

リサイクル PET 樹脂の素材化と射出成形加工

1. はじめに

プラスチックは生活に不可欠な素材である。図1に我が国における近年のプラスチック生産量とその排出量およびリサイクル量を示す。ここ10年はバブル崩壊や世界的景気後退で量的な停滞傾向にあるが、プラスチックの使用量、廃棄量は高度成長とともに急速に増大してきた。世界に目を移すと、全世界的なプラスチック生産量や廃棄量は地球上の人口の増大で、いまだ拡大傾向にある。

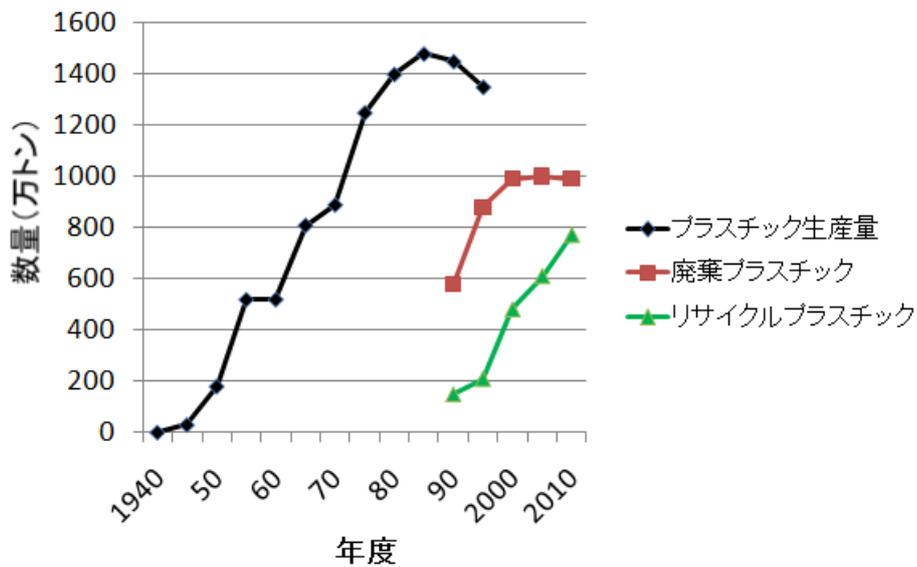


図1 我が国のプラスチック生産量と排出量の推移

(出典：(社) プラスチック処理促進協会)

21 世紀に入り、石油枯渇も視野に入りつつある現在、従来、石油を原料として生産していたプラスチックは、その再生使用や再生可能な原料へとシフトが開始されつつある。このような状況の中で、使用済みプラスチックのリサイクルは限りある資源の有効利用の観点から極めて重要であることがはっきりしてきた。

前掲の図1からも分かるように、我が国におけるプラスチックのリサイクル量は年々増大してきている。これは我が国において、1995 年制定の容器包装リサイクル法を皮切りに、家電リサイクル法、食品リサイクル法、建設リサイクル法、自動車リサイクル法のリサイクル法が立て続けに制定、施行されたことも大きな推進力となっている。このなかで樹脂のリサイクル技術はよく知られているように、ケミカルリサイクルおよびマテリアルリサイクル、エネルギーリサイクルの3方法が実施されている。

図2に我が国におけるリサイクル法体系、図3に樹脂製品の3つのリサイクル方法で再利用されている量関係を示した。図4には我が国のプラスチックリサイクル3方法についてそれぞれの量をまとめた¹⁾。サーマルリサイク

ルが圧倒的に多く、マテリアルリサイクルの比率はおよそ1/4と少ないことが判る。

個別物品の種類に応じたりサイクル法	
容器包装リサイクル法	2000年完全施行
家電リサイクル法	2001年施行
食品リサイクル法	2001年施行
建設リサイクル法	2002年施行
自動車リサイクル法	2006年施行

