

平成 29 年度環境省委託業務

平成 29 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

平成 30 年 3 月

パナソニック株式会社 生産技術本部

平成 29 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

事業の目的

本事業においては、セルロースナノファイバー(以下「CNF」という。)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 複合樹脂を選別し再生することで、単純焼却からマテリアルリサイクルへ変革させ、CO2 削減を図ることを目的とした。図 1—A にリサイクル工程のフロー図を示す。

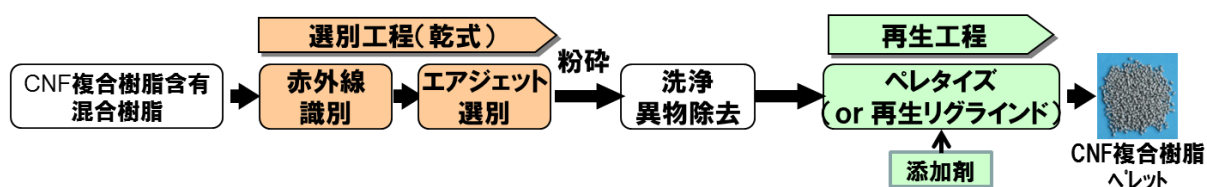


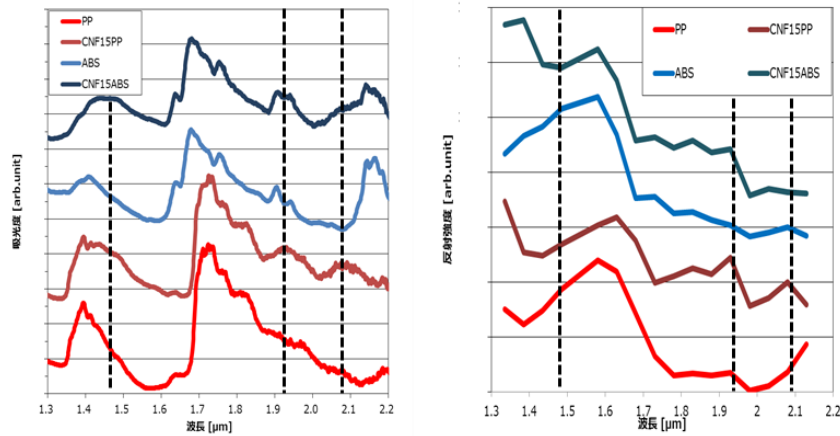
図 1—A CNF 複合樹脂リサイクル工程のフロー図

本事業の事業期間は平成 31 年 3 月までの約 2 年 3 ヶ月間を計画しており、本年度は、高速選別・強度対応・樹脂種拡大に向け、選別と再生で基礎検証を実施し、課題抽出と改善指針策定を実施している。選別については(1)選別工法の開発に、再生については(2)再生工法の開発に、それぞれ記述した。

(1)選別工法の開発

白色系の CNF 複合 ABS 樹脂と PP 樹脂に対して基礎検証を実施し、高速選別・樹脂種拡大に向けた課題抽出と改善指針策定(条件設定の根拠の明確化含む)を実施している。

基礎検証としては、近赤外線分光器を用いて取得した PP と CNF 複合 PP 樹脂(CNF-PP)、ABS と CNF 複合 ABS 樹脂(CNF-ABS)のスペクトルにおいて、波形差異が認識可能であることを確認している。合わせて、選別装置のスペクトルにおいても、波形差異が認識できることを確認している。図 2—1-A に、分光装置および選別装置で取得したスペクトルを示す。



①分光装置で取得したスペクトル ②選別装置で取得したスペクトル

図2-1-A PPとCNF-PP、ABSとCNF-ABSの近赤外線スペクトル

樹脂種拡大に向けた課題抽出としては、高精度化の見極め、および、濃色系樹脂への適応検討を行った。

高精度化に向けては、近赤外線領域において、PSとABSのスペクトルが酷似しており、今後、多品種になると、より高精度な高速検出が要求されると予測される。そのため、複数種類の混合樹脂を用いて選別検証し、照明強度・分解能の課題を抽出した。今後は、照明強度、および、分解能を主要なパラメータとし、工法検証を実施していく。

濃色系樹脂への適応に向けては、近赤外線を用いて濃色系樹脂の検出を試みた場合、出力が減衰し、判別困難であることを確認した。近赤外線よりも波長の長い中赤外線に、濃色系の判別可能性ありとして今後検討していく。図2-1-Bに、濃色系樹脂への適応検討としての、近赤外線スペクトル、および、評価対象サンプルを示す。

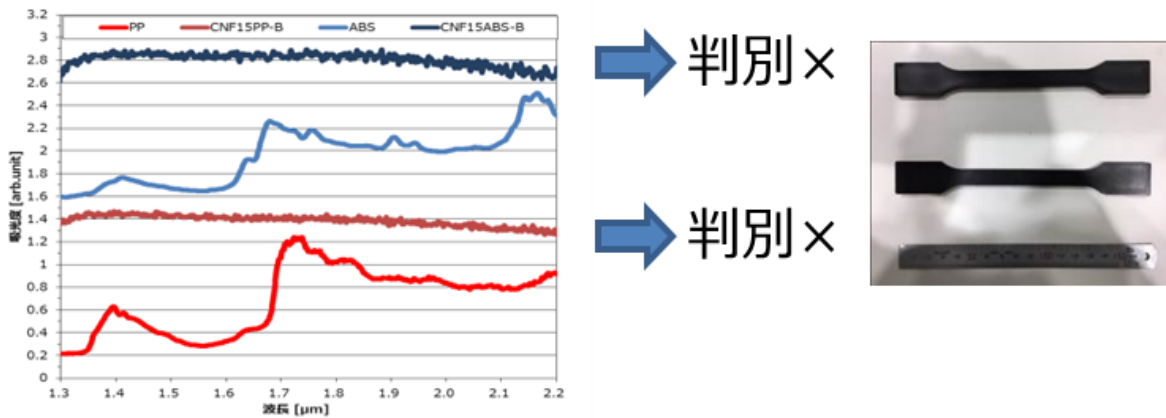


図2-1-B 濃色系樹脂への適応検討としての、近赤外線スペクトル、および、評価対象サンプル

また、選別工法の評価において、条件設定根拠の明確化を実施している。平成30年度に実施する検証は、現在、量産適用されている装置と同等条件で評価を行う。具体的には、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し、CNF 複合樹脂と混ぜて選別検証していく。また、量産仕様での選別においては、コンベアスピード 3m/s で上記の混合樹脂を投入して検証を実施していく。図2-1-C に量産条件評価での条件設定の概念図を示す。

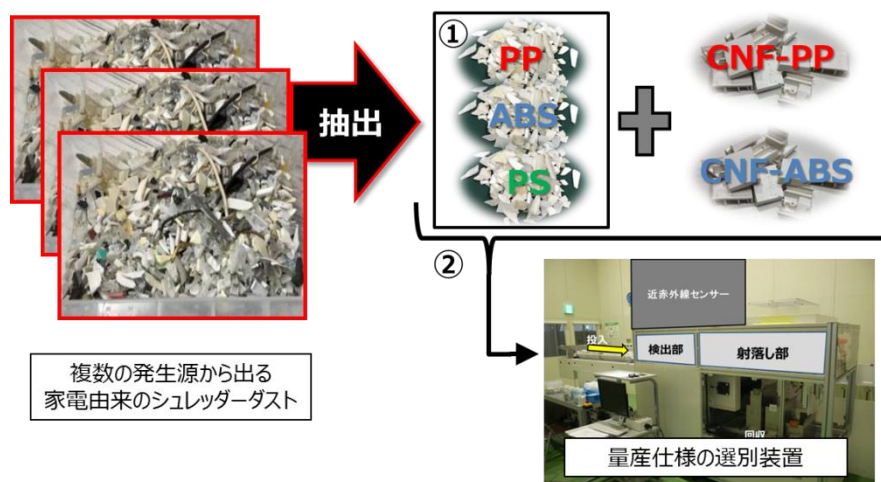


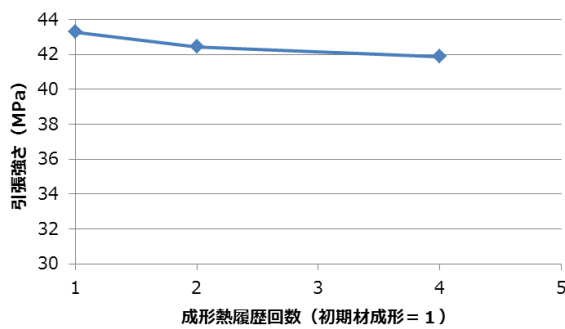
図2-1-C 量産条件評価での条件設定の概念図

(2)再生工法の開発

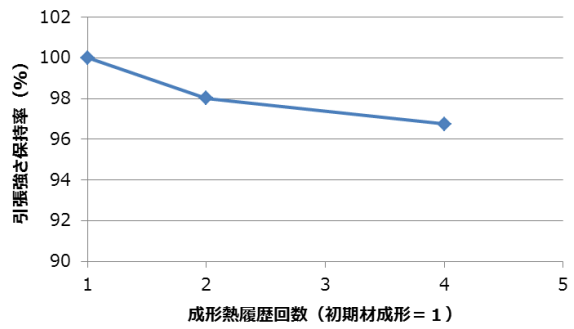
CNF 複合 ABS 樹脂 (CNF-ABS) サンプルを作製した。また、CNF 複合 PP 樹脂 (CNF-PP) と比較評価し、強度対応・樹脂種拡大の基礎検証を実施、課題抽出と改善指針策定を行った。

最初のステップとしては、酸化防止剤や熱安定剤等の酸化防止剤を添加することなくスプルー、ランナー、成形品の粉碎材100%を繰返し成形し、熱履歴回数を4回まで重ねて検証を行った。対象樹脂は CNF15%複合 ABS 樹脂であり、100%リグランド(粉碎材のみ100%)での繰返し成形熱履歴での機械物性等の試験測定を実施した。今回は、引張強さ、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)の評価を行っている。

代表事例として、成形熱履歴回数と引張強さとの関係を以下の図に示す。図2-2-A に、成形熱履歴回数に対する引張強さと保持率の変化を示す。ここで、成形熱履歴回数は初期材を1とし、保持率は初期材を100%とした値である。成形を繰り返すと、引張強さは低下するが、成形熱履歴4回(繰返し成形3回)においても、保持率は96%以上あり、リサイクルとしては問題ないと考えられる。



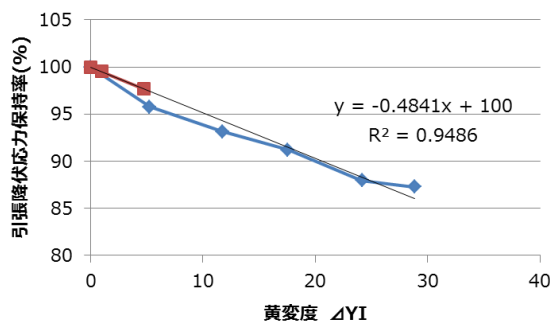
①引張強さの変化



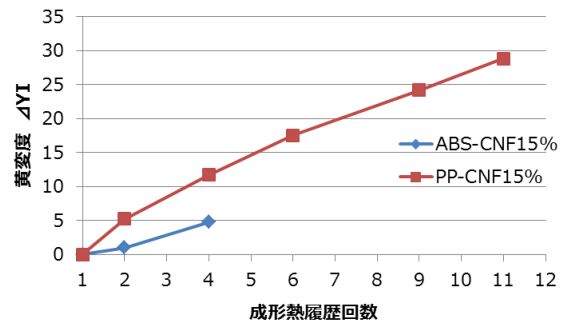
②引張強さ保持率の変化

図 2-2-A 成形熱履歴回数に対する引張強さと保持率の変化

また物性保持度合いの確認として、CNF-PP に対する、CNF-ABS の物性保持度合いの検証を実施している。図 2-2-B は樹脂の機械物性と黄変度の関係を示す図であり、①は引張応力保持率と黄変度の相関図である。図 2-2-B①に示すように、ナチュラル系 CNF-PP では、機械物性と黄変度は強い相関があり、黄変度は樹脂劣化度としての指標となる。このことより、CNF-PP と CNF-ABS で黄変度による樹脂劣化度の評価を行った。図 2-2-B②に示す通り、成形熱履歴による黄変度は、CNF-PP より CNF-ABS が低く、CNF-PP に対し、CNF-ABS は物性保持率が高い傾向にあると言える。今後、物性試験の結果により確認していく。



①引張応力保持率と黄変度の相関図



②成形熱履歴による黄変度の推移

図 2-2-B 樹脂の機械物性と黄変度の関係を示す図

また基礎検証として、ベース樹脂の添加剤分析を行った。CNF-ABS でベースとなる ABS 樹脂で、熱安定剤等の添加剤の成形熱履歴による消耗量の化学分析を実施した。分析の結果、リン系添加剤は、成形熱履歴による消耗量が多く、それに比べフェノール系添加剤は、消耗量が少ないことを確認した。図 2-2-C に、成形熱履歴による添加剤消耗残量の変化を示す。

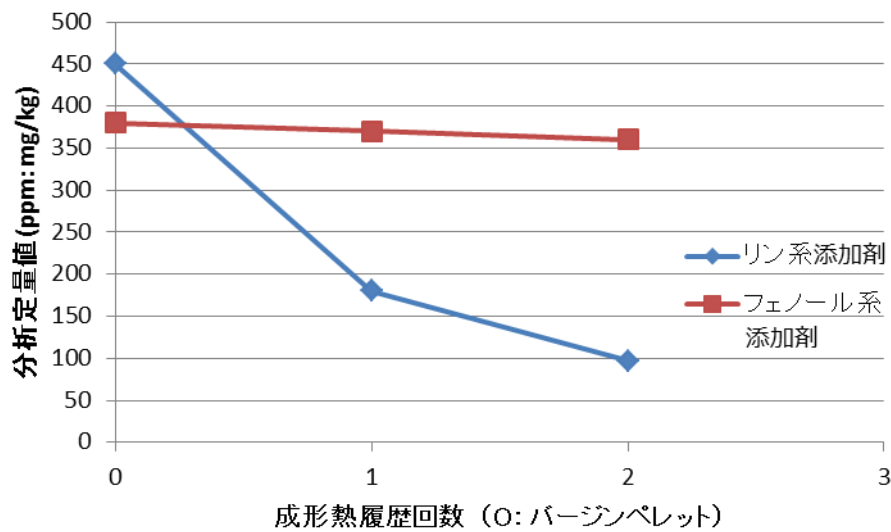


図 2-2-C 成形熱履歴による添加剤残量の変化

なお、今後は、標準サンプルの粉碎材100%を5回繰返し成形したとき、初期材を100%とした物性保持率(引張強さ、曲げ弾性率、など)で、90%以上を強度目標とする考え方をベースに、検証を進めていく。図2-2-Dに成形熱履歴回数と物性保持率の関係を表す概念図を示す。

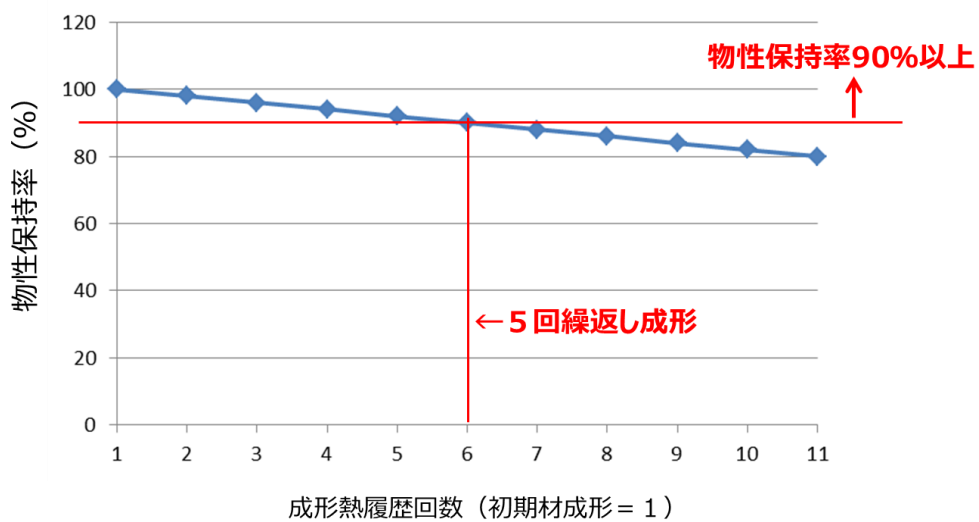


図 2-2-D 成形熱履歴回数と物性保持率の関係(概念図)

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, Production Engineering Division

要旨 :

In this project, the purpose is the following two points ((1) and (2)).

(1) Resin selection technology

The purpose of this year is challenges extraction for selection for high-speed and expansion of the resin type, development of improvement guideline, and clarification of basis of the conditions set. We carry out the basic verification to sort cellulose-nano-fiber compounded ABS resin (CNF-ABS), and cellulose-nano-fiber compounded PP resin (CNF-PP).

(2) Resin recycling technology

The purpose of this year is challenges extraction for high-strength and expansion of the resin type, development of improvement guideline. We make sample of CNF-ABS. We carry out the basic verification to comparative evaluation CNF-ABS and CNF-PP.

In result, it was achieved the following targets.

(1)

Waveform difference of CNF-PP and CNF-ABS using sorting machine can be recognized.

High accuracy detection is required, because PP and ABS spectrum are similar. We extract challenges of strength of lightning and resolution.

Mid infrared is necessary to sort .dark resin.

We clarify basis of the conditions set for evaluation of resin selection. In 2019, we will verify cellulose-nano-fiber composite resins mixed in shredder dust of multiple sources of recycling plant .We will evaluate to mass production equipment.

(2)

In the basic verification, degree of physical property of CNF-PP and CNF-ABS are similar.

When 5 times repeated molding standard sample, we will aim to 90% of physical property retention rate to initial material.

