

新規アラミド系熱可塑性エラストマーの構造と物性

森		勝	朗
宮	田		寛
下	里	伸	治
近	藤		聡
山	川		浩

Structure and Physical Properties of Novel Thermoplastic Aramid Elastomers

Katsuaki MORI
Hiroshi MIYATA
Shinji SHIMOSATO
Satoru KONDO
Hiroshi YAMAKAWA

A series of novel segmented copolymers consisting of crystallizable aramid units of uniform length and poly(caprolactone) segments were synthesized. The aramid content in the copolymers can be varied from 13wt% to 32wt% by changing the feed ratio of aramid monomer and ϵ -caprolactone in the polymerization process. The copolymers were characterized with transmission electron micrograph (TEM) observation and small-angle X-ray scattering (SAXS) measurement. The viscoelastic and mechanical properties of a copolymer having an aramid content of 21wt%, which shows a hardness of 95, were compared with those of commercially available thermoplastic elastomers with the same hardness. The copolymer provided excellent elasticity over a wide range of temperatures due to the high softening point and the well-controlled structure consisting of the aramid units with uniform length and poly(caprolactone) segments with narrow chain length distribution. Furthermore, it was found that the copolymer exhibited high tensile strength combined with excellent heat resistance.

1. はじめに

熱可塑性エラストマー（TPE）は、溶融成形加工できる弾性材料であり、自動車、電機・電子機器、一般消費材等の用途で使用されている。特に環境問題がクローズアップされてきた今日、リサイクル性、省エネルギー性の観点からTPEの用途開発が積極的に進められており、今後ともその利用分野が拡大していくものと期待されている。その一方、市場からのTPEに対する耐熱性向上の要求は高く、従来の耐熱性を凌駕するTPEの創出が求められるようになってきた。

TPEはゴム弾性に富むソフトセグメントと分子拘束

相となるハードセグメントから構成され、種々のタイプのTPEが上市されている。なかでも、耐熱性TPEとして代表的なものにポリウレタン系エラストマー（TPU）、ポリエステル系エラストマー（TPEE）、ポリアミド系エラストマー（TPAE）の3種が挙げられる。これらのハードセグメント成分は高融点の高分子化合物であり、ハードセグメントの鎖長に分布を有する。その結果、融解温度の幅は広く、弾性率の温度依存性も大きくなり、市販の耐熱TPEの軟化温度や高温における力学物性はその融点から推測される値より低い傾向がある。

幅広い温度範囲で弾性率を初めとする諸特性の変化



Fig. 1 Chemical structure of segmented aramid block copolymer.

が小さいTPEを開発するためには、ハードセグメントとソフトセグメントの相分離性を高め、なおかつハードセグメントの分子量分布をできる限り小さくすることが要求される。我々は、高結晶性、高融点を有する鎖長の均一なアラミド単位をハードセグメント、ポリエーテル単位をソフトセグメントとする新しいタイプのTPEを提案した^{1, 2)}。この提案は、多くの研究者に受け入れられ、様々なアラミド構造をもつTPEが合成され、その解析と応用について検討が行われている³⁻⁷⁾。しかしながら、このアラミド-*b*-ポリエーテルタイプのTPEは、弾性率の温度依存性が小さく高い軟化温度を示したが、機械特性、長期耐熱性（耐熱老化性）の点で不十分であった。耐熱老化性はソフトセグメントの耐酸化劣化性と相関があり、ポリエーテル単位よりもポリエステル単位をソフトセグメントに用いたTPEの方が耐熱老化性に優れることが知られている⁸⁾。そこで、新たにハードセグメントにアラミド単位、ソフトセグメントにポリカプロラク톤を用いたアラミドブロック共重合体を開発した（Fig. 1）^{9, 10)}。本報では、この新規なアラミドブロック共重合体の構造と物性の関係、及びその特長を報告する。

2. 実験

[1] サンプル

Fig. 2 に示した両末端にヒドロキシル基を有するアラミドモノマー（I）を用い、 ϵ -カプロラク톤の開環重合、カップリング反応を順次行うことにより共重合体を得た¹⁰⁾。この際、アラミドモノマー（I）と ϵ -カプロラク톤の比を変えて重合することによって組成の異なる共重合体を得られる。解析に用いた共重合体の特性をTable 1 にまとめた。ここで、サン

ルコード、例えばA13はアラミド含量13wt%のポリマーであることを示している。得られた共重合体は、220~260℃でプレス成形して1 mm厚のシートを作成し、各種試験に供した。比較材料として、ソフトセグメントがポリカプロラク톤からなる市販のTPUとTPEEを用いた。

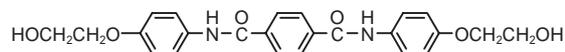


Fig. 2 Chemical structure of aramid monomer (I).

