

自己循環リサイクルでのプラスチック改質技術

松尾雄一* 大石 隆***
 栗原浩二** 鈴木章元†
 筒井一就**

Material Modification Technologies for Plastics in Closed-loop Recycle System

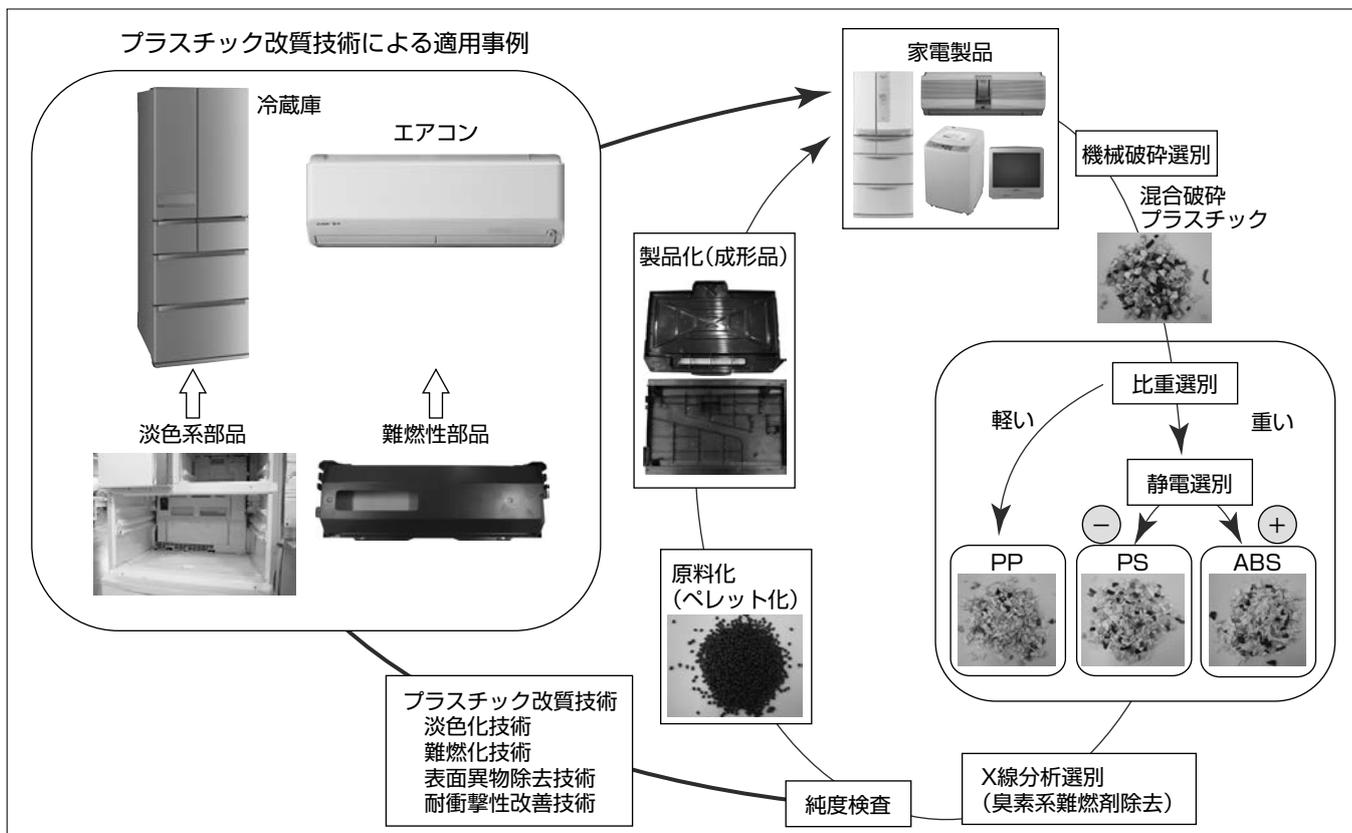
Yuichi Matsuo, Koji Kurihara, Kazunari Tsutsui, Takashi Oishi, Akimoto Suzuki

要 旨

三菱電機では、使用済み家電混合リサイクルプラスチックについて、2010年4月に年間約15,000トンの処理能力を持つポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)の自動選別ラインを、関係会社の㈱グリーンサイクルシステムズに導入し、エアコンや冷蔵庫等の家電製品に適用する“家電製品から家電製品への自己循環”を実現した。自己循環リサイクルの適用部品及び適用量拡大には、外装部品や機能性部品への適用のための改質技術が必要となる。これまでの適用部品は、濃色(黒色やグレー色)系の内部部品に限られていたが、まず、淡色系部品適用を目的に、色彩選別装置を用いたりサイクルPPの淡色化技術を開発し、淡色

