

トリアセチルセルロースの再資源化技術の開発

塚脇 聡, 谷口勝得, 橋本寿之, 中司建一^{*1}

Development of recycling technology for Triacetyl cellulose

TSUKAWKI Satoshi, TANIGUCHI Katsunori, HASHIMOTO Toshiyuki and NAKATSUKA Kenichi^{*1}

The seat of triacetyl cellulose is main module of the liquid crystal display. It is disposed of a large amount of waste from factory. It is important to develop the recycling technology. Therefore we were selected unique crushing technique. Next, to use it as a filler of a polypropylene and Poly(butylene succinate) system bio-degradable plastic, mechanical properties and heatproof were investigated. Moreover we blended of polypropylene, triacetyl cellulose and maleic anhydride polypropylene. As for this prototype, it was found that heatproof improves at 12°C compared with that of the polypropylene. It was confirmed that some products can be molded with this polymer blend.

液晶工場等からシート状のトリアセチルセルロースが排出されており、リサイクル技術の開発が求められている。そのため、シート状のトリアセチルセルロースを粉砕する技術を選定した。次に、ポリプロピレンやポリブチレンサクシネート系生分解性プラスチックの充填材として利用するために、機械的性質や耐熱性を調査した。また、ポリプロピレンとトリアセチルセルロースとマレイン酸変性ポリプロピレンのポリマーブレンドを行い、ポリプロピレンと比較して耐熱性が 12°C 向上することがわかった。得られた配合を元に実際のプラスチック工場のラインでの試作を行い、製品化できる事を実証した。

キーワード：トリアセチルセルロース, リサイクル, 有機フィラー, 再資源化, ポリマーブレンド

1. 緒 言

現在、産業廃棄物として廃棄されたプラスチックは年間 500 万トン排出されている¹⁾。その処理の内訳は、50%が熱回収や発電、残りが埋め立てや単純焼却といった処分が行われており、再生され原料として活用されているのは 20%に留まっている。

一般的に、不要物をマテリアルリサイクルする際、従来品の代替を行おうとするために、リサイクル製品は価格が問題となることが多い²⁻⁴⁾。そこで、本研究技術によって新規のプラスチックを開発することによって新しい需要を掘り起こすことができれば販売しやすくなると考えている。ポリマーブレンド技術はプラスチック素材メーカーが市販樹脂の性能改善を行うための基本的な技術である。この技術にプラスチック再生業者が取り組むことによって、トリアセチルセルロース(通称トリアセチルセルロース, 以下 TAC)の再生技術に留まらず、以前からある処理費に加えて新製品による高付加価値を生み出すことが可能となり業界全体の技術力と収益率の向上が見込まれる。

今回目標としているセルローストリアセテートは、液晶ディスプレイなどに使われており使用量が年 40%と急

増しているプラスチック素材であり、全世界の 90%である 4 億 8 千万 m²が国内で生産されている。東広島市、三原市、尾道市、福山市などに TAC を用いて液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイを生産をしている工場が 5 社あり、歩留まりが悪いため廃 TAC は県内企業で 2000 トン/年程度排出されており、多くが埋め立て処分されている。

廃 TAC は純粋な TAC とごく薄膜の表面コーティングを行ったものの二種類が主として排出されており、リサイクルで一番問題となる分離工程が不要であるため再利用しやすい廃棄物である。微小な異物や高分子の配向による光学特性の問題により廃棄されており、光学樹脂以外になら十分に再利用可能な性能を有している。このプラスチックの持つ難燃性、耐熱性、高強度、生物由来の素材であるなどのさまざまな利点がある。

TAC は融点が 290°C と高いため、マテリアルリサイクルが難しいとされており、一部はセメント製造の固形燃料や舗装用材料として使用されている。近年、非常に出荷量が伸びている素材であるため、リサイクル技術に関する特許は無い。今後は生産工程から排出される廃トリアセチルセルロースは増加するため、リサイクル技術の確立が求められている。

