

水素添加スチレン系エラストマーの特性と用途展開

正本順三*、加藤清雄**

Properties of Hydrogenated Styrenic Elastomers and Their Uses

Junzo MASAMOTO* and Kiyoo Kato**

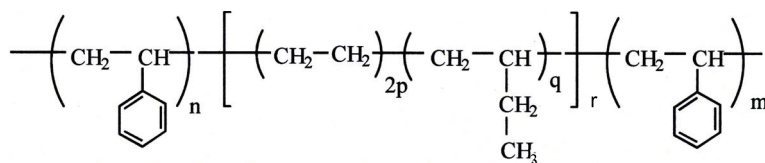
Abstract: The properties of a hydrogenated styrenic elastomer were investigated, and its various uses were also tried. The thermal stability and weather stability of the hydrogenated elastomer were significantly improved when compared to the prototype elastomer of SBS (polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene). Control of the microstructure and block structure of the prototype elastomer of SBS can vary the physical properties of the hydrogenated elastomer of SEBS (polystyrene-*b*-poly(ethylene-co-butylene)-*b*-polystyrene). We also obtained the SBBS of polystyrene-*b*-poly(1,4-butadiene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene, by partial hydrogenation of the polybutadiene block of SBS. The thermally stability of SBBS is comparable to that of SEBS, and can be used as the sealant for the food storage packages. The authors also describe the various properties of SEBS compared to those of SBS.

1. はじめに

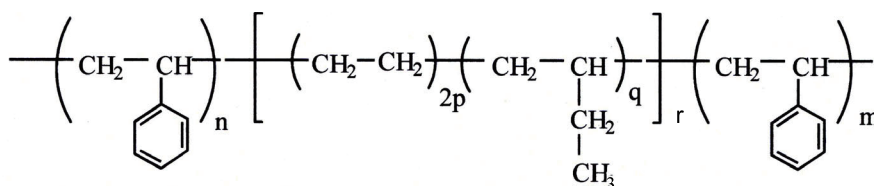
1991年の京都賞(稲盛財団主催)は、マイケル・シュワルツ(Michael Szwarc)(アメリカ, 1909–2000 化学者 南カリフォルニア大学教授)に授与された¹⁾。シュワルツの授賞理由は以下の通りである。「リビング重合」の発見によって、高分子を先端技術に不可欠な機能材料として発展させる大きな道筋を拓くとともに、高分子科学者のみならず多くの研究者・技術者に、高分子材料の設計と合成のための画期的な方法を与え、材料科学における高分子材料の研究開発と発展に多大な貢献をした。このシュワルツ教授の研究の具体的な研究成果が、リビング重合²⁾を用いることによる、ブロックコポリマーの合成であり、最終的な工業の形として、スチレン系熱可塑性エラストマーを与えたことにある。シュワルツは、リビング重合の発見により、ノーベル賞の受賞が確実視されていたが、2000年8月にその生涯を閉じた³⁾。

なお、余談であるが、リビング重合の分野では、開環メタセシスリビング重合の発見で Robert H. Grubbs らが2005年にノーベル化学賞を受賞している³⁾。

シュワルツらの基礎的な研究を受けて、Shell 社の Holden らは、ポリスチレン相をハードセグメントとし、ポリブタジエン相をソフトセグメントとするポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレン(SBS)なるトリブロックコポリマーを1965年に発表した⁴⁾。これが、いわゆる熱可塑性エラストマーを工業的に提供した最初となる。下式はSBS化学構造を示す。



さらに、それから10年近い1972年に、シェル社はSBSの弱点であった耐熱性、耐候性の改良するために研究を進め、SBSのポリブタジエン部を水素添加することにより、エチレン・ブチレン共重合体構造としたポリスチレン-*b*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレン(SEBS)なるトリブロックコポリマーよりなる第2世代の熱可塑性エラストマーを開発した⁵⁾。下式にSBSを水素添加して得られるSEBSの化学構造を示す。しかしながら、Shell 社の水素添加技術は、触媒に多量の金属触媒を使い、反応条件も過酷であり、その製造プロセスは触媒の除去工程を必要として複雑であった。



