

【研究論文】

【令和3年度 産業廃棄物税活用事業】

## 熱可塑性プラスチック再資源化技術高度化事業

今野 奈穂, 浦 啓祐, 佐藤 勲征

(Nao Konno, Keisuke Ura\*1, Noriyuki Sato)

材料分析・開発技術部

(\*1現 自動車産業振興室)

熱可塑性プラスチックのリサイクル率向上のため、県内工場等の排出実態及びマテリアルリサイクルにおける技術的課題等の調査並びにプラスチック再生材の劣化度評価に係る研究を行った。

県内のプラスチック成形加工工場等の熱可塑性プラスチック廃棄物の排出実態及びマテリアルリサイクルにおける技術的課題等を調査した結果、プラスチック再生材の性状及び劣化度に応じた効果的かつ効率的な成形加工条件の選定方法の確立が生産現場における主な技術課題の一つであると考えられた。そのため、プラスチック再生材の性状及び劣化度の適切な評価技術の確立に向けて、汎用熱可塑性プラスチックであるポリスチレン樹脂を対象に、熱劣化度の異なる模擬的な再生プラスチック試料を作製して各種評価を行い、プラスチックの再生による物理的・化学的特性の変化及び劣化度評価に係る基礎的データ及び知見を得た。

キーワード: マテリアルリサイクル, プレコンシューマーリサイクル, ポリスチレン, 熱劣化, 動的粘弾性

## 1 緒言

持続可能な開発目標、とりわけ喫緊の課題である地球温暖化対策としての二酸化炭素排出量削減が求められている。また、コロナ禍等による急激な社会経済悪化等を背景として、各種プラスチック材料及び再生プラスチック成形材料の価格が上昇している。主なプラスチックの企業物価指数<sup>1)</sup>を図1に示す。

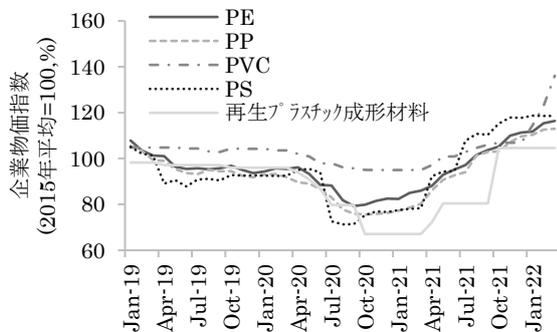


図1 主なプラスチック類の企業物価指数

このような社会的背景により、プラスチック成形加工現場では、成形加工工程で排出されたスプルー、ランナーなどの一度熱負荷がかかった再生材を利用した工

場内マテリアルリサイクルのニーズが一層高まっている。

しかし、再生材はVirgin材とは異なる性状を示すことが知られており<sup>2)</sup>、成形品の品質確保のためには、再生材の特性を適切に理解・把握した上で、再生材の混合割合や使用回数を決定し、その性状にあった成形条件の最適化を行うことが必要となる。

そこで、筆者らは県内の熱可塑性プラスチックのリサイクル率向上に向けた技術調査を行ったので、その成果を報告する。

## 2 成形加工現場が抱える技術課題の調査

筆者らは、県内の成形加工工場等を対象に、プラスチック成形加工現場が抱える廃プラスチックのリサイクルに係る技術課題について調査した。調査企業数は10社であり、うち、プラスチック成形加工に係る製造業が9社、非鉄金属くず卸業が1社である。

これらの企業から聴取したリサイクルに係る技術課題を表1に示す。廃プラスチックの削減とともに、廃スプルー・ランナー等の工場内リサイクルの推進を技術課題と答えた企業が多かった。また、既に再生プラスチック成形材料を用いて成形加工を行っている企業においても、

再生プラスチック成形材料は、射出成形時に、流動性や、固化速度がVirgin材と異なる性状を示すために、バリの発生や冷却時間の延長などの生産上の技術課題を抱えていることが明らかとなった。

表1 リサイクルに係る技術課題の回答数

技術課題	分類	回答数
廃スプルー・ランナー等の工場内リサイクルの推進	再生	5社
再生材利用増のための受け入れ判定基準の策定	再生	1社
廃プラスチックの削減	削減	5社
分解性プラスチックの利用	その他	1社