目次

成果報告書概要	1
英文概要	6
目次	7
本文	
1. 事業の目的	8
2. 業務の内容	8
2-1. CNF複合樹脂選別工法の開発・検証	9
2-1-1. 緒言	9
2-1-2. アプローチ	9
2-1-3. 取組み結果	10
2-1-4. 結言	27
2-2. CNF複合樹脂再生工法の開発・検証	28
2-2-1. 緒言	28
2-2-2. アプローチ	28
2-2-3. 取組み結果	29
2-2-4. 結言	44
3. 来年度の取組み	45

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ターダスト（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。

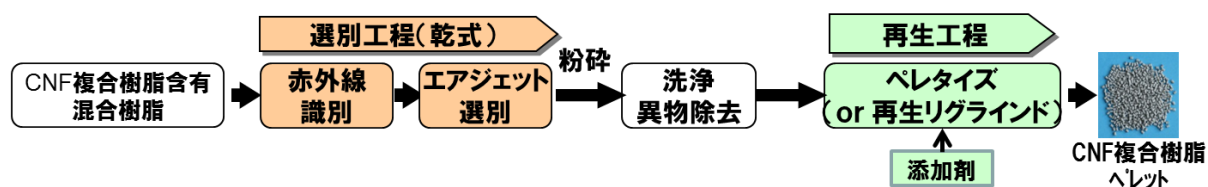


図1-1 CNF複合樹脂リサイクル工程のフロー図

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ヶ月間を計画しており、本年度は、高速選別・強度対応・樹脂種拡大に向け、選別と再生で基礎検証を実施し、課題抽出と改善指針策定を実施している。

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1.16)を比重調整した塩水でさら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CNF複合ABS樹脂とPP樹脂に対して基礎検証を実施し、高速選別・樹脂種拡大に向けた課題抽出と改善指針策定(条件設定の根拠の明確化含む)を完了させることである。

2-1-2. アプローチ

これまでの開発・検証によって、赤外線を用いた選別工法においてCNF複合樹脂のうちPPについては選別可能であることを確認している。本開発・検証においては、高速選別・樹脂種拡大に向けて、下記の基礎検証を実施した。

- ①近赤外線分光器によるスペクトル認識検証
- ②近赤外線選別装置によるスペクトル認識検証

また、CNF複合樹脂の適応拡大に対応するため、高速選別および樹脂種拡大を想定した選別工法における課題を抽出し、来年度の取組みに向けた改善指針策定(条件設定の根拠の明確化含む)を明確化した。

2-1-3. 取組み結果

各検証において、図2-1-3(1)に示すように、JIS K7139:2009に準拠した多目的試験片(ダンベル形引張試験片)を射出成形により作製し、検証に用いた。

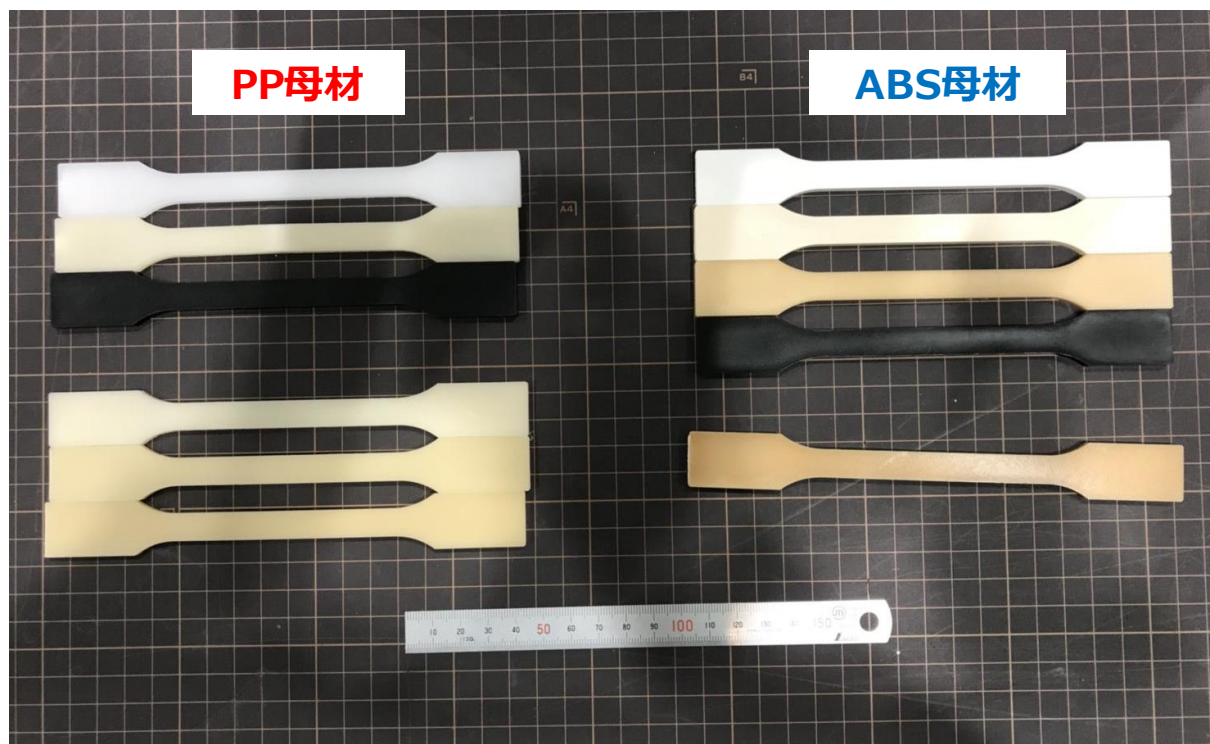


図2-1-3(1) 検証用試験片

以降の図表中において、CNF複合樹脂の母材樹脂と含有率について、CNF[含有率][母材樹脂種]という表記を用いる。たとえば、CNF15PPとは、母材がPP(ポリプロピレン)樹脂であり、CNF含有率が15%のものを示す。

<基礎検証>

【分光器によるスペクトル認識検証】

近赤外線(波長 $1.0\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ の電磁波と定義する)分光方式の分光器を用いて、図2-1-3(2)に示すように試験片のスペクトルを測定した。

測定に用いたサンプルは、図2-1-3(3)に示すようにPP、CNF15PP、ABS、CNF15ABSの4種である。測定したスペクトルを図2-1-3(4)～(7)に示す。

