スチレン-ブタジエンブロック共重合体の構造と力学的性質

(昭和 44 年 5 月 14 日 受理)

西岡 明德^{*1}・古川 淳二^{*2}・山下 晋三^{*2}

スチレンブロック (S) とブタジエンブロック (B) が SBS および SBSBS の順序に結合したブロック共重合体をリビング重合法により合成し、これら共重合体のモノマー組成、ブロックの長さおよび成膜に用いた溶媒の種類を変えた場合について、動的粘弾性、応力-伸び曲線および電子顕微鏡写真にみられる形態学的構造を検討した。

低スチレン比率の SBS 型ブロック共重合体ではブタジエン相が連続相でスチレン相が分散相となっているが、スチレン量の増加にともない、スチレン相も次第に連続相に近くなり、スチレン比率 50 (重量 %) になると両相とも連続相になるが、延伸するとスチレン相は分散相に移行することが応力-伸び曲線よりみとめられた。S₁BS₂BS₁ 型ブロック共重合体において、スチレン量を一定にして、S₁ と S₂ の大きさを相互に変え、形態学的構造と物性にかなりの変化がみられた。成膜に用いた溶媒は THF>トルエン>シクロヘキサン>ヘプタンの順でスチレン相は連続相を形成しやすく、このような形態学的構造の変化は動的粘弾性や応力-伸び曲線に顕著に反映していることが確かめられた。

SBS 型および SBSBS 型ブロック共重合体の引張強さは末端のスチレンブロックの大きさとともに増大し、伸びはブタジエンブロックの大きさとともに増大した。

1 緒 言

スチレンブロックを S、ブタジエンブロックを B とすると、これらのブロック共重合体には、(1) SB, (2) SBS, BSB, (3) SBSB, (4) SBSBS, BSBSB, (5) SBSBS……などで示される結合様式が考えられ、(1) のシングルブロック共重合体は脆い物質で、その形態学的構造については Inoue ら¹⁾ および Bradford ら²⁾ の研究がある。(2) で示されるテレブロック共重合体のうち SBS 型は加硫を必要としないゴムとして注目をあつめ、その構造と物性についてはすでにいくつかの研究³⁻⁷⁾がある。BSB 型と SBSB 型については Matsuo ら⁸⁾の報告がある。(4) (5) で示されるものはマルチブロック共重合体とよぶことができ、これらについての報告はみあたらない。

この研究では組成の明らかな SBS 型および SBSBS 型ブロック共重合体をリビング重合法により合成し、モノマー組成の変化とブロック数の増加が電子顕微鏡下にみられるポリマーの形態学的構造と、物性特に動的粘弾性と引張特性におよぼす影響を検討した。

2 実 験

2.1 スチレン-ブタジエンブロック共重合体の合成

田中らの方法⁹⁾にしたがい、ベンゼン中で 1,4-ジリチオブタンを開始剤として 50°C で重合を行なった。SBS 型の場合、まずブ

タジエンの重合からはじめ、ほぼ 100% の重合率に達した後スチレンを加え重合を完結した。SBSBS 型の場合、スチレンの重合からはじめ、ブタジエン、スチレンの順で重合を行なった。ポリマーに対して 0.5 wt% のジ-ブチル-p-クレゾールと少量のメタノールを加えてリビング末端を停止し、メタノールからポリマーを析出させた。得られたポリマーをベンゼン-メタノール系で再沈した。これらのポリマーはいずれの組成のものも白色粉末であった。分子量はいずれも約 12 万になるように開始剤とモノマーの仕込量を計算した。

2.2 測定試料の調製

GPC 測定には溶媒として THF を用い、[η] と浸透圧測定にはトルエンを用いた。電子顕微鏡写真用試料はトルエン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、THF などの溶液から作成した厚さ 500~800 Å の超薄片を用いた。相のコントラストを強めるためにポリブタジエン相をオスミウム酸で染色した¹⁰⁾。動的粘弾性、応力-伸び関係などの測定にはトルエン、シクロヘキサンまたは THF 溶液から作った厚さ 1 mm のフィルムを用いた。

3 実験結果と考察

3.1 スチレン-ブタジエンブロック共重合体の組成

SBS 型ブロック共重合体の場合は全体の分子量をほぼ一定にして、S と B の重量比率を変えた。S₁BS₂BS₁ 型^{*3} ブロック共重

表 1 SBS ブロック共重合体の組成と分子量

実験番号	24	25	26	27	28
仕込モノマー組成 (wt%) (仕込順)	84.3	76.2	66.0	56.6	46.2
(ブタジエン) (スチレン)	16.0	23.8	34.0	43.4	53.8
結合スチレン (wt%) ^(*)	16	25	34	44	52
[η] (dl/g) ^(b)	1.9	2.1	1.6	2.2	1.6
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$ { 実 測 値	12.6	14.6	11.3	18.1	12.3
{ 計 算 値	11.3	12.0	12.6	13.4	14.2
a) 赤外スペクトルより定量 ⁽¹⁾					
b) トルエン, 30°C					

7) R. E. Cunningham, M. R. Treiber, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 23 (1968).

8) M. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujyo, H. Asai, *Polymer*, 9, 425 (1968).

9) 田中康之, 大塚齊之助, 高分子化学, 25, 523 (1968).

10) K. Kato, *J. Polymer Sci., B* 4, 35 (1966).

*3 S₁ は末端にあるスチレンブロックを示し、S₂ は中央にあるスチレンブロックを示す。

*1 Akinori NISHIOKA 日本合成ゴム (株) 中央研究所: 川崎市生田。

*2 Junji FURUKAWA, Shinzo YAMASHITA 京都大学工学部合成化学科: 京都市左京区吉田。

1) T. Inoue, T. Soen, H. Kawai, M. Fukatsu, M. Kurata, *J. Polymer Sci., B* 6, 75 (1968).

2) E. B. Bradford, E. Vanzo, *J. Polymer Sci., A-1*, 6, 1661 (1968).

3) R. J. Angelo, R. M. Ikeda, M. L. Wallach, *Polymer*, 6, 141 (1965).

4) H. Hendus, K. H. Illers, E. Ropte, *Kolloid-Z.*, 216-217, 110 (1967).

5) C. W. Childers, G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 1183 (1967).

6) J. F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford, S. L. Aggarwal, *ACS. Polymer Preprints*, 8, No. 2, 1532 (1967)

表 2 $S_1BS_2BS_1$ ブロック共重合体の組成と分子量

実験番号	29	30	31	32
仕込モノマー組成				
スチレン(S_2)	4.8	9.8	14.6	19.8
ブタジエン	71.2	70.2	70.6	71.0
(wt%) (仕込順)				
スチレン(S_1)	24.0	20.0	14.8	9.2
結合スチレン (wt%) ^{a)}	32	30	29	29
$[\eta]$ (dl/g) ^{b)}	1.7	1.7	1.6	1.8
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$				
実測値	13.0	13.0	12.6	13.5
計算値	12.6	12.6	12.6	12.6

a) 赤外スペクトルより定量¹¹⁾

b) トルエン, 30°C

図 1 SBS型ブロック共重合体の GPC 曲線

表 3 ポリブタジエンブロックのマイクロ構造^{a)} (%)

シス-1,4	トランス-1,4	ビニル
28	42	30

a) Morero らの方法¹²⁾を用いて赤外スペクトルより定量.

合体の場合は全体の分子量と S_1+S_2 と B の重量比率をほぼ一定にして、両末端の S_1 の大きさと中央の S_2 の大きさを相互に変化させた。得られたそれぞれのポリマーの組成と分子量を表 1 および 2 に示した。重合はいずれも定量的に進んだため、ポリマーの赤外吸収スペクトルから定量した結合スチレン量は仕込量と大体よく一致している。浸透圧から得た数平均分子量 $\bar{M}_n$ とモノマー量および開始剤量から計算した値は、比較的よく一致している。図 1 に GPC 曲線の一例を示したが、ホモポリマーなどは目

