

熱可塑性ポリアミド系エラストマーの
構造解析による力学物性の最適化検討
**Optimization of Mechanical Properties of Thermoplastic
Polyamide Elastomers Based on Structural Analysis**

畝山 多加志, 浜崎 桂輔
Takashi Uneyama, Keisuke Hamasaki

金沢大学
Kanazawa University

熱可塑性エラストマーの一種であるポリアミド系エラストマー(PAE)の力学物性の最適化を目指し、PAE中の構造の延伸による変化をSAXS, USAXSを用いて調べた。PAEを構成するポリエーテルの分率と印加するひずみを系統的に変化した試料に対してSPring-8でSAXS, USAXS測定を行った。SAXS, USAXSのデータはポリエーテル分率や印加ひずみに対して異なる依存性を示した。USAXSデータから、ひずみを印加すると数百nm程度の大規模構造が変化すること、その変化がポリエーテル分率や印加ひずみにあまり依存しないことがわかった。

キーワード： 結晶性高分子、エラストマー、フィルム、力学物性、超小角X線散乱

背景と研究目的：

熱可塑性エラストマーはゴム材料のような弾性を持ちつつ加熱による成形加工が容易な材料として緩衝材やクッション材等に広く用いられている。熱可塑性ポリアミド系エラストマー(PAE)はウレタン系やスチレン系といった他の熱可塑性エラストマーより高い弾性率やエネルギー吸収特性、耐疲労性、耐熱性、耐候性といった優れた力学特性を持つうえ、熱可塑性であることから熔融してリサイクルすることも可能である。しかしながら、大きな変形をかけると不可逆的に力学物性が低下するため、現状での応用は靴底のソール部やテニスラケットのハンドル部等の変形のさほど大きくない緩衝材用途に限定されている。このような欠点を持つものの、PAEは熱可塑性樹脂と同様にフィラー添加や発泡を行いつつ任意の形状へ容易に加工できることから、ゴム材料(優れた物性を持つが加工性で劣る)やウレタン系エラストマー(加工性に優れるが弾性率が低い)等の優れた代替品となる潜在力を持つと考えられる。もし劣化予測や分子設計による物性コントロールが可能となれば、例えば高弾性率・耐疲労性が要求される医療用クッションフォームや安定性・耐久性の要求される自動車や工作機械のホースやパッキン、クッションといった高付加価値製品への産業応用を大きく広げられるものと期待される。

PAEを構成する高分子はポリアミドとポリエーテルが化学的に結合されたブロックコポリマーであり、常温ではポリアミド部分とポリエーテル部分は相分離しているものと考えられる。また、ポリアミドは結晶性高分子であり、常温では結晶ラメラ構造を形成する。さらに、より大きなスケールではこれらの構造が高次構造を形成する。このため、PAEは数10nm程度(マイクロ相分離、結晶ラメラ)から数10 μ m程度(球晶)という幅広いスケールにかけて階層的な構造を持つ。PAEの優れた力学物性はこのような構造を反映しているものと考えられる。また、大変形による力学物性の低下は種々のスケールにおける構造の破壊によって生じている可能性が高い。

最近、我々の研究グループはPAEに系統的にひずみを印可し、力学物性とマイクロ構造(10nm程度)、マクロ構造(10 μ m程度)との関係を調べた。その結果、印可したひずみの大きさによって3つの異なる領域が存在することを見出した。図1にポリエーテル分率30%のPAEの応力ひずみ曲線を、図2に2D SAXSパターンを示す。ひずみが小さな領域ではマイクロ・マクロ構造はひずみ解放とともに可逆的に回復し、力学物性の低下もほとんど見られない(領域I)。ひずみがある程度大きくなるとひずみ解放後にマクロ構造は回復するがマイクロ構造は回復しなくなる(領域II)。この領域から力学物性が低下し始める。さらにひずみが大きくなると、ひずみ解放後にマイクロ・マクロ構造がともに回復しなくなり(領域III)、力学物性の大幅な低下が見られる。これらの結果から、

領域 II では結晶ラメラのようなミクロな構造の破壊が、領域 III では球晶のようなマクロな構造の破壊が生じているのではないかと推測できる。

既に述べたように PAE の優れた力学物性の発現と劣化は種々のスケールの構造と強く関係していると考えられ、力学物性の理解や制御のためにも構造の情報が必須である。しかしながら、ミクロとマクロの中間スケールに相当する大きさ数百 nm 程度の構造についてはラボレベルの装置では測定が困難であり、現在このスケールの構造については全く情報が得られていない。特に領域 II と III における PAE 中の構造変化を理解するにはこの中間スケールの構造の情報が必要である。そこで本研究では、PAE の力学物性発現機構の詳細な理解のために SPring-8 での SAXS-USAXS 構造測定を試みた。

