

2023BM0018 フッ素ゴムの架橋構造と物性の関係解明

NOK 株式会社 渡邊 哲也

1. Introduction

■ 研究動向

フッ素ゴムは化学的に安定であるため、耐熱性・耐油性・耐薬品性などに優れている。そのため弊社では、自動車用のオイルシールをはじめとして様々なシール製品にフッ素ゴムを利用しており、この材料の重要性は極めて高い。シール製品は使用時に変形を伴うため、引張圧縮特性の把握が不可欠である。また、フッ素ゴムの架橋構造には、高分子鎖の末端を架橋したものと側鎖を架橋したものの 2 種類が存在し、両者の引張圧縮特性が異なることが知られているが、その理由は明らかにされていない。ポリマーの架橋構造と引張圧縮特性の関係についての先行研究として、ポリエチレングリコールの架橋部の分岐数を変えた事例がある (Fujiyabu, Takeshi, et al. "Tri-branched gels: Rubbery materials with the lowest branching factor approach the ideal elastic limit." Science advances 8.14 (2022): eabk0010.)。この研究では、架橋部の分岐数が少ないほど高分子鎖が配向しやすくなるため、引張時の伸びが大きくなることが示されている。しかし、フッ素ゴムの架橋構造と引張圧縮特性の関係を検証した事例はない。

■ 研究の位置付け

上述のように、フッ素ゴムはこれまで原理の理解が不十分なまま使用されてきた。より有効に産業利用するため、架橋構造と引張圧縮特性のメカニズムを明らかにする。また、フッ素ゴムを中性子散乱で観察した事例は限られているため、学術的にも新しい研究と言える。

■ 現在の到達点

架橋構造や変形方法により引張圧縮特性が異なることは確認できている。また、前回のトライアルユースにより、不均一構造の相関長や伸長時の散乱像に差があることが判明した。

■ 課題

架橋構造の異なるサンプルでは添加剤が異なるが、それが中性子小角散乱測定にどのように影響するか不明である。そのため、過去にサンプル間で観察された差異が本当にポリマーの架橋構造のみに由来するものか確定できていない。特に側鎖架橋では無機粒子を添加しているため、中性子小角散乱測定へ影響する可能性がある。

■ 短期的目的

フッ素ゴムにおける架橋構造(末端架橋と側鎖架橋)と引張圧縮特性(応力-ひずみ曲線)の関係を解明する。高分子鎖の配向状態が影響すると推定しているため、各架橋構造について、SANS 測定により高分子鎖の配向を分析する。なるべく添加剤をそろえたサンプルを使用し、架橋構造のみに由来する差異を分析する。

2. Experiment

■ 試料

末端架橋用および側鎖架橋用の架橋剤を配合したフッ素ゴムをプレスし、1mm 厚のシート状架橋物を得た。これを 10mm×35mm に切り出した。末端架橋ゴム作製時、側鎖架橋用の添加剤を加えた。

■ 測定条件

- ・測定設備 : J-PARC MLF BL20 iMATERIA
- ・測定手法 : パルス中性子小角散乱
- ・ビーム出力 : 700kW (Q レンジ: 0.003 ~ 0.6 Å⁻¹、露光時間: 約 15 分)
- ・測定温度 : 室温
- ・延伸率 : 0, 253, 370, 430%

- ・試料環境装置 : 引張試験機 及び 小角散乱試料交換機の大気容器利用
- ・持ち込み装置の MLF 装置利用: 小角散乱試料交換機の大気容器

■ 解析手順

$q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークがポリマーの結晶構造に由来するものと考え、ポリマーの配向の指標として使用した。ローレンツ関数によるフィッティングからピークの高さを求め、延伸率に対しプロットした。

3. Results

延伸に対し垂直方向の散乱曲線を図 1, 2 に示す。 $q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークがポリマーの結晶構造に由来するものと推定し、ポリマーの配向の指標として使用した。ローレンツ関数によるフィッティングからピークの高さを求め、延伸率に対しプロットした(図 3)。延伸に伴いピークの高さが若干増加したため、延伸方向にポリマーが配向する様子を観測できたと考えられるが、末端架橋と側鎖架橋でほぼ差が現れなかった。

