

リサイクル樹脂成形技術の開発

丹羽 厚至*

Development of molding techniques of recycled plastics

NIWA Atsunori*

本研究では、リサイクルプラスチックの物性向上に寄与する成形条件について検討を行った。バージンポリプロピレンを用い、押出成形のストランド水冷温度を変更したが引張特性に差はみられなかった。押出成形の際にストランドを加圧したところ、引張伸びが約16%向上した。これは結晶の微細化、緻密化及び結晶間分子鎖の絡み合いの増加により、引張伸びが上昇したと考えられる。本技術をリサイクルプラスチックに適用したが、顕著な向上は見られなかった。本技術の適用には、相溶等材料複合化条件を検討する必要があると考えられる。

1. はじめに

プラスチックは、軽量、易加工性、良量産性のため、日常生活でもゴミ袋や雑貨等に多くに使用されており、2020年はプラスチック製品として約550万t製造されている¹⁾。ところが、昨今の海洋プラスチック問題や、プラスチックゴミの輸入拒否問題により、プラスチックのさらなる削減・再利用が求められており、容器包装リサイクル法の制定やプラスチック・スマートキャンペーン等、国も対策を実施している。

プラスチックのマテリアルリサイクルにおいて問題となるのは、異物・異種材料の混入、物性の低下、臭気・着色等があげられ、当センターでも関連する研究を進めている²⁾。プラスチックをマテリアルリサイクルする際には、分子量が低下することによる強度の低下があると従来から考えられていたが、近年の研究において、これらは成形条件に起因する物性低下であることがわかってきた³⁾。

そこで本研究では、容器包装リサイクル法にも関係する汎用プラスチックであるポリプロピレン（以下「PP」と略す）を対象とし、ペレット成形時の成形条件による物性への影響を検討するため、ストランド水冷温度、アニール処理及びストランド加圧の影響を検討した。

2. 実験

2.1 材料

PPは、ノバテックPP（MA3 日本ポリプロ（株））を用いた。またリサイクルプラスチックは、容器包装リサイクル法にかかるプラスチック製容器包装を回収したプラスチック（PP:ポリエチレン（以下「PE」と略す）≒50:50 タイボープロダクツ（株）、以下「RPPPE」と略す）を使用した。

2.2 試験片作製

二軸押出機はHAAKE Process11（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株））を使用した。ヒーター温度は200℃、スクリュウ回転数は120rpmで押出成形を行った。ストランド冷却に使用した冷却水は、温度調節器を用いて18℃または40℃に保持した。

射出成形機はNPX7-1F（日精樹脂工業（株））を用い、ダンベル型試験片（JIS K 7161-2 1BA型の、幅の広い平行部分までの間隔を54mmとしたもの：弾性率以外の測定用）または短冊型試験片（JIS K 7171：弾性率測定用）を成形した。成形条件について、シリンダー温度は220℃、射出圧力61MPa、金型温度40℃で成形した。

押出成形における加圧治具は、穴径最大3mm、最小1mm、穴長170mmの治具を、アルミ合金（A6063）を使用し作製した（（株）エドランド工業）。

試験片は、購入したPPを所定の条件で押出成形を行うことでペレットを作製し、そのペレットを射出成形することで得た。

2.3 各種測定

引張試験は、万能材料試験機（5985型 Instron 社）を用い、つかみ具間距離54mm、引張速度20mm/minにて行った。なお伸びは、クロスヘッドの移動距離を初期つかみ具間距離で除したものを使用した。

熱特性測定は、示差走査熱量測定装置（DSC2500 TA Instruments 社）を用い、温度変調DSC測定を行った。測定条件は、-50℃から250℃の範囲で、温度振幅±1℃、周波数60sec/cycle、昇温速度3℃/minにて行った。

試験片断面観察には、ミクロトーム（2035 BIO CUT ライカマイクロシステムズ（株））を用いて、射出成形品の断面から20μmの薄片を作製し、偏光顕微鏡（BX-60 オリンパス（株））のクロスニコル法で観察した。

弾性率測定は、超微小押し込み硬さ試験機（ENT-NEXUS （株）エリオニクス）を用いた。圧子はバーコ

* 化学部

ビッチ型を用い、圧子先端補正方式はオリバー方式を用いた。測定方法は、負荷除荷方式（雰囲気温度 30℃、最大負荷荷重 0.3 mN、負荷分割数 500、負荷ステップ 20 msec、最大荷重保持時間 5 sec、除荷分割数 500、除荷ステップ 20 msec）にて行った。サンプル表面は、耐水研磨紙#600 から最終 0.1 μm のアルミナ研磨剤で研磨した。測定箇所は、試験片幅方向（4 mm）のうち端から 2 mm について、端から約 10 μm 離れたところから 10 μm 間隔で測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 押出成形における冷却水温の影響

