

# 新規オレフィン系エラストマー ‘タフセレン®’の開発

住友化学(株) 石油化学品研究所  
常法寺 博文  
穂積 英威  
西山 忠明  
藤田 晴教  
機能樹脂事業部  
今井 昭夫

## Development of High Performance Elastomer ‘Tafthren®’

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Petrochemicals Research Laboratory  
Hirofumi JOHOJI  
Hidetake HOZUMI  
Tadaaki NISHIYAMA  
Harunori FUJITA  
Advanced Polymers Division  
Akio IMAI

High performance elastomer ‘Tafthren®’, which exhibit distinguished miscibility with polypropylene, has been developed by precise stereochemical and sequential control of polyolefins with new homogeneous catalyst developed in Sumitomo chemical Co., Ltd.

Many important properties of polypropylene, like flexibility, heat resistance, scratch resistance, transparency, adhesion properties and so on, could be improved remarkably by the addition of Tafthren®, that could not be improved by the utilization of conventional olefinic elastomers or plastomers as modifiers. In addition, Tafthren® is expected as an environmentally friendly material, because Tafthren® is comprising from substantial-ly same component as polypropylene, so recycle becomes easier than conventional modifier used systems.

In this article, some of the practical features and practical application examples of Tafthren® will be introduced.

### はじめに

ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン材料は、その優れた耐熱性や剛性などの特徴に加え、リサイクル性、環境負荷低減などの観点から、自動車部品、家電用部品、包装容器、フィルム、工業部品をはじめとした各種用途において幅広く使用されている<sup>1)</sup>。一方でこれらの材料は上記のように使用される用途が多岐に亘ることから、各種用途への適用にあたっては各々の用途の要求特性を充足させるため、他のモノマーとの共重合、立体規則性の制御、分子量分布、組成分布の制御といった一次構造のコントロールの他、一次構造のコントロールのみでは要求特性を満たせない場合には、改質用ポリマーやフィラーなどのブレンドによる物性

改良が行われており、特に、自動車用部品、高性能フィルム製品の開発においては、使用する改質用ポリマーが実用特性上非常に重要な役割を果たすことが知られている。

例えば、ポリプロピレンを自動車部品として使用する場合には、高剛性かつ耐低温衝撃性のバランスに優れた材料が要求されるが、重合段階で可能なポリマー構造の調整のみでは、これらの要求レベルを充足することは難しく、EPR、EPDM、水添スチレン系エラストマーをはじめとした各種特殊エラストマーとのブレンドが行われてきている。一方、ポリマーブレンドによる物性制御においては、ブレンド体の分散構造（モルフォロジー）やドメイン-マトリックス界面の相互作用の制御が重要であることから、いかに特長あり優れた改質ポリマーを利用できるかが、複

合材料を開発する上での最も重要なポイントである為、ポリオレフィン改質用の新規エラストマーの開発に高い関心が寄せられている<sup>2), 3)</sup>。

このような中で、住友化学においては独自の均一系触媒技術によるポリマーの立体構造、配列の制御により、ポリプロピレンとの優れた相溶性を有する新規エラストマー タフセレン®が開発された。ポリプロピレンの耐熱性を維持したままで軟質PVC並みの超柔軟化が可能という、非常にユニークな特徴を有することから<sup>4)~9)</sup>、現在各種用途への展開が進んでいる。本稿においては、タフセレン®の基本的な特徴とその用途展開について紹介する。

## タフセレン®の特徴と応用について

### 1. タフセレン®の構造と基本的性質

#### (1) タフセレン®の構造

タフセレン®は、当社独自の均一系触媒技術を用い開発されたポリプロピレンとの相溶性に優れた新規プロピレン系エラストマーである。Fig.1には、ポリプロピレンとタフセレン®のブレンド体、およびポリプロピレンとエチレン-プロピレン共重合体エラストマー（EPR）のブレンド体のTEM画像を各々示した。Fig.1から明らかなように、EPRとのブレンド体では数 $\mu\text{m}$ オーダー以上の分散粒径のEPRドメインが観察されるのに対して<sup>10)</sup>、タフセレン®ブレンド体においてはタフセレン®由来と思われるドメインは観察されていない。この特徴は、タフセレン®のブレンド比率を増やした場合にも維持され、体積比率で50%以上のタフセレン®をブレンドした場合においても、明確な相分離構造は観察されない。従来のエラストマーやプラストマーでは、ポリプロピレンに50%（体積比率）以上ブレンドすると相反転を引き起こしエラストマーがマトリックスとなるのに対して非常に興味を持たれる。

