

経常研究

プラスチックの水平リサイクルに関する調査研究

八丁 佳功* 伊藤 繁則*

Investigative Study on Horizontal Recycling Processes for Plastics
HATCHO Yoshinaru and ITO Shigenori

本研究では、ポリスチレン (PS) 及びポリカーボネート (PC) の水平リサイクル実現を目的として、樹脂の繰り返し成形試験によって得られた成形品について、機械的物性評価、赤外線分光分析による構造評価及び動的粘弾性評価を行い樹脂の劣化要因を解析した。その結果、PC と PS では繰り返し成形による劣化挙動が異なることが明らかとなった。PS については、分子量の低下及び分子鎖の絡み合いの減少が主な劣化要因であることが示された。一方、PC のリサイクル成形品では、繰り返し成形による物性や動的粘弾性に大きな変化は認められず、繰り返し成形による分子構造の変化がほとんど生じないことが示唆された。

Key words: 水平リサイクル、射出成形、繰り返し成形、レオロジー、動的粘弾性

1 はじめに

プラスチックのリサイクルには、主にマテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル及びサーマルリサイクルの3つが挙げられる。このうち、マテリアルリサイクルは資源循環の観点から特に有効とされており、その普及が期待されている。マテリアルリサイクルの中で、使用済みプラスチック製品を原料に用いて、同種の製品を製造することを「水平リサイクル」と呼んでいる。飲料用ペットボトルに使われているポリエチレンテレフタレート (PET) が代表的な事例であるが、他のプラスチックでは普及が進んでいない。

プラスチック成形加工業界では、製造工程内で発生する端材などを成形原料の一部として再利用するリサイクルが広く行われている。こうした中、リサイクル率向上や製造コスト削減を目的とし、ポリスチレン (PS) やポリカーボネート (PC) 製の自社製品を市場から回収して再利用する水平リサイクルを目指している企業がある。

本研究では、このような企業ニーズに応えるため、PS 及び PC について繰り返し成形試験を行い、作製した成形品について、機械的物性評価、赤外線分光分析による構造評価、及び動的粘弾性評価を行うことで、水平リサイクル技術の確立に向けた検討を行った。

2 研究の方法

2. 1 樹脂の成形繰り返し試験

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

樹脂材料に PS 及び PC を使用し、射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製、NEX 80IV-9EG) により射出成形した。得られた成形品を粉砕した後、再度射出成形する工程を繰り返し行った。なお、PC のリサイクル成形を行う際は、使用する材料を事前に箱形乾燥機 ((株) 松井製作所製 P0-50SH-J) で 120℃、4 時間予備乾燥させてから成形した。また、射出速度は全ての成形において 10 mm/s とした。

2. 2 成形品の機械的物性評価

PC 及び PS のバージン材と成形品粉砕材のメルトマスフローレイト (MFR) は、JIS K 7210-1 : 1999 に準拠し、メルトインデクサー (宝工業 (株) 製、L-207) を用いて測定した。試験条件は、PS については試験温度 200℃、試験荷重 5.0 kg、PC については試験温度 300℃、試験荷重 1.2 kg とした。

射出成形により得られた PS 及び PC の成形品をゲートカットして JIS K7139 : 2009 のダンベル形引張試験片タイプ A1 を作製した。また、PS のダンベル形引張試験片の一部を樹脂試験片ノッチ加工機 ((株) 安田精機製作所製、No. 189-PNCA) を用いて加工し、曲げ試験用の短冊形試験片とシャルピー衝撃試験用 2 mm 深さノッチ入り短冊形試験片を作製した。なお、PC のシャルピー衝撃試験用の短冊形試験片は JIS K6719-2:2011 により、ノッチを入れずに作製した。

作製した PS 及び PC 成形品のダンベル形引張試験片の引張強さ、弾性率は、JIS K 7161-1 : 2014 により万能材料試験機 (50 kN) ((株) 島津製作所製、AG-50kN-XV (特

