

動的架橋型オレフィン系熱可塑性 エラストマーの構造と力学物性

Structure and Mechanical Properties of Olefinic Thermoplastic Vulcanizates

鼎 健太郎 前田 稔 中西英雄 古田美紀 森川明彦
Kentarou Kanae Minoru Maeda Hideo Nakanishi Miki Furuta Akihiko Morikawa

Thermoplastic vulcanizates is a special class of thermoplastic elastomer, produced by melt-mixing and crosslinking of EPDM with polypropylene simultaneously. Recently, TPV has been widely used in many industrial applications especially for the environmental reasons, such as, recyclability, processing ease compared with vulcanized rubber, and PVC replacement. The significance of the understanding of the structure-property relationship of TPV is increasing. We have been investigated the correlation between the degree of crosslinking and particle size/distribution of EPDM phase and the resulting TPV compounds performances. Compression set properties, representing the rubber elasticity of the TPV compounds, and mechanical properties were improved with increasing crosslinking density of EPDM phase. By TEM image analysis, TPVs with smaller particle size and particle size distribution showed better physical properties and rubber elasticity.

1 緒言

21世紀に入り、日本国内では2001年から家電リサイクル法が、2005年1月からは自動車リサイクル法が施行され、循環型社会に対応したモノづくりが避けて通れぬ課題となっている。

動的架橋型熱可塑性エラストマー(Thermoplastic Vulcanizates; TPV)は、成形工程が簡略化できエネルギー消費が少ない上に、リサイクルが可能な素材であり、スクラップ・不良品も再利用可能なことから、加硫ゴムおよびPVC代替分野において、現代の要請に応えうる高性能素材として注目されている¹⁾。汎用プラスチックの需要がこの10年間ほとんど伸びていない状況の中、TPVの需要は年率10%程度の成長を続けており、日欧米の自動車部品用途を中心に今後も成長が期待されている^{2,3)}。

TPVは、マトリックス(海相)である熱可塑性樹脂中に、

架橋ゴム粒子がドメイン(島相)として細かく分散した海島構造を特徴とする多相系高分子材料である。常温においてはドメインがTPVに加硫ゴムの機能を与え、高温ではマトリックスが流動し塑性変形が可能となるため、熱可塑性プラスチックと同様の成形加工機により容易に成型品が得られる。また、加硫ゴムと比べて機械的強度、耐候性および耐熱性に優れるといった特長を有しているだけでなく、比重が軽いので軽量化でき、さらに着色可能であるというメリットも有している^{4,5)}。

TPVは熱可塑性樹脂とゴムを任意に組み合わせて材料設計できるため、様々な組み合わせの製品が上市されているが、現在最も多く実用化されているのはポリプロピレン樹脂(PP)とオレフィン系ゴム(EPDM)を組み合わせたオレフィン系TPVである。

オレフィン系TPVを中心として、製品としての改良は進

展しているものの、その構造と物性に関する基礎的な研究は少ない。TPVの分子特性と力学物性の関係に関しては、Coranらの報告^{6,8)}があるが、基本的にマトリックス相であるポリプロピレンの分子量・結晶化度、ドメイン相であるEPDMの分子量・結晶性・第三成分・架橋度・粒子径分布に大きく支配されると考えられる。本報告では、TPV調製時(動的架橋時)に架橋剤の種類と量を、さらに加工条件を変えることにより、EPDM相の架橋度やモルフォロジーの異なるTPVを作製し、EPDM相の架橋度と得られるTPVの力学物性およびゴム弾性の関係、更にはモルフォロジーと力学物性およびゴム弾性との関係について報告する。

2 実験

2.1 原料

EPDMは表1に示す分子量の異なる鉱物油系軟化剤含

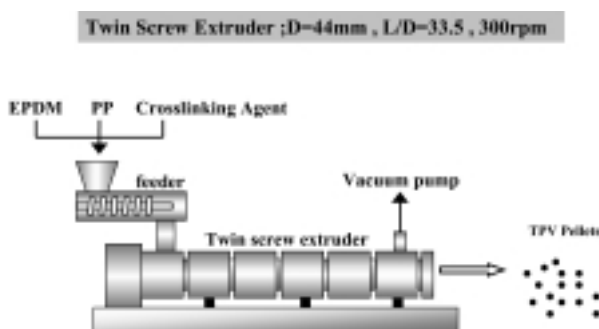


Fig. 1 Dynamic vulcanization Process.

