

廃家電系混合プラスチック分離回収PPの マテリアルリサイクル技術の開発

Improving Mechanical Properties of Polypropylene Collected from Mixed-Plastics of Wasted Appliances

福嶋 容子*
Yoko Fukushima

隅田 憲武*
Yoshitake Sumida

川口 洋平*
Yohhei Kawaguchi

石上 佳照*
Yoshiaki Ishigami

要 旨

廃家電から発生するプラスチックの大半は、家電リサイクルプラントで破碎された後、混合プラスチックとして焼却あるいは埋立処理されている。混合プラスチックから分離回収したポリプロピレン (PP) に、相容化剤としてスチレン/エチレン-ブチレン比の異なる2種類のスチレン系エラストマー (SEBS) を添加することで、物性を大幅に改善することができた。さらに、押出工程におけるスクリーンメッシュのメッシュサイズと生産性の関係、および金属不活性化剤の添加による長期信頼性の改善について検討を加えた結果、混合プラスチックから分離回収したPPを家電新製品の部材として適応可能な特性を得ることができた。

The most of plastics from wasted appliances are crashed in its recycling plant, and are discharged as mixed-plastic, and are filled or incinerated. We established the technology which enables us to use polypropylene (PP) collected from mixed-plastic for material of new appliances by adding two styrenic elastomer (SEBS) which have different styrene/ethylene-butylene butadiene rate as compatibilizer. We also examined the relationship between the aperture of mesh-screen and productivity in extruding process, and the improvement of long-term reliability adding metal deactivator. And we got the recycled PP which is suitable for mass-production and has properties and long-term reliabilities which meet the required level for material of consumer durables.

まえがき

循環型社会の構築に向け、2001年4月から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, エアコン, 冷蔵庫, 洗濯機) のリサイクルが開始された。リサイクル率についてはテレビ55%, エアコン60%, 冷蔵庫50%, 洗濯機50%が義務付けられ、主に金属材料を中心にリサイクルが行われており、法定リサイクル率の遵守とともに、さらなる向上が期待されている。家電製品のプラスチック構成比は数十%にのぼり、リサイクル率を向上させるには廃プラスチックリサイクルは必須である。

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、ポリプロピレン (以下、PPと略記) などの付加重合系プラスチック成形品は、その化学的特性から、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、廃家電製品から手解体で回収したプラスチックを家電新製品の部材として繰り返し再生、使用するクロズドマテリアルリサイクル (自己循環型マテリアルリサイクル) の研究を行い報告してきた^{1)~3)}。

しかしながら、家電リサイクルプラントにおいて、廃プラスチックの大半は雑多な組成のプラスチックが混合したシュレッダーダスト (以下、混合プラスチック

* 環境安全本部 環境技術開発部

と略記)として排出され廃棄処理されている。混合プラスチックのリサイクルについては、水比重分離によりPPを主成分とした浮上物を回収し燃料として再使用するサーマルリサイクル⁴⁾や、浮上物のPP純度を向上した後、カスケード用途にマテリアルリサイクルする方法⁵⁾の報告はあるが、耐久消費財の部材として広範囲に再使用が可能な高品位なりサイクル方法については報告されていない。

本報では、混合プラスチックからPPを高純度で回収する方法を検討するとともに、分離回収したPPに相容化剤などの配合により高品位なりサイクル材料を調製する処方を検討した結果、耐久消費財の部材として自己循環型マテリアルリサイクルに供する特性が得られたので、その研究成果を報告する。

1. PP分離回収プロセスの検討

家電リサイクルプラントから排出する混合プラスチックの組成を表1に示す。組成から推察されるように発泡体を風力選別で除去した後、水比重分離するとPP(比重:0.90)が浮上物として回収される。

表1 混合プラスチックの組成(単位:wt%)

Table 1 Material composition of mixed plastic.

PP	PS, ABS	重比重プラ	金属	発泡体
30%	30%	20%	15%	5%

しかしながら、混合プラスチックに多量に含まれるPS, ABS(比重:1.05)は微量の気泡が付着すると浮上し、PP回収物に異物として混入する。また、家電製品に使用されているPS, ABSの成形品には発泡ポリウレタンなどが貼り付けられた部材が混在しており、これらの部材の多くは見掛け比重1.0以下である。したがって、混合プラスチックを単純に水比重分離すると、浮上物の主成分はPPであるが、PS, ABSが異物として混入することは容易に推測できる。現在、一般的に行われている風力選別、破碎、水比重分離による方法で混合プラスチックを処理した場合、浮上回収物のPP含有率は80~85%程度であり、マテリアルリサイクルに供する特性は得られない。

図1は筆者らが開発した混合プラスチックから高純度のPPを分離回収するシステムフローである。破碎サイズの最適化、破碎くずなど微粉の除去、破碎品表面の濡れ性の改善などにより浮上物のPP純度の向上を図っている。本システムにより分離回収したPP純度は98%以上、比重純度は99.8%以上で安定していた。

