

一般研究課題 廃プラスチックを利用した環境負荷低減型
リサイクル複合材料の開発
助成研究者 名古屋工業大学 永田 謙二



廃プラスチックを利用した環境負荷低減型 リサイクル複合材料の開発 永田謙二、伊藤正士、高橋清久 (名古屋工業大学)

Development of Environmental Low-Load-Type Recycle Composites made with Plastic Wastes Kenji Nagata, Masashi Ito, and Kiyohisa Takahashi (Nagoya Institute of Technology)

Composites consisting of a high-density polyethylene (HDPE) and wastepaper powders were prepared by two different processing methods ; the spinning-press method and the roll mixing method, and the influence of the processing method on mechanical properties of wastepaper/HDPE composites was studied. The compatibilizing effect of a maleic anhydride-grafted polyethylene (MAHPE) between the wastepaper and HDPE was also investigated. It was found that the flexural properties of spinning-pressed composites were lower than those of roll mixed composites, but spinning-pressed composites showed improved fracture toughness than roll mixed composites. Mechanical measurements and the scanning electron microscopy (SEM) showed that the addition of 5 to 10wt% MAHPE into the HDPE matrix was effective to enhance the mechanical properties of wastepaper/HDPE composites and to improve interfacial adhesion between the wastepaper powders and HDPE matrix.

キーワード：ポリエチレン，プロセッシング，曲げ特性，破壊靱性，リサイクル

1. 緒言

熱可塑性プラスチック（例えば，ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリスチレン，ポリ（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン）など）は，低比重・低コストで成形加工性に優れており，大

量生産されて、今日、あらゆる分野で広く使用されている。しかしながら、高性能と長期安定性を求めて開発・生産されるプラスチック材料の多くは、自然環境のなかで分解されず、不要となった大量のプラスチック廃棄物の処理が大きな社会問題となっており、プラスチック廃棄物の削減と再資源化技術の確立が緊急の課題となっている。

このようなプラスチック廃棄物の処理方法としては、大きく区分するとマテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル、そしてサーマルリサイクルがある。その中でも、省エネルギー・省資源効果及びゴミ減量化の点でマテリアルリサイクルが最も高い効果を生む可能性があるが、回収システムや分離・選別技術などの制約のため、ごく少数の分別収集されたプラスチック廃棄物で行われているのみである¹⁾。

従来、複合材料分野では、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などを用いて、高い比強度、比弾性率を有する繊維強化熱可塑性樹脂が研究されている²⁾。しかしながら、最近、熱可塑性複合材料の強化繊維として低コスト、高靱性、高強度、かつ自然環境中で容易に分解され、その上低エネルギーで焼却可能な天然繊維（ジュート、竹、麻、ケナフ、セルロース等）の利用が注目されており、世界各地に種々の未利用天然繊維が大量に存在することから、強化材の有力な候補として検討されている³⁻⁵⁾。天然繊維の中でも、主にセルロース繊維からなる古紙³⁾は、紙製品中で最も豊富にある材料であり、熱可塑性樹脂の強化材としての利用が検討されている。

本研究では、プラスチック廃棄物をマテリアルリサイクルする一手法として、プラスチック廃棄物を煩雑な分離・選別をせずに繊維化し、その繊維と古紙との複合化の可能性（モデル複合材料）について検討した。マトリックス樹脂として高密度ポリエチレンを用いて、古紙との複合材料を調製して、三点曲げ試験及び破壊靱性試験を行った。成形方法としては繊維化 - 熱プレス法と熱ロール混練法とを比較検討した。また、複合材料における古紙/熱可塑性樹脂間の接着性を改善するために、カップリング剤である無水マレイン酸変性ポリエチレンの添加量が複合材料の力学特性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

(1) 試料

マトリックス樹脂には、高密度ポリエチレンHDPE（三井化学（株）、ハイゼックス2100J：密度 0.956 g/cm³, T_m 127 °C, MFR 6 g/10min）を、古紙 - HDPE 複合材料におけるカップリング剤として、無水マレイン酸変性ポリエチレン MAHPE（シグマアルドリッチ（株）：変性量約3wt%, T_m 105 °C）を用いた。構造式をFig.1に示す。フィラーには、古紙を微粉碎した古紙粉末（Fig.2）を用いた。

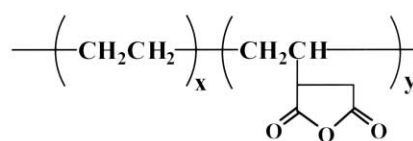


Fig.1 Chemical structure of MAHPE.

