ブロック共重合体の結晶化挙動と高次構造形成

塩見友雄・竹下宏樹

1. はじめに

近年、高分子ブレンド、ブロック共重合体、グラフト共重合体などの多成分系高分子材料の結晶化とそれによる高次構造形成に関する研究が行われてきている^{1)~4)}。これらは、結晶化に際して成分間相分離（液-液相分離）と結晶化（固-液相分離）という2つの相転移の競合する系であると言える。したがって、まず問題となるのは成分間相分離の熱力学的安定性と結晶相の生成による安定化のどちらが優先するかである。さらに、通常結晶化は非平衡下で起こるため、相分離構造の形成・破壊の速度と結晶化の速度との兼ね合いという動力学的な因子も重要となろう。その場合、ブロックやグラフト共重合体においては成分間が共有結合により連結されている効果も重要となる。

本稿では、これらのうち、とくに結晶性-非晶性ブロック共重合体の結晶化に関する研究を、最近筆者らが得た結果を交えて紹介する。

2. 結晶性ブロック共重合体の結晶化における構造変化

ブロック共重合体は、熔融状態においていわゆるマイクロ相分離構造を形成する¹⁾。一方、結晶性高分子は、結晶化によって結晶-非晶ラメラ繰返し構造を形成する。このとき、まず問題となるのは、結晶化前のマイクロ相分離構造を保持したまま結晶化するか、マイクロ相分離構造が結晶ラメラ繰返し構造へと再配列するかということである。それらは結晶化の自由エネルギーと成分間の偏斥の強弱により決定さ

れることになるが、高分子は分子鎖の拡散が遅いために、速度論的な考察も重要となる。また、融体でのマイクロドメインの形態、結晶化後の結晶と非晶成分との体積比なども考慮に入れる必要があろう。

マイクロ相分離構造の破壊・保持が速度論的な因子によっても左右されるとするならば、逆に、非晶性成分鎖の運動性が著しく小さく、結晶化に必要な分子鎖の拡散が著しく困難な場合（非晶性成分がガラス状ドメインを形成する場合）、結晶化自体がマイクロドメイン構造に影響を受ける可能性がある。

本節では、非晶性成分の運動性の違いによる結晶化における構造変化の特徴について概観する。その後、次節においてマイクロ相分離からの結晶化の動力学的特徴について述べる。

2.1 非晶性成分のガラス転移温度が結晶性成分の融点以下である場合

非晶性成分のガラス転移温度(T_g)が結晶化温度(T_c)よりも低い場合、結晶化に伴う構造変化は、主として両成分の偏斥の強弱に基づいて議論されてきた。たとえば、野島らは偏斥の弱い系として、ポリ(ブタジエン)-*block*-ポリ(ϵ -カプロラクトン)ブロック共重合体の結晶化の際に、熔融状態におけるマイクロ相分離構造が結晶ラメラ繰返し構造へ再編成する過程を、放射光を用いた時分割 SAXS (small-angle X-ray scattering) によりはじめて観察した⁵⁾。Ryanらも偏斥の弱い系であるポリ(エチレン)-*block*-ポリ(エチルエチレン)、ポリ(エチレン)-*block*-ポリ(エチレン-プロピレン)系において結晶化に伴う構造再配列を報告してい

SHIOMI Tomoo (写真左) 長岡技術科学大学工学部化学系(940-2188 長岡市上富岡町1603-1)・教授、工学博士。1976年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了。専門は高分子構造・物性

TAKESHITA Hiroki (写真右) 長岡技術科学大学工学部化学系・助手、工学博士。1998年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了。専門は高分子構造・物性

Crystallization Behavior and Structure Formation of Block Copolymers

る⁴⁾。また, Quiram らは分子量の異なるポリエチレン-*block*-ポリ(3-メチル-1-ブテン) (PE-*b*-PMB) (結晶性成分分率 $f=0.27$) のマイクロ相分離構造下からの結晶化を時分割 SAXS により追跡し, 秩序無秩序転移温度 (T_{ODT}) > 260°C, $T_c=82^\circ\text{C}$ と両成分が強く偏斥している場合では, SAXS ピークはその位置を変えずに強度を増加させるのみである (図 1a) のに対して, 比較的偏斥の弱い場合 ($T_{ODT}=167^\circ\text{C}$), 結晶化が構造の再配列をひき起こす (図 1b) ことを報告し, 偏斥の強さが重要な因子であることを示した^{6), 7)}。

