講 義

コポリマーブレンドの構造とレオロジー特性 (その 3)

藤村 敏一*・岩倉 賢次**
村上 謙吉***・高橋 太****

3.2 ブロックコポリマーの微細構造

Nielsen⁴⁹⁾ は、ブロック共重合体はブレンドやグラフトときわめてよく似た性質を有するという。

これに従うならば、ブロック共重合体の固体構造は、それぞれの成分の相互溶解性に依存し、それに乏しい場合は、同一組成の会合によるセミマイクロ不均質構造をとると考えられる。Perry⁵⁰⁾ は、1対1スチロール、アクリロニトリルのブロック共重合体（分子鎖が2成分のブロックから成るもの）を合成した。このようなブロック共重合体の物性は、同じ2成分のブレンド高分子の物性と非常に類似しているが、ポリスチロール高分子（ホモポリマー）、およびスチロール、アクリロニトリルのランダム共重合体に比べると、諸物性の点で一般に劣るといわれている。ただし、ある範囲の温度領域における弾

表 5 ブロック共重合体の調製方法^{a)}

試料番号	St 重量(g)	ジメチルホルム アミド (DMF) (cc)	AN 容量(cc)	生成重合体 中 AN (%)
B-1	18.5	230	100	64
B-2	9.6	120	50	76
B-3	9.6	0	250	68
B-4	8.9	0	230	54
B-5	30.0	370	20	21
B-6	30.0	340	10	22
B-7	15.0	170	3	14
B-8	0.40	0	3	0.1
B-9	0	0	10	b)

a) 時間 140~160 時間, 温度 21~23°C 反応開始時
反応物は、AN 添加後 1~2 分で灰色がかった白色
になり、もや状のものを形づくる。

b) なんら重合物を生ぜず

Structures and Rheological Characteristics of
Copolymer Blends

* TOSHIKAZU FUJIMURA 山形大学工学部高分子化学科教授・工博

** KENJI IWAKURA " 講師・工修

*** KENKICHI MURAKAMI 東北大学非水溶液化学研究所教授・工博

**** TOHRU TAKAHASHI " 大学院修士課程

性率に関しては、むしろ逆にブロック共重合体のほうが若干すぐれているようである。引張り強度などの物性の点では、ランダム共重合体がこの中では一番すぐれているようである。このおもな原因は、ブロック、ブレンド高分子に見られるような二層境界面の存在がないこと、および2次の橋かけ結合がランダム共重合体中に存在することなどに基づくものと考えられる。

上述のような1対1スチロール、アクリロニトリルブロック共重合体(以後 St, AN ブロック共重合体と呼ぶ)を調製し、沸騰トルエン中で抽出して、かかるブロック共重合体を精製したのである。

今、Perry らによって行なわれたブロック共重合体の調製方法を述べると表5のごとくである。

表5において、ブロック共重合体試料番号B-7は、その中に14%のANを含有しているにもかかわらず、完全透明である。一方、ブレンド高分子の場合では、PStの中にわずか1~2%のANがはいった場合でも、不透明になってしまう。またB-7は完全にトルエンに溶解する。

ブロック共重合体が生成している他の証拠として、DMF(ジメチルホルムアミド)溶液からの成膜フィルムの外観があげられる。すなわち、ブロック共重合体の純度が大きいほど、成膜フィルムより一層均一度が増大している。B-3およびB-7では肉眼判定では完全透明なフィルムを呈し、B-1, B-2, B-4は、わずかな曇りを含んでいる。そこえいくと、ブレンド高分子は上述したように霜が、かかったような不透明な皮膜しか生じない。

位相差顕微鏡下では、ブロック共重合体のフィルムは非常に微細な均一分散をなしている様子がわかるが、ブレンド高分子のフィルムでは、不連続な、しかも非常に大きい粒子を含んだ2つの相の存在が認められる。

ブレンド高分子は(5, 20, 45 および 69% AN 含量の場合)2相から形成されている。分散した相は多くの不均一な形で存在しているので、平均粒子の形を決めるのがむずかしい。ブレンド高分子の場合、69% PAN 含量の場合を除いては、PStは連続相を形成している。

