

リアクティブプロセッシングとは？

リアクティブプロセッシングとは、化学反応を伴った熔融混練プロセスにより非相溶系ポリマーアロイの分散構造を微細に制御する技術です。完全噛合い型の同方向回転二軸スクリュ押出機を活用する方法が主流で、メリットと応用例を以下に示しました。

A) 応用例¹⁾

- ・バルク重合
- ・グラフト共重合
- ・動的架橋 (加硫)
- ・改質反応
- ・解重合
- ・ケミカルリサイクル

B) メリット¹⁾

- 1) 高粘度流体に対する効率的な攪拌混合・脱気能
- 2) 無溶媒・熔融状態での連続反応場の提供
- 3) 多様な材料に対する個別供給制御
- 4) 高い生産性
- 5) 次工程 (造粒・シート加工) との複合化

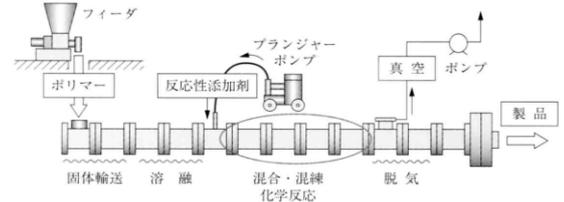


図1 リアクティブプロセッシングの概要¹⁾

動的架橋の例 (PP/EPDM系TPV)

動的架橋(Dynamic Vulcanization)は代表的なリアクティブプロセッシング技術の一つであり、TPV (Thermoplastic Vulcanizates)として多くのグレードが上市されています。動的架橋とは熱可塑性樹脂とゴムを熔融混練すると同時に、せん断下でゴムを架橋するプロセスで、様々な材料が適用可能ですが、今のところPP樹脂とEPDMゴムの組み合わせが多く実用化されています²⁾。

A) TPVに適用可能な材料

- ハードセグメント … PP, PA, PBTなどの結晶性ポリマー
 PC, PSなどの非晶性硬質ポリマー(Tg:100℃<)
 ソフトセグメント … NR, SBR, NBR, EPDM, アクリルゴム, シリコンゴム
 (架橋サイトを有する各種ゴム)

B) TPVの特徴

- ① 低比重⇒ゴム・PVC代替
- ② リサイクル性⇒ゴム代替
- ③ 2次加工性 (延伸性)が良好
- ④ 非架橋に比べゴム弾性が良い

C) PP/EPDM系TPVの用途³⁾

- ① 自動車内装材(表皮材) ⇒PVC代替
- ② " グラスランチャンネル
- ③ " グリップ部品
- ④ 建材ガasket・土木目地材

PPとEPDMの組み合わせの場合、動的架橋前はPPが分散相、EPDMが連続相となり一般的な相構造をとりますが、動的架橋の進行に伴うEPDMの粘度上昇により相反転が生じ、PPは連続相に変化します²⁾。

以下に当社で検討した事例を示します。架橋剤添加量を振り、架橋密度・粘度と流動性・機械物性の関係を検討しました。

○ 実験条件

1. 二軸混練

- 1) 組成: PP/EPDM = 50/50, 30/70 2水準
 PO添加量 ⇒ EPDMに対して0.2~1.6phr
- 2) 装置: 同方向回転二軸押出機 (φ25, L/D=61)/パーカー(株製)
- 3) 混練条件: シリンダー温度⇒200℃, スクリュ回転数⇒500rpm
 吐出量: 2kg/h 滞留時間: 4~5min

2. 射出成形による試験片作製

- 1) 装置: 型締18ton電動射出成形機 (住友重工(株)製)
- 2) 試験片形状: ダンベル型試験片 (JIS K7162-5A), 短冊型試験片

3. 評価項目

- 1) 力学特性 … 引張強さ, 引張り破断伸び, デュロメータ硬さ
- 2) 熔融流動性 … MFR(230℃/2.16 kg or 10.0kg)

