

2019/03/14

平成30年度 環境研究総合推進費研究成果発表会

# 廃プラスチックの高付加価値化リサイクル技術創製 および実用化研究(3-1705)

八尾滋

福岡大学 工学部

福岡大学 機能構造マテリアル研究所

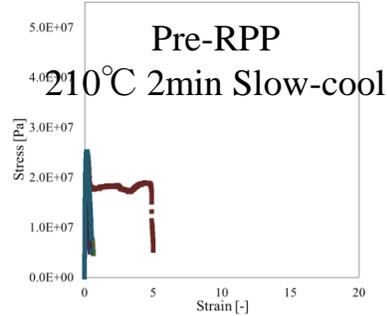
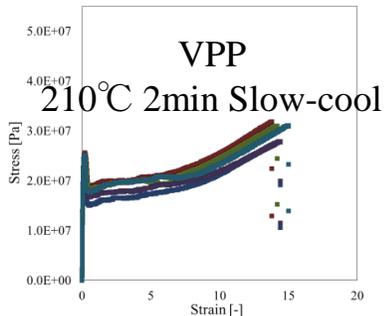
---

# 福岡大学工学部 八尾研究室／機能・構造マテリアル研究所

研究基本テーマ:「高分子の自己組織化を活かした機能材料形成メカニズムに関する基礎研究」  
基本スローガン:「フィールドワーク的基礎研究」

## リサイクルプラスチックの高度再生技術

- リサイクルプラスチックの物性低下因子の解明  
← 物理劣化



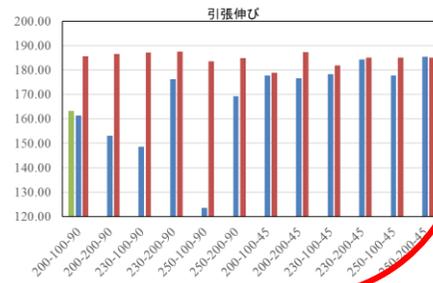
- 物理再生法の提言



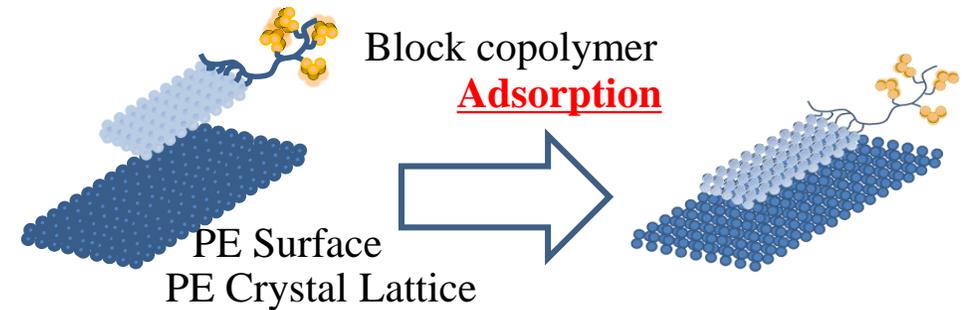
- 新規装置要素を持つペレタイザーの試作



通常のペレタイザー 溶融樹脂溜まりを設けたペレタイザー



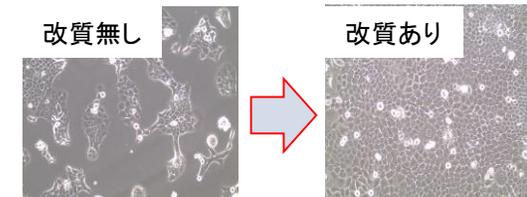
- 機能性側鎖結晶性ブロック共重合体の創生とそれを利用した機能性素材の基礎物性研究
- 結晶化超分子間力の発見  
← ポリエチレンの化学的改質を可能化



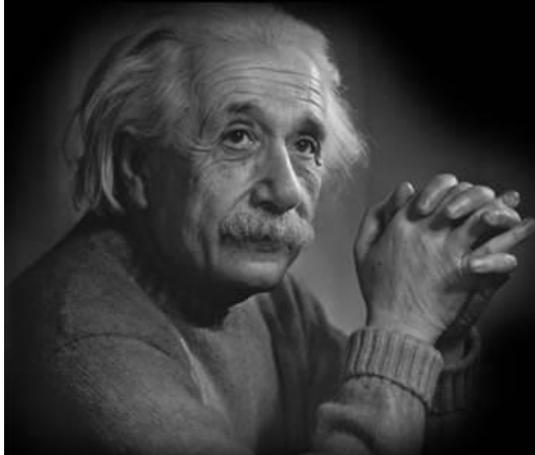
- ポリオレフィンへの接着性の付与



- バイオマテリアルへの応用



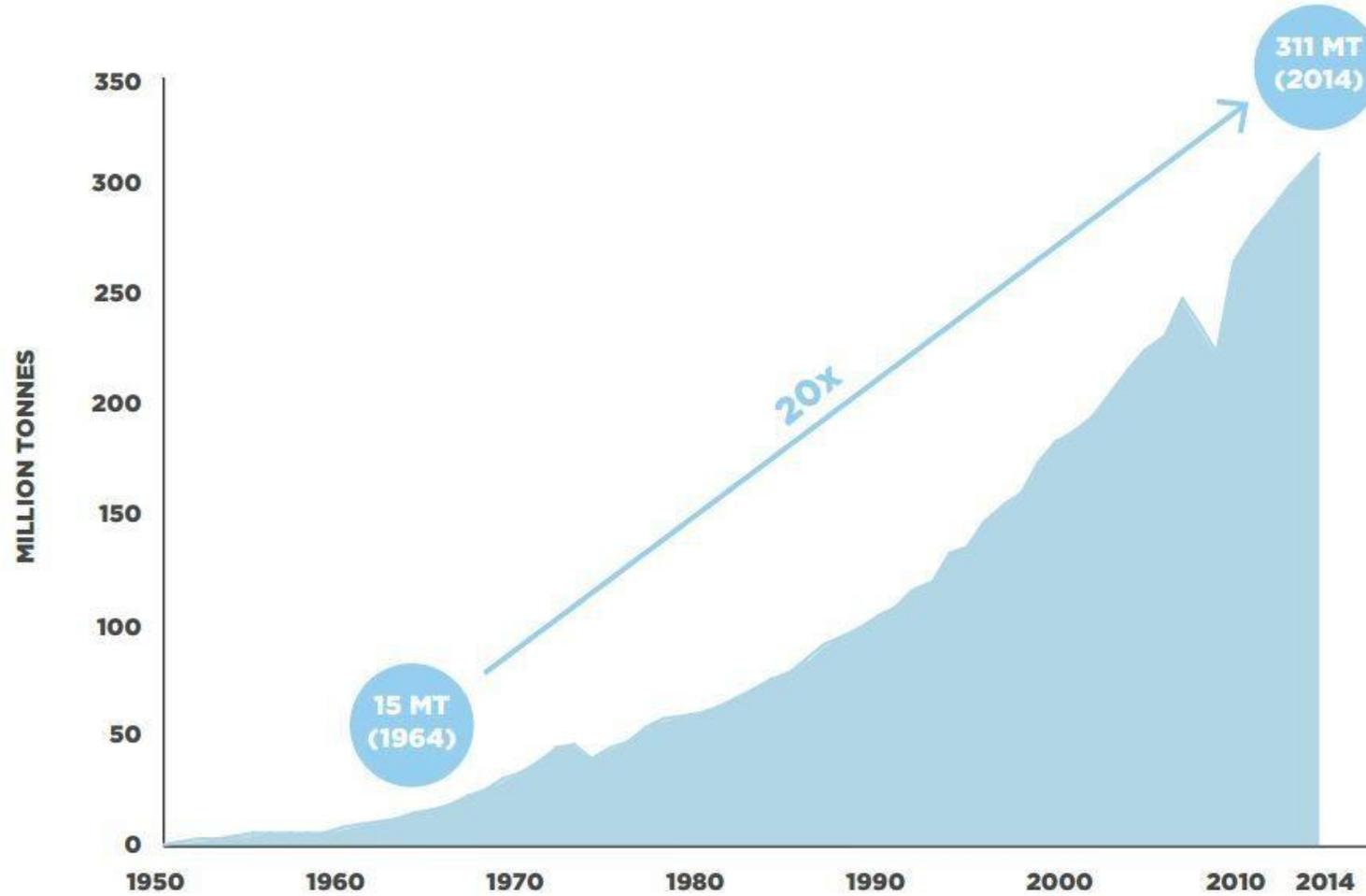
**Common sense is the  
collection of prejudices  
acquired by age  
eighteen.**



**Albert Einstein**  
*German Theoretical-Physicist*  
(1879-1955)

*QuoteHD.com*

Figure 1: Growth in Global Plastics Production 1950–2014



The most successful industry

Note: Production from virgin petroleum-based feedstock only (does not include bio-based, greenhouse gas-based or recycled feedstock)

Source: PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2013 (2013); PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2015 (2015).

## These comes another big problem



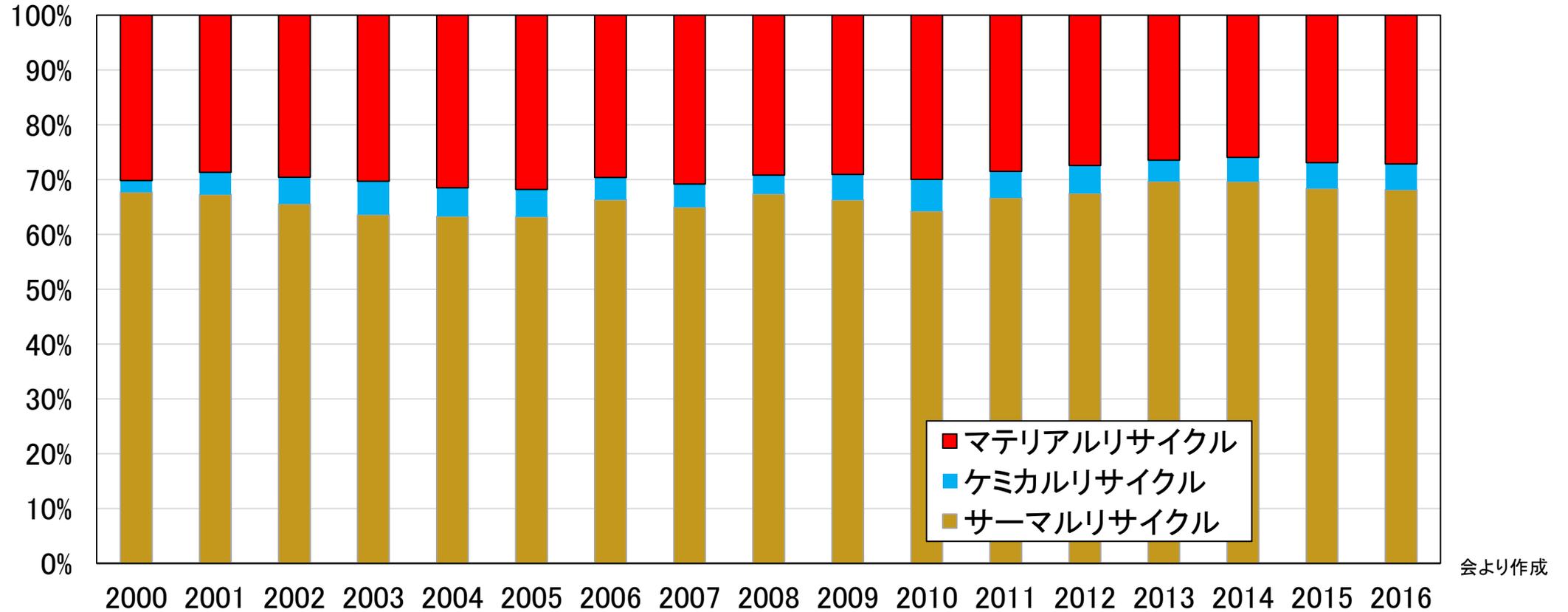
生分解性プラスチックは海洋汚染を改善しない 2015年 国連環境計画報告

How to reduce them.



RECYCLE

## 各種リサイクルの適用比率



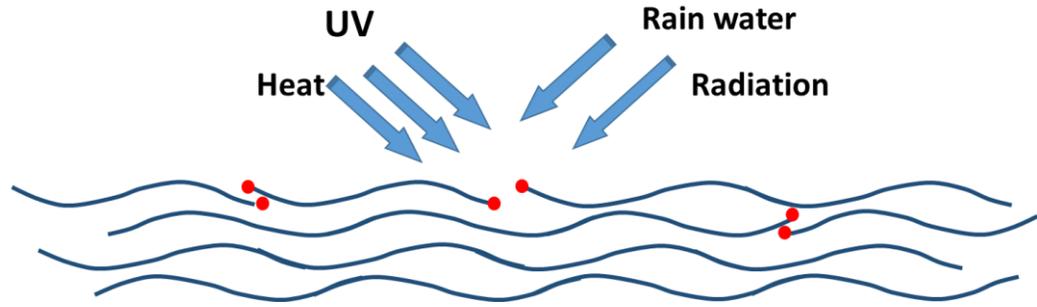
マテリアルリサイクル比率を高める必要があるが、リサイクル比率はこの10年上、全く変化していない  
 なぜマテリアルリサイクル率が増加しないのか？



リサイクルされたプラスチックは力学特性が非常に悪い

# なぜリサイクルプラスチックの物性が悪いのか

## 1. 廃棄プラスチックは化学劣化している



- 化学劣化は再生が不可能である
- どうせあまり商品価値がない

### これまでの試み

- ・バージン品とのブレンド ← 伸びや耐衝撃性、耐久性が悪化
  - ・相溶化剤添加による物性改良 ← コストアップ、弾性率低下
- 高取永一, 日本ゴム協会誌, 87(11), 441 (2014)

## 2. 異種高分子・異物、色が混じってもあまり気にしない



バージンペレット



リサイクルペレット

- 破壊の起点が多数存在する
- 分離・純化は非常に困難
- 色目で商品価値がない

化学劣化という呪縛で諦めが先に立つ

マテリアルリサイクルはダウングレードにしかない  
← 現在の常識(都合のよい常識)

# 海中投棄されたプラスチック製品の残存年数



←  
 プラスチックはそう簡単には  
 化学劣化しない

2000年代の論文でも、7回ぐらいの  
 再生プロセスでは実用上問題のない  
 程度しか分子量は低下しないと  
 報告されている

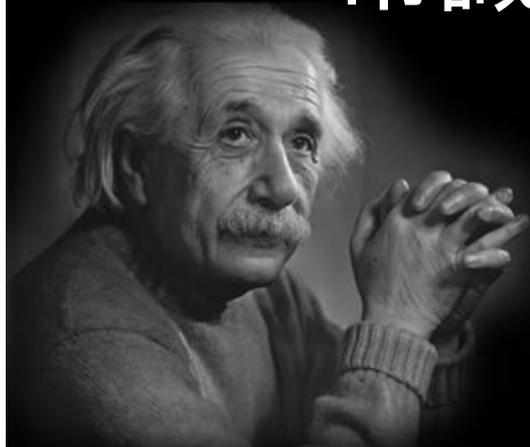
(来田村ら, 環境資源工学, 51(2), 77 (2004))

[http://co-ordinates.herokuapp.com/how\\_long](http://co-ordinates.herokuapp.com/how_long)

← **これも現在の常識**

Common sense is the  
collection of prejudices  
acquired by age  
eighteen.

