

直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)の分子構造に及ぼす 溶融混練の影響

齋田 真吾^{*1} 田中 大策^{*1} 中西 太郎^{*2} 内山 直行^{*1} 野見山 加寿子^{*1}

Effect of Melt Mixing on Molecular Structure of Linear Low Density Polyethylene(L-LDPE)

Shingo Saita, Daisaku Tanaka, Taro Nakanishi, Naoyuki Uchiyama and Kazuko Nomiyama

資源循環促進の観点からプラスチックのマテリアルリサイクルは重要な取り組みであるが、再生プラスチックの機械的物性はバージン材と比較して低下する傾向にあり、その改善が課題となっている。本研究では、マテリアルリサイクルにおける溶融混練がポリエチレンの分子構造と物性に及ぼす影響について検討を行った。異なる溶融混練条件下で得られたポリエチレンを比較した結果、高温での溶融混練は引張特性を大幅に低下させ、分子鎖の切断と架橋による長鎖分岐の形成が要因として大きく影響していることが明らかになった。

1 はじめに

プラスチックは、その軽量性、加工性、量産性の高さから、人々の生活に深く浸透しており、袋や雑貨といった身近なものから、自動車部品のような工業製品に至るまで、幅広く利用されている。近年、カーボンニュートラルの実現に向け、プラスチック使用量の削減が強く求められているが、プラスチックを完全に排除することは現実的には困難である。

2019年5月に「プラスチック資源循環戦略」¹⁾が策定され、2020年7月にはレジ袋の有料化が開始された。また、様々なところで使用済みプラスチックの回収を目にする機会も増え、日常生活にも着実に浸透してきている。また、2024年6月に経済産業省が、「成長志向型の資源自律経済戦略の実現に向けた制度見直しに関する中間とりまとめ案」を公表するなど、プラスチックの再生利用を促し、脱炭素化の促進を図ることが社会的課題となっている。この中で、事業者に対しプラスチックなどの再生材の利用に関する計画の策定、実績の定期報告の義務化に関する方針が示された。循環型社会の実現に向け、使用済みプラスチックを粉碎・再ペレット化して、再び資源として活用するマテリアルリサイクルの推進は喫緊の課題となってきた。しかしながら、再生材はバージン材と比較して機械的物性が低下することが、主要な障壁の一つと考えられ

ている²⁾。著者らは、既報³⁾において異なる溶融混練条件下で作製したポリプロピレンについて検討を行い、高温下の溶融混練では分子鎖切断に伴う平均分子量の低下が生じ、引張特性が大きく低下することを報告している。本研究では、廃プラスチックの中で最も排出量が多いとされるポリエチレンを研究の対象として、溶融混練がポリエチレンの分子構造と物性に与える影響について検討を行った。

2 実験方法

2-1 材料

県内のリサイクル業者で直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE) フィルムから再生されたペレットを検討に用いた。

2-2 シート作製

試験用混練機((株)東洋精機製作所製、ラボプラストミル4M150:ミキサータイプR60)を用い、表1に示す条件にて再生ペレットを混練した。得られた混練物は、熱プレス((株)東洋精機製作所製、MP-SCH)によりシート化した。混練物約15 gをフッ素樹脂製シートに挟み、200℃に設定した熱プレスにより、加圧をせずに2分間加熱し、次に2 MPaにて2分間加圧を行い、最後に5 MPaで8分間加圧した後、熱プレスから取り出し、室温で十分に冷却してからサンプルのシートを取り出した。また、混練していないペレットについても同じ条件でシート化し、比較のため用いた。

*1 化学繊維研究所

*2 企画管理部

表1 各シートの作製条件

試料 No.	混練条件		
	ミキサー 温度(℃)	スクリュ 回転速度 (rpm)	混練時間 (分)
1	190	70	5
2	230	70	5
3	混練無 (ペレットを直接シート化)		

2-3 引張特性評価

各シートからダンベル型5号の形状に打ち抜いた試験片を、万能試験機（島津製作所（株）製、AG-50kNXplus）を用い、クロスヘッド速度 50 mm/min にて引張試験を行い、破断点応力を求めた。ここで、破断点応力は、試験片が破断したときの最大荷重を断面積で割った値を指す。試験回数は各シートとも5回を行い、平均値を物性値として採用した。

2-4 流動特性評価(MFR)

熱可塑性樹脂の溶融時の流動性を表す指標であるメルトマスフローレイト（MFR）の測定は、メルトフローレイト試験機（（株）東洋精機製作所製、G-02）を用い、試験温度 190 ℃、負荷荷重 2.16 kg にて行った。試料は各シートを3 mm角以下に細かくしたものをを用いた。

2-5 分子量測定(GPC)

