

(様式第5号)

## 小角 X 線散乱によるリサイクルポリプロピレン・ポリエチレンの 構造解析

### Structural Analysis of Recycled Polypropylene and Polyethylene by Small Angle X-ray Scattering.

中野 涼子  
Ryoko Nakano

福岡大学工学部  
Faculty of engineering Fukuoka University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

プラスチックのマテリアルリサイクルが進展しない大きな要因として、力学物性の低下が上げられる。従来この原因は化学劣化であると考えられてきた。しかしながら最近の我々の研究により、化学劣化していないリサイクルプラスチックにおいても力学物性が低下していることが明らかとなった。またプレス成形条件により、この力学物性が大きく改善できることも明らかとなった。これらの結果は、リサイクルプラスチックの力学物性の低下は化学劣化ではなく構造的な物理劣化であることを示している。

本研究は様々なプレス成形を行ったバージンプラスチックおよびリサイクルプラスチックの内部構造を X 線小角散乱により調べ、力学物性との関係を検討する目的で行った。その結果、力学物性により内部構造に違いがあることが明らかとなった。

#### (English)

The main factor of not progressing the material recycling is the degradation of mechanical properties of recycled plastics. Conventionally, the reason for this has been considered to be a chemical degradation. However, according to our recent study revealed that the mechanical properties of not chemically degraded plastics also decrease much. These results indicate that the main reason of the degradation of mechanical properties of recycled plastics is physical degradation.

The purpose of this study is to investigate the relations between the inner structures and mechanical properties of virgin and recycled plastics those were made by various hot press conditions.

The results of this study clearly showed that there is a relation between inner structure and mechanical property.

#### 2. 背景と目的

我が国のプラスチック樹脂生産量は、1,159 万トンであり、廃プラスチックとして排出される量は 952 万トンである。その中でも、有効利用されている廃プラスチックの量は 718 万トンに留まっている。有効利用の仕方は、サーマルリサイクル、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルに分けられるが、サーマルリサイクルが約 7 割を占めている。しかし、環境的な視点から見ると、このリサイクル方法は最終手段として考慮するのが適当である。一方、ケミカルリサイクルはコストの問題から課題が残る手法である。従って、化学変化を伴わずに再利用するマテリアルリサイクルを繰り返し行い、資源を循環させる必要がある。しかしながら、リサイクルプラスチックはバージンプラスチック

と比較して、物性値が劣ることが知られている。従来、この原因は化学劣化によるものだと考えられてきたが、最近我々は、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）が分子物性的に化学劣化していないにもかかわらず、薄膜の力学物性が大きく劣ることを見出した。このことは、リサイクルプラスチックの物性低下の原因が化学劣化ではなく物理劣化による内部構造変化であることを示している。

実際に上述した Pre-RPP を異なる熱プレス条件で成形した薄膜は、その原材料であるバージンポリプロピレン（Virgin Polypropylene : VPP）の示す物性に漸近する場合があることが、最近の我々の研究で明らかになっている。従って、リサイクルプロセスを最適化することにより、リサイクルプラスチックがバージンプラスチックと同程度の性質を示すことが出来るような高度利用技術を開発することも可能であると考えられる。

本研究では、これまで得られてきた知見をもとに、非結晶性高分子であるポリスチレン(PS)について、X線小角散乱により、様々な熱プレス条件で成形した試料の内部構造を評価し、力学特性との関係を調べることを目標として執り行った。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

実験に用いたポストコンシューマー品ポリスチレン3種(V-PS、CR-PSおよびPL-PS)の外観をFig.1に示す。

V-PSはバージンポリスチレンを示す。CR-PSは、市場回収品を粉砕したものであり、PL-PSは、CR-PSをペレット化したものである。



V-PS



CR-PS



PL-PS

Fig.1 Schematic Image of PS samples.

