

環境研究総合推進費補助金
循環型社会形成推進研究事業
総合研究報告書

高性能・高耐久性リサイクルプラスチック創製のための再生技術に関する基礎研究
(3K143013)

平成 26 年度～平成 28 年度

The Basic Research for the Recycle Technology for the Creation of
the High-performance and High Durability Recycling Plastic

平成 29 年 5 月

福岡大学 八尾 滋

高性能・高耐久性リサイクルプラスチック創製のための再生技術に関する基礎研究
(3K143013)

I. 研究概要 i
1. はじめに (研究背景等) i
2. 研究開発目的 ii
3. 研究方法 iii
4. 結果及び考察 iii
5. 本研究により得られた主な成果 iv
6. 研究成果の主な発表状況 v
7. 研究者略歴 vi
II. 成果の詳細	
要旨 1
1. はじめに 2
2. 研究目的 6
3. 研究方法 9
4. 結果及び考察	
(1) モデルリサイクル樹脂での検討結果	
1) ブレンド系での検討結果 12
2) 薄膜サンプルでの成形条件依存性 16
3) 物性安定性と内部構造 19
4) 耐久性試験結果と理論的解析 23
5) モデル系まとめ 26
(2) 容器包装リサイクルプラスチック系での検討結果	
1) PP選別品での検討結果 27
2) 未分別試料での検討結果 31
3) PE選別品での検討結果 35
4) プレス成形による容器包装リサイクルプラスチック系まとめ 37
(3) ペレタイズ条件依存性検討結果	
1) 2軸混練条件依存性の検討結果 38
2) 改良混練機によるペレタイズ検討結果 41
3) ペレタイズ条件依存性まとめ 44
(4) リサイクルプラスチックの熔融粘弾性的性質 45

(5)	無定形プラスチックに関する検討結果	
1)	TOPAS での検討結果	・ ・ ・ ・ ・ 5 0
2)	PS での検討結果	・ ・ ・ ・ ・ 5 5
3)	バージン PS の熔融緩和依存性	・ ・ ・ ・ ・ 5 8
4)	無定形高分子まとめ	・ ・ ・ ・ ・ 6 3
(6)	全体総括	
1)	化学劣化	・ ・ ・ ・ ・ 6 4
2)	物理劣化と物理再生	・ ・ ・ ・ ・ 6 5
3)	樹脂選別効果とコンタミネーション	・ ・ ・ ・ ・ 6 6
4)	射出成形に及ぼすペレタイズ効果	・ ・ ・ ・ ・ 6 8
5)	樹脂溜まりのあるペレタイザー効果	・ ・ ・ ・ ・ 7 0
6)	本研究の波及効果	・ ・ ・ ・ ・ 7 2
7)	社会システムの構築に関する考察	・ ・ ・ ・ ・ 7 4
(7)	今後の課題	
1)	基礎的な研究	・ ・ ・ ・ ・ 7 6
2)	実証的な研究	・ ・ ・ ・ ・ 7 9
5.	本研究により得られた成果	
(1)	科学的意義	・ ・ ・ ・ ・ 8 0
(2)	環境政策への貢献	・ ・ ・ ・ ・ 8 1
6.	国際共同研究等の状況	・ ・ ・ ・ ・ 8 3
7.	研究成果の発表状況	
(1)	誌上発表	・ ・ ・ ・ ・ 8 3
(2)	口頭発表	・ ・ ・ ・ ・ 8 4
(3)	知的財産権	・ ・ ・ ・ ・ 8 9
(4)	「国民との科学・技術対話」の実施	・ ・ ・ ・ ・ 8 9
(5)	マスコミ等への公表・報道等	・ ・ ・ ・ ・ 9 0
(6)	その他	・ ・ ・ ・ ・ 9 0
8.	引用文献	・ ・ ・ ・ ・ 9 1
	研究概要図	・ ・ ・ ・ ・ 9 2
	英文概要	・ ・ ・ ・ ・ 9 3

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 26 年度～平成 28 年度）

所管 環境省

研究課題名 高性能・高耐久性リサイクルプラスチック創製のための再生技術に関する基礎研究
The Basic Research for the Recycle Technology for the Creation of the High-performance and High Durability Recycling Plastic

課題番号 3K143013

研究代表者名 八尾 滋（福岡大学）

国庫補助金 52,799,000 円（うち平成 28 年度：19,570,000 円）

研究期間 平成 26 年 5 月 30 日～平成 29 年 3 月 31 日

本研究のキーワード プラスチックリサイクル、物理劣化、物理再生、廃棄容器包装プラスチック、ペレタイズ、プレス成形

研究分担者 中野涼子（福岡大学）
関口博史（福岡大学）
高取永一（榊東ソー分析センター）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

図 1-1 は 2000 年からの日本におけるプラスチックの製造量の推移である。2009 年のリーマンショックで一時的に落ち込んだがすぐに回復していることが分かる。さらに容器包装分野の製造量はさほど落ち込みを示しておらず、増加傾向にあることが分かる。このことは、当該分野でのプラスチックのリサイクルが、天然資源の有効利用や地球環境の保全の両面から真剣に考えなければならない課題であることを示している。

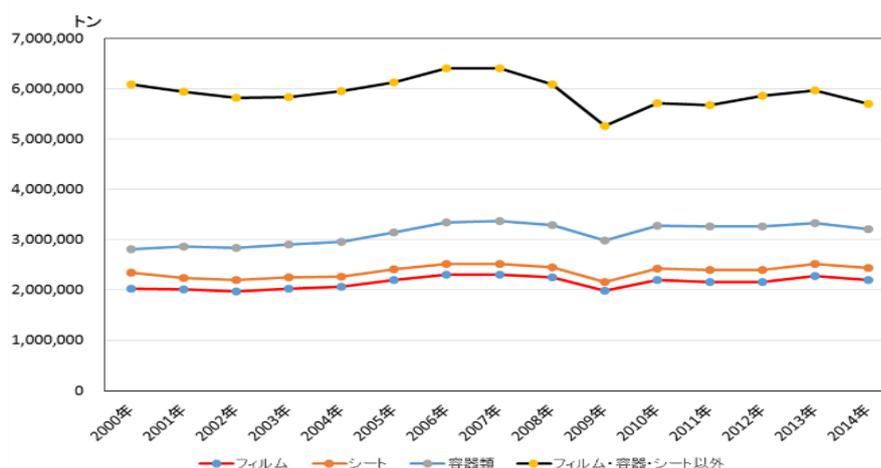


図 1-1 プラスチックの生産量推移

一方このような社会的情勢に対応するために、日本では 2000 年から容器包装リサイクル法など各種リサイクル関連 6 法を執行している。図 1-2 は、これらに基づきプラスチックに関して実施されているリサイクル手法の比率の推移である。この図から、LCA 的にもっとも有利であるとされているマテリアルリサイクルの比率が、2000 年から 30%弱で推移しており、増加する傾向が一向に表れていないことがわかる。

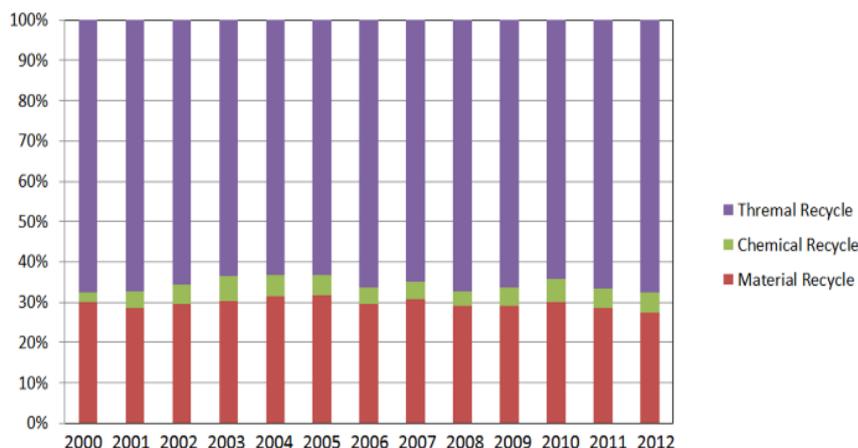


図 1-2 プラスチックリサイクル手法の比率の推移

この主な原因は、リサイクルプラスチックが、本来保有すべき靱性を失っており、非常に脆く耐衝撃性に劣るため、商品価値が低く、用途展開が見出せないことにある。従来この物性低下の主原因は、紫外線や水分などにより高分子鎖が破断・変性する、再生不可能な化学劣化とされてきた。この一般常識により、廃棄プラスチックは基本的に不用品(ゴミ)という認識から脱却できず、再製品化を考慮したリサイクルシステムが構築できているとは言い難い状況である。従って、分離が困難な顔料や無機添加剤、さらに異種プラスチックが混在した状態で、形式上のペレタイズが行われており、マテリアルリサイクルで品質の高い素材を作り出すことがさらに不可能になる悪循環状態に陥っていると認識できる状況となっている。

2. 研究開発目的

前述のような、これまで廃棄プラスチックの物性低下原因は化学劣化や異物の混入にあるという定説は、しかしながら廃棄物という先入観から導かれたものであり、分子的・物理的な根拠に裏付けられたものではない。一方で我々は、分子量などの分子物性が全く同じ材料であっても、成形履歴を持つプラスチックから成形した薄膜が、著しく物性が劣ることを見出した。図 2-1 はその一例であり、バージンペレット (VPP と記載) を通常のプレス条件である 210°C、2min、徐冷 (Slow-cool と記載) で成形した薄膜と、分子物性が全く同じ工場内再生品 (Pre-RPP と記載) を同じ条件で成形した薄膜の引張挙動を示したものである。図から明らかなように、成形履歴があるだけで、物性が著しく劣るようになる。即ち、物性低下の主原因は化学劣化ではなく成形履歴による物理劣化と考えられる。

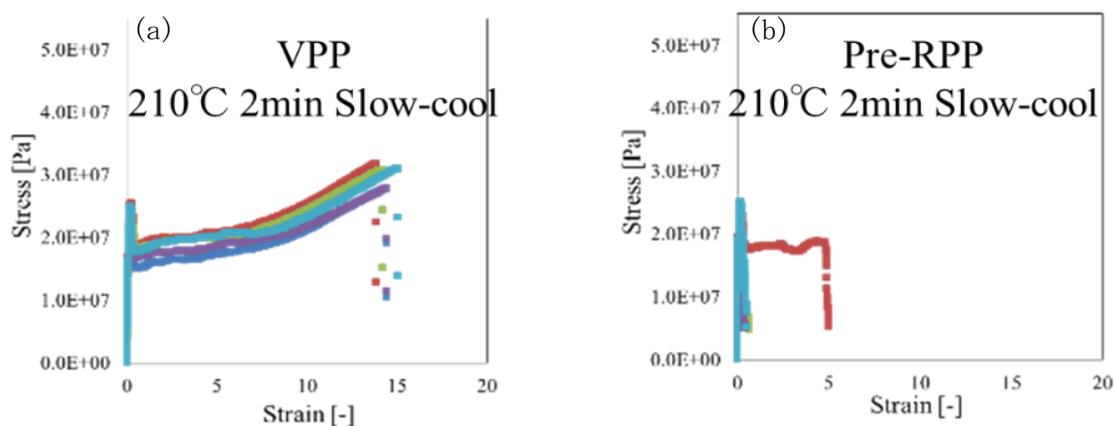


図 2-1 VPP および Pre-RPP ペレットを同一成形条件で作成した薄膜の応力-ひずみ曲線
(a):VPP、(b):Pre-RPP

我々はさらにこのように低下した物性が、単純な成形法の最適化により、物理的に再生することも見出した。また昨年度からの本研究により、本手法が大量の異種高分子や無機異物を含む系に対しても適用できることを見出した。図 2-2 は市販のポリプロピレン（PP）選別容器包装リサイクルペレットを用い、通常のプレス成形条件と最適化したプレス条件で作成した薄膜の引張試験の結果を示したものである。図から明らかなように、市販品の容器包装リサイクルペレットでも、成形条件を最適化することで物性が大きく向上していることが分かる。

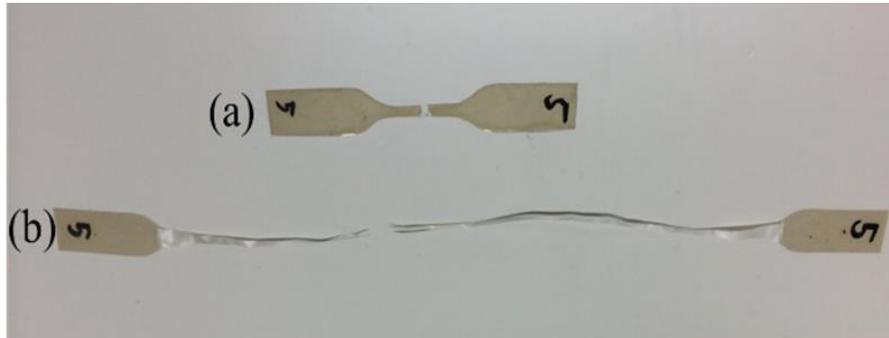


図 2-2 PP 選別品を 230°C, 10min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の破断状態の写真
(a):徐冷試料、(b):急冷試料

これらの知見はこれまでの一般常識とは大きく異なるものであり、本知見が一般化することは、マテリアルリサイクルの現状を大きく変えるパラダイムシフトを引き起こせる可能性がある。

これらの知見をもとに、主に廃棄容器包装プラスチックに関し、成形法の最適化などの物理的手段で物性再生が可能であるか、さらに射出成形などの汎用的成形法まで拡張が可能か否かの検討を行うことを本研究の目的とした。また学会発表を通じて成果を広く公開するとともに、企業や研究機関との共同研究を推進することを目的とした。

3. 研究方法

以下の 5 項目に関して、評価・検討を行った。

- (1) 高温 GPC を用いたリサイクル樹脂の分子量の同定：化学的劣化程度の評価
- (2) 樹脂選別リサイクルペレットの力学物性への物理的再生法適用：リサイクルプラスチックの力学特性の成形方法依存性および最適成形法指針の検討
- (3) 改良特性の再成形時の安定化：向上した力学物性の安定性評価
- (4) 無定形樹脂の成形履歴の影響：家電などへの拡張を念頭とした無定形樹脂への拡張検討
- (5) リサイクル樹脂のペレタイズプロセスの最適化：射出成形など、成形法の拡張・汎用化を目指した検討
- (6) 企業・公的機関との共同研究推進：成果の積極的な公開と、実用化検討

4. 結果及び考察

上記研究を実施した結果およびそれに伴う考察を以下に示す。

- (1) 廃棄容器包装リサイクルプラスチックは、バージンプラスチックでは十分な力学的特性を発揮できる分子量を保持しており、化学劣化による分子量低下はないと判断できる
 - (2) リサイクルプラスチックは、バージンプラスチックで通常実施されている成形法では非常に低い力学特性しか示さない(物理劣化)が、成形法を最適化することでほぼバージン品並みの物性値までに回復する(物理再生)
 - (3) 成形法の最適化により力学特性が再生した成形品は、耐久性も向上する
 - (4) 無定形樹脂に関しても、通常の熔融成形では以前の成形履歴が残留する
 - (5) 成形法だけでなく、ペレタイズプロセスを最適化することで、射出成形製品の力学物性が向上する
 - (6) 積極的な学会発表や業界誌への成果の発表により、認知度を向上することができている
- また、多くの企業や公的機関との共同研究を実施することができており、新たな引き合いも多く寄せられている

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

廃棄プラスチックに関しては、化学劣化しているために分子量が使用に耐えない程度に低下している、異種高分子が混在している、また無機異物が混入している、普通の条件で再成形したものの物性値が著しく低下している、などの諸因子が積み重なり、大学・研究機関が研究対象としては来なかったという経緯がある。しかもこれら因子のほとんどが感覚的な思い込みであることを実証するような取り組みもなされてこなかった。

このような社会情勢に対し、我々は廃棄プラスチックの物性低下原因に対して、高分子の基礎物性的観点から、解明を試みた。

その成果は、①廃棄プラスチックの分子量はほとんど低下しておらず、物性が低下している主要因とはなりえないこと、②物性低下の原因は、成形時の成形履歴などにより内部構造が変化した、物理劣化であること、③成形条件を最適化することで、単一品ではほぼバージン並みに、混合物ではその混合比に応じた物性に再生できること、④無機異物は、性能低下にほとんど影響しないこと、⑤ペレタイズ条件を最適化することで、多くのマテリアルリサイクル成形品の物性を向上することができることなど、これまでの常識を覆すものである。またこの物理劣化の原因としては、成形時あるいは再ペレタイズ時の履歴により、プラスチックの高分子内部構造が、応力が伝達しにくい構造となっていること、すなわち結晶間を結ぶタイ分子数が極端に減少しているためであることを、理論およびシンクロトロンを用いた研究から明らかとした。

さらに本研究は、感覚的、思い込みにより研究対象から除外するのではなく、基礎的に物性発現因子を解析することで、これまで培われてきた高分子物性の知見が、廃棄プラスチックの高度マテリアルリサイクルに有効に活用することが可能であることを明らかにしてきた、という視点からも意義深いものである。

またこれらの成果は新聞・雑誌にも取り上げられたこともあり、社会的認知度が上がり、企業のみならず多くの大学・研究機関からも注目を集めるようになってきている。この種の取り組みが進展することで、より高度なリサイクル手法が効率的に開発されるようになると考えられ、その糸口を構築したという意味で、本研究は社会的意義も極めて高いと考えることができる。

(2) 環境政策への貢献

上述したように廃棄プラスチックのマテリアルリサイクルを取り巻く現状の社会情勢は、①大学・研究機関が研究・開発対象からは排除している、②それ等も相まって中小のリサイクル業者が経験と勘、そして自助努力でマーケットの構築に邁進している、という状況にあると考えられる。そのため、用途的には擬木や車止めなど、本来樹脂が保有している靱性などの特性が十分に発揮されていない、付加価値の低いレベルに利用されているにもかかわらず、需要を満たす廃棄プラスチックを収集することが困難であるという、市場が閉鎖した一種硬直した状況にある。この様に低レベルでの需要がある程度あるために、高度な再生法の検討や適用製品範囲の拡張などの取り組みの意義に対する疑問や不必要論・悲観論も強く存在している。他方、回収が十分に実施されず焼却処理されている使用済み樹脂が7割近く存在しているが、マテリアルリサイクルによる高度かつ高付加価値な再生は不可能であるという常識に縛られていることにより、これらにマテリアルリサイクルを適用しようとする機運も盛り上がっていない。

我々の研究成果は、このようなこれまで何ら物理的な考察なく構築されてきた一般社会通念と大きく異なるものであり、適切な回収法と適切な再生処理法を適用することにより、廃棄プラスチックは再資源化が十分に可能であり、複数回の資源循環を行うことができることを示しているものである。

これまでの廃棄プラスチックに対する一般的な認識は、分別処理を実施しても高度な資源循環は不可能である、というものであったため、取り扱いがぞんざいであり、そのために色調も含めてさらに低付加価値品となっていたと考えられる。しかし我々のこの成果が一般化すれば、上記のような認識も大きく変えることが可能であり、結実性のあるリサイクルプラスチックのマテリアルリサイクルが可能な社会システムへの変革を導き出すことができると考えられる。

さらに我々の研究成果は、リサイクルプラスチックの再生のための新たな加工プロセスの開発指針に関する示唆情報も含んでいる。これらは、新たなペレタイザーや成形機の開発につながる物であり、新たな産業創生の目も含んでいると考えられる。

以上のように、本研究成果は、産官学を網羅した、本格的な3Rの実現のための施策に大きく寄与するものであると考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) 小田直士, 関口博史, 中野涼子, 八尾 滋, 日本レオロジー学会誌, 44(1), 47-53 (2016)
「リサイクル無定形高分子の力学的性質の成形履歴依存性」
- 2) Nozomi Takenaka, Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Eiichi Takatori, Shigeru Yao, Reoroji Gakkaishi accepted
“Creation of advanced recycle process to waste container and packaging plastic - Polypropylene sorted recycle plastic case -“
- 3) 富永亜矢, 関口博史, 中野涼子, 八尾 滋, 高取永一, 高分子論文集 受理
「バージン樹脂およびプレコンシューマリサイクル樹脂ブレンド系における射出成形品の入口部位・終端部位の結晶構造および力学特性」
- 4) Naoto Oda, Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, Reoroji Gakkaishi 45(2), 101-105 (2016)
“Development of an internal structure by amorphous polymer in the melt state”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 5) 富永亜矢, 八尾滋, コンバーテック, 第 43 巻第 10 号（通巻 511 号）60-64 (2015)
「廃棄容器包装樹脂の高付加価値化再生技術」
- 6) 富永亜矢, 八尾滋, プラスチックス, 第 66 巻第 11 号（通巻 59 号）1-5 (2015)
「廃棄プラスチックの新規高度再生方法」
- 7) 富永亜矢, 八尾滋, プラスチックス・エージ, 第 61 巻第 12 号（通巻 748 号）48-53 (2015)
「容器包装プラスチックの高度リサイクルプロセスの開発」
- 8) A. TOMINAGA, S. YAO, Converttech & e-print 6(1), January/February, 52-57 (2016)
"Novel Recycling Technology Increases the Value of Discarded Plastic Container and Packaging Resins"
- 9) 富永亜矢, 八尾滋, 九州シンクロトロン光研究センター年報 2015 14-17 (2017)
「力学特性が改善した廃棄リサイクル樹脂の結晶構造評価」
- 10) 富永亜矢, 八尾滋, ケミカルエンジニアリング, 第 62 巻第 5 号 309-315 (2017)
「廃棄容器包装樹脂の高性能ペレット作成方法」

(2) 主な口頭発表（学会等）

(学会)

- 1) 富永 亜矢, 竹中 希美, 関口 博史, 中野 涼子, 道上 哲吉, 菅尾 俊介, 八尾 滋, 化学工学会第 81 年会 2016.3
「容器包装リサイクル樹脂薄膜の UV 劣化挙動および射出成形試験片の力学物性に及ぼすペレタイズ条件の影響」
- 2) Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, and Eiichi Takatori, PPS-32 2016.7
“Fabrication of advanced recycling process considered from the perspective of the physical degradation”
- 3) Nozomi Takenaka, Aya Tominaga, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, and Shigeru Yao, PPS-32 2016.7
“Effective Pelletizing condition of recycle containers and package plastics”
- 4) 竹中希美, 富永亜矢, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一, 第 19 回 プラスチックリサイクル化学研究会 研究討論会 2016.9
「リサイクルプラスチックの物理劣化および物理再生-II 容器包装リサイクル PP 選別品および混合品の物理再生」
- 5) 竹中希美, 道上哲吉, 富永亜矢, 関口博史, 中野涼子, 菅尾俊介, 八尾滋, 高取永一, 第 65 回 高分子討論会 2016.9
「容器包装リサイクル樹脂の混練条件依存性」

(講演会・展示会)

- 1) 八尾 滋, 福岡大学新技術説明会, 2015.6 廃棄容器包装樹脂の高付加価値化再生プロセス
- 2) 八尾 滋, イノベーションジャパン 2015, 2015.8 廃棄容器包装プラスチックの高度リサイクルプロセス
- 3) 八尾 滋(代理: 冨永亜矢), 福岡大学新技術説明会, 2016.6 廃棄容器包装樹脂の高性能ペレット作成手法
- 4) 八尾 滋, イノベーションジャパン 2016, 2016.8 高性能リサイクルペレットの作成プロセス

7. 研究者略歴

研究代表者:

八尾 滋

京都大学工学部卒業、工学博士、現在、福岡大学工学部教授

研究分担者

1) 中野 涼子

福岡大学工学部卒業、博士(工学)、現在、福岡大学工学部助教

2) 関口 博史

福岡大学工学部卒業、現在、福岡大学工学部助手

3) 高取 永一

京都大学工学部卒業、工学博士、現在、株式会社東ソー分析センター営業部部長
福岡大学客員教授

3K143013 高性能・高耐久性リサイクルプラスチック創製のための再生技術に関する基礎研究**[要旨]**

我々はこれまで分子鎖切断を伴う化学劣化を起こしているために、物性の再生が不可能とされてきた廃棄プラスチックに対し、高分子基礎物性的観点から取り組むことにより、以下の項目を明らかとした。

- ① 廃棄プラスチックの分子量はほとんど低下しておらず、物性低下の主要因とはなりえない
- ② 物性低下の原因は、成形時の成形履歴などにより内部構造が変化した、物理劣化である
- ③ 成形条件の最適化により、単一品ではほぼバージン並みの物性に再生できる
- ④ 無機異物は、性能低下にほとんど影響しない
- ⑤ ペレタイズ条件の最適化で、多くのマテリアルリサイクル成形品の物性を向上することができる

またこの物理劣化の原因をタイモレキュール数の減少と関係づけることができる理論的・実験的解明手法にも糸口をつけることができている。さらに⑤の成果はリサイクルプラスチックの再生のための新たな加工プロセス・機械の開発指針に関するものであり新たな産業創生の芽も含んでいると考えられる。

これら我々の研究成果は、これまで構築されてきた一般社会通念と大きく異なるものであり、適切な回収法と再生処理法を適用することにより、廃棄プラスチックは再資源化が十分に可能であり、複数回の資源循環を行うことができることを示しているものである。即ち、リサイクルプラスチックに関する社会認識を大きく変えるものであり、結実性のあるリサイクルプラスチックのマテリアルリサイクルが可能な社会システムへの変革を導き出すことができるものと考えられる。

これら我々の成果は複数の新聞・雑誌にも取り上げられ、社会的認知度が上がっている。その結果、現在企業のみならず多くの大学・研究機関からも注目を集めるようになってきている。今後この種の取り組みが進展することで、より高度なリサイクル手法が効率的に開発されるようになると考えられ、その糸口を構築したという意味で、本研究は社会的意義も極めて高いと考えることができる。

1. はじめに

プラスチックは比重が軽く、単位体積当たりの重量が非常に軽い材料である。また使用目的にあう特性を持つものが容易に見つかる種類の多様性や、さまざまな形状を簡単に付与できる成形性を併せ持っている。そのため、工業製品として成立してからまだ 60 年ほどしか経過していないにもかかわらず、現在では日常生活のあらゆる場面で利用されている。図 1-1 は 2000 年からの日本におけるプラスチックの製造量の推移を示したものである。2009 年のリーマンショックで一時落ち込んだもののすぐに回復し、現状も 600 万トン前後の生産量で推移していることが分かる。さらにフィルムやシート、容器類の製造量はリーマンショックでもさほど落ち込んでおらず、増加傾向にあることが分かる。このことは逆に、容器包装の分野でのプラスチックのリサイクルにどのように対応するかということが、天然資源の有効利用や地球環境の保全の両面から真剣に考えなければならない課題であることを示している。

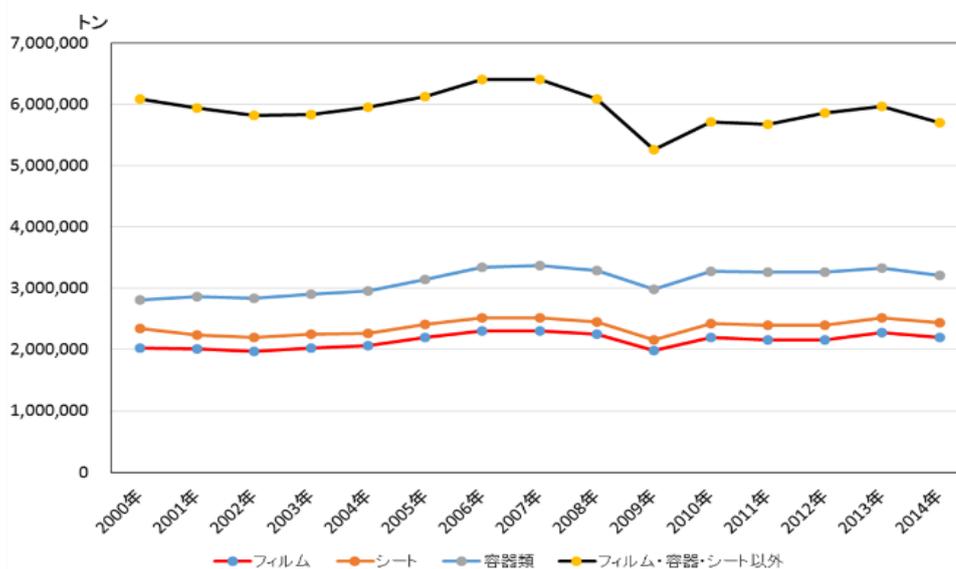


図 1-1 プラスチックの生産量推移 (経済産業省のデータより作成)

このような社会的情勢に対応するために、日本では西暦 2000 年を循環型社会元年と位置づけ、容器包装リサイクル法などのリサイクル関連 6 法を執行している。現状これらの法律に基づき、プラスチックに関しては、サーマルリサイクル、ケミカルリサイクル、マテリアルリサイクルの 3 種類の手法が執り行われている。図 1-2 にはこれらリサイクル手法の割合の推移を示している。サーマルリサイクルは言葉通り熱エネルギー源として再利用を行うものである。ダイオキシンの発生などの問題があるために、高温での処理が可能な焼却炉が必要不可欠ではあるが、もっとも簡便な手法として定着している。ケミカルリサイクルはプラスチックをモノマーあるいは低分子量油成分にまで分解し、再利用する手法である。しかし、この手法はプロセスが煩雑になりコストがかかること、また触媒探索など研究課題が多くあることから、その比率は全リサイクル手法の 5%程度にとどまっている。一方これらの手法の中で、LCA 的にもっとも有利であるとされているのが、回収したプラスチックを再度溶融成形して利用するマテリアルリサイクルである。しかしながら図 1-2 に示すように、この比率は 2000 年から 30%弱で推移しており、増加する傾向が一向に表れていない。この主な原因は、リサイクルプラスチックが、本来保有すべ

き靱性を失っており、非常に脆く耐衝撃性に劣るため、商品価値が低く、用途展開が見出せないことにある。

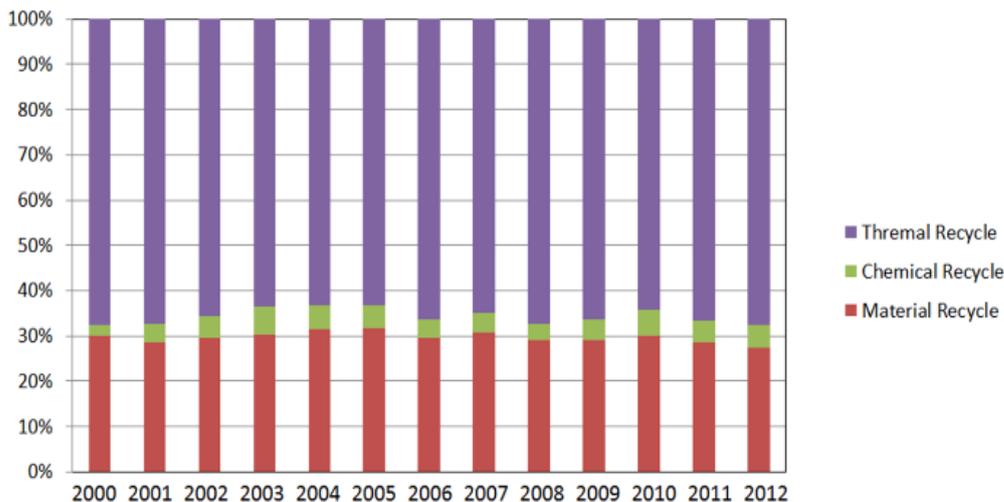


図 1-2 プラスチックリサイクル手法の比率の推移
(一般社団法人プラスチック循環利用協会データより作成)

従来この物性低下の主原因は、図 1-3 に示すような紫外線や水分などにより高分子鎖が破断・変性する、再生不可能な化学劣化とされてきた。

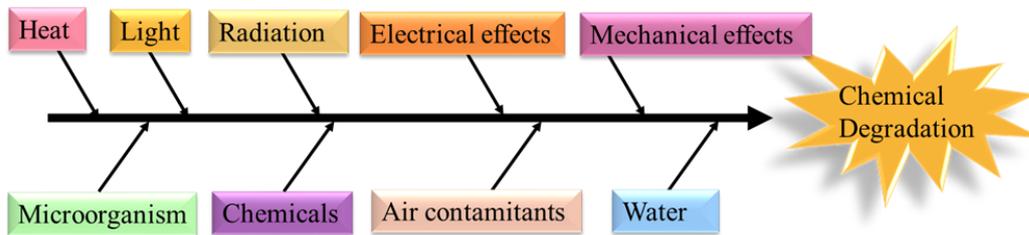


図 1-3 プラスチックの代表的な化学劣化要因

この一般常識により、廃棄プラスチックは基本的に不用品（ゴミ）という認識から脱却できず、再製品化を考慮したリサイクルシステムが構築できていないと言いき難い状況である。従って、分離が困難な顔料や無機添加剤、さらに異種プラスチックが混在した状態で、形式上のペレタイズが行われており、図 1-4 に示すように外見上も非常に印象が悪く、マテリアルリサイクルで品質の高い素材を作り出すこと

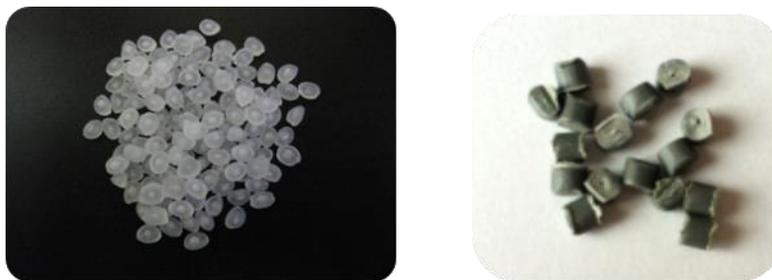


図 1-4 典型的なバージンペレットとリサイクルペレットの外観図

がさらに不可能になる悪循環状態に陥っていると認識される状況となっている。

しかしながら一方で、プラスチックは生分解性がなく、何時までも環境中に留まる厄介な廃棄物としても一般認識されている。特に化粧品やスクラブなどに使用されているマイクロプラスチックは、回収が不可能であるために河川や海洋に流出しているが、近年その環境への悪影響が指摘され、販売・生産の中止までもが検討されている。図 1-5 は海中投棄された種々のごみの残存年数を示したものであるが、プラスチック製品はポリエチレンのレジ袋で 10~20 年、プラスチックボトルでは 450 年残存するとされている。



図 1-5 海中投棄されたプラスチック製品の残存年数

http://co-ordinates.herokuapp.com/how_long

この事実は逆に、プラスチックはそう簡単に化学劣化しないことを示している。この認識は前述した「廃棄プラスチックは化学劣化している」という認識と大きく異なっている。即ち、プラスチックの劣化機構および劣化した物性の発現メカニズムは、ほとんど解明されていないことが示唆されている。

これら廃棄プラスチックの物性に対する大学・研究機関の取り組みはこれまで非常に消極的なものであった。特に前述したように異物などの混入があるために、考慮すべきファクターが多すぎるという観点から、高分子物性を専門とする研究者からは忌避される対象であった。

このような状況のもと、我々は高分子物性、特に結晶を含む内部構造に着目し、廃棄プラスチックの物性低下原因の解明と物性再生手法の検討に取り組んだ。その結果、物性低下の主要因は化学劣化ではなく、内部構造変化による物理劣化と考えられること、さらに成形手法などを工夫することで物性が再生可能であることを見出した。以下の各章・各節に、モデル的に使用したプレコンシューマ品での研究から実際の容器包装リサイクル品への適用例、さらに射出成形への適用までの研究成果を記述する。

なお、各章あるいは節において、その詳細を記載している参考論文の引用番号を、引用している文献が記載されている項目番号などを用いて項目名の箇所に記載する(例えば、7. 研究成果の発表状況(1))

誌上発表の論文番号 1) の場合、(参 7 (1) -1)) のように記述する)。また一部の章あるいは節の内容は現在論文を執筆している関係上、詳細な条件などの記載を省略する。