しかしながら, ブロック鎖の拡散速度が結晶化速度に比して遅い場合には, ミクロ相分離構造の破壊を待たずして結晶化が進行することも考えられる。Quiram らは PE-*b*-PMB においても偏斥の弱い ($T_{ODT}=167^\circ\text{C}$, $f=0.27$) 場合には, 冷却速度に依存して構造を保持したまま結晶化する場合もあることを示し, 偏斥の強弱以外の因子の重要性も示唆している^{6), 7)}。Rangarajan らも無秩序融体状態から T_{ODT} , T_c 以下に急冷した場合, はじめに現れるマイクロ相分離に由来する SAXS ピークは, その後の結晶化に伴う長周期ピークが現れた後もやや位置を移動させるのみで消滅することはないと報告し, 偏斥の弱い系においてもマイクロ相分離構造を保持したまま結晶化が起こる可能性を示した⁸⁾。また, Chen らは偏斥の強い系であると考えられるポリ(ブタジエン)-*block*-ポリ(エチレングリコール) (PBd-*b*-

PEG) と PBd のブレンドにおける非等温結晶化後の構造には, 融体中で存在したマイクロ相分離構造と結晶ラメラの繰返し構造が混在していることを示唆した⁹⁾。筆者らは PBd-*b*-PEG を用い, $T_{ODT}>200^\circ\text{C}$, $T_c<40^\circ\text{C}$ において, 結晶化の際のマイクロ相分離の保持・破壊はマイクロドメイン形態に依存するという結果を得た^{10), 11)}。PEG がシリンダー状ドメインをとる BE34 の場合 ($f=34$) はマイクロ相分離構造を保持したまま結晶化するのに対して (図 2a), ラメラ状マイクロ相分離構造からの結晶化 (BE51, $f=51$) は, 構造の再編成を伴う (図 2b)。さらに, PEG がマトリクス状である場合には, 構造のマイクロ相分離構造の再配列が起こるか否かは, 結晶化温度に依存した (図 2c, d)。これまで報告されている「偏斥が強いため, 構造を保持したまま結晶化する」系を見直すと, いずれも結晶性ドメインがシリンダー状構造をもつものに限定されており, 必ずしも偏斥の強さのみが支配的な因子ではないのかもしれない。

このように, 別々の系によって得られている結果は, ミクロ相分離構造を結晶化が破壊するかどうかは, 成分間の偏斥の強弱のみならず, ミクロドメイン構造や動力学的因子が重要であることを示唆しているが, それらを定量的に体系づけた理解は, 今までのところなされていない。

2.2 非晶性成分がガラス状である場合

非晶性成分のガラス転移温度が結晶化温度よりも高い場合は, 上述の動力学的因子を考える際のひとつの極限である。この場合両成分の偏斥の強さにかかわらず結晶化はマイクロ相分離構造により制限された空間内で起こらざるをえない。図 3 にポリ(エチレン)-*block*-ポリ(スチレン) (水添ポリブタジエン-*block*-ポリスチレン) (PE-*b*-PS) ブロック共重合体の融体および結晶化後 ($T_c=74^\circ\text{C}$) の SAXS プロ

図 1 PE-*b*-PMB ($f_c=0.27$) の結晶化過程における SAXS の 1 次ピークの位置 (q^* , ●, ■) とピーク強度 (▲, ▼) の時間変化。試料は徐冷後等温結晶化された。Time < 0 は徐冷過程, Time > 0 は等温結晶化過程に対応する⁷⁾。a) $T_{ODT}>260^\circ\text{C}$, b) $T_{ODT}=167^\circ\text{C}$

図 2 PBd-*b*-PEG の結晶化過程における SAXS プロファイルの 1 次ピーク近傍の時間変化^{10), 11)}。a) BE51, b) BE34, c, d) BE70。サンプルコードの数字は PEG 分率を示す。

フィールを示す¹²⁾。組成にかかわらず SAXS ピークは高次ピークを含めてその位置を変えず、結晶化前のマイクロ相分離構造を保持したまま結晶化することを示している。

