

廃鋳型微粉体の動的表面処理プロセスの開発

再生プラスチックへの適用

塚脇 聰, 中司建一, 池田慎哉, 小村直樹*

Development of Surface Treatment Dynamic Process of Waste Mold Powder

Melted Polymer mixed the waste mold powder with surface treatment

TSUKAWAKI Satoshi, NAKATSUKA Ken-ichi, IKEDA Shin-ya, and KOMURA Naoki*

Waste molds have been re-used for molds at 90% or more. However, the waste molds for lost wax method have been not recycled. And, reproduction polymer recycled to products less than 5% from home life. We studied to develop the recycling system of the waste mold for lost wax method, which was mixed with reproduction plastic for reinforcement material. In order to compound the polymer of high performance at low cost, we proposed new complex process. There was combined surface treatment of the waste mold powder and the reproduction polymer compound with the powder and blend of functionally polymer. The system was composed of biaxial push bench and Henschel mixer. As compared with the origin reproduction plastic, tensile strength of compound had improved to 130% and impact strength did to 200%.

鋳造廃鋳型は90%以上が再利用されているが、精密鋳造では廃鋳型はほとんど再利用されていない。また、家庭から排出される廃プラスチックは再生プラスチックとして5%以下しかマテリアルリサイクルされていない。そこで、本研究では、精密鋳造廃鋳型微粉体を再生プラスチックの補強材としてリサイクルするシステムの開発を目的とした。低コストで高性能な複合樹脂を製造するために、2軸押出機とヘンセルミキサーを組み合わせて、混練・分散・反応を1工程で行うプロセスの最適化を行った。開発した複合樹脂は、再生プラスチックと比較して引張強さが130%、衝撃値が200%に改善できた。

キーワード：精密鋳造、鋳型、リサイクル、ポリプロピレン、充填剤、表面処理、プロセス

1. 緒 言

金属の鋳造に用いる鋳型は90%以上が鋳型にリユースされているが、精密鋳造法で用いられている精密鋳造廃鋳型は難リサイクル品としてほとんどが産業廃棄物となっている。広島県内には多くの精密鋳造メーカーがあり廃鋳型の大部分が廃棄物業者を通じて埋め立て処分されている。しかし、処分費の高騰や処分場の減少により、こうした処分が困難になっている。このため、精密鋳造メーカーでは廃鋳型を低成本でリサイクルし、廃棄物の発生を極力抑制することが重要な課題になっている。精密鋳造で排出される廃鋳型のリサイクルへの取り組みについては、粉碎して粒子径の比較的大きいものを鋳型材料へリユースすることが検討されたが、精密鋳造型はジルコニア、アルミナ、シリカの3成分で粒度の異なるものを用いて多層構造体を成形するため、これらの成分が混在する廃棄物は性能が低下する点と、鋳物からの熱によりガラス化しているため材料の性能が低下し、再利用で

2003.5.30 受理 材料技術部

*生活技術部

きない。また、路盤材などへのリサイクルも研究されているが、実用化には至っていない。

一方、一般廃棄物(都市ごみ)の廃プラスチックは包装容器リサイクル法で再商品化が義務付けられているが、その処理方法は現在、約半数は埋立処分・焼却されている。残りの半数はエネルギーへリサイクルされている。最も有効な利用法である再生プラスチックへのマテリアルリサイクル率は5%以下である。この再生プラスチックを土木用資材として活用するニーズがある。従来は塩化ビニル樹脂製であるが処理時にダイオキシンが発生するため敬遠されており、今後は代替品としての生産量が期待できる。また、再生プラスチックの性能を向上することにより用途を拡大できる。

これらのことから、本研究では廃鋳型と再生プラスチックを複合化し高機能樹脂へとマテリアルリサイクルすることを目的とした。前報¹⁾では汎用プラスチックであるポリエチレンに廃鋳型微粉体を充填し性能を向上させる技術を開発したことを述べた。本報では前報に引き続き基礎データとしてポリプロピレンで当技術の最適化を行い、再生プラスチックを複合化したことによる性能向上

について報告する。

2. 実験方法

本研究では、3系統の実験を行った。まず、ポリプロピレンに微粉体を充填した試料について検討を行った。

次に、再生プラスチックに微粉体を充填した場合の検討を行った。最後に、前報で行った補足としてポリエチレンに微粉体を充填した試料についてキセノンフェードメータを用いて促進耐候性試験を行った。

