

ポリオレフィンの複合化による環境分野への展開

住友化学工業(株) 石油化学品研究所
 藤田 晴 教
 白谷 英 助
 杉本 博 之
 樹脂開発センター
 柳瀬 幸 一
 宮崎 洋 介

Development of Environment Friendly Polyolefinic Products using Combination Technologies

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 Petrochemicals Research Laboratory
 Harunori FUJITA
 Eisuke SHIRATANI
 Hiroyuki SUGIMOTO
 Plastics Technical Center
 Koichi YANASE
 Yosuke MIYAZAKI

Recently, application of polyolefin type materials has been widely spread to the environmental field due to its lightness, low environmental load at incineration because of their halogen free charactericity and recyclability. In this paper, we show several examples of application of our olefin type materials, such as functional ethylene copolymer, new type soft polypropylene and polyolefin type thermo-plastic elastomer(TPO) Key technologies for attaining performance are combination of materials; blending, compounding or multi-layer technologies.

はじめに

社会状況ならびにそれを取り巻く環境は、ここに来て大きく変化してきている。その変化とは「ライフスタイルの変化」、「産業構造の変化」ならびに「環境・安全への意識の変化」である。「ライフスタイルの変化」とは少子化、高齢化等に伴う人口構成の変化、女性の社会進出およびニューファミリー世帯の登場である。これらの変化に対応して高分子素材に関しても自動車分野や包装分野を中心に高性能化が図られてきている。「産業構造の変化」とは、物流形態、販売形態の変化およびさらなる経済性の追求が挙げられる。さらに、「環境・安全への意識の変化」も脱ハロゲンや脱溶剤といった環境負荷の低減や省エネルギー、省資源およびリサイクル性への考慮がさらに進んできた。

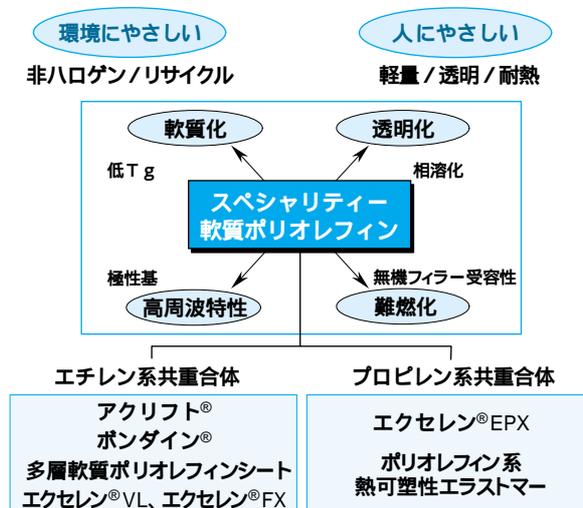
一方、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィンには、成形しやすく安価で透明性に優れ柔軟性のコントロールが比較的容易であり、また、ある程度の耐熱性、耐薬品性を有し、大型汎用樹脂として成熟素材となってきた。近年、新規な触媒や新しい製造法による高性能なポリオレフィンの開

発^{1,2)}も活発におこなわれている。

さらに、ポリオレフィン系樹脂は軽量性や燃焼時低環境負荷性、また、易リサイクル性などの特徴から環境対応素材として展開が広がってきた。

このような環境分野への広がりの中、当社は、第1図に示すように、「環境にやさしい」、「人にやさしい」

第1図 スペシャルティ軟質ポリオレフィンの展開



この式からわかるように、樹脂の特性としては誘電率()が高いだけでなく、誘電正接(tan)も高い必要がある。EVAはVA部分の極性に起因し、誘電率が比較的高く塩ビに近い値を示すが、誘電正接の値が塩ビより低いため、高周波シールは可能であるが、シールのし易さの点では塩ビに劣る。