TAC を再資源化するために汎用樹脂であるポリプロピレン(PP)やポリブチレンサクシネート系生分解性プラスチック(PBS)と複合しハンドリングをよくする必要があ

る。本研究ではそれらの樹脂の充填材^{5,6)}や両方の素材を溶かし合わせることによって性能を向上させるポリマーブレンド⁷⁻¹⁰⁾について検討を行う。このような方法により、高性能なハンドリングの良い、両者の中間的な性能のプラスチックを製造し、特色のある素材として製品展開できる。

2. 実験方法

2.1 供試材

TACはTACのみのシートとウレタンコートを行ったシートの二種類形で排出企業より提供された。PPは上市されているMFR(メルトフローレート)40の一般的なものを利用した。生分解性プラスチックは現在最も出荷量の多いポリブチルサクシネート系(PBS)生分解性プラスチックを利用した。相容化剤Aは上市されているメタクリル酸変性PPを利用した。相容化剤Bは上市されているエチレングリシジルメタクリレート共重合体を利用した。

2.2 粉砕技術の選定

TACはフィルムで排出されるため、粉砕技術の検討を行った。TACは融点が高く容易に溶融できないのでPPなどとの分散が難しい。そのため粉砕をおこなった。

粉砕機メーカー2社に粉砕を委託した際の粉砕条件を表1に示す。粉砕機メーカーAは通常行われている荒粉砕、微粉砕、冷凍粉砕の3段階で粉砕を行った。この方法を粉砕法Aとする。粉砕機メーカーBはフィルム専用の粉砕機を用いて1段階で行った。この方法を粉砕法Bとする。得られた粉砕物は1000 μ 、500 μ 、200 μ の目目の篩によって分級した。粉砕法Aの粉砕物の粒度分布を図1に、粉砕法Bについては図2に示す。粉砕法Aは粒度分布にばらつきがあり1000 μ m以上200 μ m以下の粉砕物が比較的多く入っていた。これに対して、粉砕法Bは、200-1000 μ mの範囲に99%の粉砕物が入っていることがわかった。そのため、B社の装置(12c-150-256(有)吉工製)により実験用のTACの粉砕品を製造した。

2.3 成形加工

ポリマーブレンドやフィラーの充填は主として二軸押出機を用いて行った。二軸押出機(TEX30HSS-325PW-2P(株)日本製鋼所製)は、スクリュー外径32mm、セグメント方式、L/D32.5のものを使用した。シリンダー温度は各実験で変更した。押出、水冷してカッティングして、ペレットに加工した。押出速度は15-20kg/hであった。

二軸押出機により作製されたペレットは、射出成形機(IS80G TOSHIBA製)により180-200 $^{\circ}$ Cで加工し、JIS K7113 1号試験片の形に成形した。

2.3 物性評価

ポリマーブレンドにより作製した樹脂の強度試験を行った。試験方法は、引張試験、曲げ試験、衝撃試験、熱変形温度測定である。

引張試験は、JIS K7113に従い、オートグラフ(AG-10kNE 島津製作所製)で、引張速度は10mm/分で行った。曲げ試験はJIS K7171に従い、同様の装置で行った。曲げ速度は5mm/分で測定を行った。衝撃試験は、アイゾット衝撃試験法JIS K7110に従ってアイゾットインパクトテスター(テスター産業製)でおこなった。このときノッチをノッチングマシン(A-4E 東洋精機製)で入れた。

熱変形温度測定は、JIS K7191に従い、HDTテスター(3M-2 東洋精機製)で行った。融点と熱分解温度の測定はTG-DTA(示差熱分析装置、島津製作所製)で行った。

表1 粉砕の状況について

	粉砕法A	粉砕法B
処理速度	2kg/hの処理量(実験機)	15kg/hの処理量(実験機)
粉砕段数	3段階粉砕(液体窒素利用)	1段階粉砕
備考	粉砕中に熱が発生し材料が変性	粉砕中に熱は発生せず