常識を疑え！



**Albert Einstein**

*German Theoretical-Physicist*  
(1879-1955)

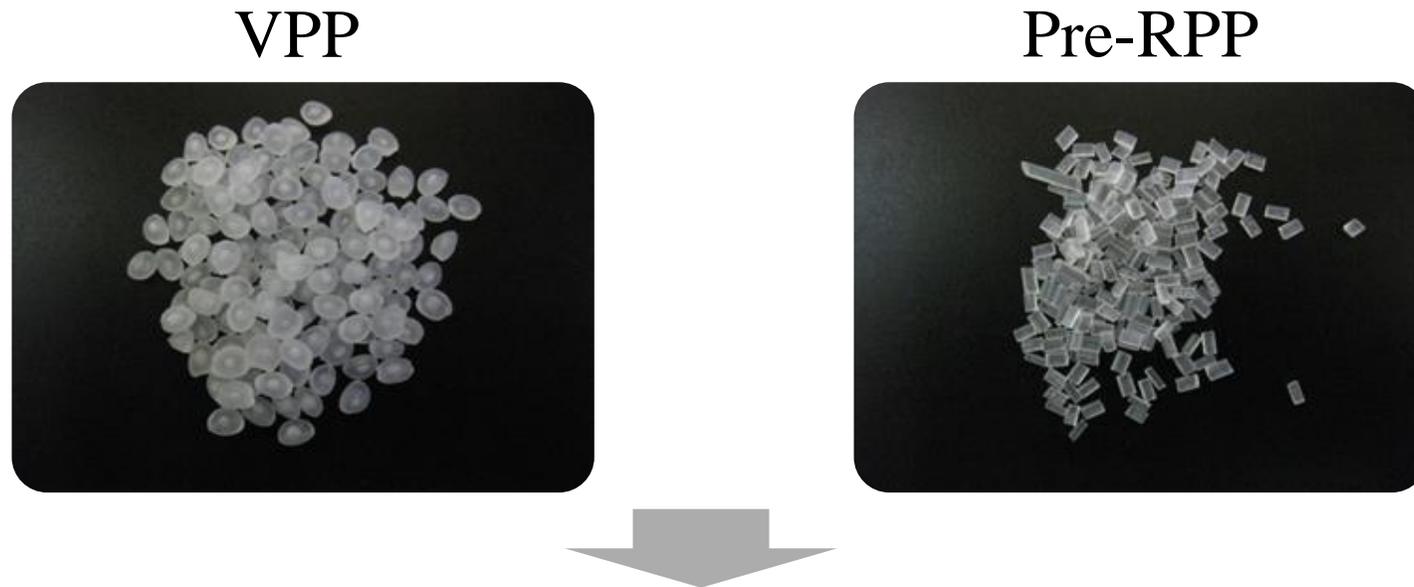
QuoteHD.com

- リサイクルプラスチックは化学劣化しておらず、物性低下原因は内部構造変異による物理劣化である
- リサイクルプラスチックは成形法の最適化によりバージン並みの物性再生が可能である

## 分子物性が同じモデルリサイクル樹脂での検討結果

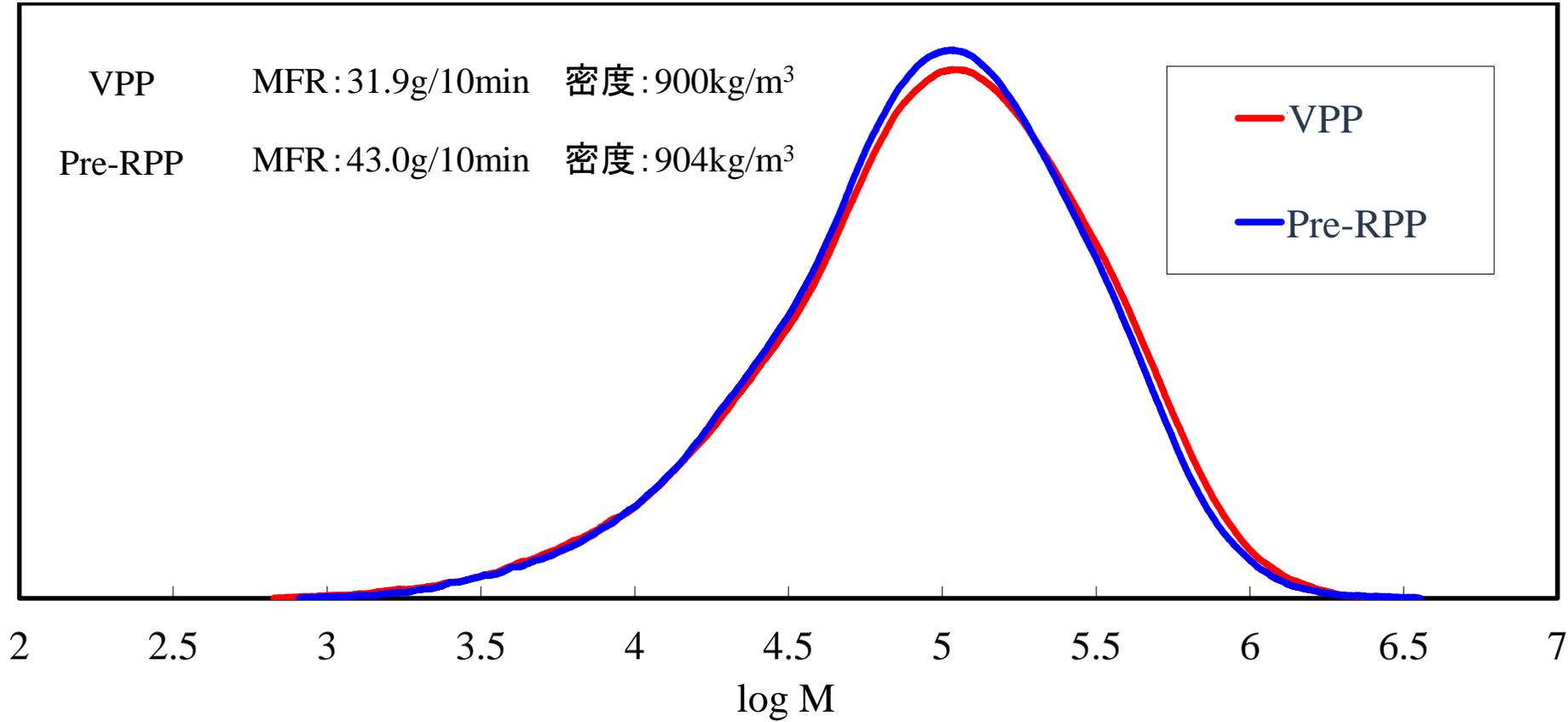
### ● 試料

- バージンPP(VPP): 射出成形・透明グレード
- プレコンシューマリサイクルPP (Pre-RPP): VPPの成形段階の副生物より作成

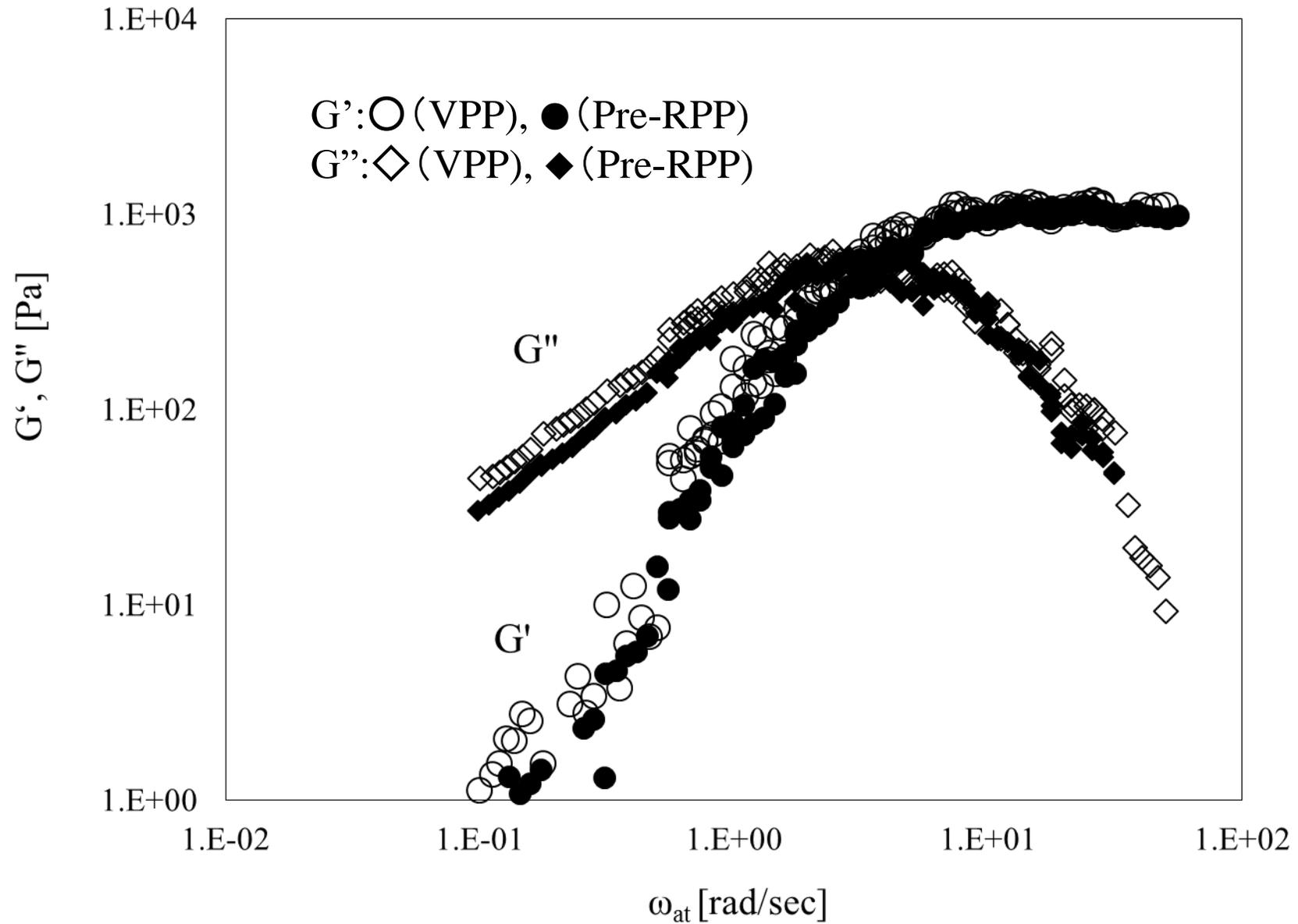


# 分子物性が同じモデルリサイクル樹脂での検討結果

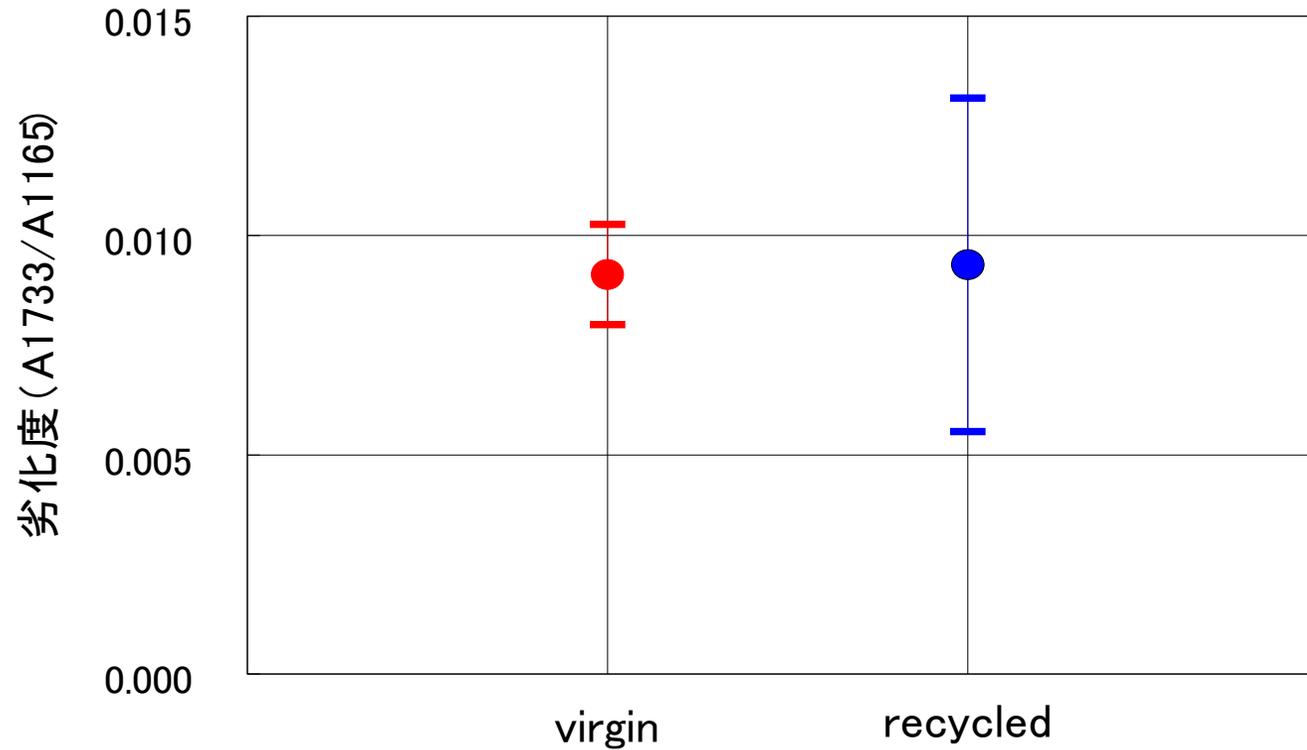
## GPC測定結果



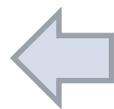
VPP: virgin polypropylene, Pre-RPP: pre-consumer recycle polypropylene



