

ポリプロピレンをベースとした廃プラスチックの マテリアルリサイクル技術の開発 (第1報) ポリプロピレン/ポリスチレンブレンドの相溶性と機械的特性

大橋俊彦, 下原伊智朗, 田平公孝, 関守雄, 藤本宗之,

Miscibility and Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends

OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro, TAHIRA Kimitaka, SEKI Morio and FUJIMOTO Muneyuki

In near future, material recycling will be very important for the plastic molders. Therefore, it is required that the development on the reuse technology of many kind of wastes arose in the factory will be supported. Especially, polypropylene is very mainly used as the car components. Then, it will be developed the molding technology and quality control technology of the mixture blended the different material in polypropylene.

In this year, it was studied on the polymer blend of polypropylene (PP) and polystyrene (PS), because it was considered the application to the mixed waste of polypropylene and polystyrene. In generally, the mechanical properties are remarkably weaken by the blending of PP and PS, since their affinity is not good. However, it was found that impact strength could be improved by the mixing of compatibilizer synthesized in this study.

キーワード：ポリプロピレン, ポリスチレン, 相溶性, 耐衝撃性, ポリマーブレンド

1 緒 言

ポリプロピレン (PP) は自動車部品をはじめとして日用品、食品包装容器類など多くの分野で使用されている。当センターでは、PPをベースとして、異種の廃プラスチックをポリマーブレンド化、複合材料化することにより廃プラスチックを比較的高性能な材料としてマテリアルリサイクルする技術を開発することを目指した研究を行っている。

その一環として PP と同様に食品包装容器類の分野で多く利用されているポリスチレン (PS) とのポリマーブレンドについて検討を行った。

一般に異種高分子のブレンドは溶融状態から冷却固化する時に各成分に分離し、その親和性が良くないため機械的特性が著しく低下することが多い。また、リサイクル材はバージン材と比べると成形時の熱履歴や使用環境中の各種刺激により機械的特性が低下しているのが普通である。

しかし、本研究では当センターで合成¹⁾した相溶化剤を添加することにより、ポリマーブレンドおよびリサイクルにおいて最も劣化しやすい特性である耐衝撃性が改善できることがわかったので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 材料

ポリプロピレン (PP) は三井化学株J103、ポリスチレン (PS) は出光石油化学株US310 を用いた。

また相溶化剤兼耐衝撃性改善剤として当所で合成したポリオレフィンスチレングラフト共重合体を用いた。

2.2 ポリマーブレンドと機械的特性の評価の作成

ポリマーブレンドはワイゼンベルグ式微量混練押出機 (井本製作所株製) を用い、溶融試料温度 200 の条件で作成し、専用のカッターで切断してペレット化した。

このようにして作成したペレットを、超小型射出成型機 (CSI 社製) を用いて 200 で溶融混練後金型内に射出することにより、ポリマーブレンドの成形体を作成した。

また、成型時に相溶化剤兼耐衝撃性改善剤としてポリオレフィンスチレングラフト共重合体を 5% 添加し、相溶性および耐衝撃性の改善を試みた。また、比較のためにポリオレフィンを 5% 添加したのものについても同様に評価した。

2.3 機械的特性の評価

機械的特性としては、異種高分子の複合化において、またリサイクル再利用において最も低下しやすい耐衝撃性について評価した。評価に用いる試験片は図1に示すような微小形状のものである。耐衝撃性は安田精器製作所製 Impact Tester に自作の微小試験片用アダプター（写真1）を取り付け、図2に示すようにアイゾット衝撃試験法により評価した。また、測定の様子を写真2に示す。