第6表 ブロック、ブレンド、単一、ランダム重合物の物性

高分子の種類	ANの組成 (%)	引張り強度 (psi)	破壊伸度 (%)	引張り弾性率 $\times 10^{-6}$ (psi)	Izod, 耐衝撃強度 (ft-lb/in)	ガラス転移点 T_g ($^{\circ}\text{C}$)	動的弾性率 (psi)	
							$\times 10^{-4}$ ($T_g - 10^{\circ}\text{C}$)	$\times 10^{-2}$ ($T_g + 10^{\circ}\text{C}$)
PSt(重合度1400) +PAN(重合度460) ブレンド高分子	5	5400	3.85	1.74	0.22	120	1.3	1.2
" "	20	3960	2.27	1.99	0.21	120	1.5	1.3
" "	45	3080	1.84	2.16	—	106	4.5	60.0
" "	69	2100	1.56	1.77	—	—	—	—
ブロック B-7	14	—	—	—	—	105	14.5	1.4
ブロック B-1+PSt ブレンド高分子	5	4520	2.5	1.96	—	106	7.0	10.0
ブロック B-2+PSt ブレンド高分子	20	3470	1.9	2.13	—	119	2.3	1.4
ランダム共重合体 (AN 27%含有)	27	8960	6.93	1.66	0.48	112	7.0	2.5
PSt(重合度1300)	0	5620	3.85	1.84	0.25	99	—	—

一方、ブロック共重合体の分散相は、もっとはるかに均一で、粒子も球状であった。76% PAN を含んだブロック共重合体においては、PAN, PSt とともに均一相を呈する。前述したように、14% PAN を含んだブロック共重合体 (B-7) は、完全にトルエン可溶であるが、21% PAN 含有のブロック共重合体ではほとんど不溶になる。それゆえ、21% PAN 含有ブロックの電子顕微鏡写真では、14% PAN 含有ブロックのそれに比べて、PAN 含有量が著しく低下していることがわかった。27% AN 含有のランダム共重合体では、たとえ高分解能をもつ電子顕微鏡をもってしても、まったく分散相の存在が認められなかった。

St-AN ブロック共重合体、ブレンド、単一高分子 (PSt か PAN) およびランダム共重合体の物性について表6に示す。

表6から次のようなことがわかる。すなわち、ブロック共重合体のブレンド、および単一高分子のブレンドはPSt に比べて高い弾性率をもつ。そして、2個の分離相がこれらブレンド物に存在するかぎり、温度変化に対しては、これらは鈍感であるということである。PSt は引張り強度、伸度、その他の強度などの諸点では、ブロックブレンド物、ブレンド高分子などよりすぐれている。

単一高分子のブレンド物と、ブロック共重合体のブレンド物との間の物性の差はほとんどない。単一高分子のブレンド物は、わずかに他より強い引張り強度、伸度などをもっている。一方、ブロック共重合体のブレンド物は温度変化にあまり影響されない。わずかに高度の弾性率もっている。ランダム共重合体は大きな引張り強度、伸度などをもっている。しかし、ランダム共重合体は弾

