

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2307036P

B L 番号：11

(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（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 characterization instrument in order to characterize the thickness 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）

Low-density polyethylene (LDPE) grade L2340 (MFR = 3.8 g/10 min) which was obtained from Asahi Kasei Corp. was used as a main material in this study. The original thin film (Org) was fabricated by hot compression molding at 180 °C, 2 min, 26 MPa, slow cooling. Thin film with 0.1 mm of thickness was obtained. Shear treatment was performed by cone and plate rheometer at 180 °C for 10 min. Steady shear (S) was operated at 100 s⁻¹. Dynamic shear (D) was operated at 10 rad/s, 50% of strain. Steady shear following by Dynamic shear (S+D) was also performed in order to investigate the effect of dynamic shear on steady-shear treated LDPE. The sample list was tabulated in **Table 1**.

Table 1. LDPE sample list with various shear treatment condition.

Samples	Steady shear (180 °C, 10 min)	Dynamic shear (180 °C, 10 min)
Org	-	-
S	100 s ⁻¹	-
D	-	10 rad/s, 50% of strain
S+D	100 s ⁻¹	10 rad/s, 50% of strain

Shear-treated LDPE samples were also fabricated as thin film (0.1 mm of thickness) by hot compression with the same molding condition with Org. Then, all samples were evaluated the mechanical properties by tensile test. Mesoscale lamellar structures were evaluated by SAXS. SAXS at BL-11 of SAGA-LS was used for characterization of thickness of lamellar structures of virgin and shear-treated LDPEs. The characterization condition of SAXS was performed as follows;

- 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: $q = \text{約}0.14 - 3.0 \text{ nm}^{-1}$
- 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40点の測定を行う。

The analysis of thickness of lamellar structures was calculated based on the electron density correlation function [1-2].

4. 実験結果と考察

Figure 1 showed the elongation at break of LDPE grade L2340 after treating by shear treatment in various modes. Steady shear (S) affected the decreasing of elongation at break around 18.5% from original LDPE (Org). This result is corresponded to our previous studies which was indicated that steady shear treatment affected the degradation of elongation at break and thickness of lamellar structure of polyethylene [3]. Interestingly, the elongation at break of LDPE treated by dynamic shear (D) at 180 °C for 10 min was similar to its Org without any treatment. This can be found that treating by dynamic shear can be maintained the elongation at break in LDPE grade L2340. On the other hand, the elongation at break was maintained in case of LDPE treated by steady shear following by dynamic shear (S+D) as similar as steady shear (S).

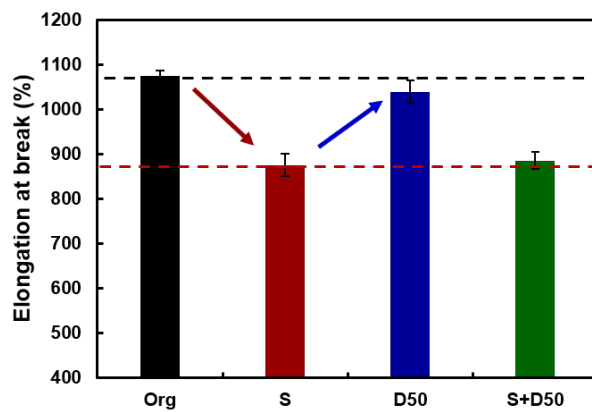


Figure 1. Elongation at break of LDPE Org, steady shear-treated (S), dynamic shear-treated (D), and steady+dynamic shear-treated samples.

Figure 2 exhibited the correlation between ratio of amorphous layer thickness and long period (La/L) and elongation at break of LDPE Org and shear-treated samples in various conditions. Strong positive correlation was detected with high correlation factor ($R^2 = 0.81$). Steady shear which affected the degradation of elongation at break was also related to the decreasing of thickness of amorphous layer in LDPE. It is worth noting that dynamic shear can improve the thickness of amorphous layer due to the effect from the movement in various directions from strain deformation. As a result, the elongation at break can be improved and maintained as similar as its original LDPE.

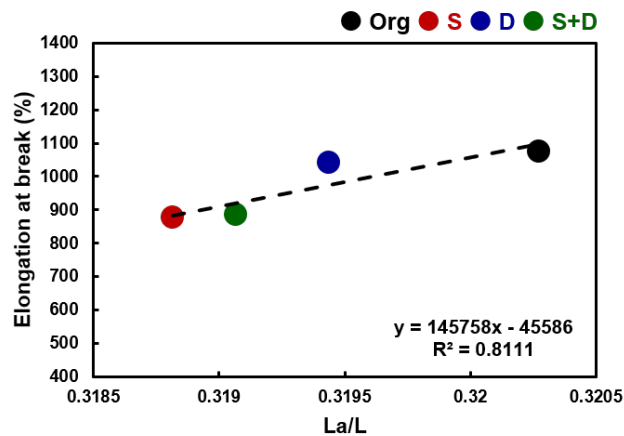


Figure 2. Correlation between thickness of amorphous layer and elongation at break of LDPE Org and shear-treated samples with various shear treatment conditions.

In conclusion, treating with dynamic shear affected the regeneration of thickness of amorphous layer in LDPE grade L2340. Especially in case of dynamic shear at 10 rad/s, 50% of strain, 180 °C for 10 min, the elongation at break is maintained and the thickness of amorphous layer is also similar to its original LDPE without any reprocessing. From this study, applying of dynamic shear as one method in plastic mechanical recycling process can regenerate the lamellar structures and develop the mechanical properties of recycled plastics. This can be another new method for development of plastic mechanical recycling technique, prolonging of lifetime used of plastics in order to reduce the amount of single-used waste plastics in environment.

5. 今後の課題

- To further investigate the optimized dynamic shear condition in order to regenerate the elongation at break of mechanical recycled LDPE.

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).
- [3] "Investigation of degradation mechanism from shear deformation and the relationship with mechanical

properties, lamellar size, and morphology of high-density polyethylene", H. Kaneyasu, P. Phanthong, H. Okubo, S. Yao, Applied Sciences, 11, 8436 (2021).

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
- Shear deformation

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) |