系部品である冷蔵庫の内部部品への適用を可能にした。次に、使用済みテレビバックキャビネット材を用いたりサイクルPSの難燃化技術によって、高価な難燃剤の添加量を低減させた低コスト難燃リサイクルPSを開発し、エアコンの基板周り部品への適用を可能にした。さらに、意匠性及び耐熱性寿命の改善に有効なプラスチックフレック表面の研磨によるリサイクルPPの表面異物除去技術、家電製品由来以外の安価なりサイクル添加材を用いたりサイクルPPの耐衝撃性改善技術を開発した。

今後、リサイクルプラスチックの更なる適用量拡大に向けて、プラスチック改質技術の開発を進めていく。



プラスチックの自己循環リサイクルとプラスチック改質技術

使用済み家電製品の機械破碎選別で得られた混合破碎プラスチックを、比重選別、静电選別、X線分析選別によって、単一種の樹脂(PP、PS、ABS)に選別回収し、素材化(原料化)、製品化して、新しい製品に適用するプラスチックの自己循環リサイクルを構築してきた。さらに、プラスチック改質技術である色彩選別による淡色化や低コスト難燃化技術などによって、外装部品や機能性部品への適用が可能になり、自己循環プラスチックの適用量拡大が実現できる。

*三菱電機(株) 先端技術総合研究所 **同社 リビング・デジタルメディア技術部
 ***同社 静岡製作所 †三菱電機エンジニアリング(株)

1. ま え が き

三菱電機では、循環型社会を形成するために、廃棄物の排出そのものを減らす“リデュース”，資源を再利用する“リユース”，そして、使用が済んだ資源を再生して再利用する“リサイクル”を推進して、持続可能な資源循環の実現を目指している。特に、使用済み家電混合リサイクルプラスチックについては、2010年4月に年間約15,000トンの処理能力を持つポリプロピレン(PP)，ポリスチレン(PS)，アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)の自動選別ラインを、関係会社である(株)グリーンサイクルシステムズに導入した。使用済み家電混合プラスチックから、リサイクルPP，PS，ABSを選別回収し、エアコンや冷蔵庫等の家電製品に適用する“家電製品から家電製品への自己循環”を実現した⁽¹⁾。三菱電機が構築した自己循環リサイクルフローを図1に示す。

自己循環リサイクルの適用部品及び適用量拡大には、外装部品や機能性部品への適用のための改質技術が必要となる。本稿では、これまで濃色(黒色やグレー色)系の内部部品に限られていた⁽²⁾⁽³⁾適用部品を外部部品や機能性部品に適用可能とする、自己循環リサイクル拡大に必要なプラスチック改質技術について述べる。

2. 自己循環リサイクル拡大に向けて

自己循環リサイクル拡大に向けたプラスチック改質技術としては、現状のリサイクルプラスチックから不要物を取り除いて材料の価値を高める技術と、リサイクルプラスチックに別のものを添加して機能性を付与する技術の2種類がある。前者として、色彩選別装置を用いたリサイクルPPの淡色化技術、プラスチックフレーク表面の研磨によるリサイクルPPの表面異物除去技術があり、後者として、使用済みテレビバックキャビネット材を用いたリサイクルPSの難燃化技術、安価なりサイクル添加材を用いたリサ

