

技術報文

廃棄物熱可塑性エラストマーの再原料化（第3報）

異種ポリマーを含有するエラストマーのリサイクル

中司建一, 小村直樹, 塚脇 聡, 鈴木 寛

Recycling of Waste Thermoplastic Elastomer III

Recycling of elastomer containing other kind of polymer.

Ken-ichi NAKATSUKA, Naoki KOMURA, Satoshi TSUKAWAKI and Hiroshi SUZUKI

In order to recycle the thermoplastic elastomer (TPE) including other kind of polymer, we blended polystyrene thermoplastic elastomer(SBC) and polypropylene(PP) to the polyolefin thermoplastic elastomer(TPO). As for tensile strength, 300% modulus and hardness of the mixture of TPO/SBC was not agree with average of both polymer. These of TPO/PP were also like plastic. Then we tried to improve their properties by including compatibilizer to TPO/SBC and ethylene propylene diene rubber(EPDM) to TPO/PP. Between 5 and 15 phr of compatibilizer was blended to TPO/SBC made its properties improved. And addition of 60 phr of EPDM made properties of TPO/PP improved like rubber.

廃プラスチックのリサイクルを行う際に単一組成のエラストマーのみではなく異なった種類の熱可塑性エラストマーやプラスチック等が混入している場合が多い。そのため本報では、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）にポリスチレン系熱可塑性エラストマー（SBC）やポリプロピレン（PP）をブレンドし、その機械的強度や溶融粘度特性等を測定し、次に得られた混合物の性能を改善するためTPO/SBCについては相溶化剤を、TPO/PPについては未加硫のエチレンプロピレンジエンゴム（HDM）のポリマーブレンドを検討した。異種TPEの混合の結果、TPO/SBCブレンド試料の引張強さ、300%モジュラス、硬度は各々において極小値ができ理想的な相溶性は表れなかった。この点を改善するために、TPO/SBCのブレンド比70/30に相溶化剤を5～15phr配合した。このような相溶化剤の添加により性能を改善できた。TPO/PPブレンド試料はPPのブレンド比の増加と共に性状がプラスチックライクになった。このTPO/PPにHDMを40phrあるいは60phrブレンドすると、性状をゴムライクに改善できた。これらの結果、TPO/SBCやTPO/PPの混合廃TPEを十分な性能でリサイクルできることが明らかになった。

キーワード：熱可塑性エラストマー、リサイクル、相溶化剤、ゴム、ポリマーブレンド

1. 緒 言

現在、熱可塑性エラストマー（TPE）はゴムとプラスチックの境界領域を埋める材料として、自動車や家電製品等に多用されている。そのため、ゴム等の代替品として需要が伸びており、今後廃棄物として大量に廃棄されることが予測される。また、TPEの部品製造メーカーでは、製造工程から出る廃棄物や回収された廃棄製品の処

2000.6. 受理 材料技術部

理が求められており、リサイクル技術の開発が課題となっている。

TPE材料をリサイクルする場合、製品の使用中または成形時に材料がストレス、光および熱などにより劣化することが考えられるため、回収された材料の物理的・化学的性能を把握し、製品性能に適合するように性能を改善する必要がある。そこで、前報¹⁾では劣化したポリオレフィン系TPE（TPO）の再生技術について報告した。

また、廃棄物の中には異種高分子材料との一体成形や

積層がなされていて分別ができないものも含まれる。こうした混合TPEは、単純に再使用すると一般的に機械的強度等の性能が低くなることが知られており、必要な製品性能を付与できない場合がある。このため、混合したTPEを再生する技術が重要であるが、TPEは比較的新しい材料であるため、劣化TPEや混合TPEの性能を再生してリサイクルする方法などについての研究報告は少ない。

そこで、本報は、混合エラストマーの性能やその改善方法について検討するため、まずTPOにポリスチレン系TPE (SBC) やポリプロピレン (PP) をブレンドした試料(TPO/SBC,TPO/PP)を作成し、その性能を調べた。次にTPO/SBCについては性能改善のための相溶化剤の添加を、TPO/PPについては未加硫のエチレンプロピレンジエンゴム(EPDMゴム)の添加を検討した。その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料を調整するための原料としてTPEはTPOとSBCの2種類を、PP、ペレット状のEPDMゴム各々使用した。相溶化剤はポリプロピレンとポリスチレンとをグラフト重合したものを使用した。

