

プラスチック添加剤 ARUFON

UFO開発研究所 古田 円

UFO (Uniform Functional Oligomer)プロセスで得られた液状の低分子アクリレートポリマー ARUFON「UPシリーズ」のプラスチック添加剤分野（可塑剤、加工助剤、及び無機充填剤用分散剤）への応用を試みた。ARUFONは、各種の熱可塑性樹脂に相溶し可塑化効果を示した。特にPVC、ABS、PMMA樹脂等の可塑化に優れる。また、透明ポリスチレン系樹脂（透明ABS、透明HIPS）やPMMA用樹脂の加工助剤として、透明性を損なわずに成形性を向上させる事が出来る。さらに、ARUFONにより、ポリオレフィン系樹脂中への無機充填剤の分散性を向上させ、特異な特性を付与できる事が明らかとなった。

1 はじめに

プラスチック材料は自動車・建材・家電・包装等の身近な分野で幅広く用いられている。周知の通り、プラスチック材料や副材料も環境負荷への配慮が強く要望されてきており、ノンハロゲン・ノン環境ホルモンをキーワードとして、新しいプラスチック材料やプラスチックコンパウンドが設計されている。例えば、PVCの代替としてのノンハロ（エコ）材料・DOP代替のノン環境ホルモン材料等の開発が挙げられる。これらの課題の中で開発が困難となっているのが軟質PVC代替材料の開発であり、多くの研究者がポリオレフィン樹脂^{1,2)}、PET樹脂、ABS樹脂、PMMA樹脂を用いて軟質材料を検討している。ゴムやエラストマー成分を添加することにより、柔軟性のある材料を設計できているのであるが、コストや成形性の面から使用分野が限られている。また、成形性や柔軟性をコントロールする為に可塑剤を必要とするが、従来の可塑剤では相溶性が不十分である。

当社の「ARUFON」はUFO (Uniform Functional Oligomer) 技術により得られたアクリルポリマーである。³⁾塊状・連続・熱開始を特徴とするUFOプロセスで得られるアクリルポリマーは低分子である。モノマーの選択により広範囲な極性ポリマーを得ることができる為、様々な樹脂と相溶する事が予測されるので、ARUFONのプラスチック添加剤への応用を試みた。今回は、ARUFONの優れた相溶性を示し、可塑剤、加工助剤、及び無機物（充填剤）の分散剤としてのプラスチック改質効果を紹介する。

2 ARUFONの熱可塑性樹脂への相溶性

2.1 ARUFONのグレード

ARUFONには大きく分けて、3種類のグレードを取り揃えている。無官能タイプの「UPシリーズ」、水酸基含有タイプ「UHシリーズ」、カルボン酸含有タイプ「UCシリーズ」があり、プラスチック添加剤、プラスチック用塗料、建材用塗料、シーリング剤等に応用される。その中で、表1の「UPシリーズ」は液状のアクリルポリマーであり可塑剤としての応用展開がなされている。

表.1 ARUFON「UPシリーズ」の一般物性

グレード名	分子量 ¹⁾ Mw	不揮発分 ²⁾ (%)	粘度 ³⁾ (mPa·s)	SP値 ⁴⁾
UP-1000	3,000	≥98	1,000	11.7
UP-1010	1,700	≥98	4,500	15.1
UP-1020	2,000	≥98	500	12.7
UP-1021	1,500	≥98	400	13.6
UP-1060	2,200	≥98	900	14.0
UP-1061	1,500	≥98	600	14.3
UP-1070	2,000	≥98	3,800	14.1
UP-1080	6,000	≥98	5,000	11.3

1) GPC, PSt 換算 2) GC で低沸分を定量し、差引いた値
3) 25℃, E型にて測定 4) 社内評価結果です。(参考値 DOP 13.8)
数値は測定値であり規格値ではありません。

2.2 ARUFON「UPシリーズ」の相溶性

可塑剤としての機能を発現する為の前提として、目的とする樹脂に対して、相溶性が良好である事が挙げられる。PVC, PMMA, ABS等に代表される熱可塑性樹脂に対するARUFON「UPシリーズ」の相溶性を試験した。表2に示した様に「UPシリーズ」は多種の熱可塑性樹脂に対して良好な相溶性を示した。また、UP-1000とUP-1020は、モノマー組成は同じであるが、分子量がUP-1020の方が低いために、相溶する樹脂の種類がより多くなっている事が判った。また、UP-1010は極性の高さで分子量が低さにより、様々な樹脂に相溶しやすい。

