- 92) P. H. Lindenmeyer, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1902 (1967).
- 93) P. H. Lindenmeyer, *J. Polymer Sci.*, **C 20**, 145 (1967).
- 94) J. M. Peterson, P. H. Lindenmeyer, *Makromol Chem.*, **118**, 343 (1968); P. H. Lindenmeyer, J. M. Peterson, *J. Appl. Phys.* **39**, 4929 (1968).
- 95) P. H. Lindenmeyer, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **231**, 593 (1969).
- 96) F. C. Frank, 未発表. 文献 93), 94), 10) 参照.
- 97) A. Keller, *Polymer. Lond.*, **3**, 393 (1962).
- 98) D. C. Bassett, F. C. Frank, A. Keller, *Phil. Mag.*, **8**, 1753 (1963).
- 99) D. E. McMahon, R. L. McLough, A. A. Schlegel, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4123 (1967).
- 100) B. A. Newman, H. F. Kay, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4105 (1967).
- 101) A. Nakajima, S. Hayashi, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **225**, 116 (1968).
- 102) J. F. Jackson, L. Mandelkern, *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 557 (1967).
- 103) G. T. Davis, R. K. Eby, M. Martin, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4973 (1968).
- 104) M. I. Bank, S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4951 (1968).
- 105) K. Liu, R. Ullman, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **6**, 451 (1968).
- 106) 北丸竜三, L. Mandelkern, 19 回高分子学会年次大会 (1970, 東京).

ゴム補強プラスチックの微細組織と性質

松 尾 正 人^{*1}

1 はじめに

ポリスチレン (PS) のような硬くてもろいプラスチックの中にゴムを微細に分散させることによって主として耐衝撃性が改良される。この種の材料はゴム補強プラスチックと呼ばれる。

このアイデアの出現は実に 1940 年代にさかのぼるが、工業的に製造されはじめたのは 1950 年代はじめてといわれる。しかし本格的に需要が伸びはじめたのは 1960 年代に入ってからであり、とくに 65 年以降に至って急激に成長しはじめたといえる。1969 年の国内需要量 (推定) はその主力である ABS 樹脂, 耐衝撃性ポリスチレン (HI-PS) を合せると実に 20 数万トンに達し、今や汎用樹脂の一つに数えられようとしている。

一方、このポリマー系の学問的体系化に関しては永い間停滞していたが、1960 年以降、とくに最近の 5 年間はどの間に画期的ともいえるいくつかの展開がみられ、多くの議論を巻き起しているのが現状である。

その第一の展開は構造解析手段の進歩である。従来、try and error の積重ねによって進められてきた研究手段にはじめて体系的な考え方をもち込んだのが粘弾性的手法による構造解析法である。しかし何よりも増して最も大きな影響を与えたものは加藤による電子顕微鏡技術の開発である。この手法によって組織学としての体系化が可能になったのである。

第二の展開は応力白化現象の解明である。応力白化現象は従来はミクロクラックの発生による光の散乱とされていたが、これがミクロな幅の分子配向帯 (ストレスクレージング) によるものであることがはじめて明らかにされたのである。この解明によってゴムの導入による強じん性発現の機構がクレーズという実体に結びつけられて明確になったのである。

第三の展開はリビングポリマー法によるブロック共重合体の合成である。最近ゴムのな性質をもつスチレン-ブタジエンブロッ

ク共重合体が市販されるようになったのを契機として、多くの研究がゴムとしての性質に注目している。しかしながら、組成比を変えることによって硬質プラスチックからゴムに至る多様な材料をこの方法で作ることができるのである。その意味で重要なポリマーである。

この総説では、以上三つの展開を中心にして述べるが、第三のブロック共重合体については紙数の都合もあるので簡単に性質と構造の関係についてだけ述べることにする。

筆者のこれまでのいくつかの総説^{80,42-44)}をあわせて参照して頂ければ幸いである。

2 構造解析手段の進歩

プラスチック-ゴム系のような 2 成分系ポリマーの構造を解析する手段として、現在我々は以下の四つの方法を利用できる。

光学顕微鏡, 化学分析法, 粘弾性特性, 電子顕微鏡

光学顕微鏡は組織を直接観察できるという意味で有効な方法であり、Traylor¹⁾の方法などこれに適した応用技術も開発されてきた。しかしながらその分解能の限界のために、ABS などでの問題になる 1μ 以下のゴムの分散には全く無力であり、多く使われてきたにもかかわらず主要な武器となりえなかった。

化学分析法には Blanchette, Nielsen²⁾によるゴムの二重結合切断法, Gesner³⁾の遠心分離法, 箕浦⁴⁾の分別沈殿法などがある。これらを組合せたり、元素分析法, 赤外吸収法と併用することによって、ゴム含量, グラフト率, グラフト枝の長さ, ゴムおよびプラスチック成分の化学組成などを求めることができる。この方法は、しかしながら、操作が複雑であることと再現性に乏しいことが問題であり、苦勞の割には実りが少ないといえる。

これらに対して、粘弾性的手法と電子顕微鏡技術はそのえられる情報の確実さと豊かさにおいて著しく優れている。表 1 にはこれら解析手段と構造の関係を示したものである。実用特性に関係する主要な構造は粘弾性と電顕手法によってほぼ把握できることがわかる。とくに電子顕微鏡は抜群の効果を発揮する。それは表

^{*1} Masato MATSUO 日本ゼオン株式会社中央研究所: 川崎市夜光.

