

# 高次構造解析によるプラスチック再利用成形加工技術の高度化に関する試験研究

安藤 亮\* 飯島 義彦\* 千葉 頭一郎\* 飯村 修志\*

## 1. はじめに

近年、省資源・省エネルギーの観点から、リサイクルへの関心が高まっている。プラスチック製品の主要な成形法の一つである射出成形では、製品とともにスプルーやランナーと呼ばれる端材が発生する。これらの端材は、破碎後、原料と混合して再利用されているが、その量は限られている。さらに、製品形状は年々複雑かつ薄肉化する傾向にあることから、発生する端材量は増加していくことが予想される。そこで、これらの端材の有効利用について検討することは重要な課題であると考えた。

## 2. 目的

射出成形で発生する端材の再利用が一部に限られている理由は、成形時に熱やせん断の影響を受けた材料を用いることで、成形品の強度や衝撃性などの物性値の低下が懸念されるためである。そのため、再利用材を使用するにあたっては、成形品の品質低下を極力抑制することが求められる。

今年度は、同一の成形条件を用いて成形と破碎を繰り返した場合に、成形品の結晶構造がどのように変化していくかを調査した。ここで結晶構造は、高分子における階層構造の中で高次構造に位置づけられる。高次構造とは、高分子の分子鎖の長さや分岐を表す一次構造に対して、結晶相の種類・結晶の大きさ・配列などを表すものであり、物性値に影響を与えることが報告されている<sup>1, 2)</sup>。

## 3. 実験方法

### 3.1 使用原料

原料は、汎用樹脂であるポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製ノバテック PP, 以下 PP)を用いた。表 1 に使用した PP のグレードを示した。

表 1 使用原料

製造者	グレード	結晶核剤の有無
日本ポリプロ株式会社	MA1B	なし

### 3.2 各種評価用試料の作製方法

図 1 に示したように、ダンベル形状の射出成形品をランナーごと破碎し、得られた破碎材全てを再度ダンベル形状に射出成形して、破碎する作業を繰り返して、再利用回数が異なる成形品および破碎回数が異なる再利用材を作製した。成形に関しては射出成形機(ファナック株式会社製 α-S100iA)を使用して、全て同じ条件で実施した。表 2 に成形条件を示した。

表 2 成形条件

シリンダ温度 (°C)	金型温度 (°C)	射出速度 (mm/s)	保圧 (MPa)
200	40	250	30

ここで 1 回目の成形で得られた成形品を n1, 2 回目で得られたものを n2 と定義し、n5 までの成形品を得た。再利用原料については、1 回破碎したものを r1, 2 回破碎したものを r2 材と定義し、r5 まで作製した。(未使用原料は、r0 材となる。)

得られた再利用原料および成形品について、各種評価を実施した。

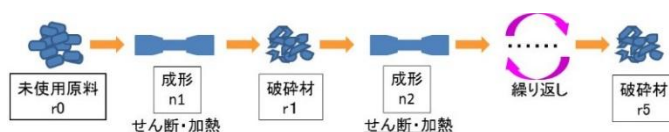


図 1 試料の作成に関する模式図

### 3.3 再利用原料の評価

射出成形の度に樹脂が受ける加熱及びせん断が、材料に及ぼす影響を調査するために再利用原料に対して下記の評価を実施した。

#### a) 分子量分布測定

高温型 GPC 装置(東ソー株式会社製 HLC-8321GPC/HT)による分子量分布測定を行った。測定の際には、各再利用原料を 145°C に加熱して o-ジクロロベンゼンに溶解させて試料とした。

#### b) 熔融粘度測定

射出成形機による熔融粘度測定を実施した。測定条件に関して、熔融温度は 200, 220, 240°C の 3 水準とし、それぞれの熔融温度に対して、射出速度を 50, 100, 150, 200, 250mm/s と変化させた。

#### c) P-V-T 測定

P-V-T 測定装置((株)東洋精機製作所製 PVT テストシステム A 型)を用いて、一定圧力下において温度を変化させた時の体積変化を測定した。測定に用いた圧力は、50 および 200MPa とした。

