

## エチレンプロピレン系ゴム/PDMS 複合体の調製と物性

## Preparation and Physical Properties of Ethylene Propylene rubber / PDMS Composites

○小林浩之<sup>1</sup>, 中野大樹<sup>1</sup>, 芦原新吾<sup>4</sup>, 朱睿<sup>2</sup>, 星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>\*Hiroyuki Kobayashi<sup>1</sup>, Nakano Hiroki<sup>1</sup>, Shingo Ashihara<sup>4</sup>, Zhu Rui<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>

Abstract: To prepare a new material with excellent cold-resistance and inexpensive, ethylene propylene rubber / polydimethylsiloxane (PDMS) composites were synthesized by graft polymerization of methacryloyl-PDMS with an ethylene propylene diene monomer (EPDM) and *in-situ* cationic polymerization of monomer of PDMS using supercritical carbon dioxide. Physical properties such as elastic modulus and glass transition temperature of obtained EPDM/PDMS composites were measured.

## 1. 緒言

近年, 世界中で機能性被覆材が必要とされている. しかし, 地域ごとの環境が異なるため, その地域の環境に適した被覆材が求められる. 特に寒冷地で使用される被覆材には, 絶縁性に優れたポリジメチルシロキサン(PDMS)やエチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)が使用されている. PDMS は, 難燃性, 耐油性を有しガラス転移温度( $T_g$ )が $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[1]</sup>と低いとため, 地球上のどの地域でも低温脆化することなく使用可能であるが, 高価である. 一方, EPDM( $T_g=-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[1]</sup>)は, 安価で耐オゾン性, 耐熱性, 耐水性など被覆材として優れているが,  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の寒冷地では低温脆化を起し破損の原因となる. そのため, 低温脆化を起さずかつ安価な被覆材が求められている.

EPDM 単体より  $T_g$  が低く, PDMS より安価な混合被覆材の調製が, EPDM と PDMS の熔融混練によって検討された. しかし, EPDM と PDMS は非相溶な系であり, これらのブレンド体はマクロ相分離構造を形成し, 耐低温脆化性の向上には至らない. そこで通常, 熱力学的に混じり合わない非相溶な高分子同士のナノレベルでの混合を可能とする 2 つの方法に着目した. 1 つ目は EPDM の二重結合とラジカル重合性官能基を有する methacryloyl-PDMS を用いてグラフト共重合体(EPDM-g-PDMS)の調製を行った. 2 つ目は超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を利用した高分子基質中での *in situ* 重合法により, PDMS のモノマーであるオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4) と開始剤 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を EPDM 内に含浸し, その後のカチオン重合により, EPDM/PDMS 複合体の調製を試みた.

## 2. 実験方法

## 【1】グラフト共重合体(EPDM-g-PDMS)の合成

EPDM(0.5 g)及び methacryloyl-PDMS(0.5 g)をデカンに溶解し, 30 分間窒素バブリングにより反応溶液中の酸素を除いた後, ジクミルパーオキサイド(50 mg)を開始剤として加え, 窒素雰囲気下で  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 3 時間攪拌した. 反応溶液をアセトンに注ぎ沈殿物を回収し, 得られた沈殿物は恒量になるまで減圧乾燥を行い, 収率を求めた. 今回, EPDM の回収率を 100 % と仮定し, PDMS の組成を求めた. そして, 熱プレスにより成形した後, 動的粘弾性(DVA)測定を行い, Soxhlet 抽出器(溶媒:クロロホルム)を用いてグラフト化していない PDMS を除去し, ATR-FTIR 測定を行った.

【2】scCO<sub>2</sub>を用いた *in situ* 重合による EPDM/PDMS 複合体の調製

EPDM 基質( $2.5 \times 2.5 \times 0.15\text{ cm}^3$ )および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含む D4(5 g)を互いが接触しないように耐圧容器に仕込む. 耐圧容器内の空気を CO<sub>2</sub>(1 気圧)によって置換した後, 容器内が  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  になるまで加温した.  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  に達した後, CO<sub>2</sub> を耐圧容器内に送り, 7.5 MPa で一定とした. この時, D4 は scCO<sub>2</sub> に溶解し, EPDM 内に含浸する. その後, 24 時間重合を行った. 反応後, 氷浴を用いて耐圧容器を  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近まで冷却し, 徐々に CO<sub>2</sub> を除去した. 得られた EPDM/PDMS 複合体は恒量になるまで減圧乾燥を行い, 重量増加率を求めた. EPDM/PDMS 複合体は熱プレスにより成型した後, DVA 測定と ATR-FTIR により表面および断面の測定を行った.

1 : 日大理工・院(前)・2 : (後)・応化、Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・学部・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ. 4 : 日立金属、Hitachi Metals, Ltd.

3. 結果・考察

Table1 Results of composition rate of PDMS of EPDM-g-PDMS and preparation of EPDM/PDMS composites.

EPDM-g-PDMS Composition rate of PDMS 【%】	EPDM/PDMS composites Mass gain 【wt %】
25	1.4

Fig.1 に D4, PDMS, 熱プレス後の EPDM, EPDM-g-PDMS, EPDM/PDMS 複合体の表面および断面の ATR-FTIR スペクトルを示す. EPDM-g-PDMS において, EPDM 単体と比較すると, 800<sup>[2]</sup>, 1000~1100<sup>[2]</sup>および 1259 cm<sup>-1</sup>[2]に新たな吸収が出現し, 1000~1100 cm<sup>-1</sup> ではバイモダルピークが確認された. また, EPDM/PDMS 複合体においても表面, 断面ともに同様の結果が得られた. 以上のことから, グラフト化による EPDM-g-PDMS および scCO<sub>2</sub>を用いた *in-situ* 重合法による EPDM/PDMS 複合体の調製に成功したことが示唆された.