このことから、廃スプルー・ランナー等の再生プラスチック成形材料が示す特性を適切に把握し、最適な成形加工条件等を選定することがリサイクル率の向上、ひいては廃プラスチック排出量の削減にも寄与すると考えられた。そこで、プラスチック成形工場内マテリアルリサイクル材を想定した熱劣化モデル試料を作製し、各種劣化度評価を行い、再生プラスチック成形材料の成形加工における熱負荷による劣化の程度について、化学発光法などを用い、多面的な劣化評価を行った。

### 3 熱劣化モデル樹脂での各種劣化度評価

対象樹脂として、熱可塑性樹脂であり、5大汎用樹脂の一つで広範な用途に使用されるポリスチレン(PS)を用い、成形加工における熱負荷による劣化の程度について、化学発光法などを用い、多面的な劣化評価を行った。

#### 3.1 試料

##### 3.1.1 成形材料

成形材料は、汎用ポリスチレン(GP-PS)としてPSジャパン製HF77を、GP-PSの衝撃強度を強化するためにブタジエンを共重合した耐衝撃性ポリスチレン(HI-PS)としてPSジャパン製H9152を用いた。なお、GP-PSは無色透明の、HI-PSは乳白色のペレットである。

##### 3.1.2 熱劣化試料の作製

試料を押し出し機(HAAKE製Rheomex PTW25p)を用

いて、熔融温度200℃で押し出して作製した。なお、押し出し機内滞留時間は2分程度である。Virgin材ペレットを1回押し出して得たペレットを1回熱劣化試料とし、その試料を用いて同様に押し出し操作を繰り返し、最大5回まで押し出して、ペレット形状の熱劣化試料を作製した。

ペレット形状の熱劣化試料を、熱プレス機(東洋精機製作所製mini TEST PRESS-10)を用い、直径25mm、厚み1mmの円板を作製し、レオメーター測定用サンプルとした。

また、ペレット形状の熱劣化試料を、射出成形機(日本製鋼所製JSW J50E-C5)により、樹脂温度200℃、金型温度40℃でダンベル試験片(JISK7193タイプA1)を成形した。また、この試験片の平行部から切削により、10mm角、厚み2mmの試験片を加工し、成形品の化学発光計測を行った。

測定に供した試料の一覧を表2に示す。

表2 熱劣化モデル試料一覧

樹脂・形状 押し回数	GP-PS	HI-PS	GP-PS	HI-PS
	ペレット, 円板		ダンベル試験片	
0回(Virgin)	G0	H0	G0-2	H0-2
1回	G1	H1	G1-2	H1-2
2回	G2	H2	G2-2	H2-2
3回	G3	H3	G3-2	H3-2
4回	G4	H4	G4-2	H4-2
5回	G5	H5	G5-2	H5-2

### 3.2 評価方法

#### 3.2.1 FT-IR

ペレット形状またはダンベル試験片の熱劣化試料を、日本分光製FT/IR-6700を用い、一回反射ATR法でダイヤモンドプリズムを使用して測定した。

#### 3.2.2 微弱発光検出装置による化学発光計測

化学発光計測は、東北電子産業製CLA-FS3s(試料室CLS-350LI)を用いて、JIS K 7351に準じて測定した。ペレット用の熱劣化試料の測定条件は、窒素(150mL/min)フロー下で、50℃から120℃まで5℃/minで昇温し、35分間保持した。ダンベル試験片平行部から切削した熱劣化試料の測定条件は、窒素(150mL/min)フロー下で、50℃から100℃まで5℃/minで昇温し、35分間保持した。

### 3.2.3 GPCによる分子量分布測定

ペレット形状の熱劣化試料をTHFに溶解し、Agilent製1100シリーズと東亜電波工業製カラムオープンICA3051の組み合わせで、カラムKF-804を用い、分子量分布を測定した。

### 3.2.4 メルトインデックサによる流動性評価

ペレット形状の熱劣化試料を、東洋精機製作所製メルトインデックサG-01を用いて、JIS K 7210(A法)に準じてメルトマスフローレイト(MFR, g/10min)を測定した。測定条件は温度200℃、荷重5kgfとした。

### 3.2.5 レオメーターによる動的粘弾性測定

円板状の熱劣化試料を、Anton-Parr製レオメーターMCR301を用い、窒素フロー下、直径25mmの平行プレートで挟み、温度220, 200, 180, 160, 140℃の5水準にて、ひずみ1%(固定)、角速度0.1~100rad/sの条件で動的粘弾性を測定した。

