

新規熱可塑性エラストマー 「エラステージ」の特徴と用途展開

岡	本	和	幸
足	立	康	信
森	寺	祥	浩
森		勝	朗
豊	増	信	之
東	山	和	康

Thermoplastic Elastomer “Elastage”. Excellent Property and New Applications

Kazuyuki OKAMOTO
Yasunobu ADACHI
Yoshihiro MORIDERA
Katsuaki MORI
Shinsuke TOYOMASU
Kazuyasu HIGASHIYAMA

Thermoplastic elastomers (TPE) have met successful commercialization and are enjoying an explosive market growth in these years. However, their properties are not yet enough to be widely applicable to conventional rubber usages, so it is strongly desired to bestow more rubber-like properties on them.

We have been investigating the title elastomer “Elastage” using an advanced polymer alloying technology, called as the reactive processing method. Elastage is made up of the cross-linked polyester and halogenated polymer alloys, and behaves much more rubber-like than any known TPE's, especially in the mechanical properties such as flexibility, hardness, semi-conductivity, and resistance to oil. “Elastage” is highly promising to find new applications such as rubber goods and high performance damping materials.

1. 緒 言

熱可塑性エラストマー（TPE）は架橋ゴム及びプラスチックと異なる第3の材料として著しい成長を遂げているが、TPEの用途開発もほぼ一巡し、今後更に高機能化、高性能化を図り、架橋ゴム代替分野への

展開が期待されている。架橋ゴム材料は近年の環境問題に配慮した①リサイクル性、②製品化までの工程の多さ、複雑さ、③トータルコストパフォーマンス、④品質安定性（練り、配合、加硫）などの課題が指摘されている。本報告では現在開発を進めているリアクティブプロセッシング技術による新規熱可塑性エラス

トマーについて開発コンセプト、性能並びに応用について報告する。

2. 既存TPEの課題と開発コンセプト

TPEは全体の需要の伸びとして89年～92年における年平均成長率10%程度であり、ここ数年でもおよそ7%に達しており急拡大する材料分野に位置付けられている¹⁾。なかでもスチレン系(TPS)は樹脂改質、粘接着分野を中心に、オレフィン系(TPO)は自動車内外装などを中心に順調な需要推移を示している。

今後TPEはこれまでの用途のほかには架橋ゴム分野への展開が期待される。しかしながら、これまでのTPEは①硬度(弾性率)が高い、②応力-歪み曲線に代表される力学特性が大きく異なる、③高温下では流動する(耐熱性が劣る)、といったプラスチックの特徴を色濃く反映した性質を有していたが、架橋ゴム代替として用いる場合、少なくとも①、②の欠点の改良が必要不可欠となる。

TPEにおいては、その材料設計上架橋ゴムの架橋点に相当するハードセグメント(構成成分ユニット)はゴムライクな性質を発現するとともにプラスチックライクな性質も発現することから改良することはかなり困難であった。

こうした状況から、架橋性のエステル系ポリマー、ハロゲン系ポリマーをはじめとする複数の原材料を選択し、さらにリアクティブプロセッシング(動的熔融反応混練)と呼ばれる技術を用いた異種材料のポリマーアロイ化によって従来のTPEの課題を改良し架橋ゴムにより近いTPE材料から高性能振動吸収能力を有する材料までの設計を可能とした。

3. 熱可塑性エラストマー「ESシリーズ」

[1] ESシリーズの基本的な性能

エラストマーESシリーズの特徴の1つに硬度が低いことが挙げられる。Fig. 1に各種材料とエラストマーの硬度範囲の関係を示す。エラストマーは従来のTPEよりも硬度が低い領域をカバーするだけでなく、更に低い領域を可能とすることから架橋ゴム代替はもちろんのこと、低硬度の新材料としても期待される。

ESシリーズの応力-歪み曲線は架橋ゴムに極めて類似したものが可能となる(Fig. 2)。またFig. 3のヒステリシス曲線も応力-歪み曲線を反映して理想ゴム挙動に近い特性を可能としている。これらより従来架橋ゴムをTPEで代替する場合に製品設計デザイン