高周波シール性が良好であるためには電力損失が大きく樹脂の発熱が高いだけでなく、熱容量が小さく、軟化点(融点)が低いほど有利であることは言うまでもないことであるが、共重合体はモノマー含量が高いほど融点は下がるのでこの点も考慮して設計すればよい。近年では、外部加熱を併用するなど、装置上の工夫も進められてきており、エチレン系共重合体でも十分実用的なシール強度が達成され、市場で一定の評価を得るに至っている。しかし、用途によってはブロッキングや傷つき性に問題が生じる場合があった。

そこで、エチレン共重合体をポリエチレンで挟んだ3層構造のフィルムを開発した。3層フィルムの層構成とその物性を第1表にまとめたが、表から、高周波シール性および柔軟性はEVAと同等であり、耐傷付き性および耐ブロッキング性はポリエチレン並みのシートが得られている事が分かる。この多層シートは先述の文具、雑貨用途さらには繊維を挟み込んだターポリンシートとしてなど各方面で採用となっている。

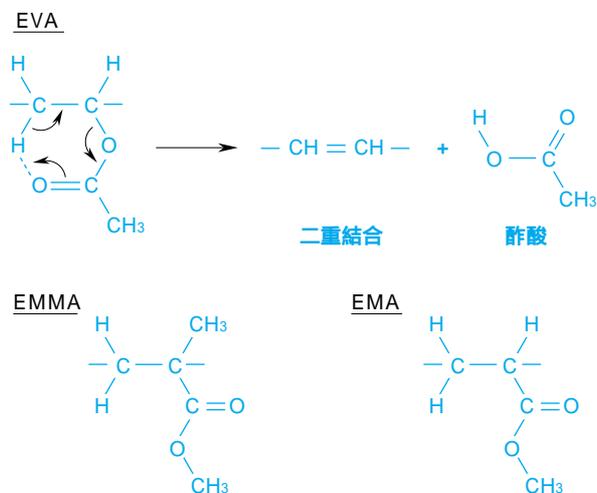
第1表 高周波シール対応3層シートの物性

層構成	高周波シール強度 (g/cm)	透明性 HAZE (%)	傷付 HAZE (%)	耐ブロッキング性	柔軟性 1%SM (MPa)
PE-1/EVA/PE-1	720	0.7			36
PE-2/EVA/PE-2	725	0.7			35
PE-3/EVA/PE-3	655	1.3			45
EVA	895	6.5	×	×	30
PE-1	0	2.8			64
PE-2	0	1	9.2		70
EVA : エバテート	K2010	MFR = 3、VA = 25重量%			
PE-1 : スミカセンE	FV401	密度 = 902kg/m ³ 、MFR = 4.1			
PE-2 : スミカセンHi	CW2004	密度 = 909kg/m ³ 、MFR = 2.1			
PE-3 : スミカセン	FZ201-0	密度 = 911kg/m ³ 、MFR = 2.0			

3. リサイクル対応カーペットバック材

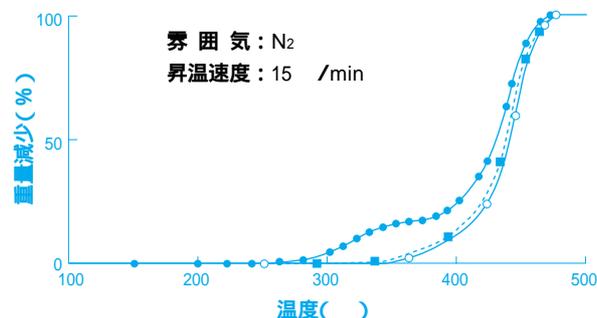
EVAは、フィラー受容性および加工性がよいので、炭酸カルシウムとの組み合わせでカーペットのバック材として利用されている。通常カーペットは、所定の形状に打ち抜かれ製品となるが、その際、端材がでる。EVAはその構造的特徴によりある温度以上では脱酢酸がおこり、二重結合を生じるため、架橋が進行する。そのため、成形加工が困難になるだけ

