

平成 29 年度 環境省委託事業

平成 29 年度セルロースナノファイバーリサイクル
の性能評価等事業委託業務

樹脂製品機能性添加剤用途をターゲットとした
セルロースナノファイバー複合材廃材のリサイクルモデル評価

成果報告書

2018 年 3 月 30 日

事業代表者
国立大学法人 静岡大学
(先端バイオマス利用コンソーシアム)

共同実施者
株式会社 エコフィール
化薬アクゾ株式会社

目次

要旨

Summary

1. 業務の概要

1. 1 業務テーマ

1. 2 事業の目的

1. 3 本業務の実施期間

1. 4 本業務に至った背景

1. 5 業務の内容

(1) マテリアルリサイクル技術の実証

①原材料（CNF 複合材廃材）の検証

②CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性樹脂の検証

③WPC 用途での検証

(2) 再生利用の仕組み検証

①CNF 複合材廃材の発生量におけるリサイクルコスト検証

②CNF 複合材廃材受入品質の調査

(3) 社会実装の検証

①リアクティブシステムの有効性の検証

1. 6 事業実施体制

1. 7 事業化・普及の見込み

2. 業務成果報告

(1) マテリアルリサイクル技術の実証

①原材料（CNF 複合材廃材）の検証

②CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性樹脂の検証

③WPC 用途での検証

(2) 再生利用の仕組み検証

①CNF 複合材廃材の発生量におけるリサイクルコスト検証

②CNF 複合材廃材受入品質の調査

(3) 社会実装の検証

①リアクティブシステムの有効性の検証

3. 総括

要旨

本業務では、セルロースナノファイバー（以下「CNF」という。）を利用した製品の普及に伴い発生する CNF 複合材廃材のマテリアルリサイクル技術の実証および再生利用の仕組みを検証する。本事業提案では、熱可塑性プラスチックとの複合化製品（自動車や家電、建材、包装容器等の用途）から生じる CNF 複合材廃材をフィラー充填プラスチックマスターバッチ用の酸変性樹脂に変換する技術を経済性、実用性および環境性を兼ね備えた手法で実証することとした。

本年度は、CNF 複合材廃材モデルを試作し、有機過酸化物を用いて酸変性処理を実施した。また、CNF 複合材廃材酸変性処理品を用い、ウッドプラスチック（以下「WPC」という。）を試作し、その機械的物性を検証した。再生利用の仕組み検証では、CNF 複合材廃材の回収から利用において、発生量（回収量）とコストの関係を明らかにした。さらには、小型試作機を用いて WPC を試作し、リアクティブシステムの有効性を検証した。

（１）マテリアルリサイクル技術の実証

- ◆CNF 複合材廃材モデルをラボレベルで試作した。
- ◆有機過酸化物種および添加量によるポリプロピレン系樹脂の低分子量化を検証した。
- ◆CNF 複合材廃材モデルを用いた酸変性処理をラボレベルで試作し、分子量、グラフト量を評価した。
- ◆CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いて、ラボレベルで WPC を試作した。

（２）再生利用の仕組み検証

- ◆現行の分別、回収システムをもとに、CNF 複合材の廃棄数量に対するリサイクルコストの関係を調査した。
- ◆市場展開が予想されるレシピで製造した各種 CNF 複合材をリサイクル想定品として分別、処理に関する調査を行った。

（３）社会実装の検証

- ◆小型試作機を用いて WPC マスターバッチを試作し、加工性の確認および消費電力等を実測した。
- ◆リアクティブシステムで WPC を試作した。

Summary

The products using Cellulose nanofiber(CNF) will be popular in near the future. In this task, we focus on the CNF composite waste, and make it high value added by graft modification. In other words, CNF composite waste is converted to filler master batch compatibilizer. This proposal is included original reaction process to reduce the CO₂ emission. The economical and practical point of view, we check and verify this proposal at the same time.

In this year, we carried out the following actions,

(1) Verification of the proposal material recycling technology

- ◆ The model of CNF composite waste was prepared by small scale equipment.
- ◆ Verified the effect of organic peroxide type and additive amount on PP degradation.
- ◆ Carried out the graft reaction of maleic anhydride on the model of CNF composite wastes by small scale equipment and measured these molecular weight and graft ratio.
- ◆ WPC trial production was carried out using the model of CNF composite wastes modified with maleic anhydride.

(2) Verification of recycling system

- ◆ Investigation of the relationship between the amount of waste and recycling cost based on current recycling system.
- ◆ Investigation of the current sorting method of waste plastics.

(3) Verification for the practical realization

- ◆ WPC master batch was prepared. And checked processability and measured electric power consumption.
- ◆ WPC trial production was carried out by “Reactive System”.

1. 業務の概要

1. 1 業務テーマ

樹脂製品機能性機能性添加剤用途をターゲットとしたセルロースナノファイバー複合材廃材のリサイクルモデル評価

1. 2 事業の目的

本事業では、セルロースナノファイバー（以下「CNF」という。）を利用した製品の普及に伴い発生する CNF 複合材廃材のマテリアルリサイクル技術の実証および再生利用の仕組みを検証する。本業務提案では、熱可塑性プラスチックとの複合化製品（自動車や家電、建材、包装容器等の用途）から生じる CNF 複合材廃材をフィラー充填プラスチック用マスターバッチ（以下「MB」という。）向けに酸変性する技術を経済性、実用性および環境性を兼ね備えた手法で実証することとした。

また、性能目標としては、CNF 効果を利用して、既存の酸変性樹脂同等以上の性能向上とコスト削減、さらに CO₂ 削減目標としては、リアクティブシステム（フィラー、CNF 複合材廃材、無水マレイン酸、有機過酸化物を一括混練りし、樹脂の酸変性とフィラーのマスターバッチ化を同時に行うこと）の導入により、従来の酸変性樹脂製造時に必要な製造エネルギーを削減することで、20%以上の CO₂ 削減を図る。

事業提案のポイント

- ① アップグレード型のリサイクル用途（汎用リサイクル樹脂の 5～10 倍の付加価値）
- ② CNF 複合材廃材の特性を活用した利用方法（リサイクル樹脂特性と CNF による界面補強）
- ③ CNF 複合材廃材発生量に応じた用途展開（需要と供給のバランスの見合う用途展開）
- ④ 既存産業（設備）、仕組みを活用して実現できる手法

本年度は、CNF 複合材廃材モデルを試作し、CNF 複合材廃材モデルを用いた酸変性処理を行う。その CNF 複合材廃材モデルの酸変性処理品を用いたウッドプラスチック（以下「WPC」という。）を試作し、その機械的物性を検証する。また、再生利用の仕組み検証では、CNF 複合材廃材の回収から利用において、発生量（回収量）とコストの関係を明らかにする。さらに、リアクティブシステムで WPC を試作し、その有効性を検証する。

1. 3 本業務の実施期間

平成30年1月9日から平成30年3月30日

1. 4 本業務に至った背景

これまで、様々な分野でガラス繊維強化ポリプロピレン(GFRPP)が使用されているが、リサイクルの観点から見た場合、再成型時のガラス繊維破損のため著しい機械的強度低下が起き、そのため、強度部材としての再利用ができない。また、サーマルリサイクルの場合、ガラスの熔融固化のため焼却処理も不可能である。結果的に大部分が産廃処理となっている現状がある。

近い将来、CNFを利用した製品は、家電、建材、包装容器、自動車等の用途への普及、拡大が見込まれる。CNFはカーボンニュートラルの天然資源であり、「軽量」、「低熱膨張率（寸法安定性）」、「ネットワーク構造（補強性）」等の優れた機能を持つ新素材である。CNFという新素材の社会実装期を迎えるにあたり、CNFの活用から再生利用までをCO2削減という観点から構築することに重要な意義を感じている。

一方、発生する製造時の端材、製品寿命により廃棄されるCNF複合材廃材の発生量は緩やかなS字カーブで増加するものと想定している。

CNF複合材廃材を利用する立場の視点から見た場合、「品質の安定性」、「供給の安定性」が非常に重要なポイントとなるが、CNF複合材廃材の発生量が本格的な処理段階になった時点では対応できない状況が起きると考える。よって、CNF複合材廃材の想定発生量に対応した需要と供給バランスに適した市場導入を構築することが必須であると考えた。また、本業務提案が現実的に早期活用できることを第一に考え、共同実施機関に参画いただいた。「株式会社エコフィール」は、リサイクル事業を行っている広島リサイクルセンターが親会社であり、容リコンパウンドの事業化実績がある。「化薬アクゾ株式会社」は、酸変性樹脂製品を製造販売しており、酸変性技術および樹脂複合材料関連市場についての幅広い情報を持っている。代表機関である「先端バイオマス利用コンソーシアム（静岡大学）」は、これまでCNFを利用した各種製品の開発に取り組み、また、産学官を含めた広いネットワークを構築している。

1. 5 業務の内容

本業務では、マスターバッチ利用として既存製品同等以上の性能であり、同等以下のコストを実現する。また、酸変性樹脂製造において20%

以上の CO2 排出量削減を最終目標として実施する。本年度は、「マテリアルリサイクル技術の実証」、「再生利用の仕組み検証」、「社会実装の検証」という視点から、下記（１）～（３）に示す内容を実施した。

（１）マテリアルリサイクル技術の実証

①原材料（CNF 複合材廃材）の検証

CNF 複合材廃材モデルの作成

- ・ CNF 複合材廃材モデルをラボレベルで試作する。

②CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性樹脂の検証

ア．有機過酸化物の選択

- ・ 有機過酸化物種および添加量によるポリプロピレン系樹脂の低分子量化を検証する。

イ．CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性処理条件の検証

- ・ CNF 複合材廃材モデルを用いた酸変性処理をラボレベルで試作し、分子量、グラフト量を評価する（CNF 複合材廃材の品質に応じた処理条件の変更検討を含む）。

③WPC 用途での検証

CNF 複合材廃材モデル酸変性品の WPC 用途での評価

- ・ CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いて、ラボレベルで WPC を試作する。

（２）再生利用の仕組み検証

①CNF 複合材廃材の発生量におけるリサイクルコスト検証

リサイクルコストの検証

- ・ 現行の分別、回収システムをもとに、CNF 複合材の廃棄数量に対するリサイクルコストの関係を調査する。

②CNF 複合材廃材受入品質の調査

想定される各種 CNF 複合材の品質および性能についての検証

- ・ 市場展開が予想されるレシピで製造した各種 CNF 複合材をリサイクル想定品として分別、処理に関する分析、評価を行う（平成 30 年度へ継続；平成 29 年度は現行分別処理システムでの分別精度について検証する。）

（３）社会実装の検証

①リアクティブシステムの有効性の検証

ア．汎用設備での量産化に向けた実装検証

- ・小型試作機を用いて WPC マスターバッチを試作し、加工性の確認および消費電力等を実測する。

イ．リアクティブプロセスで WPC を試作

1. 6 事業実施体制

静岡大学が事業代表機関とし、株式会社エコフィール、化薬アクゾ株式会社が共同実施機関とした体制で行った。本年度実施テーマと担当実施機関を表 1－1 に示す。また、図 1－1 に実施体制図を示す。

表 1－1 本年度実施テーマと担当実施機関

テーマ			担当実施機関
(1) マテリアルリサイクル技術の実証	①原材料 (CNF 複合材廃材) の検証		静岡大学
	②CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性樹脂の検証	ア．有機過酸化物の選択 イ．CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性処理条件の検証	化薬アクゾ
	③WPC 用途での検証		化薬アクゾ
(2) 再生利用の仕組み検証	①CNF 複合材廃材の発生量におけるリサイクルコスト検証		エコフィール
	②CNF 複合材廃材受入品質の調査		
(3) 社会実装の検証	①リアクティブシステムの有効性の検証	ア．汎用設備での量産化に向けた実装検証	静岡大学
		イ．リアクティブプロセスで WPC を試作	

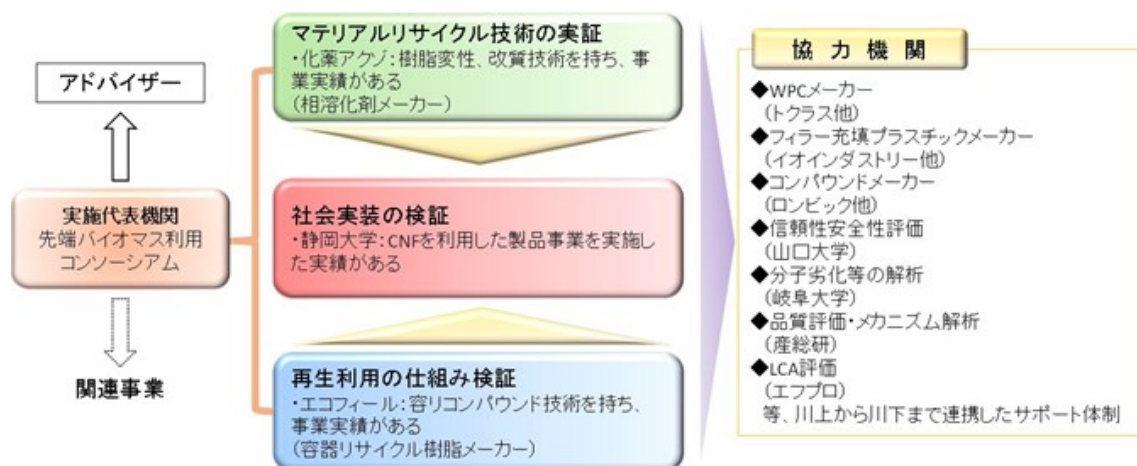


図 1 — 1 実施体制図

1. 7 事業化・普及の見込み

各種熱可塑性プラスチックを利用した CNF 複合材は、自動車、家電、住宅等を中心に普及、拡大するものと思われる。そこで、CNF 複合材の普及による CNF 複合材廃材の発生量は次のように想定した。先ず 2020 年に家電製品の限定部品として採用され始めるが、想定される廃材は製造時に発生した端材量を想定した。2025 年には CNF 複合材普及による生産量増加から生じる端材および一部の製品廃棄を想定し、2600t/年程度の廃材発生量を見込んでいる。2030 年には CNF 複合材を使用した家電製品の製品寿命、買い替えによるリサイクルが本格的に始まる時期と想定し、8500t/年を見込んでいる。つまり、CNF 複合材廃材の発生量は緩やかな S 字カーブで上昇すると想定した。

これら CNF 複合材廃材の再生利用にあたっては、使用者側からは品質のバラツキが小さく、安定的な供給が望まれる。表 1 — 2 に想定されるリスクと本年度の検証事項を示す。そこで、本事業では CNF 複合材廃材発生量の段階的増加に適合する市場を想定している。つまり、CNF 複合材廃材の需要と供給のバランスがとれる市場規模に見合った用途への展開を提案している。

