

ABS樹脂のリサイクルの現状と今後の展開 非ハロゲン難燃 PC/ABS と臭素系難燃 ABS の リサイクル基礎特性の比較検証

テクノポリマー株式会社
技術生産統括部リサイクル推進グループ
今井高照
電話：0593-48-3122
ファックス：0593-48-3128
E-mail：takateru.imai@techpo.co.jp

緒言

環境負荷が少なく安心して使用できる樹脂素材を開発することは樹脂メーカーにとり重要な課題である。地球環境の保護という観点から、難燃剤の危険性を指摘する動き、廃棄される機器から回収される使用樹脂部品のマテリアルリサイクルの要求も活発化しており、環境にやさしく、経済性の優れた難燃樹脂の開発が急務となっていると言える。

本実験では現在の市販難燃樹脂の基本的なリサイクル性を調査、比較することを目的に、市販されている非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)、臭素系難燃 ABS を対象に i)繰り返し熱履歴、ii)耐加水分解性、の2つの切り口からマテリアルリサイクルへの適合性を比較検証した。

実験

A.使用材料

本検討で使用した材料は全て日本国内で市販され、かつ事務機器等の筐体用成型材料として実績のある材料を用いた。「Table1」にその概要を示す。

Table1

Material code	Manufacture	Composition	Flame retardant
1	Nondisclosure	PC/ABS	Organic Phosphate ester
2	Nondisclosure	PC/ABS	Organic Phosphate ester
3	Nondisclosure	PC/ABS	Organic Phosphate ester
4	Nondisclosure	PC/ABS	Organic Phosphate ester
5	Nondisclosure	PC/HIPS	Organic Phosphate ester
6	Nondisclosure	PC/HIPS	Organic Phosphate ester
7	Nondisclosure	PC/HIPS	Organic Phosphate ester
8	Nondisclosure	PC/ABS	Organic Phosphate ester
ABS	Nondisclosure	ABS	Brominated epoxy

B.実験

樹脂製品はその使用時に様々な環境因子にさらされ、結果として特性の変化（多くの場合品質の劣化）が生じる。樹脂の劣化に関与する因子としては i)熱履歴、ii)水分（耐加水分解性）、iii)紫外線、の3つが主たるものと考えられる。本実験ではこれら3つの因子のうち、各材料のマテリアルリサイクルへの適合性を比較するために i)繰り返し熱履歴、ii)耐加水分解性、の2つに注目した実験を行い、機械特性、難燃特性を評価した。また、実験材料には一切、追加の添加剤等は加えず、全ての実験は購入したままのオリジナルの材料で実施した。

）繰り返し熱履歴

熱履歴への耐性は樹脂素材のマテリアルリサイクルへの適合性を見る上で重要な要素の一つである。本実験では押出機で連続して4回押し出し、熱履歴を加えた。評価用サンプルは各押し出し毎に一部適当量を抜き出した。

）耐加水分解性加速試験

もう一つの重要な要素は加水分解への耐性である。本実験では加水分解挙動を加速して観察するため、オリジナル材料から成形した成形材料を湿度 95%RH、温度 80 の環境で 168 時間保持した。試験後の成型品をクラッシャーで粉砕、以下に示す比率でオリジナル材料と配合、押出機でペレット化し、リサイクル品モデルとしての試験用サンプルを作成した。

- a) 30% リサイクル：オリジナル材料/加速試験後粉砕品 = 70/30(wt%)
- b) 100% リサイクル：オリジナル材料/加速試験後粉砕品 = 0/100(wt%)

1-押し出し条件

全ての押し出し作業は 30mm 二軸押し出し機を用い、PC/ABS(HIPS)系は 250 、ABS は 210 で押し出し、ペレット化した。スクリー回転数はいずれも 150 回転とした。

2-射出成形条件

アイゾット衝撃試験およびUL 燃焼性テスト用の試験片は 80t クラスの射出成形機で成形した。計装化落錘衝撃試験の試験片は 30t クラスの射出成型機にて成形した。

