

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05610

研究課題名(和文)結晶相-非晶相構造制御と精密共重合を基盤とする高性能アクリルゴムの開発

研究課題名(英文)Crystalline/non-crystalline phase control and development of high-performance acrylic rubber based on the precisely controlled copolymerization

研究代表者

竹中 克彦 (Takenaka, Katsuhiko)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：30188205

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：アクリルゴムは、耐熱性や耐オゾン性に優れた極性の合成ゴムであるが、耐熱性の向上が喫緊の課題となっている。本研究では1)結晶性を有する成分の導入による効果的な相分離構造の形成と結晶成分の融解潜熱を利用した耐熱性向上、2)共重合制御を用いた架橋点間分子量の均一化 という観点からアクリルゴムの性能向上を目指した。

結晶性成分としてアルキル鎖長の異なるアクリレートモノマーを合成し、アクリル酸エチルとの乳化共重合を行ったところ、アクリレートの場合には、補助乳化剤の使用が不可欠であった。tert-ブチルアクリレートとの共重合体の熱分解で架橋サイトとして使用できるカルボキシ基の導入に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶性成分として側鎖アルキル鎖長がC8およびC16であるアクリル酸オクチル(OA)およびアクリル酸ステアрил(SA)を合成し、通常のアクリルゴムの主成分であるアクリル酸エチルと乳化共重合させた。乳化剤の種類ならびに重合前に十分な時間をかけて乳液を作ることにより、結晶性成分を含む共重合体を得ることができた。後者のコポリマーはEA成分由来のガラス転移温度とSA成分由来の融点を有するゴム状物質となった。EAとアクリル酸tert-ブチル(tBA)の共重合体は酸触媒の存在下で加熱するとtBA成分の分解によりカルボキシ基が生成して架橋点として使えることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Acrylic rubber is a polar synthetic rubber having excellent in heat and ozone resistance. However, further improvement in heat resistance is an urgent issue. In this study, we aimed to improve the performance of acrylic rubber by 1) formation of an effective phase-separated structure by introducing a crystalline component and 2) homogenization of the molecular weight between cross-linking points using copolymerization control. Acrylate monomers having different alkyl chain lengths were synthesized as crystalline components and copolymerized with ethyl acrylate by emulsion copolymerization. To obtain copolymer containing enough amount of crystalline component, auxiliary emulsifier was indispensable. It was found to be possible to introduce a carboxy group that can be used as a cross-linking site by thermally decomposing a copolymer with tert-butyl acrylate.

研究分野：高分子化学

キーワード：アクリルゴム 結晶性成分 耐熱性 熱分解 乳化重合

1. 研究開始当初の背景

アクリルゴムはポリアクリル酸エステルを主成分とする共重合体であり、図1に示すように、主鎖構造が炭素-炭素二重結合を含まない、繰り返し単位ごとに極性の高いエステル構造を有する、という構造上の特性を利用して、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐油性に優れた合成ゴムとして広く用いられているが、より過酷な温度条件での使用や、短時間ではあるが、環境に配慮して無鉛化が進んでいる高温はんだ付けへの対応が必要になるなど、より耐熱性の高いゴム材料が求められている。また、力学特性についての問題は架橋点の不均一性に原因の一つがある。アクリルゴムには架橋点となるような炭素-炭素二重結合は存在しないため、架橋用のサイト(架橋席)として図2に示すようなモノマーが主成分であるアクリル酸エステル類と共重合されている。しかしこれらの化合物の重合反応性がアクリルモノマーと大きく異なるため、重合時に架橋席の導入率に大きな分布が生じてしまい、結果として架橋点間分子量が不揃いになってしまい、大変形時に応力の集中が起きて材料の強度が低下してしまう問題があった。

