

SBS トリブロック共重合体が形成するラメラ状マイクロ相分離構造の一軸延伸によるキंक構造発現と応力-ひずみ曲線の関係

Relationship Between Formation of Kink Structure and Stress-Strain Behavior of an SBS Triblock Copolymer Comprising Lamellar Microdomains Under Uniaxial Stretching

田中壘登¹, 高木秀彰², 清水伸隆², 五十嵐教之², 櫻井伸一^{1,*}

¹ 京都工芸繊維大学大学院バイオベースマテリアル学専攻, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Ruito TANAKA¹, Hideaki TAKAGI², Nobutaka SHIMIZU², Noriyuki IGARASHI²
and Shinichi SAKURAI^{1,*}

¹ Department of Biobased Materials Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585, Japan

² Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

近年、金属材料において硬質相と軟質相が交互に積層しているミルフィーユ構造と呼ばれる構造に対してキंकと呼ばれる結晶が急峻に折れ曲がった領域を導入すると、材料が強化されることがわかった。この原理を高分子系にも応用するため、我々はラメラ状マイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体に注目した。これも硬軟相からなるミルフィーユ構造であり、実際、室温で軟質なゴム状ラメラと硬質なガラス状ラメラが交互に積層した構造を持つトリブロック共重合体フィルムを一方向に延伸すると、キंक構造が発現することが報告されており[1]、キंक導入による材料強化の可能性が期待されている。本研究ではラメラ状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体フィルムを一軸延伸しながら、2次元小角 X 線散乱 (2d-SAXS) パターンの測定と応力の計測とを同時に行い、延伸によるキंकの形成と応力の変化の対応関係の解明を目的とした[2]。

2 実験

用いた試料はスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)トリブロック共重合体である。数平均分子量は $M_n = 6.31 \times 10^4$ 、分子量分布の多分散度は $M_w/M_n = 1.15$ 、ポリスチレン(PS)成分の体積分率 $\phi_{PS} = 0.56$ である。このトリブロック共重合体は室温でガラス状

態である硬質なポリスチレン相と室温でゴム状態である軟質なポリブタジエン相からなるミルフィーユ構造を形成する。この試料をトルエンに溶解させ、20 wt%の溶液を作製した。その後、作製した溶液を液面の高さが 1 mm になるように室温にて PET フィルム上に塗工し、トルエンを十分蒸発させて SBS トリブロック共重合体フィルムを作製した。次に、得られたフィルムを窒素雰囲気下で 180 °C で 3 時間熱処理した。そして試料の一軸延伸に伴うモルホロジーの変化を解析するため、未熱処理試料と熱処理試料を共に 5 mm × 40 mm の大きさに切り出し、室温で引っ張り試験と同時に時分割 2d-SAXS 測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 (Photon Factory) の BL-15A2 にて行った。測定条件は、カメラ長が 2.20 m、X 線の波長が 0.1213 nm であった。測定は、試料の膜面の法線方向に対して平行に X 線を入射して行い、スルー像を得た。

3 結果と考察

Fig.1(a)~(j)は熱処理試料の延伸時の 2d-SAXS パターン、また Fig.1(k)は熱処理試料の延伸時の応力-ひずみ曲線である。 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、 λ は X 線の波長、 θ は散乱角である。2d-SAXS パターンと応力の同時測定の結果、未延伸状態では未熱処理試料、熱処理試料

