< 綜 説 >

(受理:平成17年2月10日)

熱可塑性エラストマーの最近の技術動向

Recent Technical Trend of Theroplastic Elastomer

木村 和資*・渡辺 次郎*・知野 圭介**

Kazushi KIMURA, Jiro WATANABE and Keisuke TINO

1. はじめに

熱可塑性エラストマー TPE (Thermoplastic Elastomer) は、熱可塑性プラスチックのように高温で成型・加工ができるとともに、使用温度領域にあっては加硫ゴムに近い物性を発現する高分子材料である。これは常温付近でエントロピー弾性を発現する柔軟相(ゴム相或いはソフトセグメント)と、高温にあっては流動する拘束相(樹脂相或いはハードセグメント)とを構成成分としてもつことによるものである。一般的な加硫ゴムと比べて成形加工が容易で、スクラップや屑の再利用も可能な上、軽量である点等から、環境問題に対し加硫ゴムやPVC代替材料として関心が高まってきている。数式的に見ても熱可塑性エラストマー生産量は年率約6.5%の成長率を示している。

TPEにはスチレン系、オレフィン系、塩ビ系、ウレタン系、エステル系、アミド系、ふっ素系などがある。近年は日用品等の用途から、しだいに工業材料としての用途が広がりつつあり、耐熱性、耐油性、超柔軟、他材料との接着性など高機能・高付加価値製品へと開発が移行している。なかでも、オレフィン系熱可塑性エラストマー TPO (Thermoplastic Olefine) は、コストパフォーマンスに優れた、EPDMや塩ビ代替材料として今後も自動車産業界中心に拡大が予想される。

* 横浜ゴム株式会社 MB 技術研究部
神奈川県平塚市追分2番1号 〒254-8601
The Yokohama Rubber Co., LTD.
MB Technology Reserch Dept. MB Business Development Center
2-1 Oiwake, Hiratuka, Kanagawa, Japan

** 横浜ゴム株式会社 研究本部 研究1G
神奈川県平塚市追分2番1号 〒254-8601
The Yokohama Rubber Co., LTD.
Research and Development Center R & D Group No. 1
2-1 Oiwake, Hiratuka, Kanagawa, Japan

木村 和資

略歴: 1984年 京都大学大学院 工学研究科 高分子専攻修了
同年 横浜ゴム株式会社入社
ゴム、接着剤の研究開発に従事。
1996年 接着技術研究室室長
2004年 MB技術研究部長
現在に至る。
趣味: 骨董品、映画、絵画鑑賞

渡辺 次郎

略歴: 1986年 金沢大学大学院 化学工学専攻修士課程修了
同年 横浜ゴム株式会社入社
熱可塑性樹脂、エラストマーの混練、成形加工技術開発に従事。
趣味: 読書、スポーツ観戦

知野 圭介

略歴: 1993年 東京工業大学 総合理工学研究科 修士課程修了
同年 横浜ゴム株式会社入社
1996年 東京工業大学 総合理工学研究科 博士課程修了
ゴム、ゴム薬、接着剤の研究開発に従事。2005年 主幹研究員 現在に至る。
専門分野: 有機・高分子合成 リサイクル
趣味: 山歩き、競輪、日帰り温泉

TPOは一般的には非架橋型と動的架橋型TPV (Thermoplastic Vulcanizates) に分けられるが、特に動的架橋型はゴム弾性に優れることから、近年さまざまな用途に展開されはじめてきている。本稿では熱可塑性エラストマーのなかでTPVを中心としたこれまでの研究例と最近の動向について述べる。

2. TPOの種類

TPOは、基本的にその多くがハードセグメント：PP／ソフトセグメント：EPM系のポリマーブレンドによって製造されるもので、1. 単純ブレンド 2. In-situ ブレンド 3. 動的架橋に分けられる。このうちin-situ ブレンドはリアクターTPOとも呼ばれ、プロピレン重合のリアクターにエチレンを入れ、PPと同時にEPMを生成させるもので、単純な機械的ブレンドに比べてPPにEPMが細かく分散すると言われている。機械的ブレンドやin-situ ブレンドによるブレンド方法は、分散性の他に各々の分子量、分子量分布などでその特性を比較的容易にコントロールさせ得るが、混合条件、成型条件などによってそのモルホロジーが変わる可能性などがある。これに対し動的架橋法は、これらの問題に対する非常に有効な技術となったと言われている。

動的架橋は、1962年にGesslerによって提唱され、ついで1972年にW. K. Fisherにより過酸化物によって部分架橋されたPP/EPDM熱可塑性エラストマーが市場に登場している^{1,2)}。その後は1970年代モンサント社が中心になって研究を進められ、その成果として1981