— Polystyrene
 ~~~ Polyacrylonitrile
 PAN: 十分に伸びた状態
 PS: ランダムコイル状態

第21図 固相におけるブロック共重合体の構造のモデル

性率および広い温度範囲にわたる弾性率の保持の点で、ブロック共重合体ならびにブレンド物に劣る。

前述のように、この場合のブロック共重合体 St-NA は1対1ブロック構造であり、したがって PSt と PAN は相互溶解性がなく、ブロックまたはブレンドのような状態では分離相を形成している。

PAN は非常に大きい凝集エネルギー密度 δ をもち、分離相を形成する傾向が強い ($\delta_{\text{PS}}=8.56$, $\delta_{\text{PAN}}=15.4$)

ブレンド物中の PAN の分散度合いは分散技術、分子鎖の動きやすさの関数で示される。ブロック共重合体の場合、凝集物の形は PAN 分子鎖の約2倍の長さに限定されている。すなわち、これより以上の大きさの球状になるためには、PSt が PAN 相中で十分に伸びきった状態になることが必要となる。以上をわかりやすく図解すると図21のようになる。

表 7 ポリエチレンセバケートとポリエチレンアジペートの混合物(I), およびポリエチレンセバケートとポリプロピレンアジペートの混合物(II)から調製したポリウレタンブロック共重合体の物性

セバケート/ アジペートの 重量比	引張強度 (psi)	伸 度 (%)	耐衝撃強度 (in/lb)
9 : 1	4550 (I)	660	50
7 : 3	2350	420	35
1 : 1	2560	500	36
5.7 : 1	3370 (II)	405	>150
7 : 3	3270	648	>150
1 : 1	1720	590	147
3 : 7	725	312	102

位相差, ならびに電子顕微鏡での測定結果, ブレンド物では粒子の大きさが $10000 \sim 64000 \text{ \AA}$ の範囲にある不規則な形の PAN の凝集物が存在することを知った。ブロック共重合体では, 分散相の直径が十分延伸した PAN 分子鎖の 2 倍の長さの直径であると仮定した場合に計算されるが, この場合, 理論値による大きさは, 観察値とほぼ同じ大きさであった。凝集の形は予期どおり PAN 分子量とともに増加した。ブロック共重合体とブレンド物の間の物性のわずかな差は, 分散相の粒子の形や大きさの差に基づいていると考えてよいようである⁵²⁾。

ブロック共重合体において, 短い AN グループをもったものは, 疑似橋かけ結合として作用するので強度などの性質を改善する。

しかしながらガラス転移点以上になると, このような橋かけ結合は崩壊するので, 強度も急速に低下する。

Coffey および Meyrick ら⁵³⁾は, ポリウレタンブロック共重合体の場合について表 7 のように, 結晶性同士 (I) および結晶性と非結晶性 (II) の 2 種類のブロック鎖の組合せでの機械的性質は, (I) があまり変化しないのに対して, (II) では耐衝撃性, 伸び, 抗張力に著しい変化をもたらすことを報告している。おそらく非結晶性部分が内部可塑性効果を支えているためと考えられ, この場合も不均質系の挙動として理解されよう。

次にブロック共重合体のガラス転移点について Beever および White ら⁵⁴⁾の報告があるので, これに関して植松氏の若干の批判⁵⁵⁾があるにもかかわらず略述することにする。

彼らは AN とメチルメタクリレート (今後 MMA と呼称

第 22 図 MMA モル分率に依存するガラス転位点 T_g の変化

する) との 1 対 1 ブロック共重合体を調製し, これらのブロック共重合体, ならびにランダム共重合体および成分均一高分子 (PAN および PMMA) などの MMA 含量の変化に対するガラス転移点 T_g の変化を実測し図示したが, これらの結果は, 図 22 に示すとおりである。

図から明らかなように, ブロック共重合体の T_g は MMA の組成変化に無関係に, だいたい成分単一高分子, ここでは PAN と PMMA のそれぞれの T_g の中間に位置するようである。一方, ランダム共重合体の場合の T_g は, PMMA の T_g より低い PAN の T_g より, さらに低いところに大部分がきていることがわかる。

Wood⁵⁶⁾は最近, 若干の共重合体の組成とガラス転移点 T_g との関係を検討した。その結果, 2 個の成分単一高分子のガラス転移点 t_g', t_g'' に差がある場合における共重合体の t_g は次式 (1) で与えられることを示している。

$$(1-c)(t_g - t_g') + K_c(t_g - t_g'') = 0 \quad (1)$$

