

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
(CNF 複合樹脂の高速選別および高強度加工法の開発)
成果報告書

令和 2 年 3 月

パナソニック株式会社

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複合樹脂の高速選別および高強度加工法の開発)

成果報告書概要

今年度の具体的な目標は、以下の通りである。

(1)選別工程

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

(2)再生工程

CNF 複合 PS-HI 樹脂(CNF-PS)において、物性面の再生可能性検討・検証を実施する。5 回繰返し成形で、初期材成形品を 100%とした物性保持率で、評価項目平均 80%以上を目標とする。また、再生処方・工法の見極め検証を実施する。

事業実施の結果、以下の成果が得られた。

(1)選別工程

CNF-ABS、CNF-PP、CNF-PS の白色系評価サンプルおよびシュレッターダストから抽出した PP、ABS、PS を混合し、コンベアスピード 3m/s で CNF 複合樹脂を選別する実証を行った。昨年度、従来の量産選別装置にて目標値は達成したが、さらなる精度向上に向けて従来比 4 倍の高分解能化を実現し、検証を実施した。アルゴリズムの継続的な改善は必要ではあるが、高分解能化によって将来的には回収率 80%、純度 90%程度まで向上できると推測する。また、濃色系樹脂でスペクトル強度の減衰が少ない中赤外線でスペクトル検出の性能を評価した。濃色系樹脂においても樹脂種の判定は可能であるが、CNF 含有無については、CNF15%程度の含有率では検出は非常に困難である。濃色樹脂における CNF 複合樹脂の検出においては、CNF 含有率 55%程度であれば判別の可能性がある。

(2)再生工程

再生リサイクルペレット作製時に、複合化した CNF の凝集・膨張・断裂等の防止・抑制が課題であり、熔融混練押出方式での高温下では CNF の炭化が進むため、これらの対策として、添加剤処方有り無しに関わらず再生工程時に熔融温度を適切に抑制し、押出成形する工法で検証を行った。CNF-PS は材料投入部で 150℃、シリンダ内材料混練域で 180～200℃が好適である。5 回繰返し成形で機

械物性の保持率は平均で 95%以上であった。CNF・PS においても酸化防止剤処方による効果検証を実施し、熱酸化劣化に対しては処方の有無による効果に差異は見られなかった。また、再生処方・工法の見極め検証評価を実施し、混練押出時のスクリーンメッシュサイズの適正な仕様を見出した。

**FY2019 contracted operation for evaluation, etc. of performance of
recycling cellulose-nano-fiber
(Development of high-speed sorting and high-strength-imparting
processing methods for cellulose-nano-fiber composite resins)**

Results report summary

The specific targets for this fiscal year are as follows.

(1) Sorting Process

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

(2) Recycling Process

We intend to examine and validate the possibility of recycling the physical properties of CNF composite PS-HI resin (CNF-PS). With 5 repeated moldings, and a physical property retention rate of the molded unprocessed material set at 100%, the target for the end-point average is 80% or more. We also intend to execute verification to determine the recycling methods and processes.

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

(1) Sorting Process

Light color evaluation samples of CNF-ABS, CNF-PP, and CNF-PS were mixed with PP, ABS, and PS extracted from shredder dust, and a verification of sorting CNF composite resin was executed at a conveyor speed of 3 m/s. After achieving the target value using the conventional mass-produced sorting equipment last fiscal year, we achieved a resolution four times higher than conventional ways in order to further improve the accuracy and then executed verification. Although the algorithm needs to be continuously improved, it is assumed that higher resolutions will eventually improve the

collection rate to around 80% and the purity to around 90%. In addition, spectrum detection performance was evaluated with a middle infrared ray with less decay of spectrum intensity applied to dark color resins. Although determination of resin types is possible for dark color resins as well, detection of the presence of CNF is extremely difficult when its content is around 15%. Regarding the detection of CNF composite resins in dark color resins, there is potential to identify them if the CNF content is about 55%.

(2) Recycling Process

Prevention and suppression of cohesion, expansion, and tearing, etc. of CNF that have become composited during the fabrication of recycling pellets are issues. Due to the high temperatures during the melting-kneading-extrusion process accelerating the carbonization of CNF, verification was conducted using an extrusion-molding process that appropriately suppressed the melting temperature during the recycling process regardless if additives were present or not. The preferred temperature for CNF-PS was found to be 150 degrees C at the material supply unit and 180 to 200 degrees C at the material kneading area in the cylinder. After 5 repeated moldings, the mechanical property retention rate was 95% or higher on average. Effects of antioxidants on CNF-PS was also verified. As a result, no difference was seen in effects with or without them in thermal oxidation/degradation. Verification and evaluation were also performed to determine recycling methods and processes and adequate specifications of screen mesh sizes to be used during kneading-extrusion were discovered.

目次

成果報告書概要	1
Results report summary	3
1. 業務の目的	6
2. 業務の内容	7
2.1. CNF 複合樹脂選別工法の開発・検証	8
2.1.1. 緒言	8
2.1.2. アプローチ	9
2.1.3. 取組み結果	10
2.1.4. 結言	48
2.2. CNF 複合樹脂再生工法の開発・検証	49
2.2.1. 緒言	49
2.2.2. アプローチ	50
2.2.3. 取組み結果	53
2.2.4. 結言	93
3. 総括	94
【参考文献】	96
【学会発表等の実績】	97
【参考資料】	98

1. 業務の目的

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

上記背景を踏まえ、本事業では、CNF複合樹脂を適用した使用済み家電製品を対象とし、その解体工程で生じるシュレッダーダスト(混合樹脂等)から、効果的にCNF複合樹脂を選別回収・再生することで、単純焼却からマテリアルリサイクルへ変革させ、CO₂削減を図る。図1-1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。

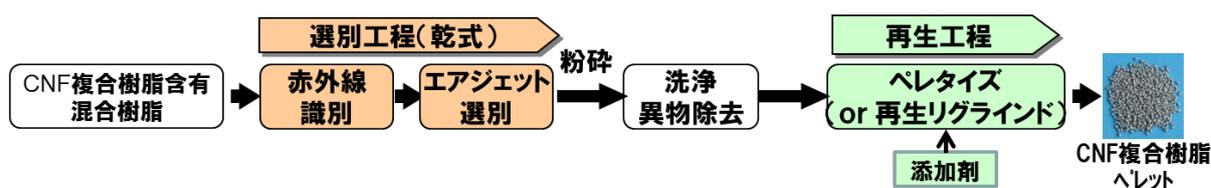


図 1-1 CNF 複合樹脂リサイクル工程のフロー図

2. 業務の内容

本事業の事業期間は平成 29 年 12 月末から令和 2 年 3 月末までの約 2 年 3 ヶ月間を計画している。今年度、選別工程では、白色系の評価サンプル(CNF 複合 ABS 樹脂(CNF-ABS)、CNF 複合 PP 樹脂(CNF-PP)、および、シュレッダーダストから抽出した PP、ABS、PS)を用いて、コンベアスピード 3m/s で赤外線を用いた樹脂選別実証を行う。このとき、樹脂回収率は 60%以上、回収品純度は 80%以上、を目標とする。さらに、濃色系樹脂で近赤外線／中赤外線による検出可能性検証を実施する。また再生工程では、CNF-ABS、CNF-PP で、家電リサイクル想定での再生処方・工法の開発工法を見極める。5 回繰返し成形で、初期材を 100%とした物性保持率で、評価項目平均 80%以上を目標とする。また、CNF-PS、CNF-PC での再生可能性検討・検証を実施する。

以降、選別工法と再生工法について、取組み内容を記載する。

2.1. CNF 複合樹脂選別工法の開発・検証

2.1.1. 緒言

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

現在、リサイクル工場における樹脂の選別工法においては、比重選別と赤外線選別の大きく 2 つの選別工法が主流となっている。比重選別においては、主に水(比重 1.0)を媒体して水に浮く PP(比重：約 0.9)を回収し、水に沈んだ PS(比重：約 1.04)と ABS(比重：約 1-1.6)を比重調整した塩水でさら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想される。そのため、CNF 複合樹脂の選別工法としては、原理的可能性から赤外線選別が期待される。

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

2.1.2. アプローチ

本開発および検証においては、高速選別および樹脂種拡大に向け、昨年度までの実証結果も踏まえた上で下記の検証を実施した。

(1) コンベアスピード3m/sでの選別実証

- ① 高速選別における現状の課題抽出
- ② 高分解能化への対応
- ③ 量産機での選別実証

(2) 濃色系樹脂の検出可能性検証

- ① FT-IRによる検証
- ② 高速判別検証

2.1.3. 取組み結果

2.1.3.1. コンベアスピード 3m/s での選別実証

2.1.3.1.1. 高速選別における現状の課題抽出

まず、これまでの実証¹⁾で得られている PP、CNF 複合 PP(CNF-PP)、ABS、CNF 複合 ABS(CNF-ABS)、PS、CNF 複合 PS(CNF-PS)の樹脂における分光スペクトルについて再度整理する。原理的な確認には、近赤外線分光器(測定波長 1.3 μm ~2.4 μm)を活用し、現行の選別装置(量産用選別装置)においてそれぞれスペクトルを取得した。測定に使用した分光器を図 2-1 に、量産用選別装置を図 2-2 に、量産用選別装置での測定の様子を図 2-3 に示す。なお、樹脂色は全て白色系であり、CNF の含有率は 15%である。また、本検証で用いた近赤外線分光器および、量産用選別装置のセンサー以下の通りである。

- 近赤外線分光器
機器名：近赤外線分光光度計(NIRSCAN-MKⅡ)
方式：AOTF(Acousto-Optic Tunable Filter 音響光学可変波長フィルタ)
測定波長範囲：1.3～2.4 μm
測定時間：約 1 秒
- 量産選別装置センサー
機器名：近赤外線分光センサー ※社内製
分光方式：グレーティング
測定波長範囲：1.3～2.2 μm
測定時間：約 2 ミリ秒

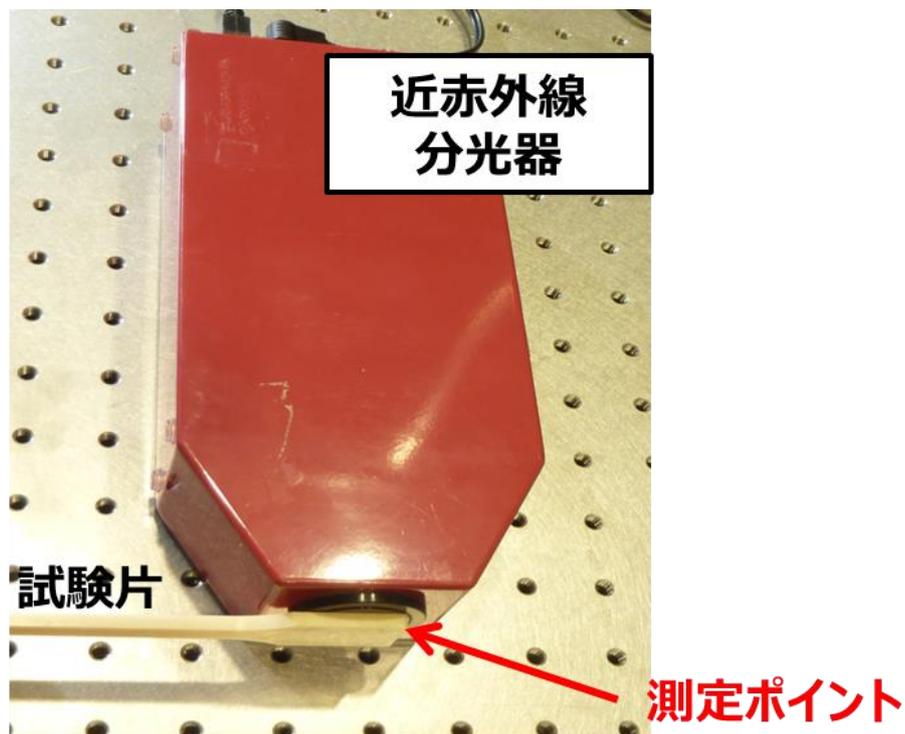


図 2-1 近赤外線分光器

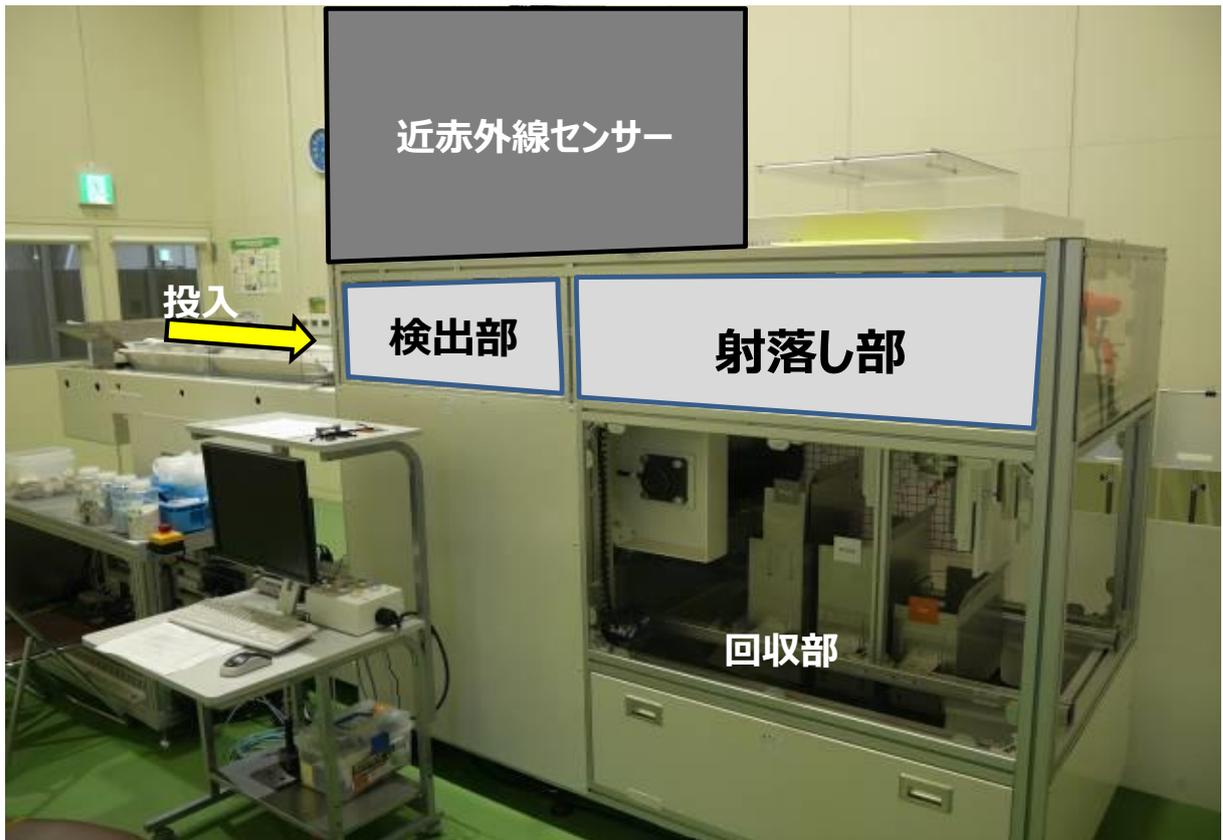


図 2-2 量産用選別装置外観

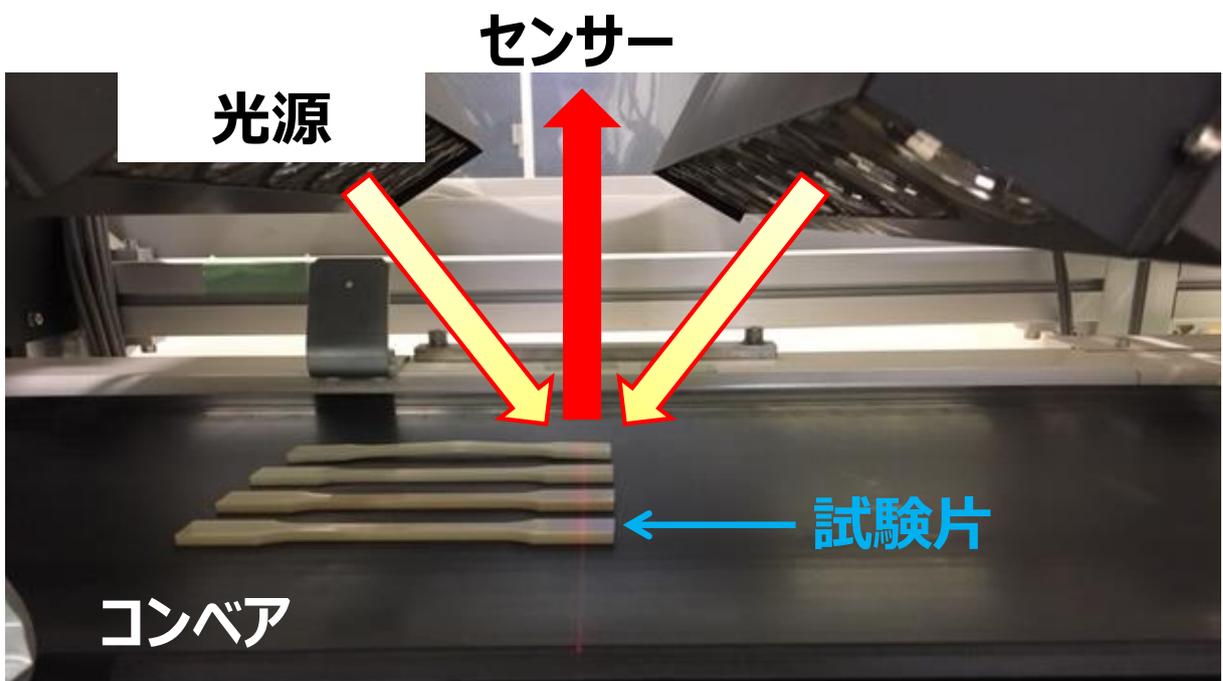


図 2-3 量産用選別装置におけるスペクトル取得の様子

分光器で得られた分光スペクトルを図 2-4 に、量産用選別装置で得られた分光スペクトルを図 2-5 に示す。図 2-4 および図 2-5 において全ての条件で樹脂種判別を可能とするスペクトルが得られている。特に、 $1.4\sim 1.5\mu\text{m}$ 付近、 $1.9\sim 2.0\mu\text{m}$ 付近、 $2.1\mu\text{m}$ 付近に CNF が複合されることによるセルロース特有の光吸収差異が確認できている。

また、実際に市場へ適用展開される際、樹脂においては樹脂の色バラつきが懸念される。そのため、CNF-PP、CNF-ABS、CNF-PS において、白色以外として、自然色、灰色の試験片を準備し同様に比較を行った。図 2-6 は、比較のために製作した評価用試験片の外観である。いずれの試験片も CNF の配合比率は 15% である。図 2-6 においては、写真奥側から手前側にかけて白色(W)、自然色(N)、灰色(G)の順に配置しているものである。図 2-7、図 2-8、図 2-9 に分光器で得られた分光スペクトルを、図 2-10、図 2-11、図 2-12 に量産用選別装置で得られた分光スペクトルを示す。スペクトル波形のピークの大きさ(鮮明さ)は白色>自然色>灰色の順であり、どの色味においても $1.4\sim 1.5\mu\text{m}$ 付近、 $1.9\sim 2.0\mu\text{m}$ 付近、 $2.1\mu\text{m}$ 付近に CNF が複合されることによるセルロース特有の光吸収差異が確認できている。選別装置においては、白色系から濃色系になるにつれて反射強度が極端に下がる傾向が見られている。また白色、自然色、灰色の試験片において、PP、ABS、PS の特徴スペクトル波形として波形の差異は確認できるものの、現状の量産用選別装置においては、分光器のスペクトルに比べて波長分解能が粗く、判別性能におけるマージンは小さいと言える。

しかしながら、 3m/s での選別においては、数ミリ秒の間に検出できなければ高速に選別処理できず、リサイクル工場における樹脂の選別には適用できない。

そのため、コンベアスピード 3m/s での選別においては、数ミリ秒の検出を可能にした上で、センサーの高分解能化が課題となる。

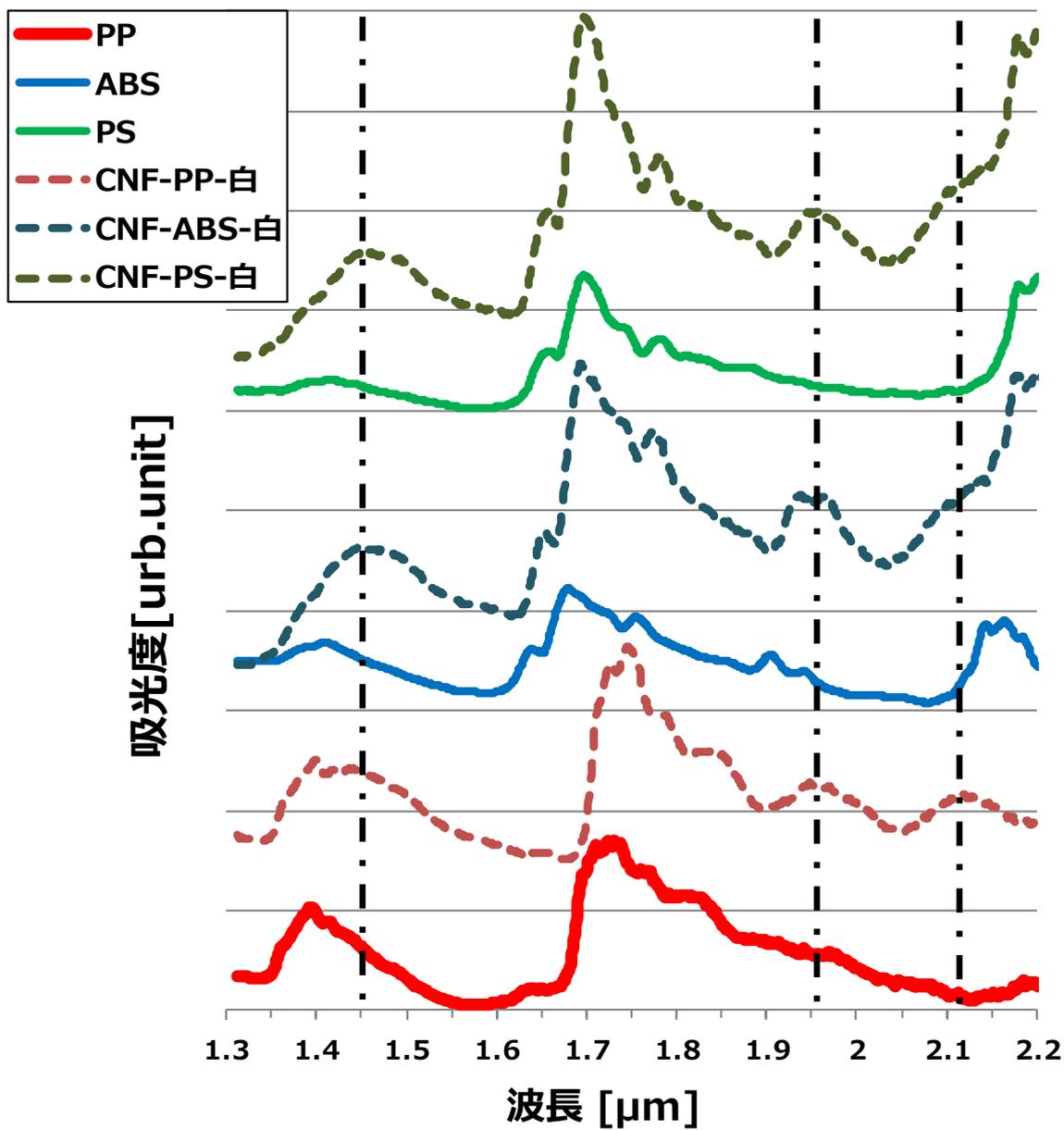


図 2-4 分光器で取得したスペクトル

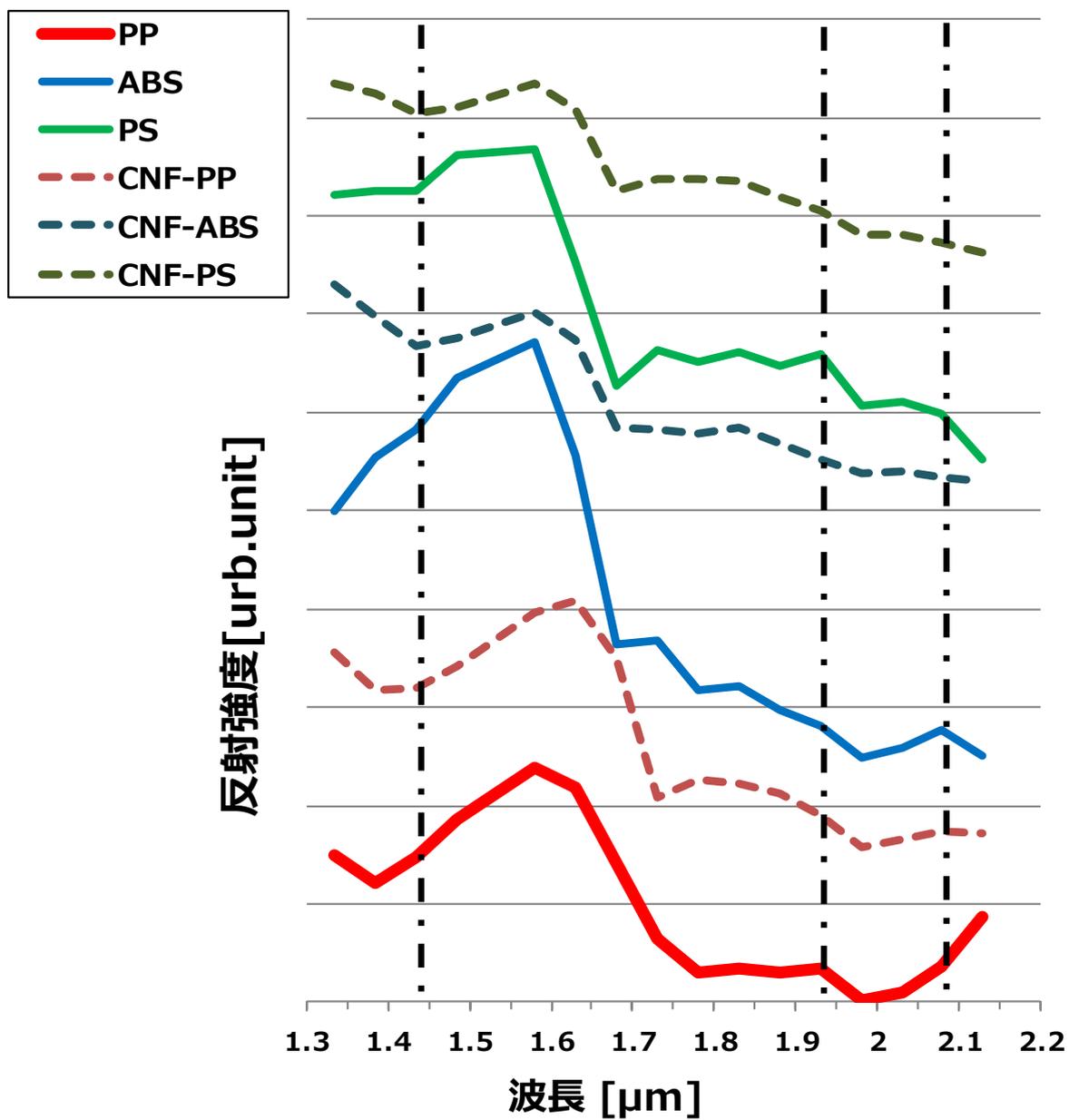
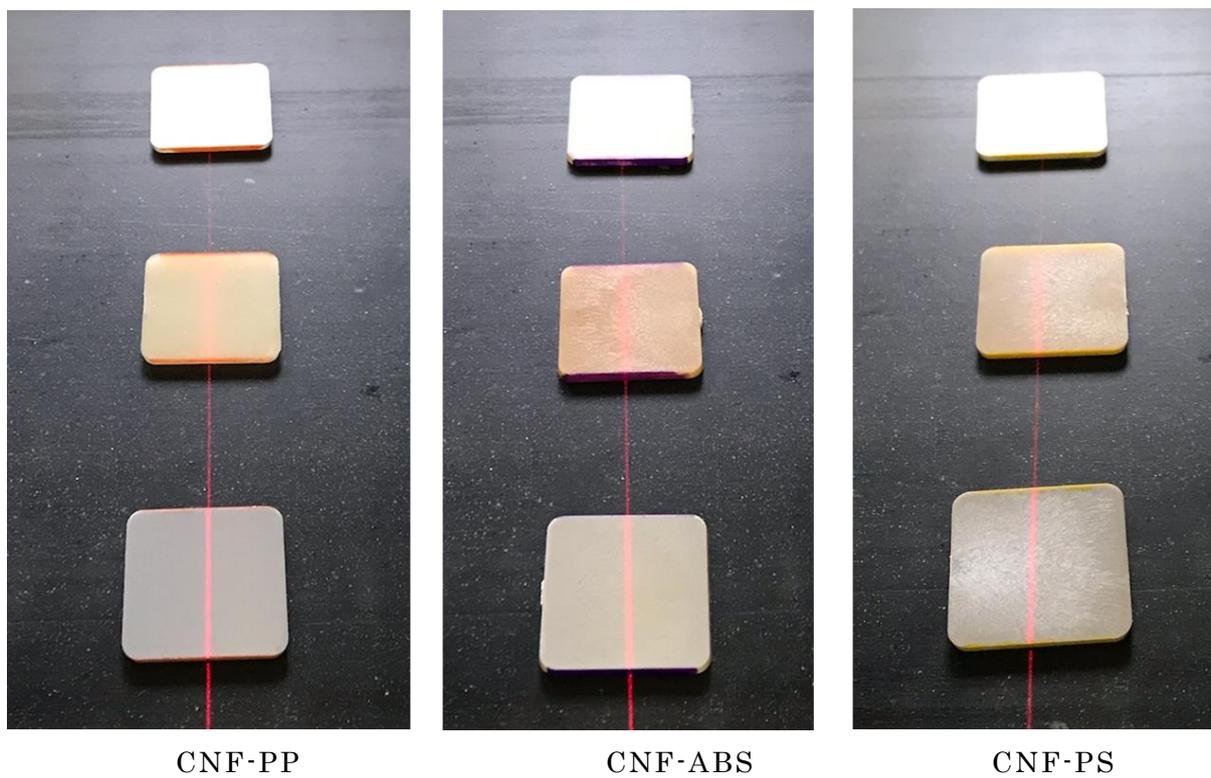


