 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2015PM0014 実験課題名(Title of experiment) 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 実験責任者名(Name of principal investigator) 飯島義彦 所属(Affiliation) 茨城県工業技術センター繊維工業指導所	装置責任者(Name of responsible person) 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA / BL20 実施日(Date of Experiment) 2016/3/18

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 実験目的 (Experimental aim)</p> <p>工業技術センター繊維工業指導所では、射出成形の原料となるプラスチックの再利用の推進を目的として、射出成形を繰り返すことによる素材の劣化状況や、成形品の結晶構造に与える影響を調査する研究を行っている。中性子小角散乱は、長波長(冷中性子)でも十分な透過力を有し、小角分解能が優れている。そのため中性子線による小角散乱を実施することにより、射出成形の繰り返しがプラスチック材料の高次構造(結晶)形成に与える影響を調査した。</p>
<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (Samples)</p> <p>プラスチック原料はポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社, ノバテック PP)を使用し、結晶核を増加させるための増核剤を添加しないグレード(MA1B)と添加したグレード(MA04A)の2種類を用いた。これら2種類の原料に対し、未使用の材料(ヴァージン材, 添え字 v)と、射出成形と破碎を5回繰り返した材料(リサイクル材, 添え字 r5)を準備した。これらの材料を、熱間プレス成形機にて190℃で2分間保持し、厚さ約0.5mmのシート状に成形した。シート成形時の冷却方法は、急冷(2分かけて30℃に冷却, 添え字 Q)および徐冷(40分かけて135℃に冷却, 添え字 SC)の2通りとした。表1に作製した試料を示す。シートをφ22mm程度の円形に切り出し、2枚重ねとした約1mmの試験片を作製した。</p> <p>2.2 実験方法 (Experimental procedure)</p> <p>2.1にて作製した試験片をiMATERIAのSANS用ホルダーにセットし、1試料あたり約30分間、中性子線を照射した。</p>

表 1 試料一覧

番号	原料名	増核剤の有無	リサイクルの有無	冷却方法	名称
1	MA1B	なし	なし	急冷	MA1B_v_Q
2	MA1B	なし	なし	徐冷	MA1B_v_SC
3	MA1B	なし	あり	急冷	MA1B_r5_Q
4	MA1B	なし	あり	徐冷	MA1B_r5_SC
5	MA04A	あり	なし	急冷	MA04A_v_Q
6	MA04A	あり	なし	徐冷	MA04A_v_SC
7	MA04A	あり	あり	急冷	MA04A_r5_Q
8	MA04A	あり	あり	徐冷	MA04A_r5_SC

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

3.1 実験結果（Experimental results）

3.1.1 強度の比較

MA1B, MA04A の測定結果を図 1, 2 に示す。横軸は散乱ベクトル長さ(q), 縦軸は強度(I)である。強度(I)は散乱ベクトル長さ(q)による変動が大きいため、5 点の移動平均を使用した。測定した散乱ベクトル長さ(q)の範囲は、 $0.007 < q < 0.6 [\text{\AA}^{-1}]$ である。図 1, 2 はともに、 $0.007 < q < 0.02 [\text{\AA}^{-1}]$ では強度(I)が増加し、 $0.02 [\text{\AA}^{-1}] < q$ では強度(I)がほぼ一定となった。この理由は、ポリプロピレンに含まれる水素原子の重水素化処理をしなかったために中性子が相互作用せず、有効な信号が観察されなかったためと考えられる。