第3図 EVA、EMMAおよびEMAの構造の比較



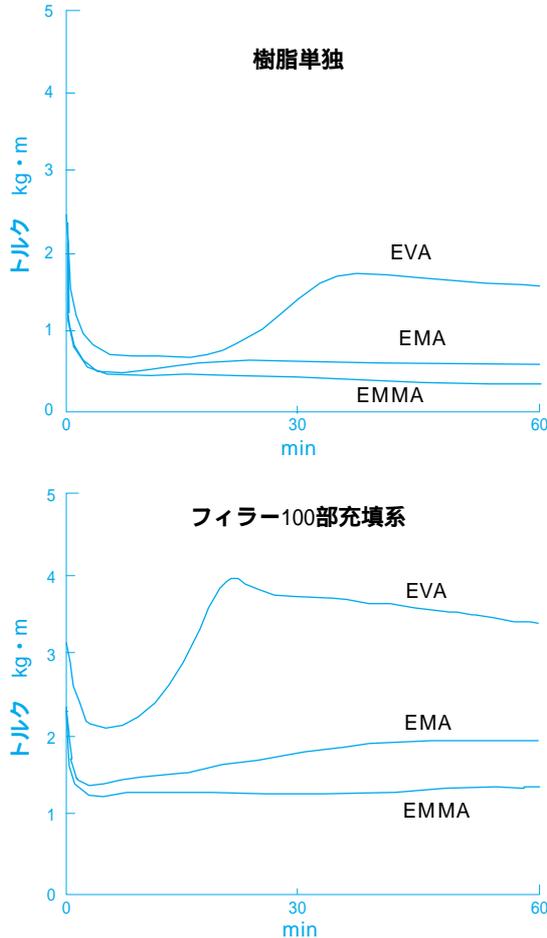
第4図 エチレン共重合体の熱減量曲線

	グレード	コモノマー含量	メルトフローレート
EMMA	アクリフト WH401	MMA 20wt%	20
EVA	エバテート H4011	VA 20wt%	20
LDPE	スミカセン G801	-	20



でなく、酸による装置の腐食や臭気による環境問題などがあり、端材は再使用が困難で従来埋め立て処理がおこなわれていた。一方、エチレンとメチルメタクリレートとの共重合体であるアクリフト(EMMA)などのアクリル酸エステル構造を有するものはその構造的特徴により安定であり再造粒が可能である。EVAとEMMA、EMA(エチレン-メチルアクリレート共重合体)の構造を第3図に示す。また、第4図にLDPE、EVAおよびアクリフトの熱減量曲線を示す。第3図から、EVAは、熱がかかると脱酢酸が生じ酢酸が抜けた後二重結合となり架橋点が生じるが、(メタ)アクリル酸エステル系は脱酢酸が生ぜず安定である事が分かる。第4図からEVAは200 付近から酢酸が抜け始め、酢酸の含有重量分が減少してから主鎖切断が開始する事が分かる。一方、アクリフトはほぼLDPEと同様な分解挙動を示す。それぞれの樹脂単独の混練時のトルク変化を第5図に示す。EVAでは架橋反応に起因するトルクの急激な立ち上がりが観察

第5図 各樹脂の混練トルクの時間変化(200)



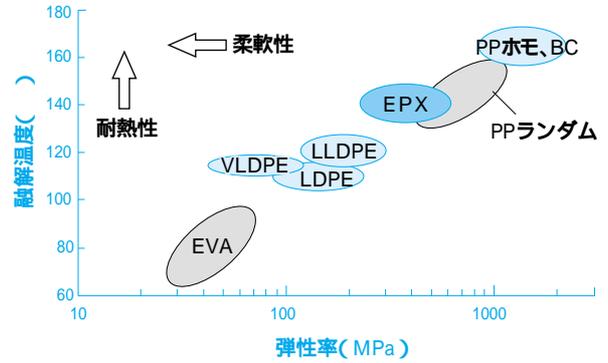
される。一方、(メタ)アクリル酸エステル系は安定であり、EMMAはEMAよりさらに安定性に優れる。さらに、パッキングのようなフィラー充填組成物では、樹脂が受けるせん断応力が増大し、樹脂単独の場合にくらべて、その差がいっそう顕著になる。以上の事から、カーベットのパッキング材にアクリフトを用いる事により、端材のリサイクルが可能となる。今後リサイクル用途、特に建装材、電線などのフィラー充填分野において、リサイクル時に安定で粘度変化の少ないアクリフトの特徴を活かして用途開拓を行っていく予定である。

