

平成 26 年度修士論文

熱測定による高分子ブレンド相分離界面の特性化

首都大学東京大学院

都市環境科学研究科 分子応用化学域

13888433 野沢隼人

指導教官 吉田博久 教授

## 目次

### 第1章 序論

1-1	高分子ブレンド	1
1-1-1	ポリマーブレンドの熱力学	1
1-1-2	Flory-Huggins の理論	4
1-2	高分子ブレンド材料	7
1-2-1	自動車タイヤ	7
1-2-2	省燃費タイヤ	7
1-3	界面	8
1-3-1	高分子/高分子混合系の相分離界面	8
1-3-2	高分子/粒子系の界面	10
1-4	本研究の目的	12
1-5	論文構成	12
1-6	参考文献	13

### 第2章 DSC による SBR/BR 混合系の相分離界面解析

2-1	緒論	14
2-2	実験	14
2-2-1	試料	14
2-2-2	試料作製	15
2-2-3	示差走査熱量計(DSC)測定	15
2-3	DSC による熱分析の結果	16
2-3-1	DSC 曲線	16
2-3-2	T <sub>g</sub> の組成依存性	21
2-3-3	ΔC <sub>p</sub> の組成依存性	23
2-3-4	BR の結晶化度(DC <sub>BR</sub> )	26
2-3-5	計算による相分離界面の評価(界面重量分率 $\phi^*$ )の算出	27
2-3-6	溶解度パラメーター(SP 値)との比較	27
2-4	結論	27
2-5	参考文献	28

### 第3章 SBR/BR ブレンド相分離界面の DSC と AFM による評価

3-1	緒論	32
3-2	実験	32
3-2-1	試料	32
3-2-2	試料作製	32
3-2-3	示差走査熱量計(DSC)測定	33
3-2-4	原子間力顕微鏡(AFM)測定	33
3-3	DSC による熱分析の結果	34
3-3-1	DSC 曲線昇温過程	34
3-3-2	ガラス転移温度(T <sub>g</sub> )の組成依存性	35
3-3-3	熱容量差( $\Delta C_p$ )の組成依存性	36
3-3-4	計算による相分離界面の評価(界面重量分率 $\phi^*$ )の算出	38
3-3-5	界面相の割合	39
3-4	AFM 観察結果	41
3-4-1	AFM 位相像	41
3-4-2	AFM 位相像のラインプロファイル解析	44
3-4-3	界面の厚み	44
3-5	結論	46
3-6	参考文献	47

### 第4章 機械練 SBR/BR 混合系の DSC による相分離界面の評価

4-1	緒論	48
4-2	実験	48
4-2-1	試料	48
4-2-2	示差走査熱量計(DSC)測定	48
4-3	DSC による熱分析の結果	49
4-3-1	DSC 曲線昇温過程	49
4-3-2	ガラス転移温度(T <sub>g</sub> )の組成依存性	51
4-3-3	熱容量差( $\Delta C_p$ )の組成依存性	52
4-3-4	シリカによる影響	54
4-3-5	SBR/BR 混合系における BR 成分の割合	55
4-3-6	計算による相分離界面の評価(界面重量分率 $\phi^*$ )の算出	57
4-4	結論	59

第5章 総括	60
--------	----

研究成果

謝辞

## 第 1 章 序論

### 1-1 高分子ブレンド

高分子材料は金属、セラミックスと並び三大工業材料として利用されている。近年、多様化する要求性能に対応するために、異なる材料と混ぜ合わせて、軽量化、高性能化、高機能化を図る複合化の技術が進んできた。例えば、主材である熱可塑性樹脂に補強材としてガラス繊維を加えたガラス繊維強化プラスチック(FRP)は軽量で耐蝕、耐水性などに優れ、船体や浴槽などに使用されている[1]。高分子ブレンドは異なる 2 成分(あるいは 2 成分以上)系の高分子から成り、物理的方法と化学的方法で作成することができる。物理的方法では機械で混練する溶融ブレンドや溶媒を用いる溶液ブレンド法が挙げられる。化学的方法によるものには化学的な共有結合によって連結された、ブロック共重合体やグラフト共重合体がある。本論文では、前者の物理的方法で作成された高分子ブレンドについてのみ記載する。

高分子ブレンドは異種高分子が全組成領域で互いに分子レベルで混合する相溶系と、部分的に相溶、あるいは相溶しない非相溶系の 2 つに分類される。相溶系は異種成分の平均的な物性を示すことに特徴がある。一方、非相溶系の高分子ブレンドは両成分ポリマーの特性が引き出せる可能性があり、材料として用いられるのは非相溶系が多い。非相溶系の高分子ブレンドを材料として活かす場合、相分子構造は相のサイズが $\mu\text{m}\sim\text{nm}$ のミクロな相分離構造が求められる。分子レベルでの相溶・非相溶を理解するためには、熱力学的な観点から出発する必要がある。

#### 1-1-1 ポリマーブレンドの熱力学

ポリマーブレンドの熱力学は混合前後の自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{mix}}$ で議論される。 $\Delta G_{\text{mix}}$ を混合組成・温度・分子量などの分子特製のパラメータ関数として扱うことで、異種高分子間が相溶するか否かが議論できる。 $\Delta G_{\text{mix}}$ は混合に伴うエンタルピー変化 $\Delta H_{\text{mix}}$ とエントロピー変化 $\Delta S_{\text{mix}}$ の寄与の和として

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} + T\Delta S_{\text{mix}} \quad \dots (1)$$

で表される。

熱力学第 2 の法則に従って 2 成分系は $\Delta G_{\text{mix}}$ が負、つまり

$$\Delta G_{\text{mix}} < 0 \quad \dots (2)$$

であるときに異種高分子が混合する。しかし、(2)式を満たしていても $\Delta G_{\text{mix}}$ の組成依存性に極大極小が見られると、1相状態で安定するとは限らない。1相状態が安定するためには、 $\Delta G_{\text{mix}}$ の組成 $\phi$ に関する二次微分が

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^2}\right)_{P,T} > 0 \quad \dots \dots (3)$$

正でなければならない。(3)式の関係はすべての組成域( $0 \leq \phi \leq 1$ )において $\Delta G_{\text{mix}}$ が下に凸であることを示している。これは濃度が揺らぐと不安定になる、つまり1相状態の方が安定であることを意味している。各成分のモル数を $n_1$ 、 $n_2$ 、体積分率を $\phi_1$ 、 $\phi_2$ とすると、混合に伴う化学ポテンシャル変化は

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \quad \dots \dots (4)$$

で表される。相図における1相域と2相域の境界のバイノーダル(binodal)曲線上では、共存2相I、IIにおける両成分の化学ポテンシャルが等しい。

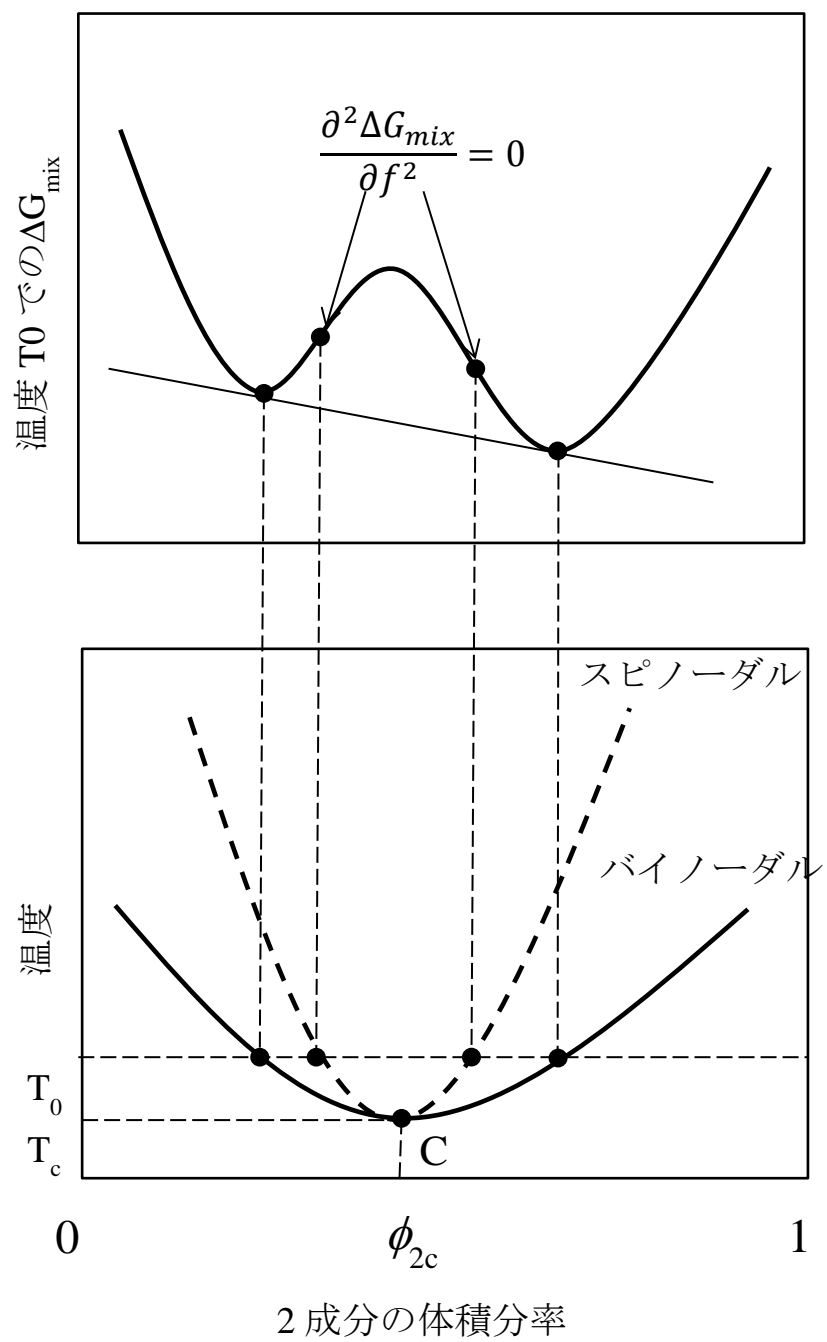
$$\Delta \mu_1^{\text{I}} = \Delta \mu_1^{\text{II}}, \Delta \mu_2^{\text{I}} = \Delta \mu_2^{\text{II}} \quad \dots \dots (5)$$

また、スピノーダル(spinodal)点はFig.1-1の $\Delta G_{\text{mix}}$ の変曲点として与えられる。

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^2}\right)_{P,T} = 0 \quad \dots \dots (6)$$

相図上の臨界点Cはバイノーダルとスピノーダルが一致する点であり、次式で与えられる。

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^2}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^3}\right)_{P,T} = 0 \quad \dots \dots (7)$$



**Fig.1-1** Mixing Gibbs Energy change for binary system at constant temperature and pressure, and corresponding phase diagram.

### 1-1-2 Flory-Huggins の理論

高分子溶液、ポリマーブレンドでの興味ある問題として、相溶性と深い関係のある単一相から二相への相転移相平衡がある。例えば、一相状態で良く混合した 2 種の高分子が温度変化などにより溶け合わなくなり 2 つの相に相分離する。この相転移に高分子溶液の熱力学的挙動の特徴を見ることができる。

高分子を含む系において、重合度が系を特徴づける因子となり、第一義的には混合のエントロピーに現れる。このことを理論的に初めて示したのが Flory-Huggins 理論でありそこから導かれる混合自由エネルギーの形は、高分子系を含む高分子液体の考えの基本となる。

Flory と Huggins は、1942 年に高分子液体の混合エントロピーを格子模型を用いて評価した。重合度  $P$  の高分子鎖  $N$  個を格子点総数  $N_T$  である格子状に並べる仕方の数  $W$  は、

$$W = \{z(z-1)^{P-2} N_T\}^N (N!)^{-1} \prod_{i=1}^N \left(1 - \frac{iP}{N_T}\right)^P \cdots \cdots (8)$$

となる。 $z$  は格子点の配位数であり、空席である残りの  $N_T - PN = N_0$  に 1 通りしかない。エントロピー  $S$  は Boltzmann の式

$$S = k_B \ln W \cdots \cdots (9)$$

により求められ、混合エントロピー  $\Delta S_{\text{mix}}$  は

$$\Delta S_{\text{mix}} = -N_T k_B \left\{ \phi_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{P} \ln \phi_1 \right\} \cdots \cdots (10)$$

となる。ここで、 $\phi_0 = N_0/N_T$ 、 $\phi_1 = PN/N_T$ 、 $\phi_0 + \phi_1 = 1$  で溶媒、高分子の体積分率を表す。

重合度  $P_1$  の高分子  $N_1$  個、重合度  $P_2$  の高分子  $N_2$  個の混合系の場合は次式となる。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -N_T k_B \left\{ \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 \right\} \cdots \cdots (11)$$

混合エンタルピーは第一義的にはモノマー接触によるエネルギーが混合により変化することを考えて評価できる。

$$\Delta H_{\text{mix}} = N_T k_B T \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \cdots \cdots (12)$$

$\chi_{12}$  はポリマー 1、2 間の相互作用パラメータである。

(11)、(12)式から混合自由エネルギー(1)式は以下のようにになる。



$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{N_T k_B T} = \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad \dots \dots (12)$$

(12)式をもとに化学ポテンシャルの変化は次式として記述される。

$$\frac{\Delta \mu_1}{k_B T} = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{k_B T} = \ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2) \phi_2 + r_1 \phi_2^2 \chi_{12} \quad \dots \dots (13)$$

$\chi_{12}$  が組成に依存しない場合は、(7)式の臨界条件から臨界点の組成( $\phi_{2,\text{crit}}$ )と $\chi_{12}$ の値( $\chi_{12,\text{crit}}$ )は次式で与えられる。

$$\phi_{2,\text{crit}} = \frac{1}{1 + (r_2/r_1)^{1/2}} \quad \dots \dots (14)$$

$$\chi_{12,\text{crit}} = \frac{1}{2} \left( r_1^{-1/2} + r_2^{-1/2} \right)^2 \quad \dots \dots (15)$$

$r_i$  は高分子鎖当たりのセグメント数を示し、 $\chi_{12}$  が $\chi_{12,\text{crit}}$  (常に正)の値よりも小さい場合には、混合系は相溶する。

(12)式の右辺第 1・2 項はコンビナトリアルエントロピー項と呼ばれ、低分子系の混合系に比べると高分子ブレンドでは、その絶対値が非常に小さいため、主に $\Delta \epsilon$ が相溶性を支配していると言える。そのため、相溶性の議論は $\chi_{12}$ の大きさを論ずることに他ならない。 $\chi_{12}$ は分子間の接触エネルギー $\epsilon_{ij}$ を使って次式のようになる。

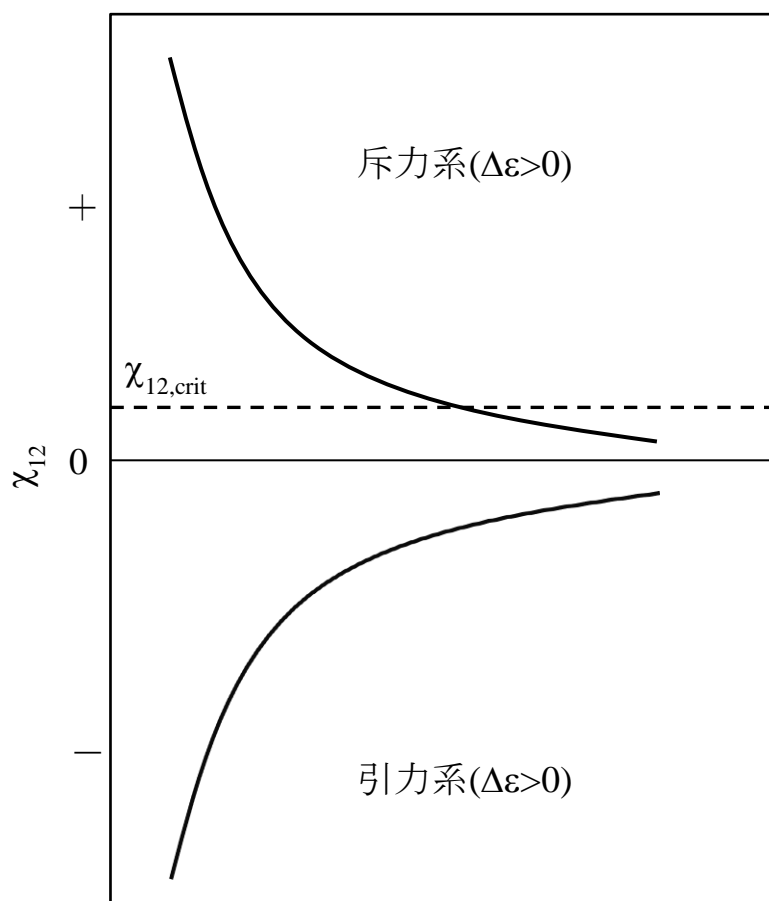
$$\chi_{12} = \frac{z \Delta \epsilon}{k_B T} = \frac{z}{k_B T} \left\{ \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} - \epsilon_{12} \right\} \quad \dots \dots (16)$$

上式における $\Delta \epsilon$ は正・負いずれのばあいもあり、 $\Delta \epsilon > 0$ の混合系を吸熱系あるいは斥力系といい、 $\Delta \epsilon < 0$ の系を発熱系あるいは引力系と呼ぶ。 $z$ や $\Delta \epsilon$ は温度変化に対して鈍感な量とみなしえるので、相互作用パラメータの温度依存性は $\chi_{12} \sim 1/T$ の形となり Fig.1-2 のような単調増加または単調減少する曲線のいずれかで表される。斥力系では温度上昇と共に $\chi_{12}$ が減少し $\chi_{12,\text{crit}}$ 値と交わる点が考えられ、上限臨界共溶温度(UCST)型の相図を示す。また、分子量が大きい程、また $\Delta \epsilon$ が大きい程 UCST は高温側へ移動し、2 相領域に広がる。

また、異種高分子間に水素結合などの特異的相互作用がない非極性高分子同士の場合では、 $\sqrt{\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22}}$ と近似できるので、(16)式から $\chi_{12}$ は、

$$\chi_{12} = \left( \frac{V_r}{k_B T} \right) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \dots \dots (17)$$

として、溶解度パラメータ $\delta$ の差の 2 乗の形で表される。 $V_r$ は格子(セグメント)のモル体積である成分ポリマーがいずれも高分子量であれば $\chi_{12,\text{crit}}$ の値は小さくなり、 $\delta_i$ に少しでも差があると $\chi_{12}$ が $\chi_{12,\text{crit}}$ の値よりも大きくなってしまい、相互溶解は起こらないことになる。



**Fig.1-2 Temperature dependence of interaction parameter ( $\chi_{12}$ )  
from Flory-Huggins expression**

## 1-2 高分子ブレンド材料

高分子ブレンドを用いた多成分複合材料として代表的なものにゴム材料が挙げられる。ゴムは長い分子鎖が活発なミクロブラウン運動を行っており、分子鎖同士が架橋点で化学的に結合され、三次元的なネットワーク構造を形成している。ゴムに特異的な弾性を持っており、衝撃を吸収する防振ゴムや衝撃を吸収するバンパー、他にもタイヤやチューブ、医療用品など用途也多岐にわたる。また、天然ゴム(NR)やイソpreneゴム(IR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM)などの合成ゴムと種類も豊富で、用途に合わせて様々なゴムが用いられる。

### 1-2-1 自動車タイヤ

タイヤに要求される性能は多岐にわたり、近年はその諸性能が高度にバランス化されることが要求されている。トラック、バス用のタイヤでは、タイヤの高寿命、高速耐久性能などがあり、耐摩耗性や低発熱化の性能が求められている。乗用車タイヤでは安全性と低燃費性の両立や軽量化が求められ、摩擦性能と転がり抵抗のバランス化、強度の向上が課題である。求される性能を満足させるために 2 種類以上のポリマーをブレンドする場合が多く、この場合ブレンドするポリマーの種類だけではなく、ブレンド比率やブレンド状態なども要求性能に影響を及ぼす。