成形温度はPC/ABS(HIPS)系で 250 、ABS で 210 とし、金型温度はいずれも 50 とした。

3- 測定

- ）アイゾット衝撃強度は 1/8 インチ厚のノッチ付き試験片を使用し、ASTM D256 に準拠して測定を実施した。
- ）メルトフローレートは JIS K7210 に準拠して測定した。測定温度は PC/ABS(HIPS)系は 240 、ABS は 220 とし、荷重はいずれも 10kg とした。
- ）計装化落錘衝撃試験は我々が独自に開発した方法で測定し、破壊時のエネルギー吸収を加速度計のデータから計算した。試験片は 1/10 インチ厚のプレートを用い、落錘棒のスピードを 2.4m/sec にコントロールした。なお、落錘棒は直径 7.94mm のものを用いた。
- ）難燃性は UL-94 5VB 燃焼試験に準拠し実施した。

結果と考察

1-熱履歴への耐性 機械特性

Figure 1 から 3 に機械特性（アイゾット衝撃強度、メルトフローレート、落錘衝撃強度）の変化を示した。全てのデータは試験後の測定値をオリジナル材料での測定値で除した相対値で表示した。

$\% \text{ Recovery} = (\text{each measured data} / \text{the original data}) \times 100$

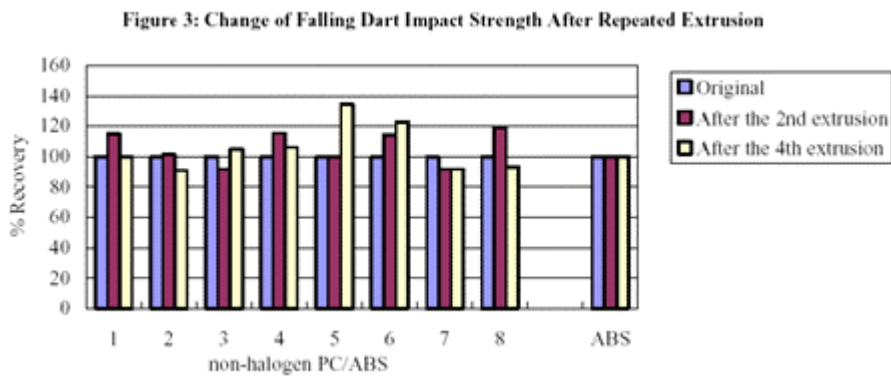
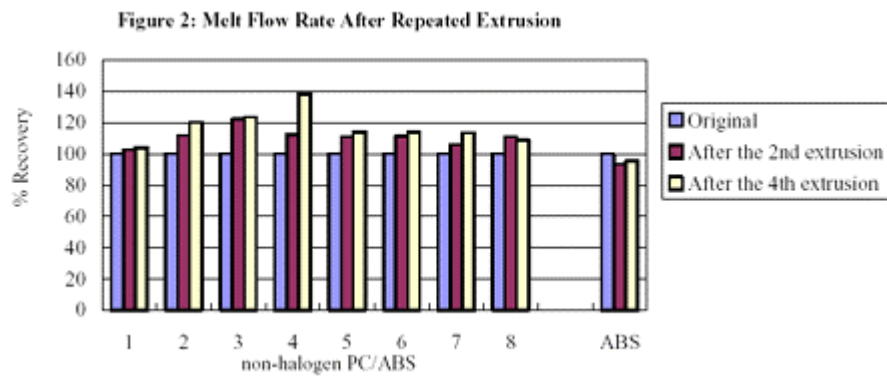
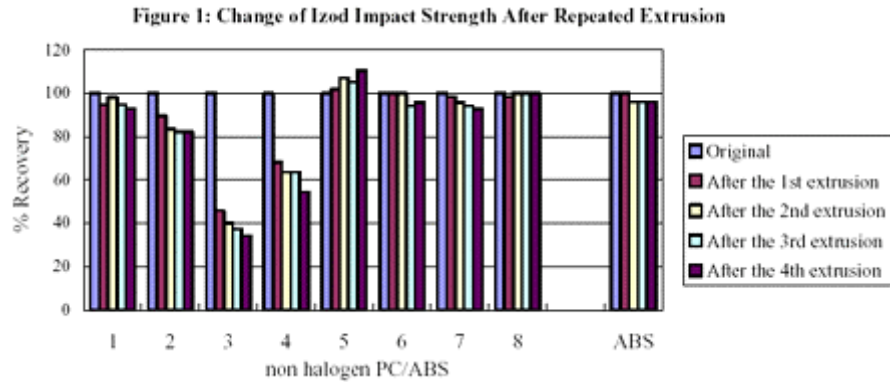


