

特集 環境対応樹脂材料開発*

Development of Environment-friendly Resin Material

後藤 伸哉
Shinya GOTO

山崎 博之
Hiroyuki YAMAZAKI

野崎 雅裕
Masahiro NOZAKI

Recently, environmental issues such as “Global Warming” and “Resource Depletion” are the focus of ever increasing attention. The resin parts used in cars are made of oil. Moreover, cars that are no longer used are burned and the energy generated when burning is collected as a heat source. And, CO₂ is generated by burning. In order to solve these issues, we have developed a new environment-friendly resin material. Consequently, we are contributing to the suppression of CO₂ emissions and resource conservation by changing the raw material from oil to a plant. And, we are also establishing viable recycling technology.

Key words: Plant-derived resin material, Recycle, PA610, PA66, Radiator end tank

1. まえがき

近年、海水面（海面水位）の上昇や気象の変化が観測され、生態系や人類の活動への悪影響が懸念され始めて、地球温暖化への意識が益々高くなってきている。温室効果ガスである大気中のCO₂の濃度の上昇が地球温暖化に影響しているという説が一般的で、産業革命以後、大気中のCO₂の濃度は約280 ppmから380 ppmに上昇し、平均気温は0.6℃上昇している（Fig. 1）。このままいくと21世紀末までには、地球の平均気温は1.8℃から4℃上昇すると予想されている。平均気温が今より2℃上昇すると、水資源不足や異常気象、飢饉などが深刻化すると言われており、可能な限り温暖化を緩和させる必要がある¹⁾

また、石油の使用量は年々増え続け、このままでは50年程で枯渇すると言われてている。従って、この先、埋蔵量減少に伴い石油価格が上昇することは容易に予測が

でき、石油資源に依存しない社会構造への変革が求められている。

また、近年、原油価格の異常な高騰があったように、過去30年間のあいだで見ても、オイルショックを始めとして、石油価格は非常に大きな振幅で推移してきている。これによって、我々の製品製造コストも非常に大きな影響を受けてきた。供給価格が不安定な原材料からの脱却も今後は考えていかなければならない。

以上より、昨今の環境変化を受けて、

- (1) CO₂ 排出量削減
- (2) 枯渇が心配される資源の使用量削減
- (3) 石油価格に影響されにくい原料へのシフトが、強く求められている。

2. 樹脂材料での取り組み

地球温暖化や資源枯渇といった環境問題への取り組みとして、環境省が力を入れているのは、循環型社会の形成を目的として、廃棄物・リサイクル対応に主眼を置いた3R（Reduce: 発生抑制, Reuse: 再利用, Recycle: 再生利用）である（Fig. 2）。

樹脂部品の観点でのデンソーの取り組みとしては、以下のようなものがある。

Reduceは廃棄物を減らすために樹脂材料そのものの使用量を少なくすることであり、原材料の価格変動の影響を受けにくい製品にするという観点でも意義深い。具体的には樹脂部品の小型、薄肉化、低比重化などがこれに該当する。大物樹脂部品ほど効果が大きい。

