

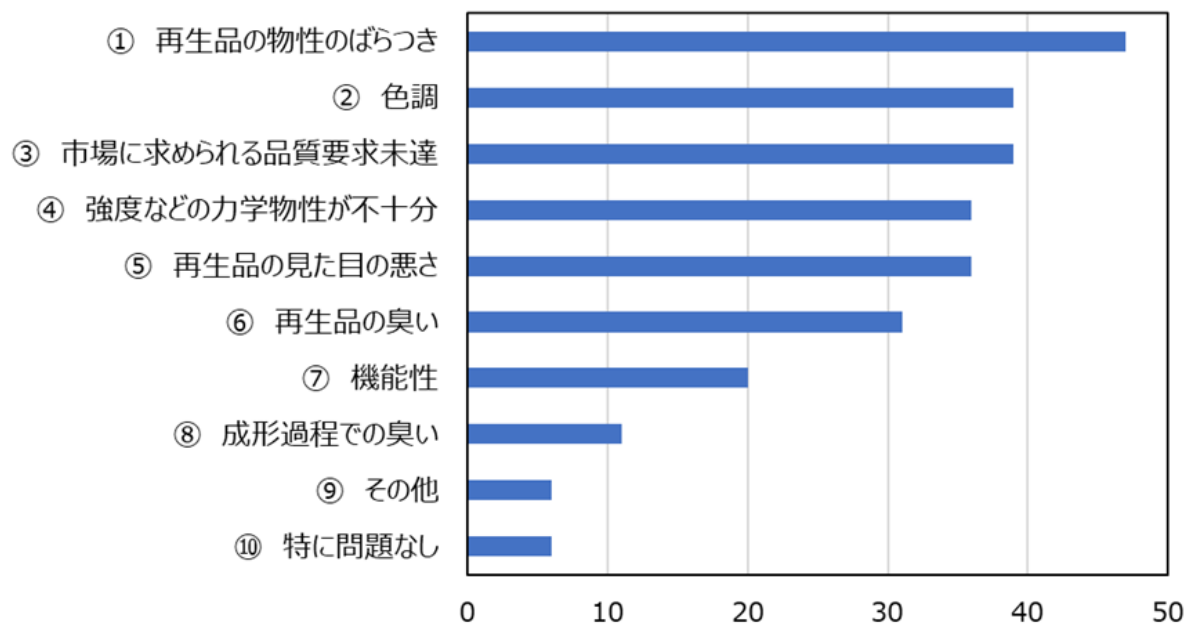
結晶性高分子のメソ構造シミュレーション —理論的プラスチックの 高度マテリアルリサイクルプロセス構築—

福岡大学 研究推進部

教授（特任）八尾 滋

2023年5月30日

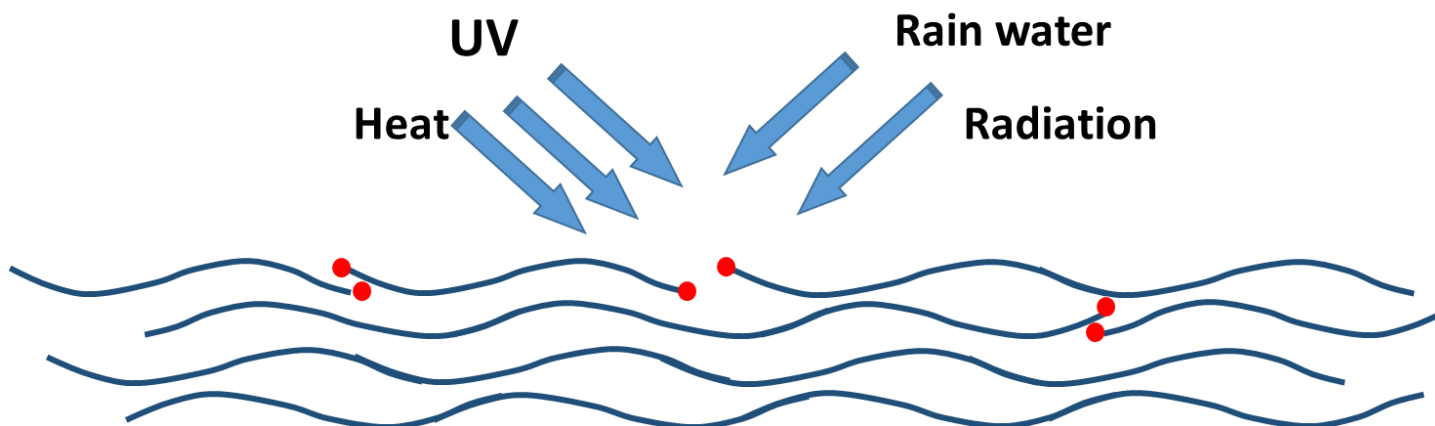
容器包装リサイクルプラスチックのマテリアルリサイクルを 阻む要因



The Usage of Recycled Plastics Materials by Plastics Converters in Europe, A qualitative European industry survey, Second Edition, January 2019, Polymer Comply Europe