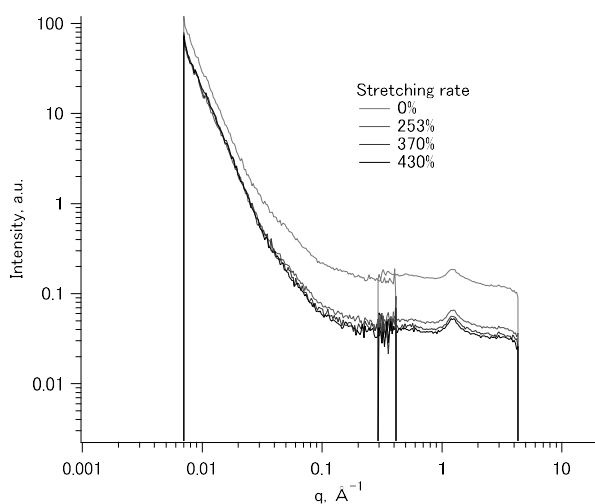


図 1. 末端架橋フッ素ゴムの散乱曲線

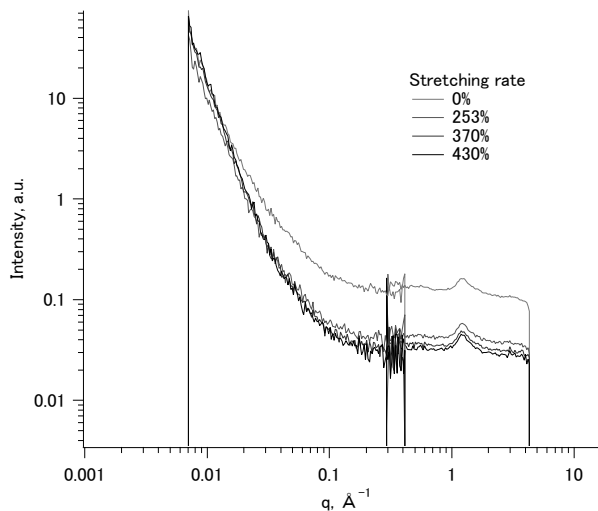


図 2. 側鎖架橋フッ素ゴムの散乱曲線

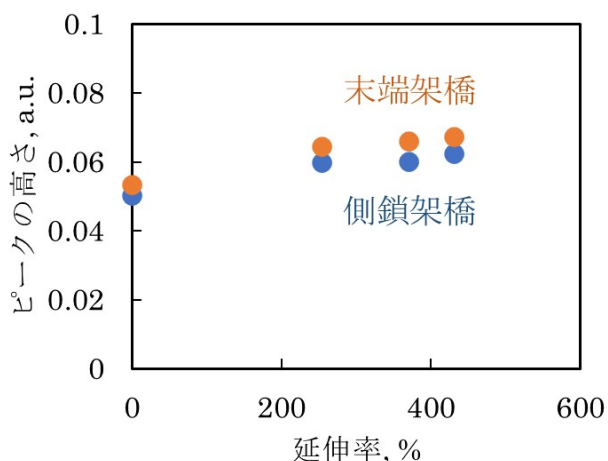


図 3. 延伸率とピークの高さの関係

4. Conclusion

ポリマー由来のピークに着目することで、ポリマーのみの配向度を求められたと考える。しかし、末端架橋と側鎖架橋でポリマーの配向に大きな差が現れなかった。末端架橋の原料に側鎖架橋用の添加剤を加えたことにより、末端架橋ではなく側鎖架橋の反応が進行した可能性がある。IR や NMR による確認を検討する。添加剤により側鎖架橋が進行していた場合の対策として、配合や架橋系を変更しなるべく架橋構造以外に違いがないサンプルを作製する。また、前回のトライアルユースのデータも同様に解析し、ポリマーの配向度を求める。