モルホロジーの制御と物性 ポリマーアロイの場合

小高忠男

Tadao Kotaka, 大阪大学 理学部

1. はじめに

原稿締切期日が迫って、あたふたと執筆にとりかかった12月初旬、テレビや新聞紙上で、ユタ大学メディアカルセンターにおいて、初めて“永久使用を目指した”ポリウレタン製人工心臓の人体埋め込み手術が成功裡に行なわれたことが報ぜられた。元来、自己修復能力のないポリウレタン心臓などが永久に使用し続けられるはずもないので、この小論が誌上に掲載される頃までには何らかの決着が着いているかもしれない。高分子の生体適合性の問題にいささか関心を持つ一人として、原稿書きもそぞろに固唾を呑んで成り行きを見守っている。

人工心臓開発の例をあげるまでもなく、現在ほど、高度な性能を持った材料・新しい機能を持った材料の開発が渴望されている時期はない。この傾向は単に高分子材料の分野のみにとどまらず、セラミックス、電子材料、その他あらゆる分野で見受けられる。その中で高分子材料学は、従来基幹となってきた石油化学や繊維工業の不振を反映してか、むしろ心もとなげにさえ見受けられる。しかし、高分子材料は他の材料で置換えることのできない優れた性能を数多くもつ。決してその前途を悲観すべきものでもないし、役割を軽視してよいものでもない。もちろん、いかに優れた材料でもカバーできない用途はたくさんある。例えば、セラミックスを利用した耐熱エンジンの開発は期待できても、セラミックスタイヤなどは考えられない。最近、一部の分野で見られるように「誇張された華やかそうな展望」をかかげてブームに浮かれるのではなく、高分子物質本来の性能・機能に基礎を置いた堅実かつ独創的な新材料の開発が追究されるべきであろう。

新規な高性能材料・高機能材料（機能性材料などと胡散くさいことは言わないでいただきたい）の開発が望まれる時、まず追求されることは、文字通りの新物質の開発であろう。しかし、現在、高分子合成化学はあまりにも成熟していろいろなことがわかっているの

カット=組成の異なる SBP 三元ブロック重合体の
CHCl₃ キャスト膜のモルホロジー²⁴⁾

で、希望する性能・機能を持ち、しかも、作業上の安全性・経済性も満足し、かつ、できれば、環境汚染や発ガン性・遺伝毒性もないことを納得させられる新物質はあってもなかなか思いつかないのが本音であろう。それが、また、既によく知られた物質について、モルホロジーを制御するなどの物理的な手段によって、期待する、あるいは、予期しない新しい性能・機能を発揮させようという方向の開発が指向された動機でもあろう。高純度単結晶シリコンに対するアモルファスシリコンの開発はこの好例であろう。

さて、結晶学の分野では、モルホロジーとは“結晶の巨視的な形態と構造”とされており、高分子結晶では、分子鎖の折りたたみ構造・のび切り構造・ふさ状ミセル構造などの微結晶のサイズに匹敵する程度の高分子鎖のマクロコンホメーションによって決まるとさ

小高忠男 大阪大学理学部高分子学教室 (560 豊中市待兼山町1-1) 教授・工博
昭和30年京都大学工学部工業化学科卒。36年京大工博。同年京大化研助手。36~38年スタンフォード大生化学教室研究員。39年京大化研助教授。46~50年テネシー大化学工学教室招聘準教授。51年阪大理学部教授となり、現在に至る。

Design and Control of New Morphologies and Properties for Polymer Alloys

れている¹⁾。この方向での展開は、例えば、「高結晶性高分子材料の開発」に見ることができる。この小論では、このうち、筆者の土俵である無定形高分子の“ポリマーアロイ”のモルホロジーについて述べさせていただくことにする。

2. “ポリマーアロイ”とは

それではポリマーアロイ²⁾とは何を指すのか？ その定義・内容についてはまだ一般的な合意は得られていないが、ここでは高分子学会編“ポリマーアロイ³⁾”の表に示された分類に従って、高分子を2種類以上含んだ多成分系と定義することにする。交互共重合体・ランダム共重合体などは成分がモノマーレベルで存在しているという意味でポリマーアロイには入れない。その代わり、高分子成分が共有結合で連結されていることは必要条件としないので、ポリマーアロイは、異種成分間に共有結合が存在するブロック・グラフト共重合体グループと、共有結合の存在を前提としないポリマーブレンドのグループに大別される。