などの見直しが相当必要であった²⁾ものが、ESシリーズではそうした工夫は最小でよいことを示唆している。

更に架橋ゴムライクな特徴としての圧縮永久歪み(Table 1 参照)についても他のTPEにないユニーク

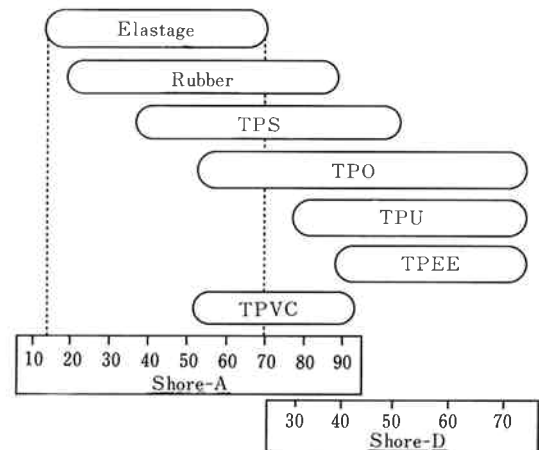


Fig. 1 Hardness range of several elastomers.

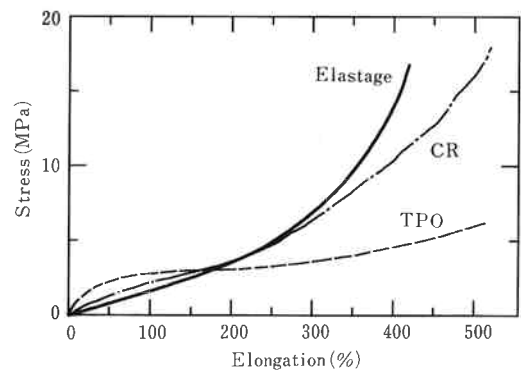


Fig. 2 Stress-strain curve of ES-5000A, TPO and CR (Shore-50A)

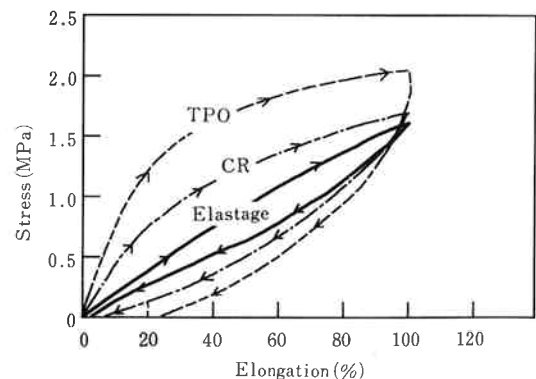


Fig. 3 Hysteresis curve of ES-5000A, TPO and CR (Shore-50A)

Table 1 Properties of Elastage ES series

Properties	Unit	Test method	ES-2400A	ES-5000A	ES-5021A
Hardness, durometerA	shore-A	JIS K7215	24	50	50
Tensile strength	MPa	JIS K6301	5.5	15.0	12.0
Elongation at break	%		440	410	330
100% Modulus	MPa		0.72	2.0	2.9
Tear strength	kN/m	JIS K6301	15	30	20
Compression set (Anneal)	%	JIS K6301	35 23*	37 21*	41 —
Permanent set (tension)	%	Tosoh's Method	<3	<3	<3
Impact resilience	%	JIS K6301	32	50	22
Brittleness Temp.	°C	JIS K6301	<-50	<-50	-45
Volume Resistance	$\Omega \cdot \text{cm}$	ASDMD257	2E9	5E9	1E10
Fluid resistance Volume change JIS Oil No.3 at 100°C	%	JIS K6301	-5	-20	+3

*) Anneal Condition : 90°C5hrs

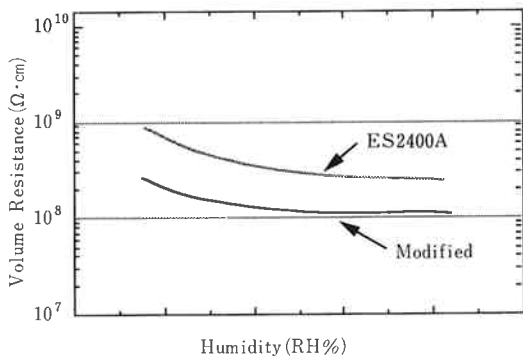


Fig. 4 Humidity dependence of volume resistance for ES-2400A and Modified (at 30°C)

