

(様式第5号)

ポリオレフィンのメソスケールの内部構造が及ぼす力学的特性 に関する基礎研究

Fundamental research on relationship between mechanical properties and mesoscale lamellar structures of polyolefin

パントン パチヤ、八尾滋

Patchiya Phanthong and Shigeru Yao

福岡大学機能・構造マテリアル研究所

Research Institute for the Creation of Functional and Structural Materials,
Fukuoka University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）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2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（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

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。

本研究は様々な条件で成形し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、特にラメラ積層構造をX線小角散乱（SAXS）により調べ、力学物性との関係を検討する目的で行った。これまでの研究で、SAXSによる散乱プロファイルをさらに電子密度相関法により解析することで、界面状態も含めた詳細なサイズ評価を行うことで、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)

Main obstruction of plastic mechanical recycling process is poor mechanical properties of the recycled plastic products. Conventionally, chemical degradation was considered as the main cause of this problem. Based on our previous studies, plastics were not degraded by chemical process; however, physical degradation is the main cause of the reduction of mechanical properties in recycled plastics.

The main goal of this study is to investigate the relationship between the changes of mesoscale lamellar structures, mechanical properties of virgin and/or recycled plastics after treating with various treatments and molding conditions. Small-angle X-ray scattering (SAXS) is the main instrument for characterization of mesoscale lamellar structure of plastic products such as long period, thickness of crystalline layer, amorphous layer, intermediate layer, and degree of crystallinity. It is expected that the regeneration of thickness of lamellar structures is related to the development of mechanical properties of mechanical recycled plastics as similar as its original plastic.

2. 背景と目的

従来廃棄プラスチックは分子鎖切断などの化学劣化により再生不可能な物性低下が生じているとされてきた。しかし福岡大学の八尾らの研究により、物性低下の主原因が高分子の内部構造変異による物理劣化であることが明らかにされた（例えば、*Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(1), 116-124 (2019)）。またこの成果は NEDO の国家プロジェクト（2020～2024 年度）として採択されている（https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101345.html）。

本研究はこの国プロに関連したものであり、実際に成形条件により物性が低下あるいは向上したプラスチックを試料として用い、X線小角散乱法（SAXS）による内部構造解析を行い、成形履歴と力学的特性ならびに長期耐久性との関係性を明らかにすることを目的としている。これにより、廃棄プラスチックのマテリアルリサイクルプロセスの運転条件と内部構造ならびに力学特性と長期耐久性の関連性を明らかにし、最適な再生プロセスならびに成形プロセスの確立を目指す。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

旭化成（株）より入手した低密度ポリエチレン（LDPE）グレードL2340（MFR = 3.8 g/10 min）を主原料として用いた。LDPEペレットをスクリー径15 mm、L/D = 17の二軸押出機（ラボプラストミル®、豊精機製作所製、2D15W）に供給した（Fig. 1）。押出条件は、温度200 °C、スクリー回転数60 rpm、送り速度および巻き取り速度30 rpmに制御した。今回の試料作成プロセスの流れをFig. 2に示す。「Org」は、何も処理されていない元のLDPEペレットを表す。Orgはまず、熔融樹脂溜まり（MRR）の有無にかかわらず、このプロセスで押出した。次に、MRRなしの1回目（Re1）の再押出しから得られた製品を、2回目（Re2）でMRRありおよびMRRなしで連続的に再押出した。すべてのペレット化製品は、180 °C、25 MPa、2 分間の熱プレス成形により、厚さ100 μm の薄膜としてプレスした。



Fig. 1. Novel extrusion process with MRR unit.

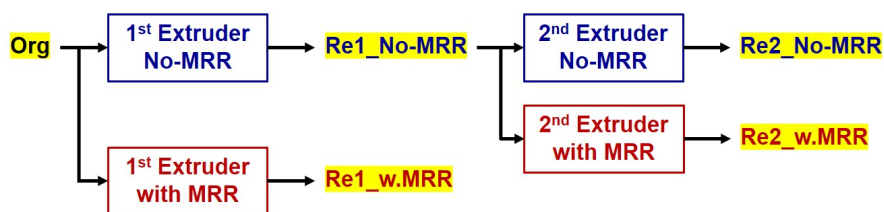


Fig. 2. LDPE mechanical recycling flow diagram in this study.

すべての試料は引張試験により機械的特性を評価した。またSAXSを用いてメソスケールのラメラ構造を評価した。SAGA-LSのBL-11における小角X線散乱をラメラ構造の評価に使用した。SAXSの測定条件は以下の通りである；

- 測定方法: 透過による小角X線散乱
- カメラ長: 1000 mm、X線エネルギー8 keVを選択した場合、測定角度範囲 : $q =$ 約 $0.14 - 3.0 \text{ nm}^{-1}$
- 測定試料の密度に適切したX線のエネルギー(8 - 11 keV)を選択する。
- 全散乱パターンを測定できる、PILATUS 300Kを使用する。ビームストッパーサイズは 0.16 nm^{-1}
- 試料の透過率測定をSAXS測定と同時に進行。試料前後にイオンチェンバーを配置
- 測定は常温、常圧下で行う。フィルム系はそのまま、あるいはスライドガラスに挟み込んで測定に供する。
- 試料からの適切な散乱強度を得るために必要とする照射時間は、時間とともにX線強度が減衰することを考慮して（試料の入れ替えを含み）算出すると、8 時間あたり70 点の測定を行う。

