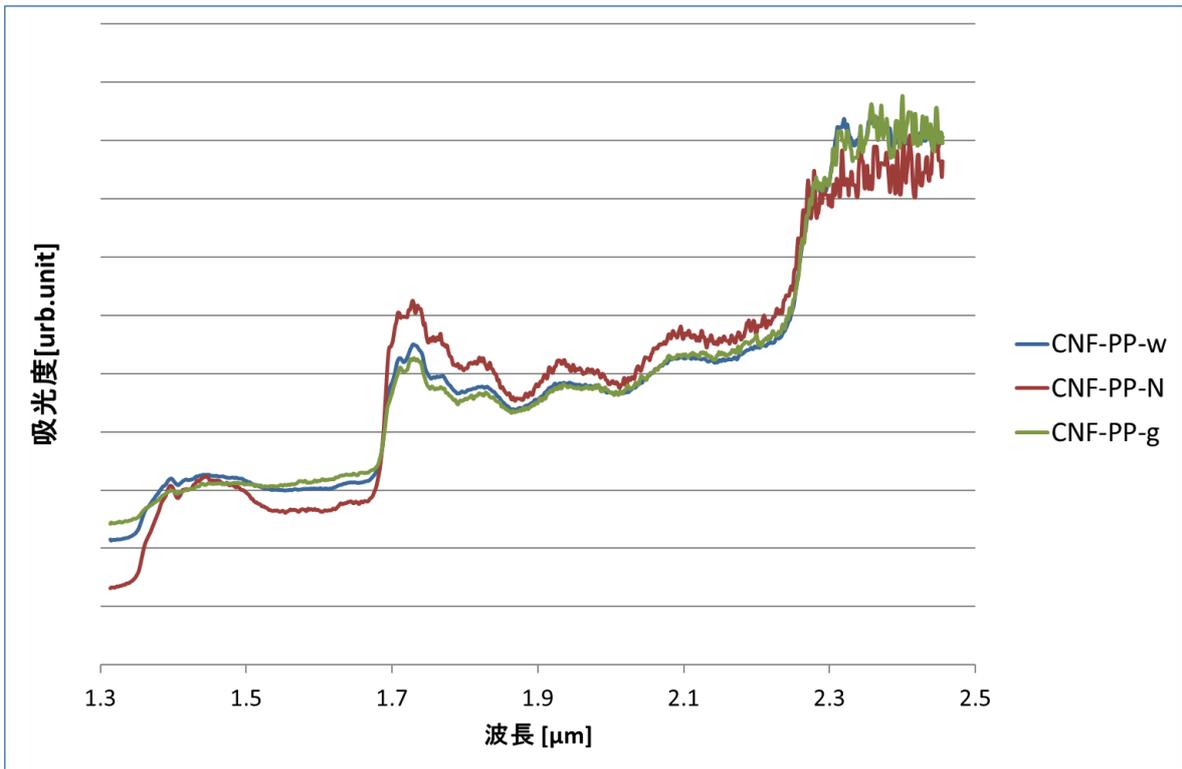


図2-1-3-1(8) 近赤外分光器 CNF-PP スペクトル

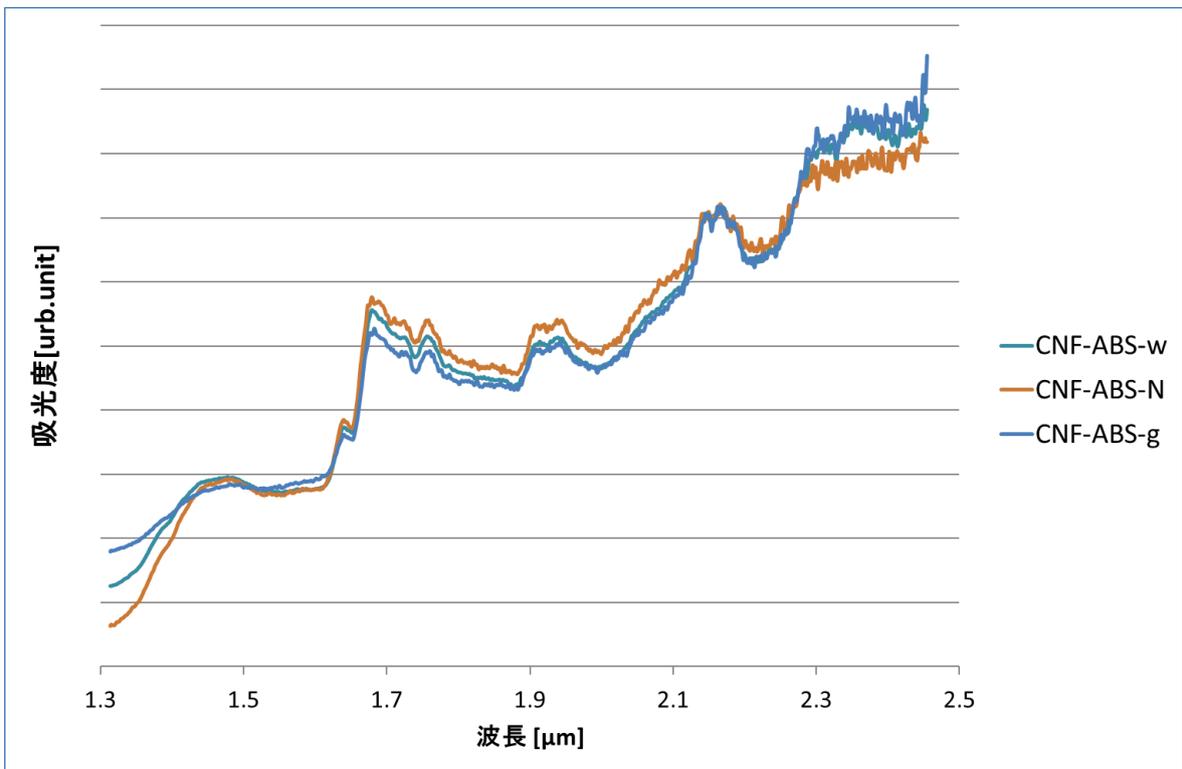


図2-1-3-1(9) 近赤外分光器 CNF-ABS スペクトル

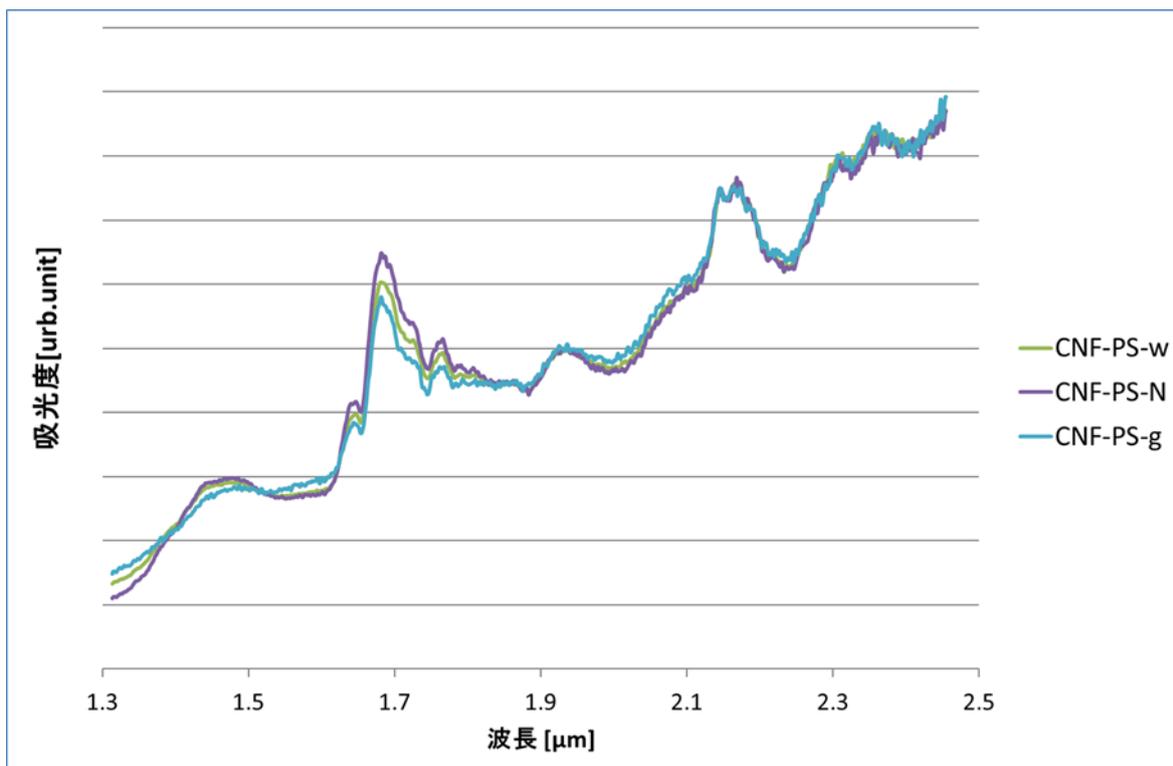


図2-1-3-1(10) 近赤外分光器 CNF-PS スペクトル

2-1-3-2. 樹脂種拡大に向けた課題と対応

2-1-3-2-1. 高速選別への対応

図2-1-3-1(3)に示す量産選別装置で、静止時のスペクトルを取得して評価を行った。図2-1-3-2-1(11)はCNF-PP、図2-1-3-2-1(12)はCNF-ABS、図2-1-3-2-1(13)はCNF-PSのスペクトルのグラフである。図2-1-3-2-1(14)は白色(w)、図2-1-3-2-1(15)は自然色(N)、図2-1-3-2-1(16)は灰色(g)で整理したスペクトルグラフである。分光器のスペクトルに比べて波長分解能が粗く、判別性能におけるマージンは少ない。また、スペクトル波形のピークの大きさは白色>自然色>灰色の順であり、白色系から濃色系になるにつれて反射強度が極端に下がる傾向が見られた。しかしながら、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)の試験片において、PP、ABS、PSの特徴スペクトル波形として波形の差異は確認できる。この結果を踏まえ、次ステップとして、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)で、高速検出・選別の検証を行うこととした。高速検出・選別の検証については、2-1-3-3に記載する。

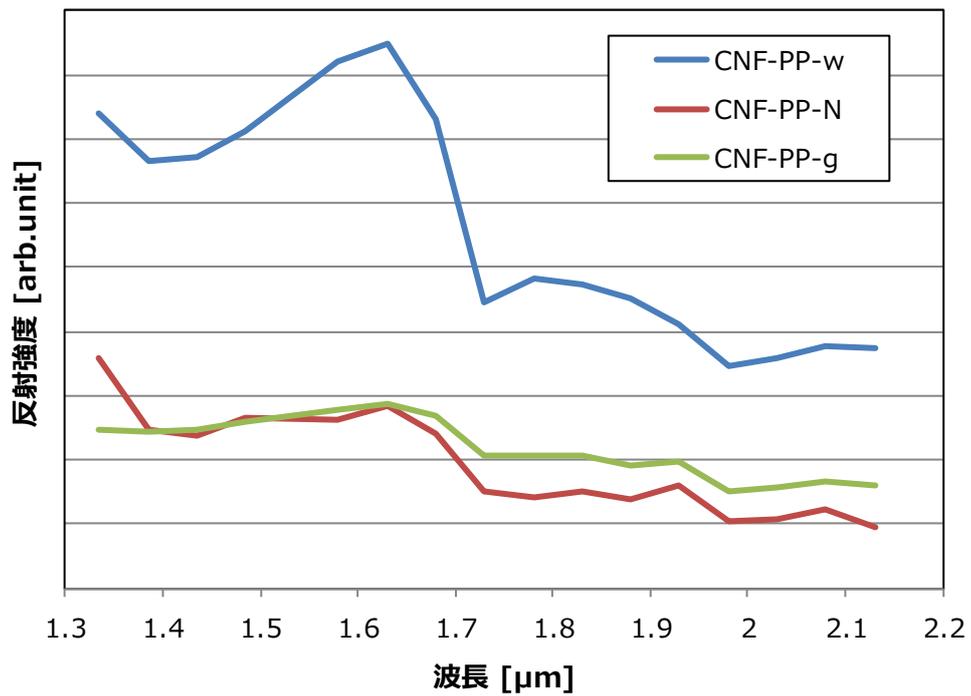


図2-1-3-2-1(11) 選別装置 CNF-PP 静止時スペクトル

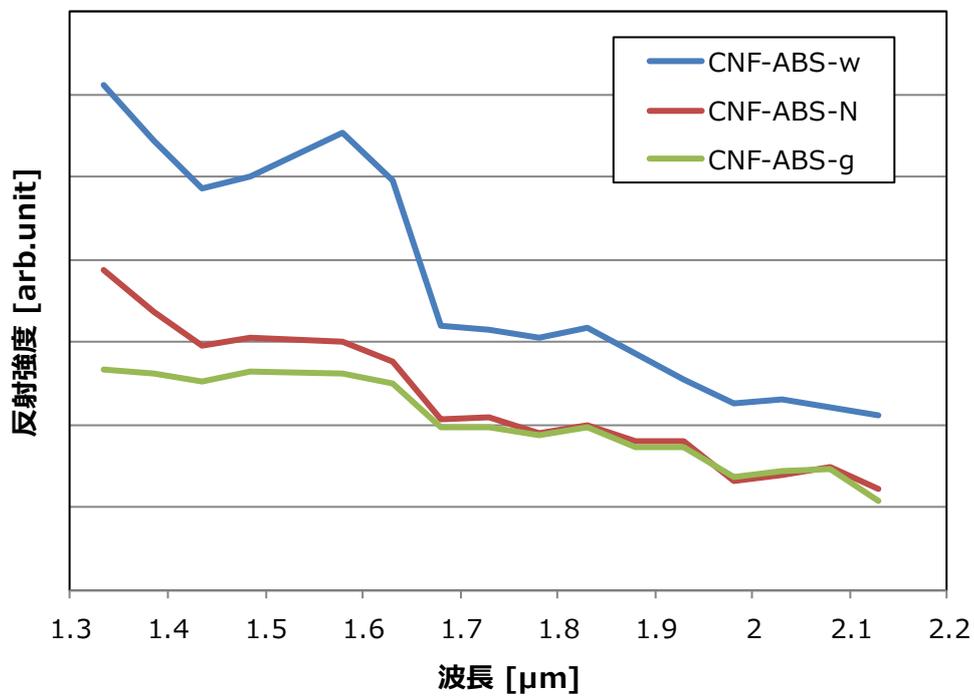


図2-1-3-2-1(12) 選別装置 CNF-ABS 静止時スペクトル

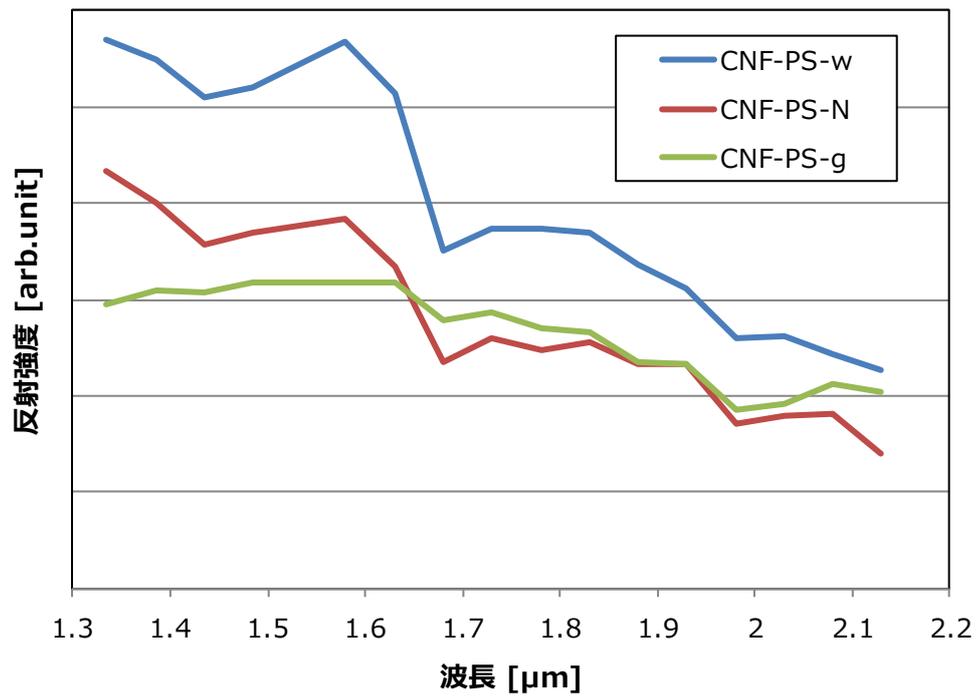


図2-1-3-2-1(13) 選別装置 CNF-PS 静止時スペクトル

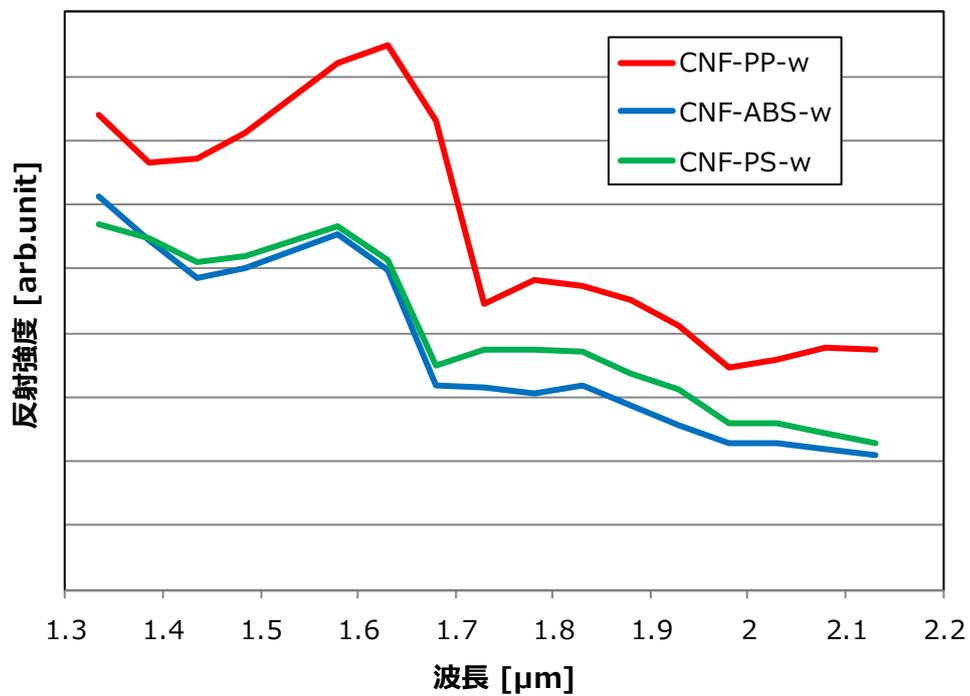


図2-1-3-2-1(14) 選別装置 白色CNF複合樹脂静止時スペクトル

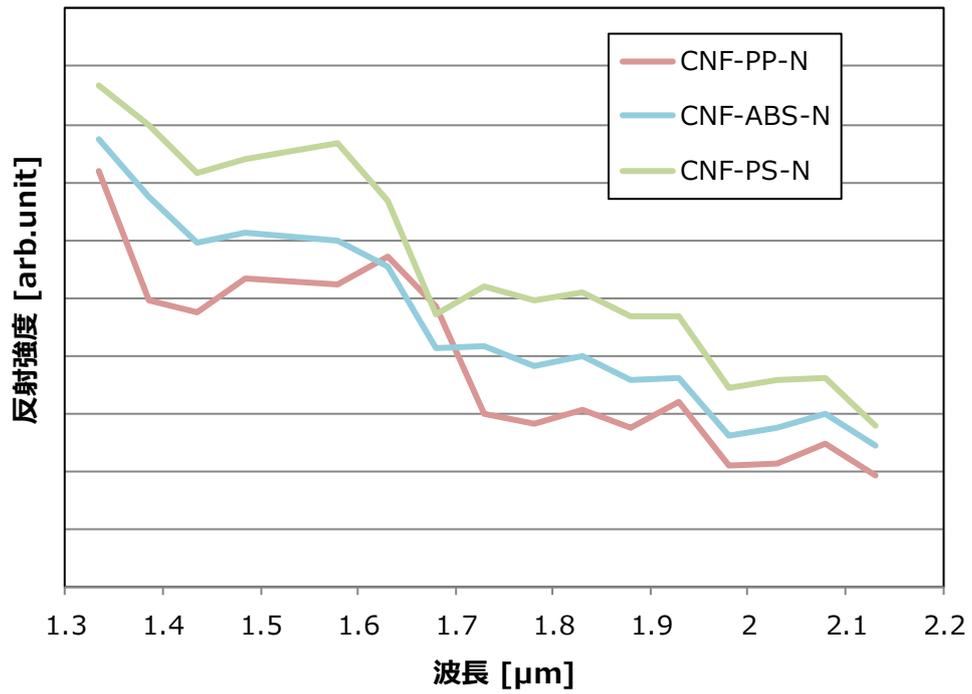


図2-1-3-2-1(15) 選別装置 自然色CNF複合樹脂静止時スペクトル

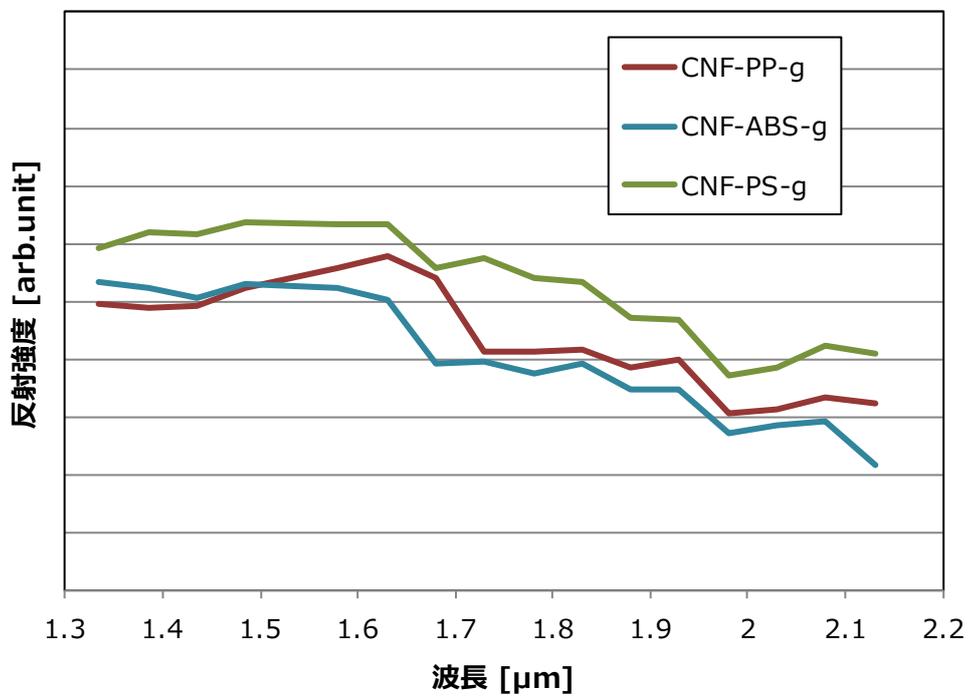


図2-1-3-2-1(16) 選別装置 灰色CNF複合樹脂静止時スペクトル

また、今後のCNFにおける市場適用展開を想定すると、家電リサイクル（使用済み廃家電）においては、僅かな組成の違いや劣化への対応が必要であり、波長分解能向上などの施策による判別性能改善を図る必要があると考えた。具体的には、図2-1-3-2-1(17)に示すように、「ハイパースペクトルカメラ」と呼ばれるセンサーを用いることで判別性能改善の可能性検証を実施した。



図2-1-3-2-1(17) ハイパースペクトルカメラによる測定

本評価にあたっては、図2-1-3-2-1(17)に示すハイパースペクトルカメラを用いて、CNF-PP、CNF-ABS、CNF-PSで、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)の試験片を準備し、静止時と3 m/s動作時でスペクトルを取得した。

次ページ以降、図2-1-3-2-1(18)(19)(20)(21)(22)(23)に、CNF-PP、CNF-ABS、CNF-PSの、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)の試験片で、静止時と3 m/s動作時におけるスペクトルを取得した結果を示す。全ての試験片で、静止時と3 m/s動作時でスペクトルは大きく変わらないことを確認した。また、白色、自然色、灰色で、樹脂種を判別するために必要なスペクトル波形が得られているが、スペクトル波形のピークの大きさは量産用選別装置と同様に白色>自然色>灰色の順で低下しており、判別の精度が白色系から濃色系にかけて落ちていくことが分かる。

