

解 説

# 高分子材料の高次構造がもたらす 相転移・融解挙動の解明に関する研究

攪上 将規

群馬大学 大学院理工学府

(受取日：2022 年 1 月 25 日，受理日：2022 年 3 月 7 日)

## Studies on Phase Transition and Melting Behavior Derived from Higher-Order Structure of Polymer Materials

Masaki Kakiage

Graduate School of Science and Technology, Gunma University

(Received Jan. 25, 2022; Accepted Mar. 7, 2022)

We have evaluated the characteristic phase transition and melting behavior derived from the higher-order structure of polymer materials by differential scanning calorimetry (DSC) and *in situ* X-ray measurements. Furthermore, by combining the results of these thermal measurements with real space observations using an electron microscope, we clarified the correlation between thermal behavior and structure/property in polymer materials. We discussed the phase transition behavior from the orthorhombic phase into the hexagonal phase during heating of melt-drawn ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMW-PE) samples with different molecular weight characteristics, and revealed that the perfection of the phase transition and the width of the temperature window of the hexagonal phase during heating of melt-drawn UHMW-PE samples depend on their higher-order structure reflecting molecular weight characteristics. The melting behavior of polyethylene/polystyrene diblock copolymer (PE-*b*-PS) isothermally crystallized at different crystallization temperatures ( $T_c$ ) was investigated. DSC melting thermograms for PE-*b*-PS isothermally crystallized at different  $T_c$ s were measured, and a deconvolution analysis was performed. The deconvolution analysis of DSC profiles was useful for evaluating the constitution of crystalline domains in the bicontinuous crystalline/amorphous structure of isothermally crystallized PE-*b*-PS.

Keywords: polymer materials, higher-order structure, phase transition, melting, differential scanning calorimetry (DSC), *in situ* X-ray measurement

### 1. はじめに

長い分子鎖をもつ高分子は、熱処理（結晶化）・延伸・繊維化などの成形条件に応じて複雑な高次構造を形成する。例えば、代表的な結晶性高分子であるポリエチレン（PE）の溶融成形フィルムでは折りたたみ鎖結晶（FCC）からなる球晶構造が発達するのに対して、一軸延伸により分子鎖を高度に配向させた延伸試料（繊維）では伸びきり鎖結晶（ECC）が形成され、成形条件によりこれらの結晶構造と非晶が複雑に組み合わさった高次構造をとる。高次構造はその材料物性と密接に関連しており、例えば、高配向 ECC の形成は高強度・高弾性率をもたらす。

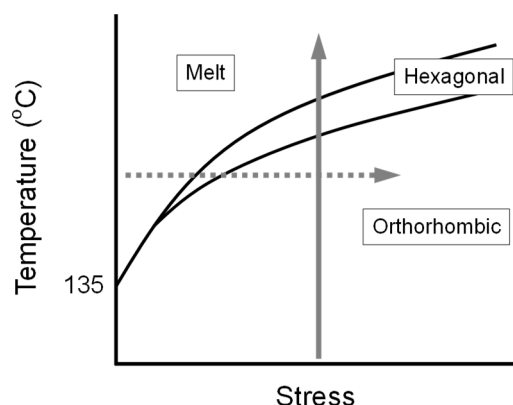
このような高分子の高次構造の違いにより、その熱的挙動も変化する。特に、空間的な分子鎖の拘束によるエントロピー変化がもたらす特異的な相転移・融解挙動は、高次構造を理解する上で重要な情報となる。そこで我々は、高分子材料の複雑な高次構造がもたらす特徴的な相転移・融解挙動を示差走査熱量（DSC）測定および昇温過程の *in situ*

（その場）X 線測定から評価し、さらに実空間観察と組み合わせることで、高分子材料における熱的挙動と構造・物性との相関を解明してきた。

本稿では、高分子繊維<sup>1,2)</sup>およびブロック共重合体フィラメント<sup>3)</sup>に関する研究成果について紹介する。

### 2. 高分子繊維

超高分子量ポリエチレン（UHMW-PE）繊維は高強度・高弾性率を示し、ロープやネット、防護手袋などに使用されているスーパー繊維の一つである。UHMW-PE 繊維は分子鎖を繊維軸方向に高度に配向させるゲル紡糸法<sup>4)</sup>により製造される。得られる繊維はほぼ ECC のみで構成されており、その配向状態は物性に大きく影響する。このような配向 PE 試料を張力下で加熱したとき、PE の通常の結晶型である直方晶から六方晶を経由して溶融非晶相へと転移することが知られている（Fig.1, 実線矢印）。<sup>5-12)</sup> この六方相の結晶形態は、PE の高圧結晶化において形成される伸びきり



**Fig.1** Stress-temperature phase diagram for UHMW-PE. The solid arrow represents the heating process for an oriented sample, and the broken arrow represents the melt-drawing process.

