

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

富永 亜矢・八尾 滋

福岡大学大学院 工学研究科

1. はじめに

日本でのプラスチックの製造量は 600 万トン前後で推移し、その中でも容器包装系の生産量はほぼ 50%を占めている。従ってリサイクルにおいてはこれら用途に適用された製品をいかに回収し、再利用するかが大きなポイントになっていることが分かる。この様なことを背景に、日本では 2000 年前後から容器包装材料に対するリサイクルを定めた法律を策定してきている^{1), 2)}。これらは、基本的には使用済みの容器包装プラスチックはきちんと回収し、主にマテリアルリサイクルにより再利用することを目的としている。一方、図 1 は、2000 年からこれら廃棄プラスチックに適用されてきたリサイクル手法の比率を表したものである³⁾。これからは、上記のような法律が施行されているにもかかわらず、この 10 年以上マテリアルリサイクルが全く普及してこなかったことが分かる。これは主にマテリアルリサイクルされた製品の力学物性が、バージンと比較して著しく劣り、適用できる製品種が著しく限定されているためである。

この物性低下の原因は、これまで再生不可能である化学劣化のためであるとされてきた。さらにマテリアルリサイクルされたプラスチックは多種多様な用途から回収され、分別も徹底されていないために異物の混入がある。そのため、廃棄容器包装樹脂からマテリアルリサイクルされたペレツ

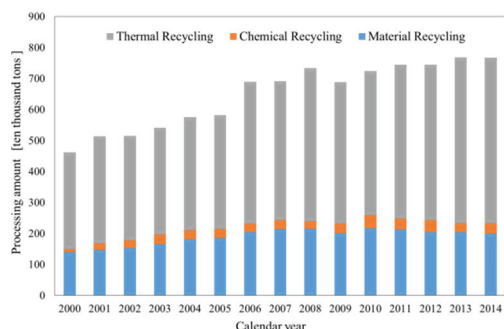


図 1. 過去 13 年間廃棄プラスチックに適用されてきたリサイクル手法の比率

トは、バージンペレットの白色・透明とは異なった灰褐色であり、見栄えも非常によくはないのが現実である。それら諸因子が積み重なった結果、これまでの大学・研究機関でのマテリアルリサイクルに関する取り組みは、基礎的な化学劣化のメカニズムの解明や、非常に高価な添加剤のブレンド効果などに限られていた。

しかしながら、我々がリサイクル樹脂の分子量を評価した結果、その値はバージン樹脂では十分に物性を発現できるレベルであるということが明らかとなった。即ち化学劣化により分子量が低下しているために、リサイクル樹脂が物性を再生できないという論拠は、高分子物性的には成り立たないということである。

そこで我々はモデル樹脂としてプレコンシューマリサイクルポリプロピレン (Pre-consumer Polypropylene: Pre-RPP) を用いて、薄膜成形時に熱処理条件や冷却条件を変え、力学特性の変化をバージンポリプロピレン (Virgin Polypropylene: VPP) と比較して調べた。その結果を図 2 に示す。図 2(a)のように通常の条件でプレス成形を行った VPP は非常に良く伸びており、延性を示していることが判る。一方で、同じ条件で成形した図 2(b)の Pre-RPP は全く伸びていない。GPC などにより Pre-RPP の分子特性は VPP と全く同じであることが明らかであることから、化学劣化していない場合でも著しい物性低下が生じていることになる。これは即ち内部構造変化などによる物理劣化であることを示唆される結果である。同じ Pre-RPP をプレス時間 2 min から 10 min に長くした結果、図 2(c)のように伸びるようになり、また図 2(d)のように通常プレス条件でも急冷することで延性を示すようになった。さらに、高温・長時間プレスを行い、急冷処理を施すことで、図

