(昭和45年6月11日 受理)

佐 武 邦 夫* 新 木 涵 人*
寺 岡 勉* 井 部 定 雄*

要 旨 高シス・ポリブタジエンゴムとスチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体（スチレン含量約25重量%¹⁾）とのロールブレンド未加硫物につき検討を行なった。

その結果、このブレンド系はマイクロ不均一混合系であって、低温においては、高シス・ポリブタジエンゴムの結晶化現象の認められることが明らかになった。しかしポリブタジエンゴム～一般用スチロール樹脂ブレンド系などに比し、高シス・ポリブタジエンゴムとスチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体間の相互作用は強く、分散ポリマーのゾーン・サイズが小さいことを認めた。

圧縮弾性率（常温、対数）のブレンド比に対する変化曲線は、ポリブタジエンゴムと一般用スチロール樹脂からなるマイクロ不均一混合系で見られたようなS字形ないし逆S字形とはならず、単純2相混合系の力学模型よりなる理論曲線からは、大きくはずれることがわかった。また、顕微鏡観察によれば、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体含量50重量%のブレンドにあっては、ロール（表面温度60℃）再練りによる転相現象も存在するようであるが、転相に基づく軟化現象を明瞭に認めることはできなかった。さらに、これらの現象に関する考察を行ない、前述したような、このブレンド系における形態学的特色と、ブレンドポリマー間の強い相互作用が、この原因であることを推定した。

1. 緒 言

第5報²⁾では、ブレンドされるポリマー相互の相溶性に注目し、低シス・ポリブタジエンゴム（低シスBR）とスチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体（SBSブロック共重合体）とのブレンド系をとりあげて若干の検討を行なった。この系のロールブレンド物においては、圧縮弾性率をはじめとする諸物性が、ブレンド比に対して、低シスBRと一般用スチロール樹脂（GPスチロール樹脂）とのブレンド系³⁾⁴⁾⁵⁾あるいは低シスBRと各種ポリオレフィン樹脂（PO）とのブレンド系⁶⁾とは異なった挙動、すなわち直線的ないしはそれに近い単調な変化を示すことを認めたが、同時にポリマーの分散が非常に細かいオーダーで行なわれていることを電子顕微鏡写真によって確認した。SBSブロック共重合体のポリブタジエン・ブロック部はいわゆる低シスBRに属する⁷⁾ために、低シスBRをブレンドの相手とした場合には、その部分での相溶性はきわめて高いと考えられ、したがっ

て、そのような細かい分散状態になることは容易に想像された。

ところで、SBSブロック共重合体のポリブタジエン・ブロック部の立体構造は高シス・ポリブタジエンゴム（高シスBR）のそれと大きく異なっている⁷⁾。したがって、高シスBRとSBSブロック共重合体のブレンド系において、どのような分散状態を示すブレンド物が得られるかはきわめて興味ある問題である。この問題は低シスBRと高シスBRのブレンド系に関する問題と関連するものと思われるが、現在までのところ、低シスBR～高シスBRブレンド系についての詳細な報告は見当たらない。高シスBRと高トランス・ポリブタジエン（高トランスBR）のブレンドについては、飯野、司らの報告⁸⁾があり、両ポリマーの立体構造に差がある結果、完全相溶性のブレンド系とはならず、マイクロ不均一ブレンド系となっている。

ポリマーブレンドにおける分散状態ならびにブレンド比に対する諸物性変化についての議論は、ブレンドポリマー相互の相溶性を抜きにしては進められないが、相溶性の評価法そのものに決手の不足する現状では、むしろポリマーの分子構造との関連で検討して行く方向のほうがより直接的であり、現象の解明には役立つと考えら

† 本報を「ゴムのブレンドに関する研究（第8報）」とする

* 旭化成工業㈱合成ゴム加工研究所
(☎ 210 川崎市夜光1-7-6)