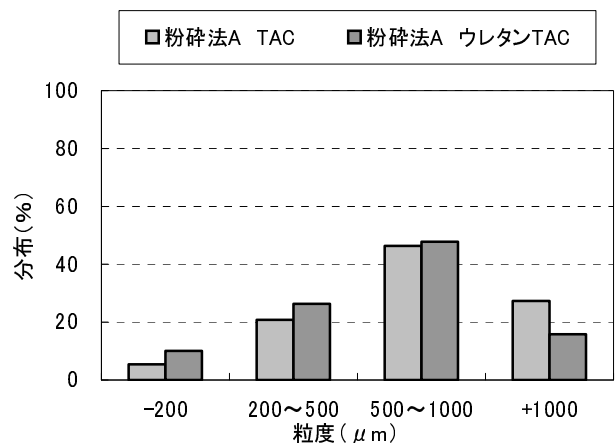


図1 粉砕法Aの分級結果

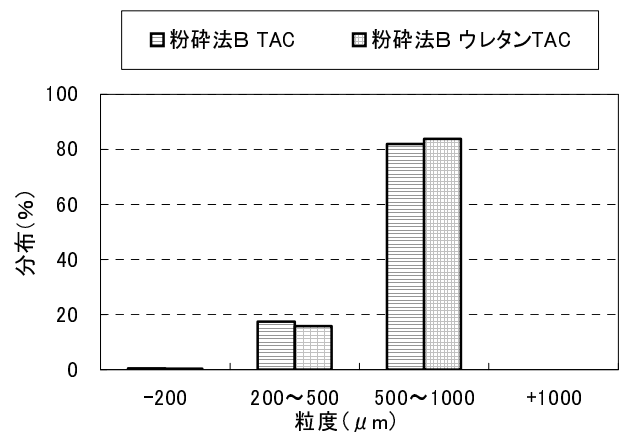


図2 粉砕法Bの分級結果

3. 実験結果・考察

3.1 PPにTACを配合した場合の機械的特性変化について

粉碎したTACを溶融せず有機性充填材として利用した場合についての検討を行った。充填材として利用する場合には、一般的に利用されている炭酸カルシウムやタルクと比較してTACは無色透明であり、色がつかないという利点がある。また、リサイクル品は通常色が濃くなるという傾向にあるため、無色透明なものは製品化しやすい。また、従来のPPの成形温度条件で製造可能であるため製品への利用が容易になると考えられる。

機械的性質について、TACとポリウレタン(PUR)コートTACの比較、TACの粒度による比較、TACの配合量に関する比較を行った。

TAC及びPURコートしたTACの粒度を200~500 μ m, 500~1000 μ mの計4種類をPPに20%混合した試料の機械的性質を図3に示す。図に見られるように、PP単体と比較してTACを配合すると引張強さ曲げ強さは低下することがわかった。また、TACのPURコートの有無や粒度の違いは機械的性質に大きな影響を与えてはいないことがわかった。また、粒子の大きさは200~500 μ mと500~1000 μ mでは大きな違いは無かった。

PPにPURコートしたTACを10, 20, 30 wt.%混ぜた場合の引張強さ、曲げ強さ、引張弾性率、曲げ弾性率の関係について図4に示す。図に示すように、TACの混合率を増やすと機械的強度は下がる傾向にあり、弾性率はほとんど変化していないことがわかった。

なお、耐熱性試験を行ったところTAC20%配合することにより6 $^{\circ}$ C程度上昇し、相容化剤やタルクの配合について検討したが、大きな改善は見られなかった。

