

## Uniaxial Elongational Rheology of Recovery PET / carboxylic LDPE blend melt

(山形大工) (学) 和田拓也、(学) 塚原幸哲、(学) 角田正樹、  
 (正) 永田武史、(正) 宮田剣、(エフテックス(有)) (正) 藤巻隆、  
 (山形大工) (正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

PET can be recycled by several methods : e.g, thermal, chemical and mechanical method. In the mechanical recycling process, a decrease of molecular weight of PET is caused by hydrolysis reaction. In this study, we found a novel method to improve the processability of PET by an incorporation of coupling agent and modified PE. We will report the melt viscosity and mechanical strength of recycled PET with modified PE and coupling agent.

*keywords : Recovered PET, Melt Uniaxial Elongation, Mechanical strength, Morphology*

## 1. 緒言

近年、PET (Poly (ethylene terephthalate)) ボトルは世界中で多量に使用されている。その理由は、PET ボトルが軽量でガスバリア性、透明性が高いためである。使用済み PET ボトルの回収は、容器包装リサイクル法により、2002 年では 45.6%回収されている。しかし、回収された PET ボトルのリサイクル用途は、シートや繊維分野で約 90%を占めている<sup>1)</sup>。その理由は、ボトル成形時やリサイクル過程 (洗浄時) に、エステル結合の加水分解により PET 分子量が減少し、PET の溶融粘度と機械的強度が減少してしまうためである。そこで我々は、回収 PET フレークにエポキシ系カップリング剤 (以下、C.A.と表記) と触媒を添加することで溶融粘度とひずみ硬化パラメータの増加に成功した<sup>2)</sup>。しかし、PET は機械的強度が乏しい。そこで、回収 PET に LDPE を添加することで機械的強度の改善を試みた。本研究の目的はカルボン酸化 LDPE、C.A.と触媒を添加した回収 PET の溶融レオロジー特性を評価することである。また、シャルピー衝撃試験により、機械的強度を評価した。

Table 1 Samples of Recovered PET with different LDPE volume

Sample	PET /LDPE (wt%)	C.A.	MFR (g/10min)
Re	100/0	無	55
B2	80/20	無	72
L0	100/0	T/D =25/75	1.2
L2	80/20	T/D =25/75	1.1
L4	60/40	T/D =25/75	4.2

## 2. 実験

回収 PET (よのペットボトルリサイクル(株))、C.A.、カルボン酸化 LDPE (日本ポリエチレン(株)) と触媒を用い、2 軸反応押出成形により、試料作製を行った。過去の知見により、C.A.の T/D 比 (3 官能基と 2 官能基の重量分率) = 25/75 の時、ひずみ硬化性が最も高かったので、今回の C.A.の T/D 比を 25/75 と決定した。乾燥条件は、55 で 5 時間減圧乾燥し、140 で 3 時間結晶化を行い、その後、8 時間 40 で減圧乾燥を行った。MFR 測定は、JIS 7120 条件 20 (280 , 2.16kgf) に従い行った。

一軸伸長粘度測定

一軸伸長粘度測定用サンプルは、圧縮成形 (270°C, 15MPa, 15 分加圧) により作製した。測定装置は、RME (TA Instruments)、測定温度は 270 °C、 $\dot{\epsilon}$ =0.5, 0.1, 0.05, 0.01 (1/s) で行った。

簡易ブロー成形性評価

サンプルのドロウダウン性をキャピラリーレオメータ (Capirograph 1D, 東洋精機) によって評価した。また、燃料用タンクで用いられている HDPE (KBY-47C, 日本ポリエチレン(株)) のドロウダウン性とも比較した。ストランド長を一定押出速度下で毎時記録した。Re, B2, L0~L4 の測定温度は 270 °C、HDPE は成形加工温度である 190 °C で測定した。 $\dot{\gamma}$ = 15.2 (1/s) である。ダイの長さは 10.0mm, ダイの直径は 2.0 mm である。

シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験のサンプル (8.0×10.0×4.0mm) は、圧縮成形 (270 °C, 15MPa, 15 分加圧) により作製した。ノッチ加工は行っていない。シャルピー衝撃試験 (シャルピー衝撃試験機, テスタ産業(株)) は常温で行った。

SEM 観察

SEM 観察用サンプルは、板状サンプル (7.0×55×1.5mm) を圧縮成形 (270 °C, 15MPa, 15 分加圧) により作製した。液体窒素中でサンプルを破断し、その後、エッチング処理を行った。エッチング処理法は LDPE を溶かすことの出来る溶媒であるデカヒドロナフタレン (以下、D.H.N.と表記) (70 °C, 10 分間) を用いた。また、別のエッチング処理法として、PET を溶かすために、

30wt%のNaOH水溶液(80℃, 30~240分間)によりエッチング処理も行った。これらのサンプルのSEM観察(JSM-5310, JEOL)を行った。

### 3. 結果

#### 一軸伸長粘度測定

L0~L4の一軸伸長粘度測定の結果をFig.1に示す。Re, B2は低粘度であったため、伸長粘度を測定するためには張力が十分ではなかった。一方、L0~L4は大ひずみ下で、ひずみ硬化性を示した。特に、L2のひずみ硬化性が一番大きかった。ひずみ硬化性の増加はC.A.の添加とカルボン酸化LDPEの添加によって、長鎖分岐構造を形成したためと考えられる。しかし、サンプルL4のような40wt%を越える多量のカルボン酸化LDPEの添加は架橋点の増加により、一部が

