

リサイクルPET/マレイン酸変性HDPEの溶融一軸伸長粘度特性

山形大工 和田 拓也、角田 正樹、宮田 剣、杉本 昌隆、谷口 貴志、小山 清人

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¹⁾。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ボトルは、容器包装リサイクル法により、2003年度では、61%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⁾。その理由の1つとして、リサイクル過程(洗浄時)に、エステル結合部の加水分解により、PET分子鎖が切断し、PET溶融粘度と機械的強度の低下が挙げられる²⁾。そこで我々は、リサイクル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³⁾。しかし、PETは機械的強度が乏しいため、リサイクルPETにマレイン酸変性低密度ポリエチレン(以下、MA-LDPEと表記)を添加することで、機械的強度の改良に成功した⁴⁾。しかし、MA-LDPEの添加量を多量に添加しないと機械的強度の大幅な改良は行えなかった。そこで本研究では、MA-LDPE (e.g. 引張破断伸度820%) よりも機械的強度の強いマレイン酸変性高密度ポリエチレン(以下、MA-HDPEと表記) (e.g. 引張破断伸度1200%) を用い、機械的強度の更なる改善を試みた。本研究の目的は、MA-HDPE、C.A.と触媒を添加したリサイクルPETの一軸伸長粘度特性、機械的強度を評価することである。

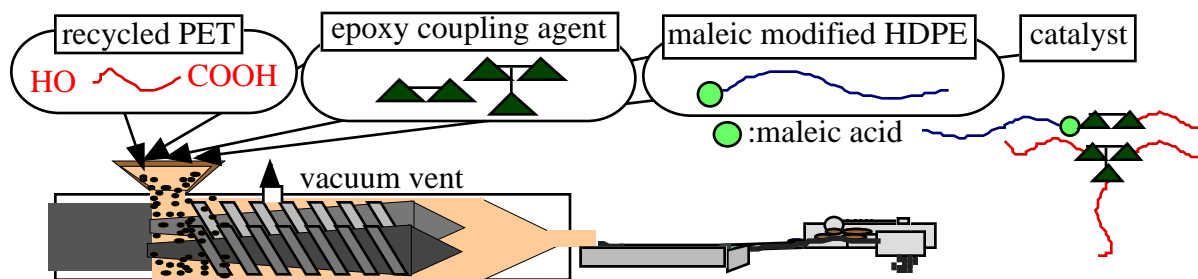


Fig.1 Schematic illustration of reactive extrusion of recycled PET/MA-HDPE blends

2. 実験

Table 1 sample of recycled PET and different MA-HDPE volume

リサイクルPET (東京ペットボトルリサイクル(株))、C.A.、MA-HDPE (日本ポリエチレン(株))と触媒を用い、2軸押出成形 (TECNHOVEL社、L/D=45(-)、D=15(mm))により、試料作製を行った⁵⁾⁶⁾ (Fig. 1) (Table 1)。過去の知見³⁾により、C.A.のT/D比(3官能基と2官能基の比)=25/75の時、最も強いひずみ硬化性を示したので、今回のC.A.のT/D比=25/75と決定した。MFR測定は、JIS 7120条件20 (280、2.16kgf)に従い行った。

sample	PET/MA-HDPE (wt%)	C.A.	MFR (g/10min)
R-PET	100/0	no	130
B30	70/30	no	16
H0	100/0	T/D=25/75	5.8
H10	90/10	T/D=25/75	1.0
H30	70/30	T/D=25/75	0.5

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、15MPa、10分間加圧)により作製した。測定装置は、RME (TA Instruments社)、測定温度は270、 $\dot{\epsilon}=1.0\sim 0.05$ (1/s)で行った。

引張試験

引張試験 (JIS 7113)のサンプル (7.0×55×1.5mm)は、圧縮成形 (270、15MPa、10分間加圧)により作製した。引張試験機は、AUTOGRAPH ((株)島津製作所)、測定温度は常温、引張速度は10mm/minで行った。

Properties of melt uniaxial elongational viscosity of recycled PET/maleic modified HDPE

Takuya WADA, Masaki KAKUDA, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI, Kiyohito KOYAMA (Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan) Tel : 0238-26-3058 Fax : 0238-26-3411 E-mail : twada@cckps.yz.yamagata-u.ac.jp

Key word : recycled PET, melt uniaxial elongational viscosity, mechanical strength and morphology

Abstract : In this study, we found that novel method to improve the processability of recycled PET incorporated with coupling agent and maleic modified HDPE. We reported melt viscosity and mechanical strength of recycled PET with coupling agent and maleic modified HDPE.