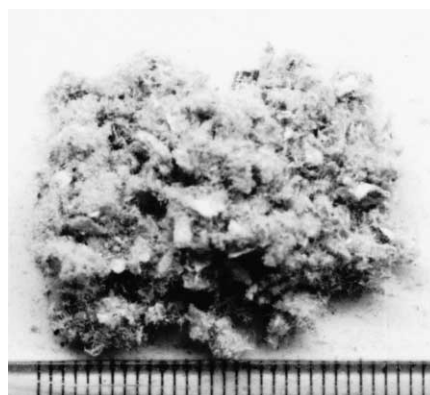


Fig.2 Optical photograph of wastepaper powders. The scale is graduated in millimeters (1mm increments).

(2) 複合材料の成形方法

古紙/HDPE 複合材料は、以下の2種類の成形方法で作製した。

(i) 繊維化—熱プレス成形

まず、HDPE、MAHPE を各種割合 (0, 3, 5, 10wt%) で配合し、同方向回転噛合型二軸押出機 (KZW15-30MG, L/D=30, (株)テクノベル製)を用いて170 ~ 175 で押出混練し、続いて熔融紡糸を行い、フィラメント直径約0.2mm, 長さ約15mmのポリエチレン短繊維 (PE 繊維)とした。次に、PE 繊維、古紙粉末を重量比50:50になるように混合し、型枠に入れ熱プレス成形機で160 , 約11 MPaで5分間熔融プレスをを行い板状試料を成形した。

(ii) 熱ロール混練成形

まず、HDPEペレットとMAHPEペレットを各種割合 (0, 3, 5, 10wt%) で配合し、ミキシングロール機 ((株)江藤製作所製)にて170 , 3分間熔融混練する。そして古紙粉末を充填率50wt%になるように配合し、均一になるまで170 , 5分間熔融混練を行う。得られた混練試料を型枠 (枠内寸法: 100 × 100 × 2mm) に入れ、熱プレス機で180 で15分間予熱して熔融後、次に圧力2.2MPa, 180 で1分間熱プレスし板状試料を成形した。その後、型枠ごと別のプレス機に移動し、圧力1.0 MPaで加圧しながら10分間通水冷却を行った。

(3) 測定条件

三点曲げ試験：成形した試料の力学物性を三点曲げ試験により評価した。試験はJIS K7171に準拠して行なった。荷重とたわみの関係から曲げ弾性率・曲げ強度を算出した。試料寸法 50 × 15 × 2 mm, 支点間距離 32 mm, たわみ速度 1 mm/minとした。

破壊靱性試験：コンパクトテンション型試験片 (試料寸法: 35 × 35 × 2mm) の中央に長さ20mmの切り欠き加工を行い、さらに切り欠き先端から剃刀の刃によって長さ約2mmのノッチを入れた後、クロスヘッド速度 1mm/minで測定を行った。得られた荷重 - 変位曲線から破壊靱性値 J_m (最大荷重点における J 積分値) を求めた。 J 積分値は、Riceの簡便式⁶⁾ $J = 2S/bt$ (S : 荷重曲線と変位軸で囲まれた面積, b : リガメント長さ, t : 試験片厚さ) を用いて算出した。

走査電子顕微鏡観察：複合材料のモルホロジーは、各試料を液体窒素下で破断後、金蒸着を行い、その破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM (株)日立製作所, S-2150) を用いて観察した。加速電圧は20kVとした。

3. 結果と考察

古紙 - ポリエチレン複合材料において古紙の充填が曲げ特性に及ぼす影響について検討した。三点曲げ試験から得られた曲げ弾性率、曲げ強度をFig.3に示す。ロール成形系()とプレス成形系()の曲げ弾性率・強度は、成形方法にかかわらず、ともにマトリックス()より高い値を示した。これは強化材として古紙粉末を50wt%充填しているため、その高弾性率・強度が反映したものである。

次に、古紙 - 熱可塑性複合材料において異なる成形方法が曲げ特性に及ぼす影響について検討した。成形方法別の曲げ特性について、MAHPE未添加の結果をTable 1に示す。複合材料の曲げ特性は成形方法によりかなり影響を受ける。ロール成形系()の曲げ弾性率・強度はプレス成形系()に比べかなり高い値を示した。これはロール混練を行うことで、試料がより均質に混合されたためである。プレス成形の場合、単純にペレットと古紙粉末から成形された試料では曲げ特性の向上は

見られず⁷⁾, PEの繊維化を行うことで,より混合分散された複合材料()の成形が可能になった.

