

## 再資源化プロセスにおける高分子の力学物性・高次構造に及ぼす摩擦剪断過程の影響

### Effects of frictional shear deformations on the mechanical properties and higher-order structures of crystalline polymers in material recycle processes

横国大（正）\*大久保 光 福岡大（非）パントン パチヤ 福岡大（非）八尾 滋

旭化成（非）木村 一成 旭化成（非）江原 賢司 横国大（正）中野 健

Hikaru Okubo\*, Patchiya Phanthong \*\*, Shigeru Yao\*\*, Kazunari Kimura\*\*\*, Kenji Ehara\*\*\*, Ken Nakano\*

\*Yokohama National University, \*\* Fukuoka University, \*\*\* Asahi Kasei Corporation

#### 1. 緒言

環境問題を背景として、廃棄プラスチックの再生利用（＝リサイクル）が求められている。リサイクルプロセスの中でも、循環型経済の推進・処理工程における使用エネルギーの観点から、マテリアルリサイクル（MR）の発展が重要視されているが、MR 普及の問題点として、MR 製品の力学物性の劣化が挙げられる。一般的に MR プラスチックの力学物性は製品相当品（＝バージン品）と比較して大幅に低下することが知られており、再利用可能な製品が限定されている。このことは一方で、MR プラスチックの力学物性をバージン相当に回復する手法を確立することができれば、MR のさらなる発展が可能であるものと考えられる。著者らは、力学強度が低下した MR プラスチック成形品においても、適切な再成形処理を施せば、力学物性の回復が可能であることを既に報告した<sup>1)</sup>。これに基づき、著者らは、MR プラスチックの力学物性低下の主要な要因として捉えられてきた熱・紫外光による高分子鎖の破断に伴う劣化：「化学劣化説」に対して、製品製造プロセスにおける成形加工において生じた高分子中の「摩擦剪断履歴」を起因とする劣化：「物理劣化説」を提唱した。この物理劣化因子を高分子の高次構造に求めれば、MR 前のプラスチック品と MR 処理品の内部構造には、ナノ・マイクロスケールの高分子構造に差異があるものと考えられる。しかし、未だ MR に伴う力学活性の劣化因子の特定には至っていない。本研究では、プラスチックの MR 過程をレオメータにより模擬することで、再生成型品の力学物性や高分子構造に及ぼす摩擦剪断手法の影響について評価した結果を報告する。

#### 2. 実験方法

プラスチックの MR 過程をレオメータにより模擬した。Figure 1 にその概要図を示す。Figure 1 (a)に示すように、バージン PE (VPE) ペレット (FX201A, Keiyo polyethylene Co., JP) を熱プレス成形 (180°C, 25MPa, 2min, 空冷) することで、VPE フィルムを得た。一方、Fig.1 (b)に示すように、VPE ペレットを一度タブレット状に加工し、レオメータ (MCR302, Anton Paar GmbH, AUT) により、定常摩擦剪断（＝STEADY,  $V=100/\text{s}$ , 10 min）及び動的摩擦剪断（＝DYNAMIC,  $\Omega=10 \text{ rad/s}$ , strain 100%, 10 min）をタブレットに加えた。剪断を加えたタブレットをさらに細かく均一の形状に破碎し、これら破碎片を再度熱プレス成形 (180°C, 25MPa, 2min, 空冷) することで MRPE フィルムを得た。なお、レオメータの破碎の際には、摩擦剪断過程の高分子構造を Raman 分光分析 (Cora5700 Fiber, Anton Paar GmbH, AUT) で評価した。熱プレス成形した各フィルム試験片に対して、引張試験機 (LITTLE SENSTAR LSC-02/30-2, Tokyo Koki Testing Machine Co., JP) を用いた伸張性の評価を実施した。さらに、成形品の高次構造は、原子間力顕微鏡 (AFM, Bruker, nano-wizard, USA) の位相像より評価を実施した。なお、位相像評価には、ホモロジー解析による連結成分評価 (0 次ベッチ数解析) を実施した。

