

基礎から考える実用的なプラスチックマテリアル リサイクルの手法と今後

福岡大学 Yao 八尾 Shigeru 滋

工学部 教授 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1
☎092-871-6631

はじめに

海洋プラスチックゴミ・マイクロプラスチックに代表される環境汚染問題や、SDGs(持続可能な開発目標)およびカーボンニュートラルなどの循環型社会の構築に向けて、プラスチック生産・利用そして使用済プラスチックの処理方法にどのように取り組むかは、現在大きな課題となっている。日本では2000年から3R(リデュース、リユース、リサイクル)を先進的に実施し、使用済プラスチックのリサイクル率も80%近い値となっている¹⁾。しかし上述したような課題に対しては、これまでの対応では不十分と考えられており、新たに+R(リプレイス、リフューズ、リニューアブル)が提唱されている。その中でも現在生分解性・海洋分解性プラスチックあるいはバイオマスプラスチックに対する研究開発が種々の研究機関・企業で実施され始めている²⁾。特にバイオマスからの生分解性・海洋分解性プラスチック開発に対しては、世間的には大きな期待が寄せられているように見受けられる。しかしながら、現状バイオマスプラスチックの生産量は全プラスチックの2%にも達していない³⁾。さらに例えば食料用あるいは飼料用に収穫されているものも含め地球上で生産されるトウモロコシをバイオマスプラスチックに置き換えた場合においても、全プラスチックの生産量の10%前後が上限と見積られる。すなわちバイオマスは生産能力に限界があることは明らかである。この課題を解消するために特定の種類の作物の収穫量を増やすことは生物多様性を損なう

こととなり、逆の意味で地球に過度な負担をかけることになる。一方生分解性・海洋分解性プラスチックに関しても、汎用プラスチックと同等の耐久性を有するものは環境中で簡単に分解することは困難である。理想としては使用中は耐久性に優れているが使用済みとなった段階で分解のトリガーが入るような、非常に特異的なスイッチング機能が求められるが、現状この双方の特性を満足する素材は存在していない。またこの機構が実現した場合においても、分解生成物の性状や発生量、加えて生物・環境に対しての影響の精査が必要である。さらにこれらがすべて明らかになったとしても、そもそも環境中に使用済みプラスチックを遺棄・放置し、処理を地球や海に委ねることは著しく無責任でありモラルに反する行為であり、この種の素材の用途は厳しく限定すべきである。

つまり我々は、素材の種類を問わずSDGsの目標12に示されている通りに、作り出した製品は、既存のプラスチックはもちろん、バイオマスあるいは生分解性プラスチックであっても、可能な限り全量を回収し、環境負荷を少なく処理することが求められている。前者は、効率的・効果的な使用済プラスチックの回収などの社会的システムならびに人の行動変容に関わる課題である。一方後者ではエネルギー的に有利でかつ高度な資源循環を実現できるリサイクル手法の構築が必須の課題である。

資源循環に関与するリサイクル手法としては、プラスチックを油化・モノマー化するケミカルリサイクルと、そのまま再溶融・成形するマテリアルリサイクルの2種類がある。このうちケミカル

