論文

Effect of Microdomain Structures on Mechanical Properties of Polystyrene-*block*-Polyethylenebutylene-*block*-Polystyrene Triblock Copolymer FilmsHideo UMEDA¹⁾, Sakae AIDA¹⁾, Shinichi SAKURAI¹⁾, Yuichi KITAGAWA²⁾,
Yoshikazu SUDA²⁾, Junzo MASAMOTO¹⁾, and Shunji NOMURA¹⁾¹⁾ Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of

Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606, Japan

²⁾ Tuftec Development and Technology Department, Asahi Chemical Industry Co. Ltd., 1-3-1,

Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210, Japan

We report here effects of microdomain structures on the mechanical properties of polystyrene-*block*-polyethylenebutylene-*block*-polystyrene (SEBS) triblock copolymers. Microdomain structures were analyzed by the small-angle X-ray scattering technique and the mechanical properties were evaluated by the viscoelastic measurements. Two kinds of SEBS samples were used, which have similar molecular weights but different compositions. One of them having ϕ_{PS} (volume fraction of polystyrene) of 0.16 underwent transition from spherical to cylindrical morphology when an as-cast film from its heptane/methylene chloride (1/1 by volume) solution was annealed at 150°C which is above the glass transition temperature of PS (polystyrene). Another SEBS sample having $\phi_{PS} = 0.54$ exhibited lamellar ordering when an as-cast film was annealed at 150°C. According to these structural transformation, mechanical properties changed. Especially, the storage moduli of the annealed films around 25°C increased twice as big as the as-cast films. This result correlates well with generation and development of continuity of the glassy PS microdomains in SEBS16 and SEBS53, respectively.

Key Words: Small-Angle X-ray Scattering / Mechanical Properties / Microdomain Structures / Morphology / Morphological Transition / Polystyrene-*block*-Poly ethylenebutylene-*block*-Polystyrene Triblock Copolymers / Hydrogenation / Thermoplastic Elastomer

スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック 共重合体フィルムの力学特性に与えるミクロ相分離構造の影響

榎田英雄¹⁾, 相田栄¹⁾, 櫻井伸一¹⁾, 北川裕一²⁾,
須田義和²⁾, 正本順三¹⁾, 野村春治¹⁾

(原稿受理: 1997年6月24日)

1. 緒言

スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体 (SEBS) は、常温ではミクロ相分離して、ガラス状のポリスチレン (PS) ドメインが物理架橋点となり高いエラストマー特性

を発現する。しかしながら、化学架橋とは異なり PS のガラス転移温度 (T_g) 以上で成型できるという利点を有する。このような材料は、熱可塑性エラストマーと総称される¹⁾。我々はこれまで、前駆物質である SBS (スチレン-ブタジエン-スチレン) のポリブタジエン鎖中の二重結合を水添飽和し、得られた SEBS のミクロ相分離構造の組成による変化と、力学特性との相関について研究を行ってきた²⁾。本論文では、溶媒キャスト法によって成膜されたフィルムと、これを PS の T_g 以上で熱処理して得られたフィ

1) 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科

〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

2) 旭化成工業(株)タフテック開発・技術部

〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光 1-3-1

ルムを用いて、マイクロ相分離構造の解析と力学特性を評価し、力学特性に与えるマイクロ相分離構造の影響について考察する。マイクロ相分離構造は小角X線散乱法(SAXS)によって解析し、力学特性は動的粘弾性測定によって評価した。

2. 実験

2・1 試料

実験には2種類のスチレン含量の異なるSEBS(旭化成(株)製)を用いた。これらの試料の調製方法は既報²⁾に記した通りである。コード番号SEBS16は数平均分子量 M_n が6.6万で多分散指数 M_w/M_n が1.03, ポリスチレンの体積分率 ϕ_{PS} は0.16, ポリエチレンブチレン(PEB)鎖中のブチレンユニットのモル百分率は41%であった。また、コード番号SEBS53の M_n は6.5万で M_w/M_n は1.03, ϕ_{PS} は0.54, PEB鎖中のブチレンユニットのモル百分率は57%であった。ここで、 M_n および M_w/M_n はGPC測定によって(GPCカラムの校正は、標準ポリスチレンを用いたが、固有粘度で補正した普遍較正曲線を用いて解析した)、また、 ϕ_{PS} と PEB鎖中のブチレンユニットのモル百分率は¹H-NMR法により得られた値である。