表.2 各熱可塑性樹脂に対する相溶性

熱可塑性樹脂	含有量	ARUFON		
		UP-1000	UP-1020 UP-1021	UP-1010
PVC	10%	○	○	○
	25%	○	○	○
PMMA	5%	○	○	○
	10%	○	○	○
ABS	5%	×	○	○
	10%	×	○	○
PS	5%	○	○	○
	10%	×	○	○
PC	5%	○	○	○
	10%	○	○	○
PET	5%	○	○	○
	10%	○	○	○
EVA	5%	○	○	○
	10%	×	×	×
アクリルゾル PMMA	50%	×	—	○

3 可塑剤

3.1 PVCへの応用

最も可塑剤を用いる樹脂であるPVCに対して、ARUFON「UPシリーズ」の可塑化性能を評価した結果、**図1**にあるようにUP-1021がARUFONのグレードでは可塑化効率が最も優れていた。一般的な可塑剤であるDOPと比較しても、可塑化効率は1.1~1.2と高い数値を示した。各「UPシリーズ」で比較すると、可塑化効率は可塑剤の粘度に依存し、UP-1021, UP-1000, UP-1010の順で出来上がったPVCは柔らかいものであった。

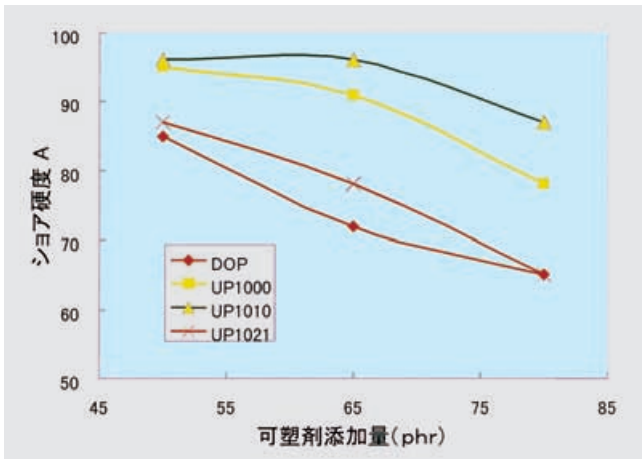


図.1 PVC可塑化試験結果

その他ARUFONの物性としては、ブリード、加熱重量変化、耐候性、及び移行性に優れており、全体的にはポリエステル系可塑剤並の物性バランスとなっているが、最大の特徴として、体積固有抵抗値が1オーダー高くなることが明らかとなった。**(図2)**この現象発現の機構は不明であるが、PVCシートの電気絶縁性がPVC由来の塩素イオンの移動に依存するのであれば、ARUFON「UPシリーズ」(例えばUP-1010等)は塩素イオンを補足する機能⁴⁾がある事が予測される。この体積固有抵抗値の高さから、PVC分野への応用範囲としては、電線や絶縁材料に応用できると考えられる。

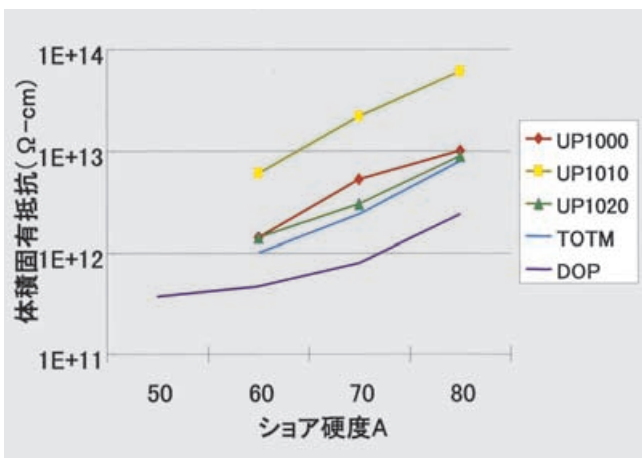


図.2 可塑化PVCシートの体積固有抵抗

3.2 ABSへの応用

ABSへ高添加量で相溶し可塑化性能を示したグレードはUP-1010, UP-1061, UP-1070であった。これらの可塑化効果を比較すると**図3**のようになり、UP-1061が最も優れていた。ABS