図 2-5 量産用選別装置で取得したスペクトル



CNF-PP

CNF-ABS

CNF-PS

図 2-6 評価用試験片の外観

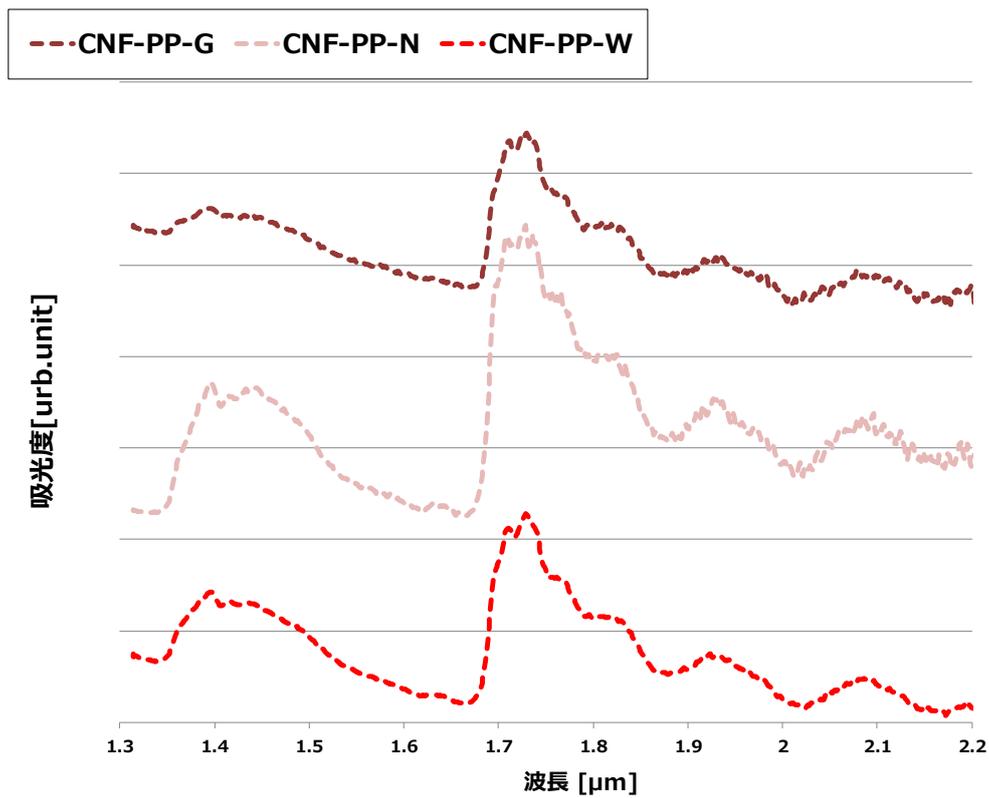


図 2-7 近赤外分光器 CNF-PP スペクトル

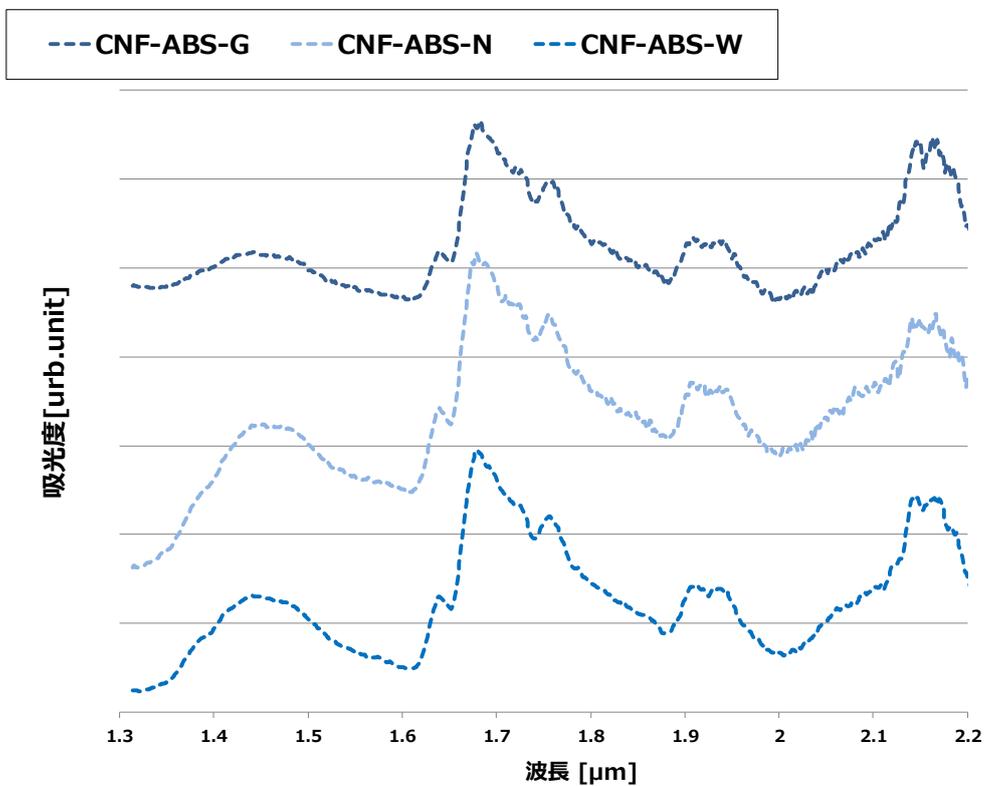


図 2-8 近赤外分光器 CNF-ABS スペクトル

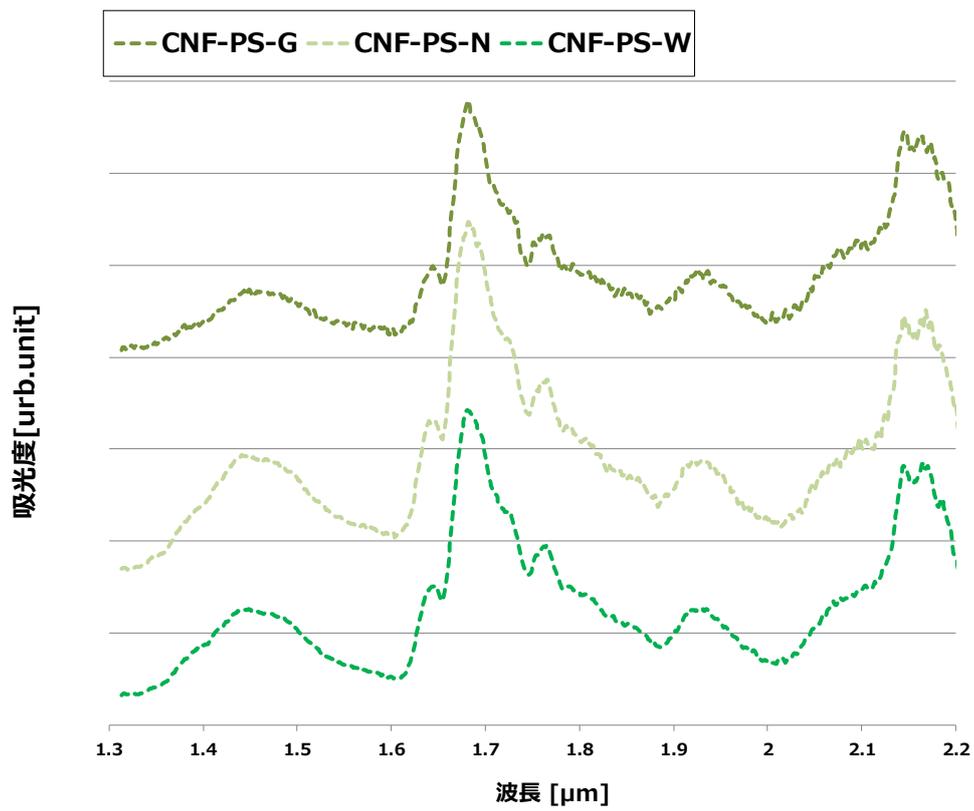


図 2-9 近赤外分光器 CNF-PS スペクトル

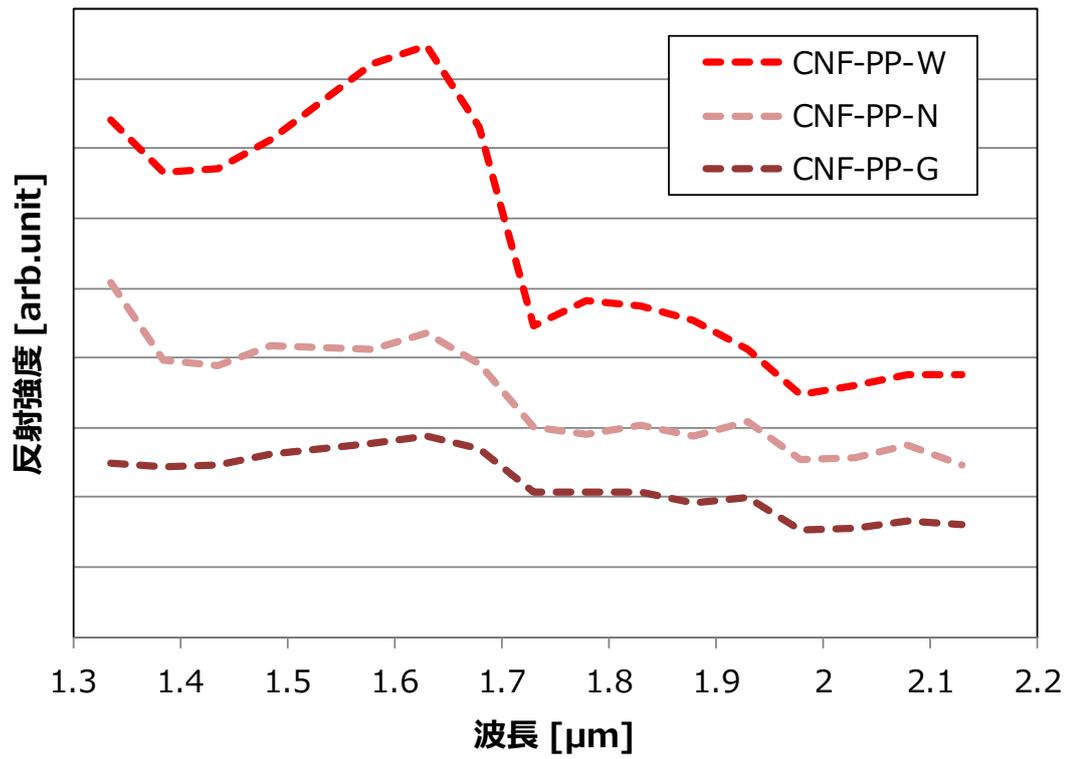


図 2-10 量産用選別装置 CNF-PP スペクトル

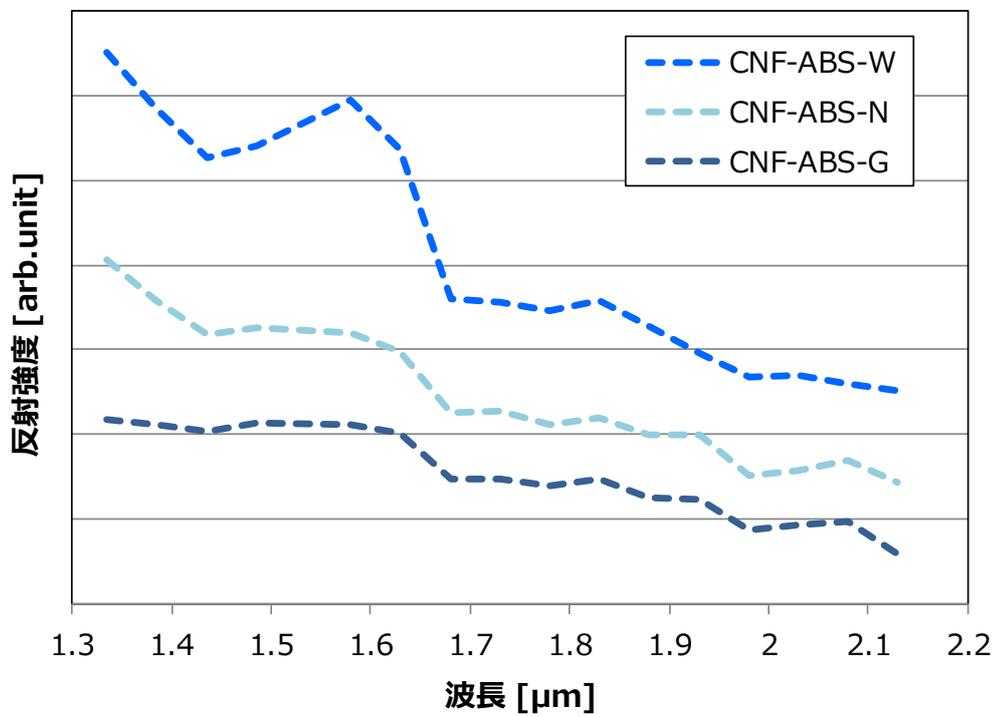


図 2-11 量産用選別装置 CNF-ABS スペクトル

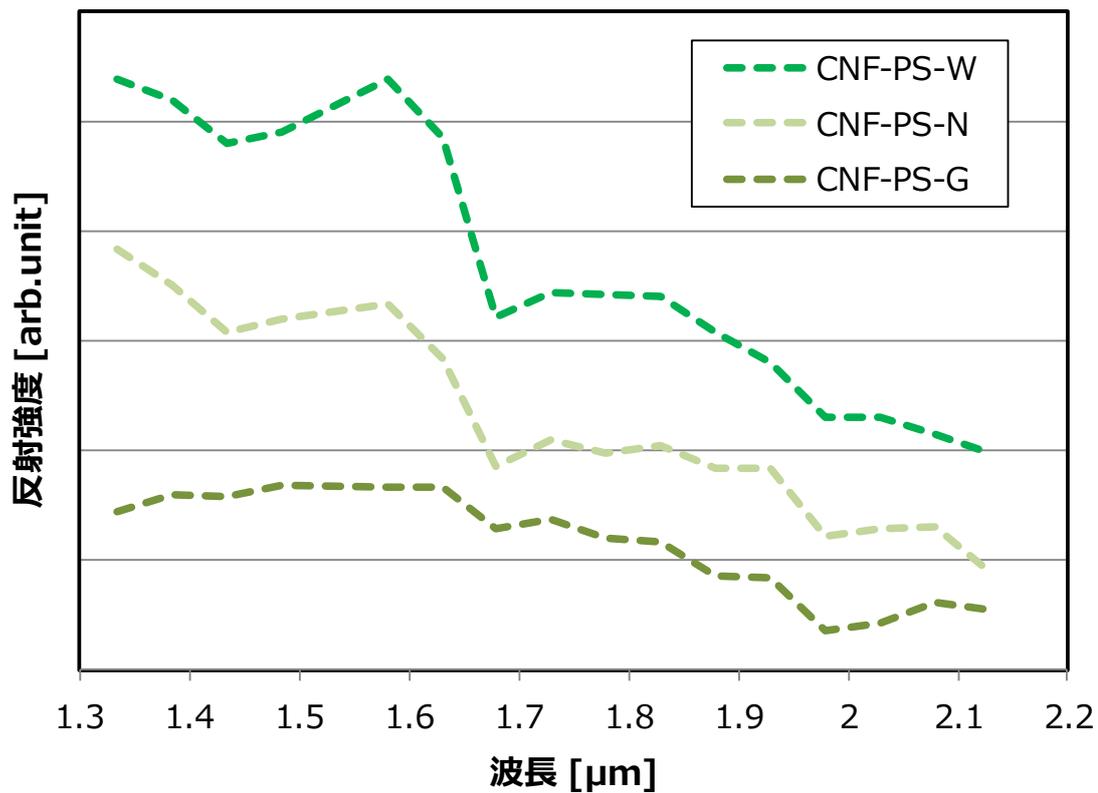


図 2-12 量産用選別装置 CNF-PS スペクトル

2.1.3.1.2. 高分解能化への対応

家電リサイクル(使用済み廃家電)においては、コンベアスピード 3m/s での選別を実現するために、数ミリ秒の検出を可能にした上で、さらにセンサーの高分解能化が必要である。具体的には、今回、図 2-13 に示すように「ハイパースペクトルカメラ」と呼ばれるセンサーを用いることで判別性能改善の可能性検証を実施した。検証に使用したハイパースペクトルカメラは以下の通りである。

- ハイパースペクトルカメラ
機器名：ハイパースペクトルカメラ (RedEye2.2)
分光方式：グレーティング
測定波長範囲：1.2~2.2 μm
測定時間：約 3 ミリ秒

取得したスペクトルを図 2-14 に示す。前述の図 2-4、図 2-5 と比較すると、数ミリ秒の短い検出時間で分光器とほぼ同レベルのスペクトルの鮮明さを確認できた。樹脂種特有のピークだけでなく、1.4~1.5 μm 付近、1.9~2.0 μm 付近、2.1 μm 付近に CNF が複合されることによるセルロース特有の光吸収差異についても確認できている。

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



図 2-13 ハイパースペクトルカメラによる測定

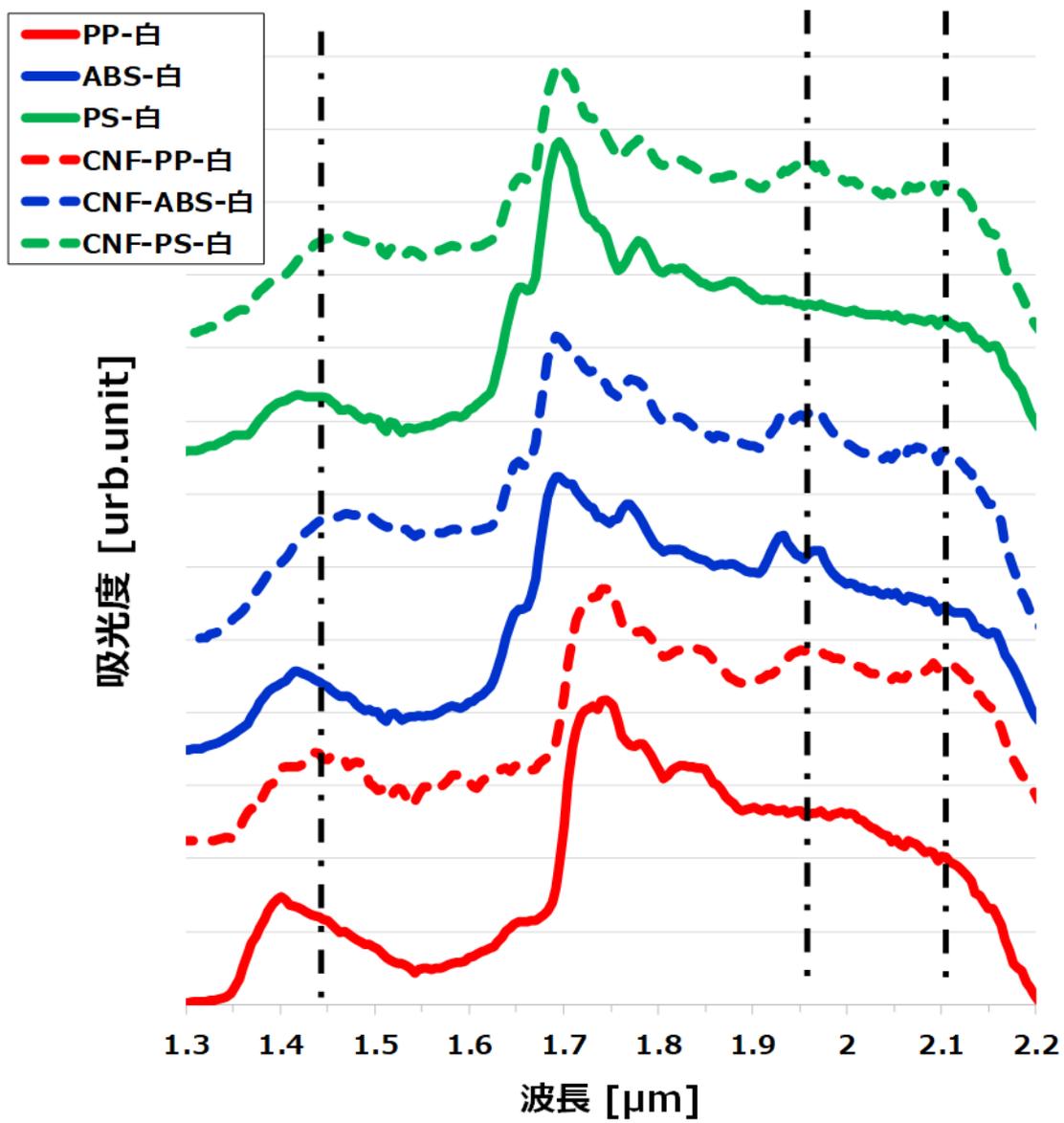


図 2-14 ハイパースペクトルカメラで取得したスペクトル

また、色ばらつきについて、図 2-6 のサンプルを用いてスペクトルを取得した。各 CNF 複合樹脂のスペクトルを図 2-15、図 2-16、図 2-17 に示す。スペクトル波形のピークの大きさ(鮮明さ)は白色 > 自然色 > 灰色の順であり、どの色味においても 1.4~1.5 μm 付近、1.9~2.0 μm 付近、2.1 μm 付近に CNF が複合されることによるセルロース特有の光吸収差異が確認できる。図 2-10、図 2-11、図 2-12 の量産用選別装置のスペクトルと比較すると、自然色や灰色の色味による減衰の影響が少なく、どの樹脂母材においても鮮明なスペクトルを取得できる。

