

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

ナノセルロース系廃材を利用したリサイクル樹脂の改質
(3-1706)

平成29年度～令和元年度

Modification of Recycled Resin Using Nanocellulose-Based Waste Materials

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人産業技術総合研究所

〈研究分担機関〉

京都大学

岐阜大学

山口大学

トクラス株式会社

令和2年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発の方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 CNF複合材製品廃材から高相容補強材の合成 （国立研究開発法人産業技術総合研究所）	12
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-2 CNF製造廃材（脱水スラッジ）から界面結晶核剤の合成 （京都大学、岐阜大学）	31
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-3 リサイクル樹脂の改質（コンパウンド/実用性評価） （トクラス株式会社）	47
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	

5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

II-4 リサイクル樹脂の改質（成形評価）

・・・・・・・・・・ 62

（山口大学）

要旨

1. はじめに
2. 研究開発目的
3. 研究開発方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

III. 英文Abstract

・・・・・・・・・・ 78

I. 成果の概要

課題名 3-1706 ナノセルロース系廃材を利用したリサイクル樹脂の改質
 課題代表者名 遠藤 貴士（国立研究開発法人産業技術総合研究所 機能化学研究部門 セルロース材料グループ グループ長）
 ※令和2年3月時点の所属で記載してください。なお、役職の記載まで必須です。
 研究実施期間 平成29～令和元年度
 研究経費（累計額） 75,073千円
 （平成29年度：25,623千円、平成30年度24,091千円、令和元年度：25,359千円）

本研究のキーワード 容器包装リサイクル樹脂、ナノセルロース、分散、相溶化、結晶化、表面処理、凝集（抑制）、経済性

研究体制

- （1）CNF複合材製品廃材から高相容補強材の合成（国立研究開発法人産業技術総合研究所）
- （2）CNF製造廃材（脱水スラッジ）から界面結晶核剤の合成（京都大学、岐阜大学）
- （3）リサイクル樹脂の改質（コンパウンド/実用性評価）（トクラス株式会社）
- （4）リサイクル樹脂の改質（成形評価）（山口大学）

1. はじめに（研究背景等）

用語解説

- ・容リ樹脂・・・容器包装リサイクル樹脂（本研究で性能向上の主対象としたリサイクル樹脂）
- ・CNF補強樹脂廃材・・・CNF複合材製品廃材中の樹脂部材の廃材
- ・CNF脱水廃液・・・メーカーにてCNF製造時に脱水工程で排出される短繊維CNFを含む廃液
- ・補強添加剤・・・CNF補強樹脂廃材を用いて製造した容リ樹脂の補強および流動性改質用の添加剤
- ・結晶核剤・・・CNF製造時の脱水廃液スラッジ中の（低質）短繊維CNFを用いた容リ樹脂の結晶核剤

リサイクル樹脂である容器包装リサイクル樹脂（以下、容リ樹脂）は、分別回収量750千t（環境省平成30年度データより）に対し、マテリアルリサイクルは約180千t（容器包装リサイクル協会平成30年度データより）である。マテリアルリサイクルをさらに拡大するためには、材料面での課題解決が必要となる。容リ樹脂は、原料となる回収材の影響で特性の異なる複数の樹脂や、不純物が混在している。ポリプロピレン（以下、PP）やポリエチレン（以下、PE）などのお互いに非相溶な樹脂や低強度の樹脂、同じ樹脂でも流動性や融点の異なる樹脂等、混在している素材は様々である。これらが原因で、物性低下や性能のばらつき等が生じ、容リ樹脂のマテリアルリサイクルの拡大を停滞させている。これら問題の解決手段として、結晶化促進や樹脂補強性の添加剤利用や結晶構造を改質する成形条件の最適化（福岡大学・八尾ら）等、様々な容リ樹脂改質技術開発の取り組みが行われている。また、性能を改質した容リ樹脂を普及するためには、既存樹脂加工メーカーで製造・販売できる技術であることが重要である。特に、リサイクル樹脂を取り扱う樹脂加工メーカーは、中小企業も多く、新たな設備投資等の事業リスクを伴う改質技術の導入は困難である。このような背景の中、添加剤による改質は導入が容易であり、ガラス繊維やタルク等の無機フィラーを添加剤として樹脂補強する手法は広く用いられている。フィラーによる樹脂補強の技術の中で、近年、ナノセルロース（以下、CNFと記載〔セルロースナノファイバーと同義〕）が注目されており、自動車用途を中心に、急激な拡大が見込まれている（経済産業省平成25年度製造基盤技術実態等調査報告書/自動車用途CNF補強樹脂の市場規模予想：2030年27万t、環境省NCVプロジェクトによる自動車用途への実用化検証等）。

CNFは、高強度なナノ繊維、結晶核剤の役割、少ない添加量で効果発現、微細な繊維のため、透明材料にも利用できる等の従来のフィラーにはない特徴を有している。現在、CNFはバージン樹脂の補強用

途で利用が進められているが、リサイクル樹脂の補強材としても、効果は期待できる。しかしながら、CNFの普及に伴い、製造時や製品使用後の廃棄物有効利用は新たな課題となる。そこで、容り樹脂のマテリアル利用拡大とCNF複合材製品等のCNF系廃材の有効利用の両方の課題解決として、「ナノセルロース系廃材を用いたリサイクル樹脂の改質」の提案に至った。

2. 研究開発目的

本研究では、特に容り樹脂のマテリアルリサイクルの拡大を目指し、活用が進んでいない射出成形分野に対応できる改質技術の確立を目的とし、「バージン樹脂と同等以上の強度性能を発揮（材料面）」、「バージン樹脂同等以下の製造コストで改質（産業面）」、さらに、既存の樹脂加工メーカーに容易に導入できる技術することを目標とした。材料面では、CNFの樹脂補強と結晶化促進の効果による容り樹脂の強度物性向上を解決手段とした。産業面では、既存樹脂加工メーカーが保有している設備を用いた容り樹脂の改質を解決手段とした。そのためには、CNFは、容り樹脂の改質工程で簡便に添加できる添加剤形態とする必要がある。そこで、CNFを活用した添加剤の原料として既に、ある程度の加工がされているCNF複合材製品廃材を用いることとした。廃材としては、CNFを添加したPP樹脂製品の廃材を想定している。また、CNFを製造するときに発生する廃液の脱水スラッジに含まれる微細な低質短繊維CNFも活用することとした。CNFは製造時、原理的に大量の水が必要となる。そのため、製造後、輸送面や使用者側での使い勝手を考慮し、フィルタープレス等で脱水されるが、低質で微細なCNFを含んだ脱水廃液が発生する。

以上のようなCNF系廃材（CNF複合材製品廃材およびCNF製造廃材（脱水スラッジ））の利用は、今後増大が見込まれる廃棄物対策の目的もあるが、容り樹脂改質添加剤の原料としても有利な面がある。脱水廃液中のCNFは繊維長が短く、これまでの知見から、容り樹脂の結晶化促進が期待できる。CNF複合材製品廃材中には、補強効果のある繊維長の長いCNFが含まれており、既に樹脂と複合化した材料とされているため、新たにCNFの樹脂複合化工程が必要なく、添加剤製造が容易となる利点がある。普及面の課題（射出成形用途への拡大）では、これらCNF系廃材を利用した添加剤による容り樹脂の流動性向上が重要となる。容り樹脂は、原料となる包装容器樹脂の本来の流動性が低いため、リサイクルした場合も流動性は高くなり、押出成形や圧縮成形による製品への利用が中心である。射出成形は、大型の異形製品や複雑形状が可能であるが、樹脂の流動性が必要である。これらより、本研究では、CNF系廃材を利用した添加剤にて、性能、経済性および汎用性のある容り樹脂改質技術の開発が目的とする。

3. 研究開発の方法

CNF系廃材を用い、容り樹脂強度物性低下の要因である「非相溶な樹脂」と「低強度樹脂」の特性を改善し、目標とする性能（バージン樹脂同等以上の強度特性）が発揮できる2種類の添加剤（補強添加剤・結晶核剤）を開発した（利用時には両方を用いる）。また、これら添加剤を用い、目標とするコスト（バージン樹脂同等以下の製造コスト）が確保できる改質容り樹脂の製造検証を行った（図3.0.1）。サブテーマ1、2では、添加剤開発に関する基盤技術開発を行い、サブテーマ3、4では、これら添加剤を用いた容り樹脂の改質と基盤評価を実施した（図



図3.0.1 CNF系廃材を利用した添加剤による容り樹脂の改質

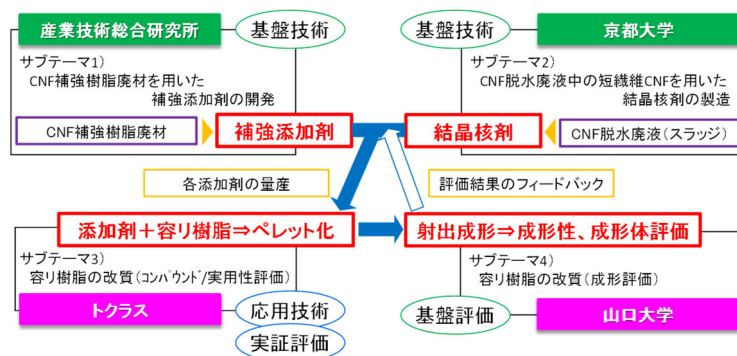


図3.0.2 各サブテーマのつながり

3.0.2)。サブテーマ3は企業担当であり、実機を用いた実証を実施した。

（１）CNF複合材製品廃材から高相容補強材の合成

原料となるCNF複合材製品廃材（以下、用語の区分のため“CNF補強樹脂廃材”と記載）に含まれるCNF量は1～5%と想定しており、新たなCNFの添加等は行わないため、容り樹脂改質用添加剤中に含まれるCNFも同量となる。改質用添加剤の容り樹脂への添加量は、コストやその他性能に与える影響を低減するため、最大10%程度と想定している。そのため、容り樹脂を0.5%（5%×10%）以下の少量のCNF量で補強する必要がある。少量のCNFで高い補強効果を得るためには、CNFが容り樹脂中に均一に分散し、かつ容り樹脂とCNFを化学的に結合（高相容）させる必要がある。

本サブテーマでは、CNF補強樹脂廃材に含まれる樹脂を改質し、均一分散と化学的結合力を高める機能を付与した高相容補強材（以下、用語の区分のため“補強添加剤”と記載）の開発を行った。容り樹脂にCNFを均一分散させるためには、補強添加剤の流動性が、容り樹脂より高いことが必要である。そこで、樹脂改質用の過酸化剤を用い、CNF補強樹脂廃材中の樹脂成分を低分子化することで、流動性を向上させる改質を実施した。ただし、容り樹脂は様々な流動性の樹脂が混在しているため、混在が想定される最も流動性の高い樹脂（包装材に用いられる低密度PE等）以上の流動性（MFR=100g/10min以上：MFRは、流動性の値）を目標値とした。また、CNFと容り樹脂の化学的結合形成においては、CNF補強樹脂廃材中の樹脂に、無水マレイン酸をグラフト化（結合する官能基の導入）して、CNFと化学的結合（エステル結合）する接点を作り、容り樹脂とCNFをつなぐ役割を有した樹脂に改質する開発を行った。結合する官能基の導入割合が多いほどCNFとの結合力が高くなるため、官能基の導入割合を目標値とした（グラフト率=1%以上（汎用の接着性樹脂と同等以上）：グラフト率はCNF補強樹脂中の樹脂分子に無水マレイン酸が導入される割合）。ここで、過酸化剤は、CNF補強樹脂廃材中の樹脂を低分子化する役割に加え、無水マレイン酸を樹脂分子中に導入する働きも有するため、低分子化とグラフトは同時の反応となる（図3.0.3）。

また、この補強添加剤を実際の樹脂加工メーカーが所有する製造設備を用いて量産試験を行い、製造コスト評価も実施した。

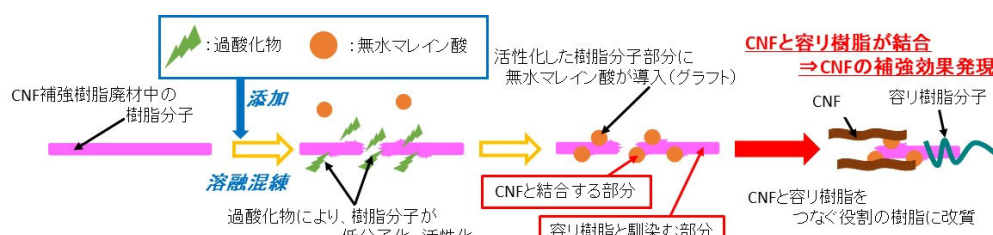


図3.0.3 CNF補強樹脂廃材中の樹脂部の改質モデル図

（２）CNF製造廃材（脱水スラッジ）から界面結晶核剤の合成

CNF脱水廃液中には、容り樹脂の結晶化促進が期待できる低質の短繊維のCNFが含まれている。しかしながら、短繊維CNFの濃度は、1%以下であり、脱水廃液やスラッジ中から容易には抽出できない。また、CNFを容り樹脂に添加するためには、脱水・乾燥工程が必要となる。しかし、脱水廃液より抽出したCNFは微細であり、CNFの本質的性質からCNF同士が凝集しやすい。凝集したCNFは表面積が低下し、結晶化促進効果は低下する。したがって、脱水廃液より効率的に短繊維のCNFを抽出し、かつ結晶化促進効果のある形状を維持した状態で容り樹脂に添加することが重要となる。本サブテーマでは、脱水廃液中から短繊維CNFの効率抽出と凝集抑制できるCNF（脱水廃液中の）表面処理技術の開発を行った。さらに、抽出したCNF単体では、容り樹脂への添加は困難であるため、粉末樹脂を用いて樹脂と複合化（コンパウンド化）した添加剤（以下、結晶核剤）の製造開発も行った（図3.0.4）。開発の目標は、CNF製造現場にて、簡便な工程でCNF脱水廃液から短繊維のCNFを抽出でき、かつ、容り樹脂添加の際に凝集を抑制できるCNFの表面処理技術の確立

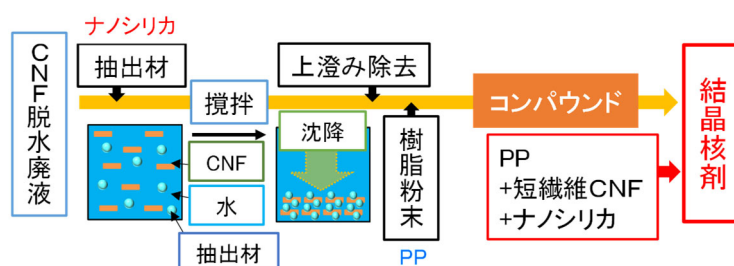


図3.0.4 CNF脱水廃液から結晶核剤の製造モデル

とした。CNFの抽出材として、CNFと表面電位が異なるナノシリカを利用し、静電的効果でナノシリカがCNF表面に吸着させてCNFの分離を行った。また、ナノシリカはCNFに比べ、凝集力が低いため、ナノシリカでの表面処理は、樹脂との複合化において凝集抑制にも寄与する。さらに、実用化に向けて、量産検証と製造コスト評価を分担機関と共同で実施した。

(3) リサイクル樹脂の改質 (コンパウンド/実用性評価)

一般的に、添加剤を用いた容り樹脂の改質では、コンパウンド工程 (容り樹脂を加熱溶解し、添加剤を混練する工程) が製品の性能に大きく影響する。サブテーマ3では、サブテーマ1 (補強添加剤) およびサブテーマ2 (結晶核剤) で種々の条件で作製した添加剤と容り樹脂のコンパウンドを実施し、コンパウンド製造における生産性と、改質容り樹脂コンパウンドの性能評価を実施した。これらコンパウンドの生産性結果に基づき、製造方法の最適化も実施した。また、サブテーマ4と連携し、改質容り樹脂の強度目標が達成できる配合条件を明らかにし、さらにコンパウンドの量産を行い、経済性の評価を実施した。また、量産したコンパウンドを用い、出口用途を想定した実製品の製造実証から、実用化に向けたシナリオの構築も行った。なお、生産性や流動性等のコンパウンド特性の評価においては、添加剤の製造条件が及ぼす影響を明らかにし、サブテーマ1、2にフィードバックした。

(4) リサイクル樹脂の改質 (成形評価)

容り樹脂のマテリアルリサイクル利用の拡大には、射出成形を用いて製品製造できることが重要である。サブテーマ4では、サブテーマ3で作製した各種条件で製造した添加剤を用いて改質した容り樹脂コンパウンドを用いて射出成形体を作製し、強度性能を評価した。この評価結果より、各種添加剤やコンパウンド条件が成形体性能に及ぼす影響を明らかにし、各サブテーマにフィードバックした。また、本研究では、各種添加剤の組合せや他素材との融合等の配合により特徴ある特性付与が期待できるため、用途展開を目指した成形評価も実施した (従来型の無機フィラー添加容り樹脂の性能向上)。なお、射出成形はコンパウンド化したペレット状の原料を用いるため、成形評価は、サブテーマ3と連携して実施した。

4. 結果及び考察

本研究では、「バージン樹脂同等以上の性能、同等以下のコストとなる容り樹脂の改質」と「既存樹脂加工メーカーにて、製造および製品利用が容易に導入できる」ことを全体目標としている。この目標達成のため、各サブテーマで個別の課題 (サブテーマ目標) を設定した。これら各サブテーマの目標達成により、全体目標を達成し、容り樹脂のマテリアルリサイクル拡大につながる容り樹脂改質技術を確認した (図4.0.1)。

	平成29年度	平成30年度	令和元年度
補強添加材	CNFの均一分散 流動性 (MFR ²): 100g/10min 以上⇒536g/10min	CNFと容り樹脂の結合 CNFと結合する接点の割合 (グラフト率 ²): 1.0%以上⇒1.7%	補強添加剤の量産 製造条件確立 ～汎用設備での量産
結晶核剤	核剤効果のメカニズム解析 短CNFによる結晶化促進 効果を確認	廃液より効率的抽出 (脱水) 簡易・効率抽出・凝集抑制 となるCNF表面処理法確立	結晶核剤の量産 製造条件確立 ～汎用設備での量産
改質容り樹脂	ペレット化条件の確立 添加剤の配合評価～目標性能を確保する製造条件の確立 +射出成形ができる流動性確保 (MFR: 10g/10min以上)	改質容り樹脂ペレットの量産 押出成形機 (汎用設備) での 量産	改質容り樹脂ペレットの量産 押出成形機 (汎用設備) での 量産
	汎用射出成形機での成形～改質効果のメカニズム検証⇒(射出成形による実製品試作)		

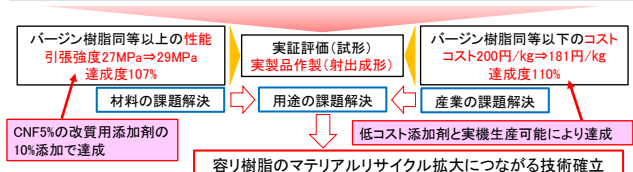


図4.0.1 各サブテーマの成果概要と全体目標達成度

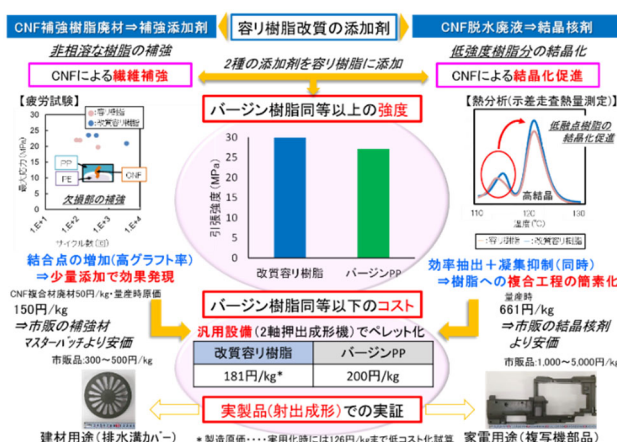


図4.0.2 研究結果全体

図4.0.2は本研究結果の全体を示す。CNF系廃材から、容り樹脂強度物性低下の課題を解決する添加剤を作製し、容り樹脂の改質を実施した。改質方法は、CNF補強樹脂廃材を用い、容り樹脂の非相溶な

樹脂を補強する添加剤(補強添加剤)ならびに、CNF脱水廃液を用い、容り樹脂の低強度樹脂分を結晶化する添加剤(結晶核剤)を各々作製し、容り樹脂に添加した。この結果、容り樹脂の強度物性低下となる2つの課題を解決できたことで、バージン樹脂同等以上の性能が確保された。また、この改質を汎用設備で実施することで、バージン樹脂同等以下の製造コストを実現した。この改質容り樹脂製造方法を用い、量産試作を行った。補強添加剤においては目標以上の流動性を確保し、容り樹脂の流動性向上の効果もあり、実製品(複写機部品と排水溝カバー)で射出成形の実現に至った。さらに、これら添加剤は、コンパウンドの生産性を高める可能性も示された。

(1) CNF複合材製品廃材から高相容補強材の合成

CNF補強樹脂廃材に、過酸化化物と無水マレイン酸を添加し、コンパウンド(190℃で樹脂を溶融し混練)を行い、CNF補強樹脂廃材中の樹脂部分を改質した補強添加剤の開発を実施した。過酸化化物は、ポリマーの低分子化のみならず、無水マレイン酸が樹脂分子へ反応(グラフト化)するための開始剤としての役割も果たす。過酸化化物による、CNF補強樹脂廃材中の樹脂成分の低分子化は、流動性を向上させ、容り樹脂中へのCNFの均一分散につながる。また、過酸化化物の添加は同時に、廃材中の樹脂成分への無水マレイン酸の導入を誘導し、CNFと結合する官能基を持たせることができる。これらのことから、本サブテーマでは、表4.0.1に示す流動性と無水マレイン酸の導入割合を目標値とした。

表4.0.1 本サブテーマの目標値

性能	目標値	備考
流動性	MFR=100g/10min以上	MFRは、流動性を示す数値で、値が高いほど、流動性が高いことを表す。目標値は、容り樹脂中に含まれると想定される最大の流動性樹脂分(包装材等に用いられる低密度ポリエチレン等)より高い流動性とした。
CNFと化学的に結合する無水マレイン酸の導入(グラフト化)割合	グラフト率=1%以上	グラフト率は、無水マレイン酸による改質レベルを表す値で、高いほど、CNFと化学的に結合(エステル結合/相溶化)する官能基の割合が大きい。目標値は、本製造方法と同じ方法で作られた汎用の改質樹脂(酸変性樹脂/接着性樹脂)の高グラフト製品と同等以上とした。

これら目標値を達成するために、過酸化化物の種類、添加量、コンパウンド時の混練条件を検証した結果、少量のCNFで高い補強効果が発現する補強添加剤の製造条件を確立した。本研究では、CNF補強樹脂廃材は市場に流通していないため、実際の樹脂関連設備を用いてモデルCNF補強樹脂廃材を製造して、試験に供した。モデルCNF樹脂補強廃材は、原料の異なるCNF(木粉由来、パルプ由来)を用い、CNF添加量については1%および5%としてポリプロピレン樹脂と複合化させて製造した。過酸化化物による低分子化(流動性向上)においては、混練時間等のコンパウンド条件よりも、過酸化化物の添加量や種類の影響が大きいことが確認された。これらの評価結果に基づき絞り込んだ低分子化条件にて、無水マレイン酸のグラフト化条件を検討した。表4.0.2には、各種条件において製造した補強添加剤の特性を示す。すべての条件で目標(MFR=100g/10min以上、グラフト率=1%以上)を達成した。

表4.0.2 補強添加剤の性能

CNF補強樹脂中のCNF量		過酸化化物種類		MFR (g/10min)	グラフト率 (%)
パルプ由来CNF	木粉由来CNF	カヤヘキサAD-40C	カクミルD-40C		
5%		○		715	1.30
1%		○		536	1.45
	5%	○		492	1.42
	1%	○		644	1.52
1%			○	380	1.71
	1%		○	1080	1.73
カヤヘキサAD-40C、カクミルD-40C：化薬アクゾ社製					

図4.0.3には、補強添加剤(パルプ由来CNFを用いて製造したモデル廃材を利用)のグラフト率と、

この補強添加剤により改質した容り樹脂成形体の引張強度との関係を示した。無水マレイン酸がグラフトされていない補強添加剤を添加した改質容り樹脂成形体と比較し、無水マレイン酸がグラフトされることで強度物性が向上し、グラフト率が高くなることで、さらに補強効果は向上した。この傾向は、木粉原・料CNF添加のCNF補強樹脂廃材を用いた補強添加剤でも同様であった。これらの結果から、CNF補強樹脂廃材を原料として、容り樹脂を補強できる補強添加剤の製造技術を構築することができた。

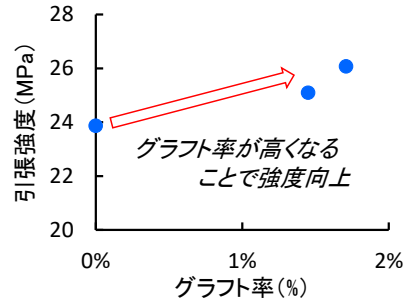


図4.0.3 グラフト率と引張強度の関係

構築した製造条件にて、2軸押出成形機を用い補強添加剤の量産試作を行った。用いた2軸押出成形機は、樹脂加工メーカーにおける汎用の製造装置である。補強添加剤は、過酸化処理により、流動性が大きく向上しているため、流出等の防止のため押出成形機の軸受け等の接合部等の密閉性は必要であったが、汎用の設備で製造できることは実証できた。この量産結果を踏まえ、小規模生産と大規模生産、使用するCNF補強樹脂廃材の原価の違いで製造コスト評価を実施した（表4.0.3）。汎用的に用いられている接着性樹脂（酸変性樹脂／マレイン酸グラフト化樹脂）のコスト（1000円/kg程度）と比較しても安価なコストで製造可能なことが示された。一般的な酸変性樹脂は、分子量の小さいPP等の樹脂にマレイン酸をグラフト化させて製造するが、低分子量のため、粉末状等の形状となる。本研究の結果では、廃材が含有しているCNFにより連続での押出成形が可能であるとともに、ペレット状での保形性が向上し、特殊なダイスや引き取り装置を使用すること無く、一般的な方法で成形（ペレット化）できたことが、低コスト化に貢献した。また、サブテーマ3にて、開発して補強添加剤を使用した改質容り樹脂の製造コスト試算を実施し、改質材料の性能とともにコスト面でも実効性があることが示された。

表4.0.3 コスト評価（補強添加剤の製造）

	本研究で量産した設備における製造コスト (生産量約20t/年)		スケールアップした設備における製造コスト (生産量約1000t/年)	
	CNF複合材廃材を使用した場合 (廃材価格：100円/kg)	バージン材料を使用した場合 (原料価格：436円/kg)	CNF複合材廃材価格 100円/kgの場合	CNF複合材廃材価格50 円/kgの場合
変動費	177.6円/kg	506.6円/kg	177.6円/kg	128.6円/kg
固定費	358.8円/kg	358.8円/kg	20.8円/kg	20.8円/kg
製造コスト	536.4円/kg	865.4円/kg	198.4円/kg	149.6円/kg

(2) CNF製造廃材（脱水スラッジ）から界面結晶核剤の合成

CNFには樹脂の結晶化を促進する効果はあることは知られているが、主に高強度の樹脂複合化材料の開発において得られた知見であり、微細なCNFの結晶化への効果に関しては、参考とするデータが

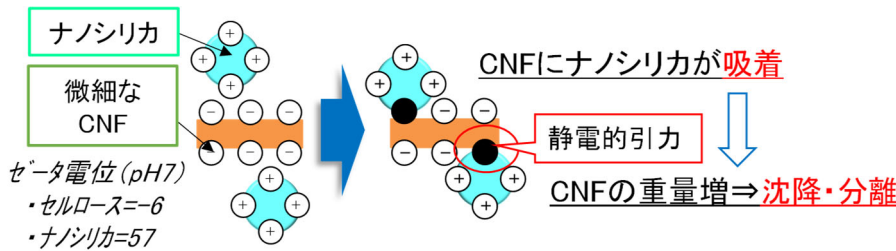


図4.2.10 ナノシリカによる短繊維CNF抽出モデル

少ない。そこで、モデル試験として繊維長の異なるCNFを用いて評価を実施した結果、CNFの繊維長が短くなるほど、結晶化促進効果が認められた。これらのことから、本研究の対象としているCNF製造時の脱水廃液スラッジ中のCNFは、結晶化を促進する造核剤として適していることが確認された。本研究では、事業としてCNFを製造しているメーカーの生産現場で排出される実際の廃液を用いることとしたが、遠心分離でCNFを濃縮・抽出して評価した結果、短い繊維であることを確認している。

CNF脱水廃液中から、短繊維CNFを効果的に抽出する方法として、本研究では、ナノシリカをCNF表面処理剤として用いて抽出する方法を検討した。ナノシリカは、CNFと表面電位が異なり、混合するとCNF

表面に吸着する。さらに、その効果によりCNFの見かけ上の重量が増加することで、沈降し、脱水廃液中からCNFを分離することができた（図4. 2. 10）。

ナノシリカの種類や添加量を変えて抽出効率を評価した結果、液体状（分散体）のナノシリカを添加することで、攪拌のみで、短時間（2～20分程度）で分離することができた。さらに、ナノシリカによりCNF表面が被覆されることで（図4. 2. 11）、CNFの凝集性が抑制され（CNFは本質的に高凝集性）、簡便な工程で、樹脂と複合化でき、利用性の高い結晶核剤を製造することができた。これらの結果より、ナノシリカは、効率的抽出と凝集抑制の双方を兼ね備える表面処理剤であることが実証でき、容リ樹脂の改質に用いることのできる結晶核剤を製造することができた。

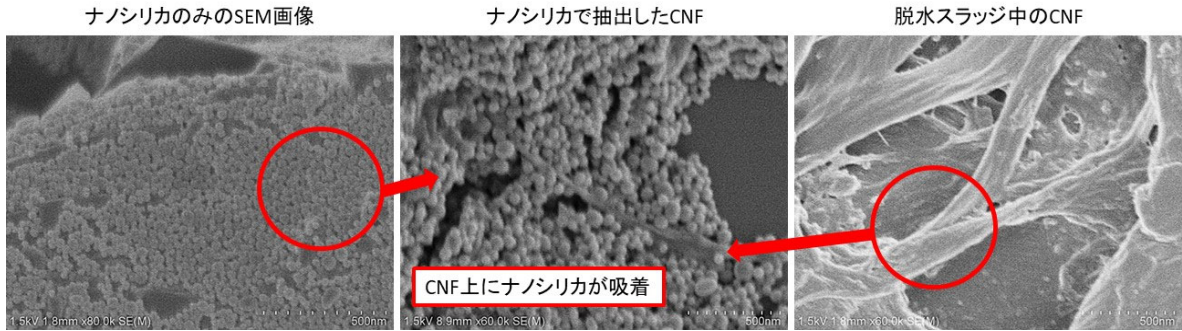


図4. 2. 11 ナノシリカによるCNFの表面処理

ナノシリカを添加して脱水廃液から抽出したCNFは、凝集性が低くなっており、この効果を利用し、汎用の樹脂加工装置であるヘンシェル型ミキサを用い結晶核剤の量産試作を実施した。その結果、凍結乾燥等の特殊な乾燥工程を経ること無く、容易に脱水・乾燥して結晶核剤が製造できることを実証できた。この結晶核剤を容リ樹脂に添加し、性能評価を行った結果、結晶化促進による強度特性の向上が認められた。

以上の結果より、ナノシリカを混合するだけの簡便方法で脱水廃液からCNFを抽出して結晶核剤に転換できるCNF表面処理技術を構築できた。

また、量産試作の結果を基に、製造コストを試算した結果（表4. 0. 4）、市販の核剤（1, 000～5, 000円/kg）より安価に製造できることが確認された。これは、ナノシリカを用いたCNF表面処理により、効率的抽出と簡便な工程での結晶核剤製造が実現した成果である。なお、サブテーマ3において、結晶核剤を利用した場合の改質容リ樹脂の製造コスト試算を実施したが、バージン品を用いた小規模生産においても、目標とする改質容リ樹脂コスト目標（バージン樹脂同等〔200円/kg〕以下のコスト）を達成可能であることが示された。

表4. 0. 4 結晶核剤製造コスト試算

	小規模生産による製造コスト（29t/年）	中規模生産による製造コスト（576t/年）
変動費	560円/kg	560円/kg
固定費	535円/kg	101円/kg
製造コスト	1095円/kg	661円/kg

（3）リサイクル樹脂の改質（コンパウンド/実用性評価）

容リ樹脂に補強添加剤（サブテーマ1）と結晶核剤（サブテーマ2）を添加して溶融混練を行い、改質容リ樹脂のコンパウンド製造特性および製造されたコンパウンドの物性評価を行った。コンパウンド製造時、補強添加剤および結晶核剤を添加することで、混練機の成形トルクが低くなった。このことは、吐出量を増加させることができ、生産性を向上させることができた。成形トルクが低下した要因としては、高流動性の補強添加剤を加えたこと、およびコンパウンド（混練）により押出機中でCNFが配向し、流動性が低くなったことが考えられた。表4. 0. 5には、補強添加剤および結晶核剤を添加した改質容リ樹脂コンパウンドの流動性（MFR）を示した。補強添加剤および結晶核剤を添加することで、MFRは向上し、補強添加剤単体、結晶核剤単体よりも、両者を添加することでさらに向上した。両者の添加では、他の単体添加系と比較してCNF量および添加する樹脂量も増加しており、流動性向上に寄与した

と考えられる。容り樹脂は、包装容器廃材が主原料で、これらはMFRの低い樹脂が中心であるため、容り樹脂そのもののMFRは比較的低くなり、射出成形による製品製造で望ましいとされるMFR10g/min以上には届いていない。そのため、MFRの低い容り樹脂は、汎用的に射出成形に用いられる原料ではなく、特に射出成形製品の強みが生かせる大型サイズや複雑形状の射出成形には利用が困難であった。しかしながら、補強添加剤と結晶核剤を用いた改質容り樹脂の流動性は、未改質の容り樹脂よりも2倍近く向上し、サブテーマ4で報告するとおり、強度物性も向上することから、射出成形用途への拡大が期待できる成果となった。

表4.0.5 改質容り樹脂の流動性 (MFR)

容り樹脂	補強添加剤	結晶核剤	MFR
100	—	—	5.7g/10min
95	5	—	9.6g/10min
95	—	5	7.2g/10min
90	5	5	11.4g/10min