しかしながら、ハイパースペクトルカメラを用いることで、高速選別においても分光器と同程度の高分解能なスペクトルを取得できることが明らかとなった。

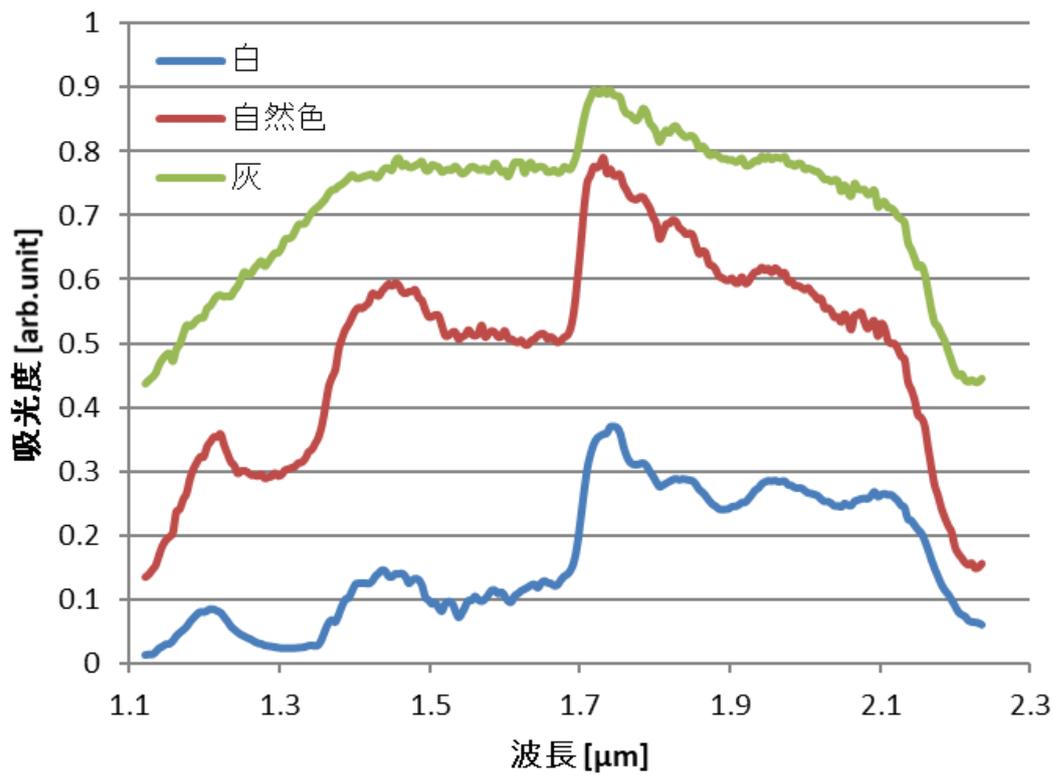


図2-1-3-2-1(18) HSC CNF-PP 静止時スペクトル

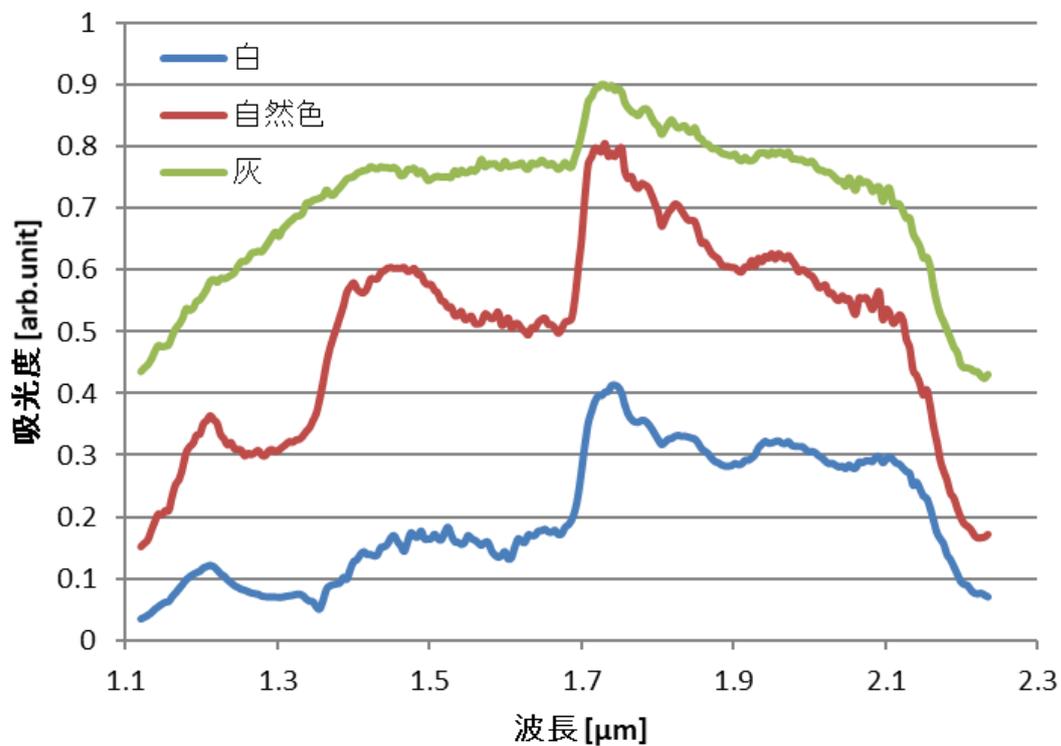


図2-1-3-2-1(19) HSC CNF-PP 3 m/s動作時スペクトル

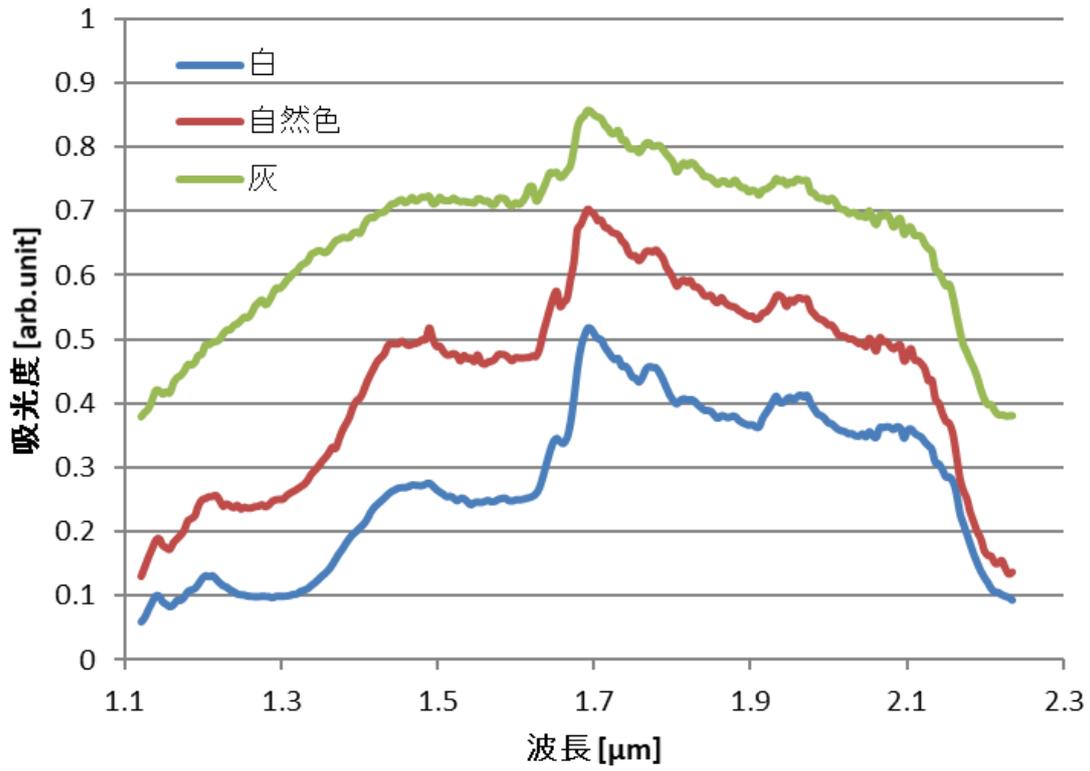


図2-1-3-2-1(20) HSC CNF-ABS 静止時スペクトル

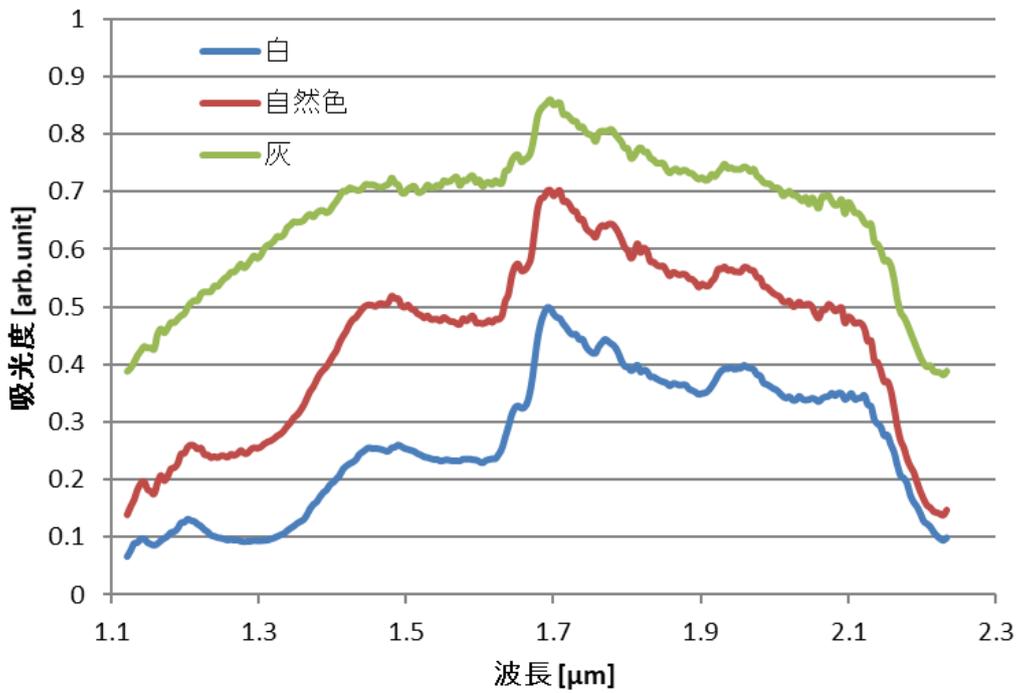


図2-1-3-2-1(21) HSC CNF-ABS 3 m/s動作時スペクトル

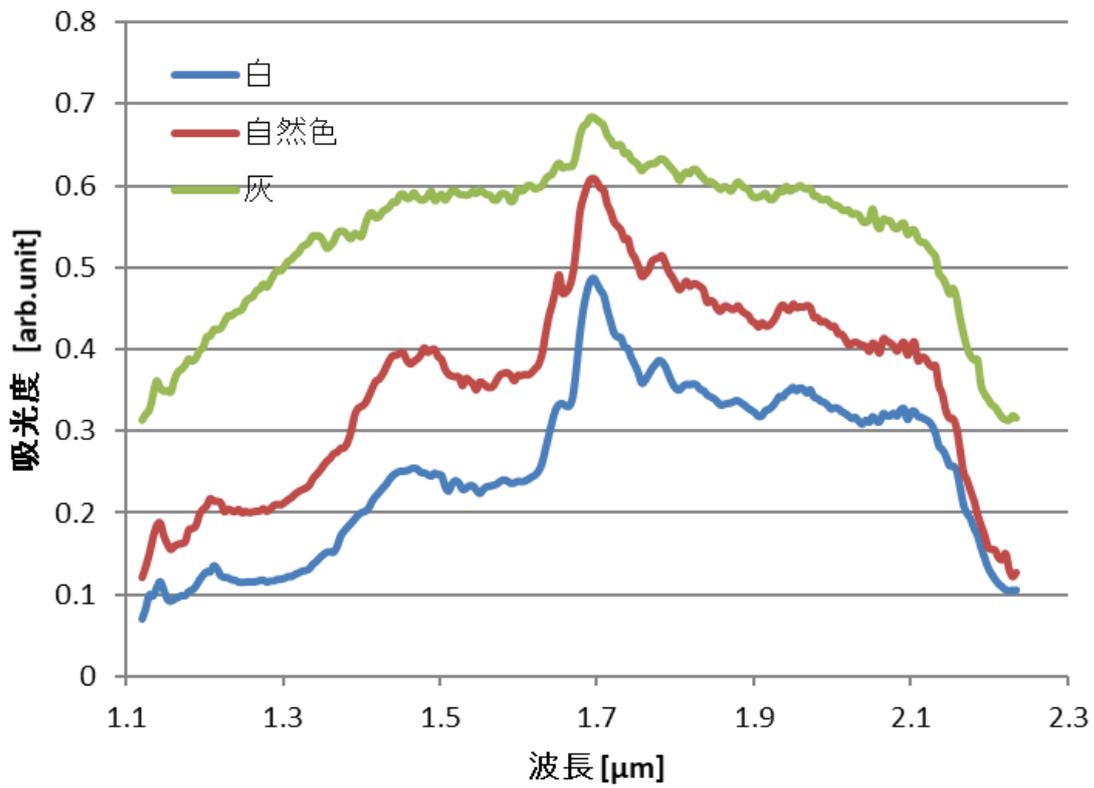


図2-1-3-2-1(22) HSC CNF-PS 静止時スペクトル

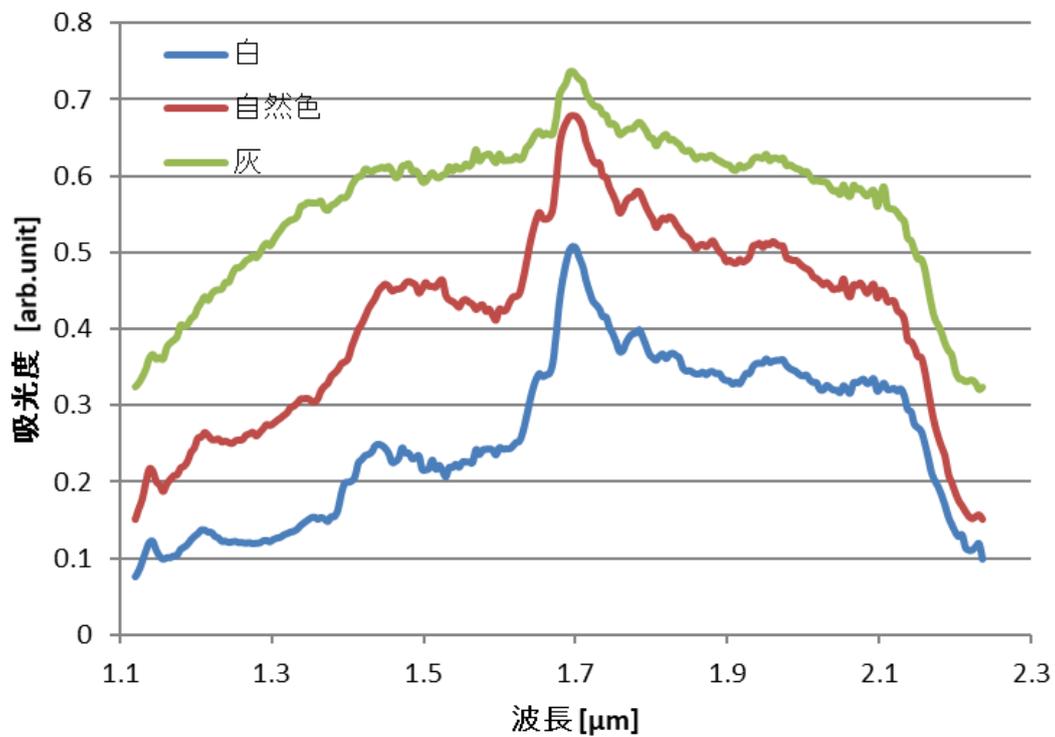


図2-1-3-2-1(23) HSC CNF-PS 3 m/s動作時スペクトル

2-1-3-2-2. 濃色系樹脂への適応検討

前述のとおり、濃色系樹脂（特に黒色系）は、赤外線を吸収するため反射光が減衰する。減衰状況を確認検証するため、図2-1-3-2-2(24)に示すような黒色系の樹脂片を製作し、図2-1-3-1(2)に示す近赤外線分光器で、白色と黒色のCNF複合樹脂スペクトルを計測した。結果を図2-1-3-2-2(25)に示す。白色樹脂では特徴スペクトルが計測されているが、黒色樹脂では近赤外線での反射光減衰によりスペクトル成分に対ししてノイズ成分が多いため、特徴スペクトルが確認できない状況である。



図2-1-3-2-2(24) 黒色系樹脂サンプル

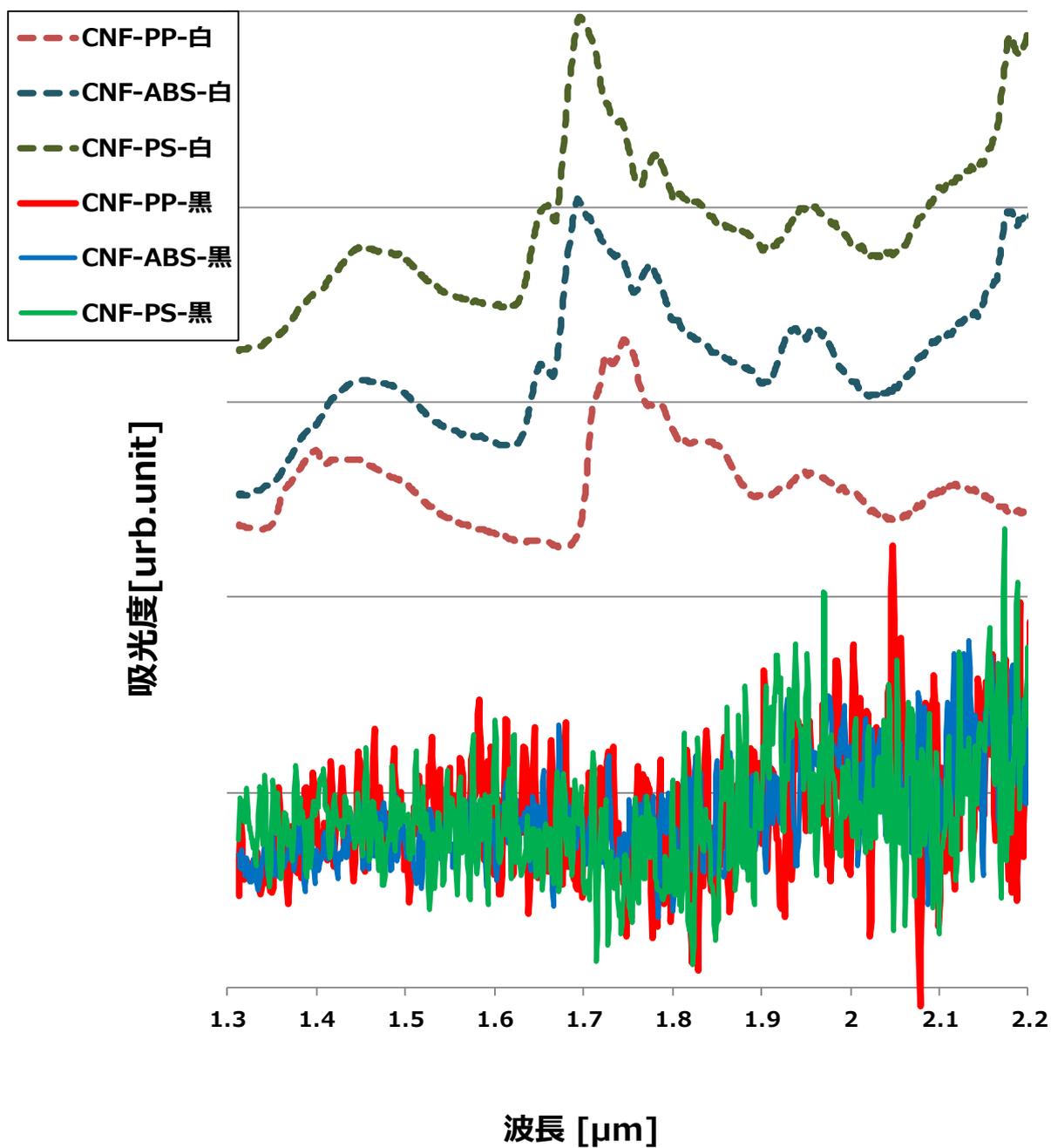


図2-1-3-2-2(25) 近赤外分光器で計測した白色・黒色の樹脂スペクトル

また、図2-1-3-1(3)に示す量産用選別装置においても、静止時の黒色 (b) スペクトルを取得して評価を行った。図2-1-3-2-2(26)はCNF-PP、図2-1-3-2-2(27)はCNF-ABS、図2-1-3-2-2(28)はCNF-PSのスペクトルのグラフであり、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)と比較を行っている。いずれの樹脂においても、特徴スペクトルは、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)と、黒色 (b) では大きく異なっており、スペクトル波形のピークの大きさは白色 > 自然色 > 灰色 > 黒色の順であり、白色系から濃色系になるにつれて反射強度が極端に下がる傾向が見られ、黒色については判別不可の状況である。

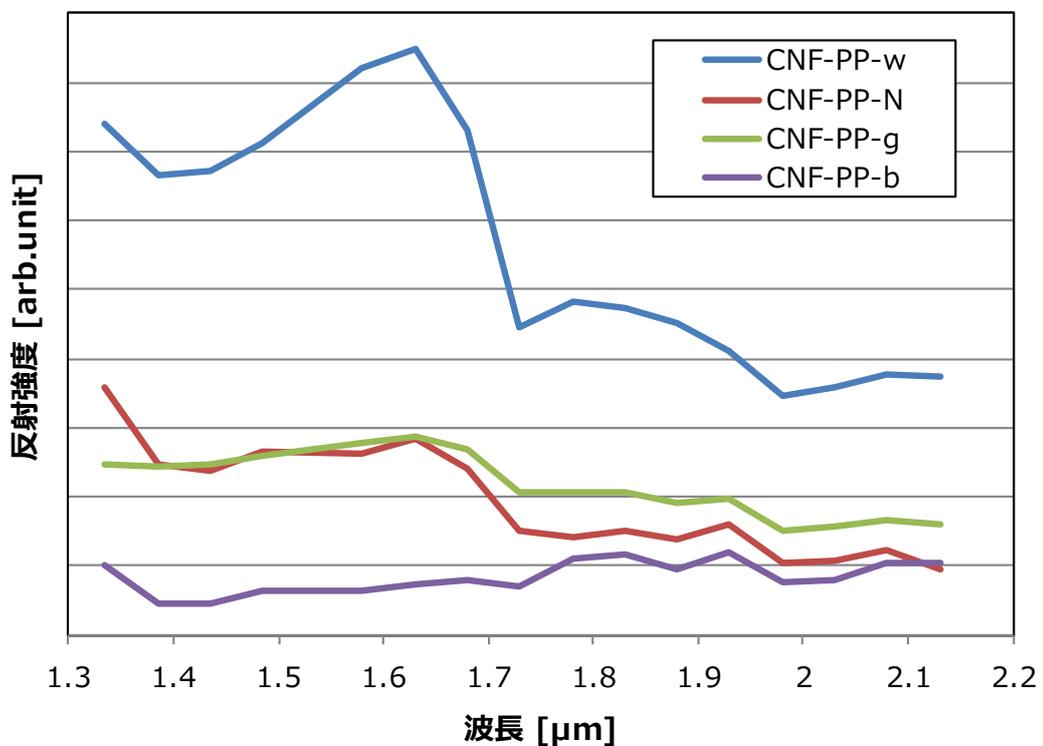


図2-1-3-2-2(26) 量産用選別装置 CNF-PP 黒色樹脂スペクトル

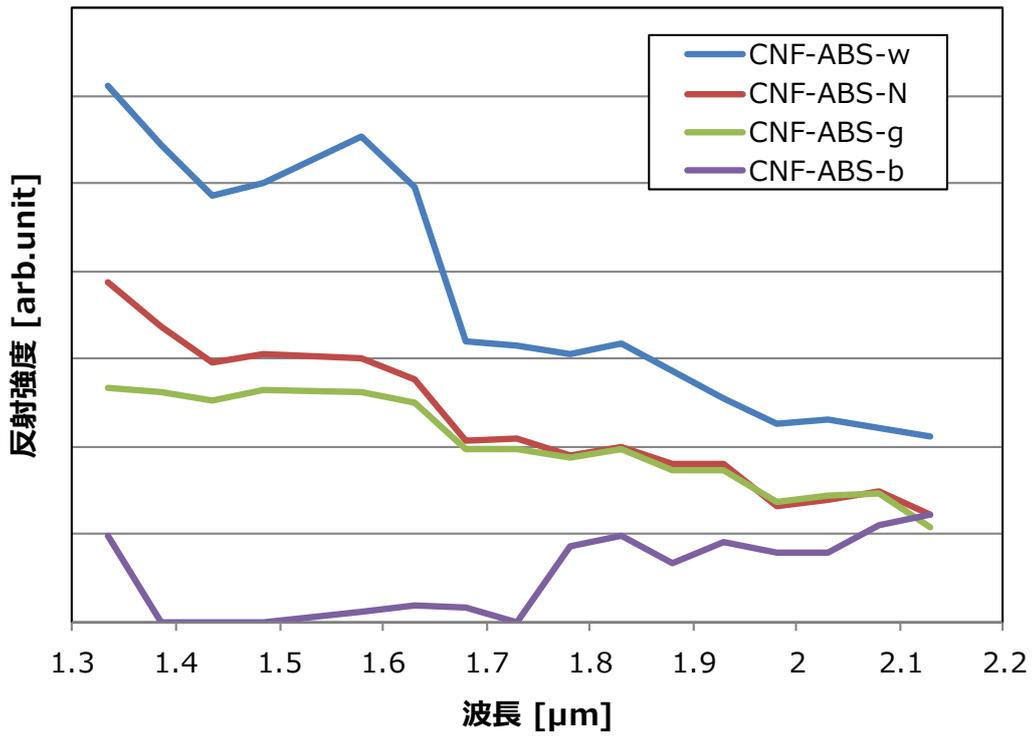


図2-1-3-2-2(27) 量産用選別装置 CNF-ABS 黒色樹脂スペクトル

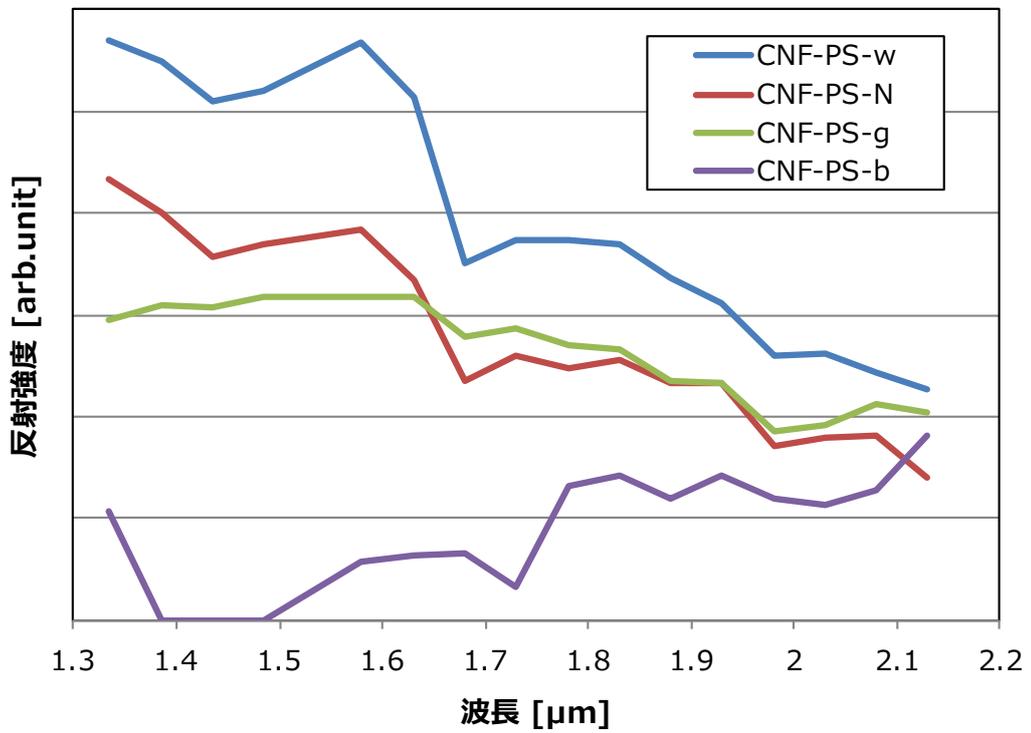


図2-1-3-2-2(28) 量産用選別装置 CNF-ABS 黒色樹脂スペクトル

加えて、図2-1-3-2-1(17)に示すハイパースペクトルカメラで近赤外線のスぺクトルを測定した。ハイパースペクトルカメラによる計測では、樹脂を載置しているコンベアのスぺクトルも比較として取得した。図2-1-3-2-2(29)は静止時のスぺクトルであり、図2-1-3-2-2(30)は3 m/s動作時のスぺクトルである。いずれも樹脂由来の特徴スぺクトルは判別できず、コンベアとの差異も見られないほど反射強度が低下することが分かる。

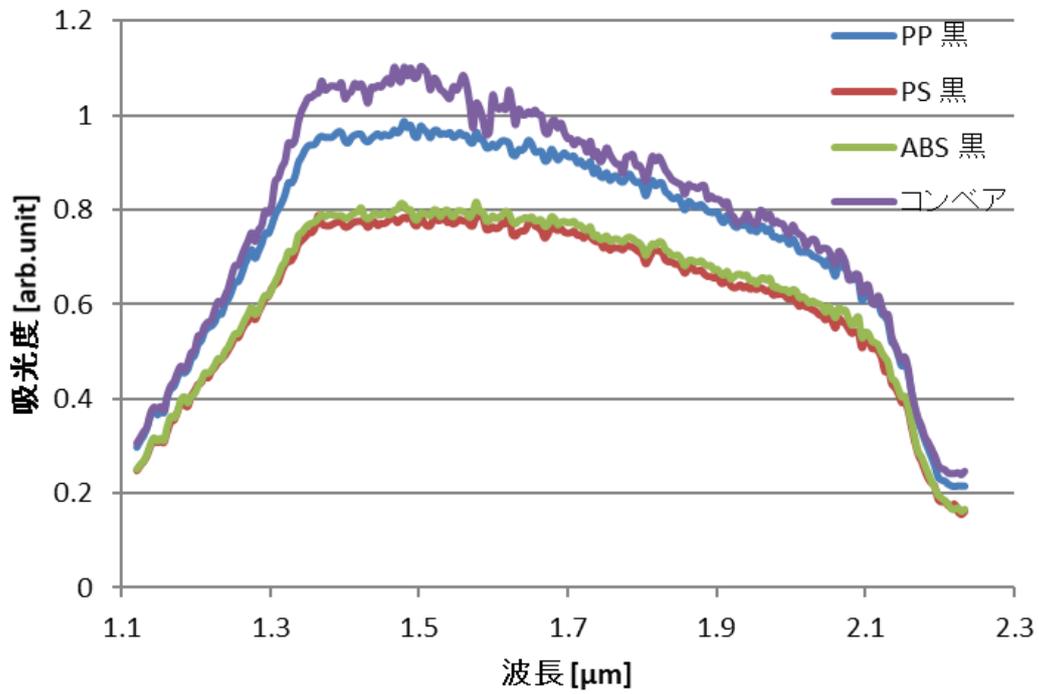


図2-1-3-2-2(29) HSC 黒色樹脂 静止時スペクトル

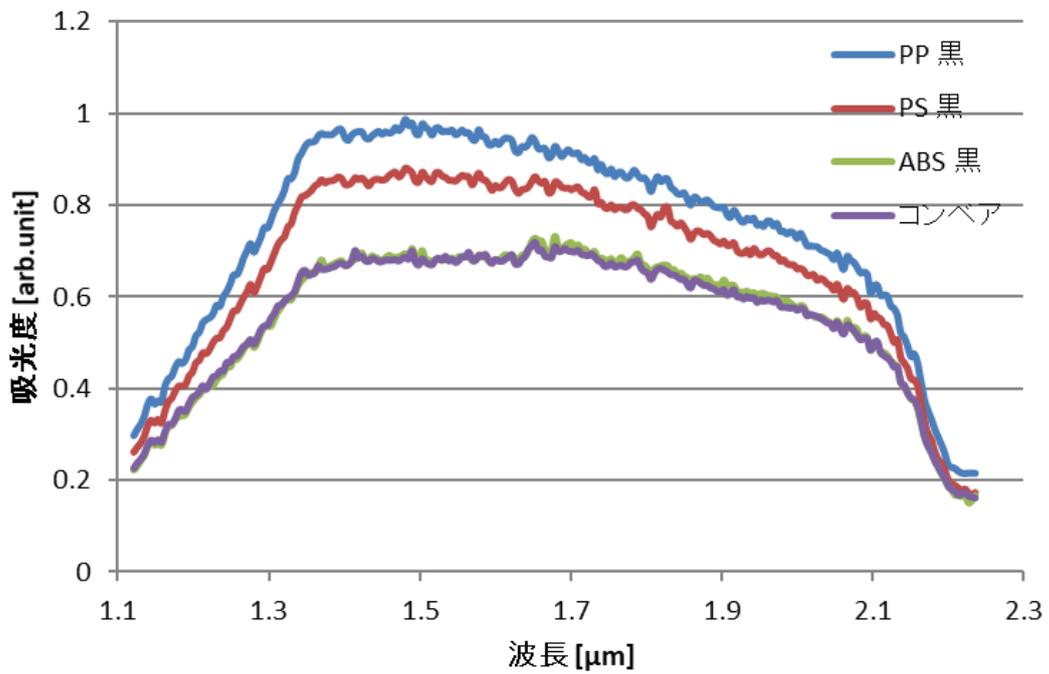


図2-1-3-2-2(30) HSC 黒色樹脂 3 m/s動作時スペクトル

これらの近赤外線での濃色樹脂の反射光減衰に対応するため、濃色系の着色剤による吸収の影響が少ないとされる中赤外線領域にて判別の可能性を検証した。中赤外線領域におけるスペクトルの計測には、図2-1-3-2-2(31)に示す、PerkinElmer社の卓上FTIR装置を使用した。

なお、測定は4回の積算平均を1スペクトルとして出力し、測定時間は約15～30秒程度であった。



図2-1-3-2-2(31) 中赤外線計測用の卓上FTIR装置
(PerkinElmer社カタログより引用)

白色樹脂と黒色樹脂のFTIRスペクトル測定結果において、PPの比較を図2-1-3-2-2(32)、ABSの比較を図2-1-3-2-2(33)、PSの比較を図2-1-3-2-2(34)に示す。なお横軸は反射率、横軸は波数($1/\text{cm}$)である。また、図2-1-3-2-2(35)はCNF-PP、図2-1-3-2-2(36)はCNF-ABS、図2-1-3-2-2(37)はCNF-PSのスペクトルのグラフであり、白色(w)、自然色(N)、灰色(g)と比較を行っている。いずれの樹脂においても、樹脂由来の特徴スペクトルが確認できている。ブロードなピークではあるが、 $3600 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 付近にCNFに関連するスペクトルの変化が確認できた。

今後、濃色系の樹脂においては、この中赤外線領域での高速検出に向けた検討をしていく必要がある。

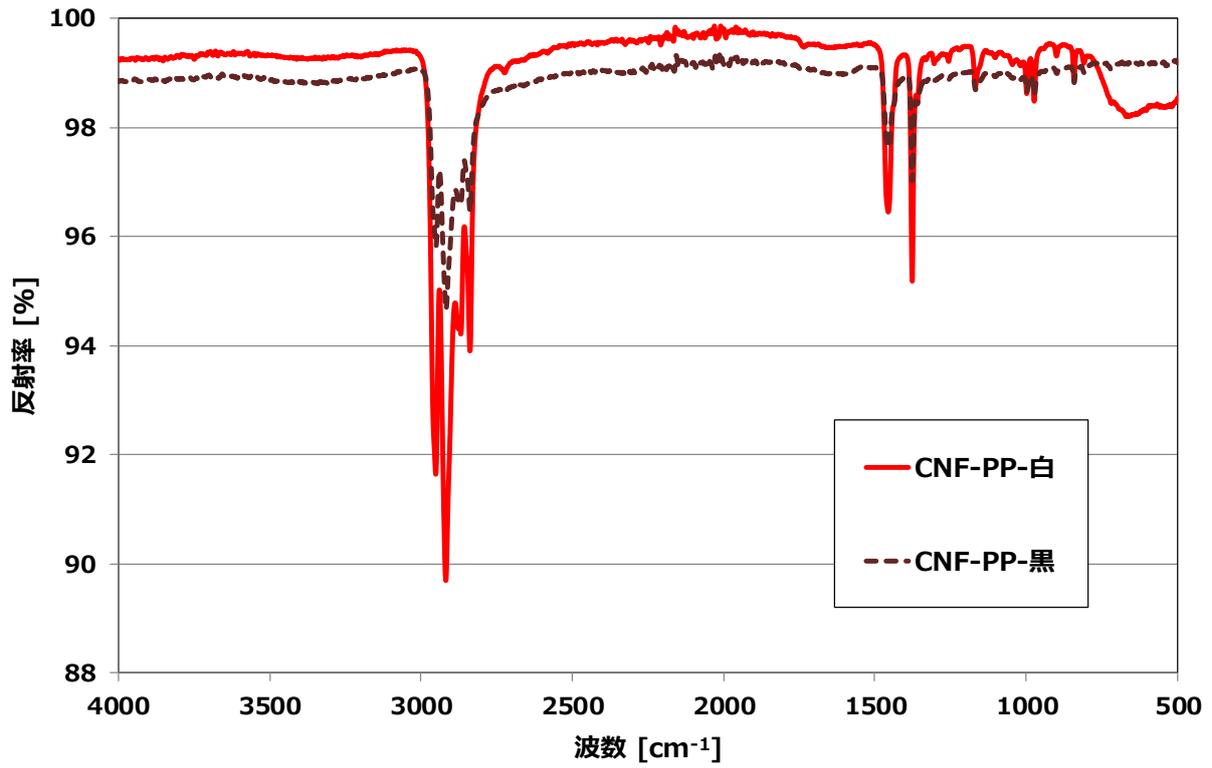


図2-1-3-2-2(32) FTIR 白色樹脂と黒色樹脂のスペクトル (PP)

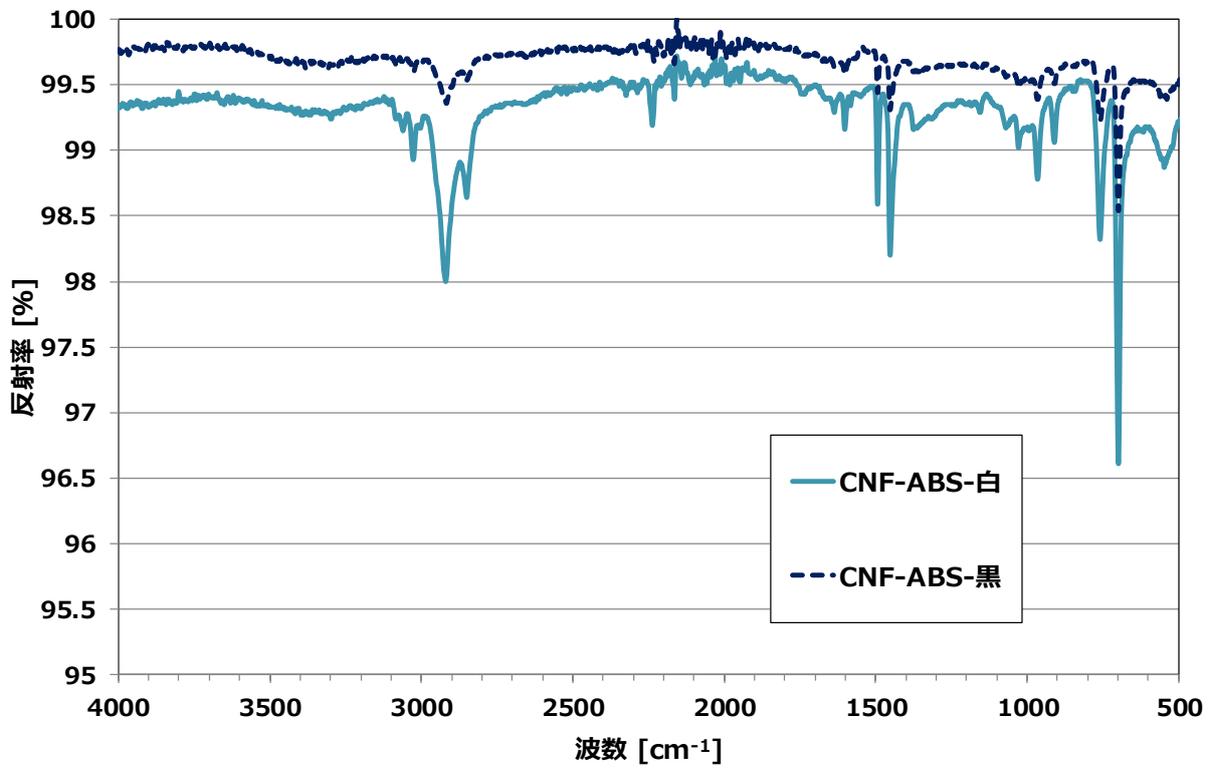


図2-1-3-2-2(33) FTIR 白色樹脂と黒色樹脂のスペクトル (ABS)

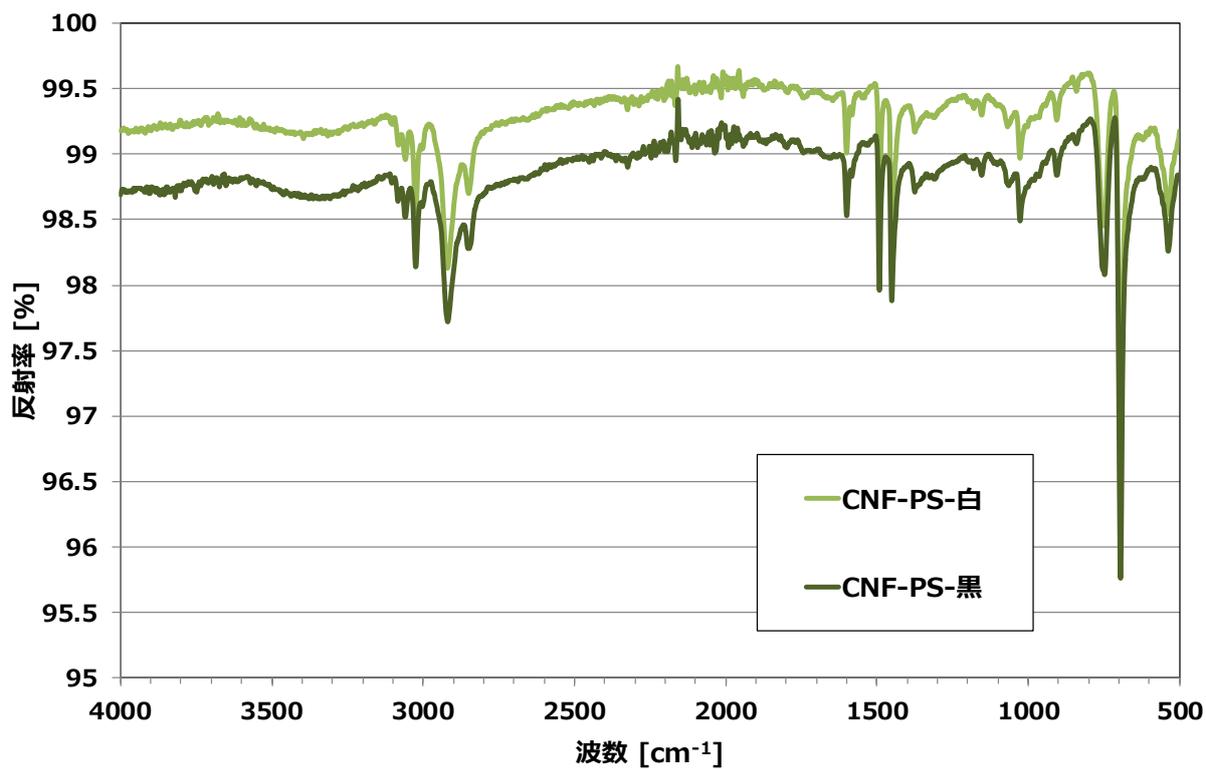


図2-1-3-2-2(34) FTIR 白色樹脂と黒色樹脂のスペクトル (PS)

