

スチレン系熱可塑性エラストマーの自動車分野への展開

盛 弘之*

1. スチレン系熱可塑性エラストマー (TPS) の特性

熱可塑性エラストマー (以下、TPE) は、市場に登場してから 30 年以上が経過し、今日ではスチレン系、塩化ビニル系、オレフィン系、ウレタン系、ポリエステル系、ナイロン系等多くの材料系が開発され市場に導入されている。TPE は常温で加硫ゴムと同じようにゴムの弾性を示しながら、熱可塑性プラスチックと同じ成形機での加工が可能であり、成形における容易性、異種間の材料の複合成形における機能化、また材料の再生材の利用が可能等多くの長を有し、現在高い成長を続けている。

スチレン系エラストマー (以下、TPS) は、JIS-A 硬度領域に代表される柔軟性に富み、圧縮永久ひずみに代表されるゴム弾性に優れ、酸、アルカリ、アルコール等の耐薬品性、食品衛生性、医療衛生性に優れ、さらには最近の軽量化、ハロゲンフリーのニーズから、自動車をはじめ医療、家電、建材、文具等多くの用途で拡大している。TPS は、1965 年に Shell Chemical 社により、SBS、SIS で示されるトリブロックコポリマー型 TPE が開発上市され、その後 1972 年に SBS を水素添加した SEBS が上市されている。TPS の代表的ポリマーとして、先に挙

*Hiroyuki MORI, アブコ(株) 技術本部 開発部 開発リーダー 〒453-0862 名古屋市市中村区岩塚町大池 2

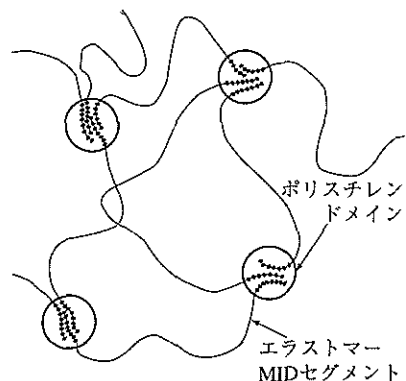


図1 Phase structure of poly (styrene-b-elastomer-b-styrene) block copolymers.¹⁾

げた SBS で示されるポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体、SIS で示されるポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体、各ポリマーの水素添加 (以下、水添と略) により得られる SEBS, SEPS 等が挙げられ、SEBS はポリスチレン-block-ポリ (エチレン-co-プロピレン)-block-ポリスチレン、SEPS はポリスチレン-block-ポリ (エチレン-co-プロピレン)-block-ポリスチレンで示される。

TPE は構造上ハードセグメントとソフトセグメントをもち、TPS ではハードセグメントがポリスチレン、ソフトセグメントがポリブタジエンまたはポリイソプレン、水添した飽和型のオレフィン共重合体からなり、基本的にポリスチレンが架橋点として働き、その他がエラストマーブロックとして機能する (図1)。エラストマーブロックの構造の違いは、ゴム弾性のみならず各種特性に影響し、分子構造に特長をもたせたポリマーが各社から上市され、現在も盛んに開発が進められている。

SBS の代表的用途は、PS の耐衝撃向上のための樹脂改質剤やアスファルト改質剤、SIS では粘着・接着剤として主に使用されている。SEBS, SEPS は、飽和型のオレフィン構造になるため耐候性や耐熱性が飛躍的に向上する。図2にSEPSとSISの比較を示す。このため自動車分野をはじめ各種分野において、耐熱性、耐候性が必要な用途には、SEBSやSEPS等の水添品が多く用いられている。

