

循環型社会の実現に貢献する 樹脂材料・プロセス技術

Green and Sustainable Polymer Materials and Processes

香川 博之

Kagawa Hiroyuki

柴田 勝司

Shibata Katsuji

小山 直之

Koyama Naoyuki

後藤 敏晴

Goto Toshiharu

松尾 俊明

Matsuo Toshiaki

北條 房郎

Hojo Fusao

日立グループは、再生可能な炭素源である植物を利用した樹脂材料や、代表的な植物由来樹脂であるポリ乳酸の製造プロセスを開発している。また、従来は困難であった、樹脂と金属・無機材料との複合材料から各種構成要素を分離回収する技術、低エネルギーで架橋型樹脂材料をリサイクルする技術も開発している。これらの環境に配慮した新たな樹脂材料技術の創生により、持続可能な循環型社会の実現をめざしている。

1. はじめに

近年、温室効果ガスの排出抑制による地球温暖化防止や、資源の有効利用による循環型社会の構築が求められている。温室効果ガス排出量の約90%を占めるCO₂は、石油、石炭などの化石資源由来である。さまざまな製品の構成部材として広く利用されている樹脂材料は、炭素が主たる構成元素であるため、再生可能な非化石資源である植物を炭素源とした樹脂材料の開発が盛んに進められている。また、樹脂やその複合材料においても、リユース、リサイクルなどの循環利用技術が求められている。

ここでは、循環型社会の実現に貢献する樹脂材料・プロセス技術として、日立グループが開発した、植物資源を利用した樹脂材料とその製造プロセス技術、従来は再利用が困難であった樹脂複合材料、および架橋型樹脂のリサイクル技術について述べる。

2. バイオマス由来樹脂・製造プロセス技術

木くずや家畜排せつ物などの、動植物から生まれた再生可能な有機性資源のことをバイオマスと言う¹⁾。中でも、未利用の植物は、化石資源に代わる再生可能な炭素源として注目されている。

ここでは、木質バイオマス中に含まれるリグニンを主原料とした熱硬化性樹脂と、代表的なバイオマス由来樹脂で

あるポリ乳酸の製造プロセスについて述べる。

2.1 リグニンを利用した熱硬化性樹脂材料

木質バイオマスに含まれるリグニンは、いわゆるポリフェノール構造を有するフェノール樹脂の一種であり、セルロースなどと互いに絡み合って木材を構成している。このリグニンを、比較的簡便なプロセスである水蒸気爆砕法（以下、爆砕法と記す。）によって木質バイオマスから分離した。爆砕法は、高温・高圧の水蒸気によって短時間で木材をセルロースやリグニンに分離すると同時に、リグニンを低分子量化することで、有機溶剤に可溶なリグニンを得られるという特徴を有している。爆砕法で得られたリグニンは分子内に多数のフェノール性水酸基を有することから、電機電子機器などに多く用いられている熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の硬化剤や、複数の反応性部位を有するフェノール樹脂としても利用できる。この熱硬化性樹脂には、強度、耐熱性、絶縁性、難燃性などに加え、易加工性も要求される。

リグニンを用いて試作したエポキシ樹脂成形体のガラス転移温度は198℃と、石油由来のフェノール樹脂を用いた樹脂成形体のそれ（150℃）よりも高く、曲げ強度も高いことを見いだした。一方、絶縁性や熱膨張率は同等であった。また、非ハロゲン系の難燃剤である水酸化アルミニウムを添加することで、一般的な電子材料が必要とするV-0相当の難燃性を達成した。さらに、リグニンを利用して試作したリグニン・フェノール樹脂成形体は250℃以上の熱変形温度（荷重1.8 MPa, JIS K6911）を示し、自動車の電装品に使用されているエンジニアリングプラスチック（熱変形温度210℃）以上の高耐熱性を達成した。これらの特徴は、爆砕法で得られたリグニンが有する多数の芳香族環と水酸基を有効に利用できたためと考えている。