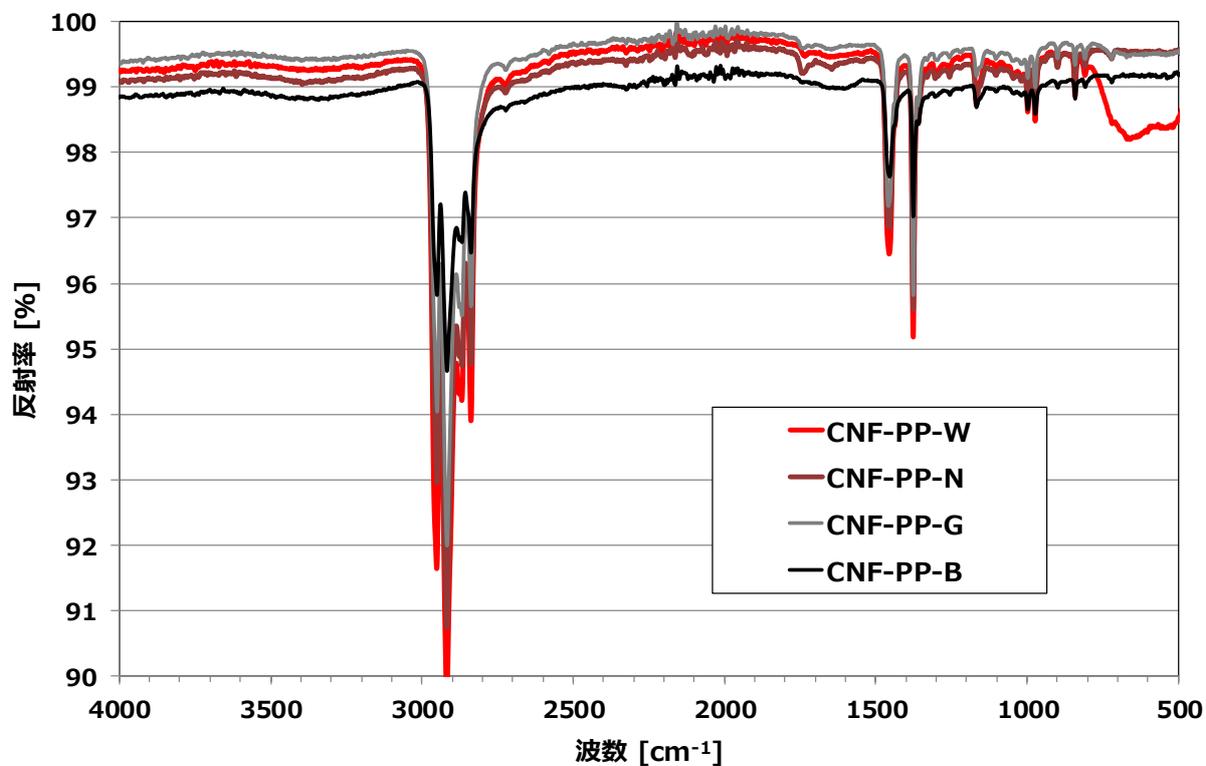


図2-1-3-2-2(35) FTIR CNF-PP 黒色樹脂スペクトル

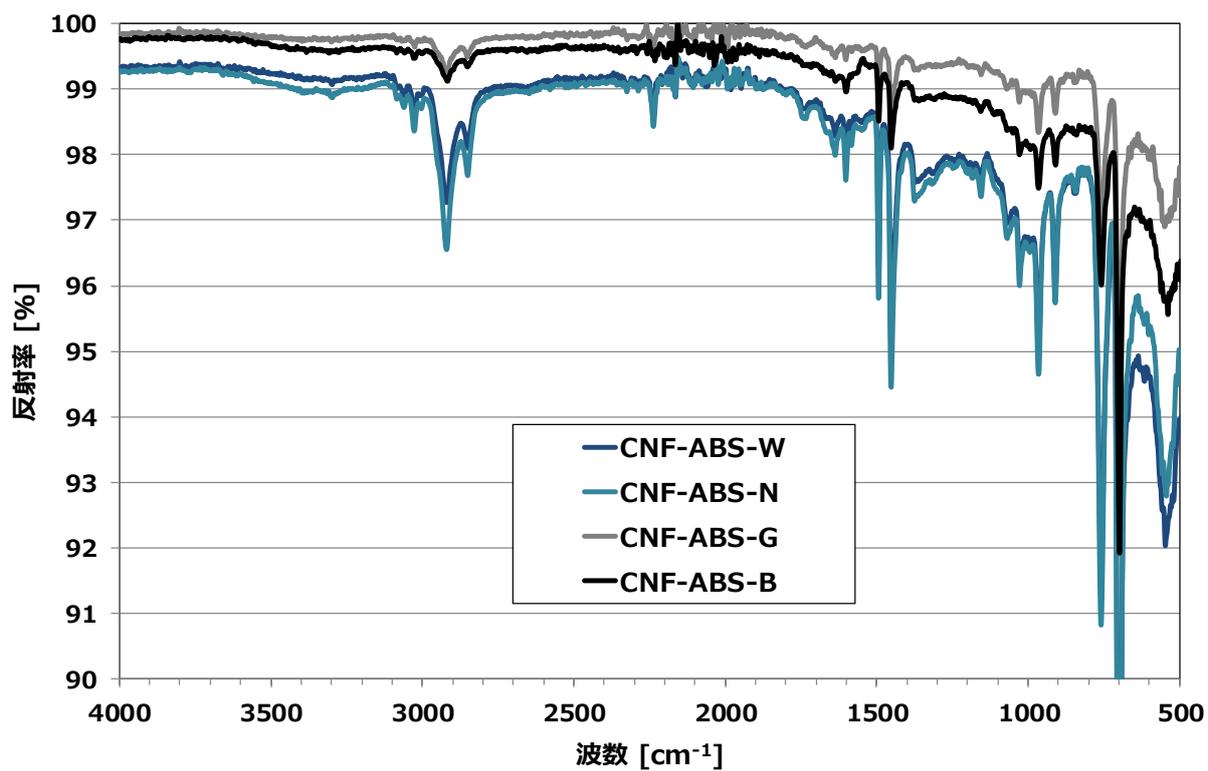


図2-1-3-2-2(36) FTIR CNF-ABS 黒色樹脂スペクトル

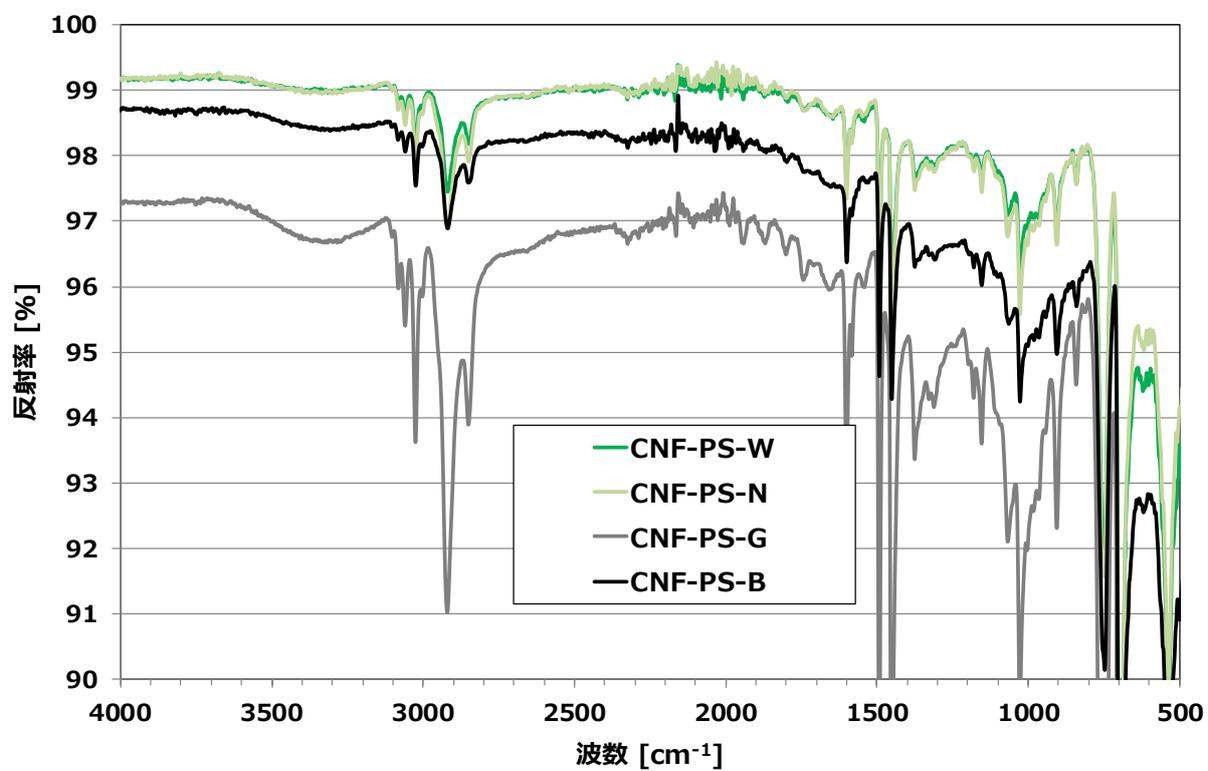


図2-1-3-2-2(37) FTIR CNF-PS 黒色樹脂スペクトル

2-1-3-3. コンベアスピード 3 m/sでの検出実証

2-1-3-3-1. 評価サンプルの作製、準備

量産同等の評価サンプルは準備する図 2-1-3-3-1(38)に示す形で準備した。まず、現状のリサイクルプラントで発生している複数発生源のシュレッダーダストから樹脂（PP、PS、ABS）のみを抽出した（①）。次に、あらかじめ製作した CNF 複合樹脂を抽出した樹脂を混ぜることで量産適用後に近い混合樹脂を作製した（②）。

- ① 現状のリサイクルプラントで発生している、複数発生源のシュレッダーダストから樹脂を抽出
- ② CNF複合樹脂と混ぜて、検出検証を実施

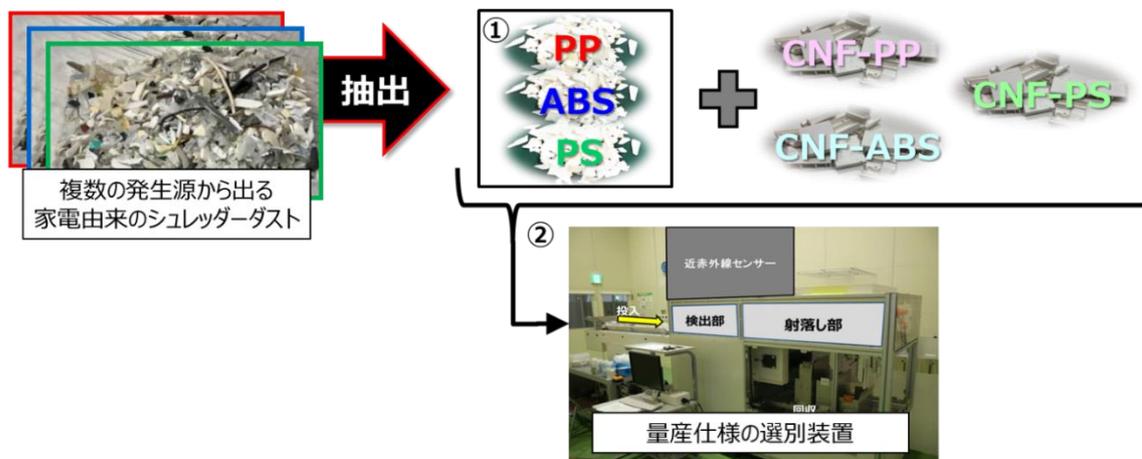


図2-1-3-3-1(38) 選別検証における材料の抽出方法

現状のリサイクルプラントで発生している複数発生源のシュレッダーダストから抽出した樹脂を図2-1-3-3-1(39)に示す。



PP樹脂

ABS樹脂

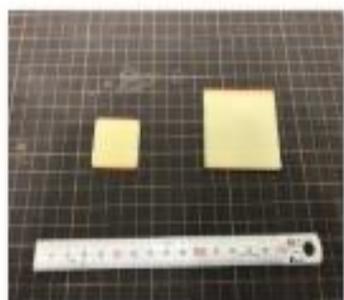
PS樹脂

図2-1-3-3-1(39) シュレッダーダストから抽出した樹脂

また、量産検証用のCNF複合樹脂は、図2-1-3-3-1(40)(41)(42)に示すように、種別はCNF-PP・CNF-ABS・CNF-PS、色は白色・自然色・灰色、大きさは□30mm・□50mmとした。



白色



自然色



灰色

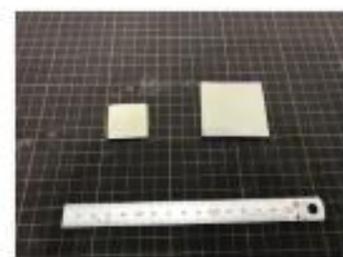
図2-1-3-3-1(40) 量産評価用 CNF-PP樹脂



白色



自然色



灰色

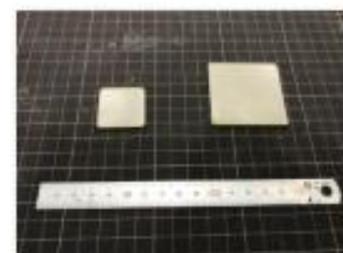
図2-1-3-3-1(41) 量産評価用 CNF-ABS樹脂



白色



自然色



灰色

図2-1-3-3-1(42) 量産評価用 CNF-PS樹脂

複数発生源のシュレッダーダストから抽出した樹脂と、CNF複合樹脂を混ぜた
量産評価用樹脂サンプルを、図2-1-3-3-1(43)に示す。



図2-1-3-3-1(43) 量産評価用 樹脂サンプル

なお、図2-1-3-3-1(43)で樹脂を混合した際の配合は、下記の表2-1-3-3-1(1)に示す通りである。配合ルールは下記の通りである。

- ・ 非CNFサンプルと含CNFサンプルとの重量比は1:1
- ・ PP:ABS:PSは1:1:1(重量比)
- ・ 非CNFサンプルは無作為抽出
- ・ 含CNFサンプルは成形品を使用
- ・ 含CNFサンプルの□30mm：□50mmは1:1(重量比)
- ・ 含CNFサンプルのw:N:gは1:1:1(重量比)

表2-1-3-3-1(1) 量産評価用樹脂サンプルの配合

樹脂種	重量狙い値[g]	樹脂色	実重量[g]	
シュレッダーダスト から抽出した樹脂 (非CNFサンプル)	PP	200	無作為抽出	200.2
	ABS	200	無作為抽出	200.7
	PS	200	無作為抽出	200.6
CNF複合樹脂 (含CNFサンプル)	PP 上段□50 下段□30	100	白色(w)	34.5
			自然色(N)	33.4
			灰色(g)	33.5
		100	白色(w)	33.5
			自然色(N)	34
			灰色(g)	33
	ABS 上段□50 下段□30	100	白色(w)	33
			自然色(N)	32.8
			灰色(g)	32.9
		100	白色(w)	33.7
			自然色(N)	33.4
			灰色(g)	33.2
PS 上段□50 下段□30	100	白色(w)	33.1	
		自然色(N)	32.4	
		灰色(g)	32.6	
	100	白色(w)	33.2	
		自然色(N)	33.2	
		灰色(g)	33	
計	1200		1199.9	

2-1-3-3-2. 検出・選別検証

現在、社内のリサイクルプラントで使用されている選別装置のシステムフローを図 2-1-3-3-2(44)に示す。選別のフローとしては、まず、混合樹脂をコンベア上に散布・搬送する。搬送の途中で、近赤外線センサーにより、直下を通過する樹脂からの反射スペクトルを取得する。取得したスペクトル演算・判別することで、コンベア上を流れる樹脂片を検出する。検出した樹脂片に基づき、回収するノズル直下を通過する際にエアを吐出させることで、任意の樹脂片をそれぞれ回収する。本選別システムにおいては、エアノズルユニットがコンベア流れ方向に3連設置されており、1回の選別で3種類の樹脂片をそれぞれ回収することが可能である。

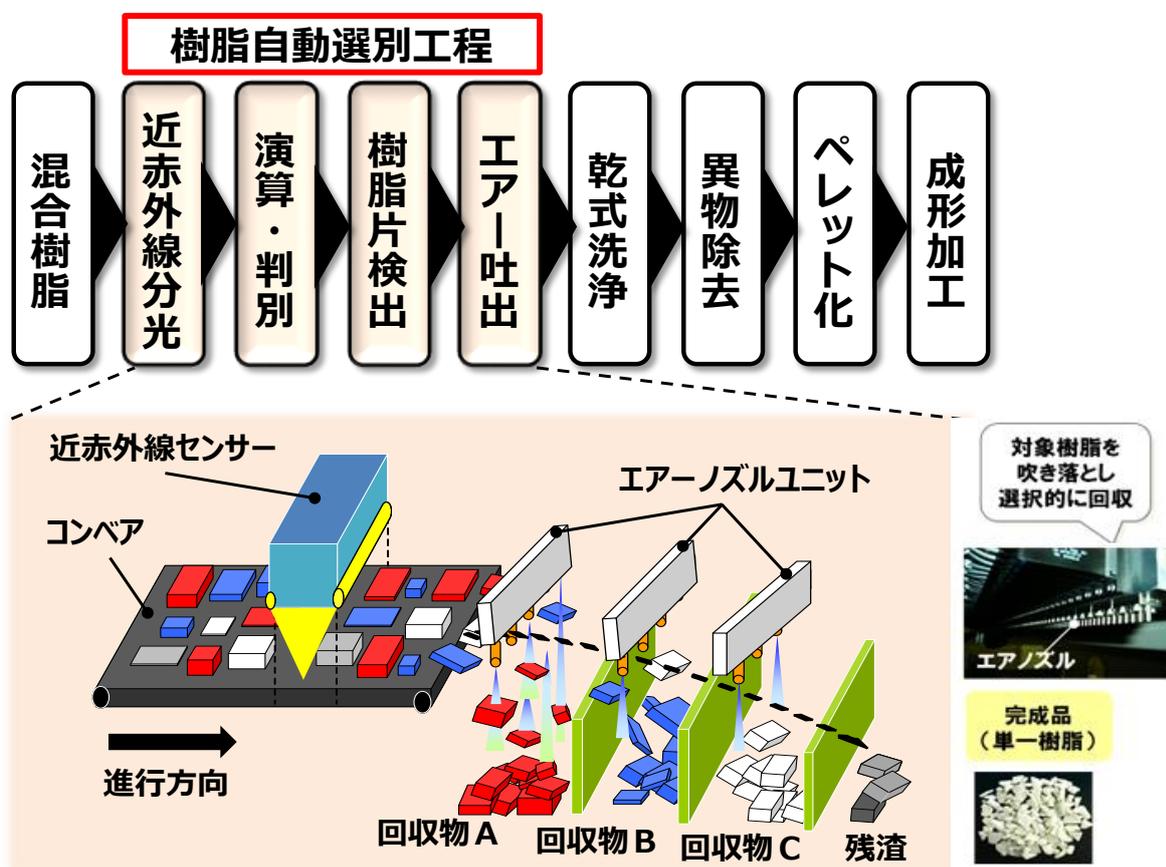


図 2-1-3-3-2(44) 樹脂選別装置のシステムフロー

今年度の事業目標は、コンベアスピード3 m/sで、エアー吐出による選別に必要な樹脂種の検出が、目標である回収率と回収品純度をクリアできるかレベルに達しているどうかを見極めることにある。今回は、効率良くかつ量産条件で検証できることを理由に、図2-1-3-3-2(44)に示すフローにより、エアー吐出による選別まで実施することとした。ただし、検出の確実性を実証するために、量産条件として考えている処理量500kg/hについて、今年度の検証では条件を緩和することとした。処理量500kg/hと大量の樹脂を処理する場合、樹脂が高密度に搬送され、一部に樹脂の重なりが発生する。図2-1-3-3-2(45)に樹脂が高密度に搬送されることにより樹脂が重なってしまう状態の模式図を示す。この状態では、検出性能の見極めが困難である。樹脂の重なりを避けるため、今回は、樹脂を確実に分離し、低密度に搬送することとした。図2-1-3-3-2(46)に、樹脂が重ならず確実に分離されて低密度に搬送されている状態の模式図を示す。今回は、確実に樹脂が分離された状態で搬送されることを優先して検証したため、処理量の計測は行っていない。

樹脂が重なって搬送される場合は、検出性能にも影響を与えるが、エアー吐出による選別性能にも影響を与え、回収率と回収品純度が低下する。今回は、樹脂が確実に分離された状態での選別で回収率と回収品純度の目標をクリアすることを持って、樹脂種の検出性能を見極めることとした。

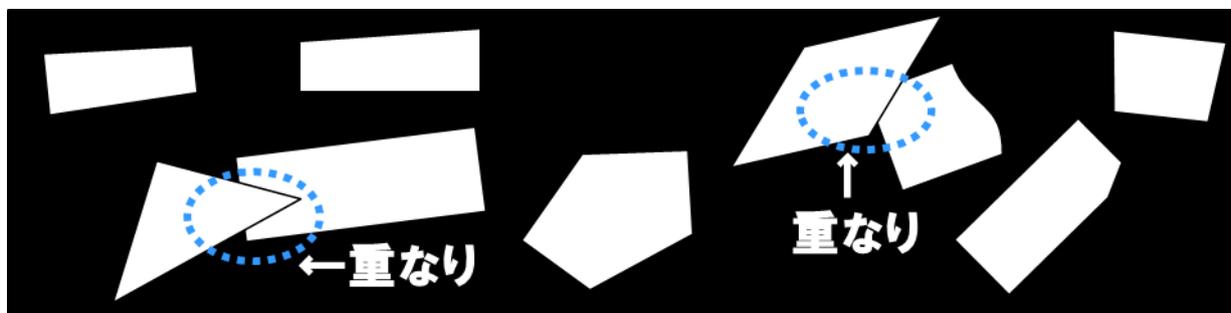


図2-1-3-3-2(45) 高密度搬送による樹脂の重なり



図2-1-3-3-2(46) 樹脂が確実に分離された低密度搬送

図2-1-3-3-2(44)のフローで選別装置により検証した結果を、表2-1-3-3-2(2)に示す。回収率60%以上、回収品純度80%の目標をクリアしている。今回の結果では、CNF-ABSの回収品純度が目標の純度に対して3.9%しか余裕が無く、来年度に向けての最大の課題と認識している。この結果は、量産仕様の選別装置では、PSとABSのスペクトルが酷似していることに起因しており、改善していく必要がある。

表2-1-3-3-2(2) 選別装置による検証結果

		回収量(g)					小計	合計	回収率
		1連目	2連目	3連目	4連目	残渣			
		CNF-PS	CNF-ABS	CNF-PP					
CNF-PS	PS-w□30	32	0	0	3.9	35.9	199.7	79.2%	
	PS-w□50	22.4	0	0	11.1	33.5			
	PS-N□30	17.8	7.7	0	5.8	31.3			
	PS-N□50	27.3	5.3	0	0	32.6			
	PS-g□30	25.8	0	2	5.8	33.6			
	PS-g□50	32.8	0	0	0	32.8			
CNF-ABS	ABS-w□30	0	28.1	0	6	34.1	201.5	90.4%	
	ABS-w□50	0	33.6	0	0	33.6			
	ABS-N□30	0	32	0	2	34			
	ABS-N□50	0	33.1	0	0	33.1			
	ABS-g□30	2	27.8	0	3.9	33.7			
	ABS-g□50	0	27.6	0	5.4	33			
CNF-PP	PP-w□30	0	0	26.4	7.2	33.6	200.9	77.2%	
	PP-w□50	0	0	29.2	5	34.2			
	PP-N□30	0	0	27.1	7	34.1			
	PP-N□50	0	0	18.8	14.5	33.3			
	PP-g□30	0	0	20.3	12.2	32.5			
	PP-g□50	0	0	33.2	0	33.2			
非CNF	PS	3.7	0	0	197.6	201.3	201.3	—	
	ABS	0	18.7	6.2	173	197.9			
	PP	0	3.3	0	197.6	200.9			
回収量合計(g)		163.8	217.2	163.2	658	1202.2	1202.2	—	
回収品純度		96.5%	83.9%	95.0%	—	—	—	—	

2-1-4. 結言

CNF-ABS、CNF-PP、CNF-PS の白色系評価サンプルを作製、シュレッダーダストから抽出した PP、ABS、PS を混合し、コンベアスピード 3m/s で CNF 複合樹脂を検出選別する実証を実施、回収率は 77.2%~90.4%、回収品純度は 83.9%~96.5%であった。現時点では、PS と ABS の赤外線スペクトルの特徴差が少なく、CNF-ABS の評価サンプル回収品純度が 83.9%と低い。回収品純度の目標 80%に対して、回収品純度のマージンが少ないため、来年度に改善していく。また、濃色系樹脂で、減衰が少ない中赤外線でスペクトル検出の性能を評価した。近赤外線と比較検証し、樹脂種や色の濃さによる検出性能を、来年度見極める。

2-2. CNF 複合樹脂再生工法の開発・検証

2-2-1. 緒言

CNF 複合熱可塑性樹脂は、ガラス繊維 (GF) や炭素繊維 (CF) で強化した樹脂に対して、そのリサイクル特性の低下が少なく優位性がある。すなわち、GF や CF は、リサイクルする際に必要な射出成形品の粉砕や再生成形工程時の射出シリンダ内可塑化・混練や成形金型ゲート絞り部の流路断面積狭小化による剛直繊維の破断・断裂を避け難く繊維長の維持が困難であり、物性が低下する¹⁾。これに対して、CNF は、天然の木質由来の繊維であり、フィルム素材、透明シート、塗料、化粧品にも用途展開されつつあり、非常に柔軟性に富むため、リサイクル時には、GF や CF ほどの繊維破断はないと考えられる。比曲げ剛性を比較すると、CNF と CF はあまり差異がないが、GF はほぼ半分の値であり、リサイクル工程での繊維破断につながると考えられる。CNF の、この特長を活かし、また、リサイクル活用による初期新材の樹脂ペレット作製時の CO₂ 削減を図るためにリサイクルの取組みを進めることが重要である。

本年度の目標は、強度対応・樹脂種拡大に向けて CNF 複合 PP 樹脂及び CNF 複合 ABS 樹脂のリサイクル性能を高める工程により、その効果及び強度目標の達成を目指すことと、他樹脂への展開性を検討・検証することとした。

2-2-2. アプローチ

CNF 複合樹脂は、全乾式製法で作製^{2)、3)、4)}した CNF 高濃度マスターバッチを希釈し、CNF 配合率が 15% のものを新規投入材とした。すなわち、CNF 複合樹脂としては、家電適用へと検証している CNF を 15% 含有する PP (ポリプロピレン) 樹脂および、PP 樹脂と並び家電部品への適用が多岐にわたる ABS 樹脂を対象とした。以下、CNF 複合 PP 樹脂を CNF-PP、CNF 複合 ABS 樹脂を CNF-ABS と記載する。

既報⁵⁾にて実施した、繰返し熱履歴を受ける複合樹脂に対し、ベース樹脂 (ニートレジン) の熱酸化劣化を抑制する添加剤安定剤を高速ミキサーにて非溶解乾式で高速混練固着付与するペレタイズレス再生工法では、CNF へのダメージが大きく、機械物性が十分保持できなかった。本取組では、図 2-2-1(47)に示すように、成形品を粉砕後、熔融押出成形により再生ペレットを作製した。着色剤は、家電に多く用いられる白色マスターバッチを使用した。これを 100% の再生材比率にて次の再生成形へ供与した。再生成形時は、白色着色剤を追添加せずに繰返し再生を実施した。この時に樹脂の酸化劣化を抑制する酸化防止剤・加工熱安定

剤などの有機添加剤を処方しない場合と、処方する場合の比較検証も行った。これらの再生リサイクル工程を5回繰返し、機械物性、熱特性の保持率を検証した。

有機添加剤の処方量は、成形熱履歴前後の樹脂中の添加剤量を分析し、その消耗量（差分）をベースにし、ペレタイズ時の熔融熱履歴も考慮することにより決定した。

また、樹脂中の CNF のリサイクル時の分散度合や凝集、繊維界面状況などの挙動を SEM（走査型電子顕微鏡）により観察・検証した。

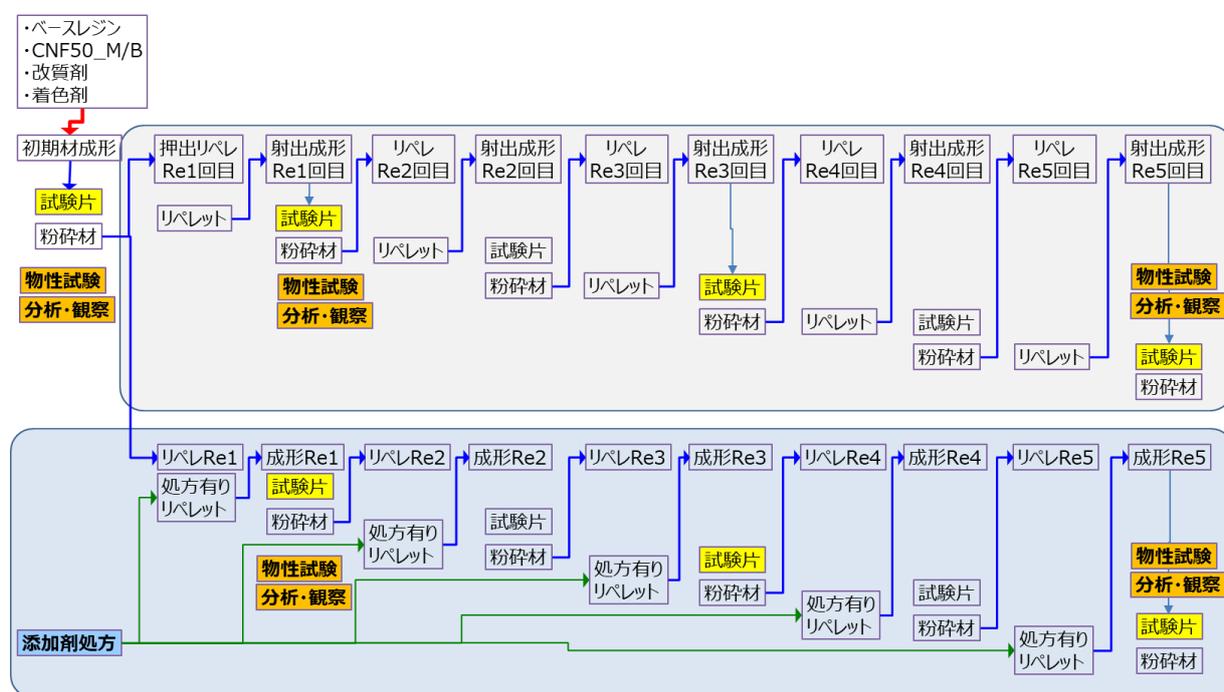


図 2-2-1(47) 繰返し成形熱履歴のフロー

複合樹脂のリサイクル性能（物性保持）の評価のための機械物性試験や熱特性試験等に対し、JIS K7139:2009 に準拠した多目的試験片（ダンベル形引張試験片）を各繰返し再生工程での射出成形において作製した（タイプ A1）。射出成形は、JIS K7152-1 又は JIS K7154-1 の規定によって実施した。

再生ペレット作製のために供与する材料は、成形試験片及び同時に成形された金型内のスプルー、ランナーを粉碎し、粒径（粒度）が 3～5mm 程度のリグライント材（粉碎材）を作製したものである。再生コンパウンドペレットは、二軸混練押出機を使用して作製した。押出成形条件を、CNF-PP の場合を表 2-2-2(3)に、CNF-ABS

の場合を表 2-2-2(4)に示す。CNF の熱による炭化を抑制するために押出機のシリンダの温度条件を低温側で管理することで CNF へのダメージを抑制した。

表 2-2-1(3) CNF-PP 押出成形コンパウンド条件

項目	単位	値
スクリー径	mm	26
L/D	—	64
スクリー回転速度	rpm	200
押出量	kg/h	8

	C1~C15	Head
混練温度 (°C)	130~170	160

表 2-2-1(4) CNF-ABS 押出成形コンパウンド条件

項目	単位	値
スクリー径	mm	26
L/D	—	64
スクリー回転速度	rpm	200
押出量	kg/h	8

	C1~C15	Head
混練温度 (°C)	160~200	200

また、今回の添加剤処方量については、再生ペレット作製 1 回につき、射出成形熱履歴と、ペレット作製押出成形熱履歴の 2 回の熱履歴を受けるため、その影響を考慮した追添加量とした。

2-2-3. 取組み結果

2-2-3-1. 添加剤・安定剤処方検証

ベース樹脂の熱酸化劣化を抑制するための酸化防止剤・安定剤等有機添加剤の熱履歴による消耗量と追添加処方量について検証した。

有機添加剤の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法、高速液体クロマトグラフ質量分析(HPLC/MS)法により定性分析により添加剤種を特定した後、定量分析により添加剤含有量を測定した。

まず、バージンペレット 100%にて射出成形した成形品とその100%リグラインド成形品での添加剤含有量を測定し、1回熱履歴当りの添加剤消耗量を推定した。そして、図 2-2-1(47)にあるフローの各工程の再生ペレタイズ(リペレット)時に毎回同量の添加剤を追添加混練し、処方有りの結果として各種分析・試験を実施した。それに対し、添加剤を追添加しない処方無しの繰返し工程も実施し、処方無し・有りの比較検証を実施した。

PP樹脂、CNF-PP樹脂中のフェノール系酸化防止剤の推移を図 2-2-3-1(48)に、リン系熱安定剤の推移を図 2-2-3-1(49)に示す。

また、CNF-ABS樹脂中のフェノール系酸化防止剤の推移を図 2-2-3-1(50)に、リン系熱安定剤の推移を図 2-2-3-1(51)に示し、もともとのベースABS樹脂に含有されていたビスフェノール系酸化防止剤の含有量推移を図 2-2-3-1(52)に示す。

リン系安定剤 1 は、CNF-PP, CNF-ABS のいずれの場合も 2 ~ 4 回の再生により消耗し尽くしており、その反応物でこれも安定剤の効能を示す安定剤 2 は樹脂中に残っているものの、安定剤 1 の追添加が必要ながわかった。今回の添加処方量は安全側として、押出成形ペレタイズ時の添加剤消耗量と、射出成形時の消耗量とを同量と見做して処方した。図 2-2-3-1(49)や図 2-2-3-1(50)でも明らかのように、今回のこの処方量は過大であり、現状の半分以下の処方量でも十分含有量を維持できていることが予見できる。すなわち今回の押出条件下でのペレタイズ時の添加剤消耗は射出成形時のそれに比べて十分少ないと考えられる。

CNF-PP 中のフェノール系酸化防止剤は、バージンペレット中の含有量に対し、初期材では減少しているが、添加処方をしていなくても、その後の熱履歴ではほとんど減少していない。バージンペレットから初期材への変化は初期材ペレットマスターバッチ製作によるものと考えられ、この減少量を補填するためにマスターバッチ製作時か、初期材ブレンド時に、酸化防止剤を添加する必要があると考えられる。フェノール系酸化防止剤を添加処方した場合、図 2-2-3-1(48)の CNF-PP

に対しては上記リン系安定剤 1 と同様の理由で過大であることが確認でき、半減以下にすることが可能と考えられる。

一方、今回は添加していないが、CNF-ABS における図 2-2-3-1(52)でのビスフェノール系酸化防止剤も熱履歴回数を経て減少しているので、リサイクル性能を維持するためには追添加が必要であるが、今回の図 2-2-3-1(51)に示したフェノール系酸化防止剤で代替が可能である。特に経年劣化を抑制するためには、ビスフェノール系、フェノール系酸化防止剤の含有量には注意が必要であり、今回の検証により、適度な酸化防止剤や安定剤の追添加が必要であることが確認できた。