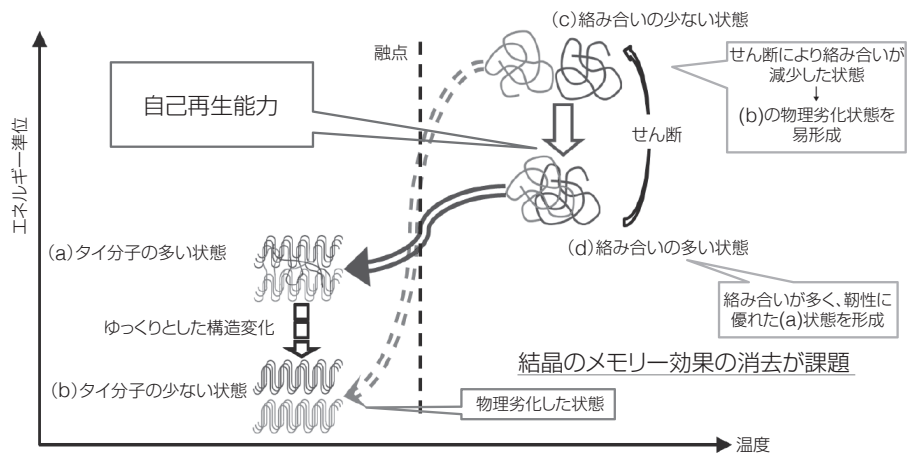


図 1 高分子の結晶化状態および熔融状態での内部構造とエネルギー準位

リサイクルは熱分解法、ガス化法、触媒による分解法などさまざまな手法が提案されており、投入するエネルギー量をどのようにして抑えるか、多種多様な使用済プラスチックを取り扱えるか、安定した長期運転が可能か、マスマランス的に循環が成り立っているかなど、これから解決しなければならない課題が山積している状況である¹⁾。

一方マテリアルリサイクルでは、これまでは再成形したプラスチックの物性が低下し、カスケードリサイクルとなってしまうことが大きな課題であった⁴⁾。この物性低下の原因は、プラスチックを構成している高分子が使用中の紫外線や再成形時の熱により分子鎖切断を起こすことによる化学劣化であるとされてきた⁵⁾。そしてこのような化学劣化は再生が不可能であるために、使用済みプラスチックの物性再生は不可能と考えられ、長期に渡り研究対象から外されてきた。しかし、我々の研究室でこの課題をテーマとした基礎的研究を行った結果、リサイクルプラスチックの物性低下は化学劣化ではなく、成形時のせん断や熱履歴によって起こる内部構造変異による物理劣化であることを見出した。また高分子の自己再生能力(Self Resilience Ability)を適用し、成形プロセスを最適化することで低下した物性を物理再生できることを明らかにしてきた^{6)~12)}。本編ではこの結晶性プラスチックで成立する物理劣化・物理再生理論を最近の実験結果も踏まえて解説し、また再生ペレットの高性能化プロセスに関する実用的開発研究についても述べる。

物理劣化・物理再生理論

物理劣化・物理再生理論のメカニズムは、高分子の固体および熔融時のエネルギー準位と状態を表した図1を用いることで理論的に説明することができる。

まず結晶状態においては、図1(a)で示す高分子鎖からなる結晶ラメラ構造が不完全で多くのタイ分子がある状態よりも、図1(b)で示す完全結晶化が進んだ状態の方がエネルギー準位は低い。したがって高分子鎖は、この状態に向けて常に再配列すべく運動していると考えられる。結晶性高分子において最も結晶化速度の速い温度は、分子運動が完全に停止するガラス転移温度と結晶融点のほぼ中央付近の温度とされている。よって、ポリプロピレン(PP)の場合は約70℃、ポリエチレン(PE)に関してはほぼ0℃が最も結晶化速度の速い温度となる。すなわち、使用状態では固体状態であると認識されている多くのプラスチック製品において、その内部の高分子鎖は常にエネルギーの安定状態に向かって運動している、準安定状態・非平衡状態にあるとみなすことができる。また仮に十分に結晶化が進展する時間をかけた成形条件では、図1(b)のタイ分子数が少なくなった状態に限りなく近づき、その結果として系中の力の伝達が断絶し、伸び特性が大きく低下すると考えられる。