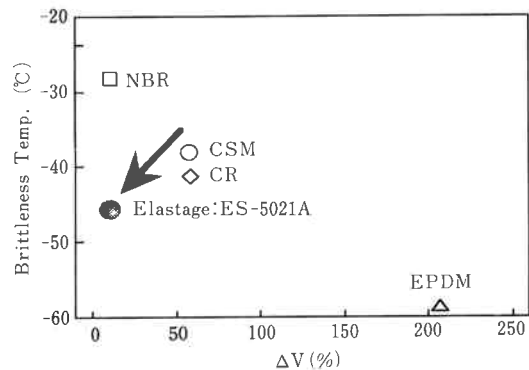


Fig. 5 Fluid resistance volume change, ΔV v.s. Brittleness temperature for ES-5021A and a series of rubber materials. (JIS K6301 #3oil, 100°C, 70hrs).

な性質を有しており、ゴムの二次加硫に相当するような短時間の熱処理を行うことによって更に10%程度改良が可能であることや長時間経過時のヘタリの小さい特徴を有する。また反発弾性率は比較的高い値を示し、その感触もゴムライクなものである (Table 1)。従来のTPEにないエラストーグの機能の1つに電気特性が挙げられる。TPOなどに代表されるTPEは殆どが絶縁性材料であるのに対してエラストーグはその構成成分が比較的極性材料であることから静電気防止領域の電気特性を示す (Fig. 4)。また添加剤処方などにより静電気防止領域~半導電性領域 ($10^{10} \sim 10^7 \Omega \cdot$

cm程度) を安定して実現することが可能である。特にこれまでの樹脂或いはTPEのように静電気防止を目的とした通常の界面活性剤などを添加した場合は湿度などの影響を受けやすく安定した電気特性を示すものではなかった。ESシリーズではそうした課題を改良したものとなっている。架橋ゴム材料においてもこの程度の領域を実現するために一般に導電性カーボン(CB)を配合することが行われる。しかしゴム特有の製造工程である、練り、配合、成形などの一連の工程はCBの分散性、ストラクチャーへ強く影響するため安定した電気特性を得ることが非常に難しい。こうし

たことから半導電ゴム材料分野においても応用が期待される。

耐油性ゴムは架橋ゴムの1つの機能性用途であり、NBRなどに代用されるものが多く用いられており、低硬度TPEでこれを代替できるものは殆どなく一部のウレタン系(TPU)が用いられているのみである。また一般に耐油性と耐寒性は相反する課題となり、耐油性を向上させると耐寒性が乏しくなる傾向があることが知られる。ESシリーズは耐油性と耐寒性をバランスさせNBRと同等の耐油性を有し、それ以上の耐寒性を兼ね備えたグレードも可能としている(Fig. 5、Table 1)³⁾。

ESシリーズの環境特性としてはジエン構造を有する架橋ゴムに代表されるオゾン劣化(硬化劣化、亀裂発生)などの問題もなく、EPDMとほぼ同等の耐オゾン性を有する。

Fig. 6にES-5000Aの動的粘弾性挙動を示す。この図からは軟化温度付近(140℃)にあっても弾性率の低下は見られない。一般にこのような複合材料は線形(ひずみが十分に小さい)領域においては明瞭な流動性を示さないことが知られている。このことからエラストーシの成形加工性を判断することはできない。

ESシリーズの流動特性としては架橋ゴム分散型のモルフォロジーを呈していることからTPOに類似した流動曲線を示し、熔融粘度の剪断速度依存性がかなり大きいものとなっている⁴⁾。