*経営情報学科 **旭化成ケミカルズ

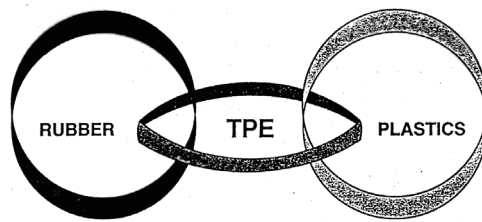
2. 熱可塑性エラストマー(TPE)とは

熱可塑性エラストマー(Thermoplastic Elastomer: TPEと略称)は通常のプラスチックと同様の加工機で成形できる新しい弾性材料として自動車部品、電気・電子部品、医療部品、粘接着剤、樹脂改質材等の広範な分野で使用されている。

TPE自体の歴史は古いですが、1965年にシェル社がスチレン系ブロックポリマーを発表してTPEの概念が確立し、その後各種のTPEが開発されて新しい高分子工業としての地位を築きあげた。

図1にTPE(Thermoplastic Elastomer)の概念を示す。エラストマーとプラスチックの間の橋渡しをするものであるとの概念である。

THERMOPLASTIC ELASTOMERS



BRIDGING THE GAP BETWEEN RUBBER AND PLASTICS

図1 TPE(Thermoplastic Elastomer)の概念図

一般にTPEは、「常温では加硫ゴムと同様な性質を示し、高温では可塑化されて流動し、プラスチック加工機で成形可能な高分子機能材料」と理解されている。すなわち、加硫ゴムのような混練・予備成形・加硫といった複雑でエネルギー多消費・労働集約型の加工を必要とせず、リサイクル使用可能な省エネ・省資源・省力型の新しい弾性機能材料であり、通常のゴム(エラストマー)と比較すると、TPEは、リサイクル使用が可能であり、省資源型である。

TPEとしての機能を発現するためには、ポリマー構造上の要件として、①常温でエントロピー弾性を示すゴム成分(Soft Segment)と、②塑性変形を防止する架橋機能を持つ拘束成分(Hard Segment)、との双方を保有する必要がある。ゴム成分が弾性機能を担い、拘束成分が分子間凝集力による物理的架橋と可塑化機能を担う点に特徴がある。

図2にポリスチレン相を凍結相とし、ポリブタジエン相をエントロピー弾性を示す相とするSBSの相モデルを示す。

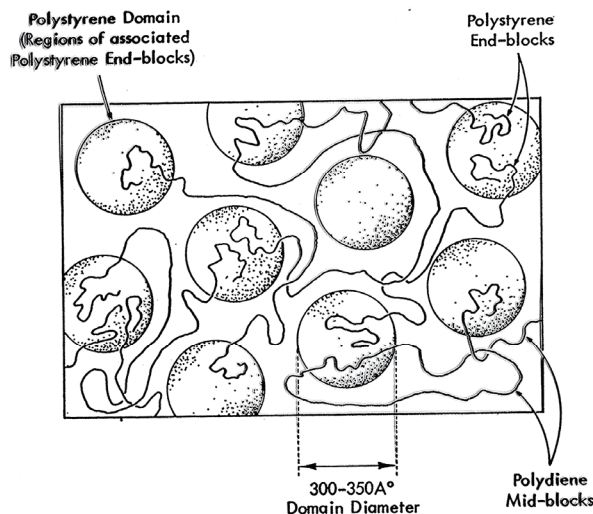


図2 ポリスチレン相を凍結相とし、ポリブタジエン相をエントロピー弾性とする熱可塑性エラストマーのモデル

TPEの代表であるスチレン系TPE(SBCと略称)は、スチレンを拘束成分、共役ジエン又はその水素添加物をゴム成

分とするブロックコポリマーであり、ゴム成分の種類が異なるポリブタジエン(SBS系)、ポリイソプレン(SIS系)、各々の水素添加物(SEBS系、SEPS系)が商品化されている。SBCは最大の需要を要するTPEとして世界では約90万トンの市場を形成し、各々の特徴に応じた用途を形成して順調な成長を続けている。