### 1-2-2 省燃費タイヤ

地球環境問題から自動車の低燃費化は重要な問題である。省燃費タイヤは湿潤路面でのブレーキ性能(ウェットスキッド性能)を維持しつつ、転がり抵抗を低減させるという二律背反の特性を両立させる必要がある。トレッド部に用いられる SBR は溶液重合により組成や分子量分布、構造などの分子設計で最適化が図られている[2]。また、補強材であるフィラーを微分散させることでエネルギーロスが小さく、転がり抵抗が改善される。そのため、フィラーと相互作用しやすい官能基を高分子鎖の末端に付与した変性ポリマーの開発も進んでいる。カーボンブラックに対しては、ブタジエニル Li を  $\text{SnCl}_4$  でカップリングしたものの[3]、4,4'-ビス-(ジエチルアミン)ベンゾフェノン(EAB)で変性したもの[4]が挙げられ、バウンドラバー量が増大し、CB の分散性も向上する。これは、官能基が CB 表面の官能基と反応し、CB 凝集体破壊のせん断力伝達や再凝集防止に働く

ためだと考えられている。

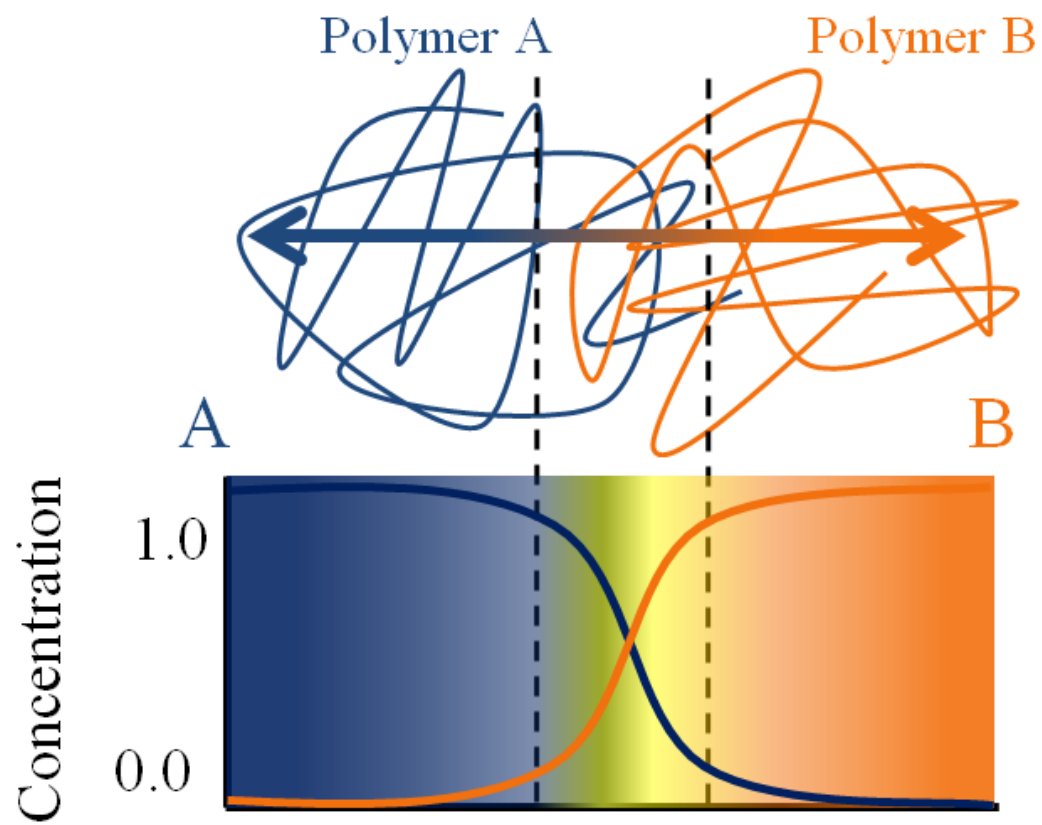
最近ではシリカが **CB** に次ぐ補強材として挙げられる。シリカ表面に親水性のシラノール基があるため一般のゴムとは親和し難く加工性や摩耗性に劣るため多用されていなかったが、ウェットスキッド性と転がり抵抗のバランスに優れることから、シリカ配合タイヤが実用化されている[5]。しかし、シリカの分散性を上げるために用いるシランカップリング剤が高価なため、**CB** と同様にポリマーを官能基修飾する考えが適用され、末端アルコキシラン変性 **SBR** やジグリシジルアミノ基変性 **SBR** などがシランカップリング剤の低減に有効であることが見出されている[6]。

### 1-3 界面

#### 1-3-1 高分子/高分子混合系の相分離界面

異なる高分子による混合系において、完全に混ざり合う系を除いて、異種高分子間には互いの高分子鎖が相互侵入することにより、厚みを持ち、濃度が連続的に変化している界面相が形成される(Fig.1-3)。高分子間の界面では、非相溶系の高分子ブレンドのモルフォロジーや物性を支配する重要な因子のひとつである。高分子ブレンドを材料として活かすためにはミクロな相分離構造が求められるが、高分子間の界面の界面張力は比較的大きく、微分散したモルフォロジーを得ることは単にブレンドするだけでは困難である。また、材料の内部に相分離界面が存在することにより、単一ゴムよりも機械的強度が劣る等の障害もある。そのため、ブロック共重合体などを用いて界面の補強をするといった、界面の制御は材料を作る上で非常に重要である。スチレン含有量が 23 wt% の **SBR** と **NR** の混合系にマトリクスとなる **SBR** 相に相溶しやすい低スチレン含有、低ビニルの **SBR** と高ビニル含有量の **SBR** とのブロックポリマーを添加させると、相分離構造が微細化され、添加したブロックポリマーが相溶化剤として機能していることを示した[7]。また、**CB** を添加しても同様に構造の微細化が確認され、耐摩耗性の向上も確認されている。

我々の研究室では、高分子ブレンドの相分離界面を熱測定と原子間力顕微鏡で定量的な評価を行ってきた[10, 11]。この手法は非相溶系高分子ブレンドには広く応用することが可能である。



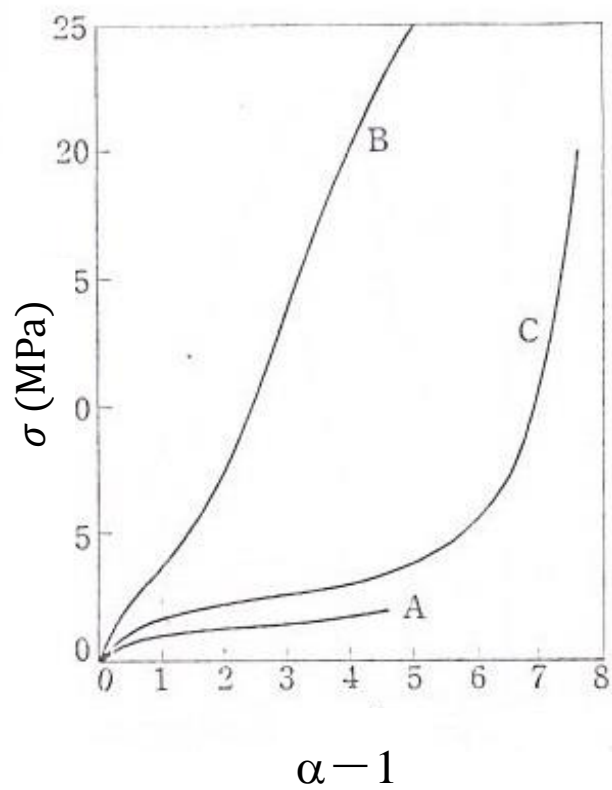
**Fig.1-3 Interphase of polymer blend**

### 1-3-2 高分子/粒子系の界面

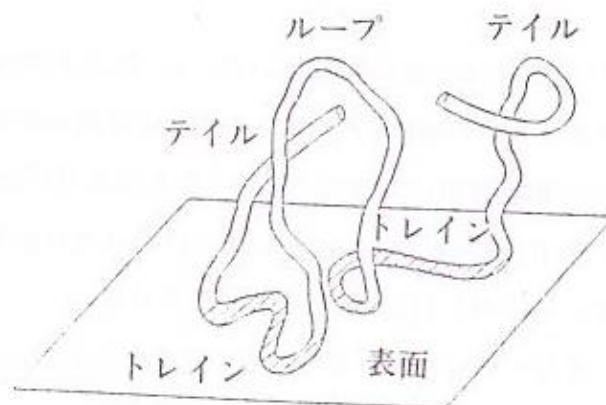
高分子複合材料は、高分子に繊維、ナノ粒子状などの強化剤を添加する。その目的は材料の高機能化、高耐久化、機能化といった物性的な面や、製品化するとわからないが製品とする前に重要な成形加工性や経済性といった面もある。

ゴム系複合材料の補強材として、カーボンブラックがその代表例であり、タイヤ、ベルト、ホース等の加硫ゴムの強度、耐摩耗性が必要な分野では必要不可欠な配合剤である。Fig.1-4[8]は SBR の応力 $\sigma$ 、伸長比 $\alpha$ との関係を、純ゴム加硫物(A)、CB 補強ゴム(B)、黒鉛化 CB 補強ゴムについて比較した例である。CB を 50 phr 充填することで、純ゴムよりも 10 倍近く強度が上昇していることが分かる。また C では CB の表面がグラファイト化により変化しており、それにより応力、ひずみ曲線が大巾幅に変化している。これらは、ゴムと CB の充填効果、界面効果によるものである。

ゴムと複合材との界面をモデル化すると、溶液中の 1 本の高分子鎖が平坦な他物質の表面でどういう形態をとり、それはどのような因子で左右されるかということになる。一本の高分子鎖が分子運動しながら他物質の表面に相互作用する時、Fig.1-5[9]のような形態をとることが予想される。テイルは分子鎖の末端が突出した状態、トレインは分子鎖の一部が表面に吸着した状態、ループは分子鎖の一部が表面から離れ、また表面に戻った状態である。もし、高分子と複合材が相互作用していれば、トレイン部とループ部の分子鎖の動きは異なることが予想され、分子運動性を測定する方法としてパルス法 NMR による緩和時間が知られている。また、走査型プローブ顕微鏡や電子線トモグラフィーを用いた三次元顕微鏡などにより、粒子表面の三次元構造の解析や複合材料中におけるナノ粒子の空間分布、粒子の業種状態などの情報も得ることができる。これらの手法は、ナノコンポジット系の定量解析、分散状態に及ぼす界面効果の解析、制御などに有効であると考えられている。



**Fig.1-4[8] Relationship stress ( $\sigma$ ) and strain ( $\alpha$ ) of SBR**  
**A: Pure SBR, B: Carbon black filled SBR, C: Graphitization carbon black filled SBR**



**Fig.1-5[8] Adsorption form model of polymer for filler surface**

#### 1-4 本研究の目的

高分子材料は、単一成分では達成できない性能を付与するために、異種高分子や無機材料などと組み合わせて高性能化・高機能化がはかられる。2つ以上の成分を持つ材料間では必ず界面が存在し、この界面が材料物性に大きな影響を及ぼす。そのため、界面の制御やその情報を得ることは、材料物性をコントロールする上でとても重要となる。本研究では高分子のガラス転移現象に着目し、主に熱分析の手法を用いて高分子ブレンド系の相分離界面の解析を行った。熱分析から得られる分子の運動性の変化の情報から、混合系における界面の組成を定量的に評価し、どの程度混ざり合うかの議論が本研究のポイントとなる。また、相分離構造の観察・画像解析と合わせて各手法で得られる結果の相間を調べた。

#### 1-5 論文構成

本論文は5章から構成され、1章は序論、5章は総括である。

2章はミクロ構造の異なる4つのSBRと結晶性高分子であるハイシスBRとの混合系をTHFとToluene溶媒から溶媒キャスト法にて作製し、DSC測定から相分離界面の組成を定量的に評価した。

3章は同じく4種のSBRと非晶性高分子であるローシスBRとの混合系をToluene溶媒を用いて作製し、DSCによる相分離界面の解析に加え、AFM位相像の画像解析から界面相の厚みを求め、2つのアプローチから相分離界面の解析を試みた。

4章はSBRとハイシスBR、ローシスBRそれぞれの混合系を機会による溶融混練により作製しDSCによる解析を行った。



## 1-6 参考文献

- 1 浜田 和秀, 高分子論文集, 49,655 (1992)
- 2 斉藤 章, 日本ゴム協会誌, 71, 315 (1998)
- 3 堤 文雄, 榊原 満彦, 大島 昇, 日本ゴム協会誌, 63, 243 (1993)
- 4 永田 伸夫, 日本ゴム協会誌, 62, 630 (1989)
- 5 斉藤 章, 日ゴム協誌, 71 315 (1998)
- 6 谷 信三, 西 敏夫, 山口 幸一, 秋葉 光雄 編, ゴム材料ナノコンポジット化と配合技術, シーエムシー出版 (2003)
- 7 川面 哲司, 日本ゴム協会誌, 73, 323 (2000)
- 8 西 敏夫, ゴム・エラストマーの界面と応用技術, シーエムシー出版 (2003)
- 9 西 敏夫, 日本ゴム協会誌, 58, 232 (1985)
- 10 Junhyeok Jang, Masayuki Kawazoe, Hirohisa Yoshida, Netsu Sokutei, W39, 33-39 (2012)
- 11 Yoshihisa Inoue, Masayuki Iwasa, Hirohisa Yoshida, Netsu Sokutei, 39, 41-46 (2012)

## 第2章 DSC による SBR/BR 混合系の相分離界面解析

### 2-1 緒論

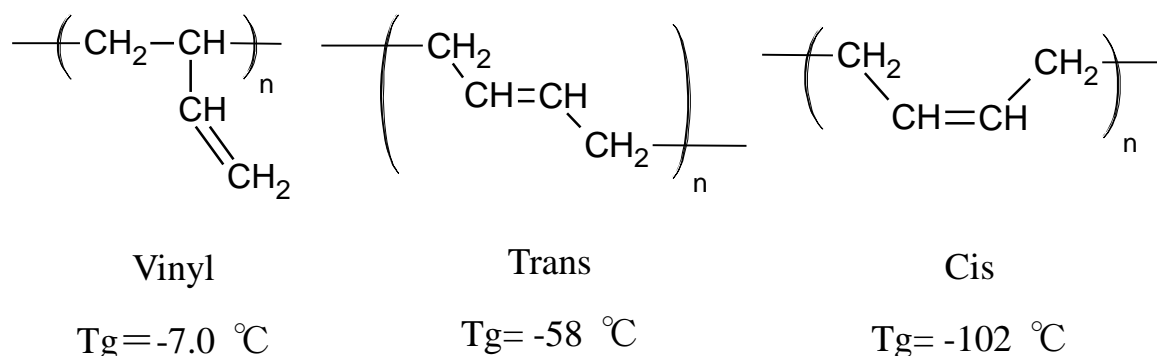
SBR は弾性・強度特性・耐摩耗性等のバランスに優れ、加工性が容易であるため、自動車タイヤ、運動用品、コンベアベルト、ホース、ゴムカバーロール、防振ゴムなど一般工業用品として大量に生産・消費されている汎用合成ゴムである。また、近年では環境問題を背景として、低燃費タイヤの性能向上を目的として、高分子鎖に官能基を導入した変性 SBR の開発や研究が盛んに行われている。タイヤに使用される場合、低温下での脆化を防ぐ、耐摩耗性を向上させるといった目的で BR と混合され、自動車タイヤの中でも地面と接する部位であるトレッド部に利用されている。高分子ブレンド材料において異成分がどの程度混ざり合うかは、製品の物性を決定する大事な要因となるため、その情報を得ることは非常に重要である。

2 章では、溶媒キャスト法によって作製した SBR/BR 混合系の DSC による熱分析を行った。THF と Toluene 溶液から得た 4 種類の物性の異なる SBR(官能基の有無・種類、ミクロ構造の違い)/BR 混合系の相溶性や相分離した時の界面の各相ならびに界面の組成を評価した。

### 2-2 実験

#### 2-2-1 試料

試料にはスチレンブタジエンゴム(SBR)とブタジエンゴム(BR)の混合系を用いた。ブタジエンのようなビニル基を持つビニルポリマーが重合される場合、ビニル基 1,2-炭素で主鎖がつくられることが多く、これをビニル重合という。またビニル重合の他に 1,4 重合があり、C-C 二重結合周りの幾何異性によりさらにシス体とトランス体に分けられる。これらの繰り返し単位の構造はミクロ構造とも呼ばれ、重合法や反応条件(イオン重合の触媒、開始剤)などにより制御が可能である。Fig.2-1 に示すようにポリブタジエンのガラス転移は、ミクロ構造の違いによって幅広い温度幅を示す[1]。



**Fig.2-1 Micro structure of poly butadiene**

今回混合に用いた SBR は以下の 4 種のマイクロ構造が異なるものを用いた。

- ①変性 SBR : 旭化成社製 Y031(スチレン量 25 wt%, ビニル量 56 wt% in BD, トランス体 25 wt% in BD, シス体 19 wt% in BD)
- ②変性 SBR : 旭化成社製 E10(スチレン量 39 wt%, ビニル量 31 wt% in BD, トランス体 52 wt% in BD, シス体 17 wt% in BD)
- ③変性 SBR : 旭化成社製 E15(スチレン量 23 wt%, ビニル量 64 wt% in BD, トランス体 6 wt% in BD, シス体 30 wt% in BD)
- ④非変性 SBR : 日本ゼオン Nipol 1502 (スチレン量 24.2 wt%, ビニル量 15.7 wt% in BD, シス体 10.5 wt% in BD)

BR は宇部興産社製 UBEPOL BR150(ビニル量 3 wt%, トランス体 2 wt%, シス体 95 %)の一種類のみを用いた。

## 2-2-2 試料作製

高分子質量濃度が 3.0 wt% となるように SBR と BR を THF(SP 値: 18.6 MPa<sup>1/2</sup>)、Toluene (18.2 MPa<sup>1/2</sup>) 溶媒中に溶解させ 1 日放置し、約 10 min 超音波を照射することで均一なブレンド溶液を得た。ブレンド溶液をテフロンシート上にキャストし、24 h 減圧乾燥して固体状のブレンド試料を調整した。ブレンド試料の組成は SBR 組成比( $\phi_{\text{SBR}}$ )として 0.75、0.5、0.25 の 3 つの組成を用意した。

## 2-2-3 示差走査熱量計(DSC)測定

上記のように作製したブレンド試料をアルミ製の密封パンに封入し測定を行った。DSC 測定は日立ハイテック社製 DSC7020 を用いて、温度範囲 -140~30 °C、走査速度は冷却速度・昇温速度共に 5 °C/min、窒素雰囲気下でガスの流量は 40 ml/min の条件で行った

## 2-3 DSC による熱分析の結果

### 2-3-1 DSC 曲線

THF、Toluene の各溶媒から作製した Y031/U150 混合系の DSC 曲線の昇温過程を Fig.2-2、冷却過程を Fig.2-3 に示す。昇温過程における単一系の曲線で、SBR では-31 °C にガラス転移、BR では-107 °C 付近にガラス転移、-13 °C 付近に結晶の融解のピークが観察された。

混合系において、 $\phi_{\text{SBR}}=0.5$  では 2 つのガラス転移が観察された。 $\phi_{\text{SBR}}=0.75$  では SBR、0.25 では BR のガラス転移がそれぞれひとつのみ観察された。また、 $\phi_{\text{SBR}}=0.25$  の曲線では結晶成分の再結晶化の発熱ピークが見られた。ここで、THF と Toluene からキャストした試料で再結晶化のピーク、及び冷却過程における結晶化のピークに着目してみる。THF 系の試料では冷却過程で結晶化している BR の成分が見られるが、Toluene 系では見られず、Toluene 系では昇温過程で再結晶する成分が多い。昇温過程での再結晶化について考える。冷却過程では、BR 相に SBR 成分が混合することにより、本来結晶化する BR 成分が結晶化できず、過冷却状態のままガラス化したと考えられる。昇温過程で SBR のガラス転移に近づいてきたことで SBR が分子運動できるようになり、BR 相に混合していた SBR の成分が排除されることで再結晶化が起こっていると考えられる。また、Toluene 系において冷却過程で結晶化がしなかったこと、昇温過程で再結晶ピークが THF 系よりも大きいことから、Toluene 溶媒からキャストした混合系の方が良く混ざり合っていることが示唆される。