次に,古紙/熱可塑性樹脂間の接着性を改善するために,カップリング剤であるMAHPEの添加量が複合材料の曲げ特性に及ぼす影響について検討した(Fig.3).マトリックス()の曲げ弾性率・強度は,MAHPEの添加量が増加するに従い,値が徐々に低下する傾向を示した.これはMAHPEがHDPEに比べ低分子量であるためである.一方,ロール成形系()とプレス成形系()の曲げ弾性率は,MAHPE添加量を増しても低下することなく,5wt%以上添加することで顕著に向上した.曲げ強度も同様にMAHPEを添加するに従い,MAHPE3wt%添加の熱ロール成形試料の顕著な向上を除き,徐々に増加した.Betchevら⁵⁾によると,ポリプロピレン/無水マレイン酸変性ポリプロピレン/バサル繊維複合材料では化学的相互作用が存在すると報告していることから, Fig.3の結果は,MAHPEの無水マレイン酸基と古紙のセルロース成分が反応して,複合材料におけるHDPEマトリックスと古紙との界面接着性が向上したことを示唆している.

さらに,MAHPEの添加量が古紙充填ポリエチレン複合材料及びポリエチレンマトリックスの破壊靱性値に及ぼす影響について検討した(Fig.4).ポリエチレンマトリックス()の破壊靱性値はMAHPEを添加するに従い,徐々に低下した.これは,HDPEと比較して低分子量であるMAHPE添加の影響を受け,HDPEマトリックスの性質が延性から脆性へ変化したためと考えられる.

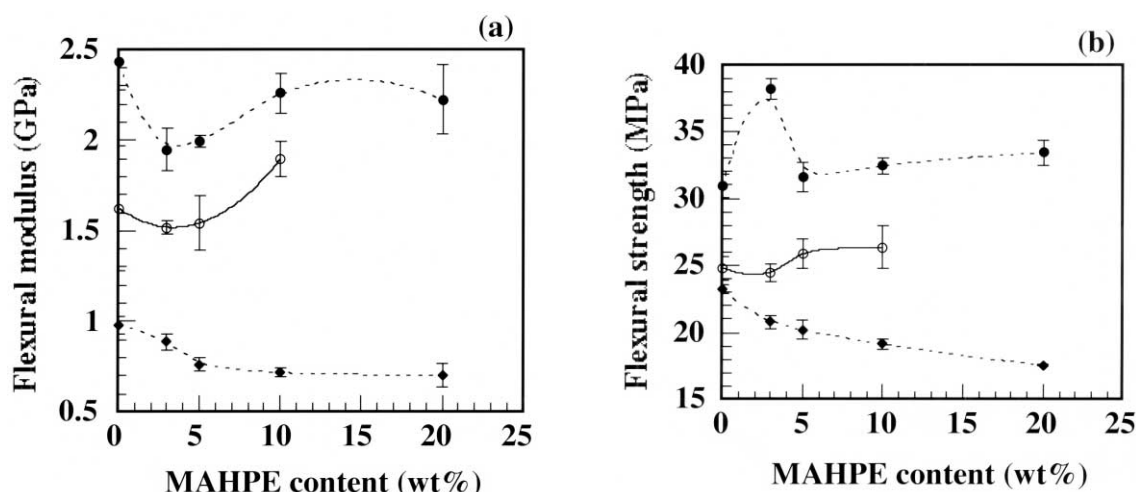


Fig.3 Flexural properties of wastepaper/polyethylene composites:(a) flexural modulus; (b) flexural strength. (●) roll mixed; (○) spinning-pressed;(◆) polyethylene matrix.

| Processing method | Flexural modulus E_f , GPa | Flexural strength σ_f , MPa |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Spinning-press | 1.62 ± 0.35 | 24.8 ± 0.88 |
| Roll mixing | 2.43 ± 0.15 | 31.0 ± 0.87 |
| Polyethylene matrix | 0.98 ± 0.05 | 23.3 ± 0.35 |

Table 1 Mechanical properties of wastepaper/polyethylene composites (50/50) and matrix.

