

平成 30 年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「架橋高密度ポリエチレンの低コストリサイクル技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 31 年 3 月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 公益財団法人 栃木県産業振興センター

目次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 当該研究の連絡窓口
- 1-4 成果概要

第2章 本論

- 2-1 開発経緯
- 2-2 リサイクルPEの開発
 - 2-2-1 取扱材料および用語説明

■ LAB実験 (山形大学 工学部)

- 2-2-2 LAB実験装置
- 2-2-3 LAB実験結果

■ 工場実験 (株オオハシ)

- 2-2-4 2軸押出機導入 (サブテーマ① 2軸押出機の導入)
- 2-2-5 2軸押出実験 (サブテーマ② 熱可塑化条件の最適化
サブテーマ③ リサイクルPE物性値のデータベース化)
- 2-3 リサイクル製品の開発 (サブテーマ④ 量産を見越した生産性の把握
及びコストダウンへの対応)
 - 2-3-1 プレス成型品
 - 2-3-2 射出成型品
 - 2-3-3 コスト概算

最終章 全体総括

- 1 サポイン3年間の研究開発成果
- 2 今後の研究・開発課題・事業化展開

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

○背景

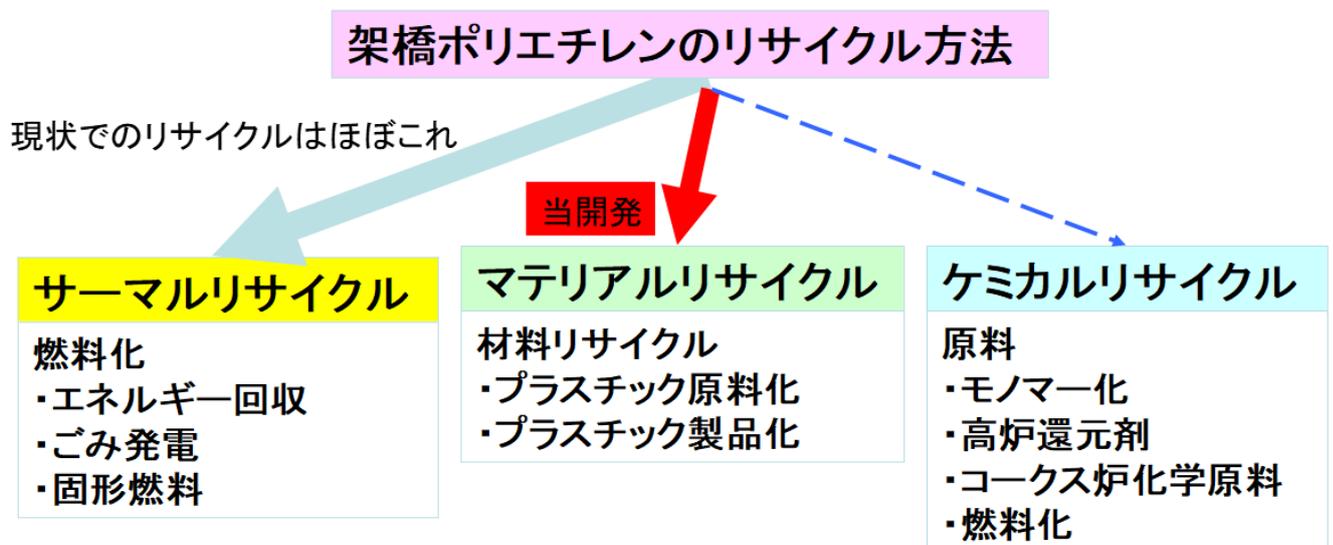
国内のポリエチレン（以下「PE」とする）生産量は年率5~10%ほど減少し続けており、2012年度の全世界に占める日本の生産量（2,605万トン）のシェアはわずかに5.4%に過ぎない。PE製品の輸出も2010年には約600トン（約1,500億円）が2015年には約400トン（約1,200億円）まで減少している。一方、日本のPE製品輸入量は2010年に約240トン（約500億円）が2015年に約370トン（1,000億円）と増加している（財務省貿易統計より）。この統計のとおり、PE製品は、近年海外勢（タイ、マレーシア、中国など）の低コスト製品が市場に流入しており、国内外の市場でシェアを奪われている。そのため、国内PE製品メーカーは国際競争力を高めるため、更なる低コスト化を行うための様々な研究開発（低コスト製造技術の開発等）が進められている。

しかし、製品コストのうち原料費が全体の30~50%（川下企業のヒアリングより推定）を占めており、低コスト化を進める中で大きなボトルネックとなっている。そこで、ポリエチレン樹脂等の再資源化を行っている当社に対して、取引先である積水化学工業㈱や㈱フジクラ等から、射出成型・プレス成型用リサイクルPEを100円/kgで供給して欲しいという強いニーズが寄せられている（現在のリサイクルPEの市場価格：約120円/kg）。

また、電線、ケーブル、PE管など架橋PEを用いる製品では、端材の処理コストも課題となっている。現在、非架橋PEは再資源化の手法は確立されているが、架橋PE（特に架橋高密度PE）においては実用化に至った再資源化技術はなく、ほぼすべてが産業廃棄物として埋立や焼却で処分されている。そこで、端材発生を減らす様々な取組が各社で行われているものの、架橋PE製品を大量に製造している積水化学工業㈱や㈱フジクラにおいて、年間840万円の処理費用が発生しており、架橋PE廃棄物の再資源化について、当社にニーズが寄せられている。

以上の概略を図示する。

——背景図——



○目的および目標

目的は次の2点

■ 架橋高密度ポリエチレンの熱可塑化技術を開発

■ 熱可塑化ポリエチレンを原料とする製品の開発

つまり

架橋高密度PEを熱可塑化する技術を開発し、射出成型・プレス成型用の原材料となるリサイクルPEを製造する。

架橋高密度PEの効率的な熱可塑化を実現するために

2軸押出機の導入 (サブテーマ①)

熱可塑化条件の最適化 (サブテーマ②)

を実施し、付随して

リサイクルPE物性値のデータベース (サブテーマ③)

を作成する。

さらに、リサイクルPEを原料とする成型品を開発・製造するにあたり

量産を見越した生産性の把握及びコストダウンへの対応 (サブテーマ④) を行う。

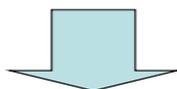
具体的には

	数値目標	
架橋高密度PEの熱可塑化技術開発	ゲル分率*1	30%以下
	効果率*1	0.5以上
	製造コスト	90円/Kg以下

*1 用語説明を参照。

	目標製品
熱可塑化PEを原料とする製品の開発	防護板
	電線カバー
	雨水貯留槽

この結果として



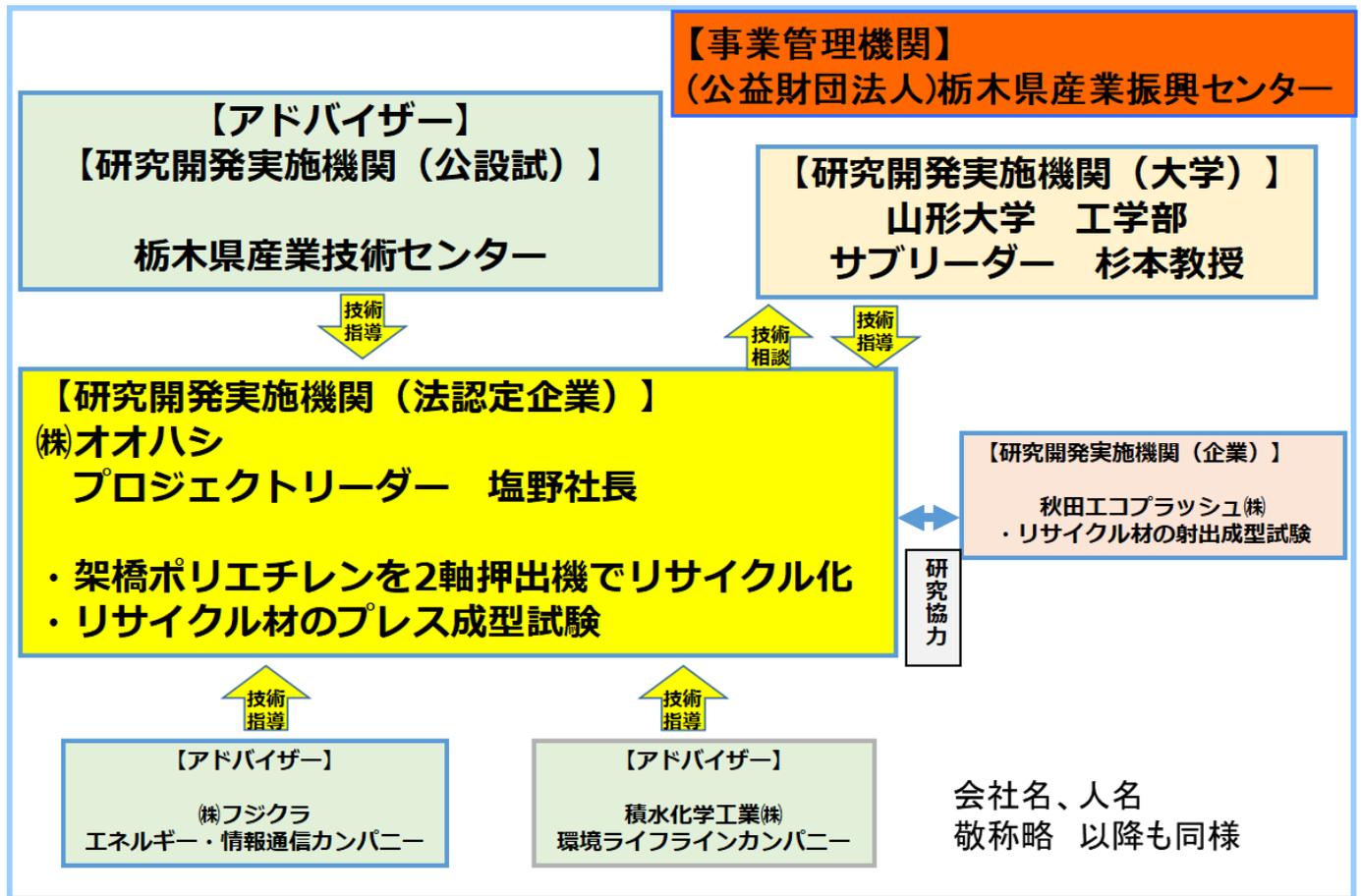
■ 低コストなりサイクルポリエチレンを供給して安価な製品を作る

■ 架橋ポリエチレンをマテリアルリサイクルすることで、環境にやさしい社会づくりに貢献する

ことを目標とする。

1-2 研究体制

研究体制概要を下図に示す。



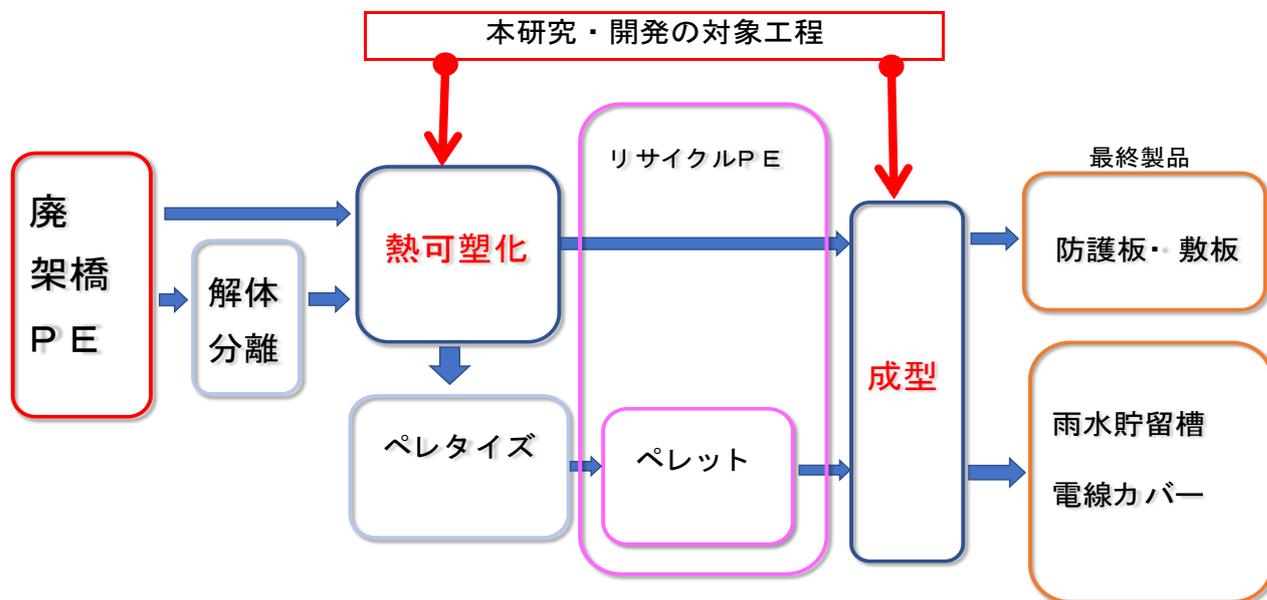
1-3 当該研究の連絡窓口

機関名	株式会社オオハシ
所属・役職	代表取締役社長
氏名	塩野 武男
電話番号	045-502-0241

1-4 成果概要

○本開発の位置付け

成果概要を示すにあたり、製品の流れの中の本開発の位置付けを下図に示す。



○成果概要

まず架橋高密度PEの熱可塑技術の開発（広義には上図リサイクルPEの開発）においては当初から製品開発するのは非効率であるため、まずリサイクルPE物性の数値目標を掲げ材料開発した。
本開発では、その数値目標を達成することができた。