ポリプロピレン系軟質新素材を用いた環境対応製品の開発

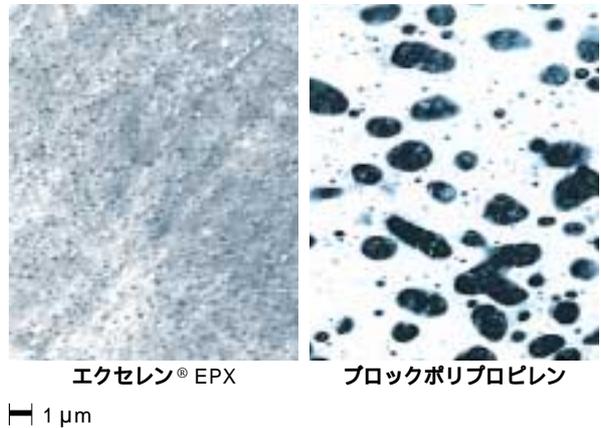
1. エクセレンEPX

EPXは当社が開発したポリプロピレン系の軟質樹脂であり、耐熱性と柔軟性のバランスに優れる特徴を有する。一般にポリオレフィン樹脂では第6図に示すように、柔軟性(低弾性率)に富むほど耐熱性(融解温度)が低下する関係にあるが、EPXは比較的柔軟でありながら耐熱性に優れるという位置づけにある。

第6図 エクセレン® EPXの位置付け



第7図 エクセレン® EPXの構造



EPXのポリマー構造は、マトリックス中にゴムが分散したいわゆるブロックポリプロピレンであるがその分散粒径は、従来のブロックポリプロピレンと比較してはるかに小さく(第7図)、透明性に優れる特徴も有する。さらに、マトリックス部およびゴム部の組成の制御により、透明性重視あるいは耐衝撃性重視など物性の調整を可能としている。

2. レンジ対応食品用ラップの開発

家庭用ラップフィルムはおよそ6.4万t/yの市場を有しているが、その60%をPVDC(ポリ塩化ビニリデン)製品が占めており、PVC(ポリ塩化ビニル)製品と合わせ、塩素含有樹脂を素材とする製品の割合は80%に達している。しかし近年、環境問題に関する意識の高まりから、ポリオレフィン系への代替ニーズが高まっている。

ポリオレフィン系製品としては古くからLDPEを素材とするラップフィルムが無添加系をセールスポイントに一定の市場を確保はしているものの、耐熱の必要な用途への展開は制限されており、より性能の高いポリオレフィン系ラップフィルムの開発が望まれていた。

ここでは、エクセレンEPXを適用して開発したラップフィルムについて紹介する。

(1) ラップフィルムの要求性能

ラップフィルムには、適度な柔軟性と粘着性、耐熱性、ノコ刃によるカット性、透明性などの特性が要求される。ポリオレフィン系樹脂では破断点伸びが大きいいため良好なカット性が得がたく、また、耐熱性を向上させると柔軟性が損なわれるなど、要求性能すべてを満足させる事は容易ではない。