これまでに得られた結果に基づき、樹脂加工メーカーで実際に用いられている2軸押出成形機を用いて改質容り樹脂コンパウンドの量産評価を実施した。補強添加剤および結晶核剤は、ペレット化し混練時の添加を容易にしているため、既存樹脂加工メーカーが所有する汎用の押出成形機にて製造が可能となった。また、生産性に関しても、通常のコンプound製品の生産時と同一条件で実施することができ、製造コストの低減も実現した。表4.0.6には、量産試作結果を基に試算した改質容り樹脂コンパウンドの製造コストを示す。少量生産（50kg/時間）においても、目標であるバージン樹脂同等以下（200円/kg以下）の製造コストを実現している。さらに、バージン材を原料に用いた補強添加剤や結晶核剤を添加した容り樹脂においても、目標とする製造コストを達成している。これら結果より、中小の樹脂加工メーカーでも改質容り樹脂は実用化可能であることが確認された。

表4.0.6 改質容り樹脂の製造コスト試算（原価）

添加剤原料 (補強添加剤、結晶核剤)	事業初期・少量生産（50kg/時間）		量産（150kg/時間）
	廃材	バージン	廃材
変動費	143.8円/kg	161.9円/kg	98.8円/kg
固定費	36.7円/kg	36.7円/kg	27.7円/kg
製造コスト	180.5円/kg	198.6円/kg	126.4円/kg

CNF補強樹脂廃材の発生量は、CNFの普及と本格的な事業拡大と予測されている2030年度以降からと考えられる。本研究は新規技術開発であるため、成果を大きく普及させるためには、事業拡大までに、製品に応用できることを実証することが重要となる。そこで、既存の樹脂加工メーカーが普段の事業で活用している製造設備を用いて容り樹脂の改質が可能であること要点とし、2030年までの事業計画を策定した。図4.3.6の緑線は、廃材の発生量に対して改質できる容り樹脂量（市場から供給可能な量）を示している。2030年までは、使用済み廃材ではなく、CNF補強樹脂製品の製造段階で発生するロス材の使用も想定している。ただし、小規模生産となる。ここで、小規模生産において付加価値を生むためには、内作による自社消費が適している。さらに、容り樹脂ニーズはあるが、様々な課題で導入できていない分野に対して、本研究の成果を活用することで用途展開が進む製品群の構築も重要である。そこで、初期の導入分野として、建材分野で活用されているウッドプラスチックについて検証した。ウッドプラスチックは容り樹脂を原料として利用しているが、容り樹脂単独では、強度等が不足するため、バージン樹脂と混合し使用されている。本研究成果を活用することで、材料の強度特性が向上すれば、既に容り樹脂を活用している分野のため、導入は早いと考えられる。次のステップとしては住宅設備部材を想定した。住宅に使用される樹脂部材は、下地や接合用など色等の外観が重要ではない系も多い。そのため、強度等の性能がクリアできれば、必ずしもバージン樹脂を利用する必要がない。ウッドプラスチックや住設部材は、市場は限定されているが、実用化できれば、本研究成果の有効性を実証することができる。技術の応用分野の拡大に向けた最終ステップとしては、住設部材への適応範囲の拡大と家電系部材をターゲットとすることで、市場での普及を図る。住宅や家電産業分野では、容り樹脂の活用な

どの環境貢献度は企業のイメージアップとしても重要であり、普及の後押しとなる。また、特に家電部材は、少量多品種であるため、小スケールでの導入も障壁は少ない。さらに、家電部材は、樹脂化が進んでおり、一部の部材への導入実績があれば、他部材への発展も期待できる。以上のように、本研究の成果は、小規模生産から導入でき、さらなる拡大・大規模生産に向けた事業戦略に合致するものである。図4.0.4の青線は、これら戦略をもとにした販売数量となる。

改質容り樹脂の利用において、CO₂排出量の削減は重要である。改質容り樹脂による、バージン樹脂の代替は、0.37kg-CO₂/kgの削減となる。本研究成果を、全ての容り樹脂に展開できた場合、最大20万t-CO₂/年のCO₂排出量に寄与できる。また、将来的なCNF補強樹脂廃材の発生量から、容り樹脂以外にも展開が可能で、PP廃材や海外への技術展開まで想定すると、CO₂排出量削減のポテンシャルは130万t-CO₂/年となる。

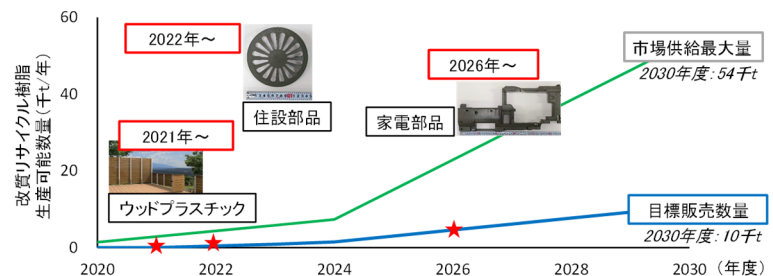


図4.0.4 2030年までの事業計画

(4) リサイクル樹脂の改質（成形評価）

本研究では、容り樹脂の応用性の観点で主要な課題である強度物性の低下に対して、2つの面から解決できる技術（添加剤）開発を実施した。添加剤としては、補強添加剤および結晶核剤を開発し、容り樹脂の改質技術として応用できることを実証した。改質した容り樹脂については、射出成形により試験体を作製し、疲労試験を実施した。補強添加剤においては、疲労試験の結果より、PPとPE等の非相溶の樹脂系を補強し、結晶核剤については、熱分析（DSC：示差走査熱量測定）の結果より、容り樹脂中の低融点樹脂分の結晶化を促進し、これら効果により強度が向上した。これら2つの添加剤を同時に用いることで、目標性能（バージン樹脂同等 [27MPa] 以上の強度）を達成した。サブテーマ3において、流動性の向上を確認しており、タルク等の汎用無機フィラーを補強用添加剤として用いた系では、強度物性と流動性の両方が向上する事例は無く、従来にない改質技術と考えられる。

さらに、本研究成果は、強度と流動性の向上等の特徴から、単純な容り樹脂の改質以外にも、現行のフィラー補強容り樹脂への応用も期待された。樹脂を補強する手法として、従来からタルク等の無機フィラーによる補強が行われている。無機フィラーは、比重が大きいため、最終製品の重量が増加し、さらに、流動性の低下も発生する。また、硬質の無機物であるため、成形機等の設備部材の摩耗も課題となっている。そのため、流動性の低い容り樹脂において、従来型の無機フィラー補強は、さらに流動性を低下させ、射出成形が困難となっていた。そこで、本研究の成果である、補強添加剤および結晶核剤の流動性向上効果を、代表的無機フィラーの1つであるタルクを用いた補強容り樹脂に適用した。表4.0.7には、検証した配合とその性能を示す。

表4.0.7 タルク補強容り樹脂の配合と物性

配合					物性				
バージン樹脂	容り樹脂	タルク	補強添加剤	結晶核剤	MFR g/10min	曲げ強度 MPa	弾性率 GPa	伸び %	衝撃強度 kJ/m ²
80	—	20	—	—	—	46.9	0.92	243.2	2.33
—	80	20	—	—	4.5	34.2	0.78	261.1	3.16
—	70	20	5	5	7.9	46.2	0.97	33.4	3.72
—	80	10	10	—	11.6	42.6	0.84	66.5	3.50

容り樹脂にタルクのみを添加すると、流動性は低下するが（容り樹脂MFR=5.7g/10min：表4.4）、開発した補強添加剤を添加することで、タルク添加容り樹脂の流動性は射出成形できるレベルであるMFR=10g/10min以上まで向上することが確認された。また、タルク補強容り樹脂に、補強添加剤および

結晶核剤を添加することで強度物性が向上することを確認した。補強添加剤は、マレイン酸がグラフト化されており、CNFと容り樹脂の相溶性を高める働きを有しているが、タルクのような無機フィラーとの相溶性の改善効果があるとされている。これらのことから、タルク補強容り樹脂の性能が向上した結果は、タルクと容り樹脂の相溶性改善によっていると考えられる。これら結果を受け、タルク添加改質容り樹脂を量産試作し、実機での実製品が製造できることを実証した（図4.4.14）。

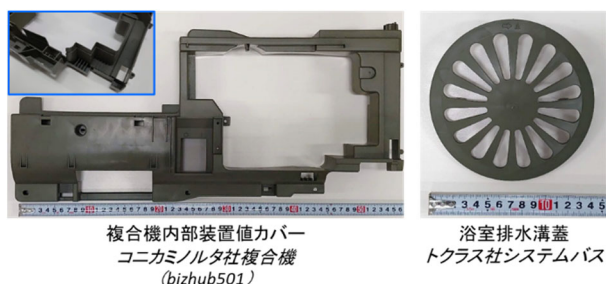


図4.4.14 射出成形による実製品の試作

5. 本研究により得られた主な成果

（1）科学的意義

CNFは少量添加でも高い樹脂補強効果が発現することが特徴であるが、本研究成果では、容り樹脂に対し、僅か0.05%のCNF添加量でも強度向上が認められた。これは、CNFの補強理論より高い効果であり、単なる繊維補強以外として、結晶化促進の効果が大きいと考えられる。また、容り樹脂は、複数の樹脂が混在しているため、樹脂同士が分子レベルで接着できないために発生した欠陥（本研究では、PPとPE等の非相溶の樹脂部分と推定）を優先的に補強した可能性も考えられる。前者の成果は、バージン樹脂の物性向上としての応用も期待できる。後者の成果は、包装容器回収材よりも、さらに多種多様な樹脂が混在するリサイクル材への適応も可能になると考えられる。また、流動性と補強を同時に実現している点は、汎用のフィラーや添加剤にはない成果であり、従来の補強と流動性の相反する特性から導入に限界があった分野へも応用可能である。

これまで、CNFの利用性を高めるための表面処理は色々提案されているが、本研究によるナノシリカによるCNF表面処理技術は、簡便な工程で実施可能であり、産業導入しやすい技術である。本研究では、CNFの抽出とともにCNFの凝集抑制も達成し、CNFを活用する他分野への応用も考えられる。

（2）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

環境省のプラスチック資源循環戦略のマイルストーンは、「2030年までに容器包装の6割をリユース・リサイクル」、「2035年までに使用済みプラスチックを100%リユース・リサイクル」とされている。容り樹脂にてマテリアルリサイクルされていない回収材は57万tあり、PP系廃材まで拡大すると145万tとなる。本研究成果は、改質材の性能や経済性、汎用性だけでなく、今後のCNFの普及により発生が想定されるCNF系廃材の量から、最大350万tのリサイクル樹脂の改質が可能となり、前述のマイルストーンに貢献できる成果である。また、本研究成果は、中小樹脂加工メーカーでも簡便に導入できる技術であり、国内だけでなく、新興国の樹脂加工メーカーへの技術供与も容易である。この利点を活かせば、環境省海外展開戦略のリサイクルプロセス最適化の政策推進にも貢献できる。

CNFは、省庁連携で普及を進められており、様々な分野での普及が予想されている。しかしながら、リサイクルを前提とした取り組みは少ない。本研究成果は、今後のCNF利用製品のさらなる発展にも貢献すると考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況

流動性向上と補強の両立やナノシリカによる低濃度CNFの分離・凝集抑制については、従来にはない知見である。これら成果は、実用化時においても技術の裏付けとなる。本研究開発は、企業の製品開発の推進を中心としているため、今後、論文・特許については、当該事業参画企業および連携企業の事業化計画を考慮して検討する。また、国民との科学・技術対話においては、エコプロダクツ2018にて環境省が主催する環境研究総合推進費事業紹介のブースにて本研究の紹介を実施した。

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) S. NIWA, T. OGAWA, S. OGOE, Y. TERAMOTO: Polymer 185, 121963 (2019), Wetting and localization of compatibilizers in biocomposites: A nanoscale evaluation and effects on physical properties

(2) 主な口頭発表（成果の公表／学会・セミナー等）

- 1) 寺本好邦、2017年、第5回高機能プラスチック展
- 2) 伊藤弘和、2017年、とくしま高機能素材活用促進フォーラム
- 3) 寺本好邦、2017年、岐阜大学産学連携フェア2017
- 4) 寺本好邦、2017年、岐阜県立大垣北高等学校スーパーグローバルハイスクール
- 5) 遠藤貴士、2018年、石川県次世代サイン業育成講座新技術セミナー
- 6) 伊藤弘和、2018年、国際ナノセルロースシンポジウム
- 7) 伊藤弘和、2018年、日本ゴム協会第53回夏期講座
- 8) 遠藤貴士、2018年、エコプロダクツ
- 9) Hanis Balqis、合田公一、大峠慎二他、2019年、ナノ繊維・粒子添加複合材料研究に関する若手研究者・学生セッション2019

7. 研究者略歴

研究代表者

遠藤 貴士

広島大学大学院理学研究科博士課程終了、博士（理学）、

現在、（国研）産業技術総合研究所機能化学研究部門セルロース材料グループ・研究グループ長

研究分担者

- 1) 岩本 伸一郎

東京大学大学院農学生命科学研究科博士課程修了、博士（農学）、

現在、（国研）産業技術総合研究所機能化学研究部門セルロース材料グループ・主任研究員

- 2) 伊藤 弘和

岐阜大学農学部卒業、博士（農学）、

現在、産業技術総合研究所機能化学研究部門セルロース材料グループ・主任研究員

- 3) 寺本 好邦

京都大学農学研究科博士後期課程修了、博士（農学）、現在、京都大学農学研究科准教授

- 4) 山内 恒生

岐阜大学連合農学研究科博士課程修了、博士（農学）、現在、岐阜大学応用生物科学部助教

- 5) 大峠 慎二

大阪大学工学部卒業、現在、トクラス株式会社事業開発部WPC推進室・室長

- 6) 合田 公一

広島大学大学院工学研究科博士課程前期修了、工学博士、現在、山口大学工学部教授

II. 成果の詳細

II-1 サブテーマ1 CNF複合材製品廃材から高相容補強材の合成

国立研究開発法人産業技術総合研究所

機能化学研究部門 セルロース材料グループ 遠藤 貴士

機能化学研究部門 セルロース材料グループ 岩本 伸一朗、伊藤 弘和

平成29(開始年度)～令和元年度研究経費(累計額)：50,847千円(研究経費は間接経費を含む)
(平成29年度：17,857千円、平成30年度：15,892千円、令和元年度：17,098千円)

[要旨]

容器包装リサイクル樹脂(以下、容リ樹脂)の「非相溶な樹脂の混在¹⁾」による強度低下を解決するために、ナノセルロース(以下、CNFと記載[セルロースナノファイバーと同義])で補強する機能性の添加剤(以下、補強添加剤)の開発を行った。補強添加剤の原料として、今後、発生量の増大が予想されるCNFと樹脂の複合製品の廃材(以下、CNF補強樹脂廃材と記載)を用い、容リ樹脂へCNFを均一分散させ、かつ容リ樹脂とCNFとを化学的に結合させる技術の開発を進めた。その結果、容リ樹脂の強度を向上できる安価な補強添加剤の製造技術を確立した。さらに、開発した補強添加剤は、容リ樹脂の流動性向上にも効果が認められ、今まで展開が困難であった射出成形用途にも活用でき、マテリアルリサイクルの拡大にも寄与する結果であった。なお、補強添加剤を用いて改質した容リ樹脂の製造コストおよび流動性向上に関しては、サブテーマ3で、容リ樹脂の強度向上に関しては、サブテーマ4で報告する。

[キーワード]

ナノセルロース(CNF)、補強、分散、流動性、相溶化

1. はじめに

用語解説

- ・容リ樹脂・・・容器包装リサイクル樹脂(本研究で性能向上の主対象としたリサイクル樹脂)
- ・CNF補強樹脂廃材・・・CNF複合材製品廃材中の樹脂部材の廃材
- ・CNF脱水廃液・・・メーカーにてCNF製造時に脱水工程で排出される短繊維CNFを含む廃液
- ・補強添加剤・・・CNF補強樹脂廃材を用いて製造した容リ樹脂の補強および流動性改質用の添加剤
- ・結晶核剤・・・CNF製造時の脱水廃液スラッジ中の(低質)短繊維CNFを用いた容リ樹脂の結晶核剤

リサイクル樹脂の中で、容リ樹脂は強度低下の課題がある。その解決方法として、フィラー添加による樹脂補強が挙げられる。フィラーとしては、ガラス繊維やタルク等無機系の素材が多く、添加により流動性の低下や金型や設備部材の摩耗等の課題が派生する。樹脂の繊維補強技術の一つとして、近年、CNFが注目されている。CNFは、超微細かつ高強度なナノ繊維で、繊維補強だけでなく、結晶化の促進など、従来のフィラーにはない特性が期待される。今後、市場拡大が想定されるCNF複合材製品からの廃材の活用は資源循環の観点からも意義がある。しかし、CNF系廃材を利用した容リ樹脂改質技術の実用化を促進するためには、改質した容リ樹脂の性能やコストに加え、既存の樹脂加工メーカーで容易に対応できる技術を提案することが重要となる。

CNF系製品に用いられているCNF補強樹脂(以下、樹脂の観点からの研究のため用語区分から、CNF複合材製品はCNF補強樹脂と記載)は、今後、自動車用途を中心に拡大が見込まれ、2030年度には、27万t/年になると予想されている²⁾。このCNF利用の拡大は、使用済み廃材や製造工程内で発生するCNF複合材端材の有効利用も必要とする。CNF補強樹脂の物性は高いため(サブテーマ4にて補足)、廃材であ

っても、その利用材料は高い性能が期待される。しかし、付加価値のあるリサイクル用途を見出さなければ、分別回収は進展しない。

そこで、本サブテーマでは、CNF補強樹脂廃材を原料に、容り樹脂の強度不足の原因であるポリプロピレンとポリエチレンのような非相溶な樹脂を、CN系F廃材を活用することで補強を可能とする添加剤開発をテーマとした。開発した添加剤は、既存の樹脂メーカーが容り樹脂を再ペレット化する際、添加するだけ達成できる、簡便な工程で利用できることが重要となる。

2. 研究開発目的

樹脂補強用のフィラー系添加剤は、フィラーと樹脂が混合（コンパウンド）したペレットあるいは顆粒状の形で提供される場合が多い。これは、フィラー系素材そのものが粉末状のため、製造現場での飛散防止や製造設備への搬送性向上ため、プレ加工されている。しかし、フィラー系素材をペレット化等する樹脂は、そのまま目的樹脂に混入するため、樹脂本来の性能を低下させない特性である必要がふある。本サブテーマにおいても、現場での作業性を考慮し、CNFが樹脂に分散されたペレット状添加剤となることを主眼に開発を行った。容り樹脂の強度不足をCNFで補強するためには、CNFが容り樹脂中に均一分散し、かつ分散したCNFと容り樹脂が強固に結合（化学的に結合）することが重要となる。そのため、添加剤の基礎樹脂は、CNFを容り樹脂中に均一分散させる役割とCNFと容り樹脂を化学的に結合させる2つの役割が必要となる。また、実用化を推進するためには、経済性も重要である。本サブテーマでは、将来的に発生するCNF補強樹脂廃材の有効利用の目的だけではなく、経済性の面からも、CNF補強樹脂廃材を活用する。容り樹脂改質材開発として、新たにCNFと樹脂を複合化させると、最終的なコストは上昇する。しかし、ターゲットの原料としているCNF補強樹脂廃材は、既にCNFと樹脂が複合化された状態にあり、この特徴を利用すれば、コスト低減につながる。しかしながら、CNF補強樹脂廃材を単純に容り樹脂に添加するだけでは、CNFを系全体に均質に分散させることは困難である。さらに、一般的に改質用の添加剤は、改質しようとする樹脂よりは高コストの場合が多いため、添加量は、多くても20%程度である。CNF補強樹脂に含まれるCNF量は、1～10%程度と予想されるため、CNF補強樹脂廃材を容り樹脂の改質用添加剤として用いた場合、CNF量は容り樹脂に対し、0.5%以下となる（容り樹脂に対して添加剤を5%添加した場合）。このことは、少量のCNF量で補強効果を発現させる必要があることを示している。

このような背景を踏まえ、本サブテーマでは、CNF補強樹脂廃材中の樹脂分を、CNFが容り樹脂に対して、均一な分散と高い結合力を有する樹脂に転換することを開発要素とした。均一分散させるためには、改質する樹脂より高い流動性を持たせる必要がある³⁾。容り樹脂は融点や流動性が異なる様々な樹脂が混在している。そこで、混在が想定される最も流動性の高い樹脂（低密度ポリエチレン等の包装材）以上の流動性（MFR=100g/10min：MFRは、流動性の値）を目標値とした。また、フィラーと樹脂の化学的結合力を高める素材として、酸変性樹脂（無水マレイン酸グラフト化樹脂）があり、CNFにも効果がある。酸変性樹脂は、CNFと化学結合（エステル結合）する接点と樹脂と馴染み合う樹脂部分の双方を兼ね備えた両親媒性の樹脂である。CNFと結合する接点が多いほど全体的な結合力が高くなる。ここでは、結合のことを相溶性と表記する（流動性改質の機能も持たせたことから相容ではなく相溶解の用語で以下説明）。そこで、市販の酸変性樹脂同等以上の無水マレイン酸の導入率（グラフト率=1%以上：グラフト率は結合点の量の割合）を有することを目標値とした。なお、本研究では、このCNF補強樹脂廃材を用い分散性と相溶性を兼ね備えた添加剤のことを補強添加剤と表記する。

3. 研究開発方法

流動性目標を達成するため、CNF補強樹脂廃材中の樹脂の低分子化を進めた。また、相溶性目標に対しては、CNF補強樹脂廃材中の樹脂分子に無水マレイン酸の導入（グラフト）を進めた。これら流動性とグラフト化率を向上させるため、樹脂改質用の過酸化物をを用い、低分子化と無水マレイン酸導入を同時に進行させた。図3.1.1に、反応のイメージ図を示した。本サブテーマでは、流動性と相溶性を付与する補強添加剤の製造条件の最適化を進めた。なお、目標性能の達成は、サブテーマ2の結晶核剤開発

と合わせて、全体の最終目標の1つであるバージン樹脂同等（27MPa）以上の強度物性を持つ改質容リ樹脂の製造達成が前提である。

また、実用化に向けて、実際の樹脂加工メーカーが所有する製造設備を用いた量産検証と製造コスト評価についても実施した。製造コストは、全体のもう一つの最終目標であるバージン樹脂同等（200円/kg）以下のコストにつながることを前提とした。ただし、補強添加剤の添加量により改質容リ樹脂の製造コストは異なるため、サブテーマ4の強度特性結果をフィードバックし、最適添加量を確認した。

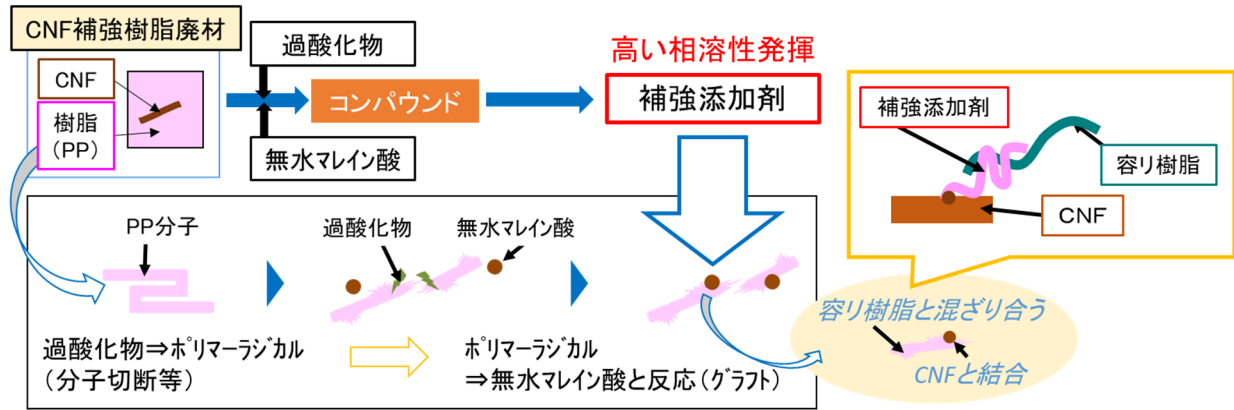


図3.1.1 補強添加剤製造のモデル図

4. 結果及び考察

4-1 流動性の検証

樹脂改質用の過酸化化物を用い、CNF補強樹脂廃材中の樹脂分を低分子化させ流動性の向上効果を検証した。具体的には過酸化化物の種類、過酸化化物とCNF補強樹脂廃材のコンパウンド条件（せん断、時間）、過酸化化物添加量の最適化を実施した。その結果、目標流動性（MFR=100g/10min以上）を達成する製造条件を確立した。なお、ここでの過酸化化物の効果は低分子化促進を要点として評価しているが、次項（4-2）のCNFと化学的に結合する無水マレイン酸導入（相溶性向上）の反応開始剤としての役割も担っている。なお、CNF補強樹脂廃材は、現状、市場から調達できないため、本研究では、実際の複合材製造設備を用いて製造したCNF補強樹脂をモデル廃材として用いた（モデルCNF補強樹脂廃材の製造等詳細はサブテーマ4にて報告）。

□過酸化化物種類の検討

樹脂を低分子化する過酸化化物には様々な種類があるが、研究分担機関である岐阜大学の研究成果（環境研究総合推進費事業：容器リサイクル樹脂特性を利用した酸変性樹脂の開発）および連携事業（環境省：CNFリサイクルの性能評価等事業）の成果より、表4.1.1に示す半減期温度の異なる2種の過酸化化物を候補として選別した。

表4.1.1 評価対象の過酸化化物

過酸化化物製品名	メーカー	半減期温度	備考
トリゴノックス117	化薬アクゾ	156℃	PPの溶融開始時にラジカルを形成
カヤヘキサAD	化薬アクゾ	181℃	PPの完全溶融時にラジカルを形成

表4.1.2には、本評価で実施したCNF補強樹脂廃材および過酸化化物の配合を示した（CNF補強樹脂廃材の配合は、サブテーマ4を参照）。また、図3.1.1に示した工程で補強添加剤を作製した。

表4.1.2 配合表（過酸化物種類の検討）

No.	CNF補強樹脂廃材			過酸化物	
	W1	W2	W4	トリゴノックス 117	カヤヘキサAD
	CNF無	LCNF-45 (1%) [木粉由来CNF]	WMA-10010 (1%) [パルプ由来CNF]		
B1	100	—	—	—	—
B2	—	100	—	—	—
B3	—	—	100	—	—
1	99	—	—	1	—
2	—	99	—	1	—
3	—	—	99	1	—
4	99	—	—	—	1
5	—	99	—	—	1
6	—	—	99	—	1

図4.1.1には、CNF補強樹脂廃材別に、半減期温度の異なる過酸化物を用いて製造した補強添加剤の示差走査熱量測定（DSC）結果を示す。測定条件は、毎分20℃で室温から200℃まで昇温後（一次昇温）、サンプル温度を-30℃まで冷却（降温速度：毎分20℃）したものを、再度、毎分20℃で200℃まで昇温（二次昇温）したときの、熱量変化を測定した。すべての配合で、過酸化物の添加により、融点のピークが下降した。過酸化物の種類では、半減期温度181℃の過酸化物を用いた場合に、最大ピーク温度が低くなった。融点の下降は、分子量の低下であると考えられた。

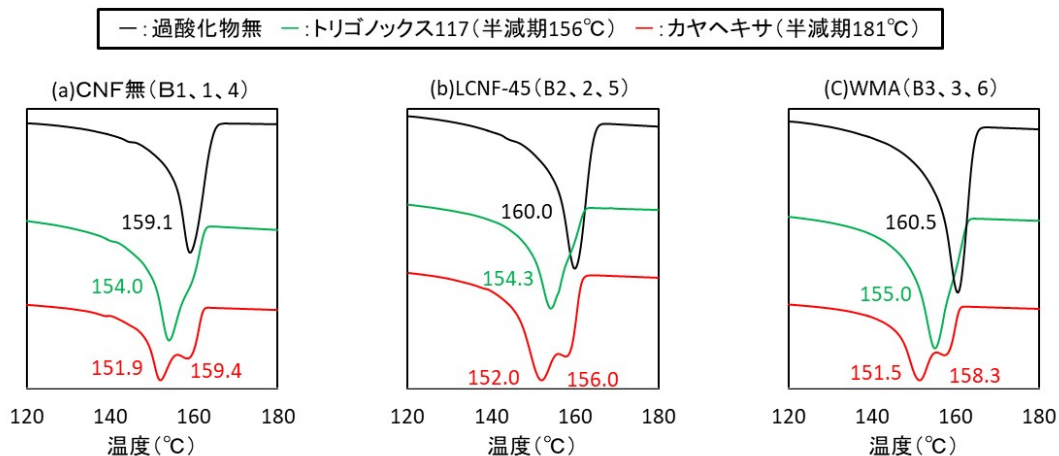


図4.1.1 各CNF補強樹脂廃材における過酸化物の種類の比較（DSC測定結果）

図4.1.2には、CNF補強樹脂廃材別の過酸化物処理物の分子量分布を示す。CNF種類にかかわらず、半減期温度が181℃の過酸化物を添加した補強添加剤の平均分子量が低い結果となった。半減期温度156℃の過酸化物は、完全溶融前に半減期となるため、CNF補強樹脂廃材が溶融する前に加熱により消費された可能性が示された。CNF補強樹脂廃材を溶融させた後に過酸化物を添加する等の投入方法の工夫により、半減期温度156℃の過酸化物も使用できる可能性はあるが、製造ラインでは、押出機にサイドフィード等の新規設備の付加が必要となる。本サブテーマでは、現場への容易な導入も重要な課題であるため、半減期温度181℃の過酸化物を対象として、系列の評価を実施した。

しかしながら、低分子化は、樹脂本来の強度低下を招くと考えられた。図4.1.3には、各CNF補強樹脂廃材別の過酸化物種類の影響をコーンレオメーターによる貯蔵弾性率の変化から示した。半減期温度が高い過酸化物を用いた場合の処理物の貯蔵弾性率が低いことから、材料としての、強度も低下していることが考えられた。

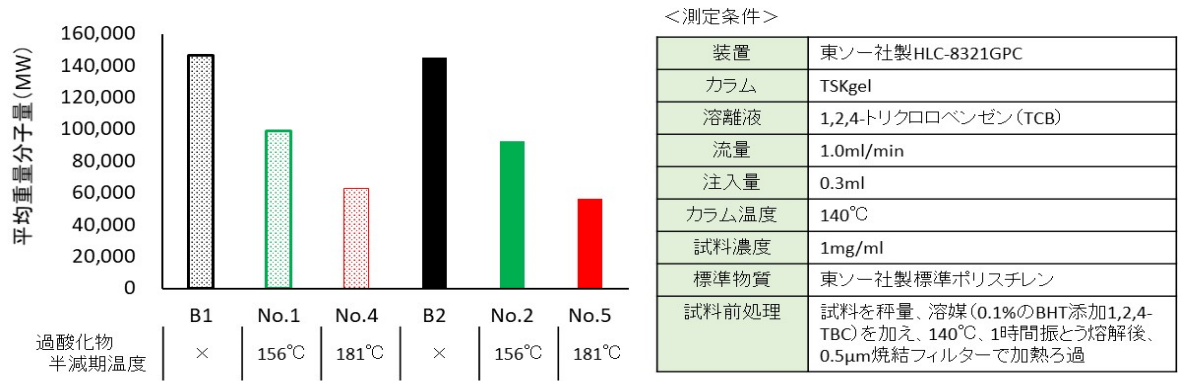


図4. 1. 2 各CNF補強樹脂廃材における過酸化物の種類の比較（平均分子量）

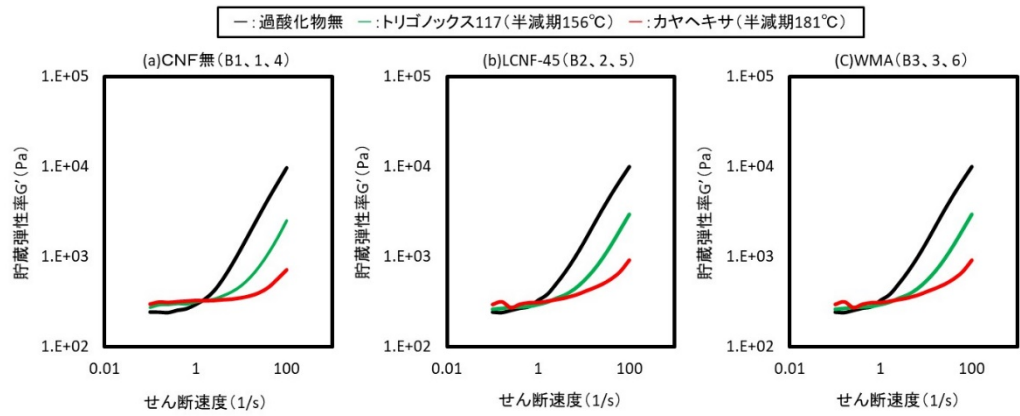


図4. 1. 3 各CNF補強樹脂廃材における過酸化物の種類の比較（貯蔵弾性率）

□コンパウンド条件の検討

コンパウンドにおける制御因子は、温度、時間およびせん断力となる。ここで、温度においては、CNF補強樹脂廃材を製造した樹脂としてPPを用いていることから、180℃以上を必要とするが、CNFを添加しているため、200℃以上のコンパウンド温度は、セルロースの分解が生じる。そのため、コンパウンド温度は可変できる幅が狭い。そこで、コンパウンド条件としては、せん断力と時間で検証した。

せん断力による影響評価では、試験用コンパウンド装置（東洋精機製作所・ラボプラストミル）のローター回転数（40、80、120rpm）で調整した。過酸化物は、半減期温度181℃を用い、CNF添加量1％のCNF補強樹脂廃材にて評価した。表4. 1. 3には、コンパウンド条件を示す。

表4. 1. 3 配合表（コンパウンド条件）

No.	CNF補強樹脂廃材			過酸化物 カヤヘキサAD	ローター回転数
	W1	W2	W4		
	CNF無	LCNF-45 (1%) [木粉由来CNF]	WMA-10010 (1%) [パルプ由来CNF]		
7	99	—	—	1	40rpm
4	99	—	—	1	80rpm
8	99	—	—	1	120rpm
9	—	99	—	1	40rpm
5	—	99	—	1	80rpm
10	—	99	—	1	120rpm
11	—	—	99	1	40rpm
6	—	—	99	1	80rpm
12	—	—	99	1	120rpm

