

オレフィン系樹脂の改質

日本ポリプロ(株) 研究開発部 第1材料技術センター 新井 雅之
第2材料技術センター 前原 浩之

はじめに

プラスチック生産量はアジア、ヨーロッパを中心に順調に数量を伸ばしている。日本でもようやく景気の先行きに対する不透明感が薄れポリオレフィン業界も含め持ち直しの兆しが見られるようになってきた。2003年度のポリオレフィン国内生産動向 1)2)をみると、ポリプロピレンが275万4千トンで前年比4%増、低密度ポリエチレンは179万5千余りで生産量の減少に歯止めがかかりLLDPEの移行が更に進んでいる。高密度ポリエチレンは、116万9千トン強と前年比-1%となっている。(表1)

表1 ポリオレフィンの生産

種類	2001	2002	2003
ポリプロピレン	2,696,202	2,641,476	2,754,055
低密度ポリエチレン	1,851,656	1,788,937	1,795,388
高密度ポリエチレン	1,239,728	1,180,963	1,169,347

単位:t/v

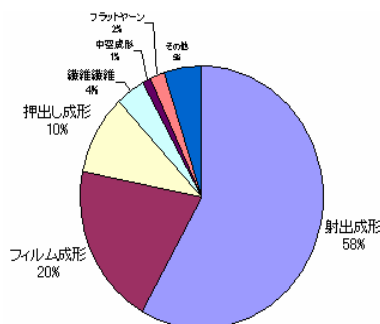
オレフィン業界では、Montell、Targor、ElenacによるBaseII設立等、世界的規模での事業統合が進む中、国内でも生き残りをかけたアライアンスが最終段階を向かえつつある。昨年、2003年の日本ポリプロ設立(日本ポリケム、チッソ石油化学)、日本ポリエチ設立(日本ポリケム、日本ポリオレフィン、三菱商事)に続き、三井化学と出光石油化学が2005年に向け事業統合3)を発表している。また、グローバルな展開として住友化学はサウジとの垂直的な協業体制を国家プロジェクトレベルで行うことを発表しており、今後国内メーカー事業の統合は、世界的規模の事業再編に発展する動きも伺える。

一方、国内ユーザーからの多様なニーズに対応した新技術の開発、研究が進んでおり、製品の高機能、コスト合理化に大きく寄与している。今回は、ポリプロピレン材料を中心に最近の材料開発動向について紹介する。

1. ポリプロピレン

ポリプロピレンは汎用樹脂の中でも最も使用用途が拡大し成長率が著しい樹脂の一つである。その背景には、ポリプロピレンの特徴である軽量、剛性、耐熱性、耐薬品性、成形加工性が寄与しており、誕生より50年に及ぶ歴史を経て尚も固体触媒の改良技術進化により高性能化が進んでいる。用途として国内出荷量2)の過半数(図1)を占める射出成形分野ではポリプロピレンの複合材も含め、家電、自動車、工業部品向けにABS、ポリウレタン、ナイロン、PPE等の代替が行われ、シート分野(ポリ塩化ビニルの代替)発泡分野(ポリスチレンの代替)ブロー分野(ポリエチレンテレフタレート代替)も侵食する勢いである。ポリプロピレンの2003年国内出荷実績をみると252万トンでありプラスチック総生産量(1460万トン)の約18%を占め、単一樹脂としては最大級の規模になっている。今後も環境問題で課題となる軽量化、リサイクル性、LCAの点から多くの分野でポリプロ化の要求が高まるものと予想され、プロセスの大型化、簡素化による生産性の向上が見込めることから、競争力ある樹脂として期待される。

図1 ポリプロピレンの国内出荷構成(2003年度) 経済産業省統計



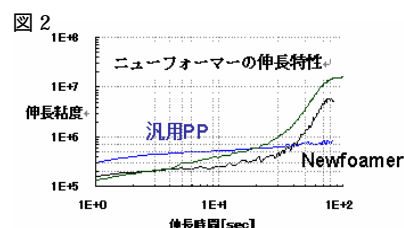
1.1 高溶融張力ポリプロピレン

高分子材料の発泡はポリスチレン(PS)で初めて工業化され、その後

ポリエチレン(PE)が商業ベースにのったことより断熱材、緩衝材、食品容器など広い用途に使用されている。

しかしながら、PSは耐薬品性、PEは耐熱性が不足することより改良が求められている。ポリプロピレンは耐熱性、耐薬品性、機械的な性質も優れているものの溶融状態での張力が極めて乏しいことから発泡製品に不向きとされてきた。この溶融張力を改良すべく様々な検討が行われている。BaseII(国内はサンアロマー)は重合後、電子線照射により架橋4)、長鎖分岐を導入し伸長粘度の改良を行っている。

