

総 説

自動車用樹脂材料の動向

The trend of automotive plastics materials

小泉 順二*

1. はじめに

樹脂材料は成形加工性、デザインの自由度に優れ、かつ機能向上、軽量化、コストダウンにつながる等の様々な理由から、自動車部品に広く適用されている。日本自動車工業会から発表された普通・小型乗用車における樹脂材料の構成比率の推移と、自動車主要部品の適用例を図-1¹⁾に示す。

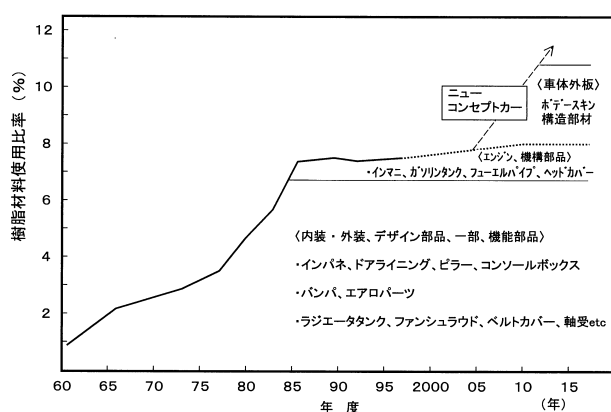


図-1 樹脂材料使用比率の変遷

この結果によると、1980年代後半までには内外装部品の樹脂化が急速に進展し、樹脂材料の構成比率は7%台半ばに到達している。その後の進展は比率としては横這い状態であるが、1990年代に入ると、インテークマニホールド、外板パネル等の機能・構造部品の樹脂化が実用化され、樹脂化の流れは今後益々難易度の高い部品へステップアップしていく姿が伺える。

一方樹脂材料の開発動向に目を向けると、1950年代の石油化学工業の勃興以来、高分子合成技術、コンパウンディング技術の革新も相伴って、新規ポリマー、コンパウンド材料が次々に開発されて

いった。更に昨今では、リサイクル性向上、材料統合のニーズも高まり、従来とは異なる視点での材料開発、および樹脂材料間の置換検討も活発化している。

樹脂材料が自動車部品にどのように適用されているかについては、既に多数の成書で詳細に報告されているので、本報では樹脂材料技術の変遷に軸を置き、その中での自動車部品の関わり、および今後の展望について述べる。

2. 自動車の主材料構成推移

日本における自動車用樹脂材料の需要量は1996年時点で約100万トンであり、そのうち約半分がPPである。(表-1¹⁾) 主要材料の構成推移は表-2に示すように、PPは年々増加傾向にあり、PVC, ABS, ポリウレタンは減少もしくは横這いの方向である。一方PA, PC等のエンジニアリングプラスチック(以下エンプラと略す)は1980年後半から着実に増加している。

表-1 自動車プラスチック需要

樹脂種類	1996年 千トン	構成比 (%)
フェノール樹脂	7	0.7
ポリウレタン	100	10.1
塩化ビニル樹脂(PVC)	95	9.6
ポリエチレン(PE) 計	57	5.8
(HDPE)	38	3.8
(LEPE)	19	1.9
ポリプロピレン(PP)	450	45.6
ABS樹脂	88	8.9
その他合成樹脂 (不飽和ポリエステル樹脂)	27	2.7
(メタクリル樹脂)	7	0.7
(メタクリル樹脂)	20	2.0
汎用樹脂 計	824	83.4
ポリアミド(PA)	72	7.3
ポリカーボネート(PC)	17	1.7
ポリアセタール(POM)	32	3.2
ポリブチレンテレフタレート(PBT)	26	2.6
変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE)	16.5	1.7
機能樹脂 計	163.5	16.6
合計	987.5	100.0

* Junji Koizumi 材料技術部 樹脂材料技術室

表-2 小型乗用車における原材料構成比率

年	1980	1983	1986	1989	1992	1997
原材料	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
フェノール樹脂	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
ポリウレタン樹脂	0.8	0.9	1.2	1.0	1.1	0.9
塩化ビニル樹脂	1.4	1.7	1.7	1.6	1.1	1.1
ポリエチレン	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3	0.4
ポリプロピレン	0.9	1.2	2.0	2.4	2.5	2.8
ABS樹脂	0.5	0.5	0.7	0.8	0.7	0.6
その他合成樹脂	0.7	0.6	0.4	0.3	0.4	0.3
高機能樹脂	—	0.2	0.7	0.9	1.1	1.3
合成樹脂 小計	4.7	5.7	7.3	7.5	7.3	7.5