図4.1.4には、各CNF補強樹脂廃材において、せん断（ローター回転数）が異なる条件で得られた補強添加剤のDSC測定結果を示す。CNF無（No. 7、4、8）は、ローター回転数の増加とともに融点ピーク温度は低下した。また、LCNF45（No. 9、5、10）およびWMA（No. 11、6、12）は、ローター回転数80rpmまでは、融点ピークが降下する傾向であったが、120rpmでは、僅かに上昇した。このことは、40～120rpmの間では、ほとんど差がなく処理が可能と考えられた。しかし、40rpmでは、過酸化物の反応が不十分となる可能性も考えられた。一方、120rpmはエネルギー負荷が大きく高コストを招くと考えられた。これらのことから、コンパウンド時のせん断は、中位の80rpmとした。本評価はラボ機で実施しているが、用いた試験装置であるラボプラストミルで確立した条件は、量産機装置との整合性が高いことが知られている。

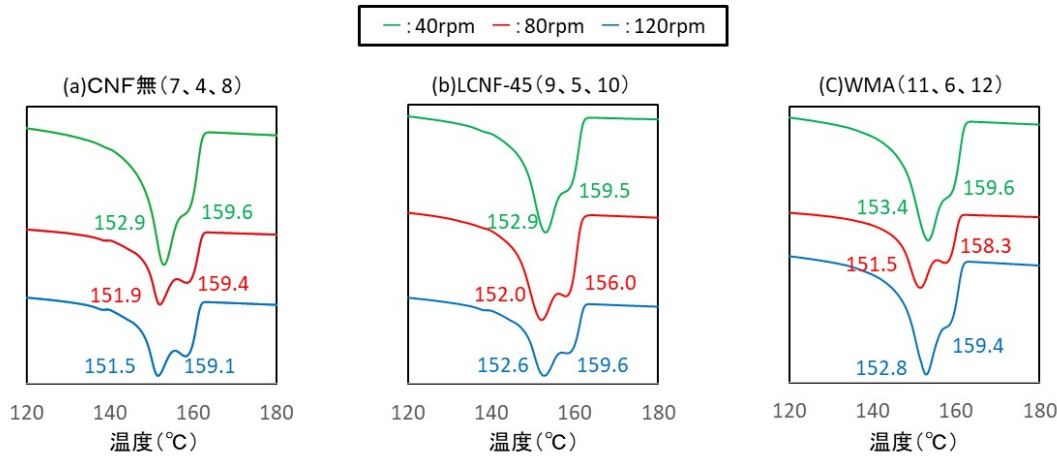


図4.1.4 各CNF補強樹脂廃材におけるコンパウンドせん断条件の比較（DSC測定結果）

コンパウンド時間による影響評価では、ラボプラストミルでのコンパウンド時間を5分、10分、20分とした。このコンパウンド時間は、各CNF補強樹脂廃材におけるラボプラストミルのトルクプロファイルから、トルクが落ち始める時間（5分間）とトルクが安定する時間（10分間）および実際の製造現場にて想定される最大の混練時間（20分間）から決定した。過酸化物は、半減期温度181℃を用い、CNF添加量1%のCNF補強樹脂廃材にて評価した。表4.1.4には、コンパウンド条件を示す

表4.1.4 配合表（コンパウンド条件）

No.	CNF補強樹脂廃材			過酸化物 カヤヘキサAD	コンパウンド 時間
	W1	W2	W4		
	CNF無	LCNF-45 (1%) [木粉由来CNF]	WMA-10010 (1%) [パルプ由来CNF]		
13	99	—	—	1	5分
4	99	—	—	1	10分
14	99	—	—	1	20分
15	—	99	—	1	5分
5	—	99	—	1	10分
16	—	99	—	1	20分
17	—	—	99	1	5分
6	—	—	99	1	10分
18	—	—	99	1	20分

図4.1.5には、各CNF補強樹脂廃材におけるコンパウンド時間が異なる補強添加剤のDSC測定結果を示す。各CNF補強樹脂廃材（No. 15、5、16、No. 17、6、18）で、コンパウンド時間が20分で融点の再上昇が認められた。CNF無（No. 13、4、14）においてもコンパウンド時間10分で融点が僅かに上昇している。CNF有無にかかわらず融点が増加していることから、CNF補強樹脂廃材中のPE成分（ブロック系ポリ

プロピレン中の混合物)等の架橋反応の進行の可能性も示唆された。しかしながら、貯蔵弾性率の評価では、融点上昇による強度特性の劇的変化は認められていない。また、コンパウンド時間が長くなれば、PPの熱劣化だけでなく、CNFの劣化も懸念される。さらに、製造エネルギーや生産性にも影響することから、コンパウンド時間の延長は、経済性ではマイナスとなる。一方、コンパウンド時間が短い場合は過酸化物の反応が不十分となる可能性も懸念される。これらのことから、コンパウンド時間は10分とした。

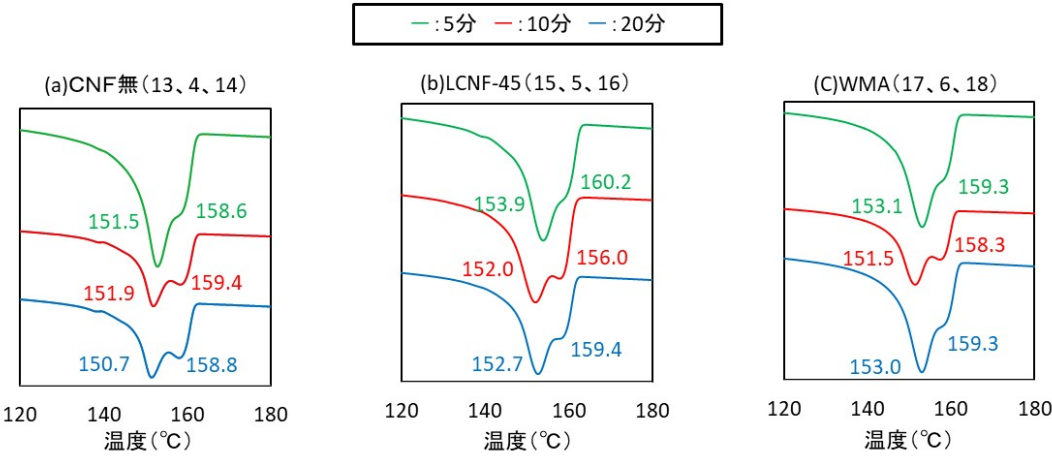


図4. 1. 5 各CNF補強樹脂廃材におけるコンパウンド温度の比較（DSC測定結果）

□過酸化物添加量の検討

過酸化物添加量は、樹脂の低分子化に最も影響することが、連携事業からの結果からも判明している。そこで、CNF補強樹脂廃材においても過酸化物量の影響評価を実施した。過酸化物添加量は、連携事業の結果も踏まえて、表4. 1. 5に示す配合割合とした。

図4. 1. 6には、各CNF補強樹脂廃材において、過酸化物添加量が異なる条件で得られた補強添加剤のDSC測定を示す。すべてのCNF補強樹脂廃材において、過酸化物添加量の増加は、低分子化に顕著な効果があることが確認された。また、図4. 1. 7には、過酸化物の添加量違いにおける重量平均分子量変化の結果を示す。過酸化物の量が増えることで、平均重量分子量が減少し、低分子化したことが示された。

表4. 1. 5 配合表（過酸化物添加量）

No.	CNF補強樹脂廃材			過酸化物 カヤヘキサAD
	W1	W2	W4	
	CNF無	LCNF-45 (1%) [木粉由来CNF]	WMA-10010 (1%) [パルプ由来CNF]	
B	100	—	—	0
4	99	—	—	1
19	97	—	—	3
B2	—	100	—	0
5	—	99	—	1
20	—	97	—	3
B3	—	—	100	0
6	—	—	99	1
21	—	—	97	3

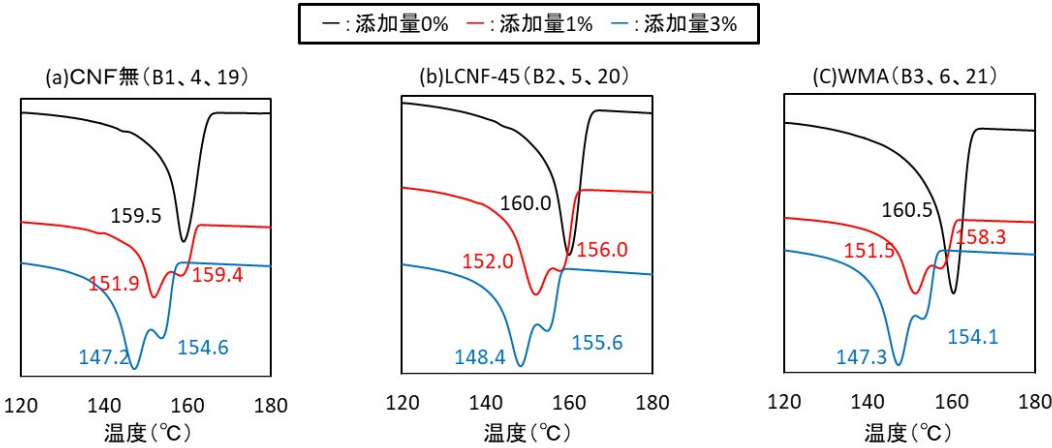


図4. 1. 6 各CNF補強樹脂廃材における過酸化剤添加量の比較 (DSC測定結果)

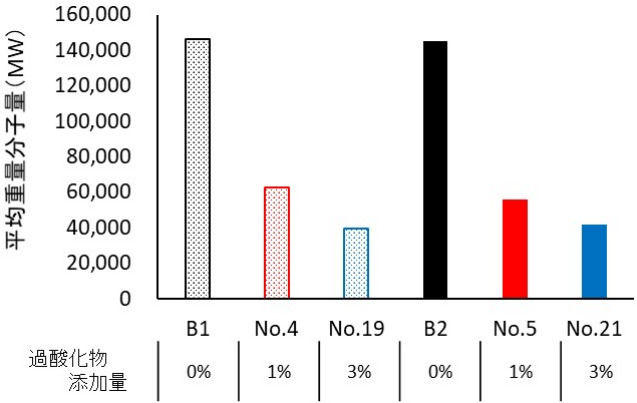


図4. 1. 7 CNF補強樹脂廃材における過酸化剤添加量の比較 (平均分子量)

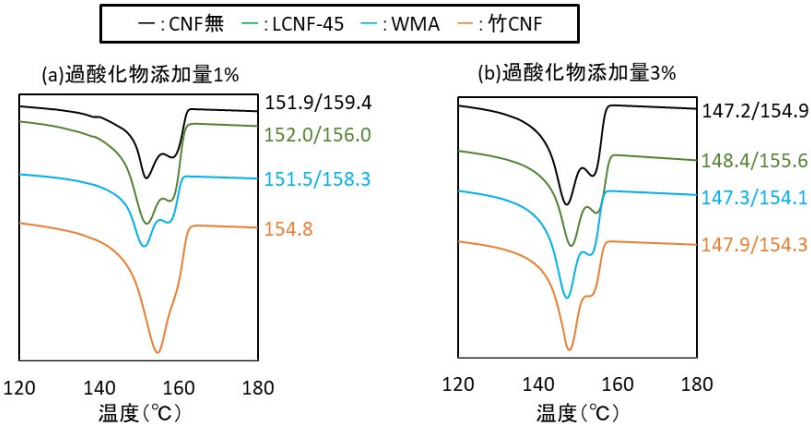


図4. 1. 8 各CNF補強樹脂廃材における過酸化剤添加量の比較 (DSC測定結果)

過酸化剤の添加量増加は、予測通り、低分子化に高い効果を示した。本評価での目的は、過酸化剤によるCNF補強樹脂廃材中の樹脂分の低分子化による流動性向上である。低分子化するほど、機械的特性への悪影響が懸念されたが、サブテーマ4における強度評価において、顕著な物性の差は認められなかった。そこで、過酸化剤添加量を決めるにあたり、均質性の観点から、さらにCNF種類の異なる廃材を追加し、再評価を行った。追加したCNF補強樹脂廃材のCNFは、市販されている竹CNF（中越パルプ社

製：竹パルプ原料）を用いた。図4.1.8には、各CNF補強樹脂廃材において、過酸化剤添加量を変化させて製造した補強添加剤のDSC測定結果を示す。過酸化剤添加量1%では、竹CNF添加補強樹脂廃材のピーク形状（温度）は、他のCNF複合材廃材と異なる結果となった。しかしながら、過酸化剤添加量3%では、すべての廃材で類似のピーク形状、温度を示す結果となった。これらのことは、過酸化剤添加量を増やすことにより、CNF補強樹脂廃材の種類による影響をキャンセルできる可能性を示している。廃材種類に関しては、今後、CNF補強樹脂の用途が増えた段階で再評価は必要であるが、本研究では、過酸化剤添加量を3%として、各種検討を進めた。

□流動性の評価

過酸化剤を用いたCNF補強樹脂廃材の低分子化試験にて構築した条件に従い、スケールアップ評価として大型の試験機（ラボプラストミル（500cc））を用いて補強添加剤を作製し、生成物の流動性評価を行った。表4.1.6には、コンパウンド時の最大トルクとコンパウンド時の材料温度（最大値）を示す。WMA（パルプ由来CNF）を用いたCNF補強樹脂廃材（No. 21）で成形トルクが低い結果となった。また、すべての補強樹脂廃材で混練中の樹脂温度は機器の設定温度（180℃）とほぼ同じであることから、せん断による発熱は認められなかった。

表4.1.6 コンパウンド製造データ

	CNF無添加 補強樹脂廃材（No. 19）	CNF（LCNF-45）添加 補強樹脂廃材（No. 20）	CNF（WMA）添加 補強樹脂廃材（No. 21）
トルク	52.0N・m	49.0N・m	39.8N・m
樹脂温度	182.5℃	183.3℃	183.2℃

表4.1.7には、各CNF補強樹脂廃材を原料として製造した補強添加剤について、メルトインデクサー（熔融粘度（MFR）測定装置）にて測定したMFRを示す。過酸化剤添加によりCNF補強樹脂廃材中の樹脂分が低分子化されたことで、MFRは向上し、流動性目標値（MFR=100g/10min以上）を大きく上回る結果が得られた。また、CNFの有無により、MFRが異なることが分かった。分子量分布や融点では、大きな違いがなかったことから、CNFの存在は流動性に影響を及ぼすと考えられた。MFR測定時、熔融させた樹脂サンプルは細管部を通過するが、その際、CNFが抵抗となっていることが予想され、測定原理が全く異なるために分子量と流動特性の相関性がない結果となったと考えられた。

表4.1.7 補強添加剤のMFR

No.	CNF	MFR	
		CNF補強樹脂廃材（過酸化剤処理前）	補強添加剤（過酸化剤処理後）
19	無	41 g/10min	1380 g/10min
20	LCNF45	32 g/10min	390 g/10min
21	WMA	31 g/10min	331 g/10min

4-2 相溶性（無水マレイン酸グラフト化）の検証

容り樹脂との相溶性を高めるため、CNF複合材廃材中の樹脂分子への無水マレイン酸の導入について検証した。具体的には、CNF補強樹脂廃材に過酸化剤と無水マレイン酸を加えてコンパウンド化（熔融混練）することで得られた補強添加剤の流動性とグラフト率を評価した。過酸化剤により、CNF補強樹脂廃材中の樹脂分子が低分子化する際、ポリマーラジカルが発生し、この部分を起点に無水マレイン酸が導入される。導入された無水マレイン酸部分は、CNFと化学的に結合（エステル結合）をする。低分子化と無水マレイン酸導入の反応は同時に進行する。導入された無水マレイン酸の割合（本サブテーマでは、グラフト率で評価する）が多いほど、CNFとの結合が強固となる。各種CNF補強樹脂廃材と過酸化剤および無水マレイン酸の組合せを検証し、目標グラフト率1%以上となる配合条件を確立した。なお、実際の現場での導入を想定し、過酸化剤は、安全性が高く扱いが容易なマスターバッチ化して用いた。

□無水マレイン酸のグラフト化

4-1で評価した低分子化条件をもとに、無水マレイン酸のグラフト化を検討した。ここでの評価は、実用化を想定した条件で評価を行った。過酸化物は、低分子化の評価において良好な結果が得られたカヤヘキサADをケイ酸カルシウムで希釈して製造したマスターバッチ（カヤヘキサADの含有量40%）を用いた。原料となるCNF補強樹脂廃材について、異なるCNF添加量の場合についても評価を実施した。コンパウンド化は、大型試験機（ラボプラストミル（500cc））を用い、コンパウンド温度190℃、ローター回転数30rpm、混練時間10分の条件で実施した。表4.1.8には、グラフト化試験時の配合を示す。

表4.1.8 配合表

No.	CNF補強樹脂廃材				無水マレイン酸	過酸化物 カヤヘキサAD-40C
	W2 : LCNF1% [木粉由来CNF]	W3 : LCNF5% [木粉由来CNF]	W4 : WMA1% [ハ°ルフ°由来 CNF]	W5 : WMA5% [ハ°ルフ°由来 CNF]		
22	93	—	—	—	—	7
23	89	—	—	—	4	7
24	—	93	—	—	—	7
25	—	89	—	—	4	7
26	—	—	93	—	—	7
27	—	—	89	—	4	7
28	—	—	—	93	—	7
29	—	—	—	89	4	7

表4.1.9には、コンパウンド特性の結果を示す。樹脂温度は、ほとんど差がなく、著しいせん断発熱は認められなかった。トルクは、コンパウンド時の最大値を測定し、CNF添加量5%（No. 24, 25、28、29）が低い結果であった。これは、混練の際、CNFの配向により、流動性が向上したためと考えられた。樹脂粘度は、LCNF（No. 22～25）において、無水マレイン酸添加により高くなったが、WMA（No. 26～29）では、無水マレイン酸の有無による差は認められなかった。この差は、CNFの繊維長あるいはCNF成分（LCNFは木粉由来でありセルロース以外の木質成分を含有している）の違いが影響していると推察された。流動性に関しては、CNF種類、添加量および無水マレイン酸の添加の有無による傾向は認められなかったが、すべて目標値であるMFR=100g/10min以上を確保している。また、サブテーマ3にて報告するが、容リ樹脂に添加した場合、ここで確認された補強添加剤の流動性の違いによる強度等への影響は認められなかった。

表4.1.9 コンパウンド特性

No.	CNF補強樹脂廃材		無水 マレイン酸	樹脂温度 (℃)	トルク (N・m)	粘度 (Pa・s)	MFR (g/10min)
	LCNF	WMA					
22	1%	—	無	181.2	281	8.6	658
23	1%	—	有	182.3	111	15.7	644
24	5%	—	無	182.3	35	4.7	293
25	5%	—	有	183.2	39	10.4	492
26	—	1%	無	183.2	112	12.2	1005
27	—	1%	有	182.5	113	12.4	536
28	—	5%	無	183.3	31	11.2	840
29	—	5%	有	182.5	34	10.9	715

図4.1.9には、各CNF補強樹脂廃材を用いて製造した無水マレイン酸グラフト物のDSC測定結果を示した。すべてのCNF補強樹脂廃材において、無水マレイン酸を添加することで、融点が上昇する結果となった。これは、低分子化で消費される過酸化物が無水マレイン酸の付加反応でも消費されたためと考えられる。また、CNF補強樹脂廃材の種類にかかわらず、融点ピークは類似の値となった。これらの結果から、無水マレイン酸を添加してグラフト化させた場合でも、均質な低分子化条件を確保できた。

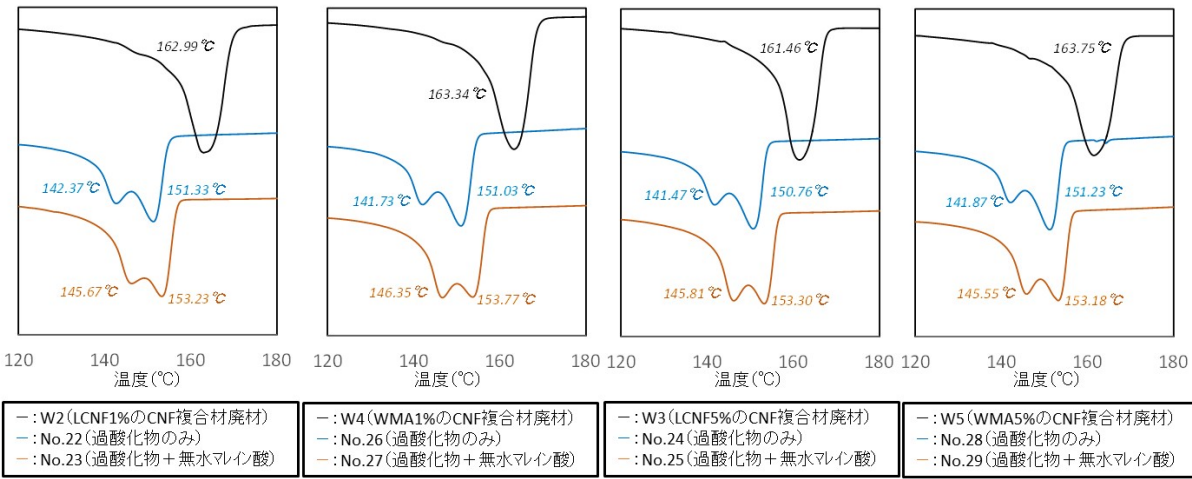


図4.1.9 各CNF補強樹脂廃材における無水マレイン酸添加有無によるDSC測定結果

図4.1.10には、無水マレイン酸添加の有無で比較した分子量分布結果を示す。無水マレイン酸が添加されることで、平均分子量が低くなる傾向を示した。この結果は、Mn/Mw比より、分子量の分布幅が広がったことに起因すると考えられる。

補強添加剤では、容り樹脂へのCNF分散性向上のために低分子化による流動性向上を目的としたが、流動性が高い添加剤を用いるため、改質容り樹脂のコンパウンド特性や成形体物性への影響を評価する必要がある。この課題に対しては、サブテーマ3、4にて報告しているが、本研究の目標とする性能確保に対しては、問題ない結果であった。

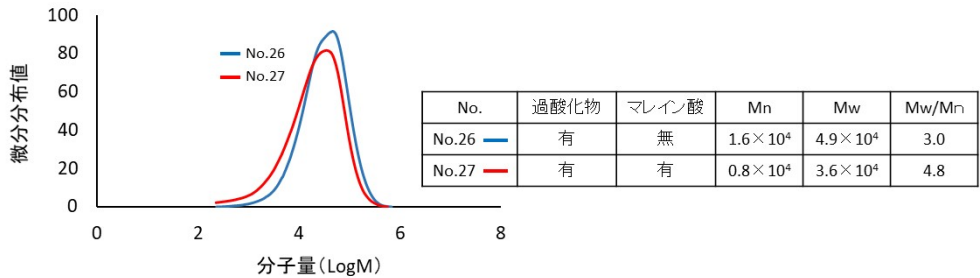


図4.1.10 無水マレイン酸添加による分子量分布への影響

□グラフト化の評価（岐阜大学と共同で実施）

前項では、無水マレイン酸導入における流動性への影響を評価したが、最も重要な点は、CNFと結合する無水マレイン酸を多く導入する（グラフト率の向上）ことである。本評価では、各CNF補強樹脂廃材を用いた場合のグラフト率の違いを解析した。また、使用した過酸化物は、現場導入を想定したマスターバッチで実施した。過酸化物はマスターバッチ化することにより、半減期温度が変化（上昇）する。半減期温度は、低分子化に大きな影響を及ぼすことから、過酸化物の半減期温度の検証も併せて実施した。使用した過酸化物マスターバッチは、低分子化で効果のあった半減期温度181℃のカヤクヘキサADのマスターバッチ（カヤクヘキサAD-40C）で半減期温度は190℃であった。そのため、本評価では、半減期温度を下げたマスターバッチ（カヤクミルド-40C：半減期温度170℃）についても評価を実施した。なお、これら過酸化物マスターバッチは、半減期温度以外、過酸化物含有量等は同じである。表4.1.10に配合を示した。

表4.1.10 配合表

No.	CNF補強樹脂廃材		無水マレイン酸	過酸化化物	
	W2 : LCNF1% [木粉由来CNF]	W4 : WMA1% [パルプ由来CNF]		カヤヘキサAD-40C	カヤミルド-40C
23	89	—	4	7	—
30	89	—	4	—	7
26	—	89	4	7	—
31	—	89	4	—	7

図4.1.11 (A) には、No. 26、31のDSC測定結果を示す。半減期温度190℃のカヤヘキサAD-40C (No. 26) と比較して、半減期温度の低いカヤミルド-40C (No. 31) の融点ピークは高くなった。これは、低分子化の検証にける結果（半減期温度のにより低分子化が進行）と合致している。また、図4.1.12 (B) には、分子量分布を示す。半減期温度170℃のカヤミルド-40Cは、平均分子量も高く、分布幅も広い結果となった。無水マレイン酸を添加した反応系においても、低分子化は、半減期温度の高い過酸化物のほうが促進する結果となった。

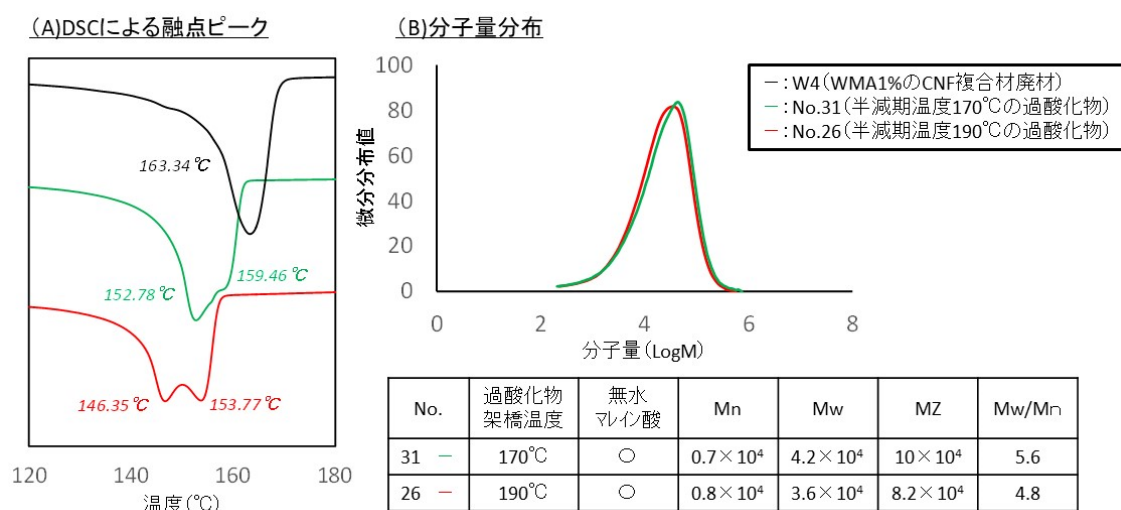


図4.1.11 補強添加剤作製における過酸化物半減期温度の融点、分子量分布への影響

図4.1.12には、各種CNF補強樹脂廃材から作製した補強添加剤のグラフト率（無水マレイン酸導入によるCNFとの結合接点の割合）を示す。グラフト率の算出は、補強添加剤の赤外分光スペクトルの無水マレイン酸由来の吸収ピーク（グラフト後は、コハク酸構造に変化）の比率から解析を行った。すべての条件で目標値より高いグラフト率を達成した。グラフト率は、CNF添加量が少ないほうが高く、WMA（パルプ由来CNF）よりもL-CNF（木粉由来CNF）のほうが高い結果となった。また、半減期温度の低い過酸化物のほうが、グラフト率が高い結果となった。低分子化は、半減期温度が高い場合の方が促進されたが、グラフト率では、半減期温度が低いほうが促進された。半減期温度が低い過酸化物は、PPが完全熔融する前に反応するため、無水マレイン酸導入に消費される過酸化物量が多いことが要因と考えられる。流動性を示すMFRにおいては、CNFの種類により、傾向が変化しているが、すべての補強添加剤においても、流動性（MFR）の目標値（MFR=100g/10min）を大幅に上回っている。前述したとおり、少量のCNF量で補強効果を発現するためには、グラフト率の向上は必須であるため、本研究における補強添加剤作製の過酸化物は、半減期温度の低いカヤミルド-40Cを用いることとした。

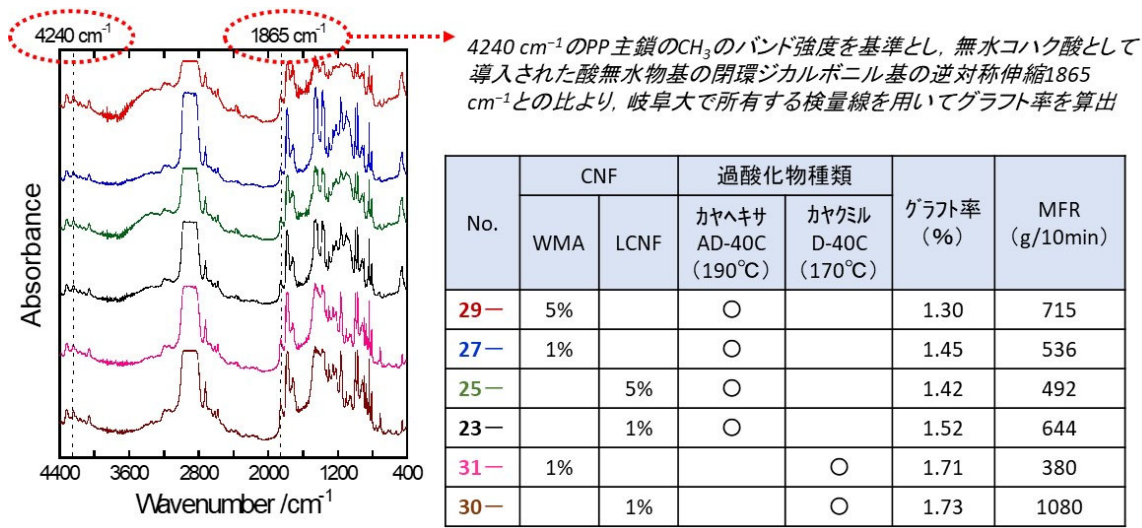


図4. 1. 12 各種CNF補強樹脂廃材を用いた補強添加剤のグラフト率（赤外分光分析による評価）

4-3 補強添加剤の実証検証（トクラスと共同で実施）

CNF補強樹脂は、2030年度には自動車用部品を中心に27万tの需要が見込まれる²⁾。本研究では、自動車使用後に廃棄物として回収されるCNF補強樹脂を原料と想定している。自動車部材の耐用年数は平均で13.24年⁴⁾で、廃棄物が大量に発生する時期は先であるが、大量発生前に有効利用法を確立することは重要である。環境省のNCVプロジェクトをはじめ、CNF製品の推進事業の成果も後押しとなり、実用化は加速すると考えられる。

そこで、図4.1.13 (A) には、2020年度より自動車部材としての利用がはじまり、2030年度には27万tにまで発展すると仮定したCNF補強樹脂普及量と廃棄物の推定発生量の関係を示す。CNF補強樹脂は、これまでに活用実績がない素材であるため、直線的な普及ではなく、例えば、「車種・部材の限定」からスタートし、「部材は限定、活用する車種を拡大」、「使用する部材の拡大」のように段階的に普及すると予想される。したがって、推定値として、直線的な普及数量に対し、10%ずつ普及率が増えるモデルを仮定した。発生するCNF補強樹脂廃材は、使用済み廃材と部材生産時に発生する工程内ロス品も含めた。使用済み廃材は、75%がリサイクル用として回収される⁵⁾と推定した。また、工程内ロス品は、射出成形品のゲート部（金型内の流路の材料）や切り替え材（材料交換の際に発生）を対象とし、生産数量に対して1%とした。工程内ロス品は、製品生産時に発生するが、使用済み廃材は前述した自動車の耐用年数より、2033年頃より本格的に発生すると予想される。このような背景を踏まえ、図4.1.13 (B) には、CNF補強樹脂廃材推定発生量を示す。CNF補強樹脂廃材の急激な増加に対応するためには、2030年までに改質容リ樹脂の用途実績を確立する必要がある。改質容リ樹脂の事業計画に関しては、サブテーマ3で詳細を記載するが、補強添加剤もこの市場変化に対応できる簡便かつ中小企業でも導入が容易な製造方法の構築が重要である。

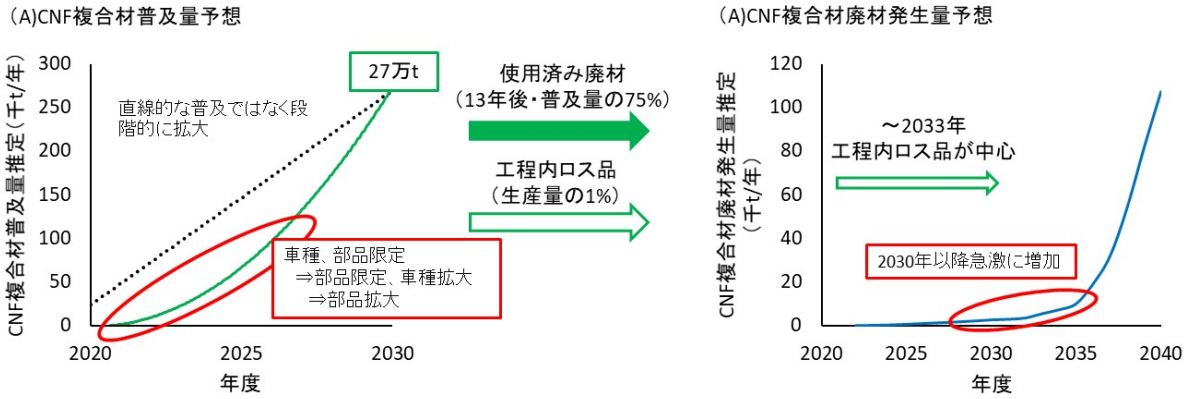


図4.1.13 CNF補強樹脂の普及見込みと廃材発生量予想

表4.1.11には、2030年度までのCNF補強樹脂廃材発生量の予測を示す。2030年度までのCNF補強樹脂廃材は、自動車の耐久年数内であるため、工程内ロス品が中心となる。回収に関しては使用済み廃材よりは容易であるが、CNF補強樹脂製品の立ち上がり初期は、発生量が少ない。したがって、補強添加剤の生産規模は、小ロット生産での工程内ロス品に対応できる必要がある。さらに、実用化を推進するためには、供給責任から、原料となる廃材発生量が不足した場合、バージン材料等を使用して代替する必要も生じることも想定する必要がある。そこで、量産検証において、少量生産やバージン材料使用での補強添加剤生産において、出来る限り製造コストが安価となる汎用の押出成形機を用いた評価を実施した。汎用の押出成形機での生産は、補強添加剤の製造コスト面だけではなく、普及段階において、既存樹脂加工メーカーで容易に導入できる。本サブテーマでは、開発初期段階から押出成形機と高い互換性のある試験機（東洋精機製作所・ラボプラストミル）を用いて補強添加剤を作製しており、実生産機への移行は容易に実現することができた。量産評価（生産性やコスト）に関しては、実際に量産試作を実施したサブテーマ3にて詳細報告を行っている。