Reuseは使用済み自動車から回収された部品をメンテナンスして再利用することで、デンソーリマニではオルタネータやスタータを補修・整備して新品の製品

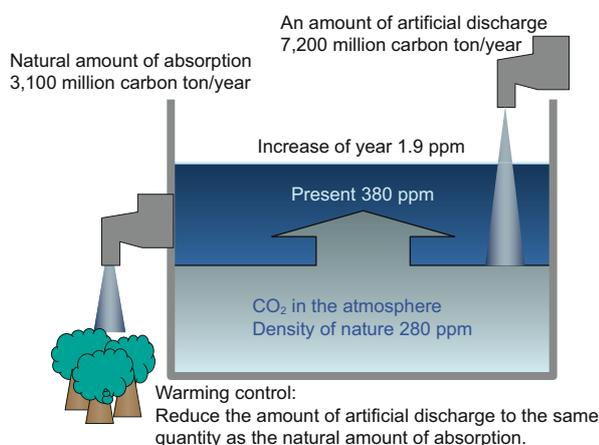


Fig. 1 CO₂ concentration stabilization

* 2009年9月28日 原稿受理

と同じように性能を検査し、品質を保証したうえで「リビルト（再生）部品」として出荷している。この場合は、劣化が進んだ有機材料は交換する必要がある。

Recycle には、樹脂成形の工程内リサイクルと使用済み自動車から回収された樹脂のリサイクルがある。工程内リサイクルは成形時のランナーなどを粉砕して新材に混ぜて使用するもので、多くの樹脂部品で実施されている。一方、使用済み自動車から回収された樹脂の多くは、大なり小なり劣化していたり、熱安定剤などの添加剤が消費されているため、そのままリサイクルすることは難しいことが多い。後述するが、デンソーでは回収された樹脂を再重合して再生するコンポジットリサイクル技術をラジエータタンクの PA66（ポリアミド 66 のことであるが、ナイロン 66 と呼ばれることもある）を題材にして確立している。

上述した 3R によって、循環型社会の輪を繋ぐことができるが、別の手段として植物由来樹脂の使用も有効である。

使用済み樹脂のリサイクルとしては a. 回収品を粉砕後再ペレットし成形材料とするマテリアルリサイクル、b. 回収品をモノマーに分解後、再重合するケミカルリサイクル、c. 回収後焼却により得られる熱エネルギーを回収するサーマルリサイクル等が考えられる。その

内、現状のインフラの整備状況を考えると、サーマルリサイクルが最も現実的である。

樹脂材料の原材料の多くは石油由来である。石油は長い年月をかけて炭素を地中に固定したものであるため、燃やすことによって、大気中に CO₂ というかたちで炭素を放出してしまう。一方、植物は大気中の CO₂ を吸収して育つため、燃やすと吸収した CO₂ を大気に戻すことになり、大気中の CO₂ の総量は変わらない。これをカーボンニュートラルと言い、植物由来の樹脂は炭素が循環する大きな意味での循環型社会に役立つと考えられている。こちらについても後述するが、デンソーでは 2009 年夏から植物由来樹脂をラジエータタンクに適用している。

3. PA66 のコンポジットリサイクル

3.1 使用環境下での PA66 の劣化

使用済み自動車部品の樹脂材料のうち熱可塑性樹脂に関してはマテリアルリサイクルが可能であることが報告されている。例としてポリプロピレン製のバンパーやエアコンケースのマテリアルリサイクルが挙げられる。²⁾ 但しこの場合の前提条件として使用環境下において樹脂材料が劣化していないことが求められる。樹脂材料が劣化した場合、機械的な強度等が低下し、成

