Note

UV Degradation Properties of a Virgin/Recycled Polymer Blend

Shigeru YAO[†], Aya TOMINAGA, Hiroshi SEKIGUCHI, and Eiichi TAKATORI*

Department of Chemical Engineering, Fukuoka University

*TOSOH A&R Center Co. Ltd.,

We previously reported that the inner structures of thick (>3 mm) injection-molded test pieces of virgin polypropylene and recycled pre-consumer polypropylene were very different, even though their molecular and mechanical properties were almost the same. This difference was thought to be caused by the molding history of pre-consumer polypropylene. Due to this difference in their internal structures, thin films (<100 μm) of recycled pre-consumer polypropylene were very brittle. By examining the degradation properties of these thin films in response to UV irradiation, we found that the toughness of these samples decreased exponentially in a UV irradiation time-dependent manner. This dependence was almost the same in virgin and recycled samples, and we could superimpose of the results. We also found that the UV irradiation time-dependence was associated with the number of molecules that connected domains within the samples. In this study, we investigated the mechanical and UV irradiation time-dependent properties of thick samples composed of a blend of virgin and recycled pre-consumer materials. We found that the mechanical properties of these non-irradiated samples were almost the same. However, the mechanical properties of irradiated samples were significantly different. We also found that this difference linearly depends on the blend ratio. These results suggest that specimens containing recycled polymers can exhibit very poor durability even though there are no differences in their non-irradiated mechanical properties.

Key Words: Recycle plastic / Tensile fracture energy / Shear induced crystallization / Tie molecule / Inner structure

リサイクルポリマーブレンド系の UV 劣化特性について

八尾 滋[†], 富永 亜矢, 関口 博史, 高取 永一*

(原稿受理: 2013 年 3 月 8 日)

1. 緒 言

再生プラスチックを単独で使用した場合、力学特性が著しく劣ることはよく知られており、そのために利用用途が拡大しないことが課題となっている。¹⁾ この欠点を補うため、バージンポリマーと再生プラスチックを混ぜて製品化を行うことがよくなされている。このような取り組みによりマテリアルリサイクルを推進するために、グリーン購入法においては、例えば文具類では再生プラスチックを重量で 40 % 以上使用されていることが基準となっており²⁾、また (財) 日本環境協会が定めるエコマークでは、原料として使用した再生プラスチックの合計重量が、製品全体の重量割合で 70 % 以上であることを、マークをつけるための条件としている。³⁾

前報において我々は、射出成型時の副生物から得られたブレコンシューマーリサイクルポリプロピレン (Pre-Consumer Recycling Polypropylene: Pre-RPP) は、そのバージン品 (Virgin

Polypropylene: VPP) と分子量や分子量分布あるいは FT-IR によるカルボニル基とイソプロピル基の吸収比率に差がなく、劣化しているとは言えないことを見出した。またこれら試料から成形された試験片の力学的特性は、厚さが 3 mm 程度より厚い場合には、ほとんど差がないことも見出している。しかしながら液体チッソ中で破断した断面構造は、この両者では全く異なっており、プレス成形した厚さ 100 μm 程度の薄膜フィルムの力学的特性は、Pre-RPP からの成形品が著しく劣ることも見出した。⁴⁾ またこの原因は、Pre-RPP が成形時に生成したせん断誘起結晶化^{5,6)} による特異な微細構造のためと考えられることを指摘した。また力学特性の紫外線 (UV) 照射時間依存性が、VPP と Pre-RPP で重ね合わせが出来ることから、この力学特性の違いが系内のドメインを結合している分子数により整理できることを見出した。しかしながら、より実用的な VPP と Pre-RPP のブレンドによる影響や、厚さ 3 mm の試験片に対する紫外線劣化の影響などは未検討であった。

今回我々は上記 Pre-RPP と VPP を所定のブレンド比で混練し、3 mm の試験片の作成を行い、SEM による断面観察と、引張特性評価およびその UV 照射依存性について検討したので報告する。

[†] To whom all correspondence should be addressed.
E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp

福岡大学工学部 福岡市城南区七隈 8-19-1

* 株式会社東ソー分析センター 三重県四日市市霞 1-8

2. 試 料

試料は前報で用いたものと同じ透明グレードのポリプロピレン (Virgin Polypropylene:VPP) と、その射出成型品の副生物からペレタイズしたプレコンシューマリーサイクルポリプロピレン (Pre-Consumer Recycling Polypropylene:Pre-RPP) を用いた。これらを各々 10:0, 6:4, 3:7 および 0:10 の重量ブレンド比率で調製し、3 mm 厚みの試験片 (JIS K7162-1B) を射出成形し、引張試験に供した。またこれらを液体チッソ中で破断し、その断面観察を行った。別途、VPP と Pre-RPP に関しては 100 μ m 厚みの試験片 (JIS K7113 2(1/3)) を 210 $^{\circ}$ C-2 分のプレス条件で作成し、引張試験に供した。

3. 結果と考察

Figure 1 は VPP と Pre-RPP の 100 μ m 厚さのフィルムの引張試験チャートを示す。試験結果のばらつきを考慮し、一つの試料につき引張試験は 5 回行った。また Table I には Figure 1 で示した 5 回の引張試験結果から導き出した様々な引張特性値を示す。ここで記載しているタフネス (Toughness) は、Figure 1 で示している力 - 変位曲線で囲まれた面積から算出したエネルギー値を断面積で規格化した値で評価を行っている。これらから明らかなように、Pre-RPP では測定値が大きくばらつくのに対し、VPP は安定した物性値が得られている。また Pre-RPP はヤング率が若干高くなっているが、引張伸びおよびタフネスともに VPP と比較して著しく小さくなっており、引張特性が劣ることが判る。

Fig. 1. Tensile test charts of VPP and Pre-RPP 100 μ m thick film. (a):VPP, (b):Pre-RPP.

Table I. Tensile mechanical properties of 100 μ m VPP and Pre-RPP film.

Sample	Young's modulus (MPa)	Yield point (MPa)	Tensile fracture elongation (mm)	Toughness (MJ/m ²)
VPP	300	24	115.0 (min:110.4~max:120.2)	2.51 (min:2.28~max:2.72)
Pre-RPP	440	25	11.1 (min:3.0~max:40.1)	0.20 (min:0.05~max:0.73)

一方 Figure 2 は厚さ 3 mm の試験片での引張試験結果である。この図では装置出力の関係から、縦軸が断面積で規格化された応力、横軸が伸びとなっている。この場合引張試験は 3 回実施し、その平均値から評価を行った (なお、図では複数の試験結果の比較を容易にするために、試験ごとに 0 点の位置をずらして表示している)。前報で既に厚さ 3 mm 程度になると VPP100 % と Pre-RPP100 % の引張特性に差がないことを示していたが、今回行った重量ブレンド比率 6:4 および 3:7 の試料もほぼ同じ引張特性を示しており、ある程度の厚みがある試料の引張特性は、バージン品およびリサイクル品の含有量にほとんど依存しなくなることが判る。

Fig. 2. Stress-Strain charts of various blended ratio samples without UV irradiation. The blended ratios are listed upper right side of each charts.

Figure 3 はこれらブレンドした試験片を液体窒素中で破断した断面の SEM 画像である。前報で VPP 100 % および Pre-RPP 100 % の破断面が大きく異なることを報告していたが、Pre-RPP が混入することにより、6:4 および 3:7 の重量ブレンド比率で作成した試料の内部構造も大きく荒れるようになり、Pre-RPP と類似の構造となっていることが判る。即ち、力学特性を見る限りにおいては、ある程度厚みのある試料に対しては Pre-RPP の混入はほとんど問題を引き起こさな

Fig. 3. Cross section SEM images of various blended samples. The blended ratio are listed on the upper right side of each images.