	数値目標		数値評価	総合評価
	架橋高密度PEの熱可塑化技術開発 (リサイクルPEの開発)	ゲル分率	30%以下	
効果率		0.5以上	◎	△

次に、上記で開発したリサイクルPEで製品開発試作を行った。

リサイクルPEで試作した防護板は、剛性・耐熱性において現状品を上回る物性を得ることができた。

電線カバーは、製品規格値を満足する試作結果を得たが、現状品に比較して規格値裕度がなく、改善が要求されている。

雨水貯留槽においては、リサイクルPEの流動性が不足し射出成型する上で問題となっていて、試作成型を実施するまでに至っていない。リサイクルPEの流動性の改善が要求されている。

成型品の種類により、リサイクルPEに要請される物性は多種である。成型品に応じて、リサイクルPEを調整・開発していく必要があることは、言及するまでもない。その意味で、リサイクルPEの開発成果を総合評価△とした。

	目標製品	評価
熱可塑化PEを原料とする製品の開発	防護板	○
	電線カバー	△
	雨水貯留槽	未評価

2-1 開発経緯

3年間の開発は装置の導入に合わせて行った。その経緯を下図に示す。

担当： 山形大学 オオハシ

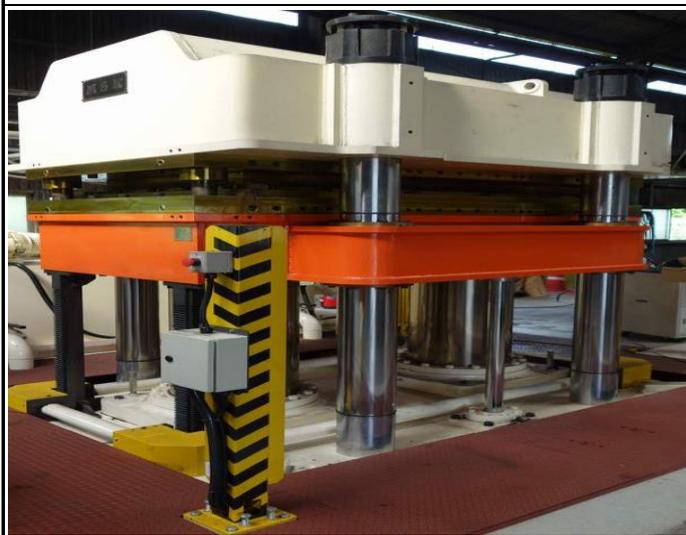
リサイクル	年度	開発内容		主な導入装置
	1年	可塑化装置導入(2軸押出機)		2軸押出機
		可塑化の基礎調査実験 可塑化装置の仕様決め		
	2年	熱可塑化リサイクル材料製造		プレス成型機
可塑化実験(2軸押出機を使用して) ←適正な製造条件(材料-装置設定値)の調査実験 ←可塑化処理後のゲル分率、粘弾性測定				
製品	3年	熱可塑化リサイクル材料製造		プレス金型
		再架橋防止剤の探索 ←可塑化処理後のゲル分率、粘弾性測定		
		製品	リサイクル材料での製品化	ベレタイザー
		防護板 雨水貯留槽 電線カバー	積水化学工業(株) 秋田エコブラッシュ(株) (株)フジクラ	

主な導入装置 ——写真——

2軸押出機



プレス成型機+金型



ペレタイザー

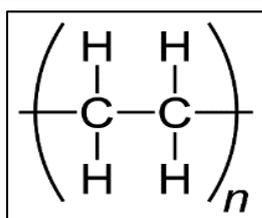


2-2 リサイクル PE の開発

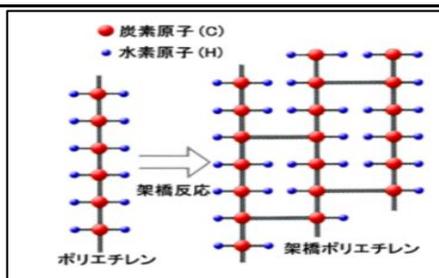
2-2-1 用語説明および取扱材料

○用語説明

ポリエチレン (以下 PE と省略)	PE (polyethylene)は、エチレンが重合し鎖状構造を持つ高分子。密度により高密度 PE と低密度 PE に分類される。下図 PE 化学式参照
架橋	鎖状高分子同士が分子結合すること。架橋が進むと、鎖状高分子が立体的に網目状高分子となり PE は熱・力に対して安定（形状変化し難い）になる。下図 架橋模式図参照
架橋 PE	架橋 PE は高・低密度 PE を架橋させたものがあり、架橋剤として過酸化物を用いたものとシランを用いたものに大別される。 通常の PE はキシレン等に溶解するが、架橋 PE はゲル（半固体の状態）が残り熱をかけても溶融しないため、再成型ができず、リサイクルができない欠点がある。
熱可塑性	分子結合を切断し、熱を加えたとき熔融状態になる材料にすること。本開発の目的は廃架橋 PE を熱可塑性し、リサイクル PE およびリサイクル PE で成型した製品を市場に供給することである。
せん断	物体の隣接した部分に逆方向に力を加え変形させること。ハサミで紙を切るのは、このせん断によるものである。本開発においても、せん断を利用して分子結合を切断している。
せん断速度	流れをせん断方向に流し続けるときの、流れに直交する方向の単位長さ当たりの速度差。すなわち、単位は (1/S)



PE 化学式



架橋模式図

ゲル分率		架橋の度合を表す一指標。具体的には、PE をキシレン（溶剤）で溶かしたときの、元の重量に対する溶けなかった重量の割合を百分率で表した値。
	実測ゲル分率	サンプルを測定し得られたゲル分率。以降、ゲル分率は実測ゲル分率を示す。
	換算値	全供給量が架橋 PE であった場合のゲル分率=全供給重量×実測ゲル分率/架橋 PE 供給重量
	計算値	供給材料各々のゲル分率を $XH=0.718$ 、 $XL=0.662$ 、添 α^* 、添 $\beta^*=0$ とし、供給重量で重みづけしたゲル分率= $(0.718 \times XH \text{ 供給重量} + 0.662 \times XL \text{ 供給重量}) / \text{全供給重量}$
評価値	差	計算値と実測ゲル分率との差=計算値-実測ゲル分率
	効果率	2軸押出機によるゲル分率低減効果=差/計算値 全ての架橋 PE を可塑性したとき効果率=1

注* XH =架橋高密度 PE (SX-XLHDPE) XL =架橋低密度 PE (PX-XLLDPE)

添加剤 α = 添 α 添加剤 β = 添 β 以降同様に省略

○取扱材料

<p>架橋高密度ポリエチレン</p> <p>名称 SX-XLHDPE</p> <p>略記 XH</p> <p>1次用途 給湯管</p> <p>処理前 ゲル分率 =0.718</p> 	<p>架橋低密度ポリエチレン</p> <p>名称 PX-XLLDPE</p> <p>略記 XL</p> <p>1次用途 電線絶縁材</p> <p>処理前 ゲル分率 =0.662</p> 
<p>高密度ポリエチレン</p> <p>名称 HDPE</p> <p>略記 HD</p> <p>1次用途 水道管</p> <p>処理前 ゲル分率 =0</p> 	<p>名称 低密度ポリエチレン</p> <p>LDPE</p> <p>略記 LD</p> <p>1次用途 電線カバー</p> <p>処理前 ゲル分率 =0</p> 

熱可塑化を促進するために添加した材料を次の記号で示す。

添加剤												
α	β	A	B	C	D	E						
添A のように略記												

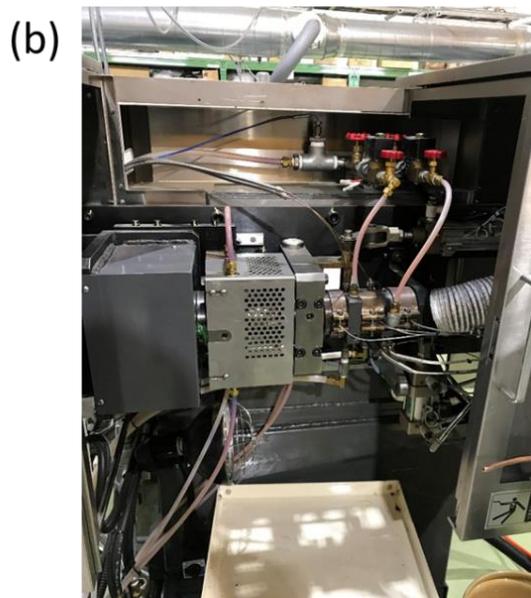
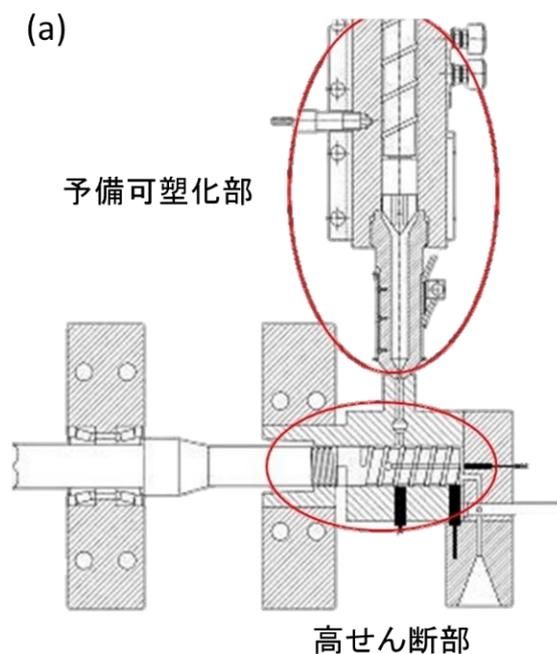
■ L A B 実験（山形大学）

2-2-2 L A B 実験装置

○少量高せん断成形加工装置

本実験では、ラボスケール（100g 程度）での架橋高密度 PE の熱可塑化実験を行うための装置として全自動小型せん断成形加工装置（NHSS2-28, 株式会社ニイガタマシンテクノ）を使用した。最大せん断速度は 8400s^{-1} 、最大せん断時間は 30s である。装置概略構造を図 1 に示す。

予備可塑化部から XH と添加剤を投入し、高せん断部に注入され、混練を行った。温度は予備可塑化部を 160°C 、高せん断部を 300°C とした。高せん断部のせん断速度は 700, 1400, 2100s^{-1} 、せん断時間は 10, 30s とした。



高せん断部



予備可塑化部

図 1 全自動小型せん断成形加工装置の概略図

(a) 全体模式図 (b) 高せん断部 (c) 予備可塑化部

○動的粘弾性測定装置

架橋 PE 及びその可塑化処理を行った試料の可塑化の程度を定量的に評価するため、粘弾性測定を行う。高分子材料は典型的な粘弾性材料であり、動的粘弾性測定は高分子の分子量、分子量分布、分子鎖の絡み合い、長鎖分岐の程度、架橋度などに関する重要な情報を与える。

動的粘弾性測定に用いる回転レオメーターとして Physica MCR 301 (Anton paar 社) を使用した。直径 12mm の平行プレート治具を使用し、窒素雰囲気下で測定した。測定の模式図を図 2 に示す。

周波数スイープ測定は温度 200°C で測定した。サンプルが熱に対して安定な時間内に測定するために周波数 ω 100~0.1 rads^{-1} の範囲で行った。ひずみはひずみスイープにより線形範囲を決定し、時間スイープ実験 ($\omega = 1\text{rads}^{-1}$, $\gamma = 1\sim 5\%$) から、安定に実験できる時間範囲を決定し、それらの結果から周波数スイープ範囲を決定した。

