

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410226

研究課題名(和文)熱可塑性エラストマーのMullins効果に関する構造学的研究

研究課題名(英文)Structural Studies on the Mullins Effects of Thermoplastic Elastomers

研究代表者

櫻井 伸一 (SAKURAI, Shinichi)

京都工芸繊維大学・繊維学系・教授

研究者番号：90215682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ゴム材料を繰り返し延伸/緩和を行うと弾性率や応力が低下することが知られており、分子鎖切断がその主要な要因とされる。化学架橋ゴムのみならず、物理架橋ゴムである熱可塑性エラストマーでもこの現象が見られ、より顕著な応力軟化が起こる。熱可塑性エラストマーはハードセグメントとソフトセグメントからなるため、それらの寄与を分離して考察する必要がある。しかしながら、数十nmレベルの高次構造の複雑性ゆえ、Mullins効果の解明は容易ではなく、完全に理解されているとは言えない。そこで本研究では、延伸/緩和にともなう階層性高次構造の変化の挙動を明確にした上で、Mullins効果の主要因を解明することを目的とした。

研究成果の概要(英文)：Simultaneous measurements of small-angle X-ray scattering with stress-strain tests were conducted to reveal changes in microphase-separated structures being correlated with changes in the mechanical properties upon the uniaxial stretching of an elastomeric block copolymer film containing glassy spherical microdomains embedded in the rubbery matrix. For this purpose, cycled stretching-and-reversing process was conducted three times. While the tensile modulus decreased to be less than the half for the second cycle of the stretching, affine deformation for the changes in the microphase-separated structures was confirmed not only for the second but also for the third cycles. The Mullins effect (stress-induced softening) may be attributed to stress-induced disentangling of the soft-segment chains between two adjacent glassy spherical microdomains (as physical crosslinking points). It is so referred to as "trapped entanglement due to crosslinking".

研究分野：高分子物理

キーワード：高分子物性 ミクロ相分離構造 熱可塑性エラストマー 応力軟化

1. 研究開始当初の背景

一般に、ゴム材料を繰り返し延伸/緩和を行うと物性値(弾性率や応力)が低下することが知られており、最初に加硫ゴムで Mullins が明らかにした。このような化学架橋ゴムのみならず、未充填の純ゴムでも見られ、分子鎖切断がその主要な要因とされる。化学架橋ゴムのみならず、物理架橋ゴムである熱可塑性エラストマーでもこの現象が見られ、より顕著な応力軟化が起こる。熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントとソフトセグメントからなるため、それらの寄与を分離して考察する必要がある。しかしながら、数十 nm レベルの高次構造の複雑性ゆえ、Mullins 効果の解明は容易ではなく、完全に理解されているとは言えないのが研究開始当初の状況であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、延伸/緩和にともなう階層性高次構造の変化の挙動を明確にした上で、Mullins 効果の主要因を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

この目的の達成のため、繰り返し延伸/緩和過程で小角 X 線散乱(SAXS)/応力ひずみの同時測定を行った。さらに、延伸固定状態での応力緩和と SAXS 測定の同時測定も行った。

用いた試料はポリスチレン-ポリエチレンブチレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS8 と SEBS16)である。SEBS8 の数平均分子量(Mn)は 6.7×10^4 、分子量分布の多分散指数(Mw/Mn)は 1.04、ポリスチレン(PS)の体積分率は 0.084、秩序-無秩序転移温度 T_{ODT} は 150°C である。また、SEBS16 の Mn は 6.6×10^4 、Mw/Mn は 1.03、PS の体積分率は 0.16 である。SEBS8 試料をトルエンに溶解し、5 wt% の SEBS8 溶液を得た。その後、溶液をシャーレに移し溶媒を完全に蒸発させ、膜厚 0.5 mm の as-cast 試料を作製した。SEBS16 試料は、エチレンブチレンに対して選択的に良溶媒であるヘプタンと共通溶媒である塩化メチレンの混合溶媒に溶解させてポリマー濃度 5wt% の溶液を作製した。その後、溶媒をすべて蒸発させ as-cast 試料を作製した。ヘプタン溶液を作製した。両試料とも、球状ミクロ相分離構造を形成する。