表4.1.11 2030年度までのCNF補強樹脂廃材発生量

年度	2020	2022	2024	2026	2028	2030
廃材発生量（t/年）	22	199	555	1,089	1,802	2,700

補強添加剤の製造においては、既存の樹脂加工メーカーの設備でも対応は可能であることは本量産評価の結果から確認できた（サブテーマ3参照）。しかしながら、製品として供給するためには、品質の安定化も必須となる。補強添加剤で管理する品質項目は、流動性とグラフト率となる。流動性（MFR）は、通常、樹脂の流動性を評価するメルトインデクサーを用いて測定するが、補強添加剤は、MFRが100g/10minを超えるため、さらに高度なキャピラリーレオメーターでの測定も必要となる。キャピラリーレオメーターは高額な装置で、これを所有している中小の樹脂加工メーカーは少ない。ここで、本評価結果より、同一条件で製造すれば、流動性は、融点と相関があることが確認できていることから、熱分析評価（示差走査熱量計:DSC等）での対応が可能となる。さらに、本サブテーマで取得した成形トルクとDSCにより評価した融点ピークには高い相関が認められた（図4.1.14）。これらの結果より、成形トルクを流動性評価指標とすることが可能であることが分かった。成形トルクは押出成形機で継続的にモニタリングできるため、流動性の工程管理も可能となる。ただし、押出成形機はスクリー形状等種類があるため、装置に合わせてデータの蓄積は必要となる。

グラフト率に関しても本サブテーマで用いたDSCでの評価で対応できる。また、サブテーマ4で報告するが、グラフト率と成形体強度には高い相関があり、成形体（試験片）を試作し、強度評価で、グラフト率を管理することも可能である。多くのコンパウンド製品において、強度評価は必須の管理項目であるため、既存の樹脂加工メーカーで実績のある評価手法である

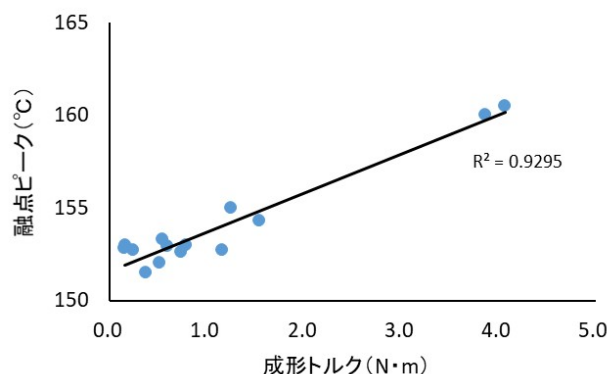


図4.1.14 成形トルクとDSC融点ピークの関係

本研究のような、廃棄物を原料とした製品製造では、品質管理面で、想定していない不具合が生じることが想定される。流動性においては、粘度、融点、分子量等の観点から不具合の要因分析を実施する手法や知見が確立されているが、グラフト化に関しては、確立された評価手法がない。グラフト率が同じであっても、グラフト化状態が異なる可能性がある（図4.1.15）。

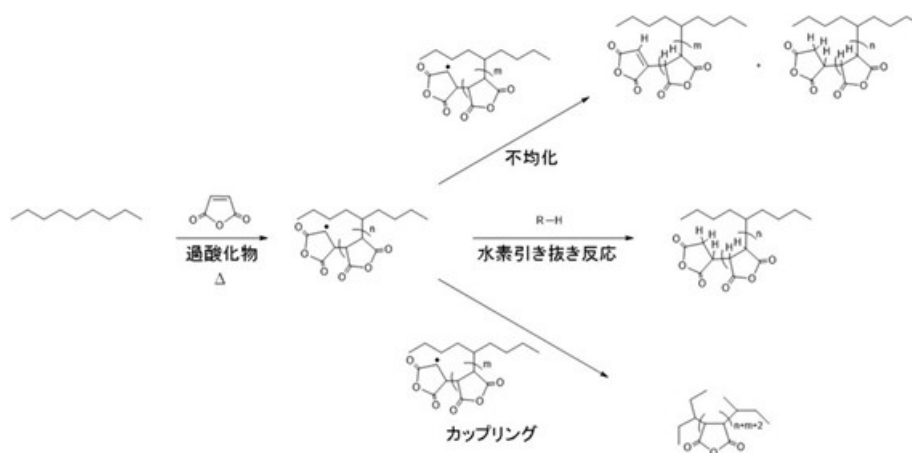


図4.1.15 オレフィン樹脂への無水マレイン酸グラフト化反応で生じる構造

グラフト化反応の構造の違いは、相溶性に大きく影響すると予想される。そこで、この構造を解析する手法の検証を実施した。図4.1.16には、過酸化物を用い無水マレイン酸でグラフト化したポリエチレン (PE) の赤外吸収スペクトルを示す。グラフト化されていないPEと比較するとグラフト化したPEでは、水素引き抜き反応による無水コハク酸の構造が確認された。図4.1.17には、分子構造の精密解析が可能な核磁気共鳴装置 (NMR) による¹H-NMRスペクトルの結果を示す。この評価においても無水コハク酸構造は確認されたが、図4.1.15で示した不均化やカップリングで生じる構造は認められなかった。図4.1.18には、g-COSYスペクトル（精密に分子構造を解析するNMR手法の1つ）の結果を示す。赤外吸収スペクトルや¹H-NMRの結果と同じく、無水コハク酸の存在を示すメチレンとメチンの相関が確認された。

ここで実施したNMR等による高度な分析は、既存の樹脂加工メーカーでは対応できない。しかしながら、グラフト化において、グラフト率や強度から判断できない不具合が生じた場合、分子的解析は不可欠である。今後の普及を促進するためには、学術的な解析により、課題を解析できる技術の構築と知見の蓄積は重要である。本サブテーマでの評価結果は、無水マレイン酸のグラフト構造解析の手法構築しており、開発した改質容り樹脂の信頼性確保の観点からも、実用化に対し寄与する成果である。

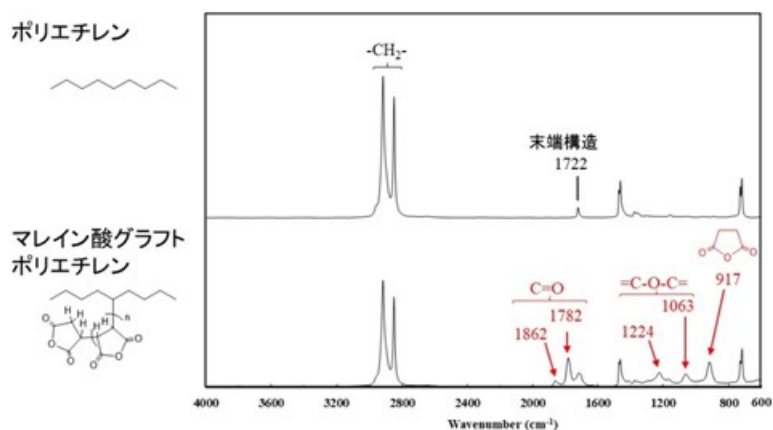


図4.1.16 無水マレイン酸グラフト化したPEの赤外吸収スペクトル

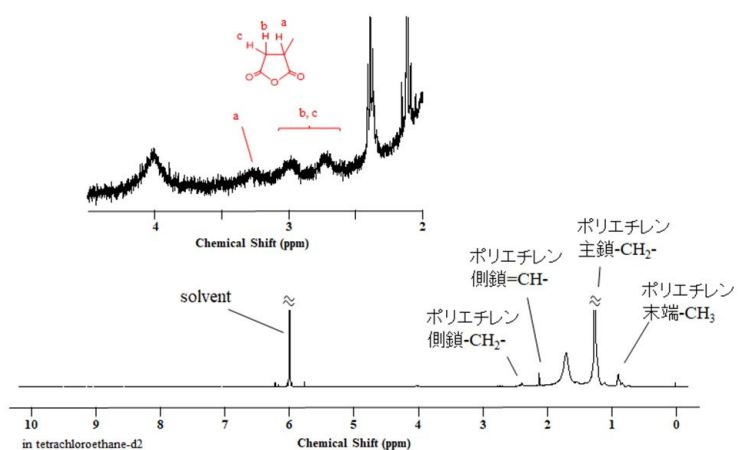


図4.1.17 無水マレイン酸グラフト化したPEの1H-NMRスペクトル

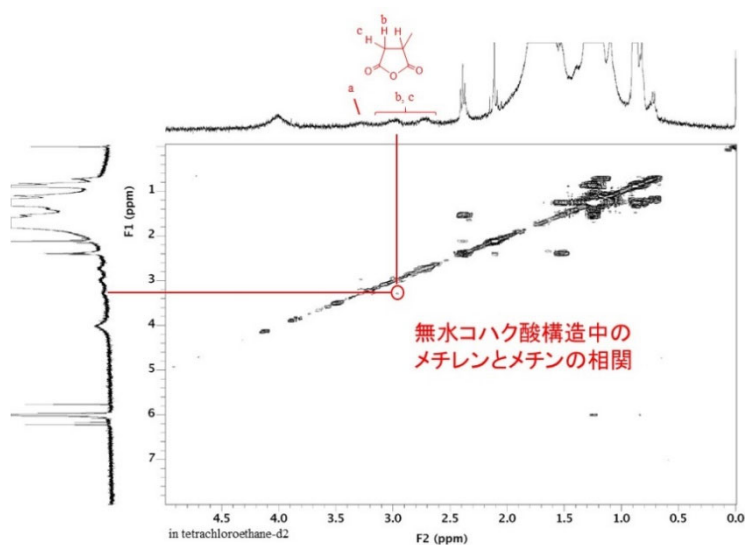


図4.1.18 無水マレイン酸グラフト化したPEのgCOSYスペクトル

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

詳細は、サブテーマ4の報告に示すが、均一分散とCNFと容り樹脂の化学的な結合を強化する改質を実施することにより、極少量のCNFで容り樹脂の補強が可能となった。また、補強添加剤は補強効果だけでなく、流動性の向上にも効果があることが確認された。従来技術（高流動樹脂のブレンド、滑剤添加等）では、流動性向上と高強度を両立することが困難であったが、本研究成果は、両立を可能としており、容り樹脂改質だけでなく、新たなPP樹脂の高性能化技術としての活用も期待できる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

容器包装材の回収量は75万tであるが、マテリアルリサイクルは、回収量の24%（18万t）である⁶⁾。また、容器包装回収材も含むPPの廃棄物発生量は、201万t/年で、このうちマテリアルリサイクルされている廃材は40万tである（2017年）⁷⁾。このような背景の中、環境省のプラスチック資源循環戦略のマイルストーンでは、「2030年までに容器包装の6割をリユース・リサイクル」、「2035年までに使用済みプラスチックを100%リユース・リサイクル」としている。本サブテーマの成果（補強添加剤）は、この環境政策への貢献が期待できる。そのためには、低コストでの材料の高性能化や容易な産業導入だけでなく、廃棄物を原料としている観点から、改質した材料の市場供給性も重要である。図5.1.1には、CNF補強樹脂廃材発生量とマテリアルリサイクルできるPP量の関係を示す。この試算では、リサイクルPPへの補強添加剤添加量を、本研究で成果の認められた5%とした。供給面では、2030年に容り樹脂の10%、2035年には、PP回収材全体の10%に対応できる供給が可能であり、プラスチック資源循環戦略のマイルストーン達成に寄与できる。

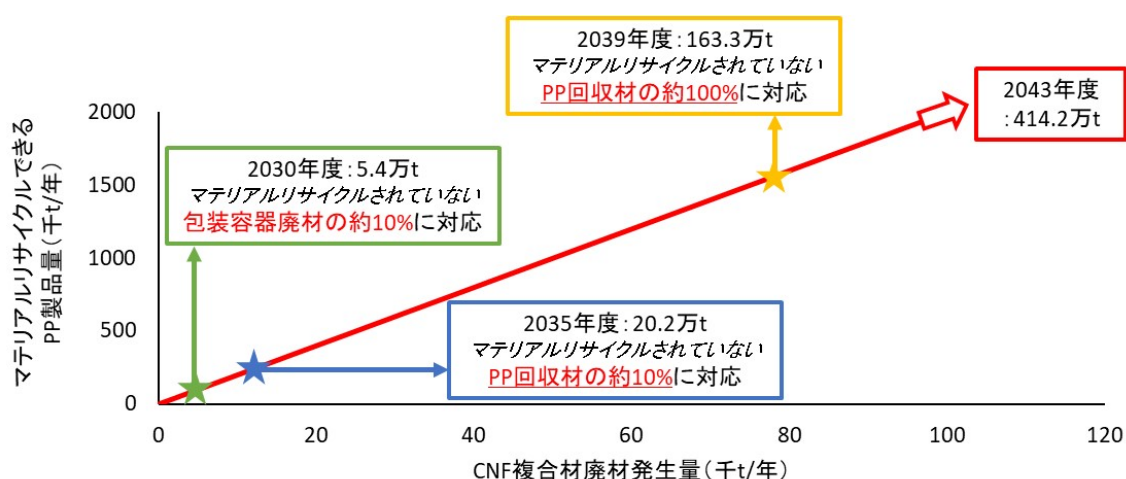


図5.1.1 CNF補強樹脂廃材発生量と対応できるPP製品量

また、マテリアルリサイクルされていないPP回収材量の全てに対応させた場合の補強添加剤は、約80万t必要（5%添加として）となる。補強添加剤は、分離・精製等の工程がないため、CNF補強樹脂廃材からはほぼ歩留まり100%で製造できる。そのため、原料となるCNF補強樹脂廃材量も8万t必要となる。CNF補強樹脂廃材は20万t以上の発生量が見込まれることから、PPのリサイクルにおいて、供給

面での問題は無い。本サブテーマの成果である補強樹脂は、バージン樹脂にも利用可能であるため、海外のリサイクル樹脂産業への供給も可能である。特別な設備を必要とせず、添加剤として利用する方法であるため、投資等の導入リスクも少ない。そのため、新興国のリサイクル樹脂加工メーカー（ローカル、日系）での実用化も容易となる。したがって、環境省海外展開戦略のリサイクルプロセスの最適化にもつながる成果である。なお、補強添加剤のような樹脂改質剤は、付加価値が高く、輸出製品として広く世界で流通している。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

特に記載すべき事項はない。

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 伊藤弘和、2017年、とくしま高機能素材活用促進フォーラム
- 2) 遠藤貴士、2018年、石川県次世代サイン業育成講座新技術セミナー
- 3) 伊藤弘和、2018年、国際ナノセルロースシンポジウム
- 4) 伊藤弘和、2018年、日本ゴム協会第53回夏期講座
- 5) 遠藤貴士、2018年、エコプロダクツ（図7.1.1）



図7.1.1 エコプロダクツ2018展示概要

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 中村, 徳満ら、環境資源工学、54(4)、2007
- 2) 経済産業省：平成25年度製造基盤技術実態等調査報告書
- 3) 鈴木、日本ゴム協会誌、56(8)、1983
- 4) 自動車検査登録情報協会：平成30年度平均使用年数
- 5) 若倉、高分子、48(10)、1999
- 6) 環境省：<http://www.env.go.jp/press/files/jp/104430.pdf>
- 7) 旭リサーチセンター：日本のプラスチックリサイクルの現状と課題

Ⅱ－２ サブテーマ２ CNF製造廃材（脱水スラッジ）から界面結晶核剤の合成

京都大学大学院 農学研究科 寺本 好邦

岐阜大学 応用生物科学部 山内 恒生（平成31年4月1日～令和2年3月31日）

平成29(開始年度)～令和元年度研究経費（累計額）：9,011千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：2,813千円、平成30年度：3,073千円、令和元年度：3,125千円）

〔要旨〕

容リ樹脂の強度物性を向上させるため、結晶化を促進する添加剤（以下、結晶核剤）の開発を行った。CNF製造時に発生する脱水廃液スラッジ中の低質な短繊維CNFを結晶核剤の原料とした。ナノシリカを用いることで、脱水廃液から容易に微細形状を維持したCNFを抽出でき、かつ結晶核剤の加工段階でも凝集を抑制できるCNFの表面処理方法を確認した。容リ樹脂の結晶化促進効果は、サブテーマ4にて報告するが、結晶核剤添加により、強度物性向上が認められ、サブテーマ1の補強添加剤と合わせ、容リ樹脂改質の目標物性を達成した。さらに、この結晶核剤を添加することで、容器樹脂を改質してコンパウンドを製造際の成形トルクの削減にもつながり（詳細はサブテーマ3で報告）、生産性の向上につながる役割を有することを確認した。また、ナノシリカ表面処理により、乾燥段階での凝集が抑制されることで、既存の樹脂加工メーカーが保有する設備での製造が可能である点も確認された。

〔キーワード〕

ナノセルロース（CNF）、ナノシリカ、結晶化、表面処理、凝集（抑制）

1. はじめに

用語解説

- ・容リ樹脂・・・容器包装リサイクル樹脂（本研究で性能向上の主対象としたリサイクル樹脂）
- ・CNF補強樹脂廃材・・・CNF複合材製品廃材中の樹脂部材の廃材
- ・CNF脱水廃液・・・メーカーにてCNF製造時に脱水工程で排出される短繊維CNFを含む廃液
- ・補強添加剤・・・CNF補強樹脂廃材を用いて製造した容リ樹脂の補強および流動性改質用の添加剤
- ・結晶核剤・・・CNF製造時の脱水廃液スラッジ中の（低質）短繊維CNFを用いた容リ樹脂の結晶核剤

容リ樹脂中の低強度樹脂分の結晶性を向上させることで、強度低下を改善することができる。結晶化は、成形条件等最適化による制御も可能¹⁾であるが、設備面や製造条件の制御範囲等の課題もあり、中小の樹脂加工メーカーでの実用は容易ではない。簡便な工程で結晶化を促進する手法として、結晶核剤の添加があり、バージン樹脂では、様々な結晶核剤が利用されている。しかしながら、結晶核剤は、高価な素材であり、コストが求められる容リ樹脂の用途には、結晶核剤の利用は広く普及していない。結晶核剤の主要素材としてナノサイズのフィラーが用いられる場合も多い。近年、ポリ乳酸等の結晶性樹脂の用途で、ナノサイズのフィラーであるCNFを結晶核剤とした研究が進められており、樹脂分野への展開が期待されている。しかし、CNFも他のナノフィラー同様、安価な素材ではないため、コストが課題となる。

CNFは木粉やパルプを原料として、大量の水とともに機械的に解繊して製造される。そのため、生成物は大量の水分散物となるため、輸送効率や使用者での使い勝手向上のため、解繊物を脱水して製品とする場合が多い。この脱水廃液の中には、繊維長の短いCNFが低濃度（1%以下）含まれている（図1.2.1）。繊維長が短いため、補強材としての利用性は低い。また、低濃度であり、燃料利用も効率が高いため、多くの場合、凝集や微生物分解等で廃棄されるが、処理費も課題となる。脱水廃液は、CNF固形分重量に対し、100倍以上発生し、CNF利用の拡大に伴い、発生量はさらに増大する。廃液処理設備を有している製紙メーカーでCNFを製造する場合は問題にならないが、有していないCNFメーカーは、脱

水廃液処理コストの負荷が大きい。

そこで、本サブテーマでは、CNF脱水廃液中に含まれる微細なCNF（短い繊維のCNF）を原料に、容リ樹脂の結晶性を促進する添加剤の開発を実施した。この添加剤は、サブテーマ1の補強添加剤同様、普及促進のため、既存の樹脂メーカーが容リ樹脂を再ペレット化する際、製造設備に添加するだけで、その他追加となる設備や工程を必要としないことが重要となる。

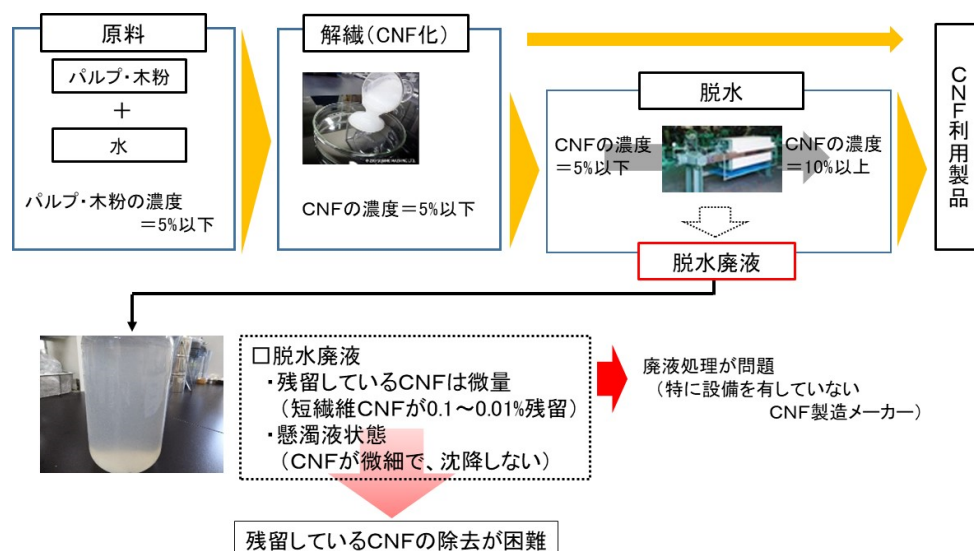


図1.2.1 CNF製造工程より発生する脱水廃液

2. 研究開発目的

サブテーマ1の補強添加剤と同様に、製造現場の飛散防止や製造装置への搬送性の観点から、本サブテーマにおいて開発する結晶核剤もCNFが樹脂に分散された添加剤とした。CNFの核剤効果は、これまでに、他機関での複合材の特性解析等から確認されているため、CNFを用いた結晶核剤の安価な製造手法開発が主目的となる。そこで、本サブテーマでは、CNF脱水廃液中に希薄に存在する短繊維CNFを使用し、簡便な工程で結晶核剤を製造する技術を確認する。脱水廃液中のCNFは、微細であるため沈降や分離をしておらず、懸濁状態で存在している。研究のポイントの一つ目は、このCNF脱水廃液より微細な形状を維持（凝集抑制）したCNFを簡便に抽出する手法の検証である。懸濁液からCNFを抽出するだけであれば、高分子業種材を用いれば簡便である。しかしながら、従来型の凝集剤を用いるとCNF同士が凝集する（図2.2.1）。結晶核剤として機能するためには微細なフィラー形状が重要であるため、凝集したCNFでは、高い造核効果が期待できない。さらに、凝集剤を用いると、その成分が容リ樹脂に混入することになり、最終的な材料性能の低下も懸念される。研究のポイントの二つ目は、容リ樹脂の改質用添加剤として利用するため、抽出したCNFを簡便な工程で、かつCNFの微細形状を維持した状態で樹脂と複合化させることが必要となる。抽出したCNFは含水状態で、樹脂と混合するためには、脱水・乾燥が必要となる。通常、単純な熱風乾燥等ではCNF同士が凝集してしまうことから、凍結乾燥等の特別な乾燥方法が必要となる。しかしこの方法を、結晶核剤の製造に適応すると、コストアップにつながる。本研究分担機関のトクラスが開発した手法（サブテーマ4でモデルCNF複合材廃材を作製した手法（特殊混合機での複合化）：図4.4.2）を用いれば、安価な製造は可能であるが、CNF脱水廃液中のCNFは微細かつ低濃度であるため、コンパウンド時のCNF凝集が抑制できない。

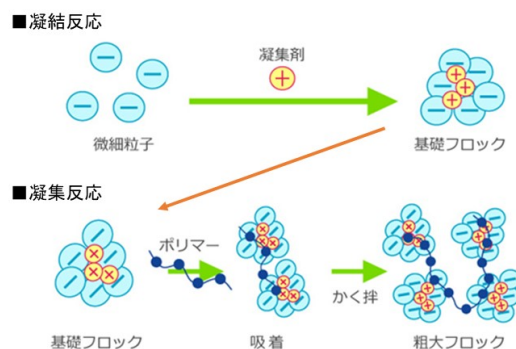


図2.2.1 高分子凝集剤による凝集のメカニズム（栗田工業hpより）

このような背景を踏まえ、本サブテーマでは、CNF製造現場にて、簡便な工程でCNF脱水廃液から微細を維持したCNFを抽出でき、かつ樹脂とのコンパウンド化の際に凝集を抑制できる効果を有したCNFの表面処理の開発を目的とした。

3. 研究開発方法

CNF脱水廃液が含有する短繊維のCNFを抽出する抽出材として、CNFと表面電位が異なるナノシリカを利用した。CNF脱水廃液にナノシリカを添加、ナノシリカがCNF表面に静電的に吸着し、沈降させることで水とCNF分を分離した（図3.2.1）。

また、ナノシリカはCNFに比べ、凝集力が低いため、ナノシリカでCNF表面を処理することで、樹脂との複合化において凝集抑制に働くことが期待できる。この手法により、抽出と凝集抑制の両方の特性を発現するCNF表面処理技術を検証した。なお、目標性能達成は、サブテーマ1の補強添加剤と合わせて、全体目標である改質容り樹脂が、バージン樹脂同等（27MPa）以上の強度特性につながる効果を有することが前提である。

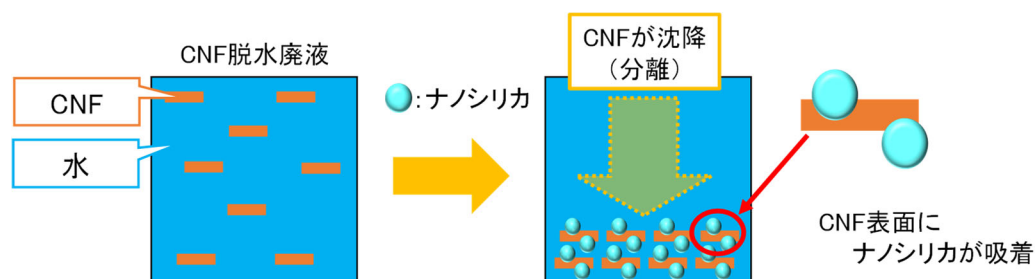


図3.2.1 ナノシリカによるCNF脱水廃液からのCNF抽出抽出（モデル図）

また、実用化に向けて、量産検証と製造コスト評価を実施した。製造コストは、全体目標であるバージン樹脂同等以下のコストにつながることを前提である。ただし、結晶核剤の添加量により、最終的な改質容り樹脂の製造コスト目標値は異なるため、サブテーマ4の強度特性結果をフィードバックし検証を進めた。

4. 結果及び考察

4-1 CNFの核剤効果のモデル

微細なフィラーが、結晶性樹脂の結晶化を促進することは知られている。CNFも結晶性樹脂に対し、核剤効果を発現すること知られているが、CNF複合材料の物性評価からの知見が中心で、CNFの原料や繊維長による影響や評価方法等の基礎的な事例はほとんどない。ここでは、CNF脱水廃液より抽出される短繊維CNFを想定し、モデル的にCNFの性状が結晶化に及ぼす影響を評価した。また、PPは結晶化が早く、DSC（示差走査熱量計）を用いた通常の降温測定では、CNFによる結晶化挙動の追跡が困難である。

そこで、様々な降温速度で測定する定速降温結晶化測定法を用いた。この測定結果より、得られた結晶化度をOzawaの式に代入し、Ozawaの指数²⁾と全結晶化速度係数を求めた。さらに、Kissinger式により、結晶化エネルギーを求め、活性化エネルギーの評価を行った。

□結晶化度 $X(T)$

$$X(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT} \right) dt / \int_{T_0}^{T_g} \left(\frac{dH}{dT} \right) dt$$

□Ozawaの式

$$\log[-\ln(1 - X(T))] = -m \log|\phi| + \log K(T) \Rightarrow M: \text{Ozawaの指数}, K(T): \text{全結晶化速度係数}$$

□Kissinger式

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_c^2)]}{d(1/T_c)} = \frac{-\Delta E}{R} \Rightarrow \Delta E: \text{活性化エネルギー}$$

□CNFの製造原料が結晶化に及ぼす影響

各種製品に広く利用されるCNFの原料は、コストや調達面から考えると、パルプか木粉であると予想される。CNF脱水廃液中のCNFも、これら原料の特性と類似である。そこで、これら原料の違いが結晶化に及ぼす影響を評価した。結晶化の評価は、原料の異なるCNFとPPを混練したモデル複合材を用いた。図4.2.1には、結晶性評価用モデルCNF複合材（廃材）の作製フロー、表4.2.1には、原料と配合を示す

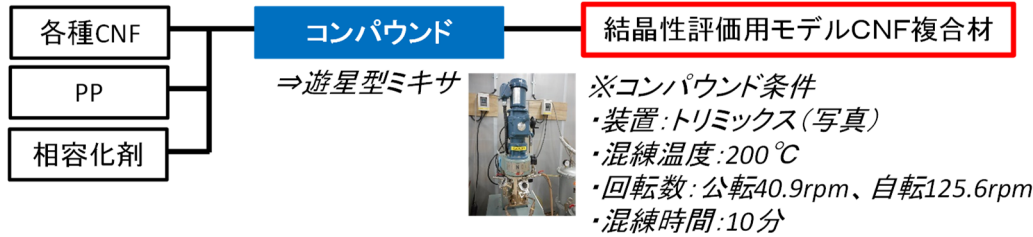


図4.2.1 結晶性評価用モデルCNF複合材（廃材）の作製のフロー

表4.2.1 結晶性評価用モデル複合材（廃材）の原料と配合

原料	製品	メーカー	仕様	配合		
				No. 1	No. 2	No. 3
CNF	LCNF-45	モリマシナリー	木粉原料	—	1	—
	WMA-10010	スギノマシン	パルプ原料	—	—	1
PP	J707EG	プライムポリマー	ブロックPP	100	95	95
相溶化剤	ダイヤカルナ30M	三菱ケミカル	酸変性樹脂	—	4	4

図4.2.2は、原料の異なるCNFを用いて作製したモデルCNF複合材（廃材）のDSC評価による定速降温結晶化測定結果を示す。冷却速度が速くなるに従い、結晶化発熱温度は低下した。これら発熱ピークより結晶化度を求めOzawaの式に代入し、Ozawaの指数（m）および全結晶化速度係数K(T)を算出して、過冷却温度 ΔT に対するプロットを行った（図4.2.3）。mは、核形成・成長に依存するファクターであり、K(T)は、結晶化速度を反映している。CNFを添加することで、mにおいて、 ΔT が小さい値を示したことから、CNFの核剤効果が認められた。また、K(T)においても、 ΔT は小さく、モルホロジーの効果や相互作用が発現していることを示している。これらの結果から、CNFの核剤効果は認められ、さらに、No.2（LCNF/木粉由来）とNo.3（WMA/パルプ由来）に、大きな違いはなく、CNF原料の違いによる影響はないと判断できた。

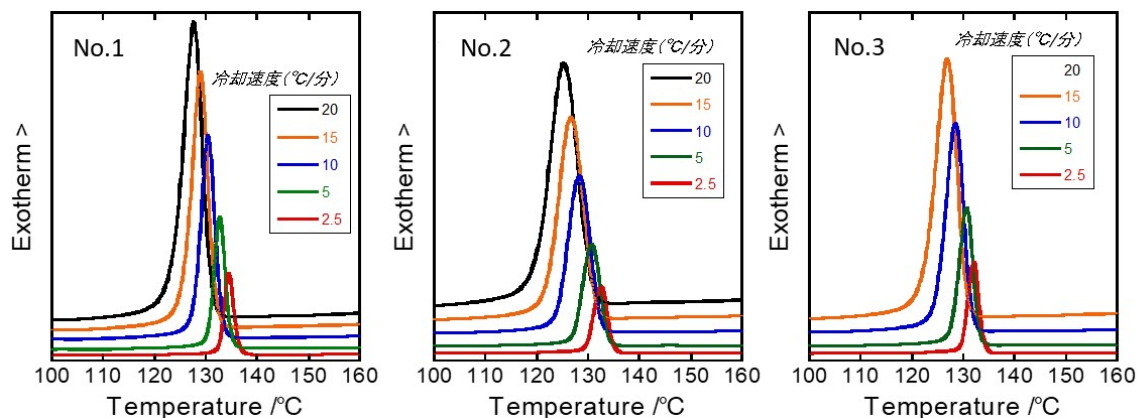


図4. 2. 2 各結晶化評価用モデルCNF複合材の定速降溫結晶化測定

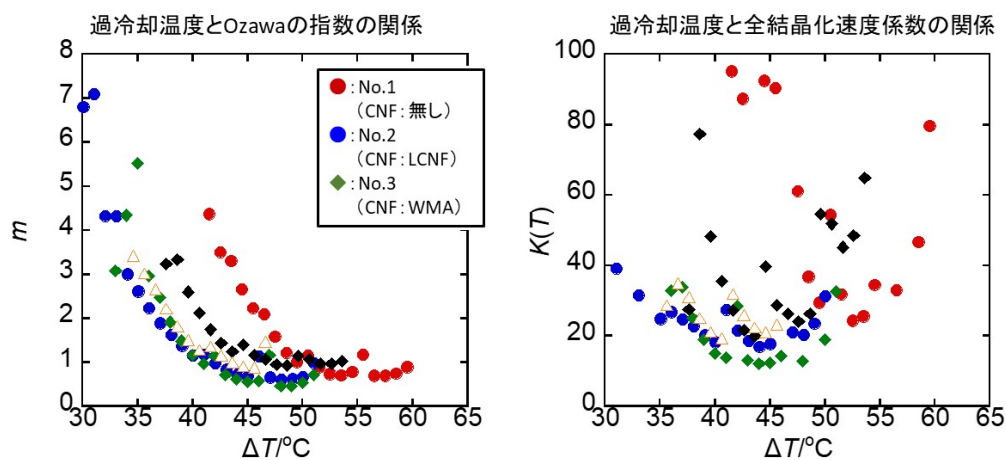


図4. 2. 3 各結晶化評価用モデルCNF複合材のOzawaの指数と結晶化速度係数

□CNFのサイズ（長さ）が結晶化に及ぼす影響

CNFの脱水は、フィルタープレス等で実施されるため、フィルターのメッシュにより脱水廃液中に含まれるCNFの繊維長は異なることが予想される。そこで、CNFの繊維長が結晶化に及ぼす影響を評価した。評価は、前出図4. 2. 1に示すフローで作製した結晶化評価用モデル複合材（廃材）を使用した。表4. 2. 2には、原料と配合を示す。

