ポリエチレン溶着による混練押出材料成形とその諸物性

山崎 博人^{*1}・加納 恵^{*1}・深川 勝之^{*1}・友永 文昭^{*2}・山田 和男^{*2}

Properties of Kneading Extrusion Materials Molding by Molten Polyethylene Matrix

Yamasaki, Hirohito^{*1}/Kano, Megumi^{*1}/Fukagawa, Masayuki^{*1}/
Tomonaga, Fumiaki^{*2}/Yamada, Kazuo^{*2}

This study examines a new material recycling technology by the kneaded co-extrusion of sintered waste resin pellets added to a molten polyethylene (PE) stream in an intermixing co-rotating twin screw extruder. Polystyrene (PS), nylon-6 (PA) and ABS were used as the waste resin pellets to be combined with the PE matrix. Test pieces for measuring tensile stress and bend strength were molded from material extruded under different kneading conditions of kneading temperature, residence time and PE content. Good physical properties were obtained at longer residence times and higher kneading temperatures. For the PS/PE system extruded at 230°C and 33 rpm, the tensile stress of molded samples reached 15 MPa with PE content ranging from 20~50 wt%. For the PA/PE system, tensile stress and bend strength could be increased by about 1~3 MPa with the addition of ADMER as a compatibilizer. Optical micrographs of cross sections showed that better physical properties correlated with better phase mixing. The phase mixing between components of the blends was quantified by dynamic viscoelasticity.

Key words : Material recycling/Kneading extrusion/Tensile stress/Bend strength/
Dynamic viscoelasticity

1. 緒 言

プラスチックは石油から安価に大量生産され、軽く、腐食しないという特徴によりあらゆる分野で使用されている¹⁾。しかし、近年の環境問題の高まりの中でプラスチックはその長所が逆に、捨てるに嵩張って長年残る、燃やすと高温で炉を傷めたり有害物質を生成するといった問題点となり、省資源の面からもリサイクルすることが求められている²⁾。

リサイクル技術の中で、マテリアルリサイクルは回収システム、分離・選別技術、経済性などの制約のため、そのリサイクル量は少なく^{3),4)}、比較的にリサイクルされやすい

ものが大部分を占め、混合プラスチックについてはほとんどリサイクルされていない⁵⁾。今後は資源保護の立場および環境保全の観点から、廃棄プラスチックのリサイクル方法として、マテリアルリサイクルを第一の優先順位で考慮すべきとされている⁶⁾。そこで従来、サーマルリサイクルにしか利用できず、マテリアルリサイクルが困難であった多種混合プラスチックのリサイクル技術に着目した。多種混合プラスチックのマテリアルリサイクル品を成形加工した製品化の試みや研究報告は比較的少なく⁷⁾、過去に Klobbie の方法をはじめとする混合プラスチック加工に関して特殊な手法がいくつか開発されているが、これらの手法はプラスチック成分すべてを高温で溶融混練することでリサイクルを検討していた^{8)~12)}。この様に、従来は高温溶融混練により、均一な混練状態の成形品を如何に得るのが追い求められて来た。しかし、本研究は、包装分野で最も多く使われており軟化温度の低い低密度ポリエチレン (PE) と、家電製品等に多く使用されている硬質プラスチックを主とした多種混合プラスチック廃棄物をそれぞれ破碎し、両者を 2 軸混練押出機内で練り合わせ、溶融 PE マトリックス中に樹脂ペレット成分をあえて半溶融状態で残存させ

^{*1} 宇部工業高等専門学校物質工学科
宇部市常盤台 2-14-1 (〒755-8555)
Ube National College of Technology,
2-14-1, Tokiwadai, Ube 755-8555, Japan

^{*2} 山口県産業技術センター
宇部市あすとぴあ 4-1-1 (〒755-0151)
Yamaguchi Prefectural Industrial Technology Institute,
4-1-1, Asutopia, Ube 755-0151, Japan
2003. 1. 28 受理

て溶着した混練樹脂の成形により、従来の高温熔融混練とは全く逆の発想を起点にしたリサイクル技術の開発である。この手法によれば、混練温度が低いため熱劣化を受けにくく、金属片等の多少の異物の混入は許容されることが推測され¹³⁾、今後求められる新規リサイクル方法として期待がもたれる。本報告では、廃棄物同士を混練する技術開発の一環として樹脂ペレットとPEに全てバージン材を用い、PEに対し1種類の樹脂ペレットを混練した2成分系混練押出材料の諸物性の検討結果を報告する。

