

# 相溶化技術を用いた新規自動車用PP材料の開発

三井住友ポリオレフィン株式会社  
下 條 盛 康  
東 賢 一  
住友化学工業(株) ポリオレフィン機能樹脂事業部  
大 川 健 一  
石油化学品研究所  
近 藤 慎 一

## Development of the PP Materials by using New Compatibilizing Technology for Automotive Parts

Sumitomo Mitsui Polyolefin Co., Ltd.  
Moriyasu SHIMOJO  
Kenichi HIGASHI  
Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Polyolefin Advanced Polymers Div.  
Kenichi OHKAWA  
Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Petrochemicals Research Laboratory  
Shinichi KONDO

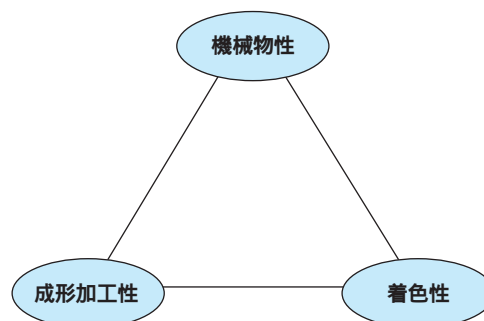
For the automotive interior applications, polypropylene (PP) of a high moldability and a high impact strength has been required to achieve the global unified material of high performances. We concluded, based on the theoretical background, that the particular micro-structure of the PP composite with finely dispersed elastomer is necessary to obtain the required performances. In order to attain this structure, stabilization of the interface between PP matrix and elastomer domain is the most significant, and we eventually found the specific SEBS was effective as a compatibilizer for this composite.

The developed PP composite shows not only an improved mechanical properties but also the high flowability and the good appearance of the molded parts.

### はじめに

現在、自動車に使用される樹脂部品のうち重量比で約半分がポリプロピレン樹脂であり、バンパー、インスツルメントパネルをはじめとする様々な部品に適用されている。中でも、内装部品用途の射出成形材料には、インスツルメントパネル、ドアトリム、ピラー類などの各部品の要求特性に応じて種々の衝撃性能を有する多数のグレードが存在していた。このような状況の中で、これらの内装材グレードの性能をすべて満足し、かつ部品の薄肉軽量化のためいずれのグレードよりも高い流動性(ハイフロー)を有する新規高性能内装材料の開発のニーズがあった。しかしながら、本開発材は従来技術の延長では実現できなかった。そこで、新たに相溶化技術を適用するとともに、第1図に示すように、機械物性はもちろん

第1図 材料設計時に考慮すべき要素



のこと、成形加工性、着色性について、金型内樹脂流動解析、部品の外観品質や着色性の実用性能評価を並行して実施し提案型で開発を進めた。その結果として、競合他社に先駆けて開発に成功すると同時に、販売開始後の成形時不具合も極めて少なくでき

たものとする。本稿では、その技術内容について紹介する。

## 材料設計の考え方

自動車内装材用途に使用されるポリプロピレン樹脂は、耐衝撃性と剛性のバランスを向上させるためにポリプロピレン(PP)単体で使われることはなく、一般的にはPP、エラストマーおよびタルク(無機フィラー)を溶融ブレンドして用いる<sup>1,2)</sup>。PPのガラス転移点( $T_g$ )は0 付近のため耐衝撃性は発現しない。このため、PPに耐衝撃性を付与するため、重合段階でエチレンプロピレンゴム成分を導入したブロックPPを用いるのが一般的である。このブロックPPをベースにして、さらにエラストマー成分を添加することで耐衝撃性を付与、さらにはタルク(無機フィラー)を添加することで耐熱性、剛性を付与している。

本開発材の性能は、内装各部品の要求性能に応じて種々存在した各グレードのすべての性能を満足するとともに、従来材より高い溶融流動性(ハイフロー化)が求められていた。このため、従来技術の標準的な素材の組み合わせであるPP/エラストマー/タルクのブレンド比率を単純に調整して設計することで、ハイフロー性と高耐衝撃性を同時に満足させるのは困難であった。第2図に示すように、従来技術では高流動化(ハイフロー化)するには、PPの分子量を低く設計することが最も効果的であるが、PPマトリックスの靱性が低下するため、耐衝撃性も低下傾向となり要求性能は得られない。一方、耐衝撃性を確保するにはより高分子量のエラストマーが必要となるが高分子量にするとPPマトリックス中への分散が不良となり逆に耐衝撃性が低下する傾向があった。また、高分子量のエラストマーを添加すると溶融流動

