

ポリオレフィン系複合樹脂規格外品の原料化に係わる実用化技術開発

I C E T T - 大治田研究室 (株)ロンビック)

主任研究者 山越淳弘

研究員 安部宗成、高木繁、増田光司

作業員 岡本紘一、中村久

開発期間 2002～2004年度

要約

ポリオレフィン (P O) 系複合樹脂であるポリプロピレン (P P) 複合材およびオレフィン系熱可塑性エラストマー (T P E) の生産開始時に発生する規格外品を、再度客先にて原料として使用可能にするための基礎検討として、平成 1 4 年度地球環境保全関係産業技術開発促進事業で導入した廃棄樹脂再生系列を用い、塊状樹脂を過酷な条件下で再生処理することに伴う諸物性変化を追跡し、これらが熱に対し極めて強靱であることを実証した。

さらに、 P P 複合材に就き、塊状樹脂処理品を同一用途のニート原料に配合して混練造粒を行い、処理品配合率が 2 0 w t % 以下であればニート原料 1 0 0 % に対する実用物性の低下が極めて少なく実使用に耐え得ることを確認し、既存生産系列での原料化試行の実施に至った。

1 . 技術開発の目標

本技術開発は、 P O 系複合樹脂規格外品を可能な限り再生利用に供することを目的とする。なお、ここでの規格外品とは、当該複合樹脂生産開始時に発生する塊状樹脂、紐状樹脂、製品規格を満たさぬ粒状樹脂 (以上図 1 参照)、および集塵機から回収される粉体を指す。



図 1 規格外樹脂の形状 (左 ; 塊状、中 ; 紐状、右 ; 粒状)

現在、上記規格外品は、一部低級用途への使用を除けば大方廃棄処理されている模様である。廃棄処理は、樹脂については焼却が、粉体については埋設が、それぞれ一般的とされている。

樹脂の焼却を抑止すれば、その分、 C O ₂ の発生が削減できる。一方、粉体埋設の抑止は、直接的には C O ₂ の削減にはならないが、現在焼却中の樹脂と混合して新規用途が見出せれば、焼却樹脂の削減に寄与できる。これを踏まえ、 P O 系複合樹脂規格外品のうち、架橋性樹脂等再生利用が極めて困難と目される樹脂を除いた、全量の約 8 0 % を再度原料として使用可能にすることを、本研究の最終目標とした。

本年度に就いては、下記2項目を技術開発の目標とした。

(イ) 規格外品の再生処理による品質変化の確認

PO系複合樹脂規格外品を過酷な条件で再生処理を行い、未処理品に対する品質劣化が激しい場合は、安定剤処方等で品質の安定化を図る。

(ロ) 一部規格外品の同一用途への原料化

処理品をニート原料に少量配合し物性評価を行い、その結果で原料化能否を判断する。

2. 平成15年度実施内容及び結果

(1) 規格外品の再生処理による品質変化の確認

規格外品は、品質トラブルが比較的起き難い型物用途に多く用いられる黒系のPP複合材およびオレフィン系TPEの2種類を選定した。各々の、元の品質と用途を、表1に示す。

表1 検討に供したPO系複合樹脂

項目	PP複合材	オレフィン系TPE	備考
MFR(g/10分)	41.0 ± 3.0	14.0 ± 5.0	230、2.16kg荷重
灰分(%)	20.5	-	
用途	自動車外装材	自動車内装材	

検討プロセスを図2に示す。塊状樹脂を選定したのは、規格外品の中で粉碎・洗浄工程が必要であり、その過程で、最も取り扱いに注意すべき形状であることによる。

各々、既存の生産系列での当該グレード生産開始時に押出機先端のダイスから排出される溶融樹脂を採取・冷却し塊状樹脂とした後、異物が混入しないよう設計したカゴに保管した。

