ポリエステル系熱可塑性エラストマーの 反応押出による改質

倉持智宏*・稲葉智一*, 大村洋司*・伊保内賢*

Modification of Thermoplastic Polyester-Polyether Elastomer by Reactive Extrusion

Tomohiro KURAMOUCHI*, Tomokazu INABA*, Youji OMURA*
Masaru IBONAI*

A thermoplastic elastomer (TPE) is an elastomer at room temperatures which can be molded at high temperatures like normal thermoplastics. However the compression set of a TPE is higher than that of crosslinked rubbers. In this study, we tried crosslinking a thermoplastic polyester-polyether elastomer (TPEE) with triglycidyl or tetraglycidyl compounds during extrusion to reduce the high compression set. Cross-linked TPEE could be obtained easily in a single screw extruder. The tensile strength and tensile impact strength of the molded TPEE were found to be higher than those of the original TPEE respectively. The compression set of TPEE was improved by its reactive extrusion with glycidyl compounds.

Key words: Polyester-polyether elastomer/Glycidyl compound/Reactive extrusion/
Crosslinking reaction/Compression set

1. 緒 言

熱可塑性エラストマー (TPE) は、ハードセグメントとソフトセグメントからなるブロックコポリマーであり、ハードセグメントが凝集し、ドメインを形成することにより、加硫ゴムの架橋点である硫黄のような役割をしている^{1),2)}。しかし、通常使用されている架橋ゴムに比べ、TPE は従来の熱可塑性プラスチックの成形機をそのまま用いて迅速に加工ができる反面、弾性率が小さく、圧縮永久ひずみが大きいという欠点がある。しかし、TPE が他のプラスチックとブレンドできるという利点を生かしてエンジニアリングプ

ラスチックとのアロイの研究も行われており、例えば、最近ではナイロンにポリアミド系エラストマー (TPAE) を添加して耐衝撃性の改善を検討している報告^{3)~5)}がある。

著者らは以前に、リアクティブプロセッシングの適用として、ナイロン 11 とナイロン 12⁶⁾、ポリエチレンテレフタレート (PET)^{7),8)}、ポリアミド (PA) とポリエステル⁹⁾の改質を行い、機械的性質、耐熱性、耐薬品性および吸水性を改善することができた。最近では、TPAE を多官能グリシジル基を有した橋かけ剤を用いて、反応押出により、部分橋かけを行い、圧縮永久ひずみの小さな橋かけ物を得た^{10),11)}。

本研究では、ポリエステル系 TPE (TPEE) に、前報¹⁰⁾と同様な手法を用いて、適度な橋かけを行うことで、熱可塑性を維持させたまま TPEE の欠点である圧縮永久ひずみの改善を試みた¹²⁾。

* 工学院大学 工学部 応用化学科
八王子市中野町 2665-1 (〒 192)
Department of Applied Chemistry
Kogakuin University
2665-1 Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192 Japan
1996.2.7 受理

TPEE

TGI

TGDDM

Fig. 1
Structures of
TPEE and cross-
linking agents

2. 実 験

2.1 試 料

TPEE は東洋紡績製の「ペルブレン P-70 B」をそのまま使用した。橋かけ剤として三菱ガス化学製の三官能エポキシ化合物イソシアヌ酸トリグリシジル (TGI)、チバガイギー社製の四官能エポキシ化合物テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (TGDDM) を使用した。Fig. 1 にこれらの構造式を示す。アルカリ触媒として和光純薬工業製無水炭酸カリウム級品を使用した。

2.2 押出試料の作成

TPEE を真空乾燥機中 70°C、5 時間乾燥し、橋かけ剤を 0.2~1.0 phr、アルカリ触媒 0.2 phr を混合した後、大栄エンジニアリング製 EX-3024 AUF 型単軸スクリュ押出機 (スクリュ径 30 mm、スクリュ L/D 24) によってフィルム状押出成形物を作成した。設定温度は、ホッパー側から 195-205-200-175-175°C、スクリュ回転数は 10 rpm とした。また、押出成形時に滞留時間、樹脂圧力を測定し、橋かけ剤あるいは添

加量などによる変化を調べた。

2.3 機械的強度

a. 引張強さ測定

押出成形によって作成されたフィルム状押出成形物を中心部の幅が 5 mm のダンベル型 (Fig. 2) に打ち抜き、真空乾燥機にて 70°C、5 時間乾燥した。サンプルの厚さは中心部の厚さをマイクロメーターによって 3 箇所測定し、その平均を用いた。引張試験は島津製作所製オートグラフ S100 型を用い、引張速度 5 cm/min、温度 23°C にて測定した。引張強さは少なくとも 5 サンプルの測定値の平均をとった。また、サンプルが切断されるまでの伸び率 (%) も測定した。

b. 引張衝撃強さ測定

引張強さ測定と同様に、押出成形物を Fig. 3 に示したようなダンベル型に打ち抜き、真空乾燥機にて 70°C、5 時間乾燥した。サンプルの厚さとして中心部の厚さをマイクロメーターによって測定し、東洋精機製作所製の万能衝撃試験機を用いて、温度 23°C で測定した。引張衝撃強さは少なくとも 5 サンプルの測定値