[2] 測定

アラミド含量は、日本電子製 JNM-GSX-270を用いてジメチルスルホキシド- d_6 中、室温で¹H-NMR測定により算出した。

分子量測定は、東ソー製、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置 HLC-8020、及び東ソー製、カラム TSK-GEL GMHHR-Hを用いて、20 mmol/lの塩化リチウム含有*N*-メチル-2-ピロリドン溶液を溶離液として、40℃、流速0.4 ml/分の条件で行った。

結晶融点はセイコー電子工業製、示差走査熱量計 RDC220を用いて、室温から280℃まで10℃/分の昇温速度で測定した。

モルフォロジー観察は、日本電子製透過型電子顕微鏡 JEM-2000FXを用いて、加速電圧 160kVの条件で実施した。サンプルには、四酸化ルテニウムで染色した超薄切片を用いた。

小角X線散乱（SAXS）は、Mac Science社製、X線回折装置 MXP18を用いて、CuK α 線、40 kV、200 mAの条件で測定した。

動的引張弾性率の温度依存性はレオロジー社製、DVE-V4を用いて昇温速度5℃/分、周波数10 Hzの条

Table 1 Characteristics of segmented aramid block copolymers

Sample	Aramid unit [wt%]	Mw $\times 10^{-4}$	Mw/Mn	Tm [°C]	L [nm]	Lc [nm]
A13	13	13.3	2.4	158	10.4	1.2
A21	21	21.3	2.0	209	9.7	1.9
A32	32	15.2	2.3	239	8.0	2.3

件で -120 から300 の温度範囲で測定を行った。

硬度は、高分子計器製、MICRO DUROMETER MD-1を用いて、JIS-A硬度を測定した。

引張試験は、東洋ポールドウィン製、一軸引張試験機TENSILON UTN-2.5T、ロードセル1 kN、引張速度200 mm/分の条件で行った。

ヒステリシス曲線は、室温で30 mm/分の引張速度で100%伸張 - 除荷時の応力 - 歪み挙動を測定することにより得た。また、このときの残留歪みを求めた。

クリープ試験は、オリエンテック製CP3-L-500を用い、150 、引張応力2 MPaの条件で行った。

耐熱老化性は、試験片をスガ試験機製ギアオープン中150 に一定時間保持した後、上記引張試験に供し、試験前後の強度保持率の経時変化により評価した。

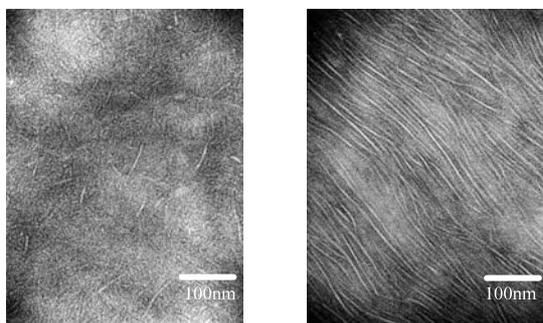
軟化温度は、ピカット軟化試験機を用いて測定した。試験片に荷重10 Nを加え、圧子先端が試験開始時の位置から試験片中に1 mm進入したときの温度を軟化温度とした。

3. 結果及び考察

[1] 構造解析

共重合体のアラミド含量と分子量、融点をTable 1に示す。用いた共重合体は、アラミド含量13wt%から32wt%であり、融点が158 から239 の共重合体である。共重合体の融点は、アラミド含量に依存することがわかる。また、いずれの共重合体も、重量平均分子量 (M_w) が10万以上の高分子量体であった。

Fig. 3には、A21とA32のTEM観察結果を示す。白色領域はアラミド結晶相、暗色領域はポリカプロラクトン非晶相を示しており、両サンプルとも、明確な相分離構造を有することがわかる。なかでもA32では、明瞭な長いラメラ晶が観察された。また、A21との比



(a) A21

(b) A32

Fig. 3 TEM micrographs for A21(a) and A32(b).