年にPP/EPDM系の“Santoprene”，1985年にPP/NBR系の“GEOLAST”が上市されている³⁻⁵⁾。

当初Coranらは、PP、EPDM、酸化亜鉛、ステアリン酸をバンバリーミキサーで180～190℃で混練し、PPが熔融した後に加硫促進剤を投入し、ついで硫黄を加え、さらに混練してPP中にEPDM加硫物が微分散したTPVを得た。開発当初はPPとEPDM系など比較的相溶性の良い材料の組み合わせに限られていたが、2軸混練機(図1)の使用によって高いせん断力がかけられるようになった事、相溶化技術が進みポリマー間の界面制御が可能になって来たことなどから、今日では様々なTPVが開発されてきている。EXCELINK (JSR社)、TPSiV (Multibase社)、ハイトレルETPV (デュボン社) などポリマーメーカーは自社保有のポリマーを使って耐熱、耐油性などの機能を付与した特殊グレードとして販売しTPV材料の幅を広げている⁶⁾。

3. TPVの特性(加硫ゴムとの相違について)

このように熱可塑性エラストマーにも様々なものが登場し、各々特性を生かした用途に展開されているが、一般的な加硫ゴムと熱可塑性エラストマーとでは、強度や反発弾性、圧縮セット性などの永久ひずみ、接着性などの物性面などで依然大きな違いが認められる。次にそれらの詳細について述べる。

3.1 加硫ゴムとTPVの物性的な違いについて

PP/EPDM系のTPVの動的架橋には1. 有機過酸化物架橋 2. 硫黄／加硫促進剤架橋 3. フェノール樹脂架橋

図1 2軸混練機概要
(日本製鋼所技報 No. 42)

図2 PP/EPDM=25/75の形態像

がある。これらの架橋方法に加え、PPと架橋EPDMの量比、分子量、架橋度及び混練時の粘度、せん断力、体積分率などのパラメーターの制御により多量のゴム成分を樹脂中に分散させる事が可能になってくる。我々は、PP/EPDM=25/75の組成をフェノール樹脂架橋によりこれを作成してみた。そのTEM写真を図2に示す。PPが連続相となり、EPDMのゴム相が平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子となり良好に分散している様子がわかる。PPが連続相として硬質なマトリックスを形成しているにもかかわらずエラストマーとしての機能することについて、これまでに以下のような検討がなされている。

有限要素法による解析については、モルフォロジー、変形下でのモルフォロジー変化をどう定義し、仮定するかにより大きく影響を受ける。井上らは、PP相（ポアソン比0.37）、EPDM相（同0.49）がそれぞれ単独の応力-歪み挙動をすると仮定し、各要素で発生する相当応力がマトリックスのPPの降伏応力を超えるとマトリックス要素が塑性変形を起こすとして、ゴム粒子近傍の応力状態を解析した^{7,8)}。これによると、引っ張り方向に対してゴム粒子の赤道付近のマトリックスが最初に降伏し始め、変形の増加によるひずみの増加に伴って極方向に広がっていく。しかし極付近のゴム粒子間にあるマトリックスは、かなりの歪でも弾性限界内にとどまり、この弾性ドメインによって弾性回復が生じるとしている。

$$\sigma_1 = \frac{2}{\lambda_1} \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \right) \times \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_2^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (\text{式1})$$

$$\sigma_2 = \frac{2}{\lambda_2} \left(\lambda_2^2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \right) \times \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (\text{式2})$$

図3 EPDM単独物（実線）とカーボンブラック充填のEPDM（破線）の二軸伸張時の歪みエネルギー密度関数

図4 EPDM/PP 動的架橋体の二軸伸張時の歪みエネルギー密度関数

また川端らは、二軸変形試験を実施し、下記の非圧縮性弾性体の構成方程式（式1, 2）より実験で得られた $(\partial W/\partial I_1)$ 、 $(\partial W/\partial I_2)$ を I_2 に対してプロットし、通常のエラストマーとの違いを見出している。（図3, 4）即ち、 $(\partial W/\partial I_2)$ が全域にわたり負の値をとる結果となったが、これにより図5に示すモデルを提案し、このネットワークモデルの $(\partial W/\partial I_1)$ 、 $(\partial W/\partial I_2)$ を計算し I_2 に対してプロットした結果、実験結果をよく再現したとしている⁹⁾。即ちこのモデルは、大部分のPPはEPDM粒子とは結合せずに力学的に分離しているものの、マトリックスのPPの一部がEPDMに結合し、こ