一般的に樹脂材料は重合ポリマー単体のニートレジンと、これをベースに加工されたコンパウンド材からなり、更にコンパウンド材はガラス繊維やタルクを充填した強化材料と、エラストマーや異種ポリマーを混合したアロイ材に分類される。自動車部品に適用されている樹脂材料の内訳を見ると、表-3に示すようにニートレジンに比較してコンパウンド材の適用事例が多いことが分かる。

表-3 自動車部品向け樹脂材料の内訳

種類	区分	内装	外装	機能
PP	ニート	ドアトリム、スカッフプレート		タンク、バッテリーケース、ダクト
	強化材	ビラ-ガーニッシュ	ホイールカバー	ヘルムカバー、シェラウドファン
ABS	アロイ	インパネ、インパネ周辺	バンパ、サイドモール	
	強化材	インパネ周辺、ビラ-	ラジエーターリル、スポイラー	
PA	ニート	コネクタ		タンク類
	強化材	ベンチレータフィン	ドアハンドル、ホイールカバー	ヘッドカバー、インマニホルド
POM	アロイ		ホイールカバー	フェューエルキャップ
	ニート	クリップ	クリップ	フェューエルポンプアッシャー
m-PPE	アロイ	インパネ、インパネ周辺	フェンダ、ホイールカバー	コネクタ、レジネータ
	強化材	ルーフライナー	スポイラ、バンパフェイシヤ	ジャンクションボックス
PBT	ニート			コネクタ
	強化材	レジスターフィン	ドアハンドル、ドアミラー	センサー等電装部品
PC	ニート			
	強化材	インパネ、インパネ周辺	窓ガラス、ヘッドランプレンズ	ルーフレール
	アロイ		ドアハンドル、フェンダ	

3. 重合ポリマー開発の変遷

樹脂材料は1901年にセルロイドが工業化されたのを皮切りに、フェノール樹脂（1909年）、ポリスチレン（1930年）、ポリアミド（1941年）と続き、その後は図-2²⁾に示すように耐熱性の高い樹脂の開発ラッシュとなった。6番目のエンブラとして1971年に開発されたPPS以降も更に連続使用温度の向上が図られ、1980年代には熱可塑性樹脂で実に300℃の連続使用に耐えうる液晶ポリマーが開発され、スーパーエンブラとしての頂点を極めた。新規ポリマーの開発はここで一段落したか

にみえたが、1990年代に入るとメタロセン触媒に代表される高活性触媒の開発により、既存原料で特性が全く異なる新規ポリマーが出現した。その代表例はシンジオタクチックPSやポリケトンである。また新モノマーの開発によりナイロン9T、ポリプロピレンテレフタレートが上市された。これらの新材料は既存材料に比べ耐熱性、耐LLC性等が大幅に向上し、今後エンジン周辺部品や従来樹脂化が困難であった部品への展開が期待される。また地球環境対策材料として生分解性樹脂の動向も注目される。既に農業用フィルムや日用品で実用化されているが、今後分解寿命が任意に制御できる等のインテリジェント材料としての機能を備えた領域へ進化することを期待したい。

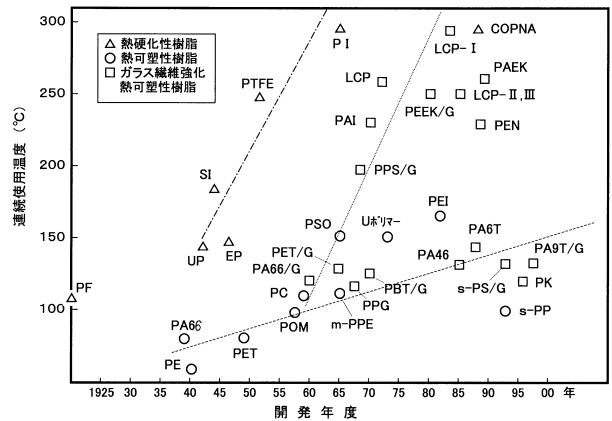


図-2 重合ポリマーの開発年度と連続使用温度

重合ポリマーの開発シーズは図-3³⁾に示すように多岐に渡り、既存材料の限界物性をブレークスルーできる新規重合ポリマーの開発は可能と思われる。ここでの課題は製品側のニーズとコストとの整合性であろう。

