研究論文

熱可塑性エラストマーの力学的特性評価に関する研究

石井　治彦*　本田　崇*　永井　智裕*

Study of M mechanical properties of ethylene-vinylacetate copolymer

ISHII Haruhiko*, HONDA Takashi*and NAGAI Tomohiro*

抄　録

熱可塑性エラストマーの基礎的な力学的特性評価を目的に，ダンベル試験片を用いて引張特性及び応力緩和特性を評価した。試験片の平行部に加わるひずみ，変形速度および試験体温度を変えて力学的特性への影響を評価したところ，特に試験体温度に大きく影響を受けることがわかった。

1.　緒　　言

ソフトマテリアルの一種であるエラストマーは，プラスチックとは異なる柔軟性や粘弾性特性を持ち，自動車などの工業分野や医療分野など幅広く用いられている [1~4]。エラストマーの中でも温度の昇降で溶融，凝固を制御できる熱可塑性エラストマー（TPE）は，一般的な熱可塑性プラスチックと同じ製造装置で成形できることが知られている [4]。そのため，TPE の成形は射出成形や押出し成形を始め，エンボス加工などの二次加工も含めて多種多様である。しかしながら，その柔軟性ゆえにTPEの成形中および成形後の力学的特性は非常に複雑である。

一般的に，エラストマーの力学的特性評価は，DMA や円盤型レオメータなどの装置を用いた動的粘弾性測定で行われることが多い [5~7]。それらの装置では，高精度な TPE の物性測定が可能であるが，実際の成形に比べて小さなひずみ領域での評価が主である。大きなひずみ領域の評価方法は，JIS K6251[8]，K6263[9]に，引張特性や応力緩和に関する記載がある。ただし，TPE の軟化温度に近い条件では，つかみ具で試験体が変形するため均一な変形が得られず，成形過程を模擬できない。

＊　下越技術支援センター

そこで本研究では，汎用的な装置による TPE の大ひずみ領域における力学的特性評価を目的に，万能材料試験機を用いて調査した。試験片に加えるひずみ，変形速度および試験体温度を変化させてその影響を確認したが，本論文では特に影響の大きかった試験体温度を変化させた際の試験結果について述べる。

2.　供試材料

2.1　供試材料と試験片形状

本研究では，TPE の一種である EVA（エチレン－酢酸ビニル共重合体）のシートを供試材料として用いた。呼び寸法は 127×127×4mm である。このシートは押出成形で作られているため，透明な外観の表面に筋が見られ，端部の厚みが均一ではない。よって，JIS K 6251 の 3 号ダンベル試験片の抜き型を使用して，厚みが比較的均一な部分から筋と平行な方向（MD 方向）で打ち抜いたものを試験体とした（図 1）。

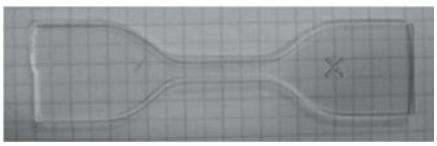

図 1　ダンベル試験片の外観
（平行部長さ 20㎜，幅 5㎜，×は温度測定部）

2.2　供試材料の軟化点

試験温度を決めるにあたり，熱機械分析装置（TMA/SS6000，セイコーインスツルメンツ(株)）を用いて，EVA シートの軟化点を測定する予備試験を行った。TMA は，石英製の圧縮プローブで試験体を挟み，一定の微小な荷重を負荷しながら環境温度を上昇させることで，試験体の熱膨張を測定する装置であり，温度変化に伴うひずみの変化を評価できる。MD 方向から切り出した高さ 5mm の試験片を用いて本研究では，圧縮荷重 98mN，昇温速度 1℃/min の条件のもと，測定を実施した。温度－ひずみ線図を図 2 に示す。ひずみは 70℃の手前まで単調に増加した後，急激に減少している。これは，試験体の温度上昇に伴って試験体が軟化して，試験体が圧縮プローブに押し込まれたことを示している。グラフの傾きが減少し始める 60℃付近から，試験体の膨張と軟化が同時に起こっていると考えられるが，本研究では最大ひずみを示した温度を軟化点とした。3 回測定を行ったところ，平均で 63.2℃という結果が得られた。