有および非含有のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体を3種類使用した。PPはホモ型ポリプロピレン(Homo-PP)とブロック型ポリプロピレン(Block-PP)を使用した。架橋剤はジアルキル系有機過酸化剤とアルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の2種類を使用した。

2.2 試料の作製

動的架橋プロセスの概略を図1に示す。表2に示した配合組成をヘンシェルミキサーにて30秒間混合し、二軸押出機(スクリー径44mm、同方向回転噛み合い型スクリー、スクリーフライト部の長さLとスクリー直径Dとの比L/D=33.5)を用いて、シリンダー設定温度230、スクリー回転数300rpm、1分30秒間滞留する条件にて加熱処理して、ペレット状のTPVを得た。

次に、TPVペレットを射出成形機に供して、シリンダー温度250、金型温度50で射出成形を行い、厚み2mm、長さ120mm、幅120mmのシートを作製した。

2.3 評価

2.3.1 力学物性

引張特性はJIS-K6251に準拠して測定した。圧縮永久歪みはJIS-K6262に準拠し、70、22時間の熱処理した試料を測定した。

2.3.2 EPDM相の架橋度

次の方法によりドメイン相であるEPDM相のシクロヘキサン不溶解分を測定し架橋度とした。TPVサンプルを約200mg秤量して細かく裁断し、次いで、得られた細片を密閉容器中にて100mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬する。浸漬後の試料を濾紙上に取り出し、真空乾燥機に

Table 1 EPDM used for preparation of TPV samples

Sample	C(%)	ENB(%)	Mw	Type
EPDM-A	66	4.5	Extra High	Oil Extended
EPDM-B	66	4.5	High	Oil Extended
EPDM-C	66	4.5	Low	Non-Oil Extended

Table 2 Compositions of TPV samples

Sample No.	1~3	4,5	6,7	8	9
Block-PP	20	20			
Homo-PP			20	20	20
EPDM-A	80	80			
EPDM-B			80	80	
EPDM-C					80
Crosslinking agent*	variable contents of PO	variable contents of R	variable contents of PO	PO	PO

*PO; Organic peroxide

*R; Phenolic curative

て105℃で1時間減圧下で乾燥する。乾燥残渣の重量からPPおよび添加剤などのEPDM分以外のシクロヘキサン不溶成分の重量を除いた乾燥残渣重量(EPDM分)と浸漬前のEPDM重量を用いて、式(1)よりEPDM相の架橋度を求めた。

$$\text{EPDM相の架橋度(\%)} = \frac{\text{乾燥残渣重量(EPDM分)}}{\text{浸漬前理論EPDM重量}} \times 100 \quad (1)$$

2.3.3 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

TPVのモルフォロジーはTEMで観察した。射出成形した試料の中央部から、観察面が流動方向と平行となるように凍結マイクロームを用いて切り出し、四酸化ルテニウムを用いて染色して観察用超薄切片とした。観察は日立製作所社製H-7500型透過型電子顕微鏡を用いた。なお、ゴム相が染色されるため、TEM写真では白色部がPP、黒色部がEPDMである。

2.3.4 モルフォロジーの解析

ドメイン相の粒子径・均一性を評価するためにTEM写真を二値化し、画像解析ソフトImage-Pro Plus Ver.4.0 for Windowsによりドメイン相の面積を求め、以下に示す式より数平均粒子径(d_n)および体積平均粒子径(d_v)を計算した⁹⁾。

TEM写真を画像解析して求めたドメインの面積から真円換算した直径(dn_i)の計算式(2)

$$dn_i = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot A_{\text{particle}}} \quad (2)$$

