



第一章

熱可塑性エラストマーの調製と特性評価

熱可塑性エラストマーの調製と特性評価 長鎖分子構造との相関

性

物理的特性

高野グループ

タカノグループ

1. 背景と目的

高分子とは、炭素、窒素、酸素などの元素の原子が共有結合でつながった大きな分子のことである。一般に、モノマーを繰り返し単位とする長鎖分子（ポリマー）を指すことが多い（図1）。ポリマーの物性は、モノマーの化学構造だけでなく、分子量、分子量分布、ポリマー成分の組成など、高分子鎖の分子特性にも大きく影響される。したがって、ポリマーからなる材料の性能を向上させるためには、ポリマーを分子レベルで理解することが不可欠である。

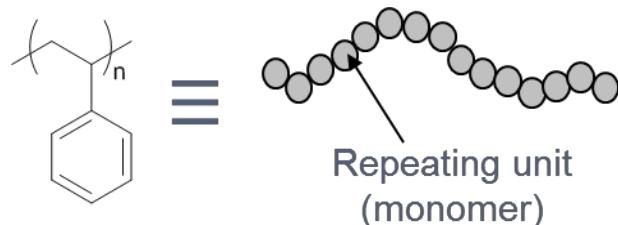


図1.ポリスチレンの化学構造とモノマー単位からなるポリマーの模式図。

この実験では、物理化学、機能性高分子化学、高分子物理化学などの講義で学んできた高分子化合物の取り扱いを、実際に体験してもらうことが目的の一つである。具体的には、ばんそうこう、絆創膏、両面テープなどとして市販されているブロック共重合体の熱可塑性エラストマー（世界市場～50億ドル/年）を溶液キャスト法によりポリマーフィルムを作製する。ポリマーフィルムの特性は、動的力学解析と引張試験によって評価する。実験を通して、ブロック共重合体の分子特性（分子量、組成など）が熱可塑性エラストマーの特性（特に機械的特性）にどのような影響を与えるかを学びます。さらに、高機能・高性能材料を実現するために、どのようなポリマーを設計すべきかを学びます。

2. 実験概要と実験スケジュール

実験では、生徒は4つのグループ（グループA1、グループA2、グループB1、グループB2）のいずれかに属する。A1グループはA2グループと2人1組で共同作業を行い、B1グループはB2グループと2人1組で共同作業を行う。Covid-19感染を防ぐため、今年度の実験内容とスケジュールは例年と若干異なる。具体的には、A1班とA2班は1日目と2日目に、B1班とB2班は1日目と3日目に実験を行う。詳しい実験スケジュールは以下通り。

1日目 (Rm 123)	実験スケジュール、溶解度チェック、 溶液鑄造、GPC分析を通して	フィルム作製
第2日目 (Rms 901 と 906)	動的機械分析、引張試験、NMR分析	第3日目 (Rms 901 と 906) 動的機械分析、引張試験、NMR分析

3. 実験

3-1) 可逆的付加フラグメント連鎖移動重合法による高分子合成。(Covid-19感染防止のため、本年度は実施しない)

高分子科学は、1920年代の高分子物質の存在に関する議論から始まった比較的新しい学問分野である。第二次世界大戦後、1930年代には多くのモノマーが重合され、多くの高分子化合物が合成された。重合反応には、連鎖重合、ステップ重合、開環重合などがある。本実験では、近年盛んに開発されている連鎖重合の一種であるリビングラジカル重合（特に可逆的付加フラグメント連鎖移動重合）を用いてポリマーを合成する。リビング重合とは、連鎖移動反応と終結反応が抑制された重合法である。特に、開始反応が成長反応よりも十分に速く起こる場合には、分子量や分子量分布を制

御したポリマーを得ることができる。

具体的な実験内容としては、代表的なビニルモノマーのスチレンまたはメチルメタクリレート（図2）から、目的に応じて分子量を設計し、ポリスチレンまたはポリメタクリル酸メチルを合成する（図3）。反応は不活性ガス下、攪拌しながら約130°Cで行う。重合開始剤は2,2'-2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）を使用する。重合には、可逆的な付加-フラグメンテーション

