

論文

## 押出し成形した熱可塑性エラストマーの機械的特性

清水研一<sup>\*1)</sup> 上野博志<sup>\*1)</sup> 阿部 聡<sup>\*2)</sup> 金子真理奈<sup>\*1)</sup>

Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Extruded on Some Conditions

Kenichi SHIMIZU, Hiroshi UENO, Satoshi ABE and Marina KANEKO

**Abstract** Compression set and stress-strain properties of polystyrene-*block*-poly(ethylenepropylene)-*block*-polystyrene thermoelastic triblock copolymer films prepared by conventional extrusion molding have been investigated. Films 1mm thick extruded at 140 , 180 or 220 , and annealed at 60 , 100 , 140 or 180 showed anisotropic stress-strain curves. High values of yield stress along the extruded direction were obtained from films extruded at high temperature and annealed at higher than the glass transition temperature. In the case of extrusion at high temperature, the compression set of film was reduced. However annealing treatment was not effective for the reduction of the compression set of extruded thermoplastic elastomer. Dynamic mechanical analysis estimated that the compression set of extruded film was less than a solvent casted film, because of the difference between those microdomain structures.

**Keywords** Thermoplastic elastomer, Triblock copolymer, Extrusion molding, Compression set, Stress-strain property

## 1. はじめに

熱可塑性エラストマーは常温では架硫ゴムの性質であるが、プラスチックと同様に高温で溶融し射出成形や押し出し成形が可能なることから、生産性や易リサイクル性の点で注目されている。一般に、熱可塑性エラストマーは常温で架橋点の役割をするが高温で流動可能となる硬質セグメントと、ゴム状の軟質セグメントが一分子中につながったブロック共重合体である。ブロック共重合体を構成するセグメントどうしは一般に非相溶であり互いに分離しようとするが、一分子中に結合しているためマクロには相分離できず分子の大きさ程度に互いが凝集したマイクロ相分離構造を示す。たとえばスチレン系熱可塑性エラストマーでは、スチレンセグメントが、ゴム状セグメントのマトリックス中に球状、棒状、層状などのマイクロドメインを形成したマイクロ相分離構造をとる<sup>1)</sup>。通常、このマイクロドメインは $\mu\text{m}$ オーダーのグレイン内では規則的な配置を示すが、 $\text{mm}$ オーダーにわたる系全体ではグ

レインの方向がランダムとなり等方的な物性を示す。この系に適当なせん断力を与えると、棒状や層状にマイクロ相分離したポリスチレンドメインは広範囲にわたってせん断方向に配向することが知られている(図1)。

棒状のマイクロドメインが広範囲にわたって配向した熱可塑性エラストマーは引張特性に異方性を持つことがよく知られている。押し出し成形物においてマイクロドメインの特異な配向が見られることはKellerら<sup>2)</sup>が発見したが、

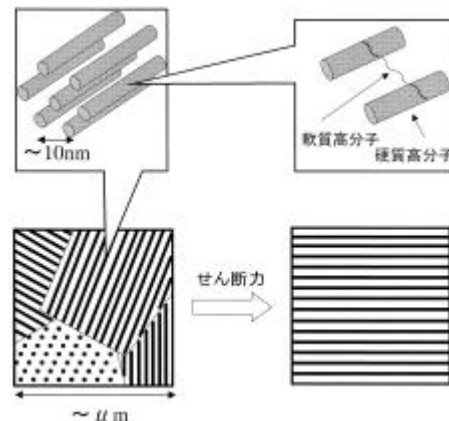


図1 ミクロ相分離構造の模式図

\*1) 材料技術グループ

\*2) 企画普及課

彼らの行った実験は低温でゆっくりと押し出すものであった。その後、Pedemonteら<sup>3)</sup>が、押し出し成形品の引張特性について研究しているが、成形条件との関連については触れられていない。

我々<sup>4)</sup>は小角X線散乱法(SAXS)によりマイクロメインの配向とせん断速度の関係に関する研究を行い、一般的な成形条件に近い高せん断速度では棒状ドメインが押し出し方向に配向するのみならず、表面近傍での構造の規則性がより高いことを明らかにした。したがって、この配向や構造の規則性を製品に反映させるためにはフィルム状の成形品が望ましい。これにより、マイクロメインが規則的な構造をとって硬質相の欠陥が減少し、圧縮永久ひずみ特性が向上すると予想される。本研究では、一般的な押し出し機を用いて棒状にマイクロ相分離するスチレン系熱可塑性エラストマーの厚さ1mmのフィルム状試料を作製し、引張特性と圧縮永久ひずみ特性に及ぼすアニーリング条件を含めた成形温度の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料