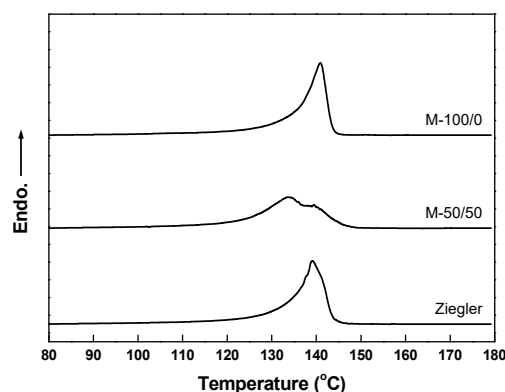
鎖結晶<sup>13-17)</sup>と同様であることから、この高配向の分子鎖配置が配向 PE 加熱時の相転移挙動に大きく影響すると考えられる。

UHMW-PE は分子量が 100 万以上の PE であり、その長い分子鎖に起因して多くの分子鎖絡み合いを形成するため、熔融粘度が非常に高い。そのため、UHMW-PE は熔融状態から延伸（熔融延伸）することができる。<sup>18-35)</sup> この熔融延伸では、分子鎖絡み合いを応力伝達点として利用する。一般に、熔融状態では分子運動性が高いために一旦分子配向が導入されてもすぐに緩和してしまうが、分子量が極めて大きい UHMW-PE は緩和時間が非常に長く、<sup>36)</sup> 熔融状態であっても配向状態を維持することができる。この UHMW-PE の熔融延伸過程において、熔融非晶相から直方晶へと配向結晶化する途中で六方晶への一時通過的な結晶化が起こる（Fig.1, 破線矢印）。<sup>22-24,29,31,34,35)</sup> この過程で分子鎖絡み合いを解きほぐしつつ配向結晶化が進行することで ECC が形成される。<sup>25,34)</sup> これにより UHMW-PE 熔融延伸試料は優れた機械的特性を示すことから、熔融延伸は無溶媒プロセス（グリーンプロセッシング）での高強度繊維<sup>30)</sup> やテープ、<sup>32)</sup> 薄膜<sup>27,28,33)</sup> の作製法として、その工業的な展開が期待されている。

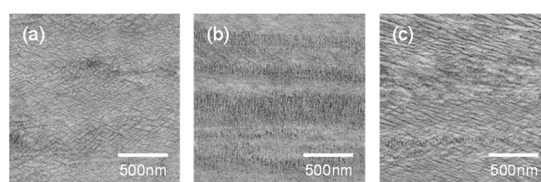
熔融一軸延伸により得られた UHMW-PE 配向試料（繊維）は、熔融延伸過程で形成される ECC と延伸後の冷却過程で形成される FCC からなるシシカバ構造を形成する。ここで、熔融延伸は分子鎖絡み合いを応力伝達点として利用するため、その配向結晶化（ECC 形成）挙動は UHMW-PE の分子鎖絡み合い特性と密接に関連する。これまでに、分子量特性（分子量や分子量分布）により六方晶結晶化挙動が異なり、得られる熔融延伸試料の高次構造も異なることが明らかとなっている。<sup>23-25,29,31,34)</sup> このような異なる高次構造を有する熔融延伸試料の昇温過程における相転移挙動は、ほぼ ECC のみで構成されているゲル紡糸繊維とは異なると考えられる。そこで、分子量特性の異なる UHMW-PE から熔融一軸延伸試料を作製し、昇温過程の相転移挙動とその高次構造の関係を *in situ* 広角 X 線回折（WAXD）測定によりその収縮応力変化とともに評価した。<sup>1)</sup> Fig.1 からわかるように相転移挙動は応力と関連しており、そのため、収縮応力変化は重要な因子となる。

試料として、メタロセン触媒により合成された粘度平均分子量が 1000 万の UHMW-PE (M-100/0)、これと粘度平均分子量が 200 万のメタロセン系 UHMW-PE を重量比 50/50 で混合した UHMW-PE (M-50/50)、またチーグラ触媒により合成された粘度平均分子量が 1000 万の UHMW-PE から作製した 3 種類のフィルムを用いた。メタロセン触媒で合成された UHMW-PE は分子量分布が狭く、チーグラ触

媒では広いという特徴がある。これらをフィルム融点（約 135 °C）以上の延伸温度 155 °C にて熔融一軸延伸することで配向試料を作製した。得られた熔融延伸試料の DSC 融解曲線および透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を Fig.2 および Fig.3 に示す。試料融解時の残留応力の影響を除くため、DSC 測定は試料と DSC サンプルパンの底の間に少量のシリコンオイルを入れて、自由に収縮できる状態で行った。M-100/0 試料では約 140 °C にピークトップをもつ吸熱ピークが観察され、これは ECC の融解に対応する。一方、M-50/50 試料ではこの ECC の融解に対応する吸熱ピークとともに、約 134 °C にピークトップをもつ吸熱ピークも観察された。これは FCC の融解に対応する吸熱ピークである。よって、M-100/0 試料はほぼ ECC からなる構造であるのに対して、M-50/50 試料は ECC と FCC からなる構造であることが示唆される。TEM 写真からも、M-50/50 試料では ECC と FCC からなる典型的なシシカバ構造が観察された。これは、M-50/50 試料では熔融延伸過程において分子鎖絡み合い密度（分子鎖 1 本あたりの絡み合いの数）の異なる成分（＝高分子量成分と低分子量成分）の相分離が進行するためである。<sup>24)</sup> 分子量分布の広いチーグラ系試料ではわずかに FCC の融解が見られるものの、M-50/50 試料のような相分離構造は観察されなかった。