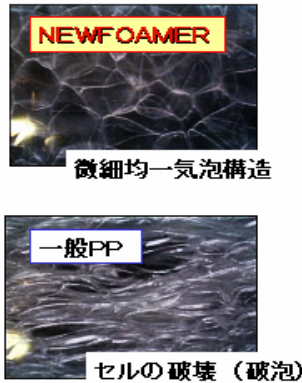
一方で重合後の後処理(電子線照射)工程は高コスト、リサイクル時のゲル化等の問題を生じさせる。このような問題点を鑑み、重合、触媒技術のみを用いた高溶融張力ポリプロピレンの開発も検討され、日本ポリプロ<ニューストレン、ニューフォーマー>、三井化学<V-PP>などが上市されている。ここでは、日本ポリプロの発泡成形用グレード ニューフォーマーについて、その特性と応用例を紹介する。一般PPとニューフォーマーの溶融張力を同一のMFRと比較すると、ニューフォーマーは通常PPの2~10倍程度の高い溶融張力を有する。また、図2では、一軸伸長流動下での歪み硬化性5)についてニューフォーマーの挙動をみている。



らかに強い歪み硬化性を発現している。ニューフォーマーの応用例として、押出发泡シート(10倍発泡)の断面写真を写真1に示す。通常PPでは、独立気泡率は非常に低く、発泡セルの形状も不均一であることが分かる。一方二

ニューフォーマーでは独立気泡率が高く、発泡セル自身が均一で破泡が無く発泡シートの強度も高い。ニューフォーマーは伸長流動下において歪み硬化性を有することより、歪みに対する粘度の上昇が発泡セルの変形を安定化させ、独立で均一なセルを形成できると考えられる。

写真 1



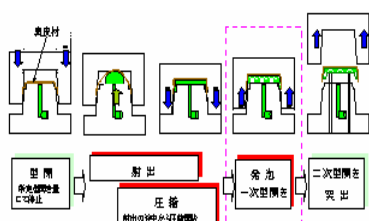
また、環境の重要なテーマであるリサイクル性についても重合技術によって得られたニューフォーマーは非架橋のため熱的に安定していることが確認されている。

今後は、耐熱容器（電子レンジ対応）工業部材への幅広い用途展開が期待される。

1.2 型拡大発泡成形

型拡大発泡成形は、自動車部品の環境対策（燃費向上）で重要なアイテムである。図3に示す型拡大発泡成形は住友化学を始め、多くの成形機メーカー、加工メーカー、樹脂メーカーより様々なプロセスが提案されている。日本ポリプロでは、プロセスの提案に加え、この成形法に最も適した材料の開発を行っている。ドアトリム材として自動車メーカーに採用された製品例として、2.0倍発泡、30%以上の軽量化を達成している。

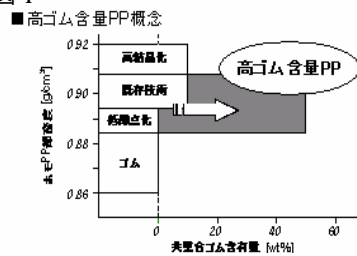
図 3 型拡大発泡プロセス



1.3 高ゴム含量ポリプロピレン

近年のポリプロピレンへの強い要望として耐衝撃性の大幅な向上が挙げられる。本来、共重合ゴムの含有量6)はプロセスの制約があり、重合後、高価な市販ゴムを多量に複合添加（コンパウンド）する手法で材料設計を行ってきた。近年、各樹脂メーカーでは、触媒、重合技術を発展させ、コストパフォーマンスに優れた重合型高ゴム含量ポリプロピレン（PP系リアクターTPO）図4の開発を進めている。

図 4



リアクターTPOの例としては、Base IIの<キャタロイ>、日本ポリプロ<ニューコン>、出光<出光TPO>、徳山P.E.R<商品化されている。PP系リアクターTPOの非架橋タイプは、コストパフォーマンス、リサイクル性に優れた自動車分野（バンパー、エアバック、インパネ等）、フィルム分野（ラップフィルム）、シート分野（防水、遮水シート、文房具）医療分野（輸液容器等）に展開している。ここでは、日本ポリプロのニューコンについて、特徴および応用例を紹介する。

