3次元網状相分離構造をもつ高分子ゲル

真 下 成 彦*

1. 緒 言

相分離構造を有する有機材料は、一つの分子であるブロック共重合体や、何種類もの高分子や低分子材料からなるポリマーアロイ等、幅広く研究・開発されてきており、その素材の種類の多さだけでなく相分離の大きさ・形態も様々である。例えば、SEBSはハードセグメントであるポリスチレン相とソフトセグメントであるポリ(エチレン・ブチレン)相が、ナノメートル単位の大さのミクロ相分離を有するブロック共重合体である^{1),2)}。また、そのSEBSとPPをある割合で混合すると相互に連続な相を有する相分離形態(いわゆるIPN: Inter Penetrating Network)を発現する³⁾。さらには、ある種のPPとEPRのブレンドは、マイクロメートル単位の相分離構造を形成することが報告されている⁴⁾。

このように極めて多くの材料が研究され開発されてきているが、その基本的な目的の一つは、比較的単純な物質や、ある範囲にのみ高い機能を有する物質等を、ミクロなレベルで巧みに複合化することによって、その一つ一つの素材だけでは容易になし得ない、より高度な機能をもった材料を提供する、ということであると思われる。したがって、その機能の有効な発現のために、材料の構成物質である、高分子、低分子、充填剤等々の形成する相構造を制御することは重要であり、本誌にもたびたび報告・紹介されてきている^{5)~7)}。

ところで、一般に多量の液体を内包する3次元架橋構造体は「ゲル」と総称されるが、今回報告するゲルは光学顕微鏡下で観察される3次元網状相分離構造をもつ。そのような相分離構造を有し液体を保持する高分子ゲルは、ほとんど知られていない。

本報告では、そのゲル材料を紹介し相構造形成と構造ゆえに発現する力学的な特徴について解説すると

もに、成形加工条件の相構造への影響についても触れる。

2. 3次元網状相分離構造をもつ高分子ゲル^{8)~11)}

ブリヂストンで研究・開発した、MNCS(ムンクス: Micro Network Controlled Structure)は、熱可塑性エラストマー(TPE)とオイルからなる混合系高分子材料であり、少量成分のTPEが3次元の網状相構造を形成し、その内部に大量成分のオイルを内包する相分離構造を有している。

図1は、代表的なMNCSの光学顕微鏡写真である。TPEを主成分とする均一な3次元の網状構造(白色部)が、系全体に広がっている。この網状相分離構造は、基本的に各種のTPEとオイル成分を用いて作りうるがわかっており、使用するTPEとオイルの特性、両者の相溶性、混合比率等を選択することによって、ゼリー状の感触を示すものから、生体組織(肉のような組織や軟骨のような組織)に類似の柔らかさと反発性を有する物、さらには、非常に大きい力学的減衰特性を示す物等、異なる力学的性質をもつ材料を提供することができる。

最初に紹介したように、相分離構造を有する有機材料の研究は活発に行われており、相分離の熱力学的研究や、相形成のダイナミックスの研究も盛んである。

図1 MNCSの光学顕微鏡写真
(以後黒線は100 μm)

* Mashita, Naruhiko

㈱ブリヂストン 化工品技術本部 化工品材料開発部
横浜市戸塚区柏尾町1 (〒244-8510)

1998.3.3 受理

一般に高温で1相の均一状態にあった2成分系が冷却時に相分離する際の構造形成は、大きく2種類の様式に分類される。一つは2成分両者の相溶状態が不安定な領域で濃度のゆらぎが徐々に広がることにより生じるスピノーダル分解であり、もう一つは準安定領域で生じた核が成長することによって生じる核形成・成長である¹²⁾。高分子とオイルのような低分子材料という、その粘弾性的性質が大きく異なる組み合わせの系の相分離構造形成については、最近新たな概念も提出されているが^{13),14)}、どのような相分離様式であっても相構造は時間とともに粗大化し、そのまま放置されれば最終的に大きく2相に分離してしまう場合が多い。

MNCSの場合も、TPEとオイルを高温で1相状態にした後、冷却することにより網状相分離体を得られることがわかっている。したがって、後述する観察結果等からも推測されるように、本ゲルの相分離構造形成は高温におけるTPEとオイルの均一混合状態から低温へ冷却される降温過程で、分散状に現れる球状のオイル相の表面を包むようにTPE相が析出し、オイル相が成長することによって薄皮のようになったTPE相が、3次元の網状相分離構造を形成すると考えられる。しかしながら、この相分離構造はTPEによ