(2) 樹脂押出製品の製品化技術

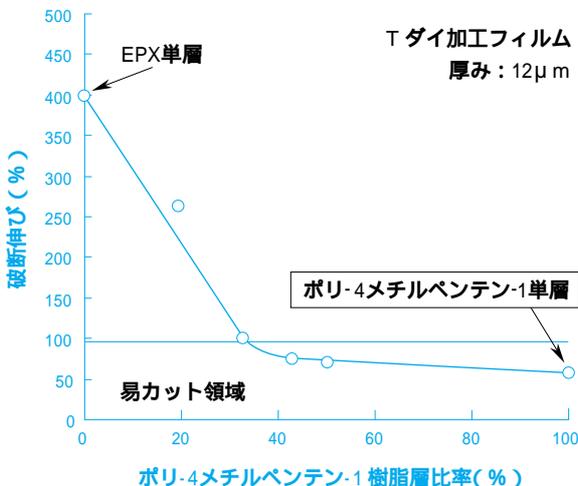
既述のごとく柔軟性と耐熱性のバランスに優れるエクセレンEPXはラップフィルムに対して有利な材料であるが、これだけではカット性(あるいは保香性)を確保することはできない。そこで、フィルムの多層化技術を用いて第8図に示すようなEPXを表面層、低伸度樹脂を芯層に用いた2種3層フィルムを開発した。

低伸度樹脂とは破断点伸びが小さい性質を持つ樹脂材料を意味し、EPXと多層化することによって、カット性の発現が見込める他、適用する樹脂によってはさらに高い耐熱性や保香性の発現も期待できる。第9図にポリオレフィン系でかつ耐熱性に優れる、ポリ(4-メチルペンテン-1)樹脂を芯層に適用し、共押出Tダイ法で加工して得たフィルムの層比と破断点伸びの関係を示す。この構成では芯層の層比が30%で目標のカット性が得られ、EPXの柔軟性とあいまってトータル性能の良好なフィルムが得られた。

第8図 開発フィルムの層構成



第9図 芯層比率と破断伸びの関係



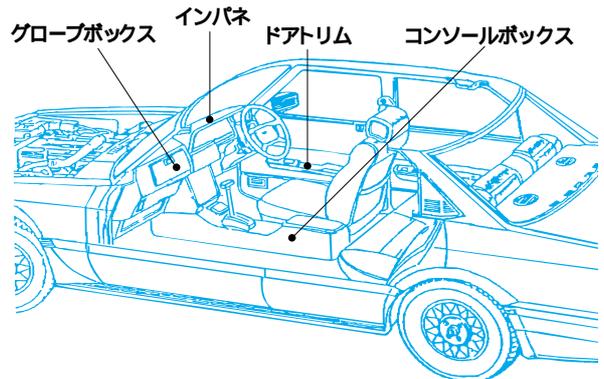
以上に示した通り、EPXの持つ特徴はラップフィルムに対して非常に有用であり、低伸度樹脂との多層化によって、レンジ適性をもった高性能ラップを得ることができた。

ラップフィルム市場は、依然としてPVDC製品の寡占状態にありつつも、着実にポリオレフィン化が進んでいる。今後もEPXを軸に、加工技術との組み合わせによる幅広い製品設計技術を活かし、さらなる高性能製品や低コスト品の開発など市場のニーズに応えていきたい。

熱可塑性エラストマーの自動車内装材への展開

現在、インパネ等の自動車内装材の表皮層の多くは、塩ビ系材料を、粉末スラッシュ成形法や真空成形法等の方法で成形することにより製造されている。しかし、地球環境問題等から、自動車内装材にも軽量性やリサイクル性等が要求されるようになり、これらに優位性を有するポリオレフィン系の材料へ移行する動きが活発になってきた。このような背景の中、当社は先に述べた各種ポリオレフィン系素材での豊富な技術、および塩ビ系材料での豊富な経験を活かし、第10図に示す自動車内装材向けのポリオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)の開発を広く行っている(第2表)。本章では、当社が開発した(1)ポリオ

