

再利用プラスチックの添加剤と物性の研究（第 2 報）

磯山 亮* 石渡 恭之* 望月 秀憲* 酒井 直子* 富長 博*

1. はじめに

プラスチック射出成形企業の現場では、製品の種類によるが、ホットランナ等を除いてどうしても出来てしまうスプルーやランナー等の不要部分（図 1）を、その場で粉碎し原料ペレットに混合して再利用することが多く行われている。

昨年度の研究では、現場で多いと考えられる混合割合 30%での物性変化を評価した。その結果、成形条件が変わらないことを前提に、30%混合であれば引張・曲げの静的強度はほとんど変わらないことを確認した。また 30%混合であれば樹脂の種類によっては、再利用材使用による影響よりも、成形温度が変わることによる影響のほうが、静的強度には大きいことも分かった。同時に、高めの成形温度では、1 回成形後の再利用であっても有意なメルトフローレート（MFR と略す）の上昇（分子量の低下）も確認した¹⁾。



図1 射出成形機で作成した製品
（ダンベル型試験片）

2. 目的

本年度は、昨年度 30%混合でほとんど強度変化がなかったことから、100%再利用材の物性変化を検討した。また、疲労強度評価による耐久性変化の検討、及び耐候グレード材での耐候性変化の評価により再利用時における添加剤効果への影響を検討した。

3. 研究内容

材料は昨年度と同様のポリプロピレン（PP と略す、以下同）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリカーボネート（PC）、及び添加剤の効果変化を評価するた

めの耐候グレードポリプロピレン（PP(W)）とし、それぞれ成形温度 3 水準（低め、標準、高め）で射出成形を行い、得られた成形品の引張試験、曲げ試験、流動性評価を行った。さらに PP については疲労試験、及び PP(W) については耐候試験、測色試験を実施し、各成形温度での再利用による影響を検討した。なお分子量測定は PC についてのみ行った。

3.1 材料

基本的に昨年度と同様とし、各材料について代表的なメーカーの一般射出成形グレードを購入し評価した。PP(W) については PP と同メーカーの耐候性向上グレードを選定した。

3.2 試験片の成形

成形は日精樹脂工業㈱製 FE80S12ASE（型締力 80 トン、射出容量 127cm³/shot）で行った。金型は旧 JIS K 7113 の 1 号ダンベル型試験片の 2 個取り金型を用いた。

成形条件を表 1 に示す。各材料の対応 JIS 及び標準的な成形条件を参考に、金型温度、保圧時間、サイクル時間を設定し、平均射出速度が全条件でなるべく一定になるよう射出圧力等を設定した。成形温度は、各材料の標準的な成形温度を基本とし、±20~30℃間隔を空けて低め及び高めの成形温度とした。

3.3 材料の再利用方法

購入したペレットから成形した試験片を未使用材（0%）とし、同時に作られたスプルーとランナーを粉碎機で粉碎したものを再利用材とした。本年度は、粉碎しフレーク状にしたもののみをそのまま成形機で再成形し、100%再利用材とした。

3.4 引張試験

（株）島津製作所製オートグラフ AG-I で行った。試験条件は JIS K 7162 を参考に、各試料について 10 本の試験片で降伏強さを測定した。引張速度は、全て 5 mm/min である。

3.5 曲げ試験

（株）島津製作所製オートグラフ AG-I で行った。試験条件は JIS K 7171 を参考に、各試料について 10 本の試験片で曲げ強さ及び曲げ弾性率を測定した。支点間距離は 48mm、試験速度は 2mm/min である。なお、測定

表 1 各材料の成形設定条件

成形条件	PP, PP(W)			PC			PBT		
シリンダー温度 (°C) (ノズル, 前部, 中部, 後部全て同一温度)	180	200	230	280	300	320	230	250	270
金型温度 (°C)	40			80			80		
射出時間 (s)	1.7 ± 10%								
保圧 (MPa)	27			54			54		
保圧時間 (s)	40			15			20		
冷却時間 (s)	10			15			15		
サイクル時間 (s)	60			40			45		