### 3.2.6 機械的特性の測定

ダンベル試験片の熱劣化試料について、東洋精機製作所製ストログラフV10-Cを用いて、引張特性をJIS K 7161-2に、曲げ特性をJIS K 7171に準じて測定した。引張試験の試験速度はGP-PSは5mm/min、HI-PSは50mm/minとした。曲げ試験の試験速度はGP-PS、HI-PSともに2mm/minとした。

また、ダンベル試験の両端つかみ部を切り取った平行部にノッチ加工を施したものを用いて、東洋精機製作所製シャルピー衝撃試験機DG-CBにより、シャルピー衝撃特性をJIS K 7111-1に準じて実施した。

## 3.3 結果及び考察

### 3.3.1 FT-IRによる組成分析

GP-PS及びHI-PSの測定結果を図2及び図3に示した。GP-PSは熱酸化により劣化が進行すると、カルボニル基の吸収が現れ、HI-PSはブタジエン成分が優先的に劣化し、同様にカルボニル基の吸収が現れる<sup>3)</sup>。しかし、今回作製した熱劣化試料のうち、最も熱負荷の高い試料であるG5-2及びH5-2でもカルボニル基の吸収は確

認できなかった。

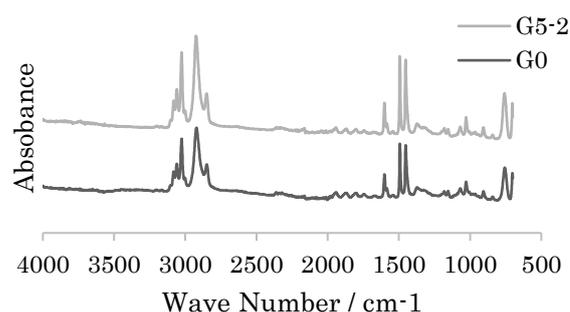


図2 GP-PSのIRスペクトル

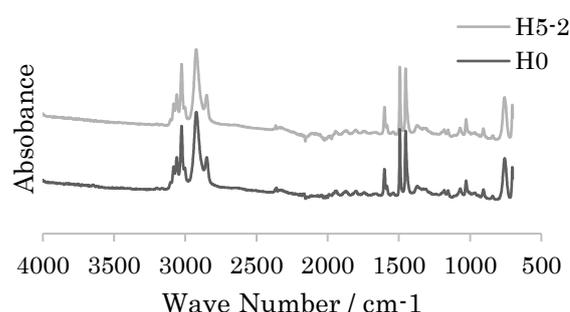


図3 HI-PSのIRスペクトル

### 3.3.2 微弱発光検出装置による化学発光計測

GP-PS及びHI-PSの化学発光計測結果を、単位重量当たりの化学発光量として図4及び図5に示した。押出回数の増加に伴い、化学発光量が増加傾向を示し、1回押出しでもVirgin材と比べて、明確な発光量の違いが確認され、FT-IRよりも高感度に劣化を捉えられた。本測定では可視光領域の化学発光を計測するため、試料内部からの発光が透過しやすい透明試料の方が化学発光の検出量が高くなる。しかし、今回の計測結果では透明なGP-PSよりも不透明なHI-PSの発光量が高く検出された。HI-PSでは、GP-PSには含まれないブタジエン成分が先行して劣化するためと考えられた。

