ポリマーブレンド —高分子の結晶化におけるナノスケール相構造の効果—

竹 下 宏 樹*

1. はじめに

ポリマーブレンド、ブロック・グラフト共重合体のようないわゆる多成分多相系高分子の相構造に関する研究は古くから活発に行われている（厳密には、ブロック・グラフト共重合体は一成分で一相というべきかもしれないが、「相分離」に着目するためここではこう呼ぶことにする）。これら系の相構造とその形成メカニズムに関しては、主として非晶性成分鎖のみから成る系に対して膨大な数の研究報告がなされ体系的な理解が進められてきた。

一方で、ここ 20 年ほど、結晶性高分子を構成成分とするブロック共重合体やポリマーブレンドについての研究も行われてきた^{1)~3)}。そこでは、成分間の相分離と結晶化の競争あるいは協奏が、結晶化動力学や高次構造に様々な効果をもたらす。このような系の結晶化を考える際に重要な点として、筆者は以下を挙げる。(1)ポリマーブレンドにおける相分離（以下、マイクロ相分離との区別のためマクロ相分離と呼ぶ）やブロック共重合体のマイクロ相分離がいわば液-液相分離であるのに対して、結晶化は固体-液体間の相転移であり、液-液相分離より転移エネルギーが大きい。したがって熱力学的安定性を考慮する限りにおいては結晶化が構造決定に主要な役割を果たすはずである。しかし、(2)高分子の結晶化は極めて非平衡度の高い条件下で起こるため、最終的に形成される構造は平衡論だけではなく動力学的要因の影響を強く受ける。また、(3)高分子結晶は数オングストロームの結晶格子構造からミリメートルサイズにも成長しうる球晶にわたる階層的構造を形成することを特徴とし、その構造サイズはナノメートルサイズのマイクロ相分離やマイクロメートルサイズのマクロ相分離を大きく上回る。さらに、(4)相分離により生じる界面の存在が結晶配向や核形成誘発効果等をもたらす可能性があり、また、ブロック共重合体においては成分鎖末端の界面アンカリングの効果が無視出来ない。

結晶性高分子を含む高分子多成分系は、実用上は古くから数多く利用されてきたが、結晶化とそれにとまなう構造形成メカニズムに関する基礎的研究は、最近活発化してきたところである。これは、最近の合成技術の進歩と放射光

利用をはじめとする測定手法の発達に負うところが多い。本稿では、とくに上記(3)(4)に注目しながら、相分離空間内における拘束条件下での結晶化についての報告をいくつか紹介したい。

2. ミクロ相分離による拘束下からの結晶化

融体においてブロック共重合体がマイクロ相分離構造を形成すると、各成分鎖は数~数十ナノメートル程度の相空間内に入る。成分鎖が結晶性である場合、結晶化はマイクロ相分離構造下から起こることになるが、この時、まず考えるべきは、融体において存在する相構造が保持されたまま相空間内で結晶化が進行するかマイクロ相分離構造は破壊され結晶ラメラ構造主体の構造へと変化するかである。このような結晶化過程における構造形成について報告されるようになったのは放射光利用が一般化し始めたところである。Nojima らは、つくば市の高エネルギー物理学研究所（当時）に建設された放射光施設 Photon Factory 内の小角 X 線散乱(SAXS)装置を利用し、ポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)-ポリブタジエン(PBd)ブロック共重合体のマイクロ相分離構造下からの結晶化を初めてリアルタイムで追跡し、溶融状態で存在するマイクロ相分離構造が結晶化により破壊され結晶ラメラ構造が出現することを報告した⁴⁾。その後も、多くのグループにより様々なブロック共重合体に対して報告がなされ、結晶化速度（結晶化温度）、成分間偏斥の強弱、非晶性成分のガラス転移温度等をパラメータとして結晶化挙動が整理され、強偏斥の場合や高ガラス転移点の非晶性成分を有する場合には、結晶化はマイクロ相分離構造を保持したまま起こることが示された^{5)~11)}。