ここに, c は共重合体中, ガラス転移点 t_g'' をもつ成分高分子のモル分率, K は任意のパラメーターである。

表 8 St~BD のブロック共重合体の組成比と物性

試料番号	分子 量 M_n	(St/BD) 成 分 モ ル 比	化 学 構 造	プレスシート		
				外 観	強 度	耐 衝 撃 強 度
BL-1	2.8×10^5	61/39	—St—BD—	白濁	硬くてもろい	やや良好
BL-2	2.8×10^5	61/39	—St—BD—St—	透明	強 靱	優 秀
BL-3	2.8×10^5	61/39	—BD—St—BD—	透明	硬くてもろい	不 可
BL-4	2.8×10^5	61/39	—St—BD—St—BD—	透明	強 靱	良 好

Miller ら⁵⁷⁾は、図 22 と同様な傾向を AN とアクリルアミドのランダムならびにブロック共重合体の転移点 T_g に関して見いだした。

さて、Wood はまた式(1)は Gordon および Taylor⁵⁸⁾ Mandelken, Martin および Quinn⁵⁹⁾ および Fox ら⁶⁰⁾ によって誘導された関係式といずれも同一のものであることを示した。

Charch, Shivers ら⁶¹⁾は、ポリエチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールのブロック共重合体の物性を検討した結果、H. Mark⁶²⁾ の提案、すなわちブロック共重合体中において若干の大きなブロックが存在するときは、各成分高分子の物性のほぼ中間の性質を示すことを確認した。

さて、AN と MMA 共重合体において、AN 含量が若干存在すると大いに分子鎖の可撓性が增大する。一方、MMA はほとんどこのような影響を与えない。

さて、ランダム共重合体とブロック共重合体の差は、温度変化に対する共重合体フィルムの屈折率変化、すなわち (dn/dt) の測定によって見いだすことができる。

ガラス状態下の $(dn/dt)_g$ (ただし、 n は屈折率、 t は温度) およびゴム状態下の $(dn/dt)_r$ を成分 MMA のモル分率に対して示すと、図 23 のようになる。

図 23 から明らかなように、 $(dn/dt)_g$ はランダム、ブロック共重合体の両者の差はほとんど見られないが、 $(dn/dt)_r$ の場合では、ランダム、ブロック両者間の差が MMA 成分の増加に伴ってますます明瞭になってくるようである。

3.3 ブロックコポリマーの固体物性

ここで用いた St-BD ブロック共重合体は、 n -BuLi 触媒によるアニオン重合機構により、モノマーの段階的チャージによってブロック鎖をつくったものである。

試料は、表 8 のごとくすべて St 61 mol %, BD 39 mol % の成分組成を有し、St-BD-St (SBS 以後と略記すると略記する) の構造、および St, BD モノマー同時チャージ (I.C. と略記する) の構造不明のものの各種類である。また比較用として、St-BD ランダム共重合体 (R.C. と略記する。乳化重合物である)、PSt-PBD のポリブレンド (SB-bl) と略記する。この場合、PSt は MD-3 または MD-4 を使用、PBD は Ameripol CB-220 を使用し、ブレンド比はブロック共重合体の組成と同じにした) を用いた。SBS, BSB および I.C. はいずれも触媒量により $M_n = 1.55 \times 10^5$ を目標として調製してある。

まず、各試料の高分解能 NMR スペクトルを図 24 に示す。測定は CCl_4 7% 溶液、60 MHz/TMS (テトラメチルシラン) 標準について行なったものであり、図 24

第 23 図 MMA モル分率と $(dn/dt)_g$ および $(dn/dt)_r$ との関係

● ブロック, ○ ランダム
○ PAN ● PMMA

第 24 図 ランダム、ブロック共重合体およびポリマーブレンドの NMR スペクトル

の向って右より TMS (0 ppm), メチン (1.5 ppm), メチレン (2 ppm), 2 重結合 (5.4 ppm), 芳香族 (6.5 および 7 ppm) の各ピークと帰属される。試料高分子の構造からみて注目されるのは、メチンとメチレンのピークの相対関係および芳香族のピークの開裂である。Bovey

表 9 St-BD ブロックおよびランダム共重合体と PSt-PBD のブレンドの組成分析

試料名	仕込み組成 mol%		分析値			
			元素分析 mol%		NMR mol%	
	St	BD	St	BD	St	BD
ブロック共重合体						
SBS	61	39	64.1	35.9	68.8	31.2
BSB	61	39	67.4	32.6	67.7	32.3
i.c	61	39	62.0	38.0	66.7	33.3
