

# 回収材料をコアとするサンドイッチ成形 プラスチックバンパの耐衝撃性の改良

Improvement of Impact Resistance Property for Recycled Bumpers  
Applying Sandwich Injection Molding

竹内 淳\* 幕田 実\* 大金 仁\*  
Atsushi TAKEUCHI Minoru MAKUTA Hitoshi OHGANE  
濱邊 健二\* 青木 修\*  
Kenji HAMABE Osamu AOKI

## 要 旨

市場から回収したプラスチックバンパを再び元のバンパへ戻す研究は、廃棄物処理 / 省資源の観点から強く要請されている。塗装されたバンパを再生するための課題の一つは、残存塗膜片による基材の耐衝撃性低下の回復である。

新たに開発された再生技術は High-Density-Polyethylene を添加した回収材をコア層とするサンドイッチ成形である。この技術は塗膜を除去する工程を必要とせず、再生されたバンパは従来の一体成形バンパと同等の耐衝撃性を有する。

## ABSTRACT

From the viewpoint of waste treatment and natural resources conservation, there is a strong demand for the study of the technology whereby automotive coated bumpers collected from the market can be recycled into brand-new bumpers.

This is to report recycle technology of recovered bumpers using "Sandwich Injection Molding Method", eliminating the separation process of coated film from the substrate. Core layer material contains High-Density-Polyethylene additive which improves the impact resistance that might have been deteriorated by coating film residue.

## 1. まえがき

近年、環境問題、省資源化に対する関心の高まりから、自動車のリサイクルに関する研究が注目され、種々の技術開発が行われている。特に、大物樹脂部品であるバンパのリサイクル研究については、多数の報告がなされている。

日本の自動車用バンパの大部分は、熱可塑性のポリプロピレン樹脂 (PP) で作られている。PPバンパは素材だけで商品化されることはほとんど無く、その意匠性、自動車全体のデザインコンセプトなどからそのほとんどが塗装されている。

一般的な塗装PPバンパの構造をFig. 1に示す。最表層に架橋構造を有する熱硬化性樹脂塗膜 (厚さ = 数十  $\mu$  m)、中間層として塗膜とPP基材とを強固に接着するブ

ライマ層 (厚さ = 十数  $\mu$  m)、最下層にPP系樹脂からなるPP基材 (厚さ = 数 mm) で構成されている。

市場から回収したバンパを単純に溶融ペレタイズし、そのままバンパを成形すると熱硬化性樹脂からなる塗膜片が様々な悪影響をおよぼす。例えば、約20  $\mu$  m以上の大きさの粒子や凹凸は人間の視覚で感知可能であるため、表面に浮き出た塗膜片が製品の外観商品性を損なう。さらに、塗膜片とPP基材には、ほとんど相互作用が無いため、塗膜片は異物となり、成形体の機械的特性、特に、耐衝撃性を低下させる。

したがって、回収したバンパを新しいバンパへ戻すには、残存する塗膜によるこの耐衝撃性低下の問題を解決する技術が必要である。これまでのバンパリサイクル研究は、物理的あるいは化学的処理を施し、残存する塗膜

\* 栃木研究所

を取り除くことを目的としているものが多い<sup>1)</sup>。しかしながら、これらの従来技術では塗膜を除去するための特殊な設備への専用投資や塗膜成分の限定などの制約があり、実用化を進める上で課題となっていた。

そこで、本研究ではこれらの課題を解決する基材からの塗膜除去工程を必要としない、コア層にPPバンパリサイクル材料、スキン層にバージンPP材料を充填するサンドイッチ成形法を応用し、かつ、耐衝撃性を向上させたバンパリサイクル技術を確認した<sup>2)</sup>。本報ではリサイクル材を利用することで低下する耐衝撃性を改良する材料技術について述べ、耐衝撃性改良メカニズムを模式的に示し、本研究結果に基づき成形されたバンパの実車での耐衝撃性確認結果を合わせて報告する。

