後藤慎一郎・山本 統平・山下 晋三

Blends of Liquid-isobutylene Resin Having Terminal Alkoxysilyl Groups and Amorphous Polyamide

Shin-ichiro GOTO (NICHIRIN Co., Ltd, Sazuchi, Bessho-cho, Himeji 671-0224, Japan), Tohei YAMAMOTO (Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji 671-2201, Japan) and Shinzo YAMASHITA (Research Institute for Production Development, Shimogamo, Morimoto-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-0805, Japan)

We tried to make blends of polyisobutylene and amorphous polyamide. In order to improve the compatibility of polyamide (PA) with isobutylene (IB), we used liquid-isobutylene resin (LIB) having terminal alkoxysilyl groups and a silane coupling agent (SC) which is reactive to both PA and LIB as a compatibilizer. We first synthesized a reactant of amorphous polyamide (APA) and SC, and by mixing APA/SC reactant and LIB in alcohol, LIB/APA blends were obtained. By SEM observation, the measurement of viscoelastic, the structural analysis and mechanical properties of the blends, it was found that the matrix and the dispersed phase were LIB and APA, respectively, and that a chemical bond was formed between LIB and APA, in the presence of SC. Thus SC played as a good compatibilizer to afford good dispersion of APA phase in LIB matrix.

(Received on July 15, 1999)

Key Word : Liquid-isobutylene resin, Amorphous polyamide, Silane coupling, Polymer blend, Butyl rubber

1. 緒 言

近年、ゴムの柔軟性に加え、強度、制振性およびガスバリア性を改良した強化ゴムがエアコンディショニングホース内面材として望まれている。このような材料を得る方法の一つとして、ゴムとポリアミドとのブレンドが考えられる。しかし、一般に極性の異なるポリマーは非相溶であり、ブレンドが困難である。非相溶なポリマーどうしをブレンドして性質を向上させるためには、相容化が必要であり、多くの研究がなされている。例えば、Coranらによるゴムとプラスチックの動的架橋による報告¹⁻³⁾や、結晶性の低いプラスチックを用いた相容性向上の報告⁴⁻⁵⁾もある。著者ら

も、エアコンディショニングホース用内面材としてふさわしい、ゴムの柔軟性および制振性に加え、ガスバリア性を有するエラストマーを得るべく、フェノール樹脂を相容化剤として用いたブチルゴム(イソブチレン-イソプレン共重合体)とポリアミド6との熔融状態でのブレンドを試みてきた⁶⁾。しかし、分散粒径が数ミクロン程度のブレンド材料しか得られなかった。ここでは、より高次構造のポリマーブレンド材料を得るために、溶液拡散法⁷⁾を用いた非相溶系ポリマーのブレンドを試みた。プラスチックとしては、アルコール可溶性の低結晶性アモルファスポリアミド(APA)を用い、ゴム成分としては、イソブチレンのリビングカチオン重合を利用した両末端官能性の液状

テレケリックポリイソブチレン (LIB)⁸⁾ を用いた。相容化剤としては、APA との反応性および LIB との IPN (interpenetrating polymer network: 相互貫入高分子網目)⁹⁾ を考慮し、シランカップリング剤 (SC) を用い、IPN 的な方法での LIB と APA の相容性について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

本研究で用いた、反応性末端基を有する液状イソブチレン樹脂 (LIB) はカネカ (株) 製の EPION type S で、粘度 30 Pa·s、重量平均分子量は 5500 である。APA は東レ (株) 製の CM 833 で、ポリアミド 6,6-6,6-10 共重合体で、重量平均分子量は 13000 である。SC としては、APA との反応性を考慮し、アミノ基を有する構造と、硬化反応に伴うゲル化を防止するためアルコキシシリル基を二つ有する N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランを用いた。LIB の硬化触媒は EPION type S 用硬化剤で、有効成分としてはジブチル錫ジラウレートである。これらの試料はそのまま使用した。

2.2 合 成

LIB/APA blend の合成方法を Scheme 1 に示した。

1) APA と SC の反応

ステンレス容器 (100 cc) に APA を 30 g 入れ、140℃窒素雰囲気中で融解させ、SC 7.0 g を添加し、約 10 分間かく拌した後、反応物を取り出し、室温まで冷却して APA-SC 反応物 (1) を得た。

