研究内容および成果

令和　8 年　9 月　30 日

氏名: 木田 拓充
所属: 滋賀県立大学 工学部
研究課題名: Rheo-Raman 分光法を用いた熱可塑性エラストマー材料の微視的構造・力学挙動の可視化技術開発

試料調製

試料にはUBE株式会社より提供されたソフトセグメント(SS)の重量分率が10 wt%から50 wt%までの範囲で異なる 3 種類のポリアミドエラストマー(PAE)を用いた. PAE はハード成分がポリアミド 12(PA12), ソフト成分がポリエーテルから成るマルチブロック共重合体であり, 熱可塑性エラストマーの一種である. 各試料のソフト成分重量分率 w_s, 重量平均分子量 M_w, 数平均分子量 M_n, そして分子量分布 M_w/M_n を Table 1 に示す.

Table 1. Characteristics of samples.

Sample code	w_s /wt%	$M_w/10^4$	$M_n/10^4$	M_w/M_n
PAE10	10	6.3	2.2	2.9
PAE30	30	12.0	5.3	2.3
PAE50	50	13.5	5.1	3.1

ブレンド試料を調製するために溶融混練を行った. ブレンドは最も剛直な PAE10 と最も柔軟な PAE50 を質量割合 1:1 で行った. 装置はバッチ式ニーダー（東洋精機社製 LABOPLASTMILL 50M を用いた. 設定温度 210°C, スクリュー回転速度 30 rpm で 5 min 溶融混練を実施した. 溶融混練によって得た試料名を B-PAE30 とした. サンプルコード末尾の数字は SS 重量分率を表している.

ペレット状の試料を, 80°C で 5 h 真空乾燥した後, 井元製作所製の卓上型ホットプレス機 MH-10 を用いて測定用シートを調製した. まず, ペレット状の試料を厚さ 300 μm のスペーサーを用いてアルミ板にはさみ, 180°C で 5 分間予熱した. その後, 1 分空気抜きを行い, 20 MPa で 5 分間加圧した後, 0°C に冷却した金属板で急冷することで厚み約 300 μm の測定用シートを得た.

Rheo-Raman 分光測定

変形過程における微視的変形挙動を評価するため, Raman 分光装置と引張試験を組み合わせた rheo-Raman 分光測定を行った. Raman 分光装置には Renishaw 製 inVia Reflex を用い, 照射レーザーには波長 532 nm, 強度 50 mW の緑色レーザーを用いた. また, 測定には倍率 100 倍の対物レンズを用いて, 0.5 μm ごとに 40 μm 四方の範囲をマッピング測定した. ラマンス

ペクトルは入射光および散乱光ともに引張方向に偏光した状態で，露光時間 0.3 s で測定した．ゲージ長 6 mm および幅 2 mm の円形ダンベル試験片を用いて，AcroEdge 製 Stency を用い，特定のひずみまで延伸後，応力緩和を十分に行った状態でマッピング測定を行った．

PAE の場合，1063 cm^{-1} および 1110 cm^{-1} に C–C 逆対称伸縮振動および C–C 対称伸縮振動由来のラマンバンドが観察される．[1] どちらのラマンバンドともに基本的には結晶由来と考えられ [1]，$R = I_{1110}/I_{1063}$ は配向度合いを表す配向パラメーターとして用いることができる [2]．ここで，I_i は各ラマンバンドの積分強度である．R が高い値を示すと，分子鎖が延伸方向へと高度に配向していることを意味する．

結果と考察

Figure 1 に B-PAE30 の透過電子顕微鏡(TEM)画像を示す．測定は四酸化ルテニウムで染色しており，非晶分率が高い PAE50 がより染色され黒色として観察されている．Figure 1 からわかるように，B-PAE30 は PAE10 が 5 μm 程度のドメインを形成する海島構造型の相分離構造を形成することがわかった．

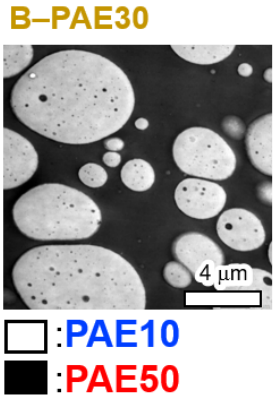


Figure 1. Transmission electron microscopy image of B-PAE30.

各試料を一軸延伸した際の応力–ひずみ曲線およびひずみ 3.0 における試験片写真を Figure 2 に示す．SS 分率が高い試料ほど弾性率が低下し，柔軟化した．最も SS 分率が低い PAE10 は顕著な降伏を示し，試験片にも明瞭なネッキングが観察されたことから，典型的なプラスチックと同様に塑性変形が進行している．一方，SS 分率が最も高い PAE50 は降伏を示さず，ネッキングも不明瞭であったことから，エラストマー的な変形を示した．また，PAE30 と B-PAE30 は SS 分率が同じであるが降伏挙動が明確に異なった．PAE30 は降伏を示しネッキングも観察されたが，B-PAE30 は降伏が不明瞭であった一方，試験片は顕著に白化した．一般に，ネッキングを伴う塑性変形が進行すると白化が顕著となるが，B-PAE30 はネッキングが不明瞭にも関わらず顕著な白化が観察されたことから，相分離構造特有の変形が進行していると考えられる．