性が低下するため、ハイフロー化の目標に逆行することになる。耐衝撃性を向上させる手段としてエラストマーの種類ではなく量を増やす方法もあるが、それでは剛性が低下するため、物性バランスが維持できなくなる。

## 相溶化技術の適用

本開発材はハイフロー化の達成と同時に耐衝撃性と剛性の相反する性能を満足する必要があった。PP/エラストマー/タルク系材料はPPマトリックス中にエラストマーおよびタルクが分散した固体構造をとる。このような、非相溶系材料の剛性はマトリックスであるPPと分散相であるゴム、タルクの組成比によってほぼ決まる。一方、耐衝撃性は組成比以外に(1)マトリックスのエネルギー吸収機構、(2)分散相(エラストマー相)の粒径、粒径分布、(3)分散相(エラストマー相)の力学特性の様々な因子が影響を与える<sup>3,4)</sup>。本材料開発においては、これら3つの因子を考慮した材料設計を試みた。

### (1)マトリックスのエネルギー吸収機構

材料の破壊様式にはクラックによる脆(ぜい)性破壊とエネルギー吸収を伴う延性破壊がある。ポリマーの延性破壊にはクレージングとせん断降伏の2つの破壊モードがあるが、クレージングによる変形よりもせん断降伏による変形の方が破壊時の吸収エネルギーは大きい。PPはクレーズを形成しやすくその部分に変形が集中してそのまま成長し、ついにはクラックに変わり脆性破壊に至りやすい材料である。従って、破壊時の吸収エネルギーを大きくするにはマトリックスの延性化により、せん断降伏変形を起こしやすくする必要があった。

### (2)分散相(エラストマー相)の粒径、粒径分布

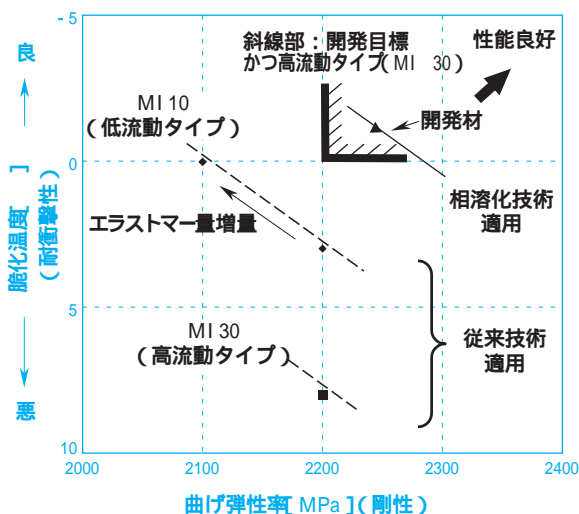
材料の耐衝撃性向上には安定的に延性破壊を起こさせる必要があった。エラストマーの分散粒径を微細化することにより、マトリックスの延性化が発現し、高い耐衝撃性が得られることが知られている<sup>5)</sup>。本開発材は1 $\mu\text{m}$ 以下の分散粒径を狙った。

### (3)分散相(エラストマー相)の力学特性

適切なエラストマーの力学特性としては、低弾性率かつ高ポアソン比であることである<sup>6,7)</sup>。本開発材においては、-30 程度の低温でも性能維持する必要があったため、低温でも弾性率が上昇しにくい、より低い $T_g$ (ガラス転位温度)を有するエラストマーの適用を考えた。

以上の知見を踏まえ、本開発材の設計に当たり、

第2図 開発材の物性バランス位置付け



PPマトリックスの延性化およびエラストマー粒子の微分散化に着目した。すなわち、耐衝撃性改良のためのエラストマーの選択が重要なポイントとなった。PPマトリックス中には結晶部と非晶部が存在するが、PPマトリックスを延性化するにはPP非晶部にエラストマー成分を相溶させる必要があった。一方で、エラストマーは分散粒子として存在させる必要もあったため、完全相溶ではなく、部分相溶でなければならなかった。また、エラストマー粒子の微分散化の観点からPPとエラストマーは部分相溶である方が好ましかった。エラストマーとしては、量産性やコストの観点から、エチレン-オレフィン共重合体を想定していたが、オレフィンの炭素数が多いほど、また、オレフィン含量が高いほどPPとの相溶性が高まることが報告されている<sup>8)</sup>。これらのことから、エラストマーとしてエチレン(C2)-オクテン(C8)共重合体(EOR)を選択した。さらに、EORは従来用いていたエチレン-プロピレン共重合体(EPR)と比較してT<sub>g</sub>が低く(-50~-55程度)、低温での耐衝撃性向上には有利であった。本開発材にはC8含量が24wt%、190におけるMIが5のEORを用いた。