ポリマーブレンドには、融解法・溶媒キャスト法などの物理的方法でブレンドする物理的ブレンド、水素結合のような二次的な結合力によるポリマーコンプレックス、さらに、異種成分・異種相間の接着性・相容性を高めるために、分岐反応によって生成するグラフト共重合体成分を乳化剤として利用する溶液グラフト物、高分子の相容性には関係なしに橋かけによって2成分から相容的な材料を得る相互貫入性高分子網目(Interpenetrating Polymer Network: IPN)のような化学的ブレンドがある。この種のIPNは熱硬化的であり、加工性に乏しいので、その欠点を補う意味で熱可塑性のABA型ブロック共重合体・アイオノマーなどを組合わせた熱可塑性IPNが報告されている⁴⁾。溶液グラフト物のように偶発的に生成するグラフト共重合体成分を利用するのではなく、あらかじめ分子設計を施して合成したブロック共重合体を異種ホモポリマーの乳化剤として利用する物理的ブレンドの手法も開発されている⁵⁾。これらはブロック・グラフト共重合体の手法とポリマーブレンドの手法を組合わせたものとして、新しい第3のグループに位置付けるべきかもしれない。

3. モルホロジーの設計

一般に、異種高分子は相互に混り合わない、すなわち、相溶的でないで、ポリマーアロイ中では、大

図1 A-B型ジブロック共重合体の溶媒キャストによるモルホロジー形成過程¹³⁾とMolauの模型⁹⁾

選択溶媒(A 貧溶媒)中では臨界ミセル濃度(C_c^*)でミセル形成が始まり、秩序化濃度 C_c^* でミセルによるマクロ格子が形成され、やがて固体中でポリマーの組成に応じてMolauの模型に到達する。共通溶媒中では均一溶液から、 C_c^* でポリマー組成に応じた規則構造の形成が始まる。ただし、いずれの場合もガラス化濃度 C_g^* で構造が凍結される。

り小なり相分離が起こり、いわゆるマイクロ相分離構造あるいはマイクロドメイン構造を形成する。したがって、ポリマーアロイのモルホロジーとは、そのような内部構造の形態と大きさを指すことにしよう。

ポリマーアロイの設計は、異種高分子成分が通常相溶的でないことが出発点となる⁷⁾。混合熱が正の吸熱系では、混合によるエントロピーの増加によって混合が達成される。しかし、高分子系では低分子系に比べて混合エントロピーが重合度の逆数のオーダー程度小さく、一方、混合エンタルピーは低分子系と同程度であるので、吸熱系ではほとんどの場合分子状に混合しない。

ブロック・グラフト共重合体で、相分離が起こった場合、鎖の継ぎ目がいつも界面領域に局在化される。そのため、同じ重合度・組成で比べると、1本の分子鎖中のブロック鎖(あるいは枝)の数が多ほど相分離が起こりにくい⁸⁾。このことは同じ分子量・組成のA-Bジブロック型共重合体とランダム共重合体を比べたとき、後者では相分離が起こらないことから直観的に理解できよう。

さらに、ブロック・グラフト共重合体の特徴は、異種高分子鎖が共有結合でつながっているために、相分離は分子オーダーでしか起こりえず、結果としてマイクロドメイン構造が形成されることである。このとき、系内到達所でセグメント密度は一樣でなければならず、かつ、各々のマイクロドメイン内ではブロック鎖はバルクのホモポリマー中と同様の(継ぎ目が固定され、異種成分のドメインから排除されることを除い

て)コンホメーションをとる。したがって、A-B 2 成分系を考えた場合、マイクロドメインの形態は図 1 に示した Molau のモデルのように系の組成によって系統的に変化する⁹⁾。また、マイクロドメインのサイズはブロック鎖の分子量とともに規則的に変化する^{10)~12)}。なお、この形態変化は組成変化だけでなく、たとえば、一方の成分に選択的に吸収される溶媒を添加する場合にも、あるいは、一方のホモポリマーを溶かし込む場合にも見られる¹³⁾。選択的溶媒・ホモポリマーの増加は、その成分の体積分率の増加と同等の効果をもたらす。ただし、モルホロジーの規則性はこれらの添加によって一般に減少する¹²⁾。

