

技術開発センターに於ける開発商品紹介

アロン化成(株) 技術開発センター 堀井 万平

1 はじめに

アロン化成はご存じのように、樹脂の加工屋として直接ユーザーに渡る商品を市場に供給しております。従って、当社の研究開発は「ニーズ思考型」が多く、「シーズ型」のものは殆どありません。開発組織もこのような状況にマッチしたものとなっております。

市場と直結した事業部の直下に、各々の開発グループを持ち、ここでニーズを直接仕入れて新商品開発に当たっております。既存商品の周辺市場が多く、大きく飛躍する新商品開発が難しいと言った難点はあるものの、早期実現と言った面ではそれなりの効果を得ております。

これに対して、技術開発センターは、各事業部から独立した開発組織で、前述した商品開発の基盤となる技術開発及び技術的サポート、どの事業部にも属さないような新しい技術及び商品の開発などを担っております。

その中から、今回は最も化学工業に近い分野(アロン化成内では特異分野)であるエラストマーコンパウンドの新商品「架橋型エラストマー」と「改質剤コンパウンド」について紹介したいと存じます。

2 エラストマーの商品開発について

アロン化成では、従来からのPVCコンパウンド事業の行き詰まりから、1976年にスチレン系エラストマーSBS、次いでSEBSをベースポリマーとして導入、「エラストマーAR」として販売してきております。ここに来て、コンパウンド販売の主流は「開発」「イコール」「販売・拡販」といった体制になって参りました。客先(殆どがモルダー、時としてその成形部品を使用するメーカー)と直結して、いわゆる「カスタマーグレード」を開発することでやっと継続して販売できるまでになった状況にあります。ここでの開発手法は大体次の3つに集約できると考えております。

SBS、SEBSをベースポリマーとし、あらゆる機能のポリマーを加え、更に機能充填剤、改質剤などと加熱混練処理することにより、ユーザー品質を作り込んで行く手法。

SBS、SEBSのベース機能を中心に、相溶化剤、追加機能剤、成形助剤などを加え、少量添加で他のレジン改質を目的に作り込んでいく手法。

SBS、SEBSを化学反応処理することにより、基本機能・品質が一段アップしたベースコンパウンドを造り出し、これを開発・展開する手法。

上記手法の中で、事業部直下の開発グループ及び工場技術部門が を担当し、技術開発センターが の一部と を受け持つこととなります。

3 動的架橋エラストマーAR

(商品名「アーバス・シリーズ」)について

エラストマーARの基本単位はポリスチレンブロックを両端にもち、ポリブタジエンブロックがその中間体に位置するトリブロックポリマー(SBS)と、このポリブタジエンブロックを水素添加してポリスチレン-ポリエチレンブチレンブロックにしたもの(SEBS)がベースとなっていることはご承知の通りです。

前記の第 法のみでは、ベースのSBS、SEBS本来の性質に引っぱり、活用範囲がほぼ限界となってきています。そこで、化学メーカーの新たなエラストマー重合開発に頼るのではなく、従来のコンパウンド加工工程の中で架橋反応させていく、いわゆる「動的架橋法」と、従来のコンパウンド生産技術により、一段と機能アップした架橋型エラストマー(TPV)を開発するに至りました。

プロセス的には、高分散・高混練押出機の中で架橋剤によりゴム成分を架橋させ、凝集したゴム成分をマトリックスとする硬質熱可塑性樹脂に微分散させることによって、エラストマーの品質物性を一段とアップ、かつ加工性を改良させるものです。具体的な機能としては、今までスチレン系エラストマー(TPE)では難しかった「耐油性」と「耐熱性能」が向上することに加え、機械的性質(伸び、引張力)及び加工表面性にも優れた特徴を持ったことです。

3.1 耐油性向上

この架橋型エラストマーは、PSブロックによる物理的拘束に加え、架橋による新しい拘束点を持つことにより、溶剤・オイルなどでPS部分が膨潤しても新しい拘束点(相)がゴム弾性や機械的強度を持つこととなる。実際、従来の非架橋コンパウンドに比べ、飛躍的に耐油性が向上した。図1、2にアーバスシリーズAR-9060、クロロブレンゴム、パーオキサイド架橋EPDMの油浸漬前後の引張強度、及び破断伸び率の変化を示す。この図からは、AR-9060がCR、EPDMと同等の強度、伸びの性能を持ちながら、油浸漬後の機械的性能のダウンは少なく、優れた耐油性を持っていることが分かる。なお、この優位性はJIS-A硬度40、20といった柔らかいものほど顕著となっている。