### 3.4 成形品の評価

再利用原料と同様に、各成形品に対して下記の試験を実施した。

#### a) X線回折

成形により得られたダンベル形状の成形品(図 2)に対して、X線回折装置(株式会社リガク製 SmartLab)による結晶構造解析を行った。

#### b) 引張試験

成形により得られたダンベル形状の成形品に対して万能試験機(株式会社島津製作所製オートグラ AG-I)

\* 素材開発部門

による引張試験を実施し、引張強度および破断伸びを算出した。ここで引張試験は、速度10mm/min、チャック間距離115mmにて行った。

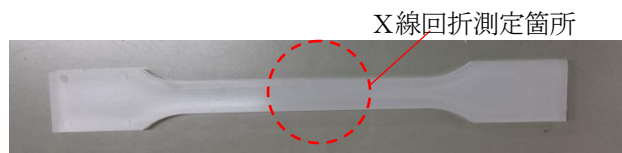


図2 ダンベル試験片の外観

### 3.5 X線小角散乱を用いた材料評価

未使用原料及び再利用原料をプレス成形機でシート状にした試料に対して、X線小角散乱による結晶構造解析を試みた。試料の作製条件を表3に示す。なお試料作製における冷却条件については、冷却過程において結晶が十分に成長できるように除冷とした。X線小角散乱は、結晶格子に代表される微小領域を調べるX線回折に対して、より広い領域におけるラメラ構造等の周期的な結晶構造を調べる手法である。

表3 試料の作製条件

試料	原料	成形温度(°C)	冷却条件
1	r0	190	自然放冷
2	r5		

## 4. 結果と考察

### 4.1 再利用原料の評価結果

#### a) 分子量分布測定結果

図3に分子量分布測定結果より得られた未使用原料及び各再利用原料のクロマトグラフを示した。図4にクロマトグラフより算出した重量平均分子量(Mw)を示した。

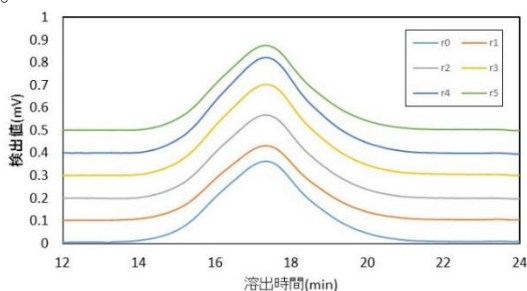


図3 各再利用原料のクロマトグラフ

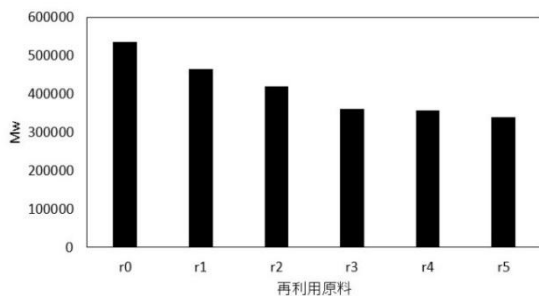


図4 再利用回数と Mw

図3より、未使用原料 r0 および各再利用原料のクロマトグラフは、ほぼ同一のピーク形状を示しており、分子量の分布に大きな差異は生じていないことがわかった。

また図4に示した重量平均分子量 (Mw) に着目すると、再利用回数が増加すると再利用原料の Mw は減少する傾向にあることがわかった。

Mw は、分子量を重みとして用いた加重平均分子量であり、重い分子の存在に影響を受けやすく、実際の成形品物性を反映した値となる。再利用回数の増加によって重い分子の存在が減少しているということは、成形品の物性低下の懸念があること、すなわち材料の劣化が生じていることを示唆していると考えられる。