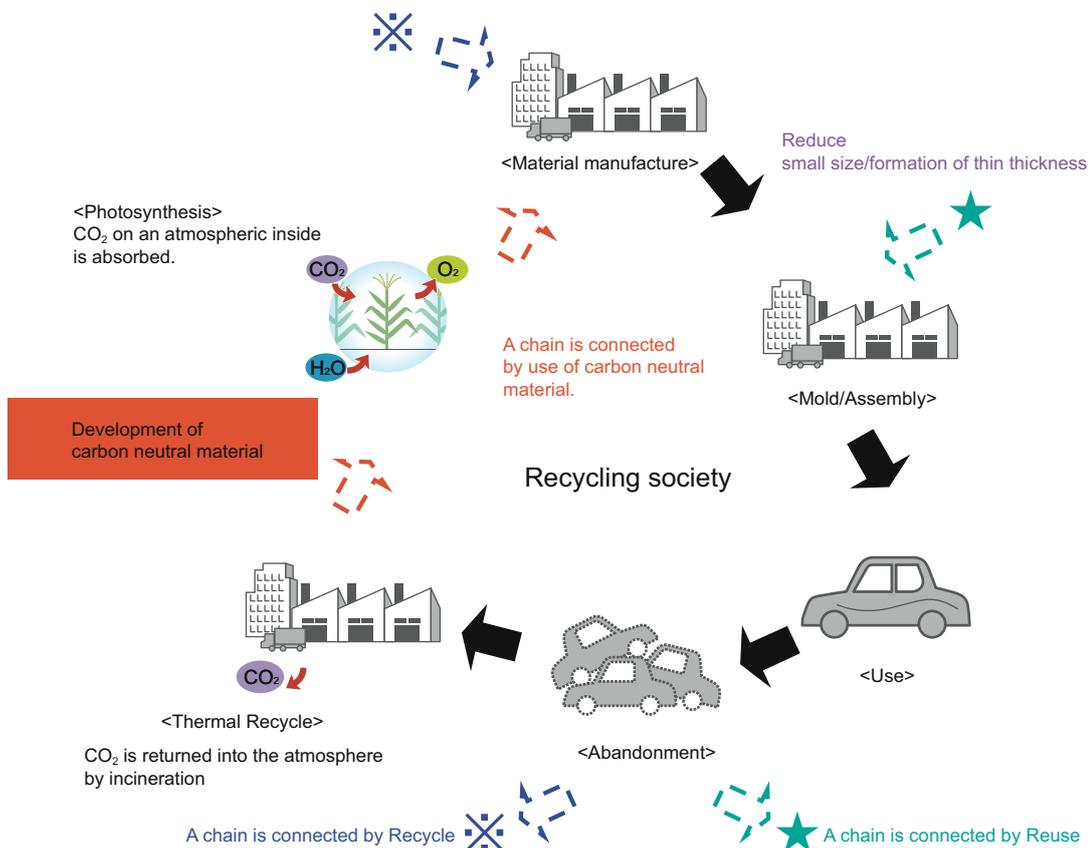


Fig. 2 Technological development for environment

形材料として使用することが困難となり、特に要求特性の厳しい自動車部品においては元の部品にリサイクルすることは極めて困難である。自動車部品として使用される樹脂材料が使用環境下にて劣化するか否かは樹脂の種類や使用環境の違いによって異なる。今回対象としたラジエータタンクは材料として約30%のガラス繊維で強化されたPA66樹脂が採用されており、約90℃の冷却水に曝される苛酷な環境下で使用されている。一般にPA66は高温高湿環境下において加水分解劣化することが知られている。使用環境下でのラジエータタンクの劣化度を把握するために使用済み自動車からラジエータタンクを回収し、分子量を測定した。Fig. 3に使用済み自動車の走行距離と回収したラジエータタンクのPA66の重量平均分子量の関係を示す。その結果、ラジエータタンクのPA66樹脂は走行距離の増加に伴い分子量が低下し、走行距離が10～15万kmでは分子量が新品と比較し、約半分に低下することが明らかになった。

そこで、低下した分子量を再重合によって再生するコンポジットリサイクルについて検討することになった。

3.2 コンポジットリサイクルのプロセス

Fig. 4にPA66樹脂のコンポジットリサイクルの基本的なプロセスフローを示す。

- (a) 市場から回収した使用済み部品を粉砕する。
- (b) 粉砕したPA66をメタノールとともに溶解反応槽に入れ温度と圧力をかけメタノールに溶解させる。
- (c) 上記溶液からフィルタを用いてガラス繊維等の溶けない物質を取り除く。

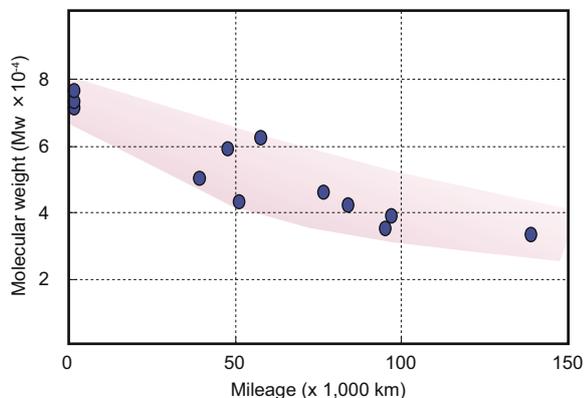


Fig. 3 Degradation degree vs. running distance in field

(d) 溶液からPA66を再結晶化させ、メタノールと分離させる。

(e) 乾燥後、固相重合で分子量を新材と同等になるまで重合する。

ここで、パイロットプラントを用いて不純物の混入について検証した。

有機物系の不純物のうちパッキンゴムはメタノールに溶解せずフィルタによって取り除くことができた。また冷却水に含まれるエチレングリコールはメタノールに溶解するものの、PA66の再結晶には混入しないことが判明した。耐融雪塩性を付与したラジエータタンクに用いられているPA610, PA612, およびドレインコックに用いられているPOM樹脂に関しては、メタノールに溶解し、再結晶時にPA66に混入することが判明した。一方無機系の不純物に関しては、メタノールに溶解しないためフィルタによって取り除かれることが判明した。これらの結果から、PA66製のラジエータタンクのリサイクルを実施する際は少なくともPA610, 612を用いたラジエータタンクとは分別回収するとともに、POM製のドレインコックはあらかじめ取り外す必要があると考えられる。無機系の不純物はフィルタにて取り除かれるため、回収したタンク表面に付着した、金属錆、塩類等の不純物を洗浄する必要がなくなる可能性を示唆している。