なぜリサイクルプラスチックの物性が悪いのか

廃棄プラスチックは化学劣化している



- 化学劣化は再生が不可能である
- どうせあまり商品価値がない

化学劣化という呪縛で諦めが先に立つ

マテリアルリサイクルはダウングレードにしかない

← 現在の常識（都合のよい常識）



溶融樹脂溜まり
Molten Resin Reservoir
MRR

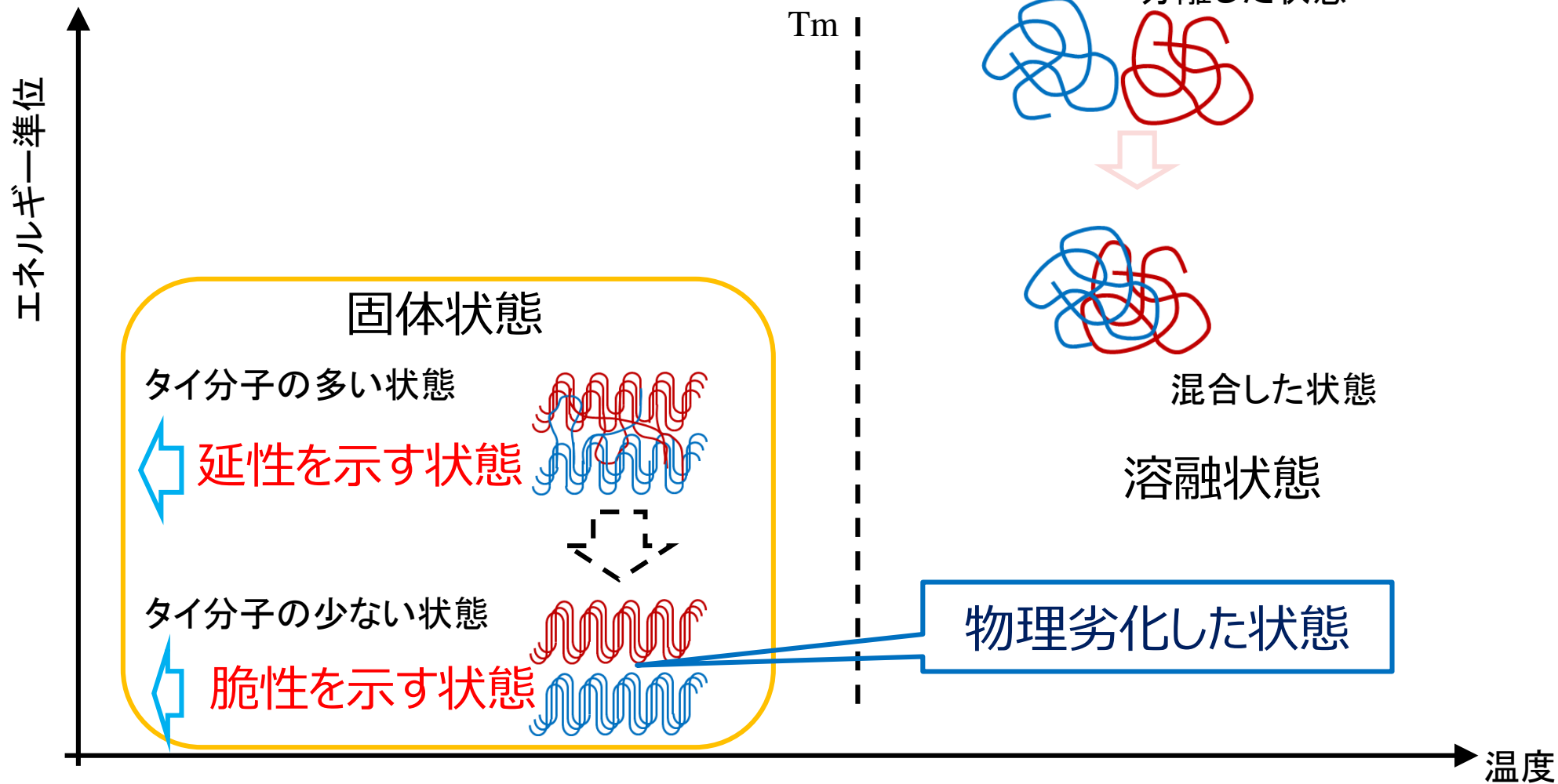


リサイクルプラスチックの高度再生を実現

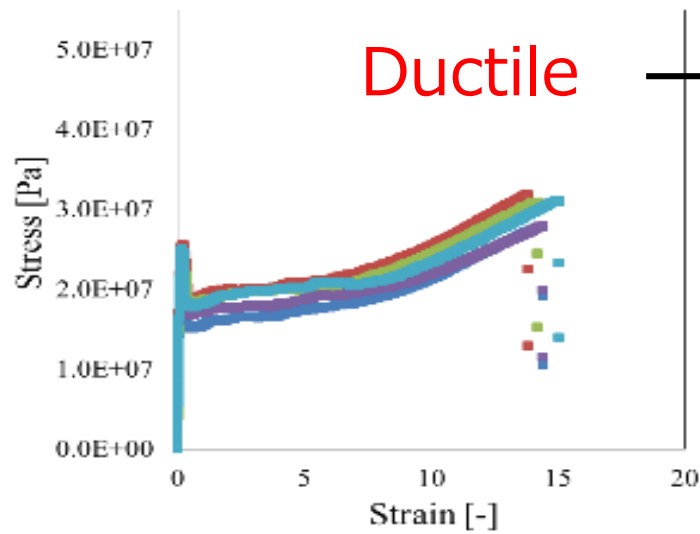
福岡大学でデザインしたMRRのある新規押出機