図2 我が国の物品別リサイクル法の法体系

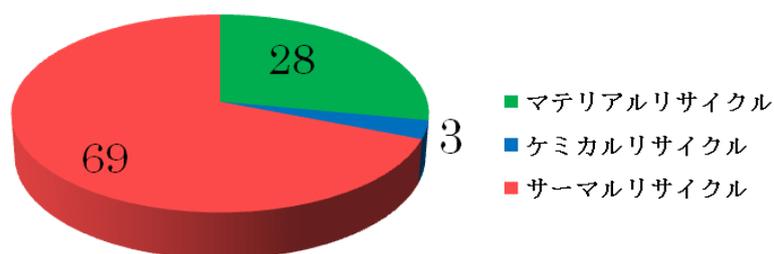


図3 我が国におけるプラスチックのリサイクル方法の内訳 (2008年度)

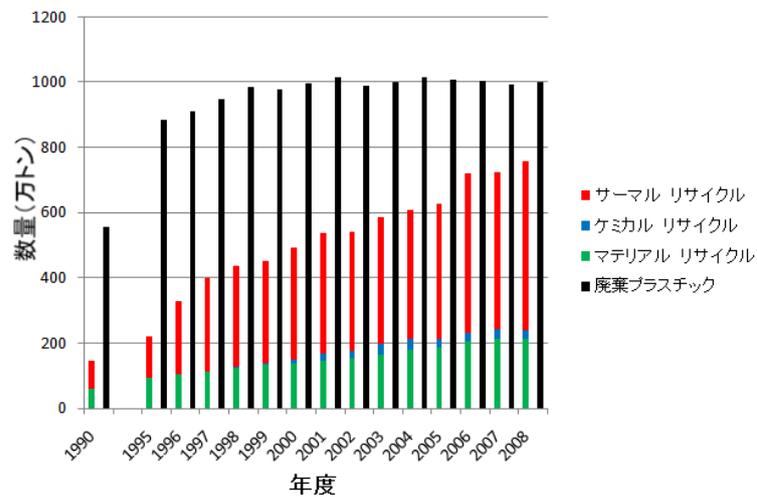


図4 我が国のプラスチックリサイクルの現状

(出典：(社) プラスチック処理促進協会)

2. PET 樹脂のリサイクル

本報でとりあげるPET(Poly Ethylene Terephthalate)樹脂は、その優れた特性、コストパフォーマンスにより多量に使用されている。また、PET 樹脂のリサイクルは日本の場合、樹脂業界および商品展開している川下業界の努力により世界的に高いサイクル率を実現できている。表1には我が国のPET 樹脂の回収(リサイクル量)を示す。このリサイクル率は主要外国と比較しても極めて高い。一方、PET 樹脂のリサイクル用途は表2のような状況で種々のリサイクル使用がなされている。すなわち、そのほとんどがマテリアルリサイクルであって、かつ95%以上がシート、繊維として再利用されている。射出成形でのPET 樹脂のリサイクル使用は数%と少ないのが現状である²⁾。

表 1 米国における PET 樹脂回収 (リサイクル) 量

単位：万トン (PET ボトルリサイクル協議会)

年	ボトル用樹脂生産量 ボトル用樹脂販売量	市町村回収量	事業系回収量	総計	回収率
1997	21.9	2.1		2.1	9.6%
1998	28.2	4.9		4.9	17.4%
1999	33.2	7.6		7.6	22.9%
2000	36.2	12.5		12.5	34.5%
2001	40.3	16.2	1.6	17.8	44.2%
2002	41.3	19.8	3.2	23.0	55.7%
2003	43.7	21.2	5.5	26.7	61.1%
2004	51.4	23.9	8.1	32.0	62.3%
2005	53.0	25.2	7.5	32.7	61.7%
2006	54.4	26.9	9.2	36.1	66.4%
2007	57.3	29.3	11.3	40.6	70.9%
2008	57.1	29.4	16.2	45.6	79.9%
2009	56.4	28.7	15.0	43.7	77.5%

表2 我が国のリサイクル品の内訳 (PET ボトルリサイクル協議会)