力学特性評価のための引張試験のための試料は、これらプレスして得た薄膜をJIS K7113 2(1/3)号試験片形状に打ち抜くことにより得た。引張試験は26°C、42%RHの条件下で、チャック間距離30mm、伸張速度5mm/minで行った。この引張試験により、破断伸び、伸長破壊エネルギー値を得た。

X線小角散乱用の試料もこれらプレスして得られた薄膜を所定の厚みまで重ね合わせることで作成した。

### 4. 実験結果と考察

本実験において、V-PS、CR-PS または PL-PS を 210°C で 2, 6 もしくは 10 分で熱プレスし、作成したものをサンプルとして用い、SAXS 測定を行った。結果を Fig.2-4 に示す。また、Fig.5 に V-PS を 温度 210°C・230°C、時間-2min-6min-10min、圧力 40MPa でプレス成形した薄膜の引張試験の破断伸びに関してまとめた結果を示す。

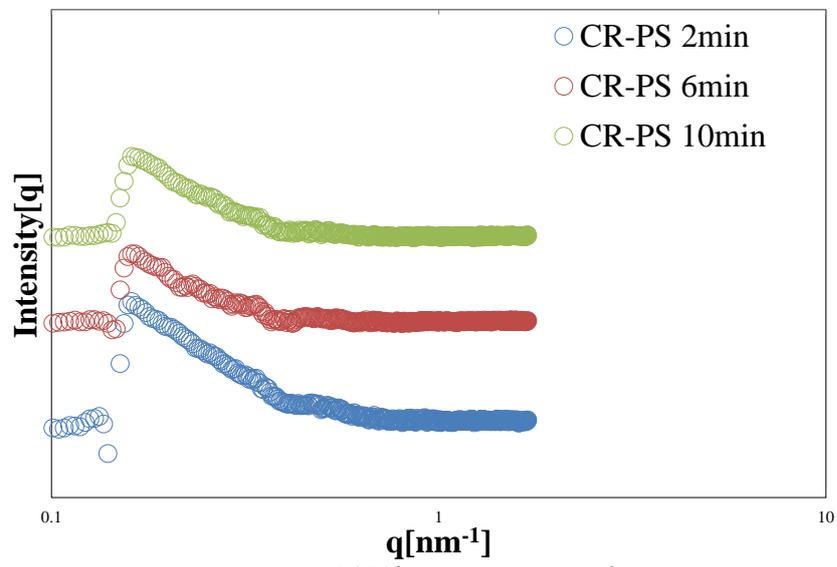


Fig.2 SAXS 分析結果(CR-PS サンプル)

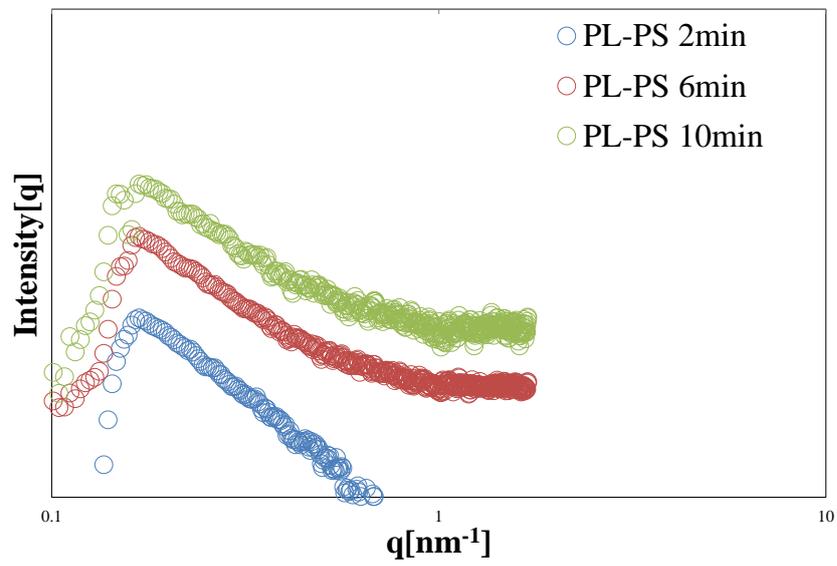


Fig.3 SAXS 分析結果(PL-PS サンプル)