## FT-IR測定結果

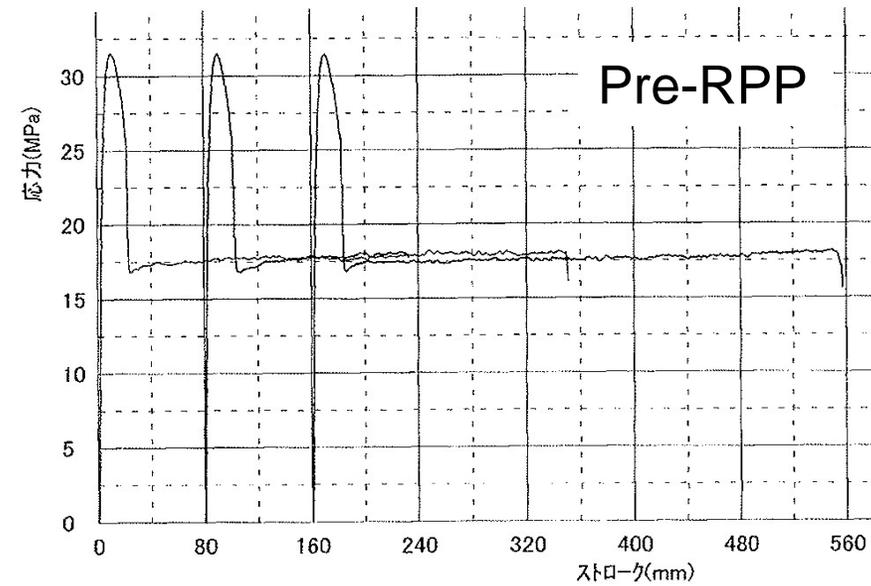
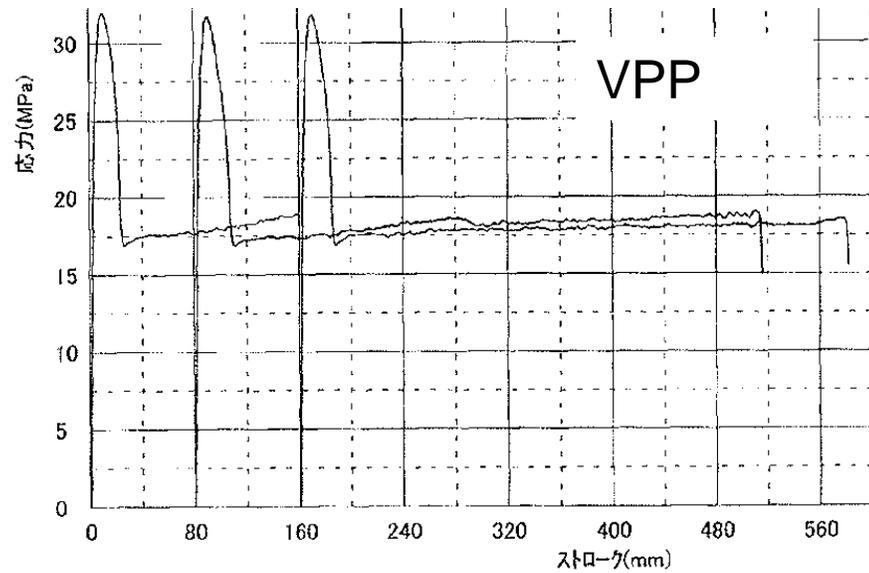


VPPとPre-RPPを比較すると、測定値のばらつきの大きさに多少差はあるが、絶対値はほぼ同じ



一回程度の成形履歴では、樹脂はほとんど劣化しない。

## 3mm試験片での引張試験結果



ほとんど変わらない物性を示す。

## 破断面のSEM観察結果

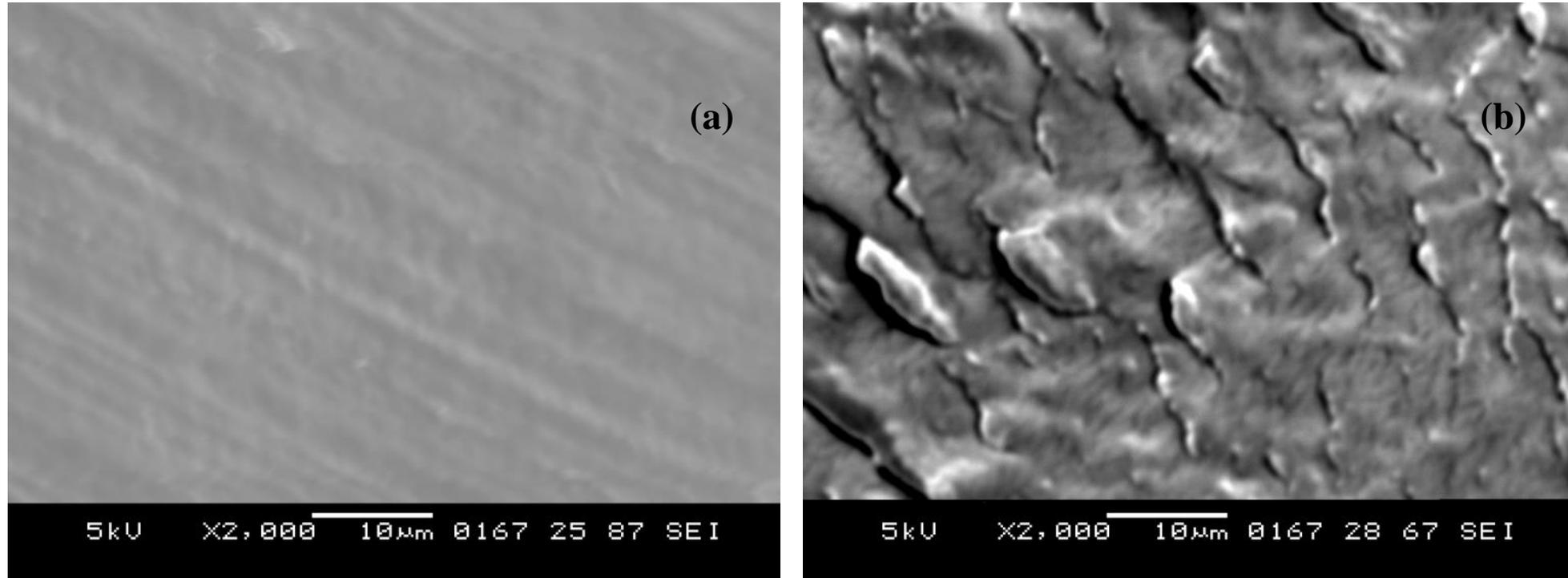
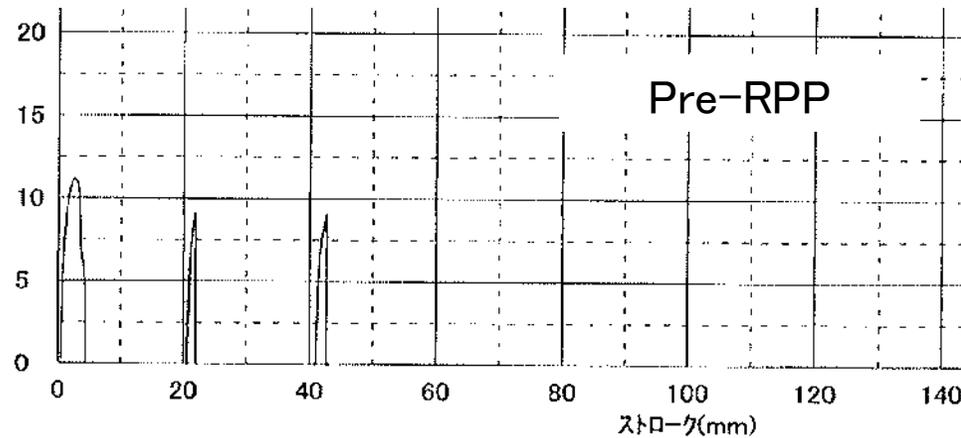
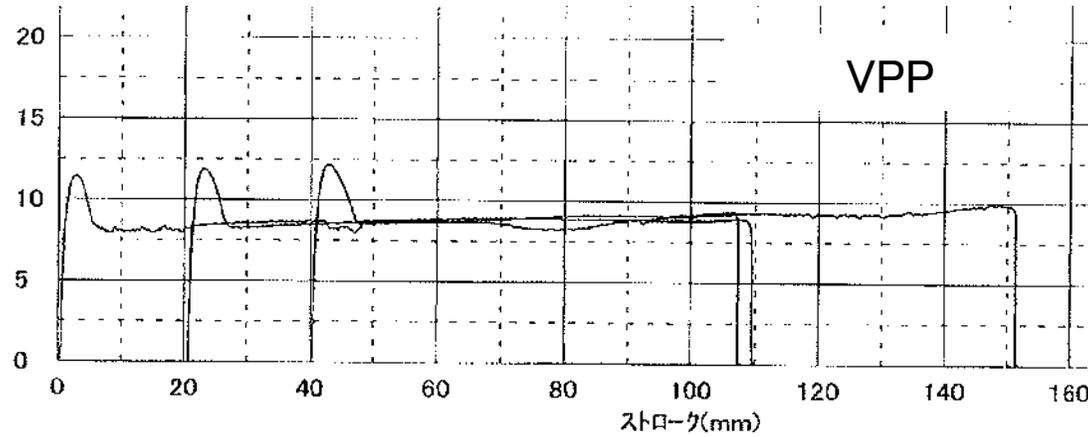


Fig. SEM images of fractured surfaces of test pieces (3mm thickness) molded by (a) VPP and (b) Pre-RPP test piece.

未使用品断面が非常に滑らかであるのに対し、  
再生品断面は非常に荒れた断面構造を示す。

## UV照射による影響 (6時間照射結果)



未使用品の引張破断エネルギーも低下するが、それ以上にリサイクル品はもろくなる。

## 薄膜での検討

Position	Length(mm)
A:Whole length	57
B:Width of end side	$8 \pm 0.5$
C:Length of parallel part	$11 \pm 1$
D:Widht of parallel part	$2 \pm 0.2$
E:Radius of small circle	$4.7 \pm 0.5$
F:Radius of large circle	$8 \pm 0.5$
G:Distance between the marked line	$8 \pm 0.5$
H:Distance between the grips	$27 \pm 2$
I:Thickness	$0.1 \pm 0.02$

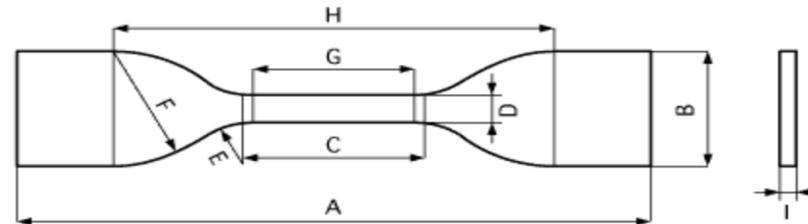
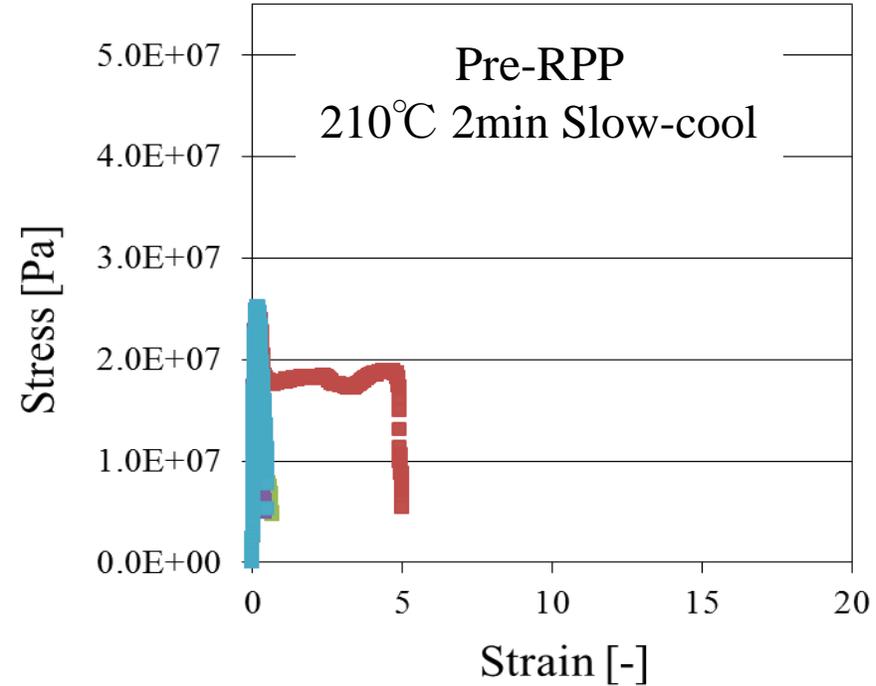
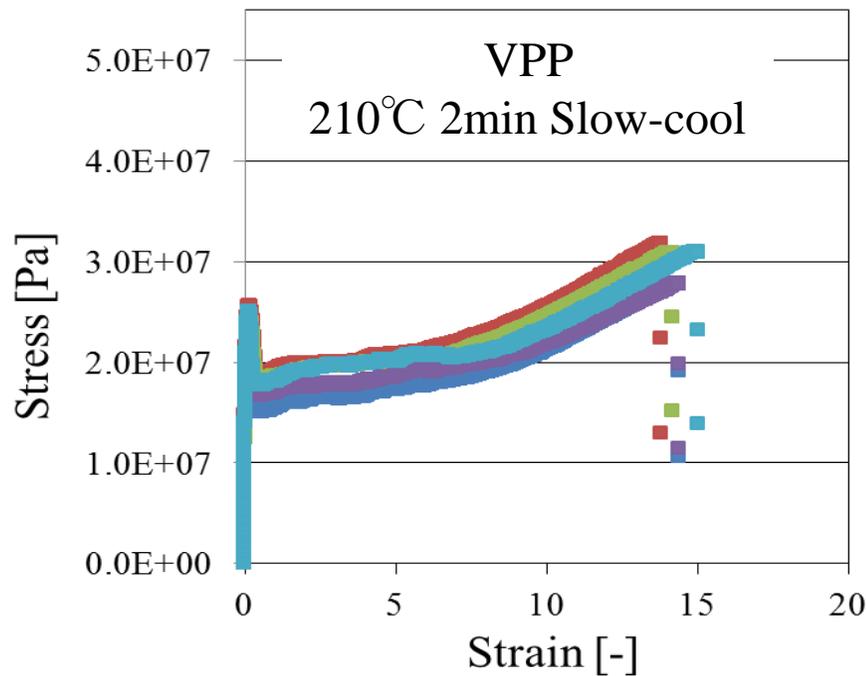