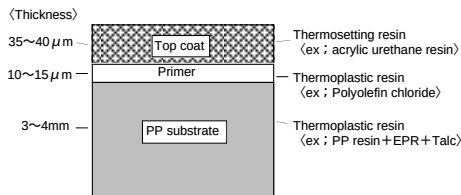


Fig. 1 Cross Section of Painted Bumper

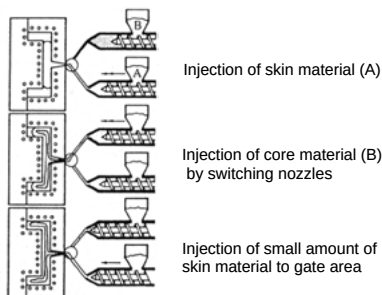


Fig. 2 Sandwich Injection Molding Process

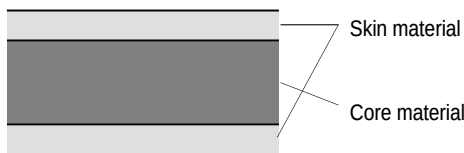


Fig. 3 Sandwich Structure Cross-sectional View

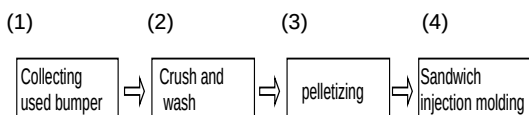


Fig. 4 Bumper Recycling Process Featuring Sandwich Injection Molding

## 2. サンドイッチ成形法の応用で得られる効果

サンドイッチ成形とは、Fig. 2に示すように2つの射出成形装置からスキン用樹脂、コア用樹脂を時間差を与えて同一スプールを経て金型キャビディー内部に層状に流動させる射出成形方法である。最初に射出されたスキン樹脂(A)が金型に接することにより冷却されてスキン層を形成する。続いてコア樹脂(B)がキャビディー内部に充填されてコア層を形成し、一体成形体となりFig. 3に示すようなサンドイッチ断面の製品を得る成形法である<sup>3)</sup>。

この成形方法を応用し、コア樹脂に市場から回収したバンパ材料を用いれば、塗膜を取り除かずに外観品質が損なわれないバンパ成形品が得られるので、リサイクル技術として非常に有効と考えた。Fig. 4にサンドイッチ成形法を用いたバンパリサイクルプロセスを示す。

## 3. 耐衝撃性の改良

### 3. 1. 衝撃性低下の要因

Fig. 5は低温時のデュポン衝撃強度と引張り破断伸びの関係を示したものであるが、バージン材料の伸び量は約100%で、衝撃強度は30Jであるのに対し、塗膜を含むバンパリサイクル材料は60%程度しか伸びず、衝撃強度も低い。サンドイッチ成形体はバンパリサイクル材料よ

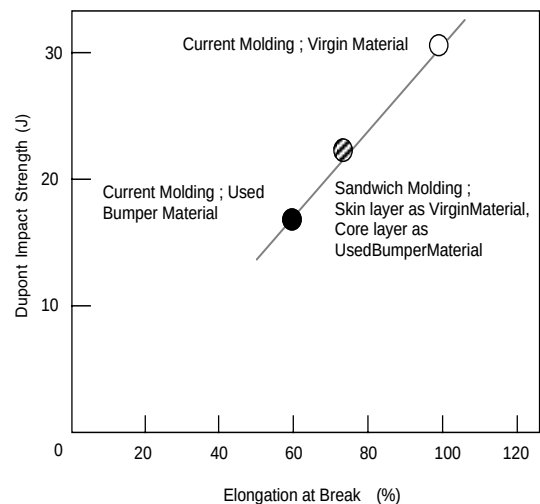


Fig. 5 Relationship between Dupont Impact Strength and Elongation at Break (Temp.-30°C)

り、衝撃強度／伸び量ともに向上しているが、バージン材料同等にまでは至らないことが分かる。

塗膜を含むバンパリサイクル材料のアイゾッド衝撃試験片の破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を Fig. 6 に示す。この写真から塗膜片と PP 基材との間に相互作用は見られず、塗膜片は異物となっていることが観察される。したがって衝撃時に、この塗膜片がクラックを発生させる起点となり、耐衝撃性を低下させたと考えられる。単純に塗膜を含むバンパリサイクル材料をコアとしたサンドイッチ成形体の耐衝撃性はバージン材料より劣るため、サンドイッチ成形法を応用したバンパリサイクル技術確立するには、低下した耐衝撃性を改良する材料技術が必要である。