なお、成分の一方、または、両方が結晶性の場合、ポリマーブレンドでも、ブロック・グラフト共重合体でも、相分離に結晶化の自由エネルギーの寄与が加わり、結晶の融点以下では、固・液型相分離が現われ、融点以上では液・液型相分離が現われる⁹⁾。前者の場合、マイクロドメイン形成においても、結晶化に有利なモルホロジーが支配的となる¹²⁾。

ポリマーアロイの相分離構造形成の際、とくに成分高分子のガラス転移温度以下では、一つの平衡状態から他の平衡状態に高分子鎖が移行する速さがきわめて遅い、すなわち、緩和時間が極めて長い。このことがモルホロジー設計を困難にするとともに、逆に、余分の自由度を与える要因となる。たとえば、図 1 に示すように、ブロック共重合体を溶媒キャスト法によって製膜するとき、濃縮過程で形成されたマイクロドメイン構造がある濃度 C_0^* で凍結されて、溶媒が完全に除去された後も、熱力学的には最安定構造でないにもかかわらずそのモルホロジーが保持される。

こうして、組成とブロック鎖の長さだけでなく、成膜条件を制御することによるモルホロジーの設計が可能となる。たとえば、スチレン含量 30% 程度の同一のスチレン-ブタジエン-スチレン (SBS) ブロック共重合体を S 相に選択的に分配されるテトラヒドロフラン/メチルエチルケトン溶媒からキャストすると、S 成分の多いとき見られるラメラ構造が現われるのに対して、B 相に分配されるシクロヘキサン/ベンゼン (C/B) 溶媒からキャストすると、S 球状/B マトリックス構造に近いモルホロジーが現われる。この準安定構造は結構安定で、膜を伸長・収縮していったん破壊しても、アニールによってそれぞれもとの準安定構造を回復する。そこで、膜の力学的性質ももとの構造に対応した状態に回復する¹⁴⁾。

ポリマーブレンドの場合には、成分高分子が相溶的でなければ、調製の方法によって、完全混合状態から、マクロに相分離した状態まで、中間のいずれの状

態も実現しうることになり、モルホロジーの制御は難しい^{15),16)}。そこで、化学的ブレンドの手法や、ブロック共重合体を乳化剤とした制御^{6),17),18)} が試みられることになる。話は前後するが、ホモポリマーをブロック共重合体 (グラフト共重合体でも) にブレンドする場合、その分子量がブロック鎖の分子量よりも小さいと、ホモポリマーはブロック鎖のマイクロドメインに可溶化し、その成分の多いブロック共重合体と同じモルホロジーを示す。逆に、大きい場合には、別個のドメインを形成する^{17),18)}。その場合、マトリックスを形成しているマイクロドメイン構造が力学的性質を支配する¹⁴⁾。

IPN の場合には、成分間の相溶性にかかわらず、橋かけ反応によって強制的に混合させ、任意のホモポリマーの組合わせをアロイ化することができる¹⁹⁾。その反面、マイクロドメインの形態・サイズは、いわば、成行き次第でモルホロジーの設計は難しい。両成分の相溶性よりも、むしろ、橋かけ密度を調節することによってある程度の制御が可能である。

4. 3 成分系アロイ

ゴム成分を分散させた耐衝撃プラスチックで、3 成分系によってモルホロジーの制御をより精密に行ない、かつ、新しいモルホロジーを造り出す試みがある⁹⁾。その一つは、分子量の異なる 2 種類の A-B 型ブロック共重合体を、プラスチック成分である A ホモポリマーにブレンドするもので、2 種のブロック共重合体成分による“タマネギ構造”をもつ球形マイクロドメインを A ポリマー中に分散させることができる。ゴム成分 B を含んだ、ある程度のサイズのタマネギ状マイクロドメインによって耐衝撃性を確保するとともに、A-B を薄皮のタマネギ状にすることによって透明性を持たせようとする試みである⁶⁾。

図2 Riess による SIM/S/M ブレンド系のモルホロジー模型⁶⁾: S=スチレン(●); I=イソプレン(■); M=メタクリル酸メチル(□)