次年度は経年経時劣化を想定し、CNF 複合化樹脂の性能変化を検証していく予定である。

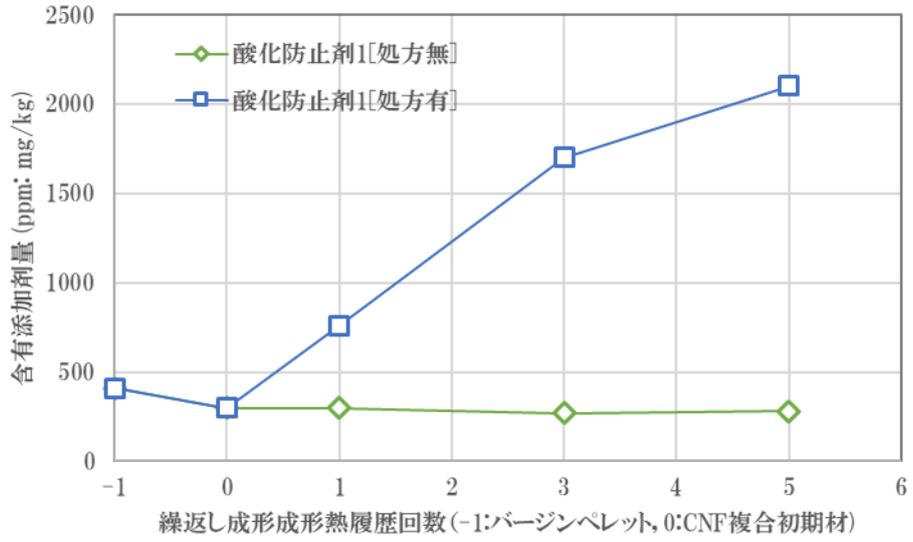


図 2-2-3-1(48) CNF-PP 樹脂中のフェノール系酸化防止剤の含有量の推移

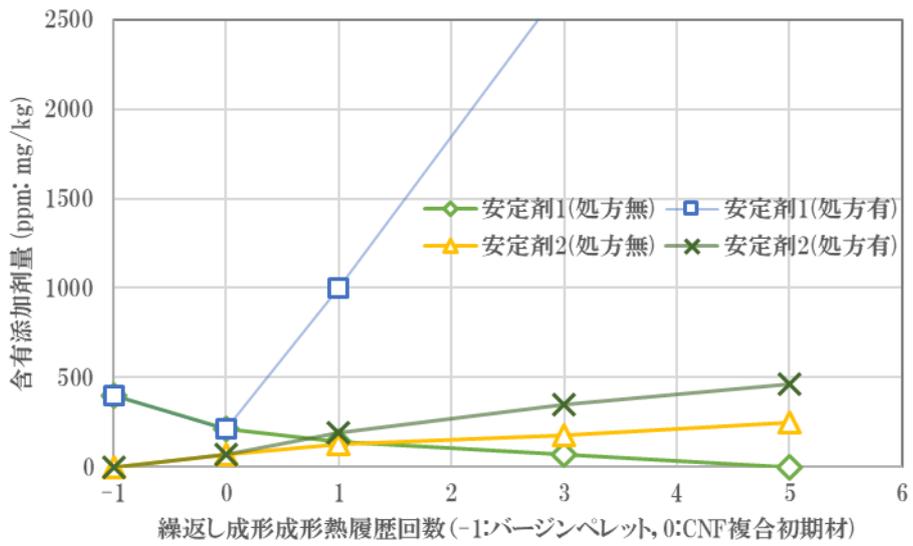


図 2-2-3-1(49) CNF-PP 樹脂中のリン系安定剤の含有量の推移

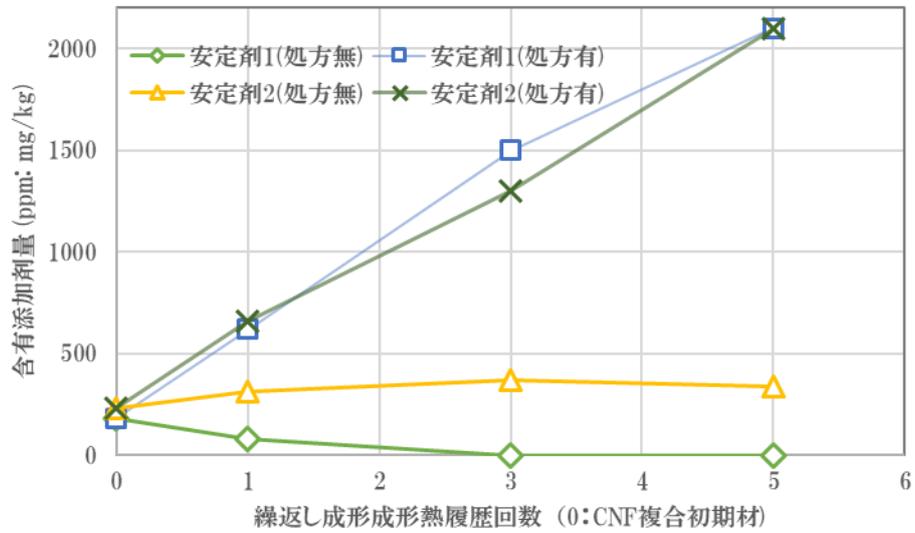


図 2-2-3-1(50) CNF-ABS 樹脂中のリン系安定剤の含有量の推移

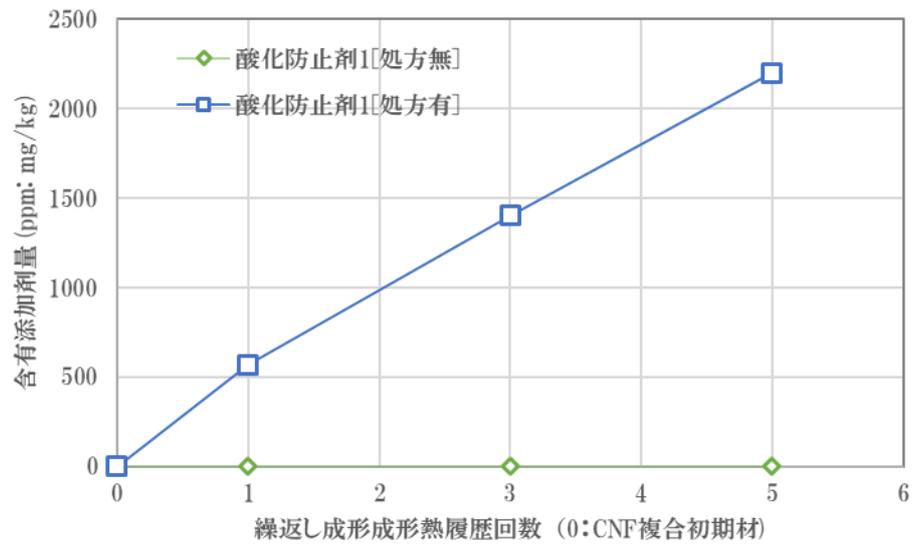


図 2-2-3-1(51) CNF-ABS 樹脂中のフェノール系酸化防止剤の含有量の推移

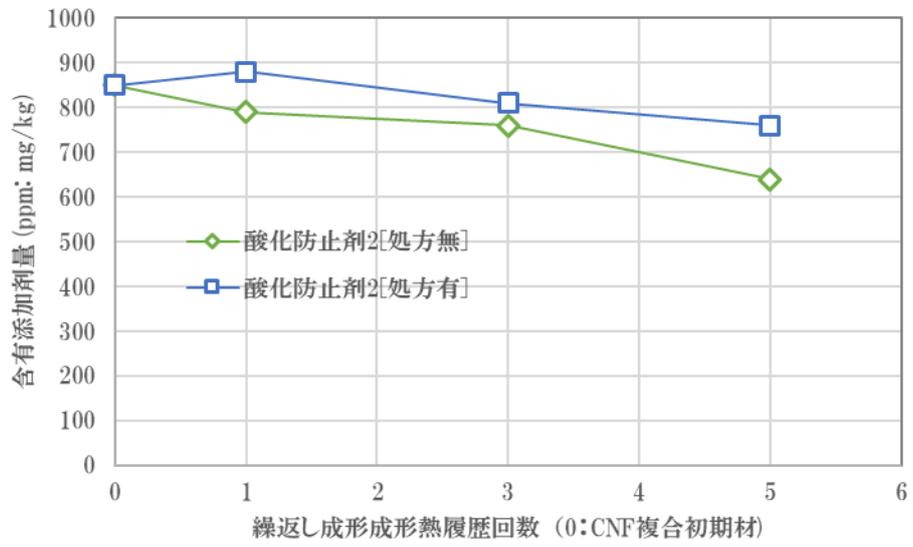


図 2-2-3-1(52) CNF-ABS 樹脂中のビスフェノール系酸化防止剤の含有量の推移

2-2-3-2 繰返し熱履歴による物性劣化とその抑制検証

今回の機械物性、物理物性、熱特性等の特性評価として下記の物性値を測定した。

- ・引張降伏応力(引張強さ), 引張降伏ひずみ、引張破壊応力, 引張破壊ひずみ
- ・引張弾性率
- ・曲げ強さ、曲げ弾性率
- ・シャルピー衝撃強さ
- ・MFR(メルトフローレート)
- ・荷重たわみ温度(熱変形温度)
- ・ビカット軟化温度

これら機械物性、物理的物性、衝撃特性を試験測定し、基本特性の保持度合・低下度合を評価した。物理的特性としてのMFR(メルトフローレート)は、流れ性、成形性の判断基準として評価されるが、樹脂の分子鎖切断で分子量低下を生じ流れ性が増加することから、樹脂分子の劣化度合としても評価の対象と考えられる。

また、今回は、熱履歴による分子量及び分子量分布の評価検証を実施した。

図2-2-1(47)に示したように、繰返し成形熱履歴を5回繰返し、物性等の変化を測定した。表2-2-3-2(5)から表2-2-3-2(12)に、試験条件、測定条件、分析条件を示す。

表 2-2-3-2(5) 引張試験項目および条件

試験方法	JIS K 7161-2 準拠
測定項目	引張強さ、引張伸び、引張弾性率
試験片形状	JIS K 7139 1A 形 多目的試験片(L=175)
試験条件	試験速度 ; 50mm/min(強さ・伸び)※、1mm/min(弾性率)※ ※自動伸び計 AUTO-X 使用 チャック間距離 ; 115mm 標線間距離 ; 75mm 試験温度 ; 23℃ 測定数 ; n=5
試験環境	23℃±2℃、 50%RH ±5%RH
測定装置	万能材料試験機 5966 型(インストロン社製)
測定機関	(株) D J K

表 2-2-3-2 (6) 曲げ試験項目および条件

試験方法	JIS K 7171 準拠、3点曲げ試験
測定項目	曲げ強さ、曲げ弾性率
試験片形状	JIS K 7139 1A 形 多目的試験片(L=175)
試験条件	試験速度 ; 2mm/min 支点間距離 ; 64mm 試験温度 ; 23℃ 測定数 ; n=5
試験環境	23℃±2℃、 50%RH ±5%RH
測定装置	万能材料試験機 5966 型(インストロン社製)
測定機関	(株) D J K

表 2-2-3-2 (7) シャルピー衝撃試験項目および条件

試験方法	ISO 179-1 準拠
測定項目	シャルピー衝撃強さ (ノッチ付)
試験片形状	ISO 179-1/1eA (エッジワイズ) ※多目的試験片平行部から試験片(ノッチングツールによるノッチ付)を5本作製
試験条件	持ち上げ角度 ; 150 度 公称振り子エネルギー ; 0.5J 試験温度 ; 23℃ 測定数 ; n=5
試験環境	23℃±2℃、 50%RH ±5%RH
測定装置	デジタル衝撃試験機 DG-UB 型 ((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株) D J K

表 2-2-3-2 (8) MFR 測定条件

試験方法	ISO 1133 準拠 A 法
乾燥	80℃×12h
試験条件	予熱時間 ; 5 分 試験温度 ; 230℃ (CNF-PP), 220℃ (CNF-ABS) 荷重 ; 2.16kg (CNF-PP), 10kg (CNF-ABS) 測定数 ; n=3
測定装置	メルトインデクサー F-F01 ((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株) D J K

表 2-2-3-2 (9) 荷重たわみ温度測定条件

試験方法	ISO 75-2 準拠
試験片寸法	80×10×t4 (mm)
試験条件	試験片方向 ; フラットワイズ 試験応力 : 0.45MPa (CNF-PP), 1.80MPa (CNF-ABS) 昇温速度 : 120℃/h 規定たわみ : 0.34mm 測定数 ; n=2
測定装置	HDT テスター 3M-2V ((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株) D J K

表 2-2-3-2 (10) ビカット軟化温度測定条件

試験方法	JIS K 7206 準拠
試験片寸法	40×10×t4 (mm)
試験条件	B50 法 (CNF-PP), A50 法 (CNF-ABS) 試験開始温度 : 25℃ 規定侵入深さ : 1mm (CNF-PP) 1mm, 0.1mm (CNF-ABS)※ 測定数 ; n=2
測定装置	HDT テスター 3M-2V ((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株) D J K

表 2-2-3-2 (11) PP 樹脂の分子量、分子量分布測定条件概要

測定方法	高温 GPC(ゲル浸透クロマトグラフ法)によるポリプロピレン換算分子量測定
測定装置	東ソー製 HLC-8121GPC/HT
溶離液	σ ジクロロベンゼン (0.5g/L ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) 含有)
標準試料	ポリスチレン
測定機関	(一財) 化学物質評価研究機構 (C E R I)

表 2-2-3-2 (12) ABS 樹脂の分子量、分子量分布測定条件概要

測定方法	GPC(ゲル浸透クロマトグラフ法)によるポリスチレン換算分子量測定
溶離液	THF 1.0mL/min
標準試料	ポリスチレン
測定機関	(一財) 化学物質評価研究機構 (C E R I)

2-2-3-3 CNF 複合 PP 樹脂における検証結果

2-2-3-3 (1) 機械物性、熱特性の評価

CNF-PP 初期材成形試験片の引張試験結果の引張応力-ひずみ線図を図 2-2-3-3(53)に、曲げ応力-ひずみ線図を図 2-2-3-3(54)に示す。

再生試験片の引張試験結果の図を図 2-2-3-3(55)から図 2-2-3-3(60)に示す。図 2-2-3-3 (55)添加剤処方無し再生 1 回目、図 2-2-3-3 (56)添加剤処方有り再生 1 回目、図 2-2-3-3 (57)添加剤処方無し再生 3 回目、図 2-2-3-3 (58)添加剤処方有り再生 3 回目、図 2-2-3-3 (59)添加剤処方無し再生 5 回目、図 2-2-3-3 (60)添加剤処方有り再生 5 回目、の結果である。

また、曲げ試験結果の図を図 2-2-3-3(61)から図 2-2-3-3(66)に示す。図 2-2-3-3 (61)添加剤処方無し再生 1 回目、図 2-2-3-3 (62)添加剤処方有り再生 1 回目、図 2-2-3-3 (63)添加剤処方無し再生 3 回目、図 2-2-3-3 (64)添加剤処方有り再生 3 回目、図 2-2-3-3 (65)添加剤処方無し再生 5 回目、図 2-2-3-3 (66)添加剤処方有り再生 5 回目、の結果である。