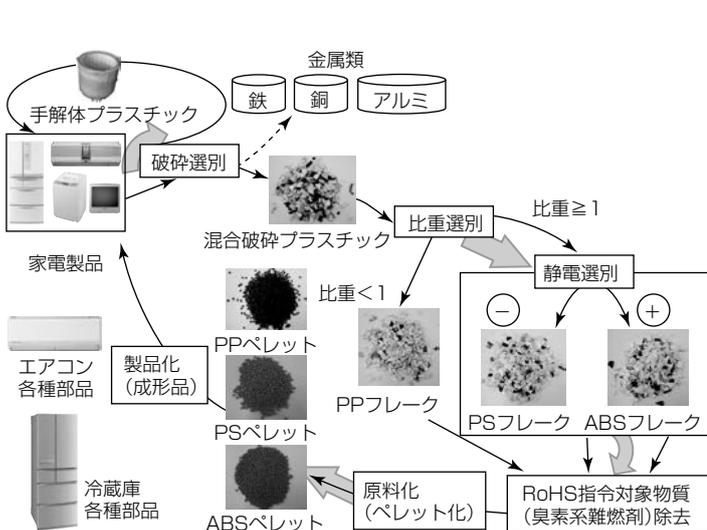


図1. 自己循環リサイクルフロー

イクルPPの耐衝撃性改善技術がある。なお、改質に用いたリサイクルPP，PSフレークは、図1に示す自己循環リサイクルフローによって得たものである。

3. プラスチック改質技術

3.1 リサイクルPPの淡色化技術

家電製品の中でも冷蔵庫，エアコン，洗濯機は，白物家電と呼ばれ，白色系部品が多く使用されている。自己循環リサイクルの適用部品拡大には，白色系(淡色系)部品への適用が必要となる。しかし，図1に示すリサイクルプラスチックフレークは，リサイクルPPに限らず，白色，黒色，グレー色等の混色であり，熔融混練して原料化(ペレット化)した場合，灰色(リサイクルPPでマンセル明度5.2)のペレットとなる。マンセル明度とは，十進法に基づいて尺度化された色の明るさ度合いであり，最低明度の黒が0，最高明度の白が10で表される(図2)。

プラスチックを淡色化する一般的な方法として，白色着色剤である二酸化チタンを添加する方法がある。リサイクルPPに二酸化チタン5wt%を添加した場合，マンセル明度は5.2から7.7まで上昇するが，二酸化チタン添加による衝撃強度低下の懸念があり，白色着色剤による淡色化には限界があると考えられる。そこで，リサイクルPPの淡色化を目的に，色彩選別装置を用いて，濃色系フレークを分離することにした。リサイクルPPの淡色化方法を図3に示す。

混色系リサイクルPPフレークから，所定のマンセル明度(例えば，マンセル明度7.6)以下のフレークを分離することで，マンセル明度7.9の淡色系ペレットが得られた。さらに，少量の二酸化チタンを添加することでマンセル明度8.0以上に調整することができ，淡色系部品への適用が可能になった。なお，濃色系フレークの分離による淡色化は，着色剤の添加量を最小限にでき，衝撃強度の低下を最小限にできる利点がある。リサイクルPPの淡色化による

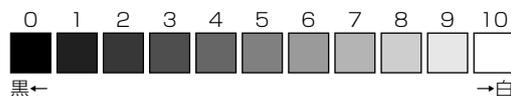


図2. マンセル明度

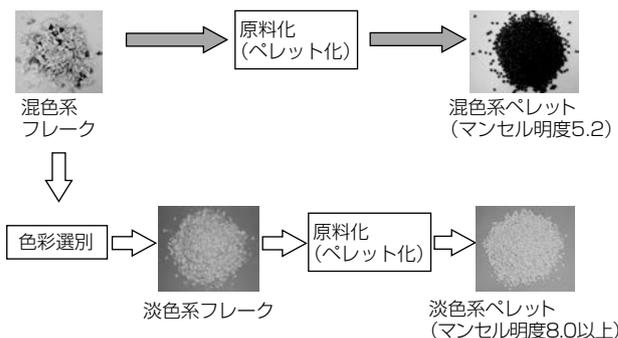


図3. リサイクルPPの淡色化方法

製品適用例としては、図4に示す冷蔵庫の各部屋の仕切り壁(食品に触れない部分に限定)等が挙げられる。

3.2 リサイクルPPの表面異物除去技術

リサイクルプラスチックへの異物混入は、微量の残存異物でも破壊の起点となり、衝撃強度が低下する問題がある。また、異物が成形品表面に露出した場合、意匠性不良となる。リサイクルプラスチックに混入する異物は、単体で混入したものと、フレック表面に付着したものの2種類ある。ここでは、フレック表面に付着した異物は、フレック表面を削ることで、除去可能と考え、3.1節で分離した濃色系及び淡色系リサイクルPPフレックを用いて、乾式研磨機による表面研磨を1,2回行った。これに、長期耐熱性を付与するために、酸化防止剤を所定量配合して、ペレット化し評価用試験片を作製した。リサイクルPP(濃色系と淡色系)の表面研磨回数別の異物の面積と異物数の関係を、表1に示す。異物数は、きょう雑物測定図表(独)国立印刷局を参考に、試験片(観察領域7,200mm²)上にある可視化領域(0.05mm²以上)の異物を面積別に算出した。

リサイクルPP(濃色系と淡色系)は、表面研磨回数が多いほど、異物数が減少し、異物面積も小さくなる傾向にあった。淡色系リサイクルPPは表面研磨2回で、可視化領域の異物数が100%削減(1個→0個)、異物面積0.05mm²以下に対して、濃色系リサイクルPPは可視化領域の異物数が91%削減(11個→1個)、異物面積0.05~0.10mm²であり、濃色系リサイクルPPは、淡色系リサイクルPPに比べて、異物が多く、異物面積が大きいことが分かった。

