

特集 進化するエラストマーと活用例

バイオ由来原料を用いた 新規水素添加スチレン系エラストマーの特徴

<「セプトン」 BIO-シリーズ>

㈱クラレ 佐々木 啓光

1. はじめに

㈱クラレでは、コア技術であるリビングアニオン重合技術を用い、液状イソプレングム (LIR)、液状ポリブタジエンゴム (LBR) などの液状ゴム、熱可塑性エラストマーの一種であるスチレン系エラストマー「セプトン」、「ハイブラー」を上市、販売してきた。また近年では新規アクリル系熱可塑性エラストマーである「クラリティ」を上市した⁽¹⁾。上記の製品群はスチレン、ブタジエン、イソプレン、メタクリル酸メチルなど汎用の石油化学由来モノマーを用いているが、一方でさらに近年当社ではバイオ由来の新規共役ジエンモノマーである“ β -ファルネセン”を原料とした新たな液状ゴムである液状ファルネセンゴム (LFR) の開発に成功し、主にタイヤ用添加剤としての用途開発を進めてきた⁽²⁾。

本稿では、当社リビングアニオン重合技術やポリマー水添技術と“ β -ファルネセン”とを組み合わせ開発した、「セプトン」 BIO-シリーズ (水添スチレン-ファルネセン共重合体) についてその特長や展開可能性について紹介する。

2. 「セプトン」 BIO-シリーズ

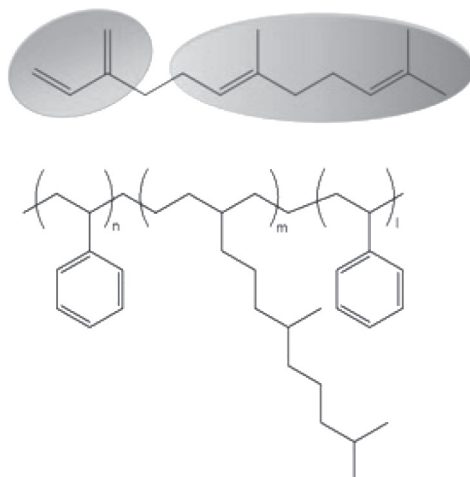
当社が、“ β -ファルネセン”を用いた新規スチレン系エラストマーを開発するに当たり注目した点は2点ある。一つは β -ファルネセンが再生可能原料から合成される点であり、もう一つがその分子構造的な特徴からである。

β -ファルネセンはイソプレンの三量体に相当する構造を有しており、アニオン重合可能な共役ジエン構造を有するモノマーである。同モノマーは米国 Amyris 社の保有する微生物発酵技術を元に、植物 (サトウキビ) から抽出した糖を発酵して生産される。Amyris 社は Brazil, Sao Paulo に生産拠点を有

しており、当社のエラストマー製品群以外にも、ビタミン原料や化粧品原料などへ β -ファルネセンの用途拡大を進めている。

第1図に β -ファルネセンの分子構造を示す。 β -ファルネセンは再生可能原料から生産されているという特徴に加え、たとえばアニオン重合によりポリ- β -ファルネセンを合成した場合、共役ジエン部で重合が進行することで、長鎖アルキル基を高密度で側鎖に有する高分岐ポリマーを合成することが可能である。このポリ- β -ファルネセンの水添ブロックをソフトセグメントに有する「セプトン」 BIO-シリーズは従来の熱可塑性エラストマーにない独自の構造を有しており、その構造に由来した新しい特長を示すことを確認した。

第2図に従来のHSBCの一般的な物性を100とした際の「セプトン」 BIO-シリーズの物性を示す。明



第1図 “ β -ファルネセン” および「セプトン」 BIO-シリーズの構造式

らかなように本製品は従来HSBCよりも柔軟（低硬度）でかつ流動性に優れるほか、永久伸びや圧縮永久歪みに優れる。さらにドライ、ウェット下でのグリップ性に優れることがわかる。また第3図に制振性を示す損失正接（損失係数） $\tan\delta$ の温度依存性を粘弾性測定装置により測定したグラフを示す。「セ