SBCの中で、ゴム成分となる共役ジエン重合鎖の不飽和二重結合を選択的に水素添加し、耐熱性と耐候性を付与したのが飽和型TPEであり、既に1972年にシェル社が開発していたが⁵⁾、その後、旭化成が画期的なポリマー水素添加技術とプロセスの開発に成功し、日本初の本格生産を開始した。著者の一人である加藤は旭化成(現在の旭化成ケミカルズ)に入社し、スチレン系エラストマーの水素添加の触媒開発を含めた水素添加技術の開発、水素添加エラストマーを用いたエンジニアリングプラスチックの改質物など一貫して、水素添加スチレン系エラストマーの開発に携わることとなった⁷⁾。

旭化成(現在の旭化成ケミカルズ)では、メタロセン触媒(実質的には、チタノセン触媒)を使用するスチレン系エラストマーの水素添加技術を開発した。旭化成プロセスでは極微量の触媒でかつ温和な条件で水素添加反応が進む。その結果、触媒の除去工程が不要であり、製造プロセスは極めてシンプルである。

3. スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBS)のポリブタジエンブロックの水素添加

3.1 SBSのブタジエンブロックの完全水素添加によるポリスチレン-*b*-ポリ(エチレン-co-ブチレン)-*b*-ポリスチレン(SEBS)の合成およびその特性

SBSの水素添加触媒としてチタノセン触媒を中心に検討した。チタノセン触媒は、最初にポリブタジエン(PBd)部の1, 2結合部(ビニル結合部)を優先的に水素添加した後に、1, 4結合部を水素添加することがわかった。以下にSBSと対比しながらSEBSの特徴を述べる。

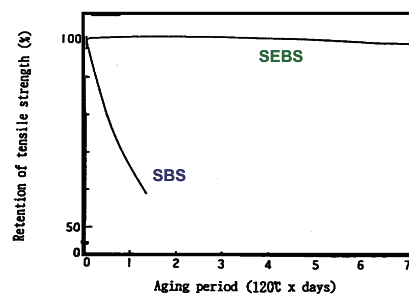
(1) 耐候性・耐熱性

図3に耐候性テストを行った場合のSEBSとSBSの引っ張り強度の保持率をそれぞれプロットした。比較のために安定剤は入っていない。SBSは1.5日後で引っ張り強度保持率が60%程度に低下したが、SEBSは1週間たっても引っ張り強度は変わらなかった。

このことからSEBSは水添によりオレフィン性の不飽和二重結合がなくなるために酸素やオゾンに対して安定性が飛躍的に向上することがわかった。

図3 SBSとSEBSの耐候特性の比較

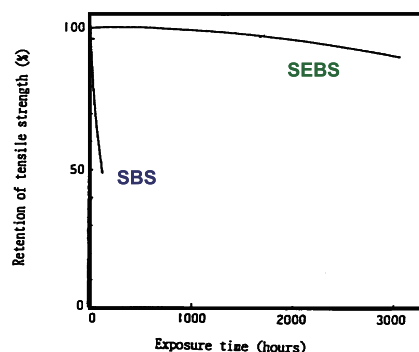
120℃ギアオープン中で老化試験、空気雰囲気。



また、図4に120℃における耐熱老化性試験の結果を示す。耐候性試験同様にSBSは100時間程度で引っ張り強度が50%に低下したのに対し、SEBSでは3000時間経過後も殆ど引っ張り強度が低下せず、優れた耐熱老化性にも優れることがわかった。

図4 SBSとSEBSの耐熱エージング特性の比較

120℃ギアオープン中で老化試験、空気雰囲気。



ポリマーは製造、加工、使用時において熱、光、機械的せん断などの影響により物性低下、外観不良を引き起こすことはよく知られており、ポリマーの安定性の研究は実用上の問題のみならず、省資源、リサイクルの観点からもきわめて重要であり、広く行われてきた。

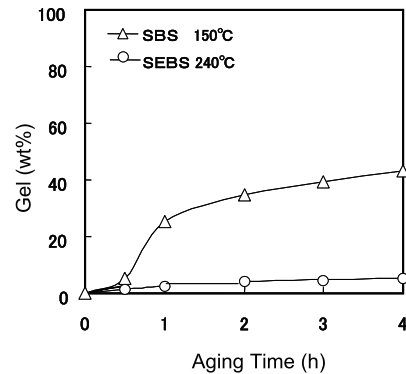
また、これらの研究からモデル化合物におけるゲル形成、分解のスキームも種々提案されており、一般にラジカル連鎖反応による自動酸化で進行すると考えられている。