2. 研究目的

前章で述べたように、リサイクルプラスチックはバージン品と比較して非常に物性値が劣るとされている。このようなリサイクルプラスチックの再利用を促進する施策としてバージンプラスチックに一定量以上ブレンドをして利用するという手法が存在する。またこの使用を促進するために、グリーン購入法も制定・施行されている。但し、この方策で処理できるリサイクルプラスチックは極めて純度が高いものに限定されており、またそれでもリサイクルプラスチックの割合が増加すると物性が低下するとされており、積極的に展開されている状況にあるとは言えない。

一方前章では、これまで廃棄プラスチックの物性低下原因は化学劣化や異物の混入にあるという定説は、しかしながら廃棄物という先入観から導かれたものであり、分子的・物理的な根拠に裏付けられたものではないことを述べた。これを実証するために、我々が実施したモデル実験の結果を以下に示す。(参 8-2)

試料はバージンポリプロピレン (Virgin Polypropylene:VPP) と、それを射出成形した時に副生成するランナーなどから作成したプレコンシューマポリプロピレン (Pre-Consumer Polypropylene:Pre-RPP) を用いた。図 2-1 に高温 GPC による分子量分布曲線を、表 2-1 にその他の物性を示す。また図 2-2 に熔融粘弾性的特性の周波数依存性を示す。これらの結果は、VPP と Pre-RPP が高分子としては分子論的に見分けがつかないほどに全く同じ物性を持つものであることを示している。

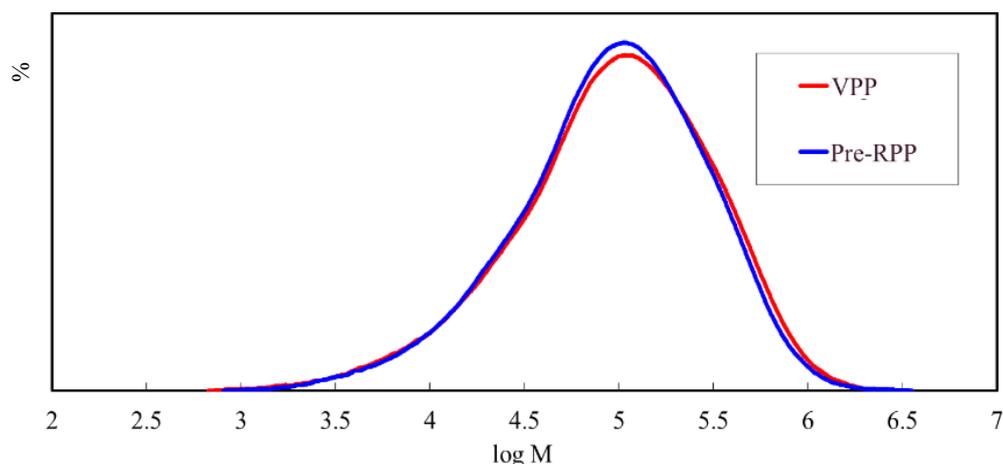


図 2-1 VPP および Pre-RPP の分子量分布

表 2-1 VPP および Pre-RPP の密度および MFR の比較

Sample	Density (Kg/m ³)	MFR(g/10min)
VPP	900	31.9
Pre-RPP	904	43.0

一方図 2-3 はこれらを通常のプレス条件である 210°C、2min、徐冷（Slow-cool : SC と記載）で成形した薄膜の引張挙動を示したものである。

図から明らかなように、Pre-RPP は成形履歴があるだけで、物性が著しく劣るようになる。即ち、物性低下の主原因は化学劣化ではなく成形履歴などにより内部構造が靱性的な特性に劣るように変化した物理劣化と考えられることがわかる。

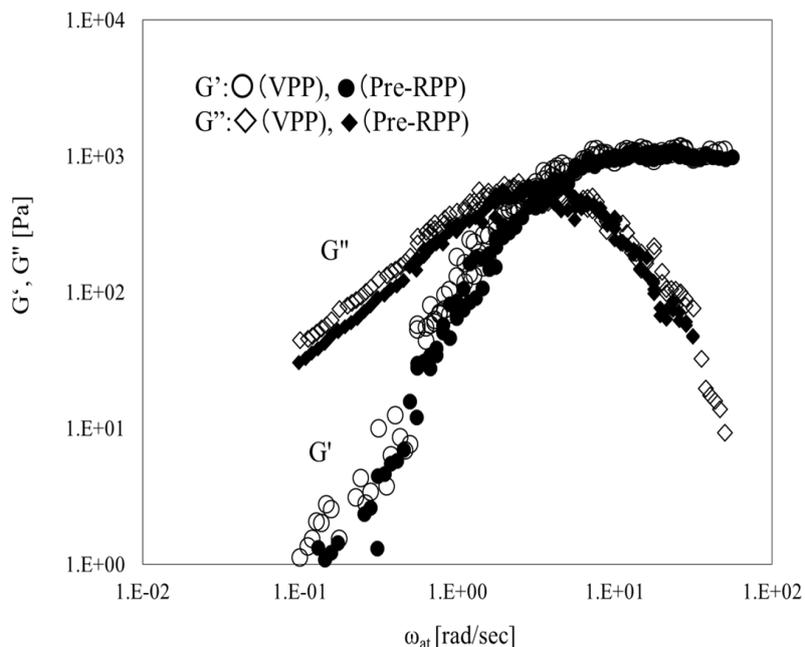


図 2-2 VPP および Pre-RPP の溶融粘弾性的性質の周波数依存性
G':貯蔵弾性率、G'':損失弾性率

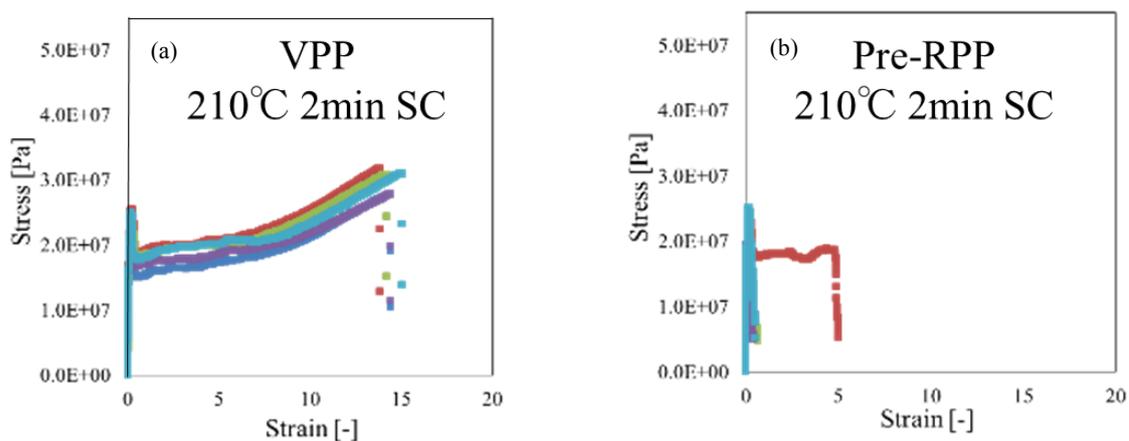


図 2-3 VPP および Pre-RPP ペレットを同一成形条件で作成した薄膜の応力-ひずみ曲線
(a):VPP、(b):Pre-RPP

従って、本研究の目的は、このような物理劣化の発現メカニズムの高分子物理的な解明と、これが再生可能なものなのかに関する検討、さらに実際の廃棄プラスチックに対してもモデルプラスチックで得られた知見が実用的に応用可能なものなのかに関する検討を、基礎的・実務的に実施することとした。

当研究においてはこのような状況を踏まえ、

3章で主な研究方法について、

4-（1）節においては、ここで用いたモデル的な Pre-RPP の系に関して、このような現象が生じる原因について検討を行い、物理劣化が再生可能なものであるのか、また再生した特性の安定性、さらには、物理劣化の発現メカニズムに対する基礎的・理論的な考察を行った結果について、

4-（2）節では、このモデル系において得られた知見を、実際の廃棄容器包装プラスチックに適用が可能であるかを検討した結果について、

4-（3）節では、さらに適用範囲を拡張するために、ペレタイズ条件が射出成形物の物性にどのような影響を与えるか、また特殊な構造を持つペレタイズ構成について検討した結果について、

4-（4）節ではリサイクルプラスチックの熔融粘弾性的性質に関して検討を行った結果と、そこから導かれる成形条件選択のための指針について、

4-（5）節では、無定形プラスチックに関して検討を行った結果について、

4-（6）節では、本研究の全体総括について、

4-（7）節では、今後の課題について、

また5章では、本研究により得られた成果を、化学的意義と環境政策への貢献について、

さらに7章では学会発表を通じて成果を広く公開するとともに、企業や研究機関との共同研究を推進した結果について、

述べるという構成となっている。

なお、研究計画と本報告書の内容の対比表を表 2-2 に示す。

表 2-2 研究計画と本報告書の内容の対比表

サブテーマ No.	サブテーマ内容	本稿で該当する章番号
1	リサイクル樹脂の力学的強度を向上するための熱処理条件・せん断処理条件の探索	4-（1）-1） 4-（1）-2）
2	力学的強度の向上が計れた樹脂の耐久性評価	4-（1）-3） 4-（1）-4）
3	リサイクル処理がプラスチックの高次構造などの物理的性質に及ぼす影響の評価と実リサイクル樹脂への拡張	4-（1）-4） 4-（2）-1） 4-（2）-2） 4-（2）-3） 4-（5）
4	リサイクル手法の提言	4-（1）-5） 4-（2）-4） 4-（3） 7
5	他の研究機関・企業との共同研究の推進	4-（4） 4-（2）

3. 研究方法

本研究においては、主に以下の5項目に関して、評価・検討を行った。

(1) 高温 GPC を用いたリサイクル樹脂の分子量の同定

高分子が外部刺激などにより分子鎖切断を伴う化学劣化を起こしている場合、分子量の低下が生じる。ポリプロピレンやポリエチレンなどの結晶性プラスチックは常温で溶解する溶液がないために、通常の GPC での分子量測定が行えないため、東ソー分析センターに依頼して、高温 GPC (HLC®-8321GPC/HT) による分子量および分子量分布の評価を実施し、これにより、化学劣化の程度の評価を行った。

(2) モデルリサイクルプラスチックおよび実廃棄容器包装プラスチックのプレス薄膜の力学的特性の成形条件依存性評価 (物理的再生法の検討)

モデルリサイクルプラスチックとしての Pre-RPP や、各種成分選別あるいは非選別の廃棄容器包装リサイクルプラスチックを種々のプレス条件で薄膜を成形し、この引張試験を実施した。これにより、薄膜の引張力学特性が成形条件に依存するかの検討を行った。これは、物性が低下しているとされているプラスチックが、物理的な処理により再生するかを検討したものであり、本研究の主幹をなすものである。特に冷却方法では、室内温度雰囲気中で放置する徐冷法と、氷水中に投入する急冷法を執り行った。それぞれのやり方のイメージ図を図 3-1 に示す。

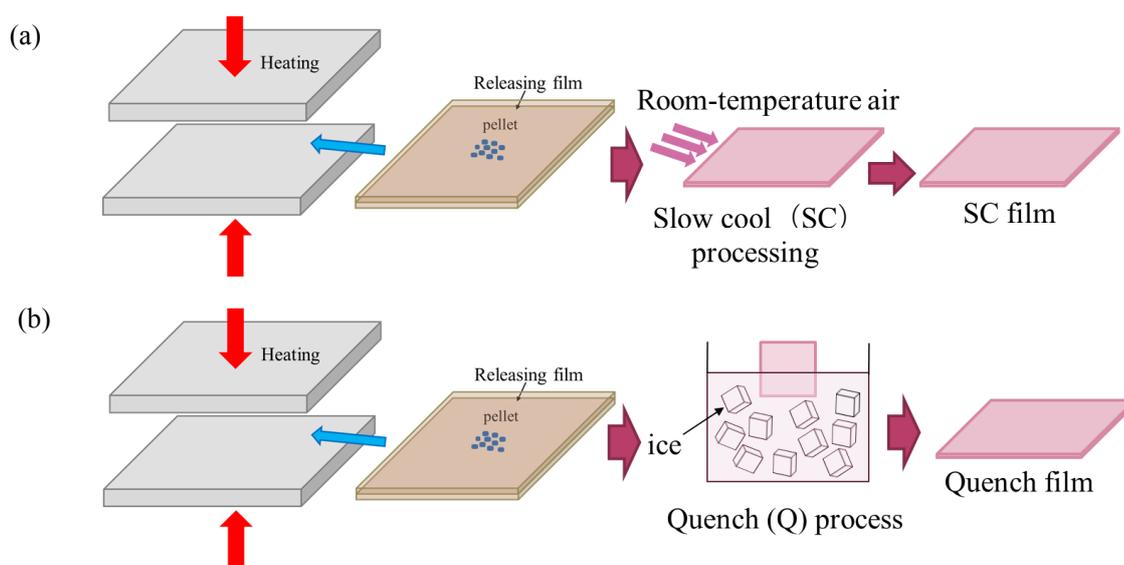


図 3-1 徐冷および急冷によるプレスフィルムの作成方法の模式図
(a):徐冷 (SC) 、(b):急冷(Quench)

プレス機は、井元製作所製 MH-10 を使用した。また、引張試験片は、成形された薄膜から JIS K 7113 2(1/3)号試験片形状に打ち抜き作製した。引張試験は室温 21.6°C、湿度 67%RH の条件下で、チャック間距離 30 mm、伸張速度 5 mm/min で行った。なお一つの成形条件ごとに、5 サンプルの引張試験を行い、平均値を算出した。引張試験機は、(株)東京試験機 Little Senstar LSC-02/30-2 を使用した。

また、図 3-2 には実際に作成したダンベル状の試験片の形状とそのスケールを示す。

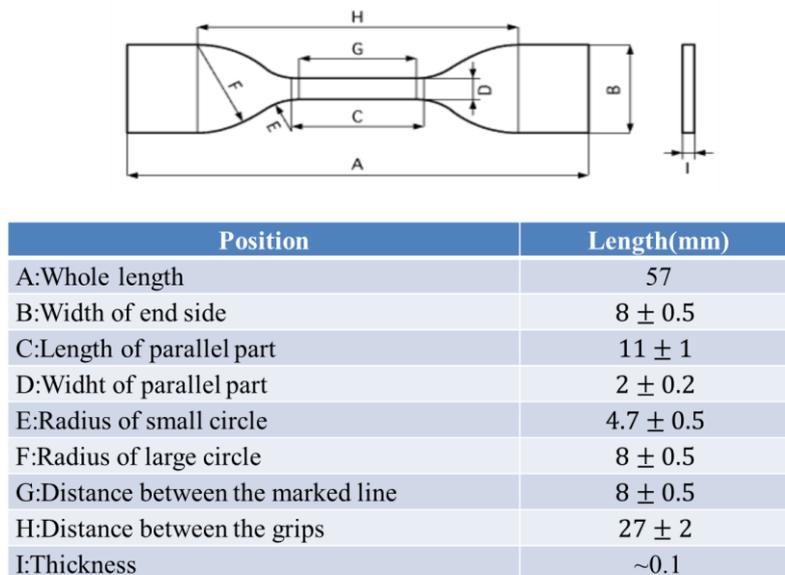


図 3-2 引張試験に用いた JIS K 7113 2(1/3)号試験片形状およびスケール

(3) 改良特性の再成形時の安定性評価および内部構造に関する理論的考察

物理再生を行った物性の耐久性や安定性を検討するために、UV 劣化試験およびアニーリング試験を行い、力学的物性の変化を評価した。またさらにこのアニーリングしたフィルムを 4 分割し、再プレスを行い、力学的特性の安定性あるいは変化の評価を行った。図 3-3 には今回執り行ったアニーリング処理方法および再プレス処理方法の模式図を示す。

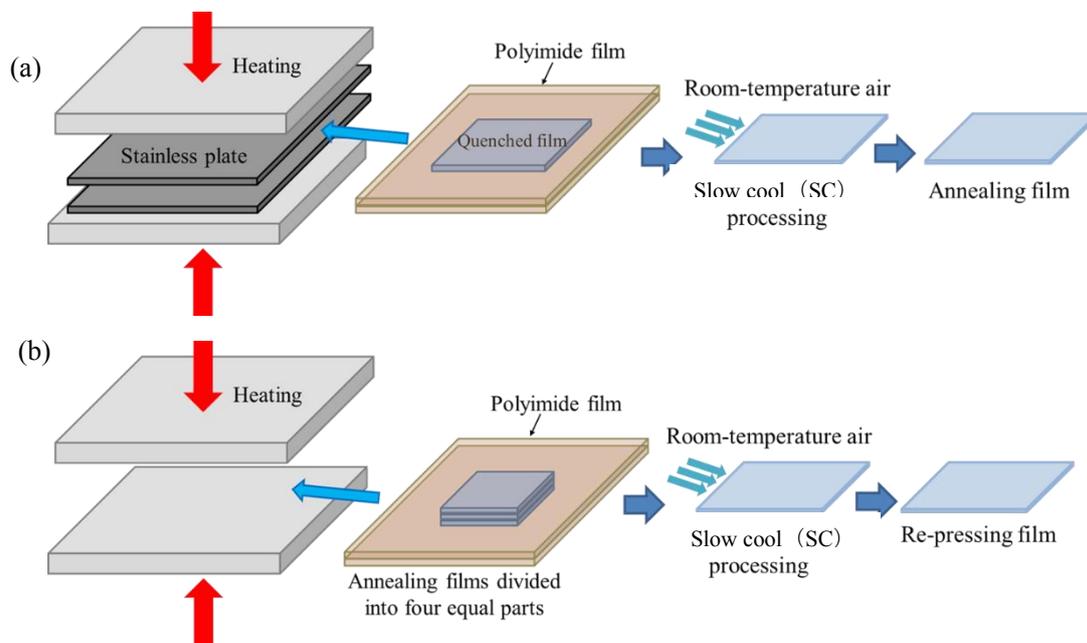


図 3-3 アニーリング処理方法および再プレス処理方法の模式図
(a):アニーリング処理法、(b):再プレス処理法

また UV 劣化試験の結果から内部構造に関する理論的な考察を行った。さらに急冷試料やアニーリング試験を実施した試料を、シンクロトロンを利用した小角 X 線散乱に供することで、内部構造の解析を行い、力学的挙動との関連性の評価を行った。

UV 照射装置は岩崎電機（株）製アイスーパーUV テスターSUV-W161 を用い、東ソー分析センターで実施した。またシンクロトロンは佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのビームライン 11(BL11) を使用した。ビーム強度は 2.1keV~2.3keV である。

（４）リサイクル樹脂のペレタイズプロセスの最適化

プレス成形法で見出された物理再生に関する知見をもとに、さらに適用できる成形法の拡張を目指し、ペレタイズ条件が射出成形品の力学特性に与える影響の評価を実施した。

ペレタイズには、二軸押出機（東芝、型式：TEM-35B）を用いた。また引張試験用試料片およびアイゾット衝撃試験用試験片の成形には東洋機械金属製射出成形機（型式：Si-80V）を用い、引張試験は JIS K7161、またアイゾット衝撃試験は JIS K7110 に従って、評価を行った。引張試験に用いた装置は SHIMADZU AG-Xplus 100KN であり、アイゾット衝撃試験に用いた装置は TOYOSEIKI DG-UB で、ハンマーは 2.75J を使用した。なおこれらの評価は、共同研究を行った株式会社エコフィールの協力の元、同社の福山工場で実施した。

（５）無定形樹脂の成形履歴の影響

家電あるいは自動車では、ポリエチレンやポリプロピレンのようなオレフィン系結晶性高分子だけでなくポリスチレンのような無定形高分子も良く利用されている。これらの無定形高分子に関しても、リサイクル品の特性を基礎的に検討した例はほとんどない。本研究においてはこれら無定形高分子に関しても、成形履歴と力学特性に関して、評価を行った。

（６）企業・公的機関との共同研究推進

本研究は、基礎的な研究でありながら、産業に対する波及性が極めて高いものである。また産業的に波及してこそ、環境的な効果が生じる。従って研究成果の積極的な公開として、論文の作成と学会発表、また企業を対象とした講演会への参加を行った。

4. 結果及び考察

(1) モデルリサイクル樹脂での検討結果(※7-1), 7-5), 8-1), 8-3))

(1) では試料として先に述べた VPP と Pre-RPP を用いた検討結果について述べる。

1) ブレンド系での検討結果

2章でも述べたように、廃プラスチックの再利用を促進する目的で、バージンペレットにリサイクルペレットを一定量ブレンドしたものが用いられている。しかし工場内の比較的純度の高いリサイクルペレットを用いた場合でも、物性の低下が見られるために、現場では忌避されているのが現状である。そこで、本節ではこの原因について基礎的な研究を実施した。

図4-1はVPPおよびPre-RPPを種々の割合でブレンドし、3mm厚みの試験片 (JIS K7162)を射出成形し、その破断エネルギーのUV照射時間依存性を調べた結果である。図から、UV未照射の成形品の破断エネルギーはほとんどブレンド比に依存していないのに対し、12時間照射した系では、破断エネルギーがブレンド比に指数的に比例して低下していることが分かる。

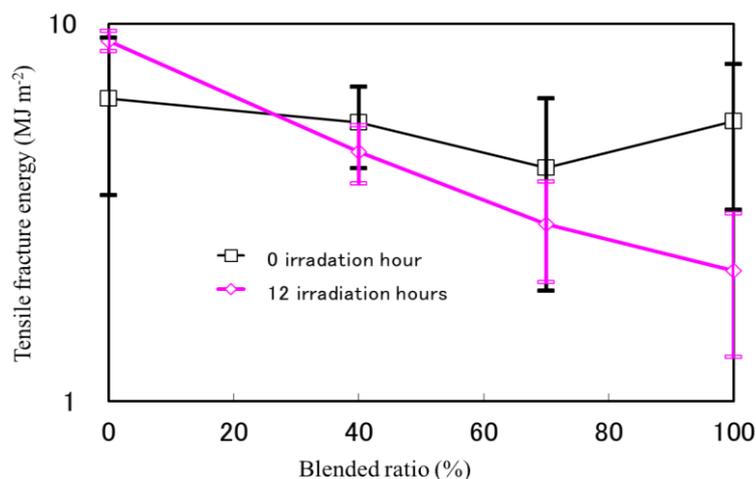


図 4-1 破断エネルギーの VPP・Pre-RPP ブレンド比および UV 照射時間依存性

□ : 照射時間 0 時間、○ : 照射時間 12 時間

一方図 4-2 は VPP100%と Pre-RPP100%の上記試験片を液体窒素中で破断させたときの中央部の断面である。図より VPP100%がスムーズな破断面を示しているのに対し、Pre-RPP100%では非常に荒れた構造を示していることが分かる。これは、Pre-RPP は試料片内の連続性が悪く、与えられた応力が試料の端点

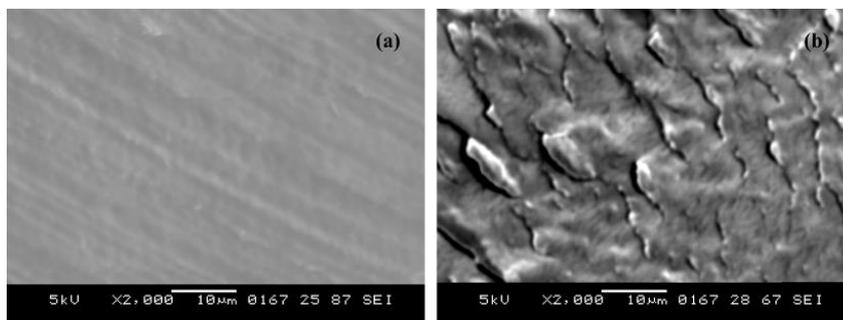


図 4-2 VPP100%(a)および Pre-RPP100%(b)の試験片の破断面

から端点までに伝達しにくい、脆い構造であることを示唆している。即ち、Pre-RPP ブレンド系において、UV 未照射の系では分子鎖が高配向したために高強度であるスキン層の寄与により高い破断エネルギーが発揮されているが、UV 照射によりスキン層が破壊されると、一気に脆くなったと考えることができる。またその強度は、リサイクルプラスチックの配合比率に比例すると考えられる。

図 4-3 は、各試験片から切片を切り出し、これからプレス成形により薄膜を作製し、その引張試験を実施した結果を示している。図から、Pre-RPP のブレンド比率の増加とともに延性から脆性へとほぼ連続的に変化していることが分かる。この様にスキン層のない状態においては、力学特性はリサイクル品のブレンド比率に依存して、低下することが分かる。即ち、リサイクル品中では力が端点から端点に伝達しにくい構造となっていることが示唆される。

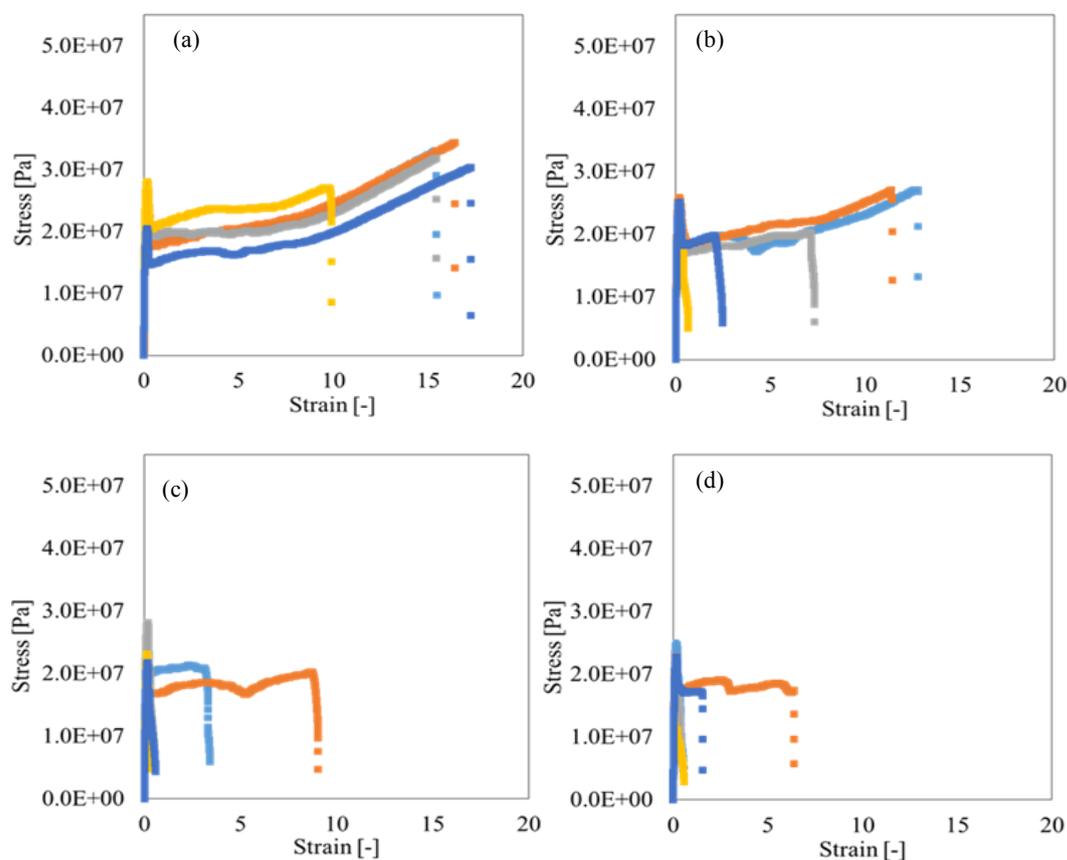


図 4-3 試料片切片からプレス成形した薄膜の応力-ひずみ曲線
(a):VPP100%、(b):VPP:Pre-RPP=6:4、(c):VPP:Pre-RPP=3:7、(d):Pre-RPP100%

また図 4-4 はこれらの光散乱実験の結果である。図より (a) の VPP100% のものでは散乱光に極めて強い極大値が見られるのに対し、リサイクルプラスチックのブレンド比率が増加するにつれて散乱光が焦点を持たずにぼやけていることが分かる。これは系内の結晶の大きさが不揃いとなっていることを示唆している。

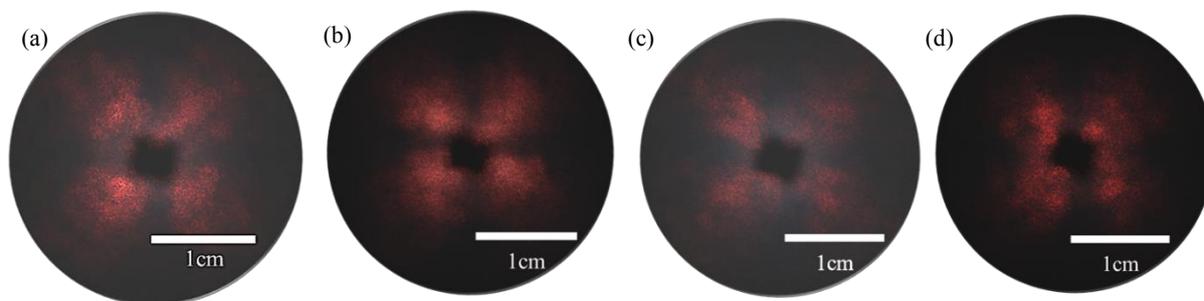


図 4-4 試料片切片からプレス成形した薄膜の光散乱結果
(a):VPP100%、(b):VPP:Pre-RPP=6:4、(c):VPP:Pre-RPP=3:7、(d):Pre-RPP100%

仮にサンプル中に単一サイズの球晶が存在する場合、光の散乱強度の角度依存性は理論式 (4-1) で表すことができる。

$$I(\theta) = KV_0^2 \left(\frac{3}{U^3} \right)^2 \left[(\alpha_F - \alpha_t) \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \sin \mu \cos \mu \times (4 \sin U - U \cos U - 3SiU) \right]^2 \quad (4-1)$$

ここで、 R を球晶の半径とすると、 $V_0 = \frac{4}{3} \pi R^3$ 、 $U = \left(\frac{4\pi}{\lambda'} \right) R \sin \left(\frac{\theta}{2} \right)$ となる。散乱角度を $\mu=45^\circ$ に固定し、また $K=1$ 、 $\alpha_F - \alpha_t = 1$ 、 $\lambda' = 632 \times 10^{-9}$ として、 R を種々変えて実験値とフィッティングすることにより、もっとも存在比率が高い球晶サイズを求めることができる。表 4-1 には、この様にして求めた各試料における代表的な球晶サイズを示す。ただし、上述したように Pre-RPP がブレンドされると散乱光のピークが不明確となるために、これらの値はあくまでも代表的なサイズであるためにカッコつきで表している。

表 4-1 各サンプルでの球晶半径 () は代表値

Sample	Radius of spherulites [μm]
(a)	22.0
(b)	(23.0)
(c)	(18.0)
(d)	20.0

図 4-5 は、これらの結果を踏まえて想定される各試験片の結晶内部構造をモデル的に表したものである。まず VPP のみの場合、系は均質であり、比較的大きさの揃った球晶が構築されることができると考えられる。一方、今回の試験片の成形では VPP と Pre-RPP はペレット段階で混合するドライブレンドを行っているが、このレベルの混練条件では、VPP と Pre-RPP は完全相溶するのではなく各々のドメインが保持される可能性が考えられる。従って、(b)に示されるケースでは、まだ VPP の含有比率が高いため、ドメインサイズの影響を受けて球晶自体は小さくなるが、VPP のドメイン内部では比較的大きさの揃った球晶が形成されることが考えられる。一方、Pre-RPP のドメインでは、これとはサイズの異なる球晶が生成するために、散乱パターンはやや乱れたものになると考えられる。さらに Pre-RPP の比率が増えた(c)の場合においては、Pre-RPP ドメインの占める割合が大きくなるためにその部分での不均質な球晶と、より小さいドメインとなった VPP での球晶が混在化し、散乱プロファイルが連続的になる。一方で Pre-RPP のみの場合の(d)では、VPP 相が存在しなくなるために、球晶サイズ自体は(c)よりも大きくなり、やや明白な焦点が見られるようになると考えられる。このブレンドの不完全さが力学的特性にも反映し、特にグリーン購入法で一つの目安とされているバージン品とリサイクル品のブレンド比率が 3:7 の系において、耐久性が著しく低下を示す原因になっていると考えられる。

これらの結果は、資源を有効活用する循環型社会の構築の一環として、グリーン購入法に従ったバージン品とリサイクル品のブレンド製品を作成する場合には、ドライブレンドでは不十分であること、さらに射出成形のせん断履歴には十分配慮することが必要であることを示唆している。

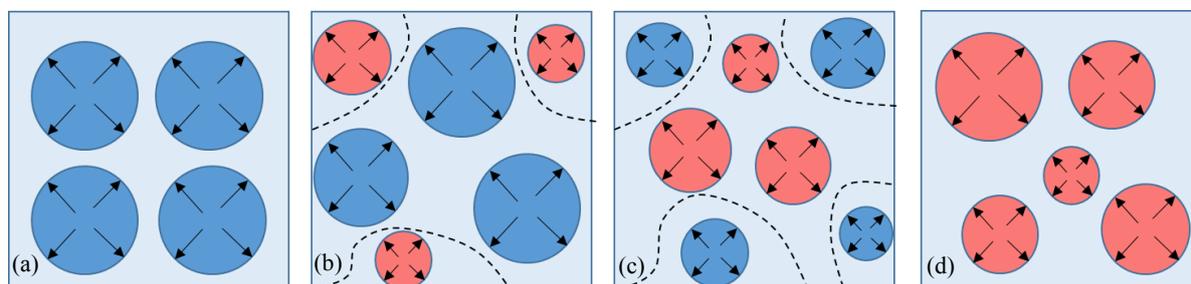


図 4-5 各試験片中の内部構造のモデル図

(a):VPP100%、(b):VPP:Pre-RPP=6:4、(c):VPP:Pre-RPP=3:7、(d):Pre-RPP100%

2) 薄膜サンプルでの成形条件依存性(※7-1, 8-1, 8-2)

2章の図2-3で示したように、高分子が分子物的に全く同等であっても、成形履歴のあるPre-RPPペレットから作成した薄膜は、VPPと異なり著しい脆性を示す。この結果は、リサイクルプラスチックが低い物性を示す原因が化学劣化ではなく、内部構造などが力学特性を発揮するのに不都合なものに変異した物理劣化であることを示している。物理的な変異は、物理的な処理で元の状態に戻すことができる可能性がある。そこで、薄膜成形条件を種々変化させ、その引張特性への影響の検討を行った。

図4-6はPre-RPPのペレットのプレス条件を変えて作成した薄膜の引張試験結果の応力-ひずみ曲線の例である。4-6(a)はプレス成形条件が210°C, 10min, SC、4-6(b)は210°C, 2minで、冷却条件を氷水で急冷したものである(今後Quenchと記載する)、また4-6(c)は250°C, 10min, Quenchである。図から明らかなように、引張特性はプレス成形条件に著しく依存して大きく向上することが分かる。特に4-6(c)では、降伏値はVPPの場合よりもはるかに大きい値となる。この結果は、リサイクルプラスチックの物性低下原因である物理劣化は、成形条件を選ぶことで、物理的に再生が可能であることを示唆している。図4-7には、これらの引張試験を行った後の試料の写真を示す。なお図中(n)は図2-1(b)の、通常のプレス条件で製膜したものの結果である。この比較からも、大きく引張特性が向上していることが分かる。

