

自動車用ポリプロピレン複合材料

住友化学(株)

石油化学品研究所

森 富 悟
渡 辺 毅
神 崎 進

Polypropylene Compounds for Automotive Applications

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Petrochemicals Research Laboratory

Satoru MORITOMI

Tsuyoshi WATANABE

Susumu KANZAKI

Engineering plastics and metals have been extensively replaced by polypropylene (PP) based materials in automotive parts in order to achieve weight reductions and cost savings. To accomplish this, PP compounds which are made from PP and other components are under intense investigation. In this paper, we review the progress of research into compounding technology, improvement of mechanical properties and functionalization. Some problems and solutions for injection molding are also summarized. Furthermore, material developments for environmental load reduction are shown.

はじめに

ポリプロピレン (PP) は、機械的性質、成形性等に優れ、かつ、低コストであるため、自動車に使用されるプラスチック材料の半分以上を占めている。PP材料は、バンパー、インスツルメンタルパネル、ドアトリムをはじめとする様々な部品に適用されており、各部品の要求性能に応じて、様々な材料と複合化することにより、種々の性能を有するグレードが開発されている。2007年現在、全世界のPP消費量約4550万tの

8%の375万tが、また、国内のPP消費量294万tの約23%の69万tが自動車用途に使用されている¹⁾。近年では、PP材料の環境適合性も着目されており、今後もその使用量は増大すると考えられる。

一般的な自動車用PP材料の構成の一例をFig. 1に示す。ホモPPとエチレンプロピレン共重合体 (EP共重合体) からなるインパクトPPにエチレン系エラストマー等の耐衝撃改良剤、タルク等の強化用フィラーが添加され、剛性、耐衝撃性が改良される。

自動車用PP材料のこれまでの発展は、そのベースと

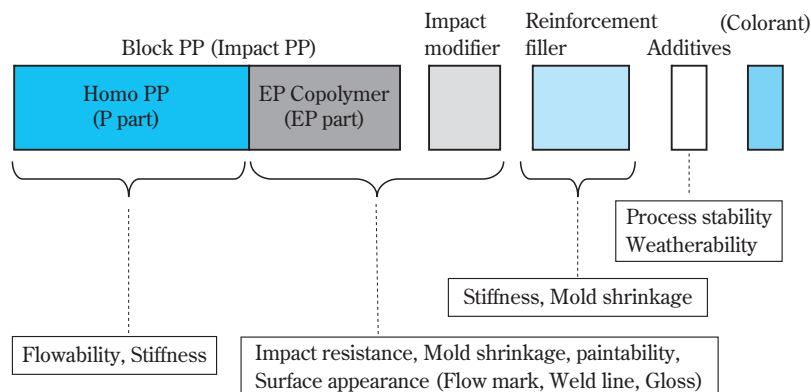


Fig. 1 Component of PP compound for automotive application

なるPP樹脂の高性能化と複合化技術の進歩によって支えられてきた。前者に関しては、触媒の改良、重合プロセスの改良によるポリマーの一次構造制御、高次構造制御などが精力的、永続的に行われてきた。後者に関しては、エラストマーの高性能化、分散性改良、あるいは、無機フィラーの粒子径制御、分散性制御、界面制御等が行われてきた。

現在工業的に用いられている触媒は、主に固体Mg-Ti型触媒、いわゆるZiegler-Natta (ZN) 触媒である。1953年、54年のZN触媒の発見以来、その高性能化が継続的に図られ、重合活性、立体規則性、重合ポリマー粒子のモルフォロジーの改良などにより、重合プロセスの簡略化、PP樹脂の高性能化に大きく寄与してきた (Fig. 2)。当初からPP重合触媒の開発は、重合活性と立体規則性の2点を中心に行われてきたが、それらの水準がかなり究極に近づいてきている。近年では、分子量 (分布) や共重合性の制御などを旨とした触媒開発が行われてきている。

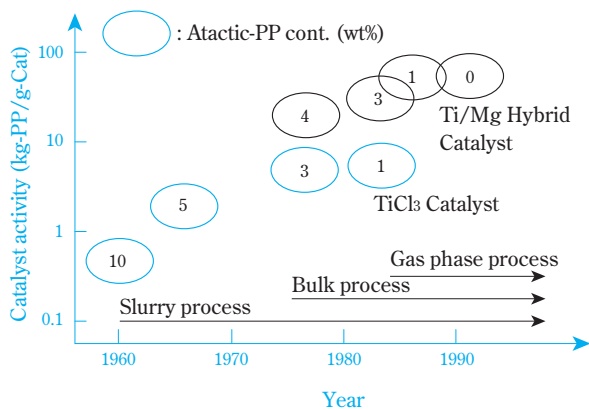


Fig. 2 Development history of Ziegler-Natta catalyst and polymerization process for PP

PP樹脂製造プロセスに関しては、ZN触媒の高性能化、高規則性化に伴い、触媒残渣除去工程、副生する非晶性ポリマーの除去工程を有するスラリー重合法から、液化プロピレンを溶媒として用いるバルク重合法、非晶性ポリマーおよび触媒残渣除去設備を有しない気相重合法へと変遷し、プロセスの合理化、省エネルギー化が進展してきた。現在では、PP樹脂の高機能化、高性能化の観点から、広分子量分布化や共重合体の組成分布を制御するため、2つの重合ゾーンを有するループ型反応器などのユニークなプロセスが開発されてきている²⁾。

自動車用樹脂部品においては、環境負荷低減の観点から部品の軽量化、意匠性向上、部品成形の生産性向上等が求められている。これらの要求に対して、自動車用PP材料においては、高剛性化、高耐衝撃強度化、

高流動化、高結晶化等の改良が進められてきた。これらのPP材料の高性能化は、前述の触媒・プロセス改良によるPP樹脂自身の高規則性化、高流動化、高ゴム化に加えて、エラストマーあるいは各種無機フィラー等の添加による複合化により達成されており、従来多種のエンジニアリングプラスチック (エンブラ) が用いられてきた広範囲の自動車部品性能をカバーできるようになった (Fig. 3)。この結果、自動車におけるPP材料の使用量は増加を続けてきた。以下、複合化技術の詳細について述べる。

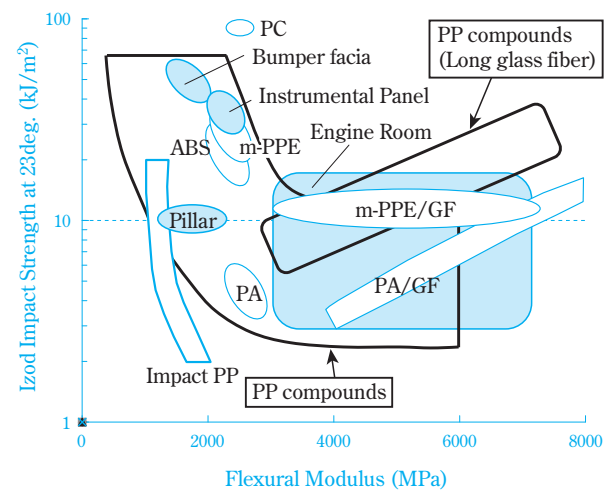


Fig. 3 Mechanical properties of PP compounds

コンパウンド技術

自動車用PP材料の生産には、主として二軸押出機が用いられる。二軸押出機には、エラストマー、フィラー等の添加成分がPP中に良好に分散すること、製造中の材料の劣化を抑制できること、生産性が高いことなどが要求される。特に近年では、自動車の軽量化のニーズの高まりに伴い、薄肉成形が可能な高流動性を有する材料が求められるが、このような材料の場合、主成分のPPの熔融粘度が低くなるため、各種添加成分を良好分散させるためには、二軸押出機のスクリュージェインが重要となる。