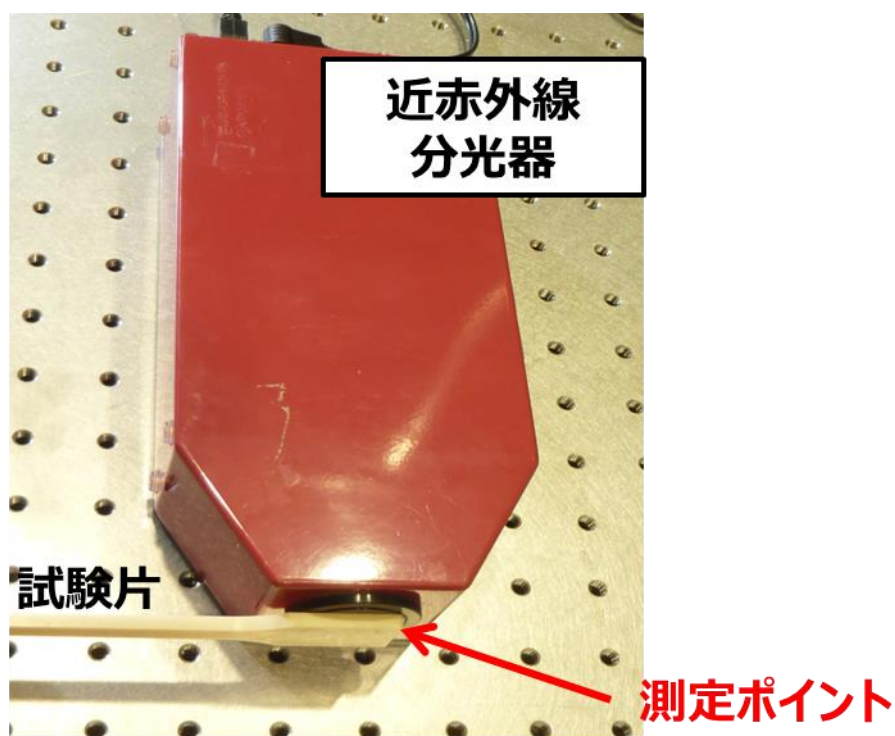


図2-1-3(2) 近赤外線分光器による測定の様子

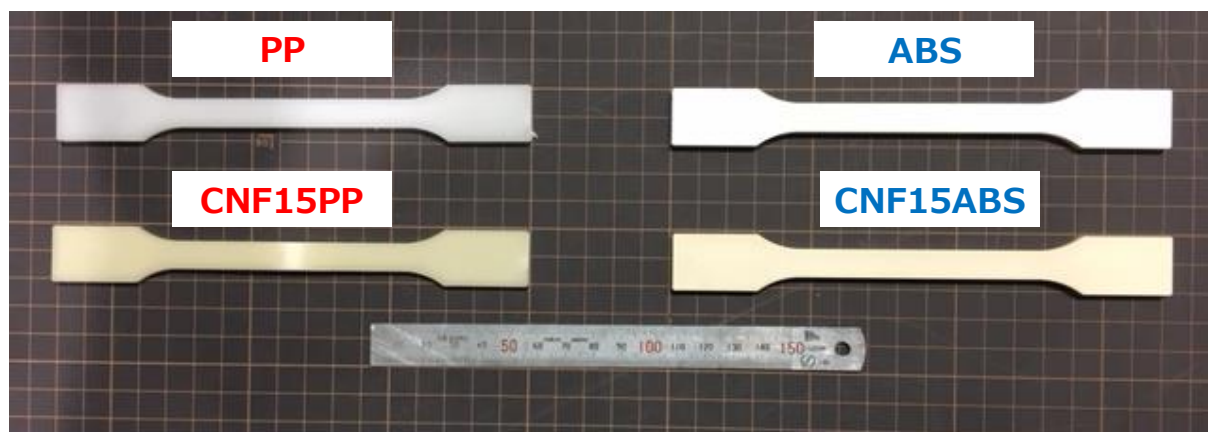


図2-1-3(3) 検証に使用した試験片

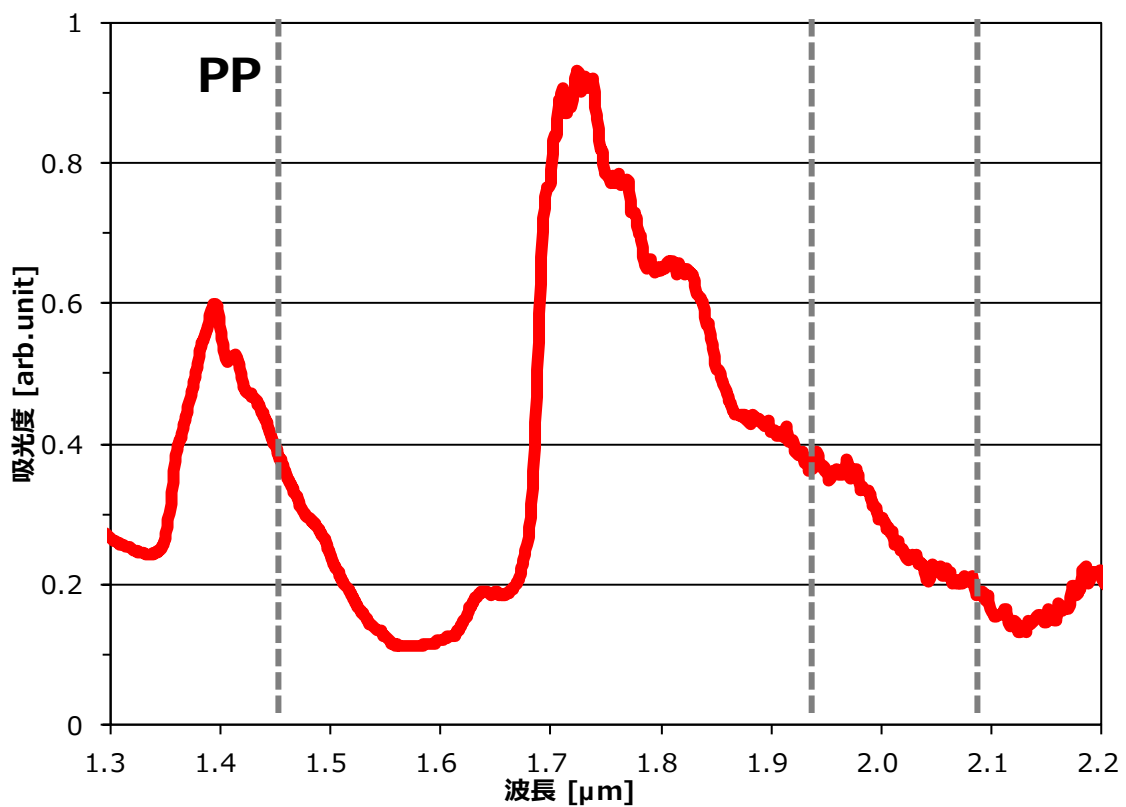


図 2-1-3(4) 分光器におけるPPのスペクトル

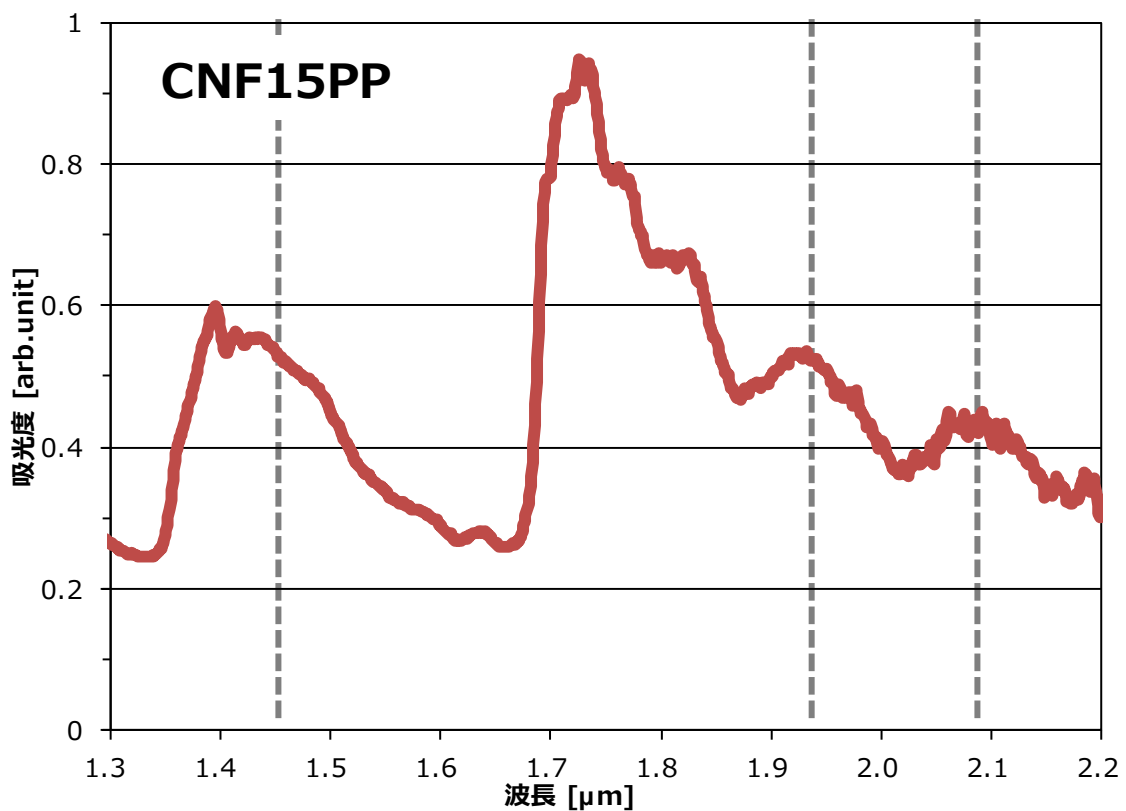


図 2-1-3(5) 分光器におけるCNF15PPのスペクトル

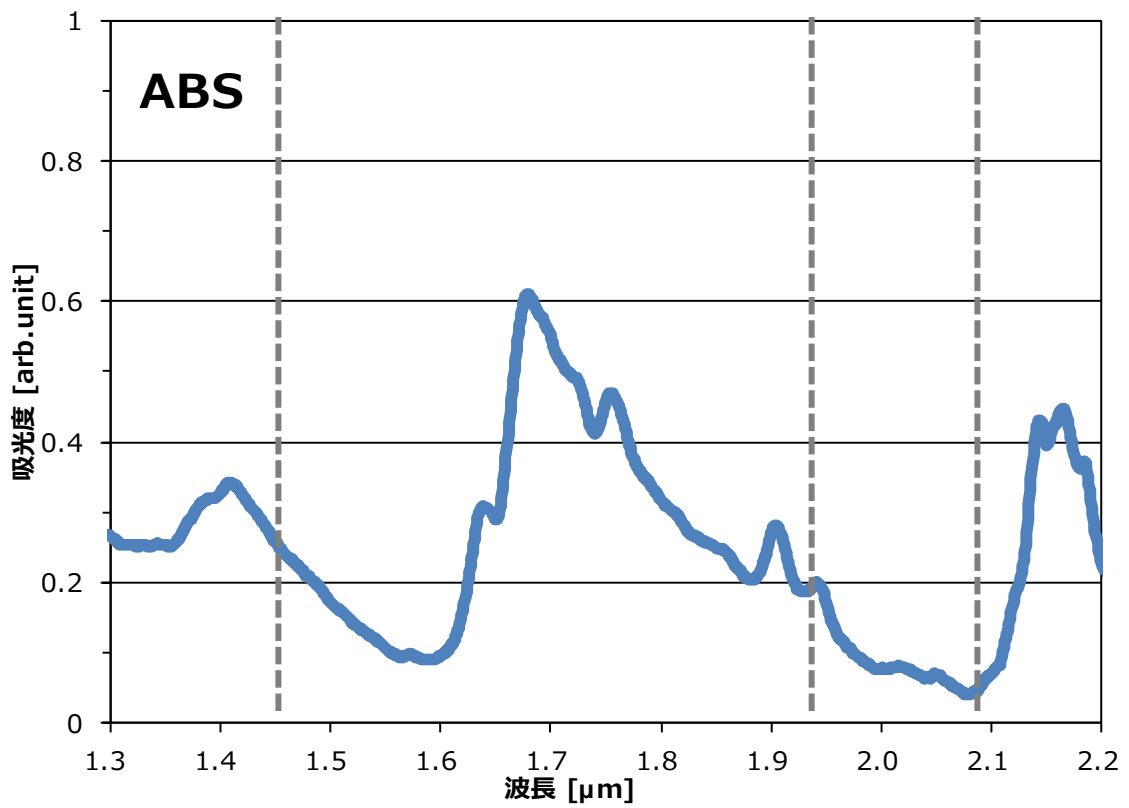


図 2-1-3(6) 分光器におけるABSのスペクトル

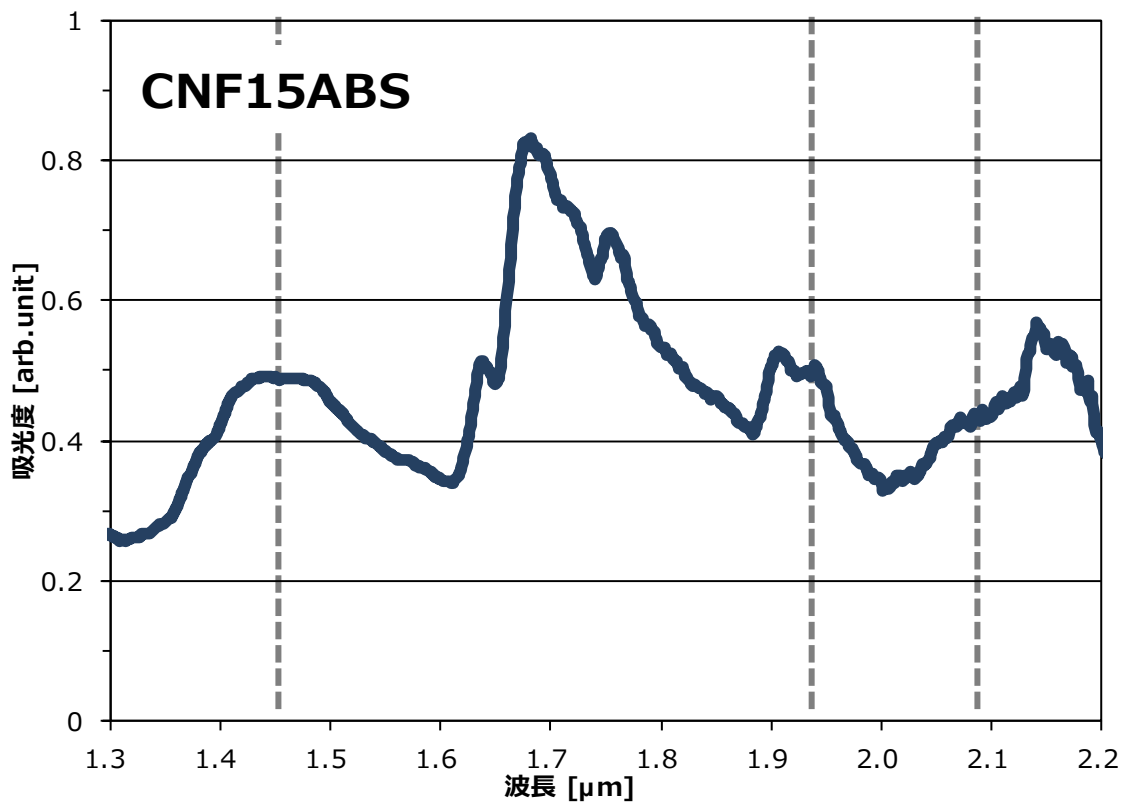


図 2-1-3(7) 分光器におけるCNF15ABSのスペクトル

まず、PPの測定結果である図2-1-3(4)~(5)において、1.4~1.5 μ m 付近、1.9~2.0 μ m 付近、2.1 μ m 付近にCNFが複合されることによる吸収が明確に確認できる。

一方、図2-1-3(6)~(7)のABSにおいては、PPほど明確ではないものの、CNFの複合によってピークの鈍りや強度変化が生じており、判別に十分な差異が見られた。

【選別装置によるスペクトル認識検証】

選別装置においては、図2-1-3(8)に示すように社内のリサイクルプラントにて導入・量産稼動をしているものと同じ方式の選別装置を用いて実施した。

また、装置における分光スペクトルの取得においては、図2-1-3(9)に示すようにコンベア上の検出領域に対象樹脂を配置し、光源からの反射光をセンサーで検出し、それぞれの樹脂から得られた反射強度を標準化して求めた。

選別装置で取得した樹脂スペクトルを図2-1-3(10)~(13)に示す。

図2-1-3(10)~(11)のPPにおいては、分光器のスペクトルと同様に 1.4~1.5 μ m 付近、1.9~2.0 μ m 付近、2.1 μ m 付近にCNFが複合されることによる吸収が明確に確認できる。また、同様に図2-1-3(12)~(13)のABSにおいても 1.4~1.5 μ m 付近、1.9~2.0 μ m 付近、2.1 μ m 付近にCNFが複合されることによるスペクトルの差異が確認できた。

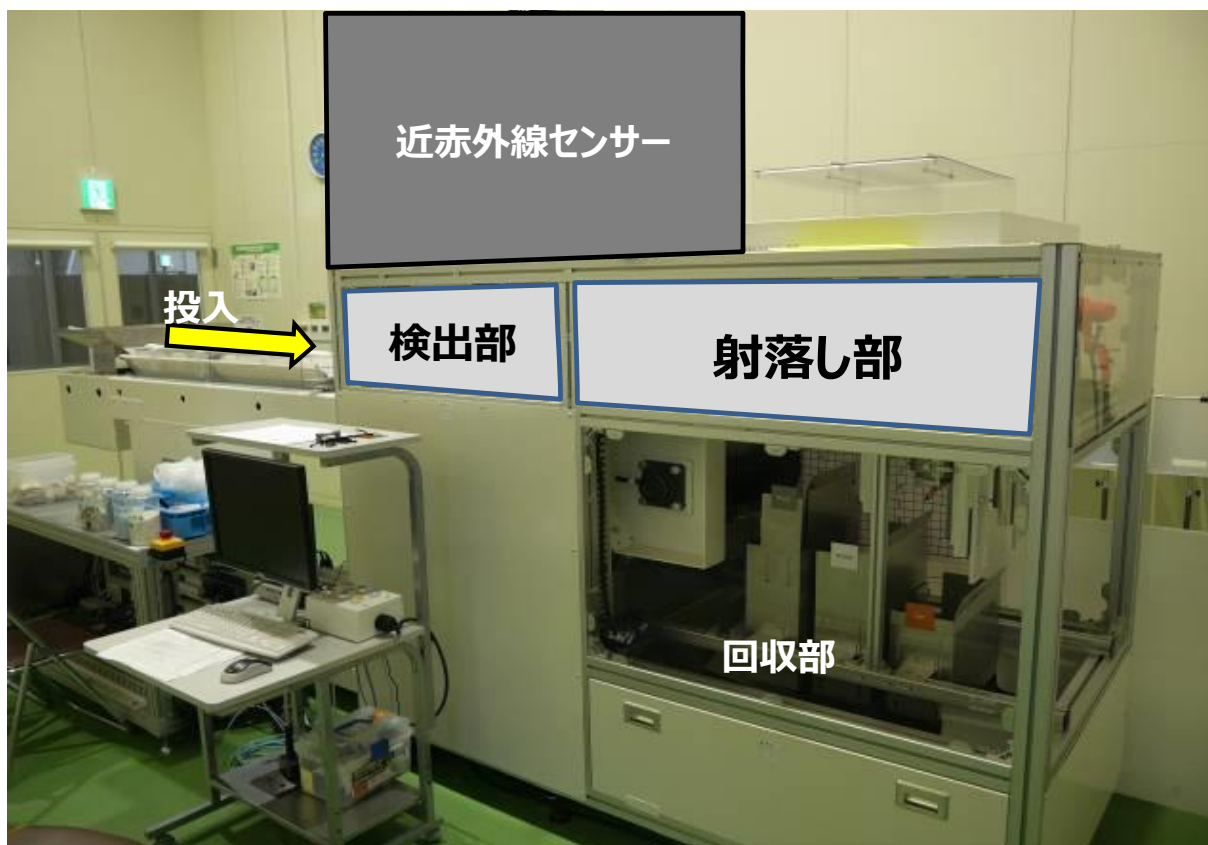


図 2 - 1 - 3 (8) 選別装置概観

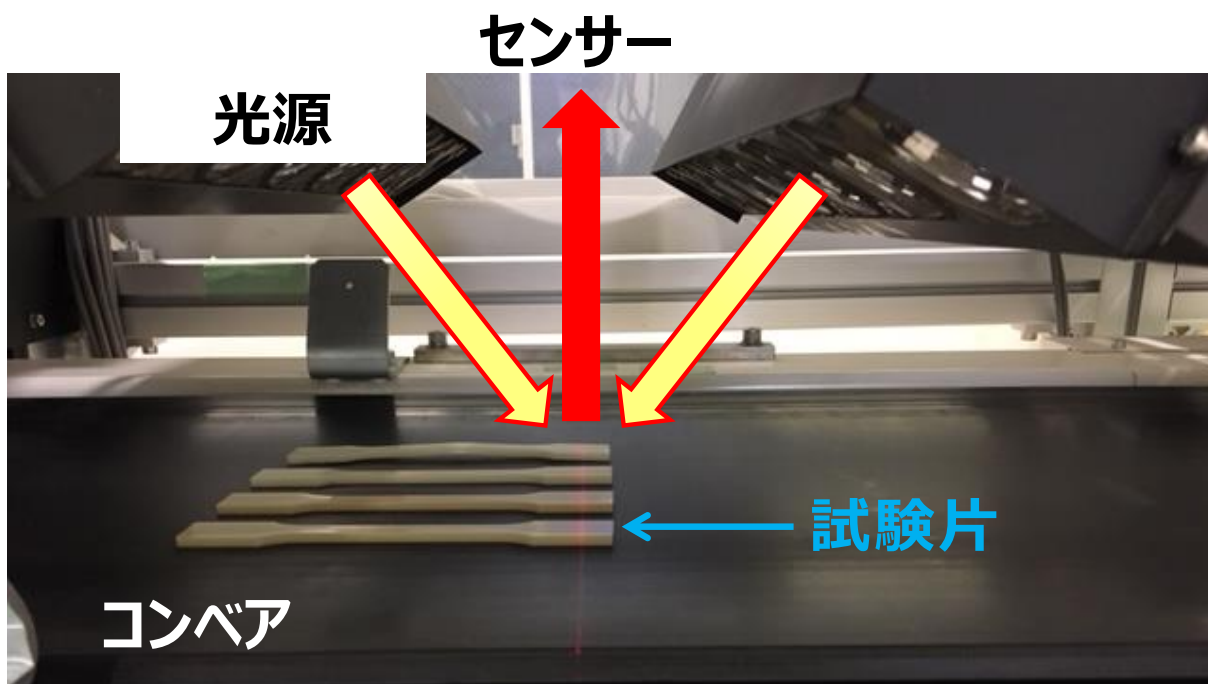


図 2 - 1 - 3 (9) 選別装置におけるスペクトル取得の様子

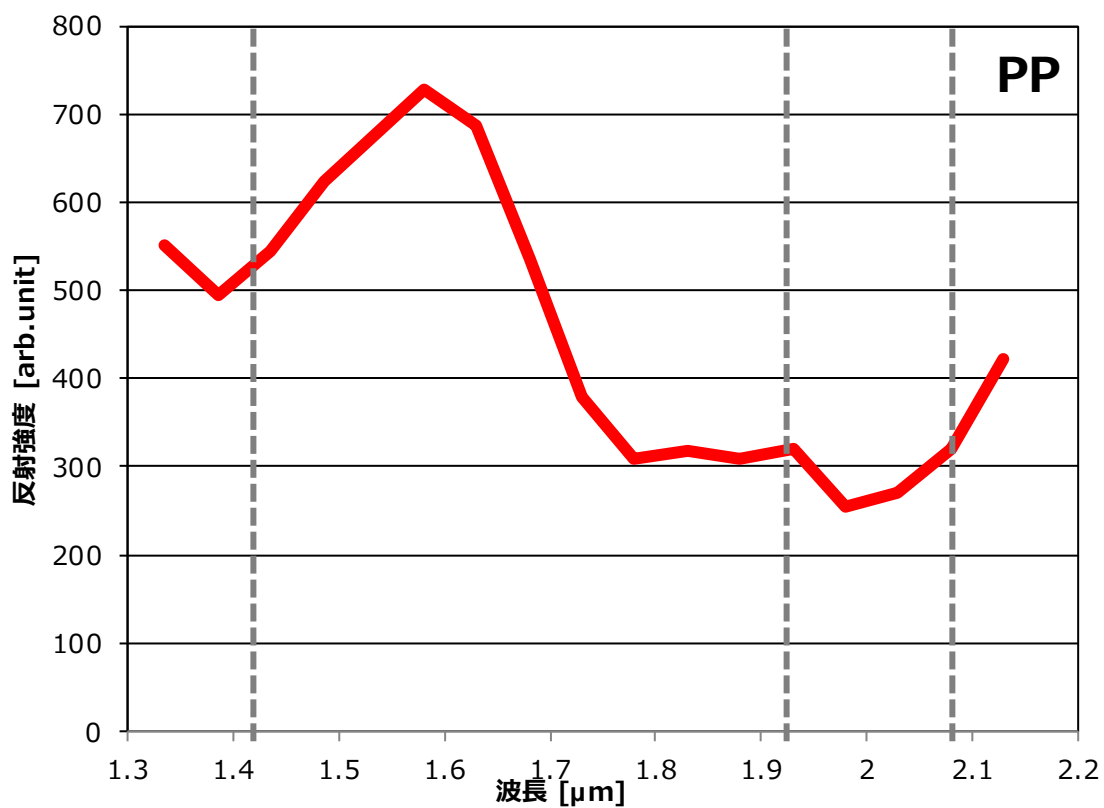


図 2-1-3 (10) 選別装置によって取得したスペクトル (PP)

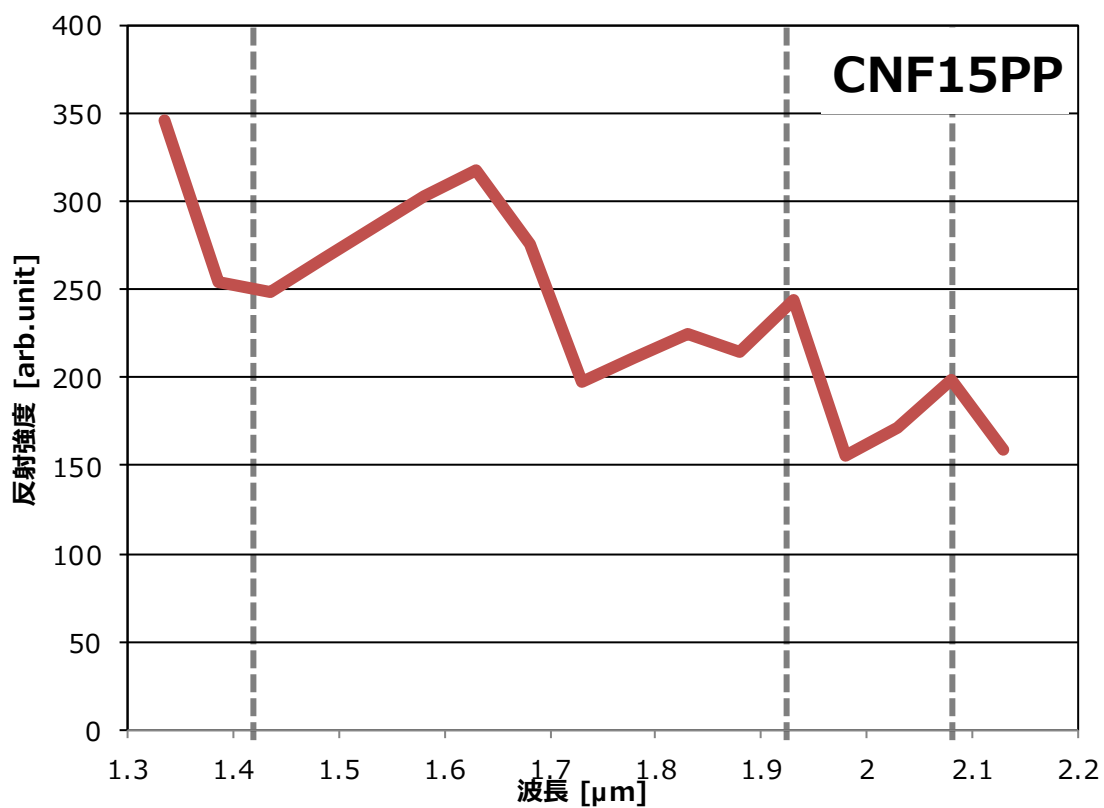


図 2-1-3 (11) 選別装置によって取得したスペクトル (CNF15PP)