2.2 試料の調製

2.2.1 TPOとSBCおよびPPとのブレンド

TPO/SBC, TPO/PP, TPO/SBC/相溶化剤, TPO/PP/EPDMの混合を二軸押出機を使用して行った。二軸押出機は主としてスクリュー外径32mm, セグメント方式, L/D 32.5の二軸押出機 (TEX30HSS-32.5PW-2V, (株) 日本製鋼所製) を使用し、スクリュー回転 70rpm, シリンダー温度 180℃, ダイス設定温度 190℃の条件で使用した。二軸押出機で混合した後、ストランドダイスより押し出し、ウォーターバスで冷却、ペレタイザーでペレット化し、105℃で乾燥処理した。

2.2.2 評価用試料の作製

強度等の測定用試料の作製は、まずTPOを二軸押出機を用いてシート状に押し出した。これを厚さ 2 mm の金型を使用し、プレス成形機にて190℃で5分間加熱後、室温まで冷却し金型より試料を取り出した。

2.3 測定及び評価方法

2.3.1 機械的強度の測定

引張強さ、300%モジュラス、破断伸び、引裂強さはオートグラフ(AG-10TB, (株) 島津製作所製) を用いた。引張り試験片はJIS K6251のダンベル状3号形のものを作

製し、引裂き試験片はK6252の切込み無しアングル形のものを作製し、測定を行った。

2.3.2 溶融粘度、ダイスウエル比の測定

溶融粘度とダイスウエル比はキャピログラフ(東洋精機製作所(株)製)を用い、直径 1 mm 長さ 4mm のキャピラリーを使用し、バレル温度 210℃で押出速度 1 ~ 500mm/min の条件で測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 SBCブレンドによる機械的強度の影響

TPO/SBCのブレンド比と引張強さ、300%モジュラス、引裂強さ、破断時伸び、硬度、溶融粘度、ダイスウエル比の関係について調べた。一般にポリマーブレンドにおいては、相溶性があるポリマー間ではブレンド物質の強度特性などに加成性²⁾が成り立つと言われている。そこで、相溶性の良否を調べるため、それぞれの構成成分の物性値に体積含有比率を乗じて計算より相加平均値を求める図に示した。

図1にTPO/SBCのブレンド比と引張強さ、300%モジュラスの関係を示す。引張強さはTPO/SBCブレンド比が60/40でTPO単独の値より低くなり極小値をとった。SBCの比率を増加させると引張強さが増加した。TPO/SBCのブレンド比が60/40のとき相加平均値の46%の低い値になった。また、300%モジュラスについてもSBCのブレンド比率を増加させると強度が低下し、ブレンド比が40/60のとき極小になり計算値の58%の値に低下した。

図2にSBCのブレンド比に対する引裂強さと切断時伸びについて示す。引き裂き強さはTPOより強度の大きいSBCをブレンドすると、ブレンド比が90/80のときTPOより14%増加したが、ブレンド比が80/20の時は加成性が成り立つ場合の計算値と比較して最大で20%程度低下し、TPOの値とほぼ等しくなった。更にブレンド比を増加すると強度が増加した。ブレンド比40/60では計算値とほぼ同等の値になった。また、切断時伸びについては、ブレンド比率を増加させると伸びがブレンド比に比例して増加した。そして、切断時伸びの計算値と一致し、加成性が成り立つことが分かった。

図3にブレンド比と硬度の関係について示す。TPOより硬度の大きいSBCを添加していった場合でもブレンド比60/40までは硬度が低下し、このときTPOの値より10%低い極小値をとった。更にSBCを増加させると一転して硬度が増加した。計算値と比較すると、ブレンド比が60/40のとき計算値の84%になった。