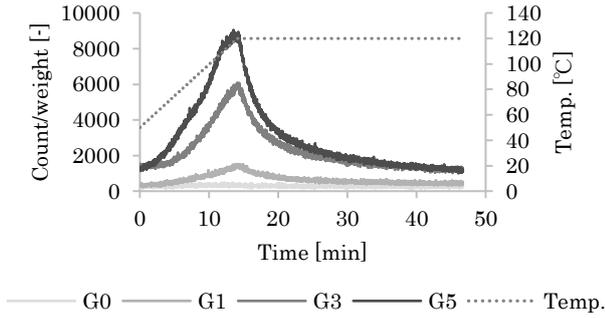


図4 GP-PSの単位重量当たりの化学発光量

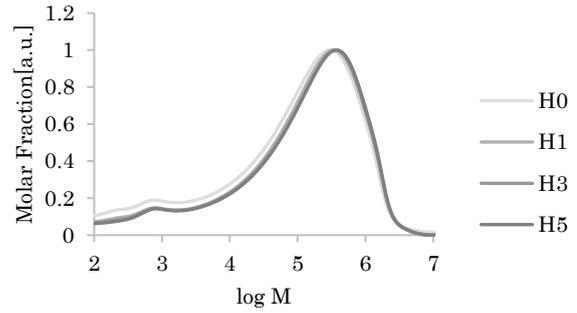


図7 HI-PSの分子量分布測定結果

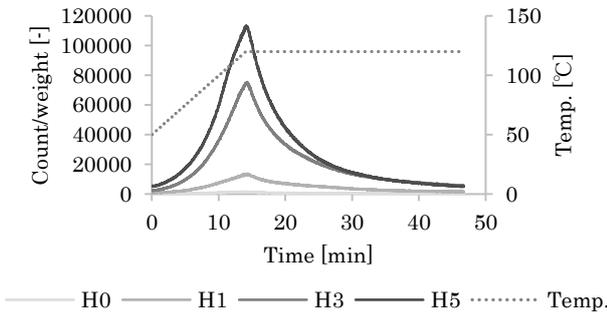


図5 HI-PSの単位重量当たりの化学発光量

### 3.3.3 GPCによる分子量分布

GP-PS及びHI-PSの分子量分布測定結果を図6及び図7に示した。GP-PSでは押し出し3回から分子量の低下が進んでいること、HI-PSでは今回の押し出しでは分子量の低下は見られないことがわかった。

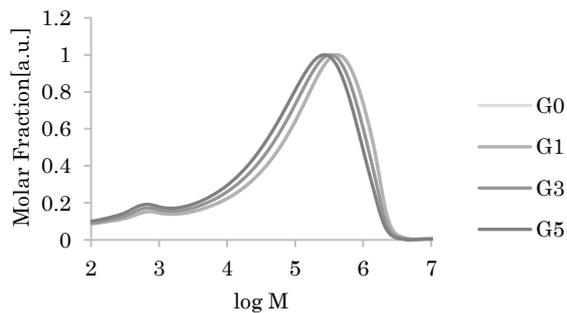


図6 GP-PSの分子量分布測定結果

### 3.3.4 メルトインデックサによる流動性評価

GP-PS及びHI-PSのMFR測定結果を図8に示した。GP-PS, HI-PSとも、押し出し回数とともにMFRが増大し、成形加工における流動性が増していることがわかった。また、分子量の低下が大きいGP-PSの方がMFRの増加割合が大きく、分子量との相関がみられた。

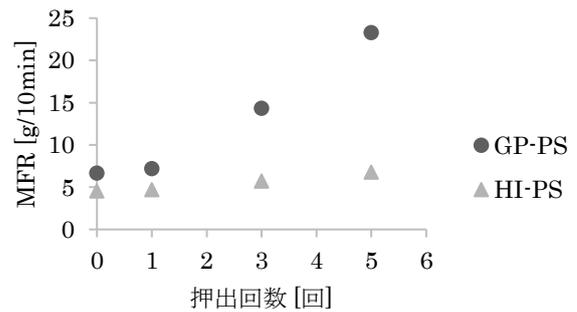


図8 MRF測定結果

### 3.3.5 レオメーターによる動的粘弾性

GP-PS及びHI-PSの動的粘弾性測定の測定結果を、180°Cを基準として時間温度換算則に従ってシフトさせて作成したマスターカーブを図9及び図10に示した。

図8より、G0とG5は高周波数側では変わらず、低周波数側が変わっていることから、分子の基本的な小さな構造は変化せず分子の長さが変わっている、つまりG5はG0に比べて分子量が低くなっていることを示している。図9より、H0とH5は高周波数側でも低周波数側でもあまり変わらない。これらの結果は、GPCによる分子量分布の測定結果との相関がみられる。