現実の材料設計では、用途ニーズに合せ、他ポリマー、添加剤と組み合わせ、コンパウンドとして使用

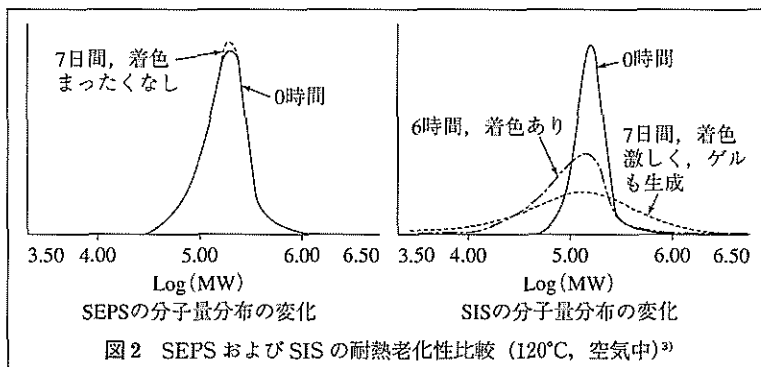


図2 SEPSおよびSISの耐熱老化性比較 (120°C, 空気中)²⁾

表1 スチレン系 TPE の分類とメーカー²⁾

分類	ハードセグメント	ソフトセグメント	メーカー	商品名
スチレン系	ポリスチレン	ポリブタジエン (BR) または ポリイソプレン (IR)	旭化成ケミカルズ JSR 電気化学工業 日本ゼオン クラレ クレイトンポリマー ジャパン EniChem Dexco Polymers (稲畑産業, エクソン 化学, トーネックス) ダイセル化学 Repsol Quimica 奇美実業	タフブレン, ソルブレン JSR-TR, JSR-SIS デンカ STR クイントック ハイブラー Kraton D or Caiflex TR Europrene SOL-T
		水添ポリブタジエン (エチレン・ブテン)	旭化成ケミカルズ クレイトンポリマー ジャパン JSR	タフテック Kraton G
		水添ポリイソプレン (エチレン・ブテン)	クラレ	ダイナロン セプトン
コンパウンド	ポリスチレン-水添ポリブタジエン系 ポリスチレン-水添ポリイソプレン系	旭化成ケミカルズ 三菱化学 リケンテクノス アロン化成 住友化学工業 クラレ アプロ	タフテック ラバロン レオスタマー, アクティマー エラストマー AR 住友 TPE-SB セプトンコンパウンド スミフレックス QE	

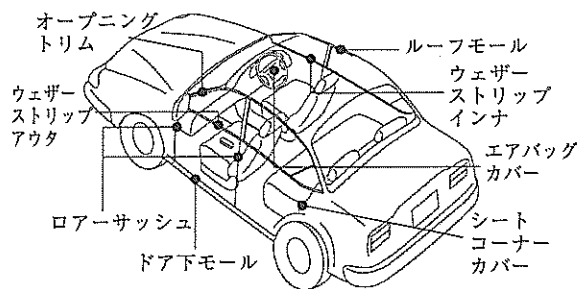


図3 自動車用途例

されている。

TPS のポリマーメーカーおよびコンパウンドメーカーを表1に示す。

本稿では水添ポリマーをベースにした TPS に着目し、自動車分野における開発動向について述べる。

2. TPS の開発動向

自動車分野展開における TPS の開発動向として、①ポスト PVC 材料、②改質剤、③柔軟性材料、④動的架橋系 TPS の大きく四つに分類できる。自動車分野は、外装部品、内装部品に分けられ、コストダウン化と品質向上および環境ニーズを組み合わせた

材料が求められている。現在の開発動向と用途展開を紹介する。

2-1. ポスト PVC 材料

最近の軽量化、ハロゲンフリーの顧客ニーズから自動車分野などの分野で PVC を代替する材料が求められてきている。自動車用途における軟質 PVC は、コストパフォーマンスに優れ、異形押出成形性、耐傷付き性、耐摩耗性、光沢、触感、グリップ性、シボ転写性、クリープ性等に優れた性能を併せもつことを特長としているが、こうした特長を活かして、これまでルーフモール、ウィンドモール、フラッシュマウントモール、ベルトモール、ドア下モール、バンパーモール、オープニングトリム等の押出部品、内装部品ではシフトノブ、アームレスト等を使用されている (図3)。

ポスト PVC としての課題は、これまで種々の性能を単一の PVC 材料で担っていたものが、代替材料において単一系の材料で得られ難い点である。このため、共押出成形、インサート成形、サンドイッチ成形等の複合技術を用い、その部位に適した性能別の材料を複合した構成されている。

TPS においても同様に、複合成形技術を用いて各種用途に開発、応用が展開され始めており、TPS 系材料どうしの複合だけでなく、PP、PE 等のオレフィン樹脂との相溶性に優れる特長を活かし、オレフィンとの共押出、インサート成形での複層複合成形を実現している。

現在、自動車分野の各種用途に合せコンパウンドメーカーから材料が上市されている。アプロ^(株) (三菱化学 MKV^(株) と住友ベークライト^(株) のコンパウンド事業合弁会社)からは、TPS をベースにした「スミフレックス QE シリーズ」が上市され、自動車分野に適したグレードをラインナップしている (表2)。

スミフレックス QE シリーズは、押出成形、特に異形成形性に優れ、軟質 PVC と同じ成形機で成形が可能であり、平面平滑性に優れ、シャープエッジの成形を可能にする押出成形性を実現している。押出成形中に問題とされるダイス面の製品周囲に発生する「メヤニ」が少ない。こうした特長を活かし、電