Liu らは、ガラス状アモルファス成分をもつポリ(テトラヒドロフラン)-*block*-ポリ(メチルメタクリレート) (PTHF-*b*-PMMA) ブロック共重合体と PTHF, PMMA ホモポリマーブレンドの結晶化について報告している¹³⁾。図 4 に示したラメラ状マイクロ相分離を形成する PTHF-*b*-PMMA/PTHF ブレンドの SAXS プロフィールは、結晶化前後で構造が不変であることを示している。

図 3 PS-*b*-PE ジブロック共重合体の融体 (140°C) および等温結晶化後 ($T_c = 73^\circ\text{C}$) の SAXS プロフィール¹²⁾。サンプル名の数字は PE の分率を示す。

図 4 ラメラ状マイクロ相分離を形成する PTHF-*b*-PMMA ($f=0.50$)/PTHF ブレンド (ブレンド中の PTHF 分率 $f=0.44$) の結晶化前後における散乱プロフィール¹³⁾。

このように限定された空間内で結晶化が起こるとき、結晶ラメラがマイクロドメイン内でいかに配置するか興味ある課題である。Hamley らは、ポリ(エチレン)-*block*-ポリ(ビニルシクロヘキサン) (PE-*b*-PVCH) の配向ラメラ状マイクロドメイン内で生じた結晶の分子軸は、とくに結晶性成分が高分子量である場合にマイクロドメイン界面と平行となることを示した¹⁴⁾。これは、結晶性、非晶性両ブロックのジャンクションあたりの界面積を一致させる要請によるものであるとしている。一方、Cheng らは、ポリスチレンマトリクスに囲まれた、配向したラメラおよびシリンダー状ドメイン内で結晶化した PEG 結晶の c 軸は、 $T_c < -30^\circ\text{C}$ ではマイクロドメイン界面に対してランダムであるが、結晶化温度とともにマイクロドメイン界面に対して垂直に近づくことを SAXS, WAXS (wide-angle X-ray scattering) 測定より明らかにした (図 5)^{15), 16)}。これは成長速度がもっとも大きい [120] 面の成長方向を界面と平行にするためであると主張している。

3. ミクロ相分離下からの結晶化における動力学

結晶性ブロック共重合体は結晶ラメラ構造と同等かそれより小さな数～十数 nm 程度の構造から結晶化することになる。とくに、強い偏斥やガラス状マイクロドメインにより制限された空間内での結晶化において、特異な結晶化挙動が報告されている。

桜井らは、ポリエチレン-*block*-ポリプロピレン (PE-*b*-PP) ブロック共重合体 (DEP) とアタクチックポリプロピレ

図 5 PEG-*b*-PS ($f=0.47$) の配向ラメラ状マイクロドメイン内において生じる PEG 結晶ラメラの模式図 (上) と、WAXD より求めた結晶の c 軸とマイクロドメイン界面がなす角の結晶化温度依存性 (下)¹⁶⁾。

図6 PTHF-*b*-PSt の全結晶化速度定数のアレニウス型プロット¹⁸⁾。
△, ○, □ はそれぞれ, $f_c = 0.36, 0.49, 0.57$ のブロック共重合体。右上の一群は, PTHF ホモポリマー (黒塗りの記号) および各ブロック共重合体に対応する組成のホモポリマーブレンド。

ン (APP) のブレンドにおいて、海状の PP マトリクスに囲まれた孤立したマイクロドメイン内における PE の結晶化は、極端に小さな Avrami 指数を示すことを観察した¹⁷⁾。

筆者らもまた、非晶性成分がガラス状であるポリ (テトラヒドロフラン)-*block*-ポリスチレン (PTHF-*b*-PS) 系において小さな Avrami 指数を得た¹⁸⁾。図6には PTHF-*b*-PS の全結晶化速度定数の Arrhenius 型プロットを示す。見かけの活性化エネルギーに対応するプロットの傾きは、PTHF 分率の小さい試料 ($f = 0.36, 0.49$) において大きく、Avrami 指数もそれらにおいて約 0.5 と非常に小さなものであった。さらにまた、PTHF ドメインが孤立した島状と見なされる $f = 0.27$ の試料では結晶化が観察されなかった。また、PS-*b*-PEG 系において、結晶化度、見かけの活性化エネルギー、結晶の融点などが結晶性ドメインが連続 (海, ラメラ) か不連続相 (シリンダー, 島) により整理することができることも報告されている¹⁹⁾。

