

# 回収PET/マレイン酸変性LDPEのブロー成形性

## Blow molding property of recycled PET/maleic acid modified LDPE

(山形大院・工) (学) 和田 拓也、(学) 角田 正樹、  
(正) 宮田 剣、(正) 藤巻 隆 (エフテックス(有))、  
(山形大・工) (正) 杉本 昌隆、(正) 谷口 貴志、(正) 小山 清人

In this study, we found that novel method to improve the processability of recycled PET incorporated with coupling agent and maleic acid modified LDPE. We report the blow molding, melt viscosity and mechanical strength of recycled PET with coupling agent and maleic acid modified LDPE.

*Keywords: recycled PET, blow molding property, melt uniaxial elongation and mechanical strength*

### 1. 緒言

使用済みPETボトルのリサイクル用途は、主に繊維やシート分野に限定されている<sup>1)</sup>。その原因は、リサイクル時に起こる加水分解により、分子量が低下し、熔融粘度が低下することであると考へた<sup>2)</sup>。

我々は、熔融粘度の改善を試みた。その結果、リサイクルPETボトルの熔融粘度改善、ひずみ硬化性の発現に成功した<sup>3)</sup>。しかし、延伸させなければ衝撃強度が非常に低かった。

そこで、本研究ではLDPEを添加することで、衝撃強度の改善を図った。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のブロー成形性、機械的強度の評価を行うことである。

### 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軸反応押出成形により、試料作製を行った<sup>3)4)</sup>。過去の知見<sup>2)</sup>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、ゲルが出来にくく、ひずみ硬化性が

最も強かったため、今回もC.A.のT/D比=25/75と決定した。サンプルは、Table 1に示した。MFR測定は、JIS 7120 条件20 (280 、2.16kgf) に従って行った。

#### 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 、15MPa、15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 、 $\dot{\epsilon}$ =0.01~0.5 (1/s) で行った。

#### シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験 (JIS 7111) のサンプル (8.0×10.0×4.0mm) は、圧縮成形 (270 、15MPa、15分間加圧) 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。

#### 引っ張り試験

引っ張り試験 (JIS 7113) のサンプル (1号試験片) は、圧縮成形 (270 、15MPa、15分間加圧) により作製した。引っ張り試験機は、AUTOGRAPH ((株)島津製作所)、測定温度は常温、引っ張り速度は10mm/min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、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 、10分間) を用いた。また、別のエッチング処理法として、PETの分子鎖を切断するために、30wt%のNaOH水溶液 (70 、240分間) によりエッチング処理を行った。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~L40の一軸伸長粘度測定の結果をFig.1に示した。R-PET、B20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、L0~L40は熔融粘度の改善、また、大ひずみ下でひずみ硬化性を示した。特に、L20のひずみ硬化性が最も強かった。よって、ダイレクト

Table 1 Samples of recycled PET with different LDPE volume

Sample	PET/LDPE (wt%)	C.A	MFR (g/10min)
R-PET	100/0	non	55
B20	80/20	non	70
L0	100/0	T/D=25/75	1.2
L20	80/20	T/D=25/75	1.1
L40	60/40	T/D=25/75	4.2

Takuya WADA\*, Masaki KAKUDA, Ken MIYATA, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA

Dept. of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992-8510, JAPAN  
TEL:0238-26-3058, FAX:0238-26-3411  
E-mail:twada@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

Takashi FUJIMAKI

FTEX, Inc.  
634-4-442, Noba-tyou,  
Minato minami-ku, Yokohama-shi 223-0065, JAPAN

ブロー成形加工性が良いと推測される。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、長鎖分岐を形成したためと考えられる。しかし、L40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。

### シャルピー衝撃試験

C.A.の添加や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(Table 2)。

### 引っ張り試験

C.A.の添加、LDPEの添加量を増加により、常温での破断ひずみが増加した。特に、L20からL40にかけて、大幅に破断ひずみが増加、弾性率が減少したことが分かった。