リサイクル 品種	リサイクル製品例	使用量 万トン	小計 万トン	率 %
シート	食品用トレイ(卵パック、果物のトレイ)	6.7	9.5	54.4%
	食品用中氏切り(カップめんトレイ、中仕切)	0.6		
	プラスチックパック	1.2		
	その他工業用トレイ	1.0		
繊維	自動車	2.9	7.3	41.6%
	インテリア	1.5		
	衣料	1.3		
	土木・建築資材	1.0		
	家庭用品	0.4		
	その他(テント)	0.2		
ボトル	非食品用ボトル	0.2	0.2	1.0%
射出成形 品他	一般資材	0.1	0.5	3.0%
	土木・建築資材(排水管、排水)	0.2		
	その他(ごみ袋、文具、医療関連)	0.2		
合計		17.5	17.5	100.0%

このように PET 樹脂のリサイクルの場合、クニムネが業とする射出成形法でリサイクルを実施している例は極めて少ない。この理由は、PET 樹脂が本来有する特性に起因する。すなわち、①耐衝撃性が低い、②耐熱性が低い、③印刷性が低い等の欠点を有している。これらの欠点を解消できれば、リサイクル PET(以下 R-PET と略す)の用途が広がリサイクル使用の量も増大すると期待される。

技術紹介資料 リサイクル PET 株式会社クニムネ

一方、このPET樹脂を延伸すれば④耐衝撃性が高くなる。結晶化すれば⑤耐熱性が高くなる。コロナ処理表面処理すれば⑥印刷性が十分なレベルとなる。あるいは⑦延伸、結晶化すれば透明で耐熱性が高くなる。これらの特性は旧来から熟知されており、バージン樹脂を使用してPETボトル、ガラス繊維強化PET樹脂、PET繊維、PETフィルムとして広く商品化され世界中で使用されている³⁾。

このように、PET樹脂の射出成形製品がほとんど使用されないのは、PET樹脂をそのまま射出成形する場合、上述した①から③までのPET樹脂本来の欠点が顕著に出現するからである。この特性は、バージンPET樹脂がマテリアルリサイクルされたPET樹脂すなわちR-PET樹脂でも同様である。本報では射出成形業を営むクニムネがこれらの欠点を解消方法について、R-PET樹脂改質の技術的検討を行って製品化した例を紹介する。

3. 素材の改質

3-1. 耐衝撃特性の改質

一般的にプラスチックの耐衝撃強度の改質方法として、ゴム状の高衝撃吸収物質を添加すれば効果が得られることが知られている⁴⁾。R-PETの耐衝撃性を改善する場合も、この手法を応用することで実用化することが可能である。この際、衝撃吸収物質とR-PETとの界面での接着強度が高いこと、および衝撃吸収物質の分散状態が重要なファクターとなる。低密度ポリエチレン(系エラストマー)はそれ自身耐衝撃性のある樹脂として旧知である。1980年頃デュポン社がスパータフナイロンとして上市したポリアミド樹脂耐衝撃銘柄(ザイテル ST801)は、変性ポリオレフィンを使用した衝撃性改良技術の初期の応用例であろう。われわれは衝撃吸収材料として、その分子内にR-PETと化学反応し、結合することのできる反応基を有するポリグリシルエチレン変性体(E-GMA)を使用することでR-PETの衝撃強度を画期的に改質出来ることを確認した。

本報で紹介する例では、耐衝撃改良に使用するPE変性体E-GMAは分子内にR-PETと反応可能なグリシル基を有している。このグリシル基が図5のようにR-PETと反応し、両者の親和性が高められ、図6のような親和条件を実現し、分散している。