4. コンパウンド材料開発の変遷

4-1. フィラー強化PP

樹脂にフィラーを添加する目的は強度、剛性、耐熱性の向上である。補強効果はフィラーの形状によって異なり、図-4⁴⁾に示すように結晶性樹脂/繊維状フィラーの組み合わせが最強である。この中でコスト面からガラス繊維の適用が最も多い。PC等の非晶性樹脂ではガラス転移点（以下Tgと略す）により耐熱性が支配されるため、フィラーによる熱変形温度の改良効果は少ない。



図-3 新規ポリマーの技術動向

フィラーの補強効果は一般的にフィラーのアスペクト比に依存するが、ガラス繊維の場合は表面処理剤の影響も非常に大きい。表面処理剤は主にシランカップリング剤とガラス繊維を束ねるための集束剤から構成される。樹脂の種類により表面処理剤の処方も異なるが、特に集束剤は樹脂成分であるため、熱劣化後に色調変化（黄変）が生じ

たり、溶剤を伴う環境下で使用した場合には樹脂との密着性が悪化し補強性能が著しく低下するケースもあるので注意を要する。一例として、図-5a、5bにアルカリ溶液浸漬前後の破断面写真を示す。

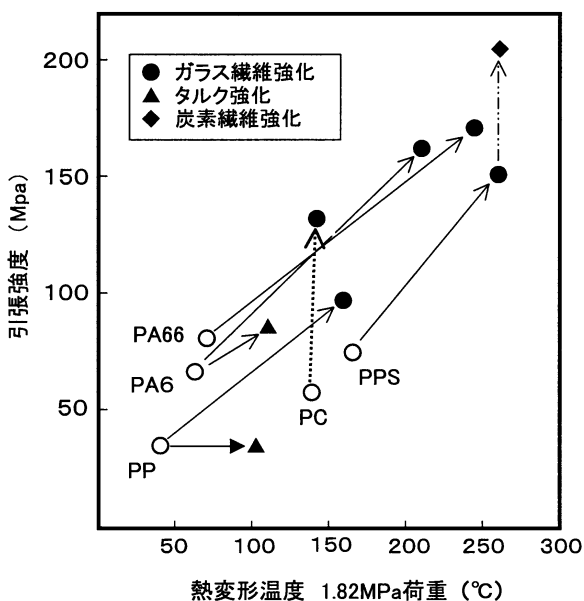


図-4 フィラーの補強効果

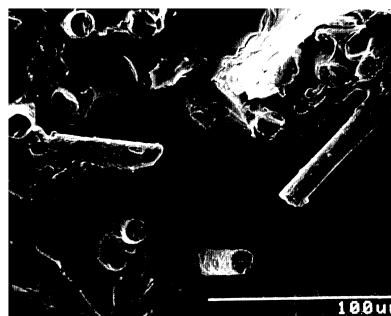


図-5a PP/ガラス繊維破断面写真（blank）

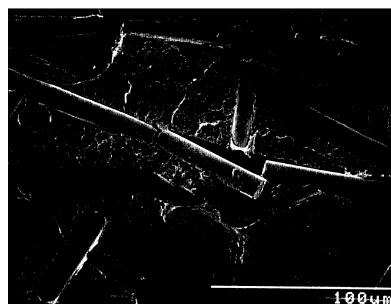


図-5b PP/ガラス繊維破断面写真 (KOH 60°C × 1200Hr 浸漬後)

タルク、マイカ等の板状フィラーは強度面の改良は僅かであるが、剛性、耐熱性の向上効果は大きい。特にタルクは外観品質、コスト面でも有利であることから、内外装部品や低負荷の機能部品に多用されている。その他ワラストナイト、炭酸カルシウム等のフィラーも寸法安定性、外観改良等の目的で使用されている。

上記のフィラーはいずれも粒子径が μm オーダー以上で、樹脂に対する添加量は10重量%以上が一般的であるが、モンモリロナイト等の層状フィラーを nm オーダーに分散させたナノコンポジット材料では、5重量%以下の添加量で優れた補強効果が得られる⁵⁾。同材は10年前に豊田中研/宇部興産がPA系で企業化に成功し、最近では全世界でPP、POM、ABS、TPO等の汎用樹脂への展開が活発に検討されている。衝撃性、寸法安定性に改良の余地はあるが、ガラス繊維強化材に比べ軽量で外観品質、リサイクル性にも優れるため、今後車両への適用拡大が期待される。