較から、共重合体中のアラミド含量が低下するのに伴い、ラメラ長は短くなることを確認した。

Fig. 4には共重合体のSAXS回折パターンを示す。全ての共重合体が $2\theta = 1.0$ deg.付近に強い回折ピークを示し、周期的な構造が存在することを示している。TEMの結果とあわせて考えると、ラメラ構造の周期性を反映したものと解釈できる。Braggの反射条件より、2つの隣接するラメラの重心間距離である長周期 (L) を算出した。さらに、長周期と共重合体中のアラミド/ポリカプロラクトンの容量比から結晶相の厚み (L_c) を求めた。結果をTable 1中に示す。アラミド含量が増大するに従い、長周期は10.4 nmから8.0 nmに、結晶相の厚みは1.2 nmから2.3 nmに変化した。結晶相の厚みは、共重合体の組成、及び融点と良い相関を示した。また、分子力学 (MM) 計算により算出したアラミド単位の長さは1.5 nmであり、結晶相の厚みとよく一致していた。

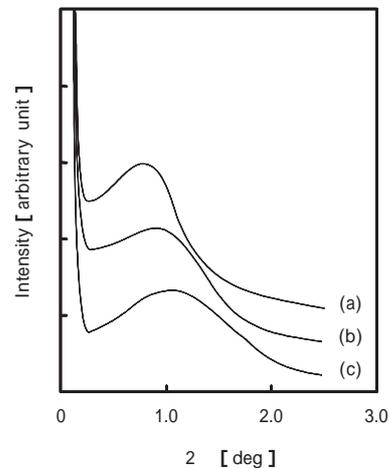


Fig. 4 SAXS curves of segmented aramid copolymers: A32(a); A21(b); A13(c).

[2] 粘弾性

A21と市販の耐熱エラストマーの特性を比較した。結果をTable 2にまとめた。A21は、同一硬度のTPU、TPEEより高い融点 (T_m) と軟化温度を有することがわかる。

Fig. 5に、各サンプルの動的粘弾性の測定結果を示す。いずれのサンプルもガラス状態からガラス転移、ゴム状平坦領域、流動域を示し、エラストマーに典型的な粘弾性挙動を示した。A21のガラス転移に基づく弾性率の変化はシャープであり、TEM観察で認められた相分離構造の結果を支持している。一方、TPU、TPEEのゴム状平坦領域の弾性率が温度上昇とともに徐々に低下するのに対し、A21の弾性率はほぼ一定で、

Table 2 Physical properties of TPEs

Sample	Tm []	Softening point []	Hardness	Tensile strength [MPa]	Elongation [%]	Permanent set [%]
A21	209	180	95	51	700	30
TPU	182, 214	140	95	54	440	20
TPEE	204	171	96	28	680	39

より高温域までその弾性率を保持していることがわかる。このことは、TPUやTPEEのハードセグメントが分子量分布を持っているのに対し、A21が一定の長さのハードセグメントで構成されていることに起因している。以上のことから、A21は分子構造を反映した粘弾性挙動を発現し、温度変化に対する力学特性等の物性変化が小さいと推測できる。

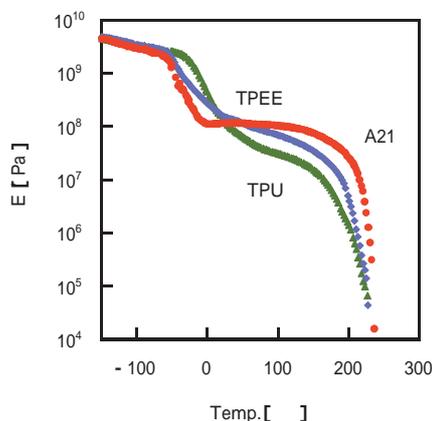


Fig. 5 Temperature dependence of storage modulus E' for TPEs.

