

回収PET/マレイン酸変性HDPEの溶融一軸伸長レオロジー特性

Melt uniaxial elongational rheology property of recycled PET/maleic acid modified HDPE

(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 HDPE. We report melt viscosity and mechanical strength of recycled PET with coupling agent and maleic acid modified HDPE.

Keyword: recycled PET, melt uniaxial elongational viscosity 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¹⁾。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、溶融粘度が低下することであると考へた²⁾。

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性の発現に成功した³⁾。しかし、衝撃強度が乏しいため、回収PETにC.A.を添加した系に、更にLDPEを添加することで、衝撃強度の改善を図った³⁾が、機械的強度の大幅な改善は多量のLDPEを添加しないと、行えなかった。そこで、本研究では、LDPEよりも衝撃強度の強いHDPEを添加することで、衝撃強度の更なる改善を図った。そこで、本研究の目的は、マレイン酸変性HDPE、C.A.と触媒を添加した回収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。

2. 実験

回収PET (東京ペットボトルリサイクル (株))、C.A.、マレイン酸変性HDPE (日本ポリエチレン (株)) と触媒を用い、2軸反応押出成形

(TECNHOVEL社、L/D=45、D=15) により、試料作製を行った⁴⁾⁵⁾。過去の知見より²⁾、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、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、 $\dot{\epsilon}=0.1\sim 1.0$ (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、テスト産業 (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、(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PE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) (100、10分間) を用いた。エッチング処理後のサンプルのSEM観察 (JSM-5310、JEOL社) を行った。

Table 1 Samples of recycled PET with different HDPE volume

Sample	PET/HDPE (wt%)	C.A.	MFR (g/10min)
R-PET	100/0	non	130
B30	70/30	non	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

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

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. 1に示した。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、H0~H30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、H10のひずみ硬化性は最も強かった。ひずみ硬化性の増加はC.A.の添加により、長鎖分岐構造が形成したためと考えられる。

シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験の結果をTable 2に示した。C.A.の添加により、常温での衝撃強度が増加した。HDPE添加量の違いにより、常温での衝撃強度に差が生じた。HDPEの添加量が10wt%の時に、最も衝撃強度が強かった。

引っ張り試験

引っ張り試験の結果をFig. 2に示した。HDPEの添加量を増加により、常温での弾性率が減少した。また、破断ひずみが増加する傾向が見られた。

SEM観察

HDPEを溶かすために、D.H.N.により、エッチング処理を行った。R-PET、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。しかし、H10 (平均粒径 $0.73\mu\text{m}$) (Fig. 3) はH30 (平均粒径 $4.35\mu\text{m}$) (Fig. 4) よりもHDPEの粒径が小さかった。H30のように、HDPEを30wt%添加すると、凝集し粒径が大きくなったと考える。よって、H30の衝撃強度がH10の衝撃強度より低下した原因であると推測した。また、H10、H30はPETが海、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、ひずみ硬化性が発現した。

C.A.を添加した系でのHDPEの添加量の増加により、ひずみ硬化性の強弱、機械的強度が大きく異なった。

HDPEの添加量の増加により、HDPEの平均粒径が大きくなった。

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) 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) 和田、塚原ら：成形加工シンポジウム'04、39 (2004)
- 4) United States Patent US 6,803,442 B2, Fujimaki et al., “Masterbatch method for processing polyester resin and articles thereof”
- 5) United States Patent US 6,506,852 B2, Fujimaki et al., “Polyester resin and process for producing molded product thereof”

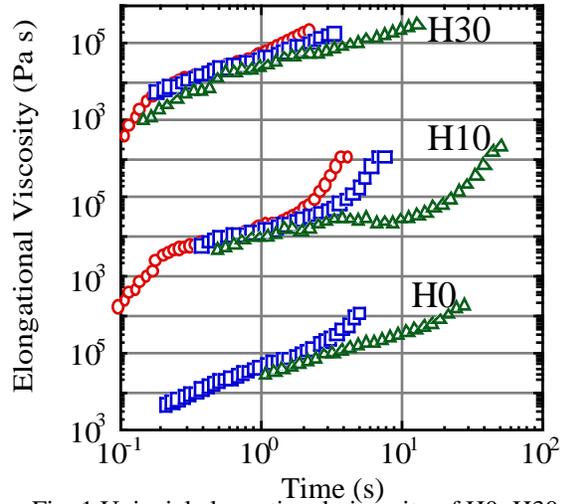


Fig. 1 Uniaxial elongational viscosity of H0~H30 at 270°C

Table 2 Charpy Impact Strength (C.I.S) of R-PET, B30 and H0~H0 (JIS 7111) at room temperature

Sample	C.I.S. (kJ/m ²)	PET/HDPE	C.A.
R-PET	12	100/0	non
B30	17	70/30	non
H0	14	100/0	T/D=25/75
H10	28	90/10	T/D=25/75
H30	24	70/30	T/D=25/75

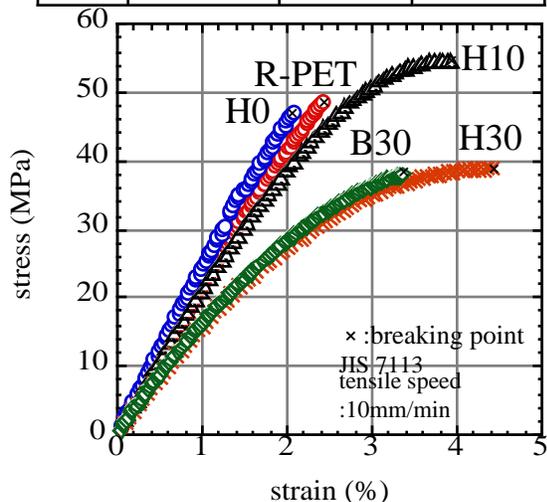


Fig. 2 Uniaxial tensile test of R-PET, B30 and H0~H30 at room temperature

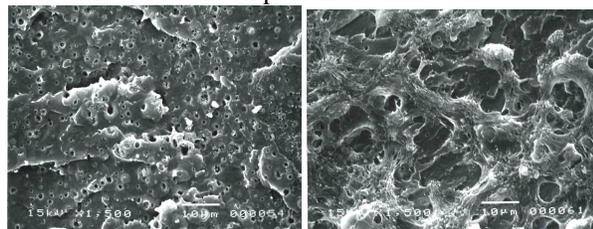


Fig. 3 SEM image of etched H10 by decahydronaphthalene (100x magnification, For 10min)

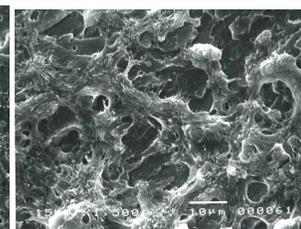


Fig. 4 SEM image of etched H30 by decahydronaphthalene (100x magnification, For 10min)