結晶性フッ素樹脂との相溶ブレンドによる アクリルゴムの同時的な高強度化・高延性化

大 坂 昇

Simultaneous Stiffening, Strengthening and Toughening of Acrylic Rubber by Miscible Blending with Poly (Vinylidene Fluoride)

Noboru OSAKA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan) osaka@chem.ous.ac.jp

Acrylic rubber (ACM) blended with poly (vinylidene fluoride) (PVDF) exhibited the simultaneous stiffening, strengthening and toughening. They also showed improvement of oil resistance while some residual strains remained after cyclic test. The stiffening of the blend rubber was ascribed to the high modulus of PVDF crystal. *In-situ* wide-angle X-ray scattering measurements were carried out to reveal the mechanism of the simultaneous strengthening and toughening. Newly oriented ACM chains, which would be originated from entanglement with oriented amorphous chains of PVDF, appeared during stretching. In addition, crystallinity of PVDF was found to decrease during stretching in the high strain region. Therefore, effect of stretch of the ACM chains would strengthen the blend rubber, and the partial destruction of PVDF crystal would dissipate the concentrated stress, which would toughen the blend rubber.

(Received on March 30, 2018)

Key Words : Acrylic Rubber, Poly (Vinylidene Fluoride), Miscible Polymer Blend, Mechanical Properties, *In-situ* WAXS Measurements

1. は じ め に

異なる高分子は多くの場合、互いに非相溶である。そのため、高分子多成分系では高性能化・高機能化を目的にモルフォロジーの制御に注力がなされており、ゴム系ブレンドにおいても同様の試みがなされている。また、その不均一な構造に由来して、加成則からはずれた特異な物性を発現することが可能である。一方、相溶ブレンドにおいては加成則に従った物性が得られるとしばしば考えられている¹⁾。しかし近年、相溶していると考えられるエチレン-プロピレン-ジエンゴム/エチレン-プロピレン共重合体やブチルゴム/ポリイソブチレンの理想的な半相互侵入高分子網目 (semi-IPN) が作製され、ゴム単体と比べて破断ひずみと破断応力が共に向上することが報告された^{2,3)}。これらの結果は、ゴムの網目と絡み合った未架橋の高分子鎖

が、延伸時の緩和により局所的な応力を散逸させることに由来していると考えられている。

アクリルゴム (ACM) はアクリル酸エステルを主成分としたゴムの総称である。主鎖に二重結合を含まないことから耐熱性や耐候性に優れており、また耐油性にも優れている。比較的安価であることに加えてゴム部品に対する性能要求の高まりから、近年では自動車向けを中心にシール材やガスケット、パッキン、ホース等での需要が拡大して

大坂 昇：岡山理科大学理学部化学科講師（〒700-0005 岡山県岡山市北区理大町1-1）。博士（科学）。平成21年、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻博士後期課程修了。専門は、高分子物理化学。日本ゴム協会関西支部幹事、日本ゴム協会代議員、岡山地区高分子懇話会幹事。

いる。その一方で、ACMには力学強度が低いという欠点がある。

フッ素系高分子はCF基をもち優れた耐熱性や耐候性を示す。フッ素系高分子がもつCF基とACMのアクリル酸エステルがもつカルボニル基との間に特異な引力的相互作用がはたらくことで、両者は互いに相溶、または部分的に相溶することが知られている⁴⁻⁷⁾。

近年、ゴムに結晶性高分子をブレンドして静的に架橋することで、マトリックスのゴムを高機能化・高機能化させる試みが活発に報告されている^{8,9)}。マトリックスがゴムであるために熱可塑性は示さないが、結晶構造や相分離構造を巧みに利用することでプラスチックに匹敵する破断応力や大幅な靱性の向上が行われている。

結晶性フッ素樹脂であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) はACMと高温溶融時に相溶し、冷却による結晶化後もPVDFの非晶鎖とACM鎖が相溶していると考えられている。このブレンドでは、PVDFの結晶化時に球晶間に排除されたACM層の存在がブレンドの延伸性を向上させること⁶⁾や、少数のPVDFの結晶ラメラが物理的な架橋点として働き形状記憶性を付与すること^{10,11)}などが報告されている。これらの系においては、ACM鎖とPVDFの非晶鎖の相溶ブレンド中にPVDFの非晶鎖と連結したPVDFの結晶ラメラが存在することで、両成分の平均的な性質が得られるのではなく、結晶化や結晶構造の特性を利用した新規な物性の発現が可能になっている。また、PVDFとブレンドしたACMを動的架橋して熱可塑性を付与する研究は報告されているが^{5,12,13)}、前述の研究例はACMが未架橋状態で用いられており、ゴムを静的に架橋してマトリックスとした際の研究例は未だ報告されていない。