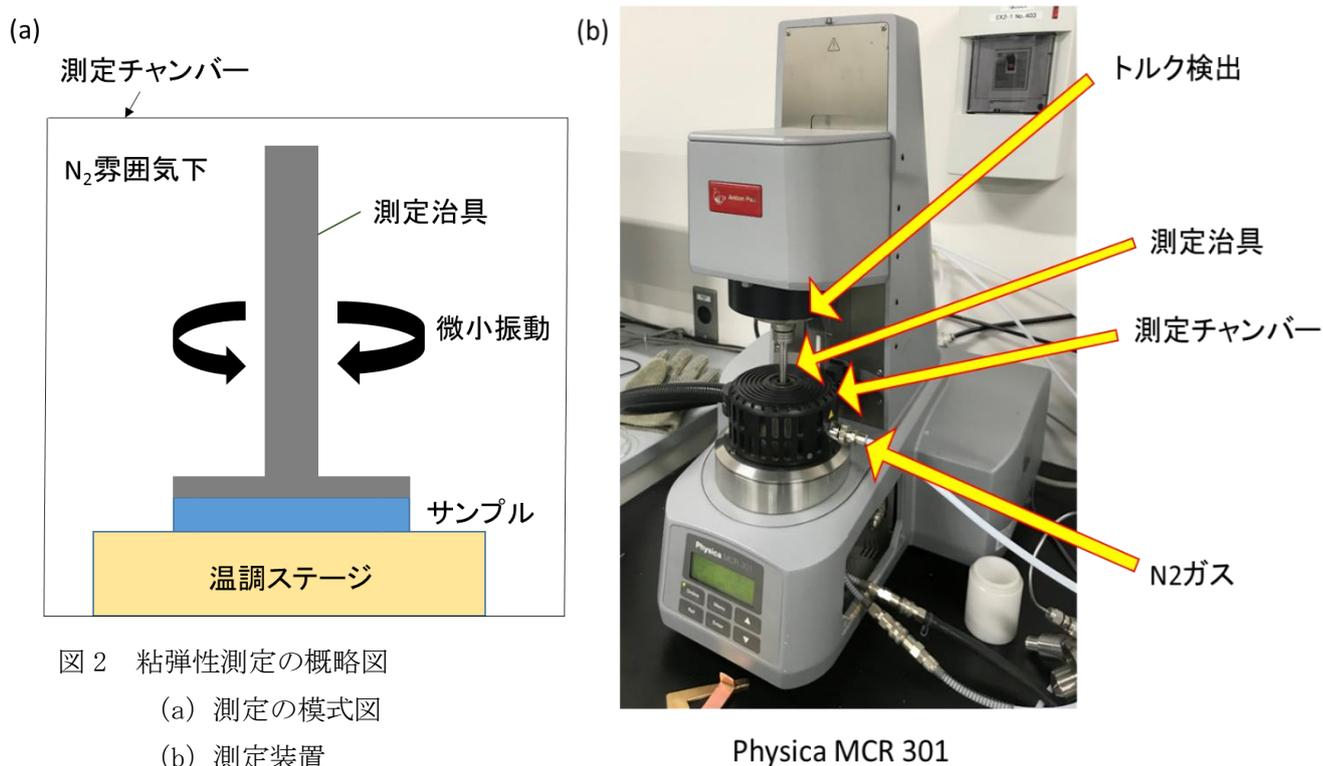


図 2 粘弾性測定の概略図

(a) 測定の模式図

(b) 測定装置

粘弾性を表す最も簡単なモデルとしてバネ (理想弾性体、弾性率 G) とダッシュポット (理想粘性体、粘度 η) からなるマクスウェルモデルを図 3 に示す。このモデルに微小振動を与えたとき、この粘弾性モデルの弾性的寄与を貯蔵弾性率 G' 、粘性的寄与を損失弾性率 G'' と呼ぶ。この粘弾性モデルは速度に応じて粘性的あるいは弾性的性質を示すことになる。周波数依存性の模式図を図 4 に示す。図に示すように材料の緩和時間に関して十分速い ω あるいは材料の緩和時間が十分長いと架橋ゴムのような速度依存性のない G' 挙動がみられる。一方、緩和時間が短い、あるいは変形速度が十分遅い場合には両対数プロットにおいて G' と G'' の傾きは 2 と 1 となり、これは液体的な振る舞いを示す。つまりこのような粘弾性カーブから材料が固体的 (架橋ゴム) あるいは粘弾性的 (可塑化材料) であるか判断することができる。

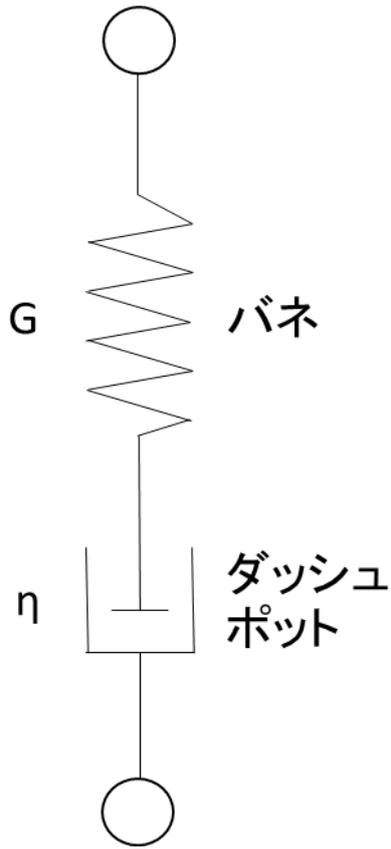


図3 マクスウェルモデル

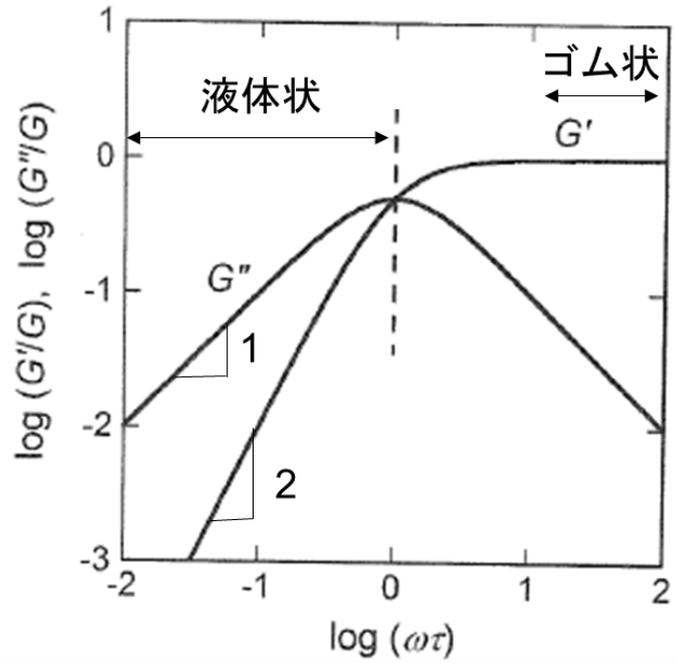


図4 マクスウェル要素の弾性率 G' , G'' の周波数依存性

○XH(未処理) と HD (未処理) の動的粘弾性

図5にXHとHDの周波数分散挙動比較を示す。

XHの貯蔵弾性率 G' は周波数にほとんど依存せず $G' \sim 10^5$ 程度の弾性率を示した。これはXHがシラン架橋により三次元網目構造を形成しているためであると考えられる。

一方、HDの G' は高周波領域ではXHに近い値を示すが、周波数の低下とともに大きく減少する。このような周波数依存性は前に述べたように一般的な熱可塑性高分子の典型的な粘弾性挙動である。ただし、この周波数域で純粘性を示す $G' \sim \omega^2$ になるような終端緩和域は見られず、比較的分子量の高い線状高分子であることが示唆される。

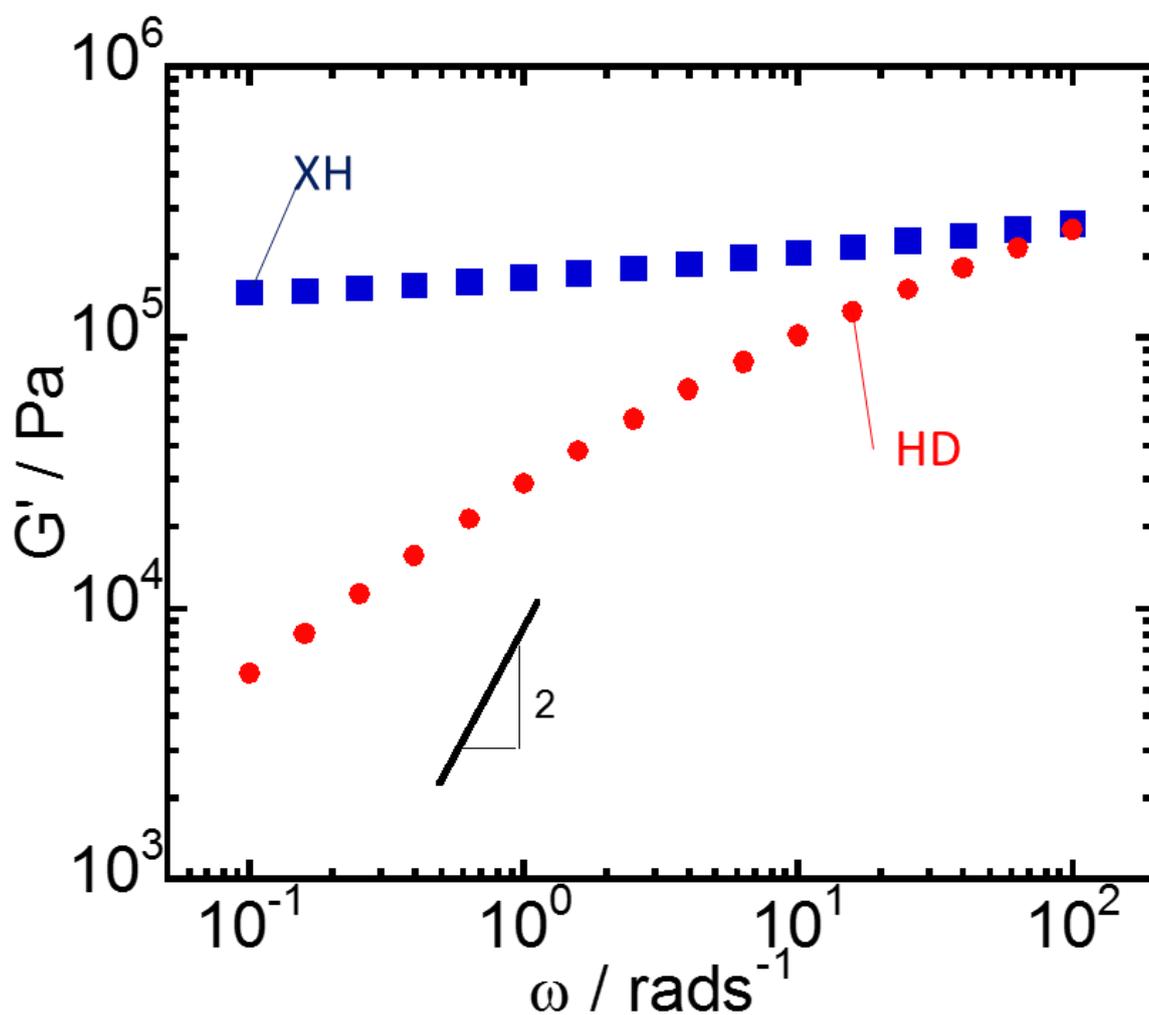


図5 200°CにおけるXH、HDの動的粘弾性結果

なお XH : SX-XLHDPE HD : HDPE である。

○高せん断の影響 (XH, XH+添 α)

次にXHの高せん断実験を行った。温度は予備可塑化部160℃、高せん断部300℃とした。せん断速度は2100s⁻¹、せん断時間は10、30sとした。またXHに添 α を15wt%ドライブレンドして高せん断実験を行った。動的粘弾性結果を図5に示す。

せん断時間10sで比較すると高せん断のみの場合、G'が約1/10に低下した。添 α を混ぜて高せん断を行った場合、XH単体に対しG'が約1/30に低下した。せん断時間30sで比較すると高せん断のみの場合、G'が約1/100に低下した。添 α を混ぜて高せん断を行った場合、XH単体に対しG'が約1/300に低下した。

添 α のドライブレンドによりG'の低下が大きくなったが、周波数依存性はほとんど変化していない。このことから高せん断10、30s、添 α 15wt%の10s処理品では架橋点間の分子量が増えているものの架橋構造自体は保持しているものと考えられる。しかし、添 α 15wt%添加品では高せん断30sにおいて低せん断領域でやや架橋構造が崩れて可塑化する傾向がみられる。なお、図中(せん断なし)は未処理と同一。

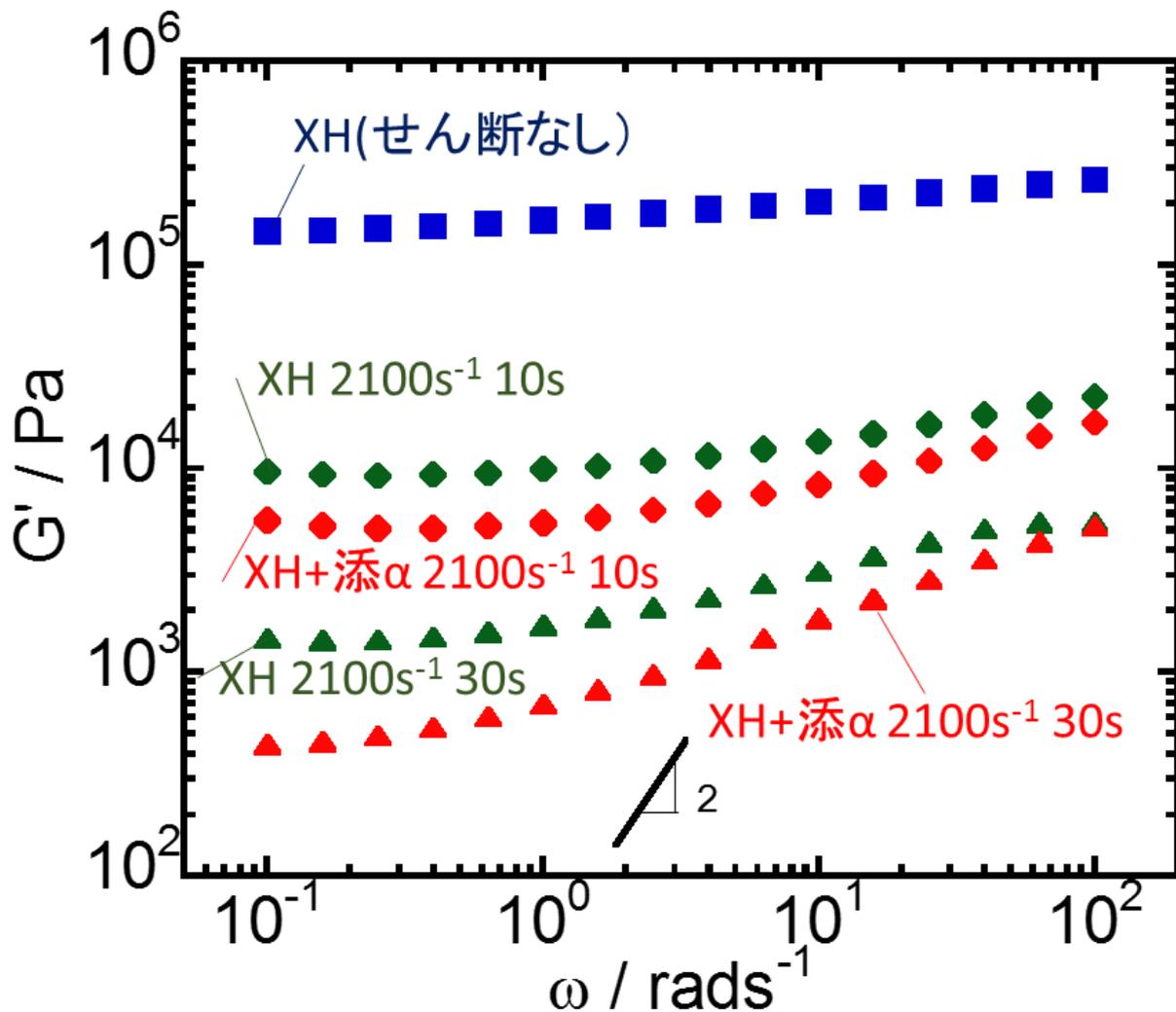


図6 高せん断処理したXH、XH+添 α (15wt%)の200℃における動的粘弾性結果

○XH+添加剤（添A, 添B, 添C, 添D）

シラン架橋PEは、架橋部がシロキサン結合と呼ばれるケイ素と酸素が結合したものである。この結合は、PEを構成している炭素-炭素結合に比べて、結合エネルギーが1.25倍大きい。すなわち、架橋部を高せん断で切断する際、炭素-炭素結合よりもシラン架橋のほうが切れにくい。したがって、シラン架橋PEは可塑化が難しい。

