

現場生産性向上を図る高機能プラスチック製品の開発（第16報）

ーリサイクルプラスチックの物性向上技術の開発(4)ー 廣瀬威仁*

Development of advanced feature plastics to improve productivity (XVI) - Development of technology for improving properties of recycled plastics (IV) - HIROSE Takehito*

一般家庭から回収された容器包装プラスチックは、主にPPやPEなどから構成され、両者は相分離するため弱く脆いという欠点がある。そこで、PP/PEモデル系を作製し、材料設計指針を検討した。また、ポリマーブレンド法を利用した軟質材料（ゴム）配合による破壊ひずみの向上を目指した。その結果、EPDM、EBRを配合することにより数 μm 程度のゴム粒子を観察し、PP/PEモデル系および回収容器包装プラスチック系にて約2～3倍の破壊ひずみが向上した。

1 はじめに

近年、多くの分野でリサイクルが進められている。プラスチック分野におけるリサイクル手法は、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル、サーマルリサイクルが挙げられる。それぞれ、廃プラスチックを成形材料として新しいプラスチック製品にする方法、化学的に分解してモノマーに戻す方法、熱エネルギーとして利用する方法である。一般家庭で使用済となった容器包装プラスチックを回収し、再度ペレット化した材料（RP）は複数の高分子材料〔例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）など〕で構成される。加えて、RPは高分子材料の分子量や材料グレードが異なるため成形（流動）性が悪く、オレフィン系ではあるが非相溶系高分子のため弱く脆いという欠点が挙げられる。そのため、洗浄剤の選定、加工性を向上させる配合剤、相容化（剤）材の添加が不可欠となる。よって、RPを単一材料としてそのまま使用するのは困難である。単一材料であり汎用的に使用されているPPを例として、耐衝撃性を高めたグレードが存在する。これは、PP中にPE相が分散し、エチレンープロピレンゴム（EPR）相が存在することにより耐衝撃性を改質している。しかし、この技術は合成段階で付与するためにRPのようなペレット化した材料かつ構成材料が複数成分存在する材料には適用できない。そこで複数の高分子をブレンドし、単一成分では現れない特性付与や改質を目的としたポリマーブレンド法が有効である。

これまでの研究において、滑剤の一種であるステアリン酸亜鉛を配合し、キャピラリーレオメーターを用いた熔融粘度の低下と実金型を用いた検証としてスパイラルフローによる流動長の改善を確認した¹⁾²⁾。熔融粘度低下による易加工性も重要な因子になるが、RPの利用用途拡大のためには力学物性（例えば、引張応力、ひず

み、耐衝撃性など）の把握は非常に重要な因子となる。

本研究では、RPの熱挙動と含有フィラーの観察、RPの主な構成材料からモデル配合系を作製し、ゴム（軟質材料）の配合による材料設計指針を検討した。これを基にRPの力学物性（破壊ひずみ）の向上を目的とした。

2 実験

2.1 材料

RPは市場回収品の容器包装リサイクル材（ペレット状）を使用した。PPは日本ポリプロ（株）製MA3、PEは日本ポリエチレン製（株）HJ360を使用した。各ゴムはエチレンー1ーブテン共重合体（EBR）或いはエチレンープロピレンージエン共重合体（EPDM）を使用した。EBRは三井化学（株）製タフマーDF605、DF740、DF940を使用し、EPDMは（株）ENEOSマテリアル製EP57Cを使用した。架橋剤は、シグマアルドリッチ過酸化ジクミル（DCP）を全体に対して1.0重量部（phr）添加した。各系における組成比は、樹脂／ゴム＝80vol％／20vol％にて固定した。また、PP／PEモデル系では樹脂を占める80vol％をPP／PE＝40vol％／40vol％とした。

