

家電系廃プラスチックのマテリアルリサイクル技術

Material Recycling Technology for Wasted Plastics from Appliances

隅田 憲武*
Yoshitake Sumida

福嶋 容子*
Yoko Fukushima

高坂 宏*
Hiroshi Kohsaka

要 旨

特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)が2001年4月からスタートし、再商品化率の遵守はもちろんのこと、さらなる向上が求められている。一方、ユーザの環境保護意識はますます高まっており、環境に配慮した商品の開発が急務となっている。家電製品、特に洗濯機にはプラスチックが多く使われており、プラスチックのリサイクルは重要な課題となっている。廃洗濯機のプラスチック製水槽の材料物性、寿命特性を評価した結果、リサイクル材料の引張強度、疲労強度はバージン材料に比べ10%程度低く、酸化防止剤はほとんど無くなっていることがわかった。廃プラスチックの特性改善技術、品質管理技術により、クローズドマテリアルリサイクル技術を確立した。

As electric home appliances, especially a washing machine, consist of various kind of plastic materials, recycling of these wasted plastics should be established from technological point of view. We studied both of material and life-span properties of a plastic tub of an end-of-life washing machine. From the investigation, we conclude that tensile and fatigue strength characteristics of an end-of-life material keep 90% of an each fundamental properties. We also found that almost all additive antioxidants disappeared from the wasted plastic materials. Thus, we have established the closed material recycling technology for plastics upon improvement of the strength and reliability of the recycling materials.

まえがき

循環型社会の構築を目指して、2001年4月に特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)が施行され、家電4品目(テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン)のリサイクルが開始された。再商品化率についてはテレビ55%、冷蔵庫50%、洗濯機50%、エアコン60%が義務付けられ、主に金属材料を対象としてリサイクルされている。プラスチック材料のリサイクルは現状ではごく限られたものであるが、再商品化率のさらなる向上を実現するためには必須となることが予想される。

プラスチック廃棄物の処理は経済的、技術的な問題から大部分は埋立処理あるいは単純焼却処理されているのが現状であり、リサイクルはごく限られたものである。一方、石油資源の枯渇や環境破壊といった現実からユーザの環境保護意識の高揚は顕著であり、環境

に配慮した商品の開発が求められてきている。

このような状況を踏まえて、筆者らはポリオレフィン系、ポリスチレン系などの付加重合系プラスチック成形品は可能な限りマテリアルとしてリサイクルをすることを提案し、家電リサイクルプラントから回収した廃プラスチックを耐久消費財の部材として再使用するためのマテリアルリサイクル技術について報告してきた^{1~4)}。既報のように、家電系廃プラスチックリサイクル材料の特性は長期にわたる使用によって大きく低下しており、耐久消費財の部材として再利用するには寿命、物性などの特性改善のほか、品質管理が重要である。

廃プラスチックのマテリアルリサイクル技術に関しては、富士ゼロックス⁵⁾、キヤノン⁶⁾が複写機やプリンタ等のOA機器から回収したABS樹脂のマテリアルリサイクル技術の報告がある。しかしながら、製品寿命が長く、使用条件が厳しい家電製品の部材へ適用

* A1234 プロジェクトチーム

した例は報告されていない。

本報では、廃プラスチックのリサイクルを概説した後、家電リサイクルプラントから回収した廃プラスチックを家電製品の部材として再使用するための特性改善技術、品質管理技術について、筆者らの研究成果を報告する。

1. 廃プラスチックリサイクルの概要

1.1 リサイクルの分類

廃プラスチックのリサイクル方法は、油化・ガス化により燃料、化学品原料を得る方法や高炉還元剤として利用する方法、プラスチック原料として再生するモノマー化（ケミカルリサイクル）、材料として再生するマテリアルリサイクルなどがある。

これらのリサイクル方法のなかで、マテリアルリサイクルおよびモノマー化はプラスチック廃棄物を物質として回帰する資源循環型利用の視点で高品位なりサイクル方法として注目されている。

1.2 資源循環型マテリアルリサイクル

図1は廃家電品から分離回収したプラスチック資源を循環再利用する視点でみたりサイクルの模式図である。廃家電製品から回収したりサイクル材料の特性を評価したのち、再び家電4品目（テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン）の部材として再使用が可能のように特性改善を行うことによって資源循環のループが形成する。一方、特性評価の結果から耐久消費財の部材としての再使用が困難と判断された部材は、日用品等へのオープンマテリアルリサイクルなどへと展開する構図が描ける。