樹脂成形工程は図1に示すような方法で行った。まず、ヘンセルミキサーを用いて、微粉体に表面処理を行った。この微粉体と樹脂を、二軸押出機を用いて混練、化学反応を行いペレット化した。得られたペレットを乾燥し、射出成形を行うことにより試験片を作製した。試験片の機械的特性より、樹脂の性能評価を行った。

2.1 試料

実験に使用した廃鋳型微粉体は、精密鋳造メーカーから排出された廃鋳型を入手し、粉碎機メーカーに依頼して粉碎し、粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるように風力分級を行った。微粉体中に大きな金属片やセラミック粒が混入している場合、微粉体定量供給装置、二軸押出機に障害が出る可能性があるので、再び振動ふるいを用いて分級した。

本研究では、実用化を展望して樹脂や表面処理剤は一般的に販売されている汎用品を使用した。ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)は市販品を購入し使用した。再生プラスチックは広島県内から出る都市ごみの再生処理を行っている(財)広島県清掃協同組合製のペレットを使用した。また、機能性樹脂であるマレイン化変性ポリエチレン(MPE)、マレイン化変性ポリプロピレン(MPP)、SBE ブロックポリマー(SBE BP)も市販品である。MPPは強度、SBE BPは衝撃値や伸びの向上が期待できる。

表面処理剤には珪素を含む有機分子であるシランカップリング剤を用いた。この薬剤はセラミック粉体と溶融有機物の間で界面活性剤のような働きをする。²⁻⁴⁾分子の大きさや有機物の性能によって様々なグレードがあり、本研究では PP や PE に有効な γ (メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン(WM503)、ビニルトリメトキシシラン(WM1003)、N- γ (アミノエチル) γ アミノプロピルトリメトキシシラン(WM603)、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン(WM903)の4種類を使用した。表面処理を行うことによって、微粉体と樹脂の濡れ性が向上することを前報¹⁾で確かめている。

2.2 廃鋳型微粉体と樹脂の複合化方法

ヘンセルミキサーを用いて廃鋳型微粉体に表面処理を行った。ヘンセルミキサーで微粉体を乾式で高速攪拌中(1800rpm)に表面処理剤を滴下した。表面処理剤は、0.3wt%となるように調整し、均一に塗布できた。

二軸押出機への供給は主樹脂用、微粉体用、機能性樹脂用の3種類のフィーダーを用いた。フィーダー供給量は粉体の大きさによって変化するので速度を単位時間当たりに供給される樹脂や粉体の重量により決定した。二軸押出機(日本製鋼所^株製)のバレル温度は 180°C~200°C とし、スクリュー回転 20Hz で行った。この工程により、微粉体の混練分散と表面処理剤の化学反応を行った。押し出した複合樹脂は、2mm 径に線引きし、水冷・切断することによりペレット化した。

