

バイオポリエステルのリサイクルにおける 機械的特性に及ぼす鎖延長剤の添加効果

可児 浩

Effect of Chain Extender on Mechanical Properties in Recycling of Biopolyester

Hiroshi KANI

キーワード：バイオプラスチック，バイオポリエステル，マテリアルリサイクル

1. はじめに

政府が2002年12月に策定した「バイオテクノロジー戦略大綱」では、バイオプラスチックの利用の拡大が政策目標とされた。枯渇が懸念されている化石資源のみを原料としていたプラスチックの全部または一部を再生可能なバイオマス資源によって生産できれば、化石資源の消費の削減と大気中の二酸化炭素濃度の上昇を抑制することが可能と考えられ、近年もその開発が盛んに行われている。

現在商業生産されているバイオプラスチックとして、ポリエチレン、ポリプロピレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル、ポリアミドなどは、ポリエチレンを除き縮合系高分子であり、成形加工時のせん断力など物理的作用のほかに、高温下の加水分解により図1に示すような分子鎖切断が起こる性質を持っている。

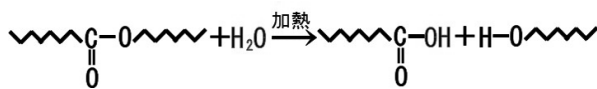


図1 ポリエステルの加水分解

成形加工やリサイクルの際に起こる分子鎖の切断は、引張強さや衝撃強さなど製品性能に影響を与えるのみならず、熔融時の粘度低下など成形加工性にも影響を与えることから、縮合系高分子の成形加工時には、新品の材料を使用する場合においても原料の吸湿に留意することが重要である。

容器類や繊維に使われるポリエチレンテレフタレート（以下、PET）はポリエステルの一種であり、イソシアネート

基やエポキシ基などの多官能基をもつ化合物と反応させ新品やリサイクル品の改質を目的として、分子量を調節する方法が知られている¹⁻³⁾。しかしながら、バイオプラスチックの一種である脂肪族ポリエステルは、当初、その多くが生体内分解吸収性材料や生分解性プラスチックとして開発・使用されてきた経緯から、使用後のマテリアルリサイクルがあまり想定されなかった。今後、石油系プラスチックに置き換わる材料として生産量が増加し、それに伴い廃棄物の排出量が増加した際は、石油系プラスチックと同様に適切な処理により再利用することが求められると考えられる。本研究では、バイオポリエステルのマテリアルリサイクル時に問題となる分子鎖切断による物性低下の問題を解決するため、架橋剤の使用により切断された分子鎖を再結合し、物性低下を最小限に抑え、良質な再生成形品を得ることを目的とした。

2. 実験

はじめに、市販の顆粒状材料（以下、ペレット）をそのまま用いて、射出成形により試験片を作製し、各種物性試験を行い初期物性値を得た。続いて、初期物性試験に用いた試験片を実際のマテリアルリサイクルと同様に粉碎し、架橋剤の有無別に押出成形にてペレットに加工を行った後、再度射出成形で試験片を作製し、再生工程の物性への影響と架橋剤の添加効果を検証した。試験の流れを図2に示す。

2.1 材料

バイオポリエステルとして、ポリ乳酸（ユニチカ㈱製 テラマックTE-2000, 以下PLA）およびポリブチレンサクシネート（昭和電工㈱製 ビオノーレ1020MD, 以下PBS）を使用した。いずれも射出成形用の標準グレードである。なお、バイオマスを原料としたPBSは未だ開発品であるため、今回は石油原料由来のものを使用した。

事業名：公募型研究

課題名：バイオプラスチックのマテリアルリサイクルに関する研究（平成24～25年度）

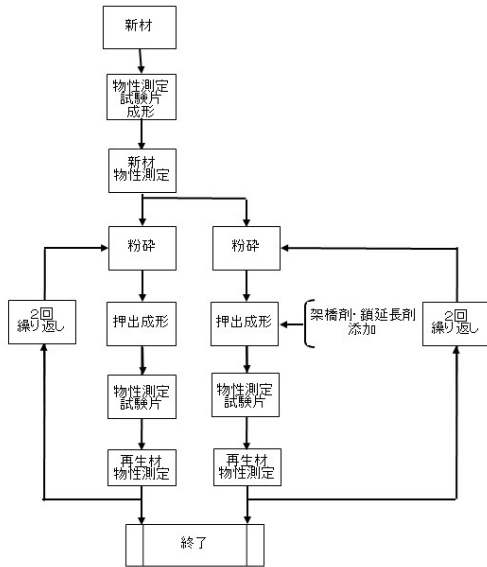


図2 試験の流れ

架橋剤として、エポキシ含有樹脂（以下EPO）、イソシアネート含有樹脂（以下ISO）およびカルボジイミド含有樹脂（以下CAR）を用いた。EPOおよびCARはポリエチレンテレフタレート改質用樹脂として、ISOは接着剤用架橋剤として市販されているものである。