このような視点から、筆者らは廃家電品から回収したプラスチックを再び家電4品目の部材として繰り返

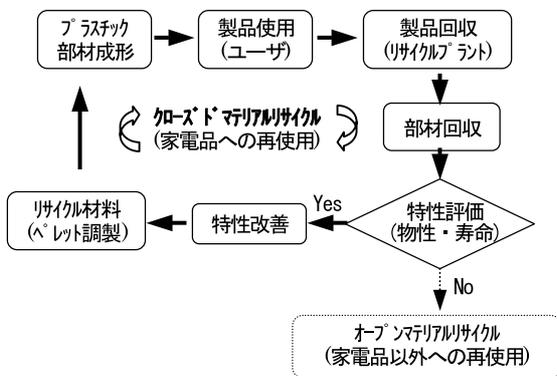


図1 資源循環型利用の模式図
Fig. 1 Concept figure of closed material recycling.

し使用するクローズドマテリアルリサイクル（自己循環型リサイクル）を提案し、技術開発を行っている。

1.3 劣化特性とリサイクルの課題

プラスチック成形品は成形時、製品使用時に物理的、化学的な作用を受けて劣化し、特性の低下を生じる。劣化の要因は熱、薬品、応力、紫外線などがあり（図2）、これらが単独あるいは相互に作用してプラスチックの分子内に活性点（ラジカル）を生成し、劣化反応が開始する。いったんラジカルが生成すると酸素を介して化学反応が連鎖的に進行する自動酸化を生じ、プラスチック成形品に白化、黄変、クラックの発生など劣化現象が現れる。このような劣化反応による特性の低下を抑制するためにプラスチックには各種の添加剤が加えられ安定化が図られており、なかでも酸化防止剤の役割は非常に重要である（図3）⁷⁾。

図4は酸化防止剤等で安定化されたプラスチック成形品の経年的な物性低下の傾向を示したものである。添加剤が有効に作用し消費されている期間（劣化誘導期間）では物性の低下は緩やかであるが、その期間を

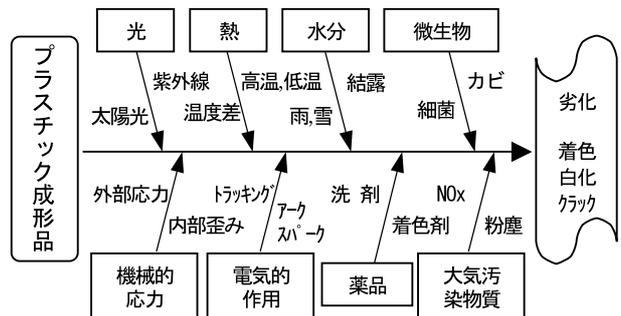


図2 プラスチックの劣化要因
Fig. 2 Deterioration of plastic molded parts.

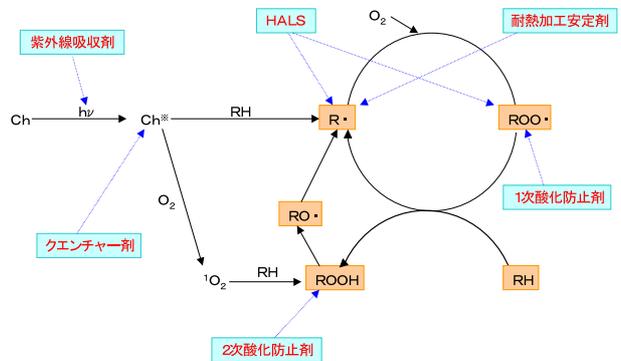


図3 プラスチックの劣化機構と安定化
Fig. 3 Degradation and stabilization mechanisms for plastic materials.

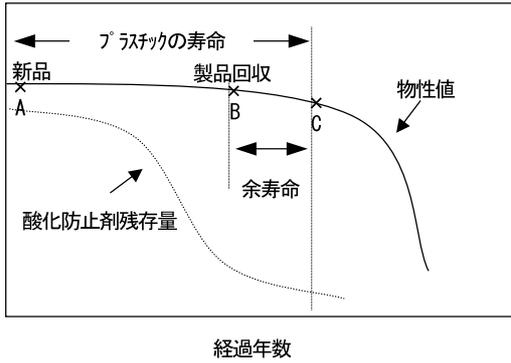


図4 プラスチックの経時劣化特性
Fig. 4 Degradation characteristics of plastic.