図5 EPDM/PP 動的架橋体の構造の模式図

の結合PPによってEPDM粒子のネットワークが形成されているとしている。

これと似た現象の説明として、高ブチレン構造の水添SBR (JSRのDYNARON) は、PPを画期的に軟質化するが、これはPP中に20nmオーダーに微分散することによりPPの球晶が発達しないからとされている。このブレンド系は井上らの検討により、PPマトリックスに微量にHSBRが溶け込んでいることが解明されており、上述のモデルとの類似性が示唆されると思われる¹⁰⁻¹²⁾。

以上、マトリックスが束縛成分であり架橋されたゴム粒子が分散相となっているTPVにおいてゴム弾性が発現されることが分かる。

3.2 TPVの強度向上

当初からCoranらは、TPVのゴム分散相の粒径、架橋密度、ブレンド組成などについて一連の研究を行い、粒径が小さいほど、架橋密度が高いほど引っ張り強度が向上することなどを見出している¹³⁾。Wuは非相溶系材料を熔融混練した時の分散相の平均粒子径Rを分散相形成ポリマーの粘度 η_1 、連続相形成ポリマーの粘度 η_2 、両ポリマー間の界面張力 σ 、せん断速度 γ の関数として以下の経験式を提唱している。

$$R = (\sigma/\gamma)(\eta_1/\eta_2)^{0.84}(1/\eta_2) \quad (式3)$$

せん断速度、材料粘度といった物理特性のほか、2種の材料の界面張力を小さくしていくことによってモルフォロジーのコントロールが可能であることがわかる。

また、最近の研究例を見てみても、PP/NBR=50/50のフェノール樹脂架橋の系に対して、各々の成分に対し

マレイン酸変性PPとアミノ基末端変性NBRを配合し、PP/マレイン酸変性PP/NBR/アミノ基末端NBR=45/5/40/10にすることにより両成分の相溶性や界面での反応性をやや向上させると、引っ張り強度が約3倍程度に向上することが報告されている^{14,15)}。

あるいは、分子間イオン相互作用を利用して、引っ張り強度や破壊靱性の向上を達成する試みも報告されている。マレイン化EPDMとPEA あるいはマレイン化EPDMとマレイン化PPの組み合わせにおいて、Znで両成分の界面で分子間イオン架橋が生じるとしている¹⁶⁾。

その他にはTPVにおいてもシリカの補強効果によって高い引っ張り強度や伸びが得られると報告されている。シリカ配合EPDMをPPへ混練する場合、シリカ配合量が30~40部程度であればEPDM相にシリカが留まり、PPへ移行することがあまりないようである^{17,18)}。

3.3 反発弾性

反発弾性や永久ひずみの問題に対しては、一般的に過酸化物架橋が良好なようである。

分散ゴム相の架橋密度を高めるほうが良好であり、例えば5-ビニル-1-2-ノルボルネン EPDM (VNB-EPDM) を用いるTPVなどもある¹⁹⁾。またPP相については、i-PP (アイソタクチック) による結晶性セグメントの導入や高濃度長鎖ブランチにすることなどが効果的との報告がある^{20,21)}。

3.4 接着性の改良

加硫ゴムの場合、カーボン、加硫剤、促進剤、老化防止剤などの各種配合剤によるコンパウンドとし、さらにゴム単体で用いられる例はあまりなく、多く場合に繊維や金属などを補強剤とした複合材料として用いられるため、これらの補強剤との接着性は極めて重要である。加硫ゴムの接着には、接着剤を使用しない「直接接着」と接着剤を使う「間接接着」がある。自動車のタイヤやベルト、ホースなどのゴム製品は繊維や金属とゴムを直接接着して得られる。一方、免震ゴム、防振ゴムなどはあらかじめ金属などの補強材に接着剤を塗布して乾燥後、ゴムと架橋接着して得る工程をとる。

これに対してTPVはマトリクス材料としてPPを用いているため、基本的にはオレフィン系以外には難接着である。ナイロンやポリエステル樹脂、金属等との接着には無水マレイン酸やカルボン酸、あるいはエポキシ基をグラフトしたエチレン系ポリマーをTPVとともに多層押出しする方法で熱融着させる方法が一般的である。グラフトポリマーの官能基が被着体と化学結合しながら、ポリマー部分はTPVと相溶することにより接着強度向上を図る方法である^{22,23)}。

接着性を有するTPVとしては、上記グラフトポリマー

Scheme. 1

をTPV中に配合剤として添加する方法が取られている。構造が単純化する方法ではあるが、十分な接着力を得るにはグラフトポリマーの配合量を多くして行かなければならないため、TPVが本来有している低圧縮永久ひずみなどの特性が犠牲になってしまうことがある²⁴⁾。