### 3. 2. 耐衝撃性改良の方向性

Fig. 5 の結果から、低温衝撃強度と低温時の伸び量は正の相関にあると認められたので、耐衝撃性を改良するには低温時の伸びを向上させれば良いと考えた。

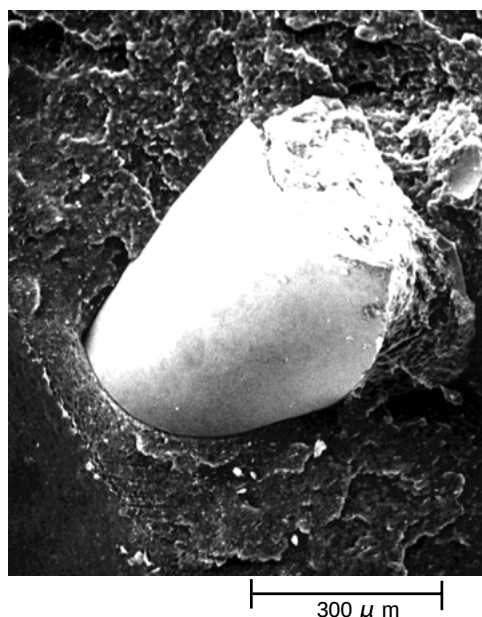


Fig. 6 SEM Photograph of Fracture Surface of Recycled Bumper Material Notched Izod Impact Specimen

したがって、異物（塗膜）が含まれる樹脂基材の耐衝撃性を向上させる手法として、

- (1) 基材と塗膜との間に相互作用が発生するように接着する。
  - (2) 基材自体の伸び量をさらに向上させ、破壊起点となる塗膜があったとしても要求される耐衝撃性が得られるようにする。
  - (3) 塗膜を微細化し、破壊起点とならないようにする。
- 以上、3つの方法を考えて。

本報では、上記の耐衝撃性改良の方向性にもとづき、種々の検討を行った。

バンパリサイクル材料に下記の添加材を加え、耐衝撃性改良効果と剛性とのバランスを確認した。

#### (1) 塗膜との相互作用付与

アクリルウレタン系樹脂からなる塗膜片と相互作用すると考えられる -COOH 基を含むオレフィン系樹脂（添加剤 A および B）を添加。

#### (2) PP 基材の耐衝撃性向上

PP 基材中のエチレンープロピレンーラバー（EPR）成分と相溶し、耐衝撃性に関係する EPR を改質すると考えられるポリエチレン（PE）を添加。

#### (3) 塗膜の微細化

アクリルウレタン系樹脂からなる塗膜片を分解する添加剤（触媒 C）を添加。

### 3. 3. 耐衝撃性改良材の選定

上記改良処方施したバンパリサイクル材料をコア樹脂としたサンドイッチ成形体の特性を Table 1 に示す。

このテスト結果より、添加剤 A, High-Density-Polyethylene(HDPE), Low-Density-Polyethylene(LDPE), Linear-Low-Density-Polyethylene(L-LDPE)の4種類の添加材で、目標とする耐衝撃性が得られた。

Table 1 Comparison of Impact Resistance Modification Method

| Item              | Target | (1) Additional chemical interaction |            | (2) Improving substrate impact resistance |      |        | (3) Smaller paint particles |
|-------------------|--------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------------|------|--------|-----------------------------|
|                   |        | Additive A                          | Additive B | HDPE                                      | LDPE | L-LDPE | Catalyst C                  |
| Impact resistance | Izod   | Good                                | Poor       | Good                                      | Good | Good   | Poor                        |
|                   | Dupont | Good                                | Poor       | Good                                      | Good | Good   | Good                        |
| Flexural modulus  |        | Fair                                | Fair       | Good                                      | Fair | Fair   | Fair                        |
| Cost              |        | Fair                                | Fair       | Good                                      | Good | Fair   | Poor                        |

特に、HDPEを添加した成形体は、耐衝撃性とその他の物性とのバランスが良好であった。HDPEは汎用の樹脂材料であり、比較的安価に入手できる。よって、バンパサイクル材料をコアとするサンドイッチ成形体の耐衝撃性改良材として、改良効果および改良に要するコスト等を考慮してHDPEを選定した。以下では適正なHDPEの種類/量ならびに作用機構などについて検討した結果を報告する。