する。自動車用PPの半分以上は3元系材料で、インパネ本体・周辺部品、バンパ等の内外装部品への適用が拡大している。

図-6に3元系材料の衝撃性/耐熱性に関する物性領域をHDPE、ABSと比較して示す。

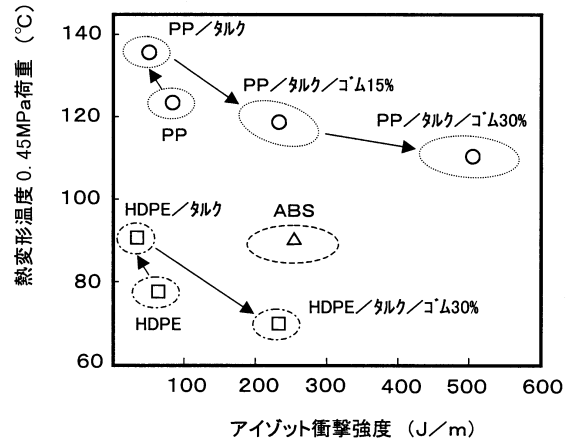


図-6 3元系材料の耐衝撃性と耐熱性の関係

3元系材料は耐熱性の低下を最小限に抑え、かつ衝撃性の大幅な向上が可能であり、ABSに比較して明らかに物性バランスに優れる。PPと同類のオレフィン系樹脂のHDPEをベースにしたゴム/タルク混合系では、HDPEの耐熱性の低さをカバーできず、また衝撃性の改良効果もPPベースに比べ劣る。これはHDPEとゴムの相溶性が高く、ゴ

4-2. PP/ゴム/タルク 3元系材料

PPコンパウンド材として最も代表的なものは、PP/ゴム/タルクから構成される3元系材料である。この系は剛性/耐熱性/流動性/外観等の物性バランスに極めて優れ、また製品の要求品質に応じて配合チューニングも容易にできる特徴を有

表-4 PP複合材料の技術の変遷

		'60	'65	'70	'75	'80	'85	'90	'95	2000	
PP製造プロセス	触媒	第1世代(脱灰・脱APP) ・TiCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl		第2世代(無脱灰・脱APP) ・有機Al還元Ti系			第3世代(無脱灰・無脱APP) ・MgCl ₂ /TiCl ₄ 担持				第4世代(新機能) ・メタセン, 多孔質触媒
	重合法	スラリー法	バルク法		ハイブリット法 (バルク+気相)		気相法				
	その他			多槽シリーズ重合		C ₂ /C ₃ 組成分布制御		分子量・分子量分布制御		モノマー配置制御・非オレフィン モノマー導入	
	ポリマーの特性	汎用ホモ ・汎用ランダム	汎用ブロック	高剛性ホモ	高衝撃ブロック ・高緩和型ブロック	高流動/耐衝撃ブロック	高結晶ホモ	超高流動/高結晶/高衝撃ブロック ・シジフォPP	超高結晶ホモ		
副資材	ゴム	EPM		SEBS		EBM	SEPS	水添SBR	EOM, EHM		
	フィラー	GF	タルク	ワラストナイト	微粒子化		チタン酸カリウイスター	超微粒子化			
コンパウンド法	ハンパリー		単軸押出機	2軸押出機		特殊単軸	2段式タンDEM	インライン混練			
		単純ブレンド		リアクティブ・プロセス(ゴム架橋, 反応変性)							

ムが均一にHDPEマトリックスに溶け込むためと考えられる。即ちゴムは適度な大きさで不均一分散の方が衝撃性/耐熱性のバランス化に有利であり、PP/ゴム/タルク混合材はまさにこの条件を満足した希有なブレンド系と言える。

更に3元系材料を支える原材料、コンパウンディング技術の革新も見逃せない。表-4に示すように、PPでは担持型触媒による立体規則性制御、高結晶化PP、逐次共重合による高流動・耐衝撃性ブロックPPが製造可能となり、ゴムについてもEOR、水添SBR、SEPS等の高機能材が続々と開発された。またプロセス面でも2軸押出機の高トルク・高せん断化により高度なモルフォロジー制御が可能となり、これらの複合化により、従来では考えられなかった高物性の3元系材料が工業化されていった。