シラン架橋を切断するため検討されている方法として超臨界アルコールを用いる方法がある。シロキサン結合はアルコールによって切断できることがシリカゲルの溶解に関する研究で知られている。しかし、その方法は高温、高压の状態にするための昇圧装置、アルコールを注入後に回収するための大がかりな装置を要する。メタノールなどの分子量の小さなアルコールは液体状態では反応性が乏しい。またPEなど高分子への親和性も低いことから、前述のような超臨界状態にする必要がある。そこで我々は比較的分子量が大きい添加剤を用いることにした。

XHに添加剤4種をそれぞれ100gに対して0.01molずつドライブレンドしてせん断速度 2100s^{-1} 、せん断時間30sで高せん断実験を行った。動的粘弾性結果を図7に示す。XHの高せん断処理と比較すると、添加剤A~Dを添加すると、さらに G' が低下することが明らかとなった。

前項の添αの添加でも G' の低下がみられた。ただ、今回使用した添加剤のようなXHより粘度の低い成分であれば何でも効果がある訳ではない。XHにMFR=2.5の添Eを15wt%添加して高せん断処理をした結果を図8に示す。せん断速度 700s^{-1} 、せん断時間30sで高せん断実験を行った。 G' は低周波数領域ではほぼ変わらず、周波数依存もみられなかった。処理品の外観は粉状であり、可塑化されたとは言い難い。つまり、ここでの添加剤A~Dの添加は結合エネルギーの高いシロキサン結合部を切断したことが可塑化につながったと言える。

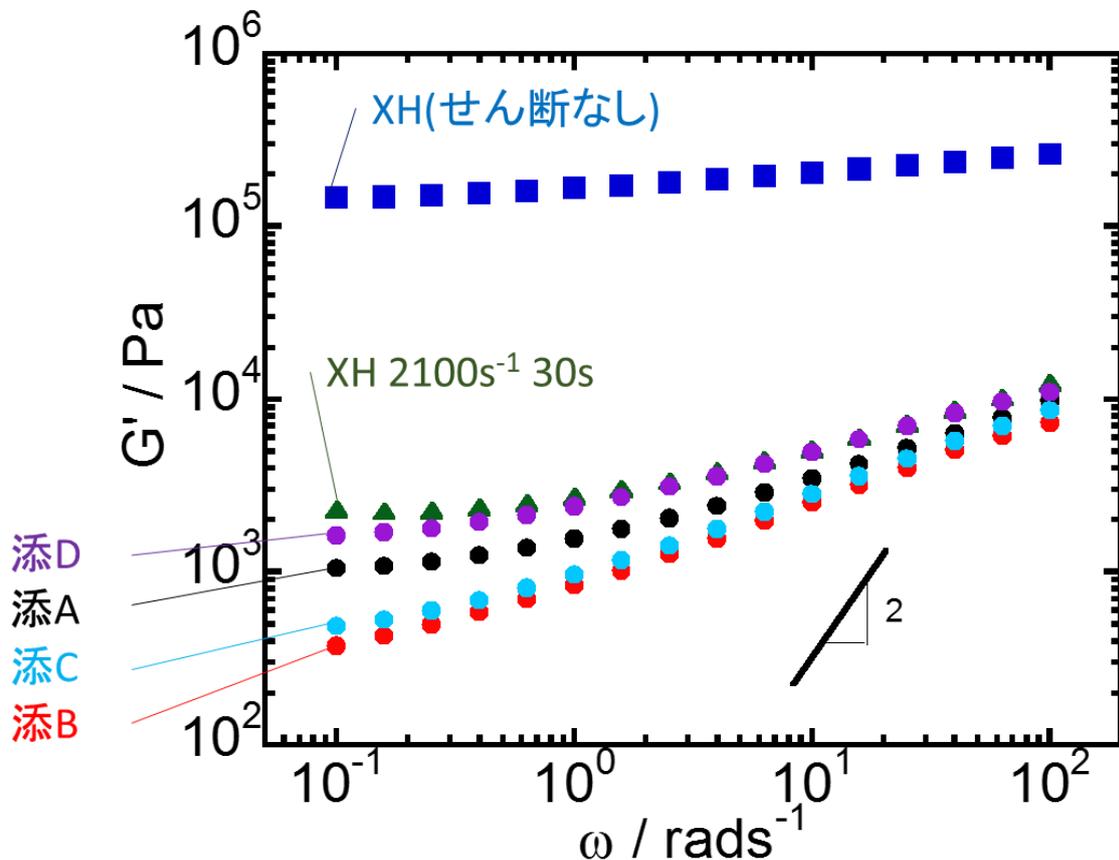


図7 XH、XH+添A~Dにおける高せん断処理後の貯蔵弾性率G

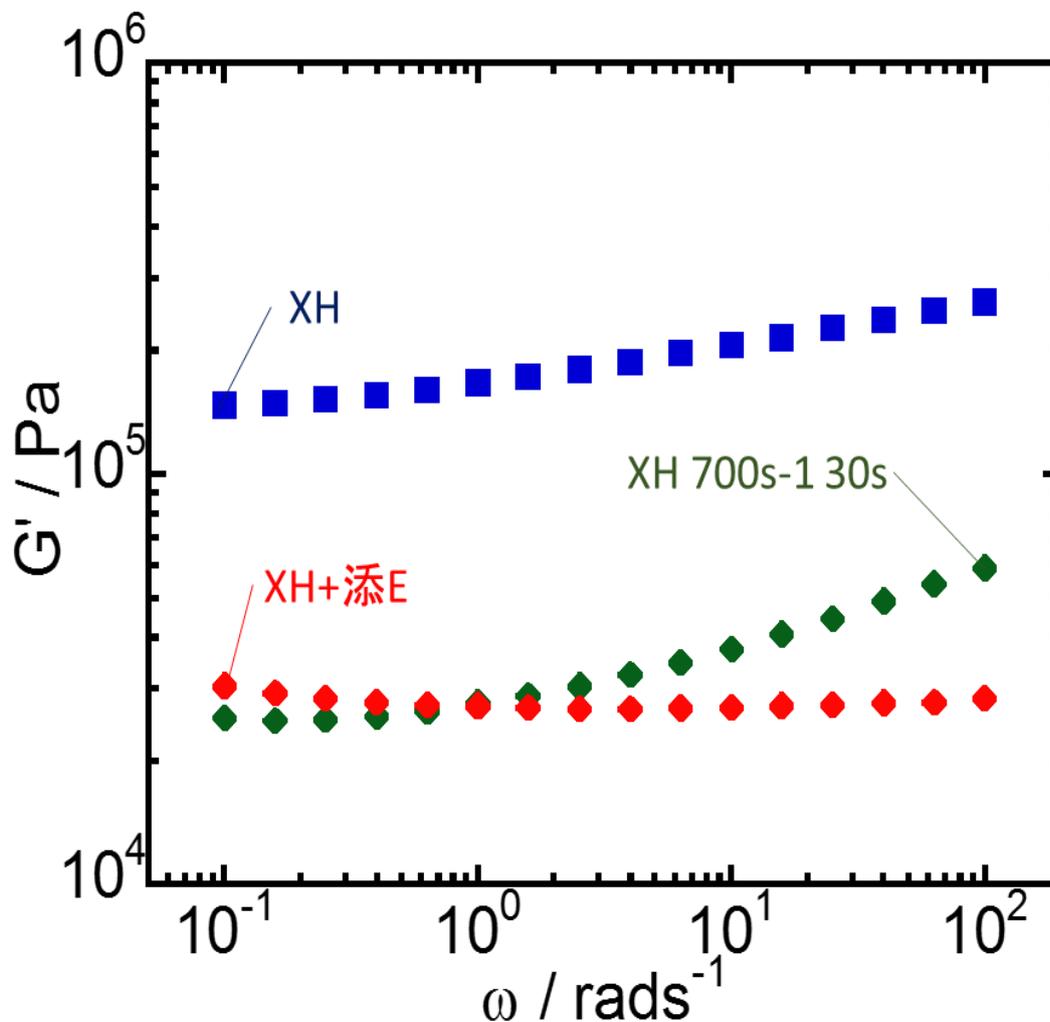


図8 XH、XH+添Eにおける高せん断処理後の貯蔵弾性率 G'

架橋点が減少し、どの程度可塑化が進んだか判断するため、 $\omega=0.1, 0.158, 0.251\text{rads}^{-1}$ における傾き n を次式で定義する。

$$G' \sim \omega^n \tag{1}$$

架橋体では $n=0$ となり、可塑化されると、低周波数領域において図3のマクスウェルモデルでみられたように $n=2$ となる。この値に近づいた方がより可塑化されていることになる。低周波数側でのプロット3点の傾き n で比較すると、高せん断のみの場合に比べて n の大きさは添B>添C>添D>添Aの順であった。このことから、シロキサン結合を直接切断しているものと考えられる。(図13. 低周波領域での G' 傾き を参照。)

○XH+添 α + (添A~D)

XH+添 α 15wt%添加し、添加剤 A~D をそれぞれ 100g に対して 0.01mol ずつドライブレンドしてせん断速度 2100s^{-1} 、せん断時間 30s で高せん断実験を行った。動的粘弾性結果を図 9 に示す。

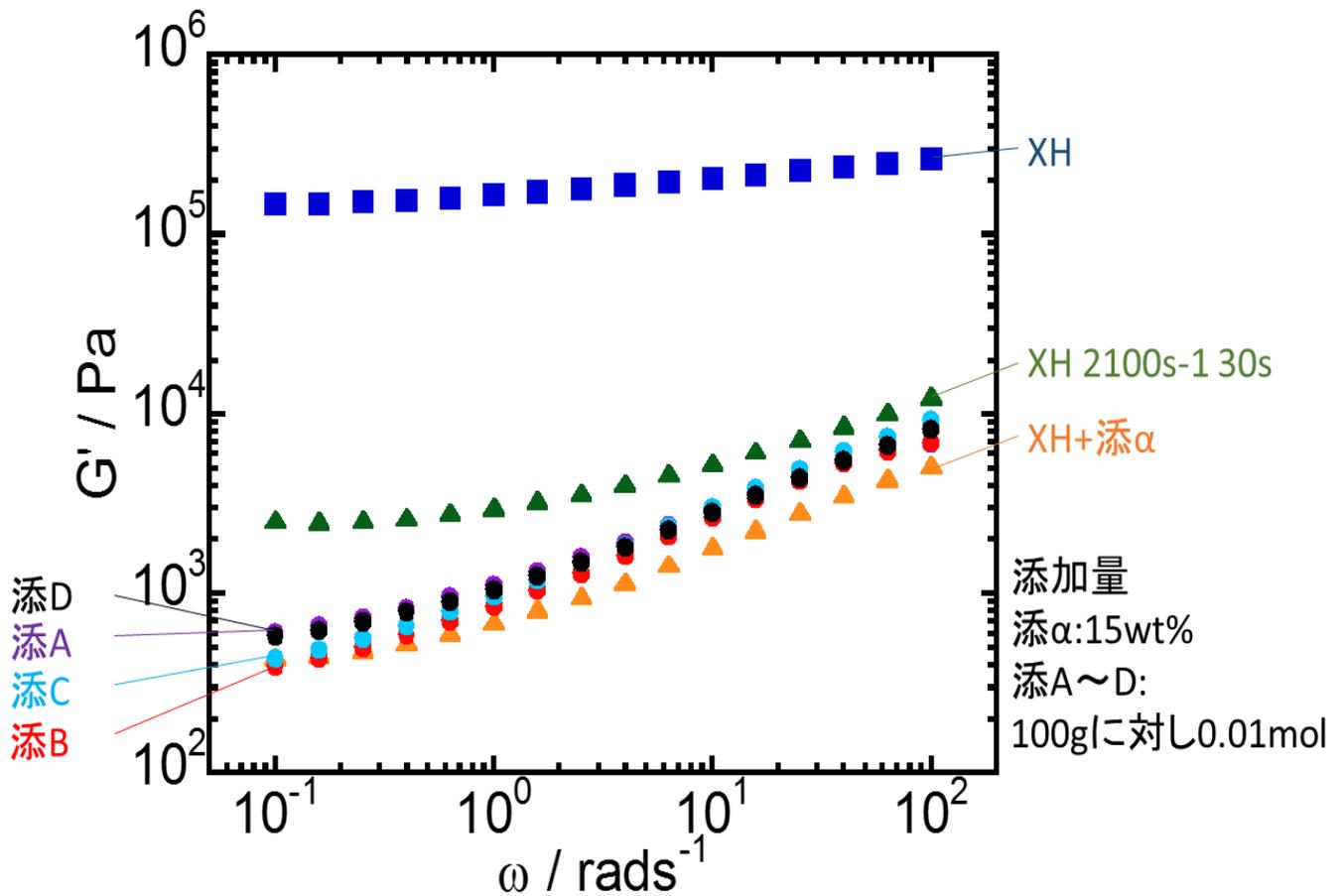


図 9 XH (せん断なし)、XH+添 α +添A~D (せん断) における高せん断処理後の貯蔵弾性率 G'