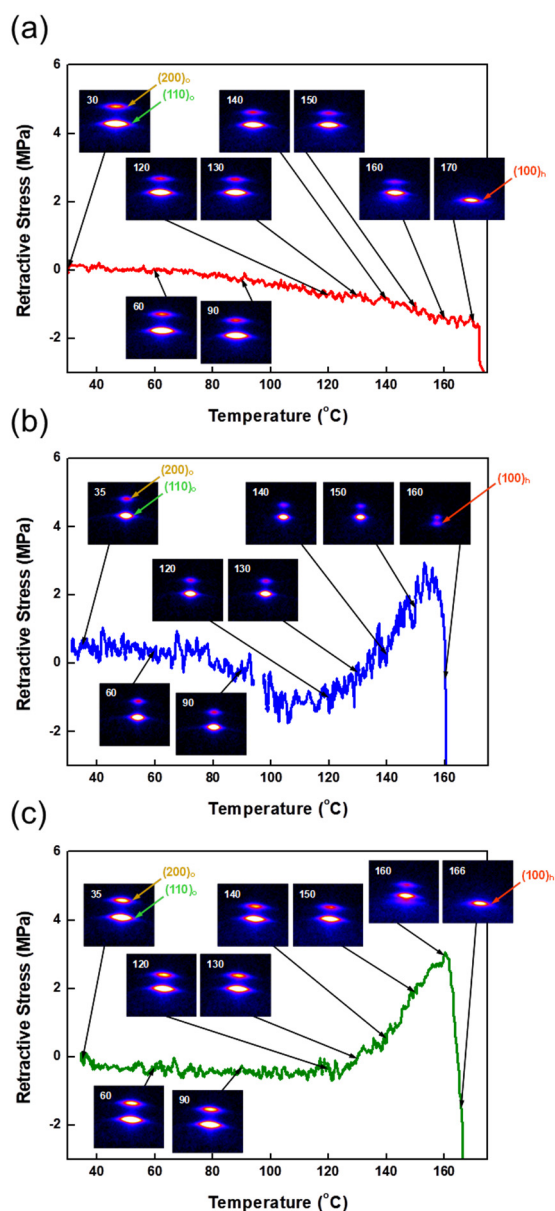


**Fig.2** DSC melting thermograms for M-100/0, M-50/50, and Ziegler melt-drawn samples.<sup>1)</sup>



**Fig.3** TEM images of (a) M-100/0, (b) M-50/50, and (c) Ziegler melt-drawn samples. The oriented direction is horizontal.<sup>1)</sup>

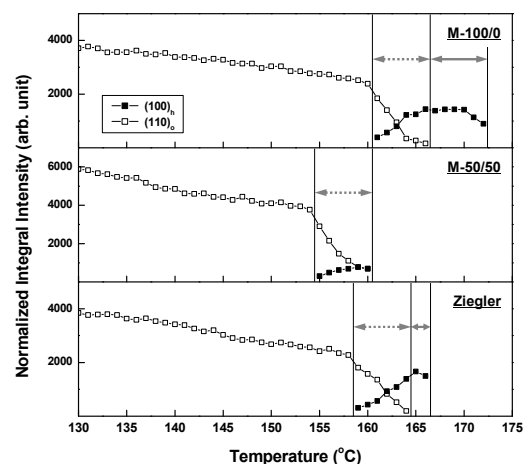
このような高次構造の異なる熔融延伸試料に対して、昇温過程での収縮応力と対応する WAXD 像を同時測定した。その結果を Fig.4 に示す。WAXD 像を見ると、すべての試料で昇温前は配向した直方晶 110 および 200 反射のみが観察され、昇温すると高温域で六方晶 100 反射が出現した。この相転移挙動は、Fig.1 の相図の実線矢印に対応している。M-100/0 試料では、収縮応力は最終的な破断点まで昇温とともに徐々に減少していた。160 °C で直方晶反射とともに六方晶反射が現れ、170 °C で六方晶反射のみとなり、173 °C で破断した。一方、M-50/50 試料では、収縮応力は最初減少するが、120 °C を超えると増加し始めた。これは、M-100/0 試料で観察された挙動とはまったく異なる。六方晶反射は 160 °C で現れるが、直方晶反射はさらに昇温しても完全には消失しない。これも、M-100/0 試料の挙動とは異なる。



**Fig.4** Temperature dependences of retractive stress along oriented direction recorded during heating with corresponding changes in *in situ* WAXD patterns for (a) M-100/0, (b) M-50/50, and (c) Ziegler melt-drawn samples. The oriented direction for the WAXD patterns is horizontal. The crystalline reflection region on the equator is enlarged. The temperature in Celsius is indicated for each pattern.<sup>1)</sup> (Color online).