表 1 解析手段と構造の対比

構 造	解 析 手 段				実 用 的 性 質 と の 関 連 性
	光 顕	化学分析	粘 弾 性	電 顕	
ゴ ム 含 量	○	◎	○	○	◎
ゴ ム の T_g			◎		◎
ゴム粒子の分散状態*	○			◎	◎
ゴムの粒径とその分布*	○			◎	◎
ゴム粒子内のサリミ構造*				◎	◎
グラフト率		○	○		○
グラフト枝の長さ		○			
ゴムの化学構造		○	○		○
レジンの化学構造		◎			○
混合の 状 態*	○		◎	◎	◎
グラフトレジンの形態*				◎	◎

○印：不十分，◎：ほぼ完全

1 中 * 印をつけた構造が電顕技術の開発によってはじめてはっきり検知できるようになったものであり、いずれも実用的性質に重要な関係をもっていることから理解できるであろう。

以下には粘弾性的手法と電子顕微鏡技術について要点を述べる。

2.1 粘弾性的手法

粘弾性特性を用いてポリマーの構造や熱運動特性を調べる研究は Schmierer, Wolf⁵⁾以来数多く、2成分系ポリマーに関してもかなりみられている。しかしながら、2成分系ポリマーの粘弾性特性をその成分ホモポリマーのそれを用いて記述するはじめての系統的研究はわが国の高柳⁶⁾、河合⁷⁾によって成されたといえる。国内では1962年9月のプラスチック誌に発表された高柳の「ポリマーブレンドの理論」と題する論文が最も早く、これはこれまで非常にばくぜんとしていた混合様式の概念を簡単なモデル

図 1 プラスチック成分 (P) とゴム成分 (R) よりなる 2 相ポリマーの混合様式のモデル図⁶⁾

I：界面不連続，I'：界面結合，II：部分的相溶，III：分子状混合

を用いて明解に表現したものであり、当時のこの方面の企業の技術者は多かれ少なかれこの論文に影響を受けたといっても過言ではない。

図1は高柳による2成分系ポリマーの混合様式のモデルの表現である⁶⁾。プラスチック (P) とゴム (R) とから成る2成分系ではこの7種のものが典型的な形である。図2はこのうちB系列のみについて対応する弾性率温度分散の形をモデル的に示したものである。実在の系は、これらの組合せによって混合様式を推定することが可能である。

実例として、PVC をベースプラスチックとしこれに種々のアクリロニトリル (AN) 含量をもつニトリル-ブタジエンゴム (NBR) をブレンドした系の粘弾性温度特性を図3, 4, 5に示す²⁷⁾。PVC/PBD は典型的な貧相溶系であり I'-B 混合に、PVC/NBR-20 (AN≒20%) ブレンド系は中間相溶型の II-B 混合に、また PVC/NBR-40 (AN≒40%) ブレンド系は典型的な良相溶型で III 混合に、それぞれ類似のパターンを示しているのがわかる。

混合様式の推定は両成分の T_g の中間の温度における弾性率と組成の関係を調べることにによってもできる⁶⁾。図6に示すように、プラスチック成分に柔いゴム成分が浮く場合は I'-B 曲線に沿っ

図 2 図1のB系列に対応する弾性率温度特性のモデル図⁶⁾

図 3 PVC/PBD ブレンド系の粘弾性温度特性 (典型的負相溶系)²⁷⁾

図 5 PVC/NBR (AN ≈ 40%) ブレンド系の粘弾性温度特性 (良相溶系)²⁷⁾

図 4 PVC/NBR (AN ≈ 20%) ブレンド系の粘弾性温度特性 (中間相溶系)²⁷⁾

た高い弾性率を示し、ゴム成分の体積分率がほぼ 0.7 (最密充填) のところで相転移を起して低い $I'-A$ 曲線へ移る。その逆に柔いゴム成分のマトリックスにプラスチック相が浮く場合は弾性率の低い $I'-A$ 曲線に沿った変化を示し、プラスチック成分が約 0.7 になるところで $I'-B$ 曲線へと転移する。両成分がともに力学的連続性を有するような混合様式では弾性率は両曲線の間値を示すことになるであろう。このような関係を知った上で、ほぼ中間組成のものの弾性率を図上にプロットすれば大体の混合様式を知ることができる。この方法は定性的であるが実際上かなり有効な方法である。

粘弾性的手法を駆使して衝撃強度の高い材料を開発した例として Albert⁹⁾ の塩化ビニル/アクリレート不均一共重合体の研究がある。粘弾性温度特性と衝撃強度の温度依存性の関係については、Oberst⁹⁾ が汎用プラスチックについて総括的な研究を行なっているし、Bucknall¹⁰⁾ および筆者ら¹¹⁾ は 2 成分系ポリマーについての関係を報告している。いずれも粘弾性的手法が衝撃強度のような実用的性質とうまく関係づけられた例である。