#### b) 熔融粘度測定結果

図5に未使用原料 r0 と再利用原料 r5 の熔融粘度測定結果を示した。

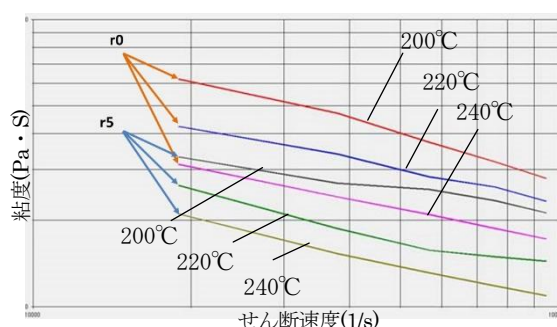


図5 熔融粘度測定結果

図5より、成形と破碎を繰り返した再利用原料 r5 は、未使用原料 r0 に比べて、全ての温度で熔融粘度が低いことがわかった。一般に、熔融粘度は、分子鎖が短い材料ほど低いことが知られている。このことは、分子量分布測定の結果で見られた再利用回数の増加による重量平均分子量の低下と合致している。

すなわち、再利用原料の熔融粘度の低下は、成形・破碎の過程を経た際に、材料中の分子鎖が切断されることで重量平均分子量が低下したことに起因し、材料の劣化を反映していると考えられる。

#### c) P-V-T 測定結果

図6に未使用原料 r0 と再利用原料 r5 の P-V-T 測定結果を示した。図中の縦軸の密度は、測定結果より得られた体積を基に換算したものである。また、P-V-T 測定は、一定圧力のもとで加熱熔融状態の温度から徐々に温度を下げていった場合の体積変化を評価する試験である。そのため図中において、r5 と r0 は温度を下げていく過程でそれぞれ密度が大きく上昇するが、これは熔融状態から結晶へと変化したことによる体積収縮を表している。

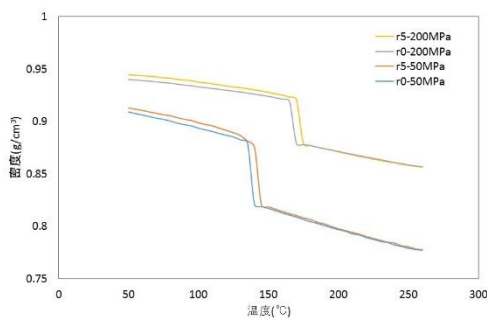


図6 P-V-T測定結果

結果より、再利用原料 r5 は未使用原料 r0 に比べて高い温度で結晶化することが明らかになった。この結果は、再利用原料と未使用原料を同一の冷却条件を用いて結晶化させた場合に、再利用原料の方が結晶化の開始が早いことを意味すると考えられる。

ここで r5 の結晶化の開始が早かった理由は、分子の配向性が増加したためと考えられる。加えて分子の配向性の増加は、重量平均分子量の低下により溶解粘度が低下したことに起因すると考えられる。すなわち、r5 は分子の配向性が高く、エントロピーが低いため、未使用原料に比べて結晶化が起りやすい状態が形成されていることが予想される。

また r5 は r0 に比べて、結晶化した後の密度が大きいたことがわかった。このことに関して、樹脂は一般に分子の配向性の上昇に対して密度が増加することが知られており、再利用原料における密度の上昇は分子配向が増した事実を支持するものと考えられる。

さらに溶解粘度の低下は、材料の劣化を反映すると考えられることから、結晶化の開始温度も材料の劣化と関係すると言える。

## 4.2 成形品の評価結果

### a) X線回折による結晶構造解析結果

図7に再利用回数の異なる成形品と結晶化度の関係を示した。結晶化度については、各成形品のX線回折の結果を基に以下の式を用いて算出した。

$$\text{結晶化度}(\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (1)$$

( $I_c$ :結晶性散乱積分強度,  $I_a$ :非晶性散乱積分強度)

