

平成 31 年度環境省委託業務

平成 31 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を用いた自動車部品のリサイクル性に
関する検討)

成果報告書

令和 2 年 3 月
トヨタ車体株式会社

平成 31 年度環境省委託業務
平成 31 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を用いた自動車部品のリサイクル性に関する検討)

成果報告書
令和 2 年 3 月
トヨタ車体株式会社

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従い、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [A ランク] のみを用いて作成しています。

概要

自動車用金属部品の樹脂代替を狙い、高強度かつ低比重なセルローズナノファイバー(CNF)強化樹脂(CNFRP)を用いて、自動車部品の開発が進められている。この際、LCA 全体での環境負荷低減を達成するためには、CNFRP のリサイクル性を検証することが必要である。しかしながら、部品製造時に出るCNFRP の廃棄物の取り扱いや、実際に CNFRP が部品として自動車に搭載され、自動車が廃棄される際の部品の取り扱い方法について全く知見がないのが現状である。本プロジェクトでは、CNFRP を用いた自動車部品のリサイクル性について検討を行った。

本年度は 4 つの点に着目した。一つ目は、自動車部品製造時に排出されるCNFRP の射出成形廃材を再度製造に使うための手法を検討した。二つ目は、部品として実車に使われ、市場から回収された CNFRP の状態を確認し、再度それらを使うための手法を検討した。三つ目は、廃車後の CNFRP のリサイクル手法について検討した。四つ目は、CNFRP をリサイクルした場合の CO₂ 排出削減効果を算出した。

自動車部品製造時に排出される CNFRP の射出成形廃材は、ブロック状にして回収される。その結果、ブロック内部が蓄熱し、CNFRP の酸化劣化が引き起こされることが明らかとなった。これにより、機械特性が低下するが、CNFRP のバージン材に 30%以下の比率で混合すれば CNFRP のバージン材とほぼ同等の機械特性を確保できることがわかった。次に、使用済み部品の水平リサイクルを想定し、耐熱試験および耐光試験後の CNFRP を用いたリサイクル性を検証した。その結果、CNFRP 中に含まれる酸化防止剤、耐光剤のほとんどが消失していることがわかった。リサイクルする際には酸化防止剤、耐光剤を追加添加する必要がある。廃車時、ASR (Automobile Shredder Residue) 中に CNFRP が混合した場合を想定し、CNFRP の選別技術の開発を行った。その結果、選別には静電分離や光学分離が有効であることが分かった。最後に、CNFRP のリサイクル材活用による CO₂ 排出削減効果を計算した。その結果、CNFRP のリサイクル材を用いることで、CNFRP のバージン材のみを使用するよりも CO₂ 排出量が 70%以上削減できることがわかった。

Summary

Cellulose nano fibers (CNFs) have been used to reinforce thermoplastic composites for the development of car components with enhanced performance. The potential environmental benefit of using CNFs for making car components lighter has been predicted from life cycle assessment (LCA) analysis. The recyclability of CNF must be verified qualitatively and quantitatively based on environmental impact data for automotive products throughout their entire life cycle, which includes the gathering of resources for manufacture, end use and disposal/recycling, calculated by the LCA method. However there is no data for the recycling of CNF reinforced plastic (CNFRPs). This work has investigated recycling of CNFRPs from car components.

This year, four projects have been concerned with recycling CNFs from CNFRPs. Firstly, methods for recycling the resin scrap from injection molding process were investigated. Secondly, methods for recycling the resin scrap from used car components made from CNFRP were investigated. Thirdly, methods for recycling the resin scrap from scrapped cars were investigated. Finally, reductions in carbon dioxide emissions were calculated when recycling CNFRP. Results are summarised below.

Resin scraps from a factory were collected as blocks with a thickness of about 10mm. Blocks store heat which causes oxidative deterioration of CNFRPs. As a result, the mechanical properties of recycled CNFRP are reduced. However recycling CNFRP mixed with more than 70% virgin CNFRP re-establishes the properties of virgin CNFRP. Recycled car components containing CNFRP were used to manufacture new car components. The resistance of these components to heat and light was investigated and residues of antioxidant and photo stabilizer in CNFRP were shown to be nearly zero. Therefore antioxidant and photo stabilizer must be added to recycled CNFRP. At the end of

vehicle life, CNFRP was mixed into automobile shredder residue (ASR). Methods for separating CNFRP from ASR were investigated and electrostatic and optical separation techniques were successful. By using recycled CNFRP in instead of virgin CNFRP, carbon dioxide emissions were reduced by about 70%.

目次

1	自動車部品製造時に排出される CNFRP 成形廃材のリサイクル.....	5
1.1	成形廃材の回収・リサイクルの実態.....	5
1.2	CNFRP 射出成形廃材の集積.....	7
1.2.1	条件設定.....	7
1.2.2	劣化状態の把握.....	10
1.3	CNFRP ブロックの水平リサイクル性検証.....	26
1.3.1	機械特性.....	26
1.3.2	リサイクル工程における CNFRP の外観色変化.....	39
1.4	まとめ.....	42
2	CNFRP 使用済み廃材のリサイクル.....	43
2.1	部品使用部位別環境条件の分類と促進劣化試験結果.....	43
2.2	使用済み CNFRP 部品の劣化状態の把握.....	48
2.3	使用済み CNFRP 部品のリサイクル性検証.....	51
2.3.1	耐熱試験後の CNFRP に対するリサイクル性検証.....	51
2.3.2	耐光試験後の CNFRP に対するリサイクル性検証.....	53
2.4	まとめ.....	55
3	CNFRP リサイクル手法の提案.....	56
3.1	使用済み自動車のリサイクルの現状.....	56
3.2	マテリアルリサイクルの最新技術動向.....	56
3.3	CNFRP 使用済み廃材の水平リサイクル手法の検証.....	56
3.3.1	静電分離.....	57
3.3.2	光学分離.....	70
3.4	まとめ.....	76
4	CNFRP 廃材リサイクルによる CO ₂ 排出削減効果の推計.....	77
4.1	CNFRP 成形廃材のリサイクルによる CO ₂ 排出削減効果.....	77
4.2	CNFRP 使用済み廃材のリサイクルによる CO ₂ 排出削減効果.....	78
4.3	まとめ.....	78
5	総括.....	80

1 自動車部品製造時に排出される CNFRP 成形廃材のリサイクル

1.1 成形廃材の回収・リサイクルの実態

自動車部品の射出成形時に熱溶解した成形材料はスプルー、ランナーと呼ばれる流路を通じて金型内に充填される。成形完了後、冷却した部品を取り出す際に、スプルー、ランナーは成形廃材として同時に回収される。成形廃材および成形不具合品の一部は成形工場内で機械的に粉碎され、バージン材と混合再利用する工程内リサイクルに供されることが主である。

一方、同一の射出成形機を用いて、ある成形材料から異なる成形材料に切り替えて製造を実施する際に排出される成形に供さない成形材料や、成形材料は同一でも、一定期間の休止後に再稼働する場合などに射出成形機内に滞留していた成形材料を排出することで生じる廃材は、リサイクルの仕方が異なる。排出される成形廃材は金属容器を用いてブロック状に形が整えられ(通称：ダンゴ)、図 1.1.1 に示すように集積された後にリサイクル専用工場にて処理される。これらは射出成形による自動車部品の製造時に排出される成形廃材のうち約 40% も占めているが、異種成形材料が混合していたり、集積中の異物混入、および屋外保管による劣化などが懸念されるため、現状は水平リサイクルに供されることはない。機械的に粉碎したうえで必要に応じて再配合、混錬されてカスケードリサイクルされる。

昨年度は PP をマトリックスとした CNFRP について工程内リサイクルできる条件を明らかにした。本年度は集積回収された場合の同 CNFRP の射出成形廃材のリサイクル性について検証を行う。一般的には水平リサイクルされることのない成形廃材ではあるが、異種成形材料の混合を避け、集積中の異物混入や屋外保管方法に配慮がある前提で水平リサイクル性の検証を実施した。これは、CNFRP の成形廃材をリサイクルすることがコスト的観点、LCA 的観点からも検討意義が高いとの考えによる。



図1. 1. 1 集積された射出成形廃材

1.2 CNFRP 射出成形廃材の集積

射出成形機内に滞留した CNFRP がブロック状に集積される際、異物混入のほかで最も懸念される点は CNFRP そのものの劣化である。中でもまず考えられるのが蓄熱による劣化である。そこで、成形機内での滞留を想定した条件にて CNFRP の射出成形廃材をブロック状に集積し、リサイクルすることを想定した検証実験を行うこととした。

1.2.1 条件設定

図 1.2.1.1 に昨年度までに明らかにした CNFRP の工程内リサイクルが可能な射出成形条件の範囲を示す。本年度の検証実験ではこの範囲から外れた滞留条件を設定することでブロック状に集積される CNFRP の射出成形廃材（以下ブロック）の状態を模擬することを試みた。なお、CNFRP のブロックのサイズは実際の自動車部品製造工程で使用されているサイズを参考とし、リサイクル工場の受け入れ条件の最大厚さとした。これは厚さが厚いほど CNFRP のブロックの内部が蓄熱すると考えられるため、CNFRP が劣化し易い条件を設定することを目的とした。表 1.2.1.1 に検証実験の条件をまとめる。

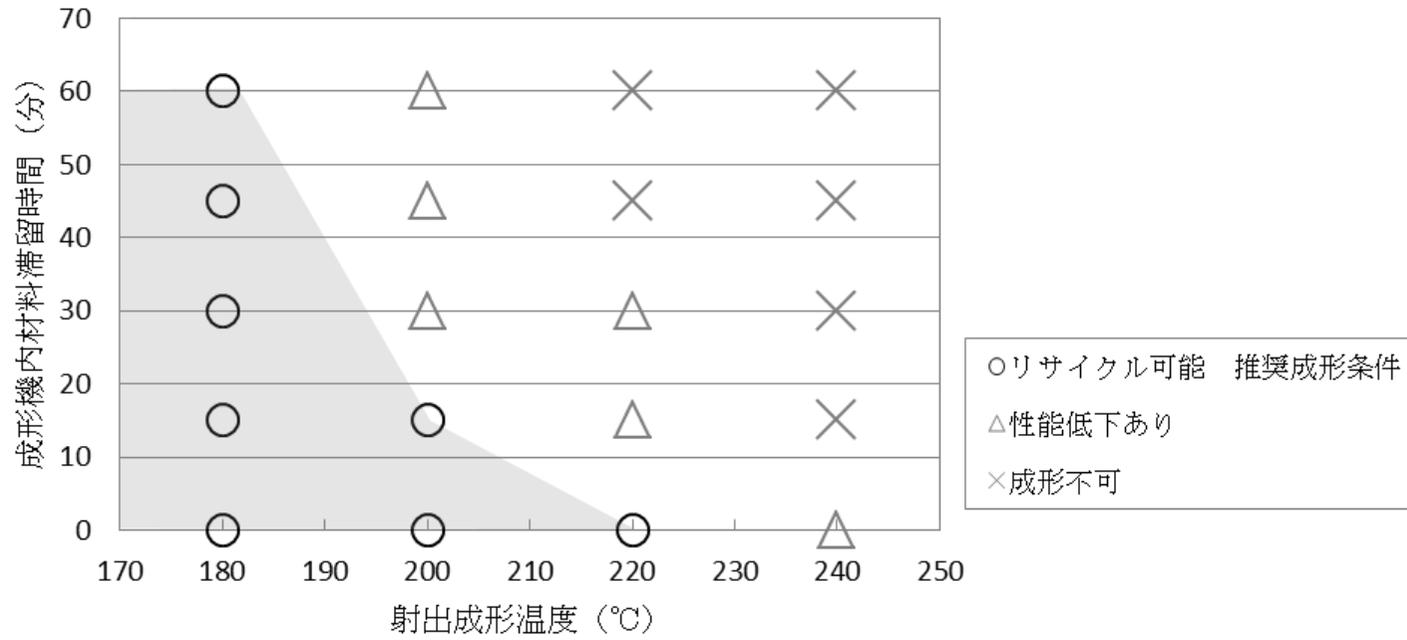


図1. 2. 1. 1 工程内リサイクルが可能な CNFRP の射出成形条件の範囲

表 1. 2. 1. 1 検証実験の条件

項目	条件
CNFRP溶融温度	220℃
滞留時間	10分
CNFRPブロックのサイズ	W: 563mm×L: 401mm×H:100mm { W: 563mm×L: 40mm×H:110mmの金属容器を使用し、 リサイクル工場受け入れ上限の厚さ10mmまで滞留したCNFRPを充填して作製。 }
検証実験での区分	CNFRPブロックを厚さ方向に捉え、 充填時の最も上層部分: 上層 充填時の中間層部分: 中層 充填時の最も下層部分: 下層 と区分する。

1.2.2 劣化状態の把握

1.2.2.1 CNFRP ブロックの蓄熱状態

表1.2.1.1の条件で得られた CNFRP のブロックの蓄熱状態を把握するため、金属容器に CNFRP をブロック状に排出する際に各区分層の中央に熱電対を挿入し、温度変化を記録した。結果を図1.2.2.1.1に示す。なお、外気温は 33.0°Cであった。この結果より、中層では 15 分近く 200°C以上の状態が、60 分以上 180°C以上の状態が維持されることがわかった。これは図1.2.1.1の範囲を明らかにした際に機械特性の低下が確認された条件に相当すると考えられ、機械特性の低下が予想される。また、昨年度までの取り組みにおいて CNFRP は高温に曝されることで濃色化することが把握されており、CNFRP のブロックでも濃色化が起きていることが予想された。

