

2-3

リサイクルPETの高分子化・高粘度化技術検討とその応用

昭和電工建材(株) ○細川輝夫 佐々木勇 DJK研究所 藤巻隆

1. 目的

近年、PET樹脂はその機械的性質、透明性、バリアー性等に優れていることから包装容器材料として広く使われている。しかしながらその回収は成形時の加水分解による分子量低下に伴う諸物性の低下、並びにその再利用の技術上の制約と経済性の悪さから用途拡大に至っていない。我々は反応押出の手法を用いて低分子化した回収PETを高分子量化、高粘度化の改質を行った。発泡成形は炭酸ガス発泡成形での検討を行い、従来のフロンガスやブタンガス発泡剤と比較して地球環境に優しい成形法を適用し容器包装分野での発泡シート、あるいは更なる高発泡成形検討を行い産業、建築資材での断熱材料への可能性を探った。反応押出による高分子量化では回収PETの末端に存在する水酸基とカルボン酸を利用し結合剤共に熔融時反応させると結合剤を介してPETの末端官能基が結合し高分子量化される。一般に結合剤としてはイソシアネート、エポキシ、酸無水物、オキソザリン化合物を用いることが報告されている¹⁻⁶⁾。PETは融点温度が高いため、結合剤は熱安定性の点からエポキシ化合物を採用した。高分子化反応で従来の反応押出では2官能の結合剤を用いることが専らであったが、2官能の反応当量の一部を3官能の結合剤に置換えることによって長鎖分岐の導入を行うと熔融時の分子間の絡み合いが形成される。その結果、熔融時の伸張粘度が高くなり発泡時のセルの安定性に寄与することが期待されるので反応押出による2官能/3官能導入量の定量を¹³C-NMRより検討し、改質されたポリマーを発泡成形性と熔融特性との対比検討から長鎖分岐導入の効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1. 試料: ①回収PETは固有粘度IVが0.6~0.7程度のものを用いた。

②結合剤: 結合剤には2官能のジエチレンジグリシジルエーテル並びに3官能のトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルを予め市販のIV=1.0の直鎖状PETと混練りして10倍のマスターバッチを作成した。

③触媒: 和光純薬社製のステアリン酸カルシウムの特級を用いた。

2.2 反応押出による高分子化、高粘度化

反応押出機には池貝鉄工のPCM (40φ, スクリュー長さL/D=32)を用いて高分子化と高粘度化を行った。押出機の滞留時間は1~1.5分になるようにして樹脂温度280°CでPET、結合剤、触媒をドライブレンド後、反応押出を行った。

JIS7210に規定されるメルトフローインデックス(MFR)を用いてスウェル(Swell)を測定し、分子の絡み合いの指標とした。図-1にスウェルと溶液粘度(IV)の結果を示す。2官能の結合剤を用いて高分子量化した改質PETは市販の直鎖の塊重合したものよりスウェルは大きい傾向を示す。

また3官能の結合剤を用いた場合には分子量増大と分子の絡み合いが大きいことが示唆される。発泡成形にはシート発泡成型機を用いて炭酸ガスを発泡剤として評価を行った。2官能のみでは結合剤量の添加量を増やしても、3倍を越える発泡倍率には達しないことが分かった。また3官能のみではダイスから熔融樹脂を押出した際に、メルトフラクチャーを生じて肌荒して、製品外観の品

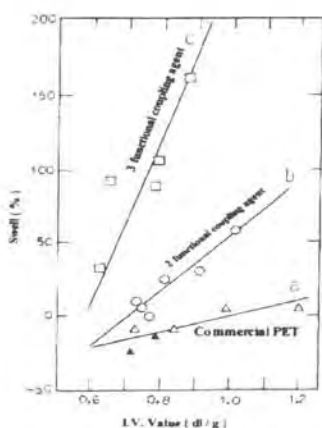


図-1 スウェルとIV値

表-1 伸張粘度測定に供した分岐モデルサンプル

サンプル	エポキシ結合剤の比率		MFR (280°C) g/10min.
	2官能/3官能	添加量 (重量部)	
D-1	100/0	0.7	3.20
D-2	75/25	0.5	5.97
D-3	50/50	0.5	1.67
D-4	25/75	0.4	6.23
D-5	0/100	0.2	8.49

