

球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た際に起こるナノ構造の変化と力学物性の相関

Correlation of Mechanical Properties and Changes in Nanostructures During Uniaxial Stretching of A Sphere-Forming Triblock Copolymer Film

石井 和栄¹, 松下 忠史², 坂本 直紀², 山崎 輝昌², 今泉 公夫², 佐々木 園¹, 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 旭化成(株), 〒101-8101 東京都千代田区神田神保町 1-105

Yasuha Ishii¹, Tadashi Matsushita², Noki Sakamoto², Terumasa Yamazaki²,
Kimio Imaizumi², Sono Sasaki¹, Shinichi Sakurai^{1*}

¹ Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

² Asahi Kasei Corp., 1-105 Kanda Jinbocho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8101, Japan

1 はじめに

ガラス状のマイクロ相分離構造が球であるような試料は、熱可塑性エラストマーの材料として最適である。これを一軸延伸した場合にどのような構造変化が起こるのかを明らかにするために、延伸過程における2次元 SAXS (2d-SAXS) 測定が有効である。ここでは、シクロヘキサジエン-エチレンブチレン-シクロヘキサジエントリブロック共重合体を試料に用いた場合について得られた結果について述べる。

2 実験

試料のキャラクタリゼーションは、 $M_n = 5.73 \times 10^4$, $M_w / M_n = 1.09$, ポリシクロヘキサジエンの体積分率は 0.293 である。この試料をトルエンに溶解させ、ポリマー濃度 5.0wt% の溶液を作製した。この溶液を室温にてキャストし、膜厚 0.5 mm の as-cast film を作製し、そこから 30 mm × 5.0 mm の大きさで切り取ったものを延伸機に装着した。このとき、初期チャック間距離を 15 mm とした。この as-cast film を用いて、BL-9C と 10C において延伸速度 60 mm / min で一軸延伸させたあと、逆にひずみを除去していく過程で SS 測定と 2d-SAXS 測定の同時測定を室温で行った。

3 結果および考察

得られた SS 曲線を図 1 に示した。ひずみ 6.52 (延伸倍率 7.52) まで延伸速度 60 mm / min で延伸した後、延伸を強制的に 89s 停止した結果、応力は 30%ほど減少した (応力緩和)。その後、チャック間距離を縮め、試料を緩和させたところ、同じひずみ値での応力レベルは延伸時と比べて 60%程度に、また、弾性率は半分以下にまで低下した。この主たる原因は、延伸停止時 (ひずみ 6.52) に起こる応力緩和である。図 5 には同時測定によって得られた

2d-SAXS パターンの変化も示してある。未延伸時、等方的な円環であった1次ピーク ((110)面反射) が、延伸とともに楕円状にひずんでいく様子が明確に捉えられている。1次ピークを与える反射面の間隔が、延伸方向では増大し、延伸と垂直な方向では減少するためである。これは、反射面の間隔 d とピーク位置 q^* の関係が Bragg の反射条件式 ($d = 2\pi/q^*$) で与えられるように反比例の関係であるためであり、1次ピークの位置は延伸方向では小角側に、延伸方向に対して垂直な方向では広角側にシフトしたことに起因する。その結果、延伸と垂直方向に伸びたような楕円状へと 2d-SAXS パターンは変化したと説明できる。試料を α 倍延伸すると延伸方向では面間隔も α 倍になることが予想される。すなわち、面間隔 d と延伸倍率 α は比例関係にあることが期待される。このような変形はアフィン変形と呼ばれ、面間隔という微視的な量が試料の延伸倍率という巨視的な量と比例して変化することを意味する。ゴム材料では変形にともなう体積変化が無視できるので、試料の断面積 (延伸方向に対して垂直な試料断面の面積) は延伸倍率 α に反比例して減少する。さらに、この面内では相似的にサイズが減少すると仮定すると、試料サイズは延伸倍率 α の平方根に反比例して減少する。すなわち、延伸方向に対して垂直な方向では面間隔 d は α の平方根に反比例して減少することになる。これらの関係を式で表すと

$$d_{\parallel} = d_{\parallel 0} \alpha \quad \text{--- (1)}$$

$$d_{\perp} = d_{\perp 0} / \sqrt{\alpha} \quad \text{--- (2)}$$

となる。ここで、 d_{\parallel} は延伸と平行方向の面間隔で、 $d_{\parallel 0}$ は未延伸時 ($\alpha = 1$) における d_{\parallel} の値である。また、 $d_{\perp 0}$ は延伸と垂直方向の面間隔で $d_{\perp 0}$ は未延伸時 ($\alpha = 1$) における d_{\perp} の値である。これらの関係が成立しているかどうかを定量的に吟味するために、2d-SAXS パターンの1次ピーク位置から求