(2)流動安定性

SEBSとSBSの耐熱安定性を調べた。安定剤の効果を排除するため、アセトンで安定剤を抽出除去したものをを用いた。図5にはSBSは150℃に保持したときのゲル生成率の経時変化を、SEBSは240℃のそれをプロットしたものを示す。

図5 SBSとSEBSの流動安定性(耐ゲル化安定性)

SBSは150℃に保持したときのゲル生成率の経時変化を、SEBSは240℃のそれをプロット。



SEBSは高温(240℃)下にも拘わらず、4時間のエージングで殆どゲル生成率がほぼ0～3%であるのに対し、SBSは150℃、一時間で25%のゲル生成率となり、その後、経時でゲル生成率が直線的に上昇した。

(3)機械的特性

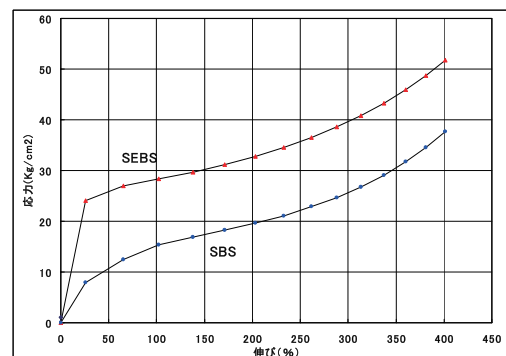
SBSのポリブタジエン部(PBd)部を水添することによってSEBSになるが、ポリスチレンとポリブタジエンの溶解度パラメータ差とポリスチレンとポリ(エチレン・*cis*-ブチレン)の溶解度パラメータ差が後者の方が大きくなるため、SEBSのほうがミクロ相分離し易くなる。

異種A-Bブロックポリマーのミクロ相分離は一般的にA-B間の χ parameter が大きいほど起こりやすいことが知られている($\Delta G_{mix} > 0$)。一般に高分子はエントロピー ΔS_{mix} が小さいため、 ΔH_{mix} が大きければ $\Delta G_{mix} > 0$ となり、相分離しやすくなる。 χ_{A-B} はA-B間の溶解度パラメータ(SP値)の差($\sigma_A - \sigma_B$)とAブロック分子量等の関数であり、SP値差および分子量が大きくなるほど大きくなる。

ΔH_{mix} は χ_{A-B} の関数であるため、A(B)ブロック分子量およびSP値差が大きいほどより低い温度で相分離しやすくなると考えられる。同じスチレン体積分率の場合、より相分離しやすいほど排除体積効果が大きくなるので高モジュラスとなることが予想される。図6に同一スチレン量(20wt%)のSBSとSEBSの400%までの応力-歪曲線を示す。SEBSのほうがSBSに比べて全歪領域でモジュラスが高くなることがわかった。

図6 SEBSとSBSの応力-歪曲線

SBS、SEBSの結合スチレン量:20wt%.



なお、SEBSの方がSBSよりも高モジュラスとなる事象には、さらに、ソフトセグメントの分子鎖の屈曲性を考慮する必要がある。すなわち、ポリ(エチレン・ブチレン)連鎖の方がポリブタジエン連鎖よりも固い(ポリブタジエン連鎖の方が分

子鎖の屈曲性に富む)こともその一因と思われる。

(4)モルフォロジー特性

SEBSやSBSのようにマイクロ相分離を起こすブロックコポリマーは、構成するブロックの体積分率によってマイクロ相分離構造が変化することが知られている。

図7にポリスチレンの体積分率を増加させた場合の典型的なマイクロ相分離構造の模式図を示す。また、図8には実際のスチレンブロックの異なるSEBSのTEM写真を示した。シリンダー構造は観察方向をシリンダーに対して平行、垂直方向にそれぞれ変えたものを示す。

