

車両用ABS樹脂の開発動向

日本エイアンドエル株式会社 研究所
吉田 治一郎

はじめに

ABS樹脂は、A（アクリロニトリル）、B（ブタジエン）、S（スチレン）を構成単位に含む非晶性の熱可塑性樹脂であり、1940年代の終わりから1950年代にかけて商業化された¹⁾。剛性と耐衝撃性のバランスが良く、かつ射出成形等の成形加工性や、塗装、めっき等の二次加工適性に優れることから、今日でも幅広い用途で使用されている。これらの諸特性は、主としてアクリロニトリル・スチレン樹脂からなる連続相に、ブタジエンゴムが分散した「海島構造」の多様性に由来すると考えられている。Fig. 1にABS樹脂の電子顕微鏡写真を示すが、黒く見える部分がブタジエンゴム（オスミウムで染色）である。一般的に、ABS樹脂の製造方法

は「海島構造」の設計が比較的容易な乳化重合プロセスが多く採用されているが、乳化剤や塩析剤を使用しない塊状重合プロセスもある。

ABS樹脂の世界需要は、2015年で約770万トンと推定されており、引き続き中国や東南アジアなどの経済発展地域での需要が拡大していくと考えられる。実際に、中国、インド、サウジアラビアなどでABS樹脂の生産設備が増強されており、奇美実業股份有限公司、INEOS Styrolution Group GmbH（旧 INEOS Industries Holdings LimitedとBASF SEの事業統合会社）を筆頭とした大規模生産メーカーがABS樹脂の世界需要のおよそ50%を占めていると推定される²⁾。一方、ABS樹脂の国内出荷実績は、2013年以降は23万トン前後で推移しており、全体としては横ばいである³⁾。このような状況の下で、国内ABS樹脂業界では事業の再編、再構築や、グローバル展開を加速する動きが見られる。旭化成ケミカルズ株式会社（当時）は、2015年末に水島製造所でのABS樹脂の生産を停止した。また、テクノポリマー株式会社（JSR株式会社の完全子会社）とUMG ABS株式会社（宇部興産株式会社、三菱レイヨン株式会社（当時）が折半出資）の両親会社は、ABS樹脂事業統合の交渉に関して基本合意したと発表している。日本エイアンドエル株式会社は、車両用部品などに使用されるABS樹脂を中心に、既に進出している中国、タイ、インドに加えて米国（北米）でも現地供給を拡大し、海外での事業基盤を強化する方針である。ここでは、最近の車両用ABS樹脂の開発動向と当社の取り組みについて紹介したい。

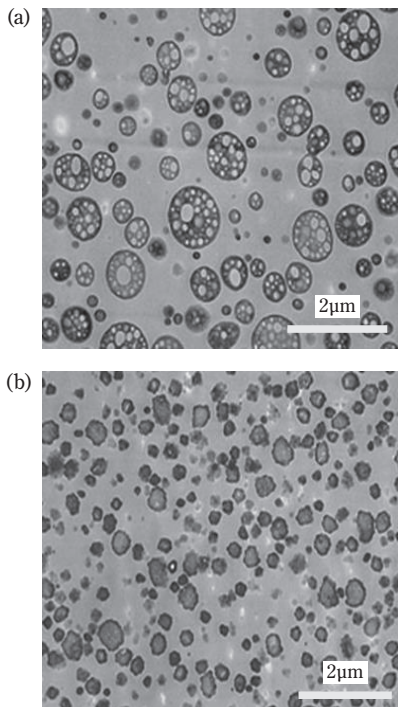


Fig. 1 Photographs of typical ABS morphology by transmission electron microscope
(a) Continuous bulk polymerization
(b) Emulsion polymerization

車両用ABS樹脂の開発動向

ABS樹脂は、物性バランスと二次加工適性に優れることから車両の内装および外装部品に広く適用されている。主に射出成形で得られた部品を塗装、転写、めっきなどの二次加工により表面加飾して使用されることが多い。このうち塗装はABS樹脂の代表的な二次加工と言える。従来は、黒色やグレー色が内装部品