(1) これらのフィルムを長形状($40 \times 3 \text{ mm}^2$)に切り取った後、延伸機に取り付けた。このとき、初期チャック間距離を 5 mm とした。この試料を室温で 7.8 倍まで一軸延伸しながら、応力ひずみ曲線と二次元小角 X 線散乱(2d-SAXS)の同時測定を行った。測定は SPring-8 BL40B2 で行った。波長は 0.1 nm、カメラ長は 5.2 m であった。得られた二次元パターンから空気散乱と熱散漫散乱を引き、延伸方向に平行な方向と垂直な方向で一次

元プロフィールを作製した。

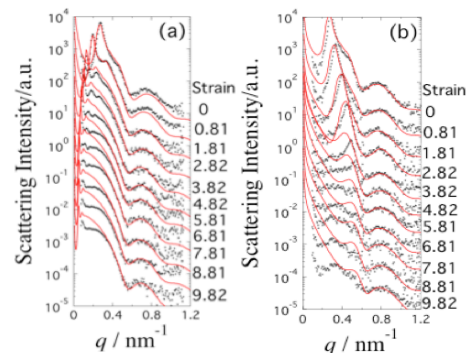
(2) これらの試料を室温で 5.0 倍まで延伸し固定した状態で、2d-SAXS 測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL-10C で行った。波長は 0.100 nm、カメラ長は 1.8 m であった。

(3) 球状 PS ミクロドメインの変形の理由を解明するために、示差走査熱量(DSC)測定を行い、これらの試料の PS の T_g を決定した。

4. 研究成果

(1)

図1は SEBS16 フィルムの延伸過程で測定して得られた、延伸方向と平行ならびに垂直方向の一次元 SAXS プロフィールのひずみ依存性である。 q は散乱ベクトルの大きさであり、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で定義される。ここで λ は X 線の波長、 θ は散乱角である。図中の矢印は未延伸試料の形態散乱の一次ピーク位置を示している。このピーク位置がひずみの増大にともなって延伸方向に平行な方向では小角側へ移動し、垂直な方向では大角側へ移動しているのがわかる。散乱体のサイズが大きいほど形態散乱のピーク位置は小角側に現れるので、この結果は、延伸によって球状ドメインが延伸方向を長軸と



する楕円体に変形したことを示唆する。

図1 SEBS16 フィルムの延伸過程で測定して得られた、延伸方向と平行ならびに垂直方向の一次元 SAXS プロフィールのひずみ依存性

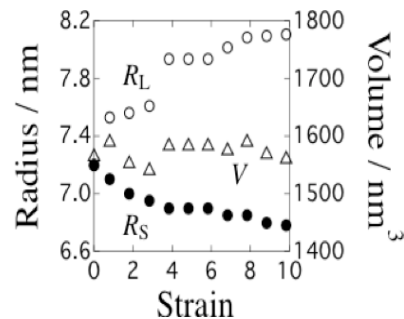


図2 ベストフィットから得られた R_{maj} と R_{min} および回転楕円体の体積 V のひずみに対するプロット

散乱体のサイズが大きいほど形態散乱のピーク位置は小角側に現れるので、この結果は、延伸によって球状ドメインが延伸方向を

長軸とする回転楕円体に変形したことを示唆する。そこで、回転楕円体の長軸半径(R_{maj})と短軸半径(R_{min})の時間変化を調べるために、回転楕円体を仮定し、モデルフィッティングを行った。図中の赤線がフィッティングの結果である。図2はベストフィットから得られた R_{maj} と R_{min} および回転楕円体の体積 $V(=4\pi R_{maj}R_{min}^2/3)$ のひずみに対するプロットである。延伸とともに R_{maj} は増大、 R_{min} は減少したことがわかる。しかしながら、回転楕円体の体積は一定であった。このように、延伸とともに球状 PS ミクロドメインが変形することが判明し、この変形が応力軟化現象(Mullins効果)の原因であることが示唆された。

(2)