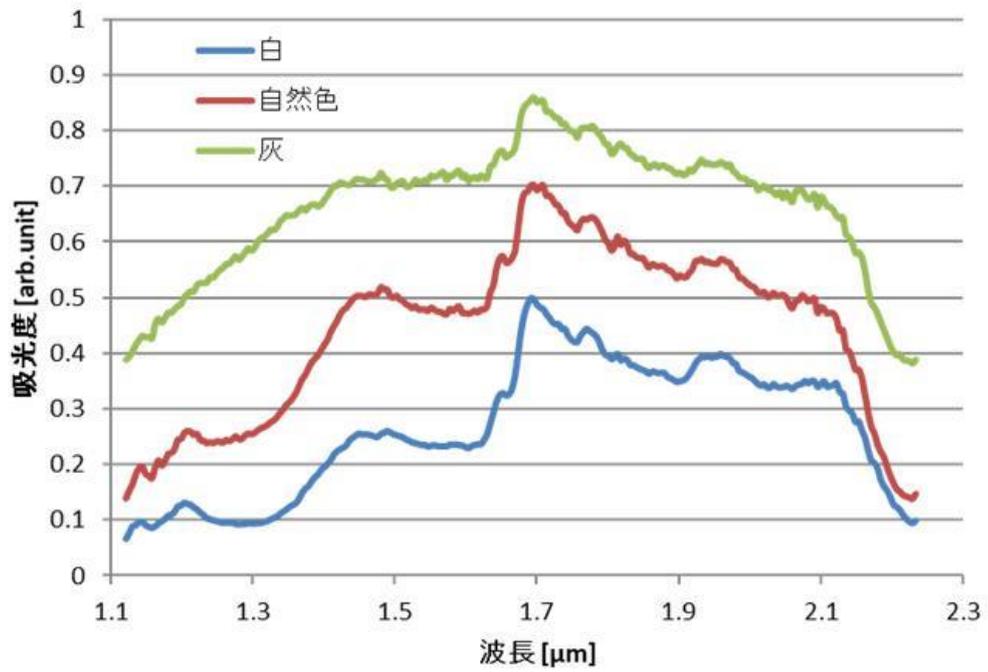


図 2-15 ハイパースペクトルカメラ CNF-PP スペクトル

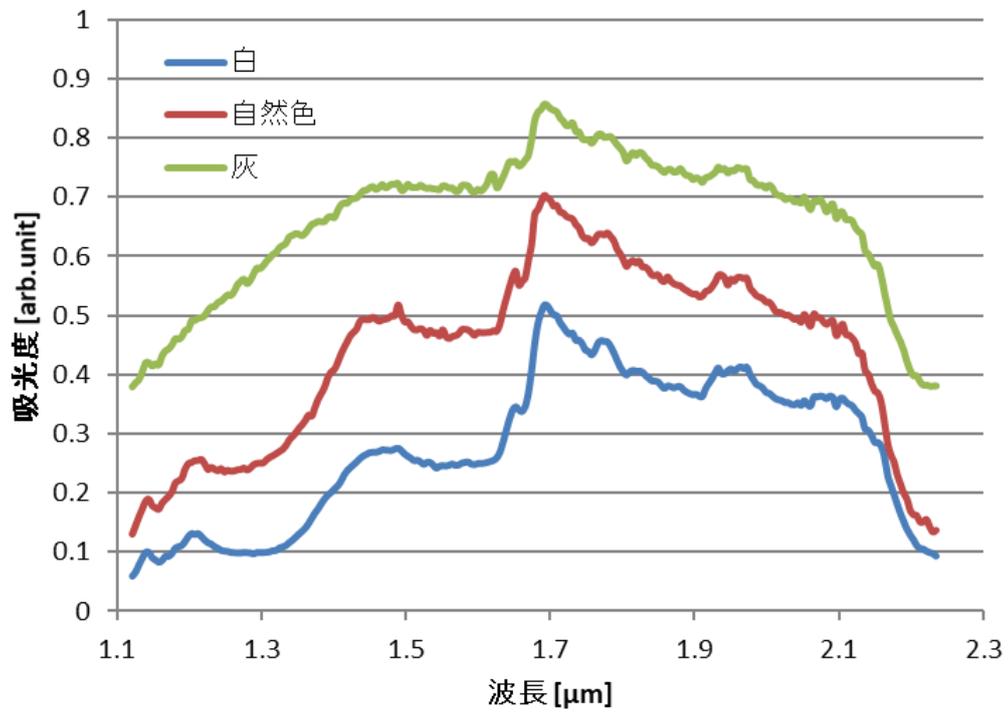


図 2-16 ハイパースペクトルカメラ CNF-ABS スペクトル

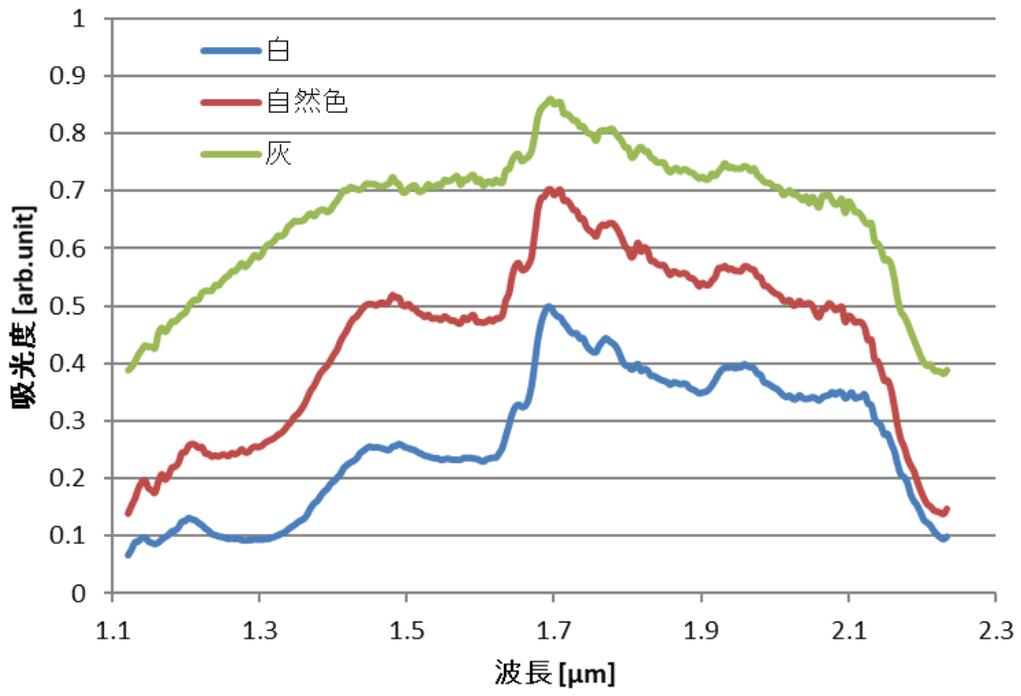


図 2-17 ハイパースペクトルカメラ CNF-PS スペクトル

2.1.3.1.3. ハイパースペクトルカメラによる高速選別検証

前述したハイパースペクトルカメラ(RedEye2.2)を量産用選別装置に搭載し、選別検証を検討した。しかしながら、選別検証に必須となるコンベアとハイパースペクトルカメラの同期が今回は仕様上困難であったため、別仕様のハイパースペクトルカメラ(RedEye1.7：波長範囲 0.95～1.7 μ m)を活用し、下記の 2 段階に分けて、ハイパースペクトルカメラによる高速選別検証を実施した。

① RedEye1.7 での高速選別可能性検証

② RedEye2.2 での高速選別シミュレーション

① RedEye1.7 での高速選別可能性検証

RedEye1.7 を量産用選別装置に搭載し、ハイパースペクトルカメラを用いた場合の選別可能性検証を実施した。具体的には、3m/s で樹脂をコンベア上に流し、図 2-18 に示すような選別システムフローにて確認した。このシステムフローは、現在、社内のリサイクルプラントで使用されている。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を演算・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ーを吐出させることで、任意の樹脂片をそれぞれ回収する。なお、本選別システムにおいては、エアー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。

また、検証に使用したハイパースペクトルカメラの条件は以下の通りである。

- ハイパースペクトルカメラ
機器名：ハイパースペクトルカメラ(RedEye1.7)
分光方式：グレーティング
測定波長範囲：0.95～1.7 μ m
測定時間：約 3 ミリ秒

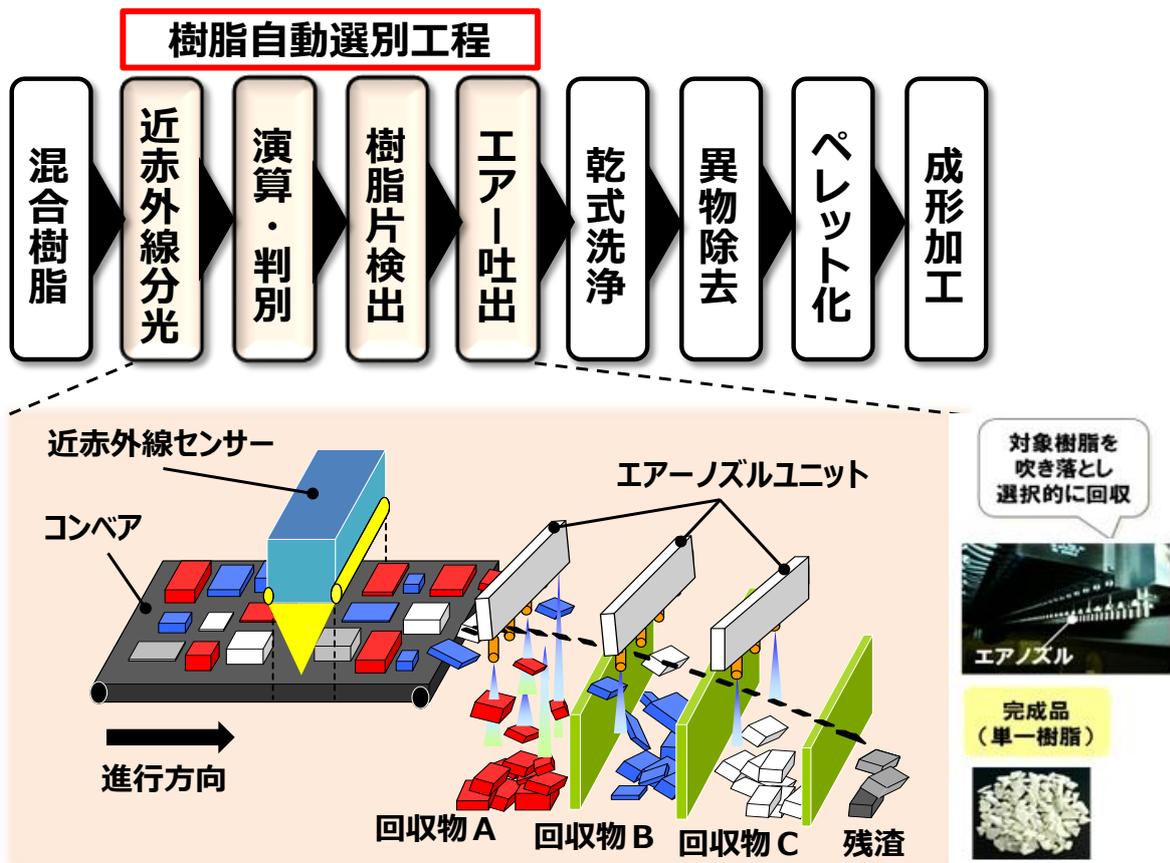


図 2-18 樹脂選別装置のシステムフロー

PP、ABS、PS および、CNF-PP、CNF-ABS、CNF-PS におけるスペクトルを 図 2-19 に示す。この波長領域においては、PP とそれ以外の樹脂種においては判別できるが、図 2-14 のように ABS と PS や CNF が複合されることによる光吸収の差異はほぼ確認できない。そのため、RedEye1.7 で確実に判定ができる PP 樹脂を用いて、コンベア上を高速で流れる樹脂(対象)を瞬時に判定し、エアー吐出によって射落し、回収が可能となるかの検証を実施した。その結果、これまでの量産用選別装置と同様に樹脂を選別回収できることを確認した。

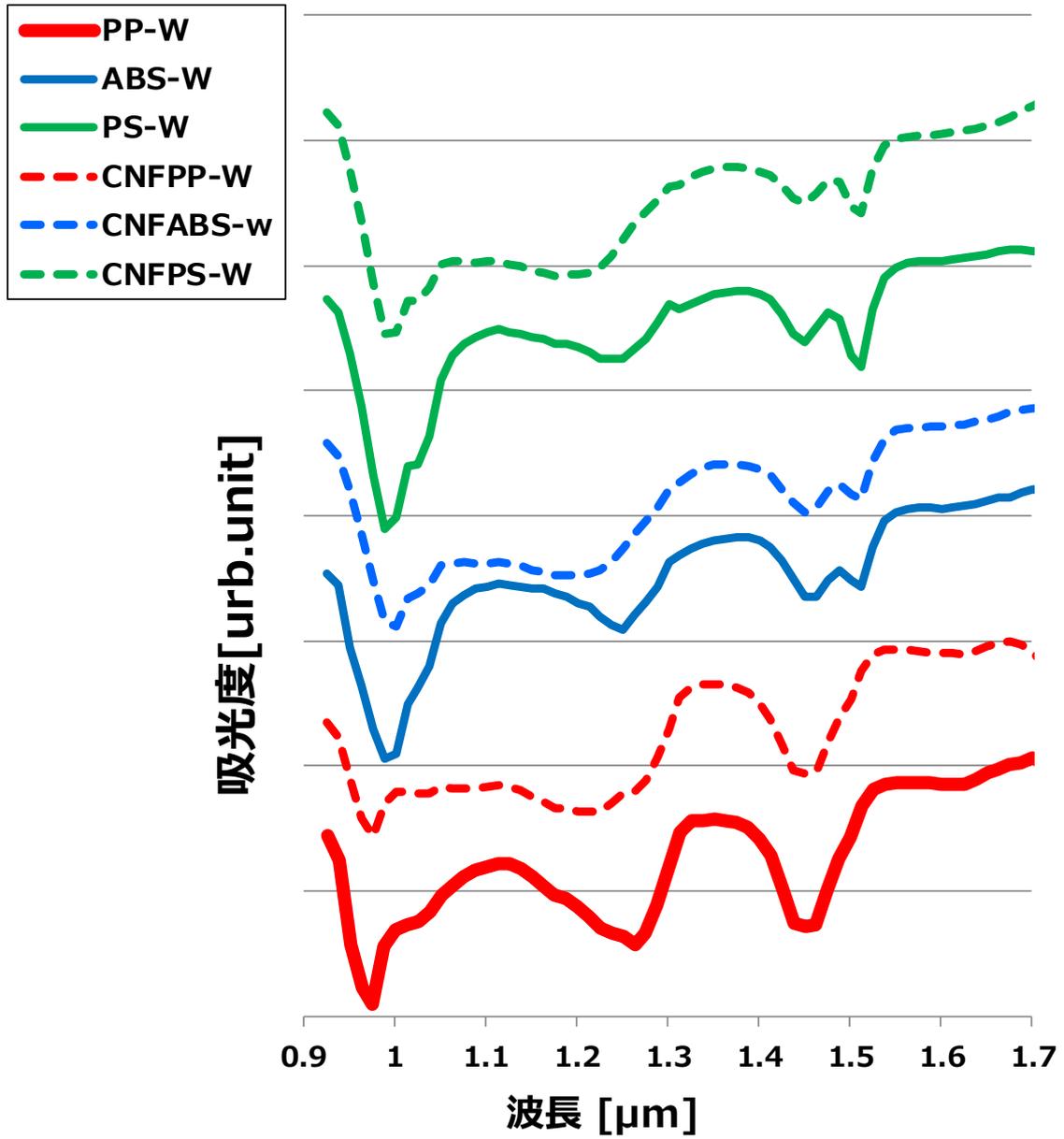


図 2-19 ハイパースペクトルカメラ (RedEye1.7) の取得スペクトル

② RedEye2.2 での高速選別シミュレーション

選別検証に必須となるコンベアとハイパースペクトルカメラの同期は仕様上困難ではあるが、RedEye2.2 を量産選別装置に設置し、3m/s でコンベア上を流れる混合樹脂を高速検出し、シミュレーション上で判別確認を実施する高速判別シミュレーションを実施した。測定時間については、前述の RedEye1.7 と同じ 3 ミリ秒である。

高速選別のシミュレーションにあたって、まず、量産同等の評価用サンプルを図 2-20 に示す形で準備した。まず、現状のリサイクルプラントで発生している複数発生源のシュレッダーダストから樹脂(PP、PS、ABS)のみを抽出した(①)。次に、あらかじめ製作した CNF 複合樹脂を抽出した樹脂を混ぜることで量産適用後に近い混合樹脂を作製した(②)。

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

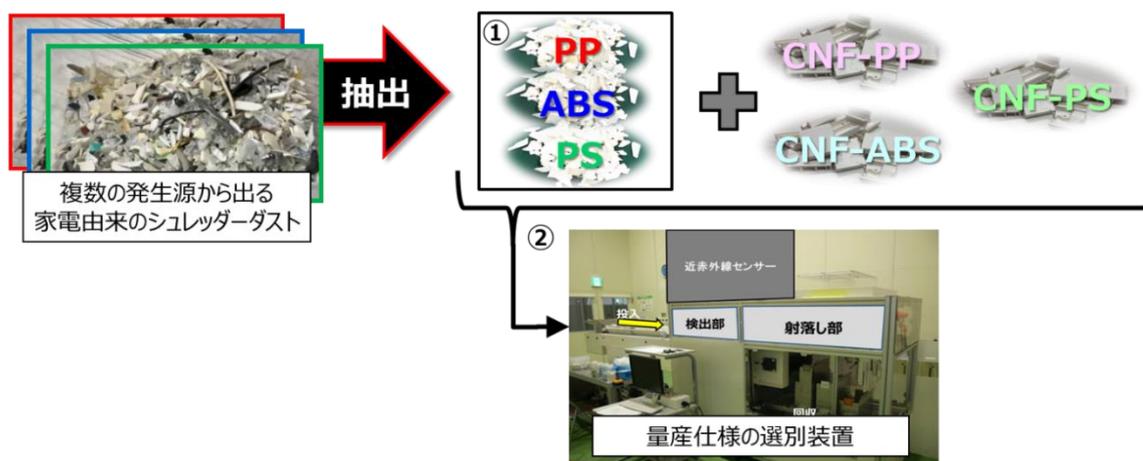


図 2-20 選別検証における材料の抽出方法

現状のリサイクルプラントで発生している複数発生源のシュレッダーダストから抽出した樹脂を図 2-21 に示す。



PP 樹脂



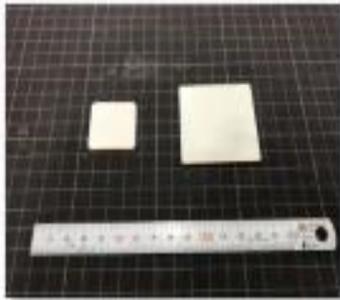
ABS 樹脂



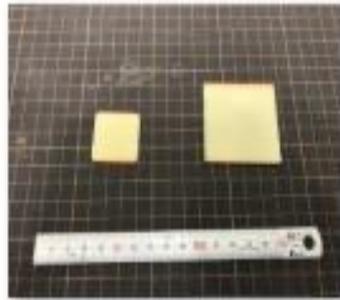
PS 樹脂

図 2-21 シュレッダーダストから抽出した樹脂

また、量産検証用の CNF 複合樹脂は、図 2-22、図 2-23、図 2-24 に示すように、種別は CNF-PP・CNF-ABS・CNF-PS、色は白色・自然色・灰色、大きさは □30mm・□50mm とした。



白色

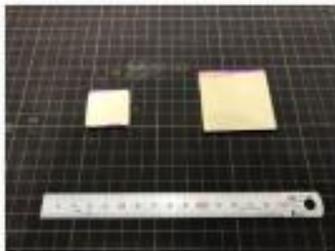


自然色



灰色

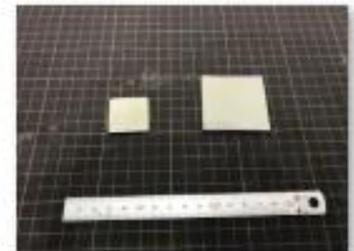
図 2-22 量産評価用 CNF-PP 樹脂



白色

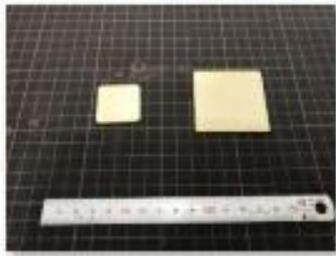


自然色



灰色

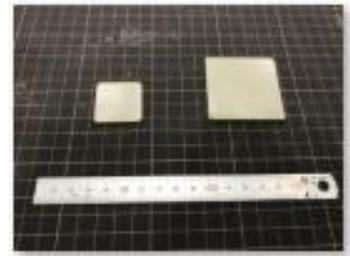
図 2-23 量産評価用 CNF-ABS 樹脂



白色



自然色



灰色

図 2-24 量産評価用 CNF-PS 樹脂

複数発生源のシュレッダーダストから抽出した樹脂と、CNF 複合樹脂を混ぜた量産評価用樹脂サンプルを、図 2-25 に示す。



図 2-25 量産評価用 樹脂サンプル

なお、図 2-25 で樹脂を混合した際の配合は、下記の表 2-1 に示す通りであり、配合ルールは下記の通りである。

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

表 2-1 量産評価用樹脂サンプルの配合

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

今回、RedEye2.2 においてはコンベア速度 3m/s での選別シミュレーションにあたって、図 2-14 で取得可能なハイパースペクトルカメラのデータ量のままでは、情報量が大きく、判別に要する演算時間がタイムロスの要因となるため、分解能を犠牲にして高速化を図った。RedEye2.2 で取得した 3m/s で流れる樹脂を検出した際のスペクトルを図 2-26 に示す。図 2-14 で取得した同様のスペクトルと比較しても、ほぼ同等の鮮明度であると考ええる。波長分解能としては、従来の量産選別装置で用いていたものに比べて、約 4 倍向上することができた。

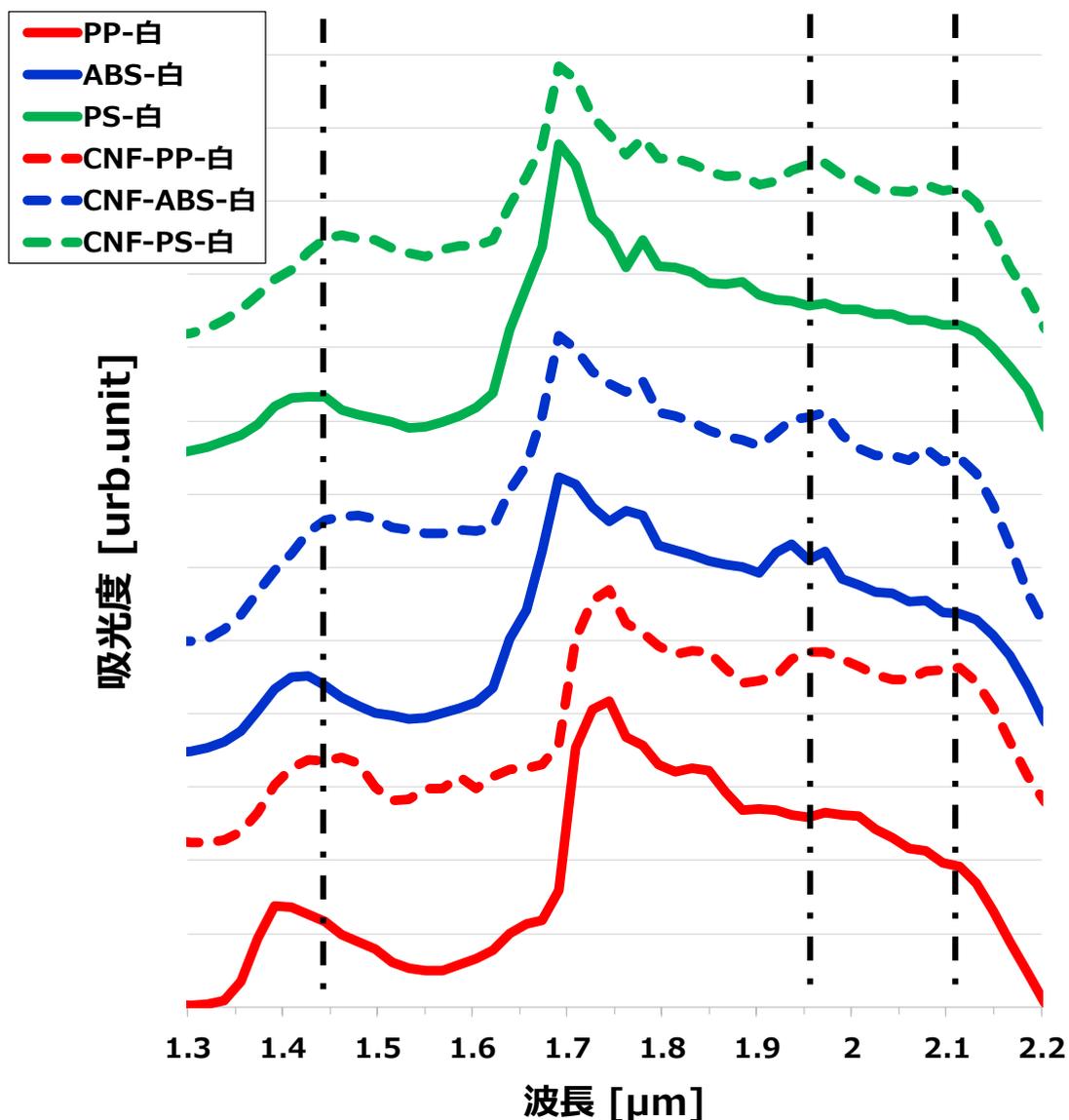


図 2-26 ハイパースペクトルカメラ (RedEye2.2) の取得スペクトル

また、これまでは取得できるスペクトルのばらつきが大きかったため、判別に用いていたアルゴリズムはロバスト性が高いものを採用していたが、今回取得したスペクトルは非常に再現性が高くばらつきが少ないため、従来のアルゴリズムでは適応できないことが判明した。そのため、今回は相関係数を用いて検証を実施することとした。具体的な検証方法としては、図 2-21 のシュレッダーダストから抽出した樹脂と図 2-24 の各サンプルをコンベア速度 3m/s で十分に分散させて流し、コンベア上を流れてくる樹脂群をハイパースペクトルカメラで高速検出し演算・判定した。得られた演算結果から回収率および回収純度を算出した。今回実施した高速選別シミュレーションの結果を表 2-2 に示す。結果としては、目標値である回収率 60%以上、回収品純度 80%については CNF-PP、CNF-ABS については達成できているが、CNF-PS については達成できていない。しかしながら、コンベア上を流れる樹脂群のスペクトルばらつきが従来に比べて大きく減少していることを鑑みると、アルゴリズムの改善によって従来と同等以上の選別性能まで向上させることが今後可能と推測する。具体的なアルゴリズムの改善については、今回、全波長に対して相関係数を求めたが、樹脂種判定の波長領域と CNF 複合の判定領域を分けた上で相関係数を算出するなどが方法として考えられる。

参考比較のため、昨年度に実施した従来の量産選別装置における図 2-25 のサンプルの高速選別結果を表 2-3 に示す。本実証において目標値としていた回収率 60%以上、回収品純度 80%の目標については CNF-PP、CNF-ABS、CNF-PS すべてで達成している。

表 2-2 と比較すると、CNF-PP よりも CNF-ABS と CNF-PS の数値が大きく差異が見られる、これはそもそもの PS と ABS のスペクトルが酷似していることに起因しており、前述のハイパースペクトルカメラを用いた場合のアルゴリズムにおける改善課題が解決できれば、これまでの検証してきたサンプルベースで純度 90%、回収率 80%程度まで向上ができるものと推測する。

表 2-2 ハイパースペクトルカメラを用いた高速判別シミュレーション結果

		1連目	2連目	3連目	4連目			
		CNF-PS	CNF-ABS	CNF-PP	残渣	小計	合計	回収率
CNF-PS	PS-w□30	180	12.5	0	120	312.5	514.75	45.8%
	PS-w□50					0		
	PS-N□30	56	40	0	6.25	102.25		
	PS-N□50					0		
	PS-g□30	0	0	0	100	100		
	PS-g□50					0		
CNF-ABS	ABS-w□30	100	183.3333	0	16.66667	300	500	68.4%
	ABS-w□50					0		
	ABS-N□30	0	100	0	0	100		
	ABS-N□50					0		
	ABS-g□30	5.882353	58.82353	0	35.29412	100		
	ABS-g□50					0		
CNF-PP	PP-w□30	0	0	252.63158	47.36842	300	500	86.4%
	PP-w□50					0		
	PP-N□30	0	0	90	10	100		
	PP-N□50					0		
	PP-g□30	0	0	89.473684	10.52632	100		
	PP-g□50					0		
PS		7.692308	0	0	292.3077	300		
ABS		0	0	0	300	300		
PP		0	0	31.034483	268.9655	300		
合計		349.5747	394.6569	463.13975	1207.379	2414.75		
純度		67.5%	86.7%	93.3%				

表 2-3 従来の量産選別装置による検証結果

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

2.1.3.2. 濃色樹脂の検出可能性検証

濃色系樹脂は、赤外線を吸収するため反射光が減衰し、樹脂種の判定が難しくなる。この減衰状況を確認検証するため、図 2-27 に示すような黒色系の樹脂片を製作し、図 2-1 の近赤外線分光器で、白色と黒色における CNF 複合樹脂のスペクトルを計測した。測定結果を図 2-28 に示す。白色樹脂では特徴スペクトルが計測されているが、黒色樹脂では近赤外線での反射光減衰によりスペクトル成分に対してノイズ成分が多いため、特徴スペクトルが確認できない状況である。

また、図 2-13 に示すハイパースペクトルカメラにおいてもスペクトルを測定した。ハイパースペクトルカメラによる計測においては、樹脂を載置しているコンベアのスペクトルも比較として取得した。取得したスペクトルを図 2-29 に示す。これまで、白色や自然色、灰色などで差異見られていた波長領域において、樹脂由来の特徴スペクトルは減衰の影響によって確認できず、コンベアとの差異も見られないほど反射強度が低下することが分かる。



