

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. 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、説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、不均一性を把握することは非常に重要であると考えている。

本研究では異なる原料の円板を準備し、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、架橋剤依存性を調べる。

2. 実験

加速器出力は 740kW、入射ビームスリットの大きさ 10mm x 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)にてトルエン-d8 を含有させた試料を用いて 30 分の測定を実施した。

3. 結果

変性率の異なる原料に添加剤を添加した試料を試製し、小角散乱強度を調べた結果を図 1 に示す。低変性エラストマーが波数 $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークを持っているのに対し、高変性エラストマーは波数 $q=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークを持っていることが確認され、原料の違いにより架橋状態が異なることが示唆された。

次に添加剤の濃度による影響を確認するため、添加剤 2 種の濃度を変化させて小角散乱強度を調べた結果を図 2,3 に示す。添加剤 A の濃度を変化させた場合（図 2）、添加剤 B のみを添加した試料では $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークを持っており、添加剤 A の濃度を増加させることで、ピーク強度の大幅な低下が確認された。波数 $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 付近は空間距離 $x=210 \text{ \AA}$ 程度に相当し、架橋間距離に由来するピークと推察され、添加量を増加することで架橋構造は均一になっていることが示唆された。また、添加剤 B の濃度を変化させた場合も（図 3）、添加剤 A ほど大きな変化は認められなかったが、添加量 B の濃度を増加させることで、ピーク強度の低下が確認された。これらの結果から、添加剤濃度の比率が架橋構造の均一化に影響することがわかった。なお、原料の結果では $q=0.07 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークが認められているが、原料についてはトルエン-d8 を含有することができなかつたため、水素の非干渉性散乱の可能性もあり他分析手法により今後調べていく予定である。

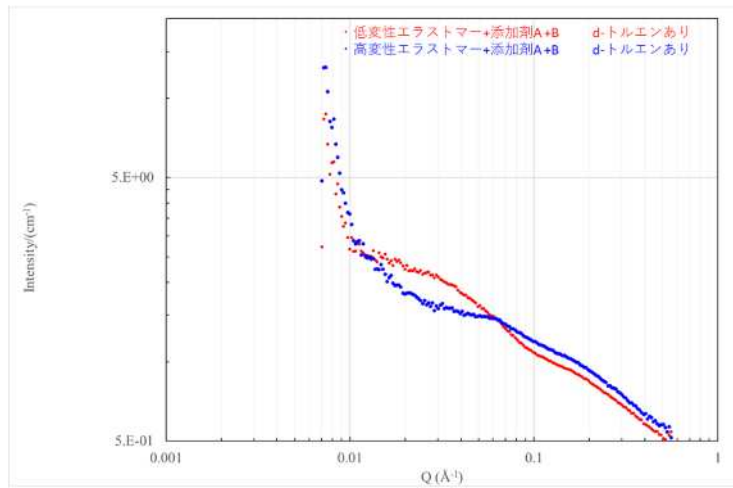


図1 変性状態の異なる試料の SANS 測定結果

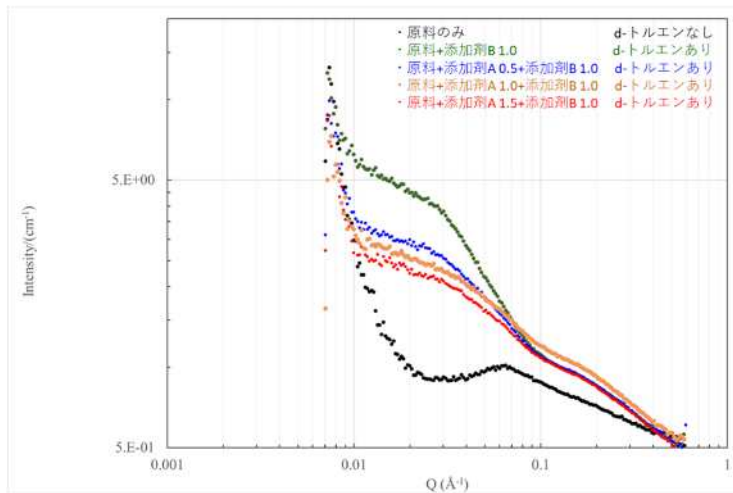


図2 添加剤 A 濃度変化時の SANS 測定結果 (低変性エラストマー)

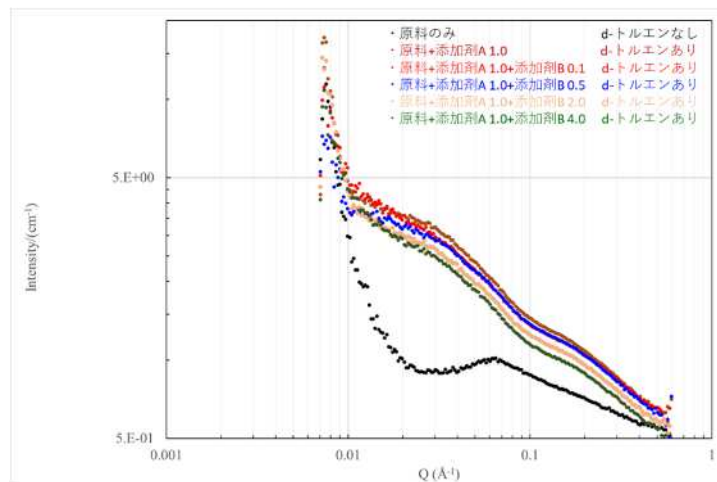


図3 添加剤 B 濃度変化時の SANS 測定結果 (低変性エラストマー)

4. 結論

本実験において 0.008 \AA^{-1} の低波数領域から 0.6 \AA^{-1} の高波数領域において良好なデータ得られた。その結果、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、中性子小角散乱測定により有益な情報を得ることができた。今後も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。