○ゲル分率と架橋点間分子量 M_x

高せん断実験をして得た試料から約 100mg 切り取り、JIS3005 に準拠して 120°C のキシレン中で 24 時間抽出した。その後、80°C で 4 時間真空乾燥し、抽出乾燥後の重量と抽出前の重量比から次式を用いてゲル分率を計算した。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{乾燥後重量} / \text{抽出前重量}) \times 100 \quad (2)$$

架橋体について測定した貯蔵弾性率を G_g ($\omega = 0.1 \text{ rad s}^{-1}$)、密度を ($\rho = 0.92 \text{ g/cm}^3$)、気体定数を ($R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、測定温度を ($T = 200^\circ\text{C}$) で次式を用いて架橋点間分子量 M_x は次式で与えられる。

$$M_x = \frac{\rho RT}{G_g} \quad (3)$$

未処理 (せん断なし) XH および高せん断、添加剤 A~D を添加しせん断処理した XH のゲル分率と架橋点間分子量を図 10 に示す。架橋点間分子量 M_x のイメージを図 11 に示す。

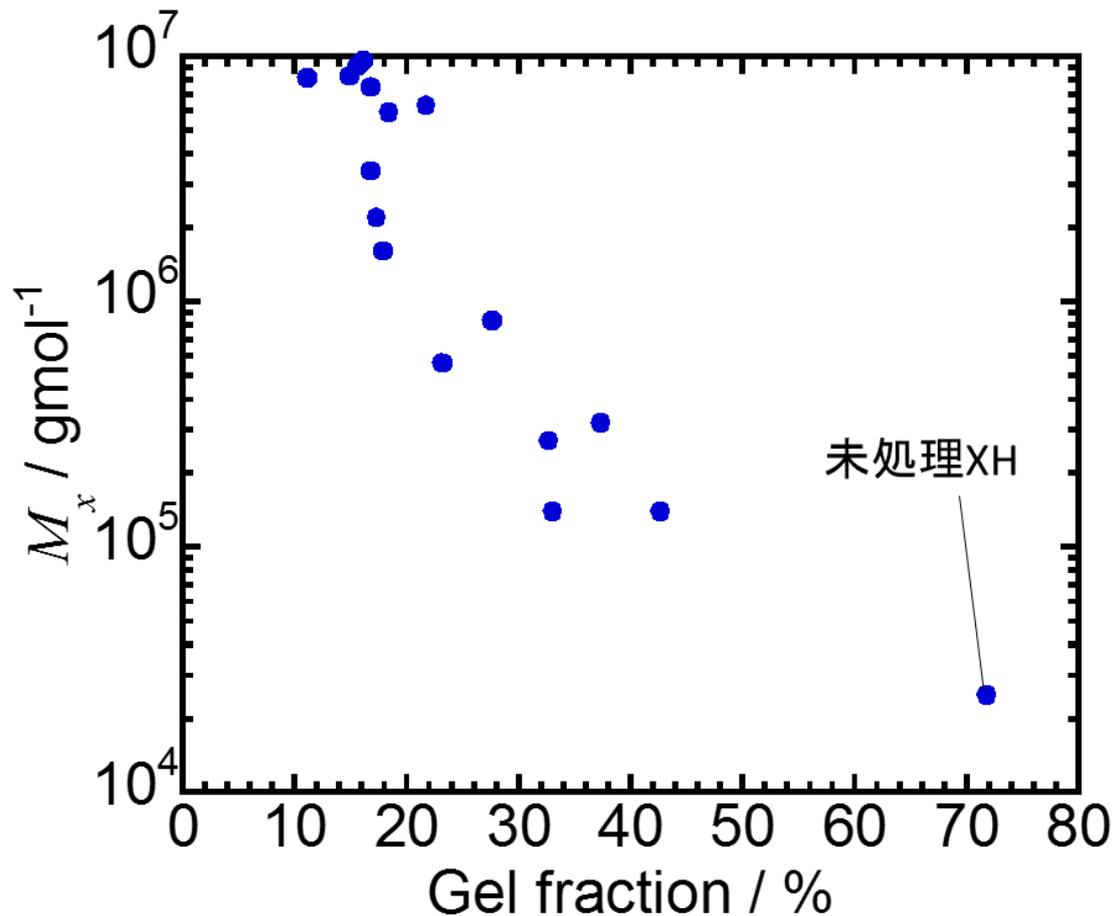


図 10 未処理 XH および高せん断、添加剤 A~D を添加しせん断処理した XH のゲル分率と架橋点間分子量

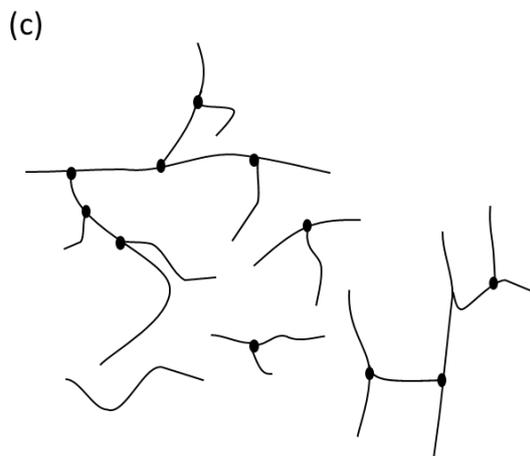
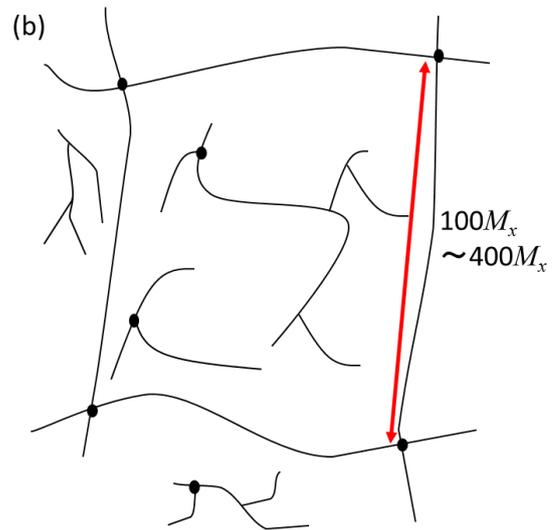
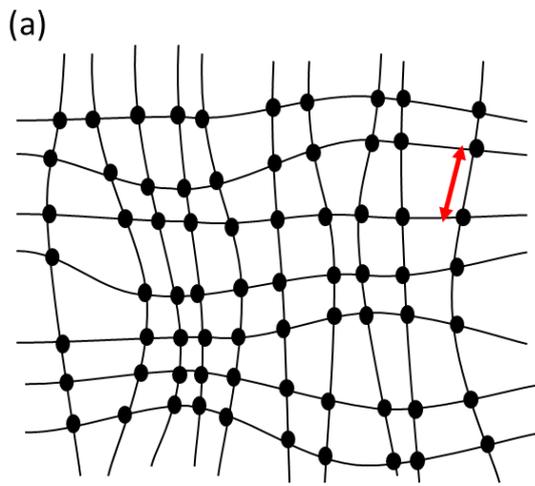


図 11

(a) 未処理、

(b) 高せん断処理

(c) 高せん断+添加剤による架橋点間
分子量の変化の模式図

○架橋点間分子量 M_x と低周波数領域における G' の傾き n

M_x をまとめたグラフを図12に示す。未処理XHおよび高せん断傾き n をまとめたグラフを図13に示す。高せん断のみの場合、 M_x は約50倍増加した。添加剤を混ぜて高せん断を行った場合、高せん断のみの M_x から、添 α は約6倍、添Aは約2倍、添Bは約7倍、添Cは約5倍、添Dは約1.5倍増加した。また、添 α と添A[~]Dの二つを混ぜて高せん断を行った場合、高せん断のみの M_x から、添 α +添Aは約4倍、添 α +添Bは約6.5倍、添 α +添Cは約6倍、添 α +添Dは約4.5倍増加した。

XHに高せん断処理を行うと、 M_x が増加し、 n がやや低下した。つまり、高せん断によって分子鎖が切断されて架橋点が広がっているが、依然として架橋構造を維持しており（図9(b)参照）、可塑化には至っていないことを意味している。添 α を添加するとせん断時間30sの場合 M_x が増加し、 n が上昇した。そのため可塑化が比較的進んでいる。添加剤A[~]Dを添加すると M_x が増加し、 n が上昇した。添B、添Cが特に n が上昇した。このことから架橋セグメント間の分子量が増え、架橋部であるシロキサン結合を切断したために周波数依存性がみられたと考えられる。

よって添Bを添加し高せん断を行うことが、XHの熱可塑化に適した方法であると言える。

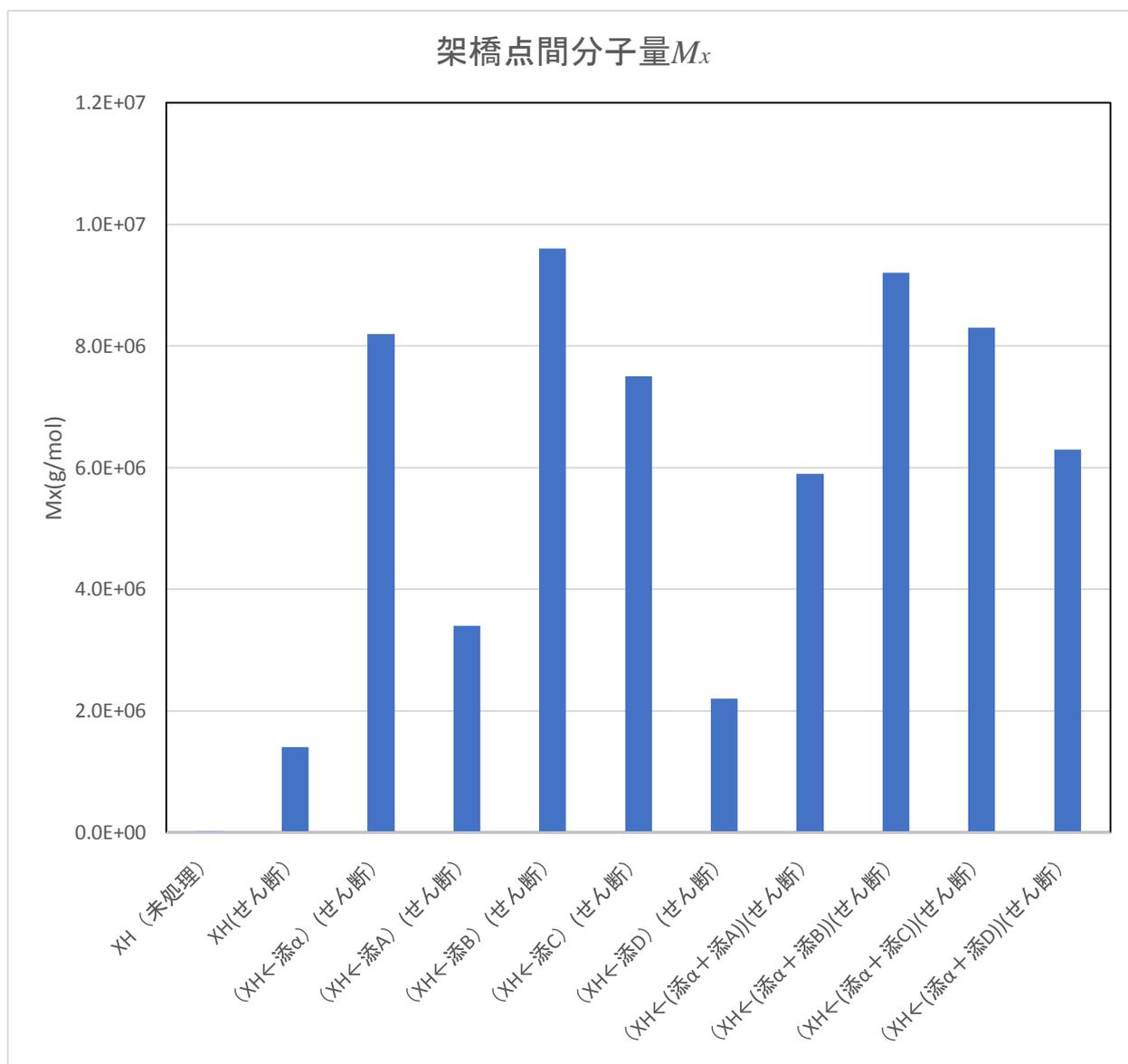


図12 高せん断、XH+添 α 、XH+添A[~]Dの架橋点間分子量 M_x
(せん断速度 2100s、せん断時間 30s、せん断温度 300°C)

