

自動車ウェザーシール用新規TPVの開発

Development of New Corner Molding JSR EXCELINK TPV for Automotive Weather Seals

大野法由
Noriyoshi Oono

小林雅人
Masato Kobayashi

豊田暢之
Nobuyuki Toyoda

鼎健太郎
Kentarou Kanae

Thermoplastic vulcanizates have been widely used in automotive applications especially for environmental benefits such as recyclability, weight saving and processing-ease, compared with vulcanized rubber and PVC replacement. TPV technology continues to gain recognition for enhancing productivity and performance. In response to market requirements for more environmentally-friendly processes, we developed a new advanced JSR EXCELINK TPV for automotive door corner mold applications. This TPV material was derived from a unique combination of JSR original EPDM and a selection of suitable olefin resin. We improved compression set by using EPDM higher molecular weight and by increasing cross-linking sites and EPDM contents. Furthermore, by optimizing olefin resin we balanced higher melt flow rate with lower compression set. Due to these technologies, a new advanced TPV shows super-soft, ultra-low compression set compared with cured rubber and existing TPVs.

1 緒言

近年、地球温暖化問題が顕在化してきたことにより二酸化炭素排出量削減に関心が高まっている。各国で自動車の燃費規制導入が相次ぎ、日本国内では2020年度を目標とする乗用自動車の新しい燃費基準(トップランナー基準)の取り纏めが進み、アメリカでは2007年、2020年までに新車燃費14.9km/Lとすることを求める包括エネルギー法案の可決、EUでも2007年に2012年までにCO₂排出量を130g/km以下に削減する規制の導入を決定している。こうした基準・規制の導入に伴い自動車メーカー、部品メーカーを含め各種規制に対応する自動車・自動車用部品の開発が進められている。

動的架橋型熱可塑性エラストマー(Thermoplastic Vulcanizates;TPV)は、自動車用途で広く用いられている熱可塑性エラストマーの1種である。TPVはマトリックス(海相)である熱可塑性樹脂中に、架橋ゴム粒子がドメイ

ン(島相)として細かく分散した海島構造を特徴する多相系高分子材料である。常温においてはドメインがTPVに加硫ゴムの機能を与え、高温ではマトリックスが流動し塑性変形可能となるため、熱可塑性プラスチックと同様の成形加工機により容易に成型品が得られる。そのため成形加工が簡略化でき、ひいては製造時のエネルギー消費を抑制することができる。また加硫ゴムと比べて機械的強度、耐候性および耐熱性に優れるといった特長を有しているだけでなく、比重が軽いため軽量化でき、さらに着色も容易であるというメリットも有しており^{1), 2)}、従来自動車用部品に用いられてきた加硫ゴムおよびPVC代替材料として注目されている³⁾。

TPVは熱可塑性樹脂とゴムを任意に組み合わせて材料設計できるため、様々な組み合わせの製品が上市されているが、現在最も多く実用化されているのはポリプロピレン樹脂(PP)に代表されるオレフィン系樹脂とオレフィン系ゴム

(EPDM)を組み合わせたオレフィン系TPVである。

図1にTPVが主に使用される自動車用ウェザーシールの模式図を示す、ウェザーシールの性質上長期の開閉に対してへたらず気密性を保持することができる。つまり変形復元性に優れた材料が求められる。従来、自動車用ウェザーシールには加硫ゴムが用いられてきたが、昨今の二酸化炭素排出量削減に向けた基準・規制の導入に対して成形加工が簡便であること、比重が軽く部材の軽量化に適していることから加硫ゴムからTPVへの置換えが注目されている。しかしながら、従来のTPVは加硫ゴムに比べて変形復元性、柔軟性が劣るという課題があり、加硫ゴムからの置換えには上記課題解決が不可欠である。本論文では変形復元性改良TPVの開発とその性能について報告する。