2. 実 験

2.1 混練試験

ポリエチレン (PE) に対する各種バージン樹脂ペレットの混練条件一覧を表1に示す。混合プラスチックの成形は、(PEフラフ)：(樹脂ペレット)の組成比が60：40から20：80 (wt%：wt%)の混合物を小型2軸混練押出機のホッパーより定量供給し、バレルに外部ヒーターを取り付けて所定のバレル温度 (混練温度) になるよう温度制御した状態で混練押出し、棒状試料を得た。この際、混練機内の試料の滞留時間はスクリュの回転数によって制御され、スクリュ回転数 66 rpm の場合は滞留時間の短い 30 sec、回転数 33 rpm の場合は滞留時間の長い 60 sec の2種類の滞留時間で行った。2軸混練機はホッパーからノズルまでの長さ約 340 mm、スクリュの外径、フライト高さ、フライト厚み、ピッチがそれぞれ 33.5 mm、5 mm、4 mm、40 mm、スクリュとバレルのクリアランスが 0.75 mm あり、樹脂ペレットを練り潰してしまわないよう、2本のスクリュ間に 7 mm、バレルとスクリュ谷部間に 5.5 mm の間隙が設けられている。また、2軸混練機のノズルにはダイスを取り付けられており、混練樹脂は 12 mmφ の一穴より棒状の形で押し出される (図1)。

PEフラフとして低密度ポリエチレン (宇部興産製のLDPE R 300 UD) をフラフ状に粉碎して用い、樹脂ペレット (1.5～3.0 mmφ) としてABS樹脂 (ABS) (鐘淵化学工業製・カネカ MUH M-3000)、ポリスチレン樹脂 (PS) (日本ポリスチレン製・M 550)、6-ナイロン樹脂 (PA) (宇部興産製・UBE ナイロン 1013 NB) を用いた。PEフラフに対し、樹脂ペレットとしてABS、PS、あるいはPAを混練した場合をそれぞれABS/PE系、PS/PE系、PA/PE系と以下略記する。また、PA系に対しては、PAとPE界面間の溶解性を向上させるため、混練するPE成分量に対し重量比 10 (wt%) のADMER (三井化学製・接着性ポリオレフィン ADMER SE 800) を相容化剤として添加

Table 1 Conditions of intermixing with co-rotation twin screw extruder

Resin	Temp. (°C)	Residence time (s)	Pellet content (wt%)
ABS/PE	200 or 230	30 or 60	40～80
PS/PE	150 or 200	30 or 60	40～80
PA/PE	200 or 230	30 or 60	40～80
PA/AD	200 or 230	30 or 60	40～80

Fig.1 Sectional view structure of smallish intermixed co-rotation twin screw extruder

し、混練試料を調製した。

2.2 混練試料の成形加工

2.1で得た棒状試料を井内盛栄堂株式会社製・オープンLDO-450 Sで加熱 (200℃, 15 min) し、軟化した。2セットの棒状試料を平行に重ねた状態で東洋精機株式会社製・プレス成形機 mini TEST PRESS-10でプレスし、厚さ約 6～10 mmの平板状に成形した。平板を幅 20 mmに安田精機製作所株式会社製・プラスチック試料作成機 NO 189-PCで5本に切断し、短冊状試料を得た。

2.3 引張試験

2.2で成形した短冊状試料を安田精機製作所株式会社製・プラスチック試料作成機 NO 189-PFAにより、ダンベル型試験片に加工した。ダンベル型試験片を湿度 50%、室温 23℃で状態調節した後、ミネベア株式会社製・測定装置 TG 型引張圧縮試験機を用い、引張試験に供した。測定条件は、引張速度 5 mm/min、チャック間距離 100 mm、試料幅 10 mm、試料厚さ 5～7 mmで行い、5回行った平均値と信頼区間を求めた。

2.4 曲げ試験

2.2で得た短冊状試料を幅約 10 mm、長さ約 120 mmに加工し、湿度 50%、室温 23℃で状態調節した後、ミネベア株式会社製・精密万能試験機を用い曲げ試験に供した。測定条件は、曲げ速度 5 mm/min、試料厚さ約 4 mmで行った。また、曲げ試験は、混合比 (樹脂ペレット)：(PE) = 60：40 (wt/wt%) の試料についてのみ行い、5回行った平均値と信頼区間を求めた。

2.5 断面観察

2.1で得た棒状試料を丸のこ Cutter で長さ約 10 mmに切断した断面をOLYMPUS社製・光学顕微鏡 MEASURING MICROSCOPE STMで、10倍にて観察した。