実際のESシリーズ成形に用いることのできる加工方法としてはグレードによって押出成形が可能なもの、

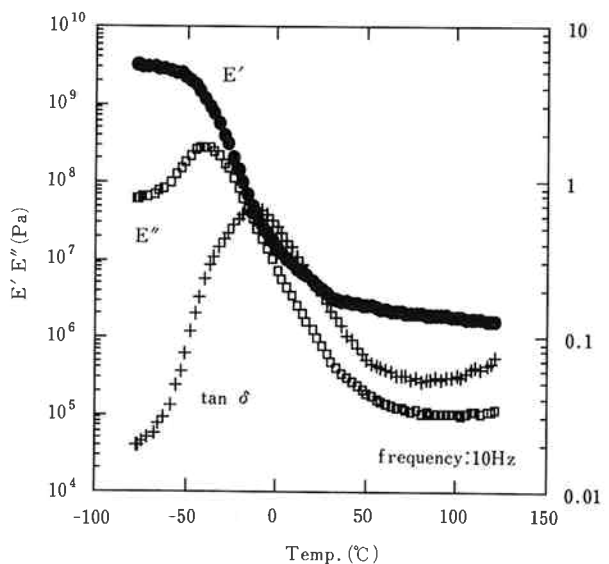


Fig. 6 Viscoelastic Properties of ES-5000A.

射出成形可能なものがあり、現在更にカレンダー成形などの検討も進めている。またプラスチックと同様のリサイクル性を有し、繰り返し押出成形で10回程度再生した状況でも殆ど物性が変化しない。

【2】 ESシリーズの用途展開

ESシリーズは極めてゴムライクな新しいTPEとして上述したような特徴や、自在なカラーリングを可能とする(ベースは半透明)ことから①FA、OA、AVなどの分野のFax、プリンタ、複写機ローラー、ベルト材料、シール材、②建築、工業用品、その他の分野ではガスケット、パッキン、シール材、ホース、チューブ類、伸縮性フィルムなどが期待される。特に低硬度品は従来にない新材料として、また低硬度架橋ゴム部品の代替としての需要が期待される。

4. 高性能振動吸収材「EDシリーズ」

エラストーシ「EDシリーズ」は振動防止性能を付与した高機能材料である。EDシリーズはESシリーズ同様、ポリマーアロイから成るグレードと、熱可塑性樹脂の特殊ブレンドから成るグレードで構成されている。

【1】 振動吸収材としての設計

振動吸収材とは制振・防振・緩衝といった振動を抑制・遮断したり、衝撃を無反発化する場合に使用される材料を意味する。よく知られているケースとして、洗濯機本体の制振鋼板化(以前TVのCMで流された)、オーディオ類の足材、靴底の衝撃吸収材などが挙げられる。

このような振動吸収材にはゴム・プラスチックといった高分子材料が最も多く利用されている。これは高分子材料の最大の特徴である粘弾性挙動に基づく内部エネルギー損失の発現を利用することによる。内部エネルギー損失の程度を目安として、損失係数($\tan \delta$)が用いられることが多い⁵⁾。 $\tan \delta$ が大きいことにより、次のような長所を生むことが知られている。

- ・制振性能の向上⁶⁾
- ・防振性能における共振時の振動伝達率の低下⁷⁾
- ・反発弾性の低下⁸⁾

高分子材料を用いる振動吸収材料は、次のような点に留意して設計される。

- ・粘弾性挙動の最適化
- ・成形加工性
- ・施工性
- ・リサイクル性

粘弾性挙動の最適化とは、材料の使用温度域に高分子主鎖のミクロブラウン運動による転移領域、即ちガラス転移領域が位置するような操作を意味する。固体高分子においては、ガラス転移領域における $\tan \delta$ が最も大きな値を示す。よって、振動吸収材は高分子材料のこの転移領域を利用して設計されることが多い。一般に、室温付近で使用されるケースが多いと考えられるが、その場合の粘弾性挙動上の設計思想をFig. 7に示した。これは決まった温度環境で使用される場合(クリーンルーム等)と、ある程度温度環境に変化がある場合(屋外等)に対応した材料設計思想を反映させている。高分子の種類によってガラス転移領域を示す温度が異なることから、最適温度域にガラス転移領域を操作することによる振動吸収材としての材料設計は次のような手法が挙げられる。

