

## ポリオレフィン樹脂のリサイクルが物性に及ぼす影響

藪谷祐希\*, 森澤 諭\*, 村山正樹\*, 西川 孝\*

### The Effect of Repeated Recycling on the Properties of Polyolefin Resins

Yuki YABUYA, Satoshi MORISAWA, Masaki MURAYAMA and Takashi NISHIKAWA

The effect of repeated recycling on the properties of polyolefin resins was studied. It was confirmed that the Charpy impact strength initially decreased with the number of recycling repetitions. The melt flow rate (MFR) value simply increased with the number of recycling repetitions. On the other hand, Tensile strength and Bending Strength values showed little or no change with the number of recycling repetitions. The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the thermogravimetric (TGA) showed little difference between before and after recycling.

Key words: Polyolefin resin, Polypropylene (PP), Polyethylene (PE), Repeated Recycling, Strength, Melt Flow Rate(MFR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric analysis(TGA)

#### 1. はじめに

プラスチックは、軽くて耐久性に富み、成形性が良く、化学的にも安定していることから、汎用製品である日用品や包装容器等で幅広く利用されている。しかし、廃棄物になったとき、その長所がデメリットとなる。かさが高いため運搬効率が悪く、かつ埋め立て処分場の寿命を短くする。そのため、廃棄プラスチックを回収し再資源化することが最善であり、マテリアルリサイクルの高度技術化に関する取り組みが進められている<sup>1,2)</sup>。また、令和4年4月より「プラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律」が施行されたことを受け、プラスチックのマテリアルリサイクルが加速することが予想される。

プラスチックは、回収、粉碎、洗浄、分別、品質の調整がされた後、押出混練によりペレット化され、再資源化される。このようにして作製されたリサイクルペレットは、一般にバージン材よりも物性が劣るといわれている。これは、分別しきれなかった不純物の影響やプラスチックの劣化に起因する。

プラスチックの劣化は、熱劣化や酸化劣化、紫外線劣化等が複合的に作用するが、個々の劣化挙動は明らかになっていないものが多く、汎用製品である包装容器等の分野でより広く実用化するためには、リサイクルを行った際のプラスチックの物性変化や劣化状態を把握することが求められている。これらのマテリアルリサイクル特性を評価した研究が進められている<sup>3)</sup>が、包装資材を製造する際の押出成形で発生する端材を工程内リサイクルした際の物性に与える影響に関する研究事例は少ない。これまで我々はPPのリサイクル性や促進劣化試験における劣化評価検討<sup>4,6)</sup>、PEの結晶化度の評価検討<sup>7)</sup>について研究を進めてきた。

本研究では、包装容器のプラスチックとして使用量の多いポリオレフィン樹脂であるPPとPEの混合材料について、押出成形を繰り返し実施し、押出工程後に射出成形した試験片について、力学特性、流動特性の試験を行い、マテリアルリサイクル特性について評価を行った。さらに、赤外分光分析(FT-IR)及び熱重量分析(TGA)を用いて、劣化状態の評価を試みた。

---

\* ものづくり研究課

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

使用材料は、ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)を用いた。

### 2.2 模擬リサイクルプラスチックの調製

プラスチックの回収において、PPとPEは、ポリオレフィン樹脂として混合した状態でリサイクルプラスチックとして供給されることが多い<sup>8)</sup>。そこで、混合率の代表値として、バージンのPPとPEを1:1で混合した材料を用い、リサイクル工程の中で、核となる処置、すなわち押出混練～ペレット造粒を繰り返した。バージンのPPとPEを1:1で混合した材料をリサイクル回数0回(R0)とし、これをリアクティブプロセッシング装置 (TEX30 $\alpha$ -43BW-4V, 株式会社日本製鋼所) にて200℃で押出混練し造粒してできたペレットをリサイクル回数1回(R1)の試料とした。以降、押出混練～ペレット造粒を最大で10回まで繰り返すことで、リサイクル3回(R3)、5回(R5)、8回(R8)、10回(R10)の試料を得た。リサイクル工程の概略を Fig.1 に示す。後述する流動特性の評価には、各工程後に造粒したペレットを使用した。