位が著しく悪い。このため結合剤の2官能と3官能を混在させて反応押出を行うと発泡成形性、押出性とも優れた性状を示した。このため得られた反応改質ペレット中の分岐量を確定するため結合剤の2官能/3官能の比率を変えた標準サンプル(表-1)を調製し¹³C-NMRで各官能基の反応量ならびに長鎖分岐の定量を試みた。

表-2 ¹³C-NMRによる2/3官能エポキシ結合剤反応量

サンプル	仕込み値 (重量:PET*/2/3)	¹³ C-NMR結果 (モル比:PET*/2/3)
D-1	100/0.55/0	100/0.55/0
D-2	100/0.41/0.08	100/0.50/0.13
D-3	100/0.28/0.16	100/0.31/0.18
D-4	100/0.14/0.24	100/0.18/0.24
D-5	100/0/0.32	100/0/0.30

回収PETを反応押出で結合剤2官能/3官能長鎖分岐を導入した生成物を¹³C-NMRで定量行くと、反応押出の滞留時間が短くてもほぼ仕込量全量が反応し、かつ長鎖分岐数の定量も出来ることがわかった。

NMRで定量が出来た標準サンプル

について伸張粘度測定を行った。270°Cでの1軸伸張粘度を測定した結果を示す(図-2a,b,c)。なお1軸伸張粘度はレオメトリックス社製のRMEメルト伸張粘度計を用いた。

結果からほぼ同程度の歪み硬化性が認められ、長鎖分岐の存在が示唆された。

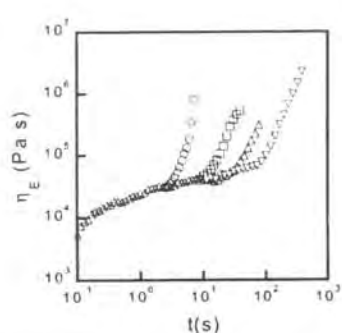


図-2a サンプルD-1の伸張粘度

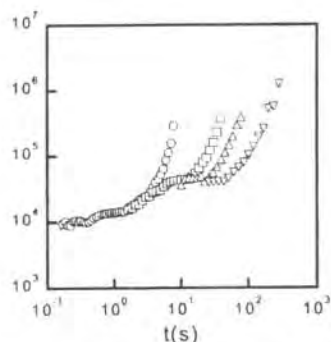


図-2b サンプルD-2の伸張粘度

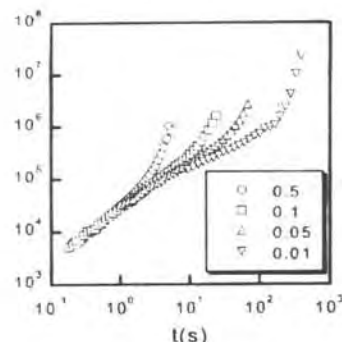


図-2c サンプルD-5の伸張粘度

3. 発泡成形評価

発泡倍率と2官能/3官能関係をみると発泡シートでは2/3官能の比が75/25でメルトフローレシオが6g/10分のもので7倍までの発泡が、また2/3官能の重量比が50/50では成形性が不安定であるもののメルトフローレシオ2g/10分の材料で17~18倍の発泡倍率ものが得られた。

引用文献

- 1) 滝山栄一郎, 藤巻隆; 分解性プラスチック; プラスチックエージ 10月号 128~137(1993)
- 2) 滝山栄一郎, 藤巻隆; 特集'94日本プラスチック工業の展望、生分解性プラスチック、プラスチック 45 (1) 82~89(1994)
- 3) 滝山栄一郎, 藤巻隆; 脂肪族ポリエステルを利用した生分解性プラスチック
「ビオノーレ」、「生分解性高分子」(高分子刊行会)4月15日 111~123 (1994)
- 4) E.Takiyama, T.Fujimaki; "BIONOLE" Biodegradable plastic though chemical synthesis, Y.Doï and K.Fukuda, Ed., Elsevier. Vol.12 Session 3, 150~174 (1994)
- 5) N.Watanabe, T.Fujimaki; Test results of biodegradation and mechanical properties of aliphatic polyester, "BIONOLLE" synthesized by polycondensation reaction, Japan MRS Symposium, Preprints July 11 (Kawasaki)C19 (1994)
- 6) 接着の技術 (日本接着協会)Vol.9 No.2, 5 (1990)