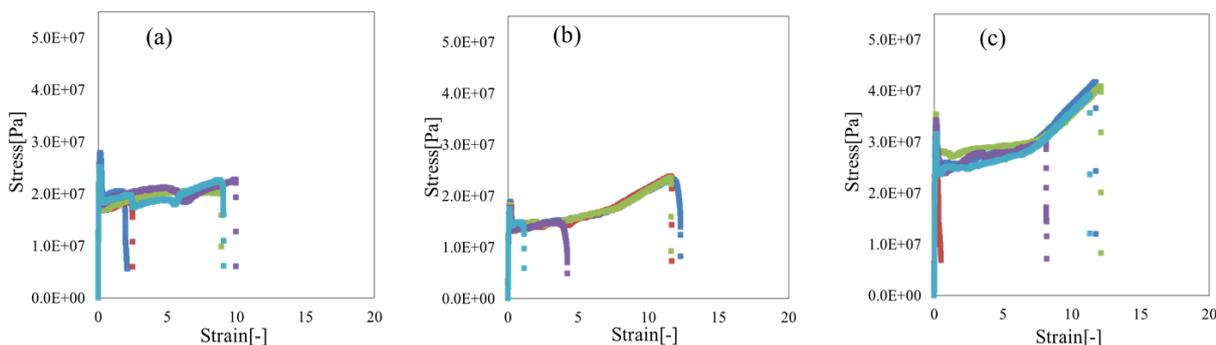


図4-6 Pre-RPPのプレス成形薄膜の応力-ひずみ曲線の薄膜作成条件依存性
(a):210°C, 10min, SC、(b): 210°C, 2min, Quench、(c): 250°C, 10min, Quench

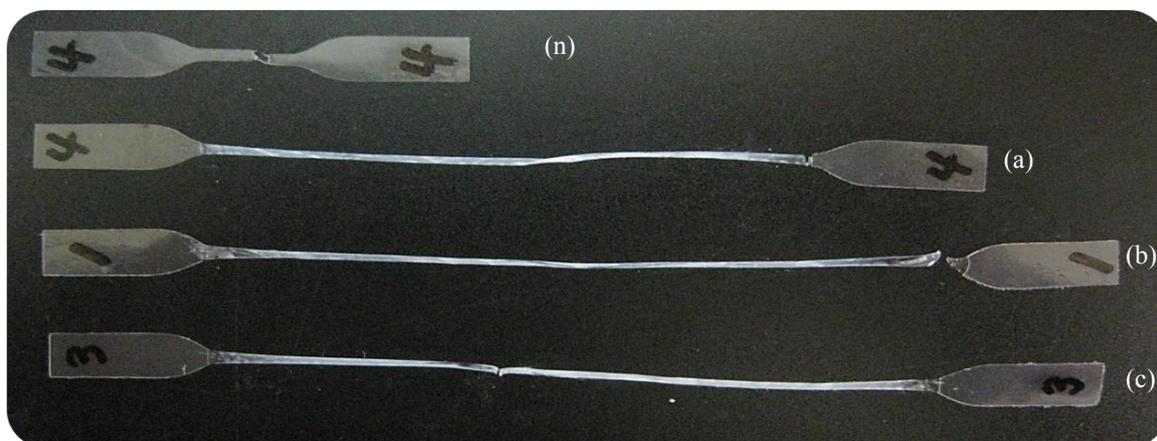


図4-7 Pre-RPPのプレス成形薄膜の引張試験後の結果
(n):210°C, 2min, SC、(a):210°C, 10min, SC、(b): 210°C, 2min, Quench、(c): 250°C, 10min, Quench

また図 4-8 は、破断エネルギーに関してこれら試験結果をまとめたものである。図より、Pre-RPP の薄膜の引張特性は成形条件に著しく依存し、なおかつ急冷処理を施したものが物性値が大きく向上していることが分かる。急冷することは結晶化度を下げることにつながりヤング率が減少する可能性がある。柔らかいものは伸びるような印象があるが、仮に化学劣化による分子量の低下がリサイクルプラスチックの力学特性の低下原因であるならば、延性を示すことにはつながらないはずである。しかしながら結果からは良好な延性に転じていることが示されている。即ちこの試料片の内部構造は応力をドメインからドメインに伝えることができる分子量を維持していることを示しており、このことから、物性低下の主要因が分子鎖切断・低分子量化をもたらす化学劣化ではないことが示唆される。結論として、成形履歴などの要因により力学的特性が劣るようになった内部構造は、成形条件を選択することで再生できるということが明らかとなった。

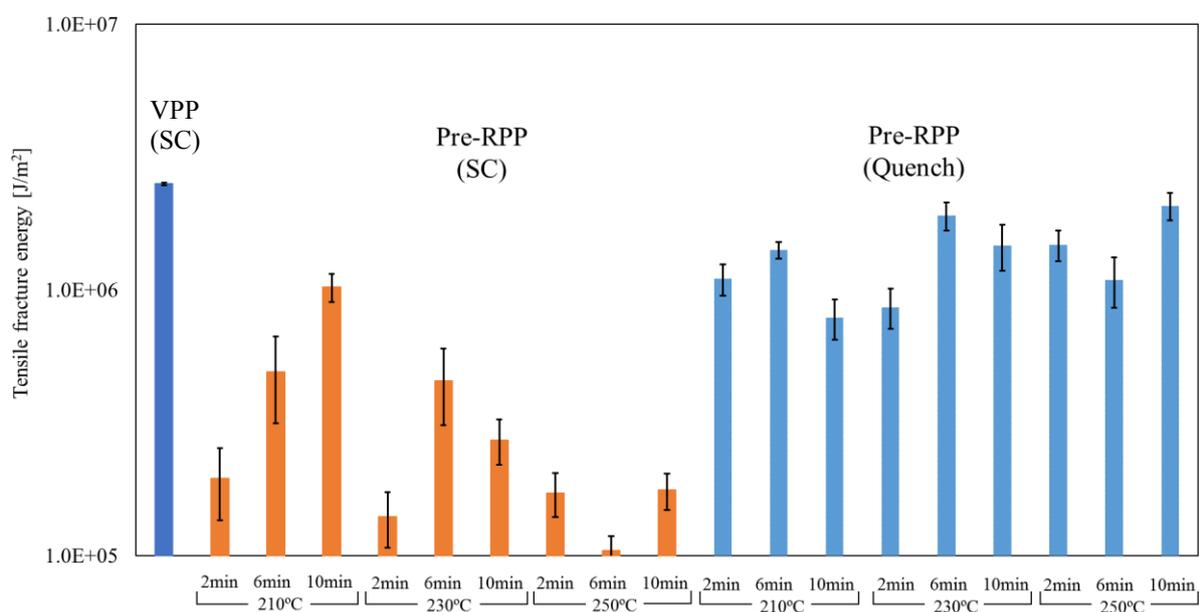


図 4-8 Pre-RPP のプレス成形薄膜の破断エネルギーの成形条件依存性

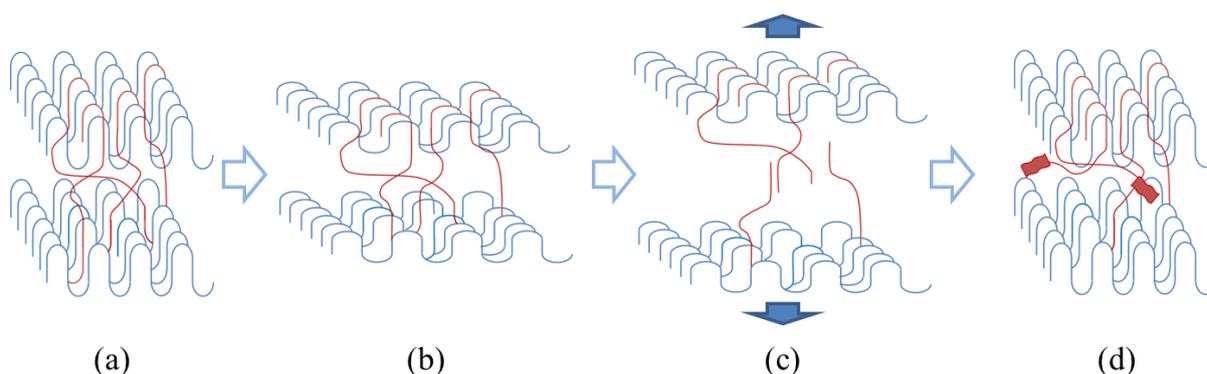


図 4-9 物理劣化と物理再生に関するメカニズムの模式図
(a):バージン状態、(b):溶融状態、(c):成形状態、(d):再結晶化状態

図 4-9 はこのような物理的な劣化および物理的な再生が可能になるメカニズムを模式的に示したものである。(a)はバージン状態を表しており、この状態では結晶ラメラ間に力の伝達を行うタイモレキユールが豊富に存在しているために、試料は著しい延性を示す。一方プラスチックは成形に際し熔融されるために、ラメラが徐々に薄くなり始める。この状態を模式的に著したものが(b)である。またこの状態では、タイモレキユールの結晶ラメラ層内に挿入している深度に依存するラメラ層内保持力が低下しているものとみなすことができる。このラメラが完全に熔融あるいは半熔融状態でプラスチックは流動性を持つようになり、この状態で成形に伴うせん断変形などが与えられる。その状態を模式的に示したものが(c)である。この時、ラメラ間に引き伸ばしの変形が与えられると、保持力が低下しているために、タイモレキユールは挿入していたラメラ層から離脱を起こす。このような成形に伴う内部構造変化が付与されたのち、冷却され再結晶化が生じた際、一度抜け出たタイモレキユールは、再度ラメラ層に戻ることが難しくなり、一部がダングリグ鎖化すると考えることができる。この状態は、初期のバージン状態と比較して非常にタイモレキユールの少ない状態となっており、ラメラ間の力の伝達が不良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力学特性が低下する原因となり、著しい脆性を示すようになると考えられる。

一方、この様にラメラ層から離脱したタイモレキユールは、特に化学劣化を起こしているわけではない。従って、何らかの物理的な操作で再びラメラ層間に挿入し、タイモレキユールとして再生できれば、その力学的な特性も再生できると考えることができる。この過程が物理再生である。

実際にリサイクルプラスチックに対して長時間プレスを行うことで物性が回復したのは、熔融状態に長く保持されることにより、成形履歴などの結果として各結晶ドメイン内に閉じこもっていた高分子鎖が膨潤し、互いに絡まりあうようになったためであると考えられる。但し、基本的な平衡状態はタイモレキユールが少ない状態になってしまっていると考えられるために、徐冷条件のように冷却に時間がかかると、タイモレキユールは再び個々の結晶ドメインに縮退し、結果としてタイモレキユールの少ない状態に戻ると考えられる。急冷による処理が効果的なのは、この縮退を急冷により阻止し、熔融状態で絡まった状態で保持するためであろうと考えられる。

3) 物性安定性と内部構造 (論文投稿中)

このように再生した力学特性が安定なものなのか、またその時の内部構造はどのように変化しているかの検討を次に行った。

内部構造の安定性を検討する手法として、比較的高温で長時間保持を行うアニーリングという手法を今回は採用した。まず Pre-RPP のペレットを 210°C, 6min, Quench の条件で薄膜をプレス成形し、力学的な物性値が大きく向上した試料を作成した。その後この薄膜試料を 65°C で 2 時間あるいは 8 時間アニーリングを行った。さらにこれらアニーリングを行った薄膜を 4 等分し、210°C, 2min, SC 条件でプレス薄膜を作成し、力学的な特性が維持されているかの評価を行った。表 4-2 に試料作成条件を示す。

表 4-2 アニーリング条件など、各試料作成方法とサンプルコード Q は Quench 条件

試料作成方法	サンプルコード
Pre-RPP 210°C 6min, Q	(A)
Pre-RPP 210°C 6min, Q→210°C 2min, SC	(B)
Pre-RPP 210°C 6min, Q → 65°C 2h annealing	(C)
Pre-RPP 210°C 6min, Q → 65°C 8h annealing	(D)
Pre-RPP 210°C 6min, Q → 65°C 2h annealing→210°C 2min, SC	(E)
Pre-RPP 210°C 6min, Q → 65°C 8h annealing→210°C 2min, SC	(F)

この様にして作成した薄膜試料の破断エネルギーの結果を図 4-10 に示す。図から 210°C, 6min, Quench 条件で非常に延性となった試料(A)が、アニーリングせずに通常条件である 210°C, 2min, SC 条件で再プレス成形(B)すると脆性に戻ることが分かる。一方(A)を 65°C で 2 時間アニーリングした試料(C)は特に物性の低下がなく、さらにこれを 210°C, 2min, SC 条件で再プレス成形しても、物性値が維持されることが分かる(E)。一方同じ 65°C でも 8 時間アニーリングしたものは (D)、それ自体は力学特性を維持している

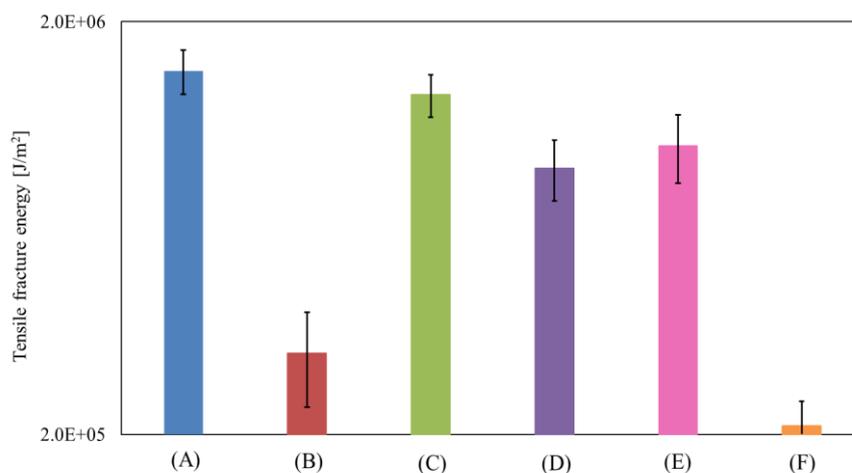


図 4-10 各種アニーリングおよびプレス成形条件で作成した薄膜の破断エネルギー

が、210°C, 2min, SC 条件での再プレス成形で(F)、大きく物性値が低下してしまうことが分かる。

これらの結果は 65°C という温度で保持することにより PP の内部構造は変化していくこと、また適当な熱処理を施すことにより力が伝達できるようになった内部構造は安定化することができること、しかしながら一方でより力学特性が悪化する可能性があることを示唆している。

表 4-3 は各種力学特性をまとめたものである。急冷処理により低下したヤング率が、アニーリングにより大きく向上していることが分かる。即ち、急冷処理をして破断特性を向上した後にアニーリングを行うことにより、ヤング率も向上させることができ、よりバランスの取れた特性を付与できる可能性があることが分かる。

表 4-3 各種アニーリングおよびプレス成形条件で作成した薄膜の各種力学特性

Sample (Pre-RPP)	Tensile fracture elongation [mm]	Tensile fracture energy [MJ/m ²]	Yield Stress [Pa]	Young's modulus [Pa]
(A)	72.3±7.97	1.52±0.18	2.1±0.030×10 ⁷	1.4±0.25×10 ⁸
(B)	18.6±4.49	0.31±0.081	2.1±0.013×10 ⁷	2.8±0.043×10 ⁸
(C)	65.0±6.58	1.33±0.16	2.3±0.025×10 ⁷	3.7±0.16×10 ⁸
(D)	39.6±6.20	0.88±0.15	2.7±0.030×10 ⁷	5.0±0.075×10 ⁸
(E)	46.0±7.66	1.00±0.19	2.3±0.068×10 ⁷	4.3±0.024×10 ⁸
(F)	10.3±1.26	0.21±0.030	2.7±0.059×10 ⁷	5.8±0.14×10 ⁸

次にこの様に力学特性が変化した試料に対して、その内部構造を小角 X 線散乱法(SAXS)により評価を行った。図 4-11 には測定結果の一部を示す。図から処理条件が異なると SAXS のプロファイルが変化する

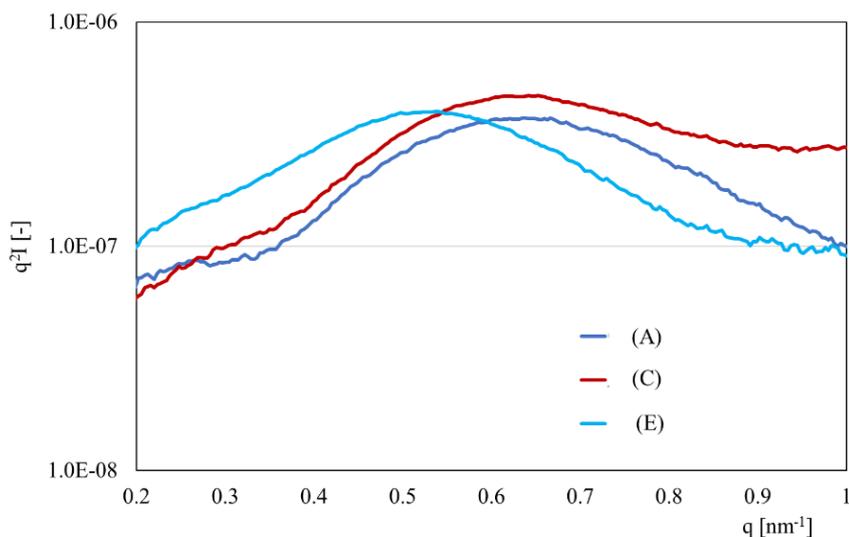


図 4-11 各種アニーリングおよびプレス成形条件で作成した薄膜の SAXS プロファイル

ることがわかる。この SAXS プロファイルのピークの値から、結晶性高分子のラメラ間の長周期を評価することができる。

図 4-12 は、この様にして導き出した長周期と、引張破断伸びとの関係を示したものである。図から、長周期が長いものが、引張破断伸びが小さく、逆に短いものが長くなる負の相関が成立していることが分かる。

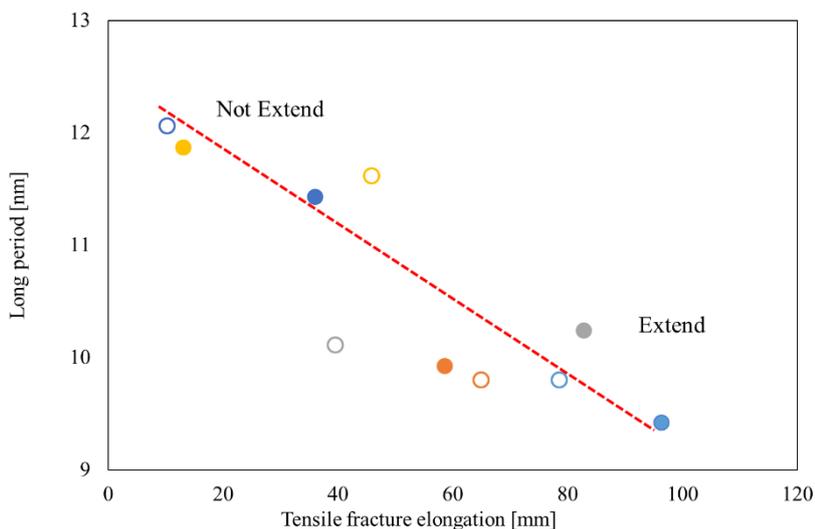


図 4-12 長周期と引張破断伸びの関係

このような関係が生じるメカニズムをモデル的に示したものが図 4-13 である。ここで、黒色で折り畳まれているのが高分子結晶であるラメラ構造である。またラメラ間の青色の線は、この領域に存在しているとされている、無定形層である。高分子結晶は、これらが周期的に繰り返す構造となっているとされており、この繰り返しの周期が SAXS で求められる長周期である。図 4-13(a)のように長周期が長い場合、無定形層はラメラとラメラ間で力を伝達しにくく、脆い構造と考えることができる。一方長周期が短い(b)のような場合、無定形層は十分にラメラ層と入り混じることができ、ラメラ層間に力の伝達を担うタイモレキュールが豊富に存在すると考えることができる。従って、長周期が短いほど引張破断伸びが長くなると考えられる。

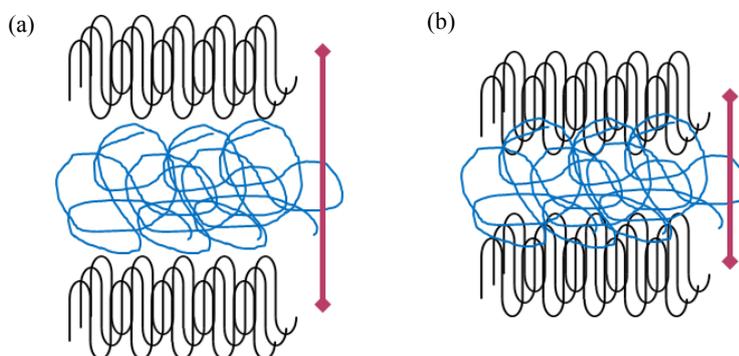


図 4-13 高分子結晶構造と長周期の関係のモデル図
(a):長周期が長い場合、(b):長周期が短い場合

この解析結果は、物理劣化とはタイモレキユールが少ない内部構造に変異する現象のことであり、一方でそれが物理的に再生するということは、タイモレキユール数をバージン並みに回復するという物理現象であることを模式的に説明した図 4-9 の物理劣化・物理再生メカニズムが、実際に成立していることを示唆している。

4) 耐久性試験結果と理論的解析(※ 7-1), 8-1)

結晶性高分子に UV を照射した場合、分子鎖切断が発生し、脆くなることが知られている。この時 UV により破断される高分子は無定形層にある物とされ、結晶ラメラはほとんど破断されないとされている。仮に成形条件の最適化によりタイモレキュール数がバージン並みに増加し、力学特性が再生した場合、その UV 照射耐久性もバージン並みになると考えることができる。このことを確認するために、VPP および種々の成形条件で作成した Pre-RPP 薄膜の UV 耐久性の評価を行った。

図 4-14 は上記試験を実施した際のタフネスの UV 照射時間依存性を示したものである。図から明らかに、脆性を示す Pre-RPP の 210°C, 2min, SC プレス成形品は、最初からタフネスが非常に小さく、ほとんど対 UV 耐久性を示していないことが分かる。一方 210°C, 2min, Q や 230°C, 2min, Q の条件でプレス成形した薄膜のタフネスの UV 照射時間依存性は VPP のものとほとんど同等であることが分かる。即ち、成形条件最適化で力学特性が向上した薄膜は、その UV 耐久特性も、ほぼバージン品並みになることが分かる。

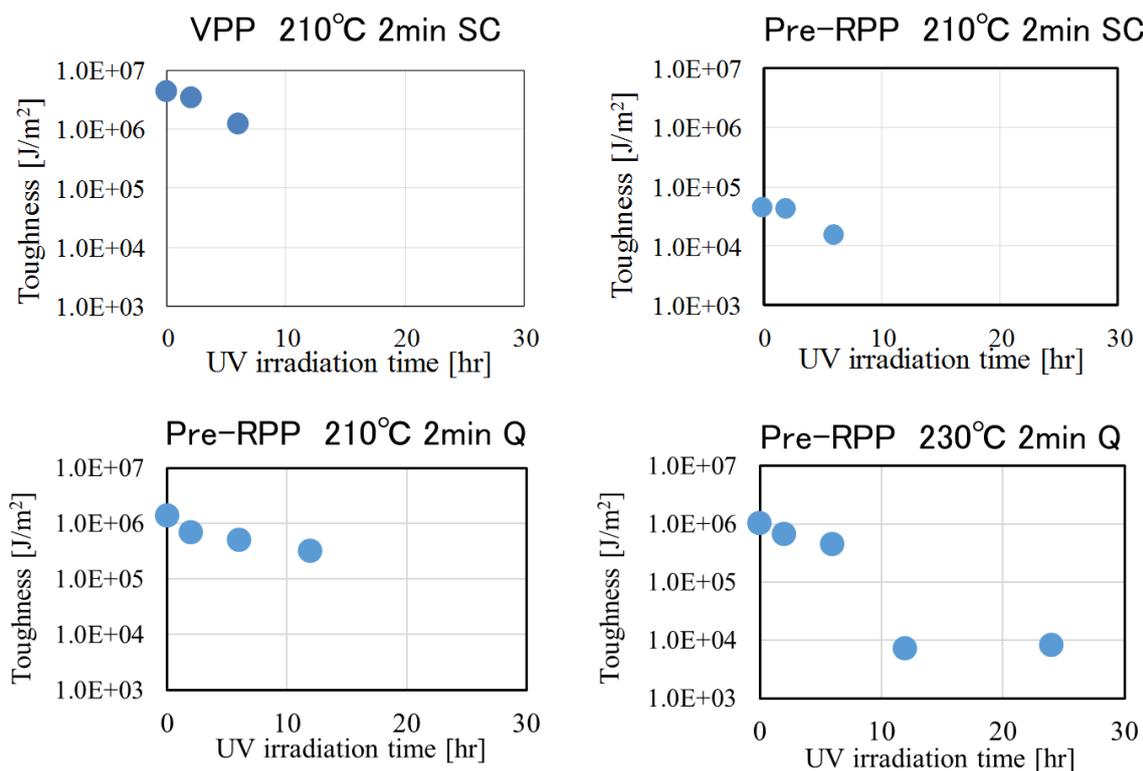


図 4-14 VPP および種々の成形条件でプレス成形された Pre-RPP 薄膜の
タフネスの UV 照射時間依存性
標記はそれぞれの試料原料とプレス条件

この現象に関して、以下のような理論的考察を行った。

仮に破断に要するエネルギーが UV 照射時間 t でのタイモレキユール数に依存すると仮定すると式(4-2)が成立する。

$$E_B(t) = E_{B0} \cdot N(t) \quad (4-2)$$

ここで、 $E_B(t)$ はその時間 t での破断エネルギー、 $N(t)$ は時間 t でのタイモレキユール数、そして E_{B0} は定数である。また UV は無定形層の高分子鎖を破断するが、その際一度破断された高分子鎖が再度破断されることもあると考える。従って、仮に初期の単位時間での照射で破断された高分子鎖がタイモレキユールであった場合、タイモレキユールでなくなったこの高分子鎖も再度破断されることになる。この様に考えていくと、ある時刻 t でのタイモレキユールの数は以下の式(4-3)で求めることができる。

$$\begin{aligned} N(t) &= N(t-1) - \frac{N(t-1)}{N_0} \cdot a = \frac{N_0 - a}{N_0} \cdot N(t-1) \\ &= \left(\frac{N_0 - a}{N_0} \right)^2 \cdot N(t-2) = \dots = N_0 \left(\frac{N_0 - a}{N_0} \right)^t = N_0 \cdot (1-p)^t \end{aligned} \quad (4-3)$$

ここで、 N_0 は初期のタイモレキユール数、 a は照射時間 t 当たりの破断する高分子の数、 p は単位時間あたりに高分子鎖が破断する確率である。

従って、破断エネルギーに直接関与するタイモレキユールの数は照射時間に対して指数的に減少を示すこととなり、式(4-4)で与えられる。

$$E_B(t) = E_{B0} \cdot N(t) = E_{B0} \cdot N_0 \left(\frac{N_0 - a}{N_0} \right)^t = E_{B0} N_0 (1-p)^t \quad (4-4)$$

この式は、初期値がどのようなものであれ、破断エネルギーの UV 照射時間依存性は同等であり、時間軸をずらすことにより重ね合わせができることを意味している。

図 4-15 は種々の条件でプレス成形した薄膜のタフネスの UV 照射時間依存性のグラフを、VPP のデータを基準として横にずらすことで重ね合わせを行ったものである。図から明らかなように、ほとんどの測定点は一本の直線に乗っており、上記理論式の仮定が成り立っていることが分かる。

なお、この時に得られたフィッティング式から破断確率(p)は 0.22 となる。これは即ち、1 時間の UV 照射で層間の約 20% の無定形高分子が破断し、その確率は VPP も Pre-RPP も同じであることを示している。

またこの結果は逆に、プレス成形条件を最適化することで、結晶層間のタイモレキュール数が回復し、力学特性が再生したことを示している。

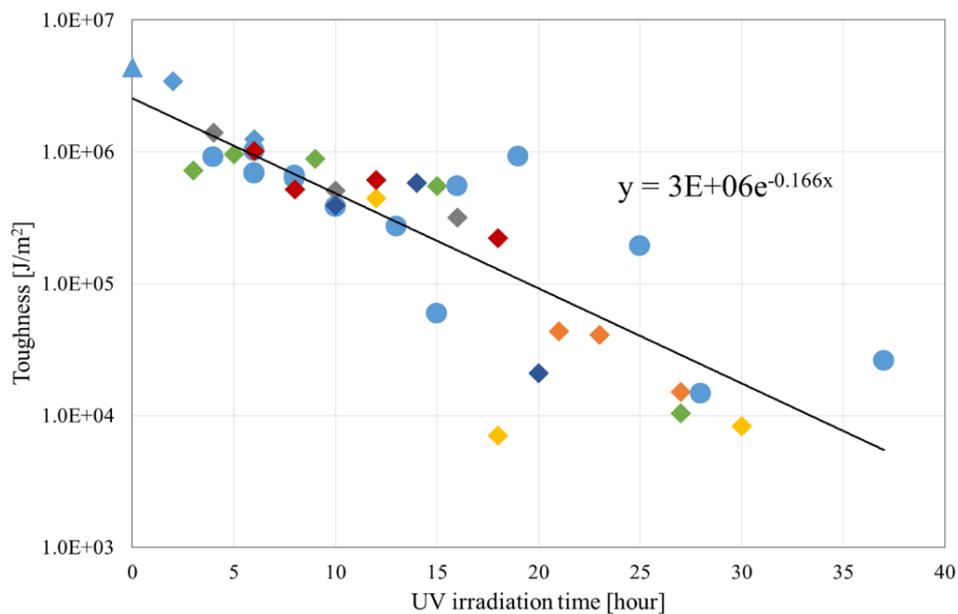


図 4-15 VPP のタフネスの UV 照射時間依存性を基準として、種々の条件でプレス成形された Pre-RPP 薄膜のタフネスの UV 照射時間依存性を重ね合わせたもの
図中の直線および式は、最小二乗法で指数フィッティングを行ったものを示す

5) モデル系まとめ

高分子分子物性が VPP と全く同等である Pre-RPP を用いた一連の研究により、以下のことを明らかにすることができた。

1. 高分子分子物性が全く同じ VPP と Pre-RPP をドライブレンドして射出成形により得られた試験片は、成形直後はほぼ同じ力学特性を示すが、耐久性が極めて悪く、ブレンド比に依存して低下する。
2. Pre-RPP の破断面は粗く乱れた構造を示しており、不連続的である。これが力学的特性の低下原因と考えられる。
3. VPP と Pre-RPP は、ドライブレンド程度では相溶せず、各々のドメインを保持していると考えられる。
4. 射出成形のようなスキン層がないプレス成形を行った薄膜の場合、高分子分子物的に全く同等の場合でも、成形履歴のあるリサイクルプラスチックの力学特性は大きく低下を示す。これはリサイクルプラスチックの力学特性低下の主要因が、高分子鎖切断を伴う再生が不可能な化学劣化ではなく、内部構造の変異による物理劣化であることを示している。
5. 当該物理劣化したプラスチックの力学特性は、成形条件に大きく依存して変化し、ほぼバージン状態までに物理再生することが可能である。
6. この物理再生した力学特性は、再成形の際に再度低下することがある。しかしながらアニーリングなどの処理により内部構造を安定化することで、再成形に対してもよい力学特性を維持させることが可能である。一方この条件の選択を間違えると、やはり低下を示すため、注意が必要である。
7. 力学特性の異なる試料の結晶構造である長周期は、力学特性の悪いものは長く、また良いものは短い。これはラメラ層間距離が長いものはタイモレキュール数が少なく、またラメラ層間が短いものはタイモレキュール数が多くなるという物理現象で説明することができる。即ち物理再生はタイモレキュール数の再生と考えることができる。
8. 物理再生された試料は、ほぼバージンと同等の UV 耐久性を示す。この破断エネルギーの UV 照射時間依存性は、バージンプラスチック、リサイクルプラスチックともにほぼ同等である。この関係は、タイモレキュールを含む無定形層の分子が一定確率で UV 照射により破断すると仮定することで、理論的に導き出すことができる。

これらの結果により、リサイクルプラスチックは成形時の熱あるいはせん断などにより、ラメラ間の力の伝達を担うタイモレキュールが減少した物理劣化を起こしており、その結果として力学的特性が低下していること、またこのタイモレキュール数は成形条件などの選択により物理再生が可能であること、さらに物理再生した構造は、安定化が可能であることが明らかとなった。

(2) 容器包装リサイクルプラスチック系での検討結果

前節のモデルリサイクルプラスチックでの知見が、実際の廃棄容器包装リサイクルプラスチックに適用可能かの検討を行った。用いた試料は、ポリプロピレン (PP) の選別を行ったもの、ポリエチレン (PE) の選別を行ったもの、および全く選別を行っていないものである。以下、各試料ごとに検討を行った結果を示す。

1) PP 選別品での検討結果^(※ 7-6)

PP 成分を選別した容器包装リサイクルプラスチックは、(株) エコスファクトリーから提供を受けたものを用いた。図 4-16 にはこのペレットの DSC プロファイルを示す。図から 167 °C に大きなピークを示しており、これが PP 成分の融点からの吸熱ピークであると考えられる。一方 125°C にもわずかのピークが観察されることから、本評価に用いた PP 選別品はほとんどの成分が PP であるが、一部 PE 成分も混入していることが分かる。図 4-17 はこの PP 選別品の高温 GPC による評価結果である。また図中にはこのプロファイルから求められた数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) および分子量分布の大きさの

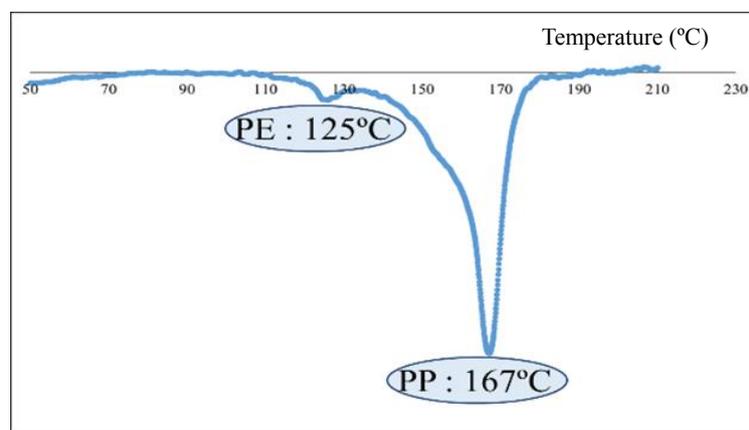


図 4-16 PP 選別品の DSC プロファイル

図中の注釈は各成分からの融点ピークと思われる温度を示している

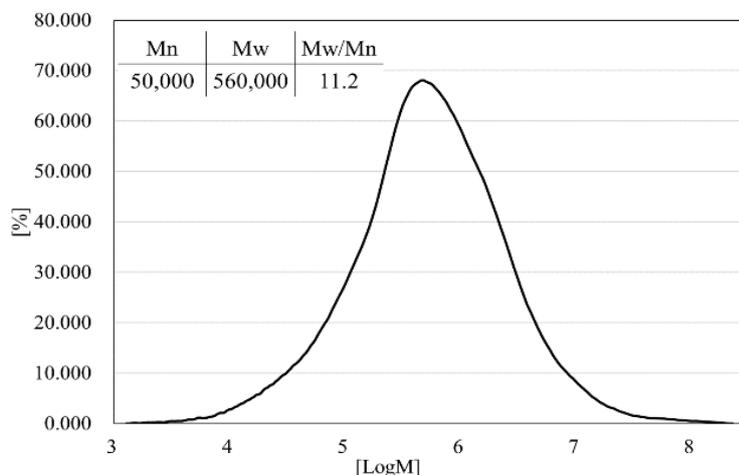


図 4-17 PP 選別品の高温 GPC プロファイル

図中の注釈は数平均分子量、重量平均分子量および Mw/Mn

指標である Mw/Mn の値を示している。この値から、前節で Pre-RPP の比較に用いた VPP の分子量と比べても、本評価に用いた PP 選別品が十分大きな分子量を持つことが明らかである。

図 4-18 は破断伸度のプレス成形条件依存性を示したものである。図から明らかなように急冷処理を行ったものの方が、はるかに大きく伸びていることが分かる。またプレス成形温度が高い方が、より破断伸度が大きくなる傾向であることもわかる。