A_{particle} : TEM写真を画像解析して求めたドメインの面積
数平均ドメイン粒子径(d_n)の計算式(3)

$$d_n = \frac{\sum_i dn_i}{n} \quad (3)$$

体積平均ドメイン粒子径(d_v)の計算式(4)

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\sum_i d_n^3 n_i}{n}} \quad (4)$$

3 結果と考察

3.1 EPDM相の架橋度とTPVのゴム弾性および力学物性

有機過酸化物架橋剤を用いて作製したTPVとフェノール樹脂架橋剤を用いて作製したTPV試料中のEPDM相の架橋度と圧縮永久歪みの測定結果を図2に示す。架橋度の増加により、得られたTPVの圧縮永久歪みが向上し、ゴム弾性が改良されることが分る。

また、図3にEPDM相の架橋度と引張破断強度、図4に引張弾性率の関係を示す。ゴム弾性と同様に両架橋剤系ともEPDM相の架橋度の増加により引張破断強度および弾

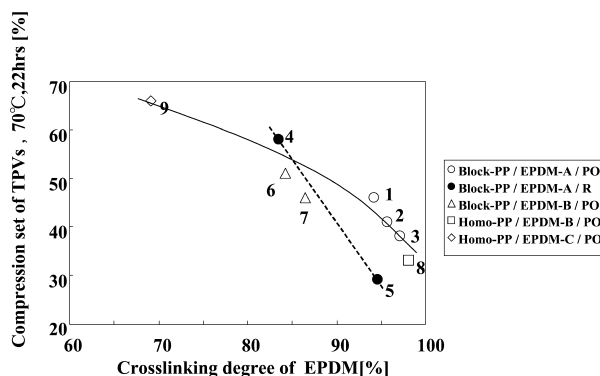


Fig. 2 Compression set of TPVs versus crosslinking degree of EPDM.

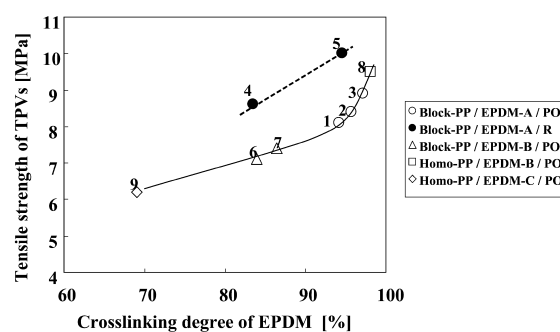


Fig. 3 Tensile strength of TPVs versus crosslinking degree of EPDM.

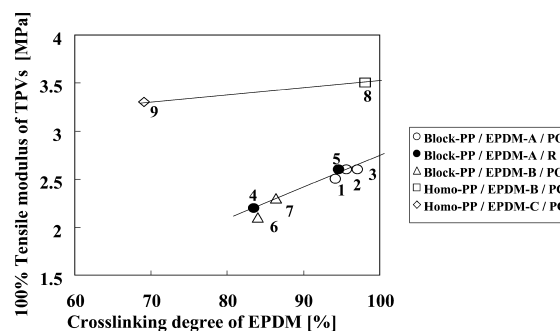


Fig. 4 Tensile modulus of TPVs versus crosslinking degree of EPDM.

性率が向上する。

有機過酸化物を用いた試料1~3では、特に高架橋度領域で、架橋度の増加により著しく引張破断強度が改良される。単にドメイン相の架橋度増加だけでなく、PPとEPDM間のグラフト体の生成量の増加によるドメイン/マトリックス間の界面接着強度向上効果も含まれていると推定される¹⁰⁾。