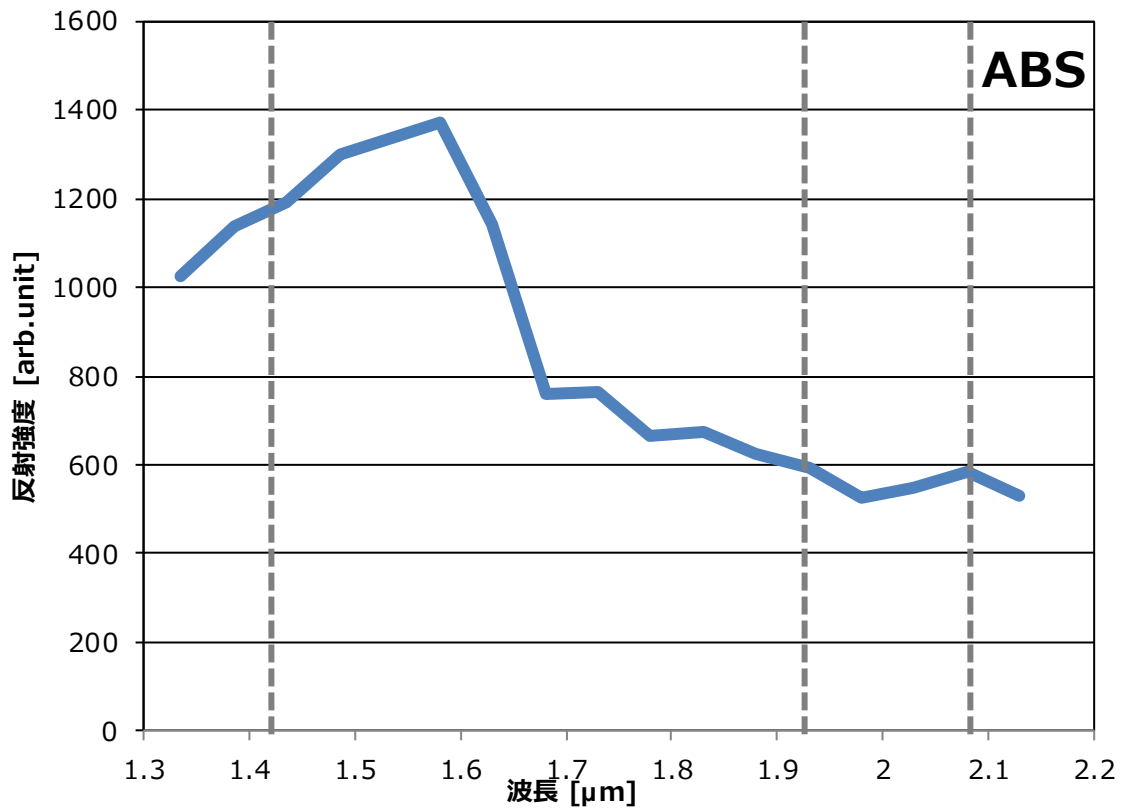


図 2 - 1 - 3 (1 2) 選別装置によって取得したスペクトル (A B S)

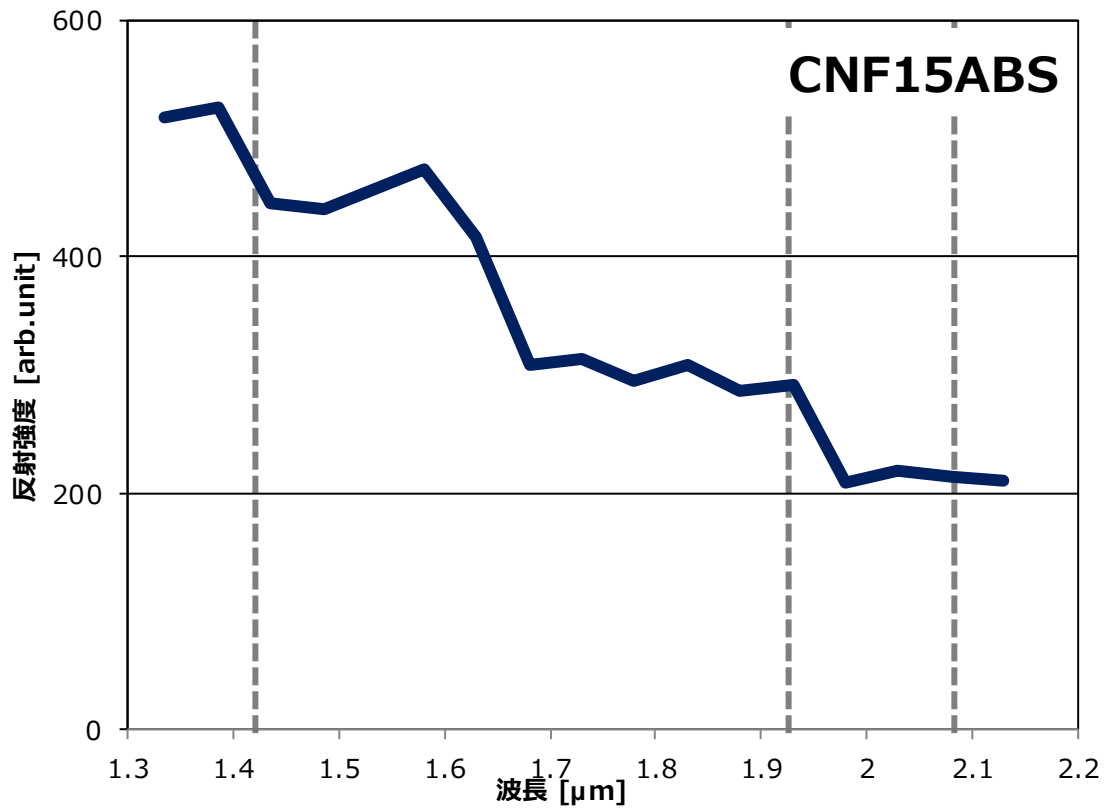


図 2 - 1 - 3 (1 3) 選別装置によって取得したスペクトル (C N F 1 5 A B S)

【リサイクル材の認識検証】

リサイクル材(リグラインド材)100%を用いて、成形熱履歴の繰返しによってCNF複合樹脂の劣化によるスペクトル変化を検証した。

なお、今回比較のために作製したCNF複合樹脂のリサイクル材は、通常実施されるような再生材に対してバージンペレットや初期ペレット材は混合せずに100%粉碎材での成形したものであり、図2-1-3(14)に示す。目視による色味としてはCNFのリサイクル材の方がやや茶変したように濃い色となっていることが確認できる。

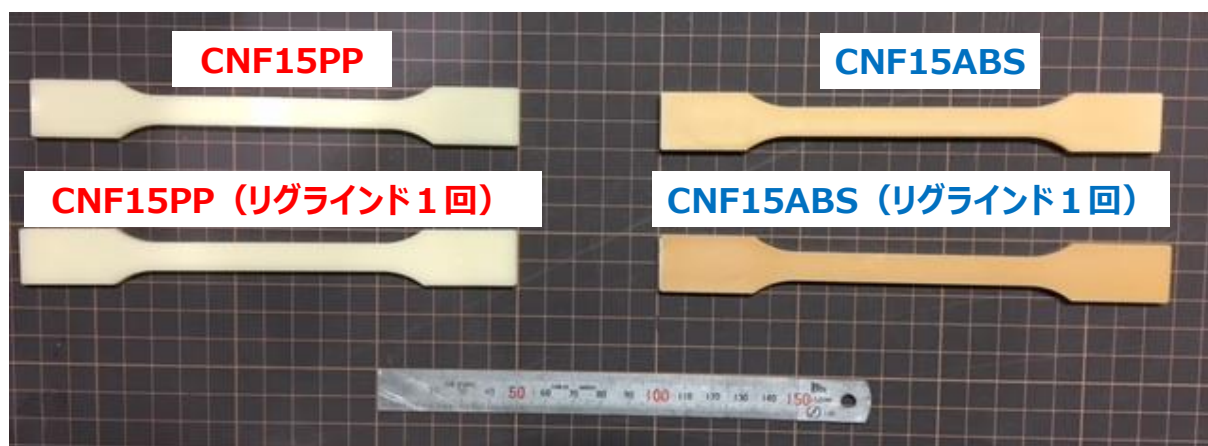


図 2 - 1 - 3 (1 4) C N F 複 合 樹 脂 と リ サ イ ク ル 材

リサイクル材の認識検証においては、これまで実施した検証方法と同様に、図2-1-3(14)の試験片を用いて選別装置のスペクトルを取得した。選別装置で取得したスペクトルを図2-1-3(15)~(16)に示す。図中の(Re1)がリグラインドを1回実施したCNF複合樹脂のスペクトルである。

図2-1-3(15)~(16)の選別装置によって取得したスペクトルにおいては、いずれもほぼ同じスペクトルを示しており、リサイクル材(リグラインド材)によるスペクトルの変化はほとんど見られなかった。ただし、今回検証に使用したリグラインド材は1回のみであったため、数回重ねた場合の影響など、継続して評価していく必要がある。

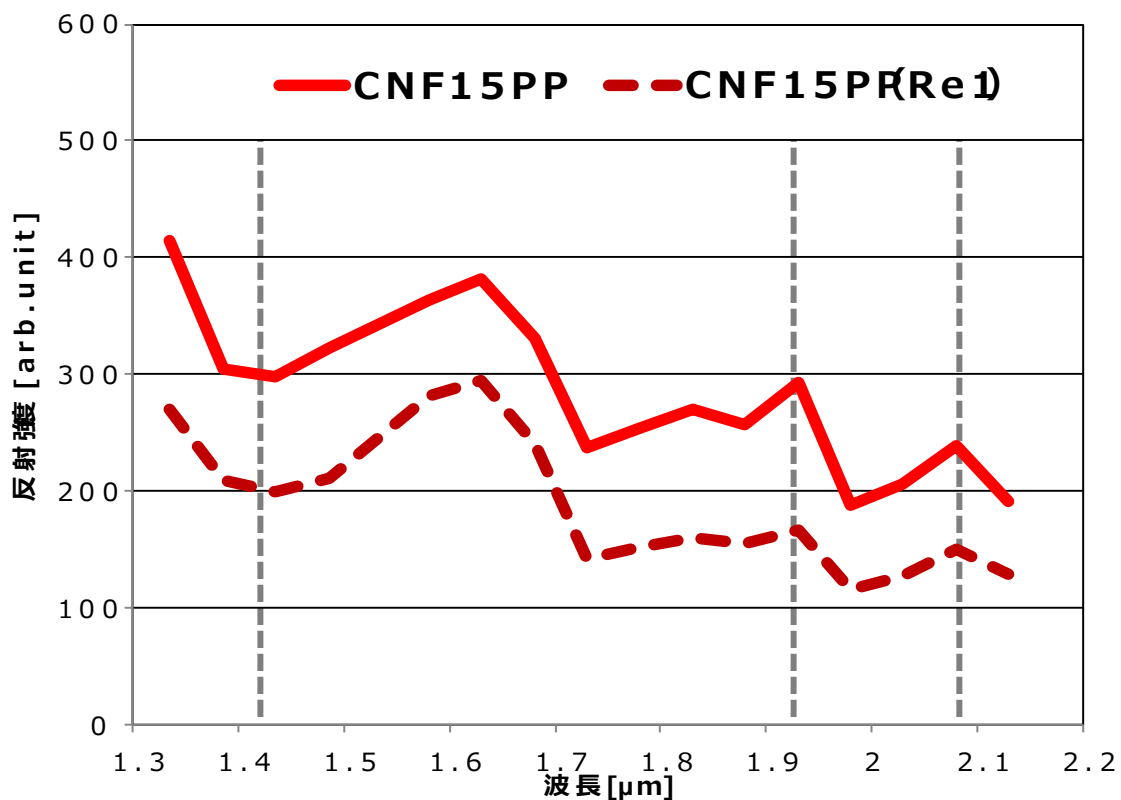


図 2 - 1 - 3 (1 5) 選別装置によるリサイクル材のスペクトル比較 (P P)

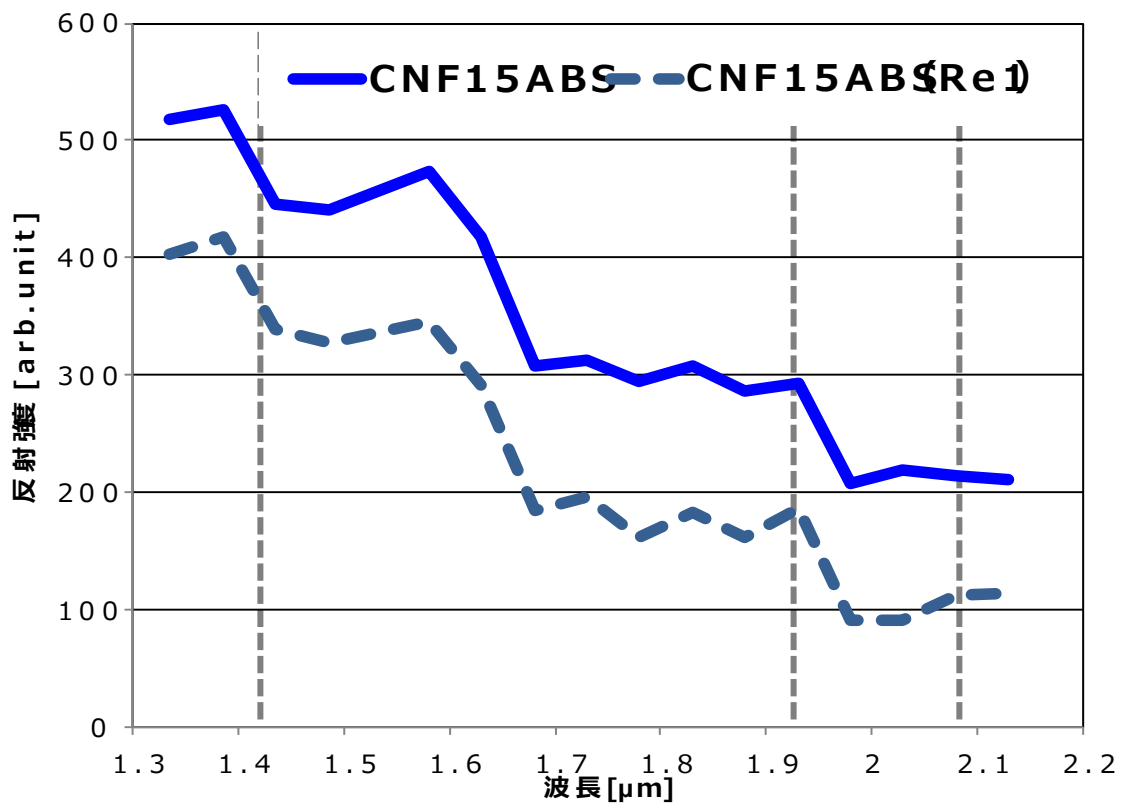


図 2 - 1 - 3 (1 6) 選別装置によるリサイクル材のスペクトル比較 (A B S)

<樹脂種拡大に向けた課題>

今後、さらなる樹脂種拡大を想定した場合、下記の課題が生じてくる。

- ① 取得スペクトルの高精度化
- ② 濃色系樹脂への適応

これらの詳細と対策について、それぞれ述べる。

①取得スペクトルの高精度化

本年度の取組みにおいてはPP以外の樹脂母材に展開した場合として、ABSについて基礎検証を実施した。樹脂種拡大を考えた場合、樹脂母材としてはPP、ABS以外で家電に多く用いられているものとしてPSがある。分光器におけるPSのスペクトルをみると、図2-1-3(17)に示すようにABSのスペクトルと非常に似ていることが分かる。ABSとPSの違いとしては、 $1.9\sim 2.0\mu\text{m}$ 付近に見られるアクリル系の吸収特性が見られるか否かである。しかしながら、この吸収帯域はCNFの含有によって変動する帯域でもある。

現行の選別装置においては高速化が不可欠であり、分光器が測定～判定するまでに数秒程度かかるのに対し、選別装置は数ミリ秒で完了させなければならない。そのため、吸収特性の波長にポイントを絞って検出することで高速化を実現している。そのため、選別装置においては、図2-1-3(18)のように分光器よりも粗いスペクトルとなる。そのため、ABSとPSを母材とするCNF複合樹脂においては、判別が非常に困難になることが予想される。

そこで、分光器よりも高速判別を維持したままで取得スペクトルを現行の選別装置よりも高精度化することが課題となる。

この課題に対しては、2つの対策が考えられる。1つは、選別装置に搭載しているセンサーの感度を上げることである。樹脂からの反射強度を上げる(入射強度を上げる)もしくは受光素子を冷却することで改善される可能性がある。もう1つは、波長分解能を上げることである。これは現行の選別装置よりも判別速度が劣るものの、分解能を格段に上げることが可能である。具体的には、図2-1-3(19)に示すような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ある。測定～判別までの時間は数ミリ秒～数十ミリ秒を要するが、図2-1-3(20)のように分光器で取得したような鮮明なスペクトルを取得することができるため、高速化の実現性を見極めながら検証していく必要がある。