れる。相溶性と分散状態あるいはブレンド比に対する物性変化などとの関係は、その後に検討されるべき問題であろう。

このような観点にたつと、SBSブロック共重合体とのブレンドの相手として次にとりあげるべきポリマーは、ミクロ構造の異なるBR、すなわち、高シスBR、高トランスBRなどであり、またスチレン含量の異なるランダム・スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（ランダムSBR）あるいはポリブタジエン・ブロック部分にもポリスチレン・ブロック部分にも相溶性が乏しいと考えられるエチレン・プロピレン共重合体ゴム（EPM）などであろう。

本報では、上記にあげたポリマーのうち、高シスBRをとりあげて、これまでと同様な観点から、未加硫物のかたさや圧縮弾性率を測定し、主としてブレンド比に対するこれら物性の変化のしかた、および、転相を伴うロール再練り操作に焦点を絞って検討を行なった。あわせて、高シスBRが容易に結晶化する低温での圧縮弾性率についても若干の検討を行なった。また、顕微鏡写真による観察、差動走査熱量計を用いた融解挙動の観察、溶液相分離試験などもあわせて実施した。

2. 実 験

2.1 試 料

高シスBRとしては、BR 01[MS₁₀₊₄(150°C):19.5, シス-1,4結合含有量97.5%, トランス-1,4結合含有量1.2%, ビニル結合含有量1.3%⁹⁾]を用いた。SBSブロック共重合体は、第5報²⁾同様 Kraton 1101[MS₁₀₊₄(150°C):48.0, スチレン含量約25重量%¹⁾, ポリブタジエン・ブロック部の微細構造⁷⁾:シス-1,4結合含有量41%, トランス-1,4結合含有量51%, ビニル結合含有量8%]を用いた。いずれも市販品をそのまま以下の実験に供した。

2.2 ポリマーブレンド

ポリマーブレンドは10 inφ × 20 in l オープンロール（回転数：前ロール 20 rpm, 後ロール 24 rpm）を用いて行なった。ロール表面温度は150°C, ロール間隙は約0.9mmとした。ロールへのフィードは、高シスBR, SBSブロック共重合体の順に行なった。混合時間は10分間であった。なお、各ポリマー単味の場合も同じ条件でロール練りを行なった。

2.3 ロール再練り

再練り用オープンロールとしても、ポリマーブレンドの場合と同様10 inφ × 20 in l のオープンロールを用い

た。前ロールおよび後ロールの回転数は、それぞれ20 rpm, 24 rpm, 再練り温度は約60°Cであった。ロール間隙は約0.9 mm, 再練り時間は10分間とした。

2.4 成 形

物性測定用試料の成形は、原則として第3報⁵⁾に準じて行なった。熱プレス温度は、再練り前試料の場合150°C, 再練り後試料の場合60°C, 成形時間は5~30分間であった。いずれの試料も成形前後でかたさに変化がみとめられず、加熱による相状態の変化は特になかったものと考えられる。

2.5 顕微鏡写真の撮影

ポリマーブレンド物中におけるポリマーの分散状態を直接観察するために、位相差顕微鏡および電子顕微鏡写真の撮影を行なった。

位相差顕微鏡用の試料は薄片をスライドガラスとカバーガラスの間にはさんで両側から強く締め付けて作製した。

また、電子顕微鏡用の試料は、ブレンド物にさらに約12 phrのジクミルペルオキシドを加え、加熱固化させたものを超ミクロームで切削、オズミウム酸で二重結合を含む部分を染色して作製した。観察に使用した電子顕微鏡は日本電子製JEM-6であった。

2.6 差動走査熱量計試験

Perkin-Elmer社製差動走査熱量計DSC-1B型を用いて、Scan rate 16°C/minで観察を行なった。測定温度範囲は-100°C~+30°Cとした。昇温走査にあたっては、試料を+30°Cから-100°Cへ急冷し、-100°Cの状態で10分間保持してから16°C/minで昇温走査した。

2.7 溶液相分離試験

ブレンド比（重量比、以下同様）30/70, 50/50, 70/30の3種の試料につき、ベンゼンを溶媒として、7, 10, 15, 20, 30重量%（両ポリマーの合計濃度）の溶液を作製した。しかるのち、4週間の密せん放置を行ない、その間に2相に分離したものとししないものとに分けて、均質混合と相分離の限界濃度を求めた。