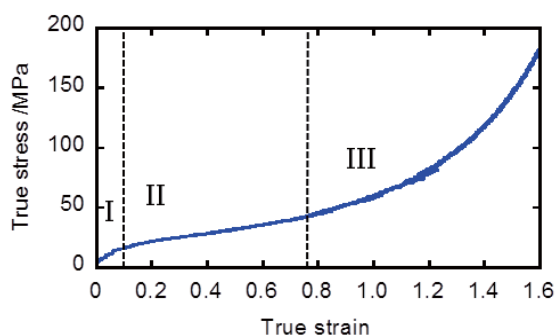


図 1. PAE の引張試験の応力-ひずみ曲線。ひずみによって 3 つの領域(I, II, III)に分かれる。

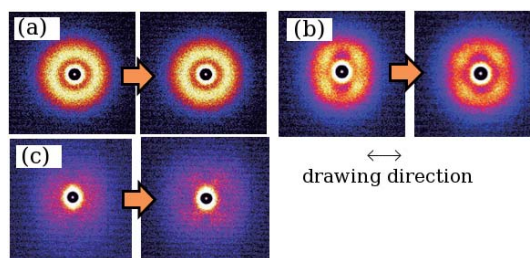


図 2. PAE 延伸試料の 2 次元 SAXS パターン。左側が延伸保持状態、右側が解放後。(a)領域 I、(b)領域 II、(c)領域 III。

実験：

試料には宇部興産(株)より提供された組成の異なる複数種類の熱可塑性ポリアミド系エラストマー(PAE)を用いた。本研究ではポリエーテルブロックの分率が 10%, 20%, 30%, 40%, 50% のサンプルを用いた。また、比較のためポリアミドのみからなる試料も用いた。ペレット状試料を加熱溶解し、圧力を与えてプレスした(230°C, 20 MPa)。その後試料を室温で徐冷し、200 μm 程度のフィルム状試料とした。作成したフィルム状試料に一軸引っ張り試験機(アベ製作所)を用いてひずみを印可した(室温、延伸速度 10 mm/min)。印加ひずみは 0(未延伸)から 1.8 まで変化させた。ひずみの印加および解放による構造変化を調べるため、ひずみ印加状態で保持した試料とひずみを解放し十分に緩和させた試料を用意した。

SPring-8 BL19B2 にて超小角 X 線散乱(USAXS)および小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。X 線エネルギー 18 keV、カメラ長 41.541 m(コラーゲンを用いて較正)、検出器 PILATUS2M、露光時間 300 s、入射 X 線形状 0.7 mmφ の円形という実験条件で USAXS(q レンジ 0.005~0.2 nm⁻¹)測定を行った。また、X 線エネルギー 18 keV、カメラ長 3.044 m(コラーゲンを用いて較正)、検出器 PILATUS2M、露光時間 30 s、入射 X 線形状 0.3 mmφ の円形の実験条件で SAXS 測定を行い、研究室で測定した既存の SAXS データとの比較を行った。USAXS, SAXS とともに試料交換ロボットを用いた。

結果および考察：

超小角領域の PAE の散乱強度は波数に対して冪的な依存性($I(q) \propto q^{-a}$, $a \approx 3$)を示した。PAE は球晶構造を持つため、スケールから判断して球晶より小さい何らかの自己相似的構造に由来するものではないかと考えられる。この冪的な振る舞いはポリエーテルの分率や印加ひずみにはあまり依存していなかった。ポリエーテル分率が小さい延伸試料は超小角領域に強い異方的散乱パターンが得られた。同様の異方的パターンはポリアミドでも観測されており、試料中に生じたボイドによるものと推測できる。一方、ポリエーテルの分率が大きい試料では、大きなひずみを印加した試料でも超小角領域の USAXS パターンに顕著な異方性はみられなかった(図 3)。小角領域の散乱パターンは研究室で測定したものと同様の振る舞いを示した。同じ試料に対して SAXS パターンは明らかな異方性を示しており、数百 nm 以上の球晶の大規模構造と 10 nm 程度のラメラ構造とは変形様式・機構が定性的に異なることを強く示唆している。

超小角領域の USAXS データを延伸方向と延伸に直交する方向に対してそれぞれ 20° の角度につ

いて1次元化したところ(図4)、わずかではあるが差が見られた。延伸方向では $0.02\sim 0.03\text{ nm}^{-1}$ 付近に、直交方向には $0.04\sim 0.06\text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーが表れており、数百 nm 以上の大規模構造が弱いながらも変形していることがわかった。さらに、ひずみを印加した試料と解放した試料で1次元化データを比べたところ、ひずみの解放前後で明らかな差が見られた。ひずみ解放後はひずみ印加時とは異なる部分にショルダーが表れたパターンとなっており、数百 nm 程度の構造がひずみの印加時だけでなく解放時にも変形をしていることを意味すると考えられる。なお、これらの USAXS データの印加ひずみ依存性やポリエーテル分率依存性は弱かった。