表4. 2. 2 結晶性評価用モデル複合材の原料と配合

原料	製品	メーカー	仕様	配合		
				No. 4	No. 3	No. 5
CNF	FMA-10002	スギノマシン	短	1	—	—
	WMA-10010	スギノマシン	標準	—	1	—
	IMA-10002	スギノマシン	長	—	—	1
PP	J707EG	プライムポリマー	ブロックPP	95	95	95
相溶化剤	ダイヤカルナ30M	三菱ケミカル	酸変性樹脂	4	4	4

図4. 2. 4は、各CNFを用いて作製したモデル複合材（廃材）におけるDSCによる定速降溫結晶化測定結果を示す。冷却速度が速くなるに従い、結晶化発熱温度は低下した。また、No. 5（FMA/パルプ由来短繊維CNF）のみ低温側でショルダーが認められた。これは、複数の結晶化挙動が認められたことを示しており、CNFの凝集が示唆される。発熱ピークより結晶化度を求めOzawaの式に代入、Ozawaの指数（m）お

よび全結晶化速度係数 $K(T)$ を算出し、過冷却温度 ΔT に対してプロットした（図4.2.5）。CNFが存在することで、 ΔT が低温で、 m が小さくなっている。さらに、 $K(T)$ は全体的に低下しており、モルホロジーの効果や相互作用が認められた。この結果は、添加したCNFは、結晶化挙動に影響するほどPPと近接して存在していることを示すと考えられる。

図4.2.6には、結晶化発熱曲線のピーク温度から、Kissinger式により得た活性化エネルギー（ ΔE ）の評価結果を示す。CNF有無および繊維長すべての配合において、アレニウス型プロットは直線的な関係を示している。この傾きから求めた結晶化の活性エネルギー結果から、CNFの添加により、 $|\Delta E|$ は低下することが確認された。この結果は、結晶化にCNFが寄与していることを示すと考えられる。これら評価結果より、繊維長が短いほど結晶化が促進されることも確認された。

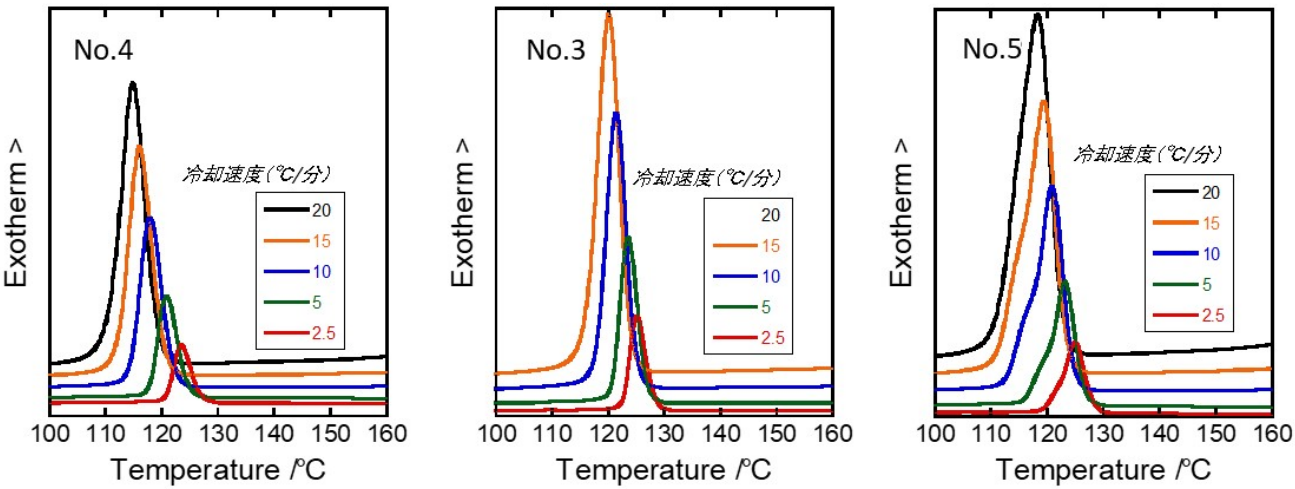


図4.2.4 各結晶化評価用モデルCNF複合材の定速降温結晶化測定

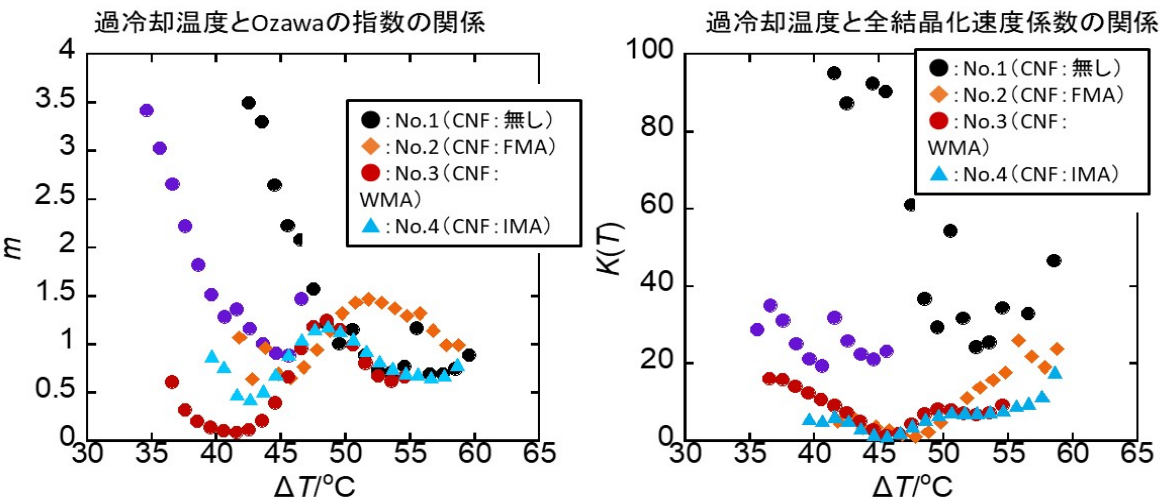


図4.2.5 各結晶化評価用モデルCNF複合材のOzawaの指数と結晶化速度係数

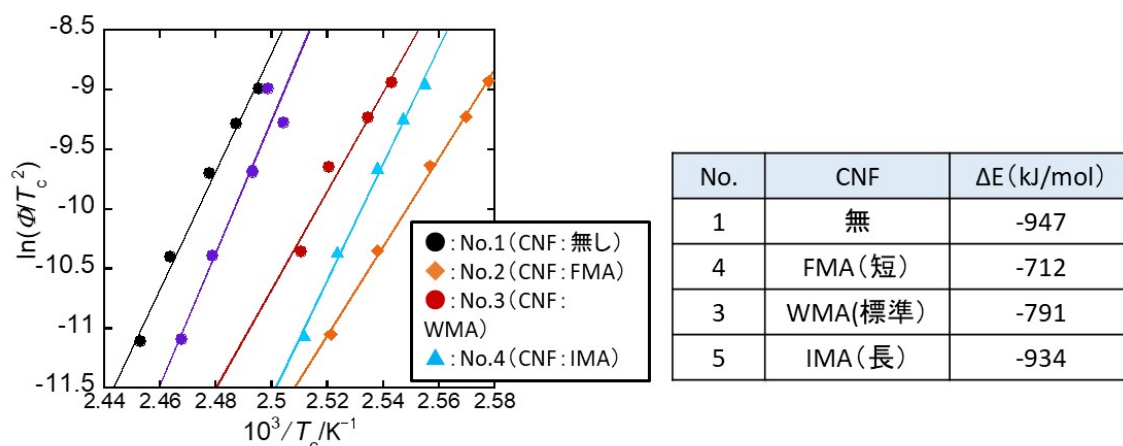


図4.2.6 各結晶化評価用モデルCNF複合材における結晶化の活性エネルギー

4-2 CNF脱水廃液から微細なCNFの抽出

CNF脱水廃液は、前出図1.2.1に示す工程で発生し、CNFは低濃度でかつ静置しても分離しない懸濁状態である。そのため、脱水廃液に含まれるCNFの利用は容易ではない。本サブテーマでは、実際の事業現場での適応性を確認するため、製紙企業ではない企業で、事業としてCNFを製造しているメーカー（モリマシナリー(株)）の実際の廃液を入手して、評価を実施した。

図4.2.7には、脱水廃液より遠心分離で抽出したCNFの走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示す。短繊維CNFの凝集物となっている。そのため本サブテーマでは、脱水廃液中に含まれるCNFを簡便かつ凝集抑制して抽出する手法を検証した。しかしながら、抽出工程が煩雑であると、コストアップとなる。また、脱水廃液は、CNF濃度が低いため、コスト面から輸送は現実的ではないことから、発生場所（CNF製造現場）で抽出できることが望ましい。また、CNFは微細になるほど、凝集しやすくなり、作業性は低下する。これらの理由から、CNF製造現場において容易に抽出でき、かつCNFの凝集抑制に寄与できる抽出方法の開発を主テーマとした。

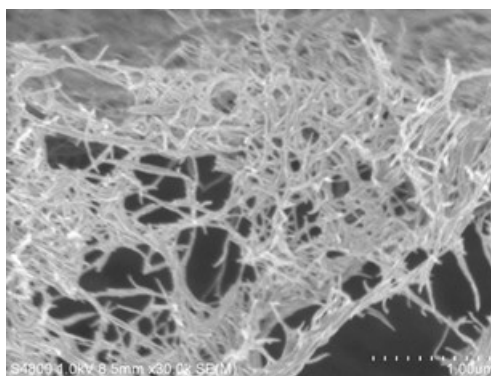


図4.2.7 脱水廃液より遠心分離で抽出したCNFのSEM画像

□抽出材の検討

CNF製造現場で脱水廃液より容易に短繊維CNFを抽出する方法として、本サブテーマでは、抽出材により分離する方法を検証した。懸濁液から分離できない異物を除去する方法としては、高分子凝集剤を用いる場合が多い。高分子凝集剤は、製紙分野でも利用されている。しかしながら、前述したように、本研究ではこの手法は適さない。そこで、CNFと表面電位の異なるナノシリカに着目し、抽出材として用いて、脱水廃液より、短繊維CNFを取り出す手法を検討した。表4.2.3には、抽出評価に用いた原料（脱水廃液）、表4.2.4には抽出時の配合を示した。ナノシリカは、固体と液体で評価した。

表4.2.3 評価に用いた原料

原料		製品	メーカー	仕様
脱水廃液		LCNF-45脱水廃液	モリマシナリー	固形分0.6%
ナノシリカ	液体	スノーテックスAK-L	日産化学	粒子径45 μm
	固体	HDK T40	旭化成ワッカーシリコーン	比表面積400 m^2/g

表4.2.4 抽出材添加配合（重量部）

No.	脱水廃液	ナノシリカ	
		AK-L	T40
1	100	—	—
2	100	25	—
3	100	50	—
4	100	100	—
5	100	200	—
6	100	—	50
7	100	—	100

抽出は、脱水廃液に所定量のナノシリカを添加し、汎用の攪拌機にて1分攪拌、その後静置した。図4.2.8には、攪拌後の静置時間と脱水廃液の変化を示す。ナノシリカを添加することで、脱水廃液よりCNFが分離できることが確認された。また、液体状のナノシリカ（AK-L）添加のほうが、抽出効率が高いことが確認された。AK-Lでは、添加量により、静置時間による分離の状況は異なるが、24時間静置すると差はなくなった（完全に分離した）。ナノシリカを添加しない脱水廃液は、24時間後でも変化はない。AK-Lを100部以上添加すると、添加後、20分でほぼ分離した（目視上で上澄みは透明となった）。そこで、経時時間20分における上澄み液の透明度を測定した。図4.2.9には、経時における透過度の変化を示す。ナノシリカ（AK-LおよびT40）を添加した直後は、ナノシリカによる透過光の散乱により、すべて無添加より透過率が低くなっているが、時間経過と共に透過度は上昇し、CNFが沈降していることが確認できた。透過度で判断すると、AK-Lの100部添加が短時間で抽出が可能で、効率性が高いと判断された。また、AK-Lを添加した脱水廃液は、上澄み液を除去するだけで、容易に微細なCNFを抽出することができた。上澄み液を除去して抽出したCNFの濃度は、AK-L添加量によって若干異なるが、5%程度まで濃縮することが認められた。これらの結果より、AK-L（液体状のナノシリカ）を抽出材として用いることで、CNF製造現場でも容易に作業でき、高効率に脱水廃液より短繊維CNFが抽出できることが確認された。

図4.2.10には、CNFにナノシリカが吸着するモデル図を示す。図4.2.11には、脱水廃液中のCNF、AK-Lおよび脱水廃液よりAK-Lで抽出したCNFのSEM観察画像を示す。脱水廃液に含まれるCNF上にナノシリカが吸着していることが確認された。これらより、ナノシリカを用いた抽出のメカニズムとしては、脱水廃液中のCNFに、表面電位の異なるAK-Lが吸着することでCNFの比重が高くなり、沈降したと考えられる。また、CNF表面に凝集性の低いナノシリカが吸着することで、CNFの凝集抑制の効果も発現した。これらのことから、後述するマスターバッチを簡便に製造できる技術につながった。

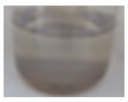
No.	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
抽出材 CNF100部	無添加	AK-L 25部	AK-L 50部	AK-L 100部	AK-L 200部	T40 50部	T40 100部
攪拌直後							
静置	2分						
	20分						
	6時間						
	24時間						

図4. 2. 8 ナノシリカを添加した脱水廃液の経時観察

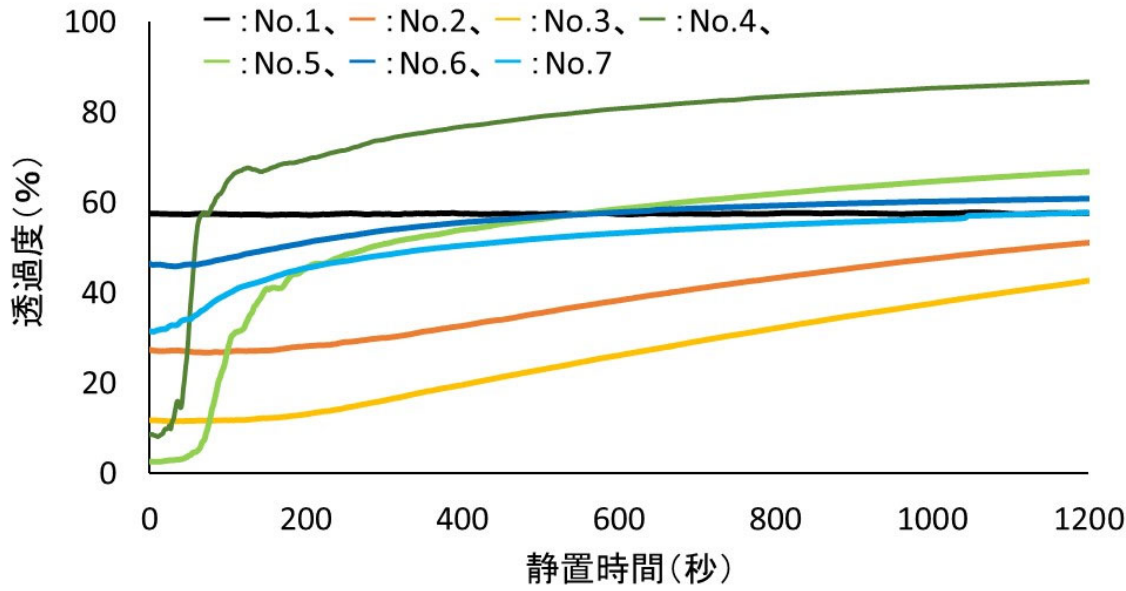


図4. 2. 9 経時における上澄み液の透過度変化

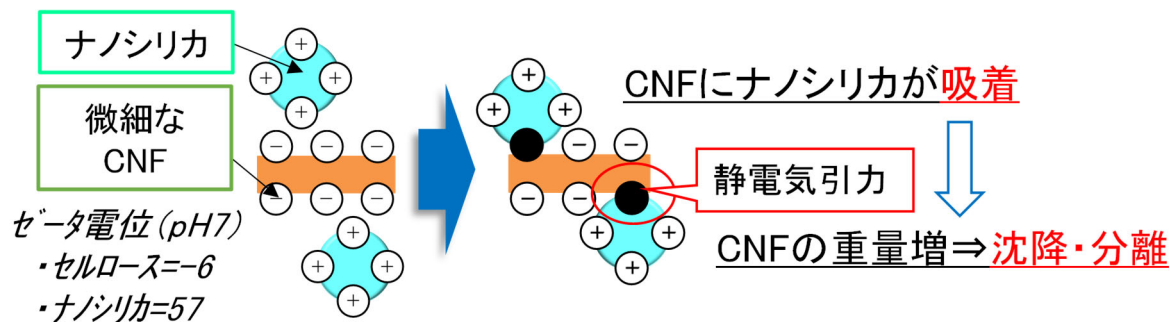


図4.2.10 ナノシリカ吸着のモデル図

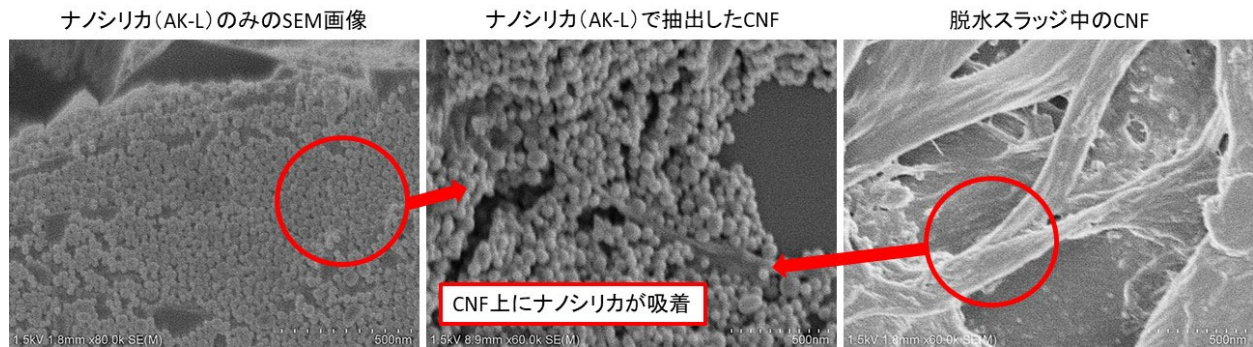


図4.2.11 脱水廃液よりAK-Lで抽出したCNFのSEM画像

4-3 脱水廃液から抽出したCNFを用いた結晶核剤の検証

脱水廃液から抽出したCNFは含水状態であり、容り樹脂用の結晶核剤として利用するためには、脱水・乾燥する必要がある。本サブテーマでは、既存の樹脂加工メーカーで簡便に実用化できることも重要な目標の一つである。ここでは、脱水廃液よりナノシリカで抽出したCNFを用い、使用時のハンドリングを向上させるため樹脂と複合化した結晶核剤を作製する手法を検証し、この結晶核剤による容り樹脂の改質効果を確認した。

□核剤効果の評価（山口大学、産業技術総合研究所と共同で実施）

効率的な抽出においては、液体状のナノシリカであるAK-Lの効果が認められたが、実際には、結晶核剤としての効果発現も重要となる。強度効果発現に関する詳細は、サブテーマ4にて報告しているが、ここでは、抽出材による容り樹脂の物性への影響比較を行った。表4.2.5には、異なるナノシリカで抽出したCNFを用い、容り樹脂と複合化した成形体の引張強度を示す。いずれのナノシリカを用いても、作製した結晶核剤を添加することで補強効果が発現したが、AK-Lを抽出材として用いて作製した結晶核剤の方が、高い引張強度を示した。AK-Lは、抽出面だけでなく、強度面でも効果が高いことが確認された。

表4.2.5 抽出材の異なる結晶核剤を用いた容り樹脂の引張強度

配合				引張強度 (MPa)
容り樹脂	補強添加剤	結晶核剤		
		抽出剤：AK-L	抽出剤：T40	
95	5	—	—	26.1
90	5	5	—	29.2
90	5	—	5	27.5

図4.2.12は、容リ樹脂単体と容リ樹脂にAK-Lを抽出剤として用いた結晶核剤を、容リ樹脂に5%添加して得たコンパウンドについて、DSC評価した場合の降温結晶化測定結果を示す。結晶核剤を添加することで、110～115℃付近のみ結晶化温度が上昇した。容リ樹脂は、様々な樹脂が混在しているが、成分中、融点や分子量の低い樹脂部の結晶性が促進されたと考えられる。強度向上効果からも容リ樹脂中の強度の弱い樹脂分が結晶化し、強度が向上したと考えられる。

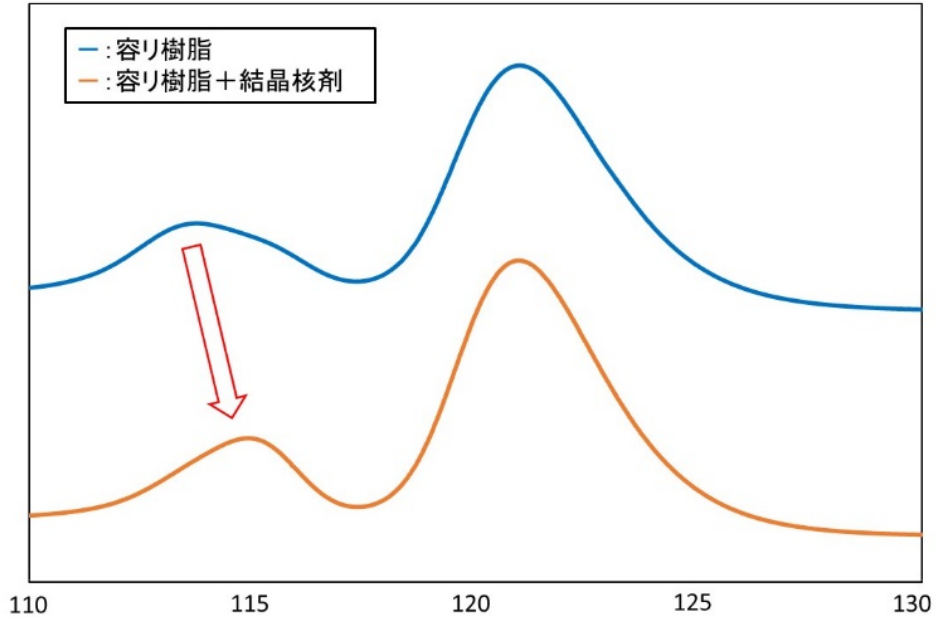


図4.2.12 結晶核剤添加容リ樹脂の降温結晶化変化

□結晶核剤（マスターバッチ化）製造方法の検証（トクラスと共同で実施）

マスターバッチとは、添加するフィラーや顔料等の素材を、改質しようとする樹脂と同類の樹脂（相互に馴染む樹脂）に混合し、少量添加で求める性能を発現させる目的で製造される。本サブテーマにおける結晶核剤では、使用時（容リ樹脂の改質）を考慮し、脱水廃液よりナノシリカで抽出したCNFとPP樹脂とを複合化してマスターバッチ化する方法を検討した。含水状態のCNFを樹脂と複合化する場合、CNFの脱水・乾燥が必要となるが、通常の熱風乾燥等ではCNFは強度に凝集するため、凍結乾燥等の特殊な乾燥方法が必要となる。CNFと樹脂の複合に関しては、実施機関である産業技術総合研究所やトクラスで、粉末樹脂と含水状態のCNFを高いせん断を与えて混合し、脱水・乾燥と複合化を同時進行させる手法を開発している。トクラスでは、ビーズミルを用い、量産まで実証しており、本研究で用いたモデルCNF補強樹脂廃材もこの手法で作製している。前述したとおり、CNFは本質的に乾燥により凝集する素材であるため、凝集抑制のためには特殊な工程を必要とする。しかしながら、本サブテーマで作製する結晶核剤もサブテーマ1の補強添加剤と同様に、経済性の観点で、汎用の設備での製造を目標としている。そこで、ナノシリカ吸着により、凝集性を低減させる効果を活用し、汎用設備における結晶核剤製造方法を検証した。表4.2.6には、マスターバッチ製造で用いた原料と配合を示す。なお、予備評価にて、CNFの均一分散が問題なく達成可能な最大添加量を検証し、本配合の5%とした。

表4.2.6 結晶核剤（マスターバッチ化）原料と配合

原料	製品	メーカー	仕様	配合
CNF	抽出CNF (No. 4)	本研究で作製	CNF：AK-L＝1：1	5
PP	J137M	プライムポリマー	粉碎品	95

樹脂とCNFの混合は、ヘンシェル型ミキサを用い実施した。ヘンシェル型ミキサは、樹脂のコンパウンドメーカーでは、押出成形機同様、汎用に用いられている装置である。ヘンシェル型ミキサの処理では、混合と乾燥を同時に行える条件で実施した。ヘンシェル型ミキサで、混合と乾燥を行ったCNF/PP樹脂混合物を押出成形機を用いてコンパウンド化した。図4.2.13には、工程のフロー図を示す。この工程による結晶核剤の製造条件を表4.2.7に示した。これらにより、生産能力を確保し、改質ポリ樹脂の目標性能および経済性も達成できる結晶核剤の製造を実施することができた。また、図4.2.14に、図4.2.13のフローで作製した結晶核剤を加熱プレスでシート化したサンプルの写真を示す。目視確認により、凝集物は認められないことから、分散性も確保できていると考えられる。

表4.2.7 結晶核剤（マスターバッチ）生産結果

ヘンシェル型ミキサ			押出成形機		
回転数	混合温度	生産能力	回転数	成形温度	生産能力
700rpm	140℃	1.71kg/時間	100rpm	180℃	5.20kg/時間

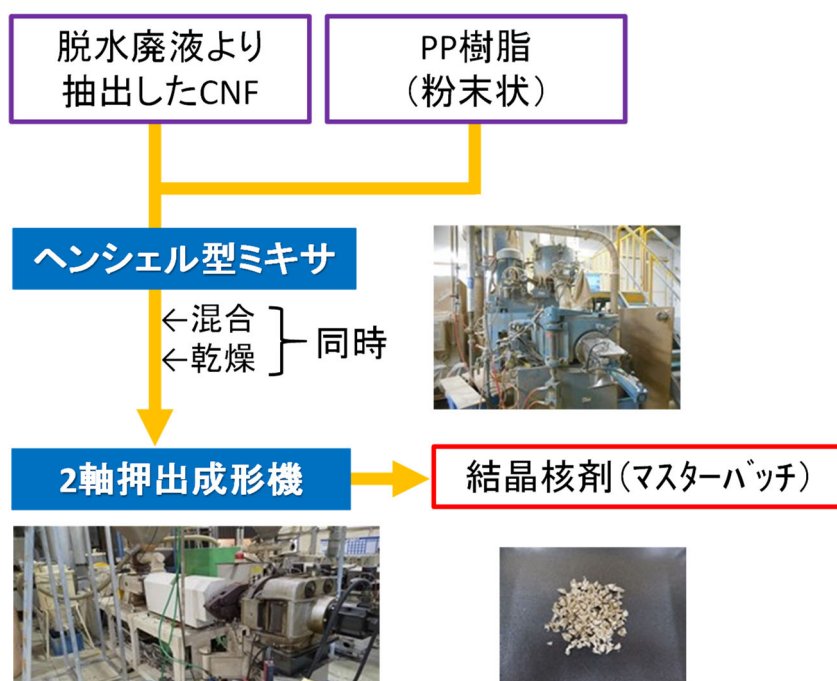


図4.2.13 結晶核剤製造工程フロー図

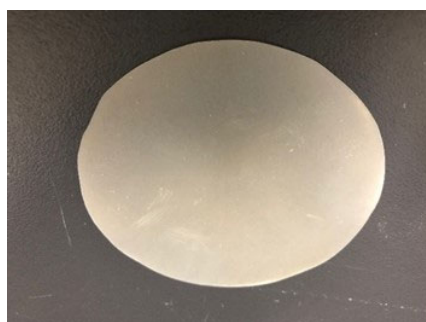


図4.2.14 結晶核剤（マスターバッチ）の分散評価シート

□結晶核剤の実際的生産検証（トクラスと共同で実施）

サブテーマ 1 のCNF補強樹脂廃材は、製品使用後に発生するが、CNF脱水廃液はCNFの製造段階より発生する。そこで、市場に展開されるCNF補強樹脂に使用するCNF製造時に生じる脱水廃液の発生量見込みを図4.2.15に示した。廃材発生量は、CNF補強樹脂へのCNFの平均使用量（複合化量）を5%、脱水廃液中のCNF濃度を本評価で測定した0.6%（モリマシナリー（株）提供の脱水廃液）として算出した。CNFとしての固形分換算では発生量は少ないが、廃水全体としては、発生量は固形分の150倍以上となる。そのため、CNF製造企業が負担する廃水処理費用の負担は大きい。表4.2.8には、CNF脱水廃液を用いて製造可能な結晶核剤の計算上の生産量を示す。2030年には、年間1000t規模の供給が可能で、容リ樹脂への添加量を5%すると仮定すれば、2万t/年の容リ樹脂の改質が可能となる。

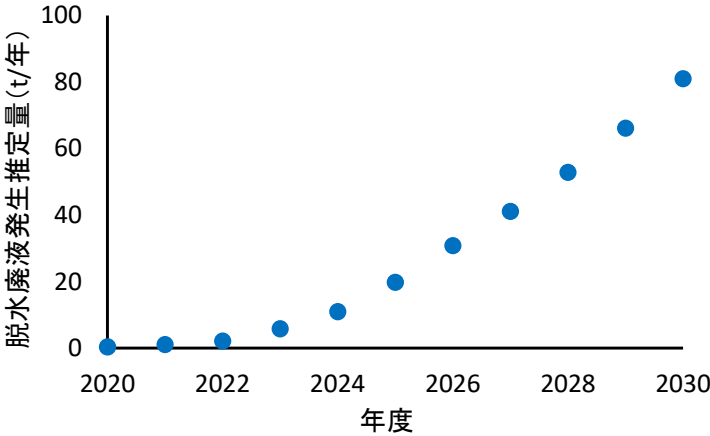


図4.2.15 CNF脱水廃液中の短繊維CNFの発生見込み（固形分換算）

表4.2.8 CNF脱水廃液中の短繊維CNFを原料とした結晶核剤生産量

年度	2020	2022	2024	2026	2028	2030
廃材発生量（t/年）	10	40	220	620	1,060	1,620

前出表4.2.7の設備で生産すれば、20～30t/年の生産規模となり、市場導入初期のCNF脱水廃液の発生量に対応できる。また、本サブテーマで結晶核剤を生産した設備は、汎用設備であり、スケールアップは問題ない。表4.2.9には、20～30t/年規模で生産した場合とスケールアップ（500t/年）した場合の製造コストを示す。コスト計算では、CNF脱水廃液中のCNFを1000円/kgと仮定している。将来的に1620tの廃材が発生するとすれば、16億円の付加価値創出となり、CNF製造企業の事業損益に大きく貢献できる。その結果は、バージン材を改質用原料として使用しても対応できる価格設定である。

表4.2.9 コスト試算（詳細は別表1および2参照）

	小規模生産による製造コスト（29t/年）	中規模生産による製造コスト（576t/年）
変動費	560円/kg	560円/kg
固定費	535円/kg	101円/kg
製造コスト	1095円/kg	661円/kg
備考	コスト内訳は別表1	コスト内訳は別表2

別表1 コスト試算（小規模生産）

生産能力			5	kg/時間		
			29	t/年		240日稼働
項目			単価		備考	
変動費	原材料	脱水廃液	50	円/kg	@1000円/kg	廃材購入価格
		ナノシリカ	50	円/kg	@1000円/kg	
		樹脂	405	円/kg	@450円/kg	マスターバッチ用樹脂
	電力		45	円/kg	16円/kw	2.8kw/kg
	梱包材		5	円/kg		
	消耗品		5	円/kg		
	計		560	円/kg		
固定費	人件費	作業者	104	円/kg	4000千円/名	0.25名/直×3直
		管理者	52	円/kg	6000千円/名	0.25名/年
	償却費	混合装置	87	円/kg	2500千円/台	8年定額
		乾燥装置	35	円/kg	1000千円/台	8年定額
		成形装置	174	円/kg	5000千円/台	8年定額
		周辺装置	35	円/kg	1000千円/台	8年定額
	管理費		49	円/kg		
	計		535	円/kg		
製造原価			1095	円/kg		
販管費			328	円/kg	製造原価30%	
販売原価			1423	円/kg		

別表2 コスト試算（中規模生産）

生産能力			100	kg/時間		
			576	t/年		240日稼働
項目			単価		備考	
変動費	原材料	脱水廃液	50	円/kg	@1000円/kg	廃材購入価格
		ナノシリカ	50	円/kg	@1000円/kg	
		樹脂	405	円/kg	@450円/kg	マスターバッチ用樹脂
	電力		45	円/kg	16円/kw	2.8kw/kg
	梱包材		5	円/kg		
	消耗品		5	円/kg		
	計		560	円/kg		
固定費	人件費	作業者	21	円/kg	4000千円/名	3名/直×3直
		管理者	10	円/kg	6000千円/名	1名/年
	償却費	混合装置	17	円/kg	10000千円/台	8年定額
		乾燥装置	9	円/kg	5000千円/台	8年定額
		成形装置	26	円/kg	15000千円/台	8年定額
		周辺装置	9	円/kg	5000千円/台	8年定額
	管理費		9	円/kg		
	計		101	円/kg		
製造原価			661	円/kg		
販管費			132	円/kg	製造原価30%	
販売原価			793	円/kg		

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

CNFの表面処理は色々提案されているが、ナノシリカは、簡易な工程のため、産業導入しやすい技術である。本研究では、効率抽出が第一目的であったため、吸着・沈降に適した条件で選定したが、ナノシリカは、サイズや表面性等で様々な種類がある。また、CNF利用における凝集抑制の効果も発現している。CNF複合化利用においては、凝集抑制が重要な課題となる。したがって、複合化する素材により、適材となるナノシリカが見いだされる可能性は高く、樹脂成形品用途だけでなく、塗料や接着剤等への応用も期待できる。さらに、本研究では評価していないが、CNFの耐熱性向上、変色防止等の熱安定性向上に寄与する可能性もある。ナノシリカによるCNF表面処理は、横軸（CNFの用途拡大）への展開に広がる技術であると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