Table 3 : The size and the image of test piece (JIS K7113 2(1/3))

## 分子物性が同じモデルリサイクル樹脂での検討結果

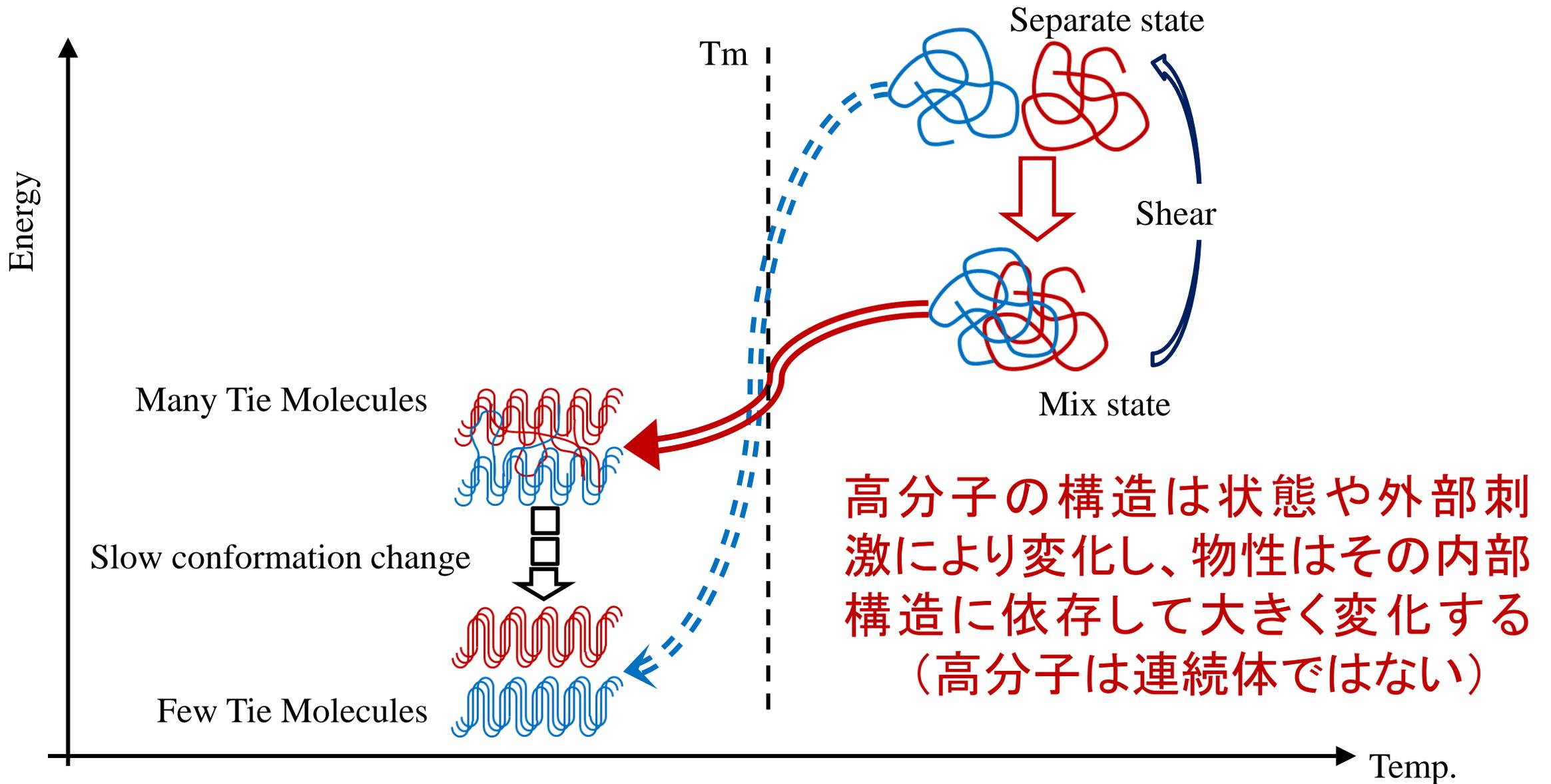


化学劣化していなくても、成形履歴があると物性は悪化する

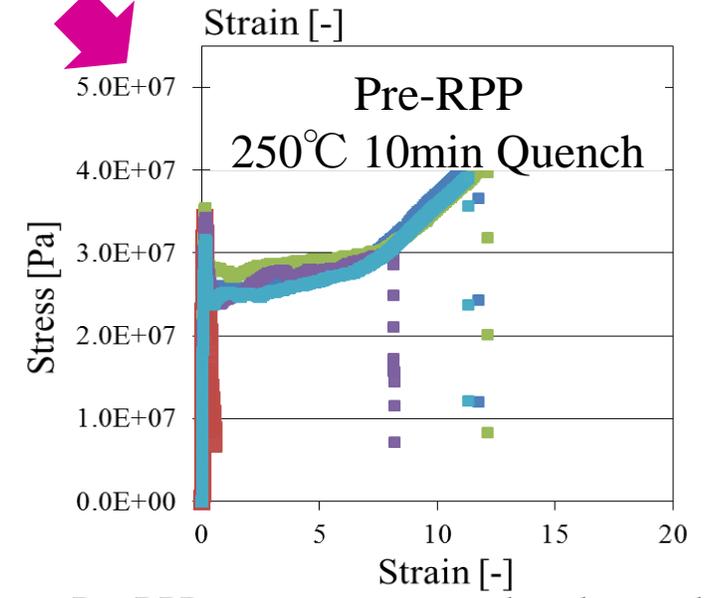
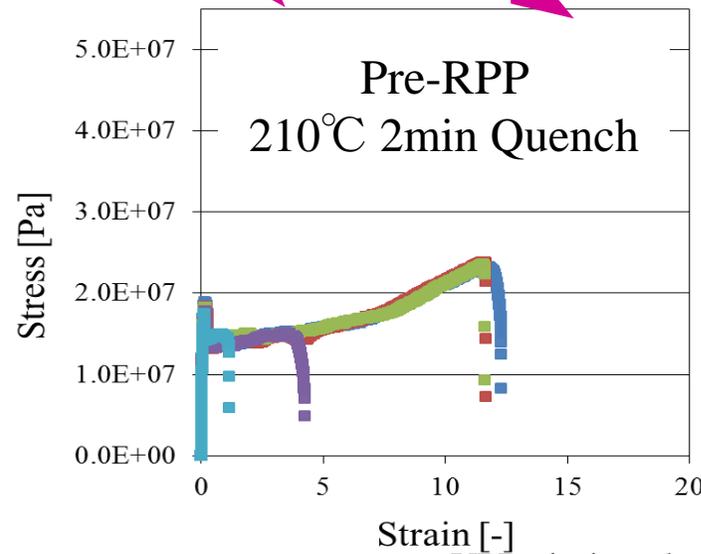
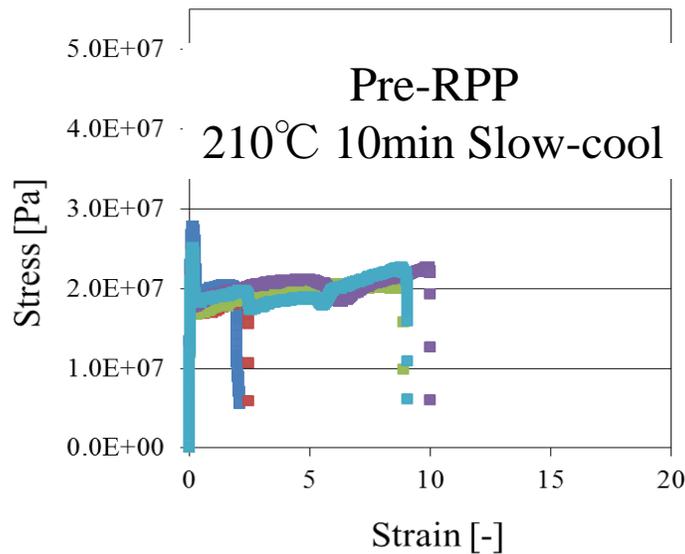
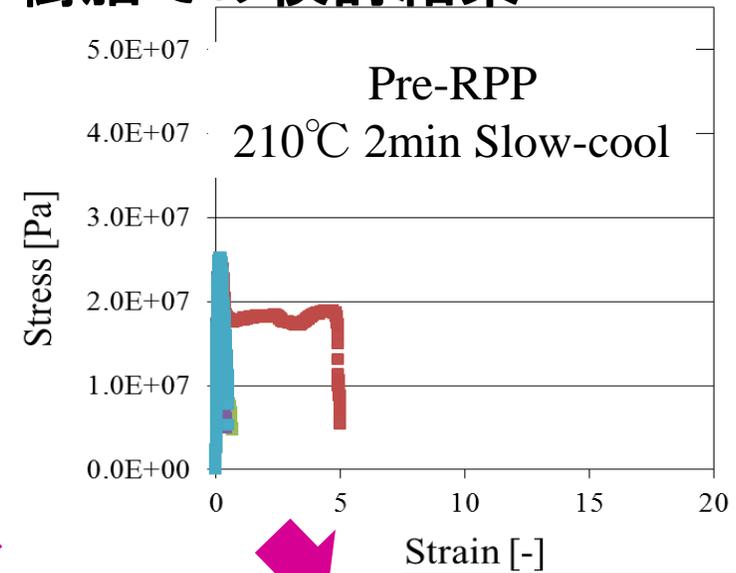
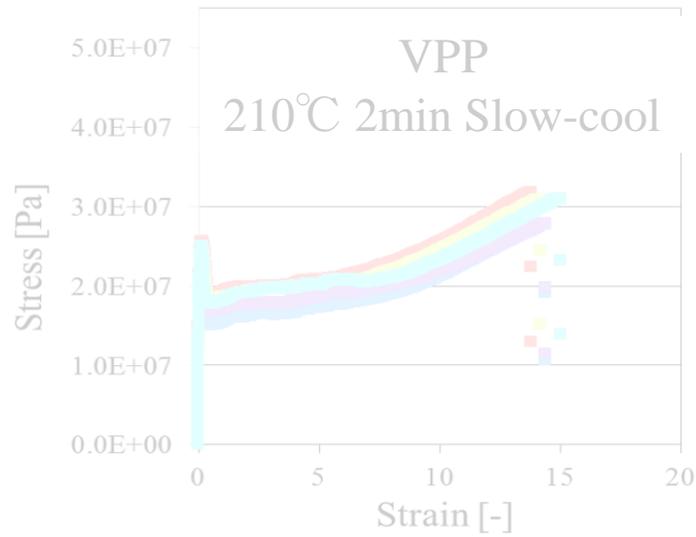