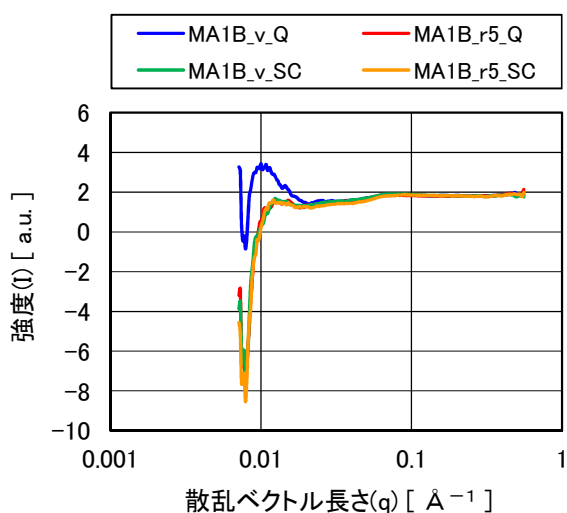


図 1 MA1B の強度

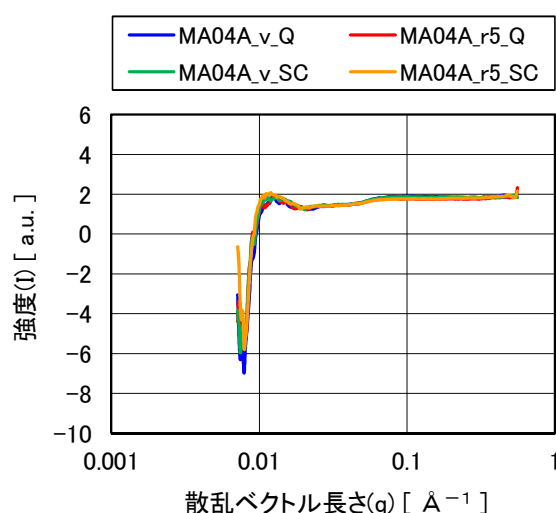


図 2 MA04A の強度

3.1.2 相関係数の比較

図 1, 2 の結果の強度(I)に散乱ベクトル長さ(q)を用いて, 相関係数 $K(z)$ を求めた。

$$K(z) \propto \int \{ I(q) \cdot q^2 \cdot \cos(zq) \} dq \quad \dots\dots (1)$$

初めに, 図 1, 2 の強度分布より q を 3 つに領域分けした。

q ≐ 0.007 ~ 0.02 : (領域①) 小角側でピークを含む領域

≐ 0.02 ~ 0.07 : (領域②) 極小値から増加領域

≐ 0.07 ~ 0.58 : (領域③) 水素の非干渉性散乱が認められる範囲

領域分けした例として, 図 3 に MA1B-v-Q について示す。グラフの横軸は波長 $z[\text{\AA}]$, 縦軸は相関係数 $K(z)$ である。図 3 では, 領域①および②と比較して領域③は急に周期が短くなるため, 領域②までを対象とした。領域①および②を加算した結果を, 図 4 に示す。図 4 を基にして式(1)により相関係数を算出した。

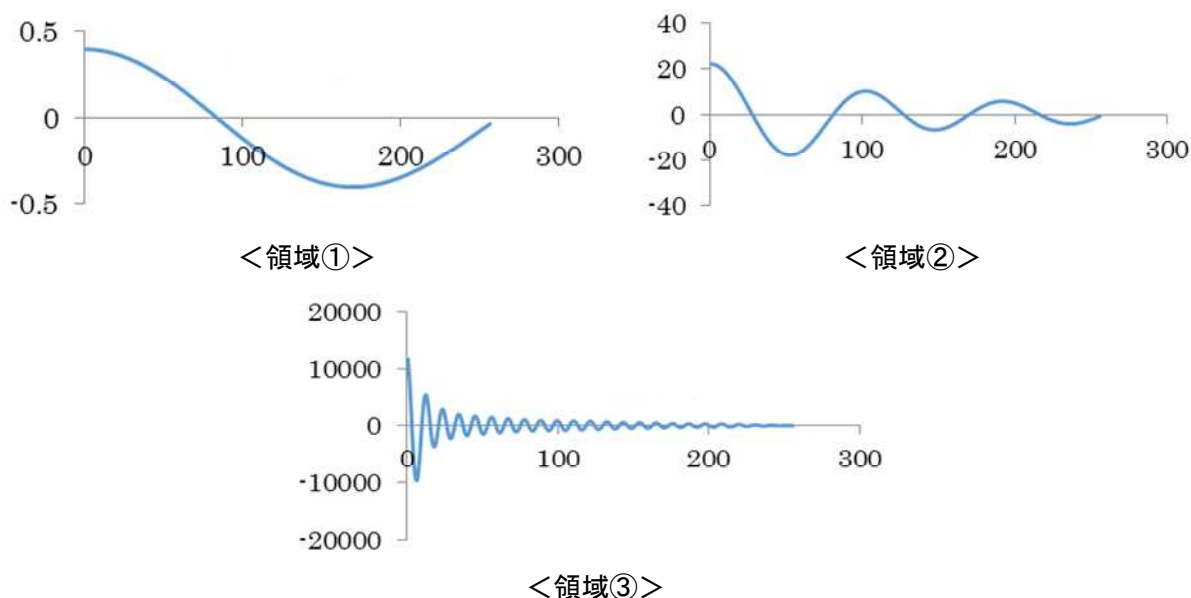


図 3 領域分けした相関係数(MA1B-v-Q)