3.3 プロトタイププラントでの検討

PA66樹脂の処理能力が約55kgと大きく、得られたリサイクルPA66樹脂とガラス繊維を混練後、試験片

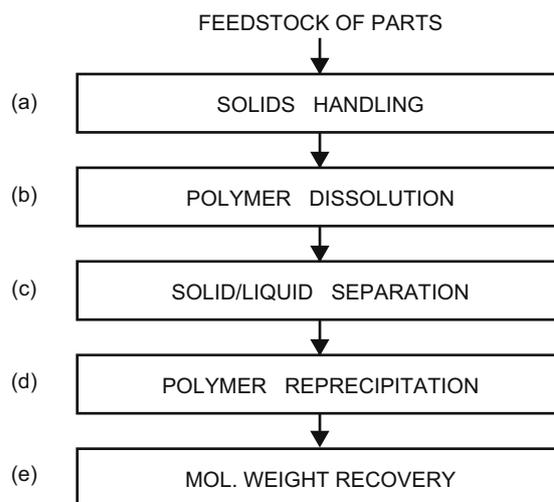


Fig. 4 Process flow diagram of PA66 composite recycle

評価および実機ラジエータタンクの成形評価が可能となる数量のリサイクル材を得ることができるプロトタイププラントを設計、建設し更に検討を実施した。プロトタイププラントでの検討事項はPA66樹脂のメタノールへの溶解工程の最適条件の確認と、使用済みラジエータタンクに対する洗浄の必要性有無の確認である。その後プロトタイププラントで得られたリサイクルPA66樹脂とガラス繊維との混練条件を確立し、ラジエータタンク用のガラス繊維充填PA66樹脂を作製。次にリサイクル材料にて強度等の試験片評価および実機ラジエータタンクの成形性、製品評価を実施した。

プロトタイププラントでの検討に先立って使用済み自動車からラジエータを日本にて500台回収した。回収に当たっては解体業者にて走行期間、走行距離を確認後、使用済み自動車からラジエータを取り外した。回収した500台の履歴は平均走行期間が9年、平均走行距離が96000kmであった。これは日本における自動車の平均的な寿命とほぼ一致する³⁾。回収したラジエータは手作業にて分解し、PA66のタンクのみを分別した。次に分別したラジエータタンクを一軸破碎機で破碎した。破碎機のスクリーン径は20mmとした。プロトタイププラントにて使用済みラジエータタンクに対する洗浄の必要性有無を確認する目的で破碎片の一部を洗浄機にて水洗浄を実施した。

はじめにプロトタイププラントにてラジエータタンク回収品の破碎後の洗浄有無品を用いて比較実験を実施した。実験条件をTable 1に、分析結果をTable 2に示した。プロトタイププラントから得られた、洗浄有りおよび無しそれぞれのリサイクルPA樹脂は現行ラジエータタンク材と同等な条件にてガラス繊維等と混練可能であった。それぞれの材料の試験片評価結果をTable 3に示す。評価結果からは洗浄有無による差異は

Table 1 Recycled materials property

Feedstock	Separation		Filtration	Solid phase polymerization (SPP)	
	Temp. (°C)	Holdtime (h)	Time (h)	Temp. (°C)	Holdtime (h)
Unwash	175	1-1.5	1	170	1.5-5
Water wash	175	0-1	0.85-1	170	3-5

Table 2 Analytical results

Feedstock	Before SPP	After SPP	
	RV (Formic acid)	RV (Formic acid)	Ethylene glycol
Unwash	24-25	44-64	0
Water wash	26-27	59-60	0