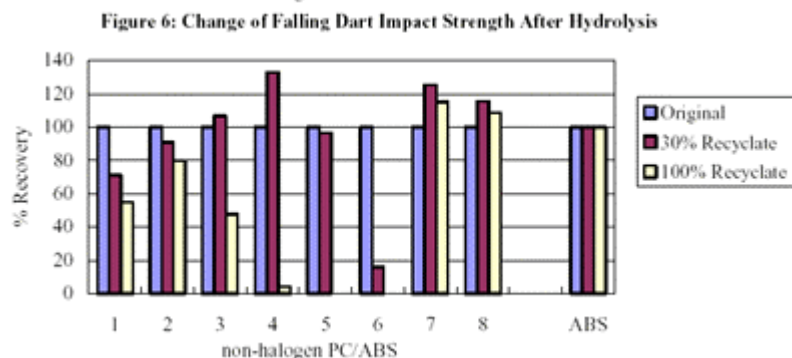
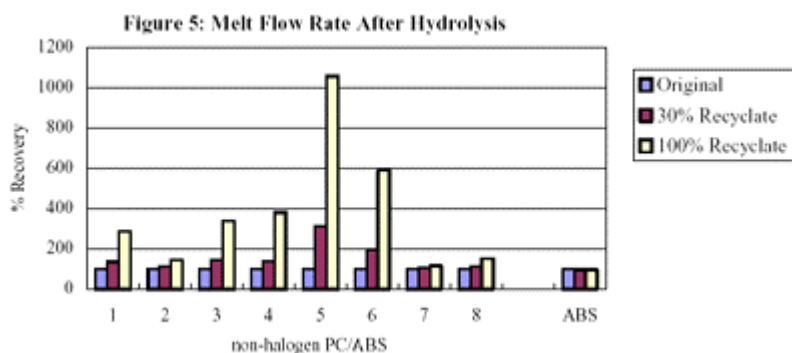
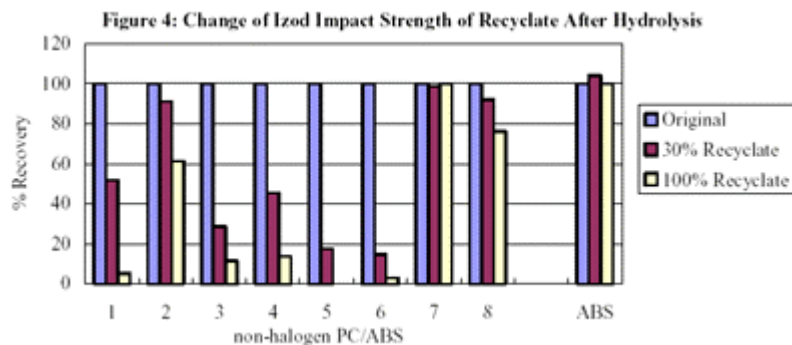
Figure 1 to 3 で容易に判るように臭素系エポキシオリゴマーを難燃剤として使用した難燃 ABS の機械特性は繰り返し押出後もほとんど変化せず、オリジナルと同等のレベルを維持している。

対して非ハロゲン難燃 PC/ABS(HIPS)の場合には各製品毎に熱履歴への耐性は大きく変化している。また全般に難燃 ABS と比較すると劣り、難燃 ABS と同等の熱履歴への耐性を示す材料は本実験で使用した材料中には見いだせなかった。

2-加水分解の効果 機械特性

Figure 4 から 6 に機械特性（アイゾット衝撃強度、メルトフローレート、落錘衝撃強度）の変化を示した。全てのデータは試験後の測定値をオリジナル材料での測定値で除した相対値で表示した。

$\% \text{ Recovery} = (\text{each measured data} / \text{the original data}) \times 100$



加水分解に対する耐性でも難燃 ABS はオリジナルと同等の性能を保持していることが判る。

とりわけ、加水分解促進試験後の成型品粉碎品を 100%リペレットしたもの（100% Recyclate）でもオリジナルと同等の性能を示すことは注目に値する。

対して、非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)の場合には前項の熱履歴への耐性と同様、製品毎に加水分解への耐性は大きく異なり、また今回試験した材料中には難燃 ABS と同等の性能を示すものは見出せなかった。