セプトン2002(株)クラレ)を用いた。この材料はポリスチレン-エチレンプロピレン交互共重合体-ポリスチレントリブロック共重合体で、スチレンの重量分率が30%であり、SAXSによりポリスチレンが棒状にドメインを形成したマイクロ相分離構造をとることが確認されている<sup>4)</sup>。昇温速度10 /minの条件で行った熱重量分析では、窒素雰囲気中での熱分解開始温度が約300 であり、試料を作製した温度(後述)では熱分解しないと考えられる。

### 2.2 成形条件

試料は適当な形状の流入部を持つ縦1mm、横20mm、長さ40mmのダイスを取り付けた内径30mm、有効長660mmの単軸押し出し機を用いて1分間あたりの押し出し量110~130gで作製した。このとき、シリンダーとダイスは同一温度に設定し、設定温度は140 , 180 , 220 の三水準とした。押し出された厚さ1mm、幅20mmのひも状試料は流水中で冷却した。また、セプトン2002の10%トルエン溶液をキャストし、2日間以上放置後8時間以上減圧してトルエンを揮発させた試料を作製した。得られた試料は必要に応じて60 , 100 , 140 , 180 でそれぞれ1時間から24時間空気中でアニーリングした。

### 2.3 引張試験

23±2 , 相対湿度50±5%の室内で行った。成形した試料から幅1mmの矩形試験片を採り、万能強度試験機を

用いてひずみ速度500%/minの条件で行った(n=5)。

### 2.4 圧縮永久ひずみ試験

成形した試料から20mm×20mmを切り取り、これを数枚重ねて試験片とした。23±2 , 相対湿度50±5%の室内で、試験片に所定のひずみ量を7日間与え、除荷30分後に残存しているひずみ量を測定する方法で行った。

### 2.5 動的粘弾性測定

成形した試料から8mm×8mmの試験片を切り取り、角周波数6.3rad/秒、せん断ひずみ0.5%の条件で行った。

## 3. 結果と考察

図2に140 で成形したままの試料の押し出し方向と幅方向(押し出しに垂直な方向)の応力-ひずみ曲線を示した。引張特性の顕著な異方性が見られる。すなわち、押し出し方向では明瞭な降伏点が存在し、降伏点を過ぎてから応力が増加せずひずみのみが増大するゴム状の性質を示したのに対して、幅方向では降伏点がなく低ひずみの領域でゴム状の性質を示した。この特徴はアニーリングの有無に関わらず、押し出し成形したすべての試料で観測された。溶液から溶媒を揮発させた試料では、方向を特定せずに引張試験を行ったが、5本の試験片すべてで同じような応力-ひずみ曲線となり、押し出し成形試料のそれぞれの方向での引張特性の中間的な曲線を示した。

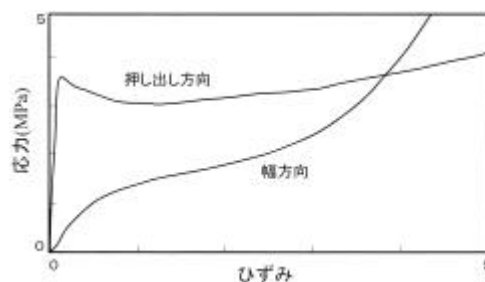


図2 応力-ひずみ曲線の一部

図3はそれぞれの温度で成形した試料にアニーリングを施し、押し出し方向の引張降伏強さを測定した結果である。シリンダー温度が140~220 の押し出し成形では、成形温度が高いほど押し出し方向の引張降伏強さが大きく、アニーリング後もこの順序は変わらない。180 でアニーリングすると1時間目にはすべての試料で引張降伏強さが向上したが4時間目には低下した。このとき試料は黄変しており表面は粘着質に変化していたことから、この引張降伏強さの低下は高温の空气中に長時間さらされたため酸化劣化したことによると思われる。140 でアニーリングしたときには、はじめ引張降伏強さが急激に向上し、4時間目以降は多少の向上はあるがほぼ一定値

となった。一方、ポリスチレンのガラス転移温度にあたる100 以下のアニーリングでは引張降伏強さの向上はほとんど見られなかった。

図4はそれぞれの条件で成形したままの試料について圧縮永久ひずみ測定を行った結果で、与えたひずみ量に対し永久ひずみ(残存したひずみ量)をプロットしたものである。各試料で与えたひずみに対して永久ひずみが比例的に増大しているように見える。そこで、原点を通る直線をフィッティングし、その傾きを圧縮永久ひずみ特性の指標とした。溶液から作製した試料(cast)では与えたひずみがすべて永久ひずみとなった。これに対し、140 で押し出し成形した試料は与えたひずみの約70%が永久ひずみとなり、成形温度180 と220 では、成形温度140 の試料に比べてさらに永久ひずみが減少し、およそ50%が永久ひずみとして残るにすぎなかった。