### 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。R-PET、L0はエッチング処理前後、構造上での大きな変化は見られなかった。しかし、C.A.の無添加B20 (平均粒径3.0 $\mu$ m) (Fig. 3) はC.A.を添加したL20 (平均粒径0.92 $\mu$ m) (Fig.4) より、LDPEの粒径が大きくなっていた。また、B20、L20はPETが海、LDPEが島の海島構造を形成していることが分かった。L40はマレイン酸変性LDPEの添加量が多いため、D.H.N.では構造観察が行えなかった。そこで、L40は30wt%のNaOH水溶液により、PET分子鎖を切断する方法でエッチング処理を行った (Fig. 5)。この結果より、LDPEが海で、PETが島構造をとっており、L20~L40にかけて相反転を起こしていることが分かった。それにより、引っ張り破断ひずみがL20からL40にかけて大幅に増加したと考えた。

### 4.まとめ

C.A.の添加によりひずみ硬化性の発現、溶融粘度の改善が行えた。よって、ダイレクトブロー成形の可能性が期待される。また、衝撃強度、破断ひずみが増加した。

C.A.を添加した系でのLDPEの添加量の増加により、ひずみ硬化性の強弱、機械的強度が違ってくることが分かった。

C.A.の添加により、LDPEの粒径を小さくし、シャルピー衝撃強度、破断ひずみを増加させた。L20からL40にかけて、相反転を起こしたため、破断ひずみが大幅に増加した。

### 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) 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)
- 3) United States Patent US 6,803,442 B2, Fujimaki et al., “Masterbatch method for processing polyester resin and articles thereof ”
- 4) United States Patent US 6,506,852 B2, Fujimaki et al., “Polyester resin and process for producing molded product thereof ”

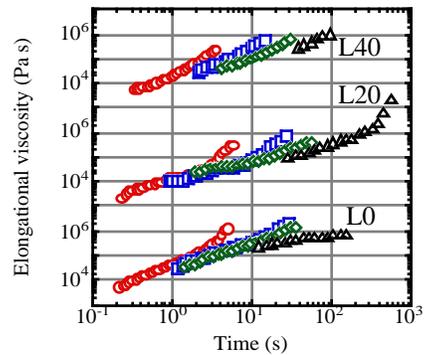


Fig. 1 Uniaxial elongational viscosity of L0~L40 at 270

Table 2 Charpy Impact Strength (C.I.S) of R-PET, B20 and L0~L40 (JIS 7111) at room temperature

Sample	C.I.S.(kJ/m <sup>2</sup> )	PET/LDPE	C.A.
R-PET	8	100/0	non
B20	10	80/20	non
L0	19	100/0	T/D=25/75
L20	25	80/20	T/D=25/75
L40	41	60/40	T/D=25/75

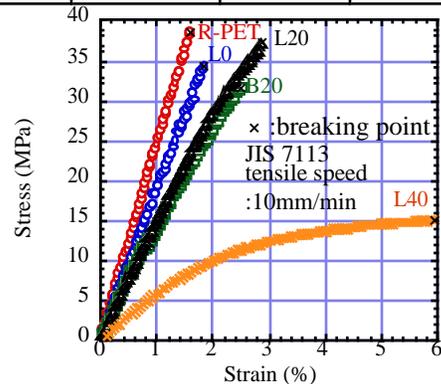


Fig. 2 Uniaxial tensile test of R-PET, B20 and L0~L40 at room temperature

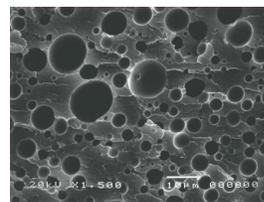


Fig. 3 SEM image of etched B20 by decahydronaphthalene (70 °C, For 10min)

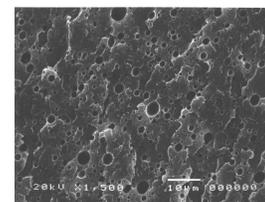


Fig. 4 SEM image of etched L20 by decahydronaphthalene (70 °C, For 10min)

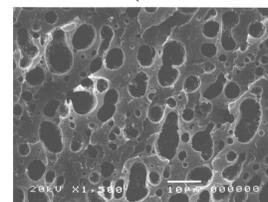


Fig. 5 SEM image of etched L40 by NaOH aqueous solution. (70 °C, For 10min)