次に E10/U150 混合系の DSC 曲線の昇温過程を Fig.2-4、冷却過程を Fig.2-5 に示す。SBR 単一系では-30 °C 付近にガラス転移が観察された。BR は共通なので以後省略する。

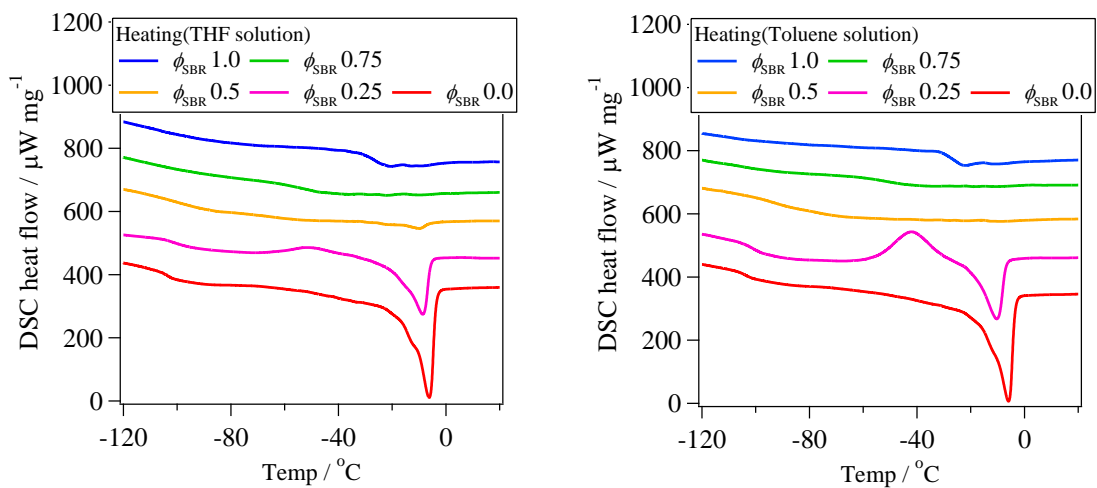
混合系において、どの組成でも SBR と BR 由来のガラス転移が観察された。SBR の  $T_g$  は  $\phi_{\text{SBR}}=0.75$  の系では変化は無かったが、 $\phi_{\text{SBR}}=0.5$ 、0.25 の系では、13~18 °C の低温側へのシフトが見られた。また、BR 結晶の融解吸熱ピークは全てのブレンド系で見られた。冷却過程でもすべての混合系で結晶化の発熱ピークが見られた。

E15/U150 混合系の DSC 曲線の昇温過程を Fig.2-6、冷却過程を Fig.2-7 に示す。SBR 単一系では-28 °C 付近にガラス転移が観察された。

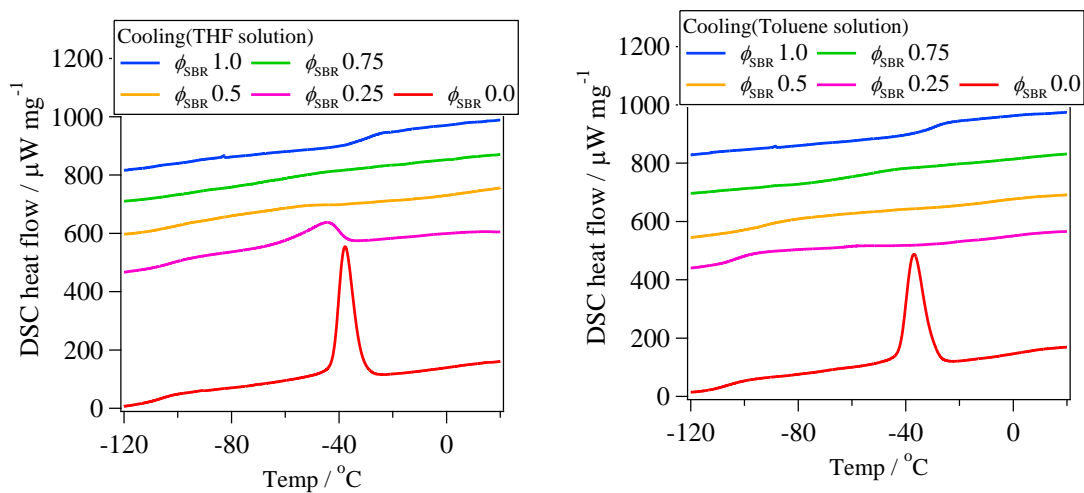
混合系における曲線は Y031 の系と類似していた。

N1502/U150 混合系の DSC 曲線の昇温過程を Fig.2-8、冷却過程を Fig.2-9 に示す。SBR 単一系では-57 °C 付近にガラス転移が観察された。

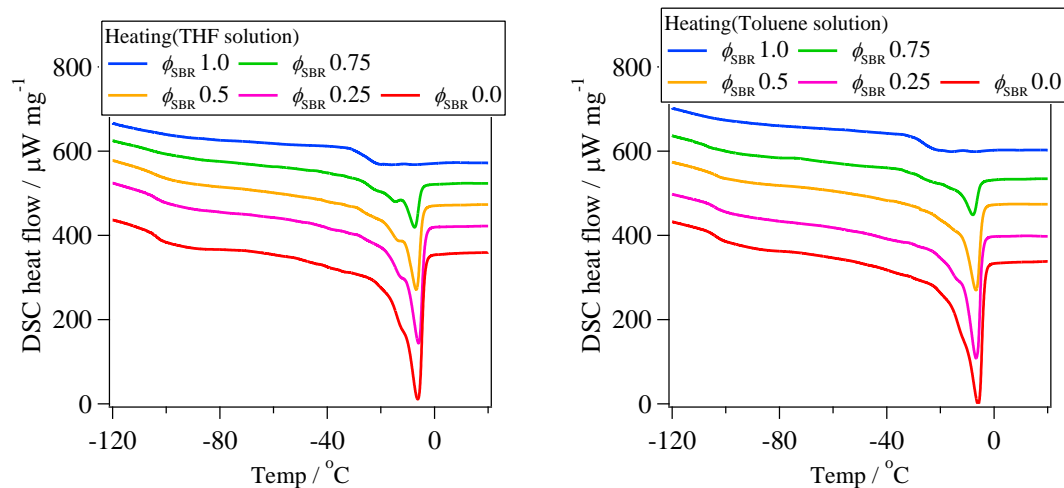
混合系では、SBR と BR 由来のガラス転移がそれぞれ 2 つ観察され、2 相に相分離していた。E10 の系と類似していたが、SBR 相の  $T_g$  変化は、0~3 °C と小さく混ざり比較的混ざりにくい系と示唆された。



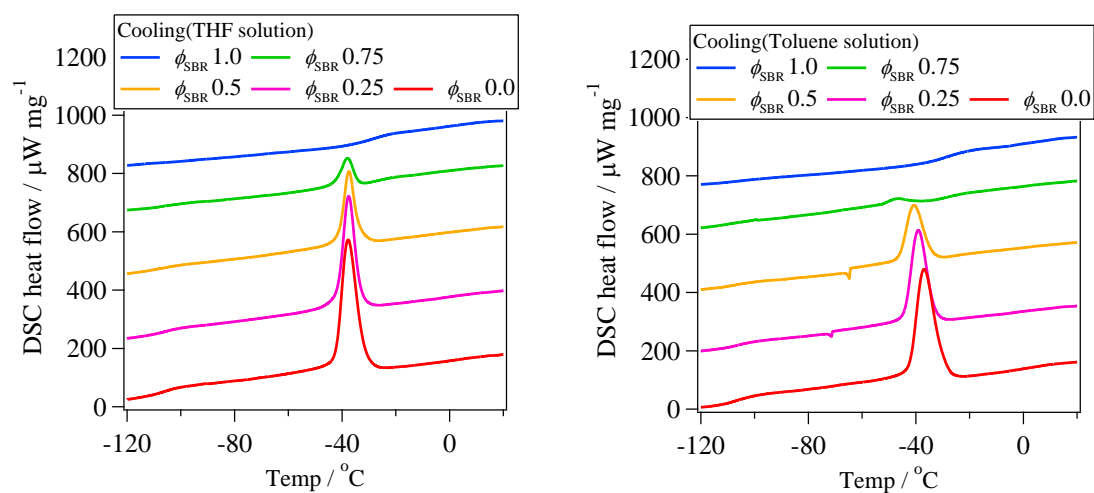
**Fig.2-2 DSC heating curves for SBR (Y031)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



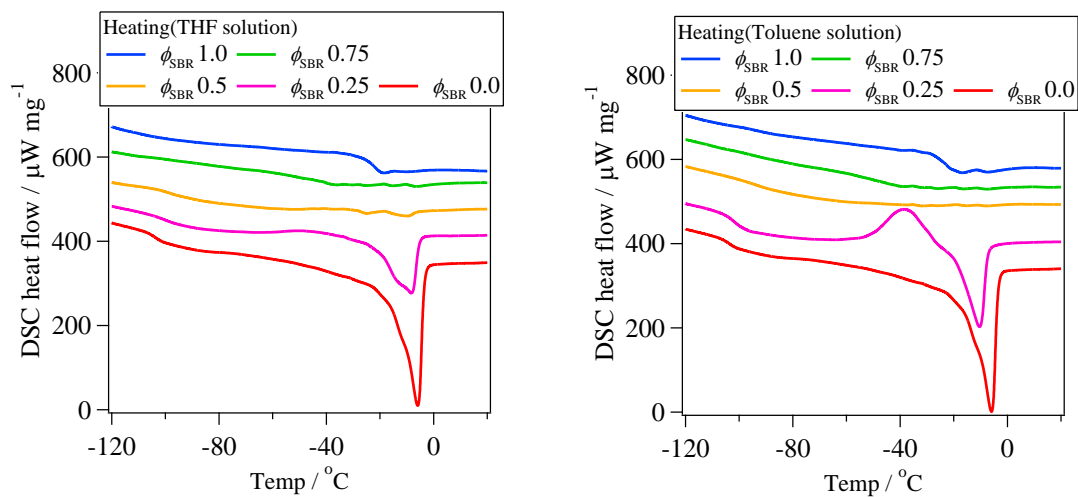
**Fig.2-3 DSC cooling curves for SBR(Y031)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



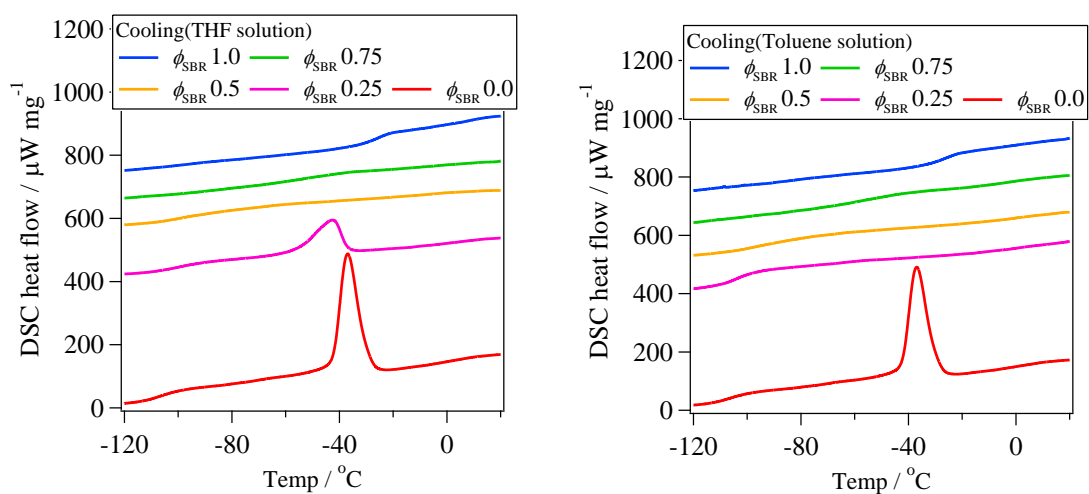
**Fig.2-4 DSC heating curves for SBR(E10)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



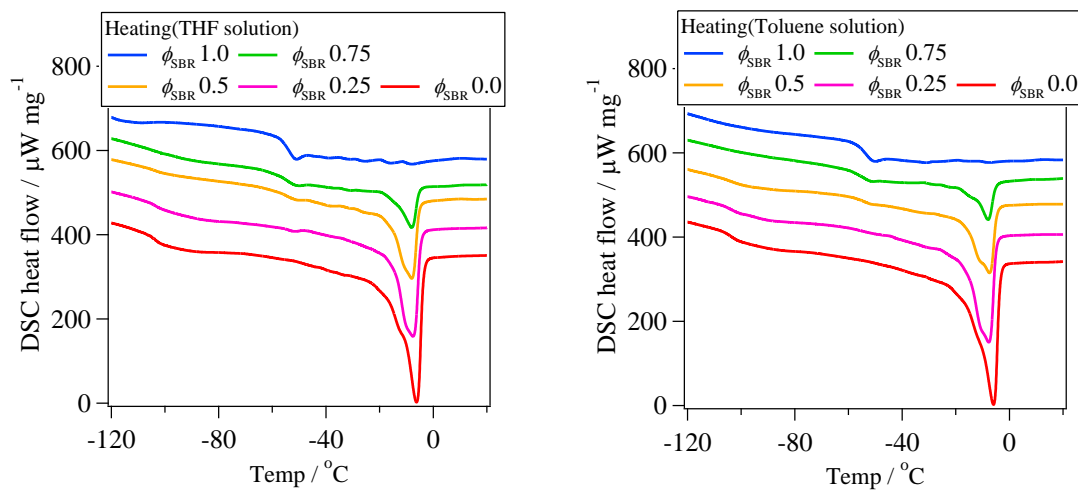
**Fig.2-5 DSC cooling curves for SBR(E10)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



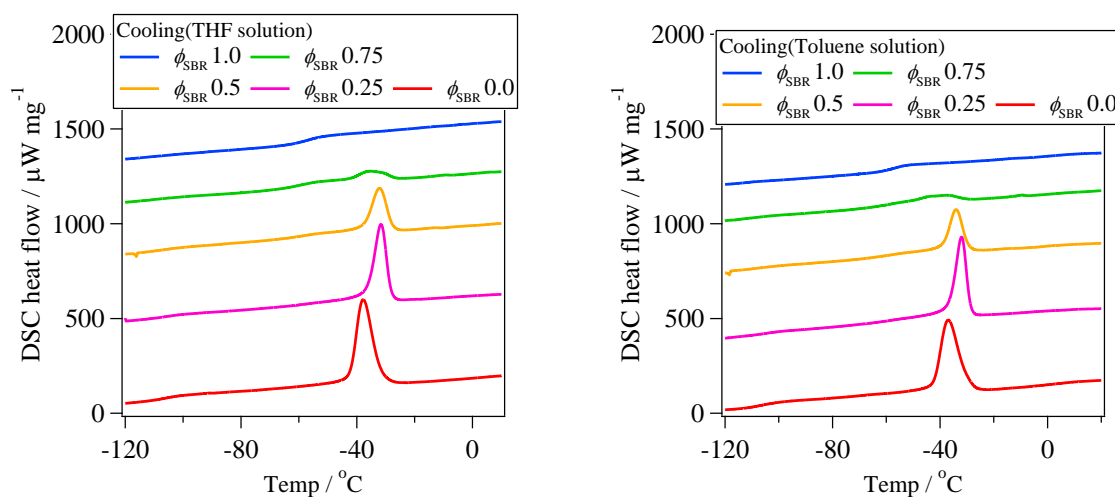
**Fig.2-6 DSC heating curves for SBR(E15)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



**Fig.2-7 DSC cooling curves for SBR(E15)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



**Fig.2-8 DSC heating curves for SBR(N1502)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



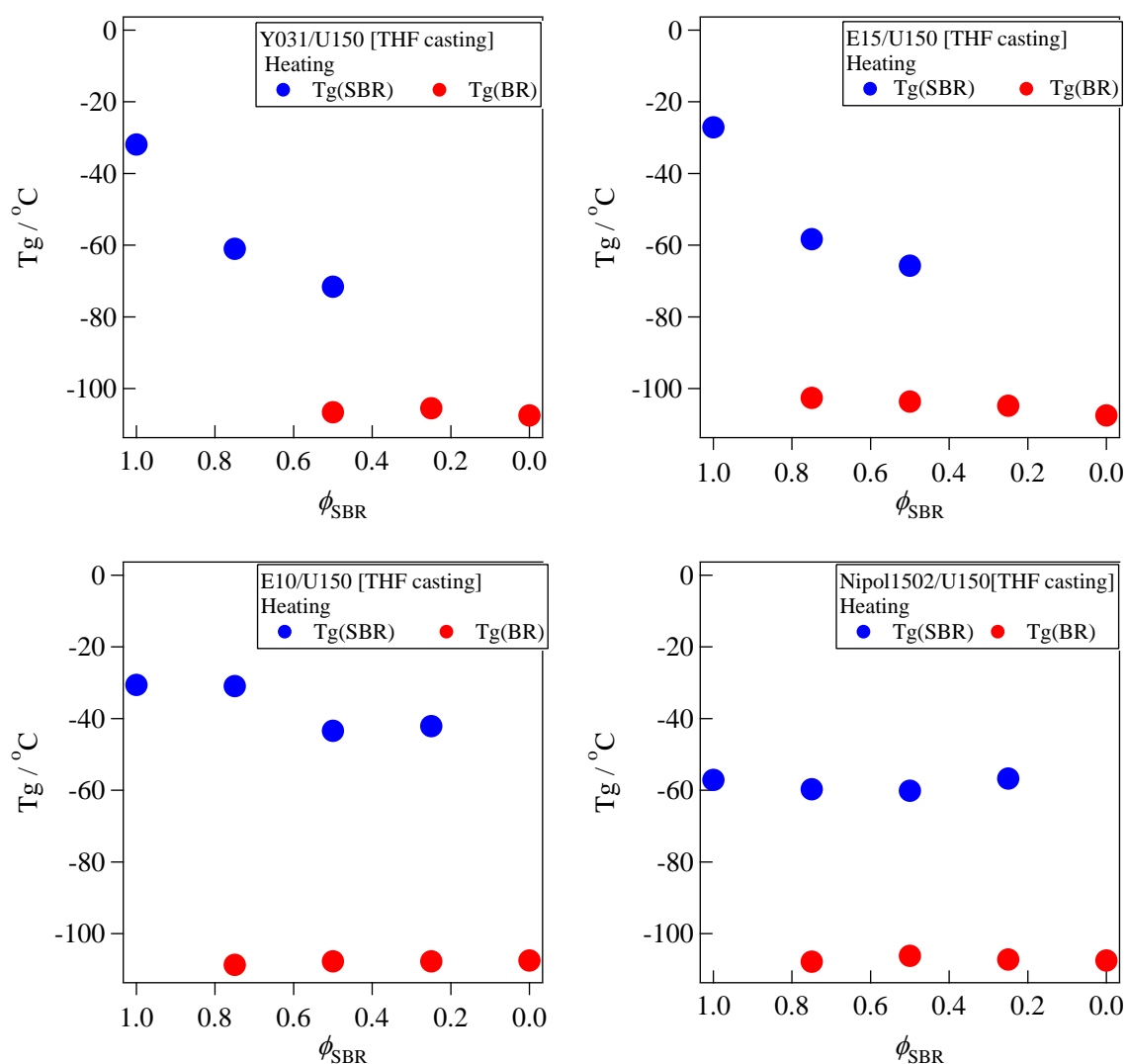
**Fig.2-9 DSC cooling curves for SBR(N1502)/BR blend prepared by casting from THF(Left) and Toluene(Right) solution. DSC output was normalized by sample mass.**