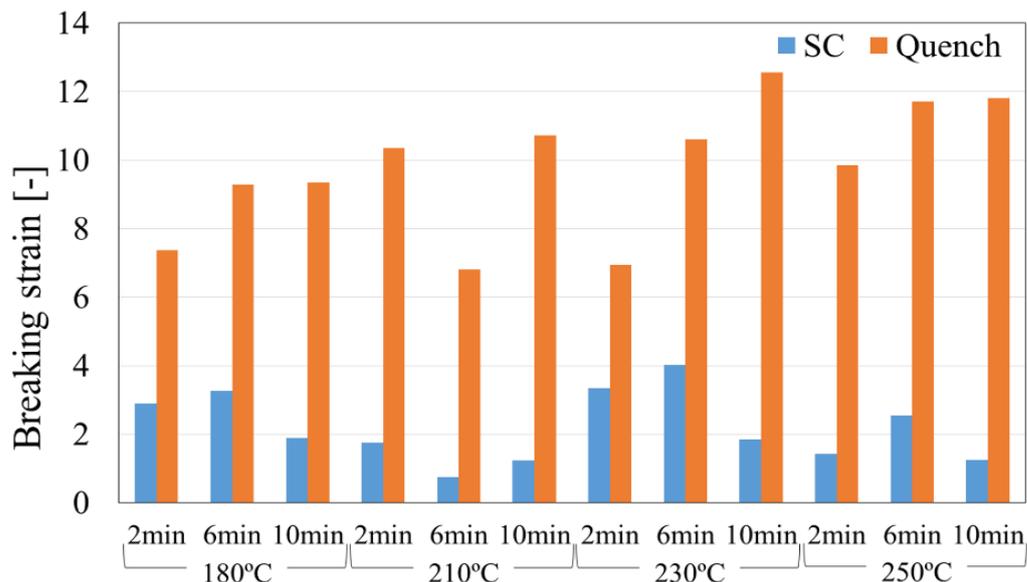


図 4-18 PP 選別品の破断伸度のプレス成形条件依存性
青が徐冷試料、橙が急冷試料

これらの結果は、モデルリサイクルプラスチックである Pre-RPP での結果をほぼ踏襲しており、PP 選別処理を行った廃棄容器包装リサイクルプラスチックも、成形条件を最適化することにより、力学特性が再生することが明らかとなった。

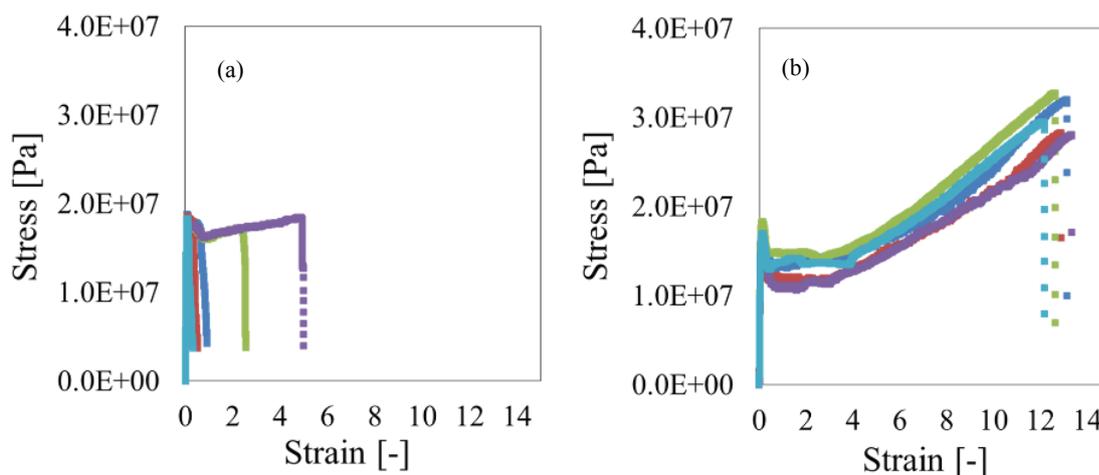


図 4-19 PP 選別品を 230°C, 10min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の応力-ひずみ曲線
(a):徐冷試料、(b):急冷試料

図 4-19 はこれらの試料のうち、徐冷試料と急冷試料の破断伸度の差が最も大きかった、230°C, 10min の条件で作成した試料における応力-ひずみ曲線である。図から徐冷では著しく脆性を示すのに対し、急冷処理を行うことで、大きく延性的な力学特性を示すようになることが分かる。またこの引張プロファイルは図 2-3 の VPP のものと非常に良く似ており、廃棄容器包装リサイクルプラスチックにおいても、再成形条件を最適化することでほぼバージンプラスチック並みの物性値に再生できることを示唆している。

また図 4-20 は破断後のそれぞれの試料の写真である。この写真からも、徐冷では著しく脆性であったものが、急冷することにより、力の伝達が連続化し、著しく延性となっていることが分かる。

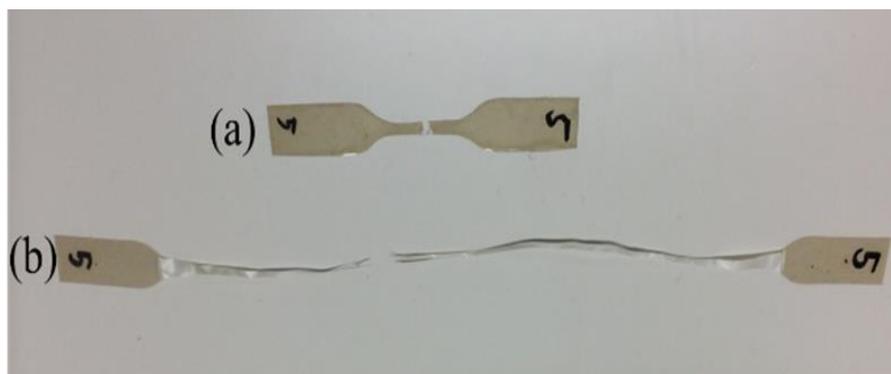


図 4-20 PP 選別品を 230°C, 10min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の破断状態の写真 (a):徐冷試料、(b):急冷試料

図 4-21 はこれら試料を液体窒素で冷却し、これを破断した断面の写真である。図から脆性破壊した 230°C, 10min, SC 処理を行ったサンプルは粘りがない脆い断面構造を示しているのに対し、230°C, 10min, Quench 処理を行ったサンプルの方は、大きく引き伸ばされていることが分かる。

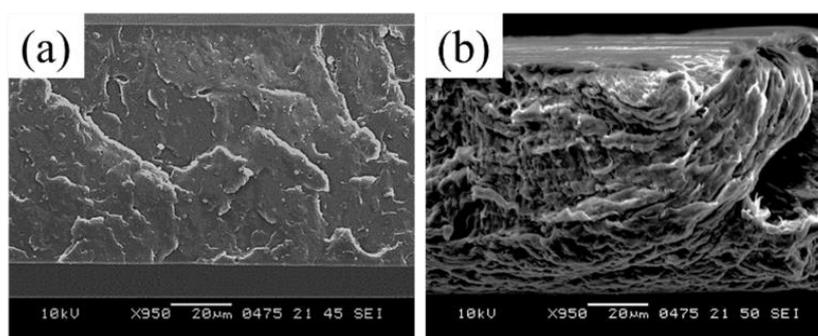


図 4-21 PP 選別品を 230°C, 10min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の破断面 SEM 写真 (a):徐冷試料、(b):急冷試料

これらの結果から、PP 成分の選別処理を行った廃棄容器包装リサイクルプラスチックにおいても成形条件を最適化することで引張特性を大きく改善することができ、その最適化にはモデルプラスチックで

得られた知見が有意に成立することが明らかとなった。また現状の、ある程度異種高分子が混在しているような選別基準においても、成形条件の最適化により、ほぼバージンと同程度の力学的特性を示すように再生できることも明らかとなった。このことは、成分選別の重要性とともに、一方では厳密さがそれほど必要でない可能性を示唆するものである。

2) 未分別試料での検討結果(論文執筆中)

成分未分別の容器包装リサイクルプラスチックは、(株) エコフィールから提供を受けたものを用いた。図 4-22 にはこのペレットの DSC プロファイルを示す。図から 127°C 付近と 163°C 付近に大きな 2 か所のピークを示しており、これらはそれぞれ PE 成分および PP 成分の融点からの吸熱ピークであると考えられる。この吸熱プロファイルから PP 成分と PE 成分の混合比率を正確に見積もることは困難であるが、本評価に用いた未分別品は PP と PE がほぼ等量混在しているものと推察できる。一方図 4-23 はこの未分別品の高温 GPC による評価結果である。また図中にはこのプロファイルから求められた数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) および分子量分布の大きさの指標である Mw/Mn の値を示している。この値から、本評価に用いた未分別品が十分大きな分子量を持つことが明らかである。

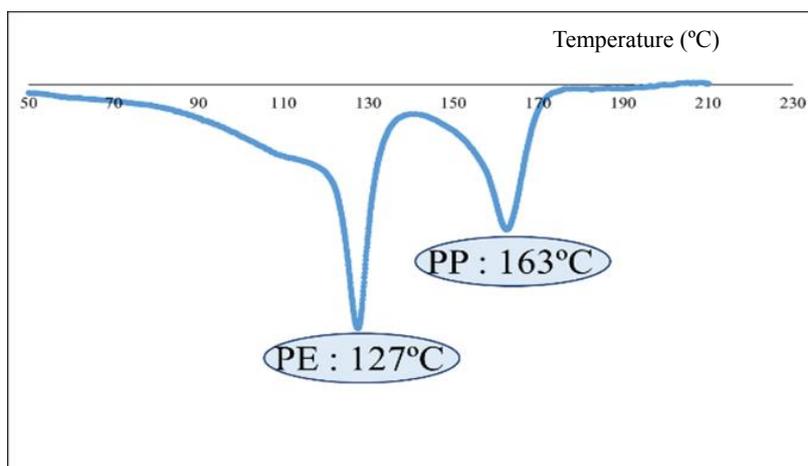


図 4-22 未分別品の DSC プロファイル
図中の注釈は各成分からの融点ピークと思われる温度を示している

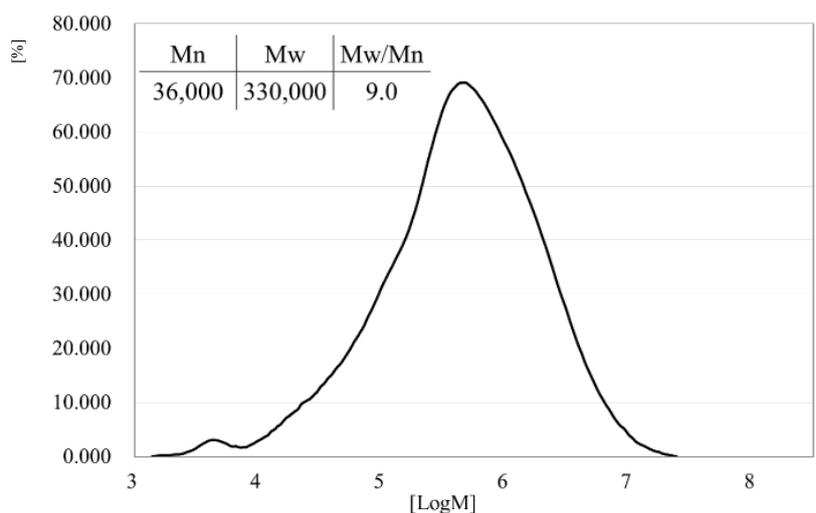


図 4-23 未分別品の高温 GPC プロファイル
図中の注釈は数平均分子量、重量平均分子量および Mw/Mn

図 4-24 は破断伸度のプレス成形条件依存性を示したものである。図から明らかなように急冷処理を行ったものの方が、はるかに大きく伸びていることが分かる。また未選別品の場合は、プレス成形温度が高い方が、より破断伸度が小さくなる傾向であることもわかる。

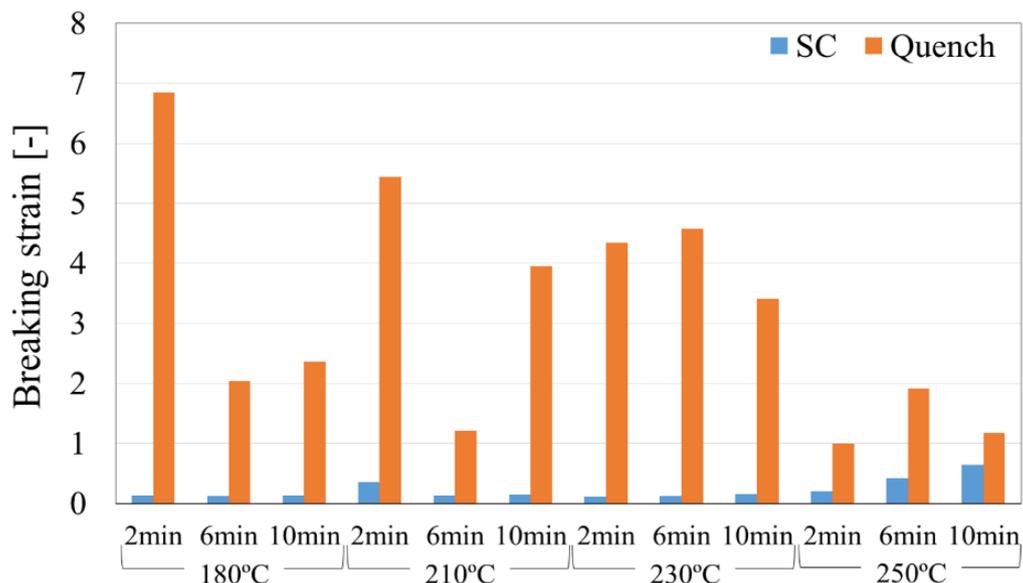


図 4-24 未選別品の破断伸度のプレス成形条件依存性
青が徐冷試料、橙が急冷試料

図 4-25 はこれらの試料のうち、徐冷試料と急冷試料の破断伸度の差が最も大きかった、180°C, 2min の条件で作成した試料における応力-ひずみ曲線である。徐冷では著しく脆性であったものが、急冷することにより力の伝達が連続化し、著しく延性となっていることが分かる。またこのプロファイルは図 2-3 の VPP のプロフィールのほぼ半分程度の伸びおよび応力であることは、非常に注目に値する現象である。即ち、最適成形条件でプレス成形した試験片は、ほぼその成分比程度の力学特性を示していることになり、これは混合則が成立していることを表している。

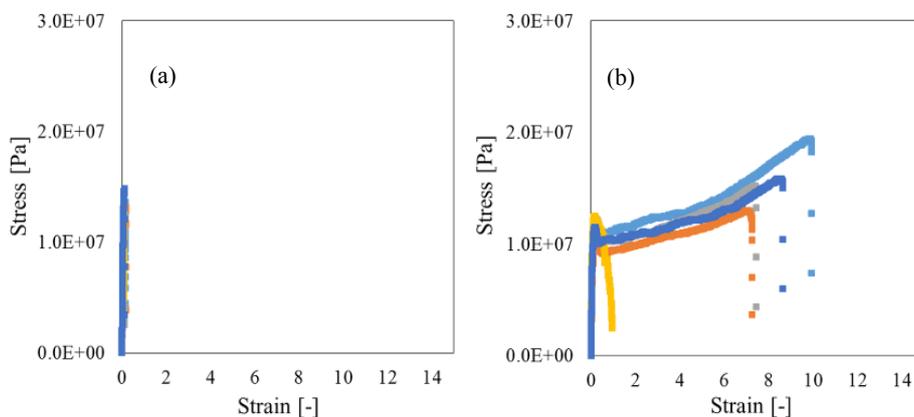


図 4-25 未選別品を 180°C, 2min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の引張試験の応力-ひずみ曲線 (a):徐冷試料、(b):急冷試料

また図 4-26 は破断後のそれぞれの試料の写真である。この写真からも、未分別の容器包装リサイクルプラスチックにおいても、成形条件の選択により力学的特性が大きく向上することが分かる。

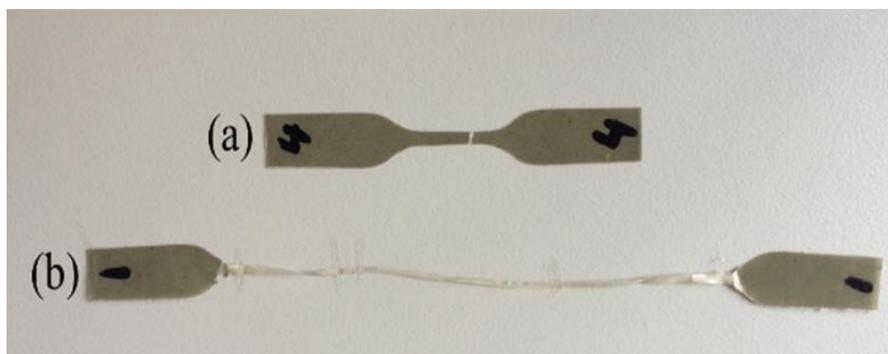


図 4-26 未選別品を 180°C, 2min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の破断状態の写真 (a):徐冷試料、(b):急冷試料

図 4-27 はこれら試料を液体窒素で冷却し、これを破断した断面の写真である。図(a) から脆性破壊した 180°C, 2min, SC 処理を行ったサンプルは粘りがない脆い断面構造を示しているが、180°C, 2min, Quench 処理を行ったサンプル(b)の方は、大きく引き伸ばされていることが分かる。また(b)では、異物プラスチックなどのドメインが観察され、球形の薄片が脱離した後などが見えている。このことから、これら異物とマトリックス成分のプラスチックとの界面接着性は悪いと考えられる。これらの結果は即ち、試料中に異物が混入し、界面接着性が悪い場合でも、マトリックスとなるプラスチックの物性が再生できていれば、力学的な特性は十分に再生することが示唆されている。

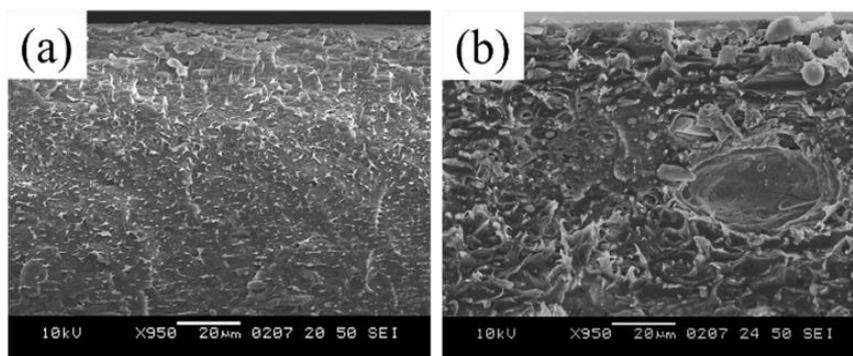


図 4-27 未選別品を 180°C, 2min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の破断面 SEM 写真 (a):徐冷試料、(b):急冷試料

なお、図 4-28 は、3) 節のモデルリサイクルプラスチックで行ったものと同様の方法により作成した試料を用い、シンクロトロンで導き出された長周期と破断伸びとの関係に関して検討を行った結果であ

る。図からやはり長周期と試料の伸びとの間には、逆の関係が成り立っていることが分かる。即ち、モデル系のような比較的異物が少ない系のみならず、多く異物が混入しているこのような系に対しても、同じ傾向が見られることが明らかとなった。このこともまた、成分未選別の容器包装リサイクルプラスチックに関しても、マトリックスとなっているプラスチックの物性を再生できる条件で成形することで、物性値が大きく向上できることを示唆している。

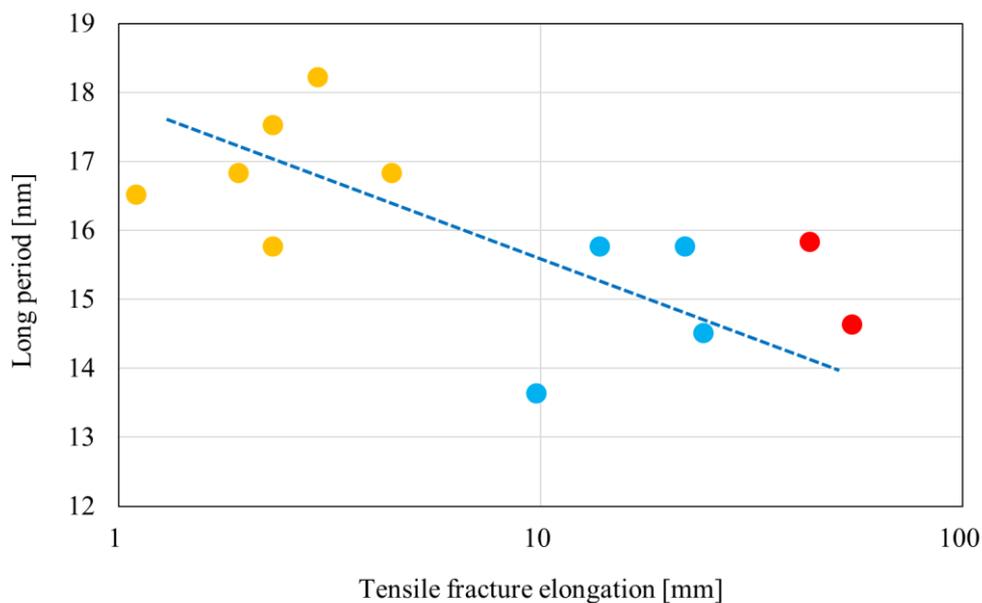


図4-28 成分未選別の容器包装リサイクルプラスチックの場合での結晶構造長周期と引張破断伸びの関係

3) PE選別品での検討結果(論文化検討中)

PE選別を行った容器包装リサイクルプラスチックは、(株)エコウッドから提供を受けたものを用いた。

図4-29は破断伸度のプレス成形条件依存性を示したものである。図から明らかなように急冷処理を行ったものの方が、大きく伸びていることが分かる。ただし、PEの場合は高温領域ではその効果が小さいことが分かる。これはPPの融点が170℃付近であるのに対し、PEの融点が120℃程度であることが影響している可能性がある。

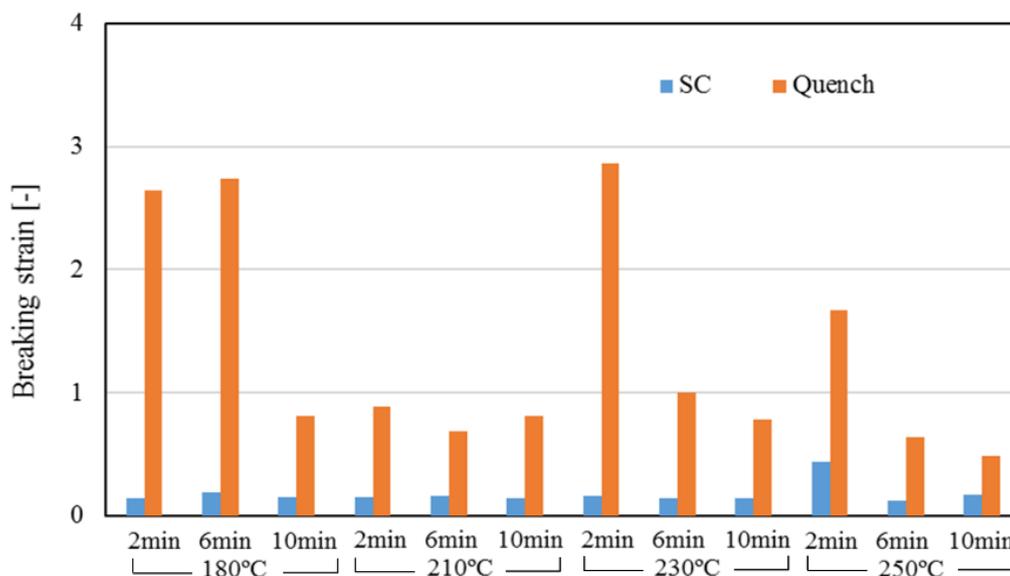


図4-29 PE選別品の破断伸度のプレス成形条件依存性
青が徐冷試料、橙が急冷試料

また図4-30はこれらの試料のうち、徐冷試料と急冷試料の破断伸度の差が顕著であった、180℃、2minの条件で作成した試料における応力-ひずみ曲線である。徐冷では著しく脆性であったものが、急冷することにより、力の伝達が連続化し、著しく延性となっていることが分かる。また急冷の試料のうち、もっとも伸びたものはそのプロファイルがバージンの低密度ポリエチレンのものとほぼ同等である。このことは、プレス成形条件をさらに最適化することで、より物性値が向上できる可能性を示唆している。

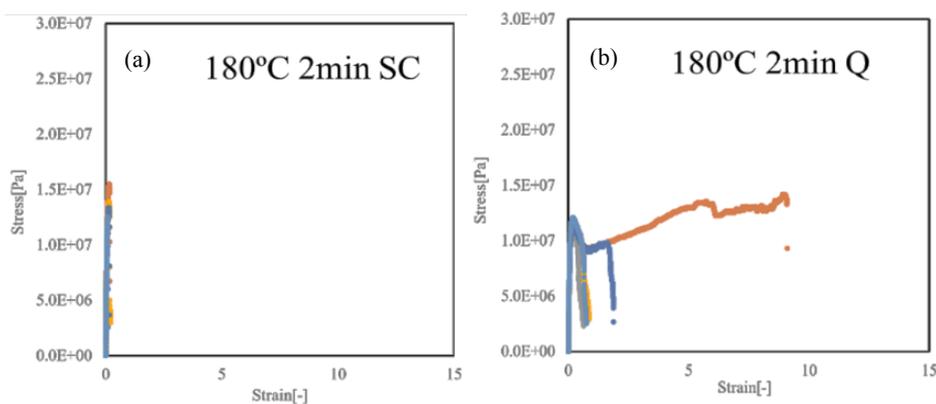


図4-30 PE選別品を180℃、2minでプレス成形し、徐冷および急冷した試料の引張試験の応力-ひずみ曲線 (a):徐冷試料、(b):急冷試料

図 4-31 はこれら試料を液体窒素で冷却し、これを破断した断面の写真である。図から脆性破壊した 180°C, 2min, SC 処理を行ったサンプルは粘りがない脆い断面構造を示しているが、180°C, 2min, Quench 処理を行ったサンプルの方は、大きく引き伸ばされていることが分かる。

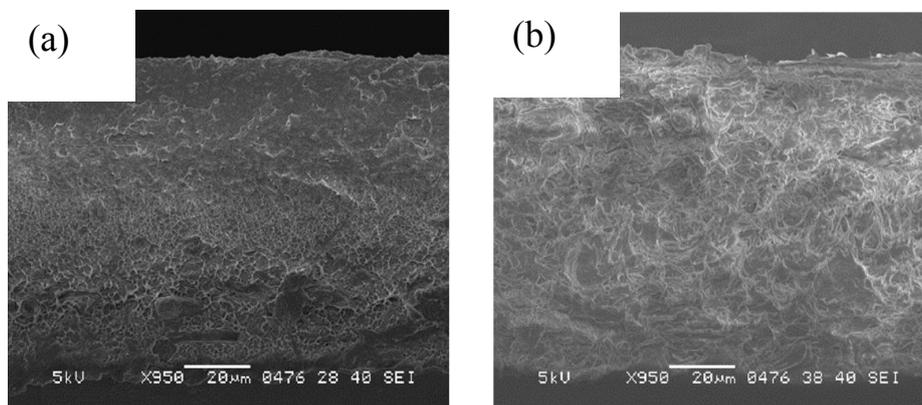


図 4-31 PE 選別品を 180°C, 2min でプレス成形し、徐冷および急冷した試料の破断面 SEM 写真 (a):徐冷試料、(b):急冷試料

この結果もまた、PE 成分を選別した容器包装リサイクルプラスチックの力学特性も、成形条件を最適化することにより、大きく向上できることを示唆している。

4) プレス成形による容器包装リサイクルプラスチック系まとめ

本節では(1)節でモデルリサイクルプラスチックにより得られた物理的な再生のノウハウが、実際に流通している各種廃棄容器包装リサイクルプラスチックにも応用が可能であるか否かの検討を行った。その結果、PP 選別品、PE 選別品および未選別品においても、モデルリサイクルプラスチックと同様に、熱プレス成形条件を選択することで、物性値が大きく向上することが明らかとなった。またそのメカニズムが、モデルリサイクルプラスチックと同じであることが、長周期などの内部構造解析により明らかとすることができた。このような最適化処理を施すことで、特にPP 選別品では、ほぼバージン並みの引張特性を得られる条件もあることを見出した。

従来これら廃棄容器包装リサイクルプラスチックでは異種高分子や異物の混在が不可避であり、化学劣化もさることながら、これらが物性低下の大きな要因となっていたとされてきた。しかしながら今回の研究の結果では、これらの因子はほとんど物性向上の妨げにはならないということが明らかとなった。即ち現在流通している程度の選別あるいは純化でも力学特性は十分に向上できることが示唆される結果を得ることができた。

(3) ペレタイズ条件依存性検討結果^(論文執筆中)

(1) 節および(2) 節から、廃棄リサイクルプラスチックの物性が低下している原因が再生不可能な化学劣化でもなく、内部に含まれている異物の影響でもなく、ラメラ間を接合しているタイモレキュール数の減少に代表されるような、成形履歴などにより内部構造が力の伝達に不適に変異した物理劣化であることが明らかとなった。また、プレス成形条件を選択することで低下していた物性が大きく向上し、場合によってはバージン程度まで回復できることが明らかとなった。

しかしながら、マテリアルリサイクルを促進するためには、プレス成形以外のより多くの成形法に対応できることが重要となる。一般的にプラスチックの成形はペレットを熔融させ、射出あるいは押出で行われる場合がほとんどである。従って、本節では種々の廃棄容器包装リサイクルプラスチックを用い、射出成形により、高性能な製品が成形できる性能を持つペレットが作成可能か否かについて検討を行った。

1) 2軸混練条件依存性の検討結果

試料には、(2) 節で用いた広島リサイクルセンターで作成されている未分別の廃棄容器包装リサイクルプラスチックを用いた。これを2軸混練機を用いてペレタイズを行った際の条件としての、造粒温度、スクリー回転数、引取速度、および冷却温度を種々変化させて再ペレタイズを行い、この様にして作成したペレットを用いて引張試験およびアイゾット衝撃試験用の試験片を射出成形し、物性評価を行った。

表 4-4 には再ペレタイズの運転条件をまとめて示す。また図 4-32 には、これら射出成形で得られた試験片の伸張伸びおよびアイゾット衝撃強さの再ペレタイズ条件依存性を示す。

表 4-4 未選別品の再ペレタイズ条件

試料番号	造粒温度 (°C)	スクリー回転数 (rpm)	引取り回転数 (rpm)	水温 (°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

図から、混練条件 1～8 までと、9～16 までを比較すると、伸張伸びの値が平均的に 9～16 の方が良好であることが分かる。1～8 までは造粒温度が 200℃ であり、一方 9～16 は 230℃ である。この結果は造粒温度が高い方が良好なペレットが作成できることを示している。通常リサイクルプラスチックのペレタイズを行う場合には、これ以上の化学劣化を避ける目的で造粒温度を限界まで下げることが多い。しかしこの結果は、高めの温度での造粒が効果的であることを示している。さらに 9～12 までと 13～16 までを比較すると、13～16 の方がアイゾット衝撃強さが良いことが分かる。これらの差は混練時のスクリーンの回転数であり、回転数が遅い 13～16 の方が良好なペレットが作成できることを示している。これはさらに高温での滞留時間を増やしていることも意味しているとともに、あまりせん断を加えない方が良好なペレットが作成できることを示している。また 13,14 と 15,16 を比較すると、若干 15,16 の方が高めの値を示していることが分かる。これは引取速度が遅い方が良好な結果を与える可能性が高いことを示唆している。15,16 に関してはストランドを冷却する水温が異なり、これはそれぞれの物性に逆の影響を与えている。しかしながら、支配的な因子ではないことが伺える。

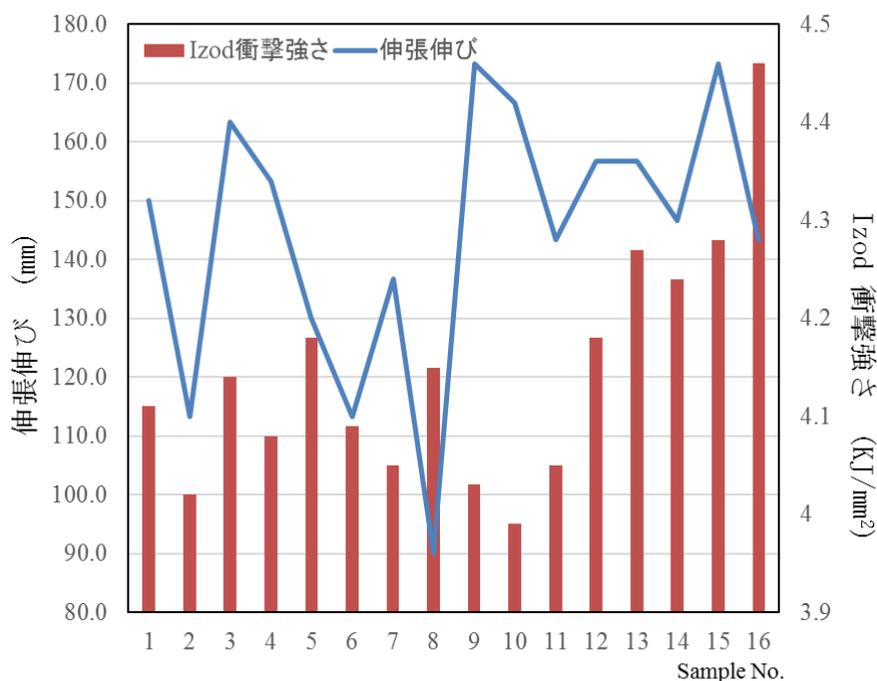


図 4-32 射出成形試験片の伸張伸びおよびアイゾット衝撃強さの再ペレタイズ条件依存性

これらの結果は、より高い温度であまりせん断を加えずにペレタイズすることにより、より良好な物性を持つ射出成形品が作れるペレットを作成できる可能性が高いことを示唆している。またこの傾向は、これまでプレス成形において得られてきたものと類似しており、リサイクルプラスチックのペレタイズの指針となる条件を示していると考えられる。

またこの研究により、単にペレタイズ条件を変えるだけで、射出成形で成形された試験片の物性値が大きく変化することを明らかにすることができた。従来行われてきたペレタイズ条件は、バージンでのノウハウに基づいたものを踏襲し、とにかくペレット状のものができればそれでよい、というものであ

ったと思われる。バージンのようにせん断履歴に対して一種鈍感な状態にある場合では、多少ペレタイズ条件が変化してもその影響は少ないと考えられる。しかしながら、リサイクルプラスチックのように、成形条件による内部構造の変化が、力学特性に大きく影響を及ぼすような場合には、ペレタイズ条件の選択が非常に重要であることをこの結果は示している。

2) 改良混練機によるペレタイズ検討結果^(論文執筆中)

前節の結果により、ペレタイズ時に高いせん断速度を与えることは、その後の射出成形による成形品の物性に良い影響を与えないことが明らかとなった。そこで、よりせん断変形の影響を緩和するために、ペレタイザーの吐出口前に、熔融した樹脂を滞留させる樹脂溜まりを設けた2軸押出機でのペレットの作成を実施した。

図 4-33 には従来のペレタイザーと今回試作を検討した熔融樹脂溜まりのあるペレタイザーの概念図を示す。また図 4-34 には実際に樹脂溜まりを設置した2軸押し機の写真を示す。再ペレタイズには、(3) - 1) 節で用いた未分別の廃棄容器包装リサイクルプラスチックを用いた。