- ・高分子構造の最適化(絡み合い、配向、結晶性等)
- ・ポリマーアロイ、ブレンド
- ・低分子量物ブレンド(可塑剤、オリゴマー等)
- ・フィラーブレンド

既存の高性能振動吸収材はその大半がゴム・エラストマー単独、またはプロセスオイル等の可塑剤や雲母等のフィラーをブレンドして設計されたものである。

エラストマーEDシリーズはここに挙げた手法すべてを駆使して設計した高性能振動吸収材である。具体的な設計手法は本グレードのノウハウに相当するため本報においては記載できない。以下に、材料の特徴を紹介する。

〔2〕 EDシリーズの特徴

EDシリーズは緒言でも述べた特殊技術に基づいて、素材の選択及び配合を工夫することにより、室温付近にガラス転移領域を有する操作を施している。その $\tan \delta$ の温度依存性が異なった形でグレードを設定している。EDシリーズの主な特徴は以下の通りである。

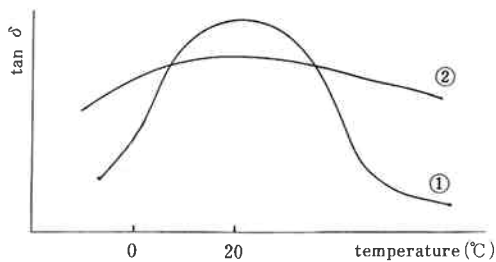


Fig. 7 Two type of viscoelasticity design for a polymeric damping material.

- ①highest loss factor at r.t.
- ②higher loss factor at wide rengen of temperature

(1) 高性能振動吸収材に匹敵する $\tan \delta$ の発現

EDシリーズはESシリーズ同様のポリマーアロイタイプとしてED-1104W、1615Uの2グレードを設定している。ED-1104Wは室温周辺で比較的高い $\tan \delta$ (≥ 0.5)を示すとともに、弾性率(硬度)の温度依存性も小さな設計になっている。 $\tan \delta$ の挙動はスポーツシューズの衝撃吸収材等で使用されている特殊ウレタンと同等であり、弾性率の挙動は汎用的な振動吸収材の代表であるブチルゴム(IIR)に近いものがある(Fig. 8)。ED-1615Uは室温で非常に高い $\tan \delta$ ピーク値1.6を示す。粘弾性挙動は高性能低反発ゴムに類似しているが、熱可塑性材料でありながらこのような非常に高い $\tan \delta$ を室温付近で発現する振動吸収材は希である(Fig. 9)。

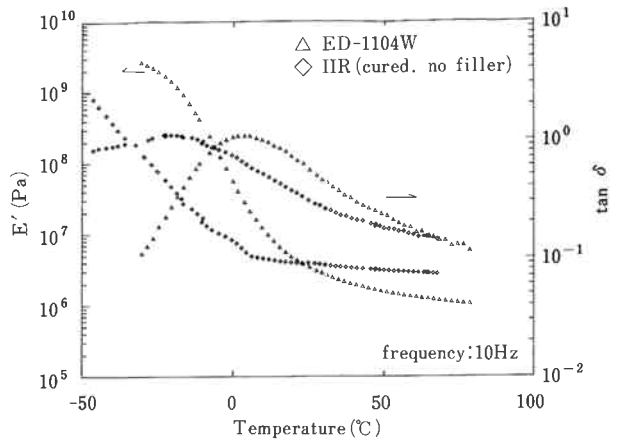


Fig. 8 Plot of storage modulus E' and loss factor, $\tan \delta$ against temperature for ED-1104W and IIR.

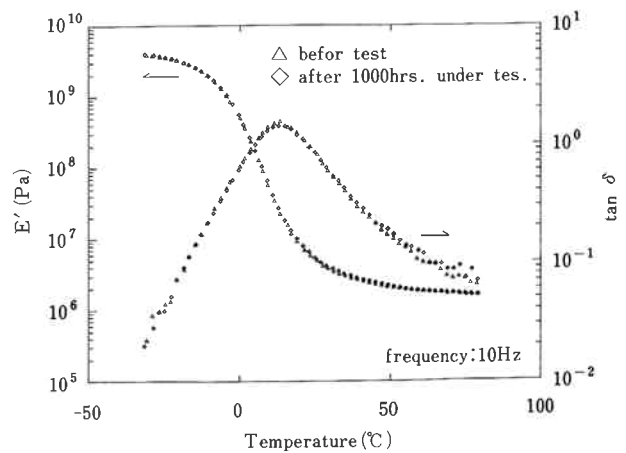


Fig. 9 Influence of hydrolysis on viscoelasticity of ED-1615U. (hydrolytic test condition : TEMP ; 70°C, humidity ; 95%)