はダンベル試験片をそのまま試験に供した。

3.6 疲労試験

(株)島津製作所製サーボパルサーEHF-LV020K2-A04を用いて試験した。試験片は上記ダンベル形試験片をそのまま用い、恒温環境(23℃)中で、静的降伏強度34MPaを基準として75%(25MPa)、65%(22MPa)、50%(17MPa)水準を中心に片振り引張で評価した。なお、試験速度は測定結果に影響を与える²⁾ため一定とすべきであるが、試験時間の都合上高サイクルとなる50%水準については20Hzで測定し、その他は10Hzで測定した。

3.7 測色試験

コニカミノルタホールディングス(株)製分光測色計CM-2600dを用いて測定した。条件は、測定径φ3mm, UV100%, 光源D65, 視野角10°とし、表色系はL*a*b*を用いた。なお、測定は各水準の試験片から無作為に選んだ3本について、それぞれ平行部表面3点測定し平均したものを試験片測定値とし、それを3本について平均することにより各水準の測定値とした。

3.8 流動性評価

(株)東洋精機製作所製メルトインデкса P-01で行った。試験条件は昨年度同様にJIS K 7210を参考に表2のように設定した。

表2 流動性評価の試験条件

試験条件	PP	PC	PBT
温度(℃)	230	300	250
荷重(kg)	2.16	1.20	2.16

3.9 分子量測定

PCについてゲル浸透クロマトグラフ(GPC)法により分子量測定を行った。装置は東ソー(株)製GPC装置である。測定に供した試料は、射出成形したダンベルを粉砕したものである。

測定では、試料をテトラヒドロフランに溶かして約0.1wt%の溶液を作り、テトラヒドロフランを溶離液として流速1ml/minで測定した。

なお平均分子量には数平均分子量、重量平均分子量などがあるが、今回は材料物性と相関がある重量平均分子量を比較した。

3.10 耐候試験

スガ試験機(株)製スーパーキセノンウェザーメータSX2D-75を使い、放射照度180W/m², BPT63℃の条件で、102分照射後18分照射+降雨サイクルで暴露した。照射時間は、日本における紫外線(300nm~400nm)の1年間の受光エネルギー約300MJ/m²を目安に³⁾、同程度の受光量となるよう460hとした。サンプルは、成形試験片を試験片ホルダーにそのまま固定し、変化の傾向を把握するため、半年相当の230hでも各水準の試験片10本ずつを取り出し、評価試験に供した。

4. 研究結果と考察

4.1 PP

引張試験及び曲げ試験の結果を図2に示す。各成形温度で未使用材(0%)と100%再利用材を比べると、引張強さはほぼ同じであり、曲げ強さ及び曲げ弾性率に

ついては200℃、230℃の成形温度で若干の低下が見られた。単純に平均値で比較したときの曲げ強さ保持率は、230℃での92%が最低であり、その他の条件ではほとんど差は見られなかった。

成形温度が高くなると、曲げ強さ及び曲げ弾性率の絶対値での低下がみられたが、これは、成形温度の上昇により曲げ弾性率及び曲げ強さが大きいスキン(配向)層の厚みが減少する⁴⁾ことによるものと考えられる。今回のような射出成形厚物品では、100%再利用であっても、成形条件のほうが機械的強度に影響を与えることを示す結果となった。