Fig. 2 A test piece for tensile strength (Unit: cm)

Fig. 3 A test piece for tensile impact strength (Unit: cm)

Fig. 4 Extrusion pressure of TPEE at the reactive extrusion with several additives (■ : TGI, ● : TGDDM)

の平均とした。

c. 硬度測定

押出成形物を細かく刻み、金型に入れて加熱熔融し、 $4.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 0.65\text{ cm}$ の直方体試験片を作成した。ゴム硬度計用定圧荷重器 (CL-50 型) に取り付けられた硬度計 (ショア D 型、ともに高分子計器製) を用いて、表面上を 7 点測定し、その平均を試験片の硬度とした。

2.4 粘度測定

押出成形物をクロロホルムに溶解して Ostward 粘度計を用いて、粘度法により極限粘度 $[\eta]$ を 25°C で測定した。また、前報¹⁰⁾の TPAE についても同様、極限粘度 $[\eta]$ を 25°C で測定した。溶媒は *m*-クレゾールを用いた。

2.5 見掛けの圧縮永久ひずみ測定

押出成形物を細かく刻み、金型に入れて加熱熔融後、冷却し、 $4.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 0.65\text{ cm}$ の直方体試験片を得た。油圧プレスを用いて垂直に 1.5 MPa の圧力を 5 時間かけた後、圧力を除去し、2 分ごとに 50 分間厚さを測定し、ひずみ回復の様子を調べた。試験温度は 23°C 、圧力除去 x 分後の試験片のひずみ率 S_x (%) を次式によって求めた。

$$S_x(\%) = \frac{T - T_x}{T} \times 100$$

ここで、 T は圧縮前の試験片の厚さ (mm)、 T_x は圧縮除去 x 分後の試験片の厚さ (mm) である。

3. 結果と考察

3.1 成形時の滞留時間、樹脂温度、樹脂圧力

TPEE に触媒のみを加えることにより、滞留時間、樹脂温度に変化はなかったが、熔融粘度の低下に伴う樹脂圧力はおよそ 14% 減少した。このことから、

Fig. 5 Tensile strength of TPEE obtained after the reactive extrusion with several additives (Tensile speed : 50 mm/min, Measuring temperature : 23°C , ■ : TGI, ● : TGDDM)

TPEE は触媒によって分子鎖の切断が起こっているものと推測できる。

TPEE に触媒、橋かけ剤を添加した系においては、橋かけ剤の添加量が増えるに従って、滞留時間、樹脂圧力が上昇した。このときの樹脂圧力を Fig. 4 に示す。このことから、TPEE と橋かけ剤は押出機内で反応していることが推測された。なお、TPEE に TGDDM を 1.0 phr より多く添加するとバレル内で固化、脆くなり、フィルム状にならなかった。

3.2 機械的強度

a. 引張強さ

引張強さは、低い橋かけ度において顕著に増大し、橋かけが増すにつれて急速に低下することが知られている^{13)~18)}。このような現象は、ゴムの加硫においては橋かけによる網目構造の不均一性が引き起こすレザー領域の発現のためと考えられており¹⁹⁾、本 TPEE でも同様な現象が起こっていると推測される。しかし、熱可塑性エラストマーには物理架橋が存在し、この系ではその一部が崩壊している可能性があるため、ゴムの加硫の場合とは異なる要因によっていることも考えられる。Fig. 5 に橋かけ剤添加量に対する引張強さの変化を示す。橋かけ剤を加えるに従って強度が上昇し、1.0 phr 添加付近で上昇幅が小さくなった。

一般的に、橋かけが進行すると破断伸び率は減少する^{14)~18)}。引張試験時に測った伸び率を Fig. 6 に示す。しかし、TPEE への橋かけでは、橋かけ剤を加えることにより、逆に伸び率が上昇した。本研究で用いた TPEE は、プラスチック的性質をもったエラストマーであり、橋かけを行うことによって結晶化度が低下し、

Fig. 6 Elongation of TPEE obtained after the reactive extrusion with several additives (Tensile speed : 50 mm/min, Measuring temperature : 23°C, ■ : TGI, ● : TGDDM)

伸び率が上昇したと考えられる。

理論計算により、規則正しい間隔の橋かけを持つ網目は、橋かけの間隔がランダムである網目よりも大きい破断伸びを持つはずである。また、3官能性橋かけ点を含む網目は、4官能性橋かけを含む網目よりも大きい破断伸びを持つはずである¹³⁾。しかしながら、本実験では橋かけ剤の添加量が微量であるために、完全な網目構造をとっていないためか、TGI に比べて TGDDM がわずかに機械的強度が大きく、そのような傾向はみられなかった。

b. 引張衝撃強さ

Fig. 7 に橋かけ剤添加量に対する引張衝撃強さの変化を示した。一般的に微量の橋かけ剤を添加すると、橋かけによって引張強さは上昇するが、破断伸び率が減少する^{14)~16)}。すなわち、脆性を増す傾向がある。しかしながら、今回の TPEE への橋かけでは引張衝撃強さが上昇した。これは橋かけ剤による分子量の増大、また、結晶化度の低下によるものと考えられ