一例としてバンパ・サイドモール材配合の流動性/耐熱性に関する変遷を図-7に示す。図中の材料はゴムを約30重量%含有し衝撃性は同等レベルであるが、この相反特性である流動性(MFR)、耐熱性が共に大幅に向上している。この結果、生産性向上、薄肉化、コスト低減が可能となり、3元系材料は自動車材料の中心的存在として益々不動の位置を固めるに至った。

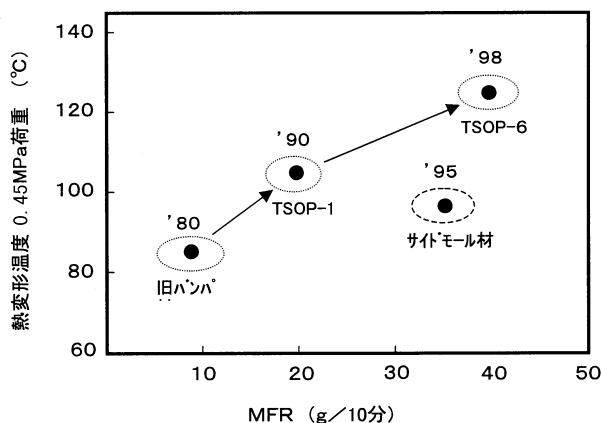


図-7 バンパ、サイドモール材の流動性/耐熱性の変遷

3元系材料の設計処方・メカニズムはTSOP (Toyota Super Olefin Polymer) 材等で最近詳細に検討され⁶⁾、機械物性面ではかなり究極に近い領域に到達していると考えられるが、今後の課題は表面品質(耐傷付き性、表面平滑性、発色性等)の改善や材料統合、低コスト化であろう。特に低コスト化については、ゴムを高濃度に重合したリアクターTPOの適用や、高衝撃ブロックPPと

タルク高濃度マスターバッチからなるコンパウンドレス化が既に実用化されており⁷⁾、材料統合化も兼ねる手法として今後の展開が注目される。またコストを優先させた3元系材料の原料構成の見直しも必要と考える。特に主原料となるPPについては、ブロック成分の機能付加の度合いによりゴムの選択、添加量が異なりコスト変動の大きな要因となる。海外グレードも含めてPPとゴムの機能分担をどのように配分するのがベストか? 3元系材料の検討課題はまだまだ尽きないようである。

表-5 自動車部品へのポリマーアロイ適用例

アロイ構成	相溶パターン	相溶化手法	適用製品代表例
PPE/PS	完全相溶	—	ホイールカバー、インパネ
PC/ABS	部分相溶	AN組成比最適化	ホイールカバー、インパネ
PA/ABS	部分相溶	AN組成比最適化	フェンダ、ビラー
PC/PBT	部分相溶	エステル交換反応	バンパ、ドアハンドル
PA/MXD6	部分相溶	アミド交換反応	ロッカカバー、パソコン筐体
PA/EPDM	非相溶	EPDM酸変性	フューエルキャップ
PA/PPE	非相溶	PPE酸変性	ホデーパネル、ホイールカバー
PA/PP	非相溶	PP酸変性	エンジンカバー、ホイールカバー

4-3. ポリマーアロイ

ポリマーアロイは、異種の高分子鎖同士がミクロに共存した高分子多成分系と定義され、単一のポリマーでは得られない性能・機能を発現させる手法として広く研究されている。組み合わせとしては数百種以上におよび⁸⁾、自動車での代表例と適用部品について表-5に示す。

ポリマーアロイは非相溶系の組み合わせが大部分であるが、GEプラスチックが1967年に開発したPPE/PSアロイ(商標:ノリル)は数少ない完全相溶系の1つである。PPEはTgが約200°Cで耐熱性に優れるが流動性に劣る。PSのアロイ化により流動性は改善されるが、均一にPPE中に溶解するため、耐熱性は加成式式に従いリニアに低下する。

ポリマーアロイでは相溶系よりむしろ非相溶系または部分相溶系の方がアロイ化による相乗効果が発現しやすく、また物性バランスも良好なため工業材料として有用である。ここで問題となるのが異種ポリマー間の接着と多相構造の最適化設計であり、例えば相界面で部分的に相溶化させて所望のサイズに分散させる等のモルフォロジー制御技術がキーポイントとなる。