2・2 溶媒キャストによる試料調製

試料をポリマー濃度が約5wt%になるようにヘプタン/塩化メチレン(Hep/MC)の体積比1:1混合溶媒に溶解させ、溶媒キャスト法により、ポリマーフィルムを作製した。ここでヘプタンの溶解性パラメータ(δ)が7.4 (cal/cm³)^{1/2}であり、PS, PEBの δ がそれぞれ9.3, 8.1 (cal/cm³)^{1/2}である³⁾ので、ヘプタンはSEBSに対しては選択溶媒(PSに選択的に貧溶媒、PEBに選択的に良溶媒)であると考えられる。塩化メチレンを用いて混合溶媒にした理由は、ポリマーの溶解性を高めるためである(塩化メチレンの δ は9.7 (cal/cm³)^{1/2}であり、体積比1:1混合溶媒にすると $\delta=8.6$ (cal/cm³)^{1/2}と見積もられ、SEBSに対しては共通溶媒となる)。溶媒キャストの過程で、まず最初に塩化メチレンが蒸発して、均一なヘプタン溶液となり、その後ヘプタンが蒸発してキャストフィルムができると考えられる。このことより、溶媒の選択性により、ヘプタンを含んだ状態でのPSとPEBのブロック鎖の拡がり(従って有効体積比率)がバルク組成とは異なることになる。また、溶媒蒸発過程においてPS鎖の運動性の見かけ上の凍結が生じ、このときキャスト溶液中に形成されているマイクロ相分離構造がその後の溶媒蒸発過程でも変わらず、そのままas-castフィルムに保存されると考えられる。もちろん、秩序構造のサイズやグレインの大きさ、さらに秩序化度はそのまま保存されるわけではないが、相分離構造の形態は保存されるということである。すなわち、as-castフィルムにはバルク組成から予想される熱力学的に平衡なマイクロ相分離構造とは異なるマイクロ相分離構造が形成されている⁴⁻⁶⁾可能性がある。このようなキャスト過程での履歴、あるいは溶媒の選択性の効果を取り除くためにas-castフィルムをPSのガラス転移温度(約100°C)以上の150°Cで10時間熱処理した。

2・3 小角X線散乱(SAXS)測定

SAXS測定は高エネルギー物理学研究所(現、高エネルギー加速器研究機構)放射光実験施設の収束単色X線実験ステーション(酵素回折計; BL-10C)で行った²⁵⁾。用いたX線の波長は0.1488nm, カメラ長は1.9mである。また、散乱X線の強度は一

次元位置敏感型比例計数管(PSPC)によりカウントした。測定は全て室温で行い、得られた散乱強度に関して試料のX線吸収補正, 空気散乱の補正, バックグラウンド(熱散漫散乱)の補正を行った。しかし、スリット補正は公称ピンホールコリメーションであるため行っていない。また、測定試料の厚みは約1mmで、X線を試料のフィルム面法線方向から入射するThrough viewにて測定を行った。

2・4 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定はレオロジ(株)製レオスペクトラーDVE-V4を用い、試料幅5mm, 測定試料長10mm, 変位振幅10マイクロン, 自動静荷重, 合成波(1,2,4,8,16,32,64,128Hz), 昇温速度3°C/min.で測定を行った。なお、測定に用いたフィルム厚は0.5mmであった。