架橋ゴムと結晶性高分子の非晶鎖が相溶した系の報告例は多くないが、天然ゴム (*cis*-1,4-polyisoprene) と *trans*-1,4-polyisoprene のブレンドが代表例として挙げられる¹⁴⁻¹⁶⁾。ただし、両成分が各々架橋されるためかヤング率と応力は増加するが、破断ひずみなどの増加は起きていない。そこで筆者らはゴムと結晶性高分子の非晶鎖が相溶した系の物性とその基礎的理解を得ることを目的に、ACMのみを静的に架橋したACM/PVDFブレンドゴムを用いて同時的な高強度化・高延性化の実現やその機構解明に関する研究を行ってきた。本稿ではこれらの結果を紹介する。

2. ACM/PVDFブレンドゴムの相溶性

本稿で用いたブレンドゴムはすべて溶媒キャスト法にて作製した。具体的には、DMFにACM、PVDF、架橋剤、架橋助剤、スコーチ防止剤を溶解後、真空乾燥でフィルムを作製し、その後170℃で4時間熱処理をしてACMの架橋を行った。その後、195℃で溶融後に130℃でPVDFを

結晶化させたブレンドゴムを実験に用いた。また、架橋後のブレンドゴムをDMFに浸漬して溶媒抽出を行った結果、ほぼPVDFの重量組成比に相当する重量減少が確認されたことから、ACMとPVDF、またはPVDF同士の架橋は起きていないと考えられる。

ブレンドゴム中のACMとPVDFの相溶性を理解するために以下の二つの実験を行った。架橋剤濃度 ($\phi_{\text{cross-linker}}$) を0.50 phrで固定して重量組成比を変えたACM/PVDFブレンドゴムのDSC曲線を図1に示す。PVDF単体 (0/100) が172.0℃に融解ピーク温度 (T_m) を示す一方、ACM/PVDFブレンドゴムでは重量組成比90/10で T_m は151.7℃となり、PVDFの重量パーセントが減少するに従い T_m は大きく低下した。ポリマーブレンドにおける結晶性高分子の T_m は、ブレンドが相溶の場合だけでなく非相溶の場合にも低下し得ることが知られている¹⁷⁾。しかし、上記のような大幅な T_m の低下は、非相溶ブレンドではほとんど報告されておらず、また、結晶ラメラの厚みの大幅な減少も考えにくい。そのため、DSC測定の結果はブレンドゴム中のACMとPVDFが非晶領域で相溶していることを示唆していると考えられる。

ナノ構造の変化を理解するために、小角X線散乱 (SAXS) 測定を行った結果を図2に示す。それぞれのSAXS曲線にはLorentz補正¹⁸⁾を施している。PVDF単体 (0/100) が0.5 nm⁻¹近傍にラメラ長周期12.4 nmに対応する散乱ピークを示す一方、ACM/PVDFブレンドゴムではラメラ長周期 (L) の大きさは20 nm以上へと大きく増加した。このようなラメラ長周期の増加は相溶ブレンドにおいて報告されている。結晶化時に非晶性高分子は結晶ラメラから排除されて結晶ラメラ間や球晶の内部または外部に排除されるが、一部が結晶ラメラ間に取り残された場合にはラメラ長周期が増加することが知られている^{19,20)}。また、ACM/PVDFブレンドゴムでは散乱強度が大きく上昇して

図1 重量組成比に依存したACM/PVDFブレンドゴム ($\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50$ phr) のDSC曲線。 ϕ_c はPVDFの結晶化度。

図2 重量組成比に依存したACM/PVDFブレンドゴムのLorentz補正後のSAXS曲線.