図 2-27 黒色系樹脂サンプル

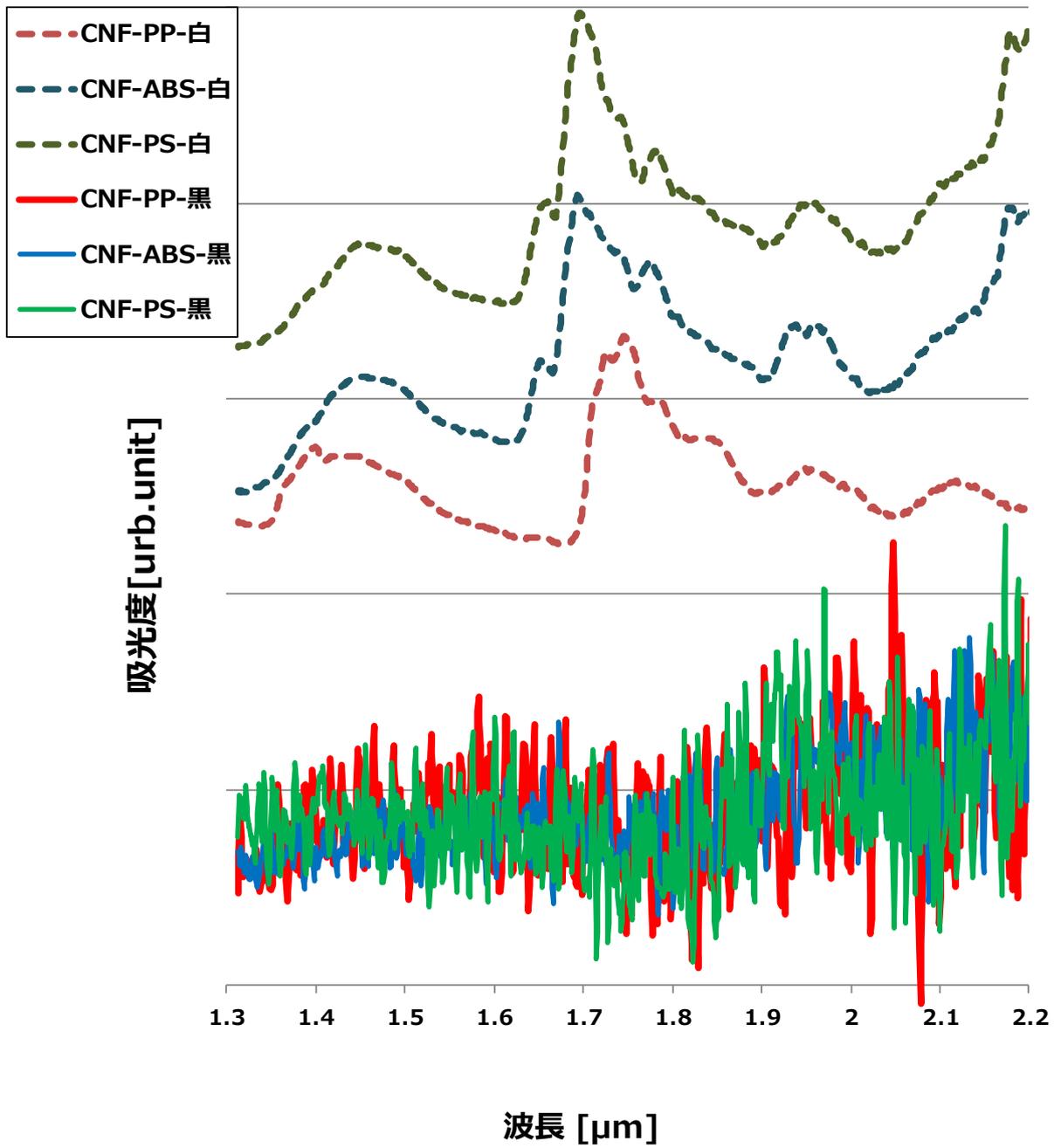


図 2-28 近赤外分光器で計測した白色・黒色の樹脂スペクトル

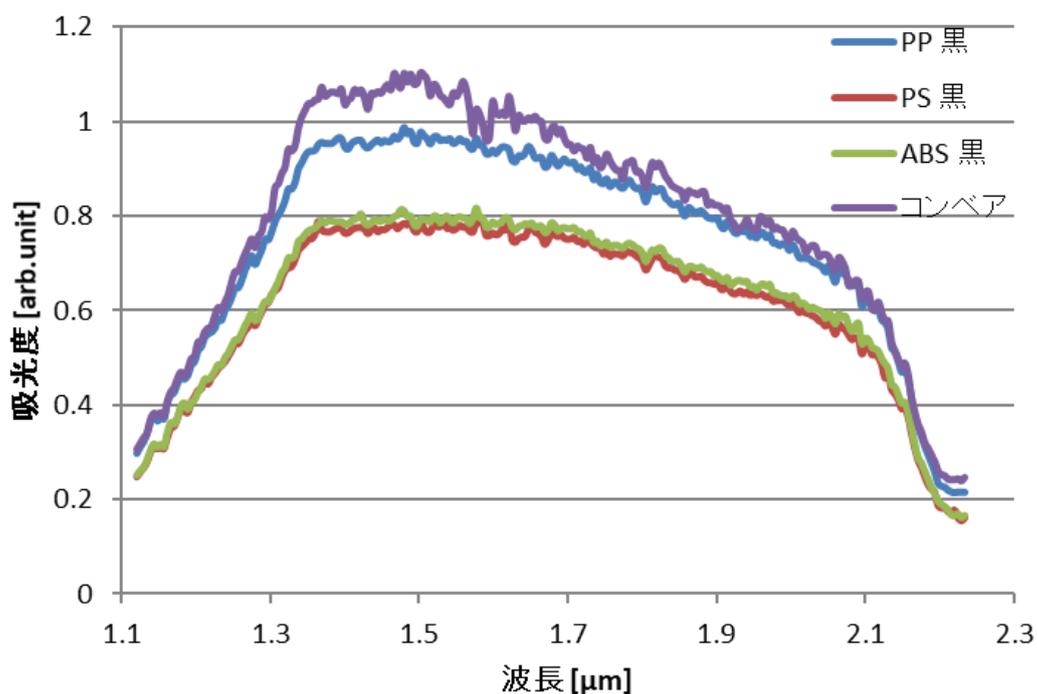


図 2-29 ハイパースペクトルカメラ (RedEye2.2) 黒色樹脂スペクトル

これらの近赤外線での濃色樹脂の反射光減衰に対応するため、濃色系の着色剤による吸収の影響が少ないとされる中赤外線領域にて、一般的な分析で使用される FT-IR および 3m/s での高速検出を想定して中赤外線領域におけるハイパースペクトルカメラを用いて高速判別の可能性を検証した。なお、測定サンプルについては、これまでの近赤外線領域におけるスペクトルの結果が比較しやすいよう、白色、自然色、灰色の樹脂サンプルを用いて検証を実施した。

2.1.3.2.1. FT-IR による検証

中赤外線領域におけるスペクトルの計測には、図 2-30 に示す FT-IR 装置を使用した。測定条件について下記に示す。これまで実施した検証において、CNF 複合樹脂における FT-IR スペクトルでは、図 2-31 に示すように短波長側では $3500 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ にブロードなピークが見られることが分かっている。前述のサンプルで取得したスペクトル結果を図 2-32、図 2-33、図 2-34 に示す。

- <測定条件> FT-IR(Spectrum Two)²⁾
測定波長範囲： $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ※ $2.5 \sim 25\mu\text{m}$
測定時間：15～30 秒
算出方法：4 回積算平均を 1 スペクトル



図 2-30 中赤外線計測用の卓上 FT-IR 装置
(PerkinElmer 社カタログより引用²⁾)

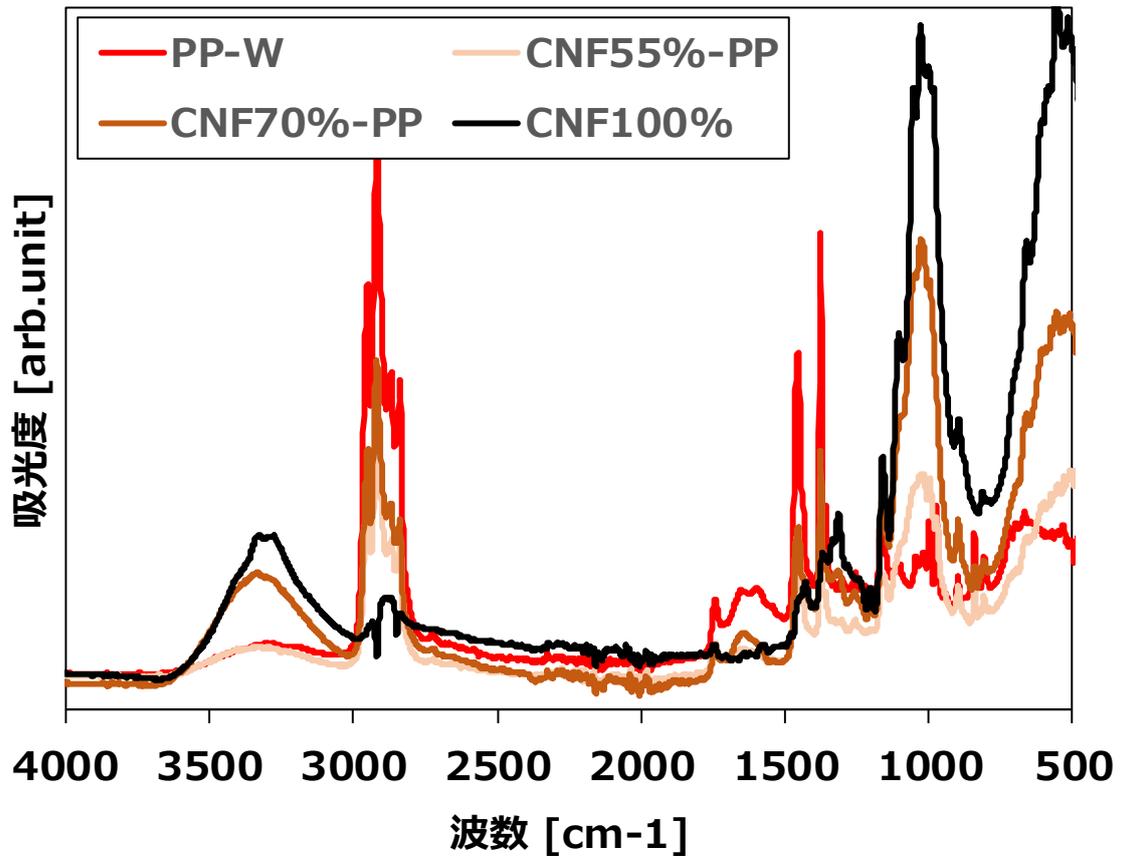


図 2-31 FT-IR で得られた CNF-PP および CNF スペクトル

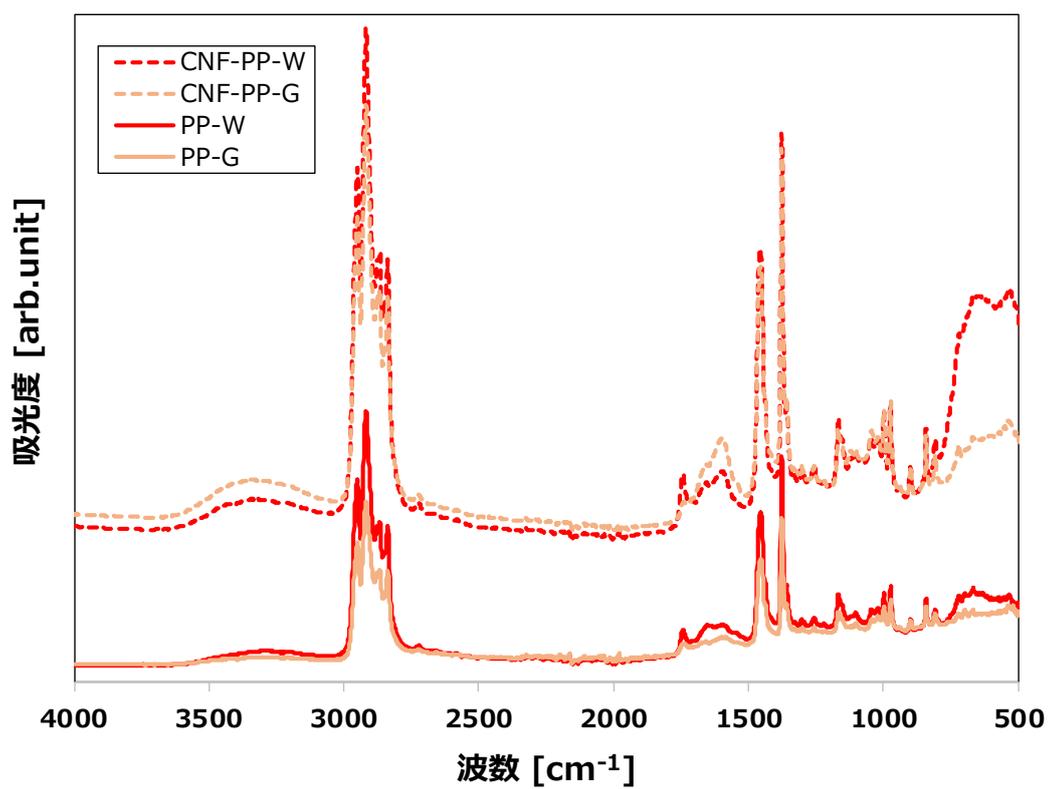


図 2-32 FT-IR PP スペクトル

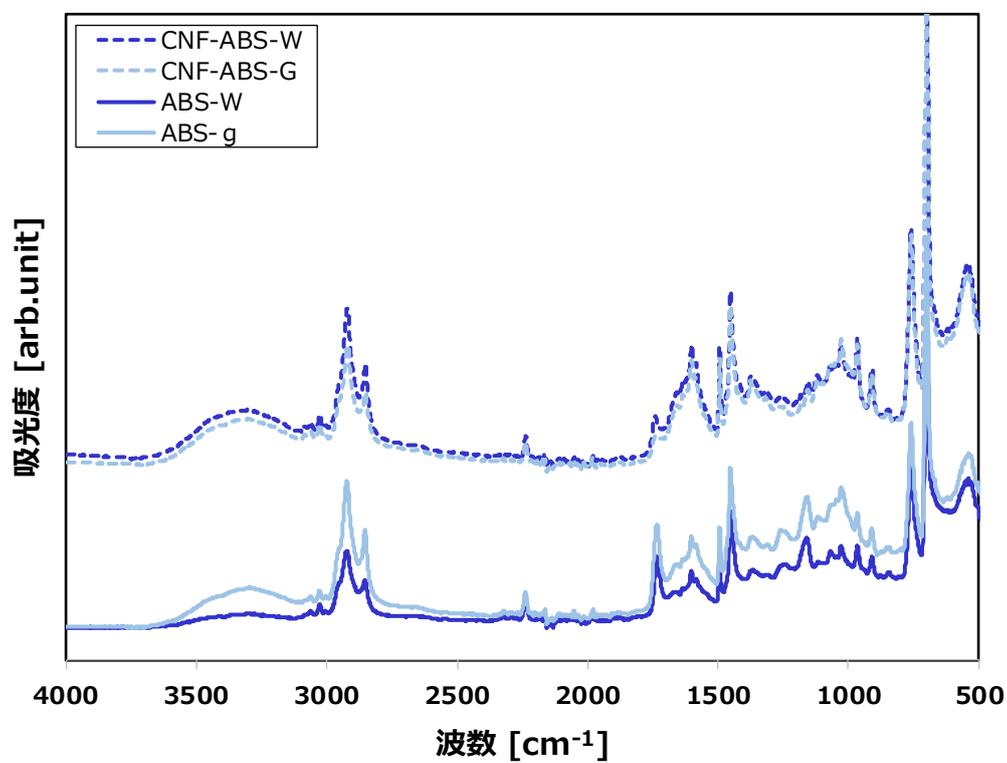


図 2-33 FT-IR ABS スペクトル

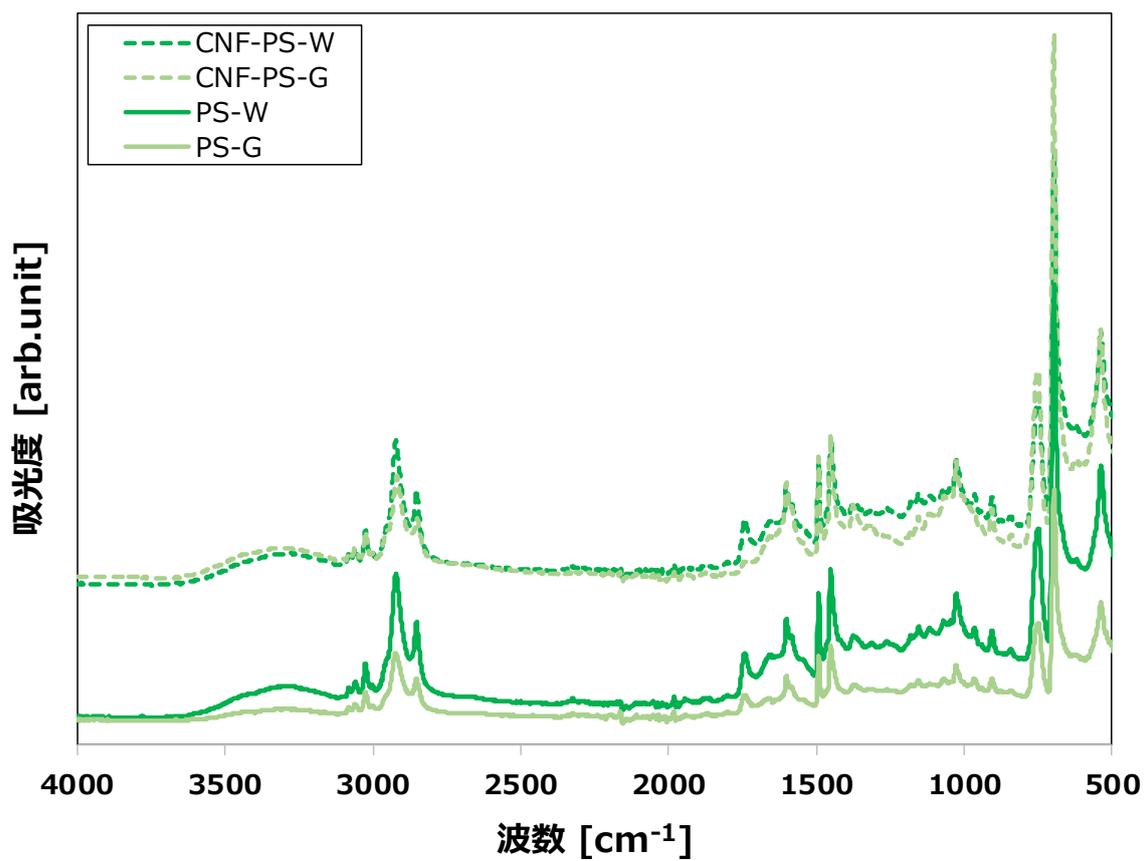


図 2-34 FT-IR PS スペクトル

図 2-32、図 2-33、図 2-34 より、濃色系樹脂においても白色系樹脂と同様に色味によって反射強度が減衰することなく、スペクトル波形が鮮明に確認できる。また、CNF 含有の有無については、PP では $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ にブロードなピークが確認できる。一方で ABS や PS においては見られなかった。これは、O-H 伸縮振動によるピークが ABS や PS においてもみられることに加え、含有されている CNF の比率が図 2-31 で強度差が見られているものは含有率 55%程度であるのに対して、含有率 15%程度であるため、差異を確認することが難しいものと推測される。一方で、スペクトルの範囲が非常に広帯域に渡って鮮明に検出できることから樹脂種の判定においては、十分可能であると考えられる。

2.1.3.2.2. 高速判別に向けた可能性検証

3m/sでの高速検出を見据え、FT-IRと比較すると波長範囲は狭いものの、中赤外線領域で高分解能かつ高速に分光スペクトルを検出するべく、中赤外線領域のハイパースペクトルカメラを用いて検証を実施した。検証に用いたハイパースペクトルカメラは下記の仕様である。また、測定樹脂は前述のFT-IRで使用したサンプルを使用した。取得したスペクトルを図 2-35 に示す。

- ハイパースペクトルカメラ
機器名：ハイパースペクトルカメラ(BlackEye)
分光方式：グレーティング
測定波長範囲：3.1～4.2 μm ※約 3200～2400 cm^{-1}
測定時間：約 3 ミリ秒

図 2-35 において、全体的にピークの強度差は大きく見られないものの、白色と灰色で色味が異なってもスペクトル波形はほぼ一致することを FT-IR 同様に確認した。一方で、CNF 含有の有無については、3200～3000 cm^{-1} で差異がほとんど見られないことから CNF の判定は困難であると言える。

また、このスペクトルと FT-IR のスペクトルを比較するため、今回のハイパースペクトルカメラにおける波長範囲に限定してグラフ化したものを図 2-36 に示す。3000～2800 cm^{-1} に発生するピークについてはほぼ一致しており、この波長領域においては、樹脂種の判定で PP とそれ以外の樹脂が識別できるという可能性は確認できた。しかしながら、この帯域では CNF 含有の有無については FT-IR を用いたとしても判定は困難であることを確認した。

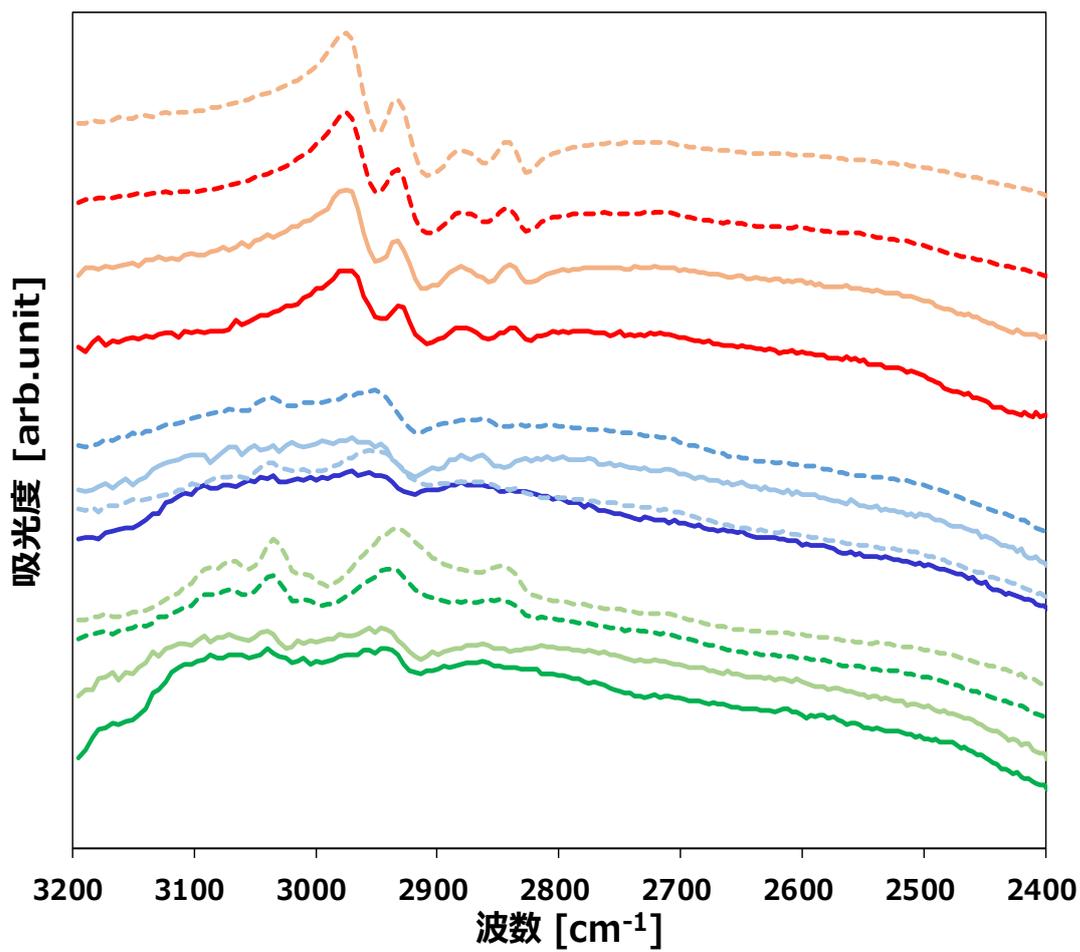
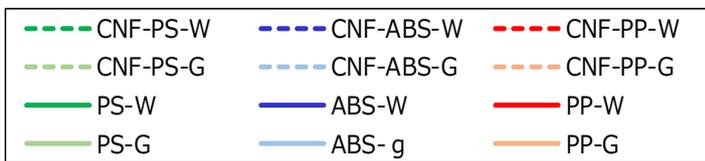


図 2-35 ハイパースペクトルカメラ (BlackEye) のスペクトル

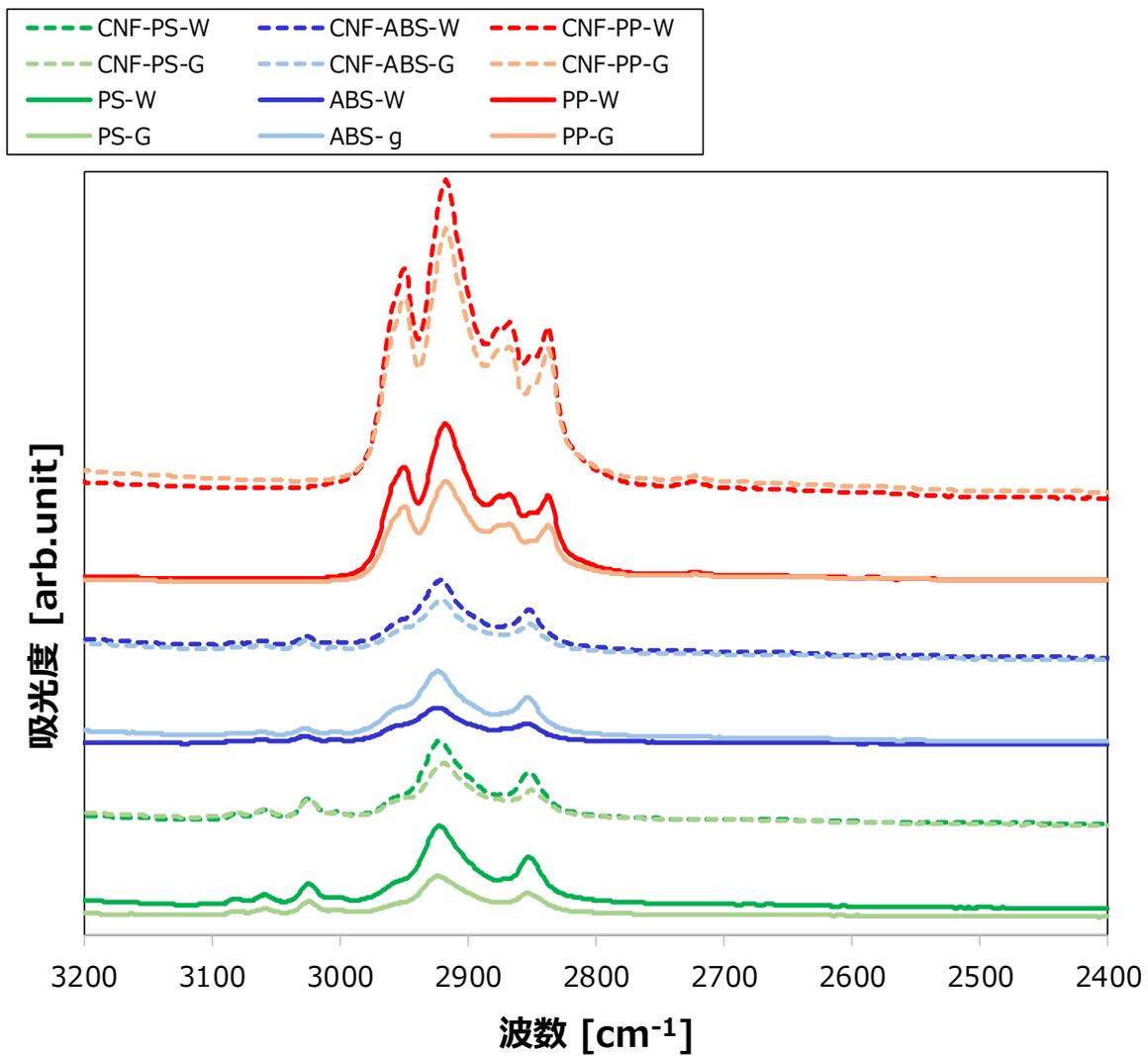


図 2-36 FTIR スペクトル(波長範囲限定)