これらの現象は結晶性ドメインが連続性をもたないため、結晶の成長次元が抑えられることや、結晶化に伴う体積変化が困難であることが原因として考えられる。これら限定された空間内における結晶化は、特殊な摂動の下での結晶化であり、最近話題になっている高分子の結晶化前に生じるとされる密度ゆらぎ^{20), 21)} や、超薄膜からの結晶化²²⁾などを考える材料のひとつとなるかもしれない。

一方で、小さな Avrami 指数や結晶化速度の大きな過冷却度依存性 (大きな見かけの活性化エネルギー) などは、孤立した結晶性マイクロドメインのために均一核生成的に結晶化が進行するためであるという議論も最近なされている^{23), 24)}。通常、全結晶化度の時間依存性は sigmoidal 型のカーブを描いて上昇することが多く、Avrami の式

$$1 - X_t = \exp(-K_n t^n) \quad (1)$$

によってよく記述できる (X_t はある結晶化時間 t における

図7 ポリエチレン (PE) とスチレン-エチレン-ブテンランダム共重合体を成分とするブロック共重合体 (E/SEB 63, PE 分率 0.143) と PE ホモポリマー (E40) の等温結晶化過程における SAXS, WAXD 積分強度の時間変化²³⁾。

結晶化度, K_n は全結晶化速度定数)。しかし、リジッドなガラス状成分に制限されたナノオーダーのマイクロドメイン内で生じた結晶核は、自身が含まれるマイクロドメインを超えて成長することができない。また、たとえ不均一核生成が起こったとしてもその数は系内にある孤立した結晶性マイクロドメインの数に比べて著しく小さい。その結果、マクロな手法で観察される全結晶化速度はマイクロドメイン内での均一核生成速度が律速となるという考え方である。この場合、結晶化速度 (～結晶核発生速度) はこれから結晶化すべき結晶性ドメインの数に比例すると考えられ、全結晶化度の時間依存性は、

$$1 - X_t = \exp(-Kt) \quad (2)$$

のような単純な指数関数型になる。その結果、見かけ上 Avrami 指数は小さくなり、結晶化速度の温度依存性が大きくなる (均一核発生速度の温度依存性のみを反映するから) という主張である。図7に Loo らによるポリ (エチレン) とスチレン-エチレン-ブテンランダム共重合体を成分とするブロック共重合体の結晶化過程における SAXS, WAXD (wide-angle X-ray diffraction) の積分強度の時間依存性を示すが、それらは単一指数関数型関数でよく記述でき、また、結晶化には大きな過冷却度が必要であることも報告されている²³⁾。

4. おわりに

以上、本稿では特に結晶性-非晶性ブロック共重合体の結晶化に関して眺めてきた。また、結晶性-結晶性ブロック共重合体における両成分間の結晶化の競合に関しても興味ある知見が得られている²⁵⁾。これらの結果は、シンクロトロン放射光を利用した散乱法をはじめとした実験技術や、合目的にデザインされたブロック共重合体の合成技術の進歩に負うところが大きく、近年急速に理解が進みつつあ

る。しかしながら、理解は緒についたところであり、複数の複雑な要因を切り分け定量的、体系的理解をする下地が整いつつあるに過ぎない。今までにもまして、詳細な研究が望まれるところである。