一方、粘弾性的手法の限界としてつぎの 2 点が考えられる。第

図 6 弾性率の組成による変化⁶⁾

白丸は Tobolsky によるポリスチレン/ハイステレンゴム系の 80°C のデータ

図 7 グラフトおよびラテックスブレンド ABS の弾性損失 (E'') とシャルピー衝撃強度の温度依存性の比較 (界面の効果)¹¹⁾

一にこの方法が分子鎖セグメント単位の動きを検出しているので分子の集合状態の相違、たとえば粒径、粒径分布、粒子の形などの相違を全く反映しない点である。第二には、きわめて小変形下での挙動を検知しているので、大変形下ではじめて問題になる界面の接着強度のようなものを検出しないことである。後者の例として、グラフト重合により調製した界面の強い ABS とラテックスブレンドによって調製した界面の弱い ABS との比較を図 7 に示す¹¹⁾。粘弾性特性 (上図) には両者の相違がほとんど反映されていなくにもかかわらず衝撃強度 (下図) の相違は著しい。

以上のような限界を熟知したうえで有効な場合のみにこの手法を活用することが大切であるが、いずれにしても粘弾性特性は新しい試料系には必ず一度は応用してみる価値のあるものであり、現在もなお多く使われている。

2・2 電子顕微鏡技術

先にも述べたように、光学顕微鏡はその分解能の限界のために主要な解析手段となりえなかったことから、電子顕微鏡技術の開発が強く望まれていた。しかしながら、これには二つの困難を解決せねばならなかった。一つは柔いゴムを含む試料を 1000 Å 程度の超薄切片にすることの困難であり、他の一つは成分間にコントラストをつけることの困難である。これらはかなりむづかしいことであったので多くの研究者はレプリカ技術に頼らざるをえず、十分な知見を得るに至らなかったのである。

この問題は、1965 年に至って、加藤によってはじめて解決された¹²⁾。加藤は永年の光顕技術の蓄積を背景にこの問題にとり組んでいたが、生物の分野によく使われる四酸化オスmium (OsO_4) がゴムの 2 重結合に選択的に付加し、ゴム相を硬化させると同時にゴム相の電子線に対する密度を高めてコントラストをつけることを見出した。すなわち、加藤の染色固定法は試料ブロックを OsO_4 の水溶液または蒸気に曝したのち、表面の数 μ の染色層を超薄切片にするという簡単なものである。この操作の単純さと効果の偉大さのために、今では加藤の方法は国内外を問わずほとんどのこの分野の企業研究所において使われている。

加藤は単に OsO_4 法を開発しただけに留らず、自らその精緻な技術を駆使して ABS について多くの新知見を見出している。個々の知見についての詳しいことは加藤の報告¹³⁻¹⁶⁾を参照して頂いた方がよいと思うので、ここでは箇条書きによって要点を述べるに留める。

① 従来ゴム粒子内部は単純な均一ゴム構造と考えられていたが、そこにマトリックスのプラスチック相が微細な粒子となって分散していることを見出した¹²⁾。この構造は蜂の巣構造またはサ

写真 1 典型的な市販 ABS 樹脂の超薄切片の電子顕微鏡写真
ゴム粒子中の蜂の巣構造に注意、 OsO_4 染色

ラミソーセージの断面に似ていることから俗にサラミ構造と呼ばれている (写真 1 参照)。

② ABS のメッキ加工の本態、とくにエッチング工程がゴム粒子の酸化分解脱落による無数の小孔の形成にもとづくことを見出した^{13,14)}。

③ 射出成形等の加工によりマトリックス分子の配向のみならずゴム粒子が流れ方向へ配列したり変形したりすることを見出し、層状はくり現象がとくに大粒子配列面におけるゴムの破壊によるものであることをつきとめた^{16,20)}。

④ 耐候劣化がゴム粒子の OsO_4 に対する染色性の変化をひき起こすことを見出し、劣化の検出手段としての可能性を示した¹⁹⁾。

⑤ 1 個の ABS ラテックス粒子を超薄切片とし、ゴム粒子のまわりにレジンがグラフトする過程を形態学的に明らかにした^{15,19)}。

加藤によって見出されたこれらの諸知見は、実用的性質との関係においてさらに深く研究されるべきものと思われる。ただ、現象の複雑さとともに、企業の製品に直接関係することが多いので仲々公表されにくいのが現状のようである。

なお加藤の方法の詳細については加藤の総説¹⁷⁻¹⁹⁾に詳しいので参照されたい。

3 新しい強じん化理論の出現

ゴムを含むプラスチックは工業的には著しく発展してきたにもかかわらず、それがどのような過程を経て破壊するのか、ゴムがどのように働いて強じん性を発現しているのか、という根本的な問題については永い間不正確なまま放っておかれた。この問題について触れる多くの人は推測や不確かな実験にもとづく考え方を述べてきた。その中で最もよく引用されてきたのは Merz ら²²⁾のマイクロクラック理論であろう。