2.8 かたさ試験

JISスプリング式試験機（JIS K6301）を用いて測定した。

2.9 圧縮弾性率試験

17.8 mmφ × 12.7 mmhの円柱状試験片につき、インストロン形万能引張圧縮試験機により、圧縮速度0.5 mm/minで、圧縮初期の見掛けの弾性率を測定した。測定温度はJIS K6301標準状態および-40°Cとした。

3. 実験結果と考察

3.1 顕微鏡写真

高シス BR~SBS ブロック共重合体については顕微鏡観察が可能であり、ブレンド物物性を検討する前に、位相差顕微鏡ならびに電子顕微鏡による観察結果について検討を加える。

図1はSBS ブロック共重合体10% (重量%, 以下同様) ブレンド物の位相差顕微鏡写真である。図中 0.5~4 μ 程度の明色粒子がSBS ブロック共重合体と考えられ

ブロック共重合体の内部に非常に細かく分散していることが推察できたが、この図2からはそのような状態は観察されず、第5報²⁾で報告した SBS ブロック共重合体単味の写真とまったく同様なパターンが観察され、SBS ブロック共重合体単味の凝集状態が高シス BR をブレンドしたことによって乱された形跡は認められない。なお、この現象はロール混練りを30分まで延長しても、全く同様に観察された。

図3および図4には、それぞれ SBS ブロック共重合体50%ブレンド物の再練り前および再練り後の位相差顕微鏡

図1 高シス BR-SBS ブロック共重合体ブレンド物 (重量比90/10) の位相差顕微鏡写真

図3 高シス BR-SBS ブロック共重合体ブレンド物 (重量比 50/50, 再練り前) の位相差顕微鏡写真

図2 高シス BR-SBS ブロック共重合体ブレンド物 (重量比 90/10) の電子顕微鏡写真 (なお、この写真は SBS ブロック共重合体部分のみを捉えたものである)

る。この粒子の一つを電子顕微鏡で観察したのが図2である。すでに第5報²⁾で報告したように、低シス BR と SBS ブロック共重合体とのブレンドの場合には、SBS ブロック共重合体を特徴づけるポリスチレン凝集体間の相互距離が全体に平均して大きくなり、低シス BR が SBS

図4 高シス BR-SBS ブロック共重合体ブレンド物 (重量比 50/50, 再練り後) の位相差顕微鏡写真
鏡写真を示した。なお、この際、顕微鏡写真の観察を容易にするため、試料と一緒に高シス BR の薄片をはさみこみ、SBS ブロック共重合体のブレンド率を下げて、圧延を行なった。図3においては、SBS ブロック共重合体が明らかに連続相を形成しているが、図4では、その連続相が再練り操作によって破壊され、非連続相化しているようである。

図5は図3の一部分を電子顕微鏡を用い拡大して観察した写真である。全面にSBSブロック共重合体相の内部構造を示すポリスチレン・ブロック凝集体が広がっているが、ところどころそのパターンの欠けている部分が観察される。これは恐らく高シスBR相の存在を示すものと見られ、その大きさは図5より観察される限りでは、直径 $0.2 \sim 0.3 \mu$ 程度である。

図6はSBSブロック共重合体90%ブレンド物の位相差顕微鏡写真である。この場合、図1とは逆に $0.3 \sim 3 \mu$ のオーダーで不均一に分散する暗色粒子が高シスBRと考えられる。

図5 高シスBR-SBSブロック共重合体ブレンド物
(重量比 50/50, 再練り前)の電子顕微鏡写真

図6 高シスBR-SBSブロック共重合体ブレンド物
(重量比 10/90)の位相差顕微鏡写真

このように、顕微鏡写真の観察結果から、SBSブロック共重合体に高シスBRをブレンドした場合には、互にミクロ不均一な混合系を形成することがほぼ明らかになった。しかし、図5からもうかがえるように、分散ポリマー相のゾーン・サイズは小さく、低シスBRブレンド系の場合ほどではないにしても、両ポリマー間の相互作