この架橋型エラストマーは、前項で述べた新しい拘束相の働きで、PS部分が軟化してしまうような高温に於いてもそのゴム弾性を保

たせることができた。従来の非架橋エラストマー（AR-760）と前述のAR-9060との比較を図3に示すが、高温域では圧縮永久ひずみに明確な差が見られ、その向上度合いが分かる。

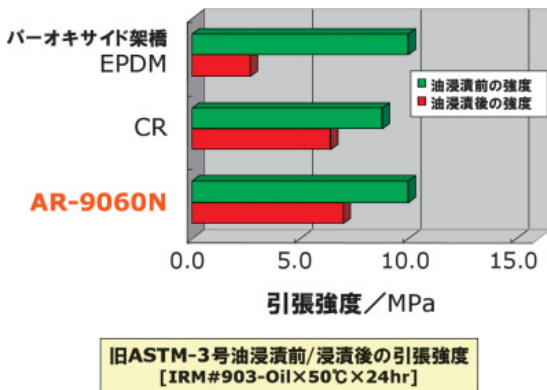


図1 AR-9060Nと加硫ゴムとの耐油性比較 [引張強度保持率]

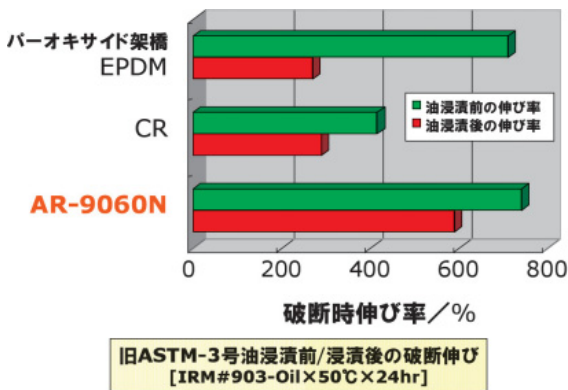
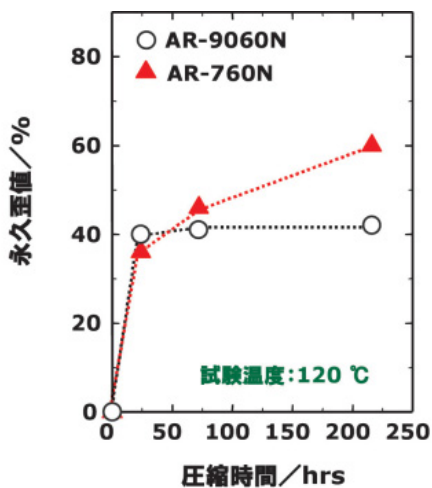


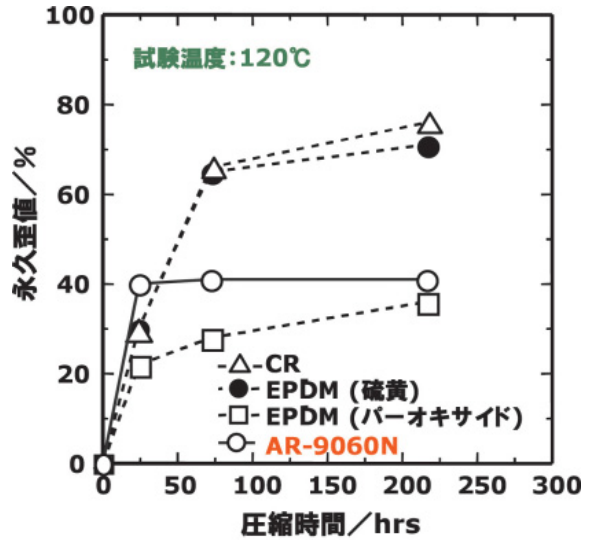
図2 AR-9060Nと加硫ゴムとの耐油性比較 [伸び保持率]

図4にAR-9060、EPDM、CRの120 圧縮永久ひずみの圧縮依存性を示す。ここに於いてもアーバスシリーズAR-9060は、若干パーオキサイド架橋EPDMには及ばないものの、それでも良好な性能を付加できたことが分かる。更に、耐熱老化性能、長期高熱下での強度、伸びについても他社製品に比べ良好な結果を得ている。