上記の結果を一層確定的にするために、室温で5倍まで延伸し、その状態で試料を固定した時の応力緩和を測定した。その結果を図3に示す。

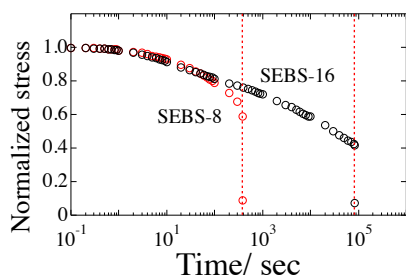


図3 SEBS8 と SEBS16 試料の5倍延伸状態での応力緩和曲線(室温)

このように両試料とも明確に応力が減少し、SEBS8は約10分後に、SEBS16は約1日後に破断した。

この過程で引き起こされるミクロドメイン構造の変化を明らかにするために、2次元 SAXS 測定の結果を時間変化で測定を行った。図4はSEBS-8試料の延伸過程での、延伸と平行な方向と垂直な方向の一次元プロファイルの時間依存性である。図4の矢印は未延伸試料の形態散乱の一次ピーク位置を示している。

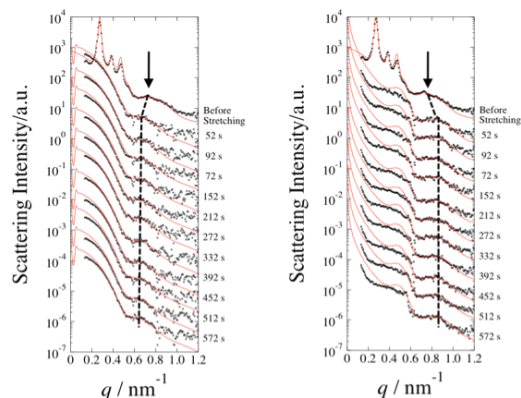


図4 SEBS-8 試料の延伸過程での、延伸と平行な方向と垂直な方向の一次元プロファイルの時間依存性

図1の場合と同様にモデルフィッティングを行った。図中の赤線がフィッティングの結果である。図5はベストフィットから得られた R_{maj} と R_{min} および回転楕円体の体積 V の時間に対するプロットである。延伸下の時間経過とともに R_{maj} は増大、 R_{min} は減少し、体積は増大したことがわかる。5倍延伸が完了してから612秒後にフィルムは破断したので、体積の増大がフィルムの破断と関連していることが示唆された。すなわち、体積の増大は、ポイドの発生などの破壊につながるような変化を示しているものと思われる。

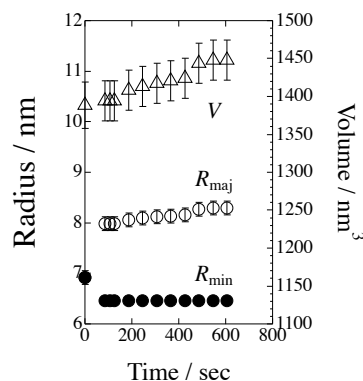


図5 ベストフィットから得られた R_{maj} と R_{min} および回転楕円体の体積 V の時間に対するプロット

(3)

この研究で使用した SEBS 試料の PS 鎖の分子量は低いため、 T_g は高分子量の PS の T_g よりもずっと低いものと考えられる。そこで、DSC 測定を行った。その 2nd run の結果を図6に示す。ガラス転移挙動は非常に不明瞭であったが、図のように補助線を引くことによって、SEBS8 試料では $T_g = 49.8^\circ\text{C}$ 、SEBS16 試料については $T_g = 57.3^\circ\text{C}$ と決定された。このように、室温において PS ドメインが変形した理由は、これらの試料の PS ブロック鎖の T_g が室温よりわずかに高いにすぎないためであることがわかった。

