

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

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)

平成 29 年度～令和元年度

Research of Creation and Practice of High Value-added Recycling Technology on Waste Plastics

<研究代表機関>

福岡大学工学部

令和 2 年 5 月

目次

I. 成果の概要	・ ・ ・ ・ ・	3
1. はじめに（研究背景等）		3
2. 研究開発目的		4
3. 研究開発の方法		4
4. 結果及び考察		5
5. 本研究により得られた主な成果		18
6. 研究成果の主な発表状況		19
7. 研究者略歴		25
II. 成果の詳細		
1. 研究成果の発表状況		
(1) 知的財産権		26
(2) 「国民との科学・技術対話」の実施		26
(3) マスコミ等への公表・報道等		27
(4) その他		28
2. 引用文献		28
III. 英文 Abstract	・ ・ ・ ・ ・	29

I. 成果の概要

課題名 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

課題代表者名 八尾 滋 (福岡大学工学部化学システム工学科・教授)

研究実施期間 平成 29 年度～令和元年度

研究経費(累計額) 83,276 千円

(平成 29 年度: 28,229 千円、平成 30 年度 26,818 千円、令和元年度: 28,229 千円)

本研究のキーワード プラスチックマテリアルリサイクル、物理劣化、物理再生、ペレタイズ、押出機、靱性

研究体制 福岡大学工学部

1. はじめに(研究背景等)

1950 年に始まったプラスチック産業は、その生産量を指数関数的に急激に成長させ、2010 年には 300 億トン以上を生産するようになってい¹⁾。一方その結果として急増する使用済み廃プラスチックの処理法は現時点でも試行錯誤中である。日本では 2000 年から容器包装リサイクル法に基づき、使用済みプラスチックの回収と再処理に取り組んできている。ここで用いられている処理法は、熱・エネルギー回収を行うサーマルリサイクル、原料油として分解回収するケミカルリサイクル、および再溶融・成形を行うマテリアルリサイクルである。処理に必要なエネルギー・コスト、あるいは二酸化炭素排出などの観点と、循環型社会の形成という目的から考えた場合、マテリアルリサイクルを推進することが重要であることは指摘されている。また欧州委員会においても、2018 年にプラスチック廃棄物を EU 全域で削減し、循環型経済への移行を加速するための新たな戦略の提案が行われている。この提案によれば、2030 年までに欧州のすべての包装プラスチック製品をリサイクル可能なものにするため、あらゆる施策が実施されることになっている。しかしながら日本におけるマテリアルリサイクルの比率は、2000 年から 30%程度で停滞している。この大きな原因は、リサイクルプラスチックの力学物性が、バージン品と比較して大きく低下しており、適用分野が限定され、製品価値が非常に低いためである。

従来この物性低下の原因は、使用環境下での紫外線や熱などにより、高分子主鎖の破断が生じ、また極性置換基が生成する化学劣化であると考えられてきた。一度破断した高分子鎖の再生は不可能であるために、リサイクルプラスチックの物性低下は必然的・不可避なものであり、基本的には一種の廃棄物処理と見なされてきたと思われる。そのため、手間をかける価値がないという認識のもと分別処理も疎かになり、現状の容器包装リサイクルプラスチックは、種々の異種高分子や無機異物が混入した不均一な状態で再ペレット化されているため、さらに物性が低下するという悪循環に陥っている。

しかしながら景観あるいは環境保全の観点からは逆にプラスチックは自然劣化しないものとして一般認識がなされている。例えば海中投棄されたプラスチック製品は、レジ袋で 10～20 年、ペットボトルに至っては 450 年間残存するという報告もなされている²⁾。これらの観点的違いは大きな矛盾である。実際複数回混練押出を繰り返しても、プラスチックの分子量は有意には減少せず、力学物性は変化しないという報告も存在する³⁾。

この化学劣化という固定概念に呪縛された状況に対し、我々は 2014～2016 年度の環境総合研究費プロジェクト「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(3K143013)」において、リサイクルプラスチックの物性低下原因を高分子の基礎物性の観点から先入観なく根本的に見直し、①リサイクルプラスチックの物性低下の主要因は主鎖切断による化学劣化ではなく、内部構造変異による物理劣化である、②溶融・再成形法を工夫するだけで、物性は大きく向上させることができ、条件によってはバージン同等に物理再生できる、という事実を見出すことができた。この知見はこれまでになかった新たな知見であり、プラスチックのマテリアルリサイクルにパラダイムシフトをもたらすものである。またこれら研究成果は知財化もできている(特許第 6333674 号)。

しかしながら、この物理劣化の発現メカニズムやその解析手法、高性能ペレット再生法の実用化展開、さらにその普及が課題として残っていた。本研究はその完成を目指したものである。

2. 研究開発目的

我々は 2014～2016 年度の環境総合研究費プロジェクト「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（3K143013）」において、これまでのマテリアルリサイクルを実施したプラスチックが低い物性値を示すのは再生不可能な化学劣化のためであるという 20 年以上続いてきた既存の常識を打ち破り、①リサイクルプラスチックの物性低下の主要因は主鎖切断による化学劣化ではなく、内部構造変異による物理劣化である、②熔融・再成形法を工夫するだけで、物性は大きく向上させることができ、条件によってはバージン同等に物理再生できる、という事実を明らかにすることができた。

この物理劣化は、市場に出回っていない工場内リサイクル品においても発現することから、成形の際にプラスチックに与えられる熱あるいはせん断履歴が影響していると考えられることができる。また高分子の単位結晶構造には変化がなかったことから、それよりもやや大きい中間領域（メゾ領域）での構造変化が起きている可能性を示唆する結果を得ていた。しかしながら、物理劣化という概念自体が世界でも初めての全く新規なものであるために、これらに関する研究は皆無であり、認知度も極めて小さいものであった。そこで本研究では、まず物理劣化に関し、バージン樹脂などの素性の明らかな試料を用いることで、成形履歴などの影響を顕在化するとともに、新たな構造解析法の適用を検討する基礎研究を行い、発現メカニズムを解明することを目的とした。

また前プロジェクトではリサイクルプラスチックのペレットを作成する際に使用する押出機に、熔融樹脂が静的に滞留する樹脂溜まりを設けることで、成形品の引張伸び特性が飛躍的に改善することも見出している（本プロジェクト内で特許化：特許第 6608306）。この新たなペレタイズプロセスは、生産速度を落とすことなく成形品の特性を向上できる画期的なものである。本研究ではこの研究成果を受け、当該新規ペレタイズプロセスの開発研究を継続し、より高性能化を実現することを目的とした。

さらにこのような研究成果を学会・講演会・投稿・論文化などを通じて広く公開し、多くの企業への普及を目指した活動を実施することを目的とした。

3. 研究開発の方法

本研究では、①物理劣化発現メカニズム解明に関わる基礎研究、②実用的高性能ペレット生産プロセスの開発研究、および③成果の普及、の三項目に関して研究ならびに発表・講演などを行った。以下に各項目での研究開発の方法を記す。

①物理劣化発現メカニズム解明に関わる基礎研究

本研究においては、素性の明らかな試料として市販のバージン樹脂を用い、フィルム成形前後に熱履歴あるいはせん断履歴を与え、非履歴品と比較することで、引張特性に与える影響を評価した。用いた樹脂は、ポリプロピレン (Polypropylene:PP)、高密度ポリエチレン (High Density Polyethylene:HDPE)、低密度ポリエチレン (Low Density Polyethylene:LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (Linear Low Density Polyethylene:L-LDPE)、ならびにポリスチレン (Polystyrene:PS) である。せん断履歴に関する検討では、熔融粘弾性測定から導き出される最長緩和時間との関連性についても考察を行った。またそのフィルムの内部構造を、通常よく利用されている広角 X 線散乱法 (Wide Angle X-ray Scattering:WAXS) による結晶構造および結晶化度の解析だけでなく、小角 X 線散乱法 (Small Angle X-ray Scattering:SAXS) による長周期構造の解析などを実施した。さらに、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope:TEM) あるいはイメージング IR など、メゾ領域での構造解析を行い、力学的特性との関連性について検討を行い、物理劣化の発現メカニズムの解明を試みた。特にポリエチレンに関しては、その分子構造の影響に関しても考察を行った。

②実用的高性能ペレット生産プロセスの開発研究

前プロジェクトにおいて、ペレット作成時の押出機の先端に、熔融樹脂が静的に滞留する樹脂溜まりを設けることで、射出成形された試験片の引張伸び特性が大きく向上し、ほとんどバージン PP と同等の挙動を示すようになることを見出した。

本研究においては、まず樹脂溜まりの形状の影響を検討するために、樹脂吐出口に向けてテーパのついた新樹脂溜まりを作成し、その効果の確認を行った。また新たに樹脂溜まりの押出機全体に占める

割合がさらに大きくかつ脱着が可能な二軸押出機的设计を行い、福岡大学に試験機として導入した。さらにこの混練機を用い、混練温度やスクリー回転数、樹脂投入量などのペレタイズプロセス依存性の検討を系統的に行った。

③成果の普及

学会発表や論文作成、さらに業界誌への投稿などの情報発信を積極的に実施した。また本研究プロジェクト後半には多くの講演会を行い、広く情報発信を行った。

4. 結果及び考察

①物理劣化発現メカニズム解明に関わる基礎研究

前プロジェクトにおいて我々は、マテリアルリサイクルされたプラスチックの物性が低下している原因が、現在においても信じ込まれている主鎖切断を伴う化学劣化ではなく、内部構造変異による物理劣化であることを明らかにした。またこの物理劣化は再生可能であることも証明した。

このような物理劣化が生じる原因については、高分子の固体および溶融時のエネルギー準位と状態を表した Fig. 1 を用いることで理論的に説明することができる。まず結晶状態においては、Fig. 1(a)で示すラメラ構造が不完全で多くのタイ分子がある状態よりも、Fig. 1(b)で示す完全結晶化が進んだ状態の方がエネルギー準位は低く、この状態に向けて高分子鎖は常に再配列すべく運動していると考えることができる。結晶性高分子において最も結晶化速度の速い温度はガラス転移温度と融点のほぼ中央付近の温度とされている。従って、PP の場合は約 70℃、PE に関してはほぼ 0℃が最も結晶化速度の速い温度となる。即ち、使用時は固体状態であると認識されている多くのプラスチック製品ではあるが、実はその内部の高分子は常にエネルギーの安定状態に向かって運動している、準安定状態・非平衡状態にあるとみなすことができる。仮に十分に結晶化が進展する熱履歴が与えられた場合、Fig. 1(b)の状態に限りなく近づくと考えられる。そしてこの状態はタイ分子数が少なくなっているために系中の力の伝達が断絶し、伸び特性が大きく低下する。実際、提案者らがバージン PP を用い、非常にゆっくりと冷却・固化することで結晶化を促進した試料は、著しい脆性を示すようになることを明らかにしている。

一方溶融状態においては、Fig. 1(c)で示す相分離した状態よりも Fig. 1(d)で示す相溶状態の方がエネルギー準位は低い。しかし Fig. 1(d)の状態の系に、成形に伴う強いせん断変形が加えられると、高分子間の絡み合いが減少し、Fig. 1(c)の状態をとるようになる。この Fig. 1(c)の状態から冷却・固化されると、すでに分子間の絡み合いは減少しているために、力学特性に優れた Fig. 1(a)の状態よりも Fig. 1(b)の状態の構造に移行するようになると考えられる。これが、成形履歴のあるリサイクルプラスチックの