得られたペレットは専用の乾燥機(2 時間、70°C)で処理した。また、処理量が多いときには熱風乾燥機で 12 時間乾燥させる方法も併用した。

乾燥したペレットを射出成形機(株TOSHIBA 製)を用いて JIS K 7139 の試験片 A を成形した。

2.3 評価方法

樹脂性能の評価方法として機械的性能(引張、曲げ、衝

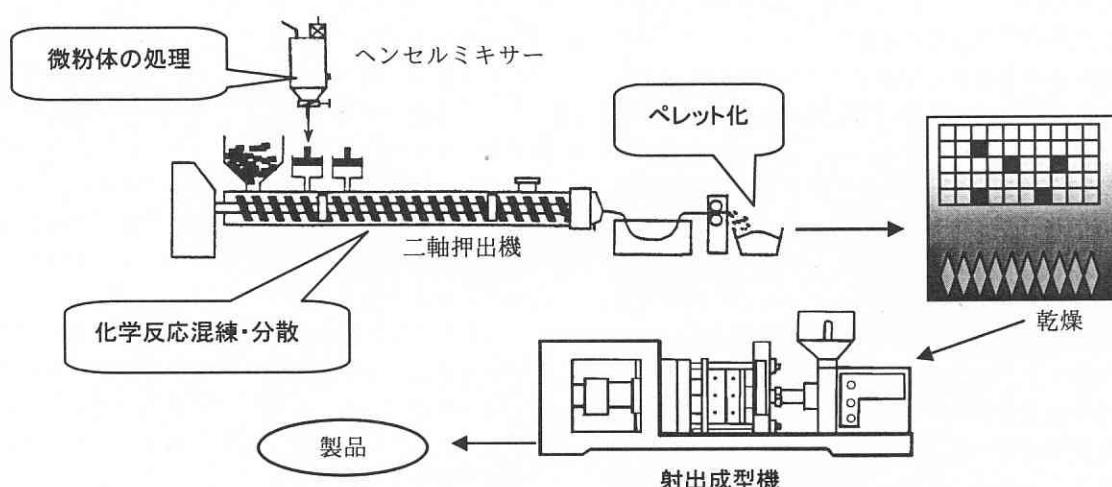


図1 樹脂成形工程の模式図

撃、硬さ試験)、比重測定等がある。本研究では、恒温恒湿室内(20°C, 65%)で機械的性能を測定した。また、商品化した場合に本研究で目的としている土木用資材は屋外に設置されることが多いので、耐候性能は重要であると考えられる。そのため、試験片の促進耐候性試験を10年分行った。

2.3.1. 機械的強度

引張試験はオートグラフ(島津製作所製)を使用し、JIS K7113の方法により、温度20°Cの雰囲気で測定した。引張試験機のロードセルは10kNである。伸びは非接触型の伸び計で測定した。試験機に試験片をエアチャックで取り付け $p-\epsilon$ 曲線を得た。引張速度は40mm/minで行った。データのまとめ方はJISに従い、同一条件のサンプル数は5点で上下を切り捨て、平均を取ることにより、引張強さ、破壊ひずみ、引張弾性率を求めた。

曲げ試験はオートグラフ(上記と同様)を使用し、JIS K7171の方法により測定した。ロードセルは1kNを行い、曲げ試験は3点曲げを支点間距離を64mm、圧子R5mmで試験を行った。曲げ速度は1mm/minで行った。これにより、曲げ強さ、曲げ弾性率を求めた。

衝撃試験は、切欠き無しの試験片を用いてアイゾット衝撃試験機(テスター産業製)で測定した。アイゾット衝撃試験機の衝撃エネルギーは11Jである。

硬さはJIS K7215のデュロメータ硬さ試験方法により行った。測定にはエラストマー用のDタイプ試験機(高分子試験機製)を使用した。

2.3.2. 比重の測定

比重の測定はJIS K7112の水中置換法により測定した。この方法は、水中のプラスチック片と空気中のプラスチック片の重さの差からプラスチック片の体積を換算し、比重を測定する方法である。

2.3.3. 促進耐候性試験

キセノンフェードメータ(スガ試験機製)内にランプより等間隔に試験片を設置し、2kWの紫外線を照射した。このときの照射時間は500, 1000, 1500, 2500時間とした。得られた試験片の引張試験を行うことで樹脂の耐候性について評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1. 微粉体とPPの複合化

PPに表面処理を行った廃鋳型微粉体を充填した。また、これらに機能性樹脂を加えたものについても機械的性能を評価した。得られた結果を図2に示す。図に示した略語はWM:廃鋳型微粉体、WM603:N- γ (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理を行った微粉体、MPP:マレイン化変性ポリプロピレン(機能性樹脂)となっている。この実験では、樹脂単独、未処理の微粉体を充填した樹脂、機能性樹脂を添加したもの、表面処理を行った樹脂、機能性樹脂と表面処理した樹脂を複合したものについて調べたものである。この結果、機能性樹

脂と表面処理の相乗効果とその大きさが明らかになった。

図に見られるように、引張強さ、曲げ強さ、破壊ひずみ、衝撃値においては樹脂単独と比較してどのような処理をしても、向上はしなかった。引張強さは表面処理を行ったことにより未処理微粉体入りに比べて110%になった。また、機能性樹脂を加えたばあいさらにその105%になった。従って、両者を行った場合には相乗効果が生じていると見られる。曲げ強さでは、機能性樹脂を加えることで110%になった。また、表面処理を行った場合も同様に110%となった。しかし、相乗効果は見られなかった。破壊ひずみでは、両者の効果(40%)が顕著に見られたが、相乗効果はまったく見られなかった。衝撃値では、単独の効果はほとんど見られなかったが、相乗効果として120%の値となった。