Table 2 Properties of Elastage ED series I

grade			ED-1104W	ED-1615U
Properties	Unit	Test method		
Specific gravity		JIS K7112	1.16	1.19
Hardness, durometer A	shore-A	K7215	42	48
Tensile strength	MPa	K7113	9.3	10
Elongation at break	%	K7113	400	370
Tear strength	kN/m	K6301	21	24
Compression set	%(70°C*22h)	K6301	42	43
Impact resilience	%(r.t.)	K6301	9.5	2.7

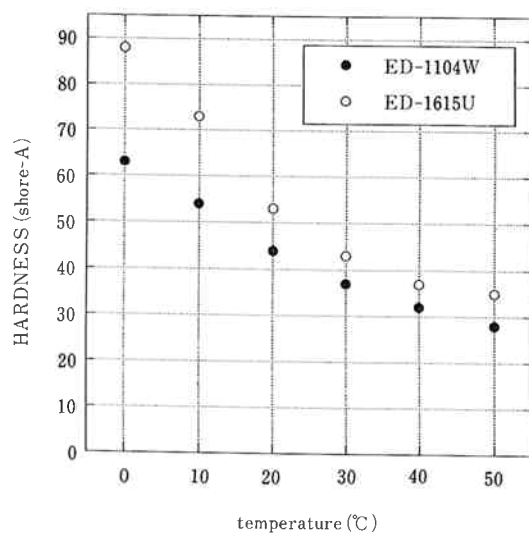


Fig. 10 Temperature dependence of hardness for ED-1104W and ED-1615U.

(2) 低硬度・低圧縮永久歪

Table 2 の一般物性にも示したように、両グレードともに硬度はショアAで40度台、圧縮永久歪は70°C*22時間で40%台を示す。ED-1104Wは弾性率の温度依存性が小さいことにより、温度変化による硬度変化も小さいことがわかる。これは温度変化を伴う用途でもその触感の変化が小さいことを意味する。Fig. 10には両グレードの硬度の温度依存性を示した。また、ESシリーズの特徴でも挙げたように、ゴムの2次加硫的な熱処理を施すことにより圧縮永久歪を30%前後にまで向上させることも可能である。ED-1615Uによる圧縮永久歪の温度依存性と熱処理効果例をFig. 11に示した。このような処理を行うことで、既存のゴム製振動吸収材と比較して遜色の無い圧縮永久歪を有した材料設計が可能となる。

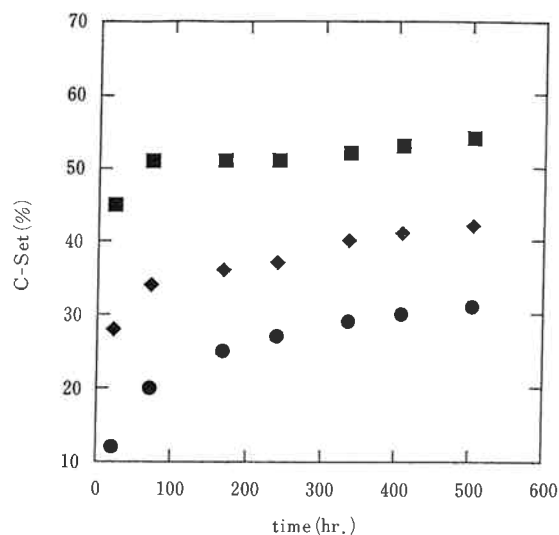


Fig. 11 Time dependence of compression-set for ED-1615U.

■ measuring temperature:70°C, without annealing
 ◆ measuring temperature:70°C, with annealing
 ● measuring temperature:23°C, without annealing
 annealing condition:90°C*3hrs.