いる。ACMの密度は 1.11 g/cm^3 であり²¹⁾、PVDFの結晶(α 相)と非晶の密度はそれぞれ 1.92 g/cm^3 と 1.68 g/cm^3 である²²⁾。SAXSの散乱強度は結晶ラメラと結晶ラメラ間の非晶領域との電子密度差の二乗に比例しており²³⁾、電子密度は密度に比例する。そのため、密度の低いACMが結晶ラメラ間の非晶領域に存在することで、結晶ラメラと結晶ラメラ間の非晶領域との電子密度差が大きくなったため、散乱強度が大きく上昇したと考えられる。一方、架橋剤0.50 phrのACM/PVDF (70/30) ブレンドゴムは未架橋($\phi_{\text{cross-linker}} = 0 \text{ phr}$)のACM/PVDF (70/30) ブレンドゴムよりも若干大きな L を示している。架橋されたACMの網目鎖は分子鎖の移動が制限されている。そのため、PVDFの結晶化時にACMの網目鎖が結晶ラメラ間から十分に排除されることができず、より多くのACMが結晶ラメラ間に取り残されたためだと考えられる。

以上の間接的な測定結果より、ACM/PVDFブレンドゴムはACMの静的な架橋を行っても非晶領域においてかなりの程度相溶していると考えられる。しかし、セグメントレベルでの相溶が得られているかについてはさらなる検討が必要である。

3. ACM/PVDFブレンドゴムの物性

静的に架橋したACM/PVDFブレンドゴムはゴムと結晶性高分子の非晶鎖が相溶した系のモデル系として扱えることが期待できる。そのため、まずは力学物性の評価を行った。 $\phi_{\text{cross-linker}}$ を0.50 phrで固定して重量組成比を変えたACM/PVDFブレンドゴムの応力-ひずみ曲線を図3に示す。ACM単体(100/0)、およびPVDF単体(0/100)では破断ひずみはそれぞれ300%、200%ほどであった。しかし、ACM/PVDFブレンドゴムではPVDFの重量パーセントが0 wt%から40 wt%に増加するに従い、ヤング率と破断応力だけでなく破断ひずみも共に増加することが明らか

にされた。一般に、強度と延性は相反の関係にあることが知られており、両者を同時に向上させることは容易ではない。上記の特徴的な結果はゴムと結晶性高分子の相溶性に起因するものではないかと考えられる。また、ACM/PVDFブレンドゴムの延伸時に降伏点やネッキングは見られなかった。

次に、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ に依存したACM/PVDF (70/30) ブレンドゴムの応力-ひずみ曲線を図4に示す。 $\phi_{\text{cross-linker}} = 0 \text{ phr}$ では応力の立ち上がりはほとんど見られない。しかし、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が増加すると応力の立ち上がりは顕著になるが、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が0.50 phr以下では破断ひずみは低下しなかった。一方、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が増加すると低ひずみ領域の応力は低下した。 $\phi_{\text{cross-linker}}$ に依存したACM/PVDF (70/30) ブレンドゴムのヤング率の変化を図4の挿入図に示す。一般に、ゴムのヤング率は網目鎖密度に比例するため、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が増加するに従いヤング率は上昇することが期待できる。しかし興味深いことに、ACM/PVDF (70/30) ブレンドゴムのヤング率は $\phi_{\text{cross-linker}}$ が増加するに従い低下し、 $\phi_{\text{cross-linker}}$

図3 重量組成比に依存したACM/PVDFブレンドゴム ($\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50 \text{ phr}$) の応力-ひずみ曲線 (延伸速度10 mm/min).

図4 $\phi_{\text{cross-linker}}$ に依存したACM/PVDFブレンドゴム (70/30) の応力-ひずみ曲線とヤング率 (挿入図) (延伸速度10 mm/min).

が0 phrの時に最も高い値を示した。そこで、DSC測定を行いACM/PVDF (70/30) ブレンドゴム中のPVDFの結晶化度を求めた結果を図5に示す。 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が増加するとブレンドゴム中のPVDFの T_m は低下し、結晶化度(ϕ_c)

図5 $\phi_{\text{cross-linker}}$ に依存した ACM/PVDF ブレンドゴム (70/30) の DSC 曲線。

図6 (a) PVDFの重量パーセントに依存した ACM/PVDF ブレンドゴム ($\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50$ phr) の残留ひずみ。(b) $\phi_{\text{cross-linker}}$ に依存した ACM/PVDF ブレンドゴム (70/30) の残留ひずみ。

