

(様式第5号)

小角 X 線散乱によるリサイクルおよびバージンプラスチックの構造解析
Structural analysis of recycled plastics and virgin plastics by small-angle X-ray scattering

パントン パチャ
Patchiya Phanthong

福岡大学工学部化学システム工学科
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, 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 obstruction in material recycling process is the poor mechanical properties in recycled products. Conventionally, chemical degradation was considered as the main cause. However, based on our previous studies, it can be found that plastics are not degraded by chemical. In other way, physical degradation is the main cause for the poor mechanical properties in recycled plastics.

The purpose of this study is to investigate the relationship between the changes of inner structures and mechanical properties of virgin and recycled plastics after annealed by various treatments and molding conditions. SAXS is the main instruments which can be used for characterization of inner structure such as long period, thickness of crystalline layer, and amorphous layer of plastics products. The results can be shown that the different of inner structures related to the degradation of mechanical properties in plastics.

2. 背景と目的

現在天然資源の枯渇や廃棄物の増加に伴う環境負荷の増大などの問題解決を考慮したリサイクルの取り組みが、多くの材料・製品分野で取り組まれている。特にプラスチックはその排出量が膨大であること、また原材料がほとんど輸入に依存している石油であることなどから、環境省を中心として多くの官庁・産業界で取り組みが検討されている。プラスチックの有効利用の方法は、ケミカルリサイクル、サーマルリサイクル、マテリアルリサイクルの3種類に分類できるが、この内ケミカルリサイクルはコスト的に課題があり、またサーマルリサイクルは最終処分としては有効であるが、資源の再利用

と言う視点からは課題がある。従ってマテリアルリサイクルの推進が重要な課題となっている。

しかしながらリサイクルされたプラスチックでは、バージンの物性と比較して極めて低い値しか発現できないため、パレットや擬木のような、付加価値の低い、限定された用途のみに留まり、拡張されていないのが現実である。

従来この物性値低下の原因は、成形加工などによる分子量の低下、酸化劣化によるものとされてきた。しかしながら昨年度来の我々の研究結果から、分子量の低下や酸化劣化がないリサイクルプラスチックでも物性値が大きく低下していること、また逆に適度な処理を施すことで、バージン樹脂同等の物性値を発現させることができることを見出した。このような再生処理技術が確立すれば、プラスチックのマテリアルリサイクルを大きく推進することが可能となると考えられる。本実験はそのための基礎データの収集と、最適処理法の指針を得ることが目的である。

本研究は 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）

Two grades of virgin low-density polyethylene pellet (LDPE) were obtained from UBE-Maruzen Polyethylene Co., Ltd., Japan. The basic properties of these virgin LDPE pellets were tabulated in **Table 1**. LDPE pellets were pressed molding to be a thin film with the thickness of 100 μm . The standard pressed molding condition was performed at 180 $^{\circ}\text{C}$, 26 MPa, 2 min and slowly cooled down to room temperature (25 $^{\circ}\text{C}$). This obtained thin film was namely as V-LDPE.

Table 1 Basic properties of virgin LDPE used in this study

Properties	Virgin LDPE	
Grade no.	J2522	F522N
Application	Injection molding	Film
Melt flow rate (g/10 min)	20	5
Density (kg/m^3)	919	922
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	106.6	107.7

Heat treatment was conducted by placing of V-LDPE thin film in vacuum oven with various heating temperature (50, 75, or 100 $^{\circ}\text{C}$) and time (3 or 24 h). The heat-treated LDPE thin films were evaluated the mechanical properties by tensile test. The changes of lamellar structure of virgin and heat-treated LDPE were characterized by a small-angle X-ray scattering (SAXS) at BL11 of SAGA-LS. The characterization conditions were 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： $q = \text{約 } 0.14\text{-}3.0 \text{ nm}^{-1}$

○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。

○透過による小角 X 線散乱

○全散乱パターンを測定できる、PILATUS 300K を使用

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 測定と同時に行う。

試料前後にイオンチェンバーを配置

○広角の測定には、イメージングプレートを用いる。

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 点であり、1 日間で 40 試料の測定を行う。

4. 実験結果と考察

SAXS profile of virgin LDPE thin film (V-LDPE) and heat-treated LDPE for 24 h at 100 $^{\circ}\text{C}$

(24h-100C) was shown in Fig. 1. The peak shape and the peak position (q_{\max}) of 24h-100C was absolutely different from V-LDPE. This can be implied to the changes of long period which can be determined from the q_{\max} of these SAXS profiles.