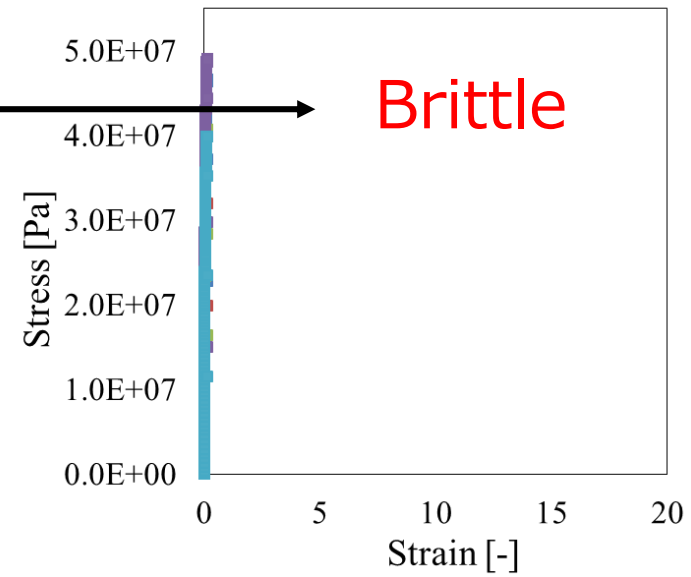
物理劣化・物理再生理論



バージンPP 210℃ 2min
徐冷

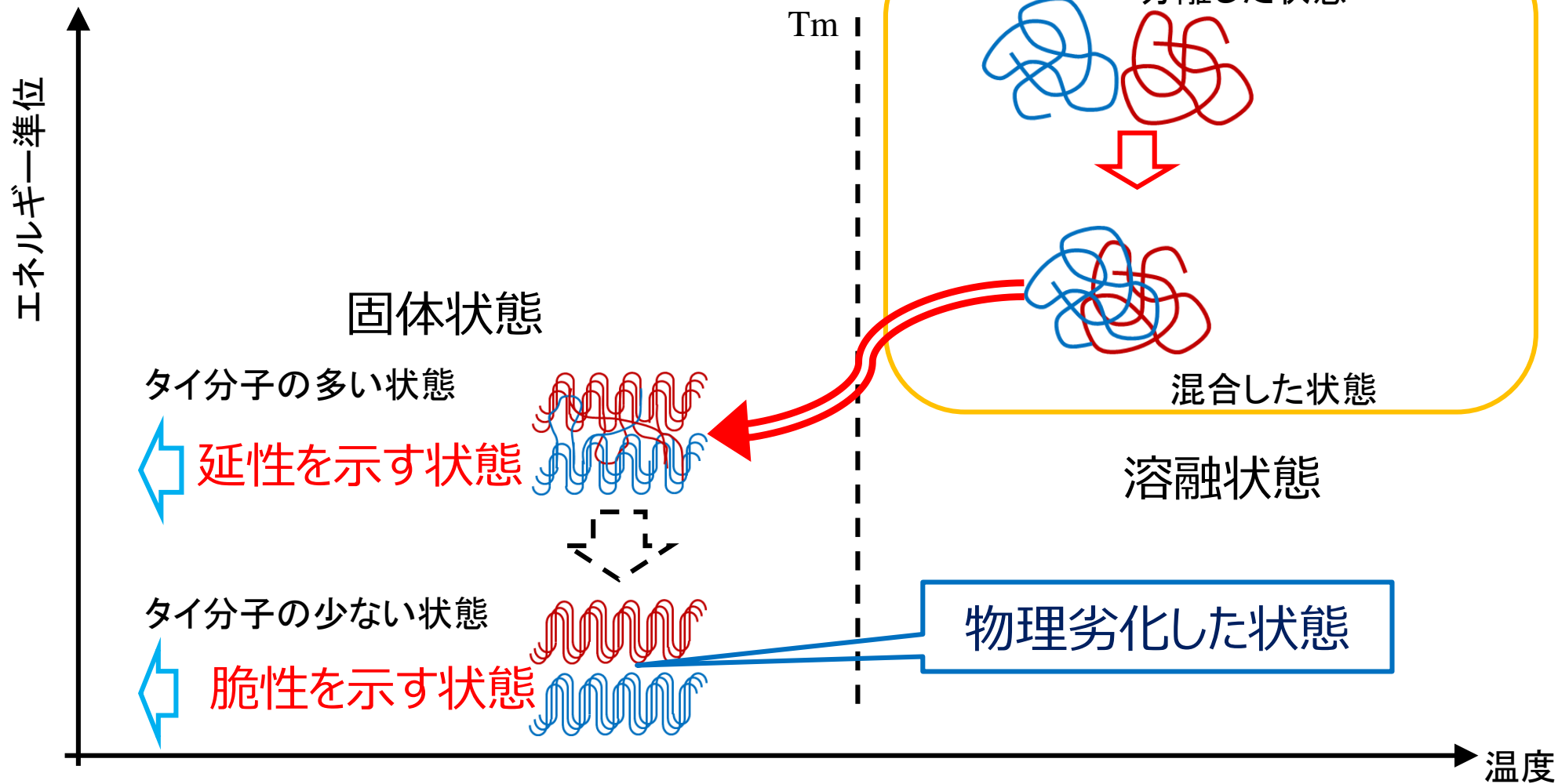


バージンPP 210℃ 2min
長時間徐冷

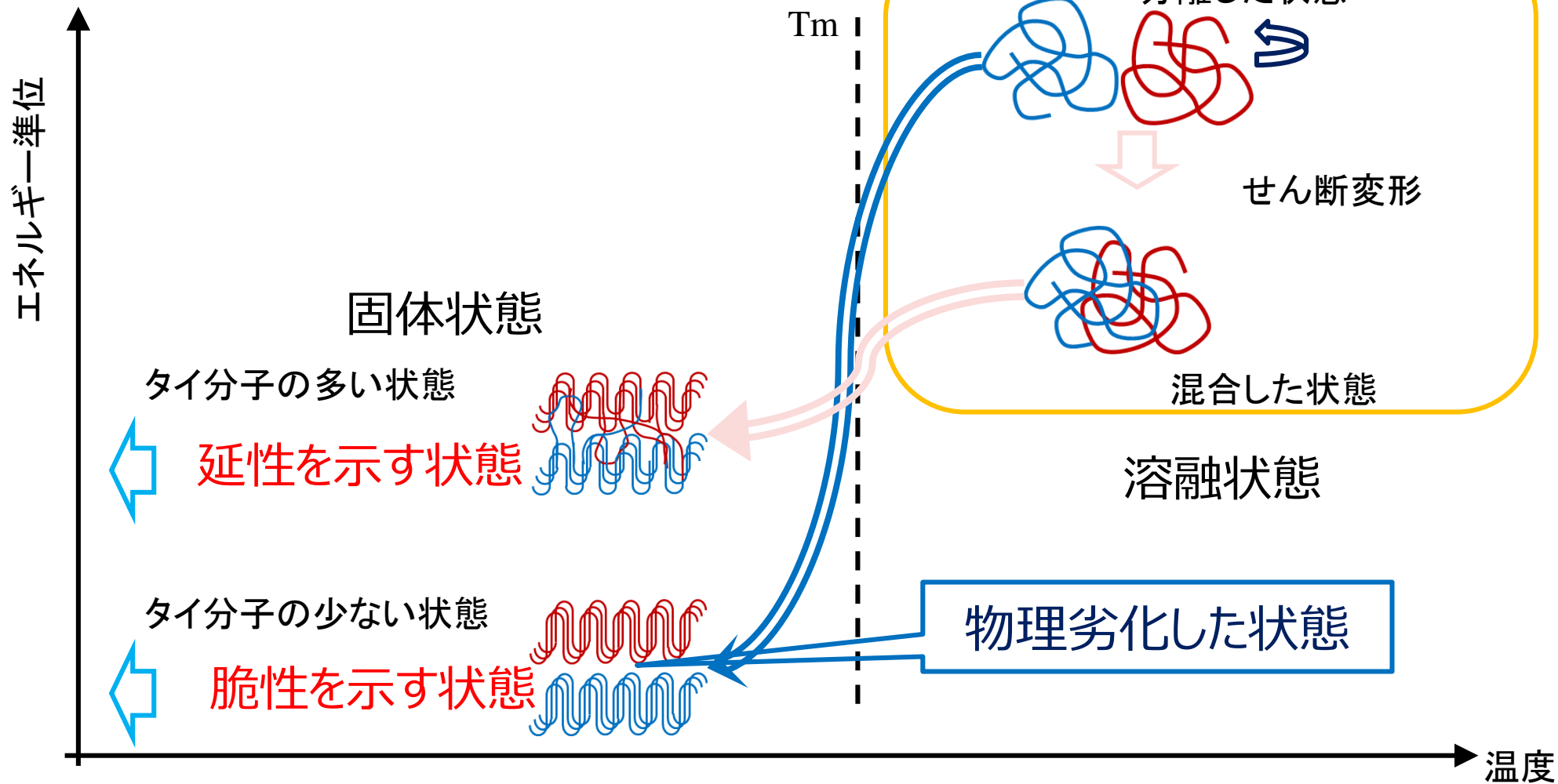


バージンを用いた場合でも、長時間の徐冷で結晶性を高めると著しい脆性となる

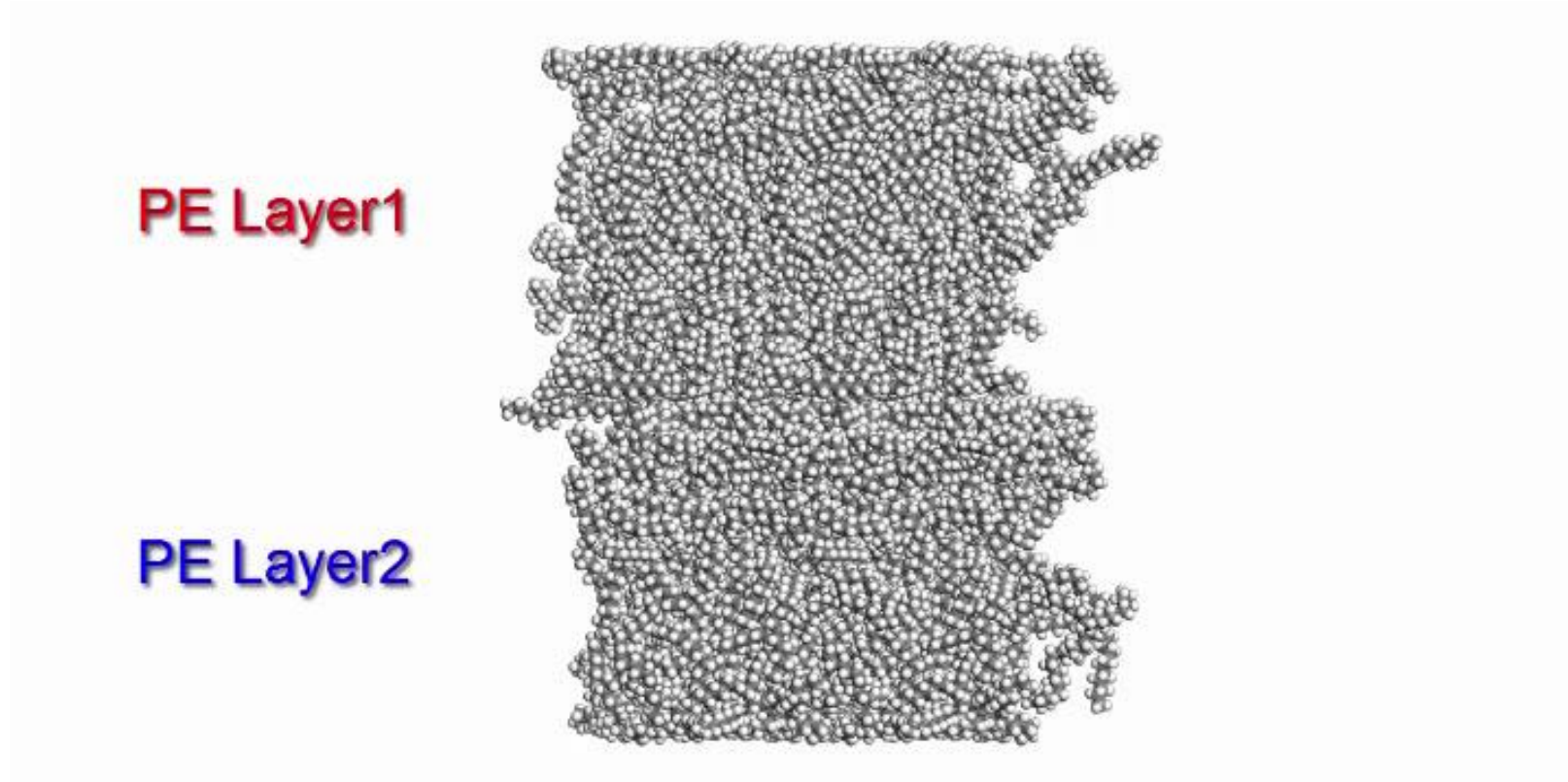
物理劣化・物理再生理論