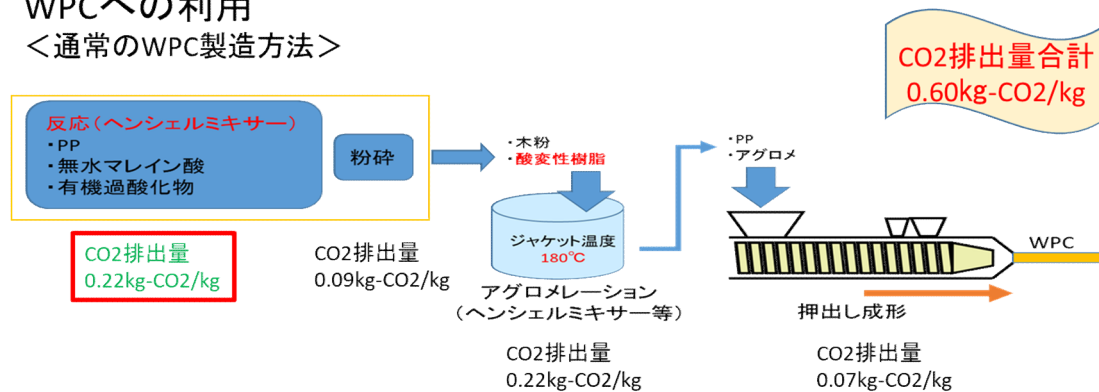
表 1－2 想定されるリスクと本年度の検証事項

想定されるリスク	検証事項
CNF複合材廃材の品質の安定性	市場展開が予想されるレシピで製造した各種CNF複合材をリサイクル想定品として分別、処理に関する分析、評価を行う。
供給の安定性 (CNF複合材廃材の調達)	現行の分別、回収システムをもとに、CNF複合材の廃棄数量に対するリサイクルコストの関係を調査する。
既設製造装置の利用	WPC用途でのリアクティブシステムの有効性を小型試作機で検証する。

CNF 複合材廃材のマテリアルリサイクル技術として提案しているリアクティブシステムを図 1－2 に示す。本来、MB 製造時には、フィラーとの界面接着性向上および分散性向上のため、酸変性樹脂が配合される。本システムでは、MB 化と酸変性処理を同時に行うため、本来、外部から購入している酸変性樹脂の製造工程を省略することで CO₂ 排出量の削減が可能となる。

WPCへの利用

<通常のWPC製造方法>



<CNF複合材廃材を利用したリアクティブプロセス>

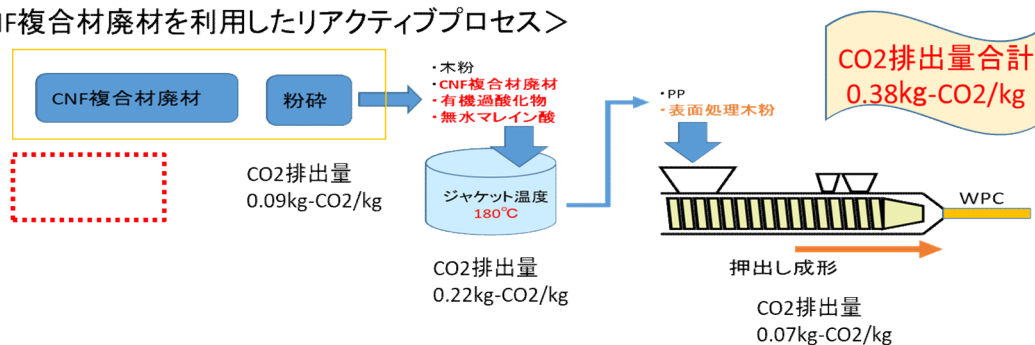


図 1－2 リアクティブシステム

図1—3に事業化に向けた流れを示す。CNF 複合材廃材発生量～5000t/年までは、国内市場規模約4万トン/年である WPC メーカーが中心的顧客対象と想定している。市場規模の適合性のみでなく、WPC メーカーは木粉、樹脂、酸変性樹脂等の原材料は自社調達しており、ウッドデッキ、フロア材等の最終製品までの一貫製造を行っていることから、コンパウンド化についての技術レベルが高く、生産に関する技術対応力がある。リアクティブシステム導入により、経済性については酸変性樹脂の購入コストの削減が可能となる。さらには、CNF が含有されている CNF 複合材廃材であるからこそ発現し得る「補強効果」による機械的物性の改善が期待できる。CNF 複合材廃材発生量が 5000t/年を超える供給量に達した場合、タルク、マイカ、水酸化マグネシウム等の MB 化による汎用的なプラスチック市場への展開となる。リアクティブシステムは既存設備の利用を前提とした反応処方であり、国内には大小含め相当数のコンパウンドメーカーがることから、少量からの柔軟な生産対応が可能となる。

本事業提案では、フィラー充填プラスチック、つまり、樹脂複合材料市場を基本ターゲットとしているが、酸変性樹脂自体は、塗料、接着剤市場でも使用されており、CNF 複合材が基材であることから期待できる「ネットワーク構造」による塗膜形成向上、あるいは、「低熱膨張率」による寸法安定性向上等が検証されれば、これらの分野への「水平展開」も十分に期待できる。

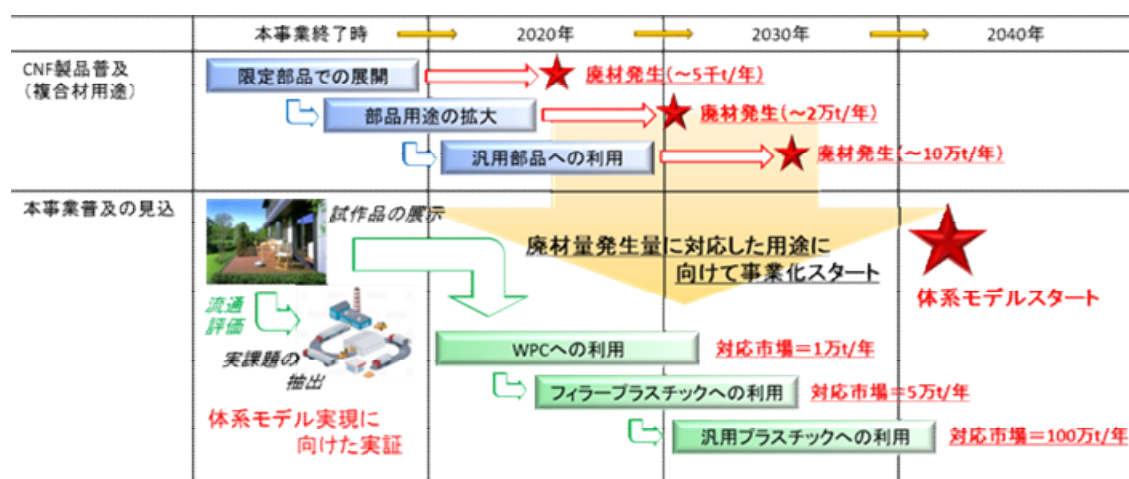


図1—3 事業化に向けた流れ

2. 業務成果報告

(1) マテリアルリサイクル技術の実証

①原材料（CNF 複合材廃材）の検証

◆CNF 複合材廃材モデルの作成

CNF 複合材廃材モデルの作成のため、先ずポリプロピレン（以下「PP」という。）をベースとした CNF10wt%含有品を調整した。なお、この組成には CNF/PP 系複合材料製品で CNF 分散のために必須添加剤となる無水マレイン酸変性 PP を配合した。無水マレイン酸変性 PP の配合量は CNF と同量とした。CNF10wt%調整品を機械粉碎処理した表面状態の SEM 画像を図 2－1 に示す。この CNF10wt%調整品作成でベース樹脂として使用したのと同じ PP で希釈処理することで CNF 含有量 3.3wt%、5wt%、10wt%の 3 種を調整した。CNF 複合材廃材モデル配合組成を表 2－1 に示す

原料

CNF : BiNFi-s（㈱スギノマシン製）

PP : プライムポリプロ J107G（㈱プライムポリマー製）

無水マレイン酸変性 PP : カヤブリッド 002PP-NW（化薬アクゾ㈱製）

表 2－1 CNF 複合材廃材モデル配合組成

	CNF3.3wt% 調整品	CNF5wt% 調整品	CNF10wt% 調整品
CNF	3.3	5.0	10.0
PP	93.3	90.0	80.0
無水マレイン酸変性 PP	3.3	5.0	10.0
計	100	100	100

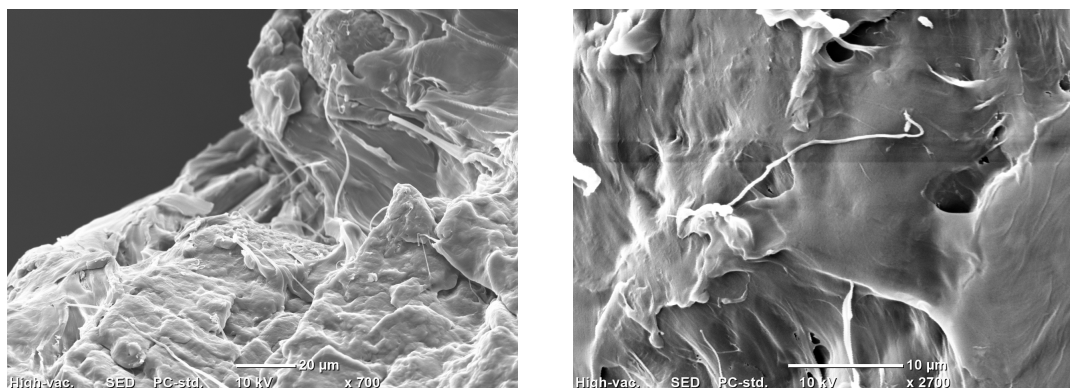


図 2－1 機械粉碎処理した CNF10wt%調整品の表面状態（SEM 画像）

また、調整した CNF 含有量の異なる 3 種の CNF 複合材廃材モデルについて曲げ試験、引張試験、アイゾット衝撃試験およびキャピラリー測定を行った。その結果を表 2－2 に示す。

表 2－2 CNF 複合材廃材モデル 3 種の各種評価結果

		PP のみ	CNF 3.3wt% 調整品	CNF 5wt% 調整品	CNF 10wt% 調整品
曲げ試験	応力 (MPa)	48.0	53.1	54.9	54.6
	弾性率 (GPa)	1.46	1.65	1.82	1.83
引張試験	応力 (MPa)	36.5	36.1	36.5	35.3
	弾性率 (GPa)	1.71	1.66	1.71	1.67
アイゾット衝撃試験		41.2	29.4	29.1	22.6
キャピラリー測定 (Visc.Pa·s)	せん断速度 (1/s)				
	500	139	144	147	151
	334	180	185	190	197
	223	228	235	244	249
	149	289	303	307	317
	100	354	374	384	402

図 2－1 の SEM 画像からは CNF 由来の凝集物は確認できず、マイクロオーダーでは良好な分散ができていると判断した。表 2－2 の各種評価結果から、CNF10wt%調整品では、引張応力およびアイゾット衝撃値が低い値を示していることから、SEM 画像では確認できないレベルでの凝集体が局在化していることが示唆される。

まとめ（１）①

CNF 含有量の異なる 3 種の CNF 複合材廃材モデルを作成した。実用

的に CNF 複合材料として使用される CNF 含有量はオレフィン系複合材の場合、2～5wt%を想定しており、本検証結果からも CNF 複合材廃材モデルとして CNF 含有は 5wt%程度と設定できることを確認した。

② CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性樹脂の検証

ア．有機過酸化物の選択

◆有機過酸化物

有機過酸化物は分子内に O-O 結合を持った化学構造である。この結合は C-O 結合や O-H 結合と比べ、結合力が非常に弱く、外的刺激によって容易に解離し、分解、そして高活性反応基（フリーラジカル）を発生する。発生したラジカルは、構造の違いにより特性が異なる。高分子化学産業においては、重合、架橋、分子量調節、そしてグラフト反応等に使用されている。重合用途では、各種フィルムに使用されるポリエチレンや塩化ビニル、アクリル樹脂の製造に使用されている。樹脂の改質分野では、エチレンプロピレングム（EPR）やエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）等の架橋用途、また、紙おむつ、マスク用の不織布向けに PP の分子量調節剤として使用されている。有機過酸化物は高分子化学産業において欠かせない添加剤である。

ここでは本業務遂行のキーアイテムとなる“有機過酸化物”について解説を加え、また、有機過酸化物の分解から生じるラジカル種の機能についても記述する。

◆ラジカルの種類

有機過酸化物は熱により自己分解反応を起こし、様々な構造のラジカルを発生する。発生したラジカル種により、付加反応あるいは水素引き抜き反応を起こし、その結果、重合、架橋等が起きる。表 2－3 に各種化学構造における水素の均一結合解離エネルギーを示す。

表 2－3 各種化学構造における均一結合解離エネルギー

化学構造	均一解離	均一結合解離エネルギー(kJ/mol)
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot + \text{H}\cdot$	-443
CH_3-H	$\text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$	-434
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{H}\cdot$	-430
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot + \text{H}\cdot$	-430
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{H}\cdot$	-410
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot + \text{H}\cdot$	-395
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot + \text{H}\cdot$	-380
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot + \text{H}\cdot$	-355
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\cdot + \text{H}\cdot$	-334

均一結合解離エネルギーが大きいほど結合力が強く、化合物としては安定であることを示すが、逆にその結合が開裂して発生したラジカルは不安定である。このラジカルの安定性が付加重合あるいは水素引き抜き反応のどちらに効果的に機能するかを決定する。不安定なラジカルは、より安定性の高い状態になるために自己分子内あるいは他分子から水素を引き抜いて自己を安定化させる。

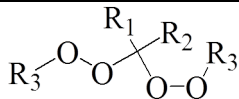
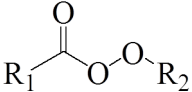
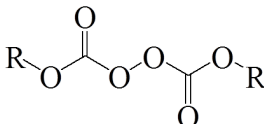
本業務で実施検証する酸変性つまりグラフト反応は、樹脂鎖からの水素引き抜き反応が開始反応であることから、均一結合解離エネルギーが大きい、言い換えれば、不安定なラジカル種を発生させる構造体が有効である。

◆有機過酸化物の種類

有機過酸化物の主な構造による分類を表 2－4 に示す。各構造により発生するラジカル種が異なり、発現する機能が異なる。また、その構造によって有機過酸化物自体の安定性も異なり、貯蔵、保管等の条件も異なる。

表 2－4 有機過酸化物の構造による分類

分類	構造
ケトンパーオキサイド類	$\text{HO}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{OH}$
ジアシルパーオキサイド類	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$
ハイドロパーオキサイド類	$\text{R}-\text{O}-\text{OH}$
ジアルキルパーオキサイド類	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$

パーオキシケタール類	
アルキルパーエステル類	
パーカーボネート類	

◆各種有機過酸化物の水素引き抜き能力

ラジカルの安定性と水素引き抜き能力の関係について述べたが、一方で、実際に市販されている有機過酸化物は多種多様な構造の製品がある。その中には、発生したラジカルが、さらに、脱炭酸をはじめとする不均化反応を起こし、別の構造のラジカルを発生する場合があります、その結果、複数のラジカル種が発生する。図 2-2 にラジカルの不均化反応の例を示す。そこで、化薬アクゾ(株)では、有機過酸化物の水素引き抜き能力を定量化するために、独自の評価方法にて数値化を行っている。その評価方法は、**n**-ペンタデカン中で有機過酸化物を緩やかに分解させ、生成した **n**-ペンタデカンダイマーを定量することにより、有機過酸化物の添加モル量に対する生成したダイマーモル量を百分率で表している。図 2-3 に **n**-ペンタデカン中でのダイマー生成機構を示す。