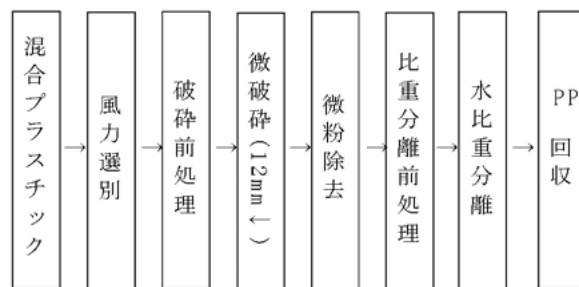


図1 PP分離回収処理フロー

Fig. 1 Collecting process of PP.

2. 押出加工の生産性の検討

前項で調製した純度98%の分離回収PPについて押出加工時のスクリーンメッシュ目開きサイズを変化させ、物性および異物混入量、リサイクルペレットの生産性におよぼす影響を検討した。

物性測定用試験片の作製は、所定のスクリーンメッシュを配置したテクノベル製25Φ, L/D26二軸押出成形機を使用し樹脂温度230℃で分離回収したPPをペレット加工した後、日精樹脂工業製型締力10t小型射出成形機を使用し表2の射出成形条件で行った。

機械物性の測定は、作成した試験片を23℃で48時間放置した後、島津製作所製万能試験機AG-1を使用し、引張強度、引張伸びはJIS K7113に、曲げ強度、曲げ弾性率はJIS K7203にそれぞれ準拠して測定した。また、アイゾット衝撃値は東洋精機製アイゾット衝撃試験機を使用し、JIS K7110に準拠して測定した。

表2 射出成形条件

Table 2 Molding condition.

射出圧力	24MPa
射出速度	35mm/sec
樹脂温度	230℃
金型温度	40℃
冷却時間	30sec

異物混入量の計測は、調製したリサイクルペレットで220mm×220mm×1mmのプレスシートを作製し、塵埃計測図表を参考に目視で行った。リサイクルペレットの生産性は押出加工時においてベントアップするまでに調製したペレット重量で評価した。

表3にスクリーンメッシュ目開きサイズによる物性および異物混入量、生産性の検討結果を示す。目開きサイズが大きくなるに伴って生産性は増加し、0.40mm以上になると増加の度合いは小さくなる。異物混入量は目開きサイズが0.53mmになると著しく異物混入量

表3 スクリーンメッシュ目開きサイズと物性等の関係

Table 3 Relationship between screen-aperture and properties.

	単位	目開きサイズ (mm)			
		0.20	0.32	0.40	0.53
引張強度	MPa	25	25	25	25
伸び	%	44	37	28	18
曲げ強度	MPa	32	31	34	35
曲げ弾性率	MPa	1070	1040	1100	1150
Izod 衝撃値	kJ/m ²	3.7	3.6	3.7	2.8
面衝撃強度	cm	49	46	33	27
異物量	個	7	30	48	100<
押出量	kg/cm ²	0.25	0.75	1.9	2.0

は増加し、伸び、面衝撃特性が大きく低下する傾向にあった。

次に、リサイクル材料に混入する無機物の組成をエネルギー分散型X線分析装置JED-2300F(日本電子(株)製)で測定し、目開きサイズとの関係性を評価した(表4)。目開きが大きくなるに伴って、銅や鉄、亜鉛などプラスチック材料に由来しない金属類が異物として多く混入する傾向にあった。

表4 目開きサイズと混入無機物の組成(単位:%)

Table 4 Screen-aperture and the composition of inorganic contamination.

	メッシュ目開き [mm]			
	0.20	0.32	0.40	0.53
Ti	39.9	37.2	42.4	38.6
Ca	30.5	34.8	27.8	32.1
Si	12.7	8.4	11.6	2.7
Zn	2.4	5.1	4.5	4.0
Cu	1.6	2.7	2.0	9.8
Fe	0.6	0.7	1.9	10.9

3. 分離回収 PP の特性改善

リサイクル材料を量産するにあたって、生産性の確保は重要である。前項の結果を踏まえると量産時のスクリーンメッシュ目開きサイズは0.40mm以上にする必要がある。本項では目開きサイズ0.40mmで調製したリサイクル材料について、特性改善処方を検討した。

3.1 分離回収 PP の物性改善

3.1.1 PP 純度による物性変化

図1の処理工程の任意の工程を踏み純度の異なるPPを回収してリサイクル材料を調製し、PP純度と物性の関係性を検討した。

リサイクル材料の調製、および物性測定用試験片の作成、機械物性の測定は2項にしたがった。

PP純度の測定は、混入する異物の大半がPS、ABS

であることから、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) でプロピレンとスチレンに由来する吸収バンドから算出した。また、必要に応じて溶剤分離法なども併用してPP純度を測定した。

PP純度と物性の関係を表5に示す。PP純度が向上するに伴い剛性と粘性のバランスが改善する傾向にあるが、PP純度が98%であっても衝撃特性が劣っており、耐久消費財の部材としては不適であった。これはPS、ABSの混入により層間剥離をおこしているためと推定される。

表5 PP 純度と物性の関係

Table 5 Relationship between PP purity and properties.

