

結晶化を利用したゴムの接着性

岡山理大院・理 ○大坂陸人、大坂昇

【緒言】

我々はアクリルゴム (ACM) とポリフッ化ビニリデン (PVDF) からなる架橋ブレンドゴムが、PVDF 組成の増加で同時に高弾性化・高強度化・高靱性化し、汎用樹脂に匹敵する優れた力学物性を示すことを見出した[1]。さらに、この架橋ブレンドゴムは熔融状態で相溶し、PVDF の結晶化後も非晶鎖が部分的に相溶するだけでなく、PVDF の球晶が試料全体を埋め尽くして ACM の架橋と PVDF の結晶の物理的な架橋からなる相互侵入高分子網目を形成することを明らかにした。本研究では、この架橋ブレンドゴム同士を密着して融解・冷却することで、PVDF の結晶化を利用して互いを強固に接着できるのではないかと考え、様々な加熱プレス条件で接着性を評価した。

【実験方法】

ACM (AR71、日本ゼオン) と PVDF ($M_w=2.0 \times 10^5$ g/mol、KF850、クレハ) は所定の重量比で用いた。ACM の架橋剤として 2,4,6-トリメルカプト-*s*-トリジアン (0.20 phr) を用いた。架橋助剤には *N,N*-ジエチルチオ尿酸 (0.30 phr) とジブチルジチオカルバミン (1.50 phr)、スコーチ防止剤として *N*-シクロヘキシルチオフタルイミド (0.20 phr) を用いた。DMF にこれらを溶解させ、40 °C で真空乾燥してブレンドゴムを作成した。架橋は 180 °C で 4 時間加熱して行った。さらに、上記で作成したサンプルを二枚短冊状に切り取り重ね、所定の温度、力、時間で加熱と加圧を行い室温で結晶化させた。

【結果および考察】

Fig. 1 に、プレス温度を変化させた力-ひずみ曲線の結果を示す。架橋ブレンドゴム (ACM/PVDF、60/40) の接着性を評価するため、同様の条件で一枚のみでプレスしたフィルムを比較に用いた。DSC で求めた融解ピークより高温の 180 °C でプレスした場合、一枚でプレスしたフィルムと同程度の力-ひずみ曲線を示した。また、破断の際には接着した面でフィルム同士が離れることはなく、未接着の面で主に破断した。これは、熔融時に PVDF が異なるフィルムを十分に相互拡散してフィルムが密着し、その後冷却時の結晶化により互いのフィルムに PVDF のラメラ結晶が貫入して強固な接着を示したためだと考えられる。一方、PVDF の融解開始温度は 160 °C 付近であり、160 °C、140 °C、120 °C、25 °C でプレスしたフィルムでは、プレス温度の低下とともに破断ひずみ、力が大きく減少した。これは、PVDF の結晶が十分に融けず、PVDF の相互拡散が十分に行えずに密着が不十分であったためだと考えられる。

また、プレス温度 180 °C でプレス時間を 5 min と短くした場合、プレス時の力を 10 kN に低下させた際の力-ひずみ曲線を Fig. 2 に示す。プレス時間 60 min、プレス力 40 kN の条件で行なった Fig. 1 の結果と比べて、どちらも力学物性が大きく低下した。これは、PVDF の相互拡散が不十分でフィルム間の密着が不足したためだと考えられる。

[1] N. Osaka, et., *Macromolecules*, 56, 1419 (2023).

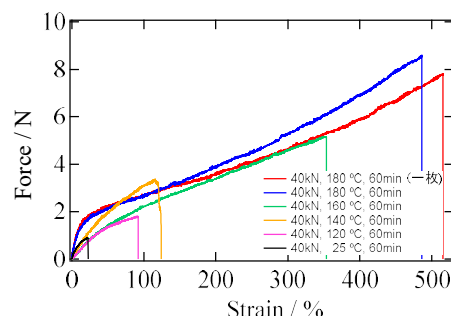


Fig. 1 Force-strain curves dependent on press temperature of blended rubber (60/40).

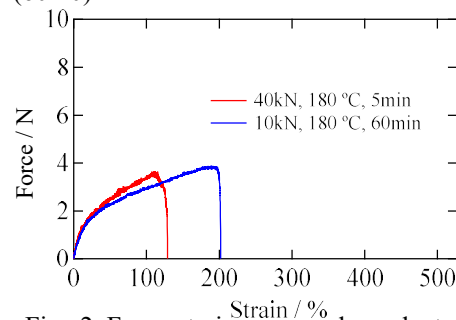


Fig. 2 Force-strain curves dependent on press time and force of blended rubber (60/40).