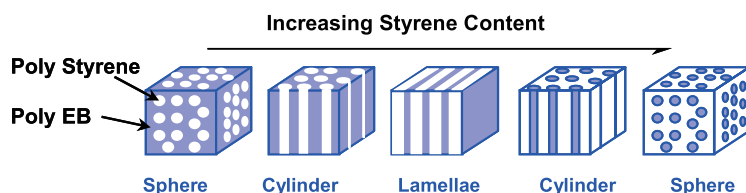


図7 SEBSのスチレン量とマイクロ相分離の模式図

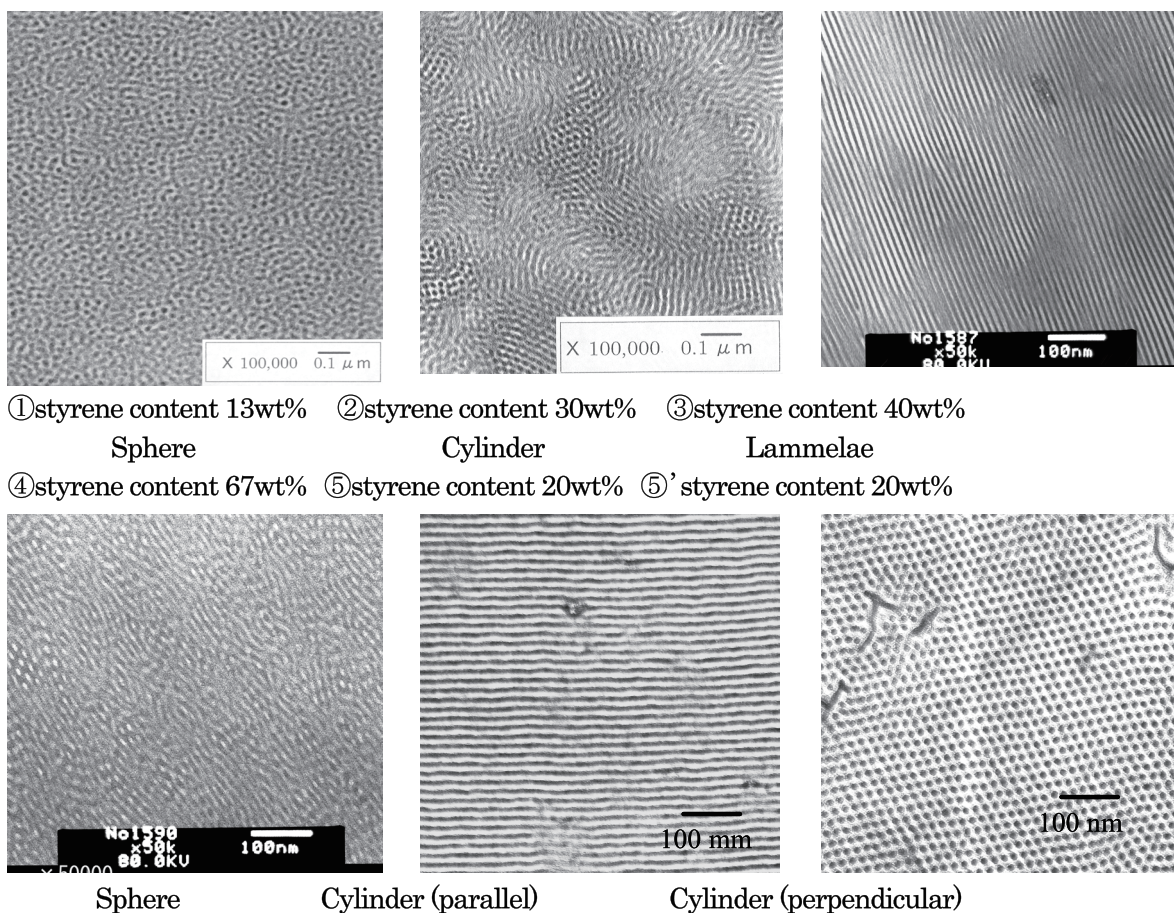


図8 スチレン量の異なるSEBSのTEM写真

いずれもルテニウム酸染色(スチレン相が黒、スケールバー100nm)①②観測倍率10000倍、③④⑤⑤'観測倍率50000倍.