では一般的であったが、最近では、赤色や青色などのライン加飾を多用して意匠性を高めたデザインや、シルバーメタリックなどの高輝性塗料が使用される傾向がある。外装部品では、空力特性によって燃費向上効果があるとされるABS樹脂製リアスポイラーを採用する車種が増えている。ABS樹脂製リアスポイラーは射出成形やブロー成形で樹脂を成形した後、塗装され製品となる。最近では意匠性を重視して形状がより複雑になったり、軽量化のため薄肉化を求められるようになってきている。また塗料も種類が増えている。このため従来問題なく使用されていた材料でも塗装後に外観不具合を生じることがあり、塗装性に優れたABS樹脂の開発が求められている。

また、車内で発生する雑音への配慮も重要視されている。自動車メーカーでは、軽量化やHV（ハイブリッド車）、EV（電気自動車）、さらにはFCV（燃料電池車）の普及による燃費改善に努めている。軽量化やモーター駆動化により、例えば、走行時に複数の樹脂部品が擦れあって発生するきしみ音や、カップホルダーを摺動させた時の異音などの雑音がより一層意識されるようになったと考えられ、材料面からの低減も検討されている。

一方で、非塗装化の動きもある⁴⁾。一般的にABS樹脂は、太陽光に含まれる紫外線によって連続相に分散しているブタジエンゴムが劣化し、樹脂の色相が変化することが知られている。樹脂部品の表面に塗装することで太陽光が遮られるため、このような劣化は軽減されるが、非塗装の場合は樹脂の耐候性が重要である。耐候性が求められる非塗装の外装部品には、ブタジエンゴムの代わりにエチレン・プロピレンゴム（EPR）を用いたAES樹脂や、アクリルゴム（ACR）を分散相としたASA樹脂などの耐衝撃性を備えた耐候性材料が適用されている。

当社の取り組み

1. 良塗装性ABS樹脂

代表的な塗装外観不良の一つに、塗膜が膨れたように変形する事象がある（Fig. 2）。塗膜が膨れた箇所の断面を観察すると、塗膜の下の基材（ABS樹脂）表面に微細なクラックが発生していることが多い。これは、塗料中の有機溶剤と塗装面の残留応力によるストレスクラックと考えられる。塗装後の乾燥工程でクラックに浸透した有機溶剤が揮発して塗膜が押し上げられ、

気泡状の塗装外観不良になると考えられる。ストレスクラックは、応力の存在下、溶剤が樹脂表層から浸透して樹脂が脆性破壊に至る現象であり、応力と溶剤の2つの因子が共存する環境で発生することが多い。応力としては、外部から加わる応力の他、射出成形時に発生する残留ひずみに起因する内部応力が考えられる。成形条件の変更やゲート形状等の金型構造の見直しにより残留ひずみを低減する方策は有効であるが、一方の溶剤成分は、顧客によって塗装環境が異なるため溶剤の組成も多岐に渡る。このため、樹脂材料には多様な溶剤成分に耐えうる塗装適性が要求される。当社では、アクリロニトリル組成比率を高めることで極性を付与して耐溶剤性を改善したり、耐溶剤性に優れた他の樹脂成分を連続相に分散させることで塗装性を改善する提案を行っている。当社のクララスチック®「SHシリーズ」は、良塗装性を追求したABS樹脂である。

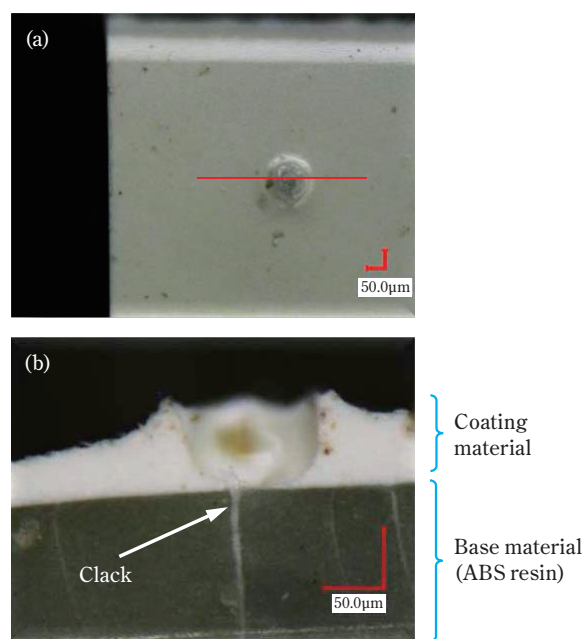


Fig. 2 Photographs of the defect by painting
(a) top-view (b) cross-section

また、高輝性顔料を含むメタリック調の塗装では、部分的に塗装ムラのような外観不良が発生することがある。この外観不良部の断面を観察すると、基材の樹脂表面近傍が平坦でなく、Fig. 3 (a)のように不規則な凹凸面となっていることが多い。高輝性顔料は一般的に不定形の無機物を含み、塗膜中に一様に存在する