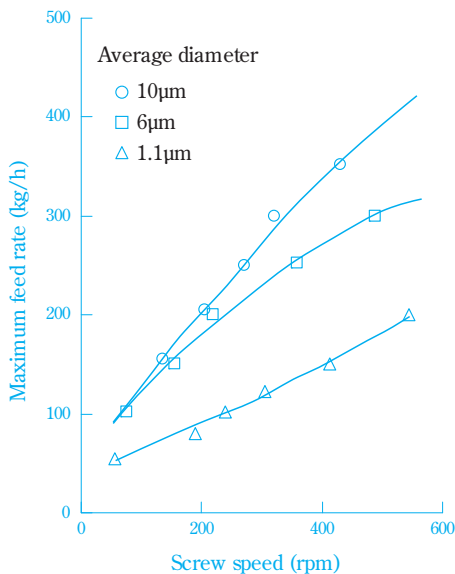
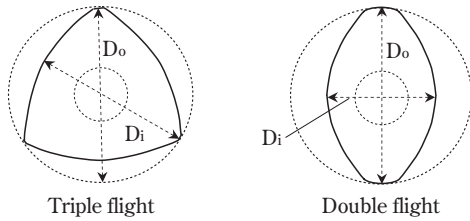
Table 1 に二軸押出機の変遷を示す。二軸押出機の生産性・性能は、溝深さ、スクリュウ回転数、モーター能力等によって特徴づけられるが、時代とともに、深溝化、高回転数化、ハイトルク化が進んできていることがわかる。

PP材料に剛性を付与するためにタルクを添加することを前述したが、要求性能の高まりに伴い、微細なタルクの使用が主流となってきている。Fig. 4 に吐出量に対するタルク粒径の影響を示す³⁾が、微細なタルクを用いた場合、同じスクリュウ回転数で比較すると吐

Table 1 History and development of extruder

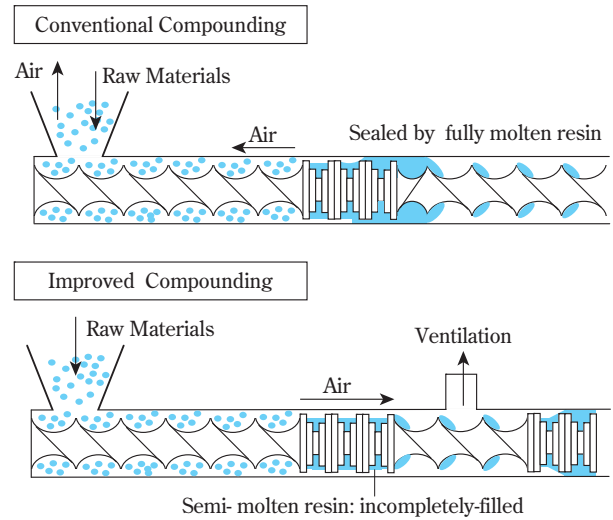
Generation	Number of threads	Outer/Inner screw diameter (D _o /D _i)	Shaft torque ratio (Md/a ³) Nm/cm ²	Maximum screw speed rpm
1	3	1.22	3.7	150
2	2	1.44	5.0	300
3	2	1.55	8.7	600
4	2	1.55	11.3	1200
5	2	1.55	13.6	1200

Md: Torque, a: Shaft and axle distance

**Fig. 4** Effect of talcum diameter on maximum feed rate

量が大幅に低下する。これは、微細なタルクを造粒機に供給する際、その粒子間に存在する空気が同伴され、この空気がスクリー後方側にバックフローし、材料の供給能力が悪化してしまうためである。

この問題に対応するために、**Fig. 5**のような設計のスクリーが用いられる。すなわち、第一混練部で樹脂を半熔融状態にとどめ、第一混練部を通過する樹脂とシリンダー間に空隙を確保し、タルクが同伴した空気を押出機下流側のベント口から排気するという設計である。第一混練部で樹脂を完全に熔融する従来型の押出機と比較して、押出機下流側に空気を逃がすことにより、著しく生産性を向上させることが可能である。

**Fig. 5** Concept of screw pattern for high throughput compounding

PP材料の高剛性化・高耐衝撃化

PP材料を高剛性化するために、無機あるいは有機フィラーの添加が行われる。**Table 2**に改質用に用いられるフィラーを示す⁴⁾。**Fig. 6**に粒状である炭酸カルシウム、板状であるタルク、針状であるガラス繊維の補強効果を示す。フィラー自身の剛性が高く、アスペクト比が高いガラス繊維が最も高い補強効果を示し、次いで板状のタルクが高い補強効果を示す。このような性能およびコスト、加工性等の観点から、自動車用PP材料には、主としてタルクおよびガラス繊維が用いられている。

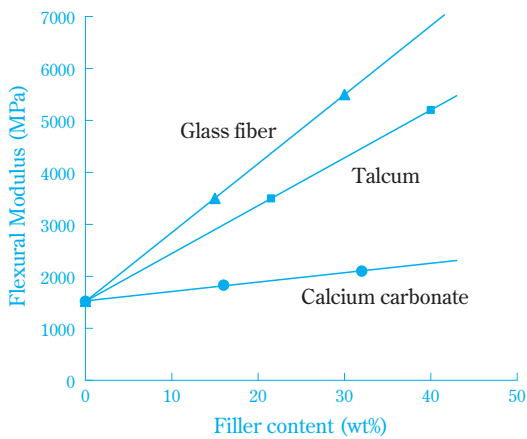
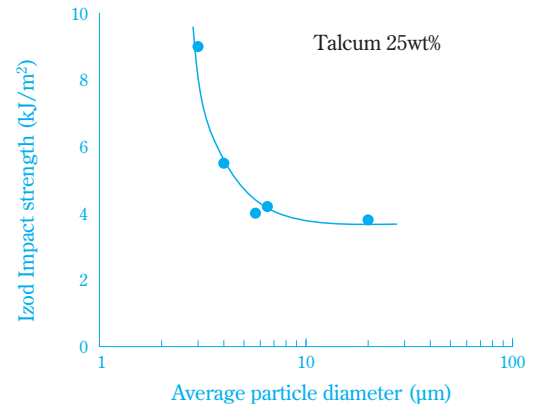
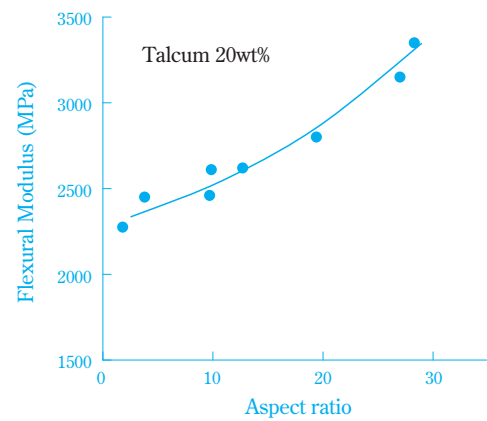
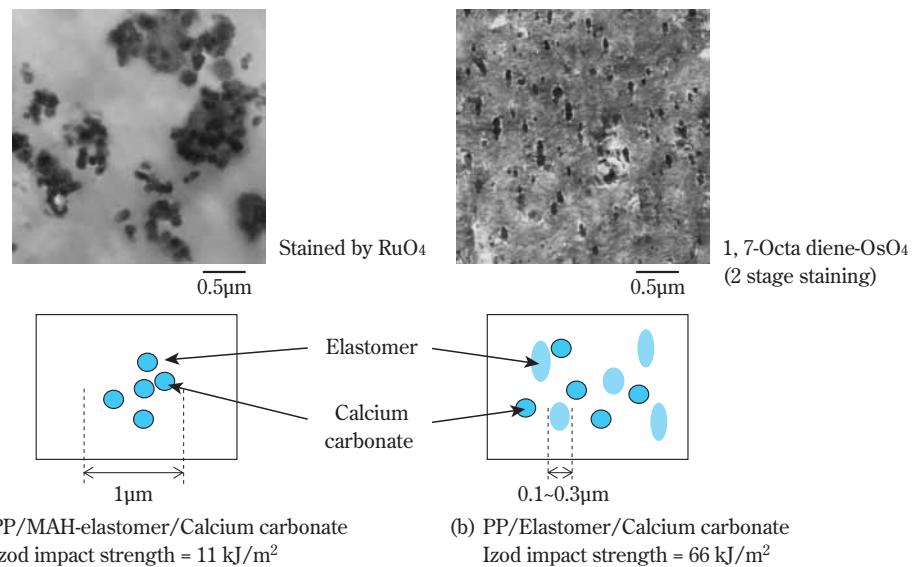
Fig. 7にタルクの粒径のIzod衝撃強度に対する影響を、また、**Fig. 8**にタルクのアスペクト比の曲げ弾性率に対する影響を示す。タルクの微粒径化に伴いIzod衝撃強度が増大し、また、タルクアスペクト比の増大に伴い、剛性が向上することがわかる。このことから、添加フィラーの粒径をさらに微細化することにより高剛性化が達成されることが期待され、ナノコンジットPP材料の開発が、かなり以前から行われている。