型)) を用いて測定した。PS 成形品について試験速度 $v_1=1$ mm/min、 $v_2=5$ mm/min で、PC 成形品について試験速度 $v_1=1$ mm/min、 $v_2=50$ mm/min とした。PS 及び PC 成形品の引張弾性率の測定には接触式伸び計 ((株)島津製作所製 SSG50-10SH、標線間距離 50 mm) を用いた。短冊形試験片の曲げ強さ、弾性率は PS 及び PC 成形品ともに、JIS K 7171 : 2016 により万能材料試験機 (50 kN) を用いて、支点間距離 64 mm、試験速度 2 mm/min で測定した。曲げ弾性率の測定には、たわみ測定装置 ((株)島津製作所製、3 点曲げ試験用たわみ測定装置) を用いた。シャルピー衝撃強さは、JIS K 7111-1:2012 により衝撃試験機 ((株)東洋精機製作所製、IT) を用いた。PS 成形品はノッチ有り短冊試験片を 2 J ハンマーで、PC 成形品はノッチ無し短冊試験片を 15 J ハンマーで試験した。

2. 3 成形品の解析

2. 3. 1 成形品の赤外線分光分析

PS 及び PC 成形品について、フーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光(株)製、FT/IR-4600) を用いて、赤外線吸収スペクトルを測定し、分子構造解析を行った。

2. 3. 2 成形品の分光測色

PS 及び PC 成形品の分光測色は、測色システム (コニカミノルタ(株)製、CM-3700d) を用いて、光源 D65、測定径 8 mm、視野 10 度、正反射込み (SCI) 方式で測定した。

2. 3. 3 成形品の動的粘弾性測定

PS 及び PC 成形品の動的粘弾性は、ツインドライブ型レオメータ (Anton Paar 社製、MCR702-Tg) を用いて、せん断ひずみ 10%、角周波数 0.1~100 rad/s における粘弾性を測定した。樹脂ペレット及び樹脂成形品の粉砕材を用いて、圧縮成形機により、直径 25 mm、厚さ 1 mm の円形サンプルを作製し、それを測定用試料として用いた。なお、PS は 180℃、200℃、220℃の温度条件下で、PC は 280℃、290℃、300℃の温度条件下で測定した。

3 結果及び考察

3. 1 樹脂の成形繰り返し試験

PS 及び PC を用いて射出成形した後それぞれの成形品を粉砕し、再度射出成形する試験を繰り返し行った。PS および PC の繰り返し成形における射出成形条件を表 1 に示す。バージン PS 及びバージン PC 並びにリサイクル成形品は、表 1 の条件でいずれも外観不良なく射出成形することができた。

表 1 各種材料の射出成形条件

材料	成形温度 (℃)	シリンダー回転数 (rpm)	金型温度 (℃)	保圧 (MPa)	保圧時間 (s)
PSバージン	220	80	45	34.8	15
PSリサイクル1回 (PS R1)				35	15
PSリサイクル2回 (PS R2)				32.6	15
PSリサイクル3回 (PS R3)				36.5	15
PSリサイクル4回 (PS R4)				36	20
PCバージン	300	80	80	55.9	15
PCリサイクル1回 (PC R1)				54.6	10
PCリサイクル2回 (PC R2)				54.7	15
PCリサイクル3回 (PC R3)				46.2	20
PCリサイクル4回 (PC R4)				47	20

3. 2 成形品の機械的物性評価

バージン PS 及びリサイクル成形品 (PS R1~PS R4) の MFR 測定結果と物性評価の結果を図 1 に示す。バージン PS と比較して、リサイクル成形品の MFR 値は高くなっており、特に PS R4 はバージン PS の 2 倍の MFR 値となり、リサイクル成形による流動性の増加がみられた。シャルピー衝撃強さは、バージン PS と比較し、リサイクル成形品が低下する結果となった。MFR 値がリサイクル成形品で増加している結果を考慮すると、リサイクル成形による分子量の低下により衝撃強さの値が低下したと推察される。一方、引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率については、バージン PS と比較し、リサイクル品 PS R1~PS R4 はほとんど変わらなかった。