経ると劣化は急速に進行し急激な物性の低下を示す⁸⁾。図4から推察されるように、リサイクル材料の機械物性の低下はそれほど大きなものではない。仮に、機械物性の低下が大きいのであれば劣化誘導期間を超過したものと判断され、材料としての再利用はかなり難しいものとなる。

一方、家電製品から回収し調製したリサイクル材料の余寿命は、長期間の使用によって酸化防止剤が消費されているため、かなり低下しているものと考えられる。図4によると、回収したプラスチック材料の余寿命はB-C間であり、耐久消費財の部材としては充分ではなく、繰り返し再使用するにはA点まで回復させる必要がある。

表1は廃洗濯機から回収し調製したポリプロピレンリサイクル材料成形品の酸化防止剤の残存量を測定したものである。1次酸化防止剤(ラジカル捕捉剤)であるフェノール系は少量残存しているが、2次酸化防止剤(過酸化分解剤)であるリン系はすべて消費されており、リサイクル材料の寿命はバージン材料と比較して大きく劣っていると推察される。

以上のように、家電系廃プラスチックの自己循環型リサイクルにおける課題は、添加剤(酸化防止剤)の

表1 リサイクル材料の酸化防止剤残存量
Table 1 Remaining amount of antioxidants: recycled material.

種類	化合物名	試料1	試料2	試料3
フェノール系	テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン	0.01%	0.01%	0.03%
	ブチルヒドロキシトルエン	0.01%	—	—
リン系	トリス-(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイトほかの分解物(フォスフェート化合物)を検出			

消費に伴う寿命の低下であり、リサイクル材料の的確な余寿命評価と寿命改善が重要となる。そのほか、ポリマー主鎖の切断による機械物性の若干の低下、異物の混入による機械物性の低下や異物を起点とした局所的な劣化などが課題として挙げられる。

また、リサイクル材料を耐久消費財の部材として使用する際は、これらの課題を考慮したリサイクル材料に即した品質管理が必要である。

2. マテリアルリサイクル技術

2.1 リサイクル材料の寿命改善

2.1.1 リサイクル材料の寿命評価

プラスチック成形品の寿命評価は疲れ試験、熱的試験、耐候性試験など使用環境を想定した試験法を適宜選択あるいは複合化して行われる。本項では、酸化防止剤の消費に伴うリサイクル材料の寿命低下と寿命改善を目的とするため、酸化劣化寿命の評価について述べる。

廃洗濯機から水槽(ポリプロピレン)を回収したのち、図5のプロセスでリサイクル材料を調製し、酸化劣化寿命を検討した。寿命予測法は、3温度帯域で熱酸化劣化試験を行いアレニウス則による外挿法、および小沢の手法⁹⁾により熱分析で求めた活性化エネルギーと熱酸化劣化寿命から算出する方法を採った。いずれの手法も単一の化学反応系を対象とした寿命予測法であり、実使用での劣化反応過程とは相違するものではあるが、概略の寿命を把握する方法として広く用いられている。

これらの結果をもとに使用環境温度40℃の場合のリサイクル材料の寿命を予測すると、いずれの方法に



図5 リサイクル材料の調製プロセス
Fig. 5 Preparation scheme for recycled material.

においても20年程度となり、製品寿命からみるとほぼ満足するものである。しかしながら、製品使用時には酸素、熱以外の劣化因子（機械力による劣化、耐光劣化、洗剤等付着物による劣化など）があり、それらとの相乗作用を考慮すると、リサイクル材料の寿命は不十分である。

このように、リサイクル材料を耐久消費財の部材として再使用するには、リサイクル材料の余寿命を評価するとともに、その評価結果にもとづいて再使用する部材の要求特性に応じた寿命改善処方を選定する必要がある。さらに、量産時にはリサイクル材料の寿命を管理する必要があり、短時間で寿命評価する方法が求められる。

2・1・2 余寿命評価と寿命改善

プラスチック材料の酸化劣化特性の評価法として酸化誘導期を測定する方法がある。本項では、酸化防止剤を適宜配合したリサイクル材料を調製し、酸化誘導期の測定および熱酸化劣化試験を行い余寿命評価と寿命改善について検討を加えた。