Fig.2 に EPDM 単体および EPDM-g-PDMS の DVA 曲線を示す. 貯蔵弾性率(E')では, EPDM-g-PDMS は-50 °C付近から 0 °C付近まで EPDM よりも低い値を示し, EPDM よりも柔らかい. EPDM-g-PDMS の損失正接(tanδ)では, EPDM のガラス転移に伴う α 分散ピークのピークトップ温度は約 8 °C低温側にシフトした. 非相溶な A ポリマーと B ポリマーのグラフト共重合体はマイクロ相分離構造を形成し, 各成分高分子の T<sub>g</sub> を発現するが, T<sub>g</sub> が互いに近づくことが知られている<sup>[3]</sup>. そのため, EPDM-g-PDMS の T<sub>g,EPDM</sub> は低温側にシフトしたことを考えられる.

Fig.3 に EPDM 単体および EPDM/PDMS 複合体の DVA 曲線を示す. E'では, EPDM/PDMS 複合体は, EPDM とほぼ重なった状態であるが, tanδ の α 分散ピークトップ温度は, EPDM よりも約 2 °C 低温側にシフトした. EPDM と PDMS の熔融混練や溶液ブレンドは, マクロ相分離構造を形成するため, T<sub>g,EPDM</sub> の低温側へのシフトは起こらない. しかしながら, EPDM-g-PDMS と同様に EPDM/PDMS 複合体もマイクロ相分離構造の形成を示唆している. EPDM/PDMS 複合体の T<sub>g</sub> のシフト幅が, EPDM-g-PDMS よりも小さいのは, Table1 で確認されるように PDMS の含有率が EPDM-g-PDMS よりも低いことが原因と考えられる. 複合化される PDMS 量が増加することで, EPDM/PDMS 複合体の T<sub>g,EPDM</sub> のより低温側にシフトが期待される.

4. 結言

EPDM と PDMS のグラフト化によるグラフト共重合体および scCO<sub>2</sub>を用いた *in-situ* 重合法による EPDM/PDMS 複合体調製した. 得られた EPDM-g-PDMS および EPDM/PDMS 複合体は, それぞれ T<sub>g,EPDM</sub> の低温側へシフトした.

5. 参考文献

[1] E.H.Imm Polymer Handbook. J.Brandrup, ergut, and E.A.Grulke. A Wiley-Interscience Publication. PV I /207, 231 (1999)  
 [2] 赤外吸収図説総覧, 堀口博, 三共出版株式会社(S48) P377, 382  
 [3] M.Ichikawa *et al*, *Polymer*; **28**, 269-278 (1987)

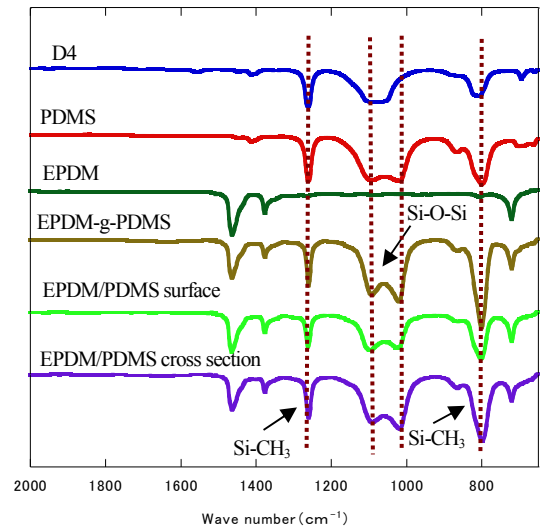


Fig.1 ATR-FTIR spectra of D4, PDMS, EPDM, EPDM-g-PDMS and EPDM/PDMS composites.

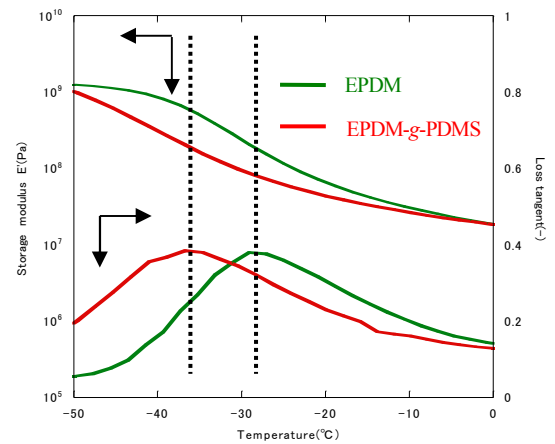


Fig.2 DVA curves of EPDM and EPDM/PDMS graft polymerization(N<sub>2</sub> flow,heating rate:5 °C/min ).

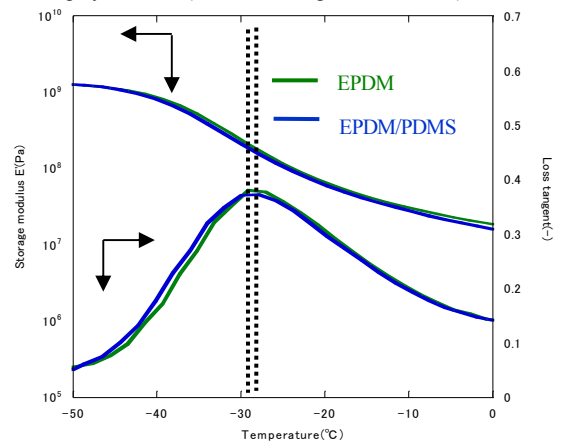


Fig.3 DVA curves of EPDM and EPDM/PDMS composites(N<sub>2</sub> flow,heating rate:5 °C/min ).