

回収PETへのPE樹脂添加によるブロー成形性改良

山形大学 和田 拓也

[緒言]

容器包装リサイクル法により回収されたPETボトルの回収率は2003年で約60%である⁽¹⁾。リサイクルされるのはその内の半分で、残りはリサイクルされずに倉庫等に放置されていると言われている。また、リサイクル用途も繊維やシートがほとんどである⁽¹⁾。リサイクル用途が限定される理由は、リサイクル時にPET分子鎖が加水分解を起こし、分子量が減少して、溶融粘度・機械的強度の低下が起こるためである⁽²⁾。我々のグループでは、回収PETに2官能基(D)と3官能基(T)(T/D比=25/75)のエポキシ系カップリング剤を添加することで、成形加工性が改良されることを見いだしている⁽³⁾。しかし、PETは低温での機械的強度が乏しい。そこで、ポリマーブレンドにより、機械的強度を改良を行い、成功した⁽⁴⁾。本研究の目的は、回収PETにマレイン酸変性PE樹脂を添加し、低温での脆性を改良した試料のダイレクトブロー成形性の評価を行うことである。

[実験方法]

試料作製は、回収PET、主鎖中にマレイン酸が共重合されている低密度ポリエチレン(MA-LDPE)(日本ポリエチレン、レクスパール ET182)、エポキシ系カップリング剤〔2官能基:エチレングリコールグリシジルエーテル(共栄社化学製のエポライト40E)、3官能基:トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(共栄社化学製のエポライト100MF)〕、触媒(日本油脂(株)のノンサルSN-1)を池貝社製の同方向二軸押出機PCN70($\phi=70\text{mm}$ 、L/D=30)により、反応押出成形により行った。用いた試料は、Table 1に示した。

走査顕微鏡(SEM)(JSM-5310、JEOL)により、調整試料の構造観察を行った。L40以外はdecahydronaphthalene(135°C、60分)を用いてPEを抽出し、エッチング処理を行った。L40においては、m-creosol(80°C、30分)を用いてPETを抽出し、エッチング処理を行った。

一軸伸長粘度測定は、測定装置TA Instruments社のARESを用い、測定は温度270、溶融時間5分、ひずみ速度0.05~1.0(1/s)で行った。ひずみ硬化度(SH)により、ひずみ硬化性の強度を評価した⁽⁵⁾。SHはひずみ速度0.05(1/s)の線形粘度領域に対する、ひずみ速度1.0(1/s)の非線形粘度領域とした。

ブロー成形性の評価は、一定押出量におけるパリソン長の時間変化を記録した。装置は日本製鋼所のJEB-3ブロー成形機〔型締力3(ton)、スクリューは $\phi=40$ (mm)、L/D=25、ダイ外径48(mm)、コアダイ外径40(mm)〕を用いた。測定条件は、バレル温度200~265°C、金型温度10以下、スクリュースピード50(rpm)、吐出量約250(g/min)で行った。

[結果]

Fig. 1~3にSEM観察の結果を示した。MA-LDPEを添加していないLB0、L0では、液体窒素中での破断面とdecahydronaphthalene 135 60分間エッチング処理後の破断面との違いはみられなかった。Fig. 1は、LB20を、Fig. 2はL20をdecahydronaphthalene 135 60分間エッチング処理した結果である。この結果、PETが海、MA-LDPEが島の海島構造を形成していることが分かった。また、エポキシ系カップリング剤を添加することで、島を形成しているMA-LDPEの粒径を小さく、粒径分布も狭くなることが分かった。エポキシ系カップリング剤は添加により、相溶化剤として

Table 1 Composition of MA-LDPE series samples

sample	PET/MA-LDPE (wt%)	coupling agent	MFR* (g/10min)	remarks
LB0	100/0	no	55	Recycled PET flakes
LB20	80/20	no	70	
LB100	0/100	no	80	Maleic modified LDPE
L0	100/0	addition	1.2	Coupling agent:T/D=75/25
L20	80/20	addition	1.1	Coupling agent:T/D=75/25
L40	60/40	addition	4.2	Coupling agent:T/D=75/25
L100	0/100	addition	1.9	Coupling agent:T/D=75/25

* 280°C, 2.16kgf (JIS7120)

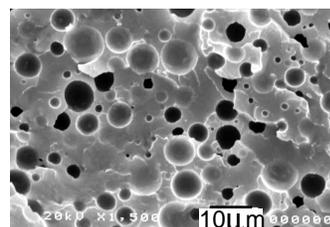


Fig. 1 SEM image of etched LB20 by decahydronaphthalene (135°C, 60min)

Average domain size : 3.1 μm

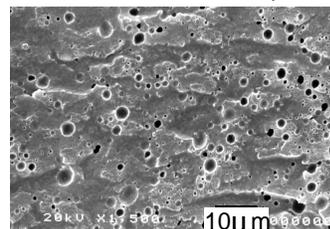


Fig. 2 SEM image of etched L20 by decahydronaphthalene (135°C, 60min)

Average domain size : 0.8 μm

作用したためと考えた。L40は、decahydronaphthalene 135 60分間のエッチング条件では、構造の確認が行えなかった。これは、MA-LDPEが海を形成していたためと考えた。そこで、m-creosol (80°C、30分間) により、PETを抽出した (Fig. 3)。この結果、相反転を起こし、MA-LDPEが海、PETが島の構造を形成していることが分かった。

