

Change in Microphase-separated Structure and Macroscopic Mechanical Response of Styrenic Triblock Copolymer during Various Deformation Modes

ナッタニー, デートナロン

<https://hdl.handle.net/2324/4475078>

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : ナッタニー デートナロン

論 文 名 : Change in Microphase-separated Structure and Macroscopic Mechanical Response of Styrenic Triblock Copolymer during Various Deformation Modes
(種々の変形様式下におけるスチレン系トリブロック共重合体のマイクロ相分離構造の変化と巨視的な力学応答)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

持続可能な社会を構築するために、エラストマー材料においては、力学強度や環境適応性の向上などが求められている。エラストマー材料の中で、熱可塑性エラストマー(TPE)は、架橋点が物理結合で形成されているため、成形加工性に優れ環境にやさしいエラストマーとして位置づけられる。しかしながら、TPE は一般に破断強度をはじめとする力学物性は十分高い値を示さない。力学物性を向上させるためには、伸長過程において内部で起こるマイクロ相分離構造変化を詳細に評価し、力学物性との関係を検討する必要がある。

伸長過程における TPE のマイクロドメイン構造の配列変化の評価法として、放射光 X 線を利用した X 線回折・散乱測定が挙げられる。放射光 X 線回折・散乱測定を利用すると、短時間の露光時間で計測できるため、変形過程においてその場構造解析を行うことが可能である。これまでに報告されている変形様式は一軸伸長変形がほとんどで、二軸変形下において構造変化を詳細に評価された例はほとんどない。エラストマー材料など高分子は、線状の構造を有しており、一軸伸長変形のみでは構造変化に関する十分な情報が得られないことに加え、実用下では多様な変形が加わることが多いことから、二軸伸長変形など種々の伸長様式における情報は極めて重要である。

本研究では、一軸・二軸伸長など種々の変形様式を用いて、高度にドメインが配列したマイクロ相分離構造を有するスチレン系 TPE の変形過程におけるマイクロ相分離構造変化を小角 X 線散乱(SAXS)/広角 X 線散乱(WAXS)測定に基づき解明することを目的とする。

第一章では、本論文の背景、目的および構成を述べた。

第二章では、一軸伸長変形および二軸伸長変形におけるマイクロ相分離構造変化を評価した。試料として、スチレン-エチレンブテン-スチレントリブロック共重合体(SEBS: 分子量=170,000)を用いた。300 μm 程度の厚さに成形した後、真空下で170 $^{\circ}\text{C}$ 、7日間熱処理することでスフィア状のマイクロ相分離構造を有する試料を調製した。変形過程における SAXS/WAXS 測定により、変形過程における(1)PSスフィアの形状、(2)初期状態において体心立方格子(BCC)に充填されたPSドメインの結晶面の面間隔、(3)その結晶面の秩序性、(4)ソフトセグメント鎖の配向の変化を明らかにした。PSドメインが形成する結晶面間隔から得られたひずみ(ϵ_{SAXS})とサンプルに印加された実際のひずみ(ϵ)をプロットした結果、低いひずみ域ではアフィン変形に従ったものの、ある ϵ 以上になると逸脱しはじめた。この ϵ を $\epsilon_{\text{I-A}}$ とすると、 $\epsilon_{\text{I-A}}$ の値は一軸伸長では4、二軸伸長変形では、1.3程度であった。この逸脱は、PSドメインの接触に由来すると考えられる。また、 ϵ の増加に伴い、秩序性は低下したものの、あるひずみに到達すると、秩序性が増加した。これは接触していたPSドメインが一部解放されたためと

考えられる。

第三章では、SEBSの力学変形挙動を、一軸伸長、平面伸長、等二軸伸長変形の三つの様式とSAXS測定に基づき評価した。ひずみ密度エネルギー関数(\mathcal{W})を、三つの様式下における応力-伸長比の関係を評価した。その結果、変形テンソルの不変量 I_2 であらわされるひずみの交叉効果が観測され、Ogdenモデルのみが実験結果と合致する曲線を示した。一方、繰り返し伸長変形下においては、小さいひずみ領域において、一軸伸長および等二軸伸長変形下においてともに顕著なヒステリシスは観測されなかった。しかしながら、大きなひずみ域においては一軸伸長変形下ではヒステリシスが顕著に観測された。言い換えると、一軸伸長変形の方が二軸伸長変形より、マリンズ効果がより明確に観測された。マクロな伸長比とSAXSより得られた伸長比を比較すると、小さいひずみ領域においては、アフィン変形が両方の伸長変形下において観測されたが、アフィン変形からの逸脱が高ひずみ域の一軸伸長変形において観測された。これは、初期状態において、PEB鎖のループが絡み合っており、二軸伸長変形した際により架橋部位として働くことで、顕著な回復を示したためと考えられる。

第四章では、等二軸、圧縮およびバルジ変形過程におけるマイクロ相分離構造変化をSAXS測定に基づき評価した。圧縮変形およびバルジ変形過程では、試料面方向および試料エッジ方向からX線を入射して測定を行った。等二軸試験とバルジ試験とでは、結晶面間隔に由来するピークがひずみ増加に伴い低角側にシフトする傾向を示したが、バルジ試験では、 q 方向に分布があり、多軸変形が印加されていることが示唆された。圧縮変形時の試料面方向に入射した結果は、二軸伸長と類似した傾向であった。様々な変形様式で伸長することで、力学物性との関係が明らかとなった。

第五章では、本研究の結論を述べた。