

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2023年 5月 29日

研究課題	レオオペランド分光分析によるマテリアルリサイクル容器包装製品の物理劣化の学理構築とそれに基づくナノスケール学的強靱化再生手法の創製	助成金額
		200万円
ふりがな	おおくぼ ひかる	研究助成申請年度
研究者氏名	大久保 光	2021年度
所属機関	横浜国立大学	研究期間
		1年間
役 職	助教	
連絡先	〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7 TEL () E-mail okubo-hikaru-xp@ynu.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

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¹⁾。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。

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）を熱プレス成型（180℃, 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/s, 10 min）及び動的摩擦剪断（＝DYNAMIC, $\Omega=10$ 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、これら破砕片を再度熱プレス成型（180℃, 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、成型品の高次構造は、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。

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 cm⁻¹ が C-C 骨格の対称伸縮振動、1303 cm⁻¹ が CH₂ の横揺れ振動及び 1440 cm⁻¹ が CH₂ 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 cm⁻¹ の時間変化挙動に差異が確認された。DYNAMIC では、1080 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、破断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、各成型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型品であるほど、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。

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).

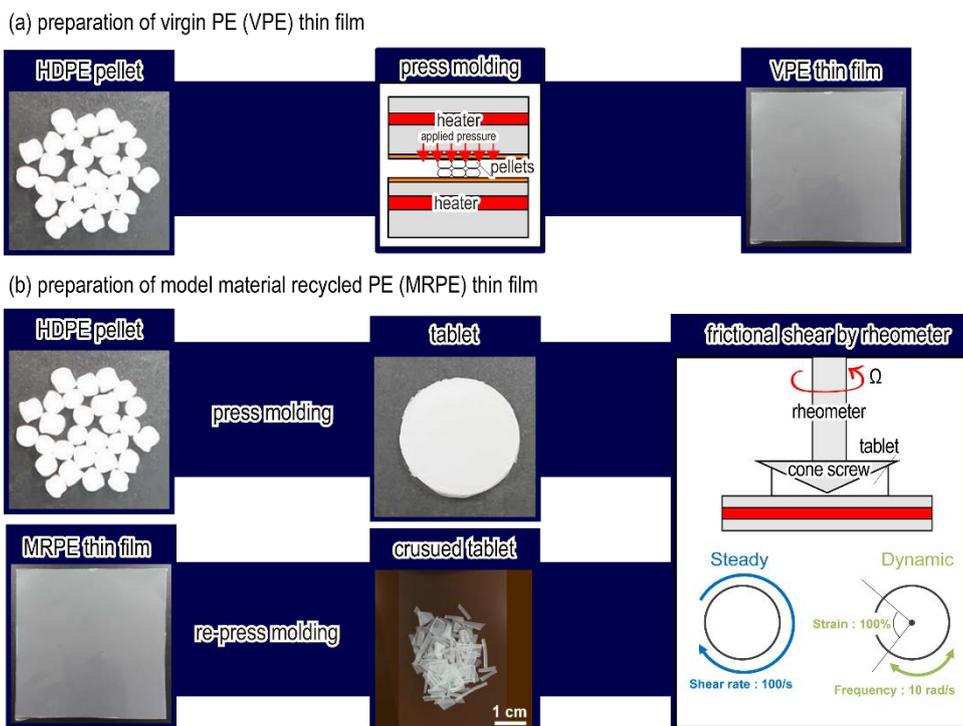


Figure 1 Procedures of the preparation of (a) the VPE film and (b) MRPE film.