PP は結晶性樹脂であり、結晶化の程度により物性が異なることが知られている⁴⁾。そこでまず、押出成形時の冷却温度の違いにより、結晶化度が変わることによって引張特性が変わるか検討した。図1に各冷却条件の最大荷重時引張応力及び伸びを示す。なお、図中の「未処理」は、購入したペレットをそのまま射出成形したものである。

未処理と比べて、18℃水冷及び40℃水冷では、未処理より若干高い応力、変位を示したが、これら3種類の間に有意差はなかった。よって、冷却水温の調整のみでは、引張特性の向上は難しいと考えられる。

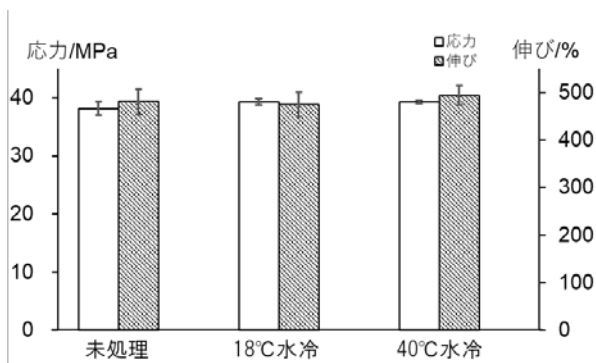


図1 最大荷重時引張応力及び伸びにおける冷却条件の影響。

3. 2 押出成形におけるストランド加圧の影響

熱プレス成形において、熔融状態を長時間保持することで、結晶間の絡み合いが増加し、リサイクルプラスチックの伸長性が向上することが報告されている³⁾。そこで、金属の引抜成形を応用し、熔融状態で外部から加圧する手法を押出成形に適用することで、引張物性の向上が可能か検討した。

図2に治具の設置風景を示す。ストランドの水冷直後に加圧治具を通し、通過後はペレットライザーによりペレット化した。ただし、治具を完全に閉じることができなかったため、約2 mm 開けて使用した。また、本試験の冷却水温は40℃とした。

図3に、最大荷重時引張応力及び伸びに対する加圧有無の影響を示す。加圧することにより、引張応力で約

6%、伸びで約16%向上した。特に引張伸びが上昇していることから、八尾の報告³⁾と同じく、加圧することで、結晶からはみ出した非晶部分に存在する分子鎖の絡み合いが増えたため結晶間の引張抵抗が増加し、結果として破断までの伸びが上昇した可能性が考えられる。

ストランド加圧による引張特性向上の原因を調べるため、まず、ストランド加圧有無試験片の断面観察を行い、結晶化の様子を観察した（図4、5）。本サンプルは射出成形により得ているため、図4 A、Bの両端（サンプル表面）にスキン層と思われる結晶の確認できない領域が見られた。また、両者ともスキン層から中心部に向けて、結晶サイズが大きくなることが確認された。一方で加圧有は、加圧無と比べて結晶サイズが小さくなったように見受けられた。

前述の結晶化の程度を評価するため、結晶化度測定（図6）及び、試験片中央部における結晶サイズ測定（図7）を行った。結晶化度は（1）式を用いて算出した。結晶サイズは、結晶が不定形であることから、偏光顕微鏡画像中の結晶中心から結晶界面までの最も長い部分を半径とみなして面積を算出した。

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 χ ：結晶化度、 ΔH_m ：融解エンタルピー、 ΔH_m^0 ：完全結晶融解エンタルピー（PPの場合 207 J/g）³⁾。

結晶化度については、加圧の有無によって差は見られなかったが、結晶サイズについては、加圧有が有意に小さくなっていることがわかった。これは、PPが冷却固化する際に加圧されると、加圧しない場合に比べて結晶核が多く生成することで結晶数が増え、結果として結晶サイズが小さくなったと考えられる。よって、ストランド加圧により、結晶化度が変わらず結晶サイズが小さくなり、結晶密度が高くなったと考えられる。

高分子においては、結晶化度が上昇すると弾性率も上昇することが知られている⁵⁾ことから、結晶密度が高い場合も同様に弾性率が上昇する可能性を考え、サンプル断面のナノインデンテーション法による弾性率測定（図8）を行った。試験片の表面から中心部にかけて、極微小領域の弾性率測定を行ったところ、加圧有で弾性率が高い傾向を示した。このことは、結晶が微細化しつつ数が増えることで結晶密度が増加したため、試験片全体では結晶化度が上昇しないが弾性率が上昇したと考えられる。なお、弾性率が向上した理由として、ストランド加圧により残留応力が発生した可能性が想定されるが、押出成形時の残留応力は、射出成形時に熔融されることで開放されたと考えられる。