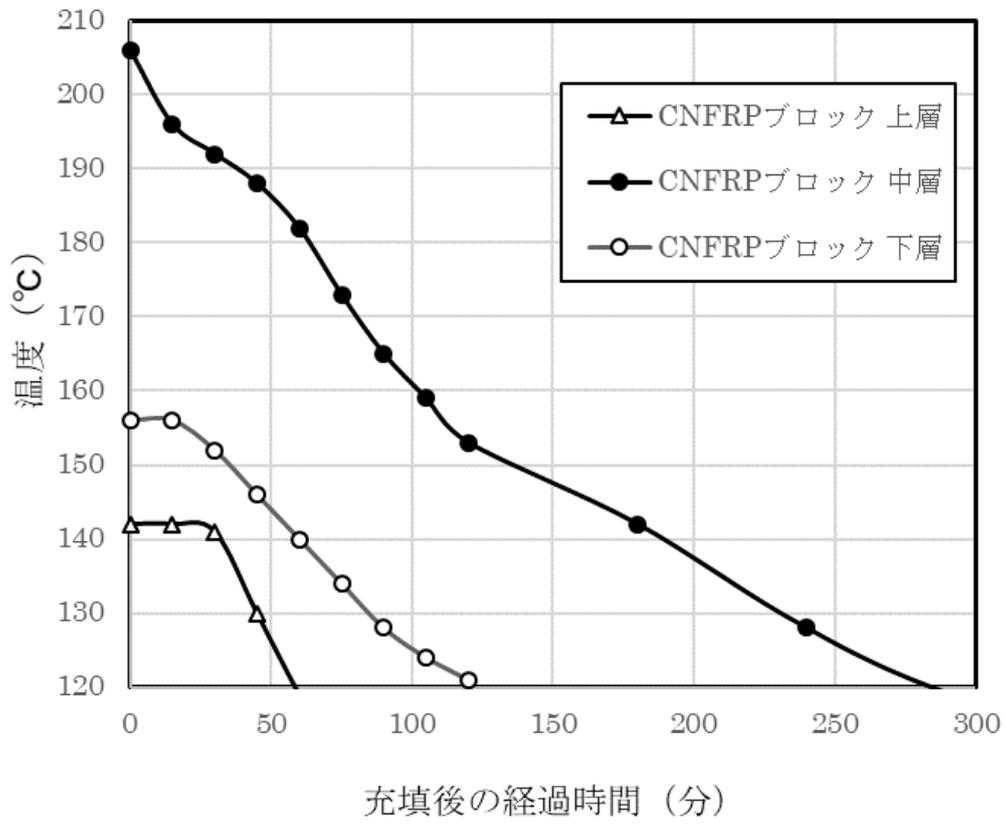


図1. 2. 2. 1. 1 CNFRP ブロックの蓄熱状態

1.2.2.2 CNFRP ブロックの機械特性

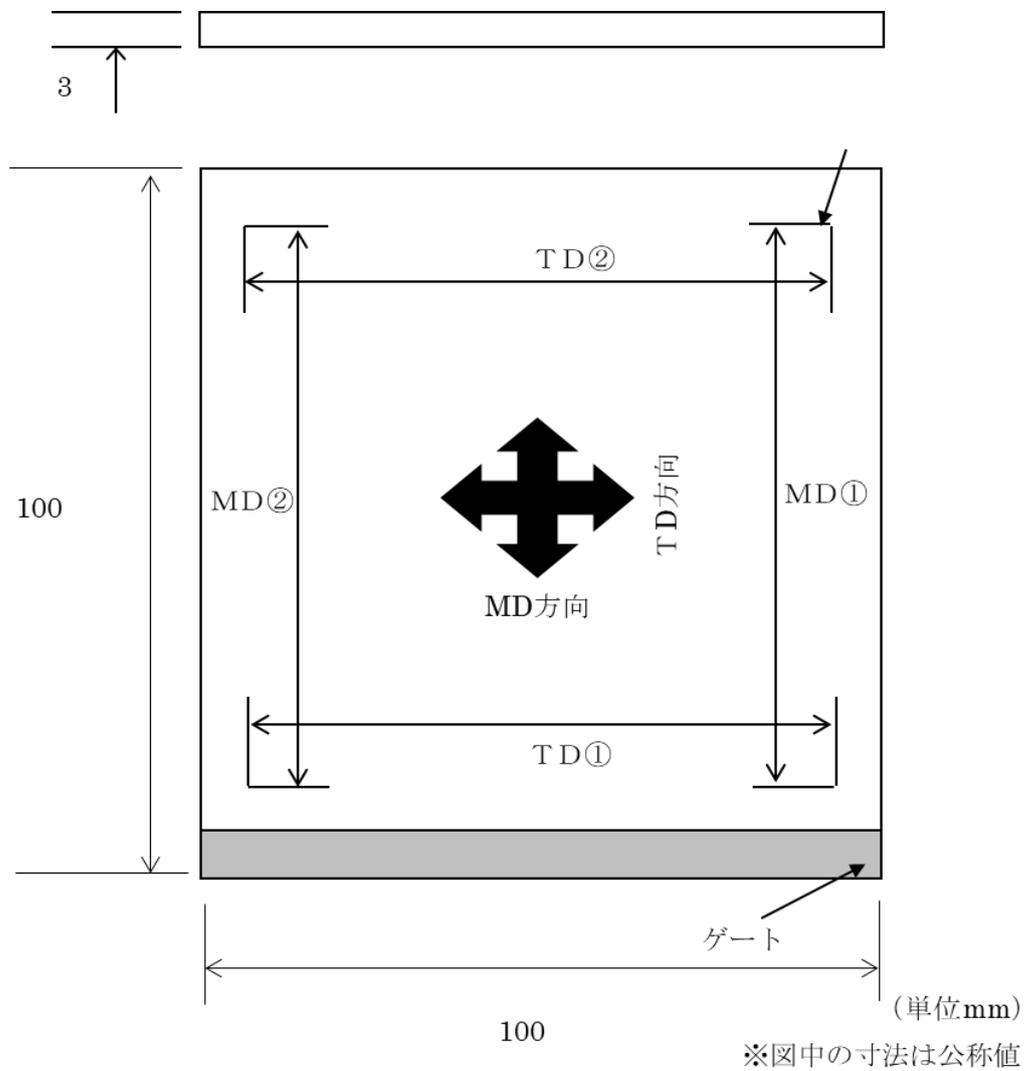
CNFRP のブロックを各層毎に機械粉碎し、そのまま射出成形に供して得られたテストピースを試験して機械特性を把握した。各試験条件の試験体数は 5 体とし、その結果の平均値を表 1.2.2.2.1 にまとめた。CNFRP の特長といえる剛性を評価した曲げ弾性率では各層いずれも検証実験に供したバージン材から 10%程度の性能低下となっていることが確認された。予想と反して中層が際立って劣化している現象は把握されなかった。これはいずれの特性値にも言える傾向である。

剛性と共に多くの自動車部品で要求される耐熱性を表す荷重たわみ温度 (Heat Deflection Temperature : HDT) については変化がほぼ認められなかった。一方、シャルピー衝撃値が大きく低下し、メルトフローレート (Melt Flow Rate : MFR) が大きくなっている。これは加熱により熱分解などが起きてマトリックスの PP 中に低分子量成分が増加した可能性を示唆している。一般的に CNFRP のような繊維補強複合材料の場合、MFR の増加は補強繊維の繊維長低下に起因することが指摘されるが、昨年度までの取り組みにより、CNFRP は射出成形を 5 回繰り返しても CNF の繊維長がほぼ低下しないことが確認されている。今回の検証実験において CNFRP のブロック中の CNF が射出成形加工の工程を経たのは一度のみであり、繊維長の低下はないものと判断できる。

表1. 2. 2. 2. 1 CNFRP のブロックの機械特性

評価項目	規格	単位	条件	バージン材	CNFRPブロック 上層	CNFRPブロック 中層	CNFRPブロック 下層
MFR	ISO 1133	g/10min	230℃	0.8	2.5	2.3	2.3
引張強度	ISO 527-1,2	MPa	23℃	48.6	50.5	49.7	49.8
引張破断呼びひずみ		%	23℃	4.3	4.2	4.0	4.2
曲げ強度	ISO 178	MPa	23℃	77.4	71.3	71.7	71.0
曲げ弾性率		MPa	23℃	3781	3525	3532	3414
シャルピー 衝撃強度	ISO 179-1	kJ/m ²	23℃	2.2	1.4	1.3	1.4
			-30℃	1.2	1.1	1.1	1.1
HDT	ISO 75-2	℃	0.45MPa	139.2	137.9	138.3	138.3
			1.82MPa	83.6	83.6	85.1	84.7
成形収縮率	独自規格 [*]	%	MD平均	0.73	0.62	0.58	0.60
			TD平均	1.06	0.95	0.92	0.92

※図1.2.2.2.1で説明する。



Machine direction: MD (射出縦機械方向)
 Transverse direction: TD (射出横方向)

成形収縮率計算式

$$= (\text{金型ケガキ線間原寸} - \text{射出成形品ケガキ線間寸法}) \div \text{金型ケガキ線間原寸} \times 100$$

図1. 2. 2. 2. 1 成形収縮率測定方法

1.2.2.3 CNFRP ブロックの濃色化

CNFRP のブロックは高温に曝されることで濃色化が起きており、さらには各層でその程度が異なる。図 1.2.2.3.1 に示すように中層で特に顕著である。高温で保持された時間が長いほど濃色化すると考えられる。この濃色化の程度を定量化するため、各層の射出成形体を色差計で測定した。バージン材を基準とし、各 5 回測定した結果の平均値を表 1.2.2.3.1 にまとめた。測定結果は $L^*a^*b^*$ 色空間座標軸値でまとめた。 $L^*a^*b^*$ 色空間は人間の視覚を近似するように設計されており、この座標値として色を定義することは最もポピュラーな色の定量化手法のひとつである。 L^* 成分値は明度の知覚に極めて近いとされ、0 から 100 の値をとる。 a^* 、 b^* は色味を表す。 a^* は緑色と赤色を表し、 a^* が正の大きな値になるほど赤みが、負の大きな値になるほど緑みが強くなり、また 0 であれば無彩色となる。 b^* は青色と黄色を表し、 b^* が正の大きな値になるほど黄色みが、負の大きな値になるほど青みが強くなり、また 0 であれば無彩色となる。 a^* および b^* の最小値と最大値は、 L^* の値によって異なるので、明示的にその範囲を示されないことが多い。測定は測定対象から正反射光を取り除き、人間の目に最も近い条件で計測できるとされる、光源に対して 45° の角度で行った。また、バージン材からの変化を表す色差は $L^*a^*b^*$ 色空間上の 2 点間の距離 ΔE^* で定量化した。どの層の CNFRP も ΔE^* が大きく、特に中層の ΔE^* が大きくなっている。目視での印象の通り、そのままの外観色の調整なく CNFRP のブロックをマテリアルリサイクルすることは難しいと考えられる。

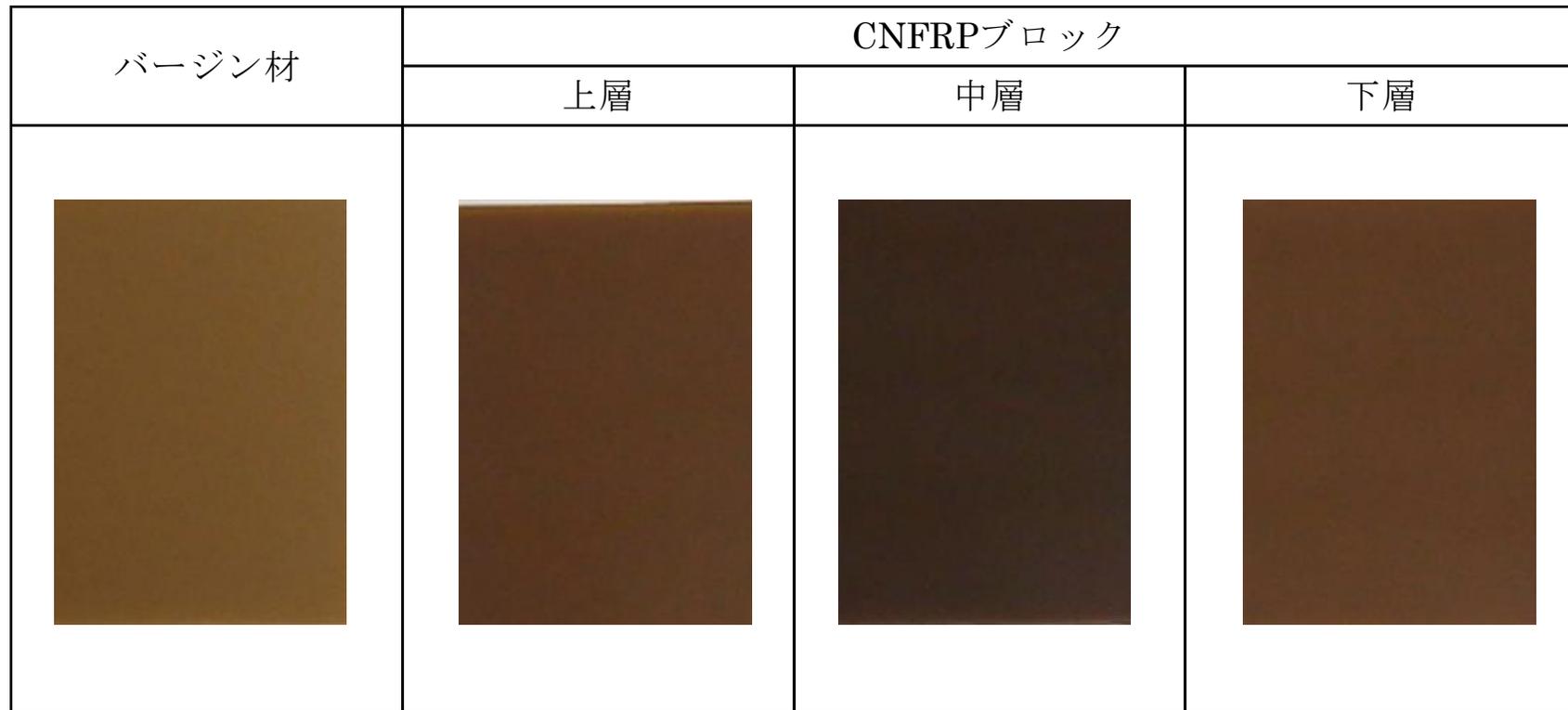


図1. 2. 2. 3. 1 濃色化した CNFRP

表1. 2. 2. 3. 1 CNFRPブロックの色差

		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
C N F R P ブ ロ ッ ク	上層	-14.2	0.5	-5.7	15.3
	中層	-22.1	-0.7	-10.4	24.5
	下層	-15.8	0.3	-6.7	17.2

1. 2. 2. 4 CNFRP の劣化確認

濃色化した CNFRP について劣化の知見を得るため、赤外分光法(InfraRed Spectrometer : IR)により変性の有無を確認した。測定は各サンプルに対して 5 回以上実施し、平均的なスペクトルを代表結果として記載した。図 1. 2. 2. 4. 1 に示した結果より、濃色化が起きている CNFRP 中にはカルボニル基の増加が認められ、なんらかの酸化反応が起きていること、場合によっては分解反応が起きている可能性が示唆された。CNFRP のバルクで測定しているため、CNF とマトリックス PP のどちらで起きているのか断定まではできないが、CNF の水酸基やピラノース環の開裂、PP の酸化反応などが起きていることが予想され、先述のシャルピー衝撃値および MFR の変化の傾向と矛盾しない結果となった。

CNFRPの色変化

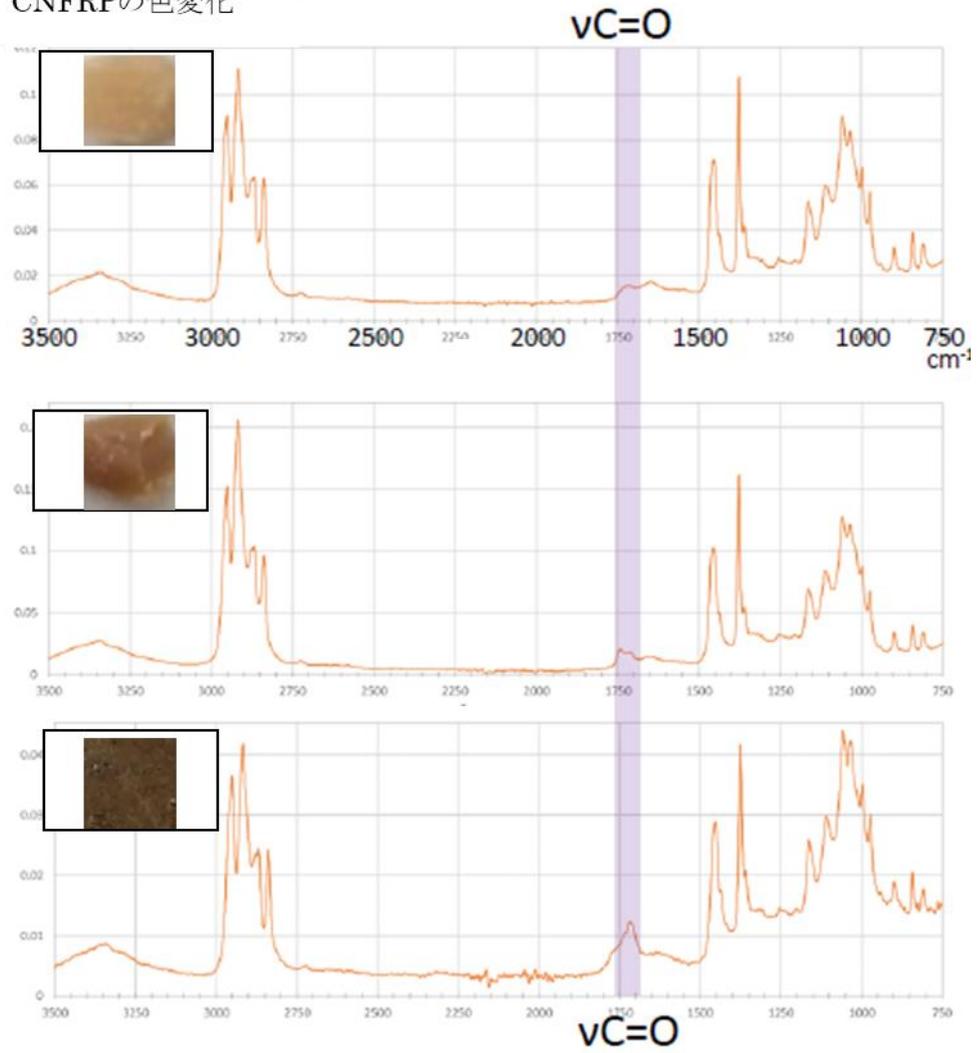


図 1. 2. 2. 4. 1 CNFRP ブロックの IR スペクトル

1.2.2.5 CNF の劣化確認

CNFRP 中の CNF の劣化については物理的な繊維長低下の懸念が少ないため、加熱による化学的な劣化の有無について確認を行った。この際、CNFRP 中の CNF を直接取り出して検証を試みても、抽出条件が CNF に及ぼす熱的、化学的影響が予想され、適切な判断が困難であると考え、モデル実験による確認を実施した。モデル実験材料として α -セルロース 99%以上のセルロース繊維製濾紙を使用して表 1.2.2.5.1 に示した条件で加熱実験を行った。加熱した濾紙セルロースは IR 分析により劣化の有無を推定した。測定は各サンプルに対して 5 回以上実施し、平均的なスペクトルを代表結果として記載した。また各測定結果を比較するため、図 1.2.2.5.1 の IR スペクトルではセルロース主鎖骨格に起因するピークのうち 1058cm^{-1} で規格化した結果を、図 1.2.2.5.2 では C6 位に結合しているメチレン鎖に由来する 1429cm^{-1} のピークで規格化し、 $1900\sim 1300\text{cm}^{-1}$ の領域を拡大した結果を示す。図 1.2.2.5.1 の大まかな IR スペクトルに顕著な差は見られないものの、図 1.2.2.5.2 では特に水準 4 で 1710cm^{-1} に微小なピークの発生が認められた。これは酸化により生じたカルボニル基に由来すると考えられ、セルロース成分の酸化劣化が起きていることが推定される。また吸着水に帰属される 1643cm^{-1} のピークにも変化が生じており、加熱による吸着水の離脱が予想され、さらにセルロースの結晶性ピークとされる 1369cm^{-1} のピークでも加熱処理により変化が生じており、酸化劣化の他、セルロースの結晶性にわずかながら変化が生じている可能性が示唆された。

CNFRP のブロックの蓄熱状態は水準 4 ほどの高温ではないが、加工温度に近い状態がより長時間保持されることが確認されている。したがって CNFRP のブロック中の CNF も酸化劣化の傾向にあることが推察され、CNFRP の機械特性の低下の一因となっていると考えられる。