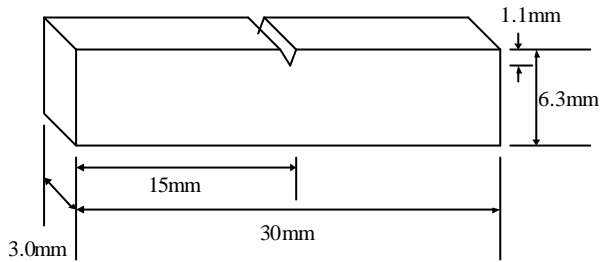


図1 微小アイゾット衝撃試験片



写真1 自作したアイゾット衝撃試験ジグ

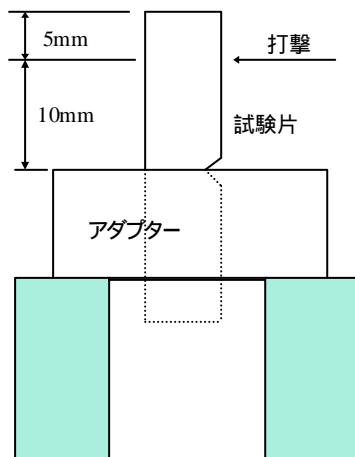


図2 微小試験片によるアイゾット衝撃試験



写真2 アイゾット衝撃試験の様子

アイゾット衝撃強度は JIS に準じて以下の式によって算出した²⁾。

$$a_{kl} = \frac{E}{b(t-d)}$$

$$E = \frac{WR}{2} [3(\cos \mathbf{b} - \cos \mathbf{b}') - (\cos \mathbf{a} + \cos \mathbf{a}')]]$$

WR：ハンマーの回転軸の周りのモーメント

α ：ハンマーの持ち上げ角度

β ：試験片破断後のハンマーの振り上がり角度

α' 、 β' ： α 、 β から振り下ろしたときの

ハンマーの振り上がり角度

b：試験片の幅、d：厚さ、d：切り込みの深さ

E：吸収エネルギー

2.4 相溶性の評価

PP と PS の相溶性は、溶融状態（200℃）から等速降温して作成した PP/PS ブレンドの偏光顕微鏡観察、および PP/PS ブレンドのアイゾット衝撃試験後の破断面の観察によって検討した。

偏光顕微鏡観察は Linkom 社製顕微鏡ホットステージ LH-600FTIR を装着した Nikon Optiphot2-pol 偏光顕微鏡により行った。また、破断面は JEOL 製 JSM-820 走査型電子顕微鏡により観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 PP/PS ブレンドのアイゾット衝撃強さ

PP/PS ブレンドのアイゾット衝撃強さの PS 量依存性を図 3 に示す。

PP と PS のブレンドにより、アイゾット衝撃強さが低下している。アイゾット衝撃強さは PS の重量分率 30% で約 30% の低下となっており、PS の衝撃強さが $0.3 \sim 0.5 \text{ kJ/m}^2$ 程度であることを考えると、それが全く寄与していないことがわかる。これは、PP と PS の親和性は良くないので、非相溶の PP と PS のドメインの界面で結合力が働かず、容易に界面で破壊するためと考えられる。

3.2 PP/PS ブレンドの相溶性

この点を確認するために、アイゾット衝撃試験後の試験片の破断面を観察した。その結果を写真 3 に示す。

PS の配合によって、PS のドメインによると思われる分散粒子が生成し、PP と PS が非相溶であることがわかる。また、PS の配合量の増加に伴ってその量、大きさとも増加しており、分散粒子とマトリックス相が全く密着していないことが示されている。