用はかなり強いものと推察される。特に図5の場合、SBSブロック共重合体連続相中に小さいゾーン・サイズの高シスBRがあまねく点在しているようなのが特徴的で、両ポリマー相界面における両者のかなり強い相互作用を考慮すれば、3.4に後述するような低シスBRブレンド系と類似の力学的性質が現われることも当然であるといえる。

3.2 融解挙動

図7には、高シスBR-SBSブロック共重合体ブレンド未加硫物の融解挙動について、差動走査熱量計(DSC)を用いて、その昇温過程を測定した結果を示す。

この融解挙動は明らかに高シスBRによるものであるが、DSCの示す融点はブレンド比にかかわらず一定である。このことは、このブレンド系において、高シスBRの結晶化が少なくともSBSブロック共重合体の存在によって妨げられていないことを意味する。混合が分子状に行なわれている場合には、融点に変化が認められる

図7 高シスBR-SBSブロック共重合体ブレンド未
加硫物のDSC曲線(昇温走査)

はずであり、DSC 試験の結果からも、このブレンド系は明らかにマイクロ不均一ブレンド系であるといえる。

3.3 溶液相分離試験

ブレンドポリマーの相溶性を一応把握するために、溶液相分離試験を行なった。表1には、2.7に記載した方法によって求めた相分離の起こる濃度を示した。また、比較のために、第6報¹⁰⁾で得られた結果も併記した。

表1 溶液相分離試験

ポリマー系	ポリマーブレンド比 (重量比)	相分離の起こる溶質 限界濃度 (重量%)
高シスBR / SBSブロック共重合体	{ 30/70 50/50 70/30	{ 20%にて分離 " "
低シスBR / SBSブロック共重合体	{ 30/70 50/50 70/30	{ 30%までのいずれの濃度 においても明瞭な境界面 は観察されなかった。
SBSブロック共重合体 / GPスチロール樹脂	{ 30/70 50/50 70/30	{ 5.9~6.4 6.4~6.9 5.9~6.4
低シスBR / GPスチロール樹脂	{ 30/70 50/50 70/30	{ 3.8~4.0 3.3~3.6 3.3~3.6

一般に相分離の起こる限界濃度が低いほど相溶性が悪いので、表1から、高シスBRは低シスBRに比べて明らかにSBSブロック共重合体との相溶性に劣ると結論できる。しかし、低シスBRとGPスチロール樹脂の組合せ、あるいはSBSブロック共重合体とGPスチロール樹脂の組合せよりはるかに相溶性に富むといえる。このように、低シスBRと高シスBRとでSBSブロック共重合体に対する相溶性に相異があることは、顕微鏡写真の結果、DSCによる融解挙動の結果などとともに注目値する。

3.4 未加硫物のかたさおよび圧縮弾性率

再練り前および再練り後のJISスプリング式かたさおよび常温での圧縮弾性率を、それぞれブレンド比に対してプロットしたものが図8および図9である。なお、図9中に示した曲線(I)および曲線(II)は、いずれも河合ら¹¹⁾の応力加成型を仮定した並列模型より導かれる理論曲線である。曲線(I)は高シスBRを連続相、SBSブロック共重合体を非連続相とするものであり、曲線(II)はその逆である。

この図から明らかなことは、すでに見てきたように高シスBR~SBSブロック共重合体ブレンド系がマイクロ不均一系であるにもかかわらず、従来低シスBRとGPスチロール樹脂のマイクロ不均一ブレンド系でみられた挙動⁴⁾とは全く異なった様相を呈し、きわめて細かい分散状

図8 高シスBR-SBSブロック共重合体ブレンド未加硫物のJISスプリング式かたさ

図9 高シスBR-SBSブロック共重合体ブレンド未加硫物のみかけの圧縮弾性率(常温)

態において存在していると考えられる低シスBR~SBSブロック共重合体ブレンド系の場合²⁾と類似の直線ないしそれに近い変化曲線を描いているという点である。またロール再練り、転相に伴う軟化現象が明瞭に認められないという点である。この事実は、ブレンドポリマー系がマイクロ不均一混合系であり、一方のポリマーが海相を形成する領域が存在し、再練り操作により相転移が起こると考えられる場合であっても、単純2相混合系とは明らかに異なった力学的性質を示す場合が存在するとい

