

学位論文の内容の要約

氏名	荒木 祥文
学位の種類	博士 (工学)
学府又は研究科・専攻	大学院工学府 応用化学専攻
指導を受けた大学	東京農工大学
学位論文題目	Structure and mechanical properties of hydrogenated S-SB-S triblock copolymers (水添 S-SB-S トリブロック共重合体の構造と物性)

【論文の内容の要約】

本論文では、代表的なスチレン系熱可塑性エラストマーとして知られているスチレン-*b*-ブタジエン-*b*-スチレン (S-B-S) トリブロック共重合体中のブタジエン中間ブロックにスチレンを共重合させたスチレン-*b*-スチレン-*co*-ブタジエン-*b*-スチレン (S-SB-S) ブロック共重合体の水素添加物 (水添 S-SB-S ブロック共重合体) を試料として用いた。水添 S-SB-S ブロック共重合体のマイクロ相分離構造と物性、さらには水添 S-SB-S ブロック共重合体と変性ポリフェニレンエーテル (変性 PPE) とのブレンドの相構造と物性に関して、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、動的粘弾性測定、引張強度測定および応力-複屈折同時測定の結果に基づいて考察した。

第 1 章「序論」では、スチレン系熱可塑性エラストマー (ブロック共重合体) の相構造の特徴や物性について調査して、本研究の背景について説明した。

第 2 章「水添 S-SB-S トリブロック共重合体のマイクロ相分離構造と力学物性」では、水添 S-SB-S ブロック共重合体 (ニートポリマー) の水素添加率を変化させたときのマイクロ相分離構造と力学物性の変化を、引張試験機、TEM 観察および SAXS 測定の結果に基づいて考察した。水添 S-SB-S ブロック共重合体として、数平均分子量は 9.9 万、分子両末端にそれぞれ 10wt% のポリスチレンブロック、中間ブロックに St/Bd 重量比が 33/47 (mol 比が 57.5/42.5) を有する水添トリブロック共重合体を用いた。水素添加率を高くすることで引張破断強度や弾性率が大きく増加することを見出した。特に水添率が 30% を超えると顕著に増加した。動的粘弾性測定、TEM 観察、SAXS 測定の結果から、水素添加率の増加に伴いマイクロ相分離構造の完全性が高くなることを明らかにした。これらの結果から、水素添加率の増加に伴いマイクロ相分離構造の完全性が高くなることでスチレンドメイン由来の物理的な架橋が強固になり、引張破断強度や弾性率が増加することが示唆された。水素添加率の増加に伴いマイクロ相分離構造の完全性が高くなることは、水素添加率の増加に伴いス

チレンと水添 SB との溶解度パラメーターの差が大きくなることから説明できた。

第 3 章「S-SEB-S ブロック共重合体/変性 PPE ナノアロイの相構造と物性」では、スチレンブロック含有量が 30wt%と 67wt%の水素添加率 99%以上の水添 S-B-S (S-EB-S (S30)、S-EB-S (S67)) と、トータルのスチレン含有量が 67wt%でスチレンブロック含有量が 20wt%の水素添加率 99%以上の水添 S-SB-S (S-SEB-S (S20)) の 3 種類のブロック共重合体を変性 PPE にブレンドして、その相構造、力学物性および難燃性について、引張試験機、SAXS および TEM で評価した。S-EB-S (S30) は、数平均分子量は 7.0 万、分子両末端にそれぞれ 15wt%のポリスチレンブロックを有するトリブロック共重合体、S-EB-S (S67) は、数平均分子量は 5.3 万、分子両末端にそれぞれ 33.5wt%のポリスチレンブロックを有するトリブロック共重合体、S-SEB-S (S20) は第 2 章のトリブロック共重合体である。また、変性 PPE 中のポリスチレン含有量は 30wt%である。S-EB-S (S30) /変性 PPE ブレンドではマクロに相分離して、柔軟だが難燃性を示さなかった。また、S-EB-S (S67) /変性 PPE ブレンドではナノメートル次元の相分離構造を形成してナノアロイとなり、難燃性は高いが脆くて柔軟性を示さなかった。それに対して、S-SEB-S (S20) /変性 PPE ブレンドではナノアロイを形成して、他の熱可塑性エラストマーやそのブレンドでは実現できなかった高い難燃性と柔軟性を両立した物性が示された。S-SEB-S (S20) /変性 PPE ナノアロイでは、数十ナノメートルサイズの難燃性が高いスチレン/PPE ドメインと、細かいレース状の柔軟な SEB マトリックスの構造が形成されていることで、高い難燃性と柔軟性を両立した物性が示されたと考えられる。