M-50/50 試料は最終的に 161 °C で破断したが、その時点でも六方晶と直方晶の両方の反射が観察された。チーグラー系試料では、収縮応力は M-50/50 試料と同様に 120 °C を超えると増加した一方で、相転移挙動は M-100/0 試料と類似の挙動を示し、160 °C で六方晶反射が出現、166 °C で六方晶反射のみとなり、167 °C で破断した。

そこで、これらの WAXD 像を延伸方向と垂直方向に切り出すことで得られた 2 $\theta$  プロファイルをピーク分離することで見積もった六方晶 100 反射と直方晶 110 反射の積分強度変化から、相転移挙動を定量的に評価した (Fig.5)。M-100/0 試料では、直方晶が 161 °C 付近で急速に六方晶に転移し、六方晶のみの温度領域が 167 °C から約 6 °C 存在した。一方、M-50/50 試料では、六方晶への転移は約 155 °C から認められるものの、試料が 161 °C で破断する直前でも直方晶が存在しており、転移は不完全なままであった。Fig.4 の



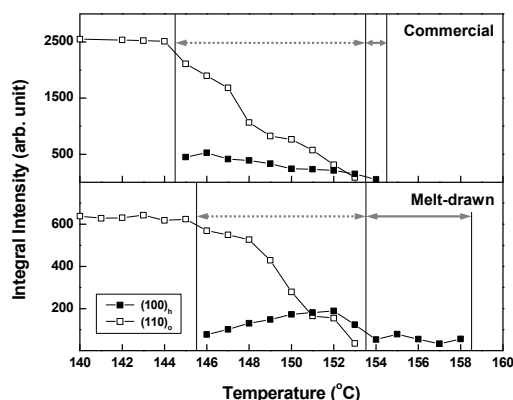
**Fig.5** Changes in integral intensities of hexagonal 100 and orthorhombic 110 reflection peaks evaluated from equatorial 2 $\theta$  line profiles: (top) M-100/0, (middle) M-50/50, and (bottom) Ziegler melt-drawn samples. The broken arrows indicate the incomplete transition temperature window, and the solid arrows indicate the complete transition window.<sup>1)</sup>

WAXD 像の結晶反射の方位角方向の幅を見ると M-50/50 試料が最も狭く、M-50/50 試料は M-100/0 試料に比べて高配向であることを考えると、この転移挙動は予想とはまったく逆である。これは、溶融延伸試料の昇温過程の相転移に関しては、試料の配向ではなく、構造特性が支配的であることを意味している。チーグラー系試料では、M-100/0 試料と同様に直方晶が急速に六方晶に転移し、165 °C からは六方晶のみの温度領域が存在した。しかし、その温度領域は約 2 °C と、M-100/0 試料よりも狭かった。

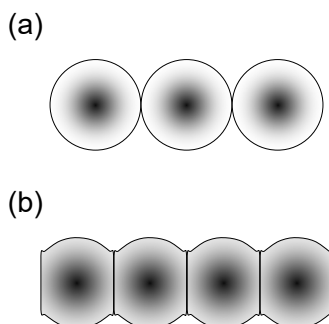
このような溶融延伸試料の昇温過程における相転移挙動を、その高次構造から考える。分子量分布の狭い M-100/0 試料では FCC はほとんど形成せず、主に ECC からなる構造をしていた。この M-100/0 試料では昇温時に収縮応力の増加を示さず、広い温度領域で六方晶への完全な転移を示した。これに対して、低分子量成分を含む M-50/50 試料およびチーグラー系試料では FCC が形成していた。昇温過程での収縮応力の上昇はこの FCC の融解に対応していた。このことから、FCC の量が少ないと相転移の完全性と六方晶温度領域の拡張が引き起こされると言える。M-100/0 試料では ECC の緩和が制限されることで、六方晶へ完全に転移するとともに、試料の破断が抑制される。これに対して、ECC と FCC からなる M-50/50 試料では FCC の融解により ECC の緩和が促進され (Fig.1 の実線矢印が左にずれる)、六方晶への転移温度が低温になるとともに転移が不完全になったと考えられる。一方、分子量分布の広いチーグラー系試料は低分子量成分を含むものの、M-50/50 試料のような明確な FCC は観察されない。これは、様々な分子量成分が連続的に存在するためである。M-50/50 試料では溶融延伸過程で高分子量成分と低分子量成分の相分離が起こる<sup>24)</sup> のに対して、チーグラー系試料では分子量の連続性により相分離が妨げられ、<sup>23)</sup> 均質な構造が形成される。この ECC が支配的な構造を反映して、チーグラー系試料では六方晶への完全な転移が起こる。しかし、ECC に低分子量成分が含まれているため、六方晶のみの温度領域は M-100/0 試料よりも狭くなると考えられる。このように、UHMW-PE 溶融延伸試料の昇温過程での相転移挙動は、その高次構造、すなわち分子量特性を反映していることがわかった。