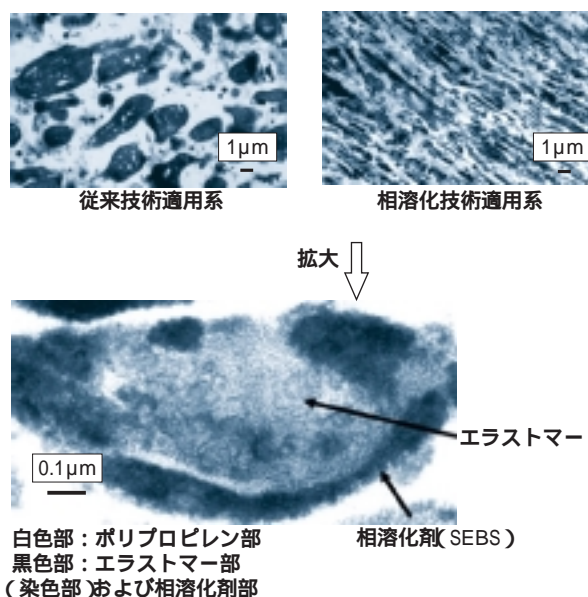
また、PPマトリックスの延性化および微分散化をさらに促進するため、PPとEORの相溶化剤の検討も行った。PPとEORにそれぞれ部分相溶する成分としてスチレン-エチレンブテン-スチレントリブロック共重合体(SEBS)を少量添加した系で検討を行った<sup>9-11)</sup>。SEBSはスチレンがハードセグメント、エチレンブテン部がソフトセグメントの構造を有するトリブロック共重合体である。PP、EORとの相溶性をスチレン含量あるいはエチレンブテン(EB)部のブテン含量の変更により制御できるため、相溶化剤としては優れていると考えた。結果的には、スチレン含量が低く、EB部のブテン含量が通常の衝撃改良用エチレンブテン共重合体より高い(EB部だけで見るとPPとの相溶性は高まる方向)ものが相溶化剤として優れていた。

第3図に示すように、この材料系の射出成形品の固体構造観察を行ったところ、PPマトリックス中にエラストマーが微分散していた。さらに、高倍率での観察においては、PPとエラストマーの界面にSEBSが相溶化剤として存在している様子も観察された。従って、この材料系ではSEBSがPPとエラストマーの相溶化剤として作用することにより、エラストマーがより高度に微分散できているものと推定した。エラストマーが微分散していることによって、機械的応力を受けた際にエラストマー粒子にスムーズに衝撃吸収され、応力集中が起きにくかつSEBSの存在により、PPとエラストマーの界面接着力が強くでき

るため、この材料系ではハイフローかつ高耐衝撃性が同時に両立したものと考えられる。

従来、一般的に用いてきたエラストマーであるエチレンプロピレン共重合体はPPとの相溶性が高まる組成ではT<sub>g</sub>が高い傾向のため、PPとの相溶性と低T<sub>g</sub>が両立できなかった。本開発材は、剛性を維持するために剛性低下の原因となるエラストマーの添加量を最小限にとどめる代わりに、最小限のエラストマー量で最大限の耐衝撃性を得ることができるようエラストマーおよび相溶化剤を選択して材料設計を行った。

第3図 成形品固体構造の比較



### 本開発材の成形加工性

#### (1)流動性

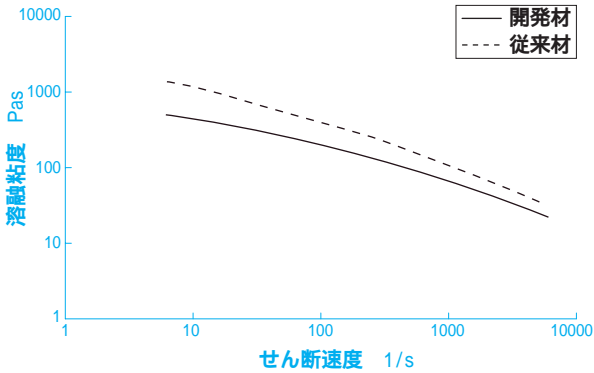
流動性の指標となる溶融粘度のせん断速度依存性と、樹脂を一定圧力で射出した時に得られる流動長(スパイラルフロー長)について、本開発材と従来の高衝撃タイプの内装材料を第4図及び第5図で比較した。本開発材は従来材に比べ、溶融粘度が低く、スパイラルフロー長が大きい。