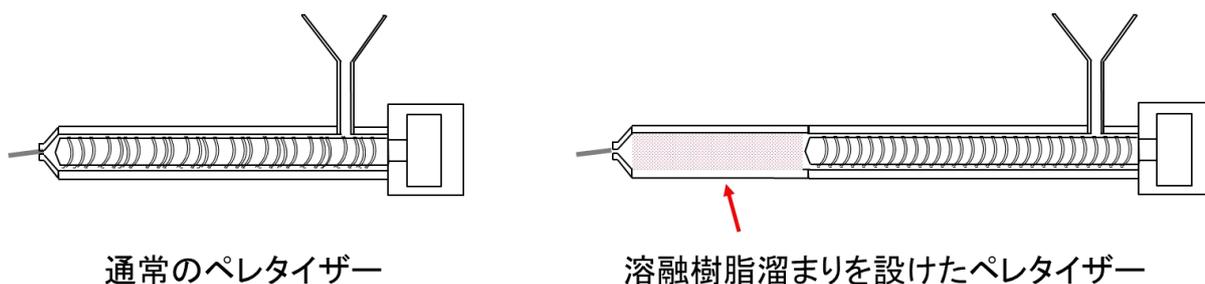


図 4-33 通常のペレタイザーと熔融樹脂溜まりを設置したペレタイザーの設計概念図



図 4-34 実際に熔融樹脂溜まりを設置したペレタイザー
 図中白丸で囲った部分が熔融樹脂溜まり

表 4-5 には、この2軸押し出し機でのペレタイズ条件を示す。また図 4-35 には、この様にして作成したペレットを用い、射出成形により成形した試験片の引張伸びのペレタイズ条件および樹脂溜まりの有無の依存性を示す。

図から、樹脂溜まりのないものではペレタイズ条件により引張伸びの値が大きく変動し、またストランドの冷却温度が低い場合には大きく低下を示すことが分かる。一方樹脂溜まりを設置した場合には、全般的に高く、かつ安定した引張伸びが示されていることが分かる。また、冷却水温度が室温の場合では、スクリー回転数は遅い方がより引張伸びの値が高いことが分かる。一方冷却水温度が低い場合には、顕著な差が見られておらず、ほぼ一定の値になることが示されている。

これらの結果は今回設置した樹脂溜まりにより、ペレタイズ時に 2 軸押し出し機により与えられたせん断履歴が緩和されることにより、押し出し条件依存性が著しく緩和されたことを示している。即ち樹脂溜まりは容器包装リサイクルプラスチックのような、リサイクルプラスチックのペレタイズには、非常に適した装置であると考えることができる。

表 4-5 熔融樹脂溜まりを設置したペレタイザーでのペレタイズ条件

通常形状 試料番号	樹脂溜まり有 試料番号	混錬温度 (°C)	スクリー回転数 (rpm)	水温
①	①-D	200	100	室温
②	②-D	200	200	室温
③	③-D	230	100	室温
④	④-D	230	200	室温
⑤	⑤-D	250	100	室温
⑥	⑥-D	250	200	室温
⑦	⑦-D	200	100	氷冷
⑧	⑧-D	200	200	氷冷
⑨	⑨-D	230	100	氷冷
⑩	⑩-D	230	200	氷冷
⑪	⑪-D	250	100	氷冷
⑫	⑫-D	250	200	氷冷

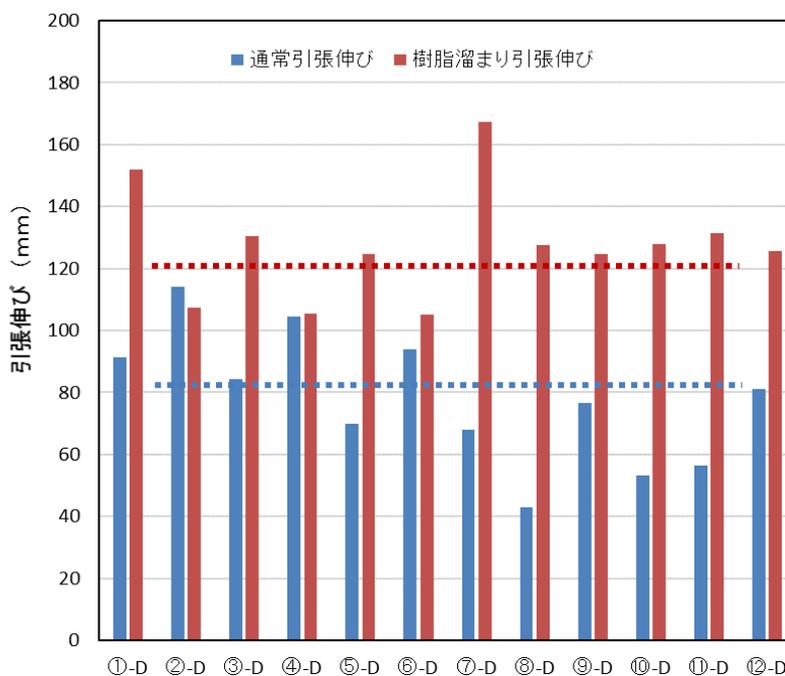


図 4-35 射出成形試験片の引張伸びの各種ペレタイズ条件および熔融樹脂溜まり有無依存性

図 4-36 はごく最近得られた、ペレットに広島リサイクルセンターで作成された PP 成分選別廃棄容器包装リサイクルプラスチックを用いた場合での同様の検討の結果である。図中、横軸の数字は順に、熔融樹脂温度 (°C)、混練スクリー回転数 (rpm)、引取速度 (rpm) を表す。図から樹脂溜まりのない場合のペレットを用いて射出成形された試験片の引張伸びが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高い値を示すことが、この条件でも示されていることが分かる。特に樹脂溜まりがない場合にばらつきが大きい引取速度が速い運転条件においても、樹脂溜まりのあることで物性値が安定しており、これは生産性の良い条件でも良好なペレットを作成できることを示唆するものである。

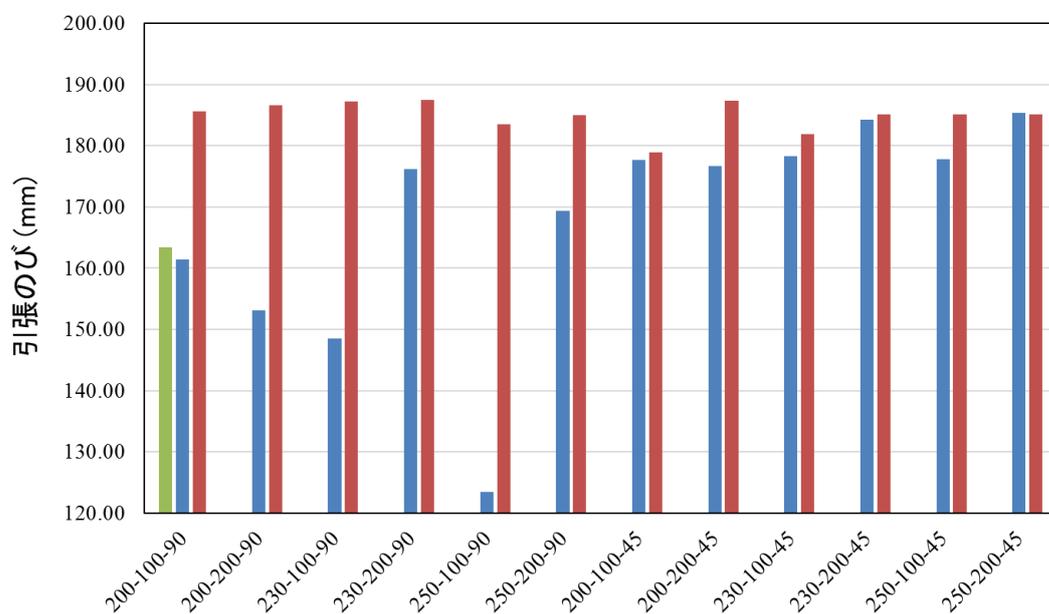


図 4-36 PP 選別廃棄容器包装リサイクルプラスチックを用いた、射出成形試験片の引張伸びの各種ペレタイズ条件および熔融樹脂溜まり有無依存性
 緑線は原料ペレット、青線は樹脂溜まり無しで作成したペレット、エンジ色の線は樹脂溜まり有りで作成したペレットでの結果を示す

3) ペレタイズ条件依存性まとめ

本節の検討により、廃棄容器包装リサイクルプラスチックから射出成形により作成された製品物性は、そのペレタイズ作成条件に大きく依存することが明らかとなった。特にペレタイズ時のせん断の影響は大きく、高いせん断が与えられる条件では、成形品の物性が低下することが明らかとなった。これはペレタイズ時のせん断変形の影響が、射出成形を経ても残存することを示唆している。またこれは物理劣化のメカニズムとも関連していると考えられる。

またこのペレタイズ時のせん断の影響を緩和する目的で今回新たに混錬機の先端に熔融した樹脂を一時滞留させる樹脂溜まりの設置を試みた。その結果、この熔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ことが明らかとなった。即ち、熔融状態でしばらくの時間静置することで、せん断変形による履歴は緩和を起こし、良好な内部構造を導き出せる可能性が示唆されている。

本成果に関しては、今後最適な熔融樹脂溜まりのサイズや滞留時間などに関する定量的な検討が必要である。

また本節の研究により、廃棄プラスチックのペレタイズに関しては、ペレタイズを行う機器構成の検討を行うことにより、より高付加価値なペレットを作成できる可能性のあることが示唆される結果を得た。これは単にプラスチックリサイクル企業だけでなく、新たに成形機メーカーによる検討が重要になることを示唆している。

(4) リサイクルプラスチックの溶融粘弾性的性質 (論文執筆中)

射出成形によるプラスチックの成形品の作成では、金型内の溶融プラスチックの粘度のせん断速度依存性およびその温度依存性が大きく影響を与える。バージン品においては、これら特性はデータベース化しており、CAE ソフトを利用することで金型内の流動・充填状況をシミュレーションすることができ、また特に PP や PE などの射出成形グレードは、その流動挙動が極めて単純であり、低せん断速度域ではほぼニュートン流動を示し、粘度が温度のみの関数となることが知られている。従って、MFR 値のみで、成形性をほぼ見積もることも可能である。

一方リサイクルプラスチックに関しては、これら特性に関する研究はほとんどなされていない。特に実際にリサイクルプラスチック製品を作成している企業で用いられているリサイクルプラスチックがどのような溶融粘弾性的な特性を持つかは、検討されていないことがほとんどである。

本研究においては、新興産業株式会社で実際に用いられているリサイクルプラスチックに対して、溶融粘弾性的性質の周波数依存性および温度依存性を評価し、どのような特徴があるかの解析を行った。

表 4-6 には今回測定に用いたリサイクルプラスチックの概要、サンプルコード、重量平均分子量 M_w (g/mol)、および分散度 (M_w/M_n) を示す。

ここで用いた試料は、順にプレコンシューマ PP (サンプルコード PRE、以下同様)、PP 成分を選別した容器包装リサイクルプラスチック (C&P)、特殊グレード品の PP 製品からの回収品 (SG)、そして、様々なプラスチックをコンパウンドした混合品 (MIX) の 4 種類である。表からそれぞれ分子量的には十分に高分子量であることが分かる。また混合品の分散度が極めて大きく、分子量分布が広いことが明らかである。

表 4-6 溶融粘弾性測定に供した試料の概要とサンプルコード、重量平均分子量および分散度

試料の概要	サンプルコード	M_w	M_w/M_n
プレコンシューマPP	PRE	310,000	3.8
容器包装リサイクルPP	C&P	320,000	6.5
特殊グレード	SG	280,000	5.1
混合品	MIX	260,000	9.4

溶融粘弾性測定は、これらをディスク状にプレス成形し、コーン - プレート型粘弾性装置を用い、周波数依存性および温度依存性の測定を行った。

図 4-37 は PRE の熔融粘弾性的特性の周波数および温度依存性を示したものである。ここで、 G' は貯蔵弾性率を表し、 G'' は損失弾性率を表す。また横軸の ω は角周波数である。また測定温度は 180°C、200°C、220°C、240°C で行った。

図から明らかなように、 G' は低周波数側に向かって周波数のほぼ 2 乗に比例して減少し、 G'' がほぼ 1 乗に比例していることが分かる。これはバージン品でも良く見られる傾向であり、低せん断速度域でせん断粘度がほぼ一定のニュートン流動に近い挙動を示すことを示唆している。

PRE はプレコンシューマプラスチックであり、今回測定に供した系ではもっともバージン品に近い物性を持つものである。これら熔融粘弾性測定の結果からも、それを裏付ける結果が得られていることが分かる。

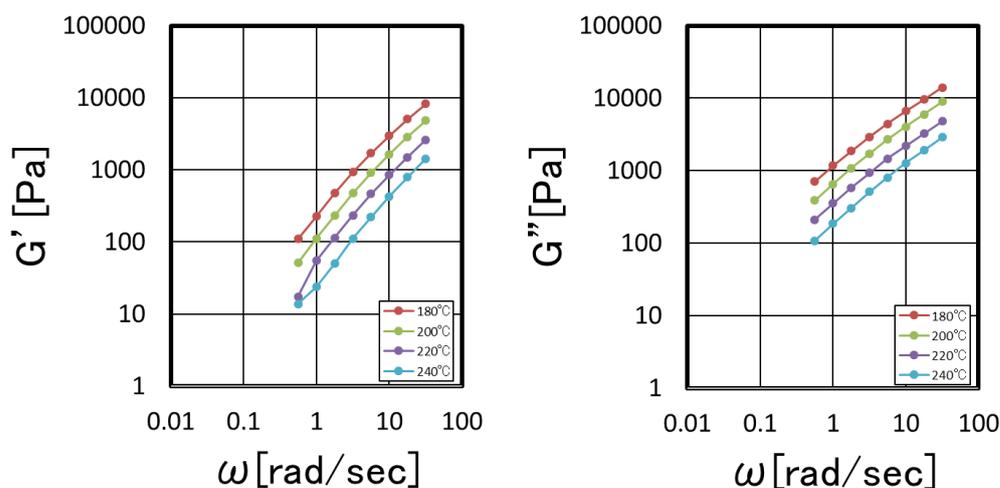


図 4-37 PRE の熔融粘弾性的性質の周波数および温度依存性

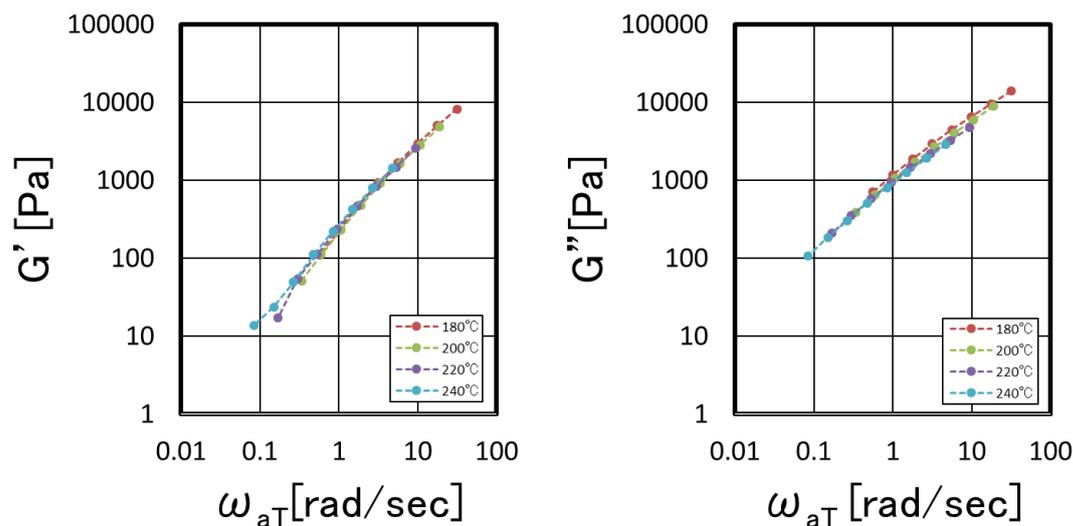


図 4-38 PRE の 180°C を基準温度とした時の熔融粘弾性的性質の周波数依存性

また各測定温度での値がほぼ平行であることから、時間と温度の換算が良好に実施できることが分かる。図 4-38 は実際にこの系に関して、時間-温度重ね合わせを行った結果である。図から、時間-温度の重ね合わせが非常に良好にできることが分かる。このことは、PRE の溶融粘弾性的性質が熱レオロジー的に単純であり、例えば CAE でのシミュレーションで比較的容易に流れ解析が行えることを意味している。

次に同様の検討を C&P に対して実施し、時間-温度の重ね合わせまでを行った結果を図 4-39 に示す。なおマーカーの色は図 4-38 と同等である。

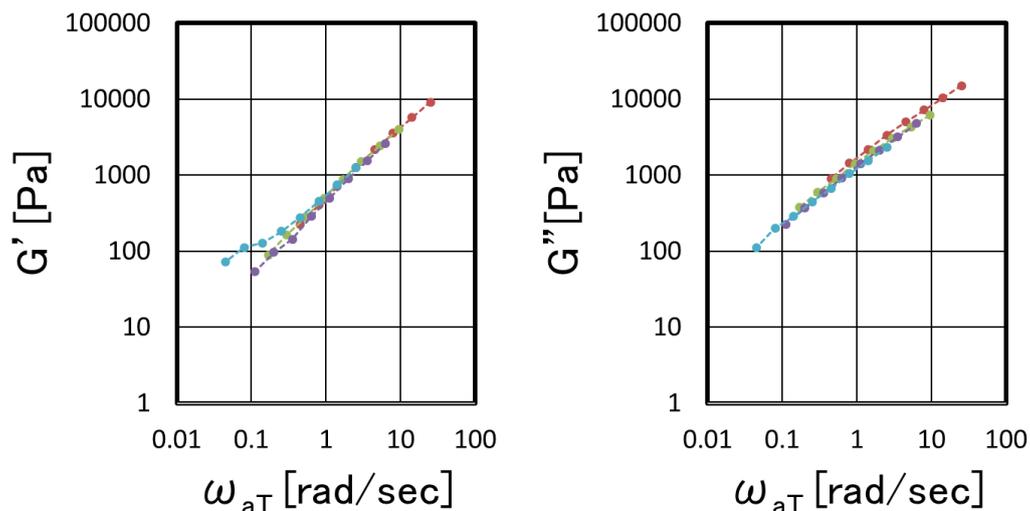


図 4-39 C&P の 180°C を基準温度とした時の溶融粘弾性的性質の周波数依存性

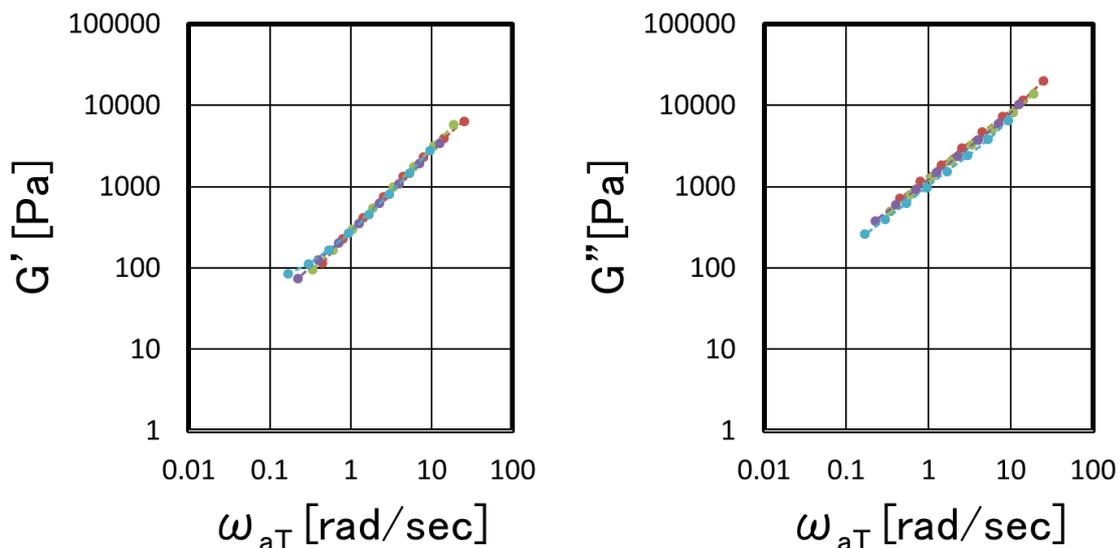


図 4-40 SG の 180°C を基準温度とした時の溶融粘弾性的性質の周波数依存性

C&P は容器包装リサイクル品であり、多種多様のプラスチックの混合品である。そのため温度に対しての応答が異なるものの影響が懸念されたが、図から、 G' が高温で若干重ね合わせからずれているが、ほぼ同じ曲線上に載ることが分かる。一方 G'' は全く同じ周波数依存性を示していることが分かり、この系も熱レオロジー的に単純であることが示されている。但し、 G' の低周波数領域でのずれは、系中に不純物が存在していることが反映された可能性もあると考えられる。

一方周波数に対する依存性は PRE とは異なり、 G' が2乗からほぼ1乗に依存するように変化していることが分かる。一方 G'' はほぼ1乗に比例している。このことは、低せん断速度域で粘度が若干増加していく傾向を示すことを示唆している。即ちバージン品のような単純な粘度のせん断速度依存性ではなく、低せん断速度域で粘度がやや増加する傾向にあり、成形に関しては、その挙動を考慮する必要があることを示している。

図 4-40 は SG の時間-温度の重ね合わせまでを行った結果である。この場合も時間-温度重ね合わせが良好に実施でき、熱レオロジー的に単純であることが分かる。一方で G' はほとんど周波数の1乗に比例するようになり、粘度が低せん断速度域で増加する傾向にあることが明らかである。

図 4-41 は MIX の時間-温度重ね合わせまで行った結果である。この図からも時間-温度の重ね合わせが良好に行われていることが分かる。即ち、多種類のプラスチックがコンパウンドされた系においても、その熔融粘弾性的性質は熱レオロジー的に単純であることが分かる。

一方、周波数依存性では、 G' 、 G'' ともに周波数の1乗よりも小さく、低周波数領域ではほぼ1/2乗に依存するような傾向を示していることが分かる。このことは、低せん断速度域で粘度が大きく増加する可能性を示唆しており、例えば射出成形時に金型の末端部では著しく流動性が落ち、未充填となる可能性を示唆している。

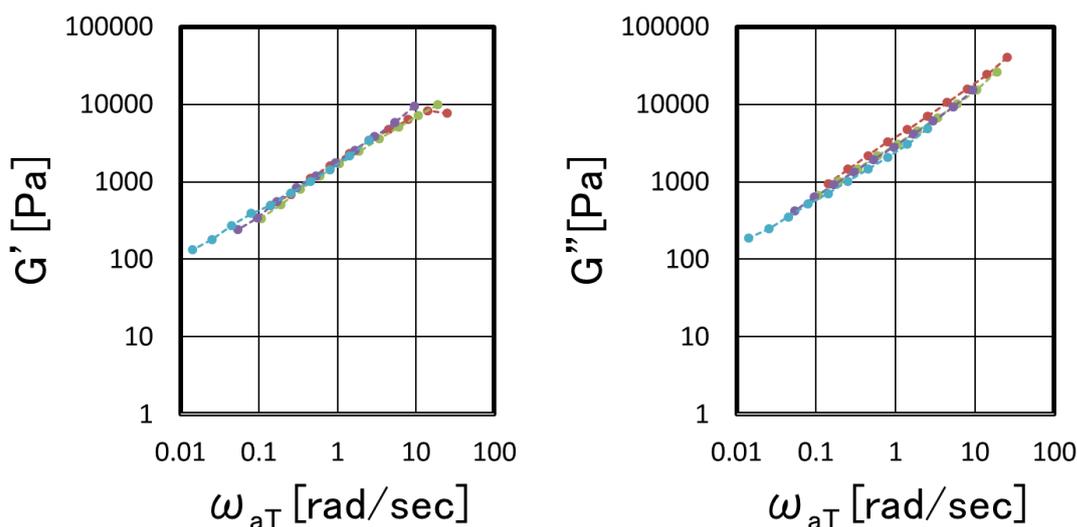


図 4-41 MIX の 180°C を基準温度とした時の熔融粘弾性的性質の周波数依存性

図 4-42 はこれらの結果をすべてまとめて示したものである。図から、高周波数領域においては、すべてのサンプルがほぼ同じ G' および G'' の値を取っていることが分かる。これは通常射出成形の時に成形性の基準とされる MFR の値が、これらの試料でほぼ同じであることを示唆している。一方低周波数領域では値が大きく異なるようになり、PRE と MIX とでは G' でほぼ 2 桁、 G'' でほぼ 1 桁、熔融粘弾性の値が異なっていることが分かる。即ちこれらの間では成形性が大きく異なる可能性が示唆されている。

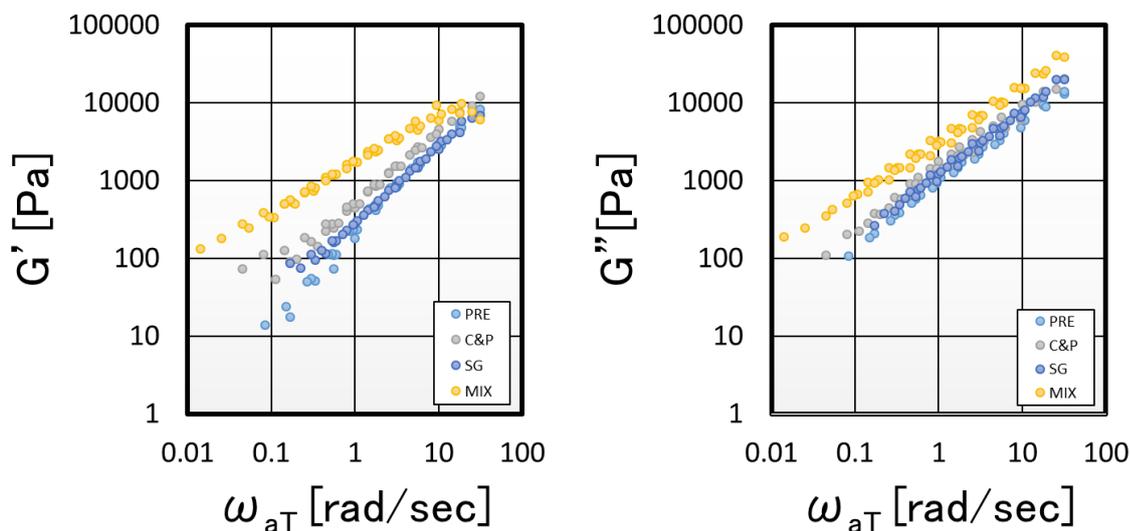


図 4-42 すべてのサンプルの熔融粘弾性的性質の周波数依存性の比較

これらの結果をまとめると、

1. 各リサイクルプラスチックとそれらを含めてコンパウンドされたリサイクルプラスチックの熔融粘弾性は、時間-温度の重ね合わせが良好に行うことができ、リサイクル樹脂は温度に対して、ほぼ安定した物性を示すと考えられる
2. 系の組成によっては低周波数・低せん断速度域で大きく粘度が増加する可能性があり、例え MFR が同じ値であっても、リサイクルプラスチックの成形条件は、バージンのみならず個々に大きく異なると考えられる

という結果となった。

従って、バージンと同じ金型・成形条件ではなく、それぞれの特徴にあった金型および成形条件を設定し、成形を行うことが重要であることが明らかとなった。

(5) 無定形プラスチックに関する検討結果 (※ 7-2) ,7-4)

これまでの検討では、結晶性のプラスチックに関する検討を行ってきた。一方家電などの分野では、結晶がない無定形高分子も多く利用されている。本節では無定形高分子として、環状オレフィン構造を主鎖構造内に含む無定形ポリオレフィンである TOPAS およびポリスチレン (PS) を用い、バージン品とリサイクル品の物性比較を行った。

1) TOPAS での検討結果 (※ 7-2)

図 4-43 には TOPAS の化学構造を示す。この環状シクロオレフィン構造により無定形となり、またこの存在比率により、物性値を変えることができるプラスチックである。今回バージン樹脂としては TOPAS ADVANCED POLYMERS Gmb、5013-L10 を用い、またリサイクル品としては、ライツアドバンステクノロジー社が工学用薄膜の成形を行う際に用いた異なる 2 種類の金型 (Mold A および Mold B とする) で出てきた副生物のスポール部およびランナー部から切り出したものを用いた(図 4-44 に用いた 2 種類の副生物の写真を示す。また試料コードを表 4-7 に示す)。試料はすべてライツアドバンステクノロジー社から提供を受けた。

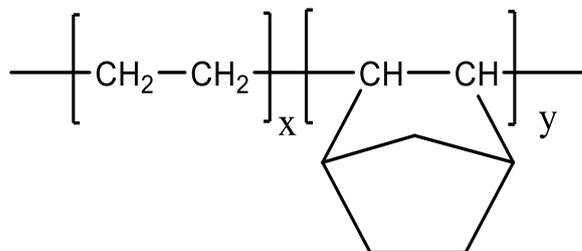


図 4-43 TOPAS の化学構造

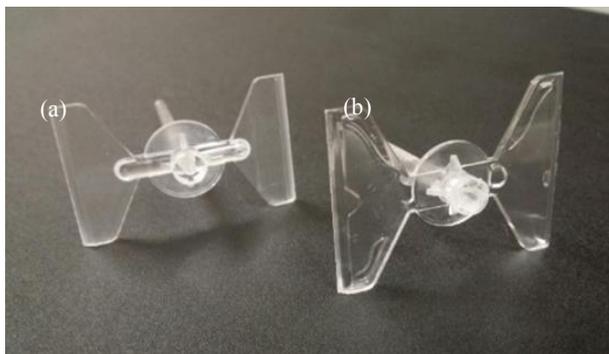


図 4-44 試料切り出しに用いた 2 種類の副生物の写真 (a):Mold A, (b):Mold B

表 4-7 試験に用いた TOPAS の金型種・部位ごとのコード

Sample	Virgin	Mold A Spool	Mold A Runner	Mold B Spool	Mold B Runner
Code	V-TOPAS	MAS-TOPAS	MAR-TOPAS	MBS-TOPAS	MBR-TOPAS

引張試験に用いた試料は、流動およびスキン層の影響を避けるため、プレス温度 230°C 圧力 40 MPa で約 50 μ m の薄膜をプレス成形し評価に用いた。

図 4-45 には、分子量やゲル状物質の存在などの評価を行うために実施した熔融粘弾性の結果を示す。図からすべての結果において、遅い周波数領域で G' および G'' は周波数に対してそれぞれ二乗と一乗の傾きとなっており、架橋反応などが生じていないことが分かる。この中で MAS-および MAR-TOPAS 試料では V-TOPAS と比較して、 G' 及び G'' ともに、若干値は低くなっており、特に MAS-TOPAS の低下が大きいことが分かる。しかしながら、形状はほぼ同じであり、この金型で成形された TOPAS はわずかに分子量が低下していると考えられる。一方 MBS-および MBR-TOPAS 試料では、 G' が測定周波数領域で既に周波数に対して二乗の依存性を示しており、この金型で成形された TOPAS は、その分子量が大きく減少をしていることが分かる。この結果から、TOPAS は射出成形時に分子量がわずかに低下し、その低下の程

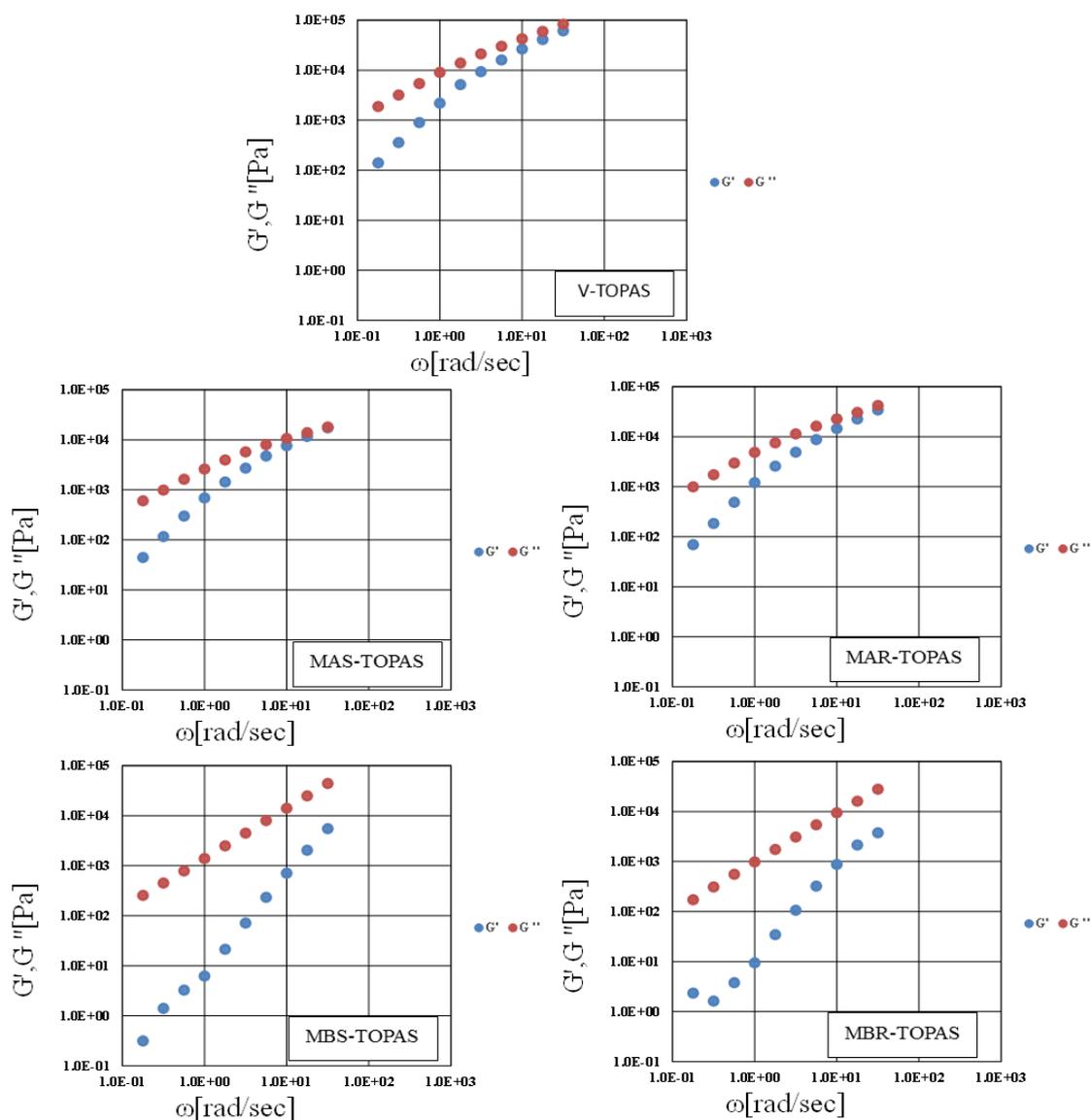


図 4-45 各試料の熔融粘弾性の周波数依存性

度は金型に依存していることを示唆している。これは成形品の物性にも影響を与えている可能性があり、成形金型の設計にはスプールやランナーの設計も重要であることを示唆している。

図 4-46 は種々の TOPAS 試料を 230°C, 2min, 40MPa で熱プレス成形した薄膜から試験片を 5 個採取し、それらすべての引張試験の結果をプロットしたものである。図から、バージン品は直線的に応力が増加し、降伏応力前後で破断する傾向が見られる脆性的な性質を示すことが分かる。一方、MAS-および MAR-TOPAS 試料で作成した薄膜は、バージン品よりも降伏値が高くなり伸びる傾向があることがわかる。特に MAR-TOPAS 試料で作成した薄膜ではこの傾向が顕著であり、降伏値を示したのちに延性的に伸びていることが確認できる。また MBS-および MBR-TOPAS 試料で作成した薄膜は、形状的には V-TOPAS と類似系であるが、MBS-TOPAS はそれよりも伸びるようになり、MBR-TOPAS は降伏値も伸びもさらに大幅に増加していることが分かる。