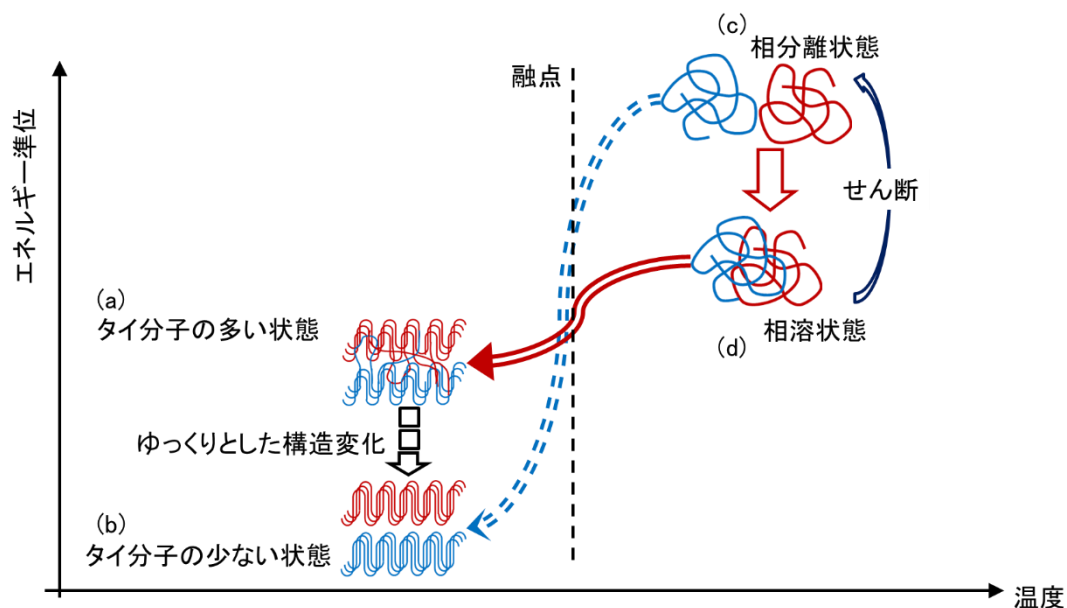


Fig. 1 高分子の溶融および結晶化状態での内部構造とエネルギー準位

物性が低下している原因であり、この Fig. 1(b)の状態を物理劣化した状態、ということができる。またこのように分子同士が分離した状態から熔融された系は、当初 Fig. 1(c)の状態となる。しかし長時間熔融状態に置くことでエネルギーのより安定な Fig. 1(d)の状態に戻すことが可能であると考えられる。即ちこの工程を経る成形加工法を、「物理再生」とよぶことができる。ただし、結晶性高分子にはメモリー効果という現象が存在していることも古くからよく知られている。これは一度安定状態をとった場合、高分子鎖はその構造を長く記憶しているという現象である。従って、熔融状態に置くことで絡み合いが形成された場合でもその程度が低ければ冷却過程で容易に解けるため、絡み合いを維持するための特殊な加工的処置を施すか、より長時間にわたる熔融状態の保持が必要である。逆にこのような処置を施せば、物性が再生できる可能性がある。

本研究ではこの物理劣化発現メカニズムに関し、まずバージン樹脂を用いた基礎研究を実施した。さらに新たな内部構造解析手法としてイメージング IR の適用を試みた。以下に実験や内部構造解析手法に関する具体的な手法と研究成果について示す。

①ー1 バージン樹脂を用いた基礎研究

①ー1ー1 実験手法

・試料

Table1 は、物理劣化発現メカニズムの研究に使用した種々のバージンプラスチックとその基本物性をまとめたものである。

Table 1 研究に使用したバージンプラスチックとその基礎物性

Materials	Grade	Source	MFR (g/10 min)	Density (kg/m ³)	Melting point (°C)
PP	J-700GP (Injection molding grade)	Prime Polymer Co., Ltd.	8	900	166.0
HDPE	FX201A (Film grade)	Keiyo Polyethylene Co., Ltd.	13	962	131.4
L-LDPE	3540N (Film grade)	UBE-Maruzen Polyethylene Co., Ltd.	4	931	123.3
LDPE	F522N (Film grade)	UBE-Maruzen Polyethylene Co., Ltd.	5	922	107.7

・実験手法 1. ー薄膜フィルム作成方法ー

物理劣化メカニズムを解明するための基礎研究は、プレス成形した膜厚 100μm の薄膜フィルムで実施した。PP の場合は 210 °C、25Mpa、2min の条件で、PE の場合は温度を 180 °C とした以外は同条件である。冷却条件は、室温で放置することによる徐冷 (Slow Cooling:SC) と氷水による急冷 (Quench:Q) の 2 種類である。またせん断履歴などを与えた試料の物性との比較対象として、バージンペレットからも薄膜フィルムを作成した。なお、熱プレス機は HMM-10HP-A, (Baldwin)を用いた。

・実験手法 2. ーせん断履歴試料作成方法ー

せん断履歴を持つ試料作成のために、コーン・プレート型レオメータ (Rheosol-G1000, UBM Co., Ltd.) を改良し、専用機を作成した。この装置に、薄膜フィルム作成時と同じ条件で作成した厚みが 2mm、直径 20mm のタブレット型の試料を装着し、PP の場合は 210 °C、PE の場合は 180 °C の条件でせん断履歴を与えた。与えるせん断速度は 0-100 s⁻¹ とし、せん断履歴時間は 10min とした。そしてこのようにして得られたせん断履歴試料を破碎し、実験手法 1 に記載している条件で薄膜フィルムとした。これらの試料のサンプルコードは、与えたせん断速度ごとに、例えば 10s⁻¹ のせん断速度履歴を与えて徐冷処

理を施した試料は 10-SC、急冷試料は 10-Q とした。また PP の場合のみ、せん断履歴を持つ薄膜フィルムを再度破碎し、再プレス薄膜を作成し、その物性評価も実施した。この場合のサンプルコードは、10-re-SC と名付けた。Fig.2 には、本研究における実験の流れを示す。

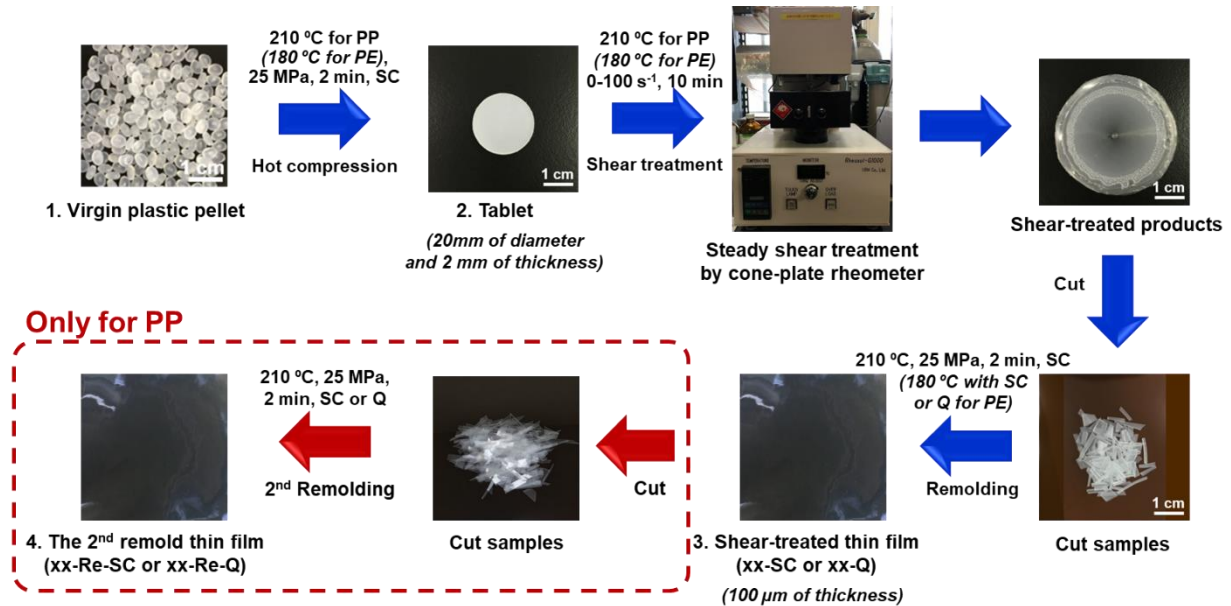


Fig. 2 せん断履歴試料ならびに物性評価試料作成方法 (xx は与えたせん断速度)

①－１－２ 物性評価方法

オリジナル、せん断履歴を持つ薄膜フィルム試料 (Fig.2 の 3. Shear-treated thin film) および、再プレス成形した試料 (Fig.2 の 4. The 2nd remold thin film) を力学的特性測定、結晶化度評価ならびに内部構造評価に供した。

力学的特性測定は、恒温恒湿条件 (25 °C、湿度 50%) において引張試験により行った (LSC-02/30-2, Tokyo Testing Machine)。引張速度は 5~10mm/min で実施した。試験片は、プレス成形薄膜フィルムからダンベル形状 (JIS K-7113-2-1/3) にダンベルカッター (SDL-100, DUMBBELL) を用いて抜き取った。一つの試料に対し、5 回実験を行い、その平均値を求めた。

結晶化度は WAXS (Shimadzu, XRD-6100) により、25 °C の状態で評価した。散乱角度は 10~50°、スキャン速度は 2°/min である。X 線源は Cu であり、出力は 40kV-30mA である。結晶化度 (X_c) は結晶部からの散乱面積 (A_c) と非晶部からの散乱面積 (A_a) から式 (1) より算出した。

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{式 (1)}$$

内部構造評価は SAXS による長周期 (L₀) 解析を行った。用いた評価装置は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL11 である (ビーム強度 2.1-23Kev、サンプラー検出器間距離は 1140mm)。データ処理は Fit2d (version V18.002) で行った。散乱プロファイルのピークの波数 (q_{max}) から式 (2) に従って L₀ を算出し、さらに結晶ラメラ厚み (L_c) とアモルファス層厚み (L_a) を式 (3) により求めた。

$$L_0 = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad \text{式 (2)}$$

$$L_c = L_0 * X_c, \quad L_0 = L_c + L_a \quad \text{式 (3)}$$

①－１－３ 結果と考察

・PP の場合

Fig.3 には PP のオリジナル (org) と、種々のせん断履歴を与えたサンプル、およびそれらの再プレス成形サンプルの引張特性の中で、最も延性的ならびに弾性的特性である伸長破断伸び率とヤング率を

示す。ここで、黒はバージン品をそのままプレスしたオリジナル、青はせん断履歴を与えたもの、緑はその試料を再プレス・徐冷したもの、赤は再プレス・急冷したものである。Fig.3(A)からは、210 °C の温度で 10min 保持しただけの無せん断履歴試料である $0s^{-1}$ においても伸長破壊伸びの低下が起こること、すなわち、熱履歴もやはり物理劣化をもたらす因子であると考えることがわかる。さらに $20s^{-1}$ のせん断履歴により伸長破壊伸びがオリジナルよりも低下し、 $50s^{-1}$ 付近で一度また伸びを示すが、 $100s^{-1}$ という大きなせん断履歴が与えられることで、オリジナルよりも 53%以上伸長破壊伸び率が低下し、大きな物理劣化を生じることが分かる。また再プレス成形・徐冷試料では、すべての伸長破壊伸び率がさらに大きく低下を示しており、 $100s^{-1}$ ではオリジナルの 10%程度の伸びしか示さなくなることが分かる。一方せん断履歴および再プレス・徐冷試料のヤング率は、せん断履歴に依存せず、ほぼ一定の値を示していることが Fig.3(B)からわかる。これらの結果は、PP はせん断履歴により弾性率はほとんど変化しないが脆くなること、すなわち物理劣化を示している。また急冷処理により、伸長破壊伸び率は大きくバージン並みに回復するが、他方ヤング率が低下しており、この処理だけでは完全な物理再生が難しいことが示された。