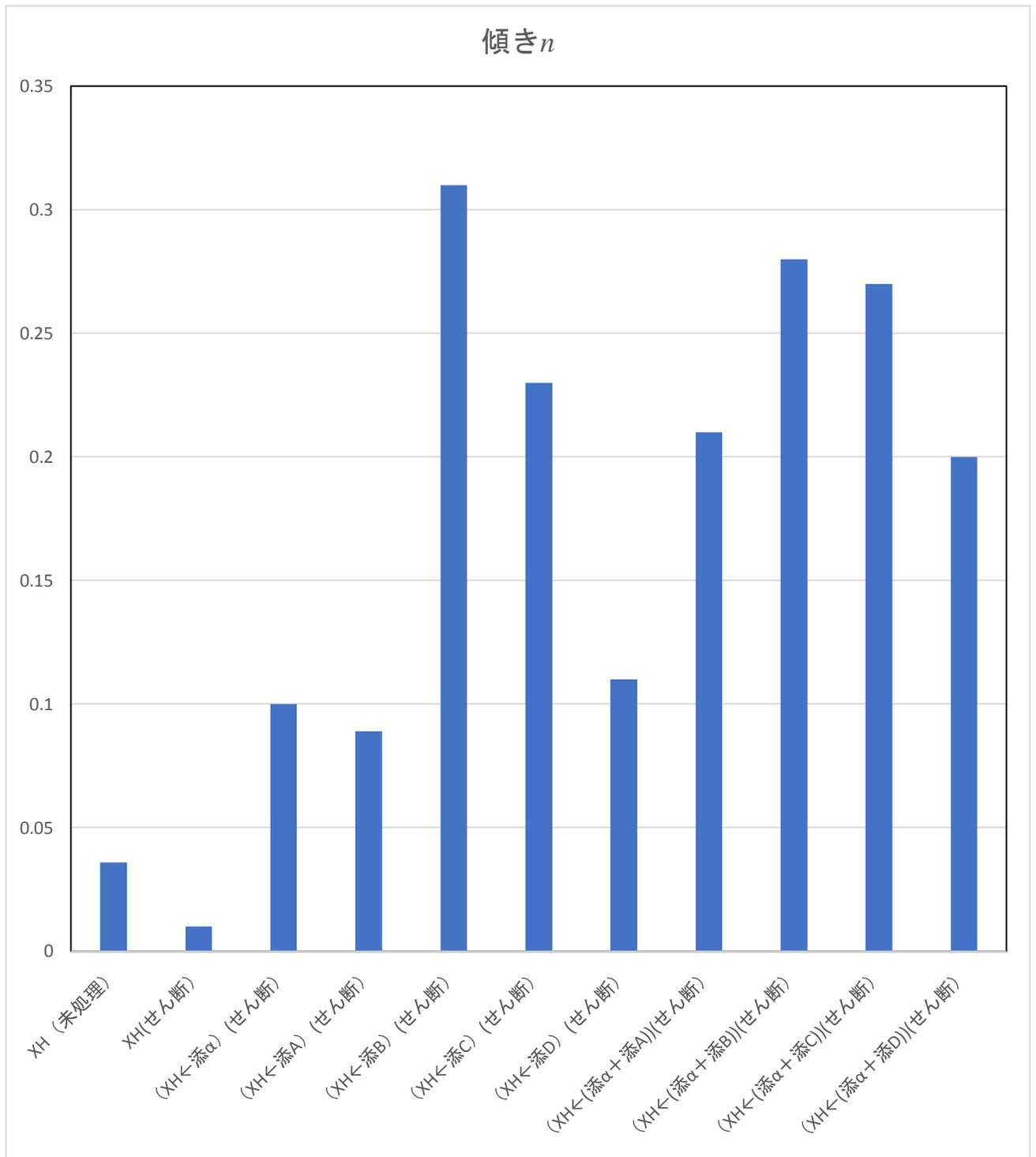


図 13 低周波数領域での G' の傾き n
 (せん断速度 2100s、せん断時間 30s、せん断温度 300°C)

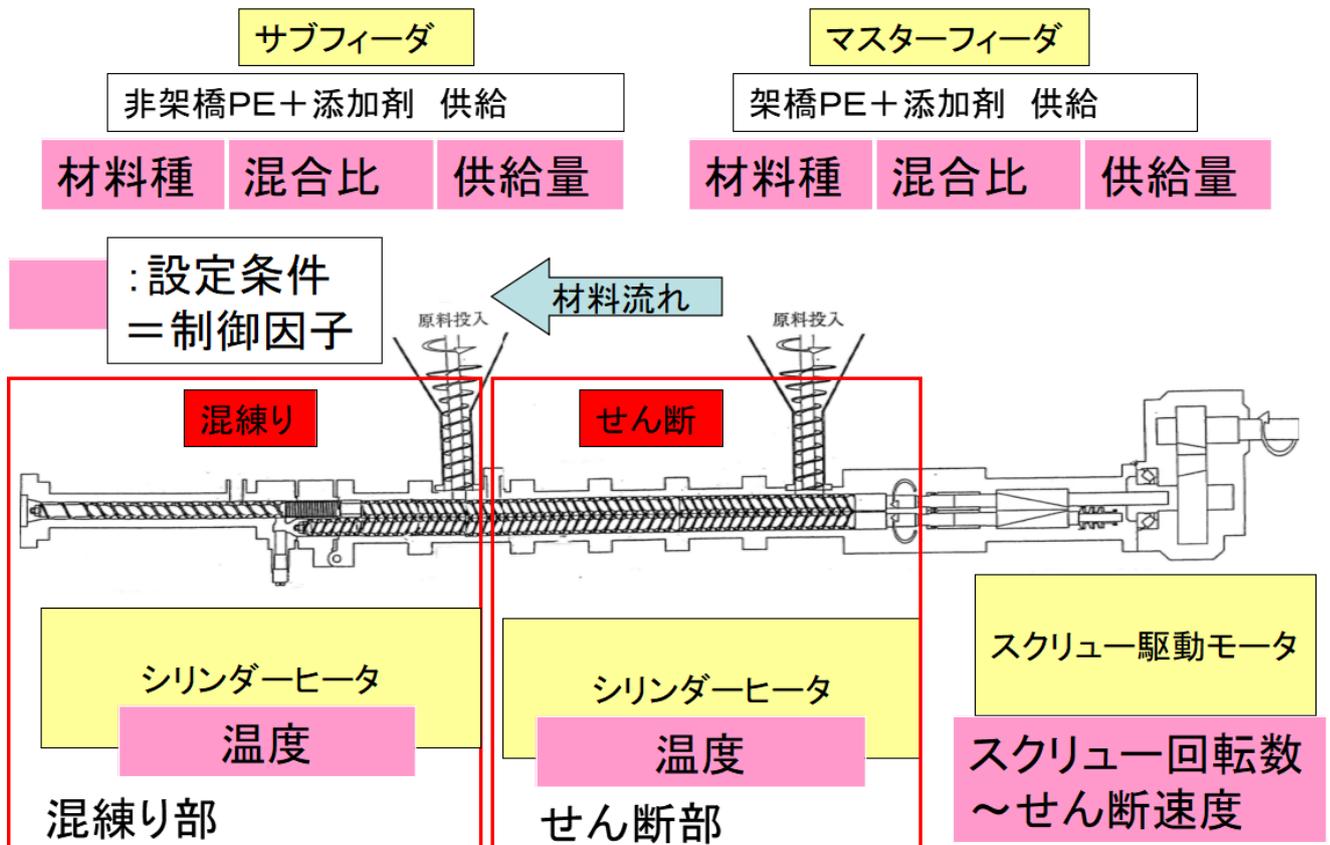
■ 工場実験 (株オオハシ)

2-2-4 2軸押出機の導入 (サブテーマ① 2軸押出機の導入)

架橋高密度PEの熱可塑化を行うためには、高温(300℃以上)かつ高いせん断応力の環境下で混練を行い、適切なタイミングで添加剤の添加が必要である。また、リサイクルPEの低コスト製造を実現するため、架橋PEの熱可塑化と非架橋PEとの混練を一工程で行う必要がある。

しかし、市販の2軸押出機ではこれらの条件を満たす構造を有していないため、市販の2軸押出機をベースに「スクリー形状・長さ」「加熱構造」「モーター回転数」を選択が可能であり、「PE」や「添加剤」の投入場所を複数設定して適切な位置を決定できる構造を持つ独自の装置を装置メーカーと検討を重ね開発し、導入した。

その概略構造を下図に示す。



マスターフィーダからは架橋PE (XH、XL) と添加剤を投入し、300℃~400℃の高温かつ 3000~4000S⁻¹ 程度の高せん断速度で架橋PEの熱可塑化を、サブフィーダからは非架橋PE (HD、LD) と添加剤を投入し熱可塑化した架橋PEとの混練を行い、リサイクルPEの物性調整を行う。

リサイクルPEの開発を行う際の2軸押出機の制御因子は下表の通り。

装置制御因子			材料制御因子	
2軸スクリー回転数=せん断速度			マスターフィーダ投入材料種: 混合比	
シリンダー温度	せん断部	C1~C4		供給量
	混練り部	C4~C8	サブフィーダ投入材料種: 混合比	
ヘッド温度	ダイス部			供給量

2-2-5 2軸押出実験 (サブテーマ② 熱可塑性化条件の最適化

サブテーマ③ リサイクルPE物性値のデータベース化)

○実験概観

実験タイプ	記号	実験結果概要
押出機検収試験	S	当開発の目的に適う押出機であることを確認した。
XH 単独	A	押出機温度、せん断速度、材料供給量の条件を大幅に振ったが、ゲル分率の各パラメータへの依存性は確認できなかった。さらには、どの実験においても、固体摩擦に依る発熱から多量に発煙した。このため、XH に関しては、材料供給方法の改善が必要と判断した。(C, D 参照)
XL 単独	B	ゲル分率の押出機温度、せん断速度、材料供給量への依存性が確認でき、さらに XL 単独でも目的の30%以下のゲル分率が得られた。
XH+添α 混合	C	僅かな添α混合で、ゲル分率低減が得られた。さらに、固体摩擦に拠る発熱が低減し、発煙を大幅に低減できた。ただし、目的のゲル分率30%以下までには至らなかった。
XL+添β 混合	D	XL 単独でも十分な低減が得られるため、添β混合の効果は僅かであった。
(XH+添α)+ (HD+LD) 混合	E	目的のゲル分率10~20%、効果率0.6が得られ、ペレット成型が可能な押出ができた。

○A：XH（架橋高密度PE）単独

まず、材料単独で材料の制御因子に対するおおよその応答（ゲル分率）を見る実験を行った。
制御因子を

（材料供給量：30～150Kg/H

シリンダー温度（せん断部温度）250～350℃

せん断速度 2000～4000 S⁻¹）と大幅に振った。

しかし、下表①～③に示すように、ゲル分率のどの制御因子に対する依存性は確認できなかった。

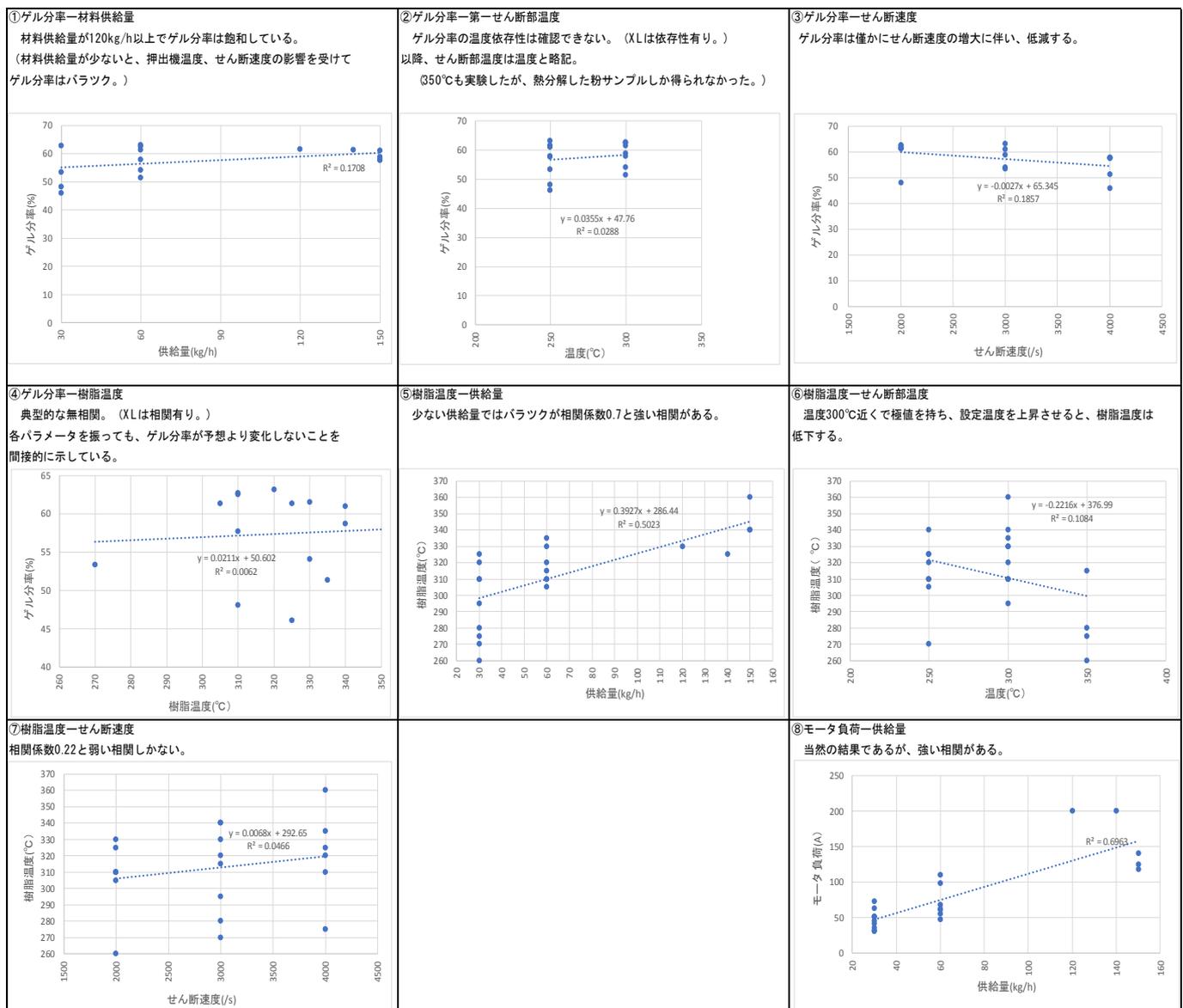
さらに、間接的な因子であるが、通常は相関があるべき樹脂温度に対するゲル分率への依存性が確認できなかった④。また、同様に相関あるはずの樹脂温度—せん断部温度間にも相関が見られない⑥。