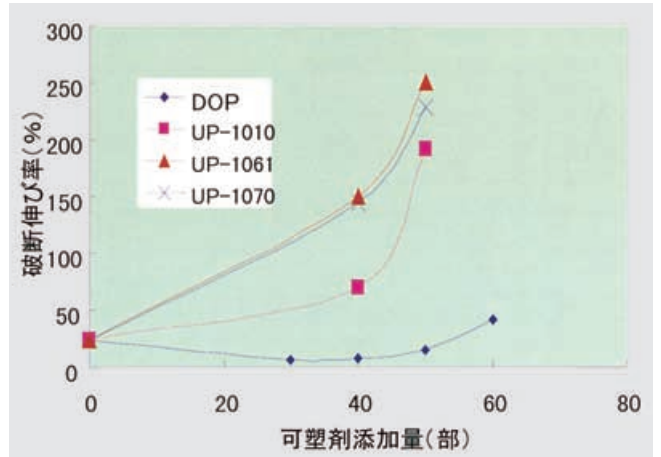


図.3 ABS可塑化試験結果

の場合でもPVCの時と同様に粘度のより低い可塑剤が、より高い可塑化効率を示した。代表的な可塑剤のDOPを用いた例も示しているが、相溶性が不十分で可塑化に至っていない。更に興味深いことに「UPシリーズ」をABSに添加するに従い、ABSの透明性が向上することが確認された。ABSはAS樹脂とブタジエンゴムの海島構造を持っている。AS樹脂とブタジエンゴムの屈折率⁵⁾はそれぞれ1.57と1.52であり、これらの屈折率の違いから、一般的なABS樹脂は不透明である。しかしながら、「UPシリーズ」(屈折率=1.45-1.47)がAS樹脂に相溶することにより、海構造のAS樹脂の屈折率が低下し、透明性が向上したと考えられる。また、DMSの結果から、可塑化されたABSのブタジエンゴムのTgの変化と、AS樹脂のTgの変化を比較すると、AS樹脂のTgが明らかに低下している。**(表3)**この様にARUFON「UPシリーズ」は、ABSのAS樹脂相に良好な相溶性を示し、従来の可塑剤では不可能であったABSの可塑化を実現した。

表.3 可塑化ABSのDMS測定結果

サンプル名	AS相のT _g	BR相のT _g
ABS	116°C	-76°C
ABS/UP-1010=100/50	56°C	-71°C

ABSに対して可塑化効果が最も良好であったUP-1061にUP-1021をブレンドすることにより可塑化性能をさらに向上させる事が確認された。**(図4)**ABS樹脂にUP-1061を50部添加した場合のシヨア硬度Aは90以上であったのに対し、UP-1021をブレンド(ブレンド比 UP-1061/UP-1021=70/30)した場合には、同じ50部添加でもシヨア硬度Aが約80と10ポイント以上も柔軟性が向上した。

4 加工助剤

先述したようにARUFONは多くの熱可塑性樹脂との相溶性が良好である。そして、低分子量のポリマーであるので、少量の添加でそれぞれの樹脂の熔融粘度を低下させる効果が期待された。その結果を紹介する。

4.1 透明ポリスチレン系樹脂への応用

透明ポリスチレン系樹脂とは、透明高衝撃ポリスチレン樹脂や透明ABS樹脂等を示し、近年のスケルトンブームで家電などで身近に用いられている。これら透明ポリスチレン系樹脂はインジェクション成形時に着色しやすく、成型体の見映えが悪くなる欠点を有している。従来はプロセスオイル等を加工助剤として用い、インジェクション時の熔融粘度を低下させ、より低い温度を成形する手段を講じてきたが、樹脂との相溶性が不十分なために、透明性が悪化したり、ブリードが起こるような問題があった。

ARUFONを透明ポリスチレン系樹脂に少量添加した時の、性能を評価した。その結果を表5に示す。可塑剤用途でも紹介したUP-1021は液状で低粘度である為、熔融粘度を低下させる効果は最も高く、また、透明性も損なうことが無かった。しかしながら、Tgが低い為、熱変形温度が低下しやすい。一方、UH-2160はTgが75以上である為、コンパウンドの熱変形温度低下も抑える事ができた。また、これらのARUFONポリマーは耐衝撃性を低下させることは無かった。

表.5 透明P S系樹脂の加工性改良効果

透明ABS/ARUFONコンパウンドの物性

樹脂/ 可塑剤	可塑剤添加部数 (部)	Tg/γ衝撃強度 (kgf/cm ²)	MFR (g/10min)	ビカト軟化点温度 (°C)	透明性
JSR55/ UP-1021	0	25	10	101	良好
JSR55/ UP-1021	3	25	15	95	良好
トヨック900/ UP-1021	0	24	5	95	良好
トヨック900/ UP-1021	3	24	8	90	良好
トヨック900/ UH-2160	3	26	7	95	良好