Merz らは応力下に発生したマイクロクラックが広がるときにゴム粒子がクラックを支え、引きのばされ、それによって多くのエネルギーが吸収されると考え、図 8 に示すようなモデル図を示した²²⁾。

一方、Nielsen²³⁾もマイクロクラックを前提にした考えを述べている。これは図 9 に示すように、①ゴム粒子が数多くあり応力集中点として働くために数多くのクラックを発生し、その表面エネルギーの増大のために多くのエネルギーが消費されること、②クラック同志の相互作用による進行の阻害と停止、③クラック間のうすいレジン相のたわみによる伸びの増大、などから強じん性を説明しようとしたものである。

これらの機構はいずれもゴム補強プラスチックに特有の応力白化現象がミクロ

図 8 ミクロクラック理論にもとづく Merz らのモデル²²⁾

図 9 ミクロクラック理論にもとづく Nielsen のモデル²³⁾

クラックの発生による光の散乱にもとづく、という考え方に立脚しているが、いずれも実証性に乏しいのである。

以下には応力白化現象の本質とその強じん化機構との関係について述べる。

3・1 応力白化現象とストレスクレージング

応力白化現象は応力の加わった部分全体にわたって白化を示すもので、応力に対して直角に走る白い微細な線から成っている。図 10 には市販 HI-PS の応力-歪曲線を PS との比較において示したものであるが、白化はほぼ降伏点ではじめてみられる。伸びの過程は白化の濃密化の過程そのものであるので、破壊過程あるいはエネルギー散逸過程に白化現象が重要な役割を果たしていることは疑いない。

図 10 耐衝撃性ポリスチレンとポリスチレンの応力-歪曲線の比較

この白化現象の実証的な説明は 1965 年の Bucknall, Smith²⁴⁾ の偏光および位相差顕微鏡による研究によってはじめて成され、つづいて筆者²⁵⁾の電子顕微鏡レプリカ法による研究によって強固な実験的支持を得たといえる。

写真 2 は応力白化現象の本質をはじめて電子顕微鏡下に明らかにした写真である²⁵⁾。白化現象は写真のように、応力 (矢印) 方向に直角に走る 1μ 程度の幅をもつ帯から成っていることが明らかとなった。帯の中は空けきではなく、応力方向に配向した分子から成っていることが明白である。すなわち、白化はクラックによるものでなく、ミクロな幅をもつ分子配向帯によるものである。

写真 2 耐衝撃性ポリスチレン板の応力白化表面の電子顕微鏡レプリカ写真²⁵⁾

応力 (矢印) 方向に直角に走る枝分れの多い分子配向帯 (クレーズ) がみられる。

このミクロな分子配向現象はガラス状プラスチックにおいてすでに見出されており (1962 年)²⁶⁾、ストレスクレージングと呼ばれていた。したがって、白化はゴム補強プラスチックのストレスクレージングによるものに他ならないと結論できる。ゴム補強プラスチックのクレーズの特徴は写真からも明らかなように枝分れをしつつ自由自在に伝播していることであり、ガラス状プラスチックの直線的な数の少いクレーズに比べて好対照をなしている。

応力白化現象の解明はつぎに述べるゴムによる強じん性発現機構に最も重要な関係をもつが、この解明によって従来全く別のものと考えられてきたこれら 2 種のプラスチックの破壊挙動が統一的に理解されるようになったことも重要な寄与だと考えられる。

3・2 強じん性発現の機構

ゴム粒子の存在によってクレージングの挙動がガラス状プラスチックとどのように異なるか、ということがゴム補強プラスチックの強じん性発現機構のポイントとなる。ゴム粒子とクレーズの関係を調べるには加藤の方法を応用した電顕技術¹²⁾によるのが最も有効である。

写真 3 は加藤の方法により超薄切片とした ABS の応力白化部分 (クレーズ部分) の電顕写真である²⁷⁾。黒い帯がクレーズを示している。この一枚の写真の中にクレーズの種々の様相があらわれている。以下に箇条書きにしてみる。

写真 3 ABS 樹脂の応力白化面に平行な超薄切片の代表的な電子顕微鏡写真²⁷⁾

黒い部分はゴム粒子およびクレーズを表わしている。
OsO₄ 法により染色固定。

- ① クレーズ中のゴム粒子は応力方向に著しく変形を受けているが、その他のゴム粒子は全く変形していない。
- ② クレーズはゴム粒子界面から発生し、ゴムからゴムを伝わって応力方向にほぼ直角に走る。
- ③ 大きなゴム粒子はクレーズ発生および伝播の site となりやすい。

以上の結果は、ゴム粒子の存在が、おそらく応力集中効果により、クレーズの発生と伝播を容易にするので、ガラス状プラスチックのような少数の直線的なクレーズではなく、枝分れの多い多数のクレーズを生じる結果になっていることを明らかに示している。ポリマー鎖がランダムな状態から配向状態 (クレーズ) へと変化するためには多くのエネルギーを必要とすることは明らかであるから、ゴム補強プラスチックの引張破壊エネルギー (図 10 の応力-歪曲線の囲む面積) の大部分はクレーズの発生と伝播のために費やされることが結論される。高速変形の場合も図 10 と