表 1. 2. 2. 5. 1 セルロース加熱条件

	加熱温度	加熱時間	備考
水準1	-	-	加熱なし。コントロールデータ。
水準2	200℃	6分	CNFRP製造工程においてCNFが高温に曝される条件を想定
水準3	200℃	30分	図1.2.1.1.に示した工程内リサイクル可能な射出成形条件以上に高温に曝される条件を想定
水準4	220℃	30分	

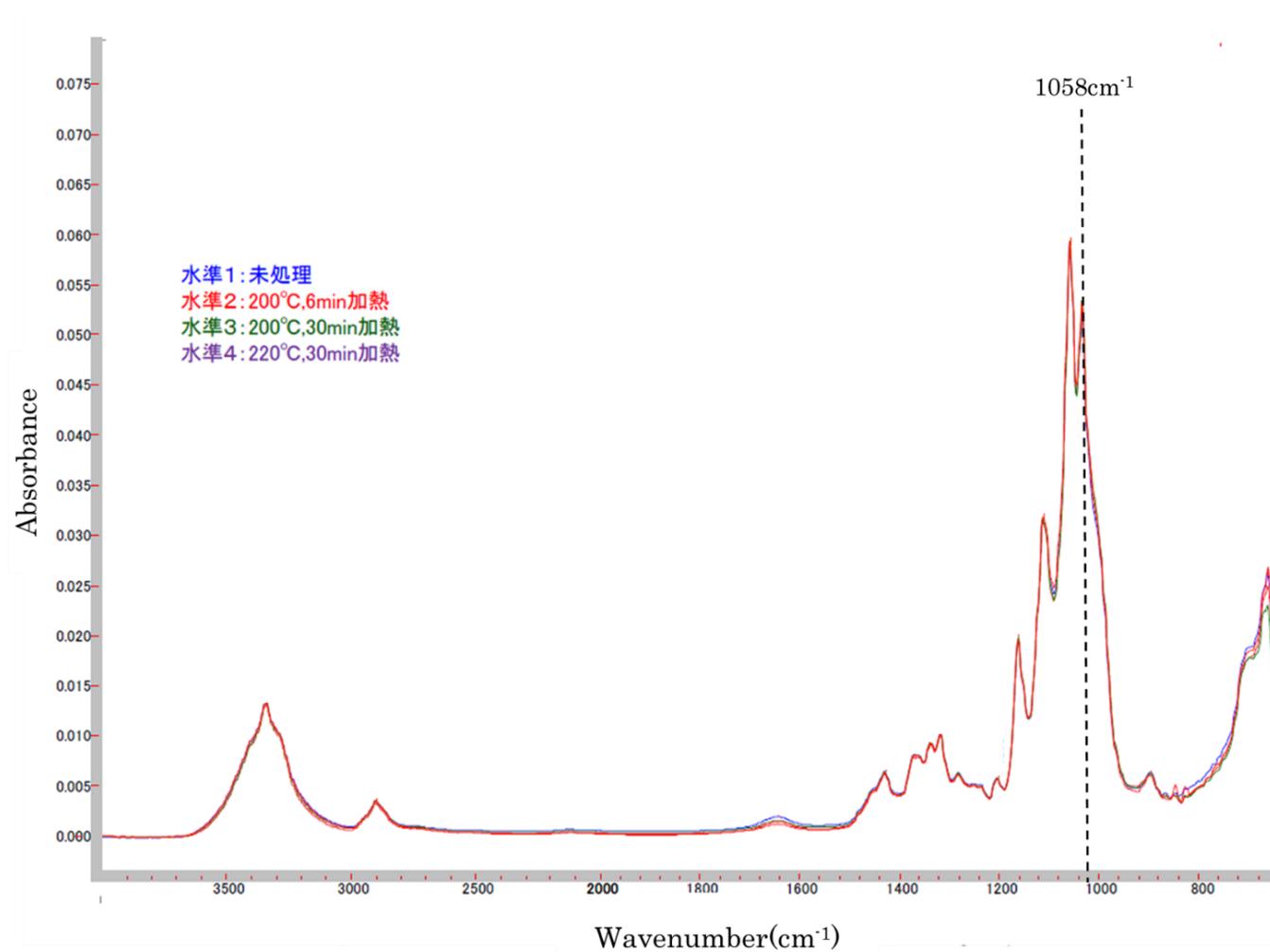


図1. 2. 2. 5. 1 加熱したセルロースの IR スペクトル(1058cm⁻¹で規格化)

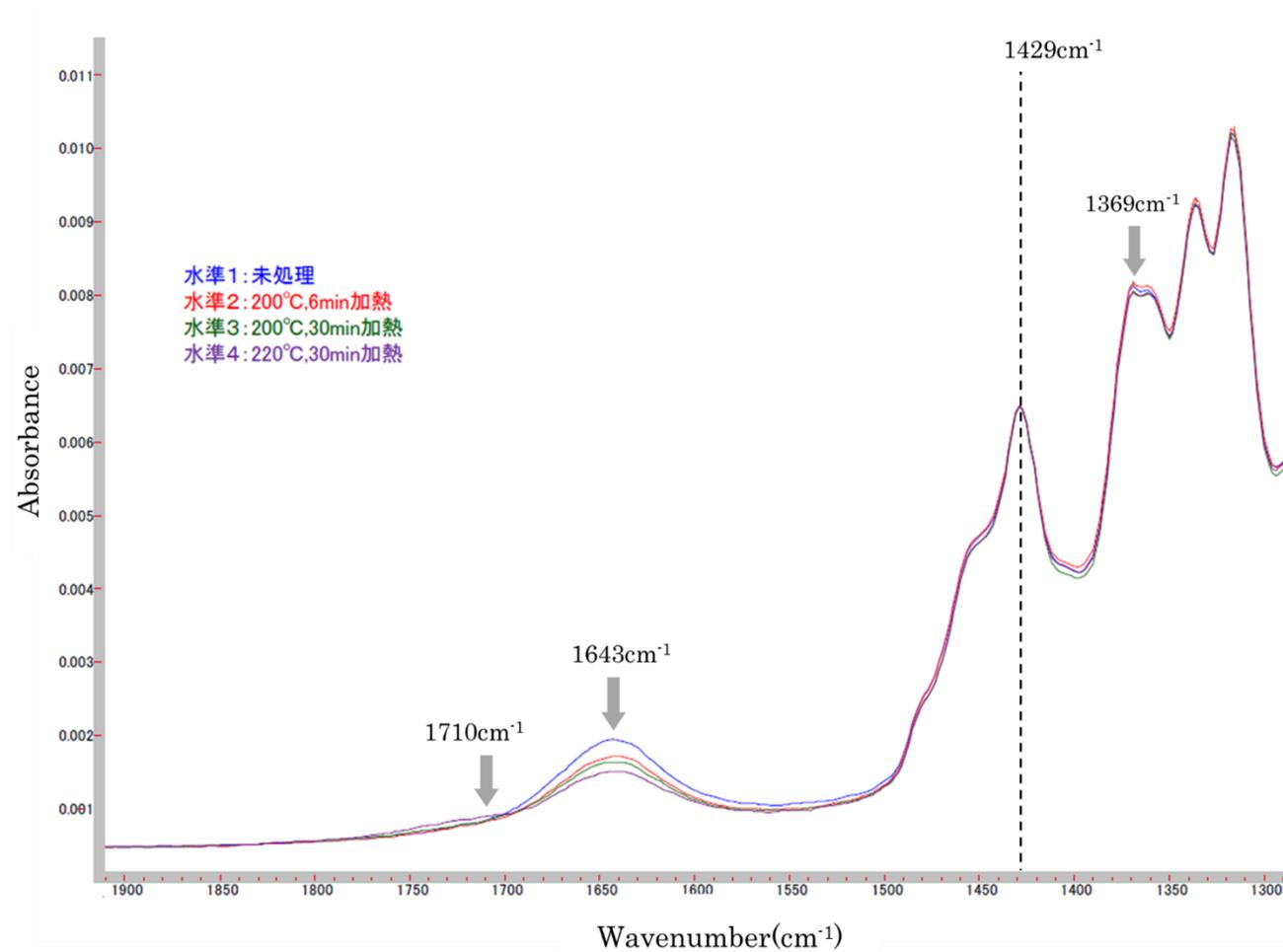


図1. 2. 2. 5. 2 加熱したセルロースの IR スペクトル(1429cm⁻¹で規格化)

1.2.2.6 マトリックスの劣化

CNFRP のブロックは MFR の値がバージン材よりも高くなり、耐衝撃性が低下していた。先述した通り、CNF の繊維長低下がないとすればこれらの機械特性の低下は CNF の劣化の他にマトリックスに用いた PP の分子量低下に起因していることが推定される。しかしながら曲げ弾性率や強度は十分保持されており、マトリックス全体が劣化したというよりも一部で低分子化が起こり、PP の分子量分布が広がった状態であることが予想される。

また、機械特性のみでなく耐久性への影響を確認するため、マトリックスの PP 中に含まれる酸化防止剤について高周波抽出法により定量した。試験体数は 3 体とし、その結果の平均値を表 1.2.2.6.1 にまとめた。CNFRP ブロックの中層で若干、酸化防止剤の含有量の低下が生じていることがわかった。このことから長時間の蓄熱で酸化防止剤が消費されたことがうかがえるが、量的にはわずかであり、リサイクル時には用途に応じて必要な場合に酸化防止剤を追加添加すればよいことがわかった。

表1. 2. 2. 6. 1 CNFRPブロックの酸化防止剤含有量

	バージン材	CNFRPブロック		
		上層	中層	下層
酸化防止剤の含有量 (w/w%)	0.34	0.33	0.32	0.34

1.3 CNFRP ブロックの水平リサイクル性検証

CNFRP のブロックをリサイクルする手段としてバージン材と混合する方法を検討した。最も劣化している可能性が高い CNFRP のブロック中層を用いて検証を行うことで知見を得ることとした。

1.3.1 機械特性

1.3.1.1 テストピース評価

CNFRP のブロック中層を粉砕後、表 1.3.1.1.1 に示す割合でバージン材と混合し、テストピースを作製して機械特性を把握した。この際、両者の混合方法としてバージン材と共に再混錬する方法と、射出成形機に粉砕物とバージン材ペレットの混合物を直接投入する方法(ドライブレンド)の比較についても同時に行った。再混錬の際にはテクノベル製二軸同方向押出機(KZW15TW-30MG-NH)を使用し、シリンダー温度設定は 200°Cにて実施した。

各試験条件の試験体数は 5 体とし、その結果の平均値を表 1.3.1.1.2 に示した。この結果より、概ね CNFRP のブロック中層の混合比率が 30%以下であれば、バージン材同等(95%以上)の性能が見込めることが明らかとなり、水平リサイクルの可能性が示された。また、混合方法についてはドライブレンドでも再混錬した場合に遜色ない機械特性が発揮されることが確認され、より簡便にマテリアルリサイクルできる可能性が把握された。実際の製品では耐久性を考慮した添加剤の追加添加の必要性や外観に関する知見、およびコストとのバランスを見極めて混合手段を含めたリサイクル工程を構築していく必要がある。

表1. 3. 1. 1. 1 CNFRP ブロック中層とバージン材の混合比率

	混合比率(w/w%)				
CNFRPブロック 中層	0	30	50	70	100
バージン材	100	70	50	30	0

表1. 3. 1. 1. 2 CNFRPブロック中層とバージン材混合物の機械特性

混合方法	評価項目	規格	条件	バージン材 に対する性能	CNFRPブロック中層の混合比率(w/w%)					
					0	30	50	70	100	
混錬	引張強度	ISO 527-2-1BA	23℃	%	100	97	95	93	93	
	曲げ強度	ISO 178	23℃	%	100	98	96	93	88	
	曲げ弾性率		23℃	%	100	100	100	96	89	
	シャルピー衝撃強度	ISO 179-1	ノッチ有	23℃	%	100	102	87	116	78
			ノッチ無	23℃	%	100	103	99	74	80
ドライ ブレンド	引張強度	ISO 527-2-1BA	23℃	%	100	98	95	96	93	
	曲げ強度	ISO 178	23℃	%	100	97	95	93	89	
	曲げ弾性率		23℃	%	100	98	96	95	90	
		ISO 179-1	ノッチ無	23℃	%	100	105	90	94	92

1.3.1.2 部品評価

本項では、1.3.1.1で得られた知見をもとに部品形状を用いて CNFRP のブロック混合による部品性能への影響を検証した。部品性能としては衝撃特性に着目した。その理由は、部品には流動樹脂の会合部となるウェルドやリブ形状による板厚の変化等、衝撃特性に影響する要素が含まれており、テストピースを用いた評価のみでは、CNFRP のブロック添加による衝撃特性への影響を十分に把握できないためである。なお、衝撃性に比べて、剛性や強度などの性能はテストピース評価の結果から予測される性能と実際の部品性能の乖離は十分に小さいことがこれまでの検討で確認されている。

射出成形にて図 1.3.1.2.1 に示す部品を成形し、衝撃試験を実施した。供試材は CNFRP のバージン材、および CNFRP のバージン材に CNFRP のブロック中層の粉砕物を 30%、および 50% 混合した材料を用いた。各材料を 100℃、24 時間乾燥した後、日本製鋼所製の射出成形機 J220EIII を用い、成形温度 200℃、型温 40℃にて成形を行った。なお、CNFRP のブロック中層の混合方法はドライブレンドにより行った。



図1.3.1.2.1 部品成形体の外観

各成形体について落錘衝撃試験を行った。試験装置は図 1. 3. 1. 2. 2 に示す一般財団法人日本自動車研究所保有の落錘衝撃試験機を用いた。試験は錘体重量 150.9kg、落下高さ 0.5m の条件にて、平板状の錘体を図 1. 3. 1. 2. 3 に示す部位に衝突させ、成形体と錘体が衝突した位置から 40mm の間に成形体が吸収したエネルギー量を求めることで行った。また破壊状況を確認するため、高速度カメラにて破壊時の動画を撮影した。各試験条件の試験体数は 3 体とした。



圖 1. 3. 1. 2. 2 落錘衝擊試驗機

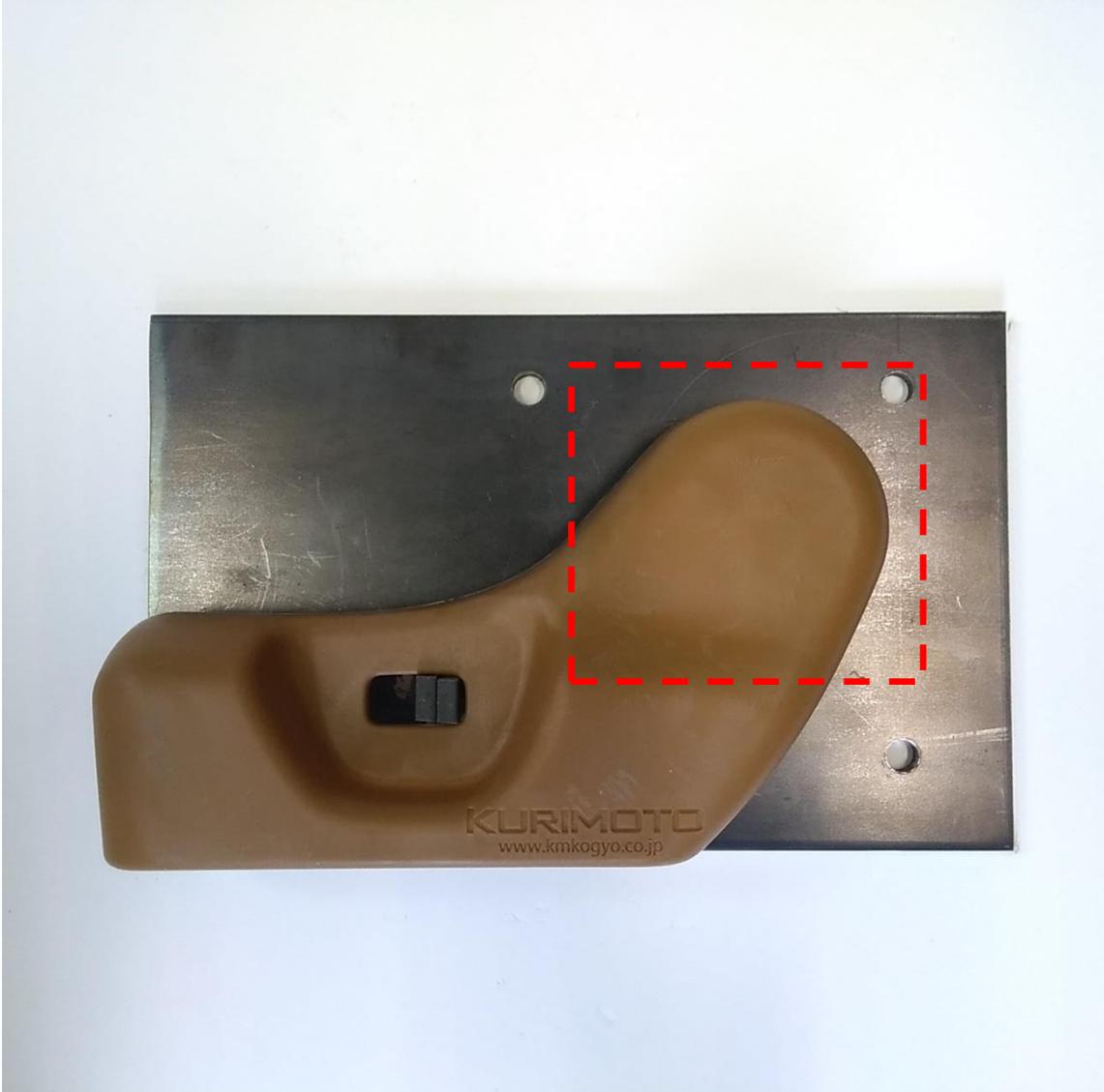


図 1. 3. 1. 2. 3 衝撃荷重入力部位 (赤点線部)