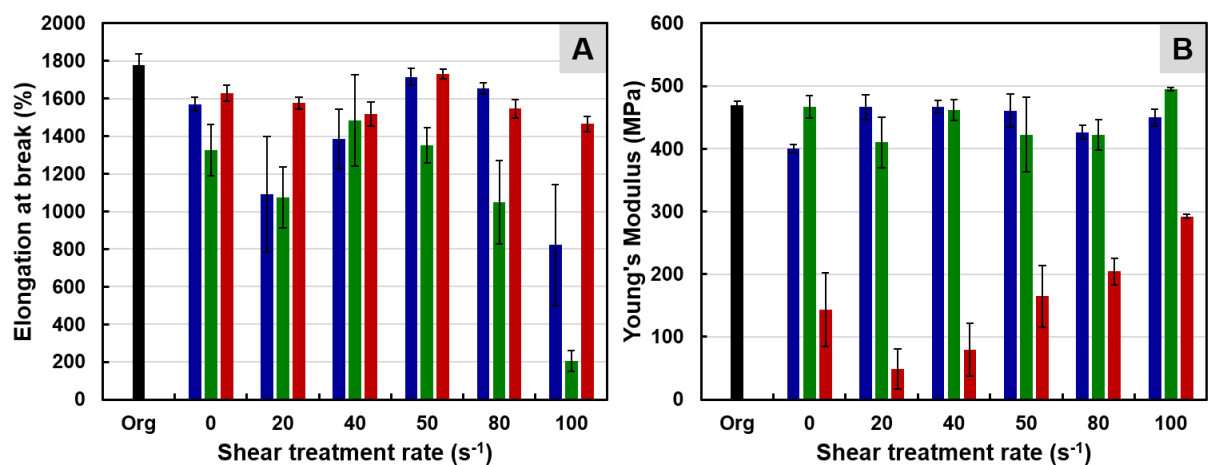


Fig. 3 オリジナル及び種々せん断履歴・成形履歴を与えた PP 薄膜フィルムの引張特性
(A) 伸長破壊伸び率、(B)ヤング率

■：オリジナル試料、■：せん断履歴試料、■：再プレス徐冷試料、■：再プレス急冷試料

Fig.4 には、Fig.3 に示した各試料の結晶化度を示す。図からせん断履歴を与えた試料はオリジナルより約 5%程度結晶化度が低下していることが分かる。その他、再プレス徐冷試料はせん断履歴付与試料とほぼ同等程度低下していることが分かる。しかしこれらの試料において、せん断履歴の影響はほぼないことが分かる。一方再プレス急冷試料はそれよりもやや大きく結晶化度が低下しており、これはやは

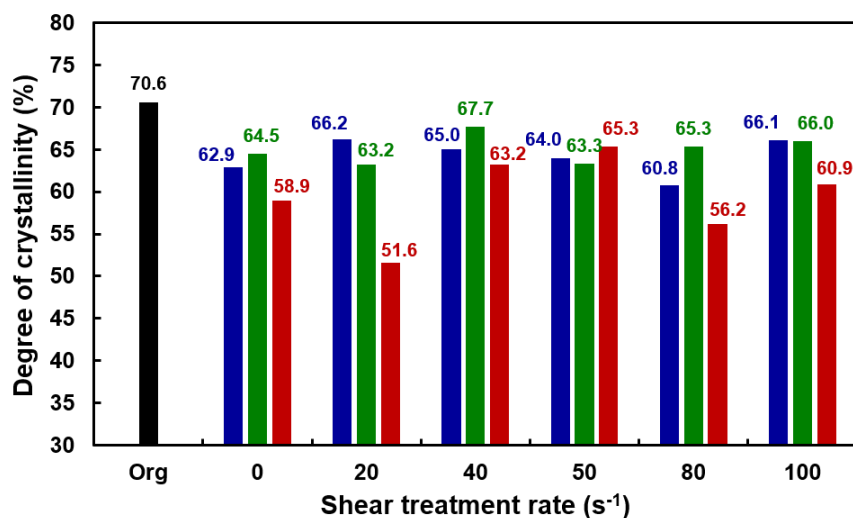


Fig. 4 オリジナル及び種々せん断履歴・成形履歴を与えた PP 薄膜フィルムの結晶化度
■：オリジナル試料、■：せん断履歴試料、■：再プレス徐冷試料、■：再プレス急冷試料

り急冷処理が影響しているものと考えられる。

通常、ヤング率は結晶化度に依存するとされている。しかしながら、Fig.3 および Fig.4 の結果を比較すると、急冷試料に対してはその関係が定性的には成り立つが、徐冷試料に関しては成立しないことが分かる。また伸長破断伸び率に関しては、指標として取り扱えないことも明らかである。即ちせん断履歴による力学的特性の変化は、WAXS で評価できる単位結晶格子レベルの構造変化では説明が不可能であることをこの結果は示している。

Fig.5 には SAXS により導かれた長周期と、各試料の伸長破断伸び率とヤング率との関係を示す。この図から、オリジナルの長周期が 14.4nm であるのに対し、せん断履歴を与えると 12~13nm に減少することが分かる。これは熱履歴あるいはせん断履歴により長周期に代表される内部構造が変異したことを示している。一方急冷処理を行うことによっても長周期は変化し、8~9nm まで短くなることが分かる。図中の破線は、同じ再プレス品において、徐冷と急冷による内部構造と力学的特性との関係を最小二乗法で直線近似した結果である。Fig.5(A)からは、伸長破断伸び率に関しては負の関係が成立していることが分かる。即ち、物理劣化により伸長破断伸び率が低下した試料に関しても、急冷処理により長周期が短くなると伸び特性が回復することが示されている。一方で Fig.5(B)から、ヤング率に関しては、オリジナルやせん断履歴処理の試料も含めて正の関係が成り立っていることが分かる。

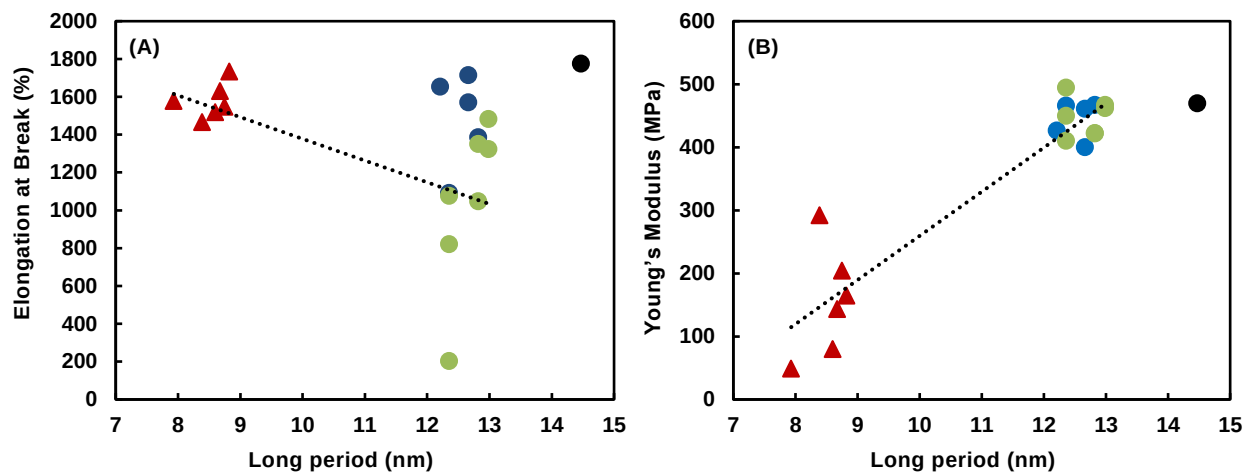


Fig. 5 種々の PP 試料における長周期と伸長破断伸び率 (A) およびヤング率 (B) との関係
●：オリジナル、●：せん断履歴試料、●：再プレス徐冷、▲：再プレス急冷

・各種 PE の場合

物理劣化メカニズムに関する基礎研究では、PP 以外にも分子鎖構造の異なる PE に関し、力学特性や内部構造のせん断履歴および成形条件の依存性を評価した。

Fig.6 は HDPE、L-LDPE、LDPE の伸長破断伸び率 (A) ならびにヤング率 (B) について、せん断履歴ならびに試料作成条件依存性を示したものである。Fig.6(A)から、徐冷条件においては全ての PE に関してせん断履歴は伸長破断伸び率を低下させる物理劣化をもたらすことがわかる。特に分子鎖構造が直鎖状の HDPE に関しては、PP 同様、せん断速度が $50s^{-1}$ よりも $100s^{-1}$ での低下程度が大きい。一方分岐構造のある L-LDPE や LDPE では、せん断速度の依存性は HDPE よりも小さいことが分かる。また急冷処理を行った際も、HDPE ではオリジナルよりも伸長破断伸び率が大きくなり、成形条件依存性が非常に大きいことが分かる。一方で L-LDPE や LDPE ではその依存性は小さいことが分かる。これらの結果は、直鎖状の構造を持つ高分子ではせん断による分子鎖の引き抜きやそれに伴う分子間の絡み合いの減少が生じやすいためせん断履歴が伸長破断伸びに大きく影響するのに対し、分岐構造を持つ高分子ではせん断による分子鎖の引き抜きが起こりにくく、また急冷による再生が起こりにくいことを示唆している。Fig.6(B)に示すヤング率への影響では、徐冷試料では HDPE の 50-SC や L-LDPE の 100-SC においてせん断履歴が限定的ではあるがヤング率の減少を引き起こしていることが分かる。他方、LDPE ではせん断によりヤング率がやや増加していることが分かり、系統的な影響は見られない。一方急冷処