#### 3. 実験結果及び考察

Figure 2(a)に各摩擦剪断過程における PE 由来の Raman shift の時間変化を示す。1080  $\text{cm}^{-1}$  が C-C 骨格の対称伸縮振動、1303  $\text{cm}^{-1}$  が  $\text{CH}_2$  の横揺れ振動及び 1440  $\text{cm}^{-1}$  が  $\text{CH}_2$  の変角振動と帰属した。Figure 2(a)より、摩擦剪断過程の違いにより、Raman shift とりわけ 1080  $\text{cm}^{-1}$  の時間変化挙動に差異が確認された。DYNAMIC では、1080  $\text{cm}^{-1}$  のピーク位置が高波数側に明確にシフトしており、これは、分子間距離が圧縮歪により縮まったことを示唆する。一方、Fig.2(b)に引張試験における破断伸びの結果を示す。Figure 2(b)より、引張試験の破断伸びは、VPE を基準として、STEADY で低下、DYNAMIC で増加した。すなわち、破碎時の摩擦剪断の方法により、再生品の力学物性が異なることが示された。Figure 2(c)に、結晶及び非晶部を撮像したと思われる AFM 位相像の例を示す。Figure 2(c)に示すように、結晶（橙・黄色・赤の領域）を繋ぐように、PE 分子の架橋領域（画像内の bridge もしくは entailment 領域）が確認された。一般的にタイ分子と呼ばれる架橋領域が増加するほど、結晶性高分子の力学物性が増加することが知られている。したがって、AFM 位相像を 0 次ベッチ数解析することで、各成形品の結晶間の接続数（タイ分子数）をホモロジー学的に特定した。Figure 2(d)に 0 次ベッチ数と引張試験の破断伸びの関係を示す。なお、0 次ベッチ数はその数値が減少するほど、連結性が高い（架橋領域数が多い）と見なせる。本結果より、ベッチ数が小さいすなわち連結性が高い成形品であるほど、引張伸びに優れることが明らかとなった。従って、MR プロセスにおける摩擦剪断過程は、高分子の高次構造とりわけ架橋領域の状態に影響を与えていることが明らかとなった。

#### 4. 結論

本研究では、プラスチックのMR過程をレオメータにより模擬することで、再生成型品の力学物性や高分子構造に及ぼす摩擦剪断手法の影響について評価した。その結果、以下の知見を得た。

1. MRプロセスにおける摩擦剪断手法により、再生成型品の力学物性は異なる。
2. MRプロセスにおける摩擦剪断過程は、高分子の高次構造とりわけ架橋領域の状態に影響を及ぼす。

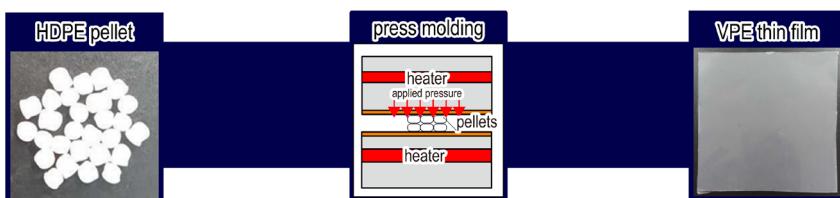
#### 文献

- 1) Okubo & Yao.: Restoring mechanism of mechanical properties of recycled polyethylene pellet moldings by a repelletizing treatment using a twin-screw extruder. *J Mater Cycles Waste Manag* 23, 1152–1176 (2021).