	単位	PP 純度			
		98%	96%	92%	85%
引張強度	MPa	24	24	23	23
曲げ強度	MPa	33	32	31	33
曲げ弾性率	MPa	1090	1040	990	1140
アイゾット衝撃	kJ/m ²	4.0	3.8	3.5	2.7
面衝撃強度	cm	28	23	22	15

3.1.2 SEBS の配合効果

スチレン系エラストマー (SEBS: スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン) による分離回収したPPの物性改善効果を検討した。SEBSを配合することにより、PPとPS、ABSの相容化効果およびエラストマーの配合による衝撃特性の改善効果が期待される。

図2はPP純度85%の回収品にSEBSを配合し、配合量と物性変化をみたものである。SEBSはスチレン (St) /エチレン-ブチレン (EB) 比67/33 (A)、および18/82 (B) のものを配合し検討した。A、BいずれのSEBSにおいても配合量の増加に伴い衝撃特性が向上し、剛性が低下する傾向にあり、剛性-粘性の物性バランスを考慮すると5%以下の配合で物性改善をする必要がある。さらに経済性を加味すると2%程度の配合量が適当である。

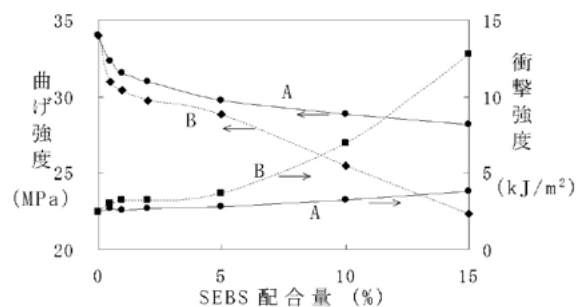


図2 SEBS の配合量と物性の関係

Fig. 2 Relationship between SEBS compounding rate and properties.

3・1・3 St/EBの異なるSEBSの併用効果

スチレン量の多いSEBS(A)でPS, ABSをPPマトリックスに相容化し、エチレン-ブチレン量の多いSEBS(B)で衝撃特性を改善できる可能性がある。本項ではPP純度98%, 96%品について、A/Bの配合比を変化させて物性の改善効果を検討した。図3は曲げ強度、図4は面衝撃強度を比較したものである。図のように、A/B=1/0.5と2/0ではほぼ同じような物性が得られており、組成の異なるSEBSを併用することで配合量を削減することが可能となった。

PP純度による物性の改善効果を比較してみると、曲げ強度については純度による差は小さいが、面衝撃強度の改善効果は純度96%と98%では大きな差があり、PP純度98%の回収材料ではその効果は顕著であった。

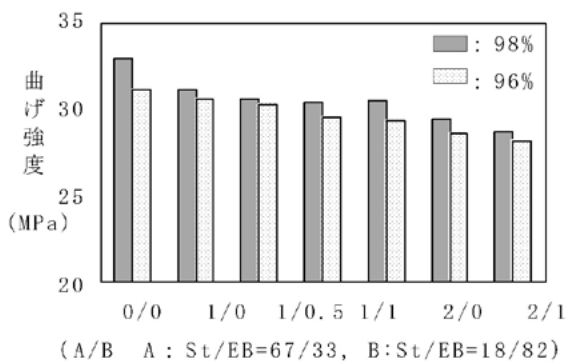


図3 SEBSの併用効果(曲げ強度)
Fig. 3 Effect of simultaneous use of 2SEBSs (Bending strength).

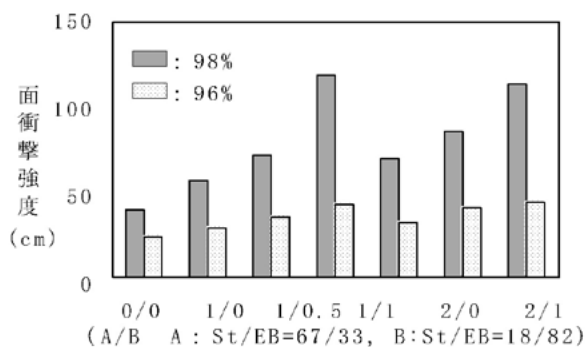


図4 SEBSの併用効果(面衝撃強度)
Fig. 4 Effect of simultaneous use of 2SEBSs (Impact strength).