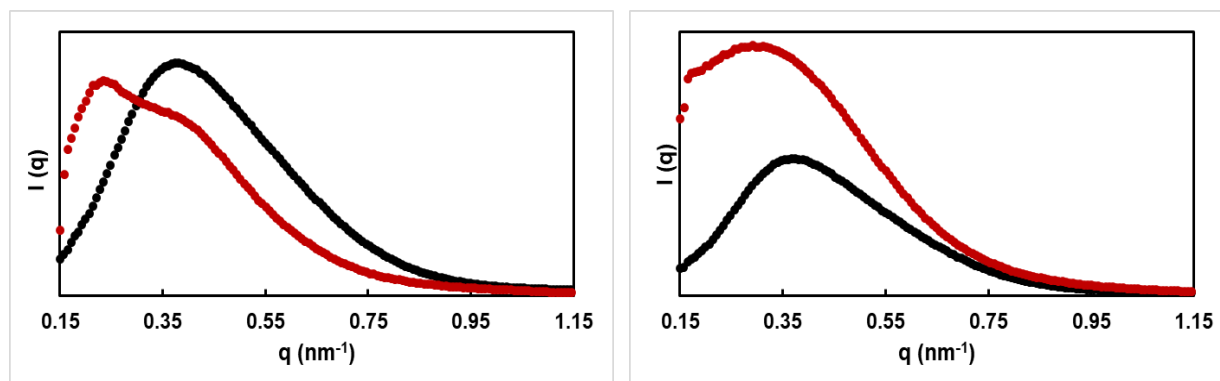


Fig. 1 SAXS profile of V-LDPE (Black line) and 24h-100C (Red line) compared between two grades of LDPE thin film (J2522; left-side graph, and F522N; right-side graph).

From SAXS profile, the thickness of lamellar structure can be calculated by the electron density calculation method and the results were tabulated in Table 2. One can see that heat-treated LDPE showed the longer of long period (L_0) and thickness of crystalline layer (L_c). However, the thickness of amorphous (L_a) and interface layer (d_{tr}) was not much significantly different from V-LDPE. In the comparison between grade of LDPE, F522N showed the longer of long period and thickness of crystalline layer which affected to the higher of Young's modulus and toughness as compared to the low molecular weight of J2522.

Table 2 Thickness of lamellar structures and tensile properties of virgin LDPE thin film (V-LDPE) and heat-treated LDPE (24h-100C).

Thickness and properties	J2522		F522N	
	V-LDPE	24h-100C	V-LDPE	24h-100C
L_0	10.2	12.8	12.2	12.7
L_c	7.1	9.4	9.0	9.4
L_a	3.1	3.4	3.2	3.3
d_{tr}	1.4	1.4	1.8	1.4
Young's modulus (MPa)	57.4	73.5	65.6	99.5
Toughness (MJ/m ³)	98.6	78.9	133.2	109.9

For the comparison between the relationship of tensile properties and the thickness of lamellar structure, heat treatment at 100 °C for 24 h affected the increasing of long period and thickness of crystalline layer which related to the increasing of Young's modulus as compared to the virgin LDPE thin film. However, the toughness of heat-treated LDPE was decreased. These changes of properties and structures can be found in both two different grades of LDPE.

From this study, heat treatment affected mechanical properties and thickness of lamellar structures of LDPE. This changing of behavior can be found in both grade of LDPE with different melt flow rate and molecular weight; however, the changed value was different. This finding can be applied to the using of plastic bag which mostly produced from LDPE in daily life. It can be confirmed that the using or storing of plastic bag (LDPE thin film) under high temperature affected to the changes of properties and lamellar structures of plastics. This study can be further improved about the storage method of plastic bag for prolonging of lifetime used and decreasing the amount of waste plastic in environment.

5. 今後の課題

- To investigate the regeneration of mechanical properties and the changes of lamellar

structure of heat-treated LDPE to be the same as its virgin LDPE.

- To find the limitation of the physical degradation of LDPE thin film under heat treatment.

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）

• "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)

・「バージン樹脂およびプレコンシューマリサイクル樹脂ブレンド系における射出成形品の入口部位・終端部位の結晶構造および力学特性」, 富永 亜矢, 関口 博史, 中野 涼子, 八尾 滋, 高取 永一, 高分子論文集, 74(3), 225-232 (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）

Low-density polyethylene, Heat treatment, Physical degradation

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： 2024 年 3 月）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 年 月）