理ではすべての PE においてヤング率が減少していることが示されている。

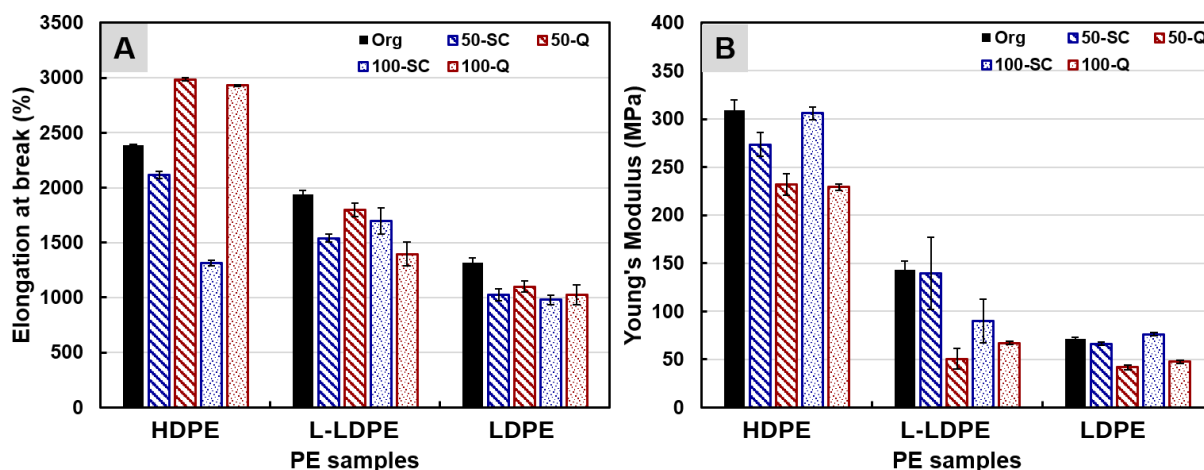


Fig. 6 各種 PE の引張特性のせん断履歴および成形法依存性

(A) 伸長破断伸び率 (B) ヤング率

黒色：オリジナル、青色系：せん断処理後徐冷試料、赤色系：せん断処理後急冷試料

同じ試料の結晶化度を Fig.7 に示す。図から、結晶化度の減少は多い場合でも 3~5%程度であり、引張特性の変化を説明できないことが明らかである。

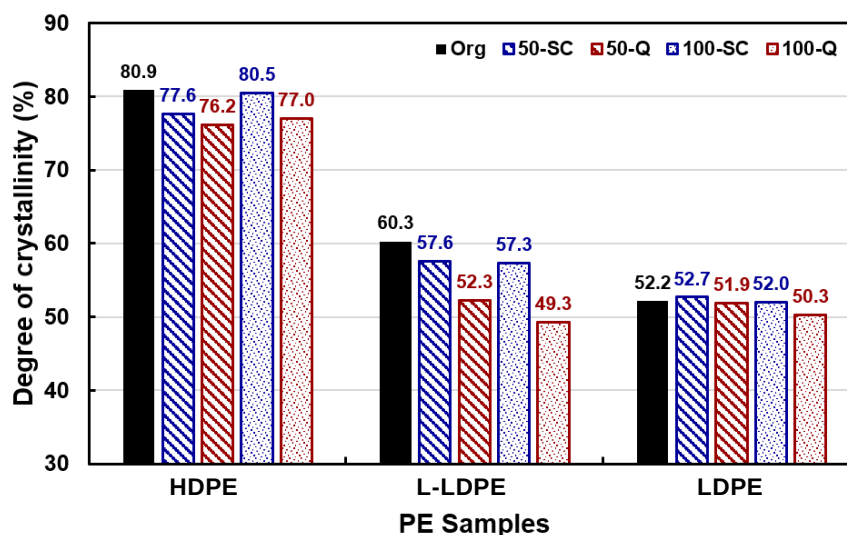


Fig.7 種々の PE の結晶化度

黒色：オリジナル、青色系：せん断処理後徐冷試料、赤色系：せん断処理後急冷試料

Fig.8 には各 PE 試料に関する長周期と伸長破断伸び率 (A) ならびにヤング率 (B) との関係を示す。Fig.8(A)から、全ての PE 試料において、せん断履歴を与えて徐冷条件で作成した試料はオリジナルよりも長周期が長くなり、かつ伸長破断伸び率が低下していることが分かる。一方急冷処理を行った試料は、徐冷した試料と比較して、全ての PE において長周期が短くなっている。この変化に応じて、HDPE では伸長破断伸び率が大きく増加している。一方 LDPE ではほとんどその影響がなく、L-LDPE ではわずかに増加していることが分かる。これら依存性の相違は、基本的な分子構造が直鎖状であるか、分岐構造であるかに起因していると考えられる。一方 Fig.8(B)からは、PP の場合と同様に、長周期とヤング率とが非常に良い相関を示していることが分かる。PE の種類により、ヤング率の絶対値は異なるが、その依存性はほぼ同じであり、結晶化度を考慮することにより、統一的な傾向が表れる可能性がある。

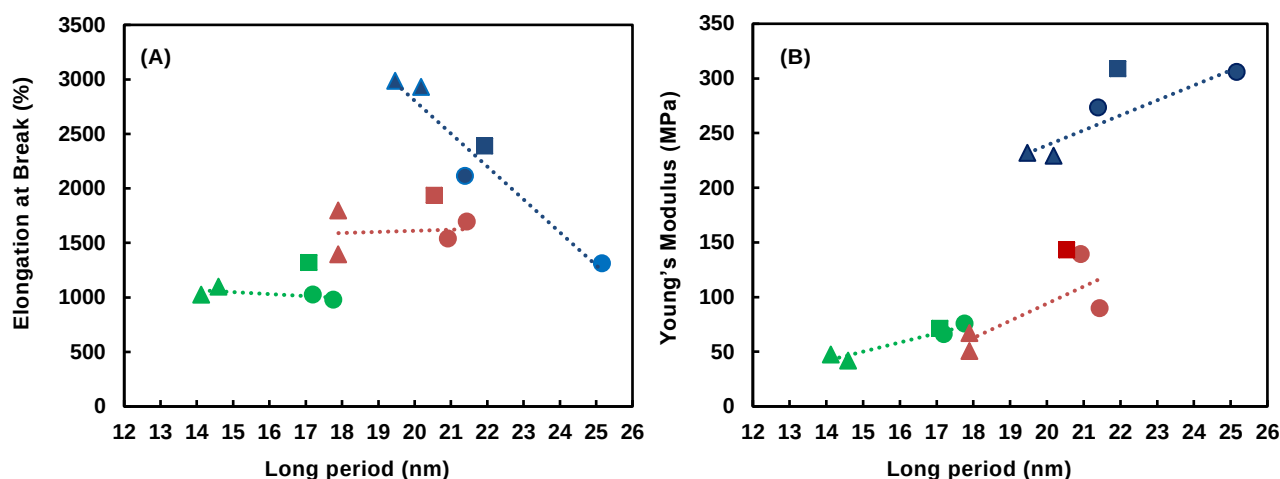


Fig. 8 種々の PE 試料における長周期と伸長破断伸び率 (A) ならびにヤング率 (B) の関係
 青色 : HDPE、赤色 : LDPE、緑色 : L-LDPE
 ■ : オリジナル、● : せん断処理後徐冷試料、▲ : せん断処理後急冷試料

①-1-4 バージン樹脂でのまとめ

結晶性高分子である PP と PE に関し、せん断あるいは熱履歴の力学的特性並びに内部構造への影響を調べた結果、分子量が不変であってもこれら物理的な刺激によりプラスチックは長周期レベルで内部構造変異を起こし、また力学的強度が低下する物理劣化を引き起こすことが明らかになった。

従来高分子結晶解析で行われてきた手法は WAXS であるが、この方法は結晶単位格子の構造解析の手法であり、金属や低分子化合物の物性変化に対しては有効である。一方今回の研究からは、高分子結晶の単位格子構造は全く不変であること、またその解析から得られる結晶化度は力学的な特性とはほとんど無関係であることが明らかになった。一方今回の研究から、SAXS から導かれる結晶ラメラ間の距離などの指標である長周期が、力学的特性の変化と良い関係性を示すことを明らかにすることができた。Fig.9 に長周期の変化の概念図を示すが、結晶性高分子の力学的な特性には、この長周期が大きく影響していると考えられる。

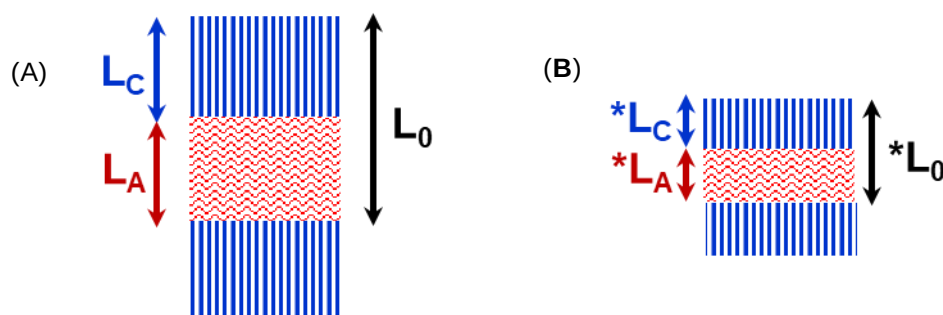


Fig.9 せん断履歴を持つ結晶性高分子の徐冷時ならびに急冷時での内部構造のモデル図
 L_0 : 長周期、 L_C : 結晶ラメラ層厚み、 L_A : アモルファス層厚み
 (A):徐冷試料、(B):急冷試料 (急冷することにより、全ての厚みが減少する($L > *L$))

このような急冷処理により、せん断履歴により低下した伸長破断伸びはバージンペレットから作製した物性値にほぼ回復することができるとも明らかになった。ただし、この際ヤング率は結晶化度の低下や長周期の低下に伴い大きく減少するため、完全にはバージン状態に再生できない。一方後節の「実用的高性能ペレット生産プロセスの開発研究」では結晶化度を低下することなく再生が行えているた

めに、今後物理再生に関する基礎研究をより充実する必要がある。

①-2 イメージング IR を用いた内部構造解析

本研究では新たに、イメージング IR を高分子鎖の高次構造を評価する手法として適用できるかを試みた。Fig.10 には、PP 選別容器包装リサイクルプラスチックを用いて先のプロジェクトで作成した、既存のペレタイザーから作製した試験片と樹脂溜まりを設けたペレタイザーから作製した試験片の引張試験後の試料写真と、各々の試験片の断面のイメージング IR による結晶構造解析結果を示す。イメージング IR 解析図で赤色が濃いほど分子鎖構造がヘリックス状であり、緑色の個所は伸びきった鎖からなるパラレル構造が多いことを示している。パラレル構造は、既に伸びきり鎖状態であるために、伸長特性に劣ると想定され、他方ヘリックス構造は伸長特性に優れる構造と考えることができる。解析結果を比較すると、伸長特性に優れた試験片のコア部にヘリックス構造が多いことが分かる。即ち、樹脂溜まりを設けたペレタイザーで再生を行うことにより、伸長特性に優れた成形品が作成可能になることを、この結果は示しているとともに、イメージング IR が新たな解析手法として有効であることも示している。

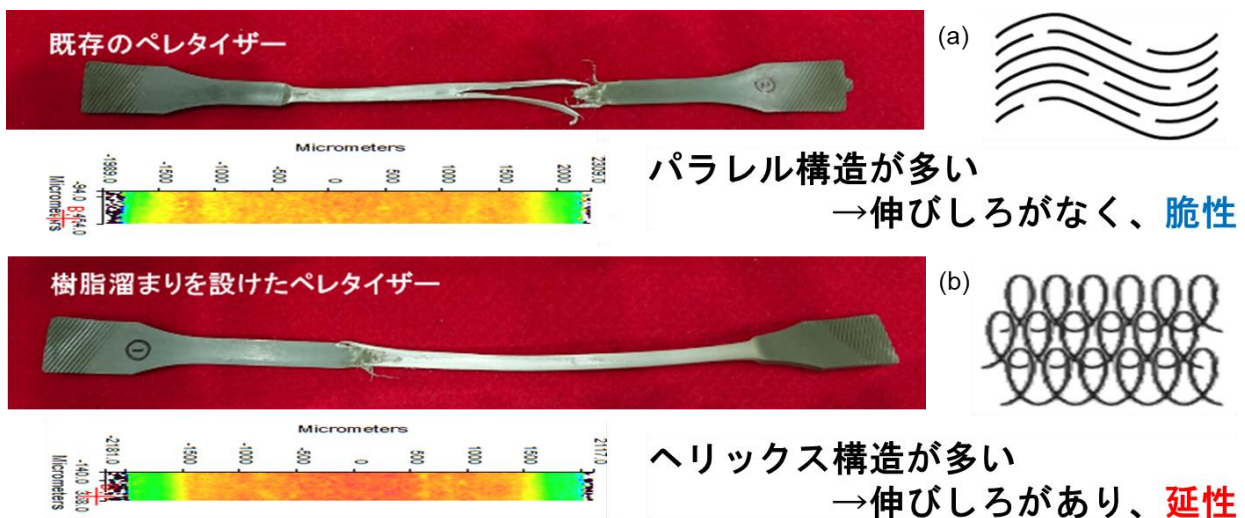


Fig.10 イメージングIRによる結晶構造解析結果
(a):引張特性に劣る試験片、(b):引張特性の良好な試験片

①-3 基礎研究のまとめ

バージンペレットを用いた基礎研究から、熱あるいはせん断履歴がプラスチックに物理劣化をもたらすことを明らかにすることができた。またその原因は、結晶格子構造という、従来金属や低分子で行われてきた WAXS による構造解析手法では捉えることは難しいことも明らかになった。一方で、高分子結晶がどのように集積しているかという、高次構造域での解析である SAXS から導くことのできる長周期と関係性があることが明らかになった。また高分子鎖の集合状態を解析できるイメージング IR も有効に利用できる可能性を示すことができた。