さらに、PP と PS のブレンド状態について検討するために、偏光顕微鏡により溶融状態から低速で冷却して生成させた PP の球晶を観察した結果を写真 4 示す。

PS の配合によって、PP の球晶は小さくなり無定形相が発生している。この無定形相は PS が溶融状態で PP 相と分離するために発生すると思われる。

これらのことから、PS は PP と親和性が低く成形品

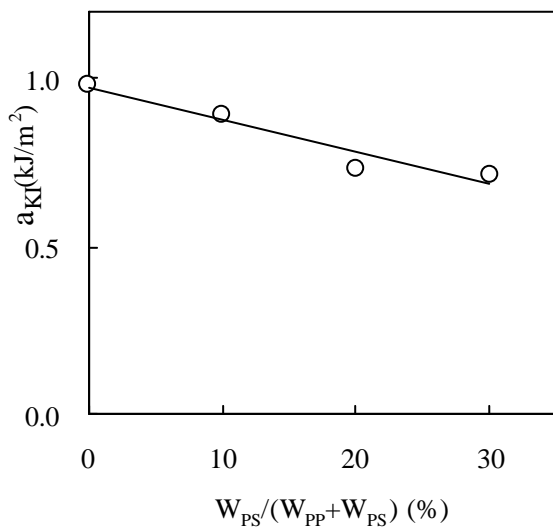


図 3 PP/PS ブレンドのアイゾット衝撃強さの PS 量依存性

中で分離を起こすために、衝撃強さの著しい低下を招いたものと推定される。

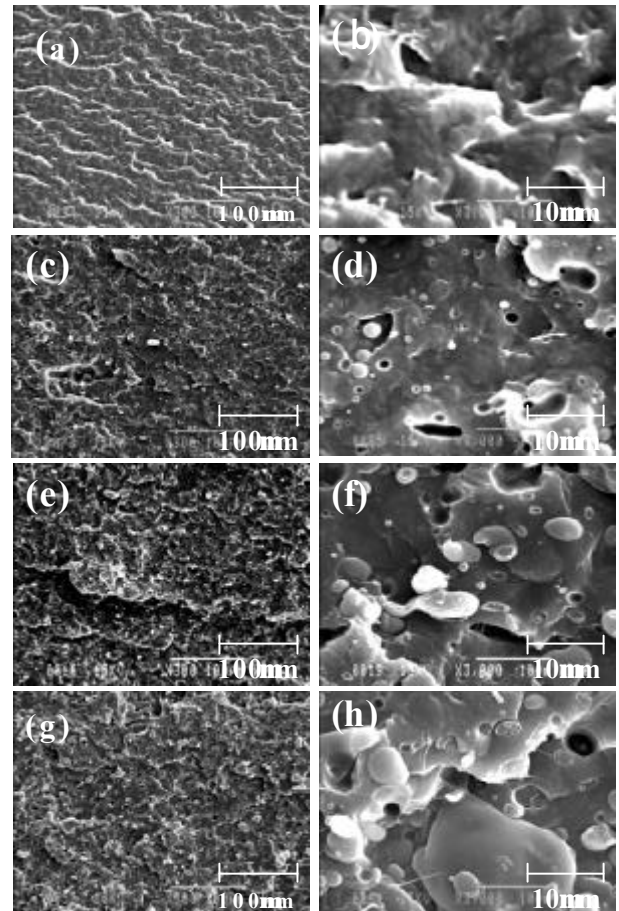


写真 3 PP/PS ブレンドのアイゾット衝撃破断面の走査電子顕微鏡写真

(a)(b)PP (c)(d)PP/PS (9:1)
(e)(f)PP/PS (8:2) (g)(h)PP/PS (7:3)

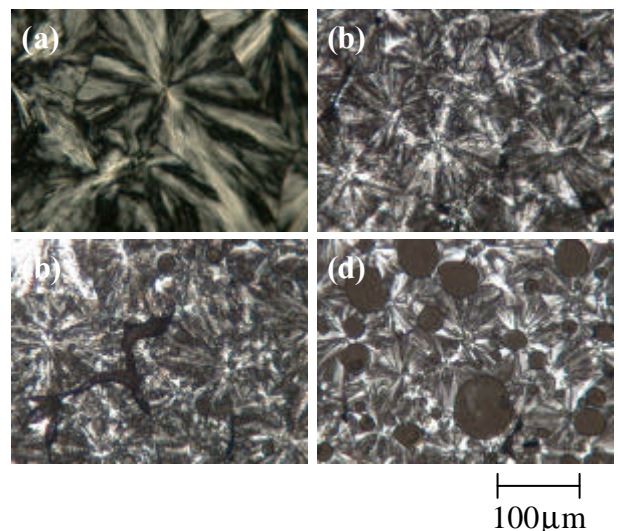


写真 4 PP/PS ブレンドを溶融状態 (200) から 3 /分で冷却して生成した PP の球晶の偏光顕微鏡写真

(a)PP (b)PP/PS (9:1)
(c)PP/PS (8:2) (d)PP/PS (7:3)

3.3 PP/PS ブレンドの耐衝撃性改善

そこで、PP/PS ブレンドの耐衝撃性を改善するために、PP と PS の親和性を改善する相溶化剤を添加することとした。

本研究では、当所で合成したポリオレフィン-スチレングラフト共重合体を相溶化剤 (PO-g-St) として用いた。この相溶化剤は幹ポリマーとして軟質のポリオレフィン (PO) を用いているため、相溶化剤自身が衝撃吸収能を有しているという特徴がある。実際に、幹ポリマーが PP に対して良好な親和性を有すること、および PP にブレンドすることにより耐衝撃性が改善されることが確認されている³⁾。