このような高い流動性を生かした製品設計を、CAE (Computer Aided Engineering)解析<sup>12)</sup>を用いて行った。検討結果を第6図及び第1表に示した。本開発材を用いることにより、従来材に比べ、製品の板厚を薄くすることができ、充填に必要な射出圧力、型締力が低く、樹脂圧力分布も小さい傾向にあることがわかる。

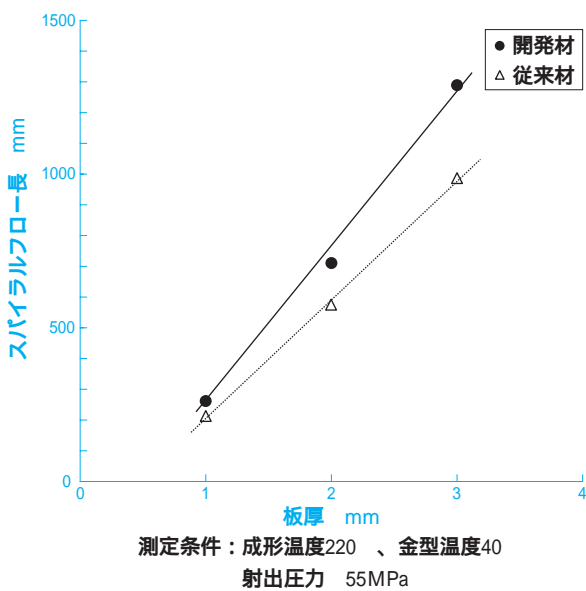
この結果から、以下のメリットが得られる。

- ・製品の軽量化が達成できる。
- ・射出圧力、樹脂圧力分布が小さいことから、

第4図 熔融粘度のせん断速度依存性、220



第5図 スパイラルフロー長比較



変形、そりといった成形不良が発生しにくくなる<sup>13)</sup>。

また、必要型締力も小さくなるため、従来、別の金型で成形していた左右対称部品や別部品を一つの金型で成形するセット取りが可能となる。

- ・製品の板厚を薄くできることにより、式1で示される射出成形時の理論冷却時間<sup>14)</sup>が短縮でき、成形サイクルの短縮ができる。図6に示した例では、一般面の板厚を2.6mmから2.3mmへと薄くできるので、式1より冷却時間が約3割程度短縮可能となる。

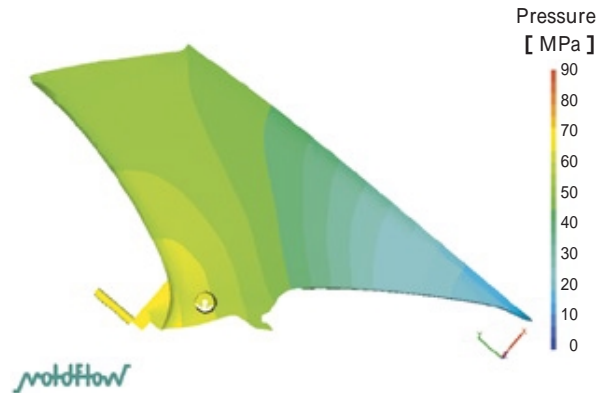
$$Tk = \frac{t^2}{2a} \ln \frac{8(T_c - T_m)}{2(T_x - T_m)} \quad (式1)^{14)}$$

