

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

平成 31 年 3 月

トヨタ車体株式会社

## 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う。

今年度は 4 つの点に着目した。1 つ目はリサイクルを行うことを前提に、CNFRP を用いた部品製造を行う際できる限り CNFRP を劣化させないで射出成形できる条件の確認、2 つ目は部品製造工程に於いて発生する CNFRP の端材のリサイクル性についての検証、3 つ目は CNFRP を使った部品が実際に使用され廃棄されるとき CNFRP の性能の検証、4 つ目は市場から回収された CNFRP をリサイクルするための手法の検討である。

まず CNFRP を劣化させることなく射出成型できる最適な成形条件を見出した。大きな部品の成形、ホットランナーの使用により、最適な成形条件が狭くなることが分かった。今回の検討では最適製造条件を、CNFRP の原料であるペレット (CNF 補強ポリプロピレン：PP-CNF) 含水率 0%、成形温度 210°C から 220°C、滞留時間は 5 分以内とした。

次に工程内リサイクルについて、PP-CNF を射出成形し、CNFRP を製造する。それを粉砕し、粉砕したものを PP-CNF として再度射出成形に供した。5 回リサイクルを行ったものでも著しい物性の低下は見られなかった。ただしフォギング性の悪化や色変化が見られたため、使用部位によっては配慮が必要だといえる。

さらに自動車部品に使用される CNFRP は様々な環境に晒される。その際の CNFRP の劣化度合いについて促進劣化試験を行い検討した。その結果物性を大きく変化させるような劣化が起こっていないことがわかった。しかし CNF に起因する外観の色の変化が見られた。外観部品にリサイクル材を使う際に注意が必要である。

最後に市場回収された CNFRP のリサイクル方法として、部品使用後も CNF の性能劣化は見られないので、マテリアルリサイクルを行い自動車部品として再活用できる可能性が示唆された。その際、CNFRP の劣化状態に合わせて PP-CNF の性能調整を行う。またシュレッターダスト化される部品については CNFRP を選別する技術確立が重要である。

## Summary

Cellulose nano fibers (CNF) as reinforcement in thermoplastic composites have been developed for using car components. The potential environmental benefit of using CNF for making car components lighter has been expected from a life cycle assessment (LCA) analysis view point. Recyclability of CNF has to be verified qualitative data on the environmental impact of products through the entire life cycle, from gathering of resources to manufacturing, use, and disposal/recycling, calculated by (LCA) method. However CNF reinforced plastic (CNFRP) has no data of recycling. This work has investigated recycling CNF from car components.

In this year, four projects have been summarized from CNF recycle point of view. First, we found the appropriate condition for the injection process hardly deteriorating CNFRP. Second, the possibility of recycling edge materials from CNFRP in the injection process were investigated in relation to mechanical properties and appearance defects. Third, the properties of used car components made from CNFRP were investigated in terms of accelerated deterioration tests. Finally, methods for recycling were investigated for used car components with CNFRP which were collected from a market.

As results, the appropriate condition for the injection process of CNFRP was determined using dry pellets of polypropylene reinforced CNF (PP-CNF), optimum molding temperature of 210 to 220 degree C and staying time in injection process shorter than five minutes.

Same CNFRP was repetitively used and injected to make test specimens for investigating the possibility of recycling edge materials from CNFRP. There was no change of mechanical properties but decreasing fogging resistance and changing color of CNFRP. Applications have to be considered to use edge materials from CNFRP.

CNFRPs used for car components were exposed to various environments. As results of accelerated deterioration tests, there was no change of mechanical properties. However, the color of CNFRP was getting darker caused by CNF. It was considered using recycling CNFRP for apparant parts.

Used car components with CNFRP which were collected from recycled plastic market were able to be used as recycled PP-CNFs because there was no significant change of CNF. However, it was revealed that the plastic part of

PP-CNF was deteriorated through environmental exposition so that it needed using additives to recover its original property. It is important to establish method of recovering CNFRP from dust of abandoned automobile shredder.

## 目次

1	CNFRP 自動車部品製造時における最適な成形条件の検討.....	6
1.1	自動車部品製造時の射出成形条件（温度、滞留、水） と諸性能の関係 .....	6
1.1.1	水分と射出条件による影響 .....	8
1.1.2	外観品質への影響.....	26
1.1.3	型形状の影響.....	37
1.2	金型腐食性 .....	40
1.3	まとめ.....	45
2	工程内リサイクル性の検証 .....	50
2.1	リサイクル回数と物性.....	52
2.1.1	検討条件.....	52
2.1.2	物性変化 .....	57
2.2	破砕物の形状、成形体外観 .....	62
2.2.1	破砕方法 .....	62
2.2.2	破砕スピードと破砕状況 .....	64
2.3	モルフォロジーの変化検証 .....	70
2.4	フォギング性評価.....	73
2.5	金型転写性評価 .....	77
2.5.1	金型転写性検討のための型構造検討.....	77
2.5.2	射出成形条件の検討.....	79
2.5.3	成形体の外観.....	79
2.5.4	金型転写性の評価方法と結果.....	81
2.6	まとめ.....	87
3	部品として使用された後のリサイクルの考え方検証.....	88
3.1	部品使用部位における環境条件の分類.....	88
3.2	耐熱試験 .....	92
3.2.1	テストピースを用いた試験 .....	92
3.2.2	部品形状を用いた試験 .....	95
3.3	耐湿熱試験 .....	106
3.3.1	テストピースを用いた試験 .....	106
3.3.2	部品形状を用いた試験 .....	114
3.4	耐光試験 .....	119

3. 4. 1	成形体作製 .....	119
3. 4. 2	試験方法 .....	119
3. 4. 3	試験結果 .....	119
3. 5	耐候試験 .....	122
3. 5. 1	耐候試験（促進劣化試験） .....	122
3. 5. 2	耐候試験（屋外曝露試験） .....	124
3. 6	まとめ .....	124
4	市場回収 CNFRP のリサイクル手法提案 .....	126
4. 1	リサイクル最新技術動向の調査 .....	126
4. 2	市場回収 CNFRP のリサイクル手法提案 .....	126
4. 2. 1	繊維補強プラスチックのリサイクル .....	126
4. 2. 2	市場回収プラスチックのリサイクルに必要な技術 .....	127
4. 2. 3	自動車プラスチック部品のリサイクル .....	135
4. 3	まとめ .....	138
5	総括 .....	139

## 1 CNFRP 自動車部品製造時における最適な成形条件の検討

セルロースナノファイバー (Cellulose Nano Fiber) (以下「CNF」という。) でポリプロピレン (Polypropylene) (以下「PP」という) を補強した材料 PP-CNF (CNF 補強ポリプロピレン) を開発した。この PP-CNF を用い製造されるセルロースナノファイバー強化樹脂 (Cellulose Nano Fiber Reinforced Plastic; CNFRP) (以下「CNFRP」という。) のリサイクルについて考える。部品製造時には射出成形を行うが、スプルー、ランナー、ゲートといった製品と関係ない部分は廃棄物となる。また製品として規格を満足しなかったものも廃棄物となる。これらを活用するためには、例えば PP-CNF の射出成形時の熱による劣化を抑えることが重要となってくる。そこで、PP-CNF がどのような条件で成形されると、性能を低下させるか明らかにするとともに、PP-CNF の最適な成形条件を決め、成形時に廃棄される PP-CNF を再度製品として使うことを目的とした。

また、射出成形時の金型構造および金型素材への影響を考える。射出成形金型には、様々な大きさのゲート形状が存在し、その形状やサイズによって、熔融樹脂流動時のせん断発熱が異なってくる。また、サイズが大きな自動車部品では、製品と関係のないスプルー、ランナー、ゲートなどが大型化し成形の歩留まりが悪くなる傾向にある。そのため、スプルー、ランナー、ゲートが存在しない加工方式であるホットランナーを用いる傾向にある。しかしホットランナーはコールドランナーと比べ、長時間 PP-CNF が熱に曝され、その性能の低下が懸念される。さらに熱の影響が金型素材の腐食にも影響が及ぶと考えられる。そこで本章では、金型構造および金型素材への影響を明確にすることとした。

### 1.1 自動車部品製造時の射出成形条件 (温度、滞留、水) と諸性能の関係

自動車部品の射出成形工程では、図 1.1.1 に示すように射出成形時に発生するスプルー、ランナー、ゲートや規格外品は、回収し、ペレット形状に粉砕することで工程内リサイクルを行っている。この、工程内リサイクルを行うプロセスの中で、PP-CNF がどのような条件下で劣化をするのか、またその際の CNFRP としての物性や外観に与える影響を明確にすることとした。さらに、射出成形工程における金型形状や金型素材への影響も把握することとした。

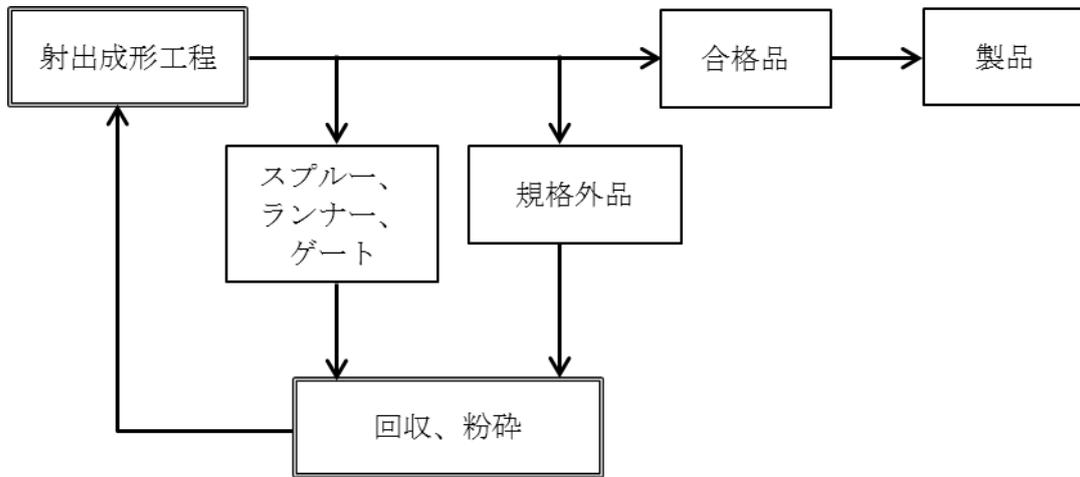


図 1.1.1 自動車部品の射出成形工程における工程内リサイクル

### 1.1.1 水分と射出条件による影響

平成29年度での報告では、射出成形工程におけるPP-CNFの劣化因子として、成形温度と滞留時間が大きく起因していることが明らかになった。さらに工程内リサイクルにおけるPP-CNFの劣化に関わる条件を考えると、回収PP-CNFの水分率、粉碎条件、リサイクル回数などが挙げられる。特に、材料劣化に大きく起因する条件は、水分が重要と考えられる。そこで今回は、PP-CNFの材料水分率に対する、成形温度と滞留時間の関係を明らかにし、PP-CNFを劣化させず成形するための推奨成形条件を導き出すこととした。

#### 1.1.1.1 保管期間と含水率の関係

射出成形の工程内でリサイクルされるスプルーや規格外品は、ある一定量が溜まった後に一斉に粉碎され再利用されるのが一般的である。工程内に放置されると空気中の水分によって、CNFRPは吸湿し、含水率が上昇する。また、一定量が溜まり、粉碎されるまでの期間というのは、各工程別で異なり、季節要因によっても吸湿状況が異なると考えられる。そこで、CNFが最も多く水を吸湿すると考えられる高温かつ高湿度の季節6月から9月の3か月間、外気に触れる状態でPP-CNFを放置した時の含水率を測定した。PP-CNFは、物性測定用ダンベル形状の成形体を成形後、室内に24時間放置後粉碎したPP-CNF（以下「リサイクルPP-CNF」という。）で実施した。含水率の測定は、吸湿後のリサイクルPP-CNFを100℃24時間かけて乾燥し、前後の重量の差から求めた。含水率を測定した日の室内の温度と湿度を記録した。

表1.1.1.1.1に示すようにリサイクルPP-CNFの保管場所の温度、湿度および水蒸気量の値を示す。平成30年6月6日に梅雨入りし、7月9日に梅雨明けをしたが、水蒸気量としては梅雨明け後の7月10日が最も高かった。冬場の平成31年2月8日と比べても測定した3か月間は、水蒸気量が高く、吸湿しやすい環境下であることが分かる。

表 1.1.1.1.1 リサイクル PP-CNF の保管場所の温度、湿度および水蒸気量

日付	平成30年6月6日	6月7日	6月18日	7月10日	9月6日	平成31年2月8日
放置日数 (日)	0	1	12	34	91	—
温度 (°C)	21	25	20	31	26	8
湿度 (%)	72	65	70	50	52	60
水蒸気量 (g/m <sup>3</sup> )	13.2	15.0	12.1	16.0	12.7	5
備考	平成30年6月6日梅雨入り、7月9日梅雨明け					

PP-CNF を室内に保管した日数と含水率の結果を図 1.1.1.1.1 に示す。粉碎直後 (0 日後) の PP-CNF の含水率は約 0.4% であった。射出成形直後は、PP-CNF の事前乾燥を実施しているため成形体の含水率は 0% に近いと予想されるが、24 時間放置後に粉碎を実施しているため含水率 0.4% まで PP-CNF が吸湿したと考えられる。その後、1 日後、12 日後と含水率は上昇し、34 日後と 91 日後では、含水率が約 1.4% と変化はほぼなかった。つまり、約 30 日で含水率は、飽和したと考えられる。このように夏場の環境下では、1.4% まで含水率が上昇することは分かった。そこで、0.7%、1.0%、1.4% の PP-CNF を調製し (以下「吸湿 PP-CNF」という。)、射出成形条件の水準を振り CNFRP の劣化状態を把握することとした。

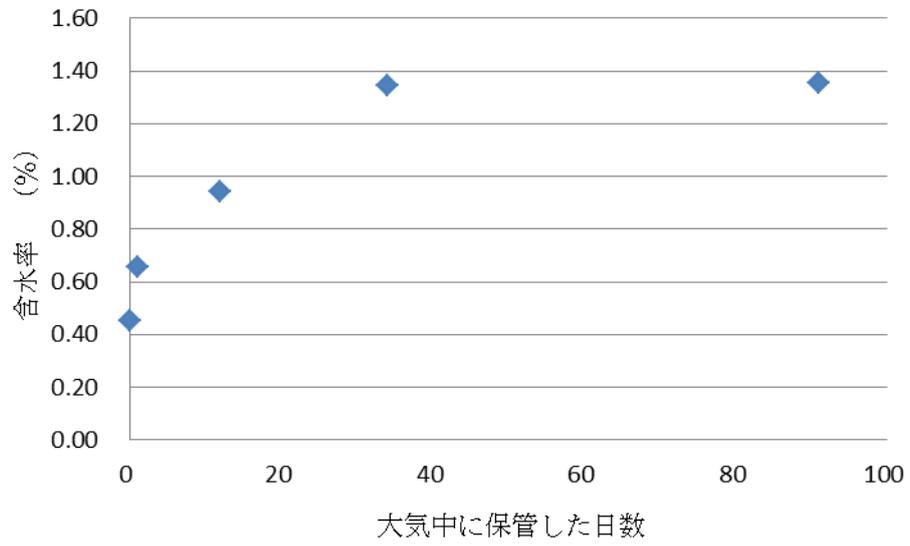


図 1.1.1.1.1 PP-CNF を大気中に保管した日数と含水率の関係

#### 1.1.1.2 吸湿 PP-CNF の射出成形条件の検討

吸湿後の PP-CNF の射出条件を表 1.1.1.2.1 に示す。含水率を 0.7%、1.0%、1.4%、成形温度を 180℃、190℃、200℃、220℃、240℃、熔融滞留時間を 0 分、3 分、5 分、10 分、15 分、30 分、45 分、60 分と水準を振り、機械強度の変化、外観変化、射出成形状況について検討を行った。含水率、成形温度、熔融滞留時間については、表 1.1.1.2.1 のように表記することとした。

表 1.1.1.2.1 材料の含水率および射出成形条件の規定

項目	略称
材料 成形条件	<p>含水率-成形温度-滞留時間</p> <p>含水率 (%) : 0.6、1.0、1.4                      成形温度 (°C) : 180、190、200、220、240                      滞留時間 (分) : 0、3、5、10、15、30、45、60</p> <p>例 0.7-200-30                      含水率 : 0.7%                      成形温度 ; 200°C                      滞留時間 : 30分</p>

### 1.1.1.3 各射出成形条件品の外観

含水率 1.0%および 1.4%の PP-CNF に関して、最もマイルドな成形条件である 180°C0 分においても、PP-CNF に含まれる水分の影響で射出計量時に樹脂が成形機から排出され成形ができなかった。一方、含水率 0.7%では成形が可能であったため、含水率 0.7%のみで検討を行った。図 1.1.1.3.1 に含水率 0.7%での射出成形体の外観や成形状況について示す。成形温度が高く、滞留時間の増加に伴い成形体は濃い茶褐色を示しており劣化の進行が示唆された。また、成形温度が高くなると滞留時に樹脂が成形機から排出されやすくなった。

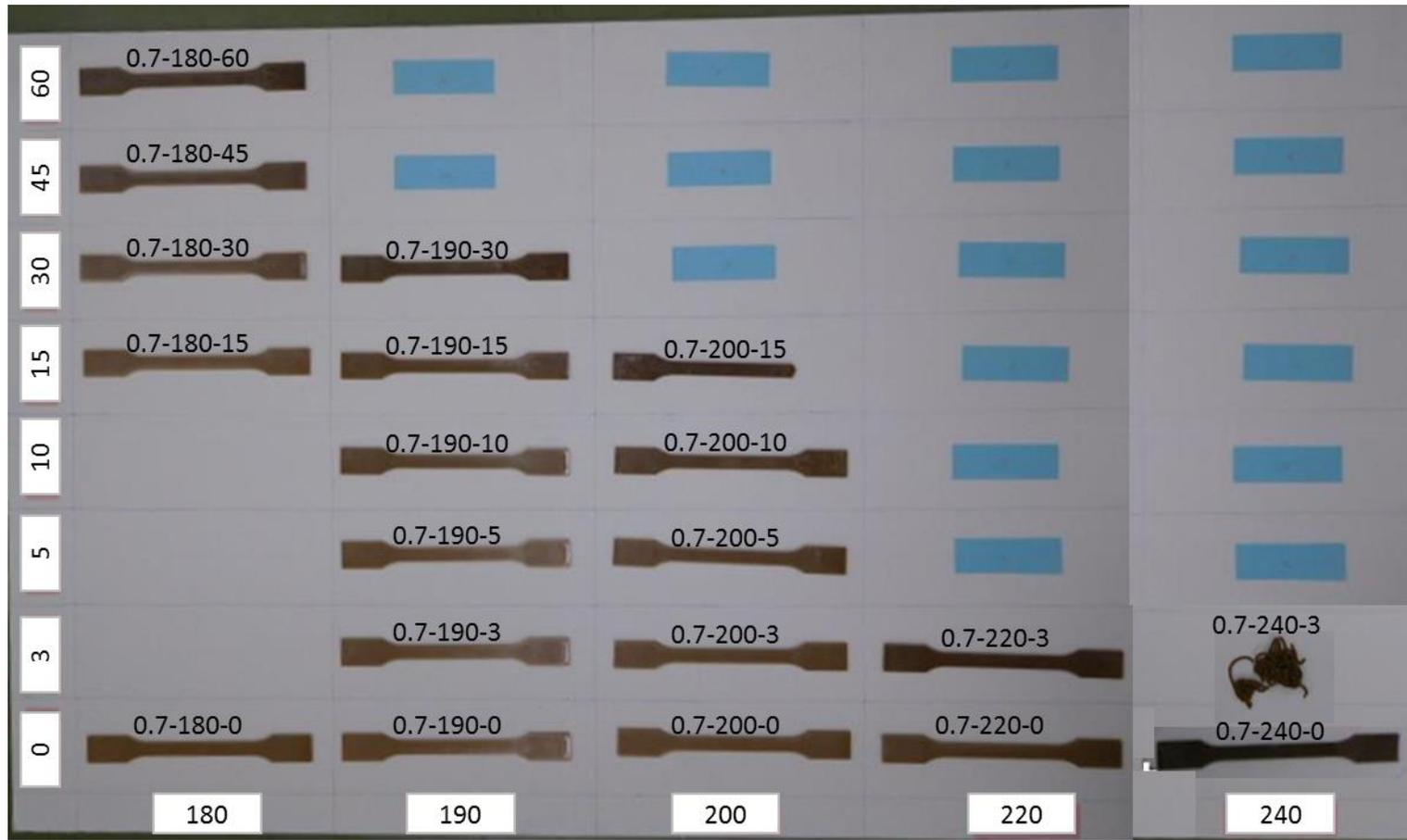


図 1.1.1.3.1 含水率 0.7%PP-CNF の射出成形状況

#### 1.1.1.4 各射出条件での機械特性

ISO527-1、ISO527-2に従い引張強度試験を行った。図1.1.1.4.1、図1.1.1.4.2、図1.1.1.4.3、図1.1.1.4.4、図1.1.1.4.5に含水率0.7%のPP-CNFを用いて各成形温度水準で滞留時間を変化させ成形した場合の引張試験結果を示す。これらの図に示す試験力(N)と変位(mm)のグラフは、見やすさを考え、試験ごとに0.5mmずつ変位スタート地点をずらして表示した。また、表1.1.1.4.1、表1.1.1.4.2、表1.1.1.4.3、表1.1.1.4.4、表1.1.1.4.5に引張特性における最大点試験力と破断点変位を示す。