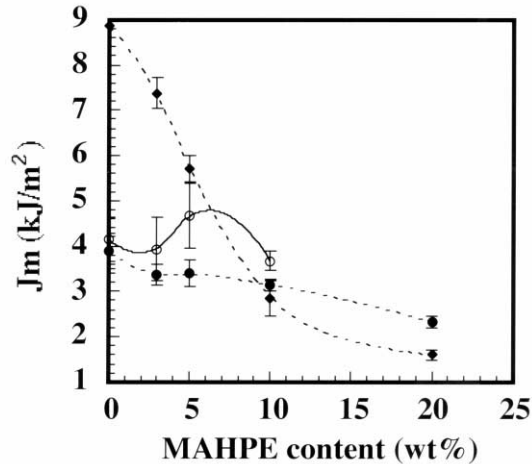


Fig.4 Fracture toughness (J_m) of wastepaper/polyethylene composites. (●) roll mixed; (○) spinning-pressed; (◆) polyethylene matrix.

MAHPE 添加量の増加にともない、プレス成形系()の破壊靱性値は、ロール成形系()よりも高い値を示した。プレス成形系の複合材料の場合、MAHPE3wt%添加まではほぼ横ばいかやや増加し、5wt%添加で顕著に増加した。これは、HDPE マトリックスと古紙との界面接着性が改善された結果、複合材料内で亀裂の進展を妨げたためと考えられる。しかしMAHPE 添加量10wt%では古紙粉末と反応できずに残存している MAHPE が破壊靱性値の低下を引き起こしたものと推察される。一方、ロール成形系()の複合材料の場合、MAHPE 添加量が増加するに従い、破壊靱性値は徐々に低下した。これは、古紙がロール成形時に高剪断力を受け、かなり損傷した結果、古紙強度が低下したためと考えられる。

そこで、古紙 - ポリエチレン界面の構造を観察するため、試料を液体窒素下で破断させ、破断面の電子顕微鏡観察を行なった。得られた電子顕微鏡写真を Figs.5, 6 に示す。ロール成形系試料 (Fig.6) に比べ、プレス成形系試料 (Fig.5) では不均一に古紙粉末が分散していることが観察された。また、MAHPE の添加の有無を比較すると、Figs.5(a), 6(a) に示すように、無水マレイン酸変性ポリエチレンを添加していない試料では、マトリックスより古紙繊維が引き抜かれており、さらに、引き抜かれた繊維の抜け殻跡が観察された。このように破断は古紙とHDPE マトリックス界面で生じており、この現象は古紙とHDPE マトリックスとの接着性が乏しいことを示唆している。

一方、Figs.5(b, c)とFigs.6(b, c) で示すように、MAHPE の添加量が増加するに従い、マトリックスから引き抜かれる古紙の繊維長が短くなっている。典型的な写真を Figs.6(a), 6(b) に示す。さらにHDPE マトリックスにおける古紙の分散性が MAHPE 添加により向上していることが観察され、破断はマトリックスで生じている。すべてのSEM 写真から、MAHPE 添加は、古紙とHDPE マトリックスのぬれ性を改善し、接着性を向上させていることを示している。

また、破壊靱性試験後の試料について、断面の電子顕微鏡観察を行なった。得られた電子顕微鏡写真を Figs.7, 8 に示す。前述の凍結破断面の観察と同様に、プレス成形系試料 (Fig.7) は、MAHPE を添加することで、古紙繊維の長さが短くなっており、亀裂の進展を妨げた跡が観察された。一方、ロール成形系 (Fig.8) では、MAHPE の添加による差異が観察されず、いずれも同じような断面が観察された。