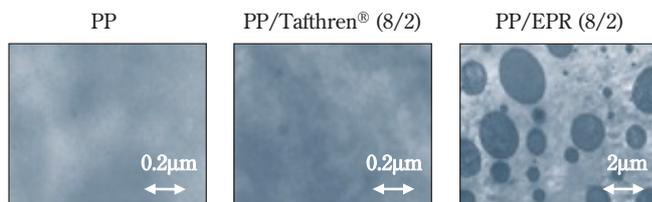


Fig. 1 TEM Images of PP and PP/elastomer blends

#### (2) タフセレン®の基本的特徴

以下にタフセレン®によるポリプロピレンの改質効果のいくつかについて紹介する。

#### ① 柔軟性改質効果

Fig.2にはポリプロピレンに各種改質剤を添加した場合の曲げ弾性率の低下効果を示した。Fig.2より、タフセレン®をブレンドした場合には、従来の改質剤（EPR）と比べ少量の添加量でポリプロピレンの軟質化が可能であることが判る。

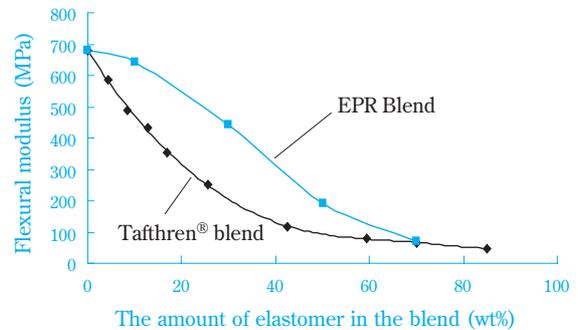


Fig. 2 Flexural modulus of PP/elastomer blends

#### ② 透明性改質効果

Fig.3には、タフセレン®のブレンド量と透明性（Haze）の関係を示した。Fig.3から、タフセレン®添加量の増大とともに、Hazeが低下し透明性が向上していることが判る。Fig.1のTEM画像からも判るように、EPRをポリプロピレンにブレンドすると可視光波長（約380~780nm）よりも大きな $\mu\text{m}$ オーダーの相分離構造を形成するために光の散乱が発生し透明性が損なわれるのに対して、タフセレン®では、TEM画像から明らかなように、明確な相分離構造を有しない為可視光の散乱を起こさないことに加え、非晶性のタフセレン®の添加量の増加に従い、ポリプロピレンの結晶成分が減少することにより順次透明性が向上するものと考えている。

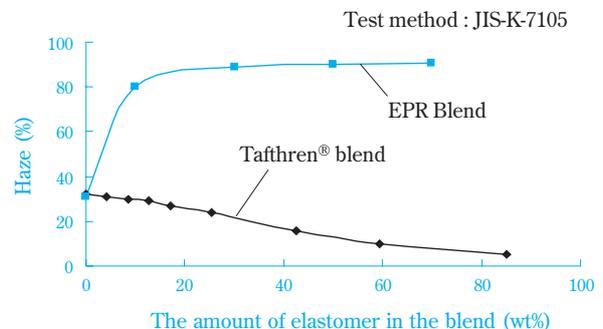


Fig. 3 Transparency of PP/elastomer

#### ③ 耐熱性の改質効果

Fig.4には、タフセレン®のブレンド量を変化させた場合のポリプロピレンの結晶性の変化をDSC（示差

走査熱量分析法)により測定した結果を示す。Fig.4から明らかのように、タフセレン®のブレンド量を増加させても、ポリプロピレン結晶由来の $T_m$  (融解温度)および結晶融解熱量(規格化後)にはほとんど変化が認められず、タフセレン®はポリプロピレンの結晶性を全く損なっていないことが判る。