2.6 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定はセイコーインスツルメンツ株式会社製・粘弾性測定装置 DMS 6100 を用い、長さ 50~55 mm、幅約 10 mm、厚さ 4~5 mm に加工した試料を、制御モードを両持ち曲げ・正弦波、周波数を 20 Hz、昇温速度 2℃/min、サンプリングタイム 1 sec にて、室温 25℃ から 200℃ まで温度範囲にて行った。測定試料には、混合比（樹脂ペレット）：PE=60：40（wt/wt%）の試料を用いた。各試料は成形加工の際にオープンでの加熱、およびプレス成形の温度を混練温度と同様の温度に設定し、熱履歴を抑えて調製した。

3. 結果および考察

3.1 混練試験

熔融 PE マトリックス中に、軟化温度の高い PA、ABS、PS の中から 1 成分のバージン樹脂ペレットを溶着した低温混練熔融を検討するため、樹脂ペレットを練り潰してしまわないよう 2 本のスクリュ間と、バレルの内側とスクリュ間に樹脂ペレットのサイズより大きな隙間を設けた 2 軸混練押出機が用いられた。高温熔融混練では組み込む樹脂の種類の違いにより混練温度が大きく異なるのに対し、本実験では樹脂ペレットの種類に関わらず 200℃ 前後の低温混練で混練試料を得た。さらに、樹脂ペレットの成分割合が 80 wt% と非常に高い組成に於いても低温混練に支障のないことがわかった。

3.2 引張試験

3.2.1 ABS/PE 系の引張応力

図 2 には温度条件 200℃ と 230℃ のバレル温度で混練を行った ABS/PE 系引張応力の結果を示す。また、PE 成分単独の試料の引張応力値も図中に併記する。また、各プロットにおける信頼区間をエラーバーにて示す。混練温度 200℃ では、滞留時間の短い 30 sec にした場合、引張応力の値は 1~4 MPa 程度の低い応力を示し、PE 成分量の増加に伴い応力は高くなる傾向を示した。これは PE と ABS 成分の溶着力が低いため、PE マトリックス成分によってのみ引張応力が発現されていることを示唆する。滞留時間の長い 60 sec にした場合、30 sec の場合よりも全体的に高い値を示し（3~8 MPa）、PE 含有率 40~60 wt% のところで 7~8 MPa の最高値を得た。混練温度 230℃ では、30

Fig.2 Plots of PE contents in resin vs. tensile stress for ABS/PE intermixture series

sec の場合、混練条件 200℃・30 sec の結果と同程度の低い値と傾向を示した。一方、滞留時間 60 sec では、混練温度 200℃・60 sec よりさらに高い引張応力値（5~12 MPa）を示した。この場合も PE 含有率 40~60 wt% で 11~12 MPa 程度の高値を示した。また、PE 成分単独による混練試料での引張応力値は、9.65 MPa の強度を示したことから、230℃・60 sec で PE 含有量 40~60 wt% の混練条件では、その値を上回った。

ABS/PE 系での混練条件では、ABS と PE 間の混練状態は混練温度よりも、むしろ滞留時間による影響を強く受け、混練機内での滞留時間の長い方が、両成分界面が良く溶着し、特に PE 含有率 40~60 wt% の割合で高い引張応力を示すことがわかった。

3.2.2 PS/PE 系の引張応力

図 3 には温度条件 150℃ と 200℃ で混練を行った PS/PE 系引張応力の結果を示す。混練温度 150℃ での応力値は、滞留時間の長短に関係なく、全体的に低い値（1~8 MPa）を取り、PE 成分量に依存した傾向を示した。混練温度 200℃ では、両滞留時間共に 10 MPa 以上の非常に高い引張応力の値を取り、この場合、全ての組成において PE 成分単独での値 9 MPa を上回った。特に、滞留時間の長い 60 sec では、PE 成分量が少なく、ペレットの重量割合の多い方が引張強度を増し、他とは異なる傾向を示した。これは PS と PE 成分界面間の相容化が進行し、よく溶着し、PS ペレットが本来に持つ強度に近づいたためと推察された。したがって PE 含有率 20~50 wt% の広範囲において、約 15 MPa にも及ぶ特出した高い応力を発揮した。

PS/PE 系の混練条件では、滞留時間よりも混練温度による影響を強く受け、混練温度の低い試料は PE 成分量の増加に伴い引張応力が高くなる傾向を示し、混練温度の高い場合は逆の傾向を示した。

3.2.3 PA/PE 系の引張応力

図 4 には温度条件 200℃ と 230℃ で混練を行った PA/PE 系引張応力の結果を示す。混練温度 200℃ では、両滞留時間共に PA と PE の両成分界面がほとんど溶着しておらず、低い値（0.5~3 MPa）を示し、引張応力は PE 成分に依存した傾向を示した。混練温度 230℃ では、温度条件 200℃ より若干高い引張応力（1~5 MPa）を示したが、ほとんど向上されず、引張応力は PE 成分量の増加に伴い、