同様な形の応力-歪曲線が得られ、白化現象も観察されることがから、このメカニズムは衝撃破壊などの高速変形の場合にも適用されることがわかる。

このようなゴムによる新しい補強機構は従来のマイクロクラック理論に対してクレーズ理論と呼ばれている。

クレーズ理論は基本的なところはほぼわかり、一応現象を説明することに成功しているが²⁸⁾、問題点もいくつか残っている。とくにクレーズ開始の機構、ゴム粒子の粒径の効果などはさらに研究をつきつめられるべき問題であると思われる。

4 微細組織と性質の関連づけ ——高分子組織学の萌芽——

以上の項で述べてきたように、ゴム補強プラスチックの分野では電子顕微鏡を頂点とする構造解析手段が著しく発達し、破壊機構への理解も深まってきた現在、研究の方法もより明確な形をとりうる段階に達していると考えられる。すなわち、従来の手さぐり研究ともいえるべき、仮説の設定→実験→仮説の修正、という過程をくり返しながより真理に近い仮説に到達してゆくという方法に対して、明確な構造的知見にもとづいて性質と構造の関係を把握しこれを積み重ねてゆくという方法である。金属の分野では金属組織学がこれに当るであろう。多相系高分子の分野ではこれを高分子組織学 (Polymerography) と呼ぶことが提案されている^{18,29,30)}。

高分子組織学では、電子顕微鏡を主たる武器として、分子の集合状態である相 (phase) 構造を理解し、これと性質の関係を体系化しようとするものである。さらにいえば、この体系化をベースにして新しい相構造を創り、これによって新しい性質を開発することを目的とするものである。

しかしながら、この方向の研究ははじめてからまだ日も浅く、しかも実際の製品に関係する結果が多いために仲々公表されにくいこともあいまってまだ得られるデータは少ない。以下には筆者らのデータを中心にして萌芽の段階ともいえるべき組織学について述べることにする。

4.1 PVC/ゴムブレンド系²⁷⁾

ロールなどを用いる機械的ブレンド系の性質には成分ポリマー間の相溶性が最も大きく影響を及ぼすことが推定される。したがって、ブレンド系の例として 2.1 項に述べた PVC/NBR ブレンド系を用いることにする。表 2 には用いた PVC およびアクリロニトリル (AN) 含量の異なる種々の NBR がまとめられている。

このブレンド系の室温衝撃強度は、ゴム量を一定にしたとき、AN 含量の変化、すなわち PVC への相溶性の変化によって図 11 のように変化する。すなわち、相溶性の悪い PVC/PBD 系および相溶性のよい PVC/NBR-40 系ではいずれも低い衝撃強度を示し、中間の相溶性を示す PVC/NBR-20 系付近で最も高い衝撃値を示す。

これらの試料の微細組織を電子顕微鏡鏡下に観察した結果が写真 4 である。

表 2 PVC/ゴム系に用いた試料

試料*	商 品 名
ポリ塩化ビニル (PVC)	Geon 103 EP-8 ($\bar{P}=800$)
シス 1,4 ポリブタジエン (cis PBD)	Nipol BR-1220
ニトリル-ブタジエンゴム (NBR 40)	Hycar 1041 (AN≒40%)
ニトリル-ブタジエンゴム (NBR 30)	Hycar 1043 (AN≒30%)
ニトリル-ブタジエンゴム (NBR 20)	Hycar 1014 (AN≒20%)
ニトリル-ブタジエンゴム (NBR-15)	試 作 品 (AN≒15%)

* いずれも日本ゼオン (株) 製品

図 11 種々の PVC/NBR 系ブレンド物の室温におけるシャルピー衝撃強度とニトリル含量の関係

ゴム相の構造は貧相溶系 (PVC/PBD) では $1\sim5\mu$ のはっきりした境界をもつ塊りであり、中間相溶系 (PVC/NBR-20) は全体に広がる網目構造を示している。良相溶系 (PVC/NBR-40) では分子状混合と考えられていたが 100Å 程度の不均一性が依然として残っていることがわかる。このような塊状→網目状→マイクロ不均一状という変化はかなり一般的なものであり、いくつかの系で確認されている。たとえば、PVC/エチレン-酢ビゴム系は中間相溶性を示す網目構造をとり、天然ゴム/PBD 系では貧相溶性を示す塊状分散がみられる。

これらの試料についてクレージングの発生、伝播の様子を同様に電子顕微鏡を用いて調べると写真 5 のようになる。すなわち、貧相溶系では ABS 樹脂と同じようにクレーズはゴム粒子を伝わって伝播するが、界面のはくりが容易に生じ、少量のクレーズを

写真 4 種々の PVC/ゴムブレンド物の超薄切片の電子顕微鏡写真²⁷⁾

左: PVC/ポリブタジエン, 中央: PVC/NBR (AN≒20%), 右: PVC/NBR (AN≒40%)
いずれも 100/5 ブレンド

写真 5 写真 4 に示した各試料のクレーズ化挙動²⁷⁾(OsO₄ 染色固定法による超薄切片の電顕写真)

