

アイオノマー樹脂により補強したゴム材料の開発

虫明仁夢, 本田幸司, 平瀬龍二

1 目的

持続可能な循環型社会の構築に向けて、工業製品の生産と利用における、省資源化および省エネルギー化が求められている。そのうえで、製品の長寿命化や軽量化は重要な要素である。これらの要素に対して、材料の強靱化、すなわち高強度化と高靱性化の両立は有効なアプローチである。強靱で壊れにくい材料の使用は製品の長寿命化に繋がるとともに、部材の薄肉化は製品の軽量化にも寄与する。エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM、図 1)は、耐候性、耐熱老化性および耐オゾン性に優れ、合成ゴムの中で最も低密度で軽量のゴムである。他のゴムと比較して引裂強度が高くない点を補うことで、高耐久ゴムとしてさらなる用途拡大が期待される。

ゴムの補強の最も一般的な手法は、補強用フィラーとの複合化である。代表的なゴム補強フィラーであるカーボンブラック(CB)やシリカは、高いゴム補強性を有し、高強度化に寄与する。一方で、高密度なフィラーの添加によりゴムの重量が増加する。また、伸びが減少して靱性が低下する。靱性を高めるためにはフィラー添加とは異なる補強アプローチが必要であり、ここでは強靱なアイオノマー樹脂との複合化を考えた。

アイオノマー樹脂は、少量のイオン官能基を疎水性高分子に導入し、金属カチオンやイオン官能基により電荷中和した材料である。エチレン系アイオノマー樹脂の一種であるエチレン/メタクリル酸ランダム共重合体の金属カチオン中和物(EM、図 1)は、ベース材料の低密度ポリエチレン(LDPE)に由来する低密度と、強靱性を併せ持っている。EM はメタクリル酸ユニットのカルボキシ基と、導入された金属イオンが会合し、非極性部分と分離する(ミクロ相分離)。この会合体は室温下でガラス状態であり、強固な物理架橋点として作用するため、特異な強靱性を示す¹⁾。

本研究では、硫黄架橋 EPDM と EM を複合化(ポリマーアロイ化)することで、低 CB 添加で、現行の CB 配合加硫ゴム以上の高強度および高靱性を示す EPDM の作製を試みた。

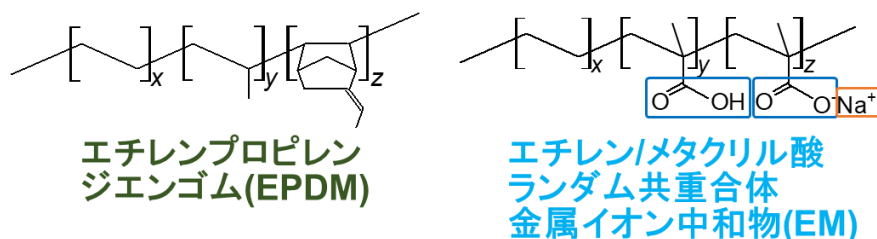


図 1 ゴムとアイオノマー樹脂の化学構造

2 実験方法

2.1 試料作製

表 1 には硫黄架橋系および比較用として作製したパーオキサイド(PO)架橋系の試料配合を示した。また、表 2 には各試料における補強材の添加量と密度の計算値を示した。EPDM100 g に対して CB45 g の硫黄架橋系ベース配合に対して、CB 増量系、EM 添加系、非アイオノマー樹脂である LDPE 添加系を作製した。CB の増量では密度が増加した一方で、EM の添加では密度はやや低下した。この結果から、EM を補強剤として添加することで、材料の軽量化が可能であることがわかる。EPDM(E : P : D = 58 : 37.5 : 4.5、分子量分布バイモダル型、低ムーニー粘度、JSR(株)、EP123)、EM(高 Na⁺型、

高強度、三井・ダウポリケミカル(株)、ハイミラン®1707)または LDPE、カーボンブラック(旭カーボン(株)、旭#70(HAF))、オイルを、2 本ロールミルまたはニーダーを用いて高温下で溶融ブレンドした。その後、残りの配合剤を 2 本ロールミルにより混練りした。次いで、170 °Cにて 90%加硫時間 + 5 min のプレス加硫を行い、架橋ゴムシートを作製した。