これら相溶化による手法に加え、例えばJSRのEXCELINKでは、加硫ゴムの場合への接着性はTPVの流動性に支配されるとの知見から、その非常に高い流動性(メルトフロー)によるアンカー効果などにより、ふつうは熱融着しがたいEPDMなどの加硫ゴムに対し良好な接着特性を発現するとしている²⁵⁾。

我々はTPVとは異なるが、加硫ゴムのEPDMに対して非常に良好に接着する熱可塑性エラストマーの一つである熱可逆架橋ゴムについて検討してきたのでここで紹介する。

我々の熱可逆架橋ゴムは、可逆的な水素結合を利用するもので、常温温度領域では強力な水素結合により弾性ゴムとしての物性を示し、加熱すると再成形が可能であり、化学結合による架橋ゴムやブロックポリマーなどのTPE、動的架橋のTPVなどとは異なるが一種の熱可塑性エラストマーである。

イソプレンゴムなどを無水マレイン化した後、この酸無水物基に付加する活性水素化合物を種々検討した結果、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールを用いると良好な熱可逆架橋ゴムとなりうることを見出した。(Scheme 1) また、このものの水素結合の様子について図6に示す。1つの側鎖から理論上7つの水素結合が可能であり、数個以上の側鎖が集まり、集合構造を形成し架橋点のように働くものと考えられる。この集合構造は、小角X線散乱から5.2nmと見積もられる。

これのEPDMへの接着性を試験した結果を図7に示すが、熱可逆架橋ゴムに配合するカーボンブラックによって接着強度が増大することがわかる。さらにこれは、金属に対しても比較的良好な接着性を有することも確認できたが、アミノトリアゾールとカルボン酸などが金属と相互作用して接着性を達成しているものと推定している^{26~28)}。

我々はさらに、さまざまなものへの接着性を具現化させるために、TPVとホットメルト型の粘着剤と多層押

図6 熱可逆架橋ゴムの水素結合形態図

図7 熱可逆ゴムのカーボン量とEPDMに対する接着強度

し出しすることにより達成することを検討した。

例えば、ポリイソブチレン系のホットメルト粘着剤は、TPVと多層押出すると、その界面へTPVのゴム相にあったオイルなどが徐々に移行し、ホットメルト(HM)の粘着性に悪影響を及ぼすことがあるなど、双方の配合内容について注意が必要となる。さらに、被着体、HM、TPVのヤング率、熱膨張率が極端に異なる場合には、温度変化などに対し、構造体としての信頼性確認

に特に注意が必要である。例えば、図8は複層ガラスの2枚のガラス間に、TPVをスペーサーとしてHMを介して接着させた例で、FEMにて解析する際の1/8有限要素モデルを示す。ガラスの厚みが薄い場合と厚い場合について比較する解析を行ったが、ここでこのような

場合のFEM解析の手法を簡単に述べる。材料特性の温度依存性を考慮した3次元有限要素モデルを作成し、ある初期状態（例えば、20℃、1atm）からの温度変化により生じる複層ガラス内の空気の状態変化（圧力・体積）に相当する圧力を複層ガラス内面に負荷することにより、

図8 複層ガラス有限要素モデル

図9 ガラス変形形状

図10 スペーサ部最大主公称歪み

ガラス、HM および TPV に生じる応力・歪みを評価した。

この結果によるとガラスが厚い場合は、2枚のガラス間の空気の熱膨張によって、ガラスが薄い場合に比べてガラスがたわむ割合が小さく、HM がこの空気の膨張力に耐えられなければガラスから剥離することが予想される。(図9) また図10は、TPVであるスペーサ部分についてのみ示した結果であり、ガラス厚が5mmの場合には、ガラス厚が3mmの場合に比べ、図の上面、即ち HM との粘着面の、複層ガラス内側部分の歪みがより大きくなることを示している。これらの解析は、実際の実験事実ともよく一致する結果となった。即ち、TPVの接着性についてはトータルの信頼性が非常に重要であることがわかる。

4. TPV 研究における最近の動向

TPV は動的に架橋する技術であるが、一方ではこれに対し動的にゴム分子鎖を切断する動的脱架橋の研究もあり、さらに佐藤は動的脱架橋と動的架橋を二軸反応押出機により連続的に進行させる研究も行なっている。これは動的脱架橋時に層状粘土鉱物のスラリーを注入することで、再生と同時にナノコンポジット化する技術である²⁹⁾。一方山田らも有機化クレイと熱可塑性エラストマーコンポジットの構造と物性に関する研究を精力的に行っている³⁰⁾。また、最近高分子材料設計のプラットフォームとして関心が寄せられている OCTA のなかの粗視化