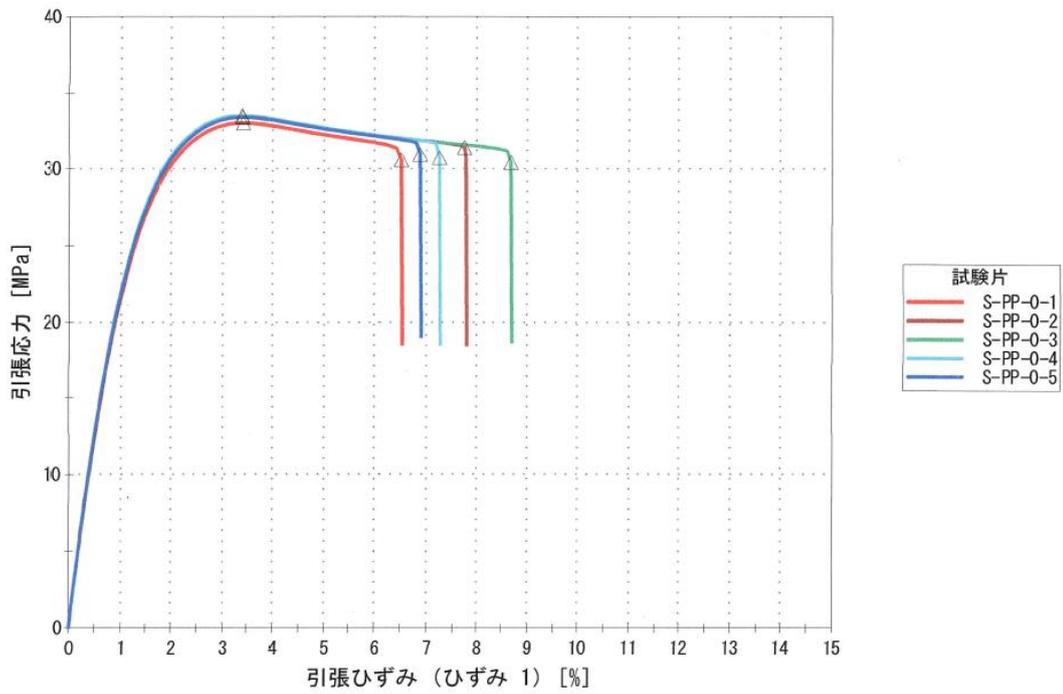


図 2-2-3-3(53) CNF-PP 初期材成形品の引張応力—ひずみ線図

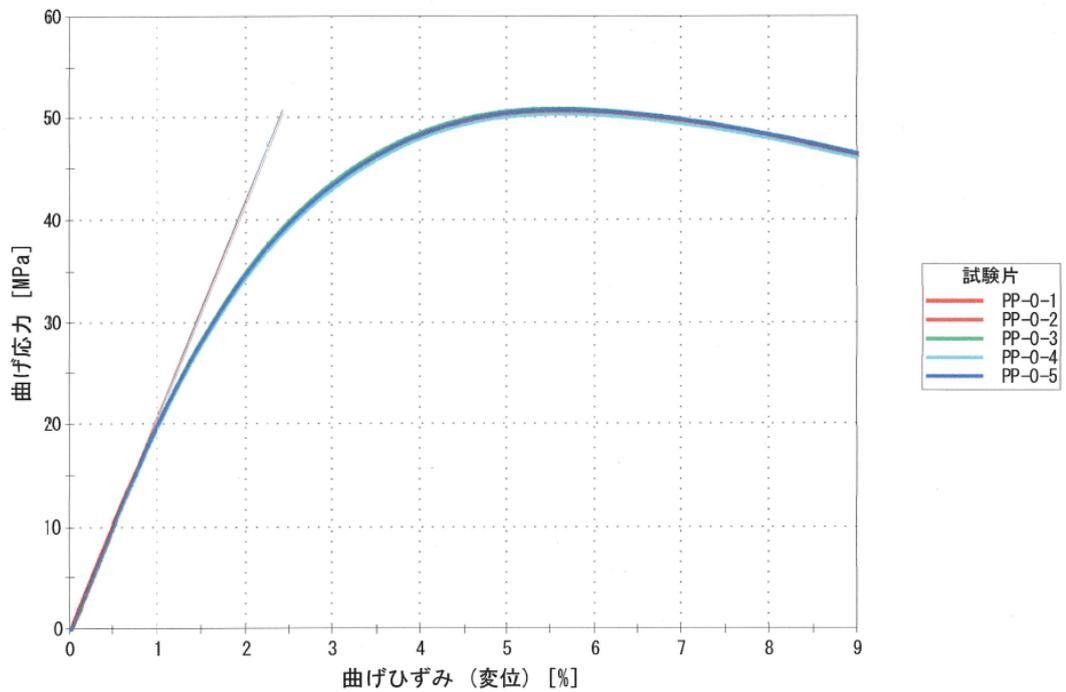


図 2-2-3-3(54) CNF-PP 初期材成形品の曲げ応力—ひずみ線図

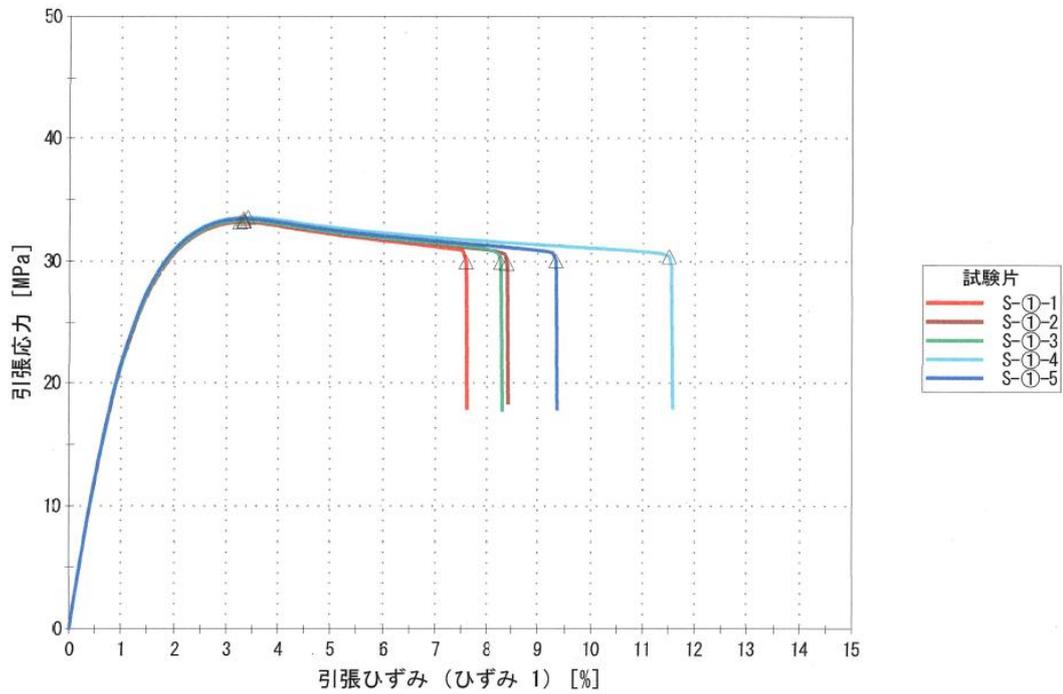


図 2-2-3-3(55) CNF-PP 添加剤処方なし再生 1 回目成形品引張応力ひずみ線図

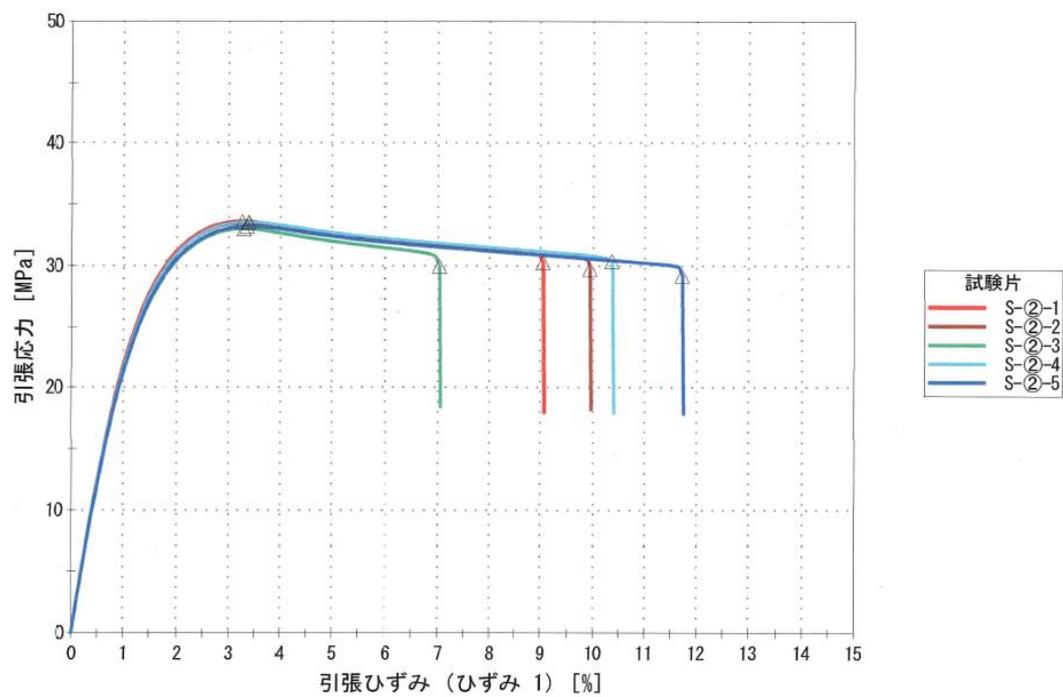


図 2-2-3-3(56) CNF-PP 添加剤処方あり再生 1 回目成形品

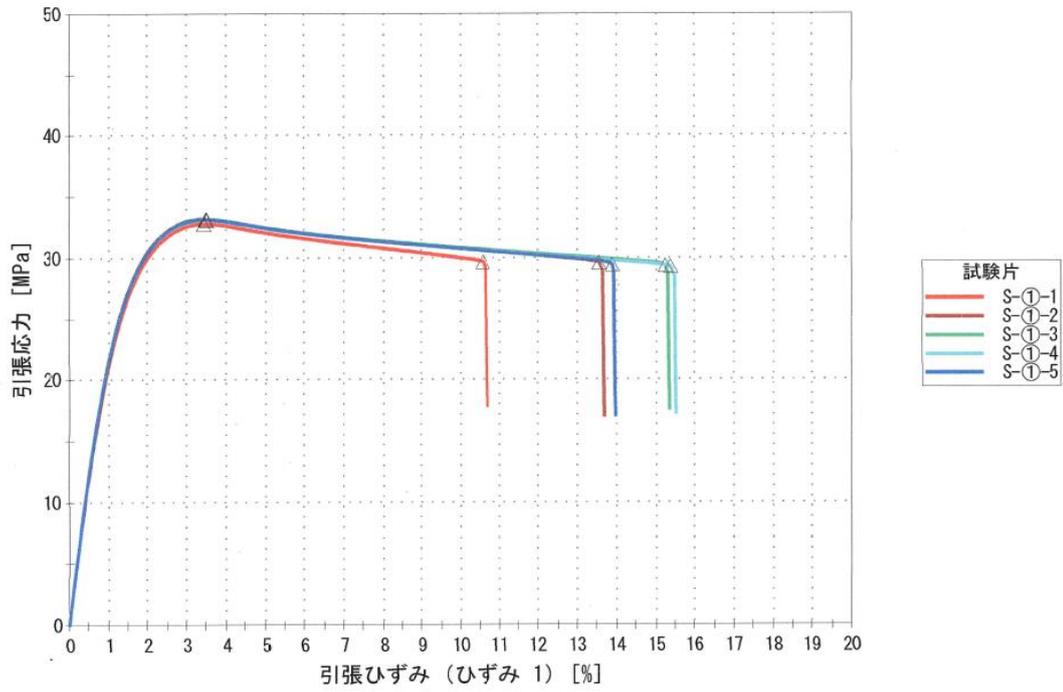


図 2-2-3-3(57) CNF-PP 添加剤処方無し 再生 3 回目成形品

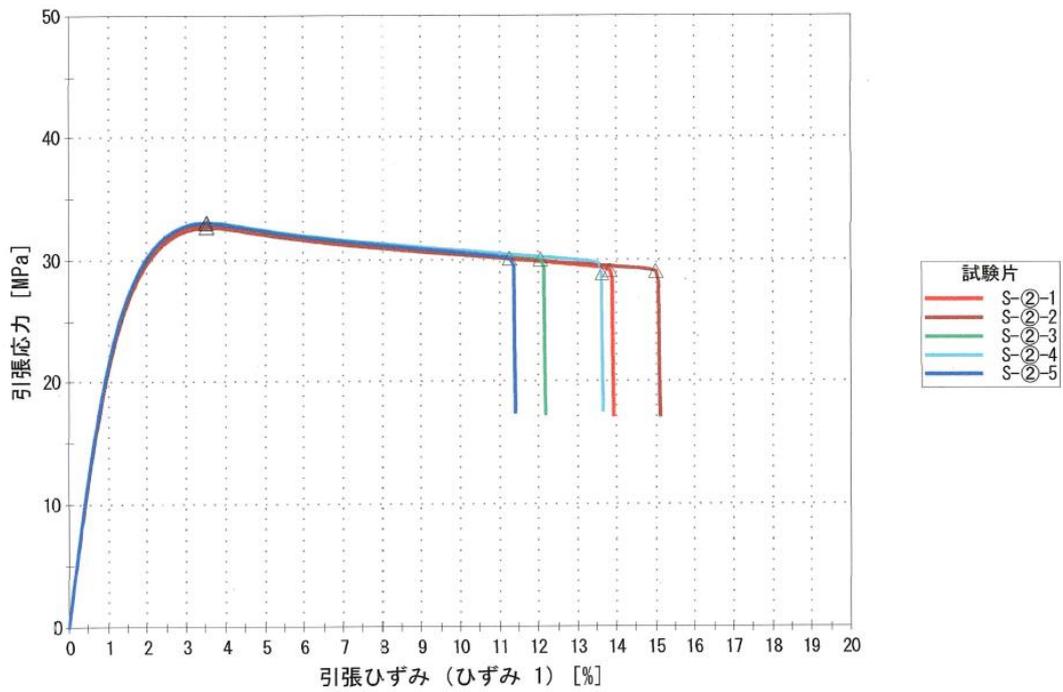


図 2-2-3-3(58) CNF-PP 添加剤処方有り 再生 3 回目成形品

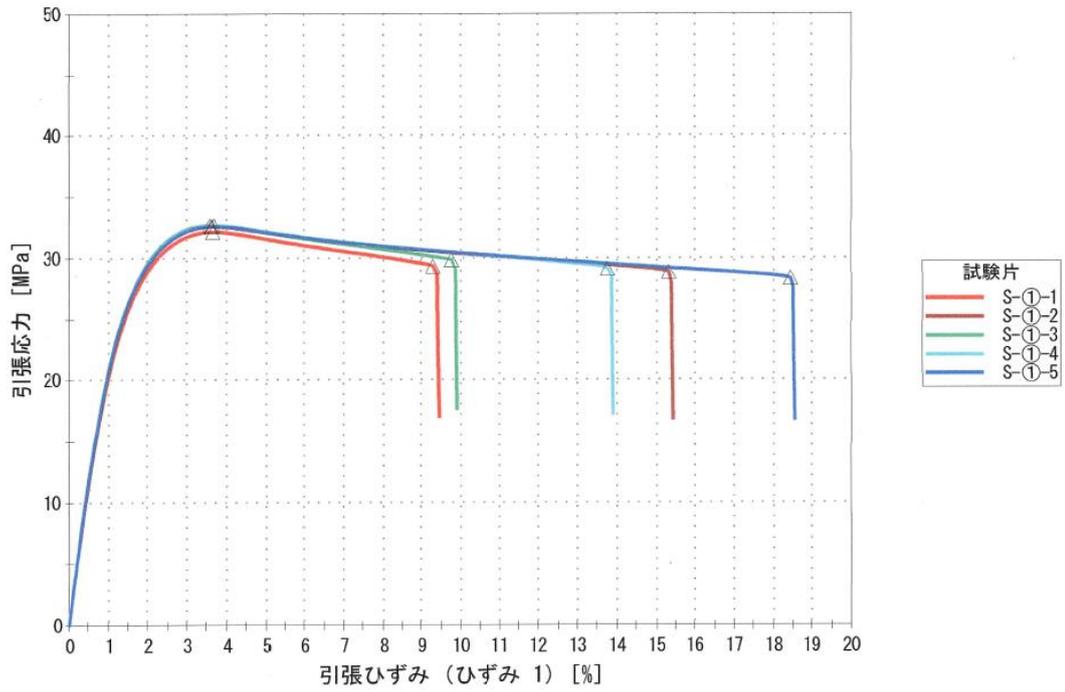


図 2-2-3-3(59) CNF-PP 添加剤処方無し 再生 5 回目成形品

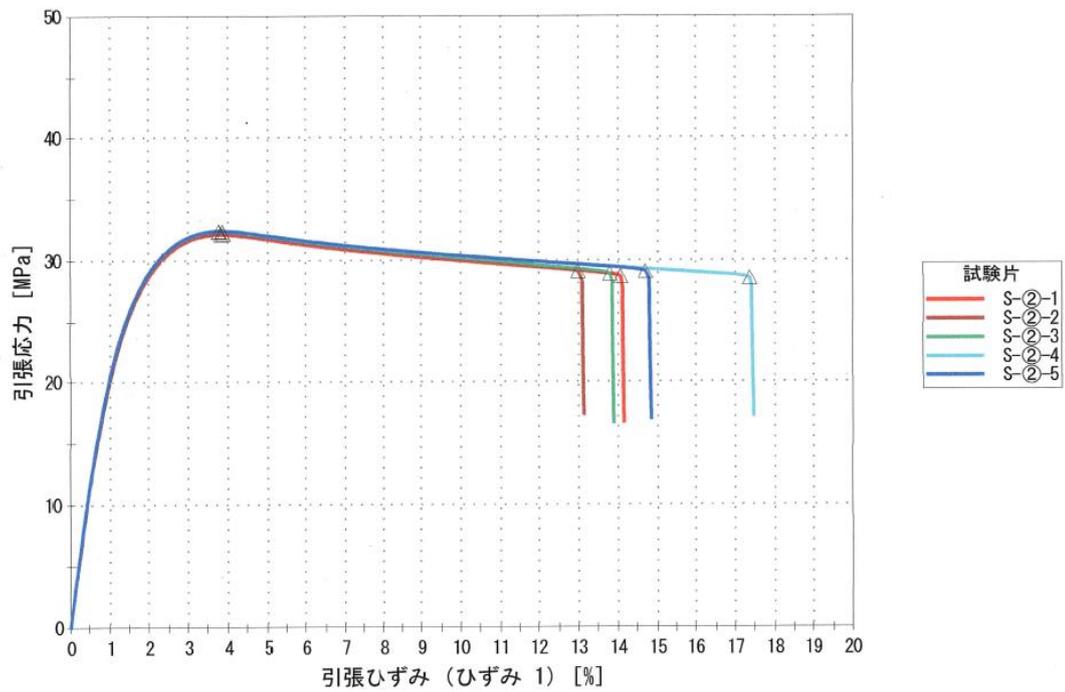


図 2-2-3-3(60) CNF-PP 添加剤処方有り 再生 5 回目成形品

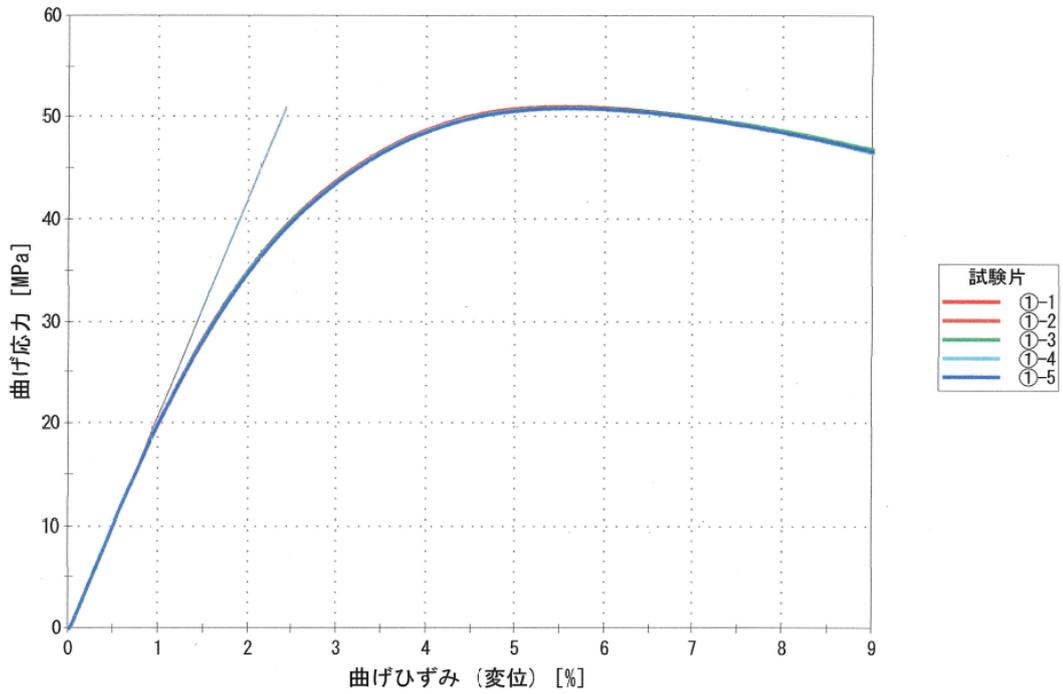


図 2-2-3-3(61) CNF-PP 添加剤処方無し再生 1 回目 曲げ応力-ひずみ線図

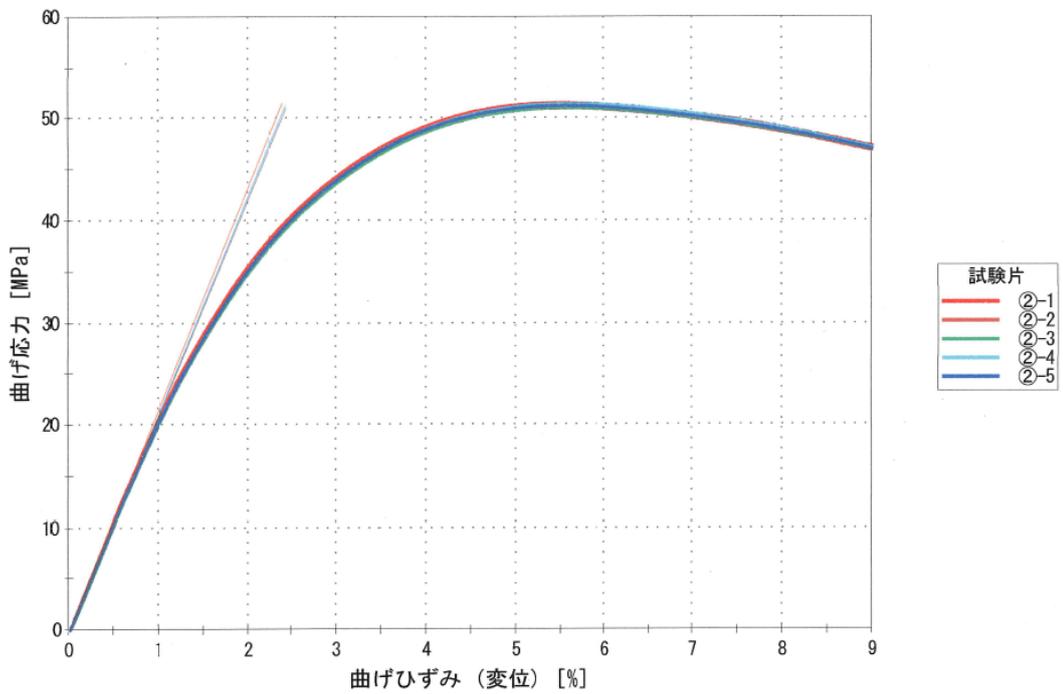


図 2-2-3-3(62) CNF-PP 添加剤処方有り再生 1 回目 曲げ応力-ひずみ線図

曲げ試験

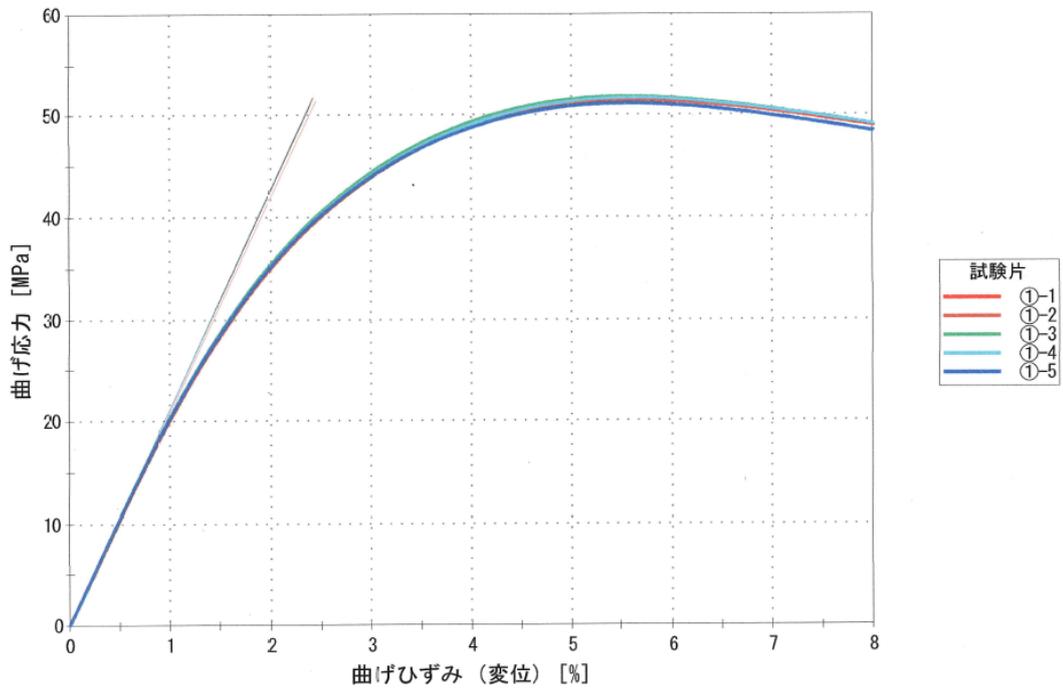


図 2-2-3-3(63) CNF-PP 添加剤処方無し再生 3 回目 曲げ応力-ひずみ線図

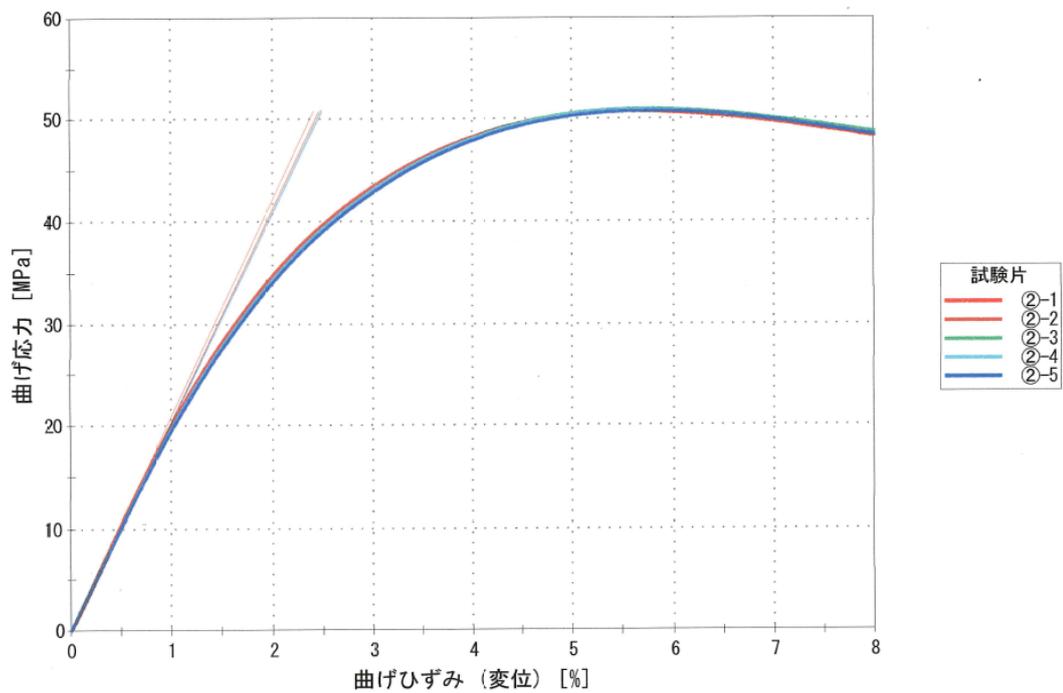


図 2-2-3-3(64) CNF-PP 添加剤処方有り再生 3 回目 曲げ応力-ひずみ線図

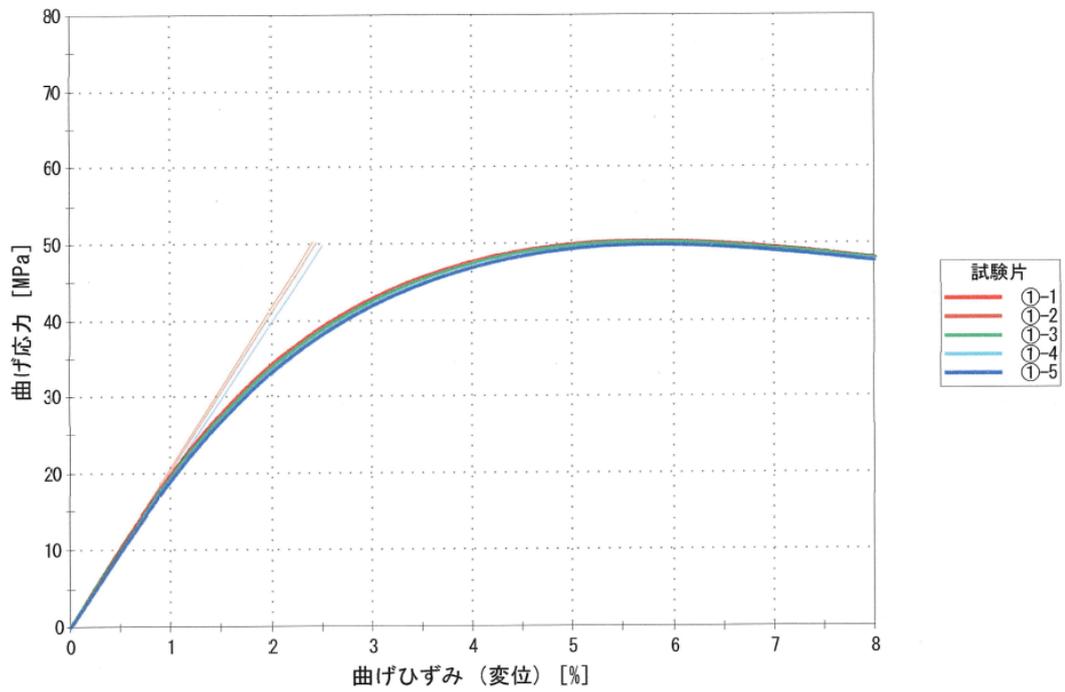


図 2-2-3-3(65) CNF-PP 添加剤処方無し再生 5 回目 曲げ応力-ひずみ線図

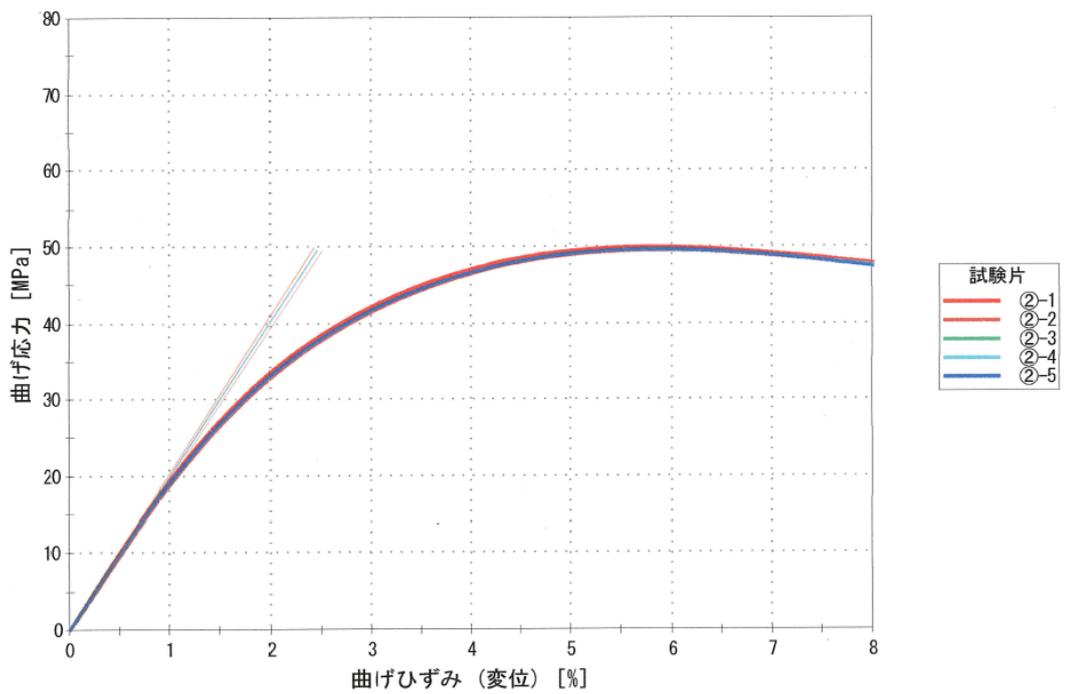


図 2-2-3-3(66) CNF-PP 添加剤処方有り再生 5 回目 曲げ応力-ひずみ線図

これらの試験結果を、横軸に再生回数、縦軸に初期材成形試験片での結果を基準とした保持率(%)で整理した。図 2-2-3-3(67)～図 2-2-3-3(71)は、それぞれ、図 2-2-3-3(67)引張降伏応力、図 2-2-3-3(68)引張降伏ひずみ、図 2-2-3-3(69)引張弾性率、図 2-2-3-3(70)曲げ強さ、図 2-2-3-3(71)曲げ弾性率の成形・リペレット熱履歴回数(再生回数)による変化を示している。

図 2-2-3-3(72)は、シャルピー衝撃強度の、図 2-2-3-3(73)は MFR(メルトフローレート)の再生回数による推移である。

これらの図中の、リペレット処方無し/有りが今回実施した結果をプロットしたもので、ペレタイズレス処方無し/有りとあるのは、過年度に実施した結果データである。再生ペレット加工をせずに粉砕リグラインド材のみで再生成形したものが、ペレタイズレス処方のプロットで、添加剤処方の時にペレタイズせず乾式にて高速ミキサーにて粉末状添加剤をリグラインド材表面に高速で撃ち込み融着固着させる工法で再生成形用ペレット(粉砕リグラインド材)を作製したものである。

これらの結果より、再生リサイクル用ペレットを作製する方法は、成形品の粉砕は必要であるが、その後は、CNFへの熱の影響を考慮し、樹脂熔融域の低温での押出成形条件管理が肝要である。

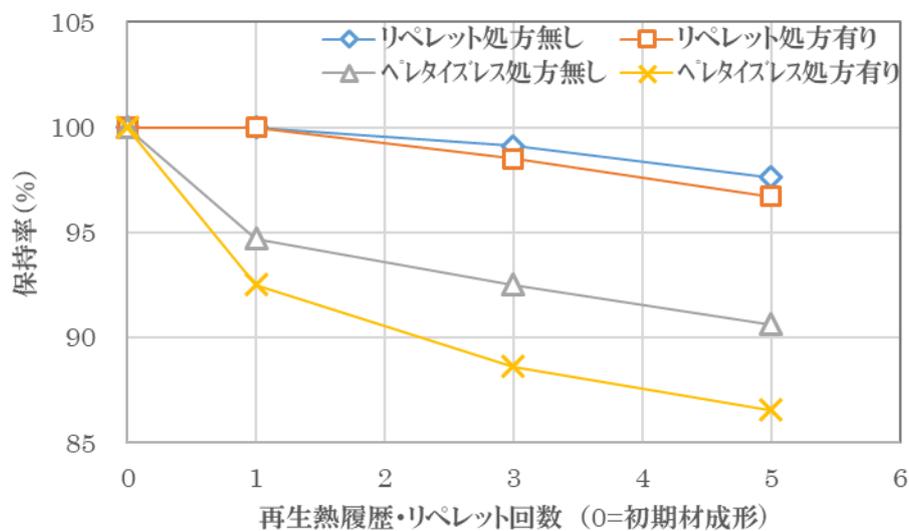


図 2-2-3-3(67) CNF-PP 引張降伏応力の成形・リプレス熱履歴回数による推移

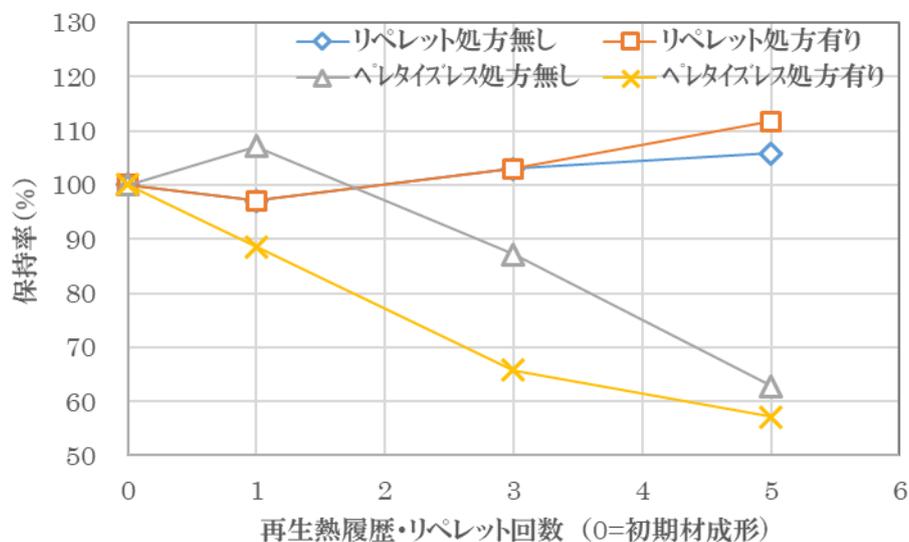


図 2-2-3-3(68) CNF-PP 引張降伏ひずみの成形・リプレス熱履歴回数による推移

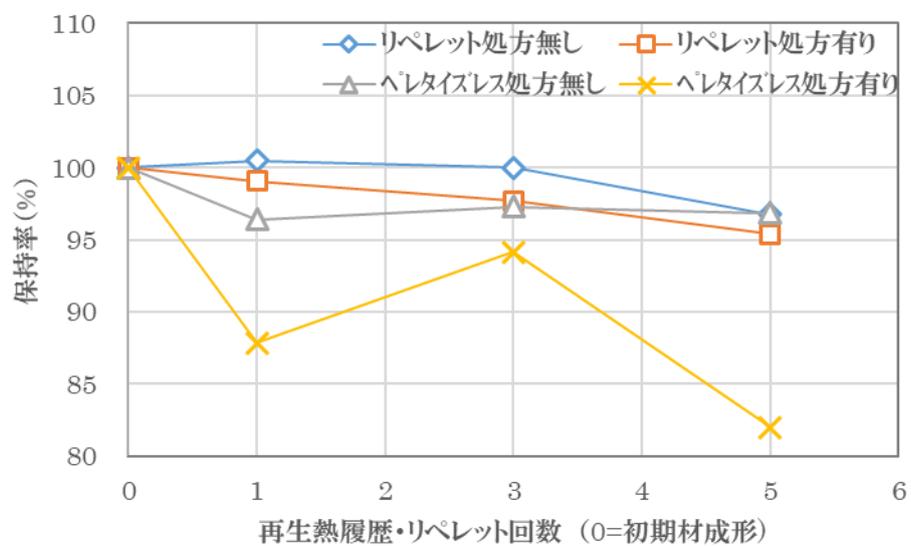


図 2-2-3-3(69) CNF-PP 引張弾性率の成形・リペレット熱履歴回数による推移

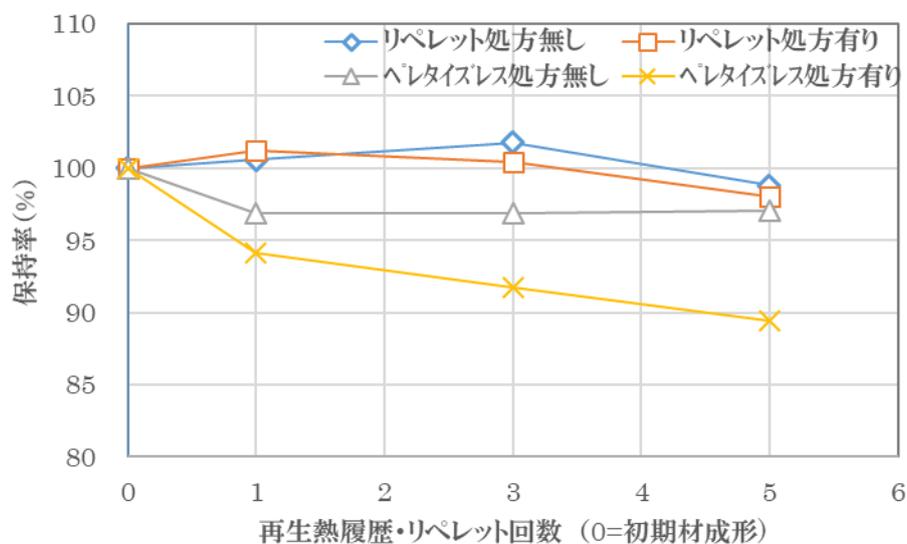


図 2-2-3-3(70) CNF-PP 曲げ強さの成形・リプレス熱履歴回数による推移

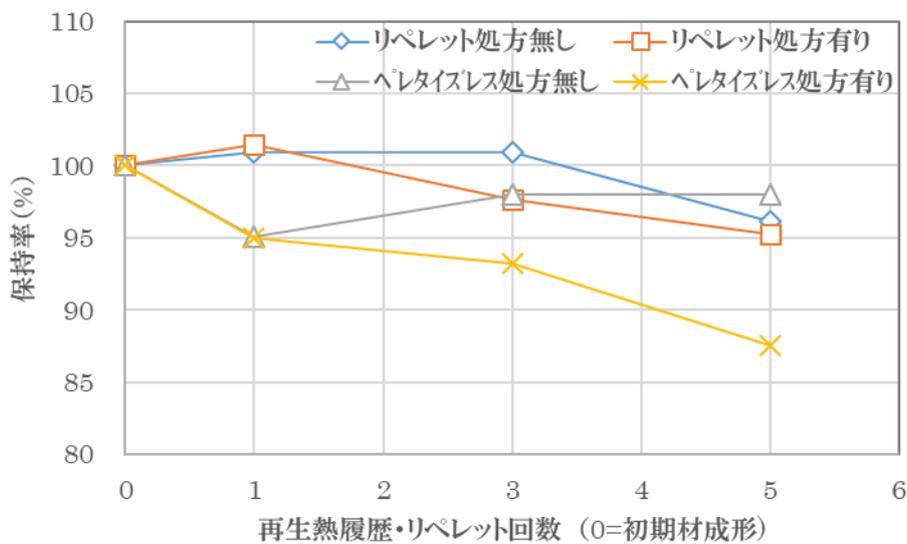


図 2-2-3-3(71) CNF-PP 曲げ弾性率の成形・リプレス熱履歴回数による推移

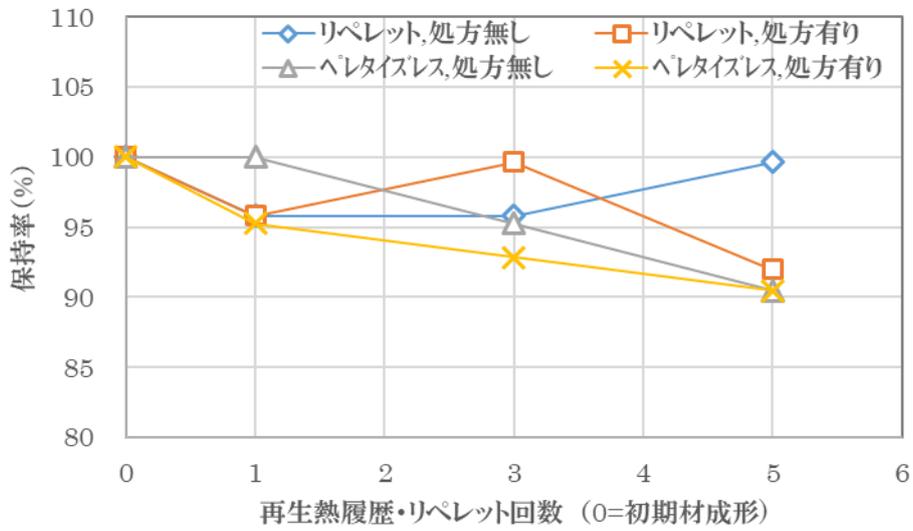


図 2-2-3-3(72) シャルピー衝撃強度の成形・リペレット熱履歴回数による推移

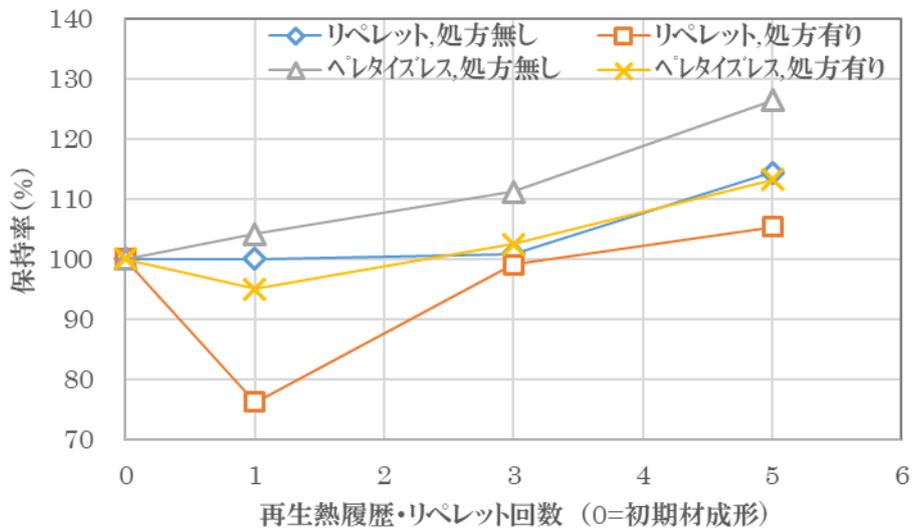


図 2-2-3-3(73) MFR の成形・リペレット熱履歴回数による推移

次に、熱特性の、再生回数による変化を検証した。

表 2-2-3-3(13)、図 2-2-3-3(74)に荷重たわみ温度、表 2-2-3-3(14)、図 2-2-3-3(75)にビカット軟化温度の結果を示す。熱特性も再生回数による低下はほとんどなく 5%以内の低下に抑えられており維持率 95%以上である。

表 2-3-3-3(13) 荷重たわみ温度と再生成形・リペレット熱履歴回数（単位：℃）

CNF-PP 再生回数	0	1	3	5
リペレット, 処方無し	119.1	115.8	116.0	119.2
リペレット, 処方有り	119.1	116.8	113.9	116.6

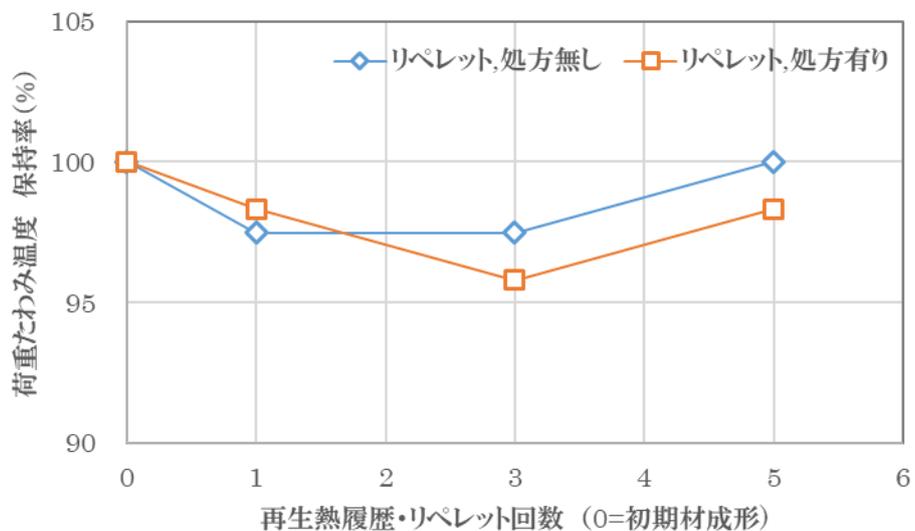


図 2-2-3-3(74) 荷重たわみ温度の成形・リペレット熱履歴回数による推移

表 2-2-3-3(14) ビカット軟化温度と再生成形・リペレット熱履歴回数（単位：℃）
（侵入深さ 1mm）

CNF-PP 再生回数	0	1	3	5
リペレット, 処方無し	97.3	99.3	99.1	98.7
リペレット, 処方有り	97.3	98.9	98.3	97.7

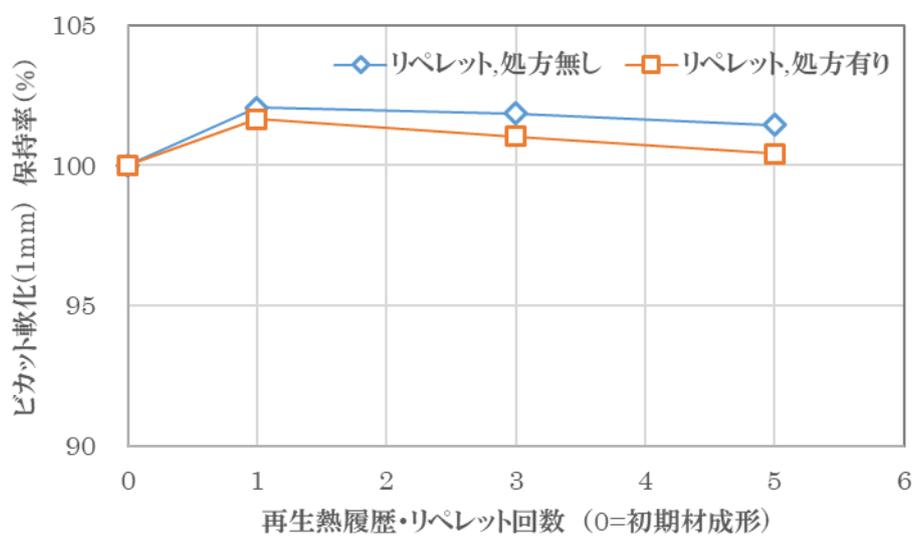


図 2-2-3-3(75) ビカット軟化温度(侵入深さ 1mm)の
成形・リペレット熱履歴回数による推移

2-2-3-3 (2) 分子量及び分子量分布評価

樹脂の分子量及び分子量分布評価についても実施した。

表 2-2-3-3(15)、図 2-2-3-3(76)に、重量平均分子量(Mw)の成形回数による変化を示し、表 2-2-3-3(16)、図 2-2-3-3(77)に、Mw と数平均分子量(Mn)の比の変化を示す。

添加剤処方無しの場合と有りの場合では、その差異はほとんどないことと、5回までの再生成形回数では、分子量及び、その分布に変化がないことがわかる。

バージンペレットに対し、初期材品は分子量がやや減少し、分布も大きくなっているのは、図 2-2-3-1(48)(49)にあるように、酸化防止剤や安定剤の挙動に関係があると考えられる。

表 2-2-3-3(15) 重量平均分子量(Mw)の測定

CNF-PP 再生回数	バージン	0	1	5
リペレット, 処方無し	171,000	166,000	166,000	165,000
リペレット, 処方有り	171,000	166,000	166,000	167,000

表 2-2-3-3(16) Mw と数平均分子量(Mn)の比

CNF-PP 再生回数	バージン	0	1	5
リペレット, 処方無し	4.68	5.34	5.34	5.30
リペレット, 処方有り	4.68	5.34	5.35	5.34

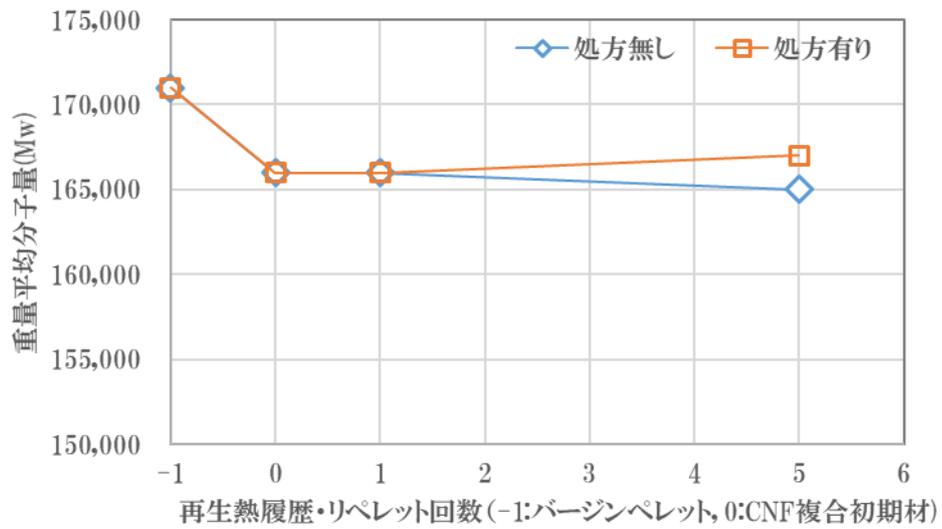


図 2-2-3-3 (76) 重量平均分子量 (Mw) の変化

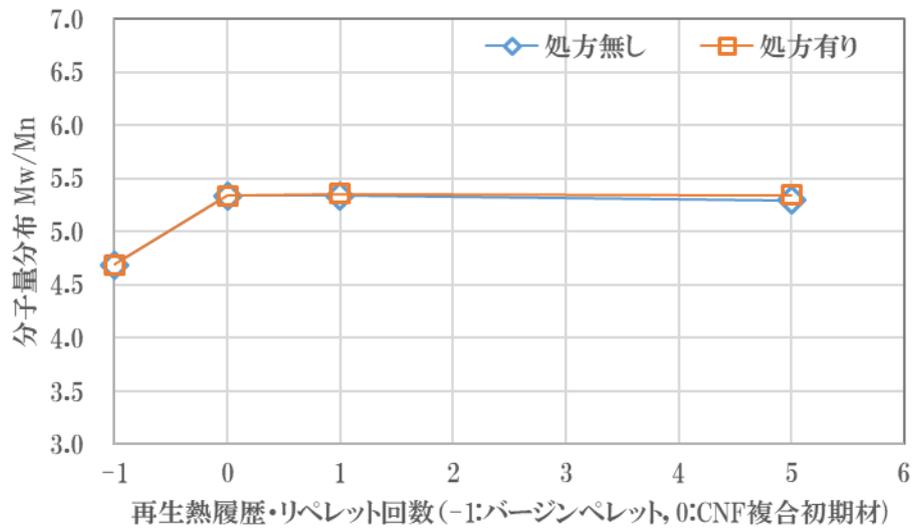


図 2-2-3-3 (77) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比の変化

2-2-3-3 (3) 試験片断面 SEM 観察による樹脂中 CNF 状態の評価

繰返し成形・リペレットにおける複合化したセルロースファイバーの状態を SEM にて観察した。観察条件は、表 2-2-3-3(17)のとおりであり、観察断面の模式図を図 2-2-3-3(78)に示す。