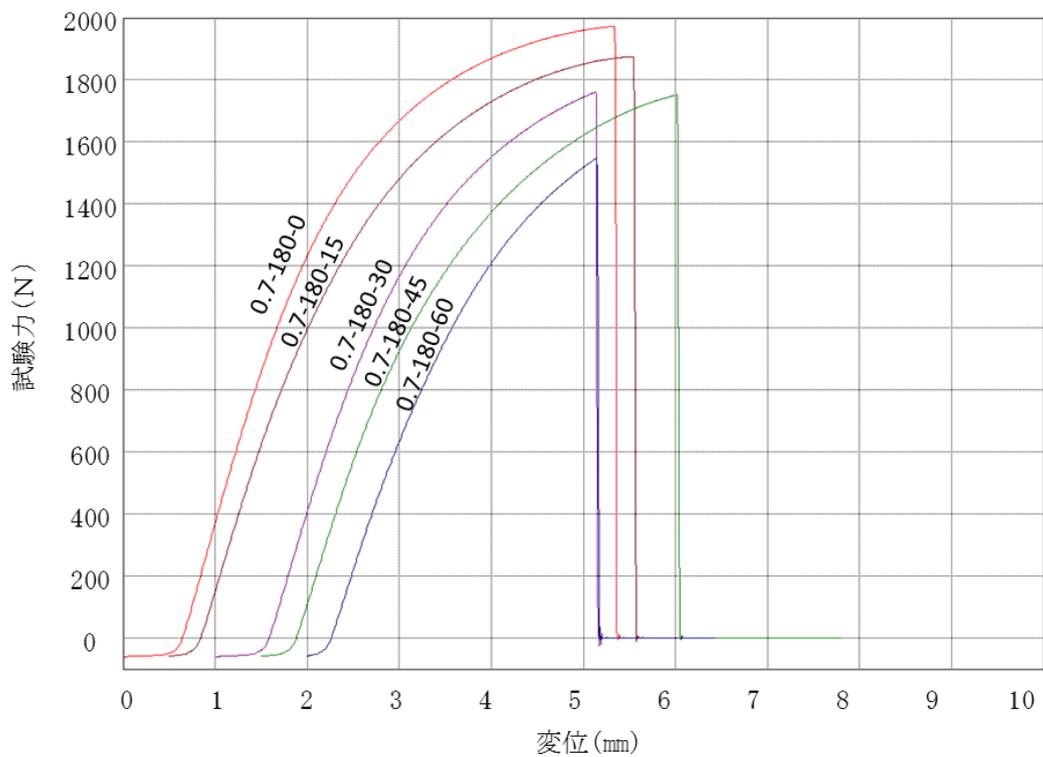


図 1.1.1.4.1 成形温度 180°Cにおける各滞留時間での引張特性

表 1.1.1.4.1 成形温度 180°Cにおける引張最大点試験力および破断点変位

水準名	最大点試験力 (N)	破断点変位 (mm)
0.7-180-0	1970	5.3
0.7-180-15	1880	5.0
0.7-180-30	1760	4.1
0.7-180-45	1750	4.5
0.7-180-60	1550	3.1

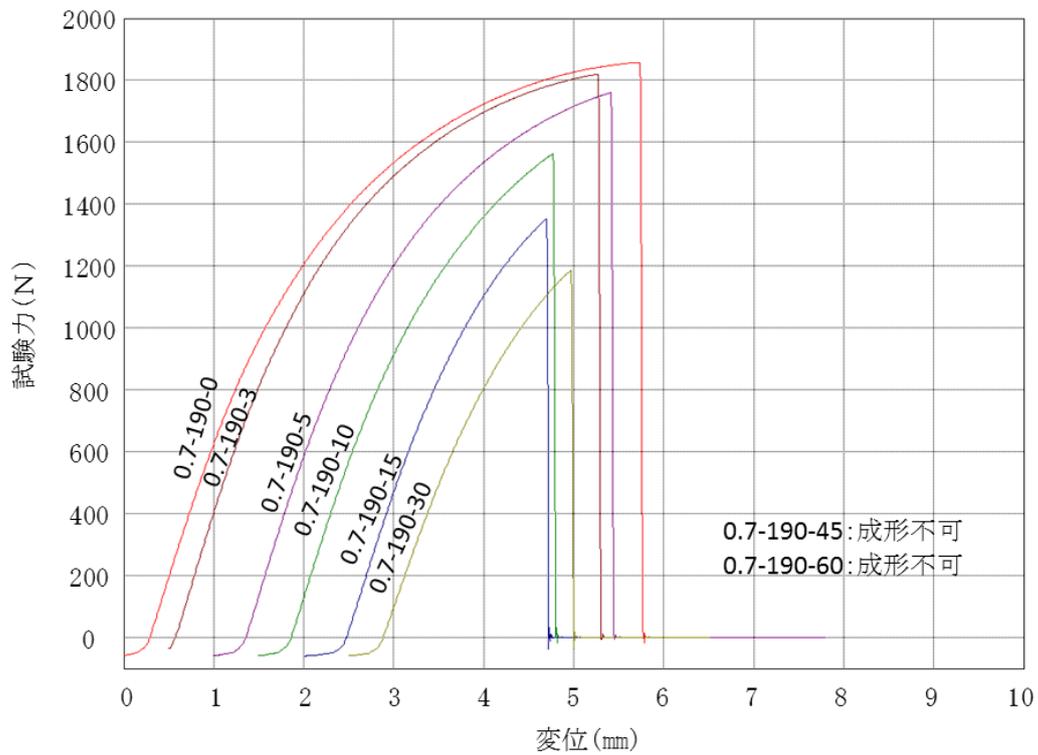


図 1.1.1.4.2 成形温度 190°Cにおける各滞留時間での引張特性

表 1.1.1.4.2 成形温度 190°Cにおける引張最大点試験力および破断点変位

水準名	最大点試験力 (N)	破断点変位 (mm)
0.7-190-0	1860	5.7
0.7-190-3	1820	4.8
0.7-190-5	1760	4.4
0.7-190-10	1560	3.3
0.7-190-15	1350	2.7
0.7-190-30	1190	2.5

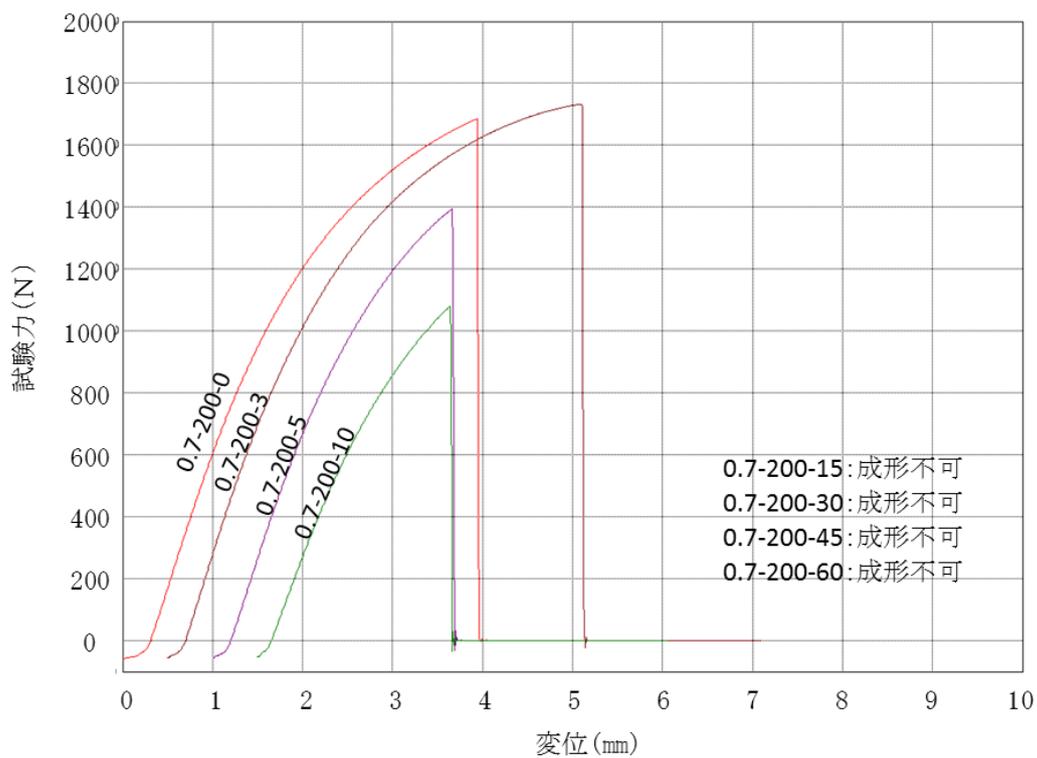


図 1.1.1.4.3 成形温度 200°Cにおける各滞留時間での引張特性

表 1.1.1.4.3 成形温度 200°Cにおける引張最大点試験力および破断点変位

水準名	最大点試験力 (N)	破断点変位 (mm)
0.7-200-0	1680	3.9
0.7-200-3	1730	4.6
0.7-200-5	1390	2.7
0.7-200-10	1080	2.1

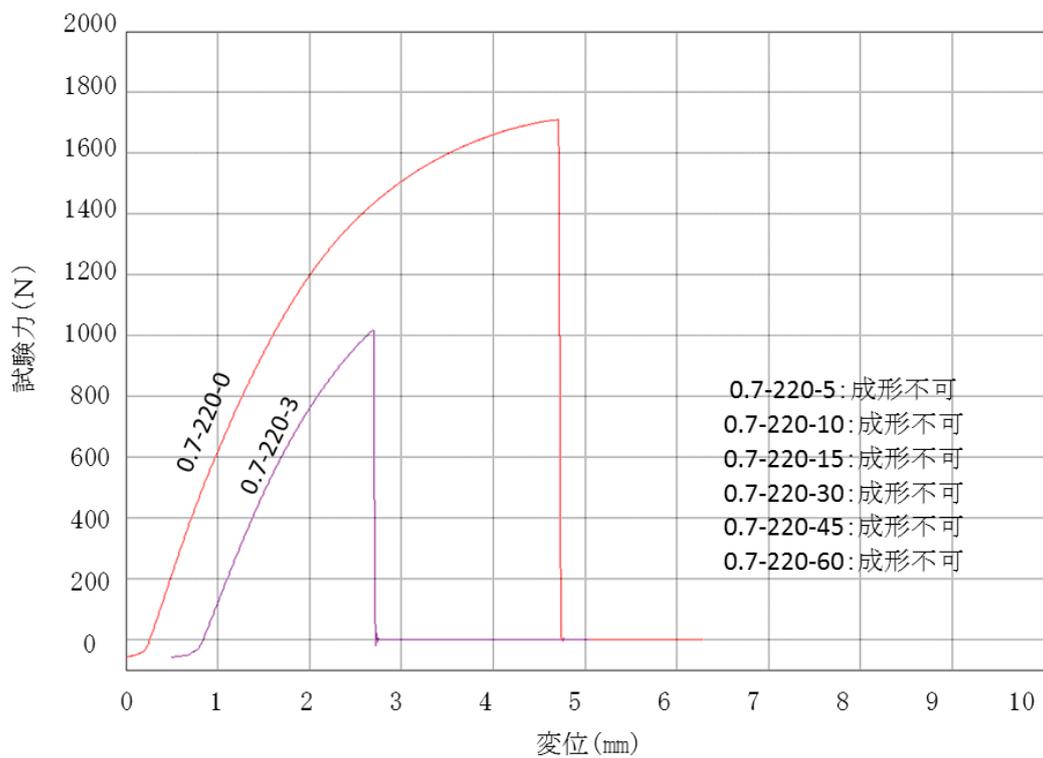


図 1.1.1.4.4 成形温度 220℃における各滞留時間での引張特性

表 1.1.1.4.4 成形温度 200℃における引張最大点試験力および破断点変位

水準名	最大点試験力 (N)	破断点変位 (mm)
0.7-220-0	1710	4.7
0.7-220-3	1020	2.2

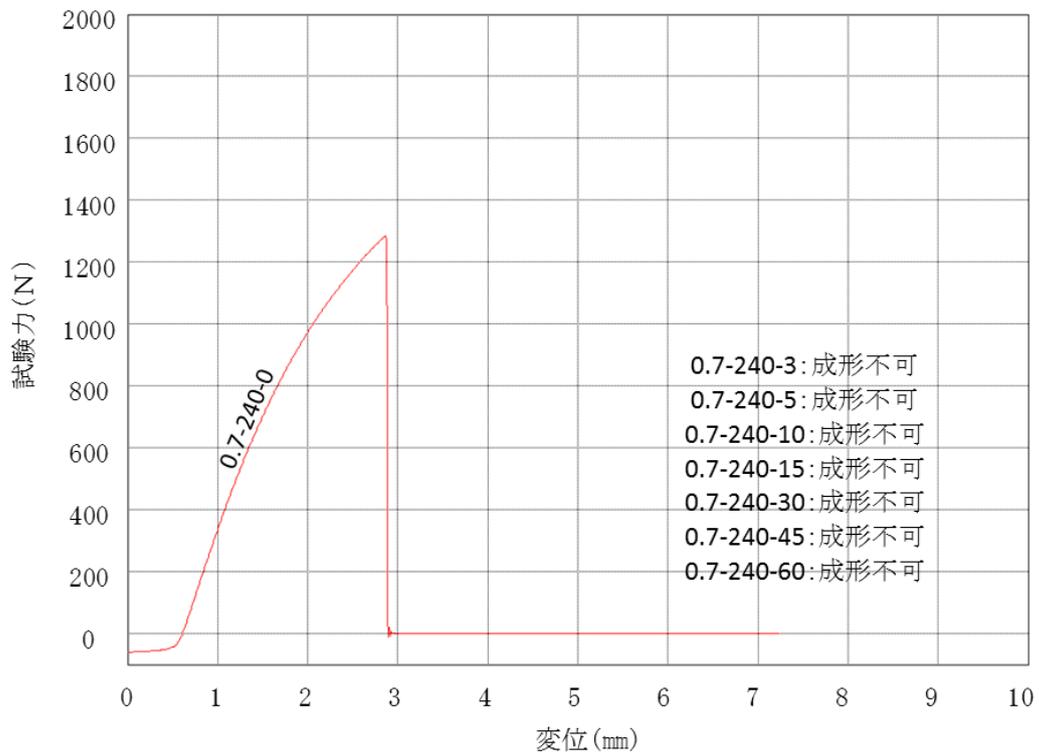


図 1.1.1.4.5 成形温度 240°Cにおける各滞留時間での引張特性

表 1.1.1.4.5 成形温度 200°Cにおける引張最大点試験力および破断点変位

水準名	最大点試験力 (N)	破断点変位 (mm)
0.7-240-0	1280	2.9

図 1.1.1.4.1 および表 1.1.1.4.1 の成形温度 180℃では、滞留時間が増加するに従い、引張強度が低下し破断伸びも小さくなる傾向が見られた。特に滞留時間が 30 分を超えると破断伸びが著しく低下している。

図 1.1.1.4.2 および表 1.1.1.4.2 の成形温度 190℃では、滞留時間が増加するに従い、引張強度が低下し破断伸びも小さくなる傾向が顕著になった。特に滞留時間 15 分以上になると、図 1.1.1.4.1 の成形温度 180℃滞留時間 0 分での引張強度に比べ 30%以上強度が低下した。

図 1.1.1.4.3 および表 1.1.1.4.3 の成形温度 200℃でも滞留時間が増加するに従い、著しく引張強度が低下し破断伸びも小さくなる傾向であった。特に滞留時間が 5 分以上で強度低下が顕著であった。

図 1.1.1.4.4 および表 1.1.1.4.4 の成形温度 220℃においても同様の傾向にあり、滞留時間 3 分以上で著しい強度低下が見られた

図 1.1.1.4.5 および表 1.1.1.4.5 の成形温度 240℃では、3 分の滞留時間で成形が不可能になった。滞留中に発生する PP-CNF 中の水蒸気に加え、セルロースの熱分解による発生ガスで成形機ノズルより熔融樹脂が自然に押し出されてしまったためである。また、滞留時間が 0 分でも著しい引張強度の低下、および破断伸びの低下が見られた。

以上より、含水率 0.7%の PP-CNF では、成形温度 180℃から 200℃程度、180℃では、滞留時間を 15 分以下、190℃では 5 分以下、200℃では 3 分以下に留める成形条件が望ましいことがわかった。

#### 1.1.1.5 推奨成形条件範囲と CNFRP 含水率の関係

図 1.1.1.5.1 に平成 29 年度に報告した含水率 0%PP-CNF、図 1.1.1.5.2 に今回検討した含水率 0.7%PP-CNF での射出成形温度と成形機内材料滞留時間の関係を示す。

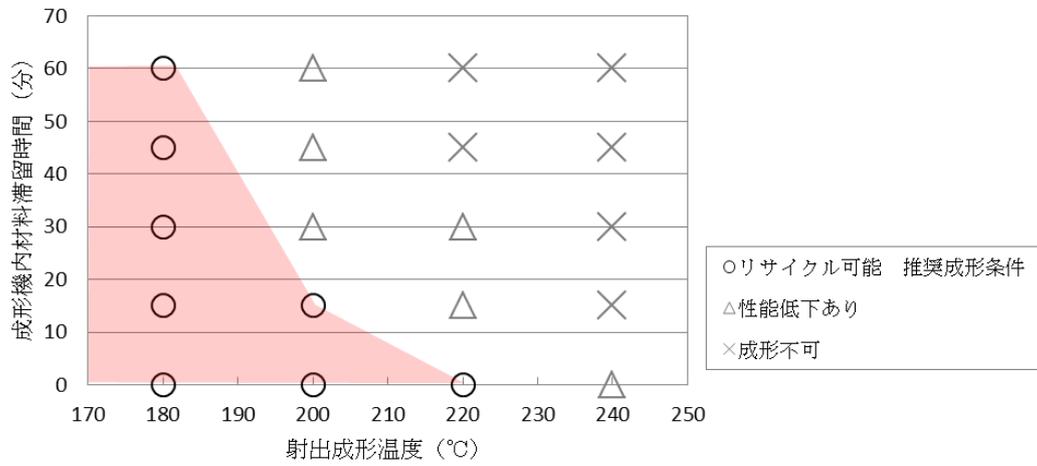


図 1.1.1.5.1 含水率 0%PP-CNF の推奨成形条件

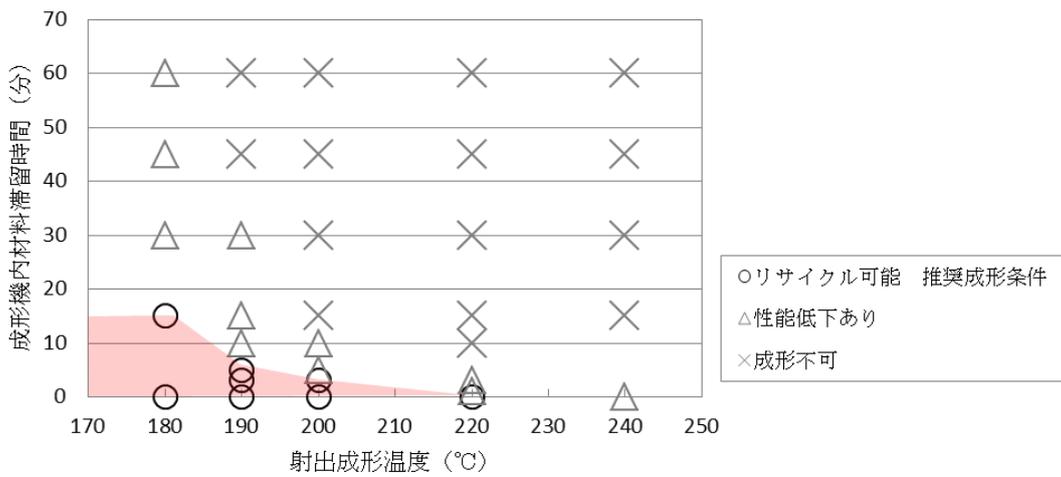


図 1.1.1.5.2 含水率 0.7%PP-CNF の推奨成形条件

図 1.1.1.5.1 および図 1.1.1.5.2 から分かるように、射出成形時の PP-CNF の含水率が高くなる、また成形温度が高くなる、射出成形機内での材料滞留時間が長くなることで性能低下することがわかった。これにより工程内リサイクルを行うための PP-CNF 推奨成形条件範囲は、図 1.1.1.1.1 のように一般環境下では吸湿する PP-CNF を乾燥して成形に供すること、成形加工条件は図 1.1.1.5.1 の赤く網掛けした条件内に設定することが重要であることがわかった。

## 1.1.2 外観品質への影響

1.1.1では CNFRP の力学物性および成形性が変わらない条件にて製造された製品および廃材を工程内リサイクル可能と定めた。その結果、成形温度、成形機内滞留時間、および材料の含水率についてそれらの範囲を推奨成形条件として明確にすることができた。CNFRP を意匠部品に適用する場合には外観品質も重要となるため、成形条件と外観品質の関係を確認しておくことが重要である。そこで意匠部品を想定した金型を用い、1.1.1で明確にした推奨成形条件内外で成形を実施し、外観品質も加味した推奨成形条件の検証を行った。

### 1.1.2.1 成形条件と外観品質の関係検証

外観品質検証のため自動車内装樹脂部品に用いられるシボ（皺）加工を施した平板形状金型を製作した。本金型を用いた成形体外観を図 1.1.2.1.1 に示す。シボパターンによる外観品質の違いを確認するため、1 回の射出成形で 2 枚の異なるシボ付平板（シボ A、シボ B）が成形できる仕様とした。成形体外観への成形材料の含水率の影響を検証するため 100℃、24 時間乾燥させた材料と、10℃、相対湿度 95%環境下で 150 時間吸湿させた材料の 2 種類を用いた。以後、乾燥させた材料を PP-CNF、吸湿させた材料を吸湿 PP-CNF と呼ぶ。

吸湿 PP-CNF については含水率測定を行った。各材料 50g をアルミカップに入れ、100℃、24 時間の条件で乾燥を行い次式から含水率を計算した。

$$\text{含水率(\%)} = (\text{乾燥前質量(g)} - \text{乾燥後質量(g)}) / \text{乾燥前質量(g)} \times 100$$

成形機は、ファナック(株)製の射出成形機 S-200i100B を用いた。各材料について成形温度の影響を検証するため、200℃、220℃、240℃の 3 条件にてそれぞれ成形を行った。なお、本実験では樹脂の滞留ではなく温度の影響のみを検証している。したがって比較的低温で外観に影響を与えないであろう成形温度 180℃、190℃の条件で成形は行っていない。



図 1.1.2.1.1 シボ付平板成形体

吸湿 PP-CNF の含水率測定の結果、含水率は 0.86%であることが分かった。各材料を用いた成形体外観を図 1.1.2.1.2 に示す。シボの違いにより成形体外観に顕著な差は見られなかった。すべての成形体においてゲートを中心にシルバーストリークと呼ばれる銀白色の条痕が認められた。この現象は吸湿 PP-CNF を用い成形した方が若干多く認められた。これは、材料中に存在する揮発成分とともに、吸湿 PP-CNF 内の水分も揮発したことが原因と考えられる。また成形体の色は成形温度が高いほど、焦げ茶色を呈しており、成形温度 240℃においては PP-CNF より吸湿 PP-CNF を用いた成形体の方が濃い茶色を呈した。これは PP-CNF 中に含まれる添加剤成分の変色とともに、セルロースの分解開始温度に近い温度に晒されることで CNF が一部変質し変色していると考えられ、その度合いは材料中に含まれる水分の影響もあることが示された。