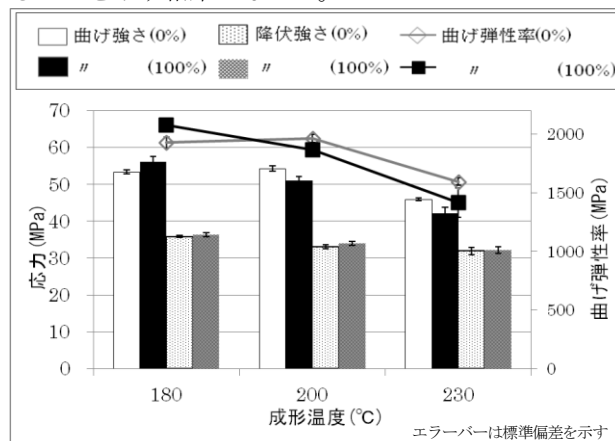


図2 PPの強度変化

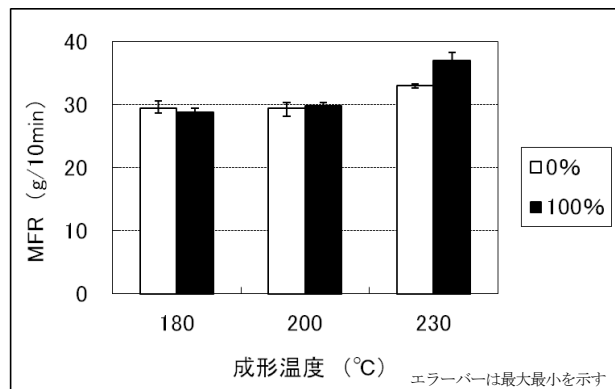
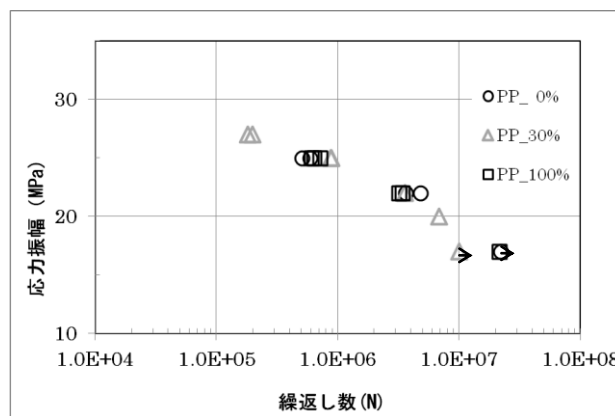


図3 PPの流動性変化



● 図4 PP(180℃成形)の疲労強度変化

流動性試験の結果を図3に示す。180℃、200℃ではほとんど変化が見られないのに対し、230℃ではやや大きな変化が見られ、高温での成形による分子量低下への影響が推定される。

図4に疲労試験の結果を示す。繰返し数に対する応

力振幅低下の傾向は、再利用材の混合割合での違いは見られず、少なくとも 180℃成形での疲労抵抗性への影響は少ないと考えられる。なお、30%再利用材及び100%再利用材は、降伏応力の 50%水準 (17MPa) では、 10^7 乗回繰返し負荷を掛けても破断しなかった。

4.2 PC

図 5 に引張・曲げ試験の結果、及び図 6 に流動性評価の結果を示す。各成形温度で、機械的強度の低下はほとんど確認できなかった。また、PP の場合と異なり、いずれの成形温度でも流動性の変化も認められなかった。分子量測定の結果を図 7 に示す。重量平均分子量 (Mw) についても、再利用材割合及び成形温度による大きな変化はなく、100%再利用材であっても、1 サイクルの再利用であればある程度高めの成形温度でも分子量の低下は少ないことが分かった。