PP系ナノコンジットとしては、フィラーとして、モンモリロナイトを用いた検討が数多く行われている。モンモリロナイトの層間を劈開するために用いられる有機化処理剤の最適化、あるいは、モンモリロナイトの分散性を向上させるため用いられる変性PPの構造最適化等により、高剛性の材料が得られる⁵⁾。しかしながら、樹脂/フィラー間の界面積の増大により熔融粘度が増大すること、フィラーのナノ分散のために必要な有機化処理剤がPP材料の性能を悪化させること、製造プロセスコストが高いことなどの理由で、いまだほとんど実用化されていない状況である。

近年、フィラーを特定の相に選択的に分散させる技術が開発されている。**Fig. 9**に炭酸カルシウムをPP/

Table 2 Fillers for PP compounds

Inorganic Compound	Oxide	Silica, Titanium oxide, Magnesium oxide, Antimony oxide
	Hydroxide	Aluminum hydroxide, Magnesium hydroxide, Calcium hydroxide
	Carbonate	Calcium carbonate, Dolomite
	Sulfate	Basic magnesium sulfate
	Silicate	Talcum, Clay, Mica, Glass fiber, Glass balloon, Glass beads, Calcium silicate, Montmorillonite, Bentonite
	Carbon	Carbon black, Graphite, Carbon fiber
Organic Compound		Wood powder, Jute, Kenaf fiber, Hemp fiber, Nylon Fier, Aromatic polyamide fiber

**Fig. 6** Stiffening effect of fillers**Fig. 7** Effect of talcum diameter on Izod impact strength**Fig. 8** Effect of aspect ratio of talcum on flexural modulus**Fig. 9** Dispersion position control of calcium carbonate

エラストマーに添加した場合の変性エラストマーの影響を示す。変性エラストマーを添加した場合、炭酸カルシウムはエラストマードメイン中に選択的に存在する。一方、変性エラストマー未添加の場合は、マト

リックスであるPP中に選択的に存在する。フィラーの分散位置によって、機械的物性等が変化し、本系の場合、マトリックス中に炭酸カルシウムを分散させた方が耐衝撃強度が高くなる。

ガラス繊維によるPP材料の高剛性化に関しては、以前から、短繊維長のガラス繊維を用いた材料開発が行われてきた。短繊維長のガラスを添加することにより、耐熱温度がPPの融点付近まで向上し、エンジンルーム内等の熱的に過酷な部位へ採用されている。また、さらなる高剛性化のために、長繊維長のガラス繊維強化PP材料の開発が行われている。Fig. 3に示したように長繊維ガラス強化PP材料は、非常に高い曲げ弾性率を示す⁶⁾。本系においては、残存繊維長を長くすることにより、引張強度が非常に高い材料が得られる。

短繊維ガラス強化PP材料は、通常の2軸押出機を用いて生産される。ただし、コンパウンド中のガラス繊維の折れを防止するために、押出機の途中から、熔融樹脂の中にガラス繊維を添加するサイドフィード法が主として用いられている。一方、長繊維強化PP材料は、含浸ダイの熔融樹脂中にロービングと呼ばれるガラス繊維の巻物から繰り出したガラス繊維を連続的に供給し、ガラス繊維を熔融樹脂で被覆したのち、ストランドカッターで5~40mmの長さにカッティングされる (Fig. 10)⁶⁾。このため、ペレット長とガラス繊維長が等しくなる。このペレットを用いて、射出成形にて自動車部品が生産されるが、射出成形時にガラス繊維が折れると剛性が低下する。このため、混練効果の小さい特殊スクリーが用いられる (Fig. 11)。

このようなガラス長繊維強化PP材料は、例えば、フロントエンドモジュール⁷⁾、バックドアパネル⁸⁾、ドアなどへの適用が行われているが、ガラス繊維とPP樹脂との界面強度を確保する技術が、要求性能をクリアするために重要である。用いる変性PPの構造最適化により、PP樹脂とガラス繊維との界面の接着性が向上し、優れた疲労特性等の発現が可能となる (Fig. 12)⁹⁾。また、外観部品においては、ガラス繊維の分散性を向上させることが重要であり、製造方法の工夫、ガラス繊維の最適化等により、ガラス繊維の分散性に優れ、外観部品に適用可能な材料の開発が行われている。

その他の繊維強化PP材料としては、更なる高剛性化

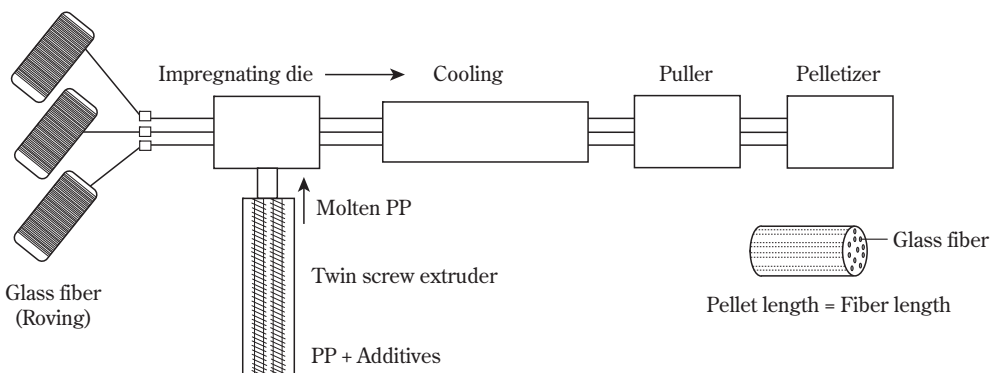


Fig. 10 Process for long glass fiber reinforced PP

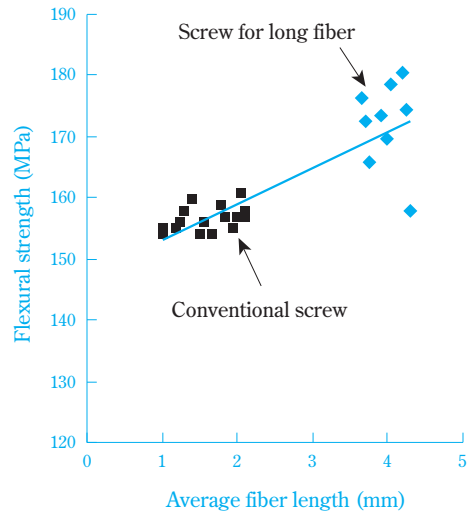
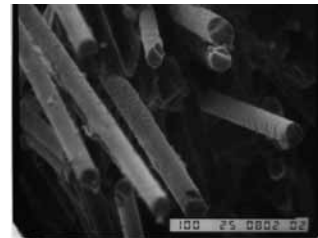


Fig. 11 Effect of screw type of injection molding machine on flexural strength



Optimization of modified PP



Higher stiffness
Longer fatigue life

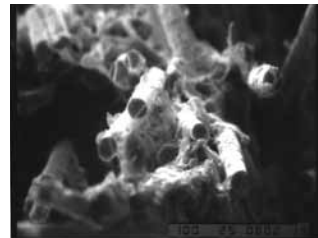


Fig. 12 SEM photograph of fracture surface of long glass fiber reinforced PP

を目的としたカーボン繊維強化、環境に配慮した有機繊維強化PP材料などの開発が行われている。

耐衝撃性改良

前述のように自動車用PP材料には、耐衝撃性付与の観点から、EP共重合体を含むインパクトPPが用いられる。EP共重合体のガラス転移温度のエチレン含量依存性をFig. 13に示す。ガラス転移温度は、エチレン含量が60wt%付近で極小値を示し、耐衝撃改良剤としての性能は、この領域で良好になることがわかる。しかしながら、エチレン含量の増大に伴い、EP共重合体のPPとの相容性が低下し、EP共重合体の分散粒子径は大きくなる。EP共重合体の粒子径が粗大化すると、