2) LIB/APA blend

滴下漏斗、かく拌装置、窒素導入管を備えた

100 ml の三口フラスコに、EPION type S 8.4 g を量りとり、水 0.1 g を添加した。室温、窒素雰囲気中でかく拌しながら、脱水メタノール 15 cc に溶解した (1) 1.6 g を 50℃で約 30 分かけて滴下し、滴下終了後 60℃まで昇温し、メタノールがなくなるまでかく拌を続けた。その後、室温まで冷却しながら水 0.1 g および EPION 硬化剤 0.3 g を添加し、約 10 分間かく拌した。かく拌を停止し、型に流し込み、真空下で硬化させ、淡乳白色弾性体の目的物である LIB/APA blend (2) (LIB/APA/SC 重量比率; 84/13/3) を得た。

2.3 測 定

1) 引張試験

(2) を厚み 1.5 mm に成型し、JIS ダンベル状 3 号形で型抜きを行い、SHIMADZU 製 AG-50 kN インストロン試験機を用いて、引張強さと 50%モジュラスおよび破断時伸びを測定した。

2) 気体透過性試験

(2) を厚み 1.5 mm に成型し、プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方法 (JIS K 7126) に基づき、25℃での (2) の酸素透過係数 PO_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$) および二酸化炭素透過係数 PCO_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$) を求めた。

3) 動的粘弾性の測定

SEIKO 製 DMS 120 粘弾性スペクトロメータを用い、曲げモード、周波数 1 Hz、2℃/min の昇温条件で、(2) のシート (1.5 mm 厚) に対する損失係数 ($\tan \delta$) の温度分散性を調べた。

4) SEM (走査型電子顕微鏡) による形態観察

試料調製は、液体窒素を用いた凍結割断法により行い、日本電子製走査型電子顕微鏡 (JSM-T 330 A) を用い、倍率 100-1000 倍で LIB/APA blend の形態観察を行った。

5) FT-IR 測定

試料の赤外吸光分析は、パーキンエルマー製 FT-IR (PARAGON 1000) を用いて行った。APA については、脱水メタノールに溶解した後、膜厚 20 ミクロンのキャストフィルムを作製し分析を行った。(1) については、反応物のトルエン抽出を行い、残差を脱水メタノールに溶解した後、膜厚 20 ミクロンのキャストフィルムを作製し分析を行った。LIB 架橋体については、全反射 (ATR) 測定法により分析を行った。また (2) については、脱水メタノールで抽出した後、

Scheme 1 Synthetic process of LIB/APA blend

Table 1 Mechanical properties of LIB/APA/SC blends

LIB/APA/SC blend ratio			M ₅₀ (MPa)	TB(MPa)	EB(%)
LIB	APA	SC			
100	.0	0	0.26	0.27	55
87	13	0	-	0.12	20
84	13	3	-	0.25	30
80	17	3	-	0.26	30
75	22	3	-	0.22	20
70	27	3	-	0.22	20
80	13	7	-	0.27	30
75	13	12	0.34	0.34	50

LIB; liquid-isobutylene-resin (EPION typeS)

APA; amorphous polyamide

SC; silane coupling agent (N-β(aminoethyl)-γ-aminopropyl-methyldimethoxysilane)

Table 2 Gas permeability of LIB/APA/SC blends

LIB/APA/SC blend ratio			O ₂ permeability PO ₂ ^{b)} ×10 ⁻¹⁰	CO ₂ permeability PCO ₂ ^{b)} ×10 ⁻¹⁰
LIB	APA	SC		
100	0	0	1.20	5.20
87	13	0	1.35	7.18
84	13	3	1.09	5.10
80	17	3	1.08	5.20
75	22	3	1.07	5.15
70	27	3	1.00	4.98
80	13	7	1.05	4.90
75	13	12	0.85	4.35
0	100	0	0.11	0.34
Butyl rubber ^{a)}			1.30	5.20

a) poly (isobutylene-co-isoprene)

b) Units of P; cm³·cm/cm²·sec·cmHg

真空乾燥し、ATR 測定法により分析を行った。

6) EDS(X線エネルギー分散分析)による元素分析

試料調製は、液体窒素を用いた凍結切断法により行い、カーボン蒸着を施した後、日本電子製エネルギー分散X線マイクロアナライザー(JED-2000)を用い、LIB/APA blend 表面のケイ素の面分析を行った。