### 2.3 試験体の作製

各リサイクル回数の試料について、JIS K 7139:2009 多目的試験片 A1 に準拠したダンベル型の試験体を、射出成形機 (EC100SX II, 芝浦機械株式会社) により金型に射出成形することにより作製した。試験体作製時の射出成形条件は、シリンダ温度は200℃、金型温度は40℃とし、スクリュ回転数は100 rpm、射出速度は60 mm/sとした。

### 2.4 劣化評価方法

#### 2.4.1 物性評価

引張強さ及び曲げ強さは、ダンベル型試験体を用い、JIS規格に準拠した方法で、万能試験機 (AG-100kNXplus, 株式会社島津製作所) を用いて測定した。万能試験機による試験は、JIS K 7161-1:2014 における引張強さ、JIS K 7171:2016 における曲げ強さに準じて測定した。衝撃試験は、4Jのハンマーを取り付けた計装化衝撃試験システム (CHEAST 社製 Resil-25 型) を用いて、JIS K 7111-1:2012 におけるシャルピー衝撃強さを計測した。

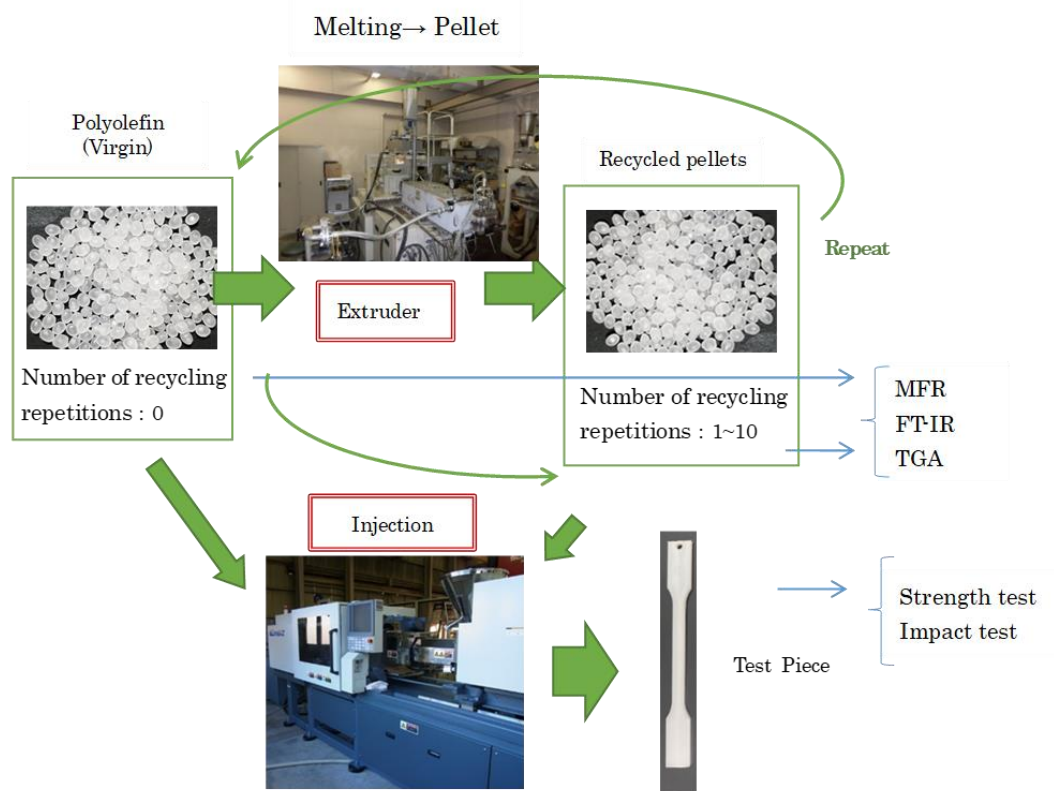


Fig.1 Experimental Flow of Recycling Process.