2.2 新品の成形

各プラスチックは射出成形機（東芝機械(株)製 EC100SX）を用い、製造メーカー推奨の成形条件で図3に示す多目的試験片（JIS K7139 タイプA1）を作製し、物性試験に供した。なお、材料包装が未開封であればそのまま成形に供し、残った原料は吸湿しないよう乾燥剤とともに密閉容器に保管した。

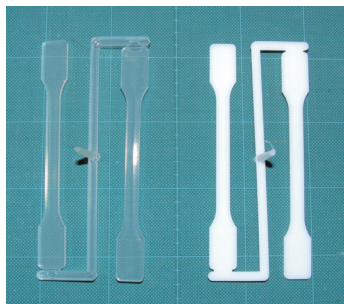


図3 成形した多目的試験片
左：PLA 右：PBS

2.3 リサイクルを模した再成形

物性試験に供した試験片を粉碎機（(株)ホーライ製 P-1328）により粒状に粉碎し、PLAおよびPBSともに80℃で6時間以上真空乾燥を行った後、そのまま、あるいは所定量の架橋剤を加え二軸混練押出機（東芝機械(株)製 TEM-26SS）にて成形し、架橋反応および再ペレット化を行った。再ペレット化の際、プラスチックの冷却に水槽を用いたため、射出成形前に再度真空乾燥し、新材と同様に試験片を作製し物性試験を行った。せん断粘度の測定は溶融樹脂粘度計（Malvern Instruments社製 ROSAND ツインキャピラリーレオメータ RH2000）、引張強さの測定は万能材料試験機（(株)島津製

作所製 オートグラフAG-250kND）、衝撃強さの測定は万能衝撃試験機（(株)安田精機製作所製 No.258）を用い、それぞれ日本工業規格に定められた方法に準拠を行った。

3. 結果

3.1 リサイクル工程のせん断粘度への影響

プラスチックのせん断粘度は分子量の指標となるのみならず、成形加工条件にも影響を与える重要な数値である。また、溶融状態の熱可塑性プラスチックは典型的な非ニュートン流体であり、その粘度はせん断速度により変化する。

2回成形を繰り返したPLAおよびPBSのせん断速度-せん断粘度の関係をそれぞれ図4、図5に示す。いずれの試料においても成形を行う毎に粘度が低下しており、加水分解により分子量が低下していると考えられる。

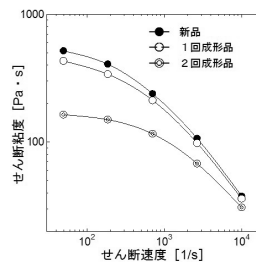


図4 PLAの粘度変化
測定温度：200℃

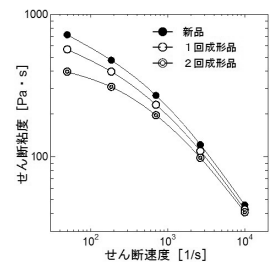


図5 PBSの粘度変化
測定温度：150℃

再成形時に所定量の架橋剤を加え、2回成形を繰り返したPLAおよびPBSのせん断速度-せん断粘度の関係を図6～11に示す。架橋剤を添加した試料は、図7に示したPBSに対するEPOの添加以外では、効果に差はあるがせん断粘度が上昇した。これは、成形加工時の加水分解により切断した分子鎖が架橋剤と反応することで再結合し、その結果粘度が上昇したと考えられる。