3. 結果および考察

1) LIB/APA blend の力学的特性

LIB/APA blend における SC 添加量の変量に伴う物性の変化を Table 1 に示した。SC 増量に

伴い引張強さおよび破断時伸びともに増加している。SC を添加しない場合は、強度、伸びとも低い値を示している。SC が 3 部の場合、APA 比率を増量しても、強度、伸びとも増加はほとんど認められなかった。LIB/APA/SC=75/13/12 の場合は LIB 架橋体のみの物性と比較し、引張強さは約 1.2 倍、伸びもほぼ同等の値を示している。

2) LIB/APA blend の気体透過性

LIB/APA blend の酸素透過係数 PO₂ および二酸化炭素透過係数 PCO₂ を Table 2 に示した。LIB 単独の PO₂、PCO₂ とも、ほぼブチルゴムと同等の値を示した。また、LIB/APA blend において SC を添加していない場合は、LIB 架橋体よりも大きい値を示し、ブレンドしたポリアミド成分がガスバリア性改良に関与していないと考えられる。SC 添加量を 3-7 部とした場合、顕著な気体透過係数の減少は見られないが、12 部の場合は、PO₂、PCO₂ とも減少が見られる。これは SC 添加量が増加するにつれ、ポリアミドが有効に作用し、材料中の気体拡散速度が低下するためであると考えられる。

3) LIB/APA blend の動的粘弾性

LIB/APA blend において、APA 比率を 13 部に固定した場合の損失係数(tanδ)測定結果を Fig.1 に示した。LIB 架橋体は-37℃で 0.72、APA 単体では 41℃に 0.30 の tanδ 値をそれぞれ示している。

SC を用いない場合は、両母材の LIB、APA 特有のピークが、-37℃、40℃にそれぞれ認められる。また SC の増量に伴い、LIB、APA と考えられるピーク温度がそれぞれシフトし、接近していることが確認できる。LIB/APA/SC=75/13/12 の場合は、APA と思われるピークが 30℃付近にまでシフトし、また LIB のピークも-10℃付近にまでシフトしていることから、SC を介して LIB と APA の相容性が改良されたと考えられる。

4) LIB/APA blend の形態観察

SEM 測定により、LIB/APA blend の morphology 評価を行った。LIB/APA blend での SC 比率を 0 から 12 部まで変更した場合の SEM

Fig. 1 Temperature dependences of loss factor ($\tan \delta$) of LIB/APA blend at different weight ratios

Fig. 2 SEM photographs of LIB/APA blend
a) LIB(87)/APA(13)/SC(0) b) LIB(84)/APA(13)/SC(3)
c) LIB(80)/APA(13)/SC(7) d) LIB(75)/APA(13)/SC(12)

Fig. 3 IR spectra of APA/SC reactant
a) SC; N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane
b) APA and APA/SC reactant

写真を Fig. 2 に示す。分散相がメタノールに溶解することから考慮し、連続相が LIB、分散相が APA であると考えられる。SC を添加しない

場合は、分散相の粒子径が 150-200 ミクロンであるのに対し、SC を 3 部添加することにより、粒子径が 10 ミクロンとなっている。また SC 比率が増加するに伴い、分散相である APA の分散粒子径が小さくなっている。LIB/APA/SC=75/13/12 の場合は、APA 分散粒子径が 1-7 ミクロンとなっている。

FT-IR による LIB/APA blend の構造解析

5) APA/SC 反応物(1)

Fig. 3 に SC, APA および (1) の IR スペクトルをそれぞれ示す。また Fig. 4 に APA と SC の反応における FT-IR の吸収強度比の変化を示す。なお試料厚み違いによる誤差を除くため、それぞれの強度吸収は、反応によって影響を受けない吸収強度との比で表した。(1) では APA の 2950 cm^{-1} の CH_2

伸縮のピーク強度に対する 3082 cm^{-1} の酸アミドの N-H 伸縮の強度比および 1545 cm^{-1} の N-H 伸縮の強度比が減少している。これらは SC 末端

Fig. 4 Absorbance ratio changes of APA/SC reactant

Fig. 5 IR spectra of LIB/APA blend

Scheme. 2 The presumed structure of compatibilizing block copolymer in LIB/APA blend

のNH₂とAPA中のアミド基との水素結合による分子間相互作用を示唆していると考えられる。また(1)において、SCのシロキサン基のSi-C伸縮に起因する817 cm⁻¹のピーク強度に対する1084 cm⁻¹のSi-O-Cの骨格振動の強度比の変化があまり見られないことから、APAとSCとの反応において、SC中のジメトキシシリル基は保持されていると考えられる。以上の結果から、APAにSCを溶融混合することにより、APA骨格へのメトキシシリル基の導入が起こっていると推測される。