一方熔融状態においては、図1(c)で示す相分

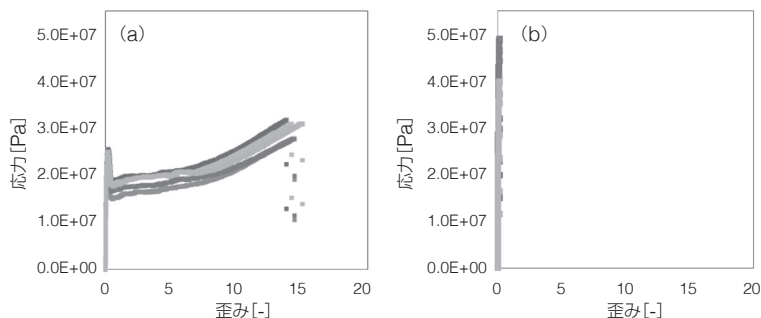


図2 バージンPPフィルムの引張特性のプレス成形後の冷却条件依存性[プレス成形条件:210℃ 2min冷却条件(a):室温冷却、(b):プレス機中での放置・徐冷]

離した状態よりも図1(d)で示す高分子鎖が互いに絡み合った相溶状態の方がエネルギー単位は低い。そのため高分子は溶融状態に保持することで絡み合いが増加する「自己再生能力」が備わっていると考えられる。しかし図1(d)の状態に至ろうとしている系に、ペレタイズに伴う強いせん断変形や熱が加えられると、エネルギーが与えられることから高分子鎖間の絡み合いが減少した図1(c)の状態をとるようになる。この図1(c)の状態から冷却・固化されると、すでに高分子鎖間の絡み合いは減少しているために、力学特性に優れた図1(a)の状態よりも力学特性に劣る図1(b)の状態の構造に移行するようになると考えられる。

また結晶性高分子には一度安定状態をとった場合、高分子鎖はその構造を長く記憶するメモリー効果が存在しているため¹³⁾、新たに形成された絡み合いを維持するためにより長時間にわたる溶融状態の保持が必要と考えられる。すなわち、リサイクルプラスチックは、成形によるせん断履歴とその後の結晶成長によりタイ分子が少ないエネルギー単位の低い状態となっており、さらに再生時に過度のせん断速度を与えられてペレタイズされているために、自己再生能力を活かすことができず、逆に大きく物性が低下した物理劣化状態となっていると考えることができる。

図2は実際にバージンPPを用い、室温で冷却した場合と、熱プレスに挟んだままでヒーターを切って放置し、非常にゆっくりと冷却・固化することで結晶化を促進した試料での応力-歪み曲線の実測値を比較したものである。図から明らかのように、室温冷却では図2(a)の内部構造を持つ

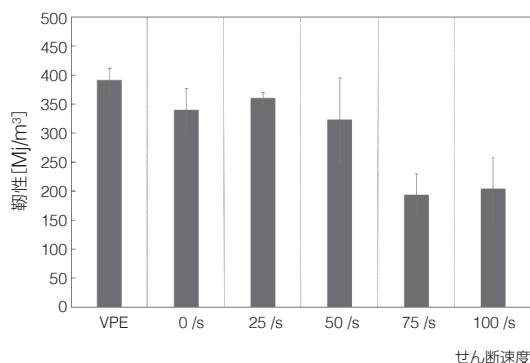


図3 バージンHDPEの伸長特性(靱性)のせん断履歴依存性

と考えられるために良好な延性を示した試料が、非常に遅い冷却条件では結晶化が促進し図2(b)のような状態に移移することで著しい脆性を示すようになることがわかる。

また図3には高密度ポリエチレン(HDPE)に種々のせん断履歴を与え、それを成形したフィルムの引張試験を行った結果を示す。せん断速度が50sec⁻¹までは、ほぼ原料ペレットから成形したフィルムと同程度の破断伸びを示すが、75sec⁻¹以上の速いせん断速度履歴で大きく半分程度に低下していることがわかる。この結果は速いせん断速度履歴により図1(d)の状態から図1(c)の状態に変異し、その結果として成形品の内部構造が図1(b)のような物理劣化した状態になったことを示している。図4はこのバージン試料と100sec⁻¹のせん断速度履歴を与えた試料のTEMおよびAFMの解析結果である。双方ともにせん断履歴を加えることでラメラに配向状態が生じて