同様に、バージン PC、リサイクル成形品 (PC R1~PC R4) の MFR 測定結果と物性評価の結果を図 2 に示す。PC のリサイクル成形品の MFR 値は、バージン PC と比較してわずかに増加していた。一方、引張強さ等の物性値は、バージン PC と比較しても、顕著な変化は確認されなかった。

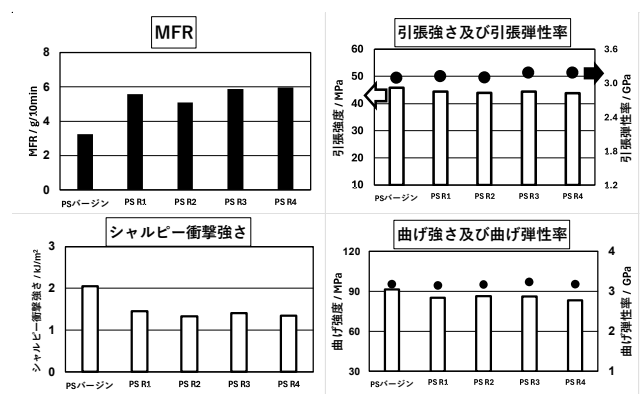


図 1 PS 成形品の物性試験結果

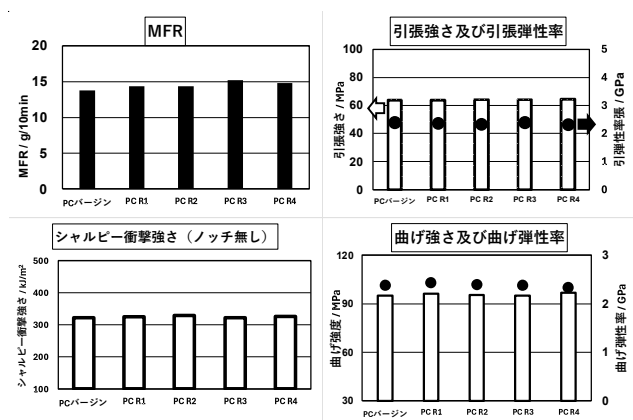


図2 PC成形品の物性試験結果

3. 3 成形品の解析

3. 3. 1 成形品の赤外線分光分析

試作した成形品について、分子構造の差異を確認するため、赤外線分光分析を行った結果を図3に示す。この結果から、PS及びPCの赤外線吸収スペクトルについて、バージン材とリサイクル成形品で同様のピークが確認され、リサイクル成形品とバージン材との間に顕著な構造的な差異は認められず、リサイクル成形品については化学劣化や構造変化は生じていないと推察される。