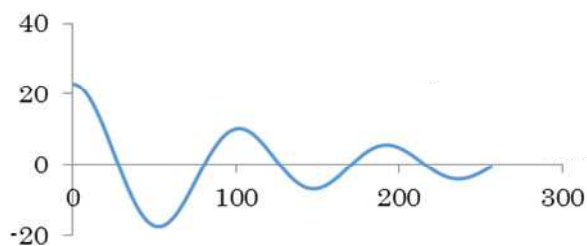
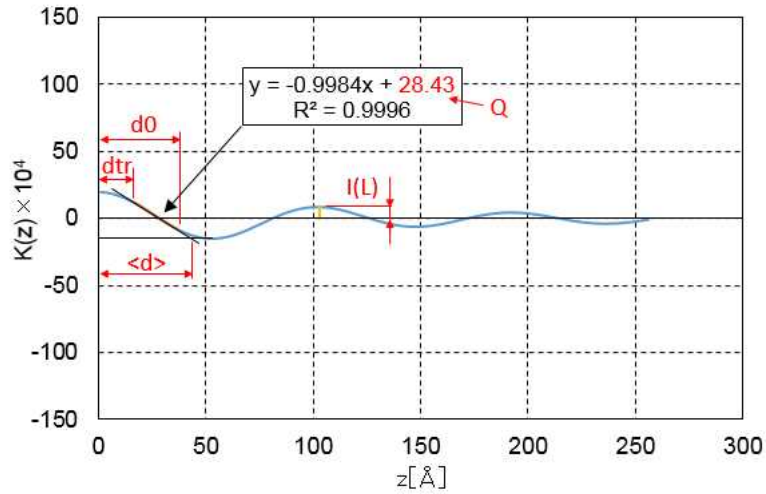


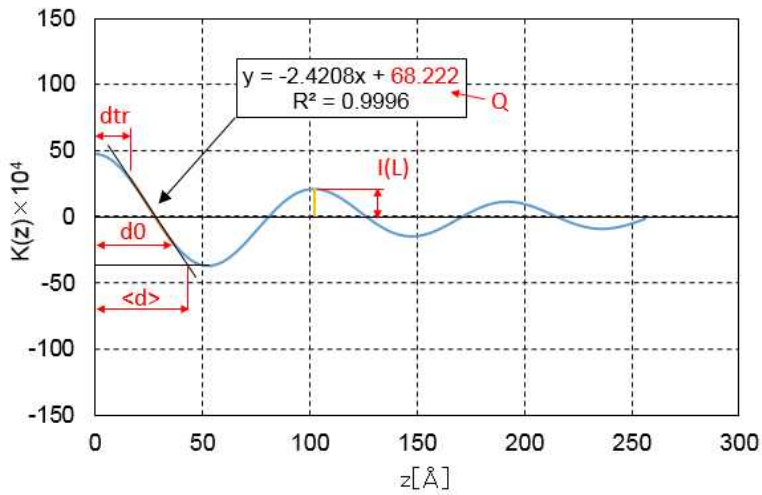
図 4 領域①+②(MA1B-v-Q)

図 5~8 に MA1B の相関係数を示す。グラフの横軸は波長 $z[\text{\AA}]$, 縦軸は相関係数 $K(z)$ である。表 2 に, 相関係数を求めた結果, 得られた高次構造の数値を抜粋して示す。表 2 では, 4 種類の試料について有意な差は観測されなかった。



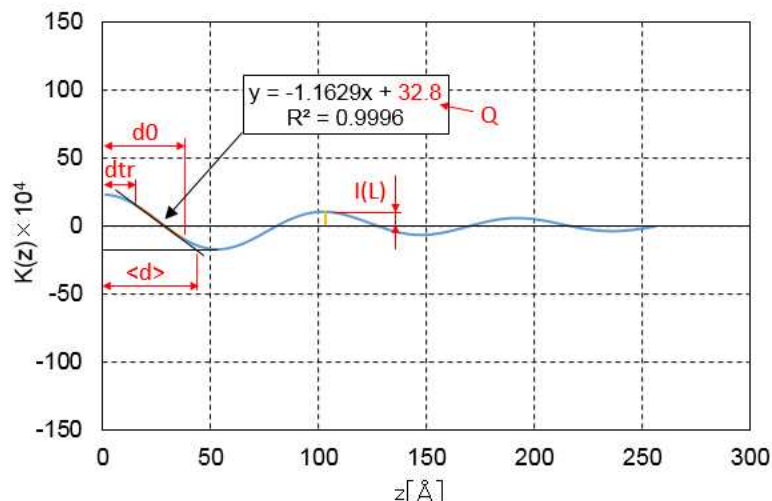
Q=	28	普遍量
$\langle d \rangle$ =	44 Å	ラメラ平均厚
d_{tr} =	16 Å	非晶からラメラに遷移する厚み
d_0 =	37 Å	ラメラの正味厚
$I(L)$ =	103 Å	ラメラ周期
$I(L) - \langle d \rangle$ =	59 Å	非晶質の厚み