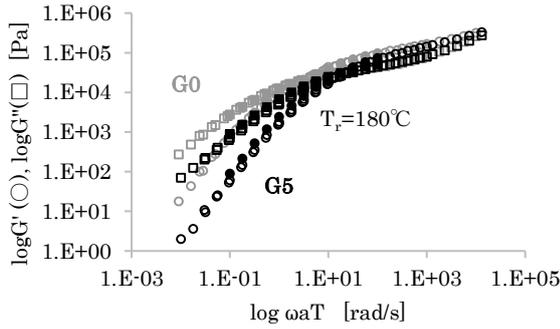


図9 GP-PSのG'及びG''のマスターカーブ

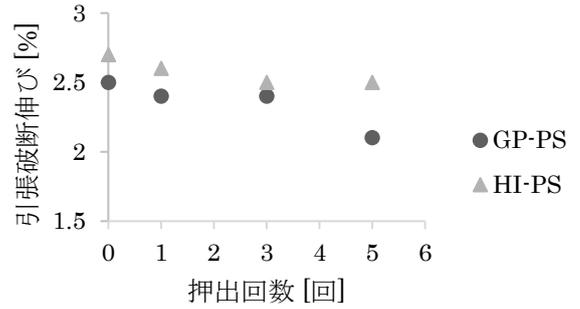


図12 引張試験結果(引張破断伸び)

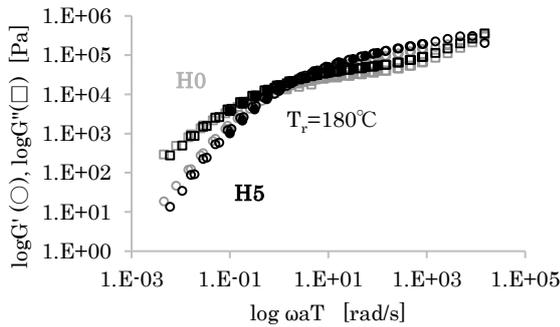


図10 HI-PSのG'及びG''のマスターカーブ

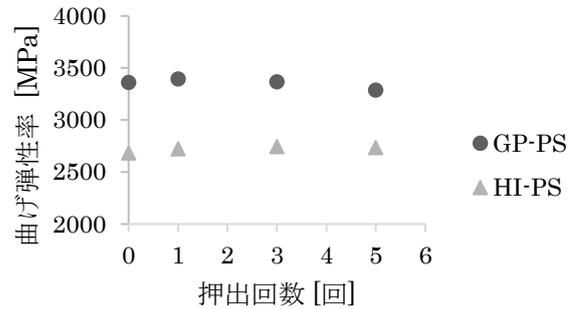


図13 曲げ試験結果

### 3.3.6 機械的特性

GP-PS及びHI-PSの引張試験により求めた引張強さ及び引張破断伸び、曲げ試験により求めた曲げ弾性率並びにシャルピー衝撃試験により求めたシャルピー衝撃強度を図11から図14に示した。引張強さ、引張破断伸び、曲げ弾性率では、押出回数による変化はあまり見られないが、シャルピー衝撃強度は押出回数の増加に伴い低下する傾向がみられた。特に、GP-PSよりもHI-PSで強い低下傾向を示した。これは、HI-PSに耐衝撃性を高めるため配合されているブタジエン成分がポリスチレン成分に先行して劣化したためと考えられる。

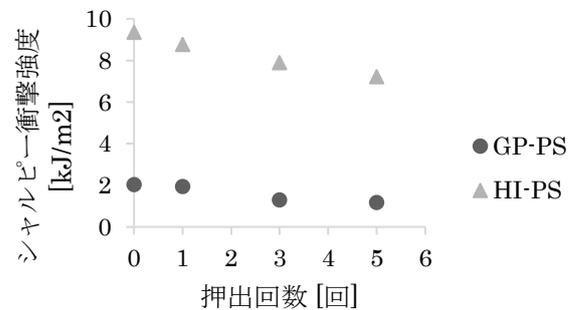


図14 シャルピー衝撃試験結果

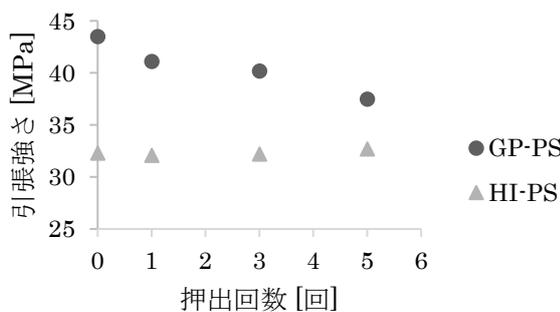


図11 引張試験結果(引張強さ)

