

熱可塑性エラストマーの圧縮変形における架橋構造変化

ENEOS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。一般の熱可塑性エラストマーの圧縮永久歪（CS(%)=(圧縮力解放後に復元しなかった厚み) / (圧縮によって変化した厚み)）は、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は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. 実験

加速器出力は 619kW、入射ビームスリットの大きさ 10mm x 10mm、スリット位置 600mm 上流側、データ取得繰り返し時間 80msec (Double Frame Mode)にてトルエン-d8 を含有させた試料を用いて空セル 30 分、試料 15 分の測定を実施した。

3. 結果

変性率の低い原料に架橋剤を添加した試料を試製し、圧縮前後の小角散乱強度を調べた結果を図 1 に示す。試料 1（原料+架橋剤 A 反応物）、試料 2（原料+架橋剤 B 反応物）、試料 3（原料+架橋剤 A+B 反応物）において、波数 $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークを持っている。この q は空間距離 $x=210 \text{ \AA}$ 程度に相当し、架橋間距離に由来するピークと推察される。このピークは架橋剤の影響により変化し、架橋剤 A+B を添加した試料 3 では強度が大きく低下し、架橋構造を単独で添加した場合に比べ、架橋構造は均一になっていることが示唆された。次にこれらの試料を圧縮セルで圧縮し測定を実施した。圧縮前に比べ試料の厚さが薄くなるため、散乱強度は弱くなるものの波数依存性は圧縮前と変わらないことがわかった。また、圧縮セルを用いた測定では低波数領域のバックグラウンド補正が適切に実施できていないため $q=0.01 \text{ \AA}^{-1}$ 以下では測定点のバラツキが大きくなり、試料間の評価が難しいことがわかった。そこで、BL-20 にて一般的に使用されているセル（標準セル）を用いて測定した結果を図 2 に示す。その結果、圧縮セルで確認された波数 $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークのほか、 $q=0.01 \text{ \AA}^{-1}$ 以下も測定点にバラツキがなく試料間の比較ができることがわかった。

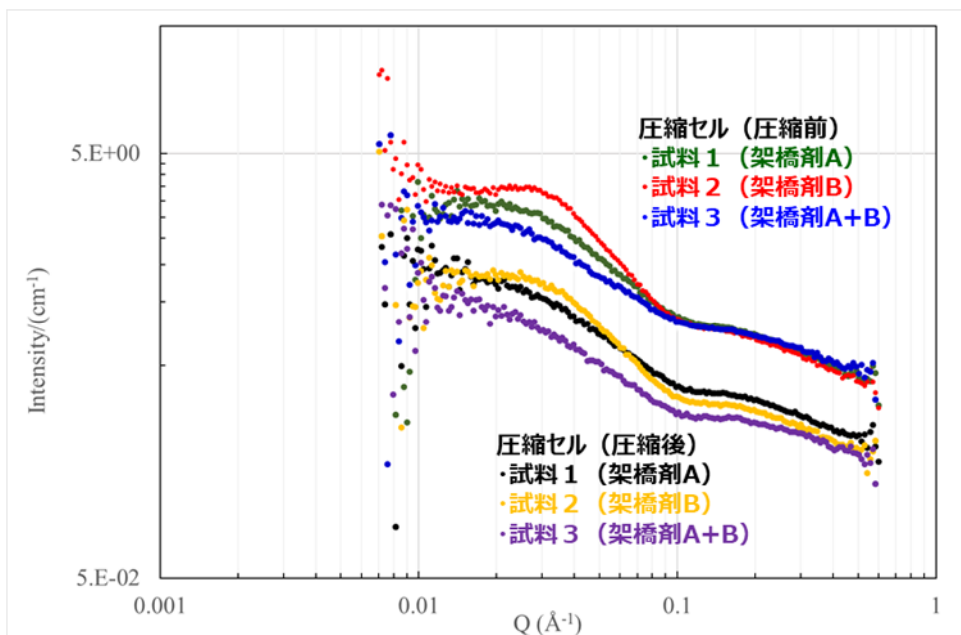


図 1 圧縮セルを用いた SANS 測定結果

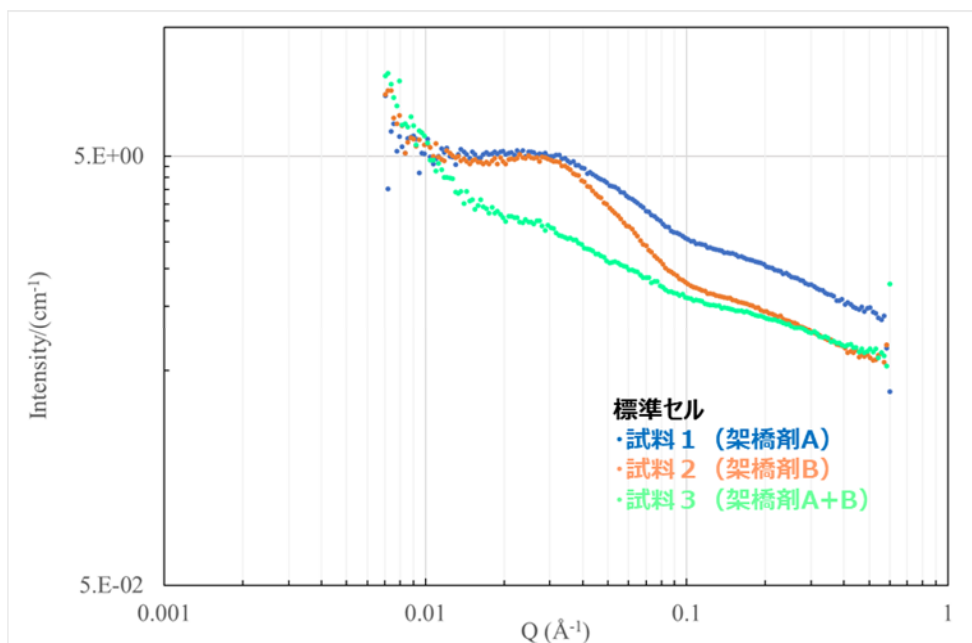


図 2 標準セルを用いた SANS 測定結果

4. 結論

本実験においてトルエン d8 を含有させることで異なる添加剤を添加した際の架橋構造に由来するピークの変化が確認でき、圧縮前後で波数依存性に変化がないことが確認された。一方で低波数領域の評価は現状の圧縮セルでは困難であることがわかった。今後、セルの改良なども検討し低波数領域も含めた測定条件の最適化を実施することで、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。