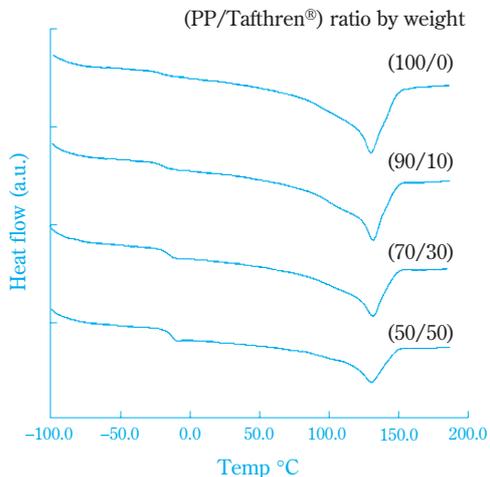


Fig. 4 DSC thermograms of PP/Tafthren® blends

### (3) 偏光顕微鏡による結晶化過程の検討

上記の結果から、タフセレン®をブレンドした系ではポリプロピレンが非常にユニークな結晶化過程を経ていくことが推定される。そこで、偏光顕微鏡を用い、タフセレン®とポリプロピレンブレンド系における結晶化過程の観察を行った<sup>11)</sup>。

Fig.5には、タフセレン®とポリプロピレンを230で混練して得たブレンド物を200 まで昇温溶融させた後、10 /minの一定速度で降温冷却した際に見られる結晶化挙動を示した。Fig.5から判るように、ポリプロピレン単独では、結晶核が発生すると急激に結晶成長が進行し、大きな結晶が多数生成するのに

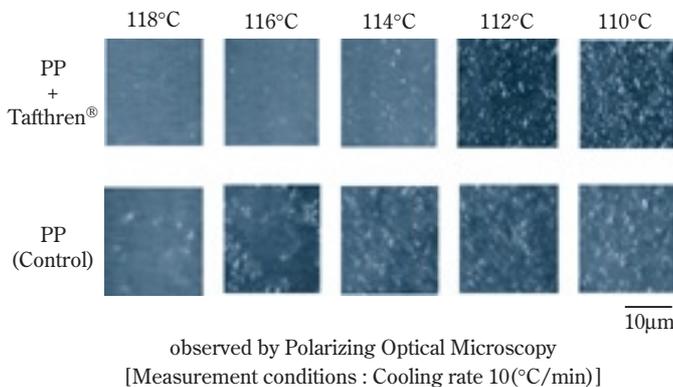


Fig. 5 Crystallization behavior of PP in Tafthren® blend

対して、タフセレン®をブレンドした系においては、結晶核は、ポリプロピレン単独の場合と同じ温度で発生するものの、その後の結晶成長が遅く、結果として微小な結晶が多数生成しているのが観察される。以上の観察結果、およびブレンド体中のポリプロピレンの結晶化度がタフセレン®の影響を受けずほとんど変化しない結果(前記③)をあわせ考えると、タフセレン®+ポリプロピレンブレンド体は相溶性が良かったため、溶融条件下では均一混合状態にあり、結晶核が発生しても結晶成分(ポリプロピレン)がタフセレン®により希釈される為結晶成長が抑制され、結果として微小球晶が多数形成される。更に、タフセレン®はポリプロピレンの結晶格子に組み込まれる立体構造を有しないことから、結晶化の過程でポリプロピレン結晶外へ排除され微小球晶周辺に均一分散される結果、特異なモルフォロジーが形成され、高透明、高柔軟、高耐熱性を合わせ有する特徴が発現されるものと推定される。

## 2. タフセレン®の用途展開例と実用的特徴について

上記のように、タフセレン®は非常にユニークな特徴を有することから、様々な用途に展開されている。ここでは、それらのうちのいくつかについて、実用特性上の特徴並びにそれに関するタフセレン®系材料の構造との関係について紹介する。