3. 結果と考察

3・1 SEBSのマイクロ相分離構造の解析

Fig.1はSEBS16とSEBS53の各々as-castフィルム(Hep/MCキャスト)と熱処理フィルム(150°Cで10時間熱処理)の室温で測定されたSAXSプロフィールを示しており、縦軸は相対散乱強度の対数(log I(q)), 横軸は散乱ベクトルの大きさ $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ である。ここで、 λ は波長、 θ は散乱角である。また、プロフィールの重なりを防ぐために各プロフィールを縦軸方向に移動して示してある。縦軸の目盛りはSEBS16のas-castフィルムのプロフィールのものである。マイクロ相分離構造の判定は主にSAXSプロフィールの小角側に現れる構造配

Fig. 1 SAXS profiles of SEBS16 and SEBS53 films measured at room temperature (ca. 25°C). As-cast films were prepared from heptane/methylene chloride (1/1 by volume) solutions and annealed films were obtained by thermally annealing the as-cast films at 150°C for 10 hours in a vacuum oven. To avoid overlaps of the profiles, they are vertically shifted with the values indicated as the offset numbers.

列の規則性から生じる格子散乱ピークを用いて行った。図中の矢印は1次ピークの q の値に対する各格子散乱ピーク位置の相対値を示している。SEBS16のas-cast試料のプロフィールでは、各格子散乱ピーク位置の比が $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$ で示されることから球状のマイクロ相分離構造であると判断できる。一方、同試料の熱処理フィルムについてはピーク位置の相対比が $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ で示されることより、六方格子上に配列したシリンダー状のマイクロ相分離構造であると判断できる⁷⁾。以上の結果から、150°Cで10時間熱処理することによって球状からシリンダー状のマイクロ相分離構造へと転移したことがわかった。前述したように、ヘプタンはSEBSに対しては選択溶媒（PSに選択的に貧溶媒、PEBに選択的に良溶媒）であると考えられ、キャスト時の溶媒蒸発過程でヘプタンがPEBドメインに局在化することによって、有効体積比率がバルク組成より低PS組成になっていると考えられる。ここで形成されたマイクロ相分離構造がPSドメインのガラス化によって凍結され、as-castフィルムに保存されるが、その後、150°Cで10時間熱処理することによって、熱力学的に平衡なマイクロ相分離構造へと転移した、すなわち、本来シリンダー状のマイクロ相分離構造が安定であるにもかかわらず、ヘプタンキャストによって見かけ上低PS組成の有効体積比率に相当する球状のマイクロ相分離構造が形成されたためと解釈できる。

次にSEBS53のマイクロ相分離構造について考察する。Fig.1に示すように、この試料のas-castフィルムでは、1次ピーク以外に明確な高次ピークは見られていない。 $q = 0.4\text{nm}^{-1}$ 付近に極大をもつブロードなピークは、ドメインの形状に起因する散乱である。したがって、マイクロ相分離構造を判定することは不可能である。一方、熱処理フィルムでは、相対比が $1:3:5$ （整数）で表わされる位置にドメインの空間配列の規則性に由来する格子散乱ピークが観察され、ラメラ（平板）状ドメインの形成が示唆される。偶数次ピークが消滅しているのは、体積比が完全に $1:1$ であるラメラ状ドメインに特徴的な現象で、偶数次の格子散乱ピーク位置とドメインの形状に起因する散乱の極小位置とがちょうど

一致することによる。以上の理由から、as-castフィルムでは、秩序性の低いマイクロ相分離構造が、熱処理することによってかなり規則正しく配列したラメラ状ドメインへと変化したと結論できる。これは、SEBS16に見られたマイクロ相分離構造の転移ほど大きな変化ではないが、ラメラ状ドメインの規則性が向上することによって、試料内部でガラス状のPSドメインの連続性が向上し、結果的に力学特性に影響を与えると予想できる。