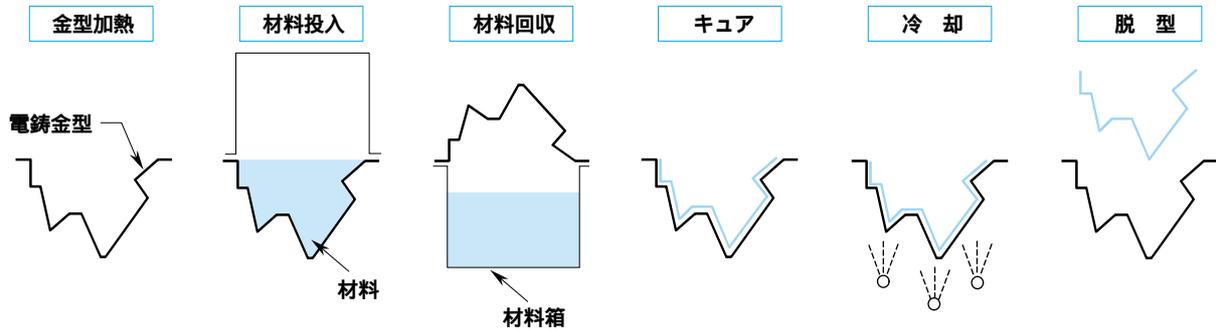
第10図 自動車内装材



第2表 自動車内装材のポリオレフィン化の動き

	コア材	クッション材	表皮材
	ABS等	PUR発泡体等	PVC系材料
	↓	↓	↓
	PP複合材料	ポリオレフィン系材料	ポリオレフィン系材料
車格	自動車内装材表皮層の成形方法		優位性を有するポリオレフィン系材料
高級車	粉末スラッシュ成形		粉末スラッシュ成形用材料 <ESPOLEX™:新規上市>
中級車	真空成形、SPM貼合成形		シート成形用材料 <住友TPE:販売中>

第 11 図 粉末スラッシュ成形法



レフィン系粉末スラッシュ成形用材料(ESPOLEX™)および真空成形用等の(2)ポリオレフィン系シート成形用熱可塑性エラストマーの特徴について解説する。

1. ポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料
 < ESPOLEX™ >

粉末スラッシュ成形法とは、第 11 図に示すように、樹脂の溶融温度以上に加熱された金型上に樹脂パウダーを投入し、金型上に付着したパウダー同士を溶融凝着させることによりシート状の成形体を得る方法である。本成形法では、樹脂パウダーが金型の複雑形状部(例えばインパネのメーターパイザー部やコーナー部)に入り込みやすく、金型上での溶融特性に優れるため、複雑な形状や表面しぼ模様を有する高級感ある成形体を得ることができる。近年、自動車内装材料の安全性向上が求められており、エアバッグ搭載インパネが標準化されつつある。しかし、現行の塩ビ系材料は低温環境下では脆性破壊しやすいためエアバッグが正常に機能しない恐れがあり、低温衝撃性に優れるポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料が求められていた。

このような背景から、当社ではすでに上市されている塩ビ系粉末スラッシュ成形用材料(スミリット FLX)および TPO に関する卓越した知見を生かし、環境問題および安全性を配慮したポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料(ESPOLEX™)を開発した。

ESPOLEX™の粉末は、高流動性ポリプロピレン、特殊ポリオレフィン系ゴム、添加剤および顔料を押出機で混練して得たペレットを冷凍粉碎した後に、互着防止剤を配合することにより製造される。

第 3 表に、現行の塩ビ系材料(スミリット FLX)と新開発のポリオレフィン系材料(ESPOLEX™)の成形性、および得られた成形体の物性比較結果を示す⁶⁾。

ESPOLEX™の粉末は、粉体流動性および溶融特性に優れるため、欠肉やピンホール等の不具合のない成形体を得ることができる。また、ESPOLEX™

第 3 表 塩ビ系材料(スミリット FLX)およびポリオレフィン系材料(ESPOLEX™)の物性比較

	塩ビ系材料 (スミリット FLX)	ポリオレフィン系材料 (ESPOLEX™)
粉末スラッシュ成形性	良好(欠肉、ピンホール等の不具合のない成形体得られる)	
密度 (kg/m ³)	1,200	900
曲げ弾性率 (MPa)	20	45
室温における引張強度 (MPa)	10	8
脆化温度 ()	- 30	- 60
- 40 における引張伸び率 (%)	30	260
耐熱性 (120 雰囲気下2000 h保管)	外観変化なし	外観変化なし