以上より、押出成形の際にストランドを加圧することによって、引張伸びを上昇させることができた。その理由として、結晶の微細化、緻密化、結晶間分子鎖の絡み合いの増加が関与する可能性が示唆される。

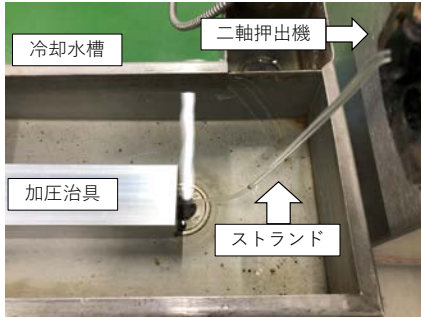


図2 押出成形における加圧治具の設置風景

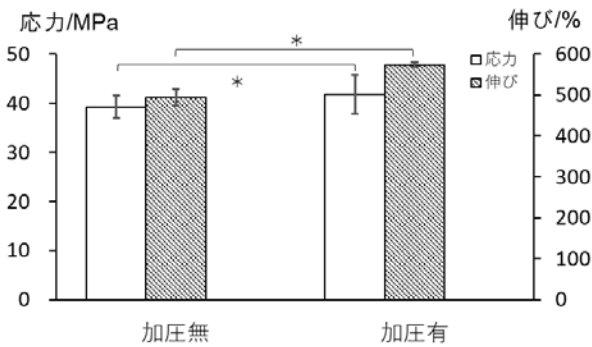


図3 最大荷重時引張応力及び伸びにおける加圧の影響。* : $p > 0.05$

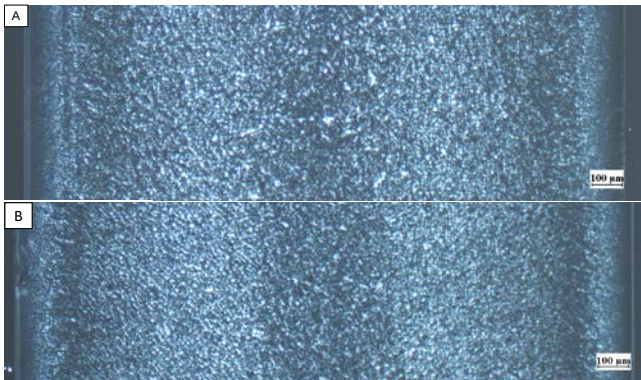


図4 ストランド加圧有無のクロスニコール像。
A : 加圧無、B : 加圧有。

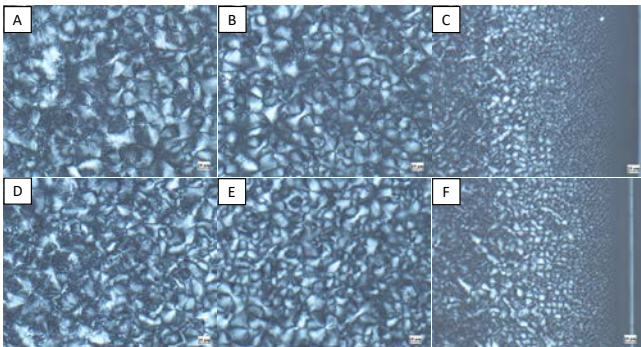


図5 ストランド加圧有無のクロスニコール像(拡大)。
A-C : 加圧無、D-F : 加圧有。A、D : 中心部、
B、E : A-C または D-F の中間、C、F : 表面。