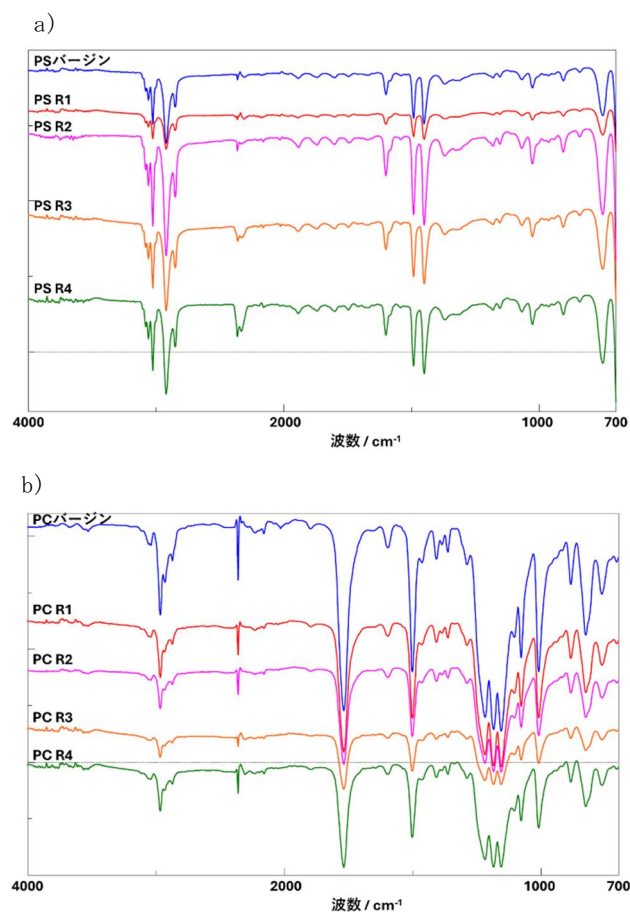


図3 成形品の赤外線吸収スペクトル

a) PS成形品、b) PC成形品

3. 3. 2 成形品の分光測色

試作した全ての成形品について分光測色を行った。PC成形品及びPS成形品の分光測色の結果を図4及び図5に示す。PC成形品で、リサイクルの回数の増加に伴い、 b^* 値(正の値が大きいほど黄色が強い)も増加しており、リサイクル成形品の黄変化が進んでいることが分かった。PCは酸化劣化に対して安定な構造を有しているが、加水分解するとビスフェノールAが生成し、PCの熱変色の主因とされる発色団を生成することが知られている¹⁾。すなわち、繰り返し成形により樹脂の再溶融と冷却が繰り返されて分子鎖中の加水分解が進行し、発色団が生成したことで黄変化が進行したと推察される。

また、PCは機械的物性がほとんど変化しない程度のわずかな構造変化でも、変色し易い材料である。本研究においても、測色結果に変化が見られた一方でPCの機械的物性の低下がほとんど確認されなかったことから、繰り返し成形によってPCの構造変化が物性に影響を及ぼすほど大きく進行していないと考えられる。