(1) 酸化誘導期の測定

図5のプロセスで調製したリサイクル材料から厚さ1mmの試験試料を作製し、熱分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）TG/DTA320U）を用いて酸化誘導期（以下OITと略記することがある）を測定した。測定方法は概ね既報¹⁰に準拠して行った。すなわち、試験試料を窒素雰囲気中で所定の温度まで昇温し、10分間保持した後、酸素雰囲気に切り替え、試験試料が発熱反応を開始するまでの誘導時間を測定し、酸化誘導期とした。

また、必要に応じてギヤー式オープン内で熱酸化劣化試験を行い、引張強度などで寿命を評価した。

(2) 酸化誘導期による余寿命評価

図5のプロセスで調製したリサイクル材料にフェノール系酸化防止剤テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（旭電化工業製アデカスタブAO-60以下AO-1と略記）、およびリン系酸化防止剤トリス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト（旭電化工業製アデカスタブ2112以下AO-2と略記）をそれぞれ所定量添加し、OITを測定した（図6）。図のように、AO-1の添加量とOITはほぼ線形で推移するが、AO-2では添加量を増大してもOITの変化は小さい。一方、表1のように廃家電品から回収・調製したリサイクル材料にリン系酸化防止剤が残存する可能性はきわめて少ないといえる。したがって、リサイクル材料においてはOITとフェノール系酸化防止剤残存量は相関すると考えられる。

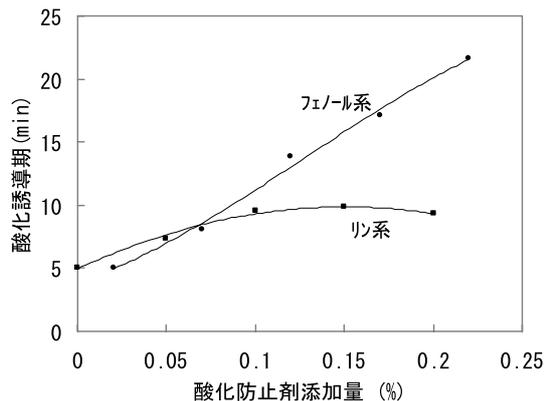


図6 酸化防止剤添加量と酸化誘導期の関係
Fig. 6 Relationship between amount of antioxidant and OIT.

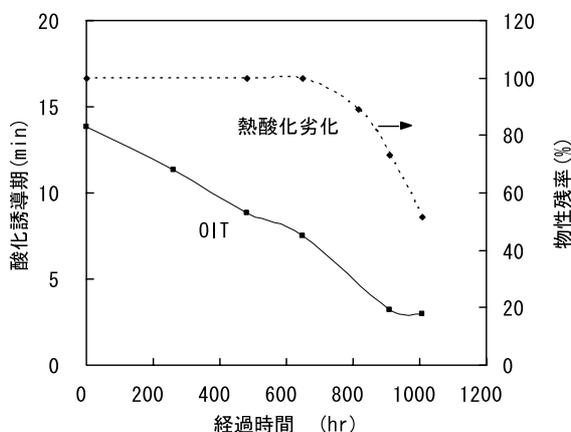


図7 酸化誘導期と寿命(熱酸化劣化寿命)の関係
Fig. 7 Relationship between OIT and life (thermal oxidation deterioration life).

次に、熱酸化劣化試験による寿命評価とOITの関係を検討した。図7は、AO-1を0.1%添加したリサイクル材料を作製し熱酸化劣化試験の経過時間と、物性およびOITをプロットしたものである。物性は劣化誘導期を経て低下するが、OITは漸減する傾向にあり、OITを測定することによってリサイクル材料の余寿命を概ね推定することが可能である。

(3) リサイクル材料の寿命改善

リサイクル材料に酸化防止剤を添加し熱酸化劣化寿命を検討した。AO-1単独添加系の寿命改善効果はみられたが、AO-2単独添加系では効果はほとんどみられなかった（図8）。一方、図3のように、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤の併用系での酸化劣化防止効果は周知の内容である。本項ではリサイクル材料にAO-1とAO-2を併用添加し寿命改善効果を検討した。