ラメラ構造の厚さの解析は、電子密度相関関数[1-2]に基づいて計算した。また、機械的性質とラメラ構造の厚さとの相関を評価した。

4. 実験結果と考察

Fig. 3 は、本研究での再押し後の LDPE グレード L2340 のヤング率を示している。一般的なプロセス (Re1_No-MRR) での再押しでは、ヤング率は何も処理されていない元のペレットである Org と同様であった。一方 MRR ユニットの添加すると、ヤング率は Org から約 13% 向上した。さらに、再押しの 2 回目 (Re2) では、ヤング率は Org から約 10% 増加し、安定した状態を維持した。これらの結果から、本研究で用いた MRR による LDPE の再押しは、元の LDPE よりもヤング率が向上することがわかった。さらに、このヤング率の向上は、2 回目の再押しでも維持された。

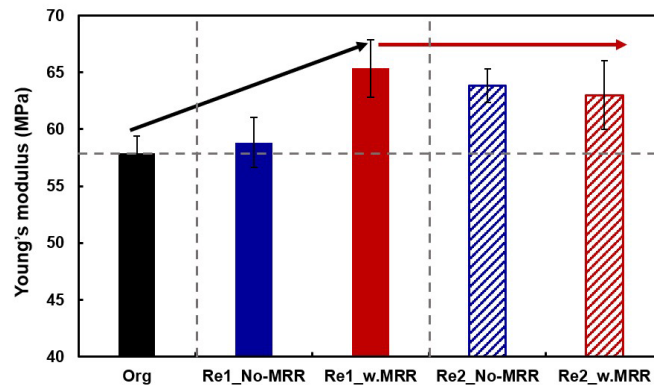


Fig. 3. Young's modulus of LDPE Org and re-extruded samples.

結晶厚みと長周期の比 ($Lc/L0$) と LDPE Org および再押し試料のヤング率との相関を Fig. 4 に示す。相関係数 $R^2 = 0.67$ で中程度の正の相関が検出された。この相関から、再押しによるヤング率の増加は、LDPE の結晶層の厚さの増加と相関していることがわかった。特に、MRR を用いた再押しでは、ヤング率および結晶層の厚みが、元の試料(Org)と比較して著しく向上した。

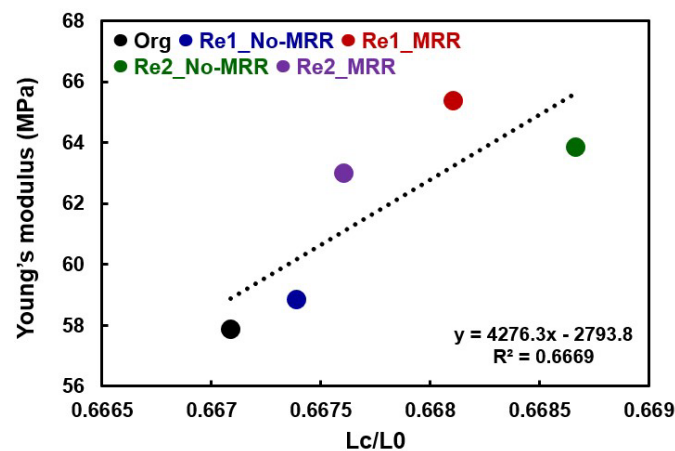


Fig. 4. Correlation between ratio of crystalline thickness and long period ($Lc/L0$) and Young's modulus of LDPE Org and re-extruded samples.

本研究の結果、LDPE グレード L2340 のヤング率は、本研究で用いた MRR を用いたプロセスによる再押しによって向上した。このプロセスでは、MRR ユニットの添加がヤング率の向上に影響し、特に 1 回目の運転 (Re1) では、LDPE の結晶層の厚みの増加とも相関していた。この条件を適用することで、多回リサイクルにおける機械的特性の改善につながると考えられる。また、使用寿命の延長と環境中の LDPE 廃棄物量の削減につながる本研究の成果である。

5. 今後の課題

- ・LDPE グレード L2340 の他の機械的特性およびメソスケールラメラ構造を向上させるための最適化された再押し条件をさらに調査する。
- ・他のグレードの LDPE や他の種類のプラスチックとの新しい再押しプロセスの効果を研究する。

6. 参考文献

- [1] "Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers" G.R. Strobl, M. Schneider, Journal of polymer science, 18, 1343-1359 (1980).
[2] "Model of partial crystallization and melting derived from small-angle X-ray scattering and electron microscopic studies on low-density polyethylene" G.R. Strobl, M.J. Schneider, I.G. Voigt-martin, Journal of polymer science, 18, 1361-1381 (1980).

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)

- "Investigation of Degradation Mechanism from Shear Deformation and the Relationship with Mechanical Properties, Lamellar Size, and Morphology of High-Density Polyethylene", Haruka Kaneyasu, Patchiya Phanthong, Hikaru Okubo, Shigeru Yao, Appl. Sci., 11, 8436 (2021).
- "Relationship between the long period and the mechanical properties of recycled polypropylene", Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Shigeru Yao, and Eiichi Takatori, Nihon Reoroji Gakkaishi, 45(5), 287-290 (2017).
- "Creation of Advanced Recycle Process to Waste Container and Packaging Plastic -Polypropylene Sorted Recycle Plastic Case-", Nozomi Takenaka, Aya Tominaga, Hiroshi Sekiguchi, Ryoko Nakano, Eiichi Takatori, Shigeru Yao, Nihon Reoroji Gakkaishi, 45(3), 139-143 (2017).

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)

- Plastic mechanical recycling
- Low-density polyethylene
- Twin-screw extruder

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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： 2026 年 3 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |