

## ● 熱可塑性エラストマー(TPE)

熱可塑性エラストマー (TPE) は成形性とリサイクル性の優位性から様々な分野で活用され、TPS (トリブロックコポリマー)、TPU・TPEE (マルチブロックコポリマー) 等のほかに、リアクティブブロッキングで作られる動的架橋型熱可塑性エラストマー(TPV)があります。TPEはゴム弾性を示すソフトセグメントと架橋点の役割を果たすハードセグメントから成り、通常、常温ではハードセグメントは集合してドメインを形成します。

高温になるとドメインは溶融し架橋点の働きが出来なくなり、塑性変形が可能となります。疑似架橋といわれる熱的に可逆な物理架橋の構造です。TPEは成形性とリサイクル性の優位性から用途が拡大しています。

## ● 動的架橋型TPE (TPV)

動的架橋型熱可塑性エラストマー(TPV)は熱可塑性樹脂とゴムを溶融混練させる過程で、ゴムを架橋(動的架橋)させて作られ、熱可塑性樹脂のマトリックス中に架橋ゴム粒子がドメインとして微分散した海島構造となります。現在、EPDM/PP系TPVが自動車用ガラスなどを中心に使用が拡大しています。



## ● TPVの開発動向

動的架橋は様々な樹脂とゴムの組み合わせで多様な材料設計ができることから、加硫ゴム代替用途を中心に活発な研究開発が進められています。以下に、これまでに検討された樹脂とゴムの組み合わせの事例を示しました。

TPVは変形復元性や柔軟性、耐熱性が加硫ゴムに比べて十分ではないという課題もあり、単純に加硫ゴム代替だけでなく、新たな用途展開への取り組みが重要となります。

熱可塑性樹脂とゴムの組み合わせ<sup>1)</sup>

樹脂	ゴム	EPDM	IIR系ゴム <sup>2)</sup>	アクリル系ゴム <sup>3)</sup>	H-NBR	NR	ENR <sup>4)</sup>	SR
PA			●	●	●		●	●
PBT			●	●	●			
PLA						●		
PP		●						
EVOH			●					

- ⇒自動車ガラスランチャネル・ドアシール・内装材, ● ⇒ガスバリア性が良好な樹脂とゴムの組み合わせ(自動車タイヤのインナーライナー向け), ● ⇒耐油・耐熱・耐疲労性・圧縮永久歪みに優れたTPV(自動車の等速ジョイントブーツ・油圧ホース・シールなどTPEEの代替狙い), ● ⇒その他の用途(PLA/NR系は3Dプリンターや形状記憶樹脂など),
- 2) プチルゴム(IIR), 臭素化プチルゴム(BIIR), 臭素化イソプレンパラメチルスチレン共重合ゴム(BIMS), 3) ACM, ANM, 4) エポキシ化天然ゴム

## TPEの代表的な合成方法と構造

TPEの合成方法	構造	例
リビングイオン重合	トリブロックコポリマー	TPS (SBS, SIS, SEBS, SEPS)
重縮合・重付加	マルチブロックコポリマー	TPEE(TPC), TPAE, TPU
動的架橋	高分子多相系	TPV

## ● TPVの構造

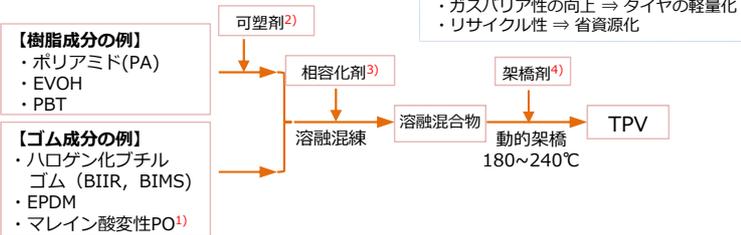
- 動的架橋の進行とともにゴム成分の粘度は高くなり、溶融せん断で分裂したゴム粒子同士との合一が抑制されます。
- 共連続構造を経て相反転し、ゴム成分をドメイン(ソフトセグメント)、粘度の低い樹脂成分をマトリックス相(ハードセグメント)とする海島構造が形成されます。

## ● 動的架橋のメリット

- 熱可塑性樹脂とゴムを任意に組み合わせて材料設計することが可能です。
- ゴム成分が架橋した熱可塑性エラストマーが得られます。架橋型エラストマーは引張強度、ゴムの性質(圧縮永久歪み、永久伸び)、耐熱性の点で優れています。