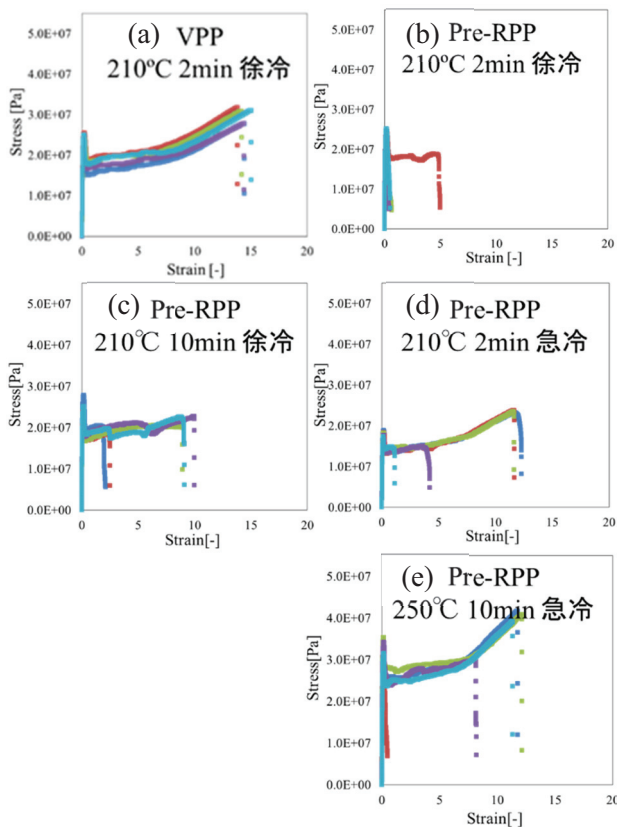


図 2. モデル樹脂における種々の条件でプレス成形した薄膜の応力-歪み曲線

2(e)に示すように VPP よりも良好な引張特性を示すようになることが明らかとなった。

これらの結果により、2 つのことが明らかとなる。まずリサイクル樹脂の物性低下の主要因は化学劣化ではなく物理劣化であるということである。2 つ目は、成形条件を最適化することで物理的に物性再生が可能であるということである^{4)~6)}。

これら、物理劣化および物理再生メカニズムを示唆的に示したものを図 3 に示す。まず、バージ

ン状態では図 3(a)に示すように、高分子の結晶ラメラ間にはこれらを接合する分子（タイモレキュール）が豊富に存在しており、プラスチックが引き伸ばされたときにはこれらがゴムのように伸びるために、優れた力学物性を示す。一方成形加工する段階で高分子が融点近くの温度まで昇温されると図 3 (b)に示される様に結晶ラメラが薄くなり、結晶層へのタイモレキュールの保持力が低下する。この状態で図 3(c)に示すように成形に伴う伸張変形が与えられると、タイモレキュールは一方の結晶層から引き抜かれた状態となる。ここから固化・冷却が生じると、一度結晶層から離れた分子は元の結晶層には戻ることができず、図 3(d)に示すように結晶ラメラを結ぶタイモレキュールが少なくなる。この状態はリサイクル樹脂の内部構造をイメージしており、極めて力学的な性質が劣る「物理劣化した状態」と言うことができる。一方で、高分子自体は化学劣化しているものでないために、図 3 の下矢印が示すように、成形条件の最適化などの何らかの物理的な手法でタイモレキュール数を増加させることで、物性の再生が可能となると考えられる。このタイモレキュールを因子とした物理劣化および物理再生メカニズムは、Pre-RPP 試料の破断エネルギーの UV 照射時間依存性が、照射時間の対数に依存することからも理論的に裏付けられている⁷⁾。

一方、実際の内部構造がどのように変化しているかに関して考察を行うため、今回九州シンクロトロン光研究センターの利用を行った。

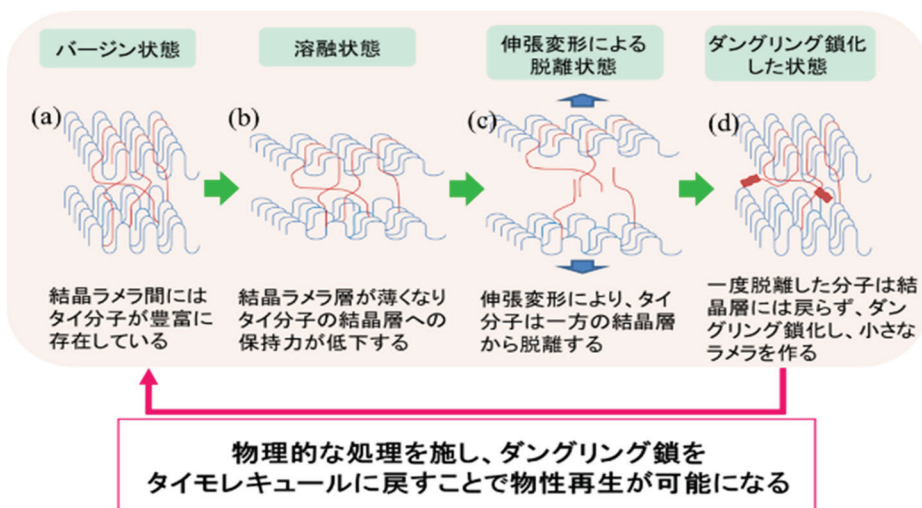


図 3. 物理劣化形成メカニズムと物理的再生に関するスキーム

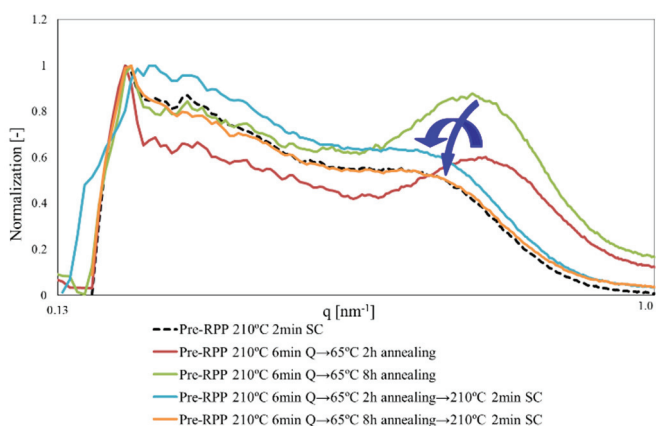


図 4. 種々の条件でアニーリング処理後の薄膜の小角 X 線散乱結果

2. 実験方法

各々の条件で作成した薄膜フィルムの内部構造を調べるため、SAXS による内部構造評価を行った。試料は薄膜を 10 mm 角に切断し、約 4 枚重ね、2.1 keV ~ 2.3 keV のシンクロトロン光を照射した。装置は、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 BL11 を使用した。機器の特性に関しては、以下の通りである。