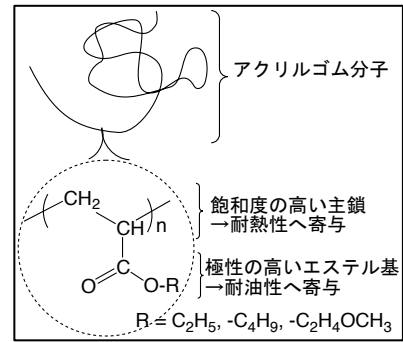


図1 アクリルゴムの構造

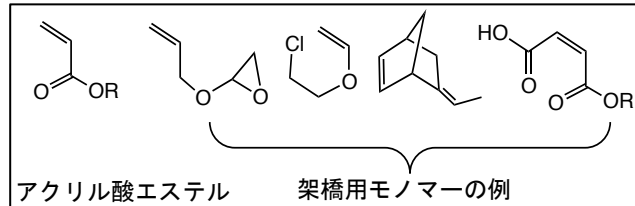


図2 架橋用モノマーの例

2. 研究の目的

第一の目的：アクリルゴム中に結晶性の側鎖を有する成分を共重合により導入し、その融解潜熱を利用して加熱時のゴムの温度上昇を抑制することで耐熱性の向上を達成する。

第二の目的：共重合反応性の類似した架橋席モノマーを導入し、架橋点間分子量の均一化を図り、応力集中による材料破壊を抑制すること。

3. 研究の方法

(1) 耐熱性向上について：

図3にそのイメージを示した。通常のアクリルゴムははんだ付けなどの短期的な加熱に際しても、銅線部から伝わる熱でゴムの耐熱限界温度を超えてしまい易い。一方、本研究で合成したアクリルゴムでは、側鎖中の長鎖アルキル基は常温では結晶相を形成しており、これが融解する際に大きな吸熱が起こる。即ち、はんだ付け中に伝わる熱は結晶融解のために消費され、試料のピーク温度は限界温度を超えない。加熱が終了した後で融解相は徐々に結晶相に戻るが、この過程で温度がそれ以上上昇することなく、結果としてゴムが加熱された際の試料温度を平滑化し、短期的な耐熱性を向上させることができると考えた。

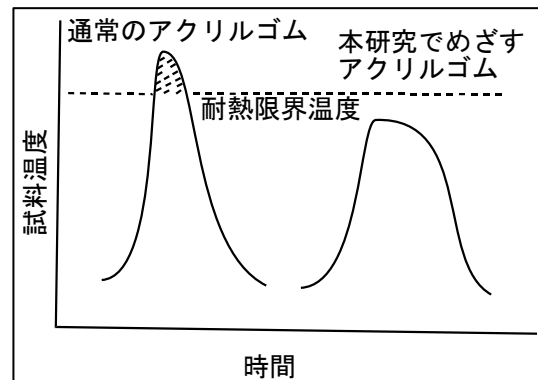


図3 通常のアクリルゴムと本研究で合成したアクリルゴムの加熱時の試料温度イメージ

① モノマー合成：長鎖アルキル基を有するアクリル酸エステルとしてC8のオクチル基およびC18のステアシル基を有する二種類のモノマー(それぞれOA, SAと略記する)を合成した。これらはいずれもアクリル酸と対応するアルコールとをトルエン溶液とし、p-トルエンスルホン酸の存在下、Dean-Stark装置をつけて生成する水を除去しながら加熱還流させて合成した。

② 乳化重合：乳化重合は、モノマーと開始剤を順次重合釜に加える連続法と、事前にモノマーだけをすべて加えて乳化させておくバッチ法の二つで行った。連続法では、重合期間中に一定時間ごとに開始剤とモノマーを計に添加して重合を行った。バッチ法ではまず全てのモノマーを水と界面活性剤の溶液に加えて数時間攪拌してミセルを形成させ、そこに開始剤を加えて重合を行った。

(2) 架橋点間分子量の均一化について

アクリルゴムに対して最も一般的なアミン架橋を行うとすると、共重合体中にカルボキシ基(-COOH)を導入しておく必要がある。現行ではマレイン酸のモノアルキルエステルが架橋用のモノマーとして用いられているが、この化合物は1,2-二置換のアルケンであり、一置換のアクリル酸エステルとは大きく反応性が異なる。本研究では、通常のアクリル酸エステルと同程度の重合反応性を持ち、かつ容易にカルボキシ基を導入できるモノマーとしてアクリル酸 *tert*-ブチル(t

BA と略記する) を考えた。tert-ブチルエステルは疎水性が高いため例えば乳化重合などの条件下では加水分解は受けないが、図4に示したように非水条件下でも加熱によりイソブテンが脱離してカルボキシ基が再生される。即ち、重合時にはカルボキシ基を保護しておき、架橋が必要な時に容易に架橋サイトを再生できることになる。架橋密度は架橋用モノマーの導入量を重合時に変えるか、あるいは熱分解の程度でコントロールすることが可能であり、統計的な乱雑さは残るものの、アクリルゴムの分子鎖に沿ってほぼ均一な架橋点分布をもたせることが可能になる点が重要である。

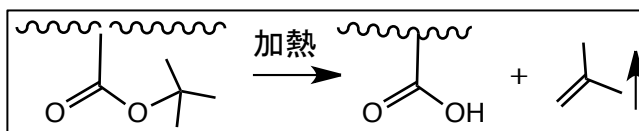


図4 加熱によるポリアクリル酸 tert-ブチルの熱分解とカルボキシ基の再生

4. 研究成果

(1) アクリル酸オクチルとアクリル酸エチルの共重合：

種々の条件下で OA と EA の乳化共重合を行った。生成ポリマーには一つのガラス転移温度 T_g が観測されその温度はコポリマーの組成により変化したが、側鎖の結晶化による融点は見られず、オクチル基は本研究の目的にはそぐわないことが明らかとなった。

(2) アクリル酸ステアリルとアクリル酸エチルの共重合：

次に SA と EA の共重合を行った。重合には連続法とバッチ法の両方を用いた。注目すべき点は、連続法を用いると、目的の共重合体に少量ではあるが SA のホモポリマーが混入していることである。SA の疎水性が高いために EA と同じミセルに入りきらなかったモノマーが単独重合したためと考えられる。しかしながらバッチ法を用いて事前に十分に乳化させておくことでホモポリマーの生成はなくすことができた。

