

熱可塑性エラストマーの圧縮変形における構造解析

ENEOS株式会社 岩崎慶太郎

1. Introduction

熱可塑性エラストマーは、全世界で450万t生産され、2兆円以上の市場規模を有する非常に重要な材料である。熱的に可塑化して射出成形等の短時間・大量の成形が可能であることから、これまでの熱硬化性のゴム（硬化に長時間要する）の生産性向上を目的に置き換えが進んできた。しかしながら、熱可塑性であるがゆえに、耐熱性（特に圧縮永久歪）は満足できるものではない。その1つの理由として、架橋部の構造や均一性が影響を与えていると予測されるが、解明はほとんど進んでいない。

弊社は、新規エラストマーの研究開発を行っており、低圧縮永久歪性の発現は特に重要な研究課題である。一般の熱可塑性エラストマーには圧縮永久歪が高い（圧縮を受けると元に戻らない）という課題が残っており、低硬度、低圧縮性永久歪性を持つ熱可塑性エラストマーの架橋点の均一性、不均一性と圧縮永久歪との関係を解き明かすことが非常に重要である。圧縮力を解放したときに高分子がどれほど復元力を持っているかは、架橋点の均一性、不均一性が大きく影響すると考えられるからである。さらに架橋構造が圧縮変形下でどのように変化するかを実験的に測定することは、高分子鎖のダイナミクスを理解する観点から極めて重要である。産業界として、生産性向上による省エネ問題の解決に貢献出来るのみならず、学术界としても架橋構造と物性相関の解明の一助となる可能性がある。

これまでの研究では、圧縮変形下での弊社が着目する熱可塑性エラストマーの架橋構造の研究は知られていない。そこで弊社では、中性子小角散乱法を採用し、圧縮治具を貫通して高分子の架橋構造を非破壊的に調べる方法を検討する方針を立てた。本研究では異なる原料の円板を準備し、圧縮治具によって圧縮前後において中性子小角散乱測定をBL20茨城県材料構造解析装置で行い、架橋構造の高分子原料依存性、架橋剤依存性、圧縮依存性を調べる。

2. Experiment

測定にはBL20茨城県材料構造解析装置を使用した。入射ビームスリットの大きさ10mm×10mm、スリット位置300mm上流側、データ取得繰り返し時間80msec (Double Frame Mode)にて30分の測定を実施した。

3. Results

原料および各架橋剤を添加した試料[試料①(原料+架橋剤A反応物)、試料②(原料+架橋剤A+B反応物)]を作製した。圧縮前後および圧縮開放後の散乱プロファイル図1および図2に示す。圧縮前の小角散乱データについて、試料①、試料②は、波数 $q=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークを持っている。この q は空間距離 $x=105 \text{ \AA}$ 程度に相当し、架橋点間距離に由来するピークと推察される。また、試料①および②については $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ より波数の小さい領域において、それぞれ異なる散乱の立ち上がりが見られた。次に、圧縮後の散乱プロファイルについては、試料が薄くなるにつれて散乱強度が弱くなる傾向が見られた。さらに、試料①および試料②の波数 $q=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークについては、わずかに低波数側にシフトする傾向にある。これは、圧縮によって架橋点の移動が起き、架橋点間距離が広がったためと考えられる。一方で、 $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ より波数の小さい領域についても、僅かに立ち上がりの変化が観測された。圧縮解放後の散乱プロファイルについては、試料①では散乱強度が強くなり復元していることが推測されるが、 $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ より波数の小さい領域での立ち上がりは変化しており、圧縮によって構造の変化が起きていると推測される。一方で、試料②については、圧縮を開放しても散乱プロファイルにほとんど変化が見られず、復元していないと推測される。