連鎖移動（RAFT）剤も反応フラスコ内に加える。RAFT剤の詳細は実験当日に紹介する。重合前、重合中、重合後のフラスコ内の溶液の粘度の変化にも注意してください。

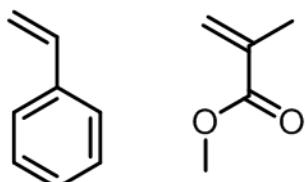


図2.スチレン（左）とメタクリル酸メチル（右）の化学構造。

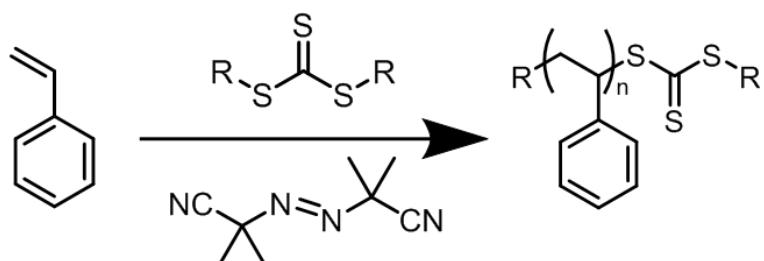


図3.RAFT重合によるポリスチレンの合成スキーム。

3-2) 各種溶媒に対する溶解性の確認と合成したポリマーの精製。(Covid-19感染防止のため、本年度はポリマーの精製実験は行わない。溶解度確認実験は例年通り行う)。

一般に、モノマーは重合反応では消費しきれない。したがって、重合反応後に得られる溶液はポリマーのモノマー溶液である。得られたポリマーの物性を評価するためには、重合後の溶液を精製してポリマーのみを取り出す必要がある。

ポリマーの精製で最も一般的に用いられる精製法は、再沈殿法である。この方法は、ポリマーとモノマーなどの低分子化合物の溶解性の違いを利用して、溶解している不純物からポリマーのみを析出させる方法である。まず、ポリマーとモノマーの両方を溶解できる溶媒A（良溶媒）に重合溶液を溶解する。次に、ポリマーに対してのみ

非溶媒である溶媒Bを用意する。溶媒Bの量は、溶媒Aの5~6倍（多くても問題ない）とする。溶媒Aの溶液を溶媒Bにゆっくり注ぐと、ポリマーが析出し、モノマー（または不純物）が溶媒Bに拡散する。得られたポリマー固体は、ろ過またはデカンテーション（液層を除去して混合物を分離する工程）によって分離する。

で その時 その時 当時 フィルム を準備する、 学生 市販の熱可塑性エラストマーとしてよく知られているポリスチレン-*b*-ポリイソプレン-*b*-ポリスチレン (S-I-S) トリブロック共重合体（またはポリ (メチルメタクリレート) -*b*-ポリ (n-ブチルアクリレート) -*b*-ポリ (メチルメタクリレート) (M-A-M)) を扱います（図5）。そのため、トリブロック共重合体の構成ブロックの一つであるホモポリマーの溶解度を知っておく必要がある。ポリスチレンとポリイソプレン（またはポリメタクリル酸メチルとアクリル酸*n*-ブチル）のホモポリマーは溶解度試験に利用できる。したがって、10~100mgのホモポリマーをサンプルバイアルに入れます。次に、これらのバイアルに溶媒（テトラヒドロフラン (THF)、アセトン、トルエン、n-ヘキサン、メタノール、クロロホルム、水など（図4））を約1ml加え、溶解するかどうか、すなわちホモポリマーにとって良溶媒か非溶媒かを調べます。トリブロック共重合体も同様にサンプルバイアルに入れ、良溶媒と非溶媒を決定します。参考までに、モノマー（スチレン、イソプレンまたはメチルメタクリレート、ブチルアクリレート）についても溶解度試験を実施します。