立つほど含まれていないと考えられる。表 3 にポリブタジエンのマイクロ構造を示した。

3.2 電子顕微鏡写真

ブロック共重合体はポリマーブレンドのような海島構造をとっていることはすでに知られている^{4,6)}。このような形態学的構造はモノマー組成、ブロック数、ブロックの並び方、試料の作成条件などによって変化することが予想される。結合スチレンがそれぞれ 16, 34, 52 wt% の SBS 型ブロック共重合体の電子顕微鏡写真を写真 1 に示す。前二者はいずれもブタジエン相 (黒い部分) が連続相で、スチレン相 (白い部分) が分散相となっているのがみられる。しかし 52 wt% のものはスチレン分散相どうしの接近およびからみあいのため連続相に近い形態をとっているため、引張試験においてネッキングを示すなど樹脂的性質がみられる。スチレン量がさらに多くなるとスチレン相が連続相となり、ブタジエン相が、細かい粒子として分散することが知られている^{4,8)}。写真 2 に $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の電子顕微鏡写真を示した。大きな球状分散相が認められるが、これは SBS 型ではスチレン相とブタジエン相はほぼ完全に分離しているのに対し、 $S_1BS_2BS_1$ 型では S_2 のためスチレン相とブタジエン相の分離は完全にゆかず、一部のブタジエンブロックはスチレン相に包括され、大きな凝集相を作るものと考えられる。写真 1, 2 はいずれもシクロヘキサン溶液から作った超薄片の電子顕微鏡写真であるが、写真 3 に SBS 型ブロック共重合体の同一ポリマーのヘプタン、トルエン、THF 溶液から作った超薄片の電子顕微鏡写真を示した。ポリスチレンの貧溶媒であるヘプタン溶液から成膜した試料ではスチレン相は球状に分散しており、分散相間のつながりは見られない。一方、ポリブタジエンの貧溶媒である THF 溶液から成膜した試料ではブタジエン相が分散相となり、スチレン相が連続相となっている。トルエンは、両相の良溶媒であるため、両相とも連続相になっていることが観察される。しかしいずれの試料も延伸により容易にスチレン相は分散相に反転することが応力-伸び曲線から認められた。写真 4 にシクロヘキサン溶液から成膜したスチレン/ブタジエン (重量比) が 34/66 である SBS

(1)

(2)

(3)

写真 1 SBS 型ブロック共重合体のシクロヘキサン溶液から成膜した超薄片の電子顕微鏡写真

スチレン/ブタジエン (重量比) (1): 16/84, (2): 34/66, (3): 52/48

11) 奥谷栄太郎, 未発表.

12) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, *Cheme. Ind.*, 41, 758 (1959).

写真 2 $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体のシクロヘキサン溶液から成膜した超薄片の電子顕微鏡写真
 $S_1/S_2/S_1$ (1): 12.0/4.8/12.0, (2): 10.0/9.8/10.0, (3): 7.4/14.6/7.4

写真 3 SBS 型ブロック共重合体の各種溶液より成膜した超薄片の電子顕微鏡写真
 溶媒 (1): ヘプタン, (2): トルエン, (3): THF

写真 4 SBS 型ブロック共重合体超薄片の引張前後の電子顕微鏡写真
 (1): 延伸前 (2): 1.5 倍延伸 (3): 2 倍延伸

型ブロック共重合体の引張前後の電子顕微鏡写真を示した。2 倍に延伸するとスチレン相が引張方向に垂直に配向するのがみられる。

3.3 動的粘弾性

SBS 型および SBSBS 型ブロック共重合体について 10 cps における動的弾性率 E' および $\tan \delta$ の温度分散を求めた。図 2 は SBS 型のモノマー組成を変化させた場合の E' の温度分散であり、図 3 は同じ SBS 型ブロック共重合体で成膜溶媒を変えた場合の E' の温度分散である。また図 4 にはスチレンとブタジエンの比がほとんど同じの $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体について

図 2 SBS 型ブロック共重合体の E' の温度分散
スチレン/ブタジエン (重量比) —○—: 52/48, —●—: 34/66
—●—: 25/75, —●—: 16/84
成膜溶媒: トルエン