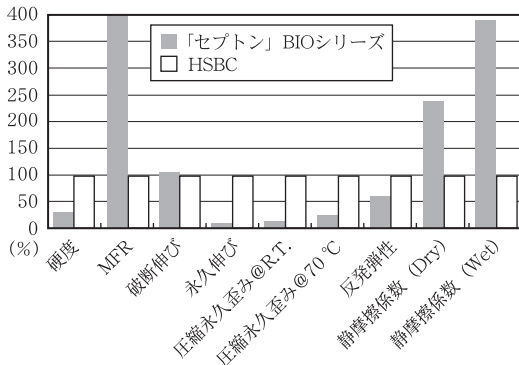
プトン」や「ハイブラー」はそれぞれのソフトブロックが有するガラス転移温度にピークトップを有する $\tan\delta$ カーブを有する。「セプトン」BIOシリーズの $\tan\delta$ カーブも同様にガラス転移温度にピークトップを有するが、その後の損失係数の落ち方は「セプトン」よりも緩やかで、0℃付近でも0.5以上の $\tan\delta$ と非常に高い制振性を示すことがわかる。

これらの特長は高分岐鎖という新しいポリマー形状に由来すると推定している。すなわち「セプトン」BIOシリーズは、高分岐鎖ポリマーをソフトセグメントに有することで、ポリブタジエンやポリイソプレンまたはそれらの水素添加物に由来する骨格よりも架橋点間分子量が増加し、架橋密度が低いために、硬度や粘度が低いという特長が発現したと考える。またファルネセンセグメントの主鎖や側鎖の高い分子運動によって、幅広い温度範囲で高い損失係数を有していると考えられる。

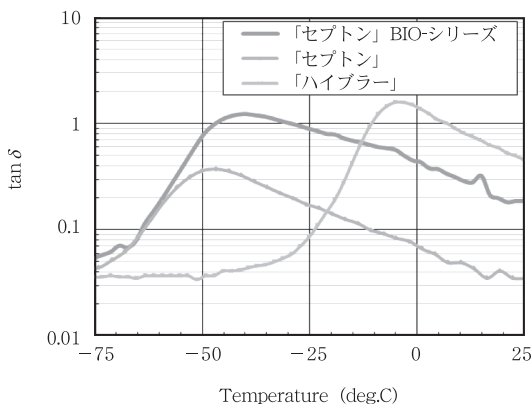
本シリーズはその他にも、高い粘着性や弾性回復性（低ヒステリシスロス）などの特長を有している。次にこれらの特長を活かした応用物性や用途展開について紹介する。

3. 「セプトン」BIOシリーズの応用物性

スチレン系熱可塑性エラストマーの主力用途として粘着剤が挙げられ、SISに粘着付与樹脂、可塑剤を添加したホットメルト型粘着剤などが良く知られている。耐熱性や耐候性が求められる用途ではSEPS、SEBSまたはSEEPSなどが用いられ、特に自動車、家電製品、電子材料部品などの保護フィルムにはSEPS、SEBSと少量の粘着付与樹脂、ポリオレフィンなどの配合物が粘着剤として用いられる。一方で「セプトン」BIOシリーズは粘着付与樹脂や軟化剤を加えること無しに、従来のHSBC配合物と



第2図 HSBCと比較した「セプトン」BIOシリーズの基本物性



第3図 「セプトン」、「ハイブラー」と「セプトン」BIOシリーズの損失正接 $\tan\delta$

第1表 「セプトン」BIOシリーズと「セプトン」の粘着性能評価

	単位		「セプトン」BIOシリーズ	「セプトン」BIOシリーズ/TF*1 80/20 (wt%)	「セプトン」/TF*1 80/20 (wt%)
剥離強度*2	対アクリル板	N/25 mm	11.2	14.9	13.7
	対ステンレス鋼	N/25 mm	8.1	13.3	11.2
	対ポリエチレン	N/25 mm	0.5	2.8	0.2
ボールタック		(ボールNo.)	5	6	5
SAFT*3		℃	145	132	159