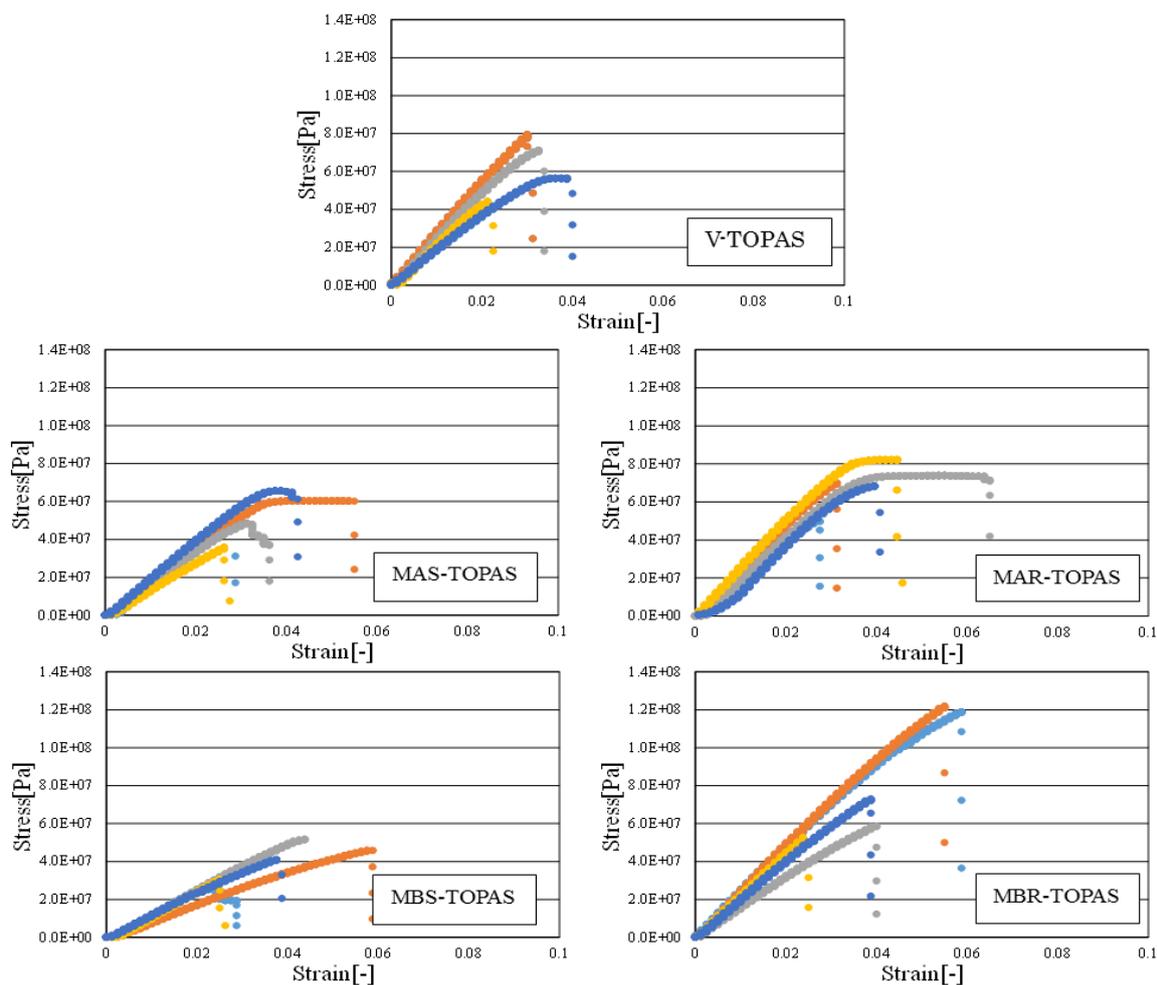


図 4-46 各試料の引張応力-ひずみ曲線

粘弾性の測定結果からは、成形時の副生物から採取した試料は、分子量が低下していることが示されている。しかしながら、これら引張試験の結果は、成形による分子量低下が固体物性に影響するほどでないこと、逆に成形履歴があることで力学特性が向上する可能性があることを示唆している。特に分子量低下のレベルが小さかった MAS-および MAR-TOPAS 試料ではその傾向が高いことが分かる。またこの結果は、金型により分子量低下の度合いが変化すること、その結果として製品物性が大きく変化する可

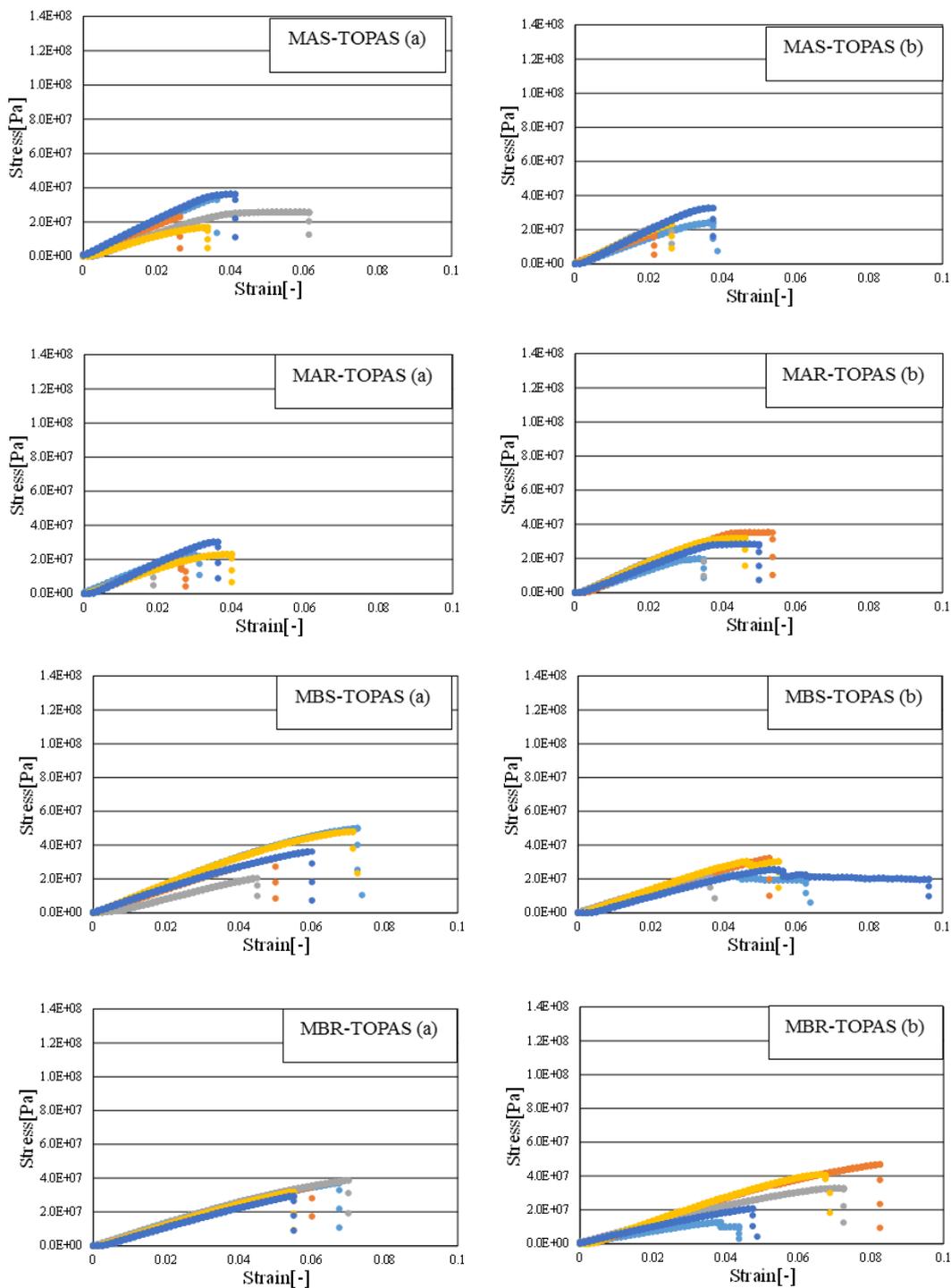


図 4-47 TOPAS 各試料の引張応力-ひずみ曲線のプレス成形依存性
(a):6min、(b):10min

能性を示唆するものである。

図 4-47 は TOPAS の各試料のプレス成形時間を 6min と 10min に変えて作成した薄膜の応力-ひずみ曲線である。図から、2min の時と大きく変化し、降伏応力が小さくなりかつやや延性に近い挙動へと移行していくことが分かる。また全体的に形状が類似形に変異していくことが示されている。

この結果より、無定形高分子である TOPAS では、分子量低下の影響よりも成形される金型の違いの影響が大きく履歴として残ること、さらに非常に長時間の熔融プレスを行うことでその影響が緩和し、同じような特性へと移行することが明らかとなった。

2) PS での検討結果 (※ 7-2))

PS のリサイクル品は、新栄化成株式会社より市場回収品である破砕品(Crushed)とそれをペレタイズした(Pelletized)ものを用いた。図 4-48 にその外観を示す。また物性比較のためにバージンの PS として東洋スチレンのトーヨースチロール、GP(G200C)を用いた。表 4-8 に試験に用いた PS の種類ごとの試料コードを示す。引張試験ではプレス温度 210℃ 圧力 40MPa で薄膜を成形した。

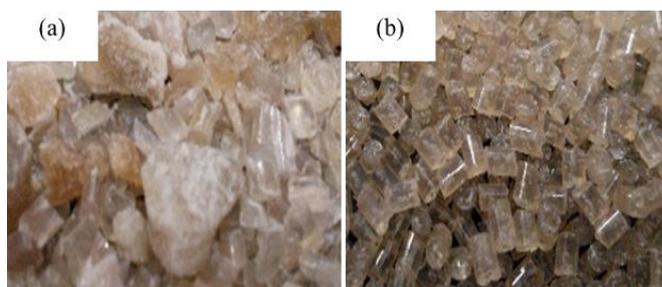


図 4-48 PS の各試料の外観 (a):市場回収破砕品、(b):それをペレタイズしたもの

表 4-8 試験に用いた PS の試料コード

Sample	Virgin	Crushed Sample	Pelletized Sample
Code	V-PS	CR-PS	PL-PS

図 4-49 は各種 PS 試料の溶融粘弾性測定結果を示す。CR-PS および PL-PS とともに、終端領域で G' は二乗の、 G'' は一乗の依存性を示して緩和しているため、架橋反応などの影響はないものと考えられる。また、ペレタイズの影響もないと考えられる。

図 4-50 には各種 PS 試料を 210℃、2min、40MPa でプレス成形して作成した薄膜の引張試験の結果を表す。V-PS と CR-PS および PL-PS を比較すると、リサイクル品の方が降伏値が高くなっていることがわかる。粘弾性の結果からは V-PS の方がはるかに分子量が高いことが示されているが、この結果は TOPAS 同様 PS においても分子量によらずバージン品よりもリサイクル品の方が、力学特性が良くなる可能性が示唆されている。また CR-PS と PL-PS を比較すると、ペレタイズにより引張挙動にばらつきが少なくなっており、また V-PS の挙動に近づいていることから、全体的に均質化されるとともに、配向などの緩和が生じていると考えられる。

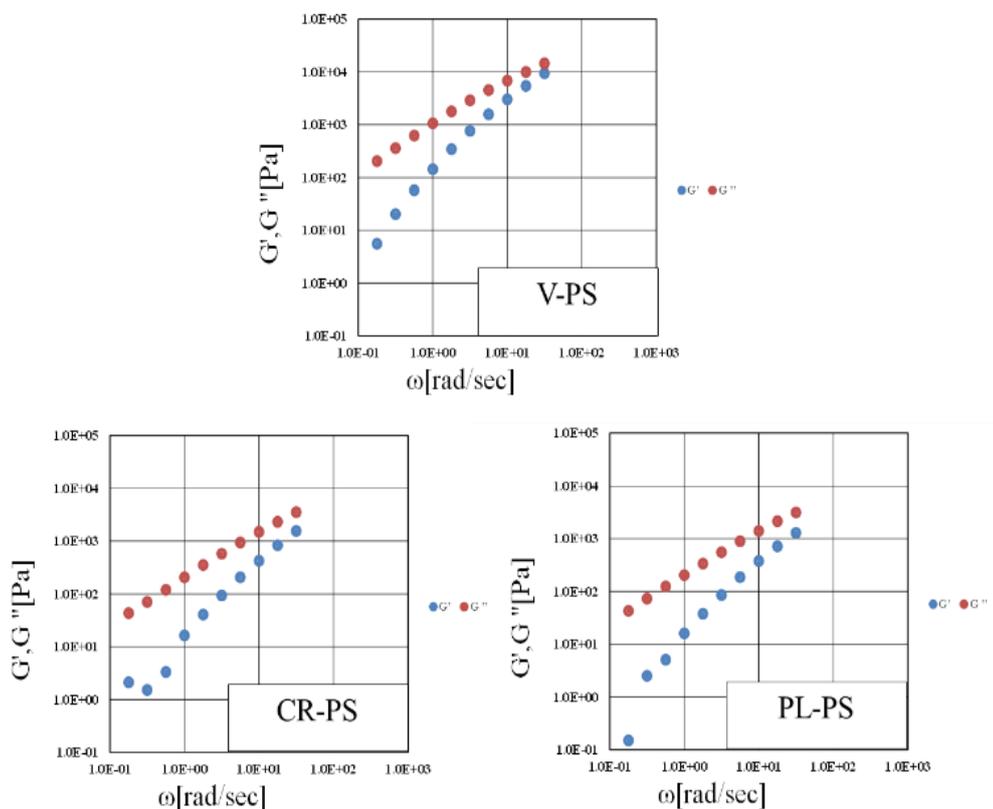


図 4-49 PS 各試料の熔融粘弾性の周波数依存性

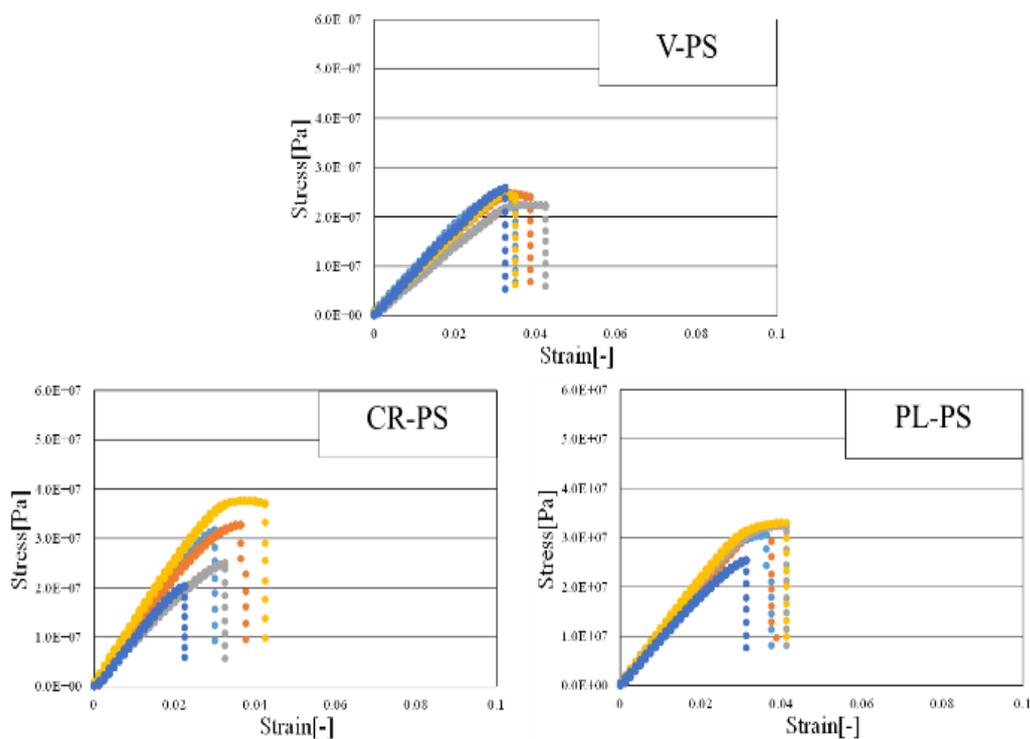


図 4-50 PS 各試料の引張応力-ひずみ曲線

図 4-51 は、各リサイクル PS のプレス成形時間を 6min および 10min と変えた時の応力-ひずみ曲線である。この場合も形状が変化し、バージン PS の応力-ひずみ曲線の形に近づいていることが分かる。即ち、典型的な無定形高分子である PS においても、成形履歴の影響は簡単には消去しないこと、一方で最長緩和時間よりもはるかに長い時間熔融状態に静置することで、緩和されると考えられることが明らかとなった。

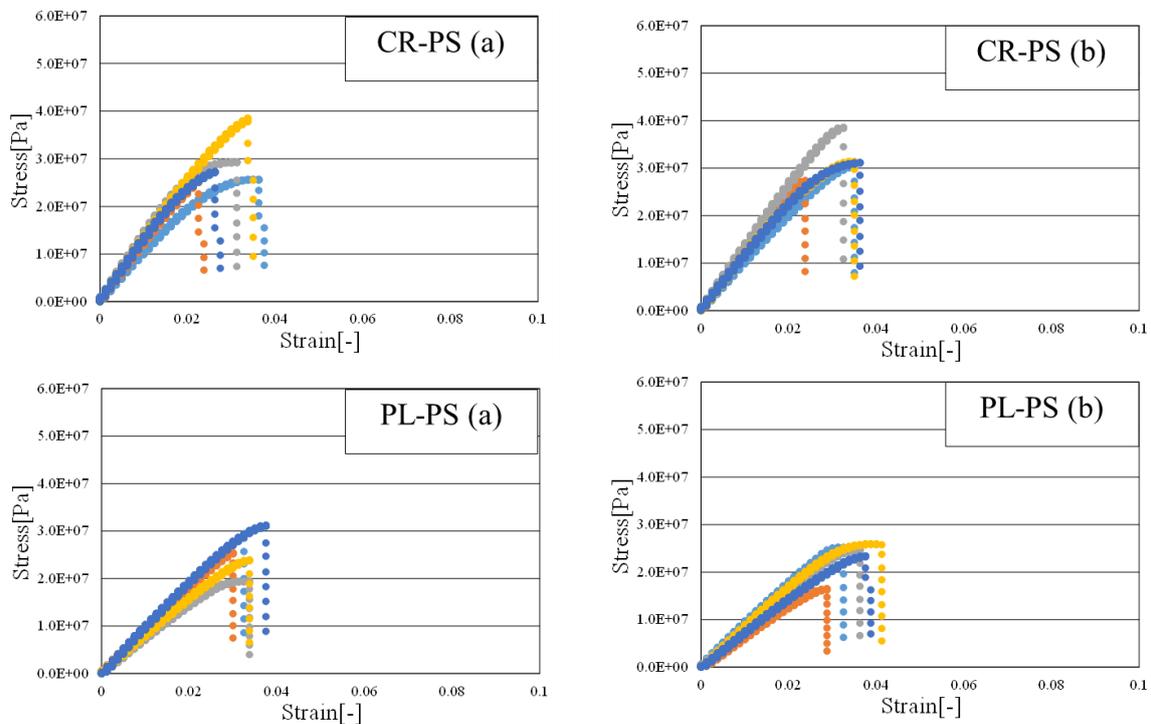


図 4-51 PS 各試料の引張応力-ひずみ曲線のプレス成形依存性
(a):6min、(b):10min

3) バージン PS の熔融緩和依存性 (※ 7-4)

前節において、無定形高分子である PS のバージンプラスチックとリサイクルプラスチックの物性値の比較を行った際、再融解プレス成形したリサイクルプラスチックにおいても、成形履歴により力学特性が異なることを見出した。これは、無定形高分子においてさえ、成形時の配向履歴が容易に緩和しないことを示唆する結果である。しかしながら一方で、最長緩和時間よりも 100 倍以上の長時間の熱プレス成形により、さらに全般的に引張特性が延性的に変化していくことも見出した。この現象は、成形による配向履歴が緩和するためには、粘弾性的な測定から導き出される最長緩和時間よりもはるかに長い時間が必要であることを意味しているように考えられる。他方、バージンペレットから成形した試料の応力-ひずみ曲線とはその形状が全く異なることから、単なる緩和現象とは言い切れない可能性を示唆するものである。即ち、無定形高分子においても物理劣化は存在し、また物理再生が可能であると考えられる。

図 4-52 はバージン PS を 210 °C、40MPa で、2min、6min、10min プレス成形した薄膜の引張試験の結果である。

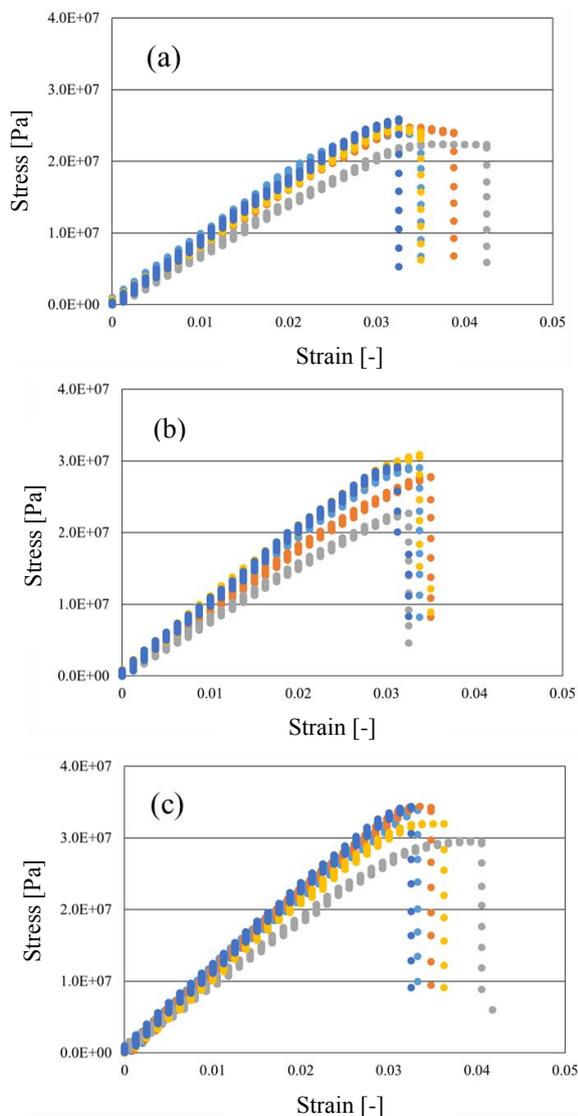


図 4-52 バージン PS 薄膜の
引張応力-ひずみ曲線
(a): 210 °C、40MPa、2min
(b): 210 °C、40MPa、6min
(c): 210 °C、40MPa、10min

図から、プレス時間が増大するほど、降伏応力値が増大し、伸びも改善されていることが分かる。図 4-49 からバージン PS の 210 °C での最長緩和時間はおよそ 0.03 秒と見積もることができる。即ち、理論的には 2min のプレス時間で、系中の構造はほぼ平衡状態に達していると考えられる。しかしながらこの結果は、一般的に成形履歴がないとされるバージンペレットにおいても、長時間での構造緩和あるいは形成が生じることを意味している。

図 4-53 は、引張試験から導き出される種々の力学的特性の成形時間依存性を示したものである。図からヤング率と引張伸びが極めて高く増加していることが分かる。これは無定形高分子においても、端点から端点への力の伝達が良くなっていることを示唆しており、長時間熔融状態に置くことで絡み合いの

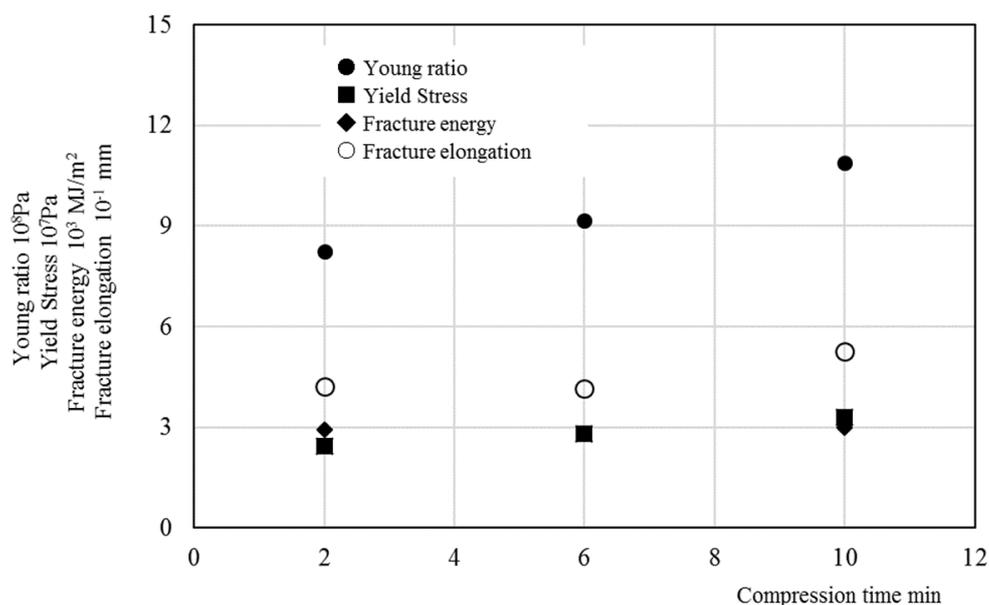


図 4-53 210 °C でプレス成形されたバージン PS 薄膜の種々の特性の成形時間依存性

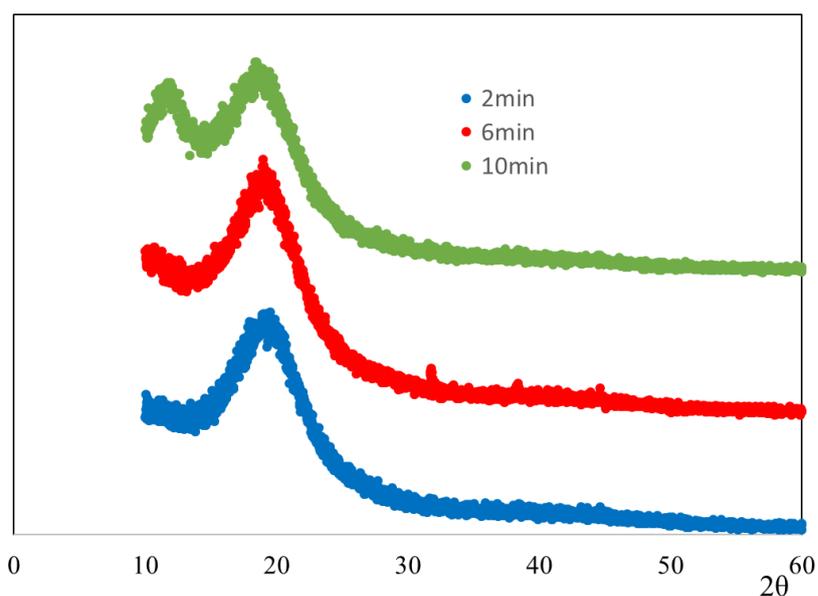


図 4-54 210 °C でプレス成形されたバージン PS 薄膜の WAXD プロファイルの成形時間依存性

数が増加している可能性を示唆している。

図 4-54 はこれら薄膜の WAXD プロファイルを示したものである。図からプレス時間 2min では 20° 付近に無定形部からの緩やかな回折が見られているだけなのに対し、プレス時間が 6min となると、 10° 付近に新たなピークが表れ始め、10min では完全にピークが表れていることが分かる。これはプレス時間の経過とともに、より大きなオーダーでの規則構造が形成されていることを意味している。即ち、無定形高分子のバージンペレットであっても、内部構造が熔融プレス成形時間とともに変化が生じうることを示唆している。

図 4-55 は、 210°C 、40MPa、2min で成形した薄膜と 230°C 、40MPa、2min でプレス成形した薄膜の引張特性を測定した結果である。

図から温度を 230°C に上げることで、物性値が著しく向上していることが分かる。これは結晶性リサイクルプラスチックにおいて、成形温度を上げることで物性値が向上したことを思い起こさせる結果である。即ち、高温状態に長時間静置することで、高分子の内部構造は大きく変化し、より高性能な力学特性を発揮するようになる可能性が示唆されている。

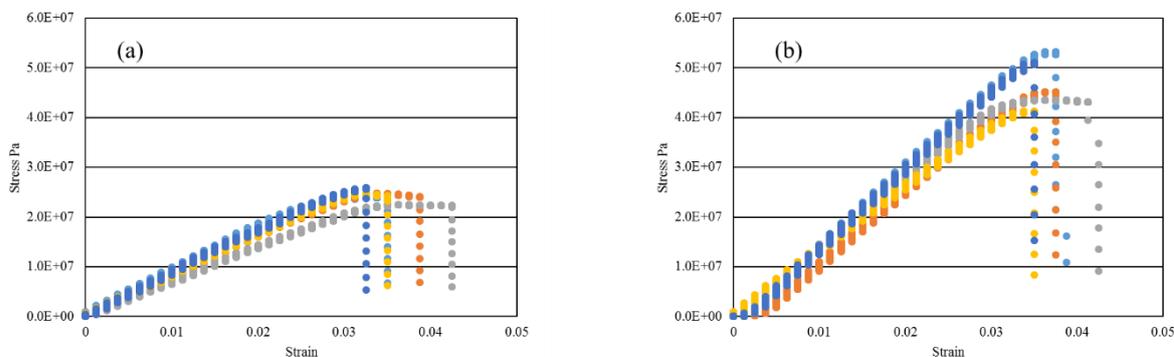


図 4-55 210°C および 230°C でプレス成形されたバージン PS 薄膜の応力-ひずみ曲線
(a): 210°C プレス品、(b): 230°C プレス品

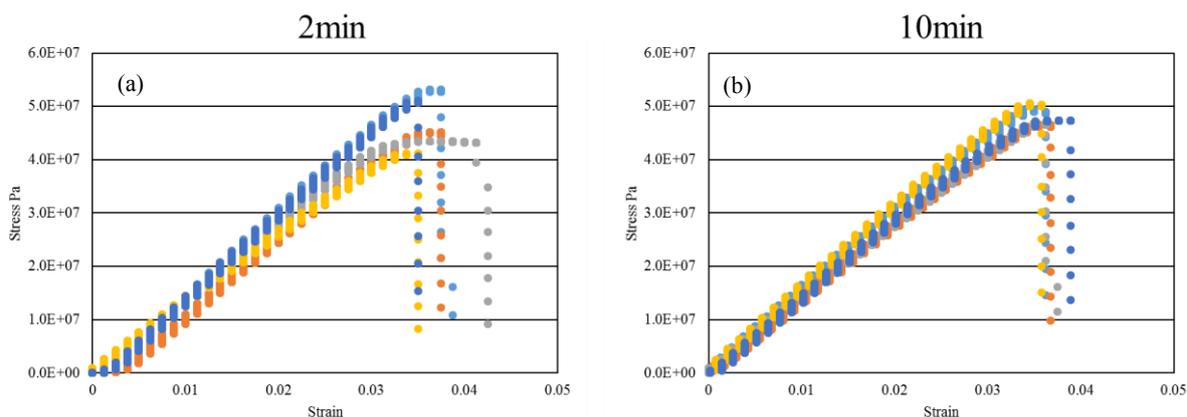


図 4-56 230°C でプレス成形されたバージン PS 薄膜の応力-ひずみ曲線
(a): 2min プレス品、(b): 10min プレス品

図 4-56 は 230°C、40MPa、2min でプレス成形した薄膜と、230°C、40MPa、10min でプレス成形した薄膜の引張特性を比較したものである。図から、2min プレス品と 10min プレス品とではほとんど差がないことが分かる。即ち、ほぼこの温度およびこの時間領域で、平衡状態に達したと推察できる。

図 4-57 は 230 °C プレス成形品の WAXD の成形時間依存性を示したものである。図からプレス成形時間が変化しても、回折プロファイルはほとんど不変であることが分かる。このことから、230 °C プレスにおいては、構造がほぼ安定した平衡状態に達しているものと考えられることができる。

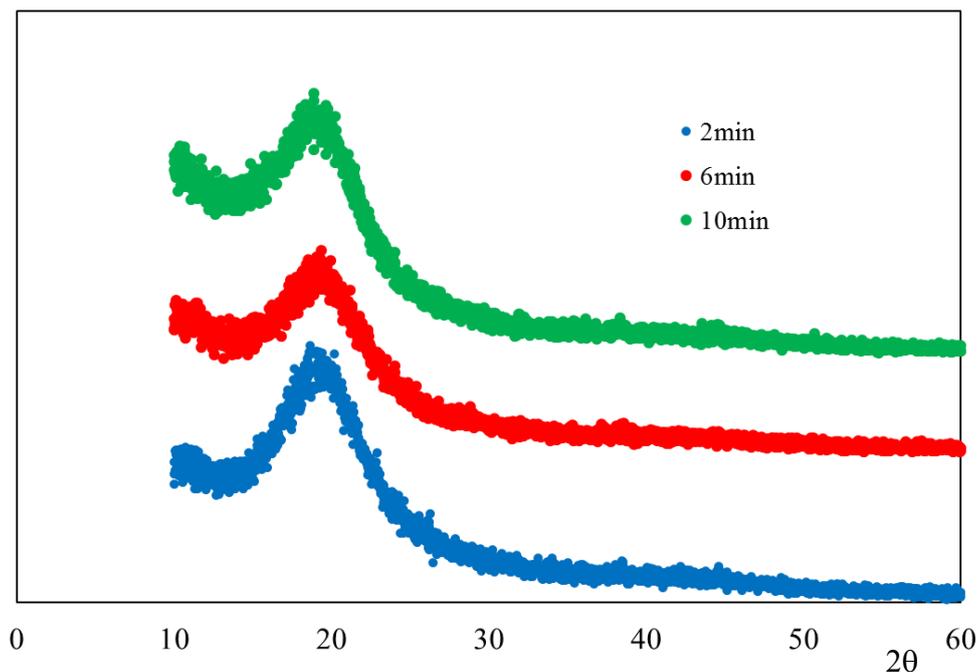


図 4-57 230 °C でプレス成形されたバージン PS 薄膜の WAXD プロファイルの成形時間依存性

図 4-58 は各種引張特性の成形温度および時間依存性をまとめたものである。全体的に 230 °C でプレス成形したものの方がすべての特性値が高いことが分かる。またその依存性がほぼ平行であることから、同じようなメカニズムで形成されていることが示唆される。また特に 230 °C、10min プレス成形品の特性が良いことが示されている。

これらの結果から、成形履歴の影響が少ないと考えられている無定形プラスチックに関しても、その履歴は最長緩和時間よりも長いオーダーで残存している可能性が示唆された。特に、バージン品においても熔融プレス時間の長さやあるいは温度で、その力学特性が大きく変化することは、非常に意外な知見であると考えられる。

従来の考えでは、バージンプラスチックは成形履歴のないものと考えられがちであったが、その生産プロセスを考えてみると、重合時パウダー状態であったものを混練機あるいはペレタイザーにかけ、加熱熔融・せん断プロセスを経て、ペレットという形にして我々の手元に来ている。従って、既に成形履歴を受けたものとしての認識が重要であると考えられることができる。