生じたところで破断に至る。また良相溶系では低ひずみ速度の下では写真右のように数の少ない、太い直線的なクレーズが発生するが、高いひずみ速度においてはほとんどクレーズを生じないで破断に至る。このような微細なゴムの分散状態では、とくに高速ひずみの下では、ゴム成分がクレーズの開始点とはなりにくいことを示唆している。これらに対して、中間相溶系（写真中央）ではクレーズはゴムの網目を伝って自在に伝播しているので、クレーズの伝播が非常に容易であり、網目形成のために界面のはくりということも考えにくい。破断までに多量のクレーズが発生することが考えられ、衝撃強度も高くなると考えられる。

以上の例によって、網目構造をとる場合はクレーズの発生、伝播が容易になるため衝撃強度の高い材料が得られることが理解されるのである。

4.2 ABS 樹脂

ABS の主要な構造はほとんど加藤によって見出され、報告されていることは前に述べたが、その一つにサلامي構造（写真 1 参照）がある。これはグラフト重合開始時にゴム粒子内に浸透したレジンモノマーが重合プロセスにおいて充分な相分離を起しえずゴム粒子内部にとり込まれたために生じたものと思われる。

なお、サلامي構造は強度以外の性質、たとえば流動性などにも影響すると思われるが今後の研究に期待したい。

4.3 耐衝撃性 PVC

PVC の透明性を阻害することなしに耐衝撃性を向上させる目的で特別に作られた ABS あるいは MBS（メタクリル酸メチルブタジエン-スチレン）がブレンドとして用いられる。

このポリマーでは透明性を出すためにブレンドする ABS 助剤の屈折率をなるべく PVC に近づけるとともに粒径を小さくする必要があるが、小粒径化によって耐衝撃性が低下するのをどうやって防ぐかというところに一つのポイントがある。このために多くの研究がこの助剤を作るときのグラフト技術に集中され、いくつかの優れた技術がこれまでに開発されてきた³¹⁾。

この系の特徴の一つとして適当に作られた製品には白化現象がきわめて希薄であることがあげられる。すなわち、手で折り曲げるような低い速度での変形ではほとんど白化を生じない。

写真 6 は 2 種類の試料を比較したものである。左は正常に作られたもので、白化はきわめて希薄であ

り 15.0 kg·cm/cm² のシャルピー値を示した。右は作り方が悪い例で多少透明性が低下し、きわめて顕著な白化現象を示すが、衝撃強度は 25.5 kg·cm/cm² という高い値を示している。写真から明らかなように、左の試料は単一粒子分散（約 700 Å 径）をしており、クレーズは生じているもののその幅はほぼ単一粒子の幅である。一方、右の試料は 0.3~1 μ の集合粒子を示しており、生じたクレーズの幅もこれに応じてきわめて幅広い。

以上の結果より、耐衝撃性 PVC においてもクレーズは発生するがゴム粒

子が著しく小さいときは白化となって現われにくいことがわかる。集合粒子の場合はクレーズが幅広く、しかも多量に発生するので衝撃強度が大となるものと考えられる。耐白化性と耐衝撃性の間に適当な妥協が必要であることがわかる。

なお、この系のポリマーについては最近の河原、上野³²⁾による総説にくわしく論じられているので参照されたい。

写真 6 2 種類の耐衝撃性 PVC のクレーズ生成の相違⁴⁴⁾

左：白化は稀薄、右：白化は濃密

4.4 PVC/エチレン-酢ビゴムグラフト物

これまで述べてきたジエン系のゴムを利用する方向とは別に、耐候性の向上を目的として非ジエン系のゴムを用いる試みがある。その一つに PVC とエチレン-酢ビゴム（EVA）のグラフト重合体がある。

このポリマー系の性質は 0~10 部程度の EVA の導入によって PVC の耐衝撃性と加工性を改良した耐候性の良い硬質プラスチックが得られ、EVA を多量に加えてゆくにつれて半硬質から腰の強い軟質に至る種々の性質をもった組成物が得られる。

一例として写真 7 に EVA の含量を種々変えた PVC/EVA グ

写真 7 PVC/エチレン-酢ビ共重合体ゴムグラフト物の超薄切片

左より 95/5, 80/20, 70/30, 50/50

ラフト組成物の超薄切片の電子顕微鏡写真を示す。EVA ゴムは通常 OsO_4 による染色ができないが、ここでは特別な処理を施して染色を可能にしている³³⁾。

PVC/EVA=95/5 の組成物では EVA が細い網目となって広がっている。EVA 含量が増すにつれて網目の穴は小さくなり、糸は太くなっているようである。50/50 の組成物では EVA のマトリックス中に 500 Å 程度の PVC 粒子が浮んでいるといった方が近い。