リサイクル材料にAO-2、AO-1を配合比2/1で添加した試験片の140℃熱酸化劣化寿命とOITの関係を検

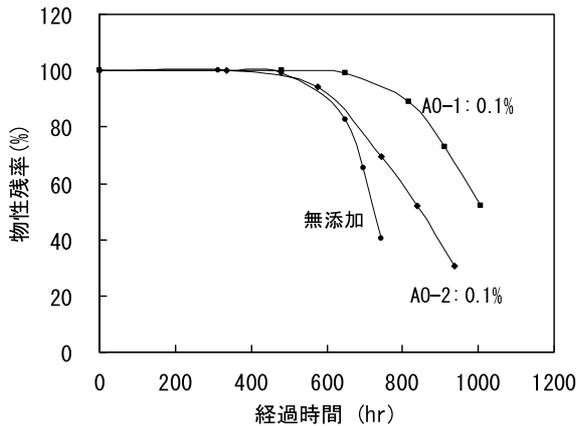


図8 酸化防止剤単独系による寿命改善効果
Fig. 8 Changes in thermal oxidation deterioration life dependence of antioxidant contents.

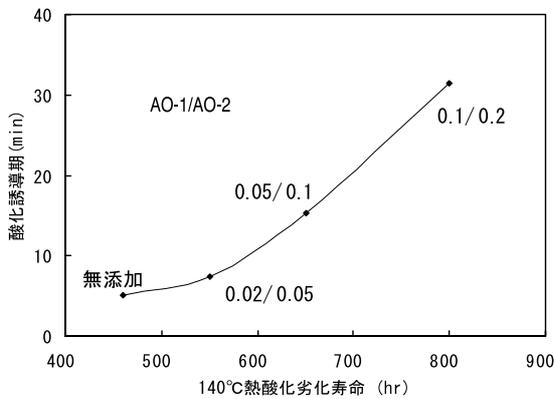


図9 熱酸化劣化寿命と酸化誘導期の関係
Fig. 9 Relationship between thermal oxidation deterioration life and OIT.

討した(図9)。酸化劣化寿命とOITは一定の相関がみられ、OITを測定することでリサイクル材料の寿命を概ね把握することが可能である。また、再利用する部材が要求する寿命特性をもとに酸化防止剤の追加配合量を概算することも可能である。

以上のように、酸化誘導期を測定することで、リサイクル材料の余寿命を評価するとともに、再利用先の部材の要求特性に応じた寿命改善が可能となり、リサイクル材料を広範囲の用途に展開することができる。

(4) リサイクル材料の寿命管理

前項の検討結果にもとづいて、リサイクル材料の酸化防止剤の追加配合処方決定とOITによる酸化劣化特性の管理方法を検討した。ここでは廃洗濯機水槽から調製したリサイクル材料について、140℃熱酸化劣化寿命700時間、酸化誘導期20分を設定し、2トンを1ロットとして5ロットを検討した事例を紹介する。

図5のプロセスにおいて、破碎工程から一定量のリ

表2 リサイクル材料の寿命

Table 2 Life of recycled material.

ロット	酸化誘導期 (min)	熱酸化劣化時間 (hr)
No.1	21	>700
No.2	24	>700
No.3	21	>700
No.4	22	>700
No.5	23	>700
Av.	22.2	>700
σ	1.30	—

サイクル材料を採取しOITを測定した。次に、OITの測定結果をもとに所定の寿命特性が得られるようにAO-2とAO-1を追加配合したのち、ペレットを調製し、射出成形品のOITの測定および熱酸化劣化評価を行った(表2)。各ロットとも安定した酸化劣化特性を示しており、OITの測定により、リサイクル材料の酸化劣化特性を30分程度で管理することが可能である。

2・2 リサイクル材料の物性改善

リサイクル材料の物性を改善する方法として一般的にはバージン材料を混合する方法がとられる。両者を混合すると機械物性はほぼ線形で推移し、バージン材料の混合率の増加に伴い物性は改善する。しかしながら、この方法ではバージン材料以上の物性は得られず、混合率も高いものになる。一方、機械物性を向上させる方法としてタルクなどの無機質系充填材を配合する方法があるが、充填材による添加剤の失活が考えられるため、リサイクル材料を繰り返し再使用するには、適当ではない。本項では、結晶構造制御によるリサイクル材料の物性改善について紹介する。

ポリプロピレンの諸特性は立体規則性により変化することから、アイソタクチックペンタッド分率が異なるバージン材料を混合してリサイクル材料の物性改善効果を検討した。図10は立体規則性が高い高結晶性グレードバージン材料によるリサイクル材料の物性改善効果を一般グレードバージン材料と比較したものである。図中の特性値はリサイクル材料単独系の物性値を基準として数値化したものである。