表2 スミフレックス QE シリーズ

試験項目		試験方法	自動車内装部品						自動車外装部品					
グレード	成形方法		用途	特長	QE503ATB	QE507ANB	QE113 AT	QE120 AT	QE104 AT	QE114 AT	QE111 AT	QE518AEA	QE533AE	QE118AE
硬度 (JIS-A) 10 秒後	比重	JIS K 6253 JIS K 7112	68 0.93	65 0.97	65 0.90	70 0.90	75 0.90	80 0.90	85 0.90	91 1.05	70 0.96	70 0.89	90 0.89	
引張試験	引張強さ (MPa)	JIS K 6251	14.1	9.2	11.6	11.8	11.9	12.6	13.2	17.8	14.1	8.4	8.7	
	伸び (%)		800	805	770	740	710	680	680	645	800	810	550	
	100%モジュラス (MPa)		2.3	1.8	2.2	2.5	2.8	3.6	4.6	5.5	2.5	2.4	5.8	
	圧縮永久ひずみ (70°C×22 h) (%)	JIS K 6262	—	39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

注) 上記の値は代表値であり保証値ではない。

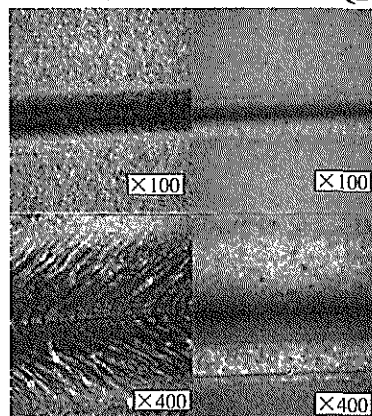
気冷蔵庫の複雑な形状のガスケットにも用いられている。自動車分野の押出成形用と材料も開発し、採用されている。耐候性、耐光性、耐熱老化性等の耐久性に優れ、また低温から高温までにおいて温度依存性が少ない。耐候性において、サンシャインウエザロメーターブラックパネル 83°Cでの促進耐候性試験において、2000 時間後も表面の劣化が観察されず、艶もほとんど変化が認められず良好な外観を維持している。成形加工性においても、意匠面にシボを施す場合、加工後にシボが消失したり、成形中でのシボが転写し難いことがあるが、スミフレックス QE シリーズは軟質 PVC と同様の条件でのシボ転写性を実現している。

一方、アシストグリップ等の内装部品での射出用途向けに、射出成形性に優れ、耐傷付き性に優れたグレードをラインナップしている。図4に示すように耐傷付き性において、同じ軟質系の TPO に比べ優れた摩耗性、耐傷付き性を保持している。スクラッチ後の傷の挙動は、PVC と同じように経時後に復元されていくことが分かる (図5)。また、耐摩耗性として学振試験での摩耗結果でも、TPO に比べスミフレックスが摩耗し難いことが分かる (図6)。一方、通常、TPS はエラストマーとしての摩擦係数が高いことから、手に触れた時の触感がゴムっぽく感じられるが、スミフレックス QE シリーズはこうした触感を独自の配合技術と製造技術により、軟質 PVC に近い性能に近づけている。

2-2. 改質剤の応用

TPS は PP や PE との相溶性に優れ、PP の耐衝撃性、低温衝撃性の改質剤、また耐傷付き性の改質剤として使用されている。代表的な用途では、エアバッグカバー等の内装用途に应用されている。改質剤としての使用は、成形時に PP 等とブレンドして使用されることが多いため、射出成形機や押出成形機で易混合性が重要になる。このため、はじめから

TPO スミフレックスQE



試験条件：サファイヤ針使用・500 gf 荷重・移動速度 100 mm/min

図4 引っ掻き試験による耐傷付き性の違い

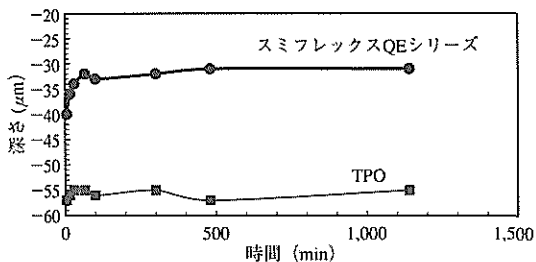


図5 傷付き後挙動 (深さ方向)

ゴムが分散しやすいように設計された TPS が上市されている。PP に対する SEBS の相溶性について多くの研究されており、相溶性は SEBS のビニル含量に依存し、ビニル含量が 70%以上で引張り破断伸びが急激に増大することが報告されている⁴⁾。一方、TPO の改質剤として TPS を応用する例も上げられる。TPO はゴム成分が EPDM をはじめ、エチレン-ブテン、エチレン-オクテンなど各種多様のポリマー構造であるが、さらに SEBS を用いることで、引張強さ等の機械強度が改善される。