動的架橋技術導入による耐熱性(高温時のゴム弾性)の向上
アーバスシリーズAR-9060NとAR-760N(弊社工業用グレード)との圧縮永久歪み値の比較

図3 架橋グレードと非架橋グレードの120 圧縮永久歪み



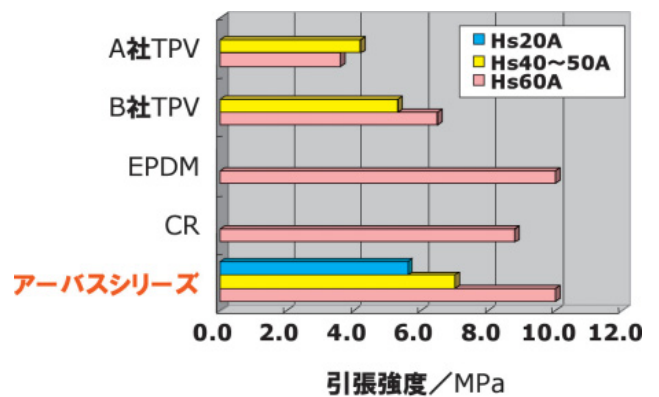
高温(120℃)圧縮永久歪み値の比較

図4 AR-9060Nと各種加硫ゴムの120 圧縮永久歪み

3.2 引張強度、伸びの向上と光沢性能、加工性

動的架橋プロセスのなかでは、ゴム成分が架橋反応によって凝集していく。この凝集によってマトリクス中のゴム粒子が粗大化していくと、伸び、引張強度がダウンしていくことは樹脂に携わっている者にとっては常識となっている。

そこで、有機過酸化物 / ポリマー系新架橋助剤からなる、樹脂成分とゴム成分との相溶化機能を持った架橋剤を選択活用することにより、加熱混練過程でゴム成分を架橋させると共に、1~2μmサイズのゴム粒子として巨大化を防ぎ、微分散させることによって良好な伸び、引張強度を得ることに成功した。図5、6に他社TPV、CR、EPDMと比較したアーバスシリーズの引張強度、破断伸び率を示す。また、マトリクス中のゴム粒子を高次に微分散させたことは、成形品としてみた場合、優れた光沢性を有することとなる。従来のTPVに比べ、アーバスシリーズは約2~4倍のロス値(60°)を示すまでとなっている。



引張強度[23℃]の比較

図5 各硬さ別でのアーバスシリーズの引張強度

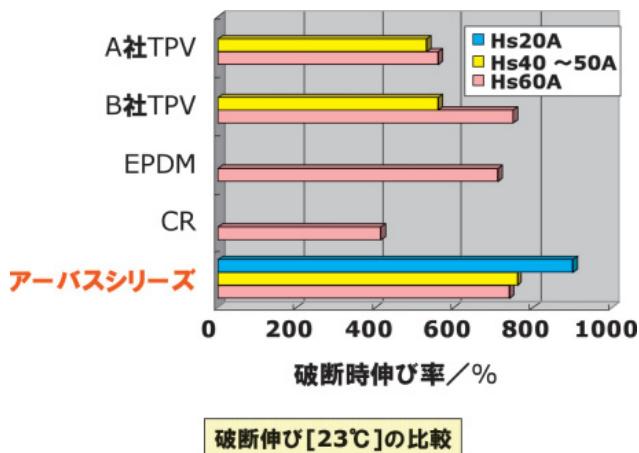


図6 各硬さ別でのアーバスシリーズの伸び性能

コンパウンド性能で重要なことに「成形性能」が挙げられる。アーバスシリーズは従来のエラストマーARの工業用グレードとほぼ同じ設備、条件で加工成形できるため、金型設計などに関しても全く問題なく使用できる。ユーザーへの説明用にキャピログラフデータ、スパイラルフローによる流動性データを供しているが、いずれも非架橋の既存グレードと同等の成形性を有していることを裏付けている。また、リサイクルや融着同時成形も可能で、使いやすいコンパウンドとなっている。

4 再生PET改質剤(AR-Pグレード)

PETボトル再生の歴史、市場動向については新聞、雑誌に掲載されているので、ここでは割愛させていただきたい。当テーマの目的は、現在ある繊維やフィルム類の延伸成形以外の汎用的な押出成形、射出成形で再生PETを使いこなす技術の確立であった。

