

(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の構造解析 Structural Analysis of Recycled Polypropylene by Small Angle X-ray Scattering.

八尾 滋  
Shigeru Yao

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 利用情報の開示が必要な課題は、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

していないにも関わらず、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 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)

実験に用いたバージンポリプロピレン (Virgin Polypropylene : VPP) は、射出成形・透明グレード品である。また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) は、VPP を用いて試験片などを射出成形した際に派生したランナーなどの副生成物から作成したものである。これら VPP と Pre-RPP のペレットを種々の条件で熱プレスし、徐冷および氷水で急冷させて、薄膜を作成した。Fig.1 に実際に作成した試料例を示す。

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。

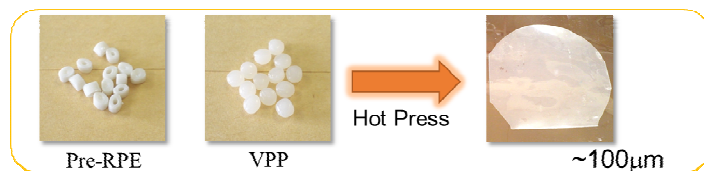


Fig.1 Schematic Image of Hot Pressed Sample

### 4. 実験結果と考察

Fig.2 は引張試験結果を示したものである。(a) は VPP を 210°C、2 分熱プレスし、徐冷 (Slow Cooled : SC 以下同様) した時のチャートである。この図から VPP は非常にタフな延性破壊を示すことが判る。一方 (b) は Pre-RPP の同様の条件での試料の引張試験結果である。図から非常に脆性であることが判る。通常リサイクル樹脂の力学特性が劣るというのは、このような結果を示して述べられている。(c) は同じく徐冷試料ではあるが、プレス時間を 10 分と長くしたものである。図から脆性破壊するものが少なくなり、全体的に延性破壊に移行していることが判る。(d) はプレス時間は 2 分と同じであるが、熱プレス後資料を氷水に漬け急冷 (Quench) したものである。この操作によっても試料が延性

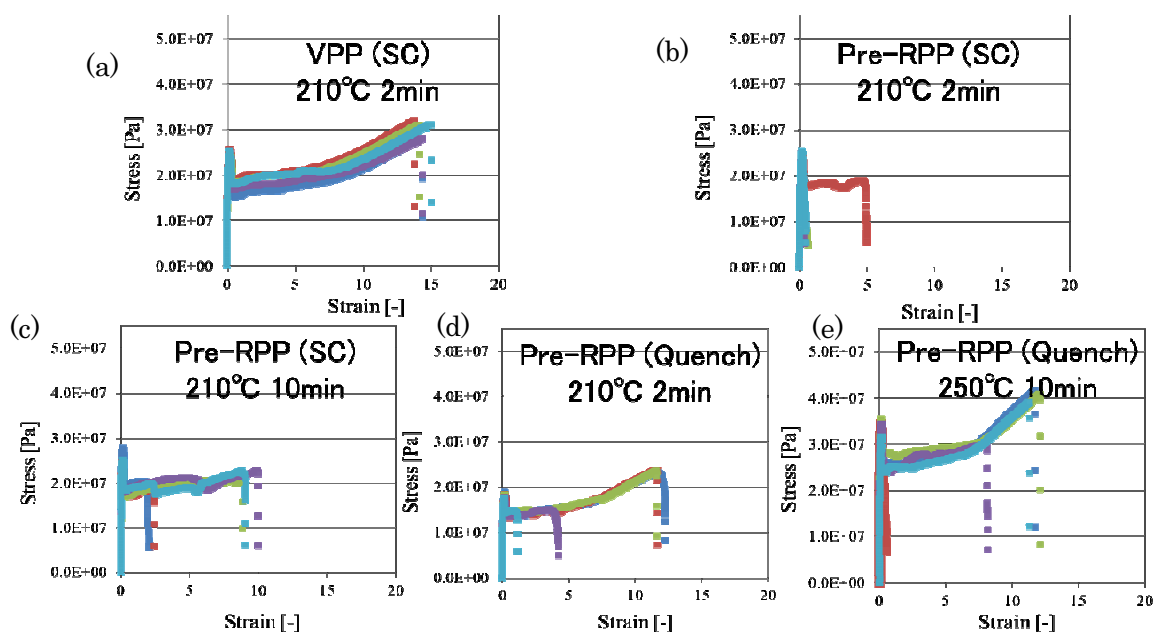


Fig.2 Strain-Stress curve of tensile test results.

破壊するようになることが判る。(e)はプレス時間を10分とし、急冷した試料である。この操作により、VPP以上に力学特性が向上したことが判る。

Fig.3 および 4 は X 線小角散乱結果である。Fig.3 には徐冷条件でのプレス時間の依存性を示しており、Fig.4 には急冷での依存性を示している。Fig.3 から、非常に脆性な破壊を示した2分プレス品のみがプロファイルが異なっていることが判る。図中○で囲った個所はピークあるいはわずかなショルダーの位置を示しているが、この位置が大きく異なっており、熱処理時間が延びるほど構造単位が大きくなっている様子が伺える Fig.4 に関しても力学特性が特に優れていた10分の散乱プロファイルが異なっていることが判る。