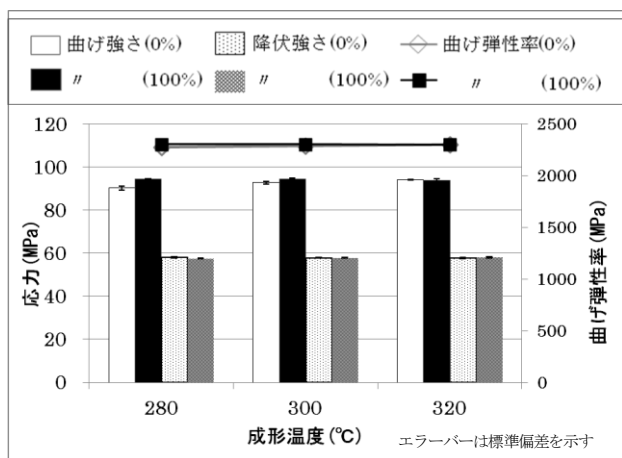


図 5 PCの強度変化

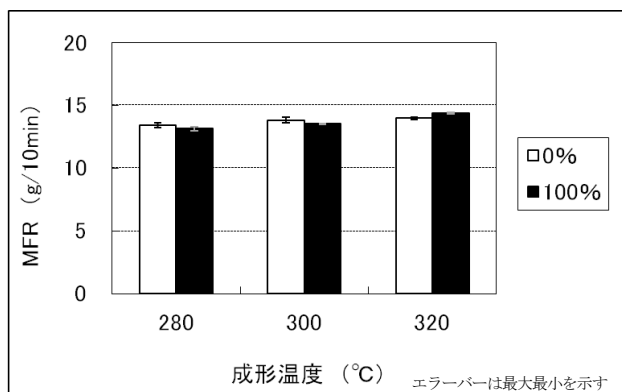


図 6 PCの流動性変化

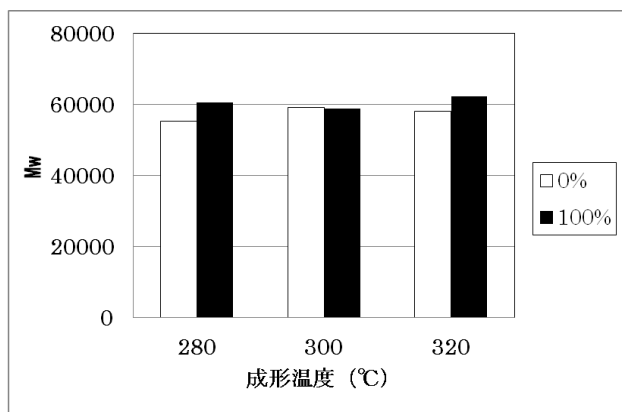


図 7 PCの分子量変化

4.3 PBT

図 8 に引張曲げ試験の結果を示す。PC の場合と同じく、各成形温度で機械的強度の低下は見られなかった。

図 9 に流動性評価の結果を示す。成形温度が高くなるにつれて、100%再利用材の MFR は大きく上昇し、270℃では 2 倍以上となった。270℃/100%再利用材の MFR は 90 を超えており、比較目的のための無理な条件での測定値ということで、その絶対値には留意が必要であるが、100%再利用では標準の 250℃であっても MFR が大きく上昇しており、分子量低下への影響が大きいことが分かった。