は、塩ビ系材料よりも比重が低いことから自動車内装材料の軽量化が可能となる。さらに、塩ビ系材料と比べてやや硬いものの、市販の TPO と比較して柔軟性に優れるため、折り曲げられた部分にシワや白化が生じにくい。ESPOLEX™の脆化温度は - 60 と低く、低温衝撃性に優れるためエアバッグ搭載インパネの表皮材に使用することができる。さらに、長期耐熱性にも優れ、120 環境下で 2000 時間程度保管しても、外観(光沢、色)の変化は見られない。

2. ポリオレフィン系シート成形用材料

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)は、①ブレンドタイプ、②重合タイプ(通常リアクター TPO と呼ばれる) ③動的架橋タイプ(TPV)の 3 種に大別されるが、その性能、コスト、および当社製品との関係は第 4 表のようになる。これらは、用途に応じて使い分けされているが、本用途は真空成形等の 2 次成形を経て製品化されるので、③の動的架橋タイプが中心素材としてより好ましく用いられる。これは、以下の理由による。

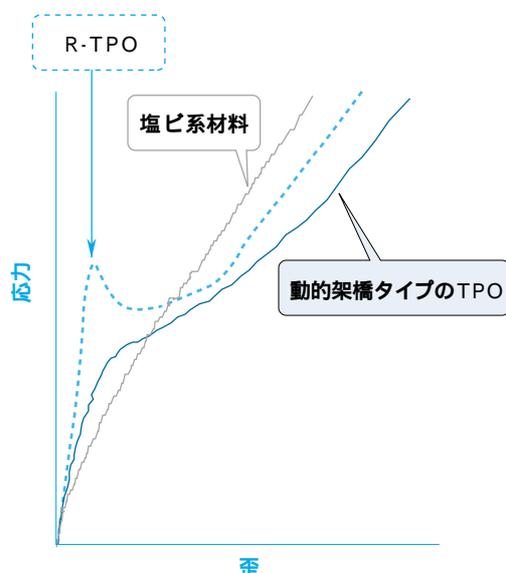
即ち、2 次成形における延伸加工の際には、シボ

第4表 TPOのタイプとコスト、および性能

タイプ	コスト	性能	当社製品名称
①ブレンドタイプ			住友TPE
②重合タイプ(R-TPO)			エクセレンEPX
③動的架橋タイプ(TPV)			住友TPE

と呼ばれる表面の装飾模様が局部的に伸ばされて外観が損なわれないこと、また厚みが薄くなり破れないことが求められる。塩ビ系材料は、結晶性のポリオレフィン系樹脂と異なり、応力-歪曲線に於いて降伏点を持たないが、この挙動が有利に働いていると考えられる(第12図)。動的架橋タイプのTPOは、この点で他のTPOに比べて塩ビ系材料により近い挙動を示す。またこの種の加工では、より広い加工温度領域を有することが求められるが、動的架橋タイプのTPOは塩ビ系材料同様、粘度の温度依存性が小さく、加工が容易な材料となっている。

第12図 TPOの応力-歪曲線比較



第5表に当社の代表的グレードを示す。これらはあくまでベースになる材料であり、シート加工を行う際に、求められるシートの柔軟性、コスト、および適用される加工方法に応じて、PP、PE、更には重合タイプのTPO等、ポリオレフィン系の材料を適宜ブレンドしてシートに加工できる。また、これらのベースグレード同士のブレンド使用ももちろん可能である。より詳細な加工法に応じた材料の使用方法は本報では割愛するが、当社はこの用途で既に15年以上の実績を有しており、状況に応じた提案ができる。なお、本材料も耐光性、耐熱老化性等の長期耐久物性に優れており、また、塩ビ系材料で問題となるガラス