## 2.4.2 流動性評価

ペレット形態の模擬リサイクルプラスチックのメルトフローレート (MFR) 値の測定は、JIS K7210-1:2014 に準拠しメルトインデクサ (A-111A, 株式会社東洋精機) により行った。試験温度は 230 °C, 荷重は 2.16 kg とした。

## 2.4.3 赤外分光分析(FT-IR)による評価

作製した試料を、FT-IR (Nicolet 6700, サーマファイシヤールサイエンティフィック株式会社) にて分析した。平板状の試料をダイヤモンドクリスタルに押しつけ、1 回反射 ATR 法にて、分解能 4  $\text{cm}^{-1}$ , 波数領域 4,000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ , 積算回数 32 回で測定し、得られた反射スペクトルを変換して赤外吸収スペクトルを得た。

## 2.4.4 熱重量分析(TG)による評価

熱重量分析装置(Thermo plus 8120:株式会社リガク製)を用い、熱的特性を評価した。測定条件は、試料重量:10 mg 程度, 昇温速度:10 °C/min, 雰囲気ガス:Ar, ガス流量:200 mL/min とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 力学特性評価結果について

力学特性の評価結果として、引張強さ及び曲げ強さのリサイクル回数に対する変化を Fig.2, Fig.3 に、シャルピー衝撃強さのリサイクル回数に対する変化を Fig.4 に示す。また、図中のエラーバーは標準偏差を示している。引張強さは、(R0) では 33 MPa であり、ここからリサイクル数を重ねると、(R10)で 33 MPa と、(R0)~(R10)では、差がみられず物性がほぼ変わっていないと言える。曲げ強さにおいては、(R0)で 40.5 MPa, (R1)で 37.6MPa であり、ここからリサイクル数を重ねると、(R10)で 37.7 MPa と、今回のリサイクル回数の範囲では大きな物性低下がみられないことから、リサイクルを 10 回繰り返しても引張強さ及び曲げ強さに影響を与えるほどの劣化が生じていないと考えられる。

シャルピー衝撃強さは、(R0)での 2.7  $\text{kJ/m}^2$  から、(R10)では 2.0  $\text{kJ/m}^2$  になり、リサイクル数を重ねるとシャルピー衝撃強さ低下する傾向がみられた。この低下傾向について統計解析を実施し、その有意性を検定した。はじめに、リサイクル数を因子にとって、シャルピー衝撃強さについて 1 元配置分散分析 (繰り返し 5 回) を実施した。その結果、検定統計量 F

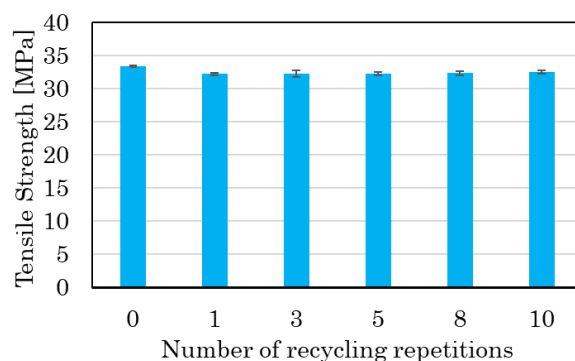


Fig.2 Tensile Strength vs. Number of Recycling Repetitions. (The error bars represent SD, n=5)

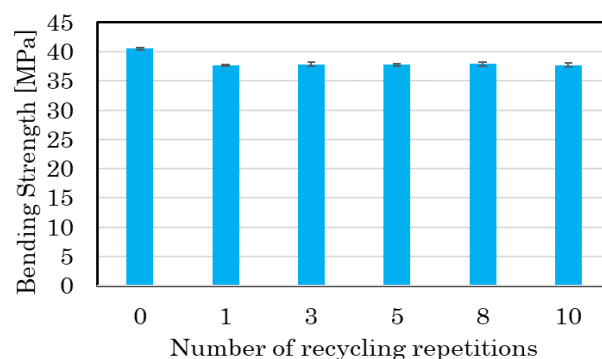


Fig.3 Bending Strength vs. Number of Recycling Repetitions. (The error bars represent SD, n=5)