2 実験

2.1 原料

EPDMは表1に示す鉱物油系軟化剤含有のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体を3種類使用した。オレフィン樹脂は流動性、結晶性の異なるOlefin-AとOlefin-Bを使用した、オレフィン樹脂の流動性はOlefin-A<Olefin-Bのものを用いた。架橋剤はジアルキル系有機過酸化物を使用した。

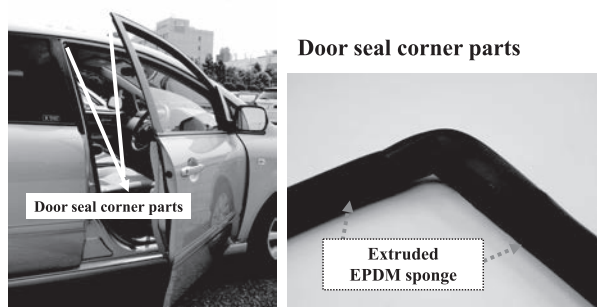


Figure 1 Example of usage of TPVs for door seal corner parts.

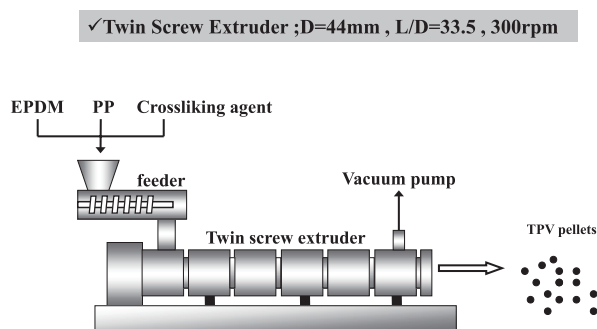


Figure 2 Dynamic vulcanization process.

2.2 試料の作製

動的架橋プロセスの概略を図2に示す。各原料を表2に示した配合組成にて調製し、ヘンシェルミキサーにて30秒間混合し、二軸押出機(スクリー径44mm, 同方向回転噛み合い型スクリー, スクリューフライト部の長さLとスクリー直径Dとの比L/D=33.5)を用いて、シリンダー設定温度230℃, スクリュー回転数300rpm, 1分30秒間滞留する条件にて加熱処理して、ペレット状のTPVを得た。

2.3 評価

2.3.1 力学物性評価

試験片はTPVペレットを射出成形機に供して、シリンダー温度250℃, 金型温度50℃で射出成形を行い、厚み2mm, 長さ120mm, 幅120mmのシートを作製した。引張特性はJIS-K6251に準拠して測定した。硬度はJIS-K6253に準拠して測定した。また比重はJIS-K7112に準拠して測定した。

2.3.2 EPDM相の架橋密度

次の方法によりドメイン相であるEPDM相のシクロヘキサン不溶解分を測定し架橋密度とした。TPVサンプルを約200mg秤量して細かく裁断し、次いで、得られた細片を密閉容器中には100mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬する。この浸漬後の試料を濾紙上に取り出し、真空乾燥機にて105℃, 1時間減圧下で乾燥する。乾燥残渣の質量からPPや添加充填剤などのシクロヘキサン不溶成分の質量を減じた乾燥残渣質量と浸漬前の試料中の理論ゴム質量を用いて、式(1)よりシクロヘキサン不溶解分を、次に式(2)によりEPDM相の架橋度を求めた。

Table 1 EPDM used for preparation of TPV samples

Sample	C2(%)	ENB	Mw	Type
EPDM-A	67	High	Extra high	Oil extended
EPDM-B	67	High	High	Oil extended
EPDM-C	67	Low	High	Oil extended

Table 2 Compositions of TPVs

Sample No.	TPV-A	TPV-B	TPV-C	TPV-D	TPV-E
Olefin-A	20	20	20	10	
Olefin-B					10
EPDM-A	80			90	90
EPDM-B		80			
EPDM-C			80		
Crosslinking agent*	PO	PO	PO	PO	PO