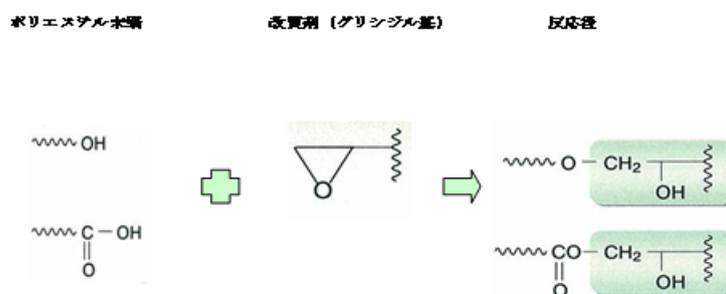


図5. R-PETと改質剤の反応

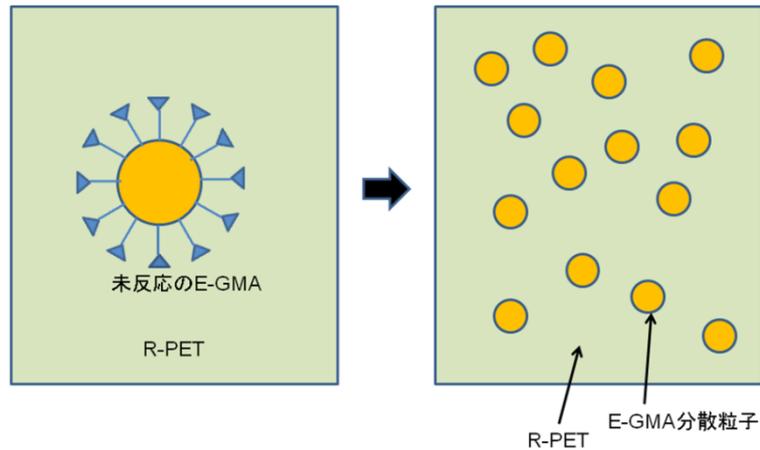


図6 改質剤(E-GMA)とR-PETの親和状態

改質剤とR-PETが反応した部分は改質剤の表面で分散剤的作用をはたす

図7にはE-GMAの濃度とアイゾット衝撃強度との関係を示す。図7のようにE-GMAの濃度増加とともにアイゾット衝撃強度は増大するが⁵⁾、この高衝撃吸収体であるE-GMA分散粒子はR-PET内であまり細かな粒子で分散するより、やや大きめの分散粒子のほうが高い高衝撃性を有すR-PET樹脂となる。

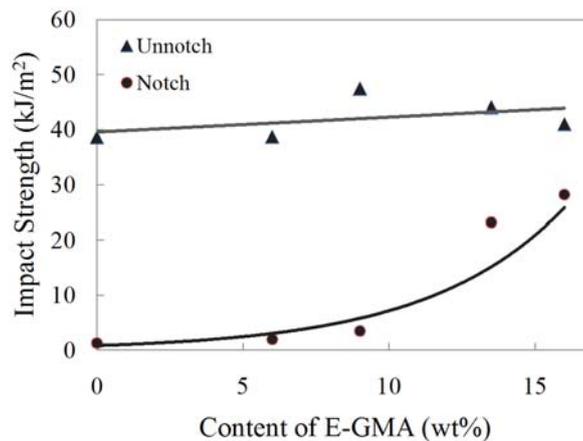


図7. 改質R-PETのアイゾット衝撃強度とE-GMA濃度

図8にはスクリュウ回転数とアイゾット衝撃強度との関係を示す。図9にはこれらのR-PETアロイをSEMで観察し、R-PET中のPE変性体の分散状況を示す。図9左のSEM写真および図9右の分散粒子径分布⁶⁾に示すように、(a)(b)(c)の順にE-GMA分散粒子の大きさは細くなるが、それぞれのアイゾット衝撃強度は図8に示すように(a)約30kJ/m²(b)は27kJ/m²(c)は23kJ/m²とこの順に低下する。すなわち、衝撃吸収体であるE-GMA分散粒子はR-PET内であまり細かな粒子で分散するより、やや大きめの分散粒子のほうが高い高衝撃性を有すR-PET樹脂となる。