引張弾性率と曲げ弾性率から樹脂の性能を定性的に評価すると、樹脂に未処理の微粉体を加えた場合は、非常に脆く硬い樹脂になる。機能性樹脂や表面処理を行うことで、ゆっくりとした加重には硬いが良く伸びる樹脂と

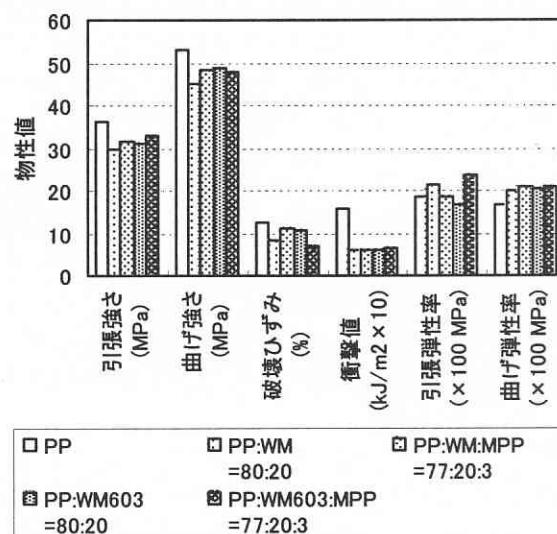


図2 微粉体を20%充填したポリプロピレンの表面処理による機械的特性の変化

なった。しかし、衝撃にはどのような処理をしても元のPPと比較して非常に弱いことがわかった。

3.2. 微粉体と再生プラスチックの複合化

再生プラスチックに表面処理を行った廃鋳型微粉体を充填した。また、機能性樹脂を加えたもので機械的性能を評価した。微粉体を20%充填した場合に得られた結果を図3に、50%充填した場合は図4に示す。図に示した略語はR.Pla.:再生プラスチック、WM903: γ -アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理を行った微粉体となっている。この実験では、樹脂単独、未処理の微粉体を充填した樹脂、機能性樹脂を添加したもの、表面処理を行った微粉体を充填した樹脂、機能性樹脂と表面処理を行った微粉体の両方を再生プラスチックに複合した樹脂について調べたものである。この結果、リサイクル材に対

する機能性樹脂と表面処理の相乗効果とその大きさが明らかになった。

まず、20%充填の結果である図3に見られるように、引張強さ、曲げ強さ、破壊ひずみ、衝撃値においては樹脂単独と比較してどのような処理をすると、向上しているかわかった。すなわち機能性樹脂添加や表面処理させることができることがリサイクル材を用いる場合には、非常に有効な手法であることがわかる。引張強さは未処理の微粉体を加えた場合には減少したが、表面処理を行うと再生材と同等の値にまで回復し、MPPを添加することで30%以上の強度の上昇が見られた。曲げ強さは、再生プラスチック、微粉体充填した再生プラスチック、表面処理をした微粉体充填プラスチックともにほとんど変化がなかったが、SBE BPを添加することにより2倍以上の向上が見られた。破壊ひずみは、表面処理を行っても大きな変化はなかったが、MPPを添加することにより再生プラスチックと比較して10%の向上が見られた。衝撃値は、表面処理を行っても大きな変化はなかったが、SBE BPを添加することにより再生プラスチックと比較して2倍の向上が見られた。比重は、微粉体充填率に依存して増加しており、表面処理や機能性樹脂の添加には影響を受けなかった。硬度は、MPPを添加した場合に若干増加したが、ほとんど変化なかった。引張弾性率と曲げ弾性率も機能性樹脂の添加処理を行うと大きな値に変化した。これらのことから、20%微粉体を充填した場合には微粉体を充填し比重を上げても元来の再生プラスチックの性能よりも良い性能を出すことができる事がわかった。