Tk：理論冷却時間、t：成形品板厚、Tc：樹脂温度(射出時)、Tx：平均樹脂温度(金型充填後)、Tm：金型温度、a：熱拡散率

(2)成形品外観品質

第2表には、インスツルメントパネルを成形した時

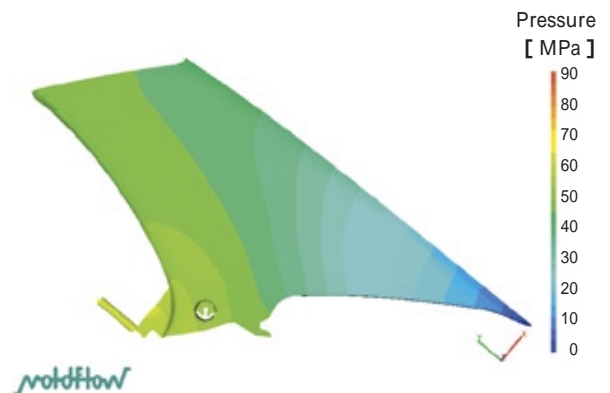
第6図



a 従来材の樹脂圧力分布(一般面2.6mm)



b 従来材の樹脂圧力分布(一般面2.3mm)



c 開発材の樹脂圧力分布(一般面2.3mm)

第1表 流動解析結果

材料	板厚 mm	充填時間 s	射出圧力 MPa	型締力 KN
本開発材	2.3	3	65	5500
従来材(高衝撃タイプ)	2.6	3	72	6100
	2.3	3	88	7300

解析プログラム Moldflow Plastics Insight 2.0 rev.1

解析条件 樹脂温度220、金型温度40

の外観品質について、本開発材と従来材(高衝撃タイプ)とを比較した結果を示した。

樹脂の合流部に発生する「ウェルド」、光沢部と曇り部が縞状に発生する「フローマーク」といった不良に

対しては、材料の流動性の向上、ダイスウェルの制御<sup>15</sup>により、従来材に比べ良好となった。その他の成形不良、「ひけ」(表面のへこみ不良)、「シルバー」(水分や揮発成分による筋状の跡)、「色分かれ・色トビ」(顔料分散不良に起因)は従来材同様問題ないことを確認した。

一方、流動性が高くなることにより、発生しやすくなる外観不良もある。その一例として、溶融樹脂が金型内の特定部位を流動中に空気を巻き込み、その空気を再放出することで成形品表面に流れ模様を形成する外観不良が挙げられる。

この外観不良について評価した結果を第3表に示した。評価には、第7図に示したテスト金型を用いて行った。比較材として衝撃性能はそれほど必要とされない部位に用いられる高流動タイプの従来材を用いた。

本開発材は、第3表に示したように、高流動タイプの従来材と同等レベルを維持できていることがわかった。

### (3)着色性(顔料マスターバッチ方式への対応)

顧客のニーズに応じた色のバリエーションに対応する部品を製造する方式として、あらかじめ着色された材料を用いる方式と、顔料成分を高濃度含有するマスターバッチを射出成形工程内でブレンドしながら用いる方式の2種類が知られている。後者の方式の方が、材料コスト、製造ライン・設備に関するコストの点で有利となる場合が多く、成形工場で採用されるケースが多くなってきている。

顔料マスターバッチ方式による着色においては、射出成形機内で着色前の材料と顔料マスターバッチを混練分散させるため、押出機を用いた着色造粒よりも、混練・分散が不十分となりやすい。そのため、成形機のスクリー形状など工夫されてきているが、材料面でも、顔料マスターバッチが分散しやすいものが求められている。

第4表には、顔料の分散性と射出成形の可塑化工程における材料特性(ダイスウェル値)との関係を示

**第2表** 成形品外観品質の評価結果(インストルメントパネル型での評価)

評価項目	本開発材	従来材 (高衝撃タイプ)
フローマーク		
ウェルド		
シルバー		
ひけ		
色分かれ・色トビ		

**第3表** エア巻き込みによる外観不良の評価

材料	射出速度(%)					
	20	25	30	35	40	45
本開発材			×	×	×	×
従来材(高流動タイプ)			×	×	×	×
従来材(高衝撃タイプ)						

