

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2024 年 5 月 23 日

研究課題	オペランド分光分析に基づくエチレン・ブチレン分子相溶型 自己修復性エラストマーのパッケージング応用に向けた基礎研究	助成金額
		300 万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	おおくぼ ひかる	研究助成申請年度
研究者氏名	大久保 光	2023 年度
所属機関	横浜国立大学環境情報研究院	研究期間
		2023 年 4 月～2024 年 3 月
役 職	助教	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要 1. 緒言 現代において、ゴムをはじめとするエラストマー材料は、機械製品および生活用品に使用される必要不可欠な材料である。その原料は、主に天然ゴムと合成ゴムに分けられ、特に前者は、優れた強度特性を有することから、耐久性を要する大型機械等のエラストマー材料として多用されている。一方、世界の天然ゴム需要規模は、この40年で約3倍に急激に増加しており、商業伐採の加速に伴う森林破壊や生物多様性への悪影響が懸念されている。また、資源確保の観点から、天然ゴムへの添加剤導入も問題となっている。天然ゴムは、製品化過程において、高強度・高耐久性付与を目的に、種々の添加剤による配合補強が必須であるが、リサイクルプロセスにおけるそれらの分離は困難であり、天然ゴムへの再生は不可能である。このような背景から、天然ゴムに代わる環境適合型の新たな材料の創成が求められている。 近年、エラストマーと熱可塑性樹脂の特徴を併せ持った熱可塑性エラストマーが注目されている。会田らは、高環境性能を有した熱可塑性エラストマーとして、資源確保・リサイクル性に優れた「エチレン」を主成分とした「エチレン-スチレン-ブタジエン共重合体（以下、ESBとする）」を開発した。ESBは、エラストマーと樹脂が複合した特異な機械・化学的特性を示し、熱可塑性を利用した自己治癒も可能な素材である。しかしながら、ESBの種々の特性、とりわけ自己修復性については不明瞭な部分が多く、実用化に際しては、その機構の解明・理解が必須である。本研究では、ESBの最も特異な性質である自己治癒性に着眼し、その機構の解明を試みる。 本報では、自己治癒現象を材料間の接着現象と捉え、その機構を紐解くことで、自己治癒機構に関わる知見の取得を目指した。具体的には、材料の主応力情報に変換可能な光弾性像を取得可能な接触試験機を構築し、種々の力学・加熱条件における組成の異なるESB及びエチレン材料に対して、加熱接触試験を行うことで、ESBの接着性に及ぼす、力学条件の影響について検討した。 2. 研究方法
--

試験片に圧縮荷重を与えながら熱を印加可能な装置を設計・開発した。Fig.1 に加熱接触試験機の外観を示す。ヒンジ機構を組み込むことで、鉛直方向に荷重分布を持たせた。試験中、試験片の内部応力は、高速度光弾性カメラを用いて、光弾性の原理より撮影・計測した。試験片は、Table 1 に示した、組成と融点の異なる2種類の ESB と比較用の直鎖状低密度ポリエチレン（以下、LLDPE とする）を用いて、6つの試験片組み合わせ：ESB2-ESB2、ESB2-ESB5、ESB2-LLDPE、ESB5-ESB5、ESB5-LLDPE、LLDPE-LLDPE において試験を行った。加熱接触試験では、大きく分けて、負荷過程と昇温過程の2つの過程について評価を実施した。まず、負荷過程では、手動 X ステージを操作することで、コイルばねを圧縮し、圧縮荷重を印加し、160 N となるまで負荷を与えた。負荷過程終了後、負荷状態を保持したまま、昇温過程に移行した。昇温過程では、試験片接触部をチャンバで囲い、外から 500 °C の外気を送風することで、チャンバ内の雰囲気温度を加熱制御した。熱電対により計測するチャンバ内温度が 70 °C となるまで昇温を続け、その過程において、適宜光弾性像を取得した。試験終了後、試験片間の接着の有無を確認し、接着が生じた場合のみ、ピンセットによる簡易的な剥離試験を行った。