次に、リサイクルPP(濃色系と淡色系)の表面研磨回数と耐熱性寿命の関係を、図5に示す。ここでは、寿命しきい値を引張強度の物性保持率の75%⁽⁴⁾と設定し、140℃での長期耐熱性寿命を算出した。



図4. リサイクルPPの淡色化による適用事例

表1. 表面研磨回数別の異物面積と異物数の関係

異物面積(mm ²)	平均異物数(個)	表面研磨回数[回]					
		濃色系PP			淡色系PP		
		0	1	2	0	1	2
不可視化領域	<0.05	294	247	68	17	11	9
	0.05~0.10	8	3	1	1	0	0
可視化領域	0.10~0.20	2	1	0	0	0	0
	0.20<	1	0	0	0	0	0
可視化領域異物合計(個)		11	4	1	1	0	0
異物低減率(%)		-	64	91	-	100	100

濃色系及び淡色系リサイクルPPともに、表面研磨回数が増加するに従って、耐熱性寿命は長くなる傾向にあり、耐熱性寿命と異物数の間で明確な相関が得られた。濃色系リサイクルPPの耐熱性寿命は、可視化領域だけでなく、不可視化領域も含めて、劣化促進物質である異物数が多いことから、淡色系リサイクルPPの1/2以下であった。

リサイクルPPの表面研磨による異物除去は、意匠性及び耐熱性寿命の改善に有効であることから、外装部品への適用に目処(めど)を得た。なお、この技術は、経済産業省の平成26年度エネルギー使用合理化技術開発費補助金(省エネ型リサイクルプロセス実証支援事業費補助金)の成果として得られたものである。

3.3 リサイクルPSの難燃化技術

家電製品の基板周り部品は、難燃性が要求される部品が多く、かつ、適用量も多いため、リサイクルプラスチックを難燃化することで、適用量の拡大が見込める。しかし、難燃剤は、樹脂に比べて高価な材料であり、高い燃焼性が求められるほど、多量に添加する必要があるため、材料コストが高くなる傾向にある。そこで、難燃剤の代わりに、家電リサイクルプラントである(株)ハイパーサイクルシステムズで回収した使用済みテレビバックキャビネット材(RoHS指令規制対象外の臭素系難燃剤使用のものに限る)を使用することにした。リサイクルPSと使用済みテレビバックキャビネット材の材料特性を表2に示す。

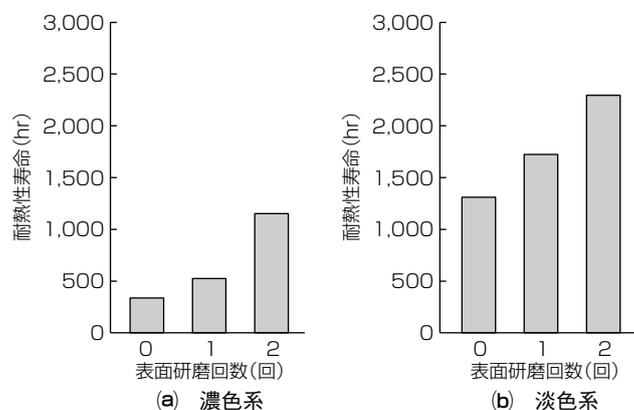


図5. リサイクルPPの長期耐熱性寿命

表2. リサイクルPSと使用済みテレビバックキャビネット材の材料特性

物性項目	リサイクルPS	使用済みテレビバックキャビネット材
MFR(g/10min)	5	10
比重(g/cm ³)	1.05	1.16
引張強度(MPa)	33	26
引張破断伸び(%)	30	48
曲げ弾性率(MPa)	2,300	2,090
曲げ強度(MPa)	48	36
シャルピー衝撃強度(kJ/m ²) (ノッチなし)	42	53
燃焼性(UL94規格)	HB/1.5mm 自己消化性なし	V-2~V-0/1.5mm 自己消化性あり

MFR: Melt mass-Flow Rate



図6. リサイクルPSの難燃化による適用事例

表3. リサイクル添加材の材料特性

物性項目	材料	リサイクル添加材		
		キャップ材	フタ材	チューブ材
融点(°C)		123, 166	107	108
MFR(g/10min)		6	28	3
比重(g/cm ³)		0.94	0.92	0.93
シャルピー衝撃強度(kJ/m ²) (ノッチなし)		NB	NB	NB
主成分		PP, HDPE	LDPE	LDPE