2-3. 柔軟性材料

TPS は、従来から柔軟性に富んだ材料として知られており (図7)、JIS A 硬度で 10 以下の低硬度品も

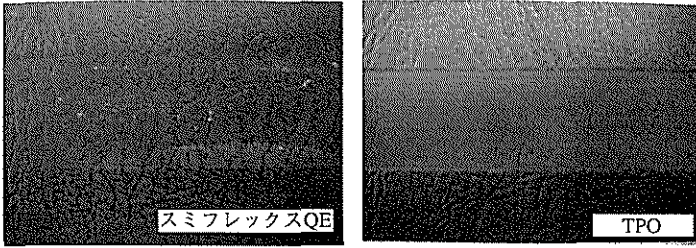


図6 摩耗試験後のシボ状態
試験条件：学振試験 荷重 500 g 綿布 往復 3,000 回

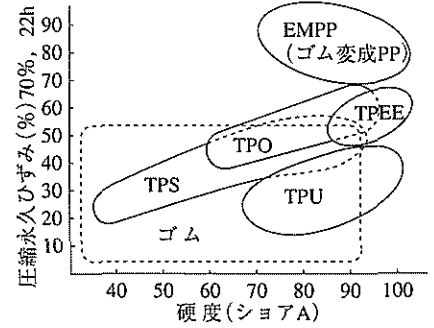


図7 圧縮永久ひずみと硬度
(日本ゴム協会誌 1984, 11月号)

表3 自動車グロメット用 TPS の物性

試験項目		試験方法	QS 4801-1 D
用途			自動車グロメット
硬度 (JIS-A) 5秒後		JIS K 6253	50
比重		JIS K 7112	0.91
メルトフローレート (g/10 min)		JIS K 7210	1.4
		230°C, 2.16 kg	
引張試験 ¹⁾	引張強さ (MPa)	JIS K 6251	15.0
	伸び (%)	引張速度： 500 mm/min	950
	300%モジュラス (MPa)		2.0
耐熱老化試験 70°CX 70 h 後	引張強さ変化率 (%)		-1
	伸び変化率 (%)	JIS K 6251	+1
	硬度変化		+1
圧縮永久ひずみ (70°C×22 h) (%)		JIS K 6262	43
耐寒性 (°C)		JIS K 6723	-60>

注) 上記の値は代表値であり保証値ではない。

上市されている。これら柔軟性を特長を活かした用途が多く、自動車分野のみならず、医療分野においてパッキン類、ホース、チューブ等に使用されている。自動車分野においては、EPDM等の加硫ゴム代替えとして検討され、加硫ゴムはリサイクルが困難であるが、TPSは成形中に生じたランナを粉碎し元の材料に戻すことで完全リサイクルを達成している。アブコから自動車グロメット用材料として上市されている。グロメットは、トランクルームやエンジンルームと室内とのシール部品に用いられ、コネクタの付いたハーネス部品を通し車に装着され使用される。グロメットは、コネクタを通す際大きく700%以上に拡張され、拡張後瞬時に戻らなくてはならず、伸びとともに優れたゴム弾性が必要であることからTPSは好適な材料といえる(表3)。

2-4. 動的架橋系 TPS

動的架橋系熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂とゴムからなるポリマーアロイで、動的架橋(Dynamic Vulcanization)というリアクティブプロセスによって製造される TPE である。動的

架橋とは熱可塑性樹脂とゴムを熔融混練すると同時に、剪断応力下ゴムを架橋するプロセスであり、通常のゴムを静的に架橋成形するプロセス(Static Vulcanization)に対応して名付けられた⁵⁾⁶⁾⁷⁾。これまでに、PP/EPDM, PP/NBR, PP/IR, PP/NRなどの系で上市されている。TPSにおいても動的架橋系の開発も活発に行われ、高温での圧縮永久ひずみが非架橋系に対し向上し、オレフィン系動的架橋系系熱可塑性エラストマーの耐傷付性、耐摩耗性の改良の方向がなされ、自動車用途での展開を検討している。

3. 今後の動向

TPSのポリマー重合技術の発展と水素添加の応用により、TPS技術は大きな発展を見せている。さらに、TPSの材料設計技術、コンパウンディング技術の進展により、さまざまなニーズに答え得るTPSの開発が期待される。

〈参考文献〉

- 1) Benjamin M. Walker, Charles P. Rader, Handbook of Thermoplastics Elastomers, Second Edition Van Nostrand Reinhold, New York (1988)
- 2) Yoshikazu, S., ポリファイル, 8, 45 (1998)
- 3) Masao, I., 日本ゴム協会誌, 707 (1997)
- 4) Toyoda, N., Kodama, K., Nishihara, Y., Shimakage, M., Takeuchi, M., Hattori, I., 日本ゴム協会誌, 530 (2002)
- 5) Coran, A. Y., Patel, R., Rubber Chem. Technol., 53, 141 (1980)
- 6) Coran, A.: Rubber Chem. Technol., 68, 351 (1985)
- 7) Akiba, M., ポリマーダイジェスト, 54(7), 17 (2002)