これらの研究により、プラスチックは成形時の熱あるいはせん断履歴により、高次構造が変異する物理劣化を引き起こしており、またそのために物性低下が生じていることを明らかにすることができた。他方、物理再生に関してはまだメカニズムが未解明であり、今後この観点での研究が必要である。

②実用的高性能ペレット生産プロセスの開発研究

本テーマでは、マテリアルリサイクルしたプラスチックの力学物性のペレタイズ条件依存性や成形条件依存性に関する研究を実施した。また福岡大学に新たに二軸押出機の導入を行い、その立ち上げ並びに性能確認実験を行った。以下に各項目に関する研究成果と考察を示す。

②-1 樹脂溜まり形状依存性

前プロジェクトにおいて、押出機のスクリー部よりもさらに前方に、樹脂を静的状態で溶融保持できる樹脂溜まりを設けた結果、射出成形により得られた試験片の物性が大きく向上することを見出した。この現象は、溶融状態に保持されることによる、成形時ならびにスクリーによる混錬のせん断履歴が緩和し、高分子同士が相溶し、絡み合いが生じるためであろうと想定される。

本研究ではこの「静的保持」に加え、さらにある程度の圧を加えることによる効果について、検討を行った。**Fig.11** は2層に分かれた溶融状態の高分子に、(a)は圧を加えずに静的に接触させた場合、(b)は一度圧縮を掛けた場合での絡み合いの生成状態とその時の応力-歪み挙動のシミュレーション結果である。図より、単に静的に保持するだけでなく、ある程度の負圧を加えることにより、絡み合いが生成し、引張挙動が良好になっていることが分かる。

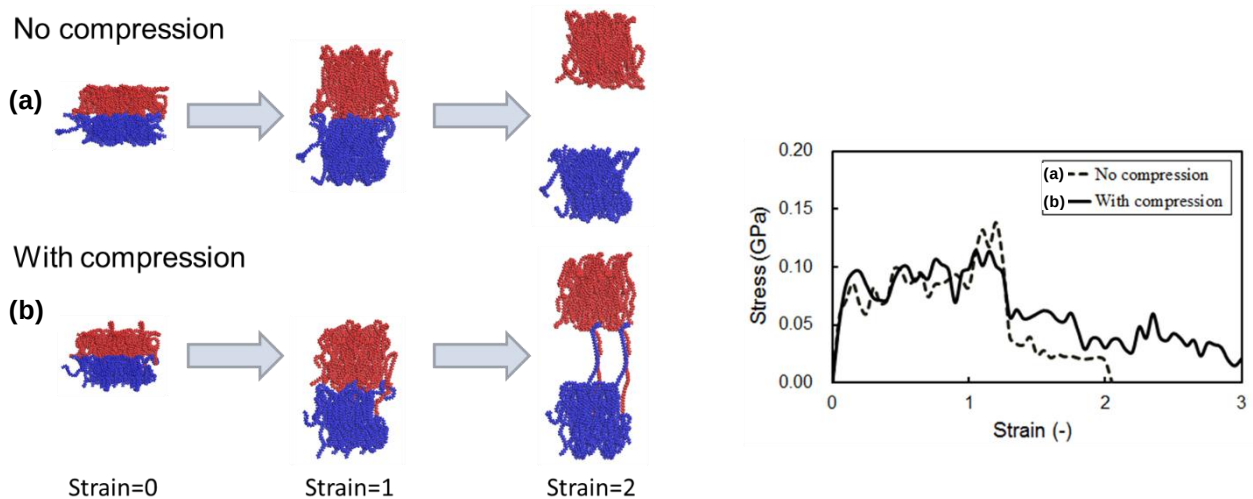


Fig.11 高分子の相溶性に関する分子動力学及び応力 - 歪み挙動シミュレーション結果
(a) No compression : 圧力の無い場合、(b) With compression : 圧力のある場合

このような考察から、本研究では従来の直管状の樹脂溜まりから、ダイ出口に向かって連続的に流路が狭くなるテーパ状の樹脂溜まりの設計・試作ならびに性能評価を実施した。**Fig.12** には従来の樹脂溜まりと今回設計・試作した樹脂溜まりの概念比較図を、また **Fig.13** には実際に試作したテーパ状樹脂溜まりの写真を示す。

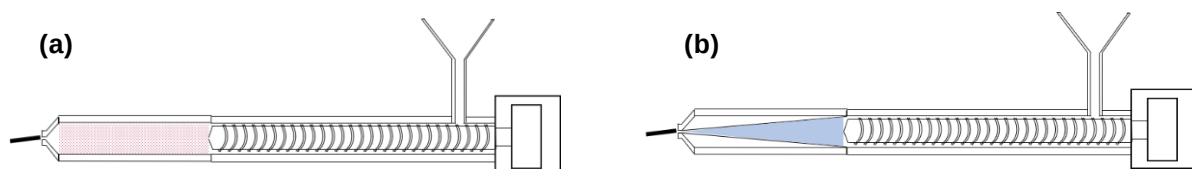


Fig.12 従来の樹脂溜まり形状と新たに試作したテーパ状樹脂溜まりの概念図
(a) : 従来の樹脂溜まり、(b) : テーパー状樹脂溜まり

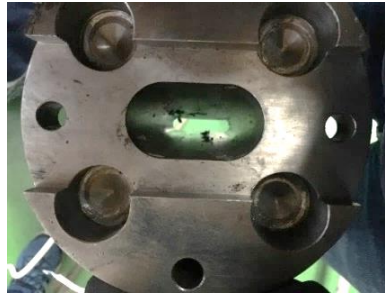


Fig.13 試作したテーパー状樹脂溜まり(シリンダー出口からの写真)

このテーパー状樹脂溜まりを前プロジェクトでも用いた広島リサイクルセンター製の容器包装リサイクルプラスチックに適用した結果は、既に直管状の樹脂溜まりでもほぼ限界に達していたためか、それほど大きな物性の違いは見いだせなかった。一方無機フィラーを 12wt% 含む PP コンパウンド品に対して適用した結果、効果を見出すことができた。Table 2 には混練条件と射出成形条件を、Fig. 14 には各種力学物性値を示す。ここで S-Type はこれまでの直管状のものを、T-Type は新たに作成したテーパー状の樹脂溜まりを表す。図から、弾性的な物性や衝撃強さにはほとんど影響はないが、樹脂溜まりを用いることで靱性が大きく向上すること、さらにテーパー状の樹脂溜まりを用いることで、その効果がより高くなることが示されている。

Table 2 PPコンパウンド品のペレタイズ条件

試料	スクリー条件				射出成形条件		
	温度(°C)	スクリー回転数(rpm)	引取速度(rpm)	樹脂溜まり形状	温度(°C)	スクリー回転数(rpm)	射出成形速度(mm/s)
Original	NA				200	150	60
S-Type	210	100	90	S-Type			
T-Type	210	100	90	T-Type			

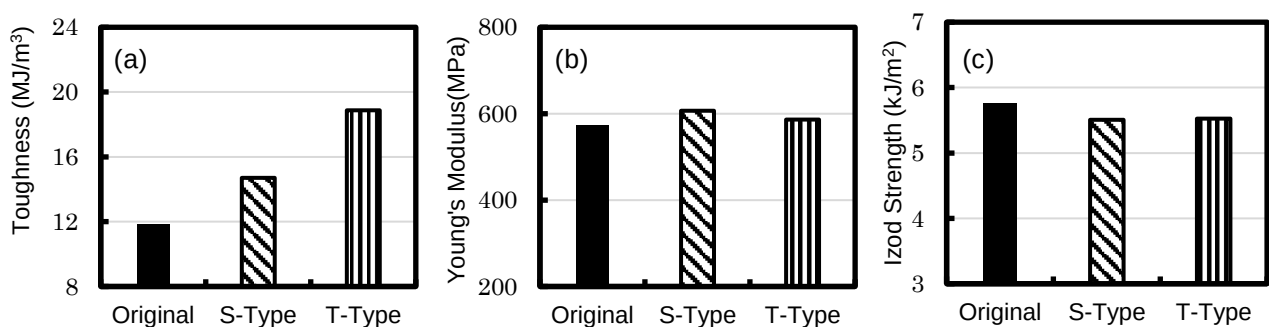


Fig.14 PPコンパウンド品の力学物性の樹脂溜まり形状依存性
(a) : タフネス、(b) : ヤング率、(c) : アイゾット衝撃強さ

以上のように本研究項目から、樹脂溜まり形状がペレットの物性に大きく影響を与えることが明らかに示される結果を得た。今後さらに考察と研究が必要である。

②-2 射出成形条件依存性

射出成形でプラスチックを成形するプロセスでは、融点以上の加温によるプラスチックの熔融、スクリーによるプラスチックのせん断熔融、シリンダーの押出によるせん断流動など、多くの熱・せん断

履歴が生じている。仮にペレタイズプロセスを最適化し、非常に良い物性のペレットが生産できる条件を見出したとしても、射出成形プロセスの条件によっては、その実力が発揮できないあるいは非常に低下してしまう可能性が否定できない。従って、本項目ではこれらの影響に関する研究を実施した。

射出成形機は株式会社エコフィールが所有する Si-80V D150C (東洋機械金属社製) を用いた。シリンダー温度、スクリー回転数、射出成形速度を種々変化させて成形し、これにより得られた試験片の引張最大応力、破断伸び、および Izod 衝撃強度の評価を行った。またこの結果をそれぞれ物性の良かったものからポイントを高くする方法で評価を行い、各因子の物性に示すファクターの大きさを評価した。

Table 3 には、射出成形条件と測定された各種力学物性値を示す。

また Fig.15 は各物性値に対する射出成形因子のファクターの大きさを比較したものである。図からスクリー回転数が低く、射出成形速度が遅く、シリンダー温度が低い場合に射出成形品の物性が良くなる傾向があることが分かる。実際に各成形温度で、スクリー回転速度と射出成形速度の依存性を比較した場合、両速度がともに低く遅い場合に、その試験片の示す物性値は最大となる。

これらの結果は、今後リサイクルプラスチックを用いた製品生産を行う際には、成形条件の最適化も重要な課題であることを示している。

Table 3 射出成形条件と力学物性

射出成形条件			物性値		
シリンダー温度 (°C)	スクリー回転速度 (min ⁻¹)	射出成形速度 (mm/s)	引張最大応力 (N/mm ²)	破断点(mm)	Izod衝撃強度 (KJ/m ²)
200	75	30	23.73	174.72	4.16
200	75	60	23.64	187.38	4.14
200	150	30	23.99	175.59	4.34
200	150	60	23.60	153.60	4.14
230	75	30	24.19	175.41	4.08
230	75	60	23.71	178.80	4.04
230	150	30	23.19	175.22	4.21
230	150	60	22.59	167.68	3.98
250	75	30	23.96	181.60	4.20
250	75	60	23.54	180.68	3.92
250	150	30	22.80	141.41	3.98
250	150	60	22.58	182.49	3.95

