

熱可塑性エラストマーの架橋構造変化

ENEOS株式会社 木村信治

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。熱的に可塑性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。

新規エラストマーの研究開発において、低圧縮永久歪性の発現は特に重要な研究課題である。一般的に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。これは、架橋点の均一性が圧縮力を解放したときの高分子の復元力に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、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

加速器出力は 740kW、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)、試料②(原料+架橋剤 A 反応物)、試料③(原料+架橋剤 B 反応物)、試料④(原料+架橋剤 A+B 反応物)]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。まず、圧縮前の小角散乱データについて、試料②、試料④は、波数 $q=0.05\text{\AA}^{-1}$ 付近にピークを持っている。この q は空間距離 $x=126\text{\AA}$ 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①～④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、これらの試料を圧縮セルで圧縮して測定した小角散乱データについて、試料が薄くなると散乱強度が弱くなる傾向が見られた。さらに試料②、試料④の波数 $q=0.05\text{\AA}^{-1}$ 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。この現象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、 $q=0.03\text{\AA}^{-1}$ より波数の小さい領域における小角散乱の立ち上がりについては、特に試料①、試料③に見られるように測定点のバラつきが大きく、現在の条件では試料間の比較が難しいことが分かった。

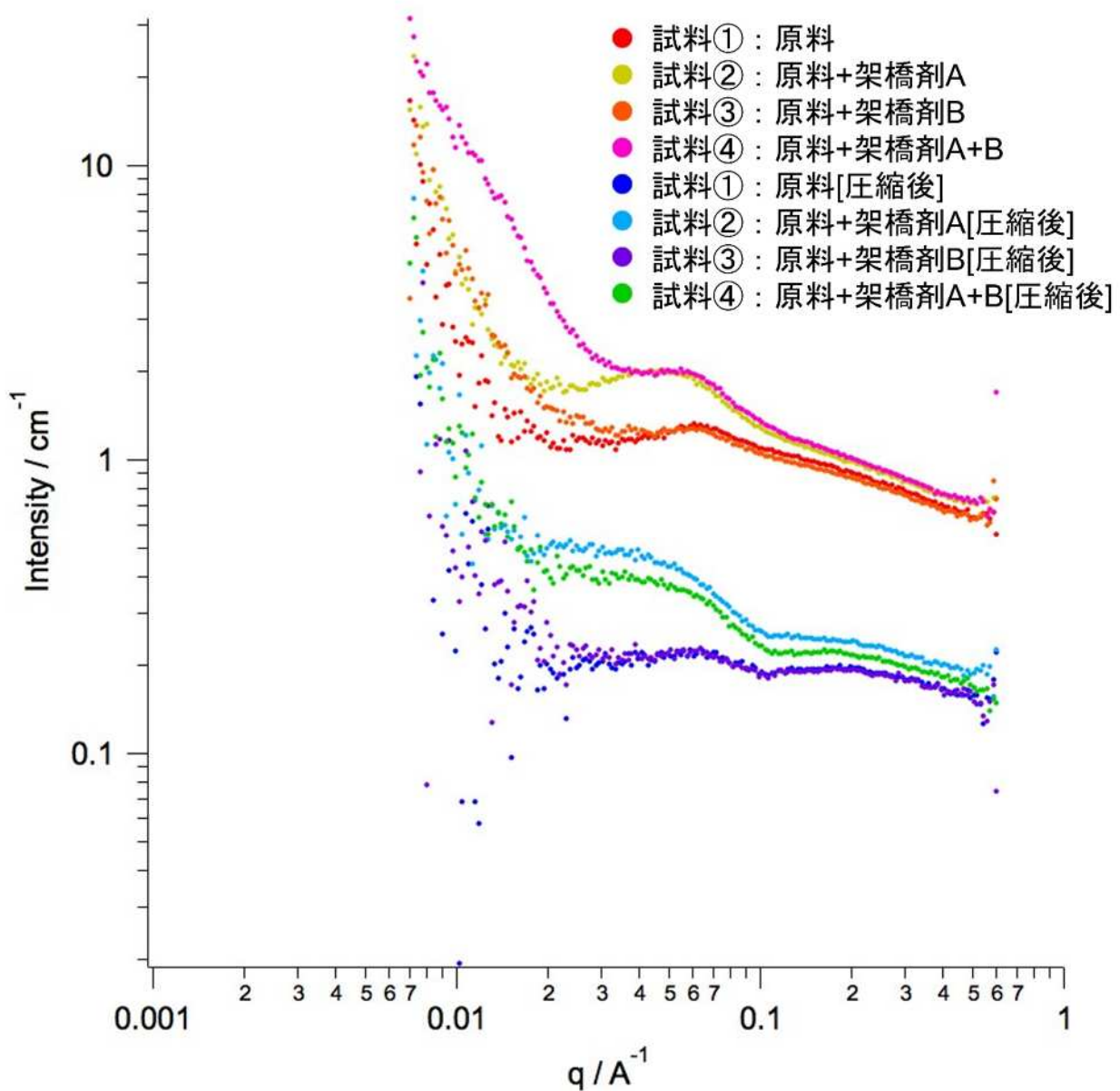


図 1. 圧縮セルを用いた SANS 測定結果

4. Conclusion

本実験において、熱可塑性エラストマーの架橋構造に由来するピークが確認でき、圧縮前後における波数依存性の変化が確認された。一方で、低波数領域の評価は現状の圧縮セル・測定条件では難しいと考えられる。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。