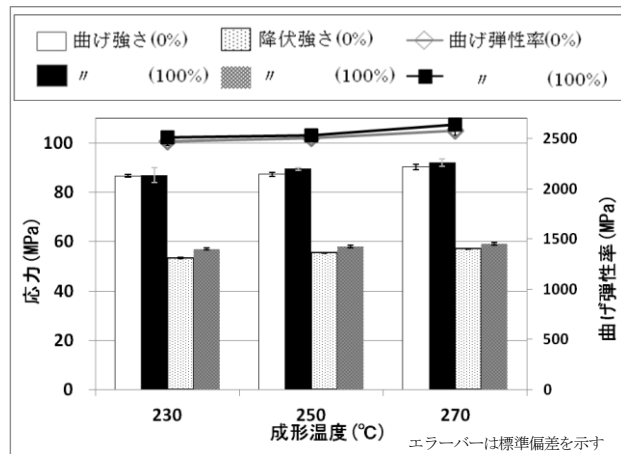


図 8 PBTの強度変化

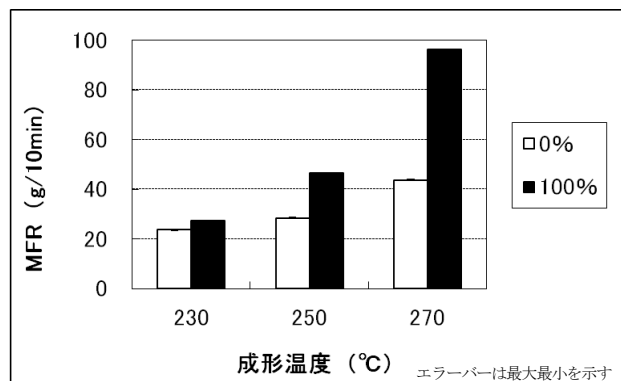


図 9 PBTの流動性変化

なお、本年度の評価では、成形条件のうち金型温度を、JIS を参考に 80℃に変更したことから、昨年度の結果とは絶対値に違いがでていいる。このことは、逆に考えると、やはり PBT においても結晶性樹脂であることから、1 回の溶融・せん断負荷による劣化よりも、成形条件による影響のほうが機械的強度に大きく影響することを示していると考えられる。

4.2 PP(W)

図 10 に引張・曲げ試験の結果、及び図 11 に流動性評価の結果を示す。機械的強度については、上記の一般グレード PP と同様の傾向を示し、230℃において若干曲げ強さの低下が見られるが、一般グレード PP よりその程度は小さかった。流動性についても同様に、230℃においてやや変化が大きかったが、その程度は小さかった。