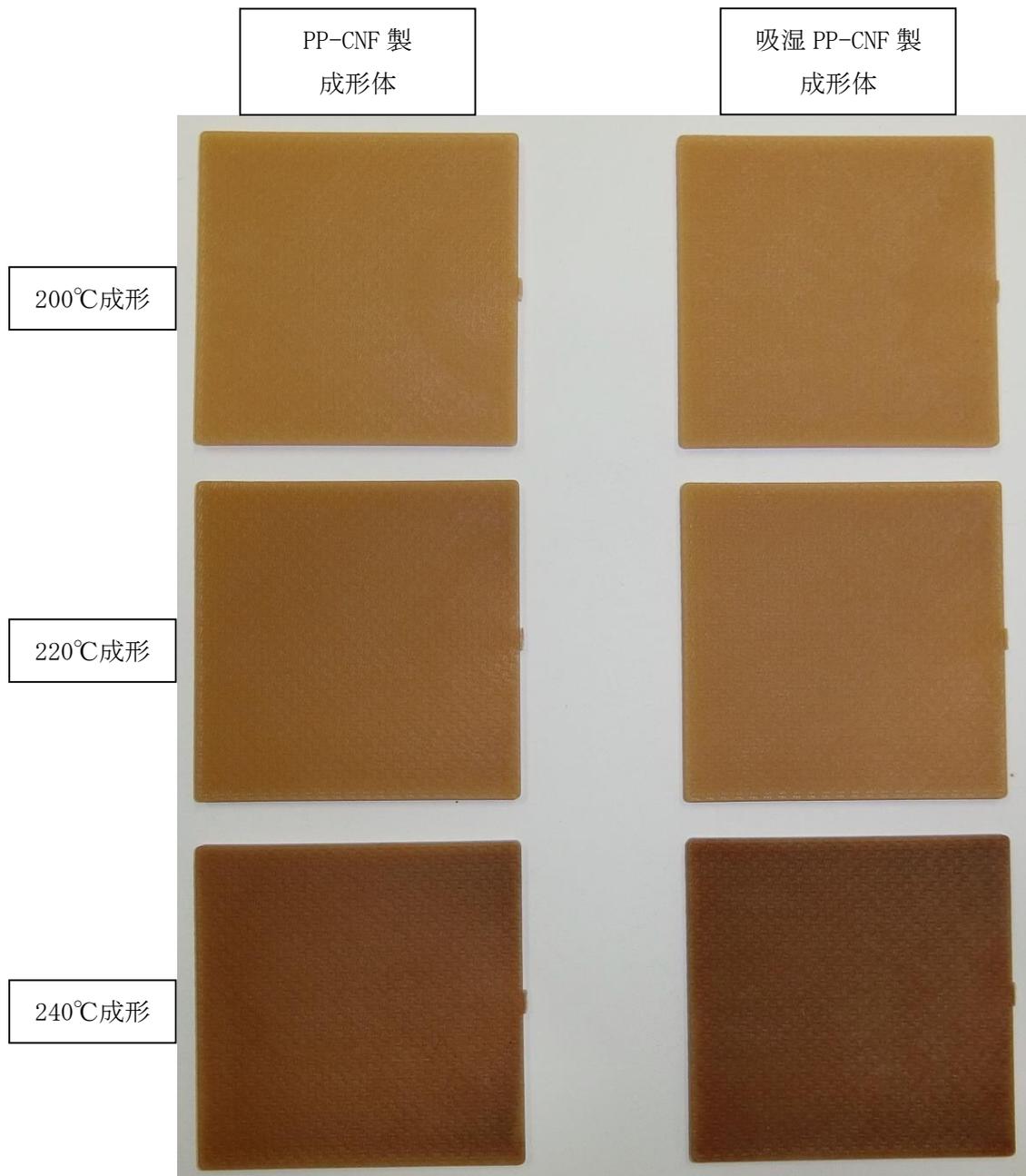


図 1.1.2.1.2 成形条件別の成形体外観（シボ A 平板）

図 1.1.2.1.3 に各材料を 240℃で成形した際の成形毎の外観変化を示す。シリンダー内の材料交換直後の成形を 1 ショット目とし、その後 5 回連続成形を行った。1 ショット目は 200℃成形とほぼ同等の外観色を示すが、成形毎に焦げ茶色への変化が認められる。この原因はショット毎の材料の熱履歴の違いであると考えられる。1 ショット目はシリンダー内の材料交換後すぐに成形を行ったため、CNF が高温に晒される時間が少ない。2 ショット目以降は徐々にシリンダー内で高温に晒される時間が長くなる。このため、成形毎に外観色が変わったと考えられる。尚、この現象は成形温度 240℃のみで見られた。このことから成形温度が高い場合、熱に晒される時間により外観品質が変化するため、220℃以下の成形が適していることがわかった。

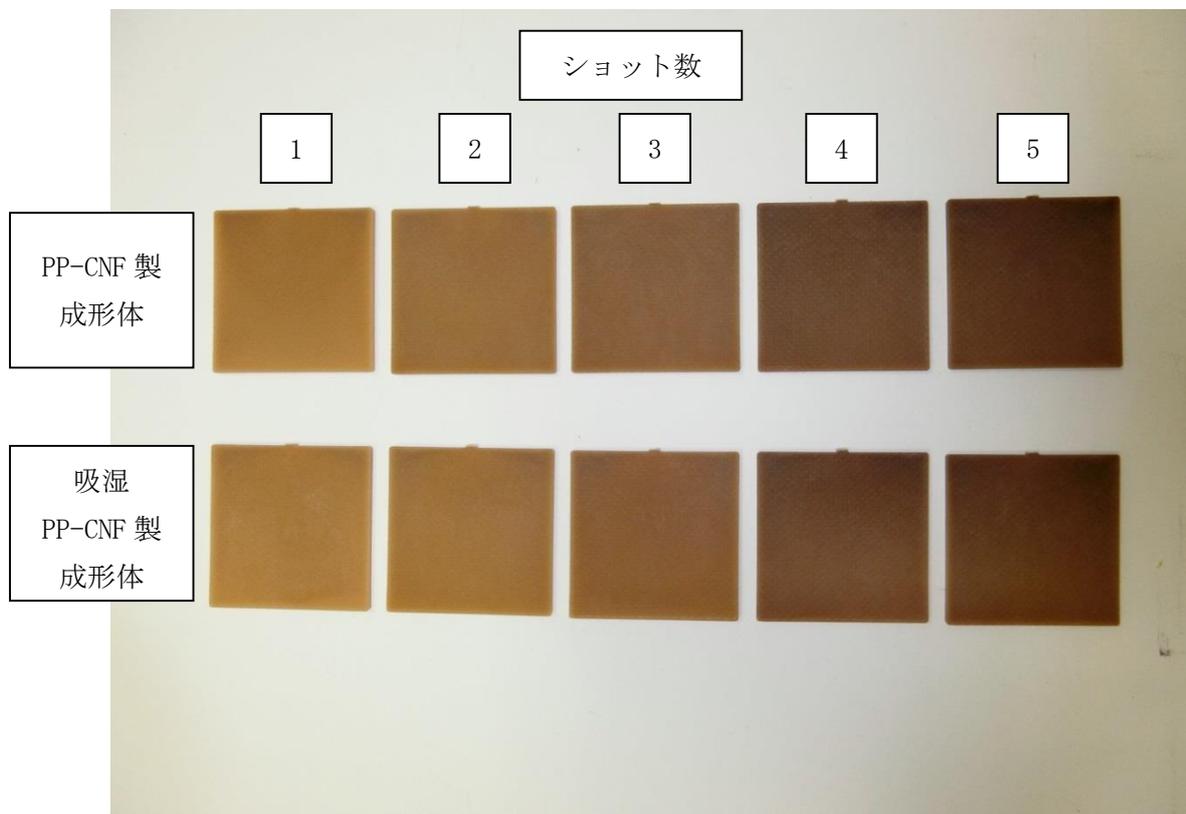


図 1.1.2.1.3 240°C成形体外観 (シボ A 平板)

また、本検証においても成形温度が高く、なおかつ吸湿 PP-CNF を用いた場合において成形性の悪化が認められた。図 1.1.2.1.4 に成形温度 240℃における材料交換時の写真を示す。シリンダーから材料を押し出す際に、材料から強い臭気を伴った白煙が生じた。この現象は成形温度が高いほどより顕著になった。材料内に含まれる成分の揮発によるものと考えられ、作業性の観点からもなるべく低い成形温度が適していると言える。



图 1.1.2.1.4 材料交换状况 (成形温度 240℃)

さらに成形温度 240℃においては、樹脂をシリンダー内部で溶かす際、射出成形機の先端部から樹脂が漏れでてくる現象が見られた。これにより樹脂を正確に計量することができなかつたため、射出成形の際、安定して同品質の成形体を得ることができなかつた（図 1.1.2.1.5）。これは樹脂温度の上昇により熔融粘度が下がつたためである。可塑化時の背圧を下げることににより多少改善できるが、その背反として樹脂中にガスを巻き込み、成形体外観に影響が出る可能性があるため注意が必要である。また吸湿 PP-CNF を用いた場合には熔融樹脂の漏れ出しとともに噴出が認められた。噴出の原因は、シリンダー内部で材料中の揮発成分の揮発と水分の蒸発により、シリンダー内部の内圧が高まるためであると考えられる。これらの現象から、成形温度は低く、なおかつ乾燥した材料を用いることが重要であると言える。



図 1.1.2.1.5 樹脂漏れ状況 (成形温度 240℃)

以上より、成形体外観品質および成形性の観点から推奨される成形条件を明らかにすることができた。成形体外観色の安定化、および材料からの揮発成分による外観不良、成形不良の抑制のためには、十分に乾燥した材料を用い、220℃以下の温度で成形することが重要であることが分かった。またこの推奨成形条件は1. 1. 1での検証結果と同様であった。

### 1.1.3 型形状の影響

CNF の適用は自動車の様々な部品で検討される。一般的に射出成形する際の孔径は成形部品サイズにより異なるが、1 mm以上のものを使う。部品の形状、特に薄肉成形を行う場合は  $\mu\text{m}$  オーダーの孔を用い成形する。この際、材料へ非常に高いせん断力が働き劣化を引き起こす可能性が懸念される。そこで、PP-CNF を成形する際に  $\mu\text{m}$  オーダーの孔に熔融させた PP-CNF を通過させる金型を用い、極端に高いせん断力を与えることで材料劣化に関する検証を行うこととした。

成形加工前後のマトリックスPPの分子量を測定した結果を表1.1.3.1に示す。分子量の測定には Agilent 製ゲル浸透クロマトグラフ分析装置 PL-GPC220 を使用し、ポリスチレン換算分子量分布を算出した。145°C、0.1wt/vol%の条件にて、溶離液には o-ジクロロベンゼンを、検出器には差屈折計を用いた。

表 1.1.3.1 加工前後のマトリックス PP の分子量

	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
加工前	134,000	4.0
加工後	128,000	4.6

PP-CNF の加工前後で、マトリックス PP の分子量がわずかに低下し、分子量分布が広がる傾向が確認された。しかしその傾向は軽微であり、また CNF の変色なども起きておらず、明らかな材料性能の低下は起きていないと考えられる。よって本検証のように極端なせん断力がかかるような加工を経ても PP-CNF はリサイクルが可能であることが示唆された。

## 1.2 金型腐食性

安定して自動車部品を連続生産するにあたり、材料が射出成形金型に及ぼす影響は無視できない。植物系材料の熱分解物には酸性成分が含まれることが多く、成形時の発生ガスによる成形金型表面の腐食が懸念される。このようなガスを発生させる材料の熱分解は、繰り返し加熱履歴を受けた場合に起きやすいことが予想されるため、リサイクル性を検討する際には見落としとしてはならない視点である。

これを検証するため、ガス腐食を促進する構造の金型を用いて連続成形を実施することを考えた。促進試験用の射出成形金型を図 1.2.1、および図 1.2.2 に示す。成形時に材料から発生するガスは金型の中央に集まり、濃縮される。ここに金型を腐食する成分が含まれている場合、金型可動側に設置した入子の表面が侵されることを期待した設計となっている。

検証では鋼種の異なる入子を作製し、腐食性を比較した。用いた鋼種は SUS420J2 系、および AISI P21 相当である。

実際にこれら金型を用いて PP-CNF を 3000 ショット連続成形した後の金型可動側入子の様子を図 1.2.3 に示す。なお、成形条件はシリンダー温度 200°C、金型温度 40°C で行った。成形サイクルタイムは 30 秒である。

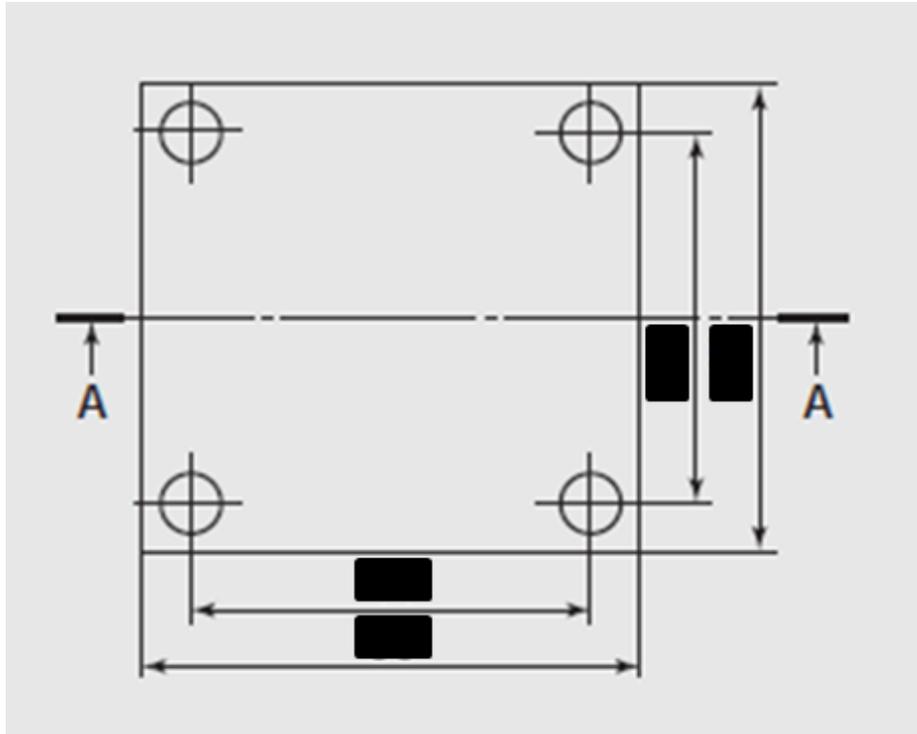


图 1.2.1 金型腐食促進型入子 射出成形金型可動側

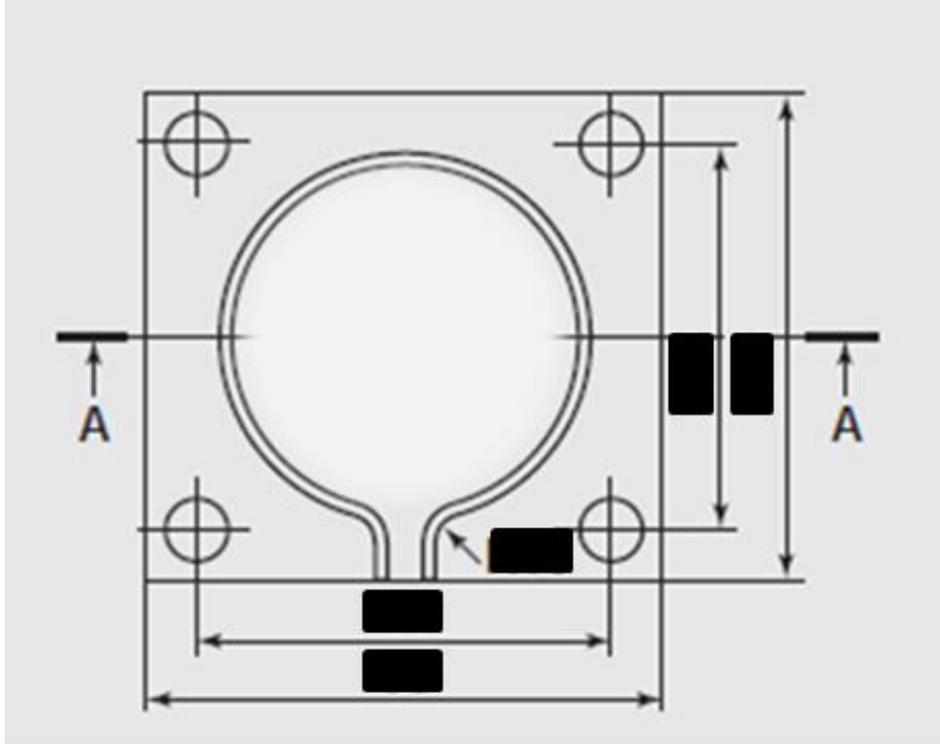


图 1.2.2 金型腐食促進型 射出成形金型固定側

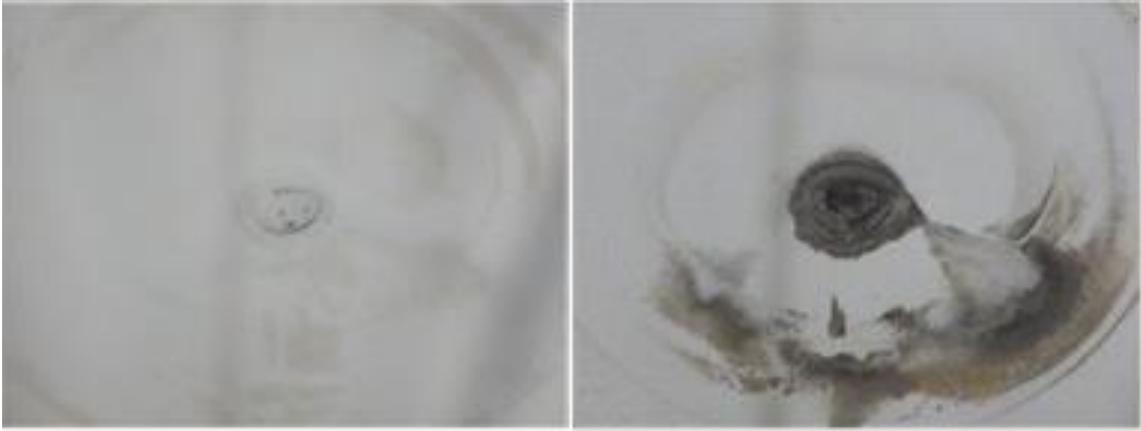


図 1.2.3 連続成形後の金型可動側入子の様子  
(左 : SUS420J2 系鋼種、 右 : AISI P21 相当鋼種)

AISI P21 相当の鋼種を用いた入子は PP-CNF の連続成形により腐食したが、SUS420J2 系鋼種を用いた入子はほぼ、正常な表面を保っていた。この腐食の原因は CNF 由来の酸であることが予想される。今後検証を行い、さらにはリサイクル品加工の影響について確認を行う予定である。

### 1.3 まとめ

自動車部品製造時の射出成形工程において、工程内リサイクルによる PP-CNF の劣化に影響をする因子として、含水率、成形温度、熔融滞留時間に着目し、異なる条件にて CNFRP を作製することで、各種材料特性や成形体外観への影響について検証した。

射出成形時において、PP-CNF の含水率、成形温度が高くなるほど、また射出成形機内での材料滞留時間が長くなるほど、PP-CNF を用いた成形体は茶褐色に変色し、引張強度の低下および外観不良に繋がることが分かった。安定した工程内リサイクルを実施するためには、PP-CNF を事前に乾燥して成形することが望ましく、成形温度および滞留時間は、図 1.1.1.5.1 の赤く網掛けした条件内に設定することが重要であることがわかった。

PP-CNF の型形状によるせん断力の影響を極端にせん断力が働く加工法で検証した。μm オーダーの孔に熔融させた PP-CNF を通過させたところ、CNF の変色が起きず、マトリックス PP の分子量も明らかな低下は見られなかったため、極端なせん断力がかかるような加工法を経ても PP-CNF は、リサイクルが可能であることが示唆された。

射出成形時に PP-CNF から発生するガス成分の金型素材への影響について検証をした。成形時に発生するガスが金型の中央に集まり、濃縮される構造の金型に PP-CNF を 3000 ショット連続成形した結果、一般的な自動車部品で使用されている金型素材 (AISI P21) において腐食がみられた。これは、CNF 由来の酸であることが予想された。

ここで、成形時の PP-CNF の熱劣化という点において、もつとも過酷と考えられる、ホットランナーを用いた大型部品の成形範囲を推定する。

H29 年度成果報告書へ記載した、成形条件と部品サイズの関係を図 1.3.1 に示す。

部品		成形条件			
サイズ	品名	成形温度 (°C)	成形サイクル (秒)	ランナー方式	材料滞留時間 (秒)
大型	バンパー、フィニッシュプレート アンダーカバー、インパネ	210~240	70~90	ホットランナー	105~135
中型	エアコンダクト、スカッフプレート	200~230	50~70	コールドランナー	50~70
	エンジンカバー、バッテリーキャリア				
小型	ワイヤハーネスプロテクタ	190~220	30~50		
	スイッチ、クリップ、フタ				

図 1.3.1 成形条件と部品サイズの関係

バンパーやインパネ等の大型部品を成形する際、成形型内での樹脂の流動距離が長く、樹脂を流れやすくするため成形温度を高め設定する傾向にある。また、大型部品の成形サイクル時間（連続成形時における1回成形当たりの所要時間）は設備の大型化に伴い長くなる。さらに、歩留まり向上のため、ランナー発生がないホットランナー方式を一般的に用いる。ホットランナー方式では型内へのPP-CNF注入、型内冷却、脱型、再度PP-CNFを注入するまで、型への流路となるランナー部には、加熱状態のPP-CNFが滞留する。バンパーなどの幅広の大型部品ではホットランナーの流路も、部品形状に沿って配置されるためランナー体積が部品体積の20%~30%を占めることとなる。一方、小型・中型部品ではコールドランナー方式を用いており、ランナー部へ注入されたPP-CNFは滞留することなく冷却固化される。従って、ホットランナー方式を用いる大型部品の成形では小型・中型部品より材料滞留の影響を大きく受けることが考えられる。以上の2点からホットランナーを用いた大型成型機による部品製造ではCNFRPは熱劣化が進みやすいと推察される。

成形条件と部品サイズの関係を示した図1.3.1より、大型部品（ホットランナー使用）の成形条件は成形温度210℃~240℃、材料滞留時間は最大2分15秒であることが分かる。前章で記述した、図1.1.1.5.1と上記大型部品の成形条件の重複する領域を、図1.3.2に含水率0%のPP-CNFを用いた大型部品成形（ホットランナー使用）の推奨条件（青く塗りつぶした部分）として示す。