高結晶性グレードを配合することによって、リサイクル材料を80%混合しても、一般バージン材料70%/リサイクル30%混合と同等の物性が得られる。

次に、非融解型結晶化核剤による物性改善効果を検討した。ポリプロピレンに結晶化核剤を添加すると結晶が微細化・均質化し、衝撃強度が大きく低下することなく剛性が向上することが知られている。図11は

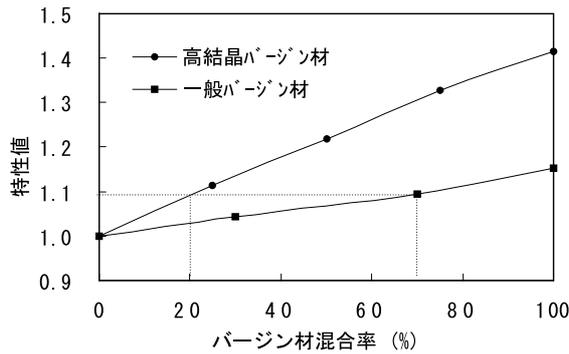


図10 高結晶性ポリプロピレンの混合効果
Fig. 10 Changes in mechanical property dependence of high-crystal polypropylene.

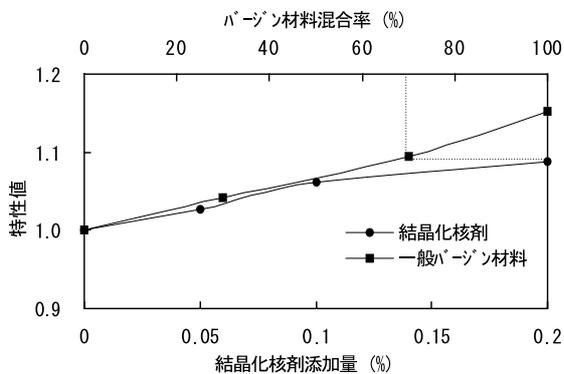


図11 結晶化核剤の添加効果
Fig. 11 Changes in mechanical property dependence of nucleating agent.

リン酸エステル金属塩系結晶化核剤(旭電化工業製アデカスタブ NA-11: Sodium 2, 2'-methylene-bis-(4, 6-di-tert-butylphenyl) phosphate) によるリサイクル材料の物性改善効果を測定したものである。

結晶化核剤0.1%の添加で物性の向上効果が現われ、0.2%の添加でリサイクル材料の物性は5～10%向上し、一般グレードのバージン材料を70%程度混合したものと同等の物性を得ることが可能となる。

こうした方法を採用することによって、リサイクル材料の使用量の拡大はもとより、リサイクル材料の供給量と再使用する成形品の生産量との需給バランスを取ることが可能となる。

2・3 リサイクル材料の品質管理

バージン材料の納入品質はMFRなどの流動特性のほか、引張強度などの機械的特性で管理するのが一般的である。しかし、1・3項で述べたように、リサイクル材料では寿命、異物の混入による影響などを考慮した管理項目が重要となる。

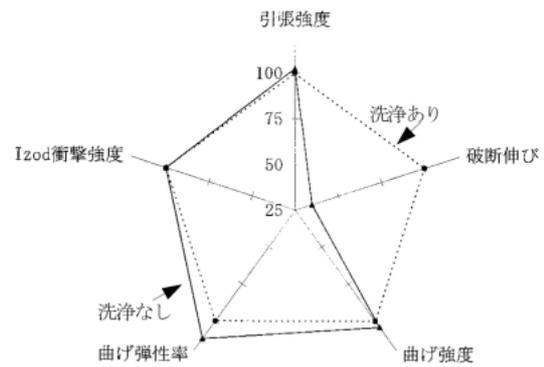


図12 異物混入による物性低下
Fig. 12 Effect of contaminations: mechanical properties.

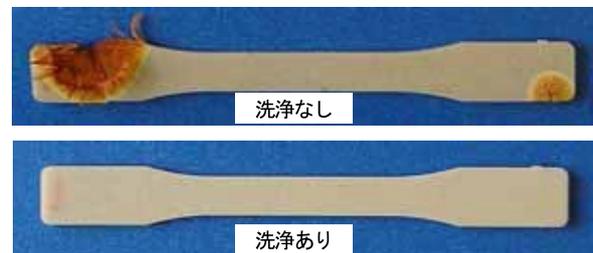


図13 異物混入による寿命(酸化劣化特性)低下
Fig. 13 Effect of contaminations: thermal oxidation deterioration life.