2.1.4. 結言

CNF-ABS、CNF-PP、CNF-PS の白色系評価サンプルおよびシュレッダーダストから抽出した PP、ABS、PS を混合し、コンベアスピード 3m/s で CNF 複合樹脂を選別する実証を行った。昨年度、従来 of 量産選別装置にて目標値は達成したが、さらなる精度向上に向けて従来比 4 倍の高分解能化を実現し、検証を実施した。アルゴリズムの継続的な改善は必要ではあるが、高分解能化によって将来的には回収率 80%、純度 90%程度まで向上できると推測する。

また、濃色系樹脂でスペクトル強度の減衰が少ない中赤外線ではスペクトル検出の性能を評価した。濃色系樹脂においても樹脂種の判定は可能であるが、CNF 複合の有無については、CNF15%程度の含有率では検出は非常に困難である。今回検証した濃色樹脂における CNF 複合樹脂の検出においては、CNF 含有率 55%程度であれば判別の可能性があると言える。

2.2. CNF 複合樹脂再生工法の開発・検証

2.2.1. 緒言

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

本年度は、家電分野においてPP樹脂に次いでABS樹脂と並び使用実績のあるPS樹脂のリサイクル検証を実施した。

本年度の目標は、強度対応・樹脂種拡大に向けてCNF複合PS樹脂のリサイクル性能の検証を実施するために、昨年度の同様に繰返し再生時の物性評価を実施し、その効果および強度目標の達成を目指すこととした。

2.2.2. アプローチ

CNF 複合樹脂は、全乾式製法で作製⁴⁾⁵⁾した CNF 高濃度マスターバッチをバージン樹脂で希釈し、CNF 配合率が 15%のものを新規投入材とした。CNF 複合樹脂としては、家電(主にエアコン室内機)に適用されている HI-PS(耐衝撃性ポリスチレン)樹脂をベースに CNF を 15%含有する HI-PS 樹脂を対象とした。以下、CNF 複合 HI-PS 樹脂を CNF-PS と記載する。

昨年度と同様に本取組では、図 2-37 に示すように、成形品を粉砕後、溶融押出成形により再生ペレットを作製した。着色剤は、家電に多く用いられる白色マスターバッチを使用した。これを 100 %の再生材比率にて次の再生成形へ供与した。再生成形時は、白色着色剤を追添加せずに繰返し再生を実施した。この時に樹脂の酸化劣化を抑制する酸化防止剤などの有機添加剤を処方しない場合と、処方する場合の比較検証も行った。これらの再生リサイクル工程を 5 回繰返し、機械物性、熱特性の保持率を検証した。

有機添加剤の処方量は、成形熱履歴前後の樹脂中の添加剤量を分析し、その消耗量(差分)をベースにし、ペレタイズ時の溶融熱履歴も考慮することにより決定し、繰返し再生時毎に同等の添加剤処方を実施した。

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

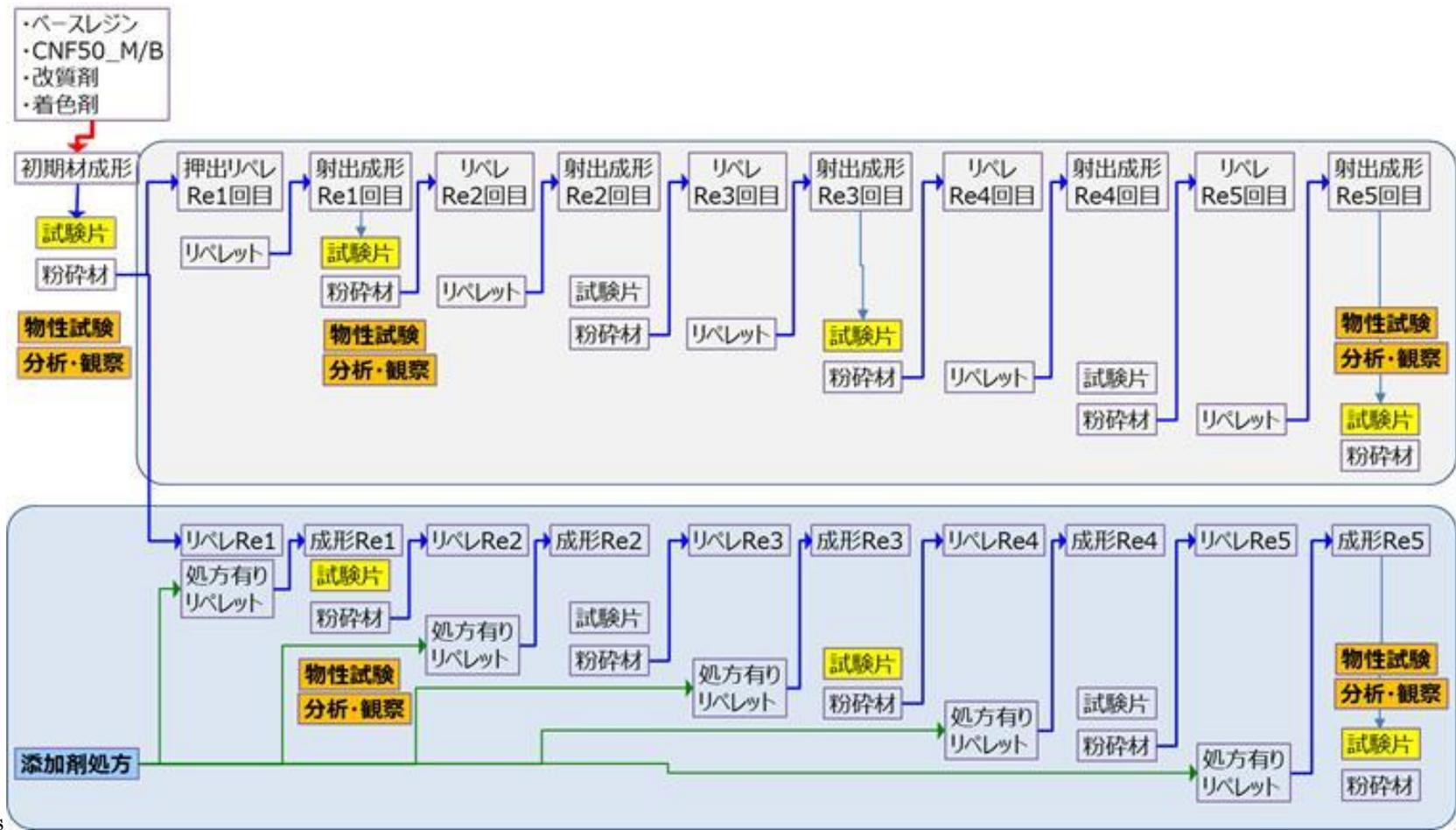


図 2-37 繰返し成形熱履歴のフロー

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

再生ペレット作製のために供与する材料は、成形試験片および同時に成形された金型内のスプルー、ランナーを粉砕し、粒径(粒度)が 3~6mm 程度のリグラインド材(粉砕材)を作製したものである。再生コンパウンドペレットは、二軸混練押出機を使用して作製した。CNF-PS の押出成形条件を、表 2-4 に示す。CNF の熱による炭化を抑制するために押出機のシリンダの温度条件を低温側で管理することで CNF へのダメージを抑制した。

表 2-4 CNF-PS 押出成形コンパウンド条件

位置	C1~C15	Head
混練温度(℃)	150~190	200
項目	単位	値
スクリュ径	mm	26
L/D	—	64
スクリュ回転速度	rpm	200
押出量	kg/h	8

2.2.3. 取組み結果

2.2.3.1. 添加剤・安定剤処方への検証

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

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

まず、バージンペレットとバージンペレット 100%にて射出成形した成形品とその100%リグラインド成形品、そしてCNF-PS初期材での添加剤含有量を測定し、1回熱履歴当りの添加剤消費量を推定した。添加剤はフェノール系酸化防止剤であり、バージンペレットに対するCNF-PS初期材作製時の減少量に対して、それ以降の繰返し時での減少量は半分程度である。従って初期材に対する処方量に対して2回目以降の繰返し成形ペレット作製時にはその半分程度の添加剤処方とした。図2-37にあるフローの各工程の再生ペレタイズ(リペレット)時において再生1回目の処方量に対し、再生2回目以降は毎回同量の添加剤を追添加混練し、処方有りの結果として各種分析・試験を実施した。それに対し、添加剤を追添加しない処方無しの場合も実施し、処方無し・有りの比較検証を実施した。

PS樹脂、CNF-PS樹脂中のフェノール系酸化防止剤の推移を図2-38に示す。

CNF-PS中のフェノール系酸化防止剤は、バージンペレット中の含有量に対し、初期材では減少しているが、添加処方をしていなくても、その後の熱履歴ではほとんど減少していない。バージンペレットから初期材への変化は初期材ペレットマスターバッチ制作によるものと考えられ、この減少量を補填するためにマスターバッチ制作時か、初期材ブレンド時に、酸化防止剤を添加する必要があると考えられる。また、上述したように今回の添加剤処方量については、再生ペレット作製1回につき、射出成形熱履歴と、ペレット作製押出成形熱履歴の2回の熱履歴を受けるが、その消費量は高々100ppmのため、それらを考慮した追添加量とした。

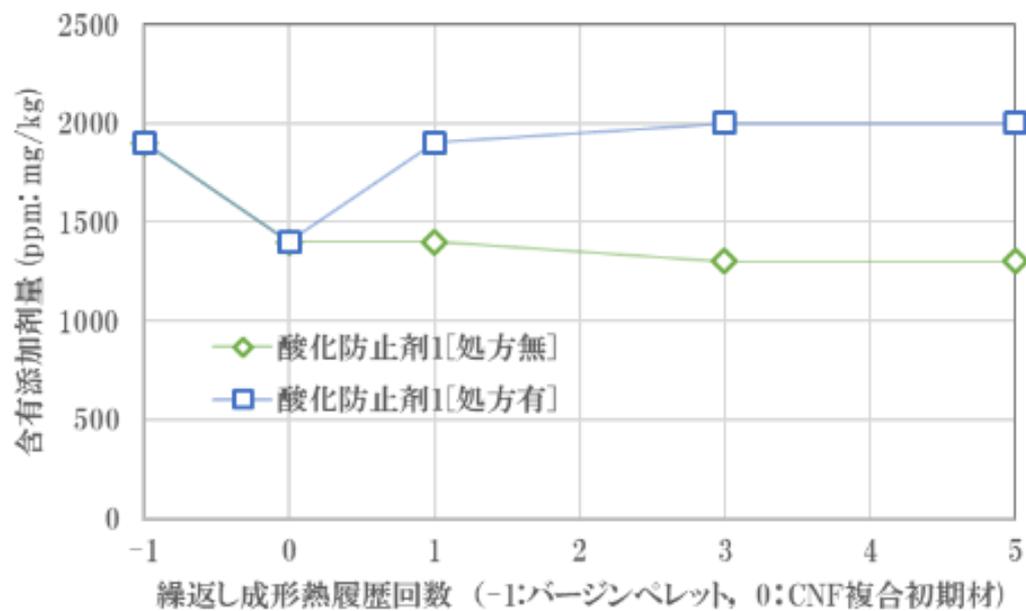


図 2-38 CNF-PS 樹脂中のフェノール系酸化防止剤の含有量の推移

2.2.3.2. 繰返し熱履歴による物性劣化とその抑制検証

今回の機械物性、物理物性、熱特性等の特性評価として下記の物性値を測定した。

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

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

また、熱履歴による分子量および分子量分布の評価検証を実施した。

図 2-37 に示したように、繰返し成形熱履歴を 5 回繰返し、物性等の変化を測定した。表 2-5 から表 2-11 に、試験条件、測定条件、分析条件を示す。

表 2-5 引張試験項目および条件

試験方法	JIS K 7161-2 (ISO 527-2) 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 タイプ A1 形 多目的試験片(L=175)
試験条件	試験速度 ; 50mm/min(強さ・伸び)※、1mm/min(弾性率)※ ※自動伸び計 AUTO-X 使用 チャック間距離 ; 115mm 標線間距離 ; 75mm 試験温度 ; 23℃ 測定数 ; n=5
試験環境	23℃±2℃、 50%RH ±5%RH
測定装置	万能材料試験機 5966 型(インストロン社製)
測定機関	(株)DJK

表 2-6 曲げ試験項目および条件

試験方法	JIS K 7171 (ISO 178)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 タイプ A1 形 多目的試験片(L=175)
試験条件	試験速度 ; 2mm/min 支点間距離 ; 64mm 試験温度 ; 23℃ 測定数 ; n=5
試験環境	23℃±2℃、 50%RH ±5%RH
測定装置	万能材料試験機 5966 型(インストロン社製)
測定機関	(株)DJK

表 2-7 シャルピー衝撃試験項目および条件

試験方法	JIS K 7111-1 (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	JIS K 7111-1 (ISO 179-1)/1eA(エッジワイズ) ※多目的試験片平行部から試験片(ノッチ付)を5本作製 ノッチングツール：型式 A-4((株)東洋精機製作所製)
試験条件	持ち上げ角度 ; 150 度 公称振り子エネルギー ; 0.5J 試験温度 ; 23℃ 測定数 ; n=5
試験環境	23℃±2℃、 50%RH ±5%RH
測定装置	デジタル衝撃試験機 DG-UB 型((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株)DJK

表 2-8 MFR 測定条件

試験方法	JIS K 7210-1 (ISO 1133-1) 準拠 A 法
乾燥	80℃×12h
試験条件	予熱時間 ; 5 分 試験温度 ; 200℃(CNF-PS) 荷重 ; 5kg(CNF-PS) 測定数 ; n=3
測定装置	メルトインデクサー F-F01 ((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株)DJK

表 2-9 荷重たわみ温度測定条件

試験方法	JIS K 7191-2 (ISO 75-2) 準拠
試験片寸法	80×10×t4 (mm)
試験条件	試験片方向 ; フラットワイズ 試験応力 : 1.80MPa 昇温速度 : 120°C/min 規定たわみ : 0.34mm 熱媒体 : シリコンオイル 測定数 ; n=2
測定装置	HDT テスター 3M-2V ((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株)DJK

表 2-10 ビカット軟化温度測定条件

試験方法	JIS K 7206 (ISO 306) 準拠
試験片寸法	多目的試験片掴み部 t4(mm)
試験条件	B50 法(試験荷重 50N, 昇温速度 50°C/h) 試験開始温度 : 30°C 規定侵入深さ : 1mm 測定数 ; n=2
測定装置	HDT テスター 3M-2V ((株)東洋精機製作所製)
測定機関	(株)DJK

表 2-11 PS 樹脂の分子量、分子量分布測定条件概要

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

2.2.3.3. CNF 複合 PP 樹脂における検証結果

2.2.3.3.1. 機械物性、熱特性の評価

CNF-PP 初期材成形試験片の引張試験結果の引張応力-ひずみ線図を図 2-39 に、曲げ応力-ひずみ線図を図 2-40 に示す。

再生試験片の引張試験結果の図を図 2-41 から図 2-46 に示す。図 2-41 添加剤処方無し再生 1 回目、図 2-42 添加剤処方有り再生 1 回目、図 2-43 添加剤処方無し再生 3 回目、図 2-44 添加剤処方有り再生 3 回目、図 2-45 添加剤処方無し再生 5 回目、図 2-46 添加剤処方有り再生 5 回目の結果である。

また、曲げ試験結果の図を図 2-47 から図 2-52 に示す。図 2-47 添加剤処方無し再生 1 回目、図 2-48 添加剤処方有り再生 1 回目、図 2-49 添加剤処方無し再生 3 回目、図 2-50 添加剤処方有り再生 3 回目、図 2-51 添加剤処方無し再生 5 回目、図 2-52 添加剤処方有り再生 5 回目、の結果である。

