〔原 著 論 文〕

示差走査熱量曲線のピーク分離によるポリエチレン/ポリスチレンブロック
共重合体の等温結晶化挙動の解明攪上 将規*¹・関谷 美穂*²・東宮 大貴*²
山延 健*²・上原 宏樹*²

(受付 2018 年 9 月 6 日・審査終了 2018 年 11 月 5 日)

(早期公開 2018 年 12 月 18 日・DOI:10.1295/koron.2018-0047)

要 旨 本研究では、異なる結晶化温度 (T_c) で等温結晶化させたポリエチレン/ポリスチレンブロック共重合体 (PE-*b*-PS) の示差走査熱量 (DSC) 測定における融解挙動をピーク分離法を用いて解析することで、その結晶化挙動を調査した。等温結晶化試料に対して DSC 測定を行ったところ、 T_c にほとんど依存しない高温融解ピークと T_c に依存する低温融解ピークが観察された。前者は溶融状態から T_c までの急冷過程で結晶化した分岐成分をほとんど含まない結晶の融解、後者は等温結晶化過程で結晶化した分岐成分を含む結晶の融解に由来すると考えられる。さらに、より低温側に T_c に依存するブロードな融解ピークも観察され、これは等温結晶化後の急冷過程で結晶化した PS 界面近傍の結晶の融解によるものと考えられる。このように DSC 融解曲線のピーク分離により融解挙動を解析することで、結晶相におけるドメイン形成を予想することができた。

1 結 言

近年、多くの材料についてナノスケールでの構造形成挙動が注目されている。とくに、高分子をナノ空間内で結晶化させると、鎖状の分子形態を反映して分子運動に大きな制限を受けるため、特異な結晶化挙動が進行することが明らかとなっている。たとえば、Shin ら^{1),2)} はアルミナナノ細孔内に充填したポリエチレン (PE) の結晶化温度がバルクのそれよりも顕著に低いことを報告している。また、このような制限空間ではステレオコンプレックス型ポリ乳酸への特異的な結晶化が促進することも報告されている³⁾。同様に、ナノメートルレベルでの相分離構造を形成するブロック共重合体では、各セグメントの相構造形成が空間的な制限を受ける。よって、

片方あるいは両方のセグメントが結晶性である場合、拘束下での結晶化が進行することになり、そのような非平衡状態での相構造形成メカニズムが注目されている^{4)~12)}。Müller ら^{13),14)} は、ポリエチレン/ポリスチレンブロック共重合体 (PE-*b*-PS) に対して核形成とアニーリングを繰り返す successive self-nucleation/annealing (SSA) 処理を施すことで同じ試料内にさまざまな温度でアニーリングされた結晶を形成し、その融解挙動からラメラ厚分布を求め、ドメイン内でのラメラ・パッキングの様子を推測している。Nojima ら^{15)~17)} は、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を用いて結晶性/結晶性ジブロック共重合体における結晶ドメイン形成挙動を調査している。

筆者ら^{18)~24)} はこれまで結晶性/非晶性ジブロック共重合体である PE-*b*-PS フィルムの等温結晶化条件を制御することでそのミクロ相分離構造 (共連続構造) を制御してきた。さらに、膨潤延伸による構造配列^{18),24)}、ブレンドによるミクロ相分離構造の複合化^{22),23)}、あるいは非晶成分の発煙硝酸エッチングによる多孔化^{19),20),22),23)} を

*¹ 信州大学先鋭領域融合研究群国際ファイバー工学研究所 (〒386-8567 上田市常田3-15-1)*² 群馬大学大学院理工学府分子科学部門 (〒376-8515 桐生市天神町1-5-1)

利用した生体膜^{20),23)}, PS 成分のスルホン化による電解質膜²¹⁾への応用を検討してきた. この PE-*b*-PS 等温結晶化フィルムの融解挙動を示差走査熱量計 (DSC) により測定すると, 同一温度でいくら長時間アニーリングや結晶化しても多重融解ピークが現れてしまう²²⁾. これは, PE (結晶) 相内に形成過程の異なる複数の結晶ドメインを有していることを示唆している. このような現象については, ポリブタジエン (PB) の水素添加によって得られる直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) においても同様の挙動が見られる^{25),26)} ことから, PE-*b*-PS の出発原料である PB/PS ジブロック共重合体 (PB-*b*-PS) の PB の 1,2-付加に由来するエチル分岐による可能性が示唆されている^{8),22)}. 分岐成分は結晶セグメント内にありながら結晶化できないため, 多くの場合非晶成分として振舞うことになる. 一方で, この 1,2-付加によるエチル分岐成分は結晶相内に取り込まれていることが, エッチングによって非晶相を除去した PE-*b*-PS フィルムの ¹H 核磁気共鳴 (NMR) 測定から示唆されている²²⁾. しかしながら, このような分岐成分の存在が PE-*b*-PS の結晶化にどのような影響を与えているかについてはこれまで詳細に検討されていない.