これは、この実験が実験制御因子範囲外であることを意味している。（つまり、実験が成立していない。）

この一因は、どの実験においても、XH固体同士が直接摩擦し多量に発熱したため、熱可塑化を促進するせん断が行われなかったことに依ると考えられる。

なお、この固体摩擦に依る発熱は多量の発煙を伴う。

以上のことから、XHに関しては材料供給方法の改善又は添加剤が必要であると判断した。



○B : X L (架橋低密度PE) 単独

次に、XL (架橋低密度PE) 単独材料での実験を行った。

制御因子をXHと同様に大幅に振った。

その結果、下表が示すように、ゲル分率の供給量への依存性は確認できない①。

せん断部温度、せん断速度に対しては負の相関が見られる。

なお、当然、対象制御因子の裏の制御因子を固定(一定にする)と相関は強まる。(②→⑧参照)

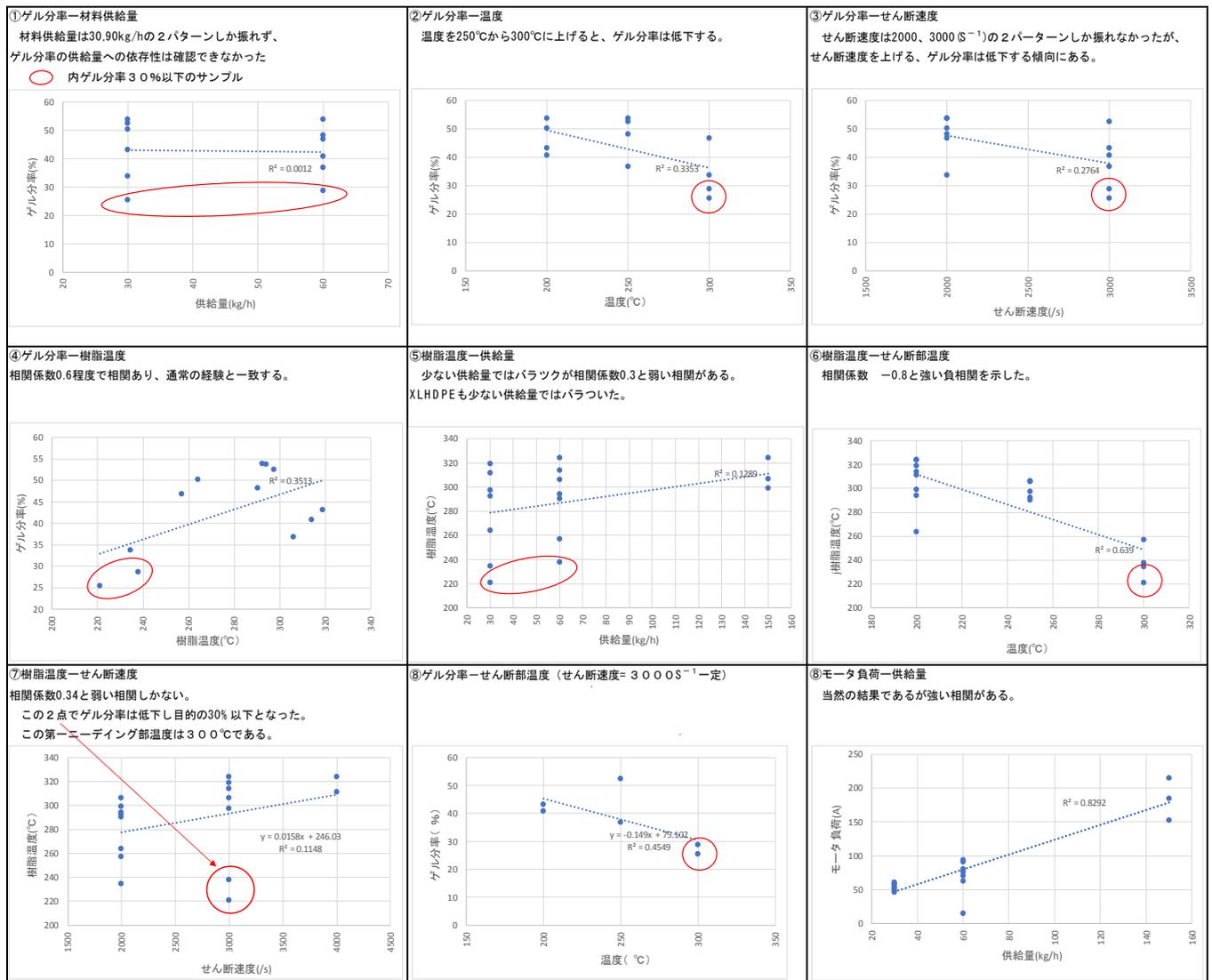
樹脂温度に対するゲル分率への相関が確認できる④。また、同様に相関あるはずの樹脂温度—せん断部温度間にも負の強い相関が見られる⑥。

これは、この実験が実験制御因子範囲内で行われていること意味している。(実験が成立している)

ここで注目すべきは、せん断部の設定温度を上げると、樹脂温度が低下し、ゲル分率も低下することである。

せん断部の温度を上げると、固体同士の摩擦による急速な温度上昇が回避され、せん断が熱可塑化に有効に作用していると推察される。

逆に言うと、せん断部の温度を下げると、材料の固体同士の摩擦が発生し、多量の発熱・発煙を伴い樹脂温度が上昇し、さらには熱可塑化が進行しないと推察される。



○C : XH (架橋高密度PE) + 添α混合

XH単独では固体摩擦による発熱が大きく、ゲル分率の各制御因子の依存性が確認できず、実験が成立しなかったため、今回の実験ではXHに添加剤αを僅かに混合し、混合重量比率を(10:0.5、10:1、10:1.5)、および供給量を振った。

なおこの際、せん断部温度=300℃、せん断速度=3000S⁻¹と一定とした。

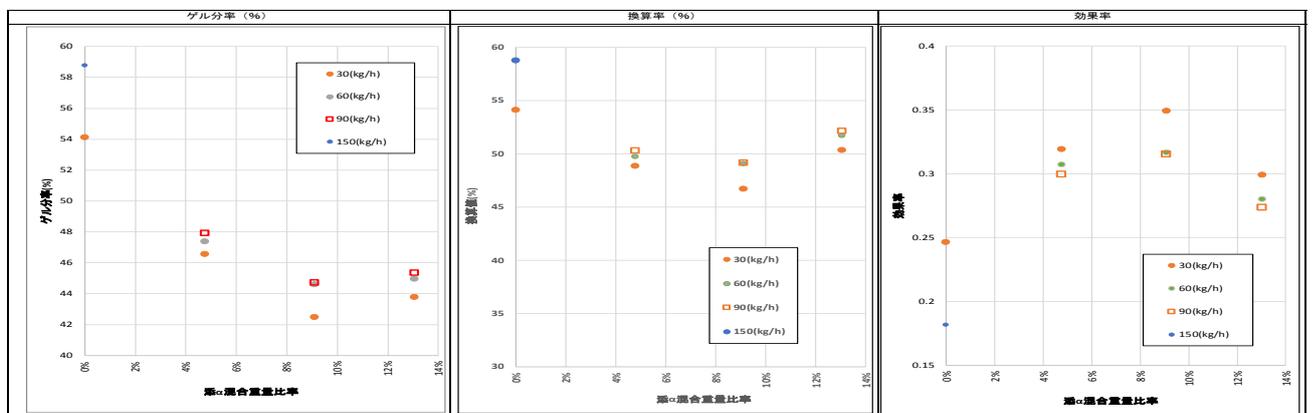
この結果、固体摩擦による発熱が低減され、発煙も抑制された。

このメカニズムは特定できないが、添αが熔融し、XH表面に濡れわたり、XH同士の固体摩擦を緩和し発熱を抑制したためと推定される。

そして、ゲル分率は添αを混合しないものに対して、10%程度以上低下し熱可塑化できたが、開発目標数値のゲル分率30%以下、効果率0.5以上を達成することはできなかった。

なお、架橋PEに添αを混合する場合、実測ゲル分率では、実質のゲルの低下を評価できないため、換算値、効果率を評価した。(換算値、効果率は用語説明を参照)

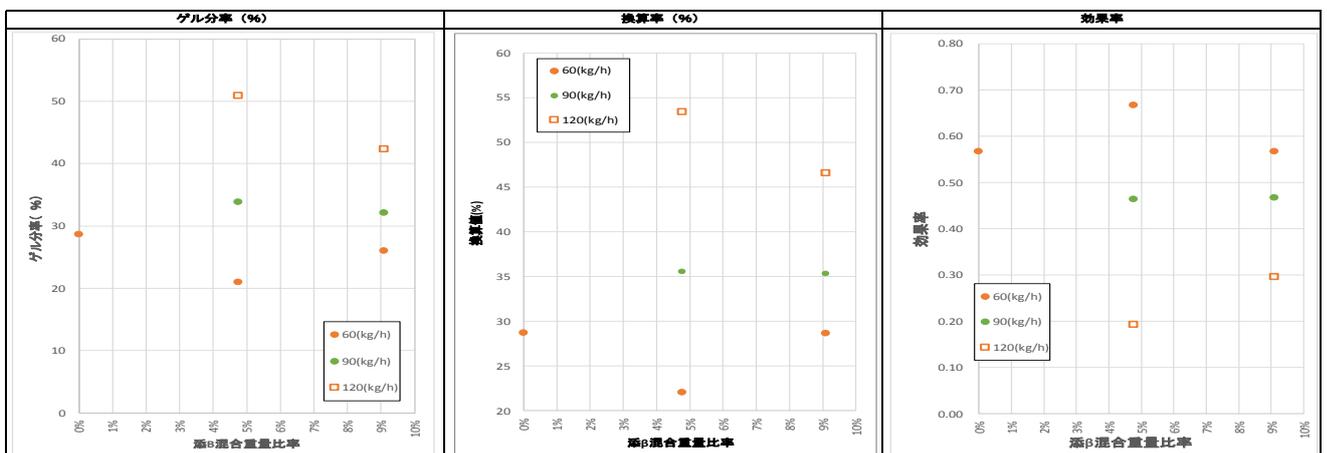
これによると、添α混合重量比率(10:1)で熱可塑化効果は最大となったが、他の混合率と期待したほどの差がないと判断し、以降添α混合重量比率(10:0.5)を採用し、以降、実験することとした。



○D : XL (架橋低密度PE) + 添β混合

XHの添α混合と比較するため、次に、XLに添加剤βを僅かに混合し、混合比率を(10:0.5、10:1)、全供給量を振った。

XLは添βを混合しなくても、せん断を行えばゲル分率30%以下、効果率0.5以上となる。このため、添β混合の熱可塑化効果はXHほどではない。また、XHにおいては、材料供給量依存性は僅かであったが、XLは依存性が大きく、供給量を増やすと、ゲル分率が大幅に増大してしまう。



