

氏名	とみなが あや 富永 亜矢		
学位の種類	博士（工学）		
報告番号	甲第 1698 号		
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 15 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当（課程博士）		
学位論文題目	高分子の物理劣化および物理再生理論に基づいた廃棄プラスチックの新規再生技術の創製		
論文審査委員	(主査)	福岡大学	教授 八尾 滋
	(副査)	福岡大学	教授 重松 幹二
		株式会社東ソー分析センター スペシャリスト高分子レオロジー	高取 永一
		山口大学	教授 前田 修一

内容の要旨

現在、プラスチックの物性低下の原因は、使用中に晒される紫外線や熱、あるいは水分などにより、高分子主鎖が切断してしまう化学劣化であると捉えられている。一度、切断した高分子鎖は再生が不可能であるために、化学劣化したプラスチックの物性は元には戻らない。従ってマテリアルリサイクルされたプラスチックの物性は劣ったものであると認識されているために、回収時においても分別や精製などに配慮があまりなされておらず、結果として異種高分子や異物が多く含まれたままの、より物性値が劣った状態でリサイクル市場に供給されているのが現状である。

このような現状に対し、リサイクルプラスチックの物性低下の主要な原因が本当に化学劣化であるのか、また再生が可能であるかの詳細な検討を、まずプレコンシューマリサイクルプラスチックをモデルとして、高分子の高次構造・結晶構造の観点から基礎的に行った。その結果、マテリアルリサイクルされたプラスチックの物性が低下している原因は、化学劣化が主要因ではなく、物理的な構造変化が主要因である物理劣化であること、さらに物性再生が可能であることを、実験的また理論的に明らかにすることができた。また実際に市販されている容器包装リサイクルプラスチックに対しても、モデルプラスチックで得られた知見が適用可能であるかの検討を行った。さらに最終的な製品生産を考慮し、ペレタイズ条件や射出成形条件の影響に関する検討も行った。

本論文の目的は、これまで注目されてこなかった高分子の物理劣化および物理再生に関する考察と、市販の容器包装リサイクルに現実的に適用可能な最適再生プロセス処理条件および高度リサイクル手法の確立に関する実験内容を詳細に述べ、最終的に

は多種多様な使用済みプラスチックのマテリアルリサイクルの促進に寄与し、循環型社会の構築と地球環境の保全に寄与することにある。

【対象と方法】

実験に用いた試料はバージンポリプロピレン(Virgin Polypropylene : VPP)およびプレコンシューマリサイクルポリプロピレン(Pre-consumer recycled Polypropylene : Pre-RPP)、株式会社エコフィールおよびエコスファクトリーにより提供された容器包装リサイクル樹脂ペレットを使用した。

これらの各種ペレットを 100 μ m の膜厚の薄膜にし、力学特性評価および内部構造評価を行うことにより、リサイクル樹脂の物性再生が可能であるかの評価を行った。また容器包装リサイクル樹脂に関しては、射出成形に対するペレタイズ条件の検討にも適用した。

【結果】

高分子分子物性が VPP と全く同等である Pre-RPP を用いた一連の研究により、以下のことを明らかにすることができた。

1. 射出成形のようなスキン層がないプレス成形を行った薄膜の場合、高分子分子物性的に全く同等の場合でも、成形履歴のあるリサイクルプラスチックの力学特性は大きく低下を示す。これはリサイクルプラスチックの力学特性低下の主要因が、高分子鎖切断を伴う再生が不可能な化学劣化ではなく、内部構造の変異による物理劣化であることを示している。
2. 当該物理劣化したプラスチックの力学特性は、成形条件に大きく依存して変化し、ほぼバージン状態までに物理再生することが可能である。
3. この物理再生した力学特性は、再成形の際に再度低下することがある。しかしながらアニーリングなどの処理により内部構造を安定化することで、再成形に対してもよい力学特性を維持させることが可能である。一方この条件の選択を間違えると、やはり低下を示すため、注意が必要である。
4. 力学特性の異なる試料の結晶構造である長周期は、力学特性の悪いものは長く、また良いものは短い。これはラメラ層間距離が長いものはタイモレキユール数が少なく、またラメラ層間が短いものはタイモレキユール数が多くなるという物理現象で説明することができる。即ち物理再生はタイモレキユール数の再生と考えることができる。
5. 物理再生された試料は、ほぼバージンと同等の UV 耐久性を示す。この破断エネルギーの UV 照射時間依存性は、バージンプラスチック、リサイクルプラスチックともにほぼ同等である。この関係は、タイモレキユールを含む無定形層の分子が一定確率で UV 照射により破断すると仮定することで、理論的に導き出すことができる。