第5表 シート成形用<住友TPE>の物性

物性項目	測定法・条件	単位	低硬度品		中硬度品
			3652	4552	WT312B/D
密度	JIS K7112	kg/m ³	880	880	880
MFR	JIS K7210 (230、98.07N)	g/10min	20	10	8
硬度	ASTM D2240	Shore A	56	50	80
引張100%	JIS K6301 200mm/min	MPa	1.5	1.6	3.4
引張破断点強度		MPa	6.4	7.9	11.1
引張破断点伸び	(Tensile) 3 Dumbbell	%	700	770	770
脆化温度	JIS K6301		< -60	< -60	< -60
ガラス曇り性	ISO 5452 100、20hr、光沢	%	>90	>90	>90

曇り(フォギング)も発生しない。

本章では、当社が開発した①ポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料(ESPOLEX™)、および②ポリオレフィン系シート成形用材料(住友TPE)について概説した。自動車内装材料の脱塩ビ化、安全性向上の流れは、日欧米とも共通しており、今後の自動車業界の再編の流れも受けて、本材料が世界的に広まることが期待される。

おわりに

以上、スペシャリティー軟質ポリオレフィンの中で、アクリフト、エクセレンEPXおよびポリオレフィン系熱可塑性エラストマーについて紹介してきた。

ポリオレフィンには歴史のある樹脂であるが、今後ますます市場ニーズが高度化、多様化していく中において、「環境に優しい」というキーワードが加わり、新製品、新システム創生のためのキーマテリアルとして、展開はさらに一段と広がっていくと思われる。

当社石油化学部門の研究所では、ポリオレフィン系の材料を主体として、循環使用も意識した、ポリマーや組成物の設計、或いはそれら材料の成形加工技術の開発・提案、更には、特徴ある樹脂加工製品の開発を進めている。これらの開発は、ポリマー素材の合成のための重合触媒技術や製造プロセス技術、素材の分子レベルに至る構造解析技術や材料特性の把握測定技術など、各種の高分子関連技術が土台になっているからこそ、合目的に進められるものであり、この分野の当社研究開発組織が基礎技術から応用技術まで一貫して、同じ最終目的に向かって努力することによって現実の成果として結実しつつあると自負している。今後共、製品の開発段階から、製品のライフサイクルを意識した、技術検討を進める、いわゆる“Product Stewardship”の精神を

堅持しつつ、産業経済や生活快適性と地球環境保全との両面で 整合性のある、製品・技術開発を進めて行きたいと考えている。

引用文献

1)宮竹 達也, 今井 昭夫：住友化学誌, 1998-I, P31 (1998)
 2)近成 謙三, 鈴木 靖朗：住友化学誌, 1999-I, P42

(1999)
 3)角五 正弘：住友化学誌, 1971-I, P36(1971)
 4)「高周波の工業への応用 - 誘導加熱・誘電加熱・超音波 - 」東京電気大学出版局(1984)
 5)浜中 達郎, 大山 博, 小島 啓太郎, 菊地 利注, 日笠 忠：住友化学誌, 1997-II, P24(1997)
 6)A. Imai, Y. Nakatsuji, H. Shimizu, H. Sugimoto：SPE Automotive TPO Global Conference 99, 71 (1999)

PROFILE



藤田 晴教
Harunori FUJITA
 住友化学工業株式会社
 石油化学品研究所
 主任研究員



柳瀬 幸一
Koichi YANASE
 住友化学工業株式会社
 樹脂開発センター
 主任研究員



白谷 英助
Eisuke SHIRATANI
 住友化学工業株式会社
 石油化学品研究所



宮崎 洋介
Yosuke MIYAZAKI
 住友化学工業株式会社
 樹脂開発センター



杉本 博之
Hiroyuki SUGIMOTO
 住友化学工業株式会社
 石油化学品研究所
 主任研究員