

オレフィン系エラストマーの圧縮変形下における架橋構造

JXTGエネルギー株式会社 木村信治

1. 概要

熱可塑性エラストマーは、全世界で 450 万トン生産され、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。圧縮永久歪（ $CS(\%) = (\text{圧縮力解放後に復元しなかった厚み}) / (\text{圧縮によって変化した厚み})$ ）に関しては、一般の熱可塑性エラストマーの値が高い（圧縮を受けると元に戻らない）という課題が残っているため、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と考えている。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。

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ため、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、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および除荷直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。

今回の第 1 回実験では変性率の異なる原料に架橋剤と添加物を加えた試料 15 種を準備した。各試料が圧縮無し状態と最大限に圧縮された状態との間でどれほどの構造変化を起こすかを調べることで、次回以降の実験への指針を得ることを計画した。

2. 実験

実験は 2020 年 3 月 10 日（火）9:30 から準備を始め、BL20 を使って 11:00 から 21:00 までの 10 時間のビームタイムを予定していた。しかし、この測定開始時刻から 2 時間 20 分と、測定中に約 20 分の加速器運転停止が発生した。圧縮治具への試料設定と治具の BL20 への装填および真空排気に約 2 時間余りの時間が必要であったため、実質の測定時間は 5 時間程度となった。そこで、低変性率原料関係の試料 5 種および高変性率原料関係の試料 3 種についての測定に限ることとした。加速器出力は 523kW、入射ビームスリットの大きさ 10mm×10mm、スリット位置 600mm 上流側、データ取得繰り返し時間 80msec (DF Mode)であった。

中性子小角散乱データ取得のための設定時間は空セル 30 分、試料 15 分を基本とした。試料の圧縮前厚みは 1.0mm であり、圧縮後厚みは高分子円盤の広がりから推定して 0.27mm 程度と考えている。

3. 結果

低変性率原料関係の試料(NO.1-NO.5)の小角散乱強度を図 1 に、高変性率原料関係の試料(NO.6-NO.8)の小角散乱強度を図 2 に示す。データは 0.007 \AA^{-1} まで取れており、実空間距離 x で最大 900 \AA 程度の構造相間を測定できることを表している。図 1 から初期解析的に読み取れる情報は以下のとおりである。①圧縮変形無し状態から有り状態へ変わると、散乱強度が約 1/5～1/3 に減少した。中性子ビーム

断面積は変化しないため、強度差は試料厚さに起因し、約 0.2mm～0.33mm と推測される。これは、圧縮治具に残された圧縮痕跡から推定された 0.27mm から大きくは異なっていない。② $q=0.065 \text{ \AA}^{-1}$ あたり ($x=100 \text{ \AA}$ あたり) に観測されたピークは、圧縮変形や架橋剤の有無と種類に依存しないため、原料由来の分子間相間を示すと考えられる。③架橋剤を添加 (NO.2-NO.5) すると低角側で強度が増加するものの、その効果は構造的に明確ではない。圧縮変形下の NO.3 では $q=0.02 \text{ \AA}^{-1}$ あたり ($x=300 \text{ \AA}$ あたり) に分子相間を示す強度があり、「圧縮による架橋距離の増加を表している可能性がある。一方、図 2 から初期解析的に読み取れる情報は以下のとおりである。①架橋剤が入っていない NO.6 と架橋剤が入った NO.8 では、圧縮変形の有無に拘わらず、 $q=0.065 \text{ \AA}^{-1}$ あたり ($x=100 \text{ \AA}$ あたり) に原料由来の分子相間を持っている。これは図 1 の低変性率原料関係試料と同じである。②架橋剤が入った NO.7 の試料では、圧縮変形無しの場合 $q=0.045 \text{ \AA}^{-1}$ あたり ($x=140 \text{ \AA}$ あたり) に架橋構造の相関が明確に存在する。圧縮変形下ではこの相関が $q=0.032 \text{ \AA}^{-1}$ あたり ($x=196 \text{ \AA}$ あたり) に変わった。これは圧縮変形によって「架橋間距離の増加が起こっている」と思われる。③架橋剤が入った NO.8 の試料において、 $q=0.065 \text{ \AA}^{-1}$ あたり ($x=100 \text{ \AA}$ あたり) より低い q 領域で原料 (NO.6 試料) より大きな小角散乱強度を持っている。この特徴は圧縮変形の有無に関係なく存在する。これは、架橋による相関が $x=100 \text{ \AA}$ あたりより大きい事を示唆していると思われるが、明確ではない。