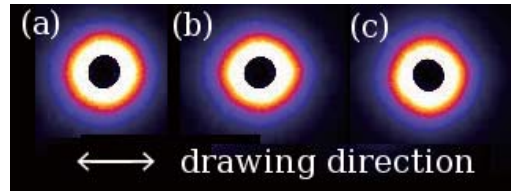


図3. PAE 延伸試料の2次元 USAXS パターン。(a)ひずみ 0、(b)ひずみ 1.2(延伸後ひずみを保持したもの)、(c)ひずみ 1.2(延伸後ひずみを解放したもの)。

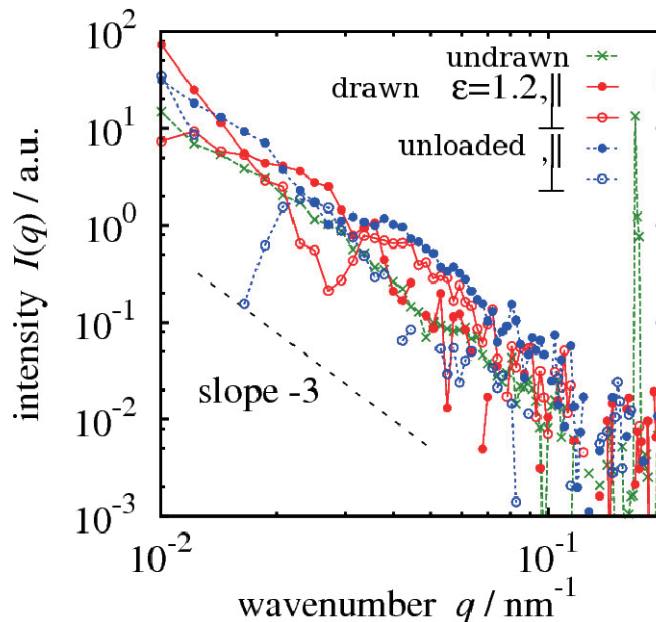


図4. PAE 延伸試料の1次元化 USAXS データ。それぞれ図3(a),(b),(c)の2次元データを延伸方向(\parallel)・直交方向(\perp)に 20° の角度分平均を取ったもの。破線は $I(q) \propto q^{-3}$ を示す。

結晶性高分子の超小角領域の冪的な振る舞いの起源は自明ではない。Takenaka ら[1]は低密度ポリエチレンの USAXS データについて、本研究と類似した散乱強度の波数への冪的依存性を観測し、球晶中の濃度揺らぎの相関によるものであると解釈した。一方、Mourglia-Seignobos ら[2]は6,6 ナイロン(本研究で用いたポリアミドに近い構造を持つ)を繰り返し変形して USAXS 測定を行い、散乱を試料中の微少な泡(ボイド)によるものであると解釈した。本研究で得られたデータでは変形前に既に冪的な振る舞いが見えており、大変形下でも散乱パターンが弱く変わっていたのみであった。また、変形前後で散乱強度はさほど変化しなかった。このような振る舞いはボイド由来の散乱では考えがたく、球晶中の局所的な秩序構造によるものであると考えられる。すなわち、PAE 中では個々のラメラよりも大きなスケール(ただし球晶よりは小さい)にフラクタル的な構造があり、試料を大変形することで数百 nm 程度の構造単位が発現し弱く再配列しているものと解釈できる。

これは結晶性高分子の大変形を記述するラメラクラスタモデル[3]の描像(大変形下で球晶がラメラ数枚からなるクラスタユニット構造へと破碎される)に近い。この描像に従えば、ポリエーテ

ル分率依存性があまり高くないことはクラスタサイズの組成依存性が高くないことに対応する。

ラメラクラスタ描像に基づいて考えれば PAE の降伏挙動は組成分率等にはあまり依存しないことになる。すなわち、弾性率等の物性を調節するためにポリエーテルの分率を変化しても降伏挙動にはあまり変化が現れないものと期待される。大変形時の不可逆的变化を調節するには、組成よりもむしろ熱履歴を変化させてラメラの厚さ等を調節する方法が有効ではないかと考えられる。

今後の課題：

本研究で得られた数百 nm スケールの構造の振る舞いは力学データから考えた当初の予想とは大きく異なっており、そのため現時点ではまだ変形機構を詳細に特定するには至っていない。特に、USAXS データについて印加ひずみ依存性やポリエーテル分率依存性が弱い点については十分に合理的な説明ができていない。変形機構の解明と変形と力学挙動との関係の解明が今後の課題である。今後、PAE 試料を延伸しながらの in-situ USAXS 測定を行うことを検討するとともに、力学測定データや広角 X 線回折、赤外吸収データ等を組み合わせた総合的検討を行っていく予定である。

参考文献：

- [1] M. Takenaka, H. Shimizu and S. Nishitsuji, *Phys. Rev. E*, **75**, 061802 (2007).
- [2] E. Mourglia-Seignobos et al., *Macromolecules*, **47**, 3880 (2014).
- [3] K. Nitta and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. B*, **42**, 107 (2003).