6) LIB/APA blend (2)

Fig. 5に、LIB架橋体およびLIB/APA blend (2)のIRスペクトルをそれぞれ示す。LIB架橋

体の場合と同様、2においても1092 cm⁻¹の-Si-O-C-振動に起因するピークがほぼ消失し、1018 cm⁻¹に、-Si-O-Si-振動特有のピークが生成していることから、シロキサン結合での架橋が起こっていると考えられる¹⁰⁾。

上述したように、APAへのSCの溶融混合により、APA骨格へのメトキシシリル基の導入が起こっていると仮定すると、Scheme 2に示すように、LIB/APA-SC反応物界面でもシロキサン結合が生じ、SCを介したLIB/APA copolymerが生成していると考えられる。

LIB/APA blendでのSi分散分析

SCの構成元素であり、LIBの末端架橋反応の置換基の構成元素でもあるケイ素(Si)の面分析を行い、LIB/APA blendにおけるSiの分散状況をFig. 6に示した。Fig. 6 a)から、分散相近傍にSiが局在していると考えられる。またSCを12部添加した場合には、Siが材料中にほぼ均一に分散していることから、IPNを形成していると推定できる。

以上のようにFT-IRによる構造解析結果およびEDS分析結果から、SCがLIBとAPAの界面で作用し、相溶性改良に重要な役割を果たしていることが推測できる。

Fig. 6 X ray energy dispersion analysis of silicon element in LIB/APA blend
a) LIB(84)/APA(13)/SC(3) b) LIB(75)/APA(13)/SC(12)

4. 総 括

液状イソブチレン樹脂の末端官能基として導入されているジメトキシシリル基の反応性を利用し、均一溶液状態における非相溶系イソブチレン/ポリアミド材料の合成を行った。相容化剤としては、ポリアミドとの反応性を考慮し、アミノ基を有するシランカップリング剤を用いた。

その結果をまとめ、以下に示した。

- 1) IR 測定結果から、APA に SC を熔融混合することにより、APA 骨格へのメトキシシリル基の導入が起こっている。
- 2) SEM 観察から、LIB/APA blend は連続相が LIB、分散相が APA の構造を形成している。また、EDS 測定による Si 元素分散分析結果で、SC を 12 部添加すると、Si が均一に分散していることから、IPN を形成していると考えられる。

3) 損失係数 ($\tan\delta$) 測定において、SC を添加することによって、LIB、APA と考えられるピークがそれぞれシフトし接近している。

4) 引張試験において、SC を添加していくことによって、引張強さおよび破断時伸びともに増加していく (APA 比率を 13 部と固定した場合)。

5) 気体透過試験において、LIB/APA blend 材料中での APA の均一な分散相形成により、LIB 単独よりもガスバリア性が向上する。

以上のことから、メトキシシリル基を有する液状イソブチレン樹脂とアモルファスポリアミドとのブレンドにおいて、シランカップリング剤が相容化剤として有効に作用していることが推測される。この反応を利用することにより、非相溶性ポリマー同士のブレンドが溶液状態で可能になったと考えられる。

今回得られた材料は、連続相に分散相がほぼ均一に存在するものであったが、今後、更に相容性を高め、急激に溶媒を蒸発させることによって、分散相の拡散を途中で固定化し、成分の濃度勾配を有する材料の成型が可能になると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Coran, A.Y., Patel, R.: *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 116(1982)
- 2) Coran, A.Y., Patel, R.: *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 141(1980)
- 3) Coran, A.Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 281(1988)
- 4) 金 容薫, 秋山三郎, 松田 篤: 高分子論文集, **53**, 169(1996)
- 5) Jang, S.H., Kim, B.S.: *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 847(1994)
- 6) Goto, S., Yamamoto, T., Yamashita, S.: "A Novel Gas-barrier elastomer composed on Butyl rubber and Polyamide", in construction for *J. Appl. Polym. Sci.* (1999)
- 7) 上利泰利: 高分子加工, **46**, 251(1997)
- 8) 米沢和弥: 化学経済, **43**, 69(1996)
- 9) "ポリマーアロイ-基礎と応用", 高分子学会編, 東京化学同人(1981)
- 10) Sen, A.K., Mukherjee, B., Bhattacharyya, A.S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1153(1992)