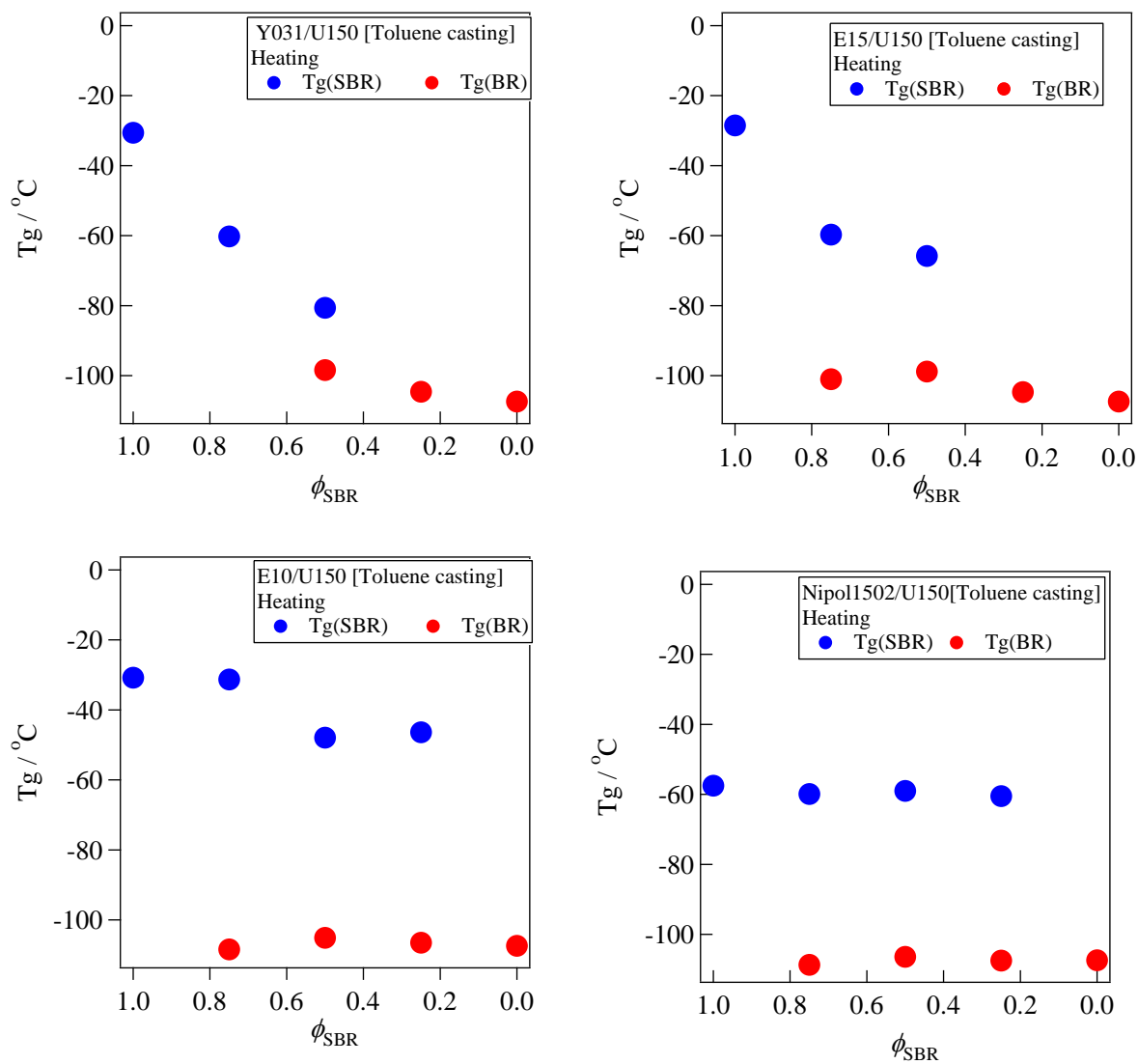
### 2-3-2 Tg の組成依存性

Fig.2-10、2-11 にガラス転移温度  $T_g$  の SBR 組成に対するプロットを示す。Fig.2-10 は THF 溶媒キャスト、Fig.2-11 は Toluene 溶媒キャストした試料である。DSC 曲線が類似していた Y031 と E15 の系を上段、E10 と N1502 の系を下段とした。

上段の 2 つの系は SBR の  $T_g$  は BR の重量分率が増加するにしたがって低温側へシフトした。 $T_g$  のシフトは BR の混合によるものであり、下段の 2 つの混合系よりも混合性が高いということが示唆された。



**Fig.2-10 SBR content dependency of glass transition temperature ( $T_g$ ) for SBR/BR blend prepared by casting from THF [Heating]**



**Fig.2-11 SBR content dependency of glass transition temperature ( $T_g$ ) for SBR/BR blend prepared by casting from Toluene [Heating]**

### 2-3-3 $\Delta C_p$ の組成依存性

各混合系の各成分の熱容量差 $\Delta C_p$  の SBR 組成に対するプロットを Fig.2-12、2-13 に示す。Fig.2-12 は THF 溶液、Fig.2-13 は Toluene 溶液からキャストした試料である。

縦軸の $\Delta C_p$  は、SBR は(1)式、BR は(2)式を用いて、実測された値をそれぞれの成分の組成で規格化した値を用いている。

$$\Delta C_{p_{SBR}} = \frac{\Delta C_{p_{SBR Blend}}}{\phi_{SBR}} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

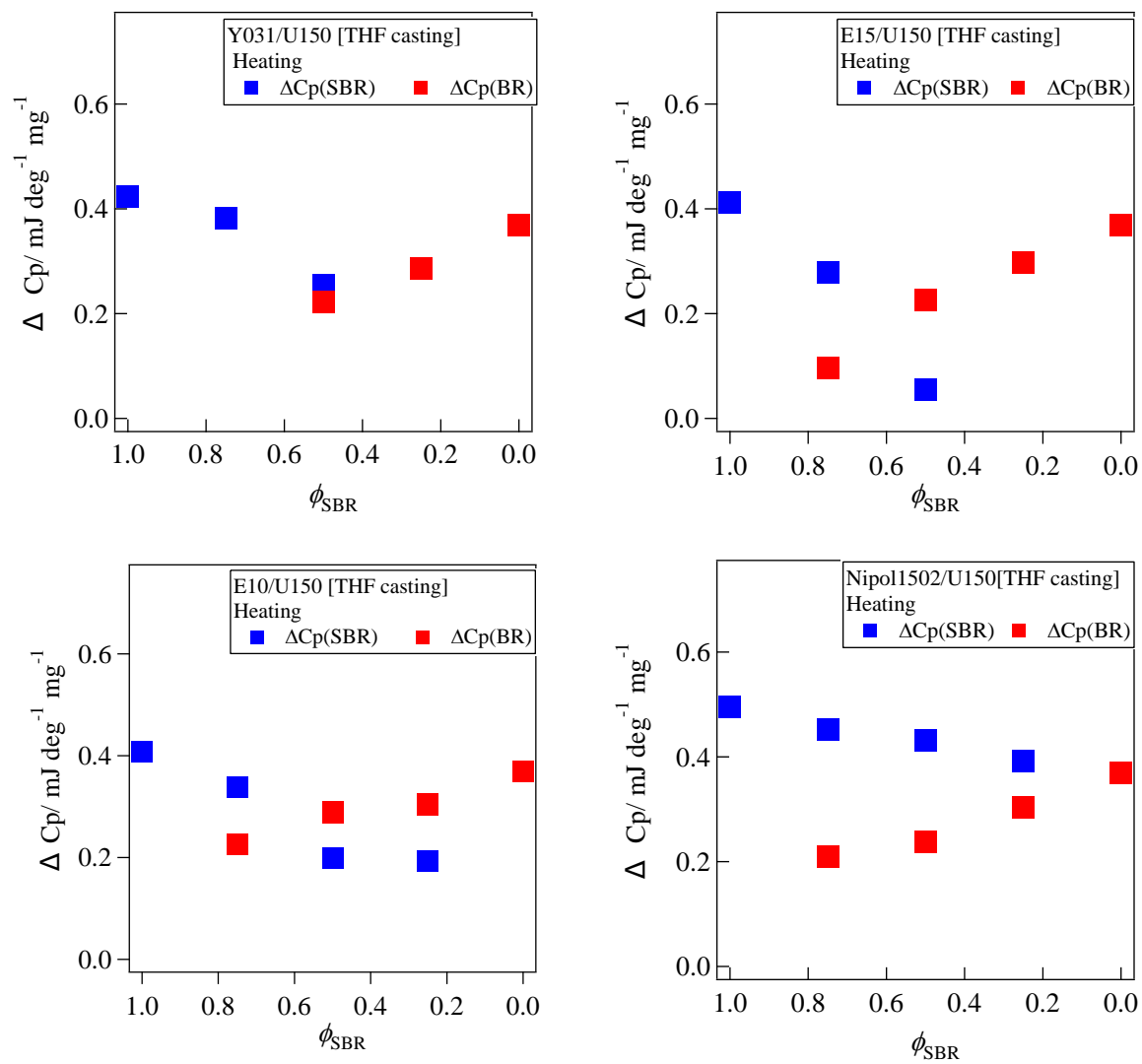
$$\Delta C_{p_{BR}} = \frac{\Delta C_{p_{BR Blend}}}{\phi_{BR}(1-DC_{BR})} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

$\Delta C_{p_{Blend}}$  は混合系で実測されたもの、 $\phi_{SBR}$ 、 $\phi_{BR}$  は SBR と BR それぞれの重量分率、 $DC_{BR}$  は BR の結晶化度で(3)式を用いて融解エンタルピーから求められる

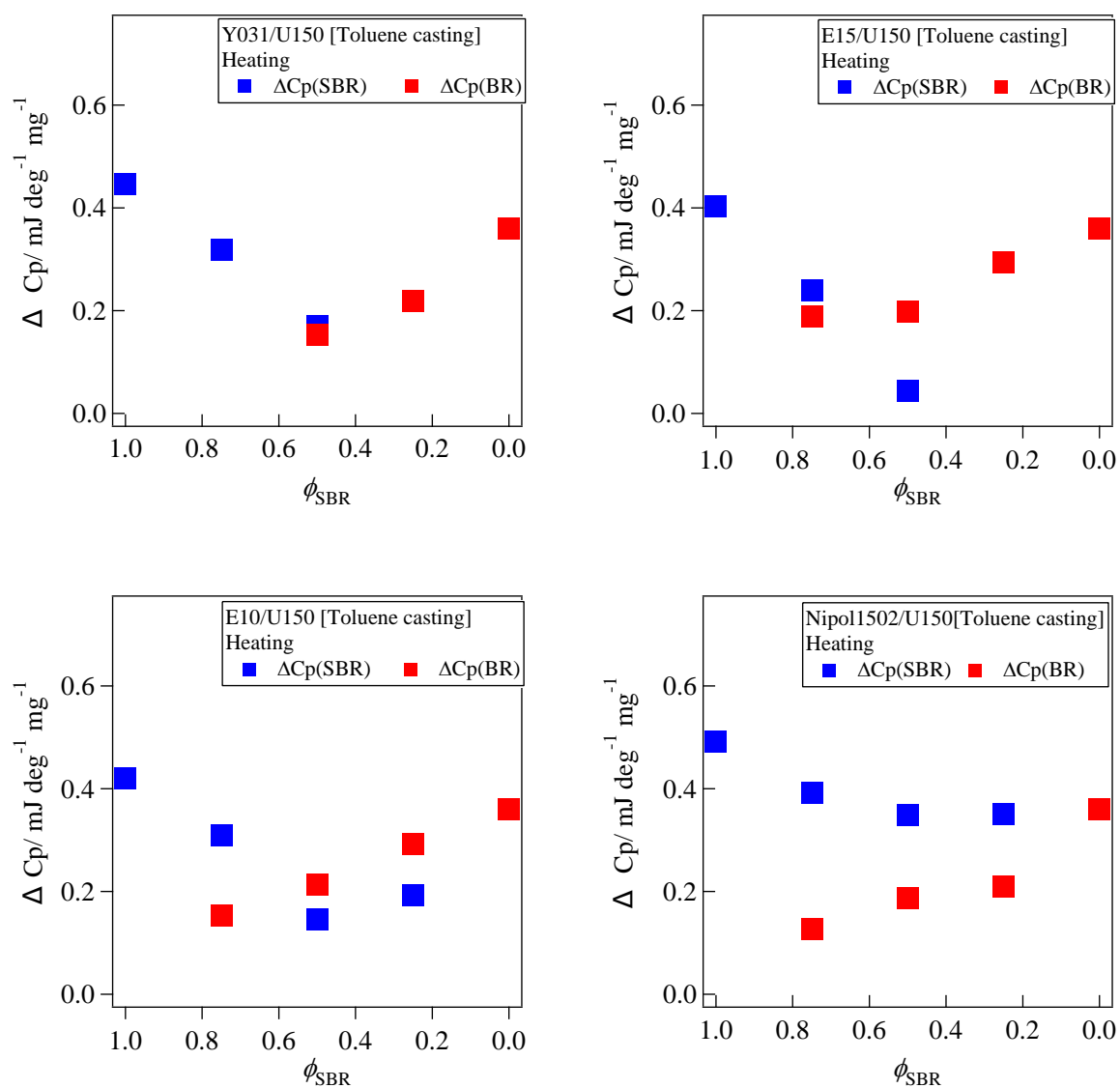
$$DC_{BR} = \frac{\Delta_f H_{BR}}{\phi_{BR} \Delta_f H_{BR}^*} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$$

$\Delta_f H_{BR}$  は混合系で実測された融解エンタルピー、 $\Delta_f H_{BR}^*$  は BR の標準エンタルピー(9.2 kJ/mol)である。

減り方に違いは見られるものの、他成分の重量分率が多くなるほど $\Delta C_p$  の値は減少する傾向にあった。



**Fig.2-12 Relationship between composition ratio and heat capacity difference ( $\Delta C_p$ )  
: SBR/BR Blend casting from THF [Heating]**

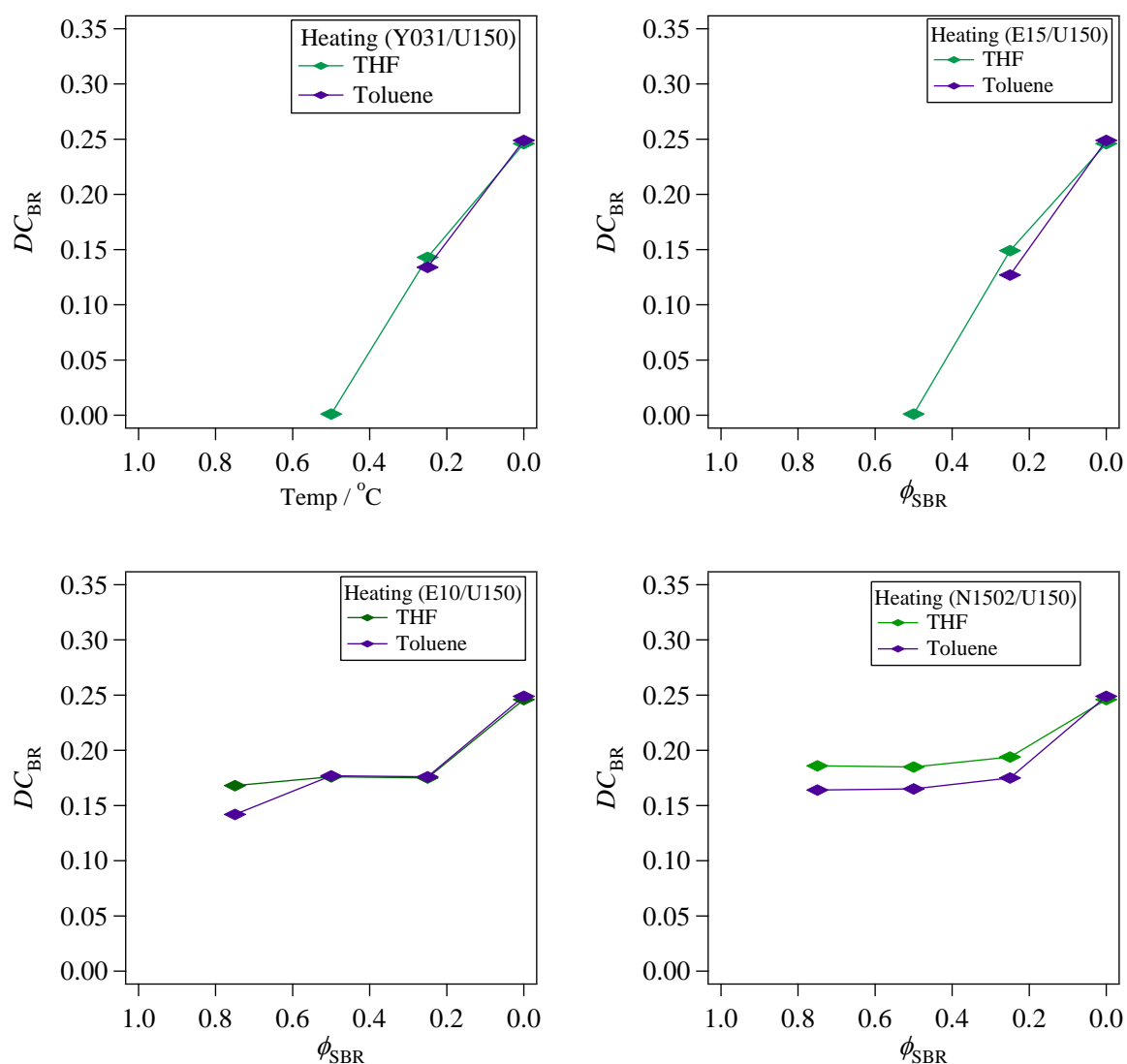


**Fig.2-13 Relationship between composition ratio and heat capacity difference ( $\Delta C_p$ )  
: SBR/BR Blend casting from Toluene [Heating]**

#### 2-3-4 BR の結晶化度( $DC_{BR}$ )

各成分の  $DC_{BR}$  の SBR 組成に対するプロットを Fig.2-14 に示す。

BR 単一系( $\phi_{SBR}=0.0$ )と混合系を比較すると結晶化度は低下しており、SBR の存在が BR の結晶化を阻害していることが示唆された。また、混合系のみに着目すると、上図の系では BR の重量分率の減少につれて結晶化度も低下しているが、下図の系では、BR の量に依らずほぼ一定値を示している。つまり、より結晶化を阻害している上段の 2 つの系が混ざり易い系であることが示唆される。



**Fig.2-14 SBR content dependency of degree of crystallinity for SBR/BR blend preparing by casting from THF(green) and Toluene(purple)[Heating]**

### 2-3-5 計算による相分離界面の評価(界面重量分率 $\phi^*$ )の算出

系全体を 1 とし、**SBR** は非晶性ポリマー、**BR** は結晶ポリマーであるため、系を **SBR** の非晶領域、界面領域、**BR** の非晶領域、界面領域、結晶領域の 5 つに分割し、それぞれの割合を算出する。