ここで, 複数のピークを含む結晶性高分子の DSC 融解曲線については, ピーク分離法による融解挙動の詳細な解析が行われている. たとえば, 溶融超延伸 PE フィルムにおける異なる融点をもつ結晶構造 (シシカバブ構造) の評価²⁷⁾, あるいは β 晶結晶化アイソタクチックポリプロピレン (i-PP) の融解および α 晶への再結晶挙動の解析^{28),29)} がある. この手法では, 単一組成からなる結晶相における複数の結晶成分を詳細に調査することができる. そこで本研究では, 異なる結晶化温度で等温結晶化させた PE-*b*-PS 試料の DSC 融解挙動をピーク分離法を用いて解析することにより, その構造形成メカニズムを調査した.

2 実験

2.1 試料

試料として PE-*b*-PS (Polymer Source 社製) を用いた. PE 成分および PS 成分の数平均分子量はそれぞれ 67k および 54k, 分子量分布は 1.07 であった. この試料はテーパーブロックコポリマーであり, テーパー部分がモノマー 20 個程度のランダム結合である. また, この試料は PB-*b*-PS の水素添加により得られたものであり, その 1,4-付加の割合は 90% 以上である. なお, この PE-*b*-PS の等温結晶化フィルムは共連続構造を形成する^{18)~24)}.

2.2 等温結晶化試料の作製

PE-*b*-PS 試料に 1 wt% になるように *p*-キシレンを加え, 沸点で溶かし込みを行った. この溶液をキャスト後, 室温で乾燥させキャストフィルム (厚さ約 50 μ m) を

得た. 等温結晶化試料の作製は Perkin-Elmer 社製 Pyris 1 DSC を用いて窒素流通下, DSC 炉内で行った. 得られたキャストフィルムをアルミパンに約 1 mg 詰め, DSC 炉内において 180°C で 10 分間保持して溶融した後, 50~100°C の等温結晶化温度 (T_c) まで急冷, その温度で 12 時間保持後, 30°C まで急冷することで等温結晶化試料を得た.

2.3 測定

等温結晶化試料の DSC 融解曲線の測定は Perkin-Elmer 社製 Pyris 1 DSC を用いて窒素流通下, 30°C から 180°C まで昇温速度 10°C/min で行った. このとき, インジウムとスズを用いて温度および熱量の補正を行った. PE 成分の結晶化度は, PE 完全結晶の融解熱 (ΔH_m^0) を 290 J/g³⁰⁾ として DSC 融解ピーク面積 [融解熱 (ΔH_m)] から算出した.

3 結果と考察

Figure 1 にキャストフィルムを昇温 (1st heating run), 180°C で溶融後, 10°C/min で 30°C まで冷却 (cooling run) し再昇温 (2nd heating run) した時の DSC 曲線を示す. 冷却曲線は 80°C 付近にピークを有していることから, 通常の冷却結晶化をさせた場合の結晶化温度は 80°C 程度になると予想される. また, 融解ピークは 1st heating run, 2nd heating run とともに単一ピークであった.

次に, 50~100°C の各 T_c で等温結晶化させた試料の DSC 融解曲線を比較した. Figure 2 に各 T_c で得られた等温結晶化試料の DSC 融解曲線を示す. 50~85°C の T_c においてメインピークが二重融解ピークとなっていることがわかる. ここで, PE ホモポリマーは結晶化温度が高く, また結晶化速度が速いため, 等温結晶化を経てもその融解曲線はほぼ急冷過程での結晶化に由来する結晶の融解ピークとなる^{31),32)}. 一方, 水素添加によって得ら

Figure 1. DSC thermograms (1st heating, cooling, and 2nd heating) for a cast film.

Figure 2. DSC melting thermograms for isothermally crystallized samples prepared at different T_c 's.

