

ESB エラストマーの変形時における内部構造変化の計測・解析

Measurement and analysis of internal structural changes of ESB elastomer during deformation

ブリヂストン（正）*山口 健（非）会田 昭二郎

早稲田大（非）ベルツ モルテン（正）柳沢 雅広（非）本間 敬之

Ken Yamaguchi*, Shojiro Kaita*, Morten Bertz **, Masahiro Yanagisawa**, Takayuki Homma**

*Bridgestone Corporation, **Waseda University

1. 緒言

安心、安全な社会の実現に向けて、モビリティの足元を支えるタイヤの役割は日々重要性を増している。近年、自動運転化技術の加速と共に、環境に優しいサステナブルな要求も高まりを見せており。自然と共生していくためには天然由来の素材を使用するとともに、リサイクル性に優れた素材の活用が重要となると考える。現在開発中のエチレンを主骨格としゴム弾性を有する新規熱可塑性エラストマー（エチレン-スチレン-ブタジエン共重合体、ESB）¹⁾はリサイクル性に優れ、且つ天然ゴムに匹敵する高強度を示す新規素材であるが、変形中の内部構造変化等不明な点も多い。本研究では偏光ラマン散乱分光を用いて ESB の変形時の内部構造変化解析を試みた。本報では大変形時の分子配向状態の検討結果を報告する。

2. 測定方法

Fig.1 に偏光ラマン散乱分光試験機概要図を示す²⁾。ラマン光の照射部には試料引張り機構を配しており (Fig.2)、双方のチャック部が等速で動くことで変形中の試料中心部のスペクトル変化を観察することが可能である。

測定試料はブリヂストン開発品であるエチレン-スチレン-ブタジエン共重合体 (Fig.3) を使用した。エチレン-スチレン部分は結晶性のハードセグメントを形成し、ブタジエン部分がゴム弾性を示すソフトセグメントとして機能すると考えられる (Fig.4)。本検討ではモノマー組成比の異なる 3 種類 (Table1) について未変形、引張り変形中、除荷後のスペクトル測定を実施した。

3. 結果・考察

Fig.5 に各 ESB 及びポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエンの未変形時のラマンスペクトルを示す。ESB はエチレン由来のピーク (1063cm^{-1} 、 1130cm^{-1})、スチレン由来のピーク (1000cm^{-1}) 及び 1650cm^{-1} 付近

にブタジエン由来のピークが観察された。また、ブタジエン由来のピークでは、ポリブタジエンの分子構造がシス 1,4 タイプ、トランス 1,4 タイプ、isotactic 1,2 タイプが存在し、Fig.6 に示すようにそれぞれのラマンピーク値が異なる

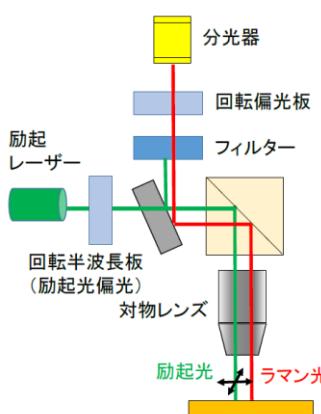


Fig.1 Schematic illustration for polarized Raman spectroscopy

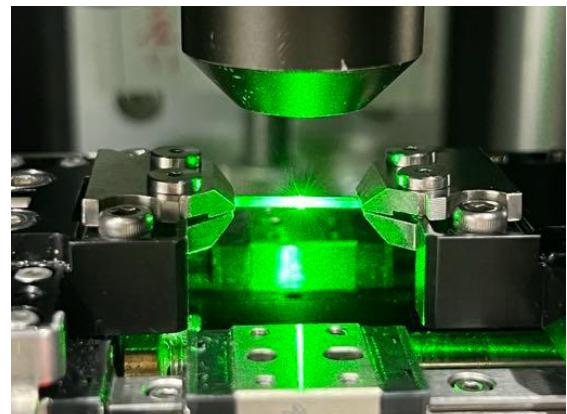


Fig.2 Sample settings for Raman spectrum measurements during uniaxial extension.

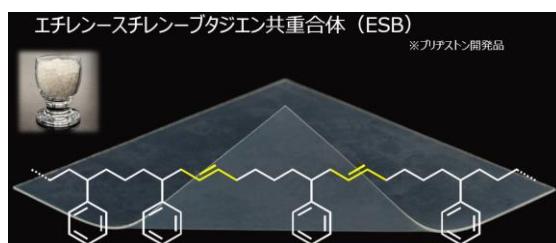


Fig.3 Expected chemical structural formula of ESB



Fig.4 Schematic picture of the segment structure of ESB

Table 1 Monomer composition ratio, melting temperature and tensile properties of ESB

#	mol%			Tm	Tb, MPa	Eb. %
	Et	St	Bd			
1	87.7	4.9	7.5	64	40	560
2	87.5	5.6	6.9	97	35	690
3	70.5	3.2	26.2	93	25	920

ことが知られているが³⁾、本研究で使用した各 ESB においても分子構造タイプの違いが存在し、本ラマン分光分析手法にて明確に特定できることが判った。この分子構造のタイプの違いは ESB の合成方法によるものであるが、新規材料で不明点の多い本 ESB の内部構造を理解するのにラマン分光分析が有効であることを表している。