Fig.3 Plots of PE contents in resin vs. tensile stress for PS/PE intermixture series

Fig. 4 Plots of PE contents in resin vs. tensile stress for PA/PE intermixture series

Fig. 5 Plots of PE contents in resin vs. tensile stress for PA/AD intermixture series

Fig. 6 Plots of residence time in twin screw extruder vs. bending strength. (Pellet) : PE = 60 : 40 (wt/wt%). (A), ABS/PE series : (B), PS/PE series : (C), PA/PE series : (D), PA/AD series

わずかながら高くなった。

3.2.4 PA/AD系の引張応力

PA/PE系の引張応力が低値に留まった原因は、PAとPE成分界面間の相容化がほとんど見られなかったためであると考え、相容化剤(ADMER)を添加して検討を行った。結果を図5に示す。温度条件200℃では、ADMERを添加しない時の2倍程度応力は増したが(2~6 MPa)、滞留時間の長短による影響はほとんど現れず、最高値でも約6 MPa程度に留まった。230℃の温度条件下では、ADMERの添加効果は引張応力の値からは認められず、未添加混練試料と同程度(2~5 MPa)に留まった。これは、混練条件230℃ではADMERが高温により、熱分解した為と考えられる。

3.3 曲げ試験

図6に組成比(樹脂ペレット) : PE = 60 : 40 (wt/wt%)で混練した各試料における曲げ試験測定結果の一覧を示す。温度条件230℃および200℃で混練したABS/PE系の曲げ応力図6(A)において、滞留時間60 secで混練した両試料の方が30 secの混練試料より高くなったことから、混練温度よりも滞留時間に強く依存する傾向を示した。特に混練条件230℃・60 secでは約6.1 MPaを示した。

図6(B)には温度条件200℃および150℃で混練したPS/PE系の結果を示す。両200℃条件が150℃条件よりも3 MPa以上の隔たりがあることから、PS/PE系では滞留時間よりも混練温度に強く依存する傾向を示した。混練条件200℃・60 secでは全曲げ応力中最高値(6.3 MPa)を示した。

図6(C)には混練条件230℃および200℃のPA/PE系の結果を示す。PA/PE系では応力が全体的に1~3.5 MPaの低値に留まり、また、ABS/PE系と同様、混練温度よりも滞留時間に依存する傾向を示したが、混練条件による応力差は小さかった。

図6(D)には混練条件230℃および200℃のPA/AD系の結果を示す。PA/AD系の測定値をPA/PE系の値と比較すると、ADMERの添加効果により全体的な応力の向上(1~3 MPa)が確認された。また混練条件230℃での応力は200℃での応力を下回る結果となった。

曲げ試験に見られた各系の混練条件に対する傾向は、全て引張試験の結果と良く一致した。

3.4 断面観察

図7にはABS/PE系の棒状試料の断面観察の結果を示す。両混練温度において滞留時間の短い30 secに着目す

Fig.7 Optical micrograph photograph of the cross section for ABS/PE cylindrical samples. ABS : PE = 60 : 40 (wt/wt%)

Fig.8 Optical micrograph photograph of the cross section for PS/PE cylindrical samples. PS : PE = 60 : 40 (wt/wt%)

ると、PEは良く溶解しているものの、ABSチップが全く溶解していないことが観察された。しかし、滞留時間を長くした200℃・60secでは、ABSチップが溶解して、PEと良く溶け合っていることが観察された。さらに、混練温度を高くした230℃・60secでは、チップの形状を確認できなくなる程、溶け合っていることが観察された。以上のことから、混練温度が高く、混練機内での滞留時間の長いもの程、良く混ざり合い、界面間の溶着が進んでいたことが認められた。断面観察による結果は3.2.1に示した引張応力の結果とよく対応していた。

図8には、PS/PE系の断面観察の結果を示す。混練温度150℃は滞留時間の長短に関係なく、PSチップとPEがあまり溶け合っていないことが観察された。ところが、混練温度200℃では両滞留時間共にPSチップが良く潰れて、アロイ化が進行していた。中でも滞留時間60secの方は滞留時間の短い30secに比べ、更にアロイ化が進行していた。以上の結果は、3.2.2の引張応力の結果に良く対応していた。

Fig.9 Optical micrograph photograph of the cross section for cylindrical samples. PA : PE or AD = 60 : 40 (wt/wt%). (a) and (b), PA/PE series: (c) and (d), PA/AD series