環境省が中心となって進めているCNF製品の活用事業において、様々な用途が提案され、実用化段階にきている。さらなる普及には、CNFの使い勝手の向上と安価な市場価格が必要となる。本サブテーマの成果は、これら課題を解決できる可能性を有している。使い勝手に関しては、簡易な手法によりナノシリカで表面処理ができる点に加え、凝集を抑制が可能となることから、中小のメーカーでも環境省のCNF製品技術成果を導入することが可能となる。コストにおいては、CNFメーカーの廃液処理によるロスコストが削減できる点から、コストダウンに寄与できる。また、CNFは用途によって、購入より内作するほうが安価になる場合があり、CNFは比較的容易に製造できる利点を持っている。実際に、スギノマシンや増幸産業等に代表される装置メーカーは、CNFが製造できる装置も販売している。内作する企業の多くは、廃水処理装置を有していないと予想され、本技術を導入することで、廃液処理の負荷が軽減される。

環境省のプラスチック資源循環戦略のマイルストーンでは、「2030年までにバイオマスプラスチックを約200万t導入」としている。バイオマスプラスチックのメインターゲットの一つとしてポリ乳酸がある。ポリ乳酸は性能面での課題もあり、その改善方法として結晶化促進の取組みもされている。ポリ乳酸の結晶化促進にCNFを利用する研究成果はあるが、実際に産業導入するためには、ハンドリングの問題を解決しなければならない。本研究では、開発した結晶核剤にてポリ乳酸への効果は検証していないが、本成果は、この用途にも展開が期待できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) S. NIWA, T. OGAWA, S. OGOE, Y. TERAMOTO: Polymer 185, 121963 (2019), Wetting and localization of compatibilizers in biocomposites: A nanoscale evaluation and effects on physical properties

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

＜その他誌上発表（査読なし）＞

特に記載すべき事項はない

（２）口頭発表（学会等）

- 1) 丹羽沙織、小川達也、遠藤貴士、寺本好邦他、2017 年、セルロース学会第 24 回年次大会
- 2) 小川達也、寺本好邦、大峠慎二、岡本真樹他、2018 年、第 68 回日本木材学会大会
- 3) 小川達也、寺本好邦、2019 年、第 8 回 JACI/GSC シンポジウム
- 4) 小川達也、青木憲治、大峠慎二、寺本好邦他、2019 年、第 69 回日本木材学会大会

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない

（４）「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 寺本好邦、2017 年、岐阜県産業技術センター新技術講演会
- 2) 寺本好邦、2017 年、第 66 回高分子討論会
- 3) 寺本好邦、2018 年、日本接着学会 2018 年度関西支部 岡山講演会
- 4) 寺本好邦、2018 年、第 11 回木質科学シンポジウム

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

（６）その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 八尾, 富永, 廃棄物資源循環学会誌, 29(2), 2018
- 2) Ozawa, T., Polymer, 12, 1971

Ⅱ－３ サブテーマ３ リサイクル樹脂の改質（コンパウンド/実用性評価）

トクラス株式会社 大峠 慎二

平成29(開始年度)～令和元年度研究経費（累計額）： 9,900千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：3,285千円、平成30年度：3,315千円、令和元年度：3,300千円）

【要旨】

容り樹脂の強度不足を解決することを目標に、サブテーマ1および2で開発した添加剤（補強添加剤、結晶核剤）を用い、改質容り樹脂コンパウンドの製造と評価を実施した。作製した添加剤による容り樹脂の改質を、既存の樹脂加工メーカーが有している汎用設備（押出成形機）にて量産性を実証した結果、バージン樹脂（200円/kg）以下のコストで製造できることが確認された。さらに、補強添加剤や結晶核剤は、強度向上だけでなく（強度性能に関しては、サブテーマ4で報告）、コンパウンドの生産性の向上効果も有していることが見出された。また、現状の容り樹脂は、加熱熔融時の流動性が低いため、特に大型サイズや複雑形状を求める射出成形製品の用途には利用が進んでいない。本研究成果では、開発した添加剤を用いて容り樹脂を改質することで、射出成形が可能な流動性が発揮できることが確認された。この成果は、容り樹脂の用途拡大に寄与できる成果である。得られた成果の実証として、量産した改質容り樹脂コンパウンドを用いて、実機にて実製品の射出成形（複写機の部品と排水溝の蓋）を実施し、事業現場で利用できることを実証した（詳細は、サブテーマ4）。

【キーワード】

コンパウンド、流動性、経済性

1. はじめに

用語解説

- ・容り樹脂・・・容器包装リサイクル樹脂（本研究で性能向上の主対象としたリサイクル樹脂）
- ・CNF補強樹脂廃材・・・CNF複合材製品廃材中の樹脂部材の廃材
- ・CNF脱水廃液・・・メーカーにてCNF製造時に脱水工程で排出される短繊維CNFを含む廃液
- ・補強添加剤・・・CNF補強樹脂廃材を用いて製造した容り樹脂の補強および流動性改質用の添加剤
- ・結晶核剤・・・CNF製造時の脱水廃液スラッジ中の（低質）短繊維CNFを用いた容り樹脂の結晶核剤

容り樹脂のマテリアルリサイクルを拡大するためには、強度不足等の性能面での課題解決だけでなく、新たな用途の開拓も必要となる。性能面では、容り樹脂中に複数の種類の樹脂が混在することによる物性低下¹⁾の改善が最も重要となる。用途面では、流動性が低い容り樹脂の流動性を改質し、射出成形製品への展開できることが、マテリアルリサイクル拡大のポイントとなる。射出成形では少量多品種の生産が実施されている場合が多く、統一的な改質方法が導入しにくい場合がある。また、射出成形は、多くの中小樹脂加工メーカーで実施されているため、高度な改質技術の導入が困難な場合もある。このような背景の中、容り樹脂の改質においては、成形加工時（容り樹脂再ペレット化[コンパウンド化]の工程）に、添加剤を用いることで強度物性や流動性を改善する方法は、企業導入の制約が少なく、効果的な解決策の一つである。しかしながら、原料は、容り樹脂であり、バージン材を用いた製品より高コスト製品になると市場での普及は困難となる。また、樹脂製品においては、成形段階での性能改善やコストダウンは容易ではないため、性能改善は、成形加工前の原料を改善する必要がある。射出成形に用いる原料ペレットは様々な添加剤や他樹脂をブレンドしてコンパウンド化されている。

そこで、本サブテーマでは、添加剤による容り樹脂改質の最終段階として、マテリアルリサイクルの拡大につながる実用的なコンパウンド技術の開発を進めた。

2. 研究開発目的

容り樹脂は、様々な樹脂や不純物が混合しているため、物性低下の要因は複数考えられるが、本研究では、最も影響が大きいと考えられる、ポリプロピレンとポリエチレンなどの非相溶な樹脂成分と低密度ポリエチレン（包装材等由来）等の低強度樹脂の高強度化に焦点を置き、サブテーマ1および2において改質用添加剤の開発を行った。本サブテーマでは、開発した添加剤が容り樹脂とのコンパウンド特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、改質容り樹脂コンパウンドの実用性と経済性の評価を目的とした。実用性は、中小の樹脂加工メーカーでも導入できる技術とすることとした。また、経済性は、バージン樹脂以下のコストでコンパウンドが製造できる点を目標とした。これらコンパウンドの評価で得られた結果を、サブテーマ1および2の開発にフィードバックすることで、実用的な添加剤開発に直接的に結びつく基礎的研究の方向性を提示した。さらに、コンパウンドを実製造ラインで量産し、得られた結果を基に、産業導入に向けての実用化のシナリオの構築を行った。

3. 研究開発方法

補強添加剤（サブテーマ1）および結晶核剤（サブテーマ2）の各添加剤は、新たに開発した材料であるため、コンパウンド製造や得られた改質材の特性に対する影響評価は必要である。サブテーマ1、2では、各製造条件で添加剤を作製しており、容器樹脂の改質に最も適した条件・配合を見極めるため、サブテーマ3では、作製した添加剤を、既存樹脂加工メーカーで有している押出成形機と同等の実際の設備を用いて容り樹脂とコンパウンド化し、評価を実施した。評価項目は、コンパウンドの生産性および得られた改質容り樹脂の流動性を中心とした。また、サブテーマ4と連携し、改質容り樹脂を用いて作製した成形体の強度特性を評価し、目標を達成できる配合条件を明らかにした。さらに、構築した目標性能を発揮できるコンパウンド条件にて、改質容り樹脂の量産を行い、経済性の評価を実施した。出口評価においても、サブテーマ4と連携し、出口用途を想定した実製品の試作を行い、普及に向けたシナリオの構築も行った。また、各改質用添加剤の製造条件がコンパウンドの生産性や流動性等の特性に及ぼす影響評価で得られた結果は、添加剤開発の最適化を進めるためにサブテーマ1、2にフィードバックした。

4. 結果及び考察

4-1 改質容り樹脂のコンパウンド化特性の検証

補強添加剤および結晶核剤を用いた容り樹脂の改質（コンパウンド化）において、各添加剤の製造条件がコンパウンド特性に及ぼす影響を評価した。特に、補強添加剤は、CNFの分散性を向上させるために、高流動化している。そのため、コンパウンド時の流動性に影響される生産性や得られた改質容り樹脂の強度等の特性との関連性評価は重要となる。使用した容り樹脂としては、樹脂リサイクルを事業として実施している(株)エコフィールのPPリッチ品を用いた。

□補強添加剤を用いたコンパウンド生産性および材料特性への影響評価

コンパウンドの製造においては、トルクや温度が重要であり、使用する原材料により、これら製造条件は最適値がある。また、容り樹脂の改質のために添加する補強添加剤は、CNFを高分散させるために、高い流動性を持たせている。表4.3.1は、各種条件で作製した補強添加剤の特性および補強添加剤を容り樹脂に5%添加し、試験用混練機（東洋精機製作所・ラボプラスミル）でコンパウンド化したときの成形トルクと樹脂温度の関係を示す。樹脂温度は、コンパウンド中の改質容り樹脂を直接測定した温度である。一般的に、樹脂にフィラー等の添加剤を加えて熔融混練すると、コンパウンド時にせん断発熱が生じ、装置の設定温度よりも樹脂温度が上昇する。せん断発熱による樹脂温度の上昇を制御（低下させる）ことは容易ではない。せん断発熱を生じる材料をコンパウンド化する場合、成形速度を高めることが困難となる（生産能力を高くできない）。さらに、温度上昇は、熱による樹脂やCNFの劣化等の問題を発生させる。しかしながら、本研究で開発した補強添加剤は、製造条件にかかわらず、樹脂温度の上昇は認められない結果となった。このことから、開発した補強添加剤は、せん断発熱に対し、影

響は及ぼさないことが確認された。成形トルクに関しては、容り樹脂単体に比べ、補強添加剤を添加することで減少した。成形トルクが低い材料は、押出成形でコンパウンド化する場合、スクリー回転速度を上昇（成形速度を早くする）することができ、生産能力の向上につながる。樹脂温度およびトルクの結果から、開発した補強添加剤は、コンパウンドの生産性向上に寄与できる添加剤であることが確認された。また、補強添加剤の無水マレイン酸のグラフト率が高くなると、成形トルクの上昇が認められたが、これは、グラフト率が高くなることによる相溶性の向上により、樹脂とCNFが結合して抵抗が生じ、トルクが上昇したと推定された。ここで、グラフト率と成形トルクには、相関が認められた（図4.3.1）ことから、この関係性をグラフト率の評価指標として活用できると考えられる。中小企業等で容り樹脂を改質しようとした場合、導入した補強添加剤のグラフト率を品質管理として現場で測定することは容易ではない。実際的には、成形して得られた試験片の強度試験にて評価することとなる（グラフト率が高い場合は、高強度、低い場合は低強度）。しかし、グラフト率は、改質容り樹脂の強度性能に重要な特性である（サブテーマ1で報告）。以上、成形トルクから簡易的ではあるがグラフト率が評価できる可能性が示唆された点は、改質容り樹脂の品質管理においても有用な成果である。なお、補強添加剤のMFR（溶融時の流動性）とトルクには、関連性が認められなかった。

表4.3.1 補強添加剤特性とコンパウンド結果

No.	補強添加剤特性				コンパウンド生産特性	
	CNF種類	CNF添加量	グラフト率	MFR	樹脂温度	成形トルク
1	LCNF	1%	0%	658g/10min	189.3℃	49.7N・m
2	LCNF	1%	1.52%	644g/10min	188.2℃	54.3N・m
3	LCNF	1%	1.73%	1080g/10min	188.3℃	59.7N・m
4	WMA	1%	0%	1005g/10min	188.0℃	49.2N・m
5	WMA	1%	1.45%	536g/10min	190.4℃	52.2N・m
6	WMA	1%	1.71%	380g/10min	188.0℃	56.3N・m
7	容り樹脂単体（補強添加剤無添加）				188.8℃	60.5N・m

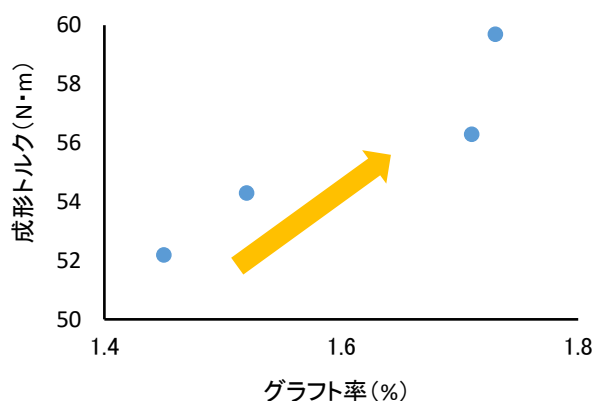


図4.3.1 成形トルクとグラフト率

図4.3.2には、前出表4.1.1に示す各改質容り樹脂コンパウンドのキャピラリーレオメーターによるせん断力と粘度の関係を示す。補強添加剤を容り樹脂に添加することで、粘度は低下する傾向にあった。しかし、容り樹脂に無水マレイン酸がグラフト化されていない補強添加剤を添加すると粘度は大きく低下したかが、グラフト化された補強添加剤の場合は、粘度の低下は顕著ではなかった。また、グラフト率の上昇とともに、粘度の低下は少なくなる傾向が認められた。

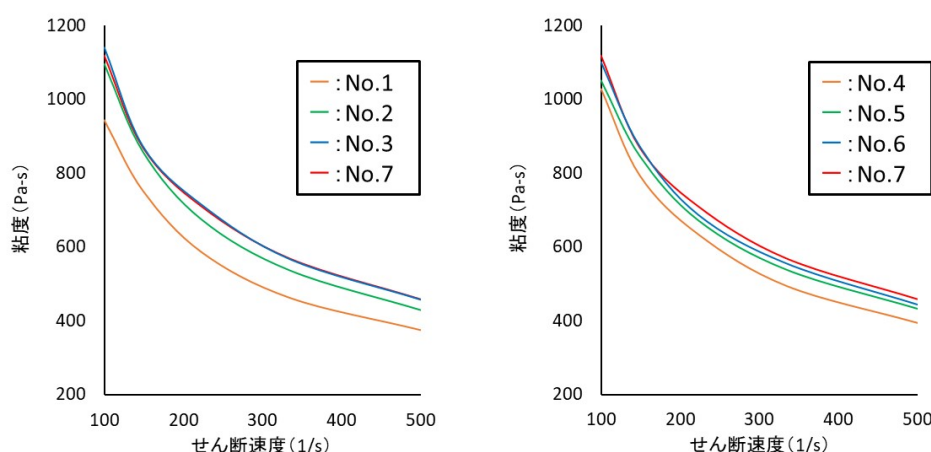


図4.3.2 グラフト率の異なる補強添加剤を添加した容り樹脂の粘度

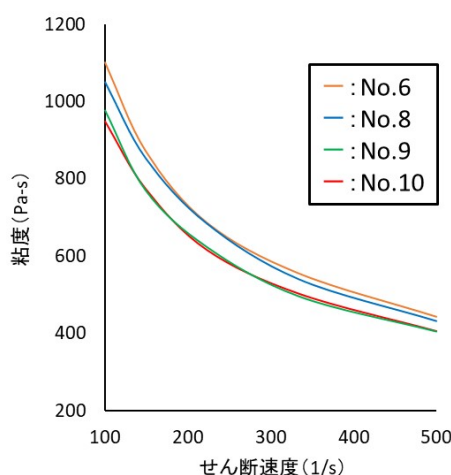
□結晶核剤を用いたコンパウンド生産性および材料特性への影響評価

開発した結晶核剤は、MFR=30g/10minのPP樹脂に、脱水廃液からナノシリカを用いて抽出したCNFを5%複合化したマスターバッチとした。この結晶核剤のMFRは、約20g/minであった。前述の補強添加剤と比較すると流動性は低いことから、コンパウンドの生産性への影響は低いと考えられたが、実際に結晶核剤を添加すると、成形トルクが大きく影響を受けた。表4.3.2には、結晶核剤の有無によるコンパウンド特性を示す。結晶核剤の添加量は、補強添加剤と同様に5%とした。樹脂温度に関しては、結晶核剤の添加によるせん断発熱は認められなかった。一方、成形トルクに関しては、結晶核剤を添加することにより大きく低下した。このこと、結晶核剤製造時に用いた抽出材の影響が考えられた。抽出材であるナノシリカは球状のため、ベアリング効果が発揮されたと考えられた。そこで、追加の評価として抽出材（ナノシリカ）を用いず、CNF単体で作製した結晶核剤について同様の評価を行った。その結果、ナノシリカが存在しない場合でも、成形トルクが低い結果となった。これらのことから、成形トルクの低下は、結晶核剤中に存在する短繊維CNFが影響していると推察された。補強添加剤を用いた場合の結果と同様に、成形トルクの低減は、生産性の向上が期待できる。従来の樹脂改質用途で使用されている核剤は、生産が向上する働きは有していない。以上のことから、本研究で開発した結晶核剤は、サブテーマ2で評価した結晶化促進効果に加え、成形トルク削減効果も兼ね備えた添加剤であり、既存核剤と差別化できる特徴を有した添加剤である。

表4.3.2 結晶核剤の種類とコンパウンド特性

No.	結晶核剤 (抽出材)	コンパウンド特性	
		樹脂温度	成形トルク
6	無し	188.0℃	56.3N・m
8	AK-L (液体)	184.2℃	31.1N・m
9	T40 (固体)	185.8℃	27.9N・m
10	CNF単体	187.2℃	23.0N・m

図4.3.3には、表4.3.2で示した結晶核剤添加により改質した容り樹脂をキャピラリーレオメーターにより評価した場合の、せん断速度と粘度の関係を示す。粘度に関しては、抽出材にナノシリカとしてAK-Lを用いた場合には、結晶核剤無添加と同程度の粘度特性を示し、ナノシリカとしてT40および抽出材を用いず作製した結晶核剤を添加した容り樹脂では、粘度は低い結果となった。



4.3.3 結晶核剤を添加した容り樹脂の粘度

□補強添加剤および結晶核添加がコンパウンドのMFR（流動性）に及ぼす影響

樹脂製品は、射出や押出等の成形により製品化される。成形では、流動性が製品の生産性や物性に大きく影響する。MFRは熔融時の流動性の指標であり、数値が大きいほど流動性が高いことを示す。本研究では、MFRは一般的なメルトインデクサーを用いて測定した。表4.3.3には、補強添加剤および結晶核剤を添加した改質容り樹脂のMFRを示す。これら結果は、量産した補強添加剤および結晶核剤を用いているため、サンプルNo.は新たに設定している（他項のサンプルNo.とは関連無し）。評価の結果、補強添加剤および結晶核剤を添加することで、MFRは増加した。補強添加剤と結晶核剤の両方を添加した配合では、容り樹脂の2倍のMFRとなった。容り樹脂は、包装容器回収材が主原料で、これらの原料はMFRの低い樹脂であるため、容り樹脂のMFRも低くなる（容り樹脂のMFRは5g/10min程度）。樹脂製品の多くは射出成形で製造されており、流動性として、MFR=10g/min以上が求められる場合が多い。そのため、容り樹脂を用いた製品は流動性を必要とする射出成形よりも、押出成形や圧縮成形で成形できる製品が多い。製品形状によっては、MFRが5g/10min程度でも射出成形は可能であるが、射出成形製品の強みが生かせる大型サイズや複雑形状の射出成形製品には適応できない。

本研究では、容り樹脂を射出成形に対応できる流動性に改質することができた。容り樹脂のMFR向上では、結晶核剤より補強添加剤のほうが効果が高い結果であった。一方、結晶核剤は、補強添加剤以上に成形トルクを大幅に低減することができた。これらの結果から、結晶核剤中のCNFは樹脂の滑剤的な役割（スクリーやバレル部分の摩擦が軽減するような働き）をしている可能性が示唆された。

表4.3.3 補強添加剤、結晶核剤を添加した容り樹脂のMFR

No.	容り樹脂	補強添加剤	結晶核剤	MFR
11	100	—	—	5.7g/10min
12	95	5	—	9.6g/10min
13	95	—	5	7.2g/10min
14	90	5	5	11.4g/10min

樹脂を補強する手法としてタルク等の無機フィラー添加による補強がある。無機フィラーは、添加により製品が重くなることや設備部材の摩耗等の課題に加え、流動性の低下が課題となっていた。そのため、本来、流動性の低い容り樹脂に利用した場合、射出成形は、さらに困難となる。

これまでに示したように、補強添加剤および結晶核剤の添加により、容り樹脂の流動性は改善した。この結果を踏まえ、追加評価として、タルク補強樹脂の特性改善についても評価を実施した。表4.3.4には、フィラーとしてタルクを添加して補強した容り樹脂を対象として、開発した補強添加剤お

よび結晶核剤を添加した場合のMFRを示す。容リ樹脂にタルクを添加すると、MFRは低下している（No. 15）。しかし、補強添加剤および結晶核剤を添加することで（No. 16～18）、タルク補強容リ樹脂のMFRの向上が認められた。補強添加剤を10%添加（No. 19）することで、射出成形が可能なMFR値（10g/10min）まで向上できることが確認された。

表4.3.4 補強添加剤、結晶核剤を添加したタルク添加容リ樹脂のMFR

No.	容リ樹脂	タルク	補強添加剤	結晶核剤	MFR
11	100	—	—	—	5.7g/10min
15	80	20	—	—	4.5g/10min
16	75	20	5	—	6.3g/10min
17	70	20	5	5	7.9g/10min
18	70	20	10	—	10.1g/10min
19	90	—	10	—	12.5g/10min

本サブテーマで確認できた容リ樹脂の流動性向上は、以下の項目に適応できる。

- ・今まで利用が少なかった「容リ樹脂の射出成形製品への利用拡大」
 - ・容リ樹脂として利用されていなかった「フィラー補強容リ樹脂の射出成形製品への利用」
- これらが達成できれば、容リ樹脂のマテリアルリサイクルは拡大可能である。
（詳細は、サブテーマ4にて報告、強度物性の向上も確認している）

4-2 改質容リ樹脂コンパウンドの量産評価

汎用の押出成形装置と整合性のある試験機（東洋精機製作所・ラボプラストミル）を用いて、開発した補強添加剤および結晶核剤による容リ樹脂の改質結果を基盤として、実際の樹脂コンパウンド生産で使用している2軸押出成形機（東芝機械社製35mm2軸押出成形機）を用いた量産試作を実施した。運転条件は、バージン樹脂のコンパウンド条件と同様にした。表4.3.5は、量産試験の結果を示す。コンパウンドの配合は、前述表4.3.4のNo. 18に従った。図4.3.4には量産したコンパウンドの写真を示す。量産試作を行った押出成形機の生産能力は100～200kg/時間であることから、改質容リ樹脂のコンパウンドの生産性は問題ない。また、樹脂圧力（前述の成形トルクと類似の評価項目）が低いことから、スクリー回転数をさらに上昇させて生産能力を高めることは可能と考えられる。

表4.3.5 コンパウンド量産試作結果

スクリー回転数	成形温度	樹脂圧力	生産能力
250rpm	180℃	0.2MPa	142kg/時間



改質容リ樹脂ペレット
(コンパウンド)

図4.3.4 量産したコンパウンド

□補強添加剤の製造コスト試算（産総研と共同で実施）

サブテーマ1でも記載しているが、現在のCNFの市場展開予測から、2030年度までは、本研究成果が活用できるCNF補強樹脂廃材は、工程内ロス品が中心となる。さらに、CNF補強樹脂製品の立ち上がり初期（自動車部材への適応）は、廃材の発生量が少なため、補強添加剤の生産規模は、小ロット対応ができる必要がある。そこで、量産評価は、事業初期の少量生産を想定し、小型の押出成形機を用いて評価を実施した。表4.3.6には、小型押出成形機を用いた場合の、配合条件および生産結果を示す。なお、用いた装置は小型ではあるものの、汎用の押出成形機であり、スケールアップは問題ないと判断できる。また、図4.3.5には、小ロット生産時の工程図および実際に生産試作に用いた装置の写真を示す。この製造方法は、既存の樹脂加工メーカーでも適応可能である。ただし、補強添加剤の製造においては、流動性が大きく向上するため、成形ユニットや金型の接合部より、液だれする可能性があり、経年劣化している設備を用いて製造する場合は、接合部の密閉性を調整する必要がある。

表4.3.6 小型押出機を用いた場合の配合条件および生産結果

配合			生産結果				
CNF補強樹脂廃材	過酸化合物	無水マレイン酸	スクリー回転数	成形温度	樹脂温度	生産能力	消費電力
W4 [ハルブ [®] 由来CNF]	カヤミLD-40C						
89	7	4	100rpm	180℃	159℃	3.0kg/h	0.4kWh/h

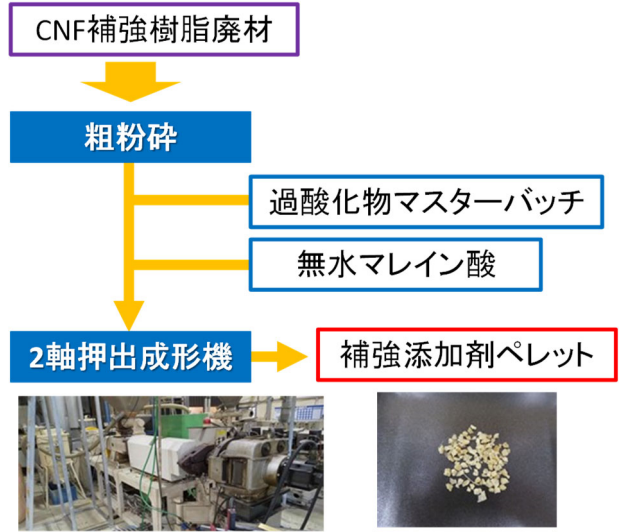


図4.3.5 補強添加剤生産工程

得られた小ロット生産評価の結果をもとに算出した補強添加剤の製造コストを表4.3.7に示す。製造コストは、事業初期を想定した少量生産およびスケールアップした場合（本格的に実用化した場合を想定）のコストの双方で算出した。また、前述したとおり、事業初期は、安定してCNF補強樹脂廃材の調達が困難な場合も想定されるため、バージン材を用いたコスト試算も合わせて実施した。バージン材料は、サブテーマ4に示した製造方法に従って試算したコストを用いた（コスト詳細はサブテーマ4の別表1に示す）。スケールアップ時の評価は、大型の押出成形機1台での生産として試算した。CNF補強樹脂廃材の価格は推定であるが、自動車PPバンパー廃材の買い取り価格が20～50円/kg²⁾であることから、本評価では、新規高性能材料として価格設定は100円/kgとしてコスト試算を行った（コスト試算の詳細内訳は、別表1～4に示す）。本研究の成果は既存の樹脂加工メーカーの設備でも実施できることが重要項目であるが、コスト試算では、本研究で実施した小型量産設備と類似の設備を新規増設したと想定して算出した。でのコスト試算では、また、スケールアップした場合は、量産効果で、固定費が大き

く削減され、補強添加剤の製造コストはさらに安価となった。スケールアップ時（CNF補強樹脂廃材価格50円/kgの場合）で試算した製造コスト150円/kgは、バージン樹脂単体のコスト（200円/kg）より低く、添加しても全体のコスト上昇が少ないため、バージン樹脂の改質剤としての利用も期待できる。

表4.3.7 コスト試算（補強添加剤の製造）

	本研究で量産した設備における製造コスト （生産量約20t（17.3t）/年）		スケールアップした設備における製造コスト （生産量約1,000t（1,152t）/年）	
	CNF補強樹脂廃材を使用した場合（廃材価格：100円/kg）	バージン材料を使用した場合（原料価格：436円/kg）	CNF補強樹脂廃材価格100円/kgの場合	CNF補強樹脂廃材価格50円/kgの場合
変動費	177.6円/kg	506.6円/kg	177.6円/kg	128.6円/kg
固定費	358.8円/kg	358.8円/kg	20.8円/kg	20.8円/kg
製造コスト	536.4円/kg	865.4円/kg	198.4円/kg	149.6円/kg
備考	コスト内訳は別表1	コスト内訳は別表2 バージン材料コスト 内訳はサブテーマ4 別表1	コスト内訳は別表3	コスト内訳は別表4

□製造コストの試算（改質容リ樹脂コンパウンドの製造）

前述した汎用の押出装置で実施した補強添加剤を用いた改質容リ樹脂製造のデータをもとにコスト試算を実施した（表4.3.8）。事業計画は後述するが、事業初期は、CNF補強樹脂の普及と耐久年数から、廃材発生量が少ないため、補強添加剤、結晶核剤および改質容リ樹脂コンパウンドは内作生産とし、用途も自社製品用として算出した。そのため、販管費は含めていない。コスト試算の内訳は、別表5～7に示した。

コストは生産性に影響されるため、補強添加剤の製造コストと改質容リ樹脂の製造コストでは、同規模での比較が必要であるが、前項の補強添加剤のコストを組み入れて算出した改質容リ樹脂の製造コストは、本研究のコスト目標（バージン樹脂同等〔200円/kg〕以下のコスト）を達成することができた。さらに、バージン材を用いた補強添加剤の製造コストは、CNF補強樹脂廃材を用いた場合より高くなるが、バージン材を利用して製造した補強添加剤による改質容リ樹脂においても、目標であるバージン樹脂同等以下のコストは達成することができた。すべてのケースでバージン樹脂より安価に製造できる結果であった。ただし、事業として実施するためには、コンパウンド生産能力として150kg/時間以上は必要となる。

以上のようにコスト目標が達成できた要因は、汎用の押出成形装置でコンパウンドできた点に加え、補強添加剤および結晶核剤についても、安価な製造が可能であったことによる。

表4.3.8 コスト試算（補強添加剤および結晶核剤を用いた改質容リ樹脂の製造）

添加剤原料	事業初期（自社製品で対応）		実用化段階
	廃材	バージン	廃材
変動費	143.8円/kg	161.9円/kg	98.8円/kg
固定費	36.7円/kg	36.7円/kg	27.6円/kg
製造コスト	180.5円/kg	198.6円/kg	126.4円/kg
販管費	自社製品での消費		37.9円/kg
販売コスト			164.3円/kg
備考	コスト内訳は別表5	コスト内訳は別表6	コスト内訳は別表7

□事業戦略

サブテーマ1で推定したCNF補強樹脂廃材の発生量から、本格的な事業開始は、2030年度以降から設定される。本研究で開発した容リ樹脂の改質技術は、新規技術であるため、市場での普及を進めるためには、2030年度までに、技術の有用性を示す実績は必要である。しかし、事業初期は、CNF廃材の発生量が少ないため、使用できる原料が限定され、小規模での事業実施となり、前述したコスト試算から、収益性は低水準になると予測される。そのため、2030年までの事業戦略が重要となる。本研究で開発し

た技術は、既存の樹脂加工メーカーが保有している製造設備への適応が可能であるため、この特徴を活かした事業計画とした。図4.3.6に、2030年までの事業イメージを示した。小規模生産で付加価値を生むためには、内作による自社消費が適している。また、容り樹脂の利用ニーズはあるものの、性能等の課題から十分に導入できていない分野には、本研究の成果の展開が進めやすいと考えられる。

建材等として市場で流通しているウッドプラスチックは、容り樹脂が製造原料として利用されているが、容り樹脂のみでは強度に課題があるため、バージン樹脂と混合して製造されている場合が多い。容り樹脂のみでも強度特性が製品として満足できる値になれば、すでに容り樹脂の使用実績があるため、最初の事業展開の段階では、本研究の技術の導入が容易である。次の段階としては住宅設備部材を想定している。住宅に使用される樹脂部材は、下地や接合用など、外部から見えず、見栄えが重要でない部材も多い。そのため、強度等の性能が解決できれば、バージン樹脂を利用する必要性はない。しかしながら、これら部材の多くは射出成形品であり、かつ形状が複雑であるため、流動性の低い容り樹脂は使用されてこなかった。本研究の分担機関であるトクラスは、住宅設備メーカーであり、さらにウッドプラスチックのコンパウンド事業も手掛けており、将来的にCNF補強樹脂廃材の安定調達が見込めるようになれば、先行的に実施することは可能である。これらは、製品製造用の原料を製造している企業において本研究成果の有効性を示す実績となる。改質容り樹脂を用いて製品製造する分野としては、家電系部材を想定した。家電産業において容り樹脂の利用は、環境貢献としても企業のイメージアップにつながる。しかし、家電部材の多くは、射出成形品であり、樹脂製品同士の勘合組み立て品が多いため、部材の形状が複雑となる。そのため、従来からの流動性の低い容り樹脂は、活用されていなかったが、本研究の成果では容り樹脂に射出成形可能な流動性を付与できるため、技術応用の意義は高い。また、これら分野では少量多品種生産であるため、改質容り樹脂の供給量が少ない場合でも、適応できる部材は多様に想定できる。さらに、特定製品では部材に求められるスペックは類似しているため、改質容り樹脂の供給量の拡大に合わせ段階的に適応した部材を増やすことも容易である。ただし、B to Cの製品であるため、コストは重要である。