認められず、洗浄工程は必要ないことが明らかになった。

また、基礎検討結果より、各工程の最適条件としては、以下の条件を選定した。

- (1) メタノール溶解条件：175 °C，保持時間無し（但し175 °Cに到達するまでに約2時間を要した。）
- (2) 固相重合条件：170 °C，3時間

更に詳細な試験片評価と実機ラジエータタンクの成形性評価および成形性評価から得られたラジエータタンクを組付けたラジエータアッシーの耐久性評価を実施するために3バッチを上記条件にて処理し、平均相対粘度49（蟻酸法）のリサイクルPA66樹脂を得た。ここで得られたリサイクル樹脂に、ガラス繊維、添加剤等を混練し、ラジエータタンク用25%ガラス繊維強化PA66材を作製した。

3.4 リサイクル材の評価

コンポジットリサイクルにより得られたリサイクル材料の試験片による基本物性を測定した結果をTable 4に示す。コンポジットリサイクルによって得られたリサイクル材は現行のラジエータタンクとほぼ同等の特性を有することが確認できた。

また、コンポジットリサイクル材料を用いて量産工程にてラジエータタンクの成形性評価を実施したが、

Table 3 Recycled materials property

Item	Unit	Current material	Recycled material with wash	Recycled material without wash
Tensile strength	MPa	188	188	192
Strain at break	%	3.3	3.1	3.1
Flexural strength	MPa	277	275	280
Flexural modulus	MPa	8200	8700	9300
Charpy notched impact strength	kJ/m ²	9.2	8.6	8.8

Table 4 Detail property of composite recycle material

Item	Unit	Current material	Recycled material
Glass fiber	%	26.0	26.9
Specific gravity		1.35	1.36
Relative viscosity (H ₂ SO ₄)		2.93	2.77
Melting point	°C	263	262
Tensile strength	MPa	178	173
Strain at break	%	2.8	2.6
Flexural strength	MPa	262	262
Flexural modulus	MPa	8500	8300
Charpy notched impact strength	kJ/m ²	9.2	8.9
Temperature of deflection under load (1.8 MPa)	°C	251	250
Rockwell hardness	HRR	121	122
Mold shrinkage	%	0.348	0.349

現行材と同等の成形条件にて成形可能であることが確認できた。更に実機ラジエータでの耐久評価として耐高温クリープ試験、耐圧繰り返し試験、耐振動性試験、低温衝撃試験等、何れの評価においてもコンポジットリサイクル材を用いて作製したラジエータは現行材を用いた場合と同等の特性を有することを確認した。

3.5 コンポジットリサイクルの課題

コンポジットリサイクルを事業化していくためにはリサイクル材が新材よりも安くなることが前提である。リサイクル材のコストは大きく分けると回収コストと製造コストに分けられる。回収コストは大まかには、使用済み自動車の回収、ラジエータの取り外し、タンク材質による層別、タンク部分の切り離し、粉碎、樹脂部分の層別などにかかるコストである。現状はインフラが十分に整備されていないため、欲しい材質のタンクを大量に安定的に集めることが困難であり、回収コストが掛かりすぎてしまい事業化の課題になっている。言い換えれば、インフラを整えば事業化が期待できると考えられる。

4. 植物由来樹脂

4.1 植物由来樹脂の現状

植物由来樹脂はCO₂の排出量を削減できるという点で環境に配慮した材料と言える。そのため、各社が環境への取り組みをPRするための手段としても開発を進めている。

植物由来樹脂で最も一般的なものはPLA（ポリ乳酸）である。PLAは主にトウモロコシを原料としており、一昔前は廃棄時に地中に埋めれば微生物に分解されて土に還る生分解性プラスチックとして脚光を浴びていた。現在は、各自動車メーカーが内装用の材料として採用しつつある。

PLAは生分解性ゆえに、耐熱性や耐加水分解性などの耐久性に乏しく、結晶化速度が著しく遅いなど加工性にも課題がある。そのため、採用に当たっては、石油由来の樹脂と混ぜて使うなどの工夫がされている。また、PLAが置き換え対象として捉えているPP（ポリプロピレン）と比較して非常にコストが高いため、環境をPRするコンセプトカーへの採用に留まっていることが多いのが現状である。

また、トウモロコシ由来ということで、食用と需要が競合してしまう倫理面の問題と、バイオ燃料の原料とも競合するために、投機筋の介入による価格高騰の危険もある。

Table 5 Practical utilization trend of Plant origin resin in each company

	Parts	Material
DENSO	Radiator tank	PA610
TOYOTA	Toolbox	PLA/PP
	Sun viser	PTT/PET
	Luggage trim etc.	PLA/PET etc.
MAZDA	Seat epidermal etc.	PLA etc.
HONDA	Seat epidermal etc.	PTT etc.
MITSUBISHI	Door trim etc.	PBS + Bamboo fiber etc.