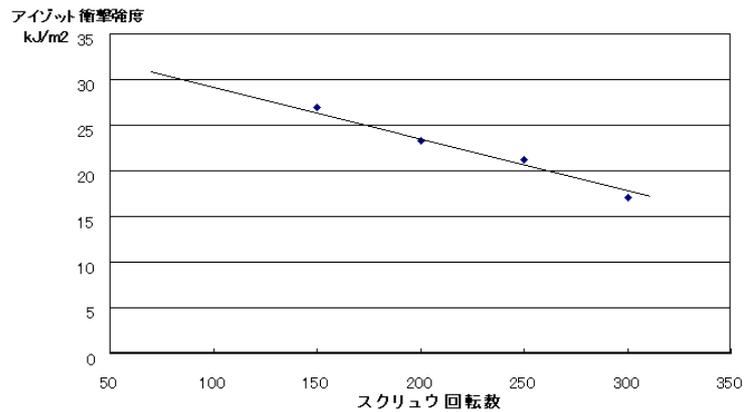
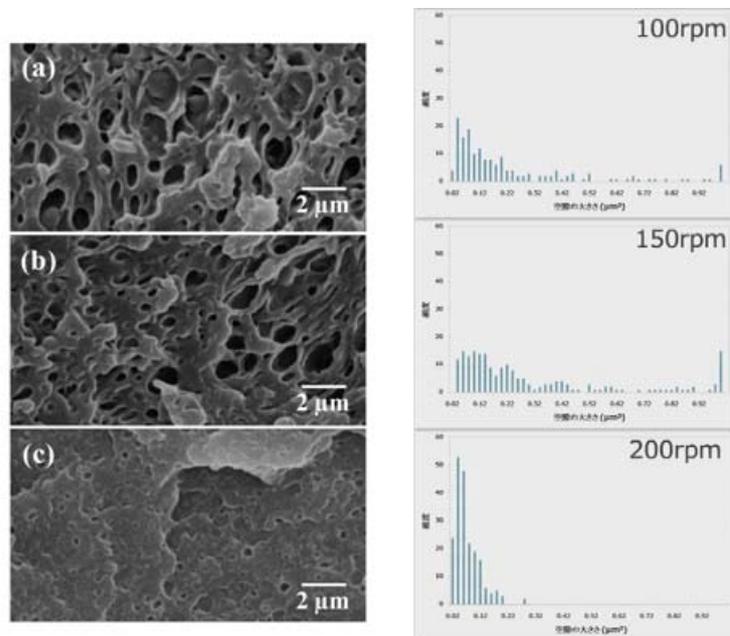


図8 スクリュウ回転数とアイゾット衝撃強度および引張強度



SEM images for RPET/E-GMA blends. (a) 100 rpm, (b) 150 rpm, (c) 200 rpm. Blend content is RPET/E-GMA (86.5/13.5).

図9. R-PET 中の E-GMA の分散粒子径におよぼす混練時のスクリュウ回転数の影響

左は SEM 写真、右は分散粒子径分布

ブレンド比 : R-PET/E-GMA=86.5/13.5

(a) : 回転数 100rpm, (b) : 150rpm, (c) : 200rpm

3-2. 耐熱特性の改良

PET のような結晶性樹脂の耐熱性を改良するには、結晶化させて使用することにより、PET 樹脂の融点近くまでの耐熱性を実現できる。このためには PET 樹脂の結晶化を金型内部で速やかに発生させることが重要で、PET に結晶化核剤を加え、さらに結晶化を速めるため金型を高温に保ち結晶化させる手法が用いられる。R-PET 樹

技術紹介資料 リサイクル PET 株式会社クニムネ

脂に結晶核剤としてタルクを添加してその効果を見た。ここでの成形金型温度は60℃、金型冷却時間は30秒としている。タルクの粒子径を 2.5 μm 程度に細かくすることにより低濃度でも結晶化効果が高いことがわかる。図 10 に例示するデータは機械粉碎による平均粒径 2.5 μm のタルクを使用したものであるが⁷⁾、最新の技術によれば更なる小粒子化が可能であり、今後の検討が期待される。