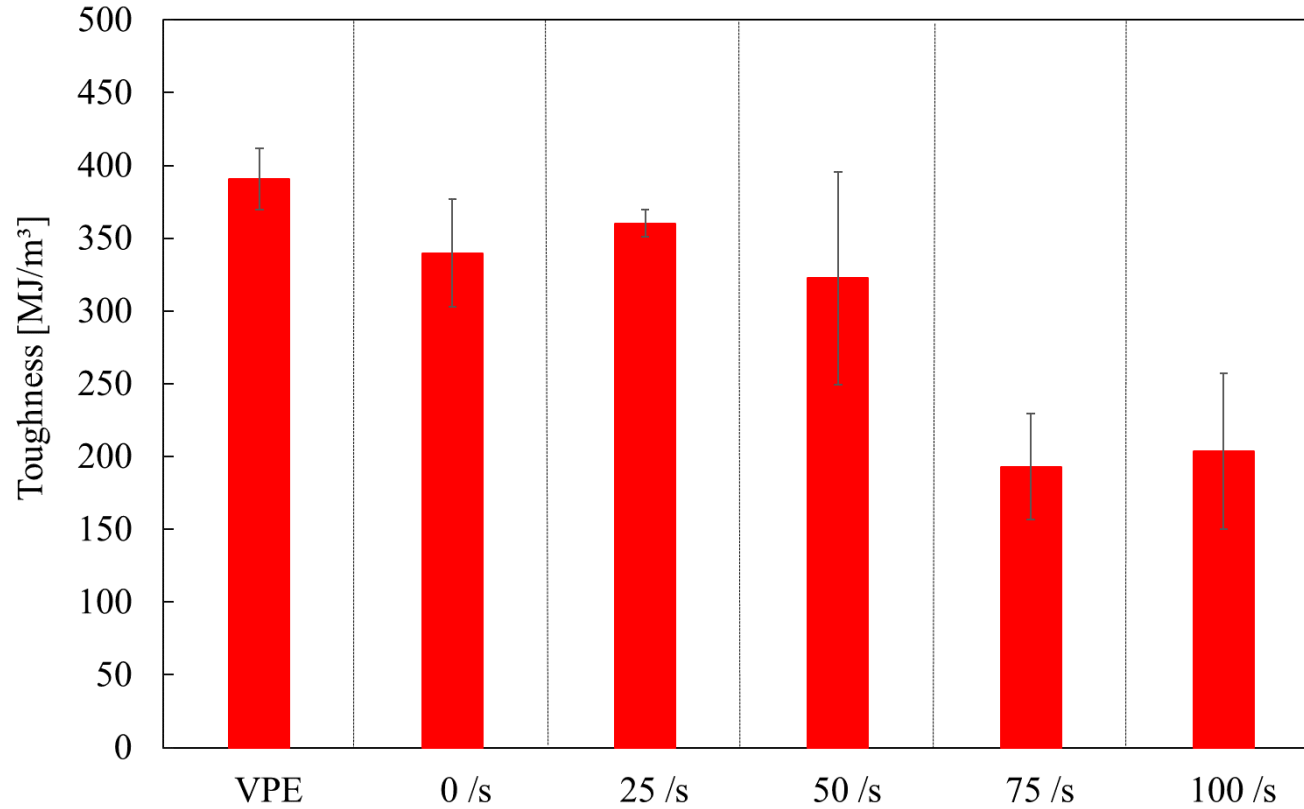
物理劣化・物理再生理論



せん断による界面状態の変化

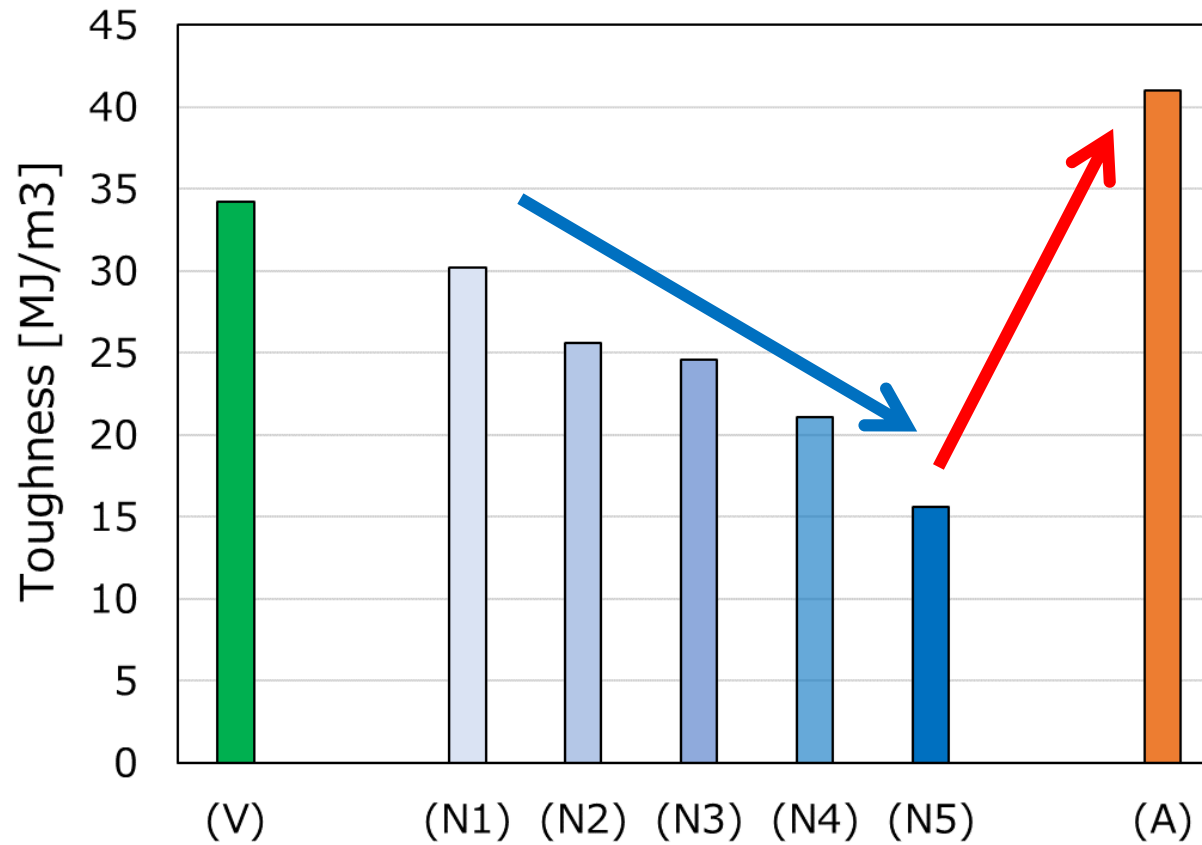


バージンHDPEにせん断変形を与えた結果

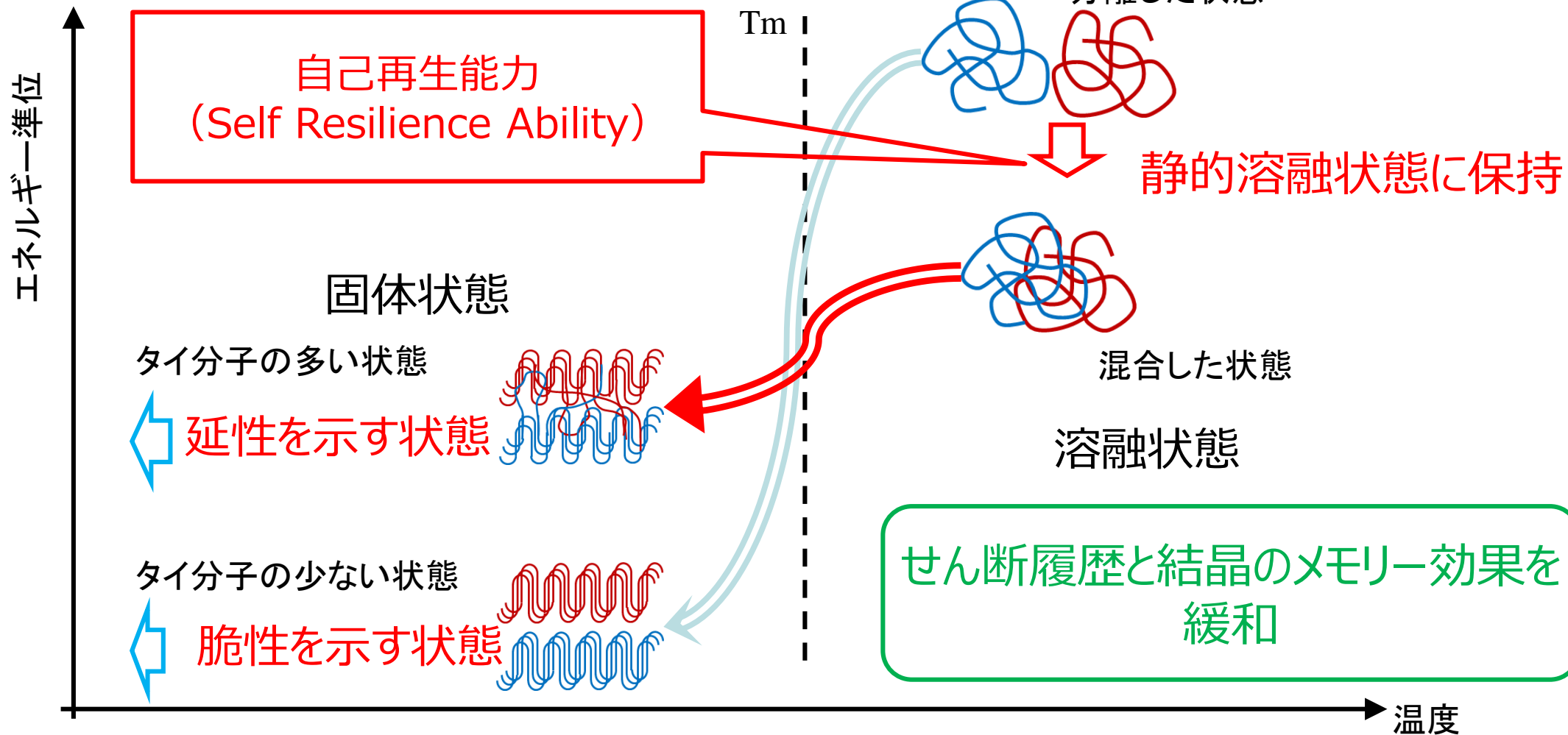


せん断速度75/s以上で物性低下

繰り返し成形により物性が低下した疑似リサイクル品の
樹脂溜まりによる物性再生の実例



物理劣化・物理再生理論



福岡大学考案の
熔融樹脂溜まり部を設けた押出機

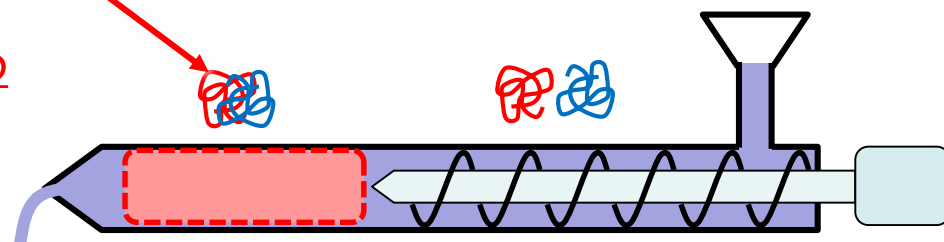