以上の結果から、適切な種類と量の架橋剤をリサイクル時に加えることにより、せん断粘度を新材と同程度まで回復できることがわかった。

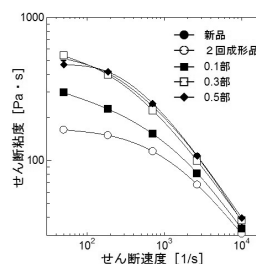


図6 架橋剤の効果 (PLA)
測定温度：200℃
架橋剤：EPO

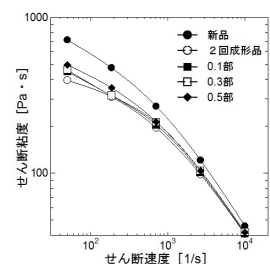


図7 架橋剤の効果 (PBS)
測定温度：150℃
架橋剤：EPO

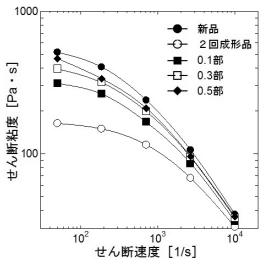


図8 架橋剤の効果 (PLA)
測定温度：200°C
架橋剤：ISO

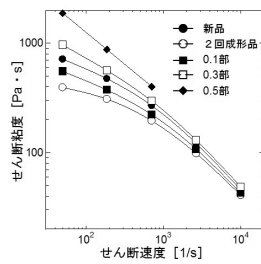


図9 架橋剤の効果 (PBS)
測定温度：150°C
架橋剤：ISO

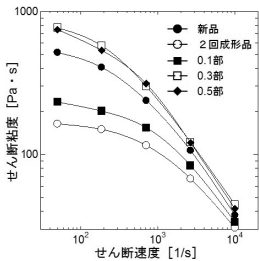


図10 架橋剤の効果 (PLA)
測定温度：200°C
架橋剤：CAR

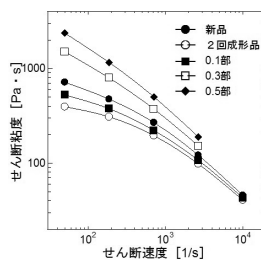


図11 架橋剤の効果 (PBS)
測定温度：150°C
架橋剤：CAR

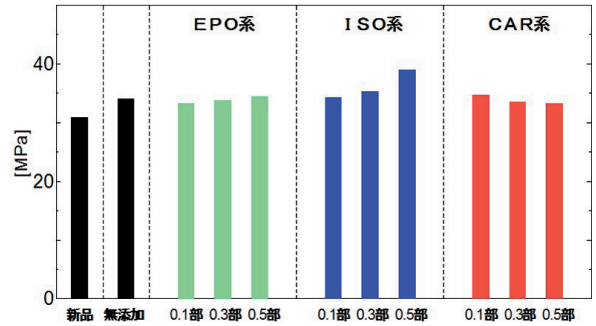


図13 架橋剤の引張降伏強さへの効果 (PBS)

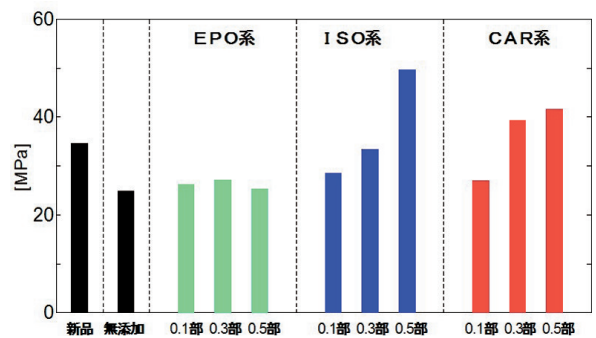


図14 架橋剤の引張破断強さへの効果 (PBS)

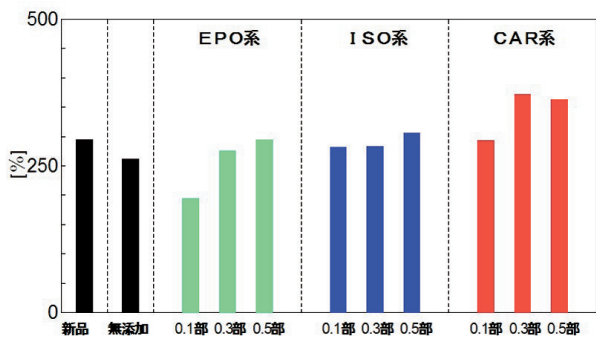


図15 架橋剤の引張破断伸びへの効果 (PBS)

3.2 リサイクル工程の引張強さへの影響

再成形時に所定量の架橋剤を加え、2回成形を繰り返したPLAおよびPBSの引張降伏強さをそれぞれ図12、図13に示す。引張降伏強さは、新品と再成形時の架橋剤の有無による大きな差はみられなかった。

同様の操作を行なったときのPBSの引張破断強さと引張破断伸びをそれぞれ図14、図15に示す。なお、PLAについては降伏後速やかに破断するため明確な引張破断強さが得られなかった。

架橋剤を添加せず、2回成形を繰り返したPBSの引張破断強さは新品の70%程度まで低下する。それに対し架橋剤を添加した試料では、EPOでは添加の効果がみられなかったがISOおよびCARについては添加量が増えるとともに破断強