図 3 SBS 型ブロック共重合体の E' の温度分散
スチレン/ブタジエン (重量比): 30/70
溶媒: —○—: トルエン, —△—: THF, —▲—: シクロヘキサン

S_1 と S_2 の割合を変えた場合の E' の温度分散を示した。これらの結果は、いずれも典型的な不均質構造を示していることがわかる。そして SBS 型の場合モノマー組成に応じて、 E' の値は段階的に変化していることが示されている。また図 3, 4 より同じモノマー組成でも末端のスチレンブロックの大きさや成膜条件が変わった場合には E' の値がかなり変化することが明らかとなった。このことは写真 1~3 の結果とあわせて考えると E' が試料の形態学的構造に大きく依存していることを示すものと考えられる。図 5~7 に SBS 型と SBSBS 型ブロック共重合体の $\tan \delta$ の温度分散を示したが、いずれも -80°C と $+100^\circ\text{C}$ 近傍にピークがみられた。これらのピークはそれぞれブタジエン相とスチレン相の転移に基づくものであることはポリマーブレンドの場合と同じであるが、ピークの高さは相の大きさのみならず形態学的構造に依存することがわかった。例えば図 5 に示される結合スチレンが 52 wt% の SBS ブロック共重合体ではブタジエン相とスチレン相はほぼ体積が等しいにもかかわらず、スチレン相が連続相

図 4 $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の E' の温度分散
 $S_1/S_2/S_1$ —○—: 12.0/4.8/12.0 —●—: 10.0/9.8/10.0
—●—: 4.6/19.8/4.6 成膜溶媒: トルエン

図 5 SBS 型ブロック共重合体の $\tan \delta$ の温度分散
スチレン/ブタジエン (重量比) —○—: 52/48, —●—: 34/66, —●—: 25/75
成膜溶媒: トルエン

図 6 SBS 型ブロック共重合体の $\tan \delta$ の温度分散
 スチレン/ブタジエン(重量比): 30/70
 溶媒 —○—: トルエン, —△—: THF, —▲—: シクロヘキサン

図 7 $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の $\tan \delta$ の温度分散
 $S_1/S_2/S_1$ —○—: 12.0/4.8/12.0, —●—: 10.0/9.8/10.0,
 —●—: 4.6/19.8/4.6 成膜溶媒: トルエン

となり、ブタジエン相の分子運動を束縛しているため、 -80°C のピークは非常に小さくなっている。また図 6 から同一ポリマーについて溶媒をかえて作成したフィルムの $\tan \delta$ のピークの高さが変化し、使用した溶媒に対して、より親和性のあるブロックの $\tan \delta$ のピークが高くなっていることがわかる。すなわちシクロヘキサンはポリスチレンよりポリブタジエンに対して溶解性が大きく、THF はポリブタジエンよりポリスチレンに対して溶解性が大きいので、それぞれの溶液から得られたフィルムの $\tan \delta$ のピークは前者ではポリブタジエン側が高く、後者ではポリスチレン側が高くなっている。図 7 に $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークを示したが、モノマー組成がほとんど同じであるにもかかわらず、 S_1/S_2 比が小さくなるにつれ、 -80°C のピークは高く、 $+100^\circ\text{C}$ のピークは低くなっている。 $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体では S_1 が主としてスチレン分散相を形成し、ブタジエンブロックには含まれた S_2 の大部分はスチレン分散相を形成することなく、ブタジエン分散相に包含され、さらに一部はブタジエンブロックとともに S_1 分散相とからみあって、写真 2 にみられるように大きな凝集相を作るものと考えられる。したがって、 S_1 が小さくなるにしたがいスチレン相の占める面積が減少するため、スチレン相に基づく $\tan \delta$ のピークは低くなるものと

解釈され、一方、スチレン相の希薄にともない、スチレン相から受けるポリブタジエン鎖の分子運動の束縛が緩和されたことにより、ブタジエン相に基づく $\tan \delta$ のピークが高くなるものと解釈される。このようにブロック共重合体の動的粘弾性は形態学的構造に影響されることが明らかにされた。