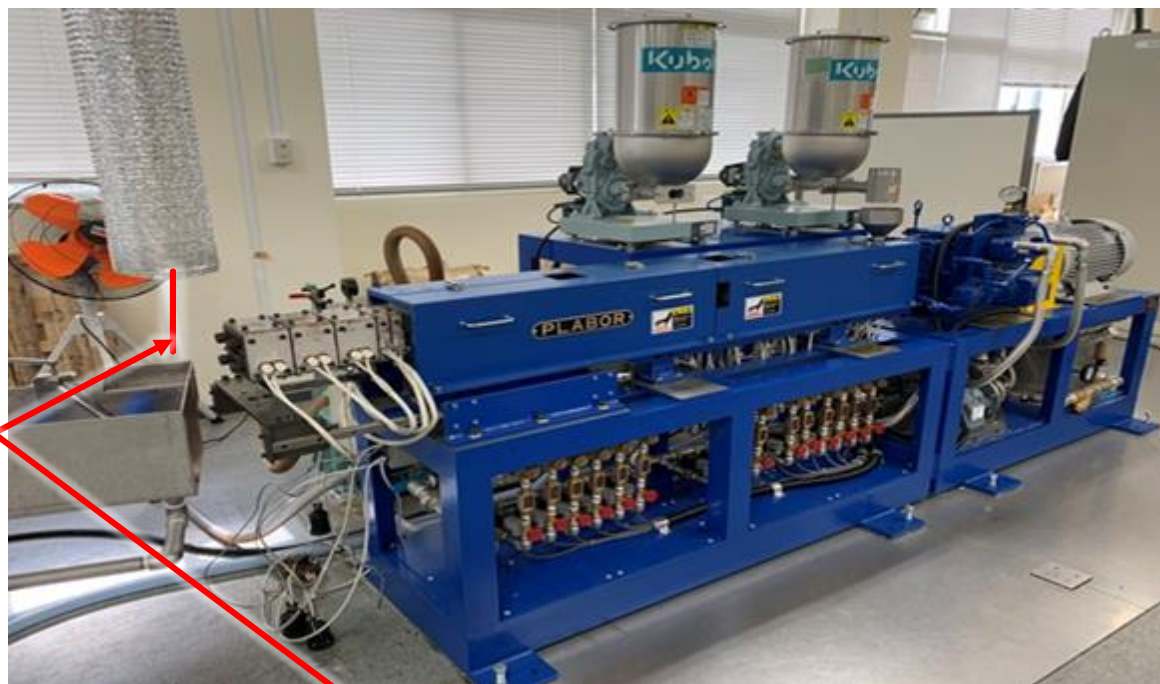
- ・熔融樹脂溜まりで成形履歴を緩和
- ・高分子同士の相溶性・絡み合いを強化



リサイクルプラスチックの高度再生を実現

特徴

- 既存の押出機にも簡便に取り付けることができる
- 生産速度を落とす必要がない
(逆に上げてても安定生産が可能)
- 機能の拡張性が高い



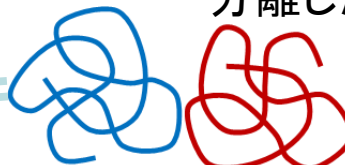
物理劣化・物理再生理論

エネルギー準位

自己再生能力
(Self Resilience Ability)