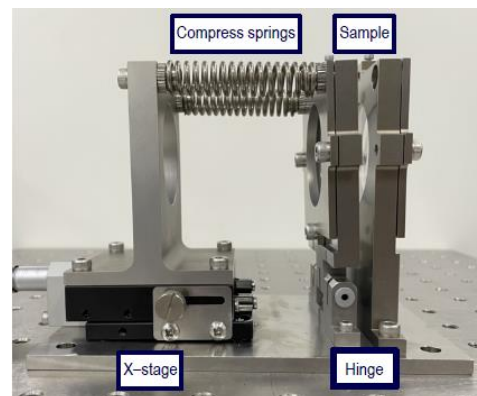


Fig.1 設計装置の外観

Table 1 材料の詳細

試験片	組成 [wt%]			融点 [°C]
	Et	St	Bd	
LLDPE	100.0	-	-	120
ESB2	73.0	15.0	12.0	64
ESB5	72.0	17.0	11.0	97

3. 結果と考察

各試験片組み合わせを用いた加熱接触試験より、それぞれの各過程における光弾性像の取得と試験片の接着状況の確認を行った。Fig. 2 に代表的な光弾性像変化(ESB2-ESB2)を示し、Table 2 に接着状態の判定結果を示す。Fig. 2 より、ESB2同士では、顕著な光弾性像の変化が確認された。この傾向は、ESB5同士においても確認される。加えて、ESB2を含む組み合わせでは、相手材料に関わらず試験片の接着が確認された。

取得した光弾性像の縞次数から各試験片の光弾性感度を求めることで、内部応力を定量化した。その結果、試験後の接着部と光弾性像を重ねることで、接着性と印加荷重の関係を取得した。Fig. 3 に ESB2 同士の光弾性像と応力分布の関係を示す。接着部と光弾性像の関係から、ESB2 の接着には、約 500 kPa の接触圧力が必要であることが確認された。また、接着性と温度の関係についても同様に考察を行った。接着部と非接着部における光弾性像の変化の差異から、ESB2 の接着には 44 ~ 46 °C 程度の環境温度が必要であるものと推察される。

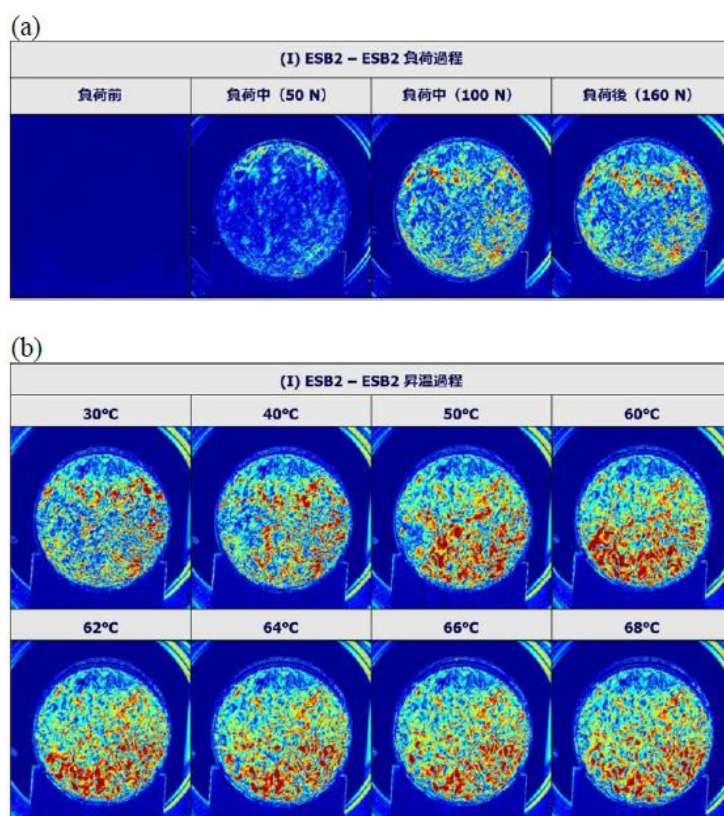


Fig.2 代表的な光弾性像変化

さらに、試験片の組み合わせにより接着性が異なった。ESB2の相手材にあたる試験片の融点が高いほど接着面積が大きい。従って、ESBの接着には、試験片双方の融点が重要であるものと考えられる。