Table 5に各社の植物由来樹脂の実用化動向を示す。内装部品などの比較的環境負荷が小さい用途にPLAなどのポリエステル系の植物由来樹脂材料が適用される傾向になっている。

ここで、PA610（ポリアミド610）は植物油であるひまし油由来のセバシン酸と石油由来のヘキサメチレンジアミンを共重合させたもの、PTT（ポリトリメチレンテレフタレート）はトウモロコシ由来の1,3プロパンジオールと石油由来のテレフタル酸を共重合させたもの、PBS（ポリブチレンサクシート）は植物由来のコハク酸と石油由来の1,4ブタンジオールを共重合させたもので、植物由来成分と石油由来成分を組み合わせたものが多い。

4.2 デンソーでの植物由来樹脂実用化検討

植物由来樹脂のデンソー製品への適用の課題は、コストと性能（耐久性や加工性など）の両立である。特に厳しい原価低減が求められる昨今、環境に配慮したからといってもコストアップは認められない状況である。一般的な植物由来樹脂のイメージは“環境にはやさしいが、コストが高くて耐久性が劣っているもの”であるため、デンソー製品のようにエンジンルーム内の過酷な環境下で使えて、なおかつコストが安いもの、というのは非常に高い要求レベルであるといえ、なかなか実用化できなかった。

4.3 ラジエータタンクへの適用

CO₂の排出量削減のためには、それなりに量がまとまった用途に適用する必要がある。そこで我々は、エンプラで最も購入量の多いラジエータタンク材をターゲットに選定した。ラジエータタンクはエンジン冷却

水を熱交換器に均等に配分する機能を持ち、熱水にさらされながら内圧に耐える圧力容器の役割を期待されている (Fig. 5)。

ラジエータタンク材としては、一般的には PA66 が使用されているが、融雪塩が多く散布される地域では、耐融雪塩グレードとして PA66 に PA612 をブレンドした材料を使用することがある。

融雪塩とは雪などで道路が凍結するのを防ぐために散布される岩塩で、地域によってその主成分が塩化ナトリウムであったり塩化カルシウムであったり塩化マグネシウムであったりする。その内の塩化カルシウムや塩化マグネシウムがラジエータタンクの PA66 に付着するとタンクが割れてしまう場合がある。

PA 樹脂は分子中にアミド結合を有し、水分子を引き付けやすいため、他の樹脂よりも 1 桁多い%オーダーで吸水する。ラジエータタンクは内側が冷却水と触れるため PA66 は吸水により膨潤する。一方でエンジンルーム内は 100℃ 近い高温になるため、ラジエータタンクの外側は吸水した水分が蒸発して乾燥状態になる。このように実車環境では、タンクの内側は吸水状態で膨張しようとし、外側は乾燥状態で収縮しようとするため、内部歪みが発生する。このような状態で表面に塩化カルシウムや塩化マグネシウムが付着すると、カルシウムイオンやマグネシウムイオンには PA のアミド

基に配位して分子間の水素結合を弱める働きがあるため、PA66 の許容歪み(破断歪み)を低下させる。ラジエータタンクには上記内部歪み以外にも内圧による歪みや成形の残留歪みや組み付け歪みなどの、ストレスによる歪みが存在し、これがストレングス側の許容歪みを上回ると、破断してクラックが発生する (Fig. 6)。

そのため、融雪塩によるタンク割れを対策するには、吸水量の少ない材料に変更したり板厚を厚くしたりして表層の発生歪みを低下させることが有効である。

PA66 に PA612 をブレンドするのは吸水量を低減させる狙いがある。しかし、PA612 は非常に高価なため材料コストが高くなるという課題を抱えている。そこで、この耐融雪塩グレードをターゲットにして、性能と環境と低コストを兼ね備えた材料開発に着手した。