表 2-2-3-3(17) SEM 観察条件

加速電圧	8 kV
SEM 画像	SEI(二次電子像)
観察倍率	40 倍～700 倍
観察箇所	JIS K 7139 1A 形 多目的試験片 (ダンベル試験片) 中央部付近の板幅方向と長手方向の各断面 (図 2-2-3-3())
分析装置	走査電子顕微鏡 JSM-6510LA (日本電子(株)製)
測定機関	(株) D J K

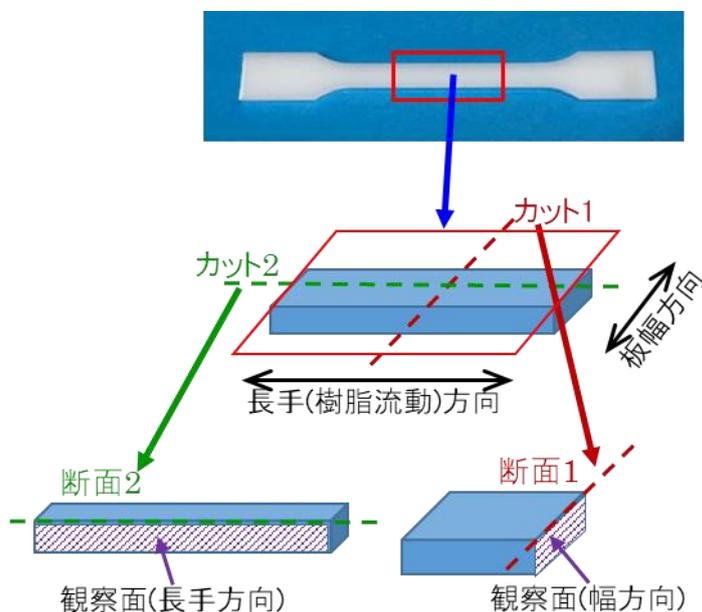


図 2-2-3-3(78) 断面 SEM 観察面

観察倍率は 40 倍、100 倍、300 倍、700 倍であり、それぞれの観察画像を、表 2-2-3-3(18)から、表 2-2-3-3(22)に示す。観察倍率 100 倍において、板厚方向 (画

像の上下方向)を4分割で観察できており、1から4はそれぞれ表面から反対側面へ4分の1板厚毎に観察している。

100倍(表2-2-3-3(19)、表2-2-3-3(20))及び300倍(表2-2-3-3(21))の写真画像でもわかるように、添加剤処方ありなしに関わらず、また、再生回数に関わらずセルロースファイバーは特に偏在することなく分散されており、また、寸法的にも熱履歴により大きく変化しておらず、本取組みでの、成形後の粉砕材から再生ペレットを適切な条件で製作することで、上述してきた機械物性等の維持がされており、リサイクル性能が維持できることを検証できた。

また、特に300倍(表2-2-3-3(21))の画像で顕著であるが、幅方向の方が長手方向よりも繊維が密集しており、尚且つ、線状よりも点状に配置していることがわかる。これにより、繊維は長手方向に配向しており、この性質を成形品設計に活かすことによりリサイクル材活用の効果的利用が可能であることを示唆している。

一方、700倍(表2-2-3-3(22))の画像において、セルロースファイバーとベースレジンの界面は明確に確認できるものの、セルロースの変性度合やその状態までは判断することは困難である。今後は界面状況を更に詳細に観察できるTEM観察手法や界面の改質変性剤等の維持度合などの分析方法の検証が必要であると思われる。それらを活用してリサイクル時に改質変性剤や相溶化剤等の補強・補填によって更に物性の低下を抑制できると考えられる。

表 2-2-3-3(18) CNF-PP 試験片断面 SEM 観察結果 (40 倍)

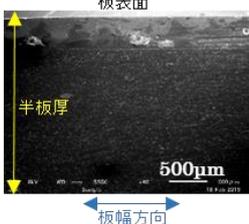
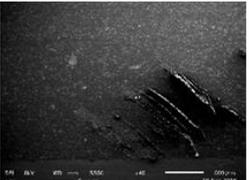
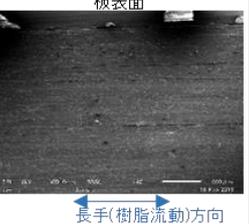
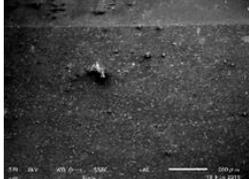
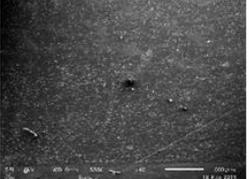
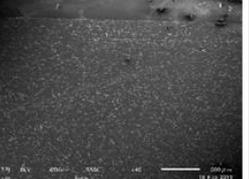
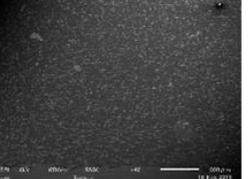
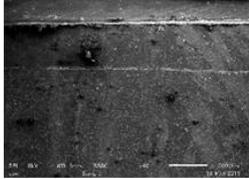
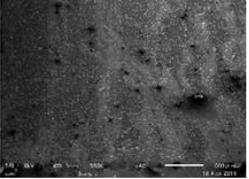
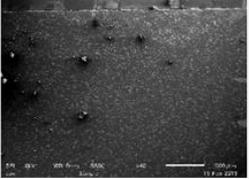
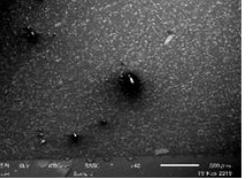
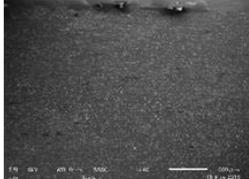
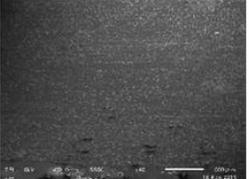
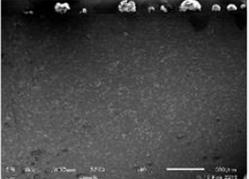
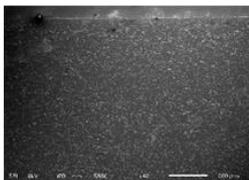
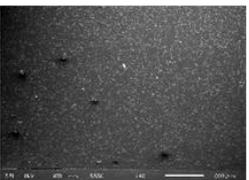
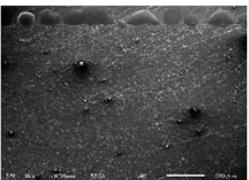
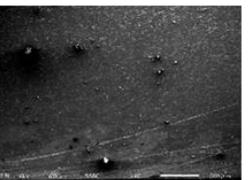
	板幅方向断面		長手(樹脂流動)方向断面	
	1(半板厚程度)	2	1	2
初期材成形				
処方無し 再生 1回目				
処方有り 再生 1回目				
処方無し 再生 5回目				
処方有り 再生 5回目				

表 2-2-3-3(19) CNF-PP 試験片断面 SEM 観察結果 (板幅方向、100 倍)

	板幅方向断面			
	1 (1/4板厚程度)	2	3	4
初期材成形				
処方無し 再生 1回目				
処方有り 再生 1回目				
処方無し 再生 5回目				
処方有り 再生 5回目				

表 2-2-3-3(20) CNF-PP 試験片断面 SEM 観察結果 (長手方向、100 倍)

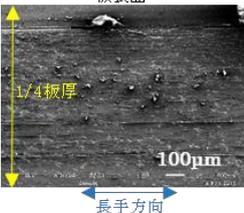
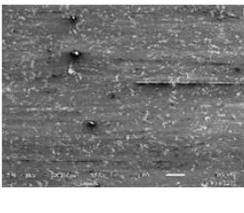
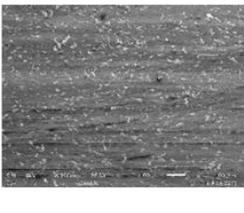
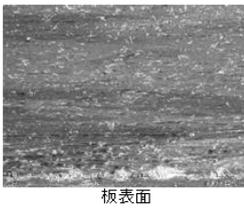
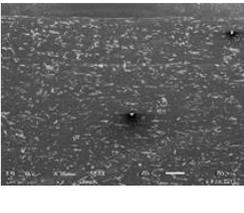
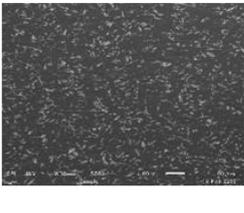
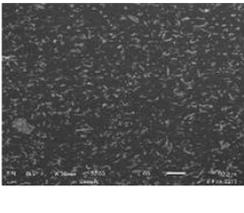
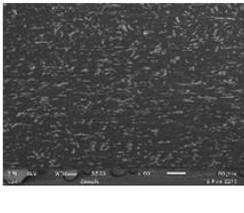
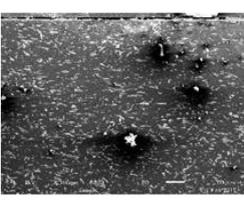
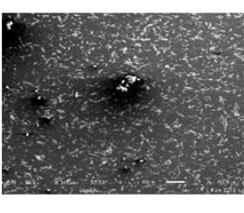
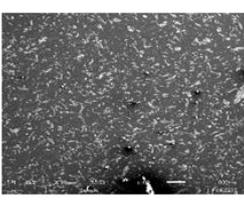
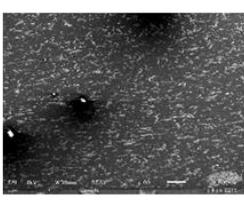
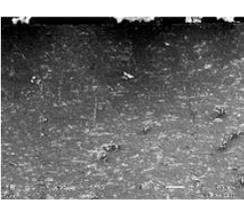
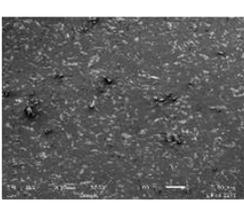
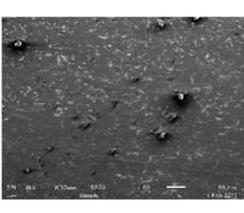
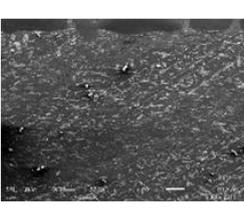
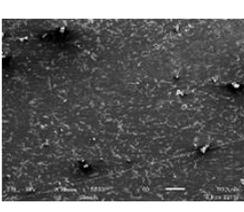
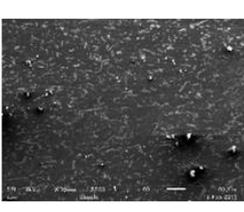
	長手(樹脂流動)方向断面			
	1 (1/4板厚程度)	2	3	4
初期材成形				
処方無し再生1回目				
処方有り再生1回目				
処方無し再生5回目				
処方有り再生5回目				

表 2-2-3-3(21) CNF-PP 試験片断面 SEM 観察結果 (300 倍)

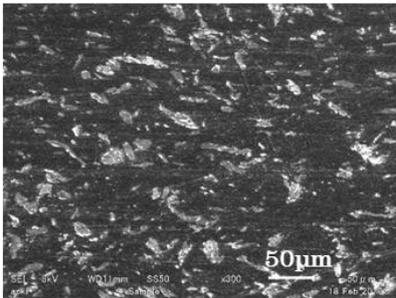
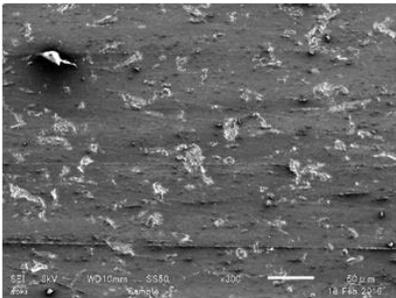
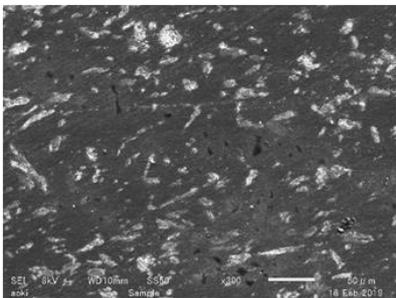
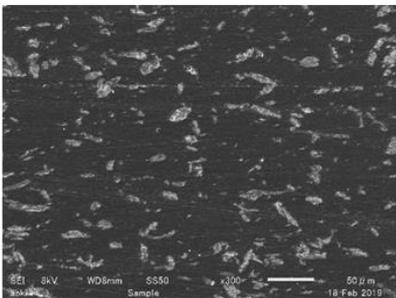
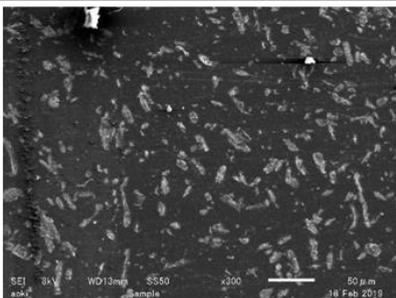
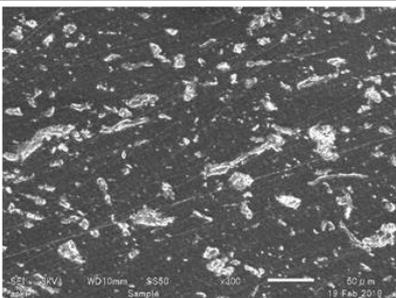
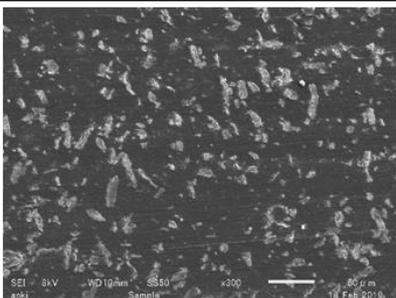
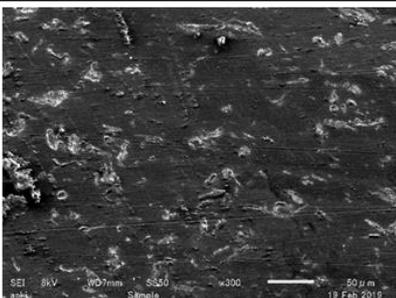
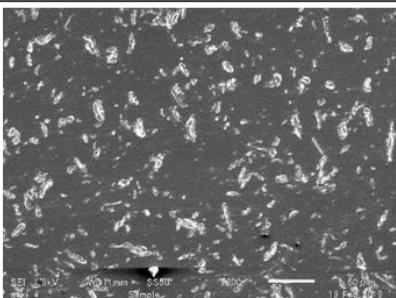
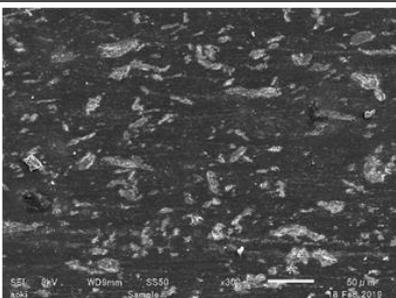
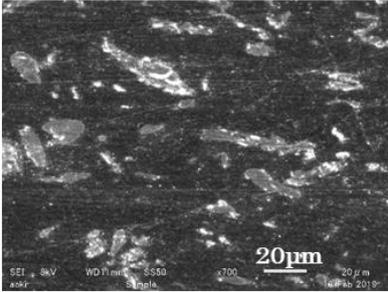
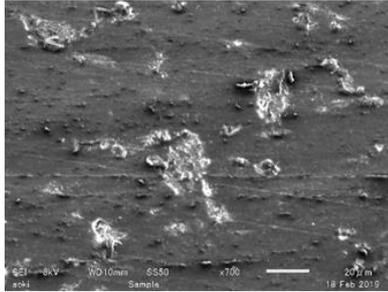
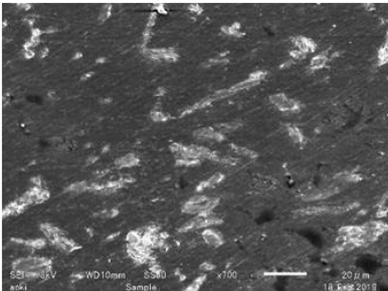
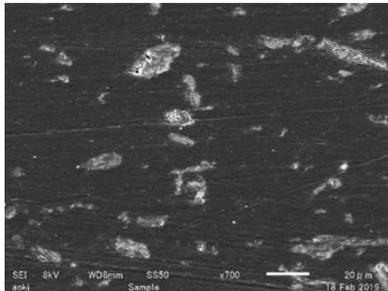
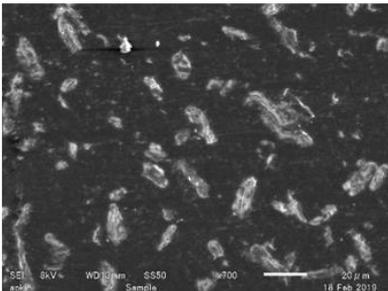
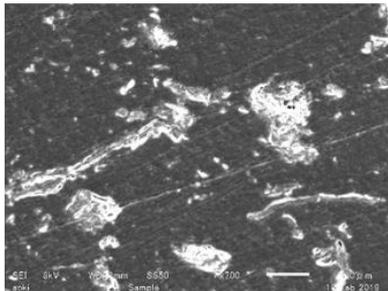
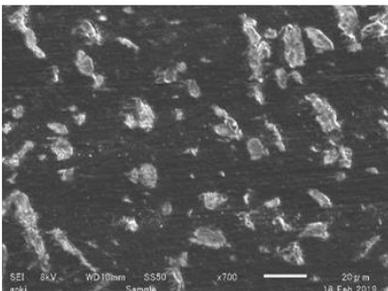
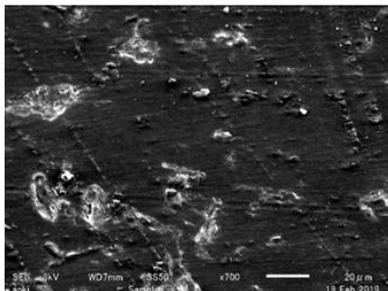
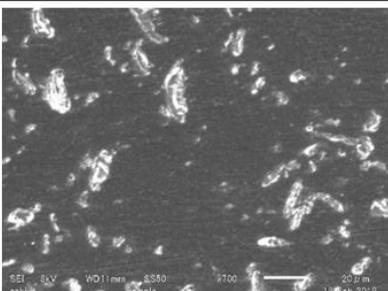
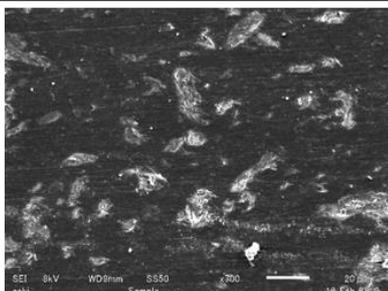
	板幅方向断面	長手(樹脂流動)方向断面
初期材 成形		
処方無し 再生 1回目		
処方有り 再生 1回目		
処方無し 再生 5回目		
処方有り 再生 5回目		

表 2-2-3-3(22) CNF-PP 試験片断面 SEM 観察結果 (700 倍)

	板幅方向断面	長手(樹脂流動)方向断面
初期材 成形		
処方無し 再生 1回目		
処方有り 再生 1回目		
処方無し 再生 5回目		
処方有り 再生 5回目		

2-2-3-4 CNF 複合 ABS 樹脂における検証結果

2-2-3-4 (1) 機械物性、熱特性の評価

CNF-ABS 初期材成形試験片の引張試験結果の引張応力-ひずみ線図を図 2-2-3-4(79)に、曲げ応力-ひずみ線図を図 2-2-3-4(80)に示す。

再生試験片の引張試験結果の図を図 2-2-3-4(81)から図 2-2-3-4(86)に示す。図 2-2-3-4 (81)添加剤処方無し再生 1 回目、図 2-2-3-4 (82)添加剤処方有り再生 1 回目、図 2-2-3-4 (83)添加剤処方無し再生 3 回目、図 2-2-3-4 (84)添加剤処方有り再生 3 回目、図 2-2-3-4 (85)添加剤処方無し再生 5 回目、図 2-2-3-4 (86)添加剤処方有り再生 5 回目、の結果である。

また、曲げ試験結果の図を図 2-2-3-4(87)から図 2-2-3-4(92)に示す。図 2-2-3-4 (87)添加剤処方無し再生 1 回目、図 2-2-3-4 (88)添加剤処方有り再生 1 回目、図 2-2-3-4 (89)添加剤処方無し再生 3 回目、図 2-2-3-4 (90)添加剤処方有り再生 3 回目、図 2-2-3-4 (91)添加剤処方無し再生 5 回目、図 2-2-3-4 (92)添加剤処方有り再生 5 回目、の結果である。