### 3. 4. 適正なHDPEの種類と添加量

Fig. 7にアイゾッド衝撃強度におよぼすHDPEのメルトインデックス(MI)の影響を示す。試験片は、HDPE単体と、HDPEをバージンバンパ基材に溶融混練した2種類の試験片とし、測定は $-30^{\circ}\text{C}$ で行った。HDPEのMIの低下にともないPE単体のアイゾッド衝撃強度は増加した。HDPEが添加されたバンパ基材のアイゾッド衝撃強度は、 $\text{MI}=0.3\text{g}/10\text{min.}$ まではPE単体同様、MIの低下とともに増加したが、 $\text{MI}<0.3\text{g}/10\text{min.}$ で、反対に低下した。

バンパ基材のアイゾッド衝撃強度を最も高めた $\text{MI}=0.3\text{g}/10\text{min.}$ のHDPEを適正な衝撃性改良材とした。MIは、分子量と相反する指標で、例えば、MIが小さい

ということは、分子量が大きいことを意味する。したがって、HDPEの分子量が耐衝撃性の改良に関係していると考えられる。

Fig. 8に、透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。PP基材中のEPRはルテニウム酸水溶液で染色され、PP系樹脂とのコントラストで区別される。より黒い部分がEPRを示す。

試験片は、バージンバンパ基材、バージンバンパ基材に $\text{MI}=0.3\text{g}/10\text{min.}$ と $\text{MI}=0.03\text{g}/10\text{min.}$ のHDPEをそれぞれ5wt/%添加した3種類である。 $\text{MI}=0.03\text{g}/10\text{min.}$ の

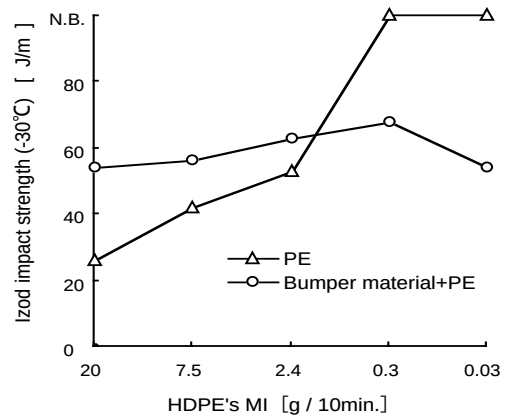
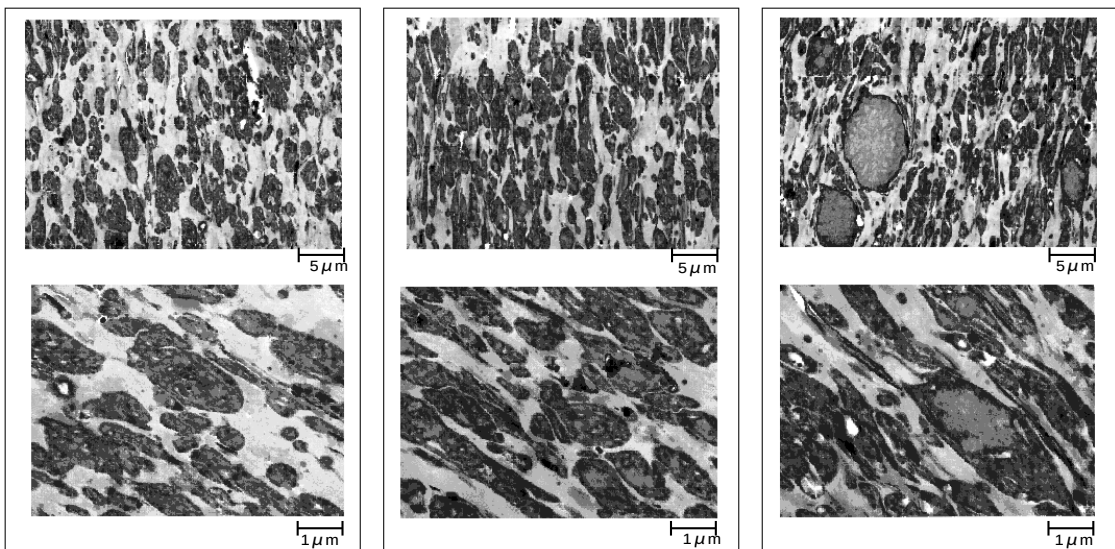