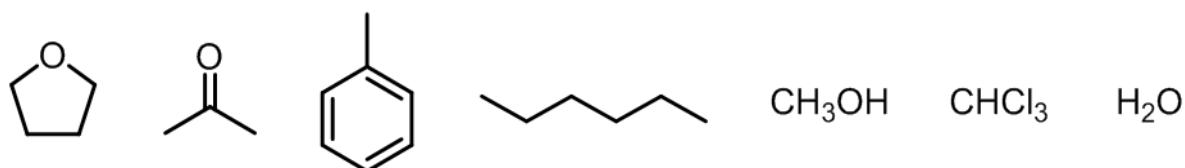


図4.この実験で使用した溶媒。左からTHF、アセトン、トルエン、n-ヘキサン、メタノール、クロロホルム、水の化学構造を示す。

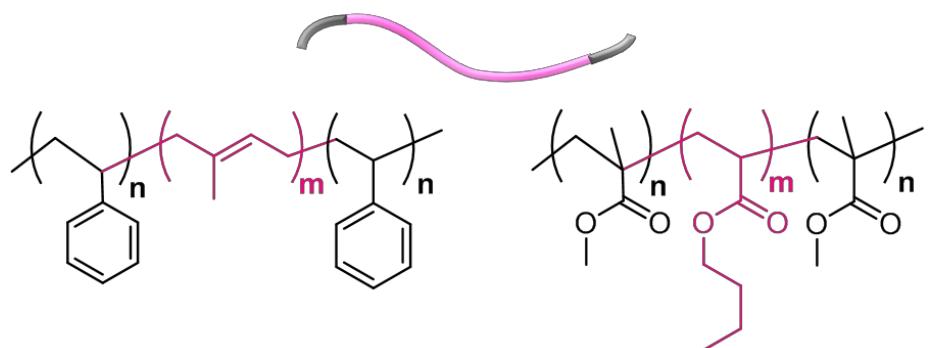


図5.ABA トリブロックコポリマーの模式図と化学構造。左下はS-I-S トリブロックコポリマーの化学構造、右下はM-A-M トリブロックコポリマーの化学構造。

3-3) 合成したポリマーの真空乾燥。(Covid-19感染防止のため、本年度は実施しない)

合成したポリマーを再沈殿させた後、濾過やデカンテーションによってポリマーから溶媒を分離するが、ポリマー固体の周囲には分子レベルでまだ少量の溶媒が残っている。残った溶媒をさらに除去するために、真空ポンプに接続された真空オーブンで真空乾燥が行われる。長時間の真空乾燥を行えば、ポリマーの真空乾燥によって溶媒はほぼ完全に除去される。操作については研究室で説明する。

3-4) 溶液キャスティングによる熱可塑性エラストマーのフィルム化。

ポリマーの特徴として、溶液キャスト法などでフィルムを作製することができる。(ただし、非晶質の低分子化合物からは調製できない)。ここで、溶液キャスト法とは、ポリマー試料を良溶媒に溶解し(例えば、数wt%の濃度の溶媒に0.2gのポリマーを溶解する)、溶媒を徐々に蒸発させることでフィルムを作製する方法である。本実験では、市販の熱可塑性エラストマーであるS-I-Sトリブロックコポリマー(またはM-A-Mトリブロックコポリマー)を良溶媒に溶解し、溶液キャストすることで、自己組織化により熱可塑性エラストマーフィルムを作製することができる(図6)。ブロック共重合体の分子物性の違いによる影響を調べるために、分子物性の異なるブロック共重合体のフィルムも作製し、比較のために以下の測定も行う。



図6.ABAトリブロックコポリマー(左)、ABAトリブロックコポリマー/ABジブロックコポリマーブレンド(中央)、組成の異なるABAトリブロックコポリマー(右)の

模式図。

3-5) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定による分子量および分子量分布の推定

◦

ポリマーの最も顕著な特徴は、分子量（重合度）が大きいことである。つまり、分子量（または重合度と分子の長さ）が、ポリマーの物理的特性を左右するのである

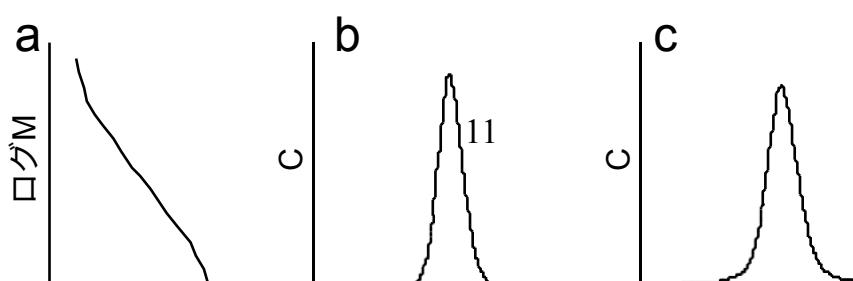
◦

ポリマー材料の物理的性質。また、一部の天然高分子を除き、高分子は一般に分子量の異なる分子の混合物であるため、高分子を適切に扱うためには分子量分布を知ることが重要である。分子量の影響と分子量分布の影響が同時に見つかると、その原因を特定することが難しくなる。したがって、ポリマーを研究するには、分子量分布を制御した試料が望ましい。

