Article

Dependencies of Material Properties on Averaged Molecular Weight of a Recycled High Density Polyethylene

Eiichi TAKATORI*, Toshitaka SHIMURA, Shigeru YAO**, and Yoshio SHINDOH***

*TOSOH Analysis and Research Center

1-8, Kasumi, Yokkaichi, Mie 510-8540, Japan

**Department of Engineering, FUKUOKA University

8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, FUKUOKA, 814-0180, JAPAN,

***Shineikasei, 17-12 Umeda 5-Chome, Adachi-ku, Tokyo, 123-0851, Japan

We studied the dependencies of material properties on several types of average molecular weight for a recycled high density polyethylene that was obtained from PET-bottle caps. We discussed the correlations of the average molecular weights with the density, melt index, high load melt index, yield stress, and elongation at break. We concluded that these material properties of the recycled HDPE are similar to those of the virgin HDPE with the identical average molecular weight.

Key Words: Molecular weight / Recycle high density polyethylene / Material properties / GPC

リサイクル高密度ポリエチレンの材料特性の平均分子量依存性

高取 永一*, 志村 尚俊*, 八尾 滋**, 進藤 善夫***

(原稿受理: 2013 年 6 月 14 日)

1. はじめに

プラスチックのリサイクルは、社会的な課題として取り組まれてきている。J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior によるとプラスチックのリサイクルは 1970 年代に始まっており、既に ASTM や ISO にリサイクルの規格、例えば ASTM D5033, ISO15270 が制定されている。¹⁾ わが国においてもプラスチックのリサイクルは 1980 年ごろには既に社会的な課題として提起されていた。²⁻⁵⁾

リサイクルしたプラスチックを再度、材料として使用すること、すなわちマテリアルリサイクルの推進は 1980 年ごろで既に最優先すべきリサイクル方法として想定されていたと思われる。²⁾ 今日、特定家庭用機器再商品化法施行令（平成 20 年 12 月 5 日政令第 367 号）第 3 条の規定にあるように、家電リサイクル法ではマテリアルリサイクルのみをリサイクルとして認めている。⁶⁾ また、世界各地でも回収プラスチックのマテリアルリサイクルに関する検討が行われている。⁷⁾

マテリアルリサイクルされたプラスチックの使用拡大のためには、一旦製品として成形され、使用された材料から再びプラスチック材料を得た場合、その物性や構造にどの

ような変化があるのかを知っておく必要がある。実用的にリサイクルプラスチックを材料として使用できるようにする研究は良く行われているが、八尾らが指摘したようにリサイクルプラスチックの物性のバージンプラスチックとの詳細な比較に関する研究例は限られている。⁸⁾

高取らは市販の高密度ポリエチレン (HDPE) の分子量と分子量分布の範囲をほぼ網羅した試料を用いて、平均分子量と材料物性の関係を報告している。⁹⁾ この報告を比較対照にして、本研究では最近回収運動が盛んにおこなわれている、ペットボトルのキャップ用の HDPE について、分子量・分子量分布や平均分子量と物性との関係についてリサイクル HDPE とバージン HDPE の比較結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

リサイクル HDPE の試料には進栄化成製の HDPE 製ペットボトルキャップのリサイクル材料から得たペレットを用いた。対応するバージン材料としては、ペットボトルキャップ成形用の東ソー製のニポロンハード 4200 を用いた。用いた試料の MI と密度を Table I に示した。

2.2 測定

分子量測定には、東ソー製高温 GPC (HLC-8121GPC/HT) を使用した。カラム GMH-HR-H(20)HT を 3 本と、溶離液

* 株式会社 東ソー分析センター

〒510-8540 三重県四日市市霞 1-8

Tel: 059-352-5367, E-mail: takatori@tosoh-arc.co.jp

** 福岡大学工学部化学システム工学科

*** 進栄化成株式会社

1,2,4-トリクロロベンゼン（熱安定剤として、2,6-di-t-butyl-4-methylphenol, BHT を 0.5 % 添加）を用いた。測定温度は 140 °C, 試料濃度は 2 mg/mL, 注入量は 300 μ L とした。測定の結果得られた GPC 曲線を Fig. 1. に示した。1,000 カーボン当りの末端メチル数短鎖分岐度は、パーキンエルマー製赤外分光装置 1760X を用いて得たメチレン基とメチル基の比率から計算した。酸化劣化度は、透過型 FT-IR 法により、波数 1337 cm^{-1} でのカルボニル基による吸光度と波数 1460 cm^{-1} でのメチレン基による吸光度の比として求めた。^{10,11)}

材料特性の測定に関しては高取らの方法⁹⁾に準拠した。すなわち、まず圧縮成形により平板を成形し試験片を打ち抜き、試料片とした。圧縮成形は JIS K 6922 に準拠した。成形温度は 190 °C, 成形機からの取り出し温度は 60 °C とした。その他の条件は Table II に示した。