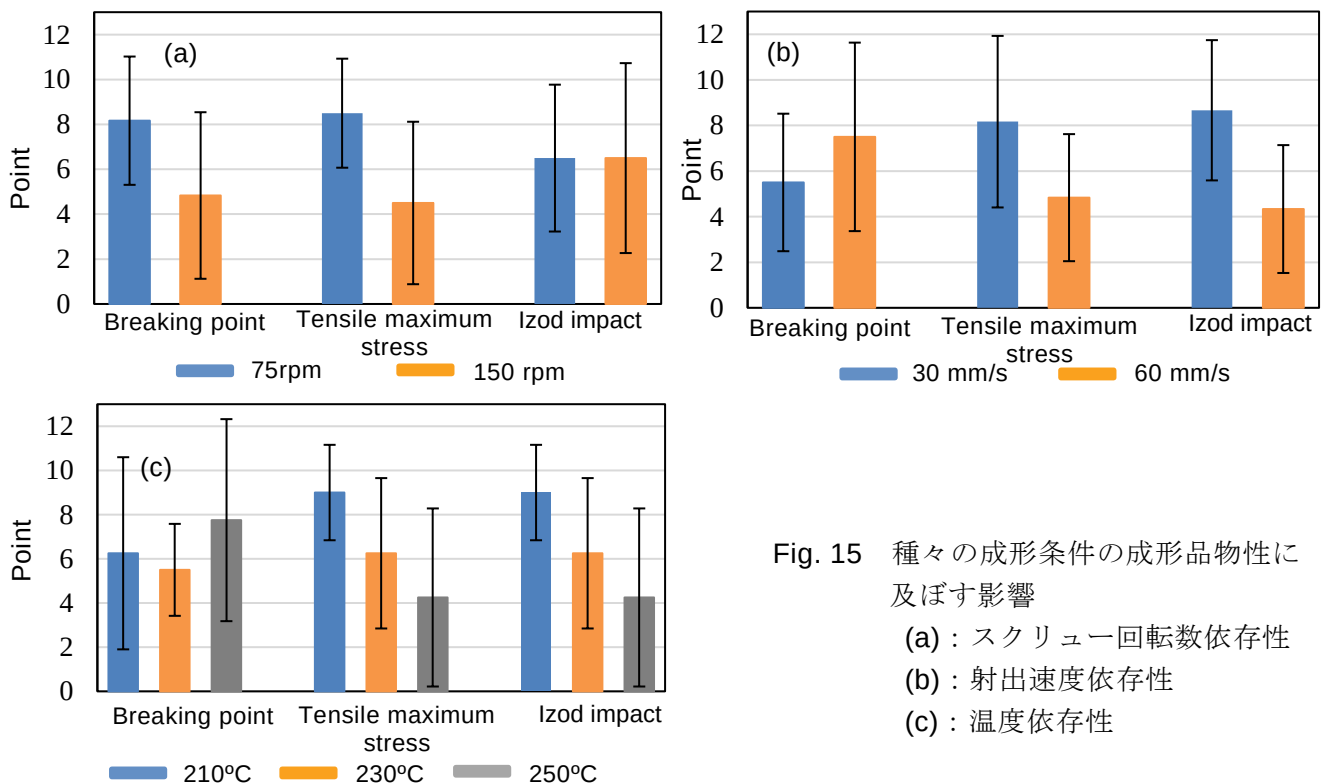


Fig. 15 種々の成形条件の成形品物性に及ぼす影響
(a) : スクリュー回転数依存性
(b) : 射出速度依存性
(c) : 温度依存性

②-3 新規可変長樹脂溜まり付き二軸押出機の立ち上げと性能確認

これまでの研究成果を受け、福岡大学では可変長の樹脂溜まりを持つ新たな二軸押出機をプラスチック工学研究所の力を借りて設計・設置した。Fig.16 にはその外観を示す。図中赤丸で囲った個所が可変長の樹脂溜まりである。これまでエコフィールの二軸押出機に設置していた樹脂溜まりの全スクリー長さに対する割合が約 13%であったのに対し、この二軸押出機ではもっとも長い状態では 18%まで伸ばせるため、より緩和の効果を高められると考えられる。



Fig. 16 福岡大学で試作した可変長樹脂溜まり付き二軸押出機

Fig.17 はこの押出機を用いて広島リサイクルセンター製の PP 成分選別容器包装リサイクルペレットを再ペレタイズした結果を表したものである。図中 original は再ペレタイズ処理を行わなかったものの物性を示している。図からヤング率に関しては樹脂溜まりの有無にかかわらず再ペレタイズ効果が発現していることが分かる。一方破断伸びに関しては、スクリー回転数が 40rpm の時は樹脂溜まりの有無に関わらず再ペレタイズの効果が表れていないが、75rpm に上げることで、効果が出ていることが分かる。この依存性はエコフィールでの結果とは異なっており、再ペレタイズされたペレットの特性には機器依存性があることを示している。一方で、ヤング率、破断伸び双方ともに、シリンダー温度-スクリー回転数-引取り速度の関係が、230 °C -75rpm-6m/min かつ樹脂溜まり有りの条件で再ペレタイズすることで、original より弾性率も高かつ伸びるような物性変化を示したことから、引取り速度の大きな

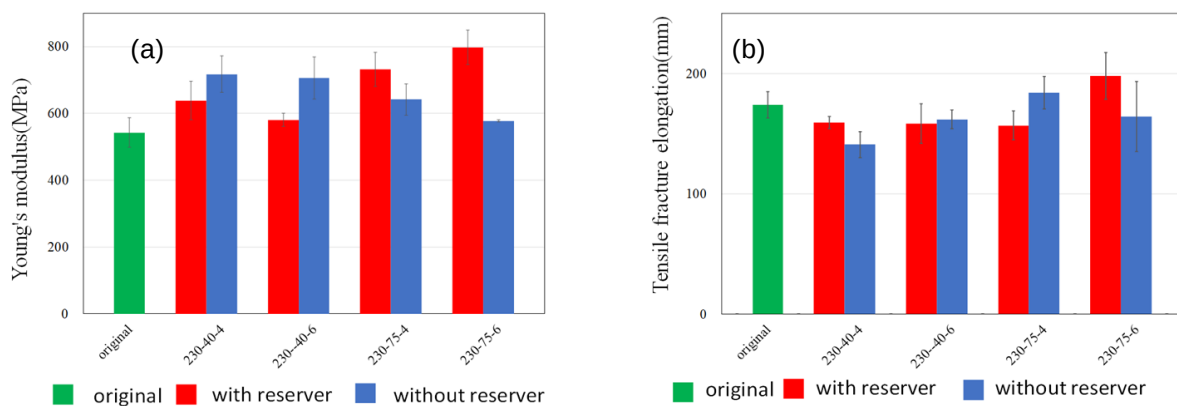


Fig. 17 広島リサイクルセンター製ペレットでの試験片の力学特性の再ペレタイズ条件依存性

(a) : ヤング率、(b) : 伸長破断伸び

■ : オリジナル (再ペレタイズ無し) 、 ■ : 樹脂溜まり有り、 ■ : 樹脂溜まり無し
数字は順にシリンダー温度(°C)ースクリー回転数(rpm)ー引取り速度(m/min)

生産条件でも高性能化物性再生ができる可能性が見いだせた。

一方 Fig.18 は試料を富山環境整備社製のやはり PP 成分選別容器包装リサイクルペレットに変えた時の結果である。図から、福岡大学の二軸押出機を用い、なおかつ樹脂溜まりを設置した場合、ヤング率が低下する一方で、破断伸びが著しく向上できた。この中でも特に温度-回転数-巻取速度が 230 °C -

100rpm-10m/min の条件で再ペレタイズしたものは、Fig.19 に示すように、射出成形された試験片が引張試験機の限界まで伸ばしても破断しないまでに特性が向上を示した。即ち、硬くて脆いというリサイクルプラスチックの一般的な物性から、バージンのように柔らかく伸張性に富んだ特性を持つものへと、高品質化できることが明らかになった。

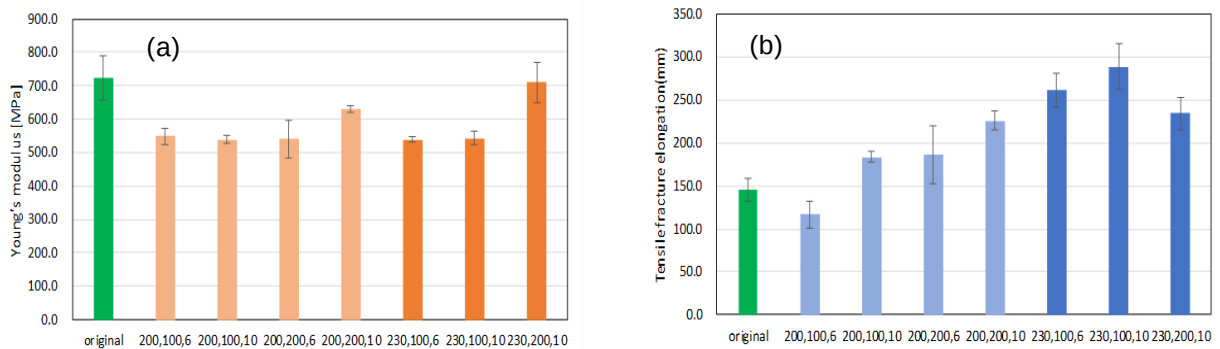


Fig. 18 富山環境整備社製ペレットでの試験片の力学特性の再ペレタイズ条件依存性

(a) : ヤング率、(b) : 伸長破断伸び

緑色 : オリジナル (再ペレタイズ無し)、淡橙・淡青色 : 温度200 °C、濃橙・濃青色 : 温度230 °C
数字は順にシリンダー温度(°C)－スクリーン回転数(rpm)－引取り速度(m/min)

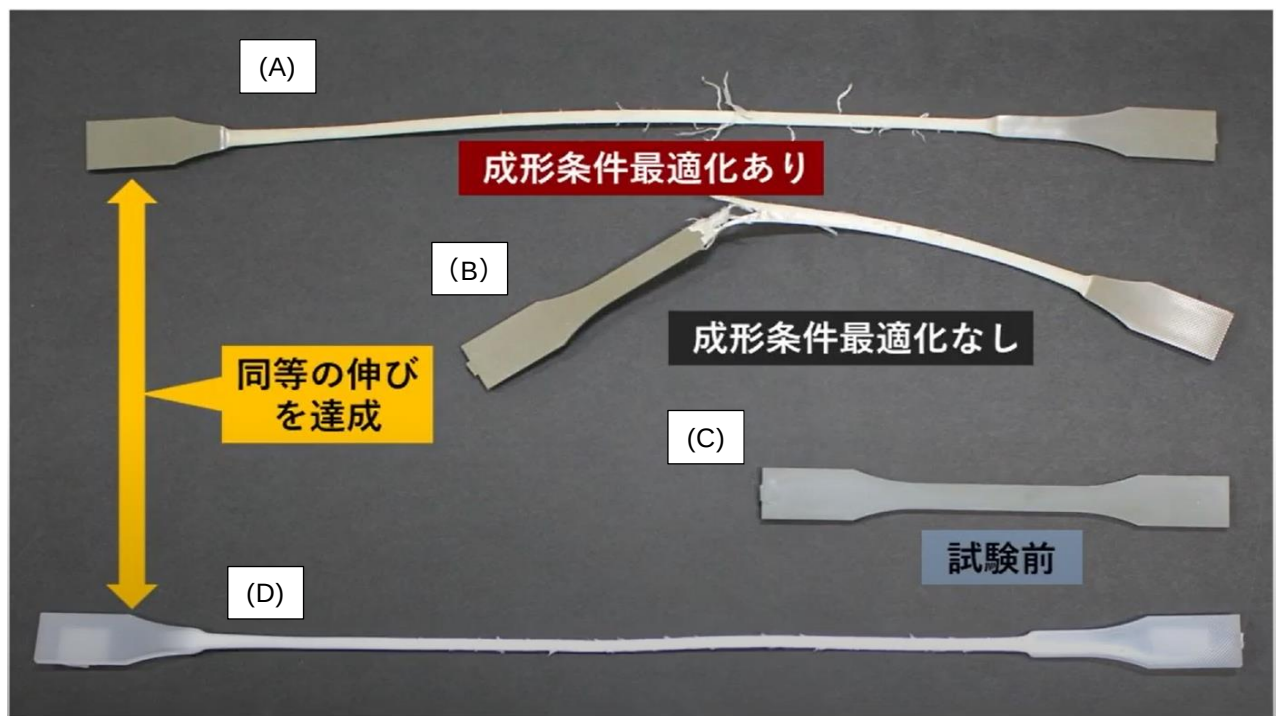


Fig. 19 引張試験後の試験片の外観

- (A) 230 °C -100rpm-10m/min の条件で作成されたペレットから作製した試験片、
(B)原料ペレットから作製した試験片
(C)バージンから作製された試験前の試験片、(D)引張試験後のバージン試験片