※1：粘着付与樹脂アルコンP-125（荒川化学）

※2：180°剥離、測定環境23±1℃、RH50±5%、剥離速度300 mm/min

※3：Shear Adhesive Failure Temperature、対ステンレス鋼、25×25 mm、0.5 kg荷重、昇温速度0.5℃/分

同等の粘着性、タック性を示す。

また「セプトン」BIO-シリーズの柔軟な特長を活かし、ゲル状エラストマーとしての用途展開も期待する。従来より、HSBCにパラフィン系オイルなどの軟化剤を添加し、スポーツ用品の緩衝材などに用いられている。しかしながら従来のHSBCでは同用途に求められる柔軟性や成形性を付与するために、HSBCの3~10倍程度の軟化剤を添加する必要があった。軟化剤を選択することでHSBCは高い保持性を示すが、高配合量のゲルでは経時的に軟化剤が表面に染み出してくる（ブリードアウト）ことで、ゲルが硬くなる／表面がべたつく／油しみが出るなどの品質劣化につながった。「セプトン」BIO-シリーズは単味でHSBCよりも柔らかいため、より少ない軟化剤配合量にて目的とする硬度のゲル状エラストマーが得られる。

第2表に「セプトン」BIO-シリーズと「セプトン」4055のゲル状コンパウンドの物性を示す。同硬度

第2表 「セプトン」BIO-シリーズと「セプトン」4055のゲル状コンパウンド物性

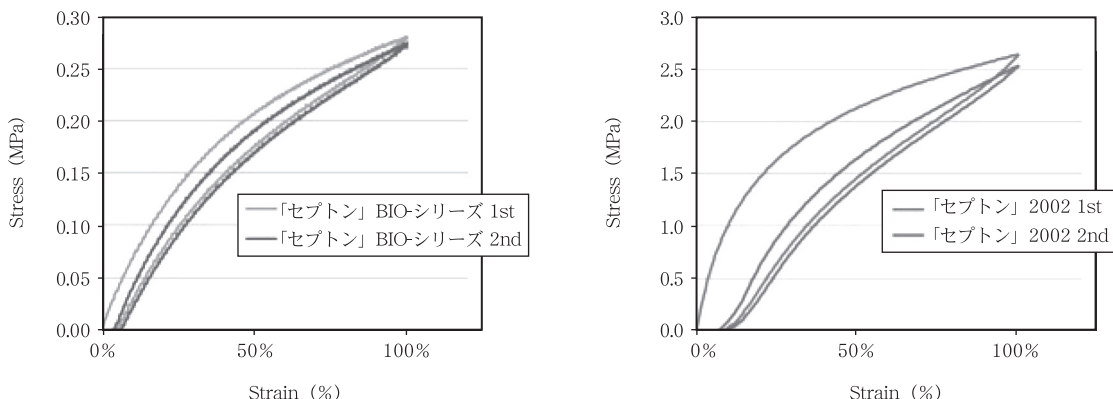
	単位	「セプトン」BIO-シリーズ/Oil*	「セプトン」4055/Oil*
		100/100 (wt%)	100/400 (wt%)
硬度 (Shore 00)		23	32
MFR (160、2.16kg)	g/10 min	2	2.7
圧縮永久ひずみ (40℃、22時間)	%	13	15
オイル保持性 (168時間)	%	99.3	95

※ パラフィン系オイル PW-32 (出光興産)

になるようにパラフィン系オイルの添加量を調整してブラベンダーミキサーにて混練し、各種物性を確認した。オイル保持性はコンパウンドをろ紙にて挟み、一週間後のオイルの移行量を重量変化から測定した。「セプトン」BIO-シリーズを用いたゲル状コンパウンドは「セプトン」4055を用いたコンパウンドと同等のMFRや優れた圧縮永久歪みを示し、またパラフィンオイルの添加量を大幅に減らせるためオイルの保持性が99.3%とブリードアウトを抑制できた。