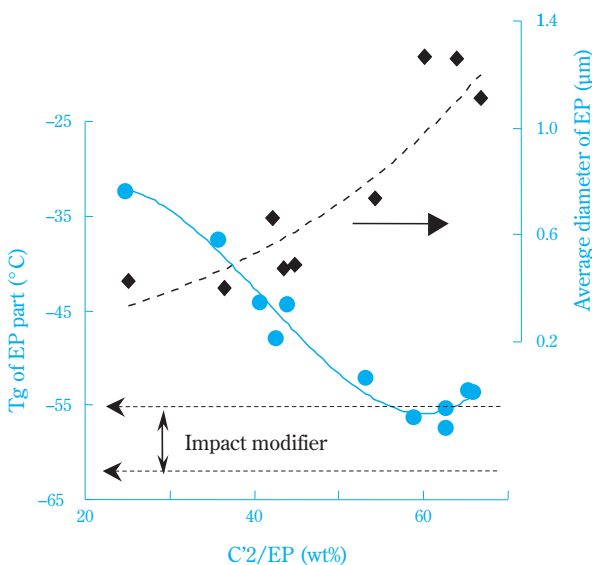
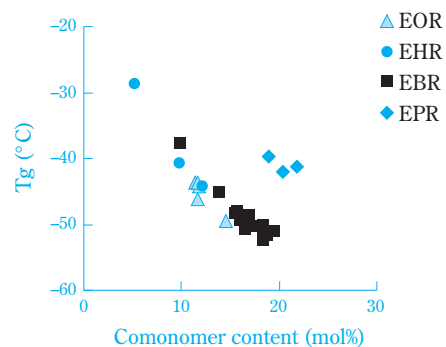
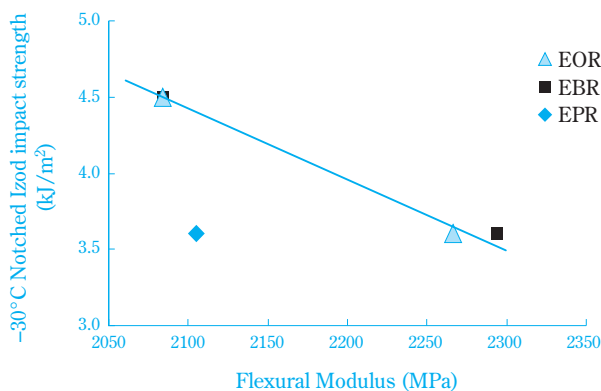


Fig. 13 Effect of ethylene content in EP copolymer on glass transition temperature and dispersion particle diameter of EP rubber



EOR: Ethylene-octene copolymer
 EHR: Ethylene-hexene copolymer
 EBR: Ethylene-butene copolymer
 EPR: Ethylene-propylene copolymer

Fig. 14 Improvement of impact strength by addition of metallocene elastomer

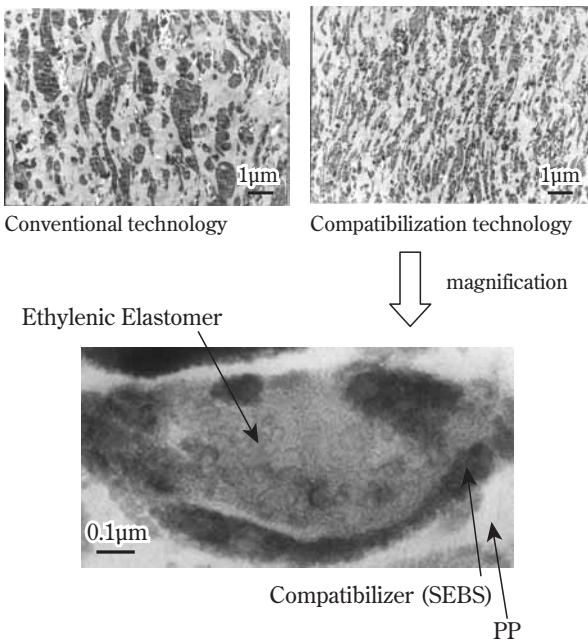


Fig. 15 Compatibilization of PP/ethylene elastomer with SEBS

PP材料の成形加工性

自動車用PP材料の大部分は、射出成形にて、自動車部品に成形される。射出成形は、成形機のシリンダーに材料を供給し、200℃程度の温度で溶融させた後に、金型内に射出することによって行われるが、ウェルドライン、フローマーク、バリ、ヒケ、ソリ、糸曳き、色ムラ等の種々の不良現象が発生する場合がある。本報では、これらの不良現象のうち、フローマーク、ウェルドライン、バリの発生メカニズムとその対策について述べる。

フローマークとは、成形品表面に現れるトラの縞模様 に似た成形不良現象であり、タイガーマークとも呼ばれる。その発生メカニズムについては、精力的な研究がおこなわれており、溶融樹脂の流動先端部いわゆるフローフロントの不安定流動によって生じていることが明らかになっている¹¹⁾。フローフロントの流動安定性は、溶融樹脂のレオロジー的性質に依存する。溶融樹脂の弾性的性質を示すスウェル比のフローマーク現象への影響を **Fig. 16** に示す。スウェル比は、キャピラリー式のレオメータを用いて測定され、**Fig. 16** で定義される。スウェル比が高いほど、溶融樹脂の弾性的な性質が強い。スウェル比の増大に伴い、フローマーク長が短くなり、フローマークが発生しにくくなっている。スウェル比の増大により、フローフロントの流動安定性が増すためであると考えている。**Fig. 17** にPP中のEP共重合体成分の極限粘度 (IVep) とスウェル比の関係を示す。スウェル比のEP共重合体極限粘度依存性は、EP共重合体のエチレン含量 (C2'inEP) に依存し、C2'inEPが低い場

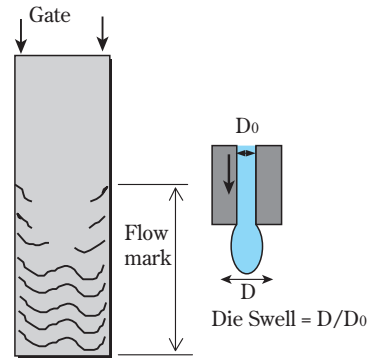
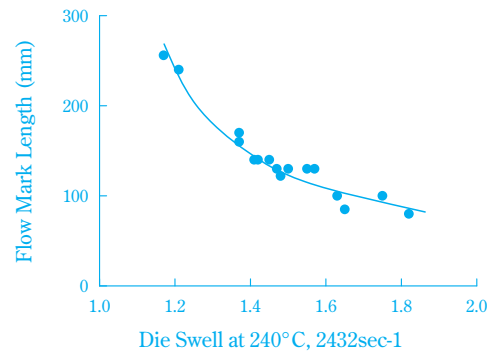


Fig. 16 Effect of die swell on flow mark length

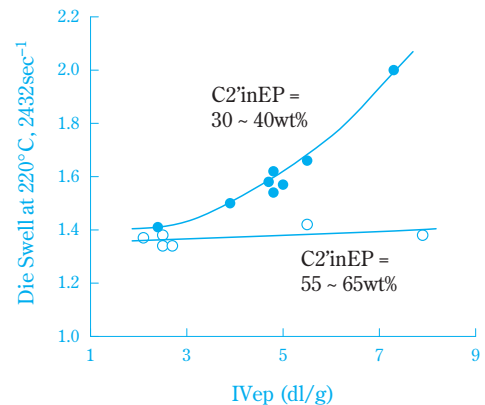


Fig. 17 Effect of EP copolymer intrinsic viscosity on die swell

合、極限粘度の増大に伴いスウェル比が増大する。すなわち、EP共重合体の構造の最適化により、フローマークの改良が可能である。

次にウェルドラインの発生メカニズムとその対策について述べる。ウェルドラインは、溶融樹脂の合流部表面に生じる筋状の模様である。横井らは、可視化金型を用いウェルドラインの形成過程を観察し、溶融樹脂の合流角 (会合角) によって整理し、合流部における余剰な表面積の消費のされ方によって説明している¹²⁾。**Fig. 18** にウェルドライン部の断面写真を示す。表面近傍でタルクおよびエラストマーが著しく配向していることがわかる。溶融樹脂が金型に充填された直後は、平滑な表面が形成されるが、樹脂合流部は、面の厚さ