(5)レオロジー特性

図9(a) (b) (c)にはスチレン量が20、30、40wt%と異なるSEBSの動的せん断粘度の温度変化を示した。SEBSは低温側で二相、高温側で一相のLCST(下限臨界共溶温度; Lower Critical Solution Temperature)型の相図を示すことが知られている⁸⁾。スチレン重量比が10~40wt%と増えるに従い、二相を示す温度領域ではスチレン相が球状、シリンダー状、ラメラ状と変化する。測定する温度範囲で一相か二相どちらになっているかを把握することは加工上、重

要である。

図9(a)にはS/EB(スチレン/エチレン・ブチレン)比が20/80であるSEBSの動的せん断粘度の周波数依存性を示す。180°C以上で低周波数側で動的せん断粘度が一定値になる傾向が見られ、一相構造に変化しているように見える。測定温度での低せん断領域でのせん断粘度の傾きが見られず、非ニュートン性を示すものをその温度で“一相化”しているとし、一相化の起こる温度を秩序—無秩序転移温度(T_{ODT})とした。図9(b)、(c)にはS/EB比がそれぞれ30/70、40/60の動的せん断粘度の歪依存性を示す。いずれも220°Cでも低周波数側での二相構造による動的せん断粘度の上昇が見られ、転移温度はさらに高温であると考えられる。

図9(a) スチレン量が20wt%SEBSの動的せん断粘度の歪依存性

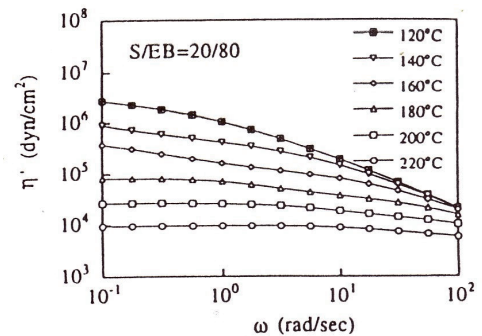


図9(b) スチレン量が30wt%SEBSの動的せん断粘度の歪依存性

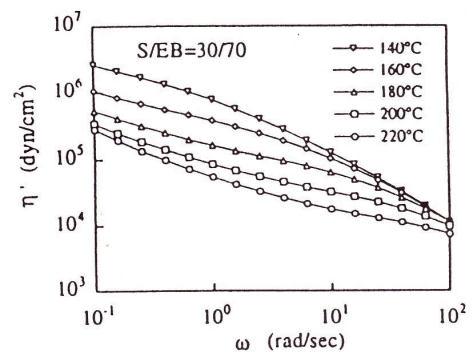
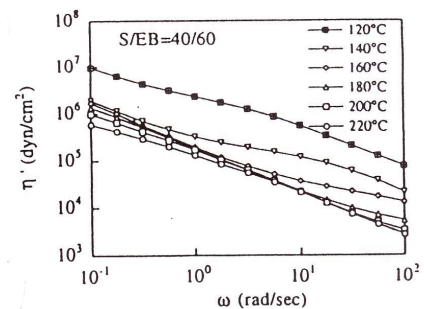


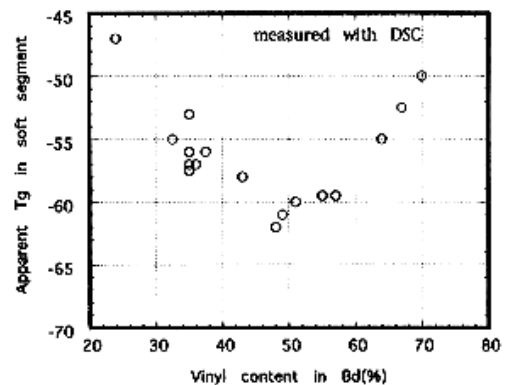
図9(c) スチレン量が40wt%SEBSの動的せん断粘度の歪依存性



(6) SEBSマイクロ構造と低温性能発現について

図10には種々のSEBSのソフトセグメントのブチレン量(水添前のPBdブロック中のビニル量)とDSCから求めたガラス転移温度を示した。ブチレン量50%で最もガラス転移温度が低くなった。これはHoldenの文献⁴⁰⁾にあるように、SEBSの動的ヒステリシスが最小になる組成とほぼ一致することが判った。