*PO;Organic peroxide

シクロヘキサン不溶解分(質量%)=[乾燥残渣質量÷浸漬前理論ゴム質量]×100 (1)

EPDM相の架橋度(質量%)=100-シクロヘキサン不溶解分(質量%) (2)

2.3.3 変形復元性評価

変形復元性の指標として長時間にわたり圧縮荷重を受けた材料の永久変形率、すなわち圧縮永久歪みを評価した。この値が小さいほど変形復元性良好である。圧縮永久歪みはJIS-K6262に準拠して70℃、熱処理時間を変量した試料を用いて測定した。更にウェザーシールの変形モード(圧縮モード+引張モード)を再現するため図3に示すような中空丸一形状の試験片を作製し、評価した。試験片の作製はTPVペレットを射出成形機に供して、シリンダー温度250℃、金型温度50℃で射出成形にて作製した。得られた試験片を圧縮率50%の状態を保持したまま70℃で熱処理し、熱処理時間を種々変えることで変形復元性を評価した。

2.3.4 流動性評価

流動性はJIS-K7210に準拠して、MFR(メルトフローレート)を、温度190℃、荷重5kgの条件にて測定した。

2.3.5 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

TPVのモルフォロジーはTEMで観察した。射出成形した試料の中央部から、観察面が流動方向と平行となるよう

Sample

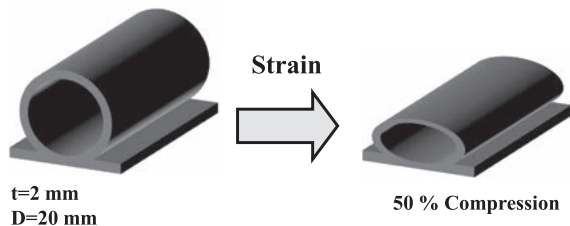


Figure 3 Schematic representation of the specimen for compression set.

に凍結マイクロームを用いて切り出し、四酸化ルテニウムを用いて染色して観察用超薄切片とした。観察は日立製作所社製H-7500型透過型電子顕微鏡を用いた。なお、ゴム相が染色されるため、TEM写真では明部がPP、暗部がEPDMである。

2.3.6 モルフォロジー解析

EPDM粒子の粒子径を評価するためにTEM写真を二値化し、画像解析ソフトImage-Pro Plus Ver. 4.0 for WindowsによりEPDM粒子の面積を求め、以下に示す式より数平均粒子径(D_n)を計算した⁴⁾。また、二値化した画像よりEPDM粒子の体積分率を求めた。

TEM写真を画像解析して求めたドメインの面積から真円換算した直径(D_m)の計算式(3)。

$$D_m = \sqrt{\frac{4}{\pi} A_{particle}} \quad (3)$$

$A_{particle}$: TEM写真を画像解析して求めたドメインの面積
数平均粒子径(D_n)の計算式(4)

$$D_n = \frac{\sum_i D_{mi}}{n} \quad (4)$$

3 結果と考察

3.1 変形復元性に及ぼすEPDM分子構造の影響

変形復元性を改良するためTPVのゴム弾性の起源であるEPDMの分子構造、TPVのEPDM/オレフィン樹脂組成に着目し、検討した。変形復元性改良の目標値として70℃、200時間熱処理後の圧縮永久歪みが30%未満を目標として設定した。表3、図4に種々の分子量、5-エチリデン-2-ノルボルネン(以下ENB)量を有するEPDMを用いて作製したTPVの力学物性及び変形復元性評価の結果を示す。TPV-A、TPV-B、TPV-Cを比較すると、EPDMの高分子量化、ENB含量の増加により良好な変形復元性を示すことがわかる。これはEPDM分子量の増加による変形復元性に寄与しない自由末端数の減少、架橋部位増加による架橋密度増加により変形復元性が向上し