マイクロ相分離構造が保持されたままその内部で結晶化が起こる場合、限定されたナノサイズ相空間による結晶化の拘束の効果が興味ある課題となる。例えば、Sakurai らはポリエチレン(PE)-プロピレンブロック共重合体とポリプロピレンをブレンドすることによりマイクロドメイン形態を制御し結晶の成長次元を検討した¹²⁾。その結果 Avrami 指数の不連続な変化を見出し、マイクロ相分離構造による空間制限が結晶成長次元に影響を与えていることを早い時期に示した。Shiomi らは、PE-ポリスチレン(PS)⁸⁾、ポリ(テトラヒドロフラン)(PTHF)-PS⁹⁾、ポリ(エチレングリコール)(PEG)-PBd¹⁰⁾等において、マイクロ相分離構造の拘束下における結晶化はみかけの活性化エネルギーが高いことを示した。例えば、図 1 は各種 PE-PS ブロック共重合体の PE 結晶化速度を過冷却度の逆数に対してプロットしたも

* Takeshita, Hiroki
滋賀県立大学工学部材料科学科
彦根市八坂町 2500 (〒522-8533)
takeshita.hi@mat.usp.ac.jp
2015.4.30 受理

図1 PE-PS ブロック共重合体におけるPE 結晶化速度のアレニウス型プロット⁸⁾. PE はホモポリマー, SE はジブロック共重合体, SES はトリブロック共重合体を示す. PE, SE, SES の順に傾きが大きくなる

のであるが、傾きが示すみかけの活性化エネルギーはブロック共重合体とりわけトリブロック共重合体において高い⁸⁾。また、球状ドメイン内に拘束された場合、結晶化には非常に大きな過冷却度が必要であることも PTHF-PS において報告されている⁹⁾。

高いみかけの活性化エネルギーの原因として、ガラス状態にある非晶性成分による拘束が体積変化を困難にすること、ナノ相構造内では結晶核発生前に生じると言われている長距離密度ゆらぎ^{13), 14)}が発生しにくいこと等の議論も行われた。そのような中、Loo らにより下記のような「均一核形成」の可能性が示唆された^{15), 16)}。高分子の結晶化において一般に見られる球晶サイズから類推すると、通常の結晶化条件下における不均一核の形成は数ミクロン角の体積に1個程度の頻度であろう。マイクロ相分離構造が数～数十ナノメートルサイズの小さな「部屋」に仕切られていることを考えると、無数にあるその閉じた部屋の中で不均一核発生にありつける部屋は極一部であると考えられる。また、不均一核から成長した結晶は自身が居る部屋を結晶で満たした時点で成長を止める。そのため、結晶性成分の大部分は不均一核からの成長に参加することなく、それぞれの閉じた部屋の中で均一核の形成を待たざるを得ない。成長速度に比して均一核形成速度が充分遅い時、全結晶化速度は核形成速度そのものとなり、これは一次の速度式(Avrami の式として眺めると、Avrami 指数 $n=1$) となるという説明である。この考察に基づき、Loo らはマイクロドメイン内に閉じ込められたPEの結晶化挙動を検討した。図2は、PEと非晶性ランダムポリマー(SEB 63)からなるブロック共重合体(PE 分率 14.3%)の結晶化挙動である。比較として示してあるPEホモポリマー(E 40)が通常のシグモイド型曲線を示しているのに対して、PEが球状ドメイン内に存在するE/SEB 63は一次の結晶化動力学を示している。

3. 空間による拘束と分子鎖の拘束

上記Loo らの主張は非常に説得力を持ち、拘束空間内における結晶化挙動を非常によく説明出来る。しかし、マイクロ相分離構造内における結晶性成分鎖の拘束には2種類が存在することにも注意が必要である。すなわち、空間に