2.2 試料作製

東洋精機製作所（株）製ラボプラストミル（4C150、ミキサータイプR100H）を使用して作製した。図1に代表的な平均トルクと混練温度を示す。始めに200℃、10rpmに制御された混練機内に樹脂を投入し、トルクが安定した後にゴムを投入し回転数を100rpmに上げた。架橋剤使用系は、ゴム投入後に再度トルクが安定した後にDCPを投入した。得られたブレンド物は、まず熱盤プレス機を用いて加圧なし、200℃、1分間の条件で軟化させ、続いて10MPa、200℃、3分間の条件で加圧成形をした後、樹脂を結晶化させるために200℃から水冷にて40℃まで降温した。そして、得られたシート状成

* 化学部

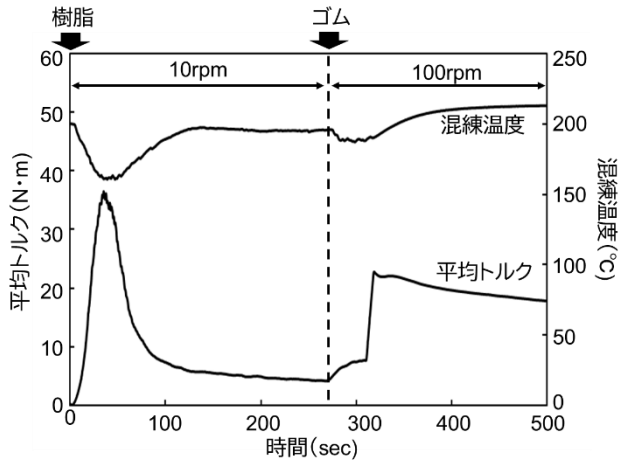


図1 代表的な平均トルクと混練温度

形体（厚さ約 0.3 mm）で各種物性評価を行った。

2.3 評価方法

RP の熱分解挙動および無機物の含有率を調べるために TA Instruments 製 SDT Q600 を使用して、熱重量測定を行った。白金パンに約 5mg の試料片を入れ、測定温度範囲 40℃～600℃、昇温速度 10℃/min、空気雰囲気下の条件とした。RP の灰分の分析はるつぽに少量の RP を入れ、アズワン（株）製ガス置換電気炉 HPM-2G を使用して 600℃、空気雰囲気下、15 分間の条件で有機物（特に PP、PE 等の高分子材料）を除去した。その後、灰分を取り出し白金蒸着処理を経て SEM 観察に供した。

SEM 観察は日本電子（株）製集束イオンビーム走査型電子顕微鏡（FIB-SEM, JIB-4600F, 加速電圧：5kV）を使用した。また、SEM による代表的なブレンド体の破壊断面を観察した。ここで、シート状成形体より短冊状（幅約 5 mm）に切り出した試験片を液体窒素で十分に冷却し破断させることにより、厚さ方向に凍結破面を作製した。つぎに、カーボン系固定剤を塗布した真鍮台座に固定した後、観察面に対して白金蒸着処理を行った。元素分析は、FIB-SEM 付属のエネルギー分散型 X 線吸収スペクトル（EDX）分析を行った。

示差走査熱量分析（DSC）は、TA Instruments 製 DSC 2500 を使用した。シート状の成形体よりサンプリングした約 10mg の試験片をアルミニウムパンに入れ、窒素雰囲気下、測定温度は 40℃から 200℃まで昇温させ、5 分間保持し、200℃から 40℃まで降温し 5 分間保持した。その後、再度 40℃から 200℃まで昇温した。昇（降）温速度は 10℃/min とし、リファレンスは空のアルミニウムパンを用いた。

引張試験はインストロン製 5985 型万能材料試験機を使用して測定を行った。試験片は、シート状成形体から JIS K6251 に従う 3 号ダンベル状試験片を打抜き作製した。試験条件は、室温（23℃）、引張速度 100 mm/min、初期チャック間 60 mm で試験片が破断した時点で