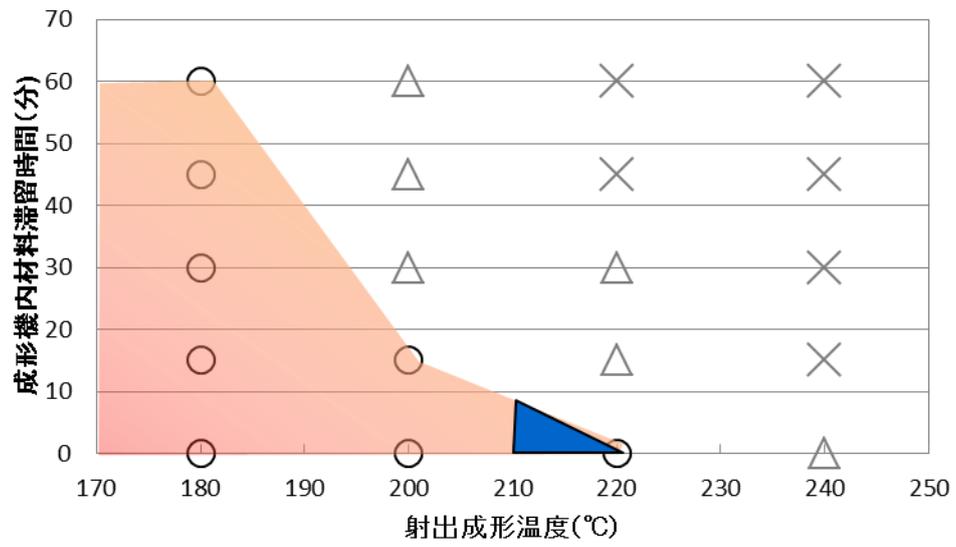


図 1.3.2 含水率 0% の PP-CNF を用いた  
大型部品成形（ホットランナー使用）の推奨条件

最適な成形範囲は、成形温度 210℃～220℃、滞留時間は最大で 5 分以内と推定される。成形範囲はかなり狭くなるが、停止時に材料パージを行えば滞留時間が 5 分を超えたとしても部品製造は可能であると考えられる。

## 2 工程内リサイクル性の検証

CNFRP のリサイクルを考えるに当たり材料劣化の要因把握は重要である。CNFRP を使用した部品のライフサイクルを時系列で見ると図 2.1 の流れとなる。リサイクルにおける材料劣化の主な原因は大きく 3 つ、最初に押出しコンパウンド工程による負荷、次に射出成形工程による負荷、最後に市場環境負荷となる。市場回収リサイクルすることは、この 3 つの負荷を繰り返すことといえる。また、工程内リサイクルを行う場合は射出成形による負荷が繰り返されることになる。前章の検討では射出成形工程での CNFRP の材料劣化状況を把握し、CNFRP を劣化させない適正な成形条件範囲は、PP-CNF を乾燥させ、成形温度 200℃以下、そして滞留時間は 15 分以下にとどめることを明らかにした。

本章ではこの推奨成形条件を踏まえ、実際の工程内リサイクルで繰り返しかかる熱負荷を想定し、材料劣化状況を把握することで、CNFRP に適正な工程内リサイクル条件範囲を導き出すこととした。

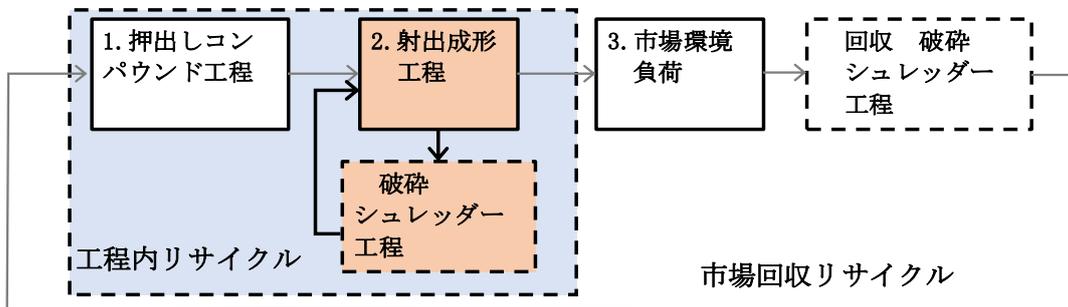


図 2.1 部品のライフサイクル

## 2.1 リサイクル回数と物性

図 2.1 に示すように工程内リサイクルでは射出成形時による CNFRP 廃材を破碎後再び射出工程に戻す。工程内リサイクルの繰り返し回数の水準を 1 回から 5 回まで振り、成形された CNFRP の劣化状態を物性の変化から把握することにした。なお、工程内リサイクルの定義は、射出成形後のものを 100%破碎処理し、再度射出成形したものを 1 回リサイクルとする。また、未使用ペレットをバージン材、その射出成形品をリサイクル前 PP-CNF とする。

### 2.1.1 検討条件

#### 2.1.1.1 材料水準

一般的に自動車部品製造で使用される汎用樹脂である PP の性能と CNF やタルクを添加した 2 水準の PP を比較評価することとした。各材料の略称については表 2.1.1.1.1 のように PP-CNF、PP-TD と規定した。

表 2.1.1.1.1 材料標記

材料	略称
マトリックスPPのみ	PP
PP+フィラー	PP-〇〇 CNF:セルロースナノファイバー TD:タルク

#### 2.1.1.2 リサイクル成形条件

成形機は図 2.1.1.2.1 に示す住友重機工業（株）製射出成型機 SH75(75t)を使用、成形条件詳細は表 2.1.1.2.1 表 2.1.1.2.2 に示すように設定し PP-CNF の推奨成形条件である 200℃以下にて検討を行った。



図 2.1.1.2.1 成形機 SH75

表 2.1.1.2.1 成形条件 (PP-CNF)

	温度条件(°C)				射出速度(%)		充填圧 (%)	保圧(%)		計量時間 (sec)	
	C1	C2	C3	C4	1次	2次		1次	2次		
PP標準条件	195	200	210	210	20	10	—	任意	任意	—	
CNF配合樹脂 リサイクル回数	0回	185	190	200	200	20	10	35~65	20	25	17
	1回	185	190	200	200	20	10	35~65	20	25	17
	2回	185	190	200	200	20	10	35~65	20	25	17
	3回	185	190	200	200	20	10	35~65	20	25	17
	4回	185	190	200	200	20	10	35~65	20	25	17
	5回	185	190	200	200	20	10	35~65	20	25	17

表 2.1.1.2.2 成形条件 (PP-TD)

	温度条件(°C)				射出速度(%)		充填圧 (%)	保圧(%)		計量時間 (sec)	
	C1	C2	C3	C4	1次	2次		1次	2次		
弊社PP標準条件	195	200	210	210	20	10	—	任意	任意	—	
リサイクル回数	0回	185	190	200	200	20	10	16~17	15	20	16
	1回	185	190	200	200	20	10	16~17	15	20	16
	2回	185	190	200	200	20	10	16~17	15	20	16
	3回	185	190	200	200	20	10	16~17	15	20	16
	4回	185	190	200	200	20	10	16~17	15	20	16
	5回	185	190	200	200	20	10	16~17	15	20	16

## 2.1.2 物性変化

物性試験の前に、リサイクル回数による射出成形品の外観変化について図 2.1.2.1 図 2.1.2.2 に示す。PP-CNF 材料は工程内リサイクル回数が増加するにつれて若干色が濃くなる傾向があることがわかった。PP-TD は工程内リサイクル回数の増加により外観変化などの劣化の兆候はみられなかった。

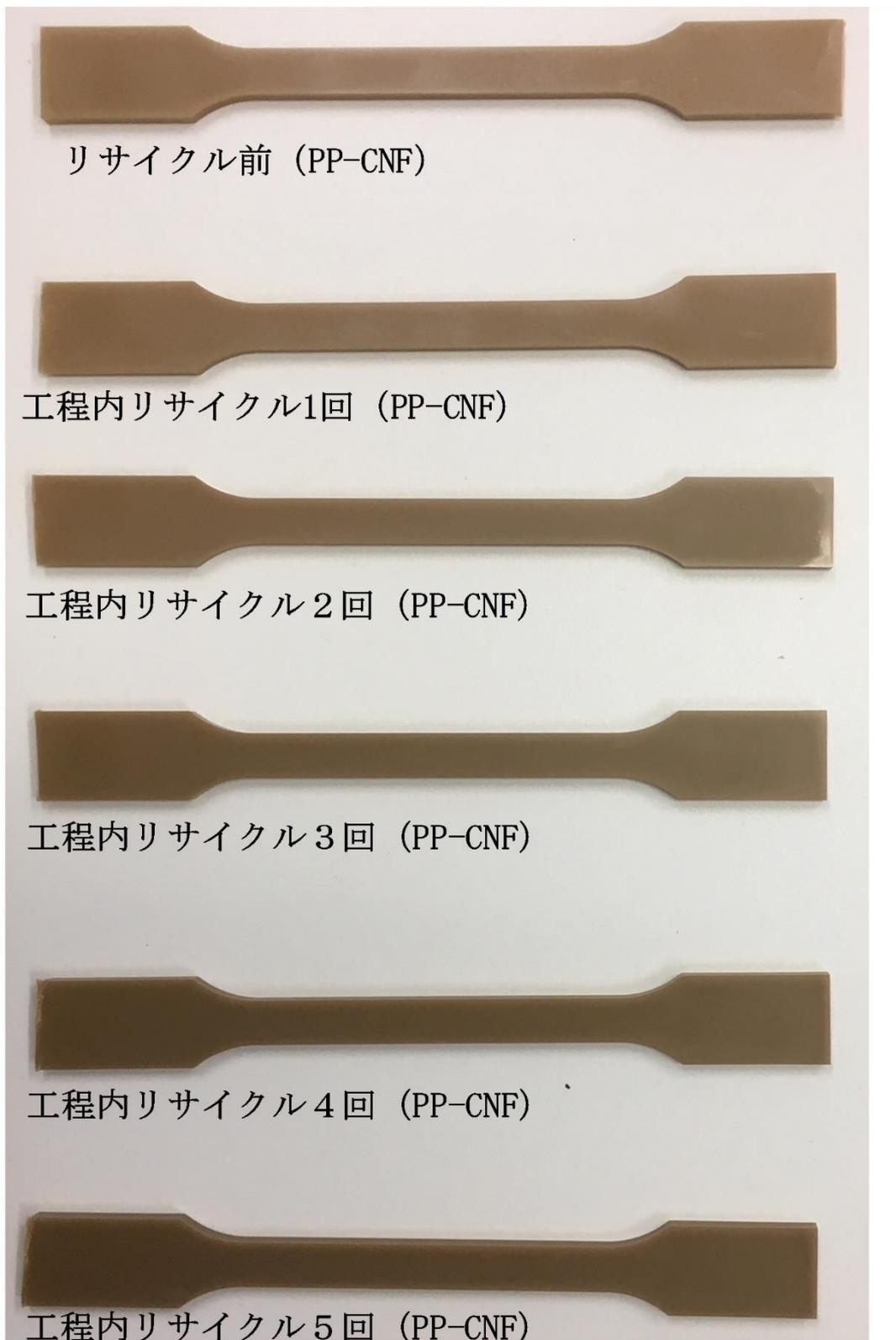


図 2.1.2.1 工程内リサイクル回数の増加による材料外観の変化 (PP-CNF)



図 2.1.2.2 工程内リサイクル回数の増加による材料外観の変化 (PP-TD)

また、表 2.1.2.1 に示す各 ISO 試験を行った。PP-CNF、PP-TD の工程リサイクル回数を増加させた場合の物性試験結果を表 2.1.2.1、表 2.1.2.2 に示す。

PP-CNF、および、PP-TD とともに工程内リサイクル回数を増加させたことによる大きな物性低下は見られなかった。

PP-CNF のメルトフローレートについては大きく変化がみられた。この現象は成形性には影響ないレベルであるが、そのメカニズムについては今後調査が必要と考えられる。

その他の物性については同等レベルで維持されている、これはセルローズ系材料の劣化が進まない温度、滞留時間である推奨成形条件にて成形されているからであると考えられる。

表 2.1.2.1 PP-CNF 材物性の変化

試験項目	試験条件	単位	試験方法	リサイクル前 (PP-CNF)	リサイクル回数 1回	リサイクル回数 2回	リサイクル回数 3回	リサイクル回数 4回	リサイクル回数 5回
メルトフローレート	230℃、21N	g/10min	ISO 1133	0.61	0.67	2.43	1.09	2.43	1.75
シャルピー衝撃強さ	23℃、ノッチ付	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179-1	1.7	1.8	1.6	1.6	1.6	1.6
引張降伏強さ	速度50mm/min	MPa	ISO 527-1	50.2	50.4	50.3	50.2	49.5	49.1
引張破壊ひずみ	速度50mm/min	%	ISO 527-1	5	4	5	4	4	4
曲げ強さ	速度2.0mm/min	MPa	ISO 178	67.9	69.5	69.5	69.6	69.1	68.3
曲げ弾性率	速度2.0mm/min	MPa	ISO 178	3910	4010	4010	4090	4010	3980
荷重たわみ温度	0.45MPa	℃	ISO 75-1	137	137	137	137	137	137
比重	水中置換法		ISO 1183	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

表 2.1.2.2 PP-TD 材物性の変化

試験項目	試験条件	単位	試験方法	リサイクル回数 0回	リサイクル回数 1回	リサイクル回数 2回	リサイクル回数 3回	リサイクル回数 4回	リサイクル回数 5回
メルトフローレート	230℃、21N	g/10min	ISO 1133	31	31	30	31	30	29
シャルピー衝撃強さ	23℃、ノッチ付	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179-1	46	46	48	47	47	47
引張降伏強さ	速度50mm/min	MPa	ISO 527-1	19.9	19.6	19.3	19.2	19.3	19.8
引張破壊ひずみ	速度50mm/min	%	ISO 527-1	38	35	44	36	43	32
曲げ強さ	速度2.0mm/min	MPa	ISO 178	28.4	29.0	28.6	28.5	28.4	29.3
曲げ弾性率	速度2.0mm/min	MPa	ISO 178	2150	2210	2210	2140	2160	2240
荷重たわみ温度	0.45MPa	℃	ISO 75-1	112	112	112	113	112	112
比重	水中置換法		ISO 1183	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05

## 2.2 破碎物の形状、成形体外観

### 2.2.1 破碎方法

工程内リサイクル時の破碎方法は図 2.2.1 に示す回転刃と 13mmφ スクリーンを持つ破碎機を使用した。

正面



側面



回転刃部分



回転刃拡大

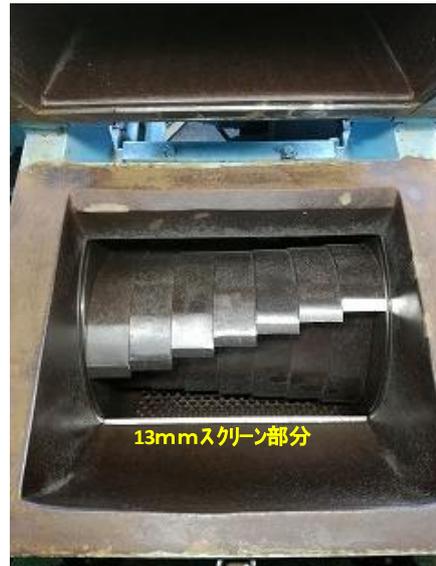


図 2.2.1 破碎機

## 2.2.2 破砕スピードと破砕状況

PP-CNF および PP-TD とともに工程リサイクル回数を増加させたことによる破砕スピード（工程廃材 1kg 当たりの破砕時間）と破砕形状を表 2.2.2.1 図 2.2.2.1 表 2.2.2.2 図 2.2.2.2 に示す、PP-CNF、PP-TD とともにリサイクル回数が増加しても著しい破砕スピードおよび破砕形状の変化は見られず、図 2.2.2.3 に示す成形工程に戻す際に使う成形機の投入口（ホッパー）での破砕された PP-CNF が詰まる等の不具合は確認されなかった。

表 2.2.2.1 破砕スピード（工程廃材 1kg 当たりの破砕時間）PP-CNF

		電流値(A)	粉砕時間 (分)	1kg当りの 粉砕時間(分)
リサイクル回数	0回	—	—	—
	1回	5	19	1.1
	2回	5	17	1.0
	3回	5	14	1.0
	4回	5	13	1.2
	5回	5	11	1.2

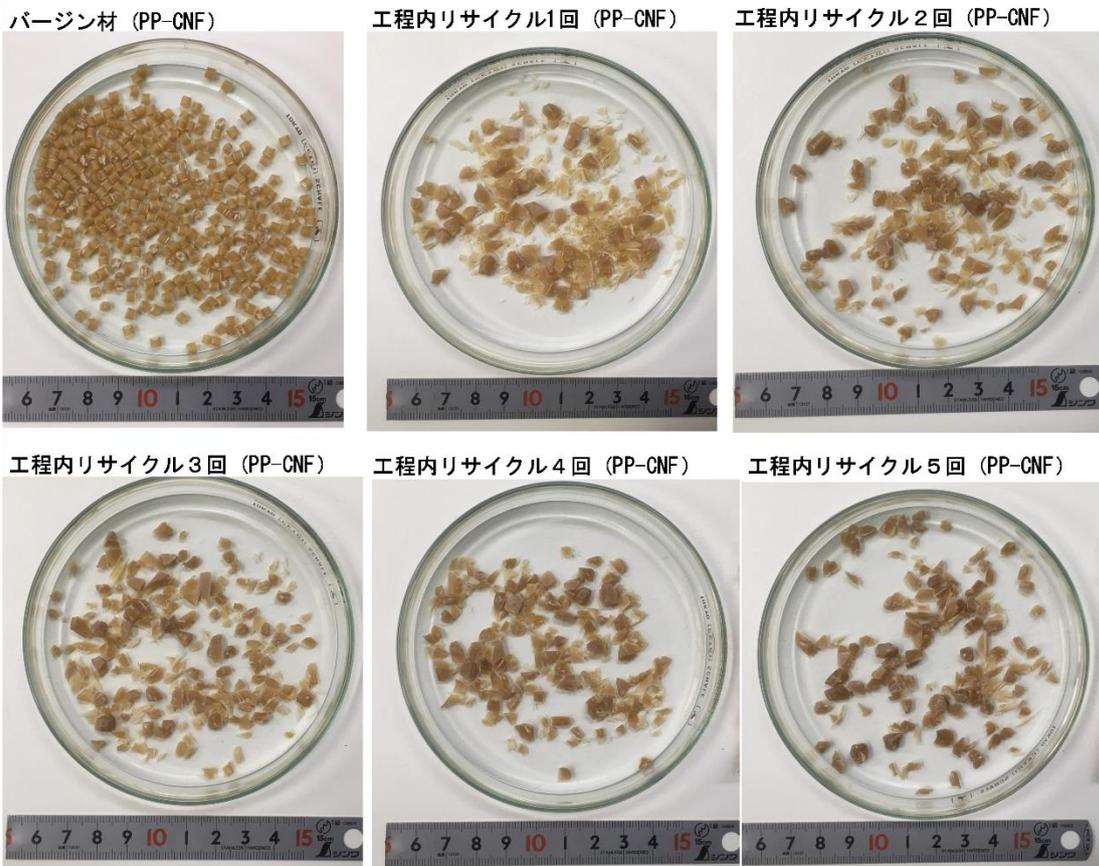


図 2.2.2.1 粉砕物の形状 (PP-CNF)

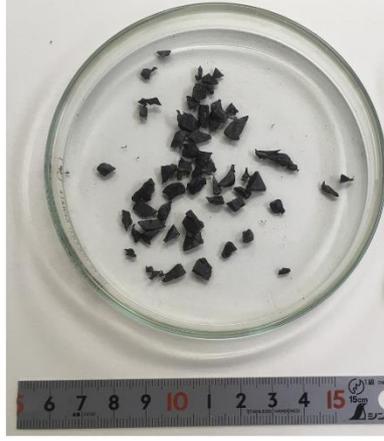
表 2.2.2.2 破碎スピード（工程廃材 1kg 当たりの破碎時間）PP-TD

		電流値(A)	粉碎時間 (分)	1kg当りの 粉碎時間(分)
リサイクル回数	0回	—	—	—
	1回	5	22	1.2
	2回	5	20	1.3
	3回	5	13	1.0
	4回	5	12	1.1
	5回	5	9	1.0

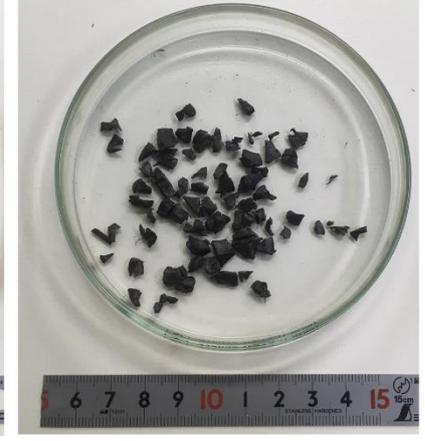
バージン材 (PP-TD)



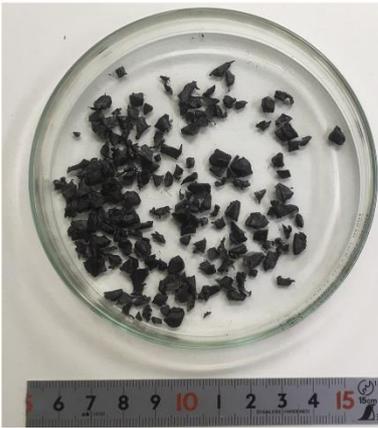
工程内リサイクル1回 (PP-TD)



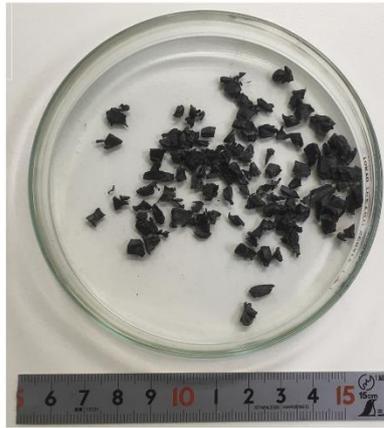
工程内リサイクル2回 (PP-TD)



工程内リサイクル3回 (PP-TD)



工程内リサイクル4回 (PP-TD)



工程内リサイクル5回 (PP-TD)

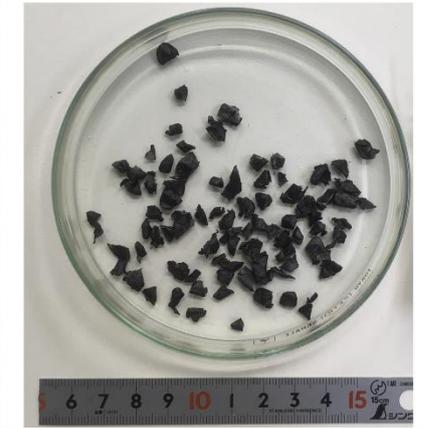


図 2.2.2.2 粉砕物の形状 (PP-TD)