図4にブレンド比と粘度およびダイスウエル比の関係について示す。TPOより粘度の大きいSBCのブレンド比

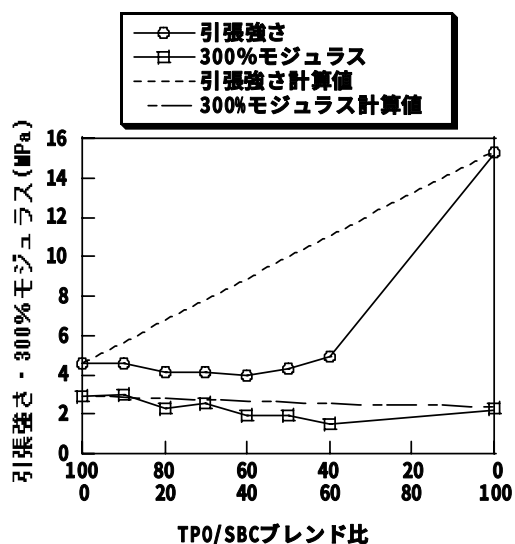


図1 TPO/SBC ブレンド比と引っ張り強さ及び300%モジュラス

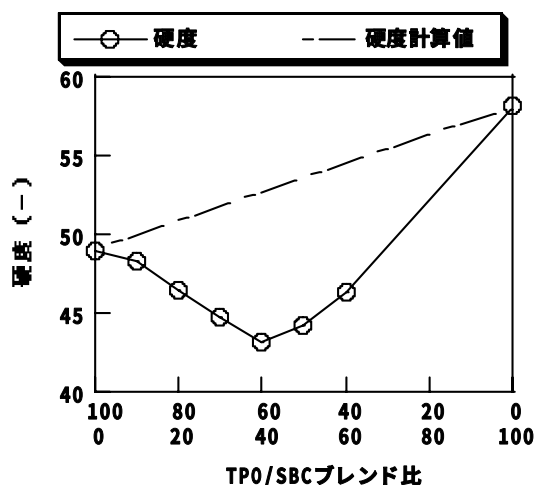


図3 TPO/SBC ブレンド比と硬度の関係

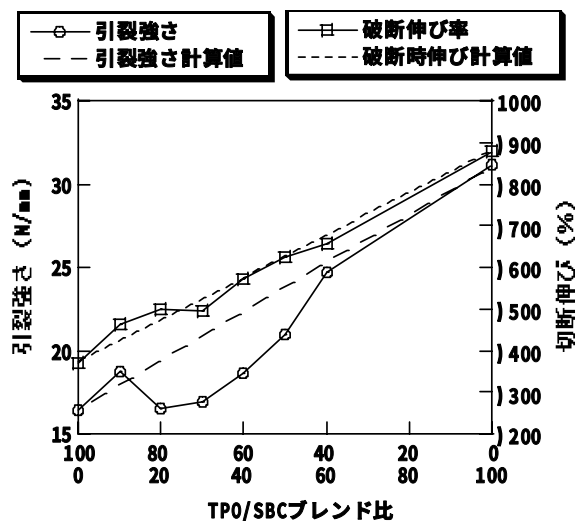


図2 TPO/SBC ブレンド比と引裂強さ及び切断時伸び

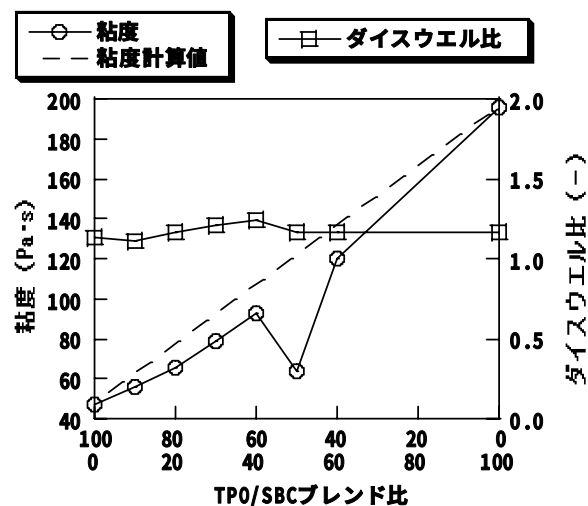


図4 TPO/SBC ブレンド比と粘度及びダイスウェル比の関係

を増加させていくと粘度も大きくなっていった。ブレンド比が50/50のとき、低い値になった点を除くと粘度の計算値に近似した値になっている。なぜこのように急激な変化が現れたか明らかでないが、全体的には混合させた場合の粘度については、加成性があることが分かった。また、ダイスウェル比についてもブレンド比60/40で最大でその値は10%程度増大する程度であり、添加に

よる影響が少ないことが分かった。

引張り強さ、300%モジュラス、引裂き強さ、切断伸び、硬度などの結果で現れたTPOとSBCのポリマーブレンドによる加成性の欠如は、TPOのハードセグメントであるポリプロピレンとSBCのハードセグメントであるポリスチレンとの間に相溶性がなく界面の接着力が低いためと考えられる。このため、相溶性改善のためにポリプロピ