図 5 MA1B-v-Q 相関係数



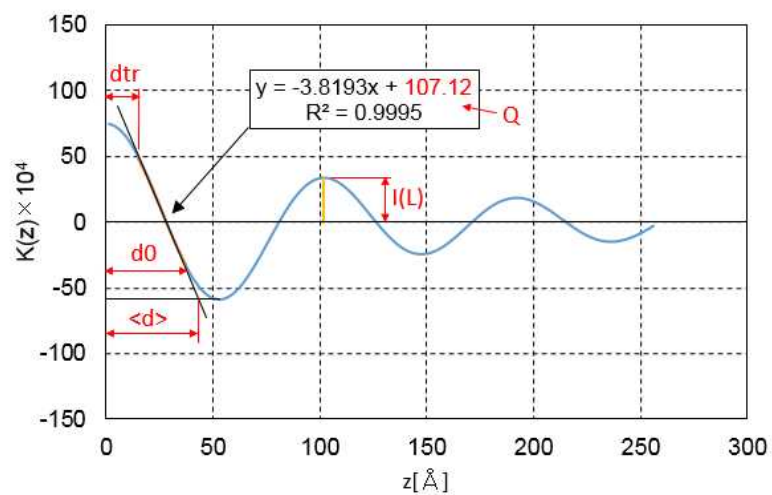
Q=	68
$\langle d \rangle$ =	43 Å
d_{tr} =	16 Å
d_0 =	37 Å
$I(L)$ =	102 Å
$I(L) - \langle d \rangle$ =	59 Å

図 6 MA1B-v-SC 相関係数



Q= 33
 <d>= 43 Å
 dtr= 16 Å
 d0= 37 Å
 I(L)= 103 Å
 I(L)-<d>= 60 Å

図 7 MA1B-r5-Q 相関係数



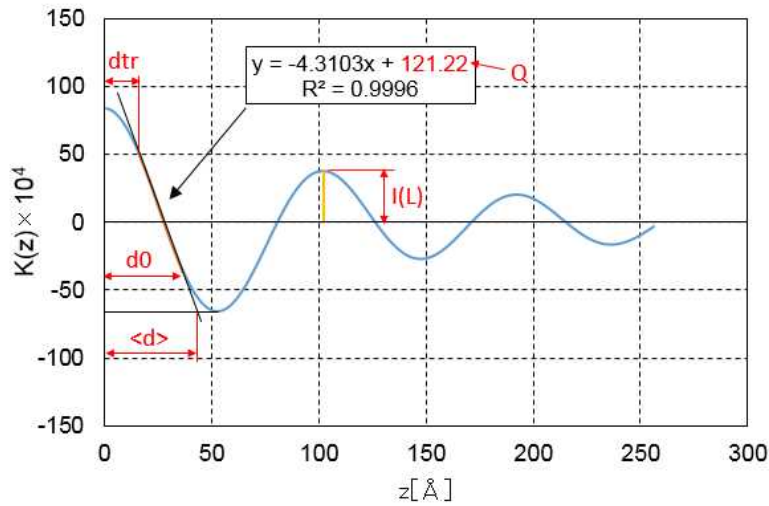
Q= 107
 <d>= 43 Å
 dtr= 15 Å
 d0= 37 Å
 I(L)= 102 Å
 I(L)-<d>= 59 Å

図 8 MA1B-r5-SC 相関係数

表 2 中性子小角散乱による高次構造の数値(MA1B)