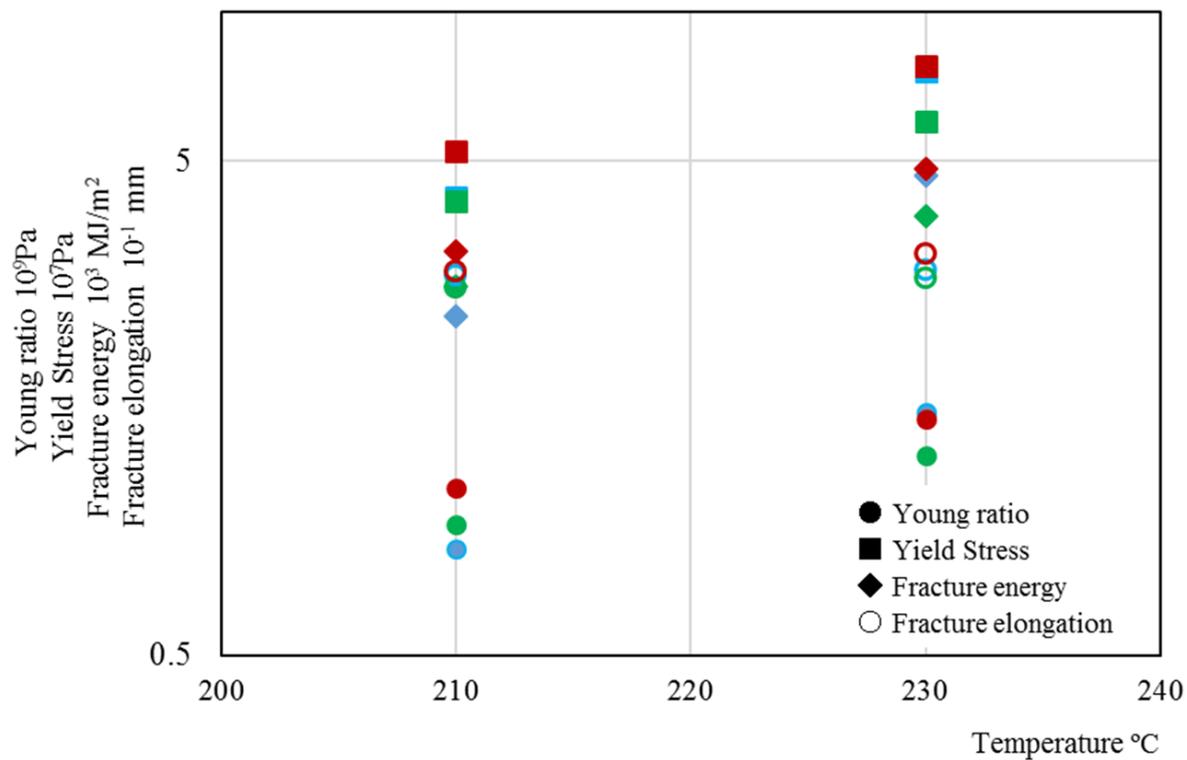


図 4-58 PS 薄膜の各種引張特性の成形温度、時間依存性
 緑：2min、青：6min、赤：10min プレス品

4) 無定形高分子まとめ

本節研究において我々は、無定形高分子である TOPAS の射出成形に伴う副生物からのリサイクル品および市場回収リサイクル PS に対し、その熔融粘弾性的性質およびプレス成形して作成した薄膜の引張特性の評価を、バージン品と比較した。熔融粘弾性的の評価からは、副生物の粘弾性的挙動は成形した金型に大きく依存し、金型が異なれば分子量が大きく低下することを見出した。この結果は、製品物性にも影響すると考えられる。特に CAE など製品設計をする場合、ゲートに入る前の段階で分子量が大きく低下すると熔融粘度も大幅に低下するために、計算値自体が実情を反映していない可能性がある。今後はこのことにも配慮した金型設計が必要であると考えられる。一方回収されたリサイクル樹脂をペレタイズする工程では、分子量低下などの影響はほとんどないことを確認した。これら無定形高分子の引張試験の結果からは、リサイクル品が成形履歴などにより分子量が低下しているにもかかわらず、バージン品よりも良い物性値を示すことが明らかとなった。通常分子鎖配向などの成形履歴は、熔融状態で最長緩和時間以上保持することで、大部分が緩和すると考えられている。しかしながらこれらの結果は、無定形高分子においては最長緩和時間より十分に長い時間熔融状態に保持しても、成形履歴が残留している可能性を示唆している。

またバージン品においても、プレス時間・温度で大きく力学特性が変化することが見出された。これは従来のバージン品は成形履歴がないものという認識を改めなければならないことを意味している。

本節研究の結果は、無定形高分子でも成形履歴の消失には最長緩和時間以上の十分な時間が必要であること、また再処理プロセス内容を検討することで物性改良が可能であることを示唆するものであり、今後の応用展開により、プラスチックリサイクルの進展に寄与するものと考えられる。

(6) 全体総括

本研究の結果、新たに得られた知見を以下に示す。

1) 化学劣化

一般市場回収廃棄プラスチックに留まらず工場内廃棄品に関しても、これらからリサイクルされたプラスチックは、再生不可能な化学劣化を起こしているために、力学的な物性値が低下しているとされてきた。

しかしながら我々は、GPC による分析により、化学劣化で想定されているような分子量低下はないことを明らかとした。

これまでのリサイクルプラスチックに関する常識では、一般市場から回収された廃棄プラスチックに留まらず工場内で副生物として発生した廃棄品に関しても、これらからリサイクルされたプラスチックは、熱や紫外線などの影響により高分子鎖の破断や余計な置換基の導入などによる化学劣化をしているために、力学的な特性が著しく低下していると考えられてきた。この様に定義される化学劣化は再生することが不可能であり、その結果としてリサイクルプラスチックの力学特性は再生が不可能であり、またそのような検討はする価値もないものとして位置付けられてきた。このような社会情勢の基で、リサイクルプラスチックを高付加価値化し、さらに使用用途拡大を目指すことは無駄なこととされており、大学・研究機関も敢えて手を出すことはなく、結果的にプラスチックのマテリアルリサイクルは、10 年以上全く進展しなかったと言っても過言ではない状況であった。

しかしながら一方で、プラスチックゴミは生分解性がないために、環境中に長く残存することが問題視されてきた。そしてこれまでこの感覚的かつ相矛盾する使い分けが、特に指摘されることもなく、対応策が議論されてきたと考えられる。

一方本研究を遂行するにあたり、我々は東ソー分析センターと包括的な業務委託を行い、東ソー分析センターが保有する高温 GPC (HLC- 8121GPC/HT) を用い、種々のリサイクルプラスチックの分子量評価を実施した。図 4-59 はその一例である (図中の数字は重量平均分子量)。バージン品の分子量が 30 万程度であることを考えると、この結果は市場回収容リ樹脂の分子量低下は全く問題ないレベルであることを示している。

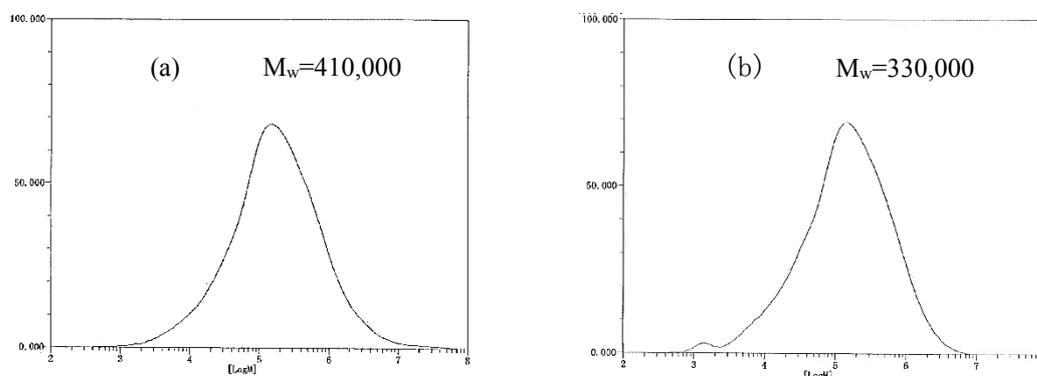


図 4-59 高温 GPC 結果

(a):ポリプロピレン選別容リ樹脂、(b):非分別容リ樹脂 M_w は重量平均分子量

2) 物理劣化と物理再生

従来リサイクルプラスチックは、再生不可能な化学劣化をしているために、それらの示す低い力学的な物性値は、再生不可能というのが一般常識であった。従って、特に成形手段あるいは条件を検討するという試みもなされてこなかった。

これに対し我々は、物性低下の主原因は化学劣化でなく、適切な再処理によりバージン品レベルまで再生可能な物理劣化であることを明らかとした。

先の1)での結果により、リサイクルプラスチックは分子量低下がなく、化学劣化を起こしていないことが明らかとなった。しかしこれまではそのような視点での検討が全くなされてこなかったために、リサイクルプラスチックが示す低い力学特性値は、再生が不可能という固定概念が定着していた。

しかしながら高分子物理的にはこの概念は成立しないものである。我々はこの観点から成形方法あるいは条件により、リサイクルプラスチックの物性値がどのように変化するかを基礎的な検討を実施した。図4-60は工場内リサイクルポリプロピレン (Pre-consumer Polypropylene:Pre-RPP) を種々の条件でプレス成形した場合の引張特性である。図中用語は順に、プレス成形温度、時間、冷却方法であり、Slow-coolは室温徐冷、Quenchは急冷を意味する。図から、リサイクルプラスチックの力学特性は成形方法に大きく依存していることが明らかであり、またバージン品並みに物理再生が可能であることが示されている。即ち、リサイクルプラスチックは、再生不可能な化学劣化ではなく、再生可能な物理劣化をしていることが明らかとなった。

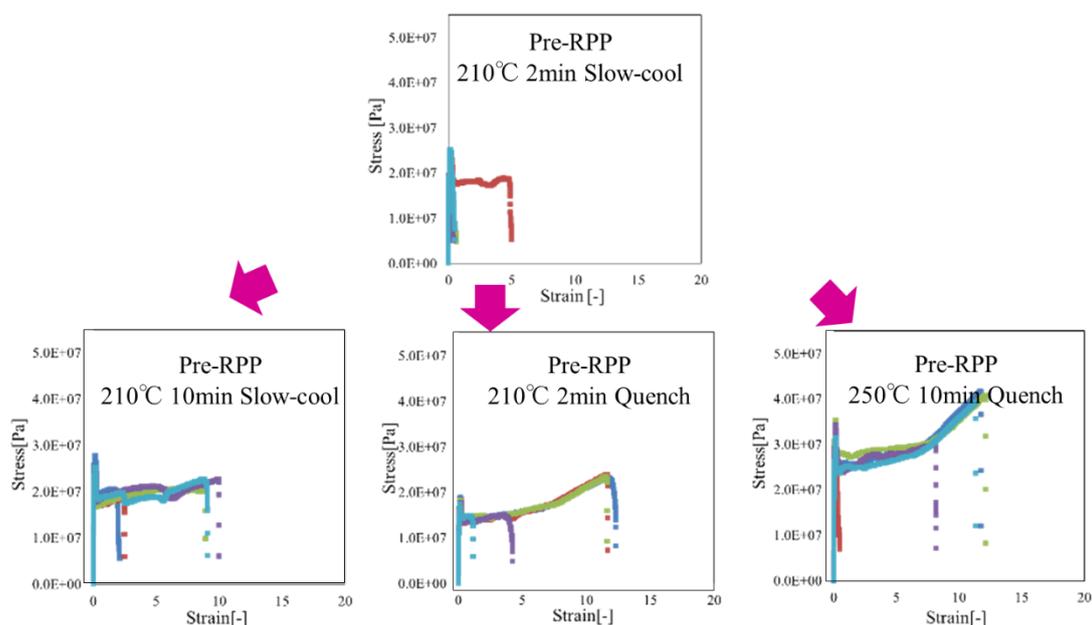


図 4-60 工場内リサイクルポリプロピレンの引張挙動の成形条件依存性

(図中用語は文章中に記載)

3) 樹脂選別効果とコンタミネーション

市場回収された容器包装リサイクル(容リ)プラスチックは、異種高分子あるいは無機異物が混入しており、これが物性低下の原因とされてきた。

我々は、このようなコンタミネーションが物性低下の一次的な要因ではないこと、さらに現行レベルでの樹脂選別により、ほぼバージン樹脂並みに物性が再生できることを明らかとした。

図 4-61 は市場で販売されているポリプロピレン成分選別容リプラスチックの外観である。DSC での評価結果から、このペレットにはわずかに PE が残留していることが示されている。また図からもわかるように無機異物も残留しており、灰褐色を呈しているのが分かる。従来はこのようなコンタミネーションが破断の起点となりうるという観点から、力学特性が低下する一次的な要因とされてきた。



図 4-61 ポリプロピレン選別
容器包装リサイクルプラスチックペレット

一方我々は、成分未分別あるいは成分分別処理を行った容リプラスチックを用い、プレス成形条件の力学特性に対する影響に関する研究を実施した。図 4-62 はその一例であり、図 4-61 に示したペレットの引張特性の成形条件依存性を表したものである。図から明らかなように、成形条件を選択することで力学特性が著しく改善していることが分かる。さらに特記すべきことは、この力学特性が改善した引張特性のプロファイルがバージン品とほぼ同等であることであり、コンタミネーションの影響は見られないことが分かる。

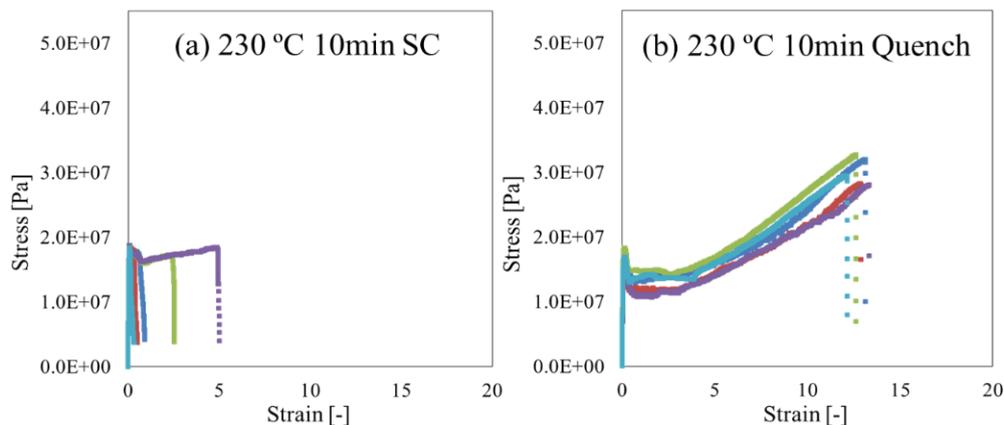


図 4-62 引張試験結果 (1 試料当たり 5 試験を実施) (a):通常成形、(b):最適成形条件
図中数字などは成形温度、時間、冷却条件を表す (SC:徐冷、Quench:急冷)

即ち、コンタミネーションがあるリサイクルプラスチックに関しても、成形条件を最適化することで力学特性は大きく向上すること、また現状レベルの成分選別でも、ほぼバージン並みに物性再生が可能であることが明らかとなった。

この結果は、成分分別処理およびマテリアルリサイクルの推進に大きく寄与するものと考えられる。

4) 射出成形に及ぼすペレタイズ効果

マテリアルリサイクルの推進には、多種多様な成形法に適用可能なリサイクルプラスチックペレットの作成法の確立が不可欠である。

我々は射出成形品特性のペレタイズプロセス依存性を検討した結果、成形品特性はペレタイズプロセスに大きく依存し、最適化により製品物性が向上する可能性を見出した。

前項までの研究成果は、成形条件を最適化することにより、リサイクルプラスチックは飛躍的に力学特性を向上することができることを示している。しかしながらこの手法を直截的に適用できるのはプレス成形か、ごく薄膜のフィルム押出成形であり、プラスチック成形の大半を示す射出成形には適用が困難である。マテリアルリサイクルを推進するためには、多種多様な成形法に適用可能なリサイクルプラスチックのペレットを作成できるようになることが不可欠である。これが可能になれば、その波及効果は計り知れない。

本研究では、その可能性を検討するために、株式会社エコフィールから提供を受けた未選別容リペレットを用い、表 4-9 に示すような種々の条件で再ペレット化を行い、これを射出成形することで得られた成形品の力学特性の評価を行った。図 4-63 はペレタイズ条件を種々変えて作成したペレットを用い、射出成形で引張試験およびアイゾット衝撃強さの試験片を作成し、その特性を評価した結果である。図より、これら物性がペレタイズ条件に大きく依存することが分かる。特に造粒温度が高く、スクリー回転数が低いサンプル No.13~16 は物性が安定して高いことが分かる。またこの条件はこれまで成形条件最適化で見出されたものと矛盾しない。

この結果はリサイクルプラスチックのペレタイズ条件を最適化することで、多種多様な成形においても特性の高い成形品を生産できることを示している。

表 4-9 未選別品の再ペレタイズ条件

試料番号	造粒温度 (°C)	スクリー回転数 (rpm)	引取り回転数 (rpm)	水温 (°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

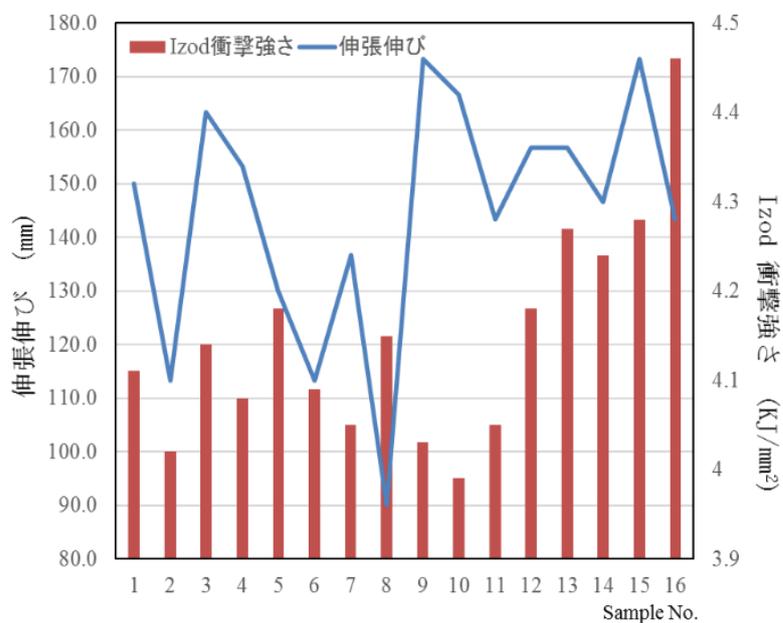


図 4-63 射出成形試験片の伸張伸びおよびアイゾット衝撃強さの再ペレタイズ条件依存性

5) 樹脂溜まりのあるペレタイザー効果

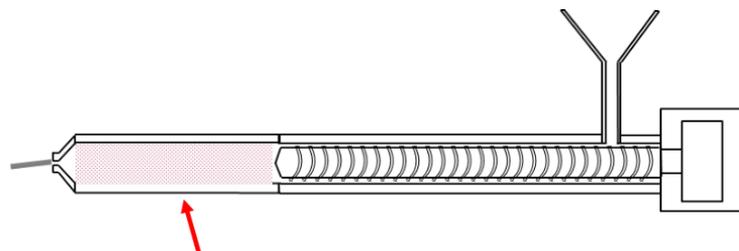
前項で、リサイクルプラスチックの成形品物性が、ペレットの作成条件に大きく依存し、最適化により射出成形品物性が向上することを見出した。

我々はさらに、ペレタイズを行う押出機の機械的構成要素に工夫を行い、熔融樹脂吐出口直前に、新たに熔融樹脂溜まりの設置の検討を行い、良好な結果を得た。この成果は、装置要素により、物性向上が達成できることを示している。

前項の結果により、リサイクルプラスチックを用いて射出成形を行った製品の物性は、そのペレタイズ条件に大きく依存し、最適なものを選択することにより大きく向上できることが見出された。またその成形条件はペレタイズ時のせん断速度がより遅いものの方が有利であることが示唆される結果であった。

そこで我々は、熔融樹脂の吐出口直前に熔融した樹脂を一時滞留させる熔融樹脂溜まりを設置した混練機を新たに設計し、これを用いてのペレタイズ実験および射出成形実験を行った。図 4-64 にはその概念図を示す。

図 4-65 は株式会社エコフィールから提供を受けた PP 選別容器包リサイクルプラスチックを用い、種々の条件で再ペレタイズを行ったペレットを用いて射出成形された試験片の引張伸びを示したものである。横軸の数字は、熔融樹脂温度 (°C)、混練スクリーパー回転数 (rpm)、引取速度 (rpm) を表す。また緑線は原料ペレット、青線は樹脂溜まり無しで作成したペレット、エンジ色の線は樹脂溜まり有りで作成したペレットでの結果を示す。図から熔融樹脂溜まりがある混練機で作成されたペレットを用いて射出成形した試験片の物性が安定し、かつ良好であることが分かる。この結果は、今回新たに設置した熔融樹脂溜まりの影響が良好であること、さらにこのような要素施術が今後重要であることを示している。



溶融樹脂溜まりを設けたペレタイザー

図 4-64 溶融樹脂溜まりを設置したペレタイザーの設計概念図

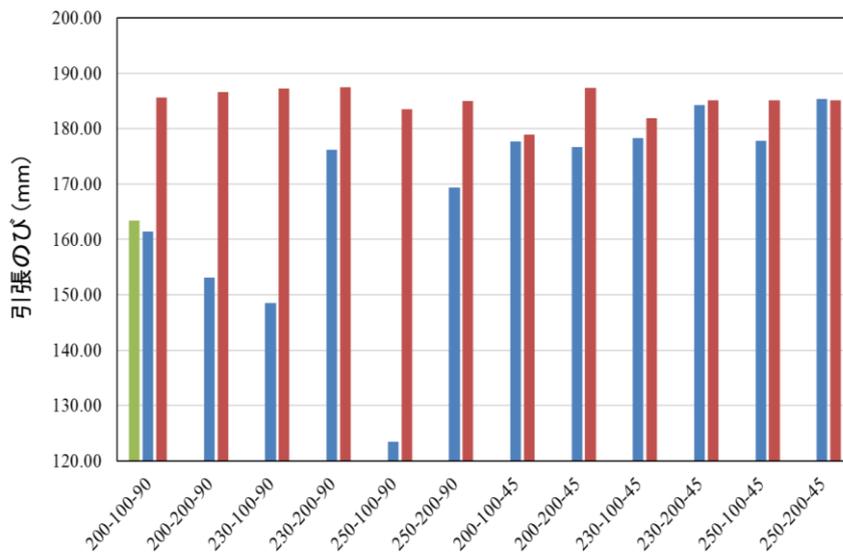


図 4-65 PP 選別廃棄容器包装リサイクルプラスチックを用いた、射出成形試験片の引張伸びの各種ペレタイズ条件および溶融樹脂溜まり有無依存性

6) 本研究の波及効果

我々の研究により、リサイクルプラスチックの物性に関するこれまでの一般常識を打破することができたと考えられる。

今後は企業や大学・研究機関との協力により、マテリアルリサイクルを推進するための新たな取り組みを加速することが重要と考えられる。

図 4-66 は我々の研究成果をまとめたものである。廃棄プラスチックのマテリアルリサイクルは、再生が不可能という従来の定説により展開が見出せず、研究対象から排除され、また産業としても未成熟のままであったと考えることができる。

しかし高分子の基礎物性からの視点で再考を行った我々の本研究の成果により、これまで一般的に抱かれていた、リサイクルプラスチックの物性低下に関する化学劣化という概念や、コンタミネーションという因子が、重要な因子ではないことが明らかとなった。さらに物理劣化という高分子物理に基づいた現象が生じていること、またそれにより物性が物理再生できることを示すことができた。

また実際の容リプラスチックを用いた研究では、射出成形した製品の物性にペレタイズ条件が大きく影響すること、さらにそれに基づいて新たに樹脂溜まりという全く新規な装置要素を創出し、その有効性も明らかにすることができた。

これらの結果は既存概念を打破するものであり、適切な回収法と適切な再生処理法を適用することにより、廃棄プラスチックは第 2 の資源となりうることを示しているものである。今後、図 4-66 に示すように、これら結果に基づき、企業や大学・研究機関との協力により、マテリアルリサイクルを推進するための新たな取り組みを加速することが重要である。

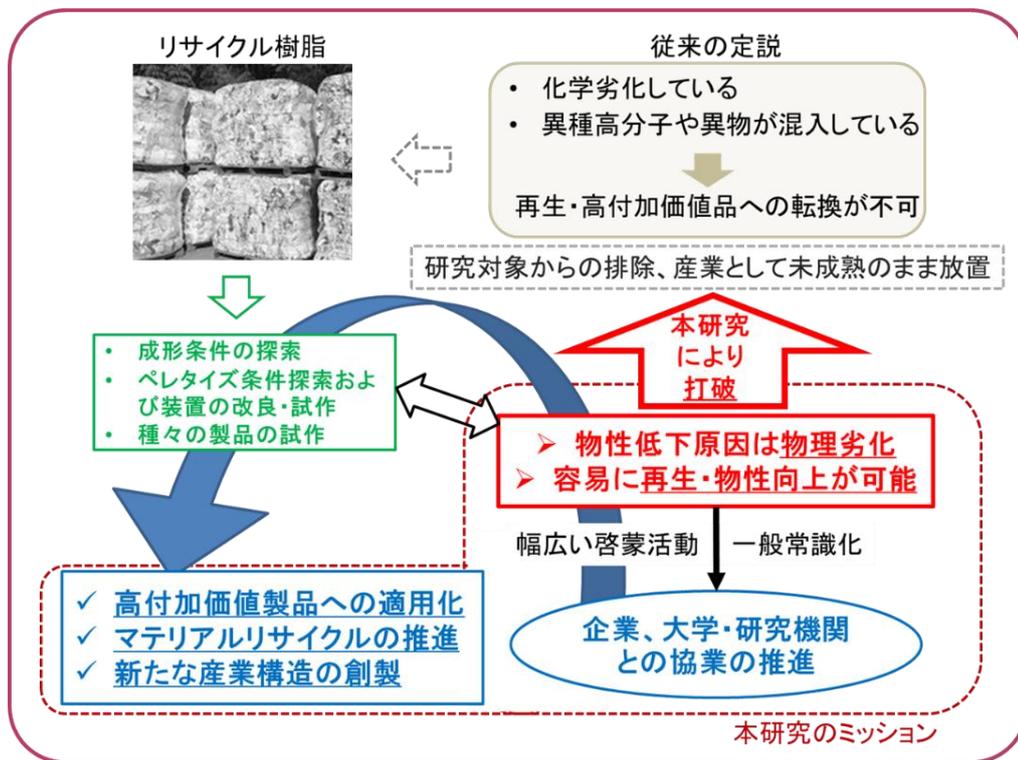


図 4-66 本研究の目的と、それによる波及効果

7) 社会システムの構築に関する考察

プラスチックのマテリアルリサイクルを推進するためには、学問・技術的な側面だけではなく、その目的に適した、また無理のない社会システムの構築が必要である。特に分別収集は重要であり、我々の研究成果はその動機付けに活用できると考えられる。

図 4-67 は、マテリアルリサイクルに関わる 4 要素である、①分別に関わる技術・社会システム、②物理劣化メカニズムに関する基礎研究、③リサイクルプラスチックの成形に関わる技術、④品質の良いペレット作成にかかわる技術、を示したものである。①にはイギリスで実施されている PRISM という国家プロジェクトの例を示している。このプロジェクトはプラスチックの種類ごとに異なる蛍光色素を添加することで、効率的かつ精度高い分別を行おうとするもので、£772,000（約 1 億円）のファンドで実施されているものである。また当該プロジェクト参画者の国際会議での講演では、さらに色彩別分別も計画されているということであった。この事実は、高度な分別がリサイクルプラスチックの高付加価値化につながるという認識が、国際的になされているということの意味している。

一方我々の研究は、②～④の技術面に関し、新たな発見と要素技術の提案を行うことができている。

本来これらの 4 要素は同時並行的に展開すべきものであると考えられるが、①の分別・収集に関わる要素は一般消費者の意識に関わる社会システムの構築が重要な要素を占めている。

分別・収集に関わる消費者個人々の意識を高めるためには、まずそのような行動が環境保全・循環型社会の構築に大きくつながるといふ実績を実証することが不可欠である。このようなことが達成できた成功事例としては、アルミ缶や、牛乳パック、そしてペットボトルなどがあげることができる。

本研究での我々の結果は、リサイクルされたプラスチックは適切な選別を行い、適切な成形を行うことで、有効かつ高付加価値・高品質に適用できることの実証に活用できると考えられる。またこのような取り組みをさらに推進することで、自発的な分別・回収が行われるような社会システムを醸成することが重要であり、今後この目的に合致した施策を実施することが必要と考えられる。

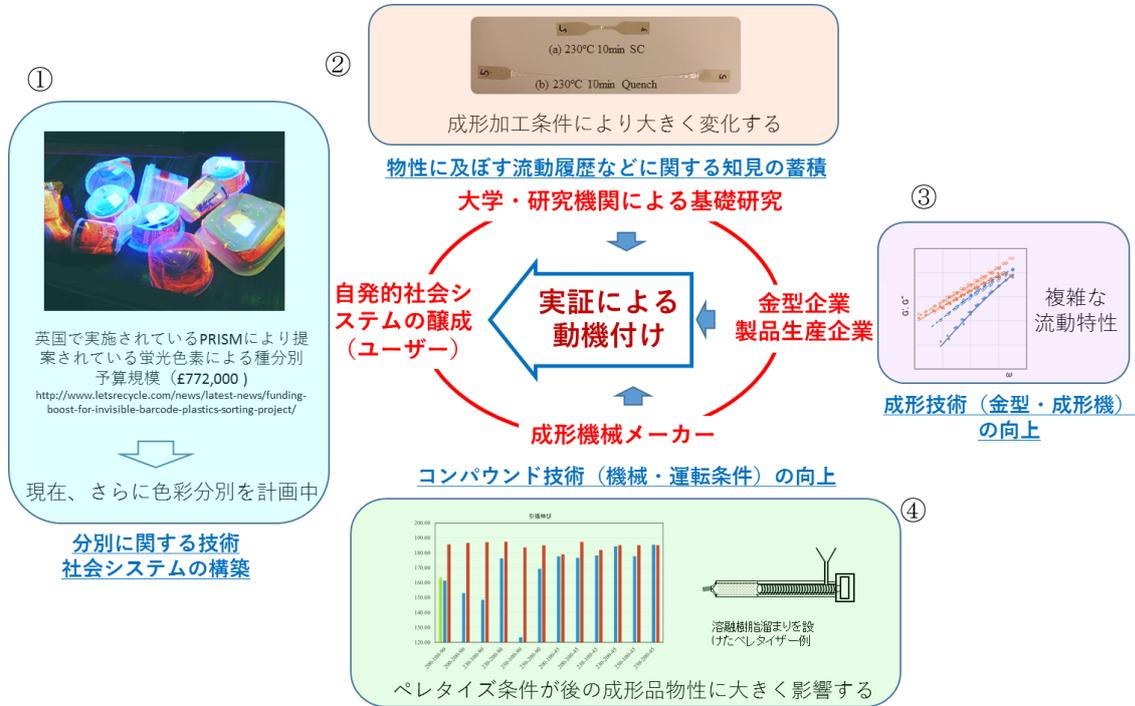


図 4-67 マテリアルリサイクル推進のためのフロー図

(7) 今後の課題

本研究は、まずこれまでのプラスチックマテリアルリサイクルに関する常識の打破を目指すために、実証的な研究に重点をおいて実施してきた。その結果、リサイクルプラスチックの物性が低下している原因が化学劣化や異物などのコンタミネーションが原因ではなく、成形履歴などにより内部構造が変化したことによる物理劣化であること、成形法を最適化することで成分選別を行ったものはほぼバージン並みに、行っていないものでもほぼ成分混合割合程度に物理再生すること、ペレタイズ条件を最適化してペレットを作成することで、射出成形においても物性を大きく向上できることなどを明らかにしてきた。特に樹脂溜まりという新たな装置要素の提案は、マテリアルリサイクルに装置面での考察が効果的であるという新たな視点を見出したものと考えられる。また併せて、成形方法の最適化にも課題があることを指摘することができた。また基礎的な研究として、シンクロトロンを用いた結晶構造解析を行い、ラメラ間の長周期が短い構造を持つものの力学特性が良好であることを明らかとした。また UV 劣化試験を理論的に解析することにより、耐久性が初期タイモレキュール数により規定できることなどを明らかとしてきた。

これらの結果は、物理劣化が成形履歴あるいは熱履歴によるタイモレキュール数の減少と考えられることを示唆している。

一方無定形高分子での検討では、バージンペレットにおいても成形履歴の影響を考慮しなくてはならないこと、さらに熱履歴により物性が変化する可能性を見出している。

これらの実績を踏まえ、以下に今後実施することが望ましい、基礎的な研究と実証的な研究についての考察を述べる。

1) 基礎的な研究

上述のように、実証研究とともに基礎研究も実施してきたが、まだ物理劣化の発生メカニズムに関する基礎的な考察は不十分である。従って今後は、基礎的な研究では、

- ①定量的な物理劣化発現メカニズムの検証
- ②高分子の経時的・熱的劣化・疲労メカニズムの解明
- ③高分子の基礎物理現象と物理劣化・物理再生との関係

を研究することが求められる。

特に①定量的な物理劣化発現メカニズムの検証に関しては、どの程度の変形履歴が物理劣化をもたらすのか、そしてその時の内部構造はどのようなものか、に関する検討が求められる。

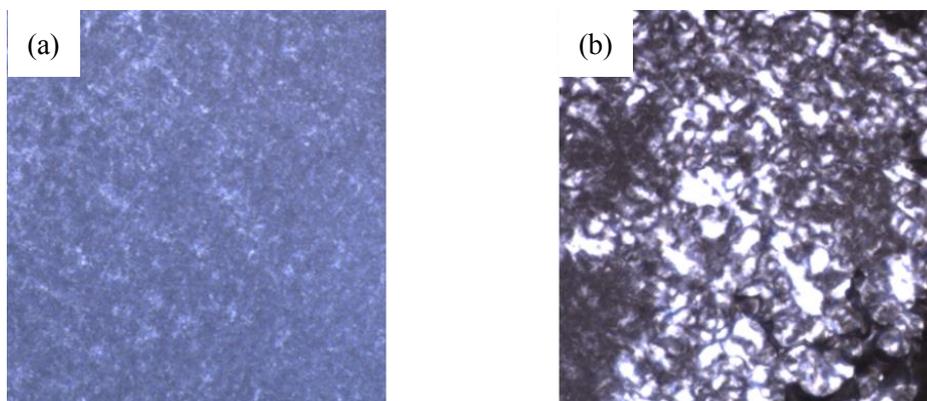


図 4-68 溶融せん断変形前後での偏光顕微鏡写真
(a):せん断変形前、(b):せん断変形後

図 4-68 は試験的にバージン PP にせん断変形を与え、偏光顕微鏡観察によりその内部構造変化を与える前と対比した例である。図から明らかなように結晶構造が大きく変化していることが分かる。

今後はこのような内部構造変化が生じた試料の力学特性がバージン品と比較してどのように変化しているかに関する定量的な解析を行うこと、またシンクロトロンなどから長周期などを導き出し、さらに詳細な関係を解析することが必要である。

また②高分子の経時的・熱的劣化・疲労メカニズムの解明では、経時的・熱的履歴による内部構造変化と力学特性との関係を明らかにすることが求められる。

図 4-69 は結晶性高分子のガラス転移温度・融点と結晶化速度の関係を表したものである。結晶化力は融点より低い温度になるほど高くなる。しかしながら温度が下がると高分子の運動性が落ちるために、結晶化速度自体は低下する。一方高分子の運動性はガラス転移温度より温度が高くなることで増加する。しかし融点付近になると結晶が融解するために、結晶化が阻害される。このような関係が成り立つために、結晶化速度の最大値は図中赤の曲線で示したように、融点とガラス転移温度の中間の温度域となる。PP の場合、融点がおおよそ 160°C であり、ガラス転移温度が -20°C であるために、この理論的な考察に従えば、PP の最大の結晶化速度が得られる温度は約 70°C となる。従って、 70°C 付近に PP を保持することで、内部構造が大きく変化し、その結果として力学的な特性も変化する可能性があると考えられる。

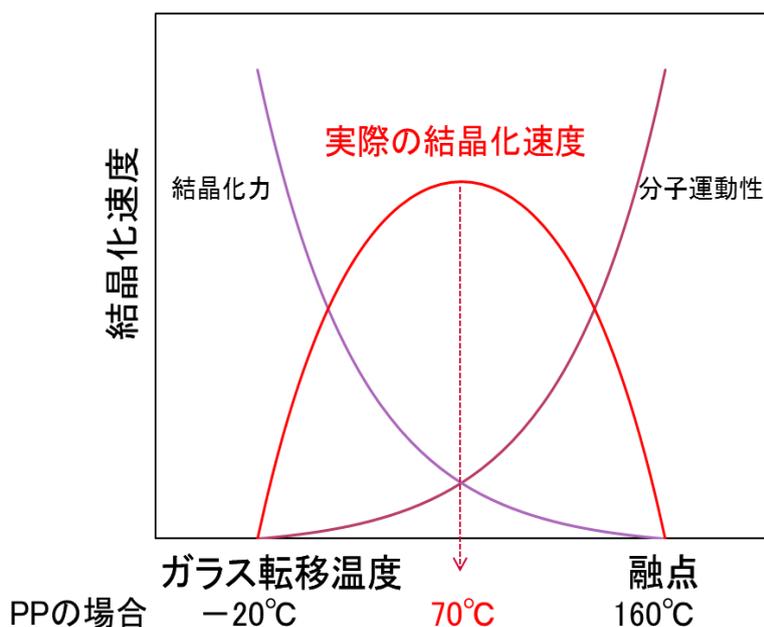


図 4-69 結晶化速度に関する理論的考察

また図 4-70 は PE に関して放射線を照射しながら、 50°C で 500 時間保持した後の内部構造の TEM 写真である。図から内部に大きな Void が生じていることが分かる。即ち常温に保持している間にも高分子鎖の結晶化は進行しており、その結果として内部構造にナノレベルあるいはマイクロレベルの Void が形成されている可能性を示唆するものである。

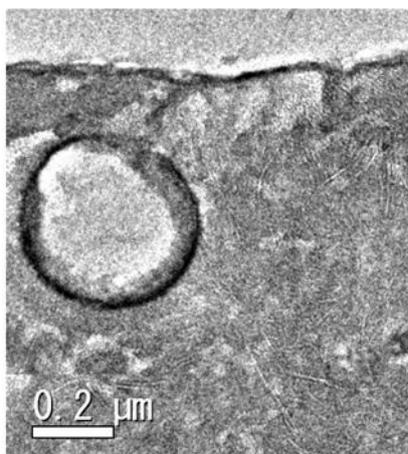


Figure 2. TEM image of degraded PE/EVA on condition of 1,000 Gy/h x 500 hrs.