3.　試験方法

TPE の評価にあたり，JIS K 6263[8]に沿った引張試験を検討したところ，室温におけるつかみ具での滑りや軟化点付近での試験体の潰れといった課題があることがわかった。これらの課題を解決するため，試験体を把持しないチャック方法として，本来はゴムを対象とした引張試験の規格である JIS K 6251[9]に記載されているダンベル試験片の肩部に突起を引っ掛ける方法を採用した。文献から，一般的には 3 号試験片の平行部で均一な応力分布が得られる [10]が，本研究では自作ジグを使用するため，数値解析と偏光観察による平行部の応力分布確認を行い，試験の妥当性を確認した。

3.1　解析モデルと解析条件

応力解析には，有限要素法解析ソフトの ANSYS Workbench（サイバネットシステム(株)）を用いた。なお，ダンベル試験片形状の対称性により長手方向，幅方向，厚み方向それぞれの 1/2 をモデル化し解析に用いた。試験体を引っ張るためのジグ及び変位は実際の試験を想定して φ9mm の円柱とし，試験体の長手方向に 2.5mm（ε=0.25 相当）まで移動させた。物性値は，EVA の引張試験で得られたデータを用いた。数値計算の結果を図 3 に示す。試験体の肩部とジグが接触する部分に局所的な応力集中がみられるが，平行部は概ね均一な応力分布であると確認できた。

3.2　試験装置

試験装置は，万能材料試験機（(株）島津製作所 AG-250kN，以下 : 試験機）で，ロードセルは 100N の容量を用いた。図 4 に試験の模式図を示す。試験体温度の加熱には試験機附属の恒温槽を用い，試験体の広幅の部分（図 1 の×印）に取り付けた熱電対の測定値を試験体温度とした。与える変位については，公称ひずみ ε =0.25 となるようダン

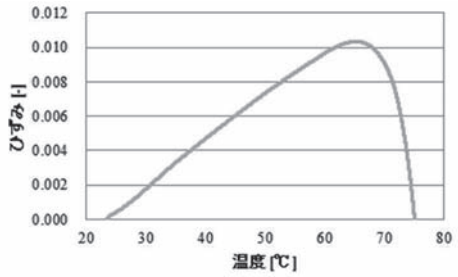

図 2　温度－ひずみ線図

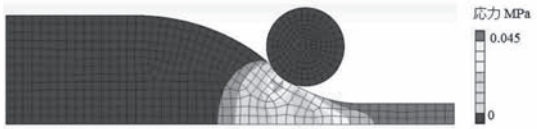

図 3　数値計算による応力分布（ε =0. 25）

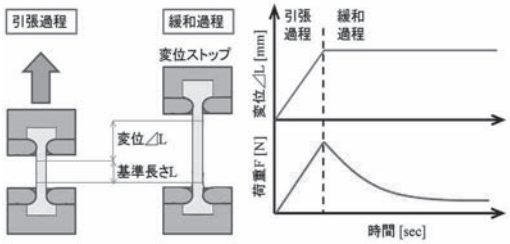

図 4　試験の模式図

ベル試験片の平行部 20mm の基準長さに対して，5mm に設定した。設定した変位を与えた後に変位を 1000 秒以上停止させ，測定した荷重から公称応力を算出し，応力緩和を評価した。

3.3　試験条件

φ9mm の突起を 5mm の間隔で薄板に取りつけたジグに試験体の肩部を引っ掛けた後，ジグを試験機のつかみ具で把持することで，試験片に変位を加えた。

試験条件を表 1 に示す。変位速度は装置のクロスヘッド変位速度である。予め装置の動作精度を確認し，高精度な動作が繰り返し可能な 300mm/min を試験速度とした。また，試験体温度を安定させるため，試験体を恒温槽内に 30 分間静置させた後，試験を実施した。