も低下することが明らかにされた。ACMの網目鎖がPVDFの結晶化を抑制していると考えられる。このため、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が増加することでACMの網目鎖密度は増加するが、PVDFの硬い結晶領域が減少することでブレンドゴムのヤング率は低下したものと考えられる。

PVDFの存在がゴム弾性へ与える影響を評価するためにサイクル試験を行った。ACM/PVDFブレンドゴムをひずみ200%まで10 mm/minで延伸後、ひずみ0%まで同じ速度で戻し、応力が0 MPaになる際の残留ひずみを求めた。図6 (a) に、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ を0.50 phrに固定し、PVDFの重量パーセントを変化させた際の残留ひずみを示す。ACM単体がほぼ0%の残留ひずみを示すのに対し、ACM/PVDFブレンドゴムはPVDFの重量パーセントが増加すると大きな残留ひずみを示した。PVDFの結晶ラメラの物理的な架橋点としての働き^{10,11)}よりも、延伸による結晶の変形がブレンドゴムの変形回復を抑制していると考えられる。一方、PVDFの重量パーセントを30 wt%で固定し、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ を変化させた際の残留ひずみを図6 (b) に示す。 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が0 phrではACM/PVDFブレンドゴムは135%の大きな残留ひずみを示すが、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が0.50 phrでは残留ひずみは35%まで減少した。架橋剤により形成された化学架橋点によりゴム弾性が強く働くことで残留ひずみは大きく減少するが、PVDFの結晶の変形のためにある程度の残留ひずみが生じたと考えられる。さらに $\phi_{\text{cross-linker}}$ が増加すると残留ひずみは減少し、 $\phi_{\text{cross-linker}}$ が1.5 phrでは24%まで減少した。架橋剤による網目鎖密度の増加でゴム弾性がより強く働いたためだと考えられる。

また、試験用油 (2,2,4 トリメチルペンタンとトルエンを体積比7:3で混合) を用いて、 $\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50$ phrのACM/PVDFブレンドゴム (70/30) の耐油性を評価した。得られた膨潤比を図7に示す。膨潤比は20 °Cでの浸漬前後における体積を実測して求めた。ブレンドゴム中のPVDFの重量パーセントが増加するに従い、膨潤比が1.2

図7 PVDFの重量パーセントに依存した ACM/PVDF ブレンドゴム ($\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50$ phr) の膨潤比。

図8 重量組成比の異なる ACM/PVDF ブレンドゴム ($\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50$ phr) の延伸下 (ひずみ 291%) におけるその場 WAXS パターン。

近くへと減少していくことがわかる。PVDF が試験用油に対してほとんど膨潤しないため、ブレンドゴムは ACM 単体よりも優れた耐油性を示したと考えられる。

4. 延伸下における ACM/PVDF ブレンドゴムの構造変化

ACM/PVDF ブレンドゴムの優れた力学物性の発現機構を理解するために延伸下でのその場広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行い、詳細な微細構造の変化を評価した。図 8 に、 $\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50$ phr で重量組成比の異なる ACM/PVDF ブレンドゴムの延伸下 (ひずみ 291%) におけるその場 WAXS パターンを示す。測定は SPring-8 の BL40B2 にて実施し、用いた波長は 0.10 nm である。ACM 単体 (100/0) では顕著な配向パターンは示されないが、ACM/PVDF ブレンドゴムでは PVDF の重量パーセントが増加すると ACM 由来の散乱 ($q \approx 8 \text{ nm}^{-1}$) が延伸方向に対して垂直方向に強く配向することが示唆された。また、PVDF 単体 (0/100) の延伸 (ひずみ 204%) では、延伸方向に対して垂直方向に回折スポットが出現した。延伸方向に対して垂直方向の散乱強度をビーム中心から一次元化した動径プロットを図 9 に示す。PVDF 単体では $q = 14.47 \text{ nm}^{-1}$ (波長 0.154 nm 換算で 20.42°) 近傍に PVDF の β 相結晶に由来する回折ピークを示した。このことから、延伸により PVDF の結晶が α 相から β 相へと転移したことが確認できた。一方、ACM/PVDF ブレンドゴムでは $q = 14.18 \text{ nm}^{-1}$ (波長 0.154 nm 換算で 20.02°) 近傍に PVDF の α 相結晶に由来す