界面の相溶化手法は図-8に示すように多数あるが、最も代表的な事例はアミノ基とカルボン酸、無水マレイン酸との反応系である⁹⁾。例えばナイ

ロン/EPDMは非相溶であるが、EPDMを無水マレイン酸等の極性モノマーでグラフト変性させると衝撃強度が飛躍的に向上する。この先駆をなすものはデュポンが1972年に開発したスーパータフナイロンである。またボデーパネル等で採用実績のあるPA/PPEアロイも同様の手法が適用されている。

これらのアロイ系は通常2軸押出機でコンパウンドされる。反応を伴うアロイ系では、異種ポリマー間の官能基が反応して中間体が形成されることが報告されている。PA/PPEアロイ系を例にとると、PA・PPE共重合体が押出機内で形成され、これが相溶化剤として作用してPA/PPE間の界面張力を低減させ、PPEを微細分散化させる¹⁰⁾。この一連の作用をリアクティブ・プロセスングと称し、押出機を単なる「搬送機」でなく「反応機」として作用させる画期的な技術として、近年大いに注目を浴びている。TPO等の熱可塑性エラストマーの基盤技術である動的架橋法もこの技術に属する。

PA/PPEアロイ系は剛性/耐熱性のバランスに優れるが、外装部品適用に際しては耐衝撃性の改良が必要であり、第3成分としてSEBS等のスチレン系エラストマー（TPS）がアロイ化される。この場合、PA/PPE/TPSの相溶性の関係からTPSはPPE相内に選択分散し、図-9に示す海・島・湖構造を形成する。

井上らはFEM解析によりTPSの分散形態と耐

熱性の関係について検討し、海・島・湖構造が海・島・島構造（TPSがPA相内に分散）に比較して、耐熱性の高いPPE相への応力集中が高いため、結果的に熱変形量が少ない、即ち耐熱性に優れると結論している¹¹⁾。（図-10）このように高度にアロイ化されたPA/PPEアロイ系はオンライン塗装可能な耐熱性を有し、衝撃性にも優れるため、近年ボデーパネル、ロッカパネル等の外装部品への適用が拡大している。