終了とした。得られた荷重-変位データより、引張応力（荷重/初期断面積）とひずみ〔（クロスヘッド移動距離/初期チャック間）×100〕を算出した。

3 結果および考察

3.1 RP の特性

図 2 に PP、PE、RP の熱重量曲線を示す。PP 系は約 320℃付近から緩やかな分解挙動が見られ、PE 系は約 450℃付近から PP に比べて急激な熱分解挙動が見られた。一方 RP 系では、重量減少が開始した温度は PP 系と同様の曲線となったが重量減少が終了する温度は PE 系とほとんど同じとなった。また、RP 系は完全熱分解（つまり重量減少率が 100%）せず、4%が灰分として残った。図 3 に電気炉で燃焼後における無機物の SEM 像を示す。数 μm の板状の粒子と 1 μm 以下の細かい粒子を観察した。続いて、図 4 に図 3 の画像に対する EDX スペクトルを示す。EDX スペクトルより汎用樹脂に使用される一般的な補強材、添加剤に由来する元素（特に Ti、Ca、Mg、Si）を確認した。Ti は酸化チタン

（TiO₂）、Ca は炭酸カルシウム（CaCO₃）、Mg や Si はタルク（Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂）由来と考えられ、板状粒子は Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂、細かい粒子は TiO₂ であると考えら

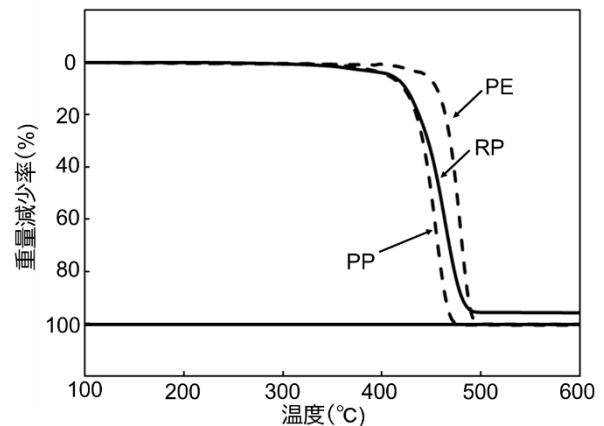


図2 各材料における熱重量減少率曲線

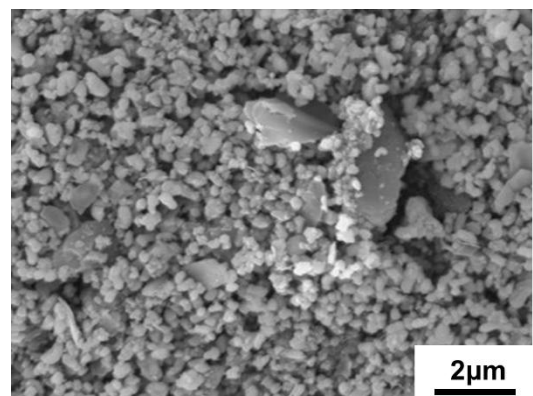


図3 RP に含有される無機物の SEM 像（600℃、15 分間燃焼後）

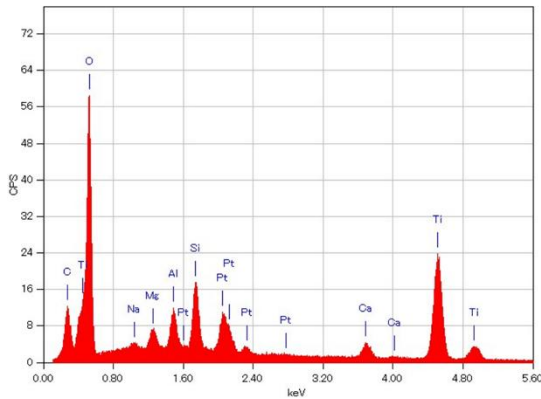


図4 図3におけるSEM像のEDXスペクトル

れる。

図5にRPのDSC曲線を示す。図中の温度は融点或いは結晶化温度である。加熱(1st Heat)と再加熱(2nd Heat)における融点の大きな変化は見られなかった。ここで、低温側(125℃)と高温側(158℃)における融点はそれぞれPEとPPと推定される。降温(Cool)挙動では2つのピークを確認し、それぞれが相分離構造であると推察される。RPは一般家庭から回収されるゴミが対象であるために、包装容器に添加される様々な無機物が存在した。