分子量を測定する方法には、i)浸透圧測定法、光散乱測定法などの絶対分子量測定法と、ii)ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法、粘度測定法などの相対分子量測定法があり、分子量が既知の試料を用いて校正する。本実験講座で取り上げるGPC法は、分子量分布や平均分子量を短時間で測定できる。分子量測定の最も一般的な測定方法です。

分離は、高度に架橋された多孔性ゲルを充填したカラムで行われる。ゲルの孔の大きさはポリマー分子の大きさに似ている。ポリマーの希釈溶液をカラムを流れる溶媒に注入すると、溶解したポリマー分子は多孔質ゲルを流れる。また、ポリマー分子のサイズと注入サイズ分布に応じて、ゲル内の細孔に拡散する。大きな分子はゲルの中に入ることができないが、小さな分子はゲルの奥深くまで侵入することができる。したがって、分子が大きければ大きいほど、ゲル内に留まる時間が短くなり、カラムから早く流出する。

分子量分布の狭い標準ポリスチレンで校正することにより（図7a）、ポリマー濃度（ c ）と保持容積（ V ）の関係（=GPCクロマトグラム、図7b）が、以下の関係に変換できることが経験的に知られている。



V V M

図7a) 検量線。 b) クロマトグラム。 c) 分子量分布曲線。
ポリマー濃度 (c) と分子量 (M) (=分子量分布曲線、図7c) 。

実験時間が限られているため、この実験クラスではGPC測定は行わなかつたが、データ解析の方法は以下の通りである。

1) 分子量分布曲線の求め方

- (1) クロマトグラム全体にベースラインを引く。
- (2) クロマトグラムの横軸を偶数セクションに分割し、各セクションでクロマトグラムの高さ (h_i) を測定する。
- (3) すべてのクロマトグラムの高さを標準化する。
- (4) 用意した検量線 ($\log M$ vs. V count) を用いて、各セクションの溶出量 V_i を M_i に変換する。
- (5) M_i (横軸) を h_i (縦軸) に対してプロットし、分子量分布曲線を求める。

2) GPCクロマトグラムから数平均分子量と重量平均分子量を求める方法:

クロマトグラムの高さ(h_i)が分子種*i*の関数であると仮定すると、分子種

(i)の重量(w_i)は、各セクションの溶出量 ΔV_i から以下の式で計算できる：

$$w_i = C_i \Delta V_i \propto h_i \Delta V_i \quad (1)$$

式1で説明したように、クロマトグラムを等間隔に分割、すなわち溶出量を等分する (ΔV_i) ので、試料全体の重量 (w) は以下のように計算される：

$$W = \sum_{i=1}^n w_i \approx \Delta V_i \sum_{i=1}^n h_i \quad (2)$$

分子種(i)のモル数(n_i)は以下の式で与えられる：

$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \approx \frac{w_i}{\bar{M}} \quad (3)$$

また、 M_n 、 M_w はそれぞれ式4、5で与えられる。

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (4)$$

$$\bar{M}^2 = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i} \quad (5)$$

$$M_w = \frac{\sum w_i}{\sum M_i} = \frac{\sum i}{\sum i} \quad (5)$$

式1、2、3を式4、5に代入すると、以下の式が得られる。

$$M = \frac{\sum h_i}{\sum \xi} \quad (6)$$

$$M = \frac{\sum h_i M_i w_i}{\sum h_i} \quad (7)$$

3-6)核磁気共鳴（NMR）法による分子量測定。

NMRを利用した末端基分析は、分子量を測定する方法の一つであり、末端基のプロトンに注目して重合度を決定する。NMRはブロック共重合体の組成を決定することができる。今回の実験授業ではNMR測定は行わないが、重水素化溶媒で溶液を調製し、NMRチューブに溶液を充填し、チューブを装置に入れることでNMRデータを取得する。