### (1) レザー用途における特徴

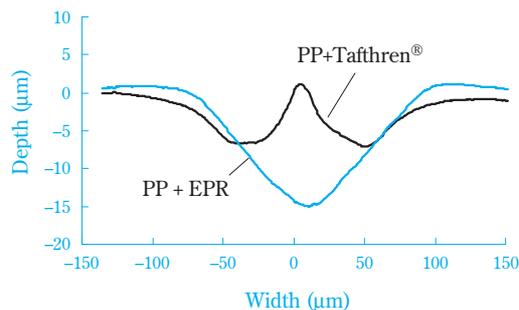
車両、家具、文具、及び各種雑貨などの表皮材料としては、従来から軟質PVCが広く利用されているが、一方で、リサイクルの観点から最近ではオレフィン系材料への転換に対する要望は高く、これまでもEPDMやスチレン系エラストマーとポリプロピレンからなるTPO、TPSなどが多数開発され実用化されているものの、軟質PVCと比較するとレザーとしての重要な要求特性である耐傷付き性が必ずしも十分ではなく、苛酷な使用条件に曝される用途においては、表面に特殊なコーティング処理が行なわれている。Fig.6、Fig.7には、耐傷付き試験後におけるタフセレン®レザーと現行のオレフィン系レザー(コーティング処理なし)の残留傷の形状を示した。

軟質レザーにおいては、硬質材料の耐傷付き性とは異なり、爪などによりダメージを受けた際に、いったん変形した後に徐々に元の形状に回復する、いわゆる傷付き後の回復性が重要となる。Fig.7に示したように、傷付き試験後、既存のオレフィン系(PP+EPR)レザー(コーティング処理なし)では、鋭角的な傷が観察されるのに対して、タフセレン®レザーでは、W型の形状の傷が観察されること、および、ビデオ観察による動的解析の結果、タフセレン®



Test method : JASO-M-403-11B (Flat surface abrasion tester)  
 Surface pattern of test pieces : Grain pattern C  
 Weight = 4.9N, Abrasion cloth = cotton duck #6, 1000 cycles

**Fig. 6** Surface appearance after the abrasion test

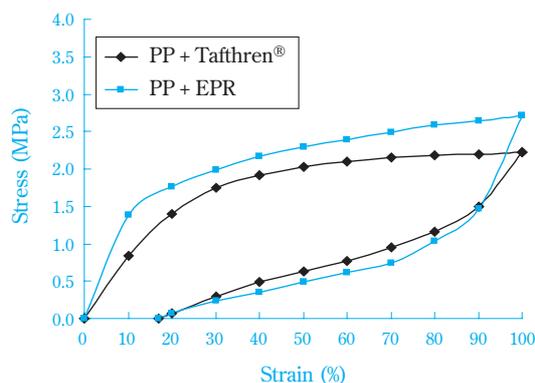


**Fig. 7** Cross-sectional shapes of the residual scratch

レーザーでは、受傷試験中、傷をつけた直後から速やかに盛り上がるように傷が回復していることが確認された。

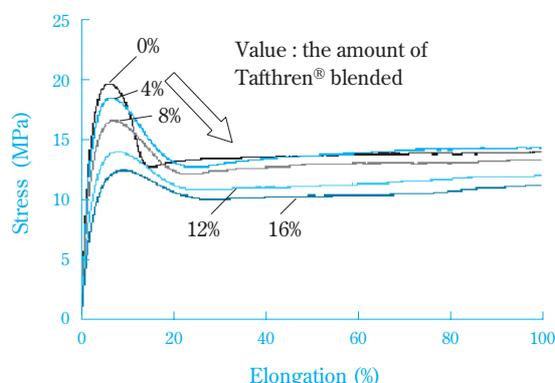
Fig.8には、タフセレン®とポリプロピレンのブレンド体のヒステリシスカーブを示した。Fig.8より明らかなようにタフセレン®系材料は、粘弾性回復性に優れていることが判る。次に、Fig.9には、タフセレン®ブレンド量を変化させた場合のブレンド材料のS-S特性を示した。タフセレン®添加量の増加に従って、低伸長率で観察される降伏挙動がマイルドになるとともに、降伏強度が低下していることが判る。