図 2.2.2.3 成形機材料投入口（ホッパー）

### 2.3 モルフォロジーの変化検証

2.1.2にて、PP-CNFは5回の繰り返し工程内リサイクルで著しい物性低下を起こさないことが確認された。これはセルロース系材料の劣化が進まない温度、滞留時間である推奨成形条件にて成形されているからと考えたが、その裏付けとしてCNFの形態や、分散状態の変化を透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)によるモルフォロジー観察によって確認することとした。図2.3.1および図2.3.2にそれぞれリサイクル前後のPP-CNFのモルフォロジー観察結果を示す。

リサイクル前後で若干メルトフローレートに変化があったため、CNFの短繊維化が懸念されたが、図2.3.1と図2.3.2を見比べると、CNFの繊維長や分散性が大きく変化するようなことは起きていない。強度に関するその他の性能にほとんど変化がなかったことも合わせて考慮すると、繊維よりも機械特性の変化を伴わない程度にPPの分子量が低下し、流れ性が向上している可能性が示唆された。

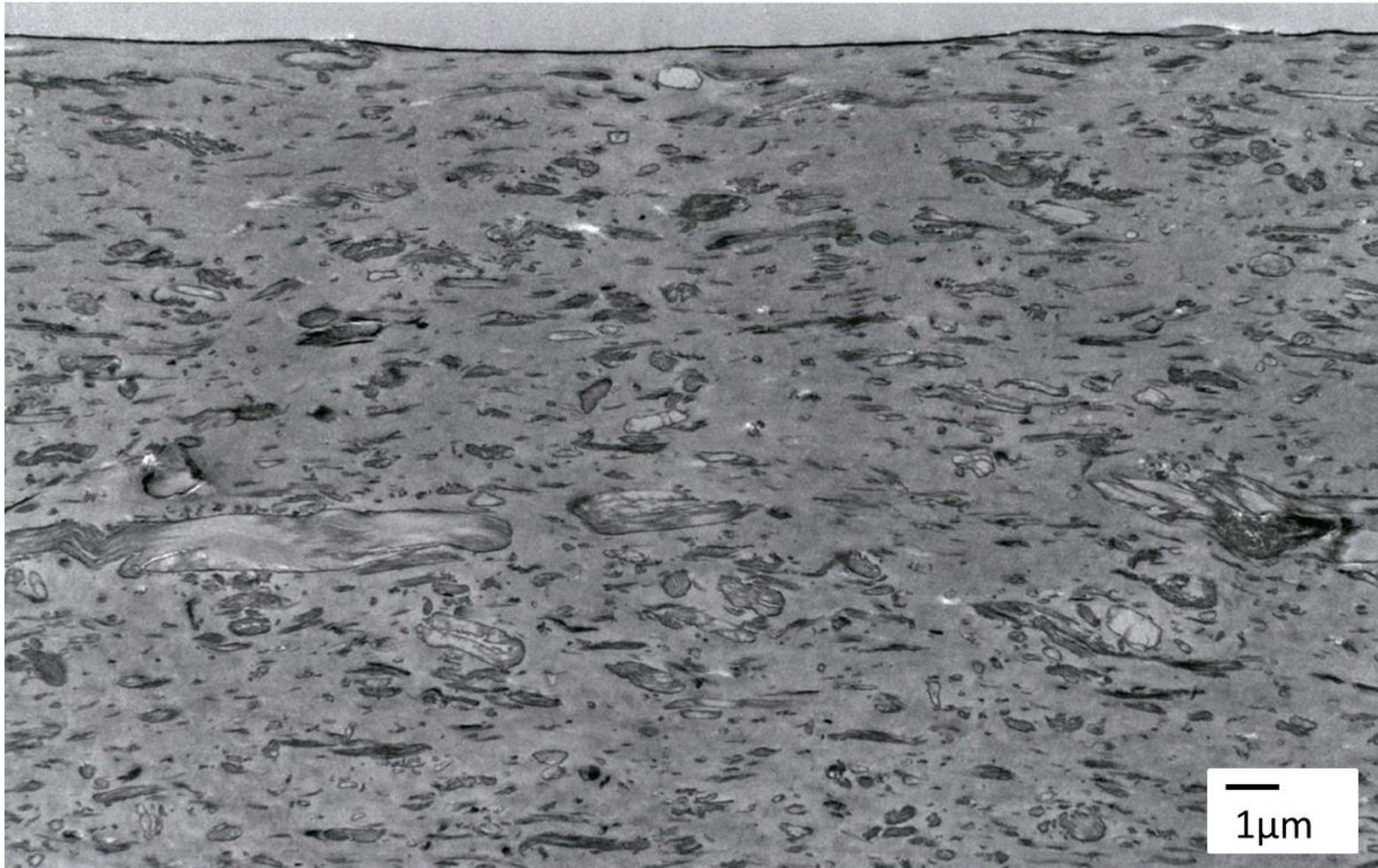


図 2.3.1 リサイクル前 PP-CNF のモルフォロジー観察結果 (×10,000 倍)

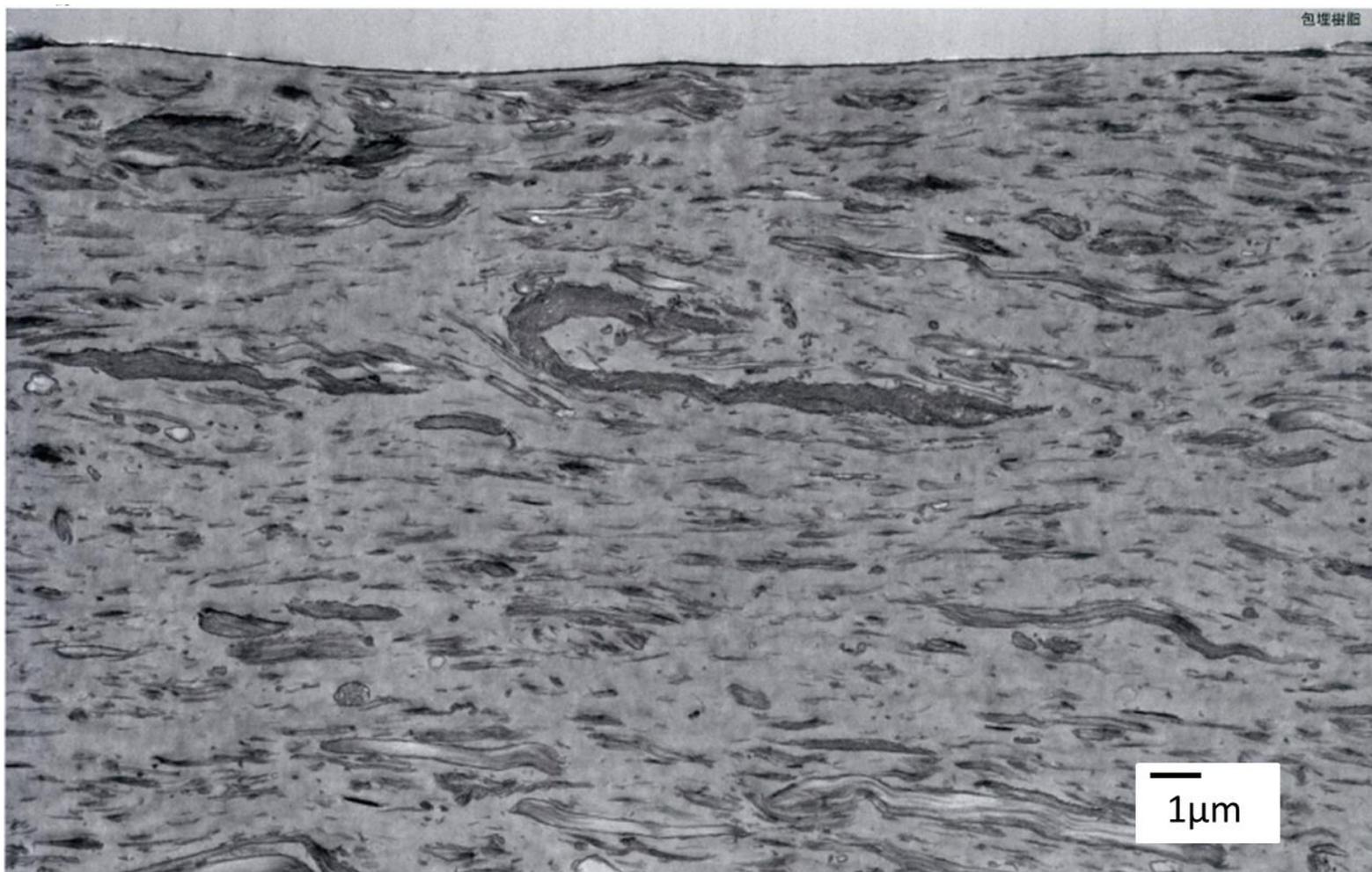


図 2.3.2 工程内リサイクル 5 回 PP-CNF のモルフォロジー観察結果 (×10,000 倍)

## 2.4 フォギング性評価

自動車部品の中には構成材料から揮発する成分の量に規制が設けられることがある。人体への影響はもちろん、他部品への揮発性成分の付着等を防ぐために規格・規定値を設け、材料性能の一つとして評価される。この性能へ PP-CNF のリサイクル回数が及ぼす影響を確認するため、検証実験を行った。

図 2.4.1 に揮発物質量を定量化するフォギング試験方法の例を示し、実際に図中ガラス板の揮発成分による曇価をヘーズメーターによって定量化した評価結果を表 2.4.1 にまとめた。

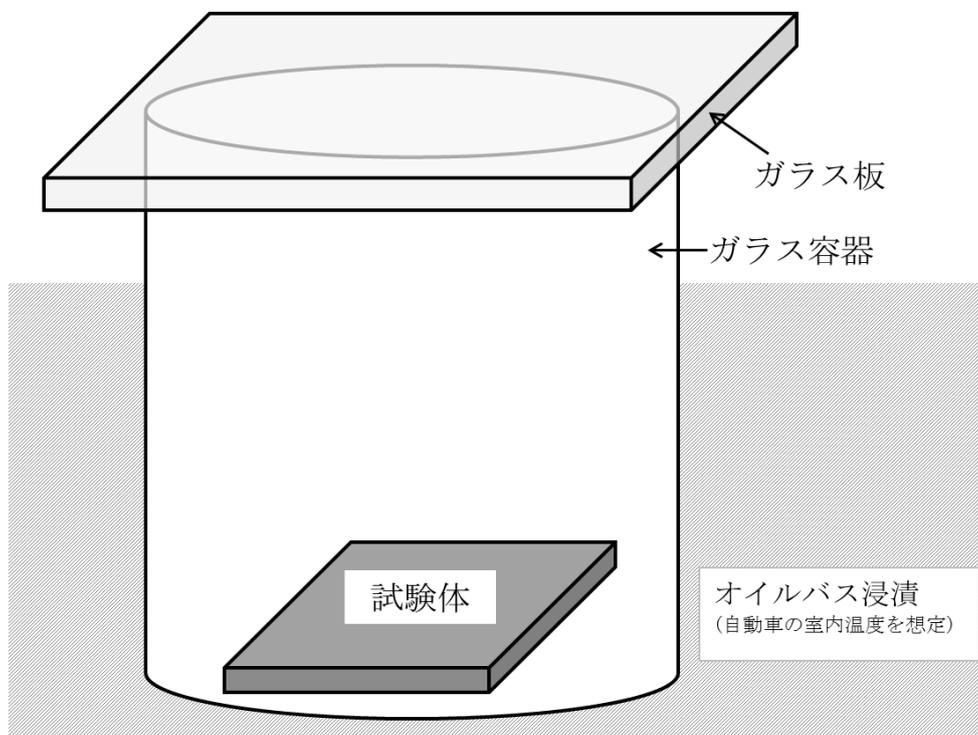


図 2.4.1 フォギング試験方法

表 2.4.1 フォギング試験結果

	水準	リサイクル前PP-CNF	工程内リサイクル5回PP-CNF
試験後 曇価 (%)	n=1 (5点平均値)	34.20	49.89
	n=2	36.45	38.50
	n=3	34.26	33.40
	平均	34.97	40.60
試験前 曇価 (%)	n=1 (5点平均値)	0.09	0.09
	n=2	0.09	0.09
	n=3	0.09	0.09
	平均	0.09	0.09
<b>曇価(%)</b>		<b>34.88</b>	<b>40.51</b>

表 2.4.1 の結果より、材料から揮発する成分の量はリサイクル前 PP-CNF に比べて工程内リサイクル 5 回 PP-CNF で増加していることが分かる。これは繰り返し熱履歴を受けることによる CNF や PP の熱分解等が原因であると考えられる。PP-CNF を適用する部品によっては、リサイクルにあたり必要に応じてフォギング性への配慮が必要であることが今回の検証により示唆された。

## 2.5 金型転写性評価

CNFRP をリサイクルし自動車部品に展開するには、成形後の機械的特性に注目するだけではなく、部品を成形する量産時に課題はないか検討する必要がある。そこで、工程内リサイクルした PP-CNF を用い、CNFRP での金型転写性の評価を実施した。

### 2.5.1 金型転写性検討のための型構造検討

PP-CNF の劣化状態と金型転写性を確認するために、図 2.5.1.1 に示す表面に凹凸形状がある転写性検討金型を作製した。



図 2.5.1.1 転写性検討金型

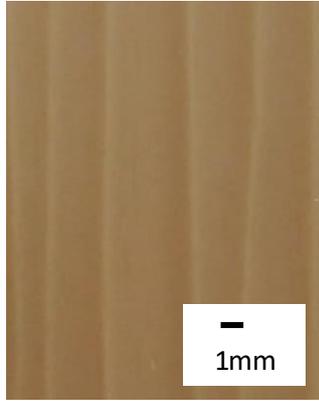
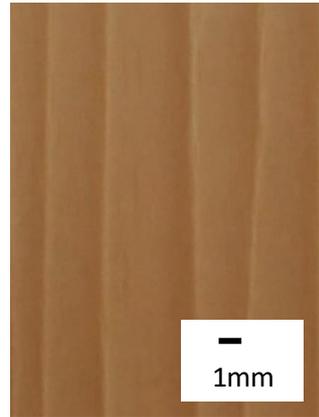
### 2.5.2 射出成形条件の検討

材料は、PP-CNF の初期品と工程内リサイクル 5 回品を選択した。成形条件は 200℃を選択した。射出成形機は、東芝製の EC350 の成形機を使用した。

### 2.5.3 成形体の外観

表 2.5.3.1 に各成形体の外観写真を示す。2.1 の検討と同じく、リサイクル前品とリサイクル 5 回おこなった PP-CNF では、リサイクルされたものの方が、PP-CNF の色が濃くなっていることがわかった。

表 2.5.3.1 各成形体の外観

	PP-CNF
初期	
工程内リサイクル5回	

#### 2.5.4 金型転写性の評価方法と結果

金型転写性の評価方法を示す。キーエンス製マイクロスコープ VHX-5000 を用い、図 2.5.4.1 に示すように、各成形体の赤枠の箇所を倍率 100 倍にて観察を行った。成形体は凹凸があるため、1つのレンズ位置では画像全体にピントを合わせることができない。そこで、レンズを上下させ、各位置でピントが合う画像を組み合わせることで、図 2.5.4.2 のような画像を合成した。その後、最もピントの合うポイントを基準にし、画像を図 2.5.4.3 のような 3D 画像へ合成した。図 2.5.4.4 に見られるように、合成画像上中央部に水平線を引き、水平線上の凹凸データから、PP-CNF 表面の深度プロファイルを得た。結果を図 2.5.4.5 に示す。リサイクル回数の違いによる PP-CNF 成形時の金型転写性、すなわち深度プロファイルを比較することで金型転写性を確認した。

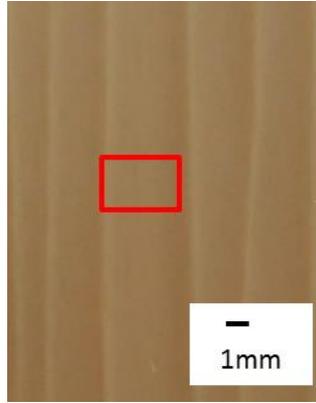


図 2.5.4.1 成形体のマイクロ스코ープ観察箇所

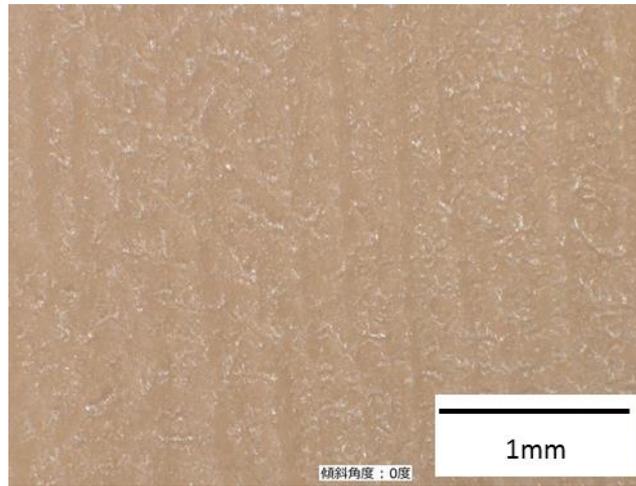


図 2.5.4.2 成形体の合成写真

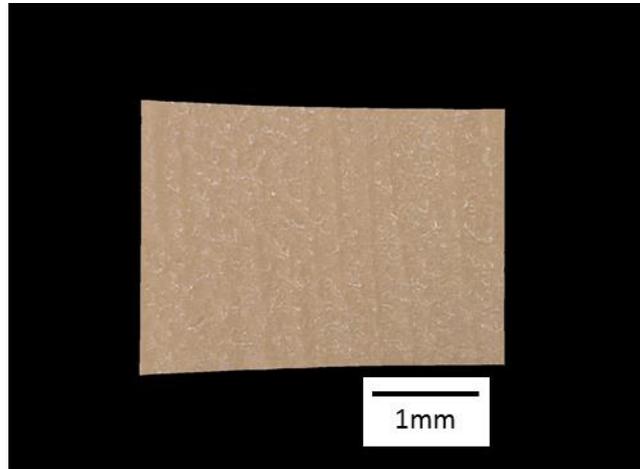


図 2.5.4.3 成形体の 3D 画像

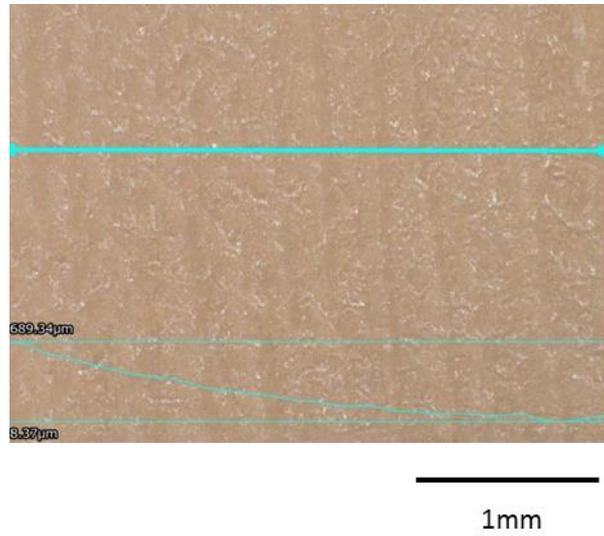


図 2.5.4.4 成形体の深度プロファイル選択部分

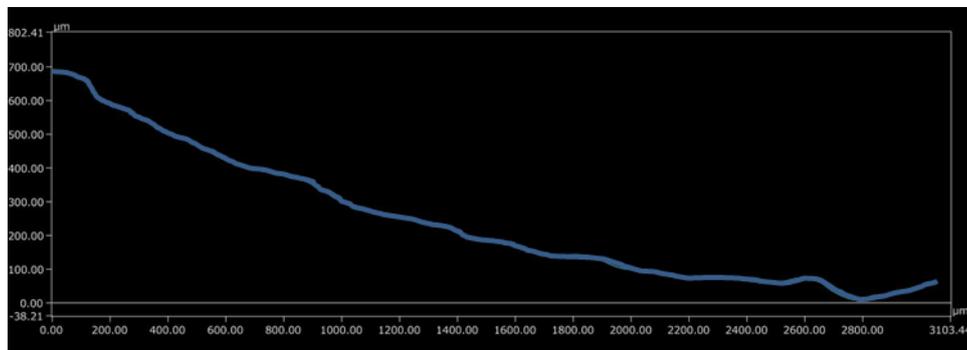


図 2.5.4.5 成形体の深度プロファイル

表 2.5.4.1 各成形体の深度プロファイル

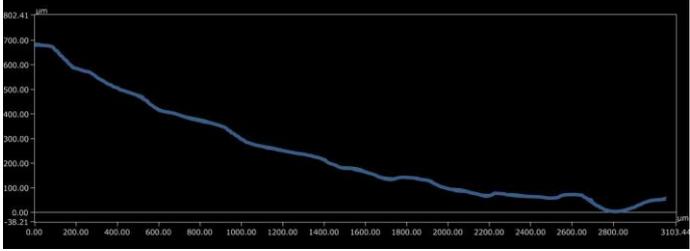
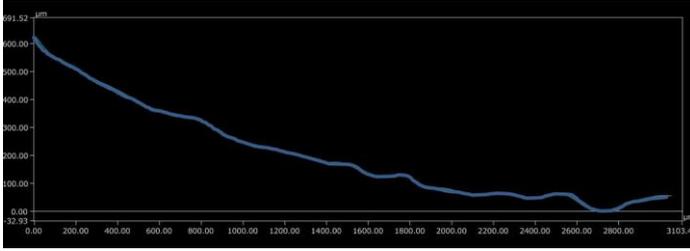
	PP-CNF
初期	
工程内リサイクル5回	

表 2.5.4.1 に各成形体の凹凸状態を数値化した深度プロファイルを示す。リサイクル前および工程内リサイクル 5 回での大きな違いはみられなかった。2.1 におけるメルトフローレートの数値に違いはみられたが、今回の実験条件の範囲内では金型転写性に影響を与えるような傾向はみられなかった。

## 2.6 まとめ

2 章では自動車部品の射出成形工程における工程内リサイクルの際、PP-CNF の劣化に大きく影響する条件として工程内リサイクル回数に着目し、各種材料特性や成形品外観への影響について検証した。その結果、PP-CNF の成形温度は 180°C~200°C であれば工程内リサイクル回数は 5 回まで著しい物性低下は見られなかった。ただし外観については工程内リサイクル回数が増加するにつれて若干色が濃くなる傾向が確認された。PP-CNF のモルフォロジーの変化を検証した結果、リサイクル前と工程内リサイクル回数 5 回後の成形体で、繊維サイズ、形状の差は認められなかった。PP-CNF のフォギング性への影響を検証した結果、初期に対し工程内リサイクル回数 5 回では成形体のフォギング性能が悪化する傾向がみられた。次年度においてフォギング性低下の原因の検証を行う予定である。最後に PP-CNF の型転写性への影響を検証した結果、初期品と工程内リサイクル回数 5 回品とでは転写状態の差は認められなかった。