図5には140 と180 で成形し、各温度で4時間アニーリングした試料の圧縮永久ひずみ試験結果を示した。4時間アニーリングしたことによる圧縮永久ひずみ特性の変化はほとんどなかった。

総説<sup>5)</sup>にまとめられているように、押し出し成形試料の引張特性の異方性は硬質のポリスチレン棒状マイクロドメインが押し出し方向に配向したためにもたらされたものと考えられる。また、降伏強さの大小は配向の不完全さや棒状ドメインの太さの不均一などの欠陥によって決まるとされている。成形温度が高いほど押し出し方向の引張降伏強さが大きいことより、硬質のポリスチレンドメインの欠陥は、高温での押し出しによって減少させることができると推測できる。また、同様の理由からポリスチレンのガラス転移温度以上でアニーリングすることによっても、ポリスチレンドメインの欠陥を減らせると推測される。

溶液から作製した試料では与えたひずみがすべて圧縮永久ひずみとなった。また、圧縮永久ひずみ特性は成形温度が高いほど向上したが、アニーリング温度には強い影響を受けなかった。この理由は平衡状態の構造と関連づけ、以下のように考えた。近年、スチレンを30%含むブロック共重合体の溶液から溶媒を揮発させた薄いフィルムのもルフォロジーの揮発速度依存性と静的な条件下におけるアニーリングによる変化についてKim<sup>6)</sup>らが報告している。これによると、溶媒の揮発速度が速いときには平衡状態の構造であるポリスチレンドメインが棒状に凝集したマイクロ相分離構造が形成されない。この本質は、分子の動き易さが確保されている時間が短く平衡状態に近い構造をとれないためとされている。また、アニーリングはマイクロドメインをより太く、間隔をより広くするような変化(粗大化)と棒状のマイクロドメインを水平面に平行に横たわせる変化のみを起こさせるこ

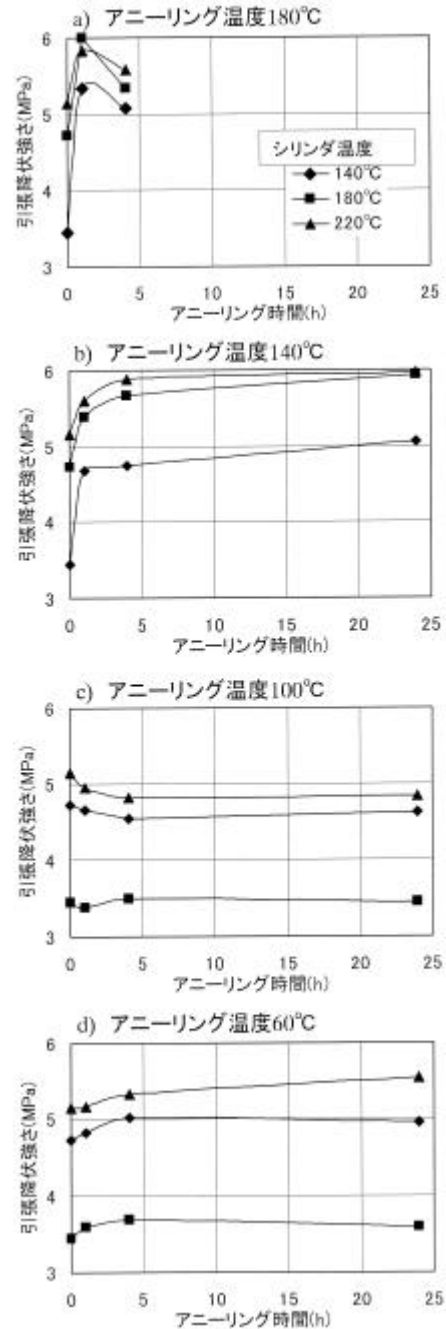


図3 アニーリングによる押し出し方向の引張降伏強さの変化

とができて、マイクロドメインの形状を根本的に変化させることはないと言われている。本研究で溶液から作製した試料は、溶媒の揮発速度が速い場合にあたる。したがって、平衡状態に近い構造は形成されていないものと思われる。また、せん断力を受けたときには、アニーリングと同程度の温度でも生じる構造は棒状のマイクロドメインを持っていると考えられ、より平衡状態に近いものである。本研究で使用した材料がペレットの状態でのどのようなマイクロ構造をとっているかは定かではないが、仮に溶媒を揮発させた試料と同様な構造をとっているとすると