Fig. 4 に一軸伸長粘度測定の結果を示した。エポキシ系カップリング剤無添加の系 (LB0、LB20、LB100) では、ひずみ硬化性を示さなかった。エポキシ系カップリング剤添加により、熔融粘度の増加・ひずみ硬化性が発現した。Fig. 4 にひずみ硬化度についても記した。L100が最もひずみ硬化性を示した。PET系 (LB100、L100を除く試料) においては、L20が最もひずみ硬化性を示した。ドメインとしてひずみ硬化性成分の強い成分が影響したためではないかと考える。線形粘度はエポキシ系カップリング剤を添加することで、大幅に増加した。

ブロー成形性評価では、パリソン長の時間変化をFig. 5 に示した。L0は、スクリー内にペレットが食い込まず評価できなかった。本評価方法によると、パリソン長が時間に対して直線的に増加することで、パリソンの膜厚が均一に成形出来ていると考えられる。一般的に膜厚が均一なパリソンの成形は線形粘度が高い順に出来るといわれており⁽⁶⁾、今回の結果でも同様な結果が得られた。エポキシ系カップリング剤添加により、比較的、均一な肉厚のパリソンが成形出来たL20、L40においてブロー成形品が出来た。L20はひずみ硬化度が最も高く、ブローアップによる成形品の肉厚分布が大幅に改良できると考えられる。

本発表では行わないが、マレイン酸がポリエチレン主鎖にグラフト的に結合した高密度ポリエチレンについてもMA-LDPE系と同様な結果が得られた⁽⁷⁾。これにより、マレイン酸の結合様式の異なる樹脂においても反応することが分かった。これにより、回収PETのポリマーブレンドによる成形加工性、機械的強度の改良の可能性を拡大できると考えられる。

[結論]

回収PETにエポキシ系カップリング剤、MA-LDPEを添加した系では、均一な肉厚のパリソンが成形できた点、高いひずみ硬化性を示した点より、ブロー成形性が大幅に改良できた。エポキシ系カップリング剤がMA-LDPEの粒径の減少、粒径分布の縮小に繋がった。

[参考文献]

- (1) PETボトルリサイクル年次報告書 (2004年度版)
- (2) 例えば、N. Torres, Robin JJ, Boutevin B, European Polymer Journal, **36**, 2075 (2000)など
- (3) 箕智晴、卒業研究論文、山形大学 (2000)
- (4) 和田拓也、角田正樹、宮田剣、藤巻隆、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人、成形加工 '05、139 (2005)
- (5) 小山清人、石塚修、繊維学会誌、**37**、74~77 (1981)
- (6) 小林正俊、学位論文、山形大学 (1997)
- (7) 和田拓也、角田正樹、宮田剣、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人、第54回高分子討論会予稿集、3Y14 (2005)

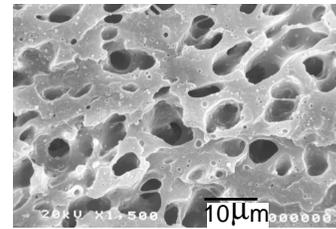


Fig. 3 SEM image of etched L20 by m-creosol (80°C, 30min)

Average domain size : 1.9 μm

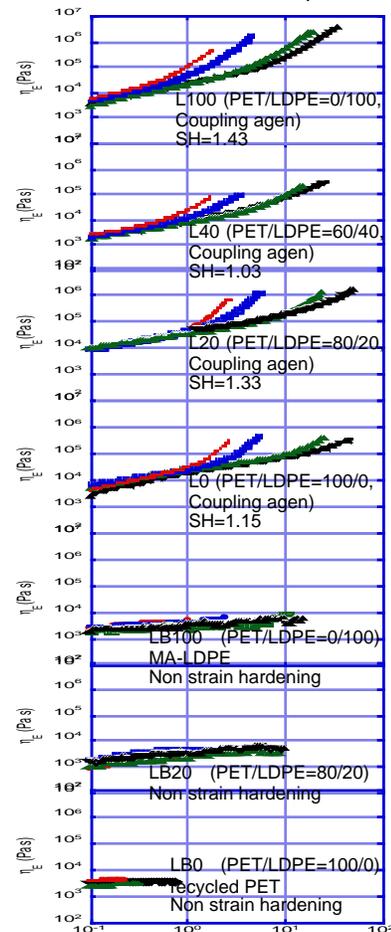


Fig. 4 Uniaxial elongational viscosities of MA-LDPE series

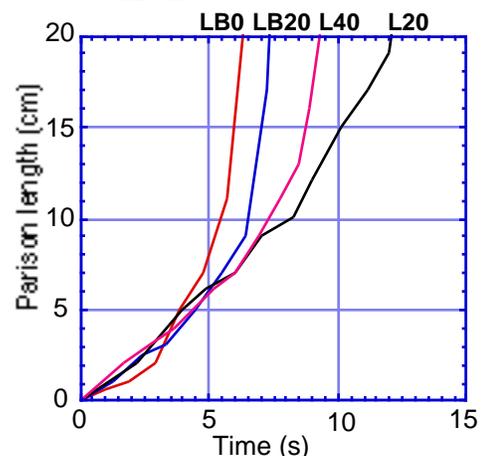


Fig. 5 Variety of Parison length against extruding time for LB0~L40 on MA-LDPE series