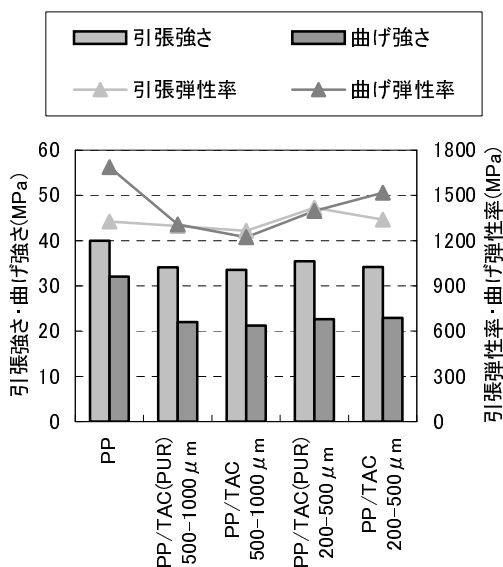


図3 PPに20%TAC(PURコートTAC)配合による引張試験、曲げ試験結果

3.2 PPにTACを半溶解した場合の機械的特性変化について

TACをTG-DTAにより測定し、は293 $^{\circ}$ Cで融解する事を確認した。また、200 $^{\circ}$ Cより高温になると重量減がおり一部分解酸化していることがわかった。そのため、加熱温度と製造ペレットの性状の検討を行う必要がある。また、TACを融解し、PPとポリマーブレンドした場合の機械的性質についてTACの割合を変えた場合、相容化剤を添加した場合について調べた。

二軸押出機でPP/TAC=80/20の試料のポリマーブレンドを行った際の加工温度と引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率、衝撃値、熔融樹脂の流動性(MFR)について図5に示す。また比較のためにPPのみのデータも併せて添付した。図に見られるように、機械的性質については加工温度では大きな差はなかった。MFRは300, 320 $^{\circ}$ C加工において大きな流動性を示しており、PPの分子が切れている可能性が高いため加工温度は290 $^{\circ}$ Cが最適である

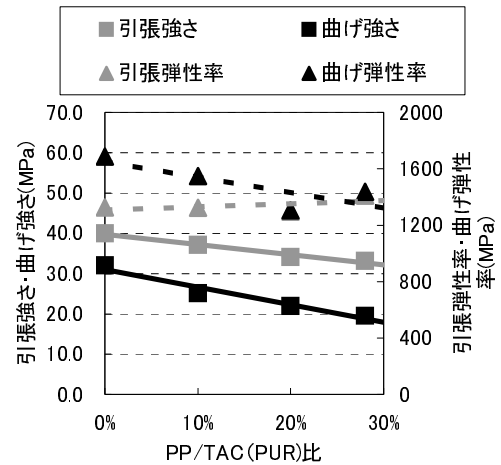


図4 PPにPURコートTACの配合比を変化させた場合の引張試験、曲げ試験結果

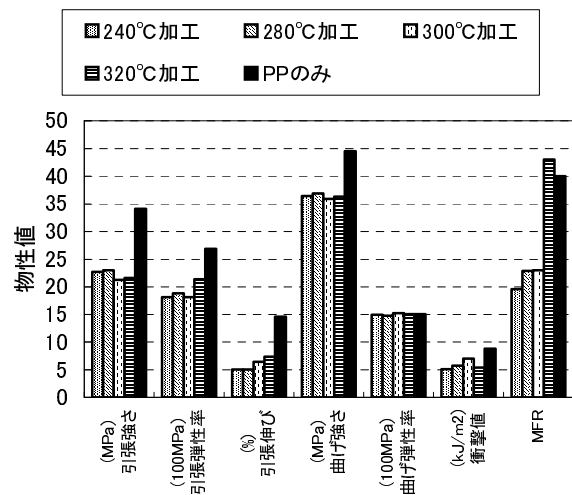


図5 PP/TAC=80/20における加工温度による機械的性質の違いについて

と考えられる。

PPへTACを20, 30, 50wt.%配合した場合の機械的性質の変化について図6に示す。図に見られるように、TACの配合量を増やすと衝撃値、引張強さ、引張弾性率、引張伸びは減少した。曲げ強さ、曲げ弾性率は大きな変化は無かった。

PP100wt.%のものと比較して低下した。これは相容性の悪い材料同士ではよく見られる結果である。一方、熱変形温度はTACを50wt.%混ぜると10℃向上していることがわかった。

次に、PPにTACを20wt.%と相容化剤5, 10wt.%添加した場合の衝撃値、引張弾性率、引張強さ、引張伸び、曲げ弾性率、曲げ強さ、熱変形温度について図7に示す。この図にも参考してPPのみのデータを添付する。

