

世界トップクラスの高韌性を示す熱可塑性エラストマーを 日本ゼオン株式会社と共同開発

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学 大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻(未来社会創造機構 マテリアルイノベーション研究所兼務)の野呂 篤史 講師らの研究グループは、日本ゼオン株式会社との共同研究で、世界トップクラスの高韌性^{注1}を示す熱可塑性エラストマー^{注2}を新たに開発しました。

熱可塑性エラストマーは、プラスチック、ゴム、繊維などを代表とする高分子材料^{注3}の一つで、金属やセラミックスなどの硬い材料よりも軽量で、柔軟性・伸縮性・加工性も兼ね備えています。ゆえに自動車の内装・外装部材を中心に、比較的柔らかく加工が容易なソフトな構造材料^{注4}として利用の幅が広がっており、その世界市場は2兆円/年とも言われています。しかしながら強度や韌性という点においては、金属などの硬い材料と比較するとはるかに劣るため、強靭さが求められる自動車ボディ関連部材などへの適用は限定的でした。

今回の共同研究では、工業的に製造工程が確立されているスチレン系熱可塑性エラストマー(SIS^{注5})に化学修飾を施し、新規な熱可塑性エラストマー(iSIS)を開発しました。従来型のSISでは、引張強度^{注6}、タフネス^{注7}はそれぞれ9.1 MPa、112 MJ/m³であったのに対し、今回開発したiSISでは43.1 MPa、480 MJ/m³とそれぞれ4倍以上の値を示し、特にタフネスに関しては現在までに学術誌で報告されているものの中で最も高い値を示しており、強靭さが求められる自動車ボディ関連部材等での利用も期待されます。

本研究成果は、2021年1月19日付で国際的な科学雑誌『Polymer』のオンライン版で速報(Short communication)として掲載されました。

【ポイント】

○熱可塑性エラストマーは軽量で、柔軟性・伸縮性・加工性などを兼ね備えるが、強度や靱性という観点では不十分。

○日本ゼオン株式会社との共同研究において、工業的に製造工程が確立されているスチレン系熱可塑性エラストマー(SIS)を化学修飾。

○世界トップクラスの高靱性(480 MJ/m³)を示すスチレン系熱可塑性エラストマー(iSIS)を開発。

【研究背景と内容】

熱可塑性エラストマーは主に自動車の内装・外装部材、たとえば内装表皮、エアバッグカバー、ウェザーストリップ、ホースや絶縁カバー等として利用されており、その世界市場は 2 兆円/年とも言われ、我々の生活になくてはならない重要な高分子材料の 1 つです。このような材料は室温においてガラス状態^{注8}、もしくは結晶^{注9}性の硬いポリマー成分(プラスチック成分)と、熔融状態^{注10}のポリマー成分とを化学的に連結させることで得ることができ、加工性に優れたプラスチックに柔軟性・伸縮性を付与した材料ともみなせ、ソフトな構造材料として利用の幅が広がっています。しかしながら強度や靱性という観点においては劣るため、強靱さが求められる自動車ボディ関連部材などへの適用は限定的でした。

高強度、高靱性を実現する熱可塑性エラストマーを開発するために、一般的な化学結合である共有結合^{注11}と比較して弱い結合である非共有結合^{注12}、たとえば水素結合^{注13}を組み込んだものが開発されていましたが、強度や靱性の改善の程度は不十分なものでした。

【成果の意義】

高強度で高靱性を示す熱可塑性エラストマーとするために、本研究では熱可塑性エラストマーに対し、分子レベルで化学修飾を行いました。工業的に製造工程が確立されているスチレン系熱可塑性エラストマーの 1 つであるポリスチレン-b-ポリイソプレン-b-ポリスチレン(SIS)のポリイソプレン部に対して化学修飾を施し、部分的にイオン^{注14}性官能基^{注15}を導入することで、新規な熱可塑性エラストマー(iSIS)を合成しました(図 1)。官能基導入前後の熱可塑性エラストマーに対し、引張試験^{注16}を行ったところ、官能基導入前の SIS では、引張強度、タフネスはそれぞれ 9.1 MPa、112 MJ/m³であったのに対し、官能基導入後の iSIS では、イオン対同士が凝集して比較的強いイオン-イオン間の相互作用を生じることに由来して強靱化しており、具体的には引張強度、タフネスはそれぞれ 43.1 MPa、480 MJ/m³と、従来型のものの 4 倍以上の値を示しました(図 2)。現在までに学術誌で報告されている、最も高い靱性を示す別の材料(Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 13838-13842.)のタフネスが 386 MJ/m³