れた PE-*h*-PS および PE の等温結晶化試料では明確な多重融解ピークが観察される^{5),8)} ことから、この等温結晶化試料での多重融解ピークの出現は分岐の存在によるものと考えられる。さらに、その融解挙動は PE-*h*-PS と PE で異なる⁵⁾ ことから、ブロック共重合体由来する挙動が含まれていると言える。観察された二重融解ピークのうち、高温側ピークの位置は T_c にほとんど依存せず、約 94°C の一定値を示していた。これは冷却結晶化試料の融解ピーク (Figure 1, 2nd heating run) と類似していることから、 T_c に至る前の急冷過程で結晶化した結晶に由来する融解ピークと考えられる。一方、低温側のピークは T_c が高くなるにつれて高温側へシフトしていく様子が観察された。よって、この低温側ピークは等温結晶化過程で結晶化した結晶に由来する融解ピークと考えられる。 $T_c=90^\circ\text{C}$ で等温結晶化させた試料では、単一融解ピーク (約 95°C) が観察された。一方で、 $T_c>90^\circ\text{C}$ では単一融解ピークが観察されたものの、ピークはブロードになりそのピーク温度はやや低温側にシフトしていた。これは、 T_c での結晶化が十分に進行しなかったことを示唆している。これらの T_c は結晶化温度 (Figure 1, cooling run) よりも高く、さらに PS のガラス転移温度 (T_g , 約 100°C) に近く系全体の分子運動性が増加したため、溶融アニール状態となり T_c での結晶化が十分に進行しなかったと考えられる。さらに、 $T_c=70\sim85^\circ\text{C}$ では低温側ピークよりもさらに低温側に非常にブロードな融解ピークが観察された。なお、これらの多重融解ピークについて昇温速度依存性は認められなかった。

そこで、これら高温側ピーク、低温側ピーク、およびブロードピークの挙動を詳しく解析するために、 $T_c=70\sim90^\circ\text{C}$ の等温結晶化試料の DSC 融解曲線で観察された多重融解ピークに対してピーク分離を行った。ピーク

Figure 3. (Color online) (a) A typical result of peak fitting for a DSC melting thermogram ($T_c = 80^\circ\text{C}$) resolved into broad (yellow line), lower (green line), and higher melting peaks (blue line). The grey dots indicate the observed data. The red line indicates the resultant fitted curve including these melting peaks. (b) The deviation of the fitting value from the experimental value.

分離にはポリオレフィンの DSC 多重融解ピークの分離に用いられる Extreme 関数を用いた^{27),28)}。ピーク分離の一例を Figure 3 に示す。Figure 3(b) の誤差曲線を見ても、実測値とピークフィッティング曲線がよく一致していることがわかる。Figure 4 に各 T_c の DSC 融解曲線をピーク分離することで得られた高温ピーク、低温ピーク、およびブロードピークを比較したものをそれぞれ示す。また、これらの分離ピークから見積もったピークトップ温度 (T_m)、ピーク面積 [融解熱 (ΔH_m)], およびピーク面積割合の T_c に対する変化を Figure 5, Figure 6, および Figure 7 に示す。まず高温ピークを見ると、 T_m は T_c の上昇とともにわずかに高温側へシフトするもののほとんど変化せず、 T_c に依存していないことがわかる。PE-*h*-PS の PE 分子鎖は PS 相の影響を強く受けると予想されることから、この結晶成分は溶融状態からの急冷過程において PS の T_g 以下となった際に PE 分子鎖の運動性が低下することで結晶化した結晶と考えられる。これ

Figure 4. Changes in peak-separated DSC curves: (a) overwriting, (b) broad, (c) lower, and (d) higher melting peaks.

Figure 5. Relationships between peak top temperature (T_m) and T_c for each separated melting peak.

は、80°C 付近の冷却結晶化ピーク (Figure 1) に対応している。急冷過程で結晶化できるのは結晶化速度の速い成分であることから、この結晶成分は分岐成分をほとんど含まない結晶と考えられる。 T_c が低くなるとこの急冷