表 1 硫黄架橋系および比較用として作製したパーオキサイド(PO)架橋系の試料配合

硫黄架橋系			PO 架橋系		
材料	重量部	役割	材料	重量部	役割
EPDM	100	ゴム	EPDM	100	ゴム
EM or LDPE	表2に記載	樹脂	EM	20	樹脂
CB(HAF)	表2に記載	補強用フィラー	CB(HAF)	45	補強用フィラー
パラフィン オイル	10	軟化オイル	パラフィン オイル	10	軟化オイル
S	1.5	架橋剤	ジクミルパーオ キサイド(DCP)	2	架橋剤
TMTD	1	加硫促進剤			
MBT	0.5	加硫促進剤			
ZnO	5	主に加硫助剤			
ステアリン酸	1	主に加硫助剤			

表 2 各試料における補強材の添加量と密度の計算値

試料名	CB	樹脂 (EM or LDPE)		密度 (計算値)
		重量部	重量部 vol%	
Base	45	0	0	1.05
CB15	60	0	0	1.09
CB30	75	0	0	1.12
EM10	45	10	6	1.04
EM20	45	20	12	1.04
EM30	45	30	17	1.03
LDPE20	45	20	12	1.03
EM20-PO	45	20	12	1.01

2.2 力学特性評価

材料試験機により、JIS3 号ダンベル試験片の引張試験およびアングル型試験片の引裂試験を実施し、材料の強度および靱性を評価した。

2.3 構造の検討

示差走査熱量測定(DSC)および引張モードでの動的粘弾性測定(DMA)により、複合体の結晶、非晶およびイオン会合体の構造について検討した。

2.4 モルフォロジー観察による分散性評価

EPDM、EM および DCP からなる、EPDM : EM = 75 vol% : 25 vol%の観察専用試料(CB 非添加の EM30 に相当)を作製した。ガラス転移温度よりも低温下にて、クライオミクロトームにより試料の面出しを実施した。走査型プローブ顕微鏡(SPM)により観察を行うことで、EPDM 中での EM の分散性

を評価した。

2.5 熱修復性評価

カミソリにより傷を入れたゴムシートや、破断後の引張および引裂試験片を再度熱プレスすることで、傷や破断試験片の熱修復を試みた。

3 結果と考察

3.1 力学特性評価

図 2 には、引張試験により得られた各試料の応力-ひずみ曲線を示した。CB 増量系では引張強度が増大したが、破断ひずみが減少した。一方で、EM 添加系は引張強度がベース配合と同等以上であり、破断ひずみも増大した。また、LDPE 添加系では補強効果は発現しなかった。PO 架橋系については、架橋系の調整の余地はあるが、硫黄架橋系よりも引張強度・破断ひずみともに低くなった。図 3 には、硬度に対して、材料の破壊エネルギーに関連するタフネス(図 2 の曲線と横軸で囲まれた面積、○プロット)および引裂試験から得られた引裂強度(□プロット)を示した。CB 増量系では、破断ひずみの低下に伴ってタフネスが低下した。一方で、EM 添加系では EM 増量に伴い、タフネスが増大し、EM30 ではベース配合の 2.0 倍となった。EM の添加により、高強度化と高靱性化が同時に達成することができた。また、引裂強度についても EM 添加に応じて増大し、高硬度領域において CB 添加系よりも高い値を示した。EM30 ではベース配合の 1.3 倍となった。