以上の結果を受け、PP-CNF の工程内リサイクルは 5 回程度まで強度等の基本物性の著しい低下は見られなかった。ただしフォギング性や色目の変化があるため使用部位によっては配慮が必要といえる。次年度は市場リサイクルを想定した検証を行う。

### 3 部品として使用された後のリサイクルの考え方検証

#### 3.1 部品使用部位における環境条件の分類

自動車を使用される環境は、世界的に見れば高温多湿な環境から極寒な環境まで様々である。個々の自動車部品について見ると、日光の直射や降雨を受ける外装部品、ガソリンの燃焼熱に晒されるエンジンコンパートメント周辺の部品と、部位によってもその環境は異なる。プラスチックをはじめとする有機素材における主な劣化環境因子としては、「光」、「熱」、「水」の三要素が挙げられる。そこで 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晒されるか調査を行った。その結果を図. 3.1.1 に示す。

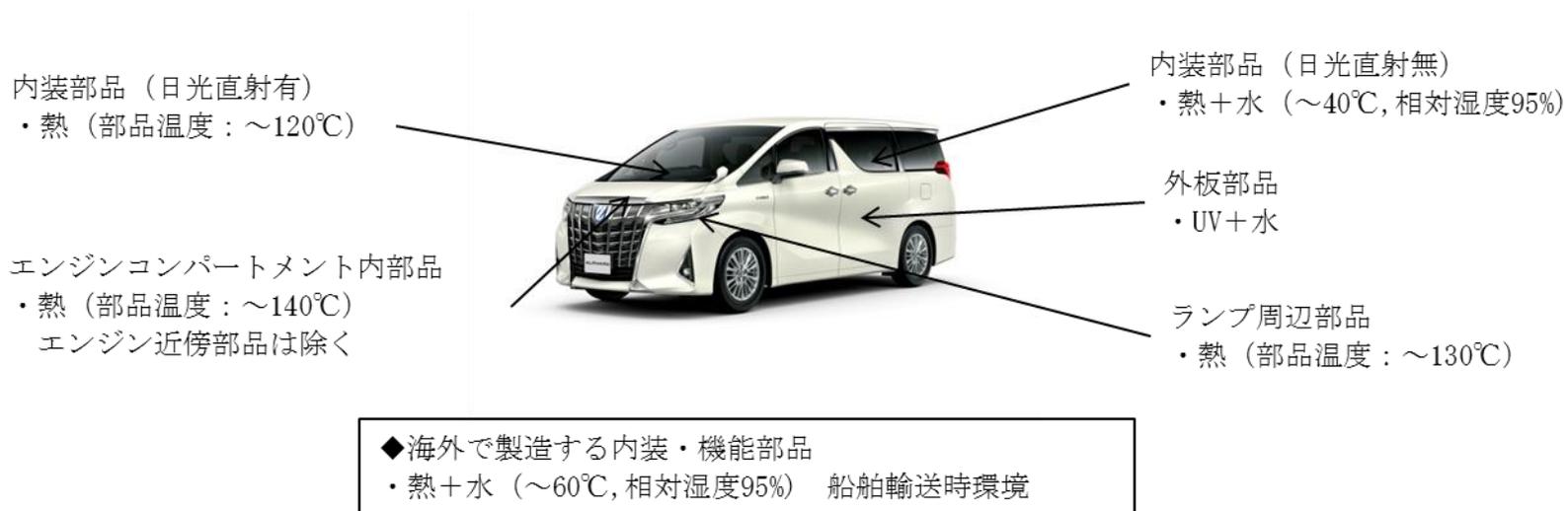


図 3.1.1 各部品が晒される環境条件

各部品が晒される環境は、使用地域や車種によっても異なるが、概ね図 3.1.1 の範囲であることが分かった。また自動車としての使用時以外にも、製造された部品を輸送、保管する条件において過酷な環境が存在することが確認された。このような環境条件下において CNFRP がどのような劣化挙動を示すのか推定した上で、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。その条件について表 3.1.1 に示す。本年度は各促進劣化試験を実施し CNFRP の物性や外観変化を調査、部品使用後のリサイクル方法の考察を行った。

表 3.1.1 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℃ , 600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 <sup>2</sup> , 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 <sup>2</sup> , 照射時間1000時間 照射中に適時、水をスプレー

### 3.2 耐熱試験

熱については、PP、CNFともに劣化の原因となる因子である。PPは高温環境により分子が酸化され、徐々に低分子化することが知られている。そのため、耐熱性が必要な部位に用いられるPPには一般的に酸化防止剤が添加され、劣化抑制を図っている。CNFを構成するセルロース分子は200℃以上の温度に長時間晒されると、脱水を伴う熱分解を生じることが知られており、CNFの強度の低下に伴うCNFRPの強度低下が懸念される。そこでCNFRPの耐熱性を評価する条件として、部品使用部位の中で非常に高温環境となるエンジンコンパートメントの周辺部品の使用環境を想定した。長時間にわたるエンジンの駆動によって周辺温度が上昇し、部品表面温度がPPの融点に近い140℃近くになることが分かっている。このことから試験条件を140℃環境に1000時間曝露することと定めた。本試験には物性試験用試験体と部品形状試験体を供し、経時的な引張特性および耐衝撃特性の変化について調査を行った。

#### 3.2.1 テストピースを用いた試験

##### 3.2.1.1 試験方法

CNFRPとPPを用いて射出成形によりダンベル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、PP、CNFRPともに成形温度200℃、型温40℃にて成形を行った。得られた各成形体を温度140℃の加熱炉内に所定時間曝露した。その後、23℃、相対湿度50%の環境下一週間保管し試験に供した。耐熱試験前後の各試験体について引張試験を実施した。試験機は島津製作所(株)製の万能試験機AUTOGRAPH AG-Xを用い、試験速度50mm/minにて試験を行った。

##### 3.2.1.2 試験結果

耐熱試験前後のダンベル形状成形体について引張試験を行った結果を図3.2.1.2.1と図3.2.1.2.2に示す。引張強度と引張弾性率について耐熱試験前の成形体物性に対する試験後の物性保持率を算出し評価した。CNFRPの引張強度、引張弾性率はPPと同様、1000時間曝露後も変化せず、本条件では引張特性に影響を及ぼすような材料変化は生じないことが分かった。

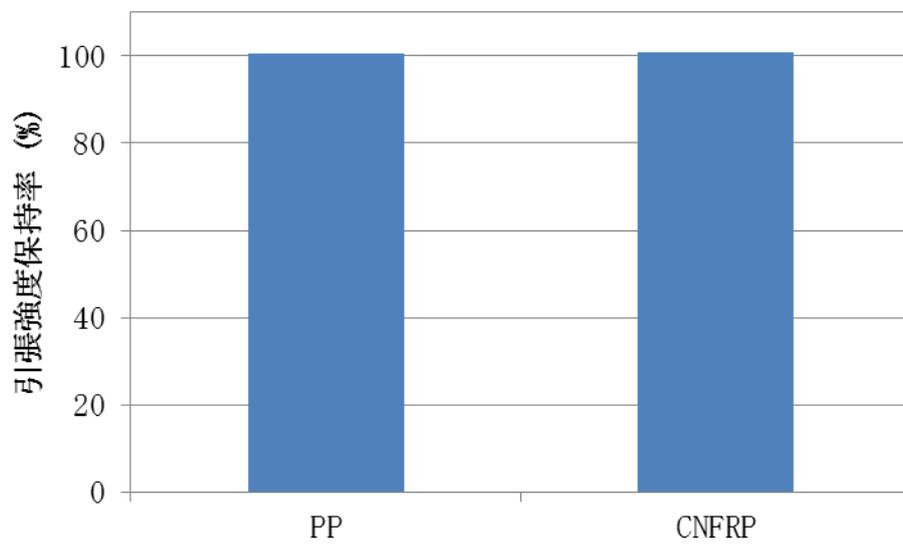


図 3.2.1.2.1 1000 時間曝露後の引張強度保持率

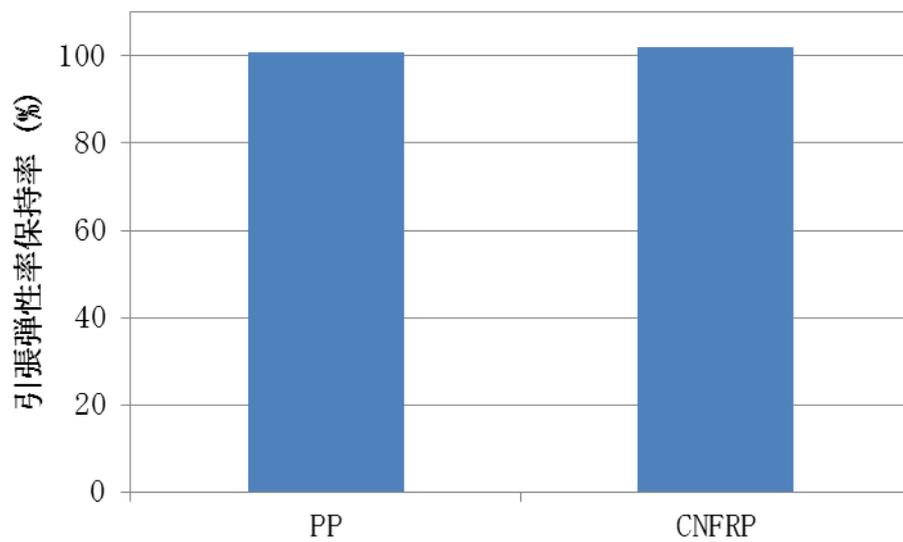


図 3.2.1.2.2 1000 時間曝露後の引張弾性率保持率

### 3.2.2 部品形状を用いた試験

#### 3.2.2.1 試験方法

CNFRP と PP を用いて射出成形により図 3.2.2.1.1 に示すシートシールドを作製した。日本製鋼所製の射出成形機 J220EIII を用い、PP、CNFRP とともに成形温度 200℃、型温 40℃にて成形を行った。得られた各成形体を 140℃の加熱炉内で所定時間曝露した。その後、23℃、相対湿度 50%の環境下に 1 週間保管し試験に供した。



図 3.2.2.1.1 シートシールド

耐熱試験前後の各成形体について落錘衝撃試験を行った。試験装置は図 3.2.2.1.2 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 250kg、落下高さ 0.5m から平板状の錘体を図 3.2.2.1.3 に示す部位に衝突させ、破壊時の吸収エネルギーを求めた。破壊エネルギーは成形体と錘体が衝突する位置から 40mm の間に成形体が吸収したエネルギー量を算出し、それを超える分は試験機に取り付けた鉄製の円管にて吸収させた。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。



図 3.2.2.1.2 落錘衝撃試験機

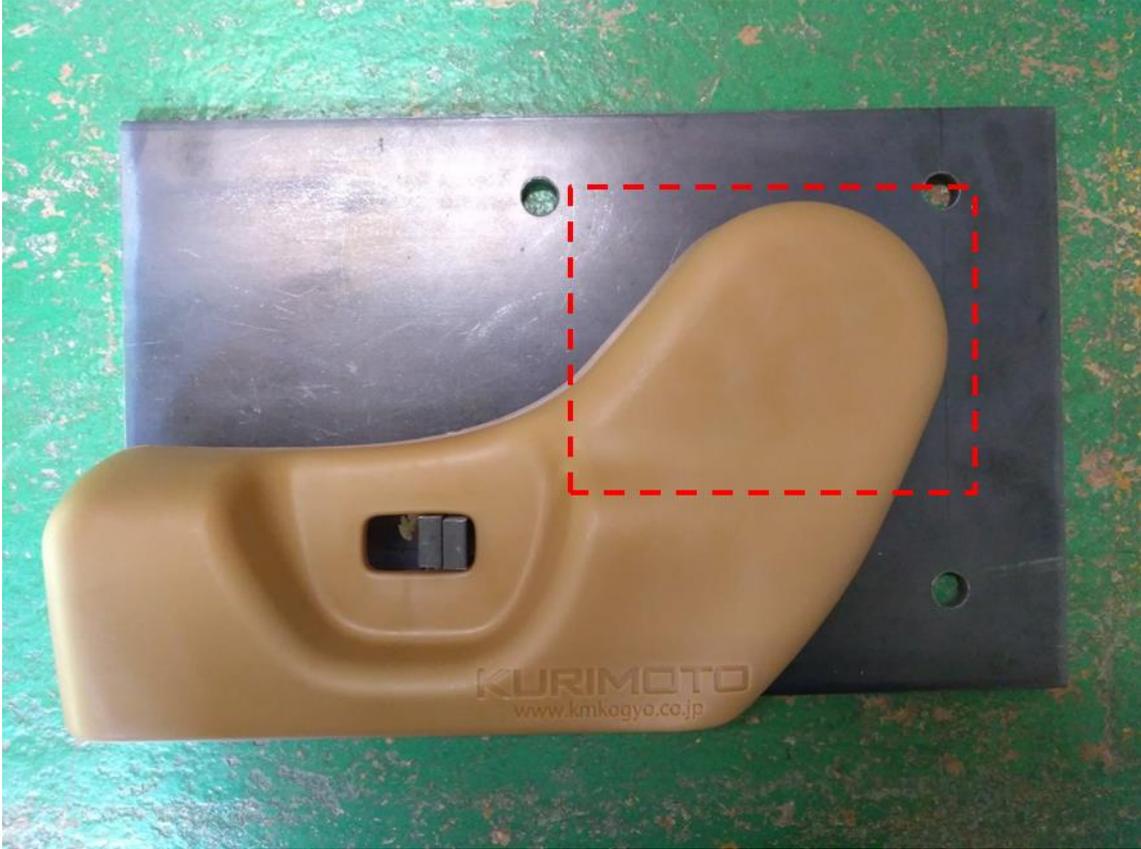


図 3.2.2.1.3 衝撃荷重入力部位（赤点線部）

### 3.2.2.2 試験結果

耐熱試験後のシートシールド外観を図 3.2.2.2.1 に示す。経時で焦げ茶色への変色が認められた。この結果から、CNFRP を高温に晒される部位に適用する場合、外観色に変化する可能性があることがわかった。色の変色した部品を使用後破碎し、外観が求められる部品にリサイクル材として用いる場合は元の色と異なることが考えられる。要求される色に新たに調色して使う、または色に影響がない程度にバージン材へリサイクル材を添加して使うといった工夫が必要であると考えられる。

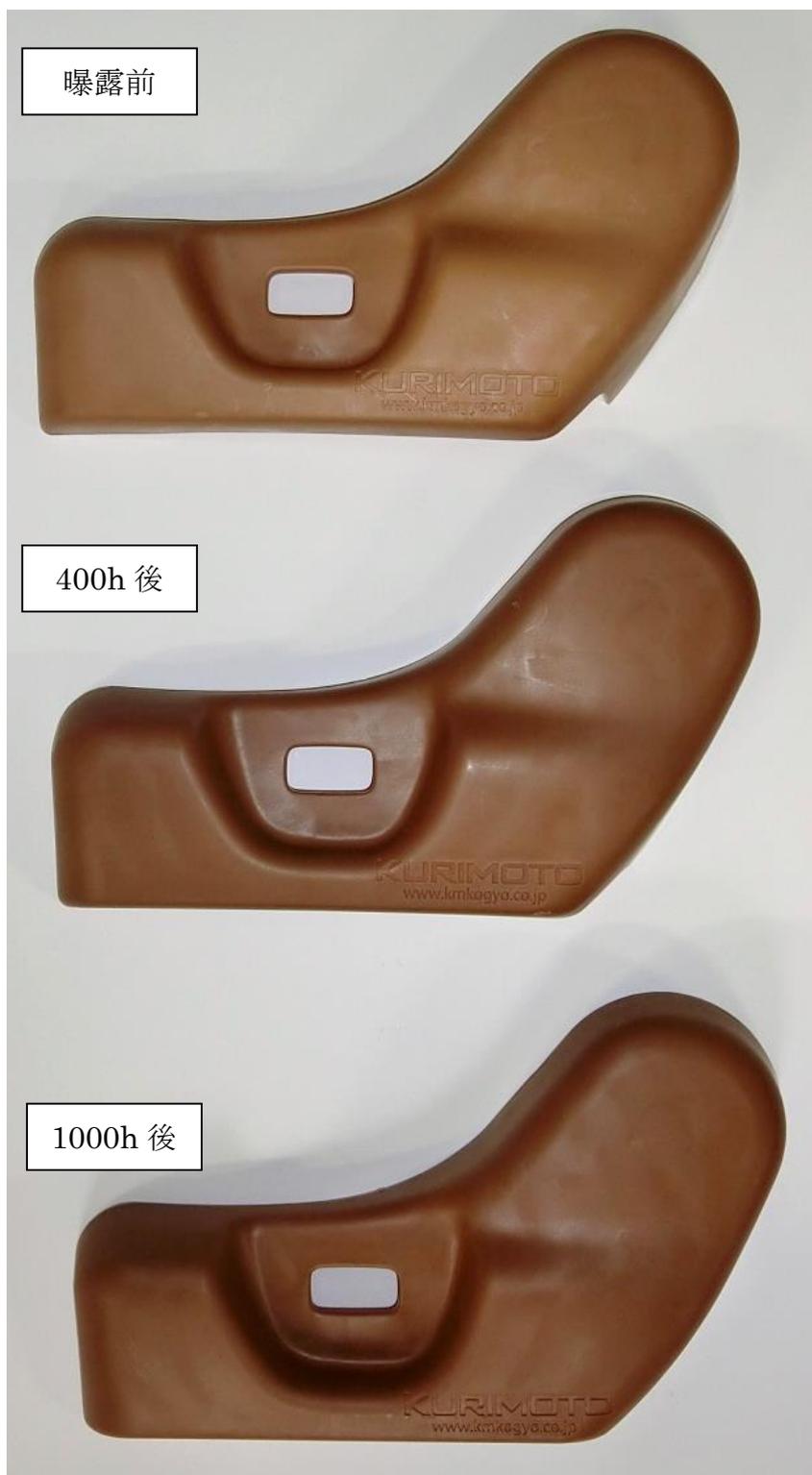


図 3.2.2.2.1 耐熱試験前後のシートシールド外観

耐熱試験前後の PP、CNFRP 製シートシールドを用いた落錘衝撃試験の結果を図 3.2.2.2.2 に示すように相対的に比較した。耐熱試験前のシートシールドのエネルギー吸収量に対し、耐熱試験後のシートシールドのエネルギー吸収率保持率を算出し評価した。耐熱試験前後において PP 製シートシールドのエネルギー吸収量保持率は変化しないが、CNFRP 製シートシールドでは約 20%程度の低下が見られた。エネルギー吸収量の変化について考察するため、耐熱試験前後のシートシールドについて落錘衝撃試験状況の比較を行った。PP 製シートシールドを図 3.2.2.2.3 に、CNFRP 製シートシールドを図 3.2.2.2.4 に示す。CNFRP は PP に比べて脆いため、CNFRP 製シートシールドは錐体が衝突した瞬間に全体的に割れが生じ破壊している。その破壊状況について耐熱試験前後で顕著な差は見られないため、エネルギー吸収量の差が生じた原因を特定するためには試験数を増やすとともに、他の物性値を含めた評価が必要である。

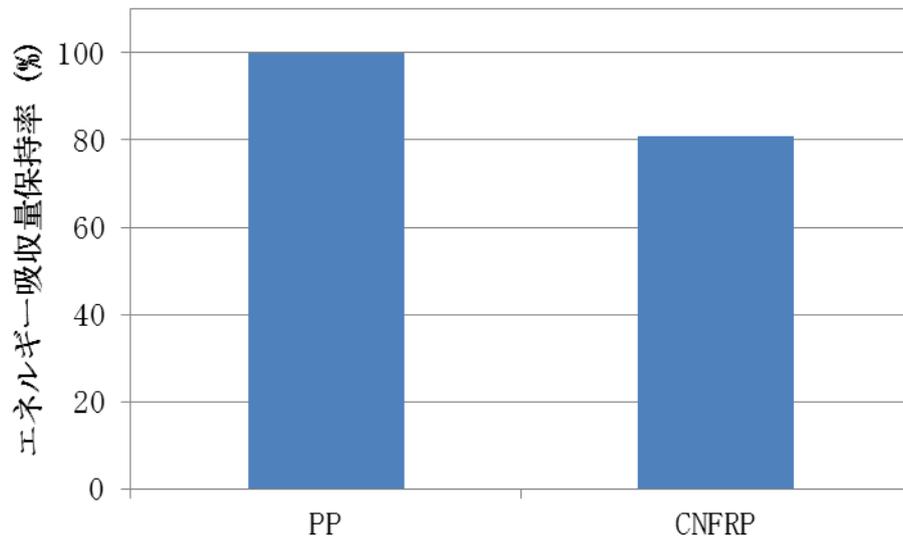
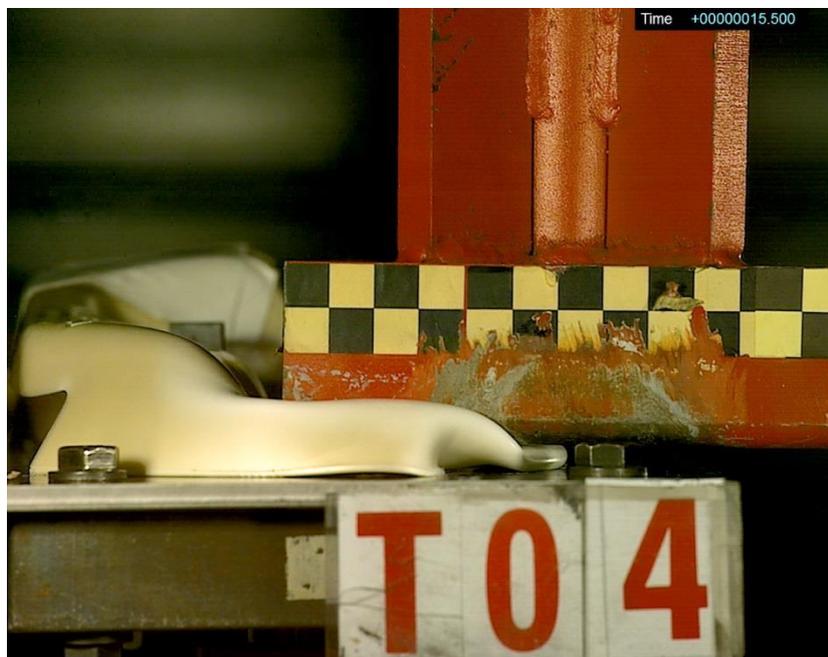