物性低下の主要因は化学劣化ではなく物理劣化である

VPP:virgin polypropylene, Pre-RPP:pre-consumer recycle polypropylene

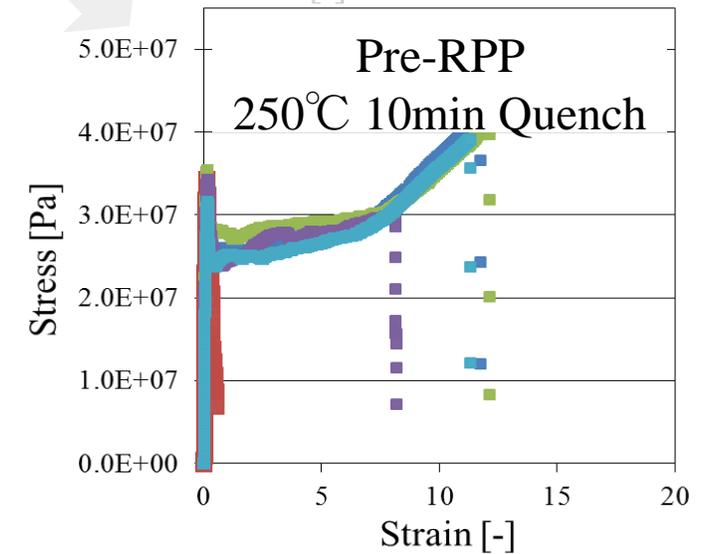
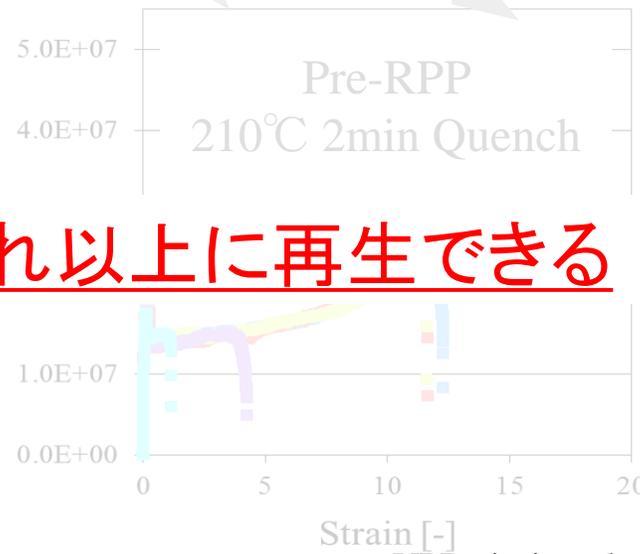
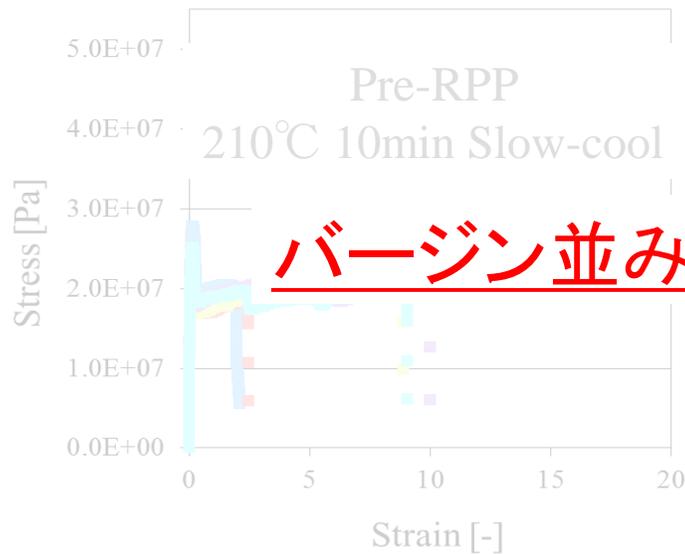
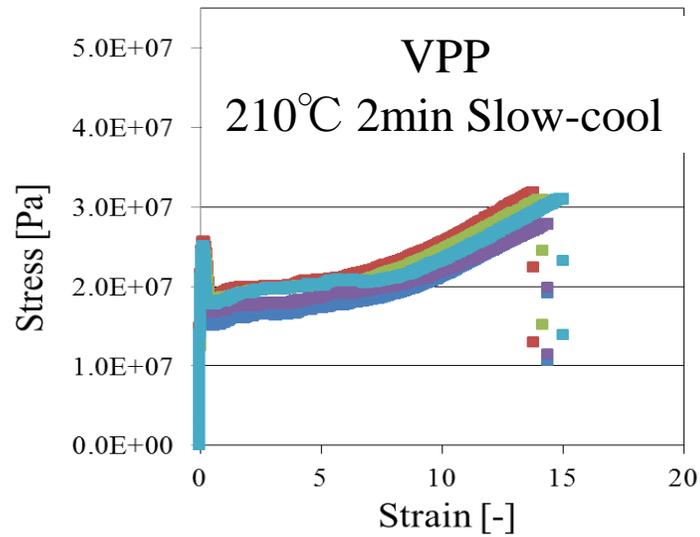


## 分子物性が同じモデルリサイクル樹脂での検討結果



VPP:virgin polypropylene, Pre-RPP:pre-consumer recycle polypropylene

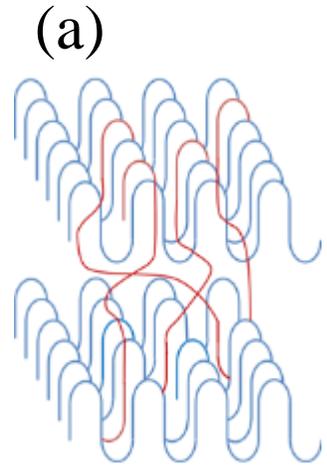
## 分子物性が同じモデルリサイクル樹脂での検討結果



バージン並み、それ以上に再生できる

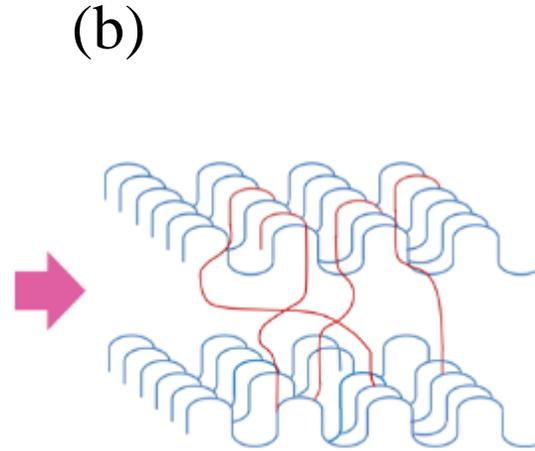
VPP:virgin polypropylene, Pre-RPP:pre-consumer recycle polypropylene