T_m

分離した状態

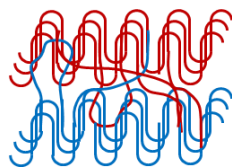


静的溶融状態に保持

固体状態

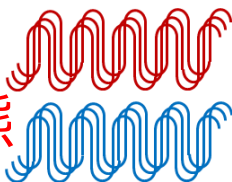
タイ分子の多い状態

延性を示す状態



タイ分子の少ない状態

脆性を示す状態



混合した状態

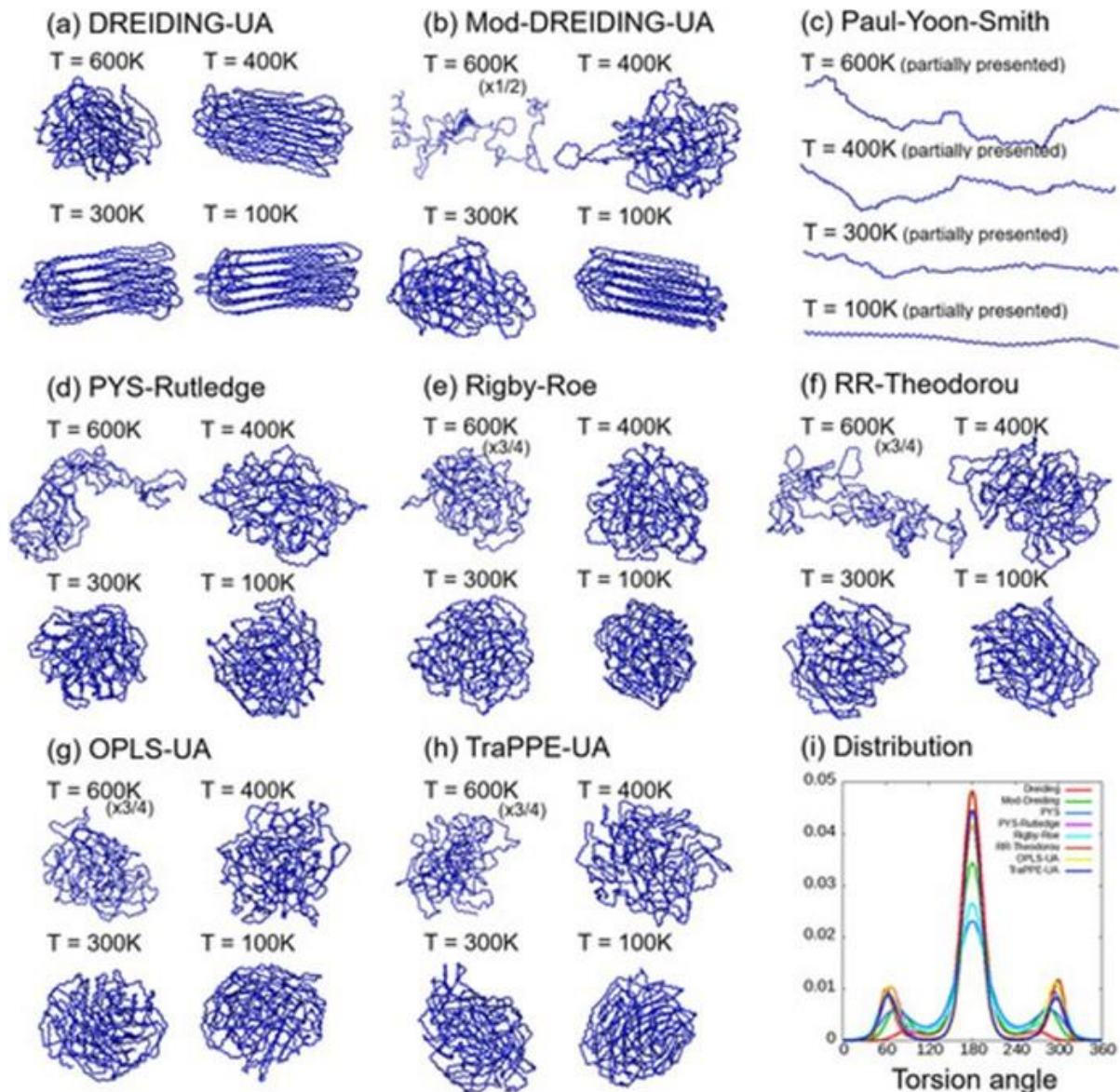


溶融状態

せん断履歴と結晶のメモリー効果を
緩和

温度

一本鎖の高分子の分子動力学計算による結晶化計算例



力場(ポテンシャルエネルギー関数)を選べば、結晶化構造を再現が可能

多数の鎖での結晶性高分子シミュレーション

分子動力学計算で、溶融無定形状態から結晶化状態のシミュレーションが不可能とされていたため、人為的に構造を付与する手法(手動配置)が取られていた。

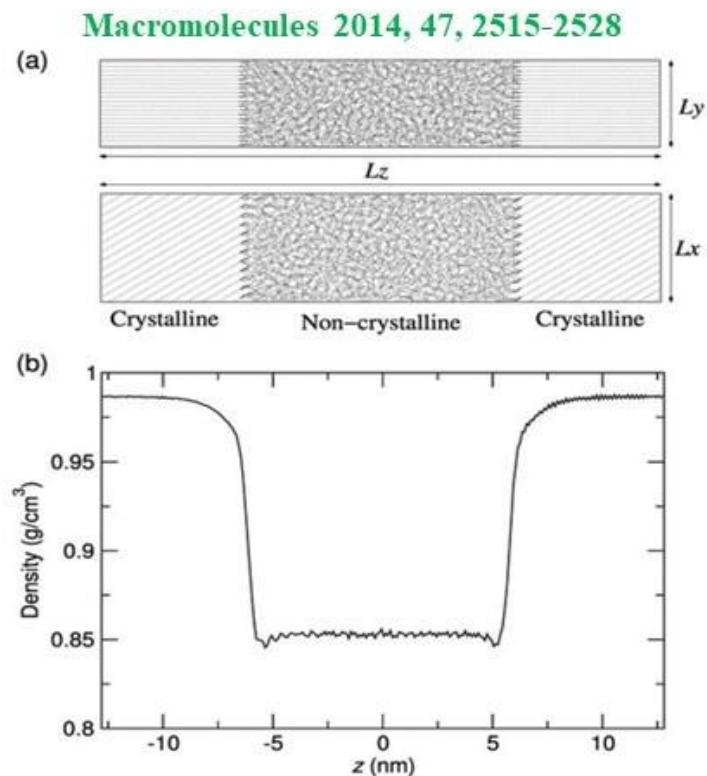
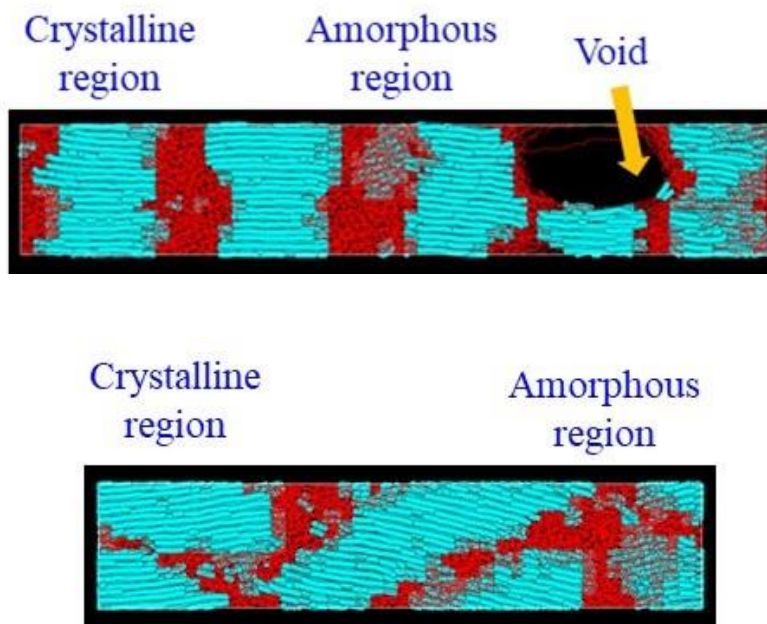
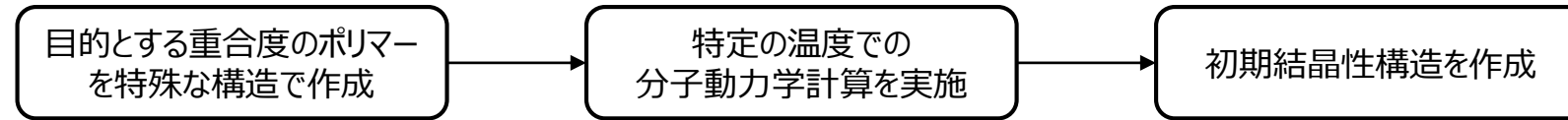


Figure 1. (a) Semi-crystalline PE model. (b) Profile of mass density along the z -direction, obtained from MD simulations. The density was calculated from the analysis of the final 4 ns of 8 ns NPT simulations, averaged overruns with 100 starting configurations.

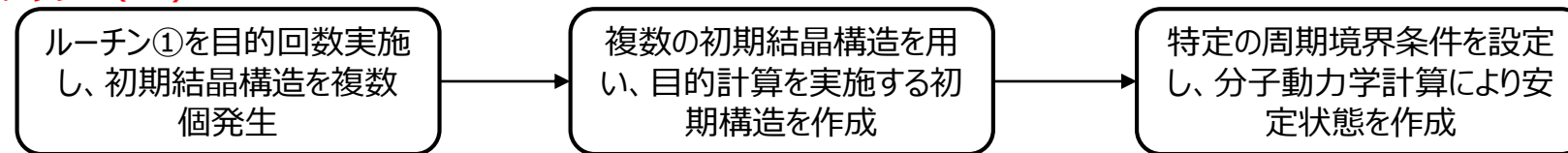


Ref: T. Yamamoto, Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber, Polymer 2013, 54, 3086

ステップA

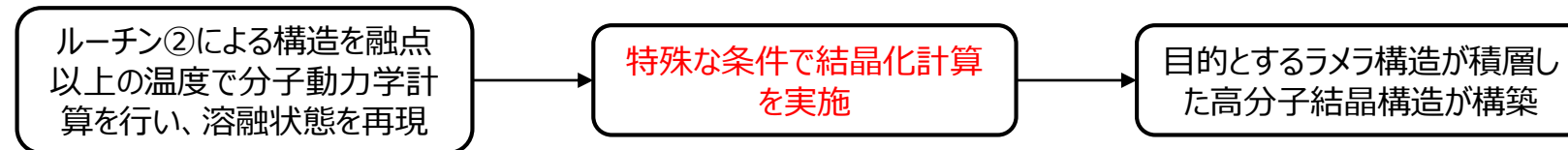


ステップ (B)



ステップ (C)

⇒ステップ (D)



ステップ (B) での初期構造作成とステップ (D) の赤字で示した計算が今回新規に見出した手法
特に初期構造は、本発明において極めてユニークな発想によるもの

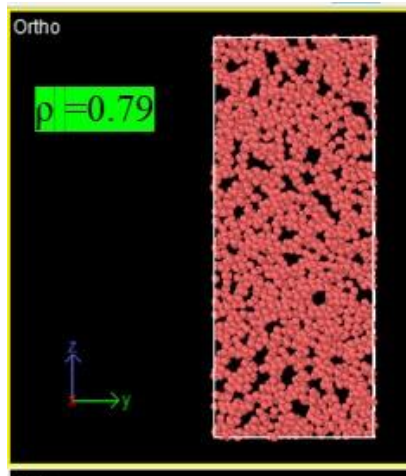
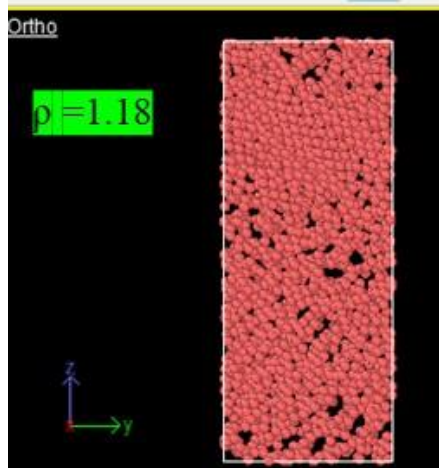
450Kで溶融・無定形状態を作り、300Kで冷却・結晶化