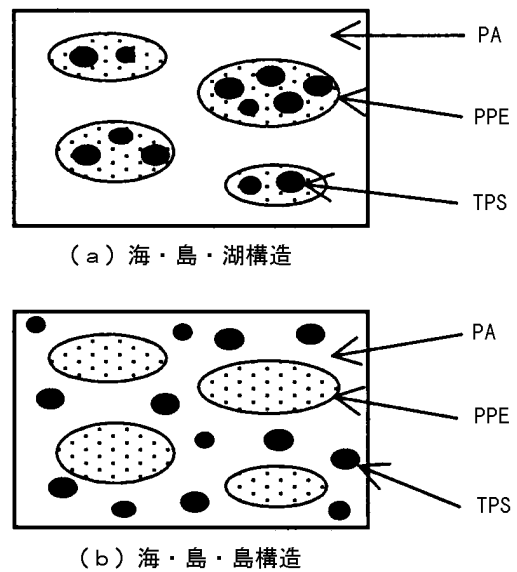


図-9 PA/PPE/TPSのモルホロジー

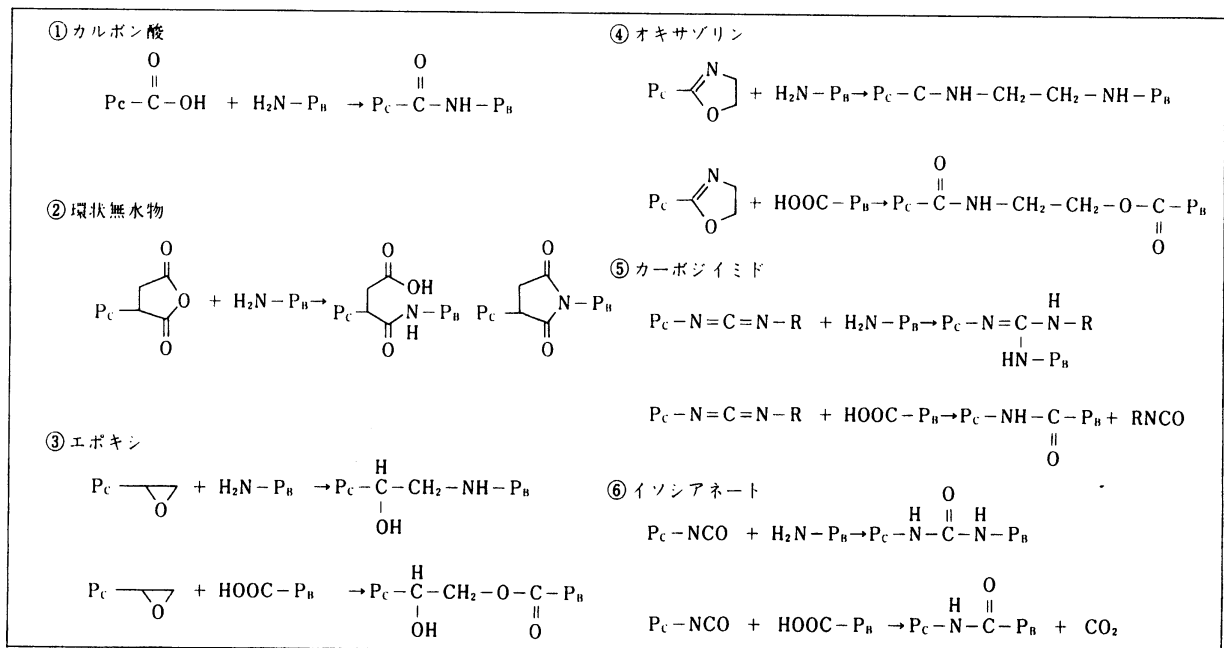


図-8 ポリマーアロイの相溶化手法

他のポリマーアロイとしてPC/ABS, PC/PP, PA/ABS, PA/PP, PP/PPE等があげられ, 衝撃性, 耐薬品性, 吸水性, 耐熱性の向上が図られている. また導電性, 制振性, 伝熱性, 制電性等の本来樹脂にない機能を付加したアロイ材料の開発も活発であり, ポリマーアロイは今後特にこれら高機能材料の開発の分野での活躍が期待される.

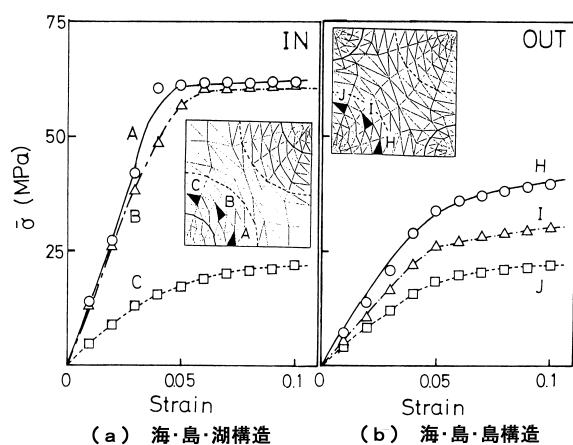


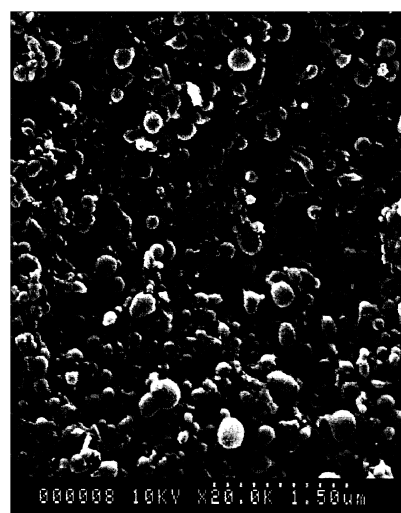
図-10 PA/PPS/TPSアロイの応力解析

5. 成形加工技術による高性能化

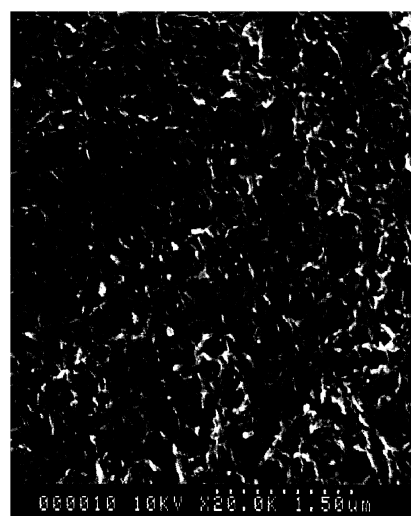
一般に高分子材料は分子量に分布があり, それ自身完全な均一材料ではない. 更に成形加工した場合配向の影響を受け, 結晶性ポリマーではスキン層とコア層で結晶化度が異なる. 従って単一材料であってもその成形加工品は不均一な構造の集合体である. ポリマーアロイではこの傾向が更に顕著であり, テストピースと製品の性能が一致しないこともしばしば発生する.