測定は以下の項目について行った。すなわち、JIS K 7210 に準拠した MI (Melt Index, 荷重 2.16 kg 190 °C), HLMI (High

Load Melt Index, 荷重 21.6 kg 190 °C), JIS K 7112 に準拠した密度勾配管による密度測定、スペクトリス (株) 製 X'pert ProMPD を用いた小角 X 線散乱測定、JIS K 6762 に準拠した引張試験（ただし、平板より打ち抜いたダンベル試験片を使用）を行なった。MI の測定にはペレットを使用し、その他の特性の測定には 2 mm の平板を使用した。

小角 X 線散乱からは長周期 D を求め、結晶層と非晶層が交互に重なり合った二層モデルを仮定して次式より結晶厚み L_c 、非晶厚み L_a を求めた。

$$L_c = \chi_c \times D \quad (1)$$

$$L_a = (1 - \chi_c) \times D \quad (2)$$

χ_c は結晶化度で密度 ρ から次式により計算した。

$$\chi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \cdot \frac{\rho_c}{\rho} \quad (3)$$

ここで ρ_c は結晶密度、 ρ_a は非晶密度である。各々 $\rho_c = 1,000 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_a = 855 \text{ kg m}^{-3}$ とした。

バージン材料の平均分子量との関係について高取らの測定結果⁹⁾と比較した。

3. 結果と考察

3.1 分子量分布について

通常の場合 GPC から得られる分子量 M の分布は濃度分布、すなわち重量分布である。この際の調和平均が数平均分子量 M_n 、相加平均が重量平均分子量 M_w となる。また、相乗平均は $\ln M$ の算術平均 $\ln \bar{M} = \ln M_n$ から計算される平均、対数分布平均 M_{av} となる。分子量 M が対数正規分布に従うと、 $\ln M$ の分布から得られる標準偏差を σ とし、

$$(M_w \cdot M_n)^{0.5} = M_{av} \quad (4)$$

$$\log(Q_w) = \log\left(\frac{M_w}{M_n}\right) = 0.434\sigma^2 \quad (5)$$

となる。¹²⁾ M_n , M_w , M_{av} と $Q_w = M_w/M_n$ の値は Table III に示した。Fig. 2. と Fig. 3. に高取らの結果⁹⁾と合わせて式 (4) および式 (5) の関係をプロットした。図中△印は高取らの結果⁹⁾を示し、●印がリサイクル HDPE, ○印がバージン HDPE を示す。実線は式 (4) および式 (5) が成り立つ場合の関係を示している。リサイクル HDPE もバージン HDPE も、高取らの結果⁹⁾と一致した。Fig. 1. に示したように、リサイクル HDPE の分子量分布はバージン HDPE に比べ、広がっているが、通常の工業用に製造された HDPE と同様に対数正規分布として取り扱って良いと言えよう。

Table I. MI and density of HDPE samples.

	MI 10 g min ⁻¹	Density Kg m ⁻³
Recycled HDPE	2.42	966
Virgin HDPE (Nipolon® Hard 4200)	2.37	960

Fig. 1. GPC curves for the recycled and the virgin HDPE. The thick line represents the recycled, and the thin line the virgin.

Table II. Condition of compression molding.

Conditon	Plate Size	
	160mm×160mm×2mm	
	Gauge Pressure	Time
	[M Pa]	[min]
Preheating	0	12
First Compression	1	3
Sencond Compression	10	5
Cooling	10	10

Heating temperature is 190 degree of Cellucius.
Cooling temperature is 60 degree of Cellucius.

Table III. Averaged molecular weight of HDPE Samples.

	M_n	M_w	M_{av}	M_w/M_n
Recycled HDPE	9,800	90,100	29,100	9.19
Virgin HDPE (Nipolon® Hard 4200)	22,000	96,600	46,400	4.38

3.2 平均分子量と材料特性値との関係

平均分子量と材料特性値との関係を示す。ここでは、比較する平均分子量として、 M_n 、 M_w 、 M_{av} のうち、高取らの報告⁹⁾で各々の特性値と最も相関係数が高くなった平均分子量を選んで比較した結果を示す。

3.2.1 末端メチル数

Fig. 4. に 1,000 カarbon 当りのメチル基の数で示した末端メチル数を $\log(M_n)$ に対してプロットした結果を示した。記号は Fig. 2. と同じである。なお、ここでの実線は、両末端がメチル基である場合の 1,000 カarbon 当りのメチル基の数である。リサイクル HDPE の末端メチル数は、HDPE から想定されるよりもやや高い値を示している。低分子量成分の量が通常の HDPE よりも多いか、低密度ポリエチレン (LDPE) あるいは LLDPE) の混入が考えられる。

なお、透過型 FT-IR 法によるカルボニル基による吸光度とメチレン基による吸光度の比として求めた酸化劣化度は、両者とも 0.01 で酸化劣化度に違いがなかった。酸化劣化の影響は無いと考えられる。

Fig. 2. Relation between $(M_w \cdot M_n)^{0.5}$ and M_{av} . M_w is the arithmetic mean (weight averaged mean) of Molecular Weight Distribution (MWD), M_n is the harmonic mean (number averaged mean) of MWD, and M_{av} is the logarithmic mean (geometric mean) of MWD. Open triangle symbols represent HDPEs' data of ref 9. The closed circle represents the recycled HDPE and the open circle the virgin HDPE.