また、粉碎および押出機による再パスは、廃棄樹脂再生系列(図3)を用いて行った。

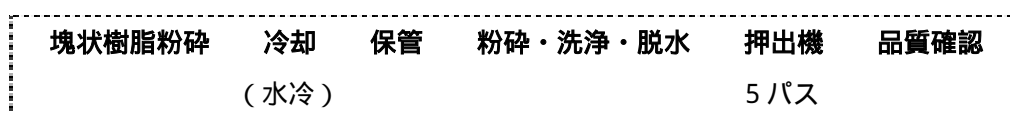


図2 再生処理検討プロセス

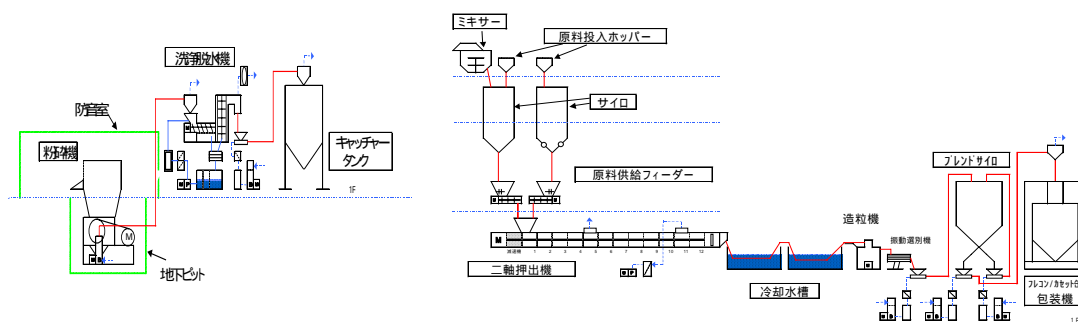


図3 廃棄樹脂再生系列(左;前処理工程、右;後処理工程)

押出機で5回まで再パスしたのは、市場回収品の再生利用を想定し、仮に再生品を20%バージン品に配合しても、5パス品の品質変化までを確認すれば、それ以上のパス回数での品質の影響は無視できると考えたことによる。

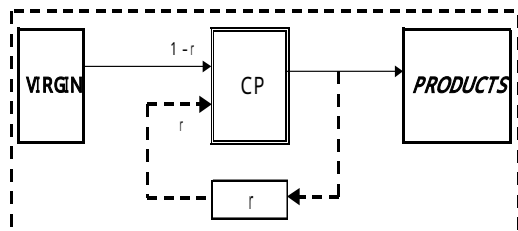


図4 再生処理品配合のサイクル
(左図の r は処理品配合率)

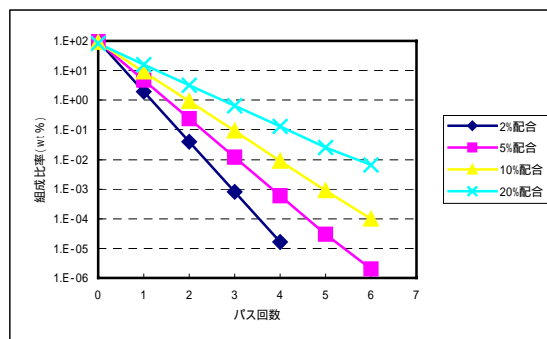


図5 処理品配合率と各再パス品混入率

品質確認は、各処理工程で得た粉碎品および押出機各パス品のMFR、GPCを測定した。各樹脂に就き、MFRおよびGPC結果を下表に示す。PP複合材は、再パスを重ねる毎にMFRが上昇し重量平均分子量(Mw)はやや減少し、分子量低下が僅かながら生じていることが示唆される。これに対して、オレフィン系TPEは、再パスを重ねても分子量低下は殆ど生じていないことが判明した。

これらのPO系複合樹脂は、いずれも主成分にPPとゴムを含むが、PP複合材はPPが50wt%以上含むのに対し、オレフィン系TPEはゴム分の方が多い。従って、熱履歴に伴い、PP複合材の方がより分子量低下が顕著な理由としては、熱履歴で分子切断を受けるPP分が、より多かったからと考えられる。

表2 PP複合材処理品の品質変化

処理品	MFR (g/10分)	GPC		
		Mw	Mn	Q
未処理(正規品)	41.0	1.91E+05	3.26E+04	5.9
粉碎品	40.8	1.88E+05	3.40E+04	5.5
1パス品	41.7	1.82E+05	3.48E+04	4.9
3パス品	44.3	1.85E+05	3.71E+04	5.0
5パス品	46.1	1.78E+05	3.30E+04	5.4

表3 オレフィン系TPE処理品の品質変化

処理品	MFR (g/10分)	GPC		
		Mw	Mn	Q
未処理(正規品)	13.0	1.78E+05	4.30E+04	4.1
粉碎品	13.9	1.84E+05	4.00E+04	4.7
1パス品	12.5	1.82E+05	4.40E+04	4.2
3パス品	12.8	1.75E+05	4.00E+04	4.4
5パス品	13.0	1.76E+05	4.20E+04	4.2