て、その構造を維持できる十分な強度を有しており、常用の温度範囲において相構造が粗大化することはない。

3. 3次元網状相分離構造の観察

本報告では、TPEとして水素添加SBR(水添SBR)を、オイル成分としてストレートアスファルトを用いたMNCSについて、種々の条件で相分離構造を観察した結果を説明する。観察は混合物を室温まで冷却し、固化したサンプルを用いた。顕微鏡観察を容易にするため、オイル相のアスファルトはキシレンで洗浄除去したものを薄くスライスして用いた。

3.1 混合攪拌時間依存性

図2(a), (b), (c), (d)は、各々、組成が重量比で水添SBR/ストレートアスファルト=12/88の系について、230°Cでの混合攪拌時間を、5分、10分、30分、120分と変化させたときの、混合物の光学顕微鏡写真である。相分離構造は混合物を冷却する過程で出現するが、この系では30分間の攪拌によって初めて均一な3次元網状構造が形成されることがわかる。それより短時間の攪拌時間では、不均一な相構造になっている。これは水添SBRとアスファルトの混合状態が不十分

(a) 混合攪拌時間 5分

(b) 混合攪拌時間 10分

(c) 混合攪拌時間 30分

(d) 混合攪拌時間 120分

図2 混合攪拌時間依存性

なため、得られる相構造も不均一に留まっていると思われる。一方、いったん均一な構造を形成する条件が整うまで混合されると、その後長時間混合しても得られる相分離構造に変化は見られない。

3.2 混合組成比依存性

図3 (a), (b), (c) は、各々、水添 SBR/アスファルト=8/92, 12/88, 20/80 の重量比率の組成物を、230℃で1時間混合攪拌した後、冷却固化したサンプルの光学顕微鏡写真である。水添 SBR が 10 % 以上では、均一な 3 次元網状相分離構造が得られていること

(a) 水添 SBR/アスファルト=8/92

(b) 水添 SBR/アスファルト=12/88

(c) 水添 SBR/アスファルト=20/80

図 3 混合組成比依存性

がわかる。

4. 力学特性

顕微鏡観察結果からわかるように、この材料は少量の水添 SBR と大量のアスファルトが 3 次元網状相分離構造を形成している。したがって、この材料の力学特性は両者の力学特性のバランスの上になりたっており、測定する方法、すなわち、観測する側面を変えることによって、TPE 的な面とアスファルト的な面の両方の顔を見ることができる。

4.1 引張時の応力-ひずみ特性

図4は、本材料とその構成原料であるストレートアスファルトの引張時の応力-ひずみ曲線である。アスファルトのみの場合、微小変形領域では粘性抵抗による小さい応力増加があるもののさらに大変形になると応力の低下が生じる。また、変形に伴い外観上も糸を引くように細くなる。一方、本ゲル材料は通常の加硫ゴムに見られるような逆S字型の応力-ひずみ曲線を示し、大変形になると応力が急激に増大する。これは、

図 4 応力-ひずみ特性

図 5 ヒステリシスループ

3次元連続の網状相分離構造を形成している水添SBRが、材料の伸長に伴い配向することを示している。このように、本材料は引張特性に関してはTPE的な性質をもっている。

4.2 ロス特性

図5は、本ゲル体の動的(0.2 Hz)せん断変形時のヒステリシスループである。同心円状のヒステリシスループは、この材料が微小変形から大変形にいたるまで非常に大きいロス特性、すなわち、力学的減衰特性をもっていることを示している。この特性は、本ゲル材料のもう一つの構成体であるストレートアスファルトの性質である。すなわち、ロス特性に関しては、本材料は粘性体であるアスファルトの性質をもっていることになる。

4.3 形状記憶性

次に、水添SBRとアスファルトの両者の物性のバランスが温度で変化することによって、極めて興味深い形状記憶現象が本材料で見られることを紹介する。本ゲル体の薄板から打ち抜いた「S」字マーク(図6(a))を室温で引き延ばし、そのまま10℃程度の冷水

に浸すと、変形したままで形状が固定される(図6(b))。これを、60℃程度の温水に浸すと、ほとんど瞬時に元の形に復元する(図6(c))。これは、粘性の温度依存性が室温付近で非常に大きいストレートアスファルトと、比較的小さい水添SBRの力の綱引きによるものである。すなわち、低温では水添SBRよりはるかに硬いアスファルトの塑性変形力が主力になって、変形したままの形状が保持されている。一方、高温ではアスファルトが急激に軟化して流動体になるため、水添SBRのゴム弾性力が主力となって形状が復元すると考えられる。

5. 成形加工条件の相分離構造への影響

相分離構造体の成形加工に関しては、周知の通りすでに多くの研究がなされており、成形加工条件と相構造の発現、物性に与える影響等々、数多くの報告・総説がある¹⁵⁾。言うまでもなく、相構造を制御した成形体を提供するためには、その構成体間の相互作用等の物理化学的性質の理解だけでなく、成形加工条件の与える影響の理解も重要である。