いと考えられるが、内部構造は Pre-RPP の混入により大きく変化することが判る。従って、薄膜の力学特性は、Pre-RPP の混入により、低下するようになることが容易に想像できる。

Figure 4 は Figure 3 の試験に供した厚さ 3 mm の試験片に 12 時間紫外線照射を行った後の試験片の引張試験の結果である。VPP は照射後の引張特性が照射前とほとんど変化していないのに対し、Pre-RPP が含まれた試料は引張特性が悪化しており、また含量が多い試料ほど、早い段階で破断していることが判る。

Figure 5 は照射前と 12 時間照射した試料のタフネスの Pre-RPP 含量依存性を示したものである。この場合も Figure 4 と同等に 3 回の試験を実施し、その平均から物性の評価を行っている（なお、この図でも複数の試験結果の比較を容易にす

Fig. 4. Stress-Strain charts of various blended ratio samples of 12 hours UV irradiation. The blended ratios are listed upper right side of each charts.

Fig. 5. Blend ratio and UV irradiation time dependence of toughness of various blended ratio samples.

るために、試験ごとに0点の位置をずらして表示している)。照射前の試料はPre-RPP含量依存性がなくほとんど等しい値であるのに対し、12時間照射後の試料のタフネスはPre-RPPの含量にほぼ線形に依存して低下していることが判る。前報でUV照射後のタフネスが試料内部のドメイン間に存在しているタイモレキユール数に指数的に依存することを示したが、本結果はそのタイモレキユールの数がブレンド比に一次に依存していることを示しており、今回の研究結果でも非常に単純な関係が成り立っていることが判る。一方で照射前の試料においては、内部構造に依存しないスキン層に力学的な特性が支配されているために、ブレンド比によらずほぼ同等の結果が出たものと考えられる。

4. まとめ

前報では試験片の厚みが3 mm程度以上であれば、VPPとPre-RPPはほぼ同等の力学特性を示すことを明らかにした。一方でこれら試料の内部構造は大きく異なっており、100 μm 程度の薄膜にした場合にはその影響により、Pre-RPPからの試料の力学特性は大きく劣ることも明らかにした。

本研究結果でも、厚みがある程度以上ある試料に関してはブレンド比率によらずほぼ同じ特性が得られたが、これは

内部構造に依存しないスキン層の存在のためであり、UV照射によりスキン層が破壊されると、内部のドメインを結び付けているタイモレキユールの数が一意的に反映され、Pre-RPPから得られた試料の引張特性が著しく低下することを見出した。またVPPとPre-RPPのブレンド品の力学特性はブレンド比率と単純な一次の比例関係にあることを見出した。これは前報で見出した引張特性がタイモレキユール数に指数的に依存する関係が、VPPとPre-RPPを各種ブレンド比率で作成した試料でも成立していることを表している。

これらの結果から、バージン品とリサイクル品のブレンド試料は、初期特性はほぼ同等のものが得られるが、耐久性には課題があり、このことを留意した取り扱いが必要であるということが示唆される。一方で、ブレンドに供する再生プラスチックのタイモレキユール数を改善することにより、耐久性も改善される可能性を示唆している。

REFERENCES

- 1) Nishiyama Y, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 388 (2008).
- 2) Law Concerning the Promotion of Procurement of Eco-Friendly Goods and Services by the State and Other Entities (Law on Promoting Green Purchasing), Home page of Ministry of the Environment (<http://www.env.go.jp/en/laws/policy/green/index.html>).
- 3) Home page of Eco Mark Office (<http://www.ecomark.jp/english/index.html>).
- 4) Yao S, Tominaga A, Fujikawa Y, Sekiguchi H, Takatori E, *Nihon Reoraji Gakkaishi*, **41**, 173 (2013).
- 5) Binsbergen FL, de Lange BGM, *Polymer*, **9**, 23, (1968).
- 6) Ogino Y, Fukushima H, Takahashi N, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, *Macromolecules*, **39**, 7617 (2006).
- 7) Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y, Nishida K, Kanaya T, *Polymer*, **50**, 2095 (2009).
- 8) Housmans JW, Steenbakkens RJA, Roozmond PC, Peters GWM, Meijer HEH, *Macromolecules*, **42**, 5728 (2009).
- 9) White EEB, Winter HH, Rothstein JP, *Rheol Acta*, **51**, 303 (2012).