各部品成形体の外観を図 1. 3. 1. 2. 4 に示す。CNFRP のブロック中層の粉砕物添加率が高いほど外観色が濃くなった。表 1. 2. 2. 3. 1 に示した通り、CNFRP のブロックが高温、長時間の熱履歴により変性し濃色化していたためである。



図1. 3. 1. 2. 4 成形体外観

落錘衝撃試験の結果から算出した各成形体のエネルギー吸収量の平均値およびばらつきを図 1. 3. 1. 2. 5 に、試験時の各成形体の破壊状況を図 1. 3. 1. 2. 6 に示す。CNFRP のブロック中層の混合率が 30%、および 50% の成形体は CNFRP のバージン材を用いた成形体と比較し、破壊形態に差は見られないがエネルギー吸収量が低下した。この結果は表 1. 3. 1. 1. 2 で示したテストピース試験における機械特性の傾向と異なる。荷重入力部位は成形体裏面に取り付け構造を有しており、3次元の曲面形状となっている。このような部品特有の因子により CNFRP の中層混合の影響度がテストピースと異なった可能性がある。したがって、部品形状において、さまざまな衝撃吸収特性を把握した上で、CNFRP のブロック中層の許容混合比率を考察する必要がある。

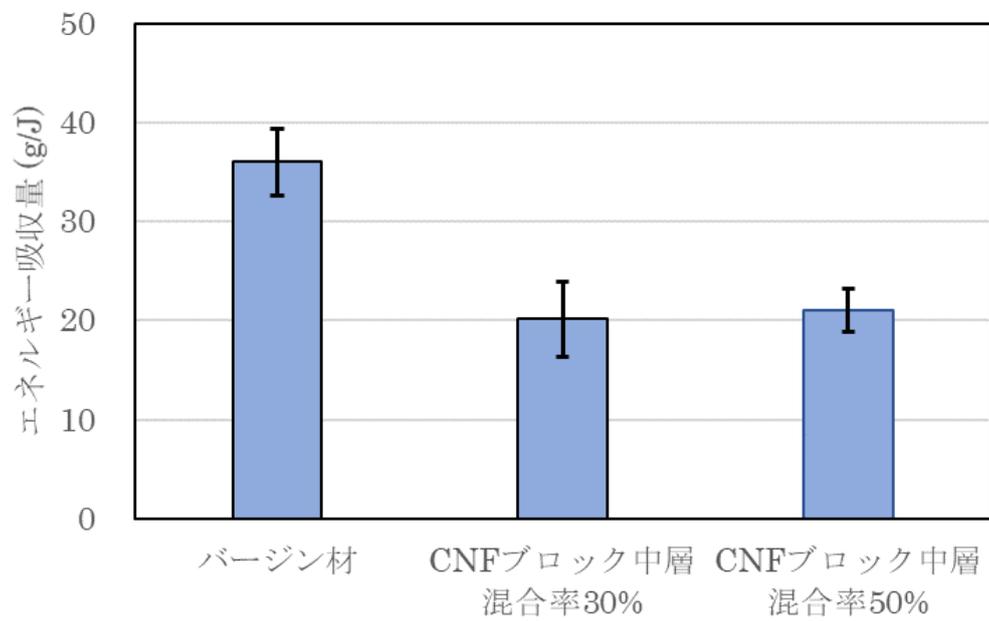


図1. 3. 1. 2. 5 各成形体のエネルギー吸収量

バージン材



CNFRPブロック中層
混合率30%



CNFRPブロック中層
混合率50%



図1. 3. 1. 2. 6 落錘衝撃試験時の試験体破壊状況

1.3.2 リサイクル工程における CNFRP の外観色変化

CNFRP のブロックをバージン材に混合してリサイクルする場合、外観色の変化が課題になると考えられる。実際に CNFRP のブロック中層を再混練によりバージン材へ混合した場合の色を図 1.3.2.1 に示す。濃色化した CNFRP のブロックを低い比率でも混合した影響が著しく、淡色系の自動車部品の場合リサイクル時には調色が必須であると考ええる。

その一方で自動車部品の中には黒色のものが多い。そこで、黒色の部品に CNFRP を用いる場合について検討を行った。黒色顔料を添加して着色した場合の CNFRP のブロック各層の色を図 1.3.2.2 に示す。CNFRP の中層の混合比率に関わらず目視で外観色に差がない。この結果から、黒色に着色した場合は CNFRP のリサイクル時に外観色への配慮は必要ないと考えられる。

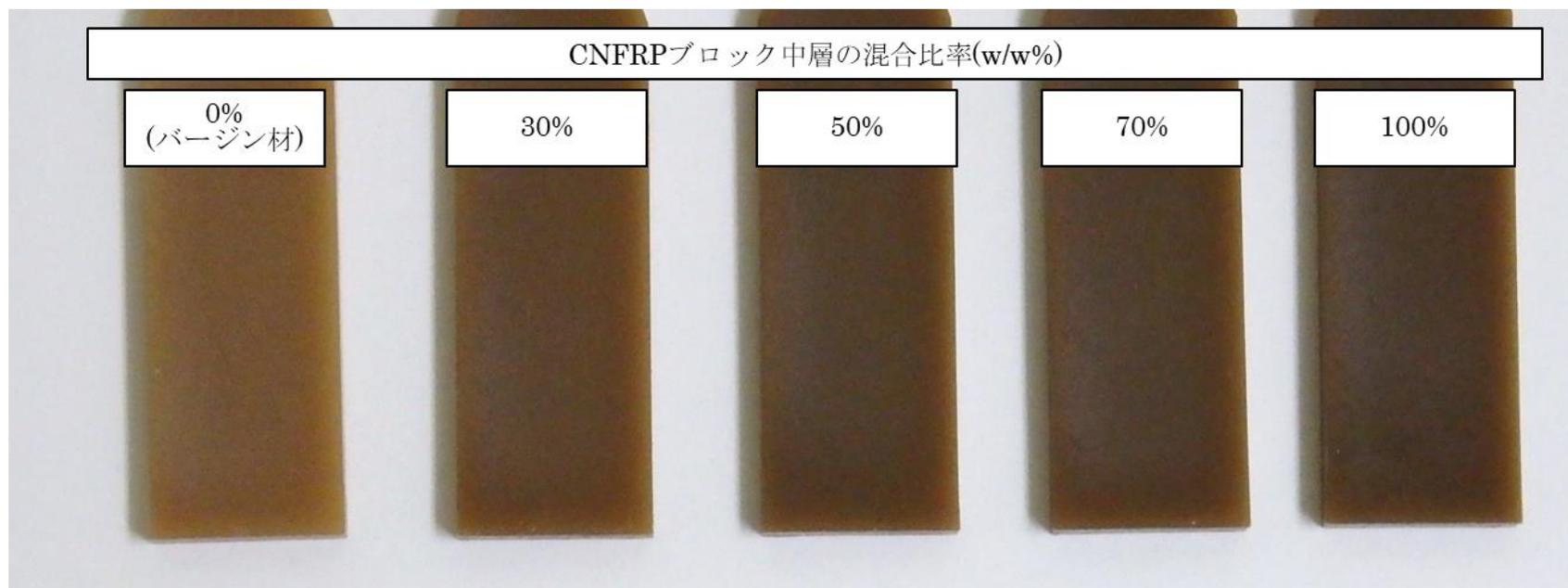


図1. 3. 2. 1 CNFRP のブロック中層をバージン材に混合した場合の外観色変化

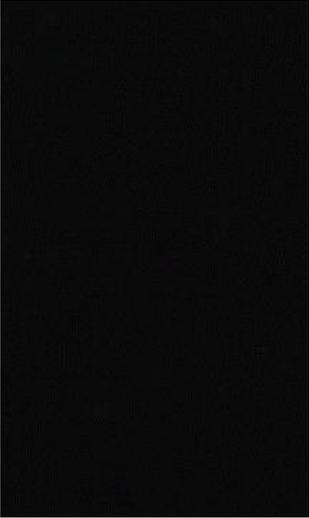
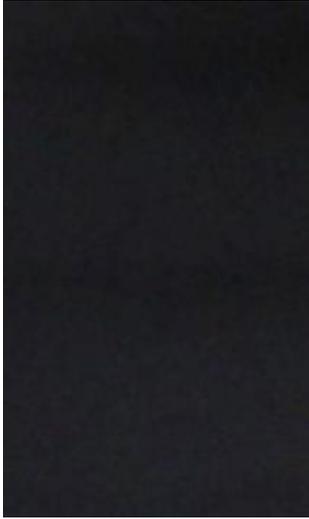
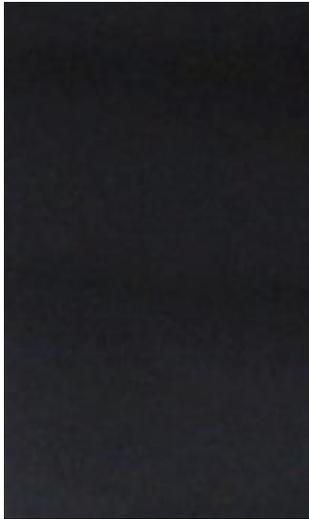
バージン材	CNFRPブロック		
	上層	中層	下層
			

図1. 3. 2. 2 黒色に着色した場合の CNFRP のブロック外観色

1.4 まとめ

異物混入や屋外保管方法に配慮がある前提で、集積回収された場合の CNFRP の射出成形廃材の水平リサイクル性について検証を行った。

その結果、ブロック状に CNFRP を充填する際にブロック内部で蓄熱し、CNFRP の酸化劣化が引き起こされることが明らかとなった。この酸化劣化は主にマトリックスの PP ではなく、CNF に起きていることが推測された。PP の場合、分解機構がラジカル反応のため、劣化寿命に達すると急激に物性が低下し、外観としても明確に使用不可能な状態になる。しかし、今回検証した CNFRP のマトリックス PP 中には十分酸化防止剤が残留しているとともに、弾性率など基本的な機械特性の低下がなく、主だった劣化が観察されなかった。一方、CNF のセルロース成分は 300℃以上といわれる熱分解温度より低い 150℃から 200℃程度の温度域でも重合度の低下が指摘されることがある。この分解反応の還元末端生成には吸着水が働きかけるとされており、1.2.2.5 で推察された吸着水の離脱現象、および IR 測定で観察されたカルボキシル基の増加から CNF の劣化が起きていることが予想された。また、これに起因して機械特性が低下する傾向にあるが、CNFRP のバージン材に 30%以下の比率で混合することで CNFRP のバージン材とほぼ同等の機械特性を確保できることが確認され、水平リサイクルできる可能性が示された。

また、部品形状でも同様な評価を実施したところ、テストピースレベルでは明確にならなかった傾向を把握することができた。このことから、最終的には製品形状での実使用に即した評価が信頼性の確保に重要であることが示された。さらに CNFRP のリサイクル材では CNFRP のバージン材から外観色の変化があるため、黒色でない限り調色の必要性があることが把握された。

今後、熱劣化を抑制するためにブロック形状の厚みを制限する工夫や繰り返しリサイクルに関わる知見をさらに積み重ね、集積回収される CNFRP の水平リサイクル方法を確立していく。

2 CNFRP 使用済み廃材のリサイクル

自動車部品はその取り付け部位はもちろん、自動車を使用される地域によって様々な環境に曝される。昨年度は、有機化合物の主な劣化環境因子である「光」、「熱」、「水」の三要素について、全世界の環境と自動車への使用部位を踏まえ、各部品がどのような環境に曝されるのか調査を行った。その環境条件下において PP をマトリックスとした CNFRP がどのような劣化挙動を示すのか推定した上で、劣化挙動を短時間で捉えるための促進劣化試験条件を決定し、CNFRP の物性や外観変化について調査した。今年度は使用済み CNFRP を用いた部品のマテリアルリサイクルを想定し、促進劣化試験後の CNFRP を用いてリサイクル性を検証した。

2.1 部品使用部位別環境条件の分類と促進劣化試験結果

CNFRP を自動車部品へ適用するにあたり、全世界の環境と自動車への使用部位を踏まえ、各部品がどのような環境に曝されるのか調査を行った結果を図 2.1.1 に示す。そして各々の環境条件下において CNFRP がどのような劣化挙動を示すかを推定し、その劣化挙動を短時間で捉えるための促進劣化試験条件を決定した。その促進劣化試験条件を表 2.1.1 に示す。



図2. 1. 1 各部品が曝される環境条件

表2. 1. 1 各劣化因子と促進劣化試験条件

因子	試験名	試験条件
熱	耐熱試験	140℃, 1000時間曝露
熱+水	耐湿熱試験	60℃, 相対湿度95%, 1000時間曝露
熱+光	耐光試験	使用試験機: フェードメーター 放射照度180W/m ² , 放射露光量300MJ
熱+水+光	耐候試験	使用試験機: サンシャインウェザーメーター 放射照度60W/m ² , 照射時間1000時間 照射中に適時、水をスプレー
熱+水+光	屋外曝露試験	地面に対し角度を設けた台座にテストピースを固定し 1年間曝露

各促進劣化試験の結果は以下の通りまとめられる。

耐熱試験および耐湿熱試験の結果、物性を低下させるような材料変化は生じないが、外観色の変化が認められた。したがって、使用後の部品をマテリアルリサイクルする場合、部品の外観色のばらつきを抑える手法の検討が必要であるといえる。

また、耐光試験および耐候試験の結果、今回用いた耐光剤で PP の分解は抑制できるものの、外観色の変化を抑えることができないことが分かった。一方、顔料の添加は外観色の変化を抑制させる効果が認められた。マテリアルリサイクルする場合、耐熱、耐湿熱試験と同様、部品の外観色のばらつきを抑える手法検討のほか、紫外線吸収により消費される耐光剤の追加添加について検証する必要があると考えられる。

ここで平成 30 年 12 月から令和 1 年 11 月の 1 年間で実施した CNFRP の屋外曝露試験の結果について以下にまとめる。

耐候試験には、実環境に曝す屋外曝露試験法とサンシャインウェザーメーター等の試験機を用いた促進劣化法があり、その相関を確認するべく、異なる二種類の方法による試験を同時期に開始した。促進劣化法の結果については昨年度報告した。本年度は、屋外曝露試験法の結果を報告する。

試験には CNFRP に耐光剤を添加した材料と PP の 2 種類を用いた。各材料を用いて射出成形により平板形状の成形体を作製した。成形機は住友重機械工業(株)製の射出成形機 SE30DUZ-C50 を用い、各材料について成形温度 200℃、型温 40℃にて成形を行った。

各種成形体を平成 30 年 12 月 1 日から屋外に曝露した。試験場所は鹿児島県とし、試験期間は 1 年間とした。成形体は地面に対して角度をつけた試験台上に固定した。評価方法は、屋外曝露試験の色差 (ΔE)、光沢保持率 (%) および外観観察で行い、結果を図 2. 1. 2 にまとめた。PP は、9 カ月目から徐々に色差が大きくなり、光沢保持率も下がった。さらに同時期から微少のクラックが発生し、外観は白くなった。CNFRP は、3 カ月目から退色が進み、9 カ月目に微少のクラックが発生、12 カ月で完全にクラックが発生した。

本試験結果を前年度報告した促進劣化法の結果と照らし合わせると、促進 100h 後が曝露 2 カ月後、促進 250h 後が曝露 4 カ月後、促進 500h 後が 9 カ月後に対応しており、促進試験で屋外曝露試験の劣化を再現できていることが確認できた。

		照射時間(Month)								照射時間(Month)													
		初期				3				6				9				12					
PP	外観写真																						
	色差 (ΔE)	光沢保持率 (%)	クラック	外観	—	—	—	—	0.94	100.4	変化なし	変化なし	0.97	99.2	変化なし	変化なし	8.08	75.9	微小ワレ	白い	18.64	54.4	微小ワレ
CNFR	外観写真																						
	色差 (ΔE)	光沢保持率 (%)	クラック	外観	—	—	—	—	15.88	100.5	変化なし	白く退色	20.22	108.7	変化なし	白く退色	32.12	52.6	微小ワレ	白く退色	29.96	21.9	ワレ

図 2. 1. 2 屋外曝露の結果

以上の結果を踏まえ、本年度は使用済み部品の水平リサイクルを想定し、促進劣化後の CNFRP を用いてリサイクル性を検証する。耐熱試験と耐湿熱試験、耐光試験と耐候試験、および屋外曝露試験はそれぞれ劣化の仕方が同じであるため、検証は耐熱試験、および耐光試験後の CNFRP を用いて実施することとした。