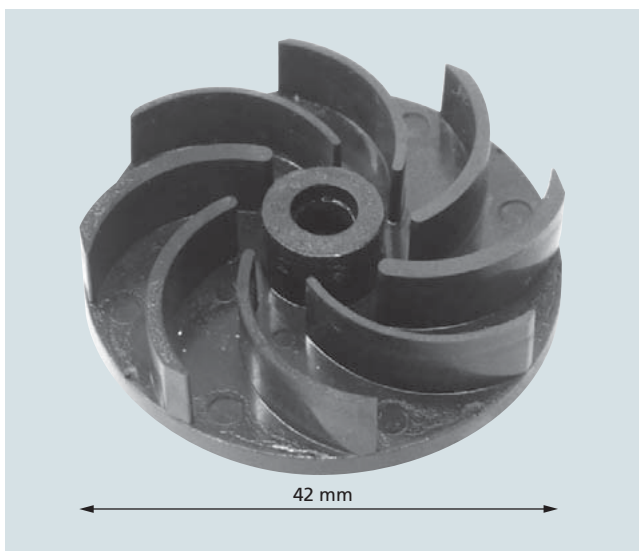


図1 リグニンを用いた射出成形試作品

開発したリグニンを硬化剤として用いた熱硬化性樹脂成形材料は、射出成形により、複雑な形状に加工することも可能である。

リグニン系の熱硬化性樹脂成形材料を電機電子機器などに適用するには、射出成形による複雑形状品の加工に対応することが不可欠である。樹脂組成や充填（じゅうてん）材を工夫することで樹脂成形材料の流動性を制御し、熱硬化性樹脂では通常は成形が困難な、最小厚さ0.7 mmの肉厚部を有する複雑形状品（インペラ形状）の成形に成功した（図1参照）。

このように、木質バイオマスから採取したリグニンを活用して、強度、耐熱性、難燃性が石油由来樹脂材料と同等以上の植物由来熱硬化性樹脂材料の開発に成功しており、現在用途の探索を進めている。

2.2 ポリ乳酸製造プロセス技術

ポリ乳酸は、植物から得た糖類を発酵させて作る乳酸を原料とし、強度と透明性を特徴とするバイオマス由来樹脂の一種である。日立グループは、乳酸の環式二量体（ラクチド）を経由して樹脂を得る開環重合法により、分子量と透明度の高いポリ乳酸を少ない触媒量かつ大容量で製造するプロセスを、強みとする高粘度攪拌（かくはん）技術を駆使した二段階重合方式²⁾によって実現した。

このプロセスの主要な開発課題は、重合時の樹脂着色防止であった。従来は、樹脂の高い粘度の影響を緩和するため、高温での一段階方式によって重合がなされていた。その際、原料が高濃度で残存する重合初期に、大きな反応熱が発生して品温上昇が著しくなり、樹脂に熱分解に伴う黄変が発生した。そこで、重合工程を2つに分ける独自のアイデアを着想した。これは、一段目で反応を半分ほど進めて反応熱を顕熱として吸収し、二段目では残る反応熱を重合器の伝熱面から効率よく排熱することで温度上昇を抑制

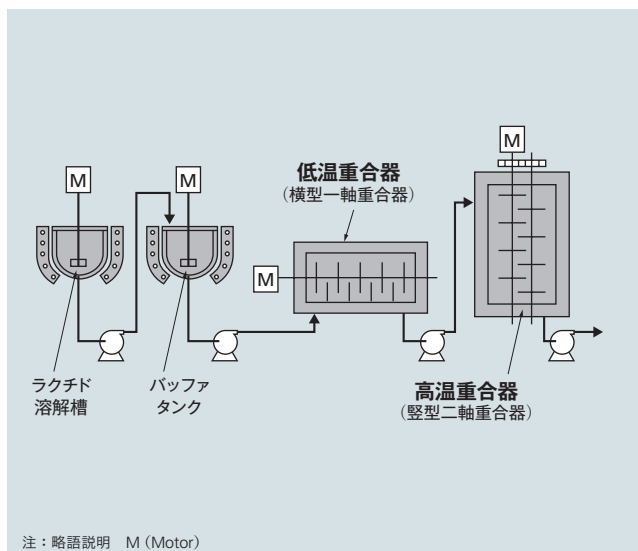


図2 ポリ乳酸の二段階重合プロセス

重合工程を低温重合と高温重合の二段階とすることで、樹脂への着色を抑制することに成功した。

するものである。その際、一段目では溶融樹脂粘度が低いいため、重合器内部に堰（せき）を設けてプラグフロー性を向上させた。また、二段目では日立製の高粘度重合器の特徴である二軸メガネ翼重合器を縦置きすることで、伝熱面と溶融樹脂の接触面積を増大させた（図2参照）。