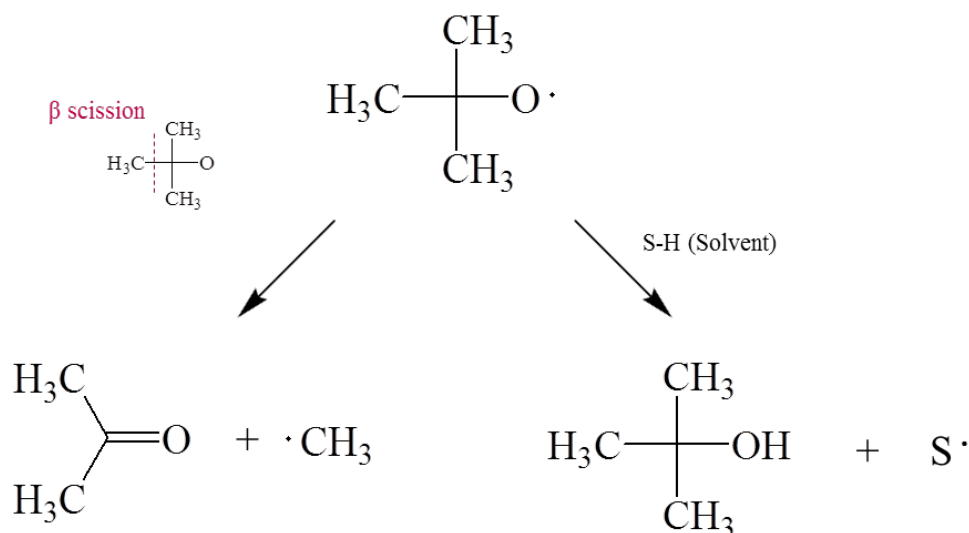


図 2-2 ラジカルの不均化反応の例

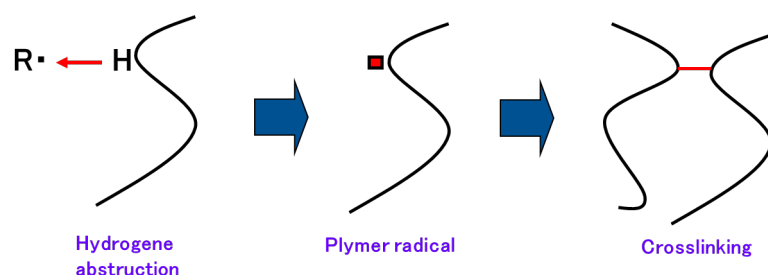


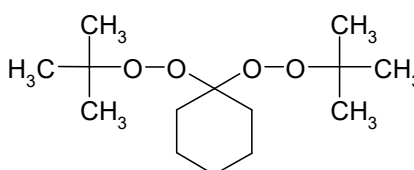
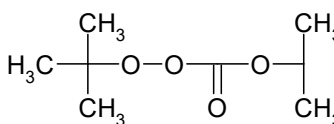
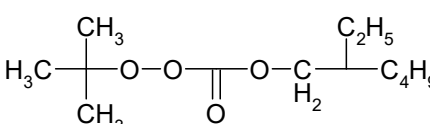
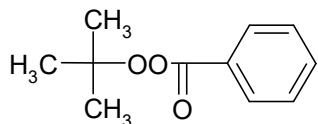
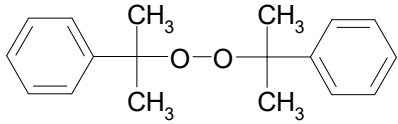
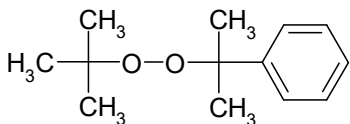
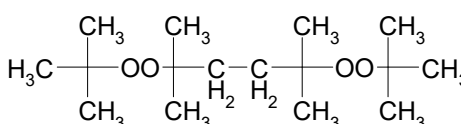
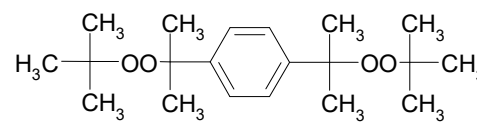
図 2－3 n-ペンタデカン中でのダイマー生成機構

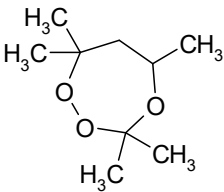
$$\text{水素引き抜き能力(\%)} = \frac{\text{ダイマー生成量(mol)}}{\text{有機過酸化物添加量(mol)}} \times 100$$

表 2－5 に各種有機過酸化物の水素引き抜き能力を示す。各種有機過酸化物の水素引き抜き能力を比較することで、本業務で行う酸変性に有効な有機過酸化物を絞り込むことができる。PO-8,9,10,11,12 の構造であるジアルキルパーオキサイド類は水素引き抜き能力の高い種類といえる。

表 2－5 各種有機過酸化物の 1 分間半減期温度と水素引き抜き能力

Code No.	各種有機過酸化物	1 分間半減期温度(℃)	水素引き抜き能力(%)
PO-1	<u>Di(4-t-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate</u> 	92	24
PO-2	<u>Dibenzoyl peroxide(BPO)</u> 	130	28
PO-3	<u>1,6-Di(t-butylperoxy carbonyloxy)hexane</u> 	150	

PO-4	<u>1,1-Di(t-butylperoxy)cyclohexane</u> 	151	24
PO-5	<u>t-Butylperoxy isopropyl carbonate</u> 	156	40
PO-6	<u>t-Butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate</u> 	156	40
PO-7	<u>t-Butyl peroxybenzoate</u> 	169	49
PO-8	<u>Dicumyl peroxide(DCP)</u> 	179	51
PO-9	<u>t-Butyl cumyl peroxide</u> 	183	41
PO-10	<u>2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane</u> 	181	41
PO-11	<u>Di(t-butylperoxyisopropyl)benzene</u> 	183	55
PO-12	<u>2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne</u>	193	30

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \equiv \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		
PO-13	<u>3,3,5,7,7-Pentamethyl-1,2,4-trioxepane</u> 	>200	

◆各種有機過酸化物の分解温度

有機過酸化物を選定する際、最も重要となる指標が分解温度である。有機過酸化物は熱によって O-O 結合が開裂することを述べたが、化学構造によって分解温度が異なる。一般に酸変性をはじめとする樹脂改質では、「1 分間半減期温度」という指標を用いる。1 分間半減期とは、所定温度で 1 分間保持した場合、有機過酸化物量の 50% が分解するときの温度を表す。表 2-5 には、有機過酸化物とその 1 分間半減期温度が示してある。図 2-4 に 1 分間半減期温度における有機過酸化物の分解率を示した。1 分間半減期温度で保持した場合、1 分後には 50%、2 分後で 75%、3 分後で 87.5% が分解し、そして、6~8 分後にはほぼ 100% が分解する。また、1 分間半減期温度が約 180℃ である PO-10 の所定温度における半減期時間の変化を図 2-5 に示す。1 分間半減期温度に対し 10℃ 高い 190℃ では 35 秒、20℃ 高い 200℃ では 13 秒と急激に半減期時間は短くなる。つまり、有機過酸化物の分解速度が上昇していることがわかる。

本業務で実施する酸変性は、樹脂が熔融した状態で反応を行うため、樹脂種の融点および反応プロセスに適した分解温度を持つ有機過酸化物を選択する必要がある。

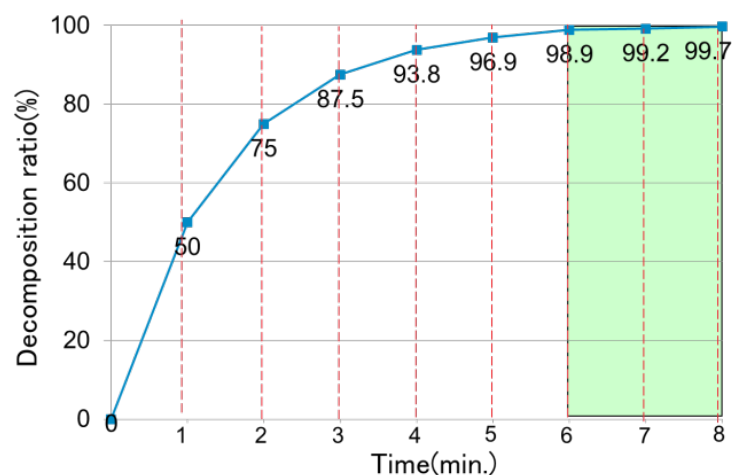


図 2－4 1 分間半減期温度における有機過酸化物の分解率

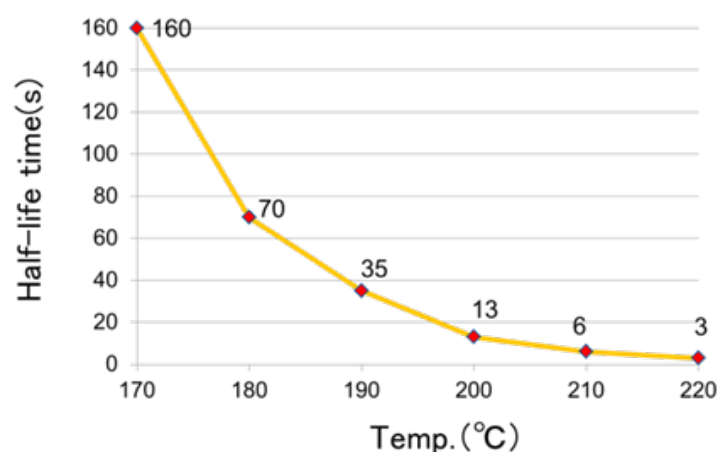


図 2－5 PO-10 の所定温度における半減期時間の変化

◆有機過酸化物種および添加量によるポリプロピレン系樹脂の低分子量化の検証

PP に対して種々の有機過酸化物を添加し、化薬アクゾ(株)の独自評価手法（以下「KAC 法」という）により、PP の低分子量化を実施した。

表 2－6 に使用した有機過酸化物の種類と 1 分間半減期温度を示す。有機過酸化物は発生するラジカル量が構造によって異なるため、発生するラジカル量が同等になるように各添加量を調整した。また、酸変性処理と同様に一定量の無水マレイン酸の存在下で実施した。低分子量化の確認は分子量と相関性のあるメルトフローレート（以下「MFR」という。）で評価を行った。「MFR の上昇」は、「分子量低下」と負の相関性を持つ。熱による PP への影響を抑えるた

めに同一温度での評価を実施し、反応時間は有機過酸化物が完全に分解するまでと設定した。

また、有機過酸化物の添加量による低分子量化効果については、一般的に PP の分子量調節剤として使用実績のある「カヤヘキサ AD」(ジアルキルパーオキサイド類：2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルパーオキシ)ヘキサン)を用いた。化学構造を図 2－6 に示す。

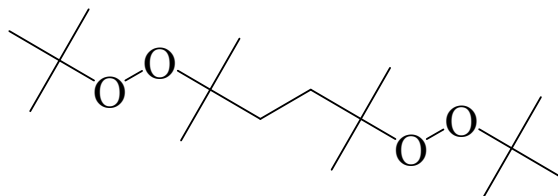


図 2－6 カヤヘキサ AD の化学構造

表 2－6 使用した有機過酸化物の種類と 1 分間半減期温度

有機過酸化物の構造	種類	1 分間半減期温度 (°C)
パーオキシエステル類	A	133
	B	127
	C	159
	D	154
	E	150
パーカーボネート類	F	156
	G	153
	H	156
ジアルキルパーオキサイド類	I	181
	J	179

原料

PP：プライムポリプロ J107G (株)プライムポリマー製)

無水マレイン酸：日本触媒(株)製

有機過酸化物各種：化薬アクゾ(株)製

反応条件 (KAC 法)

温度：150°C

時間 30 分-90 分

有機過酸化物添加量：0.5 meq・phr

無水マレイン酸添加量：4.0phr

図 2－7 に各種有機過酸化物の 1 分間半減期温度と MFR の関係を示した。その結果、PP の低分子量化は有機過酸化物の種類によって異なり、特にジアルキルパーオキサイド類が低分子量化に有効であることを検証した。

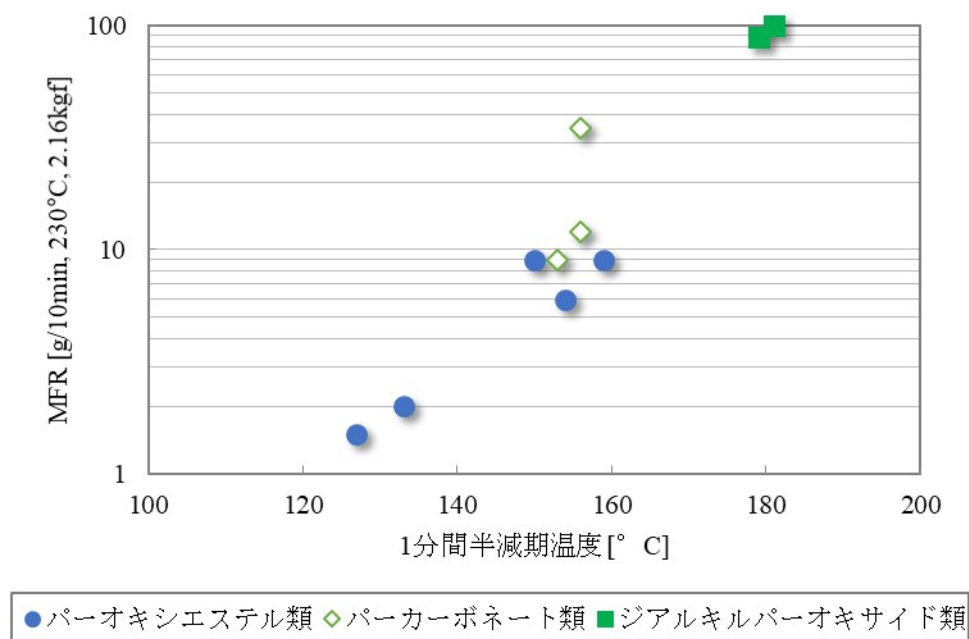


図 2－7 各種有機過酸化物の 1 分間半減期温度と MFR 値の関係

PP の低分子量化に効果的であるジアルキルパーオキサイド類の中から、カヤヘキサ AD を選択し、添加量に対する MFR の関係を検証した。その結果を図 2－8 に示す。比較的少量の添加で急激に MFR は上昇するが、その後、上昇の程度は鈍くなる。よって、有機過酸化物の添加量調整により、加工性、成形性、分散性等で求められる目標値に制御可能であることが検証できた。