文 献

- 1) I. W. Hamley: "The Physics of Block Copolymers," Oxford University Press, 1998, Chapter 5
- 2) 野島修一: 繊維学会誌, **55**, 9 (1999)
- 3) 塩見友雄: 繊維学会誌, **55**, 87 (1999)
- 4) S. Nojima, K. Kato, S. Yamamoto, T. Ashida: *Macromolecules*, **25**, 2237 (1992)
- 5) A. J. Ryan, I. W. Hamley, W. Bras, F. S. Bates: *Macromolecules*, **28**, 3860 (1995)
- 6) D. J. Quiram, R. A. Register, G. R. Marchand, A. J. Ryan: *Macromolecules*, **30**, 4551 (1997).
- 7) D. J. Quiram, R. A. Register, G. R. Marchand: *Macromolecules*, **30**, 8338 (1997)
- 8) P. Rangarajan, R. A. Register, L. J. Fetters, W. Bras, S. Naylor, A. J. Ryan: *Macromolecules*, **28**, 4932 (1995)
- 9) H. L. Chen, J. C. Wu, T. L. Lin, J. S. Lin: *Macromolecules*, **34**, 6936 (2001)
- 10) T. Shiomi, H. Takeshita, H. Kawaguchi, M. Nagai, K. Takenaka, M. Miya: *Macromolecules*, in press.
- 11) 塩見友雄, 川口 洋, 永井 勝, 宮正 光, 竹下宏樹, 竹中克彦: 第 50 回高分子討論会予稿集, **50**, 2536 (2001)
- 12) 塩見友雄, 石井直人, 夏井智之, 宮正 光, 竹下宏樹, 竹中克彦: 第 50 回高分子討論会予稿集, **50**, 2263 (2001)
- 13) L. Z. Liu, F. Yeh, B. Chu: *Macromolecules*, **29**, 5336 (1996).
- 14) I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, N. J. Terrill, A. J. Ryan, P. M. Lipic, F. S. Bates, E. Town-Andrews: *Macromolecules*, **29**, 8835 (1996)
- 15) P. Huang, L. Zhu, S. Z. D. Cheng, Q. Ge, R. P. Quirk, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hasio, L. Liu and F. Yeh, *Macromolecules*, **34**, 6649(2001)
- 16) L. Zhu, S. Z. D. Cheng, B. H. Calhoun, Q. Ge, R. P. Quirk, E. L. Thomas, B. S. Hasio, F. Yeh, B. Lotz: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5957 (2000)
- 17) K. Sakurai, W. J. MacKnight, D. J. Lohse, D. N. Schulz, J. A. Sissano: *Macromolecules*, **27**, 4941 (1994)
- 18) T. Shiomi, H. Tsukada, H. Takeshita, K. Takenaka, Y. Tezuka: *Polymer*, **42**, 4997 (2001)
- 19) 竹下宏樹, 田邊良三, 竹中克彦, 塩見友雄: 第 49 回高分子討論会予稿集, **49**, 2468 (2000)
- 20) M. Imai, K. Kaji, T. Kanaya: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4162 (1993).
- 21) G. Matsuba, T. Kanaya, M. Saito, K. Kaji, K. Nishida: *Phys. Rev. E*, **62**, R1497 (2000)
- 22) K. Taguchi, H. Miyaji, K. Izumi, A. Hoshino, Y. Miyamoto, R. Kokawa: *Polymer*, **42**, 7443 (2001)
- 23) Y.-L. Loo, R. A. Register, A. J. Ryan: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4120 (2000)
- 24) Y.-L. Loo, R. A. Register, A. J. Ryan: *Macromolecules*, **34**, 8968 (2001).
- 25) T. Shiomi, K. Imai, K. Takenaka, H. Takeshita, H. Hayashi, Y. Tezuka: *Polymer*, **42**, 3233 (2001)

交流の場「ポリマーネットワーク」にあなたのご意見、ご提案をお寄せください

「高分子」をより広く会員にご利用いただくため、会員からの意見、提案を紹介する交流の場「ポリマーネットワーク」欄を設けています。

この欄は、高分子科学・技術の今後のあり方、重要な課題、人材の育成、研究・開発の動向などについての会員の方のさまざまなご意見を交換することにより、これから何をすべきかを考える上での示唆を得ていただこうとするものです。

皆様のご意見、ご感想、ご提案など、気軽に原稿をお寄せ下さい。

〈応募要領〉

1. 原稿の長さ 原則として 1,000 字以内
2. 原稿の提出 会員番号、氏名、勤務先、連絡先、専門分野などを明記してご送付下さい。
3. 原稿の採否 編集委員会にご一任下さい。著者のご相談のうえ、加除・訂正等の変更をさせていただくことがあります。
4. 送付先: 高分子学会「高分子」ポリマーネットワーク係
☎03-5540-3772 FAX 03-5540-3737
E-mail: hkobu@spsj.or.jp