過程での結晶化がより低温まで進行するため、その融解ピークは低温側に裾を引くようになる。次に低温ピークを見ると、 T_c の上昇とともに T_m が直線的に上昇し、またそのピーク面積はわずかに増加していた。このことから、この結晶成分は等温結晶化過程で結晶化した結晶と考えられる。この成分は、高温ピークを与える結晶成分に比べて結晶化速度が遅いことから、分岐を含む成分であると予想される。この結晶化は、55–60°C に見られる微細な冷却結晶化ピーク (Figure 1) に対応していると考えられる。なお、この低温ピークの T_m は $T_m = T_c$ の直線とほぼ平行に推移しており (Figure 5)、これは一般的な Hoffman-Weeks プロットに見られる挙動とは異なる。このような挙動は水素添加によって得られた PE-*b*-PS^{5), 8), 22)} あるいは PB の水素添加により得られたコポリマー³³⁾ にも観察されることから、ブロック共重合体由来のものではなく、分岐の存在によるものと考えられる。これは、このような分岐を含む PE では融解範囲が広く、 T_c と重なるためと推測される⁸⁾。

最も低温側に現れるブロードピークも低温ピークと同じく T_c の上昇とともに T_m が直線的に上昇するものの、 $T_c \leq 85^\circ\text{C}$ では T_c よりも低い T_m を示していた。よってこ

Figure 6. Relationships between peak area (heat of fusion; ΔH_m) and T_c for each separated melting peak.

Figure 7. Relationships between the fraction of the peak area and T_c for each separated melting peak.

のピークは等温結晶化過程で結晶化した結晶によるものではなく、等温結晶化後の急冷過程で結晶化した結晶によるものと考えられる。そのため、低温側のブロードピークは見かけ上 T_c に依存して変化する。急冷過程での結晶化であることから、このブロードピークを与える結晶成分は高温ピークと同じく結晶化速度の速い分岐成分をほとんど含まない結晶と考えられる。しかしながら、等温結晶化前の急冷過程では結晶化しないことから、これは分子鎖運動性の低い、より PE-PS 界面に近い PE 分子鎖からなる結晶と考えられる。逆に言えば、高温ピークは界面の影響を受けにくい分子末端に近い PE 分子鎖からなる結晶の融解によるものと予想される。ここで、ブロードピークの ΔH_m は T_c の増加とともに増加するものの、高温ピークとブロードピークの ΔH_m の和は T_c によってほとんど変化しない (Figure 6)。このことから、急冷過程で結晶化することができる分岐の少ない PE 分子鎖の領域は T_c によって変化せず、溶融状態から T_c への急冷過程と等温結晶化後の急冷過程で結晶化する割合のみが T_c によって変化していると考えられる。また、結晶化できる PE 成分のほとんどが急冷過程で結晶化する結晶化速度の速い成分 (高温ピーク + ブロードピーク) であることから (Figure 7)、試料の結晶化度は T_c によってほとんど変化しない (Figure 6)。PE 成分の結晶化度は約 19% であり、これは報告されている水素添加によって得られた PE-*b*-PS あるいは PE の値⁵⁾ と同程度である。このことから、分岐成分をもつ PE 分子鎖の大部分は結晶化できず、非晶相に濃縮されていると考えられる。

これらの結果より、PE-*b*-PS 等温結晶化試料の共連続構造における結晶相は結晶化挙動の異なる以下の三つのドメインからなると予想される：(i) 溶融状態から T_c ま

での急冷過程で結晶化する、高い融点をもつ分岐成分をほとんど含まない結晶ドメイン；(ii) 等温結晶化過程で結晶化する、融点が T_c に依存する分岐成分を含む結晶ドメイン；(iii) 等温結晶化後の急冷過程で結晶化する、ブロードな融解ピークをもつ PE-PS 界面により近い PE 分子鎖からなる結晶ドメイン。これらの結晶ドメインの組合せにより結晶相が形成されており、 T_c によってその割合が異なることがわかった。ここで、 $T_c = 90^\circ\text{C}$ では単一融解ピーク (ピーク形状からブロードピークとして帰属) が観察された。これは、この T_c では溶融状態に近い等温結晶化が進行せず、冷却過程でこれら三つの結晶化メカニズムが段階的に起こるのではなく同時進行するため、拘束状態や分岐成分の存在状態に関係なく PE 分子鎖の結晶化が進行したと考えられる。そのため、三つの融解成分への分化が不十分となり、ブロードな単一融解ピークを与えたと考えられる。このような結晶化の進行は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたモルフォロジー観察の結果からも示唆される¹⁹⁾。 T_c の上昇とともに結晶相の連続性が向上し、 $T_c = 90^\circ\text{C}$ であっても、結晶化時間を 24 時間まで長くすることで、結晶相が連続した共連続構造が観察された。系全体の分子運動性が高くなる PS の T_g に近い T_c での長時間での等温結晶化により、結晶相が連続した共連続構造が形成されたと考えられる。