図2 球状マイクロ相分離構造内におけるPEブロック鎖の結晶化挙動¹⁶⁾. E/SEB 63はPEとスチレンーエチレンーブテンランダム共重合体からなるブロック共重合体. E/SEB 63中のPE分率は14.3%. E 40はPEホモポリマー

よる拘束(成長次元の制限、分子鎖の広がりに対する拘束等)と分子鎖と界面の連結に由来する拘束である(図3¹⁸⁾。

これら2種類の拘束の効果の切り分けの試みが最近行われている^{17)~20)}。Ho らはPCLホモポリマーとPS-ポリ(エチレンープロピレン)(PEP)ブロック共重合体のブレンド系において、PS-PEPマイクロ相分離内に閉じ込められたPCL鎖の結晶化速度、結晶化度、融点がバルクPCLに比べて著しく低くなることを示し、空間拘束の効果を検討している¹⁷⁾。

Nojima らは、後から光開裂可能な *o*-ニトロベンジル基をブロック成分鎖間に仕込んだポリ(δ-バレロラクトン)(PVL)-PSブロック共重合体およびPCL-PSブロック共重合体を合成し、空間拘束の効果を実験的に検討し報告している^{18)~20)}。マイクロ相分離形成後に紫外光により結晶性成分鎖を界面から切り離し、空間拘束の効果のみを検証する試みである。図4は、球状およびシリンダ状マイクロ相分離構造内におけるPVLの結晶化挙動である¹⁷⁾。それぞれに対して、ブロック鎖切断前と切断後の両方が示されている。いずれも一次の速度式(Avrami 指数として表現するなら $n=1$) でよく記述でき、核形成律速であることが示されている。また、空間次元が低い球状ドメイン内の方がシリンダ状ドメイン内よりも結晶化速度をより低下させることも分かる。興味深いのは、ブロック鎖が切り離されマイクロ

図3 ミクロ相分離による空間拘束と分子鎖拘束の模式図¹⁸⁾. ミクロ相分離形成後にブロック鎖を切断することにより、空間拘束のみの効果を観察出来る

ドメイン界面からの拘束を取り除かれると、結晶化速度（ここでは、核形成律速なので核形成速度）が遅くなることである。これは、界面への拘束による熱運動の抑制が核形成促進に寄与するためであろうと考察され、分子鎖拘束が結晶化を抑制するとは限らないことが示唆されている。

この方法は、界面から切り離される結晶性成分の量の制御が、紫外光照射量の調整により可能であることも特徴とする。図5はシリンダ状マイクロ相分離構造を形成するPCL-PSにおいて、ブロック結合開裂度を変えながら（ホモポリマー分率を変えながら）結晶化速度を測定した結果を、シリンダ径の異なる2つのPCL-PSについて示したものである¹⁹⁾。光開裂による鎖末端の拘束の減少にともなう結晶化速度の変化は、シリンダ径によって大きく異なっている。鎖末端の界面への拘束の効果が拘束空間サイズにより異なることが、臨界核形成障壁と分子運動の抑制の観点から議論されている。

以上のように、ブロック共重合体が形成するナノスケール相空間が高分子結晶化に及ぼす影響に関しては、合成技術の進歩にも助けられ、さらなる精密な実験が行われるようになってきた。空間拘束の結晶化への影響は、最近注目されている薄膜中の結晶化やポリマーブレンド中の数ミク

図4 球状およびシリンダ状マイクロ相分離構造内に拘束されたPVLの結晶化挙動¹⁸⁾。□：ブロック鎖切断後球状，■：ブロック鎖切断前球状，◇：ブロック鎖切断後シリンダ状，◆：ブロック鎖切断前シリンダ状

図5 シリンダ状空間内における結晶化に要する時間のブロック鎖切断度合い依存性¹⁹⁾。異なる2つのシリンダ径を有する試料について示している。□：シリンダ径 $D \sim 17.2$ nm，○：シリンダ径 $D \sim 14.9$ nm