図 6 形状記憶性

図 7 成形加工条件が相分離構造に与える影響

本報告では、すでに述べてきた水添 SBR/アスファルト系 MNCS を例にとり、成形加工条件が相分離構造に与える影響について顕微鏡観察結果を用いて簡単ではあるが報告する。図 7(a) は、230°C で混合し室温まで冷却固化した本 MNCS を、230°C の 2 mm シート作成用金型を用いてプレス成形したサンプルの光学顕微鏡写真である。網状相分離構造の乱れ等は全く見られず、均一な相構造を形成しているのがわかる。一方、図 7(b) は、120°C の同様の金型を用いて、プレス成形したサンプルの光学顕微鏡写真である。相構造が大きく乱れ粗大化しているのがわかる。ミクロレベルだけでなく、アスファルト相が大きく分離しているため、マクロな現象としても割れ等が発生しやすくなっている。

この現象が生じる原因は、次のように考えられる。すでに説明したように、本 MNCS の網状相分離構造は水添 SBR とアスファルトを高温で 1 相状態にした後、冷却する過程で得られる。したがって、相分離を開始する温度（相分離開始温度）以下の温度では、基本的に 2 相状態にあり、その 2 相の流動特性は大きく異なる。その状態で外部から力が加わり流動を伴うような大変形が生じれば、相構造に乱れや粗大化が生じる。一方、相分離開始温度よりはるかに高い温度では、いったん冷却時に形成された相構造も再度消失し、均一な 1 相状態になっている。したがって、その状態で成形力が系に働いても、1 相の均一溶液として流動し、その後の冷却過程で、再び相分離が生じて均一な 3 次元網状相構造が形成される。

一般に、相構造体ではその構成成分の流動特性や濡れ性が成形体表面と内部の相分離状態に影響し、最終性能に影響することが知られているが、本 MNCS では、材料の相分離状態を十分把握することにより、均一な相構造をもつ成形体を提供できる可能性がある。

6. おわりに

本報告では、3 次元網状相分離構造を有するゲルとして、ブリヂストンで研究・開発した MNCS を紹介した。最初に述べたように、多くの相分離構造を有する材料開発の動機の一つは、物質をミクロなレベルで巧みに複合化することにより、単独では容易になし得

なかった機能をもった材料を提供することであろう。その意味で、MNCS という材料は、各種 TPE とオイルのような低分子材料を網状相分離構造体に仕立て上げ、各構成物質の役割分担によって、各々単独ではなし得なかった機能を有する材料を提供する一つの方法であると言えるのではないだろうか。

参 考 文 献

- 1) Morton, M.: *Research on Anionic Triblock Copolymers*, Edited by Legge, N.R., Holden, G. and Schroeder, H.E., Chapter 4: Thermoplastic Elastomers A Comprehensive Review (1987), Hanser Publishers
- 2) Laurer, J.H., Bukovnik, R. and Spontak, R. J.: *Macromolecules*, **29**, 5760 (1960)
- 3) Glegen, W.P., Lutz, R.G. and Davison, S.: *Hydrogenated Block Copolymers in Thermoplastic Elastomer IPNs*, Edited by Legge, N.R., Holden, G. and Schroeder, H.E., Chapter 14: Thermoplastic Elastomers A Comprehensive Review (1987), Hanser Publishers
- 4) Yamaguchi, M., Miyata, H. and Nitta, K.: *J. of Applied Polymer Science*, **62**, 87 (1996)
- 5) 扇澤敏明: 成形加工, **8**(6), 371 (1996)
- 6) 井上 隆: 成形加工, **8**(1), 24 (1996)
- 7) 阪野 元, 高橋和則, 青木寛充, 藤原隆祥: 成形加工, **8**(9), 599 (1996)
- 8) 深堀美英, 真下成彦: *Polymer Preprints, Japan*, **44**(8), 1738 (1995)
- 9) 深堀美英, 真下成彦: *Polymer Preprints, Japan*, **44**(8), 1740 (1995)
- 10) 豊澤真一, 今井 康, 深堀美英: *Polymer Preprints, Japan*, **44**(8), 1742 (1995)
- 11) 深堀美英, 真下成彦: 日本ゴム協会誌, **69**(9), 608 (1996)
- 12) 高分子学会編: ポリマーアロイ基礎と応用—第二版, 第 4 章 (1993), 東京化学同人
- 13) 田中 肇: 日本物理学会誌, **48**(10), 812 (1993)
- 14) Tanaka, H.: *Physical Review Letters*, **71**(19), 3158 (1993)
- 15) 高分子学会編: ポリマーアロイ基礎と応用—第二版, 第 10 章 (1993), 東京化学同人