当テーマが、事業部直結の開発グループではなく、技術開発センターのテーマとなった唯一の理由は、当時「再生PET」なるものが一体どのような樹脂なのか解らなかつた点にあった。初期のトライアル時点で成形が上手くいかず掃除に苦労したこと、厚物成形品は半日したら(収縮差で表面にクラックを発生して)自然に割れていたり、ちょっと落とすだけでも割れたり・・・など、エピソードは尽きないが、これも省くこととしたい。

ともかく、ボトル用PET樹脂の再生フレーク(再生PETと称す)を使っての射出・押出成形では次の問題があることが明確となってきた。再生PETは成形時に加水分解反応によって、熔融粘度の低下、製品強度の低下を招くことである。具体的には、

- 成形品の衝撃強度が極端に悪い
- 押出成形では熔融粘度が低く、成形自体ができない
- 射出成形では、安定計量ができない上、バックフローによって充填が困難であったり、成形品にヒケ・ソリを発生するなどである。

そこで、耐衝撃を向上させるエラストマーの類に、増粘機能を持ったポリマー、及び特殊な反応型相溶化剤を各種の助剤と一緒に

添加、高混練・微分散することにより、再生PETの改質剤AR-Pグレードを完成させてきた。これはPET本来の長所を損なうことなく、上記問題を解決する改質剤となっている。

4.1 耐衝撃効果

再生PETに5~15%のAR-Pを添加することにより、耐衝撃性が大幅にアップする。図7からも分かるように、添加量が増すに従って耐衝撃値が上がっていく。

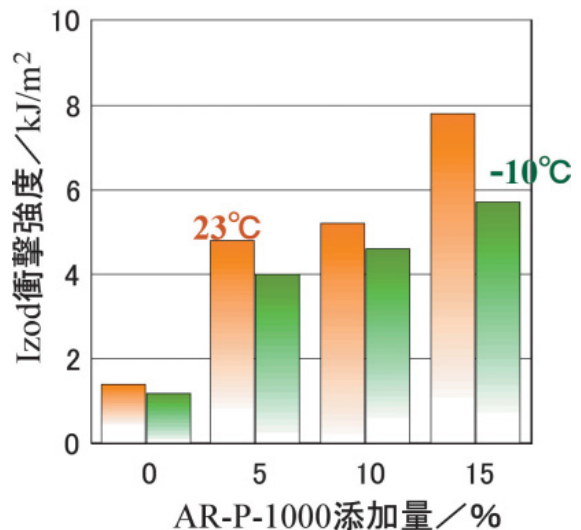


図7 再生PETに対するAR-Pの衝撃性改質効果

図8は15%添加の異形押出品である。釘打ち可能なまで衝撃強度が上がってきたことが分かる。

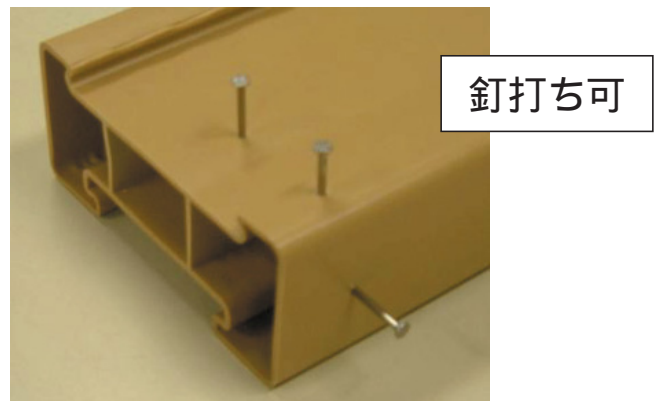


図8 再生PET押出成形品の衝撃強度向上例

再生PET単体の場合、衝撃は平面的に一気に伝搬している。これに対して、AR-Pを加えると図9にあるように、衝撃の伝搬が三次元的に分散・吸収されて、強度を向上させていることが分かる。再生PETは熱劣化が大きいため剪断をかけにくいいため、通常は添加剤を微分散させることが難しいことが知られている。そこでAR-PIは、PETとの界面張力を低くさせて分散粒子を小さくし、かつマトリクス相との界面接着性を高める働きにより、高い衝撃改質効果を発揮するものである。