一方、PCと比較して変色しにくいPSでは、測色の変化は小さく、機械的物性にもほとんど変化は認められなかった。

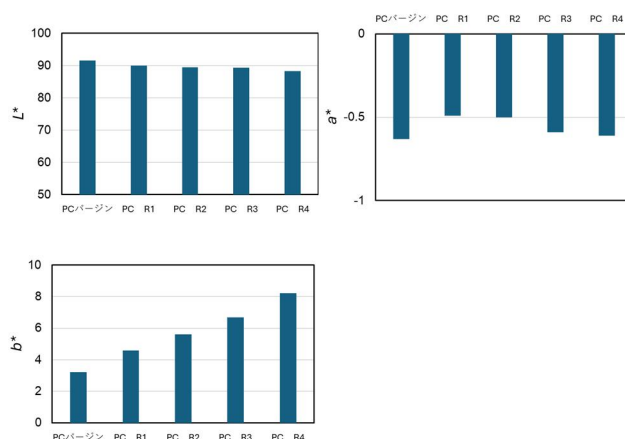


図4 PC成形品の分光測色結果

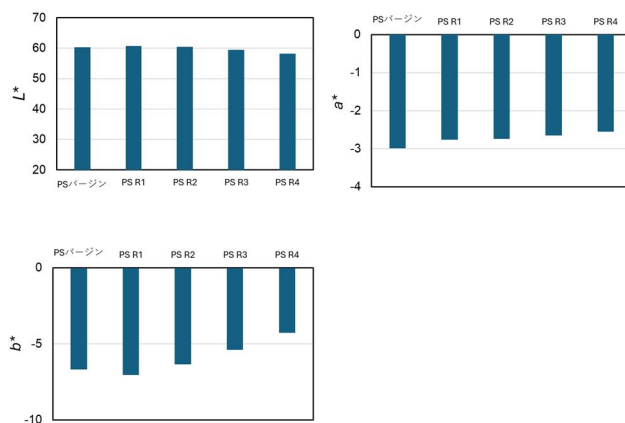


図5 PS成形品の分光測色結果

3. 3. 3 成形品の動的粘弾性測定

バージン PS 及び PS R4 について、ツインドライブ型レオメータによる動的粘弾性測定を行った。各温度（180℃、200℃、220℃）における測定結果を時間-温度換算則²⁾（以下、TTS）により合成したマスターカーブを図6に示す。両試料とも角周波数の増加に伴い、貯蔵弾性率（ G' ）及び損失弾性率（ G'' ）は単調に増加した。低周波数域では G'' が G' を上回り、粘性支配の挙動を示す一方、高周波数域では G' が増大し、弾性寄与が顕著となった。全周波数域において、リサイクル PS の G' および G'' はバージン PS と比較して低い値を示した。特に低～中周波数域において G' の低下が顕著であった。一般的に、熔融高分子の貯蔵弾性率および損失弾性率は分子量及び絡み合い密度に強く依存する。本研究においてリサイクル PS の G' 及び G'' がバージン PS より低い値を示したことは、繰り返し成形における熱及びせん断履歴により分子鎖切断が生じ、平均分子量及び分子鎖の絡み合いが低下したことを示唆している。この分子鎖切断が熔融状態における流動性の増加の要因となり、MFR 値（図1）が増加したことに寄与している。

さらに、繰り返し成形による PS の分子構造変化を確かめるため、粘弾性測定データを用いて van Gurp-Palmen（以下、vGP）プロットを作成した。図7に示す vGP プロットにおいて、バージン PS 及び PS R4 はほぼ同一の曲線上に分布した。一般に、vGP プロットの形状変化は長鎖分岐の形成や分子量分布の変化を反映することが知られている³⁾。したがって、リサイクル工程においては、新たな分岐構造の形成や分子量分布の著しい変化は生じていないと判断できる。図6に示した粘弾性の低下は、機械的特性に顕著な変化が生じない範囲（図1）であっても、動的粘弾性測定により微小な劣化を明確に捉え得ることを示している。また、赤外分光測定では繰り返し成形によるスペクトル変化はほとんど認められなかった一方、動的粘弾性測定では構造変化を高感度で検出できた。

一方、PC は PS と異なる動的粘弾性挙動を示した。各温度（280℃、290℃、300℃）において傾向は同様であり、代表として図8に 290℃におけるバージン PC 及びリサイクル成形品 PC R4 の結果を示す。 G' 及び G'' とともに角波数の増加に伴い単調に増加した。しかし、PS でみられたような G' と G'' のクロスオーバーは認められず、測定した周波数全域で G'' （粘性） $>$ G' （弾性）であった。この粘性優勢の挙動は、MFR が比較的高値を示し（図2）、熔融状態での流動性が高いことと整合している。さらに、バージン PC と PC R4 の G' 及び G'' に有意な差は認められず、繰り返し成形による分子構造の顕著な変

化は生じていないと考えられる。この結果は、MFR、機械的特性、ならびに赤外線吸収スペクトルにおいても差がほとんど認められなかった結果と一致する。

なお、PS では測定結果を TTS によりマスターカーブ（図6）が作成できた一方、PC では TTS が成立せずマスターカーブは得られなかった。PC の G' と G'' 角周波数の増加に対して単調に増加するものの、角周波数 1～10 rad/s 付近でわずかに屈曲が認められる曲線となっている。これは熱レオロジー単純性が満たされないことを示唆し、微量添加剤やわずかな構造の差異などが要因として考えられるが、他の評価法や材料の作製状況など種々の検討が必要である。

