

回収 PET/LDPE 共重合体の溶融一軸伸長レオロジー

Melt Uniaxial Elongational Rheology of Recovery PET/LDPE Copolymer

(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、((株)DJK 研究所) (正) 藤巻隆、
(山形大工) (正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

In a recycling process, molecular weight of PET decreases, since ester linkage causes hydrolysis. As a result, it gives to rise to decrease of melt viscosity and mechanical strength of PET. We demonstrate melt viscosity and mechanical strength of recovered PET with carboxylic-modified LDPE and epoxy coupling agents.

Key words : Recovery PET, Rheology, Melt Uniaxial Elongation

Table 1 Sample of Recovered PET and different LDPE volume

	PET /LDPE (wt%)	T/D	MFR (g/10min)
R1	100 /0	0/0	55
L0	76.9 /23.1	0/0	90
L1	100 /0	25/75	1.2
L2	87.0 /13.0	25/75	4.9
L3	71.4 /28.6	25/75	1.3
L4	58.8 /41.2	25/75	4.2

Table 2 Sample of HDPE

JPO (J-REX HD)	用途
HDPE-1 (KB158Z)	洗剤用ボトル
HDPE-2 (KBY47C)	燃料タンク

[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。容器包装リサイクル法が 19 95 年に制定され、1997 年に執行された。1995 年の PET ボトルのリサイクル率が 1.8%であったのに対し、2002 年には 45.6%まで増加した 1)。しかし、回収された PET ボトルのリサイクル用途としては、シートや繊維分野が中心である。1 つの理由として、PET の分子鎖はエステル結合を持っているため、ボトル成形時やリサイクル過程 (洗浄等) で、エステル結合が加水分解を起こし、PET の分子量が減少する。その結果、PET の溶融粘度と機械強度は減少する。我々は、回収 PET フレークに、エポキシ系カップリング剤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 2)。

しかし、PET は機械的強度に乏しいという点が挙げられる。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図った。本研究の目的は、カルボン酸化 LDPE とエポキシ系カップリング剤、触媒を添加した回収 PET のレオロジー特性を評価することである。さらに、シャルピー衝撃試験により変性 PET の機械的強度を測定した。

[実験]

試料として、回収 PET (よのペットボトルリサイクル(株))、カップリング剤、カルボン酸化 LDPE と触媒による変性 PET 6 種類を用いた。2 軸反応押出成形機により回収 PET とカップリング剤・カルボン酸化 LDPE・触媒を用い、変性 PET を作製した (Table 1)。カップリング剤は 2 官能基と 3 官能基のものを用いた。Table 1 中のカップリング剤の T/D 比 (3 官能基と 2 官能基の重量分率) は 25/75 である。過去の知見より T/D 比=25/75 を決定した 2)。乾燥条件は 55 で 5 時間減圧乾燥、そして 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 は JIS 7120 条件 20 (280 , 2.16kgf) に従った。

一軸伸長粘度測定

一軸伸長粘度測定サンプルは圧縮成形 (270) により作製した。一軸伸長粘度測定は RME (TA Instruments) により行った。測定温度は、270 、 $\dot{\epsilon}=0.5, 0.1, 0.05, 0.01$ (1/s) で行った。

簡易ブロー成形性評価

回収 PET と変性 PET, HDPE (Table 2) のドロー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。ストランド長は一定押出速度下で毎時記録した。測定温度は R1, L0~L4 に関しては 270 、HDPE に関してはその成形加工温度である 190 で測定した。 $\dot{\gamma}=9.1 \times 10^3$ (1/s) である。ダイの長さは 10.0mm、ダイの直径は 2.0mm 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 (8.0×10.0×4.0 mm) は、圧縮成形 (270) 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は常温で行った。

[結果及び考察]

一軸伸長粘度測定

サンプル L1~L4 の一軸伸長粘度を Fig.1 に示す。サンプル R1, L0 は低粘度であったため伸長粘度を測定するには張力が十分ではなかった。一方、サンプル L1~L4 は大ひずみ下でひずみ硬化性を示した。L1~L4 のサンプルのひずみ硬化パラメータを用い、ひずみ硬化性の違いを比較した 3)。ひずみ硬化パラメータを $\epsilon = \ln(\text{non-linear} / \text{linear})$ 、 $\dot{\epsilon} = 0.1$ (1/s) と定義した。ひずみ硬化パラメータは高い順に L3, L4, L2, L1 であった (Fig.2)。ひずみ硬化性の増加はカップリング剤とカルボン酸化 LDPE によって長鎖分岐構造を形成したためと考えられる 4)。ひずみ硬化パラメータはカルボン酸化 LDPE の添加により増加した。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 の添加は架橋点の数の増加により、一部ゲル化が起こり破断ひずみを減少させたと推測する。

