



結晶性成分を含む三元共重合体 エラストマーの高次構造と力学物性

竹下 宏樹¹, 中尾 和樹¹, 小齋 智之²

1 滋賀県立大学大学院, 2 株式会社ブリヂストン

キーワード：熱可塑性エラストマー，結晶性共重合体，ゴム，SAXS

1. 背景と研究目的

熱可塑性エラストマー (TPE) は、架橋点となるハードセグメントとゴム弾性を備えたソフトセグメントから成る共重合体であることが多い。したがって、熱的・力学的な性質は、共重合体を構成する成分やその組成により制御可能となる。さらに、ハードセグメントが結晶性成分であり、さらにその結晶性成分が (ランダム) 共重合体である場合には、共重合様式 (ブロック共重合体かランダム共重合体か等) とそれにより影響を受ける結晶化度等、物性制御のパラメーターは更に多く複雑となる。

本研究では、エチレン (E, 結晶性)、スチレン (S, 非晶性)、ブタジエン (B, 非晶) を成分とする三元マルチブロック共重合体 (ESB 共重合体) がみせる特異的力学物性解明のため、融点や結晶化度および力学物性測定を行うとともに、小角 X 線散乱法により延伸時の構造変化を観察することにより、この材料の特徴的な物性を解明することを目的とした。

2. 実験内容

(株)ブリヂストンより提供された組成の異なる ESB 共重合体 ($(\text{ExS}100-x)_y\text{B}_{100-y}$) を試料とした。E-S ランダム共重合体ブロックと B ブロックからなる三元マルチブロック共重合体である。ここで、 x は E-S ランダム共重合体中の E のモル分率、 y はマルチブロック共重合体中の E-S ランダム共重合体のモル分率である。融点の評価を DSC で、結晶化度の測定を広角 X 線回折装置で、力学物性の評価を定速引張試験で行った。さらに、引張過程における高次構造解析を引張り状態での小角・広角 X 線散乱 (SAXS/WAXD) で行った。SAXS/WAXD 測定はビームライン BL8S3 で行った。

3. 結果および考察

(E96S4)₈₉B₁₁ は引張試験において特異な力学的強度を示す。引張延伸過程における WAXD プロフィールを Fig. 1 に示す。引張前は E の(110)および(200)に対応する回折リングが観察されるが、引張延伸とともに変化し、ひずみ $\varepsilon = 2.0$ ではほぼ完全に配向した。このときの SAXS 測定結果を見ると、延伸前に観察されていた E の結晶長周期に由来するピークが、僅かな降伏が起こるごく小さいひずみ領域で広角側へ移動し、みかけの長周期が小さくなる挙動が見られた。結晶ラメラが保たれたまま長周期が小さくなる構造変化は考え難く、結晶ラメラ構造の破壊と再編が起こっていると考えられる。この高分子の得意な力学物性は、E の結晶ラメラ構造の存在とその破壊に密接に関係すると思われる。今後詳細に検討する予定である。

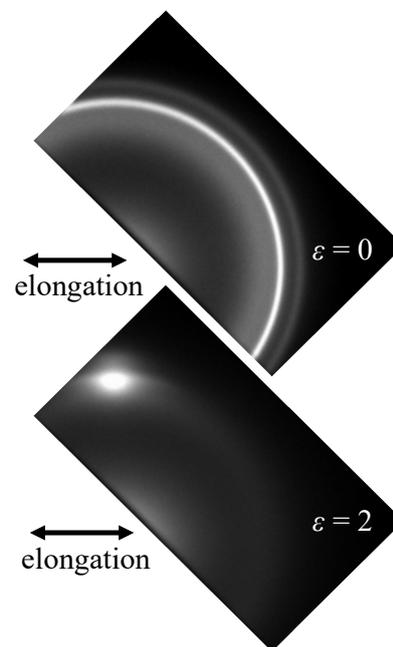


Fig. 1 WAXD patterns at the indicated strain.