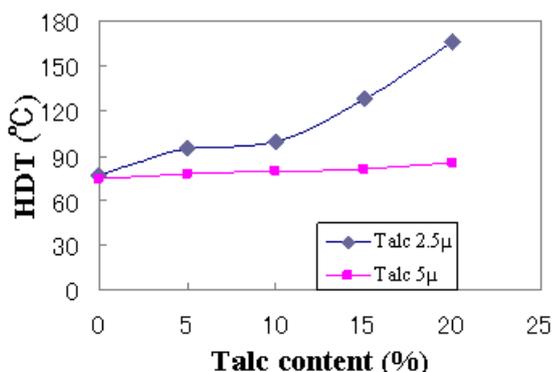


図 10. タルク濃度と熱変形温度

結晶化の速度をアップするために PET と同類のポリブチレンテレフタレート PBT をポリマーブレンドすることによっても同様の効果が得られることが知られており、上記無機粒子との併用によって更なる効用が期待される。

3-3. 印刷性などの性能改善

R-PET 成形品表面を直接プラズマや化学的なプライマー処理により印刷性能を改善し、塗装や印刷などの後加工の耐久性を上げることが要求される場合もある。R-PET と ABS とのブレンドにより R-PET 素材の性能を改善することでこの改質を行うことも可能である⁸⁾。このブレンド系は3-1項で述べた系のような親和性のある分散系でなく動的粘弾性測定では図11のように完全に R-PET と ABS の2つの主分散ピークに分かれる。

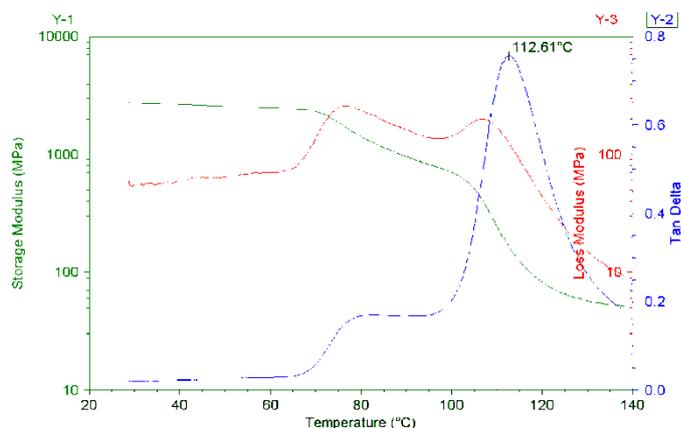


図 11. R-PET/ABS/EGMA(組成=34.6/60/5.4)系の動的粘弾性特性
 緑：貯蔵弾性率、 赤：損失弾性率、青：損失正接 (tan δ)

目的とした印刷性はR-PET のみの成形品表面とR-PET/ABS の成形品の表面に同じウレタン系の樹脂をコートし、カッターで基盤の目状の切れ目を入れコート面をセロテープ剥離試験で比較した。図12のようにABSとのブレンドでR-PET の塗膜密着性は大幅に改善されていることがわかった。