レンとポリスチレンとをグラフト重合したものを相溶化剤として検討を行った。

3.2 相溶化剤による性能改善

TPOにSBCを添加すると特に引張強さ、300%モジュラス、引裂強さが相加平均値より低下することが分かったので、この改善方法として相溶化剤の添加を検討した。試料はTPO/SBCのブレンド比70/30の試料に相溶化剤を5phr～15phr添加したものを使用し、機械的性能や成形

性能について評価した。

図5に相溶化剤の添加量に対して引張強さと300%モジュラスの関係について示す。相溶化剤の添加量を増加させると引張強さは増加した。また300%モジュラスの場合も同様の傾向であった。図6に添加量と引裂強さ、破断伸びの関係について示す。引裂強さは添加量を増加させると増加した。一方、破断伸びは添加量に対して大きな変動が現れ、一定の傾向が現れなかった。図7に

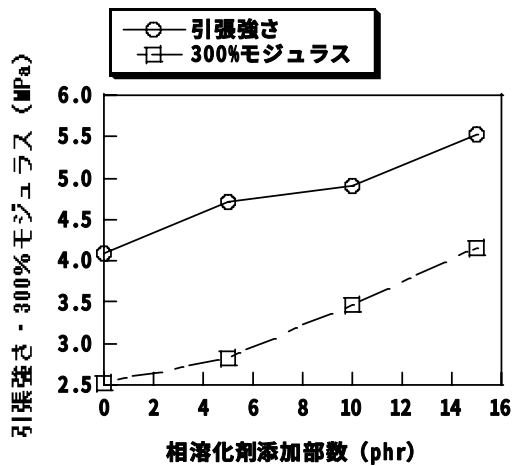


図5 相溶化剤添加部数と引張強さ及び300%モジュラスの関係

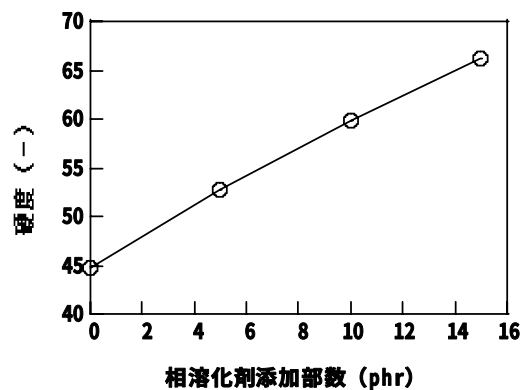


図7 相溶化剤添加部数と硬度の関係

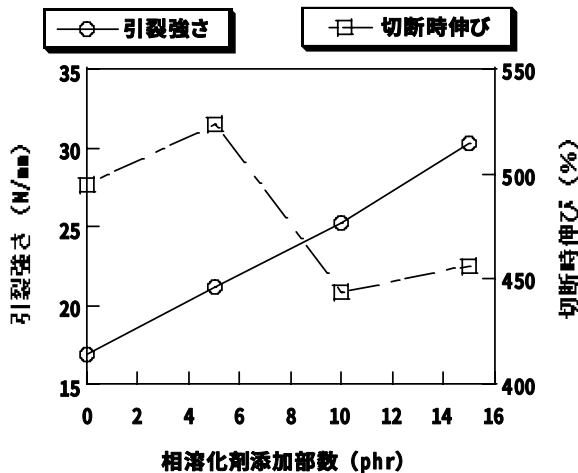


図6 相溶化剤添加部数と引裂強さ及び切断時伸びの関係

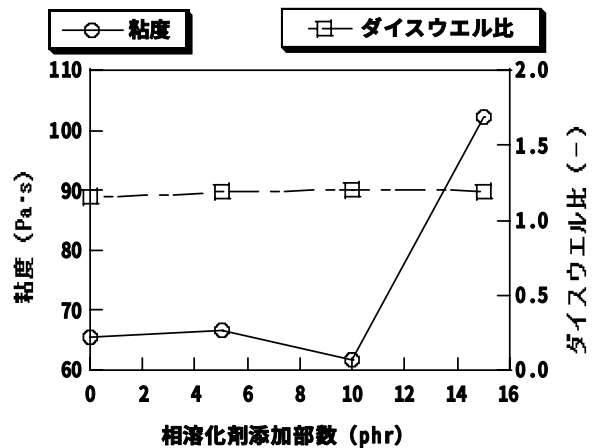


図8 相溶化剤添加部数と粘度及びダイスウェル比の関係

添加量と硬度の関係について示す。添加量を増加させると硬度も増加し明確な効果が現れた。図8に添加量に対して粘度とダイスウェル比の関係について示す。粘度は添加量を増やしても10phrまでは大きな影響は測定されなかったが、10phr以上に増やすと急激に粘度が上昇し添加剤の影響が現れた。