SEM観察

SEM観察用サンプル(7.0×27.5×1.5mm)は、圧縮成形(270、15MPa、10分間加圧)により作製した。液体窒素中でサンプルを破断し、その後、破断面のエッチング処理を行った。エッチング処理法はポリエチレンを溶かすことのできる溶媒デカヒドロナフタレン(135、60分間)を用いた。これらのサンプルのSEM観察(JSM-5310、日本電子(株))を行った。

3.結果

一軸伸長粘度測定

H0~H30の一軸伸長粘度測定の結果をFig.2に示した。C.A.を添加していない系R-PET、B30は低粘度のため、伸長粘度を測定するための張力が充分ではなかった。一方、C.A.を添加した系のH0~H30は、高分子量化、分岐構造の形成により、熔融粘度の改善、大ひずみ下でひずみ硬化性を示したと考えた。よって、ダイレクトブロー成形等の自由表面を持つ成形に適していると考えた。

引張試験

引張試験の結果をFig.3に示した。MA-HDPEの添加により、常温でのヤング率の減少、破断ひずみの増加が見られた。しかし、MA-HDPE添加量の違いによる破断ひずみの違いはあまり見られなかった。C.A.とMA-LDPE 20wt%添加したリサイクルPET(L20)は、H10、H30よりも破断ひずみは小さかった。

SEM観察

MA-HDPEを添加していない系R-PETとH0は、エッチング処理前後での大きな構造変化は見られなかった。C.A.を添加していないB30(Fig.4)のMA-HDPE平均粒径6.86 μ m、C.A.を添加したH30(Fig.5)のMA-HDPE平均粒径2.56 μ mであった。C.A.の添加により界面エネルギーを下げ、MA-HDPEの平均粒径を小さくさせたと考えた。H30のMA-HDPE平均粒径(2.56 μ m)は、H10(Fig.6)の平均粒径(0.56 μ m)よりも大きくなった。H30は、MA-HDPEの凝集により、H30のMA-HDPE平均粒径はH10のMA-HDPE平均粒径より大きくなったと考えた。B10、H10、H30はPETが海、MA-HDPEが島の海島構造を形成していた。

4.まとめ

C.A.の添加により、熔融粘度の改善、ひずみ硬化性の発現、MA-HDPE平均粒径を小さく出来た。MA-HDPEの添加により、破断ひずみの増加、また、MA-HDPEの添加量増加により、ヤング率の低下が起きた。C.A.を添加した系でのMA-HDPEの添加量の増加により、ひずみ硬化性の強弱が現れた。

5.参考文献

- [1] PETボトルリサイクル年次報告書(2004年度版) [2] N. Torres, et al., Eur. Polym. J. 36, 2075 (2000) [3] 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) [4] 和田ら, 成形加工'05, 139 (2005) [5] United States Patent US 6,803,442 B2, Fujimaki et al. [6] United States Patent US 6,506,852 B2, Fujimaki et al.

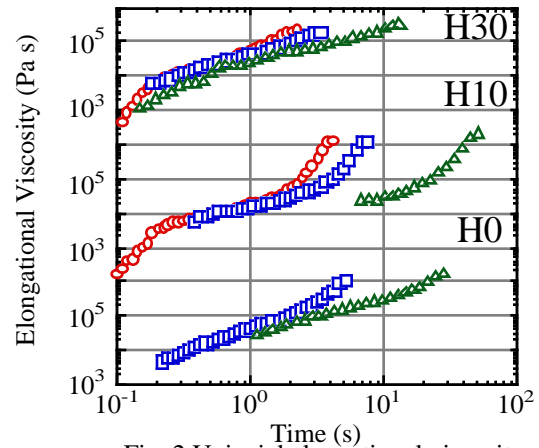


Fig. 2 Uniaxial elongational viscosity of H0~H30 at 270°C

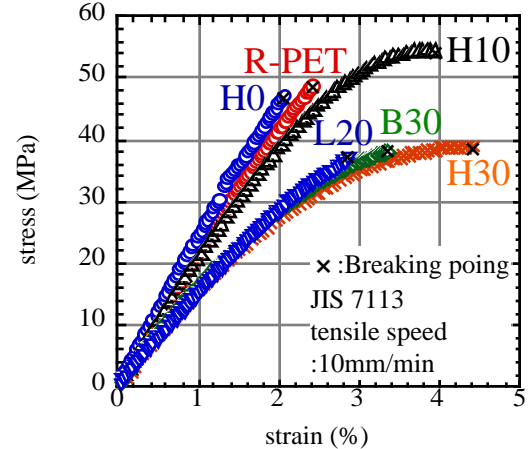


Fig. 3 Uniaxial tensile test of L20 (PET/MA-LDPE=80/20wt% + C.A.), R-PET, B30 and H0~H30 at room temperature

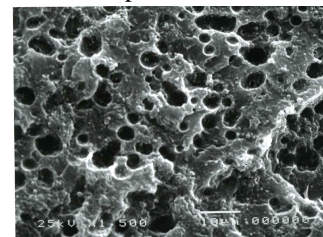


Fig. 4 SEM image of etched B30 by decahydronaphthalene (135、For 60min) 10 μ m

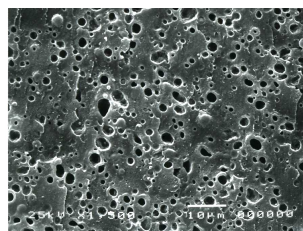


Fig. 5 SEM image of etched H30 by decahydronaphthalene (135、For 60min) 10 μ m

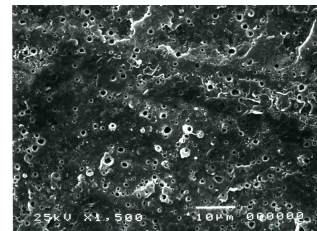


Fig. 6 SEM image of etched H10 by decahydronaphthalene (135、For 60min) 10 μ m