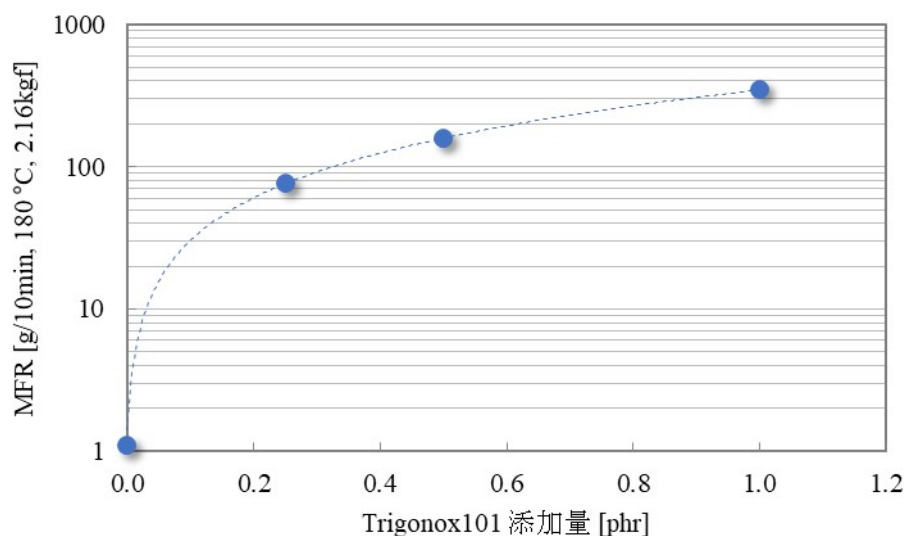


図 2—8 カヤヘキサ AD の添加量と MFR の関係

イ．CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性処理条件の検証

◆酸変性樹脂（相溶化剤）の役割

ポリプロピレンやポリエチエンなどの熱可塑性樹脂は、目的の性能を付与するために様々な物質と複合化して広く用いられている。ガラス繊維や木粉等が挙げられる。例えば、ガラス繊維で複合化したガラス強化繊維ポリプロピレンは金属部品の代替としてインナーパネルをはじめとする自動車部材として多く使用されている。

しかしながら、一般的にこれらポリオレフィン樹脂と各種フィラー類を十分に相溶させることは難しい。それは、ポリオレフィン樹脂は石油系由来の無極性であり、疎水性であるのに対し、フィラーの多くは極性が高く、あるいは親水性であるからである。よって、これらは「水と油」の関係にあり、お互いに混じり合うことはない。しかし、水と油でも液—液系では界面活性剤等を用いて乳化することができる。樹脂とフィラーの複合系においてもこの技術を適用することができ、この場合、界面活性剤として作用する物質が「酸変性樹脂（相溶化剤）」である。化学構造としての特徴は基本的に界面活性剤と類似しており、構造中に極性部位と無極性部位を併せ持っている。

相溶化剤には様々な種類があるが、極性モノマーをポリマー鎖中に導入した共重合体系や極性モノマーをポリマー鎖にグラフト反応させたグラフト反応系が挙げられる。

本業務では、このグラフト反応による CNF 複合材廃材を用いた酸変性の実施、検証を行う。

a) 共重合体系

重合時に極性モノマーを主鎖に導入した共重合体である。極性モノマーとしてグリシジルメタクリレート、酢酸ビニル等を共重合させた製品が接着樹脂として市販されている。これらはポリエチレン系共重合体等ラジカル重合系樹脂が主流である。共重合体の場合、融点、ガラス転移温度、結晶化度等が本来のベース樹脂の性質と大きく異なるという特徴を持っている。また、極性モノマーを主鎖に導入したものであることから、極性基が三次元構造的に束縛を受け、相溶化剤として使用する場合、比較的多く添加する必要がある。

b) グラフト反応系

グラフト反応で用いられる極性モノマーはほとんどが無水マレイン酸である。グラフト方法としては、溶融混練法および溶解法が用いられている。溶融混練法とは、ニーダー、エクストルダー等の混練機を用い、樹脂、無水マレイン酸、有機過酸化物を溶融混練して反応させる方法である。溶解法は、樹脂を溶媒に均一溶解させ、そこに無水マレイン酸および有機過酸化物を滴下して反応させる方法である。工業的には圧倒的に溶融混練法で作成されたものである。本業務では、この溶融混練法にて酸変性の実施、検証を行う。

◆接着のメカニズム

接着のメカニズムには機械的結合、化学的相互作用の2つがある、前者はアンカー効果とも言われ、材料表面の孔や隙間に樹脂が侵入し、言わば“引っ掛かり”による効果である。後者は充填剤界面と樹脂間で新たに化学結合を形成することによる効果である。この化学結合が最も強い結合形態であり、複合材料の機械的強度を左右する。相溶化剤とは、化学的相互作用を形成させるための添加剤である。図2-9にグラフト反応系相溶化剤の機能についてのイメージを示す。

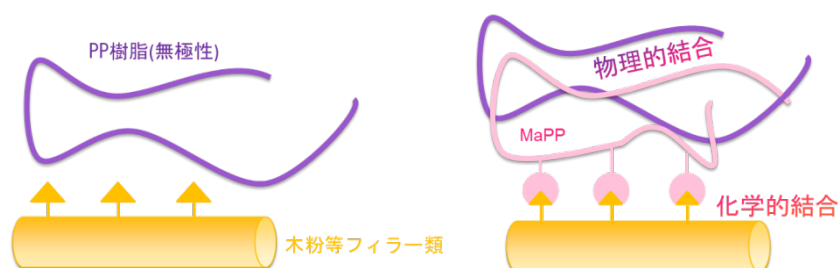


図2-9 グラフト反応系相溶化剤の機能
(左) 相溶化剤なし (右) 相溶化剤添加

図2-10はガラス強化繊維ポリプロピレン破断面のSEM画像である。左写真の様に相溶化剤を添加していない場合は、樹脂表面に多くの穴が確認できる。これはガラス繊維が破断時に抜けた痕跡である。PPとガラス繊維界面との接着性が無く、ガラス繊維自体の持つ強度を発現できない状態であり、複合材料として機械強度が不十分な状態にある。一方、相溶化剤を添加すると右写真の様にガラス繊維の表面に相溶化剤が絡みつき樹脂で濡れた状態になる。このガラス界面と樹脂の「濡れ」が化学結合形成の結果であり、ガラス繊維の強度を発現させる。

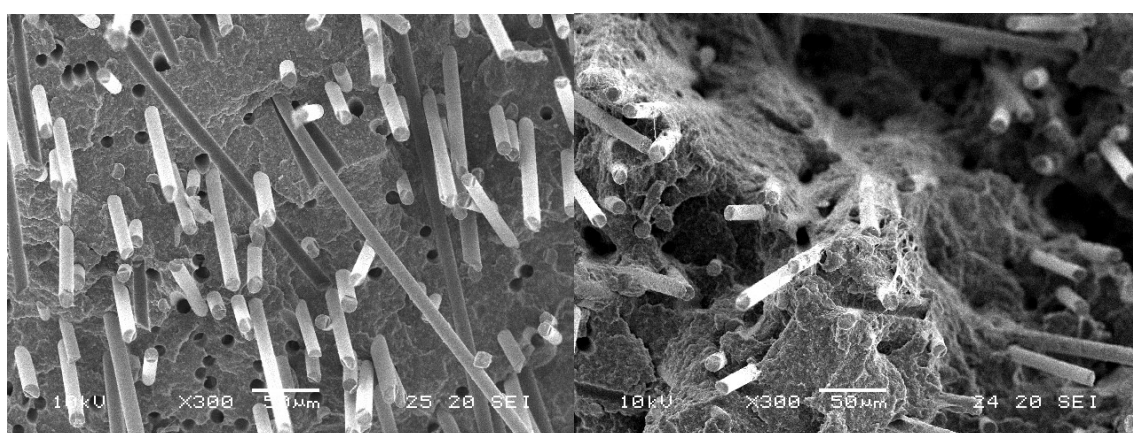


図2-10 ガラス繊維強化ポリプロピレン破断面
(左) 相溶化剤なし (右) 相溶化剤添加

◆複合材料の物性向上

上述のように相溶化剤は馴染み難い樹脂とフィラーを相溶させる効果を持ち、フィラー本来の強度を引き出させることができる。複合材料の機械的物性はベースとなる樹脂とフィラーの基本特性から理論的に算出できる。しかし、単純に混ぜるだけでは求められる強度は得られない。図2-10で示したガラス強化繊維PPの例のように、樹脂とガラス繊維界面が結合を形成しなければ十分な機械的物性を発現することはできない。図2-11に示すように、複合材料の理論値と実績値には大きな解離が生じており、より理論値に近づけるためには相溶化剤の役割は大きい。ただし、相溶化剤を添加量には適正量が存在し、最も効果の高い条件を見つけることが複合化において重要である。

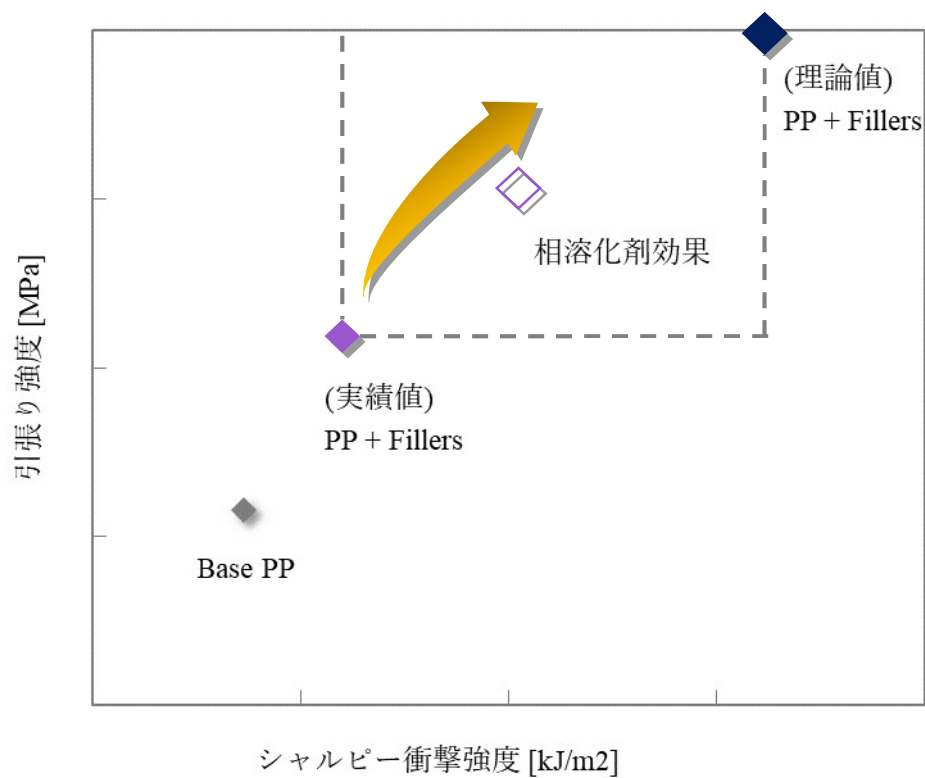


図 2 - 1 1 相溶化剤が複合材料に与える物性改善効果

◆グラフト反応機構

ポリプロピレンへの無水マレイン酸のグラフト反応機構を図 2 - 1 2 に示す。まず有機過酸化物が熱分解し、ラジカルが発生する。このラジカルがポリプロピレン鎖から水素を引き抜き、ポリマーラジカルが生成する。これと無水マレイン酸の二重結合部位が求核付加反応により結合を形成し、無水マレイン酸が側鎖としてグラフトされる。

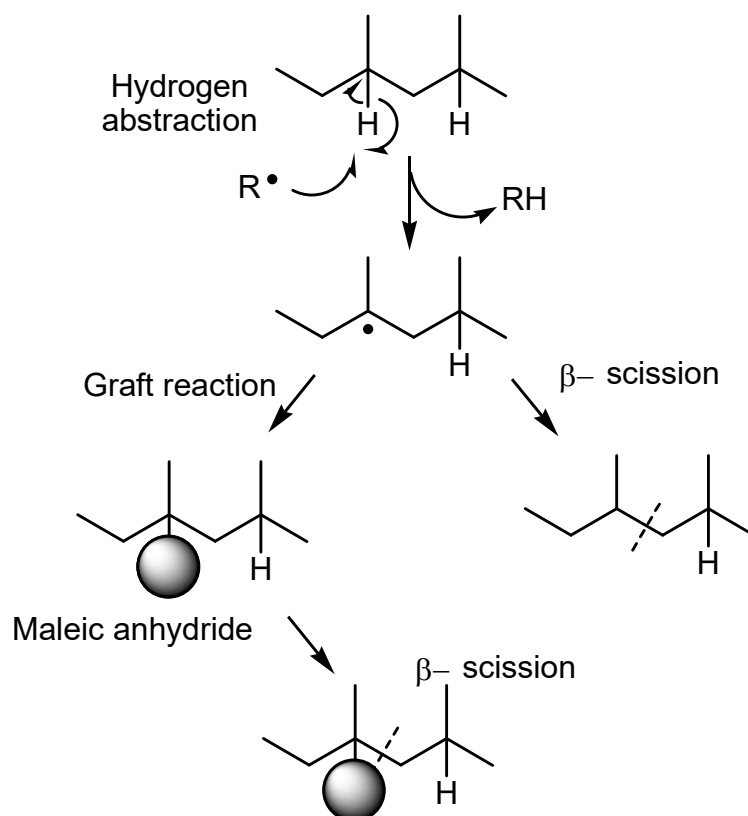


図 2-1-2 ポリプロピレンへの無水マレイン酸のグラフト反応機構

◆CNF 複合材廃材モデルを用いた酸変性処理

表 2-7 に酸変性処理の実施配合を示す。無水マレイン酸は日本触媒(株)製、有機過酸化物は「カヤヘキサ AD」化薬アクゾ(株)製を使用した。先ず、ポリ袋に所定量の粉体である PP と顆粒状の無水マレイン酸を入れ、混合した後、液体状のカヤヘキサ AD をスポイトで添加し、均一になるように混ぜた PP、無水マレイン酸、カヤヘキサ AD の混合品を準備した。

酸変性処理は、量産を想定し、ラボプラストミル（(株)東洋精機製作所製）を用いた溶融混練り法を採用した。混練条件は、設定温度 190℃、回転数 30rpm で行った。CNF10wt%調整品をラボプラストミルに投入し、樹脂温度およびトルク値が一定となり、均一溶融状態となった時点で予め準備しておいた上記混合品を投入した。投入後 10 分間混練りを行った。

最終的な CNF 含有量は、実験番号 1 および 2 が 10wt%、実験番号 3 が 5wt%、実験番号 4 が 3.3wt%となる。実験番号 1 と 2 では、無水マレイン酸とカヤヘキサ AD の添加量を 2:1 と同比とし、添加量を 2 倍にした場合の効果を確認するための配合である。また、実験番号 2,3,4 は無水マレイン酸とカヤヘキサ AD の添加量同一条件での CNF 含有量の違い

による効果を確認するための配合である。

表 2－7 CNF 複合材廃材モデルを用いた酸変性処理の実施配合

実験番号	配合(g)			
	CNF10wt% 調整品	PP	無水マレイン酸	カヤヘキサ AD
1 (CNF10wt%)	300	-	6.0	3.0
2 (CNF10wt%)	300	-	3.0	1.5
3 (CNF5wt%)	150	150	3.0	1.5
4 (CNF3.3wt%)	100	200	3.0	1.5