さらに、これら処理品の機械物性を測定した。結果、いずれのPO系複合樹脂も、押出機5パスまでは物性の顕著な低下は見られないことが判明した。図6、図7に結果を示す。

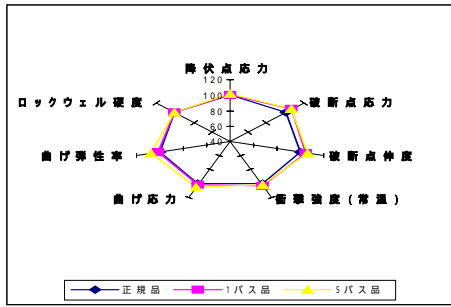


図6 PP複合材処理品の機械物性保持率

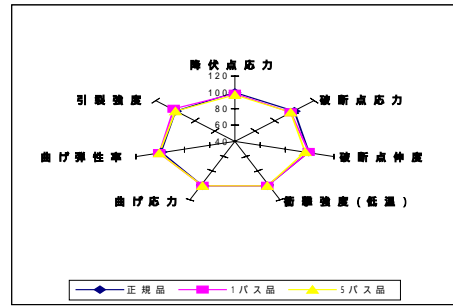


図7 オレフィン系TPE処理品の機械物性保持率

熱履歴によらず機械物性が保持された原因としては、いずれもゴム成分が20wt%以上含まれており、PPとゴムとは単純な海島構造を成していないものと考えられる。ゴム分を30wt%以上含む混合系では、PP非晶部とゴム部の相溶性に伴う複雑な高次構造が形成されこれが諸物性の保持に起因するとの報告があり、当該材もこれに近い高次構造が熱履歴を受けても保持されたのではないかと考えられる。

(2) 規格外品の同一用途への原料化

当該技術の実用化には、顧客の承認が不可欠であることに鑑み、表4の如く段階的に行い問題が無いことを検証することとした。検討に供した樹脂は前出のPP複合材である。

表4 原料化能否見極めまでの道筋

項目	実施内容	評価	
		基本品質	物性(機械的強度)
第1段階	処理品配合物の基本物性評価	当研究室	当研究室
第2段階	処理品配合物の実用物性評価	当研究室	顧客
第3段階	原料化試行	当研究室	無(問題あった場合のみ実施)

(イ) 第1段階; 上記(1)で得た各処理品を、同一用途のニート原料に少量配合し前出の廃棄樹脂再生系列にて混練押出し、得た造粒物の評価を行った。図8に結果を示す。最も過酷な条件で得た処理品であれ、10wt%までの配合ならば顕著な物性低下は無い。

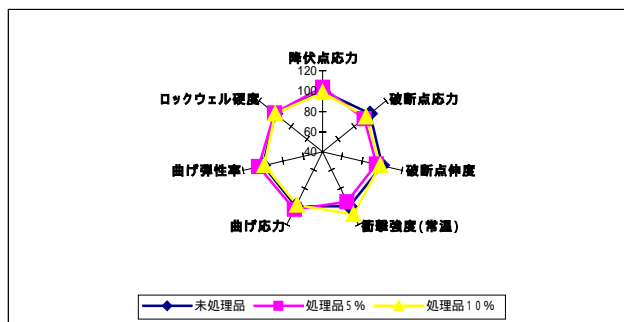


図8 処理品配合物の基本物性保持率(処理品; 押出機5パス品)

(口) 第2段階；顧客の評価を受けるべく、図9のプロセスで処理品作製およびニート原料への配合を行った。

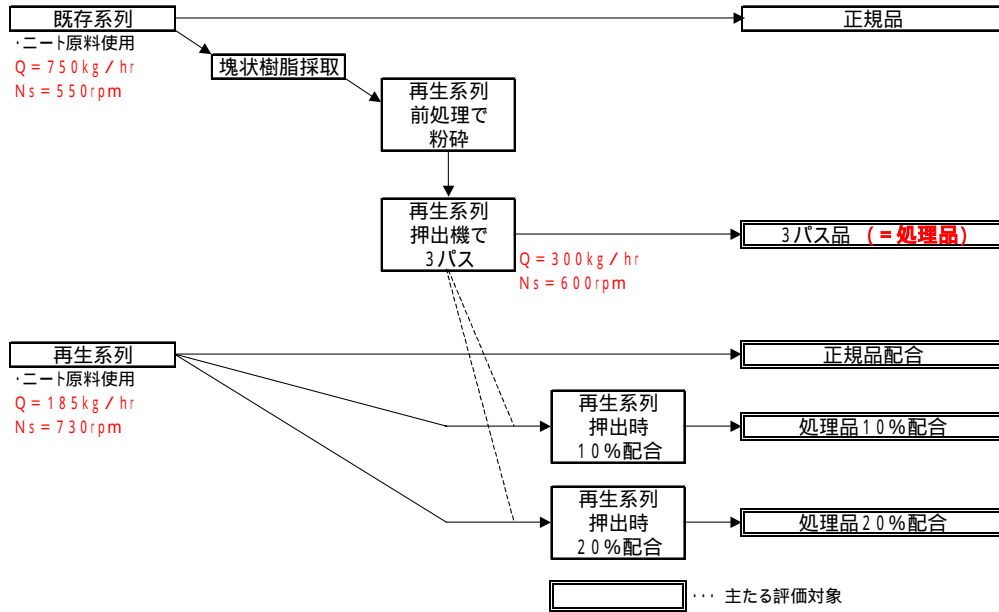


図9 顧客での実用物性評価検討・サンプル作製プロセス

顧客評価においては、既述の機械物性の他、低温での耐衝撃性、脆化温度、光沢および寸法安定性（収縮率）も実用物性として重要であり、これらを纏めて評価した。結果を、表5に示した。処理品配合に伴い、引張破断点応力、および常温での衝撃強度はやや低下するものの顕著ではない。また、脆化温度については、ばらつきが見られるが致命的ではない、との顧客からのコメントが得られた。