2.2 使用済み CNFRP 部品の劣化状態の把握

PP は熱や紫外線により低分子化することが知られており、PP をマトリックスとする CNFRP にも酸化防止剤および耐光剤が添加されている。各促進劣化試験により、酸化防止剤、耐光剤量が減少していることが予想され、リサイクルを行う際に添加剤を追加追加する必要があると考えられる。そこで耐熱試験および耐光試験後の CNFRP 中の各添加剤残存率を測定した。

酸化防止剤の残存率については、耐熱試験前後の CNFRP 中の酸化防止剤量を測定することにより算出した。耐熱試験前の CNFRP と表 2. 1. 1 の耐熱試験条件にて試験を行った後の CNFRP を抽出液中にて高周波を印加することにより酸化防止剤を溶出させ、高速液体クロマトグラフィにより酸化防止剤の定量を行った。抽出液中の酸化防止剤量を、分析に供した CNFRP の単位重量当たりの値に変換したものを定量値とした。酸化防止剤残存率は以下の式により求めた。

$$\text{酸化防止剤残存率(\%)} = \text{耐熱試験後の定量値(\%)} / \text{耐熱試験前の定量値(\%)}$$

耐光剤の残存率については、耐光試験前後の CNFRP 中の耐光剤量を測定することにより算出した。耐光試験前 CNFRP と表 2. 1. 1 の耐光試験条件にて試験を行った後の CNFRP を抽出液中にて高周波を印加することにより耐光剤を溶出させ、ガスクロマトグラフィーにより耐光剤の定量を行った。抽出液中の耐光剤量を、分析に供した CNFRP の単位重量当たりの値に変換したものを定量値とした。耐光剤残存率は以下の式により求めた。

$$\text{耐光剤残存率(\%)} = \text{耐光試験後の定量値(\%)} / \text{耐光試験前の定量値(\%)}$$

表 2. 2. 1 に各促進劣化試験後の CNFRP 中の酸化防止剤および耐光剤残存率を示す。耐熱試験後の酸化防止剤残存率は 2.6%と算出された。PP 樹脂に含まれる酸化防止剤が消失した場合、PP の低分子化が急速に進み PP 表層にクラックを生じる。耐熱試験後の試験体にクラックの発生は認められなかったため、CNFRP に含まれる酸化防止剤量は、本試験による PP の劣化を抑えるため

に十分な量であったが、そのほとんどが消費されたことが分かった。従って、使用済み CNFRP を用いた部品のリサイクルの際には酸化防止剤の追加添加が必要である。残存率は部品適用部位や車両構造、自動車の使用年数によって異なることが考えられる。またリサイクル時はバージン材と混合して使用することが想定される。酸化防止剤の追加添加については、それらを加味した上で添加量を決定する検討が必要である。

耐光試験後の耐光剤残存率は 4.3%と算出された。酸化防止剤と同様、耐光剤が消失した場合、PP の低分子化が急速に進み PP 表層にクラックを生じる。耐光試験後の試験体にクラックの発生は認められなかったため、CNFRP に含まれる耐光剤量は、本試験による PP の劣化を抑えるために十分な量であったが、そのほとんどが失われたことが分かった。リサイクルの際には酸化防止剤と同様の考え方が必要となると考えられる。

表 2. 2. 1 促進劣化試験後の CNFRP 中の添加剤残存率

	促進劣化試験名	残存率(%)
酸化防止剤	耐熱試験	2.6
耐光剤	耐光試験	4.3

2.3 使用済み CNFRP 部品のリサイクル性検証

2.1 および 2.2 において CNFRP は自動車のライフサイクルにおいて顕著な物性低下は生じないものの、外観色の変化および酸化防止剤、耐光剤といった添加剤の減少が起こることが明らかとなった。使用済みの CNFRP を用いた部品の外観色に変化していると、リサイクルした際に部品の外観色にばらつきが生じてしまうため、バージン材と同等の外観色にするための使い方検討が重要となる。その手段として使用済み CNFRP をバージン材で希釈して使用することが考えられるが、1.3.2 にて示した通り、変色した CNFRP をバージン材に少量混合するだけで、その成形体の外観色はバージン材と大きく異なるため、この手段のみでの解決は現実的ではない。そこで本項では、熱および紫外線によって変色した CNFRP を用いて、バージン材との混合と黒着色という二つの手法を合わせた検討を行った。

2.3.1 耐熱試験後の CNFRP に対するリサイクル性検証

表 2.1.1 に示す耐熱試験条件にて CNFRP を曝露し、耐熱試験後の CNFRP を作製した。バージン材に対し、耐熱試験後の CNFRP を 10% 混合し、黒色顔料を加えて熔融混練により複合化した。比較材として、バージン材単体および耐熱試験後の CNFRP 単体も同様に黒色顔料を加え熔融混練を行った。熔融混練機はテクノベル製二軸同方向押出機(KZW15TW-30MG-NH)を使用し、シリンダー温度設定は 200℃で実施した。得られた材料を射出成形により平板形状に成形した。射出成形機は住友重機械工業製射出成形機(SE30DUZ)を用い、シリンダー温度設定は 200℃にて成形を行った。

各成形体の写真を図 2.3.1.1 に示す。黒色顔料で着色することで耐熱試験後の CNFRP の含有量に関わらず、同等の外観色となることが分かった。耐熱試験後の CNFRP はバージン材に比べて著しい性能低下は見られていないため、酸化防止剤を追加添加し、黒色のような濃色に着色することにより、水平リサイクルが可能であることが分かった。

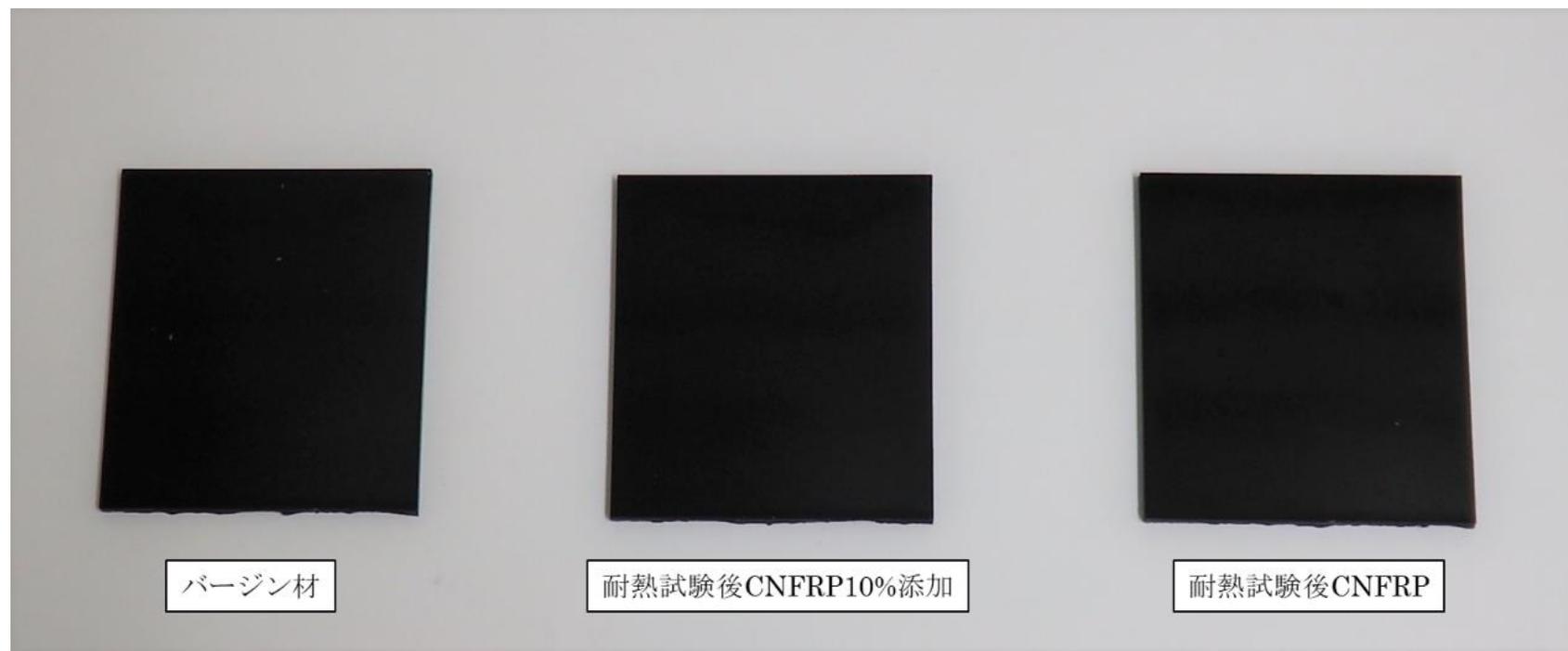


図 2. 3. 1. 1 耐熱試験後の CNFRP を含む黒色顔料で着色した成形体

2.3.2 耐光試験後の CNFRP に対するリサイクル性検証

平板形状に成形した CNFRP を表 2. 1. 1 に示す耐光試験条件にて試験を行い、耐光試験後の CNFRP を作製した。これを粉砕機にて細かく粉砕し、バージン材に対し 10%混合し、黒色顔料を加えて射出成形機にて平板形状に成形した。比較材として、バージン材単体および耐光試験後の CNFRP 単体も同様に黒色顔料を加えて成形した。射出成形機は住友重機械工業製射出成形機 (SE30DUZ) を用い、シリンダー温度設定は 200℃にて成形を行った。

各成形体の写真を図 2. 3. 2. 1 に示す。黒色顔料で着色することで耐光試験後の CNFRP の含有量に関わらず、同等の外観色となることが分かった。耐光剤を追加添加し、黒色のような濃色に着色することにより、リサイクル材として使用できる可能性が示されたが、耐光試験による物性変動についてさらに検証が必要である。

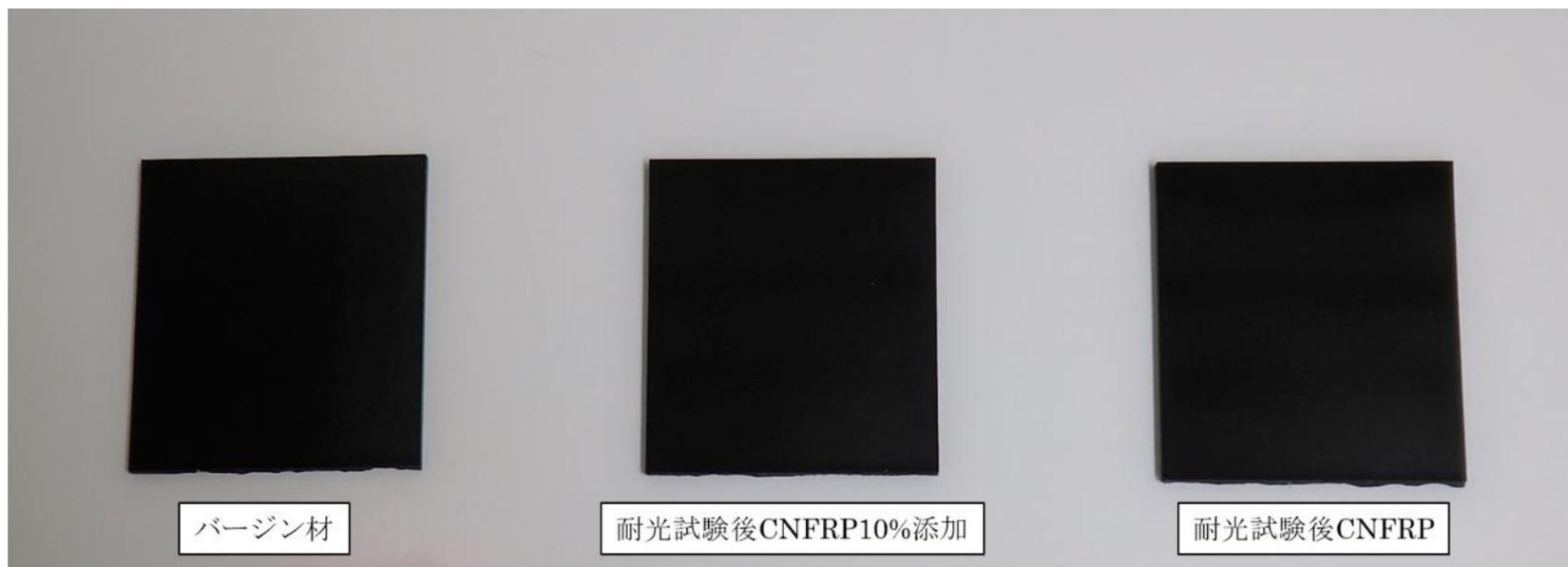


図2. 3. 2. 1 耐光試験後の CNFRP を含む黒色顔料で着色した成形体

2.4 まとめ

昨年度の取組み内容として、全世界の環境と自動車への適用部位を踏まえ、各自動車部品がどのような環境に曝されるのか調査を行った。それを元に短時間で各々の環境下での劣化挙動を捉えるための促進劣化条件を決定し、試験を行った。その結果、熱および光の因子によって **CNFRP** の変色が生じることが確認された。今年度は使用済み部品の水平リサイクルを想定し、耐熱試験および耐光試験後の **CNFRP** を用いてリサイクル性を検証した。

耐熱試験後の **CNFRP** については、**CNFRP** 中に含まれる酸化防止剤のほとんどが試験後に消失することが確認された。本試験条件は自動車のエンジンルーム内の部品を想定した促進劣化条件であり、熱履歴を受ける部品のリサイクルにおいては、その部品が曝される温度と頻度や、バージン材との混合比率を鑑み、酸化防止剤を追加添加する必要がある。耐熱試験後の **CNFRP** をバージン材と同等の外観色となるようにリサイクルするための手法を検討した結果、黒色のような濃色に着色することが必要であることが分かった。黒色の場合、バージン材と任意の割合で混ぜて使用することが可能であることが示された。

耐光試験後の **CNFRP** については、**CNFRP** 中に含まれる耐光剤のほとんどが試験後に消失することが確認された。酸化防止剤と同様、リサイクル時には部品の使われ方や、リサイクル方法を加味して耐光剤を追加添加する必要がある。耐光試験後の **CNFRP** をバージン材と同等の外観色となるようにリサイクルするための手法についても、耐熱試験後の **CNFRP** と同様、黒色のような濃色着色が必要であることが示された。

3 CNFRP リサイクル手法の提案

3.1 使用済み自動車のリサイクルの現状

一般社団法人産業環境管理協会によるリサイクルデータブック 2019 によれば、日本における使用済み自動車 (End of Life Vehicle : ELV) のリサイクル率は 99% である。そのうち CNFRP を含むプラスチック材料は、バンパーのように大型な部品は手作業により取り外して回収され、マテリアルリサイクルされる場合もあるが、多くはシュレッダーダスト (Automobile Shredder Residue : ASR) として回収される。ASR 中には非常に多くの種類の材料が様々な形態で混在しており、選別が難しく、大部分はマテリアルリサイクルされることがなく燃料として活用するサーマルリサイクルに供されることがほとんどである。リサイクルについて評価を行う際、日本ではこのサーマルリサイクルという概念が認められるが、欧州ではリサイクルとは区別され、リカバリーと称されている。

近年では日本でも CO₂ の固定と排出の観点からマテリアルリサイクル率を高めるべきとの見方が強まり、自動車から回収されるプラスチック部品の全体の 17% を占める ASR の活用方法についても多くの取り組みが展開されている。

3.2 マテリアルリサイクルの最新技術動向

マテリアルリサイクルを試みる場合、第一に必要な技術は選別である。単一素材で製造された部品を ELV から選択的に回収してマテリアルリサイクルできれば最も効率が良い。そのため、自動車の設計段階で素材構成や取り付け構造に配慮をする取り組みに期待が高まっている。

しかしながら、現段階で実際の ELV に搭載されている部品は複数の素材から構成され、構造も複雑なものが多い。それらをまとめて処理した ASR から高い精度で単一素材を回収することが求められ、素材固有の指標に基づいた選別技術が多数提案されているが、異素材間で接着している場合は分離回収が難しく、実際には課題が山積している。

欧州では回収選別技術の精度を高める方向性とは別に、混合物や機械特性がバージン材に比べて劣るものでも、次に適用する製品に求められる性能を満たすように補強フィラーやバージン材、添加剤を加えて再混錬することでマテリアルリサイクルを実現する技術に注力し始めている。この技術はカスケードリサイクルのみならず、自動車部品の水平リサイクルの分野でも広がっており、今後は日本でも活用されることを期待する。

3.3 CNFRP 使用済み廃材の水平リサイクル手法の検証

PP をマトリックスとした CNFRP を ASR のような混合物から選別することを想定した場合、他と区別する指標として CNFRP そのもの、または CNF に由

来するセルローズ成分に固有な性質を示すパラメータを活用することが妥当と考えられる。色や比重等を指標にした手法のみでは異素材でも重複する可能性が高く、高精度な選別が難しい。

3.3.1 静電分離

物質同士を擦り合わせた際、多くの場合に物質間で電荷の移動が生じ、帯電する。この時、+、-のどちらに帯電しやすいのか、これは物質固有の特性であり、また、物質の組み合わせ等にも影響される。この静電的な現象を利用して、帯電した物質を対電極に引き寄せて混合物を分離する静電分離の技術が家電リサイクル等の分野で広く活用されている。CNFRPについても固有の帯電特性により他素材と区別できる可能性が考えられるため、適用の可能性を検証することとした。