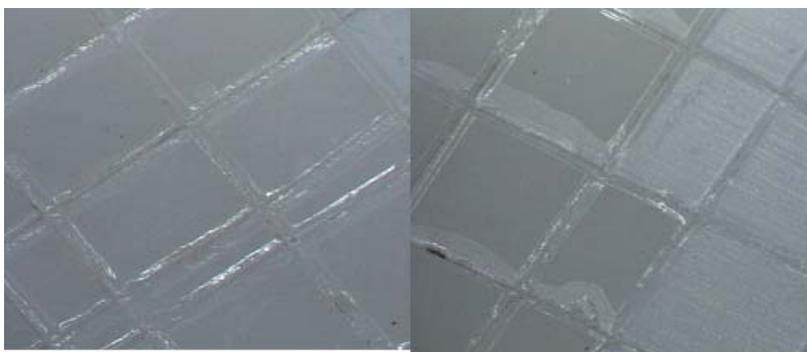


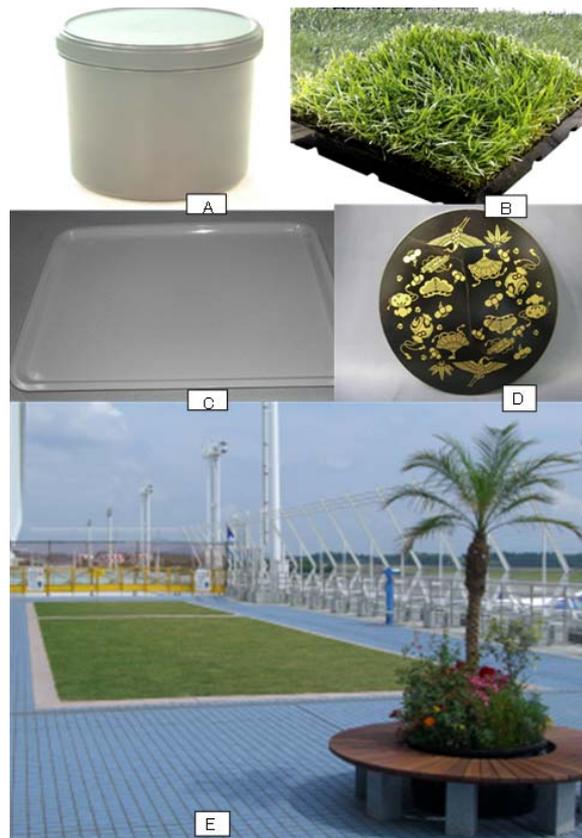
図 12. R-PET/ABS/EGMA と R-PET/EGMA のセロテープ剥離試験結果

左 : R-PET/ABS/EGMA=34.6/60/5.4(wt%)

右 : R-PET/EGMA=86.5/13.5(wt%)

4. 用途展開

R-PET 樹脂材料の性能面から改質を行い、具体的にどのような用途展開を行っているのか(株)クニムネにおける具体例を図13にまとめて示す。Aには工業薬品の容器として使用されることが可能となった例を示した。衝撃性を改善したR-PETはその衝撃性特性とPET樹脂の有する耐薬品性をいかした。Bは屋上緑化の植栽用トレイである。



屋上緑化は緑化を通してビルの夏季の室内温度上昇を抑制するため温調エネルギーの抑制効果もあり省エネルギー効果や、癒し効果から注目されている。当社のトレイで緑化した大阪市内のビルでは年間温調エネルギー費用として10%程度低下した。耐熱性・耐衝撃を改良したR-PETはCのように配膳トレイとして使用されることが可能となった。さらに印刷特性を改善し食器の意匠性を高めたDのすし皿のような使用もできる。最後に緑化化トレイで環境整備した鹿児島空港の例をEに示す。

5. おわりに

これまでクニムネで実施してきたR-PETの材質を改善することによる射出成形品の応用展開を紹介した。最近ではリサイクルPETのみならず、植物由来樹脂のポリ乳酸樹脂にも取り組んでおり、耐熱ポリ乳酸の成形方法に関する特許を取得した⁹⁾。また、新しい成形技術として超臨界性流体を使用した発泡成形¹⁰⁾や2色成形と上記材質改良等を組み合わせることで斬新な応用分野への展開をめざした開発研究を行っている。

参考文献

1) 日本プラスチック工業連盟ホームページ,

<http://www.jpif.gr.jp/> access(2010)

2) ペットボトルリサイクル協議会ホームページ

<http://www.petbottlerec.gr.jp/>(access,2010)

技術紹介資料 リサイクルPET 株式会社クニムネ

- 3) Modern Plastics World Encyclopedia, B-27, A Chemical
Week Associates Publication (2001)
- 4) L.E.Nielsen: 小野木重治(訳) 高分子と複合材料の力学的性質 化学同人(1978)
- 5) 国宗範彰ら : 成形加工シンポジア'08, S-213 (2008), 301
国宗範彰ら : 成形加工シンポジア'09, E-217 (2009), 219
- 6) 国宗範彰ら : 成形加工シンポジア'09, A-204 (2009), 39
- 7) 国宗範彰ら : 成形加工シンポジア'10, A-216 (2010), 51
- 8) 国宗範彰ら : 成形加工シンポジア'09, A-205 (2009), 41
- 9) 特許第 4645971 号(ポリ乳酸樹脂組成物の成形方法およびその成形体)
- 10) 国宗範彰ら : 成形加工シンポジア'09, E-207 (2009), 199