○E : (XH+添α) マスターフィーダ投入+ (HD+LD) サブフィーダ投入

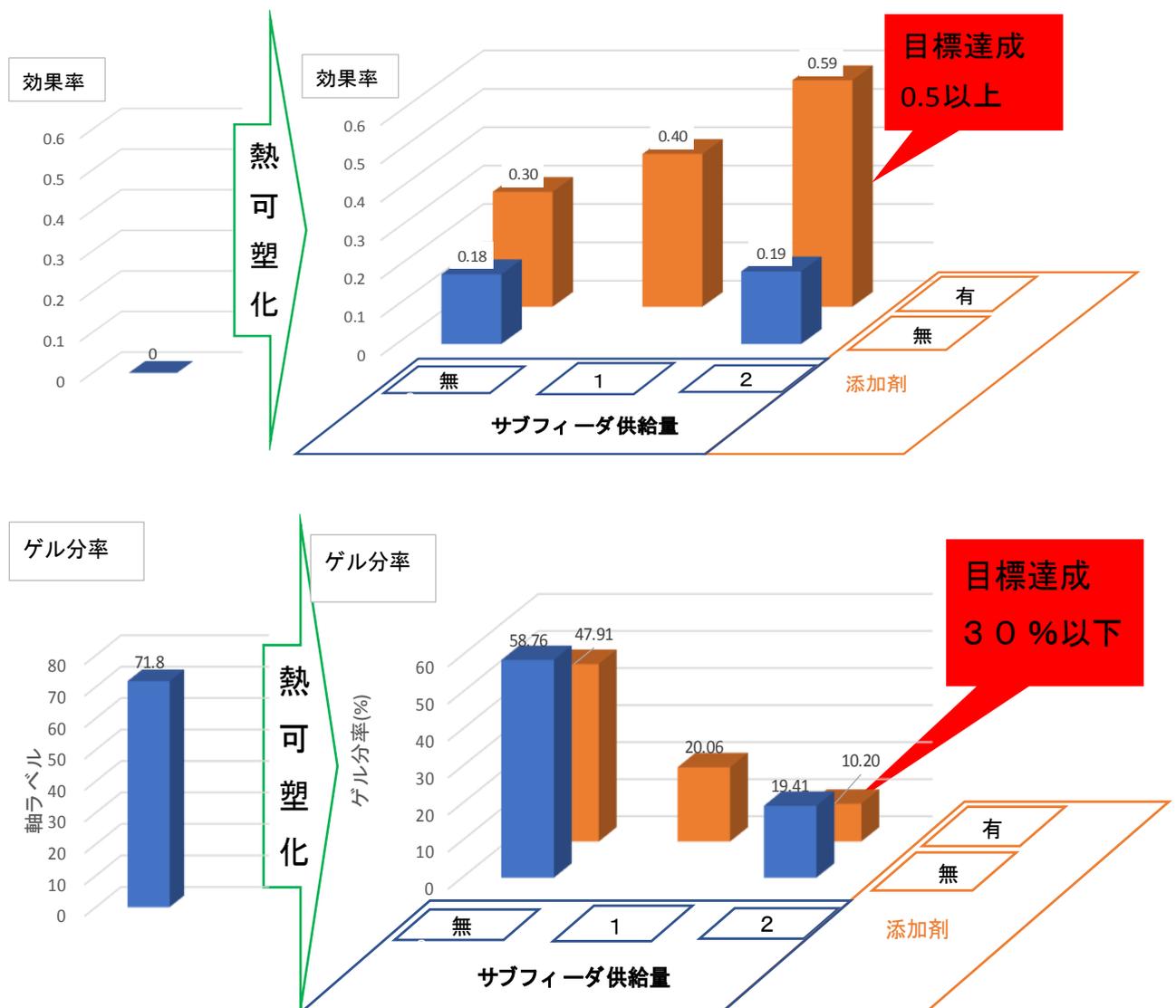
従来行われた開発・研究の報告（例えば古河電工報告*1）においても、XH（架橋高密度PE）の熱可塑性の難しさが報じられているが、当開発においても熱可塑性の困難さを極めていた。特に、当開発の数値目標として掲げた効果率は目標0.5をかなり下回る（良くても0.35程度）値しか得られなかった。

そこで、マスターフィーダに(XH+添α)、さらに当開発で導入した2軸押出機に具備したサブフィーダから(HD+LD)の投入を試みたところ、飛躍的に効果率が改善し、目標の0.5以上が達成できた。その様子を下図に示す。

マスターフィーダ投入材料をXH単独（添加剤なし）の場合、サブフィーダから非架橋PEをXHの2倍投入しても、効果率は改善しない。ところが、○C：で述べたように、XHに僅か重量比5%の添αを混合しマスターフィーダから投入すると、効果率は0.18→0.3に改善し、さらにサブフィーダから(HD+LD)をXHの1倍、2倍と投入すると、効果率は0.4→0.59と改善し、目標の0.5以上を達成することができた。

以上のように、マスターフィーダ投入材料の架橋高密度PEと僅かな量の添αの混合化は効果率改善に支配的な効果をもたらした。

*1 NEDO H12~13年度 産業技術実用化開発助成事業採択「架橋ポリエチレンの熱可塑性による高品位マテリアルリサイクル技術開発」



2-3 リサイクル製品の開発 (サブテーマ④) 量産を見越した生産性の把握
及びコストダウンへの対応)

2-3-1 プレス成型品

○ 防護板試作 (株オオハシ)

防護板の剛性および耐熱性向上を狙い、リサイクルPE材料は、架橋高密度PEが主剤で、また熱可塑性効果率が大きいNo. 69をリサイクルPEデータベースの中からを選択した。

この材料のデータベースの一部を下に示す。

No	設定条件=制御因子													ゲル分率			改善評価	
	せん断	せん断部						混練り部						サンプル 実測値	換算値	重み 計算値	計算値- 実測値=差	差/計算値 =効果率
	速度	材料混合重量比率				マスターフィーダー	シリンダー温度(°C)		材料混合重量比率		サブフィーダー	シリンダー温度(°C)						
	(/sec)	XH	XL	添α	添β	(kg/H)	材料供給部	第1混練り部	HD	LD	(kg/H)	第2混練り部	ダイス	(%)		(%)		
69	3000	64.76%	30.48%	4.76%		90	300	300	70%	30%	180	220	200	9.29	29.26	22.22	12.93	0.58

この制御因子にて、防護板用リサイクルPE作成のため、2軸押出機でロングラン試作を行った。その結果を下表に示す。

No	設定条件=制御因子													ゲル分率			改善評価	
	せん断	せん断部						混練り部						サンプル 実測値	換算値	重み 計算値	計算値- 実測値=差	差/計算値 =効果率
	速度	材料混合重量比率				マスターフィーダー	シリンダー温度(°C)		材料混合比率		サブフィーダー	シリンダー温度(°C)						
	(/sec)	XH	XL	添α	添β	(kg/H)	材料供給部	第1混練り部	HD	LD	(kg/H)	第2混練り部	ダイス	(%)		(%)		
	3000	64.76%	30.48%	4.76%		90	300	300	70%	30%	180	220	200	9.96	31.37	22.22	12.26	0.55

ゲル分率、効果率とバラツキの範囲の値を示し、2軸押出工程の熱可塑性は再現性があると判断した。

なお、量産試作時には工程能力を把握し製品化に備える予定である。

防護板の性能評価を材料と製品に分け行った。結果を下表に示す。

リサイクルPE物性評価

	単位	平均	最大	最小	目標値	測定者
ゲル分率	%	9.96	10	9.92	<30	積水
効果率		0.55	0.55	0.55	>0.5	
引張強度	M Pa	18.44	18.5	18.33	>15	オオハシ
伸び	%	333	400	200	>200	



伸びの最小値は200%を示し、目標値下限であった。言うまでもないがばらつきを考慮すると、このままでは歩留まりを大きく劣化させるので、量産化に向けての改善、および工程能力の把握が急務である。

製品物性評価

	単位	開発品	現行品	開発品/現行品	測定者
仮ヤング率	M Pa	396	194	2.0	オオハシ
加熱変形 (JIS C 3005 100°C・20N)	%	2.3	3.2	0.72	JECTEC

JECTEC : 一般社団法人 電線総合技術センター

仮ヤング率は現行品の2倍程度の値を示し高剛性の防護板の製造が可能となった。

(仮ヤング率としたのは、測定器を所有していないため、防護板を短冊状に切断し、大変形曲げ試験を行い、ヤング率を推定したことによる。

量産時には、公認測定機関で実ヤング率を測定する。なお、実ヤング率はこの仮ヤング率より大きくなる。) また、加熱変形も現行品の70%程度となり、高耐熱性が実現できた。

本研究により開発したリサイクルPEを原料とすれば、剛性・耐熱性に関し、現行品より優れた防護板の製造が可能であることを確認した。

2-3-2 射出成型品

○ 電線カバー類（配電絶縁カバ）試作（㈱フジクラコンポーネンツ）

成型工程が射出成型であるので、成型時の流動性を考慮しリサイクルPE材料は、架橋低密度PEが主剤で、また熱可塑化効果率が大きいものをリサイクルPEデータベースの中からNo. 79を選択した。

この材料のデータベースの一部を下に示す。

No	設定条件=制御因子													ゲル分率		改善評価		
	せん断速度 (/sec)	せん断部						混練り部						サンプル 実測値	換算値	重み 計算値	計算値- 実測値=差	差/計算値 =効果率
		材料混合比率			マスタフィーダー	シリンダー温度(°C)		材料混合重量比率		サブフィーダー	シリンダー温度(°C)							
	XH	XL	添α	添β	(kg/H)	材料供給部	第1混練り部	HD	LD	(kg/H)	第2混練り部	ダイス	(%)	(%)				
79	3000		95.24%		4.76%	60	300	300		100%	100	220	220	8.1	22.68	23.64	15.54	0.66

フジクラコンポーネンツでの製品評価を示す。

-材料性能

- ・常温での引張強度・伸びは規格を満足するが、現行品に比し裕度が小さい。

-製品外観

- ・現行品と同等。

-成形品性能

- ・温度特性試験 (-20~80°C) にて、製品外観を確認し、現行品と同等であった（異常を生じなかった）。

以上、リサイクルPEを原料とする電線カバー成型品は品質規格を満足するが、現行品に比べ規格値裕度が少なく、リサイクルPEの改善が必要となっている。

○ 雨水貯留槽試作（秋田エコプラッシュ㈱）

成型工程が射出成型ではあるが、製品の高剛性・高耐熱化を狙い、リサイクルPE材料は、架橋高密度PEが主剤で、熱可塑化効果率が大きいデータベースNo. 69の一部を改変し、非架橋高：低密度PE配合比率を50：50とした69-改を使用。（69は配合比率70：30）

この材料のデータベースの一部を下に示す。

No	設定条件=制御因子													ゲル分率		改善評価		
	せん断速度 (/sec)	せん断部						混練り部						サンプル 実測値	換算値	重み 計算値	計算値- 実測値=差	差/計算値 =効果率
		材料混合重量比率			マスタフィーダー	シリンダー温度(°C)		材料混合重量比率		サブフィーダー	シリンダー温度(°C)							
	XH	XL	添α	添β	(kg/H)	材料供給部	第1混練り部	HD	LD	(kg/H)	第2混練り部	ダイス	(%)	(%)				
69-改	3000	64.76%	30.48%	4.76%		90	300	300	50%	50%	180	220	200	10.2	32.07	22.22	12.04	0.54

射出成型にあたってリサイクルPEの物性を調査したが、流動性が不足し、射出成型には不適と判断された。

架橋低密度PEの混合比率を増大する等の変更を行い、リサイクルPEの流動性を改善して行く。

2-3-3 コスト概算

今まで実験の実績から、原材料（廃PE）コスト、またリサイクルPEの生産能力を180kg/Hとして、労賃・動力コスト、管理費を見積もると、リサイクルPEの製造コストは約80円/kgとなる。これにより、リサイクルPEを市場へ100円/kgで供給することは十分に可能である。

最終章 全体総括

1. サポイン3年間の研究・開発成果

■ 架橋高密度ポリエチレンの熱可塑化技術を開発

当研究により、従来困難とされていた、架橋高密度ポリエチレンの熱可塑化技術が開発でき、低コストでリサイクルPEを市場に供給することが可能になった。

■ 熱可塑化ポリエチレンを原料とする製品の開発

当研究で製品化の目標とした、防護板は、現状品より性能上優位な特性を有していて、商品化の目途付けができた。

電線カバー、雨水貯留槽に関しては、引き続きリサイクルPEの改善をして行く。

2. 今後の研究・開発課題・事業化展開

○ リサイクルPE

・添加剤A[^]Dの工場実験

山形大学のLAB実験により、添加剤として添A[^]Dが有効であるという新たな知見が得られた。

サポインで導入した2軸押出機で実験を行い、工場実験規模での有効性を確認したい。

・基礎物性（強度、伸び、ゲル分率等）の統計的把握

量産化にあたり工程能力が把握できるように、基礎物性の記述統計値を採る。

・一般物性 {力学物性（弾性率、粘弾性、MI・・・）熱特性（耐熱性、熱伝導率、熱膨張・・・）

化学特性（耐油性、耐水性・・・）電気特性（絶縁性、誘電率・・・）等}

製品特性に応じて要請される物性を調査して行く。

・原料調達先の確保

現状でも、安定した品質の廃PEの調達先は確保しているが、将来の量の増大に備えてさらに多くの調達先を確保するため、関連企業と交渉を行っている。

・生産体制

事業化（量産化）に当たり

-付帯設備の増強を計画中（①材料混合装置、②材料自動供給装置）

-労働力 1~2名増強する。

・製法の権利化

製法を特許化するため、請求内容に関し弁理士と詰めている。

○ リサイクルPEを原料とする製品開発

一部製品（防護板）については、商品化の目途付けができ、量産開発・試作を行っている。

電線カバー、雨水貯留槽については、リサイクルPEの改善を行い、商品化の目途付けをするが、同時に、リサイクルPEの用途開発を行い他製品への適用も検討して行く。

以上、サポインとしての開発は終了するが、リサイクルPEおよびその製品開発は続行し、より多くの廃PEのマテリアルリサイクル化を実現したい。

それにより

■ 環境にやさしい社会づくりに貢献

して行きたい。