300%モジュラス、引裂強さ、硬度は相溶化剤を添加すると添加剤の効果が著しく現れ、5phr添加すると相加平均値と同等になった。引張り強さは5phr添加すると13%増加し、15phr添加すると33%増加し、TPO/SBC相加平均値の71%になった。溶融粘度は、相溶化剤を添加すると高くなって15phrの時相加平均値とほぼ同等の値になった。ダイスウェル比は相溶化剤の添加量を増加させてもほぼ一定値であり、影響がないことが分かった。

これら結果から、TPOとSBCを混合すると機械的強度、特に引張強さ、300%モジュラス、引裂強さが相加平均値より低下する点を5～15phrの相溶化剤の添加によって有効に改善できることがわかった。

3.3 PP 添加による影響

TPO/PPのブレンド比と引張強さ、300%モジュラス、引裂強さ、破断時伸び、硬度、溶融粘度、ダイスウェル比の関係について調べた。

図9にTPO/PPのブレンド比と引張強さおよび300%モジュラスの関係を示す。引張り強さはPPのブレンド比率を増加させると増加し、TPO/PPのブレンド比が80/20でTPOの値より71%増加した。300%モジュラスも同様の傾向であり、80/20での値がTPOの2.4倍になった。図10に、ブレンド比と引裂強さおよび破断伸びの関係を示す。引裂き強さはブレンド比が増加すると増加し、ブレンド比80/20での値はTPOの値の2.3倍であった。一方、破断伸びはブレンド比90/10でいったん増加したがそれ以上PPの比率を増やすと減少した。70/30以上に増加すると著しく値が低下した。図11にブレンド比と硬度の関係を示す。ブレンド比を増加させると硬度は増加した。ブレンド比が80/20のときTPOでの値の1.8倍になった。60/40以上になるとほぼ一定の値をとった。図12にブレンド比と溶融粘度およびダイスウェル比の関係を示す。粘度は、PPの添加量を増加させてもブレンド比60/40迄はTPOの値より低い数値になったが、ブレンド比50/50では増加した。このときの値はTPOの値より8%程度増加する程度で影響が少ないことが分かった。ダイスウェル比についても粘度と同様な挙動になり、ブレンド比60/40までは影響が少なく50/50のときに15%増加する程度だった。

以上の結果、TPO/SBCに見られたように相溶性に大き

な影響は見られなかった。これはTPOを構成しているハードセグメント成分がPPであるのでブレンドしたPPとの相溶性により、界面の接着力が良くPPの強度が加算されるためと考えられる。また、TPO/PPにおいてPPの割合が増加すると強度や硬度が増加し、破断伸びが低下してプラスチックライクとなることがわかった。TPO/PPをTPOとしてリサイクルするためには混合物をゴムラ