る回折ピークが確認でき、ACM/PVDF ブレンドゴムでは PVDF の結晶は α 相を維持していることが明らかにされた。PVDF の β 相は TTT 型の平面ジグザグ構造をとり、 α 相の T_3GT_3G 型のらせん構造と比べて高いヤング率を示す²⁴⁾。このため、ACM/PVDF ブレンドゴムの高い破断強度は延伸による PVDF 結晶の α 相から β 相への転移には起因していないことが明らかにされた。また、 $(020)_\alpha$ の回折スポットが延伸方向に対して約 10° 傾いた位置に出現したことから、PVDF の結晶ラメラの c 軸方向は延伸方向に対して垂直方向から約 10° 傾いていることが明らかにされた。PVDF の結晶ラメラの周囲に存在する ACM 鎖からのせん断がかかることで、結晶ラメラが延伸方向に沿って回転したためだと考えられる。さらに、WAXS パターンを詳細に解析することで、この配向はひずみ約 150% で飽和することが確認できた。

さらに、 $q \approx 8 \text{ nm}^{-1}$ で観測された ACM 由来の散乱を詳細に解析するために、 $q \approx 8 \text{ nm}^{-1}$ で方位角プロットを行った。ACM 単体 (100/0) では、破断近傍まで方位角曲線を一つの Gauss 関数でフィッティングすることができた。また、ACM/PVDF ブレンドゴム (70/30) においてもひずみ約 100% 以下では同様に方位角曲線を一つの Gauss 関数でフィッティングすることができた。しかし、ひずみ約 150% 以上においては方位角曲線を一つの Gauss 関数でフィッティングすることはできず、幅の狭いもう一つの Gauss 関数を足し合わせることでフィッティングが可能であった。また、図 9 の動径プロットより、 $q \approx 8 \text{ nm}^{-1}$ における ACM 由来の散乱に強度や形状の大きな変化がないことから、ACM の結晶化やメゾ相形成は起きていないことが示される。このため、ACM/PVDF ブレンドゴムではひずみが増加するに従い、より配向した ACM の新しい配向様式が出現したことが示唆された。

これらの Gauss 関数の積分分率から、より配向した ACM の新しい配向様式の分率を評価した結果を図 10 に示す。図 3 の応力-ひずみ曲線の応力が立ち上がり始め、PVDF の $(020)_\alpha$ ピークの配向が飽和する、ひずみ約 150% で分率が上昇し始めていることがわかる。また、PVDF の重量パーセントが増加するに従い ACM の新しい配向様式は低ひずみ領域で出現し、その分率が大きくなることが明らかになった。ACM と PVDF の非晶鎖は相溶していると考えられ、分子鎖の絡み合いが存在していると考えられ

図9 延伸下 (ひずみ 291%) における ACM/PVDF ブレンドゴム ($\phi_{\text{cross-linker}} = 0.50$ phr) の延伸方向に対して垂直方向の動径プロット。

る。そのため、配向したPVDFの分子鎖と絡み合っている一部のACM鎖の配向が促進されたために、新たな配向様式が出現したと考えられる。

また、PVDFの結晶化度の変化を明らかにするために、延伸下のWAXSパターンを方位角 0° から 90° の範囲で平均し、得られた一次元散乱曲線を複数のGauss関数の足し合わせによりフィッティングした。さらに、PVDFの結晶からの回折ピークの積分強度の和と全積分強度の比からPVDFの結晶化度を求めた結果を図11に示す。未架橋($\phi_{\text{cross-linker}} = 0$ phr)のACM/PVDFブレンドゴム(70/30)の結晶化度が延伸によりほとんど変化していないのに比べ、架橋したACM/PVDFブレンドゴムの結晶化度は高ひずみ領域で低下することが明らかにされた。脆い領域が優先的に破壊されることで応力を散逸し、系全体の破壊を抑制する(犠牲結合)ことが知られている²⁵⁾。PVDFの結晶は硬く、必ずしも脆い領域ではない。しかし、PVDFの結晶ラメラの周囲に存在するACMの網目鎖からのせん断がかかることで結晶ラメラに局所的な応力が強くはたら