3.4 応力-伸び曲線と引張強さ

ブロック共重合体の応力-伸び曲線には著しい特徴がみられる。モノマー組成を変えた場合および成膜に用いた溶媒を変えた場合の SBS 型ブロック共重合体と S_1/S_2 比を変えた場合の $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の応力-伸び曲線を成形直後の未延伸の試料といったん延伸してもとに戻した試料に分けて、それぞれ図 8~13 に示した。いずれも測定温度 25°C 、引張速度 50 mm/min 、伸張比 5~6 にした。これらの図から明らかなように Mullins 効果は、成形直後の試料に大きく、いったん延伸した試料では小さい。

成形直後の試料の低伸張引張応力を考えると、SBS 型ブロック共重合体では図 8 から明らかなようにスチレン量とともに増加

図 8 SBS 型ブロック共重合体の応力-伸び曲線 (初回)
 スチレン/ブタジエン(重量比) 1: 44/56, 2: 34/66, 3: 25/75, 4: 16/84
 成膜溶媒: トルエン

図 9 SBS 型ブロック共重合体の応力-伸び曲線 (2 回目)
 スチレン/ブタジエン(重量比) 1: 34/66, 2: 25/75, 3: 16/84
 成膜溶媒: トルエン

図 10 $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の応力-伸び曲線(初回)
 $S_1/S_2/S_1$ 1: 12.0/4.8/12.0, 2: 10.0/9.8/10.0, 3: 7.4/14.6/7.4
 4: 4.6/19.8/4.6 成膜溶媒: トルエン

図 11 $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の応力-伸び曲線(2回目)
 $S_1/S_2/S_1$ 1: 12.0/4.8/12.0, 2: 10.0/9.8/10.0, 3: 7.4/14.6/7.4
 4: 4.6/19.8/4.6 成膜溶媒: トルエン

図 12 SBS 型ブロック共重合体の応力-伸び曲線(初回)
 スチレン/ブタジエン(重量比): 30/70
 溶媒 1: THF, 2: トルエン, 3: シクロヘキサン

図 13 SBS 型ブロック共重合体の応力-伸び曲線(2回目)
 スチレン/ブタジエン(重量比): 30/70
 溶媒 1: THF, 2: トルエン, 3: シクロヘキサン

しており、また図 12 から成膜に用いた溶媒によっても変化していることがわかる。一方、 $S_1BS_2BS_1$ 型では低伸張引張応力は図 10 に示したように S_1 の大きさとともに増加している。これらのことは低伸張引張応力が試料の形態学的構造に依存していることを示すものである。すなわち末端のスチレンブロックの大きさと溶媒の種類によってスチレン相は分散相から連続相に段階的に変化し、その度合が低伸張引張応力に現われてくるものと考えられる。スチレン相が連続相となっている場合は図 8 (結合スチレンが 34 wt% と 44 wt% の場合) や図 12 (THF の場合) にみられるようにするどい応力の立上りやネッキング現象などの樹脂的性質が現われる。これらの連続相は延伸により容易に分散相に反転し、延伸を止め、もとに戻しても連続相は再生されない。これらのことは図 9, 11, 13 の結果から明らかである。

図 10 において $S_1BS_2BS_1$ 型では S_1 が小さいと引張応力は小さいので、 S_2 はほとんど連続相形成に寄与しないものと考えら

図 14 SBS 型ブロック共重合体の引張強さと伸び
 測定温度 25°C 引張速度 50 mm/min

図 15 $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の引張強さと伸び
測定温度 25℃ 引張速度 50 mm/min

れる。THF ではスチレン連続相が形成されるので引張応力は大きい。

SBS 型と $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の引張強さと伸びを図 14, 15 に示した。ブロック共重合体の引張強さは分子鎖の切断によるものでなく、網目点となっているスチレン分散相における