3.3.1.1 CNFRP の帯電列と静電分離の可能性

(1) CNFRP の帯電列の推定

初めに、静電分離を実施するにあたって必要な知見として帯電列を推定する実験を行った。実験には比重が同程度、かつマトリックスはどれも PP で自動車部品に多く活用されている素材として表 3.3.1.1.1 に示すサンプルを使用した。マトリックスが共通でも CNF を含有することで CNFRP が固有の帯電性を発揮し得るのか、比重が同程度でも静電的性質の活用で選別し得るのかを確認することを目的としている。静電分離装置は日立造船社製 (ES-30F) を使用し、サンプルはバージン材ペレットの状態です事前に 80℃にて 1 時間乾燥して使用した。これらを 2 種類ずつ総当たりで同重量ずつ 1:1 の比率で組合わせて静電分離を行い、帯電列を推定した。

実験は以下の手順で行った。混合サンプルをスクリー形状の攪拌機にて 10 分間攪拌することで接触摩擦により帯電状態にし、図 3.3.1.1.1 のように配置された電極間を通過させた。この時、電圧を印加 (電圧: 35kV) することにより、サンプルが帯電している電荷の符号と逆符号の電極へ移動することを利用して混合物を分離した。一電極となる回転ドラム電極の回転数は 32rpm とした。結果を図 3.3.1.1.2 に示す。これより、今回使用したサンプルの帯電列は下記のように推定された。

－側 PP・エラストマー<PP・タルク<PP<CNFRP<PP・ガラス<PP・木粉 +側

表 3. 3. 1. 1. 1 静電分離モデル実験に使用したサンプル

サンプル名	比重	材料構成
CNFRP	1.00	PPとCNFの複合材料
PP-木粉	1.02	PPと木粉の複合材料
PP-ガラス	1.03	PPとガラスの複合材料
PP-タルク	1.01	PPとタルクの複合材料
PP-エラストマー	1.05	PPとエラストマーの複合材料
PP	0.91	PPのみ

摩擦帯電させた
混合プラスチック

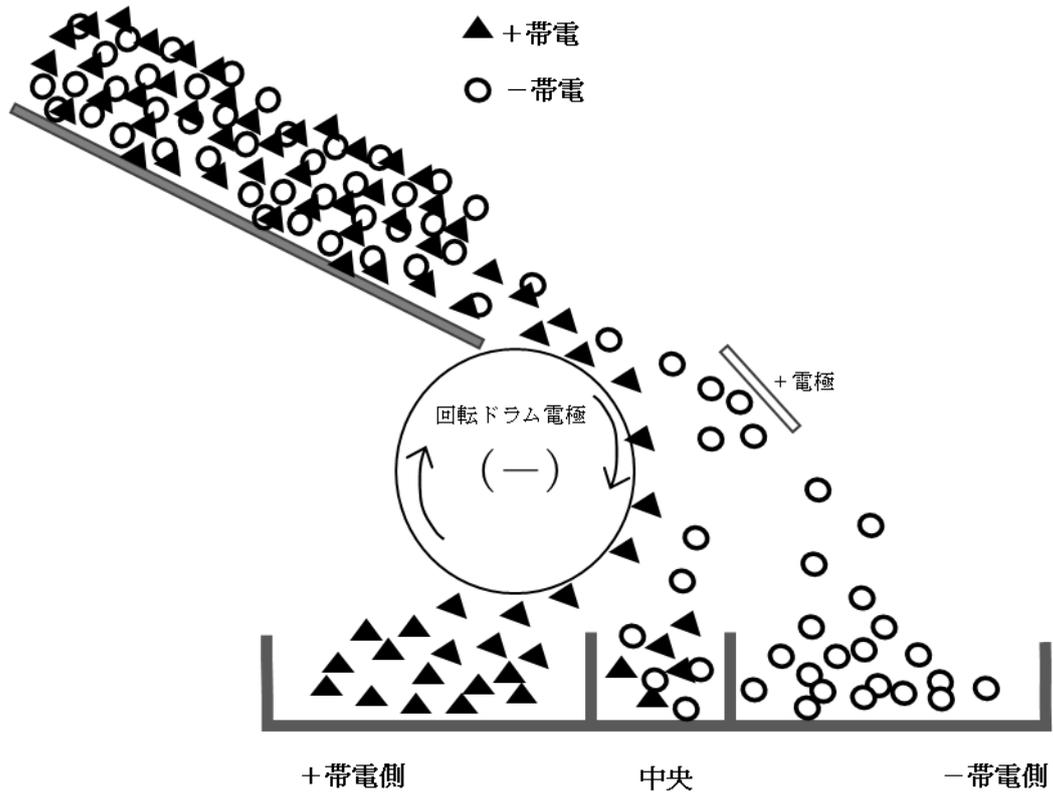


図 3. 3. 1. 1. 1 静電分離装置の概要

+	PP	×	PP-タルク	-
+			PP-エラストマー	-
-			PP-ガラス	+
-			PP-木粉	+
-			CNFRP	+
+	PP-タルク	×	PP-エラストマー	-
-			PP-ガラス	+
-			PP-木粉	+
-			CNFRP	+
-	PP-エラストマー	×	PP-ガラス	+
-			PP-木粉	+
-			CNFRP	+
-	PP-ガラス	×	PP-木粉	+
+			CNFRP	-
+	PP-木粉	×	CNFRP	-

図 3. 3. 1. 1. 2 帯電列推定実験の結果

(2) 静電分離の可能性

次に複数素材の混合物から CNFRP を静電分離で選別する可能性を確認するため、表 3. 3. 1. 1. 1 の 6 種類のサンプルをすべて同じ重量比率で混合し、3. 3. 1. 1 の (1) と同条件で静電分離を試みた。その結果、CNFRP と PP-木粉の大部分が混合した状態で図 3. 3. 1. 1. 1 の+帯電側に選別された。結果を表 3. 3. 1. 1. 2 にまとめる。また、分離の様子を図 3. 3. 1. 1. 3 に示す。さらに、分離の精度を高めるために+帯電側の混合物を一旦除電した後に再度同条件で静電分離した結果を表 3. 3. 1. 1. 3 に、分離の様子を図 3. 3. 1. 1. 4 に示す。

以上より、CNFRP は他とマトリックスが共通でも CNF を含有することで固有の帯電性を発揮し得ることが明らかとなり、この特性を活用すれば、比重が同程度のプラスチックと混合しても静電分離処理により選別し得ることが確認された。2 回処理を繰り返した結果、その精度は約 98% であり、高い水準である。しかしながら純度の問われるマテリアルリサイクルに供するためには、さらなる精度向上が必要であると考ええる。

表 3. 3. 1. 1. 2 CNFRP の静電分離の可能性検討(1 回目)

	(w/w%)		
	＋帯電側	中央	－帯電側
CNFRP PP-木粉	98.9	13.7	0.5以下
PP PP-ガラス PP-タルク PP-エラストマー	1.1	86.3	99.5以上

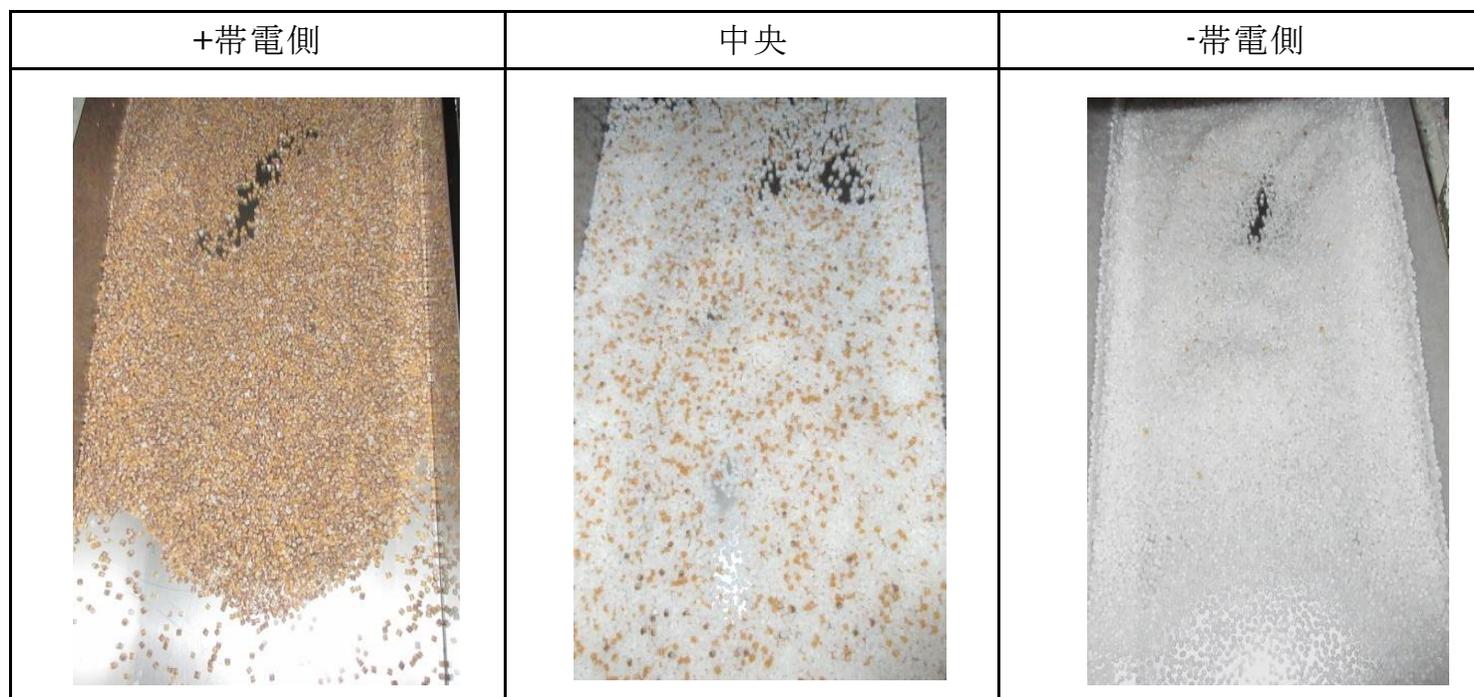


図3.3.1.1.3 CNFRPの静電分離の可能性検討(1回目)

表 3. 3. 1. 1. 3 CNFRP の静電分離の可能性検討(2 回目)

	(w/w%)		
	+帯電側	中央	-帯電側
CNFRP	0.9	8.2	97.7
PP-木粉	98.9	91.3	0.5
PP PP-ガラス PP-タルク PP-エラストマー	0.2	0.5	1.8

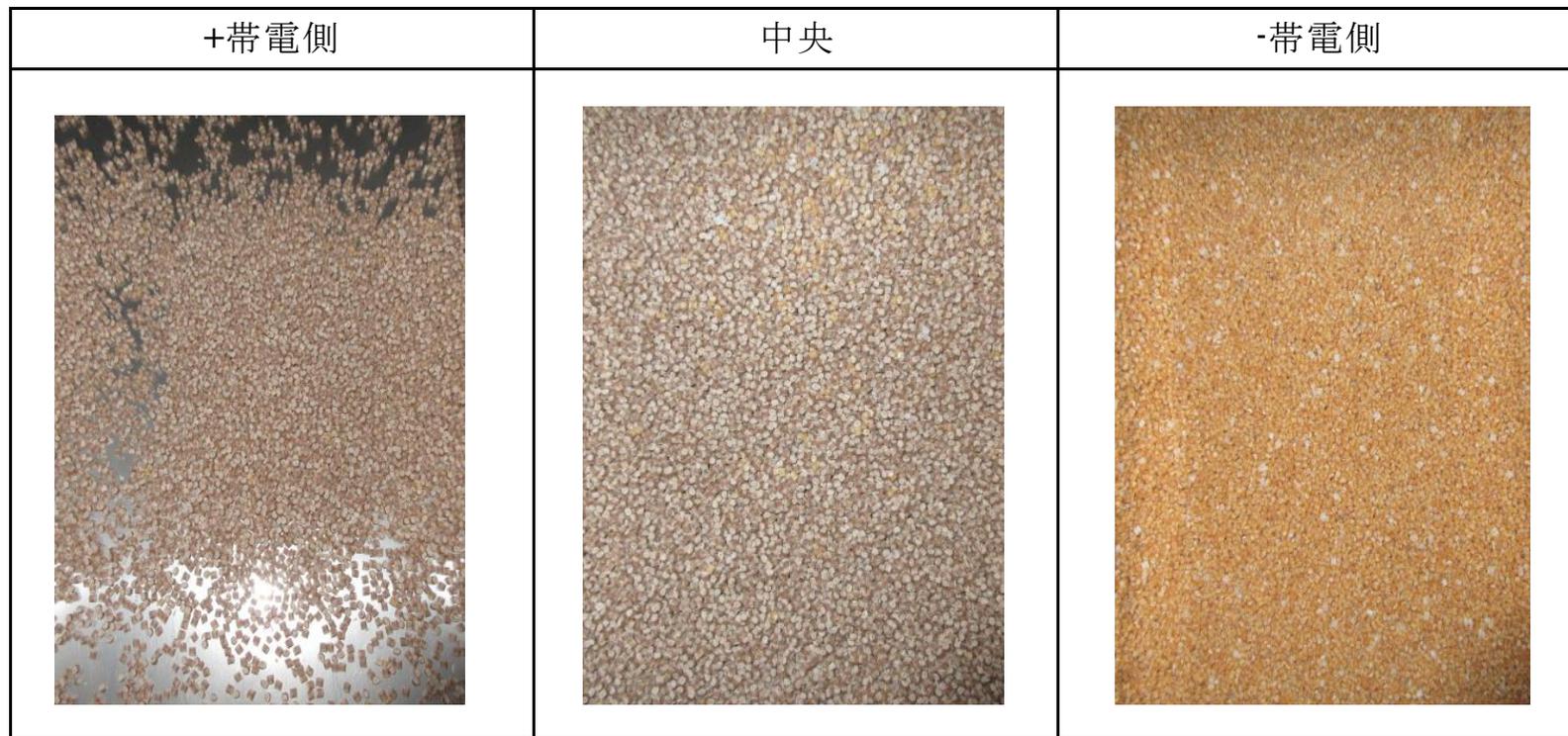


図 3. 3. 1. 1. 4 CNFRP の静電分離の可能性検討(2 回目)

3.3.1.2 ASRに混合した場合の検討

使用済み廃材のリサイクルを想定した選別を検証するため、ASRにCNFRPの粉砕物を混合し、再度静電分離により選別を試みた。

検証は3.3.1.1の(1)と同条件で、一度射出成形したCNFRPの粉砕物を20:80の重量割合で市場回収ELVのASRと混合したサンプルを用いて実施した。本来ならば経年劣化した状態のCNFRPを用いて検証を実施すべきであるが、装置に見合う数十キロのサンプルを準備することが困難であり、今回は経年劣化していないCNFRPのバージン材を使用した。混合サンプルの外観を図3.3.1.2.1に示す。また、静電分離の結果を図3.3.1.2.2に示す。観察結果より、+帯電側でも-帯電側でもなく中央にサンプルの多くが存在、一方、+帯電側および-帯電側へ移動した量は少なかった。また、CNFRPは+帯電側および中央に多く存在し、-帯電側にはほとんど存在しないことが確認された。そこで、分離の精度を高めるために中央の混合物を一旦除電した後に再度同条件で静電分離処理した結果を図3.3.1.2.3に示す。観察結果より、中央にサンプルの多くが存在、一方、+帯電側および-帯電側へ移動した量は少なかった。また、CNFRPは+帯電側および中央に多く存在し、-帯電側にはほとんど存在しないことが確認され、1回目の処理と同様な傾向であり、CNFの選別率を50%以上に高めることができなかった。

3.3.1.1の実験からCNFRPは+帯電側へ移動することを推測していたが、本検証では+帯電側へのCNFRPの移動が観察されながらも、より多くのCNFRPは中央へ移動している。これは、CNFRPは+帯電しているが、帯電量が少ないものが多いことを示している。このことから、多種類のプラスチック、および微細な金属、ガラスなどが混在しているASR中でCNFRPは単独で選別できるほど十分に+に帯電はしないことが明らかとなった。

本検証の結果から、ASRに混合したCNFRPを静電分離により選別する場合、混合物間に明確な帯電列の差を持たせることが必要であることがわかった。そのため、ELVから排出されるASRをそのままではなく、事前選別を組み合わせ材料の絞り込みを行った後に、静電分離を適用することが有効であると考えられる。