図に示すように、相容化剤Aを添加すると引張強さと曲げ強さが相容化剤を加えないものより回復し、相容化剤Bを添加すると、引張伸びが回復することがわかった。このように、目的に応じて相容化剤を選定すれば十分に物性面でも活用できることがわかった。

最後に、PPにTACを30wt.%と相容化剤Aを5wt.%添加した場合、TACを50wt.%と相容化剤Aを5wt.%添加した場合の衝撃値、引張弾性率、引張強さ、引張伸び、曲げ弾性率、曲げ強さ、熱変形温度について図8に示す。比較のためにPPにTACを30, 50wt.%添加したデータと、PPのみのデータも併せて図に示す。

図に見られるように、相容化剤の効果により引張強さ、曲げ強さが回復しており、熱変形温度も相容化剤を添加することにより向上している。TAC50wt.%、相容化剤A5wt.%添加した場合、熱変形温度が12℃向上した。これにより、蒸気消毒に耐えうるプラスチックとなると考え

られる。

3.3 生産機へのスケールアップ実験

東部工業技術センターで開発したポリマーブレンド技術を生産機で使えるかどうかの検討を行った。加工は非常に容易であり、生産は問題なく行えることがわかった。次に、試作したTAC入りPPを用いて、射出成形機の生産機で蒸気消毒用容器の試作を行った。写真1に示すように実際の商品用の型で射出成形品を試作した。容易に成形できる事を確認した。