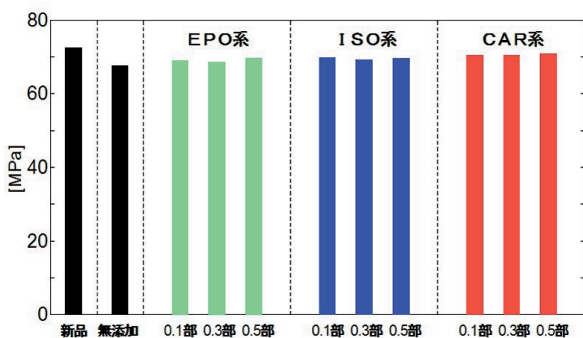


図12 架橋剤の引張降伏強さへの効果 (PLA)

さが増加し、0.3部添加したもので新品とほぼ同等の値が得られた。せん断粘度の場合と同様に一旦切断した分子鎖が架橋剤と反応することで再結合し、その結果破断強さが上昇したと考えられる。

以上の結果から、引張強さについても適切な種類と量の架橋剤をリサイクル時に加えることにより新材と同程度に維持出来ることがわかった。

3.3 リサイクル工程の衝撃強さへの影響

再成形時に所定量の架橋剤を加え2回成形を繰り返したPLAおよびPBSのアイゾット衝撃強さ(ノッチ付き)をそれぞれ図16、図17に示す。衝撃強さは新品と架橋剤無添加で再成形した試料において大きな差は見られなかった。架橋剤を添加した試料ではPLAについては大きな効果は認められ

ないが、PBSに特にISOおよびCARを添加した試料では添加量が増えるとともに衝撃強さが著しく増加し、新品を遙かに超える値が得られた。

以上の結果から、今回使用した2種類のバイオポリエステルはリサイクルによる衝撃強さの低下はみられないものの、PBSについては樹脂改質目的で使用出来る可能性があることがわかった。

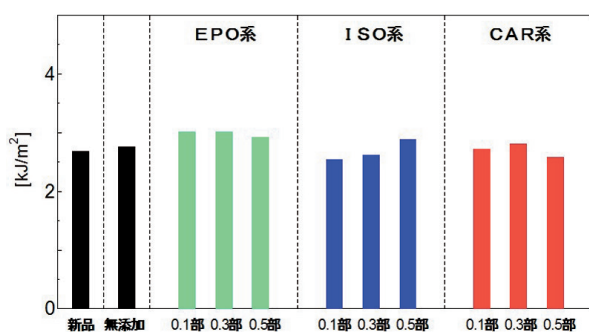


図16 架橋剤のアイゾット衝撃強さへの効果 (PLA)

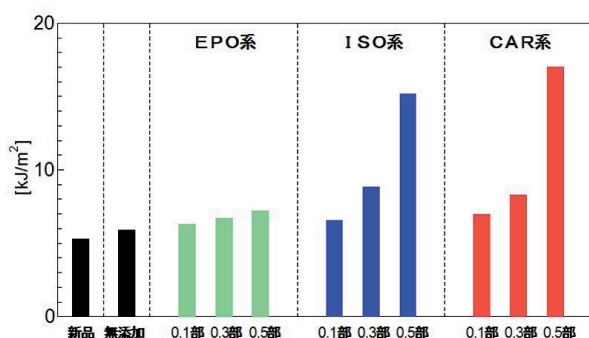


図17 架橋剤のアイゾット衝撃強さへの効果 (PBS)

4. まとめ

- 1) PLAは、成形加工による分子量の低下により溶融粘度が低下するが、リサイクル時に架橋剤（特にEPOとCARが有効）を適切量用いることにより新材と同程度の溶融粘度に回復できる。また、樹脂の吸湿等に留意し適切にリサイクルを行えば物性低下はそれほど大きくない。
- 2) PBSにおいても、PLAと同様に成形加工による分子量の低下により溶融粘度が低下するが、架橋剤（特にISOとCARが有効）を適切な量で用いることにより新材と同程度の粘度に回復できる。ただし架橋剤の効果が大きく、過剰量使用した場合には成形性に悪影響が出る可能性がある。また、リサイクルによる物性低下はみられるが、架橋剤を用いることにより新品と同程度の強度を保つことができる。

謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構（JST）の研究成果最適展開支援プログラムにより実施しました。また、本研究で使用したプラスチック射出成形機、2軸押出機、溶融樹脂粘度計は独立行政法人科学技術振興機構（JST）の地域産学官共同研究拠点整備事業により、万能材料試験機は公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 葭原 法：成形性改良剤の選定と評価方法、上手な使い方、Polyfile, Vol.47 No.553, pp.57-59, (2010)
- 2) 木村次雄・犬飼宏・栢森聡・河合道弘：広がるUFOポリマーの応用展開，東亞合成研究年報，No.6, pp.32-39, (2003)
- 3) 山本清志・片桐正博・宇井 剛・吉野学・原島勝子：再生ポリエステル原料の改質と複合繊維化，東京都立産業技術研究所研究報告，No.7, pp.71-74, (2004) など