(3) 成形加工性

振動吸収材の用途はシート状で 사용되는場合からグロメット・マウントのように小型の部品として使用される場合まで多岐にわたる。よって、多様な成形法による加工が可能な材料設計が必要である。EDシリーズは一般的な熱可塑性樹脂と同様に、Tダイ、異形ダイによるシート・押出成形や射出成形、カレンダー成形等の代表的な加工法による加工が可能である。既存の高性能振動吸収材はゴム・エラストマーによるものが大半であり、その成形加工性がユーザーからは問題視されることも多い。熱可塑性材料で設計した長所はこの点の改良にある。当然、成形時に発生するバリ・スクラップを再利用できる点はESシリーズ同様である。

〔3〕 環境特性

EDシリーズも熱可塑性であることから、既存のゴム製振動吸収材と比較して長期使用での安定性に劣るイメージを持たれる恐れがある。ED-1615U (プレスシート) を例に、温度70℃、湿度95%の環境下での耐加水分解性試験で10週間静置後の粘弾性挙動をFig. 9に示した。10週間経過後も粘弾性挙動にはほとんど変化が見られないことがわかる。この試験は機器内や用具内のような内包形で使用される環境の促進に相当すると考えられる。振動吸収材は内包形の用途が多いことから、この結果は振動吸収性能の耐久性を表したものと考えられる。

〔4〕 粘弾性挙動の操作手法の応用

EDシリーズは今までに説明した2グレードに加え、熱可塑性樹脂の特殊ブレンドによる材料設計を施したグレードを設定している。我々は使用素材の配合

等进行操作することにより、ガラス転移領域における次のような粘弾性挙動の操作を確立した。

- $\tan \delta$ ピーク値の操作 (≤ 2.0)
- $\tan \delta$ ピーク温度の操作 ($-20 \sim 50^\circ\text{C}$)
- 弾性率の操作 ($10^6 \sim 10^9 \text{Pa}$)

熱可塑性樹脂の特殊ブレンドにより、次のような特徴を有するグレードを設定している。

ED-1920N…室温付近で $\tan \delta$ ピークが約2.0を示す

ED-1023H…室温付近で $\tan \delta$ ピークが約1.0を示す

ED-1230E…弾性率を高めた非拘束型制振材用素材

一例として、ED-1920Nの粘弾性挙動の温度依存性をFig. 12に示した。

また、これらのグレードの一般物性をTable 3に示した。

さらに、ポリマーアロイ系ではガラス転移領域における $\tan \delta$ の温度依存性を操作することが可能である。

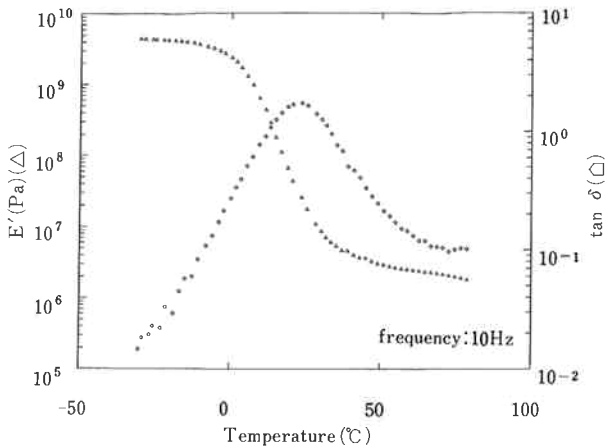


Fig. 12 Plot of storage modulus E' and loss factor, $\tan \delta$ against temperature for ED-1920N.

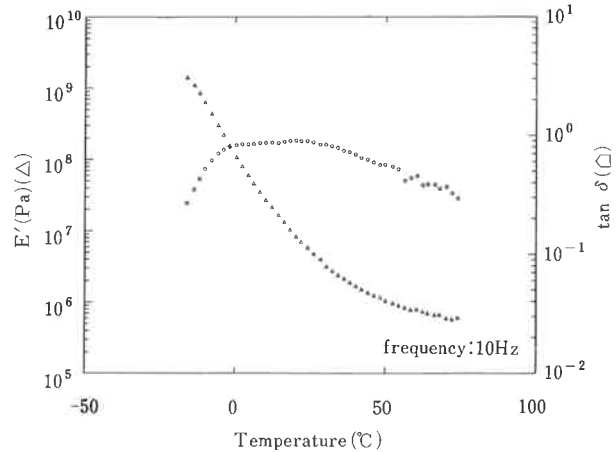


Fig. 13 Storage modulus E' and loss factor, $\tan \delta$ designed by polymer-alloy technique.