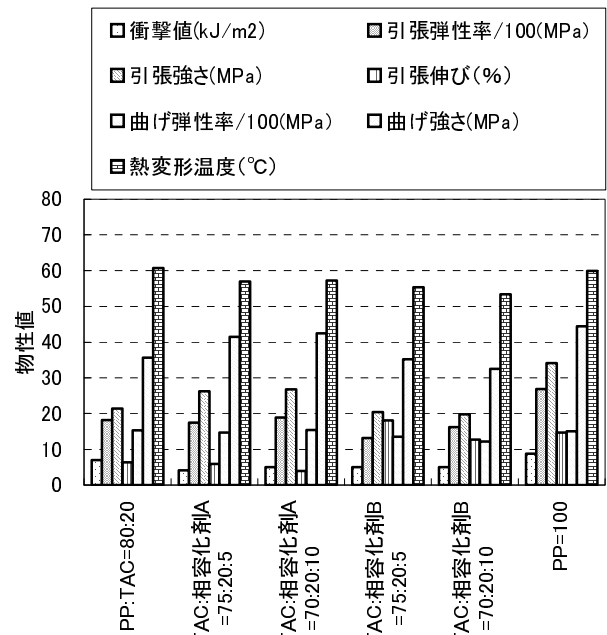


図7 PPIにTAC20wt.%と相容化剤5, 10wt.%添加した場合の機械的強度の変化

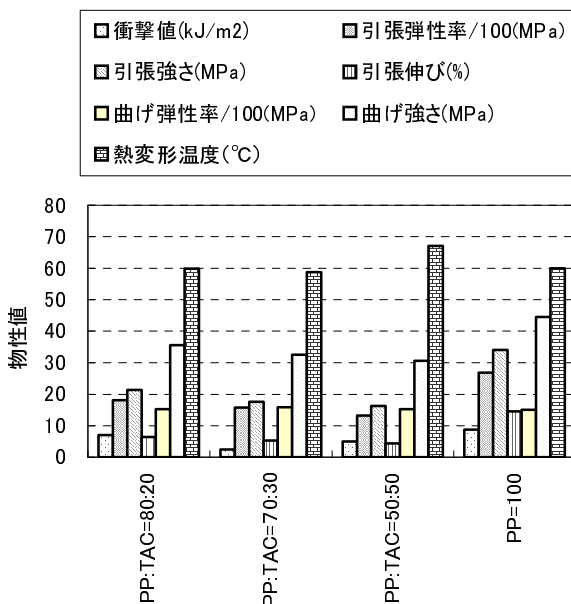


図6 PP/TACの配合を変えた場合の機械的強度の変化

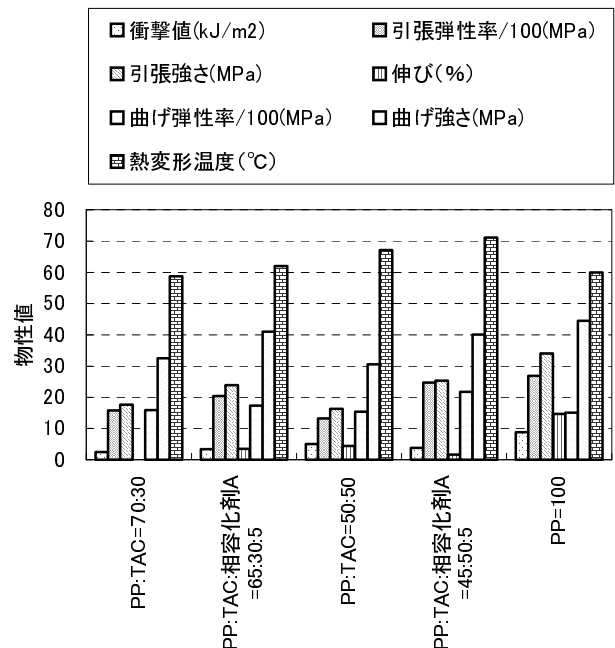


図8 PP/相容化剤においてTACの配合を変えた場合の機械的性質の変化について

3.4 生分解性プラスチックにTACを配合した場合の機械的特性変化について

TACは生分解性を示しており、生分解プラスチックの増量剤、充填材として十分な性能を示している。その用途開発ため、生分解性プラスチックとのポリマーブレンドを行い性能の評価を行った。生分解性プラスチック(PBS)にPURコートTACを10, 20, 30%配合したときの引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率についての結果を図9に示す。曲げ強さは配合を多くすると増加する傾向にあった。引張強さは減少した。



写真1 試作品 (左 試作品 右 従来品)

謝 辞

本研究はNPO法人広島循環型社会推進機構からの受託研究として行いました。共同研究者として、広島大学環境安全センター西嶋渉教授、(株)クリーン技研 黒田代表取締役社長、大和技研工業(株) 方川代表取締役、広島県立総合技術研究所農業技術センター 伊藤栄治副主任研究員のご協力により実施いたしました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 佐古猛ら 廃棄物処理・再資源化技術 シーエムシー出版
- 2) 大柳康ら プラスチックリサイクルの基本と応用 シーエムシー出版
- 3) 本田淳裕ら プラスチックリサイクル技術 シーエムシー出版
- 4) 伊澤慎一ら プラスチック成形加工による高機能化 シーエムシー出版
- 5) 日本ゴム協会編 フィラーハンドブック 大成社
- 6) フィラー研究会編 フィラー活用事典 大成社
- 7) Utrackiら ポリマーアロイとポリマーブレンド 東京化学同人
- 8) 浅井治海ら ポリマーブレンドの開発 シーエムシー出版
- 9) 秋山三郎ら ポリマーアロイの開発と応用 シーエムシー出版
- 10) 井出文雄 実用ポリマーアロイ設計 工業調査会

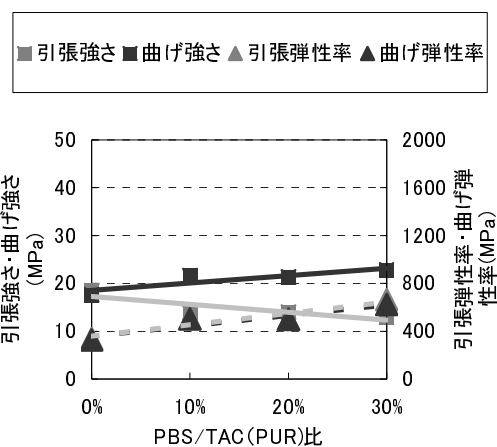


図9 PBSにPURコートTACの配合比を変化させた場合の引張試験、曲げ試験結果