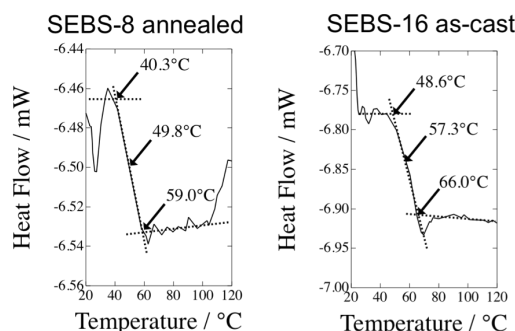


図6 SEBS8 試料と SEBS16 試料の DSC 曲線

最後に PS の T_g の分子量依存性を確認するために、経験式を用いて T_g を推定した。その結果、SEBS8 試料では $T_g = 64.1^\circ\text{C}$ 、SEBS16 試料については $T_g = 81.3^\circ\text{C}$ と推定された。このように、推定値はいずれも測定

結果より 15~25℃高いことがわかる。このことは、PS ミクロドメイン中にソフトセグメントであるポリエチレンブチレン (PEB) ブロック鎖が部分的に可溶化して Tg が低下していることを示唆している。もちろん、PS と PEB は完全に非相溶な組み合わせであるので、部分的に可溶化するとは考えにくい。これも PS ブロック鎖がかなり低分子量であるため、部分的に可溶化する可能性があるものと推定される。

(結論)

この研究で使用した SEBS 試料の PS 球は、室温においても延伸状態で変形可能である、と言える。上述の結果(ガラス状態の球状ドメインの変形)は、ブロック鎖の引き抜きの前段階であり、そのことが応力軟化現象 (Mullins 効果) の原因であると結論される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① H. Ohnogi, S. Sasaki, S. Sakurai, "Evaluation of Grain Size by Small-Angle X-Ray Scattering for a Block Copolymer Film in Which Cylindrical Microdomains Are Perpendicularly Oriented", *Macromol. Symp.*, in press (2016).
- ② Nguyen-Dung Tien, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, "Influence of high pressure on higher-order structures of poly(oxyethylene) in its blend with poly(d,l-lactide)", *Polym. Bull.*, 73, 399-408 (2016).
- ③ 魚住まどか、松下忠史、坂本直紀、山崎輝昌、今泉公夫、李雷、漆原良昌、桑本 滋生、増永啓康、佐々木園、櫻井伸一、"2次元小角 X 線散乱と応力-ひずみ同時測定によるエラストマー特性を有するブロックコポリマーフィルムの一軸延伸にともなう構造と物性の変化の研究"、*日本レオロジー学会誌* Vol. 43, Nos. 3-4, 77-83 (2015).
- ④ 辻佳宏、小島潤一、鞠谷雄士、櫻井伸一、"電子密度をマッチングさせた浸漬液中での小角 X 線散乱測定による高速紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の高次構造解析"、*材料*、Vol. 64, No. 1, pp. 11-17 (2015).
- ⑤ Nguyen-Dung Tien, Yukihiro Nishikawa, Masato Hashimoto, Masatoshi Tosaka, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, "Three-Dimensional Analyses on Morphology of Spherulites in Poly(oxyethylene) and Its Blends with Amorphous Poly(d,l-lactic acid) by X-ray Computerized Tomography", *Polymer Journal*, 47, 37-44 (2015).

- ⑥ Nguyen-Dung Tien, Yukihiro Nishikawa, Masato Hashimoto, Masatoshi Tosaka, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, "Three-Dimensional Analyses on Morphology of Spherulites in Poly(oxyethylene) and Its Blends with Amorphous Poly(d,l-lactic acid) by X-ray Computerized Tomography", *Polymer Journal*, 47, 37-44 (2015).
- ⑦ Hiroshi Ohnogi, Toshiyuki Isshiki, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, "Intriguing transmission electron microscopy images observed for perpendicularly oriented cylindrical microdomains of block copolymers", *Nanoscale*, 6, 10817-10823 (2014).
- ⑧ Nguyen-Dung Tien, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Shinichi Sakurai, "Small-angle X-ray scattering studies on melting and recrystallization behaviors of poly(oxyethylene) crystallites in poly(D,L-lactide)/poly(oxyethylene) blends", *Polymer* 55, 2562-2569 (2014).
- ⑨ Wonchalerm Rungswang, Masaya Kotaki, Takuma Shimojima, Go Kimura, Shinichi Sakurai, Suwabun Chirachanchai, "Role of surfactant on inducing specific microdomains of block copolymer: An example case from polystyrene-b-poly(ethylene-co-1-butene)-b-polystyrene (SEBS) electrospun thermoplastic-elastomer fiber containing polyethylene glycol lauryl ether (PGLA)", *Polymer*, 55, 2068-2076 (2014).