Table 3 Properties of Elastage ED series II

Properties	grade		ED-1920N	ED-1023H	ED-1230E
	Unit	Test method			
Specific gravity		JIS K7112	1.33	1.37	1.94
Hardness, durometerA	shore-A	K7215	61	72	86
Tensile strength	MPa	K7113	12.2	13.5	4
Elongation at break	%	K7113	390	360	75
Tear strength	kN/m	K6301	35	43	22
Compression set	%(70°C*22h)	K6301	62	67	—
Impact resilience	%(r.t.)	K6301	1.6	4.4	—
Incombustibility		UL-94	V-0 class	V-0 class	V-0 class

その一例をFig. 13に示す。この挙動は $\tan \delta$ の大きさとその温度域の広さから、熱可塑性材料による振動吸収材としては用途上、非常に多様性に富んだ設計と考えられる。

以上のような操作手法の確立は、ニーズに適した材料設計を可能としており、市場を拡張する点では有意義な技術と考えられる。

[5] EDシリーズの用途展開

EDシリーズは広範な材料設計から、制振材・防振材・衝撃吸収材・低反発材として幅広い用途があると考えられる。一般的に考えられる用途は次のようなものが挙げられる。

- ・精密機器・家電…グロメット・パッキン等の固定部材、マウント・ホルダー等の支持部材
- ・音響機器…音質向上材
- ・スポーツ…緩衝部材、靴中底
- ・建築…壁・床の制振遮音材、免震における緩衝材
- ・その他、低反発性を活かしたレジャー用品の部品や、模型類の緩衝材

粘弾性挙動上は高性能振動吸収材に相当するため、易加工性を活かしたゴム製振動吸収材の代替から新規な特殊用途にまで対応できる。

5. さいごに

以上、エラストマーを構成しているES・ED両シリー

ズはともに熱可塑性材料でありながら、既存TPEでは未達のゴム性能を有しており、さらにゴム・エラストマーでも特殊な部類が有する機能を併せ持った、高機能熱可塑性エラストマーである。今後はその市場を構築させることに尽力していく所存であるが、その過程～結果が今後の新規材料の開発に活かされれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) Rub. Industries, 2, (1993, DEC); プラスチックス, 44, 11, 39 (1993); ポリファイル, 1994.8
- 2) 甲木; 日本ゴム協会誌, 57, 11, 684 (1984)
- 3) 豊増; 日本ゴム協会年次大会発表要旨 (1996)
- 4) 山口、鈴木; 日本レオロジー討論会講演要旨集, 187 (1993)
L. A. Coettler et al.; Rub. Chem. and Tech., 55, 1448 (1992)
- 5) たとえば、J. D. Ferry; "VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMERS", John Wiley&Sons (1980)
- 6) L. Cremer, M. Heckl; "Structure-Borne Sound" 2nd Ed., Springer-Verlag (1987)
- 7) 日本音響材料協会編; "騒音・振動対策ハンドブック", 技報堂出版 (1982)
- 8) 古田ら; 日本ゴム協会誌, 39, 665 (1966)



著 者

氏名 岡 本 和 幸
Kazuyuki OKAMOTO
入社 平成3年4月1日
所属 四日市研究所
物性・分析研究室



著 者

氏名 足 立 康 信
Yasunobu ADACHI
入社 昭和63年3月16日
所属 四日市研究所
物性・分析研究室



著 者

氏名 森 寺 祥 浩
Yoshihiro MORIDERA
入社 昭和62年3月16日
所属 四日市研究所
物性・分析研究室



著 者

氏名 森 勝 朗
Katsuaki MORI
入社 昭和63年4月1日
所属 四日市研究所
物性・分析研究室



著 者

氏名 豊 増 信 之
Shinsuke TOYOMASU
入社 昭和62年4月1日
所属 四日市研究所
物性・分析研究室



著 者

氏名 東 山 和 康
Kazuyasu HIGASHIYAMA
入社 昭和61年4月1日
所属 四日市研究所
物性・分析研究室