光子エネルギー範囲	2.1 KeV ~ 2.3 KeV
エネルギー分解能 ($\Delta E/E$)	$10^{-4} \sim 10^{-3}$

3. 結果と考察

図 4 は種々の薄膜のビームライン BL11 を利用して行った SAXS 測定結果である。通常プレス条件である 210°C, 2 min, (SC) で作成した薄膜は、途中ショルダーを持つ散乱パターンを示すことが分かる。一方 Quench (急冷) 処理を行った試料は、広角側に明確な散乱ピークを示す。またこれら Quench 処理を行った試料を再度通常プレス条件で作成しなおした試料は、広角側のピークが消失し、再びショルダーを持つようなものに戻ることが分かる。しかしながらその散乱プロファイルは、条件によりわずかに異なることも明らかとなった。

これらの散乱プロファイルをより定量的に評価するためにローレンツ補正を行い、そのピーク値から長周期を導き出した。結晶性高分子の長周期

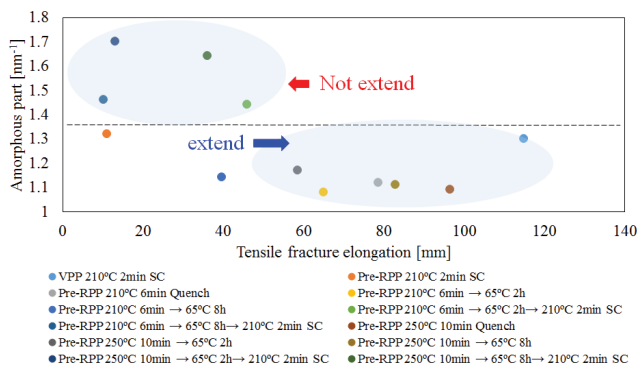


図 5. 伸張破断伸びに対するアモルファス層の厚みの分布

は(1)式で表されるように、結晶ラメラの厚さとアモルファス層の和で表される。一方これらの比は結晶化度と(2)式で表される関係を持つ。

$$\lambda = \lambda_c + \lambda_a \quad \dots (1)$$

$$\chi_c = \lambda_c / (\lambda_c + \lambda_a) \quad \dots (2)$$

ここで λ は長周期の長さ、 λ_c は結晶ラメラの厚み、 λ_a はアモルファス層の厚み、 χ_c は結晶化度である。

図 5 は種々の試料に対してこれらの式を用いて導き出したアモルファス層の厚みと、破断伸びとの関係を示したものである。図よりアモルファス層の厚みは薄いほど破断伸びの値が高くなることが明らかとなった。タイモレキュールはアモルファス層間距離が短いほど生成しやすくなる。この結果は、成形条件によりアモルファス層間距離が変化すること、そしてある一定値よりも短くなるような成形条件ではタイモレキュールが生成しやすくなり、破断伸びが良くなることを示している。

4. 結語

今回シンクロトロンを用いた検討により、力学特性が良くなる成形条件で作成した試料では、アモルファス層間距離が短いことが定量的に明らかとなり、この結果はこれまでの我々の考察を裏付ける結果であった。X 線は光学的に不透明な試料に対しても適用できるため、今後容器包装リサイクル樹脂への適用も可能な有力な解析手法である。

5. 謝辞

本研究は環境省の環境研究総合推進費により実施された。関係者に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 「循環型社会形成推進基本法」
- [2] 「容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律」
- [3] 一般社団法人 プラスチック循環利用協会のHPデータより作成
- [4] 富永垂矢ら, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一, 「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」, 高分子論文集, **70(12)**, 712-721, (2013).
- [5] Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, Eiichi Takatori, “Thermal Process Dependence of Mechanical Properties and Inner Structure of Pre-consumer Recycled Polypropylene”, Proceedings of PPS-30, AIP Conf. Proc. **1664**, 150011-1 - 150011-4, (2015).
- [6] Aya Tominaga, Shigeru Yao, “Novel Recycling Technology Increases the Value of Discarded Plastic Container and Packaging Resins”, Converttech & e-print, **6(1)**, January/February, 52-57, (2016).
- [7] 八尾滋, 富永垂矢, 関口博史, 高取永一, 「リサイクルポリマーブレンド系の UV 劣化特性について」, 日本レオロジー学会誌, **42(1)**, 61-64, (2014).