Fig. 7 Relationship between HDPE's MI and IZOD Impact Strength



(a) PP Substrate

(b) PP+HDPE(MI=0.3g/10min.)5wt%

(c) PP+HDPE(MI=0.03g/10min.)5wt%

Fig. 8 TEM Photograph of the Test Pieces

HDPE が添加された試験片は、Fig. 7 でアイゾッド衝撃強度が低下した試験片と同一である。

EPRの部分を中心に拡大して見るとHDPEに起因する非常に強いラメラが観察された。MI=0.3g/10min. のHDPEを添加した基材では、EPR中のHDPEのラメラが良く微分散していた。一方、MI=0.03g/10min. のHDPEを添加した基材では、EPR中のHDPEのラメラは微分散せずに塊状であった。アイゾッド衝撃強度の低下は、この塊状のラメラが破壊起点となりアイゾッド衝撃強度が低下したものと考えられる。

PP系樹脂部とEPR部分とのコントラストを画像処理し、それぞれの占有率をTable 2に示す。HDPEが添加されない基材のEPR占有率に対し、HDPEが添加されたPP基材中の占有率は、HDPE添加量と同程度に増加していることを確認した。これらから、PP基材中に添加されたHDPEは、基材中のEPRに取り込まれたと考えられる。

バンパ材料に用いられるPP基材は、PP系樹脂/EPR/無機フィラーから構成されている。EPRで変性された

PP系樹脂へHDPEを添加すると、HDPEはドメインをなすEPR中に取り込まれると考えられている<sup>4) 5)</sup>。

Fig. 9にサンドイッチ成形体の-30℃でのデュポン式衝撃強度に及ぼすHDPEの添加量の影響を示す。サンドイッチ成形体のコア樹脂には、MI=0.3g/min.のHDPEが所定量添加されたバンパリサイクル材料を用いた。HDPEの添加量の増加にともない衝撃強度も増加した。衝撃改良効果が安定して得られた添加量5wt%を適正な添加量とした。

### 3. 5. HDPEの添加方法の適正化

Fig. 10にMI=0.3g/10min.のHDPEをFig. 11に示す2方法で添加したバンパリサイクル材料の耐衝撃性試験結果を示す。適正なHDPEを添加したにもかかわらず衝撃

Table 2 The Ratio of Matrix to Domain

|       | (A)Current<br>Bumper unit |        | (A)+HDPE5%<br>(MI=0.3g/10min.) |        | (A)+HDPE5%<br>(MI=0.03g/10min.) |        |
|-------|---------------------------|--------|--------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|       | matrix                    | domain | matrix                         | domain | matrix                          | domain |
| ratio | 50                        | 50     | 45                             | 55     | 44                              | 56     |

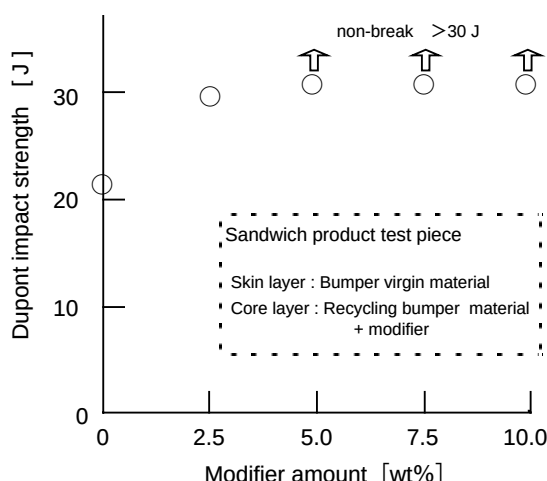


Fig. 9 Relationship between Modifier Amount and Dupont Impact Strength

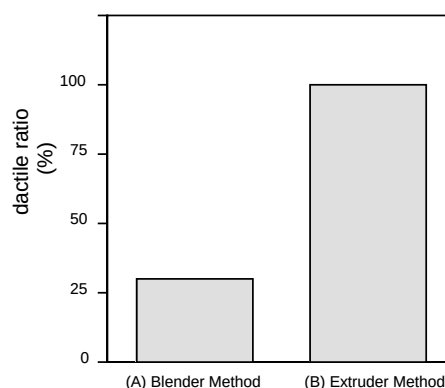
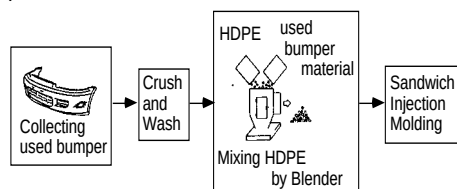