非晶領域の割合は実測される $\Delta C_p$ により算出されるが、各成分の混合系の $\Delta C_p$ を規格化した値は単一系の $\Delta C_p$ と一致せず、小さい値となる。一方の高分子がもう一方の高分子と全く相互作用せず単独相を形成する時、規格化した $\Delta C_p$ は単一系の $\Delta C_p$ と一致すると考えられる。そのため、 $\Delta C_p$ が減少していることは何かしらの相互作用をしているということであるため界面領域の割合は単一系と混合系の $\Delta C_p$ の差として評価した。また、**BR** は結晶性ポリマーであるため結晶化度でも補正を加え、以下の式を用いて各相の割合を算出した。

$$\begin{aligned}
 & \phi_{SBR}^* + \phi_{IF}^* + \phi_{AM}^* + \phi_{AMIF}^* + \phi_C^* \\
 &= \phi_{SBR} \left\{ \frac{\Delta C_{p_{SBRBlend}}}{\phi_{SBR} \Delta C_{p_{SBRSingle}}} + \left[ 1 - \frac{\Delta C_{p_{SBRBlend}}}{\phi_{SBR} \Delta C_{p_{SBRSingle}}} \right] \right\} \\
 &+ (1 - \phi_{SBR}) \\
 &\left\{ (1 - DC_{(\phi_{BR})}) \left\langle \frac{\Delta C_{p_{BRBlend}} / (1 - DC_{(\phi_{BR})})}{(1 - \phi_{SBR}) \Delta C_{p_{BRSingle}} / (1 - DC_{BR})} + \left[ 1 - \frac{\Delta C_{p_{BRBlend}} / (1 - DC_{(\phi_{BR})})}{(1 - \phi_{SBR}) \Delta C_{p_{BRSingle}} / (1 - DC_{BR})} \right] \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. + DC_{(\phi_{BR})} \right\} \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

Fig.2-15 は実際に算出した各相の割合を示したグラフである。

溶媒間で比較すると、THF より Toluene 溶液キャストした混合系の界面相の割合が高い傾向にあった。つまり、Toluene 溶液からキャストした試料の方が混合性が高いと考えられる。また、4 種類の **SBR** の混合系の比較ではビニル量の多い **SBR** を用いた混合系の界面相の割合が高い傾向にあった。つまり、**SBR** 中のブタジエン部位のビニル量が多い **SBR** の **SBR/BR** 混合系の混合性が高いと考えられる。

以上の結果は、DSC 曲線や結晶化度から予想される混合性と一致した。

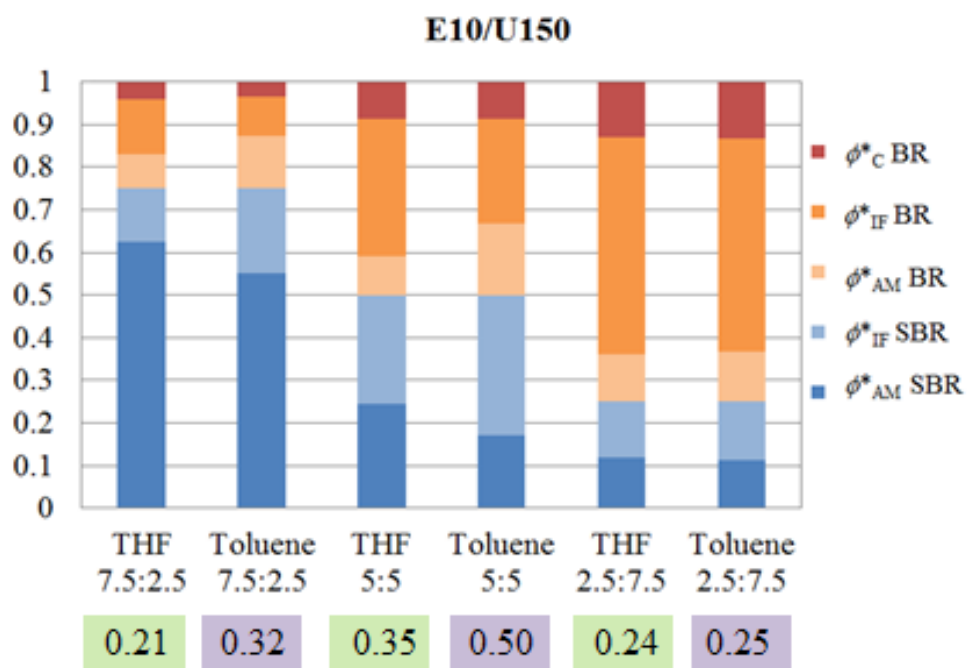
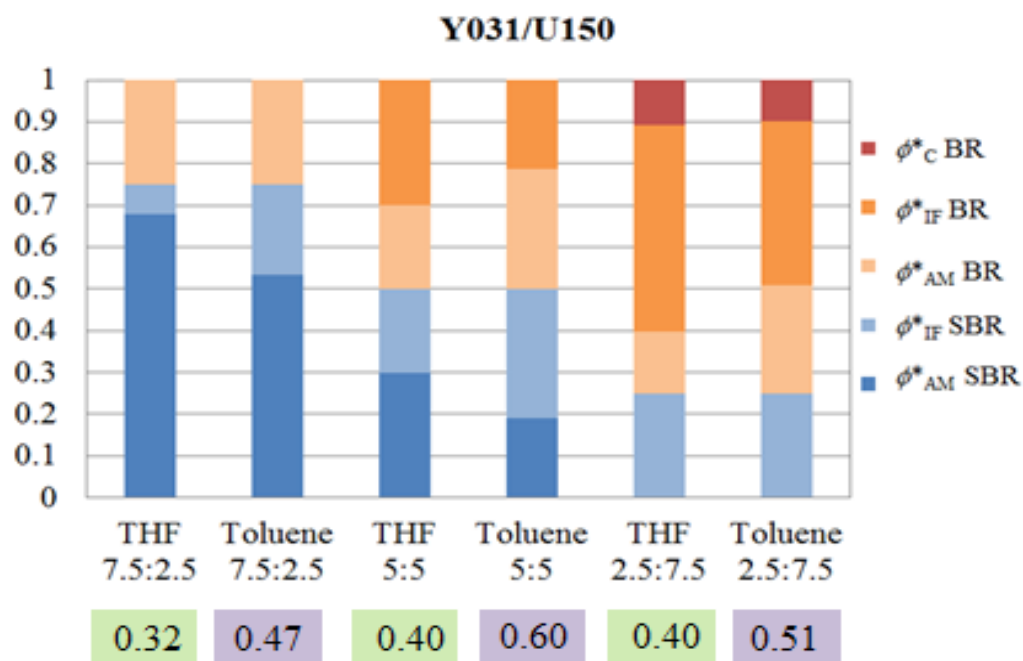


Fig.2-15 The ratio of interfacial phase  
: SBR/BR blend casting from THF and Toluene



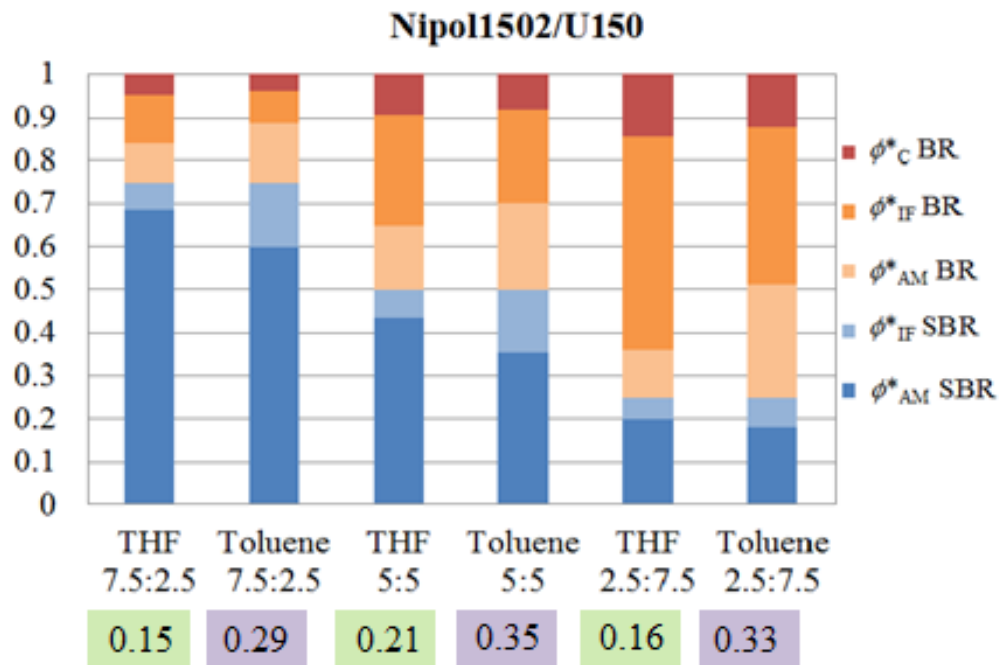
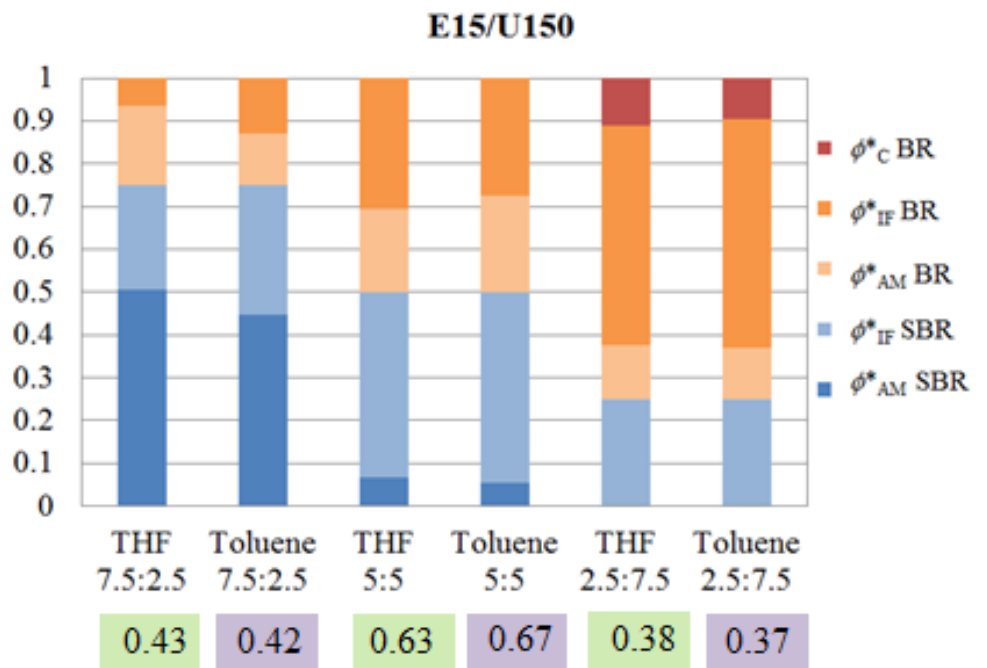
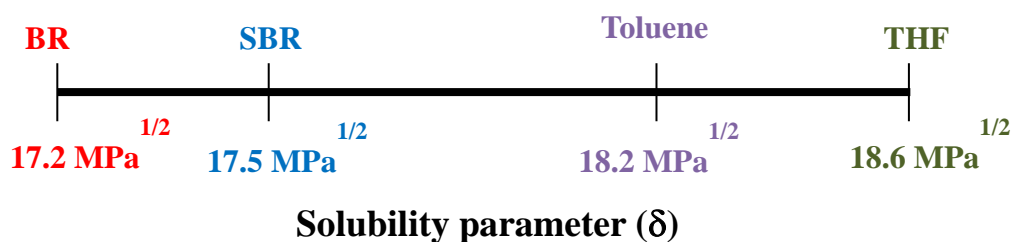


Fig.2-15 The ratio of interfacial phase  
: SBR/BR blend casting from THF and Toluene

### 2-3-6 溶解度パラメーター(SP 値)との比較



(17)式から SP 値の近い組み合わせで相溶性は良くなることが示されている。SBR/BR 混合系において、溶媒で比較すると両ポリマーとも Toluene との親和性が高く相溶性も良くなることが予想できる。そしてこの予想は界面重量分率 $\phi^*$ を算出した結果とも一致した。

### 2-4 結論

今回は 4 種類の構造の異なる SBR を用いた SBR/BR 混合系について、DSC による熱分析を行い界面相の割合を算出し混合性を評価した。SBR/BR ブレンドの混合性は溶媒と SBR の構造で比較すると以下のようなになった。

溶媒の比較： Toluene 溶媒 > THF 溶媒  
SBR のミクロ構造： ビニル量多い > 少ない

界面相の割合が多く、混合性が高いことが示唆された系では、混合による  $T_g$  の変化が大きく、BR 結晶の結晶化度が BR の組成が小さくなると共に減少し消失した。混合性が低かった系では、 $T_g$  の変化は比較的小さく、ブレンド試料における BR の結晶化度は BR の組成に依らずほぼ一定値を示した。

用いる溶媒はポリマーと比較的 SP 値の近い Toluene 溶媒キャストした系の方が高い混合性を示した。

## 2-5 参考文献

- 1 中浜 精一, 野瀬 卓平, 秋山 三郎, 讃井 浩平, 辻田 善治, 土井 正男, 堀江 一之, エッセンシャル高分子科学 (1998)

## 第3章 SBR/BR ブレンド相分離界面の DSC と AFM による評価

### 3-1 緒論

高分子ブレンドでは完全に混ざり合う系を除いて必ず界面が存在する。非相溶系な系であっても異種高分子間には互いの高分子鎖の相互侵入により厚みを持った界面相が形成される。その厚みは混合材料における重要な構造指標のひとつであり、界面の情報を得ることは材料の高性能化・高機能化のために役立つはずである。

AFM によって IB/BR 混合系、NBR/SBR 混合系の界面相の厚みを評価し、その厚みは溶媒やブレンド組成に依存することが報告されている[1]。本章では、前章と同様 SBR/BR 混合系の DSC による界面の解析に加え、AFM の実空間の観察から界面相の厚みの評価を行った。DSC で得られるマクロな情報と AFM で得られるミクロな情報、2つの方向から相分離界面の解析を行い、その関係性を検討した。

### 3-2 実験

#### 3-2-1 試料

SBR は以下のミクロ構造の異なる 4 種の SBR を用いた。

- ① 変性 SBR: 旭化成社製 Y031 (スチレン量 25 wt%, ビニル量 56 wt% in BD, トランス体 25 wt% in BD, シス体 19 wt% in BD)
- ② 変性 SBR: 旭化成社製 E10 (スチレン量 39 wt%, ビニル量 31 wt% in BD, トランス体 52 wt% in BD, シス体 17 wt% in BD)
- ③ 変性 SBR: 旭化成社製 E15 (スチレン量 23 wt%, ビニル量 64 wt% in BD, トランス体 6 wt% in BD, シス体 30 wt% in BD)
- ④ 非変性 SBR: 日本ゼオン Nipol 1502 (スチレン量 24.2 wt%, ビニル量 15.7 wt% in BD, シス体 10.5 wt% in BD)

BR は旭化成社製 ジェン NF55 (ビニル量 13.3 wt%, トランス体 52.2 wt%, シス体 34.5 %) の 1 種類のみを用いた。

#### 3-2-2 試料作製

高分子質量濃度 3.0 wt% となるように SBR と BR を Toluene 溶媒中に溶解させ 1 日放置し、約 10 min 超音波を照射することで均一なブレンド溶液を得た。ブレンド溶液をキャストし、24 h 減圧乾燥して固体状のブレンド試料を調整した。ブレンド試料の組成は SBR 組成比( $\phi_{\text{SBR}}$ )として 0.75、0.5、0.25 の 3 つの組成を用意した。

### 3-2-3 示差走査熱量計(DSC)測定

ブレンド溶液をテフロンシート上にキャストして作製したブレンド試料をアルミ製の密封パンに封入し測定を行った。DSC 測定は日立ハイテック社製 DSC7020 を用いて、温度範囲  $-140\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、走査速度は冷却速度を  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、昇温速度共を  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気下でガスの流量は  $40\text{ ml}/\text{min}$  の条件で行った。

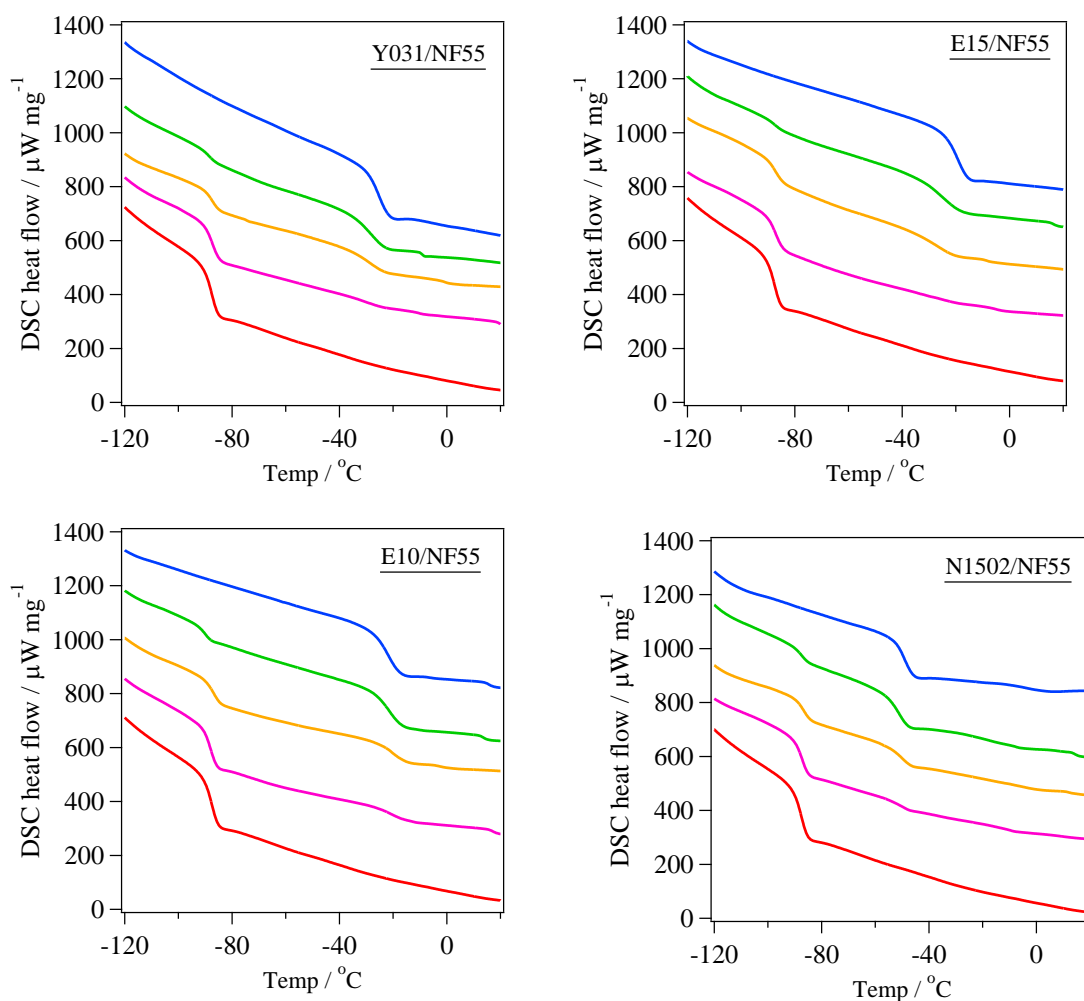
### 3-2-4 原子間力顕微鏡(AFM)測定

AFM 観察はブレンド溶液をシリコン基板上にキャストして得た試料を用いた。日立ハイテクノロジー社製 E-sweep で、 $43\text{ N}/\text{m}$  のカンチレバーを用い測定周波数  $290\text{ Hz}$ 、走査速度  $0.8\text{ Hz}$ 、室温で行った。

### 3-5 DSC による熱分析の結果

#### 3-3-1 DSC 曲線昇温過程

4 つの SBR と BR 混合系の DSC 曲線の昇温過程を Fig.3-1 に示す。単一系の曲線では単一のガラス転移が観察され、SBR のガラス転移温度( $T_g$ )は  $T_{gY031} = -30.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{gN1502} = -53.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{gE15} = -24.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{gE10} = -27.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、BR は  $T_{gNF55} = -90.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  を示した。4 つの系の混合系の曲線は 2 つのガラス転移を示し、2 相に相分離していることが確認された。昇温過程の DSC 曲線におけるガラス転移から  $T_g$  と熱容量差( $\Delta C_p$ )を求め、SBR の組成比に対してプロットした。