ASR



CNFRPを混合したASR

図3.3.1.2.1 ASRおよびCNFRP粉砕物を混合したASRの外観

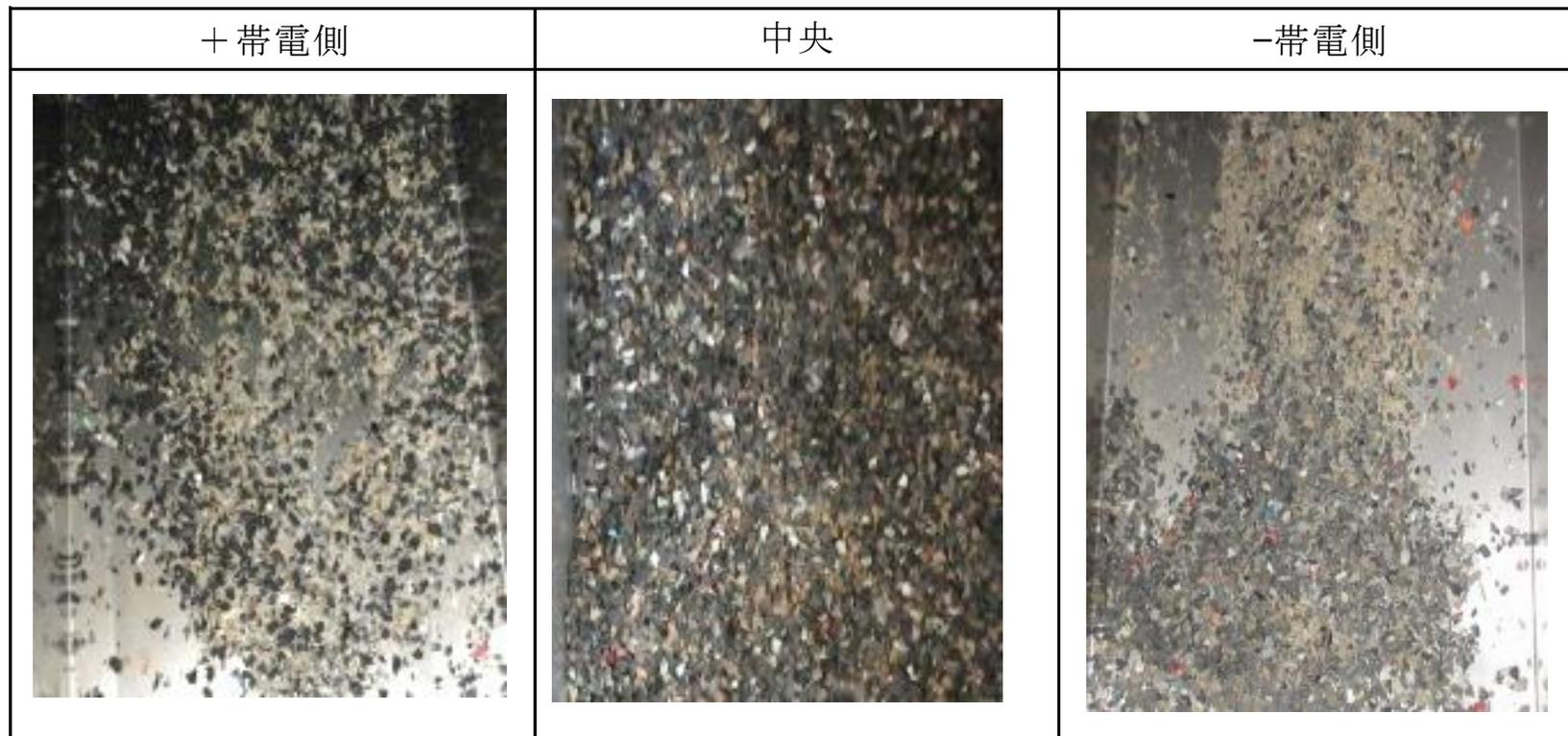


図3. 3. 1. 2. 2 ASR と混合した CNFRP の静電分離検討(1回目)

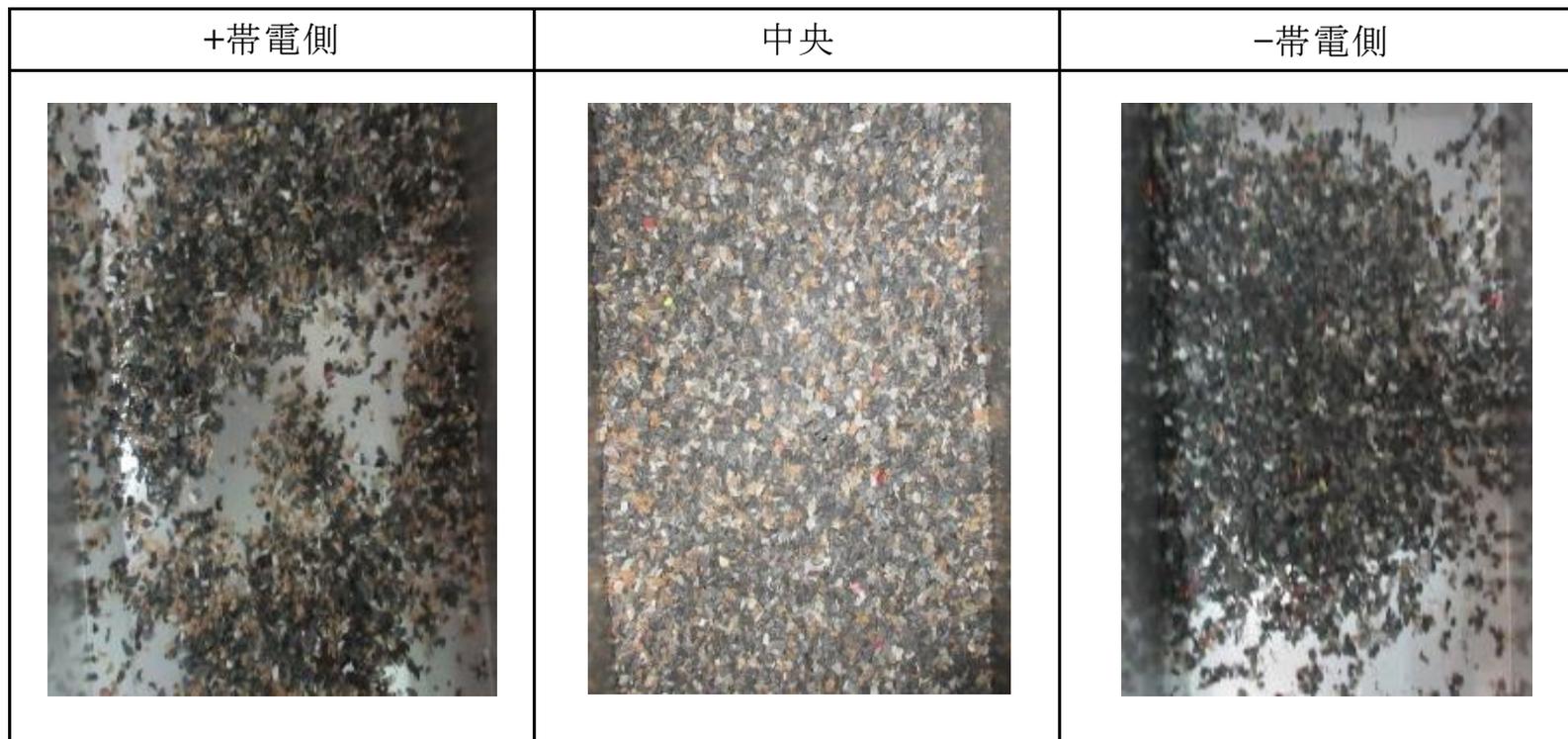


図3. 3. 1. 2. 3 ASR と混合した CNFRP の静電分離検討(2回目)

3.3.2 光学分離

3.3.2.1 振動分光法による識別

有機化合物を識別する際、分光法は有効な手段の一つである。非破壊、非接触で実施でき、連続処理の可能性が高いことから、リサイクルを目的とした混合プラスチックの選別に活用する技術開発が盛んに行われ、実際にリサイクルの現場で活用が広まりつつある。分光法では対象物に特定の光を照射し、透過あるいは反射する光を分光して対象物の分子構造情報を得る。照射する光や分光する光の種類で各種分光方法は区別される。しかし、光を照射する対象物が黒色等の濃色の場合、照射した光の多くが吸収されてしまい、透過や反射する光の情報が得られないことがある。自動車部品は黒色が多く、用いられる顔料の性質から ASR 選別への分光法の適用が難しいとされるのはこの理由に因る。しかし、近年のリサイクルニーズの高まりと技術開発の進歩により、対象物が黒色でも中赤外分光法やラマン分光法が識別に活用できる条件を実現できる可能性が注目を集めている。実際に製品化されている例はまだ少ないが、初めて中赤外分光法を活用した黒色プラスチックも選別可能な設備としてドイツの STEINERT 社が K 展で「Unisort Blackeye」を紹介しており、日本への導入も徐々に進んでいるとのことである。また、顔料の技術開発の領域においてもリサイクルへのニーズに応えるため、様々な研究開発が盛んである。例えば、オーストリアの Gabriel Chemie 社では近赤外線吸収を避け、マトリックスを定性できる黒色や濃色の着色製品が開発されている。

3.3.2.2 CNFRP の光学分離

分光法を活用した CNFRP の光学分離の可能性を赤外分光法、およびラマン分光法について検討した。この場合、CNFRP 中の CNF に由来するセルロース成分に着目する。セルロース成分を持つ自動車のプラスチック部品はほとんどないため、CNFRP 固有の特徴として活用した。

図 3.3.2.2.1 にいずれも着色していないマトリックスの PP、セルロース、CNFRP の IR スペクトルを示す。CNFRP のスペクトルは PP とセルロースのスペクトルの重ね合わせとなっており、セルロースの成分の情報が明確に反映されていることがわかる。一方、図 3.3.2.2.2 にいずれも着色していないマトリックスの PP、セルロース、CNFRP のラマンスペクトルを示すが、CNFRP のラマンスペクトルはほぼ PP と一致しており、またノイズも大きく、セルロース成分を含有していることを定性するには不向きであることがわかった。

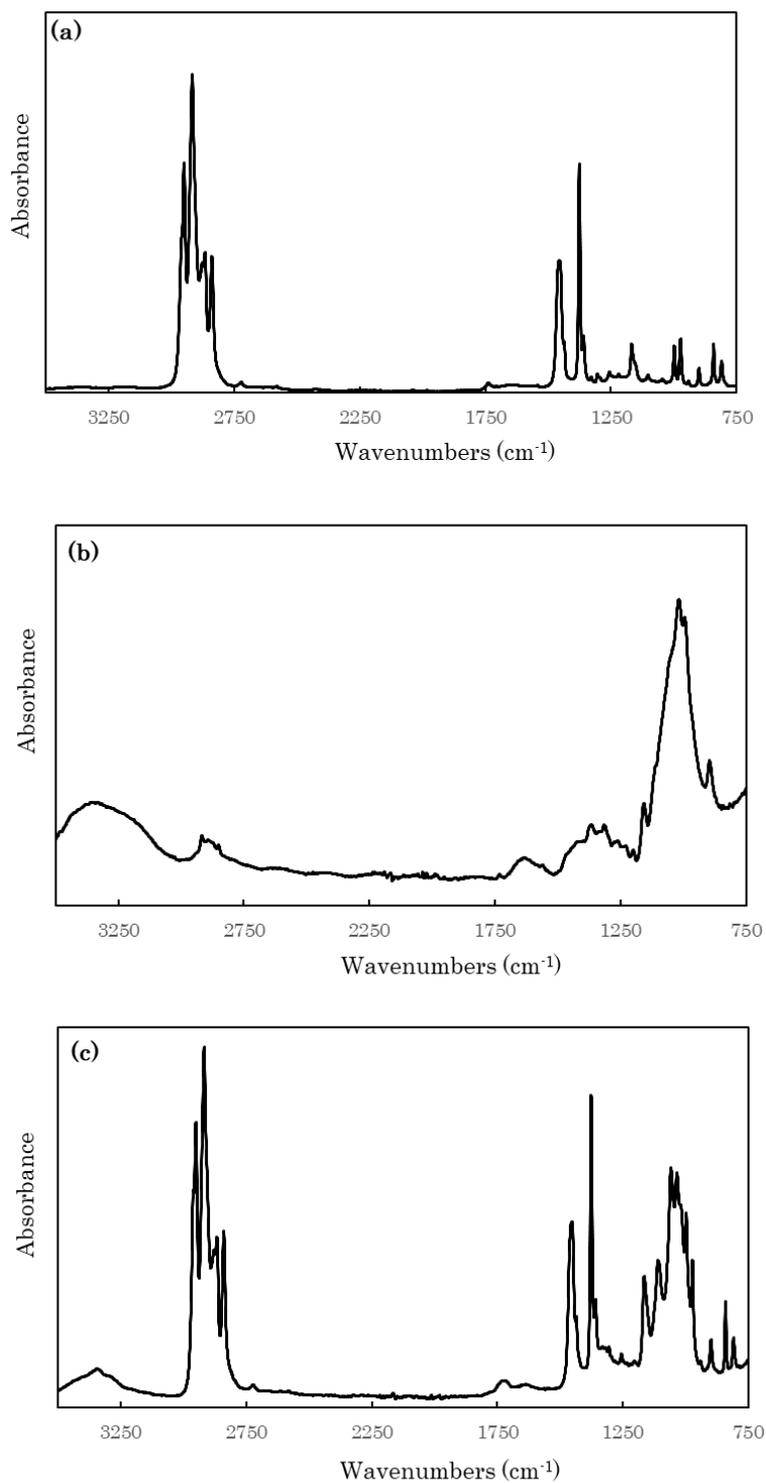


図 3. 3. 2. 2. 1 各種 IR スペクトル
 (a)PP、(b)セルロース、(c)CNFRP

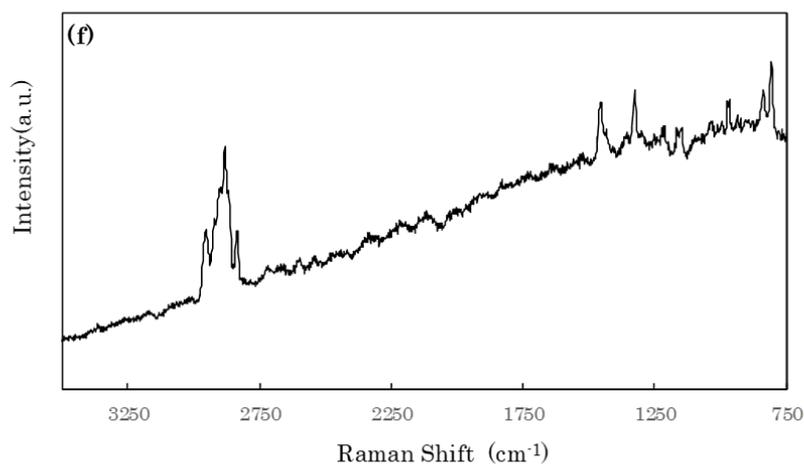
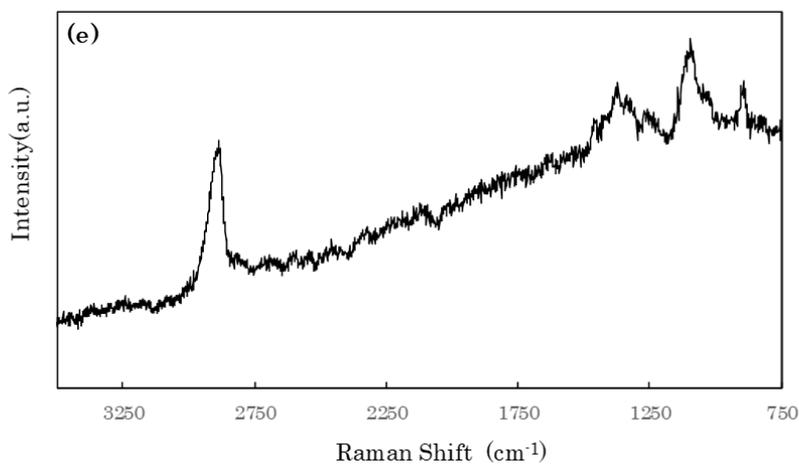
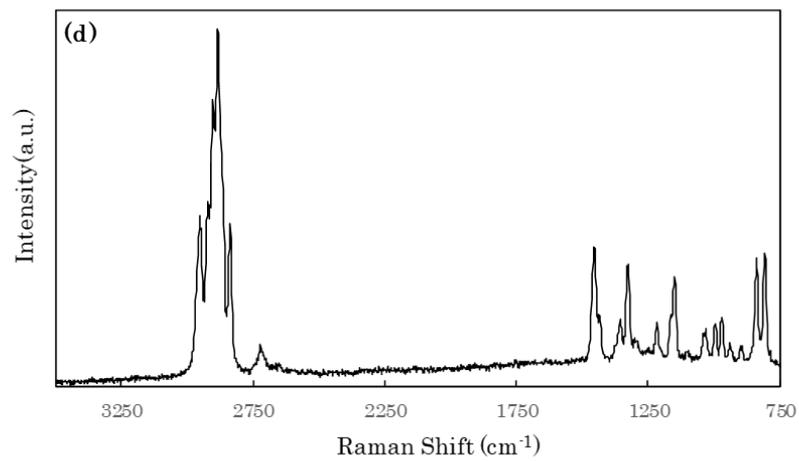


図 3. 3. 2. 2. 各種ラマンスペクトル
(d)PP、(e)セルロース、(f)CNFRP

さらに CNFRP の濃色化の影響を確認するため、加熱により任意に濃色化させた前後の CNFRP の IR スペクトルを図 3. 3. 2. 2. 3 に、ラマンスペクトルを図 3. 3. 2. 2. 4 に示す。この結果から、ラマンスペクトルは濃色化の影響でノイズが増大しやすいことも明らかとなった。