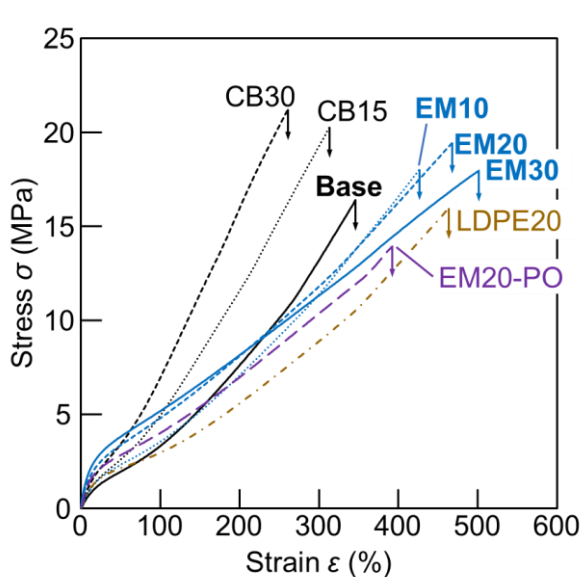


図 2 各試料の応力-ひずみ曲線

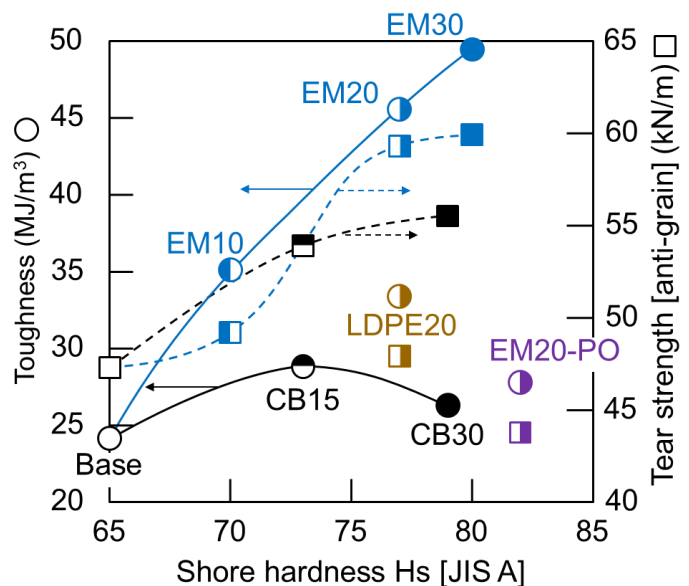


図 3 各試料のタフネスおよび引裂強度

3.2 構造の検討

図 4 には、各試料の DSC 曲線を示した。EM にはエチレンユニット結晶融点ピーク($T_{m, EM}$)や、アイオノマーのイオン会合体やその周辺の結晶・非晶の分子鎖に関連するといわれるピーク(T_i)が見られた。同様のピークおよび EPDM 結晶由来のピーク($T_{m, EPDM}$)が各複合体に見られた。このことから、

複合体中においても、EM の結晶およびイオン会合体の構造は大きく変化していないと考えられた。また、図 5 には、各試料の $\tan \delta$ の温度依存性を示した。EPDM のガラス転移温度($T_{g, \text{EPDM}}$)は一定であることから、ブレンドによる EPDM 非晶分子鎖への影響はなく、EPDM および EM の各相は分離して存在していると考えられた。また、高温側の $\tan \delta$ の値は、EM の添加量に応じて増大していた。