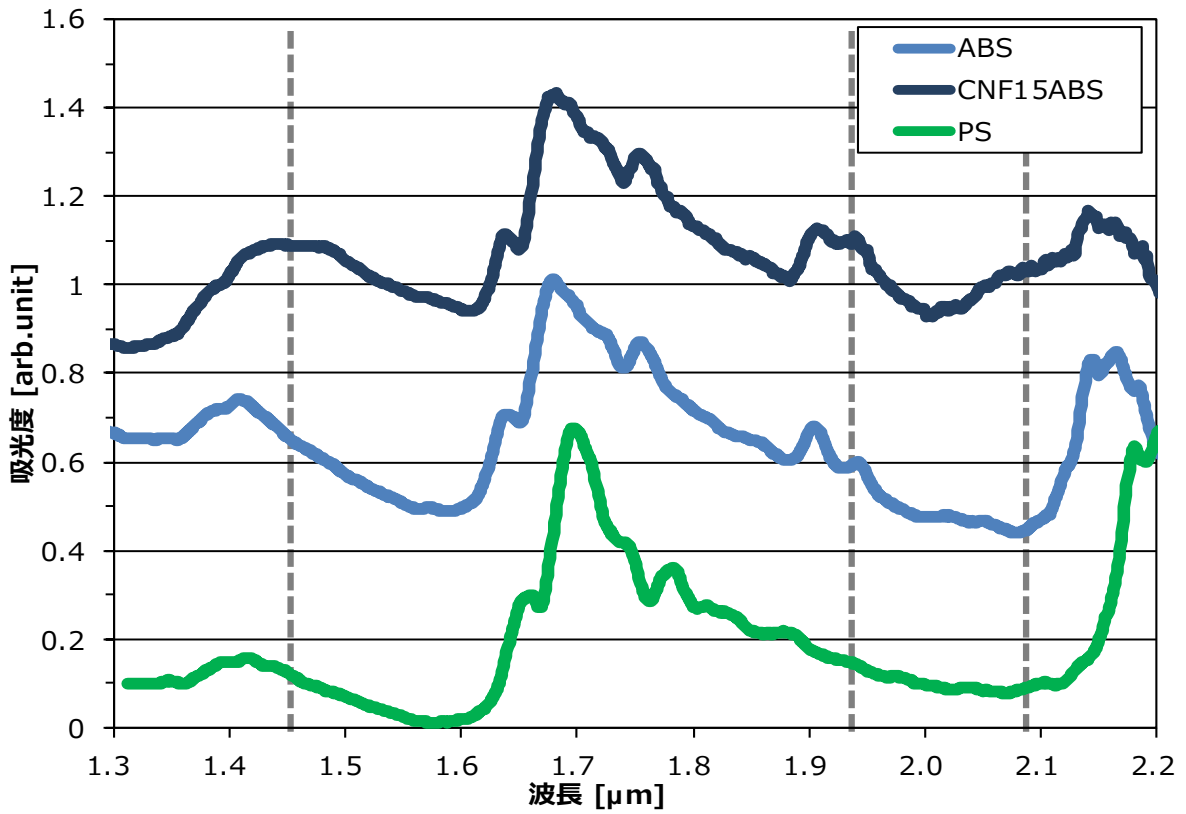


図 2 - 1 - 3 (1 7) 分光器におけるABSとPSのスペクトル比較

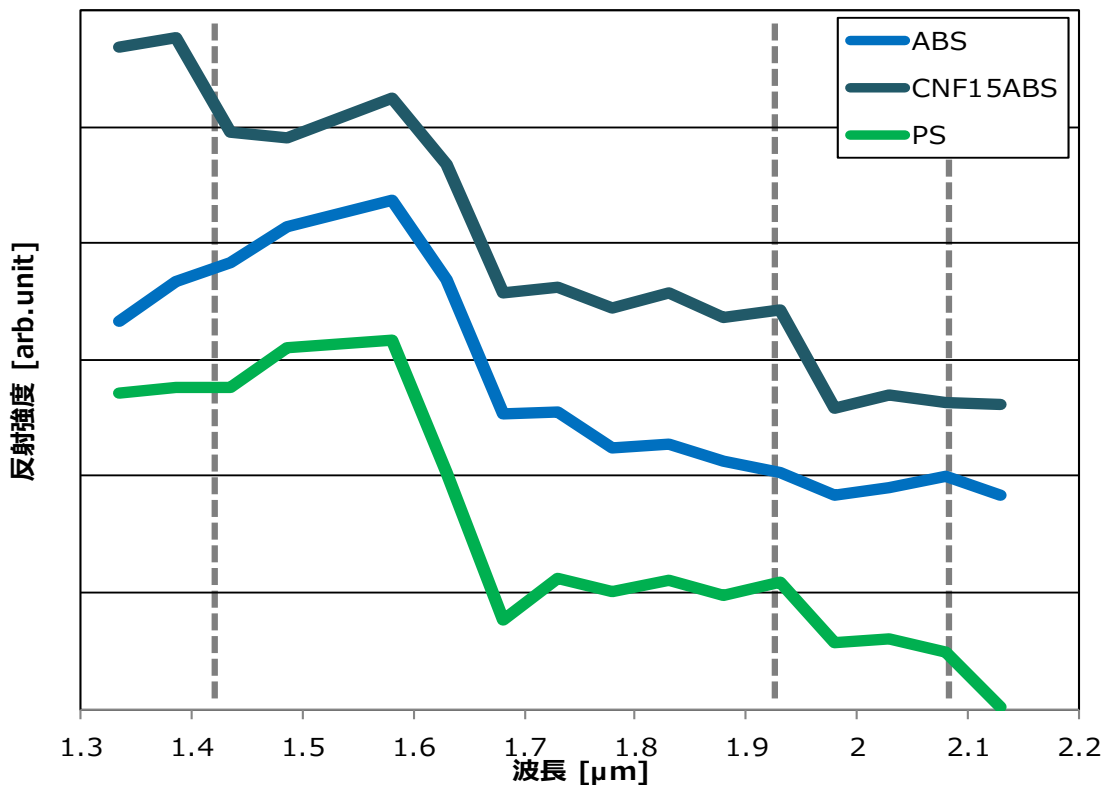


図 2 - 1 - 3 (1 8) 現行の選別装置におけるABSとPSのスペクトル比較



図 2-1-3 (19) ハイパースペクトルカメラ (HSC) による測定の様子

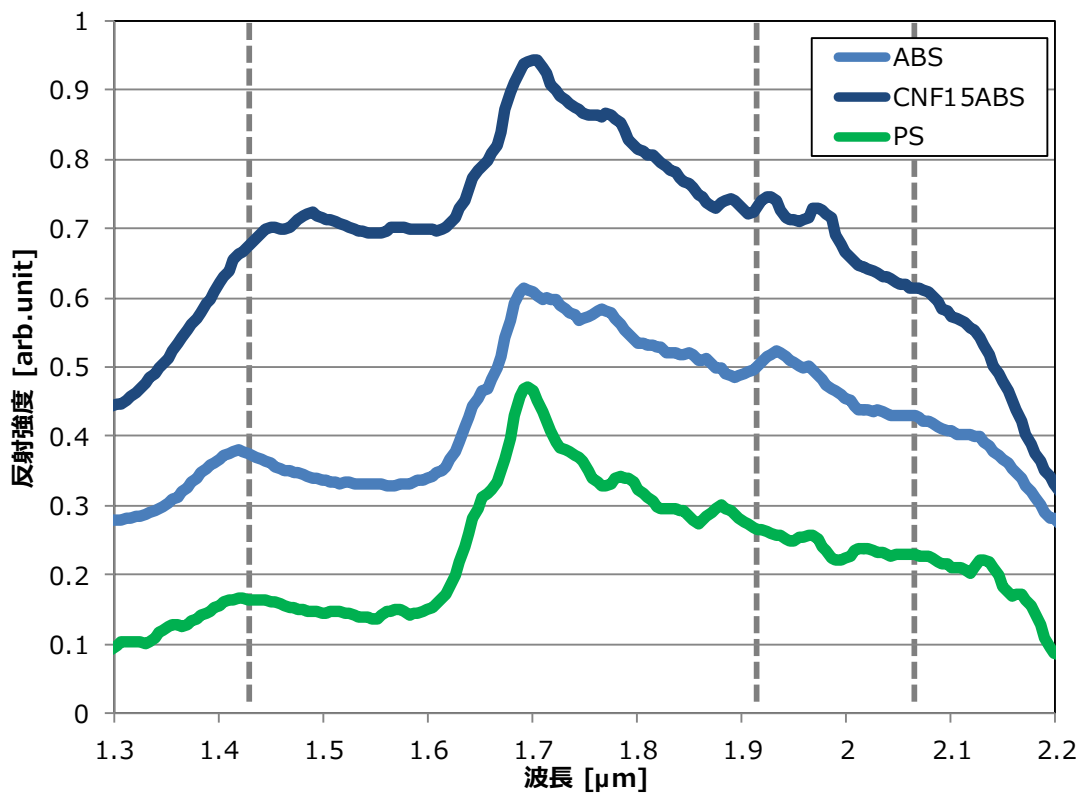


図 2-1-3 (20) HSCにおけるABSとPSのスペクトル比較

②濃色系樹脂への適応

本年度の取組みでは、PP以外の樹脂母材への展開として、ABSについて基礎検証を実施した。検証には家電で多く使用されている白色系（淡色系）の樹脂を用いたが、樹脂種拡大を考えた場合、濃色系のCNF複合樹脂においても適応が必要となる。

濃色系の樹脂においては、図2-1-3(21)に示すように黒色の着色剤を用いて試験片を作製した。また、作成した試験片において分光器を用いて図2-1-3(22)～(23)に示すような樹脂スペクトルを取得した。PPおよびABSいずれの樹脂種においても黒色の試験片からの吸収特性によるスペクトルの変化がみられないことが分かる。これは、濃色系の着色剤によって光が吸収されてしまい、樹脂からの反射光が得られないことが原因である。対策としては、検出する波長帯域を長波長側にずらすことが考えられる。着色剤による吸収の影響は波長が長くなるに連れて低減される。そのため、これまで検出してきた近赤外線領域から、波長の長い中遠赤外線領域にてスペクトルを取得することができれば、濃色系の樹脂においても選別が可能となると考えられる。

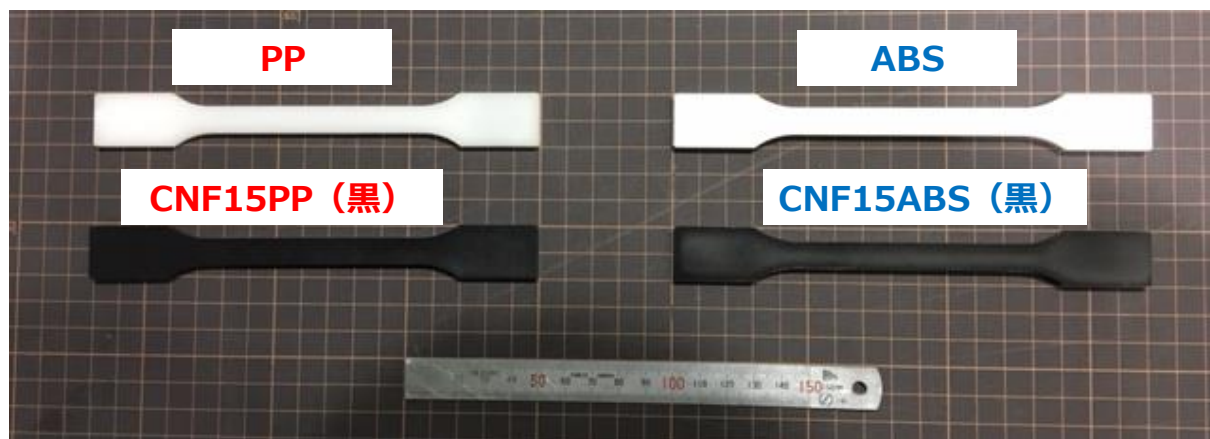


図2-1-3(21) 淡色系（白色）と濃色系（黒色）の試験片

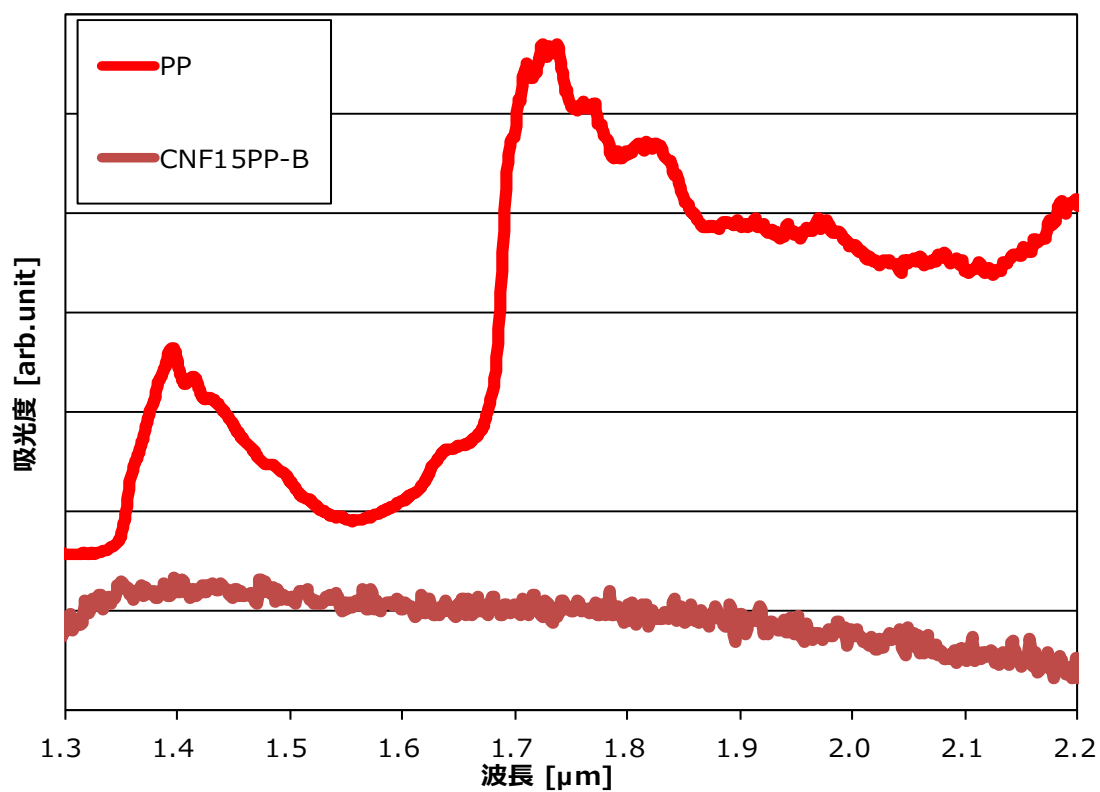


図 2 - 1 - 3 (2 2) 白色樹脂と黒色樹脂のスペクトル比較 (P P)

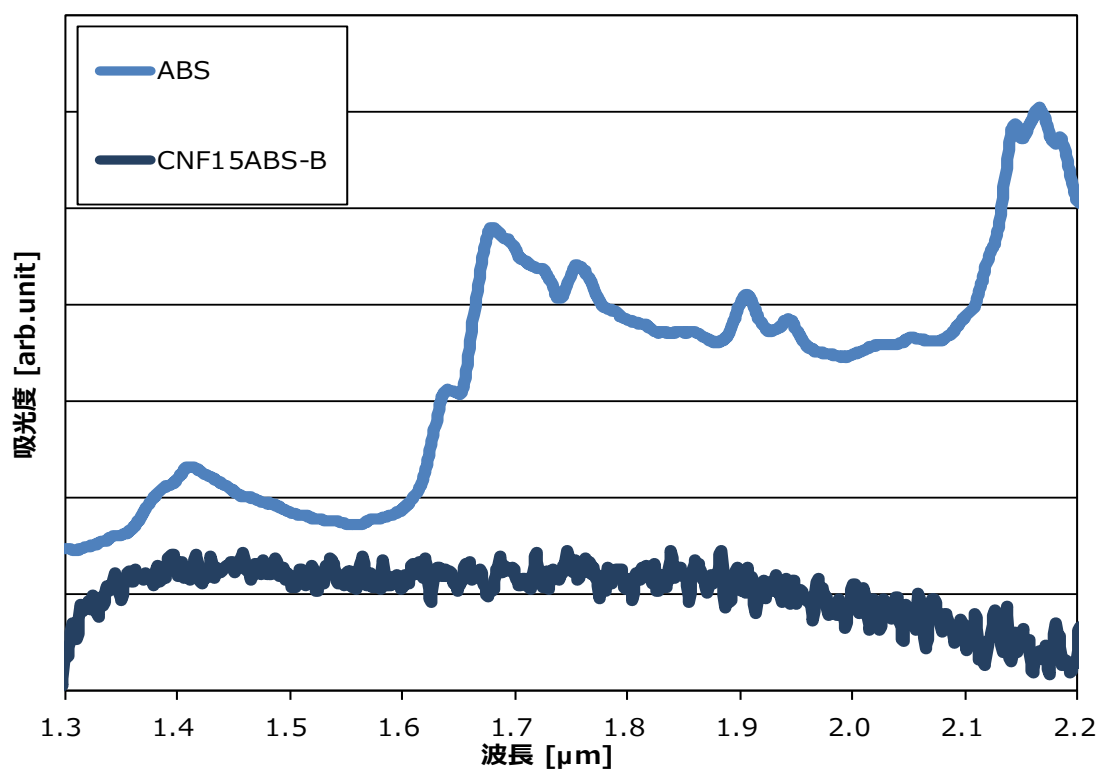


図 2 - 1 - 3 (2 3) 白色樹脂と黒色樹脂のスペクトル比較 (A B S)

< 来年度実施する検証条件の明確化 >

来年度に実施する検証では、現在、量産適用されている装置と同等条件で評価を実施する。具体的には、表2-1-3(1)に示す検証条件で実施し、選別する材料と処理速度を下記のとおり量産と同等にする。

選別する材料においては、通常、シュレッダーダストは解体工程や家電製品毎に発生量と組成の変動が生じるため、シュレッダーダストにはウレタンやゴム、ハーネスなどの樹脂以外の物が流動的に混入している。そのため、まず、図2-1-3(24)に示すように、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)のみを抽出する(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する(②)。

また、量産仕様での処理速度においては、コンベアスピード3m/sで、上記の混合樹脂を投入し、検証を実施していく。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(25)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。

表2-1-3(1) 検証条件一覧

項目	内容
検証設備	樹脂選別装置
判別方法	近赤外線分光による樹脂判別
選別方法	エアジェット吐出による射落し回収
同時選別	3種
検証材料	5種 (PP、CNFPP、ABS、CNFABS、PS)
材料粒度	□10~100mm
搬送速度	3m/s
選別処理量	約1kg
処理速度	500kg/h ※量産設備換算