3・2 熱処理に伴う力学挙動の変化

Fig.2にSEBS16の(a)as-cast試料、(b)熱処理試料の動的粘弾性測定結果を示す。ここで、丸印は貯蔵引張弾性率 E' 、四角印は損失引張弾性率 E'' 、三角印は損失正接 $\tan\delta$ であり、歪周波数128Hzの結果である。室温（25°C付近）での E' の値を比較すると、as-cast試料では4.7MPa、熱処理試料では9.0MPaであり、熱処理により約2倍の値になっている。前述したように、この試料では、熱処理によってガラス状のPSドメインが球状からシリンダー状へと転移していることがわかっている。この転移によって、分散していた球状のPSドメインがシリンダー化することで連続相となり、結果的に E' の値が増大したと理解できる。一方、 $\tan\delta$ の温度依存性については、as-cast試料では、PEBのガラス転移に起因する極大が-40°Cに見られ¹⁾、熱処理試料では、PEBとPSのガラス転移に起因する極大が各々-42°Cと105°Cに見られる。このことから、ガラス転移温度自体、マイクロ相分離構造の転移によってさほど影響を受けていないことがわかる。PSのガラス転移に起因する極大が若干低温側にみられる理由は、SEBS16中のPSブロック鎖一本の分子量が約5300でかなり低いからであると思われる（ガラス転移温度の分子量依存性が見られる）。

次にSEBS53の動的粘弾性測定結果を議論する。室温（25°C付近）での E' の値を比較すると、as-cast試料では341.7MPa、熱処理試料では655.8MPaであり、熱処理によりやはり約2倍の値に増加したことがわかった。前述したように、この試料では、熱処理によってラメラ状のマイクロ相分離構造の秩序化が進行した

Fig. 2 Dynamic mechanical spectra for SEBS16 as-cast (a) and annealed films (b) at 128 Hz.

ことがわかっている。この秩序化によって、ガラス状の PS ラメラの連続性が向上し、結果的に E' の値が増大したと理解できる。一方、 $\tan \delta$ の温度依存性については、as-cast 試料では、PEB と PS のガラス転移に起因する極大が各々 -40°C と 124°C に見られ、熱処理試料では、各々 -51°C と 121°C に見られた。このことから、PS のガラス転移温度はあまり変化していないが、PEB のそれは熱処理によって約 10°C 低温へシフトしたことがわかった。このことは、熱処理によってゴム状 PEB 鎖の再配列が起こり、as-cast 試料中にキャストの履歴として残留していた歪みが解消されたためではないかと考えられる。

4. 結 論

本研究では、熱処理による SEBS のマイクロ相分離構造の変化を利用して、力学特性と構造の関係を調べた。その結果、熱処理によって特に室温での弾性率の増大が顕著に認められ、マイクロ相分離構造の変化と対応づけて説明することができた。

謝 辞

SAXS 測定は、高エネルギー物理学研究所（現、高エネルギー加速器研究機構）放射光実験施設で行ったものである（課題番号；94G284）。また、本研究の一部は文部省平成 8 年度科学研究費補助金（課題番号；08751048）による。

参考文献

- 1) W.P.Gergen, R.G.Lutz, S. Davison in "Thermoplastic Elastomers, 2nd Edition" Eds. G.Holden, N.R.Legge, R.Quirk, H.E.Schroeder p.297, Hanser, Munich (1996).
- 2) 楳田英雄, 櫻井伸一, 北川裕一, 須田義和, 正本順三, 野村春治, 高分子論文集, **Vol.54**, p.236 (1997).
- 3) E.A.Gulke, Polymer Handbook, 3rd ed., edited by J.Brand up and E.H.Immergut (Wiley, New York, 1989).
- 4) S.Sakurai, T.Momii, K.Taie, M.Shibayama, S.Nomura, T.Hashimoto, *Macromolecules*, **26**, 485 (1993).
- 5) S.Sakurai, H.Umeda, K.Taie, S.Nomura, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8902 (1996).
- 6) S.Sakurai, J.Sakamoto, M.Shibayama, S.Nomura, *Macromolecules*, **26**, 3351 (1993).
- 7) S.Sakurai, T.Hashimoto, L.J.Fetters, *Macromolecules*, **28**, 7947 (1995).