ニューコンは、日本ポリプロの自社開発触媒と気相法重合プロセスにより製造され、ハードセグメント（結晶性ポリマー部）と多量のソフトセグメント（ゴム成分）を重合段階で導入した非架橋型リアクターTPOである。タイプは、4分類 Aタイプ：ソフトセグメント（ゴム成分）の固体構造をナノレベルで制御したアロイタイプ、Hタイプ：ソフトセグメントの固体構造をグロビュール状に分散させ優れたゴム弾性と高衝撃を保有、Rタイプ：ハードセグメント（結晶成分）の分子制御により透明性、耐熱性、柔軟性を保持、Cタイプ：重合による軟質ポリプロピレンを更に複合化（コンパウンド）した

製品として商品化されている。

Aタイプは図5、写真2に示すように、ソフトセグメント（ゴム成分）がナノオーダーレベルで微細に、かつ規則正しく分散し、透明性、顔料発色性、寸法安定性、難白化、柔軟性が格段に向上している。Hタイプでは、図5のようにソフトセグメントがグロビュール状にミクロ分散し、剛性、耐衝撃性、加工流動性が優れ、自動車部材の様なコンパウンド材において市販の高価なゴムの後添加が不要（若しくは減量）となり経済的效果も大きい。

図 5 ニューコンの構造図

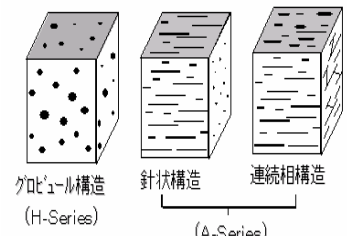
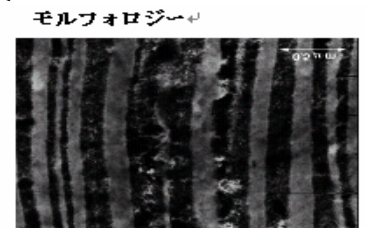


写真 2



1.4 高機能 MB

自動車用のPPコンパウンド材料は製品の用途により機械物性、収縮率の制約がある。結果として樹脂材は少量多品種化する傾向にあり、コスト高の要因になっている。また、従来のMB材料は高濃度フィラーと希釈PPの組み合わせであり、機能的には不十分であった。日本ポリプロは、このニーズに対応するため高機能MB 7)の開発を行い様々な自動車製品を単一グレードで行える提案をしている。図6は高機能MBの応用例であるが、ベースPPとなる材料を統合材でグレード数を削減し、MBの添加量によって各々の製品に適用させている。この高機能MBは図7のコンセプトに示す寸法コントロールを精密に行えるよう設計されたグレードのみならず、光沢制御、耐傷つき性、高流動、高衝撃化といった機能性を必要性に依

じて付与し商品化している。

図 6

高性能フイラー-MBの応用例

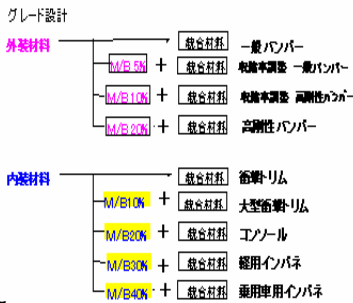
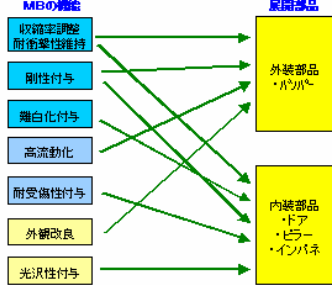


図 7

高機能タルクMB開発コンセプト



1.5 メタロセンポリプロピレン

ポリエチレン同様、ポリプロピレンにおいても Ziegler-Natta 触媒に比べ制御された分子構造を持つメタロセン触媒の開発は各樹脂メーカーで精力的に進められており現在、日本ポリプロ、EXXONMOBIL、Basell、ATOFINA で商品化されている。

日本ポリプロでは、粘土鉱物を担体兼助触媒とする、独自のメタロセン触媒技術を開発し世界初となるプロピレン-エチレンランダムコポリマー< WINTEC> 8)を上市した。

本稿では、この WINTEC について紹介する。従来、メタロセン触媒を活性させる助触媒としては、メチルアルモキサン (MAO) が有名であるが、高価であること、発火性などの問題があり、プロセス適用時に錯体や助触媒の担持が必要であった。WINTEC では一部の粘土鉱物が助触媒として機能するだけでなく、担体としても活用できることを見出し、工業化に成功した。この粘土鉱物については、化学処理を施し高い触媒活性を保有し、安価で安全な生産が可能である。WINTEC の構造的特長をみると、メタロセン特有の活性点の均一さから、組成分布が狭く (図 8)、低規