本研究では、PE-*b*-PS 等温結晶化試料で観察される DSC 融解ピークをピーク分離しその挙動を解析することで、共連続構造における結晶相中の結晶ドメイン形成を評価することができた。本手法は、相分離構造がもたらす系内の分子鎖運動性の階層化あるいはブロック接合点における分子鎖の拘束がその結晶化に複雑な影響を与える結晶性ブロック共重合体の結晶化挙動の解析におい

て非常に有用であると言える。

4 結 論

異なる T_c で等温結晶化させた PE-*b*-PS の DSC 融解挙動をピーク分離法を用いて解析することで、その結晶化挙動を調査した。メインピークは二重融解ピークを示し、 T_c にほとんど依存しない高温ピークと T_c に依存する低温ピークが観察された。さらに、より低温側にブロードな融解ピークが観察された。得られた DSC 融解曲線に対してピーク分離を行いそれぞれの挙動を解析したところ、高温ピークは熔融状態から T_c までの急冷過程で結晶化した分岐成分をほとんど含まない結晶の融解、低温ピークは等温結晶化過程で結晶化した分岐成分を含む結晶の融解に由来すると考えられた。また、ブロードピークは PE-PS 界面により近い PE 分子鎖からなる結晶の融解によるものと考えられた。これらの結果から、PE-*b*-PS 等温結晶化試料の結晶相は結晶化挙動の異なる三つの結晶ドメイン；(i) 高い融点をもつ、分岐成分をほとんど含まない結晶ドメイン；(ii) 融点が T_c に依存する、分岐成分を含む結晶ドメイン；(iii) PE-PS 界面により近い PE 分子鎖からなる結晶ドメイン、からなることがわかった。このように DSC 融解曲線のピーク分離により PE-*b*-PS 等温結晶化試料の融解挙動を解析することで、結晶相におけるドメイン形成を予想することができた。この手法は、結晶性ブロック共重合体における結晶化挙動の解析において非常に有用であると言える。