更に、Fig.10には、動的粘弾性装置により測定した、タフセレン®、EPR単独およびポリプロピレンとのブレンド体の固体粘弾性の測定結果を示した。Fig.10より、 $\tan\delta$ の温度分散スペクトルにおいて、EPRとPPブレンド体では、構成する各成分由来のピーク（ピーク温度；EPR：-45、PP：-5）が認められるのに対して、PPとタフセレン®のブレンド体では単一のピークのみが観測される。一般に磨耗試験やスクラッチ試験のような高速変形における高分子材料の挙動・特性を考察するには、時間-温度重ね合わせ原理に則り、低温側での粘弾性挙動を観察すれば良いことが知られているが、PPとタフセレン®のブレンド体においては、常温よりやや低温側の領域において、貯蔵弾性率 $E'$ の上昇挙動が観察された。このことは即ち、高速変形時の硬さが増すこと



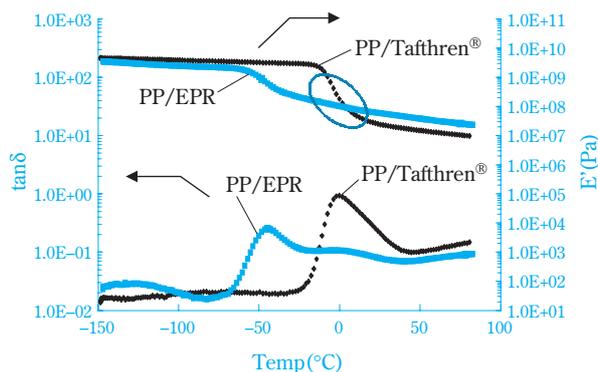
Test method : JIS-K-6251, Temperature : 23°C  
 Tensile speed : 200(mm/min)

**Fig. 8** Stress-strain hysteresis property



Test method : JIS-K-7113, Temperature : 23°C  
 Tensile speed : 50mm/min

**Fig. 9** Tensile property of PP + Tafthren® blend



Test method : JIS-K-7198  
 Testing temperature from -150 to 80°C, +3°C/min  
 Frequency 10Hz

**Fig. 10** Temperature dependence of the dynamic viscoelasticity property

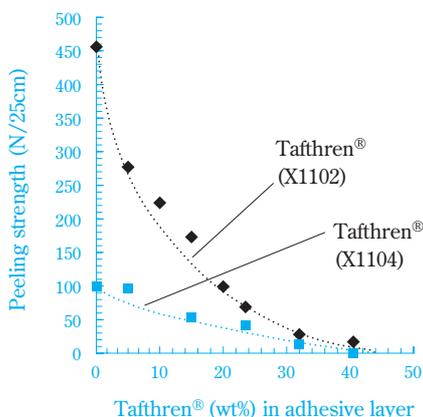
を示しており、磨耗やスクラッチに対する耐性を向上させる要因のひとつになっていると考えられる。

以上の結果およびTEMによるモルフォロジー観察

の結果などを併せ考えると、タフセレン®ブレンドでは、タフセレン®とポリプロピレンからなる相溶性が高く、応力集中の起こりにくいモルフォロジーと高速変形時の歪み硬化性の高い複合材料が形成されることにより、通常使用条件では柔らかく、かつ高速変形時の硬化性即ち耐傷付き性に優れた理想的な材料が形成されているものと推定される。

## (2) 粘着用途における特徴

タフセレン®のもうひとつの興味深い用途展開としては、プロテクトフィルム、マスキングフィルム、マーキングシートなどで使用されている粘着剤としての応用が注目されている。従来、プロテクトフィルムなどには、合成ゴム、アクリル系粘着剤、エチレン系共重合体などからなる粘着剤が用いられている。一方プロテクトフィルムなどの製法は、粘着強度、及びその用途により異なるが、大まかに、共押出法とコート法の2種が存在し、より強い粘着性が要求されている用途においては、粘着力の強い粘着剤を有機溶剤に溶解した後、コーターにより塗布するいわゆる溶剤塗布方式により製品が製造されている。しかしながら、最近のVOC削減に対する要求の高まりを受け、環境負荷およびコスト軽減の観点から、溶剤フリーのプロセス開発が期待されており、基材との共押出し成形による粘着フィルム・シートの製造プロセスへの転換が望まれている。このような中で、タフセレン®はベースポリマーの粘着力が強く、かつ非汚染性（耐糊残り性）に優れることから、塗布工程が不要な、低コストかつ溶剤フリーでの粘着製品開発への応用が期待されている。タフセレン®は