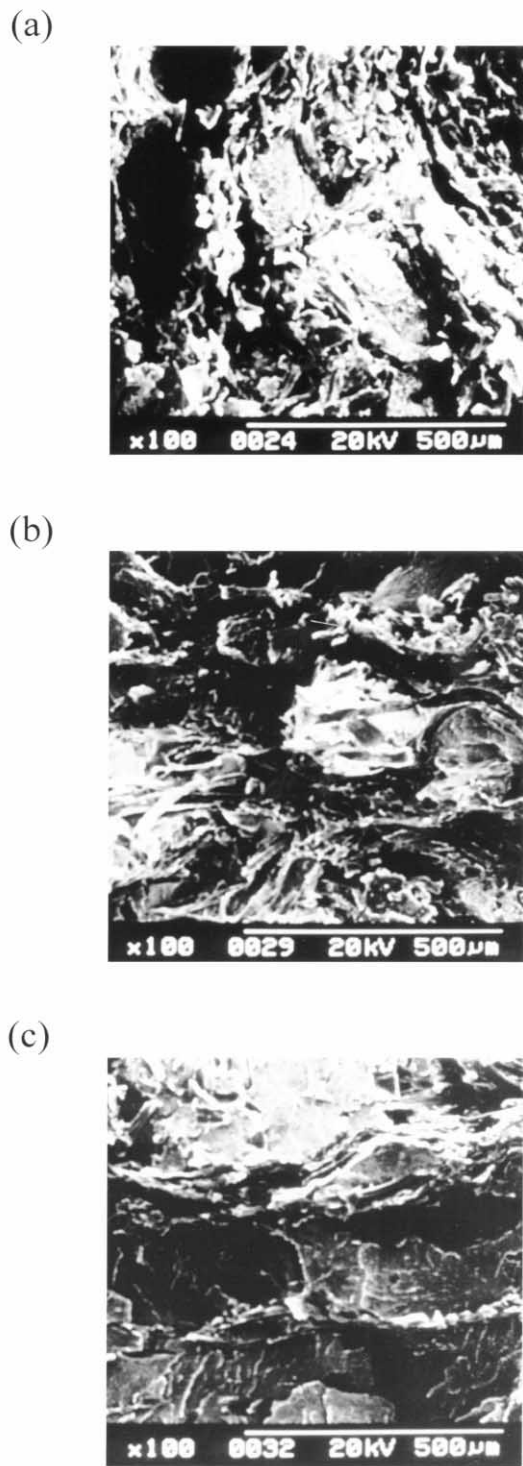


Fig.5 SEM photographs of the freeze-fracture surfaces of spinning-pressed wastepaper/polyethylene composites (50/50) with MAHPE contents ; (a) 0wt%, (b) 5wt%, and (c) 10wt%.