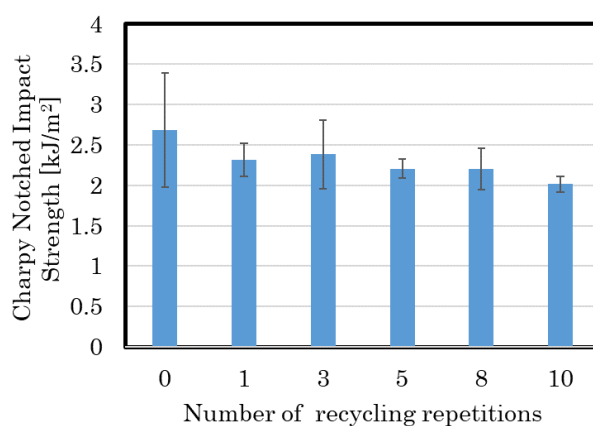


Fig.4 Charpy Notched Impact vs. Number of Recycling Repetitions. (The error bars represent SD, n=10)

値 = 2.38, その F 値に対応する有意確率  $P(F)=2.95E-07$  となり, 一般的に用いられる有意水準 0.05 より小さいことからリサイクル数の因子効果が有意であると認められた. 因子効果が認められたことから, リサイクル数を説明変数  $x$ , シャルピー衝撃強さを目的変数  $y$  にとって単回帰分析を実施した. その結果, 回帰式として,

$$y = -0.049x + 2.53 \quad (1)$$

を得た. ここで, リサイクル数に関する係数および切片の推定値は, それぞれ,  $t$  値 = -5.94, 52.55 その  $t$  値に対応する有意確率  $P(t)=1.70E-07, 1.28E-50$  となり, 一般的に用いられる有意水準 0.05 より小さいことから, いずれの推定値も (0 に対する差が) 有意, すなわち, リサイクル数に関する線形回帰が有効であると認められた. なお, リサイクル数に関する係数が負値 (つまり, -0.049) であることにより, 前記の記述, すなわち「リサイクルを重ねるとシャルピー衝撃強さが低下する」ことを検証したことになる.

### 3.2 MFR 測定結果について

リサイクル回数による MFR 値の変化を Fig.5 に示す. リサイクル回数の増加に伴い MFR 値は増加した. リサイクル回数 (R0) では, 11 g/10 min であり, 以降, リサイクル数を重ねる度に流動性が高くなっていき, (R10) で 14 g/10 min と (R0) に比べ約 30% 流動性が高くなる結果となった. MFR 値が大きくなるということはプラスチックの流動性が高くなり, バージン材よりも流れやすくなるため, 押出成形条件が変わることが想定される. そのため, リサイクルプラスチックを使用した製品を製造する場合, 押出成形条件が定まるまでに歩留り等が生じる可能性がある.

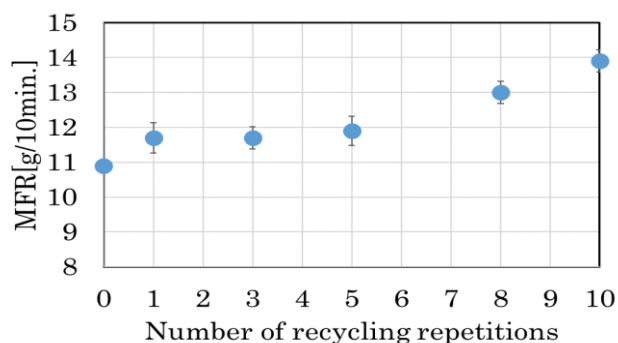


Fig.5 MFR vs. Number of Recycling Repetitions. (The error bars represent SD, n=10)