最近の研究によると, 非相溶系の材料においても温度とせん断速度の作用により均一に相溶する領域があり, スピノーダル分解が実際の成形工程で起きていることが報告されている¹²⁾. 射出成形工程を例にあげると, 熔融樹脂がキャビティー内に充填される際, 高せん断が付加されて相溶化状態となり, 充填完了後せん断がゼロになると急速に相分離が始まり, 共連続構造を経て海島構造へと転換する, 即ち成形条件により容易にモルフロジーが変化するというものである. 実際我々の検討においても, PC/PBTアロイにおいて成形条件によりモルフロジーが変化し, これが塗装性能に大きく影響することを確認している. 現状ス

ピノーダル分解との因果関係は断定できないが, 図-11の電子顕微鏡写真ではそれに類似した構造が観察されている. このように成形条件により材料本来の特性が発揮されないケースもあるので注意を要する.



(a) 相分離初期



(b) 相分離後期

図-11 PC/PBTアロイの相分離構造

一方逆に相分離挙動を巧く活用した事例を紹介する¹³⁾. PPE/HIPSに第3成分として結晶性樹脂αをアロイ化した射出成形品は, 図-12に示すように海島構造が交互に反転した多層構造を形成する. これはキャビティー内で生ずる温度勾配とせん断勾配により, 厚み方向で成分間の粘度の大小関係が逆転する現象を応用したものである. α成分にPE, PA等を選択することにより耐水分透過

性、ガスバリア性等の機能を付与することができる。

ポリマーアロイと成形加工プロセスを組合わせて、積極的にモルフォロジー制御する手法は、樹脂材料の高性能化の新規キーテクノロジーとして注目したい。またこの技術を更に発展させて、成形加工プロセスで汎用樹脂をも高機能化させる「夢の成形加工技術」も近い将来実現可能かもしれない。

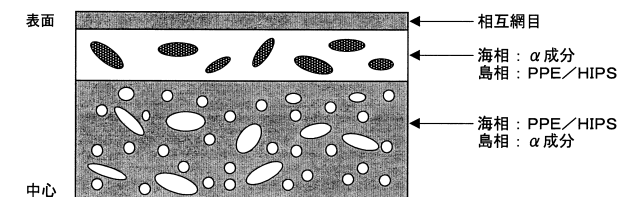


図-12 多層反転構造形態 (PPE/HIPS/ α)

6. おわりに

現状の樹脂材料の課題である低コスト化と高機能化に対して、これをバックアップする材料シーズは本文で述べたように豊富に揃っていると思われる。しかし今後の材料開発においては、グレード統合、グローバル展開、リサイクル性を視野に入れたアプローチが必要であり、従来にも増して材料開発の環境は厳しくなったと言える。一方分析・構造解析技術や可視化技術の進歩により、従来ブラックボックスであった高分子特有のファジーな特性や物性発現メカニズムが徐々に解明されつつあり、これは樹脂材料だけでなく成形加工技術にとってもブレークスルーの鍵となりうる。樹脂材料を含め高分子材料は今後もなくてはならない材料であり、これからも世界規模で力強く発展していくものと確信する。21世紀も樹脂材料が、ユーザーに喜ばれ地球環境にも優しい車両開発の中心的役割を果たすことを期待する。

参考文献

- 1) 「これからの自動車技術」, 大成社(1998)
- 2) 坂本, 機能材料, 10, No.2, 7(1990)
- 3) 井上ら, プラスチックエージ, 46, No.1, 100(2000)
- 4) 「高分子新素材」エンジニアプラスチック, 共立出版(1987)
- 5) 中條, プラスチックス, 48, No.5, 64(1997)
- 6) 野村ら, 高分子論文集, 56, No.10, 693(1999)
- 7) 鈴木ら, 自動車技術会 学術講演会前刷集, No.51, 1(2000)
- 8) 平林, プラスチックエージ, 43, No.2, 125(1997)
- 9) 矢崎, プラスチックス, 48, No.9, 40(1997)
- 10) 高山ら, プラスチックエージ, 43, No.2, 110(1997)
- 11) T.Inoue et al., Polymer Engineering and Science, 32, [24], 1863(1992)
- 12) 井上, プラスチックス, 48, No.9, 16(1997)
- 13) 西田ら, 高分子論文集, 54, No.4, 244(1997)