この写真からこの系の性質についてのいくつかの知見がえられる。まず、EVA 含量の少ないところでの耐衝撃性の改良については、網目の形成が耐衝撃性にとって最も有効であることはすでに 4・1 項で論じたとおりである。加工性（流れ）が改良されることについては、EVA の網目で区切られた PVC 相が一つの流動単位となって流れることを仮定すれば理解されないことではない。一方、ゴム量の多いところでは写真はまさに PVC 粒子で補強された EVA ゴム（一部の PVC と混合されているであろう）であることを示しているから、腰の強い優れた軟質特性は理解されるであろう。以上定性的ではあるが、構造的知見から性質を考察してみた。

4・5 スチレン-ブタジエンブロック共重合体³⁴⁾

ブロック共重合体のように 1 本の分子同志を末端において結合させたポリマーにおいても、その分子が互いに相溶性が悪い場合には相分離を起すことが知られている。ただし、相分離の程度が ABS や HI-PS の相に比べ 1 オーダー小さいことが特徴である。

スチレン (S) とブタジエン (B) から成るブロック共重合体は成分ホモポリマーの T_g が室温をはさんで著しくはなれているために興味ある性質を与える。たとえば、ブタジエン組成を多くすればブロック B 相のマトリックスにブロック S の球が浮き、架橋操作の不要な熱可塑性ゴムが得られ、スチレン組成を多くすればブロック S 相のマトリックスにブロック B 相の球が浮く構造となり、ゴム補強プラスチックと同様な材料となる。

これらの材料としての性質に最も大きな影響を与えるのは、ブロックポリマーの場合、ブロック鎖の結合様式である。

図 12 は硬質プラスチックとしてのスチレン-ブタジエンブロック共重合体の応力-歪曲線に及ぼす結合様式の影響である。S および B はそれぞれスチレンおよびブタジエンブロック鎖を表わ

図 12 結合様式の異なるスチレン/ブタジエンブロック共重合体の応力-歪曲線の比較³⁴⁾

全て S/B=60/40

写真 8 スチレン/ブタジエンブロック共重合体熱プレス板の超薄切片³⁴⁾

左より SBS, BSB, SB の各タイプ。いずれも S/B=60/40。OsO₄ 染色固定法による。

す。図より SB および BSB 型のは著しくもろいが、SBS および SBSB 型のは市販 HI-PS と同様に顕著なクレーズを生じて大きく伸びる。強じんな材料を与えていることがわかる。

これらの試料の電子顕微鏡写真を写真 8 に示す。SBS はほぼ球状（直径約 350 Å）、SB および BSB は多少棒状の傾向があるが、何れもブロック S のマトリックス中にブロック B 相が分散しているという意味では同等である。したがって、これらのポリマーの強度の相違は相構造の相違からではなくて、分子鎖の凝集状態の相違から説明されるべきであろう。

この目的のために、図 13 には凝集状態の相違をモデル的に表わしてみた。外力が加わったときに、ABS の場合と同様に、ブロック B 相にまず応力集中が生じる。SB や BSB ではブロック B 相は分子量の低い B 鎖が末端をからみ合せて凝集しているにすぎないから容易にすべて破壊するであろう。これに対して SBS ではブロック B 相を破壊するには分子鎖を切断しなければならぬので容易に破壊は起らず、大量のクレーズを発生するまでプロ

図 13 固体中でのブロック鎖の凝集状態モデル図

写真 9 トルエン溶液よりキャストした SB 型スチレン/ブタジエンブロック共重合体フィルムの規則的構造³⁵⁾

OsO₄ 染色固定法による。

ックB相はクレーズを支えつづけることができると思われる。これが SBS 型の強じん性の原因と考えられる。

ブロックポリマーにおいては溶液からキャストすることによってきわめて規則的な超微細な構造をとることが最近明らかになった³⁵⁻³⁸⁾。これらの規則的構造と性質の関係はほとんど明らかになっておらず今後の研究が期待されている。ここでは一例として SB 型についてトルエンからのキャストフィルムの構造を写真 9 に示すに留める。

5 お わ り に

この総説では、プラスチックとゴムより成る 2 成分系ポリマーの分野におけるこの 10 年間の進歩、とくに後半の 5 年間ににおける画期的な展開について述べてきた。高分子組織学がどのような展開を今後示すかは、このようなポリマー/ポリマー複合材料がどの方面に有効な活路を見出すかにかかっているであろう。

熱可塑性プラスチックにゴム成分を導入するというゴム補強プラスチックの他に最近組織的研究がいくつかみられる。たとえば、1970 年 2 月の ACS ヒューストン学会ではユニオンカーバイドの Soldatos らがエポキシ樹脂に対するゴム成分の導入についての見事な組織学を見せてくれた。“Thermoplastics”という商品名で市販されているブロック共重合体は熱可塑性ゴムとして有名だが、Smith³⁹⁾あるいは Morton⁴⁰⁾などがしばしば報告しているように SBR への PS 粒子の導入もポリマー/ポリマー複合材の一つの例である。筆者ら⁴¹⁾が最近発表したポリウレタン/ポリアクリレート系はゴムのマトリックスへのプラスチック網目の導入の例であり、組織と性質の対応が明瞭である。このように種々のポリマー系における組織と性質の関係が明らかになってくれば、新しい性質の開発への方向も自ら生まれてくるであろう。金属組織学が 1863 年に Sorby によってその端緒が開かれ、現在に至るまでの偉大な成果を眺めるとき、高分子組織学へも新たな期待が湧いてくるのである。