耐候試験後の曲げ強さ変化を図 12 に、色差変化を図 13 にそれぞれ示す。

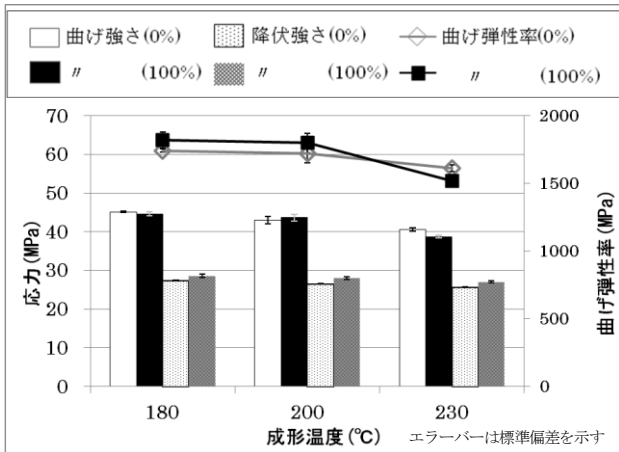


図10 PP(W)の強度変化

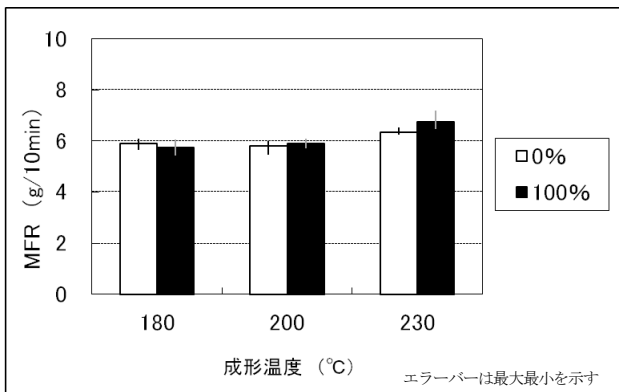


図11 PP(W)の流動性変化

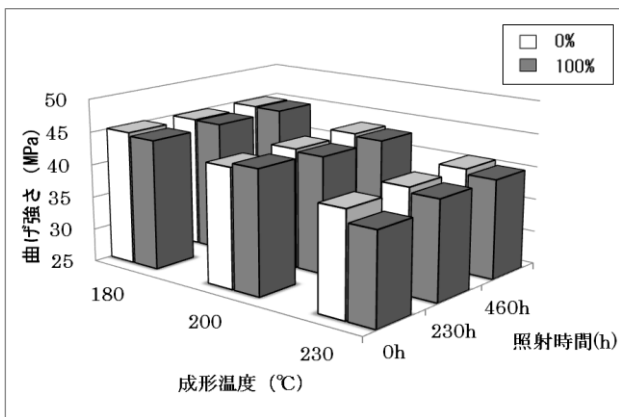


図12 PP(W)の照射による強度変化

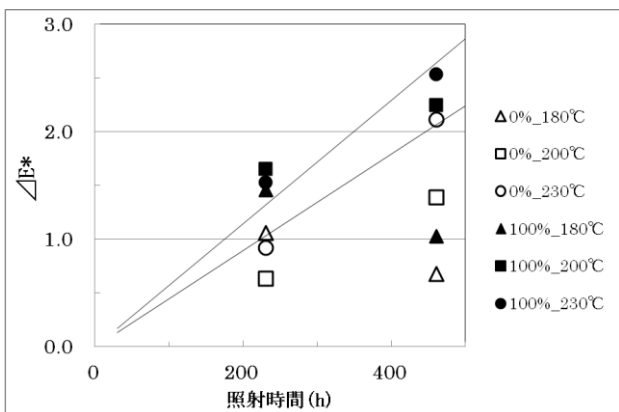


図13 照射PP(W)の照射による色差変化 (実線は各230°Cの近似線)

前述のとおり、成形温度が高くなるほど曲げ強さの絶対値は低下するが、各成形温度における未使用材と100%再利用材の比較において、耐候試験による照射が曲げ強度に与える影響は、ほとんど見られなかった。逆に、色差変化については、成形温度200°C及び230°Cにおいて、未使用材及び100%再利用材共に照射時間と色差変化に相関が認められ、さらに100%再利用材では0%材より色差変化が大きくなる傾向が認められた。従って、成形温度によっては、再利用が耐候性へ影響を与えることが分かった。

5. まとめ

本年度は、100%再利用材について検討した結果、以下のことが分かった。

- 1) 今回検討した PP/PC/PBT/PP(W) 全てについて、引張・曲げ強度は、100%再利用材であっても未使用材とほとんど変わらないことが分かった。
- 2) 結晶性樹脂では、再利用による影響よりも、成形温度や金型温度等の成形条件が、強度により大きな影響を与える場合があることが分かった。
- 3) 強度がほとんど変化していなくても、成形温度が高めの場合など成形条件によっては、分子量が低下 (MFRの大きな上昇) していることがある。
- 4) 今回は耐候性で評価したが、強度の変化がなくても成形温度が高めになると、再利用により添加剤の効果が低下する可能性がある。
- 5) 高次構造分布の変化や分子量の低下、添加剤の効果の変化など結果は様々であるが、未使用材と比較して強度がほとんど変わらなくても、高めの成形温度は影響が大きく、成形条件管理が重要であることを改めて確認した。

6. 今後の課題

本研究では、汎用的な材料を選定し、射出成形現場でのプラスチック再利用における、強度や添加剤効果等物性への影響について成形温度と再利用による関係を検討した。

プラスチック材料は種類だけでなく、そのグレードによってもその性質は千差万別である。実際の現場で使われている個別樹脂での検討には、その条件にあった個別評価が必要であると考え、本研究がその一助となれば幸いである。

追記

本研究は平成24年度プラスチック材料技術研究支援事業で行ったものである。

参考文献

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告第40号p37～
- 2) 成澤郁夫：高分子材料強度学，オーム社(1982)
- 3) 促進暴露試験ハンドブック (I) 促進耐候性試験，(財)日本ウエザリングテストセンター(2010)
- 4) 藤山光美，木村修吉：高分子論文集，Vol. 32, No. 10, pp581～590(1975)