4.　試験結果

4.1　偏光観察

偏光観察は，円偏光板を取り付けた LED パネルライトと位相差 90° の円偏光板を取り付けたハイスピードカメラを用いて実施した（図 5）。これにより，EVA シート内のひずみが光の明暗として確認できる。円偏光板は 140nm 右回転偏光板（(株) 美舘イメージング）を，ハイスピードカメラは FastCam miniAX100（(株) フォトロン）をそれぞれ用いた。

室温（18.7℃）で試験体の平行部を偏光観察した一例を図 6 に示す。試験前には明暗が縞状に分布しているものの，ε ≧0.1 で比較的均一な模様にきが引張方向に配向していることを示唆しており，ε ≧0.1 で試験体の平行部が均一に伸ばされていると考えられる。

表 1　試験条件

条件	単位	設定値
変位速度	mm/min	300
最大変位	mm	5
環境温度	℃	室温（18.7），50, 60, 70

4.2　引張過程，緩和過程の結果

引張の過程で得られた公称ひずみ ε と公称応力 σ の関係を図 7 に示す。ε ≧0.1 では，ひずみと応力は概ね直線的な関係である。得られた結果から，式 (1) を用いて 0.1≦ ε ≦0.2 の範囲でヤング率を算出した。

$$E = \frac{\sigma_{\varepsilon 0.2} - \sigma_{\varepsilon 0.1}}{\varepsilon_{0.2} - \varepsilon_{0.1}} \cdots (1)$$

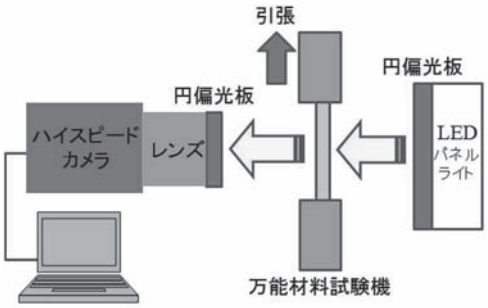

図 5　偏光観察の模式図

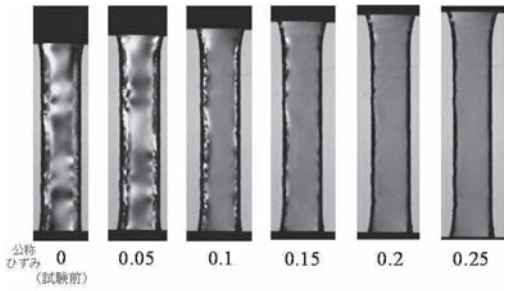

図 6　偏光観察の一例

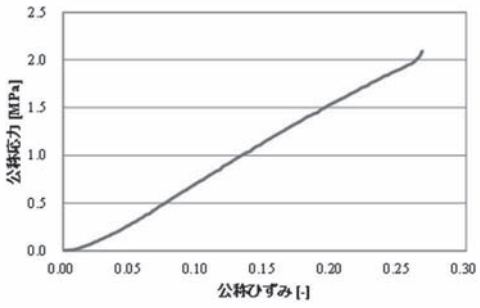

図 7　試験結果（引張過程）

得られた応力緩和の様子を図 8 に示す。この結果から，変位停止直後のわずかな時間で大きな応力緩和をした後，徐々に応力が低下することがわかる。一般的に，作成した応力緩和曲線から緩和時間分布関数および緩和スペクトルを算出し評価する事例が見受けられる[11]が，得られたデータから実成形中の現象に結び付けることは難しい。そこで本研究では，急激な応力低下を示す領域（領域 I）と緩やかな応力低下を示す領域（領域 II）のそれぞれの一次近似直線の交点を応力緩和に関する代表値として，緩和時間 τ 及び緩和応力 σ_τ を算出した。停止直後の装置変位のオーバーシュートの影響を避けるために，領域 I は 0.5〜1 秒間の応力値を使用した。領域 II については応力の変化が小さくなるため，800〜1000 秒までの応力値を使用した（図 9）。室温における緩和時間 τ は 6.41 秒，緩和応力 σ_τ は 1.38MPa であった。