Test method : JIS-Z-0237, Testing temperature : 23°C  
Peel speed : 300mm/min, Peel angle : 180 degree

Adherend : SUS stainless steel

Adhesive sheet : Base material layer (thickness 0.1mm) PP  
Adhesive layer (thickness 0.1mm) PP/Tafthren® blend

Fig. 11 Peel strength of PP/Tafthren® blend

併用するPPのブレンド量や、タフセレン®自身のTgコントロールにより、強粘着から微粘着領域まで広範な粘着力をカバーできる (Fig.11) ことから、幅広い粘着製品に適した材料であるといえる。

### ① タフセレン®の耐汚染性

粘着用途においては、保護フィルムを剥がした際に被着体上に粘着剤が残り難い特性、いわゆる耐糊残り汚染性が求められる。従来の重合系の軟質樹脂などでは、粘着強度を上げていく (= コモノマー含量を上げる) と、糊残りの原因となる低分子量成分の割合が増加するとともに熱脱離したコモノマー由来の汚染成分が発生するため、強粘着用途には軟質樹脂系粘着剤の適用は行われていない。これに対して、タフセレン®は、①分子量分布が狭く低分子量成分が非常に少ないこと、②分子骨格中に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体樹脂 (EVA樹脂) のようなコモノマー成分由来の汚染成分の発生がないことなどから、被着体の非汚染性 (耐糊残り性) に優れている。

### ② 高温加工安定性

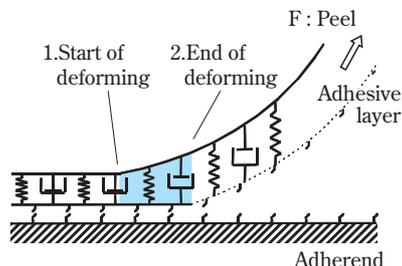
押出し法においては、長時間高温の押出し機の中に材料が滞留するため、押出し用樹脂材料としては、高温条件下での優れた熱安定性が要求される。従来弱粘着の粘着用途に使用されている軟質エチレン系樹脂においては、フリーラジカルによる架橋反応が発生し、これがポリマーゲル (FE) となる為、保護フィルムの製造にあたっては、熱安定剤の添加をはじめ、様々な製造上の対策が取られているものの微小なFEの生成は避けられないことから、低粘着用途を中心に利用されている。一方タフセレン®は、フリーラジカルが発生しても主鎖切断反応が支配的となるため、保護フィルムでもっとも嫌われる架橋ゲル (FE) が本質的に生成しないという特徴を有しており、まさに熱押出し法に適した粘着材料と言える。

### ③ タフセレン®における粘着力制御の思想<sup>12), 13)</sup>

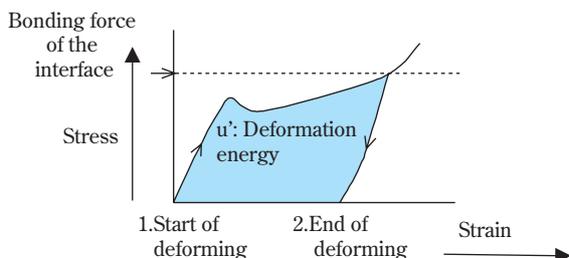
タフセレン®はその製法の特徴から、組成の変更により粘着力の制御が容易であるという、粘着剤にとっては非常に理想的な特徴を有している。以下には、粘着制御のメカニズムおよびタフセレン®の優位性についてまとめる。

一般に、粘着フィルムにおける剥離強度 (粘着力) は、粘着層の粘弾性的効果により発現することが知られている。Fig.12には、剥離の力学モデルを示した。剥離の過程において、粘着層は、(a)応力を受け変形を開始する、(b)応力が界面結合力に達すると剥離状態となり応力から開放され緩和する、の2ステップを経る。粘着層が受ける応力と伸びについては