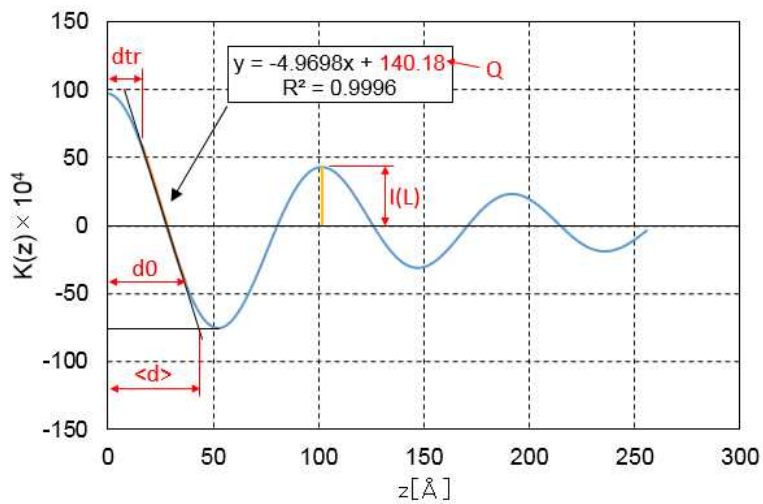
記号	MA1B_v_Q	MA1B_v_SC	MA1B_r5_Q	MA1B_r5_SC	備考
<d>	44 Å	43 Å	43 Å	43 Å	ラメラ平均厚
I(L)	103 Å	102 Å	103 Å	102 Å	ラメラ周期
I(L)-<d>	59 Å	59 Å	60 Å	59 Å	非晶質の厚み

同様に、図 9～12 に MA04A の相関係数を示す。グラフの横軸は波長 z [Å], 縦軸は相関係数 $K(z)$ である。表 3 に、相関係数を求めた結果得られた高次構造に関する数値を示す。表 3 は、表 2 と同様に 4 種類の試料についての有意な差は確認できなかった。



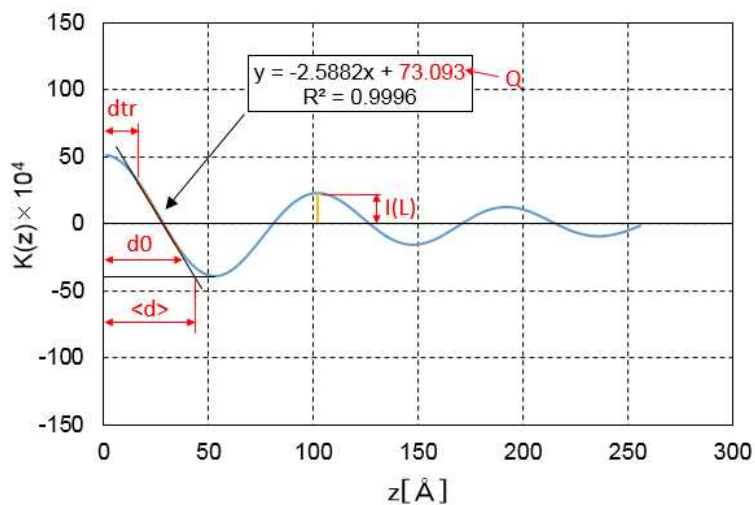
$Q = 121$
 $\langle d \rangle = 43 \text{ \AA}$
 $d_{tr} = 16 \text{ \AA}$
 $d_0 = 37 \text{ \AA}$
 $I(L) = 102 \text{ \AA}$
 $I(L) - \langle d \rangle = 59 \text{ \AA}$

図 9 MA04A-v-Q 相関係数



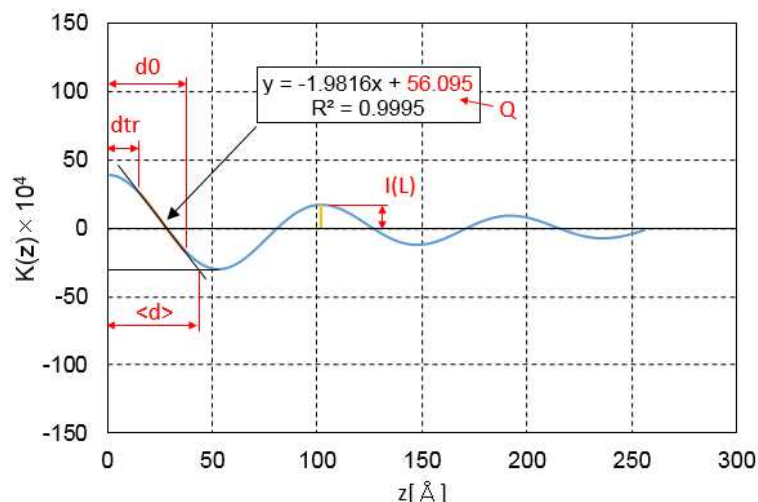
$Q = 140$
 $\langle d \rangle = 43 \text{ \AA}$
 $d_{tr} = 16 \text{ \AA}$
 $d_0 = 37 \text{ \AA}$
 $I(L) = 102 \text{ \AA}$
 $I(L) - \langle d \rangle = 59 \text{ \AA}$