図 3.2.2.2.2 1000 時間曝露後のエネルギー吸収量保持率

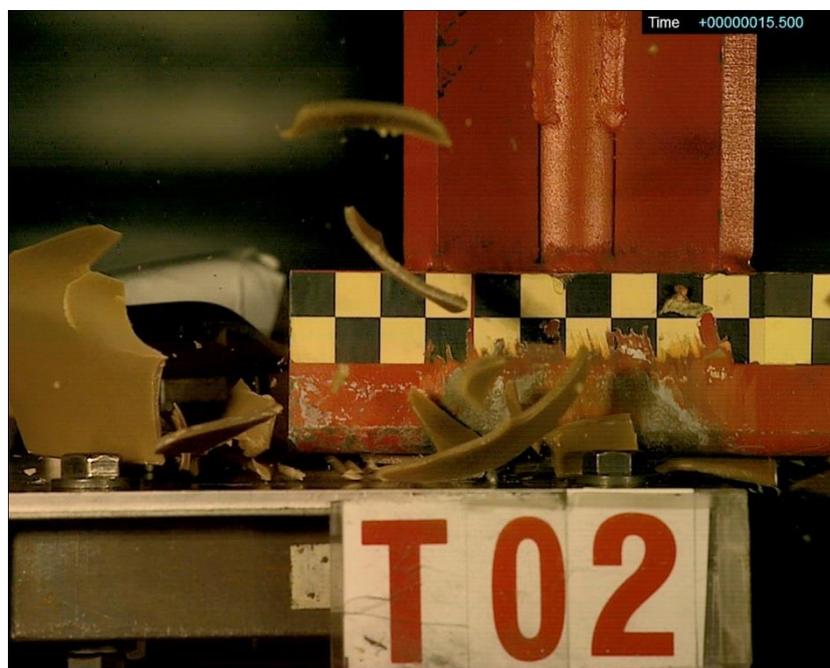


曝露前

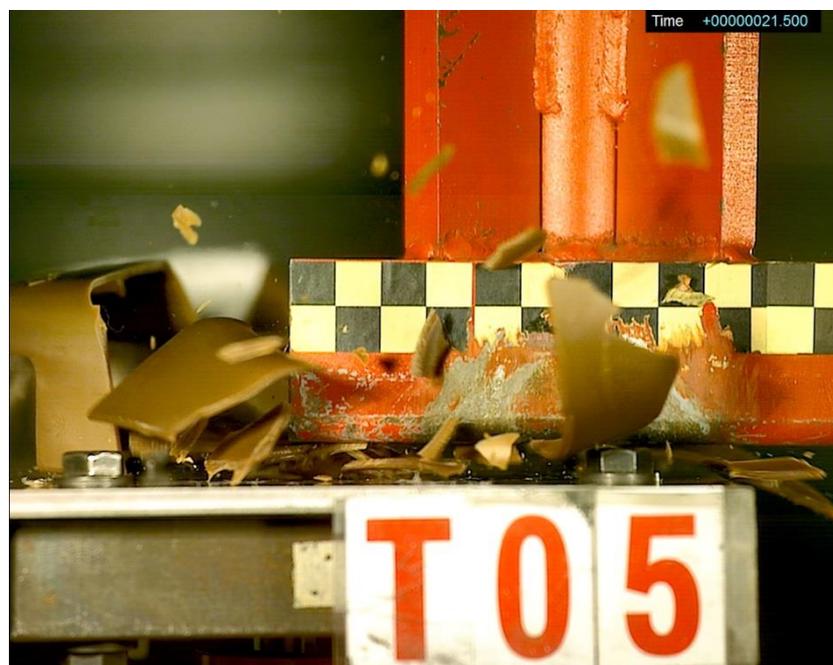


1000 時間曝露後

図 3.2.2.2.3 PP 製シートシールドの落錘衝撃試験状況



曝露前



1000 時間曝露後

図 3.2.2.2.4 CNFRP 製シートシールドの落錘衝撃試験状況

### 3.3 耐湿熱試験

吸湿については、CNF が影響を受けやすい因子である。CNF は高分子のセルロースの集合体であり、セルロースは分子内に多数の水酸基を持つため、親水性に富む特徴を持つ。そのため、水分の多い環境下では CNF が吸水し、PP との界面状態が変化することで CNFRP としての性能が変化することが想定される。また長期的に見れば、セルロースの加水分解により CNF の強度が低下し、CNFRP の強度が低下することも考えられる。このような劣化挙動は水と熱の複合因子である高温多湿な環境においてさらに促進される。そこで CNFRP の耐湿熱性を評価する条件として想定したのは、製造した自動車部品を船便にて輸送する際の船内環境である。自動車部品の中には海外で部品を製造し、船便にて車両組み立てを行う国へ輸送するケースがある。赤道直下の渡航では、部品保管環境は非常に高温多湿な条件となる。この環境を調査し、試験条件を 60℃、相対湿度 95%環境に 1000 時間曝露することと定めた。

#### 3.3.1 テストピースを用いた試験

##### 3.3.1.1 試験方法

CNFRP と PP を用いて 3.2.1.1 と同様、射出成形によりダンベル形状の成形体を作製した。成形体を 60℃、相対湿度 95%の恒温恒湿槽に入れ所定時間曝露した。曝露後に回収した試験体の重量を測定して下式により含水率を算出した。

$$\text{含水率 (\%)} = \frac{(\text{吸湿曝露後の吸湿試験体重量} - \text{吸湿前の絶乾試験体重量})}{\text{試験前の絶乾試験体重量}} \times 100$$

耐湿熱試験前後の成形体について三点曲げ試験および引張試験を行った。試験速度は曲げ試験は 2mm/min にて、引張試験は 2mm/min にて実施した。また、吸湿後の成形体を 100℃にて一定重量になるまで再乾燥し、物性試験を行うことで吸湿と乾燥の繰り返しによる物性への影響についても把握を試みた。

##### 3.3.1.2 試験結果

成形体の曝露時間に対する含水率変化を図 3.3.1.2.1 に示す。PP は全く含水率が変化しないのに対し、CNFRP は吸湿し本試験条件のもとでは約 2%の含水率に達することが明らかになった。これは CNF が親水性であることに起因すると推察される。

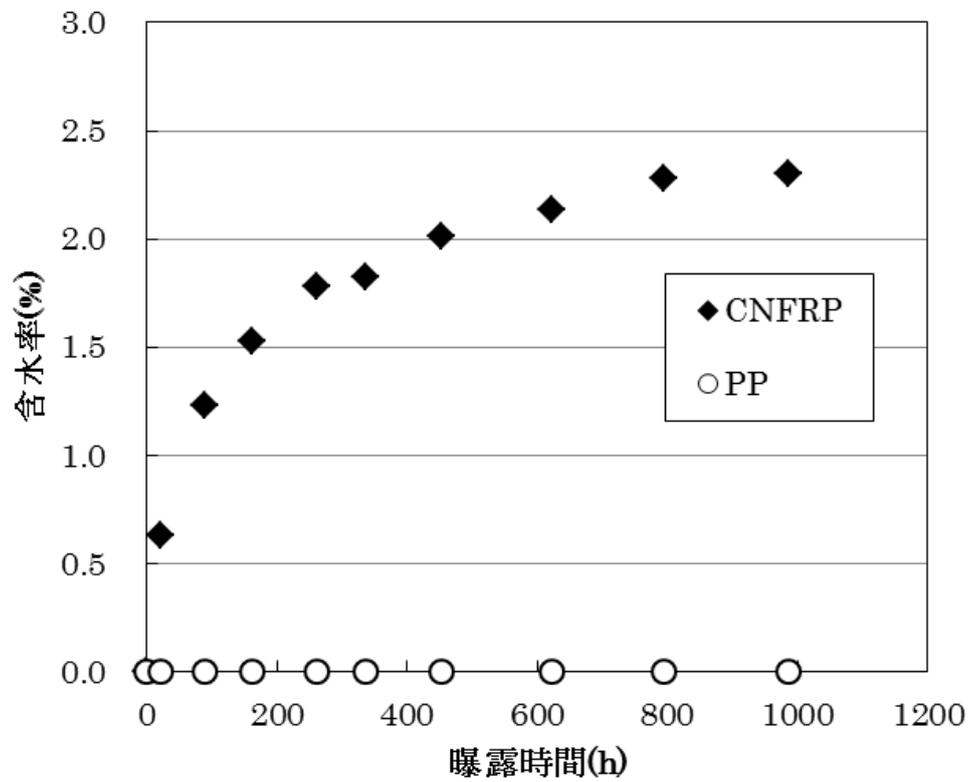


図 3.3.1.2.1 60℃、相対湿度 95%環境下における CNFRP および PP の吸湿挙動

耐湿熱試験前後の成形体について曲げ試験と引張試験を行った結果を図 3.3.1.2.2 と図 3.3.1.2.3 に示す。曲げ弾性率、および引張強度について耐湿熱試験前の試験体物性に対する試験後の物性保持率を算出して評価した。

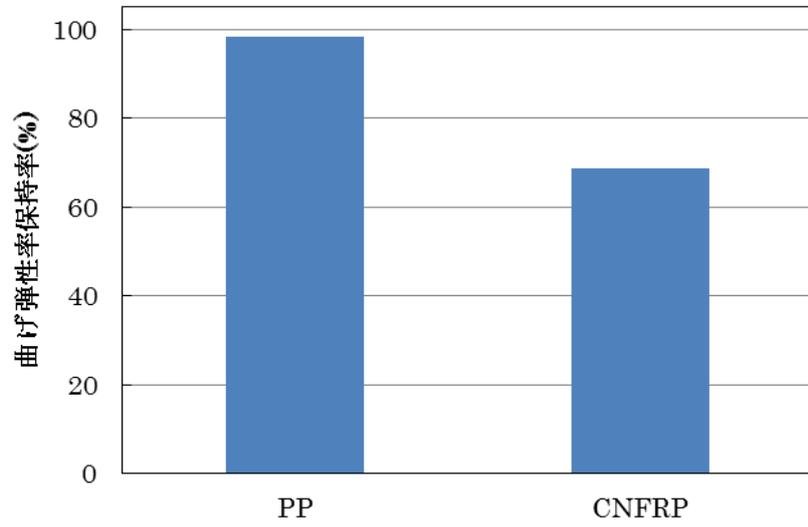


図 3.3.1.2.2 1000 時間曝露後の曲げ弾性率保持率

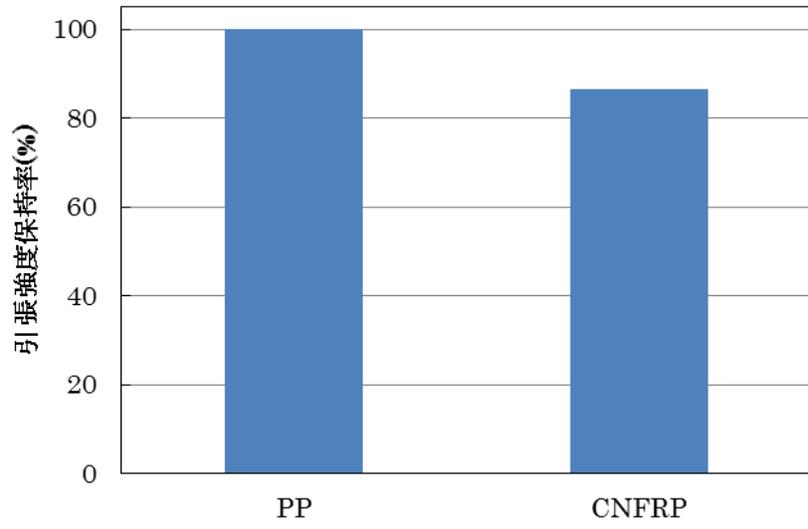


図 3.3.1.2.3 1000 時間曝露後の引張強度保持率

次に、耐湿熱試験後の成形体を再乾燥させた CNFRP について同様に曲げ弾性率と引張強度を評価した結果を図 3.3.1.2.4 および図 3.3.1.2.5 に示す。

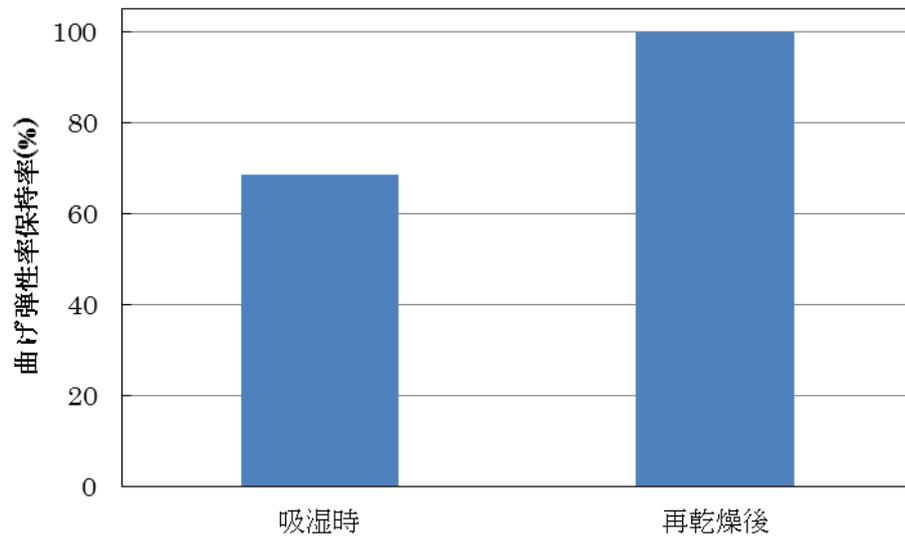


図 3.3.1.2.4 再乾燥した CNFRP の曲げ弾性率保持率

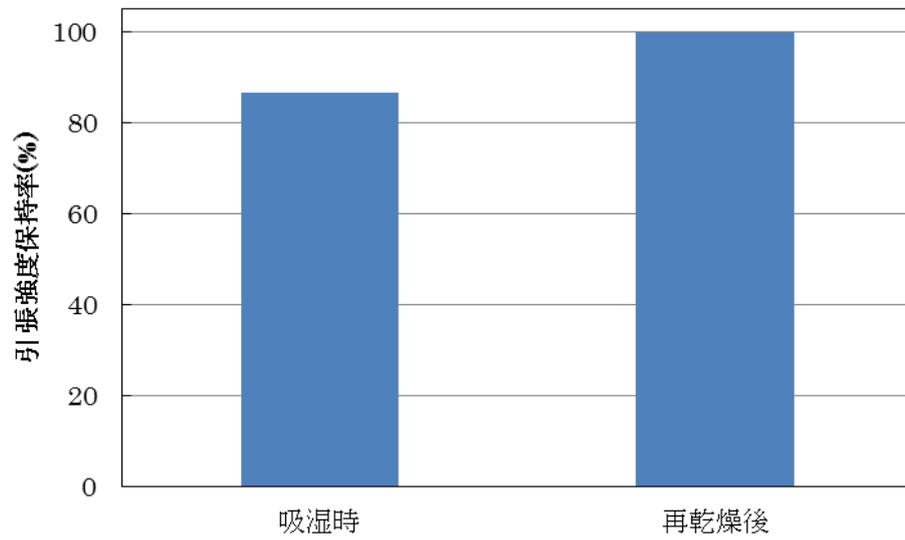


図 3.3.1.2.5 再乾燥した CNFRP の引張強度保持率

これらの評価結果より、本試験条件において PP は吸湿しないため性能変化しないことが分かった。一方、CNFRP は吸湿し、性能が低下する。特に曲げ弾性率においてその影響が大きく、保持率は 80%を下回る。しかし、再乾燥することで完全に回復することが確認された。吸湿により CNF の剛性や強度、および PP との界面状態が変化し、CNFRP の性能が変化していることが推定されるが、材料そのものの劣化は起きていないことが明らかとなった。

### 3.3.2 部品形状を用いた試験

#### 3.3.2.1 試験方法

CNFRP と PP を用いて 3.2.2.1 と同様、射出成形によりシートシールドを作製した。成形体を 60℃、相対湿度 95%の恒温恒湿槽に入れ所定時間曝露した。曝露後に回収した試験体は 23℃、相対湿度 50%の環境下に一週間保管し試験に供した。試験は 3.2.2.1 と同様、落錘衝撃試験により吸収エネルギーを求めた。

#### 3.3.2.2 試験結果

耐湿熱試験後のシートシールド外観を図 3.3.2.2.1 に示す。耐熱試験と同様、経時で焦げ茶色への変色が認められる。図 3.3.1.2.1 で示した通り、吸湿速度は速く 400 時間で 2%に達するが、外観色は曝露前とさほど変化はない。このことから、外観色変化の主要因は熱であると推察される。60℃という温度は適用部位によっては恒常的に曝露される条件であり、自動車の使用期間の中で色変化する可能性が高いことが明らかとなった。したがって使用後の部品を破砕しリサイクル材として用いる場合、部品の色ばらつきを抑えるための検討が必要であることが分かった。

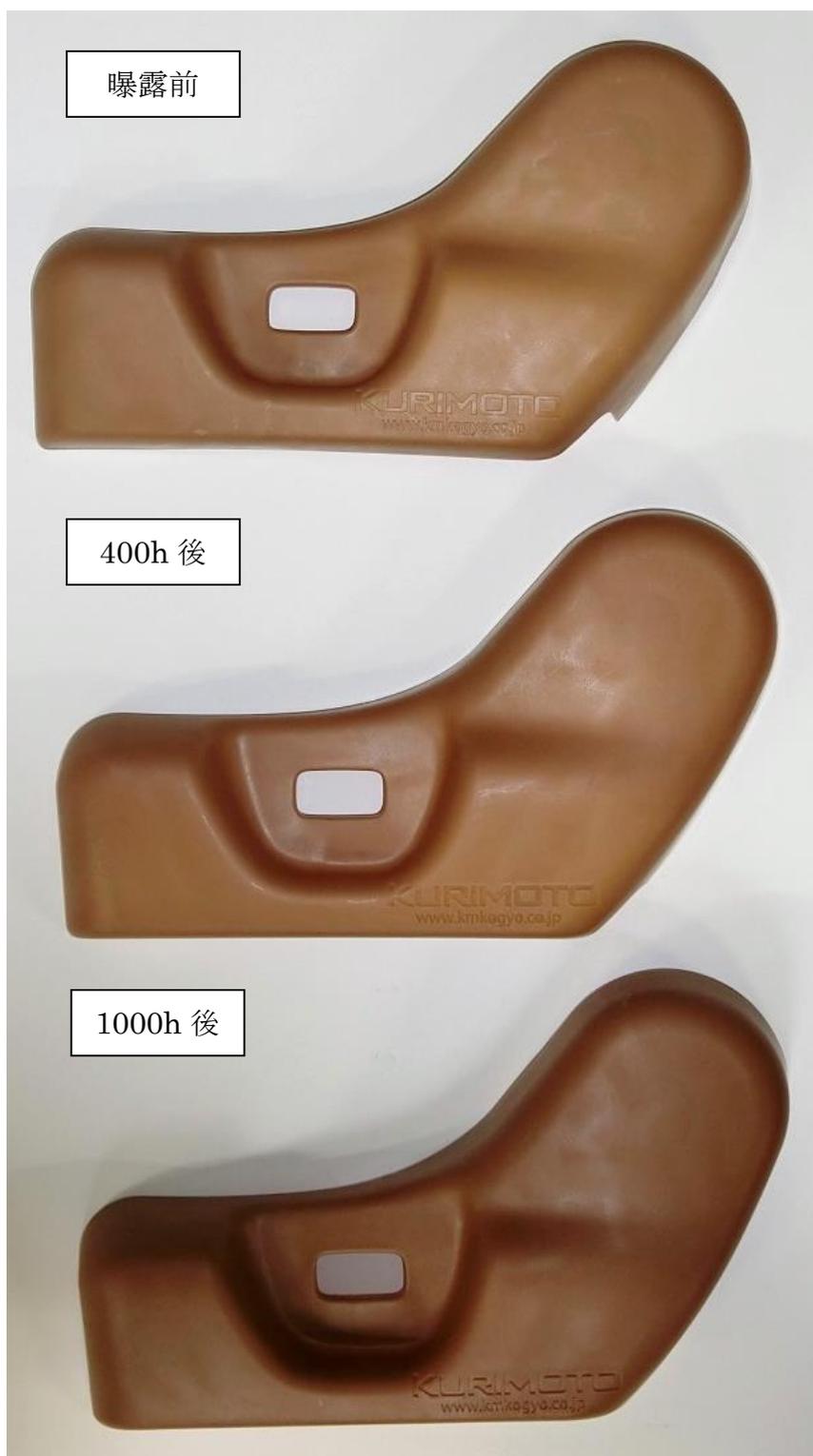


図 3.3.2.2.1 耐湿熱試験前後のシートシールド外観

耐湿熱試験前後の PP、CNFRP 製シートシールドを用いた落錘衝撃試験を図 3.3.2.2.2 に示す。耐湿熱試験前のシートシールドのエネルギー吸収量に対し、耐熱試験後のシートシールドのエネルギー吸収率保持率を算出し評価した。また図 3.3.2.2.3 に耐熱試験前後の CNFRP 製シートシールドの試験状況を示す。CNFRP 製シートシールドは耐湿熱試験前後で、吸収エネルギーと破壊状態に違いは見られず、本耐湿熱試験条件では衝撃特性に影響を及ぼすような材料変化は生じないことが分かった。

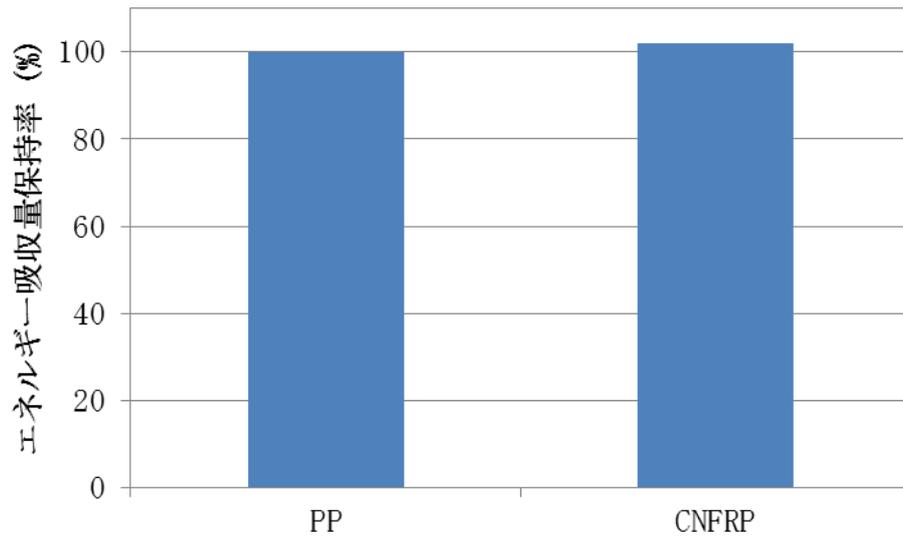


図 3.3.2.2.2 1000 時間曝露後のエネルギー吸収量保持率



曝露前



1000 時間曝露後

図 3.3.2.2.3 CNFRP 製シートシールドの落錘衝撃試験状況

### 3.4 耐光試験

PPは紫外線により酸化され低分子化されることがよく知られている。CNFすなわちセルロースについても、紫外線により特に非晶部において低分子化することが知られている。従って、日光の直射を受ける内外装部品に CNFRP を適用する場合、紫外線による材料特性への影響を理解しておくことは非常に重要である。また、多くのプラスチック樹脂が紫外線により変質し、色味や艶の変化を伴うことから、紫外線による影響は力学物性変化だけではなく、部品の外観に与える変化も懸念される。そこで CNFRP の耐光性を評価する方法として、一般的に衣類や靴などの繊維製品や自動車の内装材の耐光性評価に用いられているフェードメーターを用いた促進劣化試験を実施した。