### 3.3 FT-IR 測定結果について

Fig.6 に(R0)と(R10)の FT-IR 分析結果を示す. カルボニル基は高分子の酸化劣化の指標とされている<sup>9-11)</sup>. そこで, FT-IR 測定によりリサイクルにおける劣化をカルボニル基の生成挙動から評価した. Fig.7 はカルボニル基ピーク付近の拡大図を示している. 試料の FT-IR スペクトルのカルボニル基由来の  $1720\text{cm}^{-1}$  付近に着目すると, (R0)と(R10)までほとんど変化がなく, 劣化によるピークを確認することができなかった. なお, 他の試料についても同様の傾向であったので, そのデータ表示は割愛した. このことから, 今回の試験条件では, IR スペクトルに変化が現れるほどの分子構造の変化は起こらなかったと考えられる.

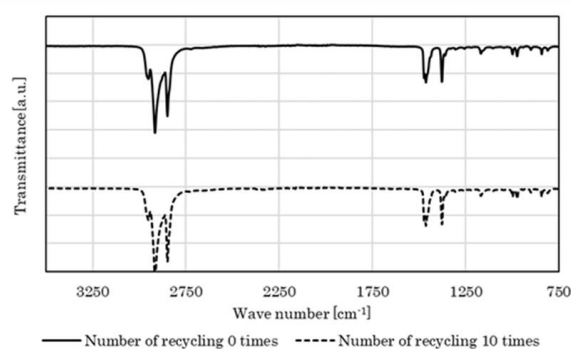


Fig.6 FT-IR Spectra of each sample.

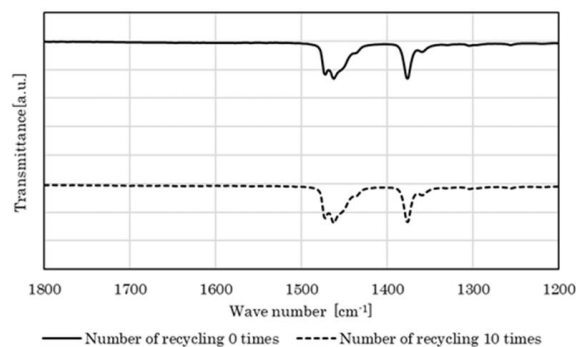


Fig.7 FT-IR Spectra of each sample in  $1250$  to  $1850\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4 TGA 測定結果について

Fig.8 に, 例として, (R0)と(R10)の TGA 曲線を示す. (R1)から(R8)までの TGA 曲線もこれらに類似しているため, 表示は割愛した. (R1)から(R10)まで, それぞれの TGA 曲線から試料重量が 10% 減少した時の温度 (10% 重量減少温度) を読み取り, Fig.9 に示す. この 10% 重量減少温度は, 一部の高分子材料で

劣化の解析に有効であり、10%減少した時の温度が分子量と相関すること、すなわち分子量が低下すると温度も低くなるということが知られている<sup>12)</sup>。しかし、10%重量減少温度は今回の測定では(R0)から(R10)までほとんど変化がなく大きな差を確認することはできなかった。

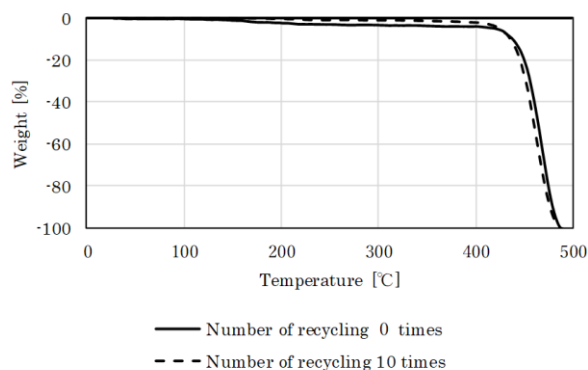


Fig.8 Thermogravimetric Analysis Result for each sample.