**Fig.3-1 DSC heating curves for functionalized-SBR(Y031,E15,E10)/BR blend and unmodified-SBR(N1502)/BR blend prepared by casting from Toluene solution. DSC output was normalized by sample mass.**

### 3-3-2 ガラス転移温度( $T_g$ )の組成依存性

BR の  $T_g$  は SBR の組成に対してあまり変化がなかったため、SBR の  $T_g$  のみ組成に対してプロットしたものを Fig.3-2 に示す。Y031、E15、N1502 の SBR を用いたブレンドでは BR の組成が増えるにつれて SBR リッチ層の  $T_g$  は低温側へシフトした。しかし、E10 の SBR を用いた系では  $T_g$  は BR の組成増加に対して、 $T_g$  の変化を示さなかった。

$T_g$  が変化した系としなかった系について SBR のミクロ構造に着目すると、Y031、E15、N1502 は SBR 中のスチレン含有量が 23~25 wt%であったのに対し、E10 ではスチレン成分が 39 wt%と、他と比較して多く含まれていることが相違点として挙げられる。このことから、SBR/BR 混合系では SBR のスチレン含有量が混合性や混合状態に影響を与える因子のひとつであると考えられる。

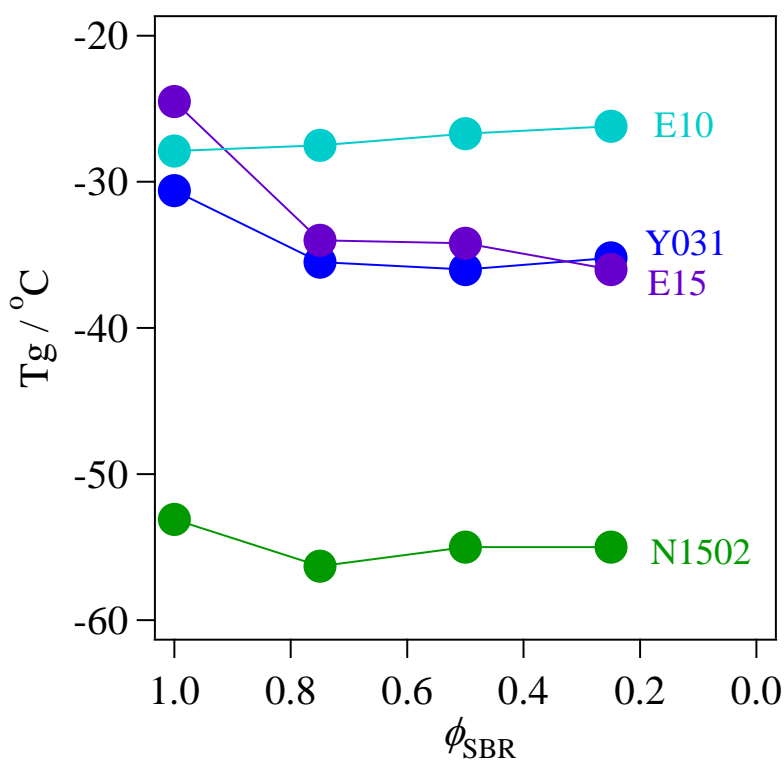


Fig.3-2 SBR content dependency of glass transition temperature ( $T_g$ ) for SBR/BR blend prepared by casting from Toluene.

### 3-3-3 熱容量差( $\Delta C_p$ )の組成依存性

各成分の  $T_g$  における熱容量差  $\Delta C_p$  の SBR 組成に対するプロットを Fig.3-3 に示す。縦軸の  $\Delta C_p$  は、SBR は(3-1)式、BR は(3-2)式を用いて、実測された値をそれぞれの成分の組成で規格化した値を用いている。

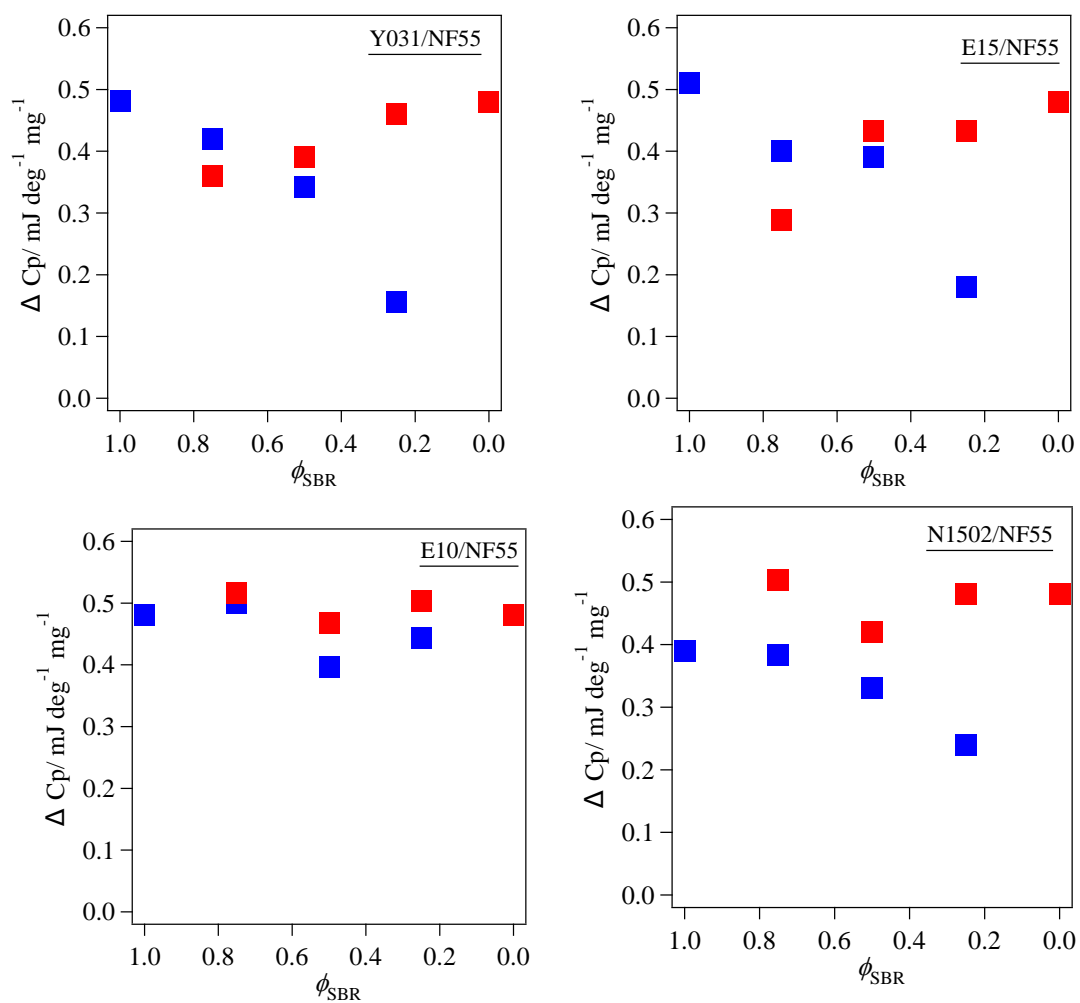
$$\Delta C_{p_{SBR}} = \frac{\Delta C_{p_{SBR Blend}}}{\phi_{SBR}} \quad \dots \dots (3-1)$$

$$\Delta C_{p_{BR}} = \frac{\Delta C_{p_{BR Blend}}}{\phi_{BR}} \quad \dots \dots (3-2)$$

$\Delta C_{p_{Blend}}$  は混合系で実測されたもの、 $\phi_{SBR}$ 、 $\phi_{BR}$  は SBR と BR それぞれのブレンドの組成比である。

各成分の組成比が少なくなるにつれて、 $\Delta C_p$  の値も減少していく傾向を示した。しかし、E10 と N1502 を用いた一部のブレンドでは、そのような傾向は得られなかった。 $\Delta C_p$  の現象は、非晶の一部が SBR/BR の界面相にとりこまれることで起こるため、 $\Delta C_p$  が単一系よりも上昇しているのは界面に分子鎖が寄与していない、また界面に対する寄与が非常に少ないことが考えられる。つまり、混合性は極めて低いことが考えられる。





**Fig.3-3 Relationship between composition ratio and heat capacity difference ( $\Delta C_p$ )  
: SBR/BR Blend casting from Toluene.**

### 3-3-4 計算による相分離界面の評価(界面重量分率 $\phi^*$ )の算出

系全体を1とし、系を **SBR** の非晶領域、界面領域、**BR** の非晶領域、界面領域、の4つに分割し、それぞれの割合を算出した。

非晶領域の割合は実測される $\Delta C_p$ により算出されるが、各成分の混合系の $\Delta C_p$ を規格化した値は単一系の $\Delta C_p$ と一致せず、小さい値となる。これは、高分子鎖の一部が相分離界面に寄与することで運動性が異なったためであると考えられる。なので、界面領域の割合は単一系と混合系の $\Delta C_p$ の差とし、以下の式を用いて各相の割合を評価した。(※この評価方法では、単一系の $\Delta C_p$ に対する減少量をブレンドでの界面の量としている。そのため、規格化したブレンド系の $\Delta C_p$ が単一系の $\Delta C_p$ より大きくなると界面の割合を算出することができなくなる。)

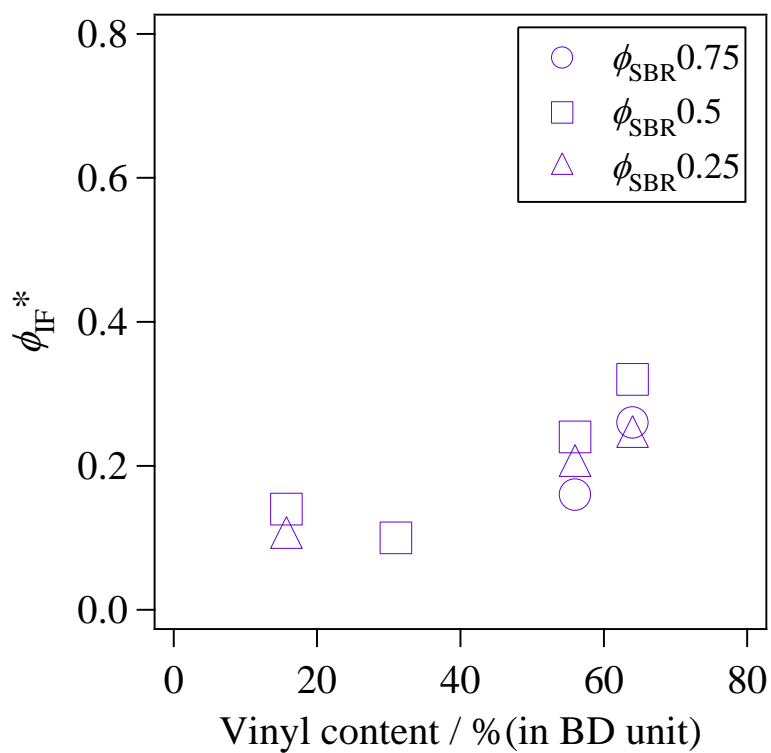
$$\begin{aligned}
 & \phi_{AM}^*_{SBR} + \phi_{IF}^*_{SBR} + \phi_{AM}^*_{BR} + \phi_{AMIF}^*_{BR} \\
 &= \phi_{SBR} \left\{ \frac{\Delta C_{p_{SBR Blend}}}{\phi_{SBR} \Delta C_{p_{SBR Single}}} + \left[ 1 - \frac{\Delta C_{p_{SBR Blend}}}{\phi_{SBR} \Delta C_{p_{SBR Single}}} \right] \right\} \\
 &+ (1 - \phi_{SBR}) \left\{ \frac{\Delta C_{p_{BR Blend}}}{(1 - \phi_{SBR}) \Delta C_{p_{BR Single}}} + \left[ 1 - \frac{\Delta C_{p_{BR Blend}}}{(1 - \phi_{SBR}) \Delta C_{p_{BR Single}}} \right] \right\} \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

### 3-3-5 界面相の割合

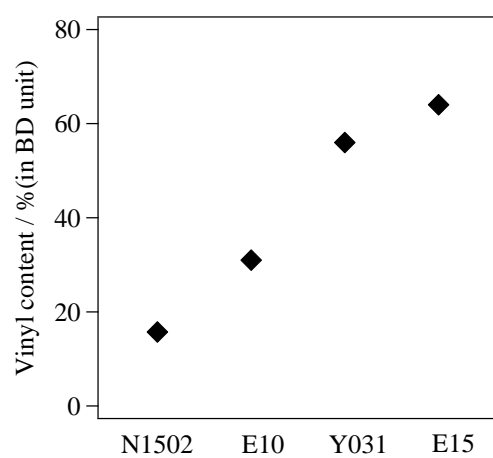
Fig3-4 に算出した界面の割合を SBR の BR 部位のビニル基の割合に対してプロットしたものを示す。Fig.3-5 には各 SBR の BR 部位のビニル量を示す。ただし、一部のブレンド系では界面の割合を算出することはできなかった(4-1\*を参照)。

SBR 中の BR ユニットにおけるビニル構造の割合が多い程、界面相の割合が多く、混合性が高いことが結果として得られた。しかし、スチレン含有量が高かった E10 の系はその傾向にはなく、逆に界面相の割合は少なく、混合性は低いことが示唆された。SBR と BR の相溶性について、スチレン基、ビニル基、ブタジエン基のセグメント間の相互作用パラメータを中性子散乱法で求め、定量的にポリマーブレンドの状態を評価する方法があり[2]、一般的に、SBR のスチレン量が少なくビニル量が多い程 BR との相溶性が良くなるとの知見が得られている[3]。今回の混合系の結果もそれと一致していた。

今回、SBR/BR ブレンドサンプルは溶媒キャスト法を用いて作製しており、ポリマーを溶媒に溶解させると、液/液相分離はせず一様なブレンド溶液が得られたため溶液状態で SBR/BR 混合系は 1 相になっていることが考えられる。そのため相分離は溶液をキャストし、溶媒が蒸発する過程で分子鎖の絡み合いを解消しながら進行している。BR のミクロ構造の中で、ビニル構造は Tg が最も高く、運動性は低い成分であり、ビニル構造が多い混合系程、相分離する際に絡み合った分子鎖の解消が起こりにくかったことが、界面相の割合に影響していると考えられる。



**Fig.3-4 Vinyl content dependency of the ratio of interfacial phase : SBR/BR blend casting from Toluene**



**Fig.3-5 Vinyl content in butadiene unit of SBR**

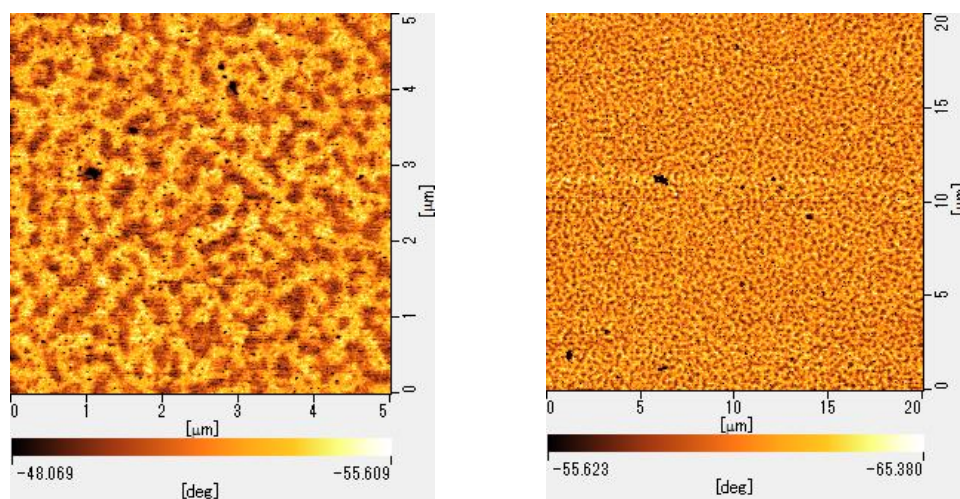
### 3-4 AFM 観察結果

#### 3-4-1 AFM 位相像

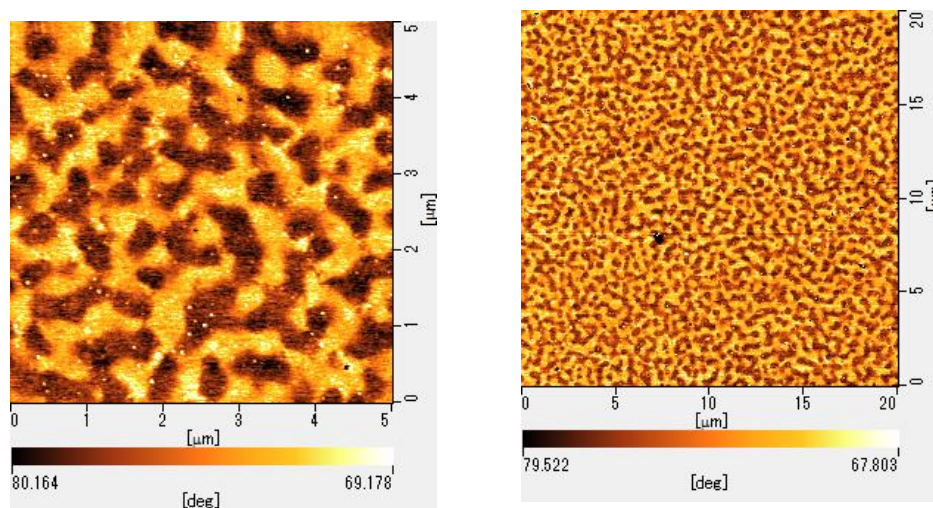
Fig.3-6、3-7 に 4 つの混合系の AFM 位相像(走査範囲  $5 \times 5 \mu\text{m}$ 、 $20 \times 20 \mu\text{m}$ )を示す。位相像の黒い領域は硬い成分である SBR リッチ相、白い領域は柔らかい成分である BR 相を示す。

Y031、E15 の SBR を用いた SBR/BR ブレンドの位相像は、SBR のドメインと BR のマトリクスから成る相分離構造を示している。N1502 の SBR/BR ブレンドでは SBR の球形のドメインと BR のマトリクスから成る構造を示している。E10 の場合は、ドメインとマトリクスで位相反転を起こしている。また、サイズの大きなドメインと小さなドメインが散在している。DSC 曲線ではどのブレンドでも相分離していることを示していたが、その相分離構造は、SBR の種類によって異なっていた。また、DSC で求めた界面相の割合から示唆された混合性を考慮すると、混合性が高いとドメインサイズは小さく、混合性が低いとドメインサイズの大きな相分離構造を示した。