[学会発表] (計 21 件)

- ① 奥村真大、富田翔伍、五十嵐教之、清水伸隆、佐々木園、櫻井伸一、"時分割小角 X 線散乱測定によるブロック共重合体溶液の蒸発過程におけるミクロ相分離構造形成過程の解析、PF 研究会「徹底討論！小角散乱の魅力～基礎・応用・産業利用」、つくば、2016 年 3 月 30-31 日。
- ② 櫻井伸一、X 線散乱法による熱可塑性エラストマーの構造と物性に関する研究、日本ゴム協会関西支部 2 月例会講演会、広島、2016 年 2 月 12 日。[依頼講演]
- ③ 櫻井伸一、X 線散乱法による熱可塑性エラストマーの構造と物性に関する研究、日本接着学会 粘着研究会 第 148 回例会講演会、大阪、2016 年 1 月 29 日。[依頼講演]
- ④ 大野木博、原田俊昌、一色俊之、佐々木園、櫻井伸一、膜面に対して垂直方向に配向したシリンダー状ミクロ相分離構造を有するブロック共重合体膜状試料の表面構造解析、平成 27 年度繊維学会秋季研究

- 発表会, 京都, 2015 年 10 月 22-23 日.
- ⑤ 富田翔伍, 李雷, 漆原良昌, 桑本滋生, 佐々木園, 櫻井伸一, 非平衡な球状マイクロ相分離構造を有する SEBS トリブロック共重合体の応力ひずみ曲線と二次元小角 X 線散乱の同時測定, 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会, 京都, 2015 年 10 月 22-23 日.
- ⑥ 富田翔伍, 五十嵐教之, 清水伸隆, 佐々木園, 櫻井伸一, 合体してシリンダー構造に転移する能力のある非平衡な球状ドメインを用いたシリンダー構造の配向制御の試み-延伸固定状態における熱処理, 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会, 京都, 2015 年 10 月 22-23 日.
- ⑦ 富田翔伍, 李雷, 漆原良昌, 桑本滋生, 佐々木園, 櫻井伸一, 球状マイクロ相分離構造を有する SEBS トリブロック共重合体フィルム of 応力ひずみ曲線と 2 次元小角 X 線散乱の同時測定, 第 36 回粘着技術研究会, 東京, 2015 年 10 月 22 日, すみだ産業会館 (東京)
- ⑧ 富田翔伍, 五十嵐教之, 清水伸隆, 佐々木園, 櫻井伸一, 熱処理によりシリンダー構造への転移が可能な非平衡な球状ドメインを用いたシリンダー構造の配向制御-延伸固定状態での熱処理, 第 36 回粘着技術研究会, 東京, 2015 年 10 月 22 日, すみだ産業会館 (東京)
- ⑨ 櫻井伸一, ブロック共重合体のマイクロ相分離構造のグレイン成長, 第 36 回粘着技術研究会 (粘着テープ工業会), 東京, 2015 年 10 月 22 日. [招待講演]
- ⑩ 富田翔伍, 李雷, 漆原良昌, 桑本滋生, 佐々木園, 櫻井伸一, 非平衡な球状マイクロドメインを形成する SEBS トリブロック共重合体の応力ひずみ曲線と二次元小角 X 線散乱の同時測定, 第 1 回材料 WEEK (材料シンポジウムワークショップ), 京都, 2015 年 10 月 13-15 日.
- ⑪ 富田翔伍, 五十嵐教之, 清水伸隆, 佐々木園, 櫻井伸一, 合体してシリンダー構造に転移する能力のある非平衡な球状マイクロドメインを用いたシリンダー構造の配向制御の試み-延伸固定状態における熱処理, 第 1 回材料 WEEK (材料シンポジウムワークショップ), 京都, 2015 年 10 月 13-15 日.