この知見を踏まえ、ECC からなる市販の UHMW-PE 繊維 (撚糸) と、この撚糸に溶融延伸処理を施すことで高性能化させた繊維 (溶融延伸繊維) について、その相転移挙動

から試料の構造物性特性について議論した。<sup>2)</sup> 拘束下での昇温過程における相転移挙動を *in situ* WAXD にて測定したところ、六方晶の出現形態およびその温度範囲に違いが見られた (Fig.6)。熔融延伸繊維の方が六方晶のみが出現する温度領域が長く、より高温まで存在していた。拘束状態での DSC 昇温測定においても、六方晶への転移、融解挙動に同様の違いが見られた。ここで、マイクロ (結晶) 構造はどちらも ECC であることから、繊維加工手法の違いによってマクロ形態変化に起因する拘束状態の変化が生じていることが示唆された。そこで、両繊維に対して走査電子顕微鏡によるマクロ形態観察を行ったところ、熔融延伸繊維では単糸表面同士の融着が観察された。単糸表面が融着することで単糸全体に応力がかかるため、熔融延伸繊維では繊維中の拘束力分布が減少する。さらに、単糸同士が一体化することで拘束された状態を高温でも維持できるため、明瞭な六方晶転移挙動が観察されたと考えられる (Fig.7)。



**Fig.6** Changes in integral intensities of hexagonal 100 and orthorhombic 110 reflection peaks evaluated from WAXD profiles: (top) Commercial and (bottom) melt-drawn UHMW-PE fibers. The broken arrows indicate the incomplete transition temperature window, and the solid arrows indicate the complete transition temperature window.<sup>2)</sup>



**Fig.7** Schematic of constraint distribution for (a) commercial and (b) melt-drawn UHMW-PE fibers. Commercial fiber is the strand consisting of original single yarns, and the melt-drawn fiber is the cohesive fiber prepared by fusion adhesion between twisted single yarn surfaces. The difference in constraint state is represented by a color gradation indicating a state of less constraint (bright) and more constraint (dark).<sup>2)</sup>

この結果から、繊維の加工方法の違いにより構造次元の異なる階層的な拘束状態が変化することが明らかとなり、この結晶拘束状態の違いが熔融延伸繊維の耐熱性の向上に寄与していることがわかった。

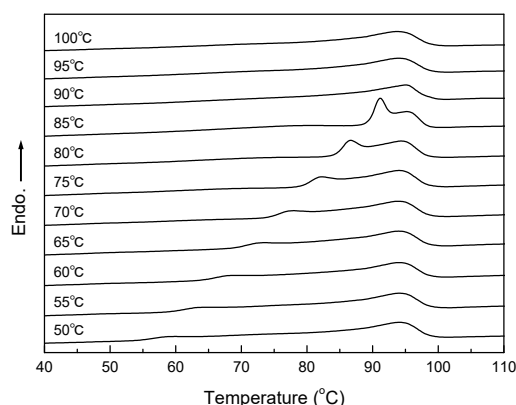
### 3. ブロック共重合体フィルム

2 種類以上の異なる高分子が共有結合で連結した高分子であるブロック共重合体は、自己組織化によりナノメートルサイズのマイクロ相分離構造を形成する。その際、各セグメントの相構造形成は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していることになり、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。<sup>37-45)</sup>

我々<sup>46-52)</sup> はこれまで、結晶性/非晶性ジブロック共重合体であるポリエチレン/ポリスチレンブロック共重合体 (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マイクロ相分離構造 (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<sup>46,52)</sup> ブレンドによるマイクロ相分離構造の複合化<sup>50,51)</sup> あるいは非晶成分の発煙硝酸エッチングによる多孔化<sup>47,48,50,51)</sup> を利用した生体膜<sup>48,51)</sup> PS 成分のスルホン化による電解質膜<sup>49)</sup> 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 DSC により測定すると、同一温度でいくらか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。<sup>50)</sup> 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においても同様の挙動が見られる<sup>53,54)</sup> 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。<sup>42,50)</sup> 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 フィルムの核磁気共鳴測定から示唆されている。<sup>50)</sup> 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。例えば、熔融延伸 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、<sup>21)</sup> あるいは  $\beta$  晶結晶化アイソタクチックポリプロピレンの融解および  $\alpha$  晶への再結晶挙動の解析<sup>55,56)</sup> 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 ( $T_c$ ) 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。<sup>3)</sup>