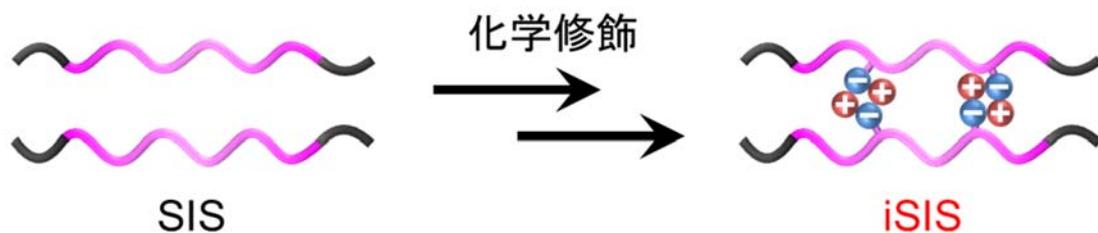


図 1. SIS の化学修飾による iSIS の合成と分子鎖の描像

でしたので、今回開発した iSIS はこれを凌ぐもので、世界でトップクラスのタフネスを示す材料を創製できました。

今回開発した世界トップクラスの高韌性を示す熱可塑性エラストマーは、その製造工程も比較的容易であり、強靭さが求められる自動車ボディ関連部材、その他材料での利用が期待されます。

【用語説明】

注1) 韌性:破壊のされにくさの程度。外力に対する材料の粘り強さ。反意語は脆性(脆さ)。

注2) 熱可塑性エラストマー: Thermoplastic elastomer(略称:TPE)。プラスチックとゴム(エラストマーとほぼ同義)の両方のポリマー成分を分子レベルで繋いだ複合ポリマーからなる材料。スチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマーなどがある。

注3) 高分子材料:分子量の大きい分子(ポリマー)からなる材料。具体的にはプラスチック、ゴム、繊維などの材料。

注4) 構造材料:構造・形を保つために強度やその他力学特性が要求される材料。

注5) SIS:ポリスチレン-b-ポリイソプレン-b-ポリスチレンの略称。ポリスチレンとポリイソプレンを ABA 型でつないだブロック型のポリマー(ブロック共重合体)。ポリスチレンは、カップ麺容器や DVD ケース等に使用されるプラスチック成分のポリマー。ポリイソプレンは、タイヤや輪ゴムなどに使用されるゴム成分のポリマー。

注6) 引張強度:材料を単純に引っ張ったときに発生する最大の応力(面積当たりの力、単位は MPa)。

注7) タフネス:材料を単純に引っ張ったときに破壊されるまでに必要とされるエネルギー。応力-ひずみ曲線の内面積値(単位は MJ/m³)。この値が大きいほど高韌性。

注8) ガラス状態:固体状態の一種。ガラス転移温度以下の非晶質状態。

注9) 結晶:固体状態の一種。原子、分子、イオンなどが規則正しく配列したもの。

注10) 熔融状態:液体状態の一種。ガラス転移温度以上の非晶質状態。

注11) 共有結合:化学反応によって原子-原子間で電子を共有し合うことによって生じる強い結びつき。化学結合。

注12) 非共有結合:分子内、もしくは分子間で生じる電磁気学的な力、引力相互作用。水素結合やイオン(間)相互作用などがある。

注13) 水素結合:水素原子と酸素原子、水素原子と窒素原子などの間で生じる引力相互作用。非共有結合の一種。

注14) イオン:電荷を帯びた原子、または原子団。負に電荷を帯びたものは陰イオン、正に電荷を帯びたものは陽イオンで、それらの間では比較的強いイオン(間)相互作用を生じている。

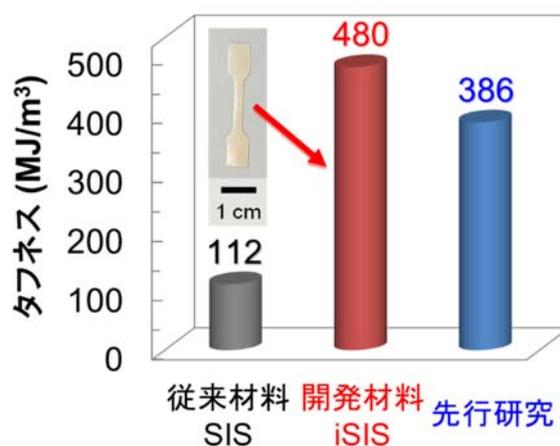


図 2. 本研究で開発した iSIS 膜の写真と引張試験によるタフネスの比較

- 注15) 官能基: 特定の化学構造を持つ基、原子団。たとえばカルボン酸のカルボキシル基-COOH、アルコールの水酸基-OHなど。
- 注16) 引張試験: 材料の両端を固定し、材料が破断するまで材料を引き延ばすことで張力を発生させ、張力を測定する試験。測定により引張強度やタフネスを求めることができる。

【論文情報】

雑誌名: Polymer

論文タイトル: Extremely Tough Block Polymer-Based Thermoplastic Elastomers with Strongly Associated but Dynamically Responsive Noncovalent Cross-Links

著者: 梶田貴都(名古屋大学大学院生)、田中春佳(名古屋大学研究員)、野呂篤史(名古屋大学講師)、松下裕秀(豊田理化学研究所(名古屋大学名誉教授))、野澤淳(日本ゼオン)、磯部浩輔(日本ゼオン)、小田亮二(日本ゼオン)、橋本貞治(日本ゼオン)

DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123419