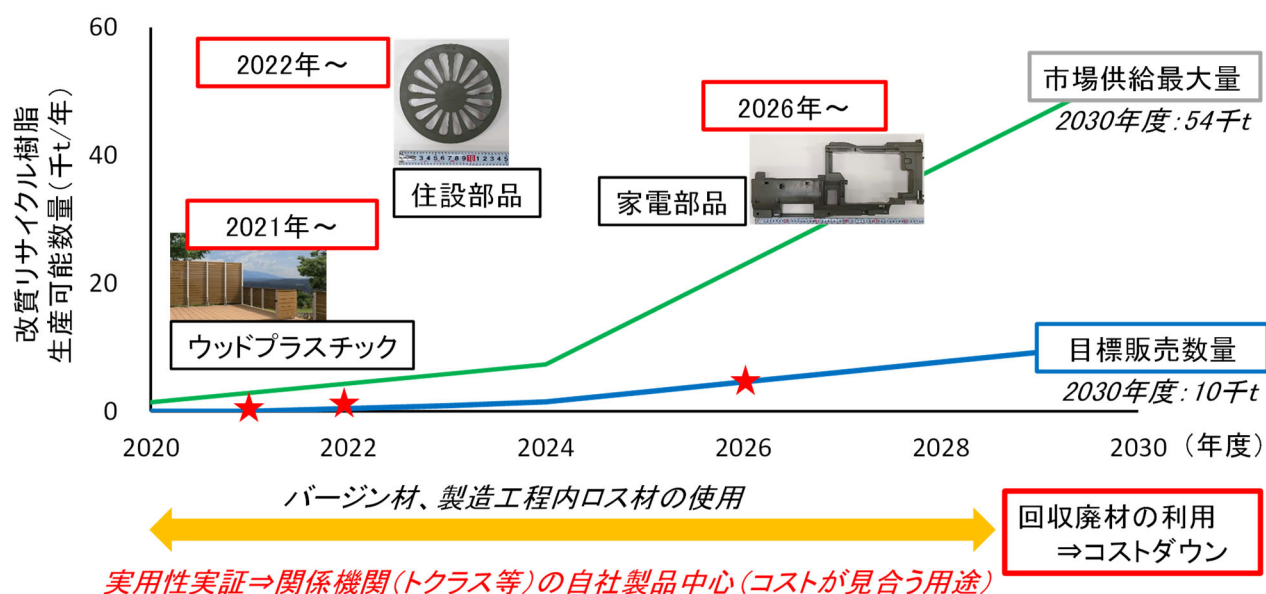


図4.3.6 2030年までの事業計画

別表1 補強添加剤のコスト試算（小型押出機生産・CNF補強樹脂廃材利用）

生産能力			3.0	kg/時間	小型押出機生産	
			17.3	t/年	240日稼働	
項目			単価		備考	
変動費	原材料	CNF補強樹脂廃材	89.0	円/kg	@100円/kg	廃材購入価格
		過酸化物	56.0	円/kg	@800円/kg	過酸化物マスターバッチ
		無水マレイン酸	6.1	円/kg		
	電力		6.4	円/kg	16円/kw	0.4kw/kg
	梱包材		5.0	円/kg	100円/袋	20kg/袋
	消耗品		15.1	円/kg	原料費の10%	
	計		177.6	円/kg		
固定費	人件費	作業者	173.6	円/kg	4000千円/名	0.25名/直×3直
		管理者	86.8	円/kg	6000千円/名	0.25名/年
	償却費	押出成形機	50.6	円/kg	7000千円/台	8年定額
		周辺装置	21.7	円/kg	3000千円/台	8年定額
	管理費		26.0	円/kg		
	計		358.8	円/kg		
製造原価			536.4	円/kg		
販管費			160.9	円/kg	製造原価30%	
販売原価			697.3	円/kg		

別表2 補強添加剤のコスト試算（小型押出機生産・バージンCNF補強樹脂利用）

生産能力			3.0	kg/時間	小型押出機生産	
			17.3	t/年	240日稼働	
項目			単価		備考	
変動費	原材料	CNF補強樹脂	388.1	円/kg	@436円/kg	バージン材製造（サブテーマ4別表1）
		過酸化物	56.0	円/kg	@800円/kg	過酸化物マスターバッチ
		無水マレイン酸	6.1	円/kg		
	電力		6.4	円/kg	16円/kw	0.4kw/kg
	梱包材		5.0	円/kg	100円/袋	20kg/袋
	消耗品		45.0	円/kg	原料費の10%	
	計		506.6	円/kg		
固定費	人件費	作業者	173.6	円/kg	4000千円/名	0.25名/直×3直
		管理者	86.8	円/kg	6000千円/名	0.25名/年
	償却費	押出成形機	50.6	円/kg	7000千円/台	8年定額
		周辺装置	21.7	円/kg	3000千円/台	8年定額
	管理費		26.0	円/kg		
	計		358.8	円/kg		
製造原価			865.4	円/kg		
販管費			259.6	円/kg	製造原価30%	
販売原価			1125.0	円/kg		

別表3 補強添加剤のコスト試算（大型押出機生産・CNF補強樹脂廃材(100円/kg)利用）

生産能力			200.0	kg/時間	大型押出機生産	
			1152.0	t/年	240日稼働	
項目			単価		備考	
変動費	原材料	CNF補強樹脂廃材	89.0	円/kg	@100円/kg	廃材購入価格
		過酸化物	56.0	円/kg	@800円/kg	過酸化物マスターバッチ
		無水マレイン酸	6.1	円/kg		
	電力		6.4	円/kg	16円/kw	0.4kw/kg
	梱包材		5.0	円/kg	100円/袋	20kg/袋
	消耗品		15.1	円/kg	原料費の10%	
	計		177.6	円/kg		
固定費	人件費	作業者	10.4	円/kg	4000千円/名	1名/直×3直
		管理者	5.2	円/kg	6000千円/名	1名/年
	償却費	押出成形機	3.3	円/kg	30000千円/台	8年定額
		周辺装置	0.3	円/kg	3000千円/台	8年定額
	管理費		1.6	円/kg		
	計		20.8	円/kg		
製造原価			198.4	円/kg		
販管費			59.5	円/kg	製造原価30%	
販売原価			257.9	円/kg		

別表4 補強添加剤のコスト試算（大型押出機生産・CNF補強樹脂廃材(50円/kg)利用⇒コストダウン）

生産能力			200.0	kg/時間	大型押出機生産	
			1152.0	t/年	240日稼働	
項目			単価		備考	
変動費	原材料	CNF補強樹脂廃材	44.5	円/kg	@50円/kg	廃材購入価格
		過酸化物	56.0	円/kg	@800円/kg	過酸化物マスターバッチ
		無水マレイン酸	6.1	円/kg		
	電力		6.4	円/kg	16円/kw	0.4kw/kg
	梱包材		5.0	円/kg	100円/袋	20kg/袋
	消耗品		10.7	円/kg	原料費の10%	
	計		128.6	円/kg		
固定費	人件費	作業者	10.4	円/kg	4000千円/名	1名/直×3直
		管理者	5.2	円/kg	6000千円/名	1名/年
	償却費	押出成形機	3.3	円/kg	30000千円/台	8年定額
		周辺装置	0.3	円/kg	3000千円/台	8年定額
	管理費		1.6	円/kg		
	計		20.8	円/kg		
製造原価			149.4	円/kg		
販管費			44.8	円/kg	製造原価30%	
販売原価			194.2	円/kg		

別表5 改質容リ樹脂ペレット（コンパウンド）のコスト試算（事業初期：廃材利用）

生産能力			50	kg/時間		
			288	t/年		240日稼働
項目			単価		備考	
変動費	原材料	補強添加剤	26.8	円/kg	@536円/kg	小規模生産コスト
		結晶核剤	54.8	円/kg	@1095円/kg	
		容リ樹脂	45	円/kg	@50円/kg	
	電力		2.1	円/kg	16円/kw	0.13kw/kg
	梱包材		2.5	円/kg	50円/枚	20kg/袋
	消耗品		12.7	円/kg	原材料費10%	
	計		143.8	円/kg		
固定費	人件費	作業者	13.9	円/kg	4000千円/名	1名/直×1直
		管理者	10.4	円/kg	6000千円/名	0.5名/年
	償却費	押出機	8.7	円/kg	20000千円/台	8年定額
		周辺装置	1.3	円/kg	3000千円/台	8年定額
	管理費		2.4	円/kg	人件費10%	
	計		36.7	円/kg		
製造原価			180.5	円/kg		

別表6 改質容リ樹脂ペレット（コンパウンド）のコスト試算（事業初期：バージン材利用）

生産能力			50	kg/時間		
			288	t/年		240日稼働
項目			単価		備考	
変動費	原材料	補強添加剤	43.3	円/kg	@865円/kg	小規模生産コスト/バージン材
		結晶核剤	54.8	円/kg	@1095円/kg	
		容リ樹脂	45.0	円/kg	@50円/kg	
	電力		2.1	円/kg	16円/kw	0.13kw/kg
	梱包材		2.5	円/kg	50円/枚	20kg/袋
	消耗品		14.3	円/kg	原材料費10%	
	計		161.9	円/kg		
固定費	人件費	作業者	13.9	円/kg	4000千円/名	1名/直×1直
		管理者	10.4	円/kg	6000千円/名	0.5名/年
	償却費	押出機	8.7	円/kg	20000千円/台	8年定額
		周辺装置	1.3	円/kg	3000千円/台	8年定額
	管理費		2.4	円/kg	人件費10%	
	計		36.7	円/kg		
製造原価			198.6	円/kg		

別表7 改質容リ樹脂ペレット（コンパウンド）のコスト試算（実用化段階）

生産能力			150	kg/時間		
			864	t/年		240日稼働
項目			単価		備考	
変動費	原材料	補強添加剤	7.5	円/kg	@149円/kg	大規模生産コスト
		結晶核剤	33.1	円/kg	@661円/kg	中規模生産コスト
		容リ樹脂	45.0	円/kg	@50円/kg	
	電力		2.1	円/kg	16円/kw	0.13kw/kg
	梱包材		2.5	円/kg	50円/枚	20kg/袋
	消耗品		8.6	円/kg	原材料費10%	
	計		98.8	円/kg		
固定費	人件費	作業者	13.9	円/kg	4000千円/名	3名/直×3直
		管理者	6.9	円/kg	6000千円/名	1名/年
	償却費	押出機	4.3	円/kg	30000千円/台	8年定額
		周辺装置	0.4	円/kg	3000千円/台	8年定額
	管理費		2.1	円/kg	人件費10%	
	計		27.6	円/kg		
製造原価			126.4	円/kg		
販管費			37.9	円/kg	製造原価30%	
販売原価			164.3	円/kg		

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

少量の改質添加剤で、強度特性を低下させることなく容り樹脂の流動性を向上できた本研究成果は、容り樹脂以外の樹脂にも技術展開が可能である。現在、製品の形状により、様々な流動性の樹脂が使用されているが、特定の樹脂に、成形時に改質添加剤を必要量混合（射出成形時の樹脂ペレットに混合）することで、流動性を調整することができれば、多様な樹脂を用いる必要が無くなり、在庫等の経費削減につながる。射出成形時の樹脂ペレットに混合する操作は、ドライブレンドと呼ばれるが、操作そのものは単純である。そのため、その簡便に混合できペレット形状で改質添加剤が供給できることが重要である。本研究では、それらを想定して、全てペレット形状での作製を実施している。さらに、使用樹脂の種類の削減は、製品製造側だけでなく、使用後のリサイクル利用も容易となる。

本研究で開発した補強添加剤および結晶核剤は、繊維補強や結晶化促進による容り樹脂の強度性能改善だけでなく、コンパウンドの生産性向上にも効果があることが確認された。この結果は、CNFを活用した材料開発において、新たな機能（用途）付与となる可能性を持っており、技術の展開が期待できる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

石油製品の代替として、バイオマス製品の活用拡大は今後ますます必要とされる。ウッドプラスチックにおいても流動性を高めることができれば、使用する木粉量を増やすことが可能となり、バイオマス度をさらに向上させることができる。ウッドプラスチック関連技術の高度化は、環境省の「脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業」において本研究分担機関であるトクラスを中心に進めている。本研究で得られた流動向上の技術を利用することで、ウッドプラスチックの流動性を改善できれば、射出成形への用途展開が可能となり、本研究成果の普及に貢献できる。また、環境省の各種プロジェクト（トクラス：環境研究総合推進費事業：容器リサイクル樹脂を利用したWPC用表面処理木粉の開発、静岡大学：CNFリサイクルの性能評価事業：樹脂製品機能性添加剤用途をターゲットとしたCNF複合材廃材のリサイクルモデル評価）において、本研究成果である低コストでのCNFの均一分散技術と相溶性向上技術は、これら事業の実用化においても活用できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) S. NIWA, T. OGAWA, S. OGOE, Y. TERAMOTO: Polymer 185, 121963 (2019), Wetting and localization of compatibilizers in biocomposites: A nanoscale evaluation and effects on physical properties

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

＜その他誌上発表（査読なし）＞

特に記載すべき事項はない

（２）口頭発表（学会等）

- 1) 小川達也、寺本好邦、大峠慎二、岡本真樹他、2018 年、第 68 回日本木材学会大会
- 2) 小川達也、青木憲治、大峠慎二、寺本好邦他、2019 年、第 69 回日本木材学会大会

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない。

※ノウハウ的な要素が多いため、権利化は事業化時に判断する予定である。具体的には、対象とする製品により、条件を限定した権利化あるいは非開示を戦略的に検討する予定である。

（４）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 高取, 日本ゴム協会誌, 87(11), 2014
- 2) 弘英産業株式会社：廃プラ買い取り．COM廃プラ

Ⅱ－４ サブテーマ４ リサイクル樹脂の改質（成形評価）

山口大学 合田 公一

平成29(開始年度)～令和元年度研究経費（累計額）： 5,315千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：1,668千円、平成30年度：1,811千円、令和元年度：1,836千円）

【要旨】

サブテーマ1および2で開発した添加剤（補強添加剤および結晶核剤）を利用して作製した改質容リ樹脂について、成形体の疲労特性や強度特性に関して性能評価を行った。本サブテーマでは、補強添加剤および結晶核剤の製造条件（低分子化条件、CNFの抽出・表面処理条件）が、改質容リ樹脂成形体の性能に及ぼす影響を評価した。得られた評価結果は、サブテーマ1、2にフィードバックし、補強添加剤および結晶核剤の製造条件確立につなげた。また、これら添加剤を用いた容リ樹脂の改質において、サブテーマ3と連携して、配合等の製造条件の検証を行い、性能目標を達成できる条件を明らかにした。さらに、本研究結果が従来の無機フィラー（タルク）補強樹脂にも活用できることを見出し、各サブテーマと連携して、実製品への応用可能性の検証を行った。その結果、流動性の問題で射出成形での成形加工が困難であった無機フィラー補強容リ樹脂において、本研究結果を利用することで、射出成形が可能であることを実製品製造で実証することができた。

【キーワード】

疲労特性、フィラー補強、射出成形

1. はじめに

用語解説

- ・容リ樹脂・・・容器包装リサイクル樹脂（本研究で性能向上の主対象としたリサイクル樹脂）
- ・CNF補強樹脂廃材・・・CNF複合材製品廃材中の樹脂部材の廃材
- ・CNF脱水廃液・・・メーカーにてCNF製造時に脱水工程で排出される短繊維CNFを含む廃液
- ・補強添加剤・・・CNF補強樹脂廃材を用いて製造した容リ樹脂の補強および流動性改質用の添加剤
- ・結晶核剤・・・CNF製造時の脱水廃液スラッジ中の（低質）短繊維CNFを用いた容リ樹脂の結晶核剤

容リ樹脂の強度不足は、様々な要因が複合している。これら要因の中で、PPとPEに代表される相溶しない樹脂や強度が弱い樹脂の混在は、原料回収や製品製造段階で解決するのは困難である。これら容リ樹脂の課題に対して、様々な取組みが行われているが、容リ樹脂の課題を一括で解決する手法は見出されていない。そのため、現状では、対象とする製品に求められる性能に合わせた個別の対応に留まっている。市場に流通している樹脂用添加剤による容リ樹脂の改質は実際に実施されているが、配合条件等は、経験則によるものが多い。そのため、新規の添加剤を製品に応用するためには、製品製造時の特性の改善のみならず、最終的な製品への影響評価まで把握する必要がある。そのため、樹脂加工メーカーでは、特別な要望がなければ、リスクの高い新規添加剤を積極的に利用しない状況にある（過去に問題が無いことが周知されている添加剤に限定して利用）。そこで、本サブテーマでは、サブテーマ1および2で開発した新規の添加剤が、成形物に及ぼす影響を評価するとともに、これら添加剤の性能を最大化させるための条件を検証した。

2. 研究開発目的

サブテーマ1および2で開発した容リ樹脂改質用の添加剤は、CNFを利用した新しい材料である。そのため、その製造条件や使用材料が製品性能に及ぼす影響を評価する必要がある。そこで、本サブテ

マでは、各種条件で製造した補強添加剤や結晶核剤について、製造条件とこれらを用いて改質した容リ樹脂からの成形体性能の関係性を明らかにし、各添加剤の開発にフィードバックすることを目的とした。また、添加剤による容リ樹脂の改質においては、添加剤の組合せや添加量により、効果が異なるため、本サブテーマでは、サブテーマ3と共同で、目標性能を確立する補強添加剤や結晶核剤の配合条件の検証も実施した。さらに、本研究成果の普及と容リ樹脂のマテリアルリサイクルの拡大に向けて、開発した添加剤による改質容リ樹脂の出口製品への応用検証も行った。

3. 研究開発方法

容リ樹脂のマテリアルリサイクルの拡大では、生産性の高い射出成形による製品製造への展開が重要である。そのため、本サブテーマでは、射出成形による評価を実施した。本サブテーマでは、サブテーマ3で作製した改質容リ樹脂コンパウンドから射出成形体を作製し、強度等の物性を評価した。得られた評価結果から、各種添加剤やコンパウンド条件が成形体性能に及ぼす影響を明らかにし、各サブテーマにフィードバックした。また、本研究の技術は、容リ樹脂の改質以外へも応用展開が期待できるため、実際の製品製造現場への適応性についても評価し、実製品の試作も実施した。なお、射出成形ではコンパウンド化したペレット状の原料を用いるため、本サブテーマでの成形体の評価は、サブテーマ3と連携して実施した。

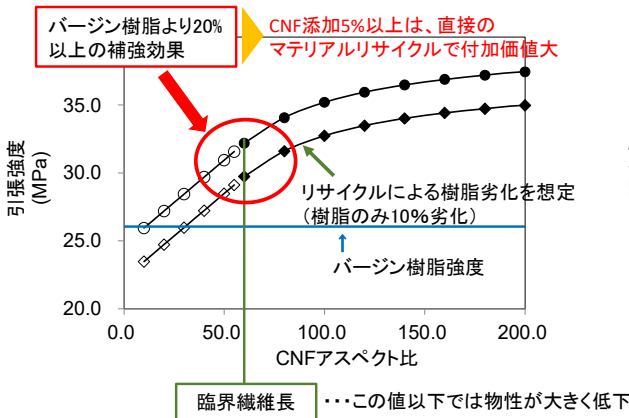
4. 結果及び考察

4-1 CNF補強樹脂廃材の評価

今後普及拡大が期待されているCNF補強樹脂では、用途により複合化されているCNF量は異なると考えられる。そこで、本研究を開始するにあたり、評価対象とするCNF補強樹脂のCNF量に関して、予備評価を実施した。連携事業の「環境省：CNFリサイクルの性能評価等事業（代表機関：静岡大学）」では、CNF添加量が5%を超える複合材において、汎用プラスチック識別機による仕分けが可能となる操業条件を確立した¹⁾。そのため、CNF添加量が5%を超えるCNF補強樹脂廃材は、分別回収可能であり、様々な付加価値のある用途展開の可能性がある。しかし、樹脂製品のマテリアルリサイクルにおいては、リサイクル工程で、樹脂等の劣化により強度が低下することが想定される。そこで、図4.4.1(A)では、CNF添加量5%の補強樹脂にて、リサイクル工程により、強度が10%低下した場合を想定した劣化のシミュレーション結果（Kelly-Tysonモデル）を示した。このシミュレーションでは、リサイクルによりCNFが劣化して繊維長（図4.4.1では、CNFアスペクト比で表示、リサイクル前のCNFのアスペクト比は200と設定）が短くなることを指標にしている。このシミュレーション結果では、元々バージン樹脂より高い物性を持つCNF補強樹脂が基準であるため、強度が10%低下したCNF補強樹脂においても、バージン樹脂より20%以上高い強度を確保していた。この結果は、CNF複合化量が5%を超えるCNF補強樹脂廃材は、直接再ペレット化して製品化しても、バージン樹脂以上の物性を持たせることができることを示している。これらのことから、本研究に用いるCNF補強樹脂廃材のCNF添加量の最大量は5%とした（5%以下では、直接再ペレット化での製品化が困難と考えられる）。図4.4.1(B)には、CNF添加量1%と5%の複合材強度のシミュレーション結果を示した。CNF1%添加で、バージン樹脂より10%程度高い強度となっている。CNFは市場の普及が途上であり、長期的な評価は得られていない。そのため、10%以下の補強効果の領域で、積極艇に採用されることは考えにくい。よって、CNF添加量の最低値は1%とした。以上の結果から、本研究で用いるCNF補強樹脂廃材のCNF添加量は1%および5%を対象とした。

サブテーマ1にて報告したとおり、CNF補強樹脂廃材は、現状、CNFの市場展開が途上であり、調達に困難であるため、本研究ではモデルCNF補強樹脂廃材を製造して各サブテーマの評価を実施した。前述したシミュレーション結果より、表4.4.1に示す原材料を選択して用い、表4.4.2に示す配合にてモデルCNF補強樹脂廃材を製造した。製造方法は、図4.4.2に示した。また、別表1には、この製法で量産したモデルCNF補強樹脂の製造コストを示した。

(A)CNF5%添加PP複合材の強度劣化シミュレーション



(B)CNF添加量と補強効果のシミュレーション

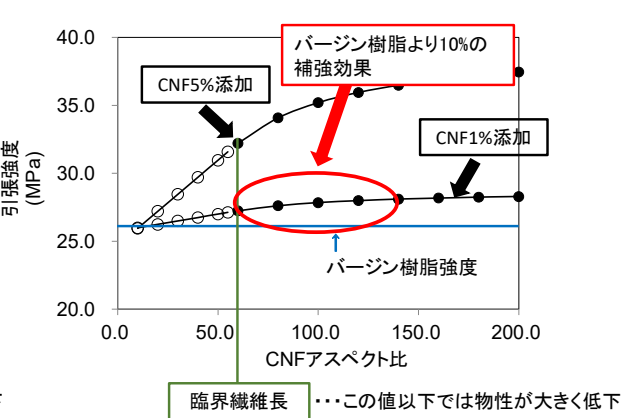


図4. 4. 1 CNF複合材の強度シミュレーション

表4. 4. 1 モデルCNF補強樹脂廃材の使用原料

原料	製品	メーカー	備考
CNF	ビンフィスWMA-10010	スギノマシン	パルプを原料としたCNF
	セルフィムLCNF-45	モリマシナリー	木粉を原料としたCNF
PP	J707EG	ブライムポリマー	自動車射出成形製品に広く利用される樹脂
分散剤	PPW-5J	セイシン企業	粉末のPP樹脂
相溶化剤	ダイヤカルナ30M	三菱ケミカル	酸変性樹脂

表4. 4. 2 モデルCNF補強樹脂廃材の配合

No.	CNF		PP	分散剤	相溶化剤
	LCNF-45	WMA-10010	J707EG	PPW-J	30M
W1	-	-	86	10	4
W2	1	-	85	10	4
W3	5	-	81	10	4
W4	-	1	85	10	4
W5	-	5	81	10	4

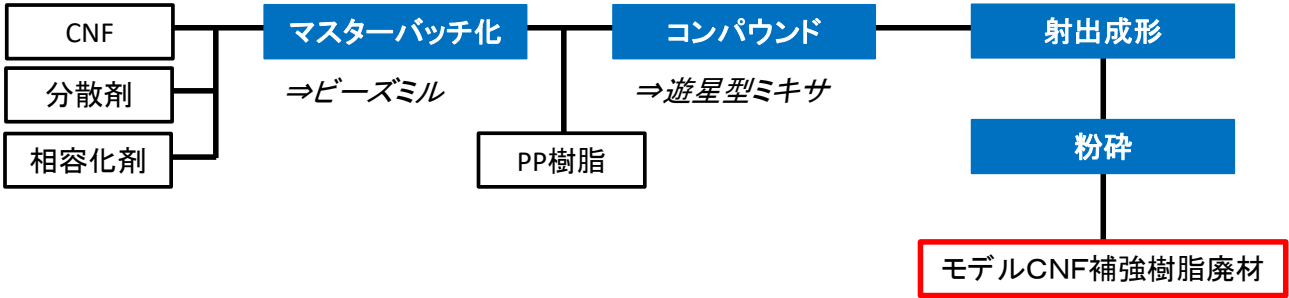


図4. 4. 2 モデルCNF補強樹脂廃材作製のフロー

4-2 補強添加剤の効果検証

サブテーマ1では、CNFを容り樹脂に均一分散させるために、CNF補強樹脂廃材中の樹脂分を低分子化し、流動性を向上させた。この低分子化された樹脂分は、それを添加して製造した成形体の強度に対して、マイナスの影響を与えることは十分に予想できる。そこで、無水マレイン酸をグラフト化していない補強添加剤（低分子化処理のみ実施）を容り樹脂に添加し、成形体の強度特性を評価した。表4.4.3には配合、図4.4.3には引張強度の結果を示した。無水マレイン酸がグラフトされていない補強添加剤を添加することで、引張強度は低下した。これは、CNFと容り樹脂との相溶性（化学的結合）がないため、補強効果が発現せず、かつ低分子量の樹脂が混在したことが要因と考えられる。CNFの種類や添加量での差はわずかであった。図4.4.4には、LCNF（木粉由来CNF）の補強添加剤を添加した容り樹脂の疲労試験結果を示す。補強添加剤を添加することで、高応力側で、疲労特性が向上したが、低応力側では、逆の傾向となった。補強添加剤中のCNF量で比較すると、CNF量1%の補強添加剤を用いた方が、疲労特性が高い傾向であった。また、図4.4.5には、WMA（パルプ由来CNF）の補強添加剤を添加した容り樹脂の疲労試験結果を示す。顕著ではないが、LCNFと同様、高応力側で補強添加剤を添加することで疲労特性が向上し、CNF量1%の疲労特性が高い結果となった。

表4.4.3 配合表(マレイン酸をグラフト化しない補強添加剤の効果検証)

No.	補強添加剤種類				配合	
	CNF種類	CNF量	過酸化合物	無水マレイン酸	補強添加剤	容り樹脂
1	—	—	—	—	—	100
2	LCNF	1%	AD-40C	—	5	95
3	LCNF	5%	AD-40C	—	5	95
4	WMA	1%	AD-40C	—	5	95
5	WMA	5%	AD-40C	—	5	95

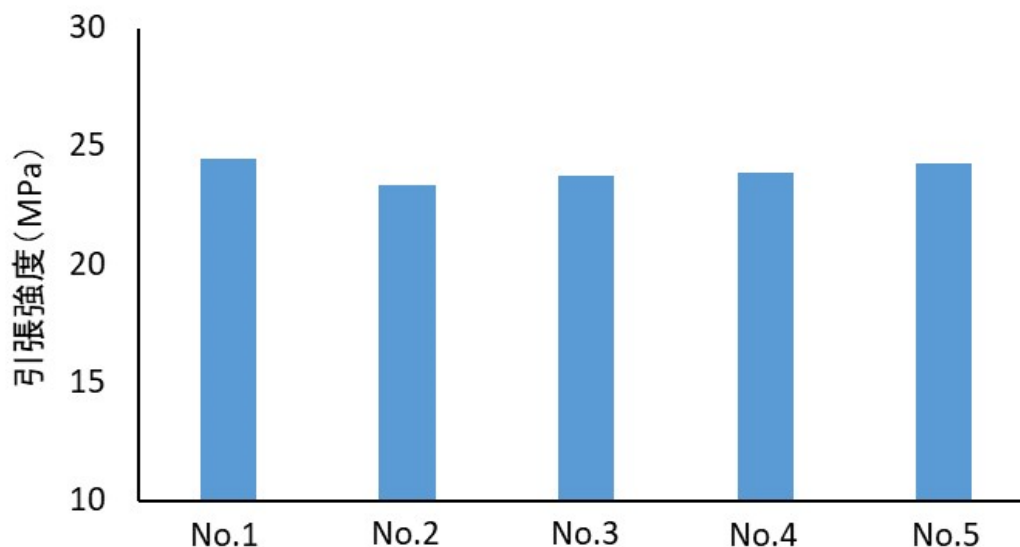


図4.4.3 改質容り樹脂の引張強度

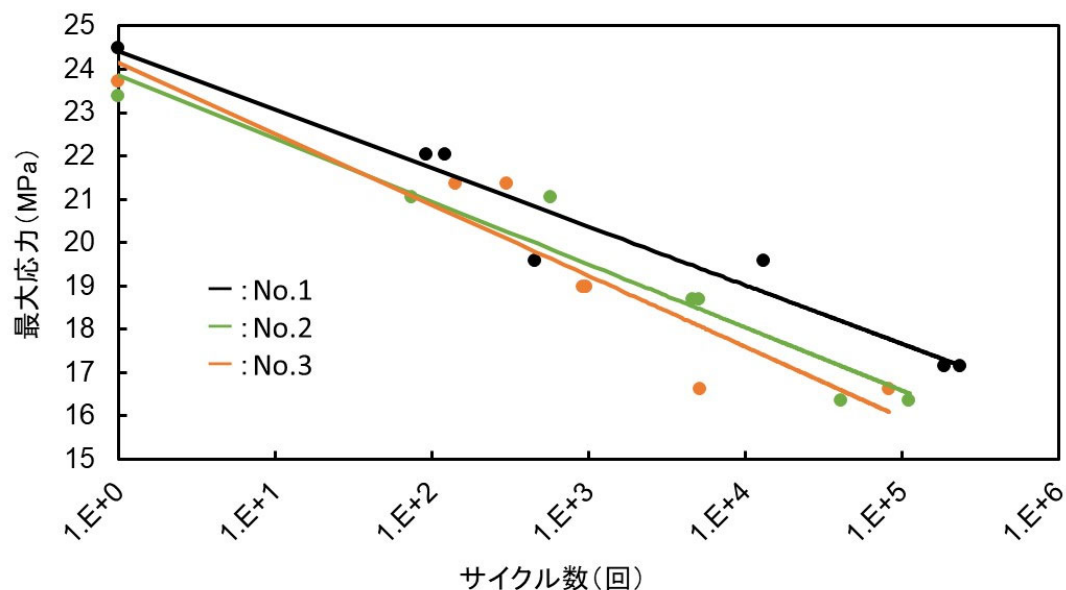


図4.4.4 改質容り樹脂の疲労試験（無水マレイン酸無添加・LCNF[木粉由来CNF]）

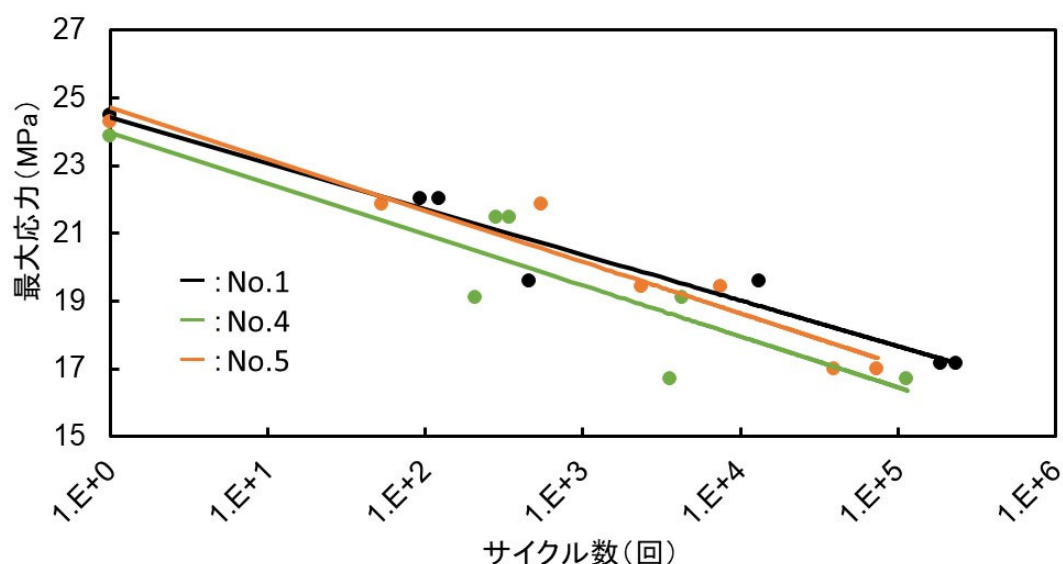


図4.4.5 改質容り樹脂の疲労試験（無水マレイン酸無添加・WMA[パルプ由来CNF]）

表4.4.4には、無水マレイン酸をグラフト化した補強添加剤を用いた改質容り樹脂の製造条件を、図4.4.6には、各配合における引張強度を示した。無水マレイン酸をグラフトしたすべての補強添加剤にて、容り樹脂より高い引張強度となった。特に、グラフト率の高い補強添加剤を添加した容り樹脂の引張強度が高い結果となった。これは、CNFの補強効果が発現していると考えられるが、容り樹脂中のCNF量は、No.6、7、9、10で0.05%、No.8、11で0.1%である。このような少量の添加量で補強効果を実現した結果は、大きな成果である。また、補強添加剤の添加量を5%から10%に増加することで、引張強度はさらに向上した。補強添加剤は、低分子量の樹脂で、強度特性にマイナスの影響を及ぼすことが懸念されたが、添加量が増えても物性低下は認められなかった。これらの容り樹脂を改質して製造した成形体の強度結果およびサブテーマ3のコンパウンドの流動性の結果をサブテーマ1にフィードバックし、補強添加剤の基本配合を最適化した。

表4.4.4 配合表（無水マレイン酸をグラフト化した補強添加剤の効果検証）

No.	補強添加剤種類					配合	
	CNF種類	CNF量	過酸化合物	無水マレイン酸	グラフト率	補強添加剤	容リ樹脂
1	—	—	—	—	—	—	100
6	LCNF	1%	AD-40C	○	1.52%	5	95
7	LCNF	1%	D-40C	○	1.73%	5	95
8	LCNF	5%	AD-40C	○	1.42%	5	95
9	WMA	1%	AD-40C	○	1.45%	5	95
10	WMA	1%	D-40C	○	1.71%	5	95
11	WMA	5%	AD-40C	○	1.30%	5	95
12	WMA	1%	D-40C	○	ND	10	90