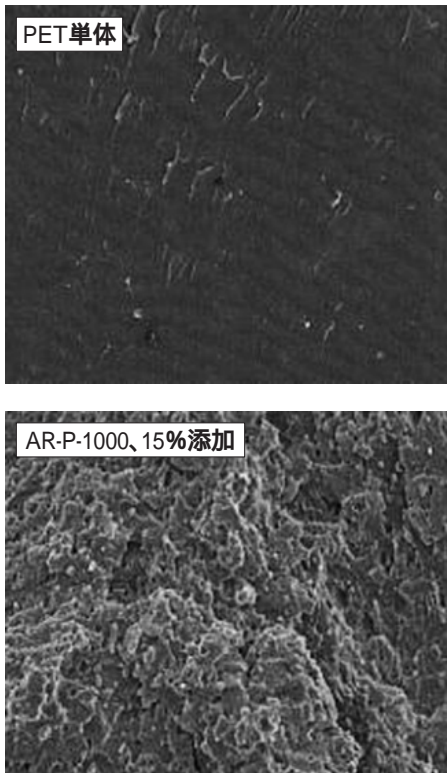


図9

4.2 増粘改質効果

再生PETは汎用樹脂に比べてニュートン流体に近い挙動を示すため、特に射出成形に大きな制限を受け、成形しづらい樹脂である。これにAR-Pを加えることによって、図10に示すように熔融粘度に剪断依存性を付与させることができるようになった。

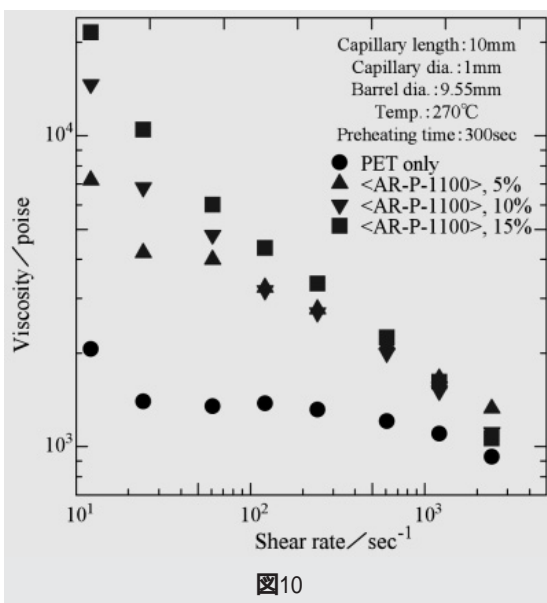


図10

これにより、剪断速度の低い領域で粘度を上昇させ、完全充填を容易にし、保圧が掛けやすくなるため容易に射出成形できるようになってきた。逆に剪断速度の速い成形に於いては、粘度が低いため、金型内流動が良くなることとなる。

しかし、最も大きな効果は押出成形を可能にしたところにある。再生PETのみでの押出成形では、いわゆる「水飴状態」となり、全く形にならず、そもそも押出成形は無理であると考えられていた。それがAR-Pの働きで、異形押出などの複雑形状でも成形が可能となってきており、今ではシート押出及びプレート押出、発泡押出と広い分野で評価され始めた。

4.3 その他の効果と成形品

AR-Pは本来PETの持っている特性、カラー着色性、光沢性、低温脆化性、エンブラとの接着性、高剛性、耐薬品性、耐候性などを損なうことなく製品化できる。これは、製品の幅を広げること大いに役立ち、また、再々生も可能で、AR-Pは持続して効果を発揮することが分かっている。

当社では、ダイ内発泡技術を使って「ウッドイペット」と称する再生PET発泡押出商品を開発し、市場展開を図っている。商品を図11に掲載した。ウッドイペットは再生品とはとても考えられない程の出来映えで、今後の再生商品の見本となるべきものと期待している。

「アーバスシリーズ」「AR-P改質剤」「ウッドイペット」は、まだ市場開発途中にある商品群で、これから「カスタマーグレード化」を進める予定です。改質剤は応用範囲を広げ、ウッドイペットは商品開発にとその業務は広がるばかりですが、開発員一丸となって進めて行きたいと考えております。



図11 ウッドイペット

5 おわりに

最後に、投稿の機会を下さった研究所長さんをはじめ、編集委員の皆様にお礼申し上げますと共に、上記2テーマの開発に当たっても何かと便宜を図って下さった名古屋研究機構の皆様、この場をお借りしてお礼申し上げます。