ランダム共重合体						
r.c	77.3	22.7	58.8	41.2	56.6	43.4
PSt-PBD ブレンド						
SBB-1 (MD-4+PBD)	(61)	(39)	61.0	39.0		
SBB-2 (MD-4+PBD)						
Thermolastic					58.7	41.3

表 10 ブロックおよびランダム共重合体の $[\eta]$, M_n および沈降企数

試料名	$M_n \times 10^{-4}$ トルエン, 30°C	$A_2 \times 10^{-4}$ cgs	$[\eta]$ トルエン, 30°C	Huggins R'	$S_0 \times 10^{13}$ トルエン, 20°C
SBS	27.9	6.73	1.252	0.72	8.93
BSB	28.6	8.75	1.188	0.24	8.13
i. c.	28.4	8.13	1.067	0.17	4.59
r. c.	7.76	9.95			

ら⁶³⁾は PSt について 6.5 ppm の開裂したピークは、オルト位のプロトンの化学シフトであり、St 鎖の連続した結合数に応じて他の芳香核のプロトンの共鳴から分れてくることを示した。その実験においては、数平均重合度 500 の PSt においても、このピークの完全な開裂は生じておらず、図 24 からは、SBS、BSB は R.C. とまったく異なり、むしろ、ポリマーブレンドの SB-bl に近く、ブロック性が確認される。

図 24 の NMR スペクトルによる構造確認とまったく同様な結果が、前章の電子顕微鏡的研究からもえられている。すなわち、電子顕微鏡写真では R.C. の場合は St と BD の成分組成比に無関係に、一般に均一分散に基づく透明状を呈するが、SBS、BSB およびポリマーブレンドである SB-bl の場合は、明らかな島～海構造を呈する微粒子の不均一分散構造を示す。I.C. は上述の SBS、BSB に似てはいるが、メチンとメチレンの相対比は、R.C. に近づき、St 鎖と BD 鎖とややランダムな St-BD 鎖の存在を予測できる。また参考用として Shell 社製の Thermolastic スペクトルも図 24 中に示したが、宣伝通りの St-BD 系ブロック共重合体に間違いないと考えられる。なお、このものの 7.3 ppm 付近の鋭いピークは、試料乾燥のさい残留したベンゼンであろうと思われ

る。

次に元素分析と Senn らの方法⁶⁴⁾による NMR スペクトルの面積比からの組成分析の結果を表 9、分子量についてのデータを表 10 に示した。

組成はブロック共重合体の場合 St のやや多い結果となり、松尾による 2 重結合切断による St 定量の値⁶⁵⁾とはほぼ一致した。分子量については共重合組成であるために、その値は浸透圧法に依存するはかなく、この補足として極限粘度と沈降速度解析をいずれもトルエンを溶媒にしておこなった。浸透圧よりの M_n の値は予期した以上に大きな値を示した。これは反応系中の不純物によってアニオンのかなりの部分が消失したためと考えられる。

以上の Characterization を終了した各試料について、前述の PSt 試料の場合と同様に、応力緩和の実験を行った。前記の NMR および、電子顕微鏡写真の結果で明らかのように、SBS、BSB、SB-bl はすべて多少の差こそあれ、不均一構造をとり、これらの物性は物質の本質的な一次構造のみならず、二次構造である微細組織構造（相分離の程度、すなわち微粒子分散状態）にも依存するわけであり、事実ブロック共重合体の粘弾性挙動は、一般にランダム共重合体、R.C. とポリマーブレンドの中間的性質を示すといつてよい。これらに関する研

第28図 ブロック共重合体およびポリマーブレンドの緩和スペクトル

(a) ブロック共重合体 115°C 基準

(b) PSt-PBD のポリマーブレンド 115°C 基準

第29図 ポリスチレンと30/70ブタジエンスチレン共重合体との混合ポリマーの $E_r(10)$ 対温度の関係 (図中の数字はブレンド中のポリスチレンの wt %を示す)

究結果は、Tobolsky ら⁶⁶⁾による最近の報告にもよく指摘されている通りである。かかる二次構造の物性におよぼす影響は、とくに転移点以下では顕著にあらわれ、その1例は図26の低温におけるWLF曲線よりのずれにもみられる。St-BDポリマーブレンドに関する動的粘弾性の実験結果⁹⁷⁾では、PBDとPStのそれぞれに帰属する二つの転移ピークの存在が確認されているため、ここで行なう静的実験の場合もその点を考慮にいれて温度範囲を広げて、 -78°C から 160°C までの測定を行なったその結果を図25に示す。

図25よりえられた移動因子 $\log a_T$ の実験値とWLF式にもとづく理論曲線との関係は図26のごとくであり、 $T - T_g = 0$ 以上の領域において大体よく合致するこ