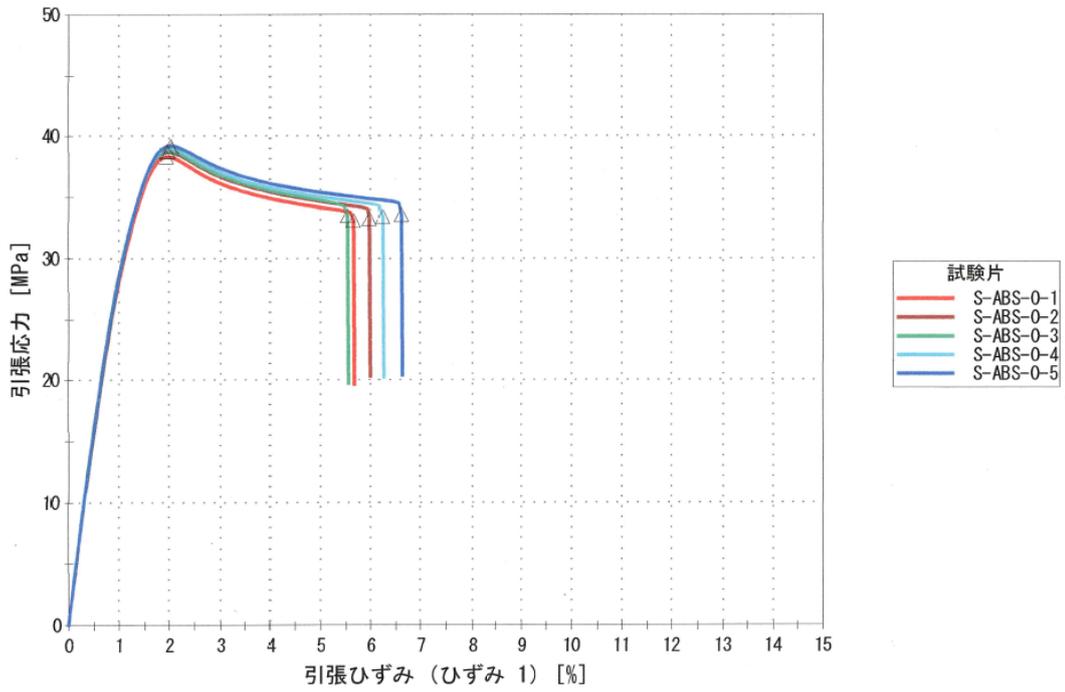


図 2-2-3-4(79) CNF-ABS 初期材成形品の引張応力-ひずみ線図

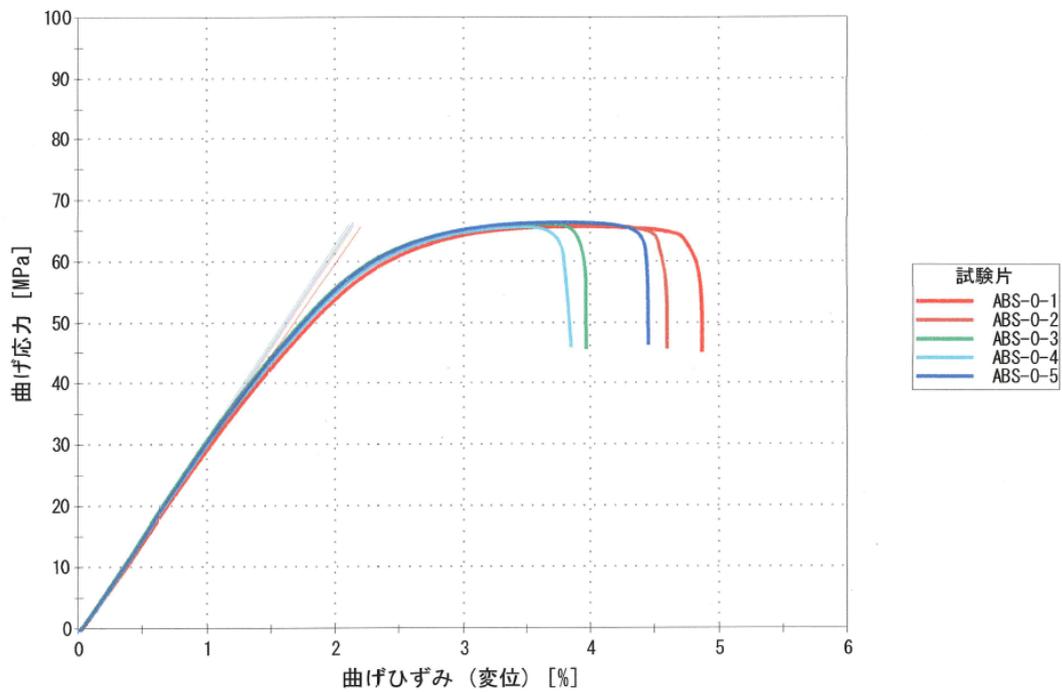


図 2-2-3-4(80) CNF-ABS 初期材成形品の曲げ応力-ひずみ線図

引張応力-ひずみ

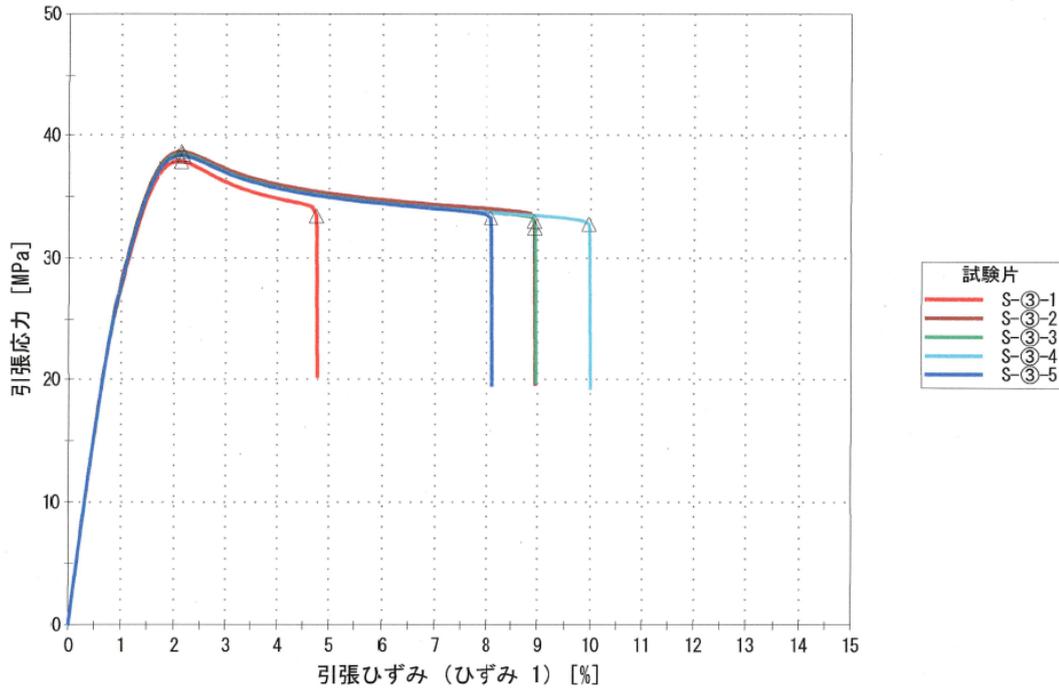


図 2-2-3-4(81) CNF-ABS 添加剤処方無し再生 1 回目引張応力-ひずみ線図

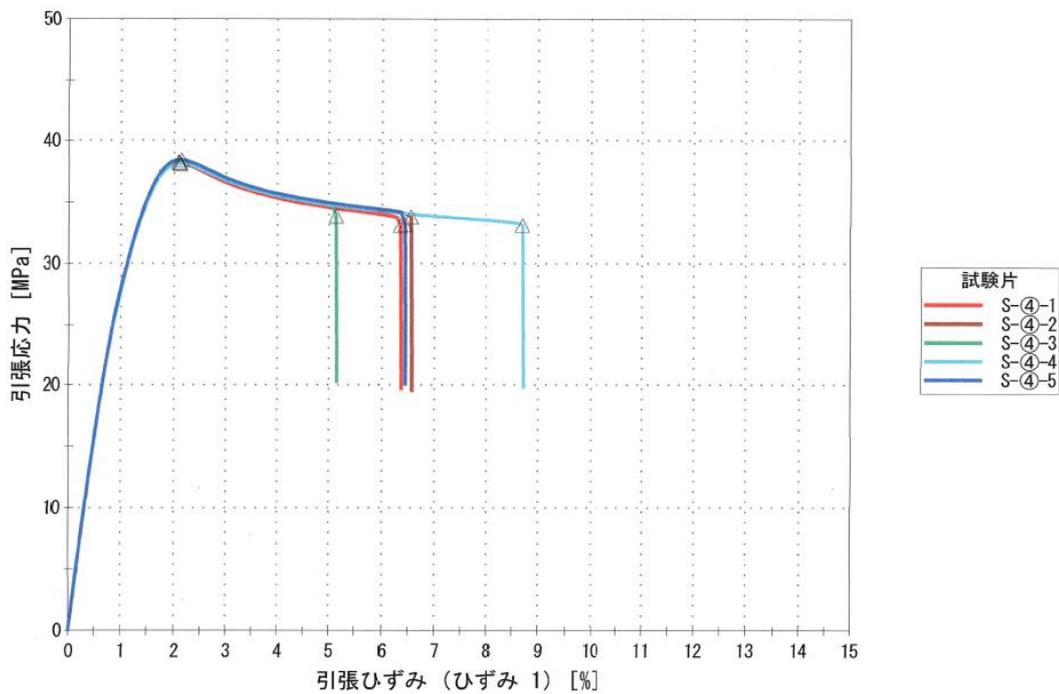


図 2-2-3-4(82) CNF-ABS 添加剤処方有り再生 1 回目応力-ひずみ線図

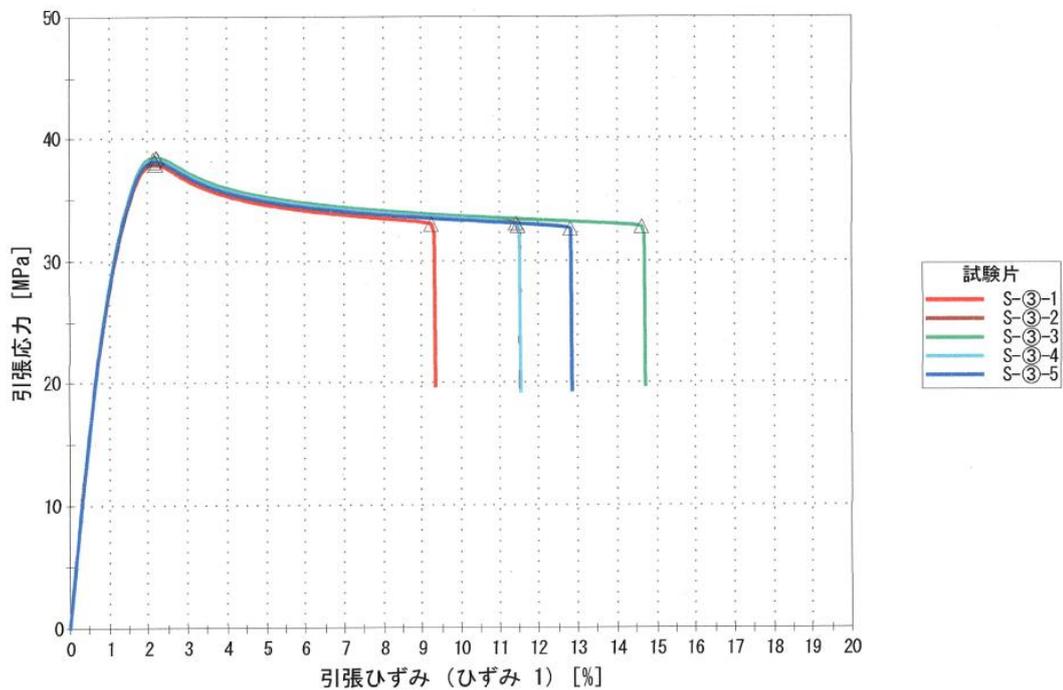


図 2-2-3-4(83) CNF-ABS 添加剤処方無し再生 3 回目の引張応力-ひずみ線図

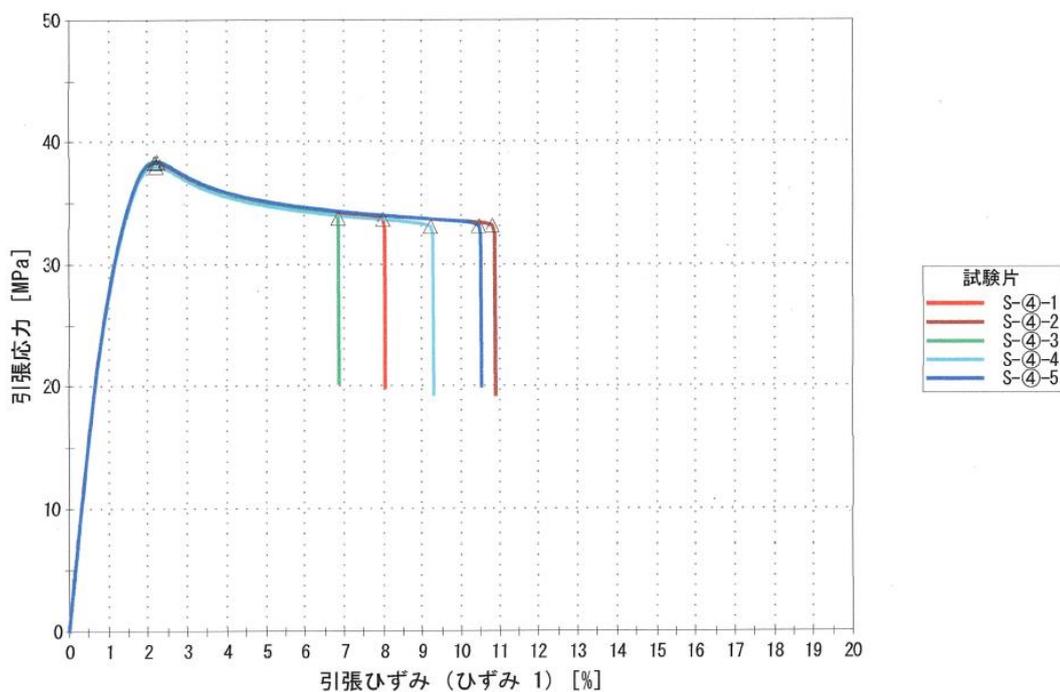


図 2-2-3-4(84) CNF-ABS 添加剤処方有り再生 3 回目の引張応力-ひずみ線図

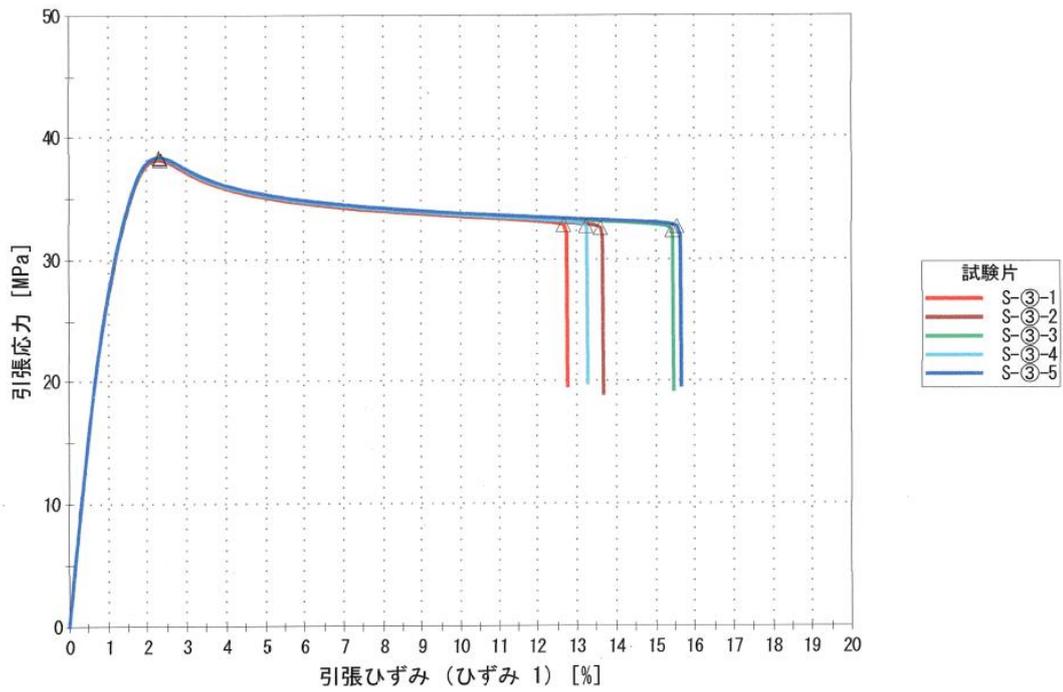


図 2-2-3-4(85) CNF-ABS 添加剤処方無し再生 5 回目 引張応力-ひずみ線図

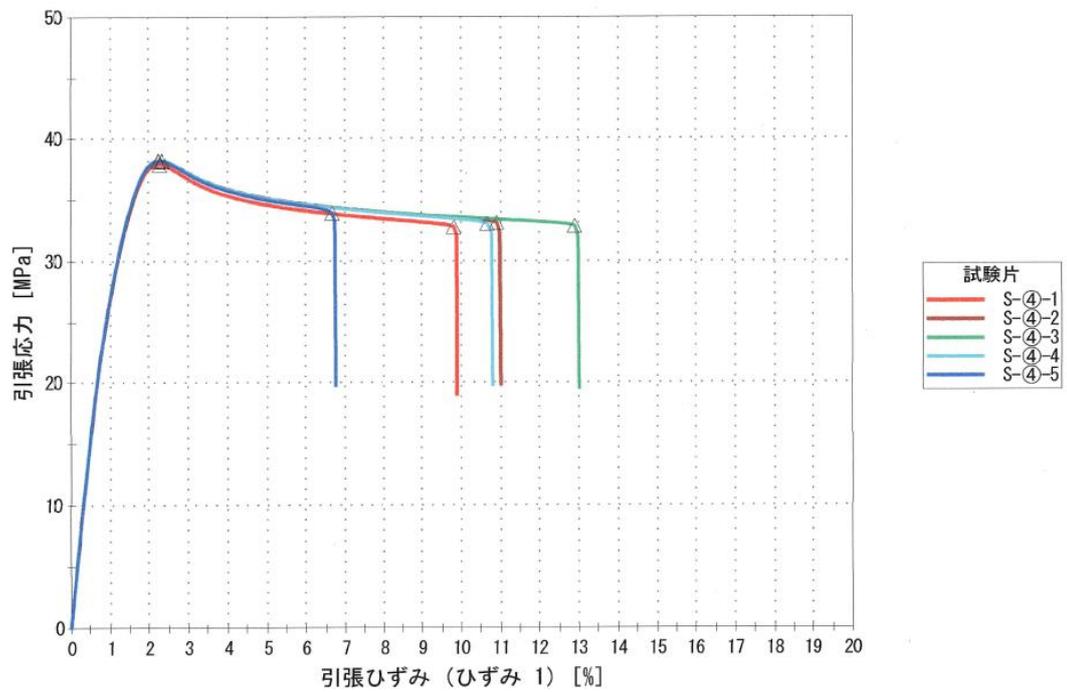


図 2-2-3-4(86) CNF-ABS 添加剤処方有り再生 5 回目 引張応力-ひずみ線図

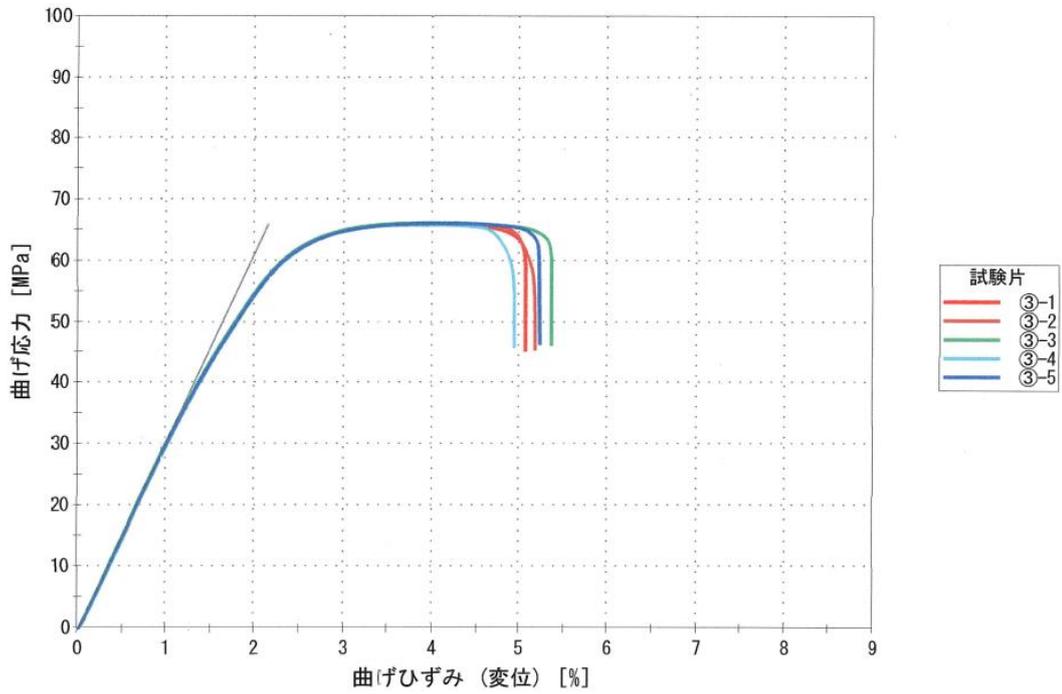


図 2-2-3-4(87) CNF-ABS 添加剤処方無し再生 1 回目 曲げ応力-ひずみ線図

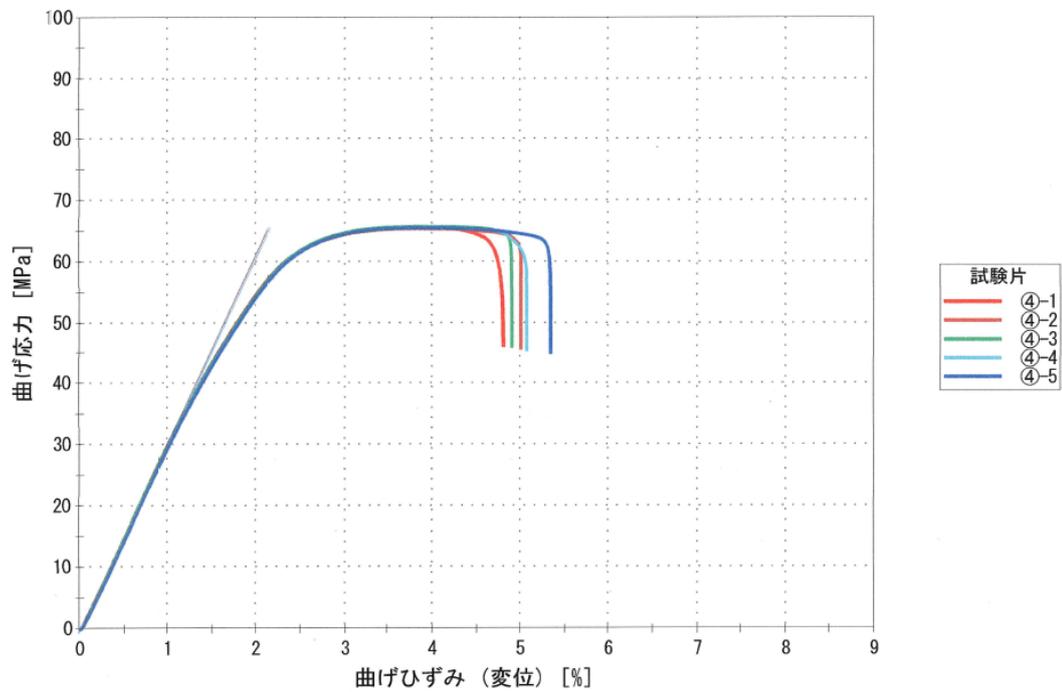


図 2-2-3-4(88) CNF-ABS 添加剤処方有り再生 1 回目 曲げ応力-ひずみ線図

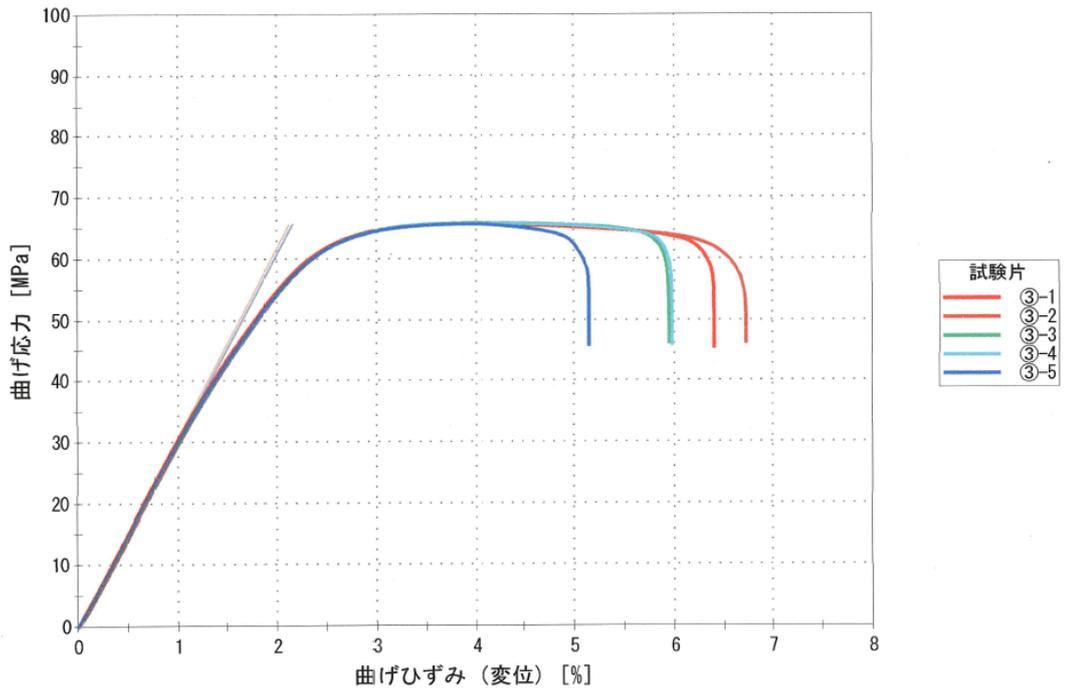


図 2-2-3-4(89) CNF-ABS 添加剤処方無し再生 3 回目 曲げ応力-ひずみ線図

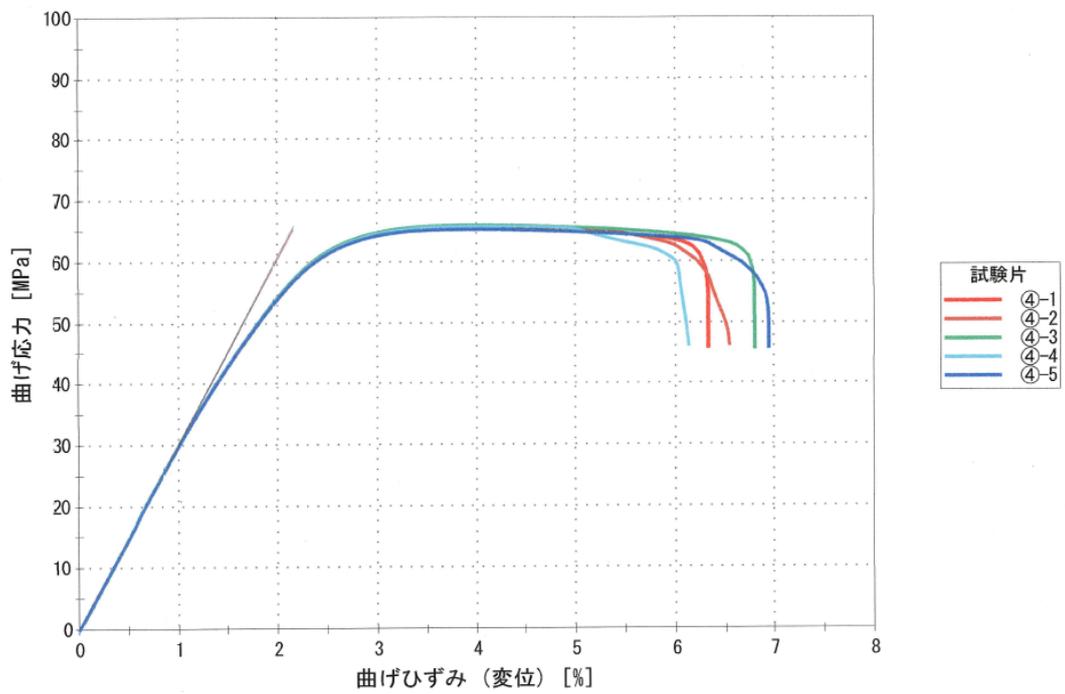


図 2-2-3-4(90) CNF-ABS 添加剤処方有り再生 3 回目 曲げ応力-ひずみ線図

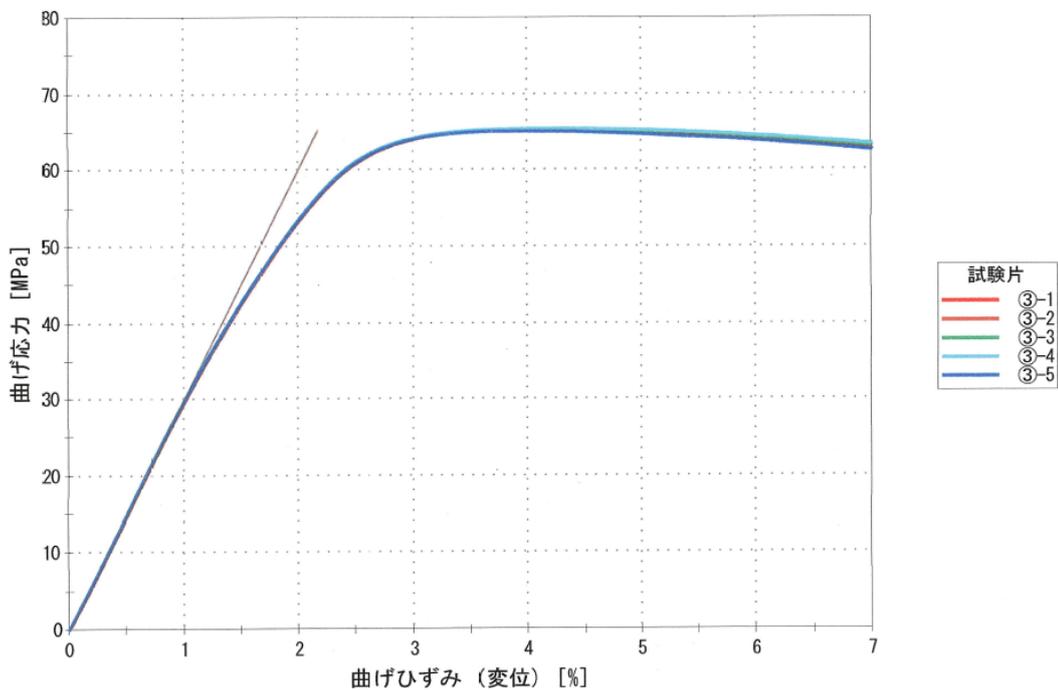


図 2-2-3-4(91) CNF-ABS 添加剤処方無し再生 5 回目 曲げ応力-ひずみ線図

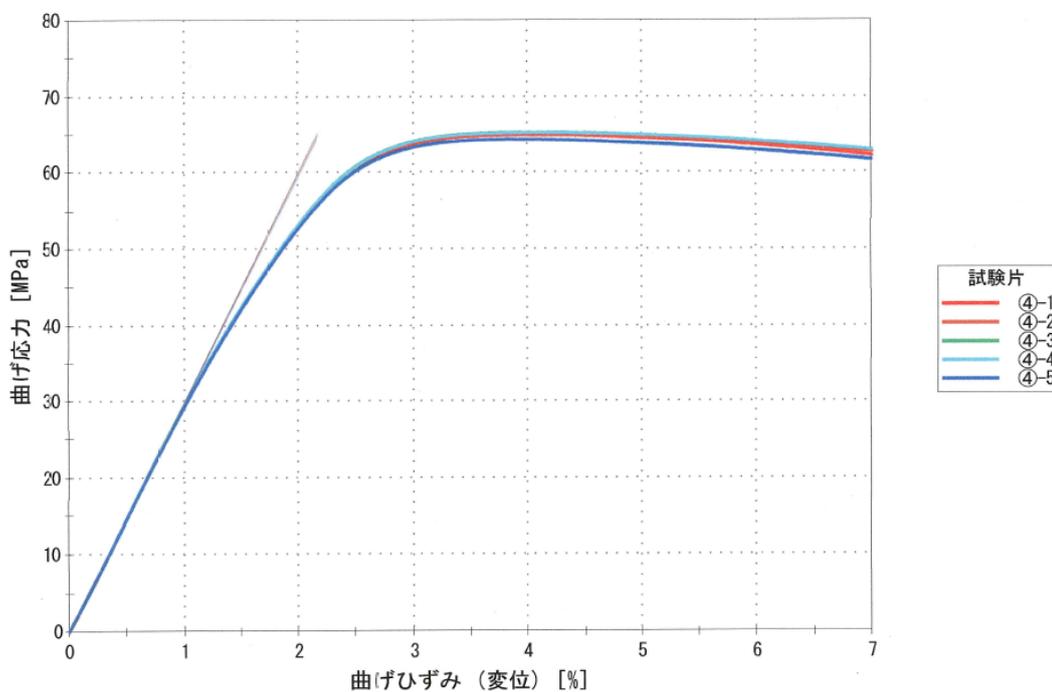


図 2-2-3-4(92) CNF-ABS 添加剤処方有り再生 5 回目 曲げ応力-ひずみ線図

これらの試験結果を、横軸に再生回数、縦軸に初期材成形試験片での結果を基準とした保持率(%)で整理した。図 2-2-3-4(93)～図 2-2-3-4(97)は、それぞれ図 2-2-3-4(93)引張降伏応力、図 2-2-3-4(94)引張降伏ひずみ、図 2-2-3-4(95)引張弾性率、図 2-2-3-4(96)曲げ強さ、図 2-2-3-4(97)曲げ弾性率の成形・リペレット熱履歴回数(再生回数)による変化を示している。

図 2-2-3-4(98)は、シャルピー衝撃強度の、図 2-2-3-4(99)は MFR(メルトフローレート)の再生回数による推移である。CNF-ABS の初期材でのシャルピー衝撃強度はベースレジン 100%に対して CNF 補強効果が十分出ない課題があるものの、繰返し熱履歴に対して、その強度は保持できていることがわかる。

これらの図中の、リペレット処方無し/有りが今回実施した結果をプロットしたもので、ペレタイズレス処方無し、とあるのは、過年度に実施した結果データである。再生ペレット加工をせずに 100%粉碎リグラインド材のみで繰返し 3 回まで再生成形したものである。

これらの結果より、再生リサイクル用ペレットを作製する方法は、成形品の粉碎は必要であるが、その後は、CNF への熱の影響を考慮し、樹脂溶融域の低温での押出成形条件管理により再生ペレットを作製することによりリサイクル性能が向上することがわかった。添加剤処方無しの場合も、有りの場合も性能はほぼ変わらないことが分かった。しかし、これは再生成形・ペレット作製での熱履歴のみの影響なので、実際のリサイクル性能検討では、経年劣化等の影響も考慮して評価する必要があると思われ、今後の取組み課題の 1 つである。

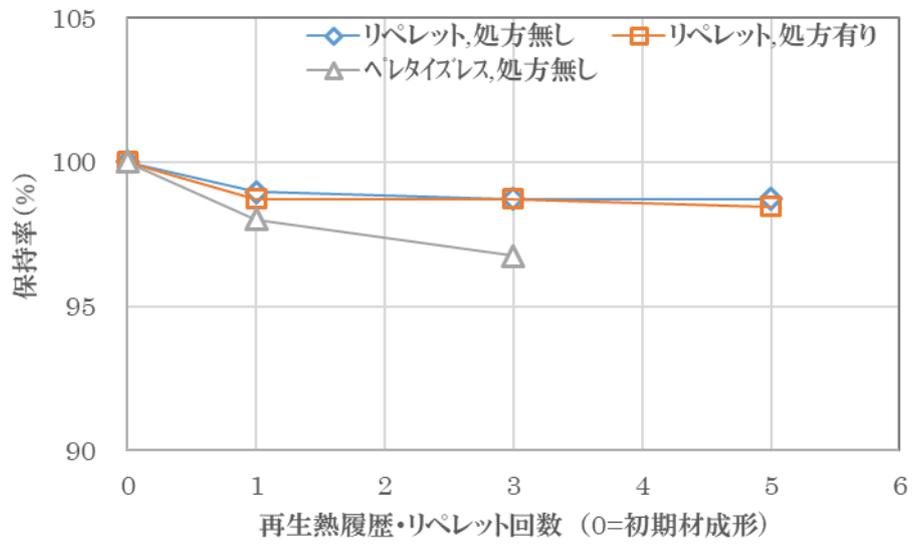


図 2-2-3-4(93) 引張降伏応力の成形・リペレット熱履歴回数による推移

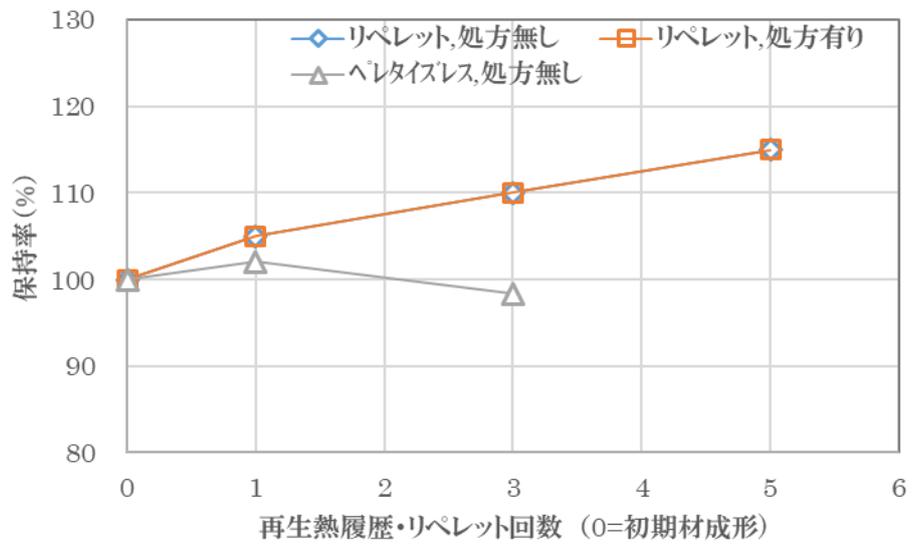


図 2-2-3-4(94) 引張降伏ひずみの成形・リペレット熱履歴回数による推移

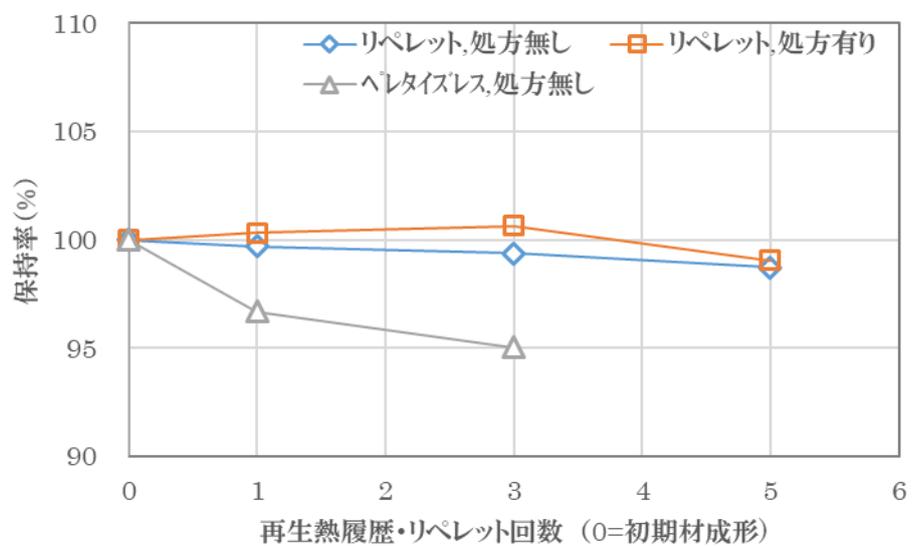


図 2-2-3-4(95) 引張弾性率の成形・リペレット熱履歴回数による推移

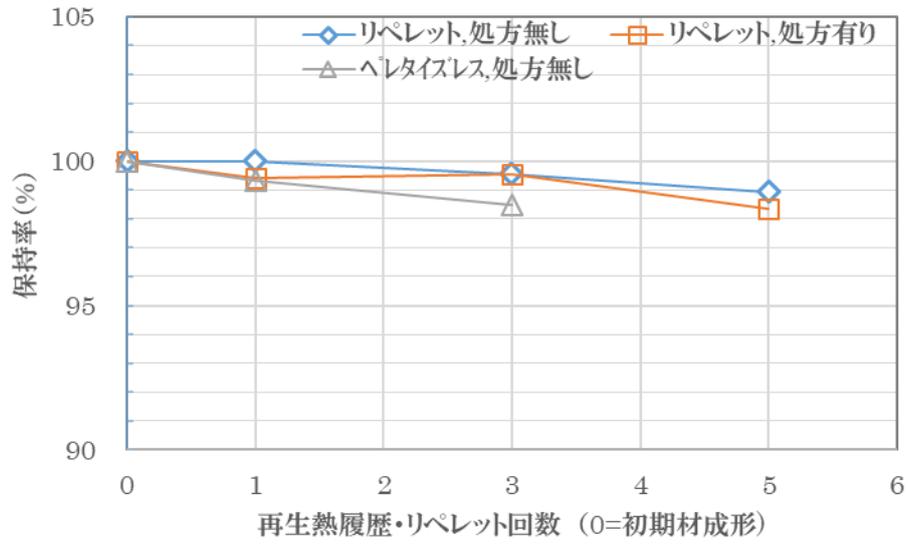


図 2-2-3-4(96) 曲げ強さの成形・リペレット熱履歴回数による推移

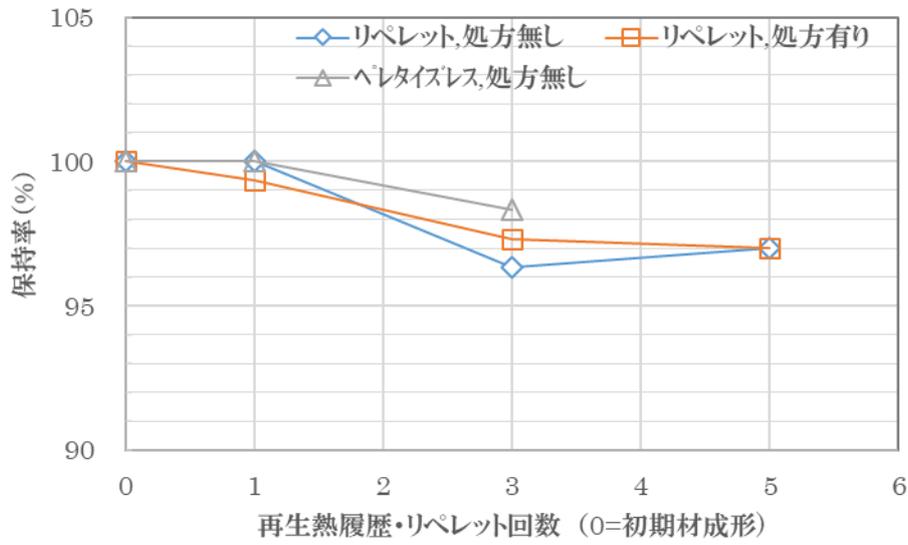


図 2-2-3-4(97) 曲げ弾性率の成形・リペレット熱履歴回数による推移

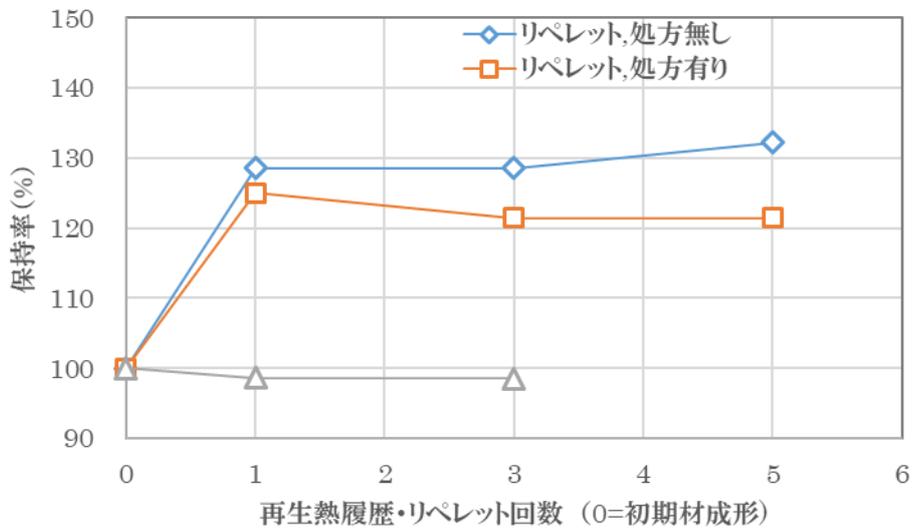


図 2-2-3-4(98) シャルピー衝撃強度の成形・リペレット熱履歴回数による推移

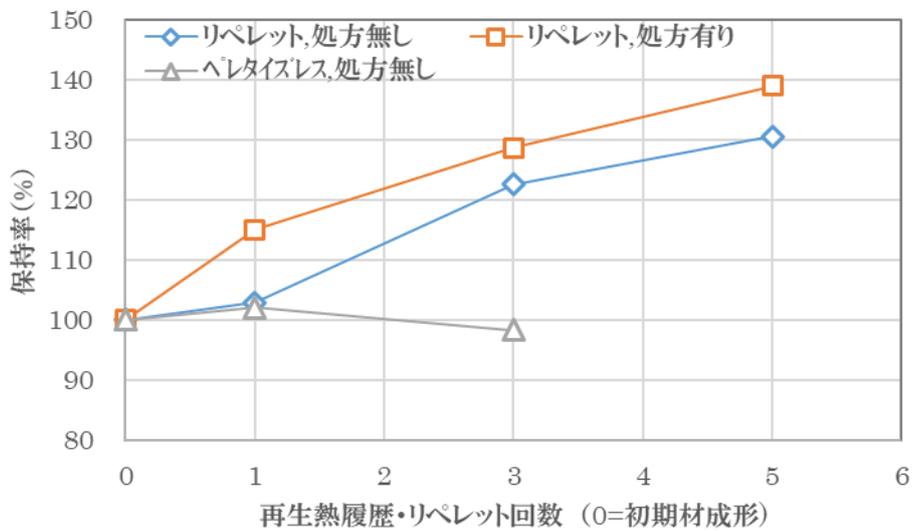


図 2-2-3-4(99) MFR の成形・リペレット熱履歴回数による推移

次に、熱特性の、再生回数による変化を検証した。

表 2-2-3-4(23)、図 2-2-3-4(100)に荷重たわみ温度、表 2-2-3-4(24) (25)、図 2-2-3-4(101) (102)にビカット軟化温度の結果を示す。