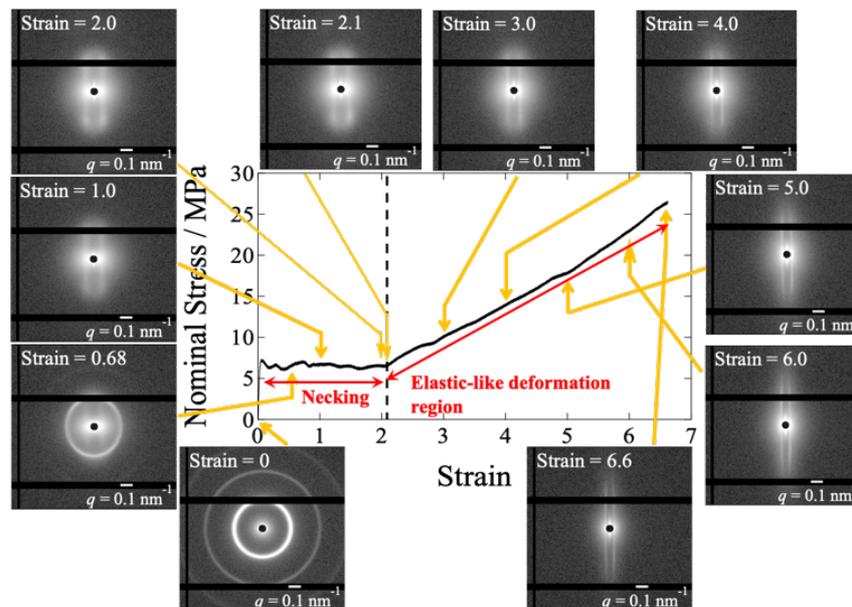


Fig. 1. (a) – (j) 2d-SAXS patterns of uniaxially stretched annealed film and (k) Stress-Strain curve of the annealed film.

ともに無配向状態であり、モルホロジーはラメラ状ミクロ相分離構造をとっていることがわかった。また、熱処理によってラメラの配列規則性が向上したこともわかった。次に、延伸初期においてネッキングが生じ、試料全体に伸展するまで応力はほぼ一定で変化せず、2d-SAXS パターンもほぼ変化しないことがわかった。その後、ネッキングの終了と共に応力が線形的に増大していく弾性変形的領域では、2d-SAXS パターンの変化からキックの変形が起きていることが示唆された。さらにこのキックの変形について考察した結果、延伸によるキックの破壊が起きていることも示唆された。

4 まとめ

硬軟2成分からなるラメラ状ミクロ相分離構造の一軸延伸によるキック構造の発現とネッキングとの関係を解明する目的で、2d-SAXS パターンと応力の同時測定を行なった。その結果、延伸初期においてネッキングが生じ、試料全体に進展するまで応力はほぼ一定で変化せず、2d-SAXS パターンも平行ストリーク状のまま、ほぼ変化しないことがわかった。その後、ネッキング進展の終了とともに、応力が線形的に増大した。この応力の増大は「ひずみ誘起プラスチック-ゴム転移」によるものであって、キック強化によるものではない。キック形成後、いったん荷重を除去し、再度同じ方向に延伸しながら応力

を計測したが、当然のことながら、PS ラメラ相が短小化されたことにもなって、弾性率ならびに初期延伸過程の応力は低下した。この結果は、一見、キック強化と相反するものと見受けられるが、本研究によって、キック形成はラメラ状ミクロ相分離構造の一軸延伸によって達成されるものの、延伸状態を保持しない限り、キック構造を維持することはできないことがわかり、キック導入によって高分子材料が強化されたかどうかを明確に示すためには、応力を除去したあともキック構造を固定化する方法を確立しなければならないことがわかった。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金・新学術領域研究（研究領域提案型）「ミルフィーユ構造の材料科学 - 新強化原理に基づく次世代構造材料の創製」（研究課題番号 19H05127）によって行なわれた。

参考文献

- [1] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, *Rub. Chem. Tech.*, **51**, 215 (1978).
- [2] 田中累登, 加部泰三, 増永啓康, 高木秀彰, 清水伸隆, 五十嵐教之, 櫻井伸一, *材料*, 印刷中 (2020).

成果

1. 田中累登, 第40回粘着技術研究会産学交流ポスターセッション・最優秀発表賞、授与団体：日本粘着テープ工業会、2019.11.28

* shin@kit.ac.jp