450K 溶融状態

300Kで冷却

初期構造

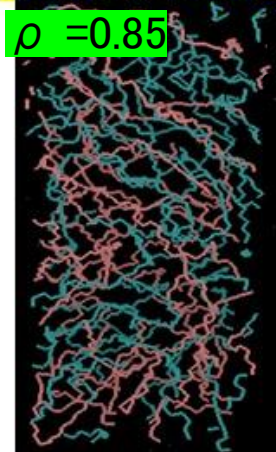
10 ns後



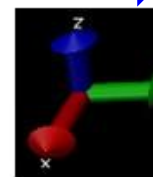
溶融状態モデル

冷却初期

Random polymer

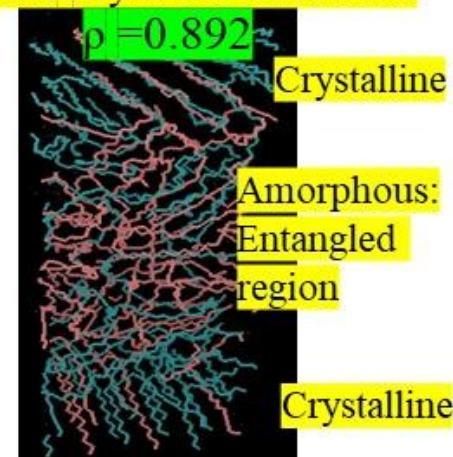


10K/1ns (450-400K)
5K/1ns (400-300K)
Isothermal cool
at 300K/500ns



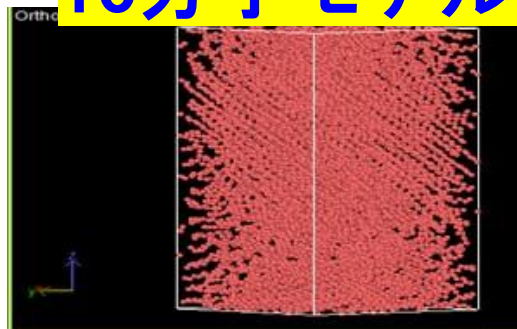
結晶化

Semi-crystallized model



結晶化高次構造モデル

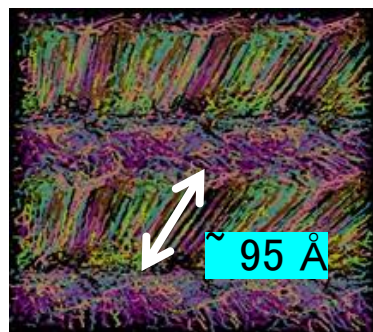
10分子モデル



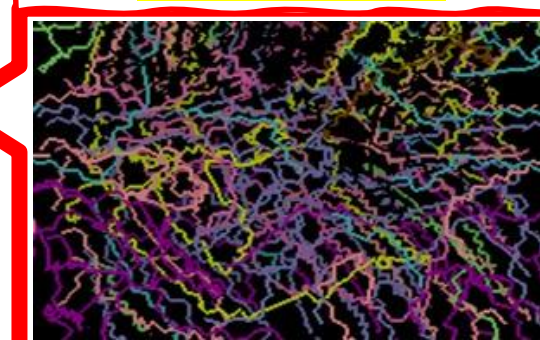
結晶性高分子の結晶化高次構造モデル

周期境界イメージ

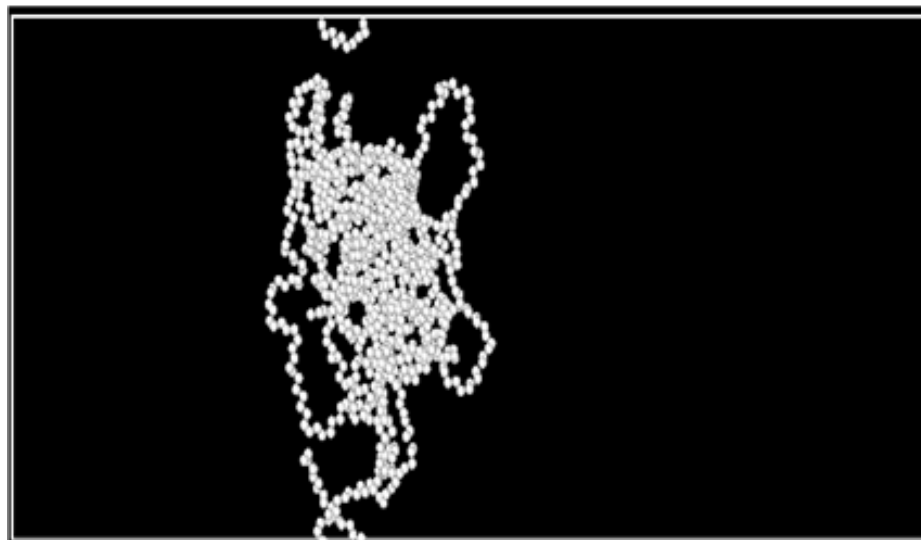
結晶
非晶
結晶
非晶



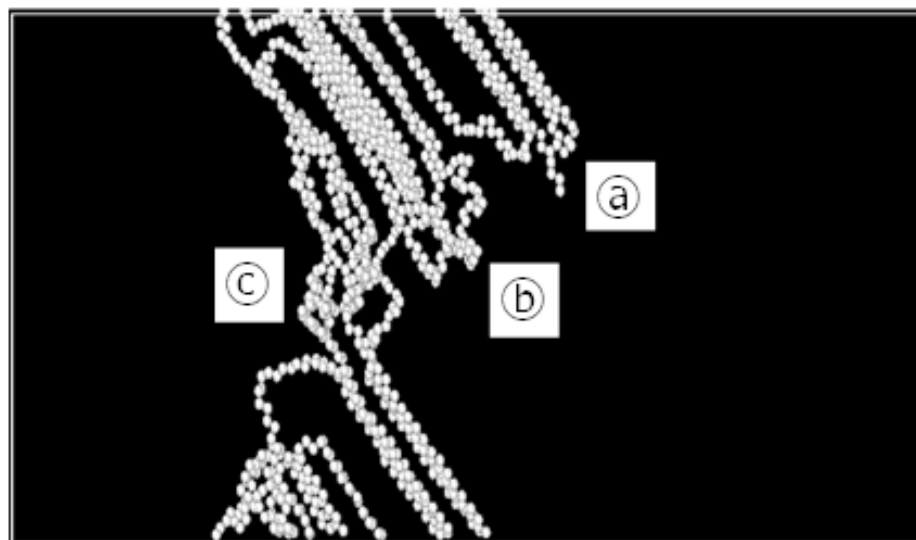
絡み合い



熔融状態（無定形）

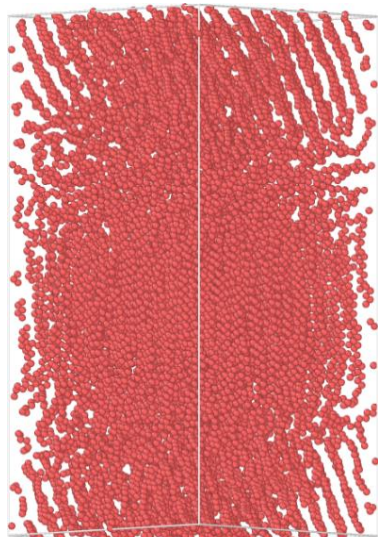


結晶状態

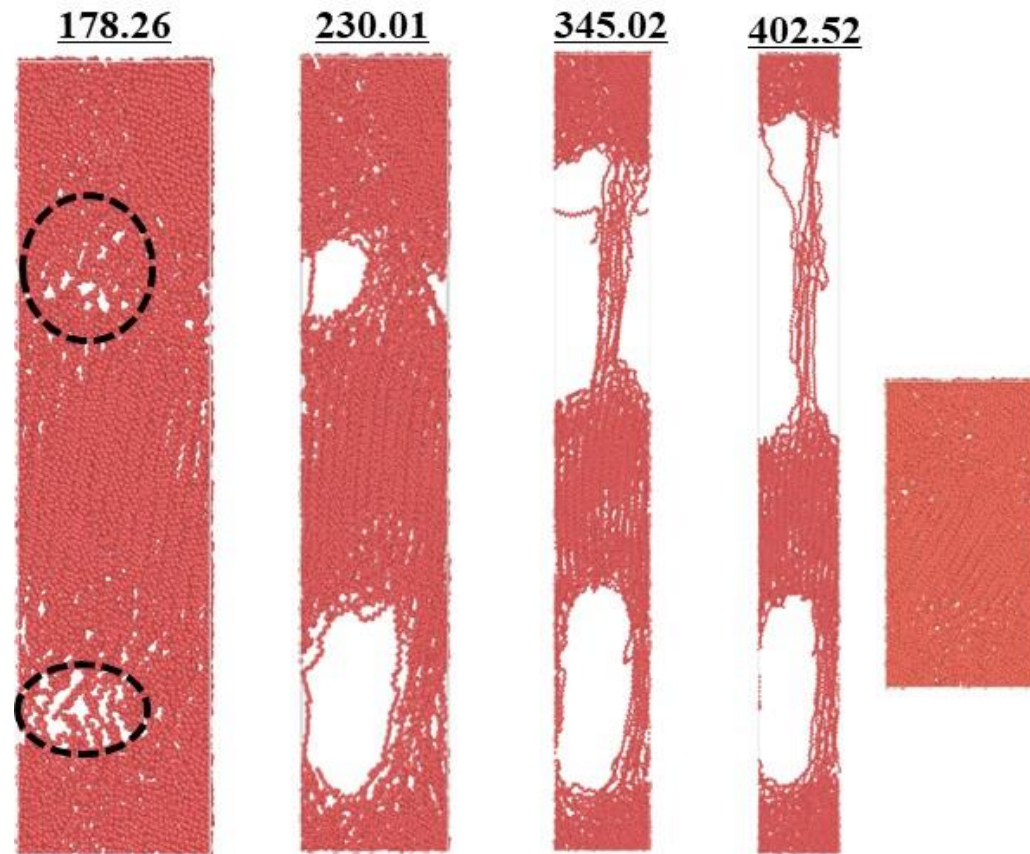


図

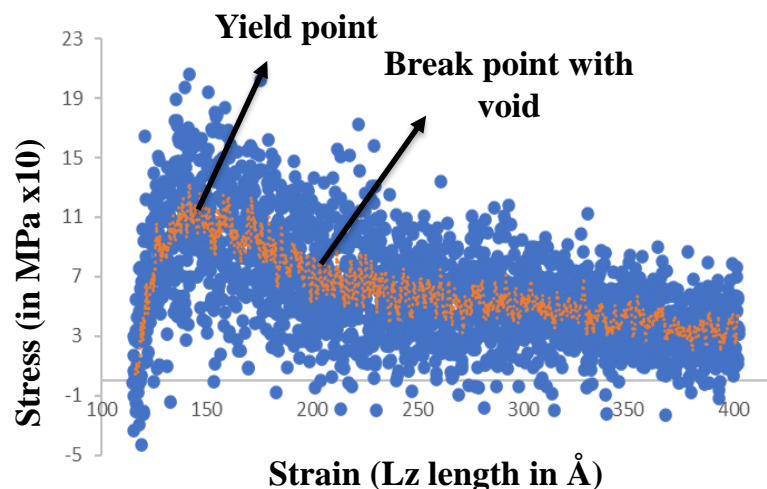
力学的特性シミュレーション



結晶化高次構造モデル
ラメラ5個を3層



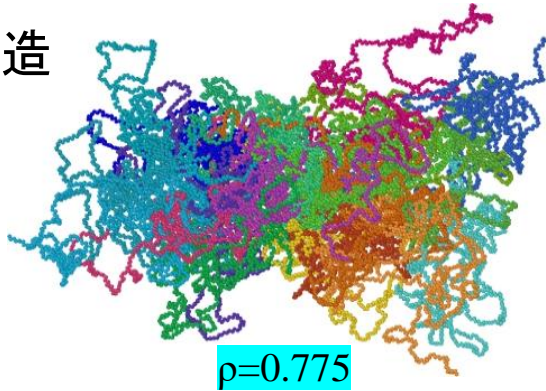
結晶化高次構造の応力-歪み特性: Z軸方向



結晶化高次構造の応力-歪み特性
Z軸方向

せん断履歴の影響のシミュレーションが可能となった

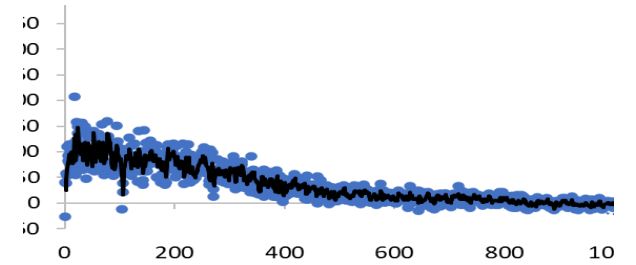
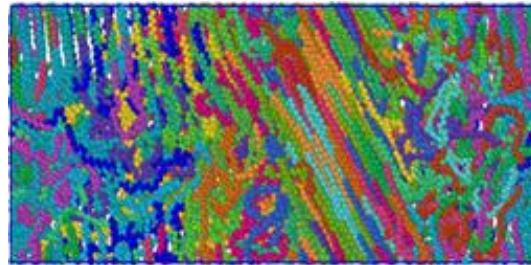