透明HIPS/ARUFONコンパウンドの物性

樹脂/ 可塑剤	可塑剤添加部数 (部)	Tg/γ衝撃強度 (kgf/cm ²)	MFR (g/10min)	ビカト軟化点温度 (°C)	透明性
SX100/ UP-1021	0	18	8	91	良好
SX100/ UP-1021	3	18	13	86	良好
SX100/ UH-2160	3	18	10	91	良好

4.2 PMMAへの応用

ゴム成分を含有するPMMA樹脂は、通常のPMMA樹脂よりも靱性が高くなる為、シート・フィルム用途に用いられている。しかしながら、ゴム成分を含有することにより熔融粘度が高くなるので、極薄のフィルムを作る事は押出成形では困難である。UP-1021をゴム含有PMMA樹脂に添加して、熔融状態での流動性を評価したところ、透明性を維持したまま、熔融粘度を大きく改善する事が出来た。(表6)

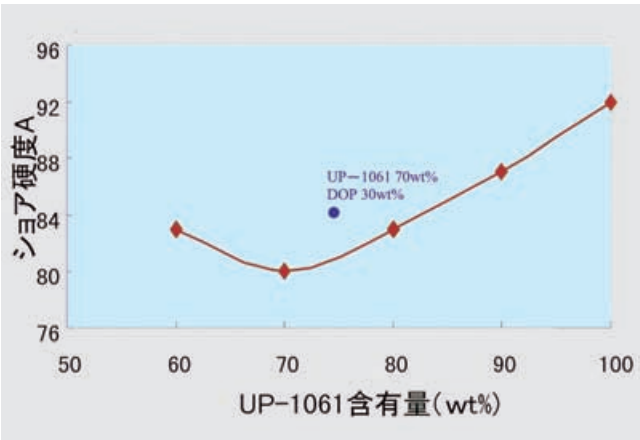


図.4 UP-1061/UP-1021ブレンド可塑剤の可塑化効果

可塑剤ブレンドの利点は、可塑化効率の向上効果の為、より少ない添加量で所望の柔軟性を得ることができ、可塑化ABSコンパウンドの強度が向上することである。(図5)

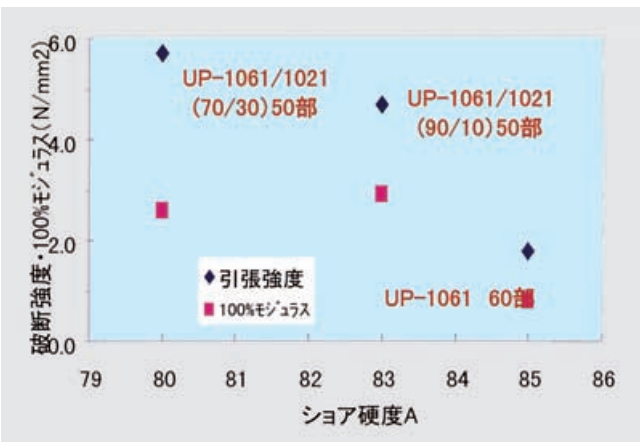


図.5 ブレンド可塑剤の可塑化効果と機械的強度

ブレンド可塑剤の可塑化機構を次のように推測している。UP-1021は極性が低い為、単独ではABSに対し30部程度が相溶の限界量であり、基本的に相溶性は劣る。しかしながら、少量添加の場合は、マイクロレベルかそれ以下のサイズでABS樹脂中に分散した状態となっている。その分散状態が結果としてABS樹脂中のASポリマー鎖の凝集力を低下させ、可塑化を助長している。⁵⁾

3.3 PMMAへの応用

PMMA樹脂へARUFON UP-1010を80部添加したところ、軟質のPMMAコンパウンドを得ることができた。PMMA樹脂の特徴である透明性を損なうことは無かった。(表4)

表.4 PMMA樹脂の可塑化結果

サンプル名	引張強度 (N/mm ²)	伸び率 (%)	100%モジュラス (N/mm ²)
PMMA	18.8	23	-
UP-1010 80部	4.6	236	2.3
研究試作品 80部	7.2	236	3.8

PMMA:779ベータHR H70

表.6 UPシリーズによるPMMA樹脂の溶融粘度改質

サンプル名	ショア硬度 D	MFR (g/10min)	HAZE		
			H	T	D
PMMA	86	0.56	4	91	4
PMMA+UP-1020 20部	79	0.97	15	86	13
PMMA+UP-1021 20部	76	2.88	5	89	4