う一例を示すものである。なお、この原因としては、3.1における考察でも述べたようなこのブレンド系の特殊な分散形態とブレンドポリマー間の強い相互作用をあげることができよう。

以上のように、常温におけるかたさおよび圧縮弾性率の測定結果からは、このブレンド系のマイクロ不均一混合に基づく相転移現象を従来のように把握することができなかった。しかし、このブレンド系では、3.2で見たように高シスBRの結晶化は妨げられないので、高シスBRが十分に結晶化する温度で測定した場合には、高シスBRの結晶化に伴う力学的性質の変化が観察されなければならない。このような考えから、高シスBRが容易に結晶化する -40°C にブレンド試料を40時間保持し、十分に結晶化させて、 -40°C 恒温そう中で再練り前未加硫物の圧縮弾性率を測定した。図10はその結果をブレンド比に対して図示したものである。この図から、高シスBRの結晶化に基づく弾性率の上昇と、それに伴う曲線の変化が明らかに認められる。これは力学的にもマイクロ不均一混合に基づく現象の現われる場合が存在する一例であるといえる。

図10 高シスBR-SBSブロック共重合体ブレンド未加硫物のみかけの圧縮弾性率 (-40°C)

以上の結果から、約25重量%のスチレンを含有するSBSブロック共重合体においては、ポリブタジエン・ブロック部との相互作用の強いポリマーをブレンドの相手とした場合には、たとえそれがマイクロ不均一混合系であ

っても、分散ポリマーのゾーン・サイズも小さく、その結果、単純2相混合系の力学模型よりなる理論曲線¹¹⁾から大きくはずれた力学的性質を示すことが明らかになった。

4. 結 論

高シスBRとSBSブロック共重合体(スチレン含量約25重量%)とのロールブレンド未加硫物につき検討を行なった。検討にあたっては、顕微鏡観察、差動走査熱量計による試験、溶液相分離試験、力学特性の測定などを行なった。その結果、次の結論を得た。

(1) 位相差ならびに電子顕微鏡による観察から、SBSブロック共重合体のポリブタジエン・ブロック部と異なったマイクロ構造を持つ高シスBRをブレンドの相手とした場合には、低シスBRをブレンドの相手とした場合とは異なって、明らかにマイクロ不均一混合系を形成していることが認められる。しかし、分散のゾーン・サイズはかなり小さいようである。

(2) 差動走査熱量計によるブレンド物の結晶化挙動の検討から、高シスBRはSBSブロック共重合体とのブレンドによって結晶化は妨げられず、結晶融点がブレンド比に対して不変であることがわかった。このことからこのブレンド系はマイクロ不均一混合系であるといえる。

(3) 溶液相分離試験からポリマー間の相溶性を判定すれば、高シスBRは低シスBRに比べて明らかにSBSブロック共重合体との相溶性に劣るといえる。しかし、低シスBRとGPスチロール樹脂の組み合わせや、SBSブロック共重合体とGPスチロール樹脂の組み合わせよりは、はるかに相溶性に富むようである。

(4) SBSブロック共重合体含量50%のブレンド物にあっては、ロール(表面温度 60°C)再練りによる転相現象が存在するようであるが、転相に基づく軟化現象を明瞭に認めることはできなかった。

(5) 常温における圧縮弾性率のブレンド比に対する対数目盛での変化曲線は、従来、低シスBR~GPスチロール樹脂ブレンド系で見られた曲線と異なり、低シスBRとのブレンド系と同様に直線ないしそれに近いものとなる。この結果は、(1)および(3)で述べたこのブレンド系の特殊な分散形態とブレンドポリマー間の強力な相互作用によるものと思われる。