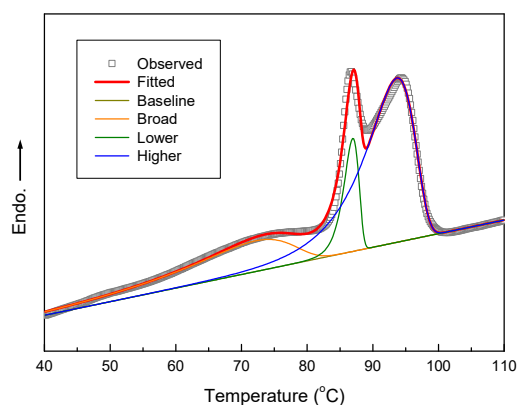
**Fig.8** に 50~100 °C の各  $T_c$  で等温結晶化させた試料の DSC 融解曲線を示す。50~85 °C の  $T_c$  においてメインピークが二重融解ピークとなっていることがわかる。この等温結晶化試料での多重融解ピークの出現は分岐の存在によるものと考えられる。観察された二重融解ピークのうち、高温側ピークの位置は  $T_c$  にほとんど依存せず、約 94 °C の一定値を示していた。これは、 $T_c$  に至る前の急冷過程で結晶化した結晶に由来する融解ピークと考えられる。一方、低温側のピークは  $T_c$  が高くなるにつれて高温側へシフトしていく様子が観察された。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。 $T_c = 90$  °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、 $T_c > 90$  °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



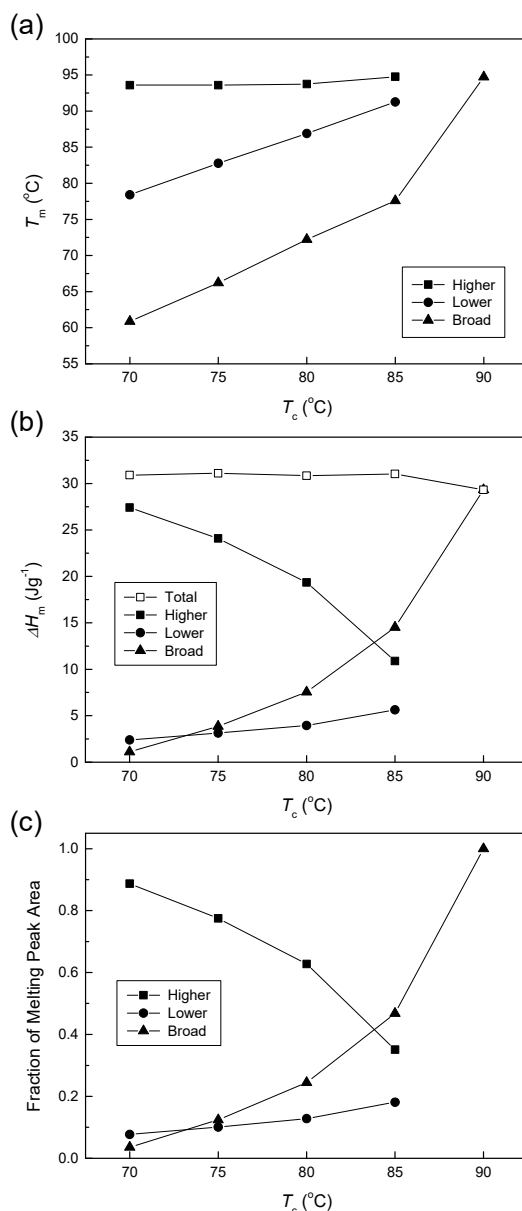
**Fig.8** DSC melting thermograms for isothermally crystallized PE-*b*-PS samples prepared at different  $T_c$ .<sup>3)</sup>

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、熔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、 $T_c = 70 \sim 85$  °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、 $T_c = 70 \sim 90$  °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 (Fig.9)。ピーク分離には、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。<sup>21,55)</sup> この関数の特徴は、頂点を挟んで非対称な勾配をもつことである。Gibbs-Thomson 式によれば、結晶ラメラの DSC 融解ピークは、ラメラ厚分布が単峰性であれば低温側の緩やかな勾配と高温側の急勾配の組み合わせで構成される。<sup>57)</sup> 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 ( $\Delta H_m$ )), およびピーク面積割合の  $T_c$ に対する変化を Fig.10 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-*b*-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、この結晶成分は熔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。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。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 (Fig.10(a)), これは一般的な直鎖 PE の Hoffman-Weeks プロットに見られる挙動とは異なる。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。<sup>42)</sup> 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、 $T_c \leq 85$  °Cでは  $T_c$ よりも低い  $T_m$ を示していた。よって、



**Fig.9** A typical result of peak fitting for a DSC melting thermogram ( $T_c = 80$  °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.<sup>3)</sup> (Color online).