この結果を以て、顧客からは、限界比率（全量の20wt%）までの処理品配合の了解は得られなかったが、10wt%までは配合可能との了解を得ることができた。

表5 各試作品の顧客評価結果一覧

評価項目		正規品配合	処理品10%	処理品20%	処理品単独
曲げ 2mm/min	弾性率	20,500	20,800	20,900	21,900
	応力	294	299	296	301
引張り 1号10mm 500%迄	降伏点応力	200.1	203.2	201.8	201
	破断点応力	189.2	173.5	178.1	173.9
	破断点伸度	498	438.1	482.4	459.8
I Z O D 衝撃強度	23	49.27	43.05	43.5	42.49
	-30	4.43	4.38	4.4	4.41
ロックウエル硬度		70	71.2	70.8	70.9
光沢(60°)		18.89	17.23	18.67	19.42
熱変形 温度	4.6K	122.4	123.4	123.3	122.9
	18.5K	62.3	63.6	62.1	61.9
脆化温度		-21.2	-14.8	-16.4	-18
成形収縮率 120×3T	MD	6.3	6.4	6.2	6.1
	TD	7.2	7.1	7.1	6.9
加熱収縮率 120 ×40min.	MD	7.6	7.6	7.4	7.3
	TD	8.6	8.7	8.5	8.3

(八) 第3段階；PP複合材特定グレードに就き、既存の営業生産系列にて処理品をニート原料に少量配合し(全量の5%)品質に異常が無いかの確認を、最低3回行うこととした。配合率を5%としたのは、PP複合材当該グレードは、現状、生産量に比して塊状樹脂の発生量が少なく、これにより、ロス率が少ないからである。

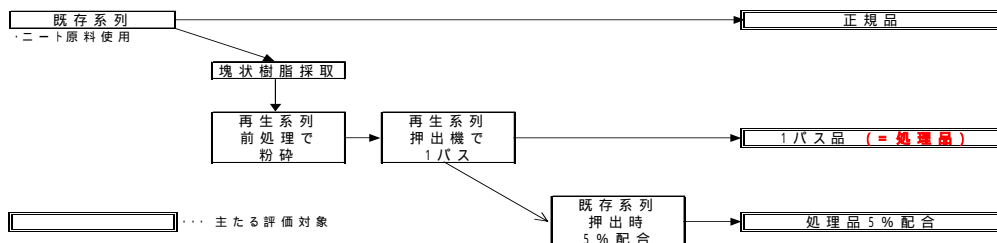


図10 既存系列を用いた原料化試行・サンプル作製プロセス

平成16年3月現在、1回目を実施済である。当研究室で評価した項目とその結果を、表6に示す。なお、この時は、既存系列にて2トン分試作した。品質には問題無く、現状、当該グレードに就いては、塊状樹脂の原料化は充分可能と考えられる。

表6 既存系列試作品および再生系列処理品の品質結果

項目	規格	正規品 (試作直前)	試作品 (処理品5%配合)	再生系列 処理品
MFR (g/10分)	37.5 ± 4.5	37.7	38.5	40.5
灰分(wt%)	20.5	19.3 20.0	試作開始時 19.4 試作終了時 19.3	19.0

さらに、PP複合材およびオレフィン系TPEの顧客からは、規格外粒状樹脂に就いても、品質管理を条件に、全グレードの各々同一グレードへの原料化は可能との了解が得られた。

3. 今後の予定

(1) 原料化拡大

塊状樹脂処理品としては、黒系のPP複合材を対象として、2,3グレードの拡大を図る。更に、規格外粒状樹脂の原料化に取り組む。対象樹脂はPP複合材、オレフィン系TPEの他、スチレン系エラストマー、架橋TPEがあり、いずれも生産開始時に水濡れ状態で捕集される。従って、原料化のポイントは効率的な乾燥であり、現在、プロセスを設計中である。

(2) 外部での再生原料化

現段階で上述の原料化が極めて困難とされているポリエチレン(PE)および架橋性樹脂に就き、集塵機回収粉体との混練で新規用途を見出す。ポイントとしては、新規用途の模索、混練条件の最適化が挙げられ、これらを詰めていくこととする。