最後に今日まで色々な面で指導、激励を頂いた九州大学高柳素夫教授および東レ加藤嵩一博士にこの場を借りて心からお礼を申し上げます。

一文 献一

- 1) P. A. Traylor, *Anal. Chem.*, **33**, 1629 (1961).
- 2) J. A. Blanchette, L. E. Nielsen, *J. Polymer Sci.*, **20**, 317 (1956).
- 3) B. D. Gesner, *J. Polymer Sci., A*, **3**, 3825 (1963).
- 4) 箕浦有二, 森 弥生, 工化, **61**, 109, 263 (1958).
- 5) K. Schmieder, K. Wolf, *Kolloid-Z.*, **134**, 149 (1953).
- 6) 高柳素夫, プラスチックス, **13** (9), 1 (1962); 高柳, 針間, 岩田, 材料試験, **12**, 389 (1963).
- 7) H. Kawai et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2141 (1964).
- 8) W. Albert, *Kunststoffe*, **53**, 86 (1963); 邦訳, プラスチックス, **16**, (5), 39 (1965).
- 9) H. Oberst, *Kunststoffe*, **53**, 4 (1963); 邦訳, プラスチックス, **16**, (6), 65 (1965).
- 10) C. B. Bucknall, *Soc. of Chem. Ind. Monograph*, No. 26 (1967).
- 11) 松尾, 上田, 近藤, 高分子化学, **24**, 285 (1967).
- 12) K. Kato, *Polymer Letters*, **4**, 35 (1966); *J. Electron Microscopg (Japan)*, **14**, (3), 219 (1965); *Polym. Eng. & Sci.*, **7**, 38 (1967).
- 13) K. Kato, *Polymer*, **8**, 33 (1967).
- 14) K. Kato, *Polymer*, **9**, 419 (1968).
- 15) K. Kato, *Kolloid-Z.*, **220**, 24 (1967).
- 16) K. Kato, *Polymer*, **9**, 225 (1968).
- 17) 加藤嵩一, プラスチックス, **18**, (4), 1; **18**, (5), 61; **18**, (6), 15 (1967).
- 18) K. Kato, *Japan Plastics*, **2**, (2), 6 (1968).
- 19) 加藤嵩一, *Plastic Age (Japan)*, No. 73 (1969).
- 20) 加藤嵩一, プラスチックス, **19**, (1), 96 (1968).
- 21) 加藤嵩一, プラスチックス, **19**, (2), 32 (1968).
- 22) E. H. Merz, et al., *J. Polymer Sci.*, **22**, 325 (1956).
- 23) L. E. Nielsen, “Mechanical Properties of Polymers”, p. 131 (Reinhold Pub., 1962).
- 24) C. B. Bucknall, R. R. Smith, *Polymer*, **6**, 437 (1965).
- 25) M. Matsuo, *Polymer*, **7**, 421 (1966).
- 26) O. K. Spurr, W. D. Niegish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 585 (1962).
- 27) M. Matsuo et al., *Polymer Eng. & Sci.*, **9**, 197, 206 (1969).
- 28) C. B. Bucknall, *British Plastics*, Nov. 118, Dec., 84 (1967).
- 29) 加藤, 松尾, 西川, 金子, 高島, プラスチックス, **19**, (2), 18 (1968).
- 30) M. Matsuo, *Japan Plastics*, **2**, (3), 6 (1968).
- 31) たとえば, 日特公昭 42-19248.
- 32) 河原, 上野, プラスチック年鑑, p. 71 (1970 年版) (工業調査会刊).
- 33) 城 吉男ら, 日本電頭学会講演予定 (1970 年 5 月).
- 34) M. Matsuo, *Polymer*, **9**, 425 (1968).
- 35) M. Matsuo, *Polymer*, **10**, 79 (1969).
- 36) H. Kawai et al., *Polymer Letters*, **6**, 75 (1968).
- 37) H. Kawai et al., “ACS Polymer Preprints”, p. 538 (1969 年 9 月, New York).
- 38) E. B. Bradford, E. Vanzo, *J. Polymer Sci., A-1*, **6**, 1661 (1968).
- 39) T. L. Smith, “ACS Polymer Preprints”, p. 670 (1969 年 9 月, New York).
- 40) M. Morton, “ACS Polymer Preprints”, **11**, (1), 364 (1970 年 2 月, Houston).
- 41) M. Matsuo, T. K. Kwei, D. Klempner, H. Frisch, APS 年会講演 (1970 年 3 月, Dallas).
- 42) 松尾正人, プラスチックス, **19**, (3), 41 (1968).
- 43) 松尾正人, プラスチックス, **17**, (3), 7 (1966); プラスチック年鑑 (1967), p. 101 (工業調査会).
- 44) 松尾正人, プラスチックス, **20**, (12), 56 (1969).