# 物理劣化メカニズム



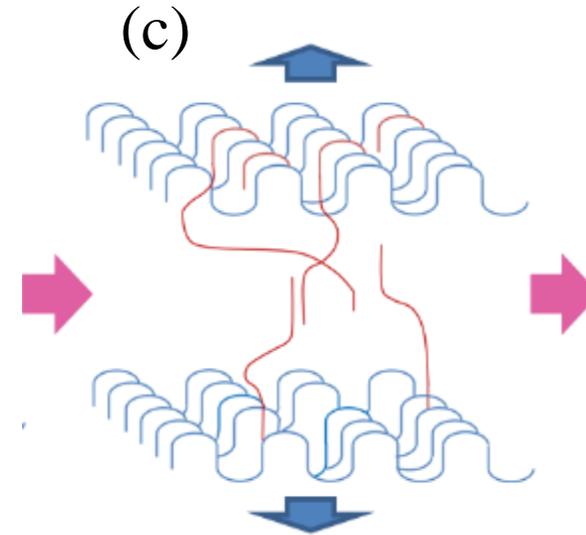
オリジナルなバー  
ジン樹脂状態

タイ分子が豊富に  
あり、靱性に富む



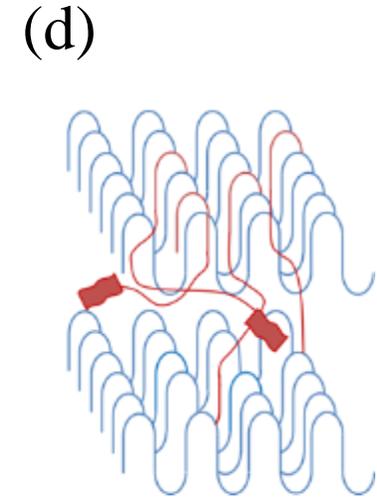
成形に伴う溶融状態

ラメラの厚みが減少  
し、タイ分子の保持  
力が低下する



成形に伴う伸張変  
形付加

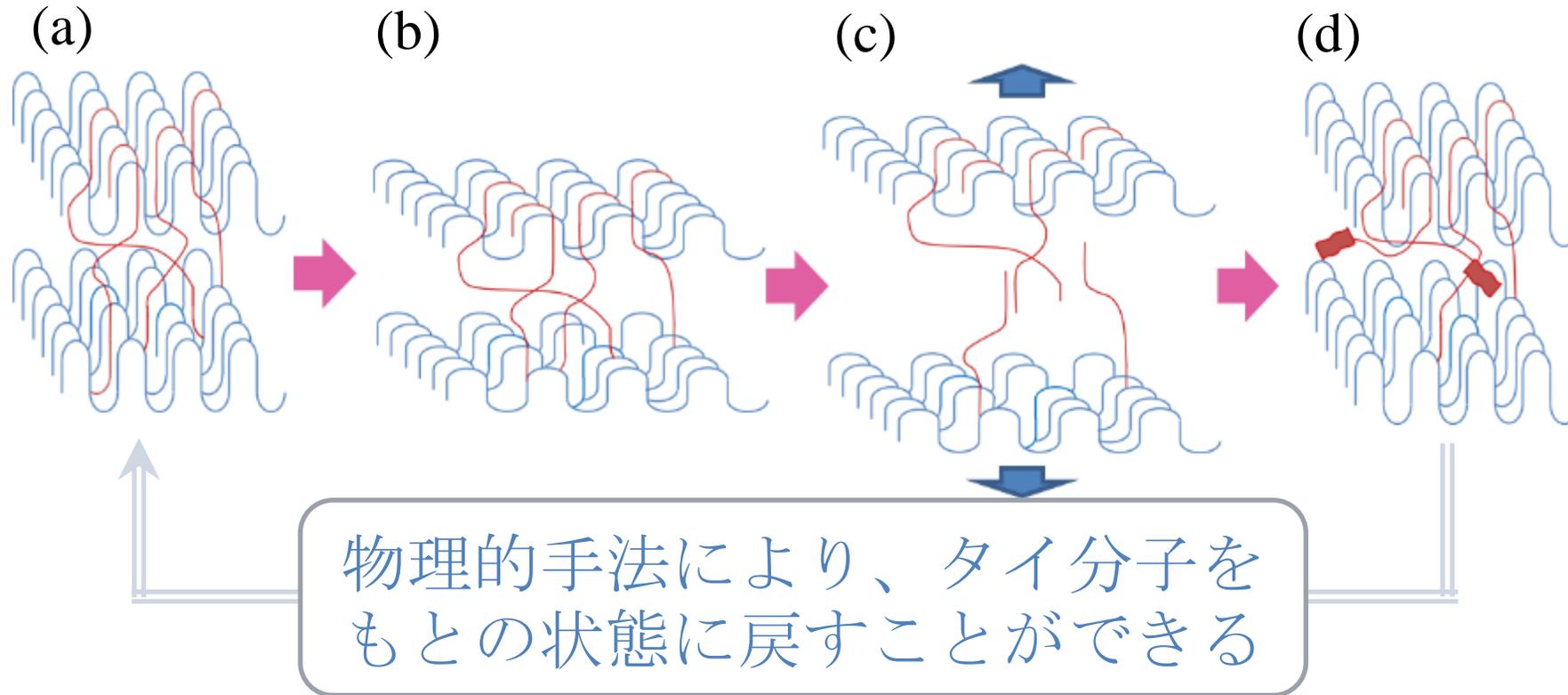
タイ分子がラメラ  
層から離脱する



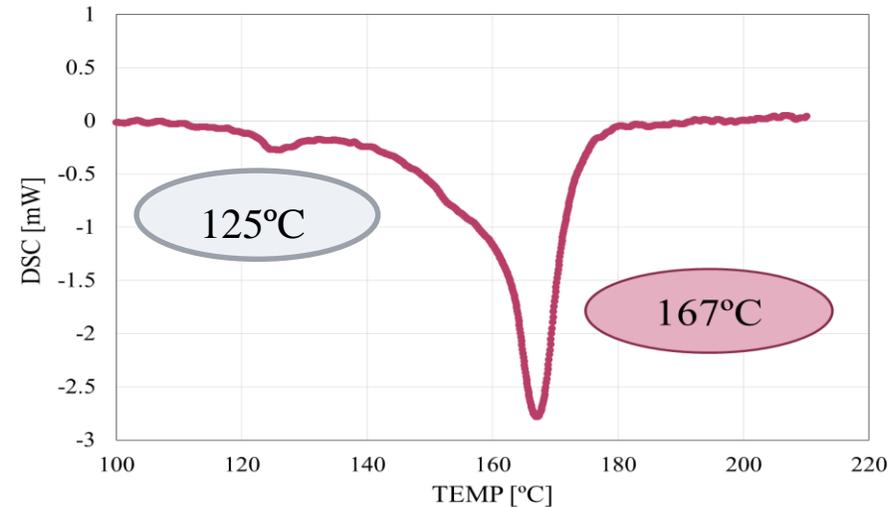
再結晶化状態

離脱タイ分子はラメラ  
層に復元できず、タイ  
分子数が減少した状態  
となる

## 物理再生メカニズム

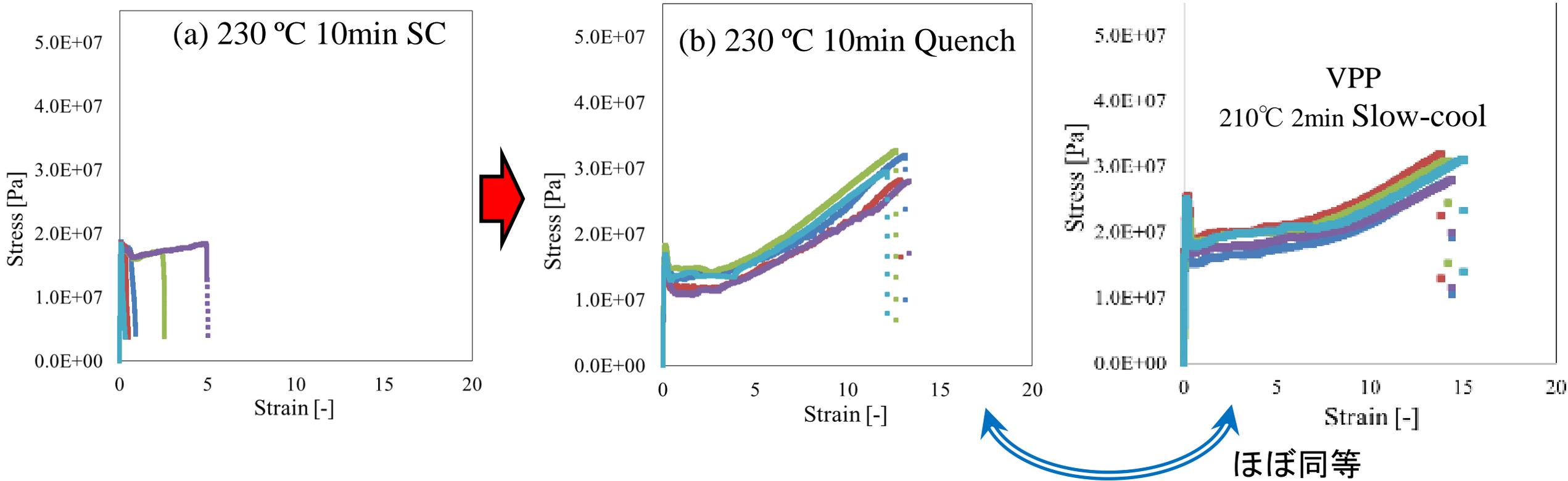


# 実容器包装リサイクル樹脂への応用: 1 PP選別樹脂の場合



(株)エコスファクトリーにより提供された廃棄容器包装リサイクル樹脂の  
ペレットとそのDSC曲線

引張試験によって得られた応力-ひずみ曲線



成形条件最適化により、ほぼバージンPPと同等の  
応力-ひずみ挙動を再現するようになる

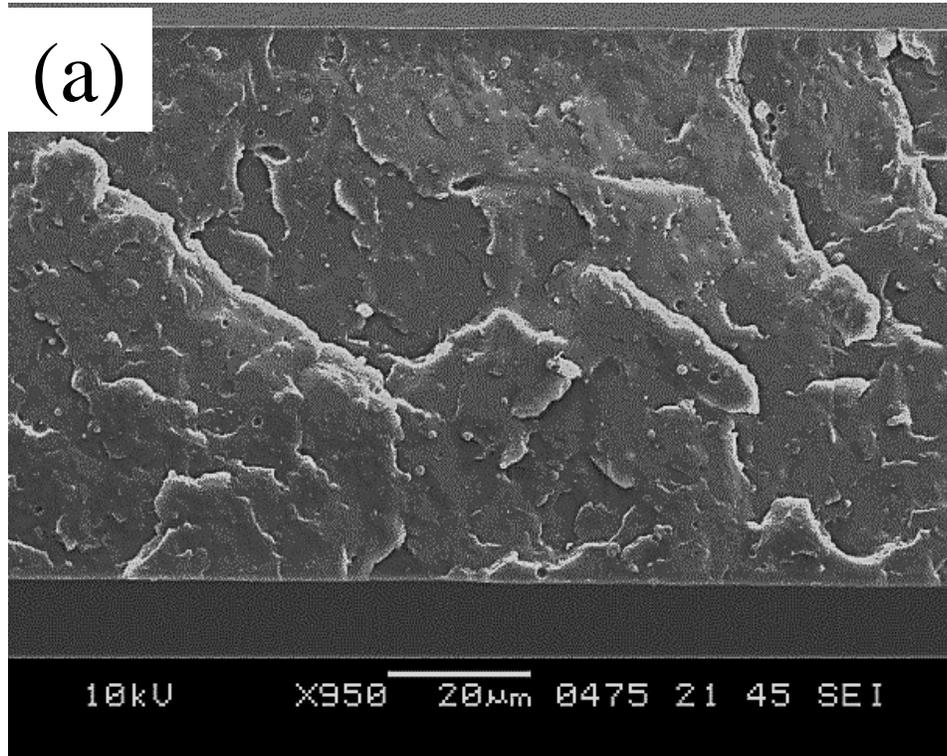
## 引張試験後の試験片の試料写真



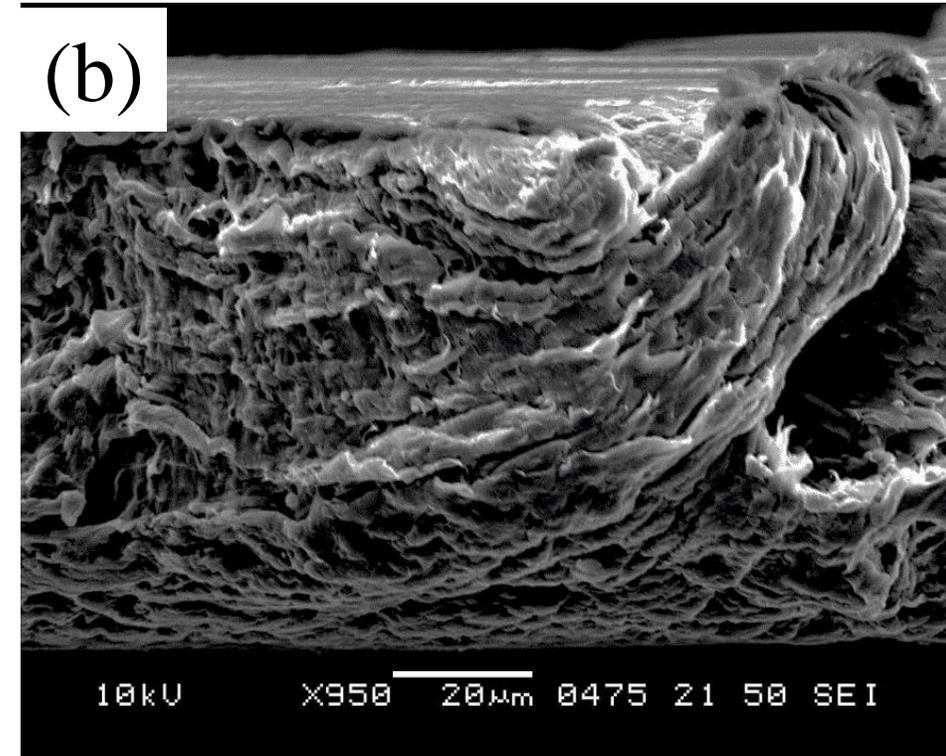
(a) 230°C 10min SC、(b) 230°C 10min Quench

## 破断面のSEM観察結果

(a) 230°C, 10min, SC

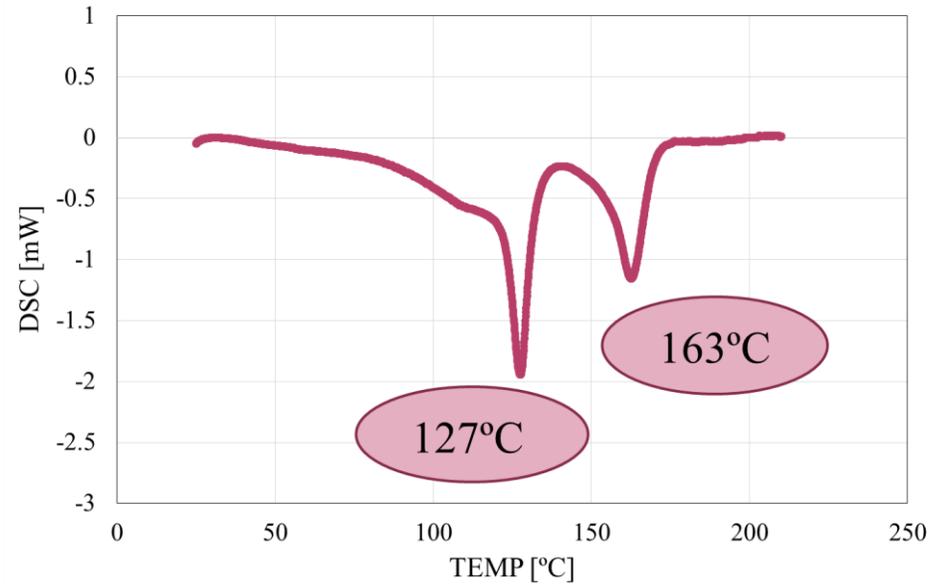


(b) 230°C, 10min, Quench



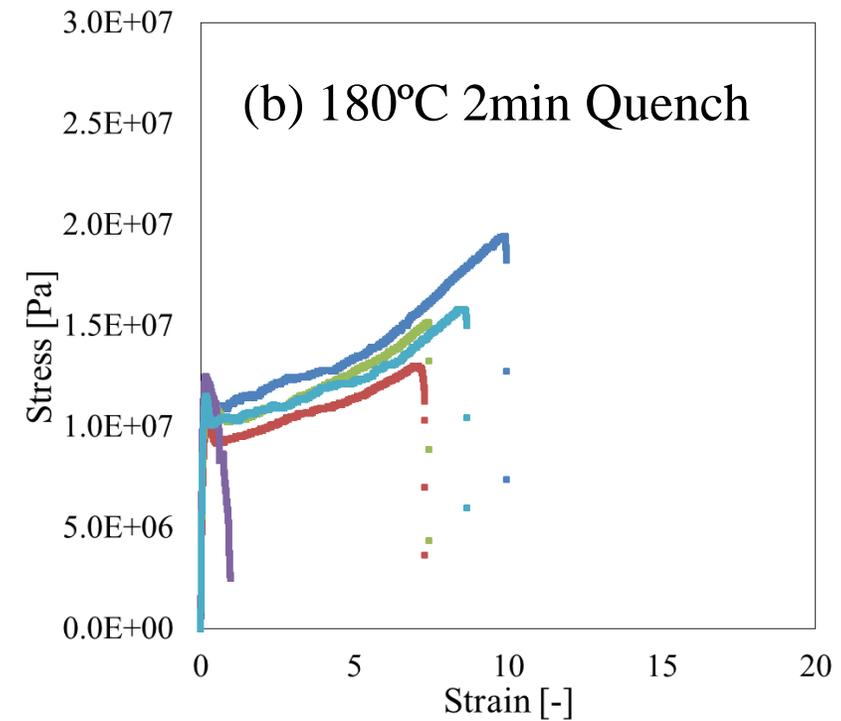
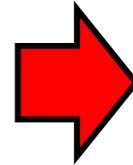
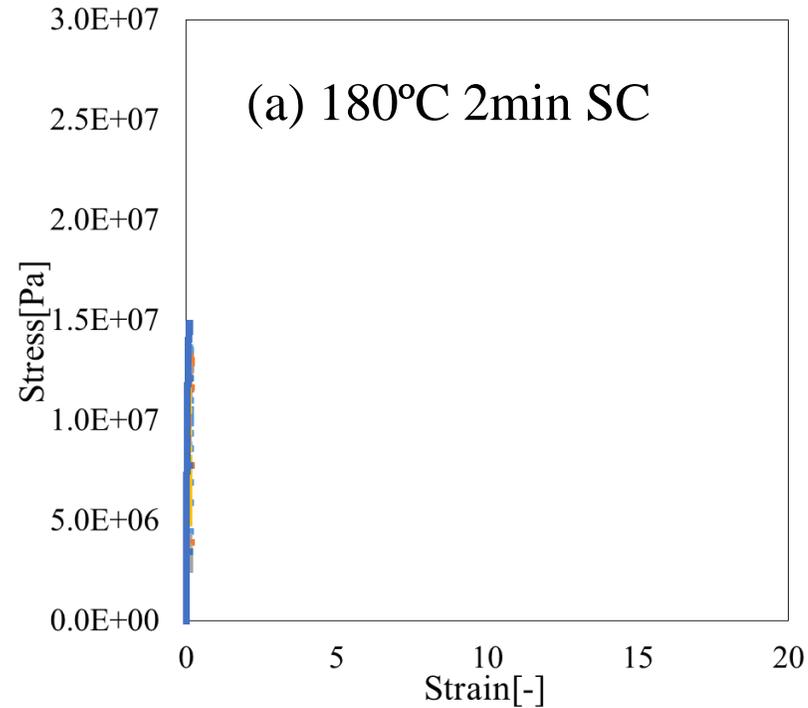
断面構造が大きく変化する

## 実容器包装リサイクル樹脂への応用: 2 非選別樹脂の場合



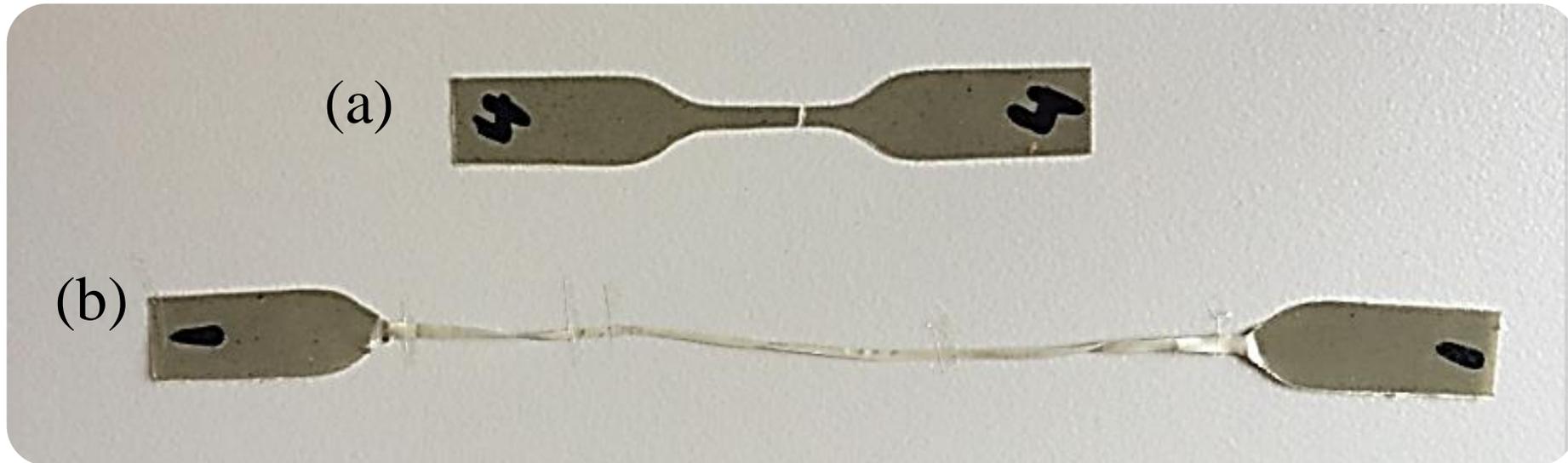
(株)エコフィールにより提供された廃棄容器包装リサイクル樹脂の  
ペレットとそのDSC曲線