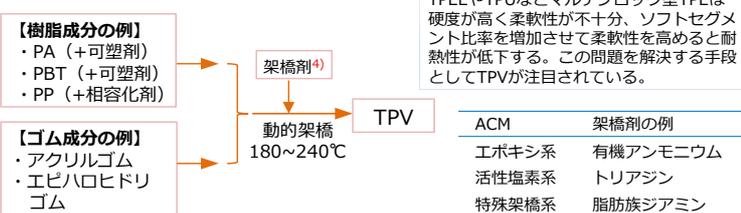
## ● TPVの開発・検討事例

### ● タイヤのインナーライナー向けTPV



- 【狙い】
- 加硫ゴム代替 ⇒ 成形性・生産性の向上
  - ガスバリア性の向上 ⇒ タイヤの軽量化
  - リサイクル性 ⇒ 省資源化

### ● 耐油・耐熱・耐疲労性に優れたTPV



- 【狙い】
- TPEEやTPUなどマルチブロック型TPEは硬度が高く柔軟性が不十分、ソフトセグメント比率を増加させて柔軟性を高めると耐熱性が低下する。この問題を解決する手段としてTPVが注目されている。

ACM	架橋剤の例
エポキシ系	有機アンモニウム
活性塩素系	トリアジン
特殊架橋系	脂肪族ジアミン

## ● DJK検討事例

### ● PP/EPDM系TPVの調製

1. 二軸混練  
組成: PP/EPDM = 30/70, PO添加量 ⇒ EPDMに対して0.15~0.6phr
2. 装置: 同方向回転二軸押出機(φ25, L/D=61)/パーカー(備製)
3. 混練条件: シリンダー温度⇒200℃, スクリュー回転数⇒500rpm, 吐出量: 2kg/h
2. 射出成形による試験片作製  
1) 装置: 型縮18ton電動射出成形機(住友重工(備製))  
2) 試験片形状: ダンベル型試験片(JIS K7162-5A), 短冊型試験片
3. 評価項目  
1) 力学特性 … 引張強さ, 引張り破断伸び, デュロメータ硬さ  
2) 溶融流動性 … MFR(230℃/2.16 kg or 10.0kg)

材料名	グレード	備考
PP樹脂	プライム J105G	ホモタイプ(MFR 9.0)
EPDM	三井EPT 3072EPM	油展(40phr), 中シエン(5.4%) エチレン64%
架橋剤(PO)	パーヘキシン25B	有機過酸化物(1分半減期温度: 194℃)
プロセスオイル	PW-190	パラフィン系オイル(出光興産)

### ・材料フィード

プリブレンドしたPP/EPDMをトップフィードし、押出機途中からプロセスオイルに分散させた架橋剤(PO)を添加し、動的架橋を行いました。

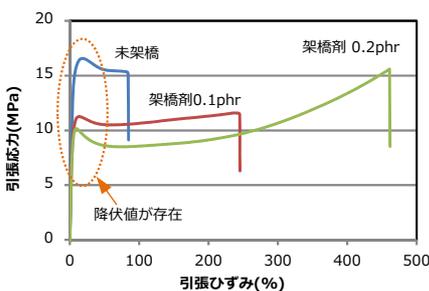


図1 PP/EPDM (50/50) TPVの応力-歪曲線

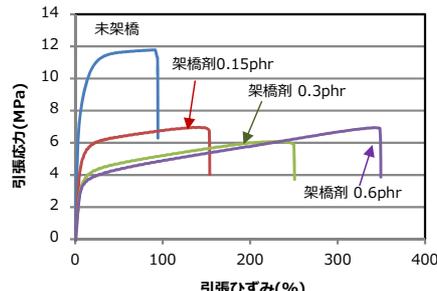
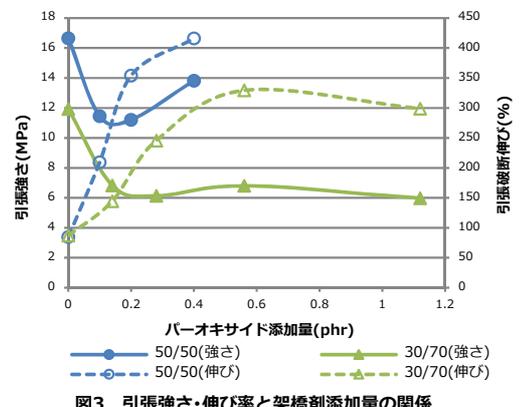


図2 PP/EPDM (30/70) TPVの応力-歪曲線



### 【結果】

- ゴム成分50wt%では動的架橋後も降伏値が存在。ゴム分70wt%の場合は消失。
- 動的架橋により引張強さが低下し破断伸び率は大幅に増加。架橋剤濃度と破断伸びの相関が確認された。
- 架橋剤POはEPDMの架橋とPP樹脂の低分子量化に作用し、動的架橋の前後で相反転が生じて、架橋後は低粘度のPP樹脂がマトリックスとなる。架橋前後での引張強さの低下はPP樹脂の低分子量化が原因、破断伸びの増加はEPDMの架橋度が増すほど分散相のゴム弾性が向上したためと考えられる。