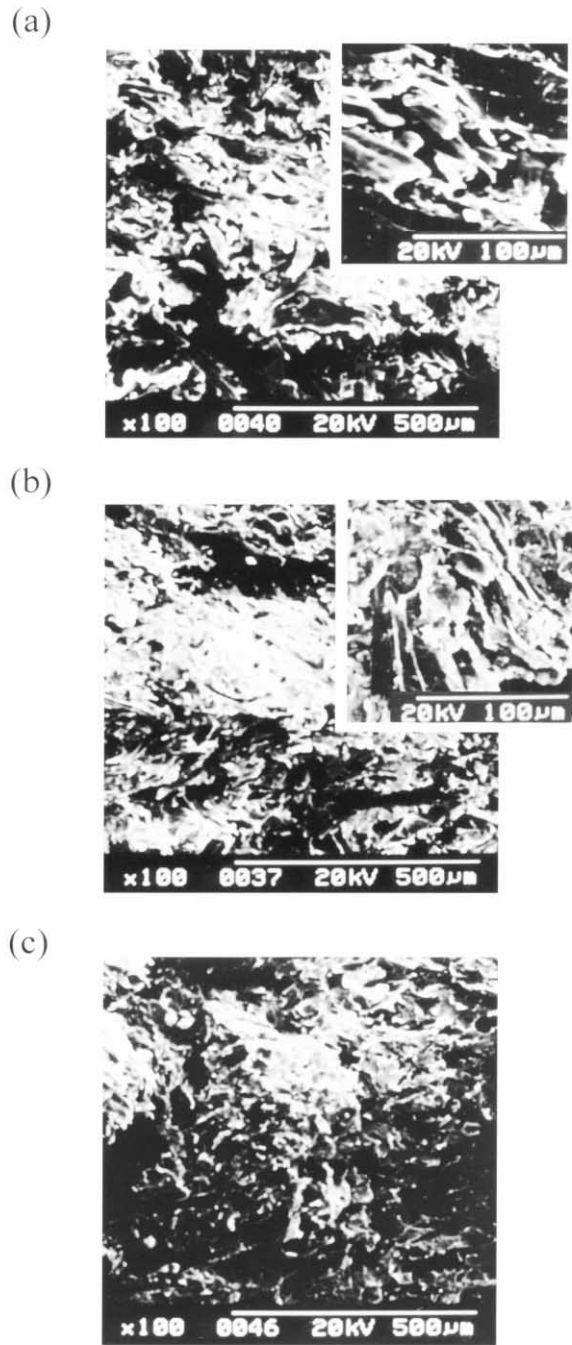


Fig.6 SEM photographs of the freeze-fracture surfaces of roll mixed wastepaper/polyethylene composites (50/50) with MAHPE contents ; (a) 0wt%, (b) 5wt%, and (c) 10wt%. A magnified photograph is at the upper right ; magnification $\times 300$.

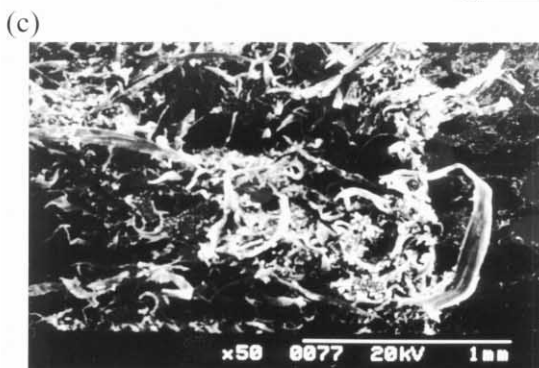
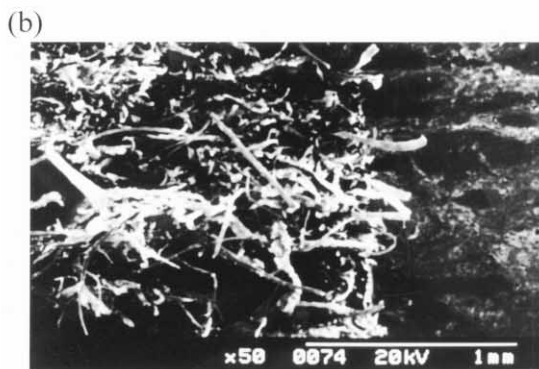
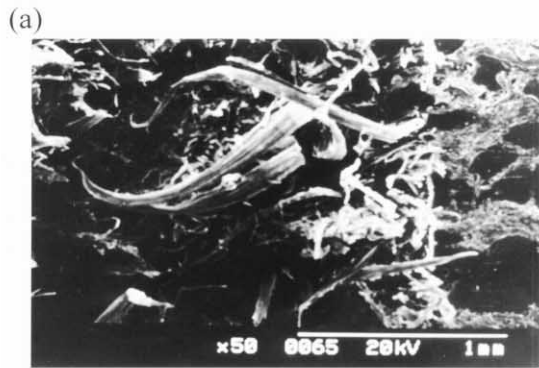


Fig.7 SEM photographs of the fracture surfaces of spinning-pressed wastepaper/polyethylene composites (50/50) with MAHPE contents ; (a) 0wt%, (b) 5wt%, and (c) 10wt%. The fracture surfaces are obtained after fracture toughness test. The arrows indicate the direction of crack propagation.