ヒステリシス曲線Fig.13で表現される。このとき剥離強度は式  $F = \Gamma + u'h$  で表され<sup>1)</sup>、界面剥離の場合、界面エネルギー $\Gamma$ は十分に小さいモデルが想定されるため、実質的には消費された変形エネルギー $u'$ と粘着層厚み $h$ が粘着力を決定するファクターとなる。



**Fig. 12** Viscoelastic model of the adhesive sheet when the sheet is peeling



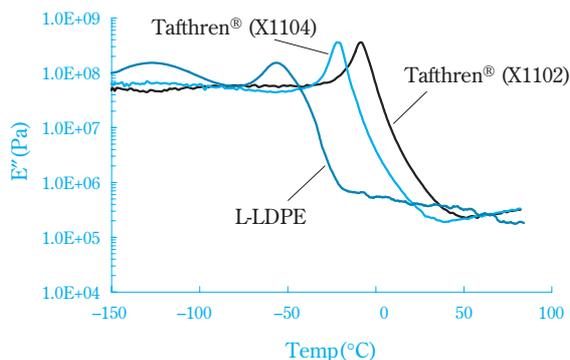
**Fig. 13** Hysteresis model of the adhesive layer

よって粘着力を向上させるには、粘着剤が変形時に消費するエネルギー、即ち損失弾性率 $E''$ を増大させれば良いことがわかる。タフセレン®は常温付近での $E''$ が大きいので、ベースポリマーの粘着力が高く、またブレンドするPP量の調整で粘着力を任意にコントロールすることが可能である ( Fig.11 )。更に、( Table 1 ) に示したとおり、タフセレン®は $T_g$ の異なる各種グレードの製造が容易であることから、グレードの選択により粘着力 ( $E''$ ) を制御することも可能である ( Fig.14 )。

**Table 1** Basic properties of each grades of Taffthren®

Grade I.D.		X1102	X1104	X1105	X1107
Density 23°C (g/cm <sup>3</sup> )	JIS-K-7112	0.86	0.86	0.86	0.86
MFR (g/10min)	JIS-K-7210 190°C, 98N	2	2	20	13
T <sub>g</sub> (°C)	DSC method	-9	-24	-63	-27
Heat of fusion, T <sub>m</sub>	DSC method	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

\* n.d. = not detected



Test method : JIS-K-7198, Testing temperature from -150 to 80°C, +3°C/min. Frequency 10Hz

**Fig. 14** Temperature dependence of the dynamic viscoelastic property

### (3) フィラー複合系用途における特徴

ポリマー改質の手段として無機フィラーとの複合化が一般的に行われる。PPとタフセレン®のブレンド体に各種フィラーを添加することで、耐熱性、柔軟性、耐受傷性に加え、例えば難燃性や制振性といった付加機能を持ったコンパウンドを得ることができる。PPと水酸化マグネシウムのコンパウンドに、各種改質剤を添加したときの物性を ( Table 2 ) に示した。

**Table 2** Physical properties of the filler added polymer compounds

		PP+Taffthren®	PP+EPR	PP
Hardness (Shore-D)	ASTM-D-2240	40	49	72
Tensile at break (MPa)	JIS-K-6251	4	5	15
Elongation at break(%)	Temp. 23°C 200mm/min	1100	450	25
Depth of residual scratch (µm)	See figure 7	14	51	50

Composition : Magnesium hydroxide (50wt%) PP (18wt%) Modifier (32wt%)

上記のようにタフセレン®は、既存改質剤に比べ、フィラー添加コンパウンドの引張り伸び、耐受傷性および軟質化効果に優れており、より広範囲な用途への展開が期待される。

### (4) その他の用途例

以上、タフセレン®の用途の一部について詳細に紹介したが、この他にもタフセレン®は次のような多様な用途に幅広く展開されている。Table 3には、参考まで、タフセレン®の応用されている代表的用途における重要物性を模式的にまとめた。これらの用途では、タフセレン®の特徴が有効に活かされていることが判る。