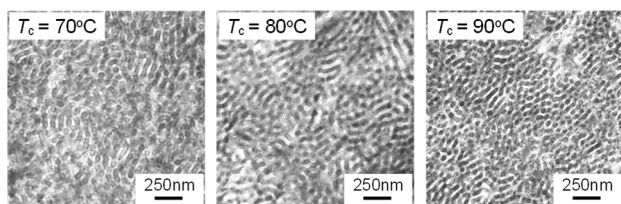
**Fig.10** Relationships between (a)  $T_m$  and  $T_c$ , (b)  $\Delta H_m$  and  $T_c$ , and (c) fraction of peak area and  $T_c$  for each separated melting peak.<sup>3)</sup>

こ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  $\Delta H_m$  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  $\Delta H_m$  の和は  $T_c$  によってほとんど変化しない (Fig.10(b))。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、熔融状態から  $T_c$  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 (Fig.10(c))、試料の結晶化度は  $T_c$  によってほとんど変化しない (Fig.10(b))。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 3 つのドメインからなると予想される。

- (i) 熔融状態から  $T_c$  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み合わ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  $T_c$  では熔融状態に近い等温結晶化が進行せず、冷却過程でこれら 3 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、3 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、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 (Fig.11)。<sup>47)</sup>  $T_c$  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



**Fig.11** TEM images of PE-*b*-PS films isothermally crystallized at different  $T_c$ s for 24 h. Bright and dark regions correspond to PE crystalline phase and amorphous phases containing PS component, respectively.<sup>47)</sup>

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。

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。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. おわりに

高分子 (特に結晶性高分子) 材料は、同じ分子構造であっても、その成形条件によって多種多様な高次構造を形成する。成形条件がもたらす複雑な高次構造形成をその相転移・融解挙動から理解することは、ミクロ構造とマクロ物性を有機的に結びつける上で非常に重要な因子となる。これら熱的挙動を実空間観察と相補的に組み合わせることで、高分子材料の高強度化・高機能化をもたらす高次構造の設計指針になると考えている。本研究の成果を基に、これからは高分子材料の発展における熱的挙動の解明に貢献できるよう、研究を展開していきたい。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたりご指導いただきました群馬大学・上原宏樹先生、山延健先生、元京都大学化学研究所・村上昌三先生に深く感謝申し上げます。In situ WAXD 測定は、高輝度光科学研究センター (JASRI)・SPring-8 BL40B2 および高エネルギー加速器研究機構 (KEK)・Photon Factory (PF) BL-9C を利用して行われました。関係各位に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) M. Kakiage, M. Sekiya, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Sasaki, S. Murakami, and H. Uehara, *J. Phys. Chem. B* **112**, 5311-5316 (2008).
- 2) M. Kakiage, T. Tamura, S. Murakami, H. Takahashi, T. Yamanobe, and H. Uehara, *J. Mater. Sci.* **45**, 2574-2579 (2010).
- 3) 攪上将規, 関谷美穂, 東宮大貴, 山延健, 上原宏樹, 高分子論文集 **76**, 150-156 (2019).
- 4) P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.* **15**, 505-514 (1980).
- 5) A. J. Pennings and A. Zwiijnenburg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 1011-1032 (1979).
- 6) S. Rastogi and J. A. Odell, *Polymer* **34**, 1523-1527 (1993).
- 7) S. Tsubakihara, A. Nakamura, and M. Yasuniwa, *Polym. J.* **28**, 489-495 (1996).
- 8) H. Uehara, T. Kanamoto, A. Kawaguchi, and S. Murakami, *Macromolecules* **29**, 1540-1547 (1996).
- 9) K. Tashiro, S. Sasaki, and M. Kobayashi, *Macromolecules* **29**, 7460-7469 (1996).
- 10) K. Kuwabara and F. Horii, *Macromolecules* **32**, 5600-5605 (1999).
- 11) Y. K. Kwon, A. Boller, M. Pyda, and B. Wunderlich, *Polymer* **41**, 6237-6249 (2000).
- 12) D. M. Rein, L. Shavit, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. Terry, and S. Rastogi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **42**, 53-59 (2004).
- 13) B. Wunderlich and T. Arakawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2**, 3697-3706 (1964).