Y031/NF55  $\phi_{\text{SBR}}=0.5$  casting

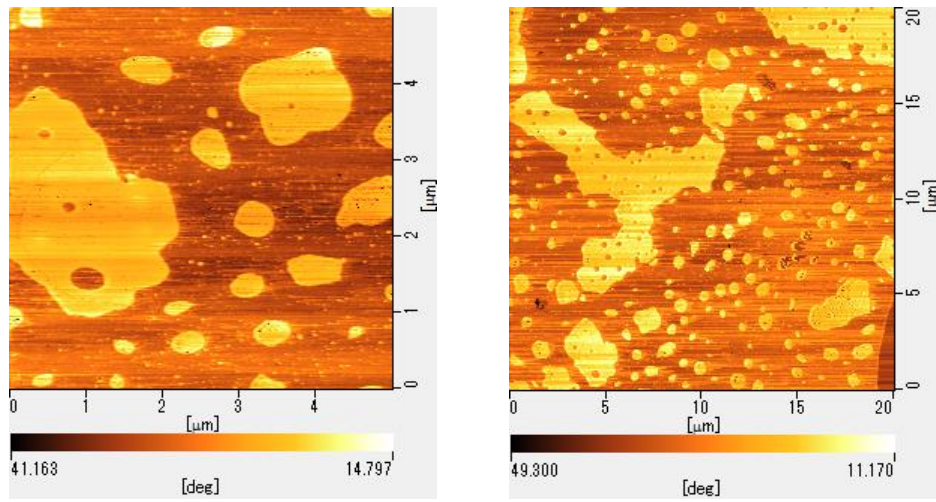


E15/NF55  $\phi_{\text{SBR}}=0.5$  casting

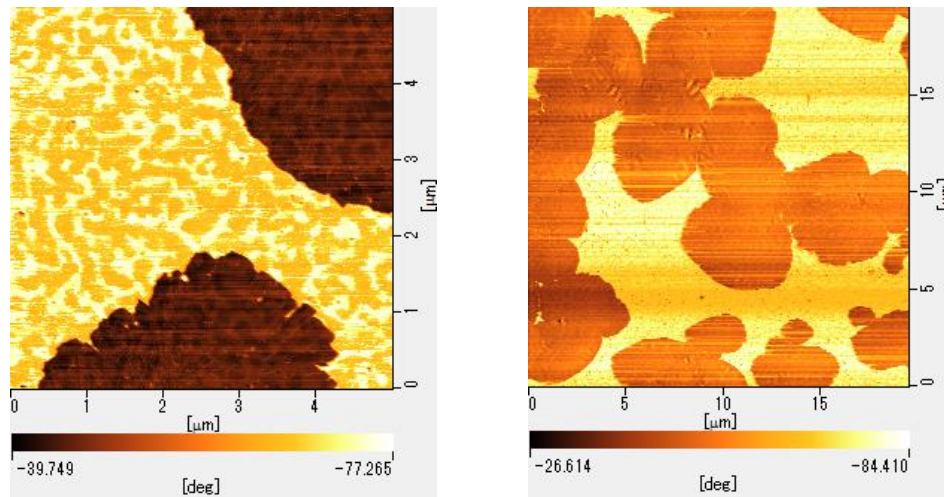


**Fig.3-6 AFM phase image for SBR/BR blend with 0.5 of SBR weight fraction. (Left:  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , Right:  $20 \times 20 \mu\text{m}$ )**

E10/NF55  $\phi_{\text{SBR}}=0.5$  casting



N1502/NF55  $\phi_{\text{SBR}}=0.5$  casting

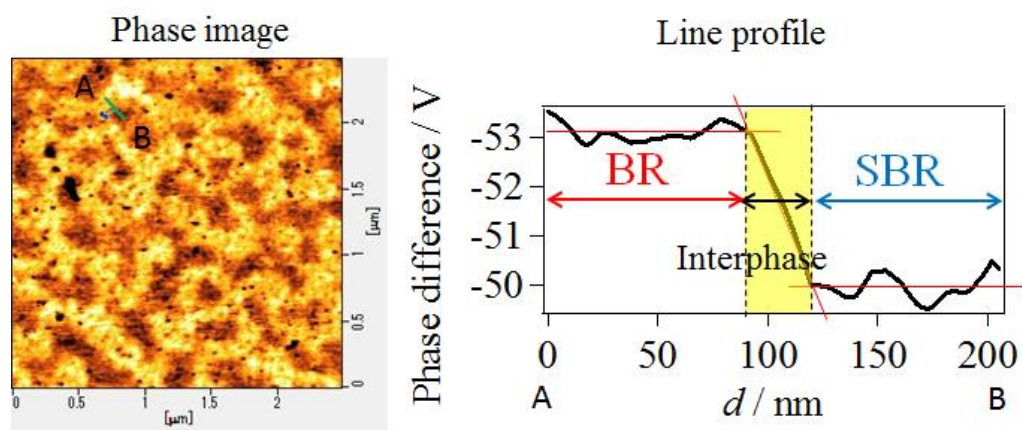


**Fig.3-7 AFM phase image for SBR/BR blend with 0.5 of SBR weight fraction. (Left:  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , Right:  $20 \times 20 \mu\text{m}$ )**



### 3-4-2 AFM 位相像のラインプロファイル解析

Fig.3-8 に Y031/BR の AFM 位相像と相分離界面近傍のラインプロファイルを示す。位相像のラインプロファイルから相分離界面相の厚みを評価した。各成分間で位相が連続的に変化しているところを相分離界面部分とし、変化が生じるポイントを基準に界面方向にラインを引いて解析を行った。界面の厚みは 20 か所の界面の評価を行い、その平均値とした。



**Fig.3-8 AFM phase image(left) and its line profile analysis(right)  
for functionalized-SBR/BR blend with 0.5 of SBR weight fraction.**

### 3-4-3 界面の厚み

求めた各ブレンド系の界面の厚みを Fig.3-9 に示す。また、各ブレンド系  $\phi_{\text{SBR}}=0.5$  における DSC で求めた界面相の割合を Fig.3-10 に示す。

Fig.9 から E15 を用いたブレンドの界面相の厚みが最も厚くなり、E10 が最も薄いという結果となった。Fig.10 の界面重量分率の結果も加味すると、界面相の厚みが厚い混合系である程、界面の重量分率も多くなるという傾向を示した。

Y031 と N1502 のブレンドの界面厚みは同程度であった。DSC で算出された界面相の割合は Y031 の混合性の方が多く、差が生じていた。これは、Y031 のブレンドの相分離サイズが N1502 よりも小さかったため、系全体で界面の表面積が多くなり、結果的に界面相の割合が多くなったと考えられる。

このように SBR/BR 混合系では AFM 観察によって評価した界面の厚みと DSC から得られる情報で算出した界面相の割合の結果は同傾向を示すことが分かった。



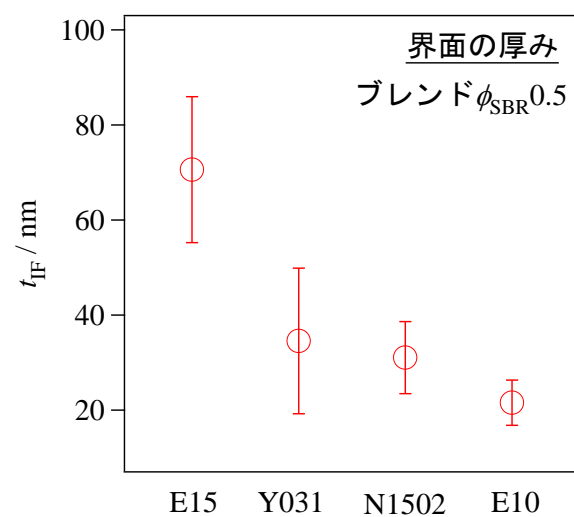


Fig.3-9 The interface thickness of SBR/BR blend by evaluated by AFM line profile analysis.

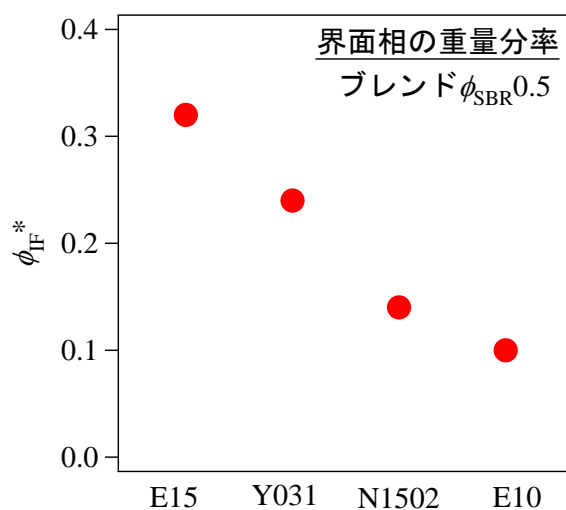


Fig.3-10 Weight fraction of interphase evaluated  $\Delta C_p$  at  $T_g$  by DSC for SBR/BR blends.

### 3-5 結論

結晶成分の無いローシス BR を用いて、SBR/BR 混合系の DSC と AFM による相分離界面の解析を行った。

DSC では、混合系においてガラス転移が 2 つ観察され 2 相に相分離していることが分かった。またガラス転移から求められる $\Delta C_p$  を用いて相分離界面の重量分率を算出した。SBR のマイクロ構造の違いにより、形成される界面の量は異なり、スチレン含有量が少ない程、BR ユニットにおけるビニル構造の割が多い程界面相の割合は多く、混合性が高いことが分かった。

AFM では、それぞれのブレンドでドメインサイズやドメインマトリクス有位相の異なる相分離構造が観察された。位相像のラインプロファイルを解析して、界面相の厚みを求めた。それらの相分離界面の解析の結果、界面相の割合が多い時、厚い界面相を形成するという結果が得られた。

### 3-6 参考文献

- 1 ジャン ジュンヒョク, 博士前期課程 修士論文(2012)
- 2 Sakurai, S., Jinnai, H., Hasegawa, H., Hashimoto, T, *Makromolecules*, 24, 4839(1991)
- 3 石川 泰弘, 山口 洋一, 網野 直也, 阿波根 朝浩, 日本ゴム協会誌, 69, 716(1996)

## 第4章 機械練 SBR/BR 混合系の DSC による相分離界面の評価

### 4-1 緒論

ゴム製品をはじめ、多くの高分子ブレンドを使った実用的な製品は、機械練によりブレンドされ、またナノ粒子などの補強材や様々な添加剤を加えてつくられる。

本章では、シリカを添加した変性 SBR と BR のハイスとローシスゴムを用い、混練により作製されたサンプルの相分離した時の界面の組成を熱分析から評価した。

### 4-2 実験

#### 4-2-1 試料

試料には、変性 SBR (旭化成社製 Y031: スチレン量 25 wt%, ビニル量 56 wt% in BD, トランス体 25 wt% in BD, シス体 19 wt% in BD) に対しハイス BR (宇部興産社製 UBEPOL BR150: ビニル量 3 wt%, トランス体 2 wt%, シス体 95 %) とローシス BR (旭化成社製 ジエン NF55 : ビニル量 13.3 wt%, トランス体 52.2 wt%, シス体 34.5 %) をそれぞれ混ぜた 2 種の SBR/BR 混合系を用いた。ゴムブレンド組成比は SBR 組成比( $\phi_{\text{SBR}}$ )として 0.75、0.5、0.25 の 3 種を用意した。今回ブレンドの作製は機械による混練により行われ、以下の配合物が加わっている。シリカナノ粒子は Evonik 社製 Ultrasil7000GR を用い、窒素吸着により求められた粒径と表面積はそれぞれ 18.4 nm、148.6 m<sup>2</sup>/g であった。

Table 4-1 The content of components except rubbers (the mixing weight content normalized as weight of rubbers to 100 : phr)

配合物 (ゴム以外)	シリカ	シランカップリング剤 (Si75)	ZnO	硫黄	促進剤 D	促進剤 CBS
配合量 (phr)	10	0.8	2.5	0.79	0.79	0.89

#### 4-2-2 示差走査熱量計(DSC)測定

機械練によりシート状で得られたシリカナノ粒子入りゴムサンプルをアルミ製の密封パンに封入し測定を行った。DSC 測定は日立ハイテック社製 DSC7020 を用いて、温度範囲 -140~30 °C、走査速度は冷却速度を 5 °C/min、昇温速度共に 20 °C/min、窒素雰囲気下でガスの流量は 40 ml/min の条件で行った。

## 4-3 DSC による熱分析の結果

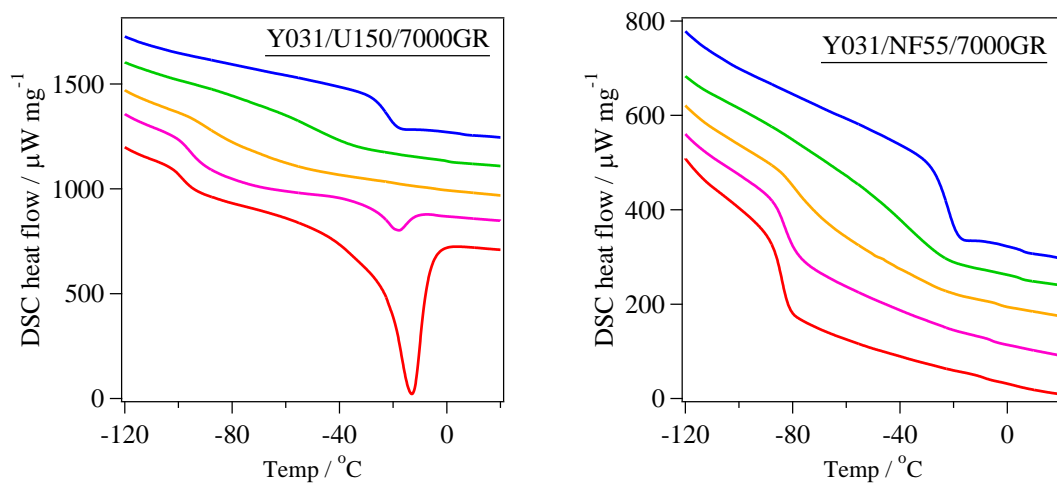
### 4-3-1 DSC 曲線昇温過程

2 種類の混合系の DSC 曲線の昇温過程を Fig.4-1 に示す。曲線の上から順に SBR の組成の大きな混合系を示す。両混合系の SBR、BR 単一系は共に単一のガラス転移を示し、ガラス転移温度( $T_g$ )は  $T_{gY031} = -27.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{gU150} = -102.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{gNF55} = -87.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。また、ハイシス BR では BR 結晶の融解吸熱ピークが観察され、融点( $T_m$ )は  $T_m = -24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、結晶化度( $DC_{BR}$ )は 0.223 であった。結晶化度は標準融解エンタルピーと実測された融解エンタルピーから算出した。ローシス BR の混合系では BR の結晶成分は観察されなかった。

混合系では両系とも組成比  $\phi_{BR}0.5$  のみ  $T_g$  が 2 つ観察された。しかし、2 つの  $T_g$  の温度差が非常に狭いことから、判定が難しかった。そのため、DSC で観察される  $T_g$  の数(ドメインの数)に関しては測定条件を変えて追及する必要性があった。ガラス転移のピークの存在を再検討するために、まず、1 番目と 2 番目の昇温曲線のピークを拡大し、DSC 曲線で熱容量のジャンプがあるかを確認した。判断が難しい部分は、BR と SBR のガラス転移の間に 1 時間、熱処理して検討を行った。

ローシス BR の混合系は溶媒キャストのシリカ無の結果と比較すると、相分離相の  $T_g$  の温度差が狭くなっており、混合性が高くなっていることを示した。機械練による効果やシリカの存在が寄与していると考えられる。

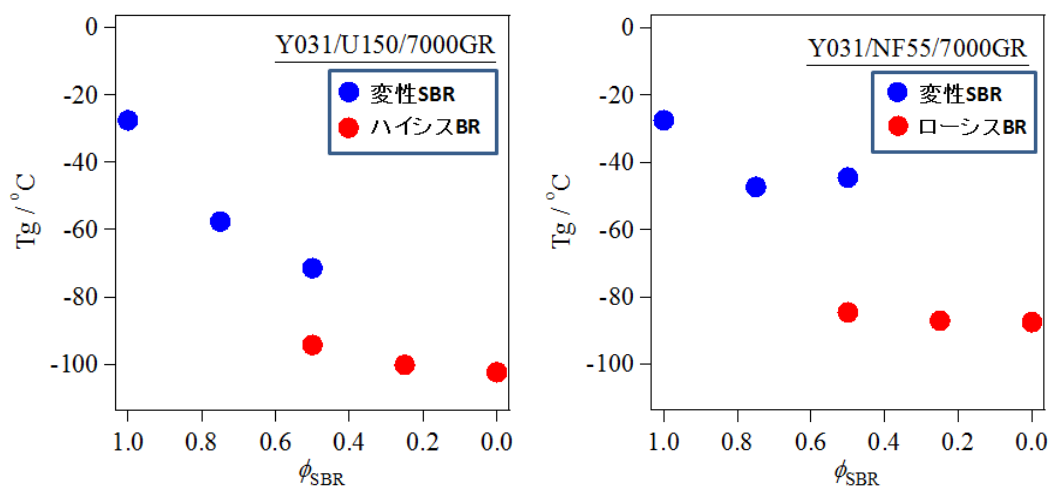
昇温過程の DSC 曲線におけるガラス転移から  $T_g$  と熱容量差( $\Delta C_p$ )を求め、SBR の組成比に対してプロットした。



**Fig.4-1 DSC heating curves for functionalized-SBR/High-cis BR (U150)/Silica particle blend and functionalized-SBR/Low-cis BR (U150)/Silica particle blend prepared by mechanical mixing. DSC output was normalized by sample mass.**

#### 4-3-2 ガラス転移温度( $T_g$ )の組成依存性

左図はハイス BR、右図はローシス BR を用いた混合系で観測された  $T_g$  を示す。青が SBR、赤が BR である。混合系における SBR の  $T_g$  は単一系よりも低温側へシフトしている。BR の  $T_g$  は SBR と比べるとその変化は乏しいが、BR の成分が減少するにつれて高温側へシフトしている。また、ハイスとローシスの混合系を比較するとハイス BR を含む系の方が  $T_g$  の変化が大きく、比較的混合性が高いことが示唆される。



**Fig.4-2 SBR content dependency of glass transition temperature ( $T_g$ ) for SBR/BR blend prepared by mechanical mixing.**

### 4-3-3 熱容量差( $\Delta C_p$ )の組成依存性

各成分の  $T_g$  における熱容量差 $\Delta C_p$  の SBR 組成に対するプロットを Fig.4-3 に示す。縦軸の $\Delta C_p$  は、ブレンドでの SBR は(1)式、ハイシス BR は(2)式、ローシス BR は(3)を用いて、実測された値をそれぞれの成分の組成で規格化した値を用いている。 $DC(\phi_{BR})$ は結晶化度を示し、(4)式を用いて算出した。

$$\Delta C_{p_{SBR}} = \frac{\Delta C_{p_{SBR Blend}}}{\phi_{SBR}} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$\Delta C_{p_{High-cisBR}} = \frac{\Delta C_{p_{BR Blend}}}{\phi_{BR} (1 - DC(\phi_{BR}))} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$\Delta C_{p_{Low-cisBR}} = \frac{\Delta C_{p_{BR Blend}}}{\phi_{BR}} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$$

$$DC(\phi_{BR}) = \frac{\Delta_m H_{BR}}{\phi_{BR} \cdot \Delta_m H_{BR}^*} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (4)$$

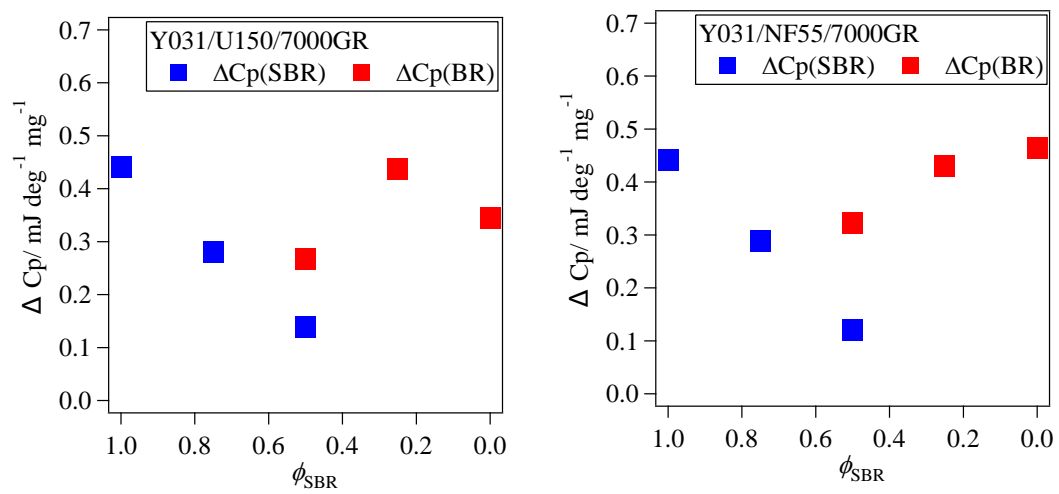
$\Delta C_{pBlend}$  は混合系で実測されたもの、 $\phi_{SBR}$ 、 $\phi_{BR}$  は SBR と BR それぞれの重量分率である。また $\Delta_m H_{BR}$  は実測された融解エンタルピー、 $\Delta_m H_{BR}^*$  は標準融解エンタルピー(9.2 kJ/mol)である。