### 引張試験によって得られた応力-ひずみ曲線



成形条件最適化により、ほぼ混合比率を再現する  
応力-ひずみ挙動を示すようになる

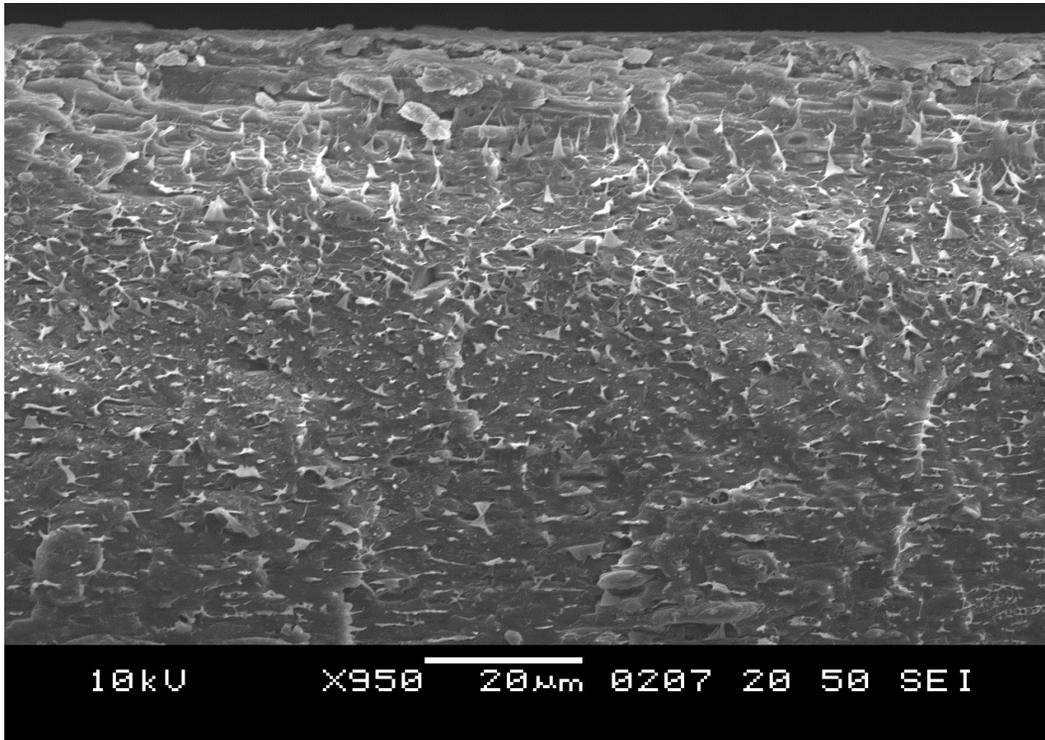
## 引張試験後の試験片の試料写真



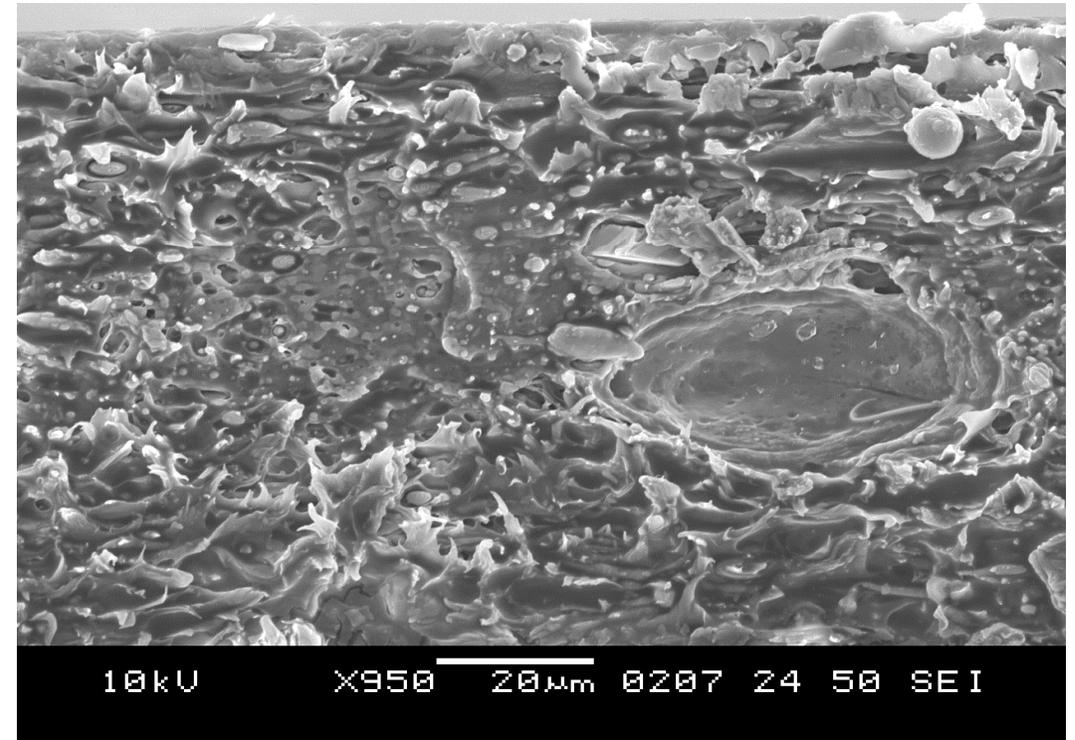
(a) 180°C 2min SC、(b) 180°C 2min Quench

## 破断面のSEM観察結果

(a) 180°C 2min Slow-cool



(b) 180°C 2min Quench



**異物の存在は破断の主要因子ではない**

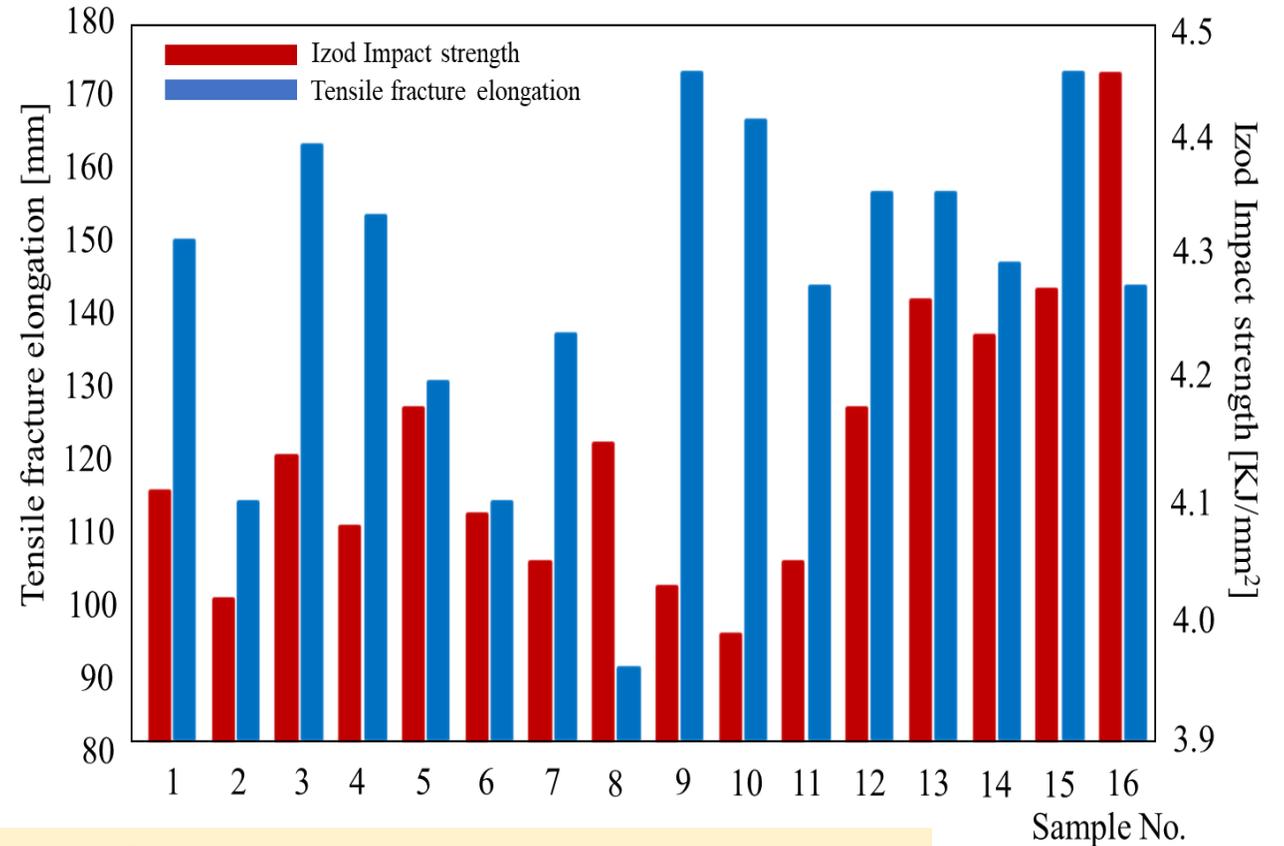
## 適用範囲の拡張への取り組み:ペレット化条件の最適化



# 再ペレット化 ≪非選別品≫

非選別品の再ペレット化条件

Sample No.	Pelletize Temperature (°C)	Screw rotation speed (rpm)	Strand take-off rotation speed (rpm)	Water bath temperature (°C)
1	200	200	90	16.3
2	200	200	90	9.8
3	200	200	45	18.4
4	200	200	45	10.1
5	200	100	90	14.6
6	200	100	90	2.7
7	200	100	45	16.2
8	200	100	45	6.3
9	230	200	90	17.1
10	230	200	90	7.9
11	230	200	45	16.3
12	230	200	45	13.1
13	230	100	90	14.3
14	230	100	90	4.9
15	230	100	45	15.9
16	230	100	45	6.4