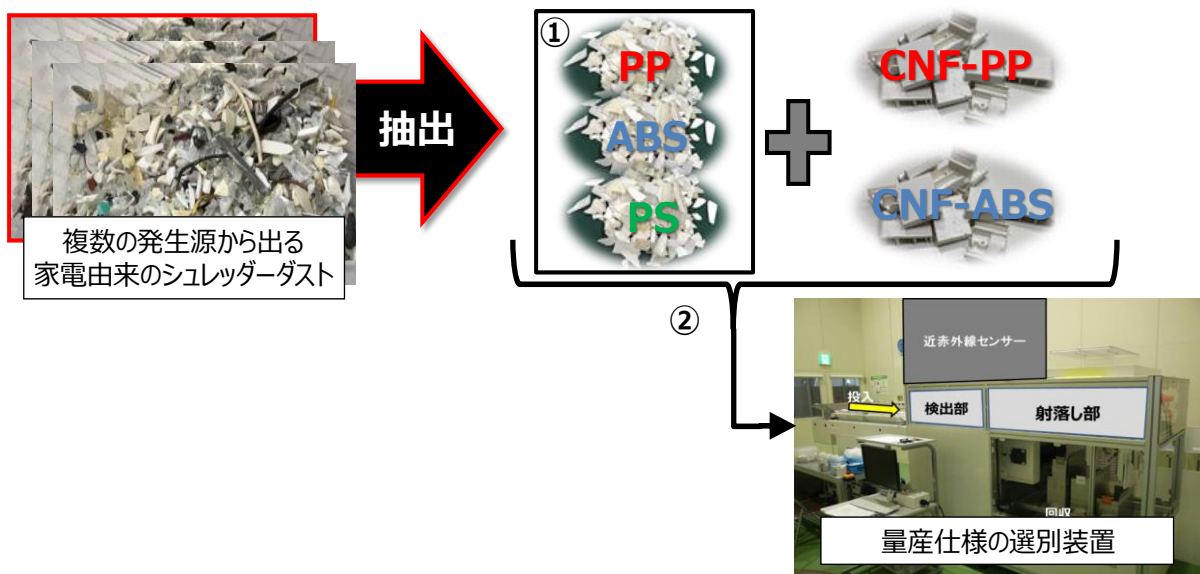


図 2 - 1 - 3 (2 4) 選別検証における材料の抽出イメージ

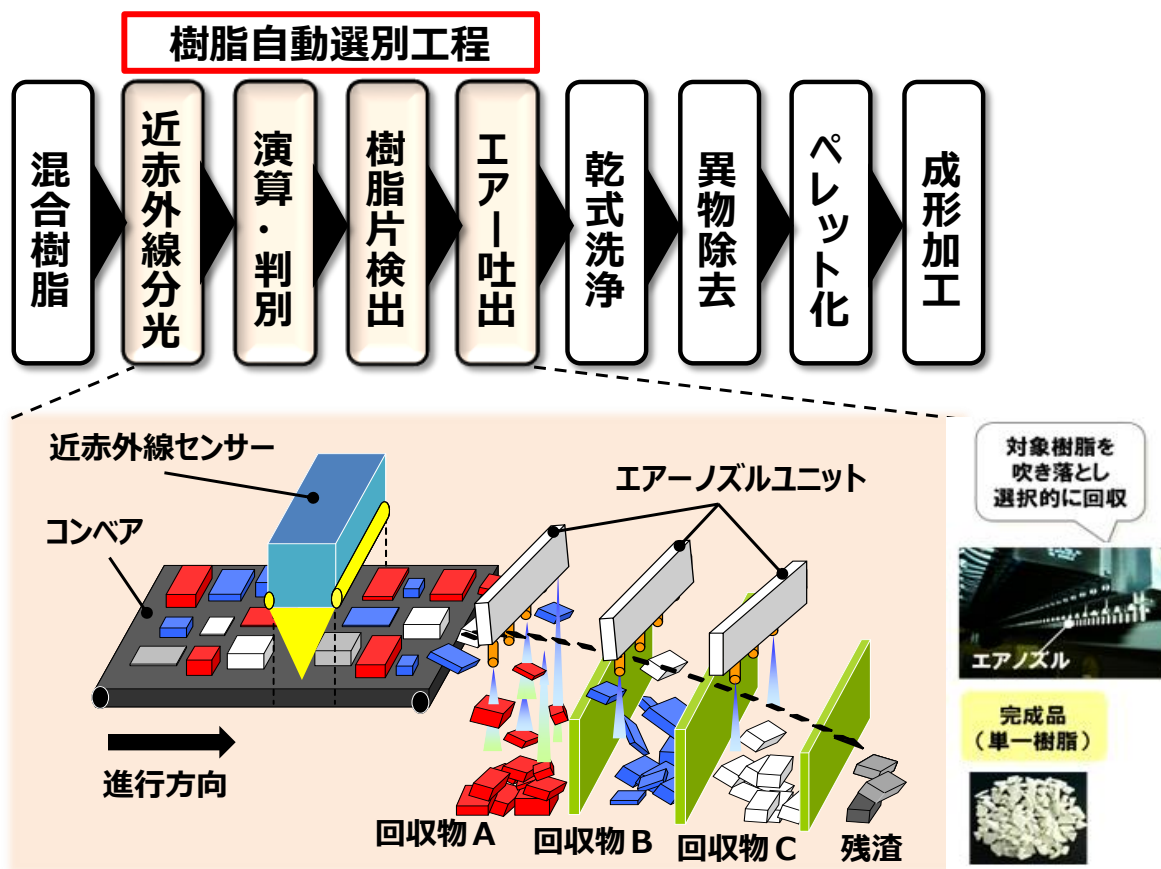


図 2 - 1 - 3 (2 5) 樹脂リサイクルのシステムフロー

2-1-4. 結言

CNF複合樹脂の選別工法の開発・実証として、高速選別・樹脂種拡大に向けた基礎検証を実施し、分光器および選別装置のいずれにおいても、CNF複合ABS樹脂とABS樹脂、CNF複合PPとPP樹脂において波形の差異を確認した。

また、今後の樹脂種拡大に向けた課題として、高精度化の見極めと濃色系樹脂への適応検討の2つを抽出した。

加えて、今後の開発・検証における選別条件を、現状で実施されている家電リサイクルをベースとして明確化した。

2-2. CNF複合樹脂再生工法の開発・検証

2-2-1. 緒言

CNF複合樹脂については、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粉碎や再成形の工程で繊維の破断・断裂により繊維長や径の維持が困難で、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。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。

今年度の目標は、強度対応・樹脂種拡大に向けて、CNF複合ABS樹脂を作製し、CNF複合PP樹脂との比較検証を実施、課題抽出と改善指針策定を完了すること、および、今年度の再生検証を踏まえ強度目標を策定することである。

2-2-2. アプローチ

CNF複合樹脂のマテリアルリサイクルのアプローチについて説明する。ここでは、まずマテリアルリサイクルの実現可能性の検証を実施した。繰返し成形熱履歴を重ねることによる、CNF複合樹脂の劣化度の評価・試験を実施した。

CNF複合樹脂としては、家電適用へと検証しているCNFを15%含有する樹脂(PP:ポリプロピレン)から樹脂種を展開すべく、今回は、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。ABS樹脂に対しても、CNFを15%含有する複合樹脂を作製し、下記のように物性試験用の試験片を作製した。

樹脂の物性試験については、初期新材ペレット100%にて、JIS K7139:2009に準拠した多目的試験片(ダンベル形引張試験片)を射出成形により作製した(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。劣化度評価は、この試験片を機械特性試験などに使用し、その結果を評価した。また、更なる熱履歴回数を経るために、その試験片及び同時に成形された金型内のスプルー、ランナーも粉碎し、粒径(粒度)が3~5mm程度のリグラインド材(粉碎材)を作製し、リグラインド材比率(新材に対する粉碎再生材配合比率)100%での射出成形を繰返し実施し、機械特性試験・評価により熱履歴回数の影響を検証した。

今回の機械物性・物理物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)

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。

これらの試験・検証により、リサイクル材(リグラインド材)100%での成形熱履歴の繰返しにより短期リサイクル性能を評価した。

2-2-3. 取組み結果

(1) 機械物性試験結果

(1-1) 単純100%リグラインドによる繰返し成形での機械物性試験取組み

今回の取組みは、再生材としては、粉碎材のままの再利用成形であり、ペレタイズによるリペレットはせずに成形熱履歴を繰り返した。また、通常、実施されるような再生材に対してバージンペレットや初期ペレット材は混合せずに100%粉碎材での成形により試験片の作製を繰り返した。精密成形の範疇ではない中型から大型の射出成形機では、バージンペレットのように粒度・形状をシビアに揃えなくても、計量・圧力等のバラツキは問題なく全体を通して、同一の成形条件にて成形を実施することができた。

最初のステップとしては、酸化防止剤や熱安定剤等の酸化防止剤を添加することなくスプルー、ランナー、成形品の粉碎材100%を繰返し成形し、熱履歴回数を4回まで重ねた。対象樹脂は、CNF15%複合樹脂であり、100%リグラインド(粉碎材のみ100%)での繰返し成形熱履歴での機械物性等の試験測定を実施した。

引張試験の項目および条件を表2-2-3(1)に、曲げ試験の項目および条件を表2-2-3(2)に、シャルピー衝撃試験の項目および条件を表2-2-3(3)に、MFR測定条件を表2-4-3(4)に示す

試験を実施した成形熱履歴回数は、1回(初期材成形)、2回(再生成形1回目)、4回(再生成形3回目)の3水準とした。

表2-2-3(1) 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・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°C 測定数 ; n=5
試験環境	23°C±2°C、 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)
測定者	(株)DJK

表 2-2-3(2) 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°C 測定数 ; n=5
試験環境	23°C±2°C、 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)
測定者	(株)DJK

表 2-2-3(3) 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 ※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°C 測定数 ; n=5
試験環境	23°C±2°C、 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)
測定者	(株)DJK

表 2-2-3(4) MFR測定条件

試験方法	ISO 1133 準拠 A 法
乾燥	80°C × 12h
試験条件	予熱時間; 5分 試験温度; 220°C 荷重 ; 10kg 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)
測定者	(株)DJK

(1-2)引張試験結果、成形熱履歴による変化

図 2-2-3(1)~(3)に引張試験での、引張応力と引張ひずみの線図を示す。図 2-2-3(1)は、初期材の成形試験片での結果である。図 2-2-3(2)は、(1)の成形品・スプルー・ランナーを粉碎機にて3~5mm程度の粉碎材(リグラインド材)を作製し、リグラインド材100%で射出成形による試験片での結果で、図 2-2-3(3)は、更に2回の粉碎、成形により繰返した試験片での結果である。

いずれも、引張破壊応力・ひずみについては、ばらつきはあるものの、引張降伏応力・ひずみはほぼ安定した結果となっている。

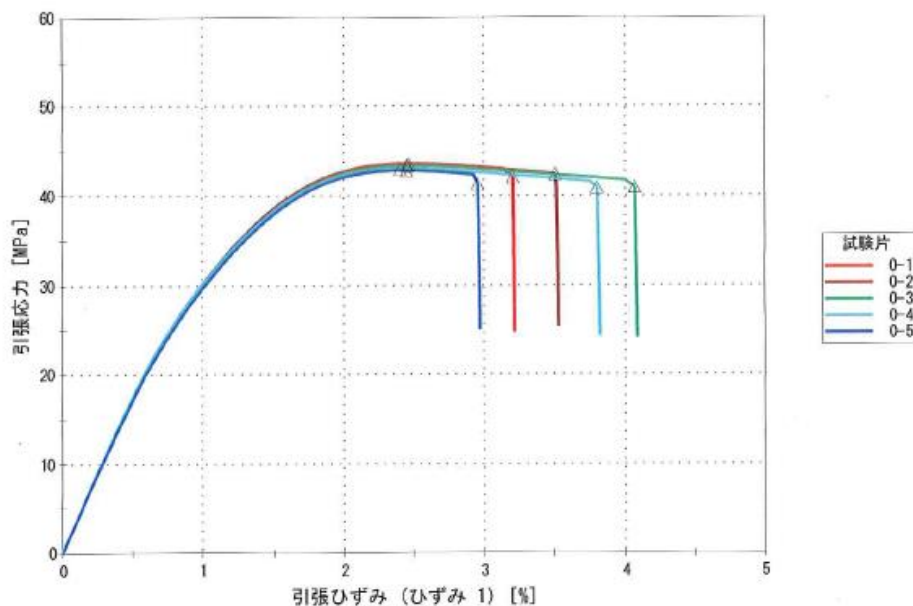


図 2-2-3(1) 初期材成形試験片での引張応力-ひずみ線図

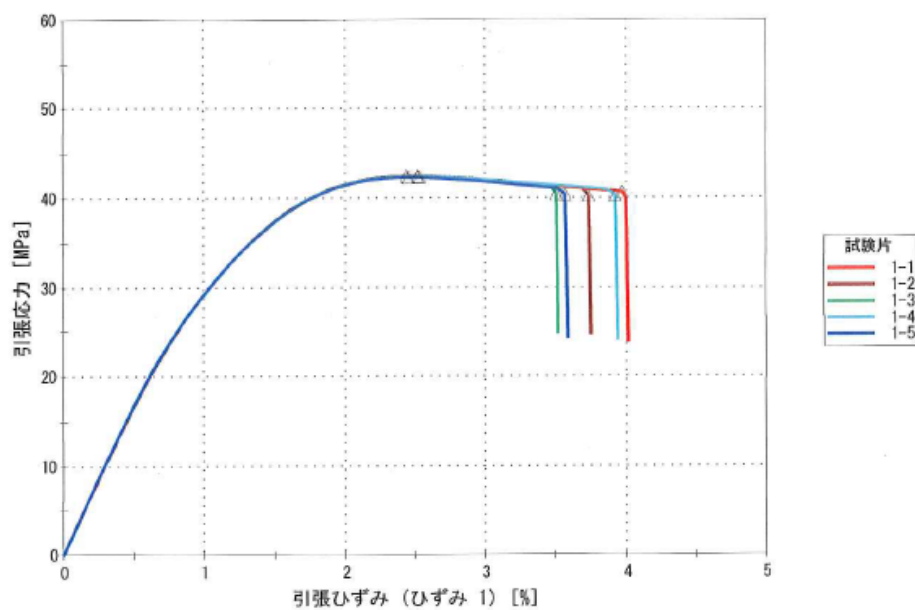


図 2-2-3(2) 再生成形 1 回目 (成形熱履歴 2 回) での引張応力-ひずみ線図

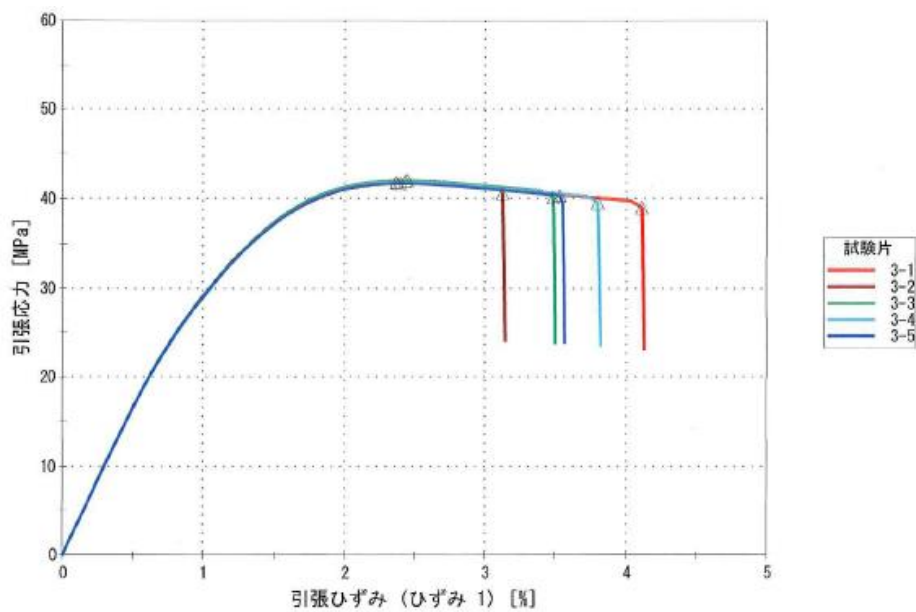


図 2-2-3(3) 再生成形 3 回目 (成形熱履歴 4 回) での引張応力-ひずみ線図

これらの結果のうち、成形熱履歴回数と引張強さ、引張弾性率との関係を以下の図に示す。図2-2-3(4)に、成形熱履歴回数に対する引張強さの変化を、図2-2-3(5)に引張強さの保持率の変化を示す。成形を繰り返すと、引張強さは低下するが、成形熱履歴4回(繰返し成形3回)においても、保持率は96%以上あり、リサイクルとしては問題ないと考えられる。今後は、更に熱履歴回数を増加させて、物性の低下度合いや、ニートレジン(ベースとなる樹脂)の劣化現象や、CNF挙動の変化を分析し、物性低下を更に抑制する処方・工法・工程等を検討・検証していく必要があると考えられる。

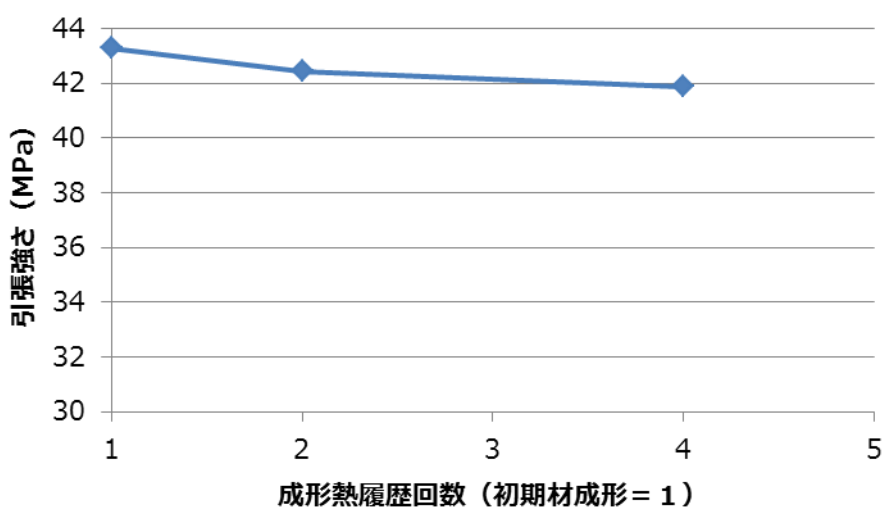


図2-2-3(4) 成形熱履歴回数と引張強さ(100%リグラインド)

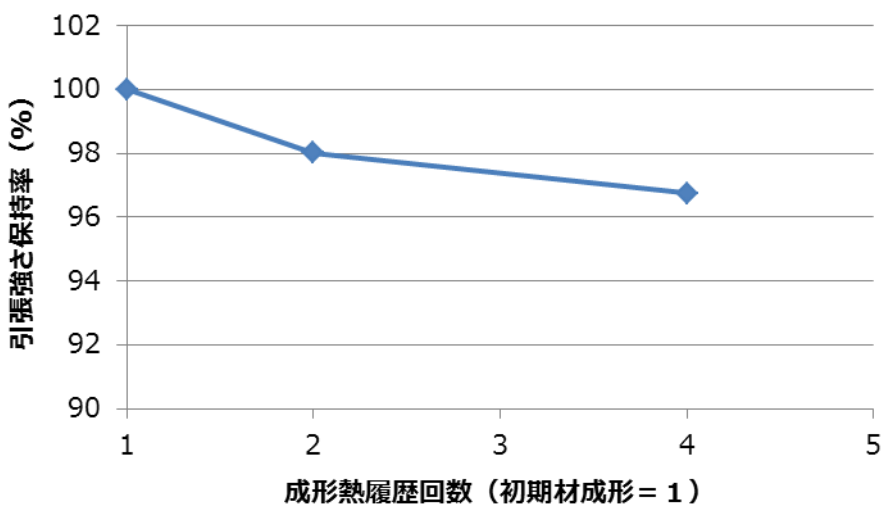


図2-2-3(5) 成形熱履歴回数と引張強さの保持率(100%リグラインド)