分子動力学シミュレーター COGNAC の可塑性エラストマーへの適用や動的平均場シミュレーター SUSHI の HIPS モルフォロジー解析への適用も検討されてきている^{31,32)}。

5. おわりに

熱可塑性エラストマーのなかで、特に動的架橋により製造される TPV を中心に最近の技術動向について述べた。TPV は一般的な加硫ゴムに比べ、未だ解決されるべき課題が残るものの、今後の環境問題対応のために非常に有望であることなどから、その特性を活かした用途の拡大と、さまざまなアプローチによる研究開発が今後も進展していくものと思われる。

参考文献

- 1) A. M. Gessler and W. H. Haslett (to Esso Research and Engineering Co.), U.S. 3, 037, 954 (05-06-1962)
- 2) W. K. Fisher (to Uniroyal, Inc.), U. S. 3, 758, 643
- 3) A. Y. Coran and R. Patel, Rubber Chem. Technol., 53, (1980) 781
- 4) A. Y. Coran and R. Patel, Rubber Chem. Technol., 54 (1981) 91, 892
- 5) A. Y. Coran, R. Patel and D. Williams, Rubber Chem. Technol., 55 (1982) 116
- 6) A. Y. Coran and R. Patel, Rubber Chem. Technol., 56, (1983) 1045
- 7) Y. Kikuchi, T. Fukui, T. Okada, T. Inoue: Polymer Prepr. Jpn., 39, 2478 (1990)
- 8) Y. Kikuchi, T. Fukui, T. Okada, T. Inoue: J. Appl. Polymer. Sci., Appl. Polym. Symp., 50, 261 (1992)

- 9) S. Kawabata, S. Kitawaki, h. Arisawa, Y. Yamashita, X. Guo: J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 50, 245 (1992)
- 10) N. Otsuka, Y. Yang, H. Saito, T. Inoue and Y. Takemura: Polymer, 39, 1533 (1998)
- 11) Y. Yang, N. Otsuka, H. Saito, T. Inoue and Y. Takemura: ibid, 40, 559 (1999)
- 12) 井上 隆: 日本ゴム協会誌, 72, 514 (1999)
- 13) A. Y. Coran, R. Patel: Rubber Chem. Technol., 53, 141, 789 (1980)
- 14) A. J. Tinker: RW, March, 25 (1989)
- 15) A. Y. Coran et al.: RCT, 56, 1045 (1983), 58, 1014 (1985).
- 16) D. Antony, S. Bandyopadhyay and S. K. De, Polym. Eng., Sci. 39, 963 (1999)
- 17) S. Bazgir, A. A. Katbab, H. Nazockdast: RCT, 77, (1), 176 (2004)
- 18) S. K. De, P. Antony: ACS, RD, 156th NO. 13 (1999)
- 19) M. D. Ellul, P. S. Ravishankar: ACS, RD, 166th, No. 74 (2004)
- 20) M. D. Ellul: RCT, 76, (1), 202 (2003)
- 21) S. Datta, S. Srinivas, C. Y. Cheng, W. Hu, A. Tsou, D. J. Lohse: RW, 229, (1) 54, Oct. (2003)
- 22) R. Sadeghi, E. Willems, R. Brzoskowski, ACS, RD, 158th, No. 22 (2000)
- 23) O. H. C. Tan, S. Mehta, ACS, RD, 158th, No. 63 (2000)
- 24) 特開 2000-72886
- 25) JSR TECHNICAL REVIEW No. 109/2002
- 26) K. Chino, M. Ashiura, J. Natori, M. Ikawa, T. Kawazura: RCT, 75, (4), 713 (2002)
- 27) 知野圭介, 芦誠清誠, 名取潤一郎, 川面哲司: 日本ゴム協会誌 75, 482 (2002)
- 28) 知野圭介: 日本ゴム協会誌 78, (3), 106 (2005)
- 29) 佐藤紀夫 Polymer Preprints, Japan Vol. 53, No. 1 (2004)
- 30) 山口知宏, 山田英介 日本ゴム協会誌 76, 11, (2003)
- 31) 青柳岳司 日本ゴム協会誌 76, 3, (2003)
- 32) 本田 隆 日本ゴム協会誌 76, 3, (2003)

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様の御研究の成果による学術論文を広く御紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文御投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

1) 切 なし、随時

2) 投稿規定及び原稿用紙(1冊 500 円送料別)はハガキにてお申し出頂ければ折り返し御送付申し上げます。なお投稿規定は日本接着学会誌 Vol. 41 No. 1 にも掲載されております。