3.2 PP/PE/ゴムモデル配合系の特性

図6に引張試験の結果を示す。PP系は他の系に比べて高い破壊引張応力となり、PE系では高い破壊ひずみとなり、それぞれの材料特性が顕著であった。一方でPP/PEブレンド系は破壊引張応力がPPとPEの間となったが破壊ひずみがPP以下の値となり著しい物性低下となった。これは、PPとPEが相分離型ブレンド系のためである。JoseらはPPとHDPEのポリマーブレンド系においてPPとPEの比率による相構造と物性に着目し、PPとPEが同一の重量比では共連続相を形成することを報告している³⁾。EPDM配合系は未架橋と架橋ともにEBR(940)に比べて2倍近い破壊ひずみとなった。

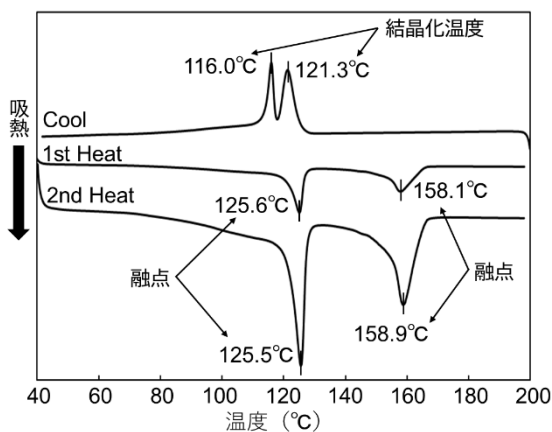


図5 RPのDSC曲線

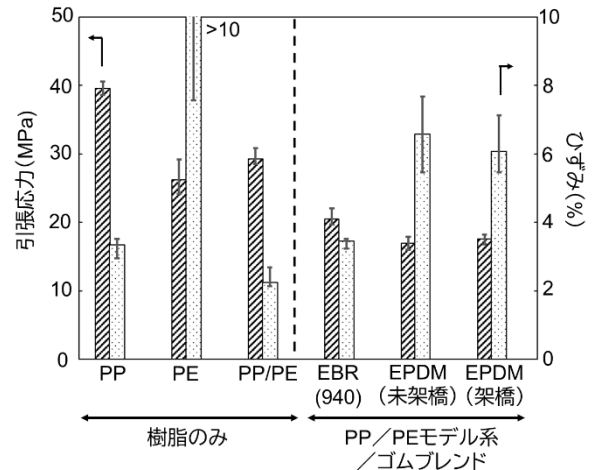


図6 PP/PEブレンド系における引張物性

た。図7にPP/PE/EBR(940)のSEM像を示す。数 μm 程度のゴム粒子を観察し、ゴム粒子の形状は球状であると推定された。また、PPとPEの相分離状態については観察できなかった。

3.3 RP/ゴムブレンド系の特性

図8に引張試験の結果を示す。RP系はモデル系に比べて引張応力とひずみが低い値となった。これは、主に熱履歴(市場回収後の加工および本研究における混練)の影響が要因の一つであると考えられる。各種ゴム配合系は、EBR(605)配合系が最も高い破壊ひずみとなりRP単独と比較して約3倍となった。一方で、モデル配合系で有効であったEPDM系はゴム配合系の中で最も低い破壊引張応力と破壊ひずみとなったが、RP単独系と比較して破壊ひずみは約2倍となった。図9(a)RP単独、(b)にRP/EBR(605)ブレンドのSEM像を示す。RPは市場における包装容器リサイクル材に由来してオレフィン系材料(PP、HDPE、LDPEほか)で構成される。また、PPとPEともに電子密度が近くそれぞれを判断するのは難しい。EBR(605)では、モデル配合系と同様に数 μm のゴム粒子を観察した。