Table 3 Features and applications of Tafthren®

Features	Applications				
	Modifier for PP	Synthetic leather sheets	Pressure-sensitive adhesives	Filler compounds	Modifier for TPO
Transparency					
Heat stability					
Flexibility					
Anti-stress whitening property					
Filled property					
Abrasion resistance					
Scratch resistance					
Adhesion property					

- ①PPシート改質：テーブルクロス、壁紙、デスクマット、遮水シート、防水シート
- ②PPフィルム改質：建材化粧フィルム、食品包装用フィルム（ラップ、延伸等）、プロテクトフィルム、マスキングフィルム
- ③レザー表皮：家具、雑貨、車輛
- ④粘着剤：粘着フィルム・シート・テープ
- ⑤フィラーコンパウンド：電線シース、ワイヤーハーネス、床材、カーペットバックング
- ⑥TPO改質：チューブ、ホース 等々

## おわりに

本稿では当社の新規オレフィン系エラストマー タフセレン®の特徴と応用例の一部を紹介した。ポリオレフィンには長い歴史を持ち優れた性能を有する材料であるが、本製品のように、新たな触媒を利用し、ポリマーの立体構造やモノマー配列の精密な制御を行うことで、全く新しい性質を発現できる可能性を秘めた魅力的な材料であることが改めて明らかになった。今後も最先端の触媒、プロセス、ポリマーデザインおよびマーケティングの連携により、新たな高機能オレフィン材料の開発に取り組んでいきたい。

## 引用文献

- 1) 藤田 晴教, 白谷 英助, 杉本 博之, 柳瀬 幸一, 宮崎 洋介, 住友化学, 2000-II, 4 (2000) .
- 2) 下條 盛康, 東 賢一, 大川 健一, 近藤 慎一, 住友化

- 学, 2002-II, 50 (2002) .
- 3) H.Nakafutami, J.Yonezawa, K.Kato, and Y.Suda, Polymer Preprints, Japan, 47, 2928 (1998) .
- 4) 久米 孝典, 常法寺 博文, 成形加工, 17(2), 119 (2005) .
- 5) 宮竹 達也, 今井 昭夫, 住友化学, 1998-I, 31 (1998) .
- 6) 常法寺 博文, 穂積 英威, 今井 昭夫, *Prepr. Asian Workshop on Polymer Processing in Singapore 2002*, 2002年4月4 - 6日 .
- 7) 常法寺 博文, 穂積 英威, 西山 忠明, 今井 昭夫, *Prpr. Polyorefin 2001 International conference SPE (Society of Plastic Engineering)*, 2001年2月25 - 28日 .
- 8) 穂積 英威, 常法寺 博文, 西山 忠明, 今井 昭夫, 第8回プラスチック成形加工学会秋季大会予稿集, 成形加工シンポジウム'00 (広島), 2000年11月9 - 10日 .
- 9) 穂積 英威, 常法寺 博文, 西山 忠明, 今井 昭夫, *Prepr. International Symposium on Future Technologies for polyolefin and olefin polymerization catalysis*, 2001年3月21 - 24日 .
- 10) 市川 祥次, 井上 隆, “ポリマーアロイ”, 高分子学会編, 共立出版, p.61-66 .
- 11) H. Hozumi, H. Johoji, T. Nishiyama, and A. Imai, *ICAP 2001 Proceeding*, 42 (2001).
- 12) 五十嵐 高, “粘着 (粘接着) の新技術とその用途・各種応用製品の開発資料集”, 経営開発センター出版部 (1978), p.30 .
- 13) C.Tzoganakis, *Poly. Proc. Eng.*, 6 (1) , 29 (1988) .



常法寺 博文  
*Hirofumi JOHOJI*

住友化学株式会社  
石油化学品研究所  
主席研究員



藤田 晴教  
*Harunori FUJITA*

住友化学株式会社  
石油化学品研究所  
主席研究員



穂積 英威  
*Hidetake HOZUMI*

住友化学株式会社  
石油化学品研究所  
主任研究員



今井 昭夫  
*Akio IMAI*

住友化学株式会社  
機能樹脂事業部  
事業部長



西山 忠明  
*Tadaaki NISHIYAMA*

住友化学株式会社  
石油化学品研究所  
主任研究員