Fig. 10 The Effect of Mixing Method of HDPE on Impact Resistance

#### (A) Blender Method



#### (B) Extruder Method

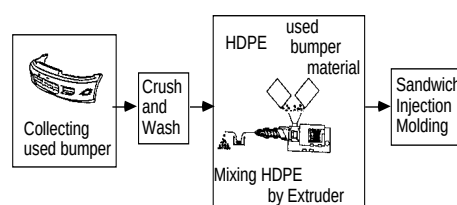


Fig. 11 Comparison of Mixing Method of HDPE to the Used Bumper Material

強度に差異が認められた。耐衝撃性の改良に効果的な HDPE の添加方法は、バンパ粉碎材とともに溶融ペレタイズする方法 ((B) Extruder Method) であった。

それぞれの試験片の TEM 写真を Fig. 12 に示す。HDPE の添加方法として Extruder で、溶融ペレタイズした試験片では EPR 中に HDPE が微分散しているが、Blender で、ドライブレンドしただけでは HDPE が塊状になっているのが認められた。

フィルム状に圧延した後に残存塗膜の粒径を画像解析し、それから得た粒度分布を Fig. 13 に示す。バンパリサイクル材の粉碎材とドライブレンドした試験片の塗膜粒径は、2 mm 程度の大きな塗膜も存在するが、溶融ペレタイズした試験片の塗膜粒径は、より小さく、均一化していた。

### 3. 6. 耐衝撃性改良メカニズム

以上のことから、バンパリサイクル材料の耐衝撃性の改良は、

- ① EPR 中に微分散した HDPE と EPR との間に新たに生じた界面での衝撃エネルギーの吸収

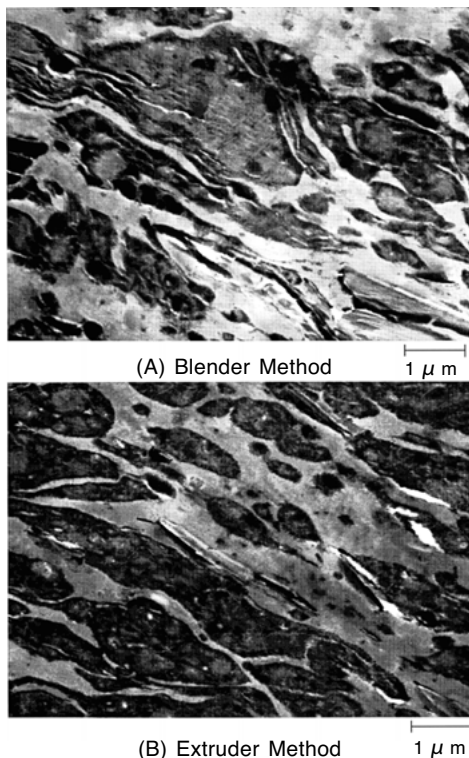


Fig. 12 TEM Photograph of the Test Pieces

- ② 衝撃向上に関わる EPR 量の見かけ上の増加
  - ③ 溶融ペレタイズ時の塗膜粒径の微細化／均一化
- の効果で得られたと考えられる。よって、サンドイッチ成形法を応用したバンパリサイクル技術は、Fig. 4 の(3)の工程で  $MI=0.3g/10min.$  の HDPE を 5 % 添加することで耐衝撃性が改良され、完成する。

Fig. 14 に現時点で考えられる耐衝撃性改良メカニズムを模式的に示した。衝撃エネルギーをクレイズの発生で吸収したモデルで表現した。それぞれの効果の寄与率は今のところ明らかではない。