ロンのドロップレット内における結晶化でも起こりうることであり、ポリマーアロイの構造形成を理解するうえで大変重要である。また、高分子結晶化自体に関する基本的問題に対しても一定の知見を与えることになるかもしれない。

4. 高分子ブレンドにおける相分離の効果

ここまで述べたようなナノサイズ相空間内における結晶化は、ブロック共重合体のみではなくポリマーブレンドにおいても観察される。結晶性成分を含むブレンドにおいて、分子拡散速度に対して結晶化速度が十分に速い場合には、結晶化しない成分は結晶ラメラ間に取り残される場合がある。例えば、PEG/アタクチックポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)²¹⁾、PCL/ポリ塩化ビニル²²⁾、ポリカーボネート(PC)/PCL²³⁾、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)/ポリ(1,4-ブチレンアジペート)²⁴⁾等の系において、一成分の結晶化後に他方の成分が結晶ラメラ間に取り残されることが報告されている。このような系においてラメラ間に取り残された成分もまた結晶性である場合（結晶化速度が相対的に遅いために非晶状態に留まっている場合）、その成分は結晶ラメラによる拘束の下で結晶化することになる。

Ikeharaらは、以前、ポリ（ブチレンサクシネート）/ポリ（塩化ビニリデン-co-塩化ビニル）(PBS/PVDCVC)系において、両成分をほぼ同時に結晶化させた場合、PBS球晶がPVDCVC結晶ラメラ間へと侵入しながら結晶化が進行することを報告した²⁵⁾。これは、PVDCVC球晶中のラメラ密度が比較的低いためPBS球晶の侵入を許し、結晶ラメラ間でのPBSの結晶化が偏光顕微鏡で観察可能である例である。このような結晶ラメラ間での結晶化も興味

図6 PVDF/i-PMMA ブレンドの結晶化分率の時間依存性²⁶⁾。i-PMMAの結晶化(b)はPVDF(a)に比べて非常に遅い。i-PMMA分率が低い試料では、Avrami指数 $n=2$ に相当する曲線に従って結晶化分率が増加する

図7 PVDF結晶ラメラ間におけるi-PMMAの結晶化過程²⁶⁾。i-PMMAは、PVDF結晶ラメラ間でより速く結晶化する

深い。

Araiらは共に結晶性であるPVDF/i-PMMA系において、先に結晶化するPVDF結晶ラメラ間におけるi-PMMAの結晶化速度を検討した²⁶⁾。i-PMMAは結晶化が非常に遅く、PVDF結晶ラメラが充分発達した後、その結晶ラメラ間で結晶化する。図6bに示した破線はAvrami指数 $n=3$ を仮定した曲線、実線はAvrami指数 $n=2$ を仮定した曲線である。ブレンド中のi-PMMA分率が低い試料で顕著であるが、i-PMMAはAvrami指数 $n=2$ を示しPVDF結晶ラメラ間で二次元成長を強いられていることが分かる。結晶化度の時間依存性を図7に示す。最終的に到達する結晶化度は純粋なi-PMMAが最も高いが、結晶化初期速度はPVDF結晶ラメラ間で結晶化においてむしろ大きくなっている。これは、先に存在するPVDF結晶との界面が核剤としての役割を果たしていることを示している。

5. おわりに

この20年非常に活発に行われてきたナノスケール相空間における高分子の結晶化に関する研究の一部を、鎖末端の界面へのアンカリング、結晶成長次元の制限、界面による核形成の促進等の効果等に絞って紹介した。合成技術の進歩や測定手法の発達によりこの分野の理解は飛躍的に進んできたが、いまだ定性的理解の範囲を抜け出せていない部分も多い。今後、定量的理解を目指したさらなる研究が期待される。

本稿で述べたナノスケール空間の効果は原理的にはより大きなミクロンスケール空間でも起こりうることである。また、結晶化のみならず液晶化や他の相転移においても観察されうる。この分野での基礎的な知見の積み上げが、複数の相転移・相分離の競合による相構造形成の理解につながり、それを利用した構造制御による新材料開発へと繋がることを期待する。