Table 3 Physical properties of the resulting TPVs

Sample No.	Unit	TPV-A	TPV-B	TPV-C	TPV-D	TPV-E
Specific gravity	g/cm ³	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
Hardness duro A (Delay 15sec)	-	36	36	38	32	29
Tensile strength at break	MPa	3.0	3.5	2.4	2.7	2.1
Melt flow rate (190℃×5kg)	g/10min	62	50	55	4	56
Compression set (70℃×22hrs)	%	27	36	40	25	20
Compression set (70℃×200hrs)	%	32	43	45	29	25
Crosslinking degree of EPDM phase	%	89	89	84	89	90

たと推察される。しかしながら、EPDMの分子構造の調整(高分子量, ENB含量増加)で変形復元性は向上するものの変形復元性改良の目標値にわずかに及ばなかった。そのためEPDM濃度増加による更なる変形復元性改良を図った。TPV-AとTPV-DではEPDM濃度の高いTPV-Dの方が良好な変形復元性を示す。上記結果からTPVに使用するEPDMの高分子量化, 架橋部位の増加による高架橋密度化, 高ゴム濃度化により, 目標とする変形復元性を有するTPVを得ることができた。

3.2 オレフィン樹脂相の最適化

3.1節よりEPDMの高分子量化, 架橋部位の増加, 更にEPDM濃度を高めることにより変形復元性を目標値以下まで改善することができた。しかし, MFRが低下してしまいTPVの特徴の一つである流動性が大きく損なわれる結果となった。そのため複雑な製品形状への成形性, 成形外観の悪化が懸念される。そこで筆者らはTPVのマトリクス相を形成するオレフィン樹脂に着目し, 変形復元性と流動性の両立を図った。流動性の目標として既存上市グ

レードJSR製JSR EXCELINK[®]1300B(190℃, 5kg荷重)におけるMFR=55g/10min)と同等以上のMFRを目標として設定した。流動性, 結晶性の異なるオレフィン樹脂を用いて作製したTPVの力学物性, 流動性および変形復元性の結果を表3, 図5に示す。表3, 図5のTPV-Eの結果よりマトリクス相を形成するオレフィン樹脂の流動性を最適化することでTPVの流動性を改善し, 既存上市グレード同等の流動性を確保することができた。また, 同一組成比でオレフィン樹脂の種類のみ異なるTPV-D, TPV-Eを比較するとオレフィン樹脂相を最適化することにより変形復元性も向上する結果であった。

流動性とともに変形復元性も向上したこの結果についてTPVのゴム状弾性を示す機構に基づき考える。TPVが塑性成分であるオレフィン樹脂マトリクスであるにも関わらず, ゴム状弾性を示す機構について井上らは, 分散ゴム粒子の非膨張性(ポアソン比 ≈ 0.5)が塑性降伏したマトリクスの弾性変形を可能にしていること^{4), 5)}, せん断場依存型相分離により, EPDMを含んだ状態でオレフィン樹脂が結晶化するため結晶の微細化が起こり, マトリクス樹脂自体がゴム状弾性を発現しやすい構造となっていること^{6), 7)}, に起因しているとしている。図6にTPV-DとTPV-EのTEM写真, 表4に画像解析により求めたEPDM粒子の数平均粒子径, EPDM体積分率の結果を示す。表4の結果より, TPV-Dは画像解析より求めたEPDM粒子の体積分率と配合組成比がほぼ一致する結果であった。しかし, TPV-EはEPDM粒子の体積分率が実際の配合組成比よりも少ないことが分かる。上記結果から, 本系においては, オレフィン樹脂の最適化によりマトリクス相自体がゴム状弾性を発現し易くなり, 変形復元性が向上したものと推察される。

