

# 超臨界CO<sub>2</sub>雰囲気下におけるSEBS/oil添加系の粘弾性挙動

山形大学理工 永幡拓馬 杉本昌隆 小山清人

## Viscoelastic Behavior of SEBS/oil under Supercritical CO<sub>2</sub> Atmosphere

T.Nagahata, M.Sugimoto and K.Koyama

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

### Abstract

In this study, we studied the viscoelasticity behavior of SEBS/oil system in the super critical carbon dioxide atmosphere. It was found that adsorption of CO<sub>2</sub> into SEBS/oil change not only elastic behavior but also order-disorder transition temperature.

### 1、緒言

熱可塑性エラストマーは自動車用途などを中心に二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を用いた発泡製品の開発が行われている。この発泡成形では、作成した発泡体の気泡構造を決める重要な要因のひとつに超臨界CO<sub>2</sub>溶解時の流動特性がある。現在までにPP, LDPE等の均一ポリマーにおいて超臨界流体を含ませた際のレオロジー特性が調査された[1,2]。しかし、熱可塑性エラストマーのようなブロックポリマーについては検討が十分なされておらず、今回用いるスチレン-エチレン/ブチレン-スチレントリブロック共重合体(SEBS)のようなマイクロ相分離構造を有する系では報告が少なく限られている。本研究では、発泡性とCO<sub>2</sub>溶解時のレオロジー特性を明らかとする事を目的とした。今回は高圧下でのレオロジー測定と超臨界CO<sub>2</sub>含浸がSEBSのレオロジー挙動、マイクロ相分離構造の秩序-無秩序転移点(T<sub>ODT</sub>)に与える影響について報告を行う。

### 2、実験

実験に用いる試料として SEBS(クラレ(株)、SEPTON8004、スチレン含有率 31%)、パラフィン系オイル(出光興産、PW90)を用いた。はじめにオイルを SEBS に対して無添加(以下 SEBS/0)と50wt%添加(以下 SEBS/50)させたものを作り、ドライブレンドを行った後、熔融混練にて試料を作成した。レオロジー測定用に成型を行った後、試料の相分離構造を統一するために 140 で 4 時間アニーリングを行った。

これら試料に対して動的粘弾性測定を MCR-301(Anton Paar社製、PhysicaMCR301)を用

いて行った。超臨界状態時の測定には高圧セルを用いて測定を行った。周波数依存測定条件として温度 200、含浸圧力 0, 5, 10MPa、CO<sub>2</sub>含浸時間を 1.5 時間として行った。また温度依存測定時は温度 200~220、昇温速度 2 /min、周波数 1rad/s、で行った。いずれの測定も印加ひずみは線形範囲内で行った。

### 3、結果および考察

オイル無添加の SEBS/0 に対しオイル添加系の SEBS/50 を比較し、オイル添加による動的粘弾性への影響結果を Fig.1 に示した。オイルを添加することで貯蔵弾性率  $G'$  の低下が見られ、SEBS/50 では 210~220 の範囲内において  $G'$  の傾きが大きく変化する点が観測できた。過去の報告[3]から、周波数の低い終端領域では、弾性率と周波数の間には次のようなべき乗則が成り立つことが知られている。

$$G' \sim \omega^\alpha \quad (T < T_{ODT}), \quad G'' \sim \omega^2 \quad (T > T_{ODT})$$

$G'$  の傾きが大きく変化し  $G'' \sim \omega^2$  の関係になる温度を簡易的に  $T_{ODT}$  とすると、SEBS/50 の場合は、約 215 付近に現れた。

次に SEBS/50 について CO<sub>2</sub> 溶解による影響を調べた。SEBS/50 に対し、動的粘弾性における周波数依存を測定した結果を Fig.2、Fig.3 に示した。Fig.2 には大気圧下(0MPa)と高圧下(5, 10MPa)における  $G'$  を、Fig.3 には同じく複素粘度  $|\eta^*|$  を示した。高圧セルの特性上、高周波数領域と低周波数領域で誤差が生じる事が報告されている[2]。そこで比較検討を行う際には 1~10rad/s で行った。Fig.2、Fig.3 より CO<sub>2</sub> を含浸した超臨界下では 0MPa の結果と比べて  $G'$ 、 $|\eta^*|$  が減少する事が分かる。また含浸圧力の増加に従い、減少量が大きくなっている事が分かる。これらは過去に報告された PP や LDPE の結果と一致した。この現象は自由体積理論に基づき考察が行われている[1]。今回の場合、低分子量(CO<sub>2</sub>)が樹脂に溶解し自由

体積が増加、高分子鎖の動きが活発になることで緩和時間が短くなり、粘度の減少が起こったと考えられる。次に各含浸圧力における $T_{ODT}$ の変化を測定するため、各試料の温度依存性測定を行った。結果をFig.4に示した。0MPaでの測定において、218 付近で $G'$ が急激に減少している事を確認した。これは秩序だったミクロ相分離構造が、温度上昇とともに相溶状態となり、構造が無くなることで粘弾性が大きく変化したためだと考えられる。以上の事より、SEBS/50の0MPa時の $T_{ODT}$ は218にあると分かり、また5MPaでは216付近、10MPaでは205付近と含浸圧力の増加に伴って、低温側へとシフトしている事が分かった。