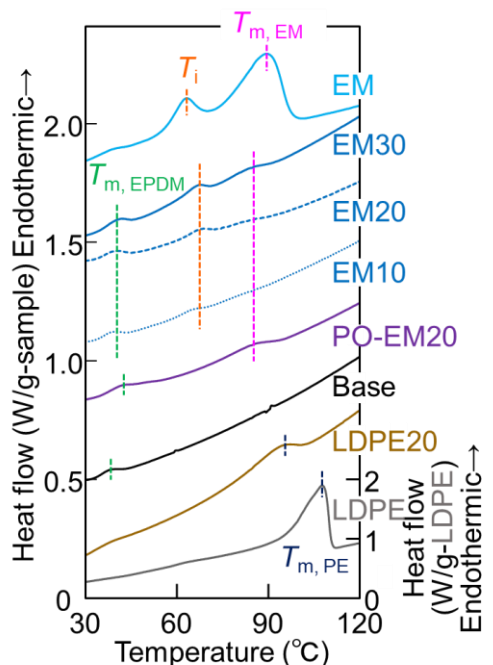


図 4 各試料の DSC 曲線

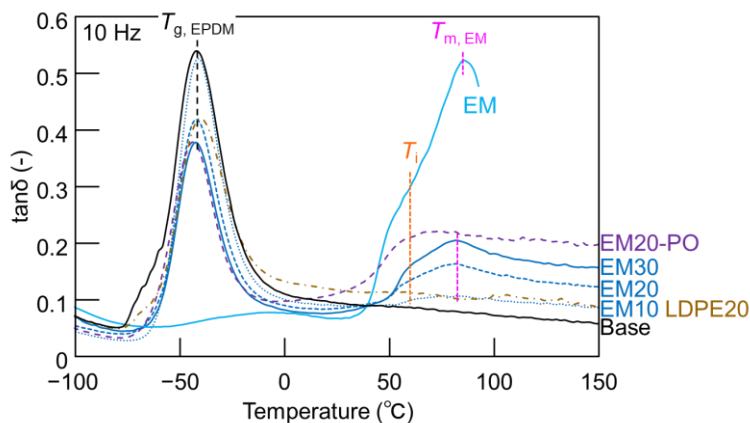


図 5 各試料の $\tan \delta$ の温度依存性

3.3 モルフォロジー観察による分散性評価

図 6 には、SPM の位相像を示した。位相遅れが大きい明部がゴム、位相遅れが小さい暗部が樹脂と考えられる。EPDM の海中に、粒径 $0.2 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度の EM の島が分散した構造が観察された。この結果から、EM が補強粒子のように作用し、補強効果が発現していると推測された。

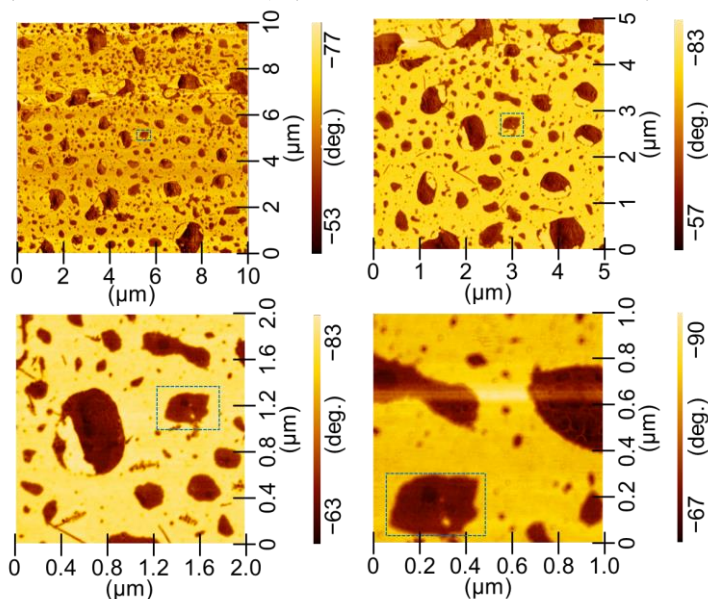


図 6 複合体の SPM 位相像(左上、右上、左下、右下の順に拡大)

図 7 には、熱修復前後の EM30 シートの外観写真を示した。DSC 曲線における EM の融点ピークよりも十分高温である 150 °C~170 °Cにて、曲げても開かない程度に良好に傷が接着した。一方で、LDPE20 についても接着したことから、その要因は樹脂分子鎖が溶融状態で拡散することによるものと推測された。また、熱修復した試験片について再度試験を行うと、結果は表 3 のようになった。引張強度の修復効率については、概ね EM の体積分率と同程度であった。

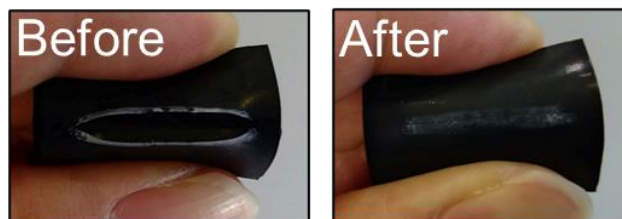


図 7 熱修復前後の EM30 シート

表 3 熱修復後の引張および引裂試験の結果

試料名	EM	引張強度	引張 修復効率	引裂強度	引裂 修復効率
	vol%	MPa	%	kN/m	%
EM10	6	1.7	8.6	5.3	11
EM20	12	2.1	11	11	18
EM30	17	2.6	14	8.9	15

4 結論

硫黄架橋 EPDM と EM のポリマーアロイ化により、高強度化と高靱性化を同時に達成できた。複合体は EPDM が海、EM が島の海島構造となっており、ブレンド前後で各相における構造はほぼ変化がないと考えられた。熱プレスにより溶融接着することで、傷や破断試験片の修復が可能であった。

5 謝辞

ラバーコンサルオフィス“ザルツ”の塩山 務 様には、本研究に関してご指導およびご協力を賜りました。また、使用材料に関して、バンドー化学株式会社には EPDM を、三井・ダウポリケミカル株式会社には EM をご提供いただきました。この場を借りて皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Miwa, T. Kondo and S. Kutsumizu, *Macromolecules*, 46, 5232 (2013)

(問合せ先 虫明仁夢)