次に、50%充填の結果である図4に見られるように、引張強さ、曲げ強さ、破壊ひずみ、衝撃値においては表

面処理や機能性樹脂添加の効果は低下するが元の再生プラスチックの性能より向上させうることがわかった。引張強さは未処理の微粉体を加えた場合には減少したが、表面処理を行うと再生材と同等の値にまで回復し、MPPを添加することで40%以上の強度の上昇が見られた。曲げ強さは、再生プラスチック、微粉体充填した再生プラスチック、表面処理をした微粉体充填プラスチックともにほとんど変化がなかったが、SBE BPを添加することにより2.5倍もの向上が見られた。破壊ひずみは、表面処理を行っても大きな変化はなかったが、MPPを添加することにより再生プラスチックと比較して5%の向上が見られた。衝撃値は、表面処理を行っても大きな変化はなかったが、SBE BPを添加することにより再生プラスチックと比較して20%の向上が見られた。比重は、微粉体充填率に依存して増加しており1.4と非常に大きな値となった。このとき、表面処理や機能性樹脂の添加には影響を受けなかった。硬度は、MPPを添加した場合に若干増加したが、ほとんど変化なかった。このことより、50%微粉体を充填した場合には微粉体を充填し比重を大きく上げても元来の再生プラスチックの性能と同等の性能を出すことができる事がわかった。

3.3 機械的特性の促進耐候性

前報で示したポリエチレンに廃鉄型微粉体を充填した試験片をキセノンフェードメータを用いて2000時間(約10年分)以上の促進耐候性試験を行い、強度測定を行った。得られた結果を引張強さについては図5に、破壊ひずみについては図6に示す。図5に見られるように引張強さは500時間までは全ての樹脂で急激に強度が減少するが、それ以降は強度の減少はほとんどなかった。また、

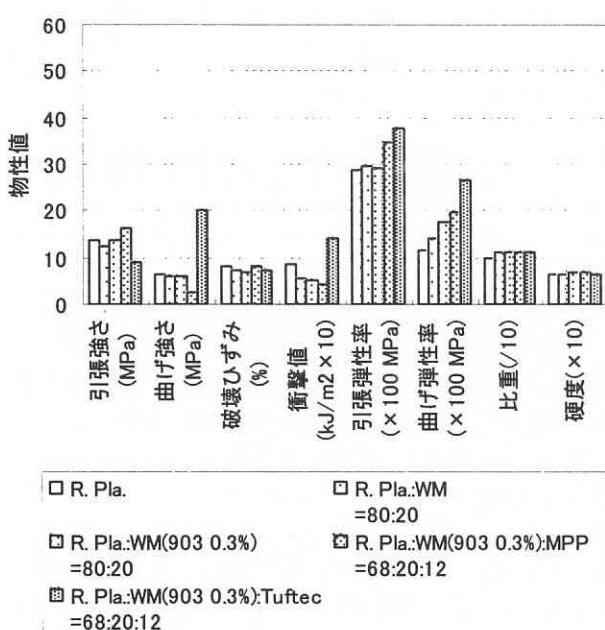


図3 微粉体を20%充填した都市ゴミの表面処理による機械的特性の変化

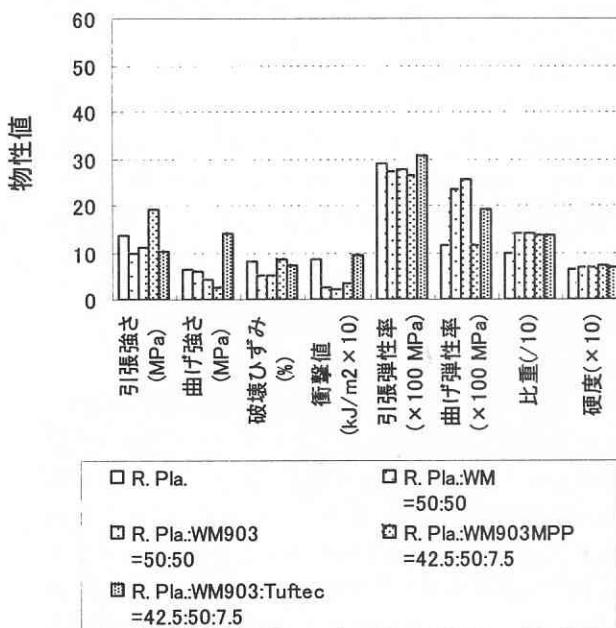


図4 微粉体を50%充填した都市ゴミの表面処理による機械的特性の変化

どの試験片でも差は無いことがわかり、表面処理による劣化への影響は見られなかった。

図6に見られるように破壊ひずみは試料によって強度の低下が見られた。破壊ひずみは、微粉体の充填率によって差ができるおり、表面処理により特別に劣化しないことがわかった。