- 14) D. C. Bassett and B. Turner, *Nat. Phys. Sci.* **240**, 146-148 (1972).
- 15) T. Asahi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **22**, 175-182 (1984).
- 16) S. Rastogi, L. Kurelec, and P. J. Lemstra, *Macromolecules* **31**, 5022-5031 (1998).
- 17) L. Kurelec, S. Rastogi, R. J. Meier, and P. J. Lemstra, *Macromolecules* **33**, 5593-5601 (2000).
- 18) Z. Bashir and A. Keller, *Colloid Polym. Sci.* **267**, 116-124 (1989).
- 19) H. Uehara, M. Nakae, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Macromolecules* **32**, 2761-2769 (1999).
- 20) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, T. Ohama, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37**, 1921-1930 (1999).
- 21) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Macromolecules* **33**, 2632-2641 (2000).
- 22) H. Uehara, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, and S. Murakami, *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 966-970 (2006).
- 23) M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Murakami, and H. Uehara, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **44**, 2455-2467 (2006).
- 24) M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Murakami, and H. Uehara, *Polymer* **47**, 8053-8060 (2006).
- 25) M. Kakiage, M. Sekiya, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Sasaki, S. Murakami, and H. Uehara, *Polymer* **48**, 7385-7392 (2007).
- 26) M. Kakiage, T. Yamanobe, and H. Uehara, *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 1571-1576 (2008).
- 27) H. Uehara, T. Tamura, M. Kakiage, and T. Yamanobe, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2048-2057 (2012).
- 28) H. Uehara, T. Tamura, K. Hashidume, H. Tanaka, and T. Yamanobe, *J. Mater. Chem. A* **2**, 5252-5257 (2014).
- 29) S. Kato, H. Tanaka, T. Yamanobe, and H. Uehara, *J. Phys. Chem. B* **119**, 5062-5070 (2015).
- 30) M. Kakiage and D. Fukagawa, *Mater. Today Commun.* **23**, 100864 (2020).
- 31) H. Tanaka, S. Saijo, M. Kakiage, T. Yamanobe, and H. Uehara, *Polymer* **213**, 123213 (2021).
- 32) M. Kakiage and K. Komatsu, *J. Fiber Sci. Technol.* **77**, 1-8 (2021).
- 33) H. Tanaka, A. Takazawa, M. Kakiage, T. Yamanobe, and H. Uehara, *Macromol. Mater. Eng.* **306**, 2100095 (2021).
- 34) A. Takazawa, M. Kakiage, T. Yamanobe, H. Uehara, Y. Shimizu, T. Ohnishi, Y. Wakabayashi, K. Inatomi, S. Abe, and K. Aoyama, *Polymer* **241**, 124528 (2022).
- 35) 渡邊希, 高澤彩香, 山延健, 上原宏樹, 攪上將規, 成形加工 **34**, 103-110 (2022).
- 36) C. W. M. Bastiaansen, H. E. H. Meyer, and P. J. Lemstra, *Polymer* **31**, 1435-1440 (1990).
- 37) H. Takeshita, N. Ishii, C. Araki, M. Miya, K. Takenaka, and T. Shiomi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **42**, 4199-4206 (2004).
- 38) A. J. Müller and M. L. Arnal, *Prog. Polym. Sci.* **30**, 559-603 (2005).
- 39) A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro, and V. Abetz, *Eur. Polym. J.* **42**, 516-533 (2006).
- 40) A. J. Müller, A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. Boschetti de Fierro, and V. Abetz, *Macromol. Symp.* **240**, 114-122 (2006).
- 41) A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro, and V. Abetz, *Macromolecules* **40**, 5023-5037 (2007).
- 42) H. Takeshita, Y.-J. Gao, T. Natsui, E. Rodriguez, M. Miya, K. Takenaka, and T. Shiomi, *Polymer* **48**, 7660-7671 (2007).
- 43) R. V. Castillo, A. J. Müller, M.-C. Lin, H.-L. Chen, U.-S. Jeng, and M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **41**, 6154-6164 (2008).
- 44) T.-M. Chung, T.-C. Wang, R.-M. Ho, Y.-S. Sun, and B.-T. Ko, *Macromolecules* **43**, 6237-6240 (2010).
- 45) H. Uehara, Y. Karaki, S. Wada, and T. Yamanobe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2707-2710 (2010).
- 46) H. Uehara, T. Yoshida, M. Kakiage, T. Yamanobe, and T. Komoto, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **44**, 1731-1737 (2006).
- 47) H. Uehara, T. Yoshida, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, K. Nomura, K. Nakajima, and M. Matsuda, *Macromolecules* **39**, 3971-3974 (2006).
- 48) H. Uehara, M. Kakiage, M. Sekiya, D. Sakuma, T. Yamanobe, N. Takano, A. Barraud, E. Meurville, and P. Ryser, *ACS Nano* **3**, 924-932 (2009).
- 49) H. Uehara, M. Kakiage, M. Sekiya, T. Yamagishi, T. Yamanobe, K. Nakajima, T. Watanabe, K. Nomura, K. Hase, and M. Matsuda, *Macromolecules* **42**, 7627-7630 (2009).
- 50) M. Kakiage, M. Sekiya, T. Yamanobe, and H. Uehara, *Polymer* **52**, 6146-6153 (2011).
- 51) H. Uehara, M. Kano, H. Tanaka, S. Kato, H. Masunaga, and T. Yamanobe, *RSC Adv.* **4**, 42467-42477 (2014).
- 52) H. Uehara, M. Kakiage, H. Tanaka, and T. Yamanobe, *Key Eng. Mater.* **596**, 50-54 (2014).
- 53) C. Vandermiers, J.-F. Moulin, P. Damman, and M. Dosièrre, *Polymer* **41**, 2915-2923 (2000).
- 54) F. M. Mirabella, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39**, 2800-2818 (2001).
- 55) Y. Yamamoto, Y. Inoue, T. Onai, C. Doshu, H. Takahashi, and H. Uehara, *Macromolecules* **40**, 2745-2750 (2007).
- 56) 上原宏樹, 増田綾子, 山延健, 分析化学 **67**, 145-151 (2018).
- 57) 松田秀夫, 青池卓, 上原宏樹, 山延健, 甲本忠史, 分子論文集 **58**, 326-331 (2001).



攪上 将規  
Masaki Kakiage  
E-mail: kakiage@gunma-u.ac.jp