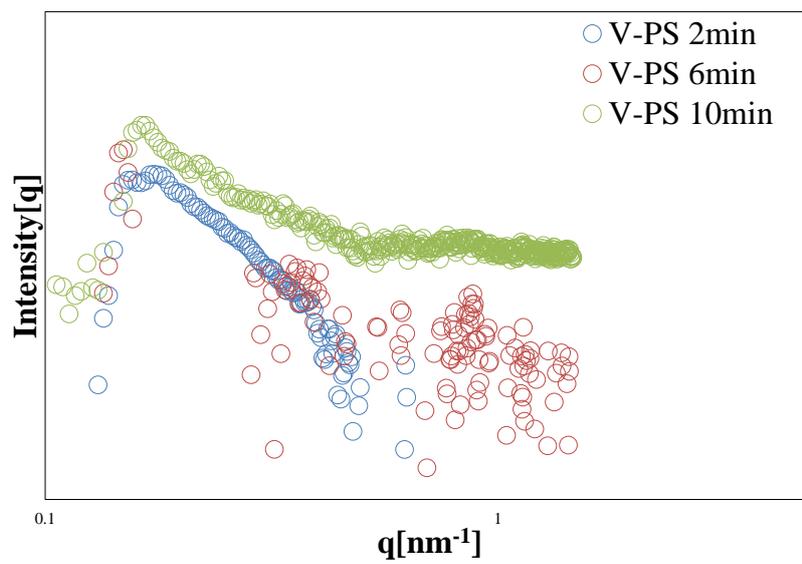


Fig.4 SAXS 分析結果(V-PS サンプル)

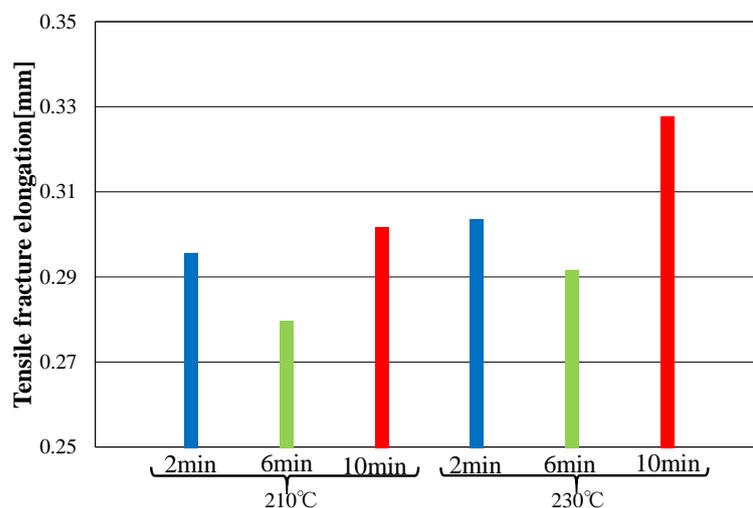


Fig.5 引張試験の破断伸び結果(V-PS サンプル)

成形時間 2 分の試料からの散乱パターンを比較すると、CR-PS が高角度領域まで広がっているのに対し、PL-PS では急激に消失していることがわかる。これは CR-PS がペレタイズされていないために、流動履歴などによる高次構造が系内に残留していることを示唆していると考えられる。一方、6 分以上の熱プレス履歴を持つ試料では、CR-PS と PL-PS はよく似たプロファイルを示すようになることがわかる。特に PL-PS では新たに高角度領域に散乱のすそ野が生じるようになり、高次構造が形成されていることが示唆される結果を得た。

続いて、V-PS に関する結果(Fig.4)より、成形時間 2 min の試料の散乱パターンは高角度領域まで裾野を示さず、急激に消失していることが分かる。これはリサイクル品とは異なり、バージン品では高次構造が形成されていないことを示唆している。また、6 min の熱プレス履歴を持つ試料では、高角度領域に散乱が生じるようになり、わずかにピークのようなものが形成されている。これは、高次構造が形成されはじめていることを示していると考えられる。さらに、成形時間 10min の試料では高角度領域に散乱の裾野が生じるようになり、さらに微細な高次構造の形成が行われていると考えられる。

Fig.5 より、プレス温度に関係なく、6min で伸びが短くなり、10min になると最大値を示すことがわかる。また、プレス温度を 210°C から 230°C にすることによって、伸びが増加し力学特性が向上していることがわかる。これらの結果は成形履歴がないバージンペレットであっても、最長緩和時間よりも十分に長い時間域で高分子鎖の構造の緩和と再組織化が生じていることを示唆している。特に 6min の結果はこの過渡的な状態を示していると考えられる。

## 5. 今後の課題

今回は前回とは異なり、これまでの知見が非結晶性高分子へ適用できるかの検証を行った。その結果、無定形高分子においても再処理プロセス内容を検討することで、物性改良が可能であることを示唆するものであり、今後の応用展開によって、プラスチックのリサイクルの進展に寄与するものと考えられる。

## 6. 参考文献

### 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

「リサイクル無定形高分子の力学的性質の成形履歴依存性」, 小田直土, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋  
日本レオロジー学会誌, 受理.

### 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

リサイクルプラスチック、熱プレス、物理劣化、化学劣化

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：2016年6月）