3・2 分離回収PPの寿命改善

2項のように、混合プラスチックから分離回収したPPリサイクル材料には銅や鉄などの金属類が混入する可能性があり、金属によるPPの酸化劣化が懸念さ

れる。本項では酸化防止剤のほかに金属不活性化剤を添加し、リサイクル材料の長期安定性の改善効果を140℃ギヤー式オープンで評価した。

酸化防止剤は、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)とリン系酸化防止剤(トリス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト)を併用した。金属不活性化剤はトリアゾール系(3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール)を使用した。なお、リサイクル材料の調製は、PP純度98%の回収材料にSEBSを配合(A/B=1/0.5)し、押出加工時のスクリーンメッシュ目開きサイズ0.40mmで行った。

図5に結果の一例として引張強度を示す。図のように金属不活性化剤を0.2%添加することにより、熱安定性が向上した。また、局所劣化の発生を抑えることが可能となった。

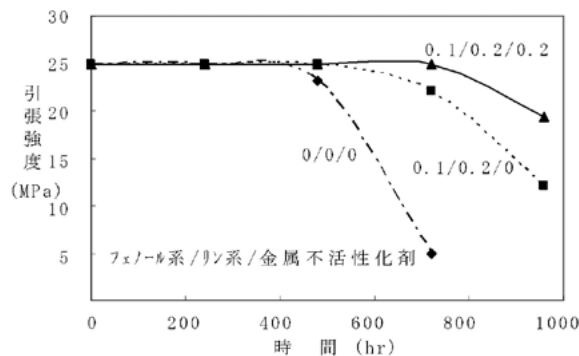


図5 金属不活性化剤の添加効果
Fig. 5 Effect of metal deactivator.

4. 試作成形品による評価

混合プラスチックから分離回収したPPに相容化剤としてSEBS, さらに酸化防止剤, 金属不活性化剤を配合してリサイクル材料を調製し特性を評価した結果、バージン材料に近似した物性、および長期安定性を保持しており(表6)、耐久消費財の部材として繰り返し再生、使用が可能である。

さらに、調製したリサイクル材料で冷蔵庫の運搬取手を試作し、製品に組み込んだのち、実機試験を行い評価した結果、いずれの試験項目においてもバージン材料と同等の性能が得られ、実用に供することができるものであった(図6, 表7)。

むすび

本研究では、混合プラスチックから分離回収したPPについて、押出加工時の生産性と調製したリサイ

表6 分離回収PP リサイクル材料の特性

Table 6 Properties of recycled PP.

	単位	リサイクル材料	バージン材料
引張強度	MPa	24	25
伸び	%	50<	50<
曲げ強度	MPa	32	34
曲げ弾性率	MPa	1000	1050
Izod 衝撃値	kJ/m ²	4.7	4.4
面衝撃強度	cm	70<	70<
熱安定性	hr	700<	700<



図6 冷蔵庫運搬取っ手成形品

Fig. 6 Molding parts (Carrying handle, refrigerator).

表7 冷蔵庫運搬取っ手の実機試験

Table 7 Test (Carrying handle, refrigerator).

	リサイクル材料		バージン材料	
	白化・クラックなし	白化・クラックなし	白化・クラックなし	白化・クラックなし
低温放置試験	↑	↑	↑	↑
高温放置試験	↑	↑	↑	↑
ヒートサイクル試験	↑	↑	↑	↑
製品吊り下げ試験	↑	↑	↑	↑

クル材料の特性の関係，さらに耐久消費財の部材に繰返し再生，使用するための特性改善処方について検討した。その結果，以下の知見を得た。

(1) スクリーンメッシュの目開きが0.5mm以上になると異物の混入量は急激に増加し，リサイクル材料の特性が低下する。

(2) スチレン量の多いSEBSとエチレン-ブチレン量の多いSEBSを併用することにより，SEBSの配合量の削減と物性バランスの向上が可能となる。

(3) SEBS，金属不活性化剤，酸化防止剤を適量添加することにより，バージン材料と同等の特性が得られ，耐久消費財の部材として繰返し再生，使用できる。

循環型社会の構築に向けて，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，高炉還元剤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。

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，本稿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。

参考文献

- 1) 福嶋ほか，“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，14，12，794-797 (2002)
- 2) 福嶋ほか，“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，15，8，567-570 (2003)
- 3) 隅田ほか，“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，15，93-97 (2003)
- 4) 北海道エコリサイクルシステムズ(株)，“Welcome to HERS” <<http://www.go-hers.co.jp>>，(accessed 2006.7)
- 5) 松下電器産業(株)，“松下エコテクノロジーセンター METEC (メテック)”，<<http://panasonic.co.jp/eco/metec/>>，(accessed 2006.7)

(2006年6月12日受理)