実証のため、小規模の連続重合試験を行い、低着色（b値=3）で高透明度のポリ乳酸（ $M_w=20$ 万）を得ることに成功した²⁾。開発したプロセスで製造したポリ乳酸の品質は、国内外から高い評価を受けている。現在は、より簡便な設備による製造プロセスのライセンス販売を進めている³⁾。また、PBS(Polybutylene Succinate)やPTT(Polytrimethylene Terephthalate)などの縮重合系バイオマス由来樹脂でも同様に、日立独自の研究成果と笠戸事業所での実証試験を基に事業を推進中である。

3. 樹脂・複合材料リサイクル技術

使用済みの製品や生産工程で排出される廃材のリサイクルは、廃棄物処理による環境負荷を低減するだけでなく、限りある資源を有効活用するという観点からも注目されている。上述したとおり、電機電子機器などに多く用いられている複合材料には耐熱性、耐久性などが求められるため、熱硬化性樹脂に代表される架橋型樹脂が多く使用される。架橋型樹脂は、成形後は不溶不融になり、そのままではリサイクルが困難である。これを可能にするのが、樹脂を化学的に分解して複合材料から分離するケミカルリサイクル技術である。

ここでは、日立グループで開発した、より環境負荷の少ないケミカルリサイクル技術である常圧溶解法と、高温高圧流体による架橋型樹脂のリサイクル技術について述べる。

3.1 常圧溶解法を用いた複合材料リサイクル技術

開発した常圧溶解法^{4),5)}は、アルカリ金属塩触媒と高沸点溶媒を用いて、常圧下、約200℃で熱硬化性樹脂を解重合して可溶化し、複合材料を構成する各種素材を分離回収する方法である。粉碎などの前処理が不要で処理条件も緩やかであるため、素材を劣化させずに低コストで取り出すことができる。この方法で用いる触媒と溶媒は食品添加物に指定されていることから、人体にも安全である。

2012年4月から、事業化を検討・推進するため、銅張積層板、被覆電線、炭素繊維強化樹脂(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)の市場調査やこれらの構成素材の回収・再利用の量産試作を開始した。これらはいずれも、日立グループの生産工程で発生する廃棄物である。年間50万tに上る廃棄物は、日立グループ外企業が処理している。

まず、日立化成株式会社下館事業所内の生産工程廃材である銅張積層板の端材のリサイクルでは、これまで20 Lの溶解槽で実証を進めてきたが、200 Lの溶解槽にスケールアップし、量産化の検証を始めた。銅張積層板からは、銅箔(はく)とともに高品質のガラス繊維を回収できる(図3参照)。その回収したガラス繊維を不織布として建築用断熱材への転用を検討している。2013年から断熱性能などの物性評価を行い、2014年4月には上市する計画である。

被覆電線については、従来技術では難しかった細線や撚(より)線からも銅と被覆材を回収できる(同図参照)。2時間の溶解処理で、家電製品に使用される一般的な被覆電線の8割の品種を処理できることを確認済みである。回収した銅は、純度99%以上であり、さらに詳細な品質をチェックした後、販売先を探索する予定である。また、被覆材は燃料または樹脂として再利用用途を探索している。

CFRPについては、使用済みテニスラケットを用いて実証実験を行っている。炭素繊維は長繊維の状態で回収できるため、強化材としての再利用が可能である。実証のため、

200 L溶解槽でのリサイクル炭素繊維不織布の量産試作を開始した。不織布や綿のサンプルを本格的に出荷していく予定である。また、回収した樹脂は重油相当の燃料として利用できるが、エポキシ樹脂としての再生技術も進めている。

このように常圧溶解法を利用したリサイクル事業のビジネスモデルとして、回収事業受託とリサイクル材の販売の2つをめざす。回収事業委託では、顧客から工程廃材を受け取り、常圧溶解法によって樹脂、繊維、充填材、金属、レアメタルを分離・回収して返却し、顧客による再製品化につなげる。リサイクル材の販売では、原料供給元である顧客から工程廃材の供給を受け、再製品化したものを別の顧客に販売するビジネスモデルである。