これらの結果により、リサイクルプラスチックは成形時の熱あるいはせん断などにより、ラメラ間の力の伝達を担うタイモレキユールが減少した物理劣化を起こしており、その結果として力学的特性が低下している構造になっていることを明らかとした。またこのタイモレキユール数が減少した構造の記憶は、通常の成形条件では容易に解

消しないこと、しかしながら成形条件などの選択により物理再生が可能であることも明らかとした。さらに物理再生した構造は、安定化が可能であることを明らかとした。

また、当該理論が実際に流通している各種廃棄容器包装リサイクルプラスチックにも応用が可能であるか否かの検討を行った。その結果、PP 選別品および非選別品においても、モデルリサイクルプラスチックと同様に、熱プレス成形条件を選択することで、物性値が大きく向上することが明らかとなった。またそのメカニズムが、モデルリサイクルプラスチックと同じであることが、長周期などの内部構造解析により明らかとすることができた。またこのような最適化処理を施すことで、特に PP 選別品では、ほぼバージン並みの引張特性を得られる条件もあることを見出した。

さらに上記理論から導かれた結論を適用し、ペレタイズ条件を適正化することで、射出成形品の物性も大きく向上できることを見出した。特に新たな装置要素として設置した熔融樹脂溜まりの効果が大きいことを明らかとした。

【まとめ】

従来、これら廃棄容器包装リサイクルプラスチックでは異種高分子や異物の混在が不可避であり、化学劣化もさることながら、これらが物性低下の大きな要因となっていたとされてきた。しかしながら今回の研究結果から、これらの因子はほとんど物性向上の妨げにはならないということが明らかとなった。一方で、物性低下の原因は、成形時の熔融せん断履歴あるいは使用時の熱などにより形成された内部構造による物理劣化であることを明らかとした。またこの形成された内部構造の記憶効果を解消できるよう、成形条件を最適化することで、物性の物理再生が可能であることを見出した。この発見は現在流通している程度の選別あるいは純化したリサイクル樹脂に対しても適用が可能であり、力学特性は十分に向上できることが示唆される結果を得ることができた。これらの結果は社会的なインパクトが非常に大きいものであり、今後のプラスチックリサイクルの方向性を大きく変換するものである。

審査の結果の要旨

[審査の経過]

(1) 博士論文事前審査委員会

平成 29 年 11 月 15 日に開催された博士論文事前審査委員会で、申請者は申請資格に定める「申請者が第一著者である査読付学術論文 1 編(冊)以上の研究業績を有する者」であると確認されたので、審査の結果、申請資格の条件に適合する者であると判定された。

(2) 学位論文類似度判定実施

事前審査委員会に先立ち、平成 29 年 10 月 23 日に提出論文の類似度判定を行ったところ、学位論文として問題がないことを確認した。

(3) 博士課程後期通常委員会

平成 29 年 11 月 29 日に開催された博士課程後期通常委員会で、主査予定者の八尾 滋から申請者の経歴、研究業績、論文名、論文の内容と副査予定者の説明を行い、審議の結果、申請論文の受理と審査委員が提案どおり承認された。