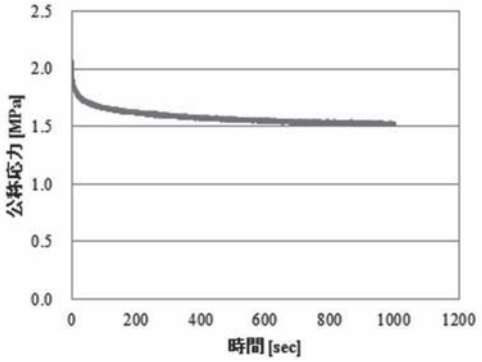

図 8　試験結果（緩和過程）

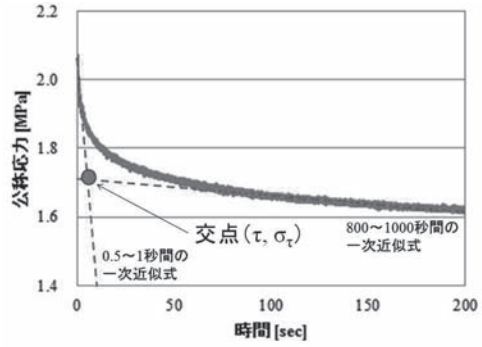

図 9　緩和応力と緩和時間の算出

4. 3　試験体温度の影響

試験体温度を室温（18.7℃），50℃，60℃，70℃と変化させた場合の，引張過程の結果を図 10，ヤング率と試験体温度の関係を図 11 に示す。最大応力 σ_0 とヤング率は室温で最も高く，温度の上昇に伴いそれぞれ減少することがわかる。軟化点付近で急激な変化を示すと予想していたが，温度に対して概ね線形的に減少しているように見える。

次に，試験体温度を変化させた時の緩和過程の結果を図 12 に示す。結果から，室温での応力緩和が大きかった。試験体温度の上昇により引張過程に発生する最大応力 σ_0 が低下したため，応力の緩和は小さくなる結果となった。

それぞれの試験温度で得られた応力緩和曲線から緩和時間及び緩和応力を算出した。図 13 に最大応力 σ_0，緩和応力 σ_τ，およびその比である応力低下割合 σ_τ/σ_0 と試験体温度の関係を示す。試験体温度が上昇するにつれて，σ_0 および σ_τ ともに低下していることがわかる。また，σ_τ/σ_0 は 20℃から 50℃では変化がないのに対して，50℃から 60℃，70℃と大きく低下していることがわかる。このことから，ヤング率よりも σ_τ/σ_0 のほうが，

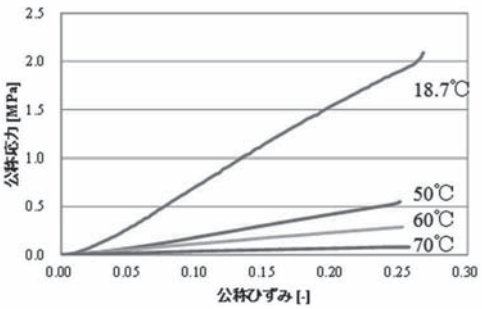

図 10　試験体の温度変化（引張過程）

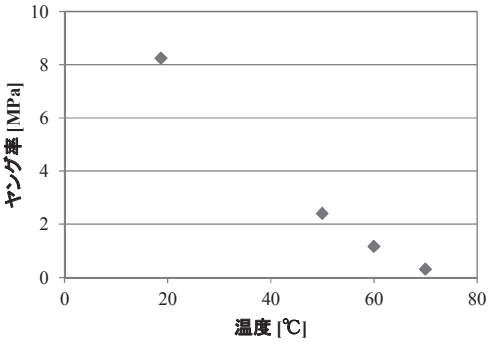

図 11　ヤング率と試験体温度の関係

軟化点付近の特性変化を表現できると考えられる。

次に，σ_τ/σ_0および緩和時間τと温度の関係を図 14 に示す。σ_τ/σ_0は前述のとおり，50℃から60℃の間で大きな変化を示す一方で，緩和時間には変化が見られなかった。

本研究ではエラストマー材料の基礎的な特性評価を検討し，試験体温度を変化したときの代表値の変化から力学的評価に関する知見を得た。今後は，本研究で得られた知見と他の測定装置との比較により，より詳細な評価が可能になると思われる。