第30図 スチレン-イソプレンブロック共重合体の弾性率-温度曲線

curve No.	スチレン (%)	イソプレン (%)
1	0	100
2	20	80
3	42	58
4	60	40
5	80	20
6	100	0

とが認められる。図25より得られる基準温度 115°C としたときの合成曲線をまとめて示すと図27のようになる。図27の合成曲線から明らかなように、ブロック共

重合体およびポリマーブレンドの応力緩和はきわめて単純であり、かかる静的方法では転移はひとつしか認めることができなかった。しかし、移動因子 $\log a_T$ と WLF 式とを比較すると、PSt の転移点 T_g である 81°C 付近より低温側では、ポリマーブレンドおよびブロック共重合体の場合理論よりはずれてきている (図 26 参照のこと)。

つまり、 T_g を PSt のそれに合せた場合の理論式、WLF 式と合うのは、 T_g 以上の場合であり、低温側ではずれる理由は、PBD の緩和機構が PSt のそれに比して優先的に生ずることを示している。とくに、BSB 試料の応力緩和測定にさいしては、試料の収縮、切断などの現象が高温側でおこり、流動近辺領域での緩和測定が困難であった。また、SBS と I.C. とを比較すると、SBS の方がやや長い緩和時間を有することが明らかである。図 28 には、これらの緩和スペクトルを、前述の第 2 次近似法によって示した。

さて、先に Tobolsky ら⁶⁸⁾は、スチレン-ブタジエンのブレンド高分子の弾性率-温度曲線を検討した結果、図 29 のような結果が得られたことを報告している。

近年、ブレンド高分子の粘弾性的研究に関しては河合らの広範囲な研究報告がある⁶⁹⁾。図 29 の曲線群において、ブレンド高分子の場合は 2 個の転移が一般にみられる。図 30 は St-イソプレンのブロック共重合体における粘弾性の変化を示すが、図 29 のブレンドのそれと比較してブロックの場合、類似曲線を示していることがわかる。ただブロックの場合は、その成分組成に対して、St 部分が支配的に作用している傾向を知ることができる。

最近出された Shell 社の特許⁷⁰⁾による加硫を必要としないエラストマーは、このブロックの性質を利用して、St などの硬い状態の高分子をエラストマー中にブロック鎖として導入することによって疑似架橋をつくり、架橋または充填効果を有効に発揮させたものと考えられる。

Tobolsky ら⁷¹⁾はまた最近、常温でガラス状態にあるポリスチレンならびにポリメチルメタクリレートなどと、ゴム状にあるポリプロピレンオキシド (PPO と呼称する) などとのブロック共重合体を作成し、広い温度範囲にわたって耐衝撃性をもつゴム部分と、高い弾性率をもつガラス部分とを兼有した高分子を合成しようと試みた。

図 31~図 36 に示したものは、それぞれ PPO-St ブロック共重合体、ポリエステル-St、PPO-MMA、PPO-アクリロニトリル、PPO-St、PPO-*n*-ブチルアクリレート、PPO-イソプレンのいずれもブロック共重合体の弾性率-

温度曲線である。

いずれも前掲の図 30 と同様、きわめて典型的なブロック共重合体の物性を示していることが明らかである。

ランダム共重合体の場合は、成分高分子と同様に鋭く変化する (温度の上昇とともに低下する) 1 つのガラス転移点を示すが、グラフト、ブロック共重合体の場合は

第 31 図 PPO-スチレンブロック共重合体
(1) PPO, (2) 75%:25%, (3) 50%:50%,
(4) 24.1:75.9%, (5) ポリスチレン

第 32 図 ポリエステルスチレンブロック共重合体
(1) ポリエステル, (2) 42%:58%,
(3) 25%:75%, (4) ポリスチレン

第33図 PPO-メチルメタクリレートブロック共重合体
(1) PPO, (2) 26.3%:73.7%, (3) 26.3%:
73.7%+5%テトラエチレングリコールジメタ
クリレート, (4) 26.3%:73.7%+20% TEGDM,
(5) PMMA

第35図 PPO-スチレンブロック共重合体 (架橋剤の影
響)
(1) 50%:50%, (2) 50%:50%+2%テトラ
エチレングリコールジメタクリレート (TEGDM)
(3) 50%:50%+10% TEGDM, (4) 50%:50
%+20% TEGDM, (5) 50%:50%+30% TE
GDM

第34図 PPO-AN ブロック共重合体
(1) PPO, (2) 81%:19%, (3) 50%:50%
(4) 21.6%:78.4%, (5) PAN

第36図 PPO-N-ブチルアクリレートブロック共重合体
(1) 50%:50%+3.6% TEGDM