- ⑫ 大野木博, 原田俊昌, 一色俊之, 佐々木園, 櫻井伸一, 膜面に対して垂直方向に配向したシリンダー状マイクロ相分離構造を有するブロック共重合体膜状試料の原子間力顕微鏡観察による表面構造解析, 第 1 回材料 WEEK (材料シンポジウムワークショップ), 京都, 2015 年 10 月 13-15 日.
- ⑬ 櫻井伸一, 熱可塑性エラストマーの構造的な研究, 岡山地区高分子懇話会 平成 27 年度第 1 回講演会 (高分子学会), 岡山, 2015 年 10 月 9 日. [依頼講演]
- ⑭ 富田翔伍, 李雷, 漆原良昌, 桑本滋生, 佐々木園, 櫻井伸一, 球状マイクロ相分離構造を有する SEBS トリブロック共重合体の応力ひずみ曲線と二次元小角 X 線散乱の同時測定, 第 64 回高分子討論会, 仙台, 2015 年 9 月 15-17 日.
- ⑮ 富田翔伍, 李雷, 漆原良昌, 桑本滋生, 今泉公夫, 佐々木園, 櫻井伸一, 球状マイクロ相分離構造を形成する SEBS トリブロック共重合体の一軸延伸過程における応力ひずみ曲線と 2 次元小角 X 線散乱の同時測定, 第 61 回高分子研究発表会, 神戸, 2015 年 7 月 17 日.
- ⑯ 大野木博, 原田俊昌, 一色俊之, 佐々木園, 櫻井伸一, 膜面に対し垂直配向したシリンダー状マイクロ相分離構造を有するブロック共重合体フィルムの原子間力顕微鏡観察による表面構造解析, 第 61 回高分子研究発表会, 神戸, 2015 年 7 月 17 日.
- ⑰ 富田翔伍, 五十嵐教之, 清水伸隆, 佐々木園, 櫻井伸一, トリブロック共重合体が形成する非平衡な球状マイクロ相分離構造から配向したシリンダー構造への転移に置ける初期 BCC 格子の配向の影響第 63 回高分子年次大会, 札幌, 2015 年 5 月 27-29 日.
- ⑱ 富田翔伍, 李雷, 漆原良昌, 桑本滋生, 今泉公夫, 佐々木園, 櫻井伸一, 球状マイクロ相分離構造を有する熱可塑性エラストマーの一軸延伸過程における応力ひずみ曲線と 2 次元小角 X 線散乱の同時測定, 第 63 回高分子年次大会, 札幌, 2015 年 5 月 27-29 日.
- ⑲ 大野木博, 原田俊昌, 一色俊之, 佐々木園, 櫻井伸一, 膜面に対して垂直方向に配向したシリンダー状マイクロ相分離構造を有するブロック共重合体試料のグレイン解析, 2015 年度日本ゴム協会年会, 京都, 2015 年 5 月 21-22 日.
- ⑳ 富田翔伍, 五十嵐教之, 清水伸隆, 佐々木園, 櫻井伸一, SEBS トリブロック共重合体が形成する非平衡な球状マイクロ相分離構造からなる BCC 格子の配向が与える転移後のシリンダー構造の配向への影響 (1) 2015 年度日本ゴム協会年会, 京都, 2015 年 5 月 21-22 日.
- ㉑ 富田翔伍, 五十嵐教之, 清水伸隆, 佐々木園, 櫻井伸一, 合体によるシリンダー構造への転移が可能な非平衡な球状ドメインを用いたシリンダー構造の配向制御-延伸固定状態での熱処理 (2), 2015 年度日本ゴム協会年会, 京都, 2015 年 5 月 21-22 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井伸一 (SAKURAI, Shinichi)

京都工芸繊維大学・繊維学系・教授

研究者番号: 90215682

(2)研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3)連携研究者

増永啓康 (MASUNAGA, Hiroyasu)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・研究員

研究者番号：50398468