5 無機物(充填剤)の分散

最後にオレフィン系樹脂への無機充填剤の分散効果について紹介する。一般にアクリル系ポリマーはオレフィン系樹脂との相溶性が悪いために、樹脂改質剤としての応用例は少ない。ところが、オレフィン樹脂/充填剤系に「UPシリーズ」を添加すると、充填剤の分散性が向上するとともに、物性の改質ができることが明らかとなった。

5.1 PP/充填剤系への応用

PPには剛性や耐衝撃性を改善するために、タルクや炭酸カルシウムを10-30部添加する。その際に問題となるのは、充填剤の分散性である。例えば、炭酸カルシウムの分散が不十分であると耐衝撃性は低いものとなる。そこで、通常はマレイン酸変性PPやステアリン酸等³⁾を用いるが、価格やブルーム等の問題が発生する。PP/炭酸カルシウム系にARUFON UP-1020を添加すると図6を見てわかるように、炭酸カルシウムの凝集塊が無くなり、炭酸カルシウムの1次粒子レベルで分散していることがわかる。そして、UP-1020の添加効果として破断伸びが向上する(表7)事が確認され、「UPシリーズ」はポリオレフィン樹脂への充填剤の分散剤としての性能を有する事が明らかとなった。

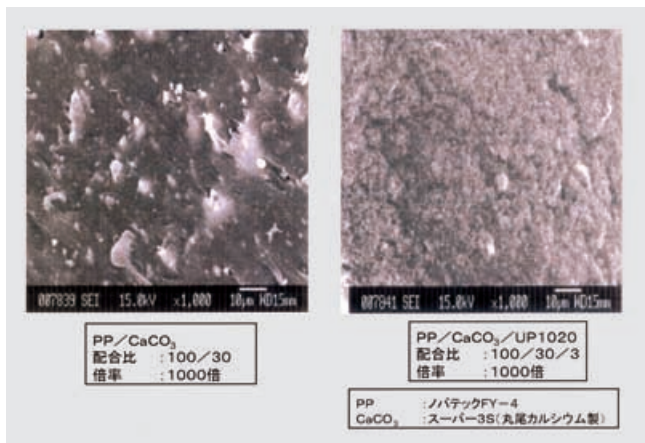


図.6 PP/CaCO3破断面のSEM写真

表.7 PP/CaCO3の機械的特性

サンプル名	引張強度 (N/mm ²)	伸び率(%)	エージングテスト (80℃, 3day)
PP	35	665	反り発生
PP/CaCO3=100/30	27	46	反り発生
PP/CaCO3/ステアリン酸=100/30/3	24	224	反り・ブリード発生
PP/CaCO3/UP1020=100/30/1	26	230	反り・ブリード無し
PP/CaCO3/UP1020=100/30/3	25	279	反り・ブリード無し

5.2 エコ電線への応用

PVC電線の代替としてオレフィン系電線が用いられているが、オレフィン系樹脂はもともと難燃性に乏しいため難燃化剤として、臭素系化合物やリン系化合物を用いている。しかしながら、実際に火災になった際は、臭素化合物やリン化合物のガスが発生し、人体や環境に影響があるとして、これらの化合物を用いない難燃性のオレフィン系樹脂コンパウンドの開発が行われている。これがエコ材料であり、電線に用いたケースがエコ電線である。エコ電線の課題は、難燃化剤として水酸化マグネシウムを樹脂100部に対して100-250部程度添加している為に柔軟性が悪くなることである。そこで、ARUFONがオレフィン系樹脂/充填剤系の改質効果があることが、先述のように見出されたので、エコ電線への応用を試みた。

EEA樹脂は他のオレフィン系樹脂と比較して、極性が高く、そして柔軟性も優れているので、エコ電線材料に適した樹脂であるが、水酸化マグネシウムが200部と多量に添加されると、伸び率や柔軟性は低下する。しかしながら、水酸化マグネシウムに対し10部程度のARUFON UP-1020, UP-1070を添加することにより、エコ電線コンパウンドの伸び率や柔軟性を改良できる事が出来ることが明らかとなった。(図7)