表 2－8 CNF 複合材廃材モデルを用いた酸変性処理結果

実験番号	グラフト率 (%)	重量平均分子 量 Mw ($\times 10^4$)	融点 (m.p.) ($^{\circ}\text{C}$)
PP(J107G)のみ	0	40.0	160.5
CNF10wt%調整品 未酸変性	0	39.3	160.5
1 (CNF10wt%)	0.66	10.9	151.4
2 (CNF10wt%)	0.53	14.4	152.7
3 (CNF5wt%)	0.61	15.5	154.5
4 (CNF3.3wt%)	0.70	16.6	155.3

表 2－8 に CNF 複合材廃材モデルを用いた酸変性処理結果を示す。比較として CNF10wt%調整品未酸変性品、また、CNF5wt%および 3.3wt%調整時に希釈用

に使用した PP (J107G) の結果も記載した。この結果、グラフト率 0.5%を超える酸変性が可能であることが確認された。このグラフト率の値は、熔融混練り法にて作成される一般的な市販品を同等レベルである。実験番号 1 と 2 の結果から、無水マレイン酸とカヤヘキサ AD の添加量は 2 : 1 で同比でも添加量が多い実験番号 2 の方がグラフト率は低く、分子量も高い。このことから、高グラフト率化と低分子量化には無水マレイン酸と有機過酸化物の添加量比のみならず、添加量によるバランスを考慮する必要があることが確認された。また、実験番号 2、3、4 の結果から、CNF 含有量が低くなるにしたがってグラフト率は高く、分子量が維持されている傾向が確認された。

以上の結果から、CNF 複合材廃材を用いた酸変性は可能であり、グラフト率については、一般的な市販と同等レベルを達成した。PP の低分子量化についても有機過酸化物の添加量調製により、制御可能であることを検証した。

図 2－1 3 に重量平均分子量(Mw)と融点の関係を示す。これより、分子量の低下と融点下降に相関があることが確認された。酸変性した全てのサンプルについて融点は 160℃ 以下となり、目標を達成した。

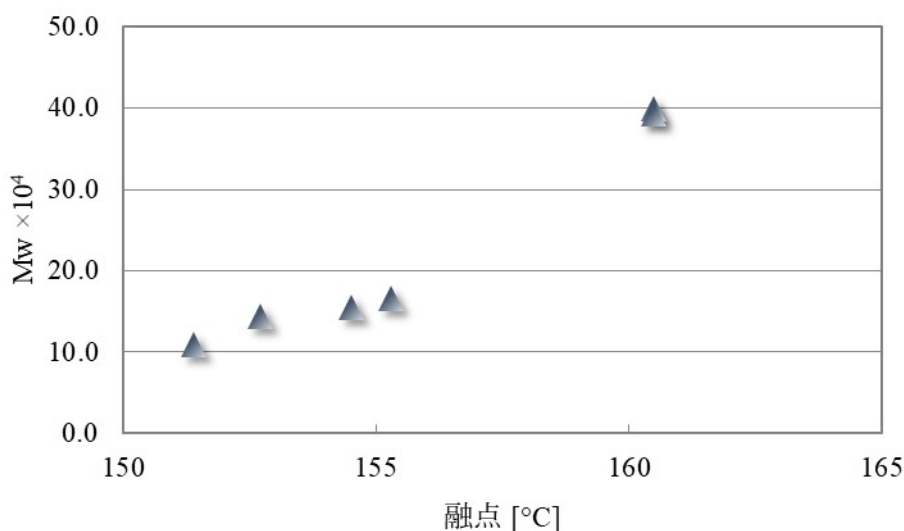


図 2－1 3 融点と重量平均分子量の関係

図 2－1 4 に CNF 含有量の異なる酸変性処理品の熔融粘度測定結果を示す。熔融粘度はコンパウンド化の際の成型性に影響を与えるため、CNF 含有量によって熔融粘度に差がないことが望ましい。本検証の結果、CNF 含有量の増加によって熔融粘度の上昇は見られるが、実際のコンパウンド化に影響を与えないレベルであることが確認された。

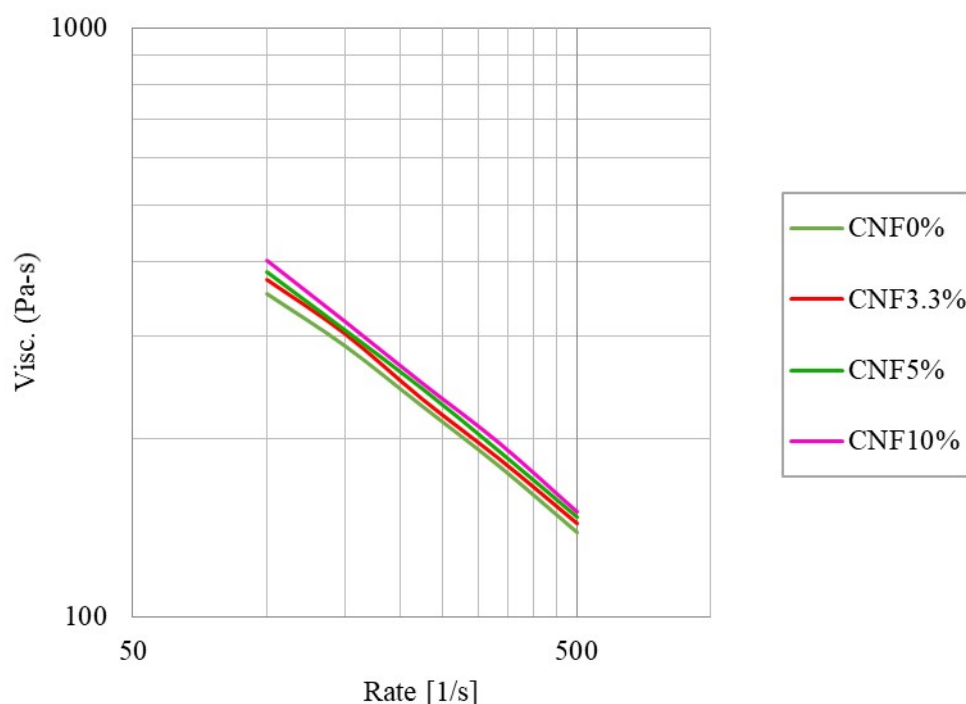


図 2—1 4 CNF 含有量の異なる酸変性処理品の溶融粘度測定結果

まとめ（１）②

量産化を想定した酸変性プロセスに適した有機過酸化物を選定し、CNF 複合廃材モデル樹脂の酸変性処理を実施した。CNF 含有量に大きな影響を受けることなく、酸変性が可能であることを実証し、グラフト率については、一般的な市販と同等レベルを達成した。融点 160℃ 以下という目標設定についても達成していた。

また、酸変性条件を調整により、グラフト率と MFR を制御できることから、用途に合わせた設計が可能であり、CNF 複合材廃材のリサイクルにおける用途展開が十分期待できることを実証した。

③WPC 用途での検証

◆CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いた WPC の試作

表 2—9 に WPC 作成配合を示す。酸変性樹脂として「（１）②イ」で作成した CNF 複合材廃材酸変性処理品 4 種と比較のため、市販されている無水マレイン酸変性 PP としてユーメックス 1010（三洋化成㈱製）およびカヤブリッド 002PP-NW（化薬アクゾ㈱製）の 2 種を用いた。混練りはラボプラストミル（㈱東洋精機製作所製）を使用した。作成手順としては、先ず、PP をラボプラスト

ミルで 190℃ で 3 分間混練し、樹脂が溶融した時点で木粉、酸変性樹脂を投入した。投入後、10 分間混練した。また、試験片の作成は、射出成型機 (babyplast 6/10) を使用した。

表 2—9 WPC 作成配合

試作名	木粉	PP	酸変性処理 CNF 複合材廃材モデル					市販の 無水マレイン酸 変性 PP	
			CNF10wt%調整品 未酸変性	実験番号 1 CNF10wt%	実験番号 2 CNF10%	実験番号 3 CNF5%	実験番号 4 CNF3.3%	カヤブリッド 002PP-NW	ユーメックス 1010
MACNF-未変性	50%	48%	2%						
MACNF10%-High	50%	48%		2%					
MACNF10%	50%	48%			2%				
MACNF5%	50%	48%				2%			
MACNF3.3%	50%	48%					2%		
MaPP-無添加	50%	50%							
市販 MaPP-1	50%	48%						2%	
市販 MaPP-2	50%	48%							2%

ラボプラストミルでの WPC 作成時の樹脂温度とトルクを図 2—15 に示す。すべての試料において、樹脂温度上昇とともにトルクが低下するが、その程度について大きな違いは確認されなかった。よって、CNF 含有量により、WPC 製造に大きな影響を与えないことが確認された。

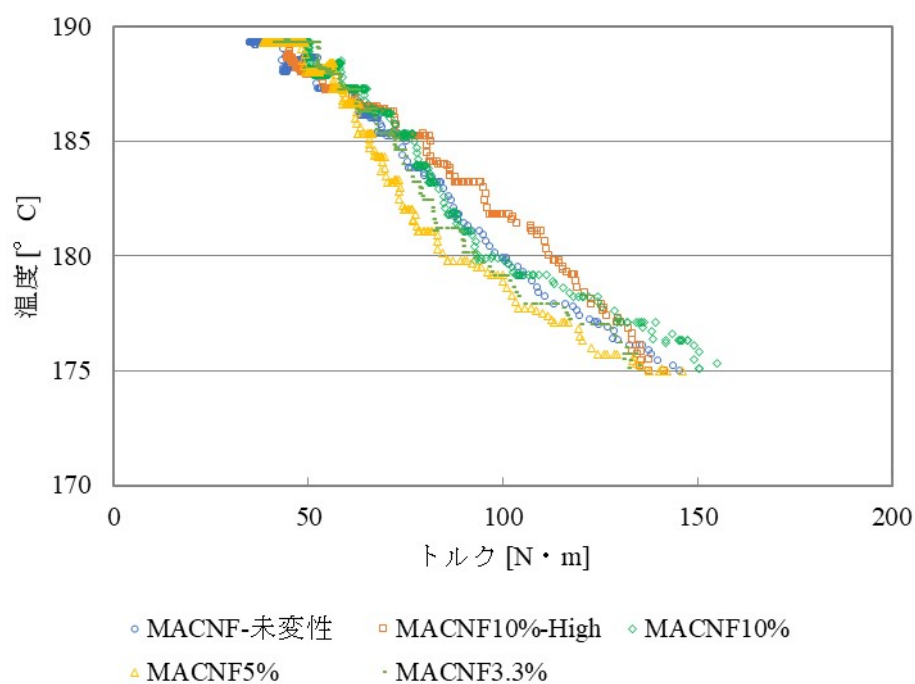
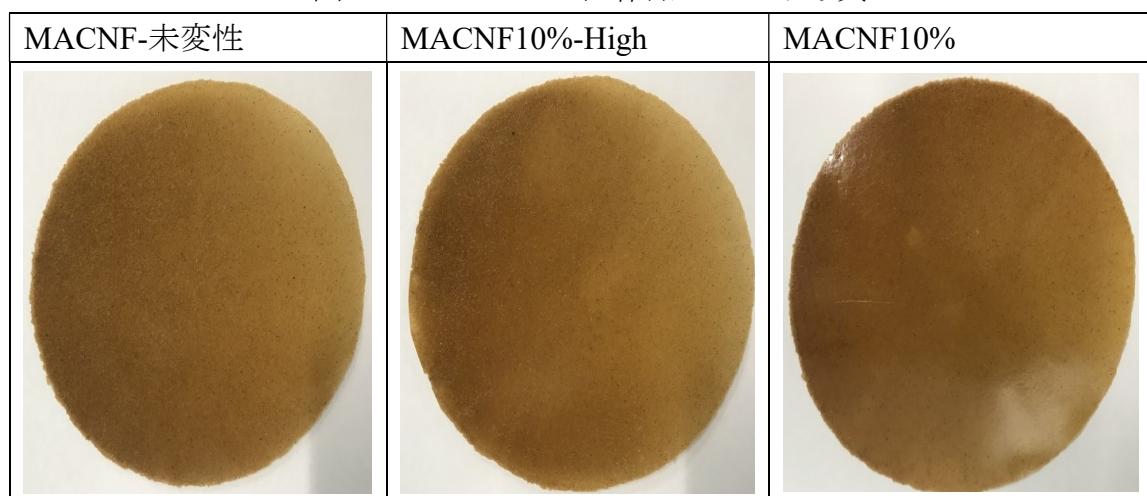
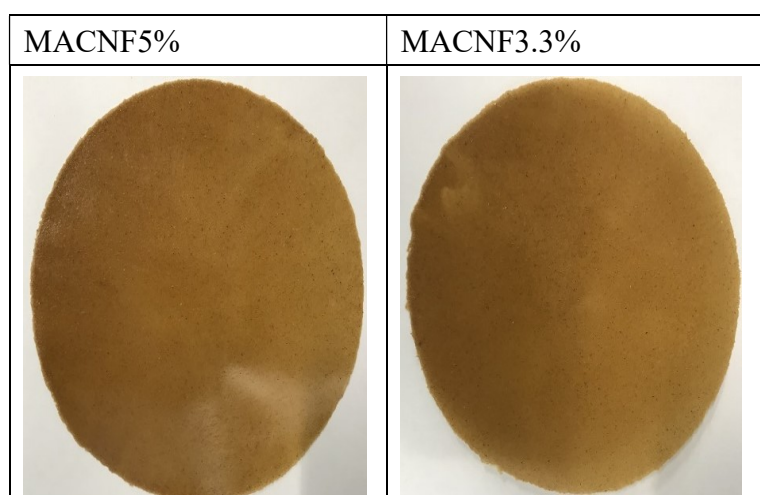


図 2－1 5 混練時の温度とトルクの関係

上記配合にて作成した WPC をシート化した時の写真を図 2－1 6 に示す。この結果、木粉の凝集体は確認できないことから、物性評価用として問題の無い試作ができたことを確認した。

図 2－1 6 WPC 試作品のシート写真





◆CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いた WPC の機械特性

CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いて作製した WPC の機械物性を評価した。WPC の曲げ強度の試験結果を図 2-17 に示す。無水マレイン酸変性 PP 無添加品に対して、CNF 複合材廃材モデル樹脂を入れると酸変性の有無に関わらず強度が向上することが確認できた。酸変性処理をしていない未処理の CNF 複合材廃材モデルでも曲げ強度が向上した理由として 2 つの要因が考えられる。表 2-1 に示したように CNF10wt% 含有の CNF 複合材廃材モデル作成時に CNF と同量の 10wt% の無水マレイン酸変性 PP を添加しており、この無水マレイン酸変性 PP が相溶化剤として機能したことによる効果が考えられる。また、CNF 複合材廃材中の CNF がネットワーク構造を形成したことにより、「補強効果」が発現した可能性も挙げられる。後者の「補強効果」によるものであれば、CNF が含有した CNF 複合材料廃材ならではの効果であり、非常に重要な知見であるとともに、高機能化、高付加価値が見込める重要な要素である。

CNF 複合材廃材の酸変性処理品の添加によって、CNF の含有量に関係なく、曲げ強度は向上していることが確認された。この曲げ強度は、市販の無水マレイン酸変性 PP と同等あるいはそれ以上のレベルであることが確認された。

表 2-7 実験番号 1、2 のように酸変性条件を変えて作成したサンプルを添加した場合の曲げ強度への影響を図 2-8 に示す。グラフト率は 0.66% と 0.53% の差はあるが、曲げ強度には影響が無いことを確認した。