Table 1 Shore hardness (type D) of TPEE obtained after the reactive extrusion with several additives

Sample ^{a)}	Shore D
TPEE only	30
TPEE+TGI 1.0 phr	41
TPEE+TGDDM 1.0 phr	44

a) Loaded with 0.2 phr K_2CO_3 as catalyst except TPEE alone

ASTM D 2240

Measuring temperature : 23°C

Fig. 7 Tensile impact strength of TPEE obtained after the reactive extrusion with several additives (Measuring temperature : 23°C, ■ : TGI, ● : TGDDM)

る^{13),14)}。引張強さ測定の結果と併せて考えると、橋かけ剤を加えることによって引張強さが上昇し、なおかつ衝撃強さも上昇することから、剛性、じん性ともに優れた新規 TPE を作成できたと考えられる。

c. 硬度

引張強さの項でも述べたように、橋かけ剤を加えることによってゴム硬度が上昇した (Table 1)。前報¹⁰⁾の PA 系 TPE を用いた橋かけ反応では大きく変化しなかったが、TPEE の硬度は 30 から TGI 添加で 41、TGDDM 添加で 44 とかなり硬くなった。

3.3 極限粘度変化

分子量は極限粘度 $[\eta]$ から経験的に求めることができるが、TPEE の経験値が明らかにされていないため、極限粘度の比較によって橋かけ剤添加による分子量増加の確認とした (Table 2)。結果は予想通り橋か

Table 2 Intrinsic viscosity of TPAE and TPEE obtained after the reactive extrusion with several additives

Sample	$[\eta]$
TPAE only ^{a)}	1.1
TPAE+TGI 1.0 phr ^{a)}	2.0
TPEE only ^{b)}	0.94
TPEE+ K_2CO_3 0.2 phr ^{b)}	0.91
TPEE+TGI 1.0 phr ^{b)}	1.18
TPEE+TGDDM 1.0 phr ^{b)}	1.30

Solvent a) : *m*-cresol

b) : chloroform

Measuring temperature : 25°C

Scheme 3

持したまま容易に圧縮永久ひずみの小さな成形物を得ることができた。さらに分子量の増大および機械的強度の向上は様々な分野への用途拡大が期待される。

参 考 文 献

- 1) 内山 晃：プラスチック, **44**(1), 145 (1993)
- 2) 塚原安久, 麴谷信三：プラスチック, **42**(10), 18 (1991)
- 3) 詹 茂盛, 栗山 卓, 成澤郁夫, 藤本元弘：高分子論文集, **52**(5), 272 (1995)
- 4) 詹 茂盛, 栗山 卓, 成澤郁夫, 藤本元弘：高分子論文集, **52**(8), 48 (1995)
- 5) 詹 茂盛, 栗山 卓, 成澤郁夫, 藤本元弘：成形加工, **7**(10), 653 (1995)
- 6) 伊野卓幸, 粕谷裕司, 菊池武彦, 倉持智宏, 寺町信哉, 伊保内賢：成形加工, **3**(9), 624 (1991)
- 7) 粕谷祐司, 渡辺康史, 菊池武彦, 倉持智宏, 寺町

信哉, 伊保内賢：成形加工, **5**(3), 205 (1993)

- 8) 青木良幸, 金城将人, 倉持智宏, 橋本和彦, 伊保内賢：成形加工, **6**(11), 811 (1994)
- 9) 渡辺康史, 稲葉智一, 菊池武彦, 倉持智宏, 伊保内賢：成形加工, **6**(2), 125 (1994)
- 10) 倉持智宏, 稲葉智一, 夏目隆行, 青木良幸, 伊保内賢：日本ゴム協会誌, **68**(1), 54 (1995)
- 11) 伊保内賢, 倉持智宏, 稲葉智一：特開平 7-138367
- 12) 伊保内賢, 倉持智宏, 稲葉智一：特開平 7-138355
- 13) Nielsen, L. E.: 高分子と複合材料の力学的性質, pp.169~170, (1976) 化学同人
- 14) Flory, P. J., Rabjohn, N. and Shaffer, M. C.: *J. Polym. Sci.*, **4**, 435 (1949)
- 15) Taylor, G. R. and Darin, S. R.: *J. Polym. Sci.*, **17**, 511 (1955)
- 16) Smith, T. L. and Magnusson, A. B.: *J. Polym. Sci.*, **42**, 391 (1960)
- 17) Hill, F. B., Young, C. A., Nelson, J. A. and Arnold, R. G.: *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 927 (1956)
- 18) Dubeh, T. J. and Buecke, F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 555 (1964)
- 19) 中内秀雄, 内藤壽夫, 井上 栄：日本ゴム協会誌, **66**(2), 117 (1993)
- 20) Gorton, B. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1287 (1964)
- 21) 橋本邦之：エポキシ樹脂 (プラスチック材料講座 1), 55, (1962) 日刊工業新聞社
- 22) 大河原信：高分子の化学反応 10 (上巻), 124, (1972) 化学同人