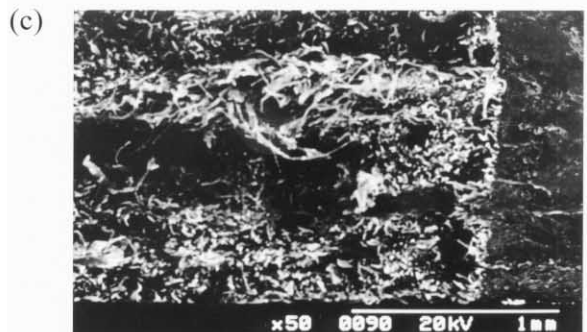
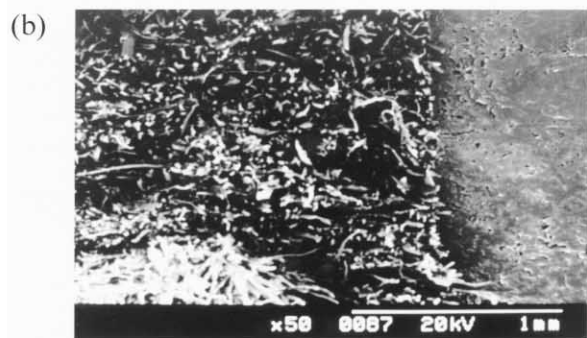
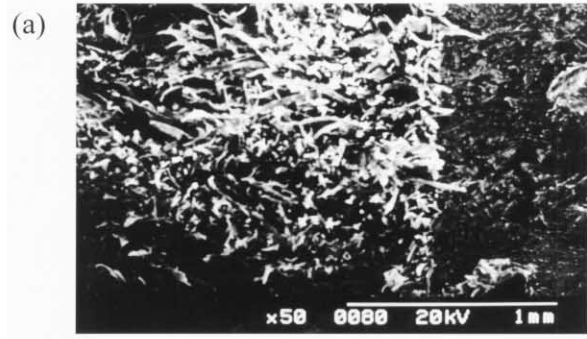


Fig.8 SEM photographs of the fracture surfaces of roll mixed wastepaper/polyethylene composites (50/50) with MAHPE contents ; (a) 0wt%, (b) 5wt%, and (c) 10wt%. The fracture surfaces are obtained after fracture toughness test. The arrows indicate the direction of crack propagation.

4. 結 言

プラスチック廃棄物をマテリアルリサイクルするアプローチとして、煩雑な分離・選別をせずに廃プラの繊維化を行い、熱可塑性複合材料のマトリックスとする際、強化材である古紙との複合化の可能性（モデル複合材料）について検討した。異なる成形方法（繊維化 - 熱プレス成形及び熱ロール混練成形）にて、古紙 - 高密度ポリエチレン複合材料を調製し、三点曲げ試験及び破壊靱性試験を行った。

さらに、複合材料における古紙/熱可塑性樹脂間の接着性を改善するために、カップリング剤である無水マレイン酸変性ポリエチレンの添加量が複合材料の力学特性に及ぼす影響について検討した。

得られた結果を以下にまとめる。

- (1) ポリエチレン樹脂の強化材として、古紙の利用は、複合材料の曲げ特性を向上させた。
- (2) 熱ロール混練した複合材料の曲げ特性は、繊維化 - 熱プレス成形した複合材料よりも向上した。
- (3) 繊維化 - 熱プレス成形した複合材料の破壊靱性は、熱ロール混練した複合材料よりも向上した。
- (4) 高密度ポリエチレンマトリックスへ MAHPE を 5wt% 添加した時、繊維化 - 熱プレス成形した複合材料の破壊靱性特性が最も向上した。

謝 辞

本研究は（財）日比科学技術振興財団の研究助成金によって遂行された研究であり、ご支援ならびにご配慮いただいた財団の関係各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 草川紀久, *プラスチック*, 47(1), 141 - 151 (1996).
- 2) D. Rosato, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 14 (ed. by HF. Mark, NM. Bikales, CG. Overberger, G. Menges), John Wiley & Sons, New York, 327 (1985).
- 3) X. Yuan, Y. Zhang and X. Zhang, *J. Appli. Polym. Sci.*, 71, 333 (1999).
- 4) R. T. Woodhams, G. Thomas and D. K. Rodgers, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1166 (1984).
- 5) M. Betchev, D. Bikiaris and C. Panayiotou, *J. Appli. Polym. Sci.*, 74, 523 (1999).
- 6) J. R. Rice, P. C. Paris and J. G. Merkle, *Progress in Flaw Growth and Fracture Toughness Testing*, ASTM STP 536, ASTM, Philadelphia, 231 - 245 (1973).
- 7) 中邑 巖, 永田謙二, 高橋清久, 小西正夫, 44th FRP CON-EX '99 in NAGOYA 講演要旨集, 15 - 16 (1999).