➤ 造粒温度が高い方が良好  
 ➤ スクリュー回転数および引取り回転数は遅い方が良好

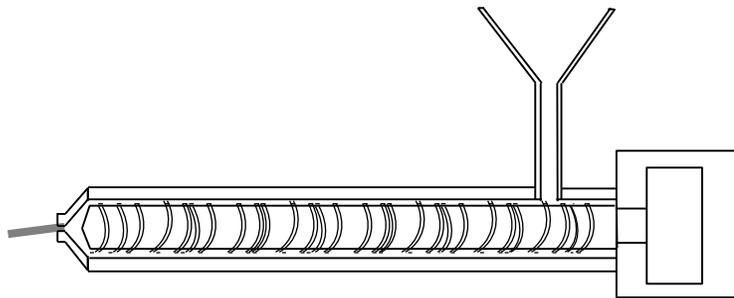
これまでの研究結果を反映

モデル樹脂および実容器包装リサイクル樹脂での結果から

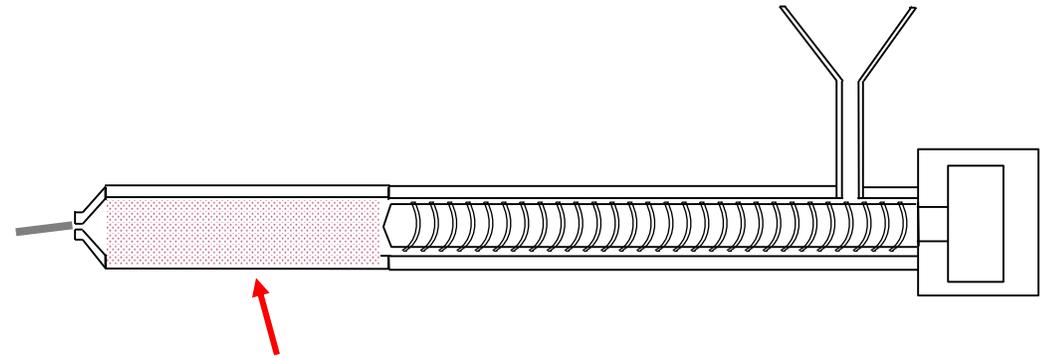
- 長時間溶融状態に保持すること ← ペレタイズにも有効

が、力学的に良好なプレス成形品を作り出すことに有利

## 溶融樹脂溜まりを設置したペレタイザーを設計



通常のペレタイザー

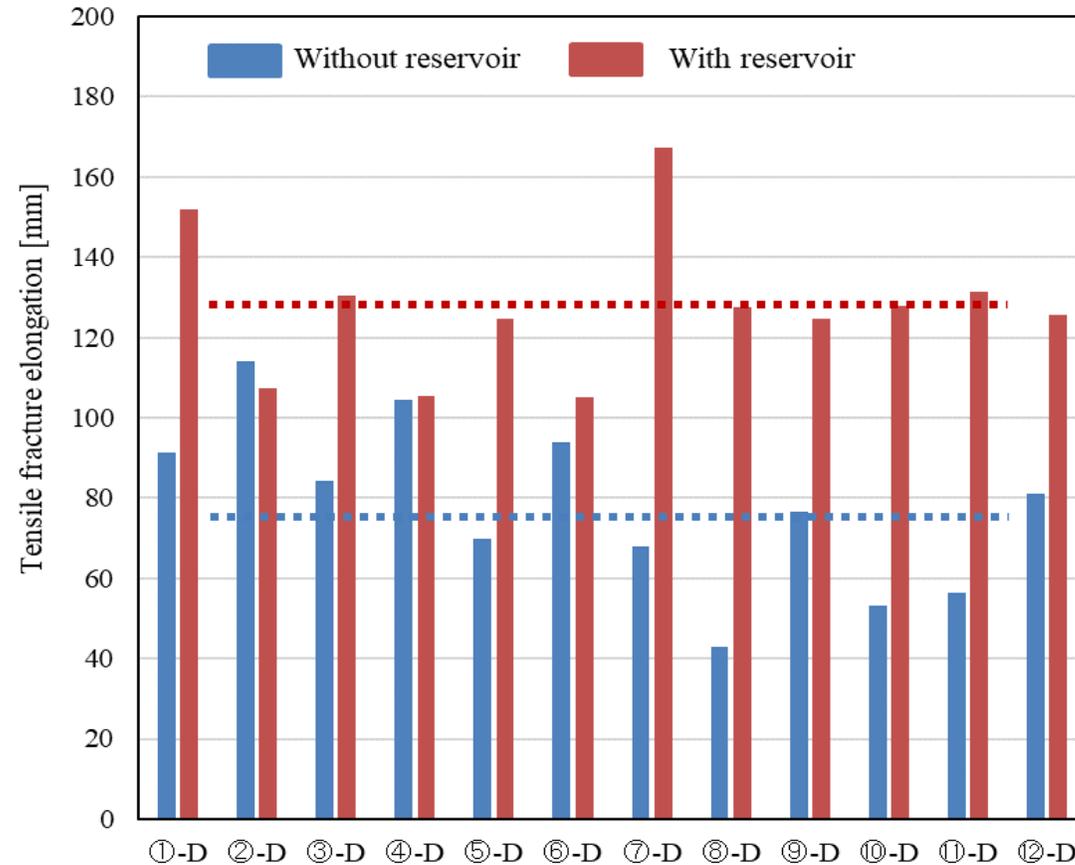


溶融樹脂溜まりを設けたペレタイザー

## ペレットサイズ条件と射出成形品の引張伸び性能

混錬温度	スクリー 回転数	水温	通常形状	樹脂溜まり
200	100	室温	①	①-D
200	200	室温	②	②-D
230	100	室温	③	③-D
230	200	室温	④	④-D
250	100	室温	⑤	⑤-D
250	200	室温	⑥	⑥-D
200	100	氷冷	⑦	⑦-D
200	200	氷冷	⑧	⑧-D
230	100	氷冷	⑨	⑨-D
230	200	氷冷	⑩	⑩-D
250	100	氷冷	⑪	⑪-D
250	200	氷冷	⑫	⑫-D

## 引張試験結果 《非選別品》



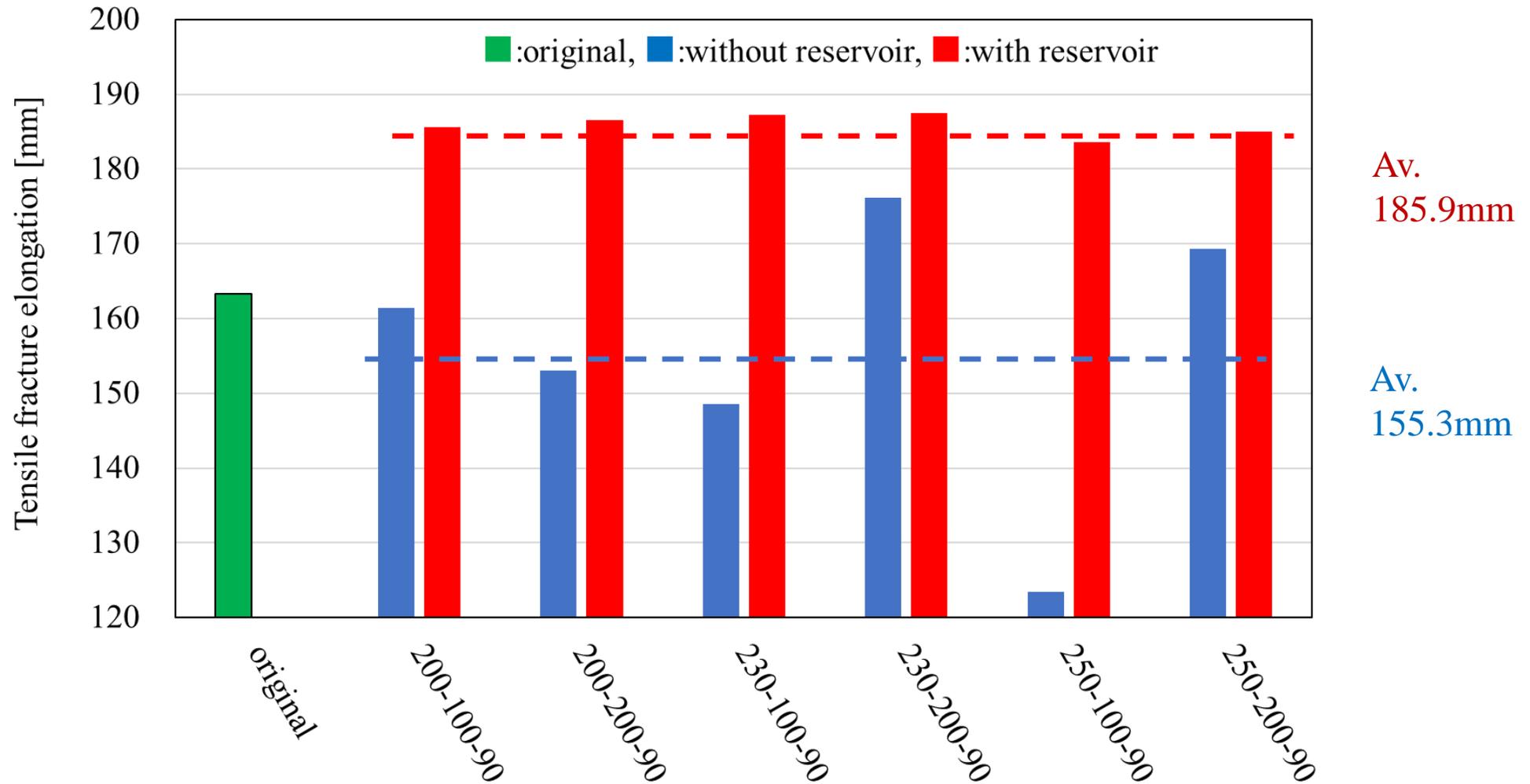
平均値 127.4 [mm]

平均値 78.1 [mm]

溶融樹脂溜まりの設置により、射出成形品の物性のペレ  
 タイズ条件依存性が小さくなり、かつ物性値も向上する

## Pelletize conditions (PP sorted C&P recycle pellet was used)

No.	reservoir	Temperature (°C)	Screw rotation speed (rpm)	Strand take-off rotation speed (rpm)
1	Without	200	100	90
2	Without	200	200	90
3	Without	230	100	90
4	Without	230	200	90
5	Without	250	100	90
6	Without	250	200	90
7	With	200	100	90
8	With	200	200	90
9	With	230	100	90
10	With	230	200	90
11	With	250	100	90
12	With	250	200	90



➤ 樹脂溜まりのないペレットを用いた試験片の引張伸びはペレタイズ条件により大きく変化するのに対し、樹脂溜まりを設置したものは安定して良好な値を示す

**Virgin PP**



**Ordinary pelletizer**

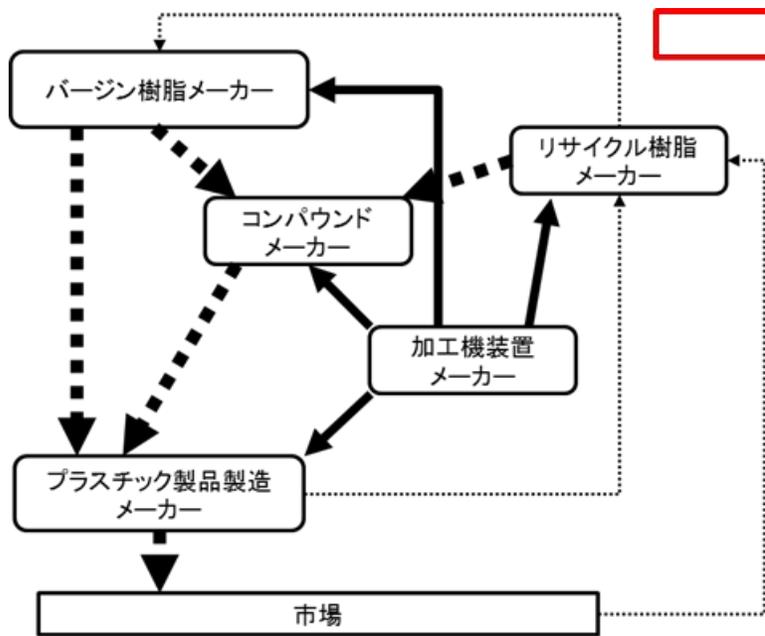


**New type pelletizer**



## 研究成果

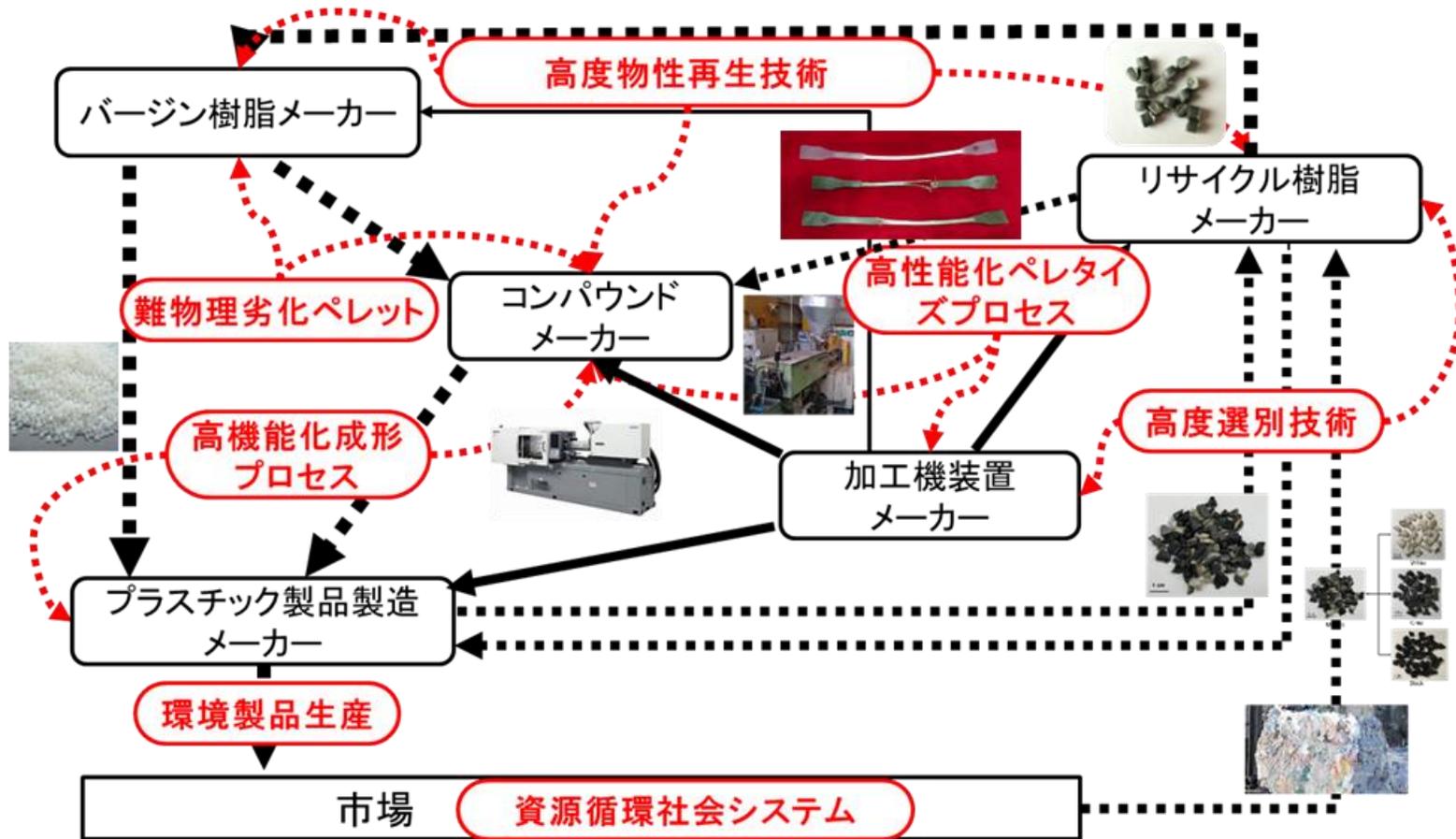
- リサイクルプラスチックの物性低下原因は化学劣化ではなく物理劣化
  - 成形履歴などによるタイムレキユール数の減少が主要因
- 成形法の最適化などにより物理再生が可能である
- 容器包装リサイクル樹脂においても、成形条件の最適化により力学的特性は大幅に改善される
  - 特にPP選別品には効果は著しく、ほぼバージン並みに回復する
  - コンタミネーションや異種高分子の存在は、特に悪影響を与えない
- ペレタイズ条件を最適化することで、射出成形品の特性も大きく向上させることが可能である
  - 混錬温度は高い方が良好に働く
  - 混錬速度は遅い方が良好に働く
  - 樹脂溜まりの設置は、非常に安定的で良好な結果を導く



従来のプラスチック産業  
 モノのみが動き、相互に情報  
 共有がなされていない

- ⋯➡ プラスチックの動き
- ➡ 加工装置の動き
- ⋯➡ 情報の流れ

モノだけでなく、アップグレード再生・高機能化成形、  
 高度選別技術に関する情報が相互に連携



# 本研究が寄与するSDGs目標

貢献する主な目標	貢献する目標		
 <p>12 つくる責任 つかう責任</p>	 <p>9 産業と技術革新の 基盤をつくろう</p>		
<p>間接的に貢献する目標</p>			
 <p>11 住み続けられる まちづくりを</p>	 <p>13 気候変動に 具体的な対策を</p>	 <p>14 海の豊かさを 守ろう</p>	 <p>15 陸の豊かさも 守ろう</p>



# 御静聴ありがとうございました

プラスチックリサイクルの研究は、（独）  
環境再生保全機構の環境研究総合推進費  
（3-1705）により実施された。

---