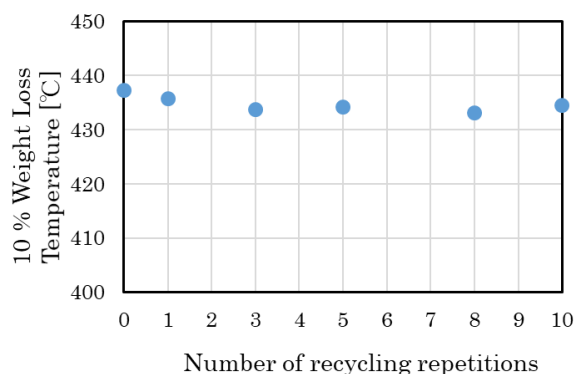


Fig.9 10% Weight Loss Temperature of each sample.

#### 4. まとめ

ポリオレフィン樹脂に対し、リサイクルの繰り返しが力学特性及び流動特性に与える影響と FT-IR 測定及び TGA 測定により劣化状態の評価を試みた結果以下の知見を得た。

- ・引張強さ及び曲げ強さは、バージン材と比較し、今回のリサイクル回数の範囲では物性低下がみられなかった
- ・シャルピー衝撃強さは、バージン材と比較し、リサイクル回数の増加に伴い低下する傾向がみられた
- ・MFR 値は、バージン材と比較し、リサイクル回

数の増加に伴い増加した

- ・今回のリサイクル回数の範囲では押出混練前後において、FT-IR 測定及び TGA 測定の結果に差はみられなかった

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、鈴鹿工業高等専門学校南部教授に大変お世話になりました。ここに感謝の意を示します。

#### 参考文献

- 1) 八尾 滋, 富永亜矢: “プラスチックマテリアルリサイクルに関する新しい技術展開”. 廃棄物資源循環学会誌, 29(2), p116-124 (2018)
- 2) 今野奈穂, 浦 啓祐, 佐藤勲征: “熱可塑性プラスチック再資源化技術高度化事業”. 宮城県産業技術総合センター研究報告, p15-20 (2022)
- 3) 琴原優輝, 柚田有加, 荒堀康史, 山下浩一, 賀儀山 善隆, 鈴木俊雄: “奈良県発 CNF マスターバッチによる CNFPP のマテリアルリサイクル特性”. 奈良県産業振興総合センター 研究報告, p36-39 (2021)
- 4) 西川 孝, 田中雅夫, 小西和頼: “プラスチックリサイクル製品の品質向上に関する研究”. 三重県工業技術センター研究報告, 21, p60-62 (1997)
- 5) 西川 孝, 田中雅夫, 小西和頼: “既利用プラスチックの再生利用化技術に関する研究”. 三重県工業技術総合研究所研究報告, 24, p124-126 (2000)
- 6) 舟木敦夫: “高分子材料の劣化評価に関する研究”. 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 30, p103-106 (2006)
- 7) 村山正樹, 矢田喜大, 森澤 諭, 舟木淳夫: “樹脂材料の結晶化度の評価に関する検討”. 三重県工業研究所研究報告, 46, p47-53 (2022)
- 8) 高取永一: “プラスチックのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性”. 日本ゴム協会誌, 87(11), p441-446 (2014)
- 9) 岡田きよみ, 辻井哲也, 山田和志, 西村寛之: “加熱 ATR-IR 法を用いたポリエチレンの酸化劣化時間測定および構造変化”. 成形加工, 26(10), p483-489 (2014)
- 10) 岡田きよみ, 辻井哲也, 山田和志, 西村寛之: “FT-IR イメージング法を用いたポリエチレンの

熱酸化劣化解析”. 高分子論文集, 71(1), p20-30 (2014)

- 11) 石橋隆史, 来田村實信, 宮川栄一, 徳満勝久, 田中 皓: “低密度ポリエチレンのマテリアルリサイクルにおける熱劣化”. 環境資源工学, 53,

p63-69 (2006)

- 12) 仲山和海: “ゴム・プラスチック材料の劣化解析法”. 日本画像学会誌, 53(1), p42-50 (2017)

(本研究は, 産業廃棄物税を財源としています.)