#### 謝辞

本研究はNEDO (JPNP20012) の助成を受けて実施した。

(a) preparation of virgin PE (VPE) thin film



(b) preparation of model material recycled PE (MRPE) thin film

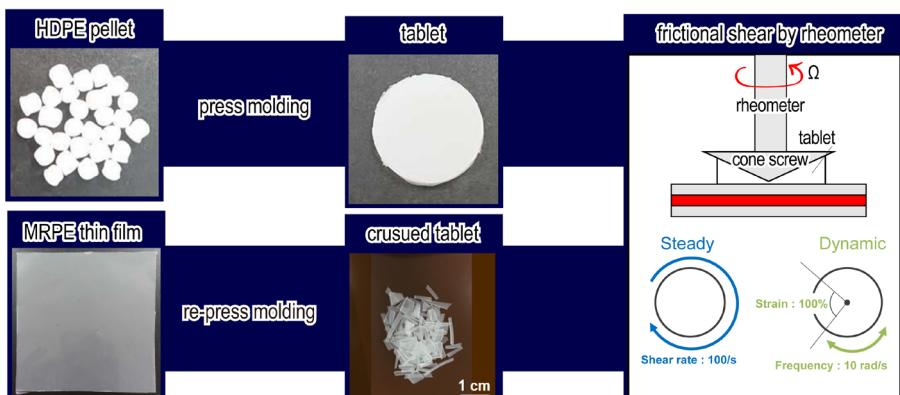
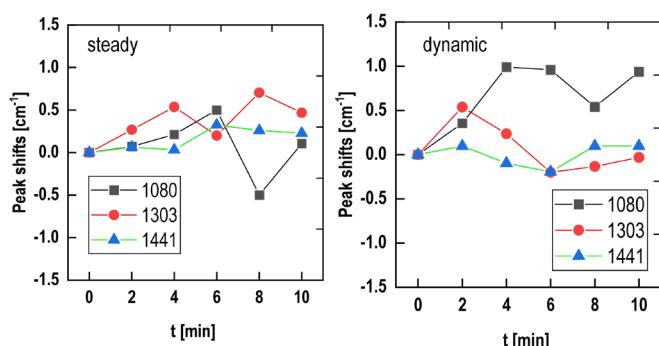
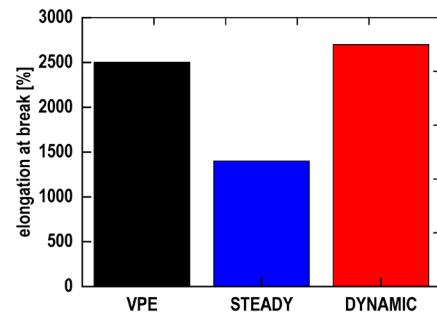


Figure 1 Procedures of the preparation of (a) the VPE film and (b) MRPE film.

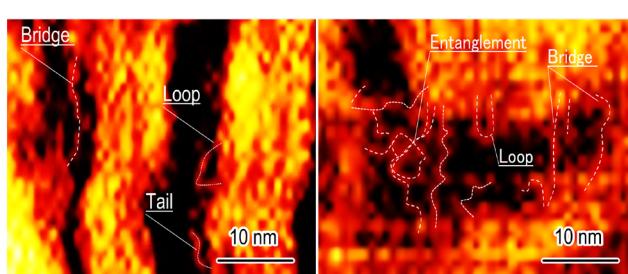
(a) operando rheo-Raman results



(b) tensile properties of each molding



(c) AFM phase images



(d) relationship between betti number and tensile properties

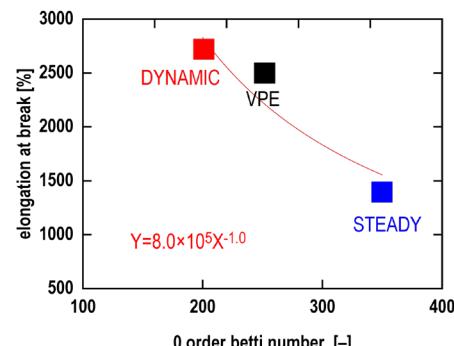


Figure 2 (a) rheo-Raman results, (b) tensile test results, (c) AFM results and (d) relationship between tensile test results and betti number analysis.