3-7)動的機械解析。

ポリマーの温度をガラス状態から上昇させると、ガラス転移温度に達する。それ以上の温度では、固体でもなく、低分子化合物の典型的な液体でもない、溶融状態として知られるポリマー特有の液体のような状態になることが知られている。溶融状態では、凍結したポリマー鎖のセグメント運動が可能になり、流動挙動を示す。ポリマーメルトは流動するが、材料の分子鎖の長さに依存した絡み合いを形成する。したがって、機械的性質に注目すれば、弾性と粘性の両方を持つ粘弹性材料である。状況に応じてゴム弾性を示す。ここで弾性とは、力を加えても元の形状に戻る性質のことで、理想的には加えた力に変形量が比例する（フックの法則）。一方、粘性とは、力を加えると材料が流動し、力を取り除いても元の状態に戻らない性質のことである。理想的には、流れの変化率は加えられた力に比例する（ニュートンの法則）。

ゴム弾性は、架橋や絡み合いなどによって形成されるポリマー鎖ネットワークに特有の弾性である。ゴム弾性による弾性率は、金属やセラミックスの弾性率ほど高くない。理想的には、ゴム弾性による弾性率（典型的には、ゴム状プラトー弾性率 (G_N) と同じで、単に弾性率と呼ばれることがある）は、ポリマーネットワークの架橋密度に依存し、これはポリマーネットワーク鎖の鎖長に依存する。ゴム弾性は、材料の高い伸縮性とも関連している。ゴム弾性は

_x理想的なゴムのプラトー弾性率 G_N は、 $G_N = (\rho RT) / M_x$ で決定される。

は架橋間のポリマー鎖の(平均)分子量、 ρ はゴム、Tは絶対温度、Rは気体定数である。

室温で溶融ポリマー成分とガラス状ポリマー成分が結合したブロック共重合体は、平衡状態で自己組織化したガラス状ポリマーからなるドメインを形成する（図8）。一方、ブロック共重合体は、溶融ポリマー成分が物理的架橋とみなされるガラス状ドメインに結合しているため流動せず、ゴム弾性を示す材料として挙動する。ゴム弾性という言葉があるように、ゴムやエラストマーのような挙動を示す。材料の温度を上げると、ガラス状ポリマー成分が溶融状態になり、材料全体も溶融状態になるため流動する。そのため、このような材料は熱可塑性エラストマー（TPE）と呼ばれる。TPEフィルムは、室温で溶融状態のポリマーとガラス状ポリマーが共有結合でつながったブロック共重合体の溶液を溶媒キャストすることで作製できる。

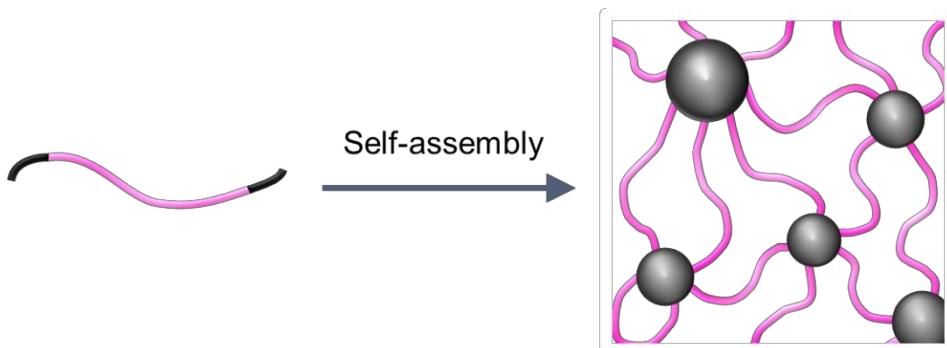


図8.ABAトリブロックコポリマーの自己組織化の模式図。

のゴム状プラトー弾性率 G_N を評価するために、動的機械解析を使用することができる。
TPE。動的力学解析では、振動（せん断）ひずみ γ （変形の度合い）を加えたときに発生する応力 σ （単位面積あたりに加わる力）を測定します。応力は、ひずみの変化に応じて間隔をおいて変化し、弾性に由来する成分と粘性に由来する成分に分けられる。弾性に由来する成分を貯蔵弾性率 G' 、粘性に由来する成分を損失弾性率 G'' とする。 $G = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ は試料の動的弾性率（または複素弾性率と呼ば