き、結晶ラメラの部分的な破壊が起きる。この結果、応力が散逸され、系全体の破壊が抑制されたのではないかと考えられる。

以上の延伸下でのWAXS測定の結果をまとめると、PVDFとのブレンドによるACMの同時的な高強度化・高延性化の機構は以下のように考えられる。配向したPVDFの分子鎖と絡み合っている一部のACM鎖の配向が促進されることでACMの伸びきり効果がはたらき、応力の立ち上がりが起きたと考えられる。また、PVDFの結晶ラメラが犠牲結合としてはたらくことで試料全体の破壊を抑制し、ACM/PVDFブレンドゴムを高延性化させたと考えられる。高延伸が実現されながら応力の立ち上がりが起こるため、最終的な破断応力も大きく増加する。これらのはたらきによりACM/PVDFブレンドゴムにおいて同時的な高強度化と高延性化が起きたものと考えられる。

5. お わ り に

本稿ではACMとPVDFの非晶鎖が相溶したと考えられるブレンドゴムの力学物性とその機構解明を中心に紹介した。結晶性高分子は延伸により配向した結晶構造を形成するため、その構造履歴を完全に取り除くことは難しい。しかし、相溶したゴムとの間に作られる構造はゴムの物性や機能を向上させる可能性をもつものと期待できる。ゴムと結晶性高分子の非晶鎖が相溶する系は決して多くはないが、本稿がその基礎的知見を得るための一助となれば幸いである。

References

- 1) Brown, S. B. Reactive Compatibilization. In *Polymer Blends Handbook*, 2nd ed., Utracki, L. A., Wilkie, C., Ed.; Springer: New York, 2014; pp 517-676.
- 2) Buckley, G. S.; Fragiadakis, D.; Roland, C. M. *Rubber Chem. Technol.* **2011**, *84*, 520.
- 3) Giller, C. B.; Roland, C. M. *Macromolecules*, **2013**, *46*, 2818.
- 4) Kader, M. A.; Bhowmick, A. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1442.
- 5) Li, Y.; Oono, Y.; Kadowaki, Y.; Inoue, T.; Nakayama, K.; Shimizu, H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4195.
- 6) Abolhasani, M. M.; Jalali-Arani, A.; Nazockdast, H.; Guo, Q. *Polymer* **2013**, *54*, 4686.
- 7) Abolhasani, M. M.; Guo, Q.; Jalali-Arani, A.; Nazockdast, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 1247.
- 8) 磯貝由紀子; 森田涼介; 上原宏樹; 山延健; 秋山映一 高分子論文集 **2015**, *72*, 110.
- 9) Rao, S.; Devi, S. N. S.; Johns, A.; Kalkornsurapranee, E.; Aan, M. P.; Johns, J. J. *Vinyl. Addit. Techn. in press*, DOI: 10.1002/vnl.21560.
- 10) You, J.; Dong, W.; Zhao, L.; Cao, X.; Qiu, J.; Sheng, W.; Li, Y. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1256.
- 11) You, J.; Fu, H.; Dong, W.; Zhao, L.; Cao, X.; Li, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4825.
- 12) Abolhasani, M. M.; Zarejousheghani, F.; Naebe, M.; Guo, Q. *Soft Matter* **2014**, *10*, 5550.
- 13) Abolhasani, M. M. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6130.

図10 ひずみに依存したACM/PVDFブレンドゴム中のACMの新しい配向様式の分率

図11 ひずみに依存したACM/PVDFブレンドゴム中のPVDFの結晶化度。

- 14) Boochathum, P; Prajudtake, W. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 417.
- 15) Boochathum, P; Chiewnawin, S. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 429.
- 16) Qu, L.; Huang, G.; Nie, Y.; Wu, J.; Weng, G.; Zhang, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 1346.
- 17) Groeninckx, G.; Harrats, C.; Vanneste, M.; Everaert V. Crystallization, Micro- and Nano-structure, and Melting Behavior of Polymer Blends. In *Polymer Blends Handbook*, 2nd ed., Utracki, L. A., Wilkie, C., Ed.; Springer: New York, 2014; pp 291-446.
- 18) Cser, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *80*, 358.
- 19) Russell, T. P.; Ito, H.; Wignall, G. D. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1703.
- 20) Saito, H.; Stühn, B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 216.
- 21) Tangboriboon, N.; Sirivat, A.; Kunanuruksapong, R.; Wongkase-mjit, S. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 1913.
- 22) Ameduri, B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6632.
- 23) Roe, R. J.: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press: Oxford, 2000.
- 24) Pei, Y.; Zeng, X.C. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 093514.
- 25) Gong, J. P. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2583.

*

*

*

*

*