さらに興味深い試みは ABC 三元重合体を乳化剤に用いたブレンド系である。Riess⁶⁾ は、A=スチレン(S), B=イソプレン(I), C=メタクリル酸メチル(M)を用いた SIM 三元ブロック重合体と、S および M ホモポリマーのブレンド系のモルホロジーを、2成分系における Molau の規則⁹⁾に基づいて制御することを試みている。この3成分系アロイのモルホロジーは、M の体積分率 $\phi_M = M/(I+S+M)$ と、(I+S) 相中の I と S の体積比 $r_{I/S} = I/S$ によって規定される。すなわち、図2に模式的に示すように、 ϕ_M によって M 相対 (I+S) 相の関係が定まる。 ϕ_M を上げるにしたがって、M 相/(I+S) 相交互ラメラ状から、(I+S) 相が円柱状、球状へと変化する。一方、 ϕ_M を一定に保ったまま、 $r_{I/S}$ を大きくすると、それぞれのドメイン内で、I-分散相/S-マトリックス型から、I/S 交互ラメラ型、I-マトリックス/S-分散相型へと移り変わることが指摘されている。

同様な三元系アロイのモルホロジーに対する Molau の規則の適用は、組成を変えた S-I-*p*-ジメチルアミノスチレン(A)三元ブロック重合体についても成立つことが藤本ら²⁰⁾によって見いだされている。しかし、この系をさらに拡張した B-S-B-A-B 三元5ブロック重合体(ただしB=ブタジエン)ではいつも交互ラメラ構造が見られることが報告されている²¹⁾。

筆者らは、SB ブロック共重合体に相容性の悪い4-ビニルピリジン(P)鎖をつないだ SBP 三元ブロック共重合体のモルホロジーと力学的性質の関係を詳しく調べた²²⁾⁻²⁵⁾。3成分の組成がほぼ1:1:1のものを用いると、CHCl₃のようなSB相の良溶媒でP相の貧溶媒からキャストすると、中心のP球状ドメ

図3 組成の異なるSBP三元ブロック重合体のBA系およびTHF/MeOH混合溶媒系からのキャスト膜のモルホロジー²⁴⁾

図4 SBP-11の(a)CHCl₃および(b)THF/MeOHキャスト膜とそれらのその四級化試料SBP(Q⁺)-11の複素弾性率と温度の関係²⁴⁾

インをB相が包み、さらにそれがS相の箱に収った“箱球構造”を呈する²²⁾ (“チャイナマーブル構造”と呼ぶ方がよいとの意見もある)。また、ブチルアルデヒド(BA)のようなP相の良溶媒からキャストすると、SBPの3相が交互に現われる“3層ラメラ構造”を呈する²²⁾。カットと図3に、それぞれ、CHCl₃系溶媒およびBA系溶媒からキャストした種々の組成のSBP三元ブロック重合体膜のモルホロジーを示す透過電顕写真を、組成を表わす三角ダイアグラム上に配列して示した²⁴⁾。このようにSBP三元ブロック重合体でも、分子量・組成の他に製膜法の調節によってモルホロジーが制御できる。

これらのモルホロジーの異なる膜の力学的性質を調べると、興味ある事実が見いだされる。すなわち、複素弾性率の温度依存性を見ると、箱球構造膜では、図4(a)²⁴⁾のように、B相とS相の緩和はそれぞれのホモポリマーのガラス転移温度付近に観測されるが、ガラス転移温度の一番高いP相の緩和は観測されない²²⁾。それに対して、3層ラメラ膜では、図4(b)²⁴⁾のように、3成分の緩和がいずれもそれぞれのガラス転移温度で観測できる²²⁾。さらに、これらの膜をCH₃Brによって気相中で4-ビニルピリジンの四級化を行なうと、モルホロジーには変化が見られない^{23), 24)}。同時に、複素弾性率と温度の関係でも、図4でわかるように、P相が緩和に寄与しない箱球構造膜では四級化の影響が見られないのに対し、3層ラメラ膜では四級化によってP相のガラス転移温度が著しく高くなっている^{23), 24)}。このようなSBP三元ブロック重合体膜

のモルホロジーと力学的性質の関係は、有限要素法を用いた解析によって説明できる^{25), 26)}.