Fig.2 に示す引張り装置を用いて ESB No.3 試料の引張り試験を実施した。また引張り試験中に偏光

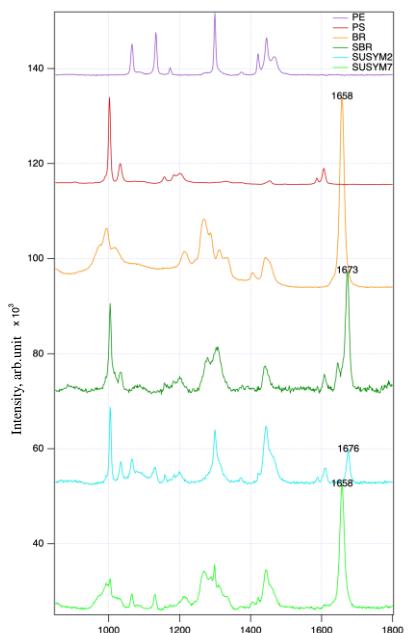


Fig.5 Raman spectrum of ESB, polyethylene, polystyrene, and polybutadiene in the undeformed state

• C=C stretching

- cis-1,4 : 1650 cm⁻¹
- trans-1,4 : 1664 cm⁻¹
- 1,2 : 1655 cm⁻¹ & 1639 cm⁻¹

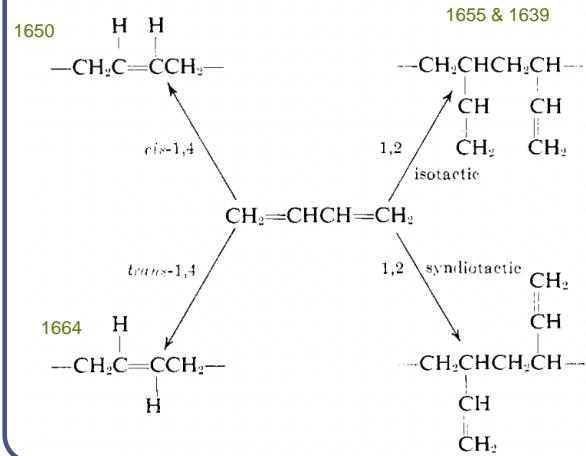


Fig.6 Polybutadiene polymerization routes and difference in band position of C=C stretching.

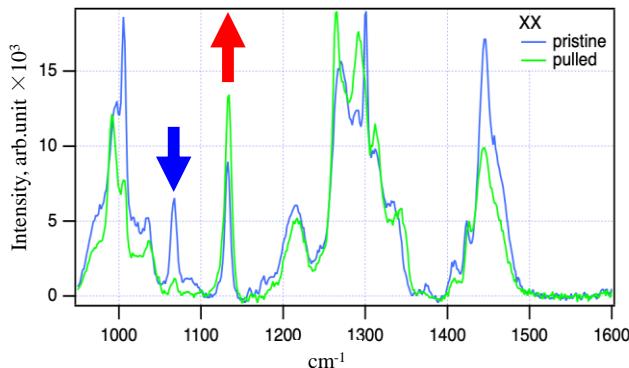


Fig.7 Comparison of spectra in the XX direction before and after uniaxial extension

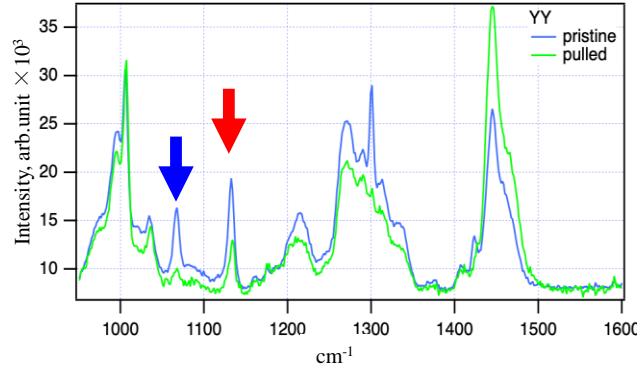


Fig.8 Comparison of spectra in the YY direction before and after uniaxial extension

ラマンスペクトルを測定した。引張り方向の偏光ラマンスペクトルを XX、引張りに垂直方向の偏光ラマンスペクトルを YY とし、XX 方向の引張り前後のスペクトルの比較を Fig.7 に、YY 方向の引張り前後のスペクトル変化を Fig.8 に示す。C-C 結合の対称振動のスペクトル (1130cm⁻¹) が引張り方向 (XX) で増加し、垂直方向 (YY) で減少していることが判る。これはエチレン由来の分子鎖が引張り方向に配向していることを示唆している。また、C-C 結合の反対称振動のスペクトル (1063cm⁻¹) は、XX、YY 双方に減少しており、引張りにより分子運動が拘束されたものと考えられる。当日は除荷時の結果、雰囲気温度の影響も紹介する。

4. 結言

ラマン散乱分光を用いて新規熱可塑性エラストマー (ESB) の変形直接観察を試みた。引張り変形時の偏光ラマン解析によりエチレン由来分子の変形方向への分子配向が進んでいることが確認された。今後、ESB の特異的な特性（高強度、耐破壊特性、再生・修復性）を本ラマン分光分析による内部構造解析を通して解明していくとともに、摩擦、摩耗現象に關しても解析していく。

文献

- 1) 会田：環境調和型高機能ゴム材料～新規エチレン系熱可塑性エラストマー～, 成型加工, 34, 6 (2022) 194-197
- 2) 山口、Bertz、柳沢、本間：エラストマー変形時における表面及び内部変化の計測・解析、トライボロジー会議 2021 秋 予稿集
- 3) Cornell, S. W. & Koenig, J. L. The Raman Spectra of Polybutadiene Rubbers. Macromolecules 2, 540-545 (1969).