：外観不良未発生、×：外観不良発生

成形条件：200、型温40、射出速度を変えて不良発生有無を評価した。

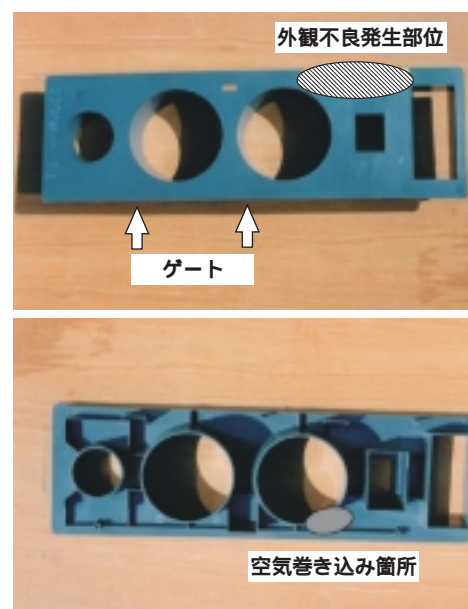
**第4表** 顔料マスターバッチによる着色性評価

No.	造粒条件			材料特性		顔料分散性
	押出機	回転数 rpm	ゴム種	ダイスウェル	熔融粘度 × 10 <sup>2</sup> Pas	目視評価 <sup>2)</sup>
1	A	550	A	1.18	1.66	2
2	B	300	A	1.20	1.65	1
3	B	550	B	1.16	1.62	4
4	B	450	B	1.17	1.55	3
5	C	607	B	1.15	1.65	5

1)キャピログラフ1E(東洋精機製)で230、せん断速度122s<sup>-1</sup>(射出成形の可塑化工程でのせん断速度に対応)の条件で測定

2)目視で顔料分散状態を比較した。1(悪い) 5(良い)

**第7図** 外観不良評価サンプルテスト



した。ダイスウェル値は通常、材料のゴム成分などの種類、量の調整により制御可能であるが、材料製造時の造粒条件によっても制御することができる。ダイスウェル値が小さいほど、顔料分散性が良好となることがわかり、ゴム成分と造粒条件の最適化を行い、着色性に優れた材料を得ることができた。

## おわりに

本開発材は、PPとエラストマーの相溶化剤としてSEBSを用い、高度に制御された固体構造を提案した点が新規かつ独自の着想に基づいたものであった。この相溶化技術を適用することにより優れた機械物性が得られるとともに、成形性、着色性についても開発段階から種々提案を重ねユーザー評価結果を踏まえながら開発を進めてきた。このため、材料完成後の市場への浸透が異例に速く、不具合発生も極めて少なかった。また、開発期間短縮にも貢献した。従来の自動車メーカーとの材料開発においては、自動車メーカーの提示した要求性能を満足するように検討を進めてきたが、本開発材のように、樹脂メーカーの提案により開発段階から積極的なユーザー評価を行ったことが、成果につながったものと考えられる。本技術の概念は、北米、アジア地域で展開している自動車用途向けPP射出成形材料設計にも織り込まれ始めており、一部では販売を開始している。

## 引用文献

- 1) 角五 正弘, 機能材料, 78(1988)
- 2) H. Sadatoshi, J. Sakai, M. Kakugo, The 3<sup>rd</sup> Korea-Japan Joint Workshop on Polyolefins : Polymerization and Application(1991)
- 3) 伊地知 靖人, 久山 徹也, 石井 隆博, プラスチックエージ, 107(1995)
- 4) 井出 文雄, プラスチックエージ, 139(1998)
- 5) S. Wu, Polymer, 26, 1855(1985)
- 6) R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, Polymer, 30, 71(1989)
- 7) R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, H. M. Eichenwald, Polymer, 30, 78(1989)
- 8) Craig J. Carriere, H. Craig Silvis, J. Appl. Polym. Sci. 66, 1175(1997)
- 9) 住友化学工業 : 特開平 11-29669
- 10) 住友化学工業 : 特開平 11-29690
- 11) M. Shimojo, K. Ohkawa, H. Sadatoshi, M. Matsuda, T. Nomura, Polymer Preprints, Japan, 48(11), 2863(1999)
- 12) 東川 芳晃, 高分子, 40(11), 756(1991)
- 13) 東川 芳晃, 東 賢一, 筒淵 雅明, 榎木 毅, 下條 盛康, 住友化学, 1995-I, 75(1995)
- 14) 武藤 一夫, 河野 泰久, 実例に見る最新プラスチック成型技術, 工業調査会, 119(1997)
- 15) 住友化学工業 : 特開平 6-339944

## PROFILE



下條 盛康  
Moriyasu SHIMOJO  
三井住友ポリオレフィン株式会社



大川 健一  
Kenichi OHKAWA  
住友化学工業株式会社  
ポリオレフィン機能樹脂事業部



東 賢一  
Kenichi HIGASHI  
三井住友ポリオレフィン株式会社



近藤 慎一  
Shinichi KONDO  
住友化学工業株式会社  
石油化学品研究所