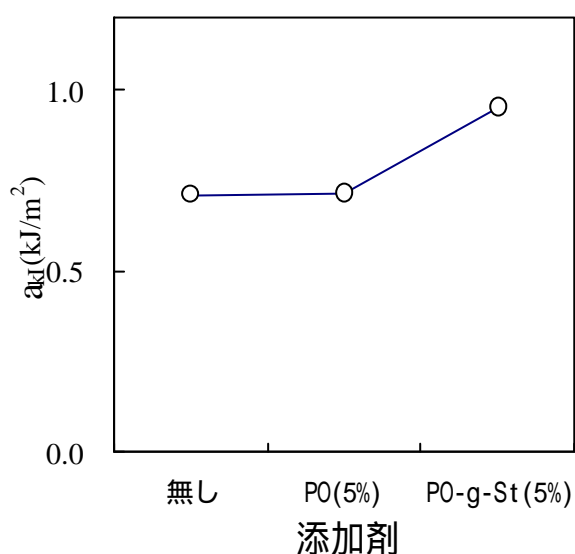


図4 PP/PS ブレンド (PP:PS=7:3) のアイゾット衝撃強さに及ぼす添加剤の影響

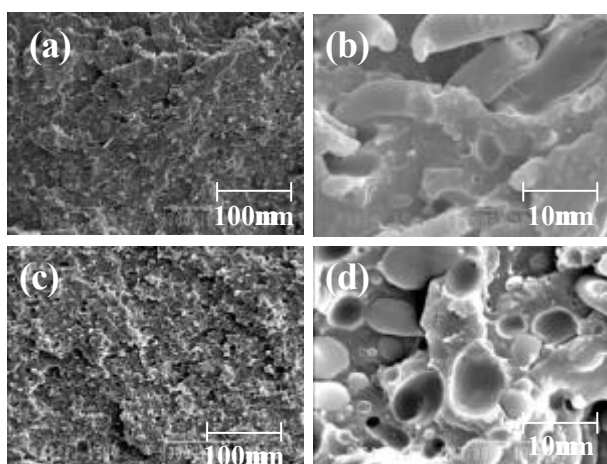


写真5 ポリオレフィンおよびポリオレフィン-スチレングラフト共重合体 (相溶化剤) を添加した PP/PS ブレンド (PP:PS=7:3) のアイゾット衝撃破断面

(a)(b) PO-g-St5% 添加 (c)(d) PO5% 添加

PP/PS ブレンドに相溶化剤を添加した効果について図4に示す。比較のために、幹ポリマーとして軟質のポリオレフィンのみを添加した場合についても評価した。相溶化剤の添加によって PP/PS ブレンドのアイゾット衝撃強さは改善され、5%の添加で PP 単独と同程度となった。これに対して、軟質のポリオレフィンのみでの添加ではほとんど耐衝撃性改善効果は見られなかった。これは、相溶化剤がポリマー内部にポリスチレンの構造を有し、PS とも親和性が良好であるのに対し、軟質のポリオレフィンはそのような構造部分を有しないためと考えられる。

実際に、衝撃試験後の破断面を観察すると (写真5) 軟質のポリオレフィン添加では PP/PS の単純ブレンドと破断面の形態がほとんど変わらないのに対して、相溶化剤の添加により、分散粒子がほとんど見えなくなっていることがわかり、上記の推定を裏付けている。

4. 結 言

PP は PS のブレンドにより、耐衝撃性が著しく低下する。これは、両プラスチックの親和性が低く、成型品中でそれぞれの相に分離し、その相間の密着性が低いためである。

PP/PS ブレンドの耐衝撃性は、当所で合成した相溶化剤の添加により、改善できた。このことにより、PP のリサイクル時に PS が混入しても、材料特性の劣化を抑えることができる。

また、この相溶化剤は、PS の構造を多く含む廃 FRP 粉砕物の表面処理剤としても使用できる可能性がある。

文 献

- 1) 特許庁提出書類 (特願 2001-30377)
- 2) L.B.Nielsen: 高分子と複合材料の力学的性質 (化学同人)
- 3) 大橋, 下原, 田平: 第 50 回高分子学会年次大会 講演要旨集(2001)

付 記

本研究は産学官連携促進事業の 1 部として実施されたものである。