簡易ブロー成形評価

サンプル R1, L0~L4、HDPE の簡易ブロー成形評価の結果を Fig.3 に示す。ストランド長は長い順に L0, R1, L4, HDPE-2, HDPE-1, L3, L2, L1 の順になった。カップリング剤の添加により、ブロー成形に用いられている HDPE と同程度、もしくはそれらよりもドロダウンを抑制できた。カルボン酸化 LDPE 無添加のサンプル L1 のストランド長は、最小値を示した。一方、カルボン酸化 LDPE の添加量の増加により、ストランド長も増加した。1 つの可能性として、LDPE の融点よりもかなり高い測定温度 (270) で測定したため、未反応の LDPE により粘度低下を招いたのかもしれない。

シャルピー衝撃試験

LDPE の添加量の増加に伴い、常温でのシャルピー衝撃強度も増加した。

[結論]

LDPE の添加量の違いによりひずみ硬化パラメータ、熔融状態での破断ひずみ、ドロダウン性、衝撃強度に影響を及ぼした。回収 PET のリサイクルの 1 つの可能性として、エポキシ系カップリング剤を添加することで、長鎖分岐構造を形成し、リサイクル性が改良された。また、LDPE 添加により PET の衝撃強度は改良された。

[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) 筧智晴, “ 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)
- (3) K. Koyama and O. Ishizuka, “ Uniaxial Elongation Viscosity at a Constant Strain Rate of Polybutene-1 Melt ” *Sen-I Gakkaishi*, **36**, T472-T478 (1980)
- (4) K. Koyama, “ Studies on Elongational Viscosity of Polymer Melt ” *Nihon Reorji Gakkaisi*, **19**, 174 (1991)

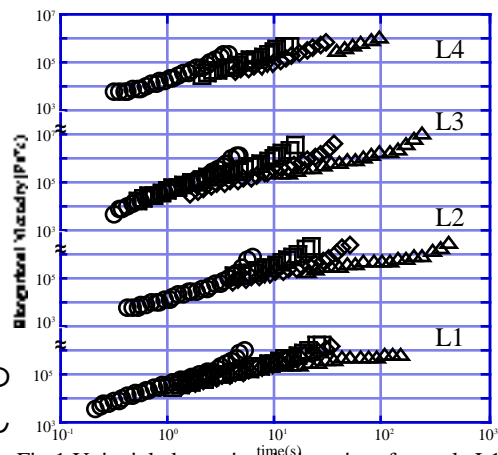


Fig.1 Uniaxial elongational viscosity of sample L1~L4

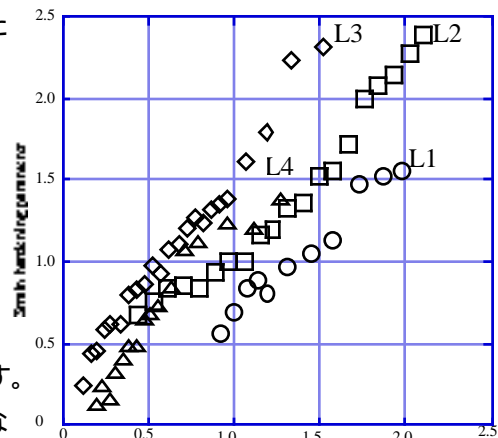


Fig.2 Strain hardening parameter of sample L1~L4

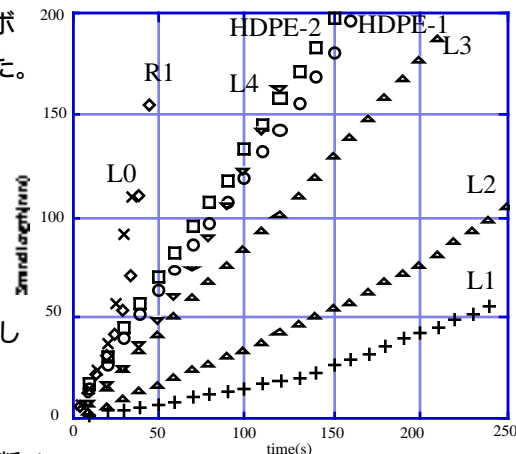


Fig.3 Simplified blow molding evaluation of sample HDPE-1, HDPE-2, R1, L0~L4