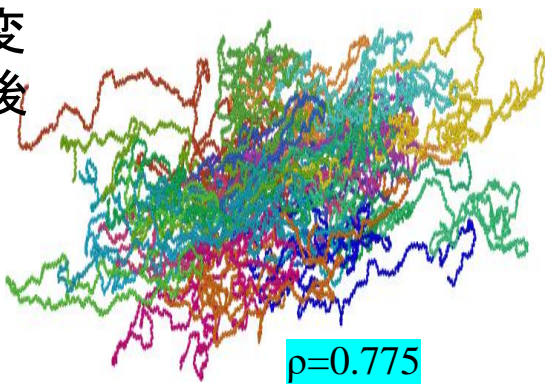
元の構造



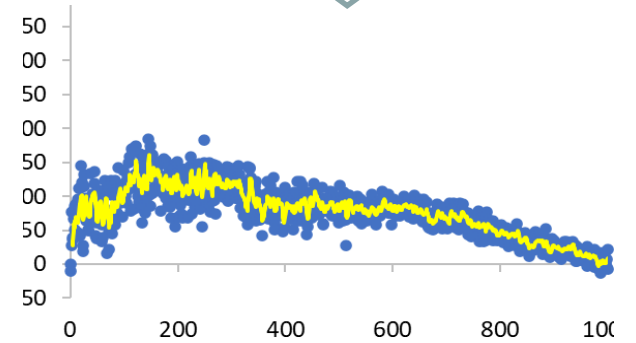
結晶化した構造



せん断変
形付与後
の構造



引張特性



想定される用途

結晶性高分子の結晶化高次構造モデルシミュレーションとして以下のような利用用途が見込める。

- 高分子の物理劣化・物理再生の理論的・分子論的なメカニズムの理解
- せん断履歴が高分子物性に及ぼす影響の定性的な理解
- 高分子の結晶化過程と成形履歴、またその力学物性に及ぼす影響に対する理解と設計指針の構築への補助

実用化に向けた課題

- 現在ポリエチレンに対してのみシミュレーションが可能である。これを他の高分子、例えばポリプロピレンなどに拡張することが求められる。
- 計算規模を拡張し、より大きな系でのシミュレーションが求められる。そのためには大型計算機での研究開発が必要。
- 実用化に向けては、実験的なデータとの整合性を取る必要がある。

企業への期待

- 未解決の課題については、大型計算機の利用を促進することで克服できると考えている。
- 一般に普及するためには、既存のソフトウェアとのインターフェースを作製することが必要であり、埋め込みの技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、プラスチックのリサイクルや高度化を検討中の企業は、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 結晶性高分子の結晶化高次構造モデルの生成方法、結晶性高分子の結晶化高次構造モデル生成システム、結晶性高分子の結晶化高次構造モデル生成性プログラム、ならびに結晶性高分子の物性および/または特性を予測する方法
- 出願番号 : 特願2022-123383
- 出願人 : 学校法人福岡大学
- 発明者 : 八尾 滋、
アルターフ モハメド フセイン

お問い合わせ先

福岡大学 研究推進部 産学官連携センター

T E L 092-871-6631

F A X 092-866-2308

e-mail sanchi@adm.fukuoka-u.ac.jp