Fig. 3. Relation between σ and Q_w . σ is the standard deviation of logarithmic molecular weight distribution. Q_w is M_w/M_n . Symbols are same in Fig. 2.

3.2.2 MI 及び HLMI

Fig. 5. には MI を、Fig. 6. には HLMI を $\log(M_w)$ に対してプロットした結果を示した。記号は Fig. 2. と同じである。リサイクル HDPE とバージン HDPE の両者とも高取らの結果⁹⁾に一致した。リサイクル HDPE とバージン HDPE の違いは、 M_w の違いで説明できる程度である結果を得た。

Fig. 4. Dependence of the Terminal Methyl of HDPE on the number averaged mean M_n . Symbols are same in Fig. 2.

Fig. 5. Dependence of the Melt Index, MI, on the weight averaged molecular weight, M_w . Symbols are same in Fig. 2.

Fig. 6. Dependence of the High Load Melt Index, HLMI on the weight averaged molecular weight, M_w . Symbols are same in Fig. 2.

3.2.3 密度及び結晶厚み L_c , 非晶厚み L_a

Fig. 7. に密度 ρ を $\log(M_{av})$ に対してプロットした結果を示した. 記号は Fig. 2. と同じである. 結晶厚み L_c , 非晶厚み L_a をプロットした結果を Fig. 8. と Fig. 9. に示した. リサイクル HDPE とバージン HDPE の両者とも高取らの結果⁹⁾に一致した. リサイクル HDPE とバージン HDPE の違いは, M_{av} の違いで説明できる程度である結果を得た.

3.2.4 引張試験

Fig. 10. に引張試験の降伏応力を $\log(M_{av})$ に対してプロットした結果を示した. リサイクル HDPE とバージン HDPE の違いは, M_{av} の違いで説明できる程度である結果を得た. このことは, 密度及び結晶厚み L_c , 非晶厚み L_a の相違が M_{av} の違いで説明できる程度であることと整合している.

また, Fig. 11. には破断ひずみを $\log(M_w)$ に対してプロットした. リサイクル HDPE とバージン HDPE の違いは, M_w の違いで説明できる程度である結果を得た.

Fig. 9. Dependence of the crystal phase length, L_c , on the logarithmic mean, M_{av} . Symbols are same in Fig. 2.

Fig. 7. Dependence of the density on the logarithmic mean, M_{av} . Symbols are same in Fig. 2.

Fig. 10. Dependence of the Yield Stress on the logarithmic mean, M_{av} . Symbols are same in Fig. 2.

Fig. 8. Dependence of the amorphous phase length, L_a , on the logarithmic mean, M_{av} . Symbols are same in Fig. 2.

Fig. 11. Dependence of the Elongation at Break of tensile test on the weight averaged molecular weight, M_w . Symbols are same in Fig. 2.

4. 結 語

リサイクル HDPE について、分子量分布が広く、1,000 カーボン当りのメチル基の数が HDPE から予想されるよりやや多いが、平均分子量に対する物性の依存性は高取らの報告したバージン HDPE に関する結果⁹⁾と同じであった。リサイクル HDPE とバージン HDPE との基礎的な物性値の差は平均分子量の差を考慮すれば説明できる程度であると結論できる。

謝 辞

小角 X 線散乱は、(株)東ソー分析センター南陽事業部の神岡邦和氏に測定をお願いした。データの提供に感謝する。

REFERENCES

- 1) Hopewell J, Dvorak R, Kosior E, *PhilTransR. SocB*, **364**, 2115 (2009).
- 2) Satoh T, *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **54**, 329 (1981).
- 3) Ohiso, Y, *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **54**, 339 (1981).
- 4) Ohnuma, T, *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **54**, 385, (1981).
- 5) Saheki, K, *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **54**, 395 (1981).
- 6) “*Studies on Material Recycles and Waste Management*”, Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan (2006).
- 7) Ukpog EC, Peter CM, *Continental J Water, Air and Soil Pollutant*, **2**, 31 (2011).
- 8) Yao S, Tominaga A, Fujikawa, Y, Sekiguchi H, Takatori E, *Nihon Reoroji Gakkaisi*, **41**, 173 (2013).
- 9) Takatori E, Shimura T, Yamamoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **36**, 175 (2008).
- 10) Usami T, Takayama S, *Polymer J*, **16**, 731 (1984).
- 11) Blitz JP, McHaddin DC, *J Applied Polym Sci*, **51**, 13 (1994).
- 12) Peebles LH Jr, “*Molecular Weight Distributions in Polymers*”, (1971) Interscience, New York , p23-p27.