表1 使用材料

材料名	グレード	備考
PP	プライム J105G	ホモタイプ (MFR 9.0)
EPDM	三井EPT 3072EPM	油展(40phr), 中ジエン(5.4%) エチレン64%
架橋剤 (PO)	パーヘキシシ25B	有機過酸化 (1分半減期温度: 194℃)
プロセスオイル	PW-90	パラフィン系オイル (出光興産)

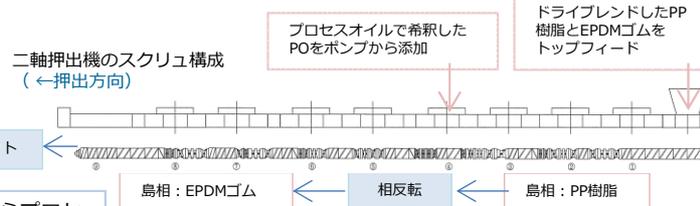


図2 二軸押出機による動的架橋の概要

○ 結果

- 1) プリブレンドしたPP/EPDMをトップフィードし、架橋剤を押出機バレルの中央付近からプロセスオイルに希釈し添加する方法で動的架橋を行いました。
- 2) 未架橋の場合、EPDM比率が高くなるほど熔融流動性は低下しますが、動的架橋を行うことで50/50比においてはPP主鎖切断により高流動化の傾向が顕著となるのに対して、PP/EPDM=30/70の場合、架橋剤添加量や混練条件により流動性が変動する傾向がみられました。PPの低分子量化、EPDMの架橋、相反転現象など複数の現象が同時に進行していることが原因と考えられ、条件設定には十分な検討が必要であることがわかりました。
- 3) 力学特性に関しては、架橋剤添加量を増やすと、引張強さ及びデュロメータ硬さは低下する傾向がみられ、いっぽう引張破断伸び率は大幅 (数倍) に増加しました。
- 4) 引張試験の応力-歪曲線を動的架橋前後で比較すると、50/50比の場合は架橋前後において降伏強さが見られました。PP/EPDM=30/70の場合、動的架橋により降伏点は消失しています。

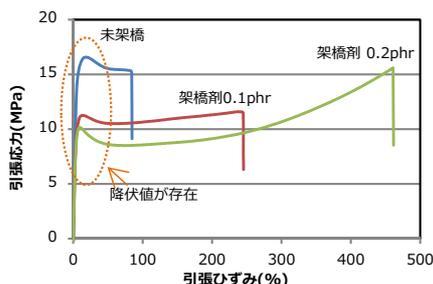


図3 PP/EPDM=50/50系TPVの応力-歪曲線

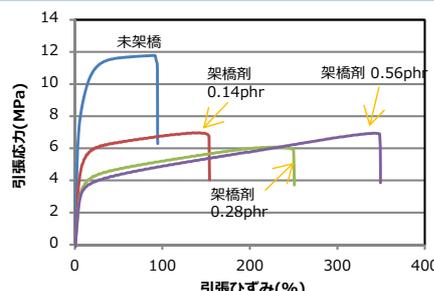


図4 PP/EPDM=30/70系TPVの応力-歪曲線

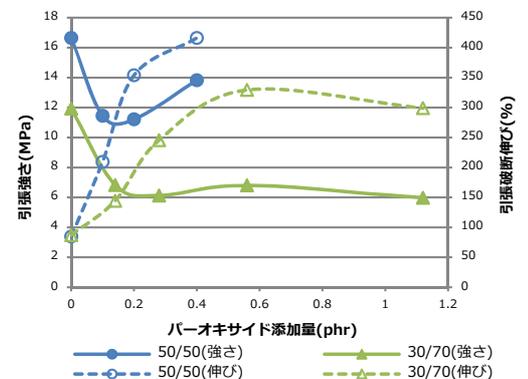


図5 引張強さ・伸び率と架橋剤添加量の関係

- 引用文献: 1) 酒井, プラスチックエージ, 58(6), p57 (2012)
 2) 神井, 日本ゴム協会誌, 76(8), p310 (2003)
 3) 三井化学「ミラストマー」ホームページより