[3] 力学特性

Fig. 6 にサンプルの応力 - 歪み曲線を示す。A21はTPUに匹敵する50 MPa以上の高い破断強度を示した。これはTPUのウレタン結合同様、アラミド単位の水素結合に基づく高い凝集力に加え、ソフトセグメントであるポリカプロラク톤の配向結晶化に起因している。A21の引張試験では、延伸倍率が550%を越えた時点で試験片が白化する現象が認められ、ポリカプロラク톤の結晶化を確認することができる。しかしながら、同じポリカプロラク톤をソフトセグメントとするTPEEの強度は、A21と比較して小さい値を示す。このことから、ポリカプロラク톤の結晶化に、アラミド結晶が何らかの影響を及ぼしていると考えられる。Niessenらは、アラミド・*b*-ポリ(オキシテトラメチレン)ブロック共重合体について、そのアラミド結晶の破壊挙動を研究し¹¹⁾、アラミドの結晶が大きな歪

みにより微細化し、生成した微結晶がポリマーの分子鎖方向に配向するモデルを提案している¹²⁾。A21の場合も、高伸張時にはラメラの崩壊と結晶の再配列に加え、非晶相、及び結晶相両方の配向結晶化が起こり、高い引張強度を発現するものと推測される。

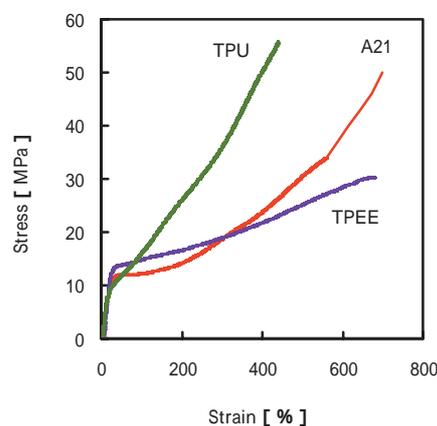


Fig. 6 Stress-strain curves for TPEs.

Fig. 7 に100%伸張 - 除荷時のヒステリシス曲線を示す。A21のヒステリシス曲線は、TPUとTPEEの間に位置した。A21の残留歪みは30%を示し、TPUには及ばないが、TPEEより優れた弾性回復性を示した。この結果は、A21が弾性繊維に適用可能な材料であることを示唆している¹³⁾。

[4] 耐熱性

Fig. 8 には、150 °Cにおけるクリープ試験の結果を示す。TPUは試験初期から大きく変形し、時間とともに変形量は大きくなった。一方、A21とTPEEはほぼ同じ挙動を示し、TPUと比較して初期変形量が小さく、変形量の経時変化も小さいことがわかる。

Fig. 9 には、150 °Cにおける耐熱老化性の結果を示す。TPU、TPEEの場合、試験開始から200時間経過後の強度低下が顕著であるが、A21はほぼ一定の強度保持率を示した。試験時間200時間以降もA21の強度低下は小さく、500時間経過後でも88%の高い強度保

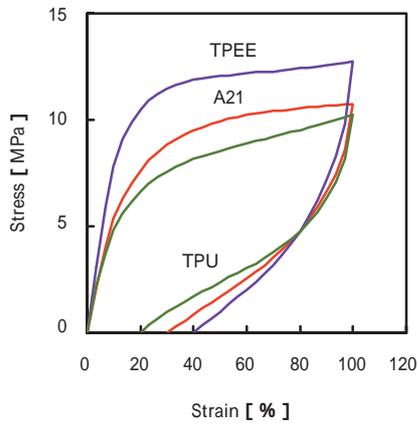


Fig. 7 Cyclic tensile tests for TPEs.