図10 SEBSのブチレン量(水添前のPBdブロック中の1, 2-ビニル量)とソフトセグメントの T_g

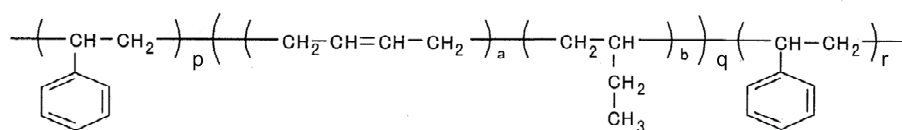


(7)SEBSの用途

SEBSは熱安定性の良さを生かして、樹脂改質剤(ポリプロピレン、エンジニアリングプラスチックなどの耐衝撃性の向上剤)⁹⁾として用いられ、樹脂の付加価値を高めるとともに、樹脂の用途を拡大し、わが国の産業の発展に寄与している。

3.2 SBSのポリブタジエン部の部分水素添加によるポリスチレン-*b*-ポリ(1,4-ブタジエン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレン(SBBS)の合成およびその特性

ポリブタジエンには、1, 4-シス結合、1, 4-トランス結合、1, 2結合があるが、通常、1, 2結合が水添しやすく、次いで1, 4-シス、1, 4-トランスの順となる。特にチタノセン化合物で差が顕著に表れることがわかった。この挙動を利用して得られたものが、SBBS(ポリスチレン-*b*-ポリ(1,4-ブタジエン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレン)である。下式にSBBSの化学構造を示す。SBS中のPBdブロック中のビニル結合を選択的に水添することにより、SBBSを得ることができた。



(1)SBBSの安定性

図11に150℃におけるSBSのゲル生成率の経時変化を示す。PBdブロック中のビニル量を13、36mol%のSBSで比較しているが、ゲル生成速度はビニル量の多いSBSが圧倒的に速いことが判った。このことより、ビニル結合を選択的に水添できれば耐熱性が高く、主鎖中に二重結合を有するSBBSを得られることが分かる。

図11 SBS中の1, 2-ビニル結合の違いがゲル化速度に及ぼす影響

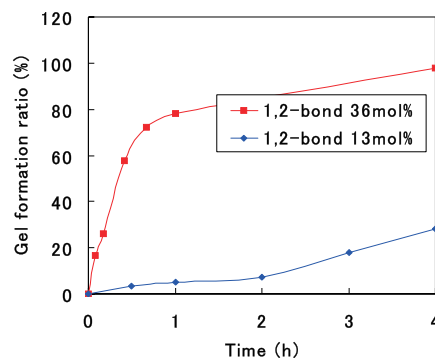
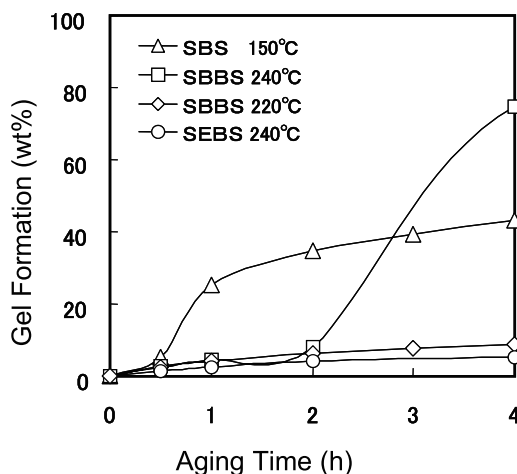


図12にSBS、SEBSとともにSBBSのゲル化率の経時変化を示した。240℃ではSBBSはSEBSと比較すると約2時間では殆どゲル化しないが、その後急激にゲル化を起こす。しかし、220℃においては4時間後でもSEBSと同様、ほとんどゲル化しない。また、SBSと比べても極めて耐熱性に優れることが判った。