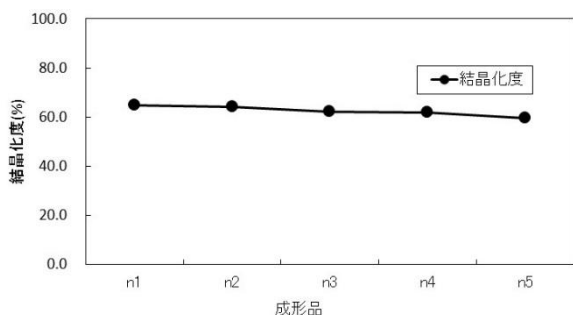


図7 再利用回数と結晶化度

図7より、再利用回数が増えるごとに成形品の結晶化度は僅かに減少する傾向が見られた。成形品の結晶

化度は、成形品の収縮率や剛性などの物性値と密接に関連しており、同一の成形条件を用いたにも関わらず異なる結晶化度を示すことは、製品品質の安定性の欠如を意味する。すなわち材料の本質的な劣化を示しているものと考えられる。

ここでPPの結晶には、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相が存在することが知られており、前者は安定相として、後者は流動場において生成が誘起されることが報告されている<sup>1)</sup>。

図8に再利用回数と結晶中の各結晶相の割合の関係を示した。各結晶相の割合については、X線回折より得られた各結晶相に該当するピークの積分強度を基に算出した。

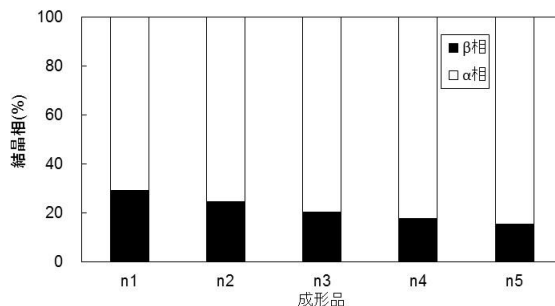


図8 再利用回数と各種結晶相の割合

図8より、再利用回数の増加とともに結晶中の $\beta$ 相の割合が減少する傾向があることがわかった。 $\beta$ 相の割合が減少した理由は、再利用原料では成形・破碎過程を経ることで溶解粘度が低下したため、 $\beta$ 相生成の主要因となる流動場に関連した材料のせん断挙動が変化することによると考えられる。

以上をまとめると、成形材料の再利用の増加は、成形品の物性と密接な関係がある結晶化度の僅かな低下をもたらす。劣化と関連した溶解粘度の低下に起因して $\beta$ 相の割合が比較的大きく低下する。このことは、 $\beta$ 相の割合が、材料の再利用による劣化に対して、構造面で比較的大きな関連性を有することを示唆していると考えられる。

### b) 万能試験機による強度試験結果

図9に再利用回数の異なる成形品 n1 および n5 の応力・伸びについてのグラフを示した。

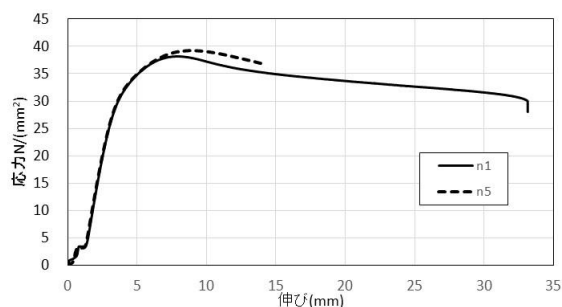


図9 強度試験結果

図9より、再利用回数の増加に対して、引張強度は僅かに上昇することが確認された。最終破断伸びについては、再利用回数が増加すると大きく減少することがわかった。これらの結果より、成形・破碎を繰り返

すことで得られた成形品 n5 は、n1 に比べて脆い材料となっていると言える。

引張強度のみに着目すると、再利用回数の増加によって、僅かながら強度が増加する傾向にあり、物性面で直ちに材料が劣化していると結論付けるのは難しいことがわかる。これは、P-V-T 測定結果で示した様に、再利用原料では材料の密度が上昇するために、成形品の密度変化に基づいた物性の変化が生じるためと考えられる。すなわち、成形条件によっては、再用品の物性が見かけ上、未使用品を上回る可能性があり、このことが物性値のみによる材料の劣化評価を困難にしている要因であると考えられる。

#### 4. 3X線小角散乱による材料評価結果

図 10 に、X線小角散乱に基づいた相関関数解析結果を示す。測定結果より得られた角度情報  $2\theta$  は、散乱ベクトル  $q$  に変換され、式(2)の相関関数を使用して解析を行うことで、結晶中のラメラ構造に関するデータが得られる。表 4 に相関関数より得られた結晶中のラメラ構造に関するデータを示した。