則成分が少なく、包装分野 (シーラントフィルム) のニーズである超低融点且つクリーンなランダムコポリマーの製造を可能にした。また、優れた耐溶出性 (図 9) は食品、医療分野にも適しており、透明且つ高剛性である透明容器分野への応用が期待されている。

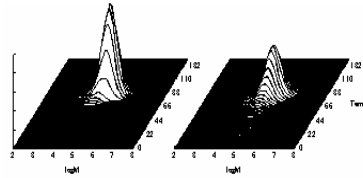
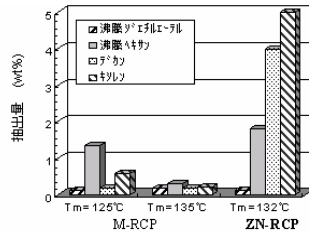


図 8 DSC測定結果(左 M-RCP 右 ZN-RCP)

図 9 メタロセン PP の溶出性



また、最近の研究より、メタロセンポリエチレンとの熱融着性が優れる傾向が明らかになり共押し出しによる積層フィルムや、接着剤を使用しない押し出しラミネートへ展開中である。現在、ブロックコポリマーの分野でメタロセン触媒品の開発が待ち望まれており工業材料への応用が期待される。

2. ポリエチレン

1950 年代に Ziegler-Natta 触媒によって商業化したポリエチレンは現在も尚、最大級の生産規模の汎用樹脂として君臨を続けている。その後 1980 年代に Kaminsky らによって発見されたメタロセン触媒は、ポリエチレンの高性能化、製造範囲の拡大において大きな影響を与えており、この均一触媒と重合技術の進歩により DOW、EXXONMOBIL 等複数のメーカーによりエラストマー領域まで含む多種多様な開発が展開されている。

2.1 低密度ポリエチレン

2003 年度の低密度ポリエチレンの主要用途先であるフィルム、加工紙 (ラミネート) 分野は出荷実績 1)2)において約 70%、前年度比 3%増で伸びている。近年のゲル、異物フリーが求められる

液晶表示板 (LCD) 製造におけるマスクフィルム 9)では高気圧下でラジカル重合される低密度ポリエチレンが大いに利用されている。

現在、商業化が進むメタロセンを用いた直鎖状ポリエチレンは狭い分子量分布、コモノマー組成分布が狭い一次構造を保有し、強靱でヒートシール性に優れ溶出成分が少ない特徴を示す。今後は課題である成形性の難しさを複数種の触媒を組み合わせ、多段重合制御により最適な分子構造を設計することが重要な鍵となるであろう。

2.2 高密度ポリエチレン

2003 年度の高密度ポリエチレンの国内出荷量 1)2)は、フィルムが 37%、中空成形 19%、射出成形 12%、パイプ 8%となっている。なかでも、自動車用ガソリンタンク等の大型製品はユーザーのニーズを捉え、今後の注目されるアイテムである。

また、低密度ポリエチレン同様、メタロセン触媒を用いた商品が上市を始めており高強度を活かした分野で期待される。

3. 終わりに

ポリプロピレン、ポリエチレンともに今後も汎用樹脂の中心的な役割を担う材料として革新を続けることが求められると考えられる。また、他材料とのアロイ化、ナノコンポジット技術の導入も益々盛んになっていくと考えられ、市場のニーズ (環境、安全、コストダウン) を的確に捉え、新たな触媒技術、プロセス制御技術、成形加工技術を検討しユーザーに満足頂ける製品作りが重要となるであろう。

参考文献

- 1) 化学工業統計年報
- 2) 経済産業省化学工業統計
- 3) 日経産業新聞 2004 年 5 月 18 日号
- 4) F. Yshii, K. Makuuchi, S. Kikukawa, T. Tanaka, J. Saitoh and K. Kojima Polymer Sci., 60, 617 (1996)
- 5) J.D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers, John Wiley & Sons, New York, 1980

- 6) オレフィン系、スチレン系樹脂の
高機能化・改質技術 (技術情報協
会)
- 7) 鈴木克弘、大久保誠吾、伴野義弘
内装用コンパウンドレス高剛性・
高耐衝撃性材料の開発 自動車技
術会 2000 年学術講演会
- 8) T. Tayano, et al.: Metcon 2000
- 9) 菅原 誠 プラスチックス、52、
(1)、23