3.2 架橋剤種と力学物性

図2、図3および図4の結果より、架橋剤種の影響を考

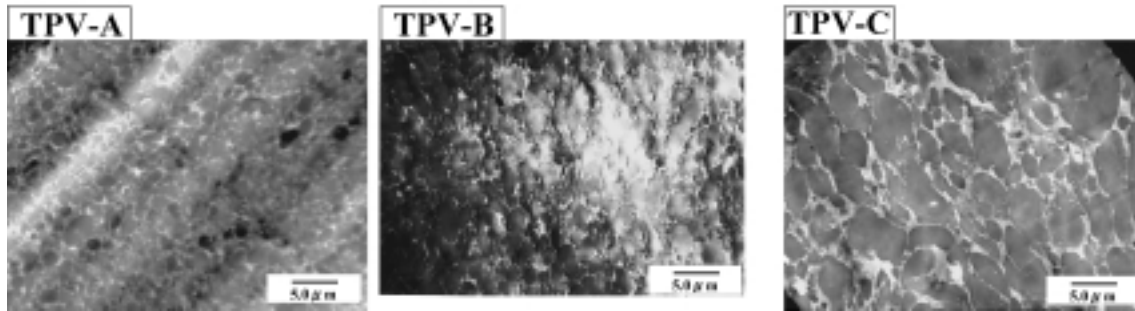


Fig. 5 TEM images of TPVs

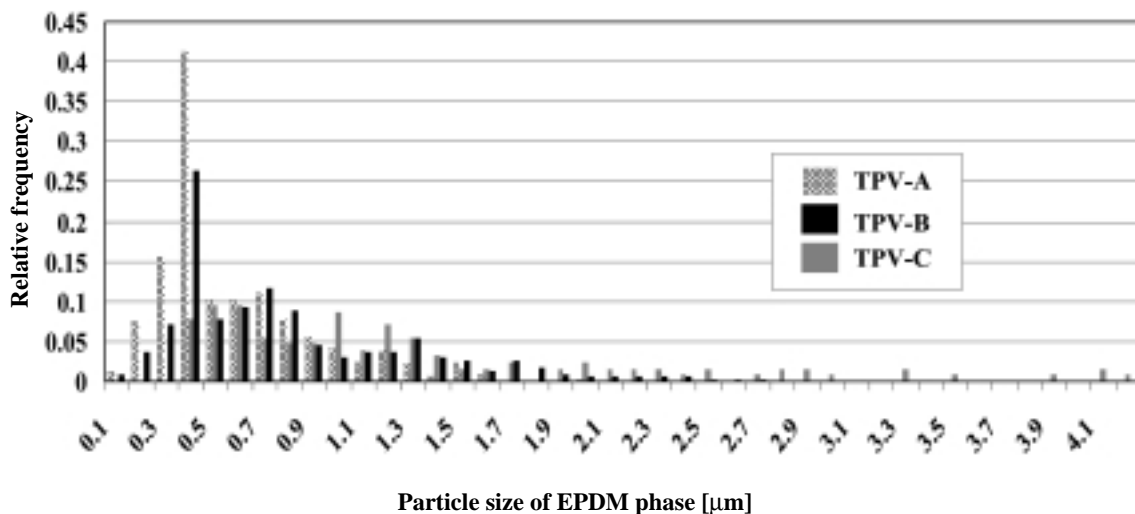


Fig. 6 EPDM particle size distribution in TPVs

Table 3 EPDM particle size/particle size distribution and physical properties of resulting TPVs

Sample	TPV-A	TPV-B	TPV-C
$D_n[\mu\text{m}]$	0.57	0.79	1.38
$D_v[\mu\text{m}]$	0.76	1.08	2.32
$D_w/D_n[\mu\text{m}]$	1.33	1.37	1.69
Tensile Strength[MPa]	9.8	8.1	8.9
Compression Set[%]	32	38	39

察すると、フェノール樹脂により動的架橋したTPVの方が有機過酸化物架橋のそれより良好なゴム弾性および力学物性を示す傾向にある。TPVのPPを抽出し、GPCで分子量を測定したところ、有機過酸化物架橋系では分子量の低下が確認された。フェノール樹脂架橋ではポリメチロール樹脂のオリゴマーを架橋剤として、EPDMゴム分子鎖中の不飽和結合部を架橋点としたイオン性の付加反応で架橋鎖を形成するが、有機過酸化物架橋ではラジカルによる同様の反応で架橋鎖を形成する。前者では、動的架橋時にマトリックス相であるPPに変化は生じないが、後者では架橋剤のラジカルによるPP主鎖切断による分子量