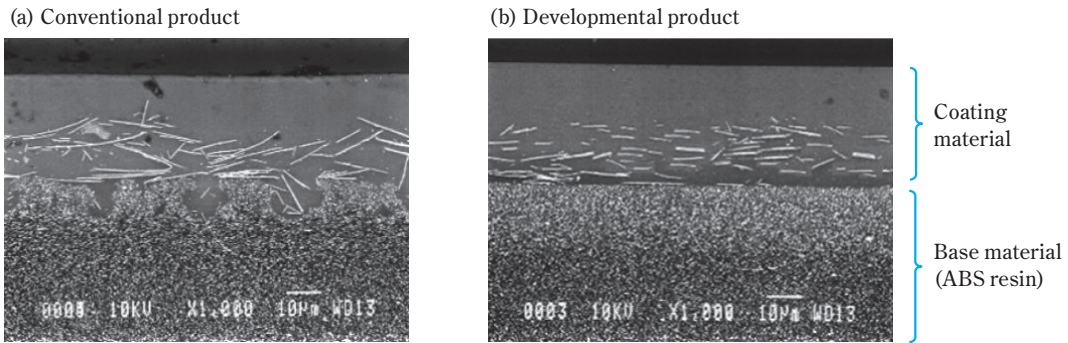


Fig. 3 Photographs of the difference between conventional product and developmental product

ことで、均質な高輝感を得ることができる。しかし、**Fig. 3 (a)**のように部分的な配列の乱れが生じると、周辺と比べて反射光が異なるため、視覚的に塗装ムラがあるように見えると考えられる。基材表面近傍が凹凸になる原因は様々な要素があるが、塗装前の基材表面には凹凸が見られないことから、直接的には塗料に含まれる溶剤成分により、基材表面が変形していると考えている。一般的には基材表面に残る過度の成形ひずみが、溶剤成分によって樹脂が膨潤することでひずみが緩和され、不規則な凹凸を形成すると思われる。したがって、有効な対策としては、過度の成形ひずみを抑制する、または、樹脂を膨潤させにくい溶剤成分を使用することが考えられるが、成形条件の制限や塗料変更による密着強度低下などが懸念されるため、対策は容易ではない。そこで、当社では、独自の重合技術により、基材表面の凹凸生成を抑制する「Sシリーズ」を提案している。「Sシリーズ」は、既存グレードの一般物性を大きく損なうことなく、上述の外観不良が軽減できることから高い評価を得ている。

2. きしみ音対策材料の開発

一般的に、きしみ音は樹脂部品と樹脂部品の表面が互いに接触した状態で、外部応力によって接触面がスティック・スリップ現象を起こすことで発生すると考えられている。接触する部品と部品の形状や寸法によって、接触面に発生する応力が異なるため、一概には言えないが、素材として比較した場合、剛性の高い材料ほど、固着～滑り時の加速力が大きくなるため、きしみ音が発生しやすい傾向があると考えられる。当社では、剛性を維持したまま、スティック・スリップ現象を軽減する方法として、表面改質によるきしみ音