5. おわりに

ポリマーアロイのミクロドメイン構造は、熱力学的に安定な構造であれ、強制的に造り出された準安定構造であれ、材料の最終的な性能・機能に大きな影響を及ぼす。こうして、ポリマーアロイにおける分子設計とモルホロジー制御による物理的性質の設計が可能となる。なお、この小論ではバルクのモルホロジーと物性についてのみふれたが、はじめに述べた人工心臓のような抗血栓性の要求される材料では、表面・界面構造の設計もまた極めて重要な課題である。これらのすべての課題について今後の発展が切望される。

この小論を脱稿する時点では、バーニイ・クラーク氏の人工心臓は一部修理したものの、まだ機能しているようである。この大胆な試みが同氏にとっても、また、試験者の側にとっても rewarding なものであることを祈る次第である。

この小論に引用した筆者らの研究は、文部省科学研究助成金 (147087 および 543026) の援助による。この援助に対し心から感謝する。

文 献

- 1) B. Wunderlich: *Macromolecular Physics*, Academic Press (1973) vol. I, pp 178~180
- 2) M. Shen, H. Kawai: *AICHE. J.*, **24**, 1 (1978)
- 3) 高分子学会編: ポリマーアロイ基礎と応用, 東京化学同人 (1980) pp 1~6
- 4) M. Shen, T. Kotaka, eds.: *Proc. US-Japan Joint Seminar on Multicomponent Polymers*, Kyoto, 1978 (*J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B17**, Nos. 2~4), Marcel Dekker (1980)
- 5) D. L. Siegfried, D. A. Thomas, L. H. Sperling: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 177 (1981); *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 39 (1981)
- 6) G. Riess, M. Schlienger, S. Marti: *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B17**, 355 (1980); 文献 4)
- 7) 小高忠男: *プラスチック*, **32**, 10 (1981)
- 8) S. Krause: *Macromolecules*, **3**, 84 (1970); *J. Macromol. Sci.*, **C7**, 251 (1972)
- 9) G. E. Molau: *Block Polymers* (S. L. Aggarwal, ed.), Plenum Press (1970)
- 10) D. J. Meier: *Polym. Prepr.*, **15**, 171 (1974); *Blood and Graft Copolymers* (J. J. Burke, V. Weiss, eds.), Syracuse Univ. Press (1973)
- 11) E. Helfand, Z. R. Wasserman: *Macromolecules*, **11**, 960 (1978); *ibid.*, **13**, 994 (1980)
- 12) 橋本竹治: グラフトおよびブロック共重合体の統計熱力学, 文献 3) 第 4.1 章
- 13) C. Sadron, B. Gallot: *Makromol. Chem.*, **164**, 301 (1973)
- 14) T. Kotaka, T. Miki, K. Arai: *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B17**, 303 (1980), 文献 4)
- 15) 後藤邦夫: ポリマーブレンドの調製, 文献 3) 第 1.1 章
- 16) 高柳素夫: ポリマーブレンドの高次構造と物性, 文献 3) 第 3.3 章
- 17) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai: *Macromolecules*, **3**, 87 (1970)
- 18) 河合弘雄: ブロック共重合体のミクロ相構造と力学的性質, 文献 3) 第 4.2 章
- 19) 柴山恭一, 鈴木康弘: IPN の応用, 文献 3) 第 5.5 章
- 20) Y. Matsushita, H. Choshi, T. Fujimoto, M. Nagasawa: *Macromolecules*, **13**, 1053 (1980)
- 21) 瀬 和則, 宮木義行, 五十野善信, 藤本輝雄: 高分子学会予稿集, **31**, 2641 (1982); 宮本康司, 船橋英雄, 五十野善信: 高分子学会予稿集, **30**, 2114 (1981); 谷杉英昭, 五十野善信, 藤本輝雄: 高分子学会予稿集, **30**, 2118 (1981)
- 22) K. Arai, T. Kotaka, Y. Kitano, K. Yoshimura: *Macromolecules*, **13**, 455 (1980); *ibid.*, **13**, 1670 (1980)
- 23) K. Arai, T. Kotaka: 投稿準備中; 荒井宏一, 植田千鶴, 小高忠男, 北野幸重, 吉村堅次: 高分子学会予稿集, **29**, 436 (1980); 荒井宏一, 小高忠男, 吉村堅次, 村山和永: 高分子学会予稿集, **29**, 1911 (1980)
- 24) 久戸瀬極, 荒井宏一, 小高忠男, 吉村堅次, 村山和永: 高分子学会予稿集, **31**, 2573 (1982); I. Kudose, T. Kotaka: 投稿準備中
- 25) H. Watanabe, T. Kotaka: *Polym. J.*, **13**, 149 (1981)
- 26) 小高忠男: モルホロジーと物理的性質, 文献 3) 第 2.3 章