今後はこれらのビジネスモデルを実証していく。

3.2 高温高压流体による架橋型樹脂のリサイクル技術

(1) 高温高压流体による架橋型樹脂の分解

架橋型樹脂を短時間で連続的に化学的に分解する従来の方法では、架橋型樹脂を粉碎して溶剤に分散し、スラリーとして反応管内に導入し、加熱・加圧する[図4(a)参照]。この方法は大量の溶剤を使用して加熱する必要があるため、消費エネルギーが大きい。日立グループは、より少ない溶剤使用量と消費エネルギーで連続処理するため、押出機で架橋型樹脂を加熱・加圧し、そこに高温高压溶剤を注入する方法を開発した。

(2) 開発技術の応用例

(a) シラン架橋ポリエチレンのリサイクル⁶⁾

電線の被覆材に多く用いられている、熱可塑性のポリエチレン(PE: Polyethylene)をSi-O-Si鎖で架橋したシラン架橋PEの連続分解に適用した。押出機[図4(b)参照]を用いて320℃、10 MPaのメタノールでシラン架橋PEを処理すると、架橋が選択的に切断され、生成物を得る。これは架橋前の熱可塑性PEと同等の特性を持つPEとして、電線の絶縁体などに再利用で

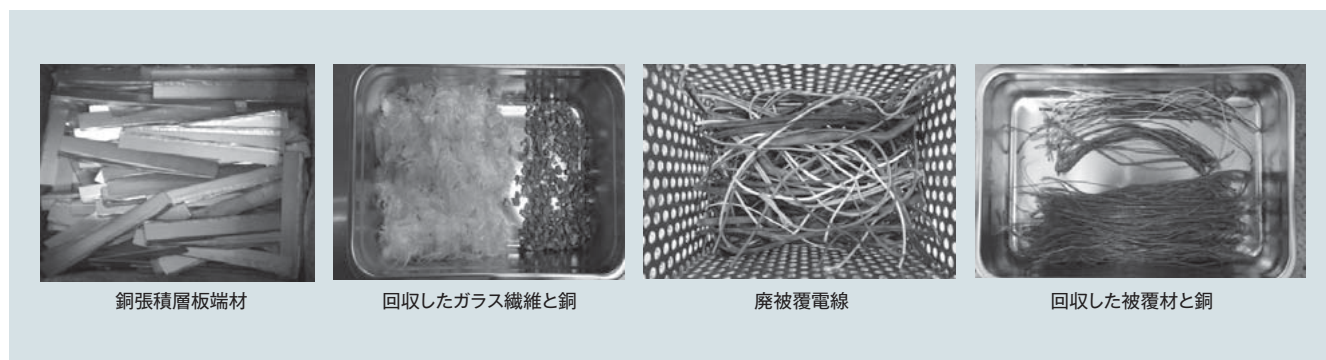


図3 | 開発した常圧溶解法による廃材の各種構成部材の回収

銅張積層板の端材からは、その構成素材であるガラス繊維と銅を、被覆電線からは、被覆材と銅をそれぞれ回収できる。

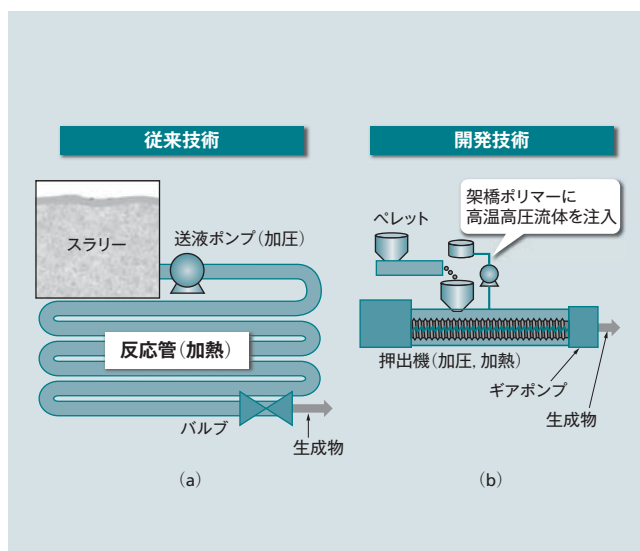


図4 ポリマー処理技術の比較

開発した技術により、ポリマーに高温高压流体を注入することで溶剤使用量とエネルギー消費を最小化し、樹脂原料に変換することができる。

きる。

(b) 発泡ポリウレタンのリサイクル⁷⁾

冷蔵庫用の断熱材などに使用されている架橋型樹脂であるポリウレタンは、廃棄後、ほとんどが埋め立て処理されている。このポリウレタンをグリコールによって分解するケミカルリサイクル法は、分解によって得られる生成物をすべてポリウレタンの原料として再利用できるが、分解に長時間を要する。そこで、押出機を用いて高温高压のグリコールでポリウレタンを連続的に分解することで、少ないグリコール使用量で短時間に生成物としてのジオールを製造し、冷蔵庫用硬質ポリウレタン原料の一部として再利用できることを明らかにした。

4. おわりに

ここでは、循環型社会の実現に貢献する樹脂材料・プロセス技術として、日立グループが開発した、植物資源を利用した樹脂材料とその製造プロセス技術、従来は再利用が困難であった樹脂複合材料、および架橋型樹脂のリサイクル技術について述べた。

日立グループは、低VOC (Volatile Organic Compound) 材料⁸⁾など、ここで述べたもの以外にも環境負荷の低減を志向した高機能材料を開発している⁹⁾。これらの技術を、地球環境への負荷を低減する新しい技術として位置づけており、今後も実用化に向けた研究開発を推進する。

参考文献

- 1) 農林水産省, 平成18年度 食料・農業・農村白書, p. 131