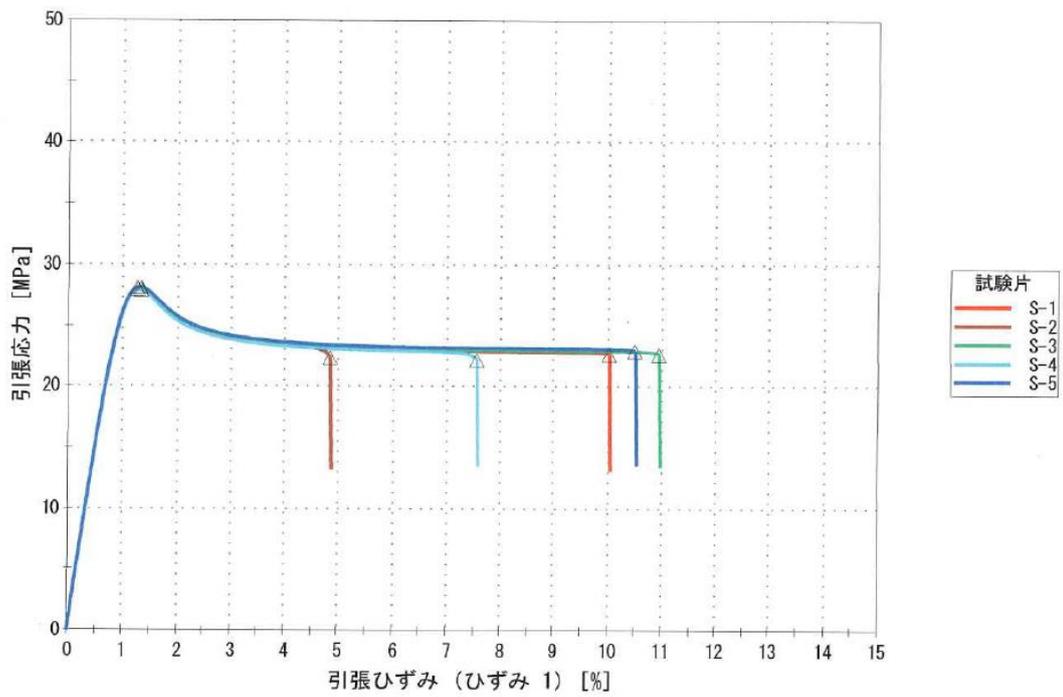


図 2-39 CNF-PS 初期材成形品の引張応力—ひずみ線図

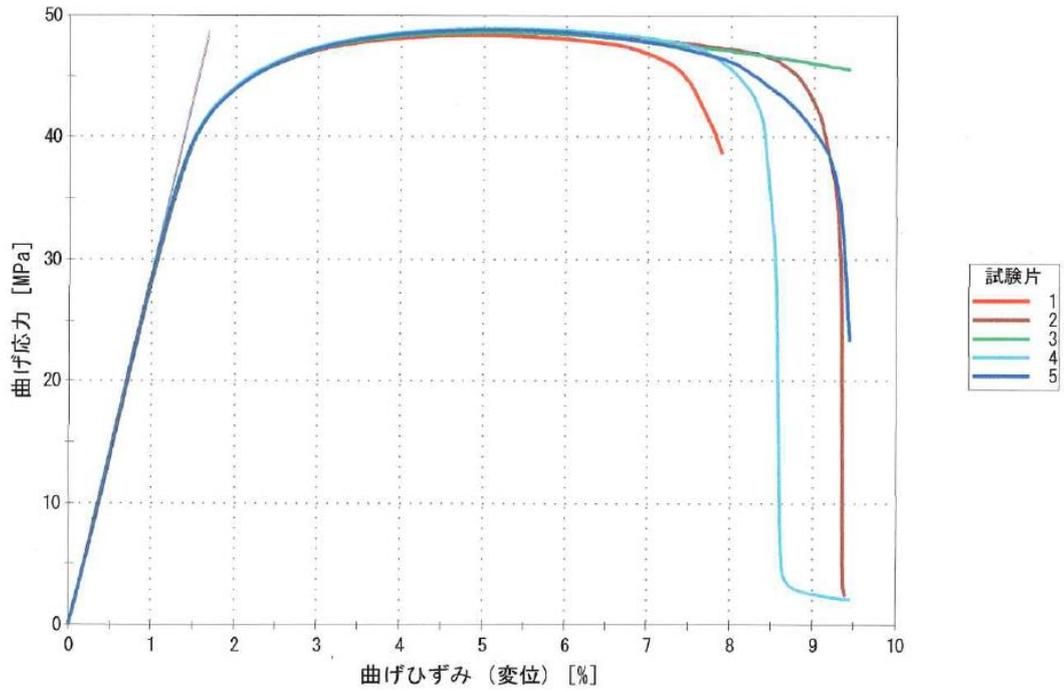


図 2-40 CNF-PS 初期材成形品の曲げ応力—ひずみ線図

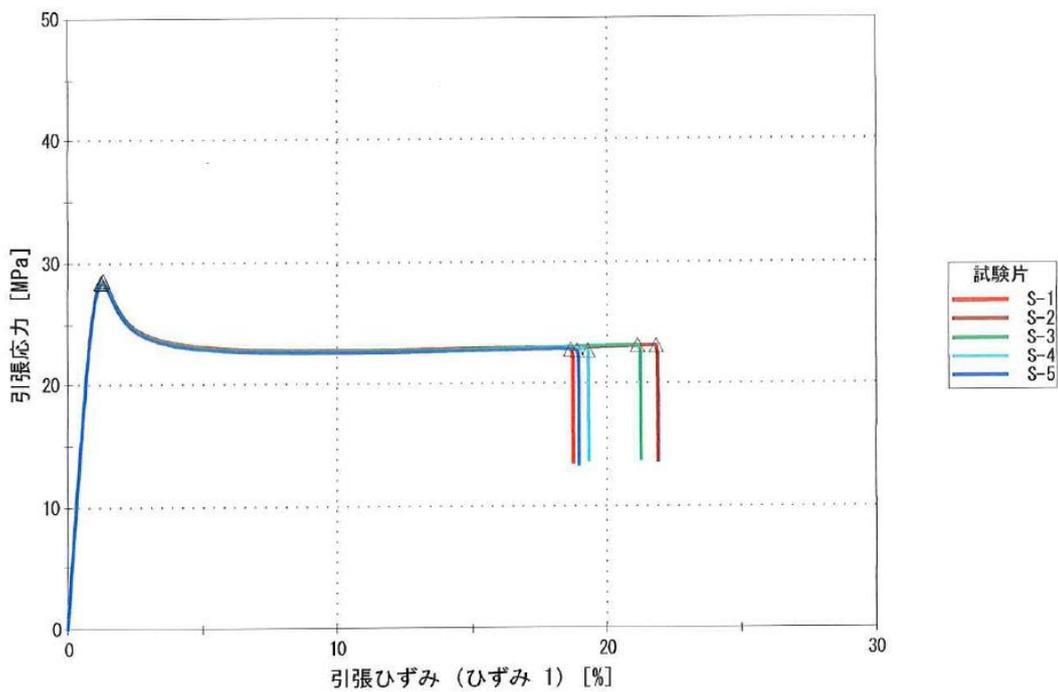


図 2-41 CNF-PS 添加剤処方なし再生 1 回目成形品引張応力ひずみ線図

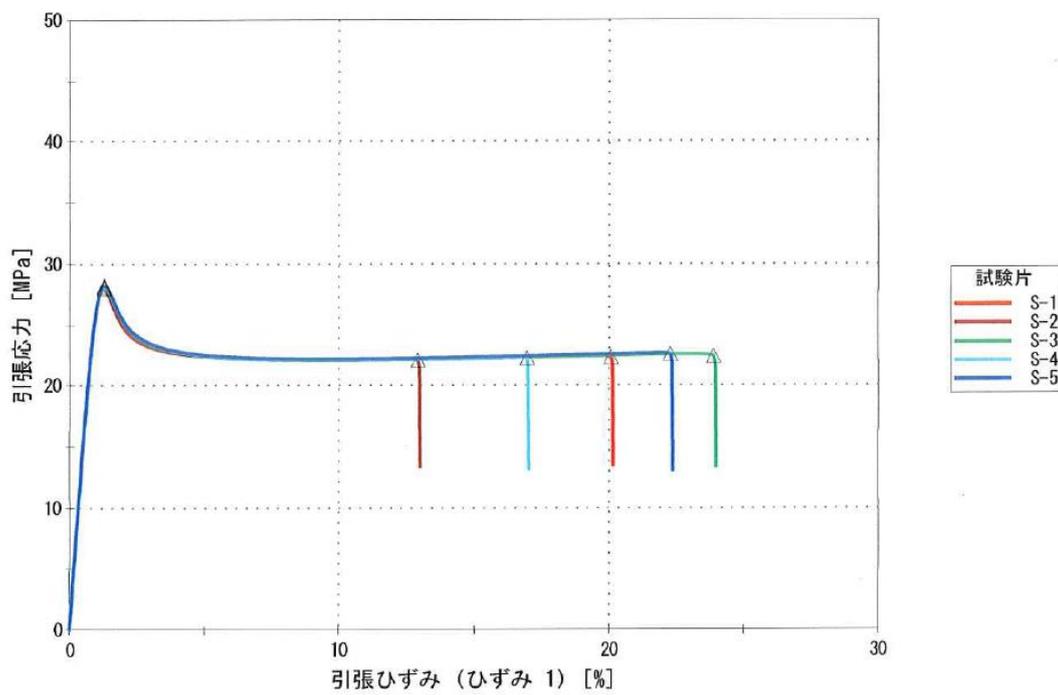


図 2-42 CNF-PS 添加剤処方あり再生 1 回目成形品

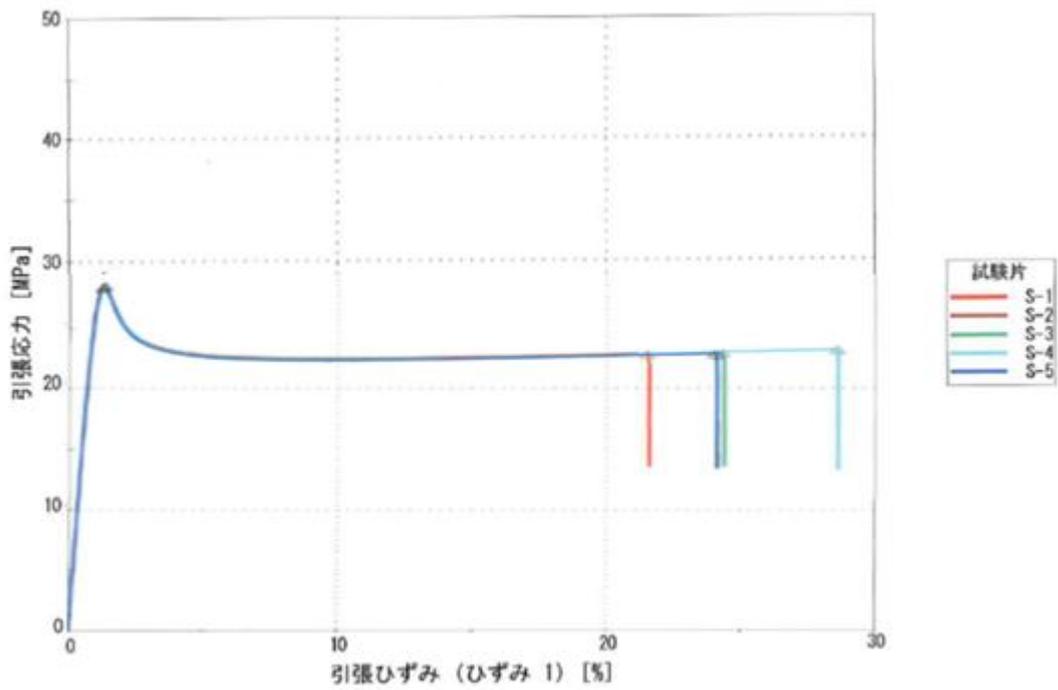


図 2-43 CNF-PS 添加剤処方無し 再生 3 回目成形品

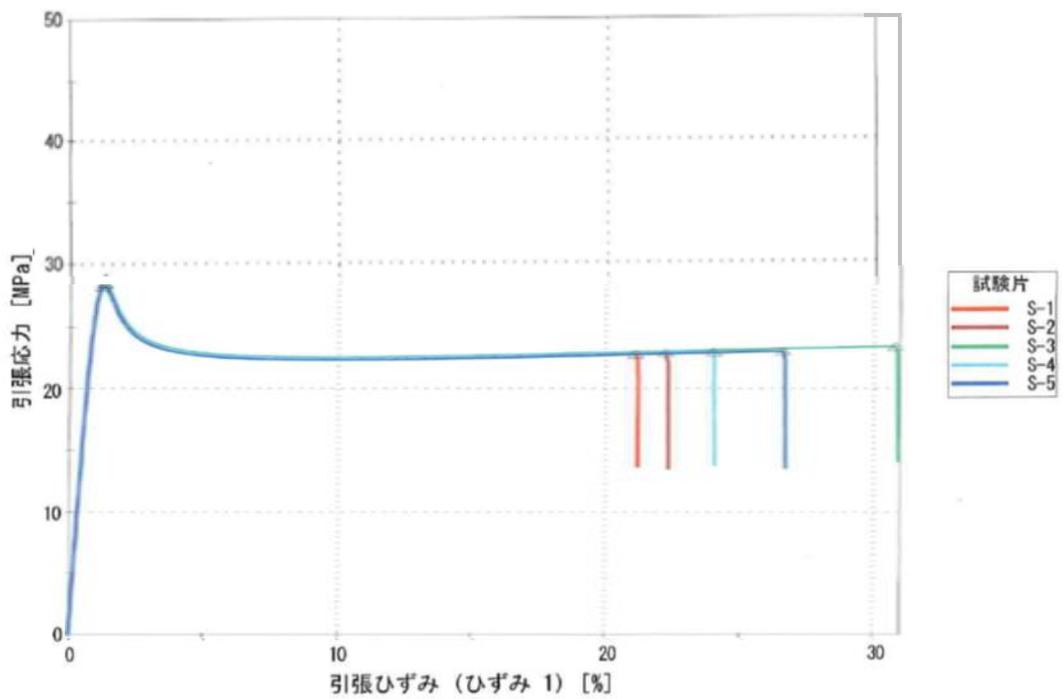


図 2-44 CNF-PS 添加剤処方有り 再生 3 回目成形品

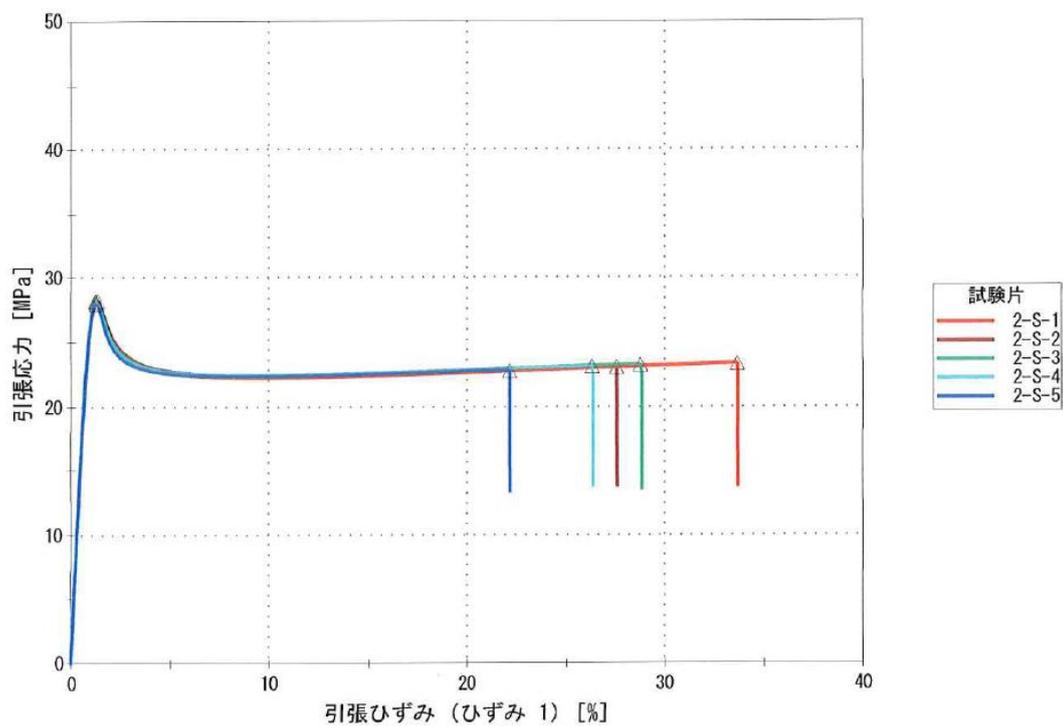


図 2-45 CNF-PS 添加剤処方無し 再生 5 回目成形品

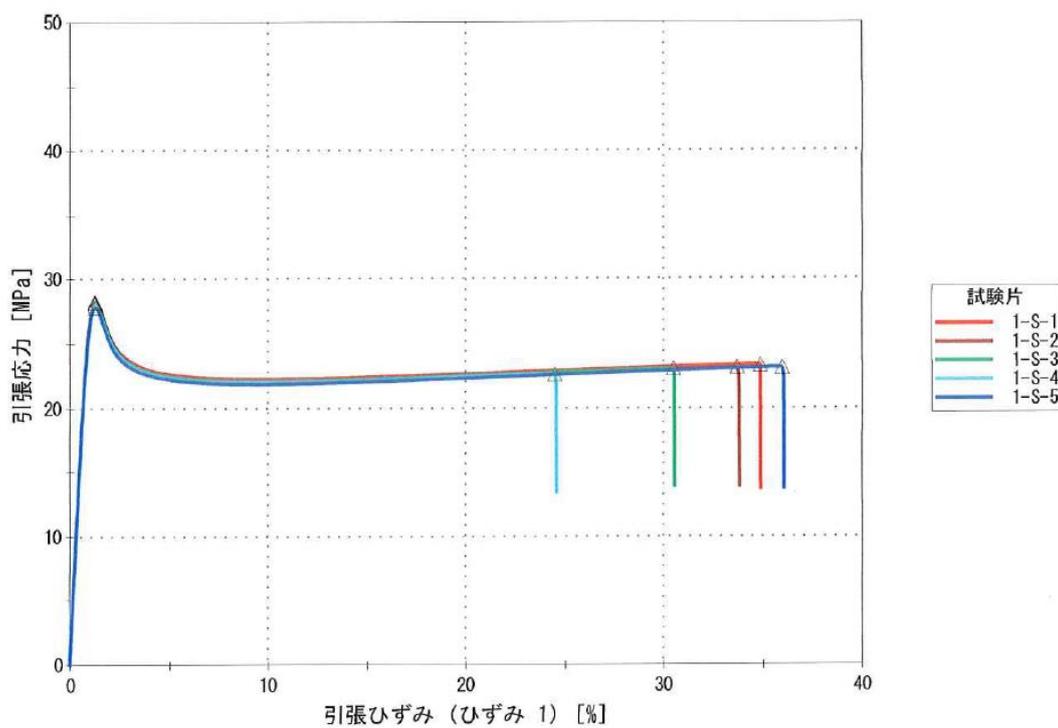


図 2-46 CNF-PS 添加剤処方有り 再生 5 回目成形品

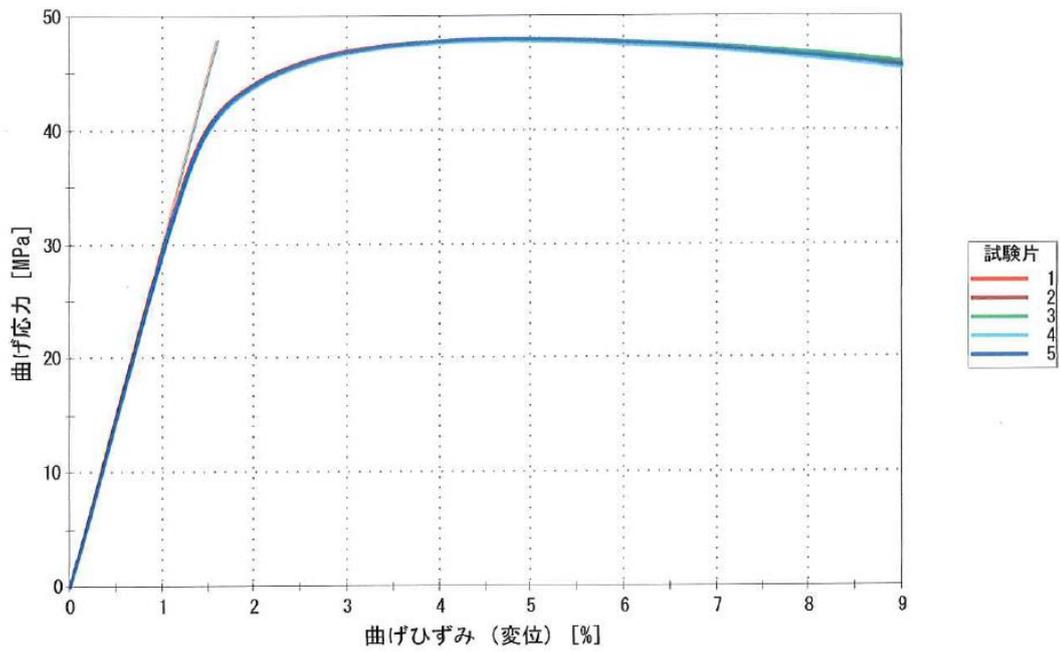


図 2-47 CNF-PS 添加剤処方無し再生 1 回目 曲げ応力-ひずみ線図

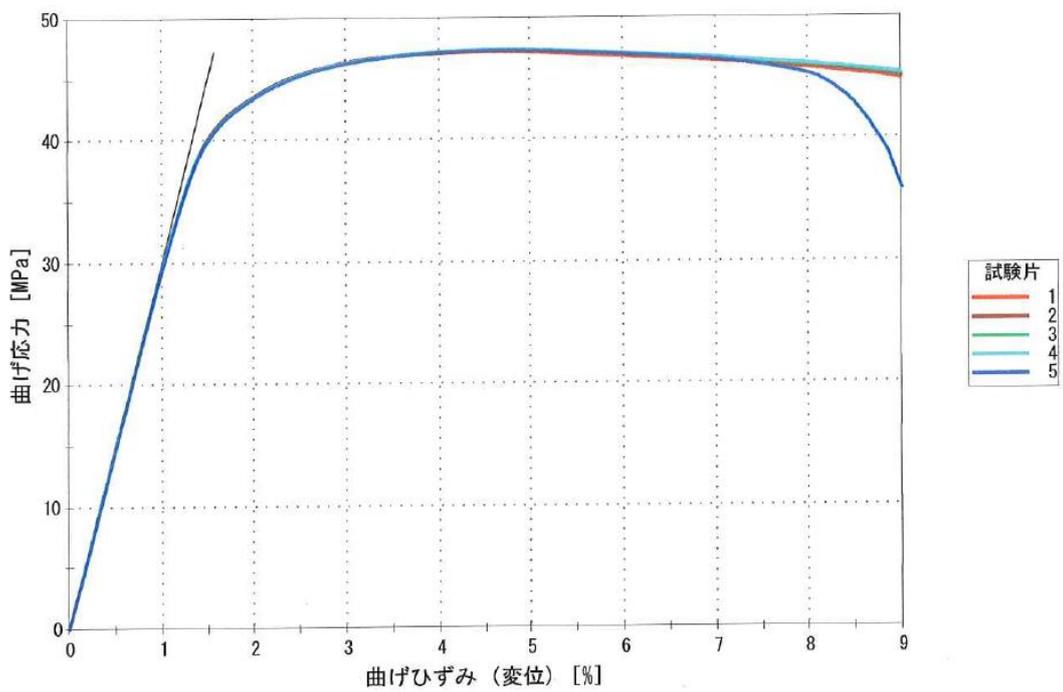


図 2-48 CNF-PS 添加剤処方有り再生 1 回目 曲げ応力-ひずみ線図

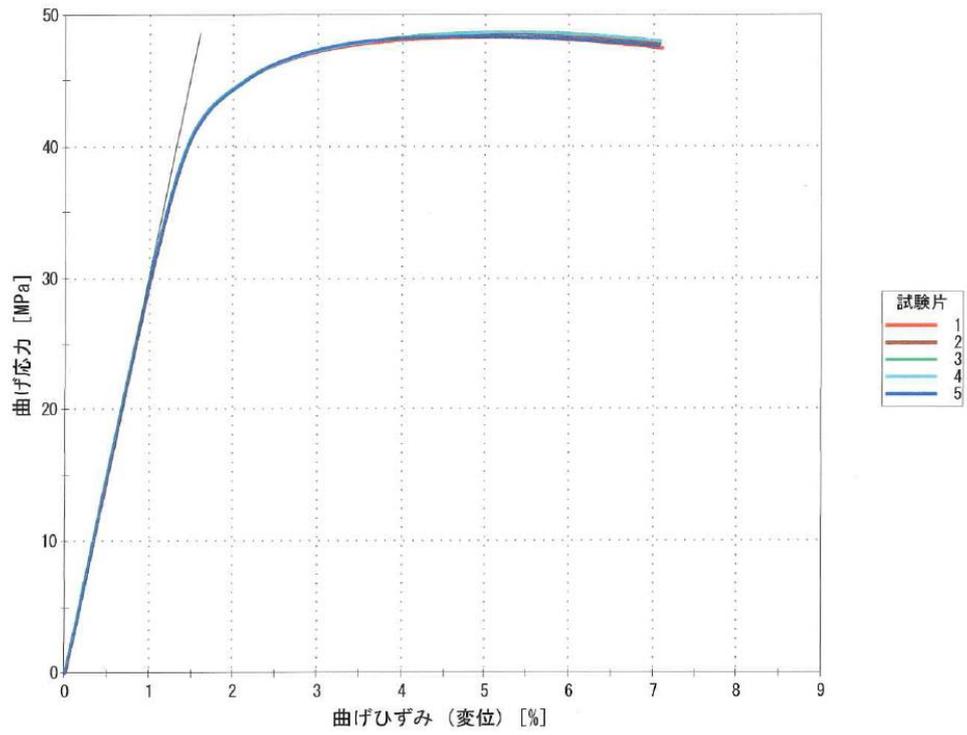


図 2-49 CNF-PS 添加剤処方無し再生 3 回目 曲げ応力-ひずみ線図

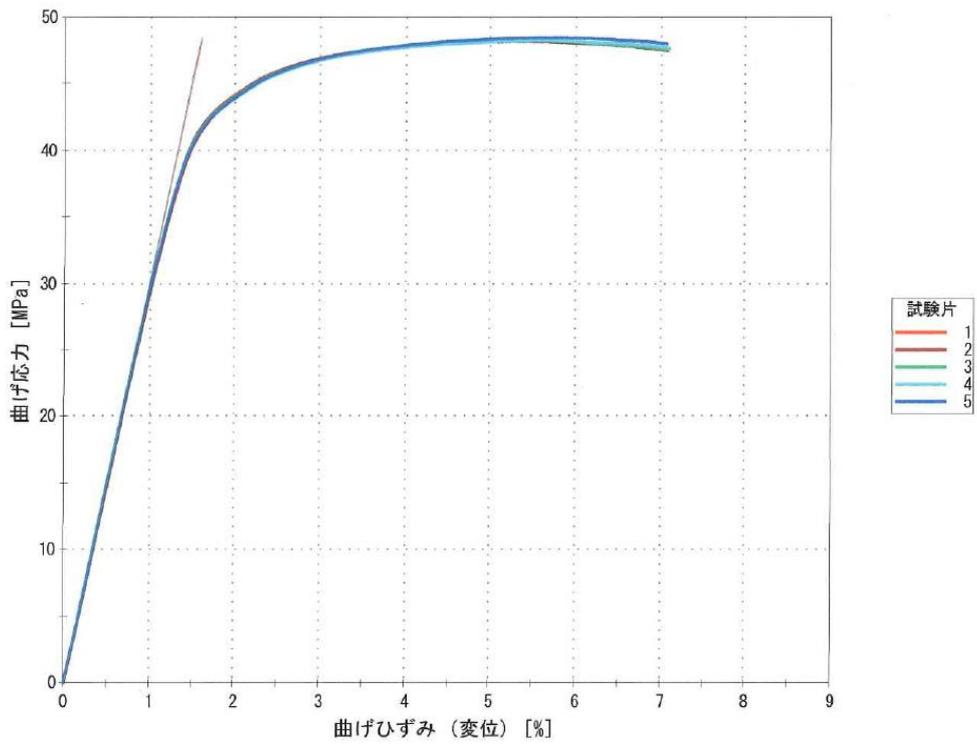


図 2-50 CNF-PS 添加剤処方有り再生 3 回目 曲げ応力-ひずみ線図

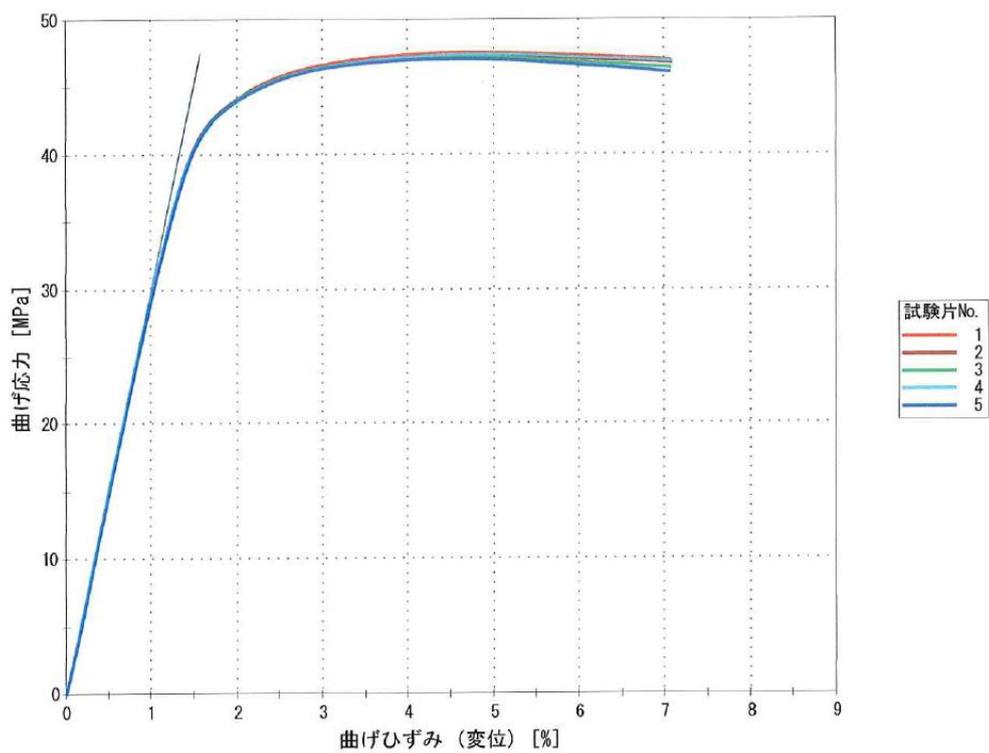


図 2-51 CNF-PS 添加剤処方無し再生 5 回目 曲げ応力-ひずみ線図

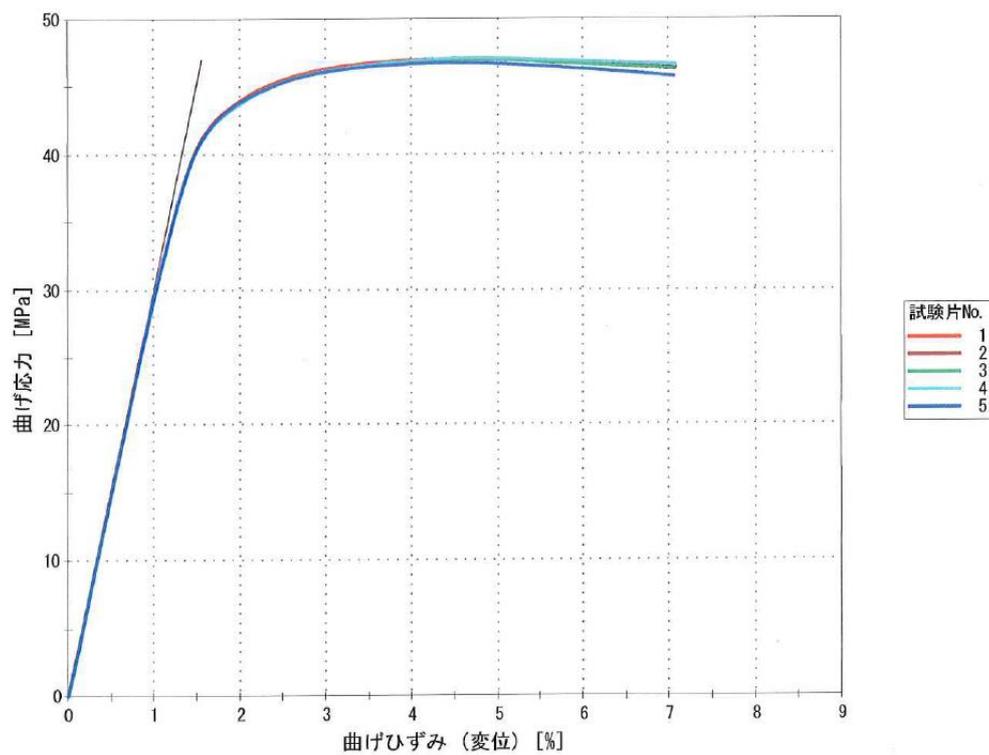


図 2-52 CNF-PS 添加剤処方有り再生 5 回目 曲げ応力-ひずみ線図

これらの試験結果を、横軸に再生回数、縦軸に初期材成形試験片での結果を基準とした保持率(%)で整理した。図 2-53～図 2-57 は、それぞれ、図 2-53 引張降伏応力、図 2-54 引張降伏ひずみ、図 2-55 引張弾性率、図 2-56 曲げ強さ、図 2-57 曲げ弾性率の成形・リペレット熱履歴回数(再生回数)による変化を示している。

図 2-58 は、シャルピー衝撃強度の、図 2-59 は MFR(メルトフローレート)の再生回数による推移である。

これらの結果より、再生リサイクル用ペレットを作製する方法として、成形品の粉碎後は、CNF への熱の影響を考慮し、樹脂熔融域の低温での押出成形条件管理が肝要であると考えられる。