図 10 MA04A-v-SC 相関係数



$Q = 73$
 $\langle d \rangle = 43 \text{ \AA}$
 $d_{tr} = 16 \text{ \AA}$
 $d_0 = 37 \text{ \AA}$
 $I(L) = 102 \text{ \AA}$
 $I(L) - \langle d \rangle = 59 \text{ \AA}$

図 11 MA04A-r5-Q 相関係数



Q=	56
<d>=	44 Å
dtr=	15 Å
d0=	37 Å
I(L)=	102 Å
I(L)-<d>=	58 Å

図 12 MA04A-r5-SC 相関係数

表 3 中性子小角散乱による高次構造の数値(MA04A)

記号	MA04A_v_Q	MA04A_v_SC	MA04A_r5_Q	MA04A_r5_SC	備考
<d>	43 Å	43 Å	43 Å	44 Å	ラメラ平均厚
I(L)	102 Å	102 Å	102 Å	102 Å	ラメラ周期
I(L)-<d>	59 Å	59 Å	59 Å	58 Å	非晶質の厚み

3.2 考察 (Discussion)

今回の試験において得られた MA1B および MA04A を使用した試料の高次構造に関連する数値には有意な差がなく、射出成形の繰り返しが成形品の高次構造に与える影響を明らかにすることはできなかった。平成 27 年度の観察(課題番号 2014PM0007)と比較し、より小角側の散乱の検出が可能になったにも係わらず、同様の結果となった。

ここで、今回の試験結果との比較を目的として X 線小角散乱試験を実施した結果を、表 4(MA1B)、表 5(MA04A)に示す。例として、プレス成形機を用いたシート作製時の冷却方法が異なる表 4 の MA1B_v_Q、MA1B_v_SC を比較した結果について述べる。MA1B_v_SC は、<d>(ラメラ平均厚)、I(L)(ラメラ周期)、I(L)-<d>(非晶質の厚み)のすべてで MA1B_v_Q を上回る。この理由は、冷却方法により結晶化の進展に差が生じ、徐冷では結晶が成長しやすく、急冷では成長しにくいと考えられる。この他の、原料やリサイクルの有無による違いを比較しても、同様の結果が得られている。ラメラ周期はラメラ平均厚と非晶質の厚みの和のため、ラメラ周期が大きくなった原因は非晶質の厚みのためと言える。さらに非晶質の厚みが大きくなった原因は、先述のとおり成形時の冷却条件の違いが、結晶の成長に影響したためと考えられる。

従って、X 線小角散乱試験では測定結果により、冷却方法の違いがラメラ周期を含む結晶構造に反映されたにも係わらず、中性子小角散乱においては確認できなかった。この結果は、水素原子を多く含むポリプロピレンは中性子と相互作用しなかったため、必要な信号が検出されなかったことに起因すると予想される。故に、ポリプロピレンについて中性子散乱による高次構造解析を行うためには重水素化処理が重要であると考えられる。

表 4 MA1B の X 線小角散乱試験結果

記号	MA1B_v_Q	MA1B_v_SC	MA1B_r5_Q	MA1B_r5_SC	備考
<d>	46 Å	52 Å	47 Å	54 Å	ラメラ平均厚
I(L)	107 Å	126 Å	111 Å	185 Å	ラメラ周期
I(L)-<d>	61 Å	74 Å	64 Å	131 Å	非晶質の厚み

表 5 MA04A の X 線小角散乱試験結果

記号	MA04A_v_Q	MA04A_v_SC	MA04A_r5_Q	MA04A_r5_SC	備考
<d>	42 Å	53 Å	42 Å	53 Å	ラメラ平均厚
I(L)	117 Å	197 Å	116 Å	196 Å	ラメラ周期
I(L)-<d>	68 Å	144 Å	67 Å	143 Å	非晶質の厚み

4. 結論 (Conclusions)

今回の測定結果からは、試料の作製条件が高次構造に与える影響に関する知見を得ることはできなかった。プラスチックに対して中性子小角散乱を行うと水素の影響を避けられないことから、試料の重水素化や中性子回折の利用等、プラスチックに適した測定方法を模索していく必要がある。