Fig.10 Temperature dependences of dynamic storage modulus E' and $\tan \delta$ for each intermixture series. (Pellet) : PE = 60 : 40 (wt/wt%)

図9には、PA/PE系・PA/AD系の断面観察の結果を併せて示す。いずれの観察写真からも、PE成分とPAペレットがほとんど溶け合っていないことが観察された。光学顕微鏡によるマクロな観察からは、ADMERによるPAとPE界面の相容状態の改善は判断し難かった。

3.5 動的粘弾性測定

各系において、最良の混練条件に該当する試料のDMS測定結果を図10に示す。 E' 曲線の高さはABS/PE系>PS/PE系>PA/AD系>PA/PE系の順になっており、これは樹脂ペレットの融点や相容化剤ADMERの添加効果などと良く一致した結果をもたらした。引張試験や断面観察からの知見を考慮すると、相容化が進行している順は E' 曲線の挙動と同じとなるはずであったが、 $\tan \delta$ 曲線からはABS/PE系>PS/PE系>PA/PE系>PA/AD系となっていた。すなわちPA/PE系、PA/AD系の順序が E' 曲線と逆転していた。これは、ADMERを添加したPA/AD系のPAペレットがPE成分内に溶け込むことによりAD系のPE成分の持つ非晶性領域が減少したものと考えられ

る。この裏付けとして PA と PE がほとんど相容していない PA/PE 系は PE とほぼ同様の $\tan\delta$ 挙動を示した。

4. ま と め

本研究は多種混合廃棄プラスチック同士を混練したマテリアルリサイクル技術の開発の一助として、PE マトリックス中に 1 成分のバージン樹脂ペレットを溶着した低温混練溶融の試みであり、以下の結果を得た。

- 混練 軟化温度の低い PE マトリックス中に PA, ABS, PS を成分とするバージン樹脂ペレットを 2 軸混練押出により溶着した 2 成分混合樹脂の低温成形に成功した。
- 引張応力 混練試料の引張応力は滞留時間・混練温度により変化し、滞留時間が長く、かつ、混練温度の高い混練条件の試料程、高い値を示した。引張応力は、PS/PE 系 > ABS/PE 系 > PA/PE 系で、PA/PE 系は相容化剤 (ADMER) の添加によって僅かながら引張応力の向上が認められた。
- 曲げ応力 全ての混練条件において曲げ応力の傾向は引張試験と対応した結果を示した。
- 断面観察 成分間のよく溶け合っている混練試料の方が高い引張応力を示し、引張試験の傾向と対応した。
- 動的粘弾性 貯蔵弾性率 (E') 曲線には樹脂ペレット自身の融点や相容化剤 ADMER の効果の影響が現れ、ABS/PE 系 > PS/PE 系 > PA/AD 系 > PA/PE 系の順となった。

謝 辞

本研究を遂行するに際し、長期間にわたり貴重な小型 2 軸混練押出機をお貸し頂いた宇部テクノエンジ(株)エコシス

テムグループの皆様方に感謝致します。また、本研究は平成 11~14 年度地域ものづくり対策事業 (中小企業技術開発産学官連携促進事業) により遂行されたものであることを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 山中唯義：工業材料，**38**(7)(1990)
- 2) 草川紀久：よくわかるプラスチックリサイクル，工業調査会，16 (1999)
- 3) 草川紀久：よくわかるプラスチックリサイクル，工業調査会，85 (1999)
- 4) 西 敏夫，伊澤楨一，秋山三郎：ポリマー ABC ハンドブック，NTS，823 (2001)
- 5) (社)プラスチック処理促進協会：プラスチックリサイクルの基礎知識 (1999)
- 6) 草川紀久：よくわかるプラスチックリサイクル，工業調査会，80 (1999)
- 7) Traugott, T. D., Barlow, J. W. and Paul, D. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2947 (1983)
- 8) R. J. Ehrig：プラスチックリサイクリング，工業調査会，257 (1993)
- 9) Klobbie, E.: U. S. patent 4 187 352 (1974)
- 10) Leidner, J. *Plastics Waste: Recovery of Economic Value*. New York: Marcel Dekker, Inc. (1981)
- 11) Mark, W.: "Turning Plastic Waste Into Engineered Products Through Advanced Technology" Presented at Recycling Plas V, 23-24 May (1990)
- 12) "Recycling Equipment for Mixed Scrap" *Polymer Age*, **4**(12) (1974)
- 13) Brewer, G.: *Resource Recycling*, **VI** (3), 16 (1987)