今後、このような物性向上が他のリサイクルプラスチックにおいても見られるのか、また全ての樹脂に適用できる系統だった再ペレタイズ条件はあるのか、等に関する研究が必要である。

③成果の普及

本研究について、論文発表 4 件、専門誌発表 7 件、国際会議も含む学会発表 92 件を行い、成果の普及に努めた。特に 2018 年度からは多くの講演会を行い、国内外の学会において 4 件の基調講演を行った。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

前プロジェクトから本プロジェクト開始まで、マテリアルリサイクルされたプラスチックの物性がバージン品よりも低いのは、紫外線などにより分子鎖が切断され短くなる化学劣化のためであり、従って物性再生は不可能である、というメカニズムが信じ込まれていた。これに対し我々は、基礎的に、また実用的に、物性低下の原因は内部構造変異による物理劣化であり、再生が可能であることを明らかにした。前プロジェクトの評価が A+であったのは、これまでの常識を覆し、また新たな道筋を示したことによると考えている。

本プロジェクトは前プロジェクトをさらに発展し、まず物理劣化発現メカニズムを物理的に明らかにしただけでなく、その時に生じる内部構造の変化に関しても、その評価法および解析手段を詳細に検討することで、これまで手薄であったメゾ領域での構造変化現象をとらえることが重要であることを示すことができた。これは今後高分子物理研究者が取り組む足掛かりを築いたものと考えている。

一方二軸押出機という実用的なプロセスにおいて、マテリアルプラスチックの物性再生が効率的に可能であるという事実を明らかにした成果は、これまでどちらかというと遊離していた成形加工機技術と高分子物性とが、密接に関連していることを明確に示した、画期的なものである。即ち、プラスチックは連続体ではなく、成形条件によっては不連続な物性が著しく低下するものになること、逆にそのようなものであっても、熔融混練状態などを最適化することで再生が可能であるという事実を、プラスチック製品製造メーカーならびに成形機メーカーの研究者・開発者にも認識してもらうことができたと考えられる。

以上のように、本研究は、アカデミアだけでなく企業の研究者・開発者にも非常に大きいインパクトを与える成果を上げることができた。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

本研究内容は、環境保全機構からの依頼を受け、エコプロ 2018 での出展ならびに平成 30 年度環境研究総合推進費研究成果発表会で発表を行った。

また研究成果をもとに、2019 年 3 月に国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が公募を行った NEDO 先導研究プログラムに、大学・研究機関・企業からなるメンバーで応募をし、採択された。研究開発項目は、①「廃プラスチックからマテリアルリサイクルを促進するための高度選別技術の開発」、②「廃プラスチックに関する高度物性再生技術の開発」、③「環境製品生産及び資源循環社会システム研究」および④「リサイクル再生プラスチックの標準化」である。また委託メンバーは次のとおりである。

学校法人 福岡大学、国立大学法人 東京工業大学、国立大学法人 山口大学、国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学、公立大学法人 北九州市立大学、国立研究開発法人 産業技術総合研究所、旭化成株式会社、花王株式会社、三光合成株式会社、凸版印刷株式会社、三菱電機株式会社

また本先導研究は、現状非常に良好に推移しており、2020 年 3 月に公募された「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発」にも応募している。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究では、これまでの常識とは異なり、廃プラスチックは再生法さえ最適化すれば、今まで不可能とされてきた容器や家電などの高付加価値分野においても、十分製品として適用できることを明らかにした。またその再生プロセスに関しても、これまで使用してきた造粒機に、樹脂溜まりを付け加えることで、高品質化できることも示すことができています。

これらの成果は、従来ほとんど学問的な取り組みが進んでこなかった静脈側でのプラスチックのマテリアルフローに、単なる廃棄物処理ではなく、資源循環型経済の担い手としての価値を創製するものである。今後この視点より、プラスチックリサイクル企業の技術力向上とリサイクルプラスチックの再利用率・量の増加を目した施策が立案できる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 「L-LDPE の力学的性質の熱履歴依存性」, 上野泰子, パチヤ パントン, 山下慶太郎, 関口博史, 中野良子, 八尾 滋, プラスチック成形加工学会誌, **32(4)**, 144-147 (2020).
- 2) 「未選別廃棄容器包装リサイクルプラスチックの力学特性の成形法依存性」, 山崎奈都美, 竹中希美, 富永亜矢, 道上哲吉, 高取永一, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 廃棄物資源循環学会論文誌, **30**, 122-131, (2019).
- 3) "Advanced recycling process for waste plastics based on physical degradation theory and its stability", Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, Eiichi Takatori, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **21(1)**, 116-124 (2019). [IF 2.004]
- 4) "Relationship between the long period and the mechanical properties of recycled polypropylene", Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, and Eiichi Takatori, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **45(5)**, 287-290 (2017). [IF 0.554]

<査読付論文に準ずる成果発表>

- 1) 「廃棄プラスチック削減を実現する新規高性能ペレット化リサイクル技術」, 八尾滋, 生活と環境, 第 63 巻第 12 号, 29-36 (2018).
- 2) 「物理劣化理論に基づくリサイクルプラスチックのペレタイズ手法」, 八尾滋, 押出成形の条件設定とトラブル対策 (技術情報協会), 第 2 節 173-180, (2018) .
- 3) 「プラスチックマテリアルリサイクルを促進する高性能ペレタイズプロセス」, 八尾滋, プラスチックスエージ, 第 64 巻第 12 号, 63-67 (2018).
- 4) 「廃プラの高付加価値化リサイクル技術の創製と実用化」, 八尾滋, INDUST, No.379 (2019).
- 5) 「プラスチック再生技術開発 研究最前線」, 八尾滋, 食品と容器, No.60(9), 594-601 (2019).
- 6) 「容器包装プラスチックの再生潜在能力」, 八尾 滋, 包装技術, 2019 年(8月号), 33-39 (625).
- 7) 「リサイクルプラスチックの物理劣化・物理再生理論」, 八尾滋, 生分解, バイオマスプラスチックの開発と応用 (技術情報協会), 第 8 章 5 節 499-506 リサイクル樹脂の力学特性改善技術と廃棄容器包装再生への応用, (2020).

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) "Physical Degradation Mechanism and Physical Regeneration Method of Recycled Plastics", Aya Tominaga, Nozomi Takenaka, Saori Hirayama, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, EMN Meetings on Polymer 2017, 2017 年 3 月 15 日
- 2) 「二軸ペレタイザー構造によるリサイクル樹脂射出成形品の高性能化」, 富永亜矢, 竹中希美, 道上哲吉, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一, 菅尾俊介, 高分子学会第 66 回年次大会, 2017 年 5 月 29 日
- 3) 「二軸押出機内のミキシングゾーンおよび樹脂溜まり追加による射出成形品の物性評価」, 富永亜矢, 竹中希美, 道上哲吉, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一, 菅尾俊介, プラスチック成形加工学会第 28 回年次大会, 2017 年 6 月 13 日
- 4) "Pelletize condition dependence of injection molded article of recycle plastic" Aya Tominaga, Nozomi Takenaka, Natsumi Yamasaki, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Tetsuyoshi Michiue, Shunsuke Sugao, Shigeru Yao, PPS2017 Europe Africa Conference, 2017 年 6 月 27 日
- 5) "Advanced recycle process of waste container and packaging plastic" Natsumi Yamasaki, Aya Tominaga, Misako Nakamura, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Eiichi Takatori, Shigeru Yao, ISFR 2017, 2017 年 7 月 10 日
- 6) 「廃棄容器や包装プラスチックの高度なりサイクルプロセス」, 山崎奈都美, 富永亜矢, 中村美

咲子, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一, 道上哲吉, 第6回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム, 2017年8月3日

- 7) "Development of an Internal Structure in The Melt State of Polystyrene" Shigeru Yao, Naoto Oda, Aya Tominaga, Natsumi Yamasaki, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Patchiya Phanthong, AWPP 2017, 2017年10月18日
- 8) "Shear Deformation Dependence of Mechanical Properties of Amorphous Plastics Thin Film" Natsumi Yamasaki, Patchiya Phanthong, Aya Tominaga, Keitaro Yamashita, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, 2017 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers(18th) and Fibers(16th), 2017年12月15日
- 9) "Temperature and Time Dependence on Different Properties of Low-density Polyethylene", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, PPS-34, 2018年5月23日
- 10) "Pelletization Condition Dependence of Injection Molded Recycled Plastic", Aya Tominaga, Tetsuyoshi Michiue, Natsumi Yamasaki, Keitaro Yamashita, Patchiya Phanthong, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shunsuke Sugao, PPS-34, 2018年5月23日
- 11) "Effect of Shear Deformation on Mechanical Properties of Low-density Polyethylene", Patchiya PHANTHONG, Hiroshi SEKIGUCHI, Ryoko NAKANO, Shigeru YAO, PRCR 2018, 2018年6月12日
- 12) 「射出成形に適したリサイクル樹脂のペレタイズ方法」, 富永亜矢, 道上哲吉, 山崎奈都美, 山下慶太郎, パチヤ パントン, 中野涼子, 関口博史, 八尾滋, 菅尾俊介, 第29回プラスチック成形加工学会年会, 2018年6月20日
- 13) "Recent Development of Plastic Material Recycle", Shigeru YAO, Asia Pacific Society for Materials Research 2018, 2018年7月22日
- 14) "Physical degradation of low-density polyethylene by shear and mixing treatment", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, 第7回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム第21回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会合同発表会, 2018年7月27日
- 15) "Effect of cooling rate and shear deformation on inner structure of low density polyethylene", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, and Shigeru Yao, Modest 2018, 2018年9月3日
- 16) "PHYSICAL DEGRADATION THEORY AND NOVEL REGENERATION METHOD OF RECYCLE PLASTICS", Aya Tominaga, Natsumi Yamasaki, Kotaro Yamashita, Yasuko Ueno, Patchiya Phanthong, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Eiichi Takatori, Tetsuyoshi Michiue, Modest 2018, 2018年9月6日
- 17) 「リサイクルプラスチックの実用的リサイクル手法の検討」, 山崎奈都美, 山下慶太郎, パチヤ パントン, 関口博史, 中野涼子, 道上哲吉, 八尾滋, 第67回高分子討論会, 2018年9月13日
- 18) "Physical degradation from remolding process and the regeneration of mechanical properties in virgin low-density polyethylene", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, 第67回高分子討論会, 2018年9月13日
- 19) "Effect of Mixing Condition on Properties of Virgin Low-Density Polyethylene", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, 第66回レオロジー討論会, 2018年10月17日
- 20) "Novel Regeneration Method of Recycled Plastics based on Physical Degradation Theory", Shigeru Yao, World Congress on Waste Management & Recycling-2018, 2018年12月3日
- 21) "Degradation and Regeneration of Mechanical Properties in Low-density Polyethylene (LDPE)", Patchiya Phanthong, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, World Congress on Waste Management & Recycling-2018, 2018年12月3日