前年度の報告では、CNFRP に対し耐光試験を行った結果、試験後の成形体において色変化とクラックが観察された。退色は成形時の熱で変色した CNF が紫外線を吸収し、色変化したためであると考えられる。クラックは成形体表層の PP が紫外線を吸収し、分解することで生じたと考えられる。したがって、CNFRP の色変化やクラックを抑制可能な耐光剤を添加することや、色変化を目立ちにくくするために顔料で着色するといった対策が必要であると結論付けた。そこで今回実施する耐光試験では耐光剤を添加した CNFRP と、耐光剤および顔料を添加した試験体を作製し、耐光試験を行うことで CNFRP の外観変化を検証した。

#### 3.4.1 成形体作製

CNFRP に耐光剤を添加した材料、CNFRP に耐光剤および白色顔料を添加した材料と PP の 3 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。以後、CNFRP に耐光剤を添加した成形体を CNFRP、耐光剤と白色顔料を添加した成形体を CNFRP+白色顔料と呼ぶこととする。

#### 3.4.2 試験方法

耐光試験は光源をキセノンランプとするフェードメーターを用いた。試験条件は放射照度 180W/m<sup>2</sup>、放射露光量 300MJ とした。試験結果は試験前後の成形体の色差、光沢保持率、外観変化について評価した。

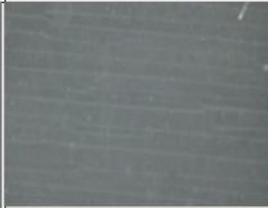
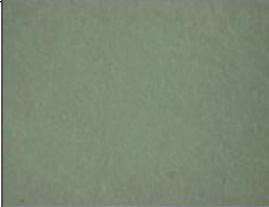
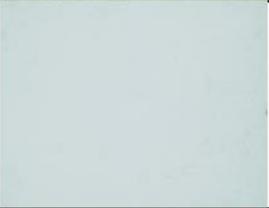
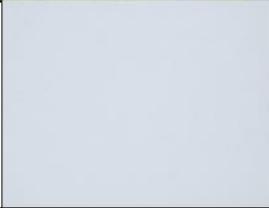
#### 3.4.3 試験結果

耐光試験の結果を表 3.4.3.1 に示す。PP は 150MJ 照射後の色差、光沢保持率の変化は小さい値を示し、300MJ 照射後において各々大きく変化した。これは

成形体表面にクラックが生じたためである。CNFRP については 150MJ 照射後に白色への色変化が認められ、色差は昨年度報告した耐光剤を添加していない CNFRP と同等の値を示した。CNFRP+白色顔料は同様に色変化したものの、CNFRP に比べて小さい色差を示した。つまり、色変化は CNF に起因するものであり、今回用いた耐光剤では PP の分解抑制効果は認められるが、CNF の色変化を抑えることが出来ないことが分かった。また白色顔料の添加は色変化の抑制に効果があることが示された。

以上の結果より、日光の直射を受ける部品を使用後に破砕しリサイクル材として用いるためには、耐光剤を用いて PP の分解を抑制することが必要である。紫外線によりどの程度耐光剤が消費されるのか検証し、リサイクル時に耐光剤を追加添加することも必要であると考えられる。色変化については部品外観色のばらつきに影響するため、CNF の色変化を抑制できる耐光剤の選定や、バージン材に対するリサイクル材添加率の検証など必要であることがわかった。

表 3.4.3.1 耐光試験結果

水準	照射時間(MJ)			色差(ΔE)		光沢保持率(%)		外観	
	0	150	300	150	300	150	300	150	300
PP				1.1	13.7	109.0	62.3	変化なし	クラックあり
CNFRP				20.1	23.5	98.9	96.1	白く退色	白く退色
CNFRP +白色顔料				13.9	14.4	98.1	92.3	白く退色	白く退色

### 3.5 耐候試験

自動車の外装部品は日光の直射とともに風雨にも晒される。この様な部品に CNFRP を適用するためには、紫外線の影響とともに、水負荷を加えた条件にてその劣化挙動を検証することが重要である。そこで3.4と同様 PP、CNFRP と CNFRP+白色顔料を用いた耐候試験を実施した。耐候試験として自動車部品の耐候性評価に用いられるサンシャインウェザーメーターを用いた促進劣化試験とともに、通常の外界環境に晒す屋外曝露試験も行った。促進劣化試験は試験時間が 1000 時間であり、その劣化は実際の時間に置き換えると数年に相当すると言われている。一方で、屋外曝露試験は、試験体に対する入力エネルギーが小さく、長期的なデータを得るには時間がかかる。したがって、屋外曝露試験の結果は次年度報告することとする。

#### 3.5.1 耐候試験（促進劣化試験）

##### 3.5.1.1 成形体作製

3.4.1と同様、PP、CNFRP、CNFRP+白色顔料の3種類の平板成形体を作製した。

##### 3.5.1.2 試験方法

耐候試験には光源をキセノンランプとするサンシャインウェザーメーターを用いた。試験条件は放射照度  $60\text{W}/\text{m}^2$ 、照射時間 1000 時間とし、試験中に適宜水スプレーを行った。表 3.5.1.2.1 に示す。また、試験結果は試験前後の成形体の色差、光沢保持率、外観変化について評価した。

##### 3.5.1.3 試験結果

耐候試験の結果を表 3.5.1.3.1 に示す。試験結果は総じて耐光試験と同様の結果となった。PP は 250 時間照射後では色差、光沢保持率、外観ともに大きな変化はみられなかったが、500 時間照射後では試験体表面にクラックが生じ、色差、光沢保持率ともに大きく変化した。CNFRP については 250 時間照射後に色差は大きく変化した。1000 時間照射後には微小なクラックが観察され光沢保持率が低下した。CNFRP+白色顔料については 1000 時間照射後もクラックは認められず、色差、光沢保持率の変化も他材料と比べて小さい値を示した。

以上の結果より、耐光剤、白色顔料の添加効果およびサイクル時の考え方については3.4.3と同様の結論とまとめられる。水負荷の影響についてはその他の試験条件が異なるため、今回の結果からは言及できず、追加検証が必要である。

表 3.5.1.3.1 促進耐候試験結果

	照射時間(Hr)				色差(ΔE)			光沢保持率(%)			外観		
	0	250	500	1000	250	500	1000	250	500	1000	250	500	1000
PP					1.62	10.4	26.6	96.2	59.2	33.8	変化なし	クラックあり 白く退色	クラックあり 白く退色
CNFRP					18.1	21.8	24.8	95.1	97.8	92.3	やや白く退色	白く退色	クラックあり 退色
CNFRP +白色顔料					12.1	12.7	13.2	92.5	94.9	93.9	白く退色	白く退色	白く退色

### 3.5.2 耐候試験（屋外曝露試験）

前項では、熱＋水＋光の影響を短時間で明らかにした促進劣化結果を報告した。その際、試験体の劣化を促進させるためにサンシャインウェザーメーターを試験機として使用した。しかし、その環境は、実際の環境と異なる場合がある。本項では、実際の環境に晒した場合の影響を検討するため、屋外曝露試験に供した。

前項の促進劣化は試験時間が 1000 時間であり、その劣化は実際の時間に置き換えると数年に相当すると言われている。一方で、屋外曝露試験は、劣化速度が遅いため、長期的なデータを得るには時間がかかる。したがって、本試験の結果は次年度報告することとする。

#### 3.5.2.1 成形体作製

3.4.1 と同様にして成形体を作製した。

#### 3.5.2.2 試験方法

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。成形体は地面に対する角度が 30 度の試験台上に固定された。評価方法は、促進劣化試験同様、試験前後の成形体の色差、光沢保持率、外観変化で評価を行う。

#### 3.5.2.3 試験結果

報告は次年度に行う予定である。

### 3.6 まとめ

今回、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晒されるか調査を行った。その結果を踏まえ、各環境因子に対する促進劣化条件を定め試験を行い、試験前後の CNFRP の変化から、部品として使用された後のリサイクルの考え方について検証した。

耐熱試験の結果、140℃、1000 時間の環境下において CNFRP は経時で焦げ茶色に外観色に変化するが、引張特性に影響するような材料変化は生じないことが分かった。衝撃特性に差が認められたが、原因特定の為には追加検証が必要である。耐湿熱試験では CNFRP は親水性の CNF を含むことにより吸湿し、60℃、相対湿度 95%の環境下では 1000 時間で約 2%の含水率に達する。吸湿状態の CNFRP は絶乾時に比べて曲げ弾性率が 69%、引張強度が 87%まで低下するが、再乾燥により完全に回復する。このことから本試験条件に晒されたことに

より、材料そのものの変化は起きていないことが明らかになった。耐熱試験、耐湿熱試験のいずれも不可逆的に物性を変化させるような材料変化は生じないが、CNFに起因する外観色変化が認められた。したがって、使用後の部品を破砕し、リサイクル材として使用する場合、部品の外観色ばらつきを抑える手法の検討が必要であるといえる。

耐光試験、耐候試験の結果からは今回用いた耐光剤ではPPの分解は抑制できるものの、色変化を抑えることができないことが分かった。色変化に対しては顔料の添加による効果が認められた。リサイクル材として使用する場合、耐熱、耐湿熱試験と同様、部品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添加について検証する必要があると考えられる。

## 4 市場回収 CNFRP のリサイクル手法提案

### 4.1 リサイクル最新技術動向の調査

自動車部品用に製造、使用した市場回収 CNFRP をリサイクルするための最適な手法を提案するために国内、および NPE (*National Plastics Exposition*) 2018 に参加して海外を含めたプラスチックのリサイクル技術、自動車プラスチック部品のリサイクル技術について調査を行った。

NPE 2018 の概要は以下の通りである。

会期：2018年5月7日(月)~5月11日(金)

会場：Orange County Convention Center

出展：2171社

来場者数：65,632人

### 4.2 市場回収 CNFRP のリサイクル手法提案

#### 4.2.1 繊維補強プラスチックのリサイクル

繊維補強プラスチックのリサイクルについては2通りの取組みがある。1つ目は補強している繊維をプラスチックから取り出し、再度繊維として活用する方法であり、2つ目は繊維補強プラスチックの複合材料全体をそのまま分離することなく、再度材料として仕立てて活用する方法である。

1つ目の繊維を取り出す手法についてはコストが高いカーボン繊維で実施される。例えば製品製造工程で排出された端材を高温で燃焼させ、プラスチック部分を灰化。繊維のみを取り出して再利用する。この際、加工を繰り返すたびにカーボン繊維長が短くなっていくため、使途としても織物⇒不織布⇒射出成形等と、カスケードリサイクルされる。

2つ目の手法では、一般的に補強している繊維とそれ以外異物の区別がつきにくく、材料を再度仕立てる場合に実用的ではない。多くは異物の選別精度があまり問われない嵩増し用途等で利用されるか、リサイクルそのものが検討されずサーマルリサイクルや埋め立てされる。

CNFはコスト、性能面を考慮するとカーボン繊維のようにリサイクルされることが好ましい。ところが、繊維自体が有機物であるため、マトリックスのプラスチック燃焼による抽出は不可能である。溶剤などのケミカルな手法に依れば原理的には繊維単独の抽出も不可能ではないが、コストや抽出される繊維の再凝集などを考慮すると適切ではない。2章の工程内リサイクル検証にて示された通り、CNFRPは繰り返し成形を行っても性能が維持される性質を示す。この特長を活かし、CNFRPの場合は複合材料全体を繊維とマトリックスに分離する

ことなく活用する後者の手法を高精度で実施検討することが適していると判断する。

しかしながら **NPE** ではこのような技術に関する情報は見当たらなかった。**CNFRP** はこれまでにない新しい材料である。適したリサイクル方法についても技術開発が必要であるといえる。

#### 4.2.2 市場回収プラスチックのリサイクルに必要な技術

市場回収プラスチックのリサイクルは大まかに言えば素材ごとに選別したうえで異物を除去し、性能を調整して再び市場に戻すことであるが、この流れにおいてまず最も重要になるのはプラスチック素材毎の選別技術である。選別の精度の高さはリサイクル材の性能、価値を向上させる。

**PET** ボトルのように単一素材で製造される食品の容器などについてはこの選別技術が不要であり、リサイクル活用が進んでいる一因であるといえる。

一般に複数の素材から成る製品については、比較的容易に手解体で選別可能な大型部品で回収ルート of 構築がし易く、家電の筐体部品や自動車のバンパー部品でリサイクルが国内外で積極的に行われている。**CNFRP** も手解体が可能な大型部品に適用された際には同様のスキームを構築することができると考えられる。

一方、複雑な形状や小型部品からなるプラスチック混合素材の選別については様々な技術の組み合わせが必要となる。その主要要素技術を表 4.2.2.1 に原理別にまとめる。プラスチック混合素材の選別は、粉砕した回収部品にこれらの技術を必要に応じた最適な順で施し、組み合わせることで実施される。この技術は特に、日本国内における家電リサイクルにおいて高い精度で実施されている。

表 4.2.2.1 プラスチック混合素材の選別に関する要素技術

活用する原理区分	実施方法
比重選別	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 比重液法</li> <li>・ 水流などを活用したジギング法</li> <li>・ 風力法</li> <li>・ 振動法 他</li> </ul>
光学選別	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ラマン分光法</li> <li>・ 赤外分光法</li> <li>・ 色選別法 他</li> </ul>
静電選別	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 電圧を印加し、 材料の帯電序列に従って選別する手法</li> </ul>
その他	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 材料の摩擦差を利用した選別</li> <li>・ 溶剤などによる材料膨潤を利用した選別 他</li> </ul>

CNFRP の場合、比重では他の繊維補強プラスチックとの区別が難しい。また自動車プラスチック部品は黒く着色されることが多いため、光学選別も不適切であると考えられる。一方、プラスチックと木質系材料では帯電性が異なることは既知の事実であり、この性質が CNFRP にも反映されていれば、CNFRP を他プラスチックから静電選別によって区別できる可能性がある。今後、実験によりこの仮説の検証を実施する。

素材選別と同等に重要になるのは異物除去の技術である。プラスチック中の金属の除去はもちろん、自動車のプラスチック部品、リサイクルの代表的な例であればバンパーの塗膜もバンパー素材に対して異物となるため、塗膜除去技術や除去精度の管理技術確立がリサイクル実用化のキーとなっている。

上述のような工程を経て選別されたプラスチック素材がそのままリサイクル材として活用される例は少なく、通常は押出機で熔融させ、リペレット化して市場に供される。この際に性能を調整する処方剤等をコンパウンドし、材料を再度仕立て上げて品質を確保する。主な処方内容はバージン材との混合や酸化防止剤等の添加剤の調整、および色調整である。CNFRP にも同様な処方が必要になる場合があると考えられ、第3章で明らかになった劣化モードを判断材料としてリサイクル時の性能調整について検討を進める必要がある。また、このコンパウンド工程において熱熔融した素材はフィルターを何度も通過させて異物除去の処理が施されるが、このフィルターの目詰まりを防ぐため、図 4.2.2.1、図 4.2.2.2、図 4.2.2.3 に示すようなフィルター交換の設備が世界的に多く開発されており、NPE でも多くの展示が見られた。



図 4.2.2.1 交換式フィルターの場合①

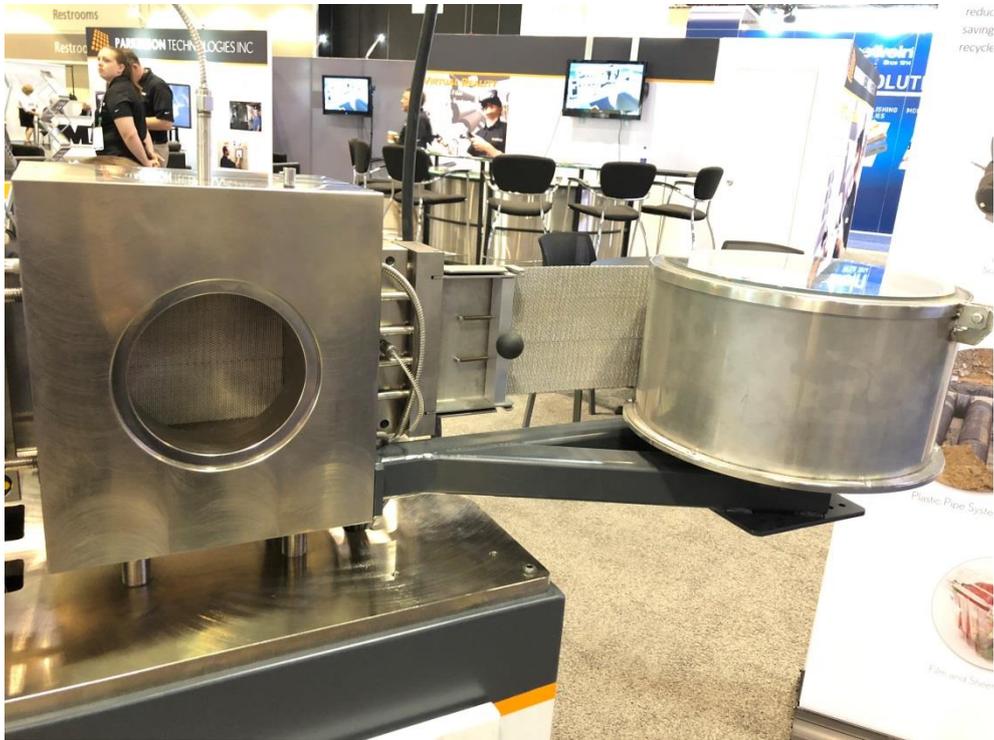


図 4.2.2.2 交換式フィルターの例②



図 4.2.2.3 交換式フィルターの例③

CNFRP の場合、この手法をそのまま適用する場合には CNF はフィルターを通過させながら目的とする異物を除く必要があり、異物除去には工夫が求められる。

さらに、図 4.2.2.4 に示すように低密度ポリエチレン等の食品包装容器用材料のリサイクル分野では主に脱揮の原理を活用した高い脱臭技術の開発が活発に進んでいることが NPE の調査によって明らかになった。この技術は自動車内装部品等、臭気に関する規制が設けられている製品へのリサイクル向けに応用できるものとする。



図 4.2.2.4 脱臭技術の展示

#### 4.2.3 自動車プラスチック部品のリサイクル

自動車プラスチック部品のリサイクルは4.2.2で述べたように大型部品であるバンパー部品について国内外で積極的に検討が行われ、実用化されている。リサイクル材の用途としては、国内外を問わずもう一度自動車向け素材として利用する水平リサイクルを目指す取り組みが活発で、実用化されている例もある。具体的にはバンパーとして再活用する他に、比較的性能の許容範囲が広いカバー類等の部品で活用が検討されることが多い。NPEでの調査例を図4.2.3.1、図4.2.3.2に示す。また、水平リサイクルが適わない場合でも、物流パレット等に利用され、固定化された二酸化炭素を自動車製造に関連する分野の中で活用できるように努められるケースが多い。

一方、混合素材品となるシュレッダーダストの多くはサーマルリサイクルに供されているのが実情である。これは、再度材料として仕立てて活用する方法によるリサイクルでは精度の高い選別が求められ、コストの増加をまねく点に一つの原因がある。



図 4.2.3.1 リサイクル検討バンパー粉碎品  
左：塗装付着 右：塗装除去品



図 4.2.3.2 バンパーリサイクル素材で成形されたタイヤの泥よけフラップ

#### 4.3 まとめ

自動車部品に適用後、市場回収された CNFRP のリサイクル手法として以下を提案する。

- ①繰り返し成形でも性能が維持される特長を活かし、複合材料全体を分離することなく、再度材料として仕立てる方法でリサイクルする。
- ②①の際には異物除去技術の開発が必要である。
- ③バンパーのような大型部品に適用された場合は単独回収してリサイクルする。
- ④シュレッダーダスト化される機能部品に適用された場合には混合素材の中から選別してからリサイクルする。
- ⑤④の際には選別技術の確立が必要であり、手法として静電選別が有望である。
- ⑥再度材料として仕立てるため、CNFRP の劣化状況に応じた性能調整について検討することが必要である

プラスチックのリサイクルを継続的に実施していくためには、二酸化炭素の排出バランスで考察される環境面、およびコストバランスから判断される経済面の両面でメリットの成立が必要である。これは、素材としてバージン材と同等の性能を追求するような材料承認主義ではなく、製品として使いこなす製品承認主義の目線を持つことでより広い範囲で可能となる。

今後は自動車分野でもこのような考え方が推奨されるべきであり、本プロジェクトの取組みで得られる CNFRP のリサイクル材料においても製品評価を実施し、実用化に向けた課題の明確化を図ることが重要である。

## 5 総括

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スナノファイバー(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。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。その結果、リサイクルしやすいように、成形時にCNFRPを劣化させることなく射出製造条件を見出した。今回の検討から最適製造条件は、CNFRPの原料であるペレット(CNF補強ポリプロピレン：PP-CNF)を乾燥してから使用し、成形温度は210℃から220℃、滞留時間は5分以内とした。次に、工程内リサイクルについては、PP-CNFを5回リサイクルしても著しい物性の低下は見られず、リサイクル性に優れた材料であることがわかった。さらに、自動車部品に使用された後のリサイクル性について検討を行うため、CNFRPの劣化度合いについて促進劣化試験を行った。その結果物性を大きく変化させるような劣化は見られず、部品使用後にマテリアルリサイクルを行い自動車部品として再活用できる可能性が示唆された。その際、シュレッダーダスト化される部品についてはCNFRPを選別する技術確立が重要である。

来年度は、工程内で発生するPP-CNFの端材の利用方法、部品使用後に市場より回収されシュレッダーダスト化された樹脂からのCNFRP選別手法を検討する。

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。