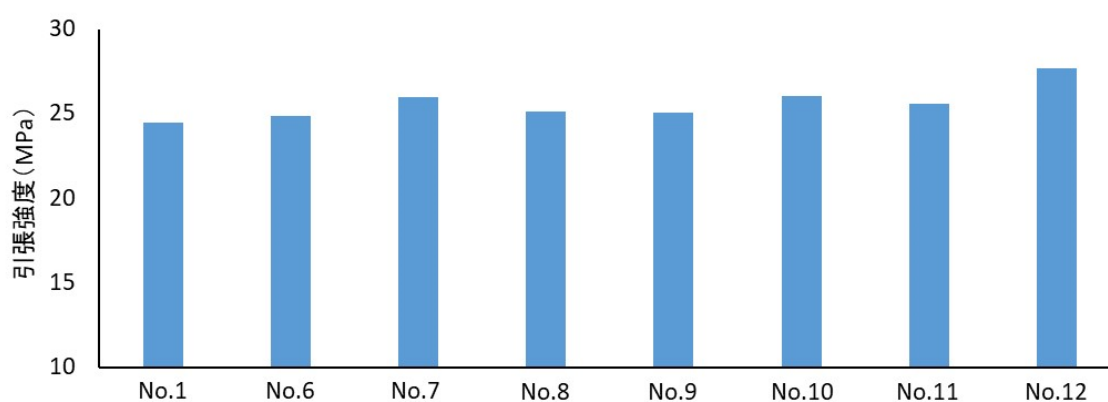


図4.4.6 改質容リ樹脂の引張強度

図4.4.7には、補強添加剤のグラフト率と補強添加剤を添加した改質容リ樹脂の引張強度の関係を示す。グラフト率と強度には、相関性があることが確認された。

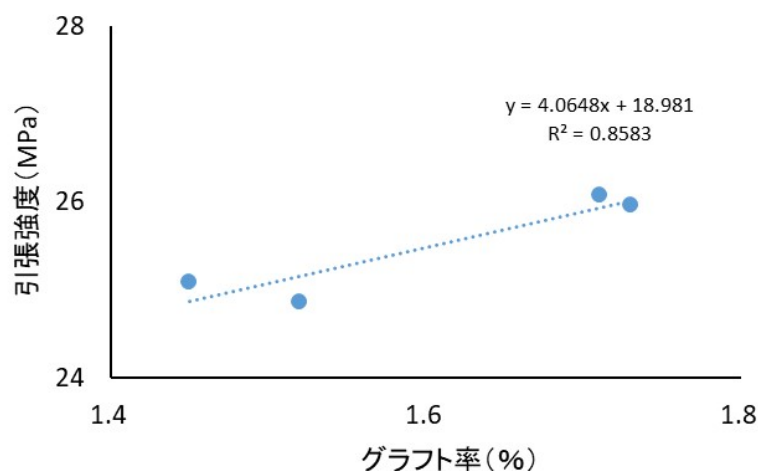


図4.4.7 グラフト率と引張強度の関係（CNF量1%補強添加剤を添加した容リ樹脂）

図4.4.8には、LCNF（木粉由来CNF）を用いて製造したCNF補強樹脂廃材に無水マレイン酸をグラフト化した補強添加剤を用いた改質した容り樹脂の疲労試験結果を示す。顕著ではないが、高応力側で、グラフト率が高い補強添加剤を添加した容り樹脂の疲労特性が向上し、低応力側では、逆の傾向となった。図4.4.9には、無水マレイン酸をグラフト化したWMA（パルプ由来CNF）の補強添加剤を添加した容り樹脂の疲労試験結果を示す。LCNFと同様、高応力側で補強添加剤を添加により疲労特性が向上した。

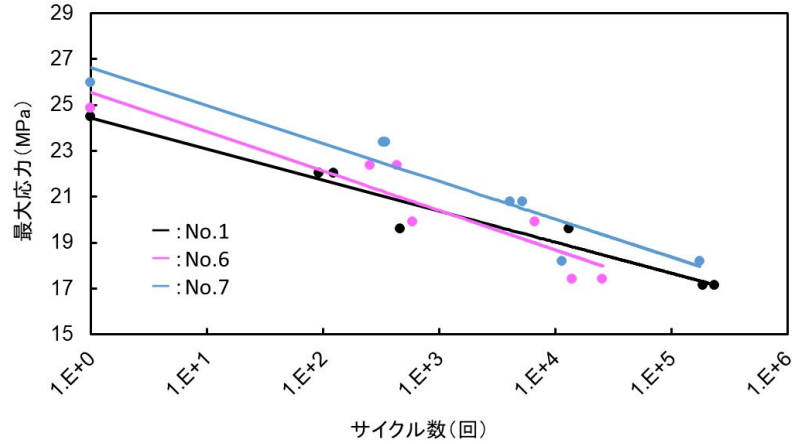


図4.4.8 改質容り樹脂の疲労試験（無水マレイン酸グラフト化・LCNF[木粉由来CNF]）

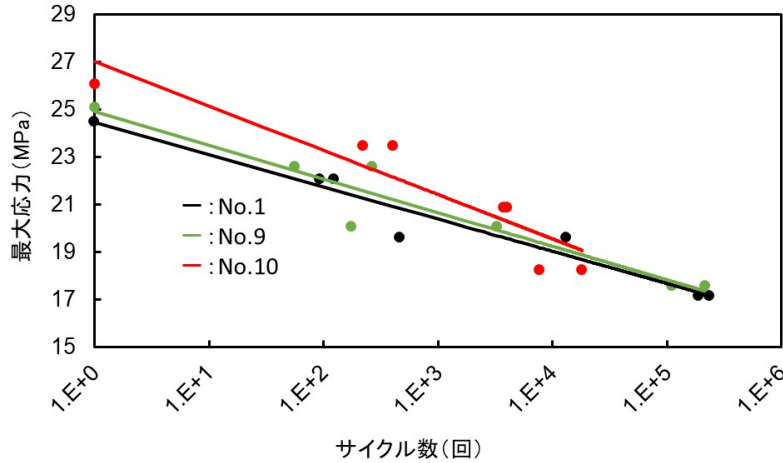


図4.4.9 改質容り樹脂の疲労試験（無水マレイン酸グラフト化・WMA[パルプ由来CNF]）

4-3 補強添加剤および結晶核剤の効果検証（トクラスと共同で実施）

表4.4.5には、各種結晶核剤を用いた容り樹脂の改質条件（配合）を示した（No. Bは、射出成形用バージンPP単体/プライムポリマー社製・J3021GR）。図4.4.10には、各種結晶核剤を添加して改質した容り樹脂の引張強度を示す。容り樹脂に補強添加剤あるいは結晶核剤をそれぞれ単体で添加することで引張強度は向上したが、両方を添加することで、29.2MPaの強度を発揮し、バージン樹脂（27MPa）同等以上の性能を発現させることができた。本研究における添加剤の補強機構の目標は次の2点である。

- 1) 補強添加剤：容り樹脂の樹脂分の低分子化と非相溶樹脂の繊維補強
- 2) 結晶核剤：低強度樹脂部の結晶化により高強度化

サブテーマ2において、改質容り樹脂を熱分析（示差走査熱量測定：DSC）の結果から、結晶核剤は、容り樹脂が含有する低融点の樹脂分の結晶化を進行させていた。表4.4.6に容り樹脂単体（未改質容り樹脂）および容り樹脂に補強添加剤または結晶核剤をそれぞれ添加した場合に得られた成形体の引

張試験時の伸び物性を示した。補強添加剤あるいは結晶核剤を添加することで、伸び率は向上した。補強添加剤による伸び率向上の結果は、容り樹脂中に存在している非相溶樹脂に由来する欠陥部分（ポリエチレンとポリプロピレンの未接着の界面）がCNFによる繊維補強効果により改善したためと考えられた。また、引張強度試験の結果から、結晶核剤の抽出材として用いるナノシリカは、AK-Lが適していることが示された。サブテーマ3の流動性改善の結果と合わせて、サブテーマ2にフィードバックし、結晶核剤の基本配合を確定した。

表4.4.5 配合表（結晶核剤による容り樹脂改質）

No.	容り樹脂	補強添加剤	結晶核剤		
			抽出材：無し	抽出材：AK-L	抽出材：T40
1	100	—	—	—	—
10	95	5	—	—	—
13	95	—	—	5	—
14	90	5	5	—	—
15	90	5	—	5	—
16	90	5	—	—	5
B	バージンPP プライム® リマー社製・ J3021GR	—	—	—	—
	100				

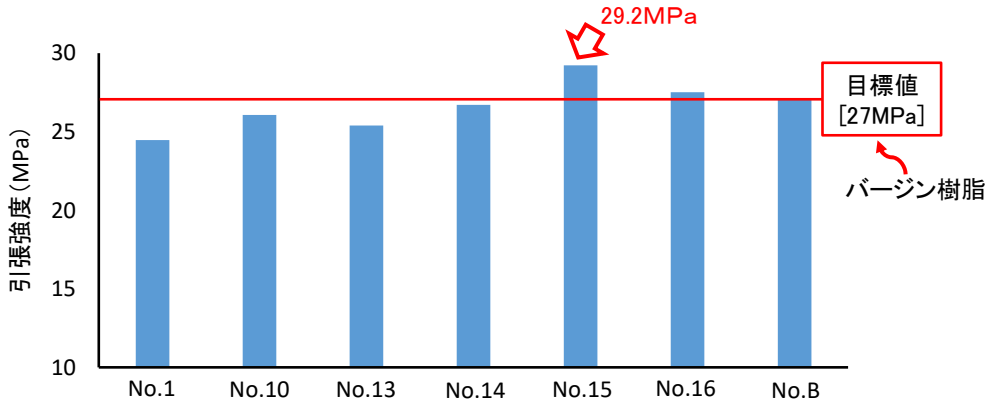


図4.4.10 改質容り樹脂の引張強度（結晶核剤添加）

表4.4.6 引張破断伸び

	容り樹脂 (No. 1)	容り樹脂＋補強添加剤 (No. 10)	容り樹脂＋結晶核剤 (No. 13)
引張破断伸び	650.1%	851.2%	727.6%

以上、補強添加剤と結晶核剤を同時に容り樹脂に添加することで、バージン樹脂同等(27MPa)以上の引張強度を発現させることができた（前出図4.3.1）。さらに、曲げ特性に関しても評価を行った。図4.4.11は未改質の容り樹脂、改質容り樹脂およびバージン樹脂の曲げ強度、曲げヤング率を示した。その結果、曲げ強度および曲げ弾性率ともにバージン樹脂同等以上の性能を発揮させることができた。

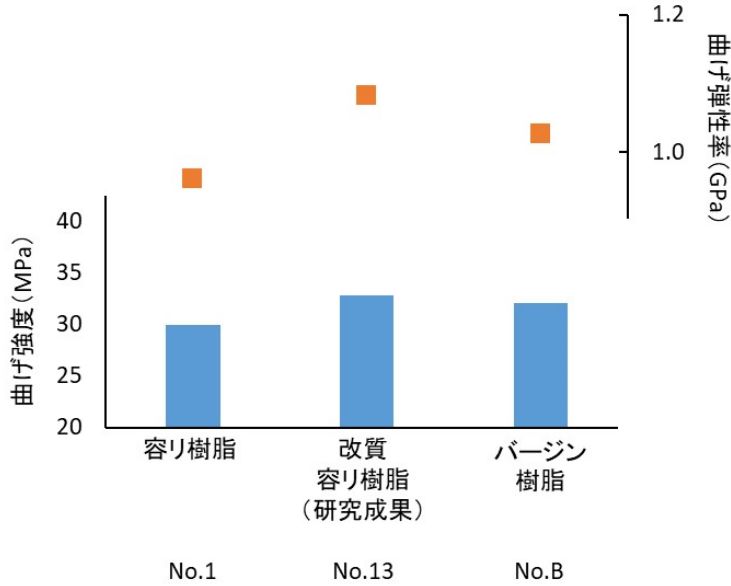


図4. 4. 11 改質容リ樹脂の曲げ強度（バージン樹脂と比較）

4－4 無機フィラー補強樹脂への応用（産総研と共同で実施）

サブテーマ3にて、タルク補強容リ樹脂に補強添加剤、結晶核剤を添加することで、流動性の向上が認められた。一般的に、射出成形用途では、樹脂の剛性(ヤング率)の向上を目的として、タルク（代表的な無機フィラー）が添加される場合が多い。図4. 4. 12には、補強添加剤をタルクで補強した容リ樹脂に添加し（配合は表4. 4. 7に示した）、添加量と各種物性との関係を示した。なお、タルクは、樹脂フィラー用として市販されている製品を用い、補強添加剤および結晶核剤は、量産試作品を使用した。すべての評価項目において、補強添加剤の添加により物性が向上した。衝撃強度を除くと、補強添加剤の添加量は10%が最も高い値となった。また、タルク補強樹脂で重要視される項目である弾性率も向上している。補強添加剤は、化学的結合形成により、CNFと容リ樹脂の相溶性を高める働きを有しているが、本評価の結果は、タルクのような無機フィラーとの相溶性の改善も可能であることを示している。これらのことから、開発した補強添加剤をタルク補強容リ樹脂に添加することでの物性向上の機構としては、タルクと容リ樹脂の相溶性が高くなったことが要因と考えられた。補強添加剤は強度だけでなく、流動性も向上させることができる（サブテーマ3の表4. 3. 1を参照）。樹脂製品開発において、流動性向上と強度向上は相反する特性であり、双方に効果がある添加剤は少ない。本研究では、容リ樹脂の強度を改善するため、流動性、相溶性および結晶性を改質できる添加剤の開発を主目標にしているが、本サブテーマでの無機フィラー添加容リ樹脂の物性改善にも効果があることが見いだされ、1種の添加剤でいくつかの特性を同時に改善できる点は、他の添加剤と差別化できる特徴である。

表4. 4. 7 配合表（容リ樹脂へのタルクおよび補強添加剤の添加効果検証）

No.	容リ樹脂	タルク	補強添加剤
17	80	20	—
18	75	20	5
19	70	20	10

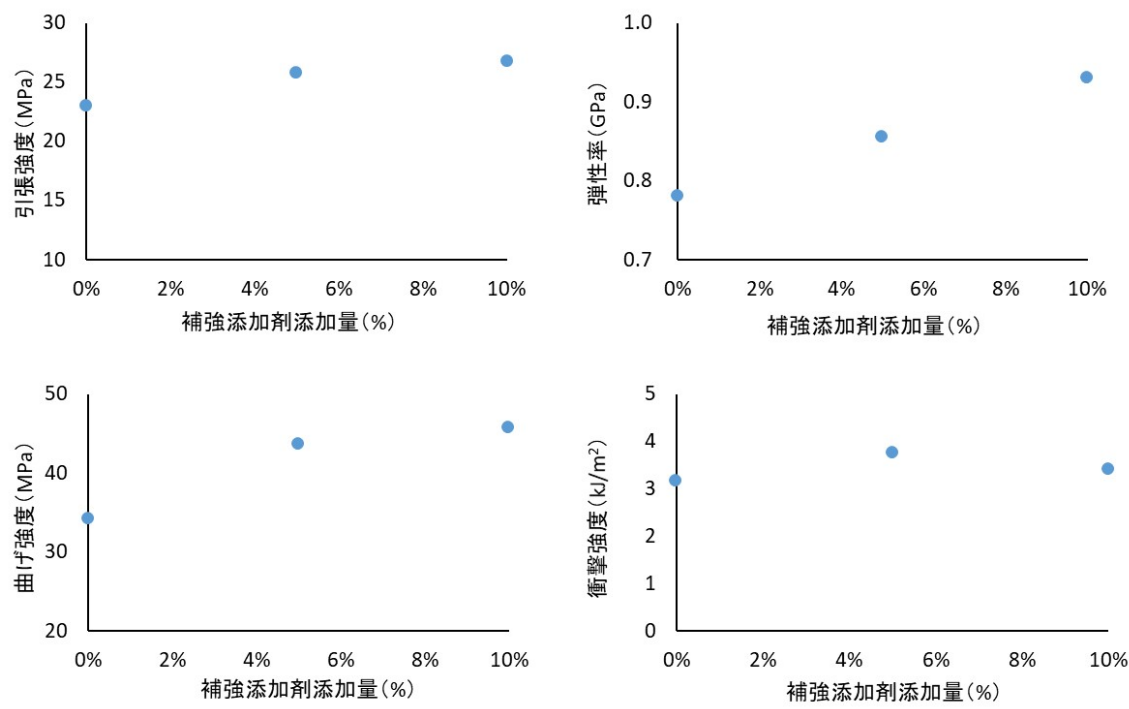


図4. 4. 12 補強添加剤を添加したタルク補強容り樹脂の各種特性

開発した補強添加剤および結晶核剤のどちらもペレット状の添加剤として製造している。そのため、用途や求める材料性能に合わせて添加量を可変させることが容易である。そこで、さらに添加剤の配合量を変えた追加評価を実施した。表4. 4. 8には、配合と物性評価結果を示す（評価項目は重要項目のみ）。No. 22は、伸びを除けば、タルク補強バージンPPレベルの性能を有している。また、No. 23は、タルク補強容り樹脂よりも高い物性を発揮している。

表4. 4. 8 追加評価の配合と性能

No.	配合					性能				
	バージン樹脂	容り樹脂	タルク	補強添加剤	結晶核剤	MFR	曲げ強度	弾性率	伸び	衝撃強度
						g/10min	MPa	GPa	%	kJ/m ²
20	80	—	20	—	—	—	46.9	0.92	243.2	2.33
21	—	80	20	—	—	4.5	34.2	0.78	261.1	3.16
22	—	70	20	5	5	7.9	46.2	0.97	33.4	3.72
23	—	80	10	10	—	11.6	42.6	0.84	66.5	3.50

タルク等のフィラーは、樹脂に添加することで結晶化の促進効果を示す。そこで、タルク補強容り樹脂に関して熱分析による結晶性の評価を実施した。図4. 4. 13に容り樹脂、タルク補強容り樹脂、タルク補強改質容り樹脂（補強添加剤＋結晶核剤）にて降温結晶化測定（DSC: 示差走査熱量測定）した結果を示す。容り樹脂にタルクが添加されることで、115℃付近のピークが高温側にシフトしたが、120℃付近のピークに変化はない。改質容り樹脂では、115℃付近のピークと120℃付近のピークの両方は高温側にシフトする。高温側へのシフトは結晶化が促進されていることを示している。タルク補強改質容り樹脂では、115℃付近由来と120℃付近由来の両方の樹脂の結晶化も促進されていることから、前述のように曲げ強度や弾性率が大きく向上したと考えられる。しかし、タルクを添加していない改質容り樹脂の場合、120℃付近のピークに顕著変化が現れなかったため、共存しているタルクも結晶化促進に効果を示していると考えられた。

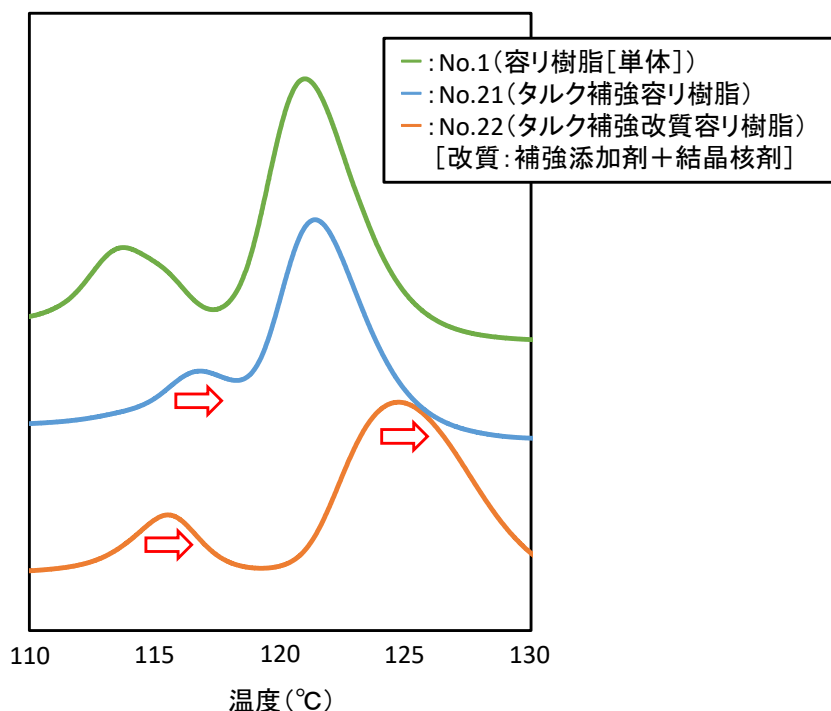


図4.4.13 タルク補強改質容リ樹脂の降温結晶化挙動

□実製品での実証評価（トクラスと共同で実施）

タルク補強樹脂は、射出成形により様々な部材に加工されている。前述のとおり、射出成形の樹脂は、高流動性であるため剛性(ヤング率)が低い。この特性を改善するため、タルクは補強フィラーとして添加されている。容リ樹脂においてもヤング率を改善するためにタルクが添加される場合はあるが、流動性が低下するため、射出成形の用途には展開が困難となる。前述のように、補強添加剤や結晶核剤を添加することで、タルク補強容リ樹脂も射出成形が可能な流動性を持たせることができた。また、強度物性も向上させることができた。そこで、補強添加剤、結晶核剤およびタルクを容リ樹脂に添加して、量産したコンパウンドを用い、実際の製品を射出成形し、実用性を評価した。実製品としては、コニカミノルタ社複合機（bizhub501）の内部カバーおよびトクラス社浴室排水溝蓋の2種類で実施した。複合機部材は、比較的大型でかつ複雑形状であり、排水溝蓋は、肉厚部材であり、ともに成形原料には流動性が必要とされる。射出成形試験を実施した結果、いずれの製品も、量産品コンパウンドを用いて、問題なく成形することができた。図4.4.14には、試作して成形品の写真を示す。これらの結果から、本研究で得られた技術は、今まで容リ樹脂が展開できなかった射出成形の用途に利用できる可能性を示しており、容リ樹脂のマテリアルリサイクル拡大に大きく寄与できる結果である。

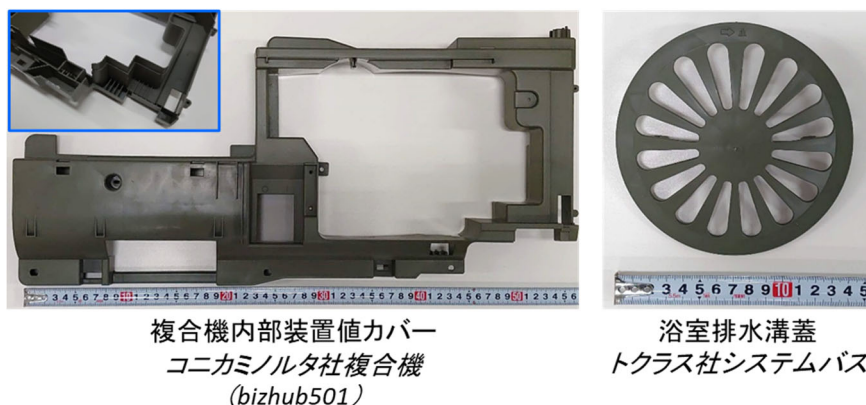


図4.4.14 射出成形製品

□CO2排出量の削減

改質容り樹脂の利用において、CO2排出量の削減は重要である。そこで、CO2排出量に関して、バージン樹脂との比較を行った。改質容り樹脂のCO2排出量は、補強添加剤、結晶核剤および改質容り樹脂コンパウンドの量産試作結果のデータを用い算出した。また、改質容り樹脂の配合は、目標性能（バージン樹脂同等[27MPa]以上の強度性能）を達成できる配合（5%補強添加剤および5%結晶核剤）で実施した。なお、成形性はバージン樹脂と同等であったため、ここでは、コンパウンドまでのCO2排出量で比較した。表4. 4. 9には、バージン樹脂と改質容り樹脂それぞれのCO2排出量を示す。バージン樹脂を改質容り樹脂に置き換えることで、0. 37kg-CO2/kgのCO2排出量が削減できる。図4. 4. 15には、CNF補強樹脂廃材から製造した補強添加剤の使用量（市場での普及量）とCO2排出削減量の関係を示した。なお、添加量は、5%で算出した。本研究で得られた成果をマテリアルリサイクルされていない容り樹脂に展開した場合、最大約20万t-CO2/年のCO2排出量削減に寄与できる。さらに、容り樹脂以外のリサイクル樹脂や海外への技術展開を進めると、CO2排出量削減のポテンシャルは130万t-CO2/年となる。

表4. 4. 9 バージン樹脂代替によるCO2排出量削減

バージン樹脂のCO2排出量	改質容り樹脂のCO2排出量	CO2排出量削減量
0. 69kg-CO2/kg	0. 32kg-CO2/kg	0. 37kg-CO2/kg

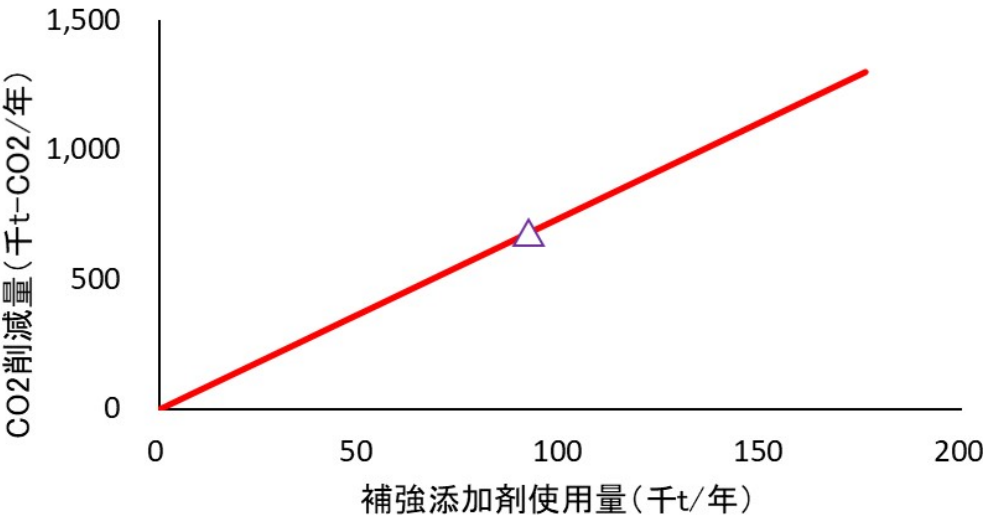


図4. 4. 15 補強添加剤使用量とCO2排出削減量

別表1 CNF補強樹脂バージン原料（CNF添加量1%）のコスト試算

生産能力			100.0	kg/時間	中型押出機生産	
			576.0	t/年	240日稼働	
項目			単価		備考	
変動費	原材料	CNF	50.0	円/kg	@5000円/kg	配合量1%
		PP樹脂	190.0	円/kg	@200円/kg	配合量95%
		添加剤	40.0	円/kg	@1000円/kg	配合量4%
	電力	CNF混練	10.0	円/kg	実績値	
		乾燥	40.0	円/kg	推定値	
		コンパウンド	10.0	円/kg	実績値	
	梱包材		1.0	円/kg	20円/袋	20kg/袋
	消耗品		28.0	円/kg	原料費の10%	
	計		369.0	円/kg		
固定費	人件費	作業者 管理者	41.7	円/kg	4000千円/名	2名/直×3直
			10.4	円/kg	6000千円/名	1名/年
	償却費	CNF一次混練	4.3	円/kg	20000千円/台	8年定額
		乾燥装置	1.1	円/kg	5000千円/台	8年定額
		押出成形機	3.3	円/kg	15000千円/台	8年定額
		周辺装置	1.1	円/kg	5000千円/台	8年定額
	管理費		5.2	円/kg		
	計		67.1	円/kg		
	製造原価		436.1	円/kg		
販管費		130.8	円/kg	製造原価30%		
販売原価		566.9	円/kg			

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

容り樹脂の利用性を高めるため、流動性の向上と補強の双方を満足できる樹脂添加剤はなく、本研究成果は、CNFの特徴を活かして新しい用途展開を推進できるものである。さらに、少量のCNFで補強効果を発現させることができ、CNFの新しい利活用方法を示すことができた。一般的に、フィラーや繊維を用いた樹脂複合材料では、特定の添加割合（臨界体積）を超えると、材料の物性がフィラーや繊維の特性に支配され、樹脂本来の特性が発揮されなくなる。複合材料の分野では、臨界体積以下で、フィラーや繊維の効果を最大限に発揮させることが重要となっている。本研究では、臨界体積より、はるかに少ないCNF添加で、容り樹脂の特性を大きく改善できている。また、無機フィラー（タルク）補強樹脂では、CNFを利用した添加剤を用いることで、強度と成形性（流動性）の両方を改善することができた。タルクとCNFの相乗的な物性改善効果も確認された。タルク等の樹脂補強に用いる汎用フィラーは、安価であり樹脂加工メーカーにおいても多用されている。本研究の成果は、これら既存のタルク補強樹脂の性能改善にも応用でき、この分野の技術発展にも貢献できる技術である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

バイオマス製品の市場拡大においては、川上側のバイオマス産業の活性化が不可欠である。活性化のためには、大量生産大量消費も必要であるが、少量でも収益性の高い技術の導入も重要である。しかしながら、高付加価値製品の製造は、技術的なハードルも高いため、バイオマス産業への導入は容易ではない。本研究で開発した添加剤は、簡便な製造方法で製品化できることから、バイオマス素材・原料が端材等として排出されるバイオマス産業での利用も可能である。例えば、製材会社で排出される端材を現場でCNF化し、樹脂改質添加剤に加工する等、小ロットでも事業化できる可能性はある。また、自動車や家電、住設部材などの最終出口商品においては、リサイクルを考慮した製品が色々と提案されているが、リサイクルにより製造される製品を確定することが容易ではないため、プロセスの最適化が進まない。本研究の成果は、これから普及が想定されているCNFに対し、その廃材の再利用方法の提案であり、原料および製品製造企業に対して、将来的な戦略構築を支援することができる。

また、容り樹脂改質技術として、生産方法の改善による手法²⁾が提案されており、自動車用途のように大量少品種製品のリサイクルでは効果の高い解決策である。しかしながら、射出成形製品には、少量多品種も多く、また、これらの製品の製造企業には中小企業も多い。本研究は、中小企業でも容易に導入可能な技術の開発を基本としており、新たに設備投資をすることなく、製品を高性能化できる技術を提案できる。

サブテーマ1においても報告したが、本研究成果は、プラスチック資源循環戦略のマイルストーンである「2030年までに包装容器の6割をリユース・リサイクル」の達成に貢献できるものである。現状、容器包装リサイクル樹脂（容り樹脂）のマテリアルリサイクルの拡大は重要課題であるが、容り樹脂は、流動性が低いため、樹脂製品製造方法の中でも最も汎用的に使われている射出成形への普及は進んでいない。また、容り樹脂はバージン樹脂と比較して、強度物性が低いため、利用できる製品も限られる。本研究の成果は、容り樹脂の特性を射出成形可能な流動性に改善するとともに、バージン樹脂同等以上の強度物性を発現させることができる。さらに、これら開発技術はバージン樹脂同等以下のコストで実施することができる。さらに、得られた成果により、大型サイズや複雑形状の射出成形も可能となり、これまで容り樹脂の利用が進んでいない家電や住設用途への展開が見込まれ、容り樹脂のマテリアルリサイクル拡大につながるものである（図5.4.1）。



図5.4.1 容器樹脂の用途拡大によるマテリアルリサイクル促進

6. 国際共同研究等の状況

- 1) 山口大学留学生（Hanis Balqis：マレーシア）、本研究課題（サブテーマ4）従事期間2018年4月～2019年3月

7. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 金丸淳平、山口大学卒業論文、セルロースナノファイバーを含有するリサイクル樹脂複合材料の疲労寿命、2019年3月

（2）口頭発表（学会等）

- 1) Hanis Balqis、合田公一、大峠慎二他、ナノ繊維・粒子添加複合材料研究に関する若手研究者・学生セッション2019、同志社大学、2019年3月

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 環境省：CNFリサイクルの性能評価事業、30年度樹脂製品機能性添加剤用途をターゲットとしたCNF複合廃材のリサイクルモデル評価
- 2) 八尾, 富永, 廃棄物資源循環学会誌, 29(2), 2018

III. 英文Abstract

Modification of Recycled Resin Using Nanocellulose-Based Waste Materials

Principal Investigator: Takashi ENDO

Institution: National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST)

3-11-32 Kagamiyama, Higashihiroshima-City, Hiroshima
739-0046, JAPAN

Tel: +81-82-420-8278 / Fax: +81-82-420-8278

E-mail:

Cooperated by: Kyoto University, Gifu University, Yamaguchi University,
Toclas Co., Ltd.

[Abstract]

Key Words: recycled resin of packaging and containers、Nano-cellulose、dispersion、
compatibility、crystallization、surface treatment、aggregation
(suppression)、economics

Summary

We have developed effective resin additives prepared from nanocellulose-based waste materials toward the sustainable use of recycled plastic packaging resins with high mechanical properties, which can overcome the intrinsic mechanical deterioration of recycled resins owing to the contaminants of incompatible and low-molecular-weight resins. In this project, two kinds of resin additives have been developed from nanocellulose (or cellulose nanofiber (CNF))-based waste materials: one is the reinforcing agent produced from CNF waste materials treated with peroxide and maleic anhydride, and the other is the nucleating agent obtained from the filtrate of CNF water slurry. The CNF-based reinforcing agent exhibited improved melt flowability, high compatibility to recycled resins, and high reinforcing effects with lower CNF amounts. Additionally, the CNF-based nucleating agent was prepared by the effective collection methods from the CNF filtrate and the aggregation-prevention methods with the help of nanosilica for short length CNF. The resins of recycled packaging and containers modified with these CNF-based additives exhibited equal or higher mechanical properties than virgin resins with equal or lower production cost. Moreover, the developed recycled resins with CNF-base additives were successfully manufactured by conventional resin-processing machines and production lines in resin companies, advantageous for mass production without any new investment. Furthermore, the addition of the reinforcing and nucleating agents improved the melt flowability of the recycled resins, potentially enabling large and complex shapes for electrical appliances, housing parts, etc using injection molding. In consequence, the resin modification using the developed CNF-based additives is expected to facilitate the material recycling of packaging and container wastes.