(2) 50%:50%+10.2% TEGDM

広い範囲の温度にわたってゆっくり低下する弾性率を示す。この一般的傾向は図 31~36 に見られる。

図 32, 図 35 ではゴム状領域で横軸に平行な曲線を得

ており、ブロック共重合体に対する架橋効果を示している。

また、試料中反応物の割合の変化によって、弾性率は

徐々に移行してゆくこと、ならびに橋かけ剤がブロック共重合体の物性に及ぼす影響を知ることができる。ゴム状領域のないものは、橋かけが有効的に存在していないことを示す。このことはアクリロニトリルとメタクリル酸メチルのブロック共重合体と同様に、ポリエーテルースチレン、ポリエステルースチレン高分子が通常の有機溶剤に対して限定された溶解性を示すにもかかわらず、比較的低温、かつ短時間のプレスで成型できる事実によっても確かめられる。

(つづく)

文 献

- 49) L. E. Nielson ; "Mechanical Properties of Polymers", Chapter 7, p. 172, Reinhold Publishing Corp., London (1962)
- 50) E. Perry ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 2605(1964)
- 51) 50) と同じ
- 52) E. Merz, G. C. Claver, M. Baer ; *J. Polymer Sci.*, 22, 325 (1956)
- 53) D. Coffey, T. Myrick ; Proceeding Third Rubber Technical Conference (1954)
- 54) R. B. Beevers, E. F. T. White ; *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1529 (1960)
- 55) 植松市太郎 ; グラフト ブロック ランダム 共重合体の構造と物性に関するパネルディスカッション, 名古屋, 6 月 (1966)
- 56) L. A. Wood ; *J. Polymer Sci.*, 28, 319(1958)
- 57) J. Miller ; *Can. J. Chem.*, 36, 303, 309 (1958)
- 58) M. Gordon, J. S. Taylor ; *J. Appl. Chem.*, 2, 495 (1952)
- 59) L. Mandelkern et al. ; *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 58, 137 (1957)
- 60) T. G. Fox ; *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123(1959)
- 61) Charch, Shivers ; *Tex. Res. J.*, 29, 536(1959)
- 62) H. Mark ; *ibid.*, 23, 294 (1953)
- 63) F. A. Bovey, G. D. Tires, G. Fliporick ; *J. Polym. Sci.*, 38, 73 (1959)
- 64) W. L. Senn ; *Anal. Chem. Acta*, 29, 504(1963)
- 65) 松尾正人 ; 未発表データ
- 66) A. V. Tobolsky, A. Rembaum ; *J. Polym. Sci.*, 8, 307 (1964)
- 67) 上野 拓, 松尾正人, 浅井治海, 堀野 曠 ; *ibid.*, 27, 113 (1997)
- 68) *ibid.*, p. 82 (1960)
- 69) 河合弘逸 ; グラフト・ブロック ランダム共重合体の構造と物性に関するパネルディスカッションほか多数, 6 月 (1966)
- 70) 特公, 昭和 40-23798, 40-24914, 40-24915 (Shell International)
- 71) A. V. Tobolsky, A. Rembaum ; *J. Polymer Sci.*, 8, 307 (1964)

安心して使用される一方社の油剤

防水剤

ニューゼフラン S, Z

簡単な使用法での防水に

ゼフラン TX-515, TZ-N

完全防水加工に

染色助剤

ハイレボン S

ナイロンの筋斑防止剤

ナイロックス各種

ナイロン一浴固着剤

パナロン E

アクリル均染剤

キヤリヤー 各種

テトロン染色用

一方社油脂工業株式会社

本 社 大阪市港区三先 1 丁目17番地36号 電話 (06) (573) 0 7 4 1 番(大代表)
出張所 東京 足利 浜松 名古屋 金沢 京都・福山