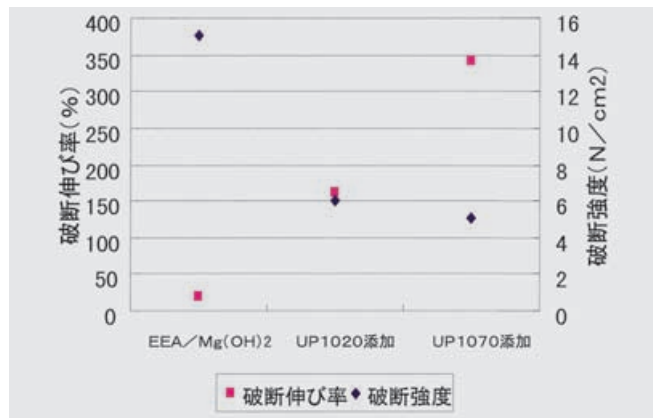


図.7 EEA/Mg(OH)2/ARUFONの機械的特性

また、水酸化マグネシウムが高充填されると成形時の溶融粘度が高くなるが、(図8)プラストミルでのトルクの測定では、溶融粘度が3分の2になることが確認され、押出成形時の生産性の向上につながる事が判った。

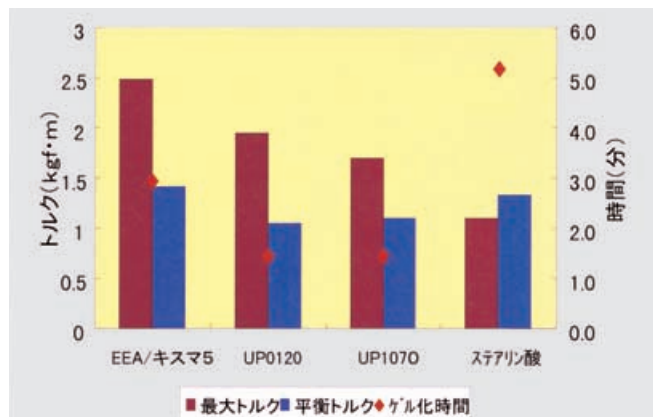


図.8 EEA/Mg(OH)2/ARUFONの成形性

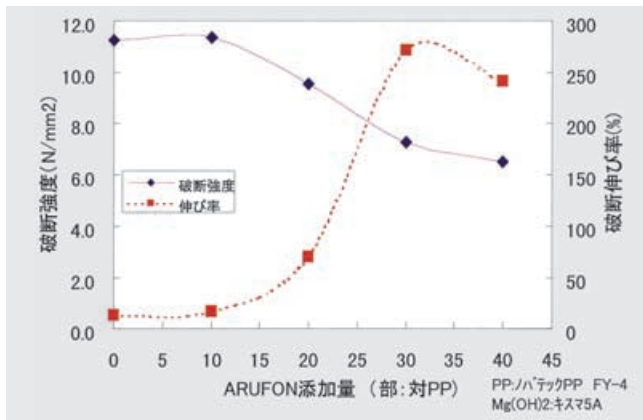


図.9 PP/Mg(OH)₂/ARUFONの機械的特性

エコ電線の検討はEEA樹脂のみならず、PP樹脂を用いた場合もあり、同様にARUFONの添加と伸び率の改質効果を確認したところ、PP/水酸化マグネシウム (= 100 / 200) 系にARUFON (研究試作品) をPPに対して20部つまり、水酸化マグネシウムに対して10部以上添加することで、伸び率の劇的な向上が確認された。(図9)

6 おわりに

UFO技術により得られた低分子量アクリルポリマーは、様々な熱可塑性樹脂に相溶し、ユニークな特性を示した。ARUFONのグレードの中には今回紹介できなかった、反応性のポリマーもありプラスチック添加剤用途以外にも用途展開の可能性は高い。今後もARUFONならではの特性を見出すために、更なる開発を継続し、より世の中に役立つ機能性ポリマーを上市したい。

引用文献

- 1) 竹本泰彦, 日本ゴム協会誌, 1999,468.
- 2) 増淵長則, ポリファイル, 4, 52 (2001).
- 3) 河合 道弘, 古田 円, 栢森 聡, 第9回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 131(2000).
- 4) 近畿化学協会ビニル部会編, “ポリ塩化ビニル - その基礎と応用”, 初版, 丸善 (1963) p.257.
- 5) 高分子機械材料委員会編, “ABS樹脂”, 初版, 朝倉書店 (1970) p.53.
- 6) 村井孝一編, “可塑剤”, 初版, 幸書房, (1973)p.11.
- 7) 井手文雄, “耐衝撃性高分子材料(下)”, 第一版, 高分子刊行会, (1996)p.283
- 8) 永田員也, ポリファイル, 1,14(2001).