5. 結　言

本研究では，熱可塑性エラストマーの基礎的な力学的特性評価を目的に，ダンベル試験片を用いた引張特性及び応力緩和特性の評価を行い，以下の結果が得られた。

(1) 高温で柔らかい熱可塑性エラストマーに対して，均一な引張を与えられる試験方法を確立した。

(2) 試験体温度を変化させることにより，熱可塑性エラストマーの引張特性及び緩和特性の変化を把握した。

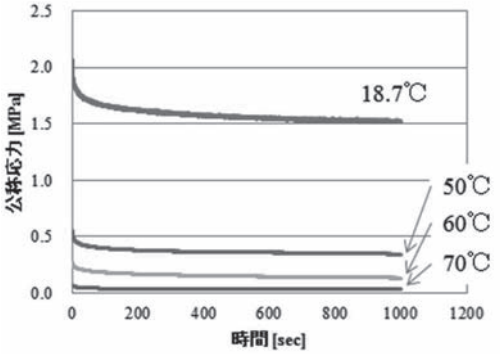

図 12　試験体の温度変化（緩和過程）

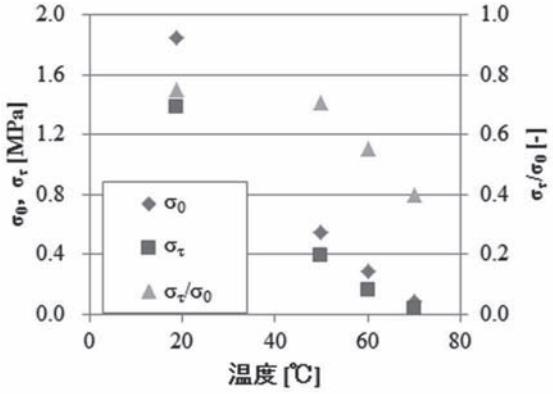

図 13　最大応力，緩和応力と応力緩和割合

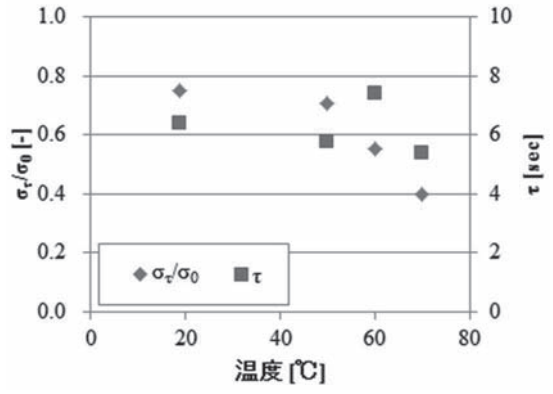

図 14　応力緩和割合と緩和時間の関係

参考文献

1）福森健三，“自動車用エラストマー部品”，日本ゴム協会誌，68（6），1995，pp357-367.

2）西脇剛史ほか，“シューズソール材料の力学的特性シミュレーション”，9（1），1999，pp1-7.

3）前田芳信ほか，“衝撃吸収性の高いマウスガードの開発”，日本補綴学会誌，41，1997，pp489-494.

4）浅井治海ほか，“熱可塑性エラストマーの開発技術”，シーエムシー，1992.

5）日笠茂樹ほか，“PP/エラストマー/フィラー複合材料の力学特性に関するエラストマーおよびフィラーの影響”，高分子論文集，67(11)，2010，pp615-625.

6）片倉直至ほか，“マウスガードの化学構造と動的粘弾性”，日本補綴歯科学会雑誌，40，1996，pp108-113.

7）青木雄二，“ABS 樹脂の溶融状態における動的粘弾性”，日本レオロジー学会誌，7，1979.

8）日本工業規格，“JIS K 6263 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム―応力緩和の求め方”，2015，日本規格協会.

9）日本工業規格，“JIS K 6251 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－引張特性の求め方”，2017，日本規格協会.
10）和田法明，“豆知識㊴”，日本ゴム協会誌，82（1），2009，pp42-43.
11）村上謙吉，“レオロジー基礎論”，産業図書，1991，pp97-111.