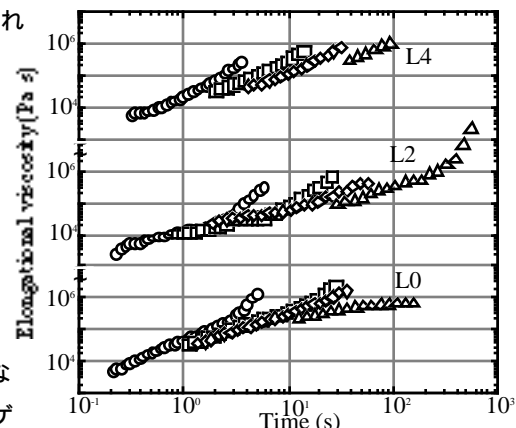


Fig. 1 Uniaxial elongational viscosity of samples L0~L4

ル化が起こり破断ひずみを減少させたと推測される。

#### 簡易ブロー成形性評価

Re, B2, L0~L4の簡易ブロー成形性評価の結果をFig.2に示す。L2は傾きがほぼ一定となっているので、ドローダウン現象をほとんど起こしていない。しかし、Re, B2, L0, L4は曲線となっているため、ドローダウン現象が起きている。

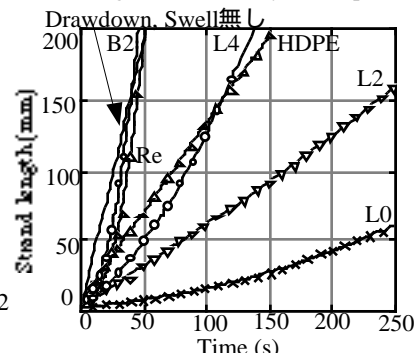


Fig. 2 Simplified blow molding evaluation of samples HDPE, Re, B2, L0~L4

#### シャルピー衝撃試験

C.A.の添加、LDPEの添加量の増加により常温でのシャルピー衝撃強度も増加した。L2からL4にかけて強度の大きな増加が見られた(Fig. 3)。

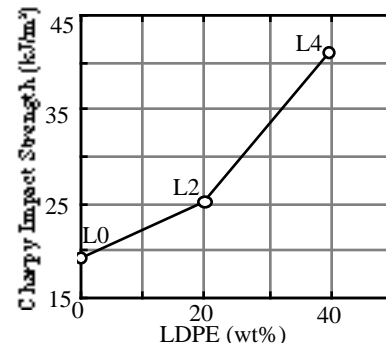


Fig. 3 Charpy Impact Strength of samples L0~L4

#### SEM観察

LDPEを溶かすため、D.H.N.により、エッチング処理を行った。Re, L0は測定前後で質量変化、構造上での大きな変化は見られなかった。しかし、C.A.を添加したL2(Fig. 4)がC.A.の無いB2(Fig. 5)より、LDPEの粒径が小さくなっており、PETが海、LDPEが島の海島構造をとっていることが分かる。L4はD.H.N.では、カルボン酸化LDPEの添加量が多いため、SEM観察は出来なかった。そこで、30wt%NaOH水溶液でL4をエッチング処理の結果をFig. 6(80℃, 30分間), Fig. 7(80℃, 240分間)に示す。この結果より、LDPEが海で、PETが島構造をとっており、相反転を起こしていることが分かる。

そのため、L2からL4にかけてシャルピー衝撃強度が大幅に上昇したと思われる。

### 4. 総括

C.A.の添加、LDPEの添加量の増加により、ひずみ硬化性の強弱、ドローダウン性、衝撃強度が違ってくるのが分かった。C.A.の添加はLDPEの粒径を小さくし、シャルピー衝撃強度を上昇させた。L2からL4にかけて、相反転を起こしたため、シャルピー衝撃強度が大幅に増加した。これらより、リサイクルPETのリサイクル性が改良された。

### 5. 参考文献

- 1) PETボトルリサイクル推進協会: PETボトルリサイクル年次報告書2003年度版(2003)
- 2) 箕智晴, “高分子量化した回収PETの流動解析及びブロー成形性評価”, 卒業研究論文, 山形大学 (2000)

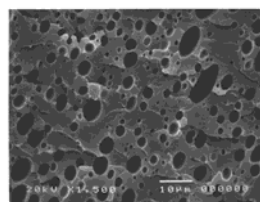


Fig. 4 SEM image of etched sample B2 by D.H.N. (70°C, 10min)

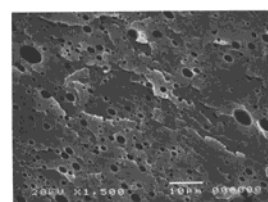


Fig. 5 SEM image of etched sample L2 by D.H.N. (70°C, 10min)

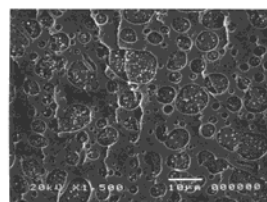


Fig. 6 SEM image of etched sample L4 by NaOH liquid (80°C, 30min)

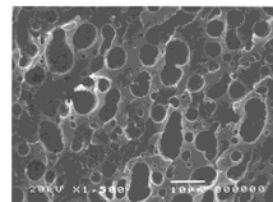


Fig. 7 SEM image of etched sample L4 by NaOH liquid (80°C, 240min)