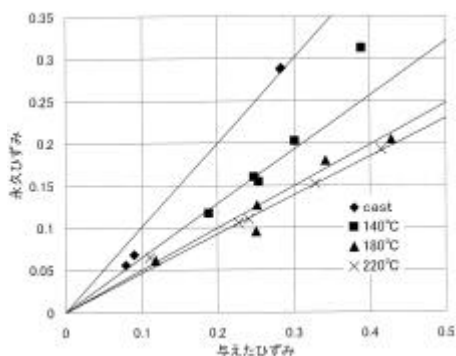


図4 成形したままの試料の圧縮永久ひずみ特性

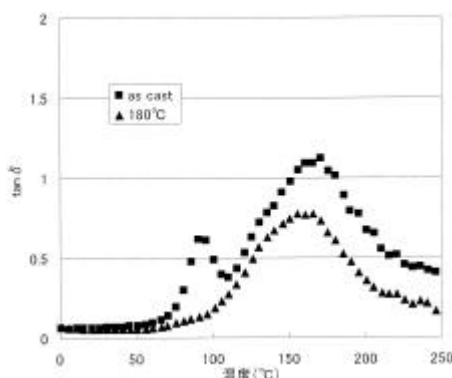


図6 tan  $\delta$  の温度分散

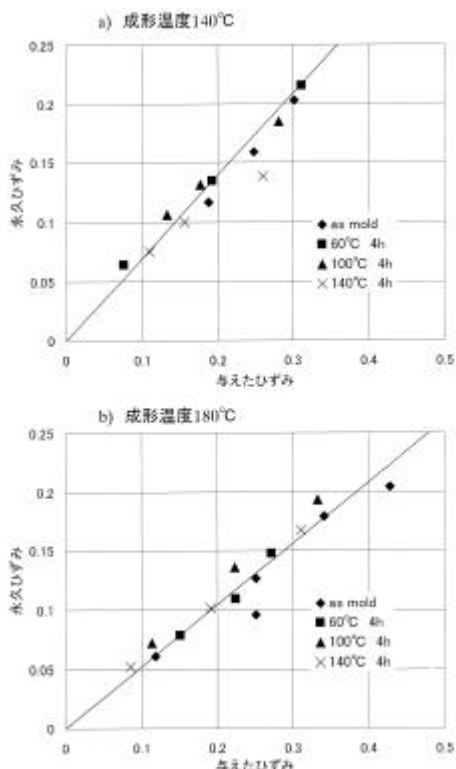


図5 アニールした試料の圧縮永久ひずみ特性

ら、平衡状態をとりやすいのは、分子の動き易さが確保されている成形温度が高いときであると言える。

図6には動的粘弾性測定から得たtan  $\delta$  の温度分散を、溶液から作製した試料と180°Cで押し成形した試料について示した。溶液から調整した試料では100°C付近と150°C付近の二つの緩和ピークが観測されるのに対して、押し成形試料では100°C付近のピークが観測されず、150°C付近の緩和ピークのみが観測された。これらのピークはポリスチレンのガラス転移に起因するものと考えられ、双方のポリスチレンドメイン構造は異なることが推測される。また、本研究においてはこれらのピーク温度の周波数依存性については明らかにできなかったが、一般に緩和ピークは低周波数領域で低温側にシフトする傾向がある。したがって、室温で長時間応力の生じるような状況下では、押し成形試料は溶液から作製した試

料より緩和成分が少なく、ひずみ量は相対的に小さくなる。この結果は押し成形試料の圧縮永久ひずみが比較的小さいことそのものである。

このようなことから、圧縮永久ひずみ特性を向上させるためには平衡状態に近いミクロ構造を実現することが望ましく、そのために押し成形では高温で成形することが有効であるものと考えられる。

#### 4. まとめ

スチレンの重量分率が30%の熱可塑性エラストマーを押し成形し、成形温度とアニール温度が、引張特性と圧縮永久ひずみ特性に及ぼす影響について検討した。その結果、以下の点が分かった。

引張特性には異方性があり、押し方向の降伏強さは成形温度が高いほど大きく、ポリスチレンのガラス転移温度以上のアニールにより増大する。

圧縮永久ひずみは成形温度が高いほど小さく、アニール処理はさほど有効ではない。

動的粘弾性試験の結果から押し成形試料の圧縮永久ひずみが小さいことが補足された。

#### 5. 参考文献

- 1) 秋山三郎, 井上隆, 西敏夫: ポリマーブレンド, (株)シーエムシー (1981).
- 2) A. Keller, E. Pedemonte, and F. M. Willmouth: Nature, **225**, 538 (1970).
- 3) E. Pedemonte, G. Dondero, G. C. Alfonso, and F. de Candia: Polymer, **16**, 531 (1975).
- 4) 清水研一, 猪股克弘, 野瀬卓平: 高分子論文集, 56, 565 (1999).
- 5) C.C.Honeker, and E.L.thomas: Chemmater. **8**, 1702 (1996).
- 6) G.kim and M.Libera: Macromolecules: **31**, 2569 (1998).

(原稿受付 平成12年8月2日)