

SCCO₂雰囲気下におけるSEBS/oil系の粘弾性挙動と相分離構造の関係性
A relationship between viscoelasticity behavior and the phase separation structure
of SEBS/OIL system in the super critical carbon dioxide atmosphere

(山形大学) 永幡拓馬、(正)杉本昌隆、(正)小山清人、(正)青木雄二、(正)Sathish K,Sukumaran
(京都大学)(正)谷口貴志

Abstract: This research reports relation between viscoelasticity behavior and the micro-phase separation structure for SEBS / oil blend system under carbon dioxide atmosphere. The elastic modulus of SEBS/oil decreased significantly with increasing carbon dioxide dissolutions, and T_{ODT} was shifted to the low temperature side. We consider that micro-phase separation structure of SEBS varies with the dissolution of the carbon dioxide

Keywords: Carbon dioxide , Rheology , Order-disorder transition , Microphase-separated structure

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(CO₂)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CO₂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浸さ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コ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限られている。本研究は、二酸化炭素溶解時のSEBS/oil系のレオロジー挙動、およびマイクロ相分離構造への影響について報告する。

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。オイルをSEBSに対して50wt%添加(以下SEBS/50)シドドライブレンドを行った後、溶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い、周波数依存測定条件として温度 200℃、含浸圧力 0, 5, 10MPa、CO₂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.結果及び考察

3-1 二酸化炭素溶解による粘弾性への影響

SEBS/50 についてCO₂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.1 に示した。Fig.1 には大気圧下 (0MPa) と高圧下 (5, 10MPa)におけるG'を、Fig.2 には同じく複素粘度|η*|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の範囲内で行った。Fig.1, よりCO₂を含浸した高圧下では 0MPaの結果と比べてG', |η*|が減少する事が分かった。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(CO₂)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。

3-2 ミクロ相分離構造との関係性

CO₂のマイクロ相分離構造への影響を考察するために、0MPaのG'に対して 5, 10MPaそれぞれの重ね合わせを行った結果をFig3 に示す。この重ね合わせにより横軸シフトファクター a_p と縦軸シフトファクター b_p を求めた。その結果をFig4 に示す。含浸圧力の増加によって縦軸、横軸シフトファクターともにシフト量は

Takuma NAGAHATA*, Masataka SUGIMOTO*,
Yuuji AOKI*, Sathish K Sukumaran*,
Kiyohito KOYAMA*

*Dept of Polymer Science and Engineering
Yamagata University, Yonezawa 992-8510, JAPAN
Takashi TANIGUTI**

**Dept of Chemical Engineering, Kyoto University
*TEL: 0238-26-3058, FAX: 0238-26-3411

*E-mail:nagahata@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

増加した。また、 a_p よりも b_p の方が若干大きく作用していることが分かった。横軸シフトファクター a_p は、分子鎖の摩擦に起因し、縦軸シフトファクター b_p は、分子鎖の絡み合い点密度に関係するとの報告がなされている。[1]これまでの均一系での報告では、シフトファクターは b_p よりも a_p が大きく作用している。これより、構造を持ったSEBSには分子鎖の摩擦の軽減だけでなく分子鎖の絡み合い点にも大きく作用していることが分かる。構造への影響を考察する上でSEBSのモルフォロジーに注目した。Fig.5 にSEBSの構造の模式図を示す。二酸化炭素がPEB相へ多く溶解し 2 相間での体積比が変化することで、PS相とPEB相の相間隔が広がり、その結果弾性率を減少させたと考えられる。

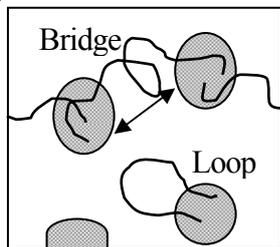


Fig.5 The microphase-separated structure of SEBS. PS phase is spherical domain and PEB phase forms chain bridged or looped.

4. 結論

CO₂を含浸させる事で G' , G'' , $|\eta^*|$ の値が減少した。

SEBS において縦軸シフトファクターが横軸シフトファクターより大きく作用した。この要因として、SEBS の PS 相と PEB 相との相間隔が広がったことによるものと推定された。

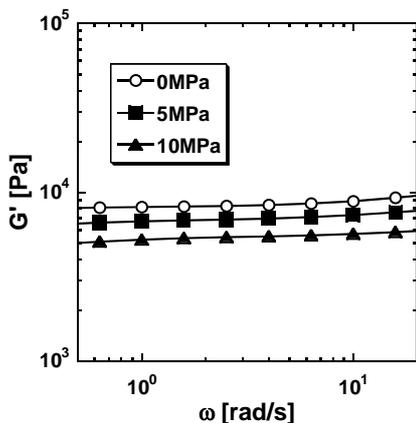


Fig.1 Storage modulus in each dissolution pressure of SEBS/50 at 200 .

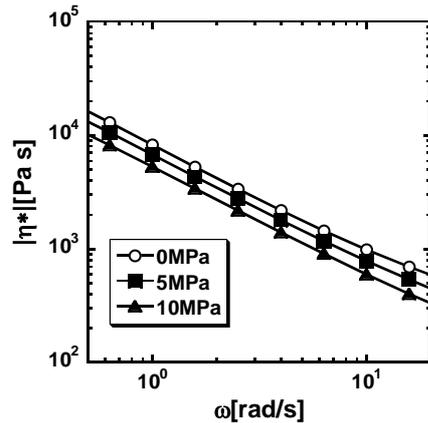


Fig.2 Complex viscosity in each dissolution pressure of SEBS/50 at 200

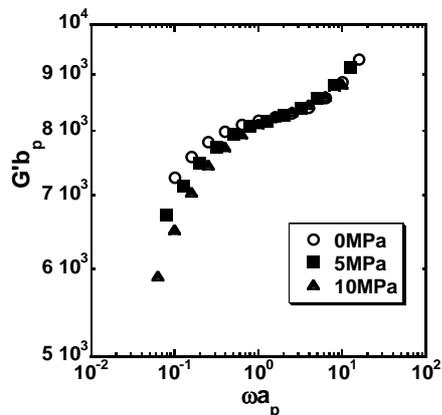


Fig.3, Superposition of storage modulus in each dissolution pressure

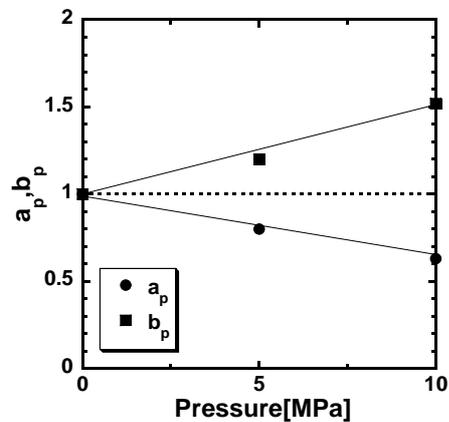


Fig.4 The shift factors, a_p and b_p , as a function of CO₂ pressure. Lines are to guide the eyes.

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)