次に、図2-2-3(6)に、成形熱履歴回数に対する引張弾性率の変化を、図2-2-3(7)に引張弾性率の保持率の変化を示す。成形・熱履歴を繰り返すと、引張弾性率はやや低下するが、成形熱履歴4回(繰返し成形3回)においても、95%の物性を保持できている。ニートレジジンABSの弾性率の約1.5倍を保持できている。

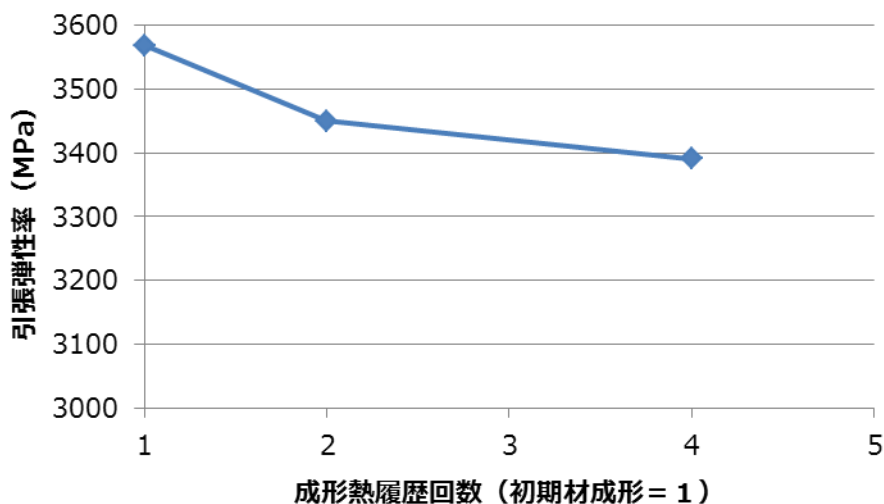


図2-2-3(6) 成形熱履歴回数と引張弾性率(100%リグラインド)

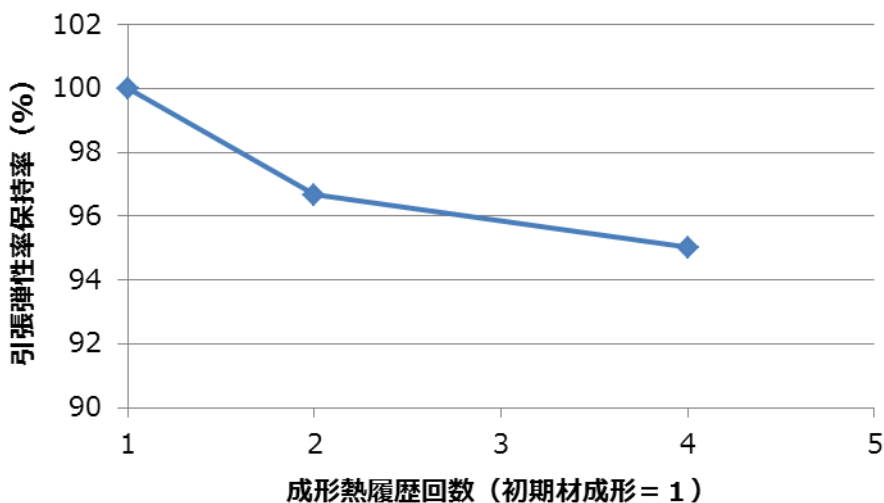


図2-2-3(7) 成形熱履歴回数と引張弾性率の保持率(100%リグラインド)

(1-2) 曲げ試験結果、成形熱履歴による変化

図2-2-3(8)~(10)に曲げ試験での、曲げ応力と曲げひずみの線図を示す。図2-2-3(8)は、初期材の成形試験片での結果であり、(9)、(10)は、前項引張試験と同じ試験片での結果である。

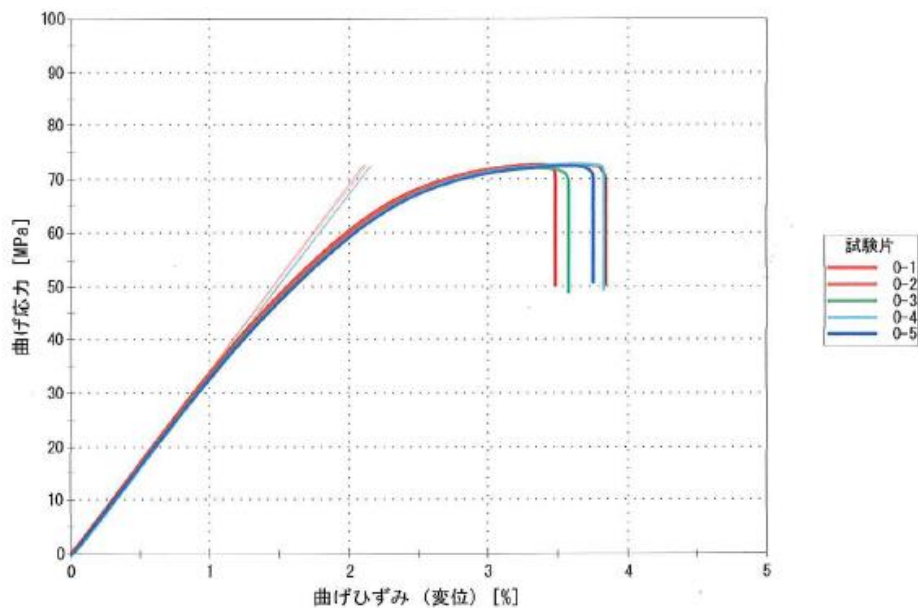


図2-2-3(8) 初期材成形試験片での曲げ応力-曲げひずみ線図

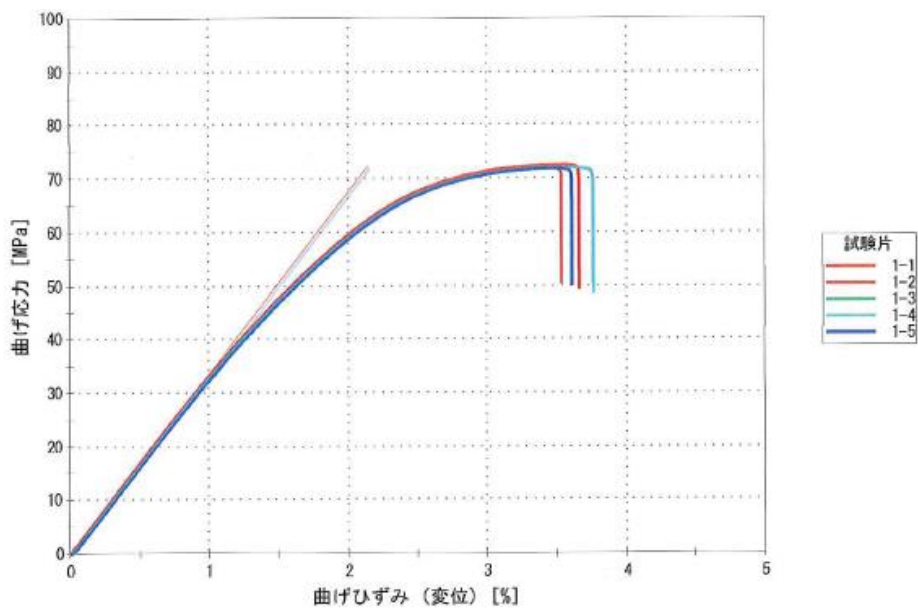


図2-2-3(9) 再生成形1回目(成形熱履歴2回)での曲げ応力-曲げひずみ線図

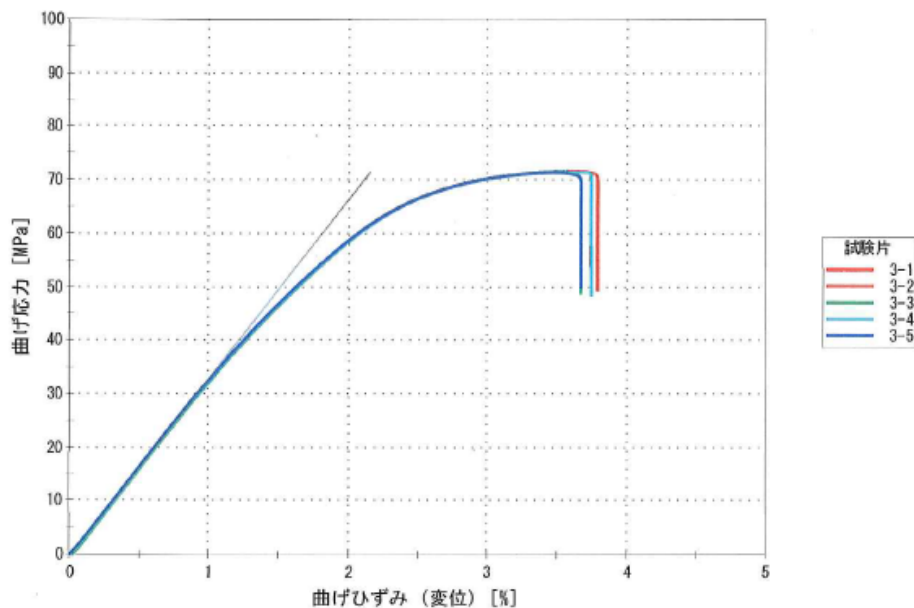


図2-2-3(10) 再生成形3回目(成形熱履歴4回)での曲げ応力-曲げひずみ線図

これらの結果より、成形熱履歴回数と曲げ強さ、曲げ弾性率との関係を以下の図に示す。図2-2-3(11)に、成形熱履歴回数に対する曲げ強さの変化を、図2-2-3(12)に曲げ強さの保持率の変化を示す。また、図2-2-3(13)に、成形熱履歴回数に対する曲げ弾性率の変化を、図2-2-3(14)に曲げ弾性率の保持率の変化を示す。

曲げ強さ、曲げ弾性率は、成形熱履歴4回(繰返し成形3回)においても、98%以上の保持率を示しており、曲げ特性は、引張特性に比べて、リサイクル性能保持に優位性があると考えられる。今後は、この傾向の解明も含め、前項でも述べたように、更に熱履歴回数を増加させて、物性の低下度合いや、ニートレジン(ベースとなる樹脂)の劣化現象と共に、複合樹脂中のCNF挙動(密着性・分散性・解繊度合い)の変化を分析し、物性低下を更に抑制する処方・工法・工程等を検討・検証していく必要があると考えられる。

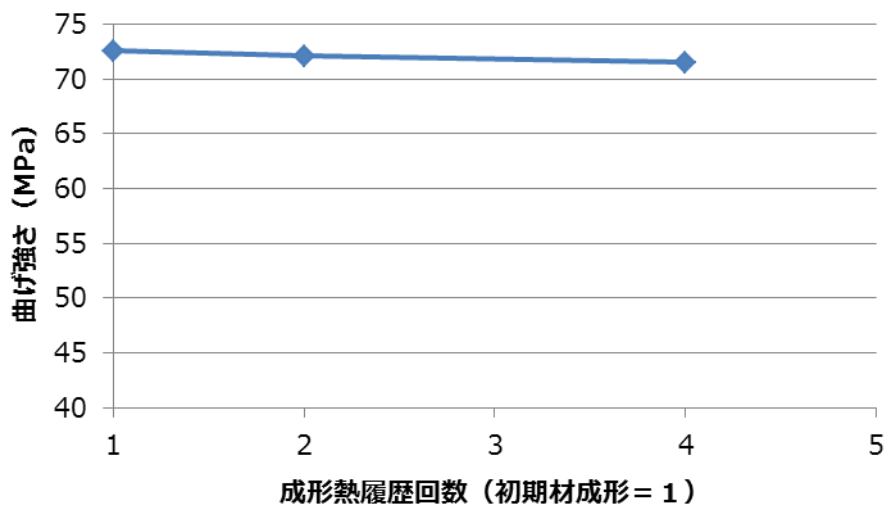


図 2-2-3(11) 成形熱履歴回数と曲げ強さ(100%リグラインド)

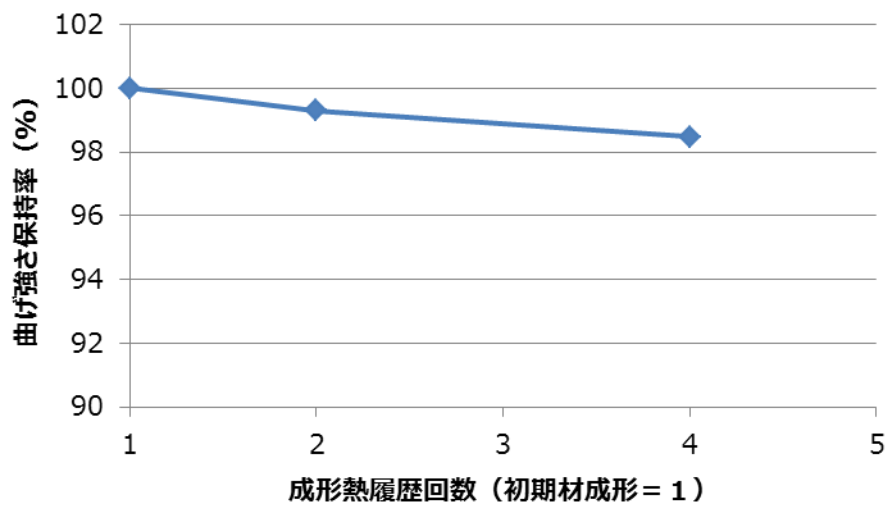


図 2-2-3(12) 成形熱履歴回数と曲げ強さ保持率(100%リグラインド)

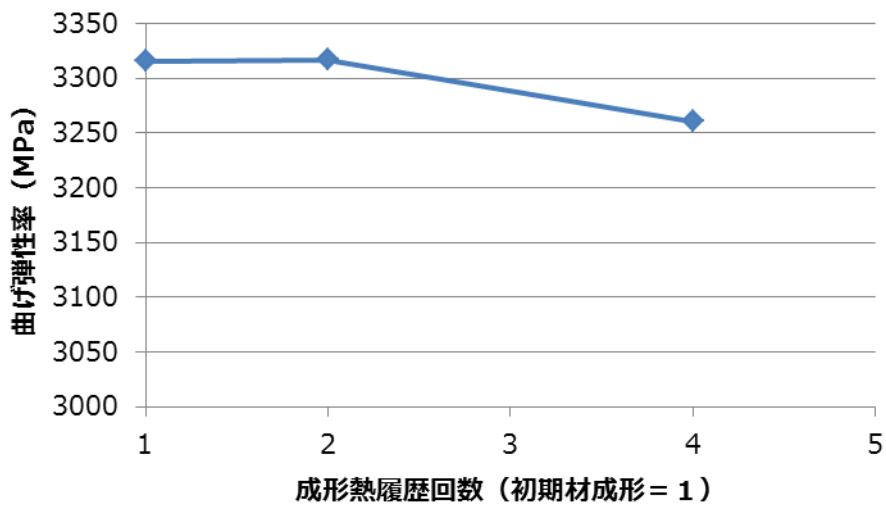


図 2-2-3(13) 成形熱履歴回数と曲げ弾性率(100%リグラインド)

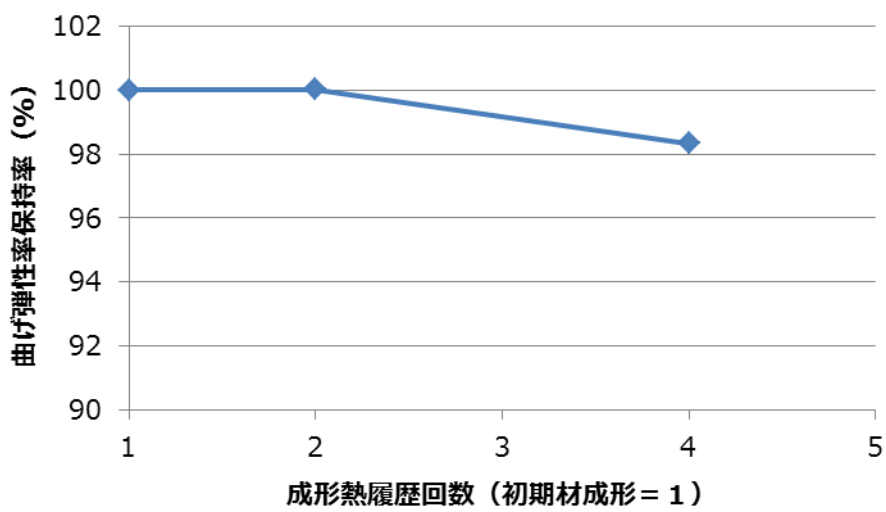


図 2-2-3(14) 成形熱履歴回数と曲げ弾性率保持率(100%リグラインド)

(1-3) 衝撃試験結果、成形熱履歴による変化

図2-2-3(15)に成形熱履歴回数に対するシャルピー衝撃強さの変化を、図2-2-3(16)に、それらの保持率を示す。曲げ特性と同様に、成形熱履歴4回(繰返し成形3回)においても、98%以上の保持率を示している。

CNF複合樹脂において、衝撃強さに影響を与えるのは、バルク樹脂の劣化度合いはもちろんのこと、CNFの含有率、その分散性、バルク樹脂との密着(接着)性だけでなく、セルロースナノファイバーの繊維径、アスペクト比、繊維単体の形態であると考えられている。従って、更に繰返し成形を重ねることにより、セルロースナノファイバーの破断・裁断により解砕・解繊状態が進み最適な形状・形態が保持できなくなり、所望の性能が出ない可能性もあると考えられるので、今後は、それらの検証を進めていく。