- 22) "Practical and Advanced Material Recycle Method of Waste Plastics", Natsumi Yamasaki, Tetsuyoshi Michiue, Keitaro Yamashita, Patchiya Phanthong, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, The 12th SPSJ International Polymer Conference, 2018 年 12 月 7 日
- 23) "HIGH PERFORMANCE PELLETIZING PROCESS OF WASTE PLASTICS", Natsumi Yamasaki, Keitaro Yamashita, Yasuko Ueno, Patchiya Phanthong, Shigeru Yao, AWPP 2018, 2018 年 12 月 12 日
- 24) "RELATIONSHIP BETWEEN INNER STRUCTURE TRANSITION AND THE DEGRADATION OF PHYSICAL PROPERTIES IN LOW-DENSITY POLYETHYLENE", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, AWPP 2018, 2018 年 12 月 12 日
- 25) "Effect of Remolding Process on Physical Properties and Inner Structures in Low-density Polyethylene", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, ICAPPP 2018, 2018 年 12 月 18 日
- 26) "Degradation and Restoration of Mechanical Properties of Polymer Materials: Insights from Molecular Simulation", Satoru Yamamoto, Shigeru Yao, ICAPPP 2018, 2018 年 12 月 18 日
- 27) "Novel Material Recycle Process Based on The Physical Degradation and Physical Regeneration Theory", Shigeru Yao, Natsumi Yamasaki, Patchiya Phanthong, Keitaro Yamashita, Yasuko Ueno, Tetsuyoshi Michiue, Eiichi Takatori, ICAPPP 2018, 2018 年 12 月 19 日
- 28) "Inner structure transition of LDPE by physical treatment", Patchiya Phanthong, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, and Shigeru Yao, ISFR2019, 2019 年 5 月 27 日
- 29) "Basic Research about Physical Properties of Recycle Plastics Based on Physical Degradation Theory", Shigeru Yao, Patchiya Phanthong, Keitaro Yamashita, Yasuko Ueno, Yusuke Miyoshi, Tetsuyoshi Michiue, Eiichi Takatori, ISFR2019, 2019 年 5 月 28 日
- 30) 「樹脂溜まりを持つペレタイザーの機能①」, 八尾滋, 三好雄介, 山下慶太郎, 上野泰子, パチヤ パントン, (エコフィール
- 31) 「樹脂溜まりを持つペレタイザーの機能②」, 八尾滋, 三好雄介, 山下慶太郎, 上野泰子, パチヤ パントン, (エコフィール
- 32) 「熱および再成形プロセスの低密度ポリエチレン内部構造変異に及ぼす影響」, パチヤ パントン, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, プラスチック成形加工学会年次大会, 2019 年 6 月 12 日
- 33) 「プラスチックマテリアルリサイクルから考える高分子物性発現メカニズム」, 八尾 滋, 第 68 回高分子討論会, 2019 年 9 月 25 日
- 34) 「バージン低密度ポリエチレンの機械的性質に及ぼすせん断速度と再成形条件の影響」, パチヤ パントン, 関口 博史, 中野 涼子, 八尾 滋, 第 68 回高分子討論会, 2019 年 9 月 25 日
- 35) "Advanced Plastic Mechanical Recycle Method Based on Physical Degradation Concept", Shigeru Yao, PGKS 2019, 2019 年 10 月 18 日
- 36) "Physical degradation theory of recycled plastics and the new research project of Japan based on this theory", Shigeru Yao, AWPP 2019, 2019 年 10 月 29 日
- 37) "Shear deformation and remolding condition dependence on mechanical properties of polyethylene: comparative study on different grade and structure", Patchiya Phanthong, Haruka Kaneyasu, Yasuko Ueno, Sho Hirai, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, and Shigeru Yao, AWPP 2019, 2019 年 10 月 30 日
- 38) 「プラスチックリサイクルの研究から学んだこと」, 八尾 滋, 成形加工シンポジア 2019, 2019 年 11 月 12 日
- 39) 「ポリエチレン薄膜の引張特性と内部構造に及ぼす熱処理の影響：構造の異なるポリエチレンでの比較研究」, パチヤ パントン, 金保陽香, 上野泰子, 平井翔, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 成形加工シンポジア 2019, 2019 年 11 月 12 日

7. 研究者略歴

研究代表者

八尾 滋

京都大学工学部卒業、京都大学大学院博士後期課程修了、工学博士
現在、福岡大学工学部教授、機能・構造マテリアル研究所所長

研究分担者

中野涼子

福岡大学工学部卒業、福岡大学大学院博士後期課程修了、博士（工学）
現在、福岡大学工学部助教

II. 成果の詳細

本研究ではサブテーマは設けていないため、本項は省略し、Iで未記載の(3)より始める。

(1) 知的財産権

- 1) 道上哲吉、パチヤ パントン、八尾 滋、山崎奈都美、山下慶太郎：福岡大学；「熱可塑性樹脂組成物の成形機、および製造方法、ならびに複合樹脂組成物の成形品の製造方法、射出成形品」、特願 2019-021401、2019 年 2 月 8 日
- 2) 八尾 滋、中野涼子、内野智仁：福岡大学；「ポリオレフィンのメッキ成形体およびその製造方法、リサイクルポリオレフィンを含むポリオレフィン成形体をメッキする方法、ならびに、リサイクルポリオレフィンを含むポリオレフィン成形体に電気伝導性または抗菌性を付与する方法」、特願 2018-215683、2018 年 11 月 16 日
- 3) 八尾 滋、中野涼子、富永亜矢、竹中希美、石黒桂二：福岡大学；「樹脂組成物成形機および樹脂組成物の成形方法」、特許第 6608306 号、2019 年 11 月 1 日
- 4) 八尾 滋、中野涼子、富永亜矢、石黒桂二：福岡大学；「リサイクルポリオレフィンを含む熱可塑性樹脂組成物の再生方法」、特許第 6333674 号、2018 年 5 月 11 日

(2) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 一般公開シンポジウム「資源循環経済社会実現を加速する高度プラスチックリサイクルプロセス」(主催：CLOMA 技術部会・第 1 回技術セミナー、2020 年 2 月 21 日、全通労働会館多目的ホール、観客約 400 名)にて講演
- 2) 一般公開シンポジウム「地球環境保全に寄与する高度プラスチックマテリアルリサイクル」(主催：大分県、2020 年 2 月 17 日、ホルトホール大分、観客約 50 名)にて講演
- 3) 一般公開シンポジウム「廃プラスチック問題の解決を目指す ～高度リサイクル技術の開発～」(主催：福岡大学、福岡大学産学連携協議会、2020 年 1 月 14 日、福岡大学中央図書館多目的ホール、観客約 100 名)にて講演
- 4) 一般公開シンポジウム「プラスチックマテリアルリサイクルに関する新しい技術展開」(主催：(一社)日本産業機械工業会、2019 年 12 月 24 日、日本産業機械工業会大会議室、観客約 40 名)にて講演
- 5) 一般公開シンポジウム「リサイクルペレットの高度化技術の開発動向」(主催：プラスチック容器包装リサイクル推進協議会、2019 年 12 月 19 日、虎ノ門法経ホール 大ホール A・B、観客数約 80 名)にて講演
- 6) 一般公開シンポジウム「プラスチックのハイグレード・リサイクル」(主催：CE-MVC 研究会、2019 年 12 月 15 日、ハロー貸し会議室築地東銀座 3 F、観客数約 40 名)にて講演
- 7) 一般公開シンポジウム「物理劣化・再生理論に基づいた廃プラの高度物性再生プロセス」(主催：日本学術振興会素材プロセッシング第 6 9 委員会、2019 年 11 月 19 日、千葉工業大学津田沼キャンパス 4 号館 431 講義室、観客数約 40 名)にて講演
- 8) 一般公開シンポジウム「物理再生理論に基づいた実践的プラスチックマテリアルリサイクル」(主催：日本化学会関東支部、2019 年 9 月 13 日、化学会館 7 階ホール、観客数約 100 名)にて講演
- 9) 一般公開シンポジウム「不可能という常識に挑む ―廃棄プラスチックの物性再生とポリエチレンへ表面の化学的機能化―」(主催：機能性フィルム研究会、2019 年 9 月 10 日、機械振興会館地下 2 階ホール、観客数約 100 名)にて講演
- 10) 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」(主催：独立行政法人 環境再生保全機構、2019 年 3 月 14 日、芝浦工業大学 豊洲キャンパス、観客数約 50 名)にて講演
- 11) 一般公開シンポジウム「廃プラスチックの高付加価値化リサイクル技術の実用化に向けて」(主催：(公社)新化学技術推進協会、2019 年 3 月 5 日、新化学技術推進協会 A,B 会議室、観客数約 30 名)にて講演
- 12) 一般公開シンポジウム「プラスチック再生技術開発 研究最前線」(主催：日本包装学会、2019 年

2月28日、きゅりあん6F大会議室、観客数約80名)にて講演

- 13) 学会講演「リサイクルプラスチックの物理劣化および物理再生」(主催:第7回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム第21回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会合同発表会、2018年7月26日、東北大学大学院環境科学研究科本館大講義室、観客数約60名)
- 14) 学会講演「物理劣化・再生理論に基づいた廃棄プラスチックの新規マテリアルリサイクルプロセスの創製」(主催:第55回化学関連支部合同九州大会、2018年6月30日、北九州国際会議場 イベントホール、観客数約60名)にて講演

(3) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日本経済新聞(2019年6月28日、関西版、「プラゴミに挑む」)
- 2) 読売新聞(2018年11月30日、西日本版、「廃プラ利用官民本腰」)
- 3) 九州朝日放送(2018年10月5日)
- 4) 日刊工業新聞(2018年8月2日、全国版、「リサイクルプラ製法開発」)

その他福岡大学の名前が出たもの3件

(6) その他

- 1) 研究進歩賞「リサイクルプラスチックの物理劣化及び物理再生」、プラスチックリサイクル化学研究会、2018年6月
- 2) 論文賞「再生ポリプロピレン製品のUV劣化特性と分子量」、日本レオロジー学会、2018年2月

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

III. 英文 Abstract

Research of Creation and Practice of High Value-added Recycling Technology on Waste Plastics

Principal Investigator: Shigeru YAO

Institution: Fukuoka University
8-19-1 Nanakuma, Junan-ku, Fukuoka-City, Fukuoka
814-0180, JAPAN
Tel: +81-92-871-6631 / Fax: +81-92-864-6031
E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Aplastic Material Recycle, Physical degradation Physical Regeneration, Pelletize, Extruder, Toughness

Recently, the extremely large amount of plastic waste becomes a serious environmental problem. The best way to reduce them is recycling process. Currently in Japan, most of waste plastics are collected and recycled by one of three methods: thermal, chemical, and material recycling. An ideal approach is mentioned on material recycling, however, the ratio of material recycling has still remained about 30%. This is because the mechanical properties of material recycled plastic are inferior to those of products made from virgin plastics. Therefore, material-recycled plastics are only used in low-value-added products and have limited applications.

The poor mechanical properties of material-recycled plastics are believed to be due to chemical degradation. Such a chemical degradation is thought to be irreversible process because it is associated with the breaking of molecular chains.

However, at the previous Environment Research and Technology Development Fund project (3K143013), we have clearly shown that the poor mechanical properties of material-recycled plastics are not caused from chemically degradation, but caused from the change of inner structures. This change can be namely as "Physical Degradation". We also shown that by choosing a suitable remolding process, we can change the poor physical properties to a virgin level.

In this research project, we did three themes, 1st:basic research about the physical degradation mechanism, 2nd:practical development research about a pelletizing process to produce high performance pellet, and 3rd:spreading the research results.

1st theme; We could find that heated or sheared sample shows poor mechanical properties. That means, heat and shear are the source of physical degradation. We tried SAXS measurement and Imaging IR measurement for the investigation of inner structure change. By using these measurements, we could analyze the change of inner structure and influence of heat and shear.

2nd theme; We made a new taper shaped molten resin reservoir and investigated its performance. And we could shown that the new type molten resin reservoir is very effective for filler compound. We also made new twin screw extruder at Fukuoka University and estimated the ability. From this investigation, we could extremely change

the tensile property of recycled plastic. It elongated as long as virgin plastic. This result shows that the new extruder is very good for the regeneration of recycle plastic physical property.

3rd them; We had published 4 papers, 7 reports, 92 presentations (including 4 keynote presentations), 13 lectures, and 2 prize.