表 2-2-3-4(23) 荷重たわみ温度と再生成形・リペレット熱履歴回数（単位：℃）

CNF-ABS 再生回数	0	1	3	5
リペレット, 処方無し	79.0	77.5	77.0	76.4
リペレット, 処方有り	79.0	77.4	76.7	76.5

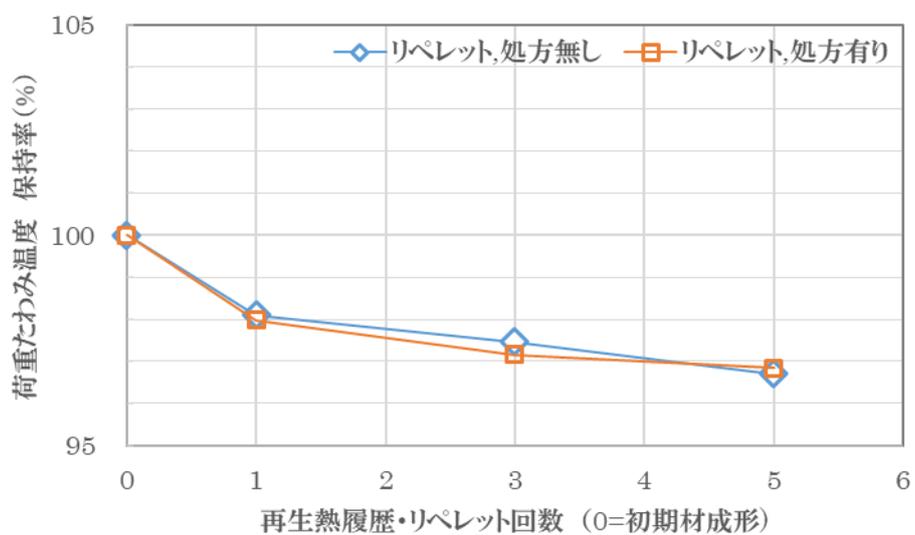


図 2-2-3-4(100) 荷重たわみ温度の成形・リペレット熱履歴回数による推移

ビカット軟化温度測定にあたって、JIS K 7216 では、試験片に 1 mm 侵入する温度をビカット軟化温度と定義しており、前述の CNF-PP の場合の表 2-2-3-3(12) もその規定での測定値であるが、汎用 ABS 樹脂については、各メーカーにて(財)電気安全環境研究所に登録されているのは、0.1mm 侵入時の温度であり、この条件でのビカット軟化温度も測定した。その結果を表 2-2-3-4(24)に示す。侵入深さ 1mm での温度は表 2-2-3-4(25)に示す。

これらの、再生回数による保持率の変化を、図 2-2-3-4(101)、図 2-2-3-4(102)に示す。

短期耐熱特性については、繰返し成形による低下はほとんどなく、荷重たわみ温度で 96%の保持率、ビカット軟化温度でほぼ 100%の保持率を維持できることがわかった。

表 2-2-3-4(24) ビカット軟化温度と再生成形・リペレット熱履歴回数(単位:℃)
(侵入深さ 0.1mm)

CNF-ABS 再生回数	0	1	3	5
リペレット, 処方無し	93.7	94.1	94.3	94.0
リペレット, 処方有り	93.7	93.5	94.2	93.0

表 2-2-3-4(25) ビカット軟化温度と再生成形・リペレット熱履歴回数(単位:℃)
(侵入深さ 1mm)

CNF-ABS 再生回数	0	1	3	5
リペレット, 処方無し	100.9	101.6	101.1	101.0
リペレット, 処方有り	100.9	101.4	101.1	101.0

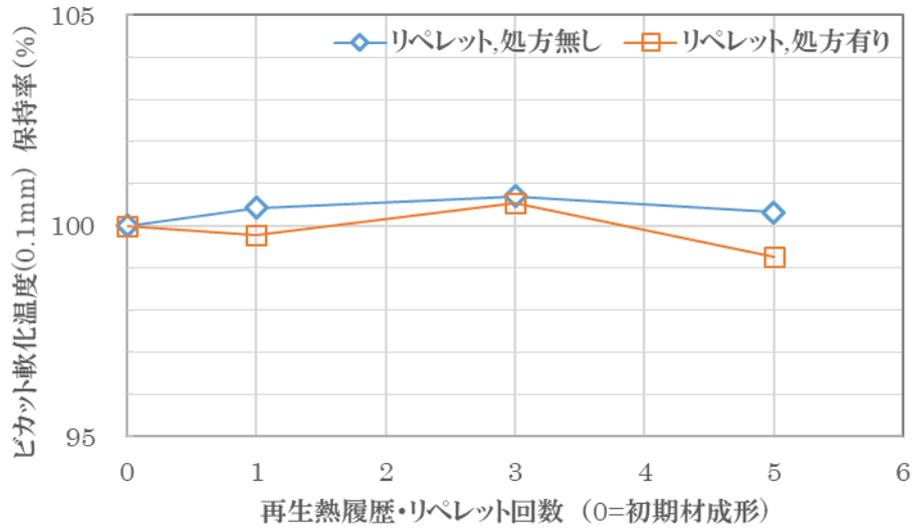


図 2-2-3-4(101) ビカット軟化温度の成形・リペレット熱履歴回数による推移
(侵入深さ 0.1mm)

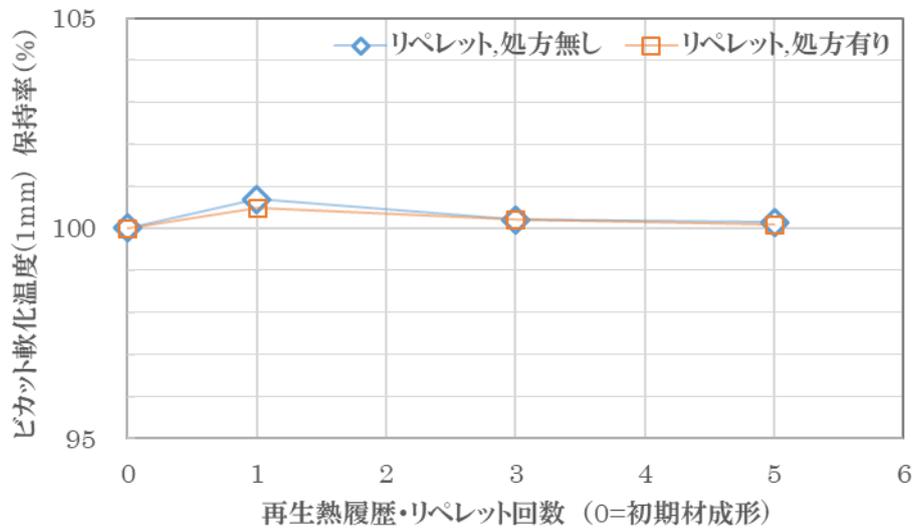


図 2-2-3-4(102) ビカット軟化温度の成形・リペレット熱履歴回数による推移
(侵入深さ 1.0mm)

2-2-3-4 (2) 分子量及び分子量分布評価

樹脂の分子量及び分子量分布評価について実施した。

表 2-2-3-4(26)、図 2-2-3-4(103)に、重量平均分子量(Mw)の成形回数による変化を示し、表 2-2-3-4(27)、図 2-2-3-4(104)に、Mw と数平均分子量(Mn)の比の変化を示す。

添加剤処方無しの場合と有りの場合では、CNF-PP と同様、その差異はほとんどないことと、5 回までの再生成形回数では、分子量及び、その分布に変化がないことがわかる。

表 2-2-3-4(26) 重量平均分子量(Mw)の測定

CNF-ABS 再生回数	0	1	5
リペレット, 処方無し	105,000	104,000	105,000
リペレット, 処方有り	105,000	104,000	104,000

表 2-2-3-4(27) Mw と数平均分子量(Mn)の比

CNF-ABS 再生回数	0	1	5
リペレット, 処方無し	2.28	2.29	2.27
リペレット, 処方有り	2.28	2.28	2.26

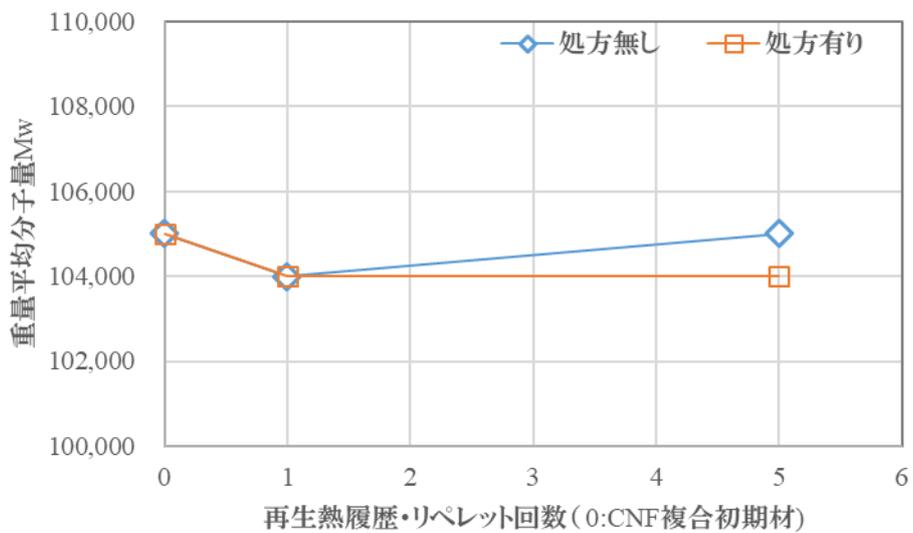


図 2-2-3-4(103) 重量平均分子量 (Mw) の変化

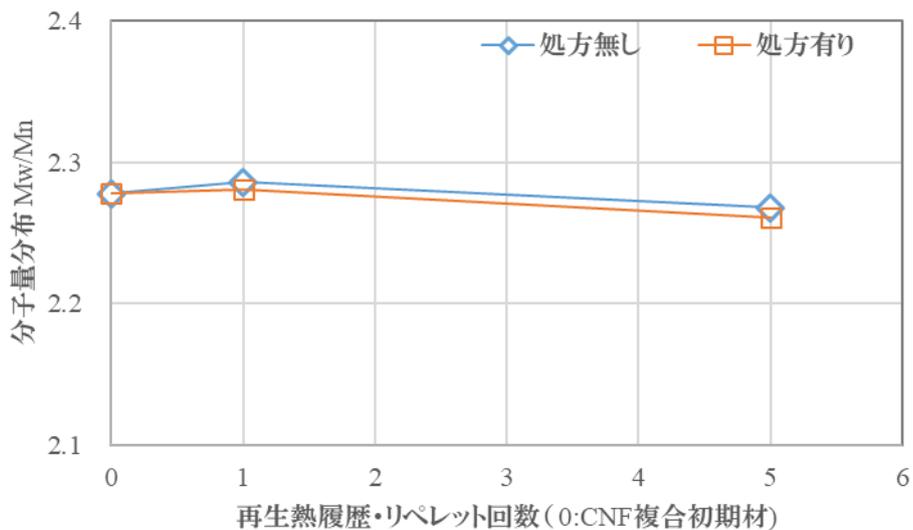


図 2-2-3-4(104) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比の変化

2-2-3-4 (3) 試験片断面 SEM 観察による樹脂中 CNF 状態の評価

繰返し成形・リペレットにおける複合化したセルロースファイバーの状態を SEM にて観察した。観察条件は、CNF-PP の時と同様で、前出の表 2-2-3-3(17) のとおりであり、観察断面の模式図は図 2-2-3-3(78)に示す通りである。

観察倍率は 40 倍、100 倍、300 倍、700 倍であり、それぞれの観察画像を、表 2-2-3-4(28)から、表 2-2-3-4(32)に示す。観察倍率 100 倍において、板厚方向（画像の上下方向）を 4 分割で観察できており、1 から 4 はそれぞれ表面から反対側面へ 4 分の 1 板厚毎に観察している。

CNF の分散・配向の傾向は、CNF-PP と同様の傾向になっており同様の考察内容になるが、下記に記述する。

100 倍（表 2-2-3-4(29)、表 2-2-3-4(30)）及び 300 倍（表 2-2-3-4(31)）の写真画像でもわかるように、添加剤処方ありなしに関わらず、また、再生回数に関わらずセルロースファイバーは特に偏在することなく分散されており、また、寸法的にも熱履歴により大きく変化しておらず、本取組みでの、成形後の粉碎材から再生ペレットを適切な条件で製作することで、上述してきた機械物性等の維持がされており、リサイクル性能が維持できることを検証できた。

また、特に 300 倍（表 2-2-3-4(31)）の画像で顕著であるが、幅方向の方が長手方向よりも繊維が密集しているが、幅方向の状態は、CNF-PP に比べて点状とは必ずしも言えず、また、どちらかといえば幅方向断面は、上下方向に配向しているようにも見える。長手方向と比べれば、どちらかという繊維は長手方向に配向しているが、CNF-PP ほど顕著ではない。従って、CNF-ABS においては、分散剤・相溶化剤などの改善・最適化が必要と考えられる。

一方、700 倍（表 2-2-3-4(32)）の画像において、セルロースファイバーとベースレジンの界面は CNF-PP よりも明確に確認できるものの、これらが空隙か密着しているのかの判断は難しく、また、セルロースの変性度合やその状態までは判断することは困難である。今後は界面状況を更に詳細に観察できる TEM 観察手法や界面の改質変性剤等の維持度合などの分析方法の検証が必要であると思われる。それらを活用してリサイクル時に改質変性剤や相溶化剤等の補強・補填によって更に物性の低下を抑制できると考えられる。

表 2-2-3-4(28) CNF-ABS 試験片断面 SEM 観察結果 (40 倍)

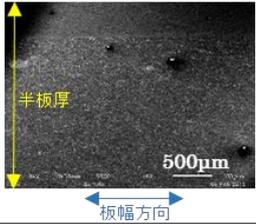
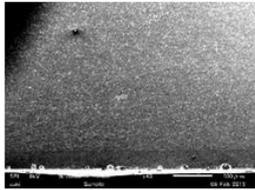
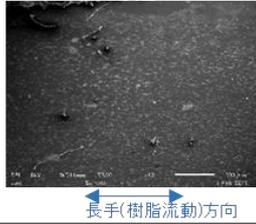
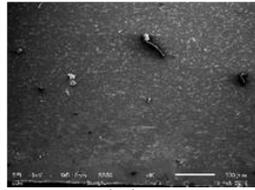
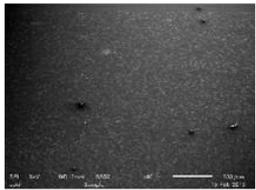
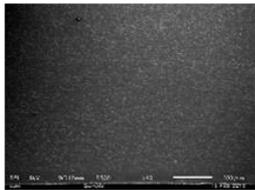
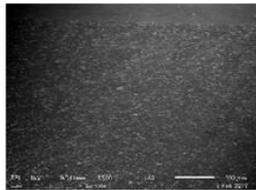
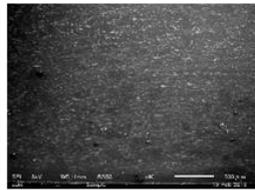
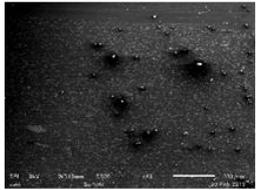
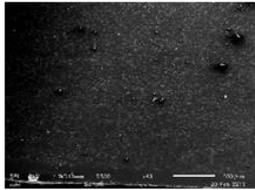
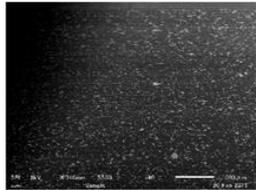
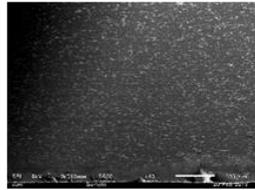
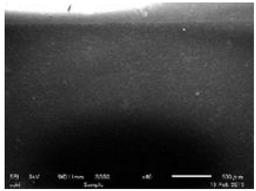
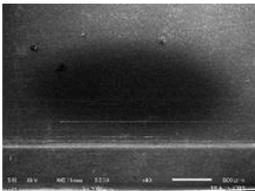
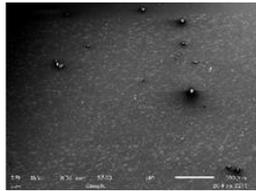
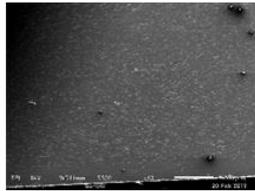
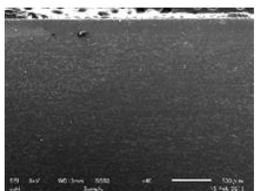
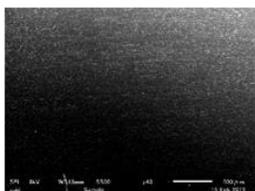
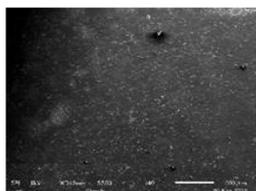
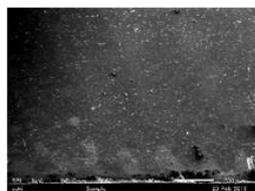
	板幅方向断面		長手(樹脂流動)方向断面	
	1(半板厚程度)	2	1	2
初期材 成形	<p>板表面</p>  <p>500µm</p> <p>板幅方向</p>	 <p>板表面</p>	<p>板表面</p>  <p>長手(樹脂流動)方向</p>	 <p>板表面</p>
処方無し 再生 1回目				
処方有り 再生 1回目				
処方無し 再生 5回目				
処方有り 再生 5回目				

表 2-2-3-4(29) CNF-ABS 試験片断面 SEM 観察結果 (板幅方向、100 倍)

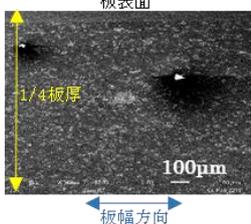
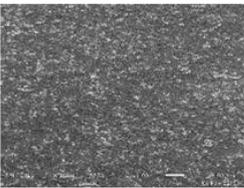
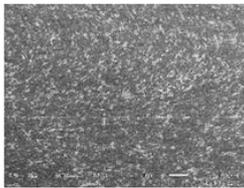
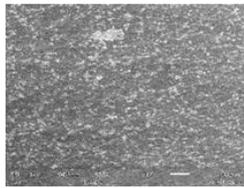
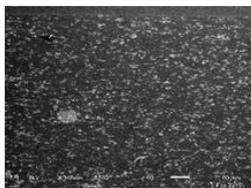
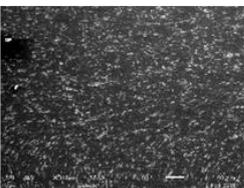
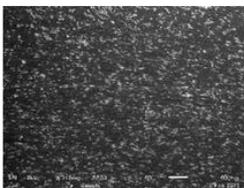
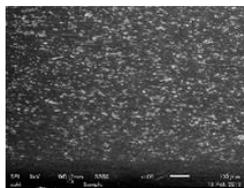
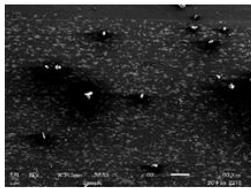
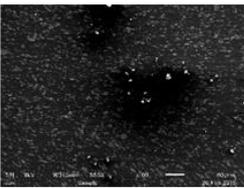
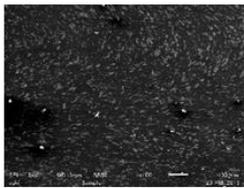
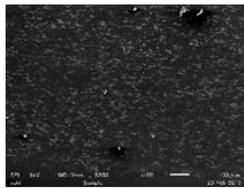
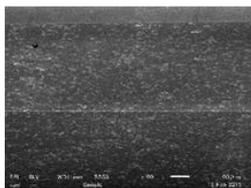
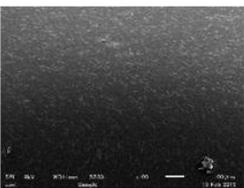
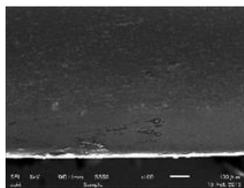
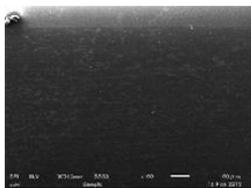
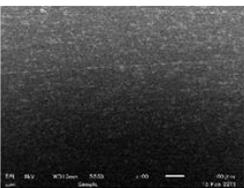
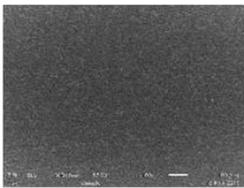
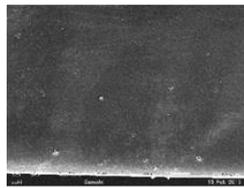
	板幅方向断面			
	1 (1/4板厚程度)	2	3	4
初期材 成形				
処方無し 再生 1回目				
処方有り 再生 1回目				
処方無し 再生 5回目				
処方有り 再生 5回目				

表 2-2-3-4(30) CNF-ABS 試験片断面 SEM 観察結果 (長手方向、100 倍)

	長手(樹脂流動)方向断面			
	1(1/4板厚程度)	2	3	4
初期材 成形				
処方無し 再生 1回目				
処方有り 再生 1回目				
処方無し 再生 5回目				
処方有り 再生 5回目				

表 2-2-3-4(31) CNF-ABS 試験片断面 SEM 観察結果 (300 倍)

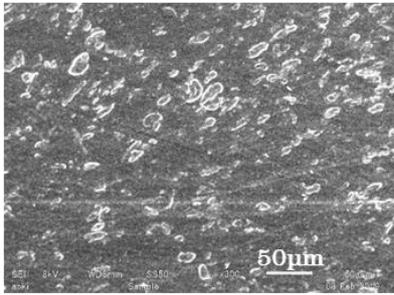
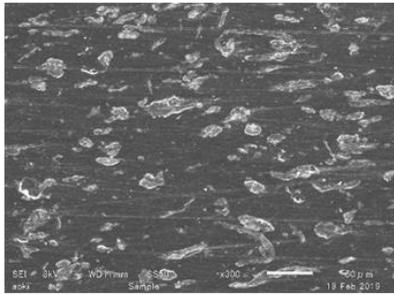
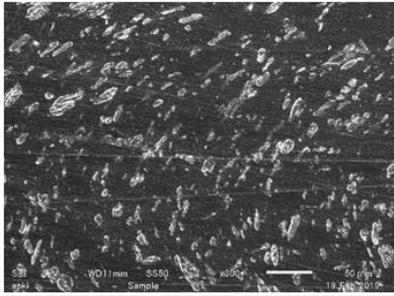
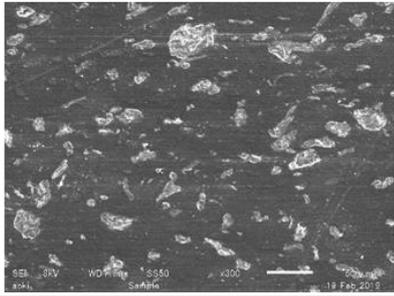
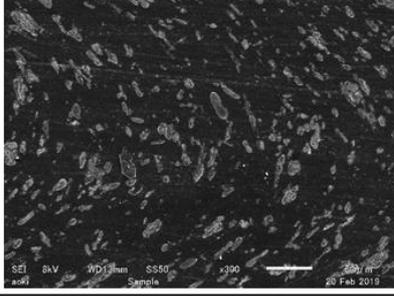
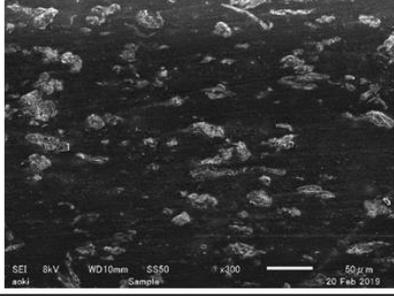
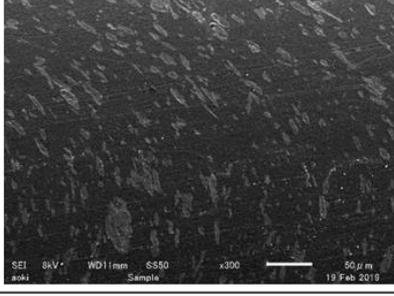
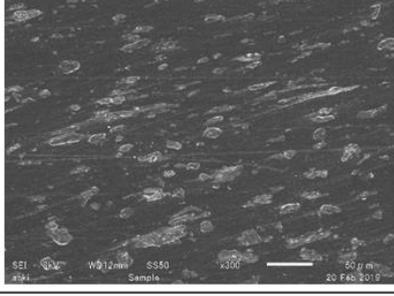
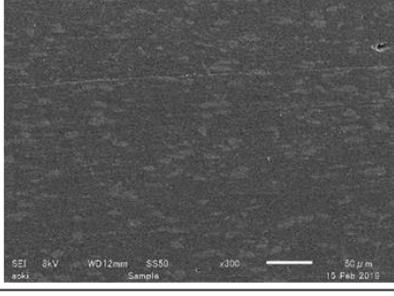
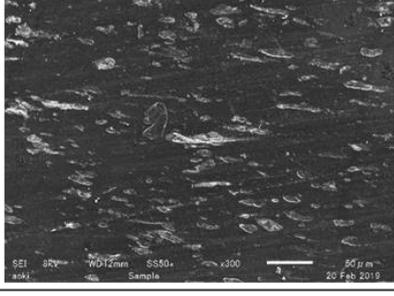
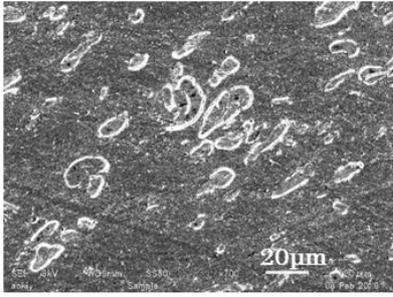
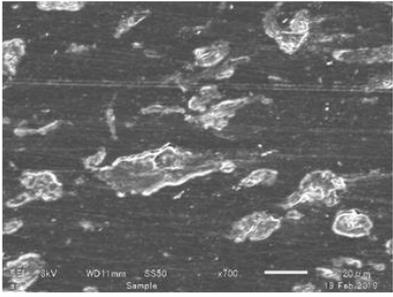
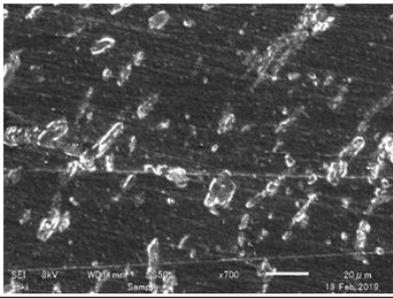
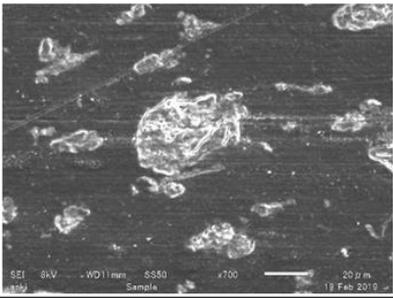
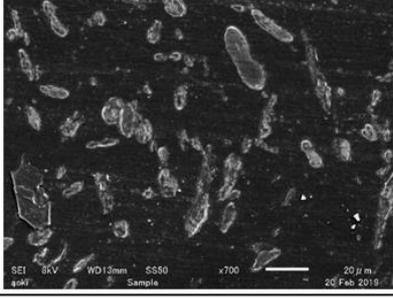
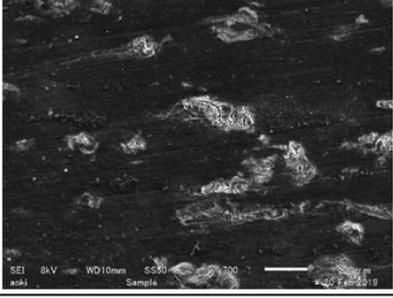
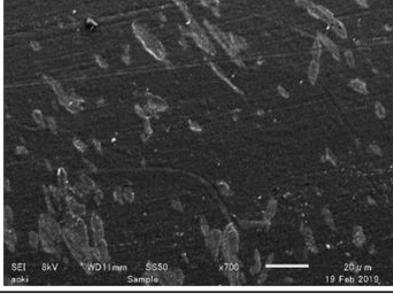
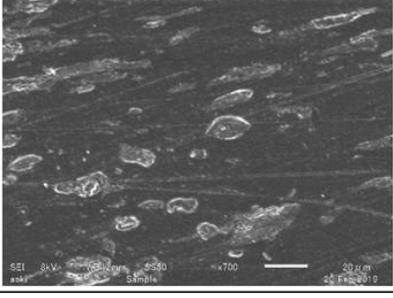
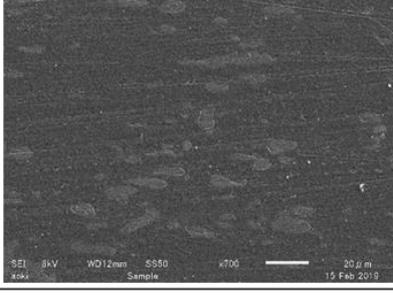
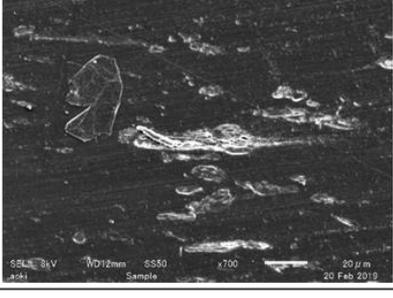
	板幅方向断面	長手(樹脂流動)方向断面
初期材 成形		
処方無し 再生 1回目		
処方有り 再生 1回目		
処方無し 再生 5回目		
処方有り 再生 5回目		

表 2-2-3-4(32) CNF-ABS 試験片断面 SEM 観察結果 (700 倍)

	板幅方向断面	長手(樹脂流動)方向断面
初期材 成形		
処方無し 再生 1回目		
処方有り 再生 1回目		
処方無し 再生 5回目		
処方有り 再生 5回目		

2-2-4. 結言

白色系の CNF-PP、CNF-ABS の 100%再生ペレット作製・射出成形を 5 回繰返し、力学特性などの機械物性測定、熱特性、分子量測定、樹脂中の CNF 状態観察を実施し、リサイクル性能の評価を実施した。また、成形熱履歴による熱酸化劣化を抑制する添加剤の効能を確認した。また、従来、実施してきたペレット加工をしない(ペレタイズレス)、乾式での高速混練添加剤処方工法との比較も実施した。結果、従来の高速混練添加処方に対し、押出温度条件を低温側で管理しペレタイズすることにより、CNF へのダメージが少なく、諸物性の維持も図ることができた。物性保持率としては、いずれも再生 5 回まで 95%以上を保持できた。

樹脂中の CNF の分散状態も再生回数による変化はほとんどないことがわかった。一方、分散性だけでなく、CNF とベース樹脂の界面の密着性・相溶性については分析評価技術等が確立されていないため、動脈側と協力して構築築していくことが今後の課題である。

次年度は、更に経年劣化等を想定した状態でのリサイクル性能を検証していく。

一方、ポリカーボネート(PC)樹脂へのリサイクル検討樹脂種の展開については、PC 樹脂の CNF 複合化技術・工法が家電分野では開発途上であり、また熔融温度の高い PC 樹脂への複合化には、PP 樹脂等に用いられている相溶化剤がそのまま適用できないことや、PC 樹脂複合化に適した変性技術の開発等の課題がある。用途開拓・適用開発等も途上であり、CNF-PC 樹脂自体の製作の実績は出てきているものの、分散性・相溶性が不十分であり機械的物性は、まだまだ不十分である。したがって、CNF-PC 樹脂のリサイクル検討は保留することとした。

次年度は、家電分野において PP 樹脂に次いで ABS 樹脂と並び使用実績のある PS 樹脂のリサイクル検証を進めていく。

3. 来年度の取組み

来年度は取組みの最終年度に当たり、CNF 複合樹脂の展開に向けた家電リサイクル品からの選別および再生について、工法開発と可能性検証を行う。それぞれの項目について、取組み内容、検討内容を以下に示す。

(1) 選別工法の開発

(取組み内容)

- ・白色系の評価サンプル（CNF 複合 PP 樹脂、CNF 複合 ABS 樹脂、CNF 複合 PS 樹脂、および、シュレッダーダストから抽出した PP 樹脂、ABS 樹脂、PS 樹脂）を用いた高速選別実証の実施
- ・濃色系樹脂で近赤外線／中赤外線による検出可能性検証の実施

(目標)

- ・白色系評価サンプルの高速選別検証完了
回収率：60%以上、回収品純度：80%以上、コンベアスピード 3m/s
- ・濃色系樹脂の検出可能性検証完了

(検討内容)

- ・近赤外線スペクトルの差異が小さい、CNF 複合 ABS 樹脂、PS 複合 PP 樹脂、ABS 樹脂、PS 樹脂に関して、選別精度向上が必要。特に量産条件として考えている、処理量 500 kg/h で想定される樹脂の重なりに対し、安定して選別できるよう、分解能向上等の施策が必要
- ・色サンプルとして、現在評価している、白色、自然色、灰色、黒色に加え灰色と黒色の中間色サンプルを準備し、検出限界の見極めを実施

(2) 再生工法の開発

(取組み内容)

- ・CNF 複合 PP 樹脂、CNF 複合 ABS 樹脂で、家電リサイクルを想定し、CNF のダメージを抑えながら熱履歴や長期使用で減少する酸化防止剤を混練する再生処方・工法開発の実施、および、再生リサイクル工程の最適化検証
- ・CNF 複合 PS 樹脂フィージビリティスタディの実施

(目標)

- ・再生処方・工法開発、および、再生リサイクル工程の最適化検証完了
物性保持率：評価項目平均で 90% 以上
- ・CNF 複合 PS 樹脂の再生可能性検証完了

(検討内容)

- ・今年度、家電リサイクルを想定した耐熱関係の評価として、新たにビカット軟化温度の評価を加えているが、工法開発完了に向けて、耐熱関係の評価をさらに強化
- ・CNF 複合 PS 樹脂において、CNF の炭化や凝集・膨張・断裂を抑えながら添加剤を熔融混練できる、好適な温度管理等の工法条件見極め

【参考文献】

- 1) 環境省委託業務 平成 28 年度 CNF の家電製品搭載に向けた性能評価および導入実証 成果報告書 (パナソニック株式会社)
- 2) 環境省委託業務 平成 27 年度セルロースナノファイバー製品製造工程における CO2 排出削減に関する技術開発 成果報告書 (パナソニック株式会社)
- 3) 環境省委託業務 平成 28 年度セルロースナノファイバー製品製造工程における CO2 排出削減に関する技術開発 成果報告書 (パナソニック株式会社)
- 4) 環境省委託業務 平成 29 年度セルロースナノファイバー製品製造工程における CO2 排出削減に関する技術開発成果報告書 (パナソニック株式会社)
- 5) 環境省委託業務 平成 29 年度 CNF の家電製品搭載に向けた性能評価および導入実証_成果報告書 (パナソニック株式会社)
- 6) 角尾龍彦、戸村善広、中根祐利：プラスチック 2014. 10. 30-34 (2014)

リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [Aランク] のみを用いて作製しています。