主査 八尾 滋教授

副査 重松幹二教授、前田修一教授、高取永一氏

(4) 審査会

第 1 回審査会を平成 29 年 12 月 6 日、第 2 回審査会を平成 30 年 1 月 12 日に実施し、質疑ならびに論文の修正指示を行った。

また学位論文の内容と審査中の質疑応答から、申請者は専門領域に関する十分な学識と研究能力を有すること、国際学術雑誌への投稿、国際会議での口頭発表、ポスター賞受賞などの実績から十分な英語能力を有することを認めた。

以上を踏まえ、公聴会を開催することを全会一致で了承した。

(5) 公聴会

平成 30 年 1 月 24 日 13:00 より 1441 教室にて公聴会を行った。出席者は 19 名であった。出席者から 7 件の質疑があり、申請者は全ての質疑に対する確かな回答を行った。

(6) 最終審査会

公聴会終了後、申請者の学力、学位論文の内容、審査会および公聴会での質疑応答の内容を踏まえ、全会一致で当該学位論文を合格と判定した。

[審査委員会の結論]

当該学位論文に関する審査委員会の結論を以下に記す。

(1) 研究テーマの学術的意義

リサイクルプラスチックの物性がバージン品よりも低い原因は、熱や紫外線による化学劣化に伴う高分子鎖の破断によるものである、というのが研究を開始するまでの一般常識であった。またその結果として物性の再生は不可能であり、使用済みプラスチックは廃棄物と考えられており、大学・研究機関の関心も低く、マテリアルリサイクルも一向に進展が見られない状況であった。

本研究は上記一般常識に対し、高分子の基礎物性からの視点で取り組みを行った、非常に挑戦的なものである。またその結果として、物性低下の原因が内部構造の変異による物理劣化であることを、詳細な実験や理論的考察により明らかにし、高分子物性研究に新たな分野を開拓した学術的意義は極めて高いものがある。さらに物性再生方法に関しても、非常に実用的な提案を行っており、市販の容器包装リサイクルプラスチックの物性再生にも適用できることを見出している。またマテリアルリサイクルの推進に大きく寄与する、再生ペレット作成に関わる手法あるいは新たな装置要素に関わる知見も明らかにしており、極めて波及性の高い研究である。

(2) 世界における関連分野の研究動向の把握および研究成果の位置づけの的確さ

本論文の第1章において、プラスチックのマテリアルリサイクルに関わる現状分析を的確に述べている。特にマテリアルリサイクルが進展しない原因である常識と、その盲点を明記しており、本研究が先駆的であることが明確に示されており、研究成果の位置づけは的確であると認められる。また2回の国際会議でのポスター賞受賞もそれを明確に表している。

(3) 研究成果の新規性、信頼性および有効性

プラスチックの物性低下の主要因子が、これまで考察されてこなかった結晶ラメラ間を結ぶタイモレキュール数の変化による物理劣化であると考えられることを明らかとしたことは、極めて独自性・新規性の高い研究成果である。またこれら考察に基づき、成形履歴と物理劣化の発生に関するスキームや物理再生に関わるスキームの構築を行っており、これらの結果は高分子の構造の記憶の緩和という、新たな概念を当該分野にもたらした画期的な研究である。

また非常に精力的な研究活動を行っており、データ数の豊富さと粘弾性からシンクロトロン解析までの解析手法の多様性は他に類を見ないものであり、その信頼性と有効性は際立つものである。

(4) 論文の形式や標記の適切性、論述の明確性などの論文作成能力

本論文は全7章からなり、1章は序論、2章から5章は本論、6章は総括、また7章は発表実績となっている。学位論文として適切な章構成であり、それぞれの章において目的や方法ならびに結果と考察が明瞭かつ論理的に記載されている。本学位論文の論述は適切かつ明確であり、申請者は十分な論文作成能力を有することが認められる。

以上により、申請学位論文は工学研究科博士学位申請取扱細則第7条の審査基準に照らして、学位論文に値すると判定した。