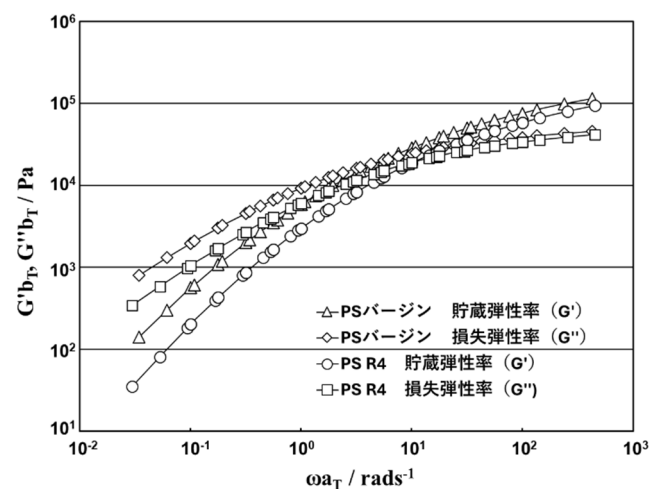


図6 バージン PS 及び PS R4 の動的粘弾性

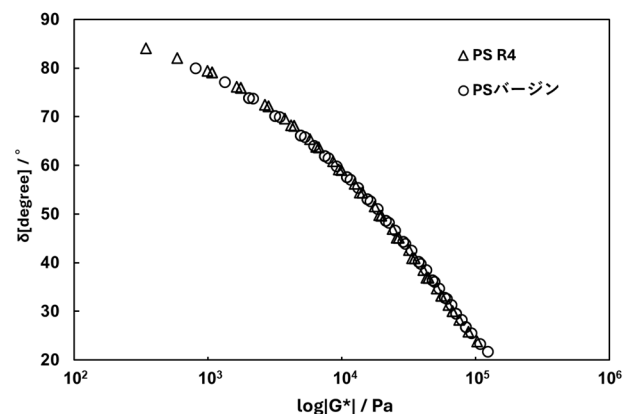


図7 バージン PS 及び PS R4 の van Gurp-Palmen プロット

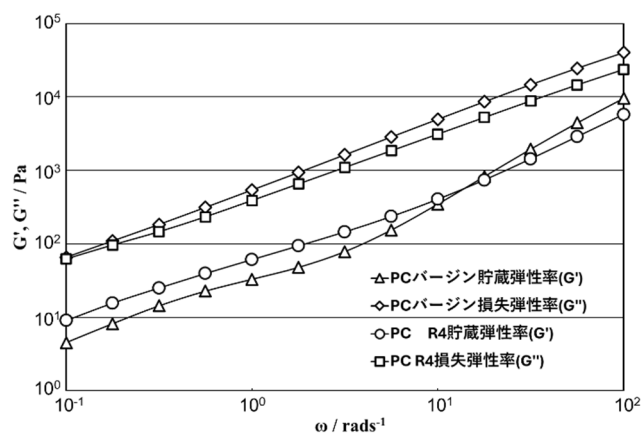


図8 バージンPC及びPC R4の動的粘弾性

4 おわりに

PS及びPCの繰り返し成形と成形の評価解析により以下の知見が得られた。

- (1) PSのリサイクル成形品では、繰り返し成形に伴う溶融粘度及びシャルピー衝撃強さの低下が確認され、動的粘弾性測定においても粘弾性の低下が認められた。これらの結果から、主な劣化要因は分子量の低下及び分子鎖の絡み合いの減少であること

が明らかとなった。

- (2) PCのリサイクル成形品については、繰り返し成形による機械的物性に顕著な変化が認められず、バージン材との比較で動的粘弾性にも大きな差が確認されなかった。これらの結果より、PCは繰り返し成形による分子構造の変化がほとんど生じないことが示唆された。

謝 辞

ツインドライブ型レオメータの利用及び測定への御協力と御指導をいただきました山形大学大学院有機材料システム研究科 教授 杉本昌隆氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 山ノ井博：“マテリアルライフ学会誌”，19，3，103～108（2007）
- 2) M.L.Williams *et al.*：“*J. Am. Chem. Soc.*”，77，3701-3707(1955)
- 3) M.Van Gurp, J.Palmen：“*Rheol. Bull.*”，67，5-8（1998）