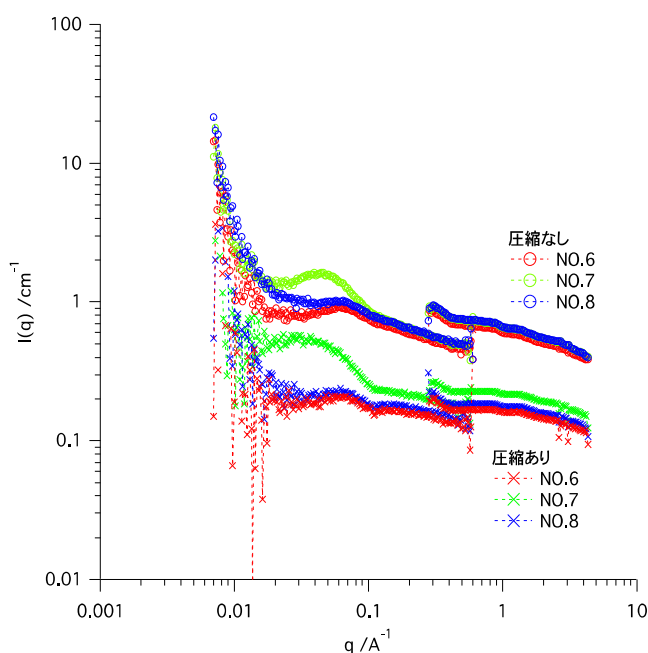


図1 試料(NO.1-NO.5)の小角散乱強度

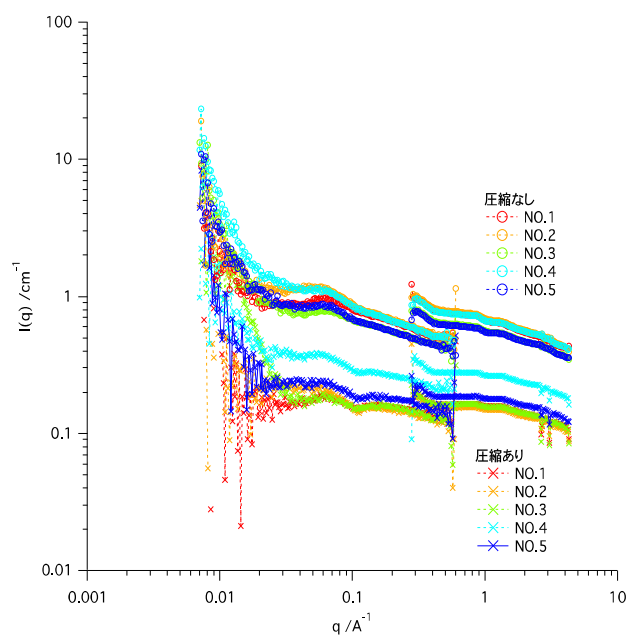


図2 試料(NO.6-NO.8)の小角散乱強度

4. 結論

本実験において低変性率原料関係の試料 5 種、高変性率原料関係の試料 3 種について圧縮変形前後での小角散乱データを得たところ、その違いが観測された。今後の詳細実験と解析を計画する目途がたった。施設の運転都合によってできなかった予備測定を早急に完了して、全体の研究計画を立案したい。