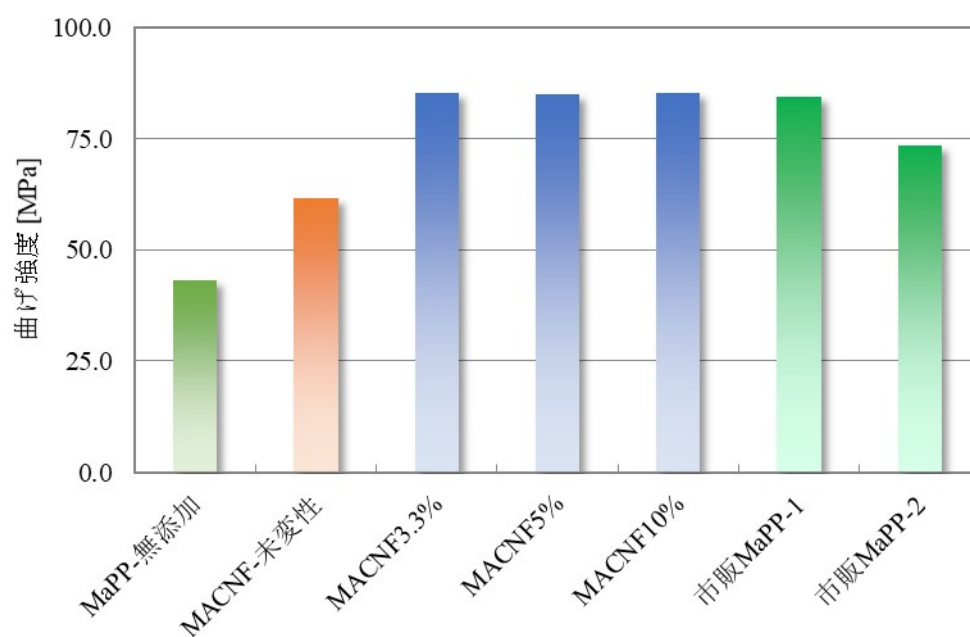


図 2—1 7 CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いて作製した WPC の曲げ強度

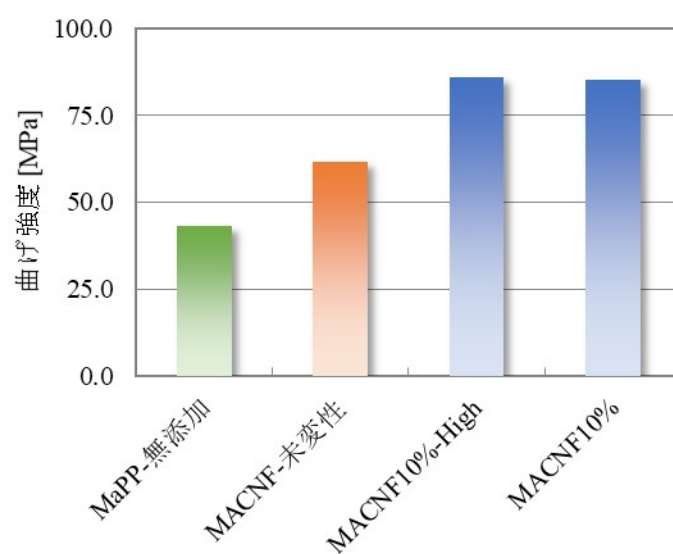


図 2—1 8 酸変性条件の違いによる WPC の曲げ強度への影響

図 2—1 9、図 2—2 0 に、それぞれ引張強度とアイゾット衝撃強度の評価結果を示す。引張強度およびアイゾット衝撃強度ともに曲げ強度と同様、未変性品と比べ酸変性処理により物性が向上していることが確認された。

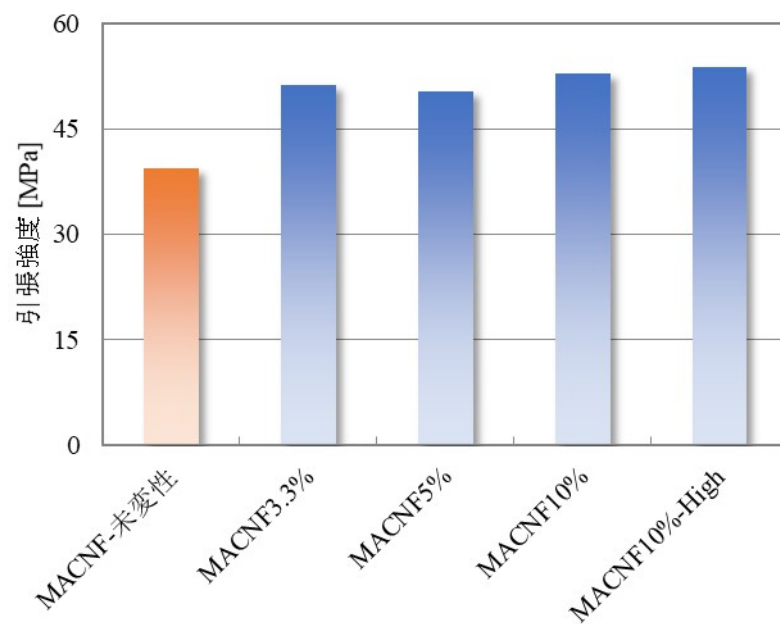


図 2—1 9 CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いて作製した WPC の引張強度

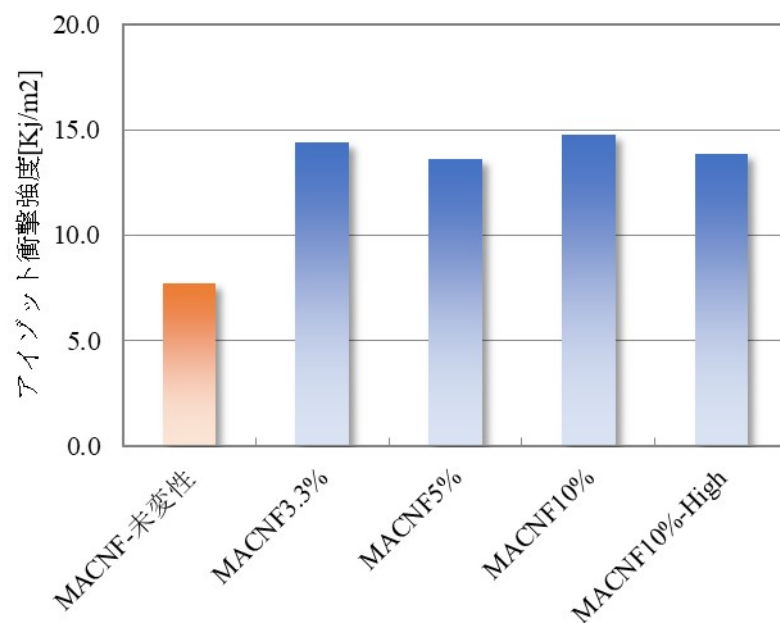


図 2—2 0 CNF 複合材廃材モデル酸変性品を用いて作製した WPC の衝撃強度

まとめ（１）③

CNF 複合材廃材モデルの酸変性処理品を用いて WPC を作製した。WPC 作成にあたり加工性、成形性、分散性に問題はなかった。

さらに、CNF 複合材廃材モデルの酸変性処理品を用いて作成した WPC は、曲げ強度、引張強度、アイゾット衝撃強度のいずれのものも物性向上が確認された。特に曲げ強度については、WPC メーカーが現行使用している市販品と同等あるいはそれ以上の向上が確認された。

（２）再生利用の仕組み検証

①CNF 複合材廃材の発生量におけるリサイクルコスト検証

◆CNF 複合材廃材発生量想定

図 2—2 1 に CNF 複合材廃材の発生量の推測値を示す。算出条件を表 2—1 0 に示す。CNF 複合材の普及による CNF 複合材廃材の発生量は次のように想定した。まず 2020 年に家電製品の限定部品として採用され始めるが、想定される廃材は製造時に発生した端材量を想定した。2025 年には CNF 複合材普及による生産量増加から生じる端材および一部の製品廃棄を想定し、2600t/年程度の廃材発生量を見込んでいる。2030 年には CNF 複合材を使用した家電製品の製品寿命、買い替えによるリサイクルが本格的に始まる時期と想定し、8500t/年を見込んでいる。つまり、CNF 複合材廃材の発生量は緩やかな S 字カーブで上昇すると想定した。

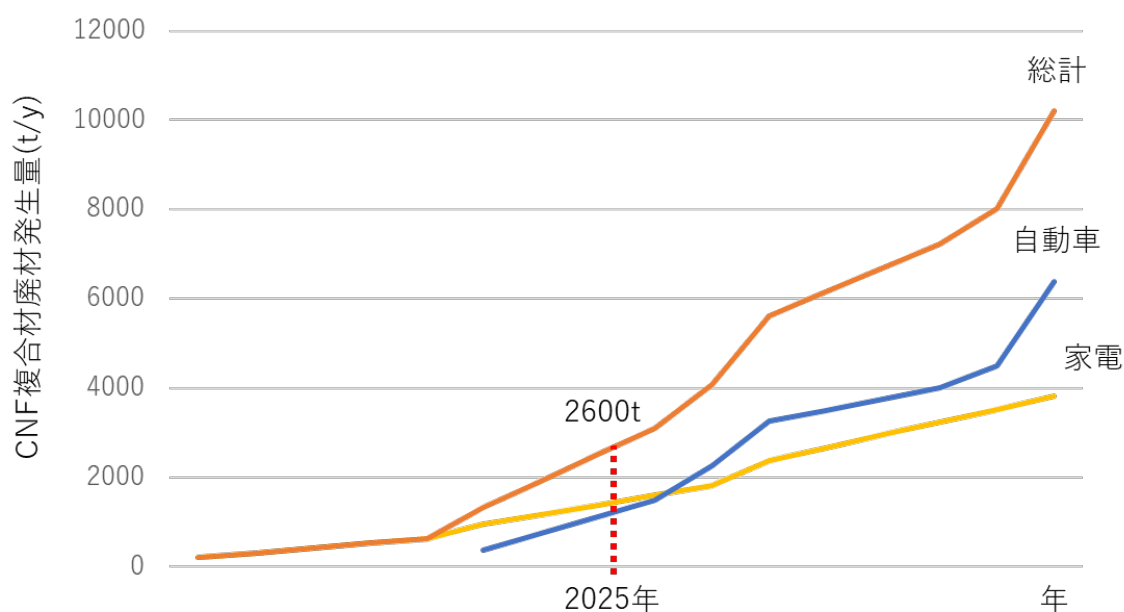


図 2—2 1 CNF 複合材廃材の発生量の推測値

表 2—1 0 CNF 複合材廃材発生量の算出条件

項目	設定条件
普及率(%)	・家電 2020 年 6%、2030 年 40% ・自動車 2020 年 0%、2025 年 6%、2030 年 20%
CNF 使用製品	冷蔵庫、洗濯機、エアコン、自動車部品
排出元	・製造業者（工程端材） ・消費者（製品寿命による廃棄）
リサイクル率	50%
使用年数・廃棄率	10 年・25%
	15 年・50%
	20 年・90%

◆廃プラスチックのマテリアルリサイクルに関するサプライチェーンコスト

図 2—2 2 に現状の廃プラスチックのマテリアルリサイクルの流れを示す。サプライチェーンの上流にあたる廃プラスチックの回収に着目し、変動費として大きなウエイト占める輸送費について調査した。A 社（所在地山口県）から各仕向地 B まで 10t トラックを使用した場合の輸送費を表 2—1 1 示す。1,000km を超えた場合の単価はほぼ一定である。600～800km においても単価はほぼ同額であるが、愛媛（新居浜）までの単価が高い。これは、算出した単価は走行距離のみを考慮しており、高速料金、通行料を含んでいないため、愛媛の場合、通行料が加算されているためだと考える。比較的近距离となる 200～300km で単価が高いのは、一般道走行のための所要時間増に伴うドライバー拘束時間増による人件費のウエイトが高くなったためであると考ええる。

また、表 2—1 2 に倉庫会社 A、B の倉庫保管料を示す。倉庫会社により、1 パレット単位あるいは重量での保管料設定となっている。保管料は 10 日間を 1 期とした算出となっている。A 社、B 社での kg 単価をあわせるため、廃プラスチックの比重を考慮し、1 パレット 300 kg とした場合の kg 単価を記載した。

図 2—2 3 に一次倉庫利用による安定数量の確保の例を示す。輸送費と倉庫保管料を比較した場合、圧倒的に輸送費が高い。輸送費単価を抑

えるためには 10t 車の積載率を上げることが重要である。そのためには、保管倉庫料は比較的安価であることから、一次保管倉庫のような集積拠点进行、常時 10t 車フル積載での回収システムが効率的であるとする。



図 2－2 2 廃プラスチックのマテリアルリサイクル

表 2－1 1 10t トラックの運賃

仕向け先 () 内は目安地 域	料金 (円)	距離 (往復) (km)	単価 (円/km・kg)
茨城 (鹿島)	139,000	2,148	64.7
千葉 (市原)	133,000	2,024	65.7
群馬 (安中)	126,000	1,872	67.3
神奈川 (川崎)	122,000	1,918	63.6
静岡 (清水)	107,000	1,628	65.7
福井 (福井)	89,000	1,350	65.9
愛知 (知多)	87,000	1,344	64.7
三重 (四日市)	82,000	1,210	67.8
和歌山 (和歌山)	79,000	1,150	68.7
大阪 (堺)	72,000	1,006	71.6
兵庫 (高砂)	62,000	826	75.1
愛媛 (新居浜)	60,000	708	84.7
岡山 (津山)	58,000	726	79.9
岡山 (水島)	51,000	610	83.6
広島 (大竹)	39,000	266	146.6
山口 (徳山)	28,000	161	173.9
大分 (中津)	35,000	218	160.6
大分 (大分)	49,000	346	141.6

宮崎（延岡）	72,000	560	128.6
山口（光）	35,000	198	176.9
山口（岩国）	38,000	262	145.0

注）距離は Google map の最短ルートを使用。高速料金は含まない。

表 2—1 2 倉庫保管料

	1 期 (10 日間)	3 期 (1 ヶ月間)	単価 (円/kg・日)
倉庫 A	1,400 円/パレット*	4,200 円/パレット	0.47
倉庫 B	900 円/t	2,700 円/t	0.09