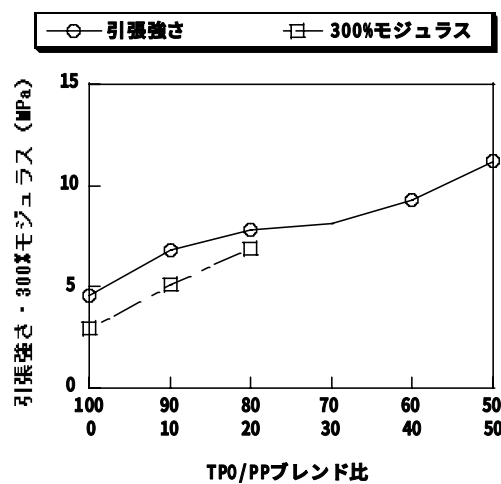


図9 TPO/PPブレンド比と引張強さ及び300%モジュラスの関係

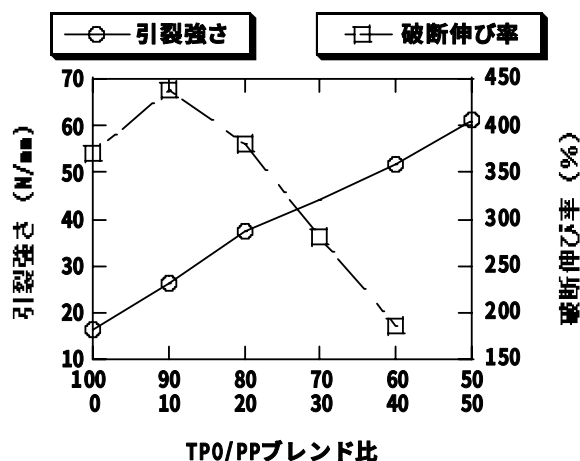


図10 TPO/PPブレンド比と引裂強さ及び切断時伸びの関係

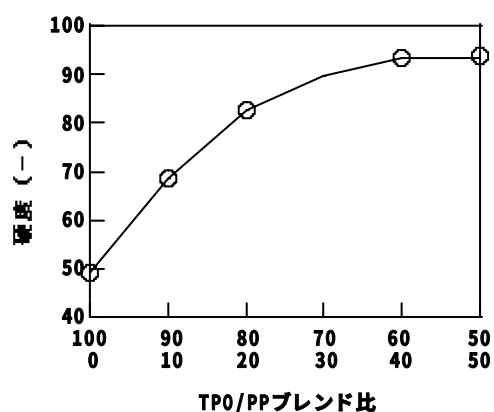


図 1 1 TPO/PP ブレンド比と硬度の関係

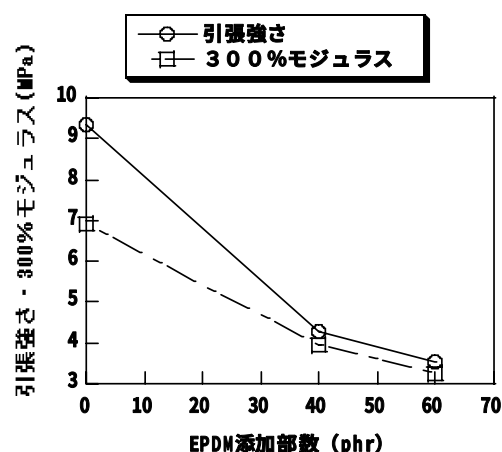


図 13 EPDM 添加部数と引張強さ及び 300%モジュラスの関係

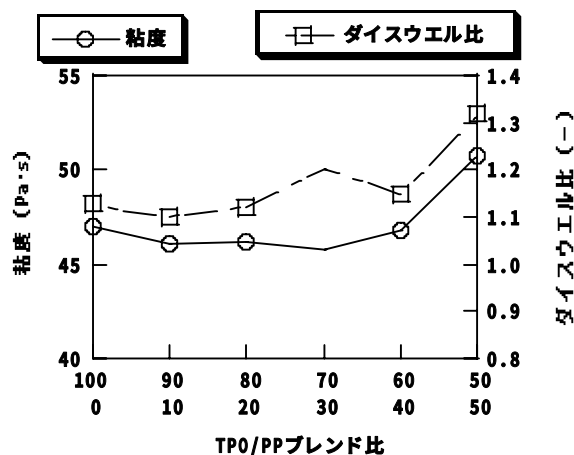


図 1 2 TPO/PP ブレンド比と粘度及びダイスウエル比の関係

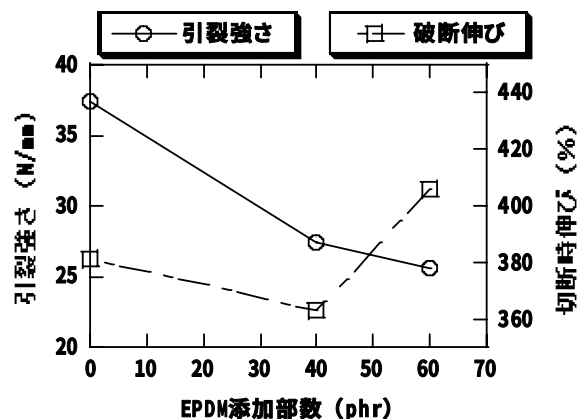


図 14 EPDM 添加部数と引裂強さ及び切断時伸びの関係

イクにする必要がある。そこで代表的なゴム材である未加硫の EPDM ゴムを添加し物性をエラストマーライクに改善する検討を行った。

3.4 EPDM 添加による影響

TPO/PP(ブレンド比80/20)にEPDMゴムを20phrと30phr添加した試料を作製した、作製した試料を試験片に加工し機械的強度と成形性能について調べた。