以上より、CNFRP の光学分離には赤外分光法を活用することが向いていることを確認することができた。黒色に着色された場合でも、影響が少ない中赤外領域でセルロースが定性できるスペクトルピークを活用して選別できる可能性があることがわかった。しかしながら分光法を用いた選別機はまだその精度が低く、ASR のような多数の素材が混合している中から一成分を取り出すことは難しい。また、黒色プラスチックの場合、対象物のサイズが ASR のフレークほど小さいと、さらに精度が低くなるといわれている。これらは分子構造情報を得るために対象物から反射または透過した光の情報を受光カメラで解析する性能に因っており、技術開発の途上である。以上の理由から今回は CNFRP 選別への適用について基礎検討にとどめ、実機での検証は行わなかった。

CNFRPの色変化

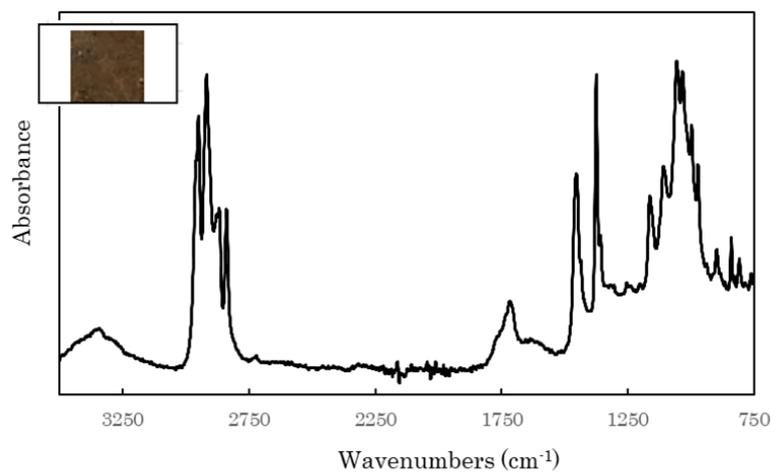
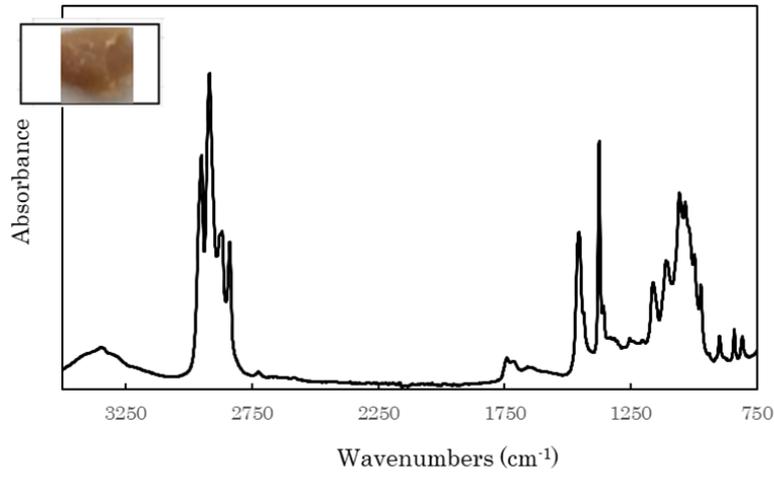
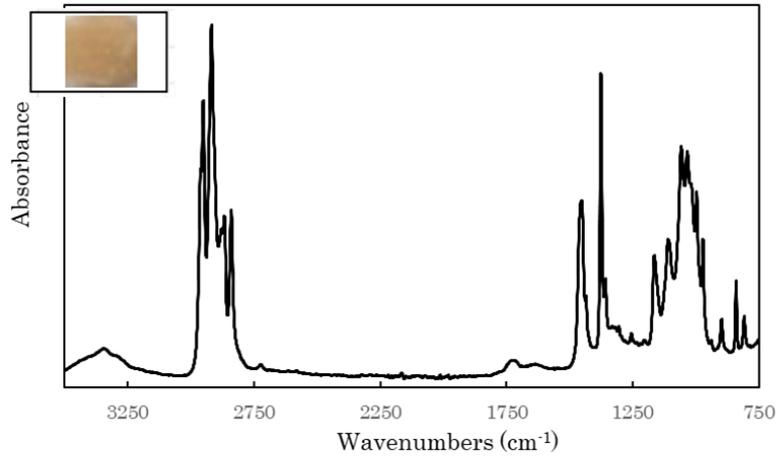


図 3. 3. 2. 2. 3 IR スペクトルに CNFRP の濃色化が及ぼす影響

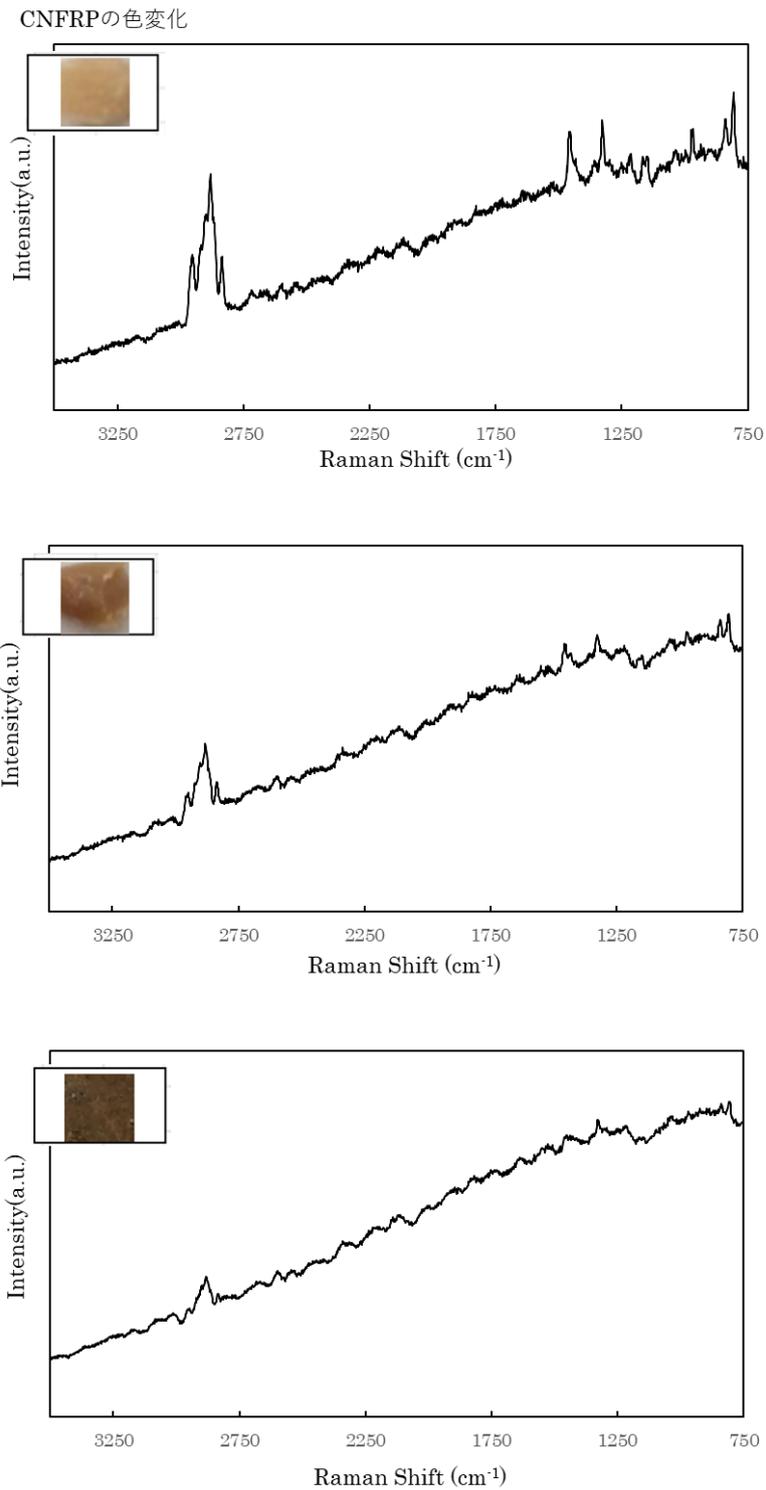


図 3. 3. 2. 2. 4 ラマンスペクトルに CNFRP の濃色化が及ぼす影響

3.4 まとめ

日本でマテリアルリサイクルが進んでいないASRにCNFRPが混合した場合を想定し、選別技術として静電分離と光学分離についてモデル検証を行った。その結果、CNFRPは他とマトリックスが共通でもCNFを含有することで固有の帯電性を発揮し得ることが明らかとなり、この特性を活用すれば、比重が同程度のプラスチックと混合しても静電分離により選別し得る可能性が確認された。しかし、実際は多くの素材を含むASRにCNFRPが混合した場合、静電分離技術のみで選別することは難しいことが確認され、他分離技術を組み合わせた事前選別が必要であることがわかった。

また、光学分離の技術を活用する場合には赤外分光が有効であり、自動車部品に多い黒着色が施されても適用できる可能性が示唆された。しかし、本技術も現時点では静電分離と同様に多くの素材を含むASRから高い精度でCNFRPのみを選別することには向かないと考えられる。他の選別技術と組み合わせ、事前に絞り込まれた2種類の素材を分けるようなレベルでの活用が有効と予想される。

4 CNFRP 廃材リサイクルによる CO₂ 排出削減効果の推計

前章までに CNFRP 成形廃材および CNFRP 使用済み廃材のマテリアルリサイクルの手法を報告した。

本章では、各々のリサイクル手法により再生した CNFRP のリサイクル材と CNFRP のバージン材の製造時の CO₂ 排出量を比較し、リサイクルによる CO₂ 削減効果を検証した。また、自動車分野での今後の CNFRP の普及量を仮定し、そこから部品製造時および自動車として使用された後の CNFRP の廃材発生量を算出し、2030 年度における CO₂ 排出削減効果を推定した。CO₂ 排出量の算出に用いた仮定の内容、および基礎データを以下に示す。

CNFRP の普及量を自動車の年間販売台数を 500 万台、販売台数の 6% に採用されたと仮定すると、年間 30 万台の自動車に搭載されることになる。ここで、弊社が平成 27 年度～平成 29 年度に受託した「セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務」で報告した部品（バッテリーキャリアおよびパワースライドドアユニット）の重量合計である 1.2 (kg/台) から CNFRP 普及量を算出すると 360 (t/年) となる。

自動車部品を射出成形にて製造する場合、集積回収され廃材として排出される材料は全体の 9% 程度である。検証に用いた部品のうち、バッテリーキャリアは使用済み後に取り外され、100% 回収してリサイクルされると仮定し、パワースライドユニットはシュレッダー処理されると仮定した。また、ASR からの CNFRP 廃材のリサイクル率は従来のプラスチックリサイクルの実績を参考に、50% と仮定した。

以上の条件のもと、各プロセスで 1kg あたりの CNFRP をリサイクルするために排出される CO₂ 量を算出し、CNFRP のバージン材と比較した CO₂ 排出量削減効果を推定した。

4.1 CNFRP 成形廃材のリサイクルによる CO₂ 排出削減効果

CNFRP の成形廃材は大きく二つに区別される。一つは工程内リサイクルに供されるものでランナー、スプルー、成形不具合品等である。もう一つは材料変更時などの際に射出成形機内の滞留した材料を集積回収する成形廃材である。これら CNFRP の成形廃材の発生量の重量比率は、過去の部品生産実績より各々 56% と 44% であると見積もられる。工程内リサイクル実施の際の CO₂ 発生量は、粉砕機の消費電力から 0.02 (kg-CO₂/kg-CNFRP) である。

一方、集積回収された CNFRP の成形廃材は、CNFRP のブロックを破砕、粗粉砕および微粉砕した後、CNFRP のバージン材および酸化防止剤や耐光剤を追加添加して押出機で混錬することでマテリアルリサイクルを行う。

各プロセス個別の原単位は秘匿性が高く開示できないが、全工程を通して排

出される CO₂ の合計値は 6.81 (kg-CO₂/kg-CNFRP) となる。

CNFRP 成形廃材をリサイクルする際の CO₂ 排出量は各々の原単位と発生比率の重量平均から 3.01 (kg-CO₂/kg-CNFRP) と算出される。CNFRP のバージン材製造時の CO₂ 排出量は 8.63 (kg-CO₂/kg-CNFRP) であり、CO₂ 排出削減量は 5.62 (kg-CO₂/kg-CNFRP) となり、65.1%の削減率である。

4.2 CNFRP 使用済み廃材のリサイクルによる CO₂ 排出削減効果

CNFRP の使用済み廃材のマテリアルリサイクルでは、部品として取り外した CNFRP の廃材や ASR から選別された CNFRP の廃材に、酸化防止剤や耐光剤を追加添加し押出機で混練することで再生を行うことを想定した。

各プロセス個別の原単位は秘匿性が高く開示できないが、部品として取外し回収した CNFRP 廃材のリサイクルにおける CO₂ 排出量は 0.78 (kg-CO₂/kg-CNFRP)、ASR からの CNFRP 廃材のリサイクルにおける CO₂ 排出量は 0.79 (kg-CO₂/kg-CNFRP) と算出される。

CNFRP の使用済み廃材全体の CO₂ 排出量は各々の原単位と発生比率の重量平均から 0.78 (kg-CO₂/kg-CNFRP) となる。CNFRP のバージン材製造時の CO₂ 排出量は 8.63 (kg-CO₂/kg-CNFRP) であり、CO₂ 排出削減量は 7.85 (kg-CO₂/kg-CNFRP) となり、91.0%の削減率である。

4.3 まとめ

CNFRP の成形廃材をリサイクルする際の CO₂ 排出量は各々の原単位と発生比率の重量平均から 3.01 (kg-CO₂/kg-CNFRP) と算出される。CNFRP バージン材製造時の CO₂ 排出量は 8.63 (kg-CO₂/kg-CNFRP) であり、CO₂ 排出削減量は 5.62 (kg-CO₂/kg-CNFRP) となり、65.1%の削減率である。

自動車として使用された後の 2 部品（バッテリーキャリア、パワースライドドアユニット）をリサイクルする際の CO₂ 排出量は各々の原単位と発生比率の重量平均から 0.78 (kg-CO₂/kg-CNFRP) となる。CNFRP のバージン材製造時の CO₂ 排出量は 8.63 (kg-CO₂/kg-CNFRP) であり、CO₂ 排出削減量は 7.85 (kg-CO₂/kg-CNFRP) となり、91.0%の削減率である。

次に自動車分野での今後の CNFRP 普及量を想定し、そこから部品製造時および自動車として使用された後の CNFRP の廃材発生量を推定した上で、2030 年度における CO₂ 排出削減効果を推計した。

CNFRP の成形廃材と使用済み廃材とをリサイクルして部品製造する際、各廃材のリサイクルプロセスにおける CO₂ の排出量、および CNFRP のバージン材製造時の CO₂ 排出量と各々の発生比率から CNFRP のリサイクル材を使用した場合の CO₂ 排出量は 1.96 (kg-CO₂/kg-CNFRP) と算出される。CNFRP のバー

ジン材製造時の CO₂ 排出量は 8.63 (kg-CO₂/kg-CNFRP) である。従って、CO₂ 排出削減量は 6.67 (kg-CO₂/kg-CNFRP) であり、77.3%の削減率と推定された。

CNFRP の普及量が 360 (t/年) の場合、CNFRP のリサイクルによって削減できる CO₂ 排出量は 2,402 (t-CO₂/年) となった。

5 総括

自動車用材料として **CNFRP** が活用された場合の水平リサイクル性について自動車のライフサイクルを通して検証を行った。

まず、自動車部品製造時の **CNFRP** 射出成形廃材について検証を行った。その結果、集積回収する目的でブロック状に成形された **CNFRP** はブロック内部で蓄熱し、酸化劣化が引き起こされることが明らかとなった。また、これに起因して機械特性が低下する傾向にあるが、テストピースの評価では **CNFRP** のバージン材に 30%以下の比率で混合することで **CNFRP** のバージン材とほぼ同等の機械特性を確保できることが確認され、水平リサイクルできる可能性が示された。また、部品形状でも同様な評価を実施したところ、テストピースレベルでは明確にならなかった傾向を把握することができた。このことから、最終的には製品形状での実使用に即した評価が信頼性の確保に重要であることが示された。さらに **CNFRP** のリサイクル材ではバージン材から外観色の変化があるため、黒色でない限り調色の必要性があることが把握された。

次に全世界の環境と自動車への適用部位を踏まえた促進劣化試験を行い、**CNFRP** の使用済み部品について水平リサイクル性を評価した。代表的な劣化状態を示す耐熱試験および耐光試験を施した後の **CNFRP** を用いて評価を行ったところ、促進劣化試験後の各 **CNFRP** は酸化防止剤、耐光剤のほとんどが消失していることが明らかとなった。水平リサイクルする場合にはこれらの添加剤を用途に合わせて追加添加する必要性がある。

さらに **ASR** となって他材料と混合してしまった状態からの水平リサイクル性について検証を行った。この場合に最も重要となるのは **CNFRP** のみを選別する技術である。これには静電分離、および光学分離の技術が適用できる可能性が高いことを確認した。

最後に **CNFRP** の廃材をリサイクルした場合の CO_2 排出削減効果を算出したところ、**CNFRP** のバージン材のみを使用する場合に比べて 70%以上の低減を見込めることが明らかとなった。