れる) の大きさであり、 G カ測定領域で一定値である場合、その G は G_N となります。一般に、固体状態では $G' \gg G''$ であるため、 G' は G_N とみなすことができます。

実験で実施する作業は以下の通り：

- (1) TPEフィルムから、ダイカッターを使用して均一な厚みの円形状のサンプルを作成する。
- (2) 上側と下側に平行平板（治具）を取り付けた状態でゼロ点調整を行った後、下側の平行平板に円形試料を載せ、上側と下側の平行平板で挟む。
- (3) 試料の厚さ（装置で自動読み取り）、試料サイズ、治具条件、角周波数、印加ひずみ、測定点数、測定温度範囲などをパソコンに入力して測定を開始します。

3-8)TPEの引張試験。

TPEのゴム弾性を評価するには、引張試験（主に室温）が用いられます。引張試験では、変形によって発生する応力（単位面積当たりの力）を測定する。実験で行う操作は以下の通り：

- (1) 厚みが均一なTPEフィルムから型抜きでダンベル状のサンプルを作製する。
- (2) ダンベル状のサンプルの厚さをマイクロメーターで測定する。
- (3) 機械のゼロ点を調整し、ダンベル状のサンプルをサンプルフォルダーに入れる。
- (4) 試料の厚さ、試料の長さ（自動読み取り時）、伸び率の値をPCプログラムに入力し、測定を開始します。

3-9)光学顕微鏡によるポリマー試料の観察。(Covid-19感染防止のため、本年度は実施しない)

ポリマー成分が单一であれば、単一相の均質なフィルムが作製できるが、複数の成分を含むサンプルのフィルムは完全には均一にはならず、特にブレンドのフィルムは、

マイクロメートルやミリメートルのスケールで不均一性（2相以上の相分離）を示すことがある。このような試料の不均一性は物性に直接影響する。そこで、光学顕微鏡を用いて試料の不均一性を観察する。操作については研究室で説明する。

4. 質問

質問1：

NMR測定結果を用いてトリプロックコポリマーの組成を推定する。

質問2：

実験結果に基づいて、トリプロック共重合体、トリプロック共重合体の構成ホモポリマー、およびモノマーの溶解度を簡潔に答えなさい。次のものを使用しなさい。
を示す。+可溶性、±：やや可溶性、-：不溶性。

質問3：

トリプロックコポリマーの数平均分子量(M_n)を推定する。GPC測定を行い、ポリスチレン標準物質で校正する。

質問4：

- 市販のトリプロック共重合体のフィルムの G' および G'' 曲線を、動的力学解析の結果を用いて描く。縦軸は角周波数 ω [s^{-1}]、横軸は G' [Pa]および G'' [Pa]。
- データからゴム状プラトー弾性率 (G_N) を読み取る。また、サンプル間で値が異なる場合は、下線を引くべきキーワードを示しながら、その理由を簡単に考えてください。

質問5：

- フィルム試料の引張試験結果から応力-ひずみ曲線を描く。(縦軸：応力 σ (Pa)、横軸：汚れ ε)。
- ヤング率 E (ひずみが十分に小さいときの単位ひずみあたりの応力、Pa)、破断伸び ε_b (破断伸び、%)、引張強さ σ_{max} (最大応力、Pa) を以下から読み取る。

データサンプル間で値が異なる場合は、下線を引くべきキーワードを示し、その理由を簡単に考察しなさい。ヤング率 E とゴム状プラトー弾性率 G_N の関係は？

質問6：

高性能熱可塑性エラストマー（TPE）を調製するための分子設計を提案する。化学構造、重合度、分子量、添加剤、構成ブロックの物理的・化学的特性を示す。どのような物性値の向上が期待できるかを述べなさい。

5. 参考文献

1. Polymer Chemistry 2nd Ed, Paul C. Hiemenz and Timothy P. Lodge (CRC Press)
2. Introduction to Physical Polymer Science 4th Ed, L. H. Sperling (Wiley Interscience)
3. 高分子科学の教科書、フレッド・W・ビルマイヤー（ワileyインターライエンス）
4. ポリマーハンドブック、ブランドラップ他（ワileyインターライエンス）