参考文献

- 1) Mandelkern, L.: Crystallization of polymers (2nd

ed.), vol. 2, Cambridge University Press(2004)

- 2) Hamley, I. W.: The physics of block copolymers, Oxford University Press(1998)
- 3) Müller, A. J., Balsamo, V. and Amal, M. L.: *Adv Polym Sci*, **190**, 1(2005)
- 4) Nojima, S., Kato, K., Yamamoto, S. and Ashida, T.: *Macromolecules*, **25**, 2237(1992)
- 5) Rangarajan, P., Register, R. A., Adamson, D. H., Fetters, L. J., Bras, W. and Naylor, S.: *Macromolecules*, **28**, 1422(1995)
- 6) Ryan, A. J., Hamley, I. W., Bras, W. and Bates, F. S.: *Macromolecules*, **28**, 3860(1995)
- 7) Quiram, D. J., Register, R. A., Marchand, G. R. and Ryan, A. J.: *Macromolecules*, **30**, 8338(1997)
- 8) Takeshita, H., Ishii, H., Araki, C., Miya, M., Takenaka, K. and Shiomi, T.: *J. Polym. Sci. Part B; Polym. Phys.*, **42**, 4199(2004)
- 9) Shiomi, T., Tsukada, H., Takeshita, H., Takenaka, K. and Tezuka, Y.: *Polymer*, **42**, 4997(2001)
- 10) Shiomi, T., Takeshita, H., Kawaguchi, H., Nagai, M., Takenaka, K. and Miya, M.: *Macromolecules*, **35**, 8056(2002)
- 12) Sakurai, K. and MacKnight, W. J.: *Macromolecules*, **27**, 4941(1994)
- 13) Imai, M., Kaji, K. and Kanaya, T.: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4162(1993)
- 14) Matsuba, G., Kanaya, T., Saito, M., Kaji, K. and Nishida, K.: *Phys. Rev. E*, **62**, R1497(2000)
- 15) Loo, Y. L., Register, R. A., Ryan, A. J. and Dee G. T.: *Macromolecules*, **34**, 8968(2001)
- 16) Loo, Y. L., Register, R. A. and Ryan, A. J.: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4120(2000)
- 17) Ho, L. M., Lin, F. H., Huang, Y. Y. and Chiu, F. C.: *Macromolecules*, **37**, 5985(2004)
- 18) Nojima, S., Ohguma, Y., Namiki, S., Ishizone, T. and Yamaguchi, K.: *Macromolecules*, **41**, 1915(2008)
- 19) Nakagawa, S., Tanaka, T., Ishizone, T., Nojima, S., Kakiuchi, Y., Yamaguchi, K. and Nakahama, S.: *Macromolecules*, **46**, 2199(2013)
- 20) Nakagawa, S., Tanaka, T., Ishizone, T., Nojima, S., Kamimura, K., Yamaguchi, K. and Nakahama, S.: *Polymer*, **55**, 4394(2014)
- 21) Russel, T. P., Ito, H., Wignall, G. D.: *Macromolecules*, **21**, 1703(1988)
- 22) Russel, T. P. and Stein, R. S.: *J. Polym. Sci. Part B; Polym. Phys.*, **21**, 999(1983)
- 23) Cheung, Y. W., Stein, R. S., Lin, J. S. and Wignall, G. D.: *Macromolecules*, **27**, 2520(1994)
- 24) Liu L. Z., Chu B., Penning J. P. and John Manley St. R.: *Macromolecules*, **30**, 4398(1997)
- 25) Ikehara, T. and Nishi, T.: *Polym. J.*, **32**, 683(2000)
- 26) Arai F., Shinohara, K., Nagasawa, N., Takeshita, H., Takenaka, K., Miya, M. and Takenaka K.: *Polym. J.*, **45**, 921(2013)