スチレンブロックのすべりが原因であると考えられる。またこれらの凝集部は分子鎖の両端で形成され、しかも凝集部は伸張に際して規則正しく配列して不均等なひずみが分子鎖にかかる可能性が少なくなるため、引張強さと伸びが非常に大きい値を示すものと考えられる。図 14 に示したようにシクロヘキサン溶液より成形した SBS 型ブロック共重合体の引張強さがスチレン分率とともに増加しているのは、見かけの網目数が増加していることを示し、写真 7 にみられるように網目点であるスチレン分散相が増加していることと一致する。一方、図 15 に示したように $S_1BS_2BS_1$ 型ブロック共重合体の引張強さは S_1 の大きさに依存しており、網目点である凝集部が S_1 だけで形成されていることを示すものである。一方、伸びは S_1 、 S_2 の大きさに無関係にほぼ一定であることから、伸びは図 14 の結果を考えあわせるとブタジエンブロックの大きさに依存していることが明らかである。

以上 SBS 型および SBSBS 型ブロック共重合体の電子顕微鏡写真に見られる形態学的構造がモノマー組成、ブロック長さおよび成膜に用いた溶媒の種類により変化し、さらに、これらの形態学的構造の変化が動的粘弾性や応力-伸び曲線に顕著に反映していることを明らかにした。

(本研究は第 17 回高分子討論会で発表した)

おわりに、電子顕微鏡写真撮影に種々御援助いただいた神戸大学工学部、渡辺禎三教授および赤松政輝氏に感謝申し上げる。

放電処理テフロン の 表面 構造^{*1,2}

(昭和 44 年 5 月 15 日 受理)

角 田 光 雄・大 場 洋 一・福 村 勉 郎^{*3}

放電処理によってテフロン (ポリテトラフルオロエチレン) のぬれは変化する。特定の真空中で処理した場合に種々の液体に対する接触角が低下するが、その真空中より低圧あるいは高圧側でも接触角は低下しない。また興味ある結果として、高真空度の条件で処理したテフロンは未処理のテフロンよりぬれにくくなることを見出した。ぬれの面から処理テフロン表面構造について推定した前報の結果をもとに、本報では種々の機器分析の手段を用いてその表面構造について検討した。その結果、放電処理によってぬれやすくなった表面は結晶化度は未処理のテフロンに比べ変化が認められなかったが、表面に極性基が導入されていることが推定され、放電処理によってぬれにくくなった表面は未処理テフロンに比べ結晶化度が減少し、表面の化学組成には変化がないことが推定された。また表面のあらさも放電処理によって変化することが認められた。これらの結果は、ぬれの面から推定した表面構造の変化とよく一致を示した。

放電処理テフロン接着性を検討した結果、放電処理によってテフロン接着性は改善され、テフロン表面処理方法の一つとしてこの放電による処理方法は実用的に使用できることが明らかとなった。

1 緒 言

プラスチックの内部の特性とプラスチックの表面の特性をうまく利用することによって、既存のプラスチックをさらに多方面に有効に利用できる可能性がある。

テフロン (ポリテトラフルオロエチレン) は数多くの高分子材料

の中でも特に優れた耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、高周波特性などを有し、広い部門に使用されている。テフロンのような優れた特性のうち、例えば非粘着性、非接着性はある応用分野においては欠くことのない重要な特性の一つであるのに対し、異なったある分野では致命的欠陥となることもある。後者のケースにおいて、テフロン内部特性はそのままにし、表面層のみを変性させその欠点を補うことが一般に行なわれる。このような表面処理については種々の手法が知られている¹⁾。

著者らは、表面処理の手段として放電を用い、放電処理条件と

*1 この報文を「ポリマーの表面処理に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 角田光雄, 大場洋一, 千葉克義, 福村勉郎, 工化, 71, 116 (1968)。

*3 Teruo TSUNODA, Yoichi OBA, Masuo FUKUMURA 株式会社日立製作所中央研究所: 東京都国分寺市東恋ヶ窪。

1) 永田宏二, 工業材料, 15, 162 (1967); H.S.Bille, *Plastics (London)*, 32, 179 (1967)。