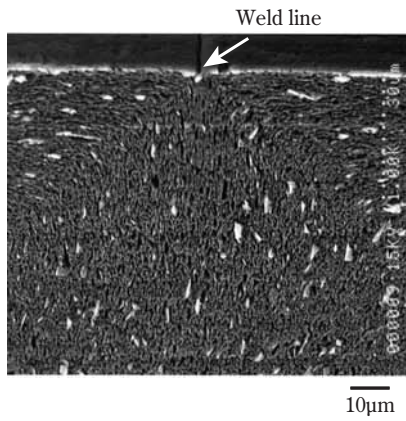


Fig. 18 SEM photograph of weld line section (Elastomer phase was extracted by Xylene)

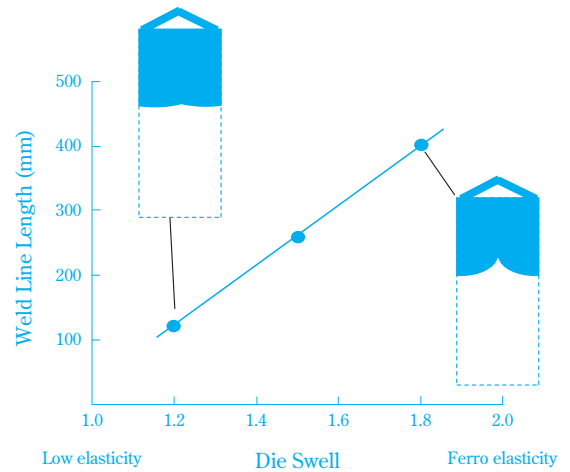


Fig. 20 Effect of die swell on weld line length

方向にタルクおよびエラストマーが配向するため、一般部と比べて線膨張係数が小さくなり、固化時の寸法変化が小さく、盛り上がった形状となる (Fig. 19)。同一方向に流動する樹脂の合流部に生じる平行ウエルドラインの発生の程度は、フローマークと同様に熔融樹脂のレオロジー特性に大きく影響される。Fig. 20にスウェル比のウエルドライン長に対する影響を示す。フローマークとは逆に、スウェル比が小さい方がウエルドライン長が短くなる。

このように、スウェル比が高いとフローマークは良好となるが、ウエルドラインは悪化し、両現象はトレードオフの関係にある。このトレードオフの関係を克服する方法として、配向成分であるエラストマーの配向を制御する方法がある。ウエルドラインで配向するエラストマーは、主として分子量の低い追添エラストマーである。追添エラストマーの極限粘度とウエルドラインの盛り上がり高さの関係を Fig. 21 に示す。追添エラストマーの

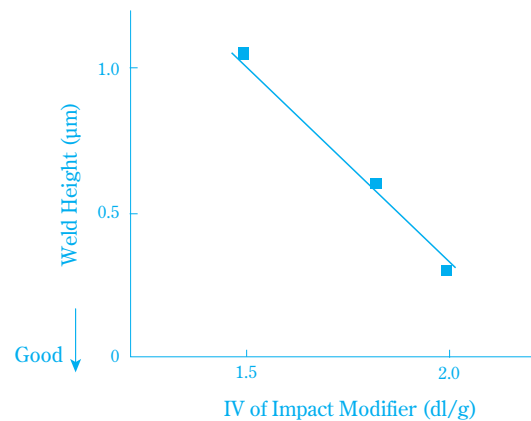


Fig. 21 Effect of intrinsic viscosity of impact modifier on weld height

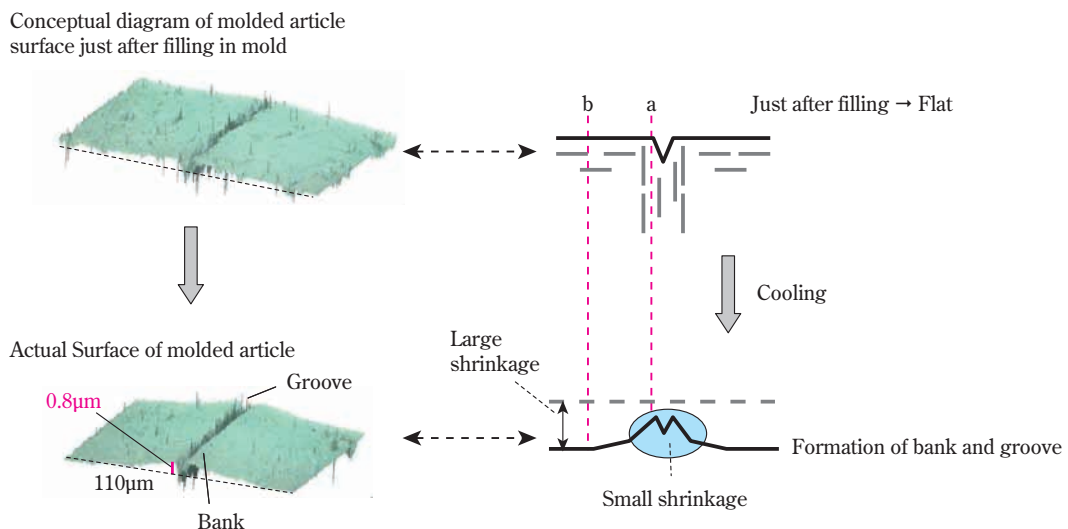


Fig. 19 Weld line forming process

極限粘度を変化させても、ウエルドライン長は変化しないが、追添エラストマーの極限粘度の増大により、盛り上がり高さが低くなる、すなわち、目立ちにくくなる傾向を示した。極限粘度が高い追添エラストマーの場合、ウエルド部での配向が抑制されるため、ウエルド部と非ウエルド部の線膨張係数の差が小さくなるためである。

射出成形において、熔融樹脂を金型に注入する際に圧力が発生するが、この射出時の樹脂圧力も、熔融樹脂のレオロジー性質の影響を大きく受ける。樹脂圧力が高い場合、金型の合わせ面に樹脂が侵入し、バリと呼ばれる不良現象となる。Fig. 22に射出成形時のゲート部最大樹脂圧力および流動末端部最大樹脂圧力に対するスウェル比の影響を示す。スウェル比が大きい材料は、ゲート部および末端部両方の最大樹脂圧力が低くなる。EP共重合体の構造の最適化により、スウェル比を高く設計することにより、低圧で射出成形が可能で、バリが発生しにくい材料を得ることができる。

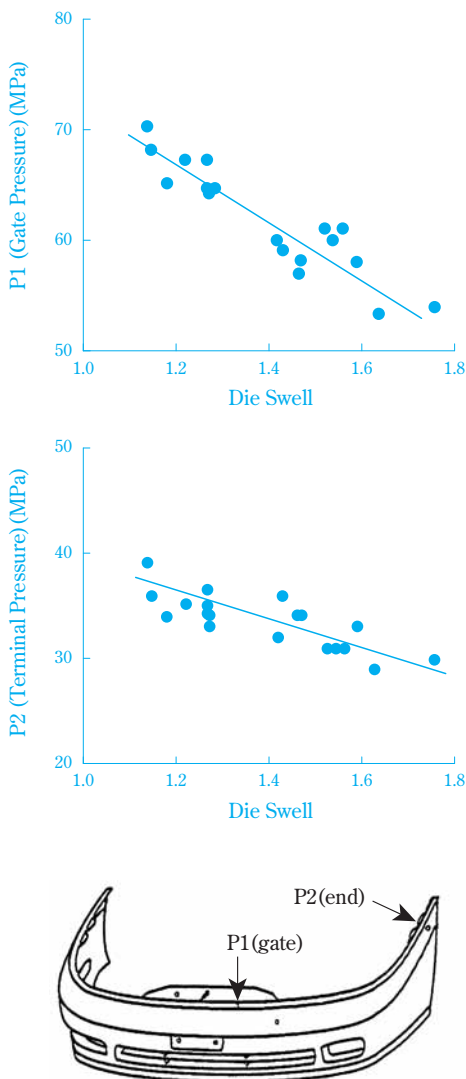


Fig. 22 Effect of die swell on resin pressure at gate and end position

機能性付与

従来、自動車用PP材料に対しては、高剛性、高耐衝撃性、易加工性等が求められていたが、近年、易塗装性、導電性、耐傷つき性、低線膨張係数化等の性能が求められている。

バンパー、サイドモール等の部品は、塗装されて用いられることが多いが、PP材料は、塗料の接着性が悪いため、塩素化PP等を主成分とするプライマー処理された後に塗装される。塗装工程の簡略化のために、プライマーレスで塗装可能な材料の開発が望まれている。この課題を解決するために、極性基含有ポリオレフィンの添加が試みられている。Fig. 23に水酸基含有PP添加量の塗装密着性に対する影響を示す¹³⁾。水酸基含量の異なる数種のPPの添加について検討したが、塗装密着性は、材料中の水酸基含量で整理でき、おおむね、1wt%程度以上の水酸基を導入することにより、プライマーレスでの塗装が可能となる。しかしながら、分子量が高く、水酸基含量の高いPPを得ることは現在難しく、プライマーレス塗装を達成するためには、必然的に、低分子量かつ低水酸基含量のPPを大量に添加する必要が生じる。この結果、剛性、耐衝撃強度等の基本的性能が著しく悪化するため、実用化には至っていないのが実情である。