4.4 PA610 の適用

ラジエータタンク用の植物由来樹脂として、PA 系の材料である PA610 に着目した (Fig. 7)。PA610 は菌ブラスンによく使用される材料で、PA66 を代表とする PA 系材料の中でも吸水しにくいのが特長である。これは、分子中のアミド結合の量が少ないことに起因する。

PA610 は、前述したように、植物油であるひまし油由来のセバシン酸と石油由来のヘキサメチレンジアミンを共重合させたもので、PA66 と比較して低吸水で靱性

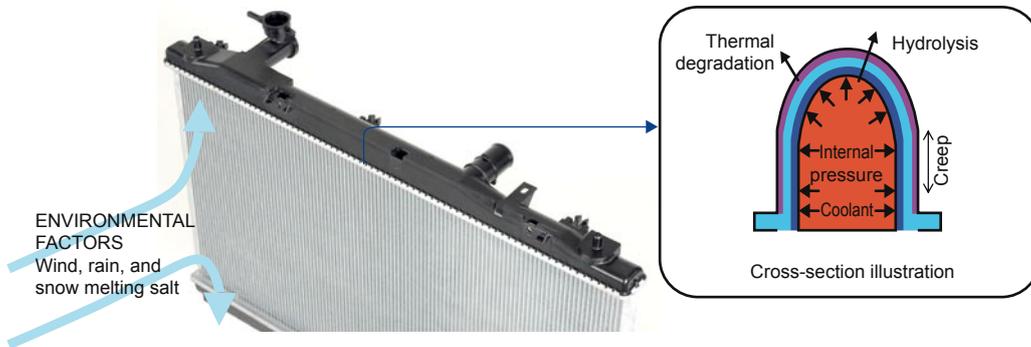


Fig. 5 Stress of radiator tank

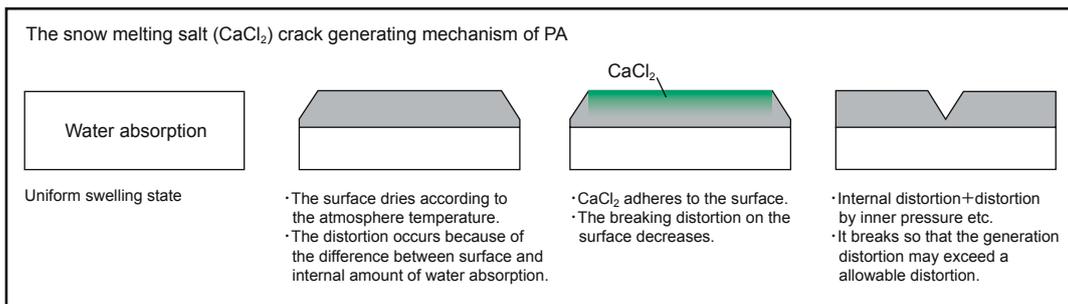


Fig. 6 Crack generating mechanism of PA

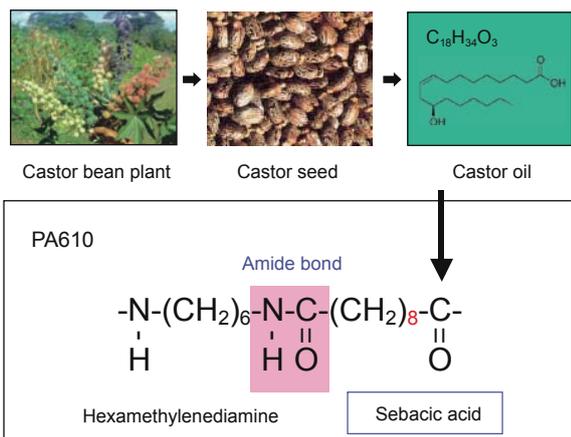


Fig. 7 What is PA610?