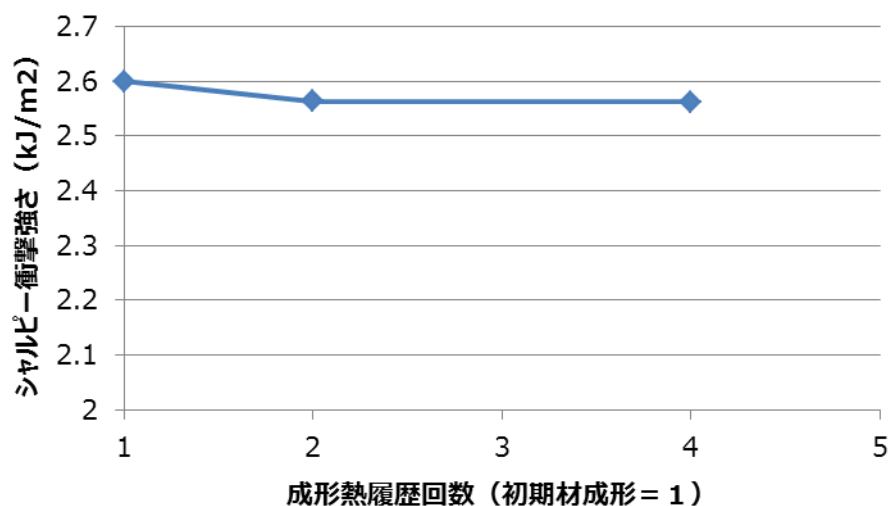


図2-2-3(15) 成形熱履歴回数とシャルピー衝撃強さ(100%リグラインド)

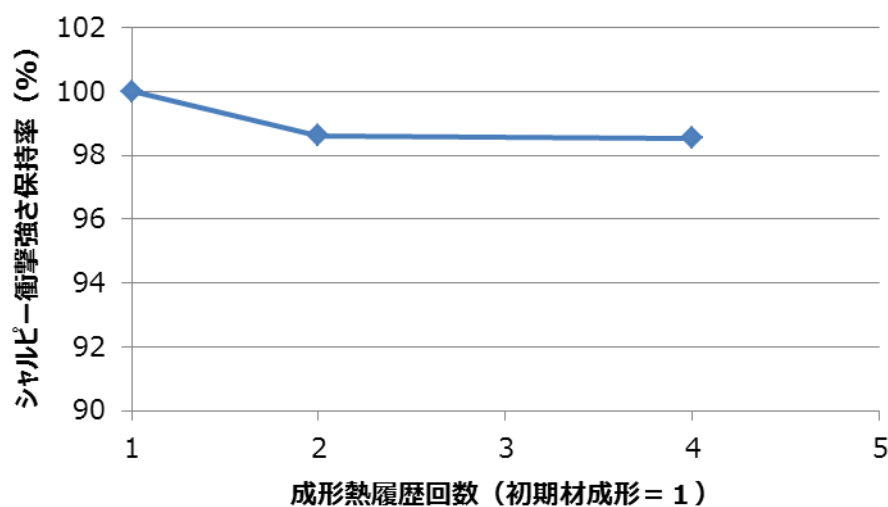


図2-2-3(16) 成形熱履歴回数とシャルピー衝撃強さ保持率(100%リグラインド)

(1-4) MFR(メルトフローレート)測定結果、成形熱履歴による変化

図2-2-3(17)に成形熱履歴回数に対するMFRの変化を、図2-2-3(18)に、それらの保持率を示す。MFRの上昇は、ベースとなるバルク樹脂の分子劣化による分子量低下や、含有繊維の破断・断裂等に起因するが、ここまでの成形熱履歴では、MFR値は、5%までの情報に留まっており、2~3倍程度以上の場合で対策が必要となるといわれていることに対し、リサイクル成形的には問題ないレベルである。

MFRについても、今後、更に成形熱履歴回数を重ねることと、家電適用市場回収を想定した検証も必要であり、検証を進めていく。

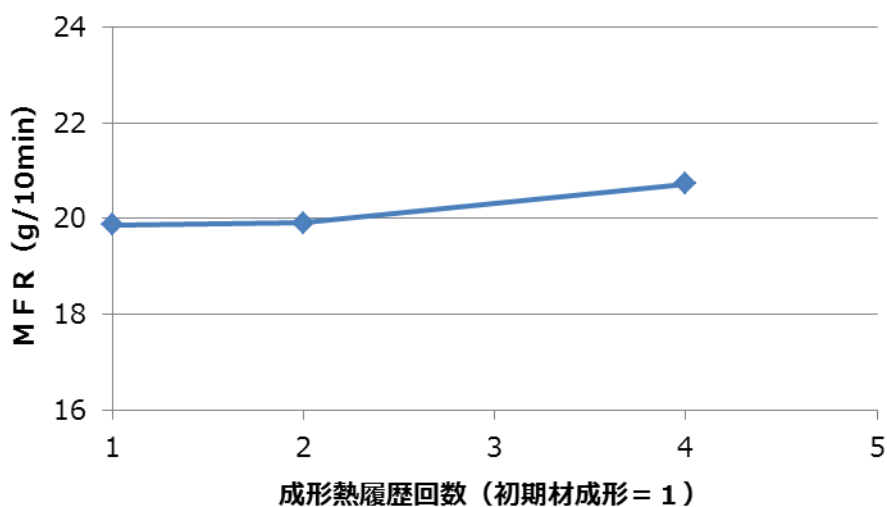


図2-2-3(17) 成形熱履歴回数とMFR(100%リグラインド)

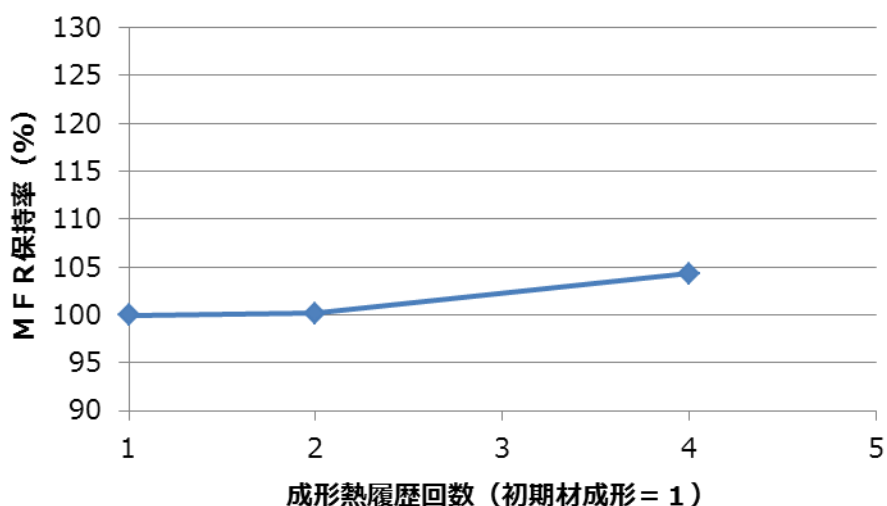


図2-2-3(18) 成形熱履歴回数とMFR保持率(100%リグラインド)

(2) 黄色度、黄変度測定

今回は、非着色のナチュラルペレットを対象に、リサイクル性能の検証を実施したので、着色の影響のない、CNFの熱履歴による色の変化を検証した。成形熱履歴による黄色度、黄変度を測定した。

測定方法：JIS K 7373に基づき、黄色度YI、黄変度 Δ YIを計測した。

測定装置：色彩色差計 CR-400(メーカー：コニカミノルタ)

光源：C光源

測定箇所：ダンベル試験片の中央部

表2-2-3(5)に、成形熱履歴回数ごとの、黄色度、黄変度を示す。黄変度は、初期材成形品を基準として計算した。

表2-2-3(5) 黄色度と黄変度(JIS K 7373)

成形熱履歴回数	1	2	4
黄色度YI	64.372	65.364	69.143
黄変度 Δ YI	0	0.992	4.771

この黄変度と、引張強さの相関を検証した。ABS-CNFにおける黄変度と引張強さ保持率の相関図を、PP-CNF15%(ナチュラル系)での事例と併せて、図2-2-3(19)に示す。いずれも、両者には強い相関があることが示された。

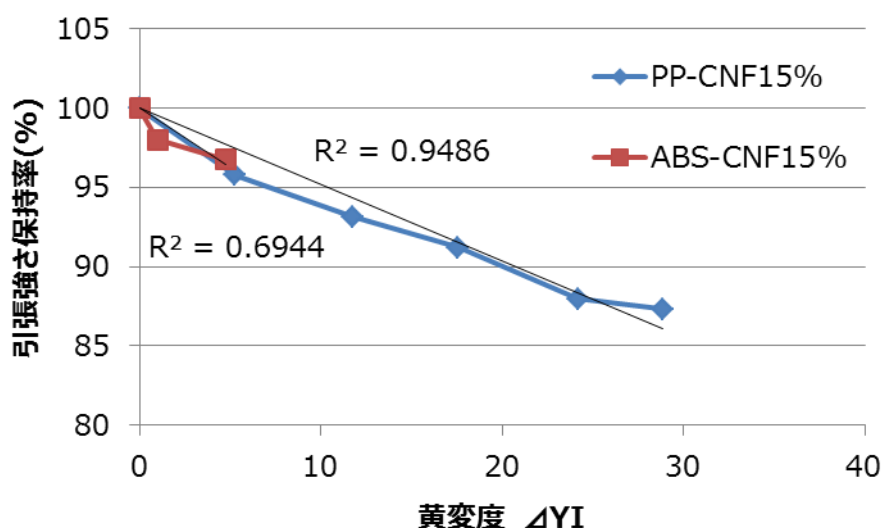


図2-2-3(19) ナチュラル系CNF複合樹脂の熱履歴回数による黄変度と引張強さ保持率との相関

(3) 添加剤分析

熱可塑性樹脂は、その多くは製品化するために、射出成形により金型内で賦形させるが、この時に樹脂を熔融することにより、熱酸化劣化を生じる。この劣化を抑制するために、汎用プラスチックや汎用エンジニアリングプラスチックでは、加工熱安定剤がバージンペレットに添加投与されている。また、光や紫外線等に曝露されることに対する劣化を抑制するための安定剤(酸化防止剤など)が通常、添加投与されている。

まず、ベース樹脂に含有されている酸化防止剤、熱安定剤の定性分析、定量分析を行い、熱履歴によるこれらの消耗度合いを検証した。定性分析は、バージンペレットを試料として、ガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)法および高速液体クロマトグラフ(HPLC)法にて実施した。

次に、定性分析結果により分析された添加剤の定量分析を、(1)バージンペレット、(2)バージンペレット100%の成形品、(3) (2)の100%粉碎材の成形品に対して実施した。定量分析は、HPLC法にて実施した。

ここでは、代表的な2種の添加剤の分析結果を、図2-2-3(20)に示す。横軸は成形熱履歴回数を示し、バージンペレットの場合を0としている。リン系加工熱安定剤は、成形熱履歴ごとに消耗しており、更に成形熱履歴を繰り返すと残量がなくなることが予想できる。一方、フェノール系添加剤(酸化防止剤)の消耗による減少は少ない。このことから、リン系安定剤は、成形時の樹脂本体の熱酸化劣化を抑制するための効能を発揮していると考えられる。一方、フェノール系添加剤は、成形熱履歴への寄与は少ないものの、リン系の効能発現を効果的に助長することと、成形後の劣化抑制に寄与することが知られており、これらの活用によりベースとなる樹脂本体のリサイクル性能を維持・向上させることが期待でき、今後検証を進めていく必要がある。

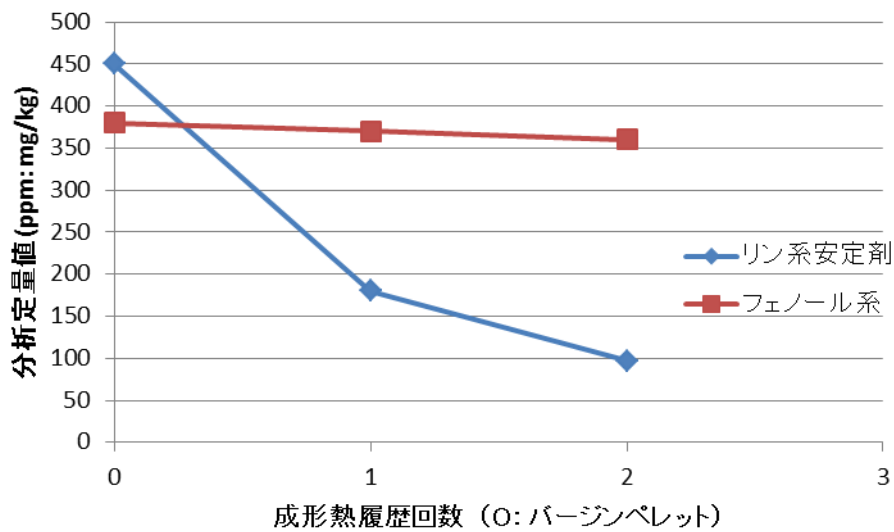


図2-2-3(20) ベースとなるニートレジンの成形熱履歴による含有添加剤量の変化

(4) 強度目標の設定

今回、CNF-ABSに対して、成形熱履歴回数は4回まで実施し、機械物性等の低下は数%程度で、概ね95%以上を保持している。このことより、今後は、標準サンプルの粉碎材100%を5回繰返し成形したとき、初期材を100%とした物性保持率(引張強さ、曲げ弾性率、など)で、90%以上を強度目標とする考え方をベースに、検証を進めていく。図2-2-3(21)に成形熱履歴回数と物性保持率の関係を表す概念図を示す。

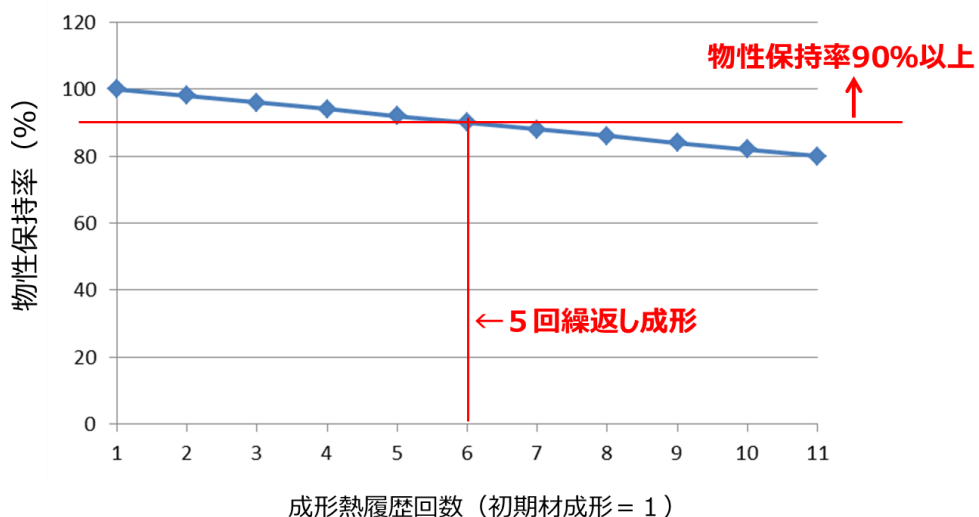


図2-2-3(21) 成形熱履歴回数と物性保持率の関係(概念図)

2-2-4. 結言

CNF複合樹脂の再生リサイクル性能の検証として、家電への適用頻度が高いPP樹脂に対して、適用樹脂種の拡大を図るべく、同じく家電適用頻度の高いABS樹脂に対する検証に取り組んだ。今回は、成形熱履歴回数は4回まで実施し、機械物性等の低下は数%程度で、概ね95%以上を保持しており、マテリアルリサイクルの可能性を見出した。一方、ベースとなる樹脂に元々処方されている酸化防止剤などの安定剤・添加剤は、成形熱履歴により大きく消耗するものもあり、物性低下抑制や物性回復を目指したマテリアルリサイクルのための再生処方が必要であることがわかった。

家電適用想定の世界回収イメージでのリサイクル性能の実証は今後の課題であり、熱履歴回数の増加や、経年劣化の想定評価を進めることにより劣化モードの検討検証を実施することに加え、リサイクル時のCNFの挙動と劣化との関連性の分析・観察等も実施し、これらの劣化の抑制を図ることにより、リサイクル性能を更に高める処方・工法・工程の検証を実施していく。

【参考文献】

- 1) 野田康祐、山部昌：成形加工シンポジア 2006、219-220(2006)

3. 来年度の取組み

来年度は取組みの2年目に当たり、CNF複合樹脂の展開に向けた家電リサイクル品からの回収選別性能の見極めと向上のための技術開発、および再生リサイクル性能の見極めと向上のための技術開発、評価検証、実証実験を行う。それぞれの項目について、取組み内容、目標、検討内容を以下に示す。

(1) CNF複合樹脂選別工法の開発・検証

(取組み内容)

- ・近赤外分光を用いた量産装置ベースでの回収率、回収品純度の評価、確認
- ・CNF複合樹脂種の拡大に向けた識別精度向上の技術開発取組み

(目標)

- ・高速選別：コンベアスピード3m/sでの検出実証完了（選別実証は31年度）
樹脂種(白色系)：CNF-ABS、CNF-PP、PP、ABS、PS
- ・濃色系樹脂の検出可能性検証

(検討内容)

- ・PS/ABS判別精度向上に向けた、赤外線強度・分解能向上の検証を実施。
- ・コンベアスピード3m/sでの実験環境を構築し、現在、量産適用されている装置と同等条件で評価。

(家電由来シュレッダーダストとCNF複合樹脂を混ぜて検証)

- ・濃色系樹脂で近赤外線／中赤外線による検出性能検証

(2) CNF複合樹脂再生工法の開発・検証

(取組み内容)

- ・繰返し成形リサイクル時でのCNF挙動の検証と添加剤再生処方の工法検証と、劣化抑制効果の確認検証
- ・長期(使用品)のリサイクル性能の物性回復工法・処方の検証

(目標)

- ・家電リサイクル想定での再生処理工法の開発工法の見極め完了
- ・再生リサイクル工程の最適化検証

(検討内容)

- ・リサイクル時の CNF 挙動の詳細分析検証と、リサイクル性能(機械物性等)との相関について検証検討を実施。
- ・家電リサイクル想定で、再生性能を向上させる処方・工法を実現させる工程を検討し、実験・検証を進める。

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。