各試料の平均分子量（M）と分子量分布（MWD）を、高温GPC装置（東ソー（株）製、HLC-8321GPC/HT）を使用して分析した。溶離液にオルトジクロロベンゼンを用いて、流速1.0 mL/min及び温度145 ℃の条件下で測定を行った。標準試料には分子量が589から8,420,000までのポリスチレンを使用した。

2-6 動的粘弾性評価

動的粘弾性は回転型レオメーター（Anton Paar, MCR301）を用いて測定した。直径12 mmの平行プレートを使用し、ひずみ0.5 %、ギャップ距離1 mmかつ180 ℃における、貯蔵弾性率（ G' ）、損失弾性率（ G'' ）、複素弾性率（ $|G^*|$ ）、および位相角（ δ ）を、0.1 rad/sから100 rad/sの角周波数（ ω ）の関数として測定した。

約0.5 gの試料を1 mmのスペーサーを入れたフッ素樹脂製シートで挟み、200 ℃に設定した熱プレスにて、加圧をせずに2分間余熱し、次に2 MPaにて2分間加圧

を行い、最後に5 MPaで8分間加圧したのち熱プレスから取り出し、室温で十分に冷却したものから、直径12 mmのコイン状に切り出して測定に用いた。

3 結果と考察

3-1 引張特性評価結果

引張試験の結果を図1に示す。未混練の試料3の破断点応力が23.8 MPaと最も高く、試料1は22.3 MPa、試料2は19.5 MPaであった。試料2は試料3と比較して約2割、引張特性が低下しており、熔融混練時の温度が高くなるにつれて、機械的物性の低下が進むことが明らかになった。

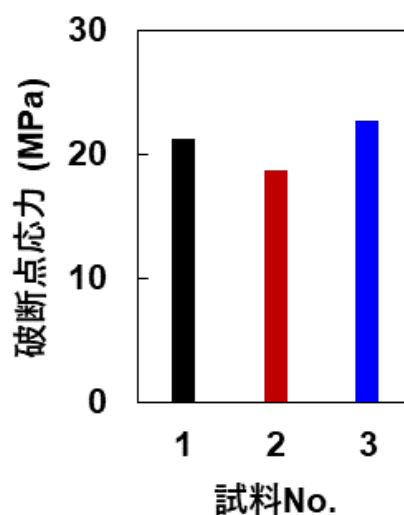


図1 引張試験結果

3-2 流動特性評価結果

流動特性試験の結果を図2に示す。試料3と比較して熔融混練を行った試料1及び試料2はいずれもMFR値が低下しており、熔融混練温度が高くなるにつれ、より顕著な低下を示すことが明らかになった。MFRの低下は、ポリエチレンの熔融粘度の上昇を示唆している。これは、高温での熔融混練により、L-LDPEの分子鎖が長鎖分岐や架橋などの構造変化を起こし、熔融状態における流動性が低下したためと考えられる。そのため、230℃における混練はL-LDPEの分子構造に顕著な変化をもたらす、熔融粘度を大幅に上昇させているものと考えられる。MFR値の変化はL-LDPEの成形性に影響を与えるため、機械的物性のみならず成形不良をもたらす要因にもなりえる。

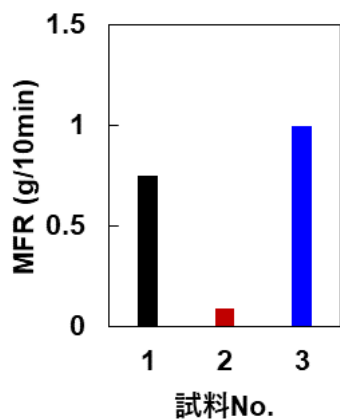


図2 流動特性試験結果

3-3 分子量測定結果

高温GPCの測定結果を図3に示す。未混練の試料3と試料1は比較的類似した分子量分布を示しており、190℃における混練では分子構造の変化は小さいと見込まれる。一方で、試料2では試料1および試料3と比較して高分子量側の分布の増加が確認された。これは、高温下の熔融混練によりL-LDPEの分子鎖間で架橋反応などが起こり、高分子量成分が生成した可能性などが考えられる。

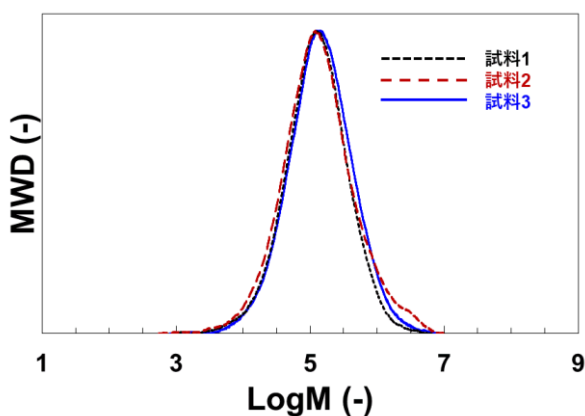


図3 高温GPC測定結果

3-4 動的粘弾性評価結果

動的粘弾性測定の結果を図4に示す。試料1は試料3に比較的近い粘弾性挙動を示した。一方で、試料2は、未混練の試料3と比較してクロスオーバーポイント ($G' = G''$) が大きく変化し、低周波数側かつ低弾性率側へのシフトを示した。このことから、大幅な分子量上昇や分子量分布の拡大が見込まれるが、高温GPCの結果からは、高分子量成分の著しい増加は認められ