*：1 パレット 300kg とする。

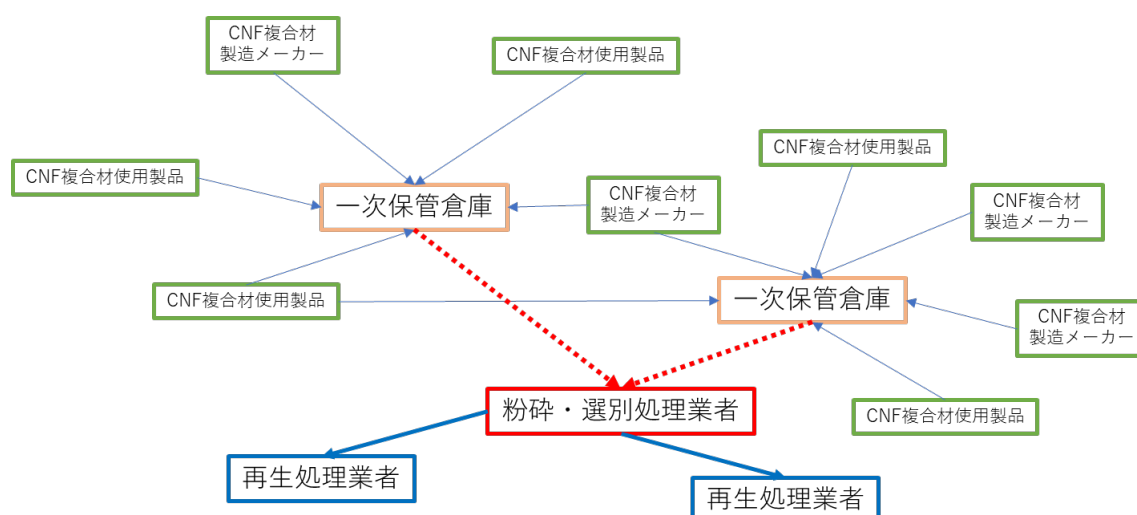


図 2—2 3 一次倉庫利用による安定数量の確保の例

◆生産体制と生産効率

最終工程となるペレット化処理に関する調査を行った。製造業では生産固定費である人件費が最も大きなウェイトを占めている。製造業 A 社について生産体制と生産効率を図 2—24 に示す。1 直は 7.75 時間、3 直体制で 24 時間稼働である。年間生産量は 1 直体制から 2 直、3 直体制になるとほぼ比例した生産能力となる。4 班 3 交代制では稼働日数が 90 日近く増えることから、1 人当たりの生産性が高くなる。

また、生産効率には製品切り替え時の装置洗浄等の時間ロスもあり、できるだけ生産品種切り替えのない連続一定生産をすることで製造コストの削減が可能となる。

以上のことから、CNF 複合材廃材の処理についても上述の輸送コストに関する調査結果も踏まえ、安定した一定量の処理がトータルコスト低減のために重要であると確認した。

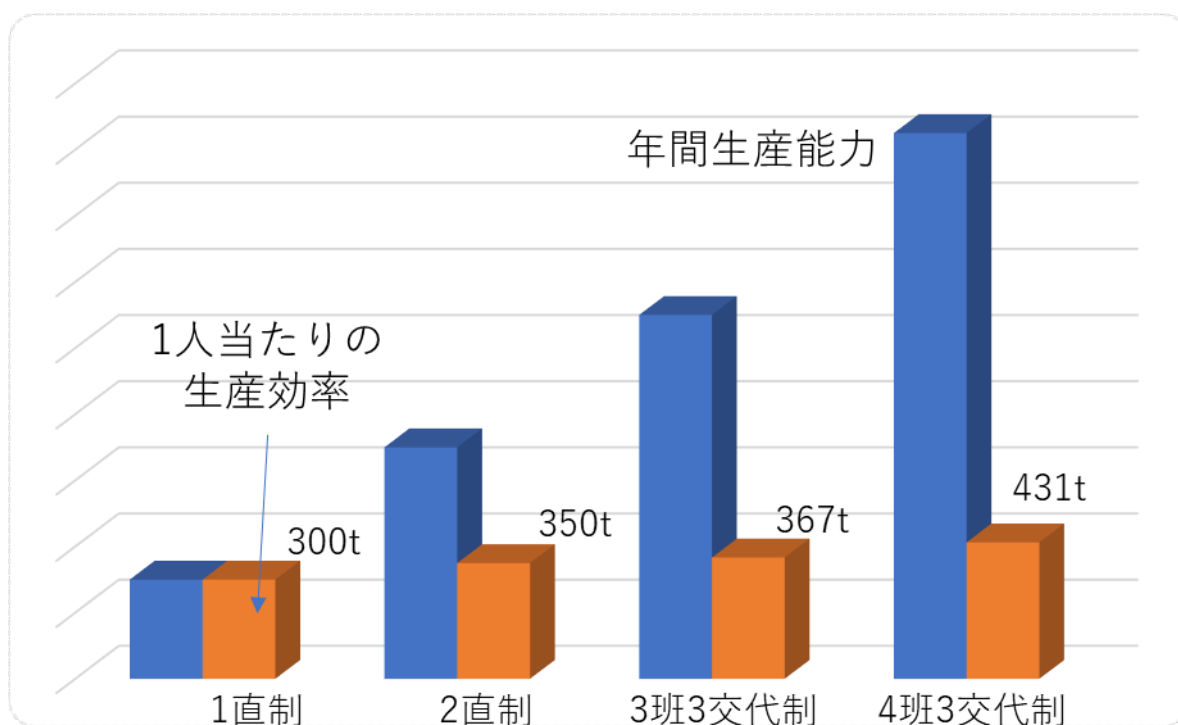


図 2—24 生産体制と生産効率

まとめ (2) ①

現行のリサイクルシステムを調査し、サプライチェーンの上流にあたる回収にかかわる輸送コストを調査した。また、川下にあたるペレット

化処理においては、生産体制と生産効率について調査した。

◎CNF 複合材廃材受入品質の調査

◆市場展開が予想される CNF 複合材の樹脂種の特徴とその用途

近い将来 CNF との複合化が予想される樹脂について特徴とその用途を表 2-13 から 2-19 に示した。特に本業務では CNF 複合材廃材の酸変性を実証、検証することから、PP の高精度識別が重要である。

表 2-13 ポリプロピレン(PP)

比重：0.90～0.91g/cm ³	
PP は一次構造により、ホモポリマー（単独共重合体）とコポリマー（共重合体）に分類できる。コポリマーはエチレンユニットがランダムに組み込まれたランダム共重合体とエチレンユニットがある程度連続して組み込まれたブロック共重合体がある。コポリマーの方が、ホモポリマーより強度が高い。コポリマーは冷蔵庫等の家電製品に使用されている。ホモポリマーは主に雑貨類に使用されている。また、PP にゴム成分を添加した 2 成分系はバンパー等に使用されている。	
分類	用途
＊ホモポリマー（単独重合体） ＊コポリマー（共重合体） ・ランダムコポリマー ・ブロックコポリマー	冷蔵庫、食品用タッパー、不織布（マスク、紙おむつ） 

表 2—1 4 ポリプロピレン(PE)

比重：LDPE 0.91～0.92g/cm ³ HDPE 0.94～0.965g/cm ³	
LDPE(低密度ポリエチレン)は押し出し成形のフィルム、電線被覆、射出成形、中空成形などの幅広い用途に使用されており、HDPE(高密度ポリエチレン)はLDPEと比較では高密度の分、硬い樹脂で、ポリバケツや灯油缶などの材料として使用されます。	
分類	用途
*LDPE (低密度ポリエチレン) *HDPE (高密度ポリエチレン) *LLDPE (直鎖状低密度ポリエチレン)	フィルム、電線被覆、ポリバケツ、灯油缶 

表 2—1 5 ポリスチレン(PS)

比重：1.04～1.09g/cm ³	
透明度の高い GPPS と強度を高めるためにゴム成分を加えた HIPS がある。また、GPPS を発泡させたものは発泡スチロール (EPS) として断熱材、緩衝材、魚箱として使用されている。GPPS は強度を要求されない用途、総菜の容器、アイスクリームのスプーン等使い捨てとして使用される場合が多い。一方、HIPS は家電(テレビ、冷蔵庫、エアコン)、OA 機器等に使用されている。	
分類	用途
*GPPS *HISP *EPS	断熱材、緩衝材、魚箱、総菜容器、CD ケース、家電筐体 

表 2—1 6 ポリカーボネート(PC)

比重：1.20g/cm ³	
透明度が高く、耐衝撃性に非常に優れた樹脂あり、身近な用途ではCD ケースに使用されている。CD などに使われるグレードは成形のサイクルを上げる目的で、流動性を高める為に作られた分子量が低いものが使用され、強度が要求される部品には高分子量のグレードが使われている。	
分類	用途
*低分子量（高流動性） *高分子量（低流動性）	CD、ヘルメット、ヘッドライトカバー 

表 2—1 7 塩化ビニル(PVC)

比重：1.35～1.45g/cm ³	
塩素系の樹脂で、燃えにくい。可塑剤と添加剤を加えてコンパウンドされて使用されている。柔らかい軟質塩ビと、硬い硬質塩ビに大別され、軟質塩ビは内装壁紙、ホース等に使用されている。また、硬質塩ビは水道管、継ぎ手等のパイプ類に使用されている。その他、窓枠、風呂蓋などの建材用途、電線被覆など幅広い用途に使用されている。熱を加えると塩素ガスが発生し、金属への腐食性と毒性があるため、他樹脂の加熱混合は避けた方が良い。	
分類	用途
*軟質塩ビ *硬質塩ビ	内装壁紙、ホース、水道管、パイプ、窓枠、電線被覆 

表 2—1 8 ポリアミド(PA)

比重：ナイロン 6 1.12～1.14g/cm ³ ナイロン 66 1.13～1.15g/cm ³ ナイロン 12 1.01～1.02g/cm ³	
ポリアミド樹脂は通称ナイロンと言われ、ストッキングなどはナイロン繊維で作られている。6 ナイロンと 66 ナイロンが主流である。釣り糸や魚網など糸として使用される他、カーペットの下地や、耐熱性を活かした用途として射出成形品の車のエンジンカバー部品にガラス繊維強化の 66 ナイロンが使用されている。	
分類	用途
＊ナイロン 6 ＊ナイロン 66 ＊ナイロン 12	ストッキング、釣り糸、エンジンカバー、カーペット下地 

表 2—1 9 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS)

比重：1.01～1.04g/cm ³	
成形性、着色性、強度などバランスの取れた樹脂で、表面に光沢のあるのが特徴である。HIPS 樹脂よりも弾性、強度に優れ、家電(テレビ、掃除機)，車(コンパネ、ミラー、ロック)，玩具、住宅機器(洗面化粧台、パイプ)など幅広い用途に使用されている。	
分類	用途
アクリロニトリル(A)、ブタジエン(B)、スチレン(S)の比率によって物性が異なる。	テレビ、洗濯機、玩具、楽器（リコーダー） 

◆廃プラスチックの一般的選別方法

表 2—20 に廃プラスチックの一般的選別方法および原理を示す。

表 2—20 廃プラスチックの一般的選別方法および原理

選別方法		選別原理
乾式比重選別		“エアテーブル”と呼ばれる方法が一般的で、傾斜した盤面（デッキ）を左右に振動させると同時に、デッキ底面から上昇気流を発生させることにより、比重選別を行う方法。
湿式比重選別	浮沈選別	水を使って比重が小さい樹脂を浮上させ、比重が大きい樹脂を沈降させて選別する方法。
	ジグ選別	浮沈選別により沈降したプラスチックを上下にジギング（揺動）させることによって、比重の重いものほど早く沈むという現象を利用した選別方法。比重が大きいものが下層に、比重が小さいものが上層に滞積する。
静電選別		プラスチック同士を擦り合わせると静電気が起こり（帯電する）、プラス、マイナスの帯電を利用して選別する方法。帯電筒というものを回転させることにより、プラスチックに静電気を発生させ、マイナス帯電したものをプラス電極に、プラス帯電したものをマイナス電極に誘導させる。
光学選別		ラマン分光法、近赤外吸収法等により、プラスチック構造由来の光学特性を利用し、定性的に選別する方法。

◆想定される CNF 複合材廃材混合物の現行法選別シミュレーション

家電用途で市場展開が予想される CNF 複合材を想定し、現行方法で選別した場合のシミュレーションを図 2—25 に示す。廃棄品を回収し、一次粉砕した混合物を想定した。対象樹脂は、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリスチレン（PS）、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ABS）、塩化ビニル（PVC）とした。家電用途での PE 使用率は低いためカッコ書きした。

PVC は加熱加工時に毒性、腐食性を有する塩素ガスを発生するため、選別の初期段階で除去する必要がある。そのため、乾式比重選別により

最初に除去する。その後、比重差を利用した浮沈選別により PP、PE 混合物と PS、ABS 混合物に選別できる。PS と ABS はジグ選別および静電選別により、高精度で選別が可能である。

CNF 複合材として使用される CNF 配合量は、～5wt%と想定しており、この含有量では樹脂の比重に影響を与えないため、現行選別法には影響を与えないものとする。

本業務で実証、検証する CNF 複合材廃材の酸変性は PP が主たる対象であり、現行選別法によると PP、PE 混合物として得られることになる。

(1) で述べたが、酸変性処理を行った場合、PP は分子切断による分子量低下、PE は架橋反応によるゲル化が起き、全く挙動が異なる。高精度に PP と PE を選別する方法として、FT-IR により PP 特性吸収帯 4240cm⁻¹ のメチル基吸収を利用した光学選別の可能性も挙げられるが、本業務では、次年度継続テーマとして、現行選別法で分離できる精度での CNF 複合材廃材を対象とし、PP、PE 混合系での酸変性処理条件を実用化レベルで検討する。

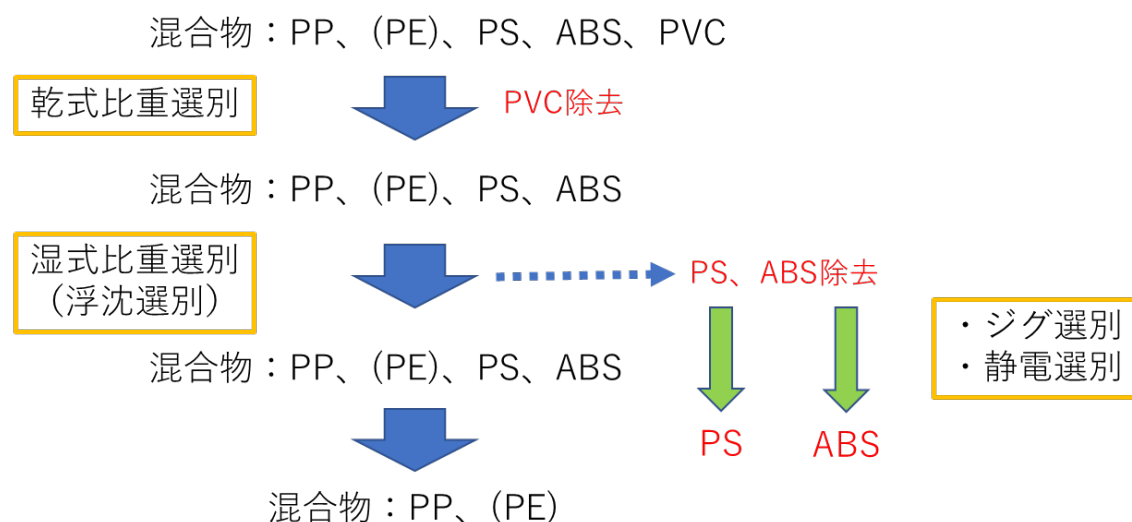


図 2－2 5 想定される CNF 複合材廃材混合物の現行法選別シミュレーション

まとめ (2) ②

市場展開が想定される各種 CNF 複合材の混合物をモデルとし、現行選別法でのシミュレーションを行った。現行選別法では、PP、PE の混合系となることを確認した。次年度継続テーマとして PP、PE の品質、性能