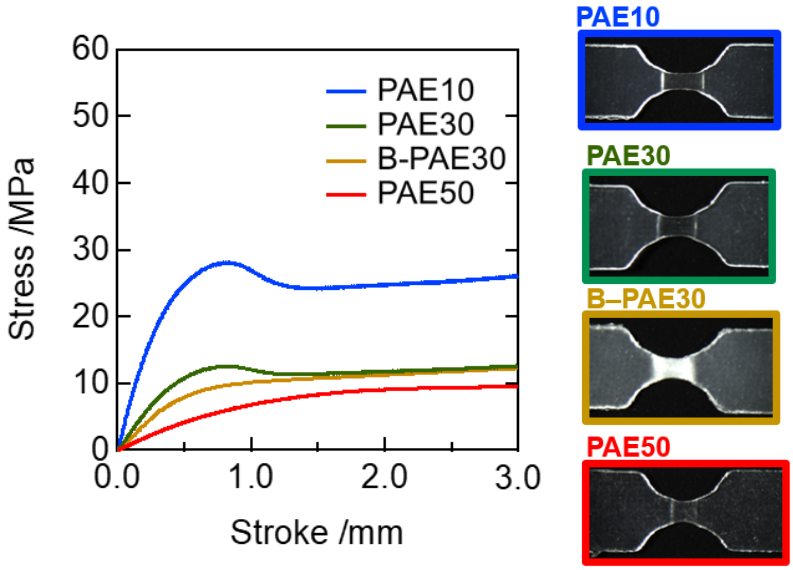


Figure 2. Stress–strain curves and picture of necked specimens of all samples.

B-PAE30 のネック変形後における試験片の電子顕微鏡(SEM)画像を Figure 3 に示す. PAE10 ドメインの極部(引張方向)にドメインである PAE50 との剥離が発生しており，この剥離によるボイド発生が顕著な白化の原因であることがわかった．このようなボイド発生が促進したことで，変形過程におけるエネルギー発散が促進され，降伏変形がブロード化したと考えられる.

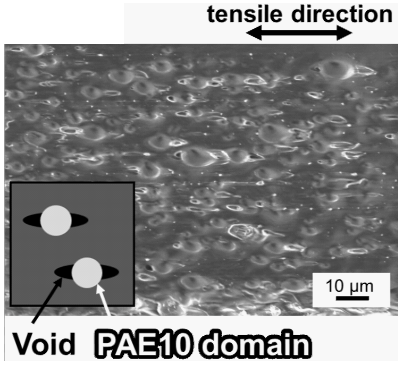


Figure 3. Scanning electron microscopy image of deformed B-PAE30 sample.

B-PAE30 の未延伸およびひずみ 3.0 における配向パラメーターR のマッピング画像を Figure 4 に示す．未延伸時は相分離構造に依存せず，試料内で配向パラメーターの値は非常に小さく，無配向状態となっている．一方，ひずみ 3.0 まで延伸した試料では配向状態が試料内部で明らかに不均一となっている. PAE10 ドメインは青色を呈しており配向度が低い状態を保っているが，マトリクスである PAE50 の領域は緑もしくは赤色を呈しており，延伸方向(画像左右方向)へ高度に配向している．柔軟な PAE50 マトリクス中に剛直な PAE10 が

分散していることで, PAE10 には変形が伝播せず界面剥離が発生したと考えられる. 特に, PAE10 ドメイン同士の距離が離れている領域(Figure 4 右下)に変形が集中して作用している様子が観察され, 試料内の構造不均一性を反映して変形挙動が不均一化している様子を可視化することができた.

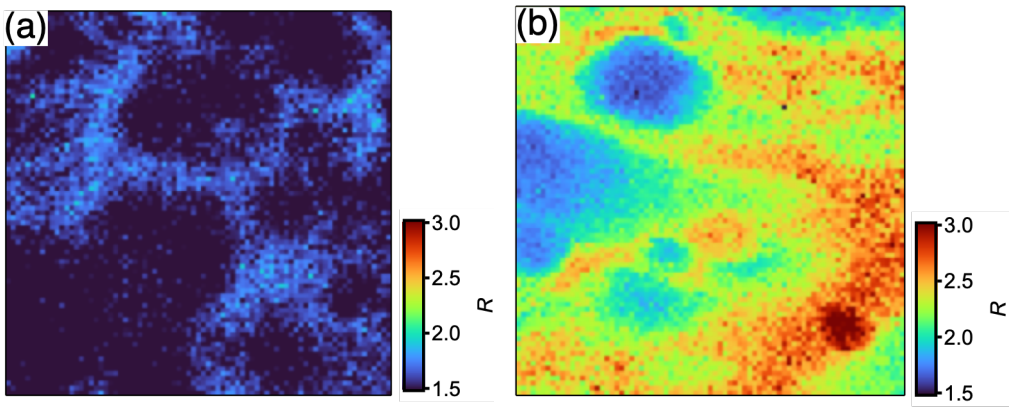


Figure 4. Mapping images of orientation parameter *R* at strain of (a) 0.0 and (b) 3.0 for B-PAE30. Tensile direction is along the side-to-side direction.

今後の予定

本研究において, 相分離構造を有するエラストマー内部の配向異方性を可視化し, 力学物性との関係を明らかにすることができた. 相分離構造を有する材料の場合, 界面近傍で不均一な変形が進行することは以前から指摘されていたが, 本研究のように非破壊非接触で変形挙動の空間分布を可視化した結果は報告されていなかった. 今後, ドメイン近傍の配向・応力状態の可視化をより詳細に解析し, ミクロスケールにおける構造不均一性とへm ん軽挙動の関係解明を目指す.

参考文献

1) Hendra, P. J.; Maddams, W. F.; Royaud, I. A. M.; Willis, H. A.; Zichy, V. *Spectrochim. Acta, Part A* **1990**, *46A* (5), 747–756.
2) Pigeon, M.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5687–5694.