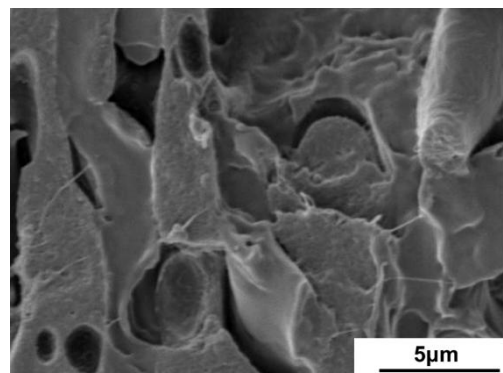


図7 PP/PE/EBR(940)の凍結破面におけるSEM像

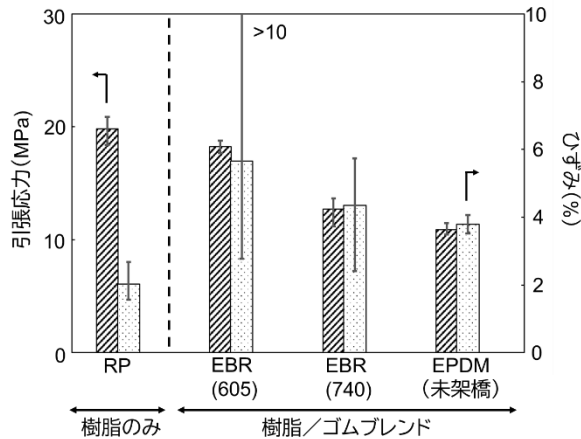
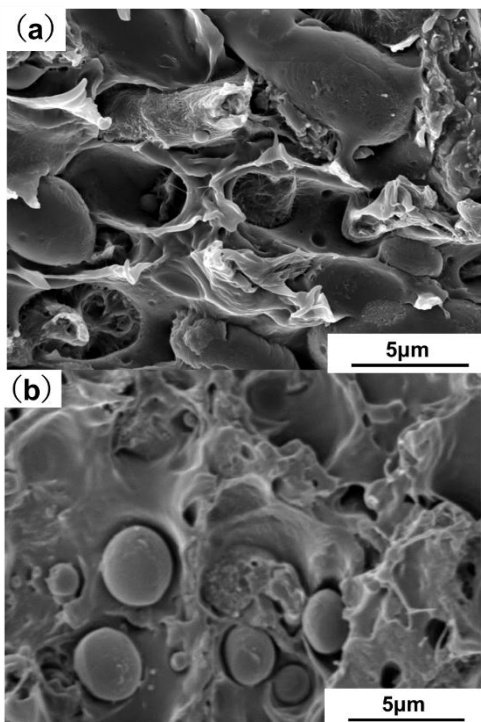


図8 RP系における引張特性

図9 RP系の凍結破面におけるSEM像
(a)RP, (b)RP/EBR (605) ブレンド系

4 まとめ

本研究は、力学物性と相構造に着目した。RPに対する詳細な解析、RPの組成に基づくPP/PE/ゴムブレンド系、RP/ゴムブレンド系について以下の知見を得た。

- 1) RPを構成する高分子材料はPPとPEからなり、それぞれの高分子材料に配合される補強材、添加材由来の無機物を確認した。
- 2) PP/PE/ゴムブレンド系では、PP/PEのモデルブレンド系に比べて未架橋のEPDM配合系が最も高い破壊ひずみを得た。
- 3) RP/ゴムブレンド系では、EBR配合系にて若干の引張応力低下が見られたが、破壊ひずみはRP単体に比べて2倍以上となった。

最後に今後の方針として、ゴム配合に伴う系全体の弾性率低下を抑えるために、無機フィラーの配合やゴム中に有機系金属塩と過酸化物の併用による重合反応に伴う、ナノ粒子形成に基づく系全体の弾性率向上が必要である。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、材料を提供していただきました株式会社タイボー様に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 足立,岐阜県産業技術総合センター研究報告書 No.4, pp39-42,2023
- 2) 足立,岐阜県産業技術総合センター研究報告書 No.5, pp49-52,2024
- 3) S.Jose *et al* , European Polymer Journal 40, pp2105-2115,2004