### 3.3.7 機械的特性と化学発光計測の関係

ダンベル試験片の平行部から切削により加工した試験片を用いて化学発光を測定し、得られた単位面積あたりの化学発光量とシャルピー衝撃強度の相関関係を図15に示した。化学発光量とシャルピー衝撃強度は、GP-PSではゆるやかな相関関係が、HI-PSでは強い相関関係が示された。これは、押出回数の増加に伴う化学発光量の増大及びシャルピー衝撃強度の低下がHI-PSのブタジエン成分が先行して劣化していることに由来するためと考えられた。

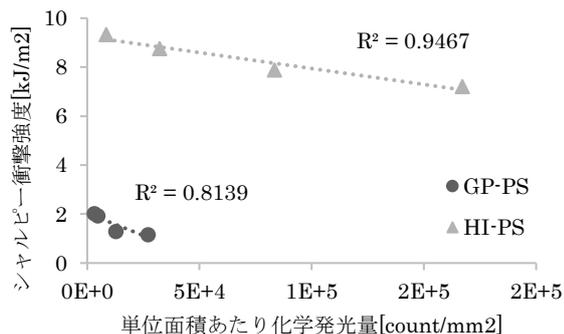


図15 単位面積当たりの化学発光量とシャルピー衝撃強度の相関関係

### 3.4 結論

GP-PSとHI-PSの熱負荷による劣化の程度について、多面的な評価を行った。その結果、化学発光法では高感度に劣化を捉えることができた。また、分子量とMFR、分子量と動的粘弾性、分子量とシャルピー衝撃強度及び化学発光量とシャルピー衝撃強度に相関がみられた。

HI-PSはGP-PSに比べ押出回数の増加に伴う化学発光計測における発光量の増大やシャルピー衝撃強度の低下率が高いが、このことは、HI-PSに含まれるブタジエン成分が先行して劣化しているためと推察された。また、GP-PSとHI-PSのように、同じスチレン系樹脂であっても、含有成分の差により劣化機構が異なり、マテリアルリサイクル時の物性低下防止等の対策手法も異なるものと推察された。このように多面的な評価を行うことで、GP-PSとHI-PSの劣化機構の違いを推定することができ、再生材を使用した成形品の品質確保のために必要な対策を具体化することができる可能性を見いだした。今後は、再生プラスチック成形材料が成形加工時に示す固化速度の遅延を対象とし、熱劣化モデル樹脂を用いた更なる再生材の特性評価を進めることとしている。

## 4 結言

本研究では、県内の熱可塑性プラスチックのリサイクル率向上に向けた技術調査を行い、以下の知見を得た。

- (1) 県内の成形加工工場等を対象に、プラスチック成形加工現場が抱える廃プラスチックのマテリアルリサイクルの技術課題について調査し、廃スプルー・ランナー等の工程内リサイクルの推進が主な課題の一つであり、再生プラスチック成形材料は、射出成形時に、

流動性や、固化速度がVirgin材と異なる性状を示すために、バリの発生や冷却時間の延長などの生産上の技術課題を抱えていることが明らかとなった。

- (2) 汎用ポリスチレンと耐衝撃性ポリスチレンの熱負荷による劣化の程度について、熱劣化モデル試料を製作し、多面的な評価を行った。その結果、化学発光法では高感度に劣化を捉えることができた。また、分子量とMFR、分子量と動的粘弾性、分子量とシャルピー衝撃強度及び化学発光量とシャルピー衝撃強度に相関がみられた。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、GPCの測定では東北大学工学部化学・バイオ工学科渡邊研究室に、レオメーターの測定では山形大学有機材料システム研究科杉本・Sathish研究室に多大なる御支援をいただいた。ここに感謝の意を表す。

なお、本研究報告には、マテリアルライフ学会第14回ケミルミネッセンス研究会(令和4年3月17日開催)にて発表した要旨に加筆・修正した内容を含む。

## 参考文献

- 1) 日本銀行 企業物価指数  
<https://www.stat-search.boj.or.jp/index.html>  
(参照 2022-04-27)の公開データから図を作成
- 2) Takatori E, Nippon Gomu Kyoukaishi, 87, 441 (2014).
- 3) 大澤善次郎, 高分子劣化・長寿命化ハンドブック, 丸善出版, 2011, 358p, ISBN 978-4-621-08419-9