図 1 3 にEPDMの添加量と引張強さおよび300%モジュラスとの関係を示す。引張強さはEPDMの添加量を増加させると著しく低下し、40phrのとき無添加の試料の46%の値になった。この値はTPOの94%の値である。300

%モジュラスはEPDMの添加量を増加させると低下し、60phrのときに無添加の47%の値になった。図 1 4 に添加量と引裂強さおよび切断時伸びとの関係を示す。引裂強さは図 14 より、PPの添加量を増加させると低下し、添加量60phrのときに無添加の試料の68%の値になった。切断時伸びは、EPDMを40phr添加すると5%低下するが、60phrでは逆に7%増加し、EPDMを添加しても影響が少ないことが分かった。図 1 5 に添加量と硬度との関係を示す。硬度はEPDMの添加量を増加させると添加量40phrの時、無添加の81%になり、60phrのときに73%に低下した。図 1 6 に添加量と溶融粘度およびダイスウ

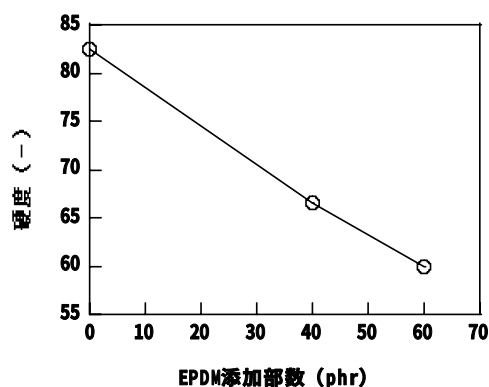


図 15 EPDM 添加部数と硬度の関係

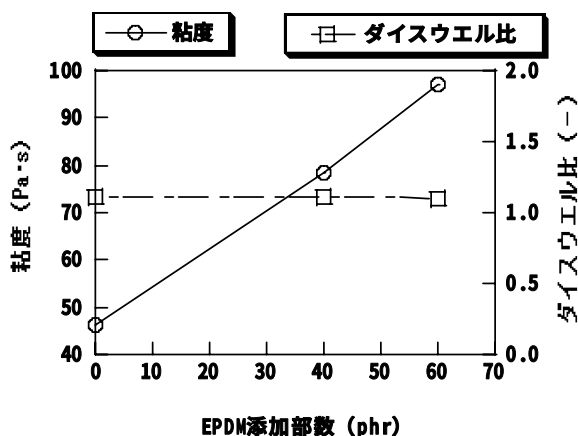


図 16 EPDM ブレンド部数と粘度及びダイスウエル比の関係

エル比との関係を示す。粘度は図 16 より、HDM の添加量を増加させると著しく増加し、60phr の時 2.1 倍の値になった。ダイスウエル比は HDM を添加しても実験範囲では変化なく影響が認められなかった。

以上の結果、HDM を添加すると引張強さ、300%モジュラス、切断時伸び、硬度が著しく低下するが、粘度は増加し、破断伸びとダイスウエル比には影響が少ないことが分かった。そして、HDM を添加することにより、TPO/PP のプラスチック的な物性をゴム的な物性に変えることが可能になった。

今後の検討課題として、物性をより完全に元の TPO 相当にまで再生するには、HDM を架橋する研究が必要であると考えられる。

4. 結 言

TPO に SBC や PP が含まれた廃棄物のリサイクルの可能性を明らかにするため、相溶化剤やゴム成分とのポリマーブレンドによる性能改善を検討した結果、次のことが分かった。

- (1) TPO と SBC の混合物は引張強さ等の性能については加成性がなく、再利用すると性能が低下する。
- (2) TPO と SBC の混合物に相溶化剤を添加すると引張強さ等の機械的性質が改善できる。
- (3) TPO に PP を混合した物は引張強さや硬度が大きくなり、切断時伸びが低下するため性質がプラスチックライクになる。
- (4) TPO と PP の混合物に HDM をブレンドするとプラスチックライクからゴムライクに改善できる。

文 献

- 1) 中司建一, 小村直樹, 塚脇 聡, 牧野耕三: 広島県立東部工業技術センター研究報告, 12, 17-21(1999)
- 2) 井手文雄: 実用ポリマーアロイ設計, (株)工業調査会, 1996, p 80-81