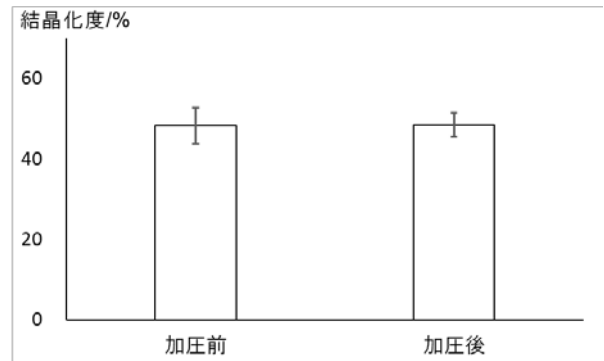


図6 結晶化度におけるストランド加圧有無の影響。

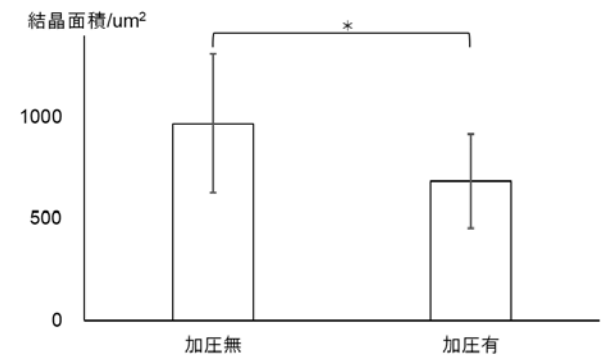


図7 結晶面積におけるストランド加圧有無の影響。* : $p > 0.05$

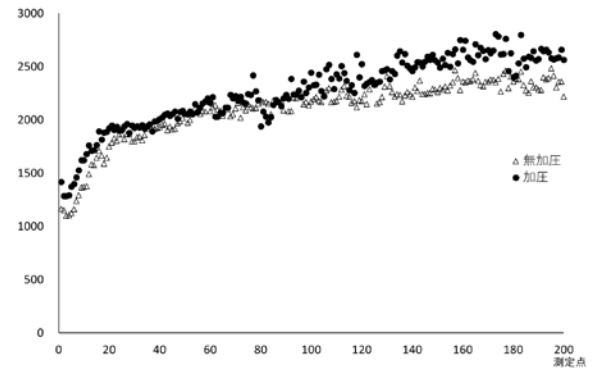


図8 断面における弾性率の加圧有無の影響

3.3 リサイクルプラスチック押出成形におけるストランド加圧の影響

3.2でストランド加圧により、引張伸びが向上することがわかったことから、本技術をリサイクルプラスチックに応用可能か検討した。企業より入手したRPPPEペレットの押出成形を行い、作製したペレットを射出成形し試験片を得た。

試験片の最大荷重時引張強さ及び伸び(図9)ならびに破断時引張応力及び伸び(図10)の結果を示す。本測定を行ったところ、荷重の最大と試験片の破断が一致しなかった(最大荷重時に破断しなかった)ため、最大荷重時及び破断時の両者を測定した。最大荷重時では、加圧有無による違いはみられなかった

が、破断時伸びにおいて、加圧有のほうがやや増加したが有意差は見られなかった。この試料を FT-IR、偏光顕微鏡で確認すると、PP、PE が完全に相溶しておらず、また結晶化する様子もみられなかった。

以上より、リサイクルプラスチック等複数素材を含有するものに本技術を適用するには、相溶性を向上させることが必要であると考えられる。

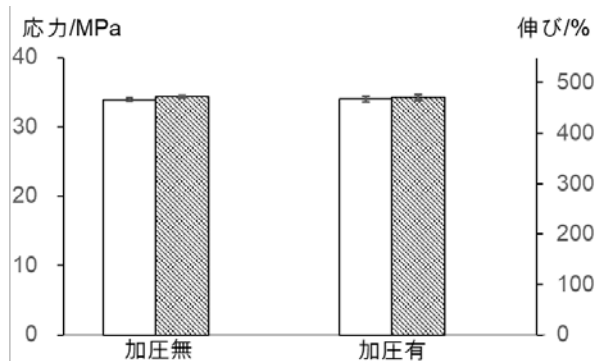


図9 最大荷重時引張応力及び伸びにおける RPPPE の加圧有無の影響

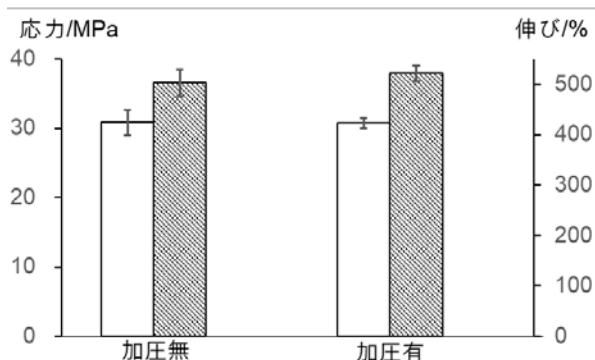


図10 破断時引張応力及び伸びにおける RPPPE の加圧有無の影響

4. まとめ

本研究では、ポリプロピレンの物性向上に寄与する成形条件について検討を行った。押出成形の際にストランドを加圧したところ、引張伸びが約16%向上した。この原因として、試験片全体の結晶化度の上昇ではなく、結晶の微細化、緻密化及び結晶間分子鎖の絡み合いの増加により、引張伸びが上昇したと考えられる。本技術をリサイクルプラスチックに適用したが、顕著な物性向上は見られなかった。本技術の適用には、材料の相溶等複合化の条件を検討する必要があると考えられる。

【謝 辞】

本研究の遂行にあたり、タイボープロダクツ（株）様には試料提供等ご協力いただきました。感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 経済産業省生産動態統計「プラスチック製品」2020 年年計確報
- 2) 足立ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告, No.1, 37-40, 2020
- 3) 八尾, 環境研究総合推進費補助金(3K143013)総合研究報告書, 2017
- 4) R. L. Blaine, THERMAL APPLICATION NOTE TN048, TA Instruments
- 5) 植松ら, 高分子, 10(3), 285-288, 1961