めた面間隔 d を延伸倍率 α に対してプロットし (図 2)、式(2)と(3)の関係を図中に赤色の実線で示した。これにより、延伸倍率 α が 5.3 に至るまでアフィン変形が成立していることがわかった。一方、 $\alpha = 6.52$ で延伸を 89s 停止している間に面間隔は 6%減少し、応力は約 30% 減少した (図 6 にあわせて示した SS 曲線参照)。その後ひずみを緩和させていく過程で、応力も面間隔もともに減少した。面間隔の減少挙動はアフィン変形挙動 (式(1)で示される直線) には従っていないものの、残留ひずみの分だけ平行にシフトすれば、アフィン変形を示す直線と完全に一致した。また、ひずみが 0 になる前に、 $\alpha = 2.3$ において面間隔 d_{\parallel} は変化しなくなった。より詳しく説明すると、延伸時、 $\alpha = 6$ 以上で d_{\parallel} はほとんど変化しなくなるが、逆にチャック間距離を減少させ試料を緩和させ始めると、 d_{\parallel} は即座にこれに追従して減少し始める。この時の d_{\parallel} の減少率が、延伸時の増加率と同程度 (符号が逆) であるということである。当然、 d_{\parallel} は延伸前の値 $d_{\parallel 0}$ 以下にはなり得ないため、 $\alpha = 2.3$ において d_{\parallel} はそれ以下に減少しなくなったものと解釈できる。この時点では応力はまだ完全にゼロにはなっていないため、試

料はまだ少し伸ばされた状態にある。 d_{\parallel} が延伸前の水準 $d_{\parallel 0}$ に戻っているにもかかわらず、試料はまだ少し伸ばされた状態にあるということは、ゴム状の PEB 鎖は物理的架橋点としての役割を果たしているガラス状のポリシクロヘキサジエン球状ドメイン以外の作用によって延ばされていることを示唆している。推測の域を出ないが、このようなゴム鎖が存在している理由は、試料として用いたトリブロック共重合体を溶液キャストしている段階でナノ相分離が起こり、その結果、ナノ構造が固定される際に、PEB ゴム鎖が物理的にからみあったままその末端がガラス状のポリシクロヘキサジエン球状ドメインによって拘束されたためであると解釈することができる。延伸過程終了時の $\alpha = 7.52$ において行った応力緩和過程を解析した結果、緩和せずに残る弾性率 (無限時間経過後の弾性率) が隣接するポリシクロヘキサジエン球状ドメイン間に存在している PEB ゴム鎖の本数から計算される値よりも高いこともわかっており、この事実からも、上述の完全には解きほぐれることのできないような PEB ゴム鎖のからみあいの存在が示唆される。

* shin@kit.ac.jp

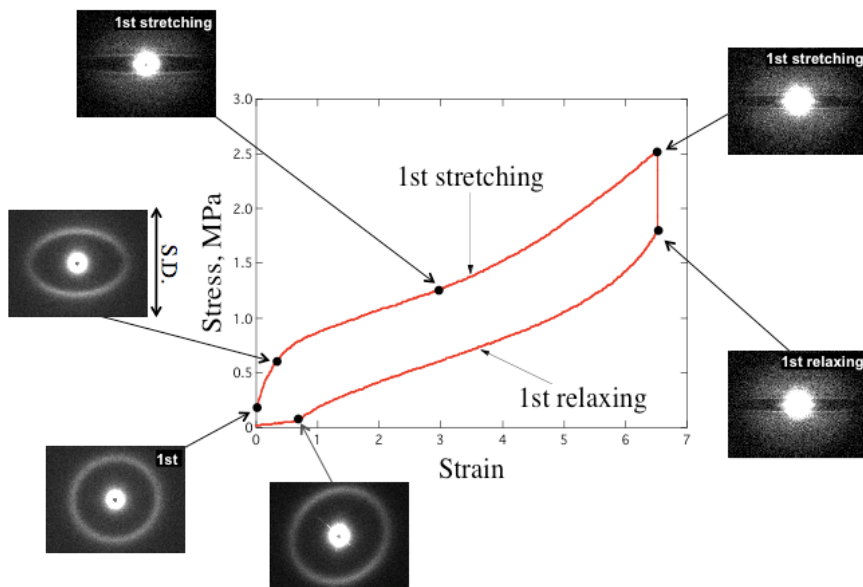


Figure 1. 2d-SAXS patterns and stress-strain curve simultaneously measured in the course of stretching-and-relaxing process.

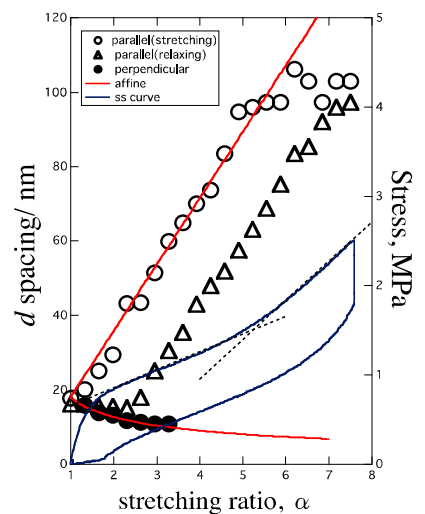


Figure 2. Change in the spacing d for the (110) plane with the stretching ratio.