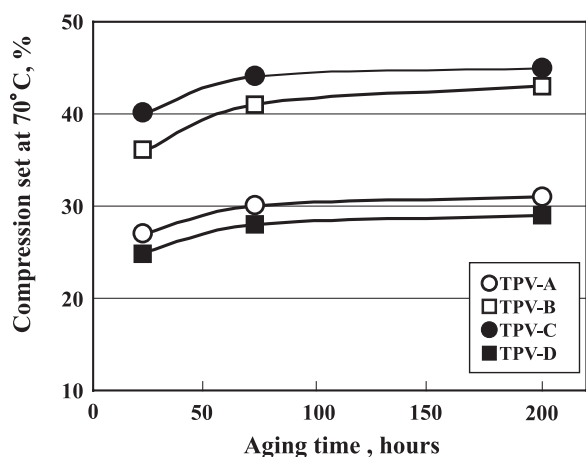


Figure 4 Compression set of resulting TPVs.

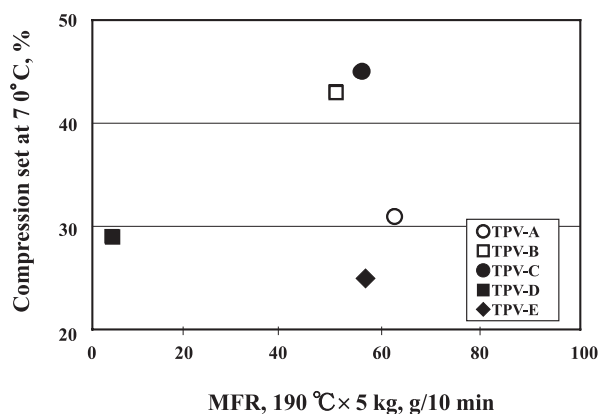


Figure 5 Compression set of resulting TPVs versus melt flow rate.

3.3 変形復元性改良TPVの性能

EPDMの分子設計およびオレフィン樹脂相の最適化を行うことにより, 変形復元性, 流動性に優れたTPVを開発した。自動車用ウェザーシール向けに配合調整した開発

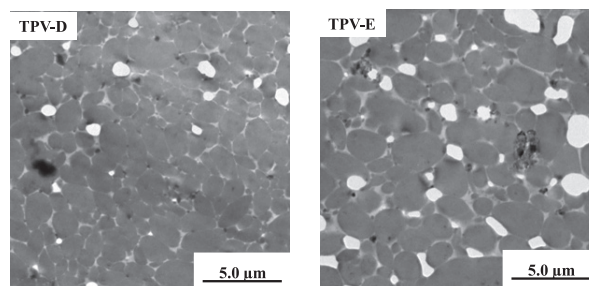


Figure 6 TEM images of resulting TPVs.

材と既存上市グレード(JSR製JSR EXCELINK®1300B)の基本物性を表5に、自動車用ウェザーシールに用いられる加硫EPDM発泡体(コーナー部用、ストレート部用)との変形復元性の比較を図7に、開発材と既存上市グレードの応力歪み曲線を図8に示す。表4、図6より開発材は加硫EPDM発泡体と比較して、優れた変形復元性を有する材料であることが分かる。また図7より開発材は低歪み領域での応力が低い、そのため既存上市グレードと比較して成形加工性、低比重といったTPVの特徴を維持しながら、より柔軟性に優れる材料であることが分かる。

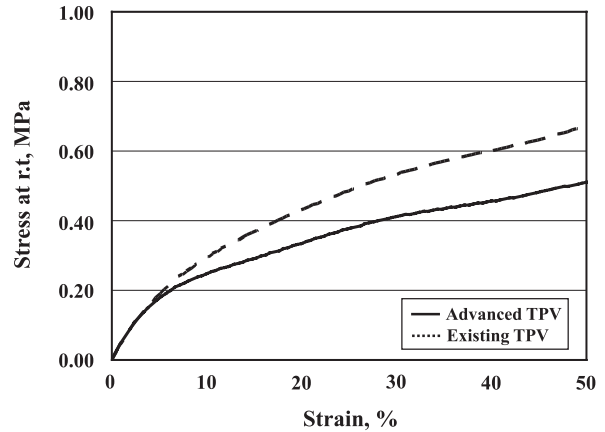


Figure 8 Stress-Strain curve of advanced TPV.