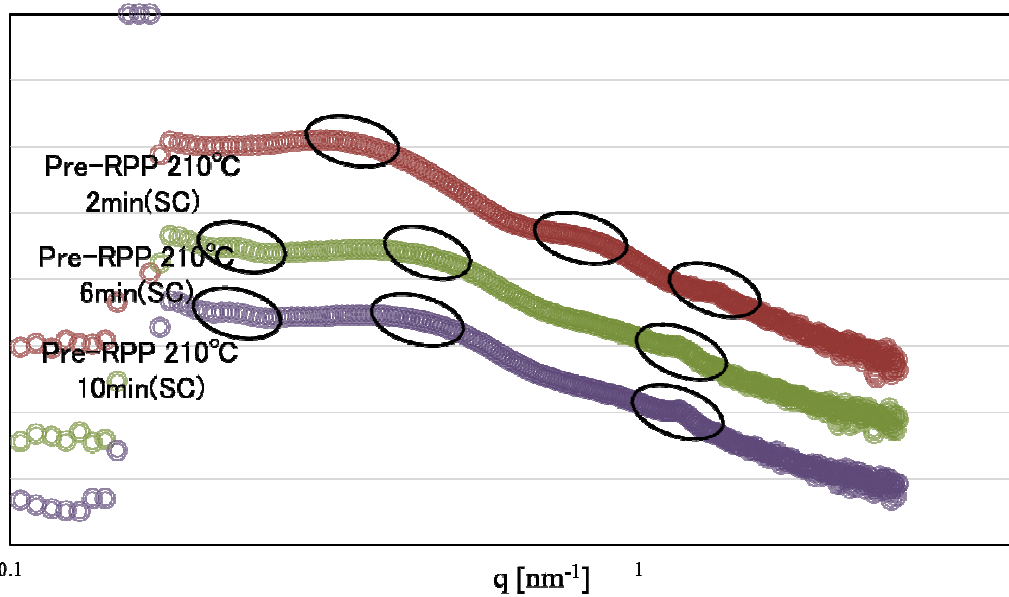


Fig.3 Small angle X-ray scattering profiles of SC Pre-RPP samples

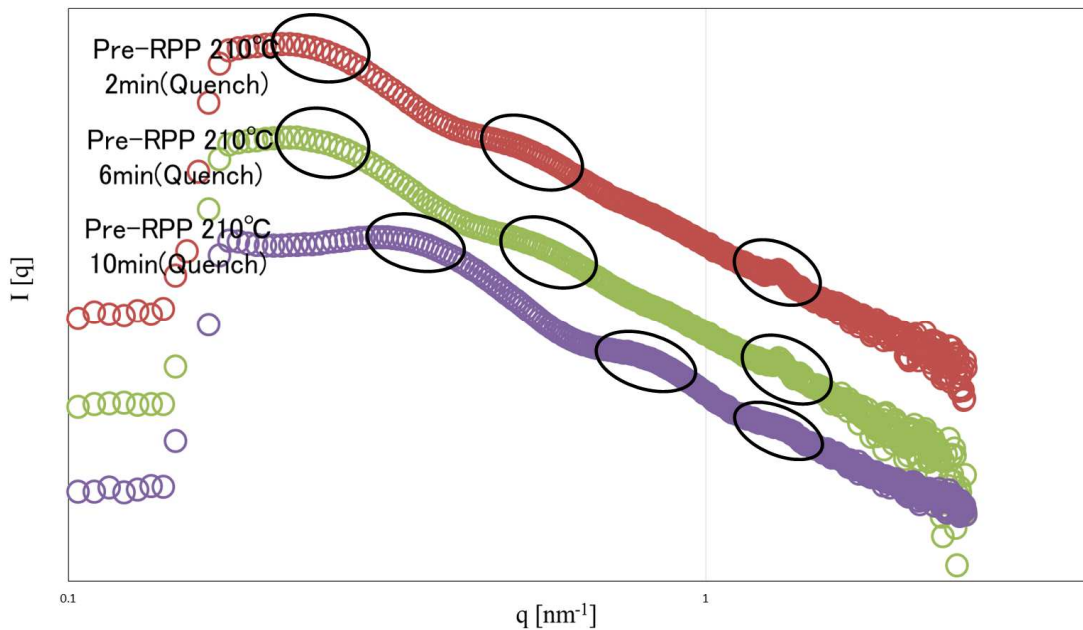


Fig.4 Small angle X-ray scattering profiles of Quenched Pre-RPP samples

## 5. 今後の課題

今回の評価により、リサイクルプラスチックの力学特性が劣化している原因が、内部構造の変化による物理劣化である可能性がより強く示唆された。

現状、まだ定性的な評価に留まっているため、今後定量的な評価を試みるとともに、より具体的に内部構造がどのように変化しているか、またそれがどのように定量的に力学特性と関連しているのかを明らかにする必要がある。

また実際の市場回収品であるポストコンシューマプラスチックについても同様の取り組みが効果を発揮するかなどの検討が必要である。

## 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)

「プレコンシューマリサイクルポリプロピレンの高度再生技術」, 冨永亜矢, 関口博史, 中野涼子, 八尾滋, 高取永一 高分子論文集, 受理.

「リサイクル高密度ポリエチレンの材料特性の平均分子量依存性」, 高取永一, 志村尚俊, 八尾滋, 進藤善夫 日本レオロジー学会, 受理.

「リサイクルポリマーブレンド系の UV 劣化特性について」, 八尾滋, 冨永亜矢, 関口博史, 高取永一 日本レオロジー学会誌, 受理.

"Inner structure and mechanical properties of recycled polypropylene. ", Shigeru Yao, Aya Tominaga, Youhei Fujikawa, Hiroshi Sekiguchi, and Eiichi Takatori, Nihon Reoroji Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 41(3), 173-178 (2013).

### 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、冷却条件、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(2013年度実施課題は2015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：2014年 6月)