NB: Non-Break (未破断), HDPE: 高密度ポリエチレン, LDPE: 低密度ポリエチレン

使用済みテレビバックキャビネット材の燃焼性は、V-2～V-0とばらつきはあるものの、V-2以上の燃焼性を持っており、添加によって、難燃剤の添加量低減が可能な材料であった。開発した難燃リサイクルPSは、エアコンの基板周り部品適用を目的に、要求される燃焼性1.5mmV-0を満足するように、リサイクルPSと使用済みテレビバックキャビネット材を等量配合し、難燃剤を追加添加したものである。なお、この開発材料は、使用済みテレビバックキャビネット材を添加せずに、リサイクルPSだけで難燃化した材料に比べて、難燃剤の添加量が半減でき、難燃リサイクルPSの低コスト化が図れることが分かった。リサイクルPSの難燃化による製品適用例としては、図6に示すエアコンの基板周り部品等が挙げられる。

3.4 リサイクルPPの耐衝撃性改善技術

家電製品の外装部品は、落下に対する衝撃に耐えうる衝撃強度が必要とされる。しかし、従来の改善方法では、PPと相溶性の高いポリオレフィン系エラストマー(TPO)等の耐衝撃性改善剤を添加することが知られている。ここでは、比較的安価で入手可能な使用済み家電製品以外のリサイクルプラスチックである使用済みペットボトルのキャップ材、飲料のフタ材、日用品のチューブ材の3種類を用いて、耐衝撃性改善を行った。ちなみに、リサイクル添加材の価格は、TPOの約1/5～1/3(2017年6月時点)であった。なお、材料特性の比較対象として、TPOを添加したものを準備した。リサイクル添加材であるキャップ材、フタ材、チューブ材の材料特性を表3に示す。リサイクル添加材は、シャルピー衝撃強度がNB(未破断)であり、耐衝撃性改善材として有用であることを確認した。

リサイクル添加材による耐衝撃性改善効果を確認するために、シャルピー衝撃強度がリサイクルPPの約2倍(140kJ/m²)になるように、リサイクル添加材の添加率

表4. 耐衝撃性を改善したリサイクルPPの材料特性

物性項目	材料	リサイクルPP	耐衝撃性リサイクルPP	
			チューブ材 10wt%添加	TPO 10wt%添加
MFR(g/10min)		25	19	23
比重(g/cm ³)		0.92	0.92	0.92
引張強度(MPa)		25	22	20
引張破断伸び(%)		23	31	89
曲げ弾性率(MPa)		1,210	990	880
曲げ強度(MPa)		34	27	24
シャルピー衝撃強度(kJ/m ²) (ノッチなし)		70	133	136

を調整し、材料特性評価を行った結果を表4に示す。リサイクルPPのシャルピー衝撃強度を約2倍にするためには、チューブ材及びTPOをそれぞれ10wt%添加する必要がある。なお、キャップ材ではリサイクルPPの耐衝撃性が改善できず、フタ材では20wt%添加が必要であった。チューブ材は、TPOと添加率が同じで耐衝撃性の改善ができることから、比較的安価で耐衝撃性改善を行えることが分かった。リサイクルPPは、リサイクル低密度ポリエチレン(LDPE)を添加することで、比較的安価で耐衝撃性を改善できることから、耐衝撃性が必要な部品への適用に目処を得た。

4. む す び

三菱電機では、使用済み家電製品から回収したプラスチックの自己循環リサイクルに積極的に取り組んできた。その結果、ルームエアコン“霧ヶ峰MSZ-ZW, ZXVシリーズ”ではファンモータ固定用部品、フィルタフレーム、クロスフローファンに、冷蔵庫“MR-JX, WX, B, Rシリーズ”では各部屋の仕切り壁、ファン支え、基板ケースに、自己循環リサイクルプラスチックを適用できた。なお、自己循環リサイクルプラスチックの使用率は、エアコンでは、使用されているプラスチックの約10wt%、冷蔵庫では17～21wt%を占めている。今後、リサイクルプラスチックの更なる適用量拡大に向けて、リサイクルプラスチック改質技術の開発を進めていく。

参 考 文 献

- (1) 松尾雄一, ほか: 使用済み家電回収プラスチックの高純度選別・再生素材化技術, プラスチック成形加工学会誌, **23**, No.10, 599～604 (2011)
- (2) 高木 司, ほか: 家電製品における自己循環リサイクル, 三菱電機技報, **84**, No.6, 351～354 (2010)
- (3) 井関康人, ほか: 最先端の家電リサイクル技術, 三菱電機技報, **87**, No.9, 537～540 (2013)
- (4) 冠木公明: 構造用プラスチック成形品の信頼性設計技術, プラスチックス, **53**, No.2, 91～93 (2002)