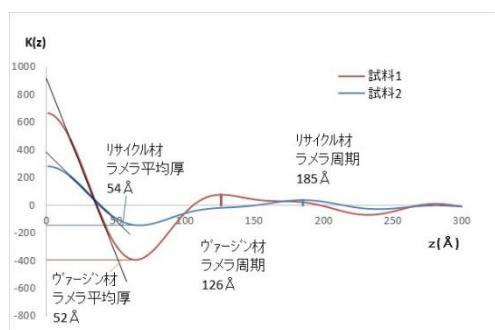


図 10 相関関数解析結果

$$K(z) \propto \int q^2 I(q) \cos(zq) dq \quad (2)$$

表 4 ラメラ構造に関するデータ

試料	周期 (Å)	ラメラ厚み (Å)	非晶質厚み (Å)
1	126	43	74.1
2	185	45	131.5

結果より、未使用原料 r0 から作られた試料 1 のラメラ厚みは、再利用原料 r5 から作られた試料 2 と比較してほぼ同程度であった。またラメラと非晶質を合わせた周期については、試料 1 の周期は試料 2 に対して短いことから、試料 1 は非晶質厚みが小さいことが明らかになった。一方で、再利用原料由来の試料 2 においては非晶質の割合が多いことがわかる。この事実、成形と破碎を繰り返した成形品において結晶化度が低下した結果と一致する。このことから、材料の劣化は周期的な結晶構造を通じても現れる可能性が示された。そのため X線小角散乱は材料の劣化を評価する有用な手法となると期待される。

#### 5. まとめ

同一の成形条件による成形および破碎を繰り返した場合に、成形時の熱やせん断が再利用原料および成形品の結晶構造や物性に与える影響を評価することで、以下の知見を得た。

- 1) 再利用原料の評価結果より、再利用原料は重量平均分子量  $M_w$  の低下に起因した材料の劣化が生じている可能性が示された。また再利用原料における材料の劣化は、熔融粘度の低下や密度の上昇等の物性の変化に反映される可能性があることが示された。
- 2) 成形品の評価結果より、成形材料の再利用の増加は、結晶化度の僅かな低下をもたらし、 $\beta$  相の割合が比較的大きく低下することがわかった。このことは、 $\beta$  相の割合が、材料の再利用による劣化に対して、構造面で比較的大きな関連性を有することを示唆するものと考えられる。

また成形回数の増加に伴って引張強度が増加するなど、物性面で直ちに材料が劣化していると結論付けるのは難しく、成形品の密度変化に基づいた物性の変化など成形条件による見かけ上の物性変化の要因を考慮する必要があることがわかった。

さらに X線小角散乱により、再利用原料由来の試料における非晶質厚みが大きかったことは、成形と破碎を繰り返して得られた成形品における結晶化度が低かったことに一致する。このことから、X線小角散乱は、材料の劣化を評価する有用な手法として期待される。

本研究において、PP における分子量の低下に起因した劣化が、結晶中の  $\beta$  相の生成と関連がある可能性が示されたことは、プラスチック材料の劣化が高次構造と密接に関わりがあることを裏づけるものであると考えられる。

しかし、強度等の製品品質に関わる物性値と相関が高い因子が、分子量等を含む一次構造なのか結晶構造を含む高次構造であるかについては、本研究結果からは結論を得るに至らなかった。

今後は、結晶構造とその他の物性値との相関を詳細に調べることで、物性値と密接に関わる因子を抽出し再利用原料を使用しても品質低下が抑えられるような成形条件の設定を目指していきたい。

#### 6. 参考文献

- 1) 邱 建輝. 高分子論文集(1995), vol. 52, No. 7, pp. 445-451
- 2) 水野 渡. 日本機械学会論文集.A 編(2001), 67(658), pp. 1017-1023
- 3) 仲村 佳代. 高分子論文集(2009), 66(10), pp. 470-474