ていない。そこで、分子鎖における分岐の形成を判断する方法として、複素弾性率に対して位相角をプロットする、いわゆる van Gurp-Palmen プロット⁴⁾による検討を行った。直鎖状高分子の場合は、複素弾性率が擬平衡弾性率付近にかけて増加するにつれて位相角は90° から滑らかに低下していき、上に凸の曲線を示す。分岐を有する高分子は、直鎖状高分子のカーブよりも曲線が左に位置し、山を持つ滑らかではない曲線を示すことが実験的にも報告されている⁵⁾。試料1～3の van Gurp-Palmen プロットの結果を図5に示す。試料3は直鎖状の高分子構造が比較的維持されているものの、190℃以上の混練では曲線が左に移り、分子の直線性が少しずつ崩れ、長鎖分岐構造が形成されていることが示唆されている。230℃の高温では特に、分子鎖間の反応が著しく促進されるため、より顕著に分子構造が変化しているものと考えられる。

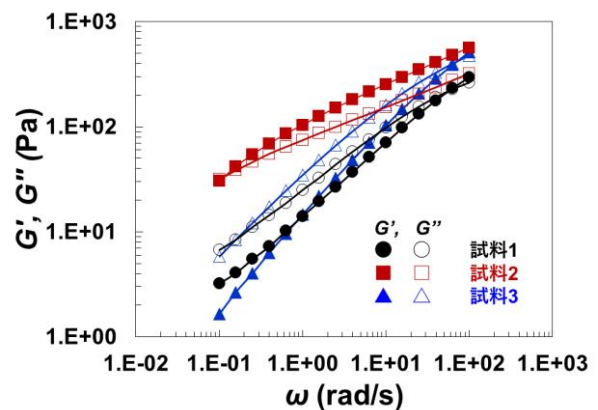


図4 動的粘弾性測定結果

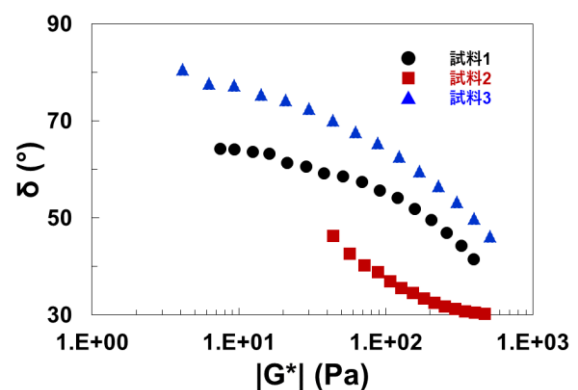


図5 van Gurp-Palmenプロット

4 まとめ

本研究では、異なる温度で熔融混練した試料を用い、熔融混練がL-LDPEの機械的物性に及ぼす影響とその要

因について検討を行った。引張試験の結果から、熔融混練温度の上昇に伴い破断点応力が低下することが明らかになった。また、MFR値については、熔融混練温度が高くなるにつれて低下する傾向にあり、分子構造の大きな変化を示唆する結果が得られた。

この分子構造の変化について検討を行うため、高温GPC測定及び動的粘弾性測定を行った。これらの測定結果は、分岐や架橋による高分子量成分の存在を示唆するものであり、これらの分子構造の大幅な変化に伴い、引張特性の低下や熔融時の流動特性が変化したものと考えられる。

190℃における熔融混練においても僅かに分岐の形成が認められることから、化学的な劣化を抑制しながらマテリアルリサイクルを進めるには、さらに低温で再生を行うなどの対策や、酸化防止剤の添加が必要であると考えられる。

5 文献

- 1) 環境省：プラスチック資源循環戦略，環境省
(2019) (オンライン)
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/111747.pdf>
- 2) 高取永一：日本ゴム協会誌，87巻，pp. 441-446
(2014)
- 3) 齋田真吾ら：福岡県工業技術センター研究報告書，
No. 34，pp. 14-16 (2024)
- 4) M. Van Gorp, J. Palmen: Rheol. Bull., 67巻，
pp. 5-8 (1998)
- 5) D. J. Lohse et al.: Macromolecules, 35巻，pp.
3066-3075 (2002)