文 献

- 1) E. Woo, J. Huh, Y. G. Jeong, and K. Shin, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 136103 (2007).
- 2) K. Shin, E. Woo, Y. G. Jeong, C. Kim, J. Huh, and K.-W. Kim, *Macromolecules*, **40**, 6617 (2007).
- 3) H. Uehara, M. Ishizuka, H. Tanaka, M. Kano, and T. Yamanobe, *RSC Adv.*, **6**, 13971 (2016).
- 4) S. Nojima, M. Toei, S. Hara, S. Tanimoto, and S. Sasaki, *Polymer*, **43**, 4087 (2002).
- 5) H. Takeshita, N. Ishii, C. Araki, M. Miya, K. Takenaka, and T. Shiomi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4199 (2004).
- 6) A. J. Müller, A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. Boschetti de Fierro, and V. Abetz, *Macromol. Symp.*, **240**, 114 (2006).
- 7) A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro, and V. Abetz, *Macromolecules*, **40**, 5023 (2007).
- 8) H. Takeshita, Y.-J. Gao, T. Natsui, E. Rodriguez, M. Miya, K. Takenaka, and T. Shiomi, *Polymer*, **48**, 7660 (2007).
- 9) R. V. Castillo, A. J. Müller, M.-C. Lin, H.-L. Chen, U.-S. Jeng, and M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, **41**, 6154 (2008).
- 10) T.-M. Chung, T.-C. Wang, R.-M. Ho, Y.-S. Sun, and B.-T. Ko, *Macromolecules*, **43**, 6237 (2010).
- 11) T. Higa, H. Nagakura, T. Sakurai, and S. Nojima, *Polymer*, **51**, 5576 (2010).
- 12) H. Uehara, Y. Karaki, S. Wada, and T. Yamanobe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2707 (2010).
- 13) A. J. Müller and M. L. Arnal, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 559 (2005).
- 14) A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro, and V. Abetz, *Eur. Polym. J.*, **42**, 516 (2006).
- 15) S. Nojima, Y. Akutsu, A. Washino, and S. Tanimoto, *Polymer*, **45**, 7317 (2004).
- 16) R. Hijikawa, L. Huang, G. Kiyofuji, H. Marubayashi, and S. Nojima, *Polymer*, **55**, 6960 (2014).
- 17) S. Osawa, R. Hijikawa, H. Marubayashi, and S. Nojima, *Polymer*, **122**, 249 (2017).
- 18) H. Uehara, T. Yoshida, M. Kakiage, T. Yamanobe, and T. Komoto, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1731 (2006).
- 19) H. Uehara, T. Yoshida, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, K. Nomura, K. Nakajima, and M. Matsuda, *Macromolecules*, **39**, 3971 (2006).
- 20) H. Uehara, M. Kakiage, M. Sekiya, D. Sakuma, T. Yamanobe, N. Takano, A. Barraud, E. Meurville, and P. Ryser, *ACS Nano*, **3**, 924 (2009).
- 21) H. Uehara, M. Kakiage, M. Sekiya, T. Yamagishi, T. Yamanobe, K. Nakajima, T. Watanabe, K. Nomura, K. Hase, and M. Matsuda, *Macromolecules*, **42**, 7627 (2009).
- 22) M. Kakiage, M. Sekiya, T. Yamanobe, and H. Uehara, *Polymer*, **52**, 6146 (2011).
- 23) H. Uehara, M. Kano, H. Tanaka, S. Kato, H. Masunaga, and T. Yamanobe, *RSC Adv.*, **4**, 42467 (2014).
- 24) H. Uehara, M. Kakiage, H. Tanaka, and T. Yamanobe, *Key Eng. Mater.*, **596**, 50 (2014).
- 25) C. Vandermiers, J.-F. Moulin, P. Damman, and M. Dosièrre, *Polymer*, **41**, 2915 (2000).
- 26) F. M. Mirabella, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2800 (2001).
- 27) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **33**, 2632 (2000).
- 28) Y. Yamamoto, Y. Inoue, T. Onai, C. Doshu, H. Takahashi, and H. Uehara, *Macromolecules*, **40**, 2745 (2007).
- 29) 上原宏樹, 増田綾子, 山延 健, 分析化学, **67**, 145 (2018).
- 30) B. Wunderlich and C. M. Cormier, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **5**, 987 (1967).
- 31) A. J. Müller, Z. H. Hernández, M. L. Arnal, and J. J. Sánchez, *Polym. Bull.*, **39**, 465 (1997).
- 32) X. Chen, J. Shi, L. Wang, H. Shi, Y. Liu, and L. Wang, *Polym. Compos.*, **32**, 177 (2011).
- 33) R. G. Alamo, E. K. M. Chan, L. Mandelkern, and I. G. Voigt-Martin, *Macromolecules*, **25**, 6381 (1992).

[Original Papers]

Isothermal Crystallization Behavior of Polyethylene/Polystyrene Block Copolymer Estimated by Deconvolution Analysis of Differential Scanning Calorimetry Profiles

Masaki KAKIAGE^{*1}, Miho SEKIYA^{*2}, Daiki TOMIYA^{*2}, Takeshi YAMANOE^{*2}, and Hiroki UEHARA^{*2}

^{*1}*Institute for Fiber Engineering, Shinshu University (IFES), Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research (ICCER), Shinshu University (3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan)*

^{*2}*Division of Molecular Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University (1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu 376-8515, Japan)*

An isothermally crystallized polyethylene/polystyrene diblock copolymer (PE-*b*-PS) film exhibited a characteristic melting behavior. In this study, the melting behavior of PE-*b*-PS isothermally crystallized at different crystallization temperatures (T_c) was investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) melting thermograms for PE-*b*-PS isothermally crystallized at different T_c s were measured, and a deconvolution analysis was performed. The higher-temperature melting peak, of which the temperature was independent of T_c , was attributed to crystals formed during quenching from the molten state to T_c . The lower-temperature melting peak, of which the temperature was dependent on T_c , was attributed to crystals formed at T_c . The broad melting peak observed at lower temperatures was attributed to crystals formed during quenching after the isothermal crystallization process. These results indicated that the deconvolution analysis of DSC profiles is useful for evaluating the constitution of crystalline domains in the bicontinuous crystalline/amorphous structure of isothermally crystallized PE-*b*-PS.

KEY WORDS Polyethylene/Polystyrene Block Copolymer / Isothermal Crystallization / Melting / DSC Measurement / Deconvolution Analysis /

(Received September 6, 2018; Accepted November 5, 2018; Advance Publication December 18, 2018)
(2019)]

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 150—156

©2019, The Society of Polymer Science, Japan