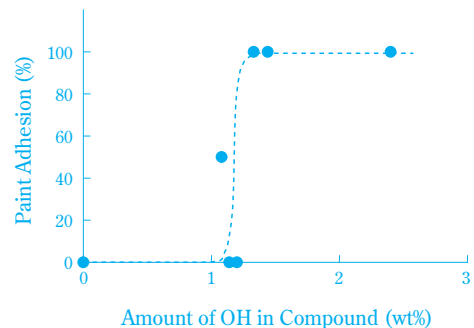


Fig. 23 Effect of OH content in PP compound on Paint adhesion

自動車の軽量化のために、フェンダー、ドア等の外板部品への樹脂材料の適用が検討されており、ポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ、ポリカーボネート/ABSアロイ製の外板部品が実用化されている。樹脂材料を外板に使用する場合、周囲の金属部品と同じ色相にするため、金属部品と同じ塗料を使用する必要がある。金属部品は、その導電性を利用した静電塗装法で塗装される。樹脂材料からなる部品は導電性を有さないため、金属用の塗料を適用する場合、一般的には、導電性を有するプライマーを塗布後、自動車に取り付け、金属と同時に静電塗装される。この

塗装工程の工程削減のため、PP材料に導電性を付与する試みがなされている。樹脂材料に導電性を付与する方法として、導電性カーボンを添加する方法がある。導電性カーボンは、粒子径が小さく、PPとの親和性が低いいため、その添加量が多い場合、流動性が低下したり、耐衝撃性や伸びが低下するため、添加量を極力少なくする必要がある。この要求を達成する技術として、高密度ポリエチレン (HDPE) をブレンドし分散相とし、この中に導電性カーボンを局在させ、網目状の分散形態とする方法が開発されている。カーボンブラックの添加量が3vol%の系において、HDPE無添加の場合は電気抵抗が $10^7 \Omega/\text{cm}$ 以上であるのに対し、HDPEを20vol%添加した系では、 $10^3 \Omega/\text{cm}$ と抵抗値が低くなる。HDPE添加により、導電性を発現させるのに必要な導電性カーボン量を低減させることが可能となる¹⁴⁾。

自動車内装部品としては、インストルメンタルパネル、ドアパネル、ピラー等にPP材料が使用されている。これらの部品には、耐傷つき性が要求されるため、一

般的には、塗装処理が施されるが、塗装処理工程の削減のため、耐傷つき性が良好な材料の開発が行われている。H. -J. Sueらは、荷重可変型の耐傷つき試験を開発し、本試験機を用いた試験法がASTM D2027-05に採用されている¹⁵⁾。この装置を用いて測定したPP内装材料の傷つき特性をFig. 24に示す。荷重の増大に伴い、傷つきのモードが、磨耗 (Mar) → 鱗状 (Fish Scale) → 切削 (Cutting) と変化する。傷つき試験後の試料表面をSEM観察すると、PP樹脂が引き伸ばされ、タルクが露出していることがわかる (Fig. 25)。このため、傷部は白化して視認される。PP材料の傷つき性を改良する方法としては、表面に滑性を付与する、材料の降伏強度を高くする、PP樹脂とタルクの界面強度を高くする等の方法がある。滑性付与剤としては、脂肪酸アミドが高い効果を示す。0.2wt%の添加により、動摩擦係数が0.8から0.15に低減する。Fig. 26に脂肪酸アミド添加系の耐傷つき試験結果を示す。脂肪酸アミド添加により傷つき性が大幅に向上している。前記の

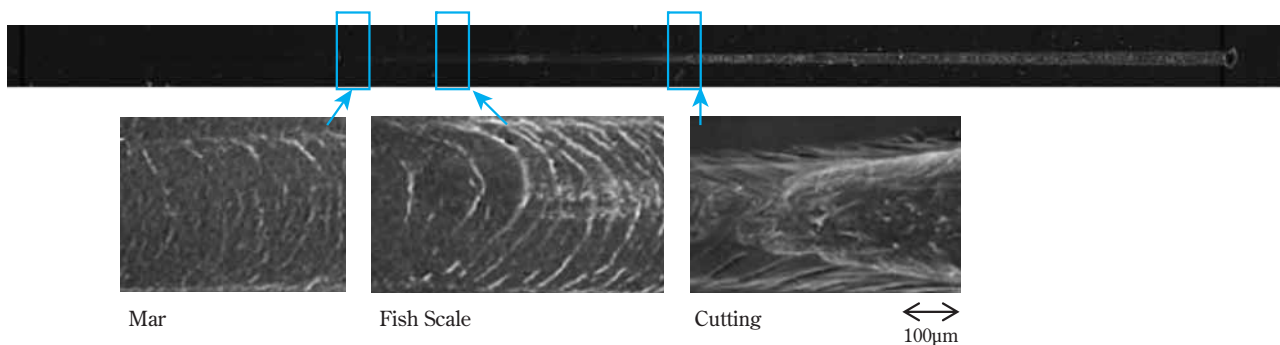


Fig. 24 Evaluation of anti scratch performance of PP/Elastomer/Talcum (ASTM D7027-05)