最後に、本報文を発表するにあたり、種々ご指導を頂いた大阪市立大学、箕浦有二教授および旭化成工業株式会社、小林祐二取締役役に深謝します。

文 献

- 1) P.R. Lewis: *J. IRI*, **2**, 217 (1968)
- 2) 佐武邦夫, 前田邦夫: 日ゴム協誌, **42**, 500 (1969)
- 3) 佐武邦夫: 日ゴム協誌, **41**, 81 (1968); *Rev. gén. caout. plast.*, **45**, 1381 (1968)
- 4) 佐武邦夫: 日ゴム協誌, **41**, 89 (1968); *Rev. gén. caout. plast.*, **46**, 63 (1969)
- 5) 佐武邦夫: 日ゴム協誌, **41**, 1089 (1968); *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1007 (1970)
- 6) 佐武邦夫: 日ゴム協誌, **42**, 177 (1969)
- 7) J.F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford, S. L. Aggarwal: *J. Polymer Sci. Pt. C*, **No. 26**, 118 (1969)
- 8) 飯野博一, 司雅博, 長船達也, 箕浦有二: 日ゴム協誌, **35**, 404 (1962); *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1299 (1965)
- 9) 庄司重敏: 合成ゴム, **6**, (No. 2), 31 (1964)
- 10) 佐武邦夫, 前田邦夫: 日ゴム協誌, **42**, 506 (1969)
- 11) 河合弘迪, 小川靖雄: 高分子, **12**, 752 (1963); *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 2147 (1964)

STUDIES ON RUBBER BLEND

(Part VIII) BLEND OF HIGH CIS-POLYBUTADIENE RUBBER AND STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER

KUNIO SATAKE, KANTO SHINKI, TSUTOMU TERAOKA and SADA O IBE
(Asashi Chemical Ind. Co., Ltd.)

Uncured blends of high cis-polybutadiene rubber and styrene-butadiene-styrene block copolymer (styrene content: ca. 25%), prepared by mill blend, were studied.

And it was found that this blend system is a microheterogeneous one and crystallization of high cis-polybutadiene rubber is observed at low temperature. But, as compared with the case of polybutadiene rubber-general purpose polystyrene resin blend, a mutual interaction between high cis-polybutadiene rubber and styrene-butadiene-styrene block copolymer is strong and zone sizes of dispersed polymers are small.

Different from a microheterogeneous polybutadiene rubber-general purpose polystyrene resin blend system, the curves of blend ratio dependence of compression modulus at room temperature (in logarithm) were not "S" or "reversed S" shaped and were deviated much from a theoretical curve calculated from the mechanical model of a simple two phase blend system. According to a microscopic observation, in case of the blend with 50% styrene-butadiene-styrene block copolymer content changes of mixing state during remilling (roll surface temperature: 60°C) seem to exist, but the resultant softening phenomenon was not clearly observed. And further, it was deduced that the morphological characteristics of this blend system and the mutual interaction between blend polymers might be responsible for this phenomenon.

合成皮革の製造法と製品〔特許〕

米国オハイオ州の Sheller Grobe 社は標記の特許を取得した。

この発明は合成皮革, すなわち表面がざらざらした皮膚状発泡性ポリ塩化ビニル製品は温度が 280~480°F の発泡性ポリ塩化ビニルプラスチック材料を 30~190°F の温度を保持する金型に注入してから 200~18,000 lb/in² の圧力をかけ, プラスチック材料の皮膚状外層の厚さが 0.0005~0.375 in で, その比重が 0.5~1.5 であるような製品を形成することで構成されている。

比重を 0.5~1.5 の範囲内において合成皮革の外観を呈して, 比較的やわらかく感じる。比重が 0.5 以下になる

と形成される製品が満足なものではなく, 逆に 1.5 以上になるとその製品の密度が高くなりすぎて, そのやわらかい感じがなくなって外観もそこなわれてくる。

ハンドルの射出成形は普通の射出成形装置で行なわれる。射出成形の際金型温度は 30~190°F の広い範囲であるが, 90~140°F が好ましい。この金型温度は射出される時の金型の温度で, 射出の際の成形温度は 280~400°F の範囲内である。その成形温度はプラスチックが射出機を離れる時のそのプラスチックの温度をいう。

[H400455 英国特許 1,188,476 (公告日 1970年4月15日) 日本科学技術情報センター発行「海外技術ハイライト」より連載, 許可第123号]