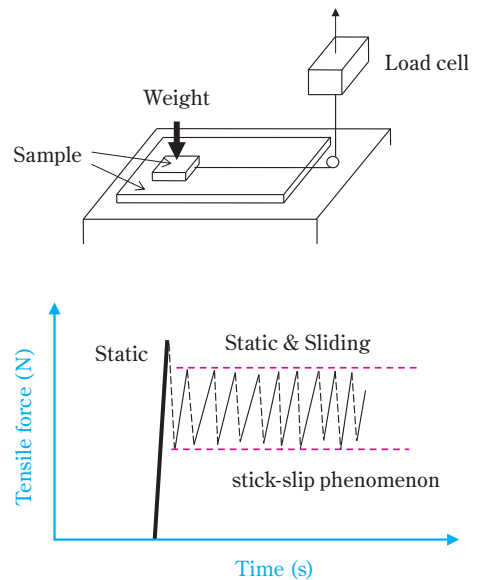


Fig. 4 Stick-slip test and stick-slip phenomenon

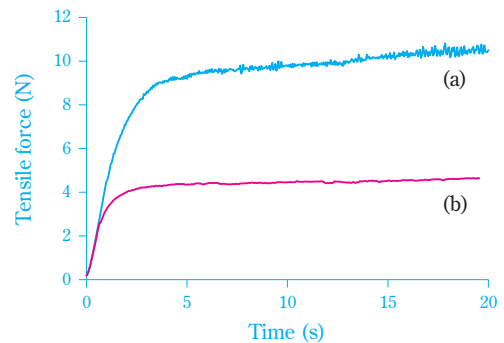


Fig. 5 Stick-slip test result
(a) Conventional product
(b) Developmental product

対策材「Nシリーズ」を開発した。上述したように、きしみ音は素材以外にも多くの要因が複数関連するため、完全にきしみ音を解消するのは容易ではないが、素材として、きしみ音の発生リスクを低減する創意工夫は今後も必要であると考えている。「Nシリーズ」は、既存グレードの一般物性を大きく損なうことなく、スティック・スリップ現象を改善する材料である (Fig. 4、Fig. 5)。

3. 耐候性材料の開発

車両内装部品のうち、太陽光に含まれる紫外線による直接的な影響が少ない部位では、ABS樹脂に着色材を練り込むことで非塗装化が進められてきた。最近では、さらに深みのある漆黒調やメタリック調といった特殊外観の非塗装部品が望まれており、一般的なABS樹脂に比べて光線透過率を高めて発色性を改善した材料提案を行っている。一方、外装部品ではABS樹脂ではなく、耐候性改善のためブタジエンゴムの代わりにエチレン・プロピレンゴム (EPR) を用いたAES樹脂またはアクリルゴム (ACR) を用いたASA樹脂による材料設計が必須である。このような非塗装の高外観部品は傷が目立ちやすいため、現在当社では、ASA樹脂やAES樹脂によるポリマーアロイを含めた耐擦傷性の材料開発も行っている。

4. 塊状重合ABS樹脂

塊状重合プロセスによるABS樹脂は、乳化重合プロセスによるABS樹脂とは異なり、乳化剤や塩析剤を使用しない点に特徴がある。国内では、日本エイアンドエル株式会社が唯一この塊状重合プロセスによるABS樹脂「サンタック®」を製造販売している。従来から、ポリカーボネート樹脂の低温衝撃特性や成形加工性を改質する目的でABS樹脂を混合したポリマーアロイが広く使用されている⁵⁾。汎用的なポリカーボネート樹脂は、分子構造中にエステル結合を有するため、高温

高湿下で加水分解し、分子量が低下する。乳化重合プロセスによるABS樹脂には、ポリカーボネート樹脂の加水分解を促進する成分が含まれることがあり、ポリマーアロイとして要求される品質水準によっては注意が必要である。一方、塊状重合プロセスによるABS樹脂は、ポリマー成分以外の残留物が極めて少ないため、ポリカーボネート樹脂の改質には好適である。ポリカーボネート樹脂は、優れた耐熱性、強靱性、自己消火性を有しており、今後も様々な分野で拡大すると考えられる。乳化重合プロセスによるABS樹脂では満足できない要求品質水準に対しては、塊状重合プロセスによるABS樹脂のさらなる用途展開が期待される。

おわりに

ABS樹脂の需要は、世界の経済発展地域における人口の増加やインフラ整備に伴い、今後も拡大していくと考えられる。国内企業の海外進出も引き続き拡大が予想されることから、国内ABS樹脂メーカーとしても、グローバルな事業展開が急務となっている。世界の巨大樹脂メーカーとコストで競合することは容易ではないが、現地での対応力を強化し、顧客が本当に必要としている品質水準を正確に理解し、迅速かつ的確な提案を行うことが重要であると考えている。

引用文献

- 1) “ABS樹脂”, 高分子学会高分子機械材料委員会 編, 丸善 (1970), p.4.
- 2) 化学経済 編集部, 化学経済, **63** (4), 129 (2016).
- 3) CHEMNET TOKYO, “ABS樹脂出荷実績 (日本ABS樹脂工業会)”, <http://www.chem-t.com/link/data/abs/> (参照2017/2/27).
- 4) 岩野 昌夫, プラスチックエージ, **63** (9), 85 (2016).
- 5) 阪野 元, 高橋 和則, 青木 寛, 藤原 隆祥, 成形加工, **8** (9), 604 (1996).