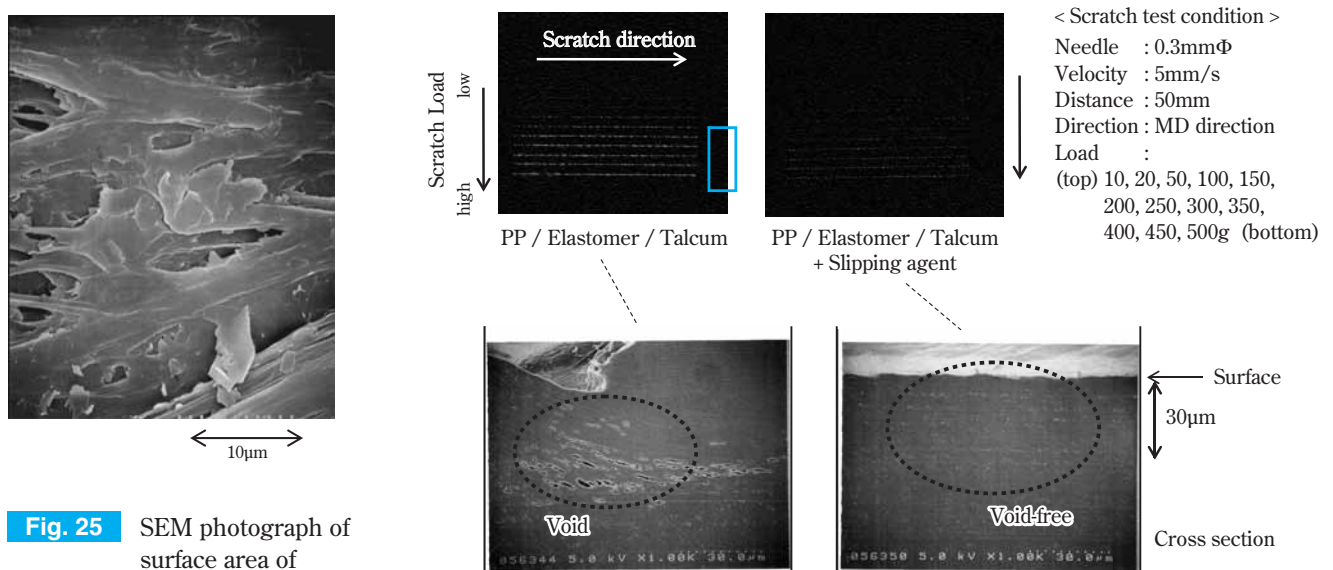


Fig. 25 SEM photograph of surface area of PP/Elastomer/Talcum after scratching

Fig. 26 Effect of slipping agent on anti scratch performance

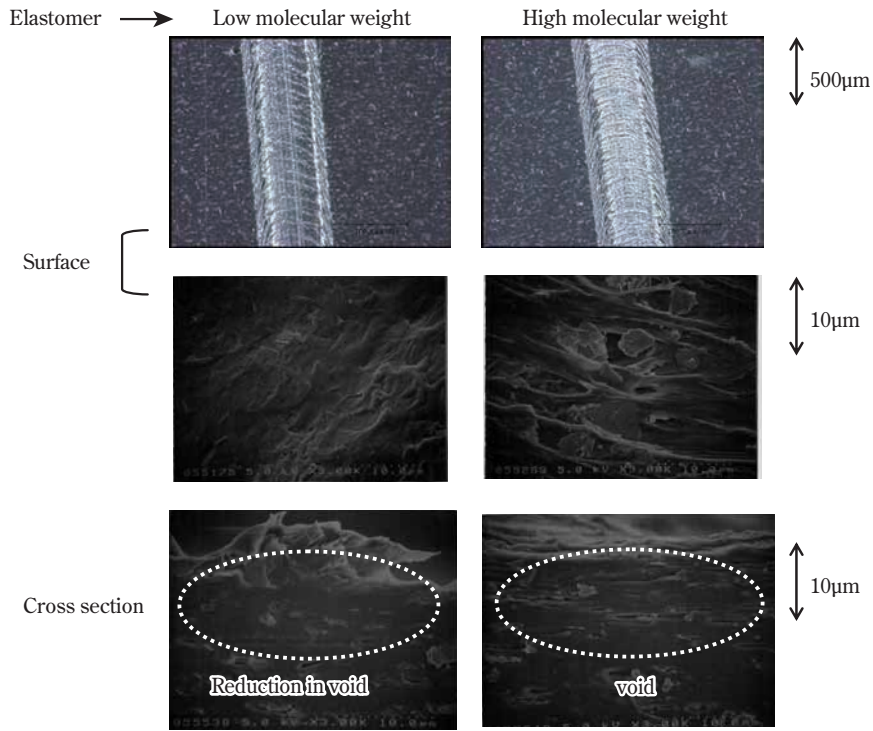


Fig. 27 Effect of molecular weight of elastomer on anti scratch performance

方法以外に、材料中のエラストマー成分のモルフォロジーを制御し、傷つき性を改良する方法を開発した。**Fig. 27**にエラストマーの分子量が異なるサンプルの傷つき性評価結果を示す。エラストマーの分子量が低い系のほうが、良好な傷つき性を示す。分子量の低いエラストマーは、高分子量のエラストマーと比較して、流動方向への配向が大きく、ボイドの発生が抑制されている。

環境対応技術

1. 発泡による軽量化技術

軽量化のニーズに対応する技術として、発泡成形技術が挙げられる。従来から、熱分解型の化学発泡剤を用いた射出発泡技術が実用化されている。PP材料と熱分解型の化学発泡剤のブレンド物を射出成形機を用い、熔融、射出することにより、発泡倍率2倍程度までの発泡部品が得られ、ドアトリム等で採用されている。材料の発泡性は、樹脂の熔融粘弾性、結晶化挙動に依存する。熔融張力の指標であるスウェル比が大きい材料は、気泡の形状安定性が高く、緻密なセル形状を与えるが、架橋PPや超高分子量PPの添加によって達成される (**Fig. 28**)。

近年、超臨界射出発泡成形法と呼ばれる2倍以上の発泡部品の成形に適した技術が注目されている。超臨界状態の二酸化炭素や窒素を発泡剤として射出シリンダーに注入し、溶解樹脂に吸収、分散させた状態で金型内に射出し、発泡成形品を得ることが特徴である。

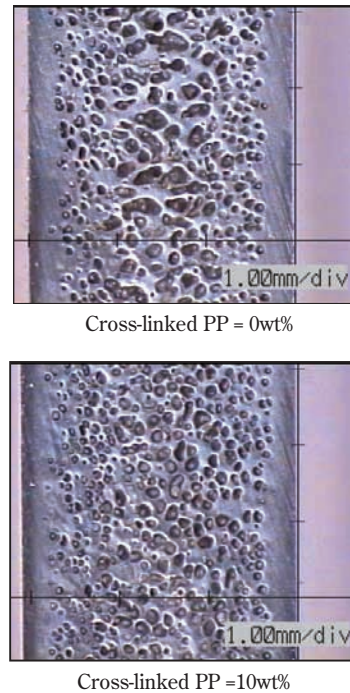


Fig. 28 Effect of cross-linked PP on cell shape of PP foam articles

化学発泡剤による射出発泡成形品と比較して、熔融樹脂中への発泡ガスの溶解量を多くすることができるため、高発泡倍率化が可能である。本成形法に適したPP材料を用いることにより、3倍以上の発泡倍率においても、外観、気泡形状に優れる成形品を得ることが可能である (**Fig. 29**)。

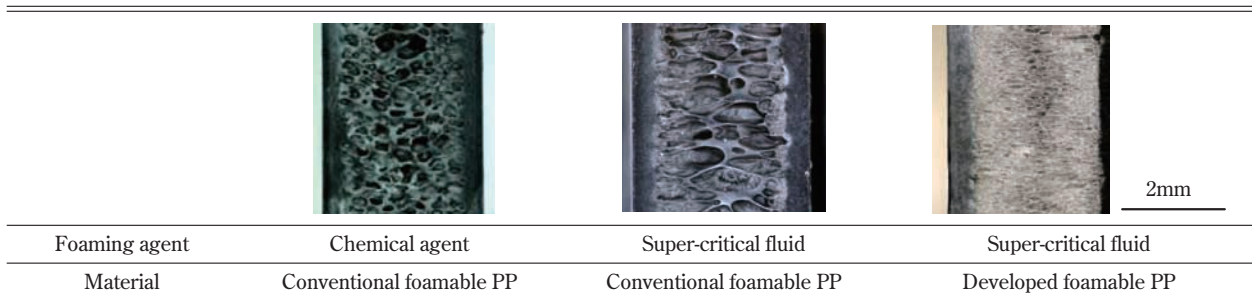


Fig. 29 Cross-section photograph of injection molded foam articles

2. バイオマス由来樹脂との複合化技術

石油等の化石資源の大量消費による化石資源枯渇問題への対応、並びに、化石燃料燃焼に伴う大気中の二酸化炭素濃度の増大による地球温暖化という深刻な環境問題への対応が急務となっている。このような状況の下、樹脂材料においてもバイオマス由来樹脂の開発が精力的に行われている。バイオマス由来樹脂は光合成により得られる植物をその原料とすることから本質的にカーボンニュートラルであり、バイオマス由来樹脂を石油系樹脂に置き換えることにより、大幅な二酸化炭素排出量の削減が可能である。バイオマス由来樹脂の中でも、特にポリ乳酸（PLA）はフィルム用途等での実用化が先行しており量産が進んでいる。自動車分野においても、環境対応の観点からPLAの構造部品への適用が望まれているが、材料の耐衝撃性が低い、加水分解しやすい、耐

久性が劣る、結晶化速度が遅い、射出成形時の固化時間が長くなる、等々実用上の課題が多く、その使用部位が非常に限定されているのが実態であった。これらの欠点を克服でき、自動車の広範な用途へ適用しうる材料として、PPとのアロイ材料が開発されている。この材料は、PPにPLAが取り囲まれた構造を設計することにより、PLAの加水分解性と成形性に劣るという本質的な欠点を克服している。PPとPLAの相容性は非常に乏しく、単純にブレンドした場合PLAは数十 μm の大粒径で不均一に分散し、耐衝撃性、成形加工性（外観）が非常に悪化するため、反応性相容化剤を用いたリアクティブプロセッシングを活用することでPLAの微細化が達成されている（Fig. 30）¹⁶⁾。