第4図には「セプトン」BIO-シリーズと「セプトン」2002をそれぞれ圧縮成形することで得た0.5mm厚のシートから幅25mm、長さ150mmの短冊状試験片を打ち抜き、引張試験機にて繰り返し伸縮させることで測定した2サイクルの応力-ひずみ曲線を示す。最大応力の違いはあるが、「セプトン」BIO-シリーズはヒステリシスロスが非常に小さく、1サイクル目で15%、2サイクル目で10%であった。ヒステリシスロスにはマイクロ相分離構造におけるスチレンドメインのモルフォロジーが大きく影響する。「セプトン」BIO-シリーズはスチレンドメインが球状構造を形成しているため、ヒステリシロスが小さいと考えるが、その他にも高い流動性により内部の残留応力が小さいことも影響したと推定している。

第3表には「セプトン」BIO-シリーズ含有率70wt%の配合物と各種被着体とを160℃で圧着し、引張試験機にて測定した180°剥離強度を示す。本シリーズ配合物は極性材料であるポリカーボネート、アクリル、ABS、ナイロン6、アルミニウムと非極性樹脂のポリプロピレンの両方に高い接着力を有す



第4図 「セプトン」BIO-シリーズと「セプトン」2002の2サイクル応力-歪み曲線

る。さらに「セプトン」BIO-シリーズ配合物は、従来のHSBC配合物では成し得なかった高接着力と柔軟性（低硬度）の両立を実現した。

第3表 「セプトン」BIO-シリーズ配合物の各種被着体への接着強度

「セプトン」BIO-シリーズ配合物※1			
硬度	(タイプA)		41
180°剥離強度※2	被着体	単位	
	ポリカーボネート板	N/25 mm	55
	アクリル板	N/25 mm	30
	ABS板	N/25 mm	6.2
	ナイロン6板	N/25 mm	56
	ポリプロピレン板	N/25 mm	68
	アルミニウム板	N/25 mm	90

※1：配合：HSFC含有量70wt%

※2：180°剥離試験条件：温度23±1℃、RH50±5%、剥離速度300 mm/min

※3：接着条件：予備加熱160℃、0.5分、圧着160℃、2 MPa、2.5分

※4：HSFC混合物の圧み1 mm、被着体の厚み1 mm

4. おわりに

スチレン系エラストマーはリビングアニオン重合が開発されて以来、スチレン、イソプレン、ブタジエンのモノマー比率や結合様式を変化させることでさまざまな用途に用いられてきたが、新規バイオ由来モノマーである“β-ファルネセン”を用いること

で新たな構造を有する新規エラストマー「セプトン」BIO-シリーズの開発に至った。本稿では本シリーズが有する、高柔軟、高流動、高いグリップ性、高い制振性、粘着性、低ヒステリシロスという特長を紹介したが、今後も顧客のニーズに応える製品開発を進め、新たな市場価値を生み出していきたい。

<参考文献>

- (1) 栗原豊明：アクリル系熱可塑性エラストマーの応用展開、プラスチックエージ、58(7)、48 (2012)
- (2) S. J. Schofer, D. J. McPhee, N. Moriguchi, Y. Yamana, B. Chapman, K. Hirata, Y. Uehara : *RubberWorld*, 250, 25 (2014)

■問合わせ先

株式会社 イソプレンカンパニー
 エラストマー事業部 セプトン販売企画部
 TEL：03-6701-1601 FAX：03-6701-1645

メールでのお問合わせについては、当社ホームページの「お問合せ」からお願いいたします。

URL：https://www.elastomer.kuraray.com/ja/

【筆者紹介】

佐々木 啓光

株式会社 イソプレンカンパニー
 エラストマー事業部 エラストマー研究開発部