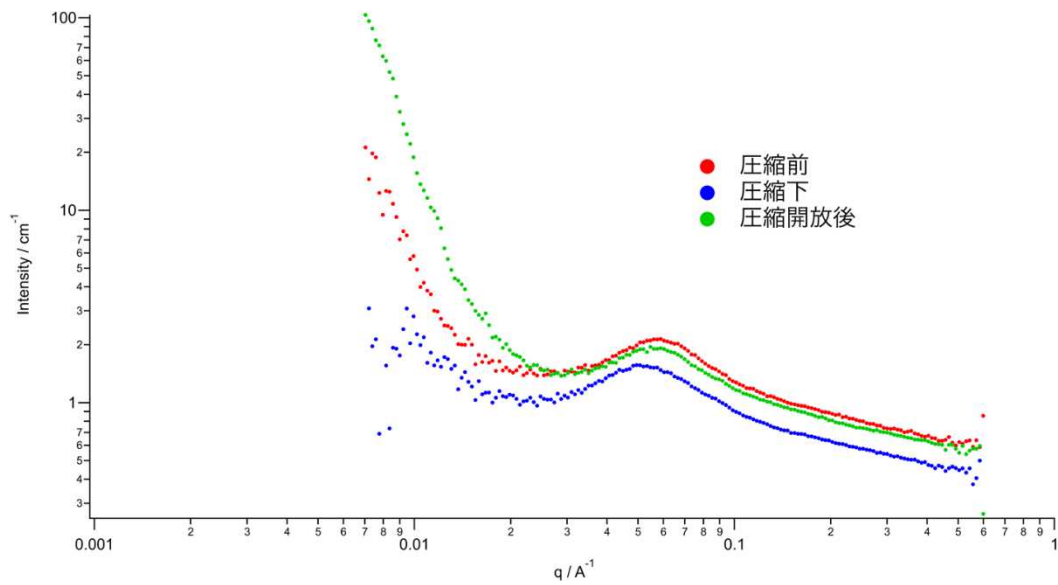


図 1. 試料①の散乱プロファイル

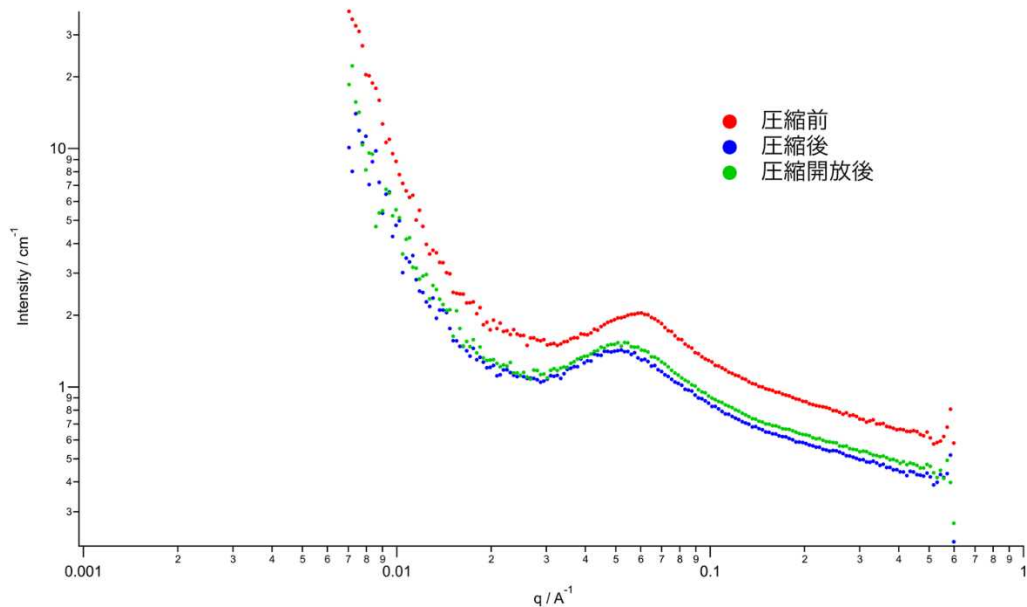


図 2. 試料②の散乱プロファイル

4. Conclusion

本実験において熱可塑性エラストマーの架橋構造と推定される小角散乱ピークが確認でき、圧縮前後および圧縮解放後における波数依存性の変化を確認することが出来た。試料種の違いによって、圧縮に対する応答や復元性が異なることが、小角散乱プロファイルから確認できた。今後は、測定条件の改良および、様々な原料および添加剤における架橋構造の解析を実施する。