について詳細な検証を行うが、この結果をもとに（１）マテリアルリサイクルの実証では、これらの酸変性処理条件を実用化レベルで実証、検証する。

（３）社会実装の検証

①リアクティブシステムの有効性の検証

ア．汎用設備での量産化に向けた実装検証

◆小型試作機を用いた WPC マスターバッチ試作。加工性の確認および消費電力等の実測

リアクティブシステムの有効性を検証するため、ラボプラストミル（㈱東洋精機製作所、10M100）を用い、木粉 70wt%となる MB 化処理を行った。図 2—26 に装置写真を示す。混練条件は、設定温度 190℃、回転数 30rpm で行った。また、再現性を確認するため同一条件にて 3 回の試作を行った。表 2—21 に MB の配合組成、表 2—22 に試作条件を示す。また、図 2—27 に樹脂温度プロファイル、図 2—28 にトルク（電流換算値）プロファイルを示す。

原料

木粉：C100（カジノ製）

PP：プライムポリプロ J107G（ホモ：プライムポリマー製）

無水マレイン酸：試薬特級（和光純薬㈱製）

有機過酸化物：カヤヘキサ AD-40C*（化薬アクゾ㈱製）

*：液体状の有機過酸化物を炭酸カルシウムとシリカに含侵させ、40％濃度に調整した製品。液体純品は消防法危険物分類第 5 類自己反応性物質であり、使用、貯蔵、輸送等に法的な制約があるが、今回使用した製品は希釈品であることから、消防法危険物分類では「非危険物」分類となり、取り扱いに関する法的な制限を受けない。樹脂改質、ゴム架橋分野で一般的に使用されている製品である。

本事業は技術の普及を前提とし、製造者（使用者）側が、既存設備が利用できる反応処方確立を念頭に置いていることから、使用薬品についても同様に取り扱い、管理等の安全面で使用者側に配慮した薬品を選択した。



図 2－2 6 ラボプラストミル写真

表 2－2 1 リアクティブシステムの MB 配合組成

	MB 組成 (wt%)
木粉	70
PP	30
無水マレイン酸	6
有機過酸化物	7.5

表 2－2 2 試作条件

PP 投入
↓ 3 分間混練り
木粉投入
↓ 5 分間混練り
無水マレイン酸、有機過酸化物 投入
↓ 5 分間混練り
取り出し

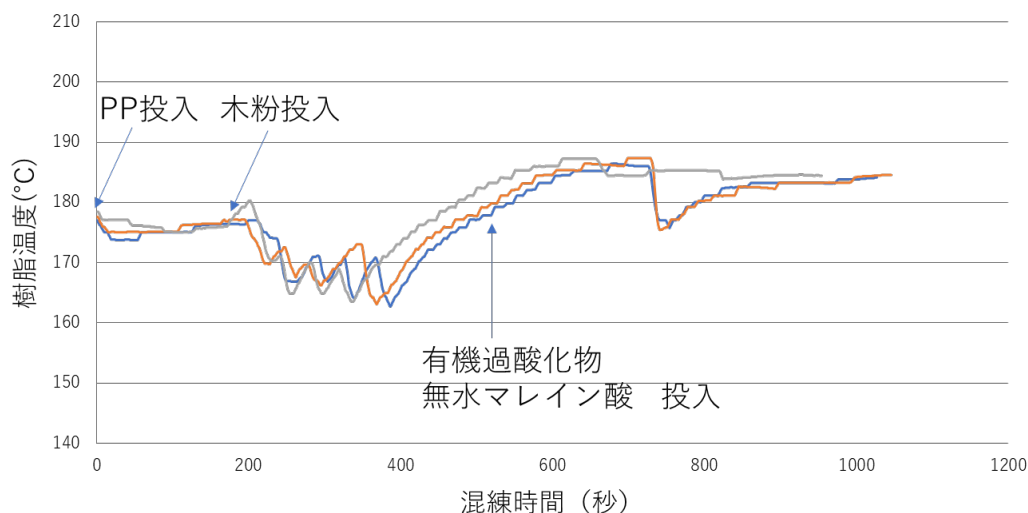


図 2—2 7 樹脂温度プロファイル

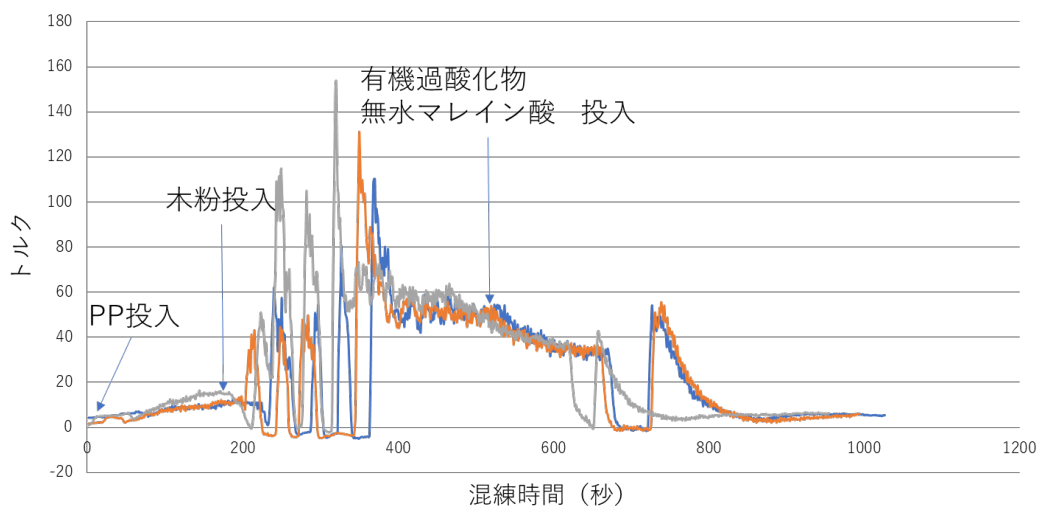


図 2—2 8 トルクプロファイル

図 2—2 7 および図 2—2 8 は 3 回試作を行ったプロファイルを重ね書きしたものである。手動による記録信号入力のため、若干の時差はあるが、樹脂温度、トルクプロファイル共に再現性の良い結果が得られた。

図 2—2 7 の樹脂温度プロファイルから、PP が熔融状態となり温度が保たれた後、木粉の投入により、不均一状態となり、温度の変動が起きていることがわかる。その後、ある程度均一状態となり、温度が保たれた時点で酸変性のために無水マレイン酸と有機過酸化物を投入した。投入後、反応熱に伴う温度上昇が起きるが、反応終了後、温度は低下し、

一定を保っている。酸変性時の化学反応に伴う発熱の程度については、設定温度 190℃に対し、最高樹脂温度 186℃程度であり、品質面では木粉の熱劣化を生じさせるレベルではない。また、安全面から熱暴走による発火が起きるレベルでもない。

以上、温度プロファイルの実測結果から、WPC の品質面および安全面では問題のない実用可能レベルであることが検証された。

図 2—28 のトルクプロファイルから、PP が熔融状態となり、トルクが安定し、木粉の投入により、不均一状態となり、トルクの変動が起きていることがわかる。その後、ある程度均一状態となり、トルクが一定となる。無水マレイン酸と有機過酸化物の投入後に徐々にトルクが低下し、その後、急激にトルクが低下している。これは、酸変性（PP への無水マレイン酸グラフト反応）の競争反応である PP 分子鎖の切断による低分子量化が起きているためである。PP と木粉が均一化状態となった 400 秒のトルク値と反応終了後の 700 秒のトルク値を比較してわかるように、大幅なトルク低下が確認された。トルクプロファイルの実測結果から、リアクティブシステムにより、トルク低下による電力の削減効果が確認された。

イ．リアクティブプロセスで WPC を試作

「①ア」のリアクティブシステムで試作した木粉 70wt%MB を用い、木粉 25wt%となる WPC 射出成型体を作成した。図 2—29 に木粉量 25wt%希釈調整に用いた押し出し機の温度条件を示す。図 2—30 に射出成型に使用した装置写真および図 2—31 に射出成型条件を示す。また、図 2—32 に射出成型体の写真を示す。

試作した射出成型体で木粉の分散不良は確認されず、また、希釈時混練りに異常なトルク変化も確認されなかった。

WPC 製造における一般的希釈混練り条件および射出成型条件にて試作を行った結果、リアクティブシステムで作成した MB で問題なく、射出成型加工ができることを確認した。

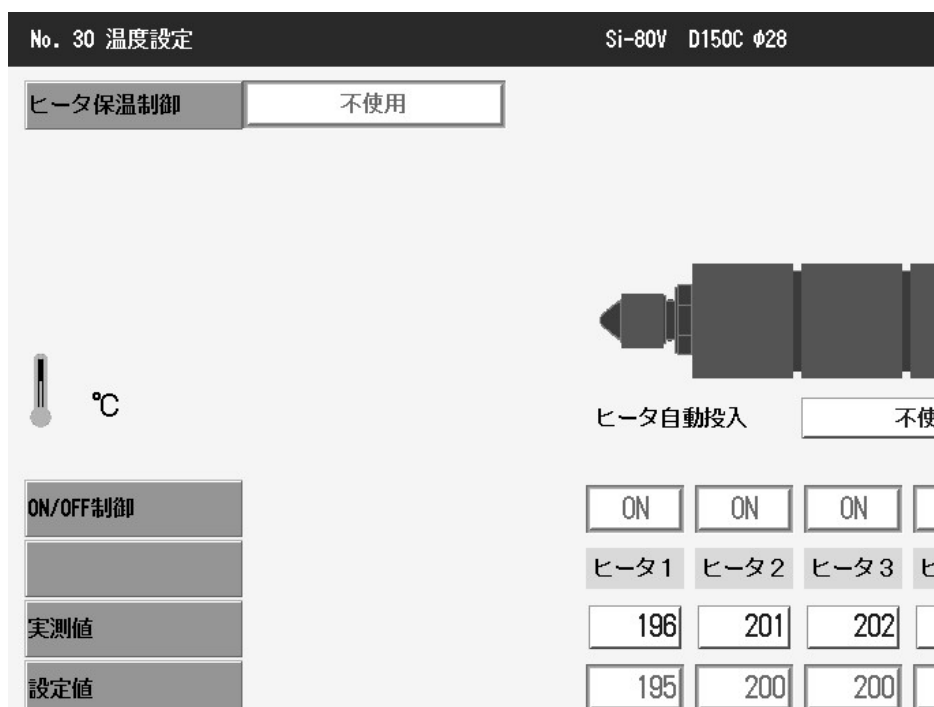


図 2—2 9 押し出し機温度条件



図 2—3 0 射出成型機写真

No. 10 射出・可塑化				Si-80V D150C φ28			
スクリュー位置	速度	圧力	1次射出時間	回転速度	可塑化		
12.51 mm	0 mm/s	-0.6 MPa	0.73 s	0 min ⁻¹	30.1		
射出	+	-	7	6	5	4	3
位置	0		0.00	0.00	0.00		
速度			0	0	0		
1次圧							
保圧設定	+	-	6	5	4	3	2
保圧			0.0	47.0	47.0	2	
タイマ			0.00	1.00	1.50	1	
速度							
V-P切換							
V-P切換	ストローク切換		タイマ	9.99 s	ストローク		

図 2—3 1 射出成型条件

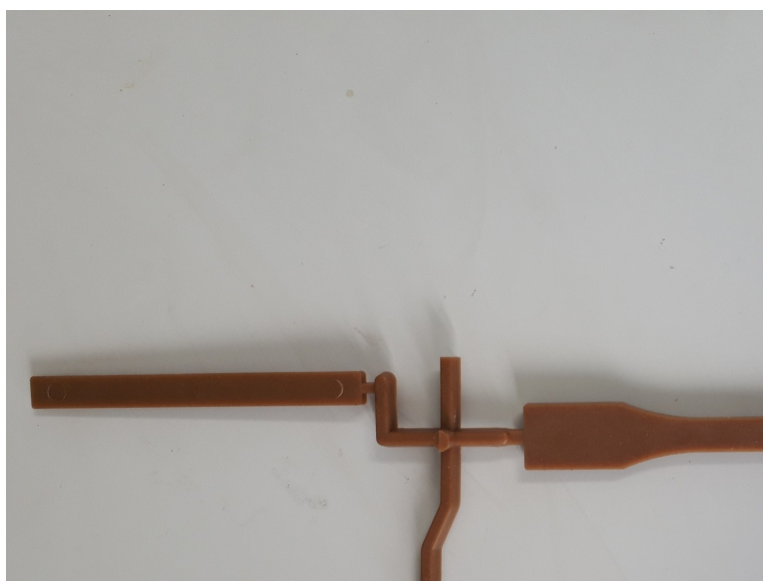


図 2—3 2 射出成型体写真

まとめ（3）①

小型試作機を用いたリアクティブシステムにより WPC を作成し、加工性の確認および消費電力等を実測した。トルクプロファイルの実測結果から、トルク低下による電力の削減効果が確認された。また、温度プロファイルの実測結果から、WPC の品質面および安全面では問題のない実用可能レベルであることが検証された。

総括

(1) マテリアルリサイクル技術の実証

①原材料（CNF 複合材廃材）の検証

CNF 含有量の異なる 3 種の CNF 複合材廃材モデルを作成した。実用的に CNF 複合材料として使用される CNF 含有量はオレフィン系複合材の場合、2～5wt%を想定しており、本検証結果からも CNF 複合材廃材モデルとして CNF 含有は 5wt%程度と設定できることを確認した。

②CNF 複合材廃材モデルを利用した酸変性樹脂の検証

量産化を想定した酸変性プロセスに適した有機過酸化物を選定し、CNF 複合材廃材モデル樹脂の酸変性処理を実施した。CNF 含有量に大きな影響を受けることなく、酸変性が可能であることを実証し、グラフト率については、一般的な市販と同等レベルを達成した。融点 160℃ 以下という目標設定についても達成した。

また、酸変性条件を調整により、グラフト率と MFR を制御できることから、用途に合わせた設計が可能であり、CNF 複合材廃材のリサイクルにおける用途展開が十分期待できることを実証した。

(2) 再生利用の仕組み検証

①CNF 複合材廃材の発生量におけるリサイクルコスト検証

現行のリサイクルシステムを調査し、サプライチェーンの上流にあたる回収にかかわる輸送コストを調査した。また、川下にあたるペレット化処理においては、生産体制と生産効率について調査した。

②CNF 複合材廃材受入品質の調査

市場展開が想定される各種 CNF 複合材の混合物をモデルとし、現行選別法でのシミュレーションを行った。現行選別法では、PP、PE の混合系となることを確認した。次年度継続テーマとして PP、PE の品質、性能について詳細な検証を行うが、この結果をもとに（1）マテリアルリサイクルの実証では、これらの酸変性処理条件を実用化レベルで実証、検証する。

(3) 社会実装の検証

①リアクティブシステムの有効性の検証

小型試作機を用いたリアクティブシステムにより WPC を作成し、加工性の確認および消費電力等を実測した。トルクプロファイルの実測結果から、トルク低下による電力の削減効果が確認された。また、温度プロファイルの実測結果から、WPC の品質面および安全面では問題のない実用可能レベルであることが検証された。

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