図 4-70 PE の劣化加速試験で得られた内部構造変化
2009 年エラストマー討論会予稿より引用

このような理論あるいは実験事実を踏まえ、今後は種々のプラスチックに対して、実使用温度で長時間保持することによる内部構造および力学的特性の変化の検証や、またその関係の解析などの研究を行うことが求められる。

またタイモレキュール数あるいはそのものの直接的な評価法に関する検討も行う必要があると考えられる。

2) 実証的な研究

今回我々は、ペレタイズ条件の射出成形に及ぼす影響を検討し、ペレタイズ条件が射出成形品の物性に大きな影響を与えることを実証することができた。さらに樹脂溜まりという新しい装置要素の提案を行うことができた。しかしながら、実施例が不足しており、さらに樹脂溜まりの仕様はまだ未確立である。

従って、マテリアルリサイクルのプロセスへの適用を想定した、速やかな実用化を目指した実証的な研究としては、

- ①最適ペレタイズ条件の検討
- ②射出成形条件あるいは金型の及ぼす影響の評価
- ③リサイクル企業を初めとする産業界へのフィードバック

などの遂行が求められる。

特に①最適ペレタイズ条件の検討においては、本研究で見出された樹脂溜まりの効果に関して、その最適値の洗い出しが必要である。この研究を実施するためには装置メーカーの協力が必要であり、今後この方面での共同研究を推進する必要がある。

またペレタイズ前後、樹脂溜まりの有無、そして射出成形後の内部構造の定量的な評価を行うことも求められる。

この実証的研究には、リサイクルプラスチックメーカー、プラスチックの化工機メーカー、プラスチックの製品成形メーカーの協力が不可欠である。今後これら各種メーカーを網羅的にネットワーク化した研究体制の構築が望まれる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

廃棄プラスチックに関しては、化学劣化しているために分子量が使用に耐えない程度に低下している、異種高分子が混在している、無機異物が混入している、またそれらの要因が相まって普通の条件で再成形したものは物性値が著しく低下している、などの諸因子が積み重なり、大学・研究機関が研究対象としては来なかったという経緯がある。しかもこれら因子のほとんどが感覚的な思い込みであることを実証するような取り組みもなされてこなかった。

このような社会情勢に対し、我々は廃棄プラスチックの物性低下原因に対して、高分子の基礎物性的観点から、解明を試みた。その成果は、

- ①廃棄プラスチックの分子量はほとんど低下しておらず、物性が低下している主要因とはなりえない
- ②物性低下の原因は、成形時の成形履歴などにより内部構造が変化した、物理劣化である
- ③成形条件を最適化することで、単一品ではほぼバージン並みに、混合物ではその混合比に応じた物性に再生できる
- ④無機異物は、性能低下にほとんど影響しない
- ⑤ペレタイズ条件あるいは混練機の装置要素を最適化することで、多くのマテリアルリサイクル成形品の物性を向上することができる

など、これまでの常識を覆すものであった。またこの物理劣化の原因としては、成形時あるいは再ペレタイズ時の履歴により、プラスチックの高分子内部構造が、応力が伝達しにくい構造となっていること、すなわち結晶間を結ぶタイ分子数が極端に減少しているためであることを、理論およびシンクロトロンを用いた研究から明らかとした。

本研究は、感覚的、思い込みにより研究対象から除外するのではなく、基礎的に物性発現因子を解析することで、これまで培われてきた高分子物性の知見が、廃棄プラスチックの高度なマテリアルリサイクルに有効に活用することが可能であることを、明らかにしてきたという視点からも意義深いものである。さらに、新たに高分子の物理劣化という研究分野を開拓しただけでなく、成形プロセスと高分子成形品との物性の関係に関しても、混練機や成形機の仕様の段階から研究しなくてはならない大きな課題があることを提示したものと捉えることができる。これに関しては、新たな産業創生にもつながる可能性があると考えられる。

またこれらの成果は多くの新聞・雑誌にも取り上げられたこともあり、新たなマテリアルリサイクルの手法として社会的認知度が上がり、企業のみならず多くの大学・研究機関からも注目を集めるようになってきている。今後多くの企業・研究期間で類似の取り組みが行われ、相互に進展することで、より高度なリサイクル手法が効率的に開発されるようになると考えられる。その糸口を構築したという意味で、本研究は科学的意義が極めて高いと考えることができる。

(2) 環境政策への貢献

上述したようにこれまでの廃棄プラスチックのマテリアルリサイクルを取り巻く現状の社会情勢は、

- ①大学・研究機関が研究・開発対象から排除している
- ②それ等も相まって中小のリサイクル業者が経験と勘、そして自助努力でマーケットの構築に邁進している
- ③性能を重視した高付加価値品の創製ではなく、現状維持かつ安価な用途に留まっているという状況にあると考えられる。

そのため、用途的には擬木や車止めなど、本来樹脂が保有している靱性などの特性が十分に発揮されていない、付加価値の低いレベルに利用されているにもかかわらず、需要を満たす廃棄プラスチックを収集することが困難であるという、市場が閉塞した一種硬直した状況にある。この様に低レベルでの需要がある程度あるために、高度な再生法の検討や適用製品範囲の拡張などの取り組みの意義に対する疑問や不必要論・悲観論も強く存在している。他方、回収が十分に実施されず焼却処理されている使用済み樹脂が 7 割近く存在しているが、マテリアルリサイクルによる高度かつ高付加価値な再生は不可能であるという常識に縛られていることにより、これらにマテリアルリサイクルを適用しようとする機運も盛り上がっていない状況である。

このように、これまでの廃棄プラスチックに対する一般的な認識は、分別処理を実施しても高度な資源循環は不可能である、というものであったため、取り扱いがぞんざいであり、そのために色調も含めてさらに低付加価値品となっていたと考えられる。しかしながら我々の研究成果は、このようなこれまで何ら物理的な考察なく、思い込み・見目で構築されてきた一般社会通念と大きく異なるものであり、適切な回収法と適切な再生処理法を適用することにより、廃棄プラスチックは再資源化が十分に可能であり、複数回の資源循環を行うことができることを示しているものである。我々のこの成果が一般化すれば、上記のような認識も大きく変えることが可能であり、結実性のあるリサイクルプラスチックのマテリアルリサイクルが可能な社会システムへの変革を導き出すことができると考えられる。

さらに我々の研究成果は、リサイクルプラスチックの再生のための新たな加工プロセスの開発指針に関する示唆情報も含んでいる。これらは、新たなペレタイザーや成形機の開発につながる物であり、新たな産業創生の目も含んでいると考えられる。

以上のように、本研究成果は、産官学を網羅した、本格的な 3R の実現のための施策に大きく寄与するものであると考えられる。

<行政が既に活用した成果>

平成 27 年度の環境省委託事業である「平成 27 年度低炭素型 3R 技術・システム促進事業」の「低炭素型 3R 技術・システムの社会実装に向けた素材戦略マップ検討会」の委員およびそのプラスチック分科会の座長として、当該研究成果を開示することにより、マテリアルリサイクル促進に向けた報告書作成に貢献した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

上記検討会での検討の中で、現在廃プラスチック利用量が最も多い車と同程度をすべての車種が使用した場合、容器包装リサイクルプラスチックもフルに活用しなければ、必要量が確保できないことが示されている。このことは、リサイクルプラスチックの質が向上すれば、高付加価値分野へ比較的スムーズに展開でき、マテリアルリサイクルプラスチック利用の転換に大きく寄与することができることを示している。我々の研究成果は、廃プラスチックの物性低下原因は成形履歴などによる物理劣化であり、選別により純度を高め、かつ成形条件の最適化によりバージン並みの物性再生が可能であることを明らかにしている。さらに、ペレタイズ条件の選択で射出成形品の物性も大きく向上できることを見出している。この成果を有効に活用することにより、これまで焼却・埋め立てなどの廃棄処理に回されていたプラスチックを、積極的にマテリアルリサイクルに適用しようとする検討が行われるようになる。またそれに基づいた目標設定も可能となり、環境行政の推進に大きく寄与するものと考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

1) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, Proceedings of PPS-30, AIP Conf. Proc. 1664, 150011-1 - 150011-4 (2015)

"Thermal Process Dependence of Mechanical Properties and Inner Structure of Pre-consumer Recycled Polypropylene"

2) 小田直士、関口博史、中野涼子、八尾滋、日本レオロジー学会誌、44(1), 47-53 (2016)

「リサイクル無定形高分子の力学的性質の成形履歴依存性」

3) 高取永一、八尾滋、志村尚俊、日本レオロジー学会誌、44(1), 55-60 (2016)

「再生ポリプロピレン製品の UV 劣化特性と分子量」

4) N. ODA, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, Reoroji Gakkaishi, 45(2), 101-105 (2017)

“Development of an internal structure by amorphous polymer in the melt state”

5) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、高分子論文集 受理済み

「バージン樹脂およびプレコンシューマリサイクル樹脂ブレンド系における射出成形品の入口部位・終端部位の結晶構造および力学特性」

6) N. TAKENAKA, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, E. TAKATORI, S. YAO, Reoroji Gakkaishi accepted

“Creation of advanced recycle process to waste container and packaging plastic - Polypropylene sorted recycle plastic case -“

<その他誌上発表（査読なし）>

7) 富永亜矢、八尾滋、コンバーテック、第 43 巻第 10 号（通巻 511 号）60-64 (2015)

「廃棄容器包装樹脂の高付加価値化再生技術」

8) 富永亜矢、八尾滋、プラスチック、第 66 巻第 11 号（通巻 59 号）1-5 (2015)

「廃棄プラスチックの新規高度再生方法」

9) 富永亜矢、八尾滋、プラスチック・エージ、第 61 巻第 12 号（通巻 748 号）48-53 (2015)

「容器包装プラスチックの高度リサイクルプロセスの開発」

10) A. TOMINAGA, S. YAO, Converttech & e-print 6(1), January/February, 52-57 (2016)

"Novel Recycling Technology Increases the Value of Discarded Plastic Container and Packaging Resins"

11) 富永亜矢、八尾滋、九州シンクロトロン光研究センター年報 2015 14-17 (2017)

「力学特性が改善した廃棄リサイクル樹脂の結晶構造評価」

12) 富永亜矢、八尾滋、ケミカルエンジニアリング、第 62 巻第 5 号 309-315 (2017)

「廃棄容器包装樹脂の高性能ペレット作成方法」

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 小田直士、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、レオロジー学会第41回年会、(2014)
「無定形高分子の熱プロセスに対する成形履歴依存性」
- 2) 富永亜矢、小田直士、中野涼子、関口博史、八尾滋、高取永一、JACI/GSC シンポジウム、(2014)
「物理的再生に基づいた高度プラスチックリサイクルプロセス」
- 3) 小田直士、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、JACI/GSC シンポジウム、(2014)
「リサイクルアモルファスポリマーの引張特性の成形履歴が及ぼす影響」
- 4) 富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、高取永一、第63回高分子学会年次大会、(2014)
「リサイクルブレンド系射出成形品の物理的特性の成形部位依存性」
- 5) 富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、高取永一、第63回高分子学会年次大会、(2014)
「リサイクルブレンド系射出成形品の物理的特性の成形部位依存性」
- 6) 富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、高取永一、第63回高分子学会年次大会、(2014)
「熱成形プロセスがプレコンシューマリサイクルPPの力学および内部構造に与える影響」
- 7) 小田直士、木村 駿一、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、第63回高分子学会年次大会、(2014)
「ポストコンシューマポリエチレンの力学特性の熱プロセスの依存性」
- 8) 小田直士、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、第63回高分子学会年次大会、(2014)
「無定形高分子の流動履歴依存性」
- 9) 富永亜矢、木村駿一、関口博史、中野涼子、八尾滋、プラスチック成形加工学会第25回年次大会、(2014)
「ポストコンシューマポリエチレンの高度リサイクル技術」
- 10) 小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、プラスチック成形加工学会第25回年次大会、(2014)
「リサイクルアモルファスポリマーの引張特性の成形履歴が及ぼす影響」
- 11) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, 30th International Conference of the Polymer Processing Society, (2014)
“Thermal Process Dependence of Mechanical Properties and Inner Structure of Pre-consumer Recycled Polypropylene”
- 12) 小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、第63回高分子討論会、(2014)
「リサイクル無定形高分子の物理特性の成形条件依存性」
- 13) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、第63回高分子討論会、(2014)
「プレコンシューマリサイクル樹脂の力学特性に対するアニーリング効果依存性」
- 14) 竹中希美、小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾 滋、高取永一、第63回高分子討論会、(2014)
「容器包装リサイクル樹脂の力学特性の成形条件依存性」
- 15) 小田直士、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、第62回レオロジー討論会、(2014)
「リサイクル無定形高分子の粘弾性の性質」
- 16) 小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、成形加工シンポジウム'14、(2014)
「ポストコンシューマポリエチレンの物理的再生手法」
- 17) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、成形加工シンポジウム'14、(2014)
「物理劣化を基盤とした廃プラスチックのリサイクルプロセスの検討」

- 18) 竹中希美、小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、成形加工シンポジウム'14、(2014)
「容器包装リサイクル樹脂の力学特性の成形条件依存性」
- 19) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、成形加工シンポジウム'14、(2014)
「物理劣化を基盤とした廃プラスチックのリサイクルプロセスの検討」
- 20) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, AWPP2014, (2014)
“NewWaste Plastic Recycling Process to Establish an Environmentally Benign Material Cycle-1”
- 21) N. ODA, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, AWPP2014, (2014)
“Injection Molding Conditions and Thermal Process Dependence of the Mechanical Properties of Recycled Amorphous Polymer”
- 22) S. YAO, N. TAKENAKA, N. ODA, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, AWPP2014, (2014)
“NewWaste Plastic Recycling Process to Establish an Environmentally Benign Material Cycle-2”
- 23) 小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、化学工学会第80年会、(2015)
「無定形高分子の熱履歴依存性」
- 24) S. YAO, A. TOMINAGA, N. TAKENAKA, N. ODA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, 249th ACS National Meeting & Exposition, (2015)
"Recycle method of waste plastics based on physical degradation theory"
- 25) 竹中希美、林田和佳、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、レオロジー学会第42回年会、(2015)
「廃棄容器包装プラスチックの力学特性の成形条件依存」
- 26) A. TOMINAGA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, S. YAO, E. TAKATORI, 第64回高分子学会年次大会、(2015)
"Stabilizing effect of annealing treatment of mechanical properties of physically regenerated waste plastics"
- 27) A. TOMINAGA, N. ODA, N. TAKENAKA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, S. YAO, E. TAKATORI, 第64回高分子学会年次大会、(2015)
"Physical degradation and physical regeneration of waste plastic"
- 28) 竹中希美、小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、第64回高分子学会年次大会、(2015)
「容器包装プラスチックの新規リサイクルプロセス」
- 29) 小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、第64回高分子学会年次大会、(2015)
「無定形高分子の力学特性の成形履歴依存性」
- 30) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、プラスチック成形加工学会第26回年次大会、(2015)
「力学特性を改善したプレコンシューマリサイクルポリプロピレンのUV劣化特性」
- 31) 小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、プラスチック成形加工学会第26回年次大会、(2015)
「リサイクル無定形高分子の成形履歴依存性」
- 32) 竹中希美、林田和佳、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、プラスチック成形加工学会第26回年次大会、(2015)
「物理的容リプラスチック再生」
- 33) 高取永一、志村尚俊、八尾滋、プラスチック成形加工学会第26回年次大会、(2015)
「市販リサイクルポリオレフィン商品のUV照射によるリサイクル品使用の判別の試み」

- 34) N. TAKENAKA, N. ODA, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, The 31st International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY, (2015)
"Molding Condition Dependence of Mechanical Properties of Waste of Packaging plastic"
- 35) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, The 31st International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY, (2015)
"Physical Properties of Injection Molded Blends of Virgin and Recycled Polypropylene"
- 36) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, GSC-7 & 4th JACI/GSC Symposium, (2015)
"Recycling Process of Pre-consumer Recycled Polypropylene to establish an environmentally benign material cycle"
- 37) N. TAKENAKA, N. ODA, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, 7th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'15), (2015)
"New recycling Process of plastic containers and packaging"
- 38) 竹中希美、道上哲吉、富永亜矢、関口博史、中野涼子、菅尾俊介、八尾滋、第64回高分子討論会、(2015)
「容器包装リサイクルプラスチックの力学特性のペレタイズ条件依存性」
- 39) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取 永一、第64回高分子討論会、(2015)
「力学特性を改善したリサイクルPPのタイモレキュールのUV劣化試験からの理論的考察」
- 40) 高取永一、八尾滋、志村俊尚、第63回レオロジー討論会、(2015)
「市販再生プロピレン商品のUV照射による物性変化の特徴」
- 41) 小田直士、関口博史、中野涼子、八尾滋、第63回レオロジー討論会、(2015)
「無定形高分子の長時間構造形成とその力学物性」
- 42) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、成形加工シンポジウム'15、(2015)
「力学特性が改善されたリサイクル樹脂の内部結晶構造評価」
- 43) 小田直士、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、成形加工シンポジウム'15、(2015)
「ポリスチレンの長時間構造形成（リサイクル樹脂からの考察）」
- 44) 溝口智大、竹中希美、富永亜矢、林田和佳、中野涼子、関口博史、八尾滋、高取永一、成形加工シンポジウム'15、(2015)
「廃棄容器包装ポリプロピレンの力学的性質」
- 45) 竹中希美、道上哲吉、富永亜矢、中野涼子、関口博史、八尾滋、菅尾俊介、高取永一、成形加工シンポジウム'15、(2015)
「容器包装リサイクル樹脂の力学特性のペレタイズ条件と成形条件の依存性」
- 46) N. TAKENAKA, W. HAYASHIDA, A. TOMINAGA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, S. YAO, AWPP2015, (2015)
"PHYSICAL DEGRADATION THEORY AND PHYSICAL REGENERATION METHOD FOR RECYCLING OF WASTE PLASTICS"
- 47) N. ODA, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, AWPP2015, (2015)
"Long time structure constitution of amorphous polymer"
- 48) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, Pacificchem2015, (2015)
"Basic study of advanced material recycle of waste plastics based on the physical degradation theory"

- 49) S. YAO, A. TOMINAGA, N. TAKENAKA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, *Pacificchem2015*, (2015)
 "Physical regeneration method of waste plastics based on physical degradation theory"
- 50) 竹中希美、道上哲吉、富永亜矢、関口博史、中野涼子、菅尾俊介、八尾滋、高取永一、化学工学会第 81 年会、(2016)
 「容器包装リサイクル樹脂薄膜の UV 劣化挙動および射出成形試験片の力学物性に及ぼすペレタイズ条件の影響」
- 51) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、化学工学会第 81 年会、(2016)
 「物理劣化によるプレコンシューマリサイクルプラスチックの内部結晶構造評価」
- 52) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、高分子学会第 65 回年次大会、(2016)
 「リサイクルポリプロピレンの力学強度に関するアニーリング処理と結晶構造との関係」
- 53) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、プラスチック成形加工学会第 27 回年次大会、(2016)
 「力学特性が改善したプレコンシューマリサイクルポリプロピレンの耐久性と結晶構造評価」
- 54) 竹中希美、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、プラスチック成形加工学会第 27 回年次大会、(2016)
 「容器包装リサイクル樹脂の物性評価と構造解析」
- 55) N. ODA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, and S. YAO, *The 32nd International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY*, (2016)
 "Structure construction of amorphous polymer at long time region and their mechanical properties"
- 56) N. TAKENAKA, A. TOMINAGA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, and S. YAO, *The 32nd International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY*, (2016)
 "Effective Pelletizing condition of recycle containers and package plastics"
- 57) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, and E. TAKATORI, *The 32nd International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY*, (2016)
 "Fabrication of advanced recycling process considered from the perspective of the physical degradation"
- 58) N. TAKENAKA, T. MICHIE, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, S. SUGAO, E. TAKATORI, *ICR 2016*, (2016)
 "High Performance Pellet Creation Method of Waste Container and Package Plastics"
- 59) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, *ICR 2016*, (2016)
 "Fluctuations of Mechanical Properties and Inner Structures in Injection Moldings Composed by Virgin and Recycled Resin Blends"
- 60) N. ODA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, S. YAO, *ICR 2016*, (2016)
 "Molten molding time dependence of inner structure and mechanical property of amorphous Polystyrene"
- 61) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、第 19 回プラスチックリサイクル化学研究会 研究討論会、(2016)
 「リサイクルプラスチックの物理劣化および物理再生-I プレコンシューマ PP による基礎解析」
- 62) 竹中希美、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、第 19 回プラスチックリサイクル化学研究会 研究討論会、(2016)
 「リサイクルプラスチックの物理劣化および物理再生-II 容器包装リサイクル PP 選別品および混合品の物理再生」

63) 平山沙織、竹中希美、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、第 19 回プラスチックリサイクル化学研究会 研究討論会、(2016)

「リサイクルプラスチックの物理劣化及び物理再生-III 容器包装リサイクル PE 選別品の物理劣化と再生」

64) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, 第 65 回高分子討論会、(2016)

"Physical properties of injection-molded products of virgin and recycled blends system"

65) 竹中希美、道上哲吉、富永亜矢、関口博史、中野涼子、菅尾俊介、八尾滋、高取永一、第 65 回高分子討論会、(2016)

「容器包装リサイクル樹脂の混練条件依存性」

66) 平山沙織、竹中希美、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、第 65 回高分子討論会、(2016)

「ポリエチレン選別化された廃棄容器包装樹脂の基礎物性検討」

67) 山崎奈都美、関口博史、中野涼子、八尾滋、富永亜矢、竹中希美、高取永一、プラスチック成形加工学会第 24 回秋季大会 成形加工シンポジウム'16、(2016)

「熔融無定形高分子のせん断応力の熱処理時間依存性」

68) 平山沙織、竹中希美、富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、プラスチック成形加工学会第 24 回秋季大会 成形加工シンポジウム'16、(2016)

「PE 選別処理された容器包装プラスチックの力学特性および破断面特性評価」

69) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、第 64 回レオロジー討論会、(2016)

「アニーリング処理を施したプレコンシューマリサイクル樹脂の内部結晶構造評価」

70) S. YAO, N. ODA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, AWPP2016, (2016)

"MOLD AND MOLDED HISTORY DEPENDENCE OF MECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED AMORPHOUS PLASTICS"

71) N. TAKENAKA, T. MICHIE, A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, S. SUGAO, E. TAKATORI, AWPP2016, (2016)

"PELLETIZE CONDITION DEPENDENCE OF WASTE CONTAINER AND PACKAGE PLASTICS – COMPARISON OF A PRESENCE OF MOLTEN RESIN RESERVOIR"

72) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, AWPP2016, (2016)

"PHYSICAL REGENERATION OF RECYCLED RESIN AND APPLICATION TO THE REAL CONTAINERS AND PACKAGING RESIN"

73) A. TOMINAGA, H. SEKIGUCHI, R. NAKANO, S. YAO, E. TAKATORI, 2016 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2016), (2016)

"Evaluation of molding condition dependence of mechanical properties of waste recycling plastics."

74) 富永亜矢、竹中希美、関口博史、中野涼子、道上哲吉、菅尾俊介、八尾滋、化学工学会第 82 年会、(2017)

「容器包装リサイクル樹脂の射出成形品物性のペレタイズ条件依存性」

75) A. TOMINAGA, N. TAKENAKA, S. HIRAYAMA, R. NAKANO, H. SEKIGUCHI, S. YAO, EMN Meetings on Polymer 2017, (2017)

"Physical Degradation Mechanism and Physical Regeneration Method of Recycled Plastics"

(3) 知的財産権

- 1) 八尾滋、中野涼子、富永亜矢、石黒桂二：福岡大学、広島リサイクルセンター；
「リサイクルポリオレフィンを含有する熱可塑性樹脂組成物の再生方法」
特願 2014-177310、平成 26 年 09 月 01 日
- 2) 八尾滋、中野涼子、富永亜矢、竹中希美、石黒桂二：福岡大学、広島リサイクルセンター；
「樹脂組成物成形機および樹脂組成物の成形方法」
特願 2016-032280、平成 28 年 2 月 23 日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) イノベーションジャパン 2014 出展、「廃プラスチックの高度リサイクル技術」（主催：JST、NEDO、平成 26 年 9 月 10 日-11 日、東京国際展示場、ブース来訪者：約 100 名、ショートプレゼンテーション：約 30 名）
- 2) 放射光と中性子の産業応用に関するセミナー in 博多、「高分子の内部構造からみた廃棄プラスチックの高度リサイクルプロセス」（主催：茨城県、(公財)佐賀県地域産業支援センター九州シンクロトロン光研究センター、(一財)総合科学研究機構(CROSS 東海)、平成 27 年 2 月 20 日、TKP カンファレンスシティ 博多 TKP ホール、約 40 名）
- 3) 福岡大学新技術説明会、「廃棄容器包装樹脂の高付加価値化再生プロセス」（主催：JST、平成 27 年 6 月 11 日、JST 東京本部別館ホール、約 70 名）
- 4) イノベーションジャパン 2015 出展、「廃棄容器包装プラスチックの高度リサイクルプロセス」（主催：JST、NEDO、平成 27 年 8 月 27 日-28 日、東京国際展示場、ブース来訪者：約 100 名、ショートプレゼンテーション：約 30 名）
- 5) プラスチックマテリアルリサイクル推進協議会勉強会、「容器包装リサイクルプラスチックの力学特性のペレタイズ条件依存性」、「力学特性を改善したリサイクル PP のタイモレキュールの UV 劣化試験からの理論的考察」、「リサイクル無定形高分子の成形履歴依存性」（主催：プラスチックマテリアルリサイクル推進協議会、平成 27 年 10 月 26 日、福岡大学、約 30 名）
- 6) 2016 年福岡大学新春技術説明会、「廃棄容器包装リサイクル樹脂の再生プロセス法の創製」（主催：福岡大学、平成 28 年 1 月 14 日、福岡大学、約 40 名）
- 7) 福岡大学新技術説明会、「廃棄容器包装樹脂の高性能ペレット作成手法」（主催：JST、平成 28 年 6 月 7 日、JST 東京本部別館ホール、約 70 名）
- 8) JACI 先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会 講演会、「計算科学との付き合いが与えてくれたもの」（主催：公益社団法人新化学技術推進協会、平成 28 年 6 月 16 日、約 40 名）
- 9) 第 2 回リサイクル技術部門委員会、「物理劣化理論に基づいた廃プラからの再生技術」（主催：公益社団法人自動車技術会リサイクル技術部門委員会、平成 26 年 6 月 24 日、トヨタ自動車東京本社、約 10 名）
- 10) イノベーションジャパン 2016 出展、「高性能リサイクルペレットの作成プロセス」（主催：JST、NEDO、平成 28 年 8 月 25 日-26 日、東京国際展示場、ブース来訪者：約 100 名、ショートプレゼンテーション：約 30 名）

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 高分子学会第64回高分子学会年次大会プレスリリース会見発表(平成27年5月15日、タイトル「容器包装プラスチックの高度リサイクルプロセスの開発」)
- 2) 化学工業日報に掲載(平成27年5月21日、タイトル「物理的再生理論に基づいた、容器包装樹脂リサイクル技術」)
- 3) 循環経済新聞に掲載(平成27年6月22日、タイトル「容器包装プラの高度リサイクル」)

(6) その他

- 1) 小田直士、化学工学会特別賞(化学工学会)、「無定形高分子の熱履歴依存性」平成27年3月21日
- 2) 富永亜矢、PPS-31 Poster Award (The POLYMER PROCESSING SOCIETY)、「Physical Properties of Injection Molded Blends of Virgin and Recycled Polypropylene」,平成27年6月10日
- 3) 竹中希美、若手研究者賞(ポスターセッション)(プラスチックリサイクル化学研究会)、「リサイクルプラスチックの物理劣化および物理再生-II 容器包装リサイクル PP 選別品および混合品の物理再生」平成28年9月2日

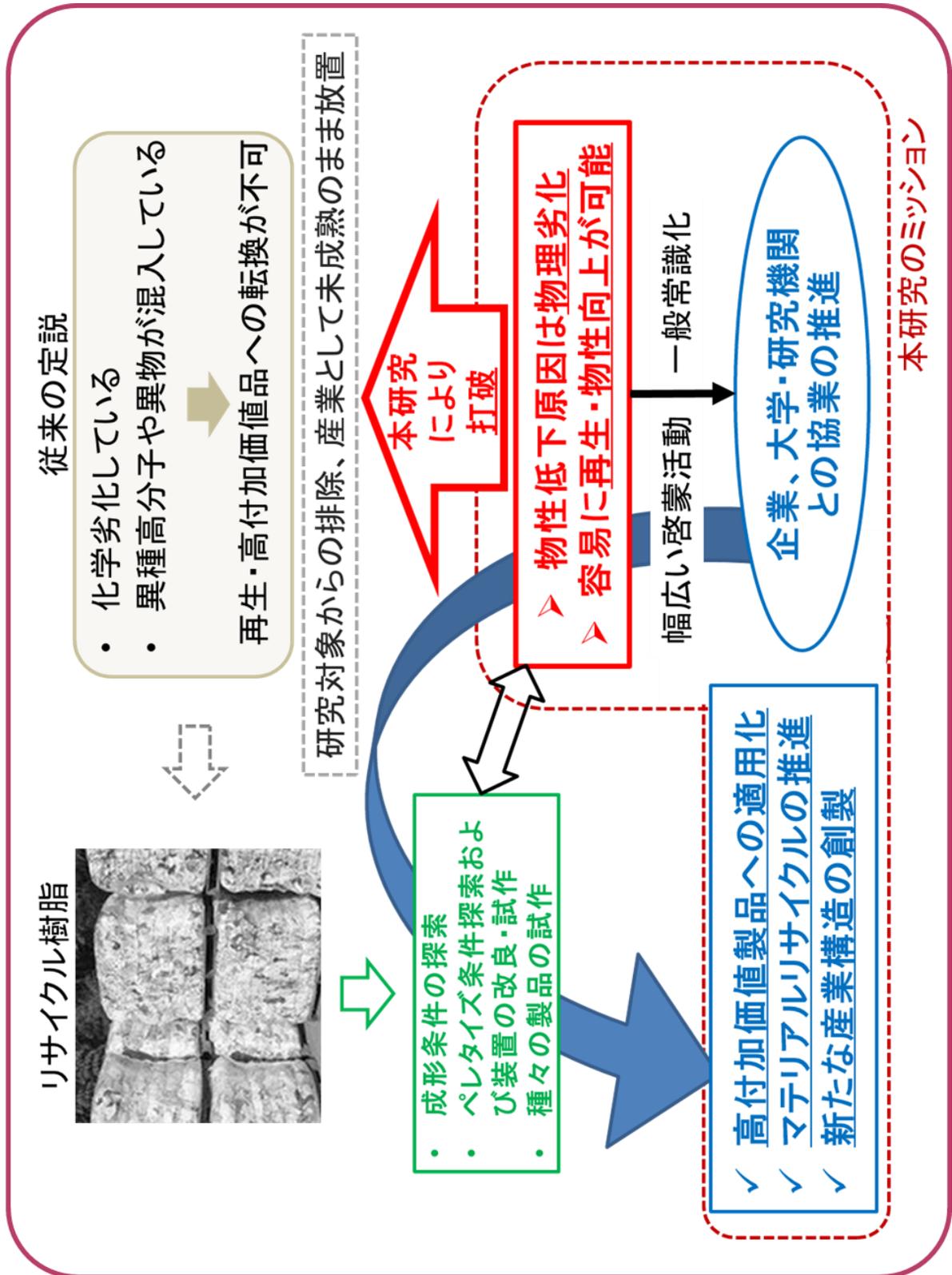
8. 引用文献

- 1) S. YAO, A. TOMINAGA, Y. FUJIKAWA, H. SEKIGUCHI, E. TAKATORI, Nihon Reorogi Gakkaishi, 41(3), 173-178 (2013)
"Inner structure and mechanical properties of recycled polypropylene. "
- 2) 富永亜矢、関口博史、中野涼子、八尾滋、高取永一、高分子論文集、70(12), 712-721(2013)
「プレコンシューマリサイクルポリプロピレンの高度再生技術」
- 3) 八尾滋、富永亜矢、関口博史、高取永一、日本レオロジー学会誌、42(1), 61-64(2014)
「リサイクルポリマーブレンド系の UV 劣化特性について」

[研究概要図]

3K143013 「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」

研究代表者：八尾 滋



[英文概要]

The Basic Research for the Recycle Technology for the Creation of the High-performance and High Durability Recycling Plastic.

Principal Investigator: Shigeru YAO

Institution: Fukuoka University

8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka City, Fukuoka 814-0180, JAPAN

Tel: +81-92-871-6631 / Fax: +81-92- 865-6031

E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp

Cooperated by: TOSOH Analysis and Research Center Co.,Ltd.

[Abstract]

Key Words: Plastic Material Recycle, Physical Degradation, Physical Regeneration, Waste Containers and Packaging Plastic, Pelletize, Compression Molding

The waste plastics have been thought be impossible to regenerate their physical properties because they were chemically degraded with associated the breaking of molecular chain. However, we have investigated the physical properties of wasted plastics from the basic view pointed of polymer physics and we cleared the following points,

1. The molecular weight of wasted plastics had scarcely decreased and it can not be the main origin of the degradation of physical properties.

2. The main reason of the degradation of physical properties is the physical degradation caused by the change of the inner structure from history of molding, etc.

3. By the optimization of molding condition, the physical properties of wasted plastic that was sorted as a single component can be improved to the almost same level of virgin plastics.

4. The inorganic and organic contamination do not affect the decline of physical property.

5. By optimizing the condition of pelletizing, it is possible to improve the physical properties of the molded products from material recycled plastics.

We had also established a new theoretical and experimental elucidation method which can relate the cause of this physical degradation to the reduction of number of tie molecules. Furthermore, the result of 5 is related to the development guidelines of new processing and machine elements for waste plastic recycling, and it also seems to have the seeds of the creation of new industries.

These our cleared results are much different from the constructed general and social common sense, and suggest that the waste plastic can be the source of reuse and indicating that it is possible to recycle them more than once. These results can change the social consensus about the plastic recycle. Also, our investigation can change the social material recycle system to fruitful.

These achievements have been taken up in several newspapers and magazines as well, and social recognition has been raised, and not only companies but also many universities and research institutions are attracting attention. With advancing this type of investigation, more valuable recycling techniques will be developed efficiently. And our research has the very high social significance because it has constructed the clue of the research.