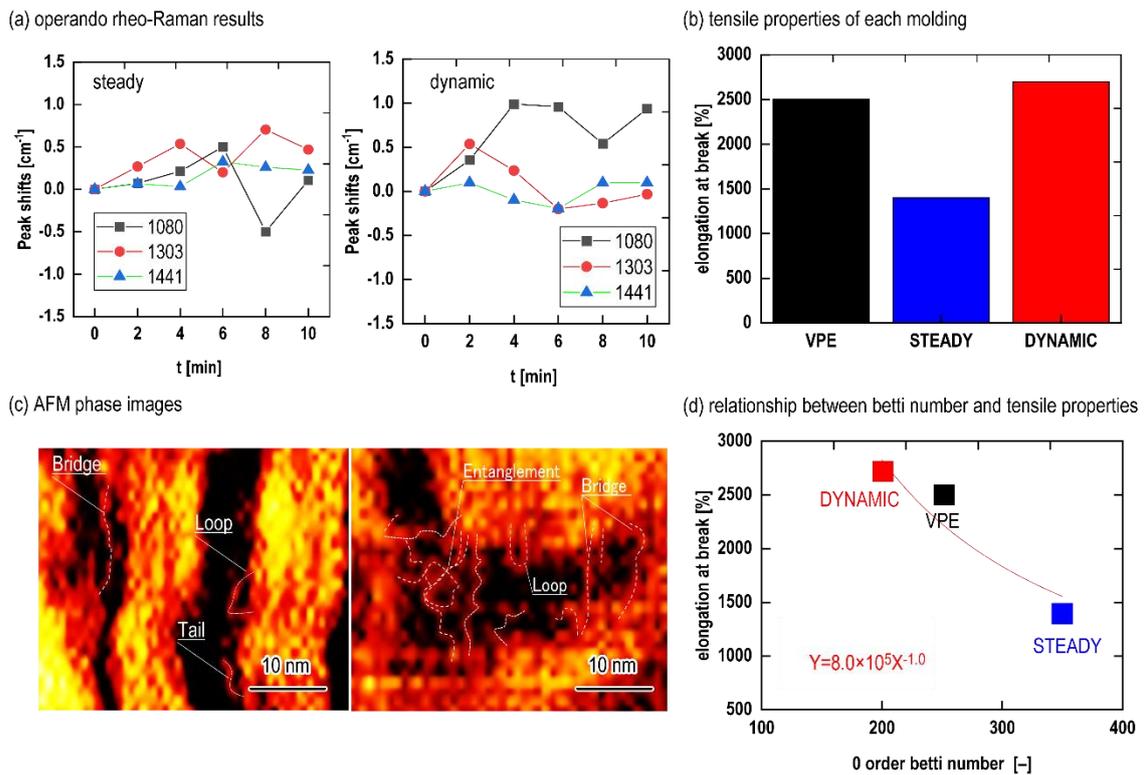


Figure 2 (a) rheo-Raman results, (b) tensile test results, (c) AFM results and (d) relationship between tensile test results and betti number analysis.

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

本課題では、成形加工機における熔融樹脂の混練過程を「レオメータ」で模擬し、せん断過程における高分子の内部構造を「Raman 分光分析」でその場観察することを可能とした「レオオペランド Raman 分光分析」を運用し、そのせん断中の分子動態と成型品の内部構造について解析を実施した。その結果、レオメータで模擬したせん断プロセスの Raman 分光分析の結果と成型品の内部構造には、一定の関係性があることが確認された。また、本研究の成果として、熔融高分子に対するせん断種に依存して成型品の内部構造及びそれに伴って力学特性が変化する事が明らかとなった。このことは、分光分析を廃棄物の破碎過程や再成形工程の分子状態をモニターすることで、力学物性の高い原料を選別できることを意味する。この技術を用いれば、単に原料の化学的性質による分別するのみならず、力学的性質に基づいた原料分別が可能となる物と考えられる。従って、本研究の成果は、リサイクルプラスチックフィルムの高度リサイクル技術の確立に資するものである。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

学会発表

大久保ら, 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
日本トライボロジー会議 2023 春, 2023年5月.

解説記事

特集：樹脂のマテリアルリサイクル・次世代マテリアルリサイクルシステムの構築に向けた廃棄プラスチックの高度物性再生技術の創出, 大久保光, 八尾滋, 月間ソフトマター 2023年4月

論文発表

1. Analysing the Relationship between Mechanical Properties and Inner Structure of LLDPE Virgin Film for Optimizing Extrusion Condition
Maho Toshimitsu, Hikaru Okubo, Shigeru Yao, Yosuke Matsukuma
Analysing the Relationship between Mechanical Properties and Inner Structure of LLDPE Virgin Film for Optimizing Extrusion Condition 56 2023年2月
2. Time-resolved ex situ Raman/FT-IR spectroscopic study of structural changes in polymeric gears during operation: Towards the development of operando spectroscopic systems for polymer gears
H. Okubo, K. Kobayashi, D. Iba, I. Moriwaki, S. Yao, S. Sasaki
Polymer Testing 113 107675-107675 2022年9月

成果報告書の作成上の留意事項

- (1) 当財団指定の様式（A4サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を3ページとしてください（本留意事項を除く）。
- (2) 日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。
- (3) フォントはMS明朝の10.5ポイントを使用してください。
- (4) すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上