組成比 $\phi_{SBR}0.25$ におけるハイシス BR を除いて、混合系の $\Delta C_p$  は成分の組成と共に減少してゆく傾向を示した。ハイシス BR 単一系で $\Delta C_p$  の値が小さいのは結晶成分を示すためであると考えられる。混合により SBR が BR の結晶化を阻害し、結晶化できなかった成分が非晶質となり、 $\phi_{SBR}0.25$  の $\Delta C_p$  が大きくなっていると考えられる。しかし、結晶化度で規格化したにも関わらず、 $\phi_{SBR}0.25$  では $\Delta C_p$  の増大が見られたので、結晶が阻害された以外にも要因があると予想できる。

このことについて以下の2点から考察した。

- シリカによる影響(4-3-4)
- 実際の BR 成分の割合(4-3-5)





**Fig.4-3 Relationship between composition ratio and heat capacity difference ( $\Delta C_p$ )  
: SBR/BR/silica particle Blend prepared by mechanical mixing.**

#### 4-3-4 シリカによる影響

Fig.4-4 に機械練で作成したシリカ 0 phr を混入した SBR/BR 混合系の $\Delta C_p$  をプロットした結果を示す。ブレンドの組成比は $\phi_{\text{SBR}}$ 0.7、0.3 である。

まず、単一系ではシリカの有無で $\Delta C_p$  に差は見られなかった。そのため単一系で BR 成分はシリカによる分子鎖の束縛は無い、あるいは限りなく少ないと考えられる。

次に、シリカが混入していない系の $\phi_{\text{SBR}}$ 0.3 の BR の $\Delta C_p$  は単一系の $\Delta C_p$  の値より大きく、シリカが存在していない時でも $\Delta C_p$  が上昇することが分かった。

以上の事から、組成比 $\phi_{\text{SBR}}$ 0.25 におけるハイシス BR で $\Delta C_p$  が上昇したのはシリカによる影響であるとは考えにくい。

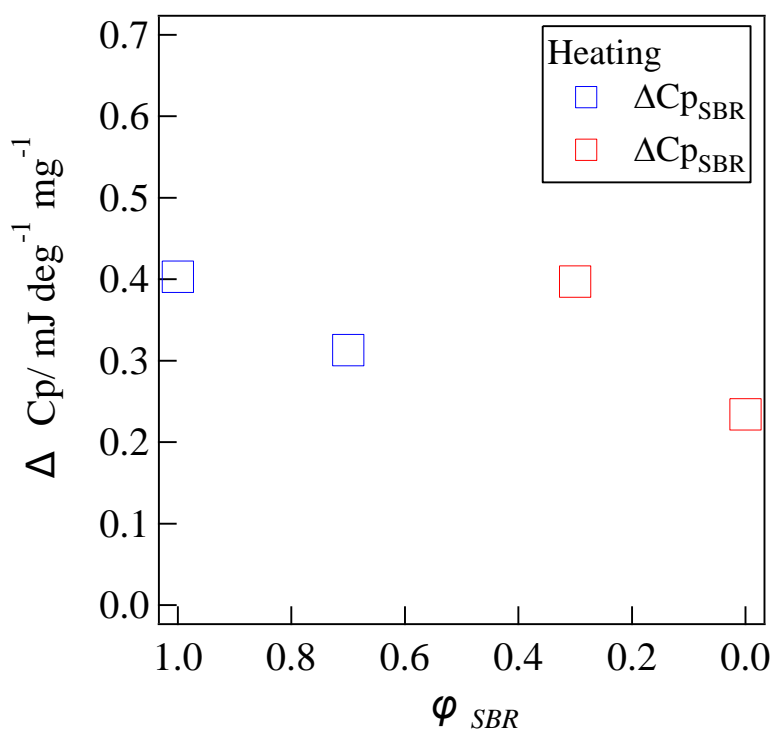


Fig.4-4 Relationship between composition ratio and heat capacity difference ( $\Delta C_p$ ) : SBR/BR Blend prepared by mechanical mixing.

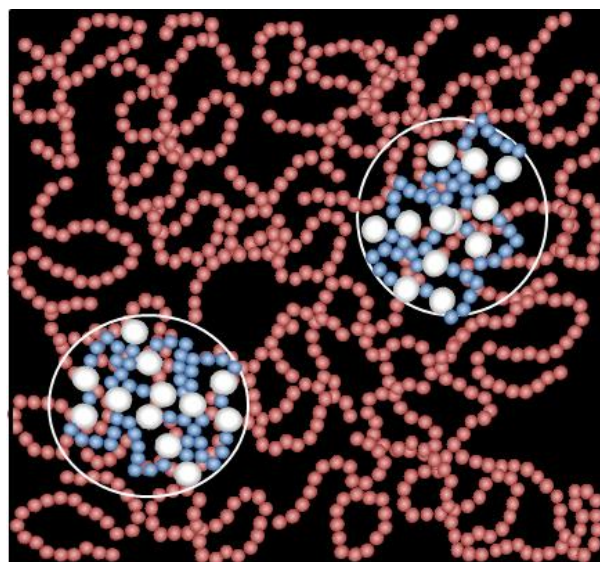
#### 4-3-5 SBR/BR 混合系における BR 成分の割合

今回ブレンドに用いている SBR のスチレン含有量は 25 wt% で、残り 75% は BR 成分となる。SBR 組成比 0.25 の混合系において、系全体だとスチレンの成分は 6 % となりほとんどが BR 成分となる。また、これまでの実験結果からも BR の  $T_g$  は SBR の  $T_g$  よりも変化が少ないことから、SBR は BR に対して溶けやすく、運動性の変化も起こりやすいと言える。

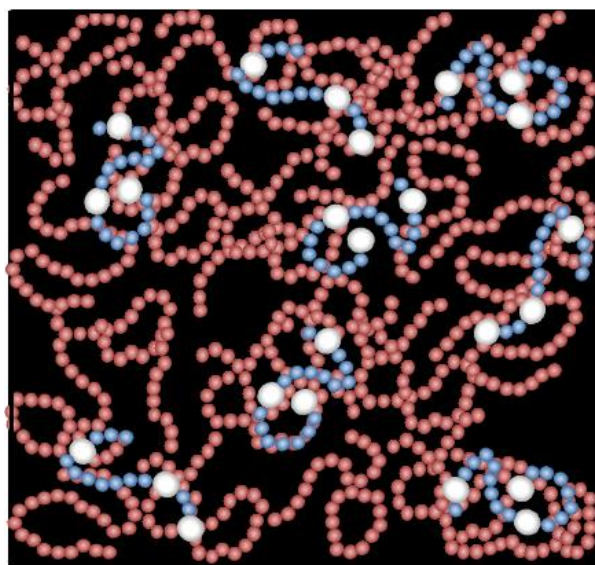
そこで、SBR 組成比 0.25 の混合系のハイシス BR の  $\Delta C_p$  の値を規格化する際に、混合する時の BR の重量分率ではなく、混合系全体の中での BR 成分で規格化しプロットした時の  $\Delta C_p$  を Fig.4-5 に示す。 $\Delta C_p$  の値は単一系の BR の  $\Delta C_p$  の値とほぼ同等の値を示した。つまり、ブレンドで  $\Delta C_p$  の過剰な上昇が見られたのは、SBR 中の BR の影響によるものであることが示唆される。2 章の実験から溶媒キャストで作成した試料ではこのような現象は起こっていなかったため、溶媒キャストと機械練で作成した SBR 組成比 0.25 ブレンド試料において混合状態を予想したイメージ図を Fig.4-5 に示す。

溶媒キャストも機械練でもガラス転移は BR の  $T_g$  に近い温度で一つのみであったため、BR が混合相を大きく占めていることがまず予想できる。溶媒キャストでは、溶液中で慣性半径を持っているため、SBR 相はある程度凝集している。機械練では、高温状態化でローラーによるせん断がかかるため高分子鎖の凝集塊が破碎されるため、BR マトリクス中に SBR の分子鎖が均一に分散していると考えられる。このような混合状態になることで、SBR は BR による影響を大きく受け、ほとんど BR と同じような振る舞い(運動性)を示すと考えられる。

溶媒キャスト系



機械練系



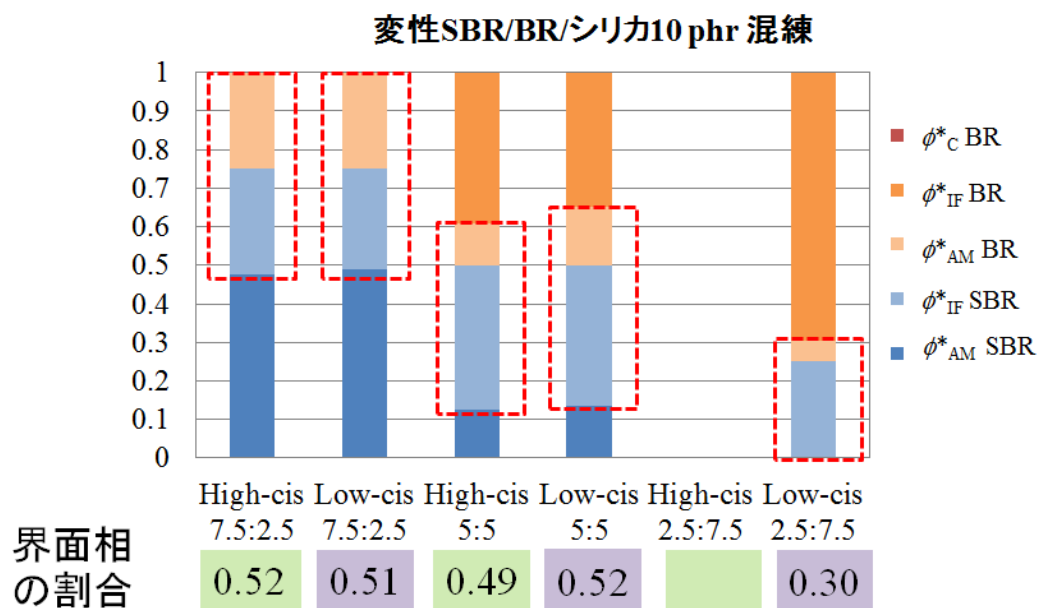
**Fig.4-5 Mixing state image of SBR/BR blend for SBR composition ratio of 0.25 prepared by solvent casting(upper) and mechanical mixing(lower)**

#### 4-3-6 計算による相分離界面の評価(界面重量分率 $\phi^*$ )の算出

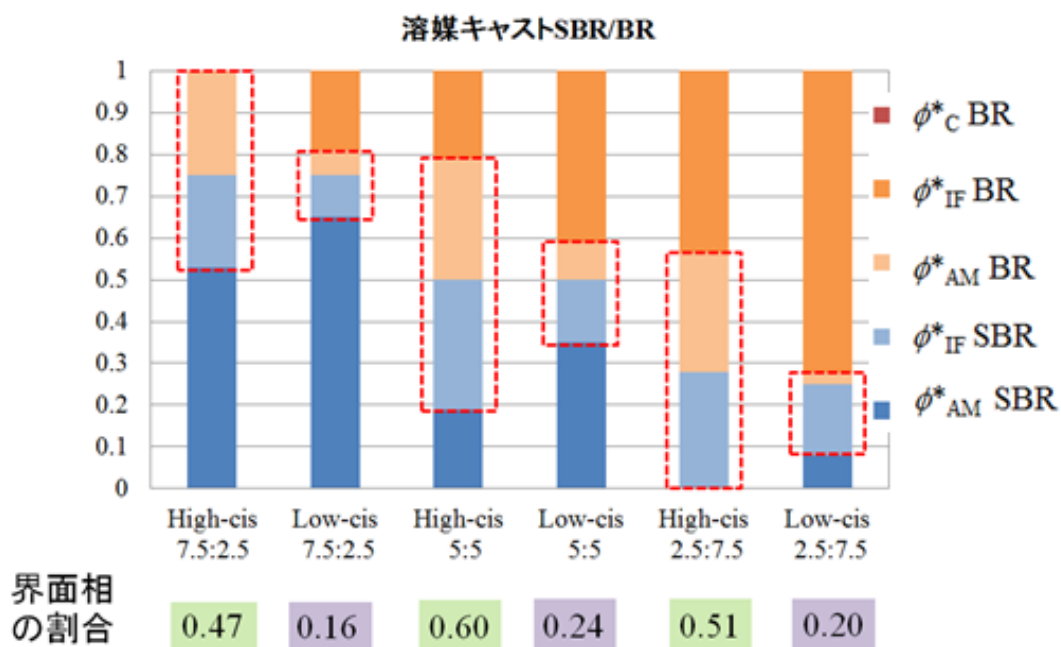
$\Delta C_p$  の値を用いて各相の割合を算出した結果を F-g.4-6 に示す。BR の違いで  $T_g$  の変化の仕方は異なっていたが、界面の割合を数値化すると同等の値を示すこともあった。混合状態が異なり運動性に差が出ているのではないかと考える。

SBR/ハイス BR 混合系組成比  $\phi_{SBR} 0.25$  の  $\Delta C_p$  は単一系の  $\Delta C_p$  の値を越えたため、算出することができなかった。これは、先述の通りで SBR が BR と同じような振る舞いをしていたためで、この混合系はほとんどが BR 相で占めていると考えられる。

溶媒キャストで作製したシリカの無いブレンド系における各相の割合を Fig.4-7 に示す。混練と溶媒キャストから作製したときの界面相の割合を比較すると、ハイス BR の系では界面相の割合にほとんど差は見られなかった。ローシス BR の系では溶媒キャストに比べて、混練りの方が界面相の割合が 2~3 倍近く増えたブレンド組成もあり、機械練により混合性が大きく上昇していた。



**Fig.4-6 The ratio of interfacial phase**  
: SBR/BR blend prepared by mechanical mixing



**Fig.4-7 The ratio of interfacial phase**  
: SBR/BR blend prepared by solvent casting from Toluene

#### 4-4 結論

機械練により作製した変性 SBR/ハイシス BR、変性 SBR/ローシス BR 混合系における界面の解析を DSC で行った。

ブレンド組成に対するガラス転移の依存性はローシス BR よりもハイシス BR 系の方が  $T_g$  の変化が大きく混合性が高いことが分かった。熱容量のブレンド性に対する依存性は、各組成が少なくなるにつれて熱容量は減少する傾向にあったが、ハイシス BR 系 SBR 組成比 0.25 では BR の  $\Delta C_p$  が単一系よりも大きかった。これは機械練の系での特有の現象であり、溶媒キャストと混合状態に違いがあることが示唆された。機械練ではせん断作用により高分子の凝集塊は破碎され、SBR の分子鎖は BR のマトリクス中に均一に分散し、BR と同じような振る舞いをしていると考えられる。

両混合系の界面の割合に大きな差は見られなかった。ハイシス BR 系では溶媒キャストで作成した混合系と界面の割合に差はなかったが、ローシス BR 系では溶媒キャストよりも機械練の方が混合性が増していた。

## 5 章 総括

本研究では、溶液状態で均一である SBR/BR 混合系を用いて、DSC による相分離界面の評価を行った。また、AFM による画像観察を行い、DSC により得られた相分離界面の情報との関係性を調べた。DSC で評価される界面の重量分率と AFM で評価される二次元厚みが良い相間を持つことを示し、定量的な相分離界面の特性化手法を提案することができた。

2 章では、マイクロ構造の異なる 4 つの SBR と結晶性高分子であるハイシス BR との混合系における DSC の解析を行った。ガラス転移温度  $T_g$  の変化が大きく、BR 結晶の結晶化度がブレンド組成の変化で減少・消失する系では比較的混合性が高いことが示された。混合性の評価は、ガラス転移における熱容量( $\Delta C_p$ )を用いて、単一系と混合系の  $\Delta C_p$  との値の差分を界面の量とし、定量的に界面組成を求めて行った。また、THF と Toluene 溶媒から作製した混合系では、比較的 SP 値に近い Toluene 溶媒からキャストした方が混合性が高かった。

3 章では、2 章と同様の 4 つの構造の異なる SBR と非晶性高分子であるローシス BR との混合系における DSC と AFM の 2 つのアプローチから相分離界面の解析を行った。SBR のマイクロ構造により、SBR/BR 混合系の混合性は異なり、SBR 中のスチレン含有量が少ない程、また BR ユニットにおけるビニル構造の割合が多い程高い混合性を示すことが分かった。AFM では混合性が比較的高い系ではドメインサイズの小さな、混合性が低い系ではドメインサイズの大きな相分離構造が観察された。AFM の位相像から界面相の厚みを求めると、DSC で算出された界面相の割合が多い程、つまり混合性が高い程、厚い界面相を形成することが分かった。

4 章では、機械練により作製したハイシス BR とローシス BR を用いた SBR/BR 混合系における DSC の解析を行った。界面相の割合はほぼ同じだったが、 $T_g$  の変化はハイシス BR の系の方が大きく、混合性が高いことが示唆された。また、SBR/ハイシス BR 系の  $\phi_{\text{SBR}0.25}$  において BR の  $\Delta C_p$  の値が単一系よりも高くなっており、このことから機械練と溶媒キャストで作成した同試料の混合状態が異なっていることが示唆された。溶媒キャストでは溶液中で慣性半径を持っているため、BR マトリクス中にある程度 SBR の相を保ったまま混合している、機械練ではせん断作用などの影響により凝集体が破碎され、BR マトリクス中に SBR が均一に混合していることが予想された。そのため、機械練で



は **SBR** は **BR** とほとんど同じような振る舞い(運動性)を示していることが示唆された。

## 研究成果

### 発表

#### 2013 年度

1.

第 62 回高分子学会年次大会 2013/5/29-31 (京都)

放射性物質による水田土壌汚染と玄米への移行

○野沢 隼人・平野 由里香・伊芸 滋光・吉田 博久 (ポスター)

2.

The Fifth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials 2013/10/27-29 (Yokohama)

Miscibility evaluation of functionalized SBR/BR blends by DSC

Hayato Nozawa, Junhyeok Jang, Hirohisa Yoshida, Yoshihisa Inoue, Chigusa Yamada

3.

第 49 回熱測定討論会 2013/10/31-11/2 (千葉)

SBR/BR ブレンドの DSC による混合性の評価

○野沢 隼人・張 竣赫・吉田 博久、井上 芳久、山田千草

#### 2014 年度

4.

第 63 回高分子学会年次大会 2014/5/28-30 (名古屋)

シリカナノ粒子を分散した変性 SBR/BR ブレンド系の DSC による界面の評価

○野沢 隼人、張 竣赫、吉田 博久、井上 芳久、山田千草

5.

第 63 回高分子討論会 2014/9/24-26 (長崎)

変性 SBR/BR ブレンド相分離界面の DSC と AFM による評価

○野沢 隼人、張 竣赫、吉田 博久、井上 芳久、山田千草

## 謝辞

本研究を行うに当たり、指導教官である吉田博久教授、副査をしていただいた山登正文准教授、武井孝准教授にお礼申し上げます。本研究を進めるに当たり、吉田先生から丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

また、共同で研究をさせていただきました、旭化成の井上芳久さん、山田千草さんにもたくさんのご協力をいただきました。お忙しい中、サンプルを提供してくださり、本学に何度も足を運んでもらい研究について議論させていただきました。本当にありがとうございました。

そして、日頃から研究室の生活を共にした吉田研究室の先輩方、同期、後輩の皆様に感謝いたします。

最後に、離れた距離からいつも応援してくれた家族にこの場を借りてお礼申し上げます。