#### 4. まとめ

CO<sub>2</sub>を含浸させる事で $G'$ , $G''$ ,  $|\eta^*|$ の値が減少した。これはCO<sub>2</sub>による可塑化効果による影響と考えられる。また $T_{ODT}$ はCO<sub>2</sub>の含浸圧力の増加に伴い、低温側へシフトする事が分かった。

#### 5. 参考文献

- 1 志熊治雄、木原伸一、大嶋正裕 成形加工 16 29-30 (2005)
- 2 S.Ouchi, Y.Masubuchi, H.Shikuma International Polymer Processing XX 173-177(2008)
- 3 櫻井伸一 日本接着学会誌 Vol.42 NO.10 (2006)

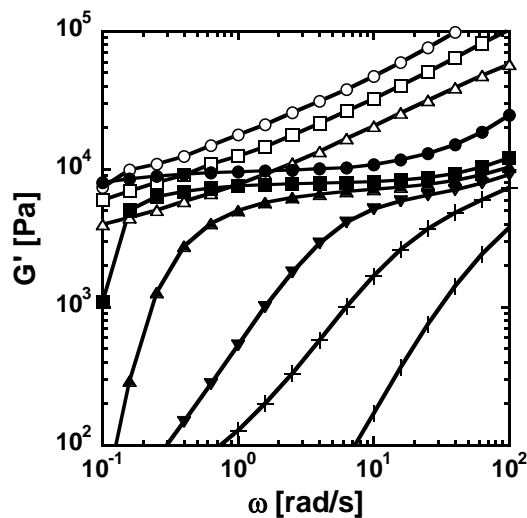


Fig.1 Storage modulus of SEBS/0(○:250 □:270 △:290 ) and SEBS/50(●:190 ■:210 ▲:215 ▼:218 +:220 |:230 ).

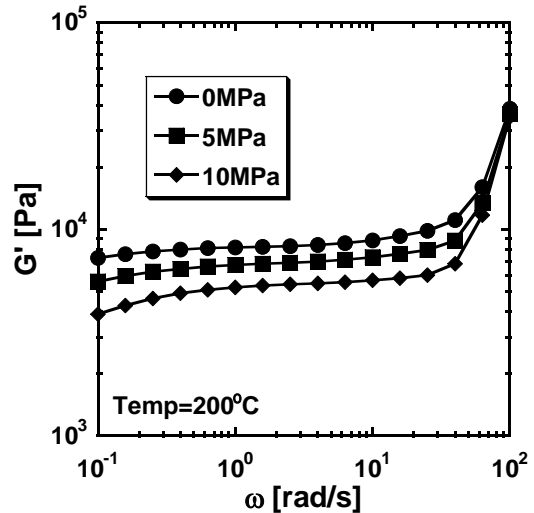


Fig.2 Storage modulus in each dissolution pressure of SEBS/50 at 200 .

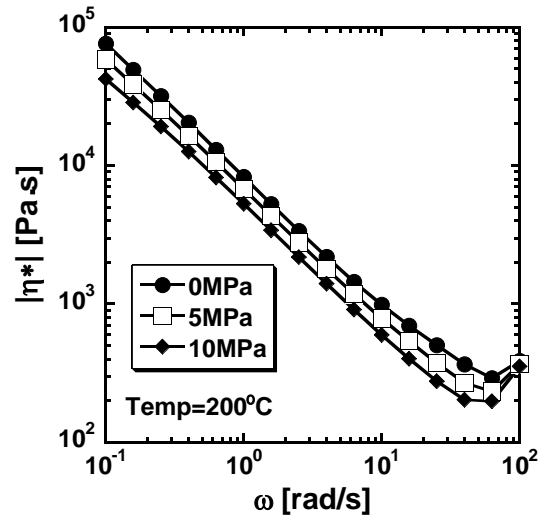


Fig.3 Complex viscosity in each dissolution pressure of SEBS/50 at 200 .

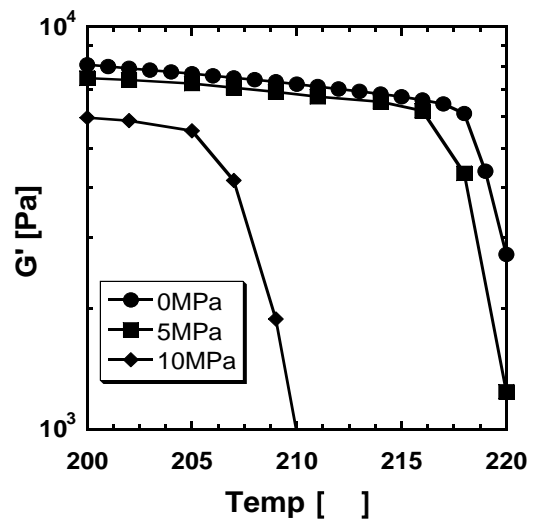


Fig.4 Temperature dependency of the storage modulus in each dissolution pressure of SEBS/50.