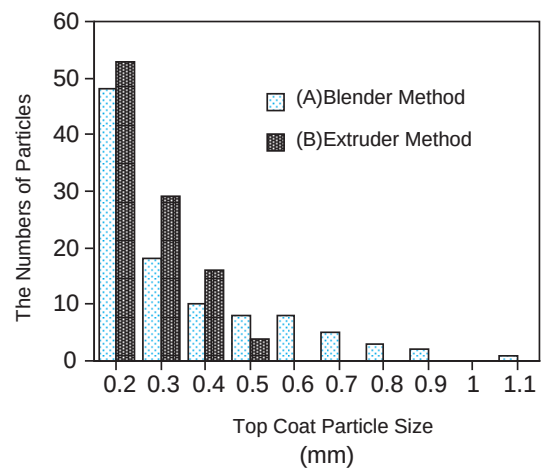


Fig. 13 The Effect of Mixing Method on Top Coat Particle Size

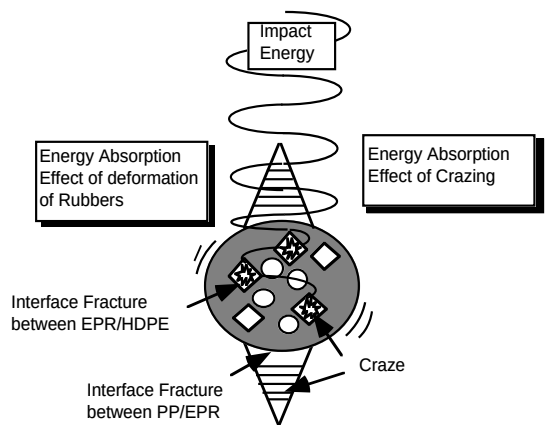


Fig. 14 Image Illustrations of HDPE's Effect on Improved Impact Resistance

## 4. サンドイッチ成形バンパ

### 4. 1. サンドイッチバンパの成形

サンドイッチ成形機（東芝機械製 IS-2500SW）にバンパ金型（HONDA MOTOR CO.,LTD. 91M/Y PRELUDE リア 形状）を据え付け、サンドイッチ成形を実施した。

Table 3に成形条件の代表的なパラメータおよび成形確認結果を、また、Fig. 15に得られたサンドイッチ成形バンパを示す。スキン樹脂にはバンパバージン材料、コア樹脂に先の耐衝撃改良材を添加したバンパリサイクル材料を用いた。

良好なサンドイッチ成形バンパを得るための成形条件のポイントは、コア樹脂の充填比率、コア樹脂の射出タイミング、スキン樹脂／コア樹脂の射出速度の適正化であった。

Table 3 Molding Condition Confirmation

|                                | Type A |      |
|--------------------------------|--------|------|
| Filling ratio of core resin    | 30%    |      |
| Core material injection timing | 73%    |      |
| Injection speed                | Skin   | Core |
|                                | 55%    | 50%  |
| Serial production              | Good   |      |
| Core outpouring                | Good   |      |

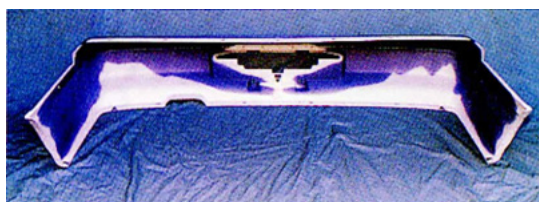


Fig. 15 Sandwich Injection Molding Bumper

### 4. 2. サンドイッチバンパの繰り返しリサイクル

サンドイッチバンパのコア層には塗膜を含むバンパリサイクル材料があるのでその繰り返しリサイクルを行うと塗膜量が蓄積していく。一般に、塗装バンパの塗膜含有量は1 wt%程度であるため、その繰り返しによる蓄積量を検討してみた。コア層の充填率を  $a$  とし、2回、3回・・・ $n$ 回、リサイクルした際の塗膜蓄積量は、式（1）のようになる。

$$\sum_{i=1}^n a^{i-1} = \frac{1 - a^n}{1 - a} \quad (1)$$

例えば、サンドイッチバンパのコア充填率を35%として式（1）へ代入した結果をFig. 16に示す。 $n$ を $\infty$ にしたときの塗膜蓄積量は約1.54%を漸近線として収束する。そこで、計算値を上回る2 wt%の塗膜を含むバンパ材料を意図的に作製し、5%のHDPEを溶融ベレタイズした材料をコアとしたサンドイッチ成形体の機械物性を測定したところ、バージン材料同等であった。以上から、サンドイッチバンパからサンドイッチバンパへのリサイクルも可能であると判断した。