Table 3にPP/PLAアロイ材料の物性を示す。反応性相容化剤を用いたアロイ化によって、耐衝撃性・射

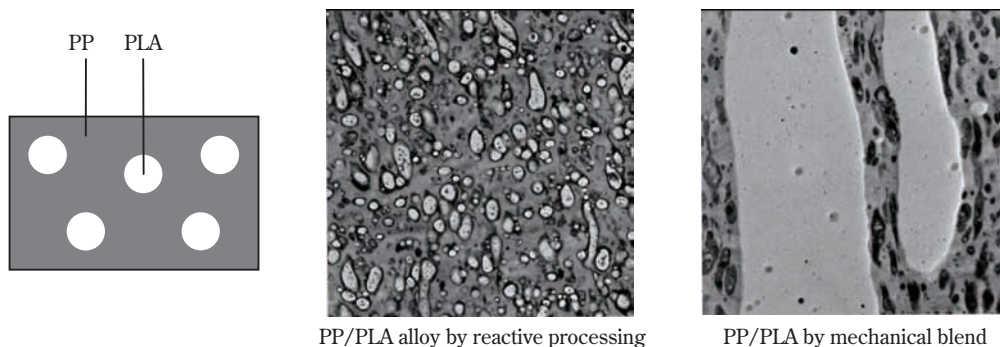


Fig. 30 Reactive processing of PP/PLA by using of reactive compatibilizer (TEM photograph: Stained by RuO_4 , White domains are PLA)

Table 3 Mechanical properties and injection moldability of PP/PLA alloy

	Flexural modulus MPa	Izod impact strength ^{*1)} kJ/m ²	Moldability	
			Surface peeling	Mold temp./ Cooling time ^{*2)}
PP/PLA alloy (Fine dispersion of PLA)	1000	18	Good	30°C/30 sec.
PP/PLA Blend (Coarse dispersion of PLA)	1300	5	Poor	30°C/30sec.
PLA	4000	3	Good	30°C/120sec.
PP for interior parts	1100	18	Good	30°C/30sec.

*1) Measured at 23°C, *2) Mold releasable condition without deformation of article

出成形性が改良されている。また通常の内装用PP材料と同等の条件での射出成形が可能となっている。

Fig. 31にPP/PLAアロイ材料とPLAの耐湿熱性の比較を示す。PLA単独の場合、100時間程度の極めて短時間で物性が著しく低下するのに対し、アロイ材料は自動車部品に要求される耐湿熱性を満足している。

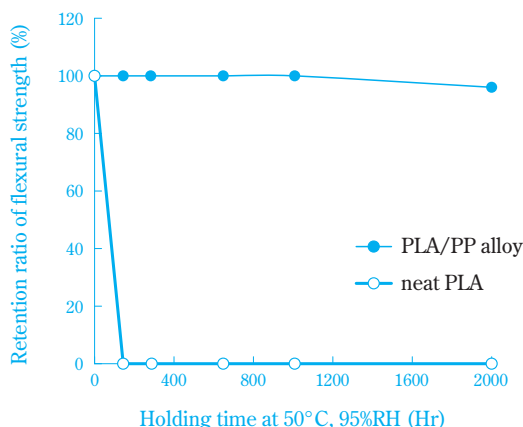


Fig. 31 Resistance to heat and humidity of PP/PLA alloy and PLA

Fig. 32に二酸化炭素に関する重合工程以降についてのLCAの計算結果を示す。PP/PLAアロイ材料からなる部品は、現状の内装用PP部品と比較して10%程度の二酸化炭素発生量の削減が図れている。

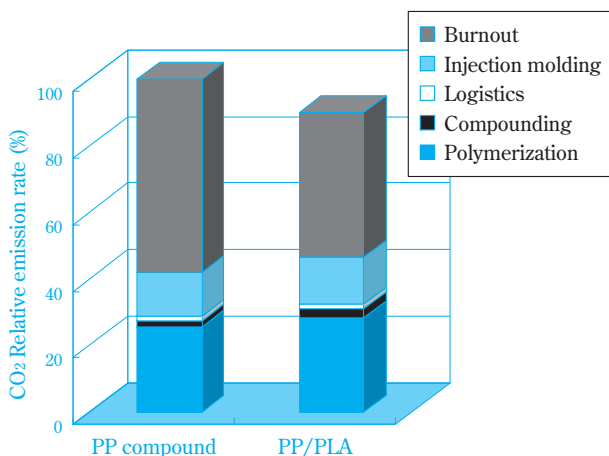


Fig. 32 Comparison of CO₂ emission between PP compound and PP/PLA alloy (Self-calculated data, CO₂ emission of PP compound equals to 100%)

おわりに

PP材料は、コストパフォーマンスの高さ、易加工性、環境適合性から、今後も、自動車用樹脂材料の主役であり続けると考えられる。これまで、ベースPPの高性

能化、複合化技術の進歩、成形技術の進歩により、PP材料の適用範囲が広がってきた。また、これらの技術開発は、構造解析技術により、種々の原理原則が明らかにされてきたことに支えられている。今後もこのような技術開発を継続することにより、更にPP材料の適用分野を広げていくことが可能であると考えられる。ベースPPに関しては、分子量分布の精密な制御、EP共重合体の構造の最適化や相容化技術が重要であり、触媒技術、プロセス技術の進展が期待される。複合化技術については、エラストマー、フィラー等の性能向上、コンパウンドにおける分散制御技術の向上が期待される。射出成形に関しては、現状は、材料を溶かして、金型に注入し、冷却して固めることにとどまっている。PP材料は、その結晶構造あるいはエラストマー等の分散成分は、厚み方向に傾斜した構造を有しているが、高輝度の放射光等の利用により、その三次元的な構造が、次第に明らかになってきた。成形加工によりこれらの構造を制御することにより、また、成形加工により制御しやすい材料を設計することにより、これまで、PP材料が達成し得なかった性能が発現すると思われる。

引用文献

- 1) "Townsend Polypropylene Report 2008", Townsend, Chapter 2.
- 2) G. Mei, P. Herben, C. Cagnani, and A. Mazzucco, *Macromol. Symp.*, **245-246**, 677 (2006).
- 3) "ポリマーABCハンドブック", (社)高分子学会 高分子ABC研究会編, (株)エヌ・ティー・エス (2001), p.603.
- 4) 由井 浩, "ポリマー系複合材料", プラスチックス・エージ (2005), p.24.
- 5) E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, *Chem. Mater.*, **13**, 3516 (2001).
- 6) 鈴木 寛, 成形加工, **20** (6), 343 (2008).
- 7) 厚味 昌和, 稲井 勇, 笹野 教久, 北野 勝久, 自動車技術会 2006年春季大会予稿集, 17 (2006).
- 8) 岩田 輝彦, 入口 剛典, 渡辺 健二, 鈴木 繁生, 日立化成テクニカルレポート, **44** (1), 21 (2005).
- 9) 北野 勝久, 新 健二, 辻 光慈, 第15回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集, 27 (2004).
- 10) 大川 健一, 神崎 進, 渡辺 毅, *Polyfile*, **42** (5), 71 (2005).
- 11) 横井 秀俊, 平野 幸喜, 成形加工, **20** (10), 737 (2008).
- 12) 横井 秀俊, 村田 泰彦, 岡 克典, 渡辺 宏三, 成形加工, **9** (4), 290 (1997).
- 13) 三井化学(株), トヨタ自動車(株), 住友化学(株), 特開 2005-264033 (2005).

- 14) H. Yui, G. Wu, H. Sano, M. Sumita, and K. Kino, *Polymer*, **47**, 3599 (2006).
15) E. Lau, G. T. Lim, M. Wong, B. Browning, A. Moyses, and H. -J. Sue, "Automotive Thermoplastic

- Polyolefins(TPO) Global Conference 2005", Society of Plastics Engineers (2006), p.296.
16) 森富 悟, *Polyfile*, **46** (1), 40 (2009).

PROFILE



森富 悟
Satoru MORTOMI

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員



神崎 進
Susumu KANZAKI

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



渡辺 毅
Tsuyoshi WATANABE

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員