4. 結言

本研究では、エチレン系エラストマーの自己治癒機構の解明に向けて、接着性に及ぼす力学条件の検討を目的とした。そこで、試験片の応力分布を、光弾性法を用いることで可視化しながら、負荷・昇温ができる試験機を作成した。そして、その試験機を用いて、複数の試験片の組み合わせに対して、加熱接触試験を行った。その結果、ESB同士の接触では光弾性法を用いた内部応力が観察可能であることがわかり、その光弾性像から考察を行った。光弾性像から、ESB2を含む組み合わせでは、約500 kPaの圧力と45℃程度の昇温で接着が生じることがわかった。また、接着面積には、試験片双方の融点が重要であることがわかった。

今後の展望として、試験片の組成をさらに複数用意し、力学条件も複数水準に振ることでエチレン系エラストマーの自己治癒機構の解明に向けた新たな検討が必要である。

Table 2 試験後の各サンプルの接着状況

	ESB2	ESB5	LLDPE
ESB2	○	○	○
ESB5		×	×
LLDPE			×

○ : adhesion, × : No adhesion

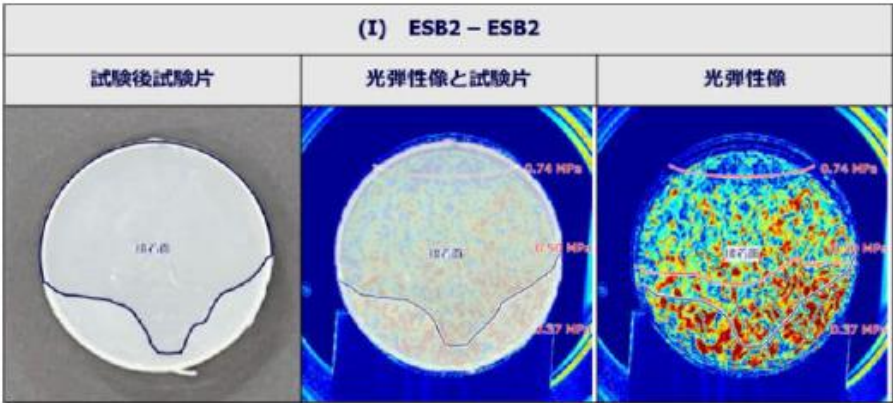


Fig.3 高弾性像による応力解析

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究では、新規に開発した「自己修復性エチレン・ブチレン分子相溶型エラストマー」のパッケージング応用に向けた基礎研究を実施した。提案材料は、エチレン由来の結晶性高分子的な特性とブチレン由来のゴムの特性を兼備した自己修復型の新たな高分子素材であり、熱を印加することで、損傷部が直ちに自己修復する「熱励起自己再生能」とゴム由来の「高い延伸性・耐突刺し性」を有する。このような素材がパッケージング素材として応用が可能となれば、「使い捨て」が想定された現在のパッケージ製品の概念を覆し、自己修復性と高耐久性に基づいた「繰り返し利用可能な高機能サステイナブルパッケージ」としての広範な応用が期待できる。本成果により、その組成に依存して自己修復能（接着現象）が異なることを力学的に明らかとし、そのバルクとしての融点とその自己修復能と深く関わることも明らかとした。本成果により、「自己修復性エチレン・ブチレン分子相溶型エラストマー」の社会実装に向けた基礎的な知見を得たことで、今後の材料開発の発展に繋がるものと推察される。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

1. 第13回トライボロジー秋の学校 in 愛知, ポスタープレゼンテーション, 2023年10月