

回収 PET/ マレイン酸変性 LDPE の溶融一軸伸長レオロジー

Uniaxial Elongational Rheology of Recovery PET/ Maleated LDPE

和田 拓也 (山形大・工) 塚原 幸哲 角田 正樹 永田 武史 宮田 剣

藤巻 隆 (エフテックス (有)) 杉本 昌隆 (山形大・工) 谷口 貴志 小山 清人

Takuya Wada, Tatsunori Tsukahara, Takefumi Nagata, Ken Miyata,

Masataka Sugimoto, Takashi Taniguchi, Kiyohito Koyama, Yamagata University

Takashi Fujimaki, FTEX, INC.

FAX: 0238-26-3411 E-mail: twada@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

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 got results of increasing strain hardening and mechanical strength of recycled PET with modified PE and coupling agent.

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¹⁾。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²⁾。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。本研究の目的はマレイン酸変性 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、機械的強度を評価する。

2. 実験

回収 PET (よのペットボトルリサイクル (株))、C.A.、マレイン酸変性 LDPE (日本ポリエチレン (株)) と触媒を用い、2 軸反転押出成形により、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ため、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、JIS7120 条件 20 (280 、 2.16kgf)

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

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 、 $\dot{\epsilon} = 0.5, 0.1, 0.05, 0.01$ (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 、HDPE は成形加工温度である 190 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 、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 、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 を溶かすことのでき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 、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 (70 、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. の添加とマレイン酸変性 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% を越える多量のマレイン酸変性 LDPE の添加は架橋点の増加により、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。

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が増加した。L2 から L4 にかけて強度の大きな増加が見られた (Fig. 3)。

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、マレイン酸変性 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 (70、30 分間) Fig. 7 (70、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)

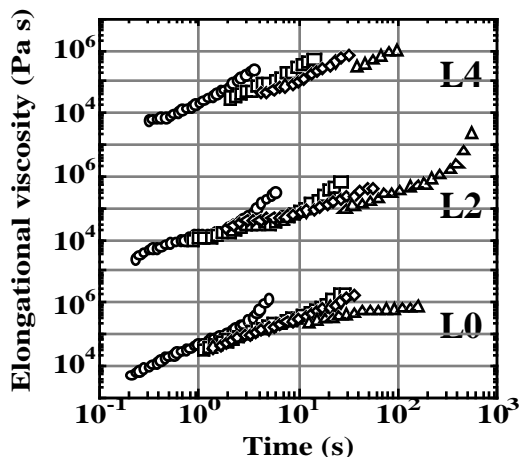


Fig. 1 Uniaxial elongational viscosity of sample L0~L4

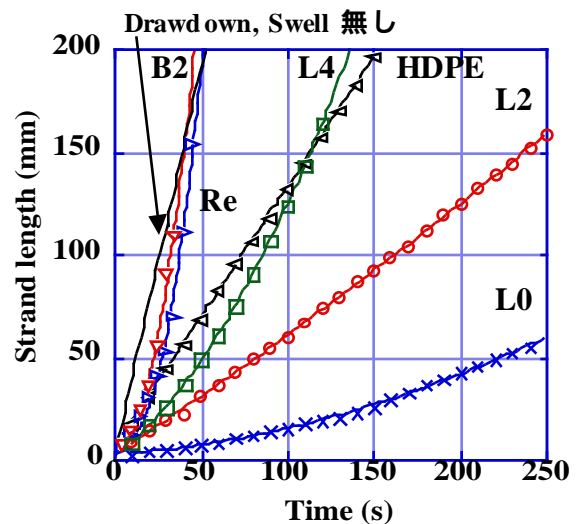


Fig. 2 Simplified blow molding evaluation of samples HDPE, Re, B2, L0~L4

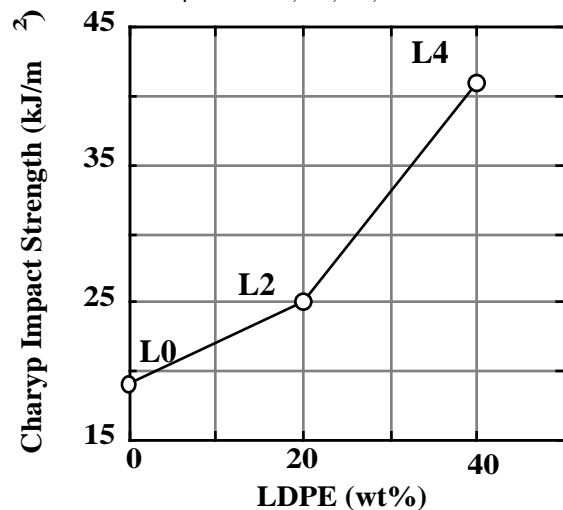


Fig. 3 Charpy Impact Strength of sample L0~L4

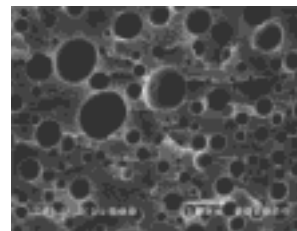


Fig. 4 SEM image of etched sample B2 by D.H.N. (70, 10min)

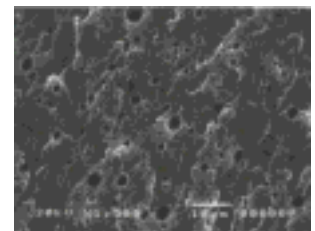


Fig. 5 SEM image of etched sample B2 by D.H.N. (70, 10min)

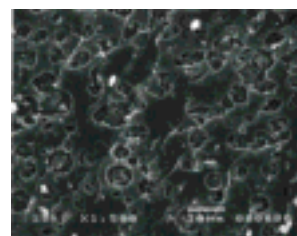


Fig. 6 SEM image of etched sample L4 by NaOH liquid (70, 30min)

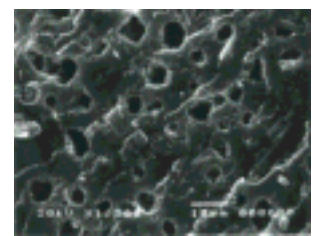


Fig. 7 SEM image of etched sample L4 by NaOH liquid (70, 240min)