第 4 章「S-SEB-S/PPE ナノアロイの柔軟性の発現機構」では、S-SEB-S (S20) /PPE ナノアロイにおいてトータルのスチレン含有量が 67wt%の S-SEB-S ブロック共重合体に剛直な PPE が 30wt%もブレンドされているにも関わらず柔軟性が発現される要因について、ナノアロイの一軸延伸中の応力-複屈折同時測定の結果に基づいて考察した。ナノアロイは剛直な PPE を含有しているにも関わらず、引っ張り初期の応力が S-SEB-S (S20) 単体と同等で、降伏応力が現れず、かつ負の複屈折が連続的に増大したことから、そのマトリックスは SEB ソフト相から成ることが示唆された。また、複屈折と応力の比である光弾性係数が 2 段階で変化することから、はじめにハード相のスチレンブロックセグメントとソフト相の SEB ブロックセグメントが同時に配向して (第一過程)、その後、ソフト相の SEB ブロックセグメントのみが配向する (第二過程) という 2 段階の配向過程で延伸されることがわかった。さらに、延伸時に第一過程から第二過程へと移行するひずみ量が、S-SEB-S (S20) 単体に対してナノアロイではその半分以下であったことから、ハード相のスチレンブロックセグメントが剛直な PPE と相溶していることで配向が抑制され、低ひずみからソフト相の SEB ブロックセグメントのみが配向することがわかった。以上の結果から、ナノアロイではマトリックスが SEB ソフト相から成り、ハード相のスチレンブロックセグメントの配向が抑制されて低ひずみからソフト相の SEB ブロックセグメントのみが配向することで、ナノアロイの柔軟性が発現されたと考えられる。

第5章「結論」では本論文を総括した。

- ・ **S-SB-S** を水添すると、弾性率や引張強度が大きく増加した要因は、ポリスチレンブロックセグメントと水添**SB**ブロックセグメントの**SP**値の差(相互作用パラメーター)が増大し、より完全なマイクロ相分離構造が形成され、スチレンドメイン由来の物理的な架橋が強固になり、引張破断強度や弾性率が増加することが示唆された。

- ・ 水添率だけを変えることで、ニートポリマーの高次構造や力学物性を大きく制御(変化)できることが分かった。

- ・ **S-SEB-S (S20)** /変性 **PPE** ブレンドはナノアロイを形成して、他の熱可塑性エラストマーブレンドでは実現できなかった高い難燃性と柔軟性を両立した。

- ・ **S-SEB-S (S20)** /変性 **PPE** ナノアロイでは、数十~百ナノメートルサイズの難燃性が高いスチレン/**PPE** ドメインと、細いレース状の柔軟な **SEB** マトリックスの構造が形成されていることで、高い難燃性と柔軟性を両立した物性が示されたと推察された。

- ・ **S-SEB-S (S20)** /変性 **PPE** ブレンドは、ガラス状ポリスチレンの単量体であるスチレンを67%も含有するエラストマー(**S-SEB-S (S20)**)に、ガラス状の**PPE**が33wt%もブレンドされているにも関わらず柔軟性が発現する要因は、ナノアロイのマトリックス(海)が**SEB**ブロックセグメント由来のソフト相で、島がポリスチレンブロックセグメントと**PPE**が相容したハード相のため、**S-SEB-S (S20)**単体よりハードセグメントの配向が強く抑制されて低いひずみ量からソフト相の**SEB**ブロックセグメントのみが配向することが高い柔軟性を発現する理由と推察された。