- 2) N. Okamoto, et al.: Two-Step Process for Continuous Polymerization of Polylactic Acid, JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 41, pp. 474-484 (2008.6)
- 3) 岡本, 外: 開環重合法によるポリ乳酸製造技術の開発, 日立プラントテクノロジー技報, No. 5, p. 48~51 (2011.1)
- 4) 柴田: FRPのリサイクル技術, ネットワークポリマー, Vol. 28, No. 4, p. 247~255 (2007)
- 5) K. Shibata: FRP recycling technology by dissolving resins under ordinary pressure, JEC Composites Magazine, No. 66, pp. 50-52 (2011)
- 6) 後藤, 外: 超臨界アルコールを利用したシラン架橋ポリエチレンケーブルのリサイクル技術の開発, 日立電線, No.23, p. 27~30 (2004.1)
- 7) 梶原, 外: グリコールによる硬質ウレタンフォームの連続分解, 第61回高分子討論会要旨集, p. 5247~5248 (2012.9)
- 8) 相馬, 外: 電動化ソリューションを支える高機能材料, 日立評論, 92, 12, 940~946 (2010.12)
- 9) 村上, 外: 地球環境に貢献する高機能材料, 日立評論, 93, No.5-6, 436~439 (2011.5)

執筆者紹介



香川 博之

1990年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究センタ 環境材料プロセス研究部 所属
現在, 国際標準化業務に従事
博士(工学)
高分子学会会員, 日本化学会会員, アメリカ化学会会員



小山 直之

1992年日立化成株式会社入社, 新事業本部 研究開発戦略センタ 所属
現在, 研究企画に従事
博士(工学)
高分子学会会員, 日本化学会超臨界部会会員



松尾 俊明

1992年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究センタ 有機材料研究部 所属
現在, 化学プラント技術の研究開発に従事
博士(工学)
化学工学会会員



柴田 勝司

1980年日立化成株式会社入社, 新事業本部 筑波総合研究所 基盤技術開発センタ 所属
現在, プリント配線板, FRPリサイクル技術の開発に従事
高分子学会会員, 日本化学会会員, プラスチックリサイクル化学研究会会員



後藤 敏晴

1996年日立電線株式会社入社, 技術研究所 次世代電線技術研究部 所属
現在, エンジニアリングプラスチックの配合開発, 成形技術開発に従事
博士(工学)
電気学会会員, 高分子学会会員, 化学工学会会員, プラスチック成形加工学会会員



北條 房郎

1998年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究センタ 有機材料研究部 所属
現在, 有機無機複合材料の開発に従事
博士(理学)
日本化学会会員, 高分子学会会員, 日本セラミックス協会会員