持率を示した。以上のことから、A21は同一硬度のTPU、TPEEと比較しても長期耐熱性に優れることが明らかである。

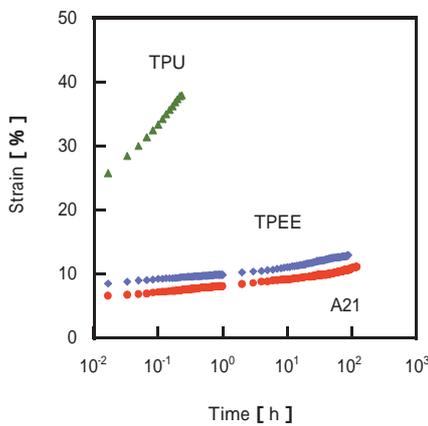


Fig. 8 Tensile creep tests for TPEs at 150

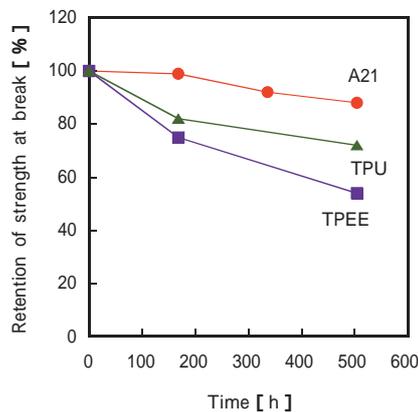


Fig. 9 Heat aging tests for TPEs at 150

4.まとめ

均一鎖長のアラミド単位をハードセグメント、ポリカプロラク톤をソフトセグメントとするブロック共重合体を合成した。この共重合体は、熱可塑性エラストマー (TPE) として優れた特性を示した。アラミド含量21wt%の共重合体は、幅広い温度領域において弾性率が一定であり、高い軟化温度を示した。さらに、TPUに匹敵する高い引張強度と、優れた長期耐熱性を有することがわかった。この共重合体は、TPEの中でも最高レベルの耐熱性と強度を兼ね備えた材料であり、耐熱性の構造材料、弾性繊維、エンジニアリングプラスチックの改質材をはじめ、様々な産業分野への展開が期待できる。

引用文献

- 1) H. Yamakawa, I. Kirikihira, Y. Kubo and S. Shimosato, " High performance TPE with terephthalamide hard segment of uniform length " , *Proceedings of International Rubber Conference, Kobe*, 523-526 (1995)
- 2) H. Yamakawa and H. Miyata, " High Performance Thermoplastic Aramid Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications " in " *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers* " , S. Fakirov (eds) , Chap. 5, pp. 141-166, WILEY-VCH, Weinheim (2005)
- 3) M.C.E.J. Niesten, J. Feijen and R.J. Gaymans, *Polymer*, 41, 8487-8500 (2000)
- 4) M.C.E.J. Niesten, R. Tol and R.J. Gaymans, *Polymer*, 42, 931-939 (2001)
- 5) M.C.E.J. Niesten, J.W. ten Brink and R.J. Gaymans, *Polymer*, 42, 1461-1469 (2001)
- 6) G. Rabani and A. Kraft, *Macromol. Rapid Commun.*, 23, 375-379 (2002)
- 7) G. Rabani, G.M. Rosair and A. Kraft, *J. Polym. Sci. PartA: Polym. Chem. Ed.*, 42, 1449-1460 (2004)
- 8) 西原康浩、*日本ゴム協会誌*、76、299-303 (2003)
- 9) H. Miyata, S. Kondo, S. Shimosato, K. Mori and H. Yamakawa, " *Development of thermoplastic aramid elastomers* " *Proceedings of International Rubber Conference, Moscow*, 292 (2004)
- 10) H. Miyata, S. Kondo, H. Yamakawa, S. Shimosato and K. Mori, *European Patent* 1526149, to Tosoh Corp.

- 11) M.C.E.J. Niesten, J. Feijen and R.J. Gaymans,
Polymer, 42, 6199-6207 (2001)
- 12) B.B. Sauer, R.S. Mclean, R.J. Gaymans and
M.C.J.E. Niesten, *J. Polym. Sci. PartB: Polym.
Phys.*, 42, 1783-1792 (2004)
- 13) M.C.E.J. Niesten, J. Krijgsman, S. Harkema and
R.J. Gaymans, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2194-2203
(2001)

著 者		著 者		著 者		著 者	
氏名	森 勝 朗	氏名	宮 田 寛	氏名	下 里 伸 治	氏名	近 藤 聡
	Katsuaki MORI		Hiroshi MIYATA		Shinji SHIMOSATO		Satoru KONDO
入社	昭和63年4月1日	入社	平成元年4月1日	入社	平成5年4月1日	入社	平成10年4月1日
所属	四日市研究所	所属	四日市研究所	所属	四日市研究所	所属	四日市研究所
	新規分野		新規分野		新規分野		新規分野
	ファインポリマーグループ		ファインポリマーグループ		ファインポリマーグループ		ファインポリマーグループ
	主任研究員		主任研究員		主任研究員		副主任研究員

著 者

氏名 山 川 浩

Hiroshi YAMAKAWA

入社 昭和59年4月2日

所属 四日市研究所

新規分野

ファインポリマーグループ

グループリーダー /

主席研究員