低下が起こるため、マトリックス相の力学物性が低下し、得られるTPVの特性も低下したと考えられる。

3.3 モルフォロジーと力学特性

TPVのモルフォロジーは、熔融混練時のポリマーの粘度、せん断速度、表面エネルギーなどの影響を受ける。二相系ポリマーブレンドのドメイン相の分散粒子径は経験的に式(5)によって表わされる¹¹⁾。

$$R = 4 \left(\frac{\sigma}{\gamma \eta_m} \right) \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{0.84} \quad (5)$$

R: 分散粒子径

σ : 界面張力

γ : せん断速度

η_m : 連続相成分の熔融粘度

η_d : 分散相成分の熔融粘度

連続相成分の熔融粘度 η_m 、分散相成分の熔融粘度 η_d 、界面張力 σ が一定であれば、せん断速度 γ を大きくすることでドメインの分散粒子径を小さくできる。せん断速度は二軸押出機の場合、スクルー形状、シリンダー形状およびスクルー回転数によって決まるため、製造条件がモルフォロジーを決定する鍵技術の一つとなる。

表2のサンプル2の配合で、動的架橋時の製造条件のみを変更して、架橋度が97～98%でモルフォロジーの異なるTPVを3点作製し、ゴム弾性および力学物性を評価した。TEM写真を図5に示す。これらのTEM写真から画像解析して求めた粒子径分布を図6に、TPVの粒子径および粒子径分布とゴム弾性および力学物性を表3に示す。

ドメインであるEPDM相の粒子径が小さくかつ粒子径分布の狭いTPV-Aの力学物性がTPV-B,Cと比較して優れている。特にゴム弾性を表わす圧縮永久歪みおよび引張破断強度が良好である。この結果は同一組成であっても、モルフォロジーをコントロール、即ちドメイン相の分散粒子径を小さくし、均一化することにより優れたTPVを製造できることを示唆している。

4 結論

ポリプロピレン(PP)とEPDMから構成されるTPVにおいて、

1) ドメイン相であるEPDM相の架橋度が高いほど、得られるTPVは圧縮永久歪みが小さくゴム弾性に優れ、高い引張破断強度および弾性率を示す。

2) 有機過酸化物と比較してフェノール樹脂架橋剤を使用したTPVが引張破断強度に優れる。マトリックス相であるPPの分子切断が樹脂架橋剤系では生じないことによるものと考えられる。

3) ドメイン相であるEPDM相の粒子径と力学物性の関係においては、粒子径が小さく、均一性が高いほど良好なゴム弾性および力学特性を示す。

発表先

高分子学会第13回ポリマー材料フォーラム(2004)
SPE TPE Conference, Oct 2004

引用文献

- 1) 化学経済、7月臨時増刊号、p89-90 (2004).
- 2) 竹村泰彦、Plastic Age Encyclopedia<進歩編>、p114 (1998).
- 3) 矢野経済研究所編、「2004年度版熱可塑性エラストマー市場の展望と戦略」、矢野経済研究所、(2004) p16.
- 4) A. Y. Coran, *Rubber Chem. and Technol.*, **53**, 141 (1980).
- 5) 小松公栄著「熱可塑性エラストマー<基礎・応用・市場・将来展望>」、日刊工業新聞社、(1995) p118-134.
- 6) A. Y. Coran, *Rubber Chem. and Technol.*, **68**, 351 (1995).
- 7) S. Abdou-Sabet, R. C. Puydak and C. P. Rader, *Rubber Chem. and Technol.*, **69**, 476 (1996).
- 8) O. Chung and A. Y. Coran, *ANTEC*, Vol 3, 3, p192 (2002).
- 9) P. Potschke, K. Wallheinke, A. Janke and C. Bellmann, *J. MACROMOL. SCI. -PHYS*, **B38** (5&6), 527 (1999).
- 10) 菊池裕、岡田哲雄、井上隆、日ゴム協誌、Vol. **64**, No. 9, p540 (1991).
- 11) Wu, S., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).