非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)系の加水分解への耐性は製品毎に大きく異なるが、傾向としては、メルトフローレートの増加が大きいものほど、より機械的強度の低下が大きい傾向が認められ、より詳細な実験が必要ではあるが、加水分解により構成樹脂成分が著しく分解している可能性が示唆される。

これら非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)系市販材料の中ではサンプル番号 7 , 8 の材料は難燃 ABS に近い安定性を示していると言えよう。

3-燃焼性

Table 2 に UL-94 5VB 燃焼試験に準じて行った燃焼試験の結果を示す。

熱履歴試験、加水分解試験の両方において、臭素系難燃 ABS のみがオリジナルと同じ UL-5VB を維持している。

非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)系市販材料ではサンプル番号 5 の材料は比較的良好に難燃レベルを維持しており、熱履歴試験では 3 パス目までオリジナルの UL-5VB を示す。他の非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)系市販材料の燃焼性保持性は劣っており連続押出 1 回目で、早くも UL-5VB に不合格となる。

更に、燃焼性の維持性を加水分解試験後の材料で比較した場合、難燃 ABS と非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)系材料の差異は著しいものとなる。

加水分解試験後の材料から作成したリサイクルモデル材料の燃焼性では非ハロゲン系難燃 PC/ABS(HIPS)系市販材料は全てが UL-5VB 不合格となるのに対し、臭素化エポキシオリゴマー系難燃 ABS では加水分解促進試験後の成型品粉碎品を 100%リペレットしたリサイクルモデル材料 (100% Recyclate) でもオリジナルと全く同様の燃焼性を示した。

		non-halogen PC/ABS								FR-ABS
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1)Thermal History	Original	passed	passed	passed	passed	passed	passed	passed	passed	passed
	After the 1st extrusion	failed D(5)	failed D(4)	failed D(5)	failed D(5)	passed	failed D(4)	failed D(5)	failed D(5)	passed
	After the 2nd extrusion	failed D(5)	failed D(4)	failed D(5)	failed D(5)	passed	failed D(4)	failed D(4)	failed D(5)	passed
	After the 3rd extrusion	failed D(5)	failed D(4)	failed D(5)	failed D(5)	passed	failed D(4)	failed D(4)	failed D(4)	passed
	After the 4th extrusion	failed D(5)	failed D(4)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(4)	failed D(4)	failed D(4)	passed
(2)Hydrolysis Original	passed	passed	passed	passed	passed	passed	passed	passed	passed	passed
	30% recyclate	failed D(5)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(5)	passed
	100% recyclate	failed D(4)	failed D(5)	failed D(5)	failed D(4)	failed D(3)	failed D(4)	failed D(4)	failed D(4)	passed

Note: D(x) はそのサンプルが UL-5VB 燃焼試験において x 回目の接炎でドリップしたことを示す。

結論

本実験より、現在市販されている、電気・電子機器の筐体に適した樹脂材料の中では、臭素化エポキシオリゴマーで難燃化された難燃 ABS のみが、熱履歴および加水分解試験後もオリジナルの特性を高く保持していることがわかった。

樹脂のマテリアルリサイクルを行う側の観点からは、市場から回収された樹脂製品が安定した品質を示すことは望ましいことと言える。

回収樹脂の品質が安定であれば、例えば、予め定めたプログラムに沿ってより経済的なリサイクルを行うことも可能であろう。

非ハロゲン難燃 PC/ABS(HIPS)系市販材料では、試験後の特性は条件毎、製品毎に大きく異なり、臭素化エポキシ系難燃 ABS と比較すれば、樹脂リサイクルの観点からは幾分難さがあるものと考えられる。

最後に、今回の実験では3つの劣化因子のうち、熱履歴と加水分解に注目し、基本的なリサイクル特性を評価したが、より実用的には紫外線の寄与を考慮した手法の確立が望まれる。

お問い合わせ先

日本難燃剤協会（FRCJ）

〒104-0031 東京都中央区京橋 3-2-5

TEL:03-3517-2232 FAX:03-3517-2560

E-Mail:info@frcj.jp