図5に SA と EA のコポリマーの DSC サーモグラムを示す。参考までにバルク重合で合成した SA ホモポリマーの曲線も示す。共重合体中にはガラス転移温度と結晶性成分の融点に相当するピークやベースラインのシフトが観察された。

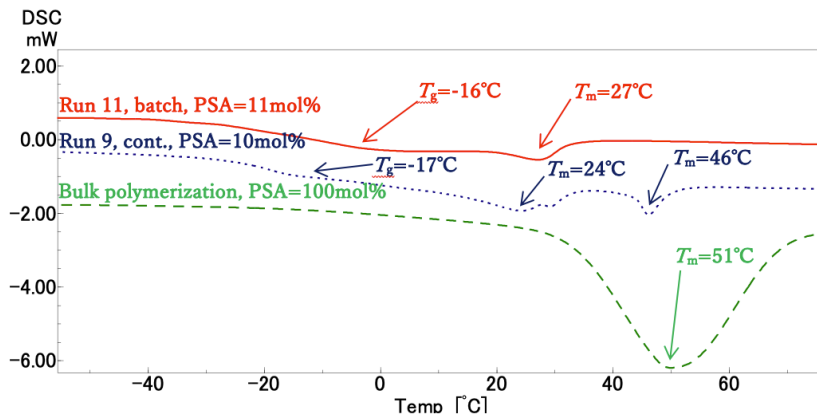


図5 ポリ SA ならびに SA/EA 共重合体の DSC サーモグラム

(3) アクリル酸 tert-ブチルとアクリル酸エチルの共重合体の熱分解：

次に tBA と EA の共重合体について熱分解と生成したポリマーの反応について検討した。図6にこのポリマーの熱重量分析 (TG) のサーモグラムを示す。

tBA 成分を含まない EA のホモポリマーは 350°C 付近まで目立った重量減は無く熱的に安定なポリマーであることがわかる。一方、19mol% の tBA 成分を含む共重合体は、270~290°C 付近で重量減少が見られ、その後はいったん平坦になった後、改めて 350°C 付近で分

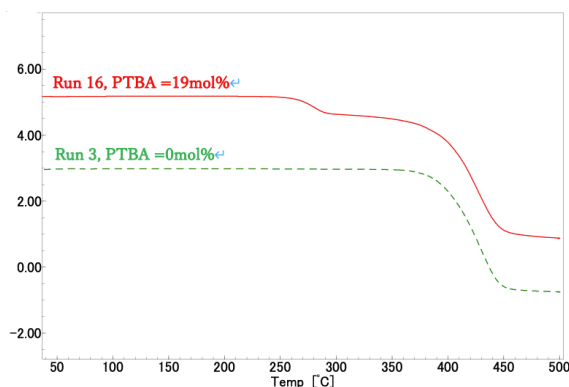


図6 tBA/EA 共重合体の TG サーモグラム

解が起こった。恐らく加熱により tert-ブチルエステルの分解が起きてイソブチレンの脱離が起きたことが原因と思われる。この熱分解を少量の酸の存在下で行うと分解開始温度は 90°C くらいまで低下し、容易にカルボキシ基が生成できることが明らかとなった。(図 7)

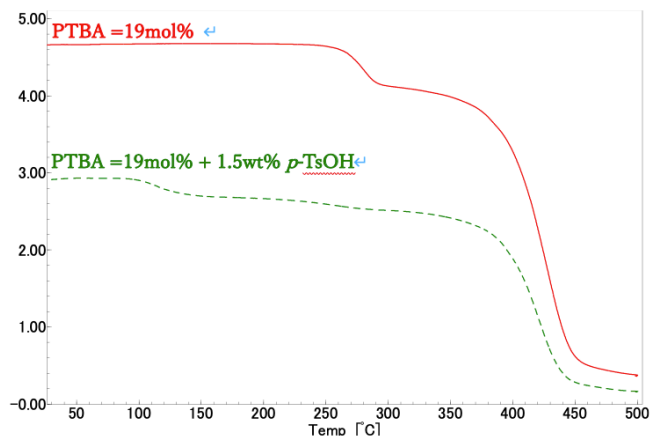


図 7 1.5wt% の p-トルエンスルホン酸を加えた EA/TBA 共重合体の TG サーモグラム

(4) 熱分解後の共重合体とオクチルアミンとの縮合反応：

再生されたカルボキシ基の架橋席としての反応性を検討するため、モデル反応としてオクチルアミンとの縮合反応を行った。具体的にはカルボキシ基を含むポリマーを所定量のオクチルアミンと共に THF に溶かし、その溶液をキャスト、乾燥して得られたフィルムを 170°C で 1 時間加熱して脱水縮合が起こるかを検討した。SEC 溶出曲線の形ならびに ^1H NMR スペクトルから、ほぼ定量的にカルボキシ基をアミドに変換できたことがわかった。これを利用すれば、架橋点間分子量を制御したアクリルゴムの架橋物が合成できる可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------