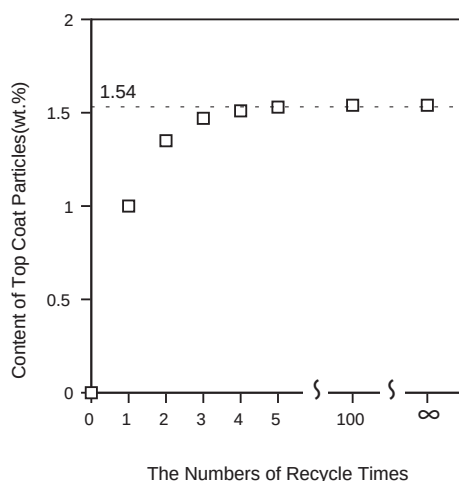


Fig. 16 Relationship between Content of Top Coat Particles and the Numbers of Recycle Times

### 4. 3. 実機での耐衝撃性試験

今回成形したサンドイッチバンパを実車へ組み付け、Fig. 17に示した方法で低温時の耐衝撃性を確認した。試験に際し、現行品についても同時に評価した。試験結果をTable 4に示す。試験結果からもわかるようにサンドイッチバンパの低温時の耐衝撃性は現行品と同等であり、実用領域の商品性を満足すると判断した。

Table 4 Test Result of Impact Test of Bumper Face

| Test Method                                         | Current Bumper | Sandwich Bumper |
|-----------------------------------------------------|----------------|-----------------|
| a<br>Pendulum Test<br>( at -30°C )                  | 10 (J)         | Good            |
|                                                     | 20 (J)         | Good            |
|                                                     | 30 (J)         | Good            |
| b<br>Car to Car Impact test<br>( 2.5 mph at -30°C ) | Good           | Good            |

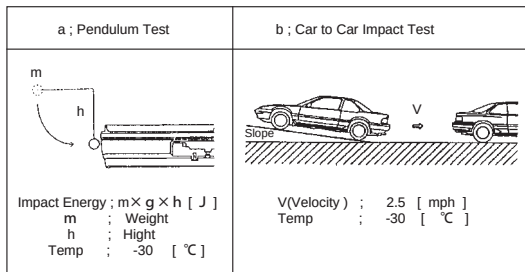


Fig. 17 Impact Test Method of Bumper Face

### 5. まとめ

以上述べた様に、リサイクル材料の改良と耐衝撃メカニズムの解明によってサンドイッチ成形法を応用し、コア層にPP製バンパリサイクル材料、スキン層にバージンPP材料を用いて、基材から塗膜を取り除く必要がないバンパリサイクル技術を開発した。

本研究を通じて得られた成果をまとめると以下の通りである。

- (1) 塗膜付きバンパリサイクル材料をコア層とし、バージン材料をスキン層とするサンドイッチ構造のバンパを実用化するためには耐衝撃性改良が必要である。
- (2) リサイクル材料中の残存塗膜が原因で低下する耐衝撃性は適正な分子量を有するHDPEをリサイクル材料中へペレタイズ時に添加することで改良される。
- (3) 添加されたHDPEは、バンパ材料中のゴム成分に非常に良く相溶し、ゴム成分を見かけ上増量させ、さらに、衝撃を吸収するための新たな界面を生成させ、衝撃改良効果を発揮する。
- (4) 得られたサンドイッチバンパの実用域での耐衝撃性は現行量産品と同等の性能を示した。

### 6. 参考文献

- 1) 加藤淳ら, プラスチック材料のリサイクル技術, 自動車技術, p.3-9, Vol.46 (5), 1992
- 2) A.Takeuchi et al., SAE Paper, 960282
- 3) 西田正三, サンドイッチ成形性における成形性の評価, 日本製鋼所技報, p.1-6, No.49, 1993
- 4) 黒田敏彦, 高分子, p.714-717, Vol.128 (10), 1997
- 5) F.Ramsteiner, Acta Polymerica, p.584-589, Vol.42, 1991

### ■著者■



竹内 淳



幕田 実



大金 仁



濱邊 健二



青木 修