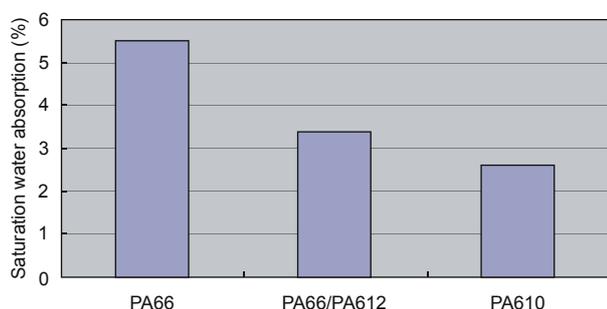


Fig. 8 Comparison of rates of water absorption

が優れる反面、耐熱性や加工性などが懸念される材料である。

我々は材料メーカーと共同開発してラジエータタンク用途に耐えうる材料グレードを開発した。開発材は従来材と比較して低吸水性で (Fig. 8), 同等の物性を有し (Table 6), 耐融雪塩性に優れ (Fig. 9), しかも従来材と全く同じ成形方法で加工できる。また、実機評価で現行以上の耐久性を有することも確認した。

今回の開発材は、コストは PA66 よりは高くなったものの、耐融雪塩グレードからの置き換えであればコストダウンになる。また、使用量が増えれば量産効果でコストは下がると考えられ、また耐久性に優れる分、板厚を薄くして使用量を減らすこともできるため、製品 1 個当たりのコストは更に下げられる可能性を有しており、将来的には PA66 のタンクからも置き換えられると期待している。

LCA (ライフサイクルアセスメント) で計算される製造から廃棄までに排出する CO₂ の量は、従来材の 2/3 程度になると予想されている。

Table 6 Physical properties evaluation result

	PA610	PA66/PA612	PA66
Specific gravity	1.35	1.35	1.32
Tensile strength (MPa)	184	190	188
Strain at break (%)	3.4	3.4	3.2
Flexural strength (MPa)	273	277	211
Charpy notched impact strength (kJ/m ²)	13.8	11.5	8.6
Saturation water absorption (%)	2.6	3.6	5.7
Mold shrinkage (%)	MD	0.21	0.40
	TD	0.79	1.10

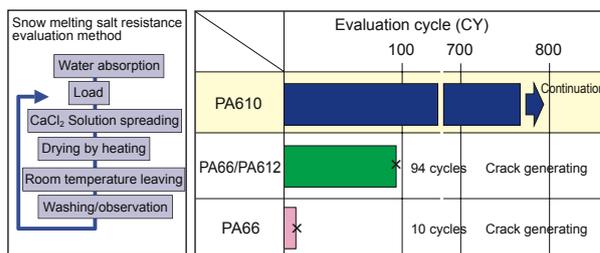


Fig. 9 Evaluation result snow melting salt resistance

5. むすび

地球温暖化や資源枯渇など、将来に向けての環境問題は深刻である。我々は循環型社会形成のための輪を繋げるためのアイテムとして、使用済み自動車から回収した樹脂部品を元の部品に再生するコンポジットリサイクル技術開発や、植物由来樹脂を用いたラジエータタンクの開発などをおこなってきた。

コンポジットリサイクルは市場で劣化した材料を再重合することによって回復させる技術であり、インフラが整えば事業化が期待できる。

植物由来樹脂は、“高くても耐久性もない”という従来の植物由来樹脂の常識を覆して、ラジエータタンクに実際に採用されている。

今後も“環境”をキーワードに差別化技術開発を実施し、広く社会に貢献していきたい。

<参考文献>

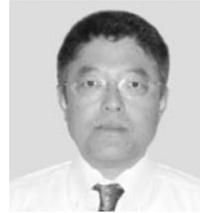
- 1) 環境省パンフレット「STOP THE 温暖化 2008」を参照。
- 2) Hiroyuki Yamazaki, Hiroyuki Wakabayashi and Keizo Takeuchi, The Fourth International Conference on ECOMATERIALS preceding (1999) 415.
- 3) 自動車産業ハンドブック 2000 年版 日刊自動車新聞社編 (1999) 403.



<著 者>



後藤 伸哉
(ごとう しんや)
材料技術部
樹脂材料開発に従事



山崎 博之
(やまざき ひろゆき)
品質管理部
品質問題未然防止手法の開発・
啓蒙に従事



野崎 雅裕
(のざき まさひろ)
デュポン株式会社
エンジニアリングポリマー事業部
研究開発部
PA 樹脂材料開発に従事