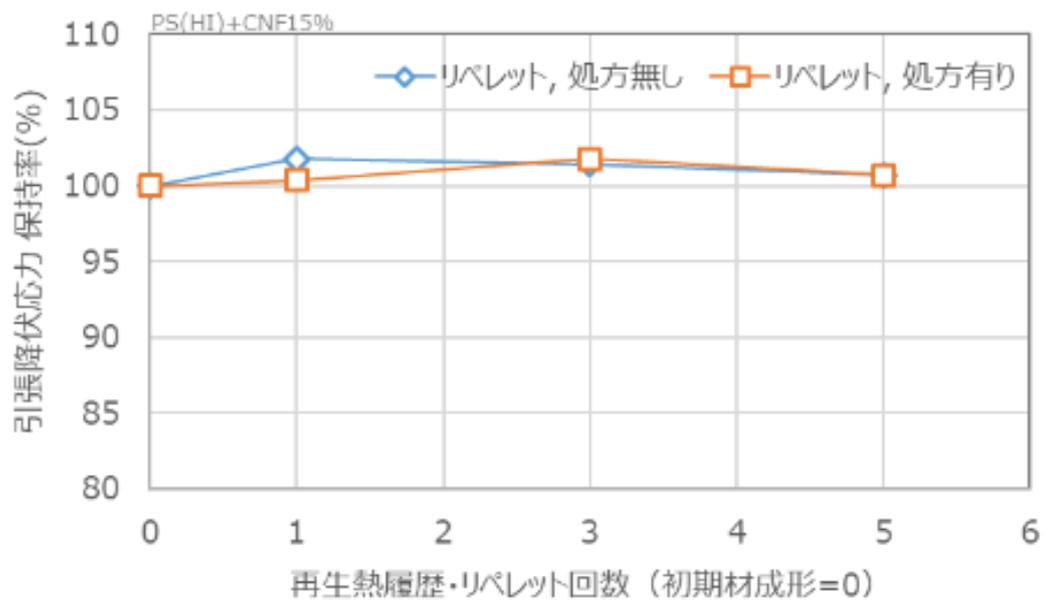


図 2-53 CNF-PS 引張降伏応力の成形・リペレット熱履歴回数による推移

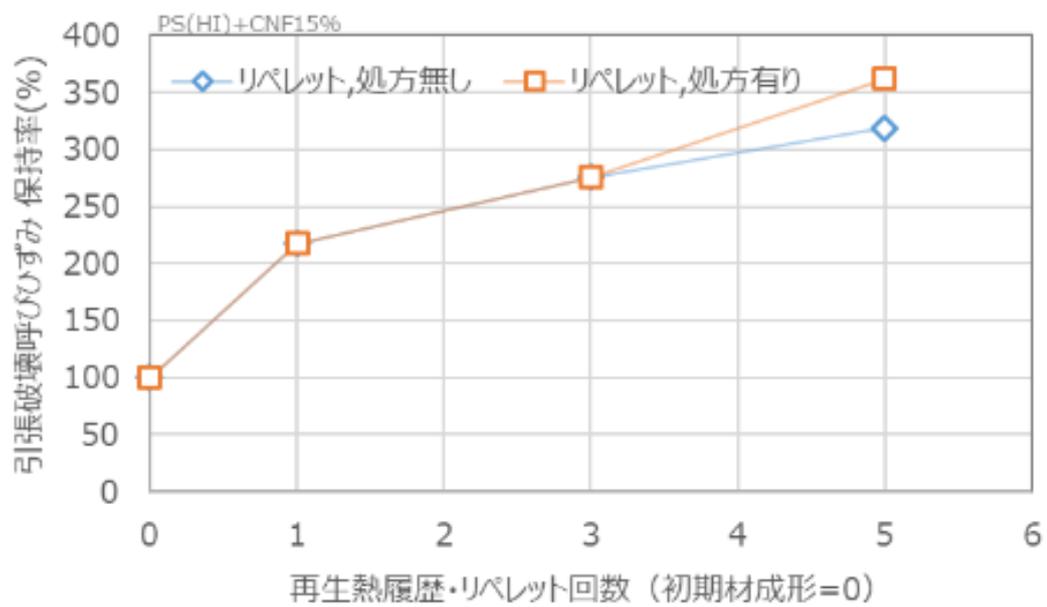


図 2-54 CNF-PS 引張破壊呼びひずみの
成形・リペレット熱履歴回数による推移

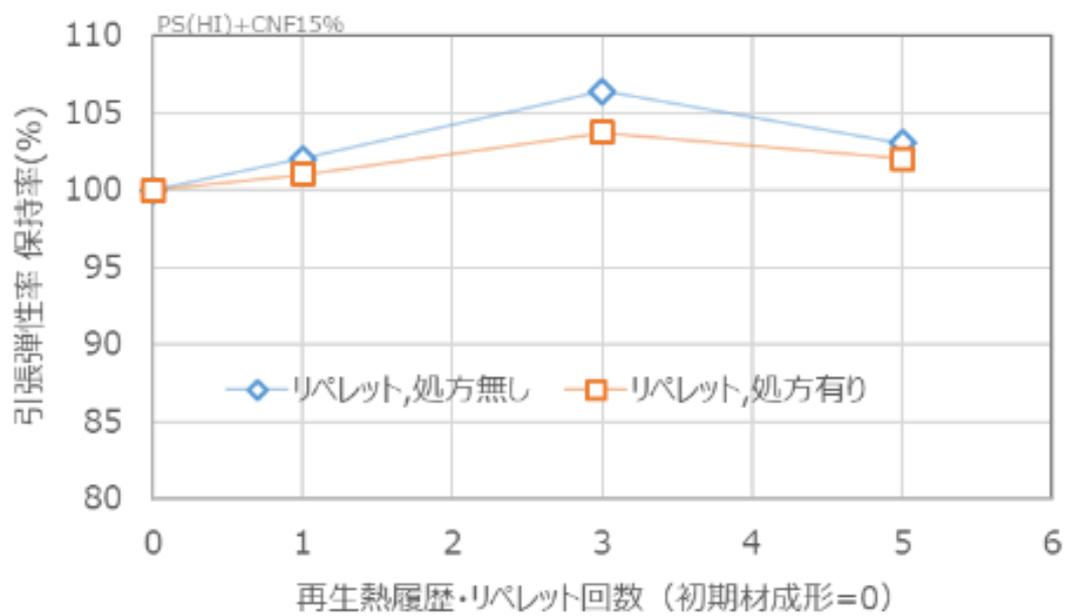


図 2-55 CNF・PS 引張弾性率の成形・リペレット熱履歴回数による推移

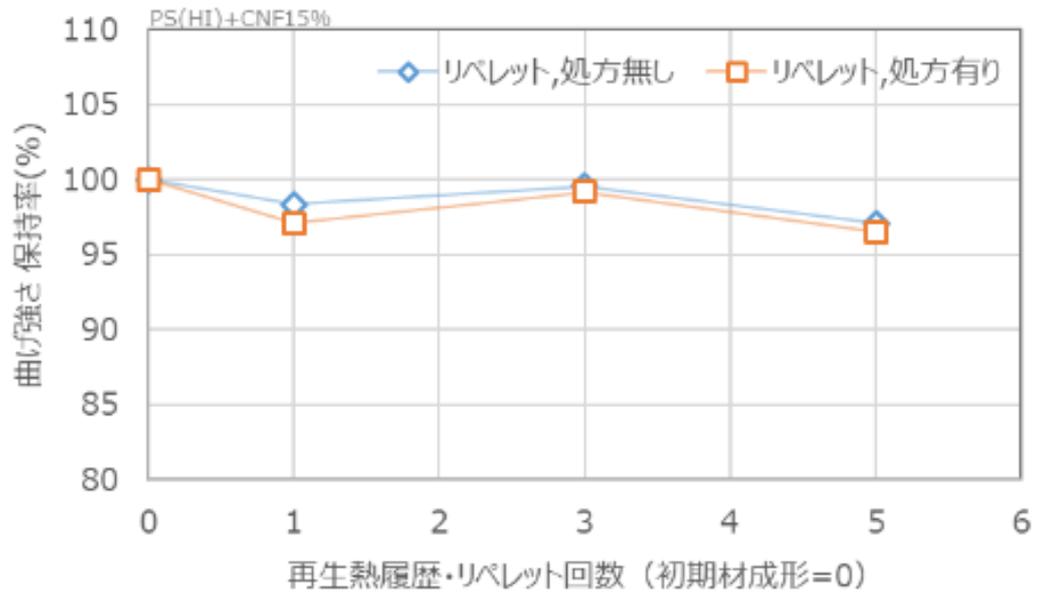


図 2-56 CNF-PS 曲げ強さの成形・リペレット熱履歴回数による推移

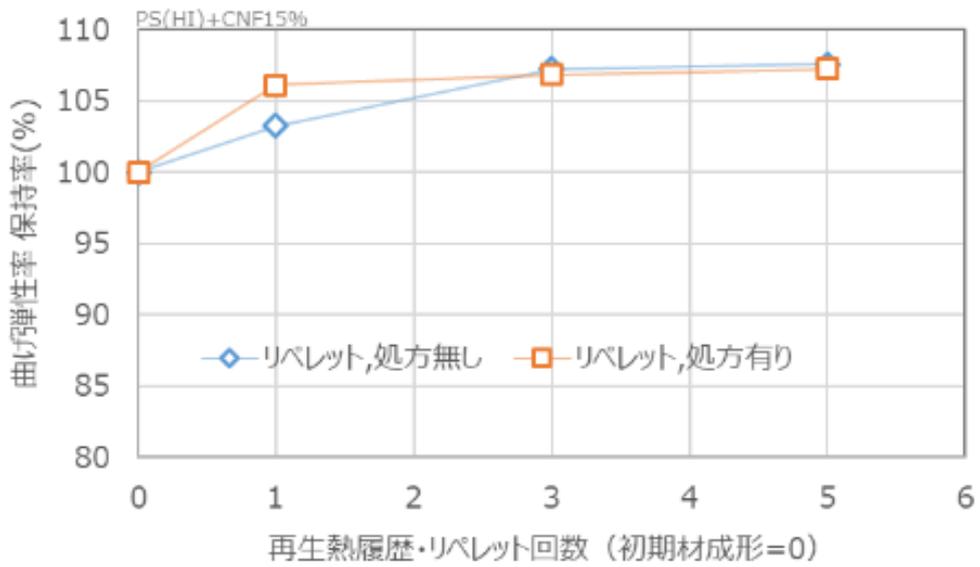


図 2-57 CNF-PS 曲げ弾性率の成形・リペレット熱履歴回数による推移

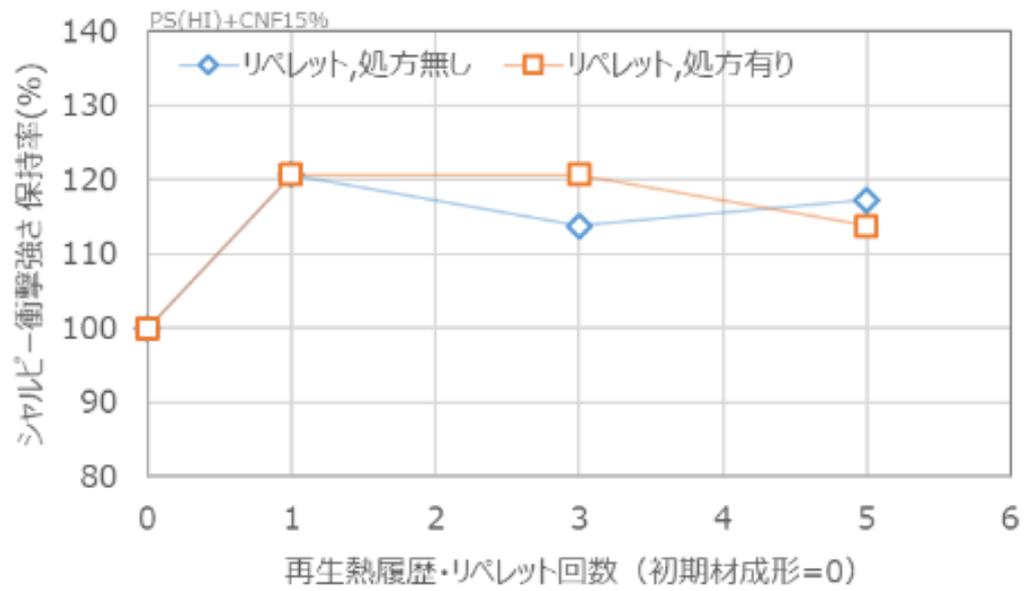


図 2-58 シャルピー衝撃強度の成形・リペレット熱履歴回数による推移

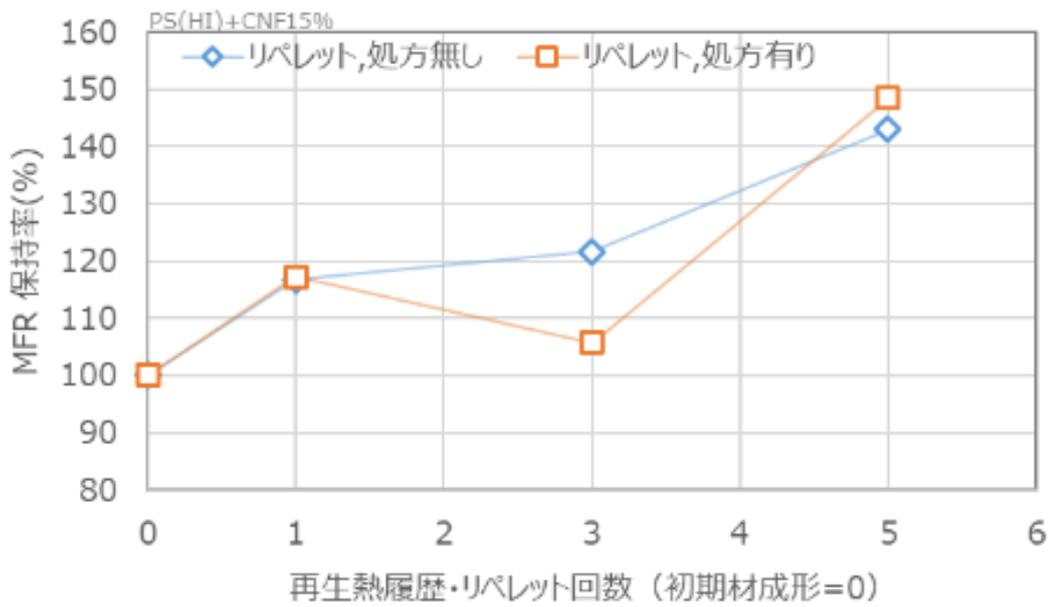


図 2-59 MFR の成形・リペレット熱履歴回数による推移

次に、熱特性の、再生回数による変化を検証した。

表 2-12 に、荷重たわみ温度の再生成形・リペレット熱履歴回数による推移を、図 2-60 にその保持率の推移を、表 2-13 に、ビカット軟化温度の再生成形・リペレット熱履歴回数による推移を、図 2-61 にその保持率推移を示す。熱特性も再生回数による低下はほとんどなく 5%以内の低下に抑えられており維持率 95%以上である。

表 2-12 荷重たわみ温度の再生成形・リペレット熱履歴回数による推移
(単位：℃)

CNF-PS 再生回数	0	1	3	5
リペレット,処方無し	78.15	79.15	78.95	76.70
リペレット,処方有り	78.15	79.25	78.10	76.75

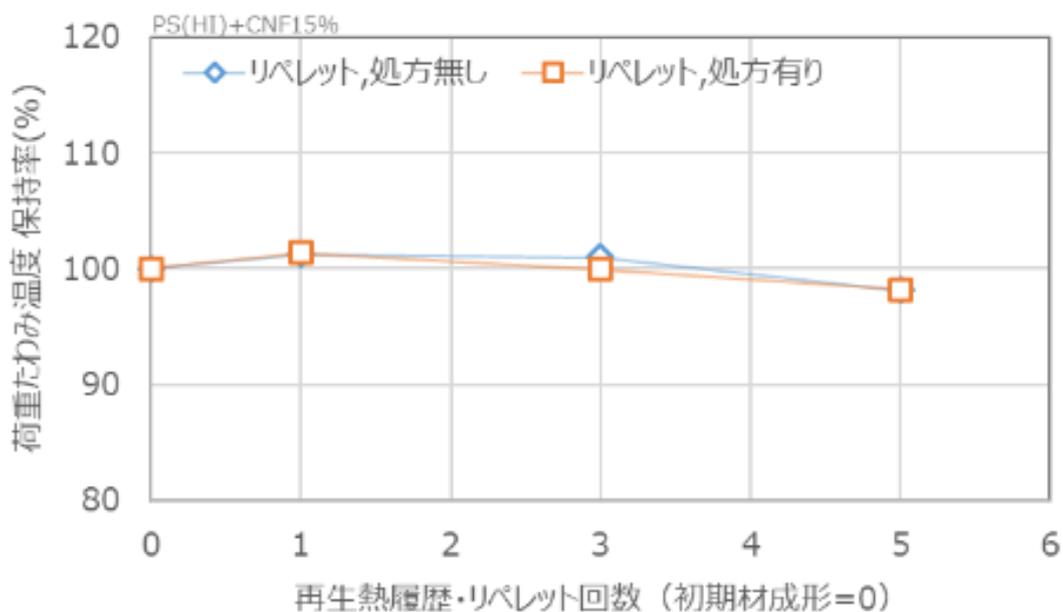


図 2-60 荷重たわみ温度の成形・リペレット熱履歴回数による推移

表 2-13 ビカット軟化温度と再生成形・リペレット熱履歴回数 (単位:°C)
(侵入深さ 1mm)

CNF-PS 再生回数	0	1	3	5
リペレット,処方無し	92.85	92.85	92.6	92.35
リペレット,処方有り	92.85	92.35	92.3	92.05

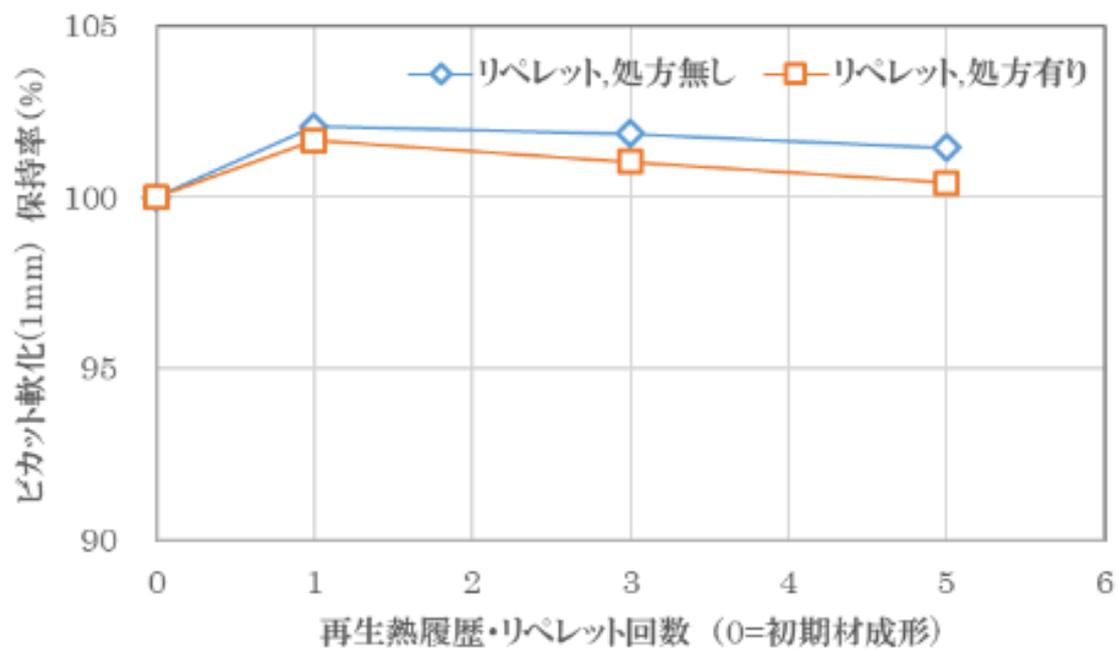


図 2-61 ビカット軟化温度(侵入深さ 1mm)の
成形・リペレット熱履歴回数による推移

2.2.3.3.2. 分子量および分子量分布評価

樹脂の分子量および分子量分布評価についても実施した。

表 2-14、図 2-62 に、重量平均分子量(M_w)の成形回数による変化を示し、表 2-15、図 2-63 に、 M_w と数平均分子量(M_n)の比の変化を示す。

添加剤処方無しの場合と有りの場合では、その差異はほとんどないことと、5回までの再生成形回数では、分子量および、その分布は 5%程度の低減に留まっていることがわかる。

表 2-14 重量平均分子量(M_w)の測定

CNF-PS 再生回数	0	1	3	5
リピレット,処方無し	199,000	197,000	192,000	188,000
リピレット,処方有り	199,000	197,000	193,000	188,000

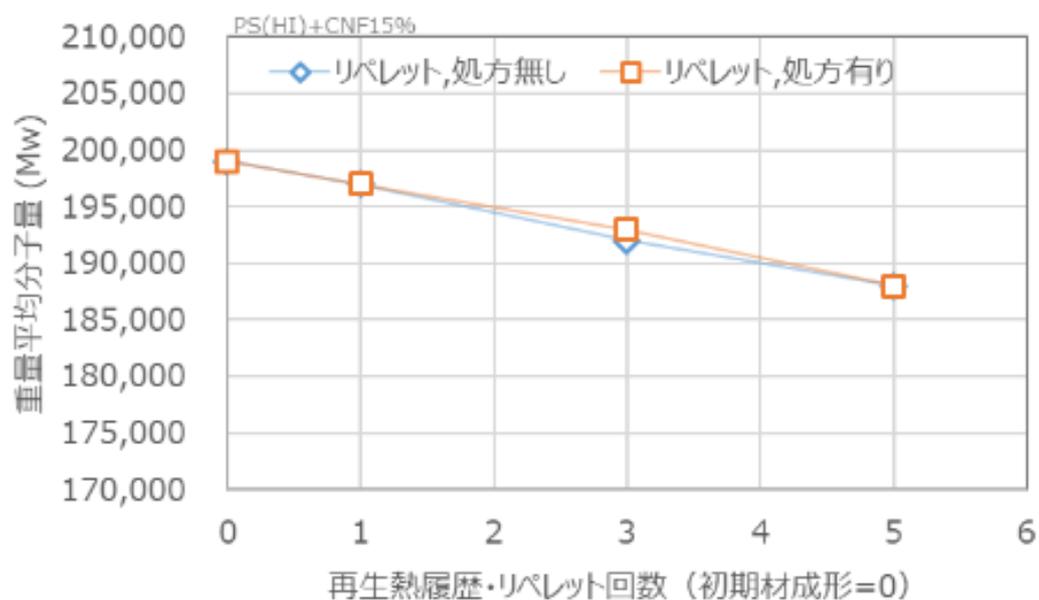


図 2-62 重量平均分子量(M_w)の変化

表 2-15 M_w と数平均分子量(M_n)の比 (M_w/ M_n)

CNF-PS 再生回数	バージン	0	1	5
リペレット,処方無し	2.54	2.51	2.48	2.44
リペレット,処方有り	2.54	2.52	2.48	2.42

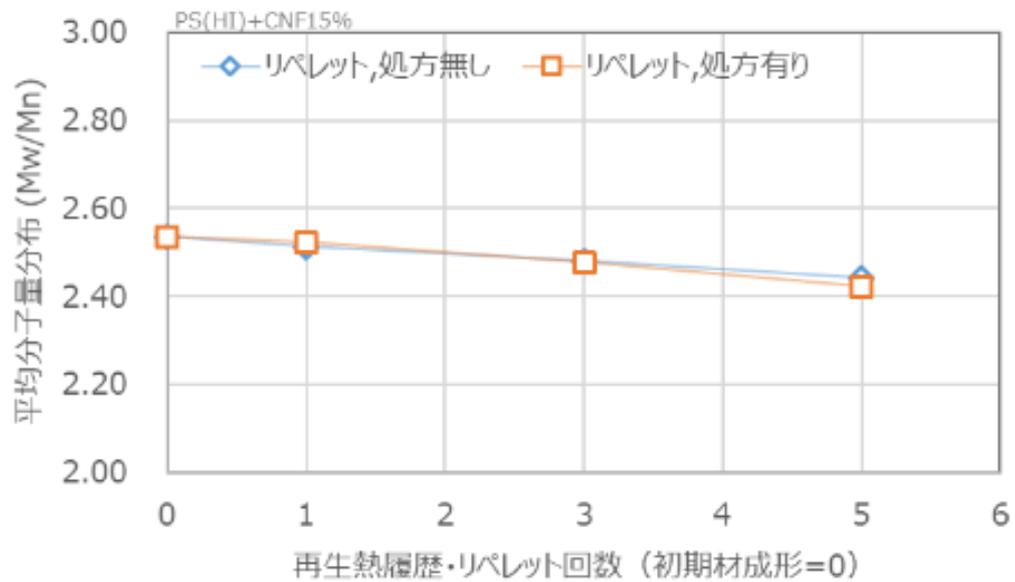


図 2-63 重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比の変化

2.2.3.3.3. 試験片断面 SEM 観察による樹脂中 CNF 状態の評価

繰返し成形・リペレットにおける複合化した CNF の状態を SEM にて観察した。観察条件は、表 2-16 のとおりであり、観察断面の模式図を図 2-64 に示す。

表 2-16 SEM 観察条件

加速電圧	8 kV
SEM 画像	SEI(二次電子像)
観察倍率	40 倍～700 倍
観察箇所	JIS K 7139 1A 形 多目的試験片(ダンベル試験片)中央部付近の板幅方向と長手方向の各断面(図 2-64)
分析装置	走査電子顕微鏡 JSM-6510LA(日本電子(株)製)
測定機関	(株)DJK

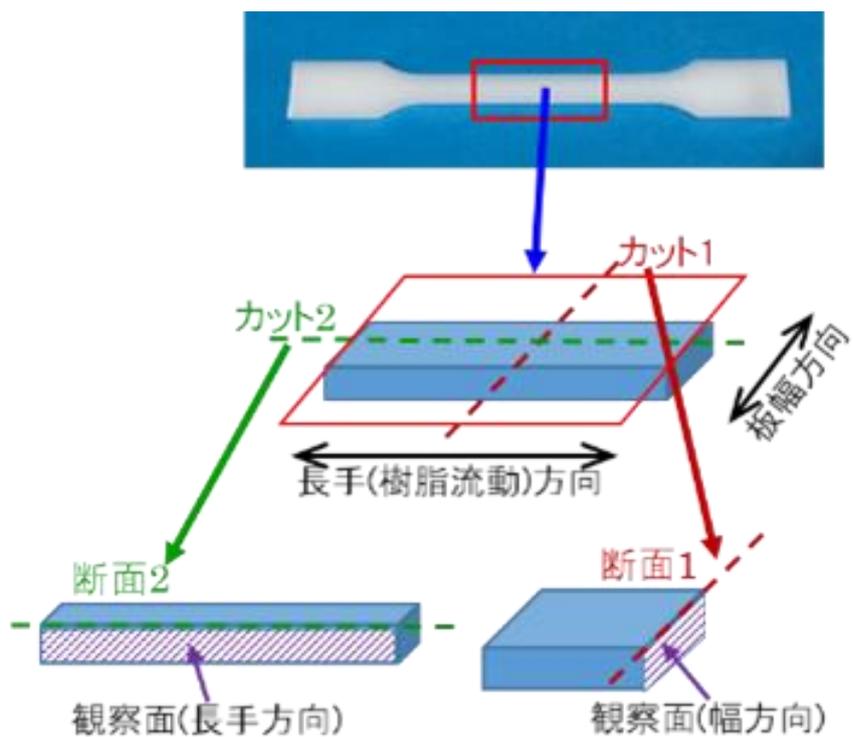


図 2-64 断面 SEM 観察面

観察倍率は 40 倍、100 倍、300 倍、700 倍であり、それぞれの観察画像を、表 2-17 から、表 2-21 に示す。観察倍率 100 倍において、板厚方向(画像の上下方向)を 4 分割で観察できており、1 から 4 はそれぞれ表面から反対側面へ 4 分の 1 板厚毎に観察している。

100 倍(表 2-18、表 2-19)および 300 倍(表 2-20)の写真画像でもわかるように、添加剤処方ありなしに関わらず、また、再生回数に関わらず CNF は特に偏在することなく分散されており、また、寸法的にも熱履歴により大きく変化しておらず、本取組みでの、成形後の粉碎材から再生ペレットを適切な条件で製作することで、上述してきた機械物性等の維持がされており、リサイクル性能が維持できることを検証できた。

また、特に 300 倍(表 2-20)の画像で比較的顕著であるが、幅方向の方が長手方向よりも繊維が密集しており、また、どちらかといえば幅方向断面は、上下方向に配向しているようにも見える。幅方向と比べれば、繊維はどちらかといえば樹脂流動方向である長手方向に配向しているが、昨年度に取組んだ CNF-PP ほど顕著ではない。従って、CNF-PS においては、分散剤・相溶化剤などの改善・最適化が必要と考えられる。

一方、700 倍(表 2-21)の画像において、CNF とベースレジンの界面は明確に確認できるものの、CNF の変性度合やその状態までは判断することは困難である。界面状況を更に詳細に観察できる TEM 観察手法や界面の改質変性剤等の維持度合などの分析方法の検証が必要である。それらを活用してリサイクル時に改質変性剤や相溶化剤等の補強・補填によって更に物性の低下を抑制できると考えられる。

表 2-17 NF-PS 試験片断面 SEM 観察結果(40 倍)

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

表 2-18 CNF-PS 試験片断面 SEM 観察結果(板幅方向、100 倍)

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

表 2-19 CNF-PS 試験片断面 SEM 観察結果(長手方向、100 倍)