図12 SBS、SEBSとSBBSの耐熱性比較



(2)SBBSの用途

SBBSは耐熱性と流動性のバランスにすぐれるため、耐候性よりも耐熱・流動性のバランスに優れる用途(例えば食品包材)に好適に使われる¹⁰⁾。

5. まとめ

SBSのマイクロ構造やブロック構造を制御することでSEBSの物理的性質が変化する。また、水添率の制御でSBBSを得ることが出来た。

- (1) SBSのポリブタジエンを完全水添することで、耐熱性・耐候性が著しく向上する。
- (2) SBSのポリブタジエン中のビニル結合を選択水添することでゲル化が著しく抑制され、耐熱性と流動性バランスに優れた熱可塑性エラストマーになることがわかった。
- (3) SEBSの結合スチレン量を20-40wt%の範囲で上げると秩序-無秩序転移温度も上昇することがわかった。また、スチレン結合量を12-67wt%の範囲で上げるとTEMによるモルホロジーは球状、シリンダー状、ラメラ状、球状に変化した。
- (4) SEBS中の水添前のポリブタジエン部分のビニル結合を50%程度にしたときのT_gがもっとも低くなり、低温性能が最も発現しやすくなることが示唆された。
- (5) SBBSは1, 2結合がなくなると耐熱性が高くなる。また、流動性と低温性能に優れることが判った。
- (6) SBBSの性質を利用すると、用途として粘接着剤、樹脂改質剤、エラストマーコンパウンドの原料があげられた。加工性と性能バランスがSEBS同等以上に優れていた。

参考文献

1. http://www.inamori-f.or.jp/index_j.html
2. a. M. Szwarc, *Nature*, 178, 1168-1169 (1956).
b. M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956).
c. M. Szwarc, *Polym. Prepr.*, 26(1), 198 (1985).
3. 澤本光男、高分子, 56(1), 18-19 (2007).
4. a. L. M. Porter and C. Calif., US Pat. 3,149,182 (1964) assigned to Shell Oil Company.
b. G. Holden and R. Milovich, US Pat. 3,265,765 (1966), assigned to Shell Oil Company.
c. J. T. Bailey, E. T. Bishop, W. R. Hendricks, G. Holden and N. R. Legge, *Rubber Age*, 98, October, 69-74 (1966).
d. A. W. Van Breen and M. Vlig, *Rubber Plastics Age*, 47, 1070-1074 (1966).
e. G. Holden, E. T. Bishop and N. R. Legge, *J. Polymer Sci., Part C*, 26, 37-57 (1969).
f. G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, "Thermoplastic Elastomers" 2nd Edition, Hanser 1996.
5. a. M. G. Quam and M. M. Wald, Brit Pat. 1,020,720 (1966), assigned to Shell Oil Company.
b. M. M. Wald, W. Creek and M. G. Quam, US Pat. 3,592,942 (1971), assigned to Shell Oil Company.
6. a. 加藤清雄、熱可塑性エラストマーの現状と将来、ゴムエラストマーの最新技術と将来展望、日本ゴム協会夏期講座テキスト, 41st, pp. 91-100 (2004).
b. 加藤清雄、熱可塑性エラストマー-TPSとTPOを中心に-, 日本ゴム協会誌, 80(6), 226-232 (2007).
7. a. 加藤清雄、ジエン系ゴムの高性能・高機能化、高分子, 46 (11), 820-823 (1997).
b. 森田英夫、加藤清雄、合成ゴムの水素添加と水素添加触媒、日本ゴム協会誌, 70 (12), 666-674 (1997).
8. 戸田英之、高橋辰宏、南川慶二、滝本淳一、岩倉賢次、小山清人、第42回レオロジー討論会予稿集、1994, pp. 19.
9. a) 加藤清雄、熱可塑性エラストマーの界面と物性、“ゴム・エラストマーの界面と機能”、西敏夫編、シーエムシー出版, pp. 257-272 (2003).
b. 岸本泰志、坂本裕美、加藤清雄、森田英夫, *Polym. Prepr. Japan*, 40(3), 779 (1991).
c. 加藤清雄、仲二見裕美、山本五郎、須田義和, *Polym. Prepr. Japan*, 43(9), 3206 (1994).
d. 加藤清雄、仲二見裕美, ポリマーダイジェスト, 47 (2), 17-33 (1995).
e. K. Kato, H. Nakfutami, G. Yamamoto and Y. Suda, *Pacific Chem '95 Prepr.*, 1995, 566.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)