Table 4 EPDM particle size and volume fraction of resulting TPVs

Sample No.	Unit	TPV-D	TPV-E
Olefin-A		10	
Olefin-B	vol%		10
EPDM-A		90	90
Compression set (70°C×22hrs)	%	25	20
Compression set (70°C×200hrs)	%	29	25
Crosslinking degree of EPDM phase	%	89	90
Dn of EPDM phase	μm	1.1	0.7
Volume fraction of EPDM phase	vol%	89	85

Table 5 Physical properties of advanced TPV

Sample No.	Unit	Existing JSR EXCELINK	Advanced TPV
Specific gravity	g/cm ³	0.89	0.89
Hardness duro A (delay 10 sec)	-	37	27
Tensile strength at break	MPa	2.9	2.1
Melt flow rate (190°C×5kg)	g/10min	55	55
Compression set (70°C×22hrs)	%	34	19

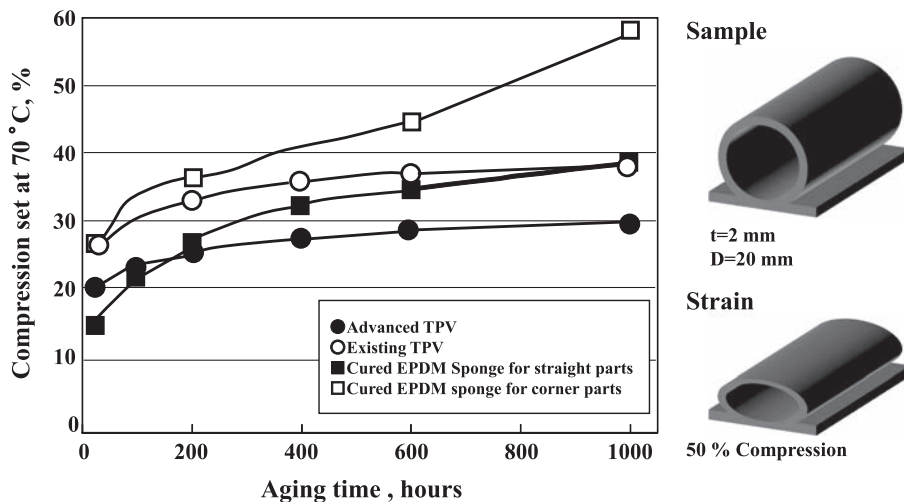


Figure 7 Compression set of advanced TPV.

4 結論

JSRのEPDM重合技術，ポリマーアロイ技術を用いることにより，既存のTPVおよび加硫EPDM発泡体と比較して良好な変形復元性を示すTPVを開発した．本材料は従来のTPVと比較して変形復元性もさることながら低硬度化が可能となり，物性，風合いともに加硫ゴムに近い材料である．そのため加硫ゴムが用いられる自動車部品の代替材として今後の展開が期待される．

発表先

SPE TPE Conference, Oct. 2011.

引用文献

- 1) A. Y. Coran:*RCT*, **53**, 141(1980).
- 2) 小松公栄著:「熱可塑性エラストマー<基礎・応用・市場・将来展望>」, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), p. 118.
- 3) 化学経済, 7月臨時増刊号, (2004), p. 89.
- 4) 菊池裕, 岡田哲雄, 井上隆:日本ゴム協会誌, **64**, 540(1991).
- 5) J. C. Angola, 井上隆:日本ゴム協会誌, **69**, 540(1996).
- 6) 井上隆:日本ゴム協会誌, Vol.71, 186(1998).
- 7) Y. Yang, H. Saito, T. Chiba, T. Inoue:*Polymer*, **39**, 3365(1998).