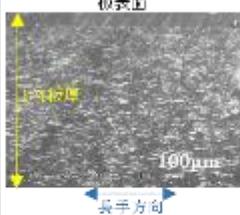
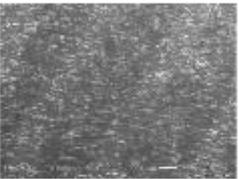
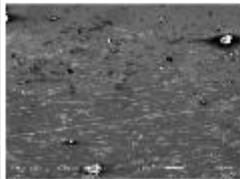
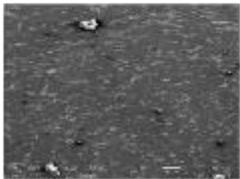
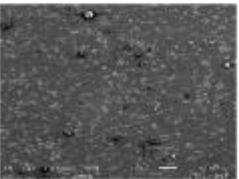
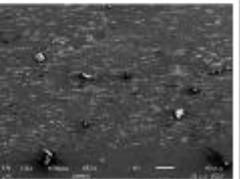
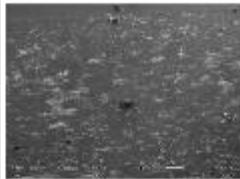
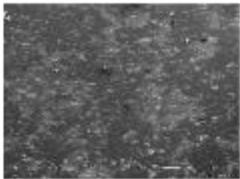
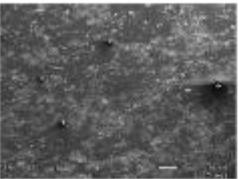
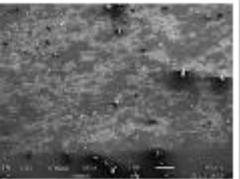
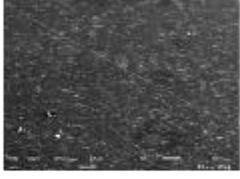
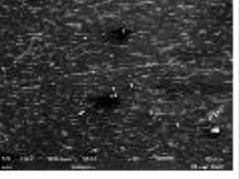
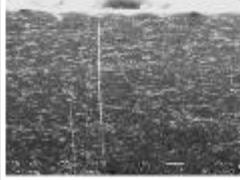
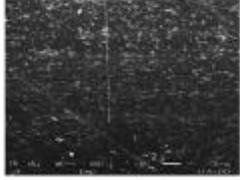
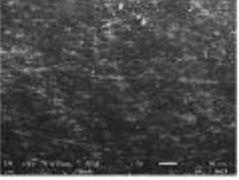
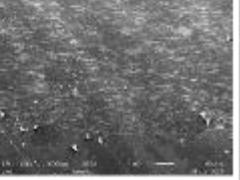
	長手(樹脂流動)方向断面			
	1(1/4板厚程度)	2	3	4
初期材 成形				
処方無し 再生 1回目				
処方有り 再生 1回目				
処方無し 再生 5回目				
処方有り 再生 5回目				

表 2-20 CNF-PS 試験片断面 SEM 観察結果(300 倍)

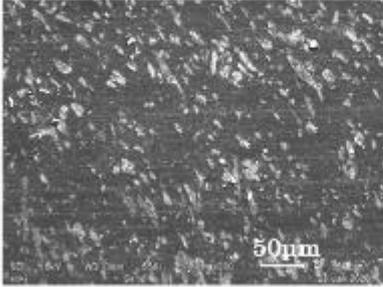
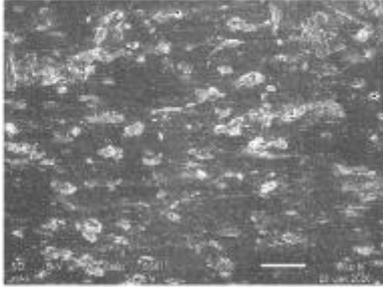
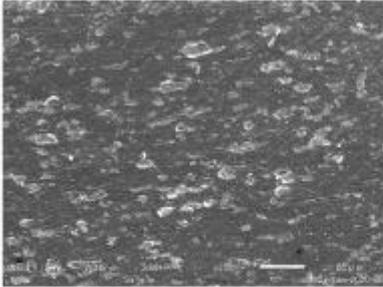
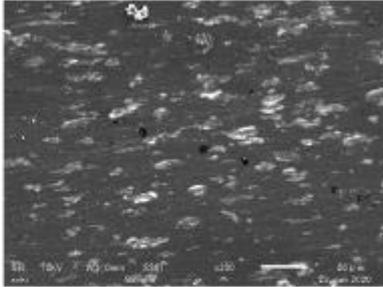
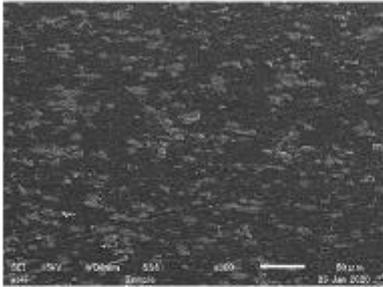
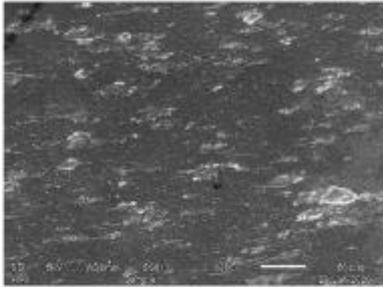
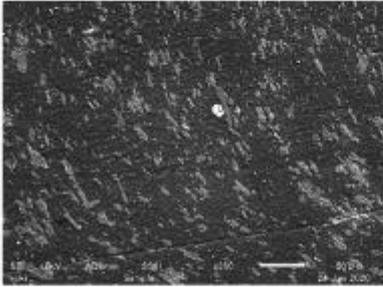
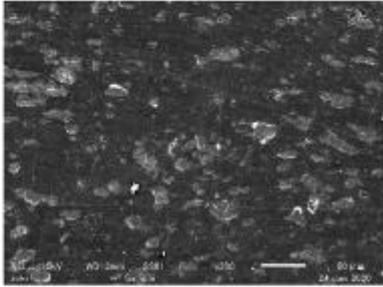
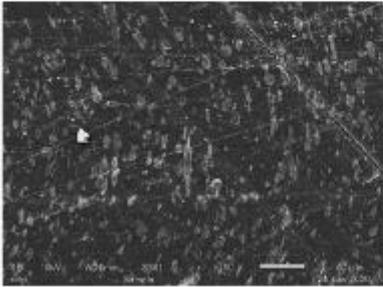
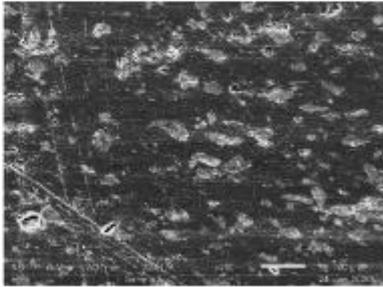
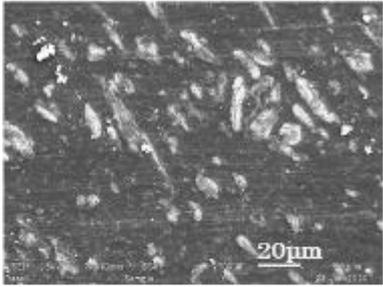
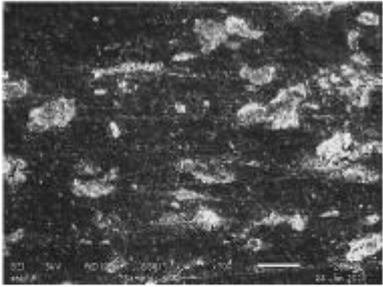
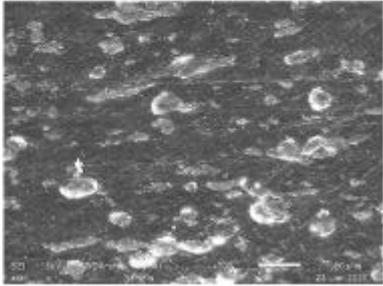
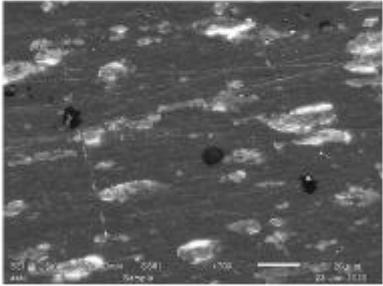
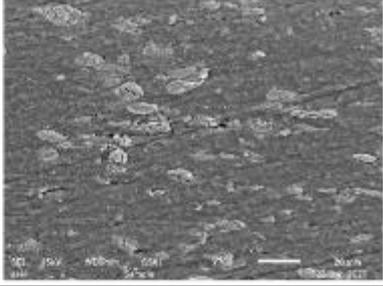
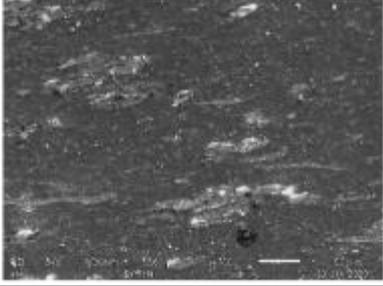
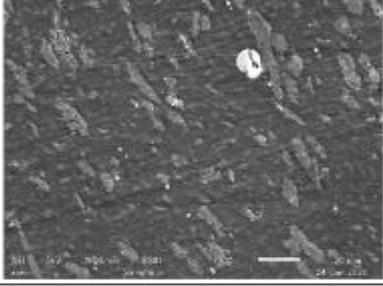
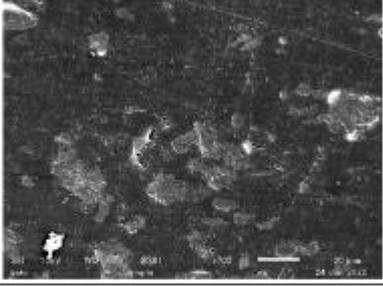
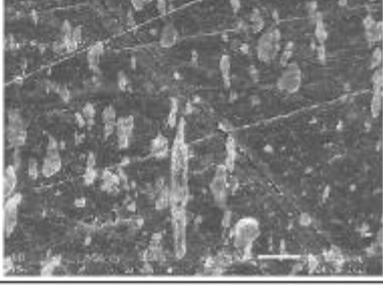
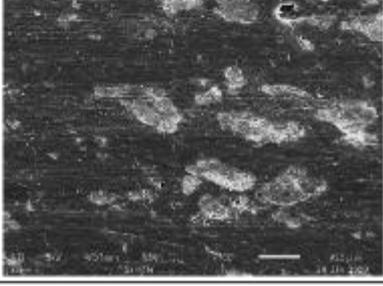
	板幅方向断面	長手(樹脂流動)方向断面
初期材 成形		
処方無し 再生 1回目		
処方有り 再生 1回目		
処方無し 再生 5回目		
処方有り 再生 5回目		

表 2-21 CNF-PS 試験片断面 SEM 観察結果(700 倍)

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

2.2.3.3.4. 試験片断面 TEM 観察による樹脂中 CNF 状態および界面の評価

繰返し成形・リペレットにおける複合化した CNF および界面の状態を TEM にて観察した。前項の SEM 観察断面と同様に図 2-64 の如く試験片を切断し、樹脂流動方向である長手方向の TEM 観察を実施した。観察条件は、表 2-22 のとおりである。

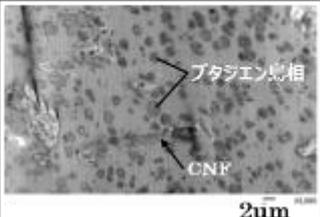
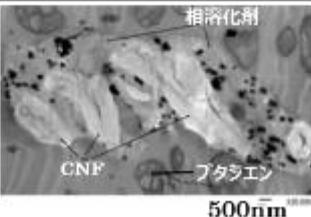
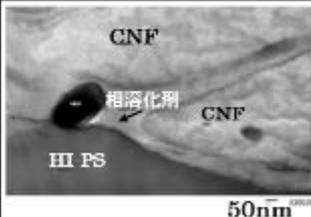
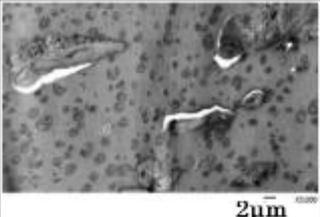
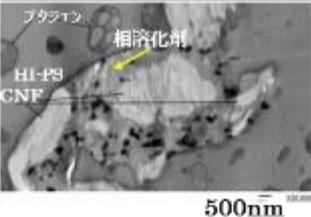
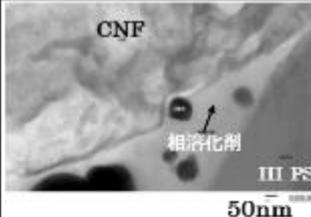
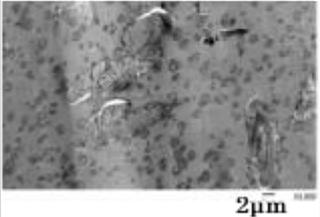
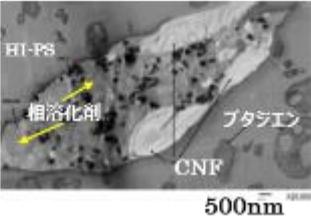
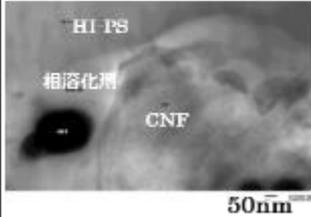
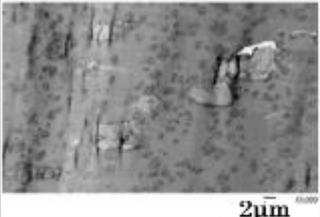
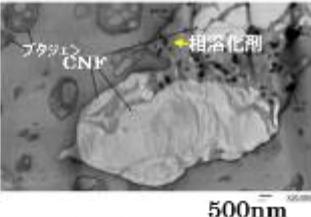
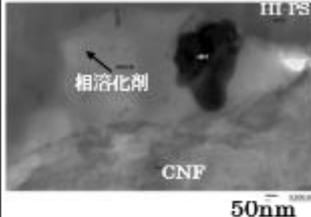
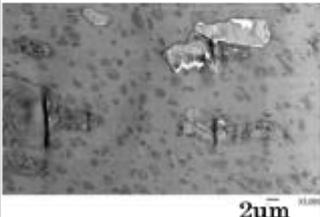
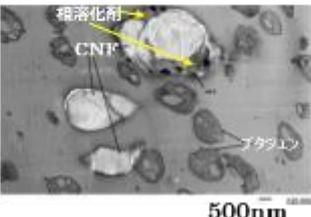
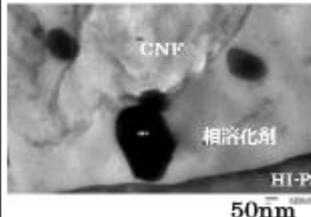
表 2-22 TEM 観察条件

加速電圧	100 kV
観察倍率	写真倍率 5,000 倍, 20,000 倍, 200,000 倍
観察箇所	JIS K 7139 1A 形 多目的試験片(ダンベル試験片)中央部付近の長手方向の各断面(図 2-64)
TEM 装置	透過型電子顕微鏡(TEM) H-7650((株)日立製作所製)
測定機関	(株)三井化学分析センター

観察画像を表 2-23 に示す。全ての試料において、5,000 倍の画像にあるようにブタジエン島相と PS の海相の海島構造が観察された。CNF-PS は、HI-PS 樹脂がベースであるので、ブタジエン島相が観察されている。

一方、数 μm ~数十 μm の不定形な島相として CNF が観察され、CNF を取り囲むように相溶化剤が観察される。これはマレイン酸変性剤と予測され、CNF とよく相溶化していることがわかる。一方では、相溶化剤と PS 成分との界面や、CNF と PS 成分との界面については必ずしも密着しているようには見えない。これにより、本相溶化剤と PS 成分、あるいは CNF と PS 成分の密着性・接着性の向上には更に検討を重ねていく必要があると考えられ、今後の課題である。

表 2-23 CNF-PS 試験片断面 SEM 観察結果(5,000 倍～200,000 倍)

長手(樹脂流動)方向断面			
倍率	×5,000	×20,000	×200,000
初期材 成形			
処方無し 再生 1回目			
処方有り 再生 1回目			
処方無し 再生 5回目			
処方有り 再生 5回目			

2.2.3.3.5. ペレット作製量産工程検証

CNF 複合化樹脂を再生する場合、異物除去の一つの方法としてペレタイズ時の溶融混練押出成形時にスクリーンメッシュフィルターを用いる場合がある。ここでは、実際の廃家電等の回収樹脂を使用しないが、CNF15%を複合化した CNF-PS 樹脂の溶融混練押出成形での再生ペレット作製時のスクリーンメッシュフィルターサイズの検討・検証を実施した。

表 2-24 に、二軸混練機の使用装置を、表 2-25 に作製条件、表 2-26 に二軸混練条件、表 2-27 に配合条件、試験条件と結果を示す。

表 2-24 二軸混練機 使用装置

押出機	同方向回転二軸混練押出機 HK-25D(41D) φ 25mm, L/D=41 ((株)パーカーコーポレーション製)
計量装置	重量式二軸スクリュフィーダ K-CL-24-KT20(K-トロン社製)
実施機関	(株)DJK

表 2-25 作製条件

予備乾燥	80℃×5h 以上
試作水準	メッシュフィルター 3水準(各2枚構成) ① 目開き 1mm/ #60 (目開き 250μm 程度) ② 目開き 1mm/ #150 (目開き 100μm 程度) ③ 目開き 1mm/ #200 (目開き 74μm 程度)
ダイス	φ 3mm ×2 穴
ストランド冷却	水冷
混練条件	表 2-26 と表 2-27 に示す。

表 2-26 二軸混練条件

温度設定 (℃)	⑧～②	①
	190	150
スクリュ回転数：150rpm		供給量：5kg/h

表 2-27 配合詳細、試験条件と結果

水準 No.		①	②	③	
項目	単位	#60	#150	#200	
二軸 混練	仕込量	kg	3.1	3.1	3.2
	混練温度	℃	190	←	←
	回転数	rpm	150	←	←
	樹脂供給量	kg/h	5	←	←
	メッシュフィルター	(2枚)	1mm / #60	1mm / #150	1mm / #200
	実測樹脂温度	℃	207	212	213
	トルク	N・m	29～33	30～36	31～39
	樹脂圧力(参考値)	MPa	0.9～1.0	0.8～0.9	0.8～0.9
	状態観察	-	安定良好	安定良好	安定良好
	サンプル収量	kg	2.8	2.8	2.9

図 2-65 に水準①での実験前と実験後のメッシュフィルターの状態を示す。図 2-66 に 3 水準での試験終了時のメッシュフィルターの状態を示す。

結果として、3 水準とも安定良好な混練機の連続稼働により、CNF のメッシュへの目詰まりもなく、良好なペレットサンプルが得られた。図 2-67 に 3 水準で試作したペレットをそれぞれ示す。水準②～③でメッシュフィルター目開きは、 $100\sim 74\mu\text{m}$ 程度であり、再生樹脂中の異物や高融点側の異樹脂の除去はある程度可能であると考えられるが、今後は、実際の再生リサイクル工程での目開きの適正化等を試作等で実証していく必要がある。



図 2-65 メッシュフィルターの状態 (左)実験前 (右)実験後(①)



(a)水準①

(b)水準②

(c)水準③

図 2-66 3 水準での実験後のメッシュフィルターの状態



(a)水準①

(b)水準②

(c)水準③

図 2-67 3 水準での試作ペレット

2.2.4. 結言

白色系の CNF-PS の 100%再生ペレット作製・射出成形を 5 回繰返し、力学特性などの機械物性測定、熱特性、分子量測定、樹脂中の CNF 状態観察を実施し、リサイクル性能の評価を実施した。また、成形熱履歴による熱酸化劣化を抑制する添加剤の効能を確認した。再生材ペレット作製時の条件として押出温度条件を低温側で管理しペレタイズすることにより、CNF へのダメージが少なく、諸物性の維持も図ることができた。物性保持率としては、いずれも再生 5 回まで 95%以上を保持できた。

樹脂中の CNF の分散状態も再生回数による変化はほとんどないことがわかった。一方、分散性だけでなく、CNF とベース樹脂の界面の密着性・相溶性については TEM 観察によりある程度評価できることが分かった。PS 樹脂に対しては、CNF と相溶化するマレイン酸変性剤と PS 樹脂の相溶性を向上させることが重要であり、今後は実使用製品の回収樹脂に対する CNF を複合化した再生樹脂の適用検討が重要課題であり、各種再生樹脂への CNF の相溶化性・分散性を検証実証していく必要があると考えられる。

また、CNF 複合化樹脂を再生する場合、異物除去の一つの方法としてペレタイズ時の熔融混練押出成形時にスクリーンメッシュフィルターを用いるが、メッシュサイズについても検証を実施し、量産時に見合う可能性のメッシュサイズについて確認できた。

3. 総括

3年にわたり、CNF複合樹脂の展開に向けた家電リサイクル品からの選別および再生について、工法開発と可能性検証を行った。それぞれの項目について、取組み総括内容を以下に記載する。

(1) 選別工法の開発

<取組み内容>

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

<目標>

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

<結果>

白色系の評価サンプル(CNF複合PP樹脂、CNF複合ABS樹脂、CNF複合PS樹脂、および、シュレッダーダストから抽出したPP樹脂,ABS樹脂,PS樹脂)を用いてコンベアスピード 3m/s で高速選別を実施し、回収率：60%以上、回収品純度：80%以上を達成した。

濃色系樹脂で近赤外線／中赤外線による検出可能性検証を実施し、近赤外線においては、濃色になるに連れ、スペクトルの減衰が見られ、判別が困難であることを確認した。また、中赤外線領域においては、色味によるスペクトルの減衰の影響が少なく検出できる一方で、近赤外線と比較してCNF含有無については、CNF15%程度の含有率では検出は非常に困難でありCNF含有率55%程度であれば判別の可能性があることを確認した。

<今後の検討課題>

今後は、近赤外線領域におけるスペクトルの差異が小さい、CNF複合ABS樹脂、PS複合PP樹脂、ABS樹脂、PS樹脂に関して、さらなる選別精度向上が必要。特にハイパースペクトルカメラを用いて高速かつ高分解能化を実現さ

せた上で、アルゴリズムの改善によって、より安定して選別できるような施策が必要であると考えます。色味や着色による影響については、これまで評価してきた白色、自然色、灰色、黒色に加え、灰色と黒色の中間色サンプルを用いて、検出限界の見極めが必要である。

また、CNF 複合樹脂を搭載した廃家電に対する選別性能の評価が必要であり、そのためには、今後も CNF 複合樹脂の選別技術のさらなる向上に向けた検証確立が必要と考えます。

(2) 再生工法の開発

< 取組み内容 >

・家電リサイクルを想定し、ベース樹脂として家電製品に大量に使用されている PP 樹脂、ABS 樹脂、PS 樹脂をベースとした CNF 複合 PP 樹脂、CNF 複合 ABS 樹脂、CNF 複合 PS(HIPS)樹脂において、樹脂としてのリサイクル性能を評価。

・樹脂の劣化を誘発するために、繰返し射出成形を実施し、その際の熱酸化を受けた状態での、機械物性等の維持度合を検証し、CNF の挙動についても観察評価を実施。

一方、成形投入材として、ペレット加工材を用いるが、ペレット作製時にも樹脂は熔融混練されるため、その際には CNF のダメージを抑えながら熱履歴や長期使用で減少する酸化防止剤を混練する混練押出成形条件や再生処方条件の検証も実施した。

< 結果 >

再生処方・工法開発、および、再生リサイクル工程の最適化検証を完了し、機械的物性の保持率については、繰返し 5 回の再生ペレット作製・射出成形試験片作製を実施し、上記 3 種の樹脂のいずれにおいても、評価項目平均で 95% 以上の保持率を維持できることを実証した。

< 今後の検討課題 >

今後は、CNF 複合樹脂を搭載した廃家電に対する最適再生処理処方・工法の確立が必要であると考えます。そのためには、CNF 複合樹脂の経年劣化モードの検証や CNF 複合化処方技術の検証確立が必要と考えます。

【参考文献】

- 1) 環境省委託業務 平成 30 年度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(パナソニック株式会社)
- 2) 株式会社パーキンエルマージャパン. “Spectrum Two™ フーリエ変換赤外分光分析装置”. <http://www.perkinelmer.co.jp/ft/tabid/591/Default.aspx>, (参照 2019.7.30)
- 3) 環境省委託業務 平成 28 年度 CNF の家電製品搭載に向けた性能評価および導入実証 成果報告書(パナソニック株式会社)
- 4) 環境省委託業務 平成 27 年度セルロースナノファイバー製品製造工程における CO2 排出削減に関する技術開発 成果報告書(パナソニック株式会社)
- 5) 環境省委託業務 平成 28 年度セルロースナノファイバー製品製造工程における CO2 排出削減に関する技術開発 成果報告書(パナソニック株式会社)

【学会発表等の実績】

第4回ナノセルロース展セミナー

「ナノセルロース研究最前線～国プロの研究進捗・成果報告～」にて講演

セミナータイトル：CNF複合樹脂のリサイクルに向けた取り組み

(講演日：2019.12.05)

【参考資料】

第4回ナノセルロース展ポスター

環境省が進めるプロジェクト

CNF複合樹脂のリサイクルに向けた取り組み

背景と目的

CNF複合樹脂の選別および再生によるCO2削減

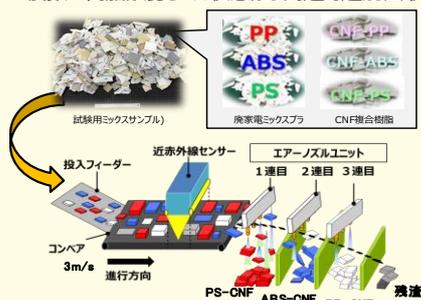
- 植物由来となるセルロースファイバー（CNF）の特徴を生かしたCNF適用商品のライフサイクルにおける環境パフォーマンスを最大化
- CNF複合樹脂を適用した使用済み家電を想定し、リサイクルの実用化加速に向けた選別工法および再生工法の開発/実証を実施

取り組み内容と結果

選別工法開発/実証

【高速選別評価】

複数の樹脂が混ざった状態から高速で選別回収

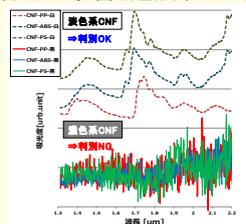


＜選別結果＞ ※目測値 純度80%以上、回収率80%以上

	1選目	2選目	3選目
純度	PS-CNF 96.5%	ABS-CNF 83.9%	PP-CNF 95.0%
回収率	79.2%	90.4%	77.2%

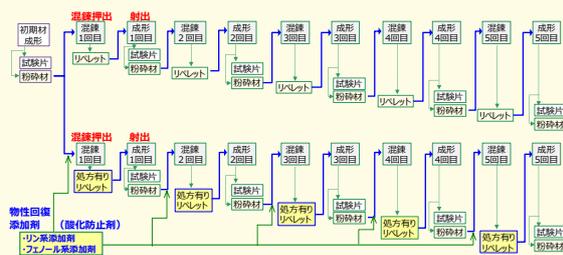
【選別対応樹脂種の拡大に向けた評価】

色味による判別への影響を近赤外スペクトルで評価



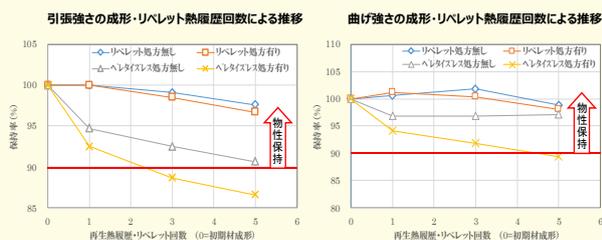
再生工法開発/実証

1. 複合樹脂の劣化として繰返し射出・押出成形による熱履歴を想定
2. 条件を変えて再生工程・工法の検証を実施
3. 機械物性(力学特性)、熱特性等の保持率で劣化度を評価



繰返し成形熱履歴のフロー

＜評価結果＞



PP、ABSベースにおいて繰返し再生5回までで、物性保持率90%以上を達成

今後の取り組み

【選別工法開発】さらなる選別性能向上と濃色系樹脂への対応に向けた実証

【再生工法開発】さらなる適用樹脂拡大に向け、PSベースでの実証

【委託事業名】平成29~31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複合樹脂の高速選別および高強度加工法の開発)

【委託事業者名】パナソニック株式会社