異物の混入による特性の低下について検討結果を紹介する。廃洗濯機水槽から調製したリサイクル材料を例にとると、水のスケール、洗剤、錆、異組成のプラスチック類などの異物が混入する可能性がある。水洗浄および押出加工時のフィルタースクリーンで異物を除去し、異物の混入がリサイクル材料の特性に与える影響を検討した。図12は洗浄処理を行ったリサイクル材料の機械的物性値を基準として比較数値化したもの、図13は熱酸化劣化試験により寿命評価をおこなったものである。図のように、異物を起点としたノッチ効果による機械物性(引張破断伸び)の低下、および局所的な酸化劣化がみられ、異物の混入の影響は大きい。

以上のような内容を踏まえてリサイクル材料の品質管理項目を検討した。表3はリサイクル材料を耐久消費財の部材として再利用する際に新たに追加した管理項目の一例である。このほか、洗浄工程管理・押出加工時のスクリーンメッシュの管理、さらに射出成形加工時にバージン材料と混合し再利用する場合にはペレット形状・かさ密度の管理も必要となる。

表3 リサイクル材料の品質管理項目
Table 3 Items of quality control: recycled material.

管理項目	試験方法	管理基準
異物混入量	ペレットを採取し、シートを作成 塵埃計測図表などを参考に異物を計数	0.3mm ² 以上: ○○個以下 0.2~0.3mm ² : △△個以下
酸化劣化 安定性	150℃熱酸化劣化試験	クラッチ発生時間: ○○時間以上 局所劣化: △△個以下
	酸化誘導期の測定	○○分以上

むすび

循環型社会の構築のもと、化石燃料依存型のパラダイムから持続可能な新しいパラダイムへの変革を求められてきている。廃プラスチックのリサイクルについては高温焼却によるエネルギー回収、油化・ガス化・高炉吹き込みが提案されているが、燃焼に伴う環境問題あるいは化石資源の枯渇の問題などは解決に至っておらず、マテリアルリサイクルは重要な位置付けにある。

本研究で得た知見をもとに、廃洗濯機から回収した水槽の自己循環型リサイクルを2001年度から実用化し、さらなる拡大を進めている。

家電リサイクル法が施行されて3年余り経過するが、廃プラスチックのリサイクル技術開発は緒に就いたばかりである。本研究においても実用化に則した技術開発が主となっており、基礎的な研究が立ち遅れているのが実状である。

資源循環型社会の構築に向けて廃プラスチックのリサイクル技術が多方面で研究されることを期待するとともに、本研究の成果が廃プラスチックのマテリアルリサイクル技術の発展の一助になれば幸いである。

謝辞

この研究を進めるにあたり、多くのご指導及びご協力を頂いた株式会社トクヤマ、旭電化工業株式会社、木邨化工の関係各位に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 後藤, 隅田ほか, “廃プラスチックのマテリアルリサイクル技術”, シャープ技報, 79, pp.10-15 (2001).
- 2) 福嶋, 隅田ほか, “廃家電品ポリプロピレンリサイクル材料の物性改善”, 成形加工, 14, 12, pp.794-797 (2002).
- 3) 福嶋, 隅田ほか, “廃家電品ポリプロピレンリサイクル材料の品質管理”, 成形加工, 15, 8, pp.567-570 (2003).
- 4) 隅田, 福嶋, “ポリプロピレンリサイクル材料の余寿命評価と品質管理”マテリアルライフ学会誌, 15, pp.93-97 (2003).
- 5) 渡辺, 塚本, “資源循環型システムにおける技術・設計事例”, エコデザイン2000ジャパンシンポジウム論文集, pp.42-45 (2000).
- 6) 松久ほか, “BJプリンタープラスチック材料の再資源化”, エコデザイン'99ジャパンシンポジウム論文集, pp.238-241 (1999).
- 7) 大勝, “高分子添加剤の開発技術”, pp.38-40, シーエムシー (1998).
- 8) 春名, “リサイクルのための安定剤配合技術”, 日本ゴム協会誌, 70, 1, pp.8-15 (1997).
- 9) Ozawa, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 38, pp.1881 (1965).
- 10) セイコー電子工業アプリケーションブローフ, TA No.49 (1988).
(2004年5月25日受理)