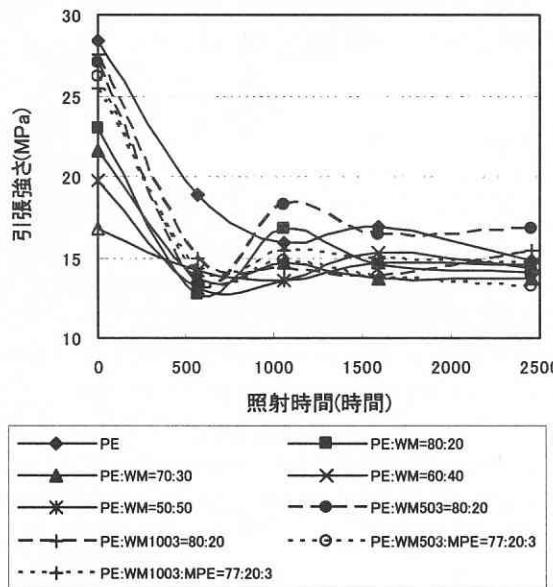


図5 耐候試験による引張強さの変化

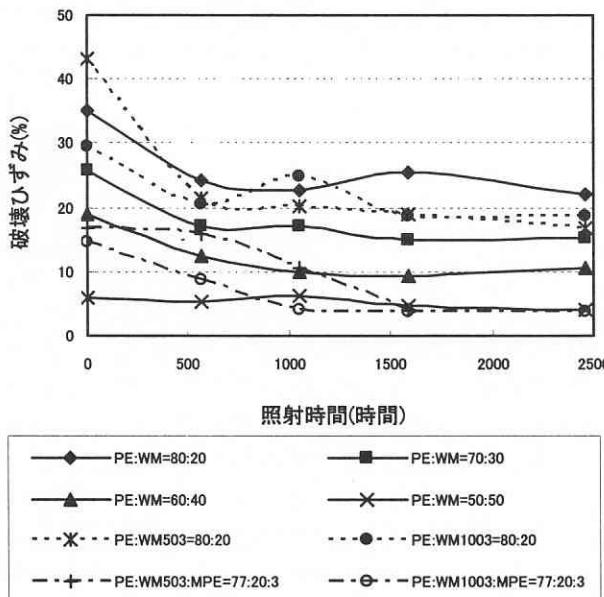


図6 耐候試験による破壊ひずみの変化

4. 結 言

本研究を行ったことにより下記の知見が得られた。

- 1) 廃鋳型微粉体充填ポリプロピレンの場合、微粉体への表面処理とマレイン化変性ポリエチレンの添加により相乗効果で強度性能の良い樹脂が得られた。

2) 廃鋳型微粉体充填プラスチックの場合には表面処理の効果に付加して機能性樹脂を加えることにより、プラスチックの特性の改質ができることがわかった。

3) 廃鋳型微粉体充填ポリエチレンに10年分の促進耐候試験を行った場合、引張強さは本研究で行った表面処理や機能性樹脂の添加ではある一定以上の強度を保持した。一方、破壊ひずみは表面処理や機能性樹脂の添加に関係なく減少した。

これらの結果については、下記特許を申請中である。
特願 2003-48622 「セラミック複合プラスチックペレットの製造方法及びセラミックス複合プラスチックの成形体」

謝 辞

本研究に当たり、試料や製品情報の提供をしていただいた大和技研工業㈱方川幸亮代表取締役をはじめ担当の皆様、本研究に様々なアドバイスをしていただいた広島工業大学 石田孝教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 中司建一ほか4名: 広島県立東部工業技術センター研究報告 15号(2002) 34-40
- 2) 大町 浩、鳥羽山満: 表面処理技術ハンドブック